

采用超滤技术分离扇贝边酶解液

汪涛, 曾庆祝, 叶于明
(大连水产学院, 辽宁 大连 116023)

摘要:以聚砜中空纤维为膜材料的超滤装置对扇贝边酶解液进行分离, 分析酶解液超滤分离过程中的影响因素, 如操作压力、温度、料液 pH、体积浓度比率(VCR)等因素对膜透过速率的影响。结果表明, 控制操作压力在 0.05~0.10 MPa, 温度 40~43℃, 料液 pH 7.0 左右, 并在超滤过程中采用间断循环清洗的方法, 可提高膜分离效率。经超滤的酶解透过液在色泽、风味、澄清度等方面均理想, 营养成分保持较好, 氨基酸态氮保存率较高, 可达 92.2%。

关键词:超滤; 膜分离; 扇贝边; 酶解液

中图分类号:TS 254.9

文献标识码:A

文章编号:1005-8737(2002)03-0255-05

在用酶法制造纯天然水产类水解动物蛋白(HAP)时, 酶解液中既含有各种低分子量物质, 包括肽、胺、多肽以及游离氨基酸等高营养混合物^[1], 也含有未完全水解的蛋白质、酶、有机胶体及多种微生物、纤毛、海藻等杂质。因此, 酶解液的分离处理至关重要, 直接影响到最终产品的质量、特性及使用价值。采用传统的筛网过滤法制得的汁类调味料, 除腥苦味重、色泽不佳外, 在放置过程中常易出现沉淀分层现象^[2-3], 用这种滤液制得的粉末状制品, 则粉体粗糙, 外观、色泽不佳, 有腥苦味, 易吸潮、结块。采用离心法处理^[4]可有效去除颗粒性杂质、某些大分子不溶性物质、有机胶体等, 但酶解液仍较混浊, 且色泽、风味没有太大改观, 还需进一步用大量活性炭处理。而采用活性炭脱色, 除氨基酸、小分子肽有一定损失外, 某些风味成分也有损失, 从而影响成品的营养价值。超滤分离作为一种无污染、低能耗的高新技术, 日益受到国内外研究者的关注, 但在酶解液分离中的应用尚未见报道。本文着重探讨超滤技术在酶解液分离处理方面的应用, 并对其工艺特性进行研究。

收稿日期:2001-06-16.

基金项目:辽宁省科委资助项目(辽科发 97805012); 辽宁省教育厅资助项目(20102137)

作者简介:汪涛(1966-), 女, 讲师, 硕士, 从事水产品加工与贮藏方面的研究。

1 材料与方法

1.1 材料

用于超滤分离的料液为经粗滤、离心处理后的扇贝边(扇贝下脚料)酶解液^[5]。

1.2 装置

超滤(UF)装置为实验型, 装配有微滤膜组件, 膜材料为聚砜中空纤维, 有效膜面积为 0.5 m², 截留分子量为 3 000 D, 工作压力≤0.2 MPa, 工作温度<45℃, pH 2~13。实验装置流程见图 1。

1.3 分析方法

1.3.1 超滤膜透过速率的测定 将料液倒入贮液罐中, 调好工作条件, 待运行稳定后 1 min 内准确量取超滤透过液体积, 其结果用单位膜面积、单位时间内透过液体积(L·m⁻²·h⁻¹)表示, 此为膜的初期透过速率, 然后每隔 1 段时间测 1 次膜的透过速率。

1.3.2 水分含量 常压干燥法^[6]。

1.3.3 粗蛋白含量 凯氏定氮法^[6]。

1.3.4 氨基酸态氮(AAN) 甲醛滴定法^[6]。

1.3.5 粗灰分 高温灰化法^[6]。

1.3.7 扇贝边酶解超滤透过液多肽分子量分布 凝胶过滤法^[11]。

2 结果与讨论

2.1 超滤膜装置工作条件的优化选择

2.1.1 操作压力对超滤膜透过速率的影响 超滤

是在静压差的推动力作用下进行的液相分离过程。在一般的超滤过程中,起始膜透过速率随压力上升而迅速增大,随之逐渐减慢,当压力大于某一临界压力后,由于浓差极化现象加剧,膜面凝胶层逐渐形成并增厚,使透过速率不再增大。

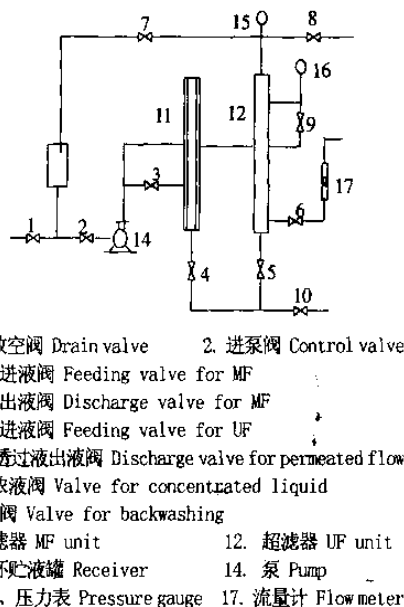


图1 超滤实验装置流程图

Fig.1 Flow diagram of UF experiment unit

在本试验中超滤膜透过速率与操作压力的关系如图2所示。大致可分为:直线上升段(0.00~0.03 MPa)、曲线上升段(0.03~0.06 MPa)、水平段(0.06~0.10 MPa)及下降段(0.10~0.20 MPa),其中前3个阶段可采用不同的传质模型来表述^[7-8]。而在下降段,与一般的超滤过程不同,膜的透过速率是随操作压力的上升而减慢,这可能是因酶解液中含有较多易形成凝胶的大分子物质,当操作压力较高(0.10~0.20 MPa)时,膜面上的凝胶层迅速形成并增厚,产生额外的阻力,该阻力远大于膜本身的阻力而使透过速率与膜本身的渗透性无关。此外,操作压力过大,加速了某些组分在膜孔中的沉积,造成膜孔减小甚至堵塞,实际上减小了膜的有效面积,从而导致膜透过速率随操作压力升高而下降。

我们进一步考察了在不同操作压力下,膜透过速率随时间的衰减情况。由图3、图4可知,当操作压力 ≤ 0.10 MPa时,膜透过速率随压力升高而逐渐

增大,直至稳定,而且随着运行时间的延长,膜透过速率下降较慢;当操作压力 ≥ 0.12 MPa时,膜透过速率随压力升高而下降,且在开始运行的10 min内,膜透过速率下降较快,之后则趋于平缓。因此为了延长膜组件在较高膜透过速率下运行的持续时间,提高膜分离效率,减少膜污染,操作压力应控制在0.05~0.10 MPa。

此外,在试验中发现,当膜透过速率下降至一定程度后,采用升高操作压力的方法,不仅不能使膜的透过速率回升,反而会加速其衰减,并给随后的膜清洗工作带来困难。

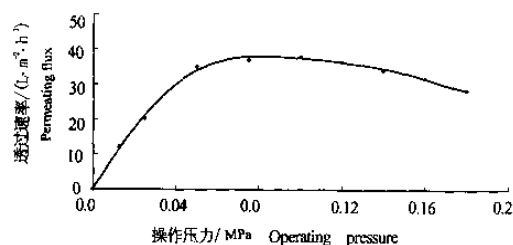
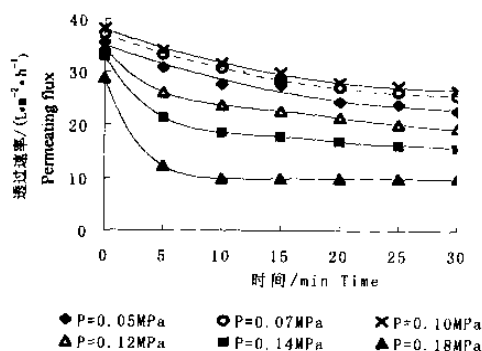


图2 超滤过程中操作压力与超滤膜透过速率的关系

Fig.2 Relation between operating pressure and permeating flux during ultrafiltration



料液温度 40℃, pH 7.0

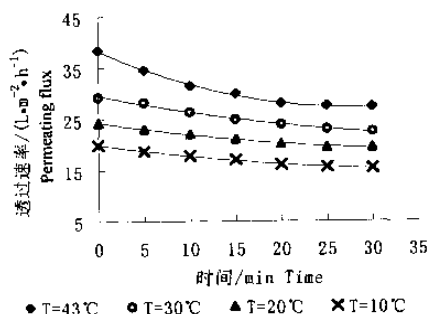
Hydrolysate temperature 40℃, pH 7.0

图3 操作压力对UF膜透过速率的影响

Fig.3 Effect of operating pressure on the permeating flux for UF membrane

2.1.2 温度对超滤膜透过速率的影响 操作温度的确定主要取决于料液的物理、化学性质及膜组件

的承受能力。升高温度可以降低料液的粘度,使分子之间的粘滞作用减弱,传质效率增加,从而提高超滤膜的透过速率。并且当温度升高时,膜表面吸附溶质由膜面向主体溶液的回扩散量增大,使膜表面凝胶层减薄,膜的透过速率增大^[9]。由于本实验超滤装置中所采用的膜为聚砜膜,工作温度要求低于45℃,因此我们选择11、21、30和43℃进行测试,结果如图4所示。试验表明,温度在11~43℃时,随料液温度的升高,膜透过速率呈明显上升趋势,且在超滤过程中,温度高的料液其透过速率始终大于低温料液。但是,温度过高会导致蛋白质变性,容易产生凝胶层,且水解液中的一些热敏成分会有所损失。因此,为了加快超滤速度,应在膜材料及被处理料液允许的温度范围内,尽可能采用较高的温度。



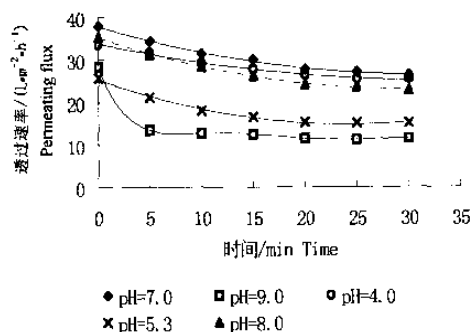
操作压力 0.01 MPa, 料液 pH 7.0
Operating pressure 0.01 MPa, hydrolysate pH 7.0

图4 料液温度对 UF 膜透过速率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on permeating flux for UF membrane

2.1.3 料液 pH 对超滤膜透过速率的影响 扇贝边酶解液中的蛋白质、多肽及氨基酸都是两性电解质。当处于等电点时,蛋白质分子等很易沉积在膜面上,使透过阻力增加,膜透过速率显著下降^[3]。而当 pH 偏离其等电点时,因蛋白质带电荷而与水的作用变强,被膜吸附在表面的量就会减少,膜的透过速率相应较高。经测定,扇贝边酶解液的等电点在 5.30 左右。从图 5 中可看出,当 pH 为 5.30 时,膜的透过速率较低,而 pH 调整到偏离等电点时,膜透过速率均较高。但当 pH 过高时(9.0),膜透过速率显著下降,可能是因为较强的碱性介质中蛋白质发生变性,从而沉积在膜面上形成凝胶层。考虑到 pH 对最终产品风味的影响,在超滤分离中将酶解液的 pH 控制在 7.0 左右较适宜。

2.1.4 VCR 对超滤膜透过速率影响 VCR(体积浓度比率, Volume concentration ratio)系指料液的初始体积与超滤过程中某一时刻的料液剩余体积之比^[10]。实验结果表明,随着 VCR 的增大,膜透过速率衰减较快(图 6)。尤其是第 I 阶段,在装置连续运转的情况下,随着 VCR 值的增大,膜的透过速率迅速下降,所以在第 II、III 阶段均采用每运行 10 min,当膜透过速率降至 15/(L·m⁻²·h⁻¹)左右,就关闭透过液出液阀,利用在中空纤维内腔高速运行的料液和在中空纤维内外循环流动的透过液清洗 2 min 后,再开启出液阀,使之正常运行,从而减轻膜在使用过程中的污染,减缓了膜透过速率的衰减,提高了膜分离效率。



操作压力 0.01 MPa, 料液温度 40℃
Operating pressure 0.01 MPa, hydrolysate temperature 40℃

图5 料液 pH 对 UF 膜透过速率的影响

Fig. 5 Effect of pH value of hydrolysates on permeating flux for UF membrane

2.2 超滤处理前后酶解液的变化

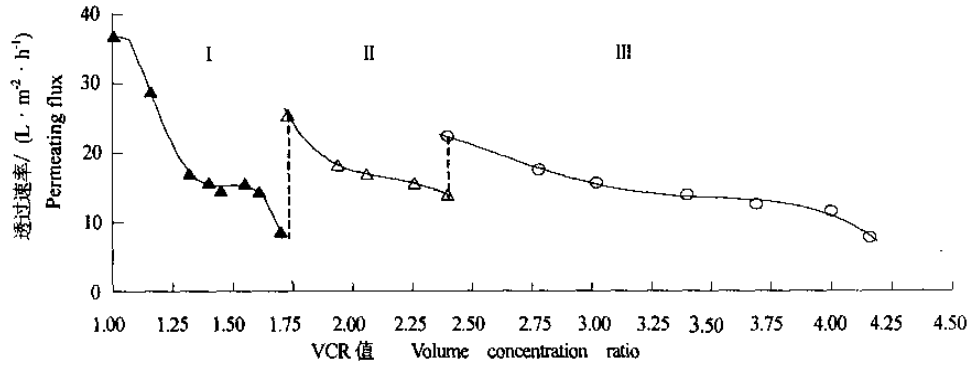
由表 1 可看出,与酶解原液相比,超滤透过液的水分含量增加,固形物含量减少,粗灰分、总氮、氨基酸态氮(AAN)含量略有下降,其中 AAN 保存率为 92.2%(AAN 保存率 = C_P/C_B , C_P : 透过液 AAN 含量, C_B : 酶解原液 AAN 含量)。经离心后的酶水解原液为棕绿色混浊液。超滤透过液则澄清透明,呈浅黄棕色。由于腥、苦味成分得到有效截留,该透过液风味和酶解原液相比更加纯正,具有浓郁的海鲜风味,无腥、苦等异味。

2.3 扇贝边酶解超滤液的多肽分子量分布情况

将扇贝边超滤透过液经过 Sephadex G-15(瑞典 Pharmacia 产品)凝胶过滤柱进行多肽分子量分布的测定^[11],用杆菌肽(分子量 1450 D)、阿斯巴甜

(分子量 294.34 D)作为标准对照,得到如图7所示的肽谱图。由此可知,扇贝边酶解超滤透过液是由

各种低分子量(294~1 450 D)的多肽及氨基酸组成的混合物。



图中: I阶段和II阶段、II阶段和III阶段之间的2次间隔均为关闭透过液出液阀,利用料液和透过液循环清洗2min后,再开启透过液出液阀,使之重新正常运行。

(40 ℃, pH 7.0, 0.10 MPa)

图6 VCR对UF膜透过速率的影响

Fig. 6 Effect of volume concentration ratio on permeating flux for UF membrane

表1 超滤处理前后酶解液的变化

Table 1 Changes in hydrolysates before and after ultrafiltration (UF)

项目 Item	水解原液(纱布滤后) Hydrolysates (After gauze filtration)	水解原液(离心后) Hydrolysates (After centrifugation)	UF 透过液 Permeated liquid	UF 浓缩液 Concentrated liquid
水分/% Water	90.24	90.83	91.58	85.50
粗灰分/% Ash	2.16	1.80	1.74	2.48
T-N/[g·(100mL) ⁻¹]	0.9486	0.9212	0.8820	1.0506
粗蛋白/[g·(100mL) ⁻¹] Crude protein	5.93	5.76	5.51	6.57
AAN/[g·(100mL) ⁻¹]	0.6961	0.6887	0.6348	0.6842
色泽 Color	棕绿色	棕绿色	浅黄棕色	绿褐色
风味 Flavor	浓郁海鲜风味,有腥苦味	浓郁海鲜风味,有腥苦味	浓郁海鲜风味,无腥苦味	腥苦味重
澄清度 Clarification	浑浊	较混浊	澄清、透明	极浑浊

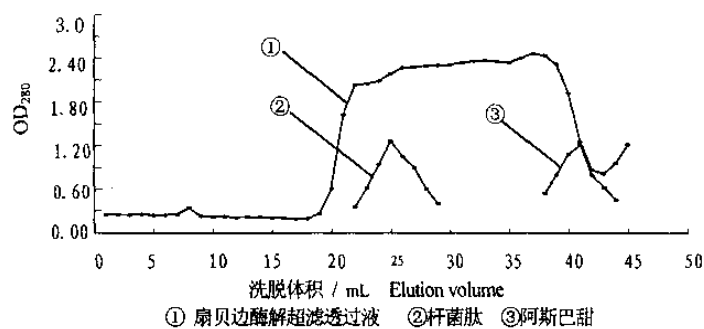


图7 扇贝边水解透过液经Sephadex G-15层析肽谱

Fig. 7 Peptides distribution in UF permeates of scallop skirt hydrolysates by sephadex G-15 chromatography

3 结论

(1)在超滤过程中,操作压力、温度、料液的 pH、VCR 对超滤效果有较大影响。浓差极化和凝胶层的形成是造成膜透过速率明显下降的主要原因。试验结果表明,控制操作压力 0.05~0.10 MPa,温度 40~43 ℃,料液 pH 7.0 左右,并在超滤过程中采用间断循环清洗的方法,能确保超滤在相对高的膜透过速率下运行,提高膜分离效率。

(2)用中空纤维超滤膜对扇贝边酶解液进行分离处理,可有效地改善酶解液的色泽、风味和澄清度;营养成分损失较小,氨基酸态氮保存率可达 92.2%,效果理想。

参考文献:

- [1] 赵利,李雁群,余世望. 试论食品工业中蛋白酶水解物的生产[J]. 食品研究与开发,1997,18(4):8-10.
- [2] 柯火仲. 蚝油分层沉淀的研究[J]. 食品科学,1990(12):22-25.
- [3] 李八方,孙吉芹,马云杰. 防止扇贝调味汁沉淀分层的研究[J]. 齐鲁渔业,1998,15(4):33-36.
- [4] 魏玉西,田学琳. 扇贝裙边酶水解工艺条件的研究[J]. 海洋科学,1993(4):5-7.
- [5] 曾庆祝,汪涛,叶于明. 扇贝边酶解技术研究[J]. 中国水产科学,2001,8(1):64-68.
- [6] 大连轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994.
- [7] 刘荣娥. 膜分离技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998. 211-236.
- [8] 崔岸,朱峰,黄惠华,等. 超滤法生产大豆分离蛋白的研究[J]. 食品科学,1996,17(11):18-22.
- [9] 李炎,毛新武,赖旭新,等. 超滤法从柚皮中提取柚苷[J]. 食品科学,1997,18(5):36-38.
- [10] 王颖,张子德,刘彩莉,等. 葡萄汁超滤过程中膜通量的影响因素研究[J]. 食品与机械,1998,(1):16-17.
- [11] 张龙翔,张庭芳,李令媛. 生化实验方法和技术[M]. 北京:人民教育出版社,1982. 124-132.

Application of ultrafiltration in separation of scallop skirt enzymatic hydrolysates

WANG Tao, ZENG Qing-zhu, YE Yu-ming

(Department of Machinery Engineering, Dalian Fisheries College, Dalian 116023, China)

Abstract: The poly-sulfone hollow fiber was used as the membrane material to test the separation function of the ultrafiltration equipment and analyze the affecting factors such as pressure, temperature, hydrolysate pH, volume concentration ratio on the permeating flux. The results show that when the operating pressure is kept at 0.05~0.10 MPa, the separation efficiency is high; the temperature should be kept at 40~43 ℃ and the hydrolysate pH at 7.0 around together with intermittent circular clean, so that the separation efficiency can be increased. Compared to the initial hydrolysate, the UF permeated liquid has significantly improved color, flavor and clarification degree and the retention of AAN is about 92.2%.

Key words: ultrafiltration; membrane separation; scallop skirt; enzymatic hydrolysates

· 会讯 ·

第五届国际鲍鱼学术研讨会

也许您正在为鲍鱼养殖中的病害问题长期得不到解决而烦恼,也许您为了拓展鲍鱼销售市场而伤透了脑筋。在此我们为您提供一个掌握国际鲍鱼研究、生产和市场营销的最新资讯,让国内外资深专家为您释疑、解惑的机会。2003年4月20-23日,“第五届国际鲍鱼学术研讨会”将在中国青岛举行。您可以个人身份参加学术研讨,也可以协办单位的名义与我们合作,共同办好此次盛会。欢迎索取详细资料。

联系地址:青岛市鱼山路5号 青岛海洋大学水产学院

邮政编码:266003

联系人:张文兵

垂询电话:0532-2032495, 8978075

电子邮件:ab2003@ouqd.edu.cn; ab2003zhang@yahoo.com