

膜分离技术纯化栀子黄色素的研究

李媛媛, 高彦祥*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要:以栀子黄色素萃取液为原料, 研究陶瓷膜微滤过程中不同膜孔径、不同操作压力对渗透通量和色素液品质的影响, 确定孔径 200nm 的陶瓷膜、0.125MPa 压力下微滤为栀子黄色素纯化的最佳工艺条件。栀子黄微滤渗透液再经聚酰胺膜纳滤, 1.5MPa 压力下浓缩倍数达到 3 倍以上。

关键词: 栀子黄; 色素; 微滤; 纳滤

Application of Membrane Filtration Methods for Gardenia Yellow Pigment Processing

LI Yuan-yuan, GAO Yan-xiang*

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

Abstract: The extraction of Gardenia (*Gardenia jasminoides Ellis*) yellow pigment was purified and concentrated by microfiltration and nanofiltration. According to the effects of different membranes and transmembrane pressures on permeate flux and quality, ceramic membrane with pore size 200nm and transmembrane pressure of 0.125MPa was optimal for microfiltration of Gardenia yellow extraction. Then the permeate was three times its original concentration by nanofiltration under transmembrane pressure of 1.5 MPa.

Key words: Gardenia yellow; pigment; microfiltration; nanofiltration

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)06-0113-05

栀子黄色素是从我国传统中药栀子 (*Gardenia jasminoides Ellis*) 中提取得到的天然色素, 其安全性高, 对蛋白质、淀粉着色力强, 被广泛应用于面制品、糕点、糖果的着色。然而栀子果实中含有大量水溶性物质, 在萃取栀子色素的同时随之被浸出, 这样降低了色素的含量; 若以乙醇溶液或水提醇沉法精制色素, 除需消耗大量有机溶剂外同时又增加了工艺的复杂性。由于该工艺的浓缩存在着一个相变过程, 故色素也存在降解的危险。

膜分离技术作为新兴的天然产物加工技术, 在常温无相变的条件下进行分离浓缩, 故天然产物无热降解现象, 能节省能源消耗, 简化生产工艺, 在医药及饮料行业已得到广泛应用。

赵宜江等用自行研制的管式陶瓷膜 (孔径 0.2 μm) 对栀子黄色素液进行微滤处理, 再以卷式聚酰胺反渗透膜浓缩微滤渗透液。根据膜通量选择微滤最佳操作条件为膜面流速 5~7m/s, 过滤压差 0.15~0.20MPa。反渗透膜对色素的截留率接近 100%, 浓缩时膜通量稳定, 最终色素液吸光度由 0.175 上升至 0.632^[1]。

陈顺伟等研究栀子黄色素液超滤处理方法时, 对不同膜材料、膜孔径、操作压力以及酶解前后的原料液超滤过程进行比较, 选择 FPS-1 膜除去栀子黄萃取液中的一系列水溶性成分, 特别是果胶、蛋白质等大分子物质, 之后用 FPS-3 超滤膜与真空组合浓缩 FPS-1 膜渗透液, 所得栀子黄色素符合 GB7912-87 标准各项指标^[2]。

另有日本学者利用膜分离技术去除栀子黄色素特殊气味, 降低其绿变程度^[3,4]。

目前国内对膜技术在色素加工中的应用报道集中于研究操作条件对膜分离的影响和膜清洗的方法。本文主要研究膜分离纯化浓缩栀子黄色素液时, 渗透通量变化的规律及色素液成分的变化, 为栀子黄色素纯化工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

栀子, 干燥脱壳水栀子果 江西天顺生态农业有限公司提供; 栀子苷标准品, 纯度 90% (HPLC 法检测) 亳州亚强天然产物制品厂提供; 微滤膜 管式陶瓷膜,

收稿日期: 2006-04-30

*通讯作者

作者简介: 李媛媛 (1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然色素的提取纯化。

膜面积 0.05m², 膜孔径 50、200、1200nm; 微滤膜 管式陶瓷膜, 膜面积 0.23m², 膜孔径 100nm; 纳滤膜 卷式聚酰胺膜, 膜面积 0.2m², 截留分子量 200~300Da。

1.2 分析方法

1.2.1 藏花素(栀子黄色素主要成分)含量: 以甲醇稀释定容色素液, 在 433nm 处测量吸光度, 以摩尔吸光系数 (103480L/mol·cm) 计算藏花素浓度。

1.2.2 栀子苷含量: 以甲醇配制不同浓度的栀子苷标准品溶液, 在 238nm 处测量吸光度, 作栀子苷标准曲线 $Y=2.0917X+0.0015$ ($r^2=0.9999$, $n=8$, 线性范围 0.2~2mg/ml)。

1.2.3 果胶含量 间羟基联苯法。

1.2.4 膜通量

$$J = \frac{V}{S \cdot t}$$

V—取样时间内渗透液体积(L);

S—膜面积(m²);

t—取样时间(h);

J—膜通量(L/m²·h)。

1.2.5 截留率

$$R_c = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

C_p—渗透液溶质浓度(g/L);

C_f—原料液溶质浓度(g/L)。

1.3 色素萃取液制备

将栀子果粉碎后过 20 目筛, 按料液比 1:8 加入蒸馏水在 60℃ 下浸提两次, 每次 2h, 萃取液过滤, 备用。

2 结果与分析

2.1 微滤

2.1.1 膜材料的选择

表1 膜材料特征及其对藏花素的影响

Table 1 Effects of membrane materials on crocin retentivity

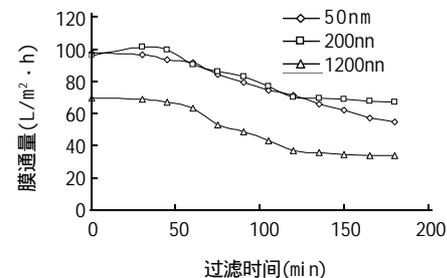
膜材料	微滤				超滤	
	陶瓷	陶瓷	陶瓷	聚砜	聚偏氟乙烯	聚砜
孔径或截留分子量	10nm	50nm	100nm	200nm	2kDa	50~60kDa
藏花素截留率(%)	22.47	12.04	13.83	36.86	63.36	16.67

四种材料、不同切割分子量的膜对栀子黄色素纯化的实验结果如表 1。可看出, 50nm 和 100nm 陶瓷膜对藏花素截留少, 膜渗透液中藏花素浓度高。苏学素等人用截留分子量 15kDa 的管式聚偏氟乙烯膜澄清血橙汁时, 色素保存率 > 90%^[5]。本实验所用聚偏氟乙烯膜切

割分子量小, 截留了 50% 以上的藏花素, 不适用于栀子黄萃取液纯化。另有陈顺伟等人的研究比较了 P S A (聚砜酰胺)、CA(醋酸纤维)、FPS(聚砜)三种超滤膜材料后, 以超滤液果胶含量为依据, 选择 FPS 膜对栀子黄色素进行精制^[2]。聚砜超滤膜对藏花素的截留率较低(16.67%), 但实验过程中发现其膜通量低于陶瓷膜。对于工业化生产, 膜通量为影响生产效率的重要因素, 综合考虑藏花素截留率、膜渗透通量, 选择孔径 50nm 以上的陶瓷膜进行后续实验。

2.1.2 不同孔径的陶瓷膜微滤膜通量变化

膜孔径是影响截留率和膜通量的一个重要因素, 三种不同孔径的陶瓷膜在操作压力 0.11MPa、温度 40 ± 5℃、循环液膜面流速 3m/s 的条件下, 同样的过滤时间内, 色素渗透液通量变化如图 1 所示。



操作压力 0.11MPa, 温度 40 ± 5℃, 膜面流速 3m/s。

图1 不同孔径微滤膜通量随时间变化趋势

Fig.1 Effects of membranes with different pore size on microfiltration permeate flux

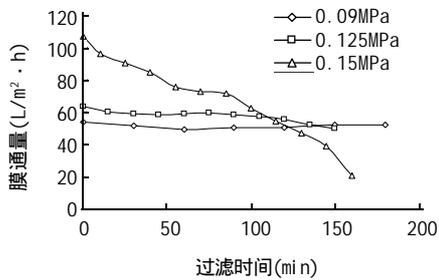
微滤分离的过程一般经历以下几个阶段: 首先, 比膜孔径大的粒子被截留在膜的表面, 而比膜孔径小的粒子进入膜孔, 其中一些由于各种力的作用而被吸附于膜孔内, 减小了膜孔的有效直径, 通量衰减幅度较大; 过滤中期阶段, 微粒开始在膜表面形成滤饼层, 膜孔内吸附逐渐趋于饱和, 通量降低幅度减小; 过滤后期, 更多微粒在膜表面被截留, 微粒开始堵塞膜孔, 最终使膜通量趋于稳定^[6]。由图 1 可观察到过滤中后期阶段通量缓慢下降至平稳的现象, 而过滤初始阶段的通量急剧下降却没有体现。主要原因是膜通量受温度影响较大, 刚开始过滤时, 料液温度较低, 初始渗透通量较小。

50nm 和 200nm 膜通量在微滤前 120min 内比较接近, 初始膜通量均在 97L/m²·h 左右, 而孔径 1200nm 的膜初始通量及整个过滤过程中的膜通量均低于其他两种膜。120min 之后, 200nm 和 1200nm 微滤膜通量稳定, 50nm 膜通量仍处于下降阶段。过滤结束时, 200nm 膜稳定通量 67L/m²·h, 是 1200nm 稳定膜通量的一倍。对于纯溶剂而言, 膜孔径越大, 膜渗透通量也越大, 因此过滤时在保证能截留所需粒子或大分子溶质前提

下, 应尽量选择孔径或截留分子量大的膜, 以得到较高的通量。但在实际应用中, 由于吸附、浓差极化、凝胶极化等多种因素的影响, 导致膜通量与膜的孔径并不一定成比例。膜孔径越大, 粒子更易进入膜孔内造成污染, 其渗透通量甚至低于小孔径膜。在沈敏运用不同孔径的陶瓷膜澄清生地黄水提液的研究中发现, 孔径 0.2 μm 的两种膜虽然纯水通量低于 0.5、0.8 μm 膜的纯水通量, 但在过滤生地黄水提液时初始膜通量和稳定膜通量均高于后两者^[7]。

2.1.3 操作压力对微滤膜通量的影响

以 100nm 的膜分别在操作压力 0.09、0.125、0.15MPa 下进行微滤, 微滤过程中膜通量的变化如图 2 所示。



膜孔径 100nm, 温度 30 ± 5, 膜面流速 3m/s。

图2 不同操作压力下微滤膜通量随时间变化趋势

Fig.2 Effects of different transmembrane pressures on microfiltration permeate flux

由图 2 可看出, 在 0.09MPa 和 0.125MPa 的压力下, 100nm 微滤膜的通量从过滤初期即很稳定, 过滤快结束时, 由于截留液浓度不断升高, 0.125MPa 下膜通量有所降低。而操作压力为 0.15MPa 时, 膜通量始终处于衰减状态, 其初始膜通量 106L/m²·h 高于 0.09MPa 的初始通量约 56L/m²·h, 高于 0.125MPa 下的初始通量 46L/m²·h, 但过滤结束时通量仅有 20.7L/m²·h, 下降了 80.5%。

2.1.4 陶瓷膜微滤对栀子黄色素成分的影响

栀子黄色素主要成分为藏花素、藏花酸, 通常萃取液中还含有果胶、蛋白质、油脂、栀子苷、绿原酸等物质。栀子苷会引起栀子黄色物质绿变, 而果胶是造成膜分离时浓差极化的主要成分。藏花素与栀子苷结构如下:

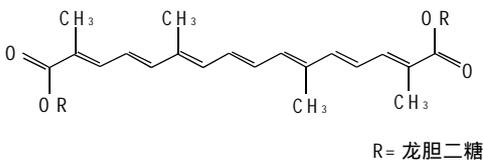


图3 藏花素
Fig.3 Crocin

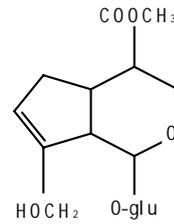


图4 栀子苷
Fig.4 Geniposide

考察微滤过程中渗透液藏花素、栀子苷、果胶含量随时间的变化, 结果如下。

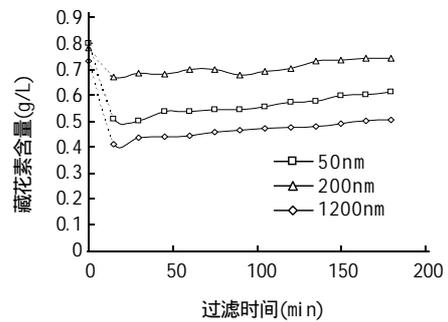


图5 不同孔径微滤膜渗透液藏花素含量随时间变化趋势

Fig.5 Effects of membranes with different pore size on crocin concentration of permeate

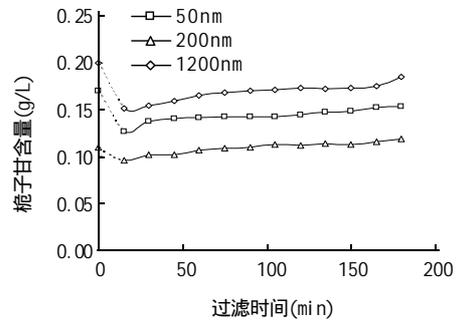


图6 不同孔径微滤膜渗透液栀子苷含量随时间变化趋势

Fig.6 Effects of membranes with different pore size on geniposide concentration of permeate

图 5、6 表明, 在微滤过程中栀子黄色素渗透液中的藏花素和栀子苷含量呈缓慢上升趋势, 过滤 15min 时 50、200、1200nm 渗透液藏花素含量分别为 0.51、0.67、0.41g/L, 至过滤结束时分别上升至 0.61、0.74、0.50g/L。三种孔径的渗透液栀子苷含量同样分别上升了 0.026、0.023、0.033g/L。赵宜江等人在 200nm 孔径陶瓷膜微滤纯化栀子黄色素的研究中, 同样发现渗透液吸光度随着过滤的进行略有增大^[1]。李雄辉以 200nm 陶瓷膜过滤栀子黄色素液, 渗透液吸光度从 0.610 增加至 0.636^[8]。本实验结果与二人的研究结果相似, 证明陶瓷膜对栀子黄色素的截留率较小, 且较为稳定。

表2 不同孔径陶瓷膜微滤前后栀子黄色素液成分比较
Table 2 Quality of permeate with different pore sizes membranes

		质量(g)	°Brix	pH	L*	a*	b*	浊度*(NTU)	藏花素含量(g/L)	栀子苷含量(g/L)	果胶含量(g/L)
50nm	原料	16076	3.4	4.31	20.22	30.25	29.61	479	0.80	0.17	2.15
	渗透液	9482	2.7	4.23	43.45	45.20	56.23	6	0.61	0.14	0.83
200nm	原料	15349	3.0	4.33	26.24	31.05	32.46	431	0.78	0.11	2.02
	渗透液	9016	2.8	4.25	40.63	46.45	52.52	8	0.69	0.10	0.80
1200nm	原料	11170	2.8	4.28	22.51	31.79	36.46	466	0.73	0.20	1.95
	渗透液	7154	2.4	4.24	35.68	40.13	54.58	8	0.54	0.17	0.84

注：* 浊度为稀释10倍后测得的值。

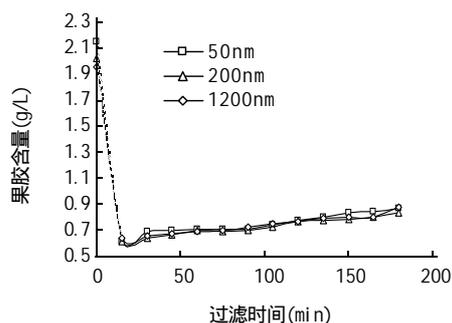


图7 不同孔径微滤膜渗透液果胶含量随时间变化趋势

Fig.7 Effects of membranes with different pore size on pectin concentration of permeate

果胶是栀子黄色素浸提液中能迅速引起浓差极化的大分子物质之一，微滤时渗透液中果胶含量渐渐上升。若在过滤前酶解去除果胶，膜分离时通量的下降速率减慢，下降率减小^[2]。图7表明，三种孔径的膜都能有效截留果胶，截留效果相近。

对比膜过滤前后原料液和渗透液(表2)，1200nm孔径的膜过滤料液质量损失最小。

渗透液可溶性固形物含量、pH值与原料相比均有所降低，200nm可溶性固形物降低0.2°Brix，50nm下降0.7°Brix，1200nm下降0.4°Brix。孔径最小的膜截留可溶性固形物最多，而1200nm可能由于孔径大堵塞反而严重，截留率高于200nm。

经微滤后，栀子黄色素液亮度提高，特别是50nm的膜渗透液，亮度(L*)提高一倍以上，浊度降低473NTU。三种孔径的微滤膜均能有效地去除果胶，因果胶分子量远高于1200nm微滤膜的切割分子量，所以此时孔径对果胶截留率无显著影响。感官观察也可以看出，经过微滤，引起浑浊的果胶、蛋白质等杂质被除去，栀子黄色素液变得清澈透明。

除膜通量外，有效物质的损失率是选择膜过程的另一重要依据(图8)。在本实验中，藏花素为目标物质，在保证除杂率和通量的前提下，藏花素截留率需尽可能得低。50nm膜截留藏花素23.77%，1200nm膜截留藏花素25.27%，200nm膜截留率仅有10.55%。栀子苷分子量小于藏花素，微滤膜对其截留率低于20%，200nm陶

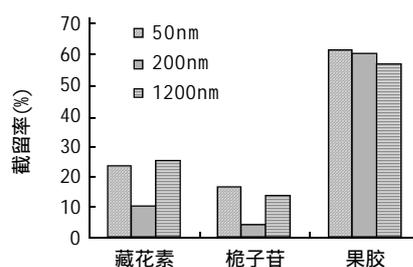


图8 不同孔径陶瓷膜对各成分截留率比较

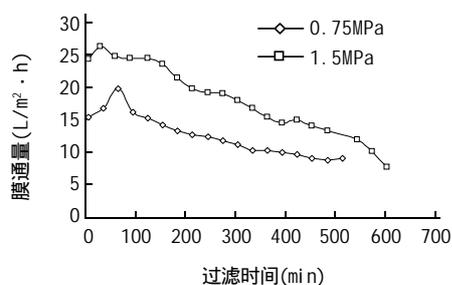
Fig.8 Retentivity of three compounds with different pore sizes membranes

瓷膜对栀子苷的截留最少。

综合考虑三种微滤膜过滤时的稳定通量与藏花素截留率，孔径200nm的陶瓷膜最适于栀子黄色素的纯化。

2.2 纳滤

2.2.1 操作压力对纳滤膜通量的影响



膜切割分子量200，温度 33 ± 2 。

图9 不同操作压力下纳滤膜通量随时间变化趋势

Fig.9 Effects of different transmembrane pressures on nanofiltration permeate flux

经过陶瓷膜微滤，栀子黄色素中的大分子物质被分离除去，微滤渗透液再进一步纳滤浓缩，可以起到脱盐、减小体积、减轻后续工艺负担的作用。由图9可知，在较低操作压力下，过滤30min操作温度稳定后，纳滤膜通量急速降低 $3.6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 之后，处于稳定而缓慢的下降状态。操作压力提高，纳滤膜初始通量提高，但下降速率也同时增加。考虑到膜清洗的难易及膜生产厂家的建议，两种操作压力下纳滤栀子黄色素液在通量

下降至初始通量的30%时停止浓缩。纳滤结束时, 0.75MPa下的纳滤膜通量基本稳定, 而1.5MPa下的膜通量仍在下降。

2.2.2 操作压力对浓缩液可溶性固形物含量的影响

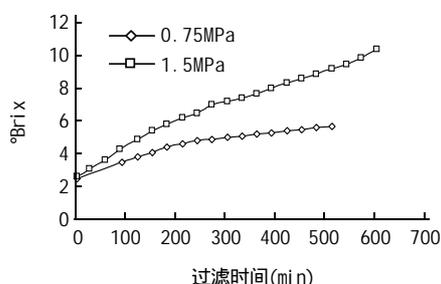


图10 不同操作压力下纳滤膜渗透液可溶性固形物含量随时间变化趋势

Fig.10 Effects of transmembrane pressures on soluble solid concentration of permeate

由可溶性固形物含量变化(图10)可看出, 同样时间内较高操作压力使浓缩倍数更高, 515min时压力1.5MPa的浓缩倍数达到3.54倍, 0.75MPa将微滤液浓缩了2.28倍。0.75MPa下浓缩245min时可溶性固形物的含量增长出现转折点, 增长减慢。而1.5MPa下浓缩液的可溶性固形物含量几乎以同一速率持续增加, 使得两个压力下的浓缩液°Brix差距扩大。

2.2.3 操作压力对纳滤浓缩液藏花素含量的影响

浓缩液藏花素含量在过滤过程中逐步上升(图11), 较高操作压力下, 浓缩速度更快, 浓缩结束时1.5MPa压力下浓缩液色素含量2.6g/L, 浓缩倍数3倍以上。

3 结论

通过对不同孔径、不同操作压力下的微滤膜和纳滤膜的过滤特性及其对栀子黄色素液特性的比较, 200nm

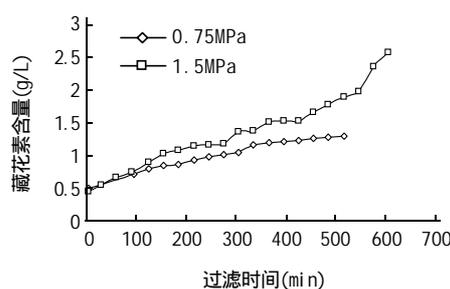


图11 不同操作压力下纳滤膜渗透液藏花素含量随时间变化趋势

Fig.11 Effects of transmembrane pressures on crocin concentration of permeate

陶瓷膜能够有效去除栀子黄色素萃取液中的大部分果胶, 且微滤渗透通量较高, 适用于栀子黄色素的纯化, 而聚酰胺纳滤膜在1.5MPa下将微滤渗透液浓缩3倍以上。微滤和纳滤联用能够在常温下纯化和浓缩栀子黄色素液, 藏花素损失率较低, 避免了有机溶剂的使用, 是栀子黄色素工业化生产较为理想的工艺。

参考文献:

- [1] 赵宜江, 姚建民, 徐南平, 等. 无机膜提取栀子黄色素的工艺研究[J]. 南京化工大学学报, 1997, (1): 77-81.
- [2] 陈顺伟, 汪建明. 超滤法栀子黄精制和浓缩研究[J]. 浙江林业科技, 1993, (3): 16-21.
- [3] 湯川千代樹. Deodorized yellow pigment of Cape jasmine[N]. 日本: 公開特許公報, 特開2002-155220, 2002.
- [4] 田村秀雄, 川崎満康, 清水敬子. Preparation of yellow coloring matter not causing greenening[N]. 日本: 公開特許公報, 昭57-209958, 1982.
- [5] 苏素素, 焦必宁. 管式聚偏氟乙烯超滤膜澄清血橙汁的应用研究[J]. 中国南方果树, 2003, (3): 3-7.
- [6] 许振良, 马炳荣. 微滤技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 沈敏. 陶瓷膜澄清中药水提液过程中膜污染的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- [8] 李雄辉, 季清荣. 栀子黄色素提取及精制新工艺的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(12): 70-74.



巴西开发出绿色防腐食品包装新材料

巴西维索萨联邦大学科研人员最近开发成功一种新型食品包装材料。并可使食品延长保质期, 减少消费者防腐剂的摄入量。该大学科研人员开发的这种含有抗微生物剂的塑料薄膜, 可以在一定期限逐渐向食品内释放防腐剂, 这种不仅有效地保证了食品质量, 还可以解决保质初期消费者摄入较多防腐剂的问题。研究人员利用面包和香肠所做的试验取得了令人满意的结果。用新型包装纸包装的面包保存15天后仍没有孳生任何微生物, 利用同样的原理试验防腐塑料瓶, 计划开发天然防腐剂包装材料。