

超滤分离大豆乳清蛋白的研究

陈寿鹏 杭州商学院食品系 310035

摘 要 就超滤分离大豆乳清蛋白的意义, 分离工艺、膜与组件的评价、操作参数的影响与优选、膜清洗工艺及浓缩液的应用作了全面介绍和论述, 为提高原料利用率, 减轻乳清废液对城市环境的污染, 提供了一条切实可行的新途径。

关键词 超滤 大豆乳清蛋白 废液处理

Abstract The emphasis of using ultrafiltration technology to separate protein from soybean whey was stated and the technological process of separation, selection and evaluation of membranes and modules, the influence and optimization of operating parameters, the methods of membranes clearance and the application of condensed liquor were investigated. A new practical way to improve material utilization ratio and lessen the contamination of city environment by soybean whey waste water was introduced.

Key words Ultrafiltration Soybean whey protein Waste water

1 前 言

豆腐、豆干、千张等豆制品是中华传统优质植物蛋白食品, 深受百姓喜爱。历来生产均采用大豆浸泡、磨浆、过滤(除渣)、凝固、压滤(除去大豆乳清)成型的工艺。豆渣一般用作饲料, 而大量乳清(每吨大豆约产2~5吨)至今仍作废液排放。据报^[1]乳清含有原料大豆蛋白质的8.2%, 脂肪的2.2%, 碳水化合物的31.8%, 矿物质的56.6%。乳清总固形物浓度约1.2%, BOD 高达10000以上。因此设法回收其有用组分不仅可提高原料利用率而且将大大减轻废液对环境的污染。海内外学者^[2,3]曾就大豆分离蛋白的生产及其酸性乳清液中蛋白质的回收进行了超滤、反渗透二步法和直接反渗透一步法分离浓缩工艺的探讨, 日本学者^[1]曾用多种滤膜对豆制品厂乳清的分离性能作了评价性试验, 但至今未见关于用膜分离具体工艺方案, 优选膜及组件形式, 适宜操作条件等系统研究报导。

作者认为用蒸发浓缩等传统方法回收乳清蛋白, 因浓度太低效果差经济上无法实现, 然而随着膜分离研究和器件开发为低浓度溶液的

分离浓缩提供了有效手段, 它具有工艺简单、能耗低, 分离完全等特点, 正适合大豆乳清的分离回收。本文就超滤分离大豆乳清蛋白的工艺方案, 膜及组件的选择, 分离达到的浓缩倍率, 截留率, 透过速度, 稳定运行时间以及温度、压力、pH、流速等参数的影响进行了试验研究, 为工业应用作了初步探索, 今介绍于下。

2 实验方法与器材

2.1 工艺方案

料液预处理除净细微沉淀或悬浮杂质是膜分离能否稳定运行的关键之一, 我们以棉饼过滤, 高速离心沉降、精密过滤等方法作了对比试验, 前者不能达到预处理要求, 后者成本太高, 而高速离心沉降处理后上清液澄明(浊度<2), 能确保超滤长期稳定运行, 试验流程如图1。

组件及膜的选择: 超滤组件必需与分离介质适应, 大豆乳清超滤时膜面必将产生蛋白质凝胶层, 因此卷式和中空纤维式组件因膜装填密度大不仅预处理要求极严, 清洗亦很困难, 膜老化后必需更换整个组件, 价格昂贵。而板式及管式组件较适合大豆乳清分离, 试验选用板式,

管式组件作比较。滤膜选用目前应用最广的醋酸纤维素和聚砜超滤膜, 由于大豆乳清蛋白平

均分子量约15000, 故选用截留分子量10000的膜, 并以60000的膜作对比试验、

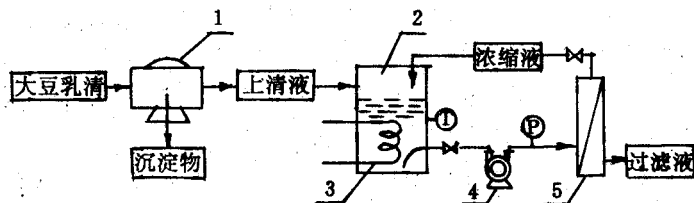


图1 超源分离大豆乳清蛋白工艺流程

1 离心沉降机 2 循环料液槽 3 冷却器 4 漩涡泵 5 超滤器

检测控制: 操作温度由冷却器控制, 超滤压力由浓缩液阀和泵进口阀配合调节, 透过速度由量筒、秒表计测, 蛋白质含量采用双缩脲法, 以标准酪蛋白试剂配制一系列不同浓度溶液, 加双缩脲试剂, 用分光光度计测其吸光度作出标准曲线, 试液只需测其吸光度查标准曲线得酪蛋白含量, 乘以换算系数即为大豆蛋白含量。

计算公式:

透过速度 (J_v) =

$$\frac{\text{透过液体积}}{\text{超滤时间} \times \text{有效膜面积}} \quad [\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$$

$$\text{浓缩倍率 } (V_0/V) = \frac{\text{起始料液体积}}{\text{循环浓缩液体积}}$$

截留率 (R) =

$$\frac{\text{循环浓缩液与透过液蛋白质浓度之差}}{\text{循环浓缩液蛋白质浓度}} \times 100 \quad [\%]$$

2.2 试验器材

试验材料: 大豆乳清, 由杭州豆制品厂及红光豆制品厂提供, 蛋白质含量0.4%~0.5%。中性蛋白酶1.398, 无锡酶制剂厂。漂白粉, 市售。配制双缩脲试剂的硫酸铜 (AR), 酒石酸钾钠 (AR)。

仪器设备: JXL-I 管式离心沉降机, 上海医用分析仪器厂。721分光光度计, 上海第三分析仪器厂。pHs-2精密酸度计, 上海第三分析仪器厂。多层并联平板式超滤器, $A=0.135 \text{ m}^2$, 浙江海盐超滤器厂。外压套管式超滤器, $A=0.12 \text{ m}^2$, 国家海洋二所杭州水处理中心。所选超滤

膜也由该中心提供, 性能见表1。

表1 超滤膜性能表

名 称	截留 分子量	适用条件	
		pH	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
二醋酸纤维膜 (CA-1万)	10000	4~8	5~35
聚砜 (PS-1万)	10000	2~12	<70
聚砜 (PS-6万)	60000	2~12	<70

3 结果与讨论

3.1 膜与组件形式的优选

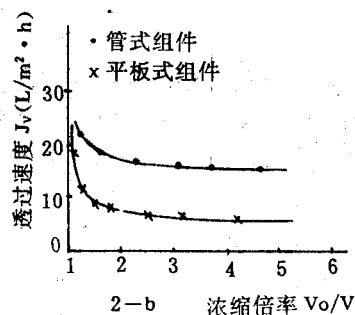
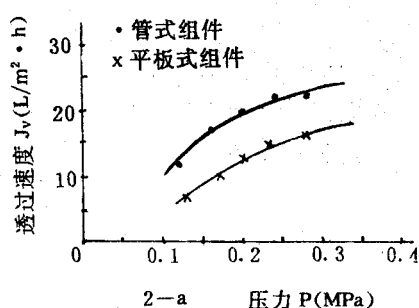
3.1.1 膜的评价试验, 众所周知不同膜材料或不同截留分子量的同种膜其分离性能各异。我们将所选3种膜用平板式超滤器对大豆乳清作 J_v , R 的评价试验, 结果表明: PS-6万膜起始 J_v 最大但下降迅速, 3 h 后与 CA-1万膜接近, J_v 约 $5 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 而 PS-1万膜起始 J_v 小于 PS-6万大于 CA-1万膜, 但随时间延长其衰减平缓, J_v 基本稳定在 $15 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。PS-1万膜的 R 值较 PS-6万平均高10%以上, 与 CA-1万膜相近。分析上述现象其主要原因是, 截留分子量6万的膜孔径大, 部分蛋白质分子进入膜孔的机率亦大, 易造成孔内堵塞, 切向流过膜面的料液不能将其冲去, 致使 J_v 迅速下降 R 逐渐上升, 而截留分子量1万的膜因小于乳清蛋白平均分子量故可有效避免孔内堵塞、 J_v 衰减趋平缓, 而同为截留分子量1万的 PS 和 CA 膜相比 R 均高达90%以上, 而前者 J_v 较大, 这是由于膜材质不同物化性能和孔型结构各异, CA 膜稳定性较差易压密所致。通过评价试验可见选用 PS-1万膜不仅 J_v 大, 衰减平缓利于长时间稳定运行, 而且

R 高,说明膜的材质和孔径均较合适,故进一步试验就用此膜进行。

3.1.2 组件的优选试验:在相同温度、浓度、pH 值的情况下,用同一种膜测定多层平板式和外压套管式超滤组件压力变化时的乳清透过速度如图2-a,可见在相同操作条件下管式组件比平板式组件的 J_v 约大50%。在相同温度、压力 pH 值的情况下用同一种膜对2种组件测定浓缩倍率变化时的乳清透过速度如图2-b,可见管式组件比平板式组件的 J_v 约大1倍,而两者均能使料液浓缩5倍以上,浓缩液可供工业直

接利用。对比试验充分显示管式 J_v 大,这是因其湍动剧烈减小了浓差极化,套管又系垂直放置膜面不易产生沉积之故。管式 J_v 大生产强度高,单位能耗低,更适合大豆乳清的超滤分离。因此选用 PS-1 万膜的管式组式组件进行下列操作参数试验。

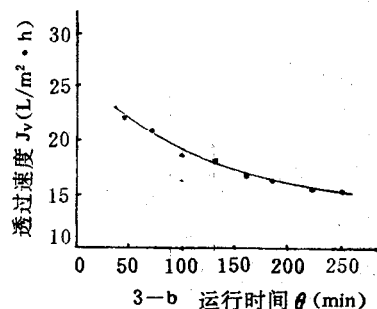
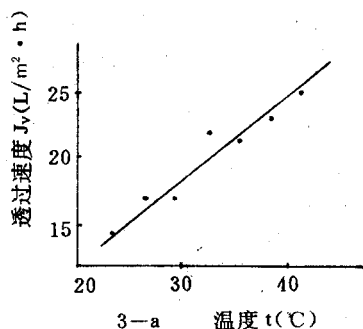
3.2 主要操作参数对透过速度 J_v 和截留率 R 的影响:试验是在其它条件相同或控制不变的情况下分别改变压力、温度、运行时间、浓缩倍率等参数,测得对应的 J_v 和 R 作出变化曲线如图2~4。



条件: 浓度 $C=0.4\%$, 温度 32°C , 膜 PS-1 万

条件: 压力 0.2 MPa , 温度 35°C , 膜 PS-1 万

图2 压力、浓缩倍率对不同组件透过速度的影响



条件: 压力 0.25 MPa , 浓度 $C=0.4\%$, 膜 PS-1 万

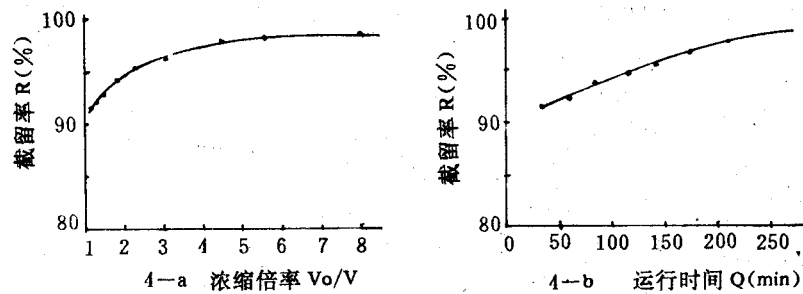
条件: 压力 0.25 MPa , 温度 32°C , 膜 PS-1 万

图3 温度、运行时间对透过速度的影响

3.2.1 压力对 J_v 的影响: 由图2-a 可见起始 J_v 随压力上升快, 随之逐渐减慢, 当达一定压力后基本稳定。这是由于起始低压以膜的水力阻力为主, J_v 与压力大于成正比关系, 随着压力增大 J_v 增大, 浓差极化加剧凝胶逐渐形成, 当压力大于临界压力后由于凝胶层2次膜阻力已占主导地位, 再增大压力只是用于克服由于

2次膜增厚而增大的阻力, 使能耗加大而 J_v 基本不变, 过高的压力还会加速膜的压密, 故控制 $\sim 0.25\text{ MPa}$ 为宜。

3.2.2 温度对 J_v 的影响: 由图3-a 可见 J_v 与温度大致成直线关系, 这是由于温度升高使溶液粘度下降, 扩散加速浓差极化及凝胶极化减弱, 从而使 J_v 增大, 所以在膜和乳清蛋白耐热



条件: 压力0.25 MPa, 温度32℃, 膜PS-1万

条件: 压力0.25 MPa, 温度32℃, 膜PS-1万

图4 浓缩倍率, 运行时间对截留率的影响

性允许的情况下可适当提高操作温度, 但考虑能耗及微生物腐败等因素, 选用20~30℃室温为宜。

3.2.3 浓缩倍率 V_0/V 对 J_v 、 R 的影响: V_0/V 对大豆乳清能否回收利用极为重要, 由图2-b, 4-a 管式组件曲线可见随 V_0/V 的增大 J_v 逐渐减小, R 逐渐增大, 这是由于 V_0/V 增大时浓度增大, 粘度上升, 浓差极化凝胶极化加剧之故。当 V_0/V 大于3后 J_v 基本稳定在15 L/m²·h, R 在95%以上, 这是由于此条件下浓差极化与回扩散速度已趋平衡, 凝胶2次膜阻力基本不变所致。可见大豆乳清超滤完全可实现工业直接利用所希望达到浓缩5倍以上、截留率大于90%的要求, 试验表明此时操作的经济性也是好的。

3.2.4 运行时间对 J_v 、 R 的影响: 由图3-b, 4-b 可见随运行时间的延长 J_v 逐渐减小, R 逐渐增大, 这是由于蛋白质浓差极化形成凝胶层及膜压密所致, 然而由于所选膜的材质及规格合理这种倾向逐渐趋于缓慢或基本稳定, 试验运行达4 h 以上 J_v 仍稳定在15 L/m²·h, R 在90%以上。

3.2.5 膜面流速及溶液 pH 值的影响: 膜面流速对减小浓差极化, 增强膜面切向冲刷, 提高 J_v 均有益。本试验采用该设备所能达到的最高流速1.2m/s 运行, 计算此时雷诺数为1900左右尚未达湍流, 因此在考虑综合经济效益的情况下改进设备, 适当提高流速, 增大湍动程度, 有可能进一步提高处理能力。

料液的 pH 决定了乳清蛋白的荷电性, 大豆蛋白的等电点 $PI=4\sim5$, 当 $PH>PI$ 时料液

中蛋白质带负电。我们选用的聚砜膜是带负电荷的膜, 同性相斥, 因此可以减轻或减慢蛋白质在膜面的极化和沉集, 提高 J_v , 延长超滤运行周期, 也可适应在较高浓缩倍率运行^[4]。本试验大豆乳清原液的 $pH\approx6$, 符合上述要求, 因此不需另行调节 pH。

3.3 清洗

试验采用乳清及水高速冲洗, 水浸泡, 中性蛋白酶清洗, 漂白液清洗等方法作比较, 发现均有一定效果。从清洗效果、方便操作、经济合理等方面综合考虑选用如下清洗工艺: 超滤结束后立即关闭透过液出口阀, 全开浓缩液阀改用原料乳清在常压下高速冲洗回收蛋白凝胶, 该冲洗液作下一超滤循环的原料液, 然后用温水高速冲洗膜面清除残余沉集物, 再用自来水常压浸泡数小时使压密的膜面恢复初态, 此时 J_v 可恢复90%以上, 经5~10批后若 J_v 恢复较差则用0.2%~0.5%漂白液清洗, 再用自来水洗净即可, 这样比用蛋白酶液清洗成本低效果也好。

3.4 浓缩液的利用:

经超滤回收的大豆乳清浓缩蛋白含量达2%以上较原液提高5倍多, 直接用作面包酵母的培养液, 试验观察酵母生长良好, 初步实现了乳清的回收利用。

4 结 论

4.1 大豆乳清超滤采用高速离心沉降预处理结合循环超滤的分离浓缩工艺及先冲洗后浸泡定期漂洗的清洗方案简单可靠, 能耗及操作费

用低,可实现长期稳定运行,便于工业采用。

4.2 采用国产聚砜 PS-1 万超滤膜,截留分子量恰当,物理化学性稳定,膜负电荷适合大豆乳清蛋白超滤分离,管式超滤组件具有结构简单、Jv 大,清洗方便,运行可靠,可作为工业应用首选组件形式。

4.3 试验确定了优选操作参数,在此条件下 $R > 90\%$, $V_0/V > 5$, 循环稳定运行 > 4 h, Jv 稳定在 $\sim 1.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$, 浓缩液蛋白含量 $> 2\%$ 可直接用作酵母培养液,为实现豆制品厂乳清蛋白的回收利用减轻废液的环境污染探索了一条可行的新途径。

4.4 大豆乳清超滤试验已取得初步的结果,但

累计连续运行的长期试验尚待进行。此外若进一步将超滤透过液作反渗透处理,不仅可实现乳清中有用组分的全回收,而且彻底根除了豆制品厂乳清废液对环境的污染,此方面工作有待进一步研究。

参考文献

- 1 大矢晴彦,野村男次. 食品工业与膜利用. 日本幸书房. 1983, 176~187.
- 2 高以恒等,膜分离技术基础,北京科学出版社. 1989, 353~356.
- 3 曲永润等. 超滤浓缩大豆蛋白质的研究. 中国粮油学校, 1990 (1): 17~22.
- 4 伊藤浩志. 荷电型 UF 膜在食品工业方面的应用. 食品与开发. 1990 25 (6): 32~35.

琼脂与电解质、食品胶三者之间相互作用的研究

王若峰 赵谋明 王妙春 陈兆锋

华南理工大学食品工程系 510641

摘 要 经优化选择出与琼脂有协同增效作用的3种电解质: (氯化钾、六偏磷酸钠、磷酸二氢钾) 及多种食品胶。并在确定其他食品胶与琼脂最佳配比的基础上,在这些溶液中分别加入不同浓度和种类的电解质,测定各项性能参数。结果表明:保持总胶液浓度1.5%不变,几种复合食品胶配比为: (1) 0.1%的六偏磷酸钠+0.8%的角豆胶+99.2%的琼脂; (2) 0.1%的六偏磷酸钠+5%黄原胶+95%琼脂; (3) 0.025%的磷酸二氢钾+1.5%角豆胶+98.5%的琼脂; (4) 0.125%六偏磷酸钠+1.5%的角豆胶+98.5%的琼脂时凝胶强度分别比单一琼脂的凝胶强度提高了30.8%、30.0%、35.8%和16.9%,并且凝胶透明度、粘弹性和持水性等也有所改善。

关键词 琼脂 电解质 食品胶 凝胶性能

Abstract There kinds of electrolytes ; Potassium chloride , sodium Hexametaphosphate , Potassium dihydrogenphosphate and some food glues which can bring about synergistic action with agar were selected. Based on the most suitable proportion of other food glues with agar , different kinds of electrolytes with different concentrations were added into the solution. keep the concentration of gels at 1.5% , the formulation of the mixed food glues , are as follows ;

1. 0.1% sodium Hexametaphosphate , 0.8% gum tragacanth and 99.2% agar ;
2. 0.1% sodium Hexametaphosphate , 5% xanthan gum and 95% agar ;
3. 0.025% potassium dihydrogenphosphate , 1.5% gum tragacanth and 98.5% agar ;
4. 0.125% sodium Hexametaphosphate , 1.5% gum tragacanth and 98.5% agar ;

The gel strength of coagel can be increased by 30.8% , 30.0% , 35.8% and 16.9% respectively than before. The transparency , elasticity and water holding ability of the coagel can also be improved.

Key Words Agar Electrolyte Food gum Gel property.