

微孔膜在红葡萄酒过滤澄清中的应用研究

李景明¹, 吴 军², 王树生², 蔡同一¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2 中法合营王朝葡萄酒有限公司, 天津 300402)

摘 要: 研究了微孔膜过滤(CMF)系统在红葡萄酒过滤澄清工艺中的适用性。实验采用德国制造的微孔滤膜, 测定了过滤膜的工作曲线, 比较了不同清洗方式对膜通量的影响, 以及过滤前后红葡萄酒主要理化、感官品质变化, 以此确定 CMF 在红葡萄酒过滤澄清中的性能。实验发现: 1)CMF 过滤下胶后和冷冻后葡萄酒, 流量衰减缓慢, 表现出良好的过滤性能; 2)经过 2% NaOH 热碱液(55~ 60)清洗 20 min 后过滤流量恢复良好, 显著改善了过滤中期膜的性能; 3)过滤初期进行流量(压力)调节有利于 CMF 良好过滤性能的保持, CMF 过滤下胶后和冷冻后红葡萄酒的初期流量分别为 50 和 66.6 L/(h·m²)为宜; 4)经过 CMF 过滤后, 提高了葡萄酒的品质和稳定性, 除还原糖、总 SO₂ 和游离 SO₂ 等指标稍有降低外, 其它主要理化指标变化很小, 感官分析发现在香气保留方面优于硅藻土过滤。本实验结果为微孔膜过滤应用于红葡萄酒澄清提供了依据和基础工艺参数。

关键词: 微孔膜过滤; 红葡萄酒; 澄清; 品质

中图分类号: TQ 028.8; TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)01-0222-04

0 引 言

过滤澄清是葡萄酒生产中的一个重要工艺, 通过控制过滤的精度, 不仅可以获得良好的感官品质, 还能够有效地除去葡萄酒中的微生物, 实现无菌灌装^[1]。目前国内葡萄酒行业普遍采用硅藻土过滤技术进行澄清, 该方法虽然具有过滤成本低的优点, 但是由于其过滤精度不高, 产品容易出现“失光”现象, 且生产中大量产生废弃物, 污染环境, 因而在欧美国家逐渐被限制使用, 取而代之的是精度更高的纸板过滤和技术更为先进的膜过滤。早在 20 世纪 80 年代国外即开展了膜过滤的工业化应用^[2], 其工作原理是利用过滤膜孔的选择性筛分作用, 在系统压力的驱动下将溶液中的大分子物质和其它小分子物质分开, 而在此分离过程中物料无相变、操作能耗低、过滤速度快、精度高、对环境几乎无污染, 近年来逐渐在水处理^[3]、制药^[4]、果蔬汁及饮料加工^[5,6]中得到深入研究。在膜过滤中微孔膜错流过滤(Cross Membrane Filtration, CMF)是当前国内外比较推崇的技术, 在 CMF 过滤中物料始终切向流过膜表面, 流速在 2.5~ 3.5 m/s, 有效地避免了径向过滤中物料垂直通过膜而造成的膜孔的深度堵塞, 从而减少了膜的污染, 延长了过滤膜的寿命, 而选择适宜材料的过滤膜又可以减少食品色素、营养素的损失^[2], 因此 CMF 在食品加工领域特别是葡萄酒澄清工艺中具有广阔的应用前景。但目前针对 CMF 在酒处理中应用的报道还较少^[7-10], 尚需在膜材料对感官品质的影响、膜通量的影响因子及其相互关系、膜过滤的操作参数及适宜的工艺流程等方面开展更深入的研究^[11]。

本文针对 CMF 在红葡萄酒澄清过滤中膜通量的衰减、清洗后的再生等有关性能指标开展研究, 对比了

过滤前后红葡萄酒主要理化指标及感官品质的变化, 确定了 CMF 在红葡萄酒澄清过滤中的适用性, 初步确定了基本操作参数。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

葡萄酒为解百纳葡萄酿造的干红葡萄酒。

1.2 实验设备

德国 SEITZ 公司 SX-06 膜过滤机, 配备 6 根聚醚砜中空纤维毛细管膜组件, 毛细管膜内径为 1.5 mm, 膜孔径为 0.2 μm, 每根膜组件有效膜面积为 5 m²。

意大利 Padoven 硅藻土过滤机, 过滤面积为 10 m², 设计过滤能力为 10 000 L/h。

1.3 研究方法

1) CMF 过滤性能(流量衰减)曲线: 测定、记录过滤机澄清液出口的流量, 绘制时间-流量衰减曲线, 反映过滤膜的工作性能。

2) 过滤膜的再生: 分别采用热水清洗处理(55~ 60 的热水清洗 20 min)和碱液清洗处理(55~ 60 的 2% NaOH 溶液清洗 20 min), 进行过滤膜的再生。

3) 葡萄酒主要理化品质检测: 测定葡萄酒样品的酒度、还原糖、总酸和挥发酸、总 SO₂ 和游离 SO₂、pH 值、单宁、色度、微生物(细菌)等指标。

4) 葡萄酒感官品质检测: 分别以硅藻土过滤和 CMF 过滤相同的干红葡萄酒, 请专业品酒员, 对两种样品的色泽、香气和口感进行感官品评、描述。

2 实验结果

2.1 CMF 的过滤性能

采用 CMF 分别过滤下胶处理后和冷冻处理后红葡萄酒, 测定澄清液流量, 绘制 CMF 过滤性能曲线(图 1、图 2), 从曲线可以发现, 无论是对下胶后的红葡萄酒还是对冷冻后的红葡萄酒, CMF 过滤都表现出良好的过滤性能, 在较长时间内保持较高的流量, 且流量的衰

减呈现两头缓、中间急的趋势,即过滤前期和后期流量衰减缓慢、中期衰减较大。

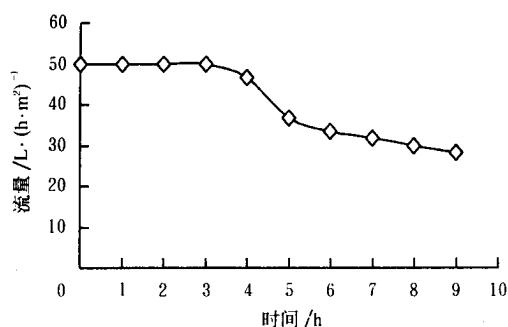


图 1 CM F 过滤下胶后红葡萄酒流量曲线

Fig 1 Filtration curve of wine after fining by CM F

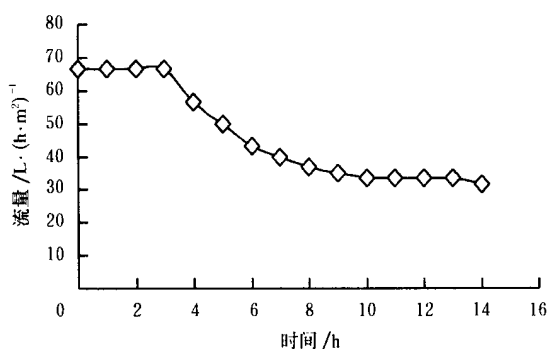


图 2 CM F 过滤冷冻后红葡萄酒流量曲线

Fig 2 Filtration flow curve of wine after cold stabilization by CM F

CM F 过滤下胶后的红葡萄酒,流量保持在设计能力 $33.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上的时间达到 6 h,在 9 h 后流量还能够保持在 $28.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,远大于设备内定的停机低限流量 $15.0 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。过滤中前 4 h 流量保持在 $46.7 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 之上,中期(4~5 h 之间)流量衰减幅度较大,之后的 4 h 中衰减又比较缓慢、均匀。

在过滤冷冻后的红葡萄酒过程中,由于酒中大部分胶质、颗粒等混浊物已经去除,酒体较澄清,因此,过滤效率大大高于下胶后的红葡萄酒,流速保持在 $33.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上的时间长达 13 h。同样,过滤前期(0~3 h)流量稳定在 $66.7 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,中期(3~8 h)流量衰减增加,而在后期(8~14 h),流量基本稳定。

2.2 CM F 过滤膜的清洗再生能力

过滤膜的再生能力,是膜材料的一个重要性能,它体现了膜材料的重复使用能力和经济性能,直接影响到膜的推广应用。

实验发现,CM F 过滤膜受到污染后,经过简单的热水清洗,膜的通量基本恢复到原有水平,而经过热碱清洗后,由于对滤膜进行了深度清洗,过滤性能整体提高,特别是显著改善了过滤中期的性能。实验结果证明,CM F 膜材料具有良好的清洗再生能力,同时也说明膜的污染主要集中在膜表面,并未嵌入膜孔,污染物的沉积可能比较疏松、易于去除。

2.3 压力(流量)调节对 CM F 过滤性能的影响

在微孔过滤中,初期过滤压力是十分重要的工艺参数,压力过大,径向力将减弱剪切力的作用,降低传质系

数(K),加速膜表面的浓度极化,促使污染物向膜孔内部的堵塞、嵌入,极易造成膜的深度污染。本实验中所用 CM F 设备可以通过流量间接调节工作压力。实验发现,过滤初期对流量不予控制情况下,流量衰减很快,保持在 $33.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上的时间仅 4 h,8 h 后就降低到停机低限流量 $15.0 \text{ L}/\text{h}$,而实施流量控制后,流量保持在 $33.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上的时间可以达到 6 h,9 h 后流量仍保持在 $28.3 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。

综合实验结果和生产效率需求,采用 CM F 过滤下胶后红葡萄酒初期流量控制在 $50 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 、过滤冷冻后红葡萄酒初期流量控制在 $66.6 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 为宜。

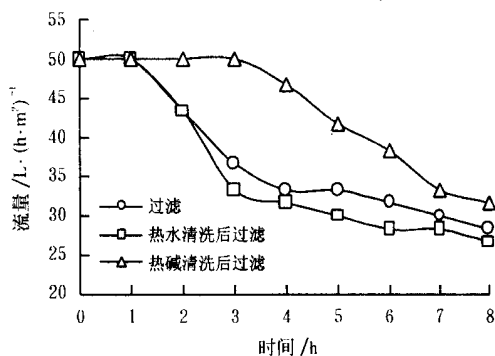


图 3 CM F 过滤膜的再生

Fig 3 Regeneration of membrane after cleaning by CM F

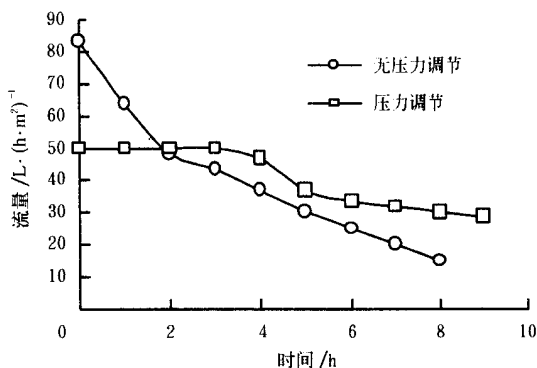


图 4 压力调节对 CM F 过滤性能的影响

Fig 4 Effect of pressure regulation on CM F filtration capability

2.4 CM F 过滤对红葡萄酒品质的影响

2.4.1 CM F 过滤对红葡萄酒主要理化指标的影响

实验围绕葡萄酒主要理化指标进行了检测。从表 1 的检测结果可以看出,经过 CM F 过滤,葡萄酒的稳定性和细菌指标达到了标准,酒度、总酸、挥发酸、pH 值、色度、单宁等主要理化指标变化很小,还原糖、总 SO_2 和游离 SO_2 等指标稍有降低。

2.4.2 CM F 过滤对红葡萄酒感官品质的影响

在感官品评中,通过与硅藻土过滤酒样整体感官品质的对比,专家一致认为经过 CM F 过滤的红葡萄酒具有以下感官特征:

- 1) 色泽呈现为澄清透明的深宝石红色;
- 2) 香气纯正,具有明显的品种香,CM F 过滤的酒样略优于硅藻土过滤酒样;
- 3) 口感圆润、较饱满,苦涩感略重,口感显年轻,两

种酒样无明显差异。

表 1 CM F 过滤对红葡萄酒主要理化指标的影响
Table 1 Effect of CM F on the chemical and physical indexes of red wine

指标项目	下胶后红葡萄酒		冷冻后红葡萄酒	
	过滤前	过滤后	过滤前	过滤后
酒度/% (V/V)	11.7	11.7	11.9	11.7
还原糖/g·L ⁻¹	2.65	2.45	2.63	2.55
总酸/g·L ⁻¹	6.2	5.9	6.2	6.1
挥发酸/g·L ⁻¹	0.4	0.5	0.4	0.4
总 SO ₂ /mg·L ⁻¹	62	52	59	52
游离 SO ₂ /mg·L ⁻¹	30	26	30	22
pH 值	3.67	3.65	3.68	3.68
色度	4.22	4.14	4.01	3.98
单宁/g·L ⁻¹	1.35	1.38	1.38	1.38
细菌/个·(50 mL) ⁻¹	不可计	18(合格)	不可计	20(合格)
热稳定性	不合格	合格	—	—
冷稳定性	—	—	不合格	合格

3 讨 论

3.1 CM F 在红葡萄酒过滤过程中流量衰减趋势及其影响因素

CM F 在红葡萄酒过滤中表现出良好的过滤性能,在较长时间内保持较高的流量,其衰减在过滤前期和后期缓慢、中期较大,呈现两头缓、中间急的趋势,这与其过滤方式以及红葡萄酒中被截留组分的性质相关。

CM F 过滤采用两项措施,以避免过滤膜的深度堵塞,一是物料始终保持 2.5~3.5 m/s 的切向流速,增加了剪切力,在膜表面造成湍流,以提高传质系数 (K)^[4];二是在不断有新物料补充的同时,将 1/5~1/3 过滤后的浊液回流到物料罐,防止物料中污染物的过度浓缩,因此,可以长时间高效工作。

在红葡萄酒过滤初期,能够影响膜流量的主要是一些大颗粒物质,如残留的果肉纤维、蛋白等,它们通过各种机理(静电作用、疏水效应、电荷传递等)吸附在膜表面^[4],但这些大颗粒物质不会完全堵塞膜孔,且数量很少,对膜的通透性能影响很小;但是,当这些大颗粒物质的吸附达到一定程度时(过滤中期),会明显降低膜表面部分区域的物料流速,致使细小杂质在该区域沉淀和积聚,形成浓度极化,流量衰减幅度开始加大;由于存在切向流速,流量的衰减趋势是可以被抑制从而达到平衡的(过滤后期),并且初期大颗粒物质的“架桥效应”防止了细小污染物向膜孔内的嵌入而造成深度污染,从而形成了过滤后期较稳定的流量。这种分析,在 CM F 过滤膜的高效再生中也可以得到验证。

3.2 CM F 过滤在葡萄酒澄清中应用的经济性

1) 缩短了生产周期。CM F 可以过滤浊度较高的产品,在红葡萄酒下胶后的 15~20 h 内即可进行过滤,从而缩短了现行工艺中 7 d 的静置沉淀时间(表 2);由于其具有 0.25 μm 孔径,已经将原酒中绝大部分大颗粒和胶体物质滤除,消除了妨碍酒石结晶析出的因素,因此加速了酒石晶体的形成和沉降,同时精细的过滤还可以将细小的酒石除去,因此,CM F 过滤还可以缩短冷冻

处理的时间。

2) 降低过滤成本。CM F 过滤同传统硅藻土过滤比较,既减少了酒泥量,提高了产品率,降低了回收处理酒泥费用,而且过滤过程不需要其它助滤耗材,可以减少硅藻土、纤维素、模块等助剂的直接成本,以及由此引发的过滤耗材储运费用、废弃物处理费用等间接成本。

3) 提高了品质。CM F 过滤具有较高的精度和自动化程度,保证了良好的品质。同传统过滤比较,过滤系统密闭,减少了产品的氧化,避免了芳香物、营养素和功能成分(如白藜芦醇等)的损失和破坏。

表 2 CM F 和硅藻土过滤的经济性比较
Table 2 Comparison between CM F and kieselguhr filtration in economy

	下胶后过滤		冷冻后过滤	
	CM F 过滤	硅藻土过滤	CM F 过滤	硅藻土过滤
葡萄酒品种及数量	干红葡萄酒, 60 000 L			
预处理时间/h	17	168	240	240
过滤时间/h	67*	8*	47	8**
酒底/L	650	1500	100	300

* 均含清洗时间; ** 此处过滤还需配合模块过滤。

4 结 论

1) CM F 过滤膜具有较好的抗污染能力和清洗再生能力,适用于红葡萄酒澄清工艺。

2) 过滤初期进行压力(流量)调节有利于 CM F 良好性能的保持。

3) CM F 过滤对红葡萄酒主要理化指标和感官品质影响较小。

4) CM F 过滤可缩短葡萄酒生产周期,降低过滤成本,具有良好的经济性能。

[参 考 文 献]

[1] 罗云波,蔡同一.园艺产品贮藏加工学[M].北京:中国农业大学出版社,2002

[2] 刘春雪,高以烜,岳春娟,等.错流微滤处理葡萄酒及微滤膜的污染阻力分析[J].食品科学,1999(12): 12- 15

[3] 郝晓地 J. H. J. M. vander Graaf. 污水资源化新途径——直接膜过滤用于农业灌溉[J]. 给水排水, 2003 (6): 27- 29

[4] 赵宜江,嵇 鸣,张 艳,等.陶瓷微滤膜澄清中药提取液的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(4): 199- 203

[5] 邢卫红,刘 飞,徐南平,等.陶瓷膜在苹果汁澄清中的应用研究[J]. 食品工业科技, 2001(6): 12- 15

[6] 岳鹏翔,谢舒平.陶瓷膜过滤澄清绿茶提取液的研究[J]. 茶叶科学, 2001(1): 35- 37

[7] 谢广发,周建弟,孟中法,等.错流膜过滤提高黄酒非生物稳定性的研究[J]. 酿酒科技, 2003(4): 80- 81

[8] 翁佩芳,吴祖芳.微膜过滤法无菌鲜啤酒生产工艺设计研究[J]. 广州食品工业科技, 2003(1): 11- 13

[9] 张书学,王占国,马建升,等.用小直径空心纤维薄膜分流过滤葡萄酒[J]. 过滤与分离, 1999(3): 28- 30

[10] 谭淑娟,肖泽仪,李 磊,等.膜渗透蒸发用于葡萄酒脱醇的实验研究[J]. 精细化工, 2003(2): 69- 71

[11] 康文怀, 李 华, 高树贤 葡萄酒工程研究进展[J]. 中外

葡萄与葡萄酒, 2001(5): 12- 15

Clarification of red wine by cross microflow filtration

Li Jingming¹, Wu Jun², Wang Shusheng², Cai Tongyi¹

(1. College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Sino-French Joint Venture Dynasty Winery Ltd., Tianjin 300402, China)

Abstract Applicability of Cross Microflow Filtration (CMF, made in Germany) for red wine clarification was studied through monitoring efficiency curve of filtration, detecting the effects of different cleaning methods on recovery efficiency of filtration membrane and comparing the quality of red wine before and after the filtration. The results showed that CMF could keep its filtration flux at a high level for a long time not only for cold stabilized wine but also for fined wine. For keeping high filtration capability, the initial pressure should keep below $50 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ for fined wine and $66.6 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ for cold stabilized wine. The filtration capacity of used CMF could be recovered by cleaning with 2% NaOH (55~60 °C) for 20 minutes. Furthermore, the application of CMF improved the wine stability and quality, and showed no obvious influence on its physical and chemical characteristics except a slight decrease on the content of reducing sugar and SO_2 . By sensory evaluation, CMF was found better than kieselguhr filtration on wine quality, such as aroma. The experimental results proved that CMF was a fit approach to red wine clarification.

Key words: cross micro flow filtration; red wine; clarification; quality