

超滤-醇析提取黄原胶工艺条件

朱圣东¹, 雷云周², 童海宝², 陈大昌², 谢德成²

(1. 武汉化工学院化工与制药学院, 湖北省新型反应器与绿色工艺重点实验室, 湖北 武汉 430073;
2. 上海化工研究院, 上海 200062)

摘要:考察了3种不同预处理方法对黄原胶提取收率和产品质量的影响, 并对采用硅藻土过滤预处理法的稀释倍数与硅藻土的用量进行了优化. 考察了膜、进料流量、温度、操作压力及黄原胶浓度对超滤浓缩黄原胶的透过液透过通量的影响, 并对这些参数进行了优化. 考察了溶剂种类、用量及pH对黄原胶醇析的影响, 并对其进行优化. 比较了直接醇析、硅藻土过滤然后醇析、硅藻土过滤-超滤-醇析3种不同提取黄原胶方法对黄原胶产品质量与酒精耗量的影响.

关键词:超滤; 醇析; 提取; 黄原胶

中图分类号: TS225.6

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2004)06-0525-06

1 前言

黄原胶(*Xanthan gum*)是由黄单胞菌(*Xanthomonas campestris*)利用碳水化合物产生的一种胞外多糖, 具有良好的水溶性、增粘性、假塑性和耐酸碱、耐盐及耐酶解的能力, 广泛应用于食品、石油、印染、纺织等领域^[1]. 但黄原胶特殊的流体力学性质给黄原胶工业化生产带来诸多的工程问题, 提取黄原胶便是其中最难解决的问题之一. 黄原胶发酵液的高粘度、高杂质与低浓度的特性给黄原胶的提取造成极大的困难, 提取过程直接决定黄原胶的质量与生产成本, 使提取黄原胶成为工业制备黄原胶的关键工序^[2]. 目前黄原胶提取的主要问题表现在有机溶剂用量大、产品颜色深、氮含量高、细菌含量超标. 提取黄原胶可以采用醇析法^[3]、盐醇析法^[4]及膜分离方法^[5-7]. 醇析法是目前工业上应用最多的一种提取黄原胶的成熟方法, 但该方法需要使用大量醇, 醇在回收过程中消耗大量能量, 同时不可避免醇的损失, 一方面污染环境, 另一方面增加黄原胶的生产成本^[6]. 盐醇析法是在醇析的过程中加入无机盐, 从而减少在醇析过程中醇的用量, 但该方法在一定程度上影响产品黄原胶的质量^[2]. 膜分离方法是采用超滤对黄原胶发酵液进行浓缩, 可以大幅减少醇用量, 黄原胶的质量有所提高, 被认为是一种高效节能的提取黄原胶的方法^[5-7], 但建立大规模的工业化装置比较困难. 为了配合制备食品级黄原胶工业发展的需要, 本工作考察了3种不同预处理方法对黄原胶收率和产品质量的影响, 对采用硅藻土过滤法对黄原胶发酵液进行预处理、超滤-醇析提取黄原胶的工艺条件进行全面考察与优化, 并与传统的直接醇析、硅藻土过滤然后进行醇析提取黄原胶进行比较, 为工业采用超滤-醇析提取黄原胶提供参考.

2 材料与方法

2.1 材料

新鲜黄原胶发酵液由上海北新泾柠檬酸厂黄原胶中试车间提供, 它是以玉米淀粉为碳源, 玉米浆与味精为复合氮源, 经甘蓝黑腐黄单胞菌 XUB-11(*Xanthomonas campestris* XUB-11)发酵得到. 发酵液中黄原胶浓度 22.4 g/L, 菌体浓度 1.53 g/L, 残糖浓度 0.87 g/L, 发酵液呈淡黄色.

收稿日期: 2003-11-10, 修回日期: 2004-02-02

作者简介: 朱圣东(1968-), 男, 湖北省巴东县人, 博士研究生, 生化工程专业, 通讯联系人.

蛋白酶与溶菌酶是由上海昆仑酶制剂公司生产的工业级酶制剂；硅藻土是由浙江嵊州华力硅藻土制品有限公司生产的 CD06 型硅藻土助滤剂，颜色为浅黄色， H_2O 1%，紧堆密度 0.42 g/cm^3 ，烧失量 1%，含 SiO_2 85%， Al_2O_3 5%， Fe_2O_3 1.8%，渗透率 0.1~0.3，湿密度 0.40 g/cm^3 ，+150 目筛余 0%~1%，+320 目筛余 0%~3%；其它均为市售工业原料。

2.2 预处理方法

2.2.1 硅藻土过滤法^[5]

在 250 mL 烧杯内加入 50 mL 新鲜黄原胶发酵液，再加入等体积的自来水进行稀释，然后加入 0.5 g 硅藻土，搅拌 10 min，过滤，滤液用于超滤-醇析。

2.2.2 酶降解法^[3]

在 250 mL 烧杯内加入 50 mL 新鲜黄原胶发酵液，加热升温到 60°C ，调节 pH 为 8~9，搅拌加入 15 mg 蛋白酶，搅拌 5 min，然后冷却到 30°C ，调节 pH 为 6.5~7.5，加入 25 mg 溶菌酶，搅拌 5 min，然后静置 1 h，用于超滤-醇析。

2.2.3 次氯酸盐氧化法^[4]

在 250 mL 烧杯内加入 50 mL 新鲜黄原胶发酵液，加入 10 mL 6% 的次氯酸钠，用 NaOH 调节 pH 到 11.5，搅拌 1 h，然后用盐酸调节 pH 为 6.5~7.5，用于超滤-醇析。

2.3 超滤-醇析流程

将经过预处理的黄原胶发酵液在一自制超滤器内进行浓缩，流程如图 1 所示。浓缩后的黄原胶发酵液经过醇析、过滤、干燥，得黄原胶成品。超滤实验装置如图 2 所示，超滤器具有圆形平板结构，其外径为 48 mm，超滤膜 UFM-1, UFM-2, UFM-4 的截留分子量分别为 10^5 , 5×10^5 , 10^6 ，购自上海寿尔仕公司，超滤膜 UFM-3 截留分子量为 10^6 ，购自国家海洋局杭州水处理中心。

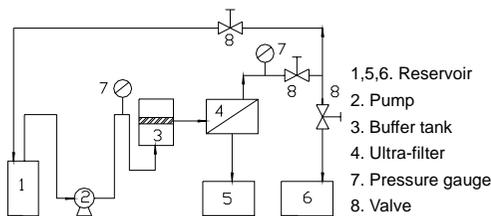


图 1 超滤浓缩黄原胶发酵液流程图

Fig.1 Flow chart of Xanthan gum ultra-filtration

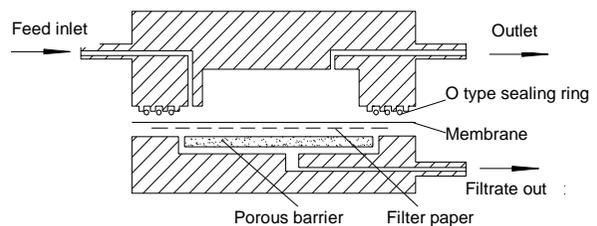


图 2 超滤实验装置图

Fig.2 Scheme of ultra-filtration set up

2.4 分析方法

黄原胶的质量按黄原胶的国家质量标准 GB13886-92 分析。

3 结果与讨论

3.1 不同预处理方法对黄原胶的质量及收率的影响

表 1 给出了不同预处理方法对黄原胶的质量及收率的影响。由表可以看出，采用硅藻土法进行预处理，黄原胶成品的质量明显优于酶降解法与次氯酸盐氧化法，特别是总氮与丙酮酸含量。尽管采用硅藻土法进行预处理黄原胶成品的收率低于酶降解法与次氯酸盐氧化法，但为了确保黄原胶成品的质量，黄原胶发酵液预处理应采用硅藻土预处理法。

3.2 硅藻土过滤预处理法工艺条件优化

表 2 给出了黄原胶发酵液稀释倍数与硅藻土用量对黄原胶收率的影响，由表中 No.1~5 可以看

出,黄原胶发酵液等倍稀释最好,稀释倍数太小会影响黄原胶成品的收率,稀释倍数太大会加重超滤与醇析的负担.由表中 No.3 和 No.6~10 可以看出,硅藻土用量小时过滤难以进行,硅藻土用量太大时黄原胶的收率下降,适宜的硅藻土用量为 0.5 g(即新鲜黄原胶发酵液质量的 1%).因此确定硅藻土过滤预处理法的适宜工艺条件为黄原胶发酵液等倍稀释,硅藻土用量为黄原胶发酵液质量 1%,此时黄原胶收率为 98%.

表 1 不同预处理方法对黄原胶的收率与质量的影响

Table 1 Effect of pretreatment method on *Xanthan gum* yield and quality

Pretreatment method	Diatomite filtration	Enzyme degradation	NaClO oxidation
Yield (%)	98	100	100
Appearance	Milk white	Light yellow	Milk white
Shear value	6.2	6.1	4.8
Viscosity (mPa·s)	1050	950	550
Total nitrogen (%)	0.8	1.2	1.5
Pyruvic acid (%)	2.5	1.6	0.8

表 2 黄原胶发酵液稀释倍数与硅藻土用量对黄原胶收率的影响

Table 2 Effect of dilution and diatomite loading on *Xanthan gum* yield

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dilution volume ratio	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Diatomite loading (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.3	0.7	0.8	1.0
Yield (%)	93	96	98	98	98	-	-	97	96	94

3.3 超滤浓缩条件优化

3.3.1 超滤膜对黄原胶发酵液超滤浓缩的影响

将 5 L 经过硅藻土过滤预处理的黄原胶发酵液,在温度 $T=20^{\circ}\text{C}$ 、进料流量 $Q=100\text{ L/h}$ 、操作压力 $P=0.2\text{ MPa}$ 时,采用 4 种不同超滤膜超滤,在超滤器内黄原胶浓度 C_f 由 10.2 g/L 浓缩至 60 g/L .图 3 为不同超滤膜对黄原胶发酵液超滤浓缩透过液平均透过通量的影响,从图可以看出,采用 UFM-4 膜较好,以后实验均采用该膜.

3.3.2 操作条件对黄原胶发酵液超滤浓缩影响

表 3 给出了不同操作条件对黄原胶发酵液超滤浓缩的影响,其中 No.1~6 为 $C_f=10.2\text{ g/L}$,

$T=20^{\circ}\text{C}$, $Q=100\text{ L/h}$ 时,不同操作压力对黄原胶发酵液超滤浓缩透过液透过通量的影响.从表可以看出,透过液透过通量随操作压力的增加而增加,在 $P<0.2\text{ MPa}$ 时,透过液透过通量随操作压力的增加线性增加,而当 $P>0.2\text{ MPa}$ 时,透过液的透过通量随操作压力的增加而缓慢增加,因此黄原胶发酵液超滤浓缩的操作压力为 0.2 MPa 较好. No.7~12 为 $C_f=50.4\text{ g/L}$, $T=20^{\circ}\text{C}$, $P=0.2\text{ MPa}$ 时,不同进料流量对黄原胶发酵液超滤浓缩透过液透过通量的影响.从中可以看出,随进料流量的增加透过液透过通量先增加,然后基本保持不变,这是由于随着膜面流速的增加,料液湍动程度及沿膜的剪应力增加,膜面的浓差极化减轻,透过液透过通量会增加.当 $Q=100\text{ L/h}$ 时,再增加进料流量对增加透过液透过通量基本无影响,适宜的进料流量应为 100 L/h . No.4 及 13~17 为 $C_f=10.2\text{ g/L}$,

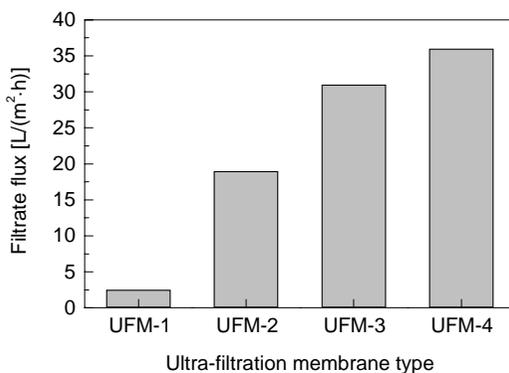


图 3 超滤膜对透过液平均透过通量的影响
Fig.3 Effect of ultra-filtration membrane type on average filtrate flux

$Q=100$ L/h, $P=0.2$ MPa 时, 不同温度对黄原胶发酵液超滤浓缩的影响. 从中可以看出, 随温度的增加透过液透过通量缓慢增加, 适当提高温度对黄原胶发酵液超滤浓缩是有利的. 综合考虑, 对于超滤温度可以不加控制. No.4 及 18~21 给出了在 $T=20^{\circ}\text{C}$, $Q=100$ L/h, $P=0.2$ MPa 时, 不同进料浓度对黄原胶发酵液超滤浓缩的影响. 可以看出, 随浓度的增加透过液透过通量减小, 这是由于随着浓度的增加, 粘度增加, 膜面的浓差极化加重, 在浓度达到 62 g/L 时, 水透过通量减小至初始透过液透过通量的 1/2 以下. 综合考虑, 黄原胶浓缩液的终浓度应控制在 60 g/L 左右. 因此确定超滤浓缩的适宜工艺条件为: 采用 UFM-4 超滤膜, $Q=100$ L/h(此时膜面流速为 2.46 m/s), $P=0.2$ MPa, 黄原胶浓缩液的终浓度 60 g/L 左右, 对应的黄原胶收率为 98%.

表 3 操作条件对黄原胶发酵液超滤浓缩的影响
Table 3 Effect of operational conditions on *Xanthan gum* ultra-filtration process

Experiment No.	Operational condition				Filtrate flux [L/(m ² ·h)]
	Pressure (MPa)	Feed flow rate (L/h)	Temperature (°C)	<i>Xanthan gum</i> conc. (g/L)	
1	0.05	100	20	10.2	33
2	0.10	100	20	10.2	38
3	0.15	100	20	10.2	42
4	0.20	100	20	10.2	45
5	0.25	100	20	10.2	46
6	0.30	100	20	10.2	47
7	0.20	30	20	50.4	14.7
8	0.20	60	20	50.4	19.8
9	0.20	90	20	50.4	22.8
10	0.20	120	20	50.4	22.9
11	0.20	150	20	50.4	23.0
12	0.20	180	20	50.4	22.9
13	0.20	100	10	10.2	43.2
14	0.20	100	15	10.2	43.8
15	0.20	100	25	10.2	45.2
16	0.20	100	30	10.2	45.5
17	0.20	100	35	10.2	45.8
18	0.20	100	20	21.3	36
19	0.20	100	20	30.6	32
20	0.20	100	20	40.5	26
21	0.20	100	20	60.2	19

3.4 醇析条件优化

3.4.1 不同醇类对黄原胶醇析的影响

经过硅藻土过滤预处理超滤浓缩的黄原胶发酵液($C_f=62$ g/L)10 mL, 用盐酸调节 pH 到 5.5, 分别用 99%的工业甲醇、95%的工业乙醇、98%的工业异丙醇使黄原胶完全沉淀, 所需醇的最小体积分别为 10, 12 与 14 mL. 考虑到毒性及工业来源, 采用 95%的工业乙醇进行醇析较好.

3.4.2 pH 及 95%工业乙醇用量对黄原胶醇析的影响

取 10 mL 经硅藻土过滤预处理超滤浓缩的黄原胶发酵液($C_f=62$ g/L), 于不同 pH 下加入 12 mL 95%的工业乙醇, 醇析黄原胶的量见表 4 中 No.1~5. 可以看出, pH=5.5 条件下进行醇析较好. 表中 No.4 及 6~10 为用盐酸调节 pH 到 5.5 时 95%工业乙醇用量对黄原胶醇析的影响, 可见工业乙醇用量超过 12 mL, 醇析黄原胶的量不再增加, 因此 95%工业乙醇用量为 12 mL 较好. 因此, 醇析最佳工艺条件为: 采用 95%的工业乙醇作为醇析溶剂, pH=5.5, 95%工业乙醇用量为黄原胶超滤浓缩液体积的 1.2 倍.

表4 pH与乙醇用量对黄原胶醇析的影响

Table 4 Effects of pH and ethanol loading on *Xanthan gum* alcohol-precipitation

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	8.0	7.0	6.0	5.5	5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Ethanol loading (mL)	12	12	12	12	12	3	6	9	15	18
<i>Xanthan gum</i> recovered (g)	0.56	0.58	0.59	0.62	0.60	0.26	0.43	0.59	0.62	0.62

3.5 不同黄原胶提取方法的比较

表5为采用直接醇析^[3]、硅藻土过滤后醇析^[5]、硅藻土过滤-超滤-醇析3种不同方法在优化工艺条件下处理5L新鲜黄原胶发酵液所得黄原胶产量、质量及酒精耗量。由表可以看出,采用硅藻土过滤-超滤-醇析提取黄原胶的质量明显优于另外两种方法,特别是总氮含量、细菌数与灰分。另外,采用硅藻土过滤-超滤-醇析提取黄原胶的酒精耗量仅为直接醇析的22%,为硅藻土过滤后醇析酒精耗量的11%,大大减少了酒精的用量,节约了生产成本。

表5 不同分离纯化方法对黄原胶产量、质量及酒精耗量的影响

Table 5 Effect of extraction method on *Xanthan gum* output, quality and ethanol consumption

Separation and purification method	Alcohol-precipitation	Alcohol-precipitation after diatomite filtration pretreatment	Ultra-filtration and alcohol-precipitation after diatomite filtration pretreatment
<i>Xanthan gum</i> output (g)	121	110	108
Appearance	Light yellow	Milk white	Milk white
Shear value	5.8	6.2	6.2
Viscosity (mPa·s)	1000	1050	1050
Total nitrogen (%)	2.1	0.8	0.5
Pyruvic acid (%)	2.5	2.5	2.5
Bacteria number (g^{-1})	>10000	3000	500
Ash (%)	13	11	9.5
Ethanol consumption (L)	10	20	2.2

4 结论

(1) 硅藻土过滤是一种较好的黄原胶发酵液预处理方法,最佳操作条件是黄原胶发酵液等倍稀释,硅藻土用量为初始黄原胶发酵液的1%。

(2) 超滤浓缩优化工艺条件为:采用UFM-4超滤膜,进料流量 $Q=100$ L/h(膜面流速2.46 m/s),操作压力0.2 MPa,黄原胶浓缩液终浓度60 g/L左右。

(3) 醇析最佳工艺条件为:采用95%的工业乙醇作为醇析溶剂,pH=5.5,95%工业乙醇用量为黄原胶超滤浓缩液体积的1.2倍。

参考文献:

- [1] Zhao X M, Hu Z D, Nienow A W, et al. Rheological Characteristics, Power Consumption, Mass and Heat Transfer during *Xanthan* Fermentation [J]. Chin. J. Chem. Eng., 1994, 2(4): 198-209.
- [2] 徐世艾. 黄原胶的制备 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(5): 56-61.
- [3] 刁虎欣, 赵大健, 邹翔, 等. 食品级黄原胶酶法脱蛋白及主要性能研究 [J]. 食品与发酵工业, 1989, 15(5): 47-52.
- [4] 刘清泉, 董静苹, 张恒义, 等. 食品级黄原胶的研制及应用 [J]. 山东食品与发酵, 1990, (4): 1-13.
- [5] 张国英, 罗国华, 秦彩云, 等. 黄原胶的发酵生产与提纯 [J]. 现代化工, 2000, 20(12): 32-34.
- [6] Lo Y M, Yang S T, Min D B. Ultrafiltration of *Xanthan gum* Fermentation Broth: Process and Economic Analyses [J]. Food Eng., 1997, 31: 219-236.
- [7] Lo Y M, Yang S T, Min D B. Kinetic and Feasibility Studies of Ultrafiltration of Viscous *Xanthan gum* Fermentation Broth [J]. J. Membrane Sci., 1996, 117: 237-249.

Process Conditions of Extraction of *Xanthan gum* via Ultra-filtration and Alcohol-precipitation

ZHU Sheng-dong¹, LEI Yun-zhou², TONG Hai-bao², CHEN Da-chang², XIE De-cheng²

(1. Sch. Chem. Eng. & Pharmacy, Wuhan Inst. Chem. Technol.,

Hubei Key Lab. Novel Chem. Reactor & Green Chem. Technol., Wuhan, Hubei 430073, China;

2. Shanghai Res. Inst. Chem. Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: Three different pretreatment methods for extracting *Xanthan gum* from fermentation broth, via diatomite filtration, enzyme degradation and NaClO oxidation were evaluated and the diatomite filtration was found to be the best in terms of the quality of *Xanthan gum*. The process conditions of extraction of *Xanthan gum* via ultra-filtration and alcohol-precipitation after the diatomite filtration pretreatment were investigated and optimized. The optimal conditions for diatomite filtration pretreatment were that the fermentation broth was diluted to about 10 g/L and the diatomite loading was 1% of fermentation broth. The optimal conditions for ultra-filtration were membrane UFM-4, operational pressure 0.2 MPa, velocity on membrane surface 2.46 m/s and condensed fermentation broth concentration about 60 g/L. The optimal conditions for alcohol-precipitation were pH 5.5, 95% industrial ethanol as precipitation agent and 95% industrial ethanol loading of 1.2 times of condensed fermentation broth by ultra-filtration. Under the optimal conditions the overall yield of *Xanthan gum* was 96.4%. Compared with the direct alcohol-precipitation and alcohol-precipitation after the diatomite filtration pretreatment for extraction of *Xanthan gum*, the ultra-filtration and alcohol-precipitation after the diatomite filtration pretreatment greatly improved the quality of *Xanthan gum*, especially in total nitrogen content and bacteria number, and decreased the ethanol consumption. Their ethanol consumption was only 22% and 11% of that of the other two methods respectively.

Key words: ultra-filtration; alcohol-precipitation; extraction; *Xanthan gum*