

鲜乳陶瓷膜除菌技术研究

刘飞云, 潘道东*

(南京师范大学食品科学与营养系, 江苏 南京 210097)

摘 要: 本研究探讨了陶瓷膜用于鲜乳除菌的工艺技术参数, 结果表明, 用 $1.2\mu\text{m}$ 孔径的陶瓷膜, 在 50°C 、 $\text{TMP}=0.12\text{MPa}$ 的条件下进行微滤, 对细菌和芽孢的去除率分别达到 99%、95% 以上, 而对牛乳的有效成分无显著影响。

关键词: 鲜乳; 陶瓷膜微滤; 除菌

Bacteria Removing of Fresh Milk with Ceramic Membrane Technology

LIU Fei-yun, PAN Dao-dong*

(Department of Food Science and Nutrition, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Technical parameters of ceramic membrane microfiltration system for removing bacteria in milk were studied. When the pore size of ceramic membrane was $1.2\mu\text{m}$, the temperature of milk was 50°C , and the transit membrane pressure was 0.12MPa , the remove rate of bacterial and spore can be reached above 99% and 95% respectively, and the components of milk were no outstanding affectioned.

Key words fresh milk; ceramic membrane microfiltration; bacteria removing

中图分类号: TS252.41

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)03-0256-04

目前国内液态乳产品主要有巴氏杀菌乳和超高温灭菌乳两种。ESL(extended shelf life)乳,即延长货架期的巴氏杀菌乳,是目前乳品加工行业的研究热点^[1]。巴氏杀菌乳保质期短、风味差。超高温灭菌乳的保质期较长,但营养损失大,蛋白变性多,维生素破坏严重,外观及风味道却较为逊色^[2]。基于风味与保质期两者考虑,则出现了 ESL 乳。

通过杀灭或降低乳中的微生物,可以延长乳制品的保质期,常见的除菌技术主要有:离心除菌技术、超高压杀菌技术、紫外灭菌法技术、二氧化碳杀菌技术、膜分离除菌技术等。其中膜分离技术是 20 世纪开发成功的新型、高效、精密的分离技术,其原理是利用高分子膜的选择透过性,以浓度差梯度、压力梯度或电势梯度作为推动力,在膜相际之间进行传质,以达到不同组分的分离、纯化的目的^[3]。无机膜是膜分离技术发展的一个新阶段,它的主要材料是性能稳定的 ZrO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3 , 这些材料通过溶胶-凝胶法镀在陶瓷的载体上,所以一般的无机膜也称为陶瓷膜^[4]。

陶瓷膜在乳品工业中的应用主要是超滤和微滤膜。

微滤膜截留脂肪、细菌及大分子酪蛋白,透过乳蛋白、乳糖、盐类等相对分子量较小的物质。微滤在乳品工业中的应用主要是脱脂除菌和浓缩大分子物质^[5],这是由牛奶中的各成分的尺寸所决定的。陶瓷膜具有耐高温、耐腐蚀、机械性能良好、清洗方便及使用寿命长等优点,因此越来越广泛地用于乳品工业。将陶瓷膜用于牛乳的除菌技术,国外有一些报道,而国内相关研究较少^[6-8]。

本实验研究了无机陶瓷膜错流技术在牛奶微滤除菌方面的应用,取得了较好的效果。并对影响除菌效果的因素进行了探讨,得出了最佳操作条件,为相关工业生产提供了实验基础。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜牛乳 由南京卫岗乳业有限公司; 营养琼脂培养基、0.50%NaOH、0.50%多聚磷酸钠、0.10%EDTA、0.20%十二烷基苯磺酸钠。

1.2 仪器

收稿日期: 2007-07-26

基金项目: 江苏省科技厅“十一五”攻关项目(BE2006325); 江苏省普通高校高新技术产业发展项目(JHB06-11)

作者简介: 刘飞云(1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事乳品科学研究。E-mail: liufei-yun0107@163.com

*通讯作者: 潘道东(1964-), 男, 教授, 博士, 主要从事乳品科学研究。E-mail: daodongpan@163.com

LRH-250A 生化培养箱 广东省医疗器械厂; UL-40AC 乳成分分析仪 杭州浙大优创科技有限公司; SJM-IM 型无机陶瓷膜过滤设备 合肥世杰膜工程有限公司。

1.3 方法

1.3.1 实验系统消毒

杀灭实验系统中的病原性微生物, 采用 50~60℃ 的 0.5% NaOH 溶液循环杀菌, 杀菌剂循环杀菌 30min, 杀菌后用纯水漂洗至中性。

1.3.2 原料乳脱脂

牛奶中脂肪球的颗粒直径为 0.1~22.0 μm, 基本覆盖了乳中所有细菌的尺寸大小, 严重影响除菌过滤效果。因此在微滤之前应将乳脂肪分离出来, 将脱脂奶过滤除菌。而分离的稀奶油可单独进行杀菌或与截留液混合后杀菌, 然后与除菌的脱脂奶混合、标准化而制成产品。本实验采用离心分离技术得到脱脂乳, 脂肪含量 < 0.50%。

1.3.3 脱脂乳过滤条件选择

错流微滤脱脂乳, 观察并记录不同膜孔径的渗透通量随压力 (0.04~1.6 MPa)、时间 (0~60min)、温度 (25~50℃) 的变化情况。

1.3.4 微滤工艺条件优化

陶瓷膜微滤除菌效果及渗透通量受孔径、温度、压力三个因素的影响, 因此在单因素试验的基础上, 每个因素选取三个水平, 选用 $L_9(3^4)$ 正交试验表, 结果如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素		
	孔径 (μm)	温度 (℃)	压力 (MPa)
1	0.05	25	0.05
2	0.08	35	0.12
3	1.20	50	0.16

1.3.5 微生物检验

菌落总数: 用营养琼脂培养基, 置于 (36 ± 1℃) 恒温培养箱培养 48h 后计数。

芽孢总数测定: 将过滤前后的脱脂乳分别在 80℃ 杀菌 10min 后, 冷却, 按不同稀释度, 用营养琼脂倒平板, 置于 (36 ± 1℃) 恒温培养箱保温培养 72h 后计数。

1.3.6 脱脂乳品质测定

在不同的过滤条件下, 用乳成分分析仪测定过滤前后脱脂乳蛋白质、乳糖、非脂乳固体含量的变化, 分析脱脂乳营养成分的截留情况。

1.3.7 膜的清洗与恢复

过滤完成后, 要对陶瓷膜进行及时的清洗。本实

验采用化学清洗方法, 用复合清洗剂 (0.5% 多聚磷酸钠、0.1% EDTA、0.2% 十二烷基苯磺酸钠) 在室温下清洗 45~60min, 每次都要用纯水进行循环清洗, 并且洗至中性 (pH7)。清洗结束后, 测定此时陶瓷膜的纯水通量, 和过滤前的纯水通量比较, 要求膜通量恢复率大于 90%。

2 结果与分析

2.1 不同孔径对除菌效率及脱脂乳成分的影响

用孔径为 0.5、0.8、1.2 μm 的陶瓷膜, 在 25℃, TMP (transit membrane pressure, 过膜压力) = 0.12MPa 条件下进行实验, 主要考察细菌、芽孢的去除效率和蛋白质、乳糖、非脂乳固体的截留率。结果如图 1 所示。

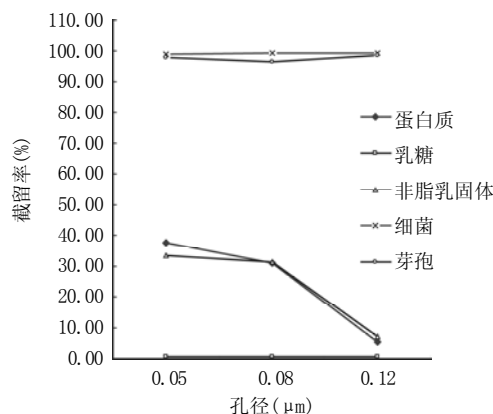


图 1 孔径对细菌、芽孢及乳成分的截留率的影响

Fig.1 Effects of bacterial, spore and component of milk on retention rate

由图 1 可知, 三种孔径的膜微滤脱脂乳时, 对细菌的截留率都在 99% 以上, 对芽孢的截留率都在 95% 以上, 除菌率较高。对蛋白质和非脂乳固体的截留率, 都随着孔径的增大而减小, 这与郭本恒^[9]等的研究结果相似, 但他得到的结果是蛋白质的截留率与截留分子量成负线性关系, 而本实验直接反应了蛋白质截留率和孔径成负线性关系, 直接反应了孔径对蛋白质的截留效果。三种孔径的膜对乳糖的截留率非常低, 几乎可以 100% 透过, 主要是因为乳糖分子尺寸较小, 只有 0.8nm 左右。

2.2 膜渗透通量随时间的变化

在 0.12MPa, 相同温度下, 测定了三种孔径的膜渗透通量随时间的变化情况, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 随着过滤时间的延长, 三种孔径的膜渗透通量都呈降低趋势, 这主要是因为许多分子量不同的大分子蛋白同时通过膜孔而形成膜孔堵塞, 由于大分子蛋白的扩散速度低又受到静电效应的影响, 从而造成一些大分子蛋白被留在膜孔道内, 加剧了浓差极化现象, 导致渗透通量下降。图中还显示出 1.2 μm 孔径的

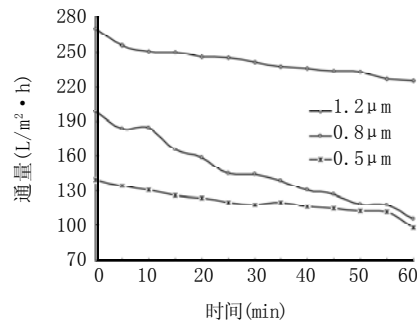


图2 渗透通量随时间的变化
Fig.2 Effects of time on filtrate flux

膜渗透通量衰减的较小,而0.5、0.8 μm孔径的膜渗透通量分别衰减了30%、50% ,衰减较大,说明膜孔堵塞情况严重。

2.3 压力对膜渗透通量的影响

室温25℃条件下,调节压力,测定了膜渗透通量

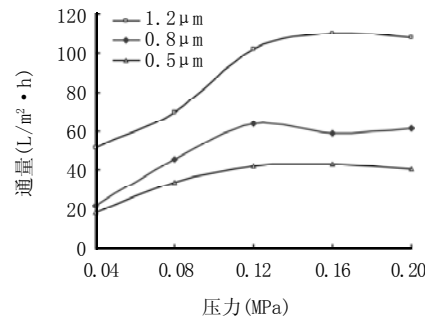


图3 压力对渗透通量的影响
Fig.3 Effects of pressure on filtrate flux

随压力的变化情况,结果如图3所示。

由图3可知,0.5 μm和1.2 μm孔径的膜渗透通量随着压力升高逐渐增大,但是当TMP达到0.12MPa时,渗透通量增加不明显,0.5 μm孔径的膜甚至有细微的降低。0.8 μm孔径的膜渗透通量在0.12MPa时达到最大,到了0.16MPa时有所降低,这可能是受到浓差极化作用的影响,随着压力进一步升高,渗透通量有所增大但不太明显。总体看来,在TMP<0.12MPa时,渗透通量随着压力的升高而增大,说明在此压力范围下,微滤过程主要受压力控制,但是随着压力的进一步升高,渗透通量增加不明显,开始受到浓差极化影响,渗透通量趋于稳定,因此认为微滤的最佳压力在0.12MPa附近。

2.4 温度对膜渗透通量的影响

温度也是影响渗透通量和蛋白质截留率的一个因素,随着温度升高,脱脂乳的密度会降低,这有利于渗透通量的增大。本实验在TMP=0.12MPa,温度范围

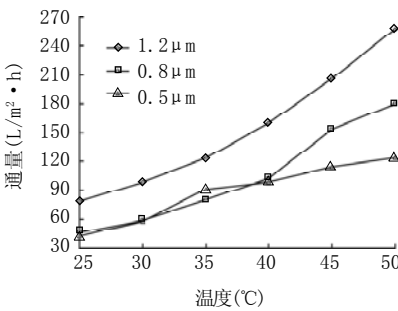


图4 温度对渗透通量的影响
Fig.4 Effects of temperature on filtrate flux

表2 正交试验结果表

Table 2 Results of orthogonal test

试验组	A 孔径(μm)	B温度(℃)	C 压力(MPa)	D 误差项	细菌去除率(%)	芽孢去除率(%)	渗透通量(L/m²·h)
1	1	1	1	1	99.12	95.83	18
2	1	2	2	2	99.23	97.92	91
3	1	3	3	3	99.28	100	125
4	2	1	2	3	99.36	97.50	62
5	2	2	3	1	99.42	95	80
6	2	3	1	2	99.32	97.5	55
7	3	1	3	2	99.35	100	83
8	3	2	1	3	99.38	95.20	110
9	3	3	2	1	99.67	100	261
均值1	99.210	99.277	99.273	99.403			
细菌	均值2	99.367	99.343	99.420	99.300		
均值3	99.467	99.423	99.350	99.340			
极差	0.257	0.146	0.147	0.103			
芽孢	均值1	97.917	97.777	96.177	96.943		
均值2	96.667	96.040	98.473	98.473			
均值3	98.400	99.167	98.333	97.567			
极差	1.733	3.127	2.296	1.530			
渗透	均值1	78.000	54.333	61.000	119.667		
均值2	65.667	93.667	138.000	76.333			
均值3	151.333	147.00	96.000	99.000			
量	极差	85.666	92.667	77.000	43.334		

25~50℃的条件下,观察膜渗透通量随温度的变化情况,结果如图4所示。

由图4可知,随着温度的逐渐升高,不同孔径的膜渗透通量也逐渐升高,这是因为温度越高,黏度越小,扩散系数增大,同时还增加了组分的溶解度,这样就提高了渗透通量,降低蛋白质的截留率。但是温度不能太高,温度过高后会降低乳的风味质量,甚至使蛋白质发生变性,因此认为最佳温度在50℃以内。

2.5 正交试验结果

为了获取最佳微滤工艺,在单因素的基础上选取孔径、温度、压力三个因素进行正交试验,以除菌率和渗透通量为测定指标。采用直观法分析,结果见表2。

表2结果显示,细菌除菌率都在99%以上。极差分析表明:各因素对细菌去除率的影响主次顺序为:A>C>B,膜孔径大小对细菌去除率影响最大;对芽孢的去除率在95%~100%之间,各因素对芽孢去除率的影响主次顺序为:B>C>A,温度对芽孢去除率影响最大;各因素对渗透通量的影响主次顺序为:B>A>C,温度对渗透通量的影响最大。

将各因素对渗透通量的影响趋势作直观图(图5)可得出同样结果,0.8μm膜孔径的渗透通量最低,1.2μm膜孔径的渗透通量最高,0.8μm膜孔径的渗透通量比0.5μm膜孔径的低,这主要是因为孔径增大到0.8μm时能够通过膜孔的物质增加,许多大分子蛋白同时通过膜孔造成堵塞现象,实际能透过的孔径变小,导致渗透通量减小。而1.2μm膜孔径过滤时未出现此情况,这是由于当孔径增大到一定程度,上述大分子蛋白堵塞膜孔的现象减轻,浓差极化程度降低,渗透通量增大。由图5可知,随着温度的升高,渗透通量逐渐增大。压力为0.12MPa时渗透通量达到最高。综合各因素均值和直观分析,得出过滤工艺的最佳组合为A₃B₃C₂。即膜孔径为1.2μm,过滤温度为50℃,压力为0.12MPa。

2.6 膜的清洗与恢复

本实验采用复合清洗剂(0.5%多聚磷酸钠、0.1%EDTA、0.2%十二烷基苯磺酸钠)对脱脂乳过滤系统进行膜的清洗,时间为45~60min,清洗温度为室温,清洗结束后,测定纯水的渗透通量,与过滤前相比,分析膜的恢复情况,本实验测定后,得出膜的恢复率达到100%。

3 结 论

3.1 采用无机陶瓷膜作为除菌膜材料,具有性质稳

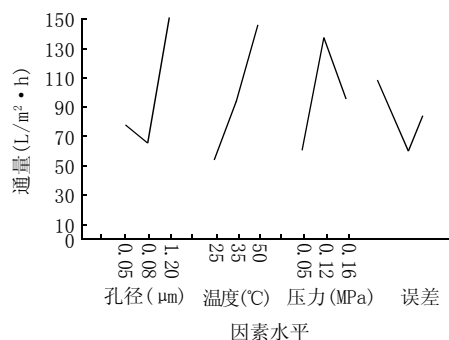


图5 最佳过滤工艺的效应曲线

Fig.5 Effect curve of optimum microfiltration technology

定、耐酸碱、耐高温、抗压,易于清洗,消毒方便,使用寿命长等优点。本实验得出无机陶瓷膜微滤脱脂乳除菌的工艺参数为:膜孔径为1.2μm,过滤温度为50℃,TMP为0.12MPa。

3.2 在上述过滤工艺参数条件下,细菌的除菌率达到99%以上,芽孢的去除效率达到95%以上。

3.3 在该工艺条件下,对脱脂乳有效成分含量的影响很小,不但可以保持牛乳的新鲜,而且能保证牛乳的品质,使得高品质乳品的批量生产成为可能。

3.4 陶瓷膜系统采用复合清洗剂(0.5%多聚磷酸钠、0.1%EDTA、0.2%十二烷基苯磺酸钠)在室温下进行膜的清洗恢复,可有效去除膜表面的污染物质,操作简便,效果较好,膜的恢复率达到100%。

参考文献:

- [1] RUSSELL P. A new fresh milk comes to Britain [J]. Eur Dairy Mag, 1999 (3): 25-27.
- [2] FOX P F, MCSWENEYcsweeney P L H. Dairy chemistry and biochemistry[M]. New York: Blackie Academic and Professional, London-Weinheim, 1999: 347-378.
- [3] 高福成. 现代食品工程高新技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1997. 346-377.
- [4] 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克. 无机膜技术及其应用[M]. 北京:中国石化出版社, 1999:1-36.
- [5] MAUBOIS J L. New applications of membrane technology in the dairy industry[J]. AUST J Dairy Technology, 1991, 46: 91-95.
- [6] PATYLAS I, CHERYAN M, MEHAIA M, et al. Microfiltration of milk with ceramic membranes [J]. Food Research International, 1996, 29(2): 141-146.
- [7] BIRD J. The application of membrane systems in the dairy industry[J]. J Sco of Dairy Tech, 1996, 49(1): 16-22.
- [8] LUCIANA V S, MAUBOIS J L. Current developments of microfiltration technology in the dairy industry[J]. Lait, 2000, 80: 541-533.
- [9] 郭本恒, 肖振平. 超滤技术对初乳乳清概略成分的分离研究[J]. 农产品开发, 1997 (2): 6-7.