

膜

技术 及其在食品工业中的应用

厦门大学材料科学系 夏海平 蓝伟光

1 引言

众所周知,构成自然界的各种物质,除了少数以纯净物质形式存在外,绝大多数以混合物形式存在。为了使各类物质适合人们的需要,经常要进行物质的分离、净化、提纯或浓缩。随着现代社会对物质高效分离与纯化的要求,膜技术应运而生,并形成一项欣欣向荣的高科技产业。

膜分离法是以外界能量为动力,凭借各组分在高分子薄膜中传质的选择性差异,对多组分流体物质进行分离、分级、提纯和富集的方法。膜分离法是微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)、气体分离(GP)、渗透蒸发(PV)、渗析(DL)和电渗析(ED)等一系列膜分离技术的总称。

膜分离过程一般不涉及相变化,操作温度在室温左右,具有投资小、占地少、无污染、高效、节能等特点,可减少产品流失,提高产品得率并避免环境污染,符合清洁生产工艺的要求与规范。在人类面临环境污染、能源与资源危机的今天,膜分离技术受到世界各国环保当局的重视与推广。近二三十年来膜技术取得了显著进展。1990年全世界制膜工业销售总额已达到40亿美元,且以每年14%~30%的速度增长,目前已广泛应用于化工、电子、轻工、医药、纺织、印染、造纸、发电、冶金、国防、石油、污水处理、农业、食品等各行业。膜分离技术是当代国际上公认的最具有经济效益和社会效益的高新技术之一。下面对膜技术及其在食品工业中的应用做一简要介绍。

2 膜技术应用于食品工业的特点

膜分离技术作为新兴的化工分离单

元,在食品工业中受到高度重视。主要特点如下。

①在常温下进行,营养成分损失极少,特别适合于热敏性物质如果汁、酶等的分离、分级、浓缩与富集。

②不发生相变化,挥发性成分如芳香物质损失较少,可保持原有的芳香,与有相变化的分离法和其他分离法相比,能耗低,分离水分时,其费用约为蒸发浓缩或冷冻浓缩的1/2~1/5。

③在密闭系统中进行,被分离食品无色素分解和褐变反应。

④不用化学试剂和添加剂,产品不受污染。

⑤选择性好,可在分子级内进行物质分离,具有普通滤材无法取代的卓越性能。

⑥适应性强,使用范围广,可用于分离、浓缩、纯化、澄清等工艺。

⑦处理规模可大可小,可以连续也可以间歇进行,膜组件可单独使用也可联合使用,工艺简单,操作简便,易于实现自动化操作。

在食品加工工业中,膜技术应用的最大障碍是处理料液多种多样,物理性质千差万别。同时食品工业要求膜技术的处理成本十分低廉,这就更增加了膜分离技术在食品工业中的应用难度。

3 膜技术在食品工业中的应用

3.1 在果蔬汁生产中的应用

在果蔬汁生产中,膜技术有两方面的主要应用:微滤、超滤技术用于澄清过滤;纳滤、反渗透技术用于浓缩。

用超滤法澄清果汁时,细菌将与滤渣一起被膜截留,不必加热就可除去混入果汁中的细菌。相对于酶法而言,滤汁中不存在未分解的果胶,长期贮存极

少出现二次沉淀。

果蔬汁浓缩的目的是为了提高果汁成分的稳定性,减少体积以便于运输,同时期望能除去酸和产生不良气味的成分等,改善果蔬汁风味。传统的果蔬汁浓缩方法主要采用蒸发与冷冻脱水两种,都存在高温或低温相变过程,能耗大,且因果蔬汁内含有大量有机酸,加热浓缩时容易氧化变质,营养成分损失严重,产品品质低。例如,果蔬汁中的芳香成分在蒸发浓缩过程中几乎全部失去,冷冻脱水法也只保留大约8%,而用反渗透技术则能保留30%~60%。

3.2 在乳品工业中的应用

反渗透、超滤技术主要用于乳清蛋白的回收和牛乳的浓缩。目前各国广泛应用超滤法作为回收乳清蛋白的标准技术。

用膜分离技术加工乳品比用其他方法更为经济。从牛奶生产酸奶或奶酪等传统上使用蒸发浓缩法,不但能耗较高,且会破坏牛奶中的某些热敏性成分,影响产品质量。将反渗透技术用于稀牛奶的浓缩,可生产出品质令人满意的奶酪及甜酸奶。用反渗透技术除去乳清中的微量青霉素,大大延长了乳制品的保质期。

采用反渗透法还能将乳清中的固形成分浓缩至18%~30%,进一步干燥后成为家畜饮料或乳酪的原料。由于全干乳清中含有大量的乳糖和灰分,因而限制了它在食品中的应用。采用超滤技术,可在浓缩乳清蛋白的同时,从滤液中分离掉乳糖和灰分等。

日本对牛奶的超过滤浓缩与真空蒸发法作了对比,结果表明,对于一个日处理量为226.8t的工厂来说,无论是设

备投资与运转费用,采用超过滤法均要便宜得多。古巴干酪公司生产干酪素的经验表明,每4.536kg牛奶可制备0.453kg干酪,剩下的4.082kg乳清若以反渗透法和蒸发法进行处理,每日处理牛奶量为422t,一年生产92天,可比单纯用蒸发干燥法节省8万美元。

3.3 在酒类生产中的应用

用超滤膜能除去酒及酒精饮料中残存的酵母菌、杂菌及胶体等,使酒的澄清性得到改善,并获得良好的保存性,还能使生酒具有熟成味,缩短老熟期。一些酒经超滤处理后风味有所改善,变得清爽又醇香延绵。目前美国、意大利、日本等国采用超滤法对酒和酒精饮料进行精制,处理的酒类有葡萄酒、威士忌、烧酒、清酒、黄酒等。使用超滤法还可避免酒因热杀菌引起混浊成分的析出,简化了过滤设备。

用超滤法代替离心分离法进行葡萄酒的提纯,可以在不加化学试剂的情况下制得透明葡萄酒,还可降低酒中的乙醇含量。

过滤是啤酒生产的重要环节,目的是除去啤酒中的酵母、蛋白质和多酚复合物等微小物质,改善啤酒的生物和非生物稳定性。经棉饼过滤或硅藻土过滤后之啤酒称为鲜啤酒或生啤酒,贮存超过一周就会发生生物混浊。人们日常饮用的瓶装啤酒,在装瓶后必须经过低温灭菌,使残留的酵母及其他杂菌停止繁殖,这样的啤酒称为熟啤酒,一般能保持60~90天或更长。生啤酒的口味虽优于熟啤酒,但不能长期保存,给运输及销售等带来一定的困难。为了使生啤酒能长期保存,建议采用超滤技术对啤酒进行精滤。

3.4 在豆制品工业中的应用

蛋白质的分离和回收是膜技术在豆制品工业中的主要应用。豆乳制作时产生的大豆乳清,通常方法只能从中提取近60%的蛋白质,残留蛋白质采用超滤法进行浓缩,可增加20%~30%的豆腐收率。采用超滤法还可在浓缩蛋白的同时,去除产生豆腥味和影响豆乳稳定性的低分子物质,提高豆乳质量。

制酱工厂排出的废水中,80%以上的BOD主要来自大豆的蒸煮汁。大豆蒸煮汁可进行分段超滤处理,经膜法处理后的滤液可作为生产用水回收,浓缩液可作为生产原料。大豆蛋白工业中的乳清处理是防止水体污染的重要问题。大豆乳清中含有多种低分子蛋白质、多糖类、肽、低聚糖类等物质,可采用超滤法回收浓缩大豆蛋白,以满足人类和畜牧业的需求。对大豆乳清进行浓缩分离时,浓缩液中含有 β -淀粉酶、胰凝乳酶、阻凝酶、阻凝剂等,选用合适的超滤膜对 β -淀粉酶进一步分离浓缩,可获得 β -淀粉酶产品。

4 厦门大学研究现状

最近,厦门大学膜技术研究发展中心、厦门三达膜技术有限公司和美国下游技术有限公司3家合作,应用专利技术Ultra-flo超滤系统对多种食品进行澄清过滤,取代硅藻土过滤等传统的过滤方法。该技术在美、欧、日等西方发达国家的食品与发酵工业中已应用多年,其工艺简介如下。

Ultra-flo超滤膜系统以泵为压力驱动源,分离过滤的过程为循环运转过程。滤液被收集并可立即转入下步工艺,而菌体及蛋白在膜的浓缩侧与循环罐之间循环,随着液体的不断滤出而逐渐粘稠,含固量不断提高。为提高过滤收率,有时在过滤操作中加入部分水洗涤滤渣,使滤渣中的有效成分充分洗涤出来。操作运行结束后,滤液全部转入下一工艺,大部分滤渣仍在循环罐内,只有极少部分残存在管道及膜系统内。滤渣可直接排出,膜系统可转入清洗操作。

应用超滤系统进行过滤的最大优点在于不需要加入任何助滤剂或絮凝剂,操作温度及pH均可根据处理料液的要求进行控制及调整。其次是在对料液进行过滤时,不仅可把菌丝体及其他固体杂质完全分离,而且可以把99%以上的蛋白、胶体也一同截留,使滤液质量大幅度提高。

值得指出的是,Ultra-flo超滤技术与一般意义上的膜系统如中空纤维、卷

式膜、管式膜及无机陶瓷膜超滤技术有本质的差别。中空纤维与卷式超滤几乎无法容忍任何固体物质进膜,否则膜将立即被堵塞而使整个组件报废。管式膜及无机陶瓷膜虽然允许 $50 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下的悬浮固体进膜,但容易形成浓差极化及表面层流,使膜通量迅速衰减而失去商业应用价值。Ultra-flo超滤系统组件的内在结构较特殊,组件内部的每一片膜均已被变形扭曲以适应支撑层的棱纹结构,从而形成错流通道。膜表面所形成的棱纹结构可增加涡流,破坏膜表面的边界层及浓差极化现象,阻止吸附,避免堵塞。因此它允许含固量或菌丝充填密度高达50%的未经任何处理的流体直接进膜处理,膜通量能恒定维持在 $80 \sim 150 \text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 的水平,且膜的再生清洗较容易,特别适合于处理带固体、高粘度的流体并达到较高的浓缩倍数,使含菌丝/蛋白及其他大分子物质的浓缩液(滤渣)呈浆糊状,其固体充填密度可达到95%以上。浓缩液可直接用作动物饮料或用于提取其他制品,既提高了经济效益,又减少了污物处置费用。

经Ultra-flo超滤技术处理的滤液,可直接进入后续工艺,也可用专利性的Nano-flo纳滤技术进一步浓缩到所需浓度。Nano-flo纳滤技术与传统意义上的反渗透技术亦有很大区别。它既可以使食品、饮料中的有效成分完全截流,又允许无机盐透析,减少渗透压,有利于浓缩过程的进行,以使料液浓度达到相当高的水平,减少后续工艺成本,增加收率,同时也有利于环境保护。Nano-flo纳滤技术的应用受到了环保部门的特别欢迎。△