

溶液化学特性对谷氨酸菌 在聚砜膜上吸附行为的影响

李秀芬 傅学起

(南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300071)

摘 要 研究了溶液化学特性 (包括 pH 值、离子强度和给液浓度) 对谷氨酸菌在疏水性聚砜膜上吸附行为的影响。结果表明: 谷氨酸菌在聚砜膜上的吸附符合静电作用机理; 菌体在等电点时发生絮凝, 是影响吸附量的重要原因; pH 值愈高, 谷氨酸菌的吸附量愈小; 离子强度降低相同电荷物质之间的静电排斥, 增加吸附, 同时也降低相反物质电荷之间的静电吸引, 从而降低吸附; 谷氨酸菌浓度愈大, 平衡吸附量也愈大。

关键词: 谷氨酸菌, 聚砜膜, 吸附。

膜污染是膜分离技术在味精行业得到实际应用的主要障碍^[1]。膜污染是由溶质分子不可逆或可逆吸附到膜表面或膜孔内造成的^[2], 其中以不可逆吸附为主, 它会使膜的长期通量降低, 而且仅通过对膜进行水力清洗不能够完全恢复。影响溶质吸附的因素很多, 包括溶液的物理化学特性、膜系统的水力学特性及膜本身的特性等等^[3], 在采用超滤 (UF) 预除谷氨酸发酵液中的菌体、实现味精行业清洁生产的过程中, 谷氨酸是主要的膜污染物质之一。

本文采用静态吸附实验的方法, 针对溶液化学特性包括 pH 值、离子强度和给液浓度, 对谷氨酸菌在聚砜膜上吸附行为的影响进行了研究, 目的在于弄清不同溶液条件下谷氨酸菌的吸附行为, 为膜分离技术实现味精行业清洁生产工艺提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

中空纤维聚砜超滤膜由天津膜天膜技术工程有限公司生产, 外径为 1.20mm, 内径为 0.9—1.0mm, 平均截留分子量为 5 万, 表面荷微量负电荷, 疏水。

谷氨酸发酵液取自天津静海味精厂。取适量发酵液放入离心管中, 在 $3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 15—20min, 弃去上清液, 加蒸馏水清洗沉淀物三次, 洗去菌体表面吸附物, 取出即得谷氨酸菌。用蒸馏水配成不同浓度的谷氨酸菌溶液即可使用。

谷氨酸菌为短杆形, 大小为 $0.7\text{—}3\mu\text{m}$, 呈革兰氏阳性, 细胞壁的主要成份为肽聚糖, 无鞭毛, 不能运动, 其等电点接近谷氨酸结晶的等电点, 约在 3.0—4.2 之间, 不

同 pH 值时, 菌体呈现不同电性, 中性 pH 值时能产生强大的负电荷, 静电排斥力呈分散状态, 强亲水性.

1.2 实验方法

谷氨酸菌湿菌体浓度的测定^[4]: 湿菌体浓度采用紫外分光光度法测定 (754 型紫外分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司). 将所测溶液摇匀, 迅速放入厚度为 1cm 的比色皿中, 在波长 660nm 处, 以蒸馏水为对照, 测其吸光度, 即得湿菌体浓度. 为防止 pH 值变化使菌体表面荷电不同, 而影响其分散状态, 进而影响菌体浓度的准确测定, 因此, 在测吸光度之前, 样品 pH 值均调至 7.02 ± 0.33 .

谷氨酸菌吸附量的测定: 吸附量采用质量平衡原理进行测定. 先测原液浓度, 然后进行静态吸附实验, 之后将膜丝取出, 测吸附余液中菌体浓度, 其减少量即为吸附量.

静态吸附实验: 静态吸附实验在 100ml 磨口锥形瓶中进行. 取 50ml 一定浓度的谷氨酸菌溶液, 与长 25.5cm (膜面积 10m^2) 的上述聚砜膜丝一起放入锥形瓶中, 盖好塞子, 在恒温振荡器上以每分钟 120 次的频率振荡, 实验温度均控制在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

其它实验方法: 采用 5% HCl 和 5% NaOH 调节溶液的 pH 值, 用 NaCl 调节溶液的离子强度. 所用玻璃仪器均用浓 H_2SO_4 + 重铬酸钾洗液浸泡 1h. 然后经蒸馏水冲洗, 空气干燥.

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对谷氨酸菌吸附行为的影响

在不同 pH 值下进行菌体吸附量的对比实验. 分别取 pH 值为 2.77, 3.22, 4.7, 5.5, 6.0, 7.0 和 9.0 共 7 个实验点, 结果如图 1 所示, 图中 Γ 为每平方米 (m^2) 膜表面吸附谷氨酸菌的湿菌体克数, 原液浓度为 $0.2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 吸附时间为 60min.

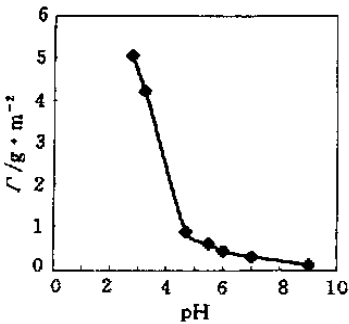


图 1 菌体吸附量与 pH 值的关系曲线

Fig. 1 Adsorption of bacteria cell as a function of pH

很明显, 菌体吸附量随 pH 值的升高而降低. pH = 2.77 时, 菌体表面荷正电, 与荷微量负电的聚砜膜表面的电性相反, 膜与菌体之间存在静电吸引力, 加上热力学熵差的推动作用, 二者作用方向一致, 从而使大量菌体吸附到膜表面, 随着菌体在膜表面吸附的进行, 膜表面负电性逐渐减少, 最终变为正电性, 相应地膜与菌体之间的静电吸引

力逐渐减弱, 最终变为静电排斥, 阻滞吸附的进一步进行, 达到吸附平衡. 溶液酸度愈大, 菌体荷正电愈多, 吸附量就愈大.

pH = 3.22 (菌体等电点) 时, 菌体表面净电荷为零, 不存在静电吸引力, 热力学熵差及菌体的絮凝沉降使菌体吸附到膜表面, 吸附量较 pH = 2.77 时小, 但仍比高 pH 值时大得多.

当 pH 继续升高而远离等电点时，菌体表面荷负电，而膜表面荷微量负电，二者之间存在静电排斥力，pH 愈高，菌体带电量愈大，从而排斥力愈强，吸附过程靠热力学熵差的推动作用进行，二者竞争的结果，较高 pH 值时仅少量的菌体吸附到膜表面，同时，已吸附的菌体又使膜与溶液中未吸附菌体之间的静电排斥力进一步加强，而吸附很快达到平衡。

扫描电镜是直接观察膜形态结构的有效工具，这里对原始的中空纤维膜及在 pH= 3.22 (菌体等电点) 和 pH= 7.0 时吸附后的膜丝分别展开，真空镀金后，进行了表面观察，电镜照片如图 2 所示。

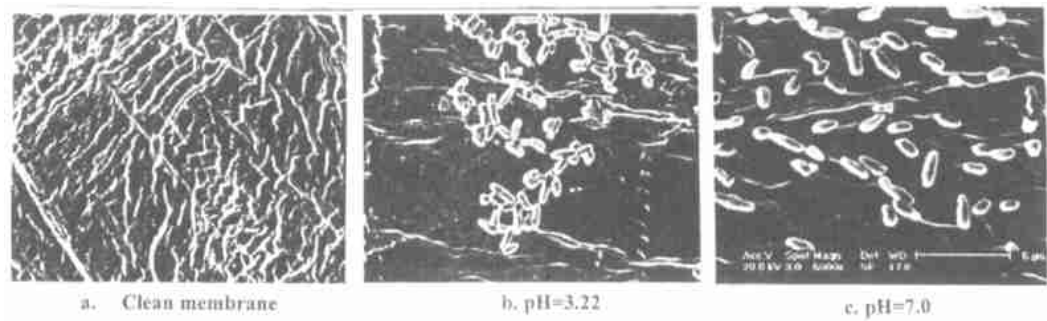


图 2 干净膜和吸附菌体后膜表面的电镜照片

Fig. 2 Surface SEM photo of clean and adsorbed PS membranes with bacterial cells

由电镜照片可以看出，原始膜外表面呈现规则均匀的花纹，而在 pH= 3.22 的膜表面照片，明显观察到一片片聚集在一起的谷氨酸菌，且吸附量大；pH= 7.0 的膜表面则是均匀散落的菌体。由此可知，菌体在其等电点附近发生絮凝，从而沉积到膜表面的是 pH= 3.22 时的菌体，表面静电荷为零，膜不存在静电吸引，是吸附量仍然明显大于较高 pH 值的重要原因。

从图中不同 pH 值吸附量的变化趋势来看，可以得出这样的结论：在菌体被吸附到膜表面的吸附过程中，最初的热力学熵差和溶液中自由菌体与膜之间的静电相互作用是决定菌体在膜表面吸附量的主要因素，虽然吸附在膜表面的菌体与溶液中吸附的菌体之间存在着静电排斥力，也影响菌体在膜上的吸附，但其作用是次要的，并没有左右吸附量随 pH 值不同而变化的趋势，另外，菌体在等电点时发生絮凝，对其吸附量产生重要影响。

2.2 溶液的离子强度对谷氨酸菌吸附行为的影响

取离子强度为 $0\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ， $0.001\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ， $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 和， $0.2\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 为实验点，进行吸附实验，结果如图 3 所示 (实验条件同上)。

由图 3 可见， $\text{pH} < 3.22$ 时，随溶液离子强度 (盐浓度) 的增加，吸附量降低； $\text{pH} = 3.22$ 时，吸附量基本不随离子强度的变化而变化，同时说明热力学熵差不受电解质浓度的影响； $\text{pH} > 3.22$ 时，随离子强度的增加吸附量增加^[5]。这主要是由于在低 pH 值时，增加盐的浓度削弱了荷正电的菌体与荷负电的膜之间的静电吸引力，降低吸附，而在高 pH 值时，增加盐的浓度同样降低荷负电的菌体与荷负电的膜之间的电排斥力，

增加吸附。

这一结果再次证明在菌体被吸附到膜表面的吸附过程中，热力学熵差和溶液中未吸附菌体与膜之间的静电相互作用，是决定菌体在膜表面吸附量的主要因素。当离子强度增加时，静电相互作用被屏蔽，热力学熵差起主要作用，而热力学熵差有利于吸附过程的进行，因此，随离子强度的增加，各 pH 值的吸附量趋于等电点时的吸附量，菌体在膜上的吸附量随 pH 值的变化不再明显。

2.3 菌体浓度对谷氨酸菌吸附行为的影响

吸附量随菌体浓度的变化情况如图 4 所示，实验中 pH = 7.0，吸附时间为 60min，离子强度为 $0.0\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

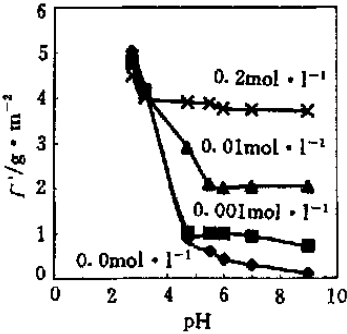


图 3 不同 pH 时吸附量随离子强度的变化
Fig. 3 Adsorption of bacterial cell as a function of pH and salt

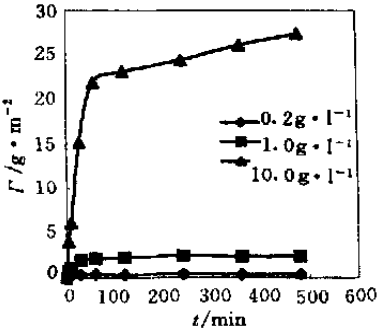


图 4 不同菌体浓度的吸附动力学曲线
Fig. 4 Influence of time on the adsorption of bacterial cell for various bulk concentration

由 4 图可知，在其它吸附条件相同的情况下，浓溶液体系的菌体在膜表面上的吸附量高于稀溶液体系的情况，这仍然可以从热力学熵差和静电作用力的角度来解释。溶液浓度增大时，其中菌体的数量增大，混乱程度变大，趋于有序的倾向变大，亦即热力学熵差增大。换言之，总的表面自由能增大，表面自由能降低的要求更强烈，因此，菌体吸附到膜表面的热力学推动力增大。同时溶液中菌体数目增多，导致菌体之间的距离减小，菌体之间的排斥力增大，使得菌体在膜表面附近出现的机率增大，被吸附的可能性增大。另外，由图 4 还可以看出，菌体的吸附在 60min 时即达到平衡。

3 结论

溶液化学特性对谷氨酸菌在聚砜膜上的吸附有重要影响，控制菌体在膜表面的吸附可通过调节溶液的化学条件来实现。

(1) 在菌体被吸附到膜表面的吸附过程中，最初的热力学熵差及溶液中的未吸附菌体与膜之间的静电相互作用，是决定菌体在膜表面吸附量的主要因素，虽然吸附在膜上的菌体与溶液中未吸附的菌体之间存在着静电排斥力，也影响菌体在膜上的吸附，但其作用是次要的。

(2) 随溶液 pH 值的升高, 菌体表面荷电由正电变为负电, 膜表面与谷氨酸菌之间的静电排斥力不断增加, 菌体在膜表面上的吸附量降低; 在菌体的等电点时, 菌体发生絮凝, 这一现象对吸附量有重要影响。

(3) $\text{pH} < 3.22$ 时, 随溶液离子强度 (盐浓度) 的增加, 吸附量降低; $\text{pH} = 3.22$ 时, 吸附量基本不随离子强度的变化而变化; $\text{pH} > 3.22$ 时, 随离子强度的增加吸附量增加。原因在于当离子强度增加时, 静电相互作用被屏蔽, 热力学熵差起主要作用, 而热力学熵差有利于吸附过程的进行。随离子强度的增加, 各 pH 值的吸附量趋于等电点时的吸附量, 菌体在膜上的吸附量随 pH 值的变化不再明显。

(4) 在其它吸附条件相同的情况下, 浓溶液体系的菌体在膜表面上的吸附量高于稀溶液体系的情况, 这仍然可以从热力学熵差和静电作用的角度得到解释。

参 考 文 献

- [1] 韩式荆, 李书申, 吴开芬, 超滤法分离味精废水的菌体. 环境化学, 1989, 8 (6): 33—40
- [2] Marshall A D, Munro P A, Tragardh G, The Effect of Protein Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration on Permeate Flux, Protein Retention and Selectivity: A Literature Review. *Desalination*, 1993, 91 65—108
- [3] 王湛, 膜分离技术基础. 北京: 化学工业出版社, 2000, 243—248
- [4] 于信令, 尤新, 王凤义, 味精工业手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1995, 575—576
- [5] Polacio L, Calvo J I, Pradanos P. Contact Angles and External Protein Adsorption onto UF Membranes. *J. Membr. Sci.*, 1999, 152 189—201

EFFECT OF SOLUTION CHEMISTRY ON GLUTAMIC ACID BACTERIA ADSORPTION ONTO POLYSULFONE MEMBRANE

LI Xiufen FU Xueqi

(Department of Environmental Sciences, Nankai University, Tianjin, 300071)

ABSTRACT

The effect of solution chemistry including pH, ionic strength and bacterial cell concentration on the adsorption of bacterial cells onto a hydrophobic polysulfone membrane were studied. As a result, the adsorption behavior was in good agreement with electrostatic interaction mechanism. At isoelectric point (IEP), bacterial cells occurred aggregation which played an important role in adsorption. With increasing pH, adsorption decreased. Increased salt concentration reduced electrostatic repulsion between like charged material and adsorption increased. Increased ionic strength also reduced electrostatic attraction between oppositely charged material so adsorption decreased. The adsorption increased with cell concentration increasing.

Keywords: glutamic acid, polysulfone membrane, adsorption.