



果汁生产中膜技术的应用

冯文婕 蔡邦肖

摘 要:膜技术是一种高效、低能耗和易操作的分离技术,在果汁的生产中得到越来越广泛的应用。概述了膜技术在苹果汁、柑桔汁、山楂汁、葡萄汁、草莓汁等果汁生产中的应用和特点,并展望了膜技术在果汁加工中的应用前景。

水果除鲜食外,70%用于加工,其中以果汁生产为主。果汁是由优质的新鲜水果制得的汁液,其风味佳美、营养丰富,深受广大消费者的喜爱。世界果汁加工业发展很快,近10年来,国际果汁贸易量一直处于上升趋势,1992年发达国家人均果汁消费量达34.2kg/a。尽管果汁饮料前景看好,但在传统的加工中,尤其是多级真空蒸发方法浓缩果汁,能耗和生产成本高,风味物质和营养物质(尤其是维生素类和芳香类)损失严重,降低了果汁的商品及营养价值。然而,随着超滤(UF)、反渗透(RO)、渗透气化(PV)等膜分离技术在食品工业中的逐步应用,逐渐克服了传统加工工艺中的缺陷。

UF、RO膜技术都是以压力为驱动力,通过功能性半透膜对液相物质进行浓缩、纯化的分离技术,分离过程无需加热、无相变,常温下即可完成操作。PV是通过高分子非多孔膜的两侧组分的蒸气分压差使液体混合物部分气化,进行选择分离的膜分离过程。

20世纪60年代初,Loeb和Sourirajin发明了非对称性膜后,UF和RO技术在乳制品和果蔬汁饮料工业中开始得到广泛的应用。美国南卡罗莱纳州农业试验站用金属膜直接UF苹果浆;意大利于1984年建立了世界上第1条RO浓缩番茄汁生产线;美国Du Pont公司在20世纪80年代末开始出售RO浓缩橘子汁的分离装置;日本电气工业薄膜事业部利用膜技术改进葡萄酒的品质;土耳其用聚醚砜/聚乙烯吡咯烷酮(PES/PVP)复合膜澄清果汁,由于在膜澄清果汁过程还脱除了30%的多酚氧化物和31%的色素,果汁的稳定性显著提高。近年来,通过PV以及组合膜技术回收果汁中芳香物质的应用研究,基本解决了膜技术应用中存在的如RO浓缩时的压力限制等问题[1]。

我国于20世纪70年代开始将膜技术应用于农产品深加工和食品制造工业。近年来,我国绝大多数矿泉水生产厂家均采用UF或微滤(MF)膜技术除菌、除胶体、除絮凝物质和颗粒物等。广东太阳神集团、海南杏仁露饮料公司、天津武清饮料厂以及许多啤酒生产厂都应用

RO 或离子交换膜电渗析(ED)技术制备纯水配兑饮料,大大改善了产品质量。深圳膜生公司用丹麦 DDS 公司的板式复合膜 RO 装置建成了浓缩茶汁生产线,生产速溶乌龙茶等系列产品。1997 年我国成功的将 RO 和 UF 应用于山楂汁的工业化生产中。

本文面向果汁加工中的膜技术应用,着重概述了膜技术在苹果汁、柑桔汁、山楂汁、葡萄汁、草莓汁等果汁生产中的应用现状及其膜技术的特点与新型饮料的独特风味,以期推进膜技术在果汁加工中的广泛应用。

1 苹果汁生产中的应用

苹果是我国的第一大水果,种植面积和产量均居世界首位,苹果加工业的重点发展方向是果汁和果酒。近年来,我国苹果汁加工业发展迅速,苹果汁出口量居世界第一,出口额占世界的 1/4[2]。国内外大量应用研究和实例表明,苹果汁生产中应用膜技术的主要方面是果汁的澄清和浓缩。

1.1 超滤澄清苹果汁

澄清是苹果汁生产的重要环节,过去采用的硅藻土和果胶酶-明胶-硅溶液都存在澄清处理耗时长、易引起二次混浊、果汁易氧化等问题。然而,经 UF 膜澄清的苹果汁在品质和工艺上都比较优越。用聚砜(PS)、磺化聚砜(SPS)、聚砜-磺化聚砜共混膜(PSSPS)、聚丙烯腈(PAN)、羧基化改性的 PAN 板式膜、中空纤维 PAN 膜等 6 种国产膜对苹果汁进行 UF 澄清[2]表明,经 UF 膜处理后,苹果汁的澄清度提高、褐变程度小,且对 Vc 含量和 pH 值的影响不大。表 1 显示各种膜的 UF 效果。根据表 1 的结果,综合考虑 UF 处理后果汁的质量,采用截留分子量(MWCO)为 3 万的 PS-SPS 共混膜澄清苹果汁的效果最好。

表 1 不同膜 UF 澄清苹果汁效果

膜类型	PS	SPS	PS-SPS	PAN	改 性 PAN 板 式 膜	中 空 纤 维 PAN 膜	参考 文献
混浊现象	严重	较轻	稍 严	严	严重	严重	[3]

			重	重			
芳香成分的保留	无	无	无	一般	较好	一般	[4]
风味	酸	酸	甜 酸 适中	酸	酸	酸	[2]
颜色	浅黄	浅绿	浅绿	浅黄	淡绿	浅黄	[2]
香味	柔和	较重	柔和	重	淡	重	[2]
膜通量	高	最低	最高	一般	一般	较高	[2]
抗污能力	强	弱	强	较弱	较强	较弱	[2]
膜清洗	难	较难	容易	难	一般	较易	[2]

1.2 反渗透浓缩苹果汁

果汁经澄清后还需进行浓缩。RO 浓缩果汁具有较好地保存果汁风味和营养成分、降低能耗和操作简单等优点。但由于苹果汁中果胶含量较高，浓缩时膜孔易堵塞，因此需用果胶酶脱胶预处理。

在实际生产中，用醋酸纤维(CA)膜管式 RO 装置浓缩的苹果汁可达到 25°Brix，其 VC、氨基酸及香气成分也有很好保留效果。用型号为 NTR 的高脱除率和低脱除率的 2 种卷式 RO 膜组件组成的多级 RO 流程,可以制取 40~45°Brix 的苹果浓缩汁，且操作压力为 4.5MPa 时浓缩效果最好。膜的清洗采用 NaOCl(0.3%)和商品型号 U10(0.5%)为清洗剂，每次清洗时间

1.0~1.5h, RO 膜的渗透通量能基本得到恢复[5]。

1.3 渗透气化回收芳香成分

RO 能很好地浓缩苹果汁,但其浓缩汁的浓度尚远低于目标浓缩汁的浓度,因此还需蒸发浓缩。为了回收尽管是采用减压蒸发过程被蒸除的苹果汁中的芳香物,设计在蒸发浓缩前采用 PV 膜回收芳香物工艺,然后将苹果汁进行蒸发浓缩直到苹果汁浓度达 72°Brix[6]。聚二甲基硅氧烷-PT1100(PDMS-PT1100)、聚辛基甲基硅氧烷-聚醚酰亚胺(POMS-PEI)、聚辛基甲基硅氧烷-聚偏氟乙稀(POMS-PVDF)3种复合膜都能很好地用于PV法回收芳香成分[7],浓缩过程PV的渗透通量受料液浓度、料液流速和操作温度的影响。所以当采用多级PV工艺时,不但可以获得感官质量良好的苹果汁,还可提高PV渗透通量和浓缩汁中总可溶性固体的含量,较好地保留Vc。

膜集成技术生产和回收苹果汁芳香成分的工艺如图1[1,7]所示。其中酶膜反应器(EMR)用来澄清原汁,UF澄清果汁,RO预浓缩果汁到25°Brix,PV回收和浓缩芳香成分,最后的蒸发工序将果汁浓缩到72°Brix。

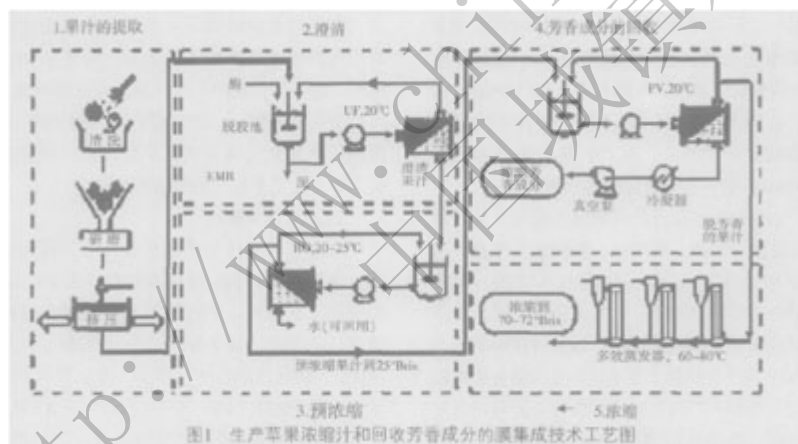


图1 生产苹果浓缩汁和回收芳香成分的膜集成技术工艺图

2 柑桔汁生产中的应用

我国是世界柑桔原产中心之一,种类极为丰富,开展柑桔汁的加工非常必要。膜技术在柑桔汁加工中的应用主要有UF澄清、RO浓缩和脱苦等几个过程。

2.1 超滤澄清柑桔汁

膜材料为PVDF的UF膜澄清柑桔汁的效果最为理想[8]。当操作压力为0.2MPa、温度40℃、流速1m/s时,柑桔汁经UF分离后柑桔汁的透过率为82.04%,其中总糖、总酸、Vc的透过率分别达到98.65%、95.06%和88.50%。UF结束后,选用0.1%NaOH和0.5%的U10



溶液清洗 UF 膜, 膜的清洗效果较好。

2.2 反渗透浓缩柑桔汁

由于柑桔汁富含有机酸、糖、维生素、多种微量元素等, 因此选择对这些物质截留率高的 RO 膜是十分重要的。基于这种考虑, 选用 RO-1(丹麦 DDS 公司产, 型号 HR98, 脱盐率 98%)膜用来浓缩柑桔汁, 效果较好[9]。在操作压力为 4.5MPa、温度 40℃、流速 1m/s 时, RO 浓缩的柑桔汁可达到 23°Brix。当膜通量衰减 40%后, 需要进行清洗。在清洗液流速 1m/s、压力 1.4MPa、温度 40℃的条件下, 先后用 NaOCl(0.3%)和 U10(0.5%)溶液分别对 RO 膜清洗 90min 和 60min, 膜通量能完全恢复。

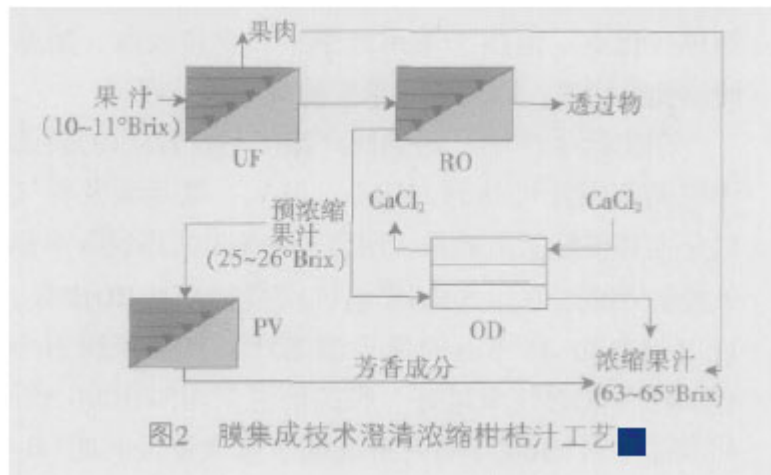
2.3 柑桔汁的脱苦

柑桔类水果在加工过程中会出现明显苦味, 柑桔苦味的成分主要是苦味类黄酮和柠檬碱等柠檬苦素两大类, 尽管它们是有成分, 但是影响口感和风味, 并有可能不为消费者所接受。因此柑桔类果汁的加工过程脱苦是一个重要环节。采用 UF 和二乙烯基聚苯乙烯树脂吸附的联合工艺对柑桔类果汁脱苦结果表明[10], UF 去除了一些苦味前体物质和易被树脂吸附的大分子物质以及悬浮颗粒, 同时也除去了柚皮苷和柠檬碱, 明显改善了果汁的脱苦效率, 提高了果汁的风味。溶解-扩散型的膜能将浓度极化现象降至最低, 且具有很强的抗污染能力, 还能在营养成分的损失不超过 5%的情况下将溶液中的柠檬苦素从 55mg/kg 降至 11mg/kg(或从 40mg/kg 降至 8mg/kg)。

2.4 渗透气化回收柑桔汁芳香成分

采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)中空纤维膜的 PV 工艺可以有效地回收柑桔汁芳香成分[11]。结果显示, PV 工艺能将液体中芳香成分浓缩到渗透蒸气的 8%(w/w)。

膜集成技术澄清和浓缩柑桔汁的工艺示于图 2[12]。图 2 中 UF 澄清果汁, RO 预浓缩果汁, PV 回收芳香成分, 渗透蒸馏(OD)进一步浓缩果汁。这种工艺可将果汁浓缩到 63~65°Brix, 还能很好地保留柑桔的芳香成分。



3 山楂汁生产中的应用

山楂有很高的营养价值和药用价值，含有丰富的碳水化合物、矿物质、微量元素及多种维生素，酸甜爽口，风味独特。在山楂汁加工中，关键的工序是让果汁清晰透明。

3.1 超滤澄清山楂汁

目前澄清山楂汁常用的 UF 膜主要有美国 KOCH 膜系统公司生产的型号为 HFM- 180、MWCO1.8 万的管式聚砜膜组件，以及丹麦 DDS 公司生产的 UF- 1 膜。加工时若采用一级一段循环式流程既能取得较好地澄清效果又能降低成本，当物料温度为 50℃、操作压力为 0.4MPa、主流液速度为 2m/s 时，单程的澄清率可达 96%~98%，双程可达 98%~99%。中试实验也表明 UF- 1 膜在压力 0.4MPa、温度 35~45℃、料液流速 2m/s 时，对总糖、总酸和色素的平均透过率很高[13]。膜清洗时采用 NaOCl(0.3%)和 U10(0.5%)清洗 1.0~1.5h，膜通量能基本恢复。

3.2 反渗透浓缩山楂汁

丹麦 DDS 公司生产的 RO- 1 膜是 UF 浓缩山楂汁时最常用的膜，在操作条件为压力 4.5MPa、平均水通量 23.7L/m²·h 时，果汁可浓缩到 20°Brix。清洗方法同 UF 膜[13]。在 1995 年河北隆化建成的一条日处理山楂 22t 的山楂加工生产线，就是采用了丹麦 DDS 公司的 UF 和 RO 膜，山楂汁产量为 100t/d，取得了很好的经济效益。

4 葡萄汁生产中的应用

葡萄加工的产品主要有葡萄汁和葡萄酒，而膜技术在葡萄汁生产过程中的应用主要包括 UF 澄清、RO 浓缩和脱苦几个方面。



4.1 超滤澄清葡萄汁

葡萄汁加工中,用 MWCO1 万的 UF 膜能较好地保存葡萄汁的营养成分。且超滤后果汁的香味和口感都没有变化而色泽得到了明显改善,同时显著提高了果汁的澄清度,并可以使细菌数降低 84.8%[14]。

UF 时的通量与操作压力成正比[16],在膜材料允许承受的条件下可以尽量提高压力来增加通量;通量与温度也成正比,但果汁为热敏性物质所以温度不宜过高,操作温度 45℃为宜。当 UF 进行 5~10h 后,通量基本达到稳定,10h 后则需用 40℃清水反冲洗 30min,然后用 0.5% NaOH 冲洗 15min,再用清水冲 15min,可恢复膜通量,冲洗压力为 0.15MPa。

4.2 反渗透浓缩葡萄汁

用丹麦 DDS 公司生产的 HR-30 和 ACM-2 型两种 RO 膜浓缩葡萄汁均能取得较好效果[15],在操作温度 35℃时、操作压力为 5MPa,循环流量为 300L/h 时,对花青素的截留率可达 99.5%。

4.3 葡萄汁的脱苦

葡萄汁的脱苦和柑桔汁的脱苦相似,用 UF 和二乙烯基聚苯乙烯树脂吸附的组合工艺[10],可明显改善果汁的脱苦效率,提高果汁的风味。

5 草莓汁生产中的应用

用 UF 法生产透明草莓汁,在产品质量和生产工艺上都较常规法优越,即提高了产量、保持了果汁风味和营养成分,还节省了试剂和设备费用。通过对 PS、SPS、PS-SPS 共混膜 3 种超滤膜的比较[16],得出 PS 膜和 PS-SPS 共混膜均适用于草莓汁的澄清。研究结果表明,使用 MWCO 为 3.5~10 万的 PS 膜,果汁通量在 45~55L/m²·h、操作压力为 0.3~0.35MPa 时,UF 的效果最佳。在芳香成分的保留方面共混膜优于 PS 膜,但对酸类、醇类芳香成分的保留优于酯类的保留。

6 其他果汁生产中的应用

膜技术除了应用于上述果汁生产中外,在其他果汁生产中的应用也有一些研究,且取得了很好的效果。表 2 显示了膜技术在其他果汁澄清中的研究概况。从表 2 可以看出,膜技术在这些果汁生产中的应用研究效果较好,具有良好的工业发展前景。

表 2 UF 膜在其他果汁生产中的研究应用

果汁类型	膜材料*	最佳操作参数			特点	参考文献
		压力 (MPa)	温度 (℃)	处理量 (L/h)		
荔枝汁	PS 中空纤维膜	0.2 ~ 0.3	25 ~ 35	50	能提高透光率，降低浊度，还能较好地保持营养成分与风味	[17]
猕猴桃汁	PS 中空纤维膜	不大于 0.09	45 ~ 50	60	Vc 保存率高、果汁褐变度小、操作简单、耗时短，透光率可高达 99%	[18]
香蕉汁	MWCO3 万的 PS 膜	0.3	20 ~ 30	28.06	可长时间稳定运行，且对营养成分和风味的保存效果较好	[19]
梨汁	MWCO 10 万的 PVPP 中空纤维膜	0.1 ~ 0.2	20	-	部分循环方式澄清时 Vc 等营养物质保存率能达到 90% 以上	[20]

注：*PS：聚砜；PVPP：聚乙烯吡咯烷酮。

7 结语

在果汁生产中膜技术的应用与传统的加工方法相比，有以下优点：无挥发物质的损失，无热破坏,保持水果原有的风味和芳香；可分离去除悬浮颗粒、残存酵母菌等微生物、胶体、蛋白等，并在不加防腐剂下延长保存期；能有效去除饮料中的果胶、细菌、蛋白和高级棕榈酸酯造成的沉淀，达到澄清的目的。从已采用 UF 等膜技术澄清苹果汁、草莓汁、柑桔汁、



葡萄汁、梨汁等的结果表明,果汁产品质量及经济效益都较好。随着膜分离技术的不断发展完善,在果汁生产领域,乃至整个食品工业领域都将会有更广泛的应用。

参考文献:

- [1] B Jiao, A Cassano, E Drioli. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review[J]. Journal of Food Engineering,2004,63:303- 324
- [2] 葛毅强,刘文力,倪元颖,等.6 种国产膜在苹果汁加工中的应用比较[J].食品与发酵工业,2004,30(2):91- 96
- [3] 蔡同一,倪元颖,闫红,等.不同国产超滤膜对苹果浓缩汁产生后混浊影响的比较[J].食品工业科技,1999,20(1):17- 19
- [4] 吴燕华,刘文力,李楠,等.改性后的超滤膜对苹果汁中芳香成分的影响[J].食品科技,2001,(4):11- 12
- [5] 刘茉娥,等.膜分离技术应用手册[M].北京:化学工业出版社,2001:373- 374
- [6] F Vaillant, E Jeanton, MDornier. Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation[J]. Journal of Food Engineering,2001,47:195- 202
- [7] S Alvarez, F A Riera, R Alvarez. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate[J]. Journal of Food Engineering,2000, 46:109- 125
- [8] 钟海雁,袁列江,李忠海,等.温州蜜柑汁的超滤分离工艺研究[J].食品科技,2003,》(6):42- 45
- [9] 钟海雁,袁列江,李忠海,等.柑桔汁反渗透浓缩的研究[J].食品科技,2002,(9):52- 54
- [10] 张晨,刘志伟.柑桔类果汁的脱苦[J].江苏食品与发酵,2000,(1):26- 28
- [11] AndrewShepherd, Alberto ClaudioHabert, Cristiano P Borges.Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation[J]. Desalination,2002,148:111- 114
- [12] A Cassano, E Drioli, G Galaverna. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes[J]. Journal of Food Engineering,2003,(57): 153- 163
- [13] 王熊,郭宏,郭维奇.膜分离技术在山楂加工中的应用[J].膜科学与技术,1998,18(1):22- 26
- [14] 晋艳曦,许时婴,王璋.葡萄汁澄清工艺及机理研究[J].食品工业科技,2001,22(4):79- 80
- [15] Attila Rektor, Ndra Pap, Zoltfin Kdkai, et al. Application of membrane filtration methods for must processing and preservation[J]. Desalination,2004,162:271- 277
- [16] 蔡同一,李景明,倪元颖,等.超滤技术对草莓汁中重要芳香成分影响的研究[J].农业工程学



报,1997,3:5- 6

[17] 陈穗,谌国莲,孙远明.超滤在荔枝汁澄清中的应用[J].食品与发酵工业,2002,27(3):48- 50

[18] 师俊玲,李元瑞,程江峰.超滤在猕猴桃汁澄清中的应用[J].食品工业科技,1999,20(1):20-22

[19] 滕建文.超滤在香蕉澄清汁加工中的应用[J].食品工业,2003,4:44- 46

[20] 杨春哲,何继坤.梨汁澄清工艺与超滤对其质量影响[J].食品科学,1998,19(3):23- 25

http://www.chinacitywater.org
中国城镇水网