

膜分离技术在食品工业中的应用及研究进展

杨方威, 冯叙桥*, 曹雪慧, 李萌萌, 段小明, 韩鹏祥
(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁 锦州 121013)

摘要: 膜分离技术作为一种新兴的高效分离浓缩技术, 在食品工业中的应用日趋成熟。本文概述了膜分离技术的原理、种类及特点, 并且综述了该技术在食品工业中的应用与研究进展。着重介绍膜分离技术在饮用水、乳及乳制品、果蔬汁、饮料、酿造发酵产品、粮油、水产品、畜禽产品和食品天然成分, 以及食品加工废弃物综合利用等多方面的应用及研究进展。同时探讨了该技术目前存在的问题及解决途径, 并对其发展趋势进行展望。

关键词: 膜分离; 食品工业; 应用

Application in the Food Industry and Development of Membrane Separation Technology

YANG Fang-wei, FENG Xu-qiao*, CAO Xue-hui, LI Meng-meng, DUAN Xiao-ming, HAN Peng-xiang
(Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety of Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Membrane separation technology is a new and highly efficient separation and concentration technology, and its application in the food industry is becoming increasingly mature. In this paper, we summarize the mechanisms, types and characteristics of membrane separation technology, and put our emphasis on reviewing its recent applications in drinking water, dairy products, fruit and vegetable juice, beverage, brewing fermentation, cereals, oils, aquatic, livestock and poultry products and natural food ingredients processing as well as in some other aspects such as comprehensive utilization of food processing wastes. Some problems and corresponding solutions in its current application in the food industry are discussed. Meanwhile, future development trends are analyzed.

Key words: membrane separation; food industry; application

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)11-0330-09

doi:10.7506/spkx1002-6630-201411064

膜分离技术(membrane separation technology, MST)是天然或人工合成的高分子薄膜以压力差、浓度差、电位差和温度差等外界能量差为推动力, 对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法。常用的膜分离方法主要有微滤(micro-filtration, MF)、纳滤(nano-filtration, NF)、超滤(ultra-filtration, UF)、反渗透(reverse-osmosis, RO)和电渗析(electrodialysis, ED)等。MST具有节能、高效、简单、造价较低、易于操作等特点, 可代替传统的如精馏、蒸发、萃取、结晶等分离, 可以说是对传统分离方法的一次革命, 被公认为20世纪末至21世纪中期最有发展前景的高新技术之一^[1], 也是当代国际上公认的最具效益技术之一。

MST用于食品工业始于20世纪60年代末, 首先应用

于乳品加工, 随后又逐渐用于果蔬汁饮料的无菌过滤、酒类精制和酶制剂的提纯、浓缩等方面。此外, 新发展起来的联合MST、膜蒸馏(membrane distillation, MD)和渗透蒸发(per-vaporation, PV)浓缩技术、膜分离与传统理化分离方法结合分离技术也属于MST的范畴。在不久的将来, 这些技术可能替代热浓缩、热杀菌等加工工艺, 在果蔬汁浓缩、无菌灌装、功能活性成分提纯等食品加工领域带来一场技术性的飞跃^[2]。

目前, MST在食品工业中已被广泛应用于饮用水、乳及乳制品、果蔬汁、饮料、酿造发酵、粮油、水产品、畜禽产品、食品功能活性成分、天然食品添加剂和食品加工废弃物综合利用等多个食品生产加工领域。与此同时, 提高食品产品附加值、改善传统加工工艺及开发新产品而采用MST也是食品加工领域的发展方向之

收稿日期: 2013-07-31

基金项目: 渤海大学人才引进基金项目(BHU20120301); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD29B06);

辽宁省食品安全重点实验室暨辽宁省高校重大科技平台开放课题(LNSAKF2011012)

作者简介: 杨方威(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为农产品贮藏加工与食品质量安全控制。E-mail: henan2009yfw@163.com

*通信作者: 冯叙桥(1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品贮藏加工与食品质量安全控制。E-mail: feng_xq@hotmail.com

一。本文就当前国内外MST在食品工业中的应用与研究进展作了阐述,综述了MST在多个食品加工领域中的具体应用状况,并就MST在食品工业中遇到的问题、解决方法和发展趋势进行了论述。

1 MST的种类和特点

分离膜的根本原理在于膜具有选择透过性,按照分离过程中的推动力和所用膜的孔径不同,可分为20世纪30年代的MF、20世纪40年代的渗析(Dialysis, D)、20世纪50年代的ED、20世纪60年代的RO、20世纪70年代的UF、20世纪80年代的气体分离(gas-separation, GS)、20世纪90年代的气体和乳化液膜(emulsion liquid membrane, ELM)等^[3]。

制备膜元件的材料通常是有机高分子材料或陶瓷材料,膜材料中的孔隙结构为物质透过分离膜而发生选择性分离提供了前提,膜孔径决定了混合体系中相应粒径大小的物质能否透过分离膜。图1是比较典型的一种碳毫微米膜材料的显微图;图2是MF、UF、NF、RO的工作示意图^[4]。MF的推动力是膜两端的压力差,主要用来去除物料中的大分子颗粒、细菌和悬浮物等;UF的推动力也是膜两端的压力差,主要用来处理不同相对分子质量或者不同形状的大分子物质,应用较多的领域有蛋白质或多肽溶液浓缩、抗生素发酵液脱色、酶制剂纯化、病毒或多聚糖的浓缩或分离等;NF自身一般会带有一定的电荷,它对二价离子特别是二价阴离子的截留率可达99%,在水净化方面应用较多,同时可以透析被RO膜截留的无机盐;RO是一种非对称膜,利用对溶液施加一定的压力来克服溶剂的渗透压,使溶剂通过反向从溶液中渗透分离出来,通常用于去除小分子溶质、悬浮物及胶体物质,常用作海水淡化、水的软化、选择性分离溶质及醇、糖等的浓缩制备等^[5-6]。

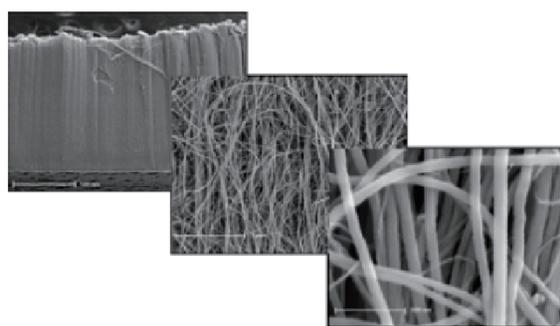


图1 典型的膜材料显微图

Fig.1 Microscopic pictures of typical membrane materials

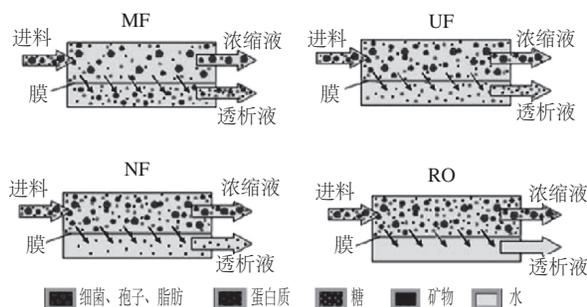


图2 典型的膜分离工作示意图

Fig.2 Schematic diagram of typical membrane separation

膜分离,尤其是食品工业中采用的MST,与传统的蒸馏、吸收、萃取、离心分离等分离技术相比,具有以下特点^[6-7]: 1)膜分离过程不发生相变化,是一种绿色、节能分离的技术。如,在食品工业的环保要求方面,MST被认为是清洁的加工过程,是易造成污染的材料(如用于饮料、啤酒、果汁等澄清的硅藻土)的优良替代品,且非常适合食品工业废水废液的处理。2)膜分离过程通常是以压力为驱动,在常温下即可进行分离的过程,特别适合热敏性物质的分离,如酶、果汁、功能性成分的分离浓缩、精制等;还可应用于创新性的食品加工过程和产品。3)膜分离通常是一个高效的分离过

表1 几种主要的膜分离过程^[8-10]
Table 1 Major membrane separation processes^[8-10]

膜过程	主要膜材料	滤膜孔径	传递机理	透过物	膜类型	主要用途	产生年代
MF	再生纤维素膜、聚丙烯膜、聚氯乙烯膜、聚四氟乙烯、聚酰胺、陶瓷等	0.05~2.0 μm	颗粒大小	水、溶剂、溶解物	多孔膜	以压力为推动力,主要靠机械筛分作用,滤除≥50 nm的颗粒	1925
ED	聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等的苯乙烯接枝聚合物	0.05~0.15 μm	电解质离子的选择性传递	电解质离子	离子交换膜	以电位差为推动力,利用阴离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质	1950
RO	醋酸纤维素、聚砜、聚酰胺及其改性膜等	<0.002 μm	溶剂的扩散传递	水、溶剂	非对称性膜、复合膜	以压力为推动力,利用半透膜的选择透过性,使溶剂透过膜和溶质分开,即水中溶解盐类的脱除	1965
UF	醋酸纤维素、聚砜、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚酰胺、陶瓷等	0.0015~0.02 μm	分子特性大小形状	水、溶剂、小分子	非对称性膜	以压力为推动力,机械筛分过程,截留相对分子质量范围为1 000~300 000,滤除5~100 nm的物质	1970
GS	聚酰亚胺、聚砜、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯中空纤维薄膜、聚苯胺、陶瓷膜等	≥1.0 nm	气体和蒸汽的扩散渗透	渗透性的气体或蒸汽	均相膜、复合膜、非对称性膜	以压力为推动力,利用各组分离透速率的不同,气体除湿、有机蒸汽的回收、酸性气体的脱除等	1980
PV	聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚醚-酰胺等	<0.5 nm	选择传递	易渗透的溶剂或溶质	均相膜、复合膜、非对称性膜	以化学位差为推动力,混合溶液中微量水的脱除、废水中有机污染物的分离及溶液中有机组分的回收	1990
NF	醋酸纤维素、聚砜和芳香族聚酰胺复合材料等	2 nm	离子大小及电荷	水、一价离子	复合膜	以压力为推动力,膜截留相对分子质量为200~1 000,依靠溶解扩散效应,实现低分子有机物的脱盐、纯化和高价离子的脱除	1990

程,适用范围广,从微粒级到微生物菌体,甚至离子级等都有它的用武之处,关键在于选择不同的膜类型。4)膜分离设备本身没有运动部件,较少需要维护,可靠度高,操作简便。相对于传统的浓缩(热处理加工)和分离单元操作(倾析、过滤、离心分离、层析等),膜加工具有极大的灵活性(模块系统),简便性(基于模块类型:螺旋卷组件、中空纤维组件、平板式组件、管状组件)和自动化。5)膜分离装置简单、分离效率高,而且可以直接插入已有的生产工艺流程,不需要对生产线进行大的改变;且在制备传统食品时,MST有助于简化流程操作(代替两个甚至更多的操作步骤)、提高加工效率(澄清操作等)和食品品质(低温操作等)。

表1总结了主要的膜分离过程,比较了各种分离膜的膜材料、孔径、机理、类型、用途、产生年代等特征。

2 食品工业中的MST

目前,MST在食品工业中已被广泛应用于饮用水、乳及乳制品、果蔬汁、饮料、酿造发酵产品、粮油、水产品、畜禽产品、食品功能活性成分、天然食品添加剂和食品加工废弃物综合利用等多个食品生产加工领域。与此同时,提高食品产品附加值、改善传统加工工艺及开发新产品而采用的MST也是食品加工领域的发展方向之一。下面就当前国内外MST在食品工业中的应用与研究进展分别进行详细阐述。

2.1 在饮用水处理中的应用与研究进展

MST的应用是饮用水处理工艺的重大突破,MST对于颗粒物、细菌和其他微生物的有效截留优势使其成为非常有前景的新型水处理技术,可用于地表水、地下水、海水、工厂污水等的处理;且具有可实现自动控制、设备占地面积小、易于保养维护和出水水质稳定等诸多优点^[11]。

在饮用水处理中常用的膜分离可以分为4类:即MF、UF、NF和RO。MF和UF为低压膜,其主要区别就是孔径大小不同,前者孔径大于0.1 μm,主要去除悬浮颗粒、细菌和部分病毒,后者孔径范围在0.01~0.1 μm之间,主要应用于大分子或细小胶体以及病毒、细菌的截留;NF可以有效地截留多价离子,但是对单价离子的截留性很差;RO几乎可以截留水中所有的溶质^[21]。而其中UF和MF技术由于操作压力低、出水水质稳定在给水处理中的应用不断发展,已具有取代传统饮用水处理的潜力^[13-14],已成为应用最为广泛的膜技术之一^[15]。

过滤膜处理几乎可以除掉水中一切物质,其中包括有害的有机物、病毒、细菌等微生物、藻类、农药、金属物质、有毒无机物,甚至颜色和臭味^[16]。1987年,世界上第一座膜分离水厂在美国科罗拉多州的Keystone

建成并开工运行,采用0.2 μm孔径的中空纤维微滤膜,日处理水量为105 m³^[17]。2006年12月份正式建成投产的北京清河再生水厂,在国内大型再生水厂中首次应用国际上先进的超滤膜水处理技术,厂内滤池使用6组超滤膜箱,出水经过加压泵从膜箱底部进入过滤孔径仅为0.02 μm的超滤膜,一期工程日供水8×10⁴ m³,二期工程日出水量可达32万t,出水水质达到国家IV类水体标准,是我国目前供水规模最大、品质最高的再生水厂^[18]。2003年10月开始运行的Chestnut水厂是新加坡最大的饮用水厂,同时也是目前世界上最大的浸没式超滤饮用水厂,采用强化混凝+超滤+紫外线消毒工艺,超滤工艺的目的是控制浊度、色度和有机物,一期处理水量为2.73×10⁵ m³/d,最终处理水量可达7.28×10⁵ m³/d,水厂所用的超滤膜为切割分子量500 u的ZENON膜,总膜面积为1.6×10⁵ m²,长时间的运行表明,这种处理工艺具有稳定的出水通量和极好的出水水质,而且对溶解性有机物有很好的去除效果,同时超滤出水采用虹吸工艺,高差约9 m,大大降低了运行成本^[18-19]。随着膜技术的成熟以及膜价格的逐年降低,膜技术在饮用水处理中得到了广泛的应用,被称为“21世纪的水处理技术”^[20]。

2.2 在乳品加工中的应用与研究进展

膜技术在乳品工业中的应用已有多多年,其在食品工业中的应用仅次于饮料业,国外将膜技术应用于食品工业首先就是从乳品加工开始的。膜技术应用在乳制品加工中,主要用于浓缩鲜乳、分离乳清蛋白和浓缩乳糖、乳清脱盐、分离提取乳中的活性因子和牛奶杀菌等方面;MST应用于乳品工业中,可简化生产工艺,降低能耗,减少废水污染,提高乳品综合利用率^[21]。目前膜技术在乳品工业中的应用主要有:乳品灭菌及浓缩、乳品的标准化、乳蛋白浓缩、乳清的回收与加工利用等(表2)。

表2 膜分离在乳及乳制品生产中的应用^[8,22-25]

Table 2 Applications of membrane separation technology in dairy products^[8,22-25]

MST应用范围	MST类型
乳蛋白的分级分离、废水中乳清蛋白回收	MF、UF
乳清中酪蛋白、脂肪和乳糖去除	MF、RO
乳品标准化、全乳或乳酪乳清分离	UF
发酵微生物生长阻滞因子分离	UF
全乳与脱脂乳浓缩	RO、UF
乳酪乳清浓缩	RO
乳清脱矿物质、脱盐	NF、ED
细菌及其芽孢去除	MF

1969年出现了膜浓缩全奶的技术,其目的是采用膜过滤来制备高蛋白质含量(超过20%~22%)的液态奶酪,作为制备软奶酪或半硬奶酪的原料^[3]。乳制品加工中引入MST,在国外已得到较普遍的应用,并不断地进

行技术改进和扩大应用范围。当前,几乎所有的国际乳品加工厂都采用了工业化RO和UF装置加工脱脂乳和乳清液,尤其是利用MST分离浓缩乳清蛋白已形成了相当规模的生产能力^[26]。

孔凡丕等^[27]研究采用截留液全循环连续错流NF操作装置对干酪甜乳清进行NF脱盐处理,考察了不补水NF浓缩及不同补水透析方式对乳清脱盐率的影响;结果表明: NF浓缩液经喷雾干燥后,所得乳清粉灰分为4.76%,相比原料乳清粉的灰分降低了45.28%,其他营养成分几乎完全截留。

2.3 在果蔬汁、饮料加工中的应用与研究进展

果蔬汁、饮料浓缩常规方法是采用多级真空蒸发法,但是该法由于热影响而会导致果蔬汁风味芳香成分的大量损失及色素分解和煮熟味的产生。自1977年Heatherbell等^[28-29]成功运用MST制得了稳定的苹果澄清汁后,其在果蔬汁加工工艺中的研究与应用发展很快。采用膜技术对果蔬汁澄清、浓缩和除菌,具有快捷、方便、节省贮罐设备和人力等优点,且可优化生产工艺,提高果蔬汁产量和质量,降低生产成本^[8,30]。

在食品饮料行业中常用的MST有: RO、NF、UF、MF和ED、填充床电渗析(electrodeionization, EDI)^[31]。现在MST广泛应用于果蔬汁、饮料等饮品的脱酸、脱苦、澄清、浓缩、过滤、除菌、天然色素提取及加工废液处理等方面,它对于提高饮料产品的质量,降低饮料生产成本等均具有重要的现实意义。另外,随着膜技术的发展进步,用无机陶瓷膜超滤澄清、联合膜分离进行浓缩也已成为果蔬汁加工的重要发展方向。

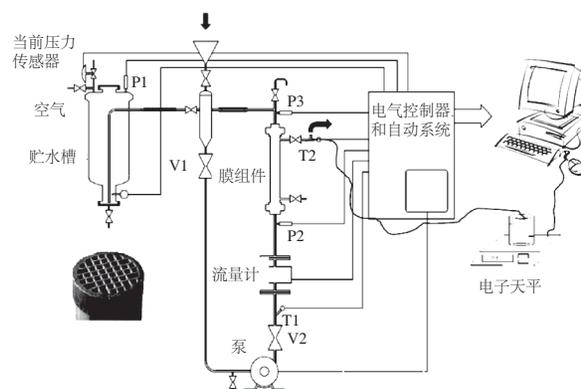
目前科研人员已对应用于葡萄汁^[32-33]、西印度草莓汁^[34]、罗汉果汁^[35]、仙人掌和梨的混合汁^[36]等果汁的膜的选择及其通量、工艺条件和营养物质与风味的截留等问题进行了研究。仇学农等^[37]采用UF法对苹果果胶液进行分离纯化,发现UF能够实现不同相对分子质量的苹果果胶的良好分离;同时,UF法分离果胶对果胶液有良好的脱色作用,能够显著提高果胶的品质。岳鹏翔等^[38]应用NF技术浓缩绿茶提取液,得出NF的渗透通量受绿茶提取液的性质影响很大的结论;且茶叶中主要化学成分的截留率随操作压力的增大而增加,随操作温度的上升、浓缩时间的延长而明显下降。Cassano等^[39]在研究浓缩胡萝卜汁和血橙汁时采用了UF、RO和PV的集成膜,在常温条件下浓缩,同样高效地保证了原汁的品质。Oliveira等^[40]研究了陶瓷管状膜和中空纤维膜两种材料的膜对预先经离心和酶解的西番莲、百香等多种果酱的澄清效果,发现陶瓷管状膜随着跨膜压力的增加,果肉渗透通量增加,而中空纤维膜并没有明显变化,且陶瓷管状膜处理后,果汁的营养、感官品质比较适宜。Conidi等^[41]筛选适宜的膜保留佛手汁中大量的黄酮、多酚等抗氧化

物质功效成分,经过探究最终得出,效果最好的是截留分子质量为450 u的NF。刘代峰等^[42]发明了常温、0.5~6 MPa压力等条件下,采用传统水处理用的反渗透设备对果汁进行脱水浓缩的方法,发现膜技术处理对果汁中的营养成分及风味物质不造成破坏,极大地提高了产品品质,且省略了冷却工序,节约了用于冷却的水资源。

此外,新发展起来的联合MST、MD和PV浓缩技术也已被用于果蔬汁的生产加工。如Galavema等^[43]运用UF结合PV法对血橙汁进行浓缩,结果表明:浓缩后的血橙汁具有天然生物活性的化合物含量高,仍然保持高抗氧化性,MST可以作为一种生产高品质血橙汁技术。在不久的将来这些高新膜技术有可能替代热浓缩、热杀菌,为果蔬汁、饮料浓缩、澄清加工等食品生产带来新的工艺技术变革。

2.4 在发酵、酿造食品加工中的应用与研究进展

发酵液大都是具有生物活性的低聚糖、氨基酸、多肽、蛋白质、酶制剂等物质,具有黏度大、目的产物浓度较低等特点。MST在发酵、酿造食品加工中主要应用于酒类、调味品、有机酸和氨基酸等产品的生产,是提高发酵、酿造食品品质的首选方法。酒类生产中的MF分离装置方案如图3所示。



P. 压力传感器 (pressure sensor); T. 温度传感器 (temperature sensor); V. 阀门 (valve); 左下为多通道陶瓷膜的构造外形。

图3 酒类生产中的MF分离装置方案^[44]

Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup of microfiltration membrane in wine production^[44]

罗惠波^[45]进行了不同孔径的微孔膜过滤比较实验,结果发现低度白酒采用孔径为0.22 μm的膜过滤,高度白酒采用孔径为0.45 μm的膜过滤可以增强酒样的抗冷冻性和自然稳定性,并且微量成分损失较少,卫生理化指标均符合标准要求。朱志玲等^[46]采用膜UF技术有效除去了白酒因高级脂肪酸乙酯含量过高降度后出现的浑浊、失光现象,且过滤效果好,酒中香味物质损失少,运行成本低。杨公明等^[47]发明了一种利用膜过滤提高香蕉果酒外观品质稳定性的方法,该方法改善了香蕉果酒

的品质,外观澄清透亮,酒液透光率达95%以上,同时减少了酒液中乙醇含量和风味、营养成分的损失及外来化学物质的添加和残留,降低了果酒中的微生物数量,提高了酒液的生物稳定性,具有良好的应用前景。MST在啤酒无菌过滤、生产鲜生啤酒、生产无醇啤酒、酵母液中啤酒回收、高浓啤酒稀释用水除氧、空分制氮取代空气或二氧化碳等方面有着广泛应用,在提高啤酒的品味、品种、品质和产量方面有着重大的作用和广阔的发展前景^[48]。

近年来,在L-乳酸分离中,MST也得到了广泛的应用。采用MST预处理乳酸发酵液,除去残糖、蛋白质、菌体及二价阳离子,对乳酸的分离提取有重要意义。Kamoshita等^[49]以Al₂O₃陶瓷膜过滤器来处理乳酸发酵液,培养一段时间以后,通过陶瓷膜过滤来去除代谢废物,以维持较高的细胞浓度和活力,发现198 h所得的细胞质量浓度为178 g/L,细胞活力为98%。肖光耀等^[50]利用NF方法回收乳酸蒸馏残液中的乳酸,收率可达到95%以上,产品的还原糖含量、色度均可达到相应的国标要求。

用UF分离技术精制酱油和食醋,是酱油和食醋生产中一项先进的后处理工艺,对于提高产品档次,开发新品种具有特殊功效。经实验筛选出的滤膜对酱油中细菌的去除率达到99%以上,经UF处理后的食醋能防止返混,有效保存期达到一年以上。经过10多年来的实验和应用推广,目前采用卷式UF设备进行酱油和食醋的精制均已进入工业应用阶段^[51]。

在谷氨酸生产中使用UF可将谷氨酸与菌体蛋白分离,滤液经等电点结晶,得到谷氨酸晶体,且工艺时间缩短,提取收率提高。杨士春^[52]等以质量分数11%的谷氨酸发酵液为对象,研究了MD技术对谷氨酸的分离效果、脱色效果和产水质量,探讨了温度、谷氨酸浓度提高率对膜分离的影响;结果表明:利用MD技术可以显著提高谷氨酸滤液和谷氨酸脱色液中的谷氨酸质量分数(由最初的11%分别浓缩到63.2%和65.17%),且MD产水可以回到谷氨酸发酵罐中循环再利用,以降低生产成本、减少能耗和污染、提高产水利用率。

2.5 在粮油食品加工中的应用与研究进展

MST在粮油加工中主要用于谷物蛋白的分离、糖类物质的分离与精制、大豆蛋白和多肽的分离、大豆乳清中功能性成分的分离以及油料、谷物油脂的精炼等。

张晓平等^[53]以燕麦蛋白回收率、总糖清除率、膜的污染度、浓缩效率及膜通量恢复率为指标,优化了中空纤维膜分离燕麦蛋白的工艺参数及膜的清洗方案,研究表明利用中空纤维膜分离燕麦蛋白是可行的,为膜分离谷物蛋白的研究提供了技术依据。

杨志强等^[54]以玉米淀粉为原料,采用膜分离等技术,研究生产高纯度(纯度可达99.9%)的葡萄糖浆,进

而生产高纯度的无水葡萄糖的新工艺,发现新工艺具有诸多优点。

MST在大豆加工中的应用主要有大豆油脂精炼、制备大豆分离蛋白和多肽、分离纯化大豆多糖、处理大豆乳清废水等方面。如在大豆油精炼方面,Ribeiro等^[55]用多孔陶瓷UF对大豆己烷浸出混合油进行实验,高达99.7%的磷脂被保留,含磷脂量最低下降到2.2 mg/kg。汪勇等^[56]采用无机陶瓷膜MF工艺除去饲料级浓缩磷脂溶液中的杂质,得到含杂量低的食品级浓缩磷脂。苏浩等^[57]以豆渣为原料提取大豆水溶性多糖(water-soluble soybean polysaccharides, SSPS),采用0.5 μm无机陶瓷膜、10 ku有机膜、复合NF对其进行分离,得到了不同分子质量的SSPS。齐军茹等^[58]也发明了一种应用膜分离分级制备不同分子质量SSPS的方法,该方法先采用无机陶瓷膜系统分离原液,再用不同分子质量的超滤膜进行超滤,得到了3种不同分子质量的SSPS。李静等^[59]比较了孔径为30、10 nm的陶瓷膜在0.20 MPa下超滤大豆异黄酮萃取液的效果发现,30 nm的陶瓷膜UF效果较佳,渗透液澄清透明。此外,汪勇^[60]、杜邵龙^[61]等也对陶瓷膜在油脂炼制过程中脱色、脱胶、脱酸以及混合油过滤除杂、分离及在磷脂制备方面的应用进行了研究,发现陶瓷膜都能够达到很好的分离效果。

2.6 在水产品、畜禽产品加工中的应用与研究进展

有独特分离特性的MST,也广泛应用于水产品、畜禽产品加工领域。MST在水产品及水产品调味料的生产,藻类醇、多糖等物质的提取纯化,蛋白质酶解物的分离纯化,畜禽的血液、脏器、皮骨等副产物资源利用等方面均具有广泛的应用和研究。以水产品、畜禽产品及其副产物为原料,采用将传统方法与NF、UF、MF组合的集成膜工艺(integrated membrane process, IMP),提取和精制超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)、凝血酶、肝素、抗菌肽、明胶、硫酸软骨素等生物活性物质,这对于进一步提升水产品、畜禽产品深加工技术及食品工业发展的水平都有重要意义^[62]。

林慧敏等^[63]为了获得高抗菌、抗氧化活性的带鱼蛋白亚铁螯合肽(ferrous chelating of hairtail protein hydrolysate, Fe-HPH),采用透过分子质量分别为10、5、3、1 ku的UF对带鱼蛋白酶解液亚铁螯合物进行分级分离;结果表明透过分子质量为3 ku的UF为分离高抗菌、抗氧化活性Fe-HPH的最佳UF膜。陈晖等^[64]采用MST进行鱼鳞胶原蛋白中试提取液的脱盐实验,研究了不同分子质量、不同类型的UF对料液脱盐效果及胶原蛋白回收率的影响发现,采用UF技术能够有效脱除鱼鳞胶原蛋白提取液中的小分子盐类;且采用RO技术对UF过程产生的废水进行了处理,处理后的RO产水大部分可以循环再用于UF过程。

有学者采用截留分子质量为30 ku的中空纤维UF装置对水产品调味液进行处理,得到的透过液呈浅黄棕色,整体澄清透明,由于有效截留了腥苦味成分,透过液的风味比酶解原液风味更加纯正,且具有浓郁的海鲜风味,大大提高了产品的感官品质^[65]。Joen等^[66]对鳕鱼蛋白水解物进行UF处理,得到了3个部分的具有明显生理活性的肽类片段,分子质量为10~30 ku的肽片段具有优良的乳化特性和搅打性能,3~10 ku的肽片段抗氧化性能很高,而小于3 ku的肽片段具有优越的血管紧张素转化酶(angiotensin converting enzyme, ACE)抑制因子的功效。林伟锋等^[67]研究UF对沙丁鱼蛋白酶解液的选择性及分离效果发现,UF技术可以很好地分离纯化沙丁鱼粗肽溶液中不同分子质量的组分。吴莎等^[68]通过MST分离纯化复合酶液的实验研究,证明MST分离纯化复合酶液是完全可行的,解决了淡水鱼初加工中鱼内脏废料的污染问题。

猪血红蛋白水解液中多肽、血红素等营养成分浓度较低,有必要对猪血红蛋白水解液进行浓缩。杨万根等^[69]用0.2 μm的陶瓷MF膜和截留相对分子质量 3.5×10^3 的UF膜对猪血红蛋白水解液进行MF澄清和UF浓缩,考察膜滤前后水解液中粗多肽、血红素等成分的含量变化及膜的各项性能表征。结果表明,0.2 μm陶瓷膜对猪血红蛋白水解液有明显的澄清效果,粗多肽得率为76.15%,血红素得率为80.15%,膜再生效果好,膜通量恢复率达到97.42%。刘青山等^[70]以膜分离制备高纯度卵磷脂,研究通过实验与分析,建立双膜法分离磷脂酰胆碱方法,所得制品其磷脂酰胆碱纯度为85%。

2.7 在食品工业废液处理中的应用与研究进展

食品工业中产生的废水量大,水质恶劣,对环境的污染严重。食品发酵废水以及大豆、果蔬、肉类及乳品加工中的废水,是食品工业废水的主要来源。早在1990年代,食品工业就开始大规模地采用膜技术处理废水^[71]。

焦光联等^[72]采用卷式UF膜对干酪素生产废水进行了回收酪蛋白的中试实验,实验证明,卷式UF膜对干酪素生产废水中蛋白质的截留率大于90%,膜清洗效果好。

蔡春林等^[73]研究了用膜直接过滤和逐层过滤的方法对糖蜜酒精废水进行处理,结果表明:糖蜜废水原液直接过滤0.45 μm的MF时有902.5 mg/L的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)被过滤掉;经过0.45 μm和0.22 μm的MF时渗滤液由混浊变得澄清,颜色由黑褐色直接变为浅褐色;从140 ku UF逐级过滤后出水,糖蜜废水的颜色为淡的黄褐色,水质澄清。

MST目前在处理味精废水领域的应用也越来越广泛,其中用UF技术去除味精废水中的菌体;UF和NF系统相结合对味精废水进行处理;UF和RO为核心的双膜法处理味精发酵废水都取得了很大的成功,为解决我国味

精工业高浓度有机废水污染提供了成熟经验^[74]。采用UF去除味精废水中的菌体和大分子蛋白质等成分,废水中固体悬浮物(suspend solid, SS)去除率可达99%以上,COD的去除率约为30%,从而较好的减轻了生物法处理负荷,同时回收了废水中的蛋白质,蛋白质再经处理还可综合利用^[75]。

采用膜过滤法处理马铃薯淀粉生产废水,不仅处理效果好,而且整个过程是纯物理过程,不会引入新的化学试剂而造成二次污染,是一种较为环保的废水处理方法^[76]。吕建国等^[77]采用UF对马铃薯淀粉废水进行了回收蛋白质的中试实验,结果表明,UF对马铃薯淀粉生产废水中蛋白质的截留率大于90%,COD的截留率大于50%。

近年来,随着大豆活性成分生理功能研究的不断深入及应用领域的扩大,MST在大豆乳清废水活性成分回收利用中得到初步推广。邱全国等^[78]发明了一种膜分离工艺回收利用大豆乳清废水的方法,它包括超滤膜连续分离方式回收乳清蛋白,纳滤膜连续浓缩方式回收低聚糖浆,反渗透膜连续浓缩回收透析水;此发明可避免乳清废水的酸败和超滤膜的污堵,并能提高产品品质。

2.8 在食品天然成分提纯及膜生物反应器(membrane bio-reactor, MBR)中的应用与研究进展

由于膜分离过程中不需要受热,容易保持分离物质的某些功效和风味。因此,MST在纯化天然色素、功能活性成分等方面有很大的发展前景,可以纯化如原花色素、玫瑰茄、紫背天葵等热不稳定性物质和功能多糖及抗氧化活性成分,利用MST对其提取、分离、纯化,可以解决制取过程中的色变、失活等问题。

刘志强等^[79]以花生衣的原花色素提取液为原料,研究了不同孔径的膜组件(NF-500、PS-5、PS-10等)纯化原花色素提取液的效果,确定了最佳纯化效果的膜组件,在此条件下,原花色素得率13.3%、纯度85.8%。卢俊文等^[80]采用震动膜过滤技术,以MF除去葡萄籽提取液中蛋白质、胶体、多糖等大分子杂质,除杂率高达34.68%~44.67%,使得其中原花青素的纯度提高了8.2%~9.3%;同时以NF技术进行脱水浓缩操作,脱水率达到了96%以上,实现了污水零排放。

寇小红等^[81]探究了将炒青绿茶经水提取后,茶汤用0.2 μm孔径的膜过滤,滤液依次经过150、20、6 ku的膜组件进行分级和浓缩,得至了150、20、6 ku部分的截留液。结果表明,膜分离处理对于茶多糖的分离纯化效果明显。

陆俊等^[82]探究了MST分离纯化大蒜SOD的工艺条件,研究了中空纤维UF分离提纯大蒜SOD的工艺参数,并在此基础上研究了NF对超滤液进行浓缩纯化的工艺条件。

周荣清等^[83]采用规格为3 m³/d的一体式中空纤维膜MBR对某果汁厂石榴浓缩汁生产废水进行了净化处

理应用研究。实验结果表明：采用MBR工艺处理果汁废水技术可行、操作简单、易于管理，可节省50%左右的添加营养物质氮磷的成本，为工业规模应用提供了技术参考。

3 MST在食品工业应用中的问题与思考

目前MST在食品工业各方面的应用研究都很活跃，然而，在膜分离过程中，存在着一个不容忽视的问题，即膜性能的时效性问题（膜通量衰减和膜污染的问题）。国际纯粹和应用化学协会（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）将膜污染定义为：由于悬浮物或可溶性物质沉积在膜的表面、孔隙和孔隙内壁而造成膜通量降低的过程^[84]。它不仅与膜本身的性质、膜组件的形式、待分离料液的性质（浓度、pH值等）有关，还与操作工艺条件有很大的关系^[85]。疏水性膜有利于除盐，不利于除有机物，较亲水膜更易堵塞；膜面越粗糙，越易吸附污染物形成污垢，但切割相对分子质量越大，反而越有利于减缓膜通量降低；膜组件抗污染能力由板框式、圆管式、螺旋卷式至中空纤维式依次减弱^[86]。溶液pH值不仅影响溶质的电荷等表面性质，同时也影响膜表面的特性，从而影响溶质与膜表面之间的相互作用和溶质在膜面的沉积量及膜通量；pH值越高，溶质与膜之间的排斥力越大，沉积量越少，沉积阻力越小，膜通量越高^[87]。在膜的使用过程中，尤其是低流速、高溶质浓度情况下，当膜表面达到或超过溶质的饱和和浓度时，便会有凝胶层的形成，导致膜的透液通量不再依赖于UF压力^[88]。

膜污染使膜的过滤性能及通量等发生改变，严重制约了MST的应用和发展。现今关于膜污染的机理解释尚没有统一的定论，但可以肯定处理料液中的溶质与膜材料的相互作用是导致膜污染的最主要的因素。Kassam等^[89]指出，超滤膜污染的机理是膜表面化学和水中溶质-溶质和溶质-膜的相互作用原理。通常认为膜污染主要由凝胶层的形成、膜孔堵塞、浓差极化和膜孔吸附这4种原因引起（图4）^[90]。1）滤饼凝胶层的形成：随着过滤的进行，大量的粒子在膜表面逐渐累积压实形成滤饼层，并覆盖在膜表面，增加了过滤水的阻力，使膜的渗透率降低；2）浓差极化：高浓度的处理料液使膜表面的料液浓度远远高于主体料液的浓度，从而使膜面上溶质的局部浓度增加，即边界层流体的阻力增加，导致传质推动力的下降，从而使膜的渗透率降低；3）膜孔的堵塞、吸附：由于膜与被分离的物质的相互作用，将在膜表面或膜孔内产生吸附和沉积，大量的污染物黏附在膜孔壁上而造成膜孔的堵塞，使膜孔体积减小，导致膜孔的窄化从而使膜的渗透率降低^[90]。

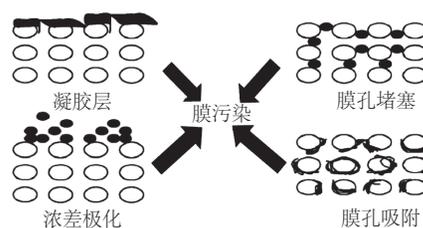


图4 膜污染类型示意图

Fig.4 Schematic diagram of membrane fouling

影响膜污染的因素是多方面的，关于膜污染的机理至今仍没有完全统一的理论解释。膜污染是膜分离过程中不可避免的，但可以通过有效的技术手段延缓膜污染的进程降低膜污染的程度，延长化学洗涤周期，提高膜的使用寿命，降低使用成本。抗污染已成为分离膜研究领域的重要课题，国内外许多学者就此问题在很多方面进行了探讨和研究。近年来已有许多方法被用于减轻膜污染的研究中来，其中包括溶液预处理、水力清洗、化学清洗、机械清洗、酶制剂清洗、工艺操作条件优化、膜面改性等；其中膜表面改性方法是通过将各种化学或物理方法以物理吸附或化学连接的方式，将有机聚合物或其他化合物固定在膜的表面或孔隙结构中，以减轻膜面由于污染物沉积而产生的膜污染现象，进而改善膜的性能^[91]。如，近年来高分子UF改性主要采用的等离子体改性、共混改性、辐照改性和表面化学反应改性等几种改性方法^[90]。

4 MST在食品工业中的应用展望

MST由于环保、绿色、节约等特点，已广泛应用于食品工业中，且因其特性的优势而在食品行业扮演着重要角色。根据不同工艺需求，可以选择用MF来澄清（去除悬浮物），用UF做提纯或分离含大分子物质的溶液，用NF或ED脱盐、除矿物质以及用RO进行浓缩、分级。在过去几十年里，膜的应用在食品行业以乳制品和果蔬汁领域最为普遍，且在其他饮料行业（酒水、咖啡、茶），畜禽动物制品行业（动物胶、骨、血液、蛋），谷物类加工行业（谷物蛋白分离、玉米成分提炼、大豆加工）和生物科技领域（酶制剂的提炼、天然成分提纯、MBR）等方面的应用也较广泛^[26,31]。综合来看，在当今食品行业中，UF是所有膜工艺中应用最广泛的。在将来，随着膜材料、膜元件及膜工艺设计的不断改进，RO和微孔膜也会增加它们的应用范围；联合MST、MD和PV浓缩技术、MST与传统的理化分离方法结合分离技术等也会成熟地应用于食品工业生产。

MST要实现在食品工业中的规模性广泛应用，还要取决于其诸如膜污染机理研究，性能优良、抗污染膜材料的研制开发等相关方面的发展。为了使食品生产提

高产品质量,降低成本,缩短处理时间,今后的研究趋势将是分离技术的高效集成化。多种类型的MST在产品应用中协同发展,UF、NF、MF、RO等多种分离技术联用,取长补短,实行多级分离也是一大发展趋势。同时,优化食品加工中的膜分离过程,建立膜通量衰减模型,探明膜污染、堵塞过程和机理,研究开发最合理的膜清洗、防污染方案是MST的另一个应用研究重点。

随着膜科学技术的不断进步,对膜选择性,操作可靠性、稳定性的不断深入探究,高分子膜和无机膜等新型膜材料的开发,MST性价比的逐步提高,人类终究能够解决MST中诸如膜污染、膜通量衰减、费用较高等缺陷。MST在食品工业中的应用前景十分广阔,其优越性将日益显著,也将推动21世纪的食品科学与工业继续向前发展。

参考文献:

- [1] COT L. Proceeding of the third international conference on inorganic membrane[M]. USA: Worcester, 1994: 157.
- [2] 李全宏,蔡同一,倪元颖,等.膜分离技术在果蔬汁浓缩中应用研究进展[J].莱阳农学院学报,2002,19(1): 44-46.
- [3] 梁敏.膜分离技术在食品工业中的应用与开发[J].农产品加工: 学刊,2006,5(2): 40-42.
- [4] 刘锐.茶籽粕中茶皂素提取的工艺研究[D].武汉:湖北工业大学,2012.
- [5] 任建新.膜分离技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [6] 陈少州.膜分离技术与食品加工[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [7] 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.
- [8] 侯琤斐,任虹,彭乙雪,等.膜分离技术在食品精深加工中的应用[J].食品科学,2012,33(13): 287-291.
- [9] 张鹏,黄绍海.膜分离技术及其在乳品工业中的应用[J].中国乳品工业,2008,36(4): 55-58.
- [10] 谢柏明,楼永通,方丽娜,等.膜分离技术在氨基酸生产上的应用[J].发酵科技通讯,2006,35(1): 40-40.
- [11] 胡保安,李晓波,顾平.基于低压膜过程的集成工艺在给水处理中的研究进展[J].给水排水,2007,33(1): 113-116.
- [12] 王海燕.膜技术应用于饮用水处理的试验研究[D].天津:天津大学,2011.
- [13] FIKSDAL L, LEIKNES T. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279(1/2): 364-371.
- [14] LEE S, KWEON J H, CHOI Y H, et al. Effects of flocculent aggregates on microfiltration with coagulation pretreatment of high turbidity waters[J]. Water Science and Technology, 2006, 53(7): 191-197.
- [15] HAGEN K. Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment[J]. Desalination, 1998, 119(1/3): 85-91.
- [16] 刘鹤,李永峰,程国玲,等.膜分离技术及其在饮用水处理中的应用[J].上海工程技术大学学报,2008,22(1): 48-52.
- [17] 董秉直,曹达文,陈艳.饮用水深度处理技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [18] 高洪振,孙大朋,张瑞青.超滤膜组合工艺深度处理饮用水[J].科技信息,2009,26(20): 600-602.
- [19] 汪燕.饮用水处理中超滤膜污染及清洗方法的中试研究[D].北京:北京建筑工程学院,2010.
- [20] 陈艳,董秉直,赵冀平,等.超滤膜-混凝用于小城镇给水生产工艺试验研究[J].中州大学学报,2004,1(4): 119-120.
- [21] 毕海丹,崔旭海,张永忠.膜技术在乳品工业中应用的最新进展[J].食品与发酵工业,2005,31(3): 99-103.
- [22] 高晶,俞建勇,黎聪.一种用改性微孔滤膜分离提纯牛奶酪蛋白的方法:中国,CN201010265039.8[P]. 2010-12-15.
- [23] 森永乳业株式会社.脱盐乳的制造方法、脱盐乳:中国,CN201080003434.7[P]. 2011-10-26.
- [24] BRANS G, SCHROEN C, VANDERSMAN R, et al. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1/2): 263-272.
- [25] 赵莉.结晶法与膜分离法分离提取乳清中乳糖工艺技术的研究[D].兰州:甘肃农业大学,2009.
- [26] 李明浩,李晓东,王洋.超滤在生产浓缩乳蛋白类产品中的应用[J].包装与食品机械,2012,30(5): 52-55.
- [27] 孔凡丕,刘鹭,孙卓,等.纳滤技术对干酪乳清脱盐性能的研究[C]//第三届全国膜分离技术在食品工业中应用研讨会论文集.北京:中国膜工业协会,2011: 137-141.
- [28] HEATHERBELL D, SHORT A. Apple juice clarification by ultrafiltration[J]. Confructa, 1977, 22: 157-169.
- [29] PADILLA S, MCELLAN D. Molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes and the quality and stability of apple juice[J]. Journal of Food Science, 1989, 54(5): 1250-1254.
- [30] JIAO B, CASSANO A, DRIOLI E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 63(3): 303-324.
- [31] 赵文峻.膜分离技术在食品饮料行业中的应用[J].中国新技术新产品,2011,19(5): 5-6.
- [32] BAILEY A F G., BARBE A M, HOGAN P A, et al. The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 164(1/2): 195-204.
- [33] REKTOR A, PAP N, KOKAI Z, et al. Application of membrane filtration methods for must pressing and preservation[J]. Desalination, 2004, 162(3): 271-277.
- [34] MATTA V M, MORETTI R H, CABRAL L M C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 61(3): 477-482.
- [35] 苏小建,黄丽婕.微滤和反渗透膜组合工艺浓缩罗汉果汁的研究[J].膜科学与技术,2009,29(1): 66-68.
- [36] CASSANO A, CONIDI C, TIMPONE R, et al. A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(3): 914-921.
- [37] 仇农学,田玉霞,邓红,等.超滤法分离苹果果胶及其理化性质[J].中国农业科学,2009,42(10): 3609-3616.
- [38] 岳鹏翔,王继先.纳滤膜浓缩绿茶提取液的研究[J].农业工程学报,2001,17(4): 107-110.
- [39] CASSANO A, DRIOLI E, GALAVERNA G. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 57(2): 153-163.
- [40] OLIVEIRA R C, DOCE R C, BARROS S T D. Clarification of passion fruit juice by microfiltration: analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(2): 432-439.
- [41] CONIDI C, CASSANO A, DRIOLI E. A membrane-based study for the recovery of polyphenols from bergamot juice[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1/2): 182-190.
- [42] 刘代峰.一种果汁的浓缩方法:中国,CN201010294358.1[P]. 2011-04-06.
- [43] GALAVERNA G, ILVESTRO G D, CASSANO A, et al. A new

- integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: effect on bioactive compounds and antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(3): 1021-1030.
- [44] RAYESS Y E, ALBASI C, BACCHIN P, et al. Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2012, 16(10): 398-408.
- [45] 罗惠波. 膜过滤技术在白酒除浊中的应用研究[J]. *酿酒*, 2004, 31(5): 38-40.
- [46] 朱志玲, 刘贤福, 崔广丽, 等. 膜超滤技术在低度浓香曲酒中的应用[J]. *酿酒科技*, 2002, 23(4): 87-88.
- [47] 杨公明. 利用膜过滤提高香蕉果外观品质稳定性的方法: 中国, CN201110300571.3[P]. 2012-02-15.
- [48] 毛建卫, 崔艳丽. 高效膜分离技术在啤酒工业中的应用工艺[J]. *食品科学*, 2002, 23(9): 155-157.
- [49] KAMOSHITA Y, OHOSHI R, CZEKAI P, et al. Improvement of filtration performance of stirred ceramic membrane reactor and its applications rapid fermentation of lactic acid by dense cell culture of *Lactococcus lactis*[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 85(4): 422-427.
- [50] 肖光耀, 张金斌, 王晖, 等. 从乳酸蒸馏残液中回收精制乳酸的膜分离工艺研究[J]. *化学与生物工程*, 2007, 24(7): 36-35.
- [51] 梁国明, 楼福乐, 童国英. 超滤法精制酱油和食醋的研究应用[C]//第二届全国膜分离技术在食品工业中的应用研讨会论文集. 北京: 中国膜工业协会, 2006: 19-27.
- [52] 杨士春, 吕晓龙. 膜蒸馏处理谷氨酸发酵液工艺与影响因素分析[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(1): 162-166.
- [53] 张晓平, 董银卯, 刘永国, 等. 中空纤维膜分离燕麦蛋白工艺及膜清洗方案[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(3): 332-338.
- [54] 杨志强, 刘丽萍, 于涛, 等. 膜分离技术生产淀粉糖工艺[J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(11): 33-35.
- [55] RIBEIRO A P B, BEI N, GONCALVES L A G, et al. The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 87(4): 514-521.
- [56] 汪勇, 赵谋明, 肖陈贵, 等. 无机陶瓷膜微滤制备食品级大豆浓缩磷脂的研究[J]. *中国粮油学报*, 2007, 22(3): 50-54.
- [57] 苏浩, 余以刚, 杨海燕, 等. 膜分离技术在水溶性大豆多糖提取中的应用[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(8): 216-220.
- [58] 齐军茹. 应用膜分离分级制备不同分子量大豆多糖的方法: 中国, CN200910192774.8[P]. 2010-04-14.
- [59] 李静, 曹友亮, 田娟娟. 无机陶瓷膜超滤大豆异黄酮萃取液的研究[C]//第二届全国膜分离技术在食品业中的应用研讨会论文集. 北京: 中国膜工业协会, 2006: 122-124.
- [60] 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, 28(8): 70-72.
- [61] 杜邵龙, 周春山, 李正峰, 等. 陶瓷膜超滤薏苡仁混合油脱胶的研究[J]. *化工进展*, 2006, 25(9): 1074-1077.
- [62] 蔡邦肖, 夏仙兵. 畜禽副产物资源利用中的膜技术应用[C]//第三届全国膜分离技术在食品工业中应用研讨会论文集. 北京: 中国膜工业协会, 2011: 20-24.
- [63] 林慧敏, 邓高贵, 庞杰, 等. 超滤法制备高抗菌抗氧化活性带鱼蛋白亚铁螯合肽(Fe-HPH)的工艺研究[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(6): 16-20.
- [64] 陈晖, 易瑞灶, 陈俊德, 等. 膜分离在鱼鳞胶原蛋白中试提取液脱盐过程中的应用[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(21): 210-213.
- [65] 汪涛, 曾庆祝. 利用贝类废弃物制造水解动物蛋白[J]. *青岛海洋大学学报: 自然科学版*, 2003, 33(3): 361-365.
- [66] JEON Y J, BYUN H G, KIM S K. Improvement of functional properties of cod frame protein hydrolysates using ultrafiltration membranes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 35(5): 471-478.
- [67] 林伟锋, 龙晓丽, 赵谋明. 超滤法分离纯化沙丁鱼肽[J]. *食品与发酵工业*, 2004, 35(3): 109-112.
- [68] 吴莎, 龚琴, 魏旋. 膜技术分离纯化淡水鱼内脏中复合酶的工艺研究[J]. *食品科技*, 2011, 36(1): 30-33.
- [69] 杨万根, 马美湖. 微/超滤技术浓缩猪血红蛋白水解液[J]. *食品科学*, 2009, 30(24): 26-29.
- [70] 刘青松, 王文高, 丁丹华, 等. 膜分离纯化蛋黄卵磷脂工艺研究[J]. *粮食与油脂*, 2011, 25(6): 20-23.
- [71] ENEGESS D. Membrane separation applications to biosystems for waste water treatment[J]. *Filtration and Separation*, 2003, 40(1): 14-17.
- [72] 焦光联, 安兴才, 吕建国. 膜分离技术回收干酪素生产废水酪蛋白的中试研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 27(2): 217-230.
- [73] 蔡春林, 覃文庆, 邱冠周. 膜技术在糖蜜酒精废液处理中的应用[J]. *广州化工*, 2010, 38(10): 172-174.
- [74] 程长平, 田浩, 陈栋. 膜分离技术在味精废水处理中的应用[J]. *发酵科技通讯*, 2010, 39(3): 35-38.
- [75] 王焕章, 赵亮. 膜分离技术在味精行业废水治理中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(4): 62-64.
- [76] 李树君, 谢安, 林亚玲. 马铃薯淀粉废水处理技术[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(增刊1): 191-194.
- [77] 吕建国, 安兴才. 膜技术回收马铃薯淀粉废水中蛋白质的中试研究[J]. *中国食物与营养*, 2008, 14(4): 37-40.
- [78] 邱全国. 一种膜分离工艺回收利用大豆乳清废水的方法: 中国, CN201210522447.6[P]. 2013-04-03.
- [79] 刘志强, 张初署, 孙杰, 等. 膜分离技术纯化花生衣中的原花色素[J]. *食品科学*, 2010, 31(20): 183-186.
- [80] 卢俊文, 李蓉, 梁永洪. 震动膜过滤法分离纯化葡萄籽原花青素[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 7-10.
- [81] 寇小红, 江和源, 张建勇, 等. 系列膜超滤处理在茶多糖分离纯化中的应用研究[J]. *食品科技*, 2008, 34(10): 152-155.
- [82] 陆俊, 刘佳佳, 徐刚标. 膜分离法纯化大蒜超氧化物歧化酶的条件研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2009, 21(2): 296-299.
- [83] 周荣清, 季玉祥, 唐文浩. MBR工艺处理石榴浓缩汁生产废水的应用研究[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(10): 328-332.
- [84] KOROS W J, MA Y H, SHIMIZU T. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC recommendations 1996)[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 120(2): 149-159.
- [85] 唐晓明. 膜分离技术在L-乳酸分离中的应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.
- [86] 侯钰, 桑军强, 李本高. 反渗透膜污染成因与防治[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(1): 23-26.
- [87] 李秀芬, 张丽娜, 李靖梅, 等. pH对膜污染层EPS污染特征的影响及机理分析[J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(6): 45-48.
- [88] 周显宏, 刘文山, 肖凯军, 等. 膜污染机理及其控制技术[J]. *东莞理工学院学报*, 2010, 17(1): 57-61.
- [89] KASSAM K, HUCK P M, ROODESLAAR V A, et al. Accumulation and adsorption capacity of PAC in a slurry recirculating clarifier[J]. *Journal of American Water Works Association*, 1991, 83(2): 69-78.
- [90] 刘闪闪. 用于牛血清蛋白液分离的聚醚砜超滤膜的抗污染研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2011.
- [91] 李昆. 基于氧化钛材料的陶瓷膜表面改性对膜污染的性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.