

Effect of Modified Legume Protein on Flocculation of Kaolin and Starch Wastewater

Yuewei Wei, Zhenzhou Wang, Yingquan Chen*, Huimei Shao, Yali Zheng

Engineering Research Center of Mining Pollution Treatment and Ecological Restoration of Gansu Province, School of Geography and Environmental Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou Gansu
Email: 973634816@qq.com, *1061644610@qq.com

Received: Jun. 12th, 2019; accepted: Jun. 27th, 2019; published: Jul. 3rd, 2019

Abstract

In this paper, the flocculation of kaolin suspension and starch wastewater with modified functional groups of soybean and black kidney bean protein was studied by methylation and deamidation of soybean and black kidney bean protein. The results showed that the light transmittance of kaolin suspension was decreased by 11.99% by methylation of soybean protein, increased by 3.28% by methylation of black kidney bean protein, and increased by 28.74% and 18.53% by deamidation of the two proteins. The light transmittance of starch wastewater increased by 9.35% and 2.18% by methylation modified soybean and black kidney bean protein, and 21.19% and 18.73% by deamidated soybean and black kidney bean protein. The flocculation effect of deamidated soybean and black kidney bean protein was better than that of methylated soybean and black kidney bean protein.

Keywords

Soybean Protein, Black Kidney Bean Protein, Methylation, Deamidation, Flocculation

改性豆类蛋白对高岭土和淀粉废水絮凝作用的效果

魏跃威, 王振州, 陈映全*, 邵慧妹, 郑雅丽

兰州城市学院, 地理与环境工程学院, 甘肃省矿区污染治理与生态修复工程研究中心, 甘肃 兰州
Email: 973634816@qq.com, *1061644610@qq.com

收稿日期: 2019年6月12日; 录用日期: 2019年6月27日; 发布日期: 2019年7月3日

*通讯作者。

文章引用: 魏跃威, 王振州, 陈映全, 邵慧妹, 郑雅丽. 改性豆类蛋白对高岭土和淀粉废水絮凝作用的效果[J]. 水污染及处理, 2019, 7(3): 105-111. DOI: 10.12677/wpt.2019.73016

摘要

本文通过对黄豆和黑芸豆蛋白的甲基化与去酰胺化的改性处理,研究了黄豆和黑芸豆蛋白官能团改性后对高岭土悬浮液和淀粉废水的絮凝作用。研究表明,甲基化改性黄豆蛋白可使高岭土悬浮液透光率下降11.99%,而甲基化改性黑芸豆蛋白则使高岭土悬浮液透光率上升3.28%;去酰胺化改性的这两种蛋白可使高岭土悬浮液透光率上升28.74%和18.53%。甲基化改性黄豆和黑芸豆蛋白可使淀粉废水透光率上升9.35%和2.18%;去酰胺化改性的这两种蛋白可使淀粉废水透光率上升21.19%和18.73%。去酰胺化改性黄豆和黑芸豆蛋白絮凝效果优于甲基化改性黄豆和黑芸豆蛋白絮凝效果。

关键词

黄豆蛋白, 黑芸豆蛋白, 甲基化, 去酰胺化, 絮凝作用

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前,絮凝剂的品种众多,其发展方向也由低分子到高分子,由单一到复合,但总的发展是趋向于实用廉价以及高效无毒的。各种絮凝剂有各自的特点:其中无机絮凝剂存在用量大、稳定性差、絮体小、浮渣量大、后处理困难以及残留有毒副作用的金属离子等缺点;有机合成高分子絮凝剂存在价格昂贵、难降解或其残留单体有毒副作用等缺点;微生物絮凝剂培养基价格高,絮凝剂提纯费用大、产量低,絮凝能力有限决定了其生产成本过高,经济上缺乏市场竞争力。而天然高分子絮凝剂因具有来源广、价廉、可再生、易生物降解、无毒、使用方便等优势越来越受到重视[1] [2] [3]。

由于谷物含蛋白量低并且氨基酸含量不均衡,要满足人体所需的蛋白含量很困难,更影响婴幼儿的成长发育和成人的身体健康。因此,大豆蛋白比其它食物蛋白更有价值,其优势体现在产品上具有乳化性、粘合性和交织纤维性,大豆蛋白正是由于这些结构特性、高营养性和低价格受到越来越多的欢迎[4]。我国黄豆和芸豆蛋白资源丰富,如何深度地开发利用黄豆和芸豆蛋白,近年来成为了一个人们研究植物蛋白的重要课题。

蛋白质的生物活性是由其特定的化学结构和空间结构决定的,空间结构的微小变化可能都会引起蛋白质生物活性的改变。改变蛋白质的化学结构可通过化学修饰使其空间结构发生变化从而导致自身生物活性及功能的改变,例如通过引入或除去化学基团,使蛋白质共价结构发生改变[5]。通常蛋白的改性部位有酰胺键、氨基、羧基、羟基和巯基等。蛋白质的酰胺化剂一般有酸酐、酰氯、酯转移剂等氨基酰化剂[6]。其中豆类蛋白最常见的改性方法是去酰胺化,其机理为蛋白质分子中的羰基上 O^- 和 H^+ 直接发生质子化作用,生成羧酸根离子。由于去酰胺形成羧酸根离子,引起氢键的减少和静电排斥的增加,导致蛋白质的空间构象发生变化,从而增加蛋白质的溶解度,有利于功能特性的提高[7]。经化学改性后的蛋白,被广泛应用于实际生活,絮凝即为常见一种。所谓絮凝过程就是向待处理水中加入一定絮凝剂,使水中胶体体系在所加絮凝剂作用下,相互接触、碰撞脱稳而凝聚成一定粒径聚集体,脱稳聚集体又进一步碰撞、化学粘结、网捕卷扫、共同沉淀等作用而聚集成絮体,最终借助重力作用而沉淀以达到固液分离目的[8]。

20 世纪 70 年代以后,天然高分子絮凝剂的研究开发备受关注。三十多年来的发展,已经出现了大量性能、用途不同的天然高分子絮凝剂,例如有淀粉类、壳聚糖类、木质素类、植物胶类、蛋白质类、微生物类等,并且部分天然高分子絮凝剂已经被应用到废水处理领域中[9]。

我国淀粉生产工艺相对落后,资源的利用率较低,淀粉工业在生产过程中废水排放量大,而且都是含大量淀粉、脂肪等有机物的高浓度有机废水,进入水体后迅速消耗水中的溶解氧而影响鱼类和其他水生动物的生存,同时废水中悬浮物易在厌氧条件下分解产生臭气,恶化水质。因此改性豆类蛋白对淀粉废水的絮凝作用研究具有一定现实意义,使淀粉废水处理工艺的效率以及成本问题得到进一步解决,并且处理后的淀粉废水也可作为饲料等方式直接回收利用。

本课题拟对黄豆和黑芸豆蛋白官能团经甲基化和去酰胺化修饰改性后,通过分别测定改性蛋白对高岭土悬浮液和淀粉废水的透光率,即透过透明或半透明体的光通量与其入射光通量的百分率,研究其是否具有絮凝效果。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器设备及试剂材料

紫外/可见分光光度计(V-1800 型)、真空干燥箱(ZK-82A)、离心沉淀器(800 型)、恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型)、豆浆机、电子天平。

氢氧化钠、浓盐酸、氨水、甲醇、乙醇、黄豆和黑芸豆(原产地甘肃)、高岭土、淀粉废水。

2.2. 黄豆和黑芸豆蛋白的制备

分别称取黄豆和黑芸豆各 50.0 g,按豆水 1:10 的比例加水,室温下浸泡 12 h 后打碎,用氢氧化钠溶液调溶液 pH 至 8~10,搅拌 0.5 h。将黄豆豆浆装入离心机中 3000 r/min 离心 15 min,取其上清液,用 0.1 mol/L 的盐酸溶液将其 pH 调至 4~6,静置 1 h 后装入离心机中 3000 r/min 离心 15 min,沉淀即为黄豆蛋白沉淀[10]。将黑芸豆豆浆装入离心机中 2000 r/min 离心 20 min,取其上清液,用 0.1 mol/L 的盐酸溶液将其 pH 调至 4~6,静置 1 h 后装入离心机中 2000 r/min 离心 20 min,沉淀即为黑芸豆蛋白沉淀[10][11]。

2.3. 黄豆和黑芸豆蛋白甲基化

将制取的黄豆和黑芸豆蛋白溶液分别溶解在 0.001 mol/L 的氢氧化钠溶液中,加入少量 0.1 mol/L 的盐酸溶液进行沉淀,待到 pH 值接近 4.5 时停止加入。通过离心与液相分离,分离出来的沉淀用甲醇溶液清洗两次,然后在 400 mL 含有 0.1 mol/L 盐酸溶液的甲醇溶液中于室温下搅拌 24 h 形成悬浮液。将悬浮液与 5% 的氨溶液中和,甲基化的黄豆蛋白在 3000 r/min 的离心作用下离心 10 min,甲基化的黑芸豆蛋白在 2500 r/min 的离心作用下离心 15 min [12]。

2.4. 黄豆和黑芸豆蛋白去酰胺化

各将 150 mL 黄豆蛋白和黑芸豆蛋白分别分散在 300 mL 0.1 mol/L 的盐酸溶液中,于室温下搅拌 24 h,在 2500 r/min 的离心作用下离心 15 min [7],沉淀即为去酰胺化的黄豆蛋白和黑芸豆蛋白。

2.5. 絮凝效果测定

称取 0.6 g 的高岭土于 200 mL 的蒸馏水中,制成悬浮液,加入微量的 0.1 mol/L 的盐酸溶液或氢氧化钠溶液。再加入一定量的絮凝剂,在 450 rpm 下快速搅拌 3 min,继续在 150 rpm 下缓慢搅拌 1 min,搅拌结束后沉降 1 min。在液面下 5 cm 处吸取 3 mL 悬浮液,于 700 nm 处测定其透光率[12]。

设定几组实验组合, 如下:

1) 称取一份高岭土放入烧杯 1 中, 加入 200 mL 超纯水, 设置三组平行样, 测定其透光率。

2) 称取四份高岭土分别放入烧杯 1、烧杯 2、烧杯 3、烧杯 4 中, 各加入 200 mL 超纯水, 向烧杯 1 中加入甲基化黄豆蛋白, 向烧杯 2 中加入甲基化黑芸豆蛋白, 向烧杯 3 中加入去酰胺化黄豆蛋白, 再向烧杯 4 中加入去酰胺化黑芸豆蛋白, 各设置三组平行样, 分别测定其透光率。

3) 量取一份 200 mL 淀粉废水于烧杯 1 中, 测定其透光率。

4) 量取四份 200 mL 淀粉废水于烧杯 1、烧杯 2、烧杯 3 和烧杯 4 中, 向烧杯 1 中加入甲基化黄豆蛋白向烧杯 2 中加入甲基化黑芸豆蛋白, 向烧杯 3 中加入去酰胺化黄豆蛋白, 再向烧杯 4 中加入去酰胺化黑芸豆蛋白, 各设置三组平行样, 分别测定其透光率。

3. 结果与分析

3.1. 高岭土悬浮液与加入甲基化黄豆和黑芸豆蛋白后透光率比较

从表 1 中可以看到加入甲基化黄豆蛋白后高岭土悬浮液的透光率在同一时间段远低于高岭土悬浮液的透光率, 而加入甲基化黑芸豆蛋白后高岭土悬浮液的透光率在同一时间段略高于高岭土悬浮液的透光率。从而可以得出结论, 在相同条件, 在无其他物质加入下, 加入甲基化黄豆蛋白的高岭土絮凝效果不好, 反而下降, 而加入甲基化黑芸豆蛋白也未能使高岭土悬浮液透光率明显增大。

Table 1. Comparison of transmittance of methylated protein in kaolin suspension

表 1. 甲基化蛋白对高岭土悬浮液透光率的比较

| 时间/min | 透光率/% | | |
|--------|--------------|-------------|--------------|
| | 空白 | 甲基化黄豆蛋白 | 甲基化黑芸豆蛋白 |
| | 平均值 | 平均值 | 平均值 |
| 1 | 2.14 ± 0.10 | 0.23 ± 0.02 | 1.29 ± 0.40 |
| 2 | 2.98 ± 0.04 | 0.24 ± 0.02 | 4.08 ± 0.37 |
| 3 | 4.35 ± 0.19 | 0.26 ± 0.01 | 6.72 ± 0.96 |
| 4 | 6.13 ± 0.16 | 0.26 ± 0.02 | 10.71 ± 0.93 |
| 5 | 8.43 ± 0.07 | 0.27 ± 0.02 | 12.54 ± 0.97 |
| 6 | 11.23 ± 0.33 | 0.28 ± 0.02 | 14.40 ± 0.50 |
| 7 | 12.29 ± 0.50 | 0.30 ± 0.01 | 15.57 ± 0.72 |

3.2. 高岭土悬浮液与加入去酰胺化黄豆和黑芸豆蛋白后透光率比较

从表 2 中可以看到加入去酰胺化黄豆和黑芸豆蛋白后高岭土悬浮液的透光率增大明显, 并且有继续增大的趋势。从而可以得出结论, 在相同条件, 再无其他物质加入下, 引起透光率增大的原因就是加入了去酰胺化黄豆和黑芸豆蛋白。

Table 2. Comparison of transmittance of deamidated protein in kaolin suspension
表 2. 去酰胺化蛋白对高岭土悬浮液透光率的比较

| 时间/min | 透光率/% | | |
|--------|--------------|--------------|--------------|
| | 空白 | 去酰胺化黄豆蛋白 | 去酰胺化黑芸豆蛋白 |
| | 平均值 | 平均值 | 平均值 |
| 1 | 2.14 ± 0.10 | 0.72 ± 0.06 | 0.38 ± 0.07 |
| 2 | 2.98 ± 0.04 | 8.78 ± 1.34 | 6.00 ± 0.56 |
| 3 | 4.35 ± 0.19 | 28.49 ± 4.49 | 13.27 ± 1.22 |
| 4 | 6.13 ± 0.16 | 35.50 ± 3.72 | 21.84 ± 0.92 |
| 5 | 8.43 ± 0.07 | 38.32 ± 4.44 | 26.25 ± 1.20 |
| 6 | 11.23 ± 0.33 | 40.72 ± 5.13 | 28.96 ± 1.54 |
| 7 | 12.29 ± 0.50 | 41.03 ± 5.19 | 30.82 ± 0.99 |

3.3. 淀粉废水与加入甲基化黄豆和黑芸豆蛋白透光率比较

从表 3 中未能明显看到加入甲基化黄豆和黑芸豆蛋白后淀粉废水悬浮液的透光率有明显增长, 反而加入甲基化黑芸豆蛋白后淀粉废水悬浮液的透光率还有所降低。

Table 3. Comparison of transmittance of methylated protein to starch wastewater
表 3. 甲基化蛋白对淀粉废水透光率的比较

| 时间/min | 透光率/% | | |
|--------|-------|-------------|-------------|
| | 空白 | 甲基化黄豆蛋白 | 甲基化黑芸豆蛋白 |
| | | 平均值 | 平均值 |
| 1 | 1.34 | 1.69 ± 0.02 | 0.45 ± 0.10 |
| 2 | 1.34 | 1.70 ± 0.01 | 0.45 ± 0.10 |
| 3 | 1.36 | 1.72 ± 0.02 | 0.46 ± 0.10 |
| 4 | 1.38 | 1.73 ± 0.02 | 0.50 ± 0.10 |
| 5 | 1.43 | 1.74 ± 0.02 | 0.52 ± 0.12 |
| 6 | 1.43 | 1.76 ± 0.01 | 0.55 ± 0.11 |
| 7 | 1.45 | 1.77 ± 0.01 | 0.59 ± 0.11 |

注: *淀粉废水放置两天后透光率达到 8.05%。**将加入甲基化黄豆蛋白的淀粉废水放置两天后透光率最大达到 17.40%。***将加入甲基化黑芸豆蛋白的淀粉废水放置两天后透光率最大达到 10.23%。

将两者在阴暗处放置两天后, 取其上层溶液进行透光率测量, 发现淀粉废水的透光率由最初的 1.45% 达到了 8.05%。加入甲基化黄豆蛋白的淀粉废水透光率从 1.77% 达到 17.40%, 而加入甲基化黑芸豆蛋白的淀粉废水透光率从 0.59% 达到 10.23%。从而可以得出结论, 在相同条件, 再无其他物质加入下, 加入甲基化黄豆和黑芸豆蛋白未能使淀粉废水透光率明显增大。

3.4. 淀粉废水与加入去酰胺化黄豆蛋白和黑芸豆蛋白透光率比较

从表 4 中未能明显看到淀粉废水悬浮液的透光率有明显增长, 反而加入去酰胺化黄豆和黑芸豆蛋白后淀粉废水悬浮液的透光率还有所降低, 但溶液中有明显的悬浮物质出现, 并出现沉降现象。

Table 4. Comparison of transmittance of deamidated protein to starch wastewater
表 4. 去酰胺化蛋白对淀粉废水透光率的比较

| 时间/min | 透光率/% | | |
|--------|-------|-------------|-------------|
| | 空白 | 去酰胺化黄豆蛋白 | 去酰胺化黑芸豆蛋白 |
| | | 平均值 | 平均值 |
| 1 | 1.34 | 0.35 ± 0.03 | 0.32 ± 0.05 |
| 2 | 1.34 | 0.36 ± 0.01 | 0.32 ± 0.05 |
| 3 | 1.36 | 0.39 ± 0.01 | 0.34 ± 0.05 |
| 4 | 1.38 | 0.42 ± 0.02 | 0.36 ± 0.05 |
| 5 | 1.43 | 0.46 ± 0.01 | 0.40 ± 0.07 |
| 6 | 1.43 | 0.52 ± 0.01 | 0.44 ± 0.08 |
| 7 | 1.45 | 0.58 ± 0.02 | 0.49 ± 0.10 |

注：^{*}淀粉废水放置两天后透光率达到 8.05%。^{**}将加入去酰胺化黄豆蛋白的淀粉废水放置两天透光率最大达到 29.24%。^{***}将加入去酰胺化黑芸豆蛋白的淀粉废水放置两天透光率最大达到 26.78%。

将两者在阴暗处放置两天后，取其上层溶液进行透光率测量，发现淀粉废水的透光率由最初的 1.45% 达到了 8.05%。加入去酰胺化黄豆蛋白的淀粉废水透光率从 0.58% 达到 29.24%，而加入去酰胺化黑芸豆蛋白的淀粉废水透光率从 0.49% 达到 26.78%，有了非常明显的提升。从而可以得出结论，在相同条件，再无其他物质加入下，引起透光率增大的原因就是加入了去酰胺化黄豆和黑芸豆蛋白。

4. 结论

经实验研究表明，在相同条件，无其他物质参与的情况下，向高岭土悬浮液以及实验常用淀粉废水中加入去酰胺化改性的黄豆和黑芸豆蛋白，它们的透光率都有很明显的提升，说明引起透光率明显提升的原因就是加入去酰胺化的黄豆和黑芸豆蛋白。而在相同条件，无其他物质参与的情况下，向高岭土悬浮液以及实验常用淀粉废水中加入甲基化改性的黄豆和黑芸豆蛋白，它们的透光率基本没有提升。综合上述实验结论，可以得出经过去酰胺化改性的黄豆和黑芸豆蛋白具有良好的絮凝作用，而经过甲基化改性的黄豆和黑芸豆蛋白不具有一定的絮凝作用。

基金项目

兰州城市学院第五届“挑战杯”大学生课外学术科技作品竞赛项目。

参考文献

- [1] Yang, X., Zhang, L., Jin, X., *et al.* (2017) Synthesis of Hydrophobically Modified Cellulose-Based Flocculant and Its Application in Treatments of Kaolin Suspension and Machining Wastewater. *Cellulose*, **24**, 5639-5647. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1525-1>
- [2] Yang, Z., Shang, Y. and Lu, Y. (2011) Flocculation Properties of Biodegradable Amphoteric Chitosan-Based Flocculants. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.106>
- [3] 杨小玲. 天然淀粉改性絮凝剂的应用研究进展[J]. 化学与黏合, 2019, 41(1): 68-71.
- [4] 于庆丰, 闫子鹏. 大豆蛋白产品的营养与应用[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22(6): 62-65+68.
- [5] 李文静, 李利君, 吴瑜, 等. 蛋白质化学修饰的研究进展[J]. 中国细胞生物学学报, 2018, 40(10): 1781-1786.
- [6] 董奋强, 崔英德, 崔亦华, 等. 蛋白质化学修饰及其工业应用[J]. 河南化工, 2006, 23(4): 1-5.
- [7] 李红梅, 侯立琪, 马兴胜. 玉米蛋白去酰胺改性的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2007(4): 19-21.

- [8] 叶为标. 改性淀粉絮凝剂研究进展[J]. 粮食与油脂, 2008(9): 6-10.
- [9] 刘佳佳, 康勇. 绿色试剂—天然高分子絮凝剂的研究与利用进展[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(6): 476-481.
- [10] 张恒, 余纲哲. 绿豆蛋白的提取和应用(下) [J]. 中国粮油学报, 1990(4): 2-6+20.
- [11] 周大寨, 朱玉昌, 周毅锋, 等. 芸豆蛋白质的提取及超滤分离研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 386-390.
- [12] Liu, X., Seki, H. and Maruyama, H. (2012) Flocculation of Kaolin and Kanto Loam by Methylated Soy Protein. *Separation and Purification Technology*, **93**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.035>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org