

啤酒糖浆的膜分离浓缩研究

肖凯军,王 新

(华南理工大学轻工与食品学院轻化工所,广东广州 510640)

摘 要:应用超滤-反渗透膜分离系统对啤酒糖浆进行浓缩实验,并研究了膜分离系统对啤酒糖浆品质的影响。结果表明,该系统可使啤酒糖浆中的大分子物质以及悬浮物基本脱除,处理后啤酒糖浆的可溶性固形物含量 75.28°Bx,透光率 96.05%,电导率 0.66ms/cm,分离效率 87%,浓缩比 2.22,大大改善了啤酒糖浆的品质。

关键词:超滤膜,反渗透膜,啤酒糖浆,分离浓缩

Study on membrane separation of beer syrup

XIAO Kai-jun, WANG Xin

(Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Ultrafiltration (UF)-reverse osmosis (RO) system was used to separate beer syrup and the effect of the membrane system on the quality of beer syrup was studied. According to the experiments, the system could remove the macro-molecule impurity and suspension basically and the soluble solids, transmittance, conductivity, separation and concentration ratios could achieve 75.28° Bx, 96.05%, 0.66ms/cm, 87%, 2.22 respectively and improve the quality of beer syrup greatly.

Key words: ultrafiltration membrane; reverse osmosis membrane; beer syrup; membrane separation

中图分类号: TS262.5

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2009)09-0180-04

啤酒糖浆是啤酒生产辅料之一,直接影响啤酒质量和成本^[1]。啤酒生产中的糖浆主要有两种类型^[2]:一种是以纯玉米淀粉为原料生产的糖浆,例如麦芽糖浆、高麦芽糖浆、果葡糖浆、低聚糖浆等;另一种是以大麦为主要原料,以玉米淀粉或玉米作为辅助原料,通过添加各种酶制剂使大麦分解,再浓缩精制而成的糖浆。主要根据使用目的和对啤酒质量的要求来选择糖浆。为了满足工业需求,获得高浓度的啤酒糖浆,传统工艺是对啤酒糖浆进行真空减压浓缩,即经精制处理的糖液与可溶性氮源混合均匀后,在真空 80kPa 下浓缩获得高浓度的啤酒糖浆^[3]。膜分离技术是采用高分子膜以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和浓缩的技术^[4],与其它传统的分离方法相比,膜分离过程不需要加热,可防止热敏物质失活、杂菌污染,无相变,能集分离、浓缩、提纯、杀菌等工序为一体,分离效果好,避免了加工中的热过程,较完整地保留了啤酒中的各种营养成分^[5]。本文采用超滤-反渗透二级分离浓缩的工艺对啤酒糖浆(以

优质玉米淀粉为原材料)进行分离浓缩,探讨了膜分离系统对啤酒糖浆的可溶性固形物的含量、透光率、电导率、浓缩效率的影响,为啤酒糖浆的浓缩提供了一种新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

啤酒糖浆 由广州双桥股份有限公司提供,其理化指标为:pH 4.28、可溶性固形物含量 33.7°Bx、透光率 60.8%、电导率 0.4ms/cm。

高温超滤膜分离中试设备 截留分子量 6000,膜材料(PES 钛合金),广州洁圣膜技术有限公司;超高压反渗透膜分离中试设备 截留分子量 100,膜材料(聚酰胺),美国陶氏(DOW);WAY-2S 型阿贝折光仪 上海精密科学仪器有限公司;Cond7100 型电导仪 上海精密仪器仪表有限公司;PHS-3C pH 计 上海雷磁仪器厂;ETT-0682 透光率计 深圳市拓克科技有限公司。

1.2 测定方法

1.2.1 膜渗透通量(R)的测定^[6] 一定操作下,糖浆通过膜的透过液体积为 Q,所需的时间为 T,膜渗透通量可用单位时间通过单位面积 S 的透过量表示:

$$R = Q/S \times T$$

1.2.2 分离效率(K)的计算 分离重量为 M_1 的糖浆,经过高温超滤膜分离后,糖浆透过液的重量为 m_1 ,则分离效率可用透过液占原液中的比重来衡量:

$$K = m_1/M_1 \times 100\%$$

收稿日期:2008-12-15

作者简介:肖凯军(1969-),男,博士,教授,从事膜材料的制备及其应用研究。

基金项目:2007 国家 863 计划重点项目(2007AA100405);2007 年粤港关键领域重点突破项目(2007Z1-E6011);广州市科技成果推广项目(2006C13G0011)。

1.2.3 浓缩比(C)的计算 浓缩重量为 M_2 的糖浆, 经过反渗透膜后, 糖浆浓缩液的重量为 m_2 , 则浓缩比可用以下公式来表示:

$$C = M_2 / m_2$$

1.2.4 可溶性固形物含量 采用折光法。

1.2.5 透光率及导电率 直接采用透光率计及电导仪测定。

1.3 处理工艺

1.3.1 超滤膜分离 采用超滤膜对啤酒糖浆原液进行分离, 主要从两个角度考虑: 节能, 糖浆出来温度较高, 可直接进膜; 工艺需要, 高温时糖浆的粘度降低便于分离。采用分离温度为 70°C , 压力为 16kPa 条件下处理 50min , 主要除去啤酒糖浆中的悬浮物和大分子胶体物质。其工艺流程图见图 1。

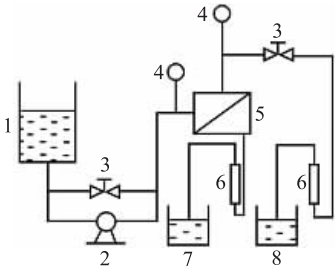


图1 高温超滤膜分离流程示意图

- 1.料液槽;2.压力泵;3.压力调节阀;4.机械压力表;
5.超滤膜组件;6.流量计;7.透过液槽;8.浓缩液槽

1.3.2 超高压反渗透膜浓缩 采用超高压反渗透膜对超滤膜透过液进行浓缩, 在温度为 50°C , 压力为 8MPa 条件下处理 45min , 其浓缩液即为纯度较高的啤酒糖浆, 其透过液为水分及部分醇。其工艺流程见图 2。

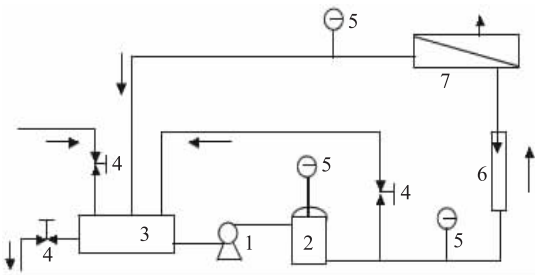


图2 超高压反渗透膜浓缩流程示意图

- 1.压力泵;2.缓冲罐;3.储液罐;4.阀门;
5.机械压力表;6.流量计;7.反渗透膜组件

2 结果与分析

2.1 超滤膜分离(一级分离)

2.1.1 超滤膜分离时间对膜渗透通量的影响 实验考察了膜渗透通量随时间变化和膜通量衰减过程。控制超滤膜分离的操作压力为 16kPa , 物料温度恒定在 70°C , 以全循环的方式分离啤酒糖浆原液, 即对啤酒糖浆进行一级分离, 计算不同时间膜的瞬时通量。

采用超滤膜分离啤酒糖浆, 在开始的 $10\sim 20\text{min}$ 内, 膜的渗透通量逐渐下降, 随着分离时间的延长, 下降趋势变缓慢; 在分离过程的后期, 又下降较为明显。这是由于用超滤膜分离时, 由于开始时膜面清洁, 膜的渗透通量很大; 随着分离的进行, 大分子杂

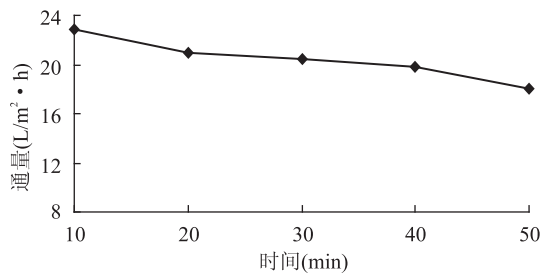


图3 膜渗透通量随时间变化过程

质及悬浮物吸附在膜表面, 从而引起膜通量急剧下降; 后期则是由于“浓差极化”现象显著, 导致膜的通量急剧下降。但是从整体上看, 膜通量在处理的 50min 之内变化幅度不大, 从 $22.8\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 下降到 $18\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 有稳定的连续运行能力。

2.1.2 超滤膜分离时间对可溶性固形物含量的影响

采用超滤膜分离啤酒糖浆, 其透过液中可溶性固形物的含量是检测分离性能的一项重要指标。实验控制压力为 16kPa , 物料温度恒定在 70°C , 以全循环的方式分离初始浓度为 33.70°Bx 的原液, 测定不同时间透过液中可溶性固形物的瞬时含量, 其结果见图 4。

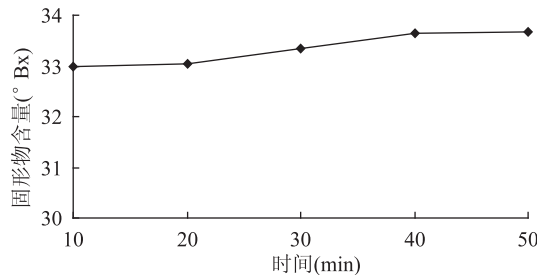


图4 透过液中固形物含量随时间变化过程

由图 4 可知, 随着分离过程的进行, 啤酒糖浆透过液中的可溶性固形物含量开始变化较小, 到中期显著升高, 而到后期变化又较为平稳。这是因为开始时, 膜面清洁, 大分子杂质被完全截留, 透过液中固形物含量稳定; 中期时, 由于“浓差极化”现象越来越明显, 透过膜进入透过液的大分子物质含量有所增加, 从而导致透过液中可溶性固形物含量升高较快; 到后期透过液中的可溶性固形物含量接近原液, 故变化趋于平缓。在分离的整个过程中, 透过液中可溶性固形物含量由 33.00°Bx 上升到 33.66°Bx , 说明透过膜进入透过液的杂质含量较少。

2.1.3 超滤膜分离时间对透光率的影响 透光率是检测啤酒糖浆品质的重要指标之一, 实验考察了超滤膜透过液透光率随时间的变化趋势, 取不同时间超滤膜的透过液, 在 pH 为 4.4 , 温度为 25°C 下测其透光率, 其变化过程见图 5。

由图 5 可知, 透过液的透光率明显高于原液的透光率, 随着分离过程的进行, 透过液的透光率缓慢下降, 到后期下降幅度有所增加。这主要是因为透过液中的色素和杂质都会对透光率造成影响。采用超滤膜对啤酒糖浆进行分离, 截留了大部分色素, 与原液相比, 透过液的透光率大幅度提高, 色泽也明显变浅; 但是随着分离的进行, 料液浓度越来越高, 色素透过膜进入透过液的含量不断增高, 同时通过膜

表1 膜设备效能评价

	固形物含量(°Bx)	pH	透光率(%)	电导率(ms/cm)	分离率K(%)	浓缩比C
原液	33.7	4.28	60.8	0.4		
超滤透过液	33.4	4.4	96.7	0.38	87	
反渗透浓缩液	75.28	4.48	96.05	0.66		2.22

进入透过液的杂质也不断增多,从而使透过液的透光率有所下降;当分离过程进行到后期,“浓差极化”现象加剧,透光率下降更为明显。虽然随着分离过程的进行,透过液的透光率有所下降,但是与原液相比透光率从原液的60.8%上升到96.5%以上,说明超滤膜对啤酒糖浆有很强的分离性能,截留了大部分的色素和悬浮物质。

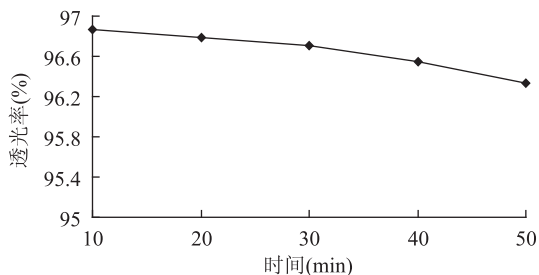


图5 透光率随时间变化过程

2.1.4 超滤膜分离时间对透过液电导率的影响 电导率表示溶液导电荷的能力,与其中的导电物质有关。实验在pH为4.4,温度为25℃条件下,考察超滤膜透过液电导率随时间变化的规律,测定不同时间透过液的电导率。

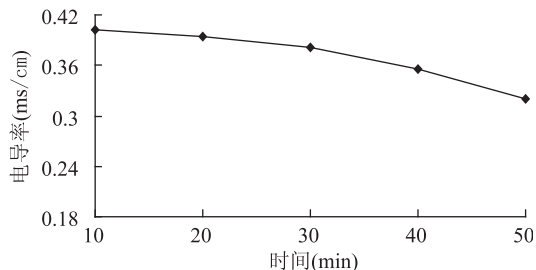


图6 透过液电导率随时间变化过程

由图6可知,超滤膜透过液的电导率随时间变化而有所降低,开始较为平缓,后期有所加剧,这主要是因为电导率与糖浆中的还原糖含量具有良好的关联性^[7]。在分离过程的初期,透过液中可溶性固形物的含量比较稳定,即透过液中还原糖的含量变化较小,从而透过液电导率变化较为平缓;随着分离的进行,料液中还原糖的含量降低,大分子物质及悬浮物的含量增加,再加上“浓差极化”现象,导致透过膜进入透过液中的还原糖含量下降较快,从而导致电导率有所下降。但从整体上考察,电导率始终维持在0.3~0.4ms/cm之间,说明透过液中的还原糖含量虽然有所下降,但是整体下降的幅度不大。

2.2 反渗透膜浓缩(二级分离)

经过超滤膜分离后,除去了糖浆原液中的大部分悬浮物及大分子物质,所得的透过液即为较澄清的糖浆,为了满足工业的需求,采用反渗透膜对其进行浓缩;其浓缩液即为高浓度的糖浆,而透过液为水和部分醇。

采用反渗透膜在压力为8MPa,pH为4.4,温度恒

定在50℃下对超滤膜透过液以全循环方式进行浓缩,并检测其浓缩液的各种指标,结果如下:感官指标:呈粘稠状透明液体,无肉眼可见杂质,色泽微黄,甜味温和纯正、无异味;理化指标:固形物含量:75.28°Bx,pH:4.55,透光率:96.05%,电导率:0.66ms/cm。

2.3 膜二级分离对浓缩啤酒糖浆的总体影响

由表1可见,超滤-反渗透膜系统对啤酒糖浆具有较强的处理能力,糖浆经过分离浓缩后,可溶性固形物的含量由33.7°BX上升到75.28°BX;透光率也有大幅度上升,由60.8%上升到93.20%。使用超滤膜分离时,分离效率达87%,使用反渗透膜浓缩时,浓缩比为2.22,在获得高浓度的同时保持了其风味特性,并且反渗透膜的透过液可在工业上回收利用。

2.4 膜分离浓缩设备的清洗与维护

随着分离、浓缩时间的延续,吸附作用使膜分离浓缩能力下降,甚至堵塞膜面,直接导致膜通量的下降^[8]。因此,在每批物料处理完毕后需要对膜进行清洗。清洗步骤如下^[9]:排出浓缩液,清水冲洗系统;用适量5%的NaOH溶液于50℃下循环清洗30min后排出;用复合清洗剂继续清洗45~60min后排出;用清水洗至中性。

3 结论

本文旨在探讨采用超滤-反渗透膜分离系统对啤酒糖浆分离浓缩的效果,实验表明:超滤膜在压力为16kPa,pH为4.4,温度为70℃条件下进行分离,反渗透膜在温度为50℃,压力为8MPa条件下进行浓缩,分离浓缩效果较好,具有工业可行性;除此之外此系统还存在以下优势:在超滤膜分离过程中,料液的通量随时间而减少的趋势并不严重,透过液的流量随时间变化较少,分离效率达到87%;浓缩效率是使用膜分离浓缩的关键性指标,本实验采用超滤膜和反渗透膜二级分离的方法对料液进行浓缩处理,浓缩比达到2.22;此工艺具有简单、产品浓缩率高、质量好、运行费用低、保持了啤酒糖浆的风味等优点,可显著提高企业的经济效益和产品的市场竞争力。

参考文献

- [1] 邹东恢,侯美玉.啤酒专用糖浆的研究与应用[J].食品工业,2005(4):9.
- [2] 王海明,丁长河.糖浆在啤酒行业中的应用[J].酿酒科技,2004(3):58-60.
- [3] 赵云财.啤酒专用糖浆的生产[J].酿酒,2004,31(2):59-60.
- [4] 邓成萍,薛文通,孙晓琳,等.超滤在大豆多肽分离纯化中应用[J].食品科学,2006(10):192-194.
- [5] 顾香玉,张晓云.膜技术在啤酒生产中应用研究[J].酿酒,2007,33(4):95.

大豆异黄酮苷元 β -环糊精微胶囊的 制备和鉴定

李彦军,毛跟年,马小燕

(陕西科技大学生命科学与工程学院,陕西西安 710021)

摘 要:采用分子包埋法制备大豆异黄酮苷元 β -环糊精微胶囊,考察芯材与壁材摩尔分子配比、作用温度、作用时间等工艺参数对微胶囊包埋率的影响,优化制备工艺条件,并用紫外光谱、红外光谱等方法进行鉴定和检测。结果表明:在芯材与壁材摩尔比为 1.5:1、包埋温度为 30℃、包埋时间为 3h 时,微胶囊形态完好,包埋率达 96.21%,在水中的溶解度有明显的改善。

关键词:大豆异黄酮苷元,微胶囊, β -环糊精

Preparation and characterization of microcapsule of soybean isoflavones aglycon with β -cyclodextrin

LI Yan-jun, MAO Gen-nian, MA Xiao-yan

(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The microcapsule of soybean isoflavones aglycon with β -cyclodextrin was prepared by paste method and characterized by UV, IR, etc. With a simple factor investigation and a orthogonal design, the preparation procedures was investigated. The best experiment conditions can be found as follows: the package gathers temperature 30℃, the ratio of core material and wall material 1.5:1, package time 3h. The average inclusion rate of the microcapsule could reach 96.21%, and the water-solubility of microcapsule was greater than that of aglycon.

Key words: soybean isoflavones aglycon; microcapsule; β -cyclodextrin

中图分类号: TS201.2

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2009)09-0183-03

大豆异黄酮苷元是大豆异黄酮存在的一种游离形式,近几年证实具有特殊的生物效能,如参与植物生长调节活动以及对人体发挥有益的生理调节作用等^[1-7],但是该类化合物水溶性及油溶性较差,且具有强烈的苦涩性,极大地限制了其在食品和药品中的应用。因此对大豆异黄酮苷元进行结构改造,改善其溶解度和药效已引起人们的广泛关注。 β -环糊精在食品和医药方面常常用于改善溶解度和稳定性,以增强其生物利用度。本课题组以普通市售大豆异黄酮为原料,酶水解法制备高活性大豆异黄酮苷元,采用分子包埋法以 β -环糊精为壁材对大豆异黄酮苷元进行包埋,制备大豆异黄酮苷元分子微胶囊,旨在开创一种大豆异黄酮新的应用方式,以提高

其应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

大豆异黄酮苷元 发酵法自制;大豆苷元、染料木素标准品 陕西慧科生物制品有限公司; β -环糊精 市售分析纯;其它试剂 均为分析纯。

UV-1800 型紫外可见分光光度计 北京瑞利; VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪 德国 BRUKER; XSP-8CA 型三目生物显微镜 重庆光电。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆异黄酮苷元含量标准曲线的测定方法^[8]

精密称取大豆苷元及染料木素标准品各 5mg,分别置于 50mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容。依次量取大豆苷元标准溶液,分别配成 1、2、3、4、5、6 μ g/mL 一系列浓度。在波长 248.9nm 下,测定吸光度,绘制大豆苷元标准曲线,得大豆苷元标准曲线回归方程: $C(\mu\text{g/mL})$

收稿日期: 2008-12-26

作者简介: 李彦军(1981-),男,工程师,研究方向: 功能性食品研究开发。

[6] 郑必胜,金江涛.纳滤浓缩西番莲果汁的研究[J].现代食品科技,2008,24(3):244.

[7] 赵涤飞,赵长新,窦少华,等.啤酒发酵过程电导率在线监测的初步研究[J].酿酒,2004,31(5):57-59.

[8] 王湛,周肿.膜分离技术基础(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2006:108-109.

[9] 肖光耀,刘文悦,李华才,等.大豆多肽酶解液膜分离浓缩工艺[J].湖北农业科学,2007,46(4):625-627.