

膜分离技术集成在玫瑰茄色素加工中的应用

郭 宏, 彭义交, 吕晓莲, 贾建会, 田 旭
(北京市食品研究所, 北京 100162)

摘 要: 通过超滤和反渗透技术集成, 在常温条件下实现对玫瑰茄色素的提纯和浓缩, 以实现对色素这一热敏性物质起到较好的保护作用, 提高色素的品质。采用切割相对分子质量 50000 的聚砜超滤膜对玫瑰茄浸提液中的果胶进行分离, 操作压力 0.3MPa、操作温度 30℃、料液流速 1.375m/s、加料液 1/4 的水量洗滤后, 色素和果胶分离率分别大于 96% 和 90%; 采用 HR95PP 聚酰胺反渗透膜将玫瑰茄超滤透过液浓缩至 20°Bx, 操作压力 4.5MPa、温度 30℃。

关键词: 玫瑰茄; 超滤; 反渗透; 膜清洗

Application of Membrane Separation Technology Integration in Separation and Concentration of *Hibiscus sabdariffa* Pigments

GUO Hong, PENG Yi-jiao, LÜ Xiao-lian, JIA Jian-hui, TIAN Xu
(Beijing Food Research Institute, Beijing 100162, China)

Abstract: The integration of ultra-filtration and reverse osmosis membrane technology can provide a protection effect on *Hibiscus sabdariffa* pigments and improve their quality during purification and condensation process at room temperature. The optimal separation process conditions were ultra-filtration pressure of 0.3 MPa, filtration temperature of 30 °C, flow rate of 1.375 m/s and material/liquid ratio of 1:4. Under the optimal separation conditions, the separation rates of pectin and pigment were over 96% and 90%, respectively. The permeate was condensed to 20 °Bx by reverse osmosis at 4.5 MPa and 30 °C. The membrane cleaning method discussed in this paper can provide a promising method for separating and concentrating *Hibiscus sabdariffa* pigments and other natural pigments.

Key words: *Hibiscus sabdariffa* L; ultra-filtration; reverse osmosis; membrane cleaning

中图分类号: TS264.4; TQ051.893

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2011)14-0341-05

玫瑰茄(*Hibiscus sabdariffa* L)也称山茄, 锦葵科木槿属一年生草本植物, 原产非洲, 广泛分布于世界热带及亚热带地区。20 世纪 40 年代初引入我国福建, 目前云南、广东和广西等地均有种植。成熟的玫瑰茄花萼呈紫红色, 色素含量高, 容易浸出, 是生产天然色素的理想原料^[1-3]。玫瑰茄干花萼中含色素 1.0%~1.5%、有机酸 10%~15%、还原糖 16%、蛋白质 3.5%~7.9%、灰分 11% 以及果胶等多糖成分。其色素属花色苷类^[4], 有机酸主要为木槿酸和苹果酸, 分别占 77% 和 22%, 丰富的有机酸对稳定和保护花色苷类色素十分有利。而含有的果胶等多糖成分, 给色素加工和应用带来不利影响, 因此加工过程中尽可能去除^[5-7]。传统浓缩大多采用热蒸发法, 由于浸提液固形物含量相对较低, 浓缩时须除去大量的水分, 色素长时间受热易发生降解, 造成品质下降^[8-9], 而且也比较耗能。

膜分离技术是以压力为动力, 不加热、无相变, 在常温条件下可实现对物料中某些组分的分离、提纯和浓缩, 特别对热敏性物质具有很好的保护作用^[10-11], 尤其适于在色素加工中应用。

本实验以玫瑰茄为原料, 通过超滤和反渗透膜技术集成在常温条件下对具有热敏性的食用天然色素进行分离、提纯和浓缩, 以期提高色素品质、节能低碳, 为天然食用色素加工提供一个较理想的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玫瑰茄干花萼(福建产) 市购。

苋菜红、半乳糖醛酸、蒽酮、葡萄糖(均为优级纯); NaOH、HCl、H₂SO₄、NaClO、乙醇(均为分析

收稿日期: 2011-04-28

作者简介: 郭宏(1961—), 男, 教授级高工, 硕士, 研究方向为食品工程及膜分离技术。E-mail: guohong1961@sina.com

纯) 北京市化学试剂公司; 去离子水(电导率 $\leq 2\mu\text{S}/\text{cm}$); 果胶酶 天津利华酶制剂厂。

1.2 仪器与设备

FA2004 型电子天平 上海天平仪器厂; pH-3B 型精密 pH 计 上海雷磁仪器厂; UV-200 型紫外-可见分光光度计 日本 Shimadzu 公司; WZ-108 型手持式折射仪 北京万成北增精密仪器有限公司; NDJ-1 型旋转黏度计 上海天平仪器厂; LY-2.0 型板框过滤机 四川长征制药机械厂; Unit 20-0.72 小型膜设备、Unit 37-1.65 型超滤设备、Unit 30-4.5 型反渗透膜设备 丹麦 DDS 公司; 旋转蒸发仪 德国海道夫公司; 喷雾干燥塔 丹麦 APV 安海达洛公司。

1.3 方法

1.3.1 加工工艺流程

原材料选取→水浸提→过滤→超滤→反渗透浓缩→喷雾干燥→成品

1.3.2 色素浸提

将称量好的玫瑰茄干花萼放入三角瓶中, 以去离子水为溶剂, 在恒温水浴中浸提, 不定时摇动三角瓶, 控制一定的浸提时间, 取样分析检测。

1.3.3 超滤分离

将上述玫瑰茄浸提液用板框过滤机过滤, 过滤液注入超滤设备料罐中, 在一定操作条件下进行超滤分离, 收集透过液和浓缩液, 取样分析检测。

1.3.4 反渗透浓缩

将超滤的透过液进行反渗透浓缩, 在一定的操作条件下使玫瑰茄超滤透过液经反渗透膜设备浓缩至 20°Bx , 取样分析检测。

1.3.5 喷雾干燥

将经过反渗透的玫瑰茄浓缩液进行喷雾干燥, 得到玫瑰茄色素的粉状产品。喷雾干燥条件为进风温度 180°C 、出风温度 85°C 、转速 $21000\text{r}/\text{min}$ 。最终产品玫瑰茄色素得率为 40% 。

1.3.6 色素含量测定

由于玫瑰茄浸提液在可见光范围内的最大吸收峰与合成的苋菜红色素相同, 都在 520nm 波长处, 且色调相近。采用文献[12]的方法, 以苋菜红为基准物在 520nm 波长处绘制标准曲线。将被测液调至 $\text{pH}2.5$, 在 520nm 波长处测吸光度, 计算色素含量。

1.3.7 果胶含量测定

采用文献[13]果胶质的快速测定方法, 以半乳糖醛酸为基准物在 295nm 波长处绘制标准曲线。将被测液用 84% 的硫酸定容, 沸水浴加热 15min 后冷却, 在 295nm 波长处测吸光度, 计算果胶含量。

2 结果与分析

2.1 超滤分离果胶实验

2.1.1 超滤膜的选择

超滤的目地是去除浸提液中果胶等大分子, 膜的选择主要考虑果胶的截留率要高、色素透过率要好、而且膜通量大的超滤膜。表 1 列出了玫瑰茄色素浸提液中主要成分的相对分子质量, 由表 1 可见, 果胶和色素的相对分子质量相差十分悬殊, 所以选择 5 种不同膜材料的超滤膜(截留相对分子质量在 $20000 \sim 50000\text{D}$ 之间), 与果胶相对分子质量处于同一数量级水平, 见表 2。

表 1 玫瑰茄浸提液中的主要成分

Table 1 Major ingredients in *Hibiscus sabdariffa* pigment extract

	名称	含量/(g/100mL)	相对分子质量
色素	飞燕草素-3-接骨木二糖苷($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$)	0.2	597
	矢车菊素-3-接骨木二糖苷($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$)		581
	飞燕草素-3-葡萄糖苷($\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$)		465
	矢车菊素-3-葡萄糖苷($\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$)		449
果胶		0.05	$10^5 \sim 10^6$

表 2 超滤膜技术参数

Table 2 Technical parameters of different ultra-filtration membranes

膜序号	膜型号	膜材料	截留相对分子质量	膜通量/($\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)	膜工作条件		
					pH	压力/MPa	温度/ $^\circ\text{C}$
A	GR51PP	聚砜	50000	400	1~13	1.0	75
B	GR61PP	聚砜	20000	350	1~13	1.0	75
C	FS50PP	聚偏氟乙烯	30000	600	1~12	1.5	65
D	FS61PP	聚偏氟乙烯	20000	600	1~12	1.5	65
E	ETNA20A	带亲水涂层	20000	300	1~12	1.5	60

由表 2 可见, 超滤运行时的操作温度和压力通常小于 50°C 和 0.5MPa , 这些都在备选超滤膜的工作条件范围之内。本实验在操作温度 30°C 、压力 0.3MPa 和料液流速 $2\text{m}/\text{s}$ 的条件下, 分别对这 5 种超滤膜的果胶截留率、色素透过率和膜通量进行测试, 结果见图 1 和表 3。

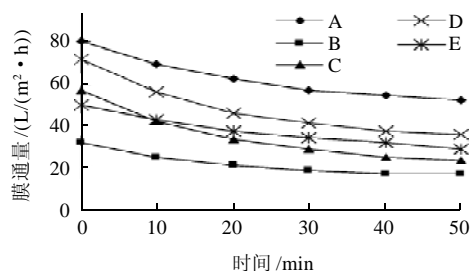


图 1 玫瑰茄超滤膜通量变化曲线

Fig.1 Ultra-filtration membrane flux as a function of treatment time

表3 超滤膜对玫瑰茄浸提液的测试结果

Table 3 Effect of different ultra-filtration membranes on permeation rate of *Hibiscus sabdariffa* pigments, retention rate and membrane flux

膜序号	超滤膜型号	果胶截留率/%		色素透过率/%		膜通量/(L/(m ² ·h))
		10min	50min	10min	50min	
A	GR51PP	74.7	85.5	72.5	69.6	66.1
B	GR61PP	87.9	94.1	61.3	49.0	24.4
C	FS50PP	62.1	76.5	53.2	39.4	53.5
D	FS61PP	78.4	88.0	40.5	29.8	39.8
E	ETNA20A	73.7	91.5	66.2	51.8	39.5

从图1和表3可见,膜A的通量和对色素的透过率在5种膜中最高,但对果胶的截留相对于其他膜偏低,而且小于90%;而膜B和膜E果胶截留率虽然大于90%,但色素透过率和膜通量较低,这对色素分离纯化及分离效率极为不利。而膜A随着超滤时间的延长,膜对果胶的截留率迅速提高,1h左右可以达到90%以上。综合考虑,膜A较适合。

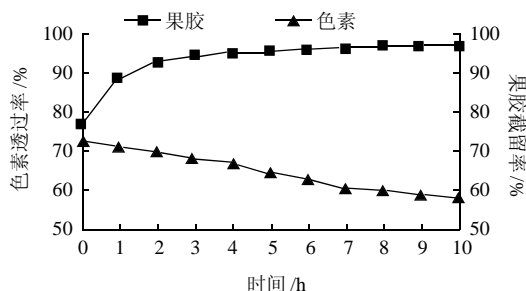


图2 GR51PP超滤膜超滤玫瑰茄果胶截留率和色素透过率变化曲线
Fig.2 Permeation rate of *Hibiscus sabdariffa* pigments and retention rate of pectin as a function of treatment time

图2是采用GR51PP超滤膜1.65m²,按照3-5-7的板数分为3组。玫瑰茄浸提液380L,采用平衡加料法(加料量与透过液量相同)进行超滤,直至料液全部加完为止。超滤操作条件:压力0.3MPa,温度30~35℃,料液流量6750L/h。初始1h膜对果胶截留率小于90%,1h后果胶截留率升至90%以上。因此在实际生产过程中,可将前1h的透过液返回料罐,即可达到对果胶分离的工艺要求。

2.1.2 超滤操作温度的确定

一般来说,操作压力和料液流速在一定范围内,膜通量随温度提高而增加。但过高的温度会使色素发生降解,同时温度过高或过低会增加实际运行费用,操作温度控制在30~35℃之间。

2.1.3 超滤操作压力的确定

通常提高操作压力能够增加膜的通量,图3是不同操作压力对玫瑰茄浸提液的超滤试验。在初始阶段,在

较低的操作压力(<0.3MPa)下,膜通量随着操作压力的增加提高幅度较大,但随着压力的进一步提高,膜通量增加趋缓,这说明过高的操作压力,会使膜组织产生压实效应,造成膜支撑层的多孔通道变窄,液体流动阻力增大,膜通量反而会下降,因此操作压力确定为0.3MPa。

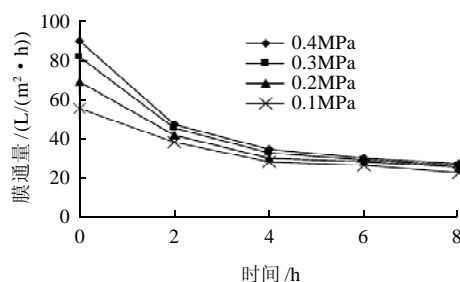


图3 操作压力与膜通量的关系曲线
Fig.3 Relationship between operation pressure and membrane flux

2.1.4 超滤料液流速的确定

通常认为,当料液达到湍流状态时,能降低膜的边界层厚度及膜的污染。根据流体力学雷诺数公式可推算膜表面物料达到湍流状态时料液所需要的切向流速^[14]。

$$V > \frac{Re \cdot \eta}{\rho \cdot D}$$

式中: V 为料液在膜表面的切向流速/(m/s); Re 为雷诺数,通道为缝隙时, $Re \approx 1000$; η 为黏度/(Pa·s)(=10³CP),玫瑰茄料液 $\eta=1.65$ CP; ρ 为密度/(kg/m³ × 10³),玫瑰茄料液 ρ 近似取1.0; D 为通道系数,通道为缝隙时,取缝宽, $D=1.2$ mm。

经计算:流速为1.375m/s,即膜表面切向流速大于1.375m/s时,料液可达到湍流状态。

2.1.5 洗滤提纯

由于膜孔阻力、浓差极化和凝胶层等因素都会使色素在通过膜时受到阻碍,使部分色素滞留在浓缩液中,影响色素得率,同时也会给后续果胶的进一步提纯带来影响,因此洗滤工艺对于色素加工十分重要。

将玫瑰茄浸提液(约380L)浓缩至大约10L(浓缩比 C_i 约为38)左右时,开始加水洗滤,操作条件与前面相同。洗滤效果见图4和表4。

由图4和表4可以看出,在向系统加入100L(相当于原料液量约25%)的水进行洗滤后,玫瑰茄色素分离率,由88.7%提高到96.3%。洗滤加水量越大,色素得率就越高,洗滤加水量的多少取决于期望最终的色素得率和对果胶纯度的要求。

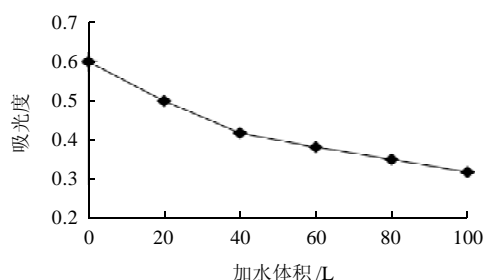


图4 玫瑰茄色素洗滤变化曲线

Fig.4 Pigment absorbance as a function of water amount

表4 超滤洗滤效果

Table 4 Results of ultra-filtration and diafiltration

色素名称	浸提液色素总量/g	超滤浓缩液色素含量/g	超滤对色素分离率/%	洗滤后浓缩液色素含量/g	洗滤后色素分离率/%
玫瑰茄色素	230.2	26.2	88.7	8.5	96.3

2.1.6 超滤膜的清洗

膜污染现象在膜运行过程中是必然存在的, 污染后膜通量衰减到初始通量的70%左右时, 需要对膜进行清洗。通常清洗方法有: 热水、酶制剂、酸碱和氧化剂等^[15]。由于玫瑰茄为偏酸性物料, 所以选用中性或偏碱性清洗剂, 清洗方式为“就地清洗”(cleaning in place, CIP), 结果见表5。

表5 超滤玫瑰茄膜污染后清洗实验

Table 5 Evaluation of different cleaning solvents

实验号	清洗剂	清洗温度/℃	清洗压力/MPa	循环液流量/(m/s)	清洗时间/min	膜通量恢复率/%
1	70~80℃热水	70~80	0.1	2	60	70~74
2	0.4% NaOH	40~50	0.1	2	60	90~95
3	0.04% NaClO	30~35	0.1	2	60	98~100

从表5可见, 70~80℃热水对膜污染有一定清洗作用, 但膜通量恢复率较低, 能耗较高; NaOH清洗效果明显, 但膜通量还没有完全恢复; 而NaClO清洗效果较为理想, 膜通量基本能100%的恢复。在实际生产过程中, 采用后两种组合的方法清洗, 可使清洗效果更理想。

2.2 反渗透浓缩

2.2.1 反渗透膜确定

醋酸纤维素和聚酰胺是目前主要商业化的反渗透膜材料, 通过操作压力、温度及pH值范围的性能比较, 聚酰胺有很大的优势。因此选用两种不同聚酰胺反渗透膜对玫瑰茄超滤透过液进行了测试实验。从表6可见, 聚酰胺HR95PP反渗透膜除能对色素可有效截留外, 还具有较高的膜通量。

表6 两种聚酰胺膜的性能对比

Table 6 Comparison of two acyl membranes

玫瑰茄	醋酸纤维素 H98PP	聚酰胺 HR95PP
色素截留率/%	> 99.9	> 99.9
总糖截留率/%	99.5	99.4
膜通量/(L/(m ² ·h))	38	50

2.2.2 浓缩比的确定

由于渗透压方面的原因, 反渗透对物料浓缩不可能无限止地进行, 所以在许多应用中反渗透通常被作为蒸发浓缩的预浓缩。图5为玫瑰茄在浓缩过程中膜通量随固形物浓度的变化曲线。随固形物浓度的增加, 膜通量呈下降趋势。从经济方面考虑最终浓缩至20°Bx较为适宜。

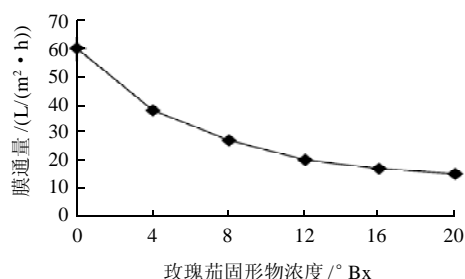


图5 反渗透浓缩膜通量变化曲线

Fig.5 Solid content-dependent curve of reverse osmosis membrane flux

2.2.3 反渗透操作压力的确定

由于玫瑰茄浸提液与果汁类似, 是多组分的复杂体系, 从图6大致估计出可溶性固形物浓度在20°Bx左右时, 渗透压大约为3.0~3.5MPa, 所以反渗透的操作压力应控制在4.0~4.5MPa左右比较适合。

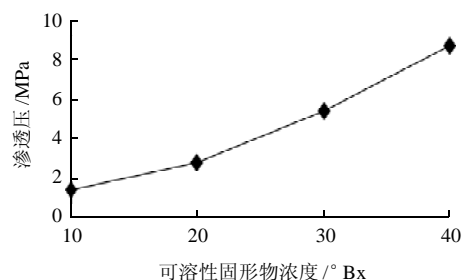


图6 橙汁可溶固形物与渗透压关系曲线

Fig.6 Effect of osmotic pressure on total soluble solid content

2.2.4 反渗透操作温度的确定

一般来说, 操作温度越高, 膜通量越大。图7也证实, 膜通量是随着温度增加基本呈线性增长, 因此提高操作温度对反渗透浓缩过程有利。但过高的温度会给色素的稳定性带来负面影响, 所以实际生产中温度可控制在30℃左右。

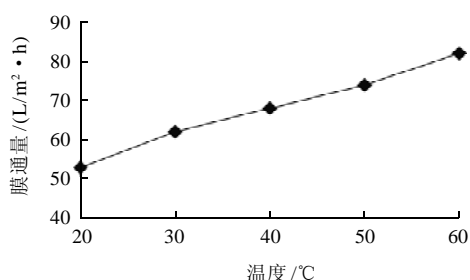


图7 反渗透玫瑰茄操作温度对膜通量的影响

Fig.7 Effect of operation temperature on reverse osmosis membrane flux

2.2.5 反渗透膜的清洗

在反渗透运行过程中,当膜受到污染后,会出现膜通量下降、进出口压差增大等明显症状^[16-17]。聚酰胺类反渗透膜不耐氯,不能使用NaClO类清洗剂,对酸碱的承受能力也比聚砜类材料窄,所以要降低NaOH的用量,同时配合选用果胶酶提高清洗效果。

2.2.6 反渗透与真空浓缩色素的色价比较

表7 反渗透和真空浓缩色价的比较

Table 7 Comparison of color scale between reverse osmosis and vacuum condensation

E_{1cm}^{520nm}	反渗透浓缩	真空浓缩	色素衰减率/%
玫瑰茄	0.722	0.678	6.1

将玫瑰茄色素浸提液在50~60℃、真空度为-0.09MPa的条件下浓缩至20°Bx,与反渗透浓缩液分别测定色素吸光度。由表7可见,经过真空浓缩的色素发生了一定程度的降解,而反渗透技术对色素这一热敏性物质具有保护作用。

3 结 论

通过对玫瑰茄的浸提、超滤分离提纯、反渗透浓缩以及喷雾干燥等工艺的研究,实现了膜分离技术集成在玫瑰茄色素加工中的应用。通过单因素和综合分析确定浸提液超滤用膜及操作条件:采用切割相对分子质量

50000的聚砜超滤膜对玫瑰茄浸提液中的果胶进行分离,操作压力0.3MPa、操作温度30℃、料液流速1.375m/s,加料液1/4的水量洗滤后,色素和果胶分离率分别大于96%和90%;采用HR95PP聚酰胺反渗透膜将玫瑰茄超滤透过液浓缩至20°Bx,操作压力4.5MPa、温度30℃。该项研究为玫瑰茄及其他天然色素的加工提供了一个较好的方法。

参考文献:

- [1] 王统一,樊静,赵兵.天然色素的提取和精制研究进展[J].中国食品添加剂,2008(增刊1):198-201.
- [2] 凌关庭.食品添加剂手册[M].北京:中国化学工业出版社,1997:543-545.
- [3] 唐晓珍,姜红波,孙淑静,等.玫瑰茄红色素稳定性的影响因素[J].中国调味品,2003(3):37-40.
- [4] 曾华庭,徐雄,卓仁松.玫瑰茄的化学成分及其利用(综述)[J].亚热带植物通讯,1980(1):8-18.
- [5] BRIDLE P. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects[J]. Food Chemistry, 1997, 58(1-2): 103-109.
- [6] 郑秉恒,王志铭,王少群,等.玫瑰茄红色素的研制及其染色性能[J].食品科学,1983,4(5):23-28.
- [7] 曾顺德,漆巨容,张迎君.天然食用色素的提取、纯化及应用[J].食品研究与开发,2004,25(12):79-81.
- [8] 曾华庭,董焰生,杨聚成.玫瑰茄红色素的研制与应用: I.最优提取条件的选择[J].食品与发酵工业,1984(5):27-32.
- [9] IRUMBA. Extraction, purification and identification of anthocyanins in the flowers of *Ipomoea purpurea* (L)[D]. Kampala: H.Dip, Kyambogo University, 2002.
- [10] 张玉忠,郑领英,高从堉.液体分离膜技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [11] 陈观文,徐平.分离膜应用与工程案例[M].北京:国防工业出版社,2007.
- [12] 刘华敏,解新安,丁年平.喷雾干燥技术及在果蔬粉加工中的应用进展[J].食品工业科技,2009,30(2):304-307.
- [13] 刘云海,刘瑛,曹小红,等.天然食用色素花青素的微胶囊化[J].食品工业科技,2004,25(12):109-110.
- [14] 沈鸿,周建南,汪道涵,等.机械工程手册第二版基础理论卷[M].北京:机械工业出版社,1996.
- [15] 李书国.超滤膜的污染原因及清洗方法[J].食品科学,1992,12(2):28-30.
- [16] 王宇彤.反渗透膜的污染与清洗[J].化学清洗,1996,12(1):14-18.
- [17] 马丽萍.反渗透膜的污染与清洗[J].石油化工应用,2006(4):46-49.