

膜分离技术在菠萝汁加工中的应用研究

刘智钧, 王晓敏, 胡秀沂, 黄惠华*

(华南理工大学食品工程与科学系, 广东广州 510641)

摘要:采用膜分离技术, 包括超滤、反渗透、纳滤, 分别对菠萝汁进行处理, 研究了各种膜的运行时间与操作压力对膜分离效果的影响, 并对膜分离效果进行评价。结果表明, 超滤处理菠萝汁的最佳操作压力为 0.12MPa, 反渗透与纳滤处理菠萝汁的最佳操作压力均为 0.50MPa。卷式膜的抗污染能力优于中空纤维式膜, 碱液清洗后卷式膜的膜通量恢复率达到了 96% 以上, 超滤膜分离可基本保留菠萝汁中的营养成分, 并有效去除果汁中的微小颗粒物质, 起到了澄清作用; 反渗透与纳滤处理菠萝汁, 能够对果汁起到一定的浓缩作用。

关键词: 菠萝汁, 超滤, 反渗透, 纳滤

Study on the application of membrane separation technology in processing of pineapple juice

LIU Zhi-jun, WANG Xiao-min, HU Xiu-yi, HUANG Hui-hua*

(College of Food Technology and Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The effects of operating conditions, including operation pressure and operation time, on efficiency of membrane separation, membrane washing and the quality of processed juice were studied. The results showed that the optimal operation pressure for ultrafiltration was 0.12MPa, while the optimal operation pressure for reverse osmosis and nano filtration were 0.50MPa. The spiral-wound membrane exhibited stronger anti-pollution ability to pineapple juice than the hollow fiber membrane and the membrane flux could be restored to its initial 96% after cleaning with 0.2% NaOH solution. Most of two nutritional components in original pineapple juice were found reserved in permeation juice, while macromolecules were removed by ultrafiltration, so the sensory quality of pineapple juice was improved. The pineapple juice could be concentrated by reverse osmosis and nano filtration.

Key words: pineapple juice, ultrafiltration, reverse osmosis, nano filtration

中图分类号: TS255.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)03-0113-04

膜分离应用于食品工业具有如下优势: 设备简单, 操作方便, 常温操作, 避免了加工中的热过程, 高度保持了产品的色香味及各种营养成分; 分离过程不发生相变, 挥发性成分损失较少, 能耗低, 选择性好, 分离范围广^[1-3]。膜分离技术在果汁加工中的应用研究始于 20 世纪 70 年代初, 80 年代实现了工业化生产。膜技术在菠萝汁中的应用, 国外已有研究报告, 如采用聚醚砜膜、陶瓷膜、聚砜膜分离菠萝汁, 研究果汁中营养成分、香气、感官品质和微生物指标的变化等。我国于 1980 年后才开始进行在果汁加工中应用膜分离技术的研究工作^[4,5]。本实验主要研究膜分离技术在菠萝汁加工中的应用, 初步探讨膜分离的工作条件与处理效果, 并分析了膜的清洗对膜通量的恢复效果。

1 材料与方法

收稿日期: 2008-08-05 * 通讯联系人

作者简介: 刘智钧 (1983-) 男, 在读研究生。

基金项目: 广东省教育部产学研项目 (2007B09010009); 广东省重点领域重点突破项目 (2007498612)。

1.1 材料与设备

菠萝 成熟度七成, 购于农贸市场; 化学试剂市售化学纯。

膜设备 上海亚东核级树脂有限公司, RO-UF4010 膜组件系列 PS-10 中空纤维式, 材料为聚砜, 截留分子量为 10000Da; PS-50 中空纤维式, 材料为聚砜, 截留分子量为 50000Da; DF-50 卷式, 材料为芳香族聚酰胺, 截留分子量为 100000Da; RO 卷式, 材料为芳香族聚酰胺; NF 卷式, 材料为芳香族聚酰胺。

1.2 工艺流程

新鲜菠萝 → 清洗 → 切端、去皮 → 榨汁 → 200 目纱布过滤 → 布氏抽滤 → 稀释处理 → 膜分离处理

1.3 菠萝汁预处理

在果汁进入膜管道之前, 必须对其进行预处理, 以除去果汁中的微小颗粒物质, 以区别最佳的膜处理效果。实验采用先过 200 目的双层纱布再进行布氏抽滤的方法, 将菠萝汁中的微小颗粒物质除去。膜处理后, 考察膜处理前后的营养成分含量的相对变化。

1.4 测定方法

果汁浊度的测定: 浊度仪法, 参照上海锐丰 SGZ

数显浊度仪使用说明书;总固形物的测定:重量法,参照 SB/T 10009-1992;维生素 C 的测定:苯酚比色法,参照 GB/T 12392-1990;总糖的测定:直接滴定法,参照 SB/T 10203-1994;总酸的测定:酸碱滴定法,参照 SB/T 10203-1994。

1.5 实验装置

实验装置如图 1 所示,高压泵 1(最大工作压力 0.7MPa)提供实验所需的操作压力,将料液泵进膜组件 6(可以拆卸更换),通过阀门 2、3 调节操作压力,通过阀门 7、8 调节浓缩比。

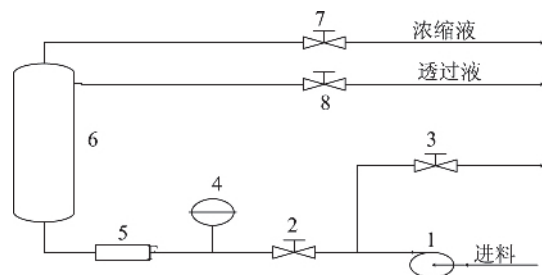


图 1 实验装置示意图

- 1.高压泵 2.进料阀 3.循环阀 4.压力表;
5.流量计 6.膜组件 7.浓缩液阀 8.透过液阀

2 结果与分析

2.1 膜通量的衰减曲线

对于三种超滤膜,实验采取操作压力为 0.1MPa 来处理菠萝汁,记录膜通量随运行时间的变化,见图 2;对于反渗透和纳滤,实验采取操作压力为 0.5MPa 来处理菠萝汁,记录膜通量随运行时间的变化,见图 3。

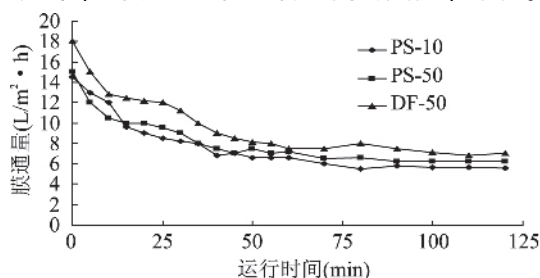


图 2 超滤膜通量与运行时间的关系

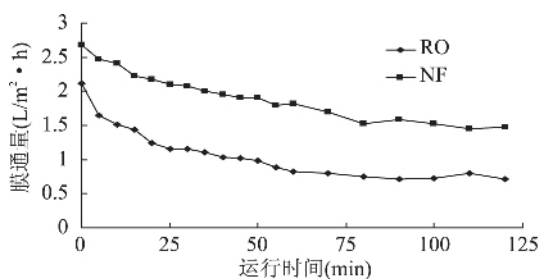


图 3 反渗透和纳滤膜通量与运行时间的关系

从图 2 可以看出,在超滤刚开始运行的 15min 内,膜通量迅速下降;在 15~50min 内,膜通量下降速度开始变慢;在运行 50min 后,膜通量的变化幅度变小,开始趋于平稳;当超滤平稳运行,即在 100min 后,PS-10、PS-50、DF-50 的膜通量依次为 5.65、6.20、7.11L/m²·h。膜孔径小,即截留分子量小的超滤膜,膜通量也相应较小。

当超滤分别运行到 15min 与 100min 时,与初始

的膜通量相比,PS-10 的膜通量分别降低了 33.8%、61.0%;PS-50 的膜通量分别降低了 33.3%、58.7%;DF-50 的膜通量分别降低了 30.8%、60.5%。说明前 15min 由于膜通量较大,菠萝汁中的大分子物质很快就被吸附在膜面或膜孔内,从而造成浓差极化并形成凝胶层,使料液透过阻力增加,膜通量下降;当运行至 100min 后,形成的凝胶层厚度比较稳定,膜透液量也趋于稳定。

从图 3 可以看出,在反渗透与纳滤刚开始运行的 30min 内,膜通量迅速下降;在随后的 30~50min 内,膜通量下降速度开始变慢,曲线呈缓慢下降趋势;在运行 50min 后,膜通量的变化幅度变小,开始趋于平稳;当反渗透与纳滤平稳运行,即在 80min 后,反渗透的膜通量为 0.75L/m²·h、纳滤的膜通量为 1.53L/m²·h。当反渗透与纳滤运行到 30min 与 80min 时,与初始的膜通量相比,反渗透的膜通量分别降低了 45.0%、64.5%;纳滤的膜通量分别降低了 22.4%、42.9%。这说明在相同的操作条件下,反渗透的膜更容易污染。

2.2 膜分离操作压力参数的确定

为使膜分离过程能稳步有效地进行,除了选择合适的膜材料、膜孔径和膜组件外,膜分离过程中的操作压力对分离的效率有着最主要的影响。图 4 为 PS-10、PS-50、DF-50 三种超滤膜,在操作压力为 0.05~0.15MPa 范围内,不同操作压力下的膜通量。图 5 为反渗透与纳滤膜,在操作压力为 0.3~0.55MPa 范围内,不同操作压力下的膜通量。

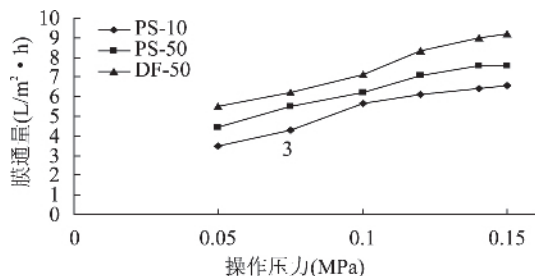


图 4 菠萝汁体系下超滤膜通量与操作压力的关系

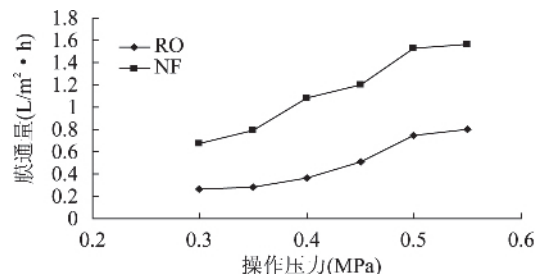


图 5 菠萝汁体系下反渗透和纳滤膜通量与操作压力的关系

从图 4 可以看出,采用超滤处理菠萝汁时,在操作压力在 0.05~0.12MPa 时,三种超滤膜的膜通量与操作压力的关系曲线呈直线上升。当操作压力从 0.05MPa 增大至 0.12MPa 时,PS-10、PS-50、DF-50 超滤膜的膜通量分别从 3.50、4.42、5.51L/m²·h 增加到了 6.09、7.06、8.35L/m²·h,增加幅度分别为 74.0%、59.7%、51.5%,说明操作压力对膜孔径较小,即截留分子量较小的超滤膜的膜通量的影响更加显著。当操作压力大于 0.12MPa 时,三种超滤膜的膜

表1 膜分离前后菠萝汁主要成分的比较

主要成分	未处理	PS-10	PS-50	DF-50	RO	NF
维生素 C (mg/100mL)	3.15	2.04	2.75	2.89	5.84	4.07
总糖 (g/100mL, 以葡萄糖计)	2.38	1.46	1.75	1.91	3.87	2.82
总酸 (g/100mL, 以柠檬酸计)	0.24	0.15	0.15	0.19	0.44	0.28
总固形物 (mg/100mL)	30.3	24.1	26.4	29.1	47.8	39.5
糖酸比	9.92	9.73	11.67	10.05	8.80	10.07

通量上升幅度则相对趋于平缓。这可能是因为过滤推动力的增大将导致浓差极化现象严重,滤饼增厚并压实,从而使过滤阻力增大,膜通量降低。因此,对于本实验体系,超滤操作压力设定为 0.12MPa 左右较为适宜。

从图 5 可以看出,利用反渗透与纳滤处理菠萝汁,当操作压力从 0.3MPa 增大至 0.5MPa 时,反渗透膜的膜通量从 0.26L/m²·h 增加到了 0.75L/m²·h,纳滤膜的膜通量从 0.67L/m²·h 增加到了 1.53L/m²·h,增加幅度分别为 188.5%、128.4%。当操作压力大于 0.50MPa 时,反渗透膜与纳滤膜的膜通量上升幅度则相对趋于平缓。因此,对于本实验体系,操作压力设定为 0.5MPa 左右较为适宜。

从上述结果也可看出,应用膜分离技术处理菠萝汁时,在一定的操作压力下,从无膜孔的反渗透膜、膜孔径较小的纳滤膜再到膜孔径相对较大的超滤膜,膜通量对于操作压力的相关程度依次减小。

2.3 膜分离效果的评价

由于超滤处理,主要应用于果汁的澄清,因此收集透过液,测定其主要成分含量的变化,而反渗透与纳滤处理,主要是用于果汁的浓缩,因此收集截留液进行测定,结果见表 1、表 2。菠萝汁经超滤前后浊度的变化见如图 6。

表2 膜分离前后菠萝汁主要成分的截留率(%)

主要成分	PS-10	PS-50	DF-50	RO	NF
维生素 C	64.8	87.3	91.7	185.4	129.2
总糖	61.3	73.5	80.3	162.6	118.5
总酸	62.5	62.5	79.2	183.3	116.7
总固形物	79.5	87.1	96.0	157.8	130.4

由表 1、表 2 可以看出,经超滤处理的菠萝汁,其营养成分得到了大部分的截留。并且,膜孔径越大,即截留分子量越大,对营养成分的截留率越高。并且从图 6 可以看出,超滤处理菠萝汁能够很好地降低菠萝汁的浊度,从感官上变得相当清澈透明。

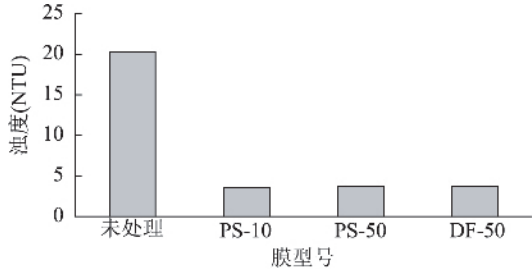


图6 三种超滤膜对菠萝汁浊度的影响

对于应用反渗透与纳滤处理后的菠萝汁,各种营养成分含量都有不同程度的提高,说明反渗透与纳滤能够对果汁起到浓缩作用。

2.4 膜清洗

随着膜运行时间的增加,膜通量会逐渐降低,实际截留的相对分子质量变小,操作压力上升。当膜污染严重时,将使分离过程无法正常进行,必须对污染膜进行清洗,以确保分离过程的正常运行。膜受到污染的明显特点是:单位面积迁移水速率逐步下降(膜通量下降);通过膜的的压力和膜两侧的压差逐渐增大(进料压力和 ΔP 逐渐增大);膜对溶解于水中物质的透过性逐渐增大(矿物截流率下降)^[6]。

实验采用以下的清洗方法:蒸馏水冲洗 30min→0.2% NaOH 溶液冲洗 30min→关闭压力泵、浸泡 3h→0.2% NaOH 溶液冲洗 30min→清水冲洗 30min

对于 PS-10、PS-50、DF-50,清洗压力与测定压力均设定为 0.12MPa,对于反渗透与纳滤膜,清洗压力与测定压力均设定为 0.5MPa,膜清洗前后膜通量的比较见表 3。

表3 膜清洗前后膜通量比较

膜型号	初始膜通量 (L/m ² ·h)	洗后膜通量 (L/m ² ·h)	膜通量恢复率 (%)
PS-10	6.09	5.70	93.4
PS-50	7.06	64.5	91.4
DF-50	8.35	80.4	96.3
RO	0.75	0.72	96.0
NF	1.53	1.48	96.7

从表 3 可知,对膜进行碱清洗后,DF-50、RO、NF 膜的膜通量与初始膜通量很接近,恢复率达到 96.0% 以上,而 PS-10、PS-50 的膜通量恢复率则都相对较小,说明卷式膜的抗污染能力优于中空纤维管式膜。

3 结论

3.1 对于超滤膜,最佳的操作压力为 0.12MPa,对于反渗透与纳滤膜,最佳的工作压力为 0.50MPa。而运行时间则与膜通量呈反比关系,这就要求每运行一段时间后,膜需要进行清洗和再生处理。

3.2 本实验采用 0.2% 的 NaOH 溶液对膜进行清洗,膜通量均可以恢复初始膜通量的 90% 以上,其中对于卷式的膜组件效果更佳,膜通量恢复率均超过 96%。

3.3 利用超滤技术可基本保留菠萝汁中的营养成分,有效去除果汁中肉眼不能观察到的不溶性固体颗粒,有效地改善了菠萝汁的外观品质;反渗透与纳滤处理菠萝汁,能够对果汁起到一定的浓缩作用。

参考文献:

[1] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.24~26.
[2] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.244.

糖膏非牛顿流体流变特性的实验研究

陈朝俊¹, 李 斌¹, 张惠芬²

(1. 昆明理工大学过程装备与控制工程研究所, 云南昆明 650224 ;

2. 昆明理工大学生命科学院甘蔗制糖实验室, 云南昆明 650224)

摘 要 :以甲糖膏为研究对象,考察了其流变特性及锤度、剪切速率、温度和时间对糖膏粘度的影响。在实验条件范围内,结果表明,糖膏呈现拟塑性,并且具有触变性;粘度随锤度的增大而增加,粘度先随温度的升高快速降低,当达到一定温度后粘度缓慢降低;流变指数 n 随温度的升高而增大,稠度系数 K 随锤度的增加而降低。最后绘出间歇煮糖过程中流变指数 n 随煮糖时间变化的曲线和粘度随煮糖时间变化的曲线,为煮糖过程中粘度作为控制参数的在线检测和控制提供理论依据和控制参数值。

关键词 糖膏,非牛顿流体,流变特性,粘度

Experimental study on the rheological properties of confection non-newtonian fluids

CHEN Chao-jun¹, LI Bin¹, ZHANG Hui-fen²

(1. Institute of Process Equipment and Control Engineering, Kunming University of Science and

Technology, Kunming 650224, China; 2. Laboratory of Cane Sugar, Faculty of

Life Sciences, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract :The rheological properties of confection, concentration, shearing rate, temperature and time that would affect the viscosity of confection were studied in this paper. The results showed that confection become pseudo-plasticity fluid and take on thixotropy. The viscosity of confection was increased with concentration. Its viscosity was reduced when its temperature decreases. Consistency index K and rheological property index n were fluctuated with temperature. Finally, curves that rheological property index n and viscosity were fluctuated with temperature in the process of boiling sugar were drew, which will provide the theory basis and the control parameters for the process of boiling sugar.

Key words :confection, non-newtonian fluid, rheological property, viscosity

中图分类号 :TS241

文献标识码 :A

文章编号 :1002-0306(2009)03-0116-04

在煮糖生产中,真空罐中糖膏结晶过程的控制基于糖膏的过饱和度以及晶粒含量和晶粒大小。而这些参数就目前而言还很难在罐内直接测量,从而需要采用一些特殊的变送器获得一些替代参数,以反映真空罐内糖膏煮制的状态。糖浆具有明显的粘度特性,当糖浆含有晶粒时就成为糖膏。粘度是控制煮糖的一种替代参数,第一,在一定条件下,糖膏浓度与过饱和系数成正比关系。第二,当晶粒含量高于15%时,糖膏粘度主要由晶粒含量确定,而在结晶阶段的过饱和度几乎维持不变^[1]。基于上述分析可知,粘度与糖液过饱和系数、晶粒含量都有关系,

因此粘度是糖膏结晶过程控制的替代参数。近年来,对煮糖过程的自动控制研究越来越受到人们的重视,对于把粘度作为控制参数的研究甚少,而且糖膏的流变特性研究国内还未见报道。因此,本文研究的重点是,通过实验来分析糖浆和糖膏的流变特性,并绘出间歇式煮制甲膏过程中流变指数 n 随煮糖时间变化的曲线和粘度随煮糖时间变化的曲线。该研究为粘度作为控制参数的煮糖过程中粘度的在线检测和控制提供理论依据和控制参数值,同时对糖膏存储、运输、泵送和研制搅拌设备等具有重要的理论意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验样品 采集于糖厂。

收稿日期 2008-06-11

作者简介 陈朝俊(1982-)男,在读硕士,研究方向 过程检测与控制。

[3] 高孔荣,黄惠化,梁照为. 食品分离技术[M]. 广州:华南理工大学出版社,2005:48.

[4] 陈渝,李远志,侯小祯. 膜分离技术在菠萝汁澄清中的应用研究[J]. 食品工业科技,2005,26(9):63~66.

[5] 耿敬章,仇农学. 膜分离技术及其在果汁加工中的应用[J]. 食品工业,2005(5):36~38.

[6] 张晓云,顾香玉. 食品工业中膜污染与膜清洗研究[J]. 食品工业,2007(6):169~173.