

钛合金膜在浓缩苹果汁超滤与除耐热菌中的应用研究

章樟红¹, 叶微微¹, 朱江¹, 樊明涛¹, 刘小红²

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院 陕西杨凌 712100 2. 陕西乐宝水处理设备有限公司 陕西西安 710063)

摘要 采用国际最新产品膜孔径为 0.1 μm 的钛合金膜超滤中试系统对浓缩苹果汁进行超滤与除耐热菌效果研究。结果表明 0.1 μm 钛合金膜超滤的最佳操作条件为:系统压力为 0.8MPa, 过滤温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。以盐酸酸化的 300mg/kg 浓度的次氯酸钠溶液作为清洗剂, 膜通量的恢复率可以达到 98%。过滤后耐热菌的去除率达 5 个对数值以上, 果汁的各项质量指标如色值、糖度、浊度等均有较大改善。因此, 应用 0.1 μm 的钛合金膜超滤系统过滤浓缩苹果汁具有很好的商业前景。

关键词 钛合金膜 浓缩苹果汁 耐热菌 超滤

Abstract: In this paper, apple juice concentrate was clarified and thermoacidophilic bacteria (TAB) was removed by a pilot-plant-scale ultrafiltration system using TiO_2 -alloy membranes with a mean pore size of 0.1 μm . The experiment showed that the optimum operation conditions were as follow: the system pressure was 0.8MPa, the filtrate temperature was 50 $^{\circ}\text{C}$. The flux recovery rate could be kept at 98% using 300mg/kg HCl acidified hypochlorite sodium as the cleaning agent. After filtration, the rate of TAB elimination was above 5 log, and the color, sugar, turbidity as well as acidity of the juice has improved. Therefore, the ultrafiltration system with the 0.1 μm TiO_2 -alloy membranes had a great potential for commercial application.

Key words: TiO_2 -alloy membrane; apple juice concentrate; thermoacidophilic bacteria; ultrafiltration

中图分类号: TS255.44 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2006)06-0099-04

耐热耐酸菌可以耐受 95 $^{\circ}\text{C}$ 的高温, 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下处理 30min 仍不能全部杀死。在经由超高温瞬时杀菌的浓缩苹果汁产品中, 仍然生存着一群抗逆性极强的耐热菌。其在生长过程中还会产生一些败坏果汁风味的物质, 如 2,6-二溴苯酚等, 导致产品色值等质量指标下降^[1]。采用蒸发浓缩加超高温瞬时杀菌技术 (130 $^{\circ}\text{C}$, 30s) 处理果汁后, 在成品中仍能检出

TAB, 产品风味等也有一定的变化, 因此寻找一种更为有效地控制 TAB 的技术迫在眉睫。膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能, 又有高效、节能、环保、分子级过滤及过滤过程简单、易于控制等特征而广泛应用于食品行业。但由于浓缩苹果汁粘度较高等因素限制, 现生产所用的有机膜及有研究报道的无机膜, 如陶瓷膜等由于膜通量问题根本不能满足大规模工业化生产的需要, 利用金属膜生产浓缩苹果汁的应用研究还未见报道^[2]。本研究采用国际最新产品-钛合金金属膜, 在中试规模层面上通过研究操作压力、过滤温度等对膜通量的影响规律, 优化金属膜过滤过程的操作条件, 通过考察钛合金膜过滤后果汁的理化指标和除耐热菌效果, 以期生产出符合国际果汁质量标准的高质量浓缩苹果汁。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

浓缩苹果汁 由陕西海升果业发展股份有限公司提供, 可溶性固形物含量为 65 \pm 5 $^{\circ}\text{Bx}$ 。

钛合金膜 由中科绿源有限公司提供, 膜过滤孔径为 0.1 μm , 过滤面积为 0.25 \pm 0.05 m^2 。

1.2 钛合金膜过滤中试系统

实验装置流程图如图 1 所示。该系统配有一个 40L 的储液罐, 装备 0.1 μm 金属膜管, 并配有反冲洗装置(虚线框部分)。反冲洗系统是钛合金膜中试系统中一个特有装置, 由于钛合金膜耐高温高压及酸碱耐受范围宽等特点可以实现真正意义上的反冲洗, 更加有效清洗膜。在实际生产过程中可以运用过滤料液进行冲洗, 从而减少清洗剂使用, 提高生产效益。在正常过滤过程时, 将反冲洗装置卸下, 待对膜管清洗时安上。系统的操作压力范围为 0.1~1.0MPa, 温度范围为 0~100 $^{\circ}\text{C}$, pH 范围为 0~14。主要操作参数系统压力、过滤温度等均可在系统相对应仪表中

收稿日期: 2005-06-07

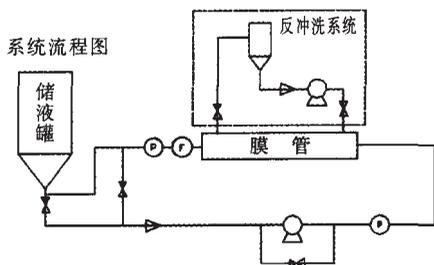


图1 实验装置流程图

读取。

1.3 初始水通量测定

化学清洗后 40L 反渗透水在实验系统内循环, 滤出液回原料罐。保持温度不变情况下检测不同压力下的滤出通量值, 记录并保存备查。

1.4 操作步骤

先在储液罐内加入 30L 浓缩苹果原汁, 再加入足够量的耐热菌悬液, 开机。在恒定操作压力 0.02MPa 下进行系统预热, 待滤出果汁后进行操作压力、过滤温度等各项操作条件对膜通量影响规律以及除耐热菌效果测定, 并对果汁质量指标进行分析测定。待滤速下降至初始稳定过滤状态 1/4 时作为过滤终点, 停止过滤。使用不同清洗剂对膜及管路进行清洗杀菌比较研究, 根据膜通量恢复效果和杀菌效果确定最佳清洗剂。用反渗透水漂洗, 如此反复循环多次, 直至通量恢复到起始水平为止。

1.5 耐热菌测定

分别对系统管路漂洗水、加菌后浓缩苹果汁原样、滤后苹果汁样进行耐热菌检测, 以保证膜清洗后管路无耐热菌, 同时对金属膜除菌效果进行评价。检测方法根据欧美和日本进口商对耐热菌检测要求不同分别进行, 分别为 41℃ 和 45℃ 两种不同培养温度的检测方法。这两种检测方法均采用平板计数法, 取 10mL 样品稀释到 100mL, 通过 0.45μm 无菌滤膜后, 将滤膜放于培养基上进行 5d 时间培养计数, 平行测定 2 次。所不同的是 41℃ 检测方法为采用 K 氏培养基, 41℃ 条件下培养 5d 计数; 45℃ 则采用 YSJ 培养基, 45℃ 条件下培养 5d 计数^[3]。

1.6 果汁质量指标的分析测定

主要对金属膜过滤前后果汁样品的可溶性固形物、色值、浊度、粘度、总酸等衡量果汁质量的重要理化指标进行测定。

1.6.1 可溶性固形物测定 采用 Rx-5000α 型自动数字式折射仪(ATAGO JAPAN)。

1.6.2 色值测定 采用分光光度法。将浓缩汁稀释到 11.5°Bx, 使用 754 紫外可见分光光度计(UV-754 型, 上海分析仪器总厂)测定果汁在 440nm 波长下的透光率。

1.6.3 浊度测定 采用 Hach2100 型实验室型浊度计。

1.6.4 粘度测定 采用 NDJ-5S 型数字式粘度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.6.5 总酸测定 使用 DOSIMAT645 型酸度测定仪(Metrohm AG Herisau), 取 2~3g 果汁样品, 用 1mol/L NaOH 滴定至 pH8.20, 按碱液的消耗量计算样品中总酸的含量。

以上指标均平行测定三次, 取平均值。

2 结果与分析

2.1 试验滤膜的初始水通量

50℃ 条件下, 0.2MPa 系统压力下的初始水通量(NWP)为 1494L/h·m², 0.8MPa 的系统压力下初始水通量(NWP)为 4500L/h·m²。

2.2 操作条件对膜通量的影响

2.2.1 膜通量随过滤时间的变化关系 图 2 为显示温度为 50℃, 系统压力为 0.8MPa 时, 苹果浓汁金属膜超滤过程的膜通量随时间的变化情况。由图中可以看出, 膜通量随时间的延长而呈逐渐下降趋势。在过滤初始阶段, 膜通量最大, 为 156L/h·m², 1h 后下降为 95L/h·m², 经过 2.5h 仍能保持在 60L/h·m²。分析膜通量变化的原因, 引起膜通量下降的主要因素是浓缩极化现象。随着浓缩因子的升高, 颗粒物质和大分子胶体物质的浓度逐渐提高, 果汁粘度上升, 膜孔阻塞加大, 而使膜污染程度加剧, 膜通透阻力变大, 这与资料报导的一致^[4]。通过以上结果表明, 本实验采用的 0.1μm 金属膜对浓缩苹果汁过滤通量较高, 过滤性能优良。

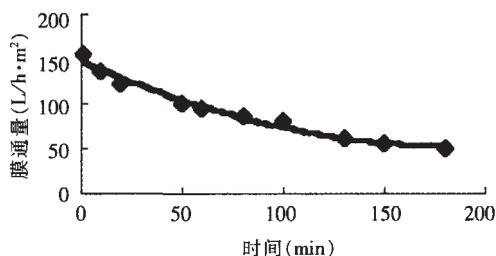


图2 膜通量随过滤时间的变化关系

2.2.2 操作压力对膜通量的影响 恒定温度 50℃ 下, 操作压力对膜过滤过程的影响如图 3 所示。操作压力由 0.1MPa 提高到 0.6MPa 时膜通量提高了 72.6%, 而从 0.6MPa 提高至 1.0MPa, 膜通量只增加了 21.8%。可见, 虽然总体上膜通量随着操作压力增大

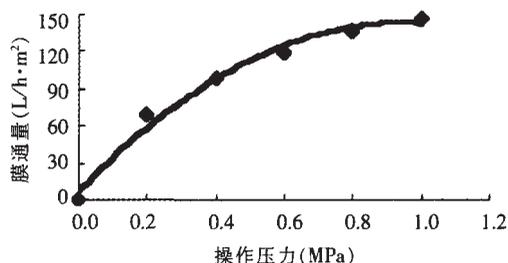


图3 操作压力对膜通量的影响

而上升,但这种趋势并非线性的,当压力增大到一定值时,膜通量变化减小,而后逐渐趋于稳定。这是因为过滤推动力的增大一方面将导致浓差极化现象加重,另一方面较高压力下膜面滤层受到挤压而变得更为紧密,失去了低压下松散的滤层结构,从而使过滤阻力增大,通量减小^[5]。

2.2.3 过滤温度对粘度及膜通量的影响 由图4、图5可看出,过滤温度提高,粘度下降,从而导致膜通量上升。这是因为随着温度上升,果汁内分子扩散系数变大引起粘度下降,进而增大滤出速度。但由于温度过高对果汁的品质及营养物质等产生不良后果(当温度>65℃,果汁就会发生焦糖化反应而产生焦糊味)。综合温度与果汁品质及膜通量的关系,果汁的膜过滤操作温度应控制在50℃左右。

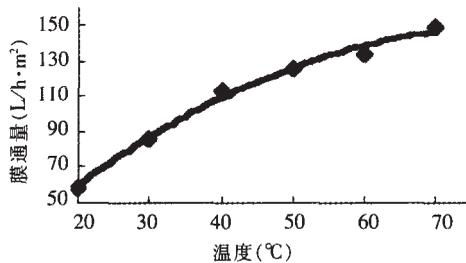


图4 温度对膜通量的影响

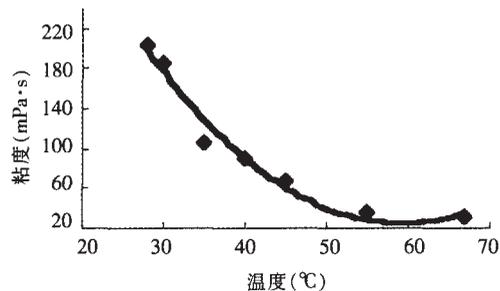


图5 粘度随温度的变化关系

2.3 除菌效果比较

如表1所示。

由表1可知,相同的处理条件下,41℃检测条件下未检出耐热菌,而45℃有个别耐热菌检出。分析原因可能是一方面45℃下所检出的耐热菌与41℃不是

表1 50℃不同操作压力下过滤前后耐热菌的检出情况

压力(MPa)	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8	1.0	滤前原样
41℃(cfu/mL)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1×10 ⁵
45℃(cfu/mL)	1	1	2	5	7	8	1×10 ⁶

表2 不同批次过滤前后苹果汁质量变化情况

批次	1		2		3		4		5		6		7		8	
样品	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
色值	50.0	52.6	39.2	41.4	40.7	41.9	45.7	46.1	39.2	41.2	50.2	51.0	55.0	55.5	45.2	47.6
糖度	62.0	70.0	63.0	68.2	63.0	66.0	57.2	65.8	60.0	69.0	61.0	69.2	63.5	70.2	63.8	68.2
浊度	1.52	0.30	2.71	0.35	2.01	0.42	1.28	0.33	1.92	0.29	1.37	0.25	1.30	0.27	1.69	0.37
酸度	1.55	1.72	1.52	1.59	1.50	1.62	1.58	1.68	1.49	1.66	1.50	1.71	1.61	1.77	1.47	1.69

注:表中A-浓缩苹果汁原样,B-过滤后的样品。

同一种属;另一方面可能是45℃检测方法所用的YSJ培养基比41℃所用的K氏培养基更适合耐热菌分离。另外由表1看出,随着操作压力上升,耐热菌检出有逐渐增多趋势。这可以解释为随着压力增大,将迫使一部分与膜孔径大小相当的耐热菌孢子透过膜的拦截,从而在滤出液中检出耐热菌。不过从整体除菌效果来看,金属膜对耐热菌的去除率可达到5个对数值以上,完全符合苹果汁产品的质量要求。

2.4 金属膜过滤对苹果汁品质的影响

表2是浓缩苹果原汁经金属膜过滤后对果汁质量的变化情况。从表中数据可以看出,浓缩苹果原汁经膜过滤后,产品的质量有较大提高。

2.5 化学清洗实验结果

每个运行周期结束后需对膜进行恢复通量清洗。在充分保证恢复膜通量的基础上还需保证管路的彻底无菌,所以在清洗前先用清洗液浸泡30min。表3是在50℃、0.2MPa的操作压力下,膜经过不同方法清洗后膜通量的恢复情况。

表3 不同清洗方法对膜通量恢复率的影响

清洗方法	清洗时间(min)	膜通量恢复率(%)	管路菌数(cfu/mL)
2%双氧水	60	88	2
4.3%HNO ₃	60	78	1
2%NaOH	60	68	3
0.01%NaClO	60	90	<1
HCl+0.01%NaClO(pH<4)	60	98	<1

由表3可知,金属膜管在50℃、0.2MPa操作压力下用HCl酸化0.01%NaClO溶液(pH<4)循环清洗60min,膜通量恢复率达到98%,漂洗水的耐热菌未检出。这表明0.1μm金属膜过滤苹果浓缩汁后经过清洗,其恢复率可以达到很高程度,可以在苹果汁生产中使用^[6]。

3 结论

3.1 0.1μm钛合金金属膜对浓缩苹果汁的过滤除菌效果可达到5个对数值以上,可以达到商品果汁的卫生安全要求,有望替代现苹果加工的热杀菌工艺,

(下转第104页)

表6 处理3和处理9的理化性质

处理	SSC(%)	pH	总糖(g/100mL)	总酸(g/100mL)	维生素C(mg/100mL)
3	10	3.29	8.61	0.76	0.90
9	10.3	3.26	8.12	0.88	0.80

与 A₃B₃C₂ 两组合进行进一步的对比实验,结果可知处理3甜味浓,而处理9比前者微酸,风味清爽。故确定 A₃B₃C₂ 即处理9为最佳组合,即水60mL,浸提物27mL,蛋白糖0.105g,蜂蜜7.5g;而向偏爱甜味的消费者推荐 A₁B₃C₃ 即处理3,即水60mL,浸提物21mL,蛋白糖0.105g,蜂蜜9g。

表5 枣醋饮料各配方实验 L₃(3³)因素水平正交实验

结果表(顺序法)

处理	A	B	C	顺序之和
1	1	1	1	66
2	1	2	2	41
3	1	3	3	32
4	2	1	2	49
5	2	2	3	54
6	2	3	1	43
7	3	1	3	46
8	3	2	1	41
9	3	3	2	33
T ₁	139	161	150	
T ₂	146	136	123	
T ₃	120	108	132	
t ₁	46.33	53.67	50	
t ₂	48.67	45.33	41	
t ₃	40	36	44	
R	8.67	17.67	9	

2.3 理化性质

将所确定的较佳配方进行理化性质的测定,见表6。进一步计算,处理3的固酸比为13:2,糖酸比为11:3;处理9的固酸比为11:7,糖酸比为9:22。

3 结论与讨论

通过实验得知,烘烤后的红枣浸提所得的浸提物颜色与香味都优于不经过烘烤的红枣,且可缩短

浸提时间2h左右。红枣浸提时枣、醋比例为1kg红枣:7L白醋,适宜的浸提时间为20h。实验筛选出2种较佳配方,即配方1“60mL水+27mL浸提物+0.105g蛋白糖+7.5g蜂蜜”和配方2“水60mL,浸提物21mL,蛋白糖0.105g,蜂蜜9g”。两个配方的固酸比分别为13:2和11:7。

本实验中以用食醋对红枣进行浸提后,以浸提物与蜂蜜、蛋白糖等调配而成的红枣果醋饮料既有红枣的营养保健作用,又具有食醋、蜂蜜的多种保健功能,属于保健型醋酸饮料。所得制品颜色金黄,酸甜爽口,既有白醋香味,又有枣香和蜂蜜花香,香气柔和,经常饮用可助消化、增食欲、预防感冒、消除疲劳及软化血管和降血压、血脂等^[8]作用,且工艺简单,具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] 朱俊晨,彭坚.姜汁茶生产工艺条件的研究[J].食品科学,2001,22(11):48~50.
- [2] 胡小松.现代果蔬汁加工工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1995,8.
- [3] 王钦德.食品实验设计与统计分析[M].北京:中国农业大学出版社,2003,2.
- [4] 韩雅珊.食品化学实验指导[M].北京:中国农业大学出版社,1992,4.
- [5] 陈驹声,等.食醋生产[M].化学工业出版社,1988,12.
- [6] 黄伟坤,等.食品检验与分析[M].北京:中国轻工业出版社,1997,9.
- [7] 无锡轻工业学院,天津轻工业学院.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,1987,3.
- [8] 周文凤.柿子醋生产工艺研究[J].中国酿造,2002(3):21~23.

(上接第101页) 实现冷除菌生产工艺。

3.2 由钛合金金属膜超滤中试系统实验结果得出,0.1μm金属膜超滤的最佳操作条件为操作压力0.8MPa,过滤温度50℃,生产果汁通量高,适合于大规模生产应用。

3.3 钛合金金属膜过滤处理浓缩汁,果汁中有效成分不被截留,滤出液色值升高,糖度、酸度均有较大提高,浊度下降,大大提高了果汁的品质。

3.4 实验表明,钛合金金属膜清洗后膜通量恢复率可达98%,有效清除管路内耐热菌,操作简单,清洗效果好,能够保证生产过程中的持续高通量。

参考文献:

- [1] 焦中高,王思新,等.苹果浓缩汁中耐热菌的分离及其生长特性的初步研究[J].食品科学,2003,24(9):85~87.
- [2] Blocher JG, BustaFF. Bacterial spore resistant to acid[J]. Food Technol, 1983,37:87~99.
- [3] 曾庆梅,潘见,谢会明,等.无机陶瓷膜对梨汁的澄清和除菌效果研究[J].农业工程学报,2004,20(5):211~214.
- [4] 蒋宏伟,张耀相,等.浓缩苹果汁中耐热耐酸菌的检验[J].检验检疫科学,2002,12(4):44~45.
- [5] 李军,汪政富,等.鲜榨苹果汁陶瓷膜超滤澄清与除菌的中试试验研究[J].农业工程学报,2005,21(1):136~141.
- [6] 郭卫红,蒋永,等.陶瓷膜在苹果汁澄清中的应用研究[J].食品工业科技,2001,22(6):12~15.
- [7] 李岩,廖支援,等.无机陶瓷膜过滤去除苹果汁中TAB类细菌中试实验报告[J].饮料工业,2004,7(5):33~36.