

短梗霉多糖超滤器的计算

江 宁 孙万儒

(中国科学院微生物研究所, 北京)

超滤浓缩是短梗霉多糖分离纯化过程中的重要工序。本文研究了短梗霉多糖溶液的浓度与超滤速率的关系, 推导出新的超滤器计算公式。根据预定的生产规模及工艺条件, 可以对超滤器进行设计计算。实验结果表明用这种方法计算的结果是可靠的。

关键词 超滤; 短梗霉多糖

短梗霉多糖是一种具有工业价值的微生物多糖^[1], 在食品、医药、轻工、农业等许多方面有广泛的用途^[2]。分离纯化是短梗霉多糖工业生产的一个难题。我们用超滤的方法浓缩短梗霉多糖^[3], 效果比较满意, 已在500L自控发酵罐的规模上解决了分离纯化的问题。在进一步扩大到生产规模时, 超滤设备的设计计算将直接影响到厂房及设备投资。本文通过实验及推导, 提出了一种结合工艺条件的短梗霉多糖超滤器的计算方法。

材料与 方法

(一)材料

出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*)按文献[4]的条件发酵后, 离心除去菌体及其他成分, 即得到短梗霉多糖溶液。葡聚糖(Dextran)和聚蔗糖(Ficoll)溶液用Pharmacia公司的产品配制。其他化学试剂为市售分析纯或化学纯试剂。

(二)方法

1. 多糖溶液浓度的测定: 按文献[5]用蒽酮法测定。

2. 多糖溶液粘度的测定: 用GILMONT落球式粘度计测定。

3. 超滤: 超滤的流程如图1所示。实验室规模的装置为MILLIPORE公司平板式超滤器, 聚砜膜堆PTCC, 截留分子量10000, 蠕动泵供液。中试规模的装置为天津纺织工学院中空纤维外压式超滤器, 聚砜膜, 截留分子量6000, 离心泵供液。

实验中超滤的工作压力为进口压(P_1) $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$, 出口压(P_2) $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

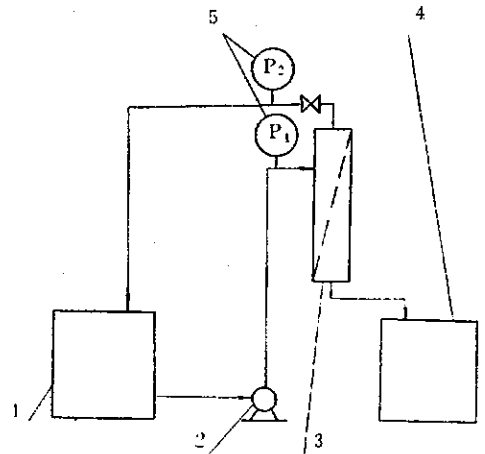


图1 超滤流程简图

Fig.1 Flow chart of ultrafiltration

1. 浓缩液容器 Container of concentrated solution, 2. 泵 Pump, 3. 超滤器 Ultrafilter, 4. 透出液容器 Container of transmitted solution, 5. 压力表 Pressure meters

本文于1989年12月29日收到。

cm²，通过调节回流量及蠕动泵转速控制工作压力。

浓缩液与透出液可随时取样测定其浓度及粘度。超滤过程中的即时通量也可随时测定。

结果

(一)短梗霉多糖溶液浓度与粘度的关系

不同条件下发酵得到的短梗霉多糖溶液的浓度与粘度的关系如图2所示。在实验范围内短梗霉多糖溶液的浓度与粘度的对数间存在着良好的线性关系，即：

$$C = b \lg \mu \quad (1)$$

其中C为短梗霉多糖溶液的浓度，μ为短梗霉多糖溶液对水的相对粘度，系数b是与多糖的分子量有关的常数。由于分子量与发酵条件有关^[6]，因此b与发酵条件也有关。

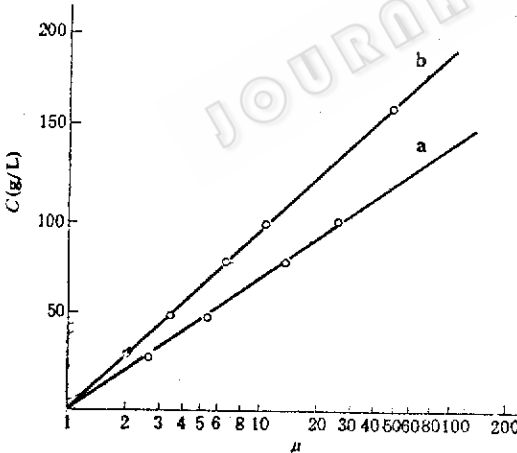


图2 短梗霉多糖溶液浓度与粘度的关系
Fig.2 The relationship between concentration and viscosity of pullulan solution
The average molecular weight of pullulan is (a) 100000 approx and (b) 60000 approx

(二)短梗霉多糖的超滤浓缩

超滤过程如图3所示。

(三)超滤器的计算

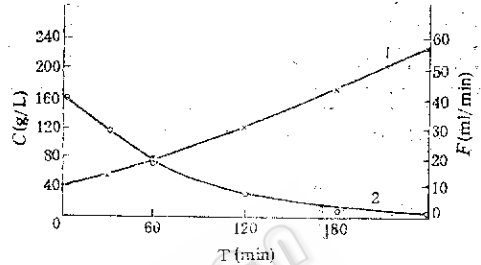
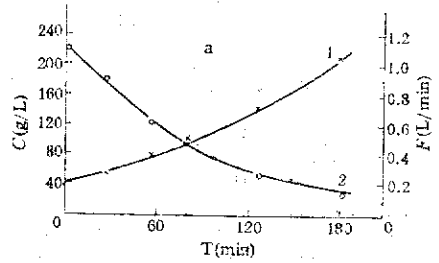


图3 超滤过程

Fig.3 Ultrafiltration process

- a. Hollow fibre ultrafilter, water flux; 1400 ml/min, molecular weight cut off; 6000
- b. Millipore membrane, water flux; 93ml/min, molecular weight cut off; 10000
- 1. Concentration vs. time; 2. Flux vs. time

我们曾报道过在工作条件恒定时，超滤过程中通量与粘度在实验范围内有如下关系^[3]

$$J = J_0 \mu^K \quad (2)$$

其中J为超滤过程中的即时通量 $\frac{dV}{dt}$

(V为透出体积，t为时间)。J₀为超滤器的水通量，由于J₀不仅与超滤器的结构、膜的性质及操作条件有关，而且与超滤器的使用及维护清洗状态有关，因此在实验前应在设定条件下进行实测。μ为溶液的相对粘度。K为与超滤条件有关的常数，在我们的实验条件下，K = -0.6^[3]。

由(1)式可得：

$$\mu = e^{\frac{2.3}{b} \cdot C} \quad (1)'$$

将(1)'代入(2)：

$$J = J_0 e^{\frac{2.3}{b} K \cdot C} \quad (3)$$

令 $k = \frac{2.3}{b} \cdot K$, 则有:

$$J = J_0 e^{kc} \quad (3')$$

或 $dt = \frac{e^{-kc}}{J_0} dV \quad (3'')$

这里 k 也是常数, 与多糖分子量及超滤条件有关而与超滤器大小无关。当多糖溶液从浓度 C_1 浓缩到 C_2 时, 假定膜的截留率可近似为 1, 则在超滤过程中浓缩液的浓度与体积之乘积不变, 从 C_1 浓缩到 C_2 所用的时间可由(3'')推出

$$T_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} dt \\ = \frac{C_1 V_1}{J_0} \int_{C_1}^{C_2} \frac{e^{-kc}}{C^2} dC \quad (4)$$

由于(4)式只能用级数求解, 在实际应用中, 当 C_1 与 C_2 相差不很大时, 可将 $C-t$ 看成近似于线性关系, 因此, 在超滤过程中的平均通量

$$\bar{J}_{t_1-t_2} = \bar{J}_{C_1-C_2} = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} J dC \quad (5)$$

将(3')代入(5):

$$\bar{J}_{t_1-t_2} = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} J_0 e^{kc} dC \quad (6)$$

积分得:

$$\bar{J}_{t_1-t_2} = \frac{J_0(e^{kc_2} - e^{kc_1})}{k(C_2 - C_1)} \quad (7)$$

因此

$$T_{1-2} = \frac{kV_1(C_2 - C_1)^2}{J_0 C_2 (e^{kc_2} - e^{kc_1})} \quad (8)$$

当浓缩倍数较高时, $C-t$ 不再能近似为线性关系, 则可在 C_1 、 C_2 间分几个小段 $C_1-C_{1'}$ 、 $C_{1'}-C_{1''}$ 、...、 C_2 , 在每个小段间 $C-t$ 可看成直线, 这样分别计算 $T_{1-1'}$ 、 $T_{1'-1''}$ 、...、相加后得到的总时间即为

T_{1-2} 。在一般的超滤浓缩中, 分 2—3 小段计算就足够精确了。

(8)式也可变换成

$$J_0 = \frac{kV_1(C_2 - C_1)^2}{T_{1-2} C_2 (e^{kc_2} - e^{kc_1})} \quad (9)$$

讨 论

对于一定的短梗霉多糖溶液, 可以通过实验求出 b 与 K 值, 由此算出 k 值, 即可根据有关条件用(8)式进行超滤器的设计计算。这里将图 3 的实验数据与用(8)式计算的结果列于表 1 加以比较。

由表 1 可知, 计算结果与实验结果基本一致, 不分段计算的结果与实验结果相差 10% 左右, 分段计算的结果即与实验结果十分接近。因此, 我们认为应用(8)式设计计算超滤器是可行的。在选择超滤器时, 目前国内生产厂所能提供的参数主要是水通量 J_0 与截留分子量。根据所需的生产能力 (V_1), 所预定的工艺条件 (C_1 、 C_2) 以及预期的生产周期 (T), 通过(9)式就可以算出所需超滤器的通量 J_0 。这将给超滤工序的工业化设计带来很大方便。同时, 我们也可通过(7)式及(8)式预测超滤过程中有关参数的变化情况。需要指出的是, 超滤膜的清洗时间以及超滤膜经反复使用与清洗后通量的衰减是在设计时必须加以考虑的。

对于其他分子呈线性的多糖, 如葡聚糖、聚蔗糖等, 我们发现其溶液的浓度与粘度的对数也有良好的线性关系, 因此本文的方法也同样适用。表 2 给出了在本实验条件下测出的各多糖的 k 值。

本实验是在一定的浓度范围内进行的。当浓度很小时, C 将与 μ 而不是 $\lg \mu$ 成直线关系, 因此(1)式不再适用。而当浓度很大时, 图 2 所示的规律不再存

表 1 计算结果与实验结果的比较

Table 1 Comparison between calculated and tested results

	中试装置 Hollow fibre ultrafilter	实验室装置 Millipore membrane
初始浓度 Initial concentration C_1 (g/L)	39	40
终浓度 Final concentration C_2 (g/L)	202	228
水通量 Water flux J_0 (ml/min)	1,400	93
初始体积 Initial volume V_1 (L)	75	3.5
实测超滤时间 Tested time T_t (min)	180	240
分二段计算的超滤时间 Calculated time by two zones($C_2 = 2C_1$) T_{C_2} (min)	176.8	241.3
不分段计算的超滤时间 Calculated time with- out zoning T_{C_1} (min)	204.1	258.9

在。本方法的适用范围约为 0.5—20% 的浓度, 在实际应用中, 超滤操作均在这一浓度范围, 因此本方法是实用的。但上述方法不适用于蛋白质类球形大分子物质, 这类物质在超滤过程中还存在着吸附等问题^[7], 并且它们的浓度与粘度间也不具有(1)式的关系。对于其他非多糖类的线状大分子物质, 能否适用于本方法尚待进一步实验来证实。

表 2 几种多糖的k值

Table 2 k of several polysaccharides

多 糖 Polysaccharide	分子量 Molecular weight	k值
短梗霉多糖 Pullulan	60000	-0.0148
短梗霉多糖 Pullulan	100000	-0.0197
聚蔗糖 Ficoll	40000	-0.0101
葡聚糖 Dextran	70000	-0.0124

参 考 文 献

- [1] Ono, K. N. et al.: *Agric. Biol. Chem.*, 41:2113—2118, 1979.
- [2] Yuen, S.: *Process Biochem.*, 9:7—9, 1974.
- [3] 孙万儒等: 发酵工业产品后处理工艺学术讨论会, 中国微生物学会, 1989.
- [4] Duy, A. L. & Zajic, J. E.: *Biotech. Bioengin.*, 15:579—581, 1973.
- [5] 张淮杰: 复合多糖生化研究技术, 上海科学技术出版社, p. 7, 1987.
- [6] Kato, K. & Shiosaka, M.: US Pat., 3912591, 1975.
- [7] Ingham, K. C. et al.: in Cooper, A. R. (ed.), *Ultrafiltration Membranes and Applications*, New York, Plenum Press, p.141, 1980,

Calculation of Ultrafilter for Pullulan

Jiang Ning Sun Wanru

(Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing)

Ultrafiltration is an important step in the isolation and purification of pullulan. Here we report that a new formula of ultrafilter calculation is derived from the experiments about the relationship between the ultrafiltrate rate and the concentration of pullulan solution. It could be used for calculating and designing of ultrafilter under defined production scale and technical parameters.

Key words

Ultrafiltration; pullulan

JOURNALS.IM.AC.CN