

苹果汁中果酸分离回兑技术研究

高振鹏,袁亚宏,岳田利,王云阳,任海峰

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 为了对果酸回兑技术进行探讨,分析了澳洲青苹、富士和秦冠 3 种苹果在制备浓缩汁过程中营养物质的含量分布,并对低酸苹果汁中的果酸分离和洗脱技术进行了研究。结果表明,澳洲青苹的主要成分含量明显优于富士、秦冠苹果;D380 树脂在温度 25 ℃、果汁浓度(以糖度计,质量分数)30%、流速 3 mL/min 时,吸附分离果酸效果最佳;以体积分数 50%的乙醇为洗脱剂,在温度 25 ℃、流速 6 mL/min、洗脱 3 次、洗脱剂与树脂体积比为 2:1 时,对果酸的洗脱效果最优。试验证明将被分离的果酸回兑到中等酸度的浓缩苹果汁中,使其达到高酸浓缩苹果汁的技术要求是完全可行的。

[关键词] 浓缩苹果汁;果酸洗脱;果酸回兑;高酸浓缩汁

[中图分类号] TS275.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)12-0172-05

Study on fruit acid separation and utilization in apple juice

GAO Zhen-peng, YUAN Ya-hong, YUE Tian-li, WANG Yun-yang, REN Hai-feng

(College of Food Sciences and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The nutrient substance distribution of three apple strains—Granny Smith, Fuji and Qinguan was analyzed in the processing of preparing juice concentrate and the technique of fruit acid separation and elution from low acid apple juice were studied for discussing the technique of fruit acid utilization. The results showed that the nutrient content of Granny Smith strain was superior to Fuji and Qinguan strains; the parameters of best fruit acid separation efficiency for the D380 resin were: temperature 25 ℃, juice density 30% (in terms of sugar content), and flow velocity 3 mL/min; the best elution conditions were: 50% ethanol as the eluent, temperature 25 ℃, flowing velocity 6ml/min, 3 times elution, and the volume scale of eluent versus resin 2:1. This research proved that it was possible to make the medium acid apple juice concentrate be high acid by adding the separated fruit acid.

Key words: apple juice concentrate; fruit acid separation; fruit acid utilization; high acid juice concentrate

中国是世界苹果生产的第一大国。目前,中国苹果挂果面积 250 万 hm^2 ,总产量已达 2 200 万 t,分别占世界苹果总面积和总产量的 46%和 36.7%,均居世界首位。浓缩苹果汁已成为我国生产和出口的主要果汁制品,出口量逐年增长。但我国在浓缩

苹果汁生产中尚存在不足,中国苹果 90%以上是鲜食品种,缺少加工品种,而先进国家加工品种一般在 50%以上。优质的榨汁专用品种才能加工出高品质的果汁产品。国际市场上最受欢迎的是高酸度苹果汁,我国的果汁加工业是在水果种植业迅速发展、卖

* [收稿日期] 2006-12-06

[基金项目] 陕西省重大科技专项(2006KZ09-G1);2005 年农业部跨越计划项目(2005-4.1);国家科技攻关引导项目——西部专项(2001BA901A19);国家“十一五”科技支撑计划(2006BAK02A24,2006BAK02A18)

[作者简介] 高振鹏(1973—),男,甘肃白银人,讲师,硕士,主要从事食品生物技术研究。

[通讯作者] 岳田利(1966—),男,陕西宝鸡人,教授,博士生导师,主要从事食品生物技术和高新技术研究。

果难的基础上发展起来的,因此加工出的苹果汁难以满足国际市场的要求,如我国浓缩苹果汁多用红富士、秦冠等酸度较低的品种生产,浓缩汁的酸度较低,在价格上难以与欧美产的浓缩苹果汁相竞争^[1]。

浓缩苹果汁中的有机酸组成是判断天然果汁含量及是否掺假的最重要指标之一。天然苹果汁中L-苹果酸与总苹果酸比值近似等于1,D-苹果酸含量应在10 mg/L以下;D-苹果酸和柠檬酸含量超出一定的范围表示该果汁为掺假果汁,而富马酸含量则是是否添加了合成苹果酸或过度加工的判据^[2]。因此,回兑果酸后的浓缩苹果汁L-苹果酸与总苹果酸的比值应接近天然果汁的比值。如何安全地提高浓缩苹果汁的酸度,成为浓缩苹果汁加工出口企业的关键技术问题之一,解决这项技术将对我国苹果产业的发展产生较大影响。

目前,国内外尚未见天然果酸回兑技术的报道,本试验以低酸度的苹果汁为原料,不仅对树脂脱除果酸的工艺参数进行了优化,而且还对洗脱剂的选择及果酸的洗脱条件进行了研究,初步确定了果酸分离回兑技术,以期对果酸分离回兑技术在浓缩苹果汁加工中的广泛应用提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

市售产于陕西杨凌的秦冠、红富士苹果,澳洲青苹由陕西恒兴果汁饮料有限公司提供。

型号为D380、D392、S-8和AB-8的树脂,由南开大学化工厂生产;型号为LSA-5、LSA-10、LSA-20和XDA-10的树脂,由西安电力树脂厂生产。

1.2 主要试剂

有氢氧化钠、硫酸铜、硫酸、醋酸、盐酸、酚酞、亚甲基蓝、葡萄糖、蔗糖、酒石酸钾钠、亚铁氰化钾、氯化钙、2,6-二氯酚、乙醇、乙醚和磷酸氢二铵,均为分析纯。

1.3 工艺流程

1.3.1 浓缩果汁制取工艺 苹果→清洗→破碎→灭酶(85℃,10 min)→预过滤→澄清(果胶酶,淀粉酶)→保温(1~2 h,50~55℃)→冷却→过滤→真空浓缩→浓缩苹果汁。

1.3.2 浓缩苹果汁脱酸及酸收集工艺 浓缩汁→稀释(蒸馏水)→酸吸附分离(树脂)→洗脱(乙醇)→蒸发乙醇→果酸混合液→成分分析。

1.4 测定项目及其方法

总酸测定采用酸碱滴定法^[3],总糖测定采用直

接滴定法^[4],还原糖测定采用直接滴定法^[5],果胶测定采用重量法^[6],淀粉测定采用酸水解法^[7],Vc测定采用2,6-二氯酚滴定法^[4],可溶性固形物测定采用折光计法^[8]。苹果酸测定采用高效液相色谱法^[9],色谱条件为:色谱柱8 mm×10 cm, Radial-PAKC18,5 μm;流动相为0.5%磷酸氢二氨(pH 2.8);流速2 mm/min;检测器为紫外检测器;检测波长214 nm。果糖、蔗糖、葡萄糖测定亦采用高效液相色谱法^[10],色谱条件为:色谱柱uBondapak Carbohydrate(4 mm×300 mm);流动相为V(乙腈):V(水)=80:20;流速2.5 mL/min;检测器为401型示差折光检测器;温度为室温。

1.5 试验方法

1.5.1 树脂前处理 将树脂用无水乙醇浸泡一昼夜后,进行反洗、正洗到水清亮无色;再用树脂体积2倍的质量分数3% NaOH和体积分数3% HCl交替处理,在碱酸之间用水淋洗;即以“碱→水→酸→水”为1个循环,共处理3个循环,再用蒸馏水洗至pH=8~9即可投入使用。

1.5.2 动态吸附 取10 g经前处理的树脂装柱,加入120 mL糖度16%的苹果汁,在室温下以3 mL/min流速过柱。用0.05 mol/L的NaOH溶液滴定吸附前后果汁的酸度,按照下式计算吸附率。

$$\text{吸附率}/\%=(V_0-V)/V_0\times 100\%。$$

式中: V_0 为吸附前果汁消耗的NaOH溶液体积,mL; V 为吸附后果汁消耗的NaOH溶液体积,mL。

1.5.3 洗脱 在最佳吸附条件下脱酸后,用洗脱剂进行洗脱,测定洗脱液酸度,按照下式计算洗脱率。

$$\text{洗脱率}/\%=V_2/(V_0-V_1)\times 100\%。$$

式中: V_0 为洗脱前果汁消耗0.05 mol/L NaOH溶液的体积,mL; V_1 为洗脱后果汁消耗0.05 mol/L NaOH溶液的体积,mL; V_2 为洗脱液消耗0.05 mol/L NaOH溶液的体积,mL。

1.5.4 回兑 吸附在树脂上的果酸经洗脱液洗脱后蒸发酒精进行成分分析,以澳洲青苹为参照标准,将混合果酸按比例加入富士浓缩汁中,再对富士浓缩汁进行成分分析。

2 结果与分析

2.1 不同苹果品种浓缩果汁加工过程中主要成分的分析

澳洲青苹是加工浓缩苹果汁的优良品种,为了获得与澳洲青苹同样品质的浓缩汁,对秦冠、富士和澳洲青苹浓缩汁生产过程中的主要成分进行了分

析,其结果见表 1。

表 1 不同苹果品种不同加工阶段主要成分的分析

Table 1 Main components analysis of different apple varieties in different processing stages

g/kg

品种 Variety	样品 Sample	苹果酸 Malic acid	柠檬酸 Citric acid	果糖 Fructose	葡萄糖 Glucose	蔗糖 Sucrose	Vc Vitamin C	淀粉 Starch	果胶 Pectin
秦冠 Qinguan	鲜果 Fresh fruit	3.371	1.10	55.17	32.99	2.44	13.53	12.23	14.02
	鲜榨汁 Fresh juice	1.590	0.71	55.62	25.52	0.70	8.09	10.57	10.81
	澄清汁 Clarified juice	1.350	0.65	45.13	21.79	1.49	2.86	—	—
	浓缩汁 AJC	34.60	6.40	489.00	284.20	15.40	1.82	—	—
富士 Fuji	鲜果 Fresh fruit	4.076	0.96	88.77	48.20	8.74	21.80	8.69	12.59
	鲜榨汁 Fresh juice	2.860	0.64	71.69	42.88	5.51	19.60	8.38	10.13
	澄清汁 Clarified juice	2.100	0.60	60.99	34.42	4.93	3.30	—	—
	浓缩汁 AJC	41.20	5.80	567.40	317.20	58.80	1.93	—	—
澳洲青苹 Granny Smith	鲜果 Fresh fruit	6.323	1.32	63.21	32.25	20.20	29.11	9.50	15.68
	鲜榨汁 Fresh juice	4.620	1.05	61.37	30.03	19.13	24.63	8.99	12.74
	澄清汁 Clarified juice	3.330	0.88	66.13	36.68	13.28	3.25	—	—
	浓缩汁 AJC	53.60	7.20	553.60	307.20	112.80	2.14	—	—

由表 1 可知,澳洲青苹鲜果中的苹果酸含量是富士的 1.55 倍,是秦冠的 1.88 倍;柠檬酸含量是富士的 1.38 倍,是秦冠的 1.20 倍;淀粉含量是富士的 1.09 倍,是秦冠的 0.78 倍;果胶含量是富士的 1.24 倍,是秦冠的 1.12 倍;Vc 含量是富士的 1.34 倍,是秦冠的 2.15 倍。澳洲青苹作为浓缩苹果汁加工的

优良品种,其加工品质明显优于富士和秦冠。

2.2 苹果汁脱酸条件的优化

2.2.1 脱酸树脂的选择 为了确定较优的脱酸树脂,本试验选用 8 种树脂进行果酸的动态吸附率测定,结果见表 2。

表 2 不同树脂对果酸的吸附率分析

Table 2 Acid absorption ratio comparison of different resins

树脂 Resin	吸附率/% Absorption ratio						
S-8	66.97	D380	91.12	LSA-10	21.05	LSA-20	8.30
AB-8	49.50	LSA-5	17.29	XDA-10	12.88	D392	76.98

由表 2 可知,在 8 种树脂中,AB-8、LSA-5、LSA-10、XDA-10 和 LSA-20 对果汁中有机酸的吸附率较低,D380、S-8、D392 的吸附率较高,其中 D380 对果酸的吸附率达到了 91.12%,因此,确定 D380 为苹果汁脱酸效果较好的树脂。

2.2.2 最佳脱酸条件的确定 影响树脂吸附果汁中果酸的因素很多,如温度、流速、果汁浓度及 pH 等。本研究在单因素试验的基础上,进行了 $L_9(3^4)$ 多因素正交试验^[11],主要考察温度、流速、果汁浓度 3 因素对树脂吸附率的影响,以确定最佳脱酸条件,试验结果见表 3。

由表 3 可知,A、B、C 3 个因素对试验的影响程

度依次为 $A > C > B$;最佳组合为 $A_1B_3C_1$,即温度为 25 ℃,果汁浓度为 30%,流速为 3 mL/min。

2.3 果酸洗脱条件的优化

2.3.1 洗脱剂的优选 洗脱剂的介电常数与洗脱能力有很大关系,介电常数越大,洗脱能力越强。乙醇介电常数为 26.0,水的介电常数为 81.0^[11],苹果酸、柠檬酸均易溶于水和乙醇,乙醇沸点为 78.4 ℃^[12],也易于除去,故选择水和乙醇作为洗脱剂。

本试验分别用蒸馏水及体积分数为 25%,50% 和 75% 的乙醇对被吸附的果酸进行洗脱,洗脱剂的用量为树脂的 2 倍,结果见表 4。

表 3 树脂对果汁中果酸吸附率的影响因素正交试验结果

Table 3 Orthogonal testing result on the absorption of fruit acids from apple juice

试验序号 No.	温度/℃ Temperature	果汁浓度/% Concentration	流速/(mL·min ⁻¹) Flow velocity	空列 Blank	吸附率/% Absorption ratio
	A	B	C	D	
1	1(25)	1(10)	1(3)	1	96.2
2	1	2(20)	2(6)	2	97.5
3	1	3(30)	3(9)	3	95.8
4	2(40)	1	2	3	91.3
5	2	2	3	1	85.1
6	2	3	1	2	92.0
7	3(55)	1	3	2	89.4
8	3	2	1	3	97.0
9	3	3	2	1	92.3
K ₁	289.5	276.9	285.2		
K ₂	268.4	279.6	281.1		
K ₃	278.7	280.1	270.3		
R	7	1.1	5		
因素主次 Compositor offactors	1	3	2		
最优水平 Optimum level	A ₁	B ₃	C ₁		

表 4 果酸洗脱液的选择结果

Table 4 Eluent selection of fruit acids

洗脱剂 Eluent	洗脱率/% Elution ratio	洗脱剂 Eluent	洗脱率/% Elution ratio
蒸馏水 Distilled water	10.12	体积分数 50%乙醇 Volume fraction 50% ethanol	61.51
体积分数 25%乙醇 Volume fraction 25% ethanol	45.39	体积分数 75%乙醇 Volume fraction 75% ethanol	43.83

由表 4 可知,体积分数 50%的乙醇溶液对被吸附果酸的洗脱效果最好,洗脱率可达到 61.51%。

2.3.2 果酸最佳洗脱条件的优化 影响有机酸洗脱条件的因素很多,如温度、流速、洗脱剂与树脂的体积比、洗脱次数、pH 及洗脱剂种类等。本试验以

体积分数 50%乙醇为洗脱剂,采用 L₉(3⁴)正交试验^[13]综合考察温度、流速、洗脱次数及洗脱剂与树脂体积比 4 个因素对果酸洗脱率的影响,对果酸的洗脱条件进行了优化,结果见表 5。

表 5 果酸洗脱率影响因素正交试验结果

Table 5 Orthogonal testing result on the effect factors of elution

试验序号 No.	温度/℃ Temperature	流速/ (mL·min ⁻¹) Flow velocity	洗涤次数 Elution times	洗脱剂与树脂体积比 Scale	洗脱率/% Elution ratio
	A	B	C	D	
1	1(25)	1(3)	1(1)	1(1:1)	47.64
2	1	2(6)	2(2)	2(2:1)	77.45
3	1	3(9)	3(3)	3(3:1)	61.82
4	2(35)	1	2	3	57.63
5	2	2	3	1	58.45
6	2	3	1	2	48.01
7	3(45)	1	3	2	78.90
8	3	2	1	3	56.48
9	3	3	2	1	49.94
K ₁	186.91	184.17	152.13	156.03	
K ₂	164.09	192.38	185.02	204.36	
K ₃	185.32	159.77	199.17	175.93	
R	22.82	32.61	47.04	48.33	
因素主次 Compositor offactors	4	3	2	1	
最优水平 Optimum level	A ₁	B ₂	C ₃	D ₂	

由表 5 可知, A、B、C、D 4 个因素对果酸洗脱率

的影响程度依次为 D>C>B>A;最佳组合为

A₁B₂C₃D₂,即最佳洗脱条件为:温度 25 ℃,流速 6 mL/min,洗脱 3 次,洗脱剂与树脂的体积比为 2:1。

2.4 果酸回兑的分析

以澳洲青苹浓缩汁的果酸、糖等成分构成为参照,将洗脱分离所得的果酸液蒸馏去除乙醇后,按比

例加入到以富士苹果为原料加工所得的浓缩汁中,再将果汁浓缩到相应浓度,结果见表 6。由表 6 可知,将果酸回兑后进一步经过浓缩的富士浓缩苹果汁与澳洲青苹浓缩汁进行比较,结果显示,二者的总酸、总糖、还原糖等成分基本相同。

表 6 富士浓缩汁加混合有机酸前后部分成分的分析结果

Table 6 Components analysis of Fuji apple juice concentrate after adding mixed organic acid

品种 Variety	总酸/(g·L ⁻¹) Total acid	总糖/(g·L ⁻¹) Total sugar	还原糖/(g·L ⁻¹) Reducing sugar	Vc/(mg·L ⁻¹) Vitamin C
澳洲青苹 Granny Smith	62.44	935.30	834.79	2.86
富士 Fuji	45.79	880.95	830.56	1.93
加酸富士 Acid added Fuji	61.18	881.42	830.99	2.11

3 结 论

1)本研究选择出脱酸效果较好的 D380 树脂,得出 D380 树脂的最佳果酸分离条件为温度 25 ℃、果汁浓度(以糖度计)30%、流速 3 mL/min。

2)本试验优选出洗脱效果较好的洗脱剂为体积分数 50%乙醇,确定出最佳的洗脱条件为温度 25 ℃、流速 6 mL/min、洗脱 3 次、洗脱剂与树脂体积比为 2:1。

3)以澳洲青苹浓缩汁为参照,将洗脱的果酸混合液(回收乙醇)兑入富士浓缩汁中,再将兑入果酸液的富士浓缩汁浓缩到相应的浓度,分析回兑果酸混合液后的富士浓缩苹果汁总酸、碳水化合物、Vc 等指标,结果显示其与澳洲青苹浓缩汁基本相同。

4)本试验结果表明,从低酸苹果汁中分离果酸,再回兑到中等酸度的浓缩苹果汁中,使其达到高酸浓缩苹果汁的技术要求是完全可行的。

2002,5(2):9-11.

[2] 中华全国供销总社济南果品研究院. 浓缩苹果汁中若干重要指标检测与控制[J]. 中国果蔬,2001(3):25-26.

[3] 轻工业部食品发酵工业科学研究所. GB/T12456-90 食品中总酸的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1991.

[4] 樊明涛. 食品分析与检验[M]. 西安:世界图书出版公司,1998.

[5] 四川医学院卫生系,上海市食品卫生监督检验所. GB/T50009.7-1985 食品中还原糖的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1985.

[6] 大连轻工业学院,华南理工大学,西北轻工业学院,等. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994.

[7] 卫生部食品卫生监督检验所. GB/T5009.9-1985 食品中淀粉的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1985.

[8] 轻工业部食品发酵工业科学研究所. GB12143.1-89 软饮料中可溶性固形物的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1990.

[9] 杨祖英. 食品检验[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[10] 黄伟伸. 食品分析与检验[M]. 北京:中国轻工业出版社,1989.

[11] 徐怀德. 天然产物提取工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2006.

[12] 傅建熙. 有机化学[M]. 西安:世界图书出版公司,1997.

[13] 袁志发,周静芋. 试验设计与分析[M]. 北京:高等教育出版社,2000.

[参考文献]

[1] 高彦祥,李绍振. 中国果蔬加工技术与标准[J]. 饮料工业,