

文章编号:1673-1689(2006)03-0019-06

超滤法纯化苦荞麦蛋白液的数学模型

张超¹, 张晖¹, 郭贯新¹, 李冀新², 姚惠源¹

(1. 江南大学, 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036; 2. 新疆农垦科学院特产研究所, 新疆 石河子 832000)

摘要: 超滤是根据物质相对分子质量大小进行分离的方法, 其分离效果好、运行成本低, 广泛应用于食品、生物及制药行业。在苦荞麦蛋白液的生产过程中, 盐分的加入使蛋白液需要进一步的纯化去除。研究了超滤过程中膜温度、蛋白液浓度、膜压力、膜操作时间等对膜通量的影响, 建立了超滤法除去苦荞麦蛋白液中盐分的数学模型, 并对模型进行探讨。

关键词: 超滤; 苦荞麦蛋白质; 膜通量; 盐分

中图分类号: TS 201

文献标识码: A

Modeling of Purifying Buckwheat Protein Solution by Ultrafiltration

ZHANG Chao¹, ZHANG Hui¹, GUO Guan-xin¹, LI Jixin², YAO Hui-yuan¹

(1. Key Laboratory of Food Science and Safety, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Xinjiang Academic of Agriculture and Reclamation Science, Shihezi 832000, China)

Abstract: Ultrafiltration is widely used in many fields such as food, pharmaceutical and biotechnological industries for its high quality, high efficiency and low cost. In this article, ultrafiltration was used to purify the buckwheat protein solution which contained about 2% NaCl. About 98% salt can be removed from the buckwheat protein solution after ultrafiltration. Furthermore, a mathematic model was developed to simulate the relationships of membrane flux with temperature, pressure, and time. The wrap ratio of the model was tested and the average WR was below 1% after modification. The causes of WR were also discussed.

Key words: Ultrafiltration; Buckwheat protein; Member flux; Salt

超滤是一种有效的物理分离方法, 尤其对于生物活性大分子、蛋白质、DNA、高分子化合物等具有很强的分离能力^[1], 其高效、节能的优点已为广大生产者所认同, 该方法广泛应用于食品、生物、制药等行业。

目前, 国内外苦荞麦的研究和苦荞麦产品层出不穷, 其中关于苦荞麦蛋白质的研究占了相当大的

比例。其研究结果显示苦荞麦蛋白质具有降低血清胆固醇、抑制肝脂肪积蓄、抑制乳房癌发生、抗衰老作用以及增强肌肉的运动能力等功效^[2-3], 这是其它植物蛋白质所无法比拟的。然而, 在苦荞麦蛋白质提取过程中, 需要添加 NaCl, 以提高提取率^[4]。该步骤对植物蛋白质进一步应用中是不利的, 因为一般的植物蛋白粉应是无味的或以酸或甜味为主

收稿日期: 2004-12-27; 修回日期: 2005-01-26.

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA501A03).

作者简介: 张超(1978-), 男, 河南郑州人, 谷物和食品安全博士研究生。

(植物蛋白饮料)等。因此,本文研究超滤法去除苦荞麦蛋白液中的 NaCl,通过对超滤过程的研究,建立了超滤过程中的数学模型,经过校验,数学模型正确可靠,可以作为生产管理的依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

苦荞麦产于甘肃省定西地区,当年新鲜;HF-2型超滤设备,锡山市南泉日化设备厂生产;超滤设备耐震压力表,无锡市海天特种压力表厂生产,可以控制压力范围 0~4.0 bar;超滤膜为聚砜中空管膜;有效过滤面积 0.5 m²;UV1100 型分光光度计:北京瑞利分析仪器厂生产;Brabender-40004 磨粉机:产于西德 Brabender 公司;DDS-11A 数显电导率仪:上海雷磁新泾仪器有限公司生产;AgNO₃、NaCl 等各化学试剂均为 A. R. 级。

1.2 实验方法

1.2.1 苦荞麦蛋白液的制备方法 苦荞麦蛋白液制备采用先盐溶,再沉淀的方法^[2],见图 1。

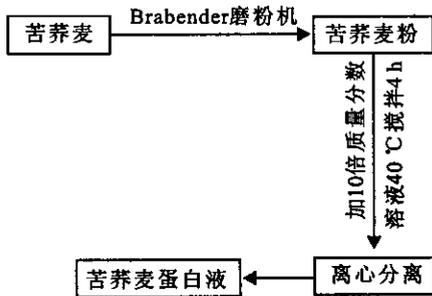


图1 苦荞麦蛋白液的制作方法

Fig. 1 Preparation of Buckwheat Protein Solution

1.2.2 NaCl 质量和蛋白质质量的测定方法

NaCl 采用电导率法测定^[5];蛋白质质量浓度测定使用考马斯亮蓝法测定^[6]。

1.2.3 苦荞麦蛋白液的超滤过程控制 蛋白液的浓缩分为两种操作模式:全循环式和浓缩式。全循环式操作为:苦荞麦蛋白液置于蛋白液罐 1 中,打开阀门 2 和 3,启动压力泵,当 ΔP 达到规定要求时,开始记时,透过液在透过液罐中记录体积,适用于连续性生产,生产设备一般采用多级超滤;浓缩式操作为:苦荞麦蛋白液置于蛋白液罐 1 中,打开阀门 1 和 3,启动压力泵,当 ΔP 达到规定要求时,开始记时,透过液在透过液罐中记录体积,适用于间歇性生产,处理时间较长,见图 2。

1.2.4 实验膜组件 在超滤组件中,膜材料、膜截留相对分子质量(MWCO)和超滤流动形式都是最重要的指标。本实验选用具有抗污染能力强,

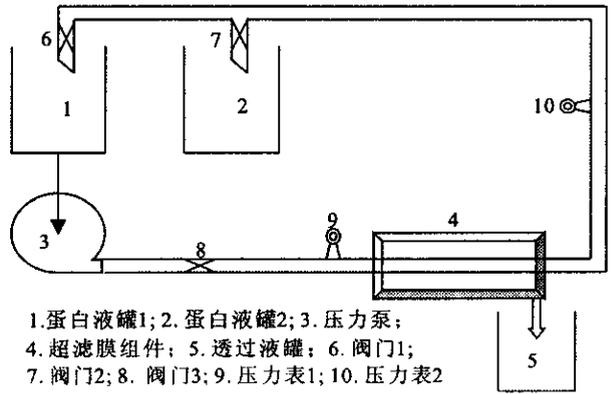


图2 实验设备装置

Fig. 2 Experimental equipment

膜清洗简单,对料液预处理要求不高、成本低廉的聚砜膜;根据苦荞麦蛋白质相对分子质量分布的特征^[8],发现其相对分子质量均大于 10 000,所以选择 MWCO(最大截留相对分子质量)为 12 000;由于错流操作方式具有可以避免超滤膜的迅速堵塞等特点,所以采用错流式操作。

1.2.5 实验中的计算方法 超滤膜通量: $J = \frac{V}{t \times A}$,其中 V 为透过液体积(m³); t 为超滤时间(min); A 为膜面积(m²)。

超滤操作压力: $\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2}$,其中 P_1 和 P_2 分别为压力表 1 和压力表 2 的压力。

γ 偏差率为: $\gamma = \frac{J_T - J_A}{J_T} \times 100\%$,其中 J_T 为理论膜通量, J_A 为实际膜通量。

2 结果与讨论

2.1 超滤工艺参数对膜通量的影响

2.1.1 操作时间对膜通量的影响 在超滤过程中,由于浓差极化、膜堵塞等原因,膜通量会发生变化。采用全循环模式超滤苦荞麦蛋白液,监测超滤时间与膜通量的关系。由图 3 可以发现随着超滤的进行,膜通量将随着时间而减小。通量衰减的过程可以分为 3 个阶段:第一阶段:快速阶段,10~30 min;第二阶段:缓慢阶段,30~100 min;第三阶段:稳定阶段,100~180 min。

2.1.2 超滤压力对膜通量的影响 压力差是超滤过程的推动力,对膜通量产生决定性的影响。采用全循环模式超滤苦荞麦蛋白液,检测超滤压力与膜通量的关系,见图 4。当超滤液为纯水时,膜通量与 ΔP 几乎成正比。当对物料进行操作时,在较小的 ΔP 范围时,膜通量与 ΔP 保持正比关系。当 ΔP 升高时,由于浓差极化以及膜面污染、膜孔堵塞等原

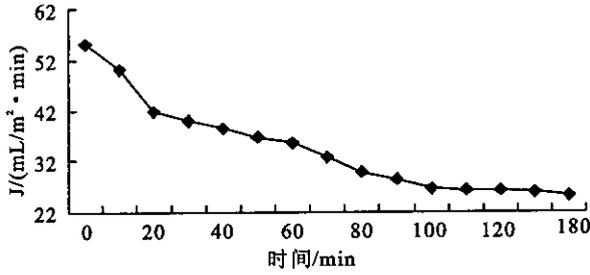


图3 超滤时间与膜通量的关系(20 °C, $\Delta P=2.5$ bar, $\omega=5\%$)

Fig. 3 Relation between time & flux (20 °C, $\Delta P=2.5$ bar, $\omega=5\%$)

因,膜通量的增加逐渐减小。当 ΔP 达到临界压力差时,膜通量趋于定值,此后通量不再随 ΔP 而变化,此时的膜通量即为临界膜通量。 ΔP 过高会造成膜的不可逆污染或者不可逆压缩损伤。本实验中聚砜膜临界操作压力为 4.5 bar,当压力为 3.5 bar 时,既可以保证合适的膜通量,又可以保证膜的安全使用。

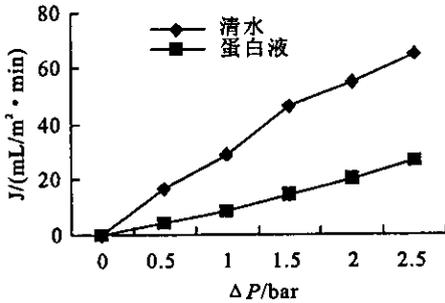


图4 ΔP 与膜通量的关系(20 °C, $\omega=5\%$)

Fig. 4 Relation between ΔP & flux (20 °C, $\omega=5\%$)

2.1.3 温度对膜通量的影响 采用全循环模式超滤苦荞麦蛋白液,检测超滤温度对膜通量的影响。当超滤液的温度升高,蛋白液的粘度减小,膜通量会增加,因此应该尽可能的采用比较高的温度来减小浓差极化和提高膜通量。由图 5 可以发现,随着温度的升高,膜通量有较明显的增加。本实验采用聚砜膜,耐受温度为 55 °C。实验的料液为一种生物活性蛋白质,64 °C 开始发生变性^[7]。随着温度的升高,会造成变性程度的加剧;此外当温度至 30~35 °C,是微生物的生长最适温度。考虑到工业化生产的经济性,可以采用室温为操作温度。

2.2 超滤数学模型的建立

2.2.1 超滤数学模型的假设 超滤数学模型有很多种,其中基于浓差极化的超滤模型有凝胶化模型、渗透压模型和阻力模型等^[9-10]。本文采用阻力模型描述苦荞麦蛋白液超滤过程中各个因素之间的相互关系。

当忽略膜两侧渗透压的影响,膜通量受到一系

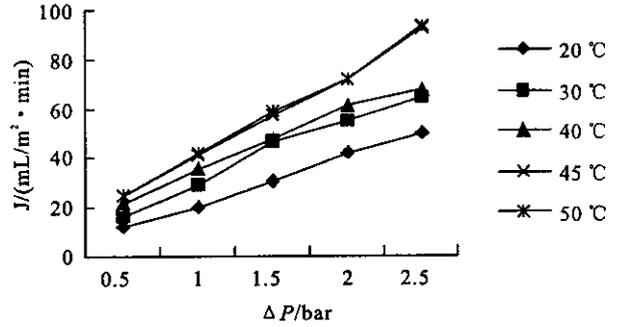


图5 温度与膜通量的关系($\omega=5\%$)

Fig. 5 Relation between temperature & flux ($\omega=5\%$)

列相互关联阻力的影响,膜通量 J 可以表示为:

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_{bl} + R_g} \quad (1)$$

其中: ΔP 表示超滤压力, R_m 表示膜阻力, R_g 表示由于凝胶极化层产生的阻力, R_{bl} 表示由粘性-非凝胶的边界层产生的阻力。

在建立模型时,首先假设:

- 1) 超滤过程中温度恒定,物料的流速 v 恒定。
- 2) 当超滤纯水时,不会产生浓差极化,不会影响凝胶层,因此 $R_g = R_{bl} = 0$ 。
- 3) 当有凝胶层存在时,增加超滤压力 ΔP ,则相应的凝胶层厚度也会增加,即凝胶层阻力增大,故假设 R_g 与 ΔP 成正比,比例系数为 a 。而 R_{bl} 与 ΔP 无关。所以(1)式可以表示为:

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_{bl} + a\Delta P} \quad (2)$$

- 4) 在前面的研究中发现,采用错流操作可以对膜表面起到冲刷作用,因此切向流速对凝胶极化层和边界层的垢厚有显著的影响。所以蛋白液的浓度越高,膜表面的浓度梯度就会越大,凝胶极化层和凝胶层的阻力也会随之增加。而任意一个变量都可以使用幂函数逼近表示,所以假设 R_g 和 R_{bl} 和苦荞麦蛋白液的浓度 c 存在幂函数关系。即:

$$R_{bl} \propto \omega^B, R_g \propto \omega^D \quad (3)$$

令

$$\alpha = C\omega^D \quad (4)$$

$$R_{bl} = A\omega^B \quad (5)$$

根据以上假设,可以导出

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + A\omega^B + C\omega^D\Delta P} \quad (6)$$

其中 A, B, C, D 均为待求系数。

2.2.2 超滤数学模型的求解 实验中,当超滤液为纯水时, $R_g = R_{bl} = 0$,因此 $J = \frac{\Delta P}{R_m}$ 。

以纯水通量对 ΔP 作图,直线的斜率为 $1/R_m$,由此可以计算出来 $R_m = 0.03633$,结果见图 6。

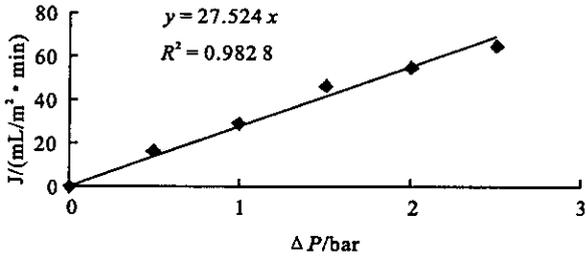


图6 超滤纯水时的膜通量与压力的关系(20 °C)

Fig. 6 Relation between pressure & water flux (20 °C)

接着测量了在不同条件下蛋白液的超滤膜通量,结果见表1:

表1 不同蛋白液浓度和压力下对膜通量的影响

Tab. 1 Effect of concentration and pressure on flux

蛋白液 质量分数/%	ΔP(Bar)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
0	16.5	29	46.4	54.8	64.8
1	6.0	11.8	17.4	21.3	28.2
2	6.0	11.4	17.3	21.2	27.1
3	5.9	10.9	16.9	21.1	26.3
4	5.5	10.5	15.2	20.1	24.5
5	5.3	9.8	14.1	20.1	24.4

注:斜体字为膜通量 J (ml/m²h)

将式(2)两边取倒数,可以得到

$$\frac{1}{J} = \alpha + \frac{R_m + R_{bl}}{\Delta P} \quad (7)$$

式(7)表明在一定的 ω 条件下, $\frac{1}{J} \propto \frac{1}{\Delta P}$, 其截距为 α , 斜率为 $R_m + R_{bl}$ 。将 $R_m = 0.03633$ 代入式(5), 可以求出 R_{bl} , 其不同质量分数下的膜通量变化如下图7。

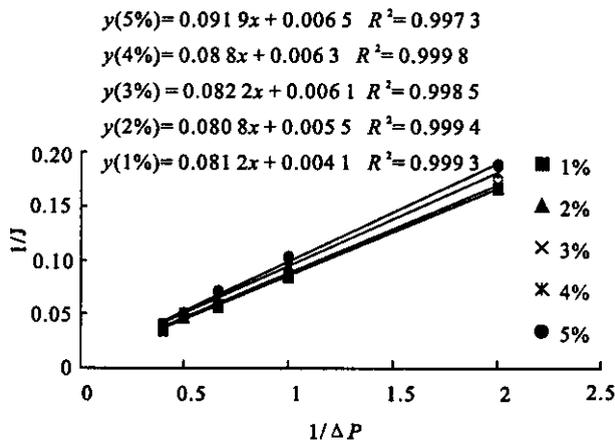


图7 1/J 与 1/ΔP 的关系

Fig. 7 Relation between 1/J & 1/ΔP

a 和 R_{bl} 的计算, 见表2。
万方数据

表2 a 和 R_{bl} 的计算

Tab. 2 Calculation of a & R_{bl}

ω %	a	$R_m + R_{bl}$	R_{bl}
1	0.0041	0.0812	0.04487
2	0.0055	0.0808	0.04447
3	0.0061	0.0822	0.04587
4	0.0063	0.088	0.05247
5	0.0065	0.0919	0.05557

对式(4)两边取对数, 可以得到:

$$\ln a = \ln \omega + D \ln \omega \quad (8)$$

以 $\ln a$ 对 $\ln \omega$ 作图, 其斜率为 D , 见图8。

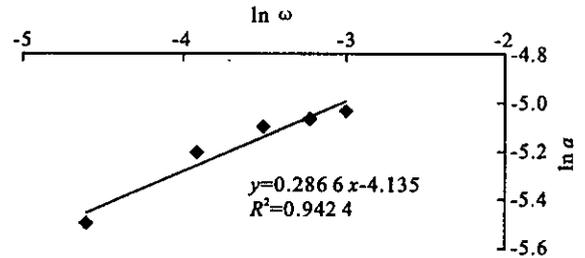


图8 $\ln a$ 和 $\ln \omega$ 的关系

Fig. 8 Relation between $\ln a$ & $\ln \omega$

所以 $D = 0.2866$, $\omega = 0.016$

对式(5)两边取对数, 可以得到

$$\ln R_{bl} = \ln A + B \ln \omega \quad (9)$$

同理可以得到 $B = 0.1272$, $A = 0.0768$ 。

将所有的系数代入式(6), 最后得到苦荞麦蛋白液的超滤动力学模型:

$$J = \frac{\Delta P}{0.03633 + 0.0768\omega^{0.1272} + 0.016\omega^{0.2866} \Delta P} \quad (10)$$

2.2.3 超滤数学模型的检验及修正 根据已经建立的数学模型, 对膜通量进行计算, 检测实际测量与理论计算的偏差, 观察理论值与实际值的偏差率。

由表3可以发现, 公式校正前, 当蛋白液质量分数 ω 较大, 正负偏差率都较大, 这是由于 ω 增加, 膜表面浓差极化的不确定性所导致的误差。当 ω 较高时, 计算值与实际值都有一个 $-5 \sim +4\%$ 的偏差率, 需要进一步的校正由于浓差极化引起的偏差率, 对公式进行校正。

由图9可以发现, 平均偏差与蛋白液的浓度密切相关, $\gamma = 120.85\omega^2 - 7.009\omega + 0.0726$, 且 $R^2 = 0.9948$ 。通过对超率模型进行校正, 最终数学模型为

$$J = \frac{(0.9274 + 7.009\omega - 120.85\omega^2) + \Delta P}{0.03633 + 0.0768\omega^{0.1272} + 0.016\omega^{0.2866} \Delta P} \quad (11)$$

表 3 公式校正前后理论值与实际值的偏差比较

Tab. 3 Comparison of theoretical and substantial fluxes before and after modification

蛋白质量 分数/ ω	压力/ Bar	校正前				校正后		
		$J_{实际值}$	$J_{理论值}$	偏差率	平均偏差率	偏差率	$J_{校正理论值}$	平均偏差率
0.015	0.5	6	5.970 427	-0.00 495		6.002 319	0.000 386 27	-0.000 407
	1	11.7	11.608 08	-0.007 92		11.670 08	-0.002 563 6	
	1.5	17.3	16.940 02	-0.021 25	-0.005 75	17.030 5	-0.015 824 3	
	2	21.2	21.990 46	0.035 946		22.107 92	0.041 067 76	
	2.5	27.6	26.781 12	-0.030 58		26.924 17	-0.025 101 1	
0.025	0.5	5.8	5.737 452	-0.010 9		5.892 866	0.015 758 99	0.001 158 7
	1	11.2	11.120 25	-0.007 17		11.421 47	0.0193 908 3	
	1.5	17	16.180 3	-0.050 66	-0.025 9	16.618 58	-0.022 951 4	
	2	21.1	20.945 77	-0.007 36		21.513 14	0.019 204 01	
	2.5	26.8	25.441 67	-0.053 39		26.130 82	-0.025 608 9	
0.035	0.5	5.6	5.584 804	-0.002 72		5.722 534	0.021 412 49	-0.001 19
	1	10.8	10.800 38	3.5E-05		11.066 73	0.024 102 13	
	1.5	16.4	15.682 17	-0.045 77	-0.025 88	16.068 91	-0.020 604 2	
	2	20.8	20.261 22	-0.026 59		20.760 89	-0.001 883 7	
	2.5	25.9	24.564 85	-0.054 35		25.170 66	-0.028 975 9	
0.045	0.5	5.4	5.471 303	0.013 032		5.460 708	0.011 117 27	0.000 377 4
	1	10.3	10.562 43	0.024 846		10.541 98	0.022 953 57	
	1.5	14.8	15.311 68	0.033 417	0.002 313	15.282 02	0.031 541 89	
	2	20.2	19.752 36	-0.022 66		19.714 11	-0.024 647	
	2.5	24.8	23.913 6	-0.037 07		23.867 29	-0.039 078 9	

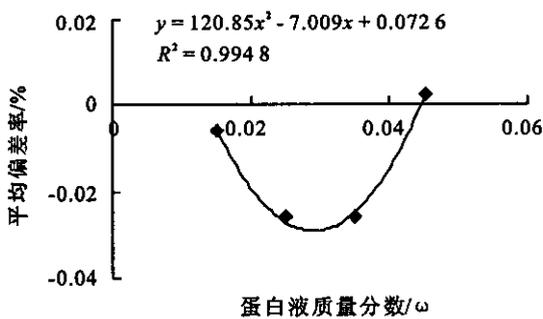


图 9 蛋白液质量分数与平均偏差的数量关系

Fig. 9 Relation between concentration and average windage rate

公式校正后,膜通量的偏差率明显降低,平均偏差率低于 1%,所以该数学模型可以很好的拟合该超滤操作过程。

3 结 论

对苦荞麦蛋白液超滤的动力学模型

万方数据

$$J = \frac{(0.927 4 + 7.009\omega - 120.85\omega^2) \times \Delta P}{0.036 33 + 0.076 8\omega^{0.1272} + 0.016\omega^{0.2866} \Delta P}$$

分析如下:

1) 由于试验的仪器限制,制作数学模型时,假设仪器的流速 u 为恒定,在实际的操作中 u 会发生微小变化,这是造成理论值与实际值有偏差的原因之一。

2) 假设中为温度恒定,所以该公式没有涉及到温度与 J 的关系。但在实际操作过程中,操作设备,如压力泵,会产生热量,蛋白液的温度发生变化,影响膜通量 J 发生变化,这也是造成误差的原因之一。

3) 通过对公式的校正,理论值与实际值的偏差率低于 $\pm 1\%$ 。

4) 当蛋白液质量分数 ω 很低时, $J = \frac{0.927 4 \times \Delta P}{0.036 33} = 25.53 \Delta P$,与纯水超滤时的膜通量 J 基本吻合,见图 4。

参考文献:

- [1] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社.
- [2] Kayashita J, Shimaoka I, Nakajoh M. Hypocholesterolemic effect of buckwheat protein extract in rats fed cholesterol enriched diets[J]. **Nutrition Research**, 1995,15(5): 691-698.
- [3] Kayashita J, Shimaoka I, Nakajoh M, et al. Feeding of buckwheat protein extract reduces hepatic triglyceride concentration, adipose tissue weight, and hepatic lipogenesis in rats[J]. **Journal of Nutritional Biochemistry**, 1996,7(10): 555-559.
- [4] 李刚. 生物化学[M]. 北京:科学技术文献出版社,2001. 10.
- [5] 无锡轻工业学院,天津轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:北京轻工业出版社,1983.
- [6] Marion M B. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding[J]. **Analytical Biochemistry**, 1976,72:248-254.
- [7] 时钧,袁权. 膜技术手册[M]. 北京:化学工业出版社.
- [8] 张超,郭贯新,张晖. 苦荞麦可溶性蛋白质提取工艺以及性质的研究[J],食品工业科技,2004(4):72-75.
- [9] 张志诚,黄夫照,朱柏华. 超滤技术研究与应用[M]. 北京:海洋出版社.
- [10] Sirkar K K, Lloyd D R. New membrane materials & process for separation[M]. [s. l.]:Aiche Publisher, 1998.

(责任编辑:杨萌)

(上接第10页)

- [3] Chi E, Bartlett D H. Use of a reporter gene to follow high pressure signal transduction in the deep sea bacterium photo bacterium SS9[J]. **Bacteriol**, 1993, 175: 7533-7540.
- [4] Bartlett D H, Kato C, Horikoshi K. High pressure influences on gene and protein expression[J]. **Res Microbiol**, 1995, 146:697-706.
- [5] Abe F, Horikoshi K. Tryptophan permeases gene TAT2 confers high-pressure growth in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. **Mol Cell Biol**, 2000, 20: 8098-8102.
- [6] 王岁楼,吴晓宗,郝莉花,等. 超高压在工业微生物诱变育种中的应用初探[J]. 中国生物工程杂志,2005,25(6):7-9.
- [7] 王岁楼,吴晓宗,郝莉花,等. (超)高压对微生物的影响及其诱变效应探讨[J]. 微生物学报,2005,45(6):164-167.
- [8] 柯为. 嗜极生物中的嗜高压生物[J]. 生物工程学报,2002,18(4):515.
- [9] 高翔,李炯,阮康成,等. 高压力诱变的耐压大肠杆菌[J]. 生物化学与生物物理学报,2001, 33(1):77-81.
- [10] 李桂双,白成科,段俊,等. 静水高压处理对水稻植株生理特性的影响[J]. 高压物理学报,2003,17(2):122-128.
- [11] 王岁楼,李国富,王琼波,等. 紫外和超高压诱导漆酶产生菌变异的对比研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2005,20(3):39-42.
- [12] 王岁楼. 红酵母类胡萝卜素高产菌株筛选及其发酵生理学条件研究[J]. 工业微生物,2001,31(1): 19-22.
- [13] Barszczewski W, Robak M. Differentiation of contaminating yeasts in brewery by PCR-based techniques[J]. **Food Microbiology**, 2004, 21:227-231.
- [14] 袁成凌,余增亮. 低能重离子生物学研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2004,22(1):1-7.
- [15] Wu L, Yu Z L. Radiobiological effects of a low-energy ion beam on wheat[J]. **Radiation and Environmental Biophysics**, 2001, 40(7):53-57.
- [16] 吕树娟,王军,姚建铭,等. 离子注入氧化葡萄糖酸杆菌的诱变效应[J]. 激光生物学报,2003,12(5):382-385.
- [17] Elke Y, Chris W. A study on the effects of high pressure and heat on *Bacillus subtilis* spores at low pH[J]. **International Journal of Food Microbiology**, 2001, 64:333-341.
- [18] Pascale M, Gaston H B H. Effects of high hydrostatic pressures on living cells: A consequence of the properties of acromolecules and macromolecule-associated water[J]. **International Review of Cytology**, 2001, 201:1-84.
- [19] Jan P P M, Johan C, Patrick C, et al. Physiological and mathematical aspects in setting criteria for decontamination of foods by physical means[J]. **International Journal of Food Microbiology**, 2002, 78:57-77.

(责任编辑:李春丽)