

# 膜分离技术在果汁浓缩中应用的研究进展

苏学素<sup>1</sup> 焦必宁<sup>2</sup>

(1. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715; 2. 中国农业科学院柑桔研究所 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712)

**摘要:**传统的多级真空蒸发浓缩技术的应用常因加热而导致果汁质量下降。最有前途的替代法是反渗透浓缩, 但高渗透压使其难以以单级系统把果汁浓缩到超过 25~30°Bx。近年来, 新研发的膜和膜过程包括膜蒸馏、渗透蒸馏和集成膜技术可以弥补反渗透浓缩果汁技术的缺陷。本文综述了反渗透、直接渗透、膜蒸馏、渗透蒸馏以及集成膜分离技术在浓缩果汁加工中的应用研究进展, 分析了各自的特点和存在的问题, 并展望了膜浓缩果汁技术的应用前景。

**关键词:**膜分离技术; 浓缩; 果汁

## RECENT ADVANCES ON MEMBRANE SEPARATION TECHNOLOGY FOR THE CONCENTRATING FRUIT JUICES

SU Xue su<sup>1</sup> JIAO Bi ning<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineer, Southwest University, Chongqing 400716;

2. Citrus Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences/The National Center of Citrus Engineering Technology, Chongqing 400712)

**Abstract:** Traditionally, fruit juices have been concentrated by multi-stage vacuum evaporation, resulting in a loss of fresh juice flavors due to the thermal effects. The promising alternative is reverse osmosis concentration. However, it cannot reach concentrations larger than 25 to 30°Brix with a single stage RO system due to higher osmotic pressure limitation. Technological advances related to the development of new membranes and improvements in process engineering have been proved to overcome this limitation. New membrane processes, including membrane distillation and osmotic distillation, and integrated membrane processes are still being identified and developed in concentrated fruit juice processing to improve product quality and reduce energy consumption. Recent advances and developments of membrane processes for concentrating fruit juices are reviewed, and research trends in membrane concentration techniques have also been discussed in this paper.

**Key words:** fruit juices; concentration; membranes

果汁浓缩, 不仅可减少果汁容积, 便于贮藏运输, 还能提高果汁贮藏的稳定性。工业上浓缩果汁系通常采用多级真空蒸发法, 但该法由于热影响易导致果汁芳香成分大量损失, 色泽分解和“煮熟味”的产生, 且能耗高。近几十年来, 为提高产品质量、降低能耗, 人们致力于能保留鲜果汁风味的浓缩新技术如冷冻浓缩、升华浓缩以及膜浓缩技术的研究。目前最有可能替代热蒸发法的是膜分离技术。

果汁膜浓缩一般采用反渗透法, 但由于高渗透压的限制很难以一级方式把果汁浓缩到蒸发法所能达到的浓度。正是这一缺陷, 使反渗透浓缩技术迟迟未能实现工业化。近年来, 随着膜材料、膜组件以及渗透蒸馏膜技术的发展, 集成膜技术应运而生, 实现了多种膜分离过程的有机结合, 可以把果汁浓缩到理想的倍数, 有望克服反渗透浓缩的缺点。本文综述了反渗透、直接渗透、膜蒸馏、渗透蒸馏以及集成膜过程在浓

收稿日期: 2008 05 21 接受日期: 2008 07 08

基金项目: 重庆市教委项目(080209), 中国农科院和意大利国家研究理事会(CNR)合作项目和西南大学博士启动基金项目。

作者简介: 苏学素(1965), 女, 重庆合川人, 副教授, 博士, 从事食品化学及加工技术研究。

通讯作者: 焦必宁(1964), 男, 安徽怀宁人, 研究员, 从事农产品贮藏与加工研究。E-mail: bljiao@tom.com

缩果汁加工中应用的研究进展,并指出膜浓缩果汁技术的研究方向,以期膜分离技术在果汁加工中的应用提供科学参考。

## 1 反渗透在果汁浓缩中的应用

反渗透法(Reverse osmosis, RO)浓缩果汁一直是近30年来果汁加工业的关注热点。与传统蒸发法相比,反渗透浓缩果汁在低温下进行,无相变,具有较好保存果汁风味和营养成分、降低能耗和操作简单等优点。利用反渗透膜浓缩技术,人们分别对橙汁、苹果汁、梨汁、葡萄汁、菠萝汁、番茄汁等进行了研究,重点探究膜种类、操作条件对膜通量及果汁中风味物质截留率的影响。

研究表明,果汁风味物质的截留率与膜组件的构型、膜种类以及操作条件密切相关。其中,板式膜组件与卷式膜组件相比,后者因单位体积内装填密度大,膜面积大,而对风味物质的截留能力强<sup>[1]</sup>。就膜的种类而言,醋酸纤维素膜更容易截留橙汁中的脂溶性风味成分,但水溶性风味成分损失较大。与卷式醋酸纤维素膜(CA-99)和聚乙基脲膜(PEU)相比,卷式聚酰胺膜(PA-99)具有较高通量,能截留大部分苹果汁风味物质和橙汁中的糖、酸以及易挥发性成分,总截留率为93%,糖截留率(98%)高于酸截留率(85%),糖酸比增加改善了口感,提高了果汁质量<sup>[2,3]</sup>。此外,操作条件也影响果汁风味物质的截留。通常操作温度升高会使风味物质的透过率增加,但这取决于风味物质的种类。如卷式聚酰胺膜浓缩苹果汁的温度由20℃提高到40℃时,己醛的回收率由41.7%下降到29.2%,1-乙基-2-甲基丁酸的截留率由56.6%降至50.8%。操作压力增加,增大了膜通量,缩短了操作时间,减少了因挥发和膜吸附造成的风味成分损失,使截留液与透过液中的风味物质相对增多<sup>[4]</sup>。Alvarez等人<sup>[5]</sup>利用螺旋平板式聚酰胺膜对苹果清汁进行浓缩研究,发现操作压力(1.5~35MPa)和料液流速(200~600L/h)越大,风味物质的截留率也越大。当操作压力由3.5MPa升至5MPa时,己醛和1-乙基-2-甲基丁酸的截留率都增加了20%。

影响反渗透RO膜通量的因素主要有压力、温度、进料流速等。在反渗透过程中适当提高压力,有利于水分子透过膜提高膜通量。压力的增加还会增大果汁的最大浓缩比。Alvarez<sup>[4]</sup>等分别在3.5、4.5和5.5MPa的压力下对苹果清汁进行浓缩,浓缩终点度分别达到19、23和27.5°Bx。温度升高增大了分子传质速率,提

高了膜通量<sup>[4]</sup>。Sheu和Wiley<sup>[6]</sup>在进行RO浓缩苹果清汁的试验中发现,温度每升高1℃,膜通量提高3%~4%。同时温度的升高,也使膜表面的浓差极化现象减弱,从而减少膜污染。增大进料流速,可使料液搅动增强,传质系数提高,同时也增大了膜面剪切力,加快了大分子物质离开膜面的速度,从而减少浓差极化和凝胶层厚度,有利于提高膜通量。但过高的进料流速,不但不经济,膜通量的增加也不显著。Alvarez等<sup>[4]</sup>的研究表明,用RO浓缩苹果汁时,当进料流速超过1.5~2m/s时,膜通量就不再增加。

随后,Alvarez等<sup>[7,8]</sup>利用毛细管优先吸附原理建立了试验室和中试规模反渗透浓缩苹果汁的膜通量和风味物质截留的预测模型。在操作条件范围内,大部分风味物质截留率的试验值和理论值吻合。在25℃,跨膜压差(TMP)7.0MPa,料液流速4200L/h,浓缩度超过22°Bx时,膜通量仍高于25(L/m<sup>2</sup>·h),并且大多数风味物质的截留率高于80%。

此外,酶及微滤预处理橙汁能够提高膜通量而不影响可溶性成分的回收<sup>[3]</sup>。然而,Bowden和Isaacs<sup>[9]</sup>对菠萝汁进行研究时却发现,酶解后的清汁与酶解前的浊汁具有相同的膜通量。

大量研究显示<sup>[3]</sup>,用纤维素和非纤维素膜进行反渗透浓缩果汁具有高通量和较好保留风味物质等特点,但由于果汁高渗透压的限制很难以一级方式把果汁浓缩到蒸发法所能达到的浓度,一般低于30°Bx。因此反渗透技术可作为与其他技术如冷冻浓缩或蒸发浓缩结合使用的预浓缩步骤。

## 2 直接渗透膜技术在果汁浓缩中的应用

直接渗透浓缩(Direct Osmotic Concentration, DOC)是另一种在低温低压下浓缩果汁的膜分离过程,其原理是使用渗透剂(Osmotic Agent, OA)产生跨膜渗透压差,从果汁中除去水分。渗透剂通常是固体,具有水溶性高、吸湿性强、无毒、不影响食品的风味及色泽和不能透过膜的特点。一般而言,物质溶解度越高,分子量越小,产生的渗透压就越大。常使用的渗透剂是氯化钠、蔗糖、甘油、甘蔗糖浆或玉米糖浆。一般要求渗透剂的渗透压要高于待浓缩果汁的渗透压。如74°Bx玉米糖浆的渗透压是27MPa,高于42°Bx浓缩橙汁的渗透压。

Popper等<sup>[10]</sup>首先利用平板式醋酸纤维素膜,采用DOC法将葡萄汁从16°Bx浓缩到60°Bx,平均膜通量为2.5(L/m<sup>2</sup>·h),搅拌可使通量提高67%。然而,若采用

饱和盐为渗透介质,则在浓缩葡萄汁中能检测到盐。

OSMOTEK 公司研制出的高效 DOC 蒸发浓缩技术<sup>[11]</sup>采用的是新型复合反渗透膜(TFC),厚度为 25 $\mu\text{m}$  ~ 85 $\mu\text{m}$ ,膜的选择性表层结构与致密反渗透膜相似,系统采用能促进湍流流动、减少流动阻力的新型管式膜组件。采用新型管式膜组件直接渗透浓缩橙汁和树莓汁,橙汁总酸和树莓汁红色素的截留率均超过 99.9%,没有发现盐透过膜,最高通量可达 5~6 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。采用 OSMOTEK 的 DOC 技术制备的树莓汁浓缩物和传统真空浓缩产品相似,无明显风味差异,也会造成少量花青素损失和色素聚合物形成。

与反渗透过程不同,DOC 的跨膜压差很小,膜通量取决于渗透压差,唯一需要的压力(约 30Pa)是用于驱动果汁和 OA 溶液流过膜面。

直接渗透膜浓缩过程中,随着果汁浓度的增加,果汁渗透压将增大,渗透剂的浓度降低,渗透剂和果汁渗透压差减少,膜通量减小。在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,完成一次运转后去果胶树莓汁通量从 1.37 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) 降到 0.3 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),渗透剂浓度从 6 $^{\circ}\text{Bx}$  下降到 6 $^{\circ}\text{Bx}$ <sup>[11]</sup>。

Petroto 等<sup>[12]</sup>采用 DOC 技术浓缩西红柿汁,研究表明,较薄的膜和低粘度渗透剂(如 NaCl)能提高膜通量,因此提出不宜用粘性糖浆作为渗透剂,并认为对果汁进行微滤或超滤预处理能明显提高膜通量。

Petroto 和 Lazarides<sup>[13]</sup>研制出能促进湍流的板式组件,在常温低压下采用厚度为 260 $\mu\text{m}$  的反渗透膜能将西红柿汁从 5 $^{\circ}\text{Bx}$  浓缩到 16 $^{\circ}\text{Bx}$ ,平均膜通量高达 4.5 ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。

Babu 等<sup>[14]</sup>采用蔗糖(0%~40%)和食盐(0%~26%)混合液作为渗透剂,室温下直接渗透浓缩菠萝汁达 6 $^{\circ}\text{Bx}$ ,膜通量随着雷诺指数和进料液温度的增加而增加,菠萝汁中的抗坏血酸得到较好保留。

### 3 膜蒸馏和渗透蒸馏在果汁浓缩中的应用

膜蒸馏(Membrane Distillation, MD)和渗透蒸馏(Osmotic Distillation, OD)是上世纪 80 年代发展起来的新型膜技术。从传质过程看,膜蒸馏和渗透蒸馏这两个过程的脱水速度均依赖在疏水性微孔膜两侧保持一定的水蒸气压差,以便水蒸气透过膜孔从进料液侧传递到另一侧。所不同的是,膜蒸馏的水蒸气压差是由膜两侧温差引起的,而渗透蒸馏则取决于膜两侧浓稀溶液的渗透压差。

与蒸发和反渗透法相比,膜蒸馏和渗透蒸馏这两个过程不需要加压,在低温常压下运行,特别是渗透蒸

馏可在室温下进行,这样避免了果汁受高温或高压的影响,较好地保持了果汁原有的色香味。尤其在高倍浓缩时,膜蒸馏和渗透蒸馏的透水速率明显高于反渗透。Drioli 等<sup>[15]</sup>的研究表明,与疏水性微孔聚丙烯(PP)膜相比,聚偏二氟乙烯(PVDF)膜不仅通量高,而且还能较好地保留橙汁中的糖和有机酸,但由于膜蒸馏过程需要加热料液以维持膜两侧水蒸汽压差,因此浓缩橙汁中 Vc 有损失。膜蒸馏通量随着进料果汁浓度的增加而减少,高浓度果汁引起严重的浓差极化,而进料侧的温度极化较为严重,但在高浓缩比时,膜蒸馏通量显著高于反渗过程的通量。膜蒸馏通量随着膜两侧温差的增大而提高。此外,增加进料流速和超滤预处理也可以提高膜通量,如在超滤橙汁浓缩近 2 倍的过程中膜通量基本保持不变<sup>[14]</sup>。

为提高膜通量,有必要了解渗透蒸馏过程中不同参数的影响。Domier 等<sup>[16]</sup>采用渗透蒸馏浓缩蔗糖溶液,研究操作条件对膜通量的影响。结果表明,糖浓度和盐浓度以及进料液温度均是重要的影响因素。Nguyen 等<sup>[17]</sup>通过不同中空纤维膜组件(PP375, PV375, PV660)渗透蒸馏浓缩葡萄糖的试验,探讨了浓差极化和温度极化的特性。盐侧的浓差极化(3.17%)高于进料侧(1.43%),最佳动力学条件下的浓差极化影响可以忽略。与浓差极化相比,温度极化受操作条件的影响较小。低浓度进料时盐侧的温度极化大于高浓度进料的温度极化,由此可通过控制盐侧流体动力学条件来减小温度极化,提高膜通量。在试验条件下 PV375 的温度极化为 1.53 $^{\circ}\text{C}$ ,PV660 为 1.33 $^{\circ}\text{C}$ 。膜通量下降的 18% 归因于浓差极化和温度极化,其中温度极化所占比例较小。此外,由料液侧极化效应造成的通量下降值小于盐侧的极化效应,特别是当料液浓度较低时,这种极化效应差异更大<sup>[17]</sup>。在驱动力相同的情况下,由于温度极化,膜蒸馏浓缩模拟果汁的膜通量不足渗透蒸馏的一半,为减少温度极化,膜蒸馏适宜采用低热导性膜<sup>[17]</sup>。

Sheng 等<sup>[18]</sup>采用聚四氟乙烯膜渗透蒸馏浓缩苹果汁、橙汁和葡萄汁的结果证实了 OD 通量随果汁浓度的增加而降低,并且完全取决于膜两侧溶液间的渗透压差,当渗透压差从 42 MPa 下降到 28 MPa 时,通量下降了 5 倍。

膜特性影响渗透蒸馏通量,在浓差极化可以忽略的最佳动力学条件下,Coelho 等<sup>[19]</sup>研究了性质相同、孔径不同的膜对膜通量的影响,并用尘气模型(dusty-gas)描述了膜孔内水蒸汽的传质机理。研究表明,膜孔径在 0.1 $\mu\text{m}$ ~0.45 $\mu\text{m}$  范围内,常温常压下操作,水

蒸汽的传质既有努森扩散,又有分子扩散,这两种扩散阻力的相对贡献率与膜孔径有关,小孔径膜的努森扩散阻力贡献较大,随着膜孔径的增大分子扩散阻力的贡献率增加。由尘气模型可以得出,膜通量与膜厚度成反比,使用支撑层厚度较小的复合膜可提高膜通量。

不同种类的汽提液对 OD 膜通量有影响。Gostoli 等<sup>[20]</sup>研究了 NaCl(24%), CaCl<sub>2</sub>(40%), 甘油(70%) 以及甘油(42.74%)和 CaCl<sub>2</sub>(14.52%)的混合液作为汽提液时的 OD 膜通量,结果表明, CaCl<sub>2</sub> 作为汽提液所获得的膜通量最大,甘油和 CaCl<sub>2</sub> 混合液的效果与 CaCl<sub>2</sub> 相差不大,且浓差极化程度较小。但从成本及效果两方面考虑, CaCl<sub>2</sub> 是最适合的汽提液,其不足之处是对金属的腐蚀性较强,随意排放对环境会造成污染,因此对其循环再利用的研究是非常必要的。

Vaillant 等<sup>[23]</sup>探讨了用工业化规模渗透蒸馏装置浓缩西番莲果汁的可行性,并考察了相关因素对膜通量和产品质量的影响。采用面积为 10.2m<sup>2</sup> 的聚丙烯中空纤维膜装置,30℃下把西番莲原汁浓缩到 60° Bx 时,平均膜通量约为 0.75(kg/m<sup>2</sup>·h),浓缩果汁的感官和 VC 含量基本保持不变。在渗透蒸馏初期,膜通量的下降主要是由于汽提液浓度的减小,当果汁浓缩度超过 40° Bx 时,膜通量的下降则主要归因于果汁的粘滞极化。Cassano 等<sup>[24,25]</sup>在渗透蒸馏浓缩澄清猕猴桃汁和橙汁时也证实了上述结论,通过将膜组件的壳程作为进料液的流道以及调节进料液的流动状态可减少因果汁浓缩度增加而导致的粘滞极化。

浓缩果汁的质量与其风味物质的含量密切相关,在渗透蒸馏过程中,由于果汁中易挥发物质的含量很低,与盐亲和力低,因此驱动力较低,风味物质的优先透过现象不明显。Coelho 等<sup>[18]</sup>对膜蒸馏(MD)和渗透蒸馏(OD)法浓缩橙汁的效果进行了比较,发现 OD 浓缩对橙汁中的柠檬醛和丁酸乙酯等风味物质的截留率高于 MD。Bareley<sup>[21]</sup>等利用 9 种不同的微孔疏水膜对葡萄汁和柑桔汁等进行了 OD 浓缩试验,结果表明,

大孔径的膜可以使较多的进料液和盐溶液蒸汽分子进入,起到增加膜边界层厚度和膜边界层阻力的作用,从而阻止了挥发性风味成分通过膜孔,对可挥发性风味成分有较高的保持率。因此,建议在渗透蒸馏浓缩果汁中采用表面孔径较大的膜。Domier 等<sup>[22]</sup>在半工业化规模的试验中,开展了 OD 浓缩预先添加 4 种典型果汁香气成分的蔗糖溶液的传质动力学研究,结果表明,易挥发性物质的传质与料液流速和温度有关,香气成分的损失随着膜通量的增加而增大,降低料液流速和温度可明显减少香气成分的损失,但所得到的膜通量却很小。如何既能较好地保持果汁中的香气成分,又能提高膜通量,还有待进一步研究。

一些果汁特别是富含精油和疏水性风味物质的果汁(如柑桔汁)降低了进料液的表面张力,促进了疏水性膜的润湿;清洗膜溶液中常含有表面活性剂,其残留也会促进膜润湿。目前正开展制备疏水性更强的聚合物膜(如 PTFE 或 PVDF)中空纤维薄层膜的研究,以达到阻止液体流入,不影响蒸汽通过膜的目标<sup>[26]</sup>。Mansouri 通过在 PVDF 膜的进料侧涂抹薄层聚乙烯醇(PVA),获得了耐脂溶性料液(如 烯)的疏水性膜<sup>[27]</sup>。

超滤预处理橙汁和葡萄汁的渗透蒸馏通量明显高于未作处理的对照组,这是因为超滤减小了果汁粘度<sup>[25,28]</sup>,并使果汁表面张力略有增加,从而减少了膜被润湿的机会。

虽然目前渗透蒸馏的研究仍主要处于试验室研究阶段,但已有浓缩葡萄汁成功应用于工业化的报道,如澳大利亚 Lefebvre 集团设在 Melbourne 和 Mildura 的工业化渗透蒸馏装置<sup>[29]</sup>。

一个与 DOC 和 OD 浓缩果汁商业化应用相关的问题是稀盐的处理,必须将稀盐浓缩以便循环使用,降低成本。除了热蒸发,需研制有效的方法浓缩稀盐溶液。

综上,不同膜浓缩技术的特点比较归纳见表 1<sup>[30]</sup>。

表 1 热蒸发与不同膜浓缩技术主要特征比较

Table 1 Key factors of conventional evaporation and membrane concentration techniques

浓缩过程	浓缩度 (° Brix)	产品质量	蒸发速率 或膜通量	同装置能否处理 不同种类产品	操作成本	成本投入	技术成熟程度
蒸发	80	差	200- 300L/h	否	中等	中等	成熟
反渗透	25- 30	优	5- 10L/m <sup>2</sup> h	否	高	很高	成熟
直接渗透	50	良	1- 5L/m <sup>2</sup> h	是	高	中等	发展中
膜蒸馏	60- 70	良	1- 10L/m <sup>2</sup> h	是	高	中等	发展中
渗透蒸馏	60- 70	优	1- 3L/m <sup>2</sup> h	是	高	高	发展中

## 4 集成膜过程在果汁浓缩中的应用

直接渗透、OD 和 MD(低温下)浓缩的低通量和 RO 过程相比经济上无竞争力,然而,对于含有对剪切力或热敏感的果汁,要想以低成本投入获得优质产品,RO 浓缩度又有限,而 OD 能选择性地从含有低分子量物质的溶液中除去水分获得优质浓缩品<sup>[17]</sup>。尽管采用 RO 会失去挥发和非挥发性的风味芳香成分与其他重要的微量溶质,但 RO 也能在相对较低压力下运行,从低浓度的料液中除去水分,故可以通过限制除去水分份额的方法来控制损失。以这种方式生产的浓缩产品价格就能为人们所接受。因此,采用 RO 预浓缩,OD 或 MD 进一步浓缩的产品成本大大低于只用 OD 浓缩的产品。

FMC 和杜邦公司最早把集成膜过程应用于果汁浓缩,合资研发了 FreshNote 系统,即在微滤 MF 或超滤 UF 之后,将果汁送入两级反渗透浓缩装置,能将橙汁浓缩到 60° Bx 以上,并保留了几乎全部鲜果汁的风味成分。

Karode<sup>[31]</sup>等提出了集成反渗透和渗透脱水过程浓缩蔗糖溶液,并从理论和试验方面研究了此项技术的可行性。Koroknai 等<sup>[32]</sup>集成渗透蒸馏与膜蒸馏浓缩经过预处理的苹果汁、葡萄汁、樱桃汁和树莓汁,膜蒸馏的冷侧为浓盐水,热侧为待浓缩果汁,浓缩过程中膜通量无太大变化,只是在试验最后阶段下降较快,集成过程能有效浓缩果汁。

Cassano 等<sup>[24,25]</sup>报道了利用集成 UF/RO/OD 膜过程

生产优质浓缩血橙汁和猕猴桃汁的研究。果汁先进行超滤分成澄清果汁液与果浆两部分。反渗透预浓缩澄清果汁到 20~ 25° Bx,进一步渗透蒸馏浓缩到 60° Bx 以上。经检测,除了花青素和  $V_c$  外,集成膜过程中的其他抗氧化成分基本保持不变。浓缩血橙汁的抗氧化活性仅比原汁降低了 15%,浓缩果汁保留了原汁鲜亮的红色和良好风味。

Alvarez 等<sup>[41]</sup>提出一个集成膜过程生产苹果汁及其风味浓缩物。首先由酶膜反应器澄清原果汁,反渗透预浓缩澄清果汁至 25° Bx,采用渗透汽化(PV)回收风味物质,然后蒸发浓缩到 72° Bx,再将 PV 回收的风味物质回加到蒸发浓缩苹果汁中。这一工艺已完成中试。从产品的味道和色泽来看,反渗透浓缩汁的澄清度和感官品质明显优于传统方法生产的苹果汁。为评估该过程的经济性,把中试装置安装成集合单元处理原果汁,加工设计目标是每小时生产 2500kg 的苹果汁。与传统过程相比,由于生产量的增加使集合膜过程降低了 5% 的苹果消耗,总生产成本降低了 8%,因此更具有优势。

1999 年,澳大利亚成功地将集成膜过程应用于葡萄汁浓缩的工业化生产<sup>[29]</sup>。该流程首先对葡萄汁进行微滤,除去其中的固体颗粒,接着反渗透预浓缩,最后渗透蒸馏高倍浓缩。据 Hogan 等(29)报道,加工 1L 鲜果汁可得到大约 0.2 L 70° Bx 的浓缩汁,成本为 \$ 1.00/L,浓缩汁价格在 \$ 2.50 至 \$ 7.50/L,表明了集成膜加工的经济性。

还有许多研究也进一步证明了集成膜技术在多种果汁浓缩中的应用前景,有关实例见表 2。

表 2 集成膜技术浓缩果汁实例

Table 2 Integrated membrane technology for concentrating fruit juices

处理组合	果汁	应用效果
超滤和热蒸发	西番莲汁、橙汁	果汁超滤前的酶解、离心以及巴氏杀菌可使超滤通量提高 50%,超滤可加快热蒸发速率,但有 20% 的风味损失。在与全部采用蒸发浓缩果汁的相同条件下可将果汁浓缩至 80.0 Bx <sup>[33,34]</sup> 。
超滤-冷冻浓缩-渗透蒸馏	葡萄汁	采用 PV660-042 浓缩葡萄汁,以优质、低能耗获得了 65.0 Bx 的葡萄汁,平均通量为 0.77(kg/m <sup>2</sup> ·h) <sup>[35]</sup> 。
酶处理-微滤-反渗透	西印度樱桃汁	浓缩度达 29.2° Bx,浓缩汁中的维生素 C 含量提高了 4.2 倍 <sup>[36]</sup> 。
微滤-反渗透	番茄汁	浓缩度达 14.5° Bx,膜通量为 20(l/m <sup>2</sup> ·h) <sup>[37]</sup>
反渗透-纳滤	适合于各种果汁	反渗透浓缩果汁至 30° Bx,纳滤浓缩超过 45° Bx。与蒸发法和冷冻浓缩法相比,可分别节省 1/8 到 1/5 的能量 <sup>[38]</sup> 。
反渗透-渗透蒸馏	秘鲁灌木果汁	22℃ 反渗透浓缩果汁达 24.7° Bx,OD 浓缩至 64.3° Bx,从 $V_c$ (损失低于 5%) 来看,营养与原果汁接近。RO 膜通量 50.0(kg/m <sup>2</sup> ·h),OD 膜通量 10.0(kg/m <sup>2</sup> ·h) <sup>[39]</sup> 。
微滤-渗透蒸馏	西瓜汁	浓缩西瓜汁达 55.0° Bx,浓缩汁色泽好,富含 $V_c$ 及 PP <sup>[40]</sup>

## 5 小结

综上所述,膜浓缩果汁技术取得了一定进展,如传质机理、膜组件的优化设计等方面,但就工业化应用的角度而言,尚存在亟待解决的问题。

从表1可见,由于受果汁高渗透压的限制难以以一级方式把果汁浓缩到蒸发法所达到的浓度。为此提出的多级反渗透能实现高倍率的浓缩,但经济成本高。在确保反渗透浓缩高通量和风味物质高截留的同时,反渗透可作为其他浓缩方式的预浓缩步骤。今后还需要研制低廉、耐污染、耐高压、风味物质截留率高的RO膜和优化工艺,以降低膜污染和生产成本。

过去直接渗透膜浓缩由于膜厚度的问题致使通量太低而不受重视,近年来,随着薄膜的问世,直接渗透膜浓缩技术又成为人们关注的热点。直接渗透亲水膜的成本低于OD和MD膜;使用寿命却比OD和MD疏水膜长。采用盐作为渗透剂,盐会透过膜渗入产品,影响浓缩果汁质量。而糖作为渗透剂,因低渗透压和高粘度而使通量过低。因此,对于浓缩不同果汁,渗透剂的选用仍有待进一步研究。

虽然目前涌现了大量有关膜蒸馏的研究报道,但却未见产业化应用的实例。为使其能够投入实际工业化生产应用中,还需从以下几个方面着手:(1)需要研制廉价的、低热导性、疏水性强,且适用于膜蒸馏过程的膜,特别是大孔径(平均孔径为0.1~0.5 $\mu\text{m}$ )、高孔隙率(60%~80%)的中空纤维膜;(2)完善传质传热的机理模型;(3)设计出性能优良的大型膜组件以提高热量利用率;(4)操作条件和工艺流程的优化,降低膜污染;(5)膜蒸馏与其他分离过程集成等。

膜蒸馏可将果汁浓缩到60°Bx以上,在高浓缩时的通量远高于反渗透,但在相同温度、低浓缩倍数时的膜蒸馏通量小于反渗透,同时存在着果汁风味物质的损失,而渗透蒸馏过程是在低温下进行,果汁风味成分能得到较好保留。渗透蒸馏同样需要研发廉价的、高热导性、疏水性强、性能稳定、膜孔径分布范围窄、能更好截留果汁香气成分的渗透蒸馏新型膜材料,以提高渗透通量。其次,还需优化渗透蒸馏膜组件及工艺设计,以减少温度极化和浓差极化,降低膜污染和膜的润湿性。另外,还应研制高性能、大型化的膜组件。

各种膜过程均有各自的优点和局限性,而实际工业生产受到各种复杂因素的制约,为使整个生产过程达到优化,采用单一膜过程是不够的,需要把各种不同的膜过程合理地集成在一个生产循环中实现过程优

化。这就需要对每一膜过程的主、副产品及废物的处置给予恰当的处理,以确保产品的质量及安全(包括微生物及产品的功能、质地、风味),为此,应研究产品的理化性质、流变性及产品的组成特点。

总之,各种膜分离技术的组合使用、膜分离技术与常规理化分离过程的有机结合以及研发分离性能更高、操作更简便的处理工艺系统是今后的发展方向。

尽管目前膜浓缩技术的成本比蒸发法要高,相信随着世界市场对果汁需求量的增加和对高品质果汁的需求,以及膜材料和膜装置以及工艺过程等方面的发展,商业化应用膜浓缩技术将逐渐扩大,尤其是集成膜浓缩技术的应用,必将带来果汁浓缩技术的一场革命。

## 参考文献:

- [1] Chou F, Wiley R C, Schlimme D V. Reverse osmosis and flavor retention in apple juice concentration. *Journal of Food Science*, 1991, 56(2): 484~ 487
- [2] Chua H T, Rao M A, Acre T E. Reverse osmosis concentration of apple juice: flux and flavor retention by cellulose acetate and polyamide membranes. *Journal of Food Process Engineering*, 1987, 9(3): 231~ 245
- [3] Medina B G, Garcia A. Concentration of orange juice by reverse osmosis. *Journal Food Process Engineering*, 1988, 10(3): 217~ 230
- [4] Álvarez V, Álvarez S, Riera F A. Pemeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 1997, 127(1): 25~ 34
- [5] Alvarez S, Riera F A, Alvarez R, Coca J. Pemeation of apple aroma compounds in reverse osmosis. *Separation Purification Technology*, 1998, 14(13): 209~ 220
- [6] Sheu M J, Wiley R C. Preconcentration of apple juice by reverse osmosis. *Journal of Food Science*, 1983, 48(2): 422~ 429
- [7] Álvarez S, Riera F A, Alvarez R. Prediction of flux and aroma compounds rejection in a reverse osmosis concentration of apple juice model solutions. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(22): 4925~ 4934
- [8] Álvarez S, Riera F A, Alvarez R. Concentration of apple juice by a reverse osmosis at laboratory and pilot plant scale. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 6156~ 6164. Bowden R P, Lsaacs A R. Concentration of pineapple juice by reverse osmosis. *Food Australia*, 1989, 41(7): 850~ 851
- [9] Popper K, Camirand W M, Nuy F. Dialyzer concentrates beverages. *Food Engeneering*, 1966, 38(4): 102~ 104
- [10] Wroldstad R F, Medaniel M R, Durst R, et al. Composition and sensory characterization of red raspberry juice concentrated by direct osmosis or evaporation. *Journal of Food Science*, 1993, 58(3): 633~ 636
- [11] Petrotos K B, Quantick P C, Petropakis H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance. *Journal of Membrane Science*, 1999, 160(2): 171~ 177
- [12] Petrotos K B, Lazarides H N. Osmotic concentration of liquid foods.

- Journal of Food Engineering, 2001, 49(23): 201~ 206
- [13] Babu B R, Rastogi N K, Raghavarao K S. Effect of process parameters on transmembrane flux during direct osmosis. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1): 185~ 194
- [14] Calabrò V, Jiao B, Drioli E. Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice. Industrial Engineering Chemistry Research, 1994, 33(7): 1803~ 1808
- [15] Courel M, Domier M, Hery JM. Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. Journal of Membrane Science, 2000, 170(2): 281~ 289
- [16] Bui A V, Nguyen HM, Muller J. Characterisation of the polarisations in osmotic distillation of glucose solutions in hollow fibre module. Journal of Food Engineering, 2005, 68(3): 391~ 402
- [17] Alves V D, Coelho I M. Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study. Journal of Food Engineering, 2006, 74(1): 125~ 133
- [18] Sheng J, Johnson R A, Lefebvre M S. Mass and heat transfer mechanism in the osmotic distillation process. Desalination, 1991, 80(1): 113~ 121
- [19] Alves V D, Coelho I M. Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process. Journal of Membrane Science, 2004, 228(1): 159~ 167
- [20] Celere M, Gostoli C. Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol salt mixtures. Journal of Membrane Science, 2004, 229(1-2): 159~ 170
- [21] Barbe A M, Bartley J P, Jacobs A L, et al. Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation. Journal of Membrane Science, 1998, 145(1): 67~ 75
- [22] Ali F, Dornier M, Duquenoy A. Evaluating Transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch type pilot plant. Journal of Food Engineering, 2003, 60(1): 1~ 8
- [23] Vaillant F, Jeanton E, Domier M, et al. Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. Journal of Food Engineering, 2001, 47(3): 195~ 202
- [24] Cassano A, Jiao B, Drioli E. Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process. Food Research International, 2004, 37(2): 139~ 148
- [25] Cassano A, Drioli E, Galaverna G, et al. Clarification and concentration of citrus and carrot juice by integrated membrane process. Journal of Food Engineering, 2003, 57: 153~ 163
- [26] Michaels A S. Osmotic distillation process using a membrane laminate. U S Patent 5,938,928, 1999, August 17
- [27] Mansouri J, Fane A G. Osmotic Distillation of oily feeds. Journal of Membrane Science, 1999, 153(1): 103~ 120
- [28] Bailey A F G, Barbe A M, Hogan P A. The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation. Journal of Membrane Science, 2000, 164(1-2): 195~ 204
- [29] Hogan P A, Canning R P, Peterson P, Johnson R A, et al. A new option: osmotic distillation. Chemical Engineering Progress, 1998, 7: 49~ 61
- [30] Jiao B, Cassano A, Drioli E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. Journal of Food Engineering, 2004, 63: 303~ 324
- [31] Karode, S K, Kulkarni, S S, Ghorapade M S. Osmotic dehydration coupled reverse osmosis concentration: steady state model and assessment. Journal of Membrane Science, 2000, 164(1-2): 277~ 288
- [32] Bèlaf Bakòk, Koroknai B. Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. Journal of Membrane Science, 2006, 269(1-2): 187~ 193
- [33] Yu, Z R, Chiang B H. Passion fruit juice concentration by ultrafiltration and evaporation. Journal of Food Science, 1986, 51(6): 1501~ 1505
- [34] Johnson J R. Technical and economical feasibility of a nonconventional method for concentrating orange juice. Ph D Thesis, University of Florida, 1993
- [35] Bui A V, Nguyen H M. Scaling up of osmotic distillation from laboratory to pilot plant for concentration of fruit juices. International Journal of Food Engineering, 2005, 1(2): 1~ 18
- [36] Matta V M, Moretti R H, Cabral L M C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. Journal of Food Engineering, 2004, 61(3): 477~ 482
- [37] Bottino A, Capannelli G, Turchini, et al. Integrated membrane processes for the concentration of tomato juice. Desalination, 2002, 148: 73~ 77
- [38] Nabetani H. Development of a membrane system for highly concentrated fruit juice. Journal of Membrane (Japanese), 1996, 21(2): 102~ 108
- [39] Rodrigues R B, Menezes H C, Cabral L M C, et al. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu camu juice (Myrciaria dubia). Journal of Food Engineering, 2004, 63(1): 97~ 102
- [40] Vaillant F, Cisse M, Chaverri M. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005, 6(2): 213~ 220
- [41] Álvarez S, Riera F A, Álvarez R, et al. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. Journal of Food Engineering, 2000, 46(2): 109~ 125