

无机陶瓷微滤膜对梨汁的澄清和除菌效果研究

曾庆梅¹, 潘见¹, 谢慧明¹, 杨毅¹, 徐慧群²

(1. 合肥工业大学农产品生物化工教育部重点实验室, 合肥 230069; 2. 安徽出入境检验检疫局, 合肥 230006)

摘要: 该文研究了无机陶瓷微滤膜对梨汁的澄清和除菌效果的影响。采用3种孔径(0.8 μm、0.2 μm、50 nm)的氧化铝无机陶瓷微滤膜和自制的加压微滤装置进行试验。试验结果表明: 3种膜微滤对梨汁的可溶性固形物、维生素C、还原糖含量和pH值的影响不大; 50 nm和0.2 μm膜的澄清效果好于0.8 μm膜; 50 nm膜澄清汁得率较低; 0.2 μm和0.8 μm膜微滤澄清汁很好地保持了梨汁的风味。3种孔径膜微滤过程中, 循环梨汁的温度在20~30之间; 0.2 μm膜微滤过程中, 有较好的通透量。50 nm膜除菌效果最好, 微生物指标均达到国家食品卫生标准要求; 0.2 μm和0.8 μm膜除菌效果不好。综合澄清效果、梨风味物质损失、膜通透量和除菌效果等指标可以看出, 通过0.2 μm膜澄清梨汁的综合指标最好。

关键词: 微滤; 无机陶瓷膜; 澄清; 梨汁; 除菌

中图分类号: TS201.1; TS201.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)05-0211-04

0 引言

在果汁澄清汁和浓缩果汁的生产中, 为了保持果汁质感均匀, 避免果汁的分层和沉淀, 需要对粗浆(打浆)或粗汁(榨汁)进行澄清处理。传统的滤布过滤、加酶处理自然澄清和硅藻土过滤等过滤方法具有很多的局限性, 如: 1) 澄清效果不好, 长时间存放还将出现二次分层、沉淀, 影响产品外观质量; 2) 处理时间长, 增加了微生物污染和繁殖的机会, 加重了随后的杀菌处理的难度, 影响产品质量和生产效率。3) 澄清过程往往需要加热提高温度, 会造成果汁中维生素等营养物质和风味物质的损失, 改变果汁的天然口感和风味等等^[1-6]。

无机陶瓷微滤膜是由氧化铝或氧化锆、氧化钛等无机粉末材料通过特殊的生产工艺加工而成的的多孔膜, 其孔径为50~1200 nm。具有化学稳定性好, 能耐酸、耐碱、耐有机溶剂, 机械强度大, 可反向冲洗, 抗微生物破坏能力强, 耐高温, 孔径分布窄, 分离效率高等特点, 已经在生物工程、环境工程、化学工业、石油化工、冶金工业等领域得到了广泛的应用, 但在我国的食品工业中应用还不广泛^[4]。

本文采用国内厂家生产的全部型号产品即3种孔径(0.8 μm、0.2 μm、50 nm)的氧化铝微滤膜对梨汁进行澄清和除菌效果的试验研究, 考察微滤过程中的升温、膜通透量和澄清汁理化性能等指标的变化, 并对国家食品卫生标准(GB 4789)指定的微生物指标进行检测, 以求找到替代传统梨汁澄清和加热巴氏杀菌的方法。

1 材料和方法

1.1 试验材料

原料: 市售安徽砀山酥梨。

微生物培养基与试剂: 乳糖胆盐发酵培养基、营养

琼脂、孟加拉红琼脂(3种培养基均为杭州微生物试剂厂生产)。

1.2 试验设备

自制的加压微滤装置: 可以换装过滤膜管。3种孔径(0.8 μm、0.2 μm、50 nm)的氧化铝膜管, 管长1 m/根, 工作面积0.2 m²/根(江苏久吾高科技股份有限公司)。

其它设备: 离心式榨汁机(ZJ-1A型, 恒联食品机械厂)等果汁生产设备、超净工作间、微生物检验手段等。

1.3 试验方法

1.3.1 试样的准备

试样制作工艺流程: 选梨 清洗 切块(2~3 mm见方) 榨汁 过滤去渣(2层粗纱布) 梨汁(pH值为4.33)(留待微滤澄清处理或作为对照样待测)。

为了保证试验不受材料取样的影响, 全部梨汁均一次制作完成, 并在3 h内处理完毕。

1.3.2 微滤澄清处理

微滤澄清处理操作程序: 1) 过滤之前, 要用0.1%双氧水冲洗微滤澄清无机陶瓷膜及其管路系统20 min进行消毒; 并用无菌蒸馏水清洗2次。2) 滤出样品装入已灭菌的瓶中, 并标注样品号。3) 过滤完毕后, 试样保存在4℃的冰箱里, 在1 h内完成微生物检测并同时同时进行理化等指标的检测。处理后所有数据均为3个试样测试后的平均值。

微滤后膜的清洗: 先用清水冲洗30 min左右, 加入0.1%的氢氧化钠和EDTA, 在50~60℃下清洗20~30 min, 再用清水冲洗, 然后加入1%的硝酸, 在50~60℃下清洗20~30 min后, 用清水反复冲洗, 直到滤出水澄清不混浊为止。

1.3.3 微生物的检测

根据国家食品微生物检验标准(GB 4789)检验处理和对照(未处理)梨汁样品中的菌落总数、霉菌和酵母菌和大肠菌群数量。

1.3.4 澄清汁得率的检测

对3种孔径的无机陶瓷膜进行试验, 微滤时间为195 min, 微滤温度在20~28℃之间, 果汁循环量为20

收稿日期: 2003-12-23 修订日期: 2004-06-07

基金项目: 国家发展计划委员会重大专项(0980108)

作者简介: 曾庆梅, 博士生, 副教授, 研究方向: 农产品生物化工。安徽省合肥市 合肥工业大学农产品生物化工教育部重点实验室, 230069。Email: zengqingmei-1@163.com

L, 微滤压力为 0.15 MPa。计算澄清汁占果汁循环量 20 L 的百分比即得率。而且, 应符合: 澄清汁量 + 浓缩液量 (残渣) = 循环量 (20 L)。

1.3.5 理化性能检测方法

白利度测定: 采用阿贝折射仪测定 (上海雷磁仪器厂) 直接测定。

还原糖的测定: 采用碱性酒石酸铜的直接滴定法^[7]。

维生素 C 含量的测定: 采用 2, 6-二氯酚酚滴定法^[7]。

pH 值的测定: 精密 pH 计 (型号 PHS-2C, 上海雷磁仪器厂) 直接测定。

浊度的测定: 采用浊度仪 (美国 Hach 2100N Turbidimeter) 直接测定。

澄清汁温度的测定: 经不同孔径的陶瓷膜进行梨汁过滤澄清, 在澄清汁出口端管道上装有热敏电阻温度表, 表上显示过滤后澄清汁的温度, 记录整理。

2 结果与讨论

2.1 无机陶瓷膜对梨汁澄清的效果

2.1.1 3 种孔径无机陶瓷膜对梨汁理化等指标的影响

试验检测了 3 种孔径无机陶瓷膜微滤前后梨汁的可溶性固形物含量、维生素 C 含量、还原糖含量、浊度和 pH 值的变化以及澄清汁得率 (见表 1 所示)。

表 1 3 种孔径无机陶瓷膜对梨汁理化等指标的影响

Table 1 Effect of three kinds of inorganic membranes on the physical and chemical properties of pear juice

滤膜孔径	梨澄清汁理化指标							
	白利度 / ^o Brix	维生素 C / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	还原糖 /%	pH 值	浊度 /NTU	澄清汁得率 /%	感官描述	分层沉淀
对照样 (未处理)	10.75aA	1107aA	7.8aA	4.33bB	876aA	100aA	淡黄色、浑浊、梨清香味浓、甜酸	10 min 分层沉淀
0.8 μm	10.55bB	940bB	7.6abAB	4.35bAB	1.28bB	96.5bAB	淡黄色、清澈透明、梨清香较浓、甜酸	24 h 上清下浓
0.2 μm	10.25cC	935bB	7.5bB	4.38aA	0.65bB	93.3cB	浅黄色、清澈透明、梨清香显著、甜酸	1 个月未见沉淀
50 nm	9.50dD	910cB	7.3bB	4.38aA	0.43bB	75.3dc	微黄色、清澈透明、梨清香味淡、甜酸	1 个月未见沉淀

注: 表中同一列中相同字母标记的值表示差异不显著, 小写为 $\alpha = 0.05$ 水平, 大写为 $\alpha = 0.01$ 水平, 下表同。

3 种微滤膜对梨汁的可溶性固形物的截留量较小, 未处理对照样的白利度 (^oBrix) 为 10.75; 0.8 μm 、0.2 μm 和 50 nm 膜澄清汁白利度分别为 10.55、10.25 和 9.5。0.8 μm 、0.2 μm 和 50 nm 澄清汁得率分别为 96.5%、93.3% 和 75.3%。

微滤前后维生素 C 含量有一定的变化, 0.8 μm 、0.2 μm 和 50 nm 膜微滤澄清汁的维生素 C 含量损失分别为: 15.1%、15.5% 和 17.8%。损失原因, 部分因为无机膜对维生素的截留作用, 主要原因是微滤过程中的氧化损失, 膜孔愈小因摩擦生热愈多, 温升愈大, 维生素被氧化愈多。微滤对梨汁中还原糖含量影响不大, 0.8 μm 、0.2 μm 和 50 nm 膜微滤澄清汁的还原糖变化值分别为: 3%、4% 和 6%, 说明无机膜对还原糖的截留作用较小。微滤对梨汁的 pH 值基本没有影响。

3 种孔径膜的微滤澄清效果从浊度值可以明显的看出, 0.8 μm 膜微滤澄清汁放置 24 h 出现上清下浓的现象, 但并无明显沉淀出现, 并且梨的风味保持最好, 说明微滤中梨的风味物质损失较小, 可以作为浓缩梨汁前的澄清过滤用膜; 0.2 μm 膜微滤澄清汁长时间未出现任何分层和沉淀现象, 梨汁微粒云雾保持很好, 并且梨风味显著, 说明风味物质损失在可接受的范围之内, 是生产浓缩汁和澄清汁很好的过滤澄清选择; 虽然 50 nm 膜微滤澄清汁云雾保持会更好, 但由于其风味物质损失太大, 澄清汁得率较低, 选择使用时应慎重考虑。

2.1.2 微滤澄清过程中膜通量随时间的变化

膜通量是膜过滤的重要指标, 为了考察无机陶瓷膜膜通量衰减曲线, 选用 0.2 μm 孔径的无机陶瓷膜进行试验, 测定 195 min 内膜的果汁通量, 微滤温度在 20~28 之间, 果汁循环量为 20 L, 微滤压力为 0.15 MPa。膜通量衰减曲线如图 1 所示。

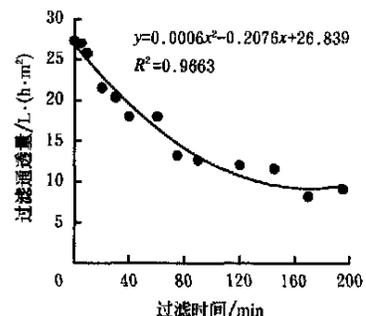


图 1 过滤时间与梨汁通透量的关系

Fig 1 Relationship between permeation flux of pear juice and micro filtration time

由图 1 可以看出, 梨汁微滤初始澄清汁流出速度 (膜通量) 为 27.3 L/(h · m²); 30 min 时膜通量下降为 20.4 L/(h · m²); 90 min 时膜通量下降为 12.6 L/(h · m²)。微滤初始由于膜孔未被梨汁颗粒吸附阻塞以及浓缩液 (待澄清液) 浓度较小, 膜通量最大; 随着时

间的推移, 梨汁中悬浮固体进膜, 产生浓差极化和表面层流层以及浓缩液的浓度增大, 使得膜通量衰减。从图中可以看出, 微滤进行 90 min 以前, 膜通量下降速度较快; 90 min 后膜通量变化趋缓。到 195 min 梨汁微滤澄清处理结束时, 膜通量尚能达到 $9.0 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。为了减少浓差极化和表面层流层造成膜通量的衰减, 可以在微滤装置中加装压缩气体反冲装置, 定时进行减轻或消除浓差极化和表面层流层, 提高膜通量。

2.1.3 微滤澄清过程中梨汁的温度变化

膜分离法是以外界能量为推动力, 压力输送泵泵送液汁通过无机陶瓷膜。果汁液体带着可通过膜孔的各种成分小颗粒物质通过膜中的多孔通道, 不能通过膜孔的大颗粒物质被截留。果汁液体通过膜多孔通道时因摩擦而生热, 使微滤系统产生温升。大部分果汁(如梨汁等)都含有大量热敏性物质(如维生素和风味物质等)。液汁的温度高低极大地影响果汁的营养成分, 特别是口感、风味等感官质量。为了考察过滤时间与梨澄清汁温度的关系, 选用 $0.2 \mu\text{m}$ 孔径的无机陶瓷膜进行了过滤澄清试验, 过滤 195 min 后, 20L 梨汁处理完毕。梨澄清汁的温度与过滤时间的关系曲线如图 2 所示。

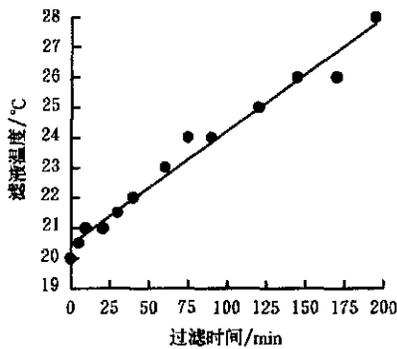


图 2 微滤过程中滤液的温度变化

Fig. 2 Temperature change of pear juice during microfiltration

由图 2 可以看出, 微滤初始梨汁的温度为 20 (即环境温度), 随着微滤时间的延长, 滤液温度线性增加, 微滤全程时间进行了 195 min, 最终梨澄清汁的温度从 20 上升至 28 (即 $20 \sim 28$), 此温度对澄清果汁的营养成分和口感风味不会产生影响。如果对微滤装置中的中转容器夹层进行通冷水等强制冷却措施, 还可以带走部分因摩擦产生的热量, 降低循环梨澄清汁的温度。此外, 其它试验表明 $0.8 \mu\text{m}$ 和 50 nm 膜微滤过程中, 梨澄清汁的最大温度不超过 30°C 。

试验结果表明: 3 种孔径无机陶瓷膜微滤对梨汁的可溶性固形物含量、维生素 C 含量、还原糖含量和 pH 值的影响不大; $0.2 \mu\text{m}$ 和 50 nm 膜的澄清效果比 $0.8 \mu\text{m}$ 膜澄清效果更好; 50 nm 膜澄清汁得率较低; $0.8 \mu\text{m}$ 和 $0.2 \mu\text{m}$ 膜微滤时风味物质损失较小。 $0.2 \mu\text{m}$ 膜微滤过程中, 膜通透量前 90 min 下降较快, 其后下降速度减缓, 195 min 内均保持 $9.0 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 的通透量。3 种孔径膜微滤过程中, 循环梨汁的温度在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之

间。

2.2 无机陶瓷膜微滤的除菌效果

试验考察了国家食品卫生标准 (GB 4789) 中要求重点控制的几项微生物指标即菌落总数、霉菌及酵母菌和大肠杆菌群的减少情况。3 种孔径无机陶瓷膜微滤的除菌结果如表 2 所示。

表 2 三种孔径无机陶瓷膜微滤的除菌结果

Table 2 Effect of three kinds of inorganic membranes on segregating microorganisms from pear juice

滤膜孔径	微生物指标		
	菌落总数 /cfu · mL ⁻¹	霉菌、酵母菌 /cfu · mL ⁻¹	大肠杆菌群 /MPN · (100 mL) ⁻¹
对对照(未处理)	$1.5 \times 10^7 \text{ aA}$	$2.3 \times 10^5 \text{ aA}$	4600
$0.8 \mu\text{m}$	$5.1 \times 10^6 \text{ bB}$	$2.1 \times 10^5 \text{ aA}$	2400
$0.2 \mu\text{m}$	$1.4 \times 10^3 \text{ bB}$	$1.3 \times 10^3 \text{ bB}$	< 30
50 nm	25bB	1bB	< 30

菌落总数: 未处理样菌落总数达 $1.5 \times 10^7 \text{ cfu}/\text{mL}$; $0.8 \mu\text{m}$ 以及 $0.2 \mu\text{m}$ 膜微滤后, 梨澄清汁中的菌落总数仍达 $5.1 \times 10^6 \text{ cfu}/\text{mL}$ 和 $1.4 \times 10^3 \text{ cfu}/\text{mL}$; 50 nm 膜微滤后下降为 $25 \text{ cfu}/\text{mL}$, 达到国家食品卫生标准 (GB 4789) 指标要求。

霉菌、酵母菌: 未处理样霉菌、酵母菌为 $2.3 \times 10^5 \text{ cfu}/\text{mL}$; $0.8 \mu\text{m}$ 以及 $0.2 \mu\text{m}$ 膜微滤后, 梨澄清汁中的霉菌、酵母菌分别为 $2.1 \times 10^5 \text{ cfu}/\text{mL}$ 和 $1.3 \times 10^3 \text{ cfu}/\text{mL}$; 50 nm 膜微滤后下降为 $1 \text{ cfu}/\text{mL}$, 达到国家食品卫生标准 (GB 4789) 指标要求。

大肠杆菌群: 未处理样大肠杆菌群为 $4600 \text{ MPN}/100 \text{ mL}$; $0.8 \mu\text{m}$ 膜微滤后, 梨澄清汁中的大肠杆菌群为 $2400 \text{ MPN}/100 \text{ mL}$; $0.2 \mu\text{m}$ 和 50 nm 膜微滤后分别为 $< 30 \text{ MPN}/100 \text{ mL}$ 和 $< 30 \text{ MPN}/100 \text{ mL}$, 达到国家食品卫生标准 (GB 4789) 指标要求。

菌落总数培养计数囊括了所有可能感染的微生物种类, 菌落总数培养计数培养的微生物主要指原核微生物和真核微生物两大类群。原核微生物长度在 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$, 宽度一般小于 $1 \mu\text{m}$; 真核微生物细胞一般大于 $5 \mu\text{m}$, 较原核微生物大, 但是如霉菌和酵母菌孢子体积较小^[8]。 $0.8 \mu\text{m}$ 膜的能通过 $5.1 \times 10^6 \text{ cfu}/\text{mL}$ 的微生物大多数应属于真菌尤其是霉菌和酵母菌孢子等体积较小的微生物子代。 $0.2 \mu\text{m}$ 膜能通过 $1.4 \times 10^3 \text{ cfu}/\text{mL}$ 数量的微生物, 从表 2 可知其中有 $1.3 \times 10^3 \text{ cfu}/\text{mL}$ 是霉菌和酵母菌。大肠杆菌细胞的平均长度约 $2 \mu\text{m}$, 宽度约 $0.5 \mu\text{m}$ ^[8], 故有一半以上的大肠杆菌细胞可以通过 $0.8 \mu\text{m}$ 膜的膜孔, 但很少有大肠杆菌细胞能通过 $0.2 \mu\text{m}$ 膜, 更不能通过 50 nm 膜的膜孔。

试验结果表明: $0.2 \mu\text{m}$ 膜微滤能较好地除去大肠杆菌, 并达到国家标准要求, 但滤除菌落总数和霉菌、酵母菌效果较差; $0.8 \mu\text{m}$ 膜膜孔太大, 除菌效果不好; 50 nm 膜除菌效果最好, 菌落总数、大肠杆菌群和霉菌、酵母菌指标均达到国家标准要求。

4 结 论

本试验对3种孔径无机陶瓷微滤膜对梨汁的澄清和除菌效果的影响,经过试验研究和以上分析讨论得出如下结论:

1) 3种孔径无机陶瓷膜微滤对梨汁的可溶性固形物含量、维生素C含量、还原糖含量和pH值的影响不大;50 nm和0.2 μm膜的澄清效果好于0.8 μm膜;50 nm膜澄清汁得率较低;0.2 μm和0.8 μm膜微滤时风味物质损失较小。

2) 0.2 μm膜微滤过程中,膜通透量前90 min下降较快,其后下降速度减缓,195 min内均保持9.0 L/(h·m²)的通透量。

3) 三种孔径膜微滤过程中,循环梨汁的温度在20~30之间。

4) 50 nm膜除菌效果最好,菌落总数、大肠杆菌群和霉菌、酵母菌指标均达到国家标准要求;0.2 μm膜微滤能较好地除去大肠杆菌,但菌落总数和霉菌、酵母菌指标达不到要求,效果较差;0.8 μm膜膜孔太大,除菌效果不好。

5) 综合澄清效果、梨风味物质损失、膜通透量和除菌效果等指标可以看出,通过0.2 μm膜澄清梨汁的综

合指标最好。

[参 考 文 献]

- [1] Camposa D C P, Santosb A S, Wolkoffc D B, et al. Cashew apple juice stabilization by microfiltration[J]. Desalination, 2002, 148: 61- 65.
- [2] 蔡同一, 李景明, 闫红, 等. 聚砜、磺化聚砜及共混膜在草莓汁超滤澄清中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(3): 36- 39.
- [3] 李秀芬, 付学起. 膜分离技术在抗生素提炼过程中的应用[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(6): 44- 48.
- [4] 陈逢凯, 张海东. 新型食品分离技术[J]. 食品研究与开发, 2001, 22(6): 3- 5.
- [5] Girard B, Fukumoto L R. Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration polymeric membranes[J]. Lebensmittel-technologie, 1999, 32: 290- 298.
- [6] 赵晖, 金江, 陈悦. 无机膜超滤技术在红茶澄清中的应用[J]. 食品工业科技, 2002, 23(8): 45- 47.
- [7] 食品卫生标准使用手册[S]. 卫生部食品卫生监督检验所, 1985.
- [8] 周庆德. 微生物学教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 18.

Effect of microfiltration inorganic membranes on pear juice clarification and segregating microorganisms

Zeng Qingmei¹, Pan Jian¹, Xie Huiming¹, Yang Yi¹, Xu Huiqun²

(1. Key Laboratory of Bioprocess, Hefei University of Technology, Ministry of Education, Hefei 230069, China; 2. Anhui Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hefei 230006, China)

Abstract A study was carried out about effect of microfiltration inorganic membranes (0.8 μm, 0.2 μm, 50 nm) on pear juice clarification and segregating microorganisms. The experiments were carried out by using a home-made microfiltration device. Results showed that: the impact of filtration through the three kinds of membranes was not noticeable on the physical and chemical properties (soluble solids, Vitamin C, glucose content and pH value); the efficiency of clarification through membranes of 50 nm and 0.2 μm was better than through membranes of 0.8 μm; the flavour and aroma of pear were retained more in clear pear juice clarified by 0.2 μm and 0.8 μm membranes than by 50 nm membrane. The pear juice temperature was 20~30 during clarification with the three kinds of membranes. The minimal permeate flux was 9.0 L/hm² during clarification with 0.2 μm membrane. 50 nm membrane was more effective to segregate microorganisms than 0.2 μm and 0.8 μm ones during clarification. General indexes of the pear juice clarified by microfiltrating through 0.2 μm membrane were better after comparing with other membranes concerning clarification quality, flavor (or aroma), permeate flux, segregating effect and so on.

Key words: microfiltration; inorganic membrane; clarification; pear juice; segregating microorganisms