

超滤/纳滤在大豆乳清资源化处理中的应用研究

吕斯濠^{1,2}, 张从良¹, 陈福明², 王 岩¹, 王晓玉³

(1. 郑州大学化学工程学院, 郑州, 450002; 2. 深圳清华大学研究院, 深圳, 518057; 3. 哈尔滨宏兴水处理公司, 哈尔滨, 150090)

摘要 研究了超滤和纳滤在大豆乳清资源化处理中的应用效果, 结果表明采用 MWCO5kDa 的 PS 亲水 UF 膜切向流过滤大豆乳清时, 膜通量随乳清浓缩比(VCR)的增大而迅速衰减, 当 VCR 大于 8 以后, 膜通量衰减速率减缓; 该超滤膜对蛋白质、盐类、糖份和异黄酮的平均截留率分别为 90%、3%、7.2%和 6.1%。采用聚酰胺 NF-1812(MWCO360Da)切向流过滤 UF 透过液时, 当 VCR 小于 3 时, 膜通量基本上随 VCR 增大而线性衰减, 其后变化相对缓慢; 该 NF 膜对盐份截留率小于 20%, 对糖份和异黄酮的平均截留率分别为 95%和 85%左右。

关键词 超滤; 纳滤; 大豆乳清; 蛋白质; 低聚糖; 异黄酮

中图分类号 TQ932 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2007)04-0597-06

APPLICATION OF UF/NF IN RESOURCE RECLAMATION OF SOYBEAN WHEY

LU Si-hao^{1,2}, ZHANG Cong-liang¹, CHEN Fu-ming², WANG Yan¹, WANG Xiao-yu³

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450002; 2. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen, 518057; 3. Hongxing Water Treatment Technology Corporation, Harbin, 150090)

Abstract The application of ultrafiltration and nanofiltration in the resource reclamation of soybean whey was studied. The results revealed that while a hydrophilic PS UF membrane (MWCO 5kDa) was adopted in filtrating the soybean whey under a crossflow manner, the permeate flux declined with the increase of volume concentration ratio (VCR), on condition that VCR was larger than 8, the decline rate was slower comparatively. The UF retaining ratios of protein, salinity, sugar and isoflavones were around 90%, 3%, 7.2% and 6.1% respectively. The UF permeate was treated with a polyamide NF (NF-1812, MWCO360Da, FILMTECT) which had a salinity retaining ratio below 20%, sugar and isoflavones retaining ratio about 95% and 85%. While VCR was less than 3, the NF permeate flux would decline linearly with the increase of VCR, thereafter, it changed relatively slowly.

Key words Ultrafiltration; Nanofiltration; soybean whey; Soy protein; Oligosaccharides; Isoflavones

收稿日期: 2006-12-08

基金项目: 深圳市科技三项基金资助项目(S040145)

作者简介: 吕斯濠(1974-), 男, 博士, 主要从事化工分离及工业废水资源化研究。Tel: 0371-63888525; E-mail: sihaolu@sina.com

大豆乳清是大豆分离蛋白生产过程中的副产物,含有乳清蛋白、低聚糖和异黄酮等功能性成分^[1,2]。目前我国企业一般将其作为废水进行处理,不仅浪费了有用资源,而且处理难度大、费用高^[3]。因此,对大豆乳清进行资源化处理,回收其中的功能性物质成为近年来我国研究的热点之一。研究表明^[4~11],日益发展的膜分离技术是实现该目的的有效途径。根据大豆乳清中各物质相对分子质量的不同,采用膜分离技术逐级处理大豆乳清,依次提取其中的乳清蛋白、低聚糖和异黄酮等,可以实现环境和经济效益的统一。本研究研究了超滤和纳滤在大豆乳清资源化处理中的应用效果,为其工业化应用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 大豆乳清液

实验在哈高科大豆食品有限公司进行,大豆乳清直接来自于大豆分离蛋白生产线,经过预处理(pH 值 4.5、加热 95℃、静置沉淀 60 min 和微滤 0.5 μm)后,乳清中主要物质含量如表 1 所示。

表 1 预处理后大豆乳清主要物质含量
Table 1 Characteristics of soybean whey after pretreatment

项 目 Item	含 量 Content
蛋白质(%) Protein	0.30
总 糖(%) Sugar	1.09
异黄酮(mg/mL) Isoflavones	0.198
电导率(ms) Conductanee	8.15
pH	4.5

1.2 实验设备和方法

实验装置如图 1 所示,其中膜件分别采用安得膜分离技术工程(北京)有限公司生产的亲水性 PS 超滤膜(MWCO5kDa)和聚酰胺 NF-1812 纳滤膜(MWCO360Da),有效膜面积均为 0.4m²。

首先将大豆乳清盛放在贮液罐内,调整 pH 值后通过进料泵送入超/纳滤膜件中进行过滤,透过液进入贮液罐,当浓缩液浓缩倍数(VCR)增大至一定程度时,停止过滤,将浓缩液取出,换料重新进行过滤。当膜的污染情况较重时,进行水力冲洗和化学

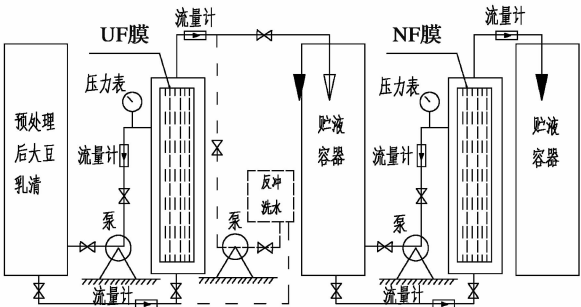


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup
清洗恢复膜的通量,然后进行下一轮实验。

1.3 分析方法

蛋白质测定:半微量凯氏法;总糖测定:蒽酮—硫酸成色法;总异黄酮测定:紫外分光光度法;含盐量采用电导率法测定;pH 采用玻璃电极法测定。

2 结果与讨论

2.1 超滤运行效果

2.1.1 超滤操作参数 随着温度的升高,蛋白质的粘度降低,溶液扩散性增强,超滤膜的渗透速度增大,但过高的温度会造成蛋白质凝胶化,且超滤膜的允许温度一般低于 50℃。在实际生产过程中,大豆乳清的温度一般在 40℃~50℃之间,所以较易满足超滤的需求。

超滤膜的工作压力差一般为 0.1~0.7 MPa^[12],随着压力的增大,膜的初始渗透通量逐渐增加,但压力越大,膜污染及浓差极化现象越严重,渗透阻力越大,膜通量衰减加快,稳定渗透通量就越小,且膜清洗难度和操作能耗均加大。根据文献^[4~10]报道,不同研究者虽然选择了不同的操作压力,但均分布在 0.15~0.3 MPa 范围内。笔者曾对此进行过研究^[13],结果表明较低的压力更利于超滤的运行。本研究主要研究 UF 对异黄酮等物质的截留效果,为便于操作,超滤压差一般控制在 0.12 MPa~0.13 MPa 之间。

pH 值分别为 4.5 和 7.0 时大豆乳清超滤的膜通量变化,如图 2 所示,可以看出,pH 值不同,膜的通量变化也明显不同。pH 为 7.0 时,随着料液 VCR 的增大,膜通量由初始的约 17 L/m²h 迅速衰减,相对稳定的通量约为 7 L/m²h;而 pH 为 4.5 时,膜初始通量与 pH 为 7.0 时基本相同,但膜通量

衰减速度要快得多,在通量小于 5 L/m²h 后衰减速率相对变缓,当 VCR 达到 8 时,通量稳定在 3 L/m²h 左右,说明 pH 为 7.0 时的膜通量比 4.5pH 值时更高,这可能是由于 pH 为 4.5 是蛋白质的等电点,此时蛋白质的溶解度最低,蛋白质更易于在膜表面或膜孔内沉淀,致使膜的污染加重,膜通量衰减更快^[7~10]。

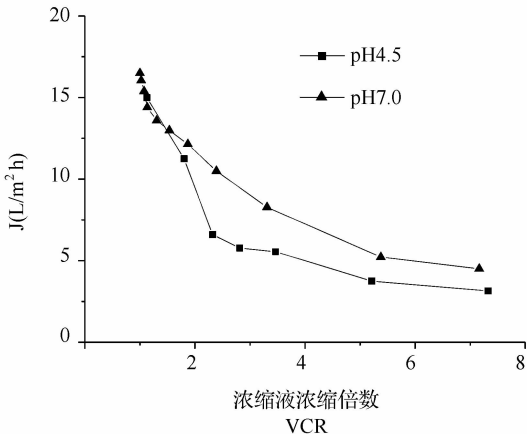


图 2 不同 pH 下 UF 膜通量随 VCR 的变化

Fig. 2 Variation of UF permeate flux along with VCR at different pH

2.1.2 UF 对含盐量的影响 超滤过程中乳清电导率的变化如图 3 所示,随着 UF 过滤的进行,乳清液不断被浓缩,UF 膜表面沉积的蛋白质越来越多,污染加重,则膜对盐份的透过能力略有下降,而 VCR 达到 7 以后,UF 浓缩液中电导率为 8.24 ms,略大于乳清原液的 8.15 ms。随着 VCR 的不断增大,UF 透过液的电导率不断减小,反映出膜表面由于沉积了蛋白质污染层,其对盐份的透过能力不断减弱。但由图可以看出,透过液电导率的减小幅度不大,透过液电导率与乳清原液电导率的比值在 94.97%~99.88%之间,说明该 UF 膜对盐份的截留较少。比较乳清在 pH 为 4.5 和 7.0 时的膜过滤,可以看出 pH 为 4.5 时,UF 透过液中盐含量略小,这反映出在蛋白质等电点时,蛋白质对膜的污染相对更重,膜对盐份的截留效果更强。

2.1.3 UF 对糖份的分离效果 乳清原液、UF 浓缩液和 UF 透过液中总糖含量如图 4 所示。由图可见,随着 VCR 的不断增大,UF 透过液中的糖份含量不断下降;与乳清液 pH 为 4.5 时相比,pH 为 7.0 时,UF 透过液中糖份的含量降低更缓,但到过滤后期,二者的差距变得很小。VCR 大于 7.0 的 UF 浓缩液中糖份含量为 12.28 g/L,略大于原液的

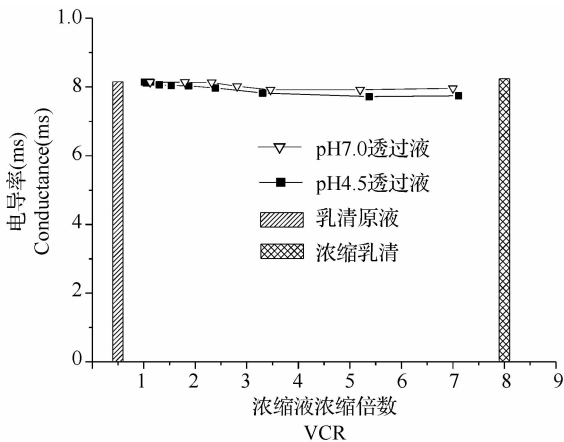


图 3 UF 对乳清电导率的影响

Fig. 3 Effect of UF on conductance of soybean whey 10.93 g/L;而透过液中糖份的含量则小于乳清原液,二者比值分布在 86.95%~98.68%之间,这表明该膜对糖份截留较少。

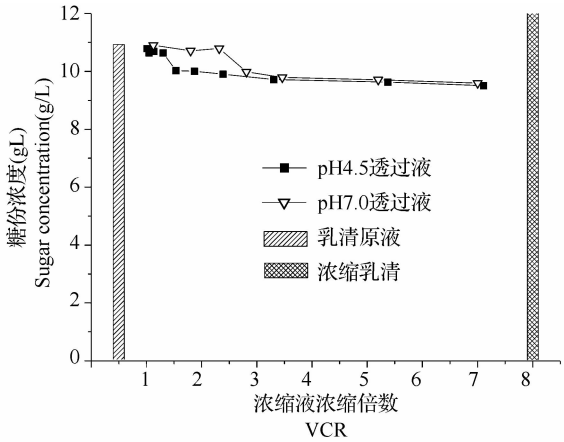


图 4 UF 对乳清中糖份的截留效果

Fig. 4 Retaining of sugar in soybean whey by UF

2.1.4 UF 对异黄酮的分离效果 图 5 给出了乳清原液、UF 浓缩液和 UF 透过液中异黄酮的含量。由图可知,随着 VCR 的增大,UF 透过液中异黄酮含量呈下降趋势,不过降幅较小;比较两种 pH 值下的过滤,虽然两种透过液中异黄酮含量差距很小,但仍可看出 pH 为 4.5 时,膜对异黄酮截留更多些。UF 浓缩液中异黄酮含量略大于原液;而透过液中异黄酮含量与乳清原液的比值分布在 88.28%~99.51%之间,这表明该膜对异黄酮的截留率很低。Lei XU 等^[14]曾采用 1kDa 的 CA 超滤膜处理大豆处理废水中的异黄酮,其对异黄酮的截留率约为 10%,本研究结果进一步证明超滤膜对异黄酮的截留率较低。

2.1.5 UF 对蛋白质的分离效果 图 6 给出了

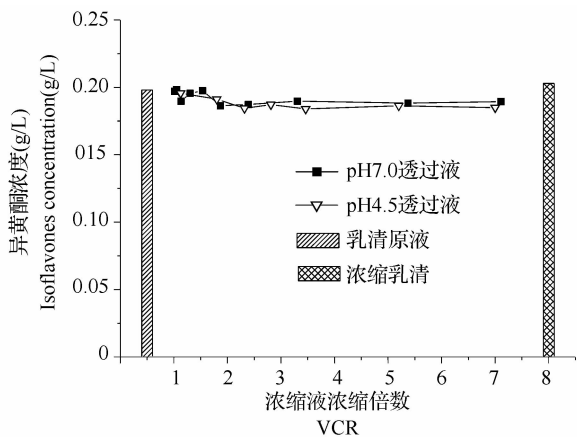


图5 UF对乳清中异黄酮的分离效果

Fig. 5 Retaining of isoflavones in soybean whey by UF
乳清原液、UF 浓缩液和 UF 透过液中蛋白质的含量。由图可知,UF 浓缩液中蛋白质含量可达 20.02 g/L,原液约为 2.81 g/L,而透过液中蛋白质含量则分布在 0.01 g/L~0.1 g/L 范围内,说明该 UF 膜对于乳清液中蛋白质的截留率高达 96.44%,效果很好。

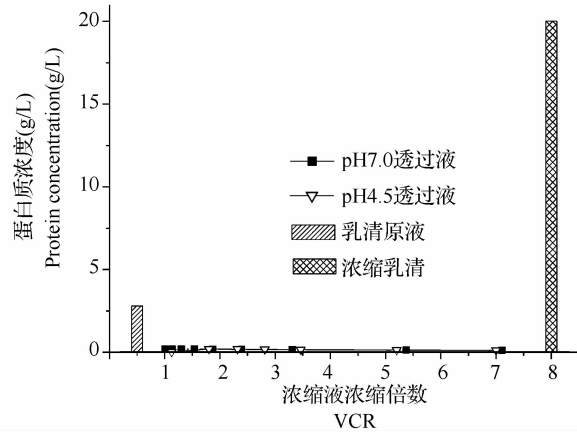


图6 UF对乳清中蛋白质的截留效果

Fig. 6 Retaining of protein in soybean whey by UF

2.2 纳滤运行效果

2.2.1 纳滤膜的通量变化 纳滤实验选择了较低的操作压力(≤ 0.40 MPa),因为有研究^[15,16]表明采用较低的操作压力(0.3~0.8 MPa)更利于实现盐和糖等物质的分离。操作温度仍采用 40℃~50℃,该温度适宜于纳滤的进行。纳滤膜通量随 VCR 的变化情况如图 7 所示,随着 VCR 的增大,膜的渗透通量迅速衰减,VCR 小于 3 时,膜通量衰减较快,甚至可以认为其呈直线下降,James Kelly 采用 NF 对酸酪乳清脱盐时也发现了该结果^[17];VCR 大于 3 以后,通量衰减速率相对较慢,这一结果与伍

军等^[18]的研究结果相似。由于 UF 透过液中总糖浓度约为 9.19 g/L,随着浓缩的进行,糖类浓度增大,对 NF 膜通量影响较大。王晓琳^[15,16]等研究认为当糖浓度达到 20 g/L 时,NF 透过通量明显下降。也就是说应该在较低的 VCR 条件下进行纳滤,但实际操作时希望 VCR 越大越好,因为 VCR 较大,一方面便于洗盐操作,另一方面可减少 NF 浓缩液进一步浓缩或干燥成产品时所需费用。

比较两种 pH 值下的纳滤过程可以看出,pH 为 7.0 时,膜渗透通量相对略大,但当 VCR 达到 3 以后,两种条件下的膜通量均较小,其差异相对较小。孙海梅等^[19]在研究天然有机物腐殖酸钠滤时发现,pH 为 7.0 时,纳滤膜的污染相对较轻,而 pH 值较低时,由于纳滤膜 ξ 电位的变化及料液中有有机物官能团电荷的增减,纳滤膜的污染相对较重,这种解释可能适用于大豆乳清的纳滤过程。

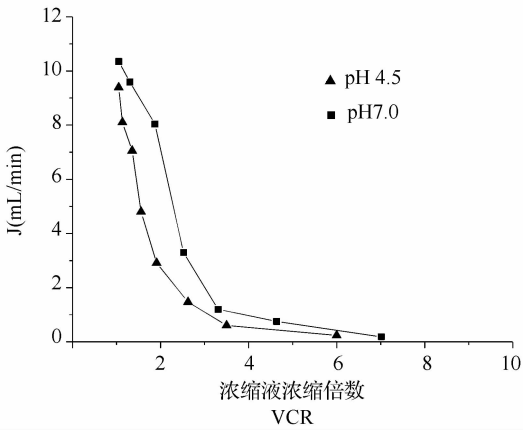


图7 不同 pH 下 NF 膜通量随 VCR 的变化

Fig. 7 Variation of NF permeate flux along with VCR at different pH

2.2.2 NF 对含盐量的影响 乳清纳滤的透过液和浓缩液及 UF 透过液的电导率示于图 8。由图可见,随着 VCR 的增大,NF 透过液的电导率迅速增大,尤其 VCR 小于 3 时增大趋势更明显,当 VCR 更大时,电导率变化较平缓。这一结果与王晓琳等^[15,16]的研究结果类似,他指出,受 DONNAN 效应的影响,处理乳液时 NaCl 浓度越高,膜对 NaCl 的截留率越小,且截留率随 NaCl 浓度的增大而变小的过程中呈现先快后缓的趋势。pH 为 4.5 时,透过液中电导率的增大趋势快于 pH 为 7.0 时的情况,王晓琳等^[15,16]认为纳滤过程中糖浓度的变化不会影响膜对盐份的截留效果,所以导致盐份截留率随 pH 值变化的原因只能是乳清中盐份的作用,分

析原因可能是 pH 为 4.5 影响了膜表面及膜微孔内壁的双电层,减弱了膜的静电排斥作用,使得膜对盐份的截留率升高。比较透过液与 UF 透过液和浓缩液的电导率,发现过滤后期,即 VCR 大于 5 以后,透过液的电导率大于 UF 透过液,而 NF 浓缩液的电导率则明显大于 UF 透过液和 NF 透过液,这说明 NF 对于盐份仍有较弱的截留效果。Minh 等^[20]处理干酪乳清时认为在 NF 膜的两侧 Na 和 K 的浓度基本相同,即 NF 对盐份的截留较少。

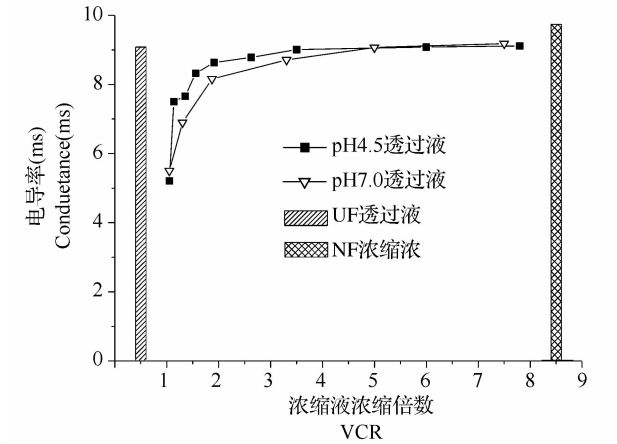


图 8 NF 对乳清电导率的影响

Fig. 8 Effect of NF on conductance of soybean whey

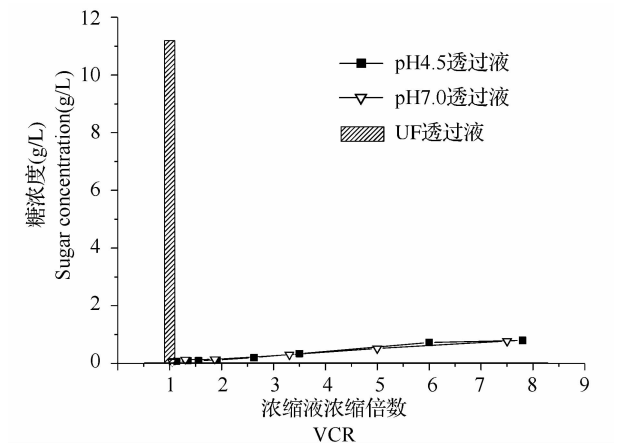


图 9 NF 对乳清中糖份的截留效果

Fig. 9 Retaining of sugar in soybean whey by NF

2.2.3 NF 对糖份的截留效果 图 9 为 UF 透过液和 NF 透过液中总糖的含量,随着 VCR 的不断增大,NF 透过液中糖份的含量不断增大,由最初的 0.05 g/L 逐渐增大至 0.80 g/L,王晓琳等^[15,16]认为该现象是由于盐浓度的增大削弱了膜的静电排斥作用,导致膜孔“通道”变大,使得糖份更容易透过膜。在两种 pH 条件下,膜对糖的截留效果差异很小。VCR 为 6 时,纳滤浓缩液中糖的浓度约为 54.63 g/

L,该 NF 膜对糖份的截留率在 92.7%~99.5%之间分布,这表明该纳滤膜对于截留糖份效果很好。Minh 等^[20]处理干酪乳清时也发现会有约 15%的乳糖透过 NF 膜,且初始过滤阶段透过液中乳糖的含量约为 0.1%,而过滤后期增大到约 0.14%,该结果与本研究相似。

2.2.4 NF 对异黄酮的截留效果 纳滤膜对异黄酮的分离效果如图 10 所示,随着 VCR 的不断增大,NF 透过液中的异黄酮含量不断增大,由最初的 0.012 g/L 逐渐增大至 0.05 g/L,其原因可能也与盐浓度的升高有关。NF 透过液中异黄酮含量与 UF 透过液中异黄酮含量的比值在 6.01%~23.03%之间分布,VCR 为 6.0 时,NF 浓缩液中异黄酮的浓度为 1.013 g/L,NF 透过液中异黄酮的含量约占 UF 透过液中异黄酮含量的 15%。

比较两种 pH 值下透过液中的异黄酮含量,发现 pH 为 4.5 条件下进行纳滤时,会有更多的异黄酮透过该 NF 膜,虽然差别比较小。其原因可能是由于在酸性条件下,异黄酮中的配糖物(glucosides)转化成糖苷配基(aglycones),糖苷配基的分子量略小,且水溶性较弱,更易透过 NF 膜。

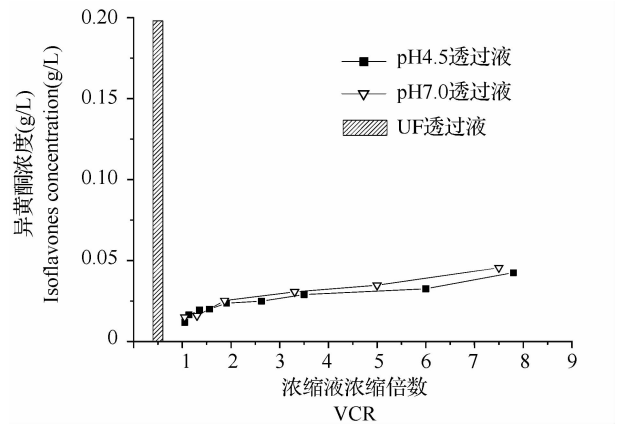


图 10 NF 对乳清中异黄酮的截留效果

Fig. 10 Retaining of isoflavones in soybean whey by NF

3 结论

采用 PS 亲水性 UF 膜(MWCO5kDa)过滤大豆乳清,操作压力为 0.12 MPa~0.13 MPa,温度为 20℃~25℃,pH 为 7.0,切向流过滤条件下,膜通量随 VCR 的增大而迅速衰减,由初始通量的 17 L/m²h 迅速降至 7 L/m²h;VCR 达到 8 以后,膜通量会降至 5 L/m²h 以下。该超滤膜对蛋白质、盐份、糖份

和异黄酮的平均截留率分别为 90%、3%、7.2% 和 6.1%。

采用聚酰胺 NF-1812(MWCO360Da)处理 UF 透过液,操作压力为 0.30 MPa~0.40 MPa,温度为 20℃~25℃,pH 为 7.0,切向流过滤条件下,膜通量随 VCR 的增大而迅速衰减,VCR 小于 3 时,膜通量基本上随 VCR 呈线性衰减;其后变化相对缓慢,VCR 大于 7 以后,膜通量会降至 1L/m²h 以下。该 NF 膜对盐份截留率小于 20%,对糖份和异黄酮的平均截留率分别为 95%和 85%左右。

参 考 文 献

- [1] 李里特,王海. 功能性大豆食品[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003,7.
- [2] 崔洪斌. 大豆生物活性物质开发与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001,3.
- [3] 张颖. 一体式膜生物反应器处理蛋白废水的性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学工学博士学位论文,2002,6.
- [4] 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.
- [5] 陈寿鹏. 超滤分离大豆乳清蛋白的研究[J]. 黑龙江商学院学报(自然科学版),1994,10(2):13-19.
- [6] 高安全,吴景远. 膜分离技术在大豆乳清回收中的应用[J]. 过滤与分离,2001,11(3):26-27.
- [7] 马莺,骆承庠. 超滤法提取大豆低聚糖的研究[J]. 粮油食品,2000,8(5):17-19.
- [8] 高文宏,石彦国. 超滤法提取大豆低聚糖的研究[J]. 食品与发酵工业,2000,26(6):6-10,26.
- [9] 高文宏,石彦国. 超滤法提取大豆低聚糖前处理的研究[J]. 中国粮油学报,2000,15(5):49-52.
- [10] 李晓炼,刘志同. 膜分离技术提取大豆乳清中的低聚糖[J]. 食品科技,1999,(4):19-20.
- [11] 储力前,付永彬. 膜分离技术在大豆蛋白废水处理中的应用研究[J]. 给水排水,2000,26(5):36-38.
- [12] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,2000:207-262.
- [13] 祁佩时,吕斯濠. 超滤法处理大豆蛋白废水及资源回收的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2005,37(8):1138-1141.
- [14] Lei Xu, Karen Lamb, Linda Layton, Ashwani Kumar. A membrane-based process for recovering isoflavones from a waste stream of soy processing[J]. Food Research International, 2004,37:867-874.
- [15] 王晓琳,张澄洪,欧阳平凯. 应用纳滤膜分离糖和盐的实验研究[J]. 膜科学与技术,2001,(1):44-48.
- [16] Xiao-Lin Wang, Chenghong Zhang, Pingkai Ouyang. The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode[J]. Journal of Membrane Science, 2002,204:271-281.
- [17] James Kelly, Philip Kelly. Desalination of acid casein whey by nanofiltration[J]. Int. Dairy Journal, 1994,(5):291-303.
- [18] 伍军,艾启俊,于同泉. 应用纳滤膜分离大豆黄浆水的研究[J]. 粮油加工与食品机械,2004,3,56-57,60.
- [19] 孙海梅. 天然有机物对纳滤膜污染的分析与控制[J]. 山东建筑工程学院学报,2005,(3):41-45.
- [20] Minh Nguyen, Norm Reynolds. By-product recovery from cottage cheese production by nanofiltration[J]. Journal of Cleaner Production, 2003(11): 803-807.

《中国种业》征订启事

《中国种业》是由农业部主管,中国农业科学院作物科学研究所和中国种子协会共同主办的全国性、专业性、技术性种业科技期刊。该刊系全国中文核心期刊、全国优秀农业期刊。

刊物目标定位:以行业导刊的面目出现,在新的一年里力争在本行业扩大发行量,并做到权威性、真实性和及时性。覆盖行业范围:大田作物、蔬菜、花卉、林木、果树、草坪、牧草、特种种植、种子机械等,信息量大,技术实用。

读者对象:各级种子管理、经营企业的领导和技术人员,各级农业科研、推广部门人员,大中专农业院校师生,农村专业户和广大农业生产经营者。

月刊,大 16 开本,每期 5.80 元,全年 69.60 元。国内统一刊号:CN11-4413/S,国际标准刊号:ISSN 1671-895X,全国各地邮局均可订阅,亦可直接汇款至编辑部订阅,挂号需每期另加 3 元。邮发代号:82-132

地 址:(100081)北京市中关村南大街 12 号中国农业科学院

电 话:010-62180279(编辑部) 010-62186657(广告发行部)

传 真:010-62180279 62186657

E-mail: chinaseedqks@sina.com chinaseedqks@163.com