

树脂及活性炭吸附技术回收大豆乳清 中的异黄酮和低聚糖^{*}

袁其朋¹ 张恭孝² 姜 焱¹

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 泰山医学院, 山东 271000)

摘要 对用树脂及活性炭吸附方法回收大豆乳清废水中的大豆异黄酮和低聚糖进行了研究。测定了树脂及活性炭吸附饱和曲线, 研究了异黄酮和低聚糖的洗脱条件, 建立了该法处理大豆乳清废水回收大豆异黄酮和精制大豆低聚糖的工艺。结果表明: 处理 1t 废水, 约可回收 40% 的大豆异黄酮 130g, 精制大豆低聚糖浆 9kg, 并将乳清废水的 COD 和 BOD 分别由 13600 和 7800 降至 960 和 340。本法处理乳清废水可创造良好的经济效益。

关键词 异黄酮; 低聚糖; 树脂吸附洗脱; 活性炭吸附洗脱

中图分类号 S 565.1 文献标识码 A 文章编号 1000-9841(2003)01-0006-05

大豆异黄酮(soybean isoflavone)是具有 α -苯基色原酮结构的化合物群。近年来研究表明, 大豆异黄酮具有许多重要的生理功能, 如预防乳腺癌、前列腺癌, 降低血清胆固醇, 预防心血管疾病, 治疗妇女更年期综合症, 预防老年人的骨质疏松症等^[1,2]。

生产大豆分离蛋白时产生的大豆乳清废水中含有相当量的大豆异黄酮和低聚糖, 近年来由于大豆分离蛋白生产规模的不断扩大, 水污染问题日益严重。传统的污水处理方法因投资大, 运行费用高, 无产出, 降低了企业治理废水的积极性。利用膜分离技术处理大豆乳清废水可回收有价值的低聚糖^[3], 但无法回收价值更高的异黄酮。

本文提出了以树脂和活性炭吸附为技术基础的大豆乳清废水处理技术, 考察了树脂及活性炭吸附饱和曲线, 研究了异黄酮和低聚糖的洗脱条件, 建立了该法处理大豆乳清废水回收大豆异黄酮和精制低聚糖的工艺。

1 实验流程、装置与方法

1.1 实验流程

乳清废水 → 超滤 → 树脂吸附洗脱 → 活性炭吸附洗脱 → 废水

↓ ↓ ↓

不溶性蛋白 异黄酮 低聚糖

1.2 大孔吸附树脂及吸附柱

AB-8 树脂, 弱极性聚合物大孔吸附树脂, 购于

南开大学化工厂。

玻璃柱: $\Phi 26 \times 400$, 装填高度为 300。

料液流速: 5mL/min

异黄酮采用 70% 的乙醇洗脱, 流速: 5mL/min

1.3 活性炭及吸附柱

活性炭, 80 目粉碳, 购于北京光华木材厂。

玻璃柱: $\Phi 100 \times 1100$, 装填高度为 800。

料液流速: 15mL/min

低聚糖采用 60% 的乙醇洗脱。

1.4 分析方法

大豆低聚糖用 HPLC 进行分析。色谱条件: 测糖专用柱; 柱温 80℃; 流动相, 超纯水, 0.5mL/min; 检测器, RID-6A。

大豆异黄酮用 HPLC 进行分析。色谱条件: 柱温, 45℃; 流动相, 30% 甲醇 + 70% 乙酸水溶液(乙酸浓度 5%), 流速, 1mL/min; 检测器, SPD-6AV, 检测波长 254nm。

柱型: C18 反相柱, 长 250 mm, 内径 4.6mm。

水苏糖, 棉子糖, 染料木甙(genistin)和大豆黄甙(daidzin)的标准品由美国 Sigma 公司提供。

COD、BOD 测定均采用国家环保局提供的标准方法。

1.5 乳清废水物化特性

大豆乳清废水由山东济宁大豆分离蛋白厂提

* 收稿日期: 2002-02-23

作者简介: 袁其朋(1969-) 男, 博士, 教授, 研究方向制药工程。

供, 其 BOD 和 COD 分别为 7800 和 13600 mg/L, 其它指标如表 1 所示。

表 1 大豆乳清废水各项指标

Table 1 The composition of soybean whey wastewater

组分名称 Compositions	染料木甙 Genistin	大豆黄甙 Daidzin	总异黄酮 Total isoflavones	水苏糖 Stachyose	棉子糖 Raffinose	蔗糖 Sacrose	总单糖* Total mono- saccharides	总糖 Total sugar
含量 (mg/ml) Content	0.0346	0.0252	0.0598	5.6	1.7	4.1	1.2	12.6

*注: 总单糖指葡萄糖、木糖和果糖之和。

2 结果与讨论

2.1 AB-8 树脂异黄酮吸附容量

在保证异黄酮被充分吸附的条件下, 增大上样量, 一方面可提高柱子的利用率, 另一方面又可得到较高浓度的洗脱液, 从而减少能耗。为了使吸附柱

的吸附能力达到最大, 对 AB-8 树脂的吸附能力进行测试。利用超滤^[1] 除去废水中的蛋白, 使超滤透过液连续进入吸附柱, 测流出液中异黄酮浓度变化, 得树脂柱的吸附穿透曲线。

从图中可得出大豆黄甙和染料木甙的吸附过程的穿透点 Vb 分别为 24L 和 30L, 饱和点 Ve 分别为 44L 和 50L, 此时 AB-8 柱完全吸附饱和。因此, 对

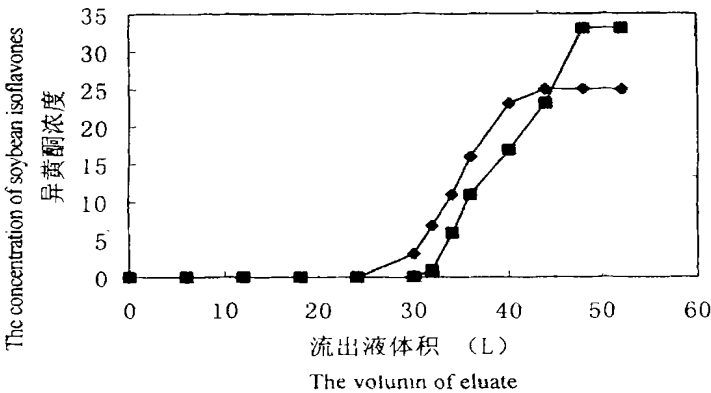


图 1 AB-8 柱异黄酮吸附穿透曲线

Fig. 1 The penetration curve of soybean isoflavone absorbed by AB-8 column

(◆: 大豆黄甙, ■: 染料木甙) (◆: daidzin, ■: genistin)

于该吸附柱, 合适的上样量为 24L。

2.2 异黄酮洗脱曲线

在用乙醇洗脱前, 先用去离子水淋洗除去糖、盐

等杂质, 直至洗脱液电导率小于 50mS/cm。然后采用 70% 的乙醇洗脱。洗脱曲线如图 2 所示, 洗脱液用量为 400mL 70% 的乙醇。将洗脱液减压蒸馏至小

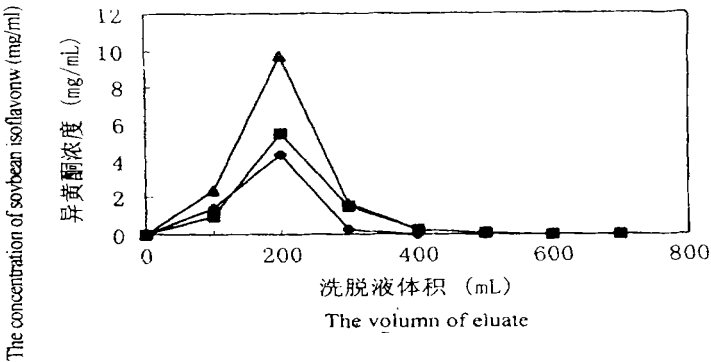


图 2 异黄酮洗脱曲线

Fig. 2 The elution curve of soybean isoflavones

(◆: 大豆黄甙, ■: 染料木甙, ▲: 总异黄酮) (◆: daidzin, ■: genistin, ▲: total soybean isoflavones)

体积,真空干燥,得黄色固体 3g,总异黄酮含量为 41%,其中染料木甙为 25.07%,大豆黄甙为 15.93,异黄酮总收率约为 91.4%。

2.3 活性炭柱上样量的确定

在使单糖和低聚糖能够分离的情况下,增大上样量,既可使更多混合物得到分离,又可得到较高浓

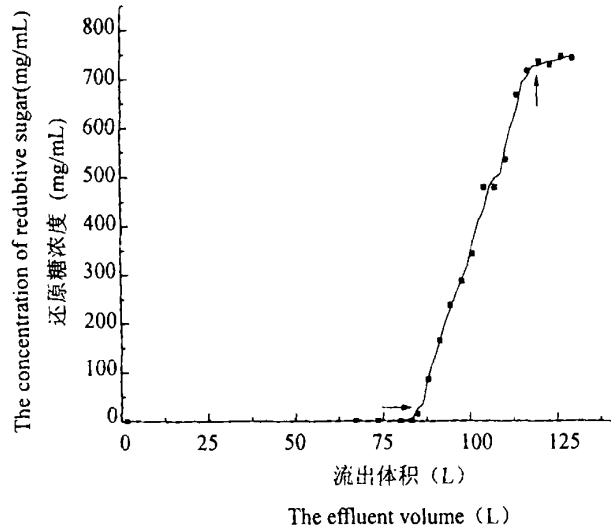


图3 活性炭柱吸附穿透曲线

度的洗脱液。为了使活性炭柱的分离能力达到最大,对活性炭柱的吸附容量进行测试。让经 AB-8 吸附树脂吸附后的乳清废水连续进入活性炭柱,测定流出液中总糖浓度的变化,得固定床的吸附穿透曲线。糖浆进样速率为 15ml/min,定时取样分析。

从图中可得出吸附过程的穿透点 V_b 为 84L,饱和点 V_e 大约为 120L,此时活性炭柱完全吸附饱和。因此,对于该吸附柱,合适的上样量为 80L。

2.4 低聚糖洗脱条件的确定

活性炭为非极性吸附剂,在水溶液中吸附力最强,在有机溶剂中吸附力较弱。活性炭对各种糖的吸附力不同,特别是聚合度不同的糖,聚合度越大,活性炭对糖的吸附越强。利用此性质可用于不同聚合度糖的分离,也可用于同聚合度的不同寡糖之间的分离^[4]。

由表 1 可以看出,乳清废水中除水苏糖和棉子糖两种有效成分外,还含有蔗糖和部分单糖。利用活性炭柱的分级分离功能,可得到水苏糖、棉子糖含量高的大豆低聚糖。

分别用水、5%乙醇、15%乙醇及 60%乙醇洗

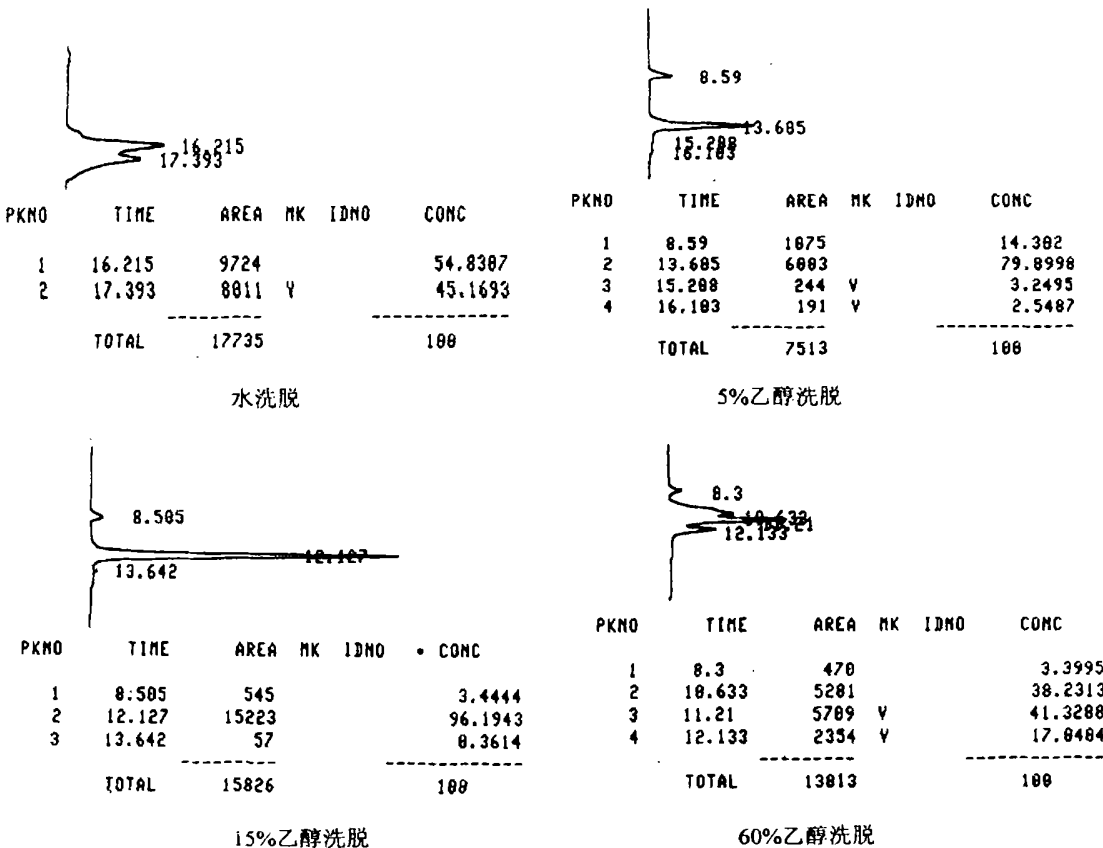


图4 活性炭柱分级洗脱 HPLC 色谱图

Fig. 4 The HPLC chromatogram of the active carbon column gradient eluting

脱。各洗脱级分的色谱图如图 4。从中可以看出,水洗出的为葡萄糖和木糖等单糖,5%乙醇洗出的为蔗糖,15%乙醇将棉子糖洗出,洗出的蔗糖和棉子糖均为单组分,60%乙醇将未被洗脱的棉子糖及水苏糖全部洗出。洗脱过程中水、5%乙醇、15%乙醇对糖的洗脱十分缓慢,36L 水,60L5%乙醇才能使洗脱液中糖浓度降至很低,分别将单糖与蔗糖较为完全洗脱。实验中采用 50L15%乙醇洗脱,由于所用洗脱体积不够,只将大部分棉子糖洗出,剩余棉子糖被 60%乙醇洗出。60%乙醇洗脱速度很快,30L 即可将糖全部洗出。

由于本研究目的只在将葡萄糖、木糖及蔗糖脱除,保留棉子糖和水苏糖等活性成分,因此活性炭柱上样后,先用 5%的乙醇洗脱除去葡萄糖、木糖等单糖及蔗糖,再用 60%乙醇将其它低聚木糖成分洗脱,即可得到较高含量的大豆低聚糖。

因此确定洗脱条件如下:用 60L5%的乙醇洗脱除去单糖及二糖,再用 30L60%的乙醇洗脱棉子糖和水苏糖。回收 60%的乙醇,得富含水苏糖和棉子糖的大豆低聚糖糖浆 730 g。经高效液相色谱分析,其含量与日本生产的精制大豆低聚糖组成的对比如表 2 所示。结果表明,本研究生产的大豆低聚糖中

表 2 大豆低聚糖组成(%)

Table 2 The compasition of soybean oligosaccharides (%)					
产品 Products	水分 Water	水苏糖 Stachyose	棉子糖 Raffinose	蔗糖 Sucrose	单糖 Monosac- charides
日本生产 Made in Japan	24	52	17	5	2
本研究生产 Mede in our lab.	24	58	17	1	未检出

蔗糖含量低于日本生产的大豆低聚糖。

2.5 大豆乳清废水处理结果

大豆乳清废水经树脂及活性炭吸附,其 COD 和 BOD 变化如表 3 所示。从表中可以看出,大豆乳清废水经树脂和活性炭吸附,COD 和 BOD 均已大幅度降低,从而减小了后处理的负担。

2.6 经济效益分析

以处理 1t 大豆乳清水为例,约可得到 40%的大

表 3 大豆乳清废水 BOD、COD 变化
Table 3 The change of BOD & COD in soybean whey wastewater

废水 Wastewater	BOD(mg/L)	COD (mg/L)
树脂柱流出液 Elution from resin column	4300	8200
活性炭柱流出液 Elution from active carbon column	340	960

豆异黄酮 130g (1600 元/kg),精制大豆低聚糖浆 9kg (50 元/kg),总价值约为 660 元人民币。主要消耗为回收 400L60%和 800L5%的乙醇所需的蒸汽,约为 700kg 蒸汽,考虑乙醇消耗,总费用不超过 100 元。具有较好的经济前景。

3 结论

利用树脂及活性炭吸附技术处理大豆乳清废水,可回收价值很高的异黄酮和大豆低聚糖,并大幅度降低排放废水的 BOD 和 COD,减少环境污染,具有良好的社会效益。利用该工艺处理大豆乳清废水,还具有较好的经济前景。

参 考 文 献

1 Kelly, Graham, Edmund. Health Supplements Containing Phyto- oestrogens[R] . Analgues or Metabolites Thereof, WO 93/23069, Nov. 25, 1993

2 Greg Peterson, Stephen Barnes. Genistein Inhibition of the Growth of Human Breast Cancer Cells: Independence from Estrogen Receptors and the Multi- drug Resistance Gene[J] . Biochemical and Biophysical Research Communications 1991, 179(1):661- 667.

3 袁其朋, 马润宇. 膜分离技术处理大豆乳清废水[J] . 水处理技术, 2001, 27(3): 161- 163

4 Whister R. L., Bemiller J. N., in Whister R. L., Wolfrom M. L., Ed; Methods in Carbonhydrate Chemistry[J] . Vol. 1, 357- 359, Academic press, NY, 1962

RECOVERY OF SOYA ISOFLAVONES AND OLIGOSACCHARIDE FROM SOYBEAN WHEY WASTEWATER BY ADSORPTION AND DESORPTION OF RESIN AND ACTIVE CARBON

Yuan Qipeng¹ Zhang Gongxiao² Jiang Yan¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;
2. Taishan Medical College, Shangdong, 271000)

Abstract The study of the recovery of soybean isoflavone and oligosaccharides from soybean whey wastewater by adsorp-

tion and desorption of resin and active carbon was conducted. The adsorption saturation curve of isoflavone on resin column and oligosaccharide on active carbon column was determined, and the condition of desorption by use of 5%—60% ethanol concentration was also investigated. The results showed that 130 g isoflavone with the content of 40% and 9 kg oligosaccharide were obtained from 1 ton of soybean whey wastewater, and the COD and BOD decreased from 13600 and 7800 to 960 and 340 respectively. The process can achieve great economic benefit.

Key words Isoflavone; Oligosaccharide; Adsorption and desorption by resin; Adsorption and desorption by active carbon

《大豆科学》征稿简则

《大豆科学》是黑龙江省农业科学院主办的大豆专业学术性期刊,作为我国大豆学术界唯一的学报,现已收入国内外重要数据库和文摘刊物收录文献源的重点核心期刊。国内外公开发行人,大16开80页。它是以大豆作物为主体,论述大豆作物本身问题的农业科学刊物,反映我国大豆科学的最新研究成果。主要刊登有关大豆遗传育种、品种资源、生理生态、耕作栽培、植物保护、营养施肥、大豆生物技术和大豆食品加工等方面的学术论文、科研报告、研究简报、国内外研究述评、学术活动简讯和新品种介绍等。读者对象是从事大豆科学研究、生产的科技工作者和大专院校师生。

本刊要求来稿:

1. 内容充实、数据可靠、论文有据、文字精练。每篇论文一般在6000字以内(包括图表及图版)。在文前写300—500字中文摘要,文后附300—500词的英文摘要。中英文摘要后请附3—5个关键词。研究简报不要超过3000字。研究简报、综述不要英文摘要,但需附英文题目,单位及作者姓名。英文摘要中的作者姓名和我国地名请用汉语拼音字母书写。

2. 文稿要求计算机激光打印(A4),量和单位按国家法定计量单位以及国际标准中关于量和单位的规定书写。基金项目及课题来源请注明。首页下方请附第一作者简介,姓名(出生年—)性别、职称、学位及研究方向。

3. 文稿中图表尽量精简,只附最必要的。图和表中所有中文均需附英文对照,图上数字与文字一律用6号字,线条要均匀、清晰,表需制成三线表,照片要清晰,层次分明。

4. 参考文献选主要的列入,未公开发表的不要引入,如期刊写明作者,文献题名,文献代码,刊名,出版年,卷(期);起止页。著作:著者,书名代码,版本(第一版不著录)、出版地,出版者,出版年,起止页。著作者不超过3位时,全部著录,责任者超过3位时,只著录前3位责任者,其后加“等”。参考文献引文题名后标明参考文献类型,各类文献代码分别为:专著[M],论文集[C],报纸文章[N],期刊文章[J],学位论文[D],报告[R],标准[S],专刊[P]。

5. 本刊只接受未曾公开发表过及未曾投寄其它出版社的论文,请勿一稿两投。

6. 对选用的稿件本刊有权做适当文字删改,或退请作者修改,来稿刊登与否由编委会审定。文章通过终审后,请提供软盘,可用Word, WPS, 北大方正等格式。稿件一经刊出,按篇酌付稿酬,并赠送2本样刊。

来稿请寄:哈尔滨市南岗区学府路368号《大豆科学》编辑部。

邮政编码:150086 电话:0451—6668735 E-mail: dadonkx@sina.com