文章编号:1009-038X(2004)01-0062-04

谷氨酸溶液结晶介稳区的性质

周 涛, 段作营, 张宏建, 陈建新, 毛忠贵
(江南大学 工业生物技术教育部重点实验室,江苏 无锡 214036)

摘 要: 测定了谷氨酸在水中的溶解度和超溶解度曲线,并用数学表达式进行拟合,同时还测定了不同降温速率、搅拌转速下的结晶介稳区宽度. 结果表明:谷氨酸溶液的溶解度随温度升高而增加,溶液的介稳区随降温速率增加而变宽,随搅拌转速增加而变窄,实验结果与经典成核理论导出的公式基本符合.

关键词: 谷氨酸;结晶;介稳区宽度;成核
中图分类号: O 781 **文献标识码**: A

Crystallization Metastable Zone Properties of Glutamic Acid Solution

ZHOU Tao, DUAN Zuo-ying, ZHANG Hong-jian, CHEN Jian-xin, MAO Zhong-gui
(The Key Laboratory of Industry Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: In this paper, solubility and supersolubility curves of glutamic acid solution were measured and modeled by mathematical expression. The metastable zone widths of glutamic acid solution at different cooling rate and agitating rate were also measured. The results showed that glutamic acid solubility increased with the increase of temperature, while the metastable zone widened with the increase the cooling rate and narrowed with increase of the agitating rate. The experimental results well agreed with the mathematical formula deduced from the classical nucleation theory.

Key words: glutamic acid; crystallization; metastable zone width; nucleation

我国是味精生产大国,目前味精年产量已达 100 万 t. 在味精生产中,谷氨酸的产酸率在 10%~12%,谷氨酸提取是味精生产企业的重要课题. 谷氨酸提取工艺主要采用批式等电结晶,其过程为:(1)将发酵液降温,搅拌加酸将 pH 值降至起晶点;(2)加晶种搅拌育晶;(3)继续搅拌加酸调 pH 值结晶,逐步降温至等电点;(4)搅拌降温至 0~5 ℃;(5)放置养晶,沉降分离[1]. 全部过程都用手工操作,谷氨酸收率及晶种质量在很大程度上依赖于操作人员的经验. 作者测定了与冷却速率、搅拌转速相关的溶液结晶介稳区宽度,并研究了饱和溶液的结晶特性.

1 材料与方法

1.1 实验材料

谷氨酸:张家港菊花集团提供.

收稿日期:2003-06-03; 修回日期:2003-07-01.

作者简介: 周涛(1977-),男,安徽宣城人,环境工程硕士研究生.

万方数据

1.2　实验设备

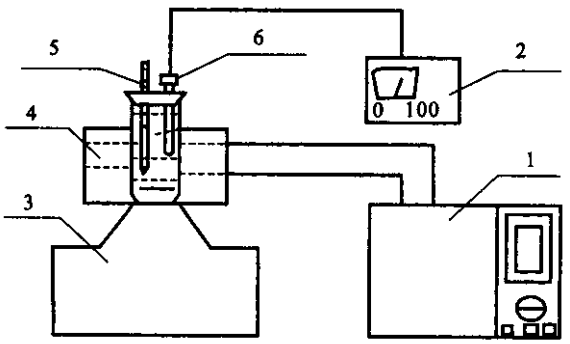
SBA-40C 生物传感分析仪：山东省科学院生物研究所提供;电热恒温水浴锅:上海医疗器械五厂产品;SHZ-3 型水循环真空泵:巩义市杜甫仪器厂产品;JB60 型无级调速电动搅拌机:江阴市科研仪器厂产品;DDS-307 数显电导仪：上海天达仪器有限公司产品;681 型磁力搅拌仪：上海南汇电讯器材厂产品.

1.3　实验方法

1.3.1　SBA 生物传感仪的测定　将待测液稀释到 50～120 mg/dL 的范围进行测定.

1.3.2　谷氨酸溶液溶解度的测定　在含一定量去离子水的烧杯中,加入过量的谷氨酸固体. 在一定温度下,搅拌 3～4 h,静置 3 h 后沉降,为消除晶核干扰,将上清液保温过滤,重复一次. 取样测定谷氨酸质量浓度,分别在 5～60 ℃之间,每间隔 5 ℃测样[2,3],得饱和溶解度曲线.

1.3.3　谷氨酸溶液超溶解度曲线的测定　实验装置见图 1. 将谷氨酸饱和溶液加入恒温夹套玻璃瓶内. 为清除可能存在的晶核的影响,冷却结晶从高于其饱和温度 5℃以上开始. 在结晶器内通以恒温恒速冷却水,使结晶器内待测物系以恒速降温(按预先指定的冷却速率降温),结晶器内溶液用搅拌器搅拌. 在恒速冷却降温的同时,测定并记录结晶系的电导率的变化,溶液电导率随温度的降低而降低,当溶液产生晶核时,电导率的变化发生拐点. 电导率发生拐点时的温度为超饱和温度[2,3].



1. 恒温水浴槽；2. 电导仪；3. 电磁搅拌器；4. 连续结晶冷却杯；5. 温度计;6. 电导电极

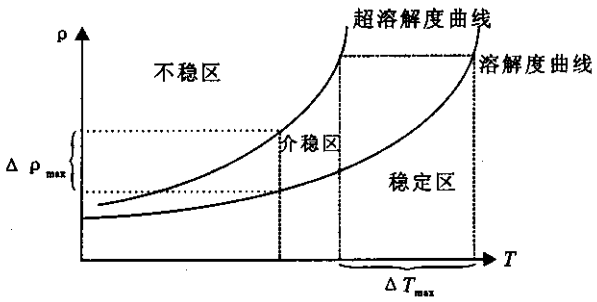
图 1　测定介稳区宽度的实验装置

Fig. 1　Experimental equipment of measuring metastable zone width

2　结果与讨论

2.1　谷氨酸介稳区宽度测定的意义

溶质从溶液中结晶析出是一个新相(固相)形成的过程,同时也是一个有热量和质量传递的过程. 在一定的条件下,任何一种物质在某溶剂中,都有一个最大限度,这个限度就是溶解度,也称饱和浓度. 超溶解度是指溶液能够自发产生晶核的浓度. 当溶质浓度小于或等于饱和浓度时,无晶体析出. 结晶包括 3 个过程:(1)形成饱和溶液;(2)晶核形成;(3)晶体生长. 对于某一个结晶物系,需要知道它的溶解度和超溶解度数据,以便于对结晶过程进行控制. 图 2 是常用的物系介稳区宽度表达方法. 在稳定(不饱和)区内,不发生结晶现象；在不稳区内,结晶能自发进行；在介稳区内,结晶不能自发进行,但加入晶种后,晶种会生长. 对于一定的系统,溶解度曲线的位置是固定的,而超溶解度曲线的位置是不固定的,它的位置受有无晶种、晶种表面积、产生过饱和的速度(冷却、蒸发速度)、搅拌速度等多种因素的影响. 冷却或蒸发的速度越慢、晶种越小、机械搅拌越激烈,超溶解度曲线越向溶解度曲线靠近. 介稳区宽度是选择合适结晶过饱和度的依据,为了控制好结晶过程,有必要对其进行测定[4～6].



ρ:质量浓充;T:温度;$\triangle T_{max}$:介稳区宽度;$\triangle \rho_{mzx}$:介稳定宽度

图 2　介稳区宽度的表示方法

Fig. 2　Method of expression metastable zone width

2.2　谷氨酸的溶解度和超溶解度曲线

不同温度下谷氨酸在水中的饱和溶解度见图 3,谷氨酸在水中的溶解度随着温度的升高而逐渐增加. 超溶解度曲线是在降温速率为 20 K/h 和搅拌速率为 20 r/min 测得.

谷氨酸溶解度和超溶解度曲线可用自然对数形式的表达式予以拟合,分别获得下列两式:

溶解度曲线的数学表达式:

$$\rho_{饱} = 0.456\ e^{0.0526 t_{饱}} \tag{1}$$

超溶解度曲线的数学表达式:

$$\rho_{超} = 0.322\ 8\ e^{0.0394 t_{超}} \tag{2}$$

$\rho_{饱}$ 和 $t_{饱}$ 分别为谷氨酸的饱和质量浓度和其对应的温度,$\rho_{超}$ 和 $t_{超}$ 分别为谷氨酸的超饱和质量浓度及其相应的温度[2].

万方数据

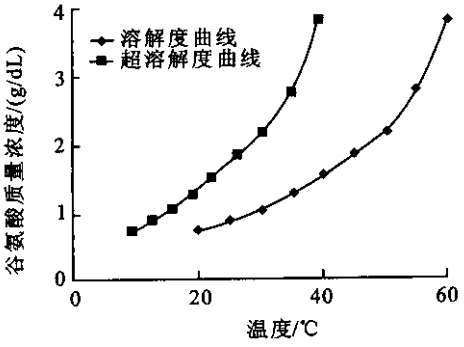


图 3 谷氨酸的溶解度和超溶解度曲线

Fig. 3 Solubility and supersolubility curves of glutamic acid

2.3 冷却速率及加晶种对结晶操作的影响

在分批操作的结晶过程中，为了控制晶体的生长，获得粒度较均匀的晶体产品，必须尽一切可能防止意外的晶核生成；小心地将溶液的过饱和度控制在介稳区内，不使出现初级成核现象，并向溶液中加入适当数量及适当粒度的晶种，让被结晶的物质只在晶体表面生长；用一定的搅拌速度，使晶种较均匀的悬浮在整个溶液中，并尽量避免二次成核现象. 以冷却结晶过程为例，加晶种和不加晶种的溶液冷却时的结晶情况，其结果可用溶解度、超溶解度表示，结果见图 4. (A)表示不加晶种而迅速冷却的情况. 此时溶液的状态很快穿过介稳区而达到超溶解度曲线上的一点，出现初级成核现象，溶液中大量微小的晶核骤然产生，属于无控制结晶. (B)表示不加晶种而缓慢冷却的情形. 此时溶液的状态也会穿过介稳区而到达超溶解度曲线，产生较多的晶核(初级成核)，过饱和度因成核而有所消耗后，溶液的状态当即离开超溶解度曲线，不再有晶核生成. 由于晶体生长，过饱和度迅速降低，此时对结晶过程的控制作用有限. 由于初级成核速率随过饱和度的加大而增长迅猛，其晶核的生成量不可能恰好适应需要，故所得晶体的粒度分布范围往往变宽. (C)表示加有晶种而迅速冷却的情形. 溶液的状态一旦越过溶解度曲线，晶种便开始长大，而由于溶质结晶出来，在介稳区溶液中的质量浓度有所下降. 但由于冷却迅速，溶液仍可很快到达不稳区，因而不可避免地有细小的晶体产生. (D)表示加有晶种而缓慢冷却的情形. 由于溶液中有晶体存在，且降温速率得到控制，在操作过程中溶液始终保持在介稳区状态，而晶体的生长速率完全有冷却速率加以控制. 因为溶液不致进入不稳区，所以不会发生初级成核现象. 这种控制结晶操作方法能够产生预定粒度的、合乎质量要求的匀整晶体[4].

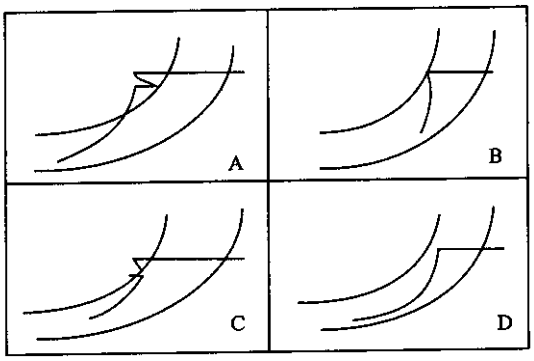


图 4 冷却速率及加晶种对结晶操作的影响

Fig. 4 Effect of cooling rate and crystal addition on crystallization operation

2.4 结晶的理论模型推导

根据经典成核理论[7,8]，成核速率(B^0)可用下列关系式表示：

$$B^0 = K_0 \Delta\rho_{\max}^m N^n \tag{3}$$

$\Delta\rho_{\max}$ 为最大过饱和度；N 为搅拌速率；K_0 为成核速率常数，m、n 为最大过饱和质量浓度和搅拌速率影响的动力学参数.

Nyvlt 通过冷却结晶实验得出：当过饱和度是由冷却产生时，成核速率可以用过饱和度的产生速率来表示，即

$$B^0 = qb \tag{4}$$

式中，b 为降温速率，$b = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$；$q$ 为溶液冷却 1 K 时每单位质量的溶液结晶出固体晶体的质量.

$$q = \varepsilon(\mathrm{d}\rho_{\mathrm{eq}}/\mathrm{d}T) \tag{5}$$

式中，$\varepsilon = R/[1-\rho(R-1)]$，$R$ 为不含结晶水的晶体与水合物相对分子质量的比值，谷氨酸结晶体中不含水，$R = 1$，$\varepsilon = 1$.

根据 $\Delta\rho_{\max}$ 表示溶液介稳区宽度的定义，$\Delta\rho_{\max} = (\mathrm{d}\rho_{\mathrm{eq}}/\mathrm{d}T)\Delta T_{\max}$. 确定介稳区宽度就是要求通过实验测取较为确切的 $\Delta\rho_{\max}$ 或 $\Delta T_{\max}$，作为设计中选择适宜过饱和度的根据，也作为操作界限，防止操作进入不稳区，使产品质量恶化. 由于 $\Delta T_{\max}$ 较易测取，所以将 $\Delta\rho_{\max}$ 的定义式(4)，(5) 带入式(3)，可得：

$$\varepsilon(\mathrm{d}\rho_{\mathrm{eq}}/\mathrm{d}T)b = K_0[(\mathrm{d}\rho_{\mathrm{eq}}/\mathrm{d}T)\Delta T_{\max}]^m N^n \tag{6}$$

对上式两边取对数，得到：

$$\ln b = K + m\ln\Delta T_{\max} + n\ln N \tag{7}$$

式中，$K = (m-1)\ln(\mathrm{d}\rho_{\mathrm{eq}}/\mathrm{d}T) + \ln K_0 - \ln\varepsilon$

当搅拌转速一定时，式(7) 可简化为

$$\ln\Delta T_{\max} = K_1 + \frac{1}{m}\ln b \tag{8}$$

当冷却速度一定时，式(7) 可简化为

$$\ln\Delta T_{\max} = K_2 - \frac{n}{m}\ln N \tag{9}$$

万方数据

2.5　降温速率的影响

实验中,搅拌子用聚四氟乙烯包覆. 当搅拌速率为 20 r/min 时,降温速率影响见图 5,6.

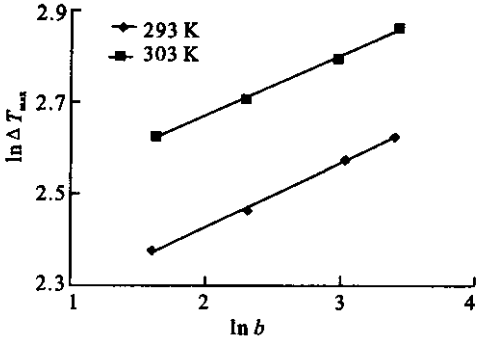


图 5　ln$b$ 对 ΔT_{max} 的影响

Fig. 5　Effect of ln$b$ on lnΔT_{max}

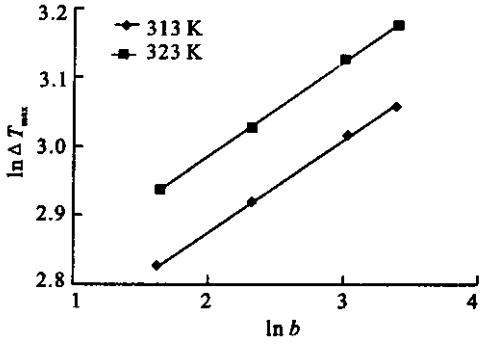


图 6　ln$b$ 对 ΔT_{max} 的影响

Fig. 6　Effect of ln$b$ on lnΔT_{max}

由图 5,6 可知,随着降温速率的增加,结晶介稳区变宽;不同饱和温度(T_{eq})下,lnΔT_{max} 与 ln$b$ 之间均成线性关系,且直线基本平行,说明溶液结晶成核级数与饱和温度基本无关. 同一降温速率下,饱和温度越高,介稳区越宽. 将不同饱和温度下的结晶介稳区宽度实验数据关联,得到

当 T_{eq} = 293 K

$$\ln\Delta T_{max} = 0.140\ 5\ln b + 2.145\ 2$$

当 T_{eq} = 303 K

$$\ln\Delta T_{max} = 0.132\ 8\ln b + 2.405\ 5$$

当 T_{eq} = 313 K

$$\ln\Delta T_{max} = 0.132\ 4\ln b + 2.610\ 0$$

当 T_{eq} = 323 K

$$\ln\Delta T_{max} = 0.134\ 8\ln b + 2.715\ 8$$

2.6　搅拌速率的影响

在降温速率 20 K/h 下,搅拌对介稳区的影响见图 7,8. 由图知,搅拌转速增加,结晶介稳区宽度变窄. 搅拌转速增加,有利于溶质分子之间相互碰撞,并结合形成晶核. 同一搅拌转速下,饱和温度越高,介稳区宽度越宽. lnΔT_{max} 与 ln$b$ 之间呈线性关系,符合对结晶成核理论的分析. 不同饱和温度下,搅拌速率与结晶介稳区宽度之间的关系,可用下列关系式表示:

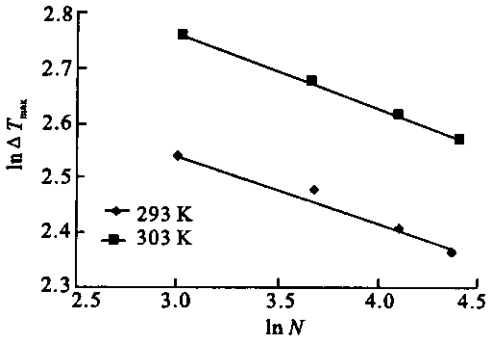


图 7　ln$N$ 对 ΔT_{max} 的影响

Fig. 7　Effect of ln$N$ on lnΔT_{max}

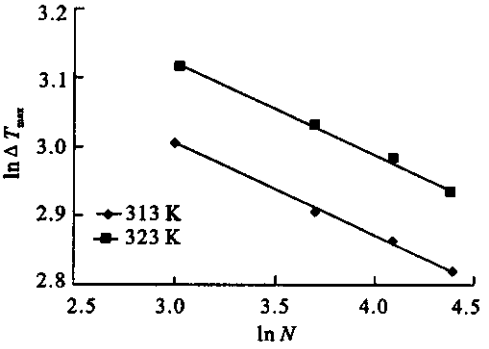


图 8　ln$N$ 对 ΔT_{max} 的影响

Fig. 8　Effect of ln$N$ on lnΔT_{max}

当 T_{eq} = 293 K

$$\ln\Delta T_{max} = 2.938\ 0 - 0.130\ 3\ln N$$

当 T_{eq} = 303 K

$$\ln\Delta T_{max} = 3.171\ 2 - 0.135\ 4\ln N$$

当 T_{eq} = 313 K

$$\ln\Delta T_{max} = 3.408\ 0 - 0.134\ 3\ln N$$

当 T_{eq} = 323 K

$$\ln\Delta T_{max} = 3.533\ 8 - 0.136\ 2\ln N$$

3　结　论

1)谷氨酸在水中的溶解度随着温度升高而增加,但增加幅度不大,谷氨酸溶液提取时应考虑蒸发-降温结晶.

2)谷氨酸溶液的介稳区宽度与降温速率、搅拌转速符合双对数线性关系.

3)降温速率和搅拌速率对溶液结晶介稳区宽度的影响程度较大. 降温速率增加,介稳区变宽;搅拌转速加大,介稳区变窄.

(下转第 70 页)

万方数据

3 结 论

1) 香菇极易腐烂,常温下 2～3 d 后即严重变质,采用单一的涂膜剂能够起到一定的保鲜作用,延长贮藏时间. 单膜试验结果表明, 2.5 g/L 聚乙烯醇、5.0 g/L 海藻酸钠以及 7.5 g/L 可溶性淀粉 3 种质量浓度的单膜保鲜效果较好,优于其他. 原因在于涂膜剂质量浓度的高低与膜的厚薄正相关,只有选择最适合的质量浓度才能达到最好的效果.

2)复合膜处理能够结合各种单膜的优点,保鲜效果优于单膜. 试验结果表明,配方为 2.5 g/L 聚乙烯醇、5 g/L 海藻酸钠、0.4 g/L 山梨醇、0.8 g/L 山梨酸钾的复合膜 1 保鲜效果最好. 主要因为,聚乙烯醇是很好的保湿剂,而海藻酸钠有较好阻氧阻气作用,二者结合协同增效,可以使香菇在常温下贮藏 7～8 d 仍能保持较好的品质.

参考文献:

[1] 刘颖. 香菇的保鲜技术[J]. 吉林农业,2002,(1):35－36.
[2] 苏云中,蓝枫. 香菇保鲜技术研究及应用[J]. 食用菌,1997,19(3):38－39.
[3] 郭敏. 食品涂膜保鲜的研究[J]. 食品科学,1996,17(3):59－62.
[4] 大连轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994.
[5] 蔡静平,石贵龙,陶自沛,等. 果蔬的复合涂膜保鲜研究[J]. 食品科学,1994,(9):62－64.

(责任编辑:杨 勇)

(上接第 65 页)

参考文献:

[1] 于信令. 味精工业手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1995. 383－387.
[2] 丛进阳,刘树中. 工业发酵液中谷氨酸介稳区测定及其对生产的意义[J]. 食品与发酵工业,1995,(2):22－26.
[3] 陈晓霞,沈金玉,曹竹安. 十三碳二元酸在乙酸乙酯中的溶解度相图及影响因素[J]. 清华大学学报(自然科学版),2001,41(6):34－37.
[4] 丁绪淮,谈遒. 结晶工业[M]. 北京:化学工业出版社,1985. 139－141.
[5] 王子忱,赵秋刚,杨永华,等. 硫酸钾溶液亚稳区性质的研究(Ⅰ)——成核特征[J]. 高等学校化学学报,1989,9(10):917－921.
[6] 王子忱,杨桦,申莲春,等. 杂质 Cr^{3+} 对 K_2SO_4 结晶过程的影响[J]. 吉林大学自然科学版,1997,1(1):75－78.
[7] Nyvlt J. Kinetics of nucleation in solutions[J]. **J Crystal growth**,1968,(3～4):377－383.
[8] Nyvlt J,Rychly R,Gottfried J,*et al*. Metastable zone-width of some aqueous solutions[J]. **J Crystal growth**,1970,(6):151－162.

(责任编辑:朱 明)

万方数据