

Автореферат
Б.46

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

147

На правах рукописи

БЕНАМАРА САЛЕМ

УДК 66.067.38: 664.03

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ПРОЦЕССА
ПОНИЖЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ АПЕЛЬСИНОВОГО
СОКА

Специальность 05.18.13 - технология консервированных
пищевых продуктов

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Одесса - 1989


Работа выполнена в Одесском технологическом институте
пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова

- Научный руководитель - доктор химических наук, старший
научный сотрудник В.Н.Голубев
- Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор Н.М.Корольков
- кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
С.Ф.Пономаренко
- Ведущая организация - Всесоюзный научно-исследователь-
ский и экспериментально-конструк-
торский институт по хранению и
переработке субтропических пло-
дов (г. Батуми)

Защита состоится "31" октября 1989 г. в 13³⁰
на заседании специализированного совета Д 068.35.01 при Одесском
технологическом институте пищевой промышленности им. М.В.Ломоно-
сова (270039, г. Одесса, ул. Свердлова, 112).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского
технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоно-
сова.

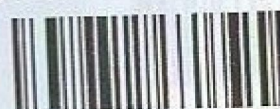
Автореферат разослан "20" сентября 1989 г.


Е.Г.Кротов

ОНАХТ

18.11.10

Разработка электроды



v016574

Актуальность работы. Развитию мембранной технологии (МТ) в последние годы уделяется большое внимание в СССР и за рубежом, поскольку ее внедрение в перерабатывающие отрасли агропромышленного комплекса позволяет революционизировать существующие технологические схемы предприятий пищевой промышленности.

Внедрение мембранных методов в производство апельсинового сока в Алжире с целью понижения его кислотности позволит существенно упростить технологический процесс и значительно повысить его экономичность в результате исключения потерь сырья и дополнительного расхода пищевых компонентов при одновременном повышении качества целевого продукта.

Работа выполнялась в соответствии с координационной программой "Продовольствие на XII пятилетку" Минвуза СССР (раздел 28.10).

Цель работы. Разработка электродиализной технологии раскисления апельсинового сока, позволяющей максимально сохранять его пищевые показатели.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследованы электрохимические и физико-химические свойства ионообменных (катионо-, анионо- и биполярных) мембран в растворах модельного и натурального апельсинового сока;

- проведен комплекс систематических исследований по установлению влияния плотности тока, состава электролитов, природы ионообменных мембран, времени электродиализа на массоперенос аминокислот, органических кислот, витаминов, минеральных веществ в системе сок/мембрана;

- разработана технологическая схема электродиализного раскисления апельсинового сока;

- установлен оптимальный режим процесса электродиализа апельсинового сока и изучены биохимические, микробиологические показатели апельсинового сока после мембранной обработки.

Научная новизна работы. Впервые проведены исследования электромембранного процесса раскисления апельсинового сока с помощью биполярных ионообменных мембран. Теоретически установлены и экспериментально подтверждены закономерности электромассопереноса основных компонентов пищевой ценности апельсинового сока в процессе электродиализа.

На основании проведенных теоретических исследований электродиализного раскисления апельсинового сока предложены зависи-

V 0465 74
E. B. 16574
Одесский технологический институт

мости для определения продолжительности процесса до заданной степени кислотности в мембранных аппаратах периодического и непрерывного действия.

Предложена технологическая схема электродиализного понижения кислотности апельсинового сока.

Практическая ценность работы. В результате проведенных исследований доказана и реализована возможность электродиализного понижения кислотности апельсинового сока с помощью биполярных ионообменных мембран.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на УІІ Всесоюзном семинаре по электрохимии мембран (Краснодар, 1987 г.), на ІУ Республиканском семинаре по мембранам и мембранной технологии (Одесса, 1987 г.), на УІІ Республиканской конференции "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств" (Львов, 1988 г.), на отчетных научно-практических конференциях профессорско-преподавательского состава ОТИШ им. М.В.Ломоносова (Одесса, 1987, 1988, 1989 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех разделов, выводов, списка использованной литературы и приложения.

Диссертация содержит 83 страницы основного машинописного текста, 18 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 108 источников.

На защиту выносятся:

- результаты исследований процесса электродиализа в системе апельсиновый сок/ионообменные мембраны;
- результаты технологических, физико-химических, биохимических и микробиологических исследований апельсинового сока после мембранной обработки;
- результаты оптимизации процесса электродиализного раскисления апельсинового сока.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, ее научное и практическое значение.

В первой главе рассматриваются литературные данные, касающиеся роли биологически активных веществ плодов и консервированных продуктов в питании человека. Дается характеристика пищевой и биологической ценности апельсинов и продуктов их переработки.

Приведены данные по современным аспектам использования электро-мембранных процессов в различных отраслях пищевой промышленности, а также установки и аппараты для мембранных технологий.

На основании анализа сведений, приведенных в данной главе, обоснованы и сформулированы цель и задачи исследований настоящей диссертационной работы.

Во второй главе приведена методика и техника проведения процесса электродиализа. Изложены результаты исследования физико-химических свойств биполярных ионообменных мембран в модельном и натуральном апельсиновом соке, дана методика оптимизации многофакторного электродиализного процесса раскисления апельсинового сока на установках периодического и непрерывного действия.

Приведена характеристика объектов исследования, изложены методы технохимических, биохимических, физико-химических, микробиологических исследований апельсинового сока, позволяющие оценить влияние электродиализной обработки на показатели пищевой ценности сока.

В третьей главе приведены данные по химическому составу получаемого апельсинового сока из плодов, районированных и выращенных в Алжире. Анализ литературных и собственных экспериментальных данных по химическому составу апельсинового сока характеризует его как сложную биологическую многокомпонентную систему, в которой доминирующая роль факторов, определяющих пищевую ценность и органолептические показатели сока, принадлежит углеводам, витаминам, органическим кислотам, свободным аминокислотам и минеральным веществам (табл. I). Для доведения апельсинового сока урожая 1986-88 гг. по кислотности и сахаро-кислотному индексу до норм, соответствующих мировому стандарту ФАО/ВОЗ на предприятиях добавляли от 30 до 50 г/л сахара.

Для разработки электродиализного метода понижения кислотности указанного апельсинового сока необходимо проведение комплекса исследований по массопереносу компонентов апельсинового сока в условиях электрического поля.

В работе изучен впервые перенос свободных аминокислот (17 незаменимых и заменимых) через биполярные мембраны типа МБ-2 и МБ-3, а также изучены физические и ионообменные свойства их (набухаемость, влагосодержание, плотность, числа переноса, полная обменная емкость) в растворах некоторых аминокислот. На основе теоретических представлений о состоянии аминокислот в водных

Таблица 1

Показатели пищевой ценности апельсинового сока

Показатели	Апельсиновый сок разных годов выработки		
	1986	1987	1988
Сухие вещества, %	15,90	15,60	15,80
pH	3,50	3,20	3,05
Общая кислотность, %	1,48	1,61	1,72
Сахар, % : общий	12,30	11,60	12,70
редуцирующий	12,00	10,00	10,80
Витамины, $10^{-3}\%$: аскорбиновая к-та	34,85	31,70	38,90
β -каротин	0,016	0,018	0,02
тиамин	0,051	0,047	0,054
рибофлавин	0,032	0,024	0,035
Полифенольные вещества, $10^{-3}\%$	2,75	3,04	2,90
Общий азот, %	0,26	0,26	0,28
Аминокислоты незаменимые, мкг на 100 г			
в том числе: лизин	40	40	47
метионин	10	8	14
лейцин + изолейцин	51	48	55
Аминокислоты заменимые, мкг %	710	760	805
Макроэлементы, $10^{-3}\%$: калий	202	210	200
натрий	112	90	110
кальций	34	30	34
железо	30	30	38
фосфор	120	110	124
Микроэлементы, мкг на 100 г :			
медь	60	60	60
цинк	180	172	186
молибден	62	54	60
иод	15	16	21
Число аромата ($0,2N$ р-р $K_2Cr_2O_7$), cm^3	68	59	79
Органические кислоты, %:			
винная	0,22		
лимонная	1,25		
щавелевая	0,25		
яблочная	0,04		
янтарная	0,09		

растворах сделаны предположения о формах переноса их через ионообменные мембраны в ходе электродиализа.

На основе полученных экспериментальных данных по переносу свободных аминокислот через ионообменные мембраны рассчитаны средние значения электрического, электроосмотического и диффузионного потоков и показано, что главным определяющим потоком является электрический, на долю которого приходится около 97 % от общего переноса.

Изменение содержания аминокислот в электродиализуемом соке подчиняется уравнению

$$C_{\tau} = C_0 (exp - k\tau) \quad (I)$$

где C_0 - исходное содержание аминокислот, k - константа скорости процесса, расчет которой для большинства аминокислот дал величину порядка 10^{-4} сек $^{-1}$.

Общие потери аминокислот в соке после обработки электродиализом не превышали 18,3 % при плотностях тока 35-75 мА/см 2 .

Полученные экспериментальные данные по переносу аскорбиновой кислоты, тиамина, рибофлавина, β -каротина и полифенолов показали, что электродиализный процесс с биполярными мембранами способствует сохранению этих компонентов при раскислении сока. Потери витаминов не превышают 20,3 %.

Нами было обнаружено, что после электродиализной обработки апельсинового сока резко улучшаются его вкусовые свойства за счет изменения качественного и количественного соотношения между мономерными и полимерными свойствами полифенольных веществ сока. Данные по хемилюминесценции апельсинового сока до и после обработки электродиализом показывают, что, очевидно, это связано с процессом электроокисления фенольных соединений, приводящим к сдвигу равновесия в сторону мономерных форм полифенолов, кинетические особенности которого соответствуют характеру изменения скорости поглощения кислорода.

Исследования по электродиализному переносу органических кислот апельсинового сока, а также его модельного раствора показали, что по величине переноса их можно расположить в следующий ряд:

щавелевая > винная > яблочная > лимонная > янтарная (2)

Таблица 2

Показатели хемлюминесценции апельсинового сока

Показатели и вид обработки	Спонтанная ХЛ имп/с.т	Индукцированная ХЛ имп/с.т	Начальная скорость изменения ХЛ, усл.ед	Конц. H_2O_2 $10^{-3}/л$	Скорость поглощения кислорода, $10^{-7}/моль/с$
Исходный сок	151	1115	0,03	-	0,1
После электролиза при $i=10 \text{ мА/см}^2$ $\tau=30 \text{ мин}$ мембраны - МБ-2	910	7840	16,36	2,70	7,46

А поскольку в натуральном апельсиновом соке основное количество органических кислот приходится на лимонную, то все модельные эксперименты проводили на ее растворах. Влияние солевой формы лимонной кислоты и типа ионообменных мембран, а также плотности тока на степень раскисления соков показаны на рис. 1. ("а" и "б").

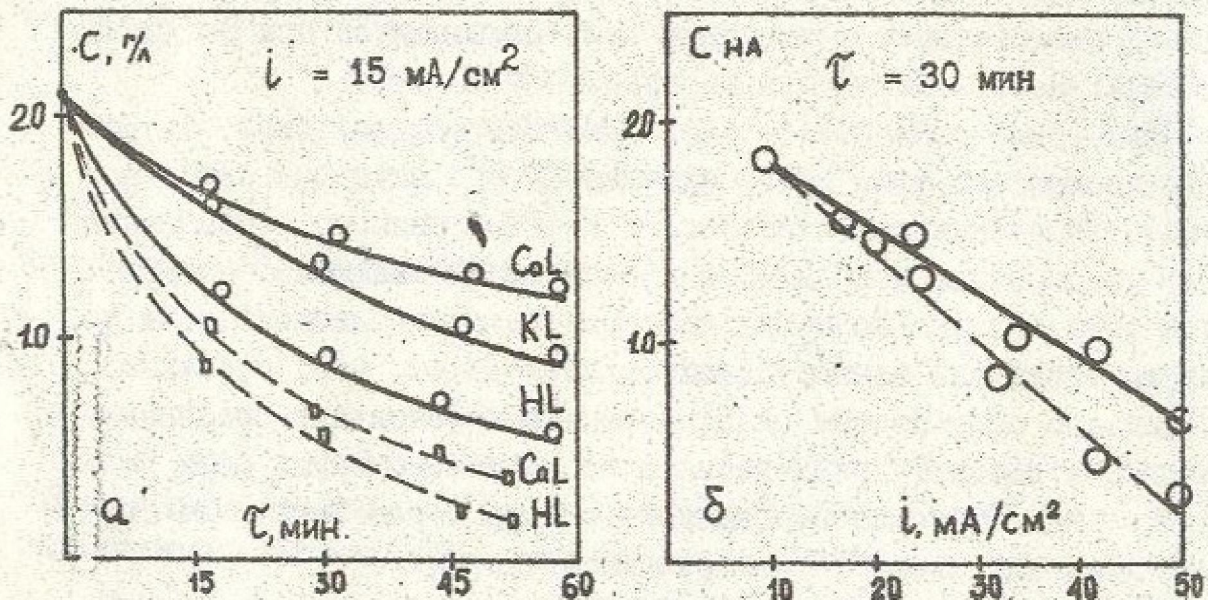
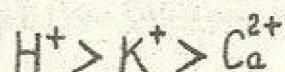


Рис. 1. Зависимость между кислотностью и ("а") временем обработки и ("б") силой тока.

--- биполярная мембрана; — анионообменная мембрана
 HL - лимонная кислота; CaL - кальциевая соль; KL - калиевая соль

По величине константы скорости электродиализа лимонной кислоты в присутствии катионов имеет место следующий ряд эффективности раскисления:



Зная величину коэффициента диффузии лимонной кислоты D_i , электропроводность $\bar{\kappa}$ конкретной мембраны в растворе сока, можно рассчитать кривую изменения содержания цитрат-ионов во время электродиализа и общий поток через мембрану в виде:

$$\tau_{1/2} = \frac{2RTE\bar{\kappa}}{z_i D_i F_i} \ln 2 \quad (3)$$

где $\tau_{1/2}$ - время извлечения 50 % исходной лимонной кислоты из сока, l - толщина рабочей камеры электродиализатора.

Используя на практике выражение (3), можно рассчитать количество камер для извлечения лимонной кислоты из апельсинового сока применительно для конкретного гидродинамического и электрохимического режимов работы многокамерного электродиализатора.

Эксперименты показали, что уменьшение содержания лимонной кислоты в кислом апельсиновом соке до 50 % от исходного уровня возвращает гармоничный и приятный вкус сока.

Полученные данные по влиянию электродиализа на минеральный состав апельсинового сока (табл. 3) показывают, что потери минеральных веществ в мембранной системе с биполярными мембранами заметно ниже. Очевидно, это связано с тем, что в системе с биполярными мембранами образуется достаточное количество ионов H^+ и OH^- , подвижность которых во много раз выше, чем у имеющихся в апельсиновом соке других ионов, и вследствие этого доля переноса этих ионов через мембраны, естественно, меньше.

Таблица 3

Влияние условий электродиализа на изменение минерального состава апельсинового сока (время процесса - 30 мин,

$$i = 35 \text{ мА/см}^2$$

Минеральные компоненты	Содержание	Мембранная система	
		МК-МА	МБ-МБ
1	2	3	4
калий	210	120	180
натрий	110 мг %	60	95
кальций	30	20	27

Продолжение табл. 3

	2	3	4
магний	10	3	7
фосфор	120	90	105
железо	30	12	18
медь	60	36	47
цинк	180	140	170
иод	15	15	15
молибден	60	60	60

Эксперименты по влиянию технологических параметров процесса (толщина рабочей камеры, скорость потока) на эффективность электродиализного раскисления апельсинового сока проводили на установке непрерывного действия по показателям объемной скорости переработки сока W_d и коэффициенту массопередачи K_m лимонной кислоты. Влияние глотности тока электродиализа апельсинового сока на производительность процесса и выход по току показано на рис. 2.

Нами было установлено, что изменение W_d от скорости циркуляции апельсинового сока связано с изменением коэффициента массопередачи K_m , которое в свою очередь зависит от скорости потока V как:

$$K_m = 1.9 \cdot 10^{-2} V^{0.35} \quad (4)$$

для толщины рабочей камеры электродиализатора 0,2-0,5 см.

Полученные результаты лабораторных и полупромышленных опытов по электродиализному раскислению апельсинового сока позволяют рекомендовать этот процесс с биполярными мембранами типа МБ в технологию высококачественного апельсинового сока, схема которого представлена на рис. 3. и 4.

Показатели пищевой ценности апельсинового сока, полученные при работе в заводских условиях на госагрофирме "Алжирфрукт" (г. Бумердес, Алжир) приведены в табл. 4.

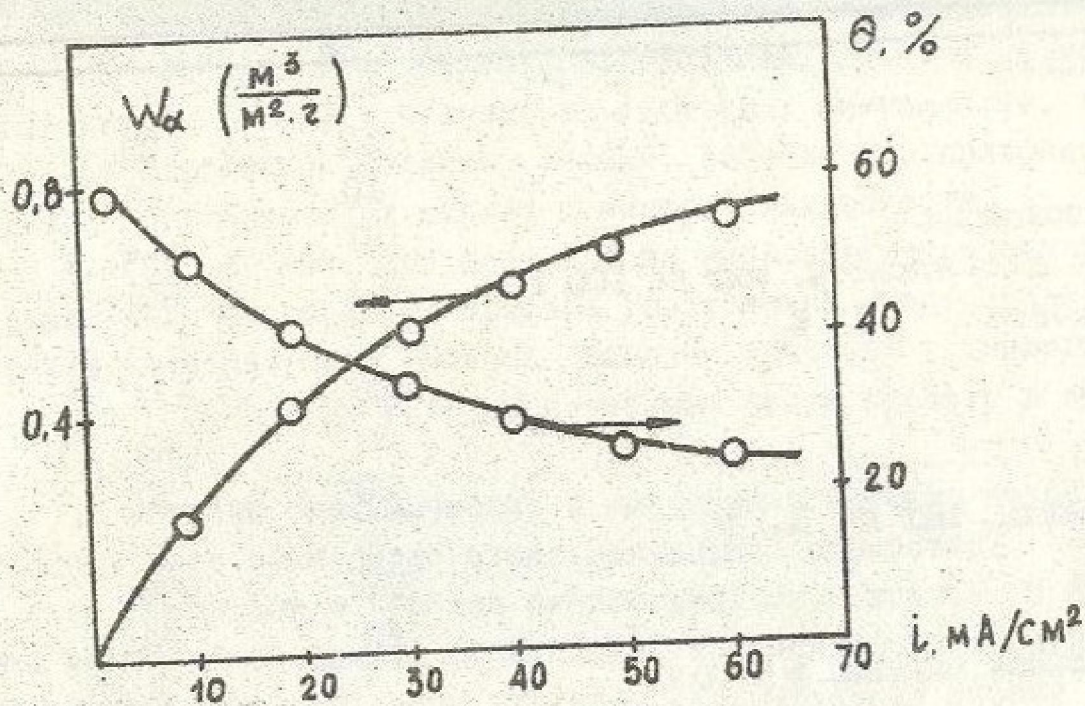


Рис. 2. Зависимость между силой тока и производительностью.
Скорость протока апельсинового сока - 50 л/г

Таблица 4

Влияние электродиализной обработки на показатели качества апельсинового сока (плотность тока 25 мА/см², температура - 25 °С, скорость протока сока 50 л/г, толщина рабочей камеры - 0,2 см)

Показатели	Апельсиновый сок	
	исходный кислый	после электроди- ализа
	2	3
Сухие вещества, %	15,9	15,2
pH	3,5	3,3
Общая кислотность, %	0,78	0,32
Аскорбиновая кислота, ·10 ⁻³ %	34,85	29,92
Общий сахар, %	12,30	10,52
Глюкоза, %	8,40	7,40
Фруктоза, %	3,60	3,12
β-каротин, ·10 ⁻³ %	0,016	0,013
Полифенольные вещества, ·10 ⁻³ %	2,76	2,72
Общий азот; %	0,26	0,23
Незаменимые аминокислоты, мкг на 100 г	186	160

Продолжение табл. 4

	1	2	3
В том числе			
лизин		40	38
метионин		10	10
лейцин-изолейцин		51	42
Заменяемые аминокислоты, мкг на 100 г.		702	685
Макроэлементы, $\cdot 10^{-3} \%$			
K		202	160
Ca		34	26
P		20	20
Микроэлементы, мкг на 100 г			
Fe		310	304
Cu		60	48
Дегустационная оценка, в баллах		3,5	4,2

Условия электродиализа: i плотность тока - 25 мА/см²,
 $t = 22$ °С,
 V скорость потока - 50 л/г.

Микробиологический анализ полученного сока, мембран и вспомогательного оборудования показал отсутствие болезнетворных, патогенных и условно патогенных микроорганизмов.

ВЫВОДЫ

1. Исследован и разработан процесс электродиализного раскисления апельсинового сока с использованием серийно выпускаемых ионообменных мембран.

2. Определены основные факторы и показана степень их влияния на параметры электродиализной обработки апельсинового сока.

Найдено влияние типа ионообменных мембран, плотности тока, толщины рабочей камеры, скорости потока сока на производительность процесса и выход по току по лимонной кислоте.

Установлено, что для биполярных ионообменных мембран оптимальной плотностью тока электродиализного раскисления апельсинового сока с учетом 50 %-ного извлечения лимонной кислоты является 15-70 мА/см².

3. Впервые исследованы закономерности электродиализного переноса основных компонентов, определяющих пищевую ценность апельсинового сока, в частности, свободных аминокислот, витаминов (аскорбиновая кислота, тиамин, рибофлавин, полифенолы, каротин), органических кислот и минеральных веществ.

4. Разработан метод оптимизации многопараметрического электродиализного процесса на примере раскисления апельсинового сока, в результате которого получен диапазон значений технологических факторов, соблюдение которых позволяет вести процесс в оптимальных условиях.

5. Изучены биохимические и микробиологические показатели апельсинового сока после электродиализной обработки.

6. Предложен и испытан электродиализный аппарат с биополярными мембранами в линии раскисления апельсинового сока на стадии удаления избытка лимонной кислоты. Экономический эффект предложенного метода составляет 55 тыс. руб. для госзавода с годовым объемом производства 2000 туб.

Материалы диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

1. Голубев В.Н., Бенамара Салем. Гидродинамическое совершенствование электродиализных аппаратов для мембранной обработки жидких пищевых сред // Тезисы докл. VII Респ. конф. "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств", ч. I. - Львов, 1988. - С. 38.

2. Бенамара Салем, Гусар Э.Д., Голубев В.Н. Техно-химические показатели апельсинов Алжира и пищевая ценность апельсинового сока. Краснодар, 1988. - 6с. - Деп. в АгрНИИТЭИпищепром 03.06.88 № 1240 - пщ.

3. Бенамара Салем, Цинкиладзе А.Д., Горшенина Л.Б. Исследование закономерностей электродиализа и ультрафильтрации цитрусовых соков // Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. мол. ученых и специалистов "Технологические способы обработки и консервирования овощной продукции". - М.: ВНИИКОП, 1988. - С. 84.

4. Голубев В.Н., Бенамара С. Электродиализная обработка апельсинового сока // Пищ. и агр. пром-сть (Франция). - 1989. - № 3. - С. 175-177.

Веняц

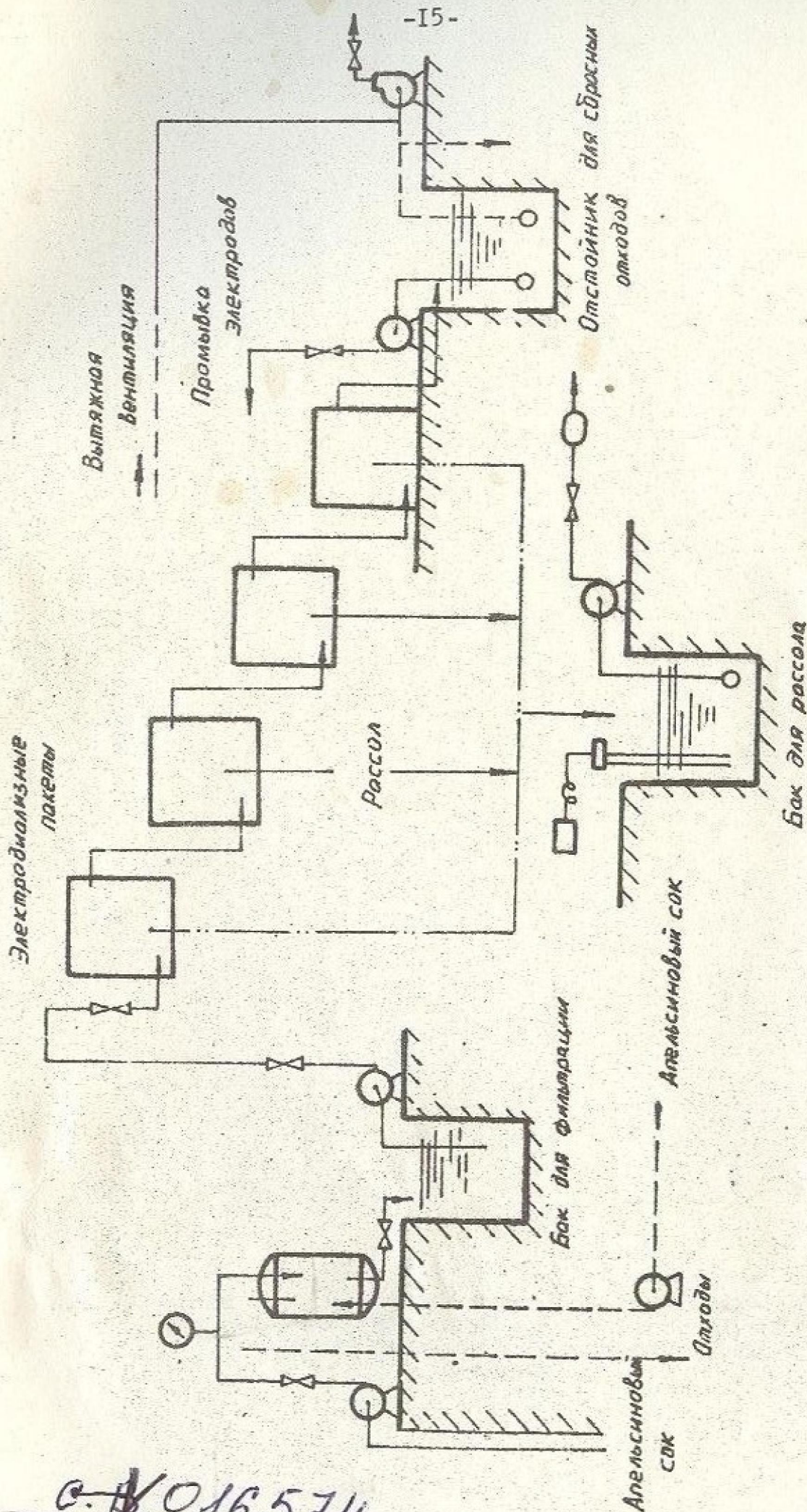


Рис. 4. Схема потоков в установке для раскисления апельсинового сока

0.16574