

文章编号:1671-1513(2011)06-0040-05

山楂汁树脂降酸工艺的研究

王 愆, 朱传合, 乔聚林

(山东农业大学 食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018)

摘要: 研究离子交换树脂对山楂浸出汁降酸的效果及其影响因素。通过对比7种离子交换树脂对山楂浸出汁的静态吸附特性,测定山楂汁处理前后的总酸和黄酮含量的变化,筛选出适于山楂汁降酸的最佳离子交换树脂(D311)。经实验分析,温度对树脂吸附能力影响不显著;D311树脂吸附优化条件为室温,100 mL/h流速处理;D311优化再生条件为在低流速下100 mL 1 mol/L NaOH洗脱处理。多次再生处理后,总酸吸附能力降低11.5%,黄酮吸附能力降低73.3%,黄酮的保存率可达88.8%。

关键词: 山楂汁; 总酸; 黄酮; 离子交换树脂

中图分类号: TS255.4

文献标志码: A

山楂作为我国特有的水果一直为广大群众所喜爱,其风味独特,营养丰富^[1]。但由于山楂的高酸度,限制了其加工产品的种类,利用率低。因此,降低山楂果汁中酸度,是山楂加工亟待解决的问题。果汁降酸的方法主要有:生物法、化学法和物理法^[2-5],生物法主要用于果酒降酸工艺,不太适用于果汁。果汁降酸处理使用广泛、便捷的是化学法,往往是向果汁中添加少许钙等金属盐类化合物。该方法不仅添加了化学物质,而且降酸量有限,对果汁品质破坏很大,导致口感变差,保质期缩短,不适于山楂汁生产的要求。离子交换树脂吸附法,具有选择性高、不引入外来化学物质、对果汁风味影响较小,而且易实现大规模商业化生产。山楂浸出汁中柠檬酸占83%左右^[6],参照柠檬酸离子交换分离技术^[7],同时结合其他果汁脱酸脱涩的树脂处理工艺^[8-9],本文对大孔吸附树脂和碱性阴离子交换树脂降酸效果进行研究,筛选出用于山楂汁降酸的最优树脂,获取山楂汁树脂降酸的工艺条件。

1 材料与方法

1.1 主要材料

山楂浸出汁,实验室自制;NKA型大孔吸附树

脂,天津南开大学化工厂;D201型强碱性阴离子交换树脂,D301型弱碱性阴离子交换树脂,D311型弱碱性阴离子交换树脂,D312型弱碱性阴离子交换树脂,天津邢台树脂科技有限公司;L300型弱碱性阴离子交换树脂,L400型弱碱性阴离子交换树脂,西安蓝晓科技有限公司。

1.2 实验内容与方法

1.2.1 山楂浸出汁的制作

取市售无霉烂变质、无病虫害的新鲜山楂。洗涤去核后,放入90℃的水中软化30 min。随后打浆,并以3 mL/g比例加水浸提,后加入果胶酶(1 mL/L),置于53℃水浴中浸提142 min。经压榨制得山楂浸出汁。浸出汁在降酸处理前,建议先经过超滤,以免堵塞树脂柱。

1.2.2 树脂降酸实验

1.2.2.1 阴离子吸附树脂类型的筛选

准确称取10 g树脂后,转移至已加入300 mL山楂浸出汁的500 mL烧杯中,在150 r/min的条件下室温浸泡12 h后,测定前后可滴定酸和黄酮含量,计算其表观交换吸附量,作为树脂吸附性能的指标。其公式如式(1)。

收稿日期:2011-07-13

基金项目:山东省科技攻关计划项目(2009GG10009047);泰安市专项计划项目。

作者简介:王 愆,男,硕士研究生,研究方向为食品科学;

朱传合,男,副教授,主要从事食品深加工及食品生物技术方面的研究。通讯作者。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M}, \quad (1)$$

式(1)中, q 为树脂表观吸附量, g/g ; C_0 为吸附前山楂汁中的可滴定酸含量, g/L ; C 为吸附后山楂汁中的可滴定酸含量, g/L ; V 为处理山楂汁的体积, L ; M 为加入的树脂量, g .

1.2.2.2 山楂汁黄酮的测定

参考 Crozier A 等人研究方法^[10].

1.2.2.3 降酸条件对离子交换树脂吸附的影响实验

选取 10 根离子交换柱, 分别以 20 ~ 200 mL/h 的流速, 用选取的 20 g 离子交换树脂处理 600 mL 山楂浸出汁. 测定流出液中可滴定酸和黄酮含量, 计算两者的透过率. 其公式如式(2).

$$P = \frac{C}{C_0}, \quad (2)$$

式(2)中, P 为待测物质透过率, %; C_0 为吸附前山楂汁中的可滴定酸含量, g/L ; C 为吸附后山楂汁中的可滴定酸含量, g/L .

1.2.2.4 树脂再生条件对离子交换树脂动态吸附影响实验

用 1 mol/L NaOH 溶液再生, 以 20 mL 为单位收集流份, 测定每流份中总酸、黄酮和 pH 值, 并分别根据所选洗脱液用量和流速, 再生树脂后, 测定黄酮、可滴定酸透过率.

2 结果与分析

2.1 降酸树脂型号的确定

以获得较高有机酸吸附量、较小黄酮类物质的吸附量为目的, 进行山楂汁中有机酸吸附树脂筛选, 结果如图 1、图 2.

研究表明, 除大孔吸附树脂外, 其他各离子

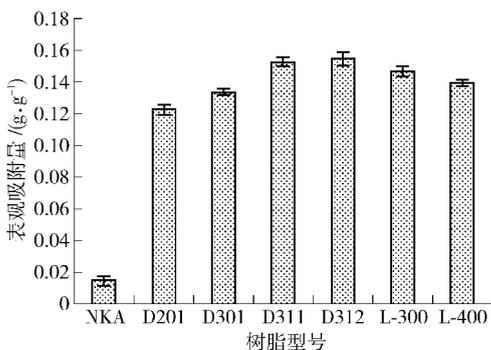


图 1 树脂滴定酸表观交换吸附量柱状图

Fig. 1 Bar chart of different resin on total acidity exchange adsorption

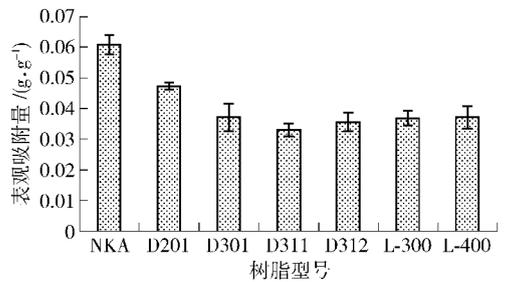


图 2 树脂黄酮表观交换吸附量柱状图

Fig. 2 Bar chart of different resin on flavone exchange adsorption

吸附树脂的膨胀率均在 10% 以上, 其中 D311 和 D312 型树脂膨胀率最高. 图 1、图 2 可以比较直观地看出, 除大孔吸附树脂外, 其他的阴离子交换树脂对滴定酸均有较高的吸附能力. 其中弱碱性阴离子吸附树脂 D311、D312、L-300 和 L-400 静态吸附山楂汁中有机酸的能力相近. 处理后果汁滴定酸含量均能达到 3 g/L 左右. 但 D311 型对黄酮的表观吸附能力较小, 一次处理山楂汁中黄酮保留率高达 58.1%, 有利于黄酮的有效保留. 因此, D311 型阴离子交换树脂处理山楂汁比较理想.

2.2 D311 树脂降酸最佳条件的确定

2.2.1 流速对树脂吸附的影响

流速是离子树脂吸附有机酸的主要影响因素之一, 但较低的流速降低了果汁生产的速度, 影响经济效益. 以不同的流速处理 600 mL 山楂汁后, 对照各流速下有机酸和黄酮透过率的关系, 结果见图 3.

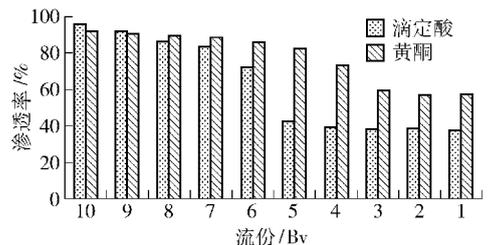


图 3 流速对树脂吸附效果的影响柱状图

Fig. 3 Bar chart of velocity on resin adsorption effect

由图 3 可以看出, 总酸和黄酮透过率均随着流速的减慢而降低, 总酸量在 100 mL/h 处有较明显的降低, 此时酸浓度为 3.47 g/L , 接近静态吸附处理时酸量 (3.04 g/L), 且以更低的流速处理时山楂汁总酸透过率变化较小. 说明在 100 mL/h 流速及更低流速下树脂对酸的吸附量较大. 同理, 黄酮则在流速 60 mL/h 以及更低的流速条件下吸附量较大. 在

流速 100 mL/h 前,黄酮的透过率较高,吸附较小且变化较为平缓.若流速过慢,有机酸虽有较低的渗透,吸附较多但不利于黄酮的保存.因此,优选 100 mL/h 作为过柱流速.

2.2.2 温度对树脂吸附的动态分析

温度对离子交换树脂中的离子交换速度也有直接的影响.一般情况下,温度越高离子的交换速度越高,更有利于吸附反应的进行和吸附量的增加.但果汁需要后期处理,过高的温度对果汁的营养性和安全性有较大的影响.参照果汁加工后期处理温度,本文选取 20 °C 和 30 °C 作为实验对照条件.处理流速定为 100 mL/h,以 30 mL 为单位收集(1Bv = 30 mL),分别在 20,30 °C 测量并计算每流份滴定酸和黄酮透过率的关系,见图 4.

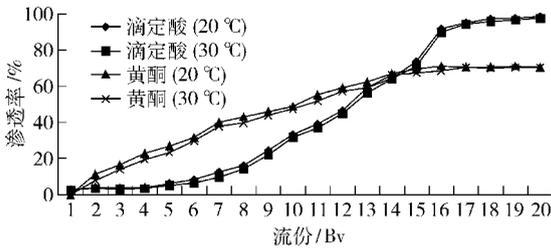


图 4 D311 树脂对总酸和黄酮动态吸附动力学曲线
Fig. 4 Dynamic curve of D311 resin on total acidity and flavonoids dynamic adsorption

由图 4 可以看出,随着处理流份的增加,酸量透过率逐渐升高,树脂对有机酸的吸附随着处理量的增加而降低.但同一流份下不同温度流份中总酸量差异不显著.因此温度变化对树脂总酸吸附能力影响不显著.同理,黄酮吸附的总体变化与总酸吸附相似.不同温度的同一流份中黄酮含量变化也不显著.考虑到简化工艺,降低成本,将室温定为操作温度是适宜的.

2.3 树脂再生对树脂吸附的影响

2.3.1 树脂再生过程中 pH、总酸和黄酮的变化

用 1 mol/L NaOH 溶液再生,以 20 mL 为单位收集流份.测定每流份中总酸、黄酮和 pH 值如图 5.

由图 5 可以看出:树脂再生时,100 mL 之前的流出液的 pH 值变化在 4.5 ~ 7.0 之间,洗脱液中总酸和黄酮含量均有较高含量检出.说明在此期间吸附在树脂上的总酸和黄酮被大量洗脱.至 100 mL 后,pH 值上升为碱性,流出液中有机酸和黄酮的含量均明显降低.说明在 100 mL 之前,原本吸附在树脂上的有机酸和黄酮已大部分被 OH⁻ 所取代.在

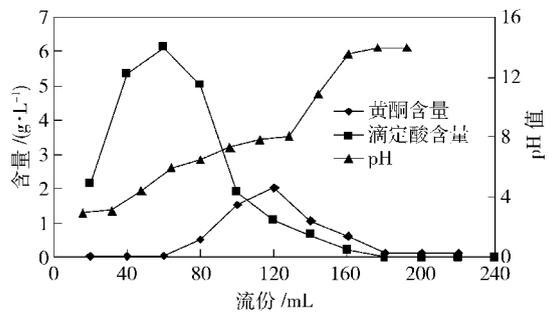


图 5 树脂再生过程中 pH、总酸和黄酮的变化
Fig. 5 Change of regent of pH, total acidity and flavonoids as regeneration

100 mL 时流份中溶液呈碱性,说明流份中有效酸被完全洗脱.在 200 mL 以后洗脱液中未检出总酸和黄酮,200 mL 洗脱处理为完全洗脱.

2.3.2 不同再生程度树脂吸附能力变化

采用 100 mL 和 200 mL 的洗脱液的两种方式对树脂进行再生后,分别用 100 mL/h 过柱处理,以 30 mL 为单位收集的流份中总酸和黄酮的含量,动态动力学曲线如图 6.

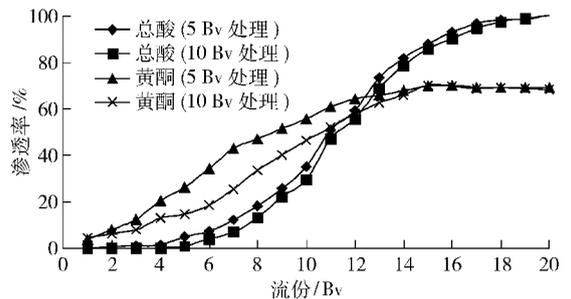


图 6 100 mL 和 200 mL NaOH 洗脱再生后流份总酸和黄酮含量变化

Fig. 6 Change of regent of total acidity and flavonoids after 100 mL and 200 mL NaOH elution regeneration

由图 6 可以看出,处理大量果汁后,再生树脂对黄酮仍未透过,说明再生树脂对黄酮仍有较高的吸附能力.采用 100 mL 洗脱处理后的流份中黄酮透过率高于同条件下采用 200 mL 洗脱处理后流份中黄酮透过率.其原因可能是由于经 100 mL 洗脱再生的树脂中仍结合有部分黄酮,再次处理山楂汁时,黄酮的吸附能力下降,使其流份中黄酮含量较高.由此得知,通过树脂的不完全再生可以使被树脂吸附的大量黄酮保留在树脂上,而树脂在下一周期用来处理山楂汁时只吸附较少黄酮,从而达到山楂汁降酸而较少损失黄酮的目的.因此,选择采用 100 mL 1 mol/L NaOH 洗脱 D311 阴离子交换树脂为树脂再

生的优选操作条件.

2.4 多次再生树脂吸附效果比较

在室温条件下,以 100 mL/h 流速过柱处理 600

mL 山楂汁,测量处理后山楂汁总酸和黄酮含量. 采用 100 mL 1 mol/L NaOH 洗脱再生处理树脂,重复上述过程. 将该实验重复 5 次后,得表 1.

表 1 D311 树脂再生后吸附能力比较

Tab.1 Comparison on adsorption ability of D311 resin

	处理后 酸度/(g·L ⁻¹)	总酸吸附 率/%	酸吸附能力 降低率/%	处理后黄酮 浓度/(g·L ⁻¹)	黄酮保存 率/%	黄酮吸附能力 降低率/%
第一次使用	3.06	62.4	0	1.51	58.1	0
第二次使用	3.44	57.7	7.5	1.98	76.2	43.2
第三次使用	3.56	56.2	9.9	2.17	83.6	60.8
第四次使用	3.62	55.5	11.0	2.29	88.0	71.4
第五次使用	3.64	55.2	11.5	2.31	88.8	73.3

注:吸附能力降低率=(原树脂吸附量-再生树脂吸附量)/原树脂吸附量

由表 1 看出,随着多次重复再生使用,总酸吸附能力趋于稳定,说明重复使用对有机酸的吸附影响不大. 而处理过程中黄酮量逐渐稳定,其原因可能是采用不完全洗脱方法使得树脂中吸附黄酮有部分未洗脱,随着重复利用次数的增加,树脂中吸附的黄酮逐步积累,从而大大影响了黄酮的吸附能力.

2.5 树脂降酸对山楂品质的影响

2.5.1 对理化指标的影响

根据确定条件,利用树脂多次再生处理定量的果汁,混匀测定其还原糖、总酸、黄酮的含量,所得结果如表 2.

表 2 D311 树脂对山楂果汁的吸附

Tab.2 Adsorpt in hawthorn juice of D311 resin

指标	总酸/ (g·L ⁻¹)	黄酮/ (g·L ⁻¹)	总糖/ (g·L ⁻¹)	糖酸比
山楂原汁	8.13	2.61	57.6	7.08
吸附处理后山楂汁	3.46	2.05	49.4	14.27
降低率/%	57.44	21.46	14.23	—

由表 2 可以看出,多次再生的树脂仍具有较强的降酸效果且利于黄酮保留. 参照厂家树脂使用手册,该树脂可用于果汁后期处理 2~3 年. 其中,重复再生的 D311 树脂对山楂汁中总糖无较大的吸附,处理后果汁糖酸比可达 14.27:1,略高于最佳糖酸比范围,赋予山楂汁良好的口感. D311 树脂对黄酮亦有所吸附,但相对较少,符合预期要求.

2.5.2 树脂降酸对山楂汁感官的影响

对未降酸处理和降酸处理的山楂汁进行感官品

评,其结果见表 3.

表 3 感官品评结果

Tab.3 Senses comment

样品	色泽 2分	澄清度 2分	香气 2分	口味 4分	综合得分/ 分
降酸前	2	1.5	1.5	2.5	7.5
降酸后	1.5	1.5	1.0	3.5	7.5

由表 3 可以看出,山楂汁采用最佳工艺降酸处理后,颜色呈宝石红色,澄清透明,色泽较淡,香气欠佳,口感适宜,微甜. 采用树脂降酸对山楂汁的风味有一定的影响.

3 结 论

D311 树脂能很好地降低山楂汁的酸度且黄酮的保存效果较好,是山楂汁较适宜的降酸阴离子交换树脂. 温度对树脂吸附能力影响不显著, D311 树脂处理的优化吸附条件是:室温,流速 100 mL/h. D311 再生条件为:用 100 mL 1 mol/L NaOH 低流速洗脱再生. 多次再生处理后,总酸吸附能力降低 11.5%,黄酮吸附能力降低 73.3%,黄酮的保存率可升至 88.8%. 降酸条件优化前后对比:酸度降至 3.46 g/L,山楂汁中总糖平均为 49.4 g/L,糖酸比为 14.27:1. 降酸处理后微甜,口感适宜,颜色呈宝石红色,澄清透明,但对山楂汁的风味有一定的影响.

参考文献:

- [1] Zhong Zuo, Li Zhang, Limin Zhou, et al. Intestinal absorption of hawthorn flavonoids-in vitro, in situ and in vivo correlations [J]. *Life Sciences*, 2006, 79: 2455 - 2462.
- [2] Fabio Chinnici, Umberto Spinabelli, Claudio Riponi, et al. Optimization of the determination of organic acids and sugars in fruit juices by ion-exclusion liquid chromatography [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2005, 18:121 - 130.
- [3] Munyon J R, Nagel C W. Comparison of methods of deacidification of musts and wines [J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1977, 28(2):79 - 87.
- [4] 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 Technology and Biotechnology*, 2003, 41(3):231 - 236.
- [5] Edwin Vera, Jenny Ruales. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 59: 361 - 367.
- [6] 廖小军, 胡小松, 刘一和, 等. 山楂浓缩汁工艺研究[J]. *食品科学*, 1999(1):62 - 64.
- [7] Wang Jianlong, Wen Xianghua, Zhou Ding, et al. Production of citric acid from molasses integrated with in-situ product separation by ion-exchange resin adsorption [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 75: 231 - 234.
- [8] Couture R, Rouseff R. Debitting and deacidifying sour orange (*Citrus aurantium*) juice using neutral and anion exchange resins [J]. *Journal of Food Science*, 1992, 57(2): 380 - 384.
- [9] Bhatia A R, Dang R L, Gaur G S, et al. Deacidification of apple juice by ion exchange resins [J]. *Indian Food Packer*, 1979(2):15 - 19.
- [10] Crozier A, Lean M E, Medonald M S, et al. Quantitative analysis of the flavonoids content of commercial tomatoes, onions, lettuces, and celery [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45:590 - 595.

Study on Deacidification Process of Hawthorn Juice Using Ion Exchange Resin

WANG Ken, ZHU Chuan-he, QIAO Ju-lin

(*College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China*)

Abstract: In the paper, the influencing factors of hawthorn juice deacidification using ion exchange resin were investigated. The ion exchange resin (D311) was selected as the optimal resin from seven resins. Temperature was not the major influencing factors for deacidification. The optimal adsorption conditions of D311 resin was flow rate of 100 mL/h at room temperature. The optimum condition for D311 resin regeneration was 100 mL 1 mol/L NaOH with low flow rate. After many times of regeneration, the adsorption of total acid reduced 11.5% and the adsorption of flavonoids reduced 73.3%. The residual of flavonoids was 88.8%.

Key words: hawthorn juice; total acids; flavonoids; ion exchange resin

(责任编辑:檀彩莲)