

膜分离技术在食品工业中的应用研究进展

罗世龙^{1,2}, 张中¹, 韩坤坤^{1,2}, 张榴萍², 王孟亚¹, 何立军²

(1. 中储粮镇江粮油有限公司, 江苏镇江 212006; 2. 中储粮镇江粮油质量检测中心有限公司, 江苏镇江 212006)

摘要 膜分离技术是一种新型的分离净化技术, 具有环境友好、低耗节能、操作简便、自动化程度高等优点, 极具发展潜力, 日益受到研究者的关注和重视。膜分离技术可以实现常温操作下对物质进行高效分离, 可保持被分离物质原有的性质、生理活性和功效成分, 在食品工业中得到了越来越广泛的应用。对膜分离技术的原理、特点及其在油脂加工、乳制品、调味品、功能性成分及食品加工废水等食品工业中的应用进行综述, 并就其发展应用前景进行展望。

关键词 膜分离技术; 原理; 特点; 食品工业; 应用研究

中图分类号 TS201.1 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)06-0043-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.06.012



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research Progress of Application of Membrane Separation Technology in Food Industry

LUO Shi-long^{1,2}, ZHANG Zhong¹, HAN Kun-kun^{1,2} et al (1. Sinograin Zhenjiang Oils & Grains Co., Ltd., Zhenjiang, Jiangsu 212006; 2. Sinograin Zhenjiang Grains & Oils Quality Testing Center Co., Ltd., Zhenjiang, Jiangsu 212006)

Abstract Membrane separation technology is a new separation and purification technology, which has the advantages of environmental friendliness, low energy consumption, simple operation and high degree of automation. It has great potential for development and has been paid more and more attention by researchers. Membrane separation technology can achieve high-efficiency separation of substances at room temperature, and maintain the original properties, physiological activities and functional components of the separated substances. It has been widely used in food industry. In this paper, the principle and characteristics of membrane separation technology and its application in food industry such as oil processing, dairy products, condiments, functional components and food processing wastewater were reviewed, and its development and application prospects were prospected.

Key words Membrane separation technology; Principle; Characteristics; Food industry; Application research

膜分离技术是一种新兴的学科技术。1748年法国科学家首次发现动物膜, 1960年Lobe和Sourirajan制备出高性能非对称的醋酸纤维素反渗透膜, 并首次用于海水的淡化, 膜分离技术的研究逐步由实验室研究发展到工业应用范围^[1]。随着高分子材料科学的迅猛发展, 膜技术被誉为20世纪末至21世纪中期最有发展前途、甚至可能将引起一次工业革命的重大生产技术。我国已经成为世界膜技术发展最活跃、膜工业增长最快、膜应用市场最大的地区之一, 但在核心膜材料的研发与生产方面, 与国际先进水平相比还有较大差距, 高端膜材料基本依赖进口^[2]。该研究主要对膜分离技术的原理和特点进行简要介绍, 并对膜分离技术在粮油、乳制品、果蔬产品、调味品、功能性成分及食品加工废水等食品工业中的应用进行综述, 并就其发展应用前景进行展望。

1 膜分离技术的原理

膜分离技术主要是利用天然或人工合成的高分子薄膜, 以外界能量或化学位差为推动力对液液、气气、液固、气固等体系中的不同组分进行分离、纯化、富集的一项新技术^[3]。膜材料的研制方法、膜分离过程的研究及膜技术的应用种类多种多样, 但在工业上膜分离技术一般可分为微滤、超滤、纳滤和反渗透等。分离类型不同, 其作用机理也不尽相同, 不同的分离技术虽各具优势和特点, 但其基本原理都是以高分子膜的选择透过性为基础, 以浓度差、压力梯度或电势梯度作为推动力, 在膜相际之间进行传质, 从而达到不同组分的

分离、纯化的目的^[4-5]。

2 膜分离技术的特点

对各种膜分离技术过程进行考察, 总结现代膜分离技术特点为: 在常温下即可进行, 对于热敏性物质的分离、分级、提纯和浓缩有较大的优势, 同时对于物质本身的色泽香味影响较小; 在物质分离过程中没有相变的改变, 不会产生二次污染, 能量消耗相对较低, 分离效率高, 还具有冷杀菌的潜力^[6]; 应用范围广泛, 对于特殊溶液体系的分离同样适用; 大多采用压力作为推动力, 装置相对简单, 容易操作, 自动控制, 故障处理方便。膜分离过程在一个闭合回路中运行, 外界影响小^[7]。

3 膜分离技术在食品工业中的应用

食品工业与其他工业的加工形式有较大区别, 食品工业食品安全等级要求高, 加工过程需尽可能保持原材料的营养元素, 减少有害物质产生, 减少外来因素对加工过程的不利影响。成熟的膜材料及分离技术因其常温进行无需高温、无相变反应、能耗低等优势, 可满足食品工业的要求, 在食品工业中有较为广泛的应用^[8]。

3.1 在油脂加工中的应用 膜分离技术在植物油脂精炼的脱胶、脱酸、脱色等工艺中均有应用, 根据膜材料的截留性可制备大豆浓缩磷脂、大豆分离蛋白和多肽等, 某些制备条件苛刻的特种油料及副产物也可采用膜分离技术进行实际生产。

3.1.1 植物油脂精炼工艺过程。 陈佳丹^[9]以醋酸纤维素(CA)、聚砜(PS)为原料研究制备醋酸纤维素超滤膜、聚砜超滤膜和PS/CA共混超滤膜, 并进行菜籽油脱胶, 其脱胶率分别可达88.2%、89.9%和88.7%; 孙海燕^[10]制备了聚砜(PS)/

基金项目 镇江市重点研发计划项目(GZ2017006)。

作者简介 罗世龙(1985—), 男, 河南洛阳人, 高级工程师, 硕士, 从事粮油检验及油脂新技术开发研究。

收稿日期 2020-11-09

SiO₂ 杂化平板超滤膜并将其应用于菜籽油的脱色处理,提出了膜法油脂脱色新工艺;孙艳芝^[11]针对正己烷/大豆油混合物体系的特性,制备出了耐有机溶剂、耐油、分离性能优良且具有长期操作稳定性的膜材料。

3.1.2 特种油脂制备。郭雄^[12]以橡胶籽仁为原料,研究超滤膜法进行橡胶籽毛油脱胶及蛋白制备的工艺方法,其橡胶籽毛油脱胶最佳工艺条件为膜孔径 10 kDa、混合液中油的质量分数 37%、操作压力 0.23 MPa,此条件下磷脂的截留率可达 96.51%。超滤膜法制备橡胶籽蛋白的清蛋白、球蛋白、谷蛋白、醇溶蛋白的截留率分别可达 97.16%、99.09%、97.01% 和 97.01%;李猷^[13]以 10 000 Da 截留分子量的无机陶瓷膜为膜材料,采用生物法耦合膜技术进行茶籽油提取,得到了质量符合一级压榨成品茶籽油国家标准的茶籽油产品,但其提取率有待提高,其提取条件为进口压力 2.0 MPa、出口压力 1.0 MPa、流量 65 L/min、温度 90~95 °C、提取油脂的磷脂含量 1.53 mg/kg、酸价为 0.39 mg/g;刘红波等^[14]利用膜分离技术对沙棘籽油进行精制并考察其适用性,研究发现分子量 30 000 Da 的超滤膜适合于沙棘籽油的精制,其磷脂的截留率可达 90%以上,并能在一定程度上降低沙棘籽油的酸值和皂化值,提高其稳定性。

3.1.3 油料副产物制备。刘方波^[15]采用无机膜分离技术,以饲料级浓缩磷脂为原料,针对磷脂工业化生产中的脱胶、脱色、脱溶、脱油等问题,进行高品质磷脂产品开发,建立了高效膜法生产高品质食品级浓缩磷脂和粉末磷脂的技术;李丹^[16]利用微滤和纳滤技术分离纯化棉籽蛋白酶解液中的多肽,棉籽蛋白多肽经微滤除杂后,纯度可从 86.3%提高至 91.3%;对棉籽蛋白透过液进行纳滤,得到的最优纳滤条件为跨膜压差 1.2 MPa、浓缩倍数为 8 倍左右、温度 50 °C,此条件下无机盐和多肽的截留率分别为 70%和 90%。

3.2 在乳制品中的应用 膜分离技术可以进行细菌及孢子直径范围内的截留,实现对乳制品的冷灭菌,具有受热强度低、营养保留度高等优点,可在分离、蒸发或萃取等工段上替代传统的乳品工艺^[17-18]。房天琪^[19]利用膜分离技术实现了低脂酸奶的制备,其从乳清中直接分离制备得到热聚合液态的浓缩乳清蛋白(PLWP),用作脂肪替代物。刘选东^[20]通过膜分离技术对牛乳乳糖进行高效脱除制备出低乳糖牛乳,通过膜元件参数筛选,在不同工艺参数下进行超滤、纳滤膜分离优化,在最优条件下超滤乳糖脱除率可达 80%,纳滤乳糖截留率可达 81.5%。孔凡丕^[21]采用孔径 1.4 μm 陶瓷微滤膜对原料乳进行微滤处理制备出 UHT 乳和低热乳粉,并对乳中体细胞、微生物及耐热性酶类的变化情况进行了研究,结果表明,在低热乳粉的生产中,可以利用微滤除菌代替传统的低热处理。杨宝雨^[22]采用微滤工艺比较研究了不同膜孔径下脱脂羊乳中乳蛋白的分离效果以及全脂羊乳中乳糖和其他组分的分离效果,制备的无乳糖羊奶中乳糖含量为 0.18%,蛋白质含量为 9.95%,脂肪含量为 10.44%,钙含量为 973.3 mg/L,固形物含量为 23.16%。

3.3 在调味品中的应用 膜分离技术采用无相变的高效、节

能的膜材料,在调味品加工中可用于成分提取和物质澄清等,相应的研究和应用越来越多。鲁珍^[23]结合酶解和膜分离技术,以缙丝蚕蛹为原料制备呈味肽和呈味基料,在最佳工艺条件得到酶解液的基础上,采用截留分子量为 1 kDa 的超滤膜进行超滤时,截留液的鲜味及醇厚感最强。董玲燕^[24]以酱油渣为原料,利用溶剂萃取法提取大豆异黄酮后,采用 20 kDa 超滤膜进行分离纯化,除色效果较佳。夏军^[25]采用纯碳化硅超滤膜过滤用于黄酒的除菌,在不升温情况下实现了对致病菌的完全去除,改善了黄酒的保鲜问题,膜过滤后的澄清酒液中的总糖、总酸、酒精度、γ-氨基丁酸和儿茶素等功效成分、乙酸乙酯和正丙醇等风味物质与原酒液相比含量变化极小。

3.4 在功能性成分提取上的应用 膜分离技术具有常温操作和高效节能等优势,在食品功能性成分的提取上得到了一定程度的应用。Nair 等^[26]采用膜技术从整虾、虾头或加工废水中提取出了富含虾青素的虾油。徐龙生^[27]以低档的乌龙茶为试验材料,采用多级膜过滤探索茶多酚的提纯与浓缩工艺,考察了超滤、纳滤和正渗透对茶多酚提纯与浓缩效果的影响。吴刘健^[28]分别采用 3 500 Da 超滤膜和 150 Da 纳滤膜进行大蒜素的膜分离纯化工艺研究,超滤膜分离产品的大蒜素含量和得率分别为 5.8%和 0.17%,纳滤膜分离产品的大蒜素含量和得率分别为 13.4%和 0.17%,大蒜素透过率达 90%以上。王丽萍^[29]采用超滤膜技术对草鱼皮胶原蛋白提纯过程进行研究,选用聚偏氟乙烯和聚砜为膜材料制备出截留分子量不同的 PS 超滤膜,实现了对鱼皮胶原蛋白的逐级分离。Chen 等^[30-33]采用陶瓷纳滤膜对低聚果糖进行提纯,分别研究制备了 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 等陶瓷纳滤膜,对果糖、葡萄糖、蔗糖、果三糖、果四糖和果五糖等均实现了一定程度的截留。

3.5 在食品加工废水中的应用 食品工业加工产生的废水中一般含有较高浓度的蛋白质和糖类等成分,有机物质含量较高,可根据物质成分的不同选择不同膜分离技术对废水进行处理,并对有机物质进行回收和利用^[34-36]。赵芳^[37]以聚合氯化铝铁(PAFC)为材料,采用膜分离技术对泡菜废水的处理进行研究,在最优条件下总磷(TP)、COD 和氨氮(NH₃-N)的去除率分别可达 92.5%、83.9%和 47.0%。林龙^[38]采用絮凝沉淀结合微滤-纳滤膜分离技术,建立了从鳃鱼蒸煮液分离氨基酸和蛋白质等营养物质的方法,氨基酸和蛋白质的回收率分别可达 70.74%和 46.64%。张博^[39]采用反渗透膜工艺对不同的农副产品加工废水处理进行研究,取得了较好的效果,肉类加工废水和乳制品废水的出水 COD、总磷和出水硬度去除率均达到 90%以上,水质符合回用水标准。丁赫^[40]采用膜分离技术对蒜片加工废水的处理进行研究,建立的废水超滤净化处理系统可将不同规格的超滤膜串联,废水的糖浓度、COD、BOD 和浊度的下降幅度分别可达 99.6%、99.7%、99.8%和 100%,实现了废水排放符合国家标准的要求,同时还可对废水中的资源物质进行有效提取利用。

4 前景与展望

在食品工业中,随着对高产品质量和低生产成本要求的

不断提高,具有常温操作、能耗低、环境友好、分离效率高等优点的膜分离技术越来越受到生产者和研究者的关注,膜分离技术的开发和应用逐渐成为研究的热点,具有广阔的应用前景和市场潜力,未来将可能取代传统的低效分离技术。膜分离技术虽然在食品工业中有了一定程度的应用,但作为一门相对较新的技术,其仍有一些亟待解决的关键问题,在膜的选择性上,需要开发出功能高分子膜材料和无机膜材料;在膜渗透的抗污染性和膜过程强化上,还存在着膜通量的稳定性不高和产值比的问题。此外,膜分离技术还较为普遍地存在着膜孔易堵塞、膜表面黏性附层等膜污染问题,如何有效地降低膜污染和延长膜寿命,还需要针对性地进行研究。

随着现代科学技术的不断发展,膜分离过程的技术研究会不断深入,新型高效的膜材料将不断被开发出来,在膜分离技术的逐渐完善过程中,其在食品工业中的应用将更加广泛。

参考文献

- BAKER R W. Research needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward [J]. *Journal of membrane science*, 2010, 362(1/2): 134-136.
- 万印华,沈飞,苏仪,等.高性能膜分离材料、膜过程强化关键技术及装备的研制与应用[J]. *科技促进发展*, 2015(3): 369-373.
- DAUFIN G, ESCUDIER J P, CARRÈRE H, et al. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry [J]. *Food and bioproducts processing*, 2001, 79(2): 89-102.
- PATEL S. Emerging trends in nutraceutical applications of whey protein and its derivatives [J]. *Journal of food science and technology*, 2015, 52(11): 6847-6858.
- XING R, HO W S W. Crosslinked polyvinylalcohol-polysiloxane/fumed silica mixed matrix membranes containing amines for CO₂/H₂ separation [J]. *Journal of membrane science*, 2011, 367(1/2): 91-102.
- 张磊,张雪梅,张卫江,等.膜过滤中操作条件对过滤阻力的影响[J]. *化学工程*, 2005, 33(4): 60-62.
- 陈献富,季华,范益群.纳滤膜在功能性低聚糖分离纯化中的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 394-403.
- 李泓,张玉忠,梁晴晴.高分子膜在大豆蛋白制备中的应用[J]. *山东化工*, 2019, 48(21): 68-69, 72.
- 陈佳丹.超滤膜的制备及其在菜籽油脱胶中的应用[D].武汉:武汉工业学院, 2012.
- 孙海燕.聚砜类超滤膜的制备及其在油脂脱色中的应用[D].武汉:武汉工业学院, 2011.
- 孙艳芝.膜分离技术在油脂浸取溶剂回收中的应用研究[D].曲阜:曲阜师范大学, 2011.
- 郭雄.橡胶籽油及蛋白的制备研究[D].武汉:武汉轻工大学, 2018.
- 李猷.生物法耦合膜技术提取茶籽油的研究[D].武汉:湖北工业大学, 2008.
- 刘红波,唐志书,宋忠兴,等.膜分离技术对沙棘籽油精制的初步研究[J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(2): 124-130.
- 刘方波.无机膜制备高品质磷脂研究及工业化生产[D].无锡:江南大学, 2012.
- 李丹.膜技术分离纯化无毒棉籽蛋白多肽的研究[D].武汉:湖北工业大学, 2011.
- 姜竹茂,杨宝雨,芦晶,等.基于陶瓷膜技术的羊乳酪蛋白和其他组分的高效分级分离[J]. *食品科学*, 2019, 40(23): 130-136.
- 任向东,王春燕,牛世祯,等.膜分离技术在乳品工业中的应用前景[J]. *现代食品*, 2020(16): 55-60.
- 房天琪.液态浓缩乳清蛋白的制备与功能特性修饰及应用研究[D].长春:吉林大学, 2019.
- 刘选东.基于膜分离技术的低乳糖牛乳制备[D].合肥:安徽农业大学, 2016.
- 孔凡丕.微滤除菌技术提高乳品品质的研究[D].北京:中国农业科学院, 2011.
- 杨宝雨.基于陶瓷膜技术的羊乳膜分离工艺研究[D].烟台:烟台大学, 2019.
- 鲁珍.以酶解—超滤蚕蛹蛋白制备呈味基料的研究[D].湛江:广东海洋大学, 2013.
- 董玲燕.酱油渣中大豆异黄酮的分离与纯化[D].广州:华南理工大学, 2012.
- 夏军.膜分离除菌技术对房县黄酒风味物质的影响研究[D].武汉:湖北工业大学, 2018.
- NAIR S, GAGNON J, PELLETIER C, et al. Shrimp oil extracted from the shrimp processing waste reduces the development of insulin resistance and metabolic phenotypes in diet-induced obese rats [J]. *Appl Physiol Nutr Metab*, 2017, 42(8): 841-849.
- 徐龙生.基于多级膜过滤的茶多酚提纯与浓缩工艺研究[D].厦门:集美大学, 2014.
- 吴刘健.大蒜素测定及膜分离纯化工艺研究[D].南昌:南昌大学, 2006.
- 王丽萍.膜分离在草鱼皮胶原蛋白提取中的应用[D].武汉:武汉轻工大学, 2013.
- CHEN X F, ZHANG W, LIN Y Q, et al. Preparation of high-flux γ -alumina nanofiltration membranes by using a modified sol-gel method [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2015, 214: 195-203.
- CAI Y Y, CHEN X F, WANG Y, et al. Fabrication of palladium-titania nanofiltration membranes via a colloidal sol-gel process [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2015, 201: 202-209.
- DA X W, CHEN X F, SUN B H, et al. Preparation of zirconia nanofiltration membranes through an aqueous sol-gel process modified by glycerol for the treatment of wastewater with high salinity [J]. *Journal of membrane science*, 2016, 504: 29-39.
- LU Y W, CHEN T, CHEN X F, et al. Fabrication of TiO₂-doped ZrO₂ nanofiltration membranes by using a modified colloidal sol-gel process and its application in simulative radioactive effluent [J]. *Journal of membrane science*, 2016, 514: 476-486.
- 刘娜,彭黔荣,杨敏,等.膜分离技术在食品废水处理和生产中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(3): 114-118.
- 成芃荣,周云超.膜分离技术在饮用水处理中的应用综述[J]. *广州化工*, 2020, 48(14): 25-26, 30.
- 李慧蓉,王利强,吕小妹.膜分离技术回收大豆乳清废水中活性成分的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(23): 10873-10874.
- 赵芳.膜分离技术处理泡菜废水的试验研究[D].雅安:四川农业大学, 2012.
- 林龙.鲢鱼蒸煮液膜浓缩技术研究[D].杭州:浙江工业大学, 2013.
- 张博.反渗透工艺深度处理农副产品加工废水并回用的试验研究[D].沈阳:沈阳建筑大学, 2015.
- 丁赫.膜方法处理蒜片加工废水的研究[D].泰安:山东农业大学, 2015.