

现代膜分离技术 及其在大豆加工中的应用

李琦, 李军霞

(郑州市质量监督检验测试中心, 河南郑州 450006)

摘要:膜分离技术是一种应用在食品工业的新技术。介绍了膜分离技术及其在大豆油脂精炼、制备大豆分离蛋白和多肽、处理大豆乳清废水方面等大豆加工领域的应用情况和存在问题,并展望了膜分离技术在大豆加工中的应用前景。
关键词:膜分离技术, 油脂精炼, 大豆分离蛋白, 多肽, 乳清废水, 磷脂, 低聚糖, 应用

Modern membrane separation technology and its application in the processing of soybean

LI Qi, LI Jun-xia

(Zhengzhou Quality Supervision and Inspection Test Center, Zhengzhou 450006, China)

Abstract The membrane separation technology is the modern technology in the application of food industry. The application and problems of membrane technology in the processing of soybean were reviewed in the following fields: soybean oil refining; preparation of soybean protein isolate and peptides; disposition of soybean waste whey effluent. The development of it in the future was also prospected.

Key words membrane separation technology; oil refining; soybean protein isolate; peptides; waste whey effluent; phosphatide; oligosaccharide; application

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)03-0380-04

近年来,世界食品加工技术越来越先进,加工技术及设备的应用研究发展非常迅速,超微粉碎技术、分子蒸馏技术、基因工程技术及相关设备等已在食品加工领域得到普遍应用。可以说,世界食品加工业正在进行一场新技术的革命。我国食品加工转化能力弱,市场竞争力差,增值率低,资源没有得到充分、有效、合理的利用^[1]。膜分离技术在农产品加工行业中的优越性日益显著,必将推动我国农产品加工技术的革新^[2]。现代膜分离技术是以高分子分离膜为代表的流体分离单元操作技术,是一种新型的边缘学科高新技术。膜分离技术的最大特点是纯天然性,尤其特别适合于热敏性天然营养素的提取、分离和精制。因此采用膜分离技术改进天然物的提取和加工方法是保证天然制品品质极其重要的环节^[1]。现代膜分离技术在食品加工中的应用不仅改革了传统加工工艺,而且提高了产品的质量,增加了产品的品种。所以,在工业生产中,膜技术被誉为21世纪的分离技术,是不可估量的生产力^[3]。随着现代科技的发展,许多学者揭示了大豆中所含的多种成分具有特

殊的生理功能,人们对大豆的营养保健作用有新的认识,大豆相关食品的研究与开发成为热点,膜技术在这一领域的应用也随之得到迅速发展^[4]。目前,美国、日本、欧盟等一些国家利用高新技术和装备在大豆功能性物质的制备、提纯和改性方面作了大量的研究,如利用膜技术分离蛋白提取乳清中的低聚糖^[5]。我国在大豆油脂、蛋白及综合利用方面有了一定进展,但高附加值产品无论在深度还是在广度上都开发不够。微滤、超滤、渗透和反渗透等膜分离技术,为开发大豆功能性食品提供了非常有效的加工方法^[6]。

1 膜过程的基本特征

膜技术是用天然或人工合成的高分子薄膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法。包括反渗透、超滤、微滤、纳滤、电渗析、膜电解、扩散渗析、透析等第一代膜过程和气体分离、蒸汽渗透、全蒸发、膜蒸馏、膜接触器和载体介导等第二代膜过程(见表1)。

2 膜分离技术在大豆油脂精炼中的应用

用膜分离技术改变传统精炼油的方法,目前已有新进展,新膜法几乎可以用一步操作简化过程,此过程不仅除去所有的磷脂(胶),而且也除去主要色素和一些游离脂肪酸。用膜分离技术精炼植物油可

收稿日期: 2011-03-09

作者简介: 李琦(1970-),男,食品部部长,研究方向:新食品的开发与应用。

表1 膜过程的基本特征

Table 1 Basic patient characteristics of membrane process

过程	膜类型	透过物质	被截留物质	分离机理
微滤	多孔膜	水、溶剂、溶解成分、胶体	悬浮物质(细菌)、各种微粒	筛分
超滤	非对称膜	溶剂、离子、小分子 (相对分子量小于1000)	生物制品、胶体及大分子	筛分
反渗透	复合膜、非对称膜	水	全部悬浮物、溶解物、胶体	优先吸附、毛细管流及溶解扩散
渗析	非对称膜、离子交换膜	离子、小分子有机物、酸、碱	悬浮物及溶解物 (相对分子质量大于1000)	溶解扩散筛分
电渗析	离子交换膜	离子	所有非解离大分子颗粒	反离子经离子交换膜的迁移
气体分离	均质膜、复合膜	气体	不易和不可渗透气体	溶解扩散
渗透气化	均质膜、复合膜	蒸汽	液体	溶解扩散
液膜	液膜	杂质(电解质离子)	溶剂(非电解质)	反应促进和扩散传递

以节省能源,减少中性油损失和环境污染,适合物理精炼^[7]。

传统的脱酸工艺是用碱中和油中的脂肪酸,使其降到可以食用的范围。脱色一般用1%白土吸附油中色素物质而使油脂色泽变浅。采用膜分离的好处在于能使油脂脱酸采用物理精炼工艺,比常规的碱炼有较大的优越性,如设备投资低、蒸汽消耗低、冷却水耗量低、工艺过程补充水量低、废水处理量低、电耗低、精炼损耗低,此外还有脱臭作用。

Ribeiro^[8]等通过研究发现平板聚合物膜、聚砜和聚酰胺膜、反渗透膜、纳滤膜、超滤膜对大豆油中的游离脂肪酸的截留率可达到90.41%。

Tres^[9]等用不同的商业超滤和纳滤膜,对大豆丁烷混合油进行膜分离,截留分子量为4000的聚砜膜超滤混合油,保留率可达99.1%。

Ribeiro^[10]等用多孔陶瓷超滤膜(渗透面积为0.02m²,孔直径0.01μm)对大豆己烷浸出混合油进行实验,高达99.7%的磷脂被保留,含磷脂量最低下降到2.2mg/kg。

从以上研究可以看出,用膜分离技术制取的油其各项指标都优于传统方法制得的精炼油,且很好地保持了油中生育酚的含量。更突出的优势是它省去传统工艺中的许多工序,使得油的收率大为提高,大大节省了能源,降低了成本。超滤不仅能降低油中磷的含量,对脂肪酸、金属离子都有很好的脱出效果。虽然它不能完全代替碱炼、脱色工艺,但可降低碱液和脱色白土的用量,对于一些色泽较浅的油,可经超滤后再进行物理精炼。

3 膜分离技术在制备大豆浓缩磷脂中的应用

磷脂为油脂中的主要伴随产物,一般豆油中的磷脂含量为1.1%~3.2%。由于磷脂的存在,油脂储藏时易发生酸败变质,烹调时易产生大量泡沫,在高温时易被氧化分解,发黑发苦。为了提高大豆油的质量,所以要去除油中的磷脂。而大豆磷脂又是一类具有重要生理功能的类脂化合物,是一种天然的表面活性剂,也是一种天然乳化剂,具有降血脂、保护肝脏、美容等作用,广泛地应用于食品、医药、化妆品、染色等方面。因此为了使磷脂充分被利用,使废物得到回收利用,开发研究大豆磷脂的提取工艺势在必行。

传统的生产大豆浓缩磷脂的方法是水化脱胶

法,即在大豆毛油中添加一定量的水,使得磷脂吸水膨胀,得到水化油脚,水化油脚再经过真空脱水干燥即得到大豆浓缩磷脂。由于传统的油脂过滤技术精密密度不够,我国厂家用水化脱胶方法得到的大豆浓缩磷脂杂质含量高,达不到食品级磷脂的要求,只能用于饲料行业。国外食品级浓缩磷脂杂质(己烷不溶物)含量要求不高于0.03%,而国内浓缩磷脂产品杂质含量多在0.3%以上。浓缩磷脂中的机械杂质主要是亚微米级黏土、不溶性纤维、蛋白等,这些杂质用传统的离心、过滤方法无法除去,高杂质含量严重影响浓缩磷脂产品的透明度,是限制我国大豆浓缩磷脂在食品工业中应用的主要原因。

江勇^[11]等采用无机陶瓷膜微滤工艺除去饲料级浓缩磷脂溶液中的杂质,得到含杂质低的食品级浓缩磷脂。选择孔径1.2μm的膜在微滤压力0.15MPa、微滤温度50℃和料液比1:4(W/V)下过滤磷脂溶液,一次微滤得率为82.3%。用二次微滤工艺,浓缩磷脂得率可以提高到92.5%,得到的食品级大豆浓缩磷脂的主要指标均达到美国同类产品标准。

美国ADM公司推出的超滤卵磷脂,是利用超滤除去卵磷脂中的甘油三酯,得到干燥且易混合、高品质、高纯度磷脂产品。这种产品没有任何异味,在产生生理功能、发挥乳化作用的同时并不影响所应用产品的固有特性^[12]。

4 膜分离技术在制备大豆分离蛋白和多肽中的应用

用传统的酸碱法制取大豆分离蛋白时,影响蛋白得率的主要因素包括蛋白质的萃取率和蛋白质的沉降率。实验证明,大豆蛋白即使在等电点,也仍有8%~9%的蛋白质溶解。用超滤法制取大豆蛋白时,蛋白质得率除受到蛋白质萃取率的影响外,还受到超滤过程中滤膜对蛋白质的吸附及透过损失的影响。如果选择适当的滤膜,使膜引起的损失降到最低,蛋白质得率可达93%~95%。同时滤膜上吸附的蛋白质,洗脱下来可循环使用。所以超滤法可获得更高的蛋白质得率,一般用超滤法得到的大豆分离蛋白得率比用酸碱法高10%以上^[13]。周伯川成功地采用中空聚砜纤维膜制得大豆分离蛋白,比碱溶酸沉淀大豆分离蛋白质量更好^[14]。

大豆肽与传统大豆分离蛋白相比,具有易消化吸收、能迅速给机体提供能量、无蛋白变性、无豆腥味、

无残渣、分子量小、易溶于水,且在酸性条件下也不产生沉淀,溶液黏性小和受热不凝固等特性,是一种比较理想的大豆深加工产品。随着新型加工技术的应用以及人们对肽营养认识的加深,大豆肽制品蕴含着巨大的市场潜力。寻找经济、合理的方法分离提纯大豆肽粗品是决定大豆肽得以广泛应用的关键。

用板框型超滤器以全回流的方式对大豆肽粗品进行处理,通过测定不同浓度的大豆肽溶液在不同循环时间内滤出液的膜通量变化及截留液中固形物的含量,对超滤膜效能及其选择性进行了评价和分析。实验结果表明,超滤技术不仅能直接从发酵产物中分离出纯度较高的大豆肽,而且可以作为一种检测手段用来分析发酵产物中组分的相对分子质量分布^[15]。程天德^[16]等选用分子量1000的超滤膜来分离大豆低聚肽,在料液浓度0.2%、 $\Delta P=0.32\text{MPa}$ 的条件下,超滤效果最佳,低聚肽的得率为55.6%。

5 膜分离技术在处理大豆乳清废水中的应用

在我国,大豆蛋白分离生产厂家遍布各地,普遍采用碱溶酸沉工艺,该工艺成熟可靠,但会产生大量的乳清液,大豆乳清中有机物含量高,COD为 $15000\sim 32000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,若以废液形式排放到环境中则带来严重的环境污染问题。大豆乳清中含有少量未沉淀的大豆球蛋白、可溶性低分子蛋白质(乳清蛋白)、低聚糖类、异黄酮类和一些盐类。其中乳清蛋白、低聚糖和异黄酮具有很高的经济价值和营养价值;大豆乳清蛋白的分子量为 $2000\sim 20000$,作为纯天然植物型添加剂,其起泡性、乳化性、溶解性、凝胶性等独特的功能特性可以有效地改善食品的营养结构和质量。大豆低聚糖分子量百级(如葡萄糖为180,蔗糖为342,棉子糖为504,水苏糖为666),其中主要功能成分棉子糖和水苏糖对人体中的双歧杆菌有活化和增殖的作用,同时对人类的健康有许多有益的生理功能。大豆异黄酮则具有微弱的雌性激素性质和抗氧化活性,且是一种天然的抗癌化合物。因此,回收大豆乳清中所含有的低分子可溶性蛋白、大豆低聚糖和异黄酮等物质,不但可以实现有效资源的回收,而且减轻了大豆乳清液排放所造成的环境污染。近些年,膜技术飞速发展,由于膜技术独特的工艺特性,使之在固液分离领域得到广泛应用。采用膜技术处理和回收大豆乳清中有价值成分将有广阔的前景。

徐朝辉^[17]等对大豆乳清废水经预处理后,采用超滤膜技术回收含低聚糖废水中的乳清蛋白,再用纳滤膜脱盐、浓缩低聚糖,滤液过反渗透膜即可达到回用或排放要求(见图1)。结果表明,该工艺简单、节能、易操作、污水零排放,且回收产品质量有较大提高,中试数据可供工业化参考与借鉴。

乳清废水→预处理→超滤——纳滤→反渗透→排放或回用水

↓ ↓
乳清蛋白 低聚糖

图1 乳清废水处理工艺路线

Fig.1 The process route of whey's wastewater treatment

李耕^[18]等应用膜分离技术将大豆分离蛋白的乳清进行低聚糖的回收、浓缩,结合实验结果,分析阐

述了体系对超滤、纳滤、反渗透等浓缩过程的影响,并证明膜分离技术是浓缩回收大豆低聚糖的有效方法,能够将其浓度提高12倍以上。

此外,Chai^[19]等利用纳滤膜处理加工制作豆腐产生的废水,降低废水化学需氧量。

苏浩^[20]等以豆渣为原料提取了水溶性大豆多糖(SSPS),采用 $0.5\mu\text{m}$ 无机陶瓷膜、10ku有机膜、复合纳滤膜对其进行分离得到不同分子量的SSPS。

6 膜分离技术在大豆加工中的问题

由于膜的浓差极化现象和膜表面污染问题,膜通量和截留率都会降低,从而大大降低膜分离技术的功效。这已成为膜技术在工业上应用的最大障碍,排除这种障碍也成为超滤、纳滤、反渗透等技术在大豆加工中的关键技术。

迟军等^[21]对大豆蛋白废水超滤过程中膜的化学清洗技术进行了中试实验研究。对于污染后的改性聚砜超滤膜,碱性清洗剂的清洗效果要好于酸性清洗剂,0.5% NaOH溶液的纯水膜通量恢复率(WFR)优于其它的几种试剂,与最好的碱性蛋白酶清洗剂的清洗效果相近。在质量分数小于0.5%时,各种清洗剂的WFR随浓度增大而增大,大于0.5%以后,各种试剂的WFR变化不同。清洗时间的延长会导致WFR的增大,但60min后这种变化较小。能谱分析结果表明,化学清洗并不能完全洗去膜上的污染物。SEM微观结构分析显示,长期的化学清洗一定程度上改变了膜的结构。并且,化学清洗对膜的选择透过性造成了一定的影响,但清洗剂选择适当时,膜特性的改变并不严重。

超滤过程膜被物料污染,通量逐渐下降,因此必须按规范程序进行清洗,恢复通量。如果清洗后通量恢复达不到要求,则膜分离技术工艺过程就无法实现。因此膜的清洗是膜分离过程的又一关键技术。

江连洲等^[22]就膜的清洗试剂的选择,清洗温度及清洗时间进行了简单的探讨,并确定了膜清洗的最佳工艺,即0.5%含酶清洗剂,清洗温度 40°C ,清洗时间0.5h。结果表明,大豆肽超滤过程污染的膜用 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 温水清洗0.5h,再用0.5%含酶清洗剂在 40°C 下清洗0.5h,再用 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 水清洗1h后,膜通量恢复度达74.63%。

7 膜分离技术的前景与展望

膜分离技术的应用提高了精炼油、分离蛋白的品质,杜绝了碱炼废水的产生,治理了乳清废水达标排放的问题,同时得到了高品质的大豆磷脂、溶血磷脂及副产物大豆低聚糖等,为大豆精深加工膜技术产业化奠定了基础。

专家预测,21世纪初,膜技术及与其他技术集成的技术将在很大程度上取代目前采用的传统分离技术,达到节能降耗、提高产品质量的目的。膜分离技术中成膜材料和成膜工艺是该技术的关键点,膜的取料非常广泛,由无机膜扩展到有机膜,由单一材质发展到复合材料膜。无机膜和有机高分子制成复合膜具有化学稳定性好、耐菌、耐高温、机械强度高、孔径分布均匀和易再生等优点。新型膜材料的开发推

动着膜科学技术向纵深发展,新型材料的研究已成为最新发展动力。优化成膜工艺过程、改善成膜工艺条件有利于提高膜的分离性能和使用寿命,降低膜的成本。膜分离技术在大豆加工和副产品综合利用中具有广泛的前景和极大的潜力,大豆蛋白及其功能肽的制备以及大豆中各种功能性活性物质的分离、纯化、制备等高附加值产品的生产必须利用超滤、纳滤等膜分离高新技术。但浓度因素、浓差极化因素和料液中的其他微小颗粒的影响是不可忽视的,要彻底解决这些问题,除了采用机械动态过滤形式,还要通过对物料预处理、膜的改性、膜的清洗和再生、附加电场及改善流体力学条件等措施来解决浓差极化和膜污染问题,才能使膜技术在大豆加工中的升级换代发挥更大作用。

参考文献

- [1] 陈少州,陈芳.行膜分离技术与食品加工[M].北京:化学工业出版社,2005(2):1-11,64-77.
- [2] 陈全胜,杨晋.膜分离技术及其在农产品加工中的应用[J].安徽农业科学,2003,31(6):1028-1030.
- [3] 冷桂华,胡晖,李小华.现代膜分离技术及其在粮油工业中的应用[J].宜春学院学报:自然科学版,2006,28(4):110-112.
- [4] 郭宏,王熊.膜分离技术在我国食品工业中的应用[J].膜科学与技术,2003,23(4):197-208.
- [5] 徐朝辉,王华周,蓝剑强,等.膜分离技术在大豆精深加工中的应用[J].中国油脂,2007,32(2):82-85.
- [6] 朱秀清,江连洲,富校轶.国内外大豆加工利用的研究进展(二)[J].食品科技,2002(1):6-7.
- [7] Coutinho C D M, Chiu M C, Basso R C, et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review[J]. Food Research International, 2009, 42: 536-550.
- [8] Ribeiro A P B, Mouraa J M D, Goncalves L A G, et al. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282: 328-336.
- [9] Tres M V, Mohr S, Corazza M L, et al. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 333: 141-146.
- [10] Ribeiro A P B, Bei N, Goncalves L A G, et al. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87: 514-521.
- [11] 汪勇,赵谋明,肖陈贵,等.无机陶瓷膜微滤制备食品级大豆浓缩磷脂的研究[J].中国粮油学报,2007,22(3):50-54.
- [12] 殷涌光,刘静波.大豆食品工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005:142-146.
- [13] 朱明.食品工业分离技术[M].北京:化学工业出版社,2005:148-152.
- [14] 刘大川.对高新技术在油脂与植物蛋白工业中应用的评述[J].粮食与饲料工业,2003(12):11-13.
- [15] 陈山,杨晓泉,郭祀远,等.大豆肽超滤分离纯化过程的研究[J].食品与发酵工业,2002,29(1):49-52.
- [16] 程天德,冯小军,戴必胜.大豆低聚肽的膜分离研究[J].现代食品科技,2010,26(3):264-266.
- [17] 徐朝辉,万端极,崔朝亮,等.膜技术在处理大豆乳清废水中的应用[J].中国油脂,2007,32(1):68-70.
- [18] 李耕,吴大宇,戴智河.膜技术在浓缩天然大豆低聚糖中的应用[J].膜科学与技术,2002,22(1):29-31.
- [19] Chai X J, Mi Y L, Yue P L, et al. Bean curd wastewater treatment by membrane separation[J]. Separation and Purification Technology, 1999, 15: 175-180.
- [20] 苏浩,余以刚,杨海燕,等.膜分离技术在水溶性大豆多糖提取中的应用[J].食品工业科技,2009,30(8):216-220.
- [21] 迟军,陈颖,吕斯濠.大豆蛋白废水超滤中化学清洗技术研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2005,21(4):444-448.
- [22] 江连洲,黄莉,朱秀清,等.大豆肽超滤分离过程膜清洗的研究[J].中国油脂,2004,29(8):45-46.

(上接第339页)

- [9] 吴宇峰,崔永胜,李利荣,等.正己烷萃取-顶空气相色谱法测定乳胶漆中苯系物含量[J].理化检验-化学分册,2008,44(6):339-341.
- [10] 何桂英.吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定水体中的芳烃化合物[J].光谱实验室,2005,22(3):502-505.
- [11] 张伟亚,李英,刘丽,等.顶空气质联用法测定涂料中12种卤代烃和苯系物[J].分析化学研究简报,2003,31(2):212-216.
- [12] 张占恩,罗三姗,张丽君,等.顶空液相微萃取-GC/MS法测定土壤中的苯系物[J].现代科学仪器,2010(3):64-67.
- [13] 鲁炳闻,韩春媚,周友亚,等.土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究[J].农业环境科学学报,2010,29(4):812-816.
- [14] 刘英莉,高红霞,阎红,等.造纸厂废水灌溉农田土壤中有机污染物的GC/MS分析[J].现代预防医学,2008,35(17):3276-3277.
- [15] Stefania Vichi, Lorena Pizzale, Lanfranco S, et al. Simultaneous determination of volatile and semi-volatile aromatic hydrocarbons in virgin olive oil by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, Issues 1-2, 2005, 1090: 146-154.

欢迎光临我们的网站 www.spgykj.com