

用反渗透法浓缩蘑菇预煮液的初步研究

高福成 杨方琪 童群义

(无锡轻工业学院)

(四川轻化工学院)

摘要 本文主要探索了用反渗透法浓缩蘑菇预煮液时,其温度、压力、pH、预处理等因素对反渗透器透水速度的影响,发现温度、压力对透水速度影响甚大,并利用回归方法建立了透水速度随温度、压力变化的经验方程。

关键词 反渗透;蘑菇预煮液;渗透液;浓缩

0 前言

蘑菇罐头是我国食品行业主要出口创汇产品之一,在蘑菇罐头的生产过程中,必然会生产蘑菇预煮液。我国每年生产蘑菇罐头 15—20 万吨,约产生 1.5—2.0 万吨的蘑菇预煮液。经分析可知蘑菇预煮液中含可溶性固形物达 2.5%(见附表 1),其中含总氮达 0.1298g/100ml,可溶氮达 0.1267g/100ml,除含必须氨基酸外还含有一些稀有的氨基酸(附氨基酸分析表 2 图谱 1,2)。含总磷 0.0327g/100ml,分析所含的游离核苷酸以鸟苷酸和腺苷酸为主,甘露糖醇是蘑菇预煮液中的主要糖类,还有少量的尿苷酸和脑苷酸以及各种风味成分及一些主要的微量元素(见附图 3 及附表 3,4)。若以 2.5%的固形物计,则蘑菇预煮液中的总固形物每年约有 375—500t。如能将其收回,显然具有重大的经济价值。

国内有些厂家曾将蘑菇预煮液直接或间接加热蒸发浓缩后制成蘑菇酱油和健肝片,但由于成本太高而无法推广。目前罐头厂的蘑菇预煮液基本上是直接排放,不仅使大量有用物质白白流失,而且还造成了环境污染。

自从 Loeb 和 Sonirajan^[1]于 1960 年制备了第一张高通量、高分离率的醋酸纤维素反渗透膜以来,膜分离技术引起了世界各国的重视,许多国家都对其进行理论和推广应用研究。我国于 1966 年起也开始研究反渗透膜。20 多年来,反渗透技术以其简化生产工艺、提高产品质量、回收有用物质、降低生产成本等优点得到重视和发展。如今,它已成为一种重要的化工分离方法而被广泛应用于海水和苦咸水淡化、工业污水净化、食品和发酵工业的浓缩等许多领域^[4,5,6]。1984 年 Kerr^[2]首先用反渗透法对蘑菇预煮液进行了浓缩实验,1986 年 Been Hung Chiang^[3]报道了将超滤作为反渗透前的预处理和反渗透组合起来浓缩蘑菇预煮液的好方法,但在国内尚未见到用膜分离法浓缩蘑菇预煮液的研究报道。为此,本研究集中探讨

收稿日期:1991-05-07

了用反渗透法浓缩蘑菇预煮液的可行性。经试验表明在合理选择反渗透工艺参数下,将100kg含2.5%可溶性固形物的蘑菇预煮液经过约10h的反渗透操作后,可得到18%的浓缩蘑菇预煮液10.5kg,回收率达75.6%,浓缩液中游离氨基酸含量达4.2g/100ml,而透过液中仅存0.03g/100ml。

1 试验材料和方法

1.1 试验原料

本试验所用的蘑菇预煮液是原上海梅林罐头厂无锡分厂提供的。蘑菇原料来自淮阴,是双孢蘑菇,用夹层开口锅预煮。每200kg水可煮600kg蘑菇(分三批),预煮时添加1‰的柠檬酸,预煮温度为100℃,时间为10min。

1.2 超滤装置及超滤工艺流程

采用无锡化工研究设计院制造的外压管式超过滤设备,有7根膜管,总膜面积为0.5m²,膜为二醋酸纤维素外压管式膜,截留分子量为20000。超滤工艺流程见图1。

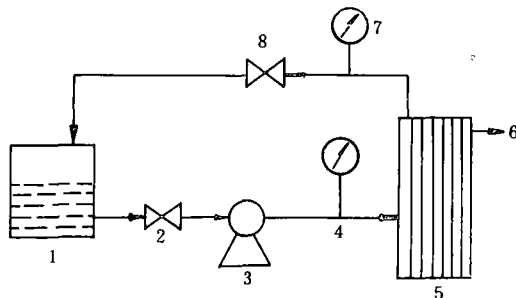


图1 超滤工艺流程

1. 料液贮槽 2. 进口阀 3. 进料泵
4. 进口压力表 5. 超滤器组件 6. 清汁出口
7. 出口压力表 8. 出口阀

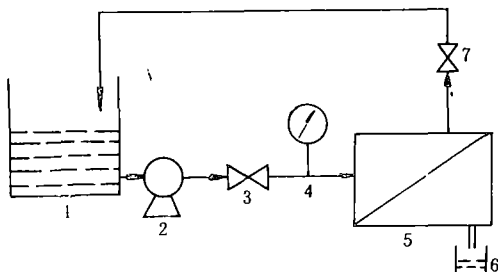


图2 反渗透工艺流程示意图

1. 料液贮槽 2. 高压泵 3. 进口高压阀门
4. 进口压力表 5. 反渗透组件 6. 透过液贮槽
7. 出口高压阀门

1.3 反渗透设置与反渗透工艺流程

采用常熟膜分离技术实验厂生产的CQM型内压管式反渗透器,有12根膜管,总膜面积为1m²,膜为二醋酸纤维素膜,脱盐率超过85%。反渗透工艺流程见图2。

1.4 分析方法

可溶性固形物的测定:用阿贝折光法测定。

反渗透透水速度的测定:采用量筒、秒表测定。

灰分的测定:用称量法测定。

总氮的测定:用改良式凯氏定氮法测定。

氨基酸的测定:用氨基酸自动分析仪测定。

总磷的测定:用钼蓝比色法测定。

脂肪的测定:用索氏提取法测定。

糖的分析:用高效液相色谱法分析。

核苷酸的分析:用纸电泳法分析。

风味成分的分析:用色谱—质谱联用仪分析。

微量元素的测定: 用原子吸收光谱法测定。

2 反渗透工艺的结果与讨论

2.1 反渗透膜的压密曲线

在完全没有污染的情况下, 用去离子水进行反渗透实验, 得到反渗透透水速度 (J_v) 随时间 (t) 变化的一组数据经作图可知为一直线, 如图 3。从图 3 可以看出, 在上述操作条件下, 反渗透的透水速度随时间延长略有减小, 这是因为在一定压力下, 反渗透膜会逐渐被压密所致, 由计算机回归^[8]可得到该直线的方程为 $J_v = -0.06t + 339.5$, 故压密曲线的斜率为 $m = -0.06$ 。

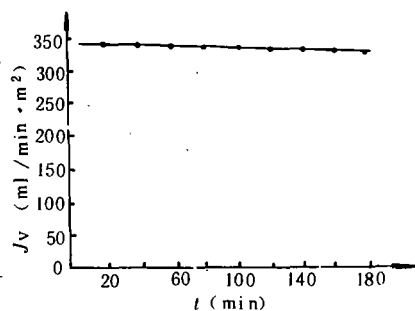


图 3 反渗透膜的压密曲线

操作条件: $\text{pH} = 6, T = 45^\circ\text{C}, p = 33\text{kg}/\text{cm}^2$

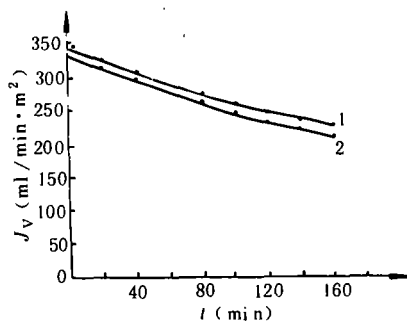


图 4 超滤预处理对反渗透透水速度的影响

1. 经过超滤预处理 2. 未经超滤预处理

操作条件: $\text{pH} = 6, T = 45^\circ\text{C}, p = 35\text{kg}/\text{cm}^2$

2.2 预处理对反渗透透水速度的影响

首先将蘑菇预煮液用 4 层纱布过滤, 以除去蘑菇碎片、絮状沉淀物等, 以避免反渗透膜的膜孔堵塞, 延长膜的使用寿命。然后进行实验。比较经过超滤预处理及不经过超滤预处理对反渗透透水速度的影响, 如图 4。从图 4 可以看出超滤处理对反渗透透水速度的影响不明显。这是因为在蘑菇预煮液中蛋白质等大分子物质的含量较低 (见附表 1), 在反渗透操作时, 膜污染现象不很严重的关系。如果长期运行, 这种污染是不可忽视的。Been Hung Chiang 认为^[3], 用板框式反渗透器浓缩蘑菇预煮液时, 超滤处理是必须的。然而在本实验中, 由于采用的是管式反渗透器, 膜孔不易堵塞, 且管式膜可以很方便地采用海绵球清洗。因此从简化工艺、减少投资出发, 采用管式反渗透器进行浓缩, 定时清洗膜面就可不需要经过超滤预处理步骤。

2.3 压力对反渗透透水速度的影响

将温度、 pH 恒定, 测定透水速度和压力的关系, 可得一条直线, 如图 5。直线的回归方程^[8]为: $J_v = 8.20p - 39.78$, 相关系数 $r = 0.998$ 。将上述方程变形可得: $J_v = 8.20(p - 4.85)$, 与公式 $J_v = k(\Delta p - \Delta \pi_m)$ ^[7] 比较, 可知透水系数: $k = 8.20\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kg}/\text{cm}^2$, 膜两侧附近的渗透压差 $\Delta \pi_m = 4.85\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

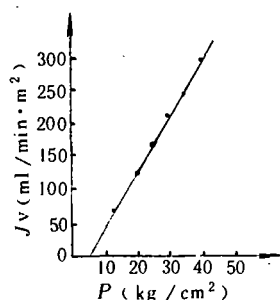


图 5 压力对反渗透透水速度的影响

操作条件: $T = 30^\circ\text{C}, \text{pH} = 6$

2.4 温度对反渗透透水速度的影响

将压力恒定,测定不同温度下的透水速度,也得到一条直线,见图6.直线的回归方程为: $J_v = 2.267T + 52.6$, 相关系数 $r = 0.984$.

由此可知,在膜允许的温度范围内,透水速度 J_v 随温度的升高而增大。

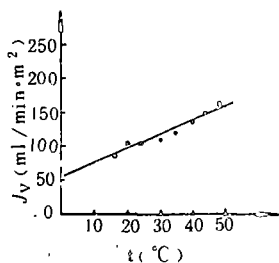


图6 温度对反渗透透水速度的影响

操作条件: $p = 20 \text{ kg/cm}^2$, $\text{pH} = 6$

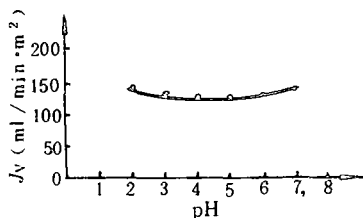


图7 pH对透水速度的影响

操作条件: $T = 34^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ kg/cm}^2$

2.5 pH对透水速度的影响

在膜允许的pH范围内,测定了透水速度与pH的关系,见图7.由结果可见,pH对透水速度的影响不显著,在pH4—5时,透水速度较小,这可能是因为其中的少量蛋白质在等电点沉淀,堵塞了膜孔所致。

2.6 反渗透透水速度随时间的变化

将操作条件恒定,测定不同时间的透水速度 J_v , 得到一条 J_v 随时间变化的曲线,如图8.

由图8可知:随着操作时间的延长,反渗透的透水速度会逐渐下降,这是因为膜的压密、浓差极化和污染等原因所造成。为此可通过增大膜面流速,以增大溶液在流动中的骚动;提高料液温度,使粘度减小而扩散系数增加;用清洗的办法来解决膜面污染等,使增加透水速度。

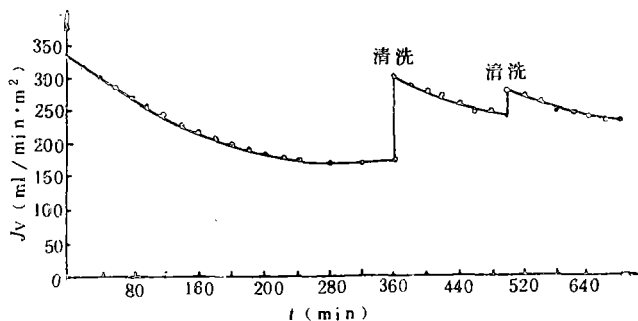


图8 透水速度随时间的变化

操作条件: $\text{pH} = 6$, $T = 45^\circ\text{C}$, $p = 35 \text{ kg/cm}^2$

2.7 反渗透透水速度随温度和压力的变化

由以上试验结果可知:温度和压力是影响反渗透透水速度的两个主要操作参数。为考察温度和压力同时变化对反渗透透水速度的影响,特作以下实验:在不同温度(30、35、40、45 $^\circ\text{C}$)下分别测定不同压力(20、25、30、35 kg/cm^2)下的透水速度 J_v , 结果如表1.

由表1数据可以得到反渗透透水速度随温度和压力变化的回归方程(二次多项式回归方程^[8])

表1 反渗透透水速度随温度、压力变化的实验数据(ml/min·m²)

	20(kg/cm ²)	25(kg/cm ²)	30(kg/cm ²)	35(kg/cm ²)
30(℃)	114	156	194	226
35(℃)	120	160	198	238
40(℃)	124	164	204	248
45(℃)	132	170	210	252

$$J_v = 0.15T + 6.42P + 0.0392T \times P - 40.78$$

由于本实验进行的时间较长,膜的压密、浓差极化、膜面污染等因素可能会对透水速度有一定的影响,因此在实验时还记录了相应的时间,在数据处理时,可根据透水速度随时间的变化进行修正。

表2 T、P影响下反渗透透水速度随时间变化的修正数据(ml/min·m²)

	20(kg/cm ²)	25(kg/cm ²)	30(kg/cm ²)	35(kg/cm ²)
30(℃)	118	163	205	240
35(℃)	137	179	219	260
40(℃)	152	193	234	280
45(℃)	167	208	249	293

由以上数据可以得到修正后的反渗透透水速度随温度和压力变化的回归方程式为

$$J_v = 3.186T + 8.306P - 141.8$$

可以看出,反渗透的透水速度随温度和压力的增加而增加。实际上,反渗透膜对温度和压力的承受能力有一定的限度,它与膜材料的性质有关。对于本实验所用的醋酸纤维素而言,温度不宜超过60℃,压力不宜超过45kg/cm²。在长期运行时,为安全起见,温度高、醋酸膜易水解,温度宜在50℃以下,以30℃为最佳。压力宜在40kg/cm²以下操作。本试验条件选择了45℃、35kg/cm²,这对以后的扩大试验有一定的参考价值。当然如有耐高温的膜材料,对于提高透水速度及保持浓缩液的品质将更为有利。

经过试验,可以认为:对本实验所使用的内压管式醋酸纤维素膜来说,使用水洗和海绵球清洗是最简便有效的方法。

3 结 论

a. 利用反渗透技术可对蘑菇预煮液中营养成分进行有效地回收。在本实验条件下,100kg固形物为2.5%的蘑菇预煮液,经过近10h的反渗透操作后,可得到18%(可溶性固形物含量)的浓缩液10.5kg,回收率为75.6%,透过液的固形物含量为0—0.03%。从分析游离氨基酸的含量可知:在浓缩液中为4.2g/100ml,透过液中仅有0.03g/100ml,用反渗透法浓缩蘑菇预煮液是有发展前途的。

b. 从温度、压力、pH、预处理等因素对反渗透透水速度的影响中发现:温度、压力对透水速度的影响甚大,利用回归方法建立的透水速度随温度、压力变化的经验方程可作为选择工艺技术参数参考。

4 附 录

附表 1 蘑菇预煮液中的主要可溶性成分(g/100ml)

分析项目	固形物	灰分	总氮	三氯醋酸可溶氮	蛋白质	总磷	无机磷	有机磷	脂肪	溶液 pH
结果	2.5	0.2430	0.1298	0.1267	0.0031	0.0327	0.0047	0.0280	0.010	6.0

附表 2 蘑菇预煮液中的氨基酸

氨基酸名称	游离氨基酸 (mg/100ml)	水解氨基酸 (mg/100ml)	氨基酸名称	游离氨基酸 (mg/100ml)	水解氨基酸 (mg/100ml)
ASP	16.96	57.02	ILE	12.64	23.20
THR	64.96	23.68	LEU	17.80	25.58
SER	27.84	31.76	TYR	8.72	12.66
GLU	115.28	323.32	PHE	9.60	13.46
PRO	102.80	102.80	HIS	4.68	8.22
GLY	22.24	49.08	TRP	—	—
ALA	116.68	118.26	LYS	27.00	18.82
CYS	18.48	14.70	ARG	15.96	28.40
VAL	21.60	26.00			
MET	7.76	10.70	总和	606	887.66

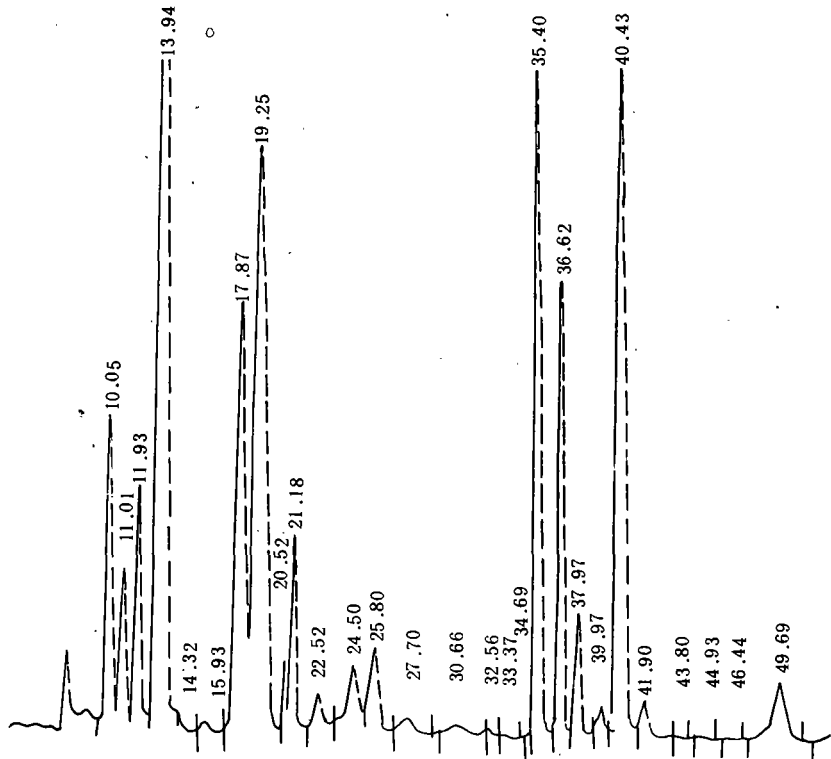
附表 3 蘑菇预煮液的风味成分

编号	名 称	相对含量(%)	编号	名 称	相对含量(%)
1	己醇	1.36	11	己基癸烷	3.09
2	3-辛酮	0.35	12	苯甲醇	42.89
3	甲基吡嗪	0.35	13	(未知)	2.96
4	5-甲基-1-庚烯	4.77	14	(未知)	2.21
5	3-辛醇	3.73	15	辛酸	0.50
6	1-辛烯-3-醇	1.98	16	(未知)	0.58
7	2-呋喃甲醛(糠醛)	3.06	17	(未知)	1.42
8	苯甲醛	0.93	18	十二碳酸	0.32
9	2-辛醇	0.61	19	2-戊基癸酮	1.33
10	4-十一酮	4.83			

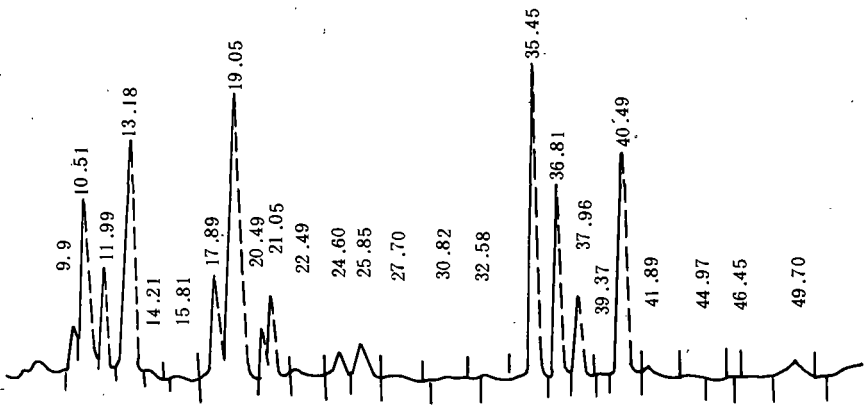
蘑菇预煮液中相对含量最高的成分是苯甲醇,而在新鲜蘑菇中常见的八碳化合物只测出 4 种,且含量均很低,3-辛酮只有 0.35%,3-辛醇只有 3.73%,1-辛烯-3-醇只有 1.98%,2-辛醇只有 0.61%,可能是因为八碳化合物在预煮过程中挥发掉了。

附表 4 蘑菇预煮液中的微量元素

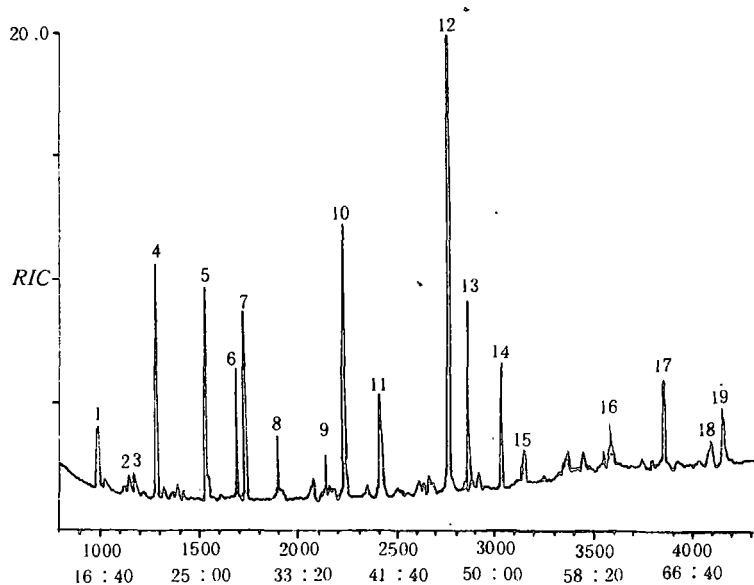
K	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Mn	Co	Cu
137.50	73.75	18.10	16.20	0.85	0.40	0.20	—	1.20



附图 1 蘑菇预煮液水解氨基酸图谱



附图 2 蘑菇预煮液中游离氨基酸图谱



附图3 蘑菇预煮液中风味物质色谱—质谱分离图谱

参 考 文 献

- 1 Michaelis A S, Miecka R J Phys Chem, 1961;65;1765.
- 2 Keer H, Wiley R C and Shen M J. Presented at 44th Annual Meeting of the Inst of Food Tech, Anaheim, CA, 1984; 10-13
- 3 Been Huang Chiang et al. J food Sci, 1986;(3):608
- 4 Goldsmith R L, Stawiariski M M 3rd Natl Symp on Food Processing. AIChE Symp. Ser, 70,13,514
- 5 Blatt W F et al. Science, 1965;150,244
- 6 Closset G P et al. Biotech and Bioeng, 1974;16,2
- 7 无锡轻工业学院,天津轻工业学院合编.食品工程原理(下).轻工业出版社,1985
- 8 中科院数学研究所数理统计组编.回归分析方法,科学出版社,1974

A Fundamental Study on the Concentration of Mushroom Blanch Water by Using Reverse Osmosis Method

Gao Fucheng

Yang Fangqi

Tong Qunyi

(Wuxi Inst. of Light Ind.)

(Sichuan Inst. of Light Ind. & Chem. Ind.)

Abstract In this paper, the recovery of nutritious substance from mushroom blanch water by reverse osmosis is approached. The effect of temperature, pressure, pH, pretreatment on permeate flux is discussed. It was found that temperature and pressure had great influence on permeate flux, and then an empirical equation between permeate flux and temperature, pressure was established by regression analysis.

key words Reverse osmosis; Mushroom blanch water; Permeate flux; Concentration