

食品蛋白电渗透脱水机理的研究

李里特^①

(北京农业工程大学)

提 要 电渗透脱水应用在食品蛋白质的脱水方面尚未达到实用阶段,这是因为食品蛋白组成复杂,关于其机理研究不多,该研究以大豆分离蛋白、玉米蛋白和豆腐渣等为原料,探讨了不同电压、压力及缓冲液等实验条件下,这些含水物料的电渗透脱水效果和规律。实验表明电渗透脱水不仅速度快、效率高,还有节能效果。研究也对食品物质电渗透脱水的关键技术进行了分析,从原理和技术角度对其在食品脱水干燥领域的应用提出了新思路。

关键词 食品 电渗透 固液分离 脱水

Dewatering of Food Protein with Electroosmosis Method

Li Lite

(Beijing Agricultural Engineering University)

Abstract Electroosmosis dewatering has not been used practically in the food proteins dewatering because of little research on its principle and the complex components of food proteins. In this paper, the effect and law of electroosmosis dehydration on Soy Protein Isolate, Zein and Douzha (the residue of soybean curd processing for the effective re-utilization) are detailed under different experimental conditions between voltage, pressure and buffer concentration, etc. Thus a conclusion is made that through electroosmosis dehydration a faster dewatering rate and high efficiency with little energy consumption can be obtained. On the other hand, the main technology on electroosmosis dehydration of food proteins is analyzed and studied, and a new idea is provided for its use in the field of food dewatering from the point of view of theory and technology.

Key words Electroosmosis Solid-liquid separation Foods dewatering

1 引 言

微能技术的应用研究最近受到极大关注,它是指在农产品贮藏加工、动植物培育、食品工程和水处理等领域,利用诸如电磁波、电磁场、音波、压力场等微弱能源,进行节能、高效、高品质处理的技术。其中电渗透脱水的技术研究取得较大进展,尤其在工业废水污泥的脱水方面节能效果非常明显^[1,2]。然而,电渗透脱水技术在食品加工方面的应用虽有少量研究,但尚未达到实用化阶段^[3]。这是因为食品组成复杂,关于其机理研究不多。食品材料中不仅有

收稿日期:1995-05-02

① 李里特,教授,副校长,北京海淀区清华东路 北京农业工程大学,100083

大量水分,而且常常含有大量蛋白质,由于这些蛋白质粒子与电位的存在,电渗透脱水的应用便有理论上的可能。食品工程中牛奶的浓缩、豆粉的干燥、豆腐渣的脱水等,对于降低能耗都有十分迫切要求,而它们都是含有大量蛋白质的物料。电渗透脱水技术在这些领域的应用,无疑前景十分乐观。本研究选用豆腐渣、大豆分离蛋白和玉米醇溶蛋白的浆状混合物作为脱水对象,通过实验确认食品蛋白质电渗透脱水的机理和存在问题,为电渗透脱水技术在食品工程的实用化打基础。

2 研究方法

2.1 实验材料

豆腐渣:由附近豆腐厂提供,水分 77%;大豆分离蛋白:日清制油公司提供(Soy protein isolate, 简称:SPI),水分 5.7%;玉米醇溶蛋白:昭和ツエイン公司制(Zein),初水分为 6.04%。

2.2 实验装置和方法

2.2.1 实验装置

电渗透实验装置如图 1 所示。为了比较脱水的速度,在接水盘的下部放置了电子天平,以称量漏下液的重量。电渗透脱水采用加压方式和无加压方式,加压方式为上活塞顶部放置 5.2 kg 的重块,上活塞采用两块钛圆板,圆板之间加有橡皮密封圈,以防止加压时液体上溢的影响。两圆板之间有弹簧以保持通电。

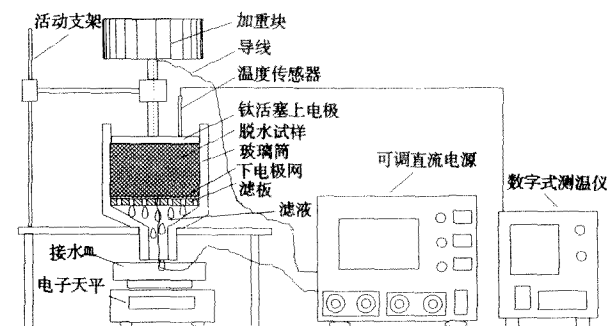


图 1 电渗透脱水实验装置示意图

真空抽气机:型号 HANDY ASPIRATOR K724(Yamato science company)。

直流稳压电源:型号 ATTO Constantpower 3500(Japan)。

数字多点式测温仪:型号 Takeda Riken TR 2122。

2.2.2 实验方法

1) 缓冲液的配制:以 A 液(NaH_2PO_4 溶液),B 液($\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液)分别配制成 pH7 和 pH8 的缓冲液,其浓度也分别调制成 0.2M、0.02M、0.002M 备用。

2) 脱水试样的配制:一般为将原料加水或缓冲液配制成浆状。实验时取一定量,经真空脱气机进行约 10 分钟脱气处理,搅拌后待用。

3) 实验步骤:

a. 取配制好的一定量试样放入玻璃筒中,上部推入作为上电极的钛活塞。作为比较,采用加压过滤和不加压过滤两种条件。

b. 两极加电压并按一定时间间隔(5 分钟)记录电压、电流、滤饼温度、滤下液重量等。滤饼水分可用试样初期水分和滤下液重量计算出。

c. 实验完毕,测定滤饼上下面物料的 pH 值以及水分。水分采用绝对干燥法测定。

4)实验条件

a. 豆渣电渗透脱水实验条件如表 1 所示。

表 1 豆渣电渗透脱水实验条件

设定条件	DNo. 1	DNo. 2	DNo. 3	DNo. 4	DNo. 5	DNo. 6
试样初水分/(%)	88.1	86.2	91.2	91.2	91.2	91.2
试样初 pH 值	7.2	7.2	7.1	7.1	7.2	7.2
电极方向		-/+	+/-	+/-	-/+	+/-
设定电压/V	0	15	15	40	40	100
电 流/mA	0	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值
脱水时间/min	30	30	30	30	30	30

注:“-/+”:表示上电极为负极,下电极为正极; “+/-”:表示上电极为正极,下电极为负极。

b. 大豆分离蛋白电渗透脱水实验条件如表 2 所示。

表 2 大豆分离蛋白电渗透脱水实验的部分实验条件及 pH 值变化

设定条件	SPNo. 1	SPNo. 2	SPNo. 3	SPNo. 4	SPNo. 5	SPNo. 6	SPNo. 7
脱水前 pH 值	7.2	7.2	7.2	7.2	8.2	8.2	8.2
设定电压/V	0	20	40	40	20	40	60
加压力/Pa	10000	10000	10000	0	10000	10000	10000
AT pH 值	—	6.2	5.9	6.4	6.5	4.9	2.8
AL pH 值	—	7.6	7.7	7.9	7.5	11.3	11.8
测定时间/min	40	40	40	40	40	40	40

注:“AT pH”值:指实验结束时,滤饼上部试样测得的 pH 值; “AL pH”值:指实验结束时,滤饼下部试样测得的 pH 值;

除以上所列实验条件,缓冲液浓度为 0.02 M 外,还做了不同缓冲液浓度、不同滤饼厚度的实验。本实验电场方向全部为上电极正极,下电极负极。

c. 玉米蛋白电渗透脱水实验条件基本与表 2 同。

3 实验结果和分析

3.1 豆腐渣电渗透脱水实验结果

豆腐渣电渗透脱水实验结果如图 2 所示。图 2 的各曲线表示了表 1 中各条件下的豆腐渣脱水过程。从图 2 可以看出:在同样压力条件下,采用电渗透方法的实验,当上电极为正极,下电极为负极时,脱水速度大于普通压滤,最终滤饼水分也比较低。当上电极为负极,下电极为正极时,几乎没有电渗透效果。这说明豆腐渣粒子 ξ 电位为负。电渗透对脱水的促进作用似乎只发生在实验初期,因此最终滤饼水分还期待进一步降低(图中 EO = Electroosmosis)。

3.2 大豆分离蛋白的电渗透脱水实验结果

图 3 表示不同 pH 值缓冲液配制的大豆分离蛋白浆在不加电压、不同电压和加压力(图例记为 P)不加压力(图例记为 NP)时的脱水速度比较。从图 3 可以看出:大豆分离蛋白浆与豆腐渣相似,加电压时比普通压力过滤,脱水速度明显加快,所加电压越高脱水速度越快;配

制缓冲液的 pH 值对脱水速度的影响并不明显。从图 3 和实验观察也发现,电渗透脱水的效果只在脱水开始后数分钟明显,之后脱水速度明显减慢。为了分析其原因,脱水结束后,分别测定了滤饼上部和下部试样的 pH 值,其结果如表 2 所示,发现滤饼上部试样的 pH 值低于初始值,显酸性,有的达 2.8,而滤饼下部试样的 pH 值又高于初始值,显碱性,有的高达 11.8。为了阻止滤饼上下部 pH 值变化对脱水可能带来的不利影响,对调制缓冲液的浓度影响进行了实验,其结果表明:滤饼的最终水分随缓冲液浓度的加大而减少,可见电渗透脱水时在两极板处发生了电化学反应,这种反应引起了滤饼不同部位 pH 值的变化,不利于脱水的持续进行,阻止 pH 值的变化,有利于脱水进行。

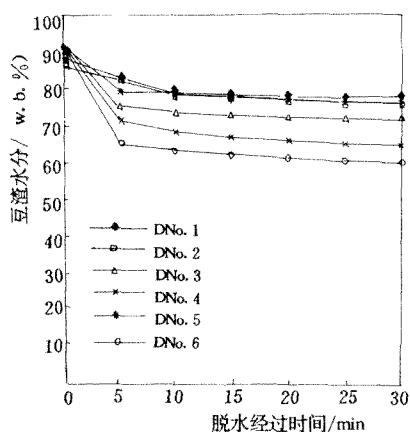


图 2 电渗透脱水各实验中
豆渣试样水分的变化

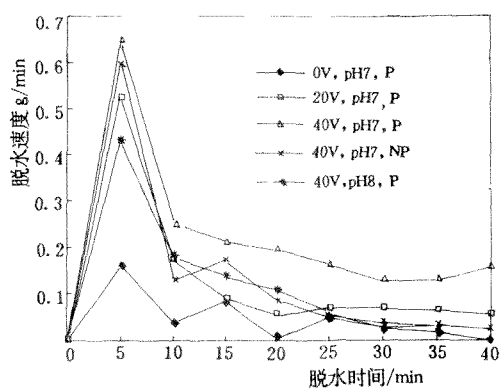


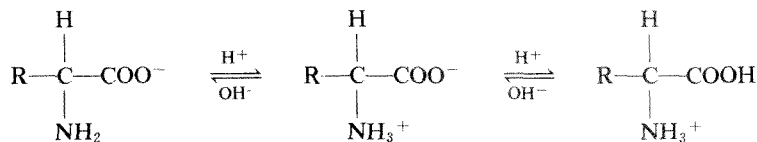
图 3 SPI 试样电渗透脱水中电压
pH 值等对脱水速度的影响

3.3 玉米醇溶蛋白的电渗透脱水效果

玉米醇溶蛋白的电渗透脱水实验结果与前述结果基本一致,随着电渗透电场电压的增大,脱水 40 分后,滤饼的水分明显降低,当电压为 80 V 时,滤饼的终水分可达 30% 以下,仅为普通压榨过滤时滤饼终水分的一半左右。

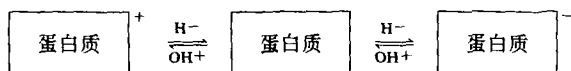
3.4 电渗透脱水实验结果的讨论分析

食品中的蛋白质,包括大豆蛋白质和玉米蛋白,一般都是由氨基酸及其结合成的多肽组成。氨基酸因含有氨基和羧基,所以常以两性离子形式存在,氨基酸在酸性和碱性介质中的变化如下式所示:

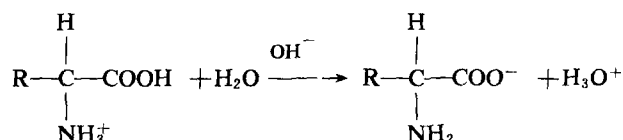


在酸性介质中,氨基酸以正离子状态存在;在碱性介质中,氨基酸以负离子状态存在。对组成蛋白质的多肽链来说,虽仅含一个游离的羧基和氨基端,但构成蛋白质的氨基酸还有许

多可离子化的基团。蛋白质的带电状态与介质的 pH 值有很大关系。同样道理,蛋白质在酸性介质中,以正离子状态存在,在碱性介质中,以负离子状态存在。如下图所示。



普通蛋白质在中性或碱性水溶液中,也以负离子状态存在,即: ξ 电位为负,其周围的水分子在蛋白质 ξ 电位的感应下以水和氢离子(Hydronium ion: H_3O^+ or H_9O_4^+)存在,形成所谓离子气氛(Ionic atmosphere),如下式所示^[4]:



由于蛋白质的 ξ 电位和周围离子气氛的存在,固液界面产生了双电层离子分布现象,如图 4a 所示。在固定液相和流动液相的界面,即滑动界面处的电位(ξ 电位)对液体在电场下渗析流动的方向和速度有很大影响。液体的渗透速度 v 和 ξ 电位的的关系可由下式表示:

$$v = \frac{ED}{4\pi\eta} \xi$$

这里, E —电场强度 D —液体的介电常数 η —液体的粘度。

图 4b 表示了食品蛋白在实验装置中电渗透脱水的渗透模型,实验开始时,如果只加压力不通电,一部分液体漏下后,脱水很快停止,此时如加以电压,在电场中由于电渗透的作用,水分又开始漏下。从前文的结果也可看出,实验中电渗透作用虽促进了固液分离,但作用时间往往较短,致使滤饼最终水分还不够低。

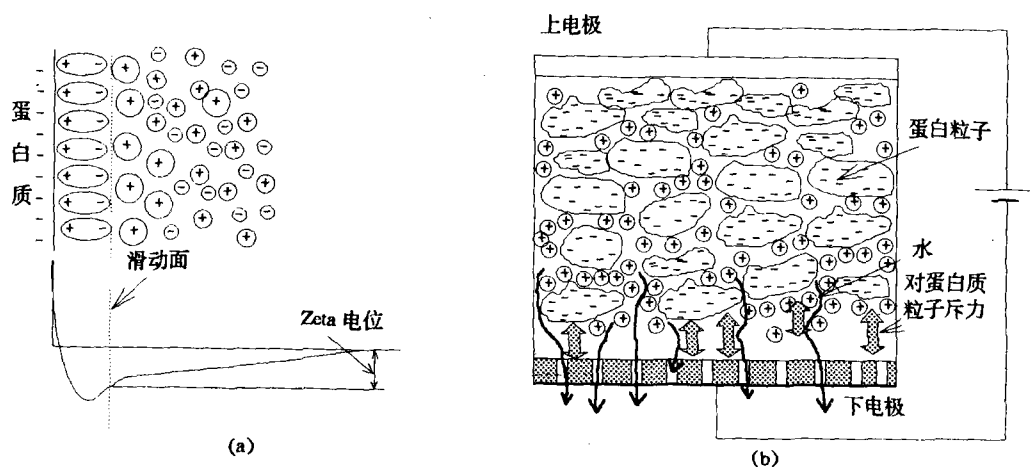
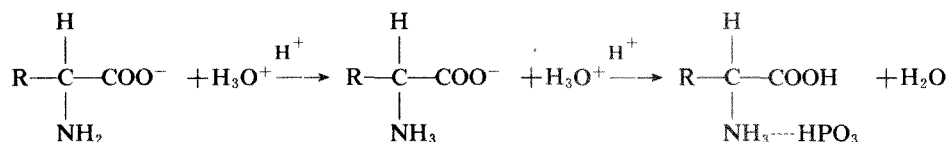
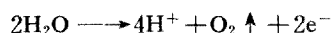
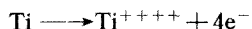


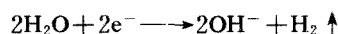
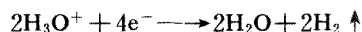
图4 双电层离子气氛和食品蛋白质电渗透脱水原理模型

为了究其原因,如前文所述实验对滤饼各部分的 pH 值、缓冲液的影响等进行了测定分析。发现影响物料电渗透脱水速度减慢的主要原因是由于发生在两极的电化学反应造成的。阳极发生的电化学反应如下:



如上反应式所示,在阳极附近,极板的钛金属被电解成钛离子,并放出电子,同时一部分水也发生电解反应,产生氢离子和氧气,并放出电子形成电流。由于氢离子的增加,pH 值下降,于是在偏酸性环境下,蛋白由中性变成偏碱性,使蛋白的 ξ 电位减少,其周围液体介质离子氛所带正电荷也会减少或消失,即水和氢离子还原为水。这样液体失去了渗透的动力,也就是电渗透脱水作用便会失去。另一方面,由于部分蛋白在等电点的凝固,形成凝胶,也会遮断水的渗透通路。实验中还观察到阳极板的电蚀。

阴极板发生的电化学反应如下式所示:



如上式所示,由于在阴极附近电化学反应产生大量 OH^{-} 离子,阴极附近物料的 pH 值就会升高。实验结果也表明了这一点,例如:大豆分离蛋白电渗透得到的漏下液,pH 值高达 12 左右。当介质的 pH 值高于 9~10 时,蛋白质就会发生溶胶化变化^[5]。从实验也可以观察到,阴极附近 pH 值的增高引起了蛋白质的溶胶化变化,漏下液变成黄色的胶状泡沫,这些粘度很大的溶胶不仅使渗透变得困难而且也阻塞了滤网。这也是使电渗过程减慢和停止的主要原因之一。

4 结 论

1) 豆腐渣、大豆分离蛋白和玉米醇溶蛋白浆液的脱水,采用电渗透的方法比普通压榨的方法不仅可以提高脱水速度,滤饼的最终水分也比较低。玉米蛋白,电渗透脱后的滤饼水分比不通电时的水分低大约 20% 左右。

2) 豆腐渣、大豆分离蛋白的电渗透效果不够理想。电渗透脱水后的滤饼渣水分比普通压榨方法时的水分仅低大约 6~10% 左右。食品物料在通电开始后的数分钟,电渗透效果比较明显,但以后脱水速度减慢。解决电渗透作用的持续发挥是这一技术实用化的关键。

3) 所加电场电压大小对脱水速度和脱水渣的终了水分也有一定影响,特别是大豆分离蛋白,所加电压越高,不仅脱水速度快,而且脱水后渣的水分也比较低。

4) 影响电渗透作用持续发挥的主要原因与电极附近所发生的电化学反应有关。两电极附近发生的电化学变化,使正极附近 pH 值减少,负极附近 pH 值增高,这一倾向会阻碍电渗透的作用。

5) 为减缓两极处电化学反应引起的不良影响,使用缓冲液可以发挥一定作用。缓冲液的 pH 值大小对促进电渗透脱水效果不大。

6) 电渗透脱水中电流并不大,这对本技术成为将来节能高效的食品固液分离新方法带

来光明前景。目前要解决的关键问题主要是如何阻止通电时两极附近发生的电化学反应。两极处的电化学反应不仅会使电极板发生电蚀,污染食品,而且还会阻碍电渗透进行,初步实验表明解决这一问题是很有希望,预计该技术的突破将会给固液分离技术带来新的飞跃。

参 考 文 献

- 1 加藤正义. 现代电气化学概论. オーム社, 1981
- 2 Yoshida, H. Comparison Between Eltween Electroosmosis Dewatering Efficiencies Under Conditions of Constant Electric Current and Constant Voltage. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1980, 5: 414~417
- 3 Sozuki, Y. Development of Continuous Dehydrator for Fish Meat by Electroosmotic Method. Kagaku Kagaku Ronbunshu, 1990, 6: 1133~1137
- 4 J Koryta, Ions, Electrodes and Membranes. Vail-Ballou Press Inc., Binghamton, N. Y. U. S. A. 1982
- 5 George B. Benedek. Villars Phsysics with Illustrative Examples From Medicine and Biology. Addisonwesley Publishing Company, Inc. 1979

重 要 更 正

本刊 1995 年第一期 23 页刊登的“广东省农业机械化的研究”(作者:陈两文、罗锡文)一文中,“表 1 广东省与有关地区及国家机械化对比表”产生校对差错,现更正如下:

表 1 广东省与有关地区及国家机械化对比表

项目	农机总动力 /10 ⁴ · kW	拖拉机 /万台	农用运输车 /万辆	农作物机械化作业状况/(%)					
				机耕 面积	栽插 机械化	收获 机械化	脱粒 机械化	谷物 烘干	大棚工厂 化生产
广东省 (1993 年)	1477	35.68	5.68	43	1.5	8	78	0.5	试点
台湾省 (1986 年)		12.38	98	98	98	97	97	67	普及
韩 国 (1985 年)		76.01	93	91	89	84	100	18	普遍
日本国 (1986 年)		46.83	88.4	100	100	100	100	100	普遍

请各位读者按上表修订,特致歉意。

(本刊编辑部)

本 刊 启 事

本刊存有少量 1994 年各期学报和新装订的 1994 精装合订本,散本每本定价仍为 7 元,合订本每本 45 元。如有需要者请直接汇款至本刊(地址:北京朝阳区农展馆南路《农业工程学报》编辑部,100026),款收到后即寄刊。

如有需要 94 年以前少量各期学报者,亦请及时与我刊联系。电话:(010)4192903