

超滤法生产大豆浓缩蛋白*

杨国龙 赵谋明 杨晓泉 彭志英

(华南理工大学食品与生物工程学院, 广州, 510640)

摘要 采用商业聚砜平板膜生产大豆浓缩蛋白。脱脂豆粕和水按一定比例混合, pH8.0 室温下搅拌 40 min, 离心, 上清液经超滤、冷冻干燥, 得到大豆浓缩蛋白。蛋白质含量由 52% (干基) 提高到 72% (干基)。蛋白质的回收率达到 90% 以上。根据浓差极化模型得到间歇式超滤浓缩蛋白质时的理论极限蛋白质含量。

关键词 超滤, 膜分离, 大豆浓缩蛋白

目前应用于食品的大豆蛋白有大豆浓缩蛋白和大豆分离蛋白, 目前膜分离已经应用于这两种大豆蛋白的生产中^[4,10,11]。膜分离过程没有相变, 能够保持天然蛋白质的物理化学特性; 超滤能够截留传统生产工艺中流失的清蛋白, 提高蛋白质回收率^[4,11]。与冷冻干燥、蒸发相比, 膜分离能耗较少; 根据实际应用的需要膜分离可以在低温、常温和较高的温度下进行。

文中利用平板聚砜超滤膜选择性地除去脱脂豆粕碱性提取液中的可溶性多糖等小分子物质, 生产大豆浓缩蛋白。

1 材料与方 法

1.1 材 料

脱脂豆粕, 成分: 蛋白质 ($N \times 6.25$), 52.6%; 水分, 4.9%; 残油, 0.2%。

超滤膜块, Vivaflow 200 平板式超滤膜模块, Sartorius 集团 Vivascience 公司生产。

HL-5 恒流泵, 上海沪西分析仪器厂; PHS-3C 精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂; 集热式磁力搅拌器, 金坛市新一佳仪器厂; 压力控制系统, 订做。

1.2 方 法

蛋白质含量的测定: GB/T14771—1993。水分的测定: GB/T10358—1989。残油的测定: 索氏抽提法(AOCS)。

膜性能的评价: 对于间歇式操作而言, 任何组分的产率与浓缩系数均与截留率有关。

$$\text{浓缩系数: } X = \frac{V_0}{V_r}$$

$$\text{截留系数: } R = (C_r - C_p) / C_r$$

回收率(Y):

$$Y = \frac{\text{浓缩液中的质量}}{\text{原料液中的质量}} = \frac{V_r C_r}{V_0 C_0}$$

$$\ln \frac{C_r}{C_0} = R \ln X \quad (1)$$

如果以 $\ln X$ 为横坐标, $\ln(C_r/C_0)$ 为纵坐标作图, 则直线的斜率是 R 。

$$J = k \ln(C_m/C_b) \quad (2)$$

依照试验数据得出二者的线性关系, 外推至膜通量为 0 时, 就可得到形成凝胶层时的浓度 C_g 。其中, V_0 和 V_r 分别是原料液体积和浓缩液体积; C_0 、 C_r 和 C_p 分别是原料液、浓缩液和透过液中物质的浓度; J , 膜通量; k , 传质系数; C_m , 膜表面的溶质浓度; C_b , 物料主体的溶质浓度。

膜的清洗: 根据膜材料和污染物的性质^[7,10]确定以下清洗方法。实验结束后, 超滤膜用去离子水冲洗, 然后用稀 NaOH 冲洗, 再用去离子水清洗至中性; 用极稀的 SDS 溶液清洗, 用去离子水洗至中性; 再用稀 HNO₃ 溶液冲洗, 用去离子水洗至中性。注入 10% 乙醇溶液放入冰箱保存。以膜的纯水恢复通量(water

第一作者: 博士研究生。

* 国家“十五”招标攻关项目(2001BA501A501A02)和广东省“十五”攻关农产品加工重大资助项目(A20301)共同资助

收稿时间: 2004-04-02, 改回时间: 2004-05-24

flux recovery, WFR)作为膜清洗效果的量化指标^[7]。

$$\text{水通量恢复率} = [(J_w - J_{fw}) / (J_{iw} - J_{fw})] \times 100\%$$

其中, J_w 是膜的当前通量;

J_{iw} 是膜没有污染前的纯水通量;

J_{fw} 是膜被污染后的纯水通量。

整个工艺流程如图 1 所示。脱脂豆粉和蒸馏水按一定的比例配制成悬浊液,室温下搅拌 40 min。在搅拌的过程中,用稀 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值在 8.0。悬浊液室温下,7000 r/min,离心 25 min,弃去不溶物,保留上清液。上清液经 300 目滤网过滤,清液由恒流泵高速泵入超滤系统。超滤时调节溶液的 pH 值在 8.0,并调节超滤的操作压力、温度达到预定值。超滤采用全回流操作方式。

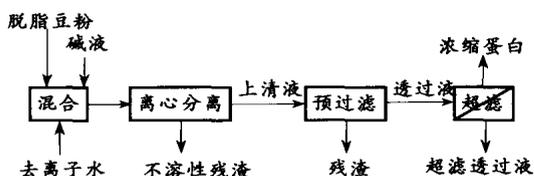
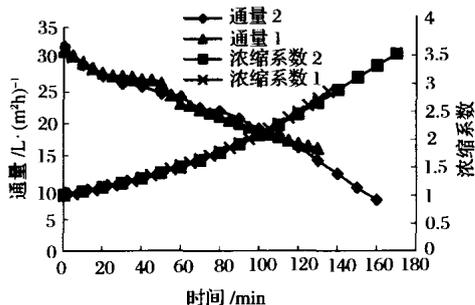


图 1 工艺流程

2 结果与讨论

2.1 通量的变化

图 2 表明,料液浓度高,粘度大,扩散系数小,通量就小。2 个实验的物料浓度不同,但通量没有明显的差别,这可能是操作温度较高的



1: 温度, 50℃; $\Delta P = 0.12$ MPa; 1:15(豆粕/水, m/v) 蛋白提取液。2: 温度, 55℃; $\Delta P = 0.12$ MPa; 1:10(豆粕/水, m/v) 蛋白提取液。

图 2 膜通量和浓缩系数随时间的变化

原因。相同时间的浓缩系数几乎相同,故在较高的操作温度下,采用高浓度物料较为经济。受蛋白质变性和膜最大操作温度的限制,操作温度通常为 50~55℃。

2.2 超滤分离

膜过滤过程中截留率随时间的变化如图 3 所示。在蛋白质溶液超滤的初始阶段,通量急剧下降,这是由于浓差极化而形成边界层的原因,同时由于蛋白质在膜表面、膜孔内的吸附和在膜面的沉淀作用,导致膜的截留率增加。

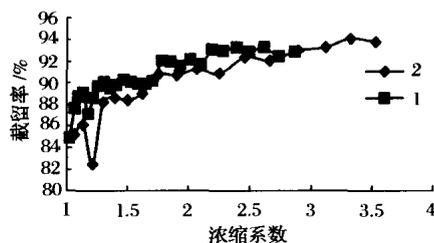


图 3 超滤过程中截留率的变化 (标注同图 1)

一般情况下,膜的截留率随通量的减少而增加,有人提出是膜污染使膜截留率增加。值得注意的是,实际操作中,虽然膜通量在整个超滤过程中一直在减小,但是截留率经历先增大,后减小,而后再一直缓慢连续增加的过程。Kim 等^[3]在研究蛋白质超滤的污染机理时,也得到了相似的结果。在超滤过程中,初始阶段截留率升高,而后降低到一个极低值,接着逐渐升高的现象被称为截留率的时间滞后现象。理论上说,膜的初始截留率应该是最底的,而且截留率是随超滤的进行而逐渐增加的。实际操作中出现截留率的滞后现象或初始截留率较高的现象是由于超滤的初始阶段蛋白质与膜的相互作用导致蛋白质在膜表面和膜孔内部的吸附和沉淀。这种现象对于孔径较大、纯水通量较高的膜表现得更为显著^[3]。随着超滤时间的延长,膜对蛋白质的吸附达到平衡;主体物料中小分子物质被不断地除去,相对含量减少,大分子物质浓度不断增加,透过液中溶质浓度几乎不变(如图 4),故截留率逐渐增加。

膜的污染将会导致截留特性的改变,即使

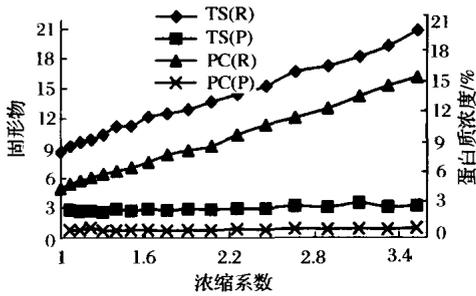
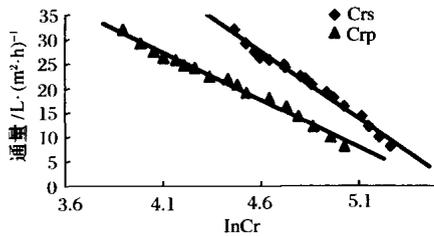


图4 超滤过程中截留液和透过液中固形物含量和蛋白质浓度的变化
TS-总固形物含量; PC-蛋白质浓度;
R-截留液; P-透过液

是分子质量比膜的截留分子质量小很多(一个数量级以上)的蛋白质分子也会被截留。分析超滤过程中截留液和透过液中蛋白质浓度的变化(如图4),结果表明,在超滤过程中,截留液的蛋白质浓度不断升高,而透过液中的蛋白质浓度则基本保持不变;透过液和截留液中蛋白质浓度变化的巨大差异在膜超滤的整个过程中表现得十分明显。这种现象表明,蛋白质提取液中的物质可以分成截然不同的2部分:一部分可以自由地通过膜,与膜是否被污染、透过液的通量无关;而另外一部分则完全被膜截留。因为所用超滤膜的截留分子质量为30 000,可以通过膜的有小分子多糖、极少部分2S组分;被截留的是绝大部分2S组分、7S、11S和15S等。

2.3 超滤膜的操作特性

以实验所得的数据根据公式(2)作图,如图5所示,反映了超滤过程中,截留液中固形物含



Crs、Crp 分别是截留液中固形物含量、蛋白质浓度(mg/g)

图5 超滤过程中截留液中固形物含量和蛋白质浓度与通量的关系

量和蛋白质浓度对膜通量的影响。

图5的数据表明,超滤过程中,随着截留液中固形物含量的增加,膜通量不断减小,同时由于浓缩效应截留液中蛋白质浓度也在不断增加。截留液中的固形物含量从8.7%增加到20.8%(蛋白质浓度从5%增加到16%)时,膜通量减小了75%。对于溶液中的固形物来说($J = 27.557 \ln(270.63/C_{rts})$, $R^2 = 0.9869$),传质系数 $k = 27.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $C_{gs} = 27.1\%$;对于蛋白质来说($J = 19.415 \ln(246.94/C_p)$, $R^2 = 0.9871$), $k = 19.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $C_{gp} = 24.7\%$ 。 C_{gp}/C_{gs} 是理论上可以得到的蛋白质的纯度,在此为91%,理论上用全回流超滤可以生产分离蛋白。 C_{gs} 和 C_{gp} 都是理论上假设膜的通量为零时的固形物含量和蛋白质浓度。然而,在超滤过程中蛋白质溶液的粘度会显著增加,Sayed^[7]等测得,在超滤豆粕水提物时,固形物含量从4%增加到16%时,溶液的粘度增加了将近29倍。所以在实际操作中要达到形成凝胶层时的浓度(C_g)是不可能的,这是因为溶液的粘度增加,传质系数和物料在膜面的流速都会减小,物料流速减小又会导致湍流程度的减小,增加传质阻力。最终使得膜污染加剧,通量急剧减小。另外,从固形物含量和蛋白质含量考察,其传质系数是不同的,这正是超滤膜筛分作用的又一体现,对于整个反应体系中的固形物来说,其平均分子质量小于反应体系中的蛋白质的平均分子质量,根据筛分机制,分子质量小的传质系数大些,分子质量大的就小些,况且大豆蛋白的相对分子量大于30 ku,豆粕中含有大约5%的非蛋白氮。

以实验数据根据公式(1)作图得到图6,直线的斜率是平均截留率。对于蛋白质而言($\lg(C_r/C_0) = 0.927 \lg X$, $R^2 = 0.997$),平均截留率是92.7%;对于固形物来说($\lg(C_r/C_0) = 0.657 \lg X$, $R^2 = 0.994$),平均截留率是65.7%。正是这种截留率的差异,体现出了膜的分离特性,让相对分子质量较小的分子通过,截留相对分子质量较大的分子;使大分子物质得到浓缩,同时从主体物料中分离出小分子物

质。

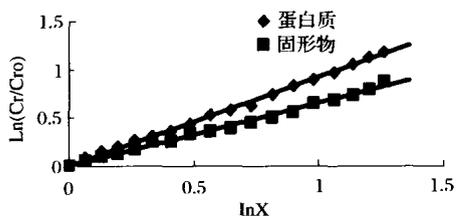


图6 超滤浓缩过程中截留液中固形物含量和蛋白质浓度随浓缩系数的变化

2.4 回收率

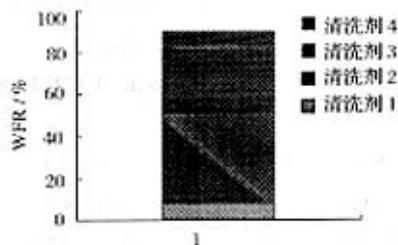
图7给出了超滤法生产大豆浓缩蛋白的回收率和产品的蛋白质含量。大豆蛋白提取物经离心除去了纤维素,通过超滤除去了大豆蛋白提取液中的小分子物质,蛋白质含量($N \times 6.25$)在70%以上。按原料豆粕中的蛋白质的量计,蛋白质回收率在90%以上,体现了膜分离蛋白质的最重要特点之一——回收率高。传统的酸沉或碱溶等电点沉淀生产蛋白质,都会损失乳清蛋白;在超滤法生产蛋白质时乳清蛋白也被截留,所以此法生产蛋白质时,产率比传统要高出17%~26%^[8]。需要指出的是,用全回流超滤法生产的浓缩蛋白质中仍有少量的非蛋白氮,这部分非蛋白氮可以通过重滤的方法除去^[6]。

图7 超滤法生产大豆浓缩蛋白的回收率和蛋白质含量(1和2的条件如图2标注)

2.5 膜的清洗

图8给出了不同清洗剂清洗超滤膜的效果。清洗效果较为理想,最大纯水恢复率只能达到90%左右。纯水的作用是冲洗膜面的污染物;碱液的作用是彻底冲洗膜面的污染物,并除去绝大部分膜孔内的污染物;SDS溶液的作用是彻底清洗膜孔内的污染物,并增加膜的亲水性和使膜孔膨胀增加其透水率; HNO_3 溶液

的作用是洗去膜表面及膜孔内部的无机盐沉淀。由图中可以看出,去离子水和酸溶液对通量恢复贡献较小,碱溶液的贡献则较大。



清洗剂1-去离子水;清洗剂2-NaOH溶液;清洗剂3-SDS溶液;清洗剂4- HNO_3 溶液

图8 清洗效果

3 结论

采用平板聚醚砜膜包浓缩大豆蛋白提取液得到膜分离大豆浓缩蛋白,冷冻干燥得到淡黄色的粉末状大豆浓缩蛋白,回收率大于90%,蛋白质含量大于72%;并从理论上得出采用全回流超滤浓缩大豆蛋白提取液所得浓缩蛋白质的蛋白质含量,对实际生产具有指导意义。如果要进一步提高蛋白质的含量可以重滤。

对超滤过程中透过液中的氮含量测定的结果表明,透过液中的氮都是非蛋白氮,蛋白氮都被截留。这也说明在超滤的过程中膜污染主要发生在膜的表面,体现为浓差极化、凝胶层的形成等。

参 考 文 献

- 1 Chove B E, Grandison A S, Lewis M J. Emulsifying properties of soy protein isolates obtained by microfiltration[J]. J Sci Food Agric, 2002, 82(2):267~272
- 2 Dendukuri D, Diosady L L. Oil-free protein isolates from full-fat, dehulled mustard flour by microfiltration [J]. J Am Oil Chem Soc, 2003, 80(3): 287~294
- 3 Kim K J, Fane A G, Fell C J D et al. Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration[J]. J Membrane Sci, 1992, 68(1/2):79~91
- 4 Krishna Kumar N S, Yes M K, Cheryan M. Soy protein concentrates by ultrafiltration[J]. J Food Sci, 2003, 68(7):2278~2283
- 5 Okubo K, Waldrop A B, Iacobucci G et al. Prepara-

- tion of low-phytate soybean protein isolate and concentrate by ultrafiltration[J]. Cereal Chem, 1975, 52(2): 263~271
- 6 Omosaiye O, Cheryan M. Low-phytate, full-fat soy protein product by ultrafiltration of aqueous extracts of whole soybeans[J]. Cereal Chem, 1979, 56(2): 58~62
 - 7 Sayed Razavi S K, Harris J L, Sherkat F. Fouling and cleaning of membranes in the ultrafiltration of the aqueous extract of soy flour[J]. J Membrane Sci, 1996, 114(1/2): 93~104
 - 8 Shallo H E, Rao A, Ericson A P et al. Preparation of soy protein concentrate by ultrafiltration[J]. J Food Sci, 2001, 66(2): 242~246
 - 9 Skarra L L, Miller L C. Barriers to soy protein applications in food products[J]. INFORM, 2002, 13(3): 247~253
 - 10 彭志英, 赵谋明, 刘通讯. 食品生物技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
 - 11 王 湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

Concentrated Soy Protein by Ultrafiltration

Yang Guolong Zhao Mouming Yang Xiaoquan Peng Zhiying

(College of Food and Biological Engineering of South China University of Technology, Guangzhou, 510640)

ABSTRACT Soy protein concentrates were produced by ultra-filtration with a commercial polyether-sulfone plate module. The defatted soy flour ws mixed with certain amount of water, and agitated at pH 8.0 and ambient temperature for 40 minutes. After centrifuge, the supernatant was ultra filtrated, the soy protein concentrates were dried and obtained by freezing. By this method, the protein content increased from 52% (dry basis) to 72% (dry basis) and the protein yields were more than 90% then previous. The theoretic maximum protein content of soy protein by ultra-filtration in batch operation was obtained based on the theory of concentration polarization.

Key words ultra-filtration, membrane separation, soy protein concentrate

行业动态

我国食品行业呈持续快速增长态势

从有关部门获悉,轻工业食品类行业在2003年克服重重困难、实现总产值比上年增长22.47%的基础上,2004年一季度又比上年增长25.24%,继续呈现快速增长趋势。据对62482个规模以上轻工业企业的统计,2003年1~12月食品类行业合计完成总产值27893.74亿元,比上年增长22.47%。其中,农副食品加工业完成5048.38亿元,比上年增长23.08%;食品制造业完成2033.96亿元,比上年增长23.27%;饮料制造业完成1823.98亿元,比上年增长14.93%。

统计显示,在去年轻工食品类各行业产值上涨中,增幅最高的是营养保健食品制造业,比上年增长64.68%,高出食品类行业全年平均增长率近2倍。其次是液体乳及乳制品制造业,比上年增长了40.51%。

2004年1~3月份,据对64535个规模以上轻工企业的统计,食品类行业合计完成产值7702.65亿元,比上年增长25.24%。其中,农副食品加工业为1658.49亿元,比上年增长34.10%;食品制造业总产值585.81亿元,比上年增长21.43%;饮料制造业完成585.33亿元,比上年增长16.71%。在2004年一季度,除食品制造业增幅略低外,农副食品加工业和饮料制造业均高于去年全年增幅。在食品制造业中,增幅较低的是糖果巧克力及蜜饯制品,该行业一季度增长9.54%,低于上年全年平均增幅(22.42%)12.9个百分点;调味品及发酵制品的增幅低于上年全年平均增幅3.8个百分点;而方便面食品却增长25.86%,比上年全年增幅(17.88%)高出约8个百分点。在饮料制造业中,啤酒业产值达120.71亿元,增幅16.92%,比去年全年增幅(7.9%)高出1倍多。统计数字显示,除个别行业外,2004年以来,轻工食品行业继续呈现较快的发展势头,其中比较明显的有啤酒、乳制品、方便面、果汁及果汁饮料等。

轻工食品生产的发展,也反映了在食品销售价格和原料价格普遍上涨的情况下,全国食品消费市场继续呈稳定增长趋势。