

大孔吸附树脂对橙汁的脱苦效率

高彦祥^{1,2} 陈 静¹ 李绍振² 吴伟莉²

1(中国农业大学食品科学与营养工程学院,北京,100083) 2(北京汇源饮料食品集团有限公司,北京,101305)

摘 要 研究了8种大孔吸附树脂对橙汁中的柚皮苷、柠檬苦素的静态吸附和解吸过程,及树脂吸附脱苦的效率及脱苦处理对橙汁中营养成分的影响。结果表明, Y_7 的吸附效果最佳,其对柚皮苷和柠檬苦素的静态饱和吸附率均达到100.00%吸附平衡时间为4 h,其对柚皮苷的吸附等温线服从Langmuir吸附等温模式,对柠檬苦素的吸附等温线服从Freundlich吸附等温模式。

关键词 橙汁,树脂,吸附,柚皮苷,柠檬苦素

橙汁的营养价值高,已经成为世界上最受欢迎的果汁,约占世界果汁产量的2/3。目前,我国柑橘年产量为1 500万 t以上,居世界第3位。根据联合国粮农组织(FAO)预测,2010年我国柑橘加工品的需求量将达到181.5万 t。因此,我国柑橘汁加工前景光明,市场潜力巨大。但是我国近年进口的橙浓缩汁量却在不断上升,究其原因我国的橙汁因品种、原料及加工技术等原因,苦味重,酸度大,品质不佳。文中采用8种国产树脂对万洲浓缩汁脱苦效率进行了系统的研究,应用高效液相色谱法测定了不同树脂处理后的橙汁中柚皮苷和柠檬苦素的含量,并对其他技

术指标进行了检测。

1 材料与试剂

1.1 材 料

母液:将65°Brix浓缩橙汁(重庆万州果业公司提供)加入纯净水还原到10°Brix,果肉含量8%,在3 000 r/min速度下离心20 min。取出上清液,控制其中的果肉含量<2%。

树脂: Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 (河北某树脂公司提供) Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 (西安某树脂公司提供),各种型号树脂的特性参数见表1。

表1 吸附树脂的型号及物性参数

树脂型号	类 型	极 性	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	粒径/mm	平均孔径/nm	外 观
Y_1	苯乙烯型共聚体	弱极性	≥ 650	0.3~1.25	5.5	白色球状颗粒
Y_2	苯乙烯型共聚体	弱极性	≥ 650	0.3~1.25	5.5	黄色球状颗粒
Y_3	苯乙烯型共聚体	弱极性	≥ 650	0.3~1.25	4.5	白色球状颗粒
Y_4	苯乙烯型共聚体	弱极性	≥ 900	0.2~0.8	5.0	白色球状颗粒
Y_5	苯乙烯二乙烯苯	弱极性	≥ 900	0.315~1.25	≥ 1.8	白色球状颗粒
Y_6	苯乙烯二乙烯苯	弱极性	≥ 720	0.315~1.25	4.5~4.7	白色球状颗粒
Y_7	苯乙烯二乙烯苯	弱极性	≥ 900	0.315~1.25	4.5~4.7	深棕色球状颗粒
Y_8	苯乙烯二乙烯苯	非极性	≥ 650	0.315~1.25	5.5	黄色球状颗粒

1.2 试 剂

分析级草酸,色谱级甲醇,色谱级乙腈,无水乙醇,重蒸水等。

2 仪器设备

HH.S21-4水浴锅(北京东霞科学仪器厂),数显LR-01台式折光仪(意大利S.P.A.公司),TJ-0.05/60均质机(河北廊坊通用机械有限公司),80-2B型离心机(上海安亭科学仪器厂),202-1ABS型电热恒温干燥箱(北京光明医疗仪器厂),719S型全自动滴定

仪(瑞士立达集团),Agilent 1100系列高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司),DC-P3型全自动测色色差计(北京兴光测色仪器公司)。

3 试验方法

3.1 树脂预处理

将各型号树脂在80℃烘干至恒重,取适量称量(m),置于三角瓶中加入100 mL乙醇,浸泡4 h至树脂充分溶胀。再用去离子水洗净乙醇,至少荡洗3次至无醇味(乙醇的含量<1%)备用。

3.2 静态试验

3.2.1 树脂的筛选

(1)静态吸附:称取30 g经预处理后的树脂各2

第一作者:博士,教授。

收稿时间:2004-11-12,改回时间:2005-01-31

份于 250 mL 具塞锥形瓶中。加入 1.1 中备用的母液 100 g, 在 25℃、100 r/min 恒温振荡器中恒速振荡 24 h 至吸附平衡。然后滤出树脂。取适量滤液稀释纯化后, 用 HPLC 法检测其残留柚皮苷、柠檬苦素的含量, 并计算吸附量及吸附率。

(2) 静态洗脱: 将(1)中饱和树脂置于 250 mL 三角瓶中, 加入 100 mL 无水乙醇, 在 25℃、100 r/min 水浴振荡锅中 12 h 至解吸平衡。分离树脂与平衡液, 将收集的平衡液稀释纯化后用 HPLC 法测定浓度, 计算出洗脱量及洗脱率, 其计算公式如下:

$$Q_{\text{吸}} = V_0(C_0 - C_{\text{吸}})/m; \eta_1 = (C_0 - C_{\text{吸}})/C_0 \times 100\%$$

式中: $Q_{\text{吸}}$ 表示吸附树脂的静态吸附量(mg/g 干树脂); V_0 表示原溶液的体积(L); m 表示干树脂的质量(g); C_0 与 $C_{\text{吸}}$ 分别表示溶液中吸附质的初始质量浓度和吸附平衡时质量浓度($\mu\text{g/g}$); η_1 表示树脂的静态吸附率(%)。

$$Q_{\text{解}} = C_{\text{解}} \times V_{\text{解}}/m; \eta_2 = Q_{\text{解}}/Q_{\text{吸}}$$

式中: $Q_{\text{解}}$ 表示吸附树脂的静态洗脱量(mg/g 干树脂); $C_{\text{解}}$ 表示吸附平衡时洗脱液中吸附质的质量浓度($\mu\text{g/g}$); $V_{\text{解}}$ 表示洗脱液的体积(L); m 表示干树脂的质量(g); η_2 表示树脂的静态洗脱率(%)。

3.2.2 吸附树脂静态动力学曲线测定

取预处理后的大孔树脂(相当于 15 g 干树脂)置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 加入 1.1 中备用的母液 100 g, 于 25℃、100 r/min 恒温振荡器中振荡。分别在 2、4、6、8、10、12、14、16 h 间隔时间吸取上清液, 检测柚皮苷、柠檬苦素浓度, 计算树脂对样品苦味物质的吸附率, 以吸附率对时间作图得到树脂吸附动力学

曲线。

3.2.3 吸附树脂静态吸附等温线的测定

称取经预处理的树脂 0.063、0.125、0.25、0.5、1、2 g 共 6 份, 置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 1.1 中备用的 100 g 母液中, 于 25℃、100 r/min 恒温振荡器中振荡 24 h 至吸附平衡, 取适量的上清液, 稀释纯化后用 HPLC 法检测柚皮苷与柠檬苦素的平衡浓度 $C_{\text{吸}}$ 。计算此时的平衡吸附量 $Q_{\text{吸}}$, 以 $Q_{\text{吸}}$ 对 $C_{\text{吸}}$ 作图得该树脂的吸附等温线。

3.3 模拟吸附效果试验

根据实验结果选定最佳树脂进行模拟吸附效果实验, 选定依据为树脂对柚皮苷、柠檬苦素 2 种苦味物质的吸附率和洗脱率, 以及树脂吸附的效率。取经过处理后的最佳吸附树脂, 装入到西安蓝深公司提供的树脂罐中(自行研制), 树脂装填量为 1.7 kg, 流速为 13.15 L/h。收集处理后的果汁作为样液, 测定营养理化指标, 与脱苦前橙汁对照观察树脂吸附对果汁营养成分的影响。

3.4 测定项目与分析方法

糖度, 以可溶性固形物计; 果肉含量, 重量法^[6]; 酸度, 酸碱滴定法^[6]; pH 值, pH 仪测定; 色泽(L)、(a)、(b), 全自动色差仪测定; 粘度, 粘度仪测定; V_C 含量, HPLC 法^[6]; 柚皮苷含量, HPLC 法^[7]; 柠檬苦素含量, HPLC 法^[8]。

4 试验结果与讨论

4.1 树脂筛选

选用 8 种大孔吸附树脂, 静态吸附和乙醇洗脱。比较它们对柚皮苷、柠檬苦素的吸附率与洗脱率。结果如表 2 所示。

表 2 不同吸附树脂对柚皮苷和柠檬苦素的平衡吸附性质

吸附质	树脂型号	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈
柚皮苷	吸附率/%	84.83	84.18	80.17	100	100	100	100	71
	洗脱率/%	75.51	95.36	88.32	80.84	59.02	82.77	77.06	53.25
柠檬苦素	吸附率/%	57.32	46.59	100	79.67	59.00	100.00	100.00	100.00
	洗脱率/%	69.23	66.64	0.00	37.48	59.92	27.11	42.67	13.30

树脂脱除柚皮苷和柠檬苦素是一种表面现象, 与其空间结构及性质有密切的联系。在同一极性下, 比表面积是反映树脂吸附能力的一个重要指标, 在孔径适合即保证良好的扩散条件下, 树脂吸附量随比表面积的增加而增加。孔容是反应树脂吸附性能的另一个重要参数, 其大小直接影响树脂体积比表面积, 孔容减小, 吸附质扩散受阻, 不利于吸附, 孔容增大, 体

积表面积下降, 吸附量会降低, 因此选择适合的孔径、孔容及比表面积是决定树脂吸附能力的关键。试验需要吸附脱除的柚皮苷和柠檬苦素的分子质量分别为 580.5 和 484 u, 分子量适中, 有利于表面较大、孔径较小的树脂吸附, 因此在这 8 种树脂中, Y_4 、 Y_7 对 2 种苦味物质均有较大的吸附量。而孔径 > 5 nm 的树脂吸附量则较小。树脂 Y_1 、 Y_5 、 Y_6 因为比表面积

大,即使孔径偏小,但吸附量仍然很高。在筛选树脂进行吸附脱苦时,首先要求对柚皮苷和柠檬苦素有较高的吸附率,所以 Y_1 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 这 5 种树脂在该研究的树脂中虽然解析率适中,但可作为较理想吸附剂进一步研究。

4.2 吸附树脂静态动力学曲线测定结果

图 1、图 2 为 5 种大孔吸附树脂对柚皮苷和柠檬苦素的吸附动力学曲线。从图 1 中可以看出,树脂对柚皮苷的吸附速率顺序为 $Y_6 > Y_5 > Y_4 > Y_7 > Y_1$, Y_6 在 4 h 时可达到 52.65% 的吸附率,而 Y_7 只有 14.88%;从图 2 中可以看出,树脂对柠檬苦素的吸附速率顺序为 $Y_7 \gg Y_5 > Y_4 > Y_6 > Y_1$, Y_7 在 2 h 时即可达到 65.88%,而 Y_5 为 37.61%, Y_6 为 29.58%, Y_1 仅为 11.66%。这主要是因为这 5 种树脂比表面积上存在差异,使其接受柚皮苷和柠檬苦素的的空间大小不同,所以对于橙汁中 2 种不同苦味物质表现出差异很大的吸附效率。

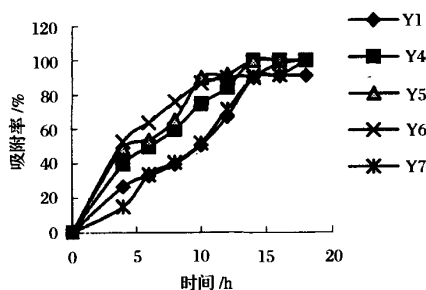


图 1 大孔树脂对柚皮苷的吸附动力曲线

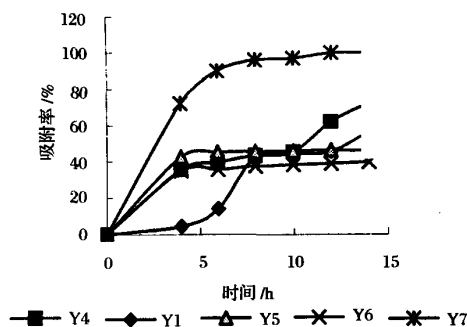


图 2 大孔树脂对柠檬苦素的吸附动力曲线

柠檬苦素在水中的苦味阈值约为 $1.0 \mu\text{g/g}$,是柚皮苷在水中阈值的 20 倍,吸附树脂 Y_7 对主要导致橙汁苦味的柠檬苦素的吸附效率远远大于其他树脂,对柚皮苷的吸附效率也是较高的。并且可以在较短的时间内达到吸附平衡,为树脂的工业应用提供了理论基础。因此,根据图 1、图 2 吸附效率的分析,综合考

虑以上 5 种树脂对橙汁中柚皮苷和柠檬苦素的吸附能力,最终选择 Y_7 树脂作为吸附剂,对其进行吸附等温线测定。

4.3 吸附树脂的静态吸附等温线测定结果

根据静态吸附实验,以柚皮苷和柠檬苦素的平衡浓度对分别计算得到的平衡吸附量作图,得到相应的 Y_7 吸附树脂静态吸附等温线,结果如图 3、图 4 所示。

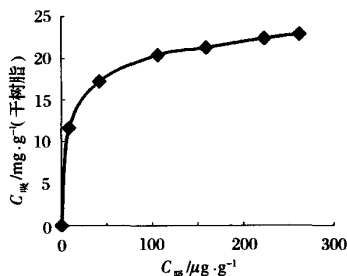


图 3 Y_7 吸附树脂对柚皮苷的吸附等温线

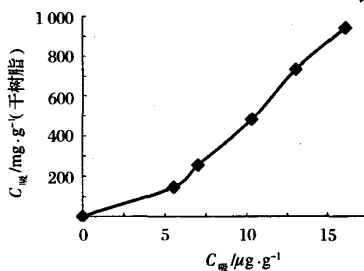


图 4 Y_7 吸附树脂对柠檬苦的吸附等温线

从图 3、图 4 中可以看出,随着溶液中柚皮苷、柠檬苦素平衡质量浓度增大,树脂吸附量也随之提高。其中,在图 3 中树脂对柚皮苷吸附逐步趋于稳定,这说明大孔吸附树脂对柚皮苷吸附符合 Langmuir 模型^[6],属于单分子层吸附;在图 4 中树脂对柠檬苦素吸附等温线随柠檬苦素平衡浓度的增加呈上升趋势,这说明 Y_7 树脂对柠檬苦素吸附具有多分子层吸附特征,因而采用经典的吸附经验方程式 Freundlich 方程^[7]:

$$\lg Q_{\text{吸}} = \lg K_f + (1/n) \lg C_{\text{吸}}$$

对实验数据进行拟合分析,其中, K_f : Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数, n :用来指示吸附等温线的非线性大小。将图 4 相关数据以 $\lg Q_{\text{吸}}$ 对 $\lg C_{\text{吸}}$ 作一元线性回归,利用最小二乘法进行线性拟合得到: $K_f = 16.91$, $n = 0.63$, 相关系数 $R = 0.99$ 。从而,进一步证实树脂对柠檬苦素吸附服从 Freundlich 吸附等温式,属于多分子层吸附。

表3 Y₇树脂对橙汁中主要营养成分的影响

营养成分	脱苦前	脱苦后	营养成分	脱苦前	脱苦后
可溶性固形物 (°Brix)	10.31	10.30	色泽 (L)	49.21	47.24
总类胡萝卜素/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.44	0.33	(a)	-5.33	-2.7
酸度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	11.7	11.5	(b)	24.57	32.37
pH	3.41	3.42	粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	13	10
Vc含量/ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.69	0.63	柚皮苷含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	254.9	166.2
氨态氮/ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.29	0.27	柠檬苦素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	18.00	5.23

4.4 树脂 Y₇ 吸附对橙汁主要营养成分的影响

据报道,柠檬苦素的在澄汁中的苦味阈值为 $3.4\mu\text{g/g}$,从表3可以看出,Y₇树脂处理后橙汁中柠檬苦素的含量是 $5.23\mu\text{g/g}$,与阈值接近,此时果汁通过感官品评发现也没有苦味感,达到了橙汁脱苦的目的。从表3中还看出,Y₇树脂对总胡萝卜素的影响较大,对橙汁的营养有一定的影响,但可以通过添加天然胡萝卜素的方法进行弥补。除此之外,该树脂对果汁中有其他营养成分无明显影响。因此,Y₇树脂可作为橙汁脱苦的优选材料。

5 结论与展望

(1)树脂静态试验表明,Y₇树脂的吸附效果最佳,其对柚皮苷和柠檬苦素吸附率均为100.00%,吸附平衡时间4h,对柚皮苷的吸附等温线服从Langmuir吸附等温模式,对柠檬苦素的吸附等温线服从Freundlich吸附等温模式。

(2)利用Y₇树脂,能有效地脱去橙汁中苦味物质并且对其他营养成分无明显影响。然而,由于加工工艺、加工设备不完善,使得树脂破损度很大,大大缩短了其使用寿命,致使吸附效率明显降低。通过动态

实验、中试及大试实验完善吸附脱苦工艺流程并优化其参数,增加树脂质量,提高吸附效率,并降低其造价、成本,将成为今后Y₇树脂商业化应用研究的主要任务。

参考文献

- Munish P, Uttam C. Production purification and characterization of the debittering enzyme naringinase[J]. Biotechnology Advances, 2000(18):207~217
- 范进填,郑友雄. 吸附法脱除柑桔果汁的苦味[J]. 广东省食品发酵工业研究学报,1993,2:37~38
- 宁正祥. 食品成分分析手册(第3册)[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998. 50, 190, 109~111,317~318
- 欧琴华,欧阳荣. 骨碎炮制前后所含柚皮苷含量的变化[J]. 国际医药卫生导报,2003,9(8):103~104
- Shaw P E, Wilson C W. A rapid method for determination of limonin in citrus juice by high performance liquid chromatography[J]. Food Sci, 1984(49): 1 216~1 218
- 王重,史作清,施荣富等. 酚醛型吸附树脂对V_{B12}吸附性能研究[J]. 高分子学报,2004,2(1):67~69
- 冯建光,谷文英. 大孔吸附树脂对大豆异黄酮的吸附与洗脱性能[J]. 无锡轻工大学学报,2003,1(1):82~85

Study on the Debittering Orange Juice by Macroporous Resins

Gao Yanxiang¹ Chen Jing¹ Li Shaozhen² Wu Weili²

1(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing, 100083, China)

2(Beijing Huiyuan Beverage and Food Group Company, Beijing, 101305, China)

ABSTRACT The properties of static adsorption and adsorption of twelve macroporous resins for debitterizing orange juice were studied. The efficiency of the absorption and its effect on the other nutritional components of orange juice were measured by HPLC. The static experiments showed that Y₇ macroporous resin had the highest adsorption capacity of naringin and limonin up to 100.00% The optimal adsorption time was 4 hours. The isotherm equation of naringin and limonin fitted isotherm equation of naringin and limonin fitted to Langmuir and Freundlich type respectively.

Key words orange juice, HPLC, naringin, limonin, adsorption