

文章编号: 1673-1689(2010)03-0365-05

膜过滤生产食品级浓缩大豆磷脂过程中 膜污染清洗方法

刘方波^{1,2}, 刘元法¹, 王兴国¹, 金青哲¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 山东渤海油脂工业有限公司, 山东 博兴 256500)

摘要: 研究了膜法制备食品级浓缩磷脂过程中膜污染的清洗问题。实验研究了生产过程中正己烷溶剂清洗及重度污染后 NaOH 溶液清洗对无机膜的膜通量、产品丙酮不溶物含量的影响。实验结果表明, 过滤过程中适时地用含水率低的正己烷清洗系统可较理想的延缓膜污染。对于重度膜污染, 采用 2 g/dL NaOH 溶液 80 °C 清洗 2 h 后用清水冲洗可使膜通量达到最优水平, 产品丙酮不溶物含量超过质量分数 60%。

关键词: 膜污染; 膜微滤; 食品级浓缩磷脂

中图分类号: TS 22

文献标识码: A

Removal of Membrane Contamination in the Process of Preparing Food Grade Soy Lecithin by Inorganic Membrane Micro-Filtration

LIU Fang-bo^{1,2}, LIU Yuan-fa¹, WANG Xing-guo¹, JIN Qing-zhe¹

(1 School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Bohi Oil Industry Corporation, Shandong Boxing 256500, China)

Abstract: This manuscript is to study the membrane contamination removal technology process in the process of preparing food grade soy lecithin by inorganic membrane micro-filtration. Through comparing the effect of n-hexane washing and NaOH solution washing on membrane flux and the acetone insoluble content, it was found that n-hexane with low moisture efficient delay the membrane fouling, and the highest membrane flux can be acquired with washing by 2 g/dL NaOH solution in 80 °C and 2 hours. The acetone insoluble content also arrived at the highest value (more than 60%).

Key words: membrane fouling, membrane micro-filtration, food grade soy concentrated lecithin

20 世纪 30 年代德国开始对大豆磷脂进行研究, 到 60 年代西方国家开始工业化生产^[1]。随着磷脂结构及其生化和生理功能逐渐为科学界所认识, 磷脂产业在欧美及日本等国家得到了极大发

展, 并且逐渐向精细产品等高附加值领域推进^[2-8]。

中国从 20 世纪 80 年代开始生产和研制浓缩大豆磷脂及粉末大豆磷脂、卵磷脂, 由于工艺设备上没有突破, 产品质量差, 生产周期长, 溶剂损耗高,

收稿日期: 2009-04-12

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD05A08)。

作者简介: 刘方波(1971-), 男, 山东博兴人, 工学博士, 高级工程师, 主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程方面研究。Email: bh_liufb@vip.163.com

商品化程度很低,国内生产的磷脂产品,精深加工的品种少、应用范围窄。目前国内外以饲料级浓缩大豆磷脂加工食品级浓缩磷脂工艺一般采用两种方法:毛油过滤、水化脱胶、离心分离、胶质脱色、浓缩干燥或水化脱胶、离心分离、胶质脱色、板框过滤、浓缩干燥两种工艺^[9]。然而,由于加工设备及工艺的原因,国内磷脂不但在色泽、透明度及流动性等品质方面较国外食品级浓缩磷脂差而且产品质量不稳定,产品加工成本高。

国外将膜过滤技术应用于食品级大豆浓缩磷脂的研究始于上世纪 80 年代,近些年来用膜过滤技术加工食品级大豆浓缩磷脂的研究在国内也有了一定的发展,相关研究成果较多,尤以无机膜分离技术相对可行^[10-15]。同板框过滤法一样,无机膜分离过程中膜孔堵塞及污染造成产能及产品质量下降的问题依然存在,必须定期清洗。

针对上述问题,本文研究了无机膜制备食品级浓缩磷脂过程中通量及丙酮不溶物的变化规律,研究用工业己烷、NaOH 溶液清洗膜对膜性能的影响,分析获得最佳的清洗方案。

1 实验材料与方法

1.1 主要实验材料

大豆浓缩磷脂: 山东渤海油脂工业有限公司生产,质量指标见表 1。

表 1 大豆浓缩磷脂指标

Tab. 1 Index of soy concentrated lecithin

丙酮不溶物 质量分数/(%)	乙醚不溶物 质量分数/(%)	水分质量 分数/(%)	酸价/ (mgKOH/g)
63.85	0.33	0.25	21

微透正己烷: 辽阳玉田化工厂(含水质量分数 0.05%,卡尔费休法测定)

1.2 主要仪器

0.1 μm 无机膜过滤系统一套(工作温度不超过 85℃); 电子天平; 1 000 mL 量筒; 秒表。

1.3 实验方法

1.3.1 无机膜过滤制备食品级浓缩磷脂过程中膜通量及滤液丙酮不溶物含量随过滤时间变化的规律 将正己烷与浓缩磷脂按质量比 4:1 溶解成混合油,然后采用无机膜进行过滤,连续运行 8 h,记录膜通量及滤液丙酮不溶物含量的变化。实验工艺如图 1。

1.3.2 正己烷清洗对膜通量及滤液丙酮不溶物的影响 将正己烷与浓缩磷脂按质量比 4:1 溶解成混合油,然后采用无机膜进行过滤,每 6 h 用新鲜正

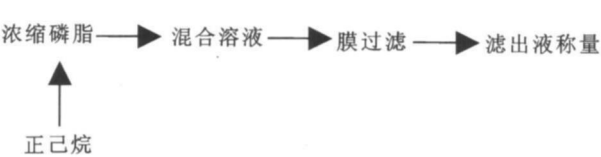


图 1 实验工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of membrane filtration

己烷循环洗膜 45 h 后重新过滤出料,连续运行 20 h 记录膜通量及滤液丙酮不溶物含量的变化。

1.3.3 化学清洗对膜通量的影响 将正己烷与浓缩磷脂按质量比 4:1 溶解成混合油,然后采用无机膜进行过滤,每 6 h 用新鲜正己烷循环洗膜 45 min,连续运行至溶剂通量不能恢复,然后分别用 1、2、3 g/dL 质量浓度 NaOH 溶液在不同温度条件下对膜进行清洗,并分别记录膜通量变化,清洗时间 2 h。

1.3.4 产品丙酮不溶物的测定 见《ZB X 14002 之 4 丙酮不溶物的测定方法检验》。

1.3.5 膜通量的测定

1) 磷脂混合液膜过滤膜通量测定 维持膜系统膜进口压力 0.12 MPa,出口压力 0.08 MPa,滤出口压力 0.065 MPa,在此条件下每隔一定时间记录一次滤出液量,用 1 000 mL 量筒盛装滤出液,每次取液时间 30s,称量完毕后将滤液倒入循环料液中,维持混合液稳定。

2) 化学清洗过程中膜通量的测定 维持膜系统膜进口压力 0.20 MPa,出口压力 0.18 MPa,滤出口压力 0.15 MPa,在此条件下每隔一定时间记录一次滤出液量,用 1 000 mL 量筒盛装滤出液,每次取液时间 30 s,称量完毕后将滤液倒入循环料液中,维持混合液稳定。

膜通量按以下公式计算膜通量:

$$J_w = \frac{V/1000}{St}$$

式中: J_w 为膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为滤出液体积, mL; S 为膜的有效面积, m^2 , 本试验中 $S = 0.33 m^2$; t 为滤出时间 h。

2 结果与讨论

2.1 膜通量及滤液丙酮不溶物含量随过滤时间的变化

膜通量随着时间的延长而降低,整个过程可以分为两个阶段。在初始阶段,膜通量明显下降,这是由于大分子的蛋白质、糖-磷脂所形成的缔合物,以及一些尺寸较大的磷脂胶体粒子被无机膜截留而在膜表面附近积累,从而出现浓差极化现象,使膜通量减少;同时,小的粕屑、黏土等在膜表面或

膜孔内吸附或沉淀,使膜管出现阻塞现象,膜通量随之大大减少。第二阶段膜通量相对缓慢的降低,几乎不变,这主要是由于浓差极化和膜孔阻塞的情况基本稳定,在膜表面形成不可逆的凝胶层基本稳定,从而使微滤的总阻力基本保持稳定,膜通量也保持相对稳定,见图2、图3。

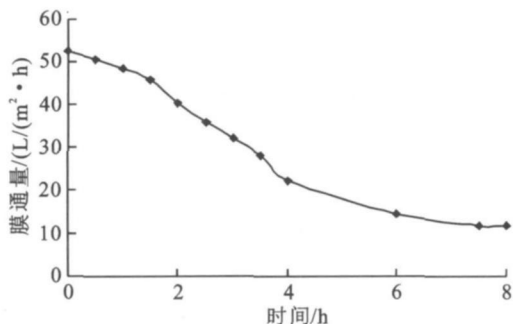


图2 膜分离过程中膜通量随时间的变化

Fig. 2 Effect of time on membrane flux

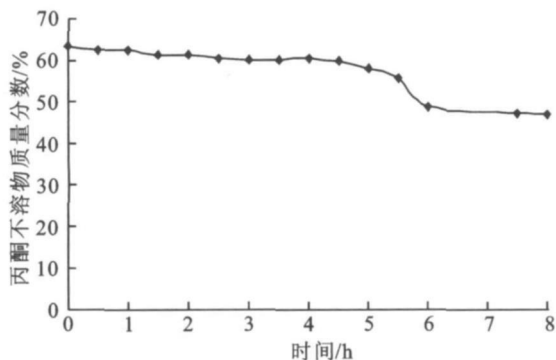


图3 膜分离过程中丙酮不溶物随时间的变化

Fig. 3 Effect of time on the acetone insoluble content

由图2可知,随着过滤的进行,膜的通量由

52 L/(m²·h)迅速地降低,在过滤6h后膜通量降到了15 L/(m²·h),降幅达到70%,随着过滤的继续进行,膜通量继续下降并逐渐降低到10 L/(m²·h)以内,但是降幅不大,说明浓差极化和膜孔阻塞的稳定,从而使微滤的总阻力基本保持稳定,膜通量也保持相对稳定。图3表明,随着膜分离的进行磷脂己烷混合液中的丙酮不溶物含量变化不大,在6h左右有个明显的下降,出现这种现象的原因可能是磷脂作为一种天然的表面活性剂,在非水环境下自身形成球型结构的反胶束;同时,磷脂还可与蛋白质以及糖酯等物质发生相互作用,共同形成反胶束。这些反胶束的存在,导致部分磷脂被形成的小孔径膜截留,使制得的丙酮不溶物含量下降。由图2、图3可知,膜过滤过程基本符合膜过滤的基本特征。在过滤进行到一定程度后必须进行清洗,以恢复膜的性能。

2.2 正己烷清洗对膜通量及滤液丙酮不溶物的影响

由于磷脂的亲水特性,要使膜过滤制备食品级浓缩磷脂的方法适合工业化生产,必须最大可能的减少对膜进行的水清洗,因而特选用正己烷溶剂每隔6h对膜进行清洗,并记录己烷清洗后,膜通量及滤液丙酮不溶物的变化。根据试验数据绘制图4、图5。

由图4和图5可知,在每次溶剂清洗前膜的通量及滤出液的丙酮不溶物含量均呈现下降趋势,且与图2和图3的趋势相符合。因此,在正常过滤过程中定期采用新鲜溶剂对膜系统进行清洗有助于维持膜系统的稳定运行。从图4及图5可以看出膜系统每连续运行6h有必要进行溶剂清洗。

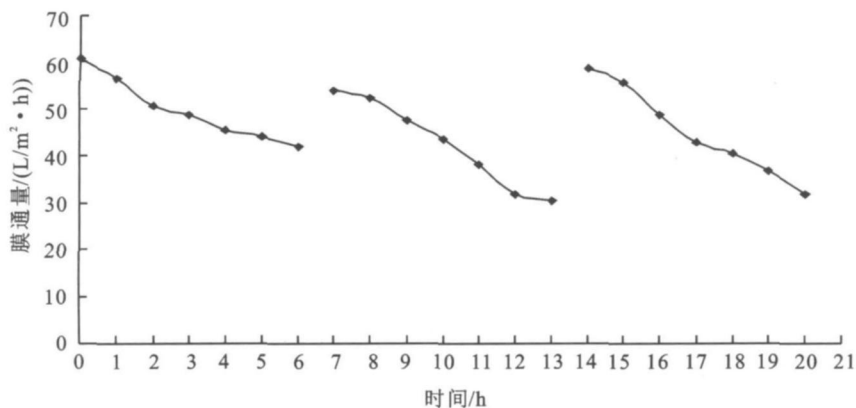


图4 正己烷清洗对膜通量的影响

Fig. 4 Effect of n-hexane washing on membrane flux

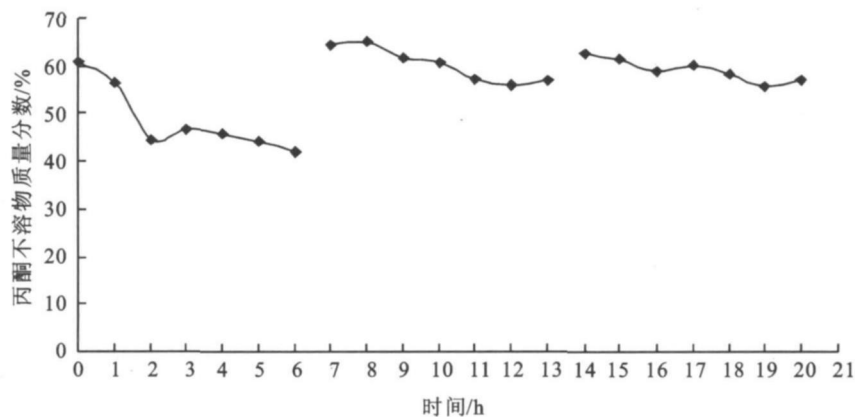


图 5 正己烷清洗对丙酮不溶物的影响

Fig. 5 Effect of n- hexane washing on the acetone insoluble content

正常过滤情况下,膜过滤过程存在着浓差极化阻力、滤饼阻力、膜阻力、孔堵塞阻力及孔吸附阻力,采用新鲜溶剂对膜进行清洗虽然借助流体错流克服了浓差极化阻力及凝胶滤饼阻力,但是不可能完全清除孔堵塞阻力,因此当膜堵塞到一定程度,溶剂清洗不能使膜通量及丙酮不溶物恢复。虽然每次正己烷溶剂清洗之后膜通量及滤液丙酮不溶物都有所恢复,但是两者的下降速率都较快,说明膜已经有一定程度物理清洗法无法恢复的污染。

2 3 化学清洗对膜通量的影响

将正己烷与浓缩磷脂按质量比 4: 1 溶解成混合油,然后采用无机膜进行过滤,每 6 h 用新鲜正己烷循环洗膜 45 min 后重新过滤出料,连续运行至膜通量下降到单纯溶剂清洗不能恢复为止,然后分别用含有 1% 表面活性剂的 1、2、3 g/dL 浓度 NaOH 溶液清洗膜,研究清洗时间、温度与膜通量的关系,结果如图 6、图 7 和图 8 所示。

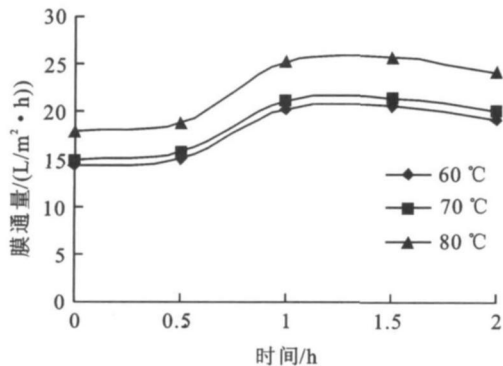


图 6 1 g/dL 的 NaOH 溶液在 60、70、80 °C 清洗膜,清洗时间对膜通量的影响

Fig. 6 Effect of washing time with 1 g/dL NaOH solution on the membrane flux at 60、70 °C and 80 °C

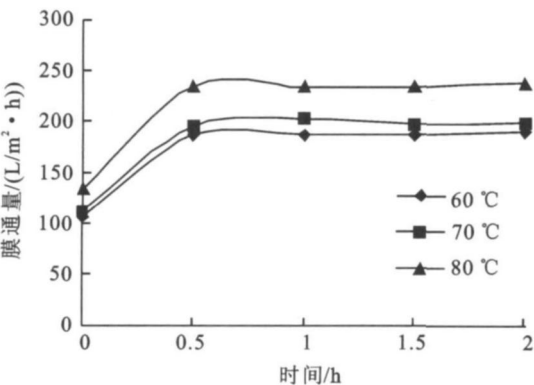


图 7 2 g/dL 的 NaOH 溶液在 60、70、80 °C 清洗膜,清洗时间对膜通量的影响

Fig. 7 Effect of washing time with 2% NaOH solution on the membrane flux at 60、70 °C and 80 °C

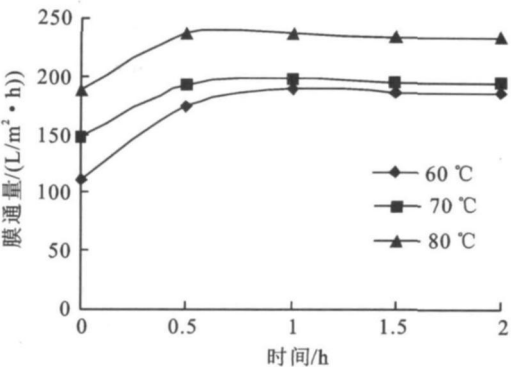


图 8 3 g/dL 的 NaOH 溶液在 60、70、80 °C 清洗膜,清洗时间对膜通量的影响

Fig. 8 Effect of washing time with 3% NaOH solution on the membrane flux at 60、70 °C and 80 °C

由图 6、7、8 可以较明显的看出随着清洗温度的提高,膜的通量增加较大,其中 80 °C 清洗效果最好;随着清洗时间的增加,膜通量增加,到 1.5~ 2h 左右达到最佳;同时随着清洗碱液浓度的提高,膜通量能够维持较高的通量。对比发现 1 g/dL 的 NaOH 清洗液对膜通量的恢复基本没有帮助,2、3 g/dL 浓度的 NaOH 清洗液对膜通量恢复的影响相

差不多,出现这种现象的原因可能和膜表面的污染物情况有关。由于膜过滤制备食品磷脂的原料是饲料级的浓缩磷脂,因此膜表面和膜孔中主要的污染物可能是为蛋白酯、胶质和少量的中性油脂,它们在碱液中可以皂化,皂化产物溶于碱液中被带出膜组件,随着温度、碱液浓度的上升,皂化反应速度加快,随着时间的推移,皂化反应逐渐达到平衡。兼顾清洗成本,选用 80 ℃、2 g/dL 的 NaOH 溶液对膜进行 2h 清洗。

3 结 语

文章研究了无机膜制备食品级浓缩磷脂过程中膜通量及丙酮不溶物的变化规律,研究了用工业

己烷、NaOH 溶液清洗膜的时间及清洗剂的浓度对膜性能的影响,分析获得最佳的清洗方案。

1)膜过滤过程基本符合膜过滤的基本特征。随着过滤的进行,膜通量和滤液丙酮不溶物迅速下降,在过滤进行到一定程度后必须进行清洗,以恢复膜的性能。

2)利用正己烷溶剂清洗膜之后膜通量及滤液丙酮不溶物都有所恢复,但是膜通量和滤液丙酮不溶物的下降速率都较快,膜已经有了一定程度物理清洗法无法恢复的污染。

3)2 g/dL NaOH 溶液在 80 ℃时对膜的清洗效果最佳。

参考文献(References):

- [1] A. 拉什顿 A.S. 沃德 R.G. 霍尔迪奇. 固液两相过滤及分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] Kim In Chul, Kimjong Ho, Lee Kew Ho, et al. Phospholipids separation(degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane[J]. **Journal of Membrane Science**, 2002(205) : 113– 123.
- [3] 刘元法, 王兴国, 金青哲, 等. 无机膜分离技术在油脂脱胶中应用研究[J]. 中国油脂, 2005 (1) : 43– 46.
LIU Yuan-fa, WANG Xing-guo, JIN Qing-zhe, et al. Study on inorganic membrane degumming of vegetable oil[J]. **Journal of china oils and fats**, 2005(1) : 43– 46. (in Chinese)
- [4] Juliana M L, N de Moura a, Lireny A G Gondves a, et al. Degumming of vegetable oil by microporous membrane[J]. **Journal of Food Engineering**, 70 (2005) : 473– 478.
- [5] Hancer M, Patist A, Kean R T, et al. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media, Colloids and Surfaces A [J]. **Physicochemical and Engineering Aspects**, 2002 (204) : 31– 41.
- [6] Andras Koris, Gyula Vatai. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration[J]. **Desalination**, 2002(148) : 149– 153.
- [7] 范兴华, 裴爱泳. 卵黄中磷脂的提取及纯化[J]. 食品与生物技术学报, 1993(4) : 298– 304.
FAN Xinghua, QIU Aiyong. Studies on the extraction and purification of phospholipids from egg yolk [J]. **Journal of food and science and biotechnology**, 4(1993) : 298– 304. (in Chinese)
- [8] Rajan Gupta, H S Muralidhara, H T Davis. Structure and phase behavior of phospholipid-based micelles in nonaqueous Media[J]. **Langmuir**, 2001(17) : 5176– 5183.
- [9] 汪勇, 王兴国, 欧仕益等. 混合油无机陶瓷膜微滤除杂制备食品级浓缩磷脂的研究[J]. 中国油脂, 2003(8) : 70 – 72.
WANG Yong, WANG Xingguo, OU Shiyi, et al. Preparation pf food grade soy lecithin by inorganic ceramic membrane micro- filtration [J]. **Journal of china oils and fats**, 2003(8) : 70– 72. (in Chinese)
- [10] Emanuele Boselli, Maria Fiorenza Caboni. Supercritical carbon dioxide extraction of phospholipids from dried egg yolk without organic modifier[J]. **Journal of Supercritical Fluids**, 2000(19) : 45– 50.
- [11] Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications[M]. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [12] Marcel Mulder 著, 李琳译. 膜技术基本原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [13] N Ochoa, C Pagliero, J Marchese, et al. Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes[J]. **Separation and Purification Technology**, 2001(22) : 417– 422.
- [14] Michel Rouliot, Yves, Pouliot. On the conventional cross-flow microfiltration of skim milk for the production of native phosphocaseinate[J]. **Int. Dairy Journal**, 1996 (6) : 105– 110.
- [15] Abdellatif Hafidi, Daniel Pioch, Hamid Ajana. Membrane- based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils[J]. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 2005(6) : 203– 212.

(责任编辑: 杨萌)