

果胶酸发酵液超滤条件的研究

林文奎 黄辉莉

(化工与生化工程系)

摘要 本文以浓差极化理论为基础,研究了影响果胶酶超滤的各种工艺因素,并测定了滤饼比阻力,得到滤饼比阻力与压差的函数关系.结果表明,在浓差极化现象存在下,透过流量随操作时间、透过液浓度的增加而减少,随着搅拦速度的增加而增大,当操作和差还一定值后,透过流量与压差无关.粗酶液经超滤后,可得到高活性的浓缩酶.

关键词 果胶酶,超滤,浓差极化

0 前言

随着我国食品工业的发展,果胶酶在果汁、果酒生产中可加快滤速,提高出汁率以及良好的需求量与日俱增.然而国内精制的果胶酶仍信赖进口,为改变此面貌,我国天津、北京等地曾开展果胶酶产生菌的研究.我们自1987年以来进行果胶酶产生菌的诱变育种以及发酵提取工艺的研究取得一些成效^[1].现进一步采用超滤技术对果胶酶进行浓缩与分离纯化.超滤具有工艺简化、节约能耗、生产过程无污染,尤其对热敏性酶精昂更具有优势,目前美国、丹麦等已有工业规模生产^[2,3],国内尚极少应用.

在超滤过程,膜的选择及操作条件的优化是十分重要的.本文以浓差极化凝胶层数学模型为基础,研究影响果胶酶超滤过程的各种条件并测定滤饼比阻力,从而为工业化生产果胶酶采用超滤技术提供可参考的技术数据.

1 材料与实验方法

果胶酶发酵液:本组自制;平板超滤器:上海瑞丽分析仪器厂;平板超滤膜:醋酸纤维 CA 膜,截留分子量10000.上海瑞丽分析仪器厂.

超滤实验方法:每次取一定量经预处理的果胶酶滤液放入超滤器中,在室温(20—25℃)F 调节超滤压力和搅拌转速,进行超滤试验,记录时间、透过液体积,并测定酶活和总蛋白浓度.每次实验后以专用洗净剂洗涤膜,再用蒸馏水洗至使水通量恢复到原来水平,再做下一次重复试验

酶活测定:次亚碘酸法.

2 超滤原理的迁移方程

超滤过程是以压力为推动力,对溶液中不同渗透性物质进行筛滤分离.纸分子溶质及溶剂透过膜面,大于膜孔直径的溶质分子被截留在膜面形成膜面浓度 C_m 高于主体溶液的浓度 C_s ,产生了浓度梯度,并导致溶质自膜面藉分子扩散返回至主体溶体中,这种现象称浓差极化.膜面浓度随着超滤的进行而不断增加,最后达到一极限值 C_0 时形成凝胶层,此时超滤阻力增大,透过液通量急剧下降,可推导出如下方程^[4,5]

$$J_v = K_1 C_s / C_0, \quad (1)$$

式中, J_v 为透过液通量(单位时间、单位膜面积的透过液体积); K 为传质系数.

如以压力差 ΔP 与 J_v 的关系,方程可写成

$$J_v = \Delta P / (R_m + R_g), \quad (2)$$

式中, ΔP 为操作压差; R_m 为膜的阻力; R_g 为凝胶层阻力. R_g 正比于透过液总体积 V ,因此又可写成

$$R_g = \beta V. \quad (3)$$

当操作压力增大时,一定时间内引起透过液通量的增加,但同时也加速了溶质在膜面的沉积,凝胶层厚度增大,因此凝胶层阻力 R_g 与 ΔP 的关系可写成

$$R_g = \alpha \Delta P, \quad (4)$$

由此可知式(2)可写为式(5)或式(6)

$$J_v = \Delta P / (R_m + \alpha \Delta P) \quad (5)$$

$$= \Delta P / (R_m + \beta V) \quad (6)$$

式中 α, β 为常数.

3 试验结果与讨论

3.1 透过液通量(即滤速)与压力差的关系

利用平板超滤器对含蛋白质为1.12%的果胶酶进行超滤实验,在进料量与搅拌转速相同的条件下,改变操作压差,在相同时间内测定每一压力时的透过液体积求出 J_v . $J_v - \Delta P$ 的关系见图1, $\Delta P / J_v - \Delta P$ 的关系见图2(以“·”表示)用最小二乘法进行线性回归,得到如下关联式

$$\Delta P / J_v = 158 + 0.0294 \Delta P. \quad (7)$$

按式(7)所得计算值描于图中(以0表示).由图可见计算值与实验值一致.由图1可见,在压差较低的情况下,滤速随 ΔP 增加而增加,当 $\Delta P > 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时,滤速趋于不变.这是由于凝胶层已形成, ΔP 增加凝胶层厚度增加, R_g 也增大,增加的 ΔP 值被相应增加的凝胶层阻力 R_g 值所抵消,由式(2)和(7)可知,胶层阻力 R_g 随 ΔP 而变化的表达式为 $R_g = 0.0294 \Delta P$.

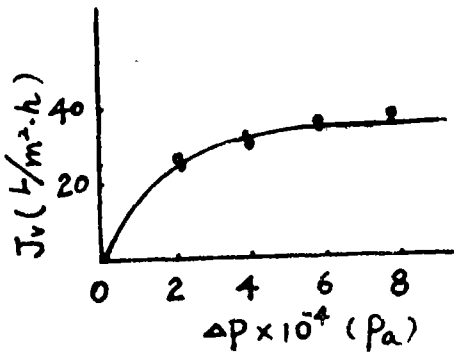


图1 $J_v-\Delta P$

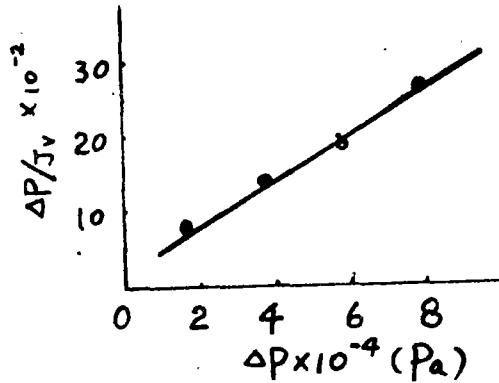


图2 $\Delta P/J_v-\Delta P$

3.2 透过液通量与透出液体各的关系

取一定体积的果胶酶液,总蛋白浓度为1.12(g/ml),在一定搅拌转速和 6.0×10^4 Pa 压差下进行超滤,每隔一定时间测量透出液体积,并计算超滤速度 J_v ,结果如图3、4所示.

将图4的直线部分用最小二乘法线性回归可得到 $1/J_v-V$ 的关联式

$$1/J_v = 3.42 \times 10^{-2} + 6.32 \times 10^{-2}V, \tag{8}$$

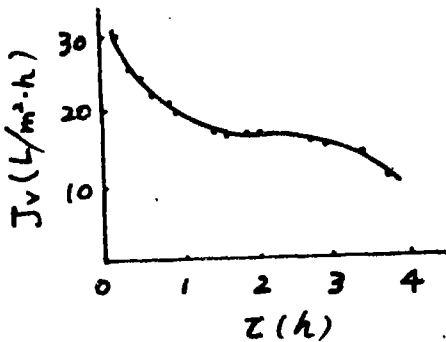


图3 $J_v-\tau$

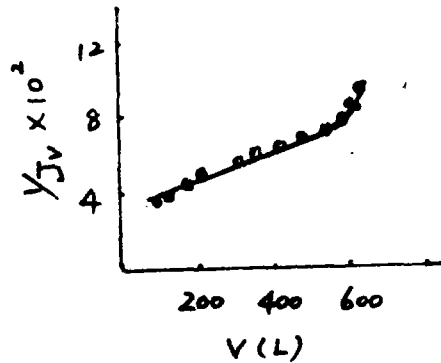


图4 $1/J_v-V$

据方程(6)可知

$$R_p = \beta V = 0.38 \times 10^4 V. \tag{9}$$

由图3可见,在超滤过程中,开始 J_v 迅速下降,随后变得平缓,这表明随着溶剂和小分子溶质透过膜,大分子溶质不断积累在表面,产生浓差极化并逐渐形成凝胶层,于是 R_p 增加滤速下降.由图4可见,当透出液体积 >600 ml(浓缩倍数约为4倍)时, $1/J_v$ 迅速增大并偏离原直线,滤速迅速下降.可见在实际超滤过程中,浓缩倍数不宜过大,但酶活与浓缩倍数成正比^[2].

3.3 透过液通量与搅拌速度的关系

在压差为 6×10^4 Pa 下,改变搅拌转速,测定相同时间内的平均滤速 J_v ,实验结果见图5.

由图5可知,随着搅拌速度增加滤速也增大,这是由于搅拌改变了膜面的湍流状况,搅拌转速加大,料液湍动状态也大,延缓了凝胶层的形成从而滤速提高.因此,采用适当提高搅拌转

速,增大料液在膜面的湍动以减轻浓差极化程度是有效的,但过大的搅拌转速,会产生过大的剪切力而引起酶失活,故转速的确定以不破坏酶活为限度.

3.4 透过通量与主体溶液浓度 C_0 关系

根据方程(1) $J_v = k/n C_0/C_0$, 可见透过液通量 J_v 与主体溶液浓度 C_0 的对数呈线性关系.

取1000ml 果胶酶液, 其蛋白质含量为1.12%(g/ml), 在压差为 6.0×10^4 Pa 和一定转速下, 每透过100ml 体积测定其时间及蛋白质浓度, 计算 J_v 和 C_0 , 实验结果如图6和图7所示. 由图6可看出, 随着 C_0 的增大 J_v 减少, 这是因为 C_0 越大形成凝胶层的速度越快, 过滤阻力增加也快, 故 J_v 减少.

用最小二乘法回归实验数据, 得 $J_v - \ln C_0$ 的关联式为

$$J_v = 44.0 - 164.86 \ln C_0, \quad (10)$$

求得 $K = 164.86$, $C_0 = 1.31$, 代入方程(1)可得 $J_v - C_0$ 的关联式

$$J_v = 164.86 \ln(1.31/C_0), \quad (11)$$

以不同 C_0 值代入式(11), 计算 J_v 值描点于图7(以“0”表示). 由图可见, 实验值与计算值基本一致.

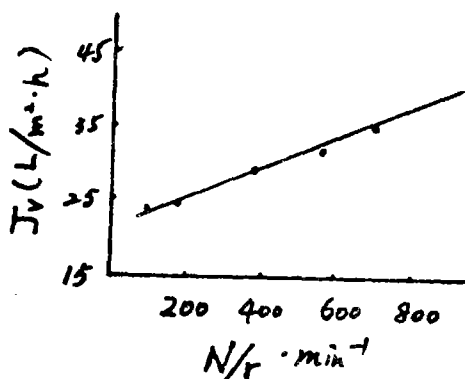


图5 $J_v - N$

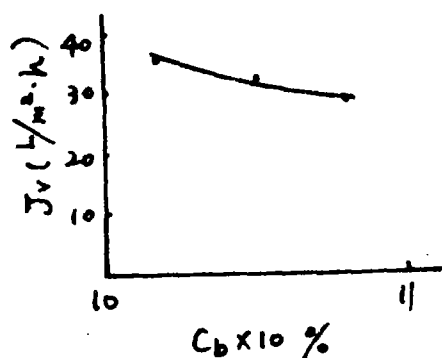


图6 $J_v - C_0$

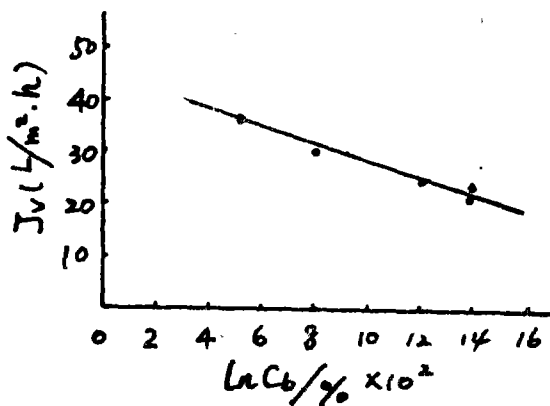


图7 $J_v - \ln C_0$

3.5 滤饼比阻力 γ_0 与压差 ΔP 的关系^[6]

在一般过滤中, 滤饼比阻力是表征料液过滤最重要的综合特征, 是选择过滤设备决定操作条件的重要根据.

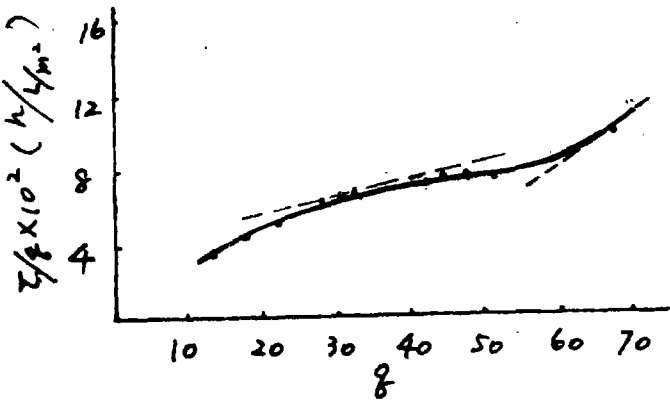
从以上超滤速度与各因素的关系看出, 当料液浓缩3.5—4倍时, 形成凝胶层. 是否可视为

一般过滤中的可压缩滤饼层呢?为此,我们研究滤饼比阻 γ_0 与 ΔP 的函数关系. 根据过滤的基本方程^[5]

$$\tau/g = \frac{\mu\gamma_0x_0}{2\Delta P}g + \frac{\mu R}{\Delta P},$$

(12)

$\tau/g-g$ 作图(图8)得一直线,直线斜率 $M=\mu\gamma_0x_0/2\Delta P$ (见图8虚线①、②,不同 ΔP 其 M 值不同),



其中, μ 滤液的粘度(NS/m²),对果胶酶液 $\mu=1.4\times 10^{-3}$ ((NS/m²); x_0 =滤渣体积与所得滤液体积之比,果胶酶 $x_0=1.12\%$.

在不同 ΔP 下可得到 M 和 γ_0 值表1.

表1 不同 ΔP 下的 M 及 γ_0 值

$\Delta P\times 10^{-4}(P_a)$	2.0	4.0	6.0	8.0
$M\times 10^{-8}(s/m^2)$	2.17	2.33	2.69	2.07
$\gamma_0\times 10^{-18}(1/m^2)$	6.00	12.88	22.30	22.88

对可压缩滤饼比阻 γ_0 与 ΔP 的关系,符合 $\gamma_0=\gamma'\Delta P^s$ 方程^[5], s 为压缩性指数,不可压缩滤饼 s 为零,可压缩滤饼 $s=0.1-0.95$,我们以实验实测的 γ_0 值与 ΔP 值作 $\log\gamma_0-\log\Delta P$ 关系图(图9). 从图中直线斜率得 $s=0.915$. 当 $\log\Delta P=0$ 时,求得 $\gamma'_0=7.94\times 10^{11}$ ^[11],于是得到滤饼比阻力与操作压差 ΔP 的函数式

$$\gamma_0 = 7.94 \times 10^{11} \Delta P^{0.915}. (1/m^2) (13)$$

随着过滤的进行,滤饼层逐渐增加,当滤出液>600ml(即浓缩约4倍)时,此时 γ_0 值突然升高至 1.432×10^{18} (1/m²),这种 γ_0 的裕变表示滤速太慢以致过滤不能进行下

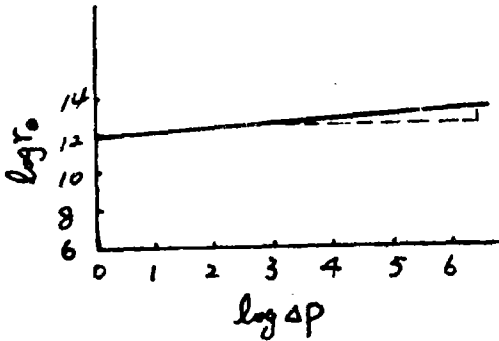


图9 $\log\gamma_0-\log\Delta P$

去。

从超滤形成凝胶层 J_v 与 V 的关系或滤饼比阻力 γ_0 数值的突然升高,正好均是料液浓缩4倍左右,说明超滤形成凝胶层与滤饼比阻力 γ_0 值的突变两者相吻合。因此,对可压缩滤饼,在恒压下操作,超滤的迁移方程和一般过滤的基本方程相一致。

4 结论

(1)采用超滤技术处理酶液,工艺简单,节约能源,减少杂菌污染,酶不失活且收率高。

果胶酶液进行超滤,滤速随操作时间、透过液总体积以及主体溶液浓度的增加而减少,当操作压力达一定值后,滤速与压差无关,提高滤速最有效的因素是增加膜面的湍动程度和提高原液的质量。

(3)大浓差极化存在下,凝胶层可视为一般过滤中的可压缩滤饼,其 γ_0 与 ΔP 成指数关系即 $\gamma_0 = \gamma' \Delta P^S$ 。对果胶酶而言, $S=0.915$ 。正好落在可压缩滤饼指数 $S=0.1-0.95$ 之间。其关系式为

$$\gamma_0 = 1.995 \times 10^{13} \Delta P^{0.915}$$

参 考 文 献

- [1] 陈 键,果胶酶的提取与精制,福建化工,2(1990)。
- [2] Murkes, J. et, al, Separation and Purification Methods, 19,1(1990)。
- [3] Wang, D. I. C. et, al, Biotechnol Bioeng, 11(1969)987。
- [4] 高以恒等,膜分离技术基础,科学出版社,(1989)。
- [5] 华南工学院等,发酵工程与设备,轻工出版社,(1985)。

A Study on the Ultrafiltration Condition of Pectinase Fermentation Liquid

Lin Wenluan Huang Huili

(Department of Chemical and Biochemical Engineering)

Abstract Based on the theory of concentration polarization, various technological factors affecting the ultrafiltration of pectinase are studied; specific resistance force of filter cake is determined and its functional relation with pressure difference is worked out. Evidently, in the presence of concentration polarization, the flux of penetrating fluid decreases with the increase of operating time as well as bulk volume and concentration of penetrating fluid; it increases along with the increase of stirring rate; and it has nothing to do with pressure difference as operating pressure ratio approaches a definite value. The highly active concentrated pectinase can be obtained from crude pectinase liquid after ultrafiltration.

Key words pectinase, ultrafiltration, concentration polarization