

黄酒常温微滤工艺影响因素及除菌效果研究

张雪艳, 陆茵*, 张颖, 卓鸣, 吕恺, 史西志

(宁波大学 食品与药学院, 浙江 宁波 315832)

摘要: 采用 PVC 中空纤维微滤膜对黄酒进行过滤, 分析不同流动形态、跨膜压差以及错流流量对黄酒过滤通量的影响以及其动力学变化规律。最终确定黄酒最佳过滤条件为在垂直错流流动形态下进行过滤, 跨膜压差为 40 kPa, 错流流量控制在 $125 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右。对过滤前后的黄酒相关理化指标进行测定, 结果表明, 膜过滤技术对黄酒中必须营养物质的保留率较高, 过滤除菌效果明显, 杂菌总数去除率达到 99.45% 以上, 可同时达到除浊和除菌的目的。

关键词: 黄酒; PVC 微滤膜; 流动形态; 跨膜压差; 错流流量

中图分类号: TS261.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 01-0110-06

黄酒作为饮用兼烹调酒类中的一种, 因其含有丰富的氨基酸、有机酸、维生素以及矿物质等营养成分而深受人们的喜爱。黄酒属于非蒸馏酒中的一种, 所以未处理过的黄酒中存在大量的胶体、蛋白质、细菌、微生物等物质, 胶体和蛋白质的存在会导致其产生沉淀, 而细菌以及微生物的存在也会影响黄酒的非生物稳定性, 且这两者都将直接影响到黄酒的风味特征及商品价值^[1-2]。为解决上述问题, 传统的黄酒工艺多采用硅藻土过滤以及纸板精滤的方法去除浑浊, 再通过煎酒工艺达到灭菌目的^[3-4]。随着食品工业的不断发展以及人们对黄酒品质要求的不断增加, 传统澄清技术因劳动力投入多、运行成本大等缺点已远远不能满足黄酒工业的运行需要。

膜分离技术因其具有低能耗、无相变以及分离效能好等优点而被广泛应用于食品、生物、化工、水处理等领域^[5-7]。膜分离技术在啤酒以及葡萄酒的研究显示, 其可作为酒类工艺的前处理阶段, 省去了传统的巴氏杀菌工艺, 既能达到除浊除菌的目的, 也能很好地保留酒类中的风味物质, 具有一定的实用价值^[8-11]。在黄酒过滤工艺中, 近几年才开始引入膜分离技术^[12-15]。研究结果表明, 膜过滤

技术用于黄酒除菌是可行的, 且处理后的黄酒非生物稳定性和感官质量明显优于传统工艺得到的黄酒样品。

与传统酒类加工工艺相比, 黄酒生产中采用膜过滤技术的研究在一定程度上改进了黄酒加工工艺, 提高了黄酒中胶体的非稳定性。但由于黄酒黏度大, 胶体杂质比较多, 故常规的静态过滤会引起滤膜污染以及过滤通量衰减严重等问题, 所以研究出一种既能减缓黄酒过滤过程中的膜污染问题, 也能提高膜过滤平衡通量, 降低膜过滤成本的过滤工艺条件显得极其重要。

在过滤工艺中, 按照流体流动形态可分为动态过滤和静态过滤。在动态过滤中, 又可分为垂直错流过滤和平行错流过滤。垂直错流过滤意指进料液流向垂直流经过滤膜面的过滤方式, 平行错流过滤意指进料液流向平行于过滤膜面的过滤方式。近几年的酒类过滤研究中, 黄酒过滤技术的研究大部分聚焦于静态过滤或平行错流过滤^[16], 对于错流过滤中垂直错流过滤的研究很少报道。本文以 PVC 中空纤维微滤膜为膜组件, 研究了不同流动形态下操作条件对黄酒过滤通量的影响, 探讨黄酒过滤过程中最佳过滤工艺条件, 为黄酒过

收稿日期: 2019-09-12。

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(31772856); 宁波大学王宽诚幸福基金。

第一作者: 张雪艳(1994-), 女, 云南昭通人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: PVC 膜的应用。E-mail: xzyzhang1581814358@163.com

*通信作者: 陆茵(1965-), 女, 江苏南京人, 教授, 主要研究方向: 膜分离及应用技术。E-mail: luyin@nbu.edu.cn

滤工艺流程提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

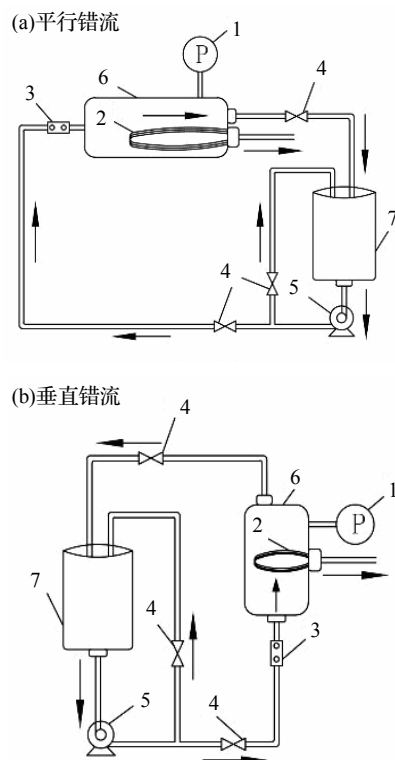
PVC 微滤膜组件, 实验室采用液致相分离法制备; 绍兴黄酒由浙江越景绍兴酒有限公司提供。

YP10002 电子天平, 上海光正医疗仪器有限公司; DHG-9246A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海贺德实验设备有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海恬恒仪器有限公司; UPH-1-5T 型超纯水制造系统, 成都超纯科技有限公司; 泡点流速法孔径分布测定仪, 实验室自制; 微滤膜过滤装置, 实验室自制。

1.2 过滤装置及方法

采用液致相分离法制备的 PVC 中空纤维微滤膜, 膜丝直径为 1.82 mm, 泡点流速法测得中空纤维微滤膜孔径为 $(0.35 \pm 0.05) \mu\text{m}$, 封装好的膜组件过滤总面积为 312 cm^2 , 过滤装置如图 1 所示。

封装好的干态膜束经纯净水浸泡 24 h, 待膜丝充分浸湿后, 在垂直错流和平行错流两种不同流



1. 压力表; 2. 膜组件; 3. 流量计; 4. 阀门; 5. 泵; 6. 过滤筒; 7. 料液桶。

图1 过滤装置示意图

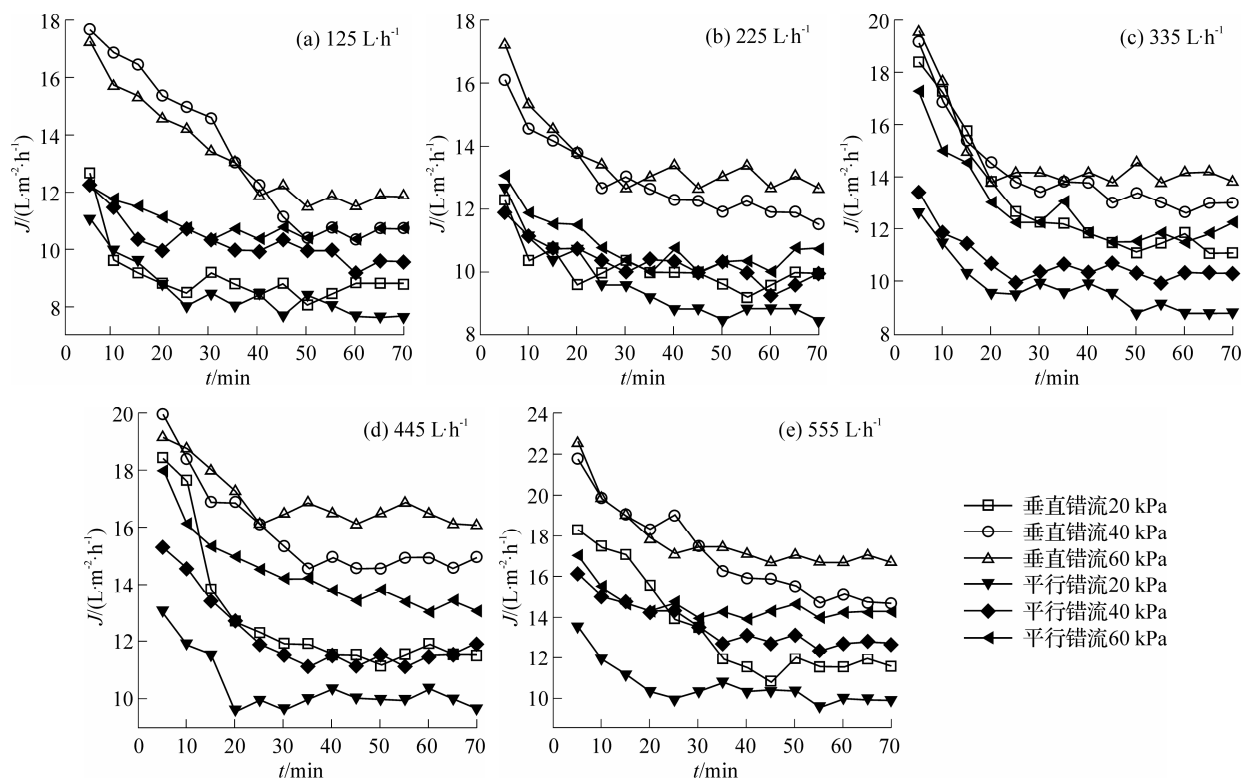


图2 不同跨膜压差和错流流量下的膜过滤通量随时间的变化规律

动形态下,研究跨膜压差和错流流量对膜过滤平衡通量的影响。如图1所示,通过改变膜丝的安装位置来实现过滤时的不同流动形态。进行平行错流和垂直错流过滤试验时,分别将膜束以图1(a)和图1(b)的方式安装于滤筒中,进料液循环流动,过滤出的滤液倒回料液桶,保持进料液浓度不变。实验过程中,温度控制在14℃左右,通过调整阀门来控制错流流量和跨膜压差,每5 min记录1次过滤液体积,连续测定至膜过滤通量稳定。在同一流动形态下,改变跨膜压差以及错流流量等操作条件时,膜丝未进行清洗,直至在另一流动形态下进行过滤,用纯净水清洗膜丝3 h后再进行过滤。

1.3 分析方法

黄酒中总糖测定采用斐林试剂-间接碘量点位滴定法(GB/T13662-2018);氨基酸态氮测定采用氢氧化钠滴定法(GB/T13662-2018);非糖固形物测定采用仪器法(GB/T13662-2018);菌落总数测定采用平板计数法(GB4789.2-2016)。

2 结果与讨论

2.1 流动形态对膜过滤通量的影响

分别在垂直错流和平行错流两种流动形态下,测定了不同跨膜压差以及错流流量下的膜过滤通量,测定结果如图2所示。由图2可知,测定时间范围达到40~70 min后,不同工艺条件下的膜过滤通量值均趋于稳定。据此,将每种过滤工艺条件下最后30 min内过滤通量趋于稳定后的平均值作为

表1 不同跨膜压差变化范围内的膜过滤平衡通量(J)

流动形态	错流流量/ ($L \cdot h^{-1}$)	平衡通量		
		20 kPa	40 kPa	60 kPa
垂直错流 过滤	125	8.8	10.7	11.9
	225	10.0	11.5	12.7
	335	11.1	13.0	13.8
	445	11.5	15.0	16.1
	555	11.9	15.0	16.9
平行错流 过滤	125	7.7	9.6	10.8
	225	8.4	10.0	10.7
	335	8.8	10.4	11.5
	445	9.6	11.9	13.1
	555	10.4	11.5	13.1

平衡通量,计算出不同工艺条件下的膜过滤平衡通量值(表1)。

由表1可知,两种流动形态下的膜过滤平衡通量(J)差异较大,在同一跨膜压差或同一错流流量过滤条件下,垂直错流过滤时的平衡通量均大于平行错流过滤时的平衡通量。分析其原因,与平行错流过滤相比,垂直错流过滤时,由于流体流动方向与膜丝方向垂直,由此产生的剪切力使料液在中空纤维膜表面形成强烈的冲刷效果,使膜丝表面的污染层颗粒脱离膜表面,扩散回待滤液主流体中,从而使污染层维持在一个较薄水平,减缓了膜过滤过程中的膜孔快速堵塞问题,增加了膜过滤平衡通量。

2.2 跨膜压差对膜过滤平衡通量的影响

在垂直错流和平行错流同流动形态下,不同错流流量时,膜过滤平衡通量随跨膜压差的变化结果如图3所示。

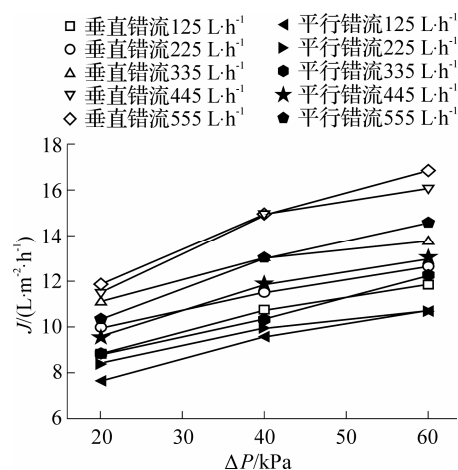


图3 跨膜压差对膜过滤平衡通量的影响

从图3试验结果可看出,跨膜压差对膜过滤通量的影响是非线性的,且在低跨膜压差范围内,黄酒过滤平衡通量受跨膜压差的影响较为显著,显示了PVC微滤膜过滤黄酒时产生的滤饼具有一定的可压缩性。采用达西定律(Darcy's Law)^[17]对实验数据进行处理,达西定律表达式为:

$$J = \frac{\Delta P A_0}{R_m \mu}, \quad (1)$$

式中: J 为过滤平衡通量; ΔP 为跨膜压差; A_0 为洁净膜的膜面积; R_m 为过滤阻力; μ 为物料(黄酒)的黏度。由此可计算出不同流动形态下膜过滤阻力的大小, $R_m = \Delta P A_0 / (J \mu)$ 。在垂直错流和平行

错流两种流动形态下, 膜过滤阻力 R_m 随跨膜压差的变化结果如图 4 所示。

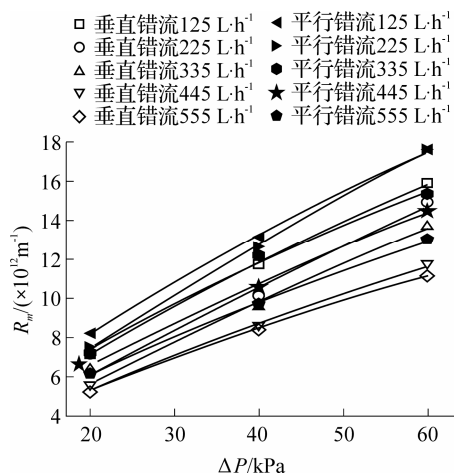


图 4 两种流动形态下膜过滤阻力随跨膜压差的变化规律

对于可压缩性滤饼而言, 过滤阻力 R_m 与跨膜压差之间存在如下经验关系^[18]:

$$R_m = R_0 \Delta P^s \quad (2)$$

结合式(1)中计算出的 R_m 值, 拟合分析后可得压缩指数 s 和比阻 R_0 , 具体拟合参数见表 2。

表 2 不同流动形态下滤饼压缩指数 s 和比阻 R_0 拟合参数

流动形态	错流流量/(L·h ⁻¹)	$R_0(\times 10^{12})$	s	R^2
垂直错流 过滤	125	0.80	0.73	0.999 68
	225	0.52	0.82	0.978 84
	335	0.49	0.81	0.998 13
	445	0.63	0.71	0.987 96
	555	0.68	0.68	0.999 61
平行错流 过滤	125	1.01	0.70	0.999 41
	225	0.70	0.79	0.999 13
	335	0.95	0.68	0.988 12
	445	0.73	0.73	0.997 96
	555	0.76	0.69	0.998 88

注: 不同流动形态下, 跨膜压差的变化范围均为 20~60 kPa。

由表 2 可见, 在试验条件范围内, 两种流动形态下的压缩指数值均表现出一定波动性。垂直错流过滤时, 在低流量和较高流量范围内, 压缩指数值在 0.68~0.73 范围内波动; 错流流量在 225~335 L·h⁻¹ 范围内变化时, 压缩指数最大值为 0.82。平行错流过滤时, 压缩指数在 0.68~0.79 范围内波动, 在整个错流流量区间变化范围内, 压缩指数最大值为

0.79, 高压压缩指数值表明黄酒过滤过程中产生的滤饼具有很强压缩性。因此, 在实际过滤过程中, 在低跨膜压差下进行过滤更适合黄酒过滤条件的工艺需要。压缩指数随错流流量产生波动的原因可能是垂直错流过滤时, 一部分流体流动的动能转化为压力能, 增加了膜丝表面存在的压缩效应, 因此, 垂直错流过滤时的压缩指数值波动范围较大。其次, 在错流过滤过程中, 错流流量越大, 其冲刷效果越明显, 膜过滤阻力有所降低, 所对应的压缩指数值又会变小。由于这两种相反机制的共同影响, 导致膜过滤过程中, 压缩指数值会随错流流量的增加, 表现出一定的波动性。

2.3 错流流量对膜过滤通量的影响

在垂直错流和平行错流流动形态下, 不同跨膜压差条件时, 错流流量对膜过滤平衡通量的影响结果如图 5 所示。采用雷诺数($Re = \rho v d / \mu$)表征流体流动状态对膜过滤通量的影响, 其中, d 为水流垂直方向流动截面的当量直径, m ; 过滤筒流道截面尺寸为长 17.8 cm, 宽 10.0 cm, 即当量直径 d 值为 0.128 1 m。

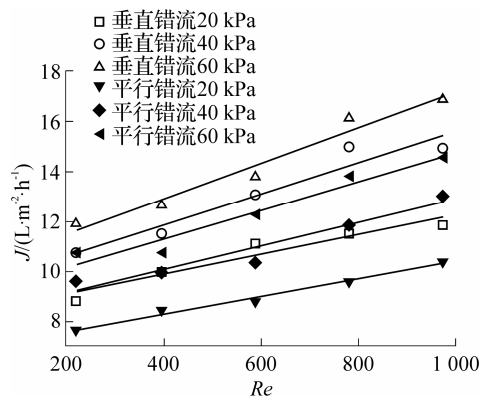


图 5 两种流动形态下错流流量对膜过滤平衡通量的影响

图 5 中的实验结果显示, 错流流量对膜过滤平衡通量的影响表现为线性关系, 因此利用 $J = A + BRe$ 模型对数据进行分析拟合, 其拟合参数结果见表 3。由图 5 及表 3 可看出, 随着雷诺数的增加, 垂直错流和平行错流两种流动形态下的平衡通量均平稳增加。且在试验范围内, 垂直错流过滤时的斜率 B 值均比平行错流的 B 值大, 这也说明垂直错流过滤时的平衡通量受错流流量的影响更为显著。原因是在垂直错流和平行错流两种不同的流动形态下, 流速的增加均会使流体对膜丝的冲刷力增

强, 过滤阻力减小. 因此, 两种流动状态下的膜过滤通量均随雷诺数的增大而不断增加. 然而, 垂直错流过滤时, 流体流动方向与膜丝垂直, 错流流量的增加使得膜面流速也随之增加, 增大了膜面的剪切力和膜表面流体的湍流程度, 减缓了膜表面的浓差极化污染及膜丝表面污染物的堆积, 因此, 垂直错流过滤时的平衡通量增加得更明显. 但鉴于高流量的操作条件下, 能耗较高, 还需综合考虑.

表3 不同流动形态下 Re 对平衡通量的影响模型参数

流动形态	相关系数	平衡通量		
		20 kPa	40 kPa	60 kPa
垂直错流	A	8.284 21	9.335 79	10.078 43
	B	0.004 04	0.006 28	0.007 11
	R^2	0.903 14	0.923 95	0.959 80
平行错流	A	6.945 76	8.212 14	9.069 78
	B	0.003 44	0.004 68	0.005 69
	R^2	0.985 85	0.909 29	0.932 63

2.4 PVC 膜过滤对黄酒相关质量指标的影响

黄酒过滤前后理化指标变化结果见表4. 由表可知, 进行过滤处理后, 膜过滤技术对黄酒中必须营养物质的保留率较高, 总糖保留率达到 96.71%, 氨基酸态氮保留率达到 98.36%, 非糖固形物保留率达到 99.11%, 杂菌总数去除率达到 99.45%以上, 过滤后黄酒菌落总数降为 $11 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$, 符合国标要求. 说明膜过滤除菌效果明显, 在保留营养物质的同时可以解决黄酒的沉淀和杀菌问题.

表4 黄酒过滤前后的相关指标对比

理化指标	GB/17946-2008	过滤前	过滤后	保留率/%
总糖(葡萄糖计)/(g·L ⁻¹)	15.1~40.0	21.55	20.84	96.71
氨基酸态氮/(g·L ⁻¹)	≥0.60	0.61	0.60	98.36
非糖固形物)/(g·L ⁻¹)	≥22.0(合格品)	22.5	22.3	99.11
菌落总数/(cfu·mL ⁻¹)	≤50	2×10^3	11	0.55

3 结论

采用 PVC 微滤膜对黄酒进行过滤, 不同流动

形态对黄酒的过滤通量影响显著, 在同一跨膜压差及同一错流流量范围内, 垂直错流过滤时的平衡通量大于平行错流过滤时的平衡通量. 随着跨膜压差的增大以及错流流量的增加, 膜过滤平衡通量均有所增加, 且在低跨膜压差范围内, 黄酒过滤平衡通量受跨膜压差的影响较为显著; 随着错流流量的增加, 垂直错流过滤过程中膜过滤通量受错流流量的影响更为显著. 为进一步确定黄酒的最佳过滤条件, 重点研究了跨膜压差以及错流流量对膜过滤通量的影响, 确定最佳过滤条件为: 在垂直错流过滤条件下进行过滤, 跨膜压差为 40 kPa, 错流流量控制在 $125 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右.

膜过滤技术对黄酒中必须营养物质的保留率较高, 过滤后黄酒的总糖保留率达到 96.71%, 氨基酸态氮保留率达到 98.36%, 非糖固形物保留率达到 99.11%, 杂菌总数去除率达到 99.45%以上, 滤后黄酒的菌落总数降为 $11 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$, 同时解决了黄酒的沉淀和杀菌问题, 有效提高了黄酒的非生物稳定性和市场价值.

参考文献:

- [1] 樊世英, 孙军勇, 谢广发, 等. 澄清剂对黄酒混浊蛋白去除效果的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(8):167-170; 177.
- [2] 魏桃英, 汪钊, 毛国芳. 对延迟绍兴黄酒沉淀的探讨[J]. 酿酒科技, 2013(6):88-90.
- [3] 刘格, 彭云磊, 汤尚文. 硅藻土助滤对黄酒澄清度及成分的影响[J]. 现代农业科技, 2015(12):269; 273.
- [4] 徐新金, 徐文慧. 影响硅藻土过滤黄酒效果的因素分析及优化[J]. 中国酿造, 2013, 32(5):124-125.
- [5] 孙久义. 我国膜分离技术综述[J]. 当代化工研究, 2019(2):27-28.
- [6] Jin X, Wang W, Wang S, et al. Application of a hybrid gravity-driven membrane filtration and dissolved ozone flotation (MDOF) process for wastewater reclamation and membrane fouling mitigation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 81(7):17-27.
- [7] Gumus H. Performance investigation of Fe_3O_4 blended poly (vinylidene fluoride) membrane on filtration and benzyl alcohol oxidation: Evaluation of sufficiency for catalytic reactors[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(2):314-321.
- [8] 李超. 啤酒错流过滤技术综合分析[J]. 酿酒科技, 2009(8):88-90.

- [9] 董伦, 陆茵. 聚偏氟乙烯微滤膜过滤纯生啤酒性能与滤菌效果研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(19):168-171; 176.
- [10] Gergely S, Bekassy-Molnar E, Vatai G. The use of multiobjective optimization to improve wine filtration[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 58(4):311-316.
- [11] Rayess Y E, Manon Y, Jitariouk N, et al. Wine clarification with Rotating and Vibrating Filtration (RVF): Investigation of the impact of membrane material, wine composition and operating conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513(1):47-57.
- [12] 郭泽镜, 庄丽琼, 郑宝东. 低度清爽型黄酒超滤技术的研究[J]. 福建轻纺, 2010(12):52-55.
- [13] 朱建航, 帅桂兰, 赵光鳌, 等. 微滤技术提高黄酒胶体稳定性的探讨[J]. 工业微生物, 1999(3):33-35.
- [14] 王树森, 凌爱莲, 康德宪, 等. 簿层板式微孔过滤器及其在黄酒除菌中的应用[J]. 食品与发酵工业, 1989(4):59-63.
- [15] 李梅生, 赵宜江, 周守勇, 等. 陶瓷微滤膜澄清生黄酒的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(6):164-166; 173.
- [16] Cimini A, de Francesco G, Perretti G. Effect of crossflow microfiltration on the clarification and stability of beer from 100% low- β -glucan barley or malt[J]. LWT, 2017, 86:55-61.
- [17] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996:286-287.
- [18] 谭天恩, 窦梅, 周明华, 等. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013:104-107.

Study on the factors affecting the microfiltration process of rice wine and the effect of sterilization

ZHANG Xueyan, LU Yin^{*}, ZHANG Ying, ZHUO Ming, LÜ Kai, SHI Xizhi

(College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315832, China)

Abstract: The Chinese rice wine was filtered by PVC hollow fiber microfiltration membrane. The effects of different flow patterns, trans-membrane pressure differences and cross-flow on the filtration flux of rice wine and its dynamics were analyzed. The optimal filtration conditions for Chinese rice wine were determined as: filtration under vertical cross-flow pattern with 40 kPa trans-membrane pressure and $125 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ cross-flow flow. The physicochemical indexes of Chinese rice wine were measured before and after filtration. The results showed that the membrane filtration technology had higher retention rate of essential nutrients in Chinese rice wine. The effect of membrane filtration sterilization was evident. The removal rate of bacteria reaches 99.45%, and the purpose of removing turbidity and sterilization can be achieved simultaneously.

Key words: rice wine; PVC microfiltration membrane; flow pattern; transmembrane pressure; cross-flow flow

(责任编辑 章践立)