

用中空纤维超滤膜浓缩酶

侯炳炎 李兰岭

(天津利华食品厂)

摘要 本文介绍了 2709 碱性蛋白酶及 7658 α -淀粉酶采用 03 型与 05 型中空纤维超滤膜进行中试规模的浓缩试验,所获得的有关浓缩倍数,酶的收率, R_f 值及超滤流率等数据,对该超滤膜进行了评价;并对运行中压力,温度以及关于膜的清洗进行了讨论。

关键词 膜超滤; 2709 碱性蛋白酶; 7658 α -淀粉酶

70 年代以来,膜超滤技术发展迅速,由实验室用于酶的精制发展到一些酶的工业化生产亦开始采用。这种技术的优点是可在常温下操作,较传统的机械真空减压浓缩法节省能源,对热敏性物质的分离更为适宜,而且操作简单,操作中不产生相的变化。

膜超滤技术,以压力为驱动力,迫使溶液透过膜并按溶质分子量、形状、大小的差异,把大溶质分子阻留在膜的一侧,而小溶质分子则随溶剂透过膜到另一侧,据此,可使溶液中的酶获得浓缩,并可除去低分子的杂质,使酶获得提纯。

超滤过程是在溶液动态过程中完成的,溶质在膜表面仅为有限的积聚,因而膜表面不致由于形成滤饼层而被堵塞。超滤过程可连续进行。这是超滤与一般过滤的主要区别之一。

本试验主要目的为采用中空纤维超滤膜,对 2709 碱性蛋白酶和 7658 α -淀粉酶酶液进行浓缩,通过酶的浓缩倍数,酶的收率以及膜对酶的截留率等指标,探索这两种酶采用该技术进行浓缩的可行性。

材料与 方法

(一) 超滤膜规格

我们采用天津纺织工学院推出的外压式中空纤维超滤膜,其规格如表 1。

试验时,选用上述规格中 05 型和 03 型各一台,取截留分子量 20000 者。05 型的膜面积

为 $14\text{m}^2 \times 10$ 03 型的膜面积为 $8\text{m}^2 \times 2$ 。

表 1 中空纤维超滤膜规格

型 号	05 型	03 型	01 型	005 型
膜材料	PS	PS	PS	PS
直径 (ϕ , mm)	90	90	70	50
长度 (mm)	1000	500	500	400
外壳材料	ABS	ABS	ABS	ABS
超滤流率 (L/h)	500	300	100	50
工作压力 (kg/cm^2)	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0
截留分子量	6000 20000	6000 20000	6000 20000	6000 20000
pH 值范围	2—13	2—13	2—13	2—13
使用温度 ($^{\circ}\text{C}$)	5—45	5—45	5—45	5—45

(二) 2709 碱性蛋白酶与 7658 α -淀粉酶稀酶液

据文献报道^[1], 2709 碱性蛋白酶的分子量为 27600, 7658 α -淀粉酶的分子量为 50000。

(三) 超滤方法

中空纤维超滤浓缩采用连续循环的工艺,即将部分稀酶液置于循环槽内,使料液呈循环状态,其余置于受压罐中。随着超滤液的不流出,不断地从受压罐中给循环槽补充稀酶液,反复循环,直至所需倍数为止。

浓缩完毕,进行膜的清洗。以超滤水等压冲洗 2—3 遍,然后以 NaClO (200 ppm) 冲洗 0.5—1 小时(亦可用 0.1 N NaOH 溶液冲洗),最后再以超滤水进行反复冲洗(压力 $\leq 1\text{kg}/\text{cm}^2$),以使膜恢复至原来的能力。

结 果

1. 超滤收率: 试验于 1986 至 1987 年冬、春、秋三季进行。试验结果列于表 2 至表 5。

共 10 批次试验,稀酶液总体积 9190 升,得浓缩酶液总体积 1555 升。酶的浓缩倍数,按体积计,平均为 5.91;按酶活力计,平均为 5.53。酶经浓缩后,平均收率为 90.96%。

共 5 批次试验,稀酶液总体积 890 升,得浓缩酶液总体积 171 升,酶的浓缩倍数,按体积计,平均为 5.2;按酶活力计,平均为 4.79。酶经浓缩后,平均收率为 90.8%。

2. R_f 值(截留率): 即膜对酶的截留情况。通过截留率可以考察膜及其装置的质量水平。尽管截留率与酶的收率不是同一概念,但

是,通常情况下,截留率大,有助于提高酶的收率。计算方法为:

$$R_f = \frac{\text{浓缩酶液活力}}{\text{浓缩酶液活力} + \text{超滤液酶活力}} \times 100\%$$

共 10 批次试验, R_f 值平均为 92%。

3. 超滤流率: 在超滤膜的规格中,其超滤流率以蒸馏水透过膜的流率表示,比如 05 型中空纤维超滤膜,一支(膜面积 14 m^2) 1 小时超滤流率为 500 升,小时平米为 35.7 升。用于酶的浓缩时,由于酶液的性质不同于蒸馏水(不同品种的酶液性质也不相同),因此,超滤流率将发生变化。考察超滤流率,有助于在设计该品种进行试验室试验或工业化生产时,对超滤膜的配套数量考虑。

共 10 批次试验,超滤流率平均 4.29 l/hrM^2 。

表 2 05 型超滤膜浓缩 2709 碱性蛋白酶酶液

批号	稀 酶 液			浓 缩 酶 液			
	活力 (u/ml)	体积 (l)	总活力 (u)	活力 (u/ml)	体积 (l)	总活力 (u)	收率 (%)
1	3896	900	3.5064×10^6	13685	230	3.1476×10^6	89.77
2	5068	900	4.5612×10^6	23488	170	3.9930×10^6	87.54
3	9100	900	8.19×10^6	40804	180	7.3447×10^6	89.70
4	5620	900	5.058×10^6	30685	150	4.6028×10^6	91.00
5	7144	900	6.4296×10^6	43648	130	5.6742×10^6	88.25
6	5999	950	5.6990×10^6	38400	140	5.3760×10^6	94.33
7	4700	950	4.465×10^6	34140	120	4.0968×10^6	91.75
8	7714	900	6.9426×10^6	39849	160	6.3816×10^6	91.92
9	4720	940	4.4368×10^6	31588	130	4.1064×10^6	92.55
10	6174	950	5.8653×10^6	36191	145	5.2477×10^6	92.83
平均	6013.5	919		33247.8	155.5		90.96

试验时,稀酶液的温度为 15 至 18℃

表 3 03 型超滤膜浓缩 7658 α -淀粉酶酶液

批号	稀 酶 液			浓 缩 酶 液			
	活力 (u/ml)	体积 (l)	总活力 (u)	活力 (u/ml)	体积 (l)	总活力 (u)	收率 (%)
1	273	185	5.0505×10^7	1500	30.3	4.5450×10^7	90
2	262	180	4.7160×10^7	1000	42.9	4.2900×10^7	91
3	222	170	3.7740×10^7	1100	31	3.4100×10^7	90.4
4	270	180	4.8600×10^7	1200	36.9	4.4280×10^7	91.1
5	220	175	3.8500×10^7	1178	29.9	3.5222×10^7	91.5
平均	249.4	178		1195.6	34.2		90.8

试验时,稀酶液的温度为 20—30℃

表4 05型超滤膜浓缩2709碱性蛋白酶酶液 R_f 值与超滤速率

批次	浓缩酶液 l	浓缩酶液活力 (u/ml)	超滤液 l	超滤液活力 μ /ml	R_f %	超滤速率 $l/h \cdot m^2$
1	230	13685	670	283	94	5.84
2	170	23488	730	519	91	5.21
3	180	40804	720	559	95	4.9
4	150	30685	750	614	79	3.69
5	130	43648	770	594	93	4.06
6	140	38400	810	522	93	3.51
7	120	34140	830	649	88	4.03
8	160	39849	740	558	94	3.62
9	130	31588	810	379	93	3.97
10	145	36191	805	373	95	4.02
平均	155.5	33248	763.5	605	92	4.29

表5 03型超滤膜浓缩7658 α -淀粉酶液 R_f 值与超滤速率

批号	浓缩酶液 (l)	浓缩酶液活力 (u/ml)	超滤液 (l)	超滤液活力 (u/ml)	R_f 值 (%)	超滤速率 ($l/h \cdot m^2$)
1	30.3	1500	154.7	14	95	3.6
2	42.9	1000	157.1	13	96	3.5
3	31	1100	139	13	95	4.0
4	36.9	1200	143.1	14	96	4.3
5	29.9	1178	145.1	12	95	4.1
平均	34.2	1195.6	143.8	13.2	95	3.9

共5批次试验, R_f 值平均为95%,超滤速率平均为 $3.9 l/h \cdot m^2$ 。

讨 论

1. 中空纤维超滤膜浓缩2709碱性蛋白酶酶液9000余升,7658 α -淀粉酶酶液近900升,酶的浓缩倍数5倍左右(可根据需要控制),酶的收率大于90%,膜的截留率92%以上,膜小时平米超滤速率4.0升。这些措施表明膜的应用效果较好,似可应用于工业化生产。

2. 在膜控制态过滤中,影响流率的除了膜渗透性外还有压力,压力增大流率相应增加,但二者并不成比例,流率达到一稳定的水平后,压力增加流率并不增大。采用外压式中空纤维膜超滤,压力不宜超过1.8公斤/厘米²。如超过这一压力,将有可能导致中空纤维超过承受的能力而遭受损伤。

3. 关于操作温度。有的报道^[2]指出,由于热的直接作用,使溶质分子的活性,运动性,溶

解度有所增加,以致溶液的粘度下降,故当温度增加,可增大流量。但是,当操作温度高时,流量变得更高,酶的漏损率也更高。采用外压式中空纤维膜超滤,温度较低时(15℃),流量亦不明显降低,温度较高时(30℃),流量亦没有明显提高,鉴于较低温度下超滤,酶活损失较小,因此,操作温度不宜偏高。

4. 膜的清洗。当超滤器及超滤装置在正式使用前,必须充分冲洗;当使用一段时间(比如连续运转一至两个班)应冲洗;当使用中发现透流量减少,压力升高较大时应冲洗。清洗液组成,可针对污染原因选择,或采用去离子水;或采用次氯酸钠溶液(100—200 ppm);或采用NOOH溶液(0.1N)。膜经清洗停止使用时,可以甲醛(1%)等溶液全部注满,以防膜干裂失效及防止细菌等微生物生长。如长期停运存放,则应以甲醛甘油溶液充满整个系统,以防冻结及微生物的生长。

(下转第308页)

(上接第302页)

考虑到膜装置较昂贵,做好维护管理,有助于延长膜的使用寿命,降低设备成本。这一问题应引起足够的重视。

5. 中空纤维超滤膜用于浓缩上述两种酶

液,正常情况下膜的使用寿命,有待试验总结确定。

参 考 文 献

- [1] 张树政主编。《酶制剂工业》,上册, p. 240—253 下册 p. 387—484。
- [2] 徐协卿: 食品与发酵工业, 1: 71—77, 1986。