

聚芳醚砜酮微滤膜 在酱油除菌中的应用

田 婧, 杨大令, 张守海, 靳 钊, 蹇锡高*

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁大连 116001)

摘要: 选择聚芳醚砜酮(PPEsk)中空纤维微滤膜对酱油原液进行除菌实验, 代替其传统工艺中高温灭菌-静置沉降-多次过滤等工艺, 考察了滤膜的除菌效果及操作参数(压力、温度、时间等)对渗透通量的影响, 选择了冷、热水反洗和碱液清洗的方法对污染膜进行再生处理, 并对反洗效果进行了考察比较, 确定了最佳操作参数。结果表明, 任何情况下滤膜的除菌率均达到 100%。最佳操作压力为 0.07MPa, 可选择的操作温度范围较宽, 在近 30h 内膜渗透通量变化较小, 表现出较强的耐污染性, 热水及碱液反洗均有很好的再生效果, 渗透通量恢复率高至 100%, 而碱洗更佳。滤膜具有耐污染性、可长期操作性、耐高温性及耐碱腐蚀性等优良特性。

关键词: 聚芳醚砜酮(PPEsk), 微滤膜, 酱油, 除菌, 反洗

Abstract: A hollow fiber micro-filtration membrane of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPEsk) was chosen to filter the bacteria from soy sauce which is untreated by heat. The effect of bacteria separation was studied, and also the operating conditions (such as pressure, temperature and time), which contribute to the definition of the optimal operation conditions. Using different back-washing methods - cold water, hot water and alkali lye to revive the membrane. It showed that the separation rate of bacteria from oil sauce was 100% - no matter in what operation conditions; The optimal conditions were pressure of 0.07 MPa and temperature of about 40 °C; The decline of permeation flux was smooth; All the back-washing methods worked well, while the NaOH back-washing made the best recovery of flux; Multi-operating helped develop the full potential of membrane; This micro-filtration membrane was concluded of anti-multi-operation ability, anti-heated, anti-chemical-destroy ability and other good abilities.

Key words: PPEsk; micro-filtration membrane; soy sauce; bacteria separation; back-washing

中图分类号: TS264.2*1 文献标识码: B
文章编号: 1002-0306(2007)07-0072-04

用微滤代替酱油的高温灭菌(酵母菌、大肠菌群、霉菌及其它致病菌^[1,2]), 不仅能达到灭菌目的, 还可避免产生焦糊气味、灭菌器结垢及有效成分的损

收稿日期: 2006-12-11 * 通讯联系人

作者简介: 田婧(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 膜材料在食品方面的应用。

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA334020-3)。

失^[3]。应用微滤技术, 减小占地面积, 简化工序, 缩短料液处理时间, 提高效率, 降低成本。国外已有研究^[4], 日本在八十年代已将超滤应用于酱油生产, 国内的研究也日渐成熟, 有的甚至应用于工业生产^[5,6]。在膜科学领域, 研制耐温的微滤膜成为本世纪的第一难题。实验选用的 PPEsk(聚芳醚砜酮)中空纤维膜, 是大连理工大学高分子材料系研发的新型耐高温高分子材料膜, 具有耐高温、耐酸碱腐蚀、减少污染等优点, 可直接应用于需要高温操作的场合(如污染膜再生工序的高温清洗剂灭菌反洗等)^[7,8]。实验取得了理想的分离效果。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

酱油原液 由大连调味食品厂购得; 微滤中空纤维膜 PPEsk 由大连理工大学化工学院高分子材料系自行研制, $\lambda=0.58$, 成膜, 截留微粒孔径为 0.2 μm , 截留分子量约为 90kDa; NaOH 及其他化学试剂均为市售分析纯。

LanGe-Pump YZ2515、ZT60-600 型蠕动泵 由保定兰格恒流泵有限公司生产。

1.2 装置简图

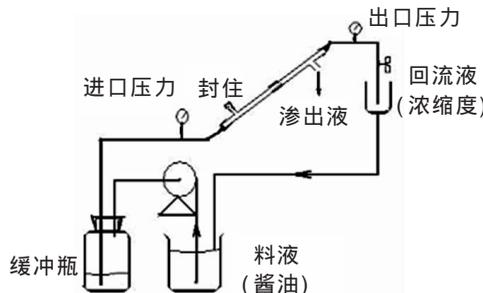


图1 过滤工艺装置简图

1.3 预处理作用及方法

酱油原液的预处理, 用布氏漏斗或离心机进行粗滤, 除去酿造过程中引入的以及后来滋生的大颗粒杂质及霉花。

2 结果与讨论

表1 原液及滤出液菌落含量列表

	即刻检验	10d	1个月	3个月	7个月
原液菌含量(10^3 个/mL)	2	10	无法计数	无法计数	无法计数
滤出液抽样菌含量(10^3 个/mL)	0	0	0	0	0

注:培养基为营养琼脂培养基。

2.1 微滤分离膜的除菌效果

选择平板计数法,用两种培养基(营养琼脂和酱油原液琼脂培养基^[9])对PPESK微滤膜滤后滤出液的菌落含量进行了考察。结果表明,除菌效果非常理想,各种状态下的膜(新膜、陈膜、干膜、湿膜等)滤出液除菌率均达100%。

滤出的无菌酱油,未添加任何防腐剂,在常温、普通环境下密封保存,分别在10d、1个月、3个月、半年后进行菌落含量测试,细菌滋生率均为零,如表1。这也说明,滤出的酱油为零菌含量,只要密封得当,较易保存。

2.2 膜分离过程中操作参数的考察

系统操作中,压力和温度是对渗透通量影响最大的两个因素,因此重点考察。

2.2.1 操作压力 通过进口压力 P_i 考察系统压力对渗透通量的影响,图2为微滤膜过滤酱油时,渗透通量随压力的变化关系图。

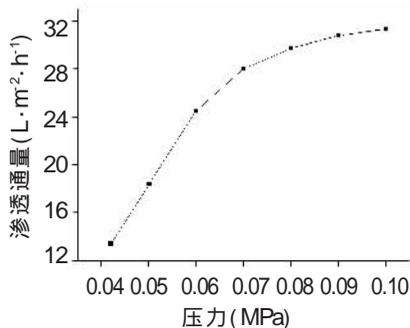


图2 压力对渗透通量的影响

如图2所示,系统压力 P_i 从0.04MPa到0.10MPa变化过程中,膜的渗透通量变化的整体趋势随压力升高而增大,数值上升了约 $18L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$ 。在0.04~0.07MPa段,通量上升较快,基本呈直线趋势,而从0.07~0.10MPa段,通量上升趋势变缓,曲线斜率变小,此时,通量对压力的变化不再敏感。这是因为膜孔径大小分布不均,在较低压力下,较大的膜孔主要参与料液过滤,一些很小的膜孔几乎不参与,因此低压段通量对压力的变化较为敏感,当压力超过0.07MPa后,较大的膜孔作用几乎饱和,而此时较小的膜孔起主要作用,因此通量变化趋于平缓。

最佳操作压力:选择操作压力应处于图线转折处的0.07MPa处。综合考虑多次实验的结果,过程中通量略有衰减,以及尽可能选择一个较大通量等多种因素,实验选择的最佳操作压力为0.07MPa或更

大一些。

2.2.2 操作温度 操作压力为0.07MPa,考察温度从14~75变化段膜渗透通量的变化规律。

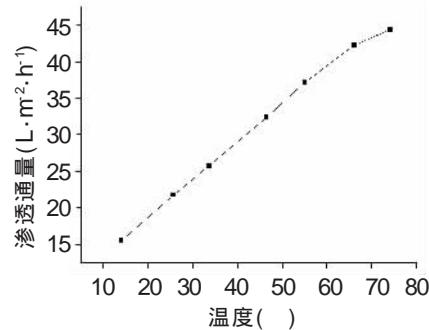


图3 温度对渗透通量的影响

如图3所示,渗透通量约从 $15L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$ 上升至 $45L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$,变化了约 $30L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$,通量与温度成正比关系。曲线整体趋势上升,变化明显。这是因为,随着温度的升高,料液的粘度下降,流动阻力减小,更易透过分离膜,使渗透通量增加;同时,随着料液温度的升高,膜的温度随之升高,膜孔尺寸变大,促进了渗透通量的增加。

温度的选择:如图3所示,料液温度越高,渗透通量越大,当温度升到85就达到高温灭菌的效果了,温度再升高,就容易破坏酱油的风味和有效成分了。因此,对于PPESK膜,温度选择范围较宽,在10~85均可。操作温度可根据具体需要具体选择。

2.3 膜过滤性能的考察

2.3.1 膜渗透通量随时间变化关系及通量衰减曲线 过滤过程中,随着料液不断透过分离膜,微生物及杂质被膜截留,附着在膜表面,造成污染。随着时间的延长,透过膜的渗透通量也逐渐衰减。

图4为渗透通量在近30h内的衰减曲线。通量从最初的 $27L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$ 衰减至 $24L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$,衰减比较

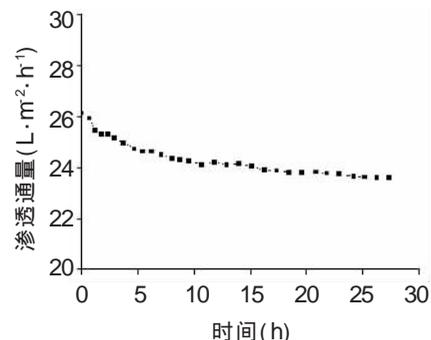


图4 渗透通量-时间关系

缓慢, 曲线趋势平缓, 说明 PPESK 膜过滤性能非常稳定, 抗污染能力较强, 能够在较长时间内保持着接近初始通量的状态进行工作。

2.4 膜的清洗及通量恢复情况

虽然 PPESK 膜有较强的耐污染性, 但考虑到膜的渗透通量及寿命问题, 需要定期对污染膜进行清洗, 使其恢复较高通量。

目前有物理、化学及生化等清洗方法, 实验选择较常用、低成本、操作简单的几种方法——冷、热水反洗、碱液反洗, 并根据反洗情况进行比较。

2.4.1 膜的污染 酱油原液中含有大量的微生物(酵母菌、霉菌、病毒以及其它一些有害菌群)及其代谢废物(霉花、死亡菌群的尸体等)和更大的固体杂质。代谢废物和固体杂质在微滤前的粗滤中除去大部分, 因此膜过滤的堵塞覆盖主要是微生物造成的。

2.4.2 冷、热水反洗 冷、热水反洗属于物理方法, 主要针对污染状况较轻, 或污染物易与滤膜分离等情况, 如被堵截在膜孔入口处或仅附着在膜表面的颗粒污染物。用冷、热水反洗滤膜, 通量均得到一定恢复。由于微生物大部分为活体, 对膜的附着力比一般污染物大, 膜再生的主要原理就是采用一定方法将微生物灭活, 附着力由生物性转为物理性, 然后使其脱离。冷水(室温, 约 25)反洗, 达不到灭菌的目的, 只能靠流体的流动冲掉膜表面及膜孔口处的附着不牢的菌体, 不能达到深层彻底清洗的目的, 通量不能完全恢复。因此, 冷水反洗只能作为预处理步骤或结合其它反洗方法一起使用。热水反洗, 当水温达到 100 左右时, 能起到一定灭菌作用, 热水通过膜孔到达另一侧的过程中, 会灭活膜孔深处的菌体, 使其随流体一同离开滤膜, 同时会灭活并冲掉膜表面的菌群。同时, 当热水通过滤膜时, 由于传热作用滤膜温度升高, 膜孔变大, 更易松动附着的微生物, 使其脱离。因此, 热水再生滤膜的效果较好。

2.4.2.1 反洗时间与通量恢复的关系 图 5 显示了热水反洗时间与通量恢复的关系。随着反洗时间的增长, 所恢复的渗透通量逐渐上升, 但趋势渐缓。这是因为反洗刚开始时, 主要除去的是附着力较弱和膜表面的菌群, 通量恢复较快, 随着反洗的进行, 污染

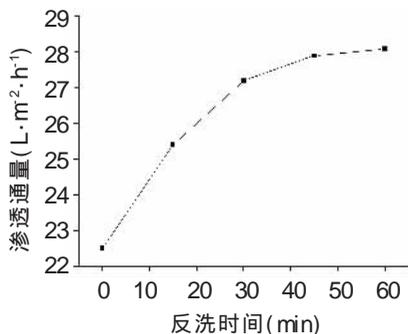
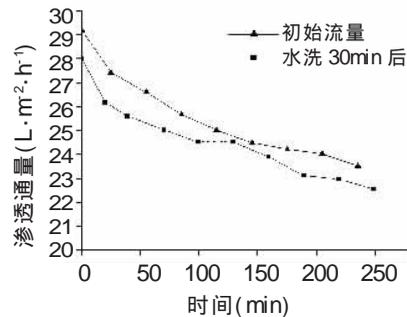


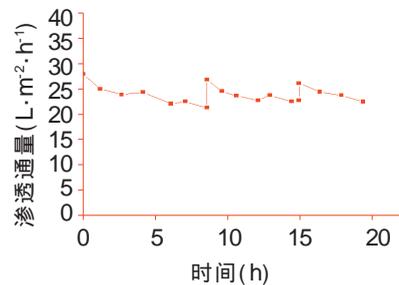
图 5 反洗时间对渗透通量的影响

物的数量在减少, 且剩余的较不易分离, 因此曲线渐缓。实验考察了反洗 1h 的情况, 反洗至 30min 的时候, 渗透通量已经恢复到接近初始水平(约 29L·m⁻²·h⁻¹)。因此, 选择反洗时间一般 30min 即可。

2.4.2.2 通量恢复情况 选择同一组件, 对其进行污染(过滤)反洗污染反洗...的反复操作。污染时间为 3~4h, 反洗时间 30min。



(a) 一次水洗 30min



(b) 多次热水反洗 30min

图 6 通量衰减图

图 6(a) 为反洗一次后, 通量恢复的情况。热水反洗后的渗透通量得到了较好的恢复, 基本达到初始水平, 曲线趋势也比较平缓。可以得到的结论是热水反洗后, 膜性能没有变化。

图 6(b) 为多次反洗后通量恢复及衰减图。可见操作多次中, 组件在反洗后仍能恢复至较高的通量, 且曲线下下降趋势也保持平缓, 说明 PPESK 中空纤维膜的耐操作性能相当好(寿命长), 即此材料有很好的耐高温性。

2.4.3 碱液反洗 菌类的适应生存环境一般为弱酸性环境(pH 6), 碱液反洗是破坏其生存环境, 并杀死微生物, 达到使其脱离滤膜的目的。酸、碱反洗均属于化学方法再生滤膜。为避免反洗后碱液的残留, 碱液反洗前后分别用温水反洗(冲洗)5~10min, $T_{H_2O}=40\sim50$, 碱液为 NaOH 溶液, pH=9~10, $T_{NaOH}=\text{室温}(28\sim30)$ 。

2.4.3.1 反洗时间与通量恢复的关系 图 7 为 1h 内通量随反洗时间变化的趋势(初始通量约为 26L·m⁻²·h⁻¹), 曲线整体为上升趋势, 如图所示, 在碱洗 15min 后渗透通量就已经恢复至接近初始通量的水平, 说明碱洗有较好的再生效果。

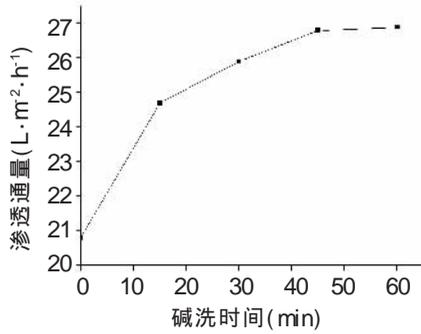
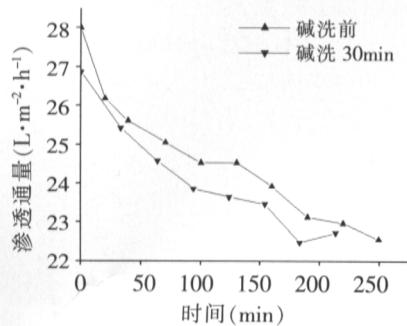
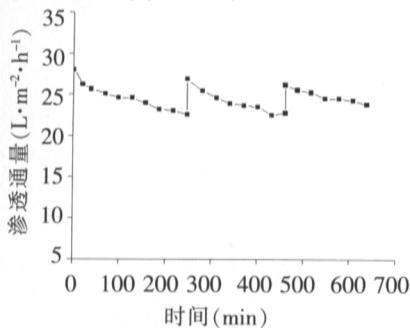


图7 碱洗时间对通量恢复的影响

2.4.3.2 通量恢复情况 操作方法同热水反洗。污染时间为4~5h, 反洗时间约30min (水洗5min+碱洗30min+水洗5min)。



(a) 一次碱洗30min



(b) 多次碱洗30min

图8 通量衰减图

图8(a)为反洗一次后衰减曲线图。反洗后基本恢复初始通量, 下降趋势一致。

图8(b)为多次操作通量衰减曲线图。如图所示, 每次反洗后, 渗透通量几乎恢复到初始通量值, 即恢复率接近100%, 这是其他材料微滤膜所不能达到的, 也是PPESK膜性能的独特之处, 表现出非常好的化学稳定性、机械稳定性和热稳定性。同时也说明碱液反洗方法比较适合此滤膜的再生, 可在膜组件长期运行后大型清洗时使用。

2.4.4 两种反洗效果的比较 将热水反洗与碱液反洗两种方法进行了比较, 如表2所示。

热水反洗后的渗透通量恢复率可达96.56%, 达到了比较高的再生水平, 但有些杂菌的孢子可耐高温至100℃以上, 同时, 反洗过程中, 水温不能始终保证在100℃, 一般为70~80℃, 不能完全灭菌, 则通量

表2 热水、碱洗效果对照表

	热水反洗	碱液清洗
反洗前渗透通量(L·m²·h⁻¹)	29.1	26.4
反洗后渗透通量(L·m²·h⁻¹)	28.1	26.9
渗透通量恢复率(%)	96.56	101.89

恢复不到初始水平; 碱液清洗通量则可恢复到101.89%, 因为反洗时, 很短时间内碱液即可灭活所有菌体, 然后使其脱离滤膜, 使通量完全恢复。造成恢复通量大于初始通量的原因可能是预处理过程中, 膜的某些细小微孔由于失水干燥而变为“死孔”, 不允许料液通过, 过滤反洗过程中, 多种因素的作用下, 恢复了通量, 而使通量超出了初始值。

比较来说, 碱液清洗比热水反洗能达到更好的膜再生效果。因此在应用中, 热水反洗可以作为短期操作的再生方法, 而碱液反洗则可作为长期操作的再生方法, 如每间隔50h热水反洗一次, 每半年用碱液反洗一次, 两种方法结合使用。

3 结论

各种状态下的膜(如新膜、陈膜、干膜、湿膜等)及各种操作状态下, PPESK中空纤维微滤膜除菌率均达100%, 滤出液易保存; 渗透通量随操作压力增大而增大, 最佳操作压力为0.07MPa或略高; 渗透通量随操作温度升高而增大, 操作温度可选择范围较宽; 初始通量较高, 通量衰减差值小, 趋势平缓, 可在较长时间保持平稳通量, 膜寿命长; 热水反洗与碱液反洗后, 渗透通量恢复好, 且碱洗效果好于水洗效果; PPESK中空纤维微滤膜具有耐污染性、寿命长、耐高温性、耐碱腐蚀性。

参考文献:

- [1] 唐明官. 中外著名发酵食品生产工艺手册[M]. 化学工业出版社, 2003. 1-64, 141-190, 391-395.
- [2] 管随芳. 微孔膜分离培养方法在浓缩苹果汁生产过程中的微生物监测应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(4): 418-419.
- [3] 赵和. 膜分离技术在酱油、食醋除菌、除浊中的应用[J]. 中国酿造, 1996(4): 27-30.
- [4] D J Nichol, M cheryan. Production of soy isolates by ultrafiltration: Process engineering characteristics of the hollow fibre system[J]. J Food Proc Preserv, 1981, 5(2): 103-118.
- [5] 曹景滇, 王大江. 膜分离技术在酱油生产中的应用[J]. 中国调味品, 2000(2): 3-4, 19.
- [6] 宋钢. 采用超滤膜处理生酱油的技术[J]. 中国酿造, 2004(2): 25, 27.
- [7] 张守海, 蹇锡高, 杨大令. 新型耐高温分离膜用高分子材料[J]. 现代化工, 2002, 22(增刊): 203-205.
- [8] 刘彦军, 蹇锡高, 陈连周, 等. 新型耐高温杂环聚酰胺酮材料的研究[J]. 中国塑料, 1995, 13(5): 22-26.
- [9] 吴津颖. 对酱油中产膜性酵母菌检验的探讨[J]. 中国酿造, 2005(5): 40-41.