

集成膜工艺在水产加工副产物高值化开发中的应用研究进展

谢全灵^{1,2}, 洪专¹, 王秋泉², 易瑞灶^{1*}

(1. 国家海洋局第三海洋研究所, 国家海洋局海洋生物资源综合利用工程技术研究中心, 福建厦门 361005;
2. 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要:集成膜工艺不仅可以发挥各种膜过程的优势, 而且利用集成的协同作用, 能够更高效地解决水产加工副产物高值化开发中的分离纯化难题, 同时具有节能、低耗、清洁等优点。文章分析了集成膜工艺在水产加工副产物高值化开发中的典型应用, 并探讨了实现集成膜工艺产业化应用的关键环节。

关键词:膜分离, 集成膜技术, 水产加工副产物, 高值化开发

Research progress of integrated membrane process on high-value development of fish processing by-products

XIE Quan-ling^{1,2}, HONG Zhuan¹, WANG Qiu-Quan², YI Rui-zao^{1*}

(1. Engineering Research Center of Marine Biological Resource Comprehensive Utilization, SOA, The Third Institute of Oceanography of the State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China;
2. Department of Chemistry & Key Laboratory of Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Integrated membrane process, making use of both individual and synergic advantages of membrane operations, provided more effective separation solution for high-value development of fish processing by-products and had merits of energy saving, low consumption, clean production and so on. Reviewed the typical applications of integrated membrane process on high-value development of fish processing by-products, further discussed the key issues of achieving the industrial application of integrated membrane process.

Key words: membrane separation; integrated membrane process; fish processing by-products; high-value development

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)16-0364-04

伴随水产加工业的兴起, 如何消化水产加工过程中产生的大量的副产物, 研发高附加值的新生物制品, 是水产加工产业技术升级和提高产业竞争力的必然发展趋势。研究发现, 水产加工副产物中含有丰富的天然活性物质, 按化学结构可分为氨基酸类、肽类、蛋白质类、脂类、多糖类、萜类、生物碱类、甾体类、皂甙类等。但是活性成分在水产加工副产物原料中含量低, 难于富集; 初始分离体系通常为高脂、高蛋白质、高粘稠性、易发酵变质的料液, 体系复杂, 大分子和小分子、生命和非生命物质共存, 特别是存在结构相近的异构体, 许多活性物质具有热敏、易水解等特性^[1]。因此, 如何构建适于产业化应用的清洁生产工艺, 成为水产加工副产物高值化开发的

共性关键技术难题。膜分离技术具有常温操作、无相变及化学变化、设备模块化且易放大、选择性高及能耗低等优点, 特别适合现代工业对节能、提高生产效率、低品味原材料再利用和消除环境污染的需要^[2]。

1 膜分离技术简介

膜分离技术可以分为微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析、双极膜、膜蒸馏、渗透汽化等。其中, 压力驱动膜分离过程按孔径从大到小可以分为微滤、超滤、纳滤、反渗透。微滤膜孔径通常为0.1~1.4 μm , 主要用于将悬浮颗粒、胶体、油脂、细菌等与可溶性化合物分离。超滤膜截留分子量范围为2~200ku左右, 为非对称多孔膜, 主要应用于料液的脱色、除杂, 以及对大分子、细小胶体物的分级或浓缩。纳滤膜截留分子量范围约为150~2000u, 能截留小分子物质而使一价无机盐和水分透过, 主要应用于料液浓缩与脱盐。反渗透几乎能截留所有的非溶剂组分, 其本质是脱水技术, 主要应用于海水淡化或料液浓缩。

选择适当的膜分离过程, 可替代板框过滤、离心、絮凝、蒸馏、萃取、离子交换、吸附/吸收等传统工艺。

收稿日期: 2012-02-06 * 通讯联系人

作者简介: 谢全灵 (1979-), 男, 在职博士, 工程师, 研究方向: 天然产物研究。

基金项目: 福建省海洋与渔业厅重点项目 (闽海渔合同[2010]2-21号); 厦门海洋研究开发院项目 (K11102)。

各种膜分离过程有其各自的特点、应用范围和一定的局限性。集成膜过程利用集成的协同作用,具有高效、低成本、低能耗及低污染等优势,更符合工业可持续发展的要求^[3-4]。在过去的十几年中,集成膜工艺在海水淡化^[5-7]、食品^[8-10]、冶金^[11]、化工^[12-13]、纺织^[14]、制药^[15]、废水处理^[16-18]等各领域的应用研究受到越来越广泛重视。本文阐述了集成膜工艺在水产加工副产物高值化开发中的典型应用示例及产业化应用的关键环节。

2 集成膜工艺的典型应用

2.1 在小分子含氮活性化合物分离纯化中的应用

牛磺酸在牡蛎、章鱼、墨鱼、蛤蜊等水产动物中含量丰富。牛磺酸的化学名称为2-氨基乙磺酸,相对分子量125,具有独特的药理及营养作用,特别是对婴幼儿的正常成长发育以及对中老年人延缓衰老起着重要作用,因此在食品和营养品中被大量使用。

王瑞芳等^[19]集成平板超滤、卷式纳滤和反渗透等膜分离技术从低值牡蛎中提取分离天然牛磺酸,其工艺流程如图1所示。针对提取原液具有高黏度、悬浮物含量高的特点,首先选用具有棱纹结构(膜材质为聚丙烯腈,截留分子量为30ku)的Ultra-flo平板超滤作为一级膜分离工艺实现对提取原液快速澄清过滤。Ultra-flo超滤系统的特殊结构能在膜面形成局部湍流,有效减轻膜表面的浓差极化和膜堵塞,在操作压力0.45MPa、温度40℃条件下,平均膜通量可达88L·m⁻²·h⁻¹。二级膜分离工艺采用截留分子量1000u的纳滤膜,将一级超滤透过液蛋白含量从5%降至0.2%以下,二级纳滤平均膜通量为45L·m⁻²·h⁻¹。二级纳滤透过液直接上氢型阳离子交换树脂732进行分离纯化,牛磺酸流出液采用三级反渗透膜浓缩(浓缩倍数达到35倍),再经减压浓缩、醇沉、重结晶,最后得到白色牛磺酸针状晶体。

低值牡蛎→浸提→高速离心→滤液→平板超滤→透过液→卷式纳滤
↓透过液
牛磺酸←结晶、重结晶←浓缩液←反渗透←阳离子交换树脂

图1 集成膜过程制备天然牛磺酸的工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of preparing natural taurine by integrated membrane process

张育荣等集成一级超滤(截留分子量30~50ku,优选40ku的管式陶瓷膜)、二级超滤(截留分子量2.5~3.5ku,优选3ku的卷式超滤膜)、三级反渗透从章鱼加工副产物提取制备高纯度天然牛磺酸^[20]及章鱼胺^[21],工艺操作简单、能耗低、成本低,实现对章鱼水产加工副产物的高值化利用。易瑞灶等^[22]利用微滤、超滤、纳滤和反渗透等多种膜分离技术高效组合协同作用,突破了吨级大体积活性提取液在常温或相对低温条件下的有效分离和快速浓缩的关键技术,实现从河豚鱼卵巢或肝脏中规模化提取制备高附加值的河豚毒素,产物收率提高10%以上,节约能源70%以上,降低生产成本8%以上。

2.2 在鱼胶原蛋白活性肽分离纯化中的应用

鱼胶原蛋白的氨基酸系列中潜在着许多具有生物活性的氨基酸序列,但其活性中心被包埋因而无法表现其应有的生物活性,而通过其水解得到的鱼胶原

肽由于其活性中心的暴露则具有多种生物活性^[23]。

廉志清等^[24]集成管式陶瓷微滤、卷式超滤、纳滤等膜分离技术从鱼鳞胶原蛋白酶解液中提取分离胶原蛋白低聚肽(如图2所示)。首先采用孔径为0.5μm的管式陶瓷膜,在pH6~7、温度40~50℃、压力0.2~0.3MPa的操作条件下对酶解脱色液进行澄清除杂,平均通量为148.5kg·m⁻²·h⁻¹。然后采用截留分子量为2.5ku的卷式超滤膜,在pH6~7、温度35~40℃、压力1.1~1.3MPa的操作条件下,截留陶瓷微滤透过液中分子量大于2ku的大分子肽,测得超滤透过液中分子量500~800u的活性短肽含量达86.3%。最后采用截留分子量为150u的纳滤膜,在pH6~7、温度35~40℃、压力2.5~3.0MPa的操作条件下,对超滤透过液进行浓缩,肽的损失几乎为零,且去除了90%以上的小分子氨基酸,提高了短肽的纯度。

鱼鳞→酸处理→碱处理→酶解→脱色、脱腥→管式微滤→透过液→卷式超滤
↓透过液
胶原蛋白低聚肽←冷冻干燥←速冻←低温真空浓缩←浓缩液←卷式纳滤

图2 集成膜过程制备鱼鳞胶原蛋白低聚肽的工艺流程图

Fig.2 Flow diagram of preparing fish-scale collagen oligopeptide by integrated membrane process

Vandanjon L等^[25]集成不同截留分子量的超滤和纳滤对鱼蛋白酶解液进行分级、浓缩与脱盐,分离得到各种分子量范围的活性肽。首先采用一级管式超滤膜(聚砜材质,8ku),在操作压力1MPa、体积浓缩倍数8.6的条件下对水解度为4.68%的鱼蛋白酶解液进行分级,检测结果表明,一级超滤浓缩液中富含3ku以上的大分子肽,然后采用二级超滤膜(改性聚醚砜材质,4ku),在操作压力2.5MPa、体积浓缩倍数4.6的条件下对一级超滤透过液进一步分级,检测结果表明,二级超滤浓缩液中富含1~3.5ku的活性肽,最后采用三级纳滤膜(聚酰胺材质,300u),在操作压力3.5MPa、体积浓缩倍数3.3的条件下对二级超滤透过液进一步分级,检测结果表明,三级纳滤透过液中富含500~1000u的活性肽,但收率只有23.8%。陈俊德等^[26]以鱼类加工副产物鱼鳞为原料,首先选用截留分子量30~150ku的超滤膜去除鱼鳞胶原蛋白肽溶液中大分子杂质,然后选用截留分子量5~8ku的超滤膜去除小分子杂质和无机盐,得到纯度大于90%的大分子鱼鳞胶原蛋白肽溶液。陈俊德等^[27]还开发了一级陶瓷膜(孔径为0.05~0.1μm,操作压力0.3MPa,温度25~35℃)和二级纳滤膜(截留分子量300~2000u,操作压力0.9MPa,温度25~35℃)的集成膜工艺,分离得到高纯海洋生物源蛋白质,变废为宝。

2.3 酶膜反应器

酶膜反应器是将酶反应器与膜分离相结合,实现酶解、产物分离及酶的回收利用等一体化的连续操作模式。根据反应分离耦合方式,可以分为循环式和一体式酶膜反应器。选择合适的膜分离过程可以选择性透过水解目标产物,被截留的大分子底物及酶则返回反应器中循环利用。酶膜反应器实现对酶解产物的连续分离,有效消除了产物抑制,降低酶损耗,提高反应的产率、转化率和选择性,同时对反应液进

行初步分离,减轻后处理工段的负担,降低生产成本。

Vandanjon L等^[28]采用生物反应器与管式超滤相结合的循环式酶膜反应器(如图3所示)。截留分子量为20ku的管式超滤膜(聚砜材质)可将酶、未水解蛋白等大分子物质截留后循环回生物反应器进一步反应,而透过超滤膜的水解肽可以先分级、后浓缩脱盐(如路线①所示)或者直接进行浓缩脱盐(如路线②所示)。在操作压力1MPa、温度15℃条件下,截留分子量为20ku的管式超滤的稳定膜通量可达到 $100\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,若在操作压力1.2MPa、温度40℃条件下,其膜通量可达到 $196\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。但由于该管式超滤膜为聚砜材质,亲水性差、膜污染严重,经两次膜清洗后也只能恢复70%的初始膜通量,因此选择亲水性强、吸附弱、抗污染的膜材质将有助于提高酶膜反应器的分离效率。

曾庆祝等^[29]采用操作压力0.06MPa、温度32℃、pH为2.5的优化工艺条件,选用两种不同截留分子量(30ku和3ku)聚砜中空纤维超滤膜,对比一段酶解-单级膜分离、一段酶解-二级膜分离、二段酶解-二级膜分离等三种组合模式实现从扇贝裙边酶解产物中分离ACE抑制肽。综合比较各项指标表明,二段酶解-二级膜分离组合模式制备及分离ACE抑制肽的得率最高,是制备ACE抑制肽的较好模式。

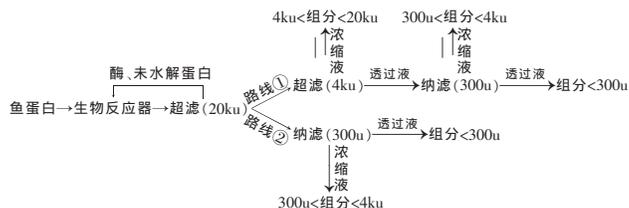


图3 用于海洋肽分级与浓缩的酶膜反应器

Fig.3 Enzyme membrane reactor for classification and concentration of marine peptide

3 集成膜工艺产业化应用的关键环节

构建适于产业化应用的集成膜系统不仅要满足分离选择性、膜通量及其稳定性等技术指标,同时也应关注设备投资、运行成本、环境影响等经济与社会指标。全面深入研究膜材料、膜组件、膜工艺、膜污染、膜清洗等各环节对膜系统性能的影响,是实现集成膜系统产业化应用的关键。

3.1 膜材料和膜组件的选型

膜材料分为有机膜和无机膜(陶瓷膜和金属膜)两大类。膜组件是以支撑膜片的元件设计型式来区分的,包括中空纤维、平板式、卷式、管式等。根据待分离料液性质以及前后工艺要求,筛选具有合适孔径、流道尺寸、装填密度、亲疏水性、耐酸碱性、耐受温度范围、抗膜污染的膜材料与膜组件。针对水产加工副产物初始分离体系为高脂、高蛋白质、高粘稠性、易发酵变质的特点,通常优先选用宽流道、亲水性强、抗污染能力强、对料液要求低的管式或平板膜作为一级膜分离工艺,实现目标化合物与微小颗粒、悬浮物、胶体、油脂、细菌等杂质的快速分离,以达到澄清分离的目的,然后采用窄流道、装填密度大的卷式超滤膜作为二级膜分离工艺,实现目标化合物与

可溶性大分子蛋白、色素、多糖等大分子杂质的分离,最后采用纳滤或反渗透作为三级膜分离工艺,实现目标化合物稀溶液的高倍浓缩或脱盐。

3.2 膜系统及工艺参数的设计

根据处理规模大小和分离料液的特性,膜组件可以采用串联、并联、塔式、平行等不同连接方式,在此基础上,膜系统可以进一步设计成立式、卧式、连续式、批次式等各种形式。膜工艺设计参数包括膜表面流速(循环流量)、滤液通量、压力、压力差、温度、pH、截留率、回收率、浓缩比、抗污染性能、最小循环体积、耐氧化性、耐菌性、水解性等,通过优化膜工艺参数,使集成膜系统的综合性能达到最佳。

3.3 膜污染与膜清洗

当料液与膜接触的时候,膜污染就产生了,因此膜污染在膜分离操作中是不可避免的。膜组件运行一段时间后,膜的渗透通量与分离性能均会下降,当其下降到不能满足工艺要求时,就必须对膜进行清洗,从而延长膜的使用寿命,降低换膜费用。首先,根据料液性质和生产要求筛选抗污染的膜材质、膜组件以及设计合理的膜系统、膜工艺参数,尽可能降低膜分离运行过程对膜的污染程度,减轻膜清洗负担;其次,依据膜材料性能和膜污染分析,选择最佳的膜清洗剂、清洗工艺,尽可能采用温和的膜清洗方法来恢复膜性能。需要特别指出,膜污染和膜清洗在小试或中试阶段经常被忽视,导致工业放大后膜系统不能满足设计指标要求。实践证明,膜清洗是膜系统维护技术的核心,是膜应用的基础,是膜应用是否能够工业化的要素之一。

3.4 中试实验

尽管中试实验与产业化应用在料液处理量、批处理时间、进料方式、膜污染等方面存在一定差别,但是,中试实验可为膜材质、膜组件、膜工艺参数、膜清洗等产业化放大设计方案提供了第一手材料。中试实验设计方案合理与否、中试实验获取的技术参数准确与否,将直接影响工业膜系统的技术可靠性和经济合理性。总之,开展中试实验可大大降低膜应用的技术和经济风险,是集成膜工艺实施产业化应用之前不可或缺的重要环节。

4 结论与展望

如何高效开发利用水产加工副产物资源,实现产品附加值高、废弃物利用率高和科技含量高的“三高”目标,已成为我国海洋生物资源可持续利用产业发展的迫切需求。膜分离技术是分子级过滤的现代高新技术,集成膜工艺可充分发挥各种单一膜过程的优势,而且利用集成的协同作用,更加有效地解决水产加工副产物高值化开发中的分离纯化难题,同时具有节能、低耗、清洁等优点。随着膜材料、膜组件、膜系统的不断进步,集成膜工艺将在水产加工副产物高值化开发中扮演越来越重要的角色。

参考文献

[1] 沈江南,陈万里,吴礼光.膜分离技术在海洋生物活性物质分离纯化中的应用[J].浙江工业大学学报,2007,35(6):595-599.

- [2] 徐又一,徐志康. 高分子膜材料[M]. 北京:化学工业出版社,2005,2.
- [3] 高从塔,俞三传,金可勇. 集成膜过程[J]. 中国工程科学,2000,2(7):43-46.
- [4] Enrico Drioli, Maria Romano. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(5):1277-1300.
- [5] Drioli E, Laganù F, Criscuoli A, et al. Integrated membrane operations in desalination processes[J]. Desalination, 1999, 122(2-3):141-145.
- [6] Drioli E, Criscuoli A, Curcio E. Integrated membrane operations for seawater desalination[J]. Desalination, 2002, 147(1-3):77-81.
- [7] El-Zanati E, El-Khatib K M. Integrated membrane-based desalination system[J]. Desalination, 2007, 205(1-3):15-25.
- [8] Álvarez S, Riera F A, Álvarez R, et al. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate[J]. J Food Eng, 2000, 46(2):109-125.
- [9] Cassano A, Drioli E, Galaverna G, et al. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes[J]. J Food Eng, 2003, 57(2):153-163.
- [10] Kozák Á, Bánvölgyi S, Vincze I, et al. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate[J]. Chem Eng Process, 2008, 47(7):1171-1177.
- [11] Kumar A, Haddad R, Sastre A M. Integrated membrane process for gold recovery from hydrometallurgical solutions[J]. AIChE J, 2001, 47(2):328-340.
- [12] Qin J J, Oo M H, Wai M N, et al. Effect of feed pH on an integrated membrane process for the reclamation of a combined rinse water from electroless nickel plating[J]. J Membr Sci, 2003, 217(1-2):261-268.
- [13] Cassano A, Pietra L D, Drioli E. Integrated membrane process for the recovery of chromium salts from tannery effluents[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(21):6825-6830.
- [14] ElDefrawy, N M H, Shaalan H F. Integrated membrane solutions for green textile industries[J]. Desalination, 2007, 204(1-3):241-254.
- [15] Rindfleisch D, Syska B, Lazarova Z, et al. Integrated membrane extraction, enzymic conversion and electro dialysis for the synthesis of ampicillin from penicillin G[J]. Process Biochem, 1997, 32(7):605-616.
- [16] Ahn W Y, Kang M S, Yim S K, et al. Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process[J]. Desalination, 2002, 149(1-3):109-114.
- [17] Bohdziewicz J, Sroka E. Treatment of wastewater from the meat industry applying integrated membrane systems[J]. Process Biochem, 2005, 40(3-4):1339-1346.
- [18] Garcia-Castello E, Cassano A, Criscuoli A, et al. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system[J]. Water Res, 44(13):3883-3892.
- [19] 王瑞芳,张凌晶,翁凌,等. 天然牛磺酸提取新工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(4):111-113.
- [20] 张育荣. 利用膜分离技术从章鱼下脚料中提取天然牛磺酸的方法[P]. 授权公告号CN100339364C. 2007-9-26.
- [21] 张育荣,张鹭军,张鹭鹰,等. 天然章鱼胶的提取方法[P]. 中国专利,公开号CN101565376A. 2009-10-28.
- [22] 易瑞灶,许晨,洪专,等. 河豚毒素高纯单体规模化制备方法:中国, CN 1158285C[P]. 2004-07-21.
- [23] 陈俊德,易瑞灶,陈晖. 鱼胶原蛋白及其活性肽的研究进展[J]. 中国海洋药物杂志, 2009, 28(4):52-56.
- [24] 廉志清,王金,任涛,等. 酶法耦合膜技术制备鱼鳞胶原蛋白低聚肽的研究[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(8):64-66.
- [25] Vandanon L, Grignon M, Courois E, et al. Fractionating white fish fillet hydrolysates by ultrafiltration and nanofiltration[J]. J Food Eng, 2009, 95:36-44.
- [26] 陈俊德,易瑞灶,陈晖,等. 小分子鱼鳞胶原蛋白肽的制备工艺[P]. 中国:CN 102154424A. 2011-08-17.
- [27] 陈俊德,易瑞灶,刘颖,等. 海洋生物降压肽的制备工艺[P]. 中国:CN 102251003A. 2011-11-23.
- [28] Vandanon L, Johannsson R, Derouiniot M, et al. Concentration and purification of blue whiting peptide hydrolysates by membrane processes[J]. J Food Eng, 2007, 83:581-589.
- [29] 曾庆祝,许庆陵. 酶解-膜分离组合制备ACE抑制肽[J]. 食品科学, 2008, 29(2):229-233.

(上接第314页)

- 析[J]. 生命科学仪器, 2004, (6) 3:22-23.
- [3] 毕海燕,赵丽红,刘丽萍. 水中钙离子对豆腐品质影响的初步研究[J]. 粮油加工, 2007, (12):112-115
- [4] 王辰,刘良中,付丽琼. 魔芋豆腐凝固条件研究[J]. 食品工业科技, 2002(12):60-62.
- [5] 武杰. 豆腐干的制作[J]. 农产品加工, 2010(1):17-18
- [6] 李里特,曹薇. 大豆浸泡温度对豆腐加工的影响[J]. 食品科学, 1998, 19(6):29-32.
- [7] 李里特,刘志胜. 加工条件对豆腐凝胶物性品质的影响[J]. 食品科学, 2000, 21(5):26-29.
- [8] 孙哲浩,彭娟,徐建祥,等. 凝固条件对豆腐品质的影响[J]. 食品科学, 1999, 20(9):37-39.
- [9] 张明晶,魏益民. 加工条件对豆腐产量和品质的影响[J]. 大豆科学, 2003, 22(4):227-229.
- [10] 张明晶,魏益民,张波,等. 加工条件对豆腐质量特性的影响[J]. 大豆科学, 2006, 25(4):395-398.
- [11] 刘琳琳,董辉,石彦国. 干豆腐品质评价方法的研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(11):420-423.
- [12] 李永飞,彭昌亚,孙英鹏,等. 对传统豆腐干生产工艺提出几点看法与建议[J]. 粮食加工, 2006, 31(3):52-54
- [13] 黎英. 软包装汀州五香豆腐干制作工艺的优化[J]. 大豆科学, 2008, 27(6):1049-1052.
- [14] 侯大军. 嫩化处理对豆腐干物质品质的影响[J]. 粮油加工, 2007, (10):125-127.
- [15] 黄伟坤. 食品检验分析[M]. 北京:轻工业出版社, 1989.
- [16] 张水华,徐树来,王永华. 食品感官分析与实验[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:107-112.
- [17] 王伟,耿飞,胡筱,等. 甘草提取液对大肠杆菌O157:H7抑菌作用及豆腐干的保鲜研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(1):105-111.