

鱼糜漂洗水中可溶蛋白的回收技术

张 玉, 杨文鸽*

(宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 对鱼糜漂洗水中可溶蛋白的综合回收技术情况进行了相关介绍, 主要包括絮凝沉淀法、等电点沉淀法、膜分离法、电阻加热法等, 这些技术的使用不仅实现了蛋白资源的再利用, 而且也减少了对环境的污染。

关键词: 鱼糜; 漂洗水; 蛋白质; 回收

中图分类号: S986.5; X52

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2015) 01-0025-05

鱼糜是重要的水产调理食品原料, 是由新鲜鱼或解冻鱼经采肉、漂洗、精滤、脱水、擂溃等工序加工制作的产品。在鱼糜生产中, 漂洗是重要的一道环节, 可以除去鱼肉中的有色物质、腥臭成分、脂肪、残余的碎屑、血液及水溶性蛋白质, 起到改善产品色泽, 降低脂肪氧化等作用。通过漂洗除去一部分水溶性蛋白, 提高鱼肉盐溶蛋白的相对含量, 从而改善鱼肉蛋白的凝胶形成能力, 提高鱼糜品质。鱼糜漂洗水的主要成分有不溶性的固体颗粒(如细微的鱼肉、鱼皮、鱼刺)、脂肪(包括其他脂溶性成分和鱼油, 在低温漂洗水中往往以固态状分散)、大分子水溶性成分(如肌浆蛋白、组织蛋白酶和血色素等)、小分子水溶性成分(如磷酸盐等无机盐、可溶性的小分子含氮物和呈味成分)和鱼腥臭味成分(如三甲胺、氨基戊醛、氨基戊酸和六氢吡啶等), 但流失到漂洗水中的核心物质主要是一些水溶性的蛋白质, 含量高达 0.9%~2.8%(质量分数), 并约占全部鱼肉蛋白质的 30%~40%^[1]。

由此可见, 漂洗造成了大量可溶蛋白的流失, 同时给废水处理带来负荷。若将鱼糜漂洗水中的蛋白质回收, 可显著降低排放废水的化学耗氧量(COD), 大大减少废水处理成本, 起到保护环境的作用, 同时提高鱼糜及其制品的附加值, 增加企业的经济效益。本文就鱼糜加工漂洗水中蛋白质的

回收方法进行综述, 旨在为鱼糜加工业的清洁化、高值化生产提供依据。

1 回收可溶蛋白的方法

1.1 絮凝沉淀法

在食品加工排放水中, 加入一定量的化学物质, 使其中的蛋白质稳定性下降, 并聚集成大颗粒而最终被分离的方法即为絮凝沉淀法, 且此类使蛋白质发生絮凝沉淀的化学物质统称为絮凝剂。絮凝剂的使用在很大程度上影响着絮凝沉淀法回收蛋白的效果, 目前使用的絮凝剂可分为无机和有机两大类。

1.1.1 无机絮凝剂

常用的无机絮凝剂有氯化铁、明矾、氯化铝、硫酸铁铵、硫酸铝、硫酸铁等金属盐类。氯化铁回收蛋白质宜在弱酸条件下进行, 这是由于 pH 值不但影响蛋白质胶体体系的稳定性, 而且影响 FeCl_3 的水解程度及水解产物的表面电荷, 进而影响凝聚效果。当 pH 为 6.0 左右时, Fe^{3+} 全部形成带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 它有很强的压缩双电层以及电中和吸附架桥功能, 能使蛋白质得到最大程度的凝聚, 因此在 pH 6.0 左右时凝聚能力最大。

吴靖娜等^[2]采用氯化铁法回收鱼糜漂洗水中的水溶性蛋白质(漂洗水蛋白质量浓度 $9 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),

收稿日期: 2013-08-04.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家海洋局海洋公益性行业科研专项 (201305013); 宁波市重大农业科研攻关项目 (2012C10001)。

第一作者: 张玉 (1989-), 女, 湖北黄冈人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水产品加工保鲜与高值化利用。E-mail: 489307865@qq.com

*通信作者: 杨文鸽 (1966-), 女, 浙江诸暨人, 教授, 主要研究方向: 水产品加工保鲜与高值化利用。E-mail: yangwenge@nbu.edu.cn

确定了最适的絮凝条件: pH 值 5.0~6.0, 温度 20~25 °C, FeCl_3 添加量(质量分数)0.05%, 静置 30 min, 该工艺获得的蛋白质回收率为 78.34%, 漂洗水透光率 88.50%; 吴正奇等^[3]研究发现 FeCl_3 回收淡水鱼糜漂洗水溶蛋白的最佳条件如下: FeCl_3 添加量(质量分数)0.05%, pH 值 6.0, 温度 20 °C 和时间 50 min 的条件下, 蛋白质回收率为 83.26%。此外, 采用明矾(质量分数)0.2%, pH 值 6.0, 温度 20 °C 和时间 50 min 的条件下, 获得蛋白最大回收率为 74%。无机絮凝剂一般的最佳絮凝温度为 20 °C 左右, 絮凝时间越长絮凝效果越好。鱼糜漂洗水回收的可溶蛋白一般作为鱼粉或鱼糜加工原料, 但存在二次污染的问题, 在一定程度上限制了无机絮凝剂在蛋白回收中的普遍应用。

1.1.2 有机絮凝剂

有机絮凝剂分天然高分子和合成高分子两大类。常用的天然高分子絮凝剂主要有海藻酸钠、壳聚糖等, 合成类则有丙烯酰胺等。合成类的高分子絮凝剂如丙烯酰胺系列的残留单体往往具有毒性, 因而回收蛋白的再利用受到限制。相比之下, 天然高分子絮凝剂安全无害, 加上其价格低、来源广、易于生物降解及回收蛋白可利用等, 是目前鱼糜漂洗水中蛋白质回收处理的合适絮凝剂。

海藻酸是 α -L-甘露糖醛酸(M 单元)依靠 1,4-糖苷键与 β -D-古罗糖醛酸(G 单元)连接而形成的不同 GGGMMM 片段的线性聚合物, 海藻酸的钠盐即为海藻酸钠(又称褐藻胶, 分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8\text{Na})_n$), 是较理想的天然高分子絮凝剂, 已在水处理领域得到推广和应用。张宗恩等^[4]采用絮凝法回收水产品加工废水中的蛋白, 选用质量分数 1% 的海藻酸钠作凝聚剂充分搅拌后静置, 最后将凝聚物离心脱水, 蛋白回收率超过 80%, 而废水的 COD 下降 50% 左右。邵明栓等^[5]利用海藻酸钠回收白鲢鱼糜漂洗液中的蛋白质(水溶性蛋白质量浓度为 $6.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 以质量分数 2% 的海藻酸钠作为凝聚剂, 蛋白质回收率超过 70%。武玉学等^[6]采用海藻酸钠回收带鱼鱼糜漂洗水中的蛋白质(漂洗液蛋白质量浓度 $16.54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 在海藻酸钠添加量为 $1.11 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 4 °C, pH 值 4.6 的条件下静置 20 min, 达到蛋白回收率 86.68% 和 COD 去除率 58.67% 的良好效果。可见原料漂洗液水溶蛋白浓度越高一定体积下的海藻

酸钠絮凝效果越好。

邵明栓等^[7]利用海藻酸钠絮凝回收白鲢鱼糜漂洗液中的蛋白质, 并将回收蛋白(适宜添加量为 1%~3%)添加于鱼糜中, 制得的鱼肠其凝胶强度下降较小、白度显著升高。可见海藻酸钠絮凝剂对蛋白质的絮凝效果显著, 而且成本低廉, 操作简单, 同时降低了有机污染负荷, 得到的蛋白质便于利用, 具有明显的经济和社会效益。

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰基产物, 分子中含有大量的游离氨基, 在适当条件下表现出阳离子型聚电解质性质, 具有强烈的絮凝作用, 是一种很有发展前途的天然高分子絮凝剂。目前壳聚糖作为高效絮凝剂在处理粉丝废水^[8]、活性污泥絮凝沉降^[9]及甲壳质生产废水^[10]等中皆有应用研究报道。也有应用于鱼糜漂洗水中水溶性蛋白质的回收, 如许永安等^[11]采用壳聚糖作为絮凝剂, 絮凝条件: pH 值 8.0, 回收温度 35 °C, 质量分数 1% 的壳聚糖添加量 1.5 mL (漂洗废水 40 mL) 蛋白质回收率为 73.17%, COD 去除率为 47.20%。但其总体效果仍低于海藻酸钠絮凝回收的效果, 由于其絮凝温度相对较高, 因此可考虑对壳聚糖进行化学修饰, 引入新的功能基团等提高其絮凝功能。

1.1.3 复合絮凝剂

复合絮凝剂也是常用于回收蛋白的方法之一。Wibowo 等^[12]用壳聚糖-海藻酸钠(1:5 的混合比)以 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入鱼糜漂洗水中, 1 h 后蛋白质回收率达 83%, 浊度减小 97%。2006 年, Wibowo 等^[13]又发现 94% 脱乙酰度、分子量 $1.5 \times 10^6 \text{ Da}$ 的壳聚糖有最佳絮凝效果, 当以 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 用于鱼糜漂洗水时, 蛋白吸附达 79~86%, 浊度降低 85~92%。

铝盐也往往作为复合絮凝剂回收蛋白质^[14], 如王盛^[15]以 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铁、 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 壳聚糖和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝配制成复合絮凝剂回收黄姑鱼漂洗蛋白, 回收率达到 72% 以上, 其中的粗蛋白含量为 79.7%。

由此可见, 复合絮凝剂不仅可以节约回收成本, 还在效果上优于单一絮凝剂。

1.2 等电点沉淀法

等电点沉淀法隶属于等电点溶解沉淀技术(Isoelectric Solubilization Precipitation, ISP)。由于蛋白质具有两性性质, 因而在其等电点时所带的

净电荷为零, 此时蛋白分子间的排斥力降低, 容易聚集而沉淀析出。徐律等^[16]以鱼糜漂洗液为原料, 利用等电点沉淀法回收蛋白, 研究结果显示, 用磷酸处理的效果优于乙酸, 回收率高达 83.33%, 此结果证实了遯慎杰等^[17]的结论: 多元酸相比一元酸具有更好的回收效果; 而分别用三氯化铁、氯化铝、明矾 3 种絮凝剂沉淀, 最高回收率只有 79.86%。Bourtoom 等^[18]将 pH 值调节到 3.5, 以获得鱼糜漂洗液蛋白的最高回收率。此外传统的等电点沉淀法也常作为辅助方法应用于蛋白分离中。许艳顺等^[19]采用调节 pH 法, 结合褐藻胶絮凝法可进一步提高蛋白回收效果, 在 pH 值 5.0 条件下, 按 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加质量分数 1% 的褐藻胶溶液时, 蛋白回收率最高, 为 70.25%, 比单独调节 pH 组的回收率高出 22%。

在纯蛋白等电点沉淀技术背景下, 遯慎杰等^[17]尝试了分级等电点沉淀法, 研究发现鳕鱼鱼糜废水中的蛋白质等电点集中在 pH 值 4.3~5.9 范围内, 均可获得较大蛋白质沉淀量, 其中, pH 4.3 时沉淀量最大, 分级等电沉淀技术在试验范围内蛋白质总沉淀率最高可达 74.36%, 较单次等电沉淀提高 10% 左右。

等电点沉淀法以其操作简单、成本低廉、且符合食品卫生标准为主要优点, 但该方法较适用于憎水性较强的蛋白质, 而且易发生局部过酸, 不可避免地导致少数蛋白质的变性, 同时会产生较多的盐, 给后续处理带来麻烦。

相比而言, 加压酸性气体的 ISP 技术克服了传统无机酸碱等电点沉淀技术的各种问题, 给蛋白质的回收带来了新的发展空间, 现主要应用在大豆蛋白及酪蛋白的回收上。Hofland 等^[20]用加压 CO_2 作为调酸剂沉淀大豆蛋白, 达到完全等电点沉淀的效果, 并且回收的蛋白质聚合物呈较好的球状, 而用硫酸沉淀回收的蛋白聚合物则呈不规则状。Thiering 等^[21]用 CO_2 作为挥发性电解质回收大豆球蛋白和 β -伴大豆球蛋白, 分别在 pH 值 5.2 和 4.95 时获得 80% 和 95% 的沉淀率。此后, Khorshid 等^[22]对加压 CO_2 沉淀回收大豆蛋白的工艺进行研究, 发现在室温下 30 个大气压的 CO_2 能使溶液 pH 值达 5.6, 蛋白沉淀率达 68.3%。Hofland^[23]等研究 CO_2 沉淀酪蛋白时发现溶液的 pH 和气体流速影响

回收效果, 在高酸度情况下, CO_2 沉淀蛋白的颗粒远小于硫酸沉淀的酪蛋白颗粒。Paker 等^[24]通过研究表明, 通过 ISP 技术提取的蛋白仍保留其功能特性, 所制凝胶与鱼糜凝胶相似, 其回收蛋白仍可作为有用蛋白资源。

1.3 膜分离法

膜分离是以筛分效应为基本原理, 依靠压力的驱动, 溶液中的小分子溶质透过膜, 而大分子溶质被截留的分离过程。

Dumay 等^[25]分别用聚醚砜、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、再生纤维素等 4 种材料膜处理鱼糜漂洗水, 表明再生纤维素在避免由于蛋白吸附而造成孔径减小方面是最合适的, 而且再生纤维素膜具有再生容易、清洗用水少、无化学处理等特点。截留分子量为 10 kDa 的再生纤维素膜有最好的处理效果, 鱼糜漂洗水的 COD 降低 75%。Stine 等^[26]通过 SDS-PAGE 分析膜浓缩蛋白和鱼糜, 发现膜浓缩蛋白的分子量更小, 氨基酸组成显示膜浓缩蛋白与鱼糜蛋白的营养价值相似, 添加质量分数 5% 的膜浓缩蛋白也不会显著影响鱼糜的低温保藏性。Khatprathum 等^[27]使用板框再生纤维素膜对鱼糜漂洗水进行浓缩, 发现截留分子量为 30 kDa 的膜效果较好, 可回收鱼糜漂洗水的大量蛋白质, 同时使得 COD 降低 84%。

膜分离法的主要特点是无相变, 能耗低, 装置规模根据处理量的要求可大可小, 设备简单, 操作方便安全, 启动快, 运行可靠性高, 同时具有不污染环境、投资少、用途广等优点。但由于操作使用不当而容易出现严重的膜污染现象, 大大缩短了膜的有效使用期, 提高了运行成本, 这在很大程度上阻碍了膜分离技术在食品加工排放水蛋白回收中的进一步应用^[28]。

1.4 电阻加热法

随着温度的提高, 蛋白质分子运动加快, 维持其构象的次级键发生断裂, 天然构象解体, 大量疏水基外露, 水化层破坏, 蛋白质最终凝固沉淀。电阻加热是一种用电能来加热的方法, 一般分为间断性和连续性两种类型。

Huang 等^[29]通过利用间断性加热法回收鱼糜生产废水中的蛋白质, 确定最佳温度为 70°C , 该结果与 Kanjanapongkul 等^[30]一致。鱼糜工业化生产

时,每天会不断地产生大量排放水,在实际生产中连续式电阻加热有明显优势。Kanjapongkul 以实验室规模建立了连续式加热设备,发现连续加热对鱼糜废水中的蛋白质有部分凝聚作用,蛋白回收率达 60%。电阻加热法虽没有加任何化学添加剂,清洁化程度高,但由于其加热能耗大、成本高,加热后的溶液须结合离心法,所以在实际应用中尚难以进一步推广。

2 展望

鱼糜是全球生产量、消费量最大、最受消费者欢迎的水产食品之一,是海洋食品加工中的一种重要原料。近几年我国海水鱼糜加工业发展迅速,现有近 400 家速冻鱼糜生产企业,主要集中在浙江、辽宁、山东、福建、广东等省区,年产量以 28.86% 的增长率递增,达 30~40 万 t。含有大量可溶蛋白的鱼糜漂洗水被直接排掉,不仅浪费了资源,而且污染了环境,因此回收鱼糜漂洗水中的可溶蛋白,不仅可增加企业效益,而且对于建设资源节约型、环境友好型社会具有重大意义。

对鱼糜漂洗水中蛋白质的回收,从絮凝剂沉淀、等电点沉淀、膜分离到电阻加热、气体加压的 ISP 等技术不断发展,总体上蛋白的回收率和纯度有所提高,但回收的条件也逐渐苛刻。比较上述回收蛋白质的方法,电阻加热法清洁化程度高,但耗电较大、成本较高;膜分离法高效,但却存在膜污染和运行成本高的问题;传统等电点法回收蛋白的成本较低,但效果不够理想,而新型的加压 CO_2 技术弥补了传统 ISP 的不足,在回收蛋白上有很大发展空间;天然高分子絮凝剂具有来源广泛、价格低廉、蛋白质回收率高等优点。回收鱼糜漂洗水中的可溶蛋白,要根据其蛋白的组成和特性,结合生产条件采用较为合理的回收方法。为达到最好的回收效果,可以几种方法混合使用,其中将天然高分子絮凝剂沉淀法和新型气体加压的 ISP 技术相结合,有望成为鱼糜漂洗水可溶蛋白回收的发展趋势。

参考文献:

- [1] 汪之和,陶妍,刘振华.白鲢漂洗鱼糜和未漂洗碎鱼肉营养成分的分析比较[J].淡水渔业,1999,29(8):16-18.
- [2] 吴靖娜,杨叶辉,王茵,等.氯化铁法回收鱼糜漂洗液中水溶性蛋白质的研究[J].渔业现代化,2013,40(1):63-67.
- [3] 吴正奇,李佳文,石勇,等.淡水鱼糜漂洗水中水溶性蛋白质回收的研究[J].食品工业,2011(1):81-84.
- [4] 张宗恩,汪之和,肖安华,等.鱼糜漂洗液中水溶性蛋白质的回收与利用[J].上海水产大学学报,1999,8(1):59-62.
- [5] 邵明栓,陆剑锋,林琳,等.比较两种絮凝剂对白鲢鱼糜漂洗液中水溶性蛋白的回收效果[J].食品研究与开发,2010,31(12):76-81.
- [6] 武玉学,靳挺,王建平,等.天然海藻絮凝剂海藻酸钠回收带鱼(*Trichiurus haumela*)鱼糜漂洗液中蛋白质的研究[J].海洋与湖沼,2012,42(2):335-339.
- [7] 邵明栓,陆剑锋,林琳,等.白鲢鱼糜漂洗液中蛋白质的回收再利用[J].食品工业科技,2011(4):78-84.
- [8] 黄慧,陈理.壳聚糖絮凝剂对粉丝废水的絮凝效果研究[J].广西轻工业,2003(3):13-15.
- [9] 邹鹏,宋碧玉,王琼.壳聚糖絮凝剂的投加量对污泥脱水性能的影响[J].工业水处理,2005,25(5):35-37.
- [10] Chen Xiaolin, Li Cuiping, Ji Xia, et al. Recovery of protein from discharged wastewater during the production of chitin[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(3):570-574.
- [11] 许永安,吴靖娜,苏捷,等.壳聚糖絮凝法回收鱼糜漂洗水中水溶性蛋白质的工艺研究[J].南方水产科学,2011,7(3):1-7.
- [12] Wibowo S, Velazquez G, Savant V, et al. Surimi wash water treatment for protein recovery: Effect of chitosan-alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6):665-671.
- [13] Wibowo S, Velazquez G, Savant V, et al. Effect of chitosan type on protein and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan-alginate complexes[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(5):539-545.
- [14] 方志民,杨莲芬,金大勇.海产品加工废水蛋白质回收的研究[J].浙江工业大学学报,2008,36(2):133-135.
- [15] 王盛.海产加工废水的综合利用研究[D].青岛:中国海洋大学,2008.
- [16] 徐律,杨金生,丁迎燕,等.鱼糜漂洗水中鱼蛋白的提取研究[J].饲料工业,2010,31(16):38-41.
- [17] 逯慎杰,梅术文,刘秀河,等.鱼糜废水中蛋白质等电沉淀的规律研究[J].食品工业科技,2012,18:52-55.
- [18] Bourtoom T, Chinnan M S, Jantawat P, et al. Recovery and characterization of proteins precipitated from surimi wash-water[J]. Food Science and Technology, 2009, 42

- (2):599-605.
- [19] 许艳顺, 高琪, 姜启兴, 等. 鲢鱼糜漂洗液中蛋白质分析与回收[J]. 食品与机械, 2012, 28(6):89-92.
- [20] Hofland G W, Rijke A, Thiering R, et al. Isoelectric precipitation of soybean protein using carbon dioxide as a volatile acid[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2000, 743(1/2):357-368.
- [21] Thiering R, Hofland G, Foster N, et al. Carbon dioxide induced soybean protein precipitation: Protein fractionation, particle aggregation, and continuous operation[J]. Biotechnol Prog, 2001, 17:513-521.
- [22] Khorshid N, Hossain M M, Farid M M. Precipitation of food protein using high pressure carbon dioxide[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79:1214-1220.
- [23] Hofland G W, Berkhoff M, Witkamp G J, et al. Dynamics of precipitation of casein with carbon dioxide[J]. International Dairy Journal, 2003, 13:685-697.
- [24] Paker I, Beamer S, Jaczynski J, et al. The effect of organic acids on gelation characteristics of protein gels made from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) protein recovered by isoelectric solubilization and precipitation[J]. Food Science and Technology, 2013, 53: 37-43.
- [25] Dumay J, Radier S, Barnathan G, et al. Recovery of valuable soluble compounds from washing water generated during small fatty pelagic surimi processing by membrane processes[J]. Environmental Technology, 2008, 29:451-461.
- [26] Stine J J, Pedersen L, Smiley S, et al. Recovery and utilization of protein derived from surimi wash-water[J]. Journal of Food Quality, 2012, 35:43-50.
- [27] Khatprathum A, Siriwongpaisaan P, Youravong W. Concentration of protein in fish mince wash water discharged from surimi processing plant by ultrafiltration[J]. Desalination and Water Treatment, 2010, 21:1-7.
- [28] Afonso M D, Borquez R. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes-prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry[J]. Desalination, 2002, 142:29-45.
- [29] Huang L, Chen Y, Morrissey M T. Coagulation of fish proteins from frozen fish mince wash water by ohmic heating[J]. Journal of Food Process Engineering, 1997, 20(4):285-300.
- [30] Kanjanapongkul K, Yoovidhya T, Tia S, et al. Protein removal from fish mince wash-water using ohmic heating[J]. Journal of Science and Technology, 2008, 30(3):413-419.

Recovery Technology of Soluble Protein in Wash Water of Surimi

ZHANG Yu, YANG Wen-ge*

(School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This review comprehensively presents the recovery methods of soluble protein in surimi wash water, mainly including flocculant flocculation, isoelectric point precipitation, membrane separation and heating ohmic. The applications of these technologies will not only reuse the protein but also reduce environmental pollution.

Key words: surimi; wash-water; soluble protein; recovery

(责任编辑 章践立)