

کاربرد فیلتراسیون غشایی در صنعت ماءالشعیر

لیلا پیوسته رودسری^۱، پروش هراتیان^۲، سارا سهراب وندی^۳، سجاد لله گانی^۱، البرز بوستانی^۱

- ۱- کمیته تحقیقات دانشجویان، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۲- مربی گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۳- نویسنده مسئول: استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. پست الکترونیکی: sohrabv@sbbmu.ac.ir

چکیده

ماءالشعیر یکی از نوشیدنی‌های پرمصرف جهان به شمار می‌آید. یکی از دلایل با اهمیت در این محبوبیت، طعم مطلوب و رنگ جذاب ماءالشعیر است. به منظور دستیابی به رنگ و شفافیت مطلوب در این نوشیدنی، فراوری جداسازی غشایی رو به گسترش است. در اثر استفاده از این نوع فراوری، درشت-مولکول‌های محلول عامل طعم و ویژگی‌های فراسودمند ماءالشعیر به خوبی حفظ می‌شود در حالی که ذرات کلوئیدی عامل کدورت و سلول‌های مخمر از فرآورده جدا می‌شود. بنابراین طی چند سال اخیر مطالعات بسیاری در خصوص فرآیند "میکروفیلتراسیون جریان متقاطع" به عنوان یک روش جداسازی در صنعت ماءالشعیرسازی انجام شده است. شفاف‌سازی و پاستوریزه کردن یکی از کاربردهای عمده میکروفیلتراسیون جریان متقاطع در صنایع ماءالشعیرسازی است. این نوع جداسازی مشکلات عمده‌ای نظیر انسداد غشا را به همراه دارد. یکی از محدودیت‌های اساسی استفاده از فرایندهای غشایی، میزان جریان عبوری فرآورده از غشا است و این موضوع به طور وارون تحت تأثیر لایه موقت تشکیل شده از ترکیباتی است که نمی‌توانند از فیلتر غشایی عبور نمایند. این پدیده که پلاریزاسیون غلظتی نامیده می‌شود در مراحل ابتدایی فیلتراسیون، سبب کاهش سریع جریان عبوری از غشا می‌شود. بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی اثر شاخص‌های موثر بر فیلتراسیون (مانند دما، فشار، نوع و اندازه منافذ غشا) و مکانیسم انسداد غشایی است.

واژگان کلیدی: انسداد غشایی، جریان، غشا، میکروفیلتراسیون

مقدمه

گسترش است لذا می‌تواند جایگزین مناسبی در روش‌های قدیمی تغلیظ، جداسازی و شفاف سازی به شمار آید (۳). مشخص شده است که ویژگی‌های اصلی غشا، مواردی نظیر مقاومت به دماهای بالا، حلال‌های آلی و عوامل مکانیکی را شامل می‌شود. غشاهای مورد استفاده باید به مشکلات بیولوژیکی و استریلیزاسیون با بخار مقاوم باشند به طوری که احتمال آلودگی باکتریایی غشا به حداقل برسد (۵). تحقیقات نشان می‌دهند فیلتراسیون نهایی ماءالشعیر، ضمن عبور درشت-مولکول‌های محلول عامل طعم و نیز حفظ ویژگی‌های فراسودمند (functional properties) آن سبب جداسازی ذرات کلوئیدی عامل کدورت نظیر کمپلکس پروتئین- پلی‌فنل، بتاگلوکان و سلول‌های مخمر می‌شود (۶). از مزایای عمده استفاده از غشاها در صنایع غذایی می‌توان به

ماءالشعیر یک نوشیدنی سلامت بخش است که از تخمیر عصاره آبی مالت یا جایگزین‌های مالت با رازک به دست می‌آید. ماءالشعیر از نظر میزان مصرف در دنیا پس از چای در رتبه دوم قرار دارد و محبوبیت آن روز به روز در حال افزایش است (۲). که این موضوع می‌تواند به دلیل طعم مطلوب و رنگ جذاب ماءالشعیر باشد (۱). هرچند صنعت ماءالشعیرسازی پیشینه تاریخی دارد با این حال این صنعت، در مسیر فن‌آوری‌های مدرن گام برمی‌دارد؛ زیرا تولیدکنندگان این محصول همواره در تلاش هستند تا با به کارگیری آخرین روش‌های روز دنیا به بالاترین کیفیت در محصول و بیشترین سودآوری دست یابند (۲). امروزه فن‌آوری جداسازی غشایی (نظیر اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون) در صنایع غذایی، رو به

نماید. این فن آوری در کنار نابودی ریزنده‌های عامل فساد ماء‌الشعیر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است، به طوری که میکروفیلترها امروزه به عنوان یک روش تجاری، جایگزین روش پاستوریزاسیون متداول و سیستم‌های قدیمی غیر-پیش‌رونده (dead-end) systems شده‌اند. جدول ۱ به برخی از مزایا و معایب این روش در مقایسه با پاستوریزاسیون رایج اشاره می‌کند (۲). در کنار تمام مزایای گفته شده در خصوص این فن آوری، کاربرد صنعتی این روش دارای دو مشکل عمده نظیر "کنترل مکانیسم انسداد غشایی" و "کنترل میزان جریان عبوری از غشا" است. بنابراین در این مقاله سعی شده است به مفهوم پدیده‌های یاد شده در غشا و نیز شاخص‌های مختلف موثر بر فیلتراسیون ماء‌الشعیر پرداخته شود.

جداسازی ریزنده‌ها و مولکول‌های مضر و کمینه مصرف انرژی و آسیب حرارتی محصول اشاره نمود (۷). متداول آن است قبل از مرحله مشروط‌سازی (conditioning)، از پاستوریزاسیون سریع (flash pasteurization) (با استفاده از مبدل‌های صفحه‌ای) به منظور نابودی ریزنده‌های ماء‌الشعیر استفاده شود، بنابراین زمان ماندگاری محصول بسته به نوع فرایند می‌تواند تا ۶ ماه افزایش یابد. امروزه پتانسیل میکروفیلتراسیون جریان متقاطع (crossflow microfiltration) به عنوان یک روش جداسازی مناسب در صنعت ماء‌الشعیر مورد مطالعه قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهند استفاده از این روش در مقایسه با فرایندهای حرارتی متداول می‌تواند از آسیب رساندن به ویژگی‌های حسی محصول جلوگیری

جدول ۱. مقایسه میکروفیلتراسیون جریان متقاطع و پاستوریزاسیون حرارتی

نوع فرآیند	ویژگی‌های کیفی محصول	دمای فرآیند	پایداری محصول
میکروفیلتراسیون متقاطع	- حذف ریزنده‌ها - خواص حسی مطلوب - خواص تغذیه‌ای مطلوب	- عدم نیاز به دمای بالا	- پایداری بیشتر محصول از جنبه‌های بیولوژیکی، کلونیدی، رنگ، آروما و طعم، پایداری کف
پاستوریزاسیون	- حذف ریزنده‌ها - خواص حسی ضعیف‌تر - افت خواص تغذیه‌ای	- نیاز به دماهای بالا	- عدم پایداری محصول

فیلتراسیون غشایی ماء‌الشعیر

روند تحول غشا: مطالعات نشان می‌دهند قرن‌ها قبل مصری‌ها از یک نوع توری سفالی به منظور شفاف‌سازی شراب استفاده می‌کردند. بنابراین به نظر می‌رسد شاید این فیلترهای سفالی، اولین غشاهای مورد استفاده در فراوری مواد غذایی بوده‌اند. استفاده از فراوری غشایی در مقیاس آزمایشگاهی در ابتدای قرن ۲۰ در سترون سازی مواد غذایی آغاز شد و میکروفیلترها توانستند به عنوان یکی از بزرگ‌ترین کاربردهای غشایی نظیر استریلیزاسیون سرد محصولات لبنی و انواع دیگر غذاها مورد توجه همگان قرار

گیرند. شایان ذکر است استفاده از غشاها در مقیاس وسیع تا زمان ابداع غشاهای نامتقارن (asymmetric membrane) گسترش زیادی پیدا نکرد. یکی از ویژگی‌های مهم غشاهای متقارن، زیاد بودن میزان جریان عبوری از غشا بود که این موضوع در آن زمان اهمیت زیادی داشت. بعدها غشاهای اسمز معکوس به منظور خالص‌سازی و نمک‌زدایی (desalting) آب مورد استفاده گسترده قرار گرفت و از آن زمان به بعد، غشاهایی نظیر اولترافیلترها به منظور تبخیر در مواد غذایی، جایگزین برخی از فرایندهای مرسوم مانند تغلیظ شدند (۷). در آغاز قرن بیستم، برای اولین بار مشاهده شد یک غشا می‌تواند در نتیجه ایجاد گرادپان،

ذرات با توجه به اندازه منافذ غشا تعیین کننده عبور یا عدم عبور مولکول‌ها از غشا است. مشخص شده است که اسمز وارون و پروپوراسیون قادر به جداسازی ترکیباتی مانند کلرید سدیم و آب (با اندازه‌های نزدیک به هم) هستند. در چنین مواردی پیوستگی غشا با مولکول مورد نظر و نیز سرعت نفوذ مولکول به درون غشا از اهمیت خاصی برخوردار است به طوری که ترکیبات با تمایل بیشتر به مواد سازنده غشا نسبت به سایر مولکول‌ها می‌توانند به راحتی در غشا حل شوند. بنابراین مواد سازنده غشا به عنوان یک فاز استخراج عمل می‌کند. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، اختلاف در ضریب دیفوزیون ترکیبات در طول غشا سبب جداسازی ترکیبات می‌شود که این موضوع بر اساس تئوری حلالیت-دیفوزیون (solution-diffusion theory)، از دو عامل حلالیت و پراکندگی (تعیین کننده گزینش پذیری غشا) پیروی می‌کند (۱۳، ۷).

بررسی‌ها نشان می‌دهند استفاده از خاک دیاتومه در فیلتراسیون، یک عملیات مرسوم در صنعت ماء‌الشعیرسازی به شمار می‌آید که متأسفانه این فرایند طی چند سال اخیر به دلیل مشکلات زیست-محیطی، بهداشتی و ملاحظات اقتصادی با چالش‌های جدی رو به رو شده است. بنابراین میکروفیلتراسیون جریان متقاطع به عنوان فرایند جایگزین، توسعه یافته است. از سایر مزایای میکروفیلتراسیون نسبت به فیلتراسیون با خاک دیاتومه می‌توان به بهبود کیفیت و طعم ماء‌الشعیر، تضمین تولید محصول استریل، عملیات مداوم و اتوماسیون کامل دستگاه اشاره نمود (۶). بنابراین میکروفیلتراسیون جریان متقاطع یک روش بسیار مناسب به منظور شفاف‌سازی، پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون نوشیدنی‌ها از جمله ماء‌الشعیر و لبنیات به شمار می‌آید و در صنعت تولید شراب و ماء‌الشعیر، این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم شفاف‌سازی مانند خاک دیاتومه ترجیح داده می‌شود زیرا در روش جدید مشکل باقی‌مانده‌های ایجاد شده در محصول برطرف شده و بنابراین نیاز به استفاده از کمک فیلترها برطرف می‌شود (۱۴). شکل ۱ میکروفیلتراسیون ماء‌الشعیر را به وضوح نشان می‌دهد.

سبب جداسازی دو ترکیب متفاوت شیمیایی مایع با اعمال خلا به یک طرف غشا (سبب نفوذ ترکیب مورد نظر به درون غشا و سپس عمل تبخیر در طرف دیگر) شود که این پدیده "پروپوراسیون" (pervaporation) نام‌گذاری شد. در این پدیده، جداسازی بر اساس اختلاف میزان جذب حلال‌ها و ضرایب دیفوزیون در غشا انجام می‌شود. در مقیاس صنعتی، پروپوراسیون به طور ویژه در جداسازی مخلوط‌هایی کاربرد دارد که به وسیله روش‌های مرسوم مانند تقطیر یا استخراج به سختی قابل جداسازی (نظیر ترکیبات آروتروپ مانند مخلوط آب‌الکل و محصولات شیمیایی با نقاط جوش نزدیک به هم مانند مخلوط استیک اسید/آب) هستند (۸).

انتخاب غشا: از آن‌جا که غشا اثر قابل توجه‌ای بر فیلتراسیون دارد، انتخاب غشای مناسب یکی از مهم‌ترین مراحل فرآیند به‌شمار می‌آید و هنوز تلاش‌های زیادی برای بهبود و اصلاح غشاها ادامه دارد. مطالعات نشان می‌دهند گزینش‌پذیری و کارایی غشا نه تنها متأثر از ویژگی‌های ظاهری مانند ضخامت، تخلخل یا ماهیت چگال (dense)، اندازه منافذ و هندسه غشا و تخلخل لایه تشکیل شده روی غشا است بلکه به وسیله ویژگی‌های غیر ملموس غشاء مانند دمای گذر شیشه‌ای، نوع ترکیب، آب-دوستی یا آب-گریزی و نیز بار سطح آن، مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (۸). بنابراین در هر فرایند غشایی، تمام ویژگی‌های بهینه غشا اعم از ماهیت و ساختار آن مورد توجه است. در پروپوراسیون، غشاها مورد استفاده، ضخیم و چگال هستند، درحالی‌که غشاها مورد استفاده در نانوفیلتراسیون می‌توانند چگال و در حد نانو متخلخل باشند (۸، ۱۱، ۱۲).

طبقه‌بندی بر اساس اندازه مولکولی محصول در حال جداسازی، یک نوع طبقه بندی نامناسب در انواع غشاها به‌شمار می‌آید. در نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون، جداسازی محصول از طریق غشاهای متخلخل انجام می‌شود. این موضوع در حالی است که در اسمز معکوس از غشاهای ضخیم و چگال استفاده می‌شود. در اولترا- و میکروفیلتراسیون که مکانیسم ساده غربال‌گری، عامل جداسازی درشت-مولکول‌ها به‌شمار می‌آید، قطر

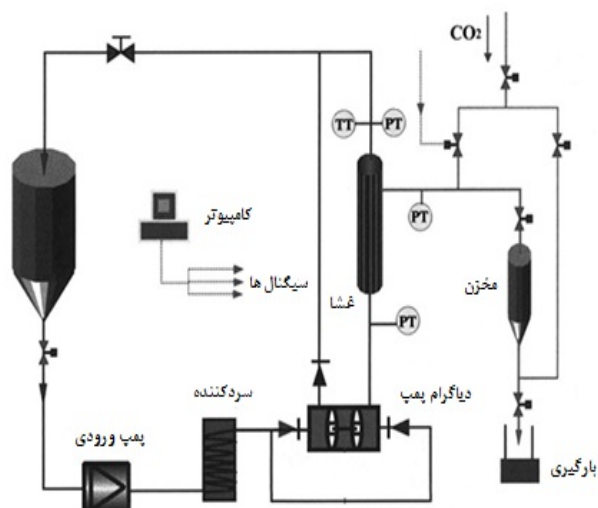
کاهش نیرو محرکه می‌شود (۷). در این حالت ممکن است غلظت ترکیبات محلول خصوصاً پروتئین‌ها در سطح غشا به حدی برسد که سبب تشکیل لایه زلی شود. تشکیل این لایه تحت عنوان پدیده انسداد غشایی مطرح است که پدیده‌ای غیرقابل برگشت بوده و در بهترین حالت می‌تواند به صورت جزئی برگشت‌پذیر باشد (۷). بنابراین کاهش مستقیم و قابل برگشت جریان عبوری از غشا به عنوان پلاریزاسیون غلظتی تعریف می‌شود درحالی‌که کاهش غیرقابل برگشت و طولانی مدت جریان، انسداد غشایی نامیده می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهند هر دو پدیده اساساً در تمام فرایندهای غشایی مطرح بوده اما اثرات ناشی از آن‌ها در میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و اسمز وارون بارزتر است (۷). اشکال مختلف انسداد منافذ غشا می‌تواند با اندازه و شکل ذرات جامد و محلول و نیز اندازه منافذ غشا در ارتباط باشد (۱۸). انسداد غشایی به چهار حالت مختلف زیر طبقه بندی می‌شود (۱۵):

الف. بلوکه شدن کامل حفرات غشا (complete pore blocking): این نوع انسداد زمانی اتفاق می‌افتد که ذرات ورودی بزرگتر از اندازه منافذ غشا بوده و این موضوع سبب بستن بخشی از منافذ و در نتیجه کاهش سطح غشا شود. بنابراین با توجه به سرعت جریان متقاطع، جریان عبوری از غشا می‌تواند با افزایش فشار اعمال شده افزایش یابد.

ب. بلوکه شدن ناقص حفرات غشا (partial pore blocking): این نوع پدیده مانند حالت قبل زمانی اتفاق می‌افتد که ذرات جامد یا درشت-مولکول‌ها به درون یک منفذ باز دسترسی یافته و سبب بستن آن شوند. با این تفاوت که ممکن است یک حالت دینامیک بلوکه شدن/نشدن اتفاق بیفتد و نیز ذرات عبوری با تشکیل یک پل در ورودی حفرات بدون بلوکه کردن کامل، سبب انسداد شوند.

پ. تشکیل کیک (cake formation): این نوع انسداد زمانی ایجاد می‌شود که ذرات یا درشت-مولکول‌ها قادر به ورود به درون منافذ نبوده و سبب تشکیل کیک بر روی سطح غشا شوند. بنابراین مقاومت کلی فیلتر غشایی به دلیل وجود مقاومت کیک ایجاد شده، افزایش می‌یابد.

ت. بلوکه شدن داخلی منافذ (internal pore blocking): این نوع بلوکه شدن در اثر ورود ذرات به درون منافذ غشا، رسوب بر سطوح منافذ یا جذب سطحی آن‌ها به وجود می‌آید



شکل ۱. فرایند میکروفیلتراسیون ماء‌الشعیر

مکانیسم انسداد غشایی (Fouling)

یکی از محدودیت‌های اساسی در فرایندهای غشایی، کاهش میزان جریان عبوری از غشا بوده که این میزان به طور وارون تحت تأثیر لایه موقت تشکیل شده از ترکیبات عبور نکرده از فیلتر غشایی است. نتیجه کلی این پدیده که با عنوان پلاریزاسیون غلظتی (concentration polarization) شناخته می‌شود سبب کاهش سریع جریان عبوری از غشا در مراحل ابتدایی فیلتراسیون و به دنبال آن کاهش تدریجی جریان تا میزان مشخص و پایدار است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. پلاریزاسیون غلظتی و انسداد غشایی

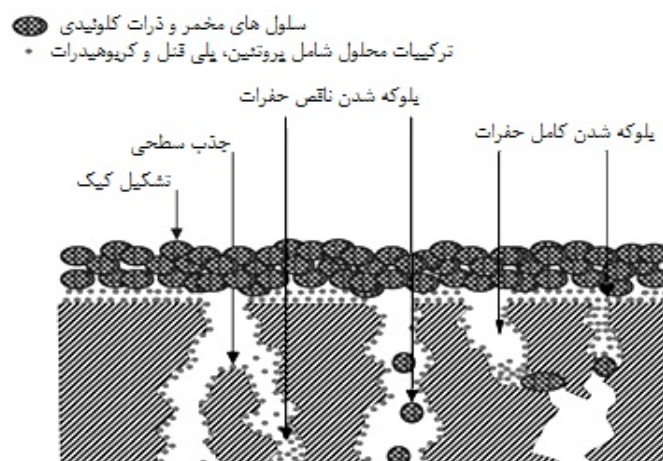
پدیده یاد شده مربوط به واکنش‌های فیزیکوشیمیایی ترکیبات تجمع یافته در غشا مانند جذب سطحی دیواره منافذ و مسدود کردن آن‌ها بوده که این موضوع سبب پلاریزاسیون غلظتی می‌شود (۱۵) در واقع مقاومتی کاملاً برگشت‌پذیر است که با فشار اسمزی افزایش یافته و منجر به

فاکتورهای کلیدی انسداد غشایی: انسداد غشایی

مهم‌ترین عامل محدودکننده در استفاده از میکروفیلتراسیون در صنعت ماء‌الشعیر به‌شمار می‌آید زیرا ترکیبات متنوعی نظیر پروتئین‌ها، پلی‌فنل‌ها، کربوهیدرات‌ها (بتاگلوکان و پنتوزان)، ریز- و درشت-مولکول‌های عامل کدورت، ترکیبات نیتروژن‌دار با وزن مولکولی بالا، سلول‌های مخمر، نمک‌های اغزالات و مقادیر جزئی از مواد معدنی در ماء‌الشعیر منجر به ایجاد این پدیده شوند (۲۱، ۲۰). لازم به ذکر است با وجود این که اندازه برخی از این ترکیبات کوچک‌تر از اندازه متوسط منافذ میکروفیلترها بوده، ولی درشت-کلوئیدهای ایجاد شده (به دلیل ترکیب این ذرات با یکدیگر، کمپلکس‌های پروتئینی، پلی‌فنل‌ها، کربوهیدرات‌ها و یون‌های فلزی و نیز پلی‌ساکاریدهای سنگین وزن) اثر مستقیمی بر کاهش جریان و انسداد غشایی دارند (۹). مواد معدنی نادر (trace mineral) مانند Ca^{2+} و Cu^{2+} (از مسدودکننده‌های اصلی غشا) نقش مهمی به‌عنوان ترکیبات پل‌ساز (bridging agent) در منافذ غشا ایفا می‌کنند. البته باید اشاره کرد تمام ترکیبات ماء‌الشعیر تأثیر منفی بر ایجاد پدیده یاد شده ندارند به‌طوری‌که حضور و حذف مخمرها با استفاده از سانتریفوژ به ترتیب سبب افزایش و کاهش جریان می‌شود (۲۲، ۲۱). پروتئین‌ها به‌خودی‌خود تأثیری بر انسداد غشایی ندارند (۲۴)، درحالی‌که وجود اتانول به‌عنوان یک حلال آلی و یک عامل مرطوب‌کننده (wetting agent)، به عبور ذرات محلول و بنابراین افزایش سرعت جریان کمک می‌کند (۲۱).

مقایسه سیستم‌های قدیمی غیرپیش‌رونده (dead-end) با سیستم‌های جریان متقاطع: اولین سیستم‌های فیلتراسیون غشایی به‌صورت غیرپیش‌رونده بودند. این سیستم به مایعات اجازه عبور داده درحالی‌که ترکیبات مورد نظر (هدف) پشت غشا باقی می‌مانند. با استفاده از این روش، انسداد غشایی (خصوصاً تشکیل کیک) و پلاریزاسیون غلظتی اتفاق می‌افتد و این پدیده منجر به کاهش بسیار شدید جریان عبوری و در نتیجه کاهش کارایی فرایند می‌شود. اما از آن‌جا که در روش جریان متقاطع، پمپ‌شدن جریان ورودی به‌طور موازی با غشا انجام می‌شود ضخامت لایه هیدرولیک پایدار تشکیل شده کاهش می‌یابد و نهایتاً کاهش تمایل به پلاریزاسیون غلظتی و انسداد غشایی رخ می‌دهد. در این روش، میزان فشار عبوری از غشا و دفعات شستشو (نوع وارون) از شاخص‌های اساسی در کاهش

و بنابراین سبب کاهش حجم منفذ می‌شود. گزارشات نشان می‌دهند عبور نامنظم و تصادفی ذرات از میان منافذ غشا، سبب پایداری و ثبات ذرات درون منفذ شده و بدین ترتیب مقاومت کلی غشا در نتیجه کاهش اندازه منافذ افزایش می‌یابد. علاوه بر این موضوع، در صورت بلوکه‌شدن داخلی منافذ، مکانیسم انسداد غشایی مستقل از سرعت جریان متقاطع است. چهار حالت مکانیسم انسداد غشایی یاد شده در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. مکانیسم انسداد غشایی در میکروفیلتراسیون جریان متقاطع ماء‌الشعیر

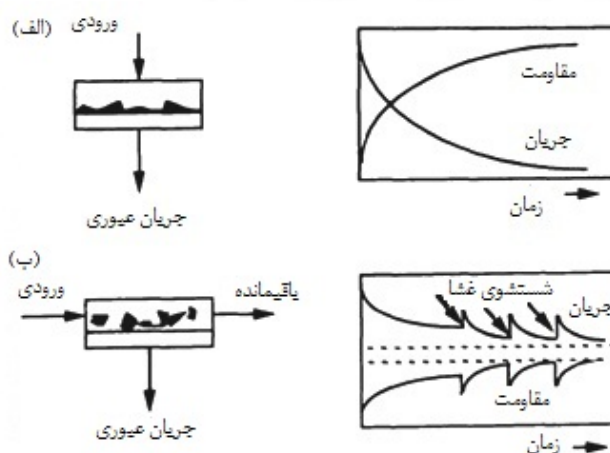
نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهند ماهیت ذرات موجود در ماء‌الشعیر اثر عمده‌ای بر مکانیسم انسداد غشایی دارد، بنابراین طیف گسترده اندازه ذرات موثر بر کدورت ماء‌الشعیر سبب ایجاد اشکال در فرآیند شفاف‌سازی ماء‌الشعیر با استفاده از فرایندهای غشایی می‌شود. به‌طوری‌که اثر ترکیبات کلوئیدی عامل کدورت در انسداد غشایی ارتباط تنگاتنگی با پراکندگی اندازه ذرات، واکنش‌های فیزیکوشیمیایی و ساختار غشا دارد (۲). پدیده انسداد غشایی در رسیدن به جریان مطلوب از دیدگاه اقتصادی، به صرفه نبوده و نمی‌تواند تضمین‌کننده کیفیت کامل محصول باشد بنابراین به منظور غلبه بر این مشکل، مطالعات بسیاری در زمینه راه‌کارهای موثر در افزایش جریان فیلتراسیون انجام شده است. می‌توان پدیده یادشده را با کاهش واکنش‌های سطحی غشا و ذرات محلول سرکوب نمود. نیز با کنترل شرایط هیدرودینامیک ورودی نظیر استفاده از دستگاه‌های متلاطم‌کننده (turbulent promoters)، ایجاد جریان‌های ناپایدار (unsteady flows) 'غشاهای چرخنده' (rotating membranes) و یا تزریق هوا سبب بهبود جریان شد (۱۹).

تأثیر برخی از پارامترهای مهم بر فیلتراسیون

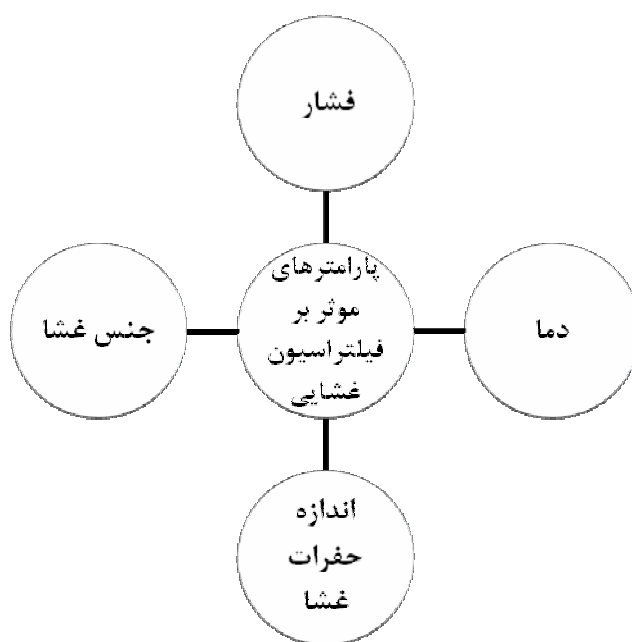
تحقیقات نشان می‌دهند عوامل مختلف درونی و محیطی که متعاقباً به آن‌ها پرداخته می‌شود، بر فیلتراسیون غشایی موثر است. شکل ۵ به مهم‌ترین شاخص‌های موثر بر فیلتراسیون اشاره می‌نماید. هرگونه تغییر در این موارد (به دلیل تأثیری که بر پدیده انسداد غشایی دارند) می‌تواند بر کنترل میزان جریان عبوری از غشا که از دیدگاه اقتصادی مورد توجه صاحبان صنعت قرار دارد موثر باشد.

تأثیر فشار: فیلتراسیون تحت خلا یک روش سنتی است که در آن می‌توان به بیشینه اختلاف فشار ۱ بار در طول غشا دست یافت که در عمل دستیابی به این میزان از خلا با استفاده از تجهیزات تجاری فیلتراسیون ممکن نیست. نتایج حاصل از تحقیقات نشان می‌دهند که با افزایش فشار، سرعت فیلتراسیون افزایش می‌یابد اما ارتباط بین فشار و فیلتراسیون از نوع خطی نیست (۲۳). گزارش شده است که افزایش فشار جریان عبوری از غشا حتی با وجود پدیده انسداد غشایی، سبب افزایش مقدار جریان‌های ابتدایی و انتهای می‌شود. اثر دیگر افزایش فشار غشا، کاهش غلظت کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها در جریان نفوذی است که این موضوع مربوط به تشکیل یک لایه لجن بر روی سطوح غشا بوده و در نتیجه سبب محدودیت عبور این ترکیبات می‌شود (۲۴).

انسداد غشایی، افزایش جریان و کاهش مصرف انرژی به شمار می‌آیند. تفاوت این دو سیستم در شکل ۴ به خوبی نشان داده شده است (۷).



شکل ۴. مقایسه سیستم‌های الف) dead-end و ب) جریان متقاطع



شکل ۵. مهم‌ترین پارامترهای موثر بر فیلتراسیون غشایی

میکروفیلتراسیون سوسپانسیون مخمر به‌وسیله غشا با سطوح صاف کم‌تر از نشان‌دار است همچنین نرخ برش بالا در غشاهای نشان‌دار به همراه سطح ناهموار در غشا سبب کاهش، تجمع ذرات بر سطح غشا می‌شود. بنابراین غشاهای سرامیکی با سطوح شکل‌دار ماریپیج دارای برخی از مزیت‌ها به شرح زیر نسبت به غشاهای با سطوح صاف هستند:

الف. با وجود این‌که در این نوع غشا جریان عبوری محدود می‌شود اما سرعتی مشابه جریان اولیه ورودی داشته و میزان آن بیش‌تر از سطوح صاف است.

ب. مصرف انرژی در هر واحد حجم نفوذی در غشاهای نشان‌دار کمتر بوده و با افزایش سرعت جریان متقاطع کاهش می‌یابد (۱۰).

تأثیر اندازه حفرات غشا: مقایسه مقاومت ثابت به دست آمده در میکروفیلتراسیون انواع ماء‌الشعیر خام و شفاف شده نشان می‌دهد مکانیسم انسداد غشایی بر اساس قطر منافذ غشا متفاوت است. به‌طوری‌که در غشاهای ۱/۴ میکرونی، مقاومت مخمرها عامل انسداد غشایی به‌شمار می‌آید و این موضوع نسبت به سرعت جریان متقاطع بسیار حساس است در حالی‌که در غشاهایی با قطر منافذ کمتر از ۱ میکرون، عامل اصلی انسداد غشایی، رسوب یا جذب سطحی ترکیبات ماء‌الشعیر مانند پلی‌فنل‌ها، پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها است. از آن‌جا که حضور سلول‌های مخمر منجر به کاهش مقاومت در برابر انتقال مواد و افزایش جریان نفوذی می‌شود، فرض بر این است که در میانگین قطر ذرات بیشتر یا کمتر از ۱ میکرون، به‌ترتیب میزان مقاومت با توجه به نوع سلول‌های مخمر و ذرات کلوئیدی بیش‌تر تغییر می‌کند. نتایج مطالعات نشان می‌دهند کاربردهای میکروفیلتراسیون در صنعت ماء‌الشعیر شامل شفاف‌سازی (حذف سلول‌های مخمر و مواد معلق) و استریلیزاسیون سرد است. بنابراین اگر هدف فیلتراسیون، شفاف‌سازی محصول باشد، غشاهایی با حفرات بزرگ (بیشتر از ۱ میکرون) به دلیل سرعت جریان نفوذی بالا و حذف کم‌تر ترکیبات اساسی ماء‌الشعیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صورتی‌که اگر هدف فرآیند فیلتراسیون، پاستوریزاسیون نیز باشد، مطالعات نشان می‌دهند هیچ غشایی نمی‌تواند عمل پاستوریزاسیون سرد را با حفظ ویژگی‌های کیفی ماء‌الشعیر به‌طور هم‌زمان تضمین کند و در صورت استفاده از جریان‌های عبوری در غشاهای کم‌تر از ۱ میکرون جریان عبوری بسیار کم بوده و بنابراین از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه نخواهد بود (۲). در شکل ۶،

تأثیر دما: تحقیقات نشان می‌دهند با افزایش دمای فرآیند، سرعت فیلتراسیون افزایش می‌یابد. معلوم شده است که دمای فیلتراسیون می‌تواند بر حجم نمونه موثر باشد (۲۳).

تأثیر نوع غشا: از آن‌جا که غشاهای پلیمری قدیمی دارای معایبی نظیر طول عمر کوتاه، مقاومت پایین به دما و مواد شیمیایی، تغییر طعم محصول به‌دلیل استخراج پلیمرها و تراکم‌پذیری (compressibility) ساختار غشا بوده در صنعت نوشیدنی‌های الکلی منع شده‌اند. در برابر این‌گونه غشاهای فیلترهای سرامیکی با مزایایی مانند قابلیت شستشو در دماهای بالا و مقاومت به دما، فشار و عوامل پاک‌کننده فعال وجود دارند (۱۹). غشاهای سرامیکی نسبت به انواع پلیمری، دارای انسداد کم‌تری هستند زیرا می‌توانند روش‌های مختلف شستشو و پاک‌کنندگی را تحمل نمایند. با این‌حال جریان عبوری از این نوع غشا معمولاً کم بوده و این نوع غشا تنها در فیلتراسیون ماء‌الشعیر با مقاومت کم به جریان عبوری، مطلوب به‌نظر می‌رسند (۱۷). گزارشات نشان می‌دهند هرچند مواد اولیه ساخت غشاهای پلیمری مورد استفاده دارای قیمت پایین‌تری هستند ولی با این‌حال به‌مرور زمان در حضور رطوبت متورم شده و این امر منجر به تغییر ساختار غشا می‌شود (۱۶). البته این نوع تورم می‌تواند به‌دلیل ورود حلال به درون غشا (حاصل از گرادیان شیمیایی) رخ دهد و سبب افزایش نفوذپذیری و کاهش گزینش‌پذیری غشا شود (۱۳). هرچند این ویژگی می‌تواند به‌عنوان یک مزیت تلقی شود زیرا در اثر این پدیده، ساختار فیلترها متراکم‌تر می‌شود (۴).

نتایج حاصل از تحقیقات نشان می‌دهند نوشیدنی‌های فیلتر شده با ترکیبات سلولزی و همی‌سلولزی در غشا، بیش‌ترین سرعت فیلتراسیون و غشاهای با ترکیب سلولز نیترات و نایلون کم‌ترین سرعت را از خود نشان می‌دهند (۲۳).

مطالعات نشان می‌دهند تأثیر سطوح ناهموار بر سطح غشا که از آن‌ها با عنوان غشاهای نشان‌دار (stamped membranes) یاد می‌شود، بر انسداد غشایی از طریق بررسی مدت‌زمان کاهش جریان قابل‌ارزیابی است به‌طوری‌که ناپایداری‌های هیدرودینامیک تولید شده در غشاهای نشان‌دار سبب سرکوبی سرعت انسداد غشایی می‌شود. مصداق این نتیجه، بررسی دوره زمانی جریان در میکروفیلتراسیون سوسپانسیون مخمر است. گزارش یاد شده نشان داد که مدت‌زمان جریان ثابت نفوذی

می‌افتد که این موضوع یک مانع اصلی در راه رسیدن به یک جریان اقتصادی مطلوب و ثبات در کیفیت جریان به‌شمار می‌آید. به نظر می‌رسد حضور سلول‌های مخمر و فشردگی رسوب حاصل از پروتئین‌ها و پلی‌فنل‌ها سبب کاهش سطح غشا می‌شود بنابراین استفاده از غشاهای پلی‌استری با منافذ میکرونی در محدوده ۰/۱ تا ۱ میکرون در فیلتراسیون ماء‌الشعیر مناسب به نظر می‌رسد. این فیلترهای غشایی برای پایدارسازی میکروبی ماء‌الشعیر و جداسازی ترکیبات کدورت‌زا و حذف میکروب‌های مضر و نیز ایجاد یک جریان اقتصادی با صرف هزینه کم، مطلوب است.

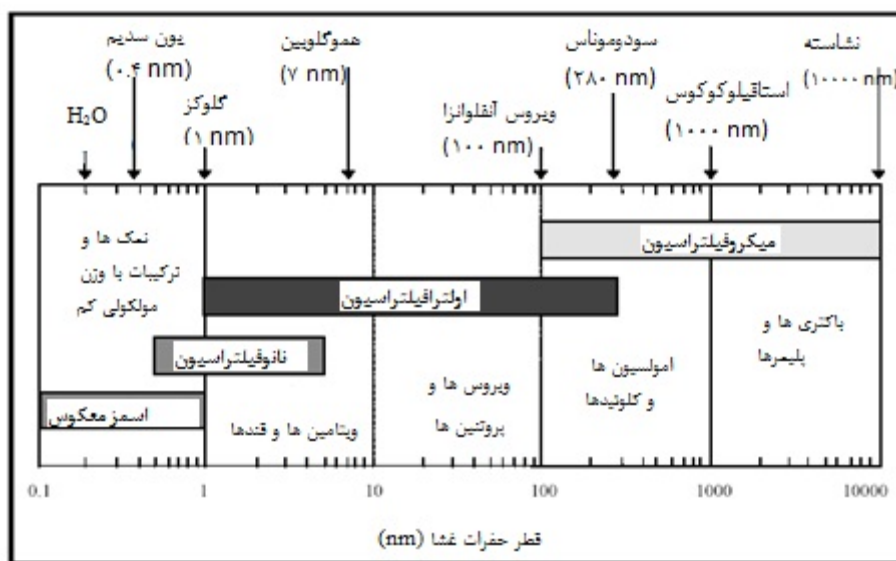
سپاسگزاری

این مقاله از طرح دانشجویی کمیته‌ی تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی استخراج شده است. همچنین لازم است از حمایت‌های صمیمانه جناب آقای دکتر امیر محمد مرتضویان تشکر به عمل آید.

گستره اندازه قطر حفرات غشاهای مورد استفاده در انواع روش‌های فیلتراسیون نشان داده شده است (۷).

نتیجه‌گیری

از آن‌جا که ایجاد کدورت در ماء‌الشعیر یکی از مشکلات کیفی اساسی در این محصول به‌شمار می‌آید و سبب کاهش ماندگاری آن می‌شود بنابراین شفاف‌سازی ماء‌الشعیر و پاستوریزه کردن ماء‌الشعیر شفاف‌سازی شده با استفاده از روش میکروفیلتراسیون جریان متقاطع در صنایع غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. شفاف‌سازی ماء‌الشعیر به روش میکروفیلتراسیون، مستلزم به تله‌اندازی ذرات کلوئیدی (نظیر سلول‌های مخمر، کلوئیدهای عامل کدورت) در پشت غشا و عبور درشت-مولکول‌های محلول مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و ترکیبات عامل طعم و رنگ است تا بتواند محصولی سالم و با کیفیت تولید کند. البته در اثر عبور ترکیبات درشت-مولکول از میان غشا پدیده انسداد اتفاق



شکل ۶. گستره قطر حفرات در انواع روش‌های فیلتراسیون

References

1. Kaneda H, Takashio M, Shinotsua K, Okahata Y. Adsorption to or desorption of beer components from a lipid membrane related to sensory evaluation. *J Biosci Bioeng* 2001; 92(3): 221-226.
2. Fillaudeau L, Carrère H. Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross flow filtration of beer with ceramic membranes. *J Memb Sci* 2002; 196: 39-57.
3. Blanpain P, Hermia J, Leonel M. Mechanisms governing permeate flux and protein rejection in the microfiltration of beer with a cyclopore membrane. *J Memb Sci* 1993; 84: 37-51.
4. Bruggen BV, Jansen JC, Figoli A, Geens J, Boussu K, Drioli E. Characteristics and performance of a 'universal' membrane suitable for gas separation, pervaporation and nanofiltration applications. *J Phys Chem B* 2006; 110(28):13799-13803.

5. Chi-Sheng Wu J, En-Hsien Lee. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. *J Memb Sci* 1999; 154: 251-259.
6. Van Hoof SCJM, Noordman T, Berghuis O, Mol M, Peet C, Broens L. Membrane filtration for bright beer: An alternative to kieselguhr. *MBAA Tech Quart* 2000; 37(2):273-276.
7. Cuperus FP and Nijhuis HH. Applications of membrane technology to food processing. *Food Sci Tech Mys*.1993; 4: 277-282.
8. Verhoef A, Figoli A, Leen B, Bettens B, Drioli E, Bruggen BV. Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. *Sep Purif Rev*. 2008; 60: 54-63.
9. Blanpain P, Fillaudeau L, Lalande L. Investigation of mechanisms governing membrane fouling and protein rejection in the sterile microfiltration of beer with an organic membrane. *Trans Inst Chem Eng* 1999; 77(C): 75-88.
10. Stopka J, Bugan SG, Broussous L, Schlosser S, Larbot A. Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes. *J Sep Purif Rev* 2001; 25: 535-543
11. Liu J, Teo WK, Chew CH, Gan LM. Nanofiltration membranes prepared by direct microemulsion copolymerization using poly (ethylene oxide) macromonomer as a polymerizable surfactant. *J Appl Polym Sci* 2000; 77(12): 2785-2794.
12. Sekulić J, Elshof JE, Blank DHA. A microporous Titania membrane for nanofiltration and pervaporation. *Adv Mater* 2004; 16(17): 1546-1550.
13. Barri`ere B, Leibler L. Permeation of a solvent mixture through an elastomeric Membrane, The case of pervaporation. *J Polym Sci Part B* 2003; 41(2): 183-193.
14. Czekaj P, Lópes F, Güell C. Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages. *J Memb Sci* 2000; 166: 199-212.
15. Oliveira RC and Barros ST. Beer clarification with polysulfone membrane and study on fouling mechanism. *Braz Arch Boil Technol* 2011; 54(6): 1335-1342.
16. Semenova S.I, Ohya H, Soontarapa K. Hydrophilic membranes for pervaporation, an analytical review. *Desalination* 1997; 110(3): 251-286.
17. Kuiper S, Rijn CV, Nijdam W, Raspe O, Wolferen HV, Krijnen G, et al. Filtration of lager beer with microsieves: flux, permeate haze and in-line microscope observations. *J Memb Sci* 2002; 196: 159-170.
18. Barros ST, Andrade CMG, Mendes ES, Peres L. Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *J Memb Sci* 2003; 215: 213-224.
19. Stopka J, Schlosser Š, Dömény Z, Šmogrovič D. Flux decline in microfiltration of beer and related solutions of model foulants through ceramic membranes. *J Environ Sci* 2000; 9(1): 65-69.
20. Fane AG, Kim KJ, Hodgson PH, Leslie G, Fell CJD, Franklin ACM, et al. Strategies to minimise fouling in the membrane processing of biofluids. *Proc Bioproc* 1992; 17(21): 304-320.
21. Taylor M, Faraday DBF, O'Shaughnessy C.L, Underwood B.O and Reed R.J.R. Quantitative determination of fouling layer composition in microfiltration of beer. *J Sep Purif Rev* 2001; 22-23: 133-142.
22. Gan Q. Beer clarification by cross-flow microfiltration – effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology; School of Chemical Engineering, The Queen's University of Belfast, Daid Keir Building, Stranmillis Road, Belfast BT9 5AG, UK. *Chemical Engineering and Processing* 2001; 40: 413-419.
23. Hammond J, Brennan M, Price A. The control of microbial spoilage of beer. *J inst brew* 1999; 105(2):113-120.
24. Thomassen JK, Faraday DBF, Underwood BO, Cleaver JAS. The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer. *Sep Purif Rev* 2005; 41:91-100.
25. Gan Q, Howell JA, Field RW, England R, Bird MR, Mc Kechinie MT. Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. *J Memb Sci* 1999; 155:277-289.

Application of membrane filtration in beer industry

Peivasteh Roudsari L¹, Haratian P², Sohrabvandi S*³, Lalegani S¹, Boustani A¹

1. *Students' Research Committee, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.*
2. *Lecturer, Dep. of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences, Food Science and Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran*
3. **Corresponding Author: Assistant Prof, Dept. of Food Technology Research, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences, Food Science and Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. E-mail: sohrabv@sbmu.ac.ir*

Abstract

Beer is the second most consumed beverage in the world behind tea, and it continues to be a popular drink. One of the important reasons is that beer is a drink with a pleasant flavor, an attractive color and clarity. To attain these characteristics, Membrane separation technology has become widely used in the food processing industry. The final filtration has, therefore, to achieve a balance between allowing the passage of dissolved macromolecules that give the beer its flavor and functional properties while removing particles, such as yeast cells and turbidity colloids and reducing the components that result in turbidity of the bottled beer. Moreover the potential of cross-flow microfiltration as a separation method for brewing is a subject of intensive study. Clarification of rough beer (RB) and pasteurization of clarified beer (CB) by cross-flow microfiltration (CFMF) stand as potential applications of membranes in the food industry. An important limitation in the performance of membrane processes is fouling mechanism and the general effect of these phenomena, known as concentration polarization that in this study is described briefly. Also, the effect of important parameters on filtration such as temperature, pressure, type of membrane, pore size and the use of stamped membrane are studied.

Keywords: Flux, Fouling, Membrane, Microfiltration