

文章编号: 1673-2383 (2007) 02-0070-05

# 纳滤浓缩红曲色素提取液的研究

刘 冬

(深圳职业技术学院 应用生物技术系, 广东 深圳 518055)

**摘要:**探讨了利用纳滤浓缩技术浓缩红曲色素乙醇提取液,以替代传统真空蒸发浓缩的技术的可行性,并对纳滤浓缩的工艺条件进行了优化研究.结果表明,对于选用的 NANOMAX—50 纳滤膜,最优浓缩工艺条件为:压力 1.0~1.5 MPa,温度 25~30℃,进料流量大于 300 L/h,按此条件可溶性固形物可从 4%浓缩至 20%以上.与传统的红曲色素提取液蒸发浓缩比较,纳滤浓缩可显著缩短浓缩时间,色素几乎没有损失.但纳滤不能完全去除乙醇成分,因此设计出纳滤浓缩和真空蒸发除残留乙醇相结合的红曲色素提取新工艺.新工艺为红曲色素产业化生产提供了新途径.

**关键词:**红曲色素;提取工艺;纳滤

**中图分类号:** TS202.3 **文献标识码:** B

## 0 前言

红曲色素是红曲霉生长代谢过程中产生的红色色素.因其色泽鲜艳、安全性高、稳定性好而广泛应用于酒类、调味品、肉制品、糖果和饮料等食品的着色,是化学合成的食用红色色素的优良替代剂<sup>[1-2]</sup>.迄今,产业化生产红曲色素主要采取深层液体发酵法或固体发酵法<sup>[3-4]</sup>.液体发酵获得的红曲霉菌丝体或固态发酵制得的红曲米,用 60%~80%浓度的乙醇浸提,浸提液经过蒸发浓缩同时脱除乙醇,再经过真空干燥或喷雾干燥,即生产出商品化的红曲色素粉<sup>[5-6]</sup>.其中蒸发浓缩去乙醇工序中,为减少红曲色素因高温降解而造成的损失,一般采用真空、低温蒸发浓缩技术,导致生产周期长、能耗大、产品成本高,因而成为红曲色素工业生产的技术瓶颈.膜浓缩(超滤浓缩、反渗透浓缩等)技术由于具有浓缩过程中无相变、无化学反应、不需加热、能耗低、设备简单、效率高和特别适合热敏性物质的浓缩而日益广泛地应用于食品、医药和化工产品生产中<sup>[7-8]</sup>.纳滤是介于超滤和反渗透之间的膜分离技术,纳米膜具

有纳米级的孔径并一般带有电荷,对高价离子和分子的相对分子质量在 200~2 000 之间的小分子有机物具有很好的截留效果,而且相比于其他膜分离技术,纳滤具有操作压力低、渗透通量大等优点,因此,虽然应用起步较晚,但在小分子物质的分离和浓缩等方面有着广阔的应用前景<sup>[9-12]</sup>.

笔者探讨了利用纳滤浓缩技术替代红曲色素乙醇水溶液的传统真空蒸发浓缩的技术可行性,并对纳滤浓缩的工艺条件进行了优化研究,以期解决红曲色素生产过程中的技术瓶颈,为产业化生产提供新途径.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与设备

红曲米:购自湖北武汉.

NANOMAX—50 纳滤膜及设备:美国 Millipore 公司;喷雾干燥机:日本东京理化公司;UV—2401PC 分光光度计:日本岛津公司.

### 1.2 纳滤浓缩红曲色素工艺及操作要点

#### 1.2.1 工艺流程

红曲米粉 乙醇浸提 200 目滤布过滤  
0.2 μm 微滤 纳滤浓缩.

#### 1.2.2 操作要点

(1)乙醇浸提条件:60 目红曲米粉按 1:4 (W/V) 加入 70%乙醇溶液,在 pH 值 6.0~7.0,60

收稿日期:2007-01-04

作者简介:刘冬(1968-),男,湖北十堰人,博士,副教授,主要从事食品生物技术研究.

条件下,回流浸提 2 h

(2) 过滤:浸提液用 200 目滤布过滤,再经  $0.2 \mu\text{m}$  微滤。

(3) 纳滤浓缩:微滤液在一定的压力、温度和进料流速下,经 NANOMAX—50 纳滤膜浓缩至一定浓度。

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 红曲色素色价测定<sup>[13]</sup>

提取液色价测定:取  $0.2 \sim 1 \text{ mL}$  提取液用 70% 乙醇定容至  $100 \text{ mL}$ ,以 70% 乙醇作空白对照,在  $505 \text{ nm}$  处测吸光度,稀释使吸光度值在  $0.2 \sim 0.7$  范围内,将测得的吸光度值乘以稀释倍数,即为提取液的色价 ( $\text{U/mL}$ )。

#### 1.3.2 可溶性固形物含量测定

采用折光法测定。

#### 1.3.3 截留率 ( $R$ ) 和渗透通量 ( $J$ ) 的计算

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100$$

式中: $R$  为红曲色素的截留率,  $C_p$  为透过液中色素的色价,  $C_f$  为进料液中色素的色价。

$$J = V / (A \times t)$$

式中: $J$  为渗透通量 ( $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ),  $V$  为渗透液体积 ( $\text{L}$ ),  $A$  为膜有效面积 ( $\text{m}^2$ ),  $t$  为渗透时间 ( $\text{h}$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳滤膜的选择

选择纳滤膜主要考虑 2 个因素:一是膜对红曲色素有很高的截留率(红曲色素相对分子质量在  $350 \sim 550$  之间);二是膜对乙醇有较好的耐受性和较高的透过性(红曲色素提取液含 70% 的乙醇)。据此,选择 NANOMAX—50 螺旋卷绕式聚酰胺纳滤膜。该膜对乙醇有较好的耐受性和透过性,对相对分子质量 200 以上有机物有很高的截留率,工作 pH 值范围  $4 \sim 10$ ,温度  $4 \sim 50$ ,最大工作压力  $4.1 \text{ MPa}$ 。

### 2.2 纳滤膜对乙醇水溶液透过性能测试

在  $30$ 、乙醇水溶液进料流量  $360 \text{ L/h}$  条件下,测试了纳滤膜对 70% ( $V/V$ ) 乙醇水溶液的透过性能(见图 1、图 2)。

由图 1 可见,随着操作压力的增加,乙醇水溶液渗透通量随之增大。但乙醇和水透过膜的速度差异很大(图 2),纳滤起始阶段,水透过膜的速度明显快于乙醇,但随着截留液中乙醇浓度的逐渐增加,乙醇的透过速度也逐渐加快,当截留液中乙

醇浓度达到 80% 时,水的透过速度和乙醇透过速度保持恒定。乙醇的穿膜阻力大于水,其原因可能是纳滤膜对不带电物质的截留主要是筛分起作用,而乙醇相对分子质量大于水的缘故。

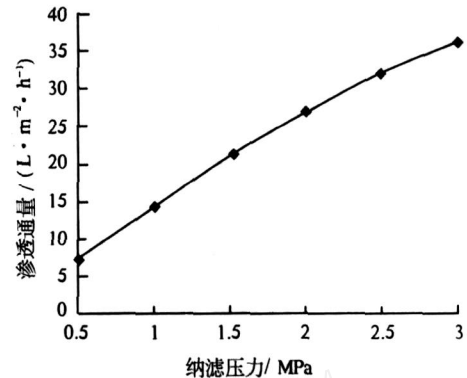


图 1 压力对纳滤膜乙醇水溶液通量的影响

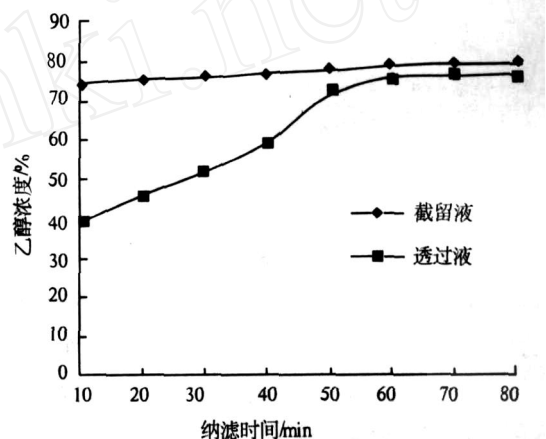


图 2 纳滤过程中截留液和透过液乙醇浓度变化

### 2.3 操作压力的确定

图 3 和图 4 所示在  $30$ 、红曲色素乙醇水溶液进料浓度 4%、进料流量  $360 \text{ L/h}$  条件下,操作压力与透过液通量及红曲色素截留率的关系。

从图 3 可见,随着压力的增加,透过液初始通量也随之增大;当压力在  $1.5 \text{ MPa}$  以下时,整个浓缩过程中通量基本保持稳定;当压力达到  $1.5 \text{ MPa}$  以上时,通量呈逐渐下降趋势且随着压力的增加通量下降的幅度也越来越大。这是因为操作压力增大,溶剂的渗透通量随着增加,浓差极化程度随之增大,导致溶剂透过膜阻力增大,因此,渗透通量反而下降。图 4 表明,随着操作压力的增加,膜对红曲色素的截留率随之降低,但所有操作压力下色素截留率都超过了 99%。说明所选择的纳滤膜对色素有很高的截留能力。综合考虑浓缩效果和技术经济性,纳滤浓缩处理压力以  $1.0 \sim 1.5 \text{ MPa}$  范围内为宜。

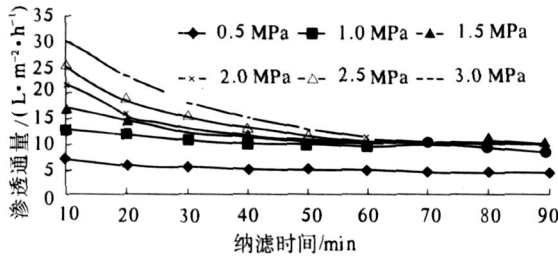


图 3 不同压力下纳滤膜的溶剂渗透通量随时间的变化

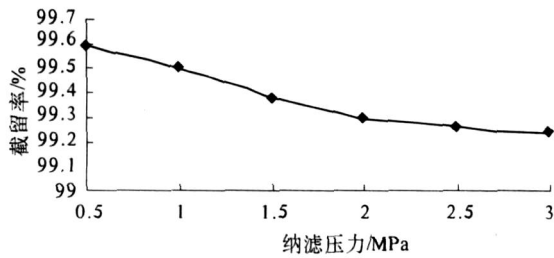


图 4 压力对纳滤膜的截留率的影响

### 2.4 操作温度的确定

图 5 所示在 1.5 MPa 压力、红曲色素乙醇水溶液进料浓度 4%、进料流量 360 L/h 条件下,不同处理温度对渗透通量的影响. 红曲色素对热比较稳定,但长时间受热,会慢慢降解导致色价损失<sup>[14]</sup>. 另外,在纳滤分离过程中,较低的操作温度可能引起物料粘度升高,渗透通量降低. 由图 5 可见,在 25~50 温度范围内,随着处理温度的升高,渗透通量均稍有增加,但增加不明显. 实验还表明(数据未给出),在此温度范围内,温度的变化对色素截留率没有明显影响. 综合考虑能耗及温度对色素色价的影响,操作温度选择在 25~30 范围内.

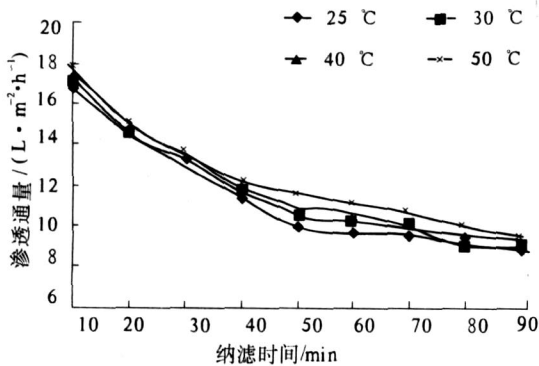


图 5 温度对膜的通量的影响

### 2.5 进料流量的确定

图 6 显示在进料浓度为 4%、操作压力 1.5 MPa、温度为 30 条件下,进料流量对纳滤膜性能的影响. 可见,进料流量对膜的通量有很大影

响. 进料流量越高,膜的渗透通量越大且整个浓缩过程中通量衰减越小,这是由于膜表面流速越高,传质系数越大,相同压力下的浓差极化程度越小,故渗透通量越大. 因此,应尽量选择较高的进料流量,以减轻浓差极化程度,缩短浓缩时间. 图 6 表明,进料流量低于 300 L/h 时,整个浓缩过程通量衰减较大,故进料流量应大于 300 L/h 实验还表明(数据未给出),随着进料流量的增大,膜对色素的截留率随之缓慢降低,但在 240~420 L/h 进料流量范围内,色素截留率都保持在 99% 以上.

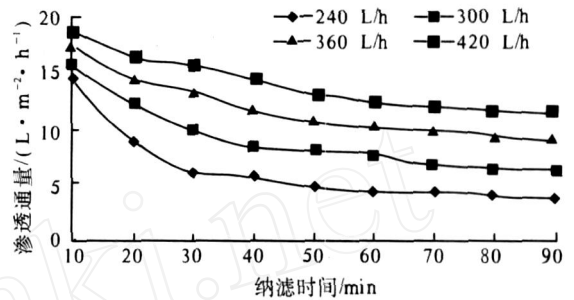


图 6 进料流量对纳滤膜通量的影响

### 2.6 浓缩终浓度的确定

图 7 所示在操作压力 1.5 MPa、操作温度 30、进料浓度 4%、进料流量 360 L/h 条件下达到不同浓缩终点浓度时所需的时间. 可见,随着浓缩终点浓度的提高,浓缩所需的时间越来越长,当浓缩至终点浓度达到 24% 以后,随着浓缩时间的延长截留液浓度增加缓慢. 说明,随着浓缩倍数的增加,料液浓度增大,膜面上的传质边界层增厚,浓差极化程度加重,导致渗透通量迅速下降. 在操作压力 1.5 MPa、操作温度 30、进料浓度 4% 和进料流量 360 L/h 条件下,浓缩终点浓度以不超过 24% 为宜.

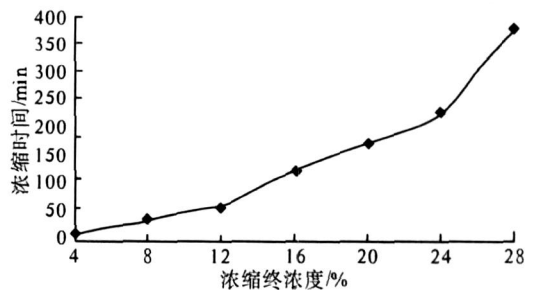


图 7 不同浓缩终点浓度与浓缩时间关系

### 2.7 红曲色素提取液纳滤浓缩与蒸发浓缩的比较

表 1 所示为 20 L 红曲色素 70% 乙醇提取液(提取液初始可溶性固形物浓度为 4%)经过真空

蒸发(旋转蒸发)浓缩和纳滤浓缩至不同浓缩倍数所需时间的比较。

可见,达到相同的浓缩倍数,真空蒸发浓缩所需时间是纳滤浓缩的 3~5 倍,因此,纳滤浓缩克服了红曲色素真空浓缩耗时、耗能和长时间加热所致色素损失等缺点,技术、经济上是可行的。

表 1 纳滤浓缩与真空蒸发浓缩的比较

所需时间 /min	2	3	4	5	6
纳滤浓缩倍数	28	52	117	163	225
蒸发浓缩倍数	180	291	390	495	507

注:纳滤浓缩条件为 30、1.5 MPa、360 L/h 进料流量;蒸发浓缩条件为 45、真空度 0.09 MPa

## 2.8 红曲色素提取新工艺设计及工艺条件

### 2.8.1 新工艺流程设计

由于纳滤浓缩不能选择性去除乙醇,浓缩液溶剂中仍含有 70% 以上的乙醇成分,因而浓缩液不能直接进入后续的喷雾干燥工序。为防止后续的喷雾干燥过程中易挥发、易燃的乙醇引起不安全事故,纳滤浓缩后的色素溶液需经过真空蒸发完全去除乙醇后再喷雾干燥得到色粉成品。为此,设计红曲色素提取新工艺流程:

红曲米粉 乙醇浸提 200 目滤布过滤  
0.2 μm 微滤 纳滤浓缩 真空蒸馏去除残余乙醇 喷雾干燥 红曲色素成品。

### 2.8.2 工艺条件

(1)纳滤浓缩:操作温度 25~30,操作压力 1.0~1.5 MPa,进料流量 300~360 L/h,经 NANOMAX—50 纳滤膜浓缩至终浓度达到 20%~24%。

(2)真空蒸发:在 45、0.09 MPa 真空度下蒸馏去残余乙醇。

(3)喷雾干燥:真空浓缩液在进口温度 120、出口温度 75 条件下喷雾干燥,即得红曲色素粉。

(4)纳滤膜污染和清洗:红曲色素的乙醇提取液除含有红曲色素外,还含有一定量的蛋白质、脂肪和多糖等物质。实验发现,每批操作结束用蒸馏水冲洗后,再进行新的批次浓缩时,渗透通量有不同程度的下降(10%以上),且与操作条件有关。说明在浓缩过程中纳滤膜因为污染而发生了堵塞现象。经过实验,以下清洗工艺能很好的去除

膜的污染:浓缩结束以 400 L/h 蒸馏水流量,0.5 MPa 压力下冲洗至透过液清澈(透过液、截留液全直接排走不循环)以 400 L/h 的 70% 乙醇水溶液在 45、0.5 MPa 压力下清洗 30 min 以 400 L/h 的 pH11 的 NaOH 水溶液在 45、0.5 MPa 条件下清洗 30 min 室温蒸馏水在 0.9 MPa、300 L/h 流量下洗至中性。按此工艺清洗,膜渗透通量降低可控制在 3% 以内。

## 3 结论

(1)纳滤膜对乙醇分子透膜阻力大于水分子,但二者均可透过纳滤膜。提高操作压力、操作温度和进料流量均可以提高膜通量,而这些操作条件的改变对色素截留率均无明显影响。对于 NANOMAX—50 纳滤膜,在压力 1.0~1.5 MPa、25~30 和大于 300 L/h 的进料流量下,浓缩效率较高。

(2)红曲色素提取液经过纳滤浓缩,浓缩过程中色素基本没有损失,可溶性固形物含量可从 4% 提高到 20% 以上,浓缩时间显著低于传统蒸发浓缩所需的时间。说明利用纳滤浓缩部分替代蒸馏浓缩技术大大缩短了生产时间、降低了成本,在技术、经济上都是可行的。

(3)纳滤膜使用完毕要及时清洗,按优化的清洗工艺清洗后,膜通量下降在 3% 以内。

### 参考文献:

- [1] 张馨如,郑建全,魏嵘,等.红曲中降压活性物质的提取工艺研究[J].食品科学,2005,26(4):190-192.
- [2] 雷萍,金宗濂.红曲中生物活性物质研究进展[J].食品工业科技,2003,24(9):86-89.
- [3] 王伟平,陈德容,吴思方.红曲霉液态发酵法生产红色素研究进展[J].武汉工业学院学报,2003,22(4):43-45.
- [4] 金增辉.红曲米和红曲色素的生产方法[J].粮食与油脂,2005(1):40-43.
- [5] 童群义,高孔荣.红曲色素的提取工艺研究[J].食品工业科技,1998(2):27-29.
- [6] 陈运中.红曲色素提取条件的实验研究

- [J]. 武汉工业学院学报, 2001(3): 19-21.
- [7] 孙福强, 崔英德. 膜分离技术及其应用研究进展 [J]. 化工科技, 2002, 10(4): 58-63.
- [8] 姜安玺, 赵玉鑫. 膜分离技术的应用与进展 [J]. 黑龙江大学: 自然科学学报, 2002, 19(3): 98-103.
- [9] 王晓琳. 纳滤膜分离机理及其应用研究进展 [J]. 化学通报, 2001(2): 86-90.
- [10] 王晓琳, 张澄洪, 赵杰. 纳滤膜的分离机理及其在食品和医药行业中的应用 [J]. 膜科学与技术, 2000(2): 30-36.
- [11] Kelly J, Kelly P. Desalination of acid casein whey by nanofiltration [J]. Int Dairy J, 1995 (5): 291-303.
- [12] Alkhatim H S, Alcaina M I, Soriano E, et al, Treatment of whey effluents from diary industries by nanofiltration membranes [J]. Desalination, 1998, 119(1-3): 177-184.
- [13] 陈家文. 水溶性红曲色素工业性试验研究 [J]. 食品与发酵工业, 1999, 26(2): 20-24.
- [14] 李浩然, 杜竹玮, 张剑锐. 红曲色素稳定性研究 [J]. 食品科学, 2003, 24(11): 59-62.

## STUDY ON THE CONCENTRATION OF MONASCUS PIGMENT EXTRACT BY NANOFILTRATION

LU Dong

(Department of Applied Biotechnology Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** The feasibility of nanofiltration technique substitution for traditional vacuum evaporation in monascus pigment concentration was studied in this paper. The results showed that for NANOMAX - 50 membrane, soluble solid can improve from 4% to above 20% with 1.0~1.5 MPa, 25~30 and feed flow rate exceeded 300 L/h. Nanofiltration can obviously shorten the concentration time compared the vacuum distillation concentration, and no pigment loss. Since nanofiltration can not remove ethanol completely, the new technology combining nanofiltration concentration with vacuum evaporation was designed. The new technology can provide a novel and efficient route for monascus pigment production in large scale.

**Key words:** monascus pigment; extraction technology; nanofiltration