

甘薯淀粉生产的废液中 提取糖蛋白的超滤工艺研究

(江南大学食品学院, 无锡 214036) 程珂伟 许时婴 王璋

工
艺
技
术

摘 要:甘薯生产淀粉的废水中含有一种具有生理活性的糖蛋白, 本文利用中空纤维超滤设备对废水进行初级浓缩, 以达到获得较高浓度的糖蛋白溶液的目的, 研究了 pH、时间、压力、温度、浓度对渗透通量的影响, 得出最佳的操作条件为 0.17MPa, pH=6.5, 温度 25℃, 进料浓度小于 0.15%。

关键词:甘薯, 废水, 糖蛋白, 超滤

Abstract: There is a kind of glycoprotein with excellent physiological function in the sweet potato. The method for concentration of the protein from waste water of sweet potato starch production was determined. The effects of pH, time, pressure, temperature and concentration were investigated. The best processing condition is 0.17MPa, pH=6.5, 25℃, sample concentration less than 0.15%.

Key words: sweet potato; waste water; glycoprotein; ultrafiltration

中图分类号: TS239 文献标识码: A
文章编号: 1002-0306(2003)10-0109-03

在我国, 甘薯的应用主要是生产淀粉或粉丝和饲用。国内众多的甘薯淀粉和粉丝厂每天都要产生大量的废水, 这些废水的 BOD 和 COD 值都远远超过国家废水排放的标准^[1], 如果直接排放将会造成严重的水污染, 所以每年甘薯淀粉和粉丝厂家都在废水的治理方面投入大量的人力和物力。而造成水质污染的主要原因是废水中含有大量的蛋白质类物质。

日本的营养学家发现, 甘薯中存在一种多糖与蛋白质混合物, 对人体有特殊的保护作用, 能保持消化道、呼吸道、关节腔、膜腔的润滑和血管的弹性。如果我们能够从甘薯生产的废液中将这种糖蛋白类物质提取出来, 那么不但可以得到一种重要的生理活性物质, 也可以减少废水中的污染, 解决环保的问题。

从甘薯中提取糖蛋白的研究目前在国内外还很

少, 少数的研究集中在从甘薯的叶、皮、肉中直接提取^[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还未见报道。本研究的目的是应用中空纤维超滤设备对甘薯淀粉生产中的大量废水进行初级浓缩, 得到较高浓度的糖蛋白溶液, 为糖蛋白的进一步提取作准备。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

甘薯 常州溧阳产, 紫罗兰 3 号, 购于无锡青山湾市场。

超滤装置 南京化工大学膜科学研究所提供, 中空纤维内压式超滤设备, 截留分子量 10,000, 膜面积 2m², 膜材料为聚砜。

1.2 分析方法

1.2.1 总糖含量的测定 苯酚-硫酸法^[4]。

1.2.2 游离单糖含量的测定 称取一定量的样品, 加入一定量的乙醇到终浓度 70%, 在磁力搅拌器上搅拌 3h, 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^[5]。

1.2.3 总蛋白和游离蛋白含量的测定 凯氏定氮法^[6]。

1.2.4 结合蛋白的测定 Sevag 试剂除去游离蛋白^[7], 然后凯氏定氮法测定。

1.3 工艺流程

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

2 结果与讨论

2.1 超滤物料 pH 的选择

从表 1 中可以看出, 原料液中主要的大分子成分以蛋白质为主, 而 pH 对蛋白质类物质在溶液中的状态有很大的影响。所以, 在物料进行操作前有必要选择合适的 pH。

从表 2 可以看出, 料液的 pH 在 2~3, 6~7 之间是澄清的, 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 pH4~5 范围内,

收稿日期: 2003-01-22

作者简介: 程珂伟(1976-), 博士研究生, 研究方向: 食品大分子结构与功能。

表1 甘薯淀粉生产废液主要成分

| 总糖(%) | 游离单糖(%) | 多糖(%) | 总蛋白(%) | 游离蛋白(%) | 结合蛋白(%) |
|-------|---------|-------|--------|---------|---------|
| 0.260 | 0.224 | 0.036 | 0.070 | 0.030 | 0.040 |

表2 pH对甘薯淀粉生产废液状态的影响

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

pH在等电点时,蛋白质的溶解度是最低的,在这种pH下进行超滤,蛋白质类物质很容易沉淀而堆积在膜的表面,甚至在压力下会使膜孔堵塞,造成严重的浓差极化和膜污染。其次,料液中主要成分是蛋白质类物质,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质的丧失^[7],所以碱性条件也是不宜选择的。可以看出,pH保持在2~3或6~7之间是最佳的进料条件。

经过多次测量,甘薯淀粉生产的废液pH在6.5~6.7之间,所以不需要通过任何酸碱处理,保持这个pH进行超滤是最佳的。

2.2 超滤通量和操作时间的关系

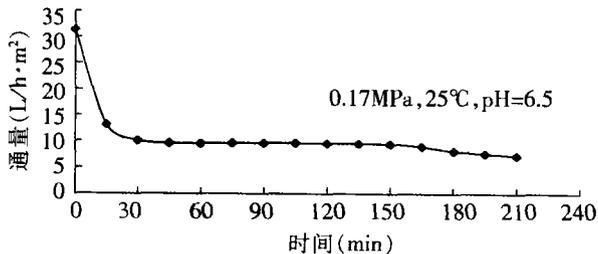


图1 超滤通量和时间的关系

从图1可以看出,通量随时间变化分三个阶段:

第一阶段:通量迅速降低阶段。在开始的15min内,通量迅速衰减,原因是物料中的溶质在和膜接触的过程中,迅速产生了浓差极化、凝胶层、孔堵塞、膜吸附等一系列现象,而这些现象的产生都增加了通过的阻力,导致通量的迅速下降。

第二阶段:通量缓慢减低,趋于平稳。在50min到165min内,通量缓慢下降,这是因为在浓缩的过程中不断加入较稀的物料,由于物料浓度变化不大,在压力保持不变的条件下,浓差极化、凝胶层、孔堵塞、膜吸附增加的幅度很小,透过阻力增加很小,通量也下降很慢。

第三阶段:通量下降阶段。在165min后,通量开始下降,一方面是因为膜表面和膜孔内,经过长时间的超滤,已经堆积了大量的凝胶层和吸附物;另一方面是因为这段时间已经是超滤的结尾阶段,不再加入物料,随着透过液的不不断渗出,物料浓度不断加大,凝胶层不断加厚,而且膜的污染程度也不断加大,通量下降较明显^[8,9]。

所以,本实验采用的膜在对甘薯淀粉生产的废水进行超滤浓缩时,超滤165min左右必须对膜进行清洗,恢复通量后再使用,否则容易造成膜的严重污染。

2.3 超滤通量和操作压力的关系

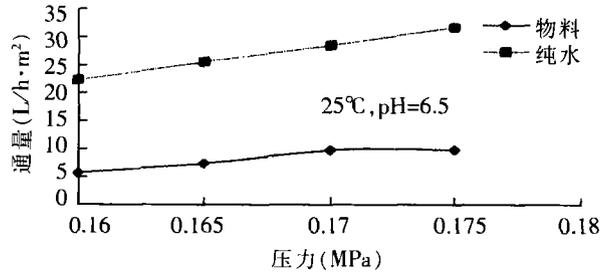


图2 超滤通量和操作压力的关系

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的现象,通量只和压力有关。而物料在压力较小时,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,凝胶层和吸附迅速形成并加大,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^[9,10]。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,增加膜污染的危险,反而使通量降低,更严重的还会将膜压实,造成膜不可逆的损坏。

由于本实验采用膜的规定操作压力上限为0.175MPa。压力在0.17~0.175MPa间通量保持不变(见图2),而膜长期在极限压力下操作容易造成膜的破损,所以综合考虑,适合本膜件的压力为0.17MPa。

2.4 超滤通量和操作温度的关系

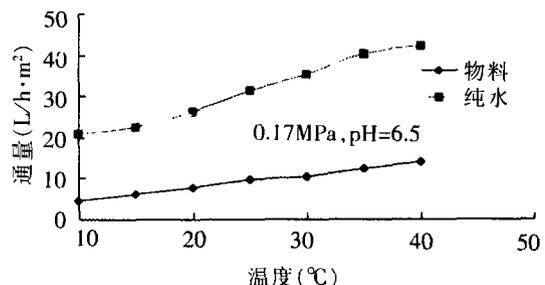


图3 超滤通量和操作温度的关系

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,这是因为随着操作温度的提高,物质的扩散系数增大,粘度减小,在

相同的压力下,物料凝胶层表面的切线流速增加,凝胶层中由界面边界向液相主体的反向扩散增加,减少浓差极化的影响,使物料的透过阻力减小,通量提高^[11]。

虽然物料的操作温度提高可以提高通量,但是在选择物料操作温度时还要综合考虑膜的耐受能力和物料对温度的敏感程度。由于本实验采用的膜本身的耐受温度为40℃,并且不宜在40℃附近长期操作,而且实验的物料是生物活性物料,在高温下长时间运行会导致活性的丧失,所以本实验选用室温25℃。

2.5 超滤通量和物料浓度的关系

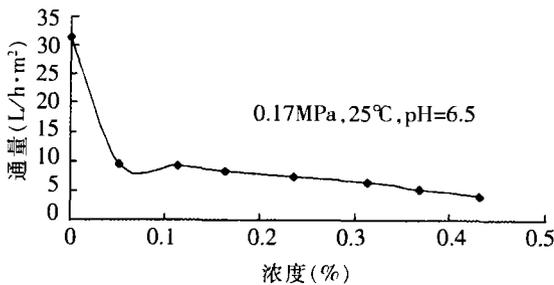


图4 超滤通量和物料浓度的关系

从图4中可以看出,随着物料浓度的提高,通量也随着下降,这是因为随着物料浓度的提高,物料的粘度增大,物料间的作用力增加,在一定的压力下,浓差极化加重,凝胶层加厚,透过阻力增加,通量降低。而且物料浓度的升高,也增加了膜污染的机会^[12,13]。所以,物料的进料浓度不应过高,以低于0.15%为宜,并在浓缩的过程中不断地添加未浓缩的料液,否则很容易造成膜通量迅速降低。

2.6 最佳操作条件、浓缩比、截留率

从以上的试验可以得出,通过超滤对甘薯淀粉生产废液进行初级浓缩的最佳条件为0.17MPa, 25℃, pH=6.5, 进料浓度0.04%。在此操作条件下,得出浓缩液中结合蛋白的得率,如表3所示。

3 结语

采用的中空纤维膜对甘薯淀粉生产废液进行初

级浓缩的最佳工艺参数为:压力0.17MPa, pH=6.5, 温度25℃, 进料浓度小于0.15%。将100L料液进行浓缩,浓缩比为7.7:1,结合蛋白的截留率为68.25%。试用其它的膜管件,提高截留率将是进一步研究的目标。

参考文献:

- [1] 王国扣.薯类淀粉厂的废水特性及处理方法[J].淀粉与淀粉糖,1997(4):40~44.
- [2] Kusano-Shuichi, et al. Isolation of Antidiabetic Components from White-Skinned Sweet Potato(Ipomoea batatas L[J].Biosci-Biotechnol-Biochem,2001,65(1):14~109.
- [3] 阙健全,等.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] 张维杰.糖复合物生化研究技术[M].浙江大学出版社,1994.11.
- [5] 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.无锡轻工业学院硕士论文.
- [6] GB5009.5-85.
- [7] H Huisman, P Pradanos. the Effect of Protein-protein and Protein-membrane Interactions on Membrane Fouling in Ultrafiltration[J].Membr Sci, 2000,179:79~91.
- [8] Ronald W. Rousseau. Handbook of Separation Process Technology[M]. John Wiley & Sons, Inc, Canada:826~840.
- [9] Richard D Noble, S Alexander Stern. Membrane Separations Technology Principles & Applications [M]. Elsevier Science B V, 1995.45~48.
- [10] R J Wakeman. Progress in filtration and separation[M]. Eksevier Science Publishers B V, 1986.101~176.
- [11] 陈洪钊,刘家祺.化工分离过程[M].化学工业出版社,1995.211~214.
- [12] 蒋维钧.新型传质分离技术[M].化学工业出版社,1995.173~177.
- [13] Gourgues, C, Aimar P, Sanche Z.V. Ultrafiltration of bentonite suspensions with hollow fibers membranes[J].Membr Sci,2001,74:51~69.

表3 超滤各组分含量与截留率

| | 总糖(%) | 游离单糖(%) | 多糖(%) | 总蛋白(%) | 游离蛋白(%) | 结合蛋白(%) | 体积(L) |
|------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|-------|
| 原料液 | 0.260 | 0.224 | 0.036 | 0.070 | 0.030 | 0.040 | 100 |
| 透过液 | 0.015 | 0.090 | 0.060 | 0.015 | 0.012 | 0.004 | 87 |
| 浓缩液 | 0.240 | 0.020 | 0.220 | 0.318 | 0.110 | 0.210 | 13 |
| 截留率 | - | - | - | - | - | 68.250 | - |
| 浓缩比 | - | - | - | - | - | - | 7.7:1 |
| 粗糖蛋白 | 36.870 | 1.650 | 35.220 | 63.540 | 12.840 | 50.700 | - |

一套《食品工业科技》在手 纵观食品工业发展全貌