

橙汁离子交换树脂降酸的最佳种类及条件研究

周光见¹, 王华²

(1.四川达州市罐头总厂,达州 635000;2.中国农业科学院柑橘研究所,达州 635000)

摘要: 实验研究了离子交换树脂对橙汁降酸的效果及其影响因素,通过比较九种离子交换树脂对橙汁中柠檬酸的静态吸附特性,测定橙汁处理前后的主要理化指标,筛选出用于橙汁降酸的最佳离子交换树脂。实验证明流速和温度对L300阴离子交换树脂动态动力学曲线都有影响,但温度影响较小,柱处理最佳条件为:流速4 BV/h,温度为15℃。

关键词: 橙汁;糖酸比;降酸;离子交换树脂

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-506X(2009)06-0031-0005

The Research on the Best Kind and Condition About Ion Exchange Resin of Orange Juice Deacidification

ZHOU Guang-jian¹, WANG Hua²

(1.Dazhou Canned Factory, Dazhou, 635000; 2.Citrus Research Institute Chinese Academy of Agriculture, Dazhou, 635000)

Abstract: Studied the effects and affect factors of ion exchange resin on orange juice acid lowering. Static absorption characteristic of nine ion exchange resins were detected. According to the main physical and chemical characteristic before and after treatment, optimal ion exchange resin was chose. Flow rate and temperature were the two important influencing factors of dynamic curve, but temperature had less effect on adsorption of L300 resin. Optimum condition was flow rate of 4 BV/h and temperature of 15℃.

Key words: orange juice; sugar-acid ratio; acid reduction; ion exchange resin

doi: 10.3969/j.issn.1674-506X.2009.06-010

1 简介

橙汁中的糖、酸含量及其糖酸比是决定橙汁品质的重要指标。橙汁甜酸适口的糖酸比大约为10:1~15:1。与国外橙汁相比,我国橙汁普遍存在酸度过高的问题,严重影响了其市场竞争力,限制了我国橙汁工业的发展。为了提高橙汁糖酸比,改善橙汁品质,寻求一种有效的、不添加任何外来物质,保持橙汁原有风味的降酸方法非常必要。

目前国内外对果汁降酸的方法研究主要有生物降酸法、化学降酸法和物理降酸法^[1-3],其中使用最广泛的是化学降酸法。生物降酸法大多用在果酒中降酸,对于橙汁降酸不太适宜。化学降酸法最容易实现,但是化学降酸法由于直接在果汁中添加化学物

质,对果汁品质影响很大,导致果汁口感变差,并且不符合食品要求。离子交换树脂属于物理降酸法,具有选择性分离的特点,并且在降酸过程中不会引入化学物质,因此对果汁品质影响最小。而且在生产上也容易实现。橙汁中的有机酸以柠檬酸为主,利用离子交换树脂技术把其中的柠檬酸分离出来就能达到降酸的目的。

下面,我们通过比较九种离子交换树脂对橙汁中柠檬酸的静态吸附特性,以及测定橙汁处理前后的主要理化指标,筛选出用于橙汁降酸的最佳离子交换树脂。

2 材料与方法

2.1 主要原料

收稿日期: 2009-11-02

作者简介: 周光见(1964-),男,学士,达州市罐头总厂技术副厂长。

橙汁：由中国农业科学院柑橘研究所加工研究室、重庆市三峡建设集团有限公司提供

201*7 强碱性阴离子交换树脂：上海汇仁树脂有限公司

D315 弱碱性阴离子交换树脂：上海汇仁树脂有限公司

D318 弱碱性阴离子交换树脂：天津南开大学化工厂

D301 弱碱性阴离子交换树脂：天津南开大学化工厂

L300 弱碱性阴离子交换树脂：西安蓝晓科技有限公司

L400 弱碱性阴离子交换树脂：西安蓝晓科技有限公司

IRA95 弱碱性阴离子交换树脂：上海罗门哈斯树脂有限公司

A7 弱碱性阴离子交换树脂：上海罗门哈斯树脂有限公司(ROHMIHRRS, U.S.A)

IRA67 弱碱性阴离子交换树脂：上海罗门哈斯树脂有限公司(ROHMIHRRS, U.S.A)

2.2 实验内容及方法

2.2.1 橙汁降酸的工艺流程

橙汁→预处理(超滤)→降酸→降酸橙汁→调配→混合汁

2.2.2 橙汁预处理

超滤处理：在压力为 0.85MPa，流速为 1.3m³/h 对鲜榨橙汁进行超滤处理，清液和截留液分开储存备用。实验中为避免树脂柱堵塞，在阴离子交换树脂降酸实验中全部使用超滤处理的橙汁。

2.2.3 阴离子交换树脂降酸实验

2.2.3.1 装柱

选用自制的 Φ30mm×450mm 离子交换柱，为保持展开区平行整齐，采用湿法装柱。准确称取 50mL 湿树脂，与蒸馏水一并倒入柱中，在装柱过程中，若有气泡产生，必须重新装填，否则展开区参差不齐，影响试验结果。

2.2.3.2 树脂的预处理

将新树脂用 3~5 倍树脂体积的 40%NaOH 溶液和 4%HCl 溶液在树脂柱中依次交替洗涤 2~3 次。每次洗涤都用蒸馏水洗至中性，预处理最后一次用 5 倍树脂体积的 4%NaOH 溶液将弱碱性阴离子交换树脂转型，再用蒸馏水洗至中性。

2.2.3.3 阴离子交换树脂的筛选

准确量取离子交换树脂 5mL，转移到 250mL 的烧杯中，再向烧杯中加入 200mL 橙汁，每 20min 搅拌一次，室温放置 6h，测定交换吸附前后橙汁的可滴定酸含量，计算表观交换吸附量，以及其它理化指标。离子交换树脂表观交换吸附量按下式计算：

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{5.46L}$$

式中：q—表观交换吸附量，g/mL 湿树脂；

C₀—交换吸附前橙汁中的可滴定酸含量，g/100mL；

C—交换吸附后橙汁中的可滴定酸含量，g/100

mL；

V—橙汁的体积，mL；

L—离子交换树脂的体积，mL。

2.2.3.4 流速对阴离子交换树脂动态动力学影响的实验

选用 4 根离子交换柱，操作流速分别为 3BV/h、4BV/h、5BV/h、6BV/h，温度为 15℃，收集流出液，测定流出液可滴定酸含量，计算可滴定酸漏出率，绘制动态动力学曲线图。

2.2.3.5 温度对阴离子交换树脂动态动力学影响的实验

选用 3 根离子交换柱，控制树脂柱温度分别为 15℃、25℃、35℃，流速为 4BV/h，方法同上，绘制不同温度下的阴离子交换树脂动态动力学曲线图。

3 结果与分析

3.1 阴离子交换树脂的筛选

210*7、L300、L400、SD-315、D301、D318、A7、IRA67、IRA95 阴离子交换树脂常用于柠檬酸分离提取和果汁降酸，本研究对这九种树脂的静态吸附行为进行了深入研究。静态吸附 6h 后，测定其主要理化指标，结果见表 1。

实验表明，树脂在橙汁降酸过程中对橙汁品质影响最大的是可滴定酸和 V_c。在选择橙汁降酸的阴离子交换树脂时，要求阴离子交换树脂吸附柠檬酸的能力最强，吸附 V_c 最少。因此本研究将可滴定酸和 V_c 含量的变化作为选择树脂的依据。阴离子交换树脂对可滴定酸和 V_c 的表观交换吸附量结果见图 1 和图 2。

由图 1 可见可滴定酸表观交换吸附量最大的是 SD-315，即 SD-315 吸附可滴定酸的能力最强，可滴定酸表观交换吸附量最小的是 A7 和 201*7，即 A7 和 201*7 吸附可滴定酸的能力最弱。从而本研究可选择了 SD-315、D318、L300、L400 和 IRA67 五种树

表 1 不同型号树脂对橙汁理化性能的影响
Tab.1 Effect of different resins on physical and chemical characteristics of orange juice

树脂型号	吸附交换前后橙汁的理化指标							
	Vc/mg/ 100mL	酸/g/100mL	总糖/g/100 mL	pH 值	固形物/%	吸光度	透光率/%	色值/%
210*7	40.96	0.62	7.33	3.87	9.22	0.12	77.18	48.55
L300	41.08	0.41	7.46	4.18	8.96	0.10	77.26	50.01
SD-315	40.87	0.34	7.36	4.47	8.96	0.27	77.18	47.09
IRA95	37.75	0.46	7.59	4.13	8.96	0.16	77.10	46.88
L400	38.46	0.42	7.53	4.14	8.69	0.15	77.26	49.49
D318	34.73	0.38	7.55	4.20	8.69	0.12	77.18	47.50
A7	36.49	0.58	7.60	3.92	8.96	0.22	77.10	46.04
D301	35.66	0.53	7.59	3.99	8.69	0.12	77.26	49.49
IRA67	36.16	0.43	7.39	4.16	8.69	0.23	77.10	47.14
超滤	42.91	0.88	7.95	3.60	9.48	0.31	76.41	44.06

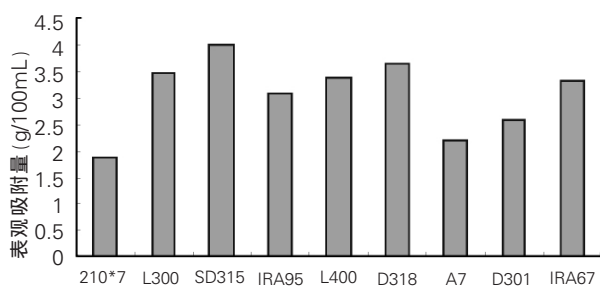


图 1 九种阴离子交换树脂吸附可滴定酸的表观交换吸附量
Fig.1 Superficial adsorption of fruit acids adsorption by nine anion exchange resins

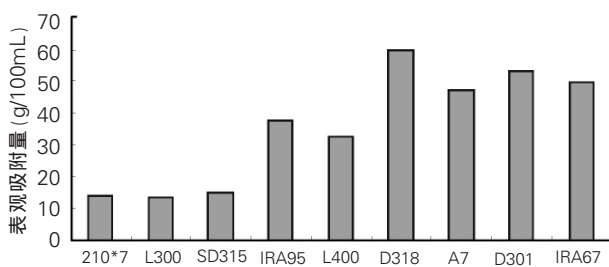


图 2 九种阴离子交换树脂吸附橙汁中 Vc 的表观交换吸附量
Fig.2 Superficial adsorption of Vc adsorption in orange juice by nine anion exchange resins

脂作为备选树脂。

由图 2 可见,Vc 表观交换吸附量最大的是 D318,即 D318 吸附 Vc 能力最强,Vc 表观交换吸附量最小的是 L300、201*7 和 SD-315,即 L300、201*7 和 SD-315 吸附 Vc 能力最弱。

用于橙汁降酸的阴离子交换树脂要达到以下要求:阴离子交换树脂吸附可滴定酸能力最强;阴离子交换树脂对 Vc 的影响最小;橙汁降酸后对橙汁风味影响最小。根据图 1 和图 2 的结果,其中 L300 和 SD-315 两种阴离子交换树脂,能够满足降酸能力最

强和对 Vc 的影响最小的要求,但是 SD-315 有很浓的有机溶剂的味道,使用后对橙汁风味有很大影响。从以上实验结果可见,强碱性阴离子交换树脂 201*7 不论是对柠檬酸还是对 Vc 吸附作用均较小,说明强碱性阴离子交换树脂不适宜用于果汁降酸中。另外,A7、IRA67、IRA95 这三种树脂降酸效果也较好,但其价格昂贵,而它们的降酸效果与其它国产树脂差异不大。因此,本研究确定 L300 作为橙汁降酸用树脂

3.2 不同因素对 L300 阴离子交换树脂动态动力学曲线的影响

3.2.1 流速对 L300 阴离子交换树脂动态动力学曲线的影响

分别在流速为 3BV/h、4BV/h、5BV/h 和 6BV/h 测定流出液体积和漏出率的关系,结果见图 3。当漏出率达 100%时,表示漏点出现。

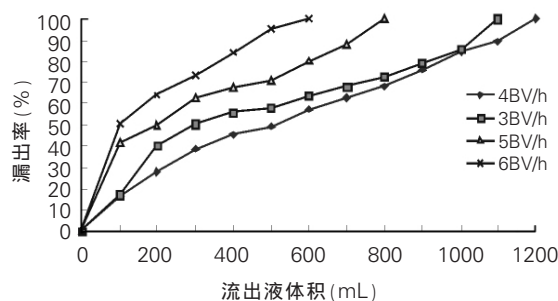


图 3 流速对 L300 阴离子交换树脂动态动力学曲线的影响
Fig.3 Effect of flow rate on dynamic curve of L300 anion exchange resins

图 3 表明,流速对 L300 阴离子交换树脂动态动力学曲线影响较大。流速为 3BV/h 与 4BV/h 曲线相

近,漏点出现时的处理量也相近。随着流速继续增大,交换柱漏点提前出现,并且,对于同一处理量,其流速越大,可滴定酸的漏出率越高。但流速过大,会使树脂的漏点交换量和工作交换量下降,本研究表明,在流速为3BV/h和4BV/h时,到达漏点时处理量达到1100mL和1200mL,流速为5BV/h和6BV/h

时到达漏点时处理量仅为800mL和600mL,几乎下降了1/3。同时树脂的工作周期变短,不利于实际生产,降低了树脂的吸附性能。因此在实际生产中,选择操作流速不宜过大。

实验测定了上述4种流速下橙汁理化性质的变化,结果见表2。

表2 不同流速对橙汁理化性能的影响
Tab.2 Effect of flow rate on physical and chemical characteristics of orange juice

流速/Bv/h	处理量/mL	Vc/mg/100 mL	酸/g/100mL	总糖/g/100mL	可溶性固形物/%	吸光度	透光率/%	色值/%	pH值
3	200	32.52	0.16	7.36	6.55	0.05	85.20	58.55	4.57
	400	38.08	0.34	7.43	7.12	0.07	80.05	52.35	4.22
	600	41.12	0.45	7.51	7.53	0.13	77.12	49.20	4.05
	800	41.53	0.53	7.62	7.90	0.17	77.05	48.32	3.98
	1000	41.62	0.58	7.64	8.40	0.22	77.00	48.15	3.95
4	200	33.77	0.19	7.35	6.82	0.06	83.25	58.38	4.52
	400	39.35	0.36	7.49	7.23	0.08	80.10	51.65	4.17
	600	41.32	0.49	7.55	7.78	0.15	77.12	48.85	4.02
	800	41.59	0.57	7.61	8.38	0.22	76.90	48.10	3.95
	1000	41.91	0.61	7.69	8.72	0.24	76.80	47.75	3.86
5	200	41.07	0.40	7.45	7.35	0.09	77.25	50.01	4.17
	400	41.27	0.58	7.51	7.80	0.15	77.15	48.83	4.05
	600	41.88	0.69	7.69	8.65	0.23	77.68	47.70	3.90
	800	42.35	0.85	7.76	8.90	0.26	76.80	47.05	3.80
	1000	42.35	0.87	7.78	9.25	0.27	76.50	46.85	3.75
6	200	41.35	0.49	7.55	7.80	0.15	77.16	48.90	4.05
	400	41.57	0.67	7.61	8.40	0.22	76.90	48.22	3.95
	600	42.05	0.85	7.75	8.95	0.25	76.80	46.95	3.85
	800	42.31	0.87	7.76	9.20	0.27	76.70	46.82	3.75
	1000	42.45	0.87	7.83	9.40	0.29	76.50	45.28	3.68
超滤汁		42.90	0.87	7.94	9.48	0.31	76.40	44.05	3.59

由表2可知,同一流速,处理量较低时,L300阴离子交换树脂不仅降低了橙汁的可滴定酸,同时使橙汁色值及透光率增加,说明L300阴离子交换树脂不仅交换吸附橙汁中的可滴定酸,对橙汁中的色素类物质也有一定的吸附作用,降低了吸光度,导致橙汁颜色变淡。随着处理量增大,L300阴离子交换树脂对橙汁的色值和透光率的作用有所减弱。由表2可见,树脂交换吸附可滴定酸饱和后,流出液的透光率和色值仍高于原汁,降酸后橙汁颜色比原汁淡,对橙汁的品质有一定的影响。不同流速时,低流速对橙汁的颜色作用比高流速更显著。综合以上分析,本研究选择4BV/h为最佳操作流速。

3.2.2 温度对L300阴离子交换树脂动态动力学曲线的影响

流速不变,温度分别在15℃、25℃和35℃时,考

察流出液体积和漏出率的关系,见图4。

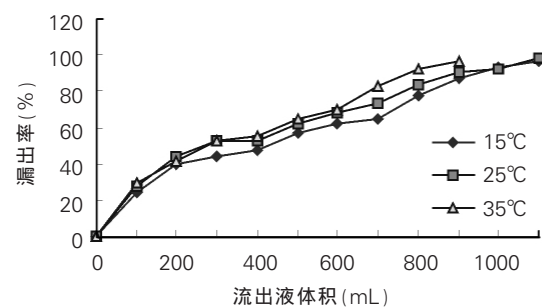


图4 温度对L300阴离子交换树脂动态动力学曲线的影响
Fig.4 Effect of temperature on dynamic curve of L300 anion exchange resins

图4表明,温度对L300阴离子交换树脂动态动力学曲线影响不大,在15℃和25℃下漏出率基本一致,未见明显差异。在15℃和25℃时处理量比在35℃时略高。

不同温度对橙汁理化性质的影响见表 3。

表 3 不同温度对橙汁理化性质的影响
Tab.3 Effect of temperature on physical and chemical characteristics of orange juice

温度/°C	处理量/mL	Vc/mg/100mL	酸/g/100mL	总糖/g/100mL	可溶性固形物/%	吸光度	透光率/%	色值/%	pH 值
15	200ml	41.07	0.35	7.45	7.35	0.09	77.25	50.01	4.17
	400ml	41.07	0.40	7.45	7.35	0.09	77.25	50.01	4.17
	600ml	41.53	0.54	7.62	7.90	0.17	77.05	48.32	3.98
	800ml	42.35	0.66	7.76	8.90	0.26	76.80	47.05	3.80
	1000ml	42.45	0.83	7.83	9.40	0.29	76.50	45.28	3.68
25	200ml	35.07	0.40	7.45	7.35	0.09	77.25	50.01	4.17
	400ml	36.12	0.45	7.51	7.53	0.13	77.12	49.20	4.05
	600ml	36.88	0.61	7.69	8.65	0.23	77.68	47.70	3.90
	800ml	37.31	0.70	7.76	9.20	0.27	76.70	46.82	3.75
	1000ml	37.47	0.78	7.83	9.32	0.29	76.40	45.55	3.72
35	200ml	29.35	0.36	7.49	7.23	0.08	80.10	51.65	4.17
	400ml	31.27	0.48	7.51	7.80	0.15	77.15	48.83	4.05
	600ml	31.88	0.61	7.69	8.65	0.23	77.68	47.70	3.90
	800ml	32.47	0.78	7.83	9.32	0.29	76.40	45.55	3.72
	1000ml	32.85	0.86	7.92	9.40	0.30	76.40	44.35	3.62
超滤汁		42.90	0.87	7.94	9.48	0.31	76.40	44.05	3.59

由表 3 可知,在不同温度下橙汁中 Vc 含量的差异很大,主要是因为随温度的升高 Vc 的氧化加剧,造成 Vc 损失,因此降酸过程中温度不能过高。另外从表 3 的结果可以看出,不同温度下,L300 阴离子交换树脂交换吸附可滴定酸的差异较小,对其他理化指标影响也不大。因此本研究选择 15°C 为 L300 阴离子交换树脂的最佳操作温度。

参考文献:

- [1] Munyon JR, Nagel CW. Comparison of Methods of Deacidification of Musts and Wines[J]. Am. J Enol Vitic. 1977; 28(2): 79-87.
- [2] Herjavec S, Majdak A, Tupajic P, et al. Reduction in acidity by chemical and microbiological methods and their effect on moslavac wine quality[J]. Food Technol Biotechnol. 2003; 41(3): 231-236.
- [3] 诸葛庆,帅桂兰,赵光鳌等. 猕猴桃酒两种不同降酸方法的研究[J]. 酿酒科技. 2005;3:61-64.

(上接第 27 页)

4.3 将酸浆发酵应用到粉丝的制作中,可以得到透明光泽、清爽、有弹性、复水性好的产品,为新一代粉丝的加工提供了技术支撑。

参考文献:

- [1] 秦礼康,江萍,张倩等,微生物发酵酸浆用于马铃薯淀粉生产工艺研究[J].贵州农业科学,1997,25(5),42-44.

- [2] 金茂国,吴嘉根等,粉丝生产用淀粉性质及其与粉丝品质关系的研究[J].无锡轻工大学学报.1995,14(4),307-311.
- [3] 谭洪卓,陈素芹等,粉丝品质评价标准的补充建议[J].粮油加工与食品机械.2006(3),78-81.
- [4] 游敬刚,康建平,薯类及杂粮即食粉丝的开发与应用[J].四川食品与发酵.2001(3),35-38.