

微孔滤膜在食品与发酵工业中的应用

何国庆 胡 政

(浙江大学食品科技系,杭州,310029)

摘 要 介绍了微孔滤膜及其发展简史,对微孔滤膜在啤酒工业,黄酒和酱油的生产,萃取发酵以及在食品微生物学检验等方面的应用进行了较详细的论述。

关键词 微孔滤膜 食品工业 发酵工业

1 微孔滤膜及其发展简史

1.1 微孔滤膜的定义

膜分离技术是对液-液、气-气、液-固、气-固体系统中不同组分进行分离、纯化与富集的一门多学科交叉的新兴边缘学科高技术。膜分离技术的核心是膜,由于膜涉及到许多物质和多种结构,也涉及到各种不同的用途,因此分类方法有多种,如按膜的性质分类,按膜的结构分类,按膜的用途分类及按膜的作用机理分类等等。若根据膜的物理结构和化学性质进行分类,可分为以下几种基本类别:(1)微孔滤膜(多孔膜),(2)均质膜(非多孔膜),(3)非对称型膜,(4)复合膜,(5)荷电膜,(6)液膜;若根据膜孔径大小范围进行分类,可分为:(1)反渗透膜,(2)超滤膜,(3)微孔滤膜^[1~3]。所谓微孔滤膜(MFM),是指孔径为 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$,可以分离液体或气体中的微生物和微粒子的一种滤膜。它是用具有一定刚性和均匀性的纤维素酯或高分子聚合物制成。微孔滤膜表面均匀分布着许多微孔,每平方米有微孔 $10^7 \sim 10^{11}$ 个,固体物质仅占 $15\% \sim 35\%$ (容积),其余为微孔所占孔隙,孔隙率相当总容积的 $65\% \sim 85\%$;折射指数 $1.50 \sim 1.51$;自身无荧光醋酸纤维素(AC)和硝化纤维素(NC)滤膜,波长 $185 \sim 250 \text{nm}$;介电常数 $45 \sim 50$;电阻率约 10^{10}cm ;耐电强度约 100kV/cm ,静电荷 $+0.3 \text{kV}$,拉伸强度 $23.4 \sim 74.8 \text{kg/cm}$,微孔滤膜为具有各向同

性三维空间网状结构。典型的微孔滤膜为微孔上下交错,多层叠置的海绵状多孔结构。以孔径 $1.0 \mu\text{m}$ MFM 为例。叠置层数多至 100 层。虽然用气泡点压力法测出的最大孔径较大,但由于微孔上下交错叠置,使其通道实际有效直径减少,具有较好的截留效果。

1.2 微孔滤膜的发展简史^[4~7]

以人工合成的高分子聚合物制成的 MFM 的现代过滤技术始于 19 世纪中叶,但对膜分离技术的系统研究始于本世纪。1907 年 Bechman 发表了第一篇系统研究微孔滤膜性质的报告,首先提出了用泡压法测滤膜孔径。1918 年 Zsimondy 等人最初提出了商业性生产硝化纤维滤膜的方法,并于 1921 年获得专利。1925 年在德国哥丁根(Göttingen)成立了世界上第一个滤膜公司——Sortorius GmbH 专门生产和经营滤膜。第二次世界大战后,美英等国得到德国滤膜公司的资料,于 1947 年相继成立了工业生产机构,开始生产硝化纤维素滤膜,用于水质和化学武器的检验。1960 年 Leb 和 Sourirajan 公布了著名的 L-S 膜制备工艺,从 60 年代开始逐渐出现了聚乙烯和醋酸纤维素等其它材质的滤膜,接着又出现了硝化纤维素和醋酸纤维素混和酯滤膜,它容易制备,性能优良,成为现在应用最广的 MFM 类型。70 年代前后是 MFM 飞跃发展的时期,美、英、法、德、日本都有自己牌号的 MFM,纷纷在国际市场上竞争,其中影响最大的是美国 Millipore 公

* 第一作者:博士,教授。

收稿时间:2000-03-27,改回时间:2000-09-15

司,其次是西德 Sartorius 公司,他们的分公司分布在世界各地,主要从事滤膜和滤器的生产、科研、销售等工作。国外 MFM 主要有硝化纤维、醋酸纤维素、混和纤维素、聚酰胺、聚四氟乙烯再生纤维素等 8 个品种,470 种规格,孔径在 $0.005 \sim 12 \mu\text{m}$ 。

我国从 50 年代起一些单位开始在实验室少量浇铸自用滤膜,60 年代自来水公司和一些科研单位小型试制和应用了 MFM,70 年代末期上海医药工业研究院对 MFM 进行了较系统的研究,在医药工业、生物化学等领域开始推广应用了 MFM,目前我国已形成了 MFM 的商品生产。“七五”期间,国家科委把 MF 膜组件的研制列入国家“七五”计划,以改变 MF 滤芯主要依靠进口的状况。我国于 1985 年开始研制折叠 MFM 滤芯,已有数家单位投入生产。随着滤芯的国产化,为国家节约了大量外汇^[22]。

2 MFM 在食品与发酵工业中的应用

2.1 MFM 在啤酒工业上的应用

啤酒膜过滤技术是近 10a 来发展起来的新技术,主要用于啤酒的除菌过滤。实际应用表明,它有众多的优点:(1)设备体积小,投资省,企业能够承担并容易接受;(2)操作简便,过滤效率高;(3)改善啤酒风味和感官质量,过滤后的酒液不需杀菌即可灌装,节能节水节电;(4)由于省去热杀菌,可以减少因杀菌而造成的瓶损酒耗,可减轻废水处理的压力。在德国已有近百家企业用该技术,其中有 50 多套设备过滤效率达 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ 。我国也有许多厂家如钱江啤酒厂、青岛啤酒厂、北京燕京啤酒厂引进德国、日本的设备和滤膜,用于生产纯生啤酒,取得了极其显著的经济效益。

在啤酒企业中,微孔薄膜的除菌过滤是最终过滤。由于滤膜比较娇嫩,不能承受太高的过滤压差,吸附作用几乎没有,所以要求酒液先进行良好的预过滤,以除去其中大颗粒和大分子胶体物质。滤膜的过滤效率随预

滤质量和孔径不同而异,可在 $0.5 \sim 20 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的大范围之间波动,一次过滤酒量最高可达 $200 \text{ m}^3/\text{m}^2$,低者仅有 $5 \sim 6 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 。除菌效果也因孔径不同而异,根据 Hechler 的报道,除菌率在 $99.973\% \sim 99.992\%$ 之间。若每升待滤酒液中含有 1000 个细菌,经微孔滤膜过滤后,每百升啤酒只含 $8 \sim 27$ 个细菌。何国庆等曾用国产 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜,在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压差下,得出过滤效率为 $1.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,一次滤出酒量为 $6.5 \text{ m}^3/\text{m}^2$,显然,国产滤膜的通量仍然偏小,需要加以改进。浙江大学食品科技系在实验室用 $0.45 \mu\text{m}$ 国产膜进行除菌效果试验,得到了 99.99995% 的除菌效果,就此看并不亚于进口滤膜,但在实际生产中,工艺还有待进一步完善^[10]。

王守忠(1998 年)等利用聚碳酸酯膜及聚酯膜(PC,PET)对啤酒除菌效果进行了研究,实验表明,用 $1.0 \mu\text{m}$ 孔径的核孔膜可绝对截留啤酒酵母,使啤酒获得一定的生物稳定性;用 $0.4 \mu\text{m}$ 孔径的核孔膜可绝对截留大肠杆菌,使啤酒获得很好的生物稳定性,存放期可达 2 个月以上。初步的经济分析表明,用核孔膜过滤来提高啤酒生物稳定性具有较好的应用工业前景^[11]。

2.2 MFM 在黄酒、酱油等生产中的应用

黄酒在我国具有很长的酿造历史,黄酒除可直接饮用外,还可入药或作调味品,但由于黄酒是一种非蒸馏酒,所以未经处理的原酒中含有大量的混浊物、胶体物、细菌及其他微生物。为提高酒的品质,延长存放时间,一般需将原酒进行过滤、灭菌后方可投入市场。王树森(1988 年)等用微孔过滤方法进行除菌,以代替传统的棉饼过滤及热灭菌法。他们采用每小时产净化酒 250 kg 的小型生产装置进行生产性试验,通过近 1a 的间隔性运转试验,证明用微孔过滤法对黄酒进行净化和除菌,不但可以克服传统处理方法的部分缺点,并且还可提高酒的品质^[12]。

酱油是我们东方人日常饮食常用的调味

料,过滤是酱油制造过程中重要的步骤。台湾大学食品科技研究所的田钦仁等利用板式膜分离设备,装配高分子聚合膜生产传统酱油及澄清生酱油。实验结果显示,若生产澄清的熟酱油,就先加热生酱油,然后经沉降处理,取上滤液用孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 聚合膜过滤之。膜过滤时在操作压力 $400\ \text{kPa}$ 及进料流速 $170\ \text{L/h}$ 的条件下,透流率随着重量浓缩倍数 WCR (最初进料 W 与滞留液浓缩至时间 t 时重量 W_t 之比值)之增加而降低,当 $\text{WCR} = 3$ 时,熟酱油及生酱油之透流率分别为 $8\ \text{L/h}\cdot\text{m}^2$ 及 $20\ \text{L/h}\cdot\text{m}^2$,除微生物大多被滞留外,酱油中主要色香味成分大部分可通过膜,产品符合台湾公定(CNS)甲级酱油标准^[13]。

日本酿造酱油业研究所用 MFM,超滤膜(UFM),反渗透膜(ROM)处理酱油与灭菌后的酱油,以改善酱油的质量。研究表明:膜的孔径越大,酱油透过速度越快。膜经 0.1% 氢氧化钠清洗后的回复性, MFM 比 UFM 低。用微孔过滤膜处理,酱油的总氮、盐分、糖度、色素及酶活性等成分几乎不变,酱油无杂味,清澈,风味提高。使用 $0.2\ \mu\text{m}$ 的微孔过滤膜,微生物几乎被除去,经储藏 6 个月后也不会发生沉淀。用超滤膜处理酱油可使其变得澄清,色淡,在储藏过程中能防止沉淀产生。用反渗透膜处理的酱油色泽明显变淡,总氮减少 80% ,鲜味减少,盐味增加。

2.3 MFM 在萃取发酵中的应用

酵母菌厌氧发酵生产乙醇是一个典型的产物抑制反应,主要代谢产物乙醇在发酵过程中逐渐积累并导致细胞的生物活性的降低,当乙醇浓度达到某一临界浓度后,抑制明显加强,使乙醇生产停止并最终导致酵母菌的死亡,传统上只能采取低糖间歇发酵,因此产物乙醇浓度相应较低。这一发酵工艺速度慢,生产能力低,下游处理量大,采用精馏回收乙醇的能耗高达乙醇生产总成本的 $30\% \sim 40\%$,大规模生产设备投资过大。

膜萃取发酵生产乙醇是 80 年代中期开始出现的新兴技术。Cho 和 Shuler^[19] 首先

研究用一个由 3 层平板微孔分离膜构成的膜生物反应器来萃取发酵乙醇,这一反应器将气体、酒精酵母发酵液、萃取剂加以分隔,以磷酸三丁酸为萃取剂在反应系统中循环使用,膜萃取与发酵同时进行。Jeon 和 Lee^[20] 曾研究了非多孔硅胶膜管用于丙酮-丁醇-乙醇的萃取发酵。实验以观察到总的营养利用率提高了 23% 。但经过一段时间后由于不能通过硅膜萃取的毒性物质的积累,发酵不再进行。此外,较高的传质阻力也是一个难以克服的问题。

Frank 和 Sirkar 首先引进了中空纤维膜萃取发酵(HFEF)的概念,然而在采用低浓度葡萄糖基质和选用邻苯二甲酸二丁酯作萃取剂的条件下的实验结果并非十分令人满意,但是 Frank 模型正确地预言了在 HFEF 中萃取发酵产率提高的趋势。在此基础上,Kang 等进行了高浓度葡萄糖基质的研究,结果如下:在基质流量为 $9\ \text{mL/h}$ 下,当萃取剂与发酵液流量比从 0 上升到 3 时,进口葡萄糖浓度从 $123\ \text{g/L}$ 下降到 $41\ \text{g/L}$,随着该流量比的上升,乙醇产率提高的趋势更为明显,Shukla 等^[21] 研究了用 2-乙基-1-乙醇作萃取剂的丙酮-丁醇-乙醇中空纤维膜萃取发酵,发现总生产能力提高达 40% 以上。上述结果充分显示了采用 HFEF 生产乙醇在技术上的潜在优势。

在我国,毕自强等对中空纤维膜在萃取发酵乙醇中的应用进行研究,取得了较好的效果,但有待于进一步改进中空纤维生产工艺,合理设计反应器,有效、及时去除 CO_2 以维持发酵速度,深入了解和完善中空纤维膜长期操作下的传质系数和通透性能。

2.4 MFM 在食品微生物学检验上的应用

污染后有致病菌的水样或增菌培养液经无荧光 MFM 过滤,将致病菌富集在滤膜表面,直接在滤膜上进行荧光抗体染色。用显微镜快速测定,一般在 $1\ \text{h}$ 内得出初步结果。国外用孔径 $0.22\ \mu\text{m}$ NC 型微孔滤膜分析自然放牧区牲畜饮水中特定致病菌。粪便污染

的水源除大量致病菌外,还带有病毒,它们和致病菌的比例在地面污染水中为 1 5 0000,由于病毒含量很少,常规方法分离较困难。如利用膜分离技术,可使病毒富集后分析,用孔径 0.054 μm 滤膜可分离 100 ~ 200 nm 病毒。在水样中加入一定浓度电解质 (200 mg/kg Ca²⁺),用大孔径与小孔径 0.45 μm MFM 串滤使病毒吸附在滤膜上,用 5 ~ 10 mL 3% 牛肉浸液将膜上病毒洗下。此法分离率很高,可以使滤液中测不出病毒^[8,9]。目前在西方国家,微孔滤膜在饮料的卫生检验中得到了广泛的应用。

2.5 MFM 在其它方面的应用

微孔过滤技术还在食品化学分析领域得到了广泛的应用,如制糖工业中糖色度的测定,蛋白质的分析等等。另外,食用油的精滤使用了微孔过滤技术后,油的质量得到了很大的提高。近年来,错流式微孔过滤技术还在大规模培养生物细胞的分离中得到了应用^[16,17]。微孔过滤技术作为新型的分离单元操作正显示出其美好的应用前景^[14,15,18]。

参 考 文 献

- 1 朱长乐等. 膜科学技术. 杭州:浙江大学出版社, 1992
- 2 化学工程手册编委会. 薄膜过程. 北京:化

学工业出版社, 1987

- 3 郑领英. 大学化学, 1991, 6(5):2
- 4 华遥足. 现代化工, 1985, 1:38~42
- 5 里查得 诺贝尔. 净水技术, 1988, 1:40
- 6 Drioli E et al. Desalination, 1985(53):337~346
- 7 Lefebvre M S et al. International Congress on Membrane Process. Tokyo, 1987
- 8 唐振球. 膜分离科学与技术, 1983, 3(3):49~53
- 9 潘娟瑛. 上海环境科学, 1992, 11(9):20
- 10 何国庆. 94' 国际酒文化学术研讨会论文集, 杭州:浙江大学出版社, 1994. 181~186
- 11 王守忠. 酿酒, 1988, 1:27~33
- 12 王树森等. 食品与发酵工业, 1989, 4:59~63
- 13 田钦仁等. 台湾食品科学, 1993, 19(4):466~474
- 14 Edward C et al, Tappi Journal, 1988, 4:123~128
- 15 Defrise D and Gekas V. Process Biochemistry, 1988, 8:105~116
- 16 Brown D E, and Kavangh P R. Process Biochemistry, 1987, 8:95~100
- 17 Warren P K, Macdonald D G, Hill G A. Process Biochemistry, 1991, 26:337~342
- 18 Bowen W R, Gan Q. Biotechnology and Bioengineering, 1991, 38:688~689
- 19 Cho T, Shuler M L. Biotechnology Progress, 1986, 2:53
- 20 Jeon YJ, Lee Y Y. Acad. of Sci. Biochem. Eng., 1987, 5:536
- 21 Shuklu R et al, Biotechnology and Bioengineering 1989, 34:1158
- 22 顾久传等. 水处理技术, 1991, 17(4):263~267

Application of Microporous Filter Membrane in the Food and Fermentation Industry

He Guoqing Hu Zheng

(Department of Food Science and Technology, Zhejiang University, Hangzhou, 310029)

ABSTRACT The microporous filter membrane (MFM) and its developing history were introduced in this paper. The application of MFM in the beer industry, production of rice wine and soy sauce, extraction fermentation and food microbiological examination were summarized in detail.

Key words microporous filter membrane (MFM), food industry, fermentation industry