

- 58: 206-211.
- [6] Mchugh, T.H., Aujard, J.F., and Krochta, J.M. Plasticized whey protein edible films water vapor permeability properties. *J. Food Sci.* 1994, 59: 416-419.
- [7] Ahmedna, M., Prinyawiwatkul, W., and Rao, R.M. Solubilized wheat protein isolate: functional properties and potential food applications. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47: 1340 - 1345.
- [8] Macritchie, F., and Lariandra, D. Structure-function relationships of wheat protein. *Food Protein and Their Application.* 1996, 293-323.
- [9] 谷克仁, 梁少华, 等编. 植物油料资源综合利用. 中国轻工业出版社, 2001.
- [10] Stuchell, Y. M., and Krochta, J.M. Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *J. Food Sci.* 1994, 59: 1332 - 1337.
- [11] Seung Yong Che and Chul Rhee. Sorption characteristics of soy protein films and their relative to mechanical properties. *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.* 2002, 35: 151-157.
- [12] Kamper, S.L., and Fennema, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.* 1984, 49: 1482 - 1485.
- [13] Mchugh and Krochta, J.M. Sorbitol vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42: 841- 845.
- [14] Were, L., Hettiarachchy, N.S., and Coleman, M. Properties of cysteine-added soy protein-wheat gluten films. *J. Food Sci.* 1999, 64(3): 514-518.
- [15] Gennadios, A., Weller, C.L., and Testin, R.F. Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *J. Food Sci.* 1993, 58: 212-214.

THE EFFECT OF RELATIVE HUMIDITY ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PROTEIN-BASED FILMS

TIAN Shao-jun, MENG Lu-li

School of Grain and Oil Foods, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan, P.R. China 450052

Abstract: Edible films and coatings from biological materials used for food packaging to prevent quality changes in foods have drawn much attention in recent years. This research studied the effects of relative humidity (RH) of environment on wheat protein film, soy protein isolate film and wheat-soy protein film. The result showed that the change relative humidity lead to the variation of the mechanical properties, water vapor permeability (WVP), oxygen permeability and moisture absorption of the films. Because the protein films are hydrophilic, relative humidity would affect the moisture content as well as the interactions between the molecules.

Key Word: protein films relative humidity permeability properties

膜分离技术在植物油料加工中的应用

王 伟, 马传国

(河南工业大学粮油食品学院, 450052 郑州市嵩山南路 140 号)

摘要: 本文介绍了膜分离技术的种类和特点, 综合阐述了膜分离技术在油料浸出、精炼、油脂深加工与制品、蛋白生产与废水处理中的应用情况。介绍其在国内外植物油料加工中的应用状况, 膜分离技术应用的优点、工艺条件和膜材料, 展望了膜分离技术的工业化前景。

关键词: 膜分离技术; 植物油料; 加工; 应用

膜分离技术即以选择性透过膜为分离介质, 当

膜两侧存在某种推动力(如压力差、浓度差、电位差等)时, 原料侧组份选择性的透过膜, 以达到分离、提纯的目的^[1]。自本世纪 60 年代随着制膜技术的重大突破, 世界能源价格的不断上涨以及现代工业对

作者简介: 王 伟(1981-), 女, 在读硕士; 主要从事油脂化学方面的研究。

采用节能、低品位原料的再利用和消除环境污染的新技术的迫切需要,现代膜分离技术被广泛应用并得到迅速发展,已跨入各生产领域与科技领域,取得了很好的经济效益^[2]。

根据膜孔的大小以及分离物质的差别,膜分离技术大致可分为三类:一是微滤,其膜孔径在 0.05~2.0 μm 之间,可阻留分子量为 20~100 万的物质,所需压力在 0.1MPa 以下,适用于细菌、微粒等的分离;二是超滤,膜孔径在 0.0015~0.2 μm ,截留分子量范围为 30~500 万,所需压力为 0.1~0.3MPa,适用于大分子(蛋白质、胶体等)与小分子(无机盐及低分子有机物等)溶液的分离;三是反渗透,膜孔径小于 0.002 μm ,阻留的分子量为 600 以下,所需压力为 0.1~10MPa,适用于小于 500 的低分子无机物或有机物水溶液的分离。目前,所应用的膜过程还有电渗析、渗透汽化、气体膜分离、膜控制释放、膜萃取、膜分相、膜蒸馏等^[1,2]。

国外有一些关于膜分离技术在油料加工业中的应用研究,国内也正在加快这方面的研究。膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能,又有高效、节能、环保、分子级过滤、以及过程简单、易于自动化控制等特性,相信它在粮油行业中拥有广阔的应用前景。

1 膜分离技术在油料浸出中的应用

1.1 混合油的蒸发

浸出工序的溶剂回收应考虑经济、环境污染和安全等因素。浸出器出来的混合油含溶剂为 70%~75%,溶剂通常用蒸发、汽提的方法回收。用膜分离技术回收混合油中的溶剂可以节省大量的能源,每回收一吨溶剂可以节省约 1.05×10^{15} 焦耳的能量。

Chi-sheng Wu 等^[3]用 0.02 μm 的无机陶瓷膜超滤大豆混合油,混合油经超滤后浓度由 33%降为 27%,大约 20%的大豆油被超滤膜截留,而溶剂没有截留。Koseoglu 等^[4]研究了用 12 种不同的膜分离装置做棉籽混合油的预蒸发处理。这种混合油是未精炼的低棉酚棉籽油与己烷按 1:3 (W/W) 混合而成。膜材料为非醋酸纤维,结果表明该膜对己烷和油的选择性很高。M.S.Kuk^[5]等研究用反渗透膜来分离用乙醇浸出的混合油中的乙醇溶剂,讨论了 RO 膜的极性特征和适用的渗透速率方程。结果表明具有 20A 或更小孔径和孔径密度为 1012ca/cm² 的 RO

膜有望取代传统的混合油回收方法。

1.2 溶剂汽回收

浸出车间排放不凝结气体带走的溶剂是造成浸出车间溶剂损耗的主要原因之一,用矿物油吸收系统回收尾气中所含溶剂。据统计全美国所需要的能量约为 3600 万亿焦耳/年。膜技术研究公司 (MTR) 采用卷式膜单元,让尾气通过它,使富含溶剂的蒸汽冷凝回收溶剂。MTR 过程采用的膜材料是硅和氯丁橡胶,它们被证明有良好的溶剂渗透性^[6]。

2 膜分离技术在油脂精炼工艺中的应用

2.1 除杂

浸出后的毛油不可避免的含有一些杂质,包括金属杂质、细小的豆粕和灰尘等,影响油脂的品质。J.T.F.Keurentjes 等^[7]用中空纤维萃取系统脱除混合油中的金属杂质。汪勇等^[8]用不同孔径的无机膜对 30%浓度的大豆油进行微滤除杂,几乎完全除尽混合油中的固体杂质。再进一步制得的浓缩磷脂清澈透明,乙醚不溶物含量和国外优质浓缩磷脂相当。

2.2 脱胶

大豆浸出毛油通常采用水化脱胶或磷酸脱胶,但这样处理很难满足物理精炼对预处理油中含磷脂量极低的要求。采用胶束增浓超滤技术可使毛油中所含磷脂基本完全脱除。

Subramanian 等^[9]用型号为 NTGS-1100、NTGS-2100 的无机硅材料膜死端过滤形式超滤大豆和菜籽毛油。操作温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,压力为 3MPa,由于毛油黏度很大,实验的膜通量非常小,但是对磷脂的截留率超过 99%。Pagliero 等^[10]用截留分子量为 20000 的聚酰胺膜 (PI) 和截留分子量为 6000 的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 膜超滤浓度 25% (W/W) 大豆混合油,超滤采用死端过滤形式,超滤压力为 0.2~0.6MPa,超滤温度 25~45 $^{\circ}\text{C}$ 。结果表明,PVDF 膜比 PI 膜的通量大三倍,两种膜对磷脂的截留率都超过了 99%,同时超滤油的红色值下降了 90%以上。Ochoa 等^[11]用 4 种不同材料的有机膜死端形式超滤 25% (W/W) 大豆混合油,结果表明 PVDF 材料的膜表现出很好的对磷脂的截留特性,并且在己烷溶剂中性质稳定,另外两种膜被己烷溶剂破坏,导致孔径变大,使得截留率下降。同时考察膜通量随时间变化的情况,研究者认为 AM-3 型膜具有更好的耐膜污染的特性。

2.3 脱酸

传统的脱酸工艺是用碱中和油脂中的脂肪酸,使其降到可以食用的范围。而用膜分离技术脱酸,省去碱炼,减少中性油的损失,减轻环境污染。

L.P.Raman 等^[12]用甲醇把 FFA 从大豆混合油中萃取出来,然后再用微滤膜分离出 FFA,甲醇溶剂可以循环利用。研究者选用了 13 种不同的膜分离装置,发现只有六种膜在甲醇溶液中是稳定的,其中 DESIL-5 和 NTR-759 膜对 FFA 的截留率>90%。N.S.Krishha Kumar 等^[13]用乙醇萃取混合油,用膜把油分离出来。选用的膜为纤维素类和非纤维素类的膜。聚胺膜与醋酸纤维膜和聚砜膜相比,对 FFA 的分离显示较好的选择性。含 FFA61.71%的混合油在 0.7MPa、流速 67.36l/m²h 下用聚胺膜分离得到渗透液中 FFA 浓度为 86.82%。H.J.Zwijnenberg 等^[14]研究了用 PEBA 和纤维素这两种微滤膜对混合油进行脱酸,它们在丙酮中是很稳定的,渗透率很高,对甘油三酯有很高的截留率,渗透液蒸去丙酮后可得到 100%的纯 FFA。V.Kale 等^[15]用甲醇萃取含 16.5% FFA 的米糠混合油,采用 DS-5, BW-3 两道膜分离装置除去 FFA,结果表明可脱除 97.8%的 FFA,甲醇渗透液中仅含有 0.13% FFA,可循环使用

2.4 脱色

传统的脱色一般用 1%的白土吸附油中色素物质而使油脂色泽变浅,采用膜分离装置可减少白土吸附中性油造成的损失,减轻处理废白土带来的环境污染问题。

R.Subramanian 等^[16]在早期的研究中,用非极性膜(NTGS-2100)对大豆混合油脱色,其中的叶绿素含量减少 78%,用另一种膜(NTGS-2200)基本完全脱除叶绿素,表明活性硅胶层对叶绿素没有渗透性能。R.Subramanian^[17]还用 NTGS-2200 对含有 β -胡萝卜素和磷脂表面活性剂的高油酸葵花籽油进行脱色,结果胡萝卜素只减少 17%。R.Subramanian^[18]研究用不同的聚合膜脱除煎炸油中的降解产物,NTGS-AX 和 NTGS-2200 分别脱除极性化合物和氧化产物 25%~48%和 24%~44%,煎炸油黏度减少 22%,洛维邦德色泽减少 83%~93%。

3 膜分离技术在油脂深加工与制品中的应用

3.1 磷脂的制备

膜分离技术从植物油中直接制备磷脂不仅可

省去精炼工艺中脱胶工序,而且可以省去投资较大的旋转薄膜蒸发器。

汪勇等^[19]用 10nm,截留分子量为 20000 的无机膜超滤 30%的大豆混合油,透过液经旋转蒸发脱除溶剂得到大豆油,对该大豆油做 280℃加热实验表明油脂磷脂基本被截留。

3.2 分提

油脂的主要成分是甘油三酯,它是一种混合物。甘油三酯的物理、化学特性和构成它的脂肪酸的性质密切相关。脂肪酸的性质由分子中的碳数和碳碳双键数决定。利用甘油三酯的极性的差异,以及它和金属亲和能力的异同,可以对甘油三酯混合物进行分提。

Ei Ama 等^[20]用 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 等无机膜在 45℃错流过滤黄油。用 HPLC 检测透过液和原料甘油三酯的变化、用 DSC 来测定透过液和原料 SFC 的差异。结果表明 Al₂O₃ 由于分子中的 Al-O 键极性较强,对饱和脂肪酸的亲和能力更强,最先透过的油脂中的 SFC 明显高于原料黄油。Salwa Bornaz 等^[21,22]用微滤膜在 50℃错流过滤黄油,甘油三酯依据其分子量大小和不饱和程度分成四部分。

3.3 催化剂回收

油脂氢化是在装备有氢气分配器,搅拌器,加热或冷却盘管,气体处理系统,催化剂加入装置的反应釜中间歇进行的。当氢化完成后,通过一种高效过滤器进行过滤分离,并回收催化剂。陶瓷膜能耐氢化作用的高温操作,可代替传统回收催化剂的过滤器。

Carl Vavra 等^[23]用不同型号的无机微滤膜对氢化油进行微滤处理,结果表明镍催化剂可以被截留 90%以上。NORTON 公司的过滤器已被应用在回收活性炭和其他细小不纯的催化剂^[8]。

4 膜分离技术在蛋白生产中的应用

传统的生产蛋白的方法是碱溶酸沉法,但产生太多的乳清副产物。使用膜分离技术回收蛋白质通常不产生乳清状副产物,避免了废水处理,增加了分离蛋白的收率及其氮溶解度,产品的功能性也更好。

多年来,科学工作者在把超滤膜应用到制备大豆蛋白工艺上做了大量的研究。崔岸^[24]研究指出切割分子量为 20000~30000Da 的聚砜酰胺膜制备大豆分离蛋白的蛋白截留率为 95%,蛋白质回收率为

93.9%。汪勇^[25]等用无机陶瓷膜超滤法制备大豆分离蛋白,其蛋白质含量为 92.62%。J.kroll 等^[26]用萃取、超滤及渗滤法制备菜籽蛋白,制得的产品其蛋白质含量大于 90%,而且产品中未检出硫代葡萄糖甙及其分解产物和植酸盐。刘志强等^[27]用水酶法和 UF 结合同时提取菜籽油和菜籽蛋白过程中,采用超滤发制备的菜籽蛋白粉,菜籽蛋白含量及得率达 90% 以上,而且产品中粗脂肪、粗纤维及植酸低于酸沉法,异硫氰酸酯、恶唑烷硫酮均未检出,达到食用标准,并且蛋白质功能特性得到很大改善。

5 膜分离技术在废水处理中的应用

5.1 冷凝水回收

冷凝水的热量被回收,而且废水处理费用也相对减少。耐高温的膜系统可用于冷凝水的处理,当发现冷凝水中有油存在时,冷凝水就被转送到膜系统,使油从冷凝水中分离出来,然后再将冷凝水返回锅炉。

5.2 处理大豆乳清废水

国内一般把大豆乳清废水以废水形式排放,造成极大的资源浪费和环境污染问题。

王晓忠等^[28]用膜分离技术对大豆乳清废水进行处理,可从其中回收如乳清蛋白、异黄酮、低聚糖等保健成分。赵丽颖等^[29]用三种膜设备逐级分离大豆乳清废水中的功能性成分。

5.3 处理碱炼洗涤废水

油脂在精炼工艺的脱酸工序一般用碱中和油中的脂肪酸生成皂脚,后用离心机分离皂脚,用水洗脱酸后的油,再用离心机分离洗涤水。洗涤水中油含量在 1270~12350mg/L 之间,COD_{Cr} 高达 19700mg/L,不能直接排放。

孟勇^[30]用孔径 50nm 无机膜对洗涤废水进行处理,原液中的 COD_{Cr} 降到 2000mg/L 以下,透过液可以直接进入生化系统进一步处理。洗涤水中的油含量降到 30~250mg/L,浓缩后的洗涤水含油量 10000~150000mg/L,可以回收其中的油。刘梅荣等^[31]用无机膜处理洗涤废水,渗透液平均通量大于 200l/m²h,油截留率大于 98%,COD 去除率达 80% 以上,而且运行成本比较低,经济性优于其他化学处理法。

总之,近年来膜分离技术已在许多领域内实用化,有的已经实现工业化生产,并取得了引人注目的成果。虽然膜分离技术在油料加工业中尚属起步

阶段,但我们相信随着科学技术的发展,使目前所存在的不足解决好,膜分离技术在粮油工业中的应用将拥有广阔的前景。

参考文献:

- [1] 刘茉娥.膜分离技术.化学工业出版社,2000.
- [2] 葛毅强,孙爱东,蔡同一.现代膜分离技术及其在食品工业中的应用.食品与发酵工业,1999,24(2):57-61.
- [3] Chi-sheng Wu,En-Hsien Lee.Ultrafiltration of Soybean Oil/Hexane Extract by Porous Ceramic Membranes [J]. Journal of Membrane Science,1999,154:251-259.
- [4] S.Skoseoglu,J.Tlawhon and E.W.lusas. Membrane Processing of Crude Vegetable Oils: Pilot Plant Scale Removal of Solvent from Oil Miscellas [J].J.Am.Oil chem.Soc.,1990,67: 315-322.
- [5] M.S.Kuk, R.J.Hron, Sr. and G.Abraham Reverse Osmosis Membrane Characteristics for Partitioning Triglyceride-Solvent Mixtures [J]. J.Am.Oil chem.Soc.,1989,66: 1374-1380.
- [6] 刘大川,膜技术在油脂工业中应用的新进展 [J].中国油脂,1992,(4):9-13.
- [7] J.T.F.Keurentjes,Th.G.J.Bosklopper,L.J.van.Dorp and K.van t Rlet. The Removal of Metals from Edible Oil by a Membrane Extraction Procedure [J]. J.Am.Oil chem.Soc., 1990,67: 28-32.
- [8] 汪勇,等.混合油无机陶瓷膜微滤除杂制备食品级浓缩磷脂的研究[J].中国油脂,2003,28(8):70-72.
- [9] R.Subramanian and M.Nakajima. Membrane Degumming of Crude Soybean and Rapeseed Oil [J]. J.Am.Oil.Chem. Soc.,1997,74:971-975.
- [10] C.Pagliero, N.Ochoa,J.Marchese, M.Mattea. Degumming of Crude Soybean Oil by Ultrafiltration Using Polymeric Membranes [J]. J.Am.Oil chem.Soc.,2001,78: 793-796.
- [11] N.Ochoa,C.Pagliero,J.Marchese,et al.Ultrafiltration of Vegetable Oils Degumming by Polymeric Membrane [J]. Separation and Purification Technology,2001,22-23: 417-422.
- [12] L.P.Raiman, M.Cheryan, N.Rajagopalan. Deacidification of Soybean Oil by Membrane Technology [J]. Am. Oil. Chem.Soc.,1996,73:219-224
- [13] N.S.Krishna and D.N.Bhowmick. Separation of Fatty Acids/Triacylglycerol by Membranes [J].Am.Oil.Chem. Soc.,1996,73:399-401.
- [14] H.J.Zwijnenberg, A.M.Krosse, K.Ebert, K.V. Peinemann, and F.P.Cuperus. Acetone-Stable Nanofiltration Membranes in Deacidifying Vegetable Oil [J].J.Am.Oil.Chem.Soc., 1999,76:83-87.
- [15] V.Kale,S.P.R.Katikaneni and M.Cheryan.Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology

- [J] J.Am.Oil.Chem.Soc.,1999,76:723-727.
- [16] R.Subramanian, M.Nakajima, K.S.M.S.Raghavarao, and T. Kimura. Processing Vegetable Oils Using Nonporous Denser Polymeric Composite Membrane [J] J.Am. Oil. Chem.Soc.,2004,81:313-321.
- [17] R.Subramanian, H.Nabetani, M.Nakajima, S.Ichikawa, T. Kimura and T.Maekawa. Rejection of Carotenoids in oil systems by a Nonporous Polymeric Composite Membrane [J] J.Am.Oil chem.Soc.,2001,78:803-807.
- [18] R.Subramanian, K.E.Nandini, P.M.Sheila, A.G.Gopalakrishna, K.S.M.S.Raghavarao, M.Nakajima, T.Kimura, and T. Maekawa Membrane Processing of Used Frying Oils [J] J. Am.Oil chem.Soc.,2000,77:323-328.
- [19] 汪勇,等.无机膜分离技术在油脂工业中的应用前景[J].中国油脂,2003,28(9):26-28.
- [20] Claude El'Am, Jacques,Fanni, and Michel Parmentier Grossflow Filtration of Oils on Metal Oxides. Influence of Chemical Composition of the Layer [J] J.Am.Oil chem. Soc.,2000,77:201-205.
- [21] Salwa Bornaz,Jacques Fanni and Michel Parmentier Filtration in Hydrophobic Media: 1.Evidence of Molecular Selection by Crossflow Filtration of Butter Oil [J].J.Am.Oil.Chem. Soc.,1995,72:1139-1142.
- [22] Salwa Bornaz,Jacques Fanni and Michel Parmentier Filtration in Hydrophobic Media 2. A Triglyceride Partition Phenomenon as observed by Tangential Filtration of Butter Oil [J]. J.Am.Oil.Chem.Soc.,1995, 72:1143-1148.
- [23] 汪勇,等.无机膜分离技术在油脂工业中的应用前景[J].中国油脂,2003,28(9):26-28.
- [24] 崔岸.超滤法生产大豆分离蛋白的研究[J].食品科学,1996,(11):18-22.
- [25] 汪勇,等.无机陶瓷膜超滤法制备大豆分离蛋白的研究[J].中国油脂,2003,28(12):19-22.
- [26] 王斌凌,李晓明.译萃取、超滤及渗法制备菜籽蛋白[J].中国油脂,1992(1):26-31.
- [27] 刘志强,等.水相酶解法菜籽蛋白提取液超滤工艺研究[J].中国粮油学报,2004,19(1):52-55.
- [28] 王晓忠,等.利用膜分离技术对乳清废水综合利用[J].粮食与油脂,2004,(4):45.
- [29] 赵丽颖,等.膜分离技术在大豆乳清废水回收中应用[J].粮食与油脂,2002,(9):48-49.
- [30] 孟勇.无机膜技术用于污水处理的实验研究[J].中国油脂,2001,26(1):65-67.
- [31] 刘梅荣,等.无机膜处理油脂工业碱炼洗涤废水技术[J].中国油脂,2001,26(6):36-57.

Application of Membrane Separation Technology in the Oilseeds Processing

WANG wei , MA Chuan-Guo

(College of Grain, Oil & Food, Henan University of Technology, 450052 Zhengzhou, China)

Abstract : The classification and character of membrane separation technology were introduced. The application in oilseed extraction, refining, the deep processing of oil and its production, protein production and wastewater treatment were reviewed. The membrane application in the oilseeds processing, the major advantages, operation parameters and the materials of the technology were introduced. Finally the potential application of this technology was predicted.

Key words: membrane separation technology; oilseeds; processing; application

水酶法提取玉米胚芽油和纳滤技术回收蛋白质

李新, 王璋

(江南大学食品学院, 214036 江苏省无锡市惠河路 170 号)

摘要: 研究水酶法提取玉米胚芽油热处理及酶解工艺参数。酶解过程中, 同时加入 2.0% 蛋白酶和 1.5% 纤维素酶, 程序升温 (40°C 2h~50°C 8h), 两种酶协同作用, 能加快细胞壁降解及油脂游离, 缩短酶解反应时间, 反应 10h, 酶解过程油得率达到 90% 以上。运用纳滤技术回收玉米胚芽浸泡液和