

采用无机陶瓷膜超滤甘薯淀粉生产废液中的糖蛋白的工艺研究

程珂伟 许时婴 王 璋

(江南大学食品学院,无锡,214036)

摘 要 甘薯生产淀粉的废水中含有一种具有生物活性功能的糖蛋白,文中采用无机陶瓷膜超滤设备来提取甘薯生产淀粉废水中的糖蛋白。通过研究不同料液 pH 值、超滤操作时间、压力、温度、切线流速对渗透通量的影响,得出最佳的超滤工艺条件为 pH=6.5,压力 0.35 MPa,温度 20℃,切线流速 $u=2\text{m/s}$,最终可将糖蛋白溶液浓缩 8.3 倍,糖蛋白的截留率为 91%,糖蛋白得率为 73% (粗糖蛋白中糖蛋白/鲜甘薯糖蛋白)。

关键词 甘薯,废水,糖蛋白,超滤,工艺条件

日本的营养学家发现,甘薯中存在一种多糖与蛋白质结合物,对人体有特殊的保护作用^[1]。从甘薯中提取糖蛋白的研究目前在国内外鲜见报道,少数的研究者从甘薯的叶、皮、肉中提取^[2,3],而从甘薯生产淀粉的废水中提取糖蛋白目前在国内外尚未见报道,作者曾经报道过利用中空纤维超滤进行浓缩,但是存在着物料在膜表面吸附多,截留率低,膜清洗困难的问题^[4]。文中采用无机陶瓷膜对甘薯淀粉生产中的废液进行浓缩,以期提高浓缩效果。

1 材料和方法

1.1 实验材料

甘薯:常州溧阳产,紫罗兰 3 号,购于无锡菜市场。

1.2 主要设备

超滤装置:南京化工大学膜科学研究所提供,陶瓷膜超滤设备,截留分子量 5000,膜面积 0.2m^2 。使用范围:温度(T) $0\sim 90^\circ\text{C}$,pH $0\sim 14$,流速(u) $0\sim 2.5\text{m/s}$ 。

1.3 测定方法

总糖含量:苯酚-硫酸法^[5]。游离单糖含量:称取一定量的样品,加入一定量的乙醇到体积分数为 70%,在磁力搅拌器上搅拌 3 h,过

滤,滤液用真空浓缩旋转蒸发仪浓缩除去乙醇,再定容到一定体积,用苯酚-硫酸法测糖含量^[6];总蛋白和游离蛋白含量:Lowry 法^[7];糖蛋白的测定:用 Sevag 试剂除去游离蛋白^[5],然后用 Lowry 法测定。糖蛋白得率测定:得率% = 粗糖蛋白中糖蛋白质量/鲜甘薯中糖蛋白质量 $\times 100\%$ 。

2 糖蛋白提取工艺

甘薯→磨浆→离心→甘薯淀粉废水→预处理→超滤(初级浓缩)→浓缩→沉淀→干燥→粗糖蛋白。

3 超滤工艺

将 100 L 甘薯淀粉生产的废水,采用无机陶瓷膜浓缩,透过液排掉,高浓度的浓缩液收集做下一步研究。

4 结果与讨论

4.1 超滤物料 pH 值的选择

表 1 甘薯淀粉生产废液主要成分 (% ,w/w)

成分	总糖	游离单糖	多糖	总蛋白	游离蛋白	结合蛋白
比例	0.28	0.19	0.08	0.08	0.04	0.04

从表 1 中可以看出,原料液中主要的大分子成分以蛋白质和多糖为主,而 pH 值对蛋白

质类物质在溶液中的溶解状态有很大的影响。

表2 pH值对甘薯淀粉生产废液状态的影响

pH值	2	3	4	5	6	7
料液状态	澄清	澄清	浑浊	浑浊	澄清	澄清

从表2可以看出, pH值在2~3, 6~7之间时料液是澄清的, 而在4~5之间是浑浊的, 造成物料浑浊的原因可能是料液中蛋白质的等电点在4~5范围内。pH值在等电点时, 蛋白质的溶解度是最低的, 这时它会使膜孔堵塞, 造成严重的浓差极化和膜污染。在碱性条件下进行超滤虽然有可能增加料液中某些蛋白质的溶解度, 但是也可能造成蛋白质类物质的分解和功能性的丧失^[8]。可选择pH值在2~3或6~7之间进行超滤, 由于甘薯淀粉生产的废液pH值在6.5~6.7间, 因此无须进行pH调整。

4.2 超滤通量和切线流速的关系

超滤通量和操作条件的关系符合下式^[9]:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_{\text{total}}}$$

J 通量, 一般以单位时间内单位膜面积上的透过液体积来表示; ΔP : 操作压力, 一般以膜进口压力和出口压力的平均值来表示; μ : 粘度, 只与物料自身的性质和温度有关; R_{total} : 总的透过阻力, 包括膜本身, 膜表面的浓差极化, 膜孔内的吸附和污染造成的透过阻力。

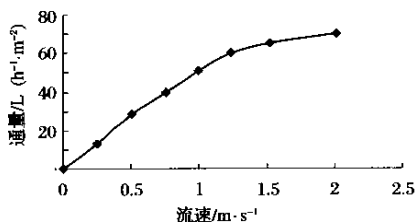


图1 超滤通量和切线流速的关系

($\Delta P = 0.3 \text{ MPa}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C = 0.2\%$ (质量分数))

从图1可以看出, 超滤通量随着切线流速的增加而增加, 因为在一定的压力下, 在膜表面形成的凝胶层以及在凝胶层上的边界层都会由于物料沿着膜管方向的切线流动而减弱, 也就是减弱了浓差极化和边界层的阻力, 使通量增加。虽然高的切线流速会增加膜通量, 但是由于泵加在膜上的流速范围在0~2.5 m/s, 不能

无限制的增加, 所以实验中选用略小于临界最大流速的2 m/s为操作条件。

4.3 超滤通量和操作压力的关系

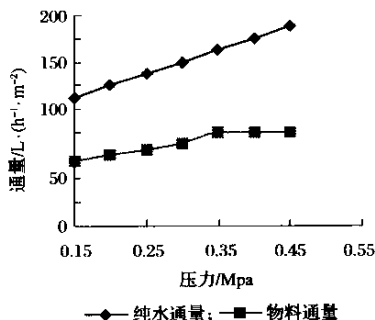


图2 超滤通量和操作压力的关系

($u = 2 \text{ m/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C = 0.2\%$ (质量分数))

由图2可以看出, 随着操作压力的增大, 纯水的通量不断提高, 而物料的通量在达到一定高度后不再提高。这是因为纯水操作时没有浓差极化和膜吸附及污染, 通量只和压力有关。而物料操作压力较小时, 膜表面及膜孔内只形成少量的凝胶层和污染, 由于压力将物料中压向凝胶层内的溶质和由于物料切线流动和扩散带走的溶质基本保持平衡, 增大压力产生的压差会使通量增大, 而在压力达到一定程度后, 凝胶层迅速形成并加大, 这时增大压力产生的压差会很快被加厚和压实的凝胶层所抵消, 所以通量不再随着压力变化, 这时的压力称为临界压力^[10, 11]。而且继续增加压力, 将一些与膜孔大小相近的分子压进膜孔, 增加了膜的污染。

实验中采用膜的规定操作压力上限为0.45 MPa。当操作压力在0.35~0.45 MPa间通量保持不变(见图2), 因为0.35 MPa时达到临界压力, 如果再增加压力不会带来通量的增加, 反而容易增加浓差极化。

4.4 超滤通量和操作温度间的关系

从图3可以看出, 随着操作温度的提高, 纯水和物料的通量都有不同程度的提高^[12], 但由于物料是具有生物活性功能的物料, 在高温和长时间操作条件下会导致物料生物活性的丧失, 所以选用室温20℃。

4.5 超滤通量和操作时间的关系

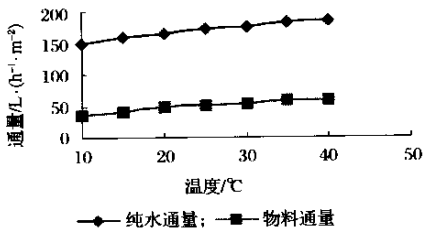


图3 超滤通量和操作温度的关系

($\Delta P=0.35\text{Mpa}$, $u=2\text{m/s}$, $C=0.2\%$ (质量分数))

在最佳的操作压力、流速和温度下,超滤300 min 后通量变化如图4所示。

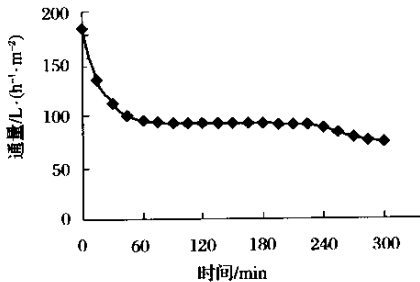


图4 超滤通量和操作时间的关系

($\Delta P=0.35\text{Mpa}$, $T=20^\circ\text{C}$, $u=2\text{m/s}$, $C=0.2\%$ (质量分数))

通量随时间变化分3个阶段。第1阶段:通量迅速降低(0~15 min)。原因是物料中的溶质在和膜接触的过程中,迅速产生了膜污染和堵塞,在膜表面产生了浓差极化和边界层效应。第2阶段:通量缓慢减低,趋于平稳(40~240 min)。这是因为在浓缩的过程中不断的加入新的物料,由于物料的浓度变化不大,在压力和流速保持不变的条件下,膜的吸附污染不再增加,浓差极化增加很小。透过阻力增加很小,通量也下降很慢。第3阶段:通量下降阶段(240 min以后)。在通量保持稳定阶段,凝胶层的形成和通过料液的切向流动间存在着一种动态的平衡,而在最后阶段没有新物料加入,随着透过液的不不断析出,使料液浓度的快速升高,这就使凝胶层增加的速度加快,破坏了原来的动态平衡,而使通量下降快于稳定阶段^[11,12]。

所以,采用无机陶瓷膜进行超滤浓缩甘薯淀粉生产的废水100 L时,完全可以稳定地运行,如果进一步扩大规模化的生产,由于不断添

加新的物料,使凝胶层形成和切向流动的平衡继续保持,预测可以稳定运行更长的时间。

4.6 超滤通量和物料浓度的关系

从图4中可以看出,随着物料浓度的提高,通量下降。这是因为随着物料浓度的提高,物料的粘度增大,在一定的压力下,浓差极化加重,凝胶层加厚,透过阻力增加,同时也增加了膜污染的机会^[11,12]。

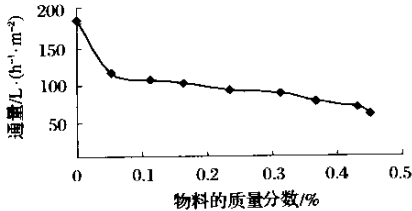


图5 超滤通量和物料浓度的关系

($\Delta P=0.35\text{Mpa}$, $T=20^\circ\text{C}$, $u=2\text{m/s}$)

4.7 超滤完成后陶瓷的清洗

操作5 h后,先用纯水高流速清洗30 min,继而用pH=13的NaOH热溶液(40℃)处理30 min,再用纯水清洗通量即恢复到初始的水平,如表3所示。无机陶瓷膜相对于中空纤维膜具有清洗简单、方便的特点,更适合于多糖、蛋白类大分子的有机物料的超滤和浓缩。

表3 膜经过清洗后通量恢复情况

($u=2\text{m/s}$, $C=0.2\%$, $T=20^\circ\text{C}$)

$\Delta P/\text{Mpa}$	使用前通量 /L·(h ⁻¹ ·m ⁻²)	清洗后通量 /L·(h ⁻¹ ·m ⁻²)
0.20	94	93
0.30	141	139
0.35	165	165

采用无机陶瓷膜进行初级浓缩甘薯淀粉生产废液的最佳条件为 $\Delta P=0.35\text{Mpa}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.5$, $u=3\text{L/m}$ 。在此操作条件下,得出浓缩液中糖蛋白的得率,如表3和表4。

浓缩倍数为8.3倍,糖蛋白的截留率达到91%,比中空纤维膜提高了13%(68%~91%),糖蛋白得率73%。

5 结 论

采用无机陶瓷膜进行初级浓缩甘薯淀粉生产废液的最佳工艺参数为: $\text{pH}=6.5$, 压力0.35

表 4 超滤前后各组分含量与截留率

	总糖/%	游离单糖/%	多糖/%	总蛋白/%	游离蛋白/%	糖蛋白/%	体 积/L
原料液	0.28	0.19	0.08	0.080	0.040	0.040	100
透过液	0.20	0.14	0.060	0.015	0.013	0.002	87
浓缩液	0.280	0.010	0.270	0.518	0.210	0.308	12
截留率	—	—	—	—	—	91.000	—
浓缩比	—	—	—	—	—	—	8.3:1
粗糖蛋白	40.21	2.30	37.90	62.23	10.80	51.43	—

表 5 糖蛋白得率(质量分数)

	质量 /g	糖蛋白含量 /%	糖蛋白质量 /g
原料(鲜甘薯)	10000	0.52	52.00
粗糖蛋白	88	51.43	45.26
糖蛋白得率/%	—	—	73

Mpa ,温度 20℃ ,切线流速 2m/s ,最终糖蛋白溶液浓缩 8.3 倍 ,糖蛋白的截留率为 91 %。粗糖蛋白得率 73 %(w/w)。截留率相对于采用中空纤维膜提高了 13 %(68 % ~ 91 %)。说明无机陶瓷膜更适合于多糖、蛋白类大分子的有机物料的超滤和浓缩。

参 考 文 献

1 程珂伟 ,许时婴 ,王 璋 .甘薯糖蛋白的分离纯化和组成[J].食品与发酵工业 ,2004 ,30(11) :130~134
2 Kusano-Shuichi . , Isolation of antidiabetic components from white-skinned wweet potato (*Ipomoea batatas* L.). Biosci-Biotechnol-Biochem , 2001 , 65(1) : 109 ~ 114
3 阚健全 .甘薯糖蛋白的免疫调节作用研究[J].西南农业大学学报 ,2000(3) :257~260

4 程珂伟 ,许时婴 ,王 璋 .甘薯淀粉生产的废液中提取糖蛋白的超滤工艺研究 ,10 ,2003 :109~112
5 张维杰 .糖复合物生化研究技术[M].杭州 :浙江大学出版社 ,1994 .11
6 钱 和 .白魔芋与花魔芋葡甘露聚糖的结构、性质及其在食品中的应用[D].无锡轻工业学院硕士论文 ,1989 .8~9
7 Lowry O H . Rosebrongh N J , Farr A L et al . Protein measurement with the folin phenol reagent[J]. Biol Chem , 1963 265 ,1951
8 Huisman H , Pradanos P . The Effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration[J]. J Membr Sci , 2000 ,179 : 79~91
9 Munir ,Cheryan . Ultrafiltration handbook[M]. Technomic Publishing CO ,Inc ,1986 . 89~91
10 Richard D Noble , S Alexander Stern . Membrane Separations Technology Principles & Applications [M]. Elsevier Science B . V ,1995 . 45 ~ 48 ; 54 ~ 55
11 Wakeman R J . Progress in filtration and separation [M]. Eksevier Science Publishers B . V . ,1986 . 101 ~176
12 Ronald W Rousseau . Handbook of Separation Process Technology[M]. Canada : John Wiley&Sons , Inc ,826~840

Ultrafiltration Techniques with Ceramic Membrane for
Extracting Glycoprotein from Waster Water
of Sweet Potato Starch Production

Cheng Kewei Xu Shiying Wang Zhang

(School of Food Science and Technology , Southern Yangtze University , Wuxi , 214036)

ABSTRACT A kind of glycoprotein with biological activity exists in waste water of sweet potato starch production. Ultrafiltrator with ceramic membrane was used in extracting of the glycoprotein. The effects of different technical parameters such as pH , timd (*t*) , pressur(ΔP) , tempeatur(*T*) , cross-flow velocity(*u*) on Flux were studied. It was shown that the optimum ultrafiltraion conditions were pH=6.5 , ΔP =0.35MPa , *T*=20℃ , *u*=2m/s. Under the optimum conditions , the glyco-protein solution was concentrated to 1/8.3 of original volume. The retention and yield rate of glyco-protein is 91 % and 73 % respectively.

Key words sweet potato , waste water , glcoprotein , untrafiltration , techniques condition