

文章编号:1671-1513(2012)03-0039-04

超滤和纳滤集成膜技术纯化蒸汽爆破秸秆木聚糖酶解液

赵黎明

(华东理工大学生物工程学院/发酵工业分离提取技术研发中心,上海 200237)

摘要:为掌握蒸汽爆破秸秆木聚糖酶解液的超滤脱色和纳滤浓缩的集成膜技术,研究了两支不同截留相对分子质量的超滤膜脱除色素的工艺,测定了膜通量数据并取样检测色值和还原糖含量,得到脱色率和还原糖回收率,优选一支超滤膜用于脱色;采用截留相对分子质量为150的纳滤膜浓缩超滤工艺的透过液,提高糖液浓度.集成膜工艺的脱色率达到63.6%(对原料液的色值),总还原糖回收率达到92.1%(对原料液的还原糖),说明超滤和纳滤集成膜技术可以脱除蒸汽爆破秸秆木聚糖酶解液内的色素,提高糖液的浓度,并且膜通量较高.

关键词:纳滤;超滤;低聚木糖;集成膜技术;蒸汽爆破

中图分类号: TQ028.8; TS201.2

文献标志码: A

低聚木糖(xylo-oligosaccharides, XOs),又称木寡糖,是一种功能性低聚糖,具有增殖双歧杆菌等生理活性功能^[1].工业化生产低聚木糖一般以木质纤维素类物质(lignocellulosic materials, LCM)为原料,例如玉米芯、甘蔗渣、秸秆等农副产物^[2].其中的木聚糖是由 β -1,4糖苷键相连的木糖基构成主链的线性大分子,内切木聚糖酶以内切方式作用于木聚糖主链产生不同长度的木寡糖和少量的木糖^[3],秸秆经蒸汽爆破后用内切木聚糖酶水解,得到富含低聚木糖和残渣的酶解液,酶解液经板框过滤后,仍然含有纤维素、木质素、色素、蛋白等杂质,需要进一步纯化为食品级商业化产品.

Nabarlatz等^[4]采用超滤膜纯化由杏仁壳为木聚糖原料提取的低聚木糖,并认为超滤膜过程适用于纯化由生物质原料获得的低聚木糖.赵鹤飞等^[5]研究了使用相对分子质量为250的纳滤膜纯化低聚木糖,经3倍体积渗滤后低聚木糖纯度由83.33%上升至92.54%,并且发现使用该膜浓缩糖浆,浓缩倍数为2.5时,糖损失率就高达35.73%,应该使用截留相对分子质量更低的纳滤或反渗透膜进行浓缩.Hua X.和Zhao H.^[6]等建立了基于能斯特-普朗克

方程和浓差极化理论的耦合模型描述低聚木糖体系的纳滤膜分离特性,并且发现糖液内相对分子质量均为150单糖中,阿拉伯糖的截留率高于木糖的截留率.用有机卷式超滤(ultrafiltration, UF)和纳滤(nanofiltration, NF)集成膜技术脱色并浓缩低聚木糖,国内外文献未见报道.

膜过程是物理分离过程,在分离脱色过程中避免了消耗酸或者活性炭,在浓缩过程中避免了蒸发浓缩过程的大量相变能.本文重点研究了两支不同截留相对分子质量的UF膜脱除色素的工艺,优选一支UF膜作为脱色用膜.使用截留相对分子质量为150的NF膜浓缩超滤透过液,减少浓缩过程中糖的损失.

1 材料与方法

1.1 实验材料

爆破秸秆木聚糖酶解液,由山东丰源中科生态科技股份有限公司提供,富含低聚木糖.酶解液经板框过滤,并经5 μ m精密过滤器过滤.进料总固形物为1.16%,还原糖质量浓度为2.42 mg \cdot mL⁻¹,

电导率为 $4.5 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$, pH 值为 5.8.

1.2 设备与仪器

设备编号为 L104-3 和 L104-4 的超滤、纳滤一体膜分离设备,操作压力为 $0 \sim 4 \times 10^3 \text{ kPa}$;膜型号为 HDU-KS-50-2540,截留相对分子质量为 3 000 和膜型号为 HDU-01-W-2540,截留相对分子质量为 5 000 的有机卷式 2540 型(直径 2.35 cm,长度 101.6 cm)超滤膜,有效膜面积为 1.7 m^2 ;膜型号为 HDS-11-2540 的卷式薄层复合(Thin-Film-Composite, TFC)荷负电 2540 型纳滤膜,截留相对分子质量为 150,有效膜面积为 1.7 m^2 . 设备和膜均由凯能高科技工程(上海)有限公司提供.

WZS-I型阿贝折光仪,上海光学仪器厂;Delta320 型 pH 计,Mettler-Toledo 集团公司;UNICO2000 型分光光度计,尤尼柯(上海)制造有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 固形物含量、还原糖含量、色值的测定

固形物含量测定采用阿贝折光法,还原糖含量测定采用 DNS 法^[7].

超滤还原糖收率(%) =

$$\frac{\text{超滤膜透过液体积} \times \text{超滤膜透过液还原糖浓度}}{\text{料液体积} \times \text{料液还原糖浓度}} \times 100; \quad (1)$$

纳滤还原糖收率(%) =

$$\frac{\text{纳滤浓缩液体积} \times \text{纳滤浓缩液还原糖浓度}}{\text{料液体积} \times \text{料液还原糖浓度}} \times 100. \quad (2)$$

色值的测定^[8]:先将待测低聚木糖液调节至 pH 值为 7.0 ± 0.1 ,后经 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,分别测滤液的固形物含量和在 420 nm 处的吸光值.

色值计算:

$$\text{色值} = \frac{-\lg T_s}{bC} = \frac{A}{bC}, \quad (3)$$

式(3)中, T_s , 糖液的透光率; A , 糖液的吸光度; b , 比色皿的厚度, cm; C , 糖液浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

脱色率(%) =

$$\frac{\text{料液色值} - \text{UF膜透过液色值}}{\text{UF膜透过液色值}} \times 100. \quad (4)$$

1.3.2 跨膜压差、膜通量、浓缩倍数的测定

跨膜压差 ΔP (kPa) 和膜通量 J_v 的定义为

$$\Delta P = \frac{P_{\text{in}} + P_{\text{out}}}{2}, \quad (5)$$

式(5)中, P_{in} , 膜截留测料液的进膜压力(表压强,下同), kPa; P_{out} , 膜截留测料液的出膜压力, kPa.

$$J_v = \frac{V}{A_m t}, \quad (6)$$

式(6)中, V , 使用量筒测定的透过液体积; L ; t , 测定时间; h , 一般测定 30 s; A_m , 有效膜面积, m^2 .

浓缩倍数定义为进液总体积(包括料液和渗滤纯水)与浓缩终点的浓缩液体积之比,由于设备管路存在约 1.5 L 的“死体积”,无法将浓缩终点的浓缩液全部排出并准确测定浓缩液体积,因此测定透过液体积进而间接计算浓缩液体积,计算浓缩倍数.

$$\text{浓缩倍数} = \frac{\text{总进液体积}}{\text{浓缩液体积}}. \quad (7)$$

1.3.3 UF 和 NF 耦合处理酶解液

低聚木糖的提取工艺见图 1. 酶解液的板框过滤液,经过换热器降低温度至 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,料液由进料泵经过 $20 \mu\text{m}$ 过滤器预过滤,进入到 UF 设备的进料罐中进行脱杂、脱色处理,料液中的水、离子、低聚木糖、单糖等可溶性小分子物质透过 UF 膜,进入到 UF 透过液贮罐(NF 设备进料罐)中,而分子量较大的可溶性蛋白、胶体、色素等则被 UF 膜截留,并回流到脱色膜系统进料罐中. 进料泵为料液在膜系统中的分离提供动力. 系统运行后期,水和可溶性小分子物质大部分透过 UF 膜,循环的截留液中蛋白、胶体等物质浓度逐渐增加,为提高低聚木糖产品收率,需要向料液中加入渗滤纯水. 渗滤纯水加入系统后,与料液混合;产品溶解到水中并进一步透过 UF 膜,进入到透过液贮罐中,产品收率得以提高. 系统停机后,将膜系统中残存的透过液排入放空罐中,并进入到 NF 膜设备的进料罐中进行浓缩,得到低聚木糖产品. 该产品可进一步使用活性炭等脱色技术和纳滤脱单糖技术进行精制.

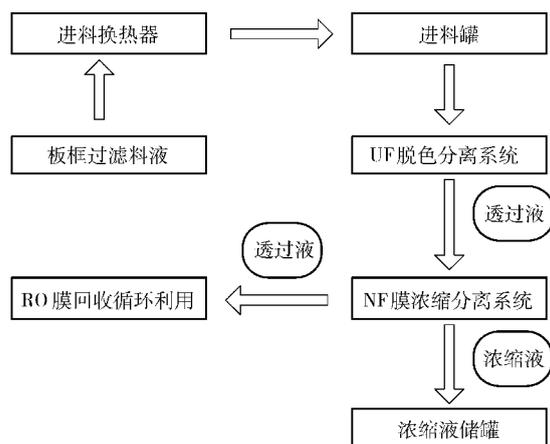


图1 低聚木糖提取工艺流程

Fig. 1 Process flow of extraction of XOs

2 结果与分析

2.1 UF膜脱色结果分析

时间对两种 UF 膜的膜通量的影响见图 2。两种 UF 膜的膜通量均随操作时间增加而衰减,并且衰减速度减慢,有达到拟稳态的趋势。编号为 HDU-KS-50-2540 的 UF 膜的膜通量高于编号为 HDU-01-W-2540 的 UF 膜的膜通量,这可能是因为,前者膜的截留相对分子质量较小,料液中大量存在的对于后者膜的孔内污染较严重的分子,不能对前者膜造成膜孔内污染,而是被截留在料液内,使前者膜污染较轻,膜通量较大。

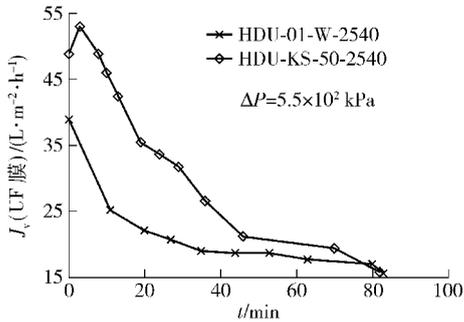


图2 时间对两种 UF 膜通量的影响

Fig. 2 Effect of time on flux of two kinds of UF

渗透过程中加入的纯水体积见表 1。在渗透纯水体积加入量均为 4 L,操作时间相同的条件下,由于 HDU-KS-50-2540 的 UF 膜的膜通量高,因此处理的料液量大于 HDU-01-W-2540,经计算,使用前者

表 1 超滤膜脱色和纳滤膜浓缩结果

Tab. 1 Result of UF decolorization and NF concentration

膜编号	HDU-01-W-2540	HDU-KS-50-2540	HDS-11-2540
V(料液)/L	48.6	66.1	82.5
V(透过液)/L	48.7	66.4	78.0
V(渗透纯水)/L	4.0	4.0	0.0
ρ (料液还原糖)/(mg·mL ⁻¹)	2.98	2.98	2.01
ρ (透过液还原糖)/(mg·mL ⁻¹)	2.78	2.06	0.17
ρ 浓缩液还原糖/(mg·mL ⁻¹)	8.69	16.34	33.87
t/°C	30~34	29~35	24~28
平均膜通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	20.7	28.6	62.6
脱色率/%	51.2	63.6	~
还原糖收率/%	76.6	69.3	92.1
浓缩倍数	13.6	18.8	18.3

浓缩倍数达到 18.8,高于后者的 13.6。经测定脱色率后比较,前者的脱色率 63.6% 高于后者的 51.2%,这与前者膜的截留相对分子质量较小,更多的色素被截留有关,还原糖收率的差异也与膜的截留相对分子质量的差异一致。确定选择 HDU-KS-50-2540 的 UF 膜作为料液的脱色工艺用膜,并使用该膜超滤足够的料液用于下一步的纳滤浓缩实验。

2.2 NF膜浓缩结果分析

时间对 NF 膜通量的影响见图 3。NF 膜通量随操作时间增加而衰减,与 UF 膜不同的是,在浓缩前期,膜通量衰减较缓慢。约 30 min 后膜通量出现突然衰减。这可能是由于超滤过程不能去除的部分蛋白、色素等杂质经纳滤浓缩到一定浓度时突然聚集,对膜突然产生污染,因此可以使用活性炭等技术加在超滤和纳滤之间,既可以脱出 UF 膜不能截留的色素,提高脱色率,又可以为纳滤浓缩提供更加优质的料液。

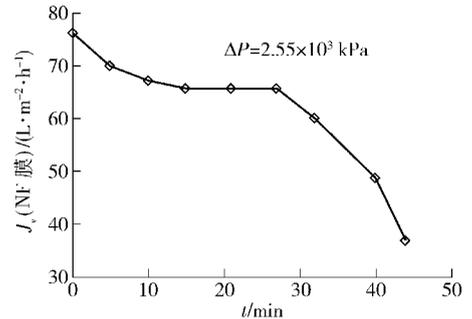


图3 时间对 NF 膜通量的影响

Fig. 3 Effect of time on flux of NF

纳滤过程的平均膜通量高达 62.6 L·m⁻²·h⁻¹,浓缩倍数高达 18.3,还原糖收率为 92.1%。说明该 NF 膜可以高效浓缩低聚木糖糖液,糖损失较小。超滤和纳滤总还原糖收率达到 63.8%。

3 结论

1) 选择编号为 HDU-KS-50-2540 的截留相对分子质量为 3 000 的 UF 膜作为料液的脱色工艺用膜,可使平均膜通量达到 28.6 L·m⁻²·h⁻¹,浓缩倍数达到 18.8,脱色率达到 63.6%,还原糖收率为 69.3%。

2) 使用编号为 HDS-11-2540 NF 膜可以高效浓缩低聚木糖糖液,糖损失较少,平均膜通量达到 62.6 L·m⁻²·h⁻¹,浓缩倍数达到 18.3,浓缩糖浆的还原糖浓度由 2.01 mg·mL⁻¹提高到 33.87 mg·mL⁻¹,还原糖损失较小,收率达到 92.1%。

3) 该研究为进一步理解糖在 UF 膜和 NF 膜过程中的传质分离特性提供了数据基础。超滤和纳滤集成膜技术可以脱除蒸汽爆破秸秆木聚糖酶液内的色素,提高糖液的浓度,膜通量较高,还原糖总收率达到 63.8%,具有工业化应用价值。

参考文献:

- [1] Nakakuki T. Oligosaccharides: production, properties & applications[M]. Routledge: Gordon and Breach Science Publishers, 1993:130-143.
- [2] Moure A, Gullon P, Dominguez H, et al. Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(9): 1913-1923.
- [3] 宋红霞,李秀婷,孙宝国,等.微生物利用木质纤维原料产木聚糖酶研究现状[J].北京工商大学学报:

自然科学版,2011,29(2):63-69

- [4] Nabarlaz D, Torras C, Garcia-Valls R, et al. Purification of xylo-oligosaccharides from almond shells by ultrafiltration [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53(3): 235-243.
- [5] 赵鹤飞,杨瑞金,赵伟,等.秸秆低聚木糖溶液纳滤分离特性和渗滤工艺[J].农业工程学报,2009,25(4):253-259.
- [6] Hua X, Zhao H, Yang R, et al. Coupled model of extended Nernst-Planck equation and film theory in nanofiltration for xylo-oligosaccharide syrup[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(2): 302-309
- [7] 大连轻工学院等八大院校.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,2005:152-223.
- [8] 秦志荣,于淑娟,高大维.糖浆脱色阴离子交换树脂再生新方法的研究[J].中国甜菜糖业,1999(8):10-12.

Purification of Hydrolysate of Steam-Exploded Wheat Straw by Xylanase Using Integrated Membrane Technology of Ultrafiltration and Nanofiltration

ZHAO Li-ming

(School of Bioengineering / The Research and Development Center of Separation and Extraction Technology in Fermentation Industry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The integrated membrane technology of ultrafiltration(UF) and nanofiltration(NF) were used for purification of the hydrolysate of steam-exploded wheat straw by xylanase with various molecular weight cut-offs (MWCO). The reducing sugar concentrations and color values were collected, and decolorization rates and reducing sugar recovery were obtained. Then, an optimum UF membrane was selected for decolorization. The permeate of UF was concentrated by NF with MWCO 150 Dalton. Decolorization rate reached 63.6% (on color value in feed) and total reducing sugar recovery(on reducing sugar concentration in feed) was 92.1% by integrated membrane technology, which indicate that integrated membrane technology of UF and NF can decolor and concentrate hydrolysate of steam-exploded wheat straw by xylanase. With high membrane flux, the integrated membrane technology may have industry application prospect.

Key words: nanofiltration; ultrafiltration; xylo-oligosaccharides; integrated membrane technology; steam-exploded

(责任编辑:叶红波)