

红小豆种皮色素提取及膜分离工艺研究

Extraction and membrane separation of pigment from seed coat of red adzuki bean

金丽梅^{1,2,3} 隋世有¹ 任梦雅¹

JIN Li-mei^{1,2,3} SUI Shi-you¹ REN Meng-ya¹

白 静^{1,4} 牛广财^{1,3} 李志江^{1,2}

BAI Jing^{1,4} NIU Guang-cai^{1,3} LI Zhi-jiang^{1,2}

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 黑龙江省杂粮加工及质量安全工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319; 3. 黑龙江省农产品加工工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319; 4. 国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319)

(1. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 2. Heilongjiang Engineering Research Center for Coarse Cereals Processing and Quality Safety, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 3. Agri-Food Processing and Engineering Technology Research Center of Heilongjiang Province, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 4. National Coarse Cereals Engineering Research Center, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

摘要:以水为溶剂对红小豆种皮中的红色素进行浸提,采用压力驱动的膜技术(微滤、纳滤等)优化红小豆种皮色素分离工艺。结果表明,红小豆种皮色素的最佳提取工艺为料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$) 1 : 30 (g/mL)、浸提温度 90 ℃、浸提时间 90 min,此时浸提液的色价为 7.53;优化的膜分离工艺为微滤(0.22 μm)和纳滤膜(NF245)相结合,微滤压力 0.075 MPa,膜通量 12.47 L/(m² · h),色素透过率为 87.16%;纳滤操作的最佳压力为 0.3 MPa,稳定通量为 16.06 L/(m² · h),截留液中色素质量浓度提高至 810.19 mg/L,总酚、糖和蛋白质浓度进一步降低。纯化后的红豆皮花色苷冻干粉中花色苷含量为(145.80 ± 0.17) mg/g,色价为 58.08 ± 0.09,为纯化前的 2.41 倍。

关键词:红小豆;色素;提取;膜分离;微滤;纳滤

Abstract: The red pigment from the seed coats of red adzuki beans was extracted by soaking in water and separated by the pressure-driven membrane technology (microfiltration, nanofiltration, etc.), and the separation processes were also optimized. The results showed that the optimal extraction conditions of pig-

ment from seed coats were as follows: the ratio of material to liquid (mass of seed coats: volume of water) at 1 : 30 (g/mL), extraction temperature 90 ℃, extraction time 90 min, and the color value of the extracts reached 7.53. The optimized membrane separation process was the combination of microfiltration (0.22 μm) and nanofiltration membrane (NF245), with the microfiltration pressure at 0.075 MPa the membrane flux speed at 12.47 L/(m² · h), and the pigment transmission rate at 87.16%; the optimal pressure for NF was 0.3 MPa, and the stable flux was 16.06 L/(m² · h). The content of pigment in the NF concentrate increased to 810.19 mg/L and the concentrations of total phenol, total sugar and protein were further reduced. The content of anthocyanin in the purified anthocyanin freeze-dried powder was (145.80 ± 0.17) mg/g. The color value of the purified anthocyanin was 58.08 ± 0.09, which was 2.41 times of that before purification.

Keywords: adzuki bean; pigment; extract; membrane separation; microfiltration; nanofiltration

基金项目:黑龙江省“杂粮生产与加工”优势特色学科资助项目(编号:黑教联[2018]4号);黑龙江八一农垦大学“三横三纵”平台支持计划项目(编号:PTJH201904)

作者简介:金丽梅(1972—),女,黑龙江八一农垦大学教授,博士。
E-mail: jilinwa@126.com

收稿日期:2020-09-02

豆类中含有丰富的花色苷、蛋白质和多酚等物质,而花色苷是天然的抗氧化剂,有着极强的清除自由基的能力,与合成色素相比具有安全无毒、天然健康等优点,被广泛应用于药品、食品和化妆品中^[1-3]。目前,有关豆类花色苷的研究主要集中在豆类花色苷分离纯化、色素稳定性及其抗氧化活性^[4]。Amarowicz 等^[5]发现红豆种皮

中含有大量儿茶素葡萄糖苷、槲皮素葡萄糖苷等多酚类物质。红小豆种皮“红色”物质为“花色素”，主要成分为 3, 5, 7-三羟基花(色)苷^[6]，是多元酚的一种，该色素色泽自然，对食品的口感、风味无影响^[7-8]。

目前，红小豆种皮色素的分离纯化方法主要有大孔树脂吸附^[9]、柱层析^[10]和膜分离技术^[11]等。大孔树脂吸附法和柱层析法存在工艺相对粗糙、产品纯度低、有机溶剂残留、成本较高^[12-13]等问题。膜分离技术具有效率高、操作方便、节能等优点，与其他传统分离技术相比，其具有显著优势。近年来，膜分离技术在热敏性食品物料浓缩方面的应用越来越广泛^[14]。李媛媛等^[15]研究表明，微滤和纳滤联用能够在常温下纯化和浓缩栀子黄色素且色素损失率较低，是栀子黄色素工业化生产较为理想的工艺。胡建农等^[16]采用微滤联合纳滤对玫瑰茄红色素浸提液进行分离纯化，其产品色价高、纯度高、稳定性好。试验拟以水为浸提剂，对红小豆种皮色素的提取条件及膜分离纯化工艺进行研究，确定最佳工艺条件及分离纯化方法，旨在为色素的开发与利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红小豆：市售；

氯化钾、盐酸、结晶乙酸钠、冰乙酸：分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；

福林酚试剂、牛血清蛋白、考马斯亮蓝 G-250、磷酸缓冲溶液：分析纯，福州飞净生物科技有限公司；

没食子酸、葡萄糖、浓硫酸：分析纯，辽宁全瑞试剂有限公司；

苯酚：分析纯，天津市大茂化学试剂公司；

碳酸氢钠：分析纯，天津市鼎盛鑫化工有限公司；

去离子水：黑龙江八一农垦大学食品学院中试车间；

离心机：L420 型，湖南湘仪试验室仪器开发有限公司；

磁力搅拌器：EMS-13 型，天津市欧诺仪器仪表有限公司；

电子分析天平：JD4000-2 型，沈阳龙腾电子有限公司；

旋片式真空泵：XZ-1B 型，温岭市力拓机电有限公司；

电热鼓风干燥箱：101-2A 型，天津市泰斯特仪器有限公司；

高速万能粉碎机：FW-100 型，北京中兴伟业仪器有限公司；

数显恒温水浴锅：HH-4 型，常州荣华仪器制造有限公司；

分光光度计：T6 新世纪型，北京普析通用仪器有限

责任公司；

真空冷冻干燥机：Alpha 1-4 LSCbasic 型，广州倍立思仪器有限公司；

试验用膜分离装置：NF-UF-MF-4020 型，其中微滤膜为管式陶瓷膜(0.22 μm)，膜面积 0.05 m^2 ，纳滤膜为卷式聚酰胺膜，膜型号分别为 NF90(切割分子量 MWCO 100 Da 左右)、NF245(MWCO 200 Da 左右)和 NF270(MWCO 300~400 Da)，膜面积 0.4 m^2 ，超滤膜为卷式聚醚砜膜，其切割分子量分别为 10, 30, 50, 100 kDa，上海摩速科学器材有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

红小豆挑选→清洗→脱皮→晾干→粉碎→浸提→抽滤→离心→微滤→纳滤→红豆色素

1.2.2 红小豆种皮色素提取单因素试验 将红小豆清洗干净并去除杂质，用去离子水浸泡 12 h，手工脱皮后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱烘干 2 h，粉碎。使用去离子水作为溶剂进行色素提取^[7]，优化料液比、浸提温度和浸提时间等工艺参数，得到不同色素含量的提取液。将色素提取液真空抽滤，3 500 r/min 离心 10 min，取上清液进行过滤，用移液管吸取 1 mL 滤液，用少量去离子水稀释，移入 10 mL 容量瓶中定容，以蒸馏水为参比，测定 404 nm 处吸光度。

根据文献^[17-18]可知，中性和弱碱性的水适宜提取红小豆种皮中的红褐色素，酸性环境适宜提取紫红色素，且 pH 值为 5~8 时色素颜色比较稳定。考虑到中性条件不论是在实验室阶段，还是工业化生产中均比较容易实现，因此在中性条件下进行色素提取。

(1) 料液比对红小豆种皮色素提取量的影响：称取一定质量的红小豆种皮粉末，按料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$)分别为 1 : 20, 1 : 30, 1 : 40, 1 : 50, 1 : 60, 1 : 70 (g/mL) 加入去离子水，浸提温度 60 $^{\circ}\text{C}$ ，浸提时间 40 min，考察料液比对红小豆种皮色素提取量的影响。

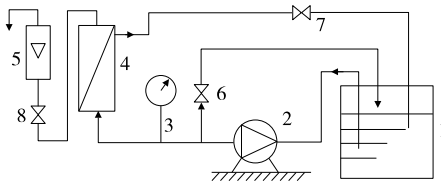
(2) 浸提温度对红小豆种皮色素提取量的影响：称取一定质量的红小豆种皮粉末，固定料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$)为 1 : 30 (g/mL)，调节浸提温度分别为 40, 50, 60, 70, 80, 90 $^{\circ}\text{C}$ ，浸提时间 40 min，考察浸提温度对红小豆种皮色素提取量的影响。

(3) 浸提时间对红小豆种皮色素提取量的影响：称取一定质量的红小豆种皮粉末，固定料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$)为 1 : 30 (g/mL)、浸提温度 80 $^{\circ}\text{C}$ ，调节浸提时间分别为 40, 50, 60, 70, 80, 90 min，考察浸提时间对红小豆种皮色素提取量的影响。

1.2.3 正交试验 根据单因素试验结果，以红小豆种皮色素提取量为指标，在料液比、浸提温度、浸提时间 3 个因素中选取 3 个较优水平，按照 $L_9(3^3)$ 正交优化得到红

小豆种皮色素的最佳提取工艺参数。

1.2.4 膜分离试验 将红小豆种皮粗提液置于料液桶中(见图1),启动输液泵将料液以切向流方式通过膜组件,控制透过液体积达到原料液体积60%,即回收率为60%时停止试验,分别收集透过液和浓缩液进行指标测定,并进行相关计算。



1. 原料液槽 2. 输液泵 3. 压力表 4. 膜过滤组件 5. 流量计
6. 循环阀 7. 浓液阀 8. 流量计

图1 NF-UF-MF-4020 试验用膜分离装置

Figure 1 NF-UF-MF-4020 laboratory membrane separation device

(1) 膜筛选:红豆皮色素提取液中含有蛋白质、可溶性淀粉、糖类物质,为得到纯度相对较高的色素,对膜种类及型号进行筛选。膜装置中配置不同规格的膜组件,包括微滤膜(0.22 μm)、切割分子量为10,30,50,100 kDa的超滤膜和纳滤膜(NF90),压力0.1 MPa,使色素浸提液分别通过上述6种不同膜组件,收集原料液和透过液并用pH试差法测定吸光度,计算色素透过率。

(2) 微滤操作压力优化:膜装置中安装孔径为0.22 μm的微滤膜组件,料液桶中放入色素提取液,启动膜装置并调节压力分别为0.025,0.050,0.075,0.100 MPa,过滤,收集透过液,计算膜通量和色素透率,确定较优的操作压力。

(3) 纳滤操作压力优化:将不同切割分子量的纳滤膜(NF90、NF245和NF270)安装于膜组件中,将微滤透过液倒入料液桶重复1.2.4(2)操作,压力分别控制为0.1,0.2,0.3,0.4 MPa,过滤,分别收集透过液和浓缩液进行指标测定,计算膜通量和色素透过率。

(4) 微滤—纳滤联合技术对红小豆色素的分离纯化:采用孔径为0.22 μm的微滤膜,于0.075 MPa下处理色素提取液,将透过液重新倒入料液桶中,使用NF245纳滤膜继续处理,此时操作压力为0.3 MPa,分别收集微滤和纳滤处理前后的样品,测定404 nm处吸光度,计算色价和花色苷质量浓度,并测定其蛋白质、总糖、酚含量,纳滤截留液经真空冷冻干燥后得到固体粉末。

1.3 指标测定

1.3.1 色素提取量 根据文献[19]以色素提取量为评价指标,并按式(1)进行计算。

$$Q = A \times V, \quad (1)$$

式中:

Q——提取量,mL;

A——色素提取液吸光度;

V——提取时所用溶剂体积,mL。

1.3.2 色价 根据文献[20],按式(2)计算色素色价。

$$E_{1\text{ cm}}^{1\%} = \frac{A \times f}{m} \times \frac{1}{100}, \quad (2)$$

式中:

$E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ ——色价;

A——404 nm处吸光度;

f——稀释倍数;

m——所取样品质量,g。

1.3.3 花色苷质量浓度 采用pH示差法[21]。并按式(3)计算花色苷质量浓度。

$$C = \frac{A \times M_w \times D_F \times 10^3}{\epsilon \times l}, \quad (3)$$

式中:

C——花色苷质量浓度,mg/L;

A——吸光度差值, $A = (A_{520\text{ nm}} - A_{700\text{ nm}})_{\text{pH } 1.0} - (A_{520\text{ nm}} - A_{700\text{ nm}})_{\text{pH } 4.5}$;

M_w ——矢车菊素-3-葡萄糖苷分子量,g/mol;

D_F ——稀释倍数;

l——光路长,cm;

ϵ ——矢车菊素-3-葡萄糖苷摩尔消光系数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

1.3.4 总酚含量 采用福林酚法[22]。

1.3.5 总糖含量 采用苯酚—硫酸法[23]。

1.3.6 蛋白质含量 采用考马斯亮蓝法[24]。

1.3.7 膜性能

(1) 膜通量:在膜过滤系统中加入色素浸提液,并按式(4)计算膜通量。

$$J = \Delta V / (S \cdot \Delta t), \quad (4)$$

式中:

J——膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

ΔV ——取样时间内透过液体积,L;

S——膜面积, m^2 ;

Δt ——取样时间,h。

(2) 透过率:按式(5)计算微滤或纳滤膜各组分的透过率。

$$P = \frac{c_2}{c_1} \times 100\%, \quad (5)$$

式中:

P——透过率,%;

c_2 ——透过液中某物质质量浓度,mg/L;

c_1 ——进料液中某物质质量浓度,mg/L。

1.4 数据处理

试验数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示,使用Origin 2017软件作图。

2 结果与分析

2.1 色素浸提单因素试验

在料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$)为 1 : 30 (g/mL), 浸提温度 80 ℃, 浸提时间 40 min 的试验条件下, 当提取次数为 1 时, 花色苷提取量约为 40.62 mL; 当提取次数为 2, 3 时, 其提取量分别为 7.44, 6.35 mL, 此时红小豆种皮变成糊状, 提取操作不易进行且花色苷含量很低, 因此在后续研究中提取次数均为 1 次。由图 2 可知, 当红小豆种皮用量一定时, 溶剂用量越多, 越利于色素从豆皮表面向溶剂本体扩散, 色素提取量逐渐升高。当料液比($m_{\text{红小豆种皮}} :$

$V_{\text{水}}$)为 1 : 30 (g/mL)时, 红小豆种皮花色苷提取量达最大值 39.43 mL, 此时若再增加料液比, 浸出色素量不再增加, 同时溶解带出的水溶性杂质会降低吸光值^[25]。浸提温度越高, 植物组织软化膨胀速度越快, 色素从豆皮组织内部向其表皮和溶剂本体扩散速度增加, 色素提取量逐渐增加, 故红小豆色素提取的最佳浸提温度为 80 ℃, 龚金华等^[26]研究表明以水为溶剂浸提色素在 80 ℃左右时耐热性更好。当浸提时间为 40~80 min 时, 色素提取量随浸提时间的增加逐渐上升, 80 min 时提取量达最大值, 故浸提时间控制在 80 min。

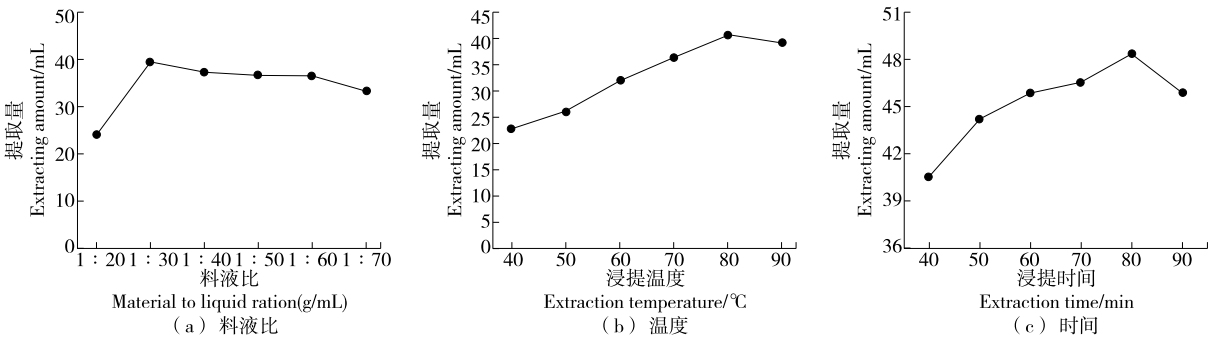


图 2 各因素对红小豆种皮色素提取量的影响

Figure 2 Effect of ratio of different factors on extraction amount of pigment

2.2 红色素浸提工艺优化

在单因素试验基础上, 选用 $L_9(3^3)$ 正交试验设计表, 对影响吸光度值的因素进行优化, 正交试验因素水平见表 1, 试验设计及结果见表 2。

由表 2 可知, 各因素对红小豆种皮色素浸提过程中吸光度影响的主次顺序为料液比 > 浸提时间 > 浸提温度, 最佳优化工艺组合为 $A_2C_3B_3$, 即料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$)1 : 30 (g/mL)、浸提时间 90 min、浸提温度 90 ℃, 此时色素提取量为 49.05 mL($n=3$), 说明此方法稳定可行。

2.3 膜纯化工艺优化

2.3.1 膜筛选 通过试验得到不同膜过程对应的色素透过率如表 3 所示。由表 3 可知, 超滤膜的切割分子量越大, 色素透过率越大, 微滤膜(0.22 μm)和超滤(MWCO 100 kDa)对应的色素透过率分别为 78.7%, 20.1%, 因此选取微滤(0.22 μm)膜对色素提取液中大分子物质进行初步分离。张小曼等^[20]研究表明微滤预处理能有效除去悬浮颗粒等大分子物质, 有效减少超滤膜的堵塞和污染。

纳滤膜 NF90 对色素的透过率只有 3%, 说明大部分色素保留在截留液中, 滤膜的切割分子量越小, 对色素的截留效果越好, 越适合于色素的浓缩。试验发现, 纳滤膜的透过液最为清澈, 几乎无色素透过, 而微滤的透过液颜色最深, 故选取微滤 0.22 μm 的膜进行脱除大分子物质, 采用纳滤膜对色素提取液脱除小分子物质, 并对色素进行浓缩。

表 2 $L_9(3^3)$ 正交试验表

Table 2 $L_9(3^3)$ Orthogonal experiment table

试验号	A	B	C	色素提取量/mL
1	1	1	1	28.26
2	1	2	2	17.56
3	1	3	3	29.96
4	2	1	2	32.73
5	2	2	3	35.34
6	2	3	1	30.84
7	3	1	3	31.32
8	3	2	1	30.08
9	3	3	2	33.48
k_1	25.26	30.77	29.73	
k_2	32.97	27.66	27.92	
k_3	31.63	31.43	32.21	
R	7.71	3.76	4.29	

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A 料液比(g/mL)	B 浸提温度/℃	C 浸提时间/min
1	1 : 20	70	70
2	1 : 30	80	80
3	1 : 40	90	90

表 3 不同膜过程对应的色素透过率

Table 3 Pigment permeation rate during different membrane process

膜种类	规格(孔径或切割分子量)	色素透过率/%
微滤	0.22 μm	78.7 $\pm$ 1.23
超滤	100 kDa	20.1 $\pm$ 0.11
超滤	50 kDa	19.1 $\pm$ 0.28
超滤	30 kDa	8.7 $\pm$ 0.09
超滤	10 kDa	9.5 $\pm$ 0.13
纳滤 NF90	100 Da	3.0 $\pm$ 0.05

2.3.2 微滤操作压力对膜通量和透过率的影响 由图 3 可知,不同压力下微滤膜通量均表现出先迅速衰减后趋于稳定的趋势,特别是过滤前 5 min 内,对各压力而言通量均快速衰减。这是由于压力作用下,色素提取液中的蛋白质、果胶等物质迅速聚集在膜表面,使膜孔堵塞引起膜通量下降。随着微滤时间的延长,各压力下的膜通量均趋于稳定。

由图 4 可知,膜通量随操作压力的增加而显著增加;色素透过率随压力的增大先上升后下降,当操作压力为 0.050 MPa 时透过率最大。当操作压力高于 0.075 MPa 时,色素透过率逐渐减小。随着操作压力的升高,色素的对流传质增强,透过率增加。随后操作压力继续增加会导致更多的蛋白质及水溶性淀粉等大分子沉积在膜上并堵塞膜孔,使色素的过滤阻力增加从而降低其透过率,抵消了膜面流速剪切力所引起的减弱作用,沉积物在高压作用下不断增厚、变实,出现过滤阻力增加,使色素透过率随操作压力的增加而下降。当操作压力为 0.050 MPa 时,透过率较高,但综合膜通量考虑,操作压力选取 0.075 MPa 为宜。

2.3.3 纳滤操作压力对膜通量和透过率的影响 由图 5 可知,随着操作压力的增大,不同纳滤膜通量均逐渐增

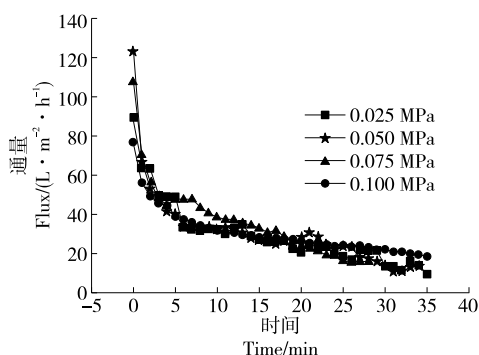


图 3 不同压力下微滤膜通量与操作时间的关系

Figure 3 The relationship between operating time and microfiltration membrane flux under different pressure

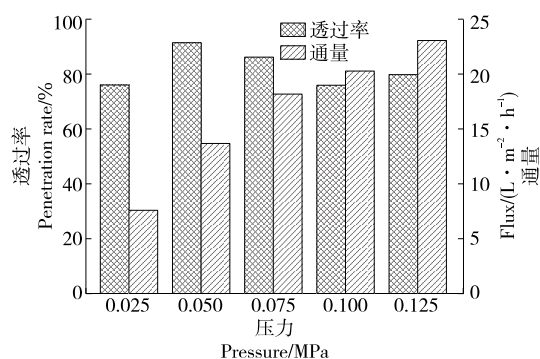


图 4 操作压力与膜通量和透过率的关系

Figure 4 The relationship between pressure and membrane flux and permeability

加,3种纳滤膜的孔径大小顺序为 NF270 > NF245 > NF90,因此相同压力下的膜通量也符合此递减顺序。不同纳滤膜对应的色素透过率随操作压力的增大缓慢上升,这是由于操作压力增大时,膜两侧的推动力增加,提高了色素的渗透能力。操作压力过高会加剧膜面浓差极化现象,膜面色素浓度增加使其跨膜扩散作用增强,导致截留率下降。

总体上看,纳滤膜对色素分子透过率变化较平缓,而对膜通量的变化较为显著。NF270 虽有较高膜通量,但其对色素透过率也高达 10%~20%,而 NF245 通量则介于 NF90 和 NF270 之间,当操作压力为 0.3 MPa 时, NF245 的通量为 10.79 L/(m² · h),色素透过率为 8.54%,而相同压力下 NF90 的通量仅为 5.83 L/(m² · h),色素透过率为 4.17%,综上,筛选出较优的纳滤膜为 NF245,且确定最佳纳滤压力为 0.3 MPa,此时纳滤膜通量为 10.79 L/(m² · h),色素透过率为 8.54%。

由图 6 可知,膜过滤最初 10 min 内,膜通量均呈缓慢下降趋势,并在 10 min 后基本趋于稳定。操作压力越大,膜的稳定通量越大,当压力为 0.5 MPa 时,膜的初始通量约为 20 L/(m² · h),而稳定后通量为 15 L/(m² · h),与 2.3.2 微滤过程相比,纳滤过程中的通量衰减缓和。这是由于微滤过程中已处理去除了大部分的多糖、果胶、蛋白质等高分子物质,使得微滤提取液在纳滤阶段的膜污染比较轻微,微滤作为有效的预处理手段,可以保证纳滤膜的平稳运行。

2.3.4 微滤—纳滤联合技术对红小豆色素的分离纯化

由表 4 可知,粗提液中花色苷质量浓度为 307.05 mg/L,与文献[27]中的花色苷质量浓度较接近。经微滤处理后花色苷质量浓度降为 267.62 mg/L,是由于微滤过程中大分子物质在膜表面形成了污染层,少量截留了花色苷等小分子物质。经纳滤处理后截留液中花色苷质量浓度提高至 810.19 mg/L。微滤过程中花色苷透过率达 87.16%,总酚、蛋白质和糖类物质透过率分别为

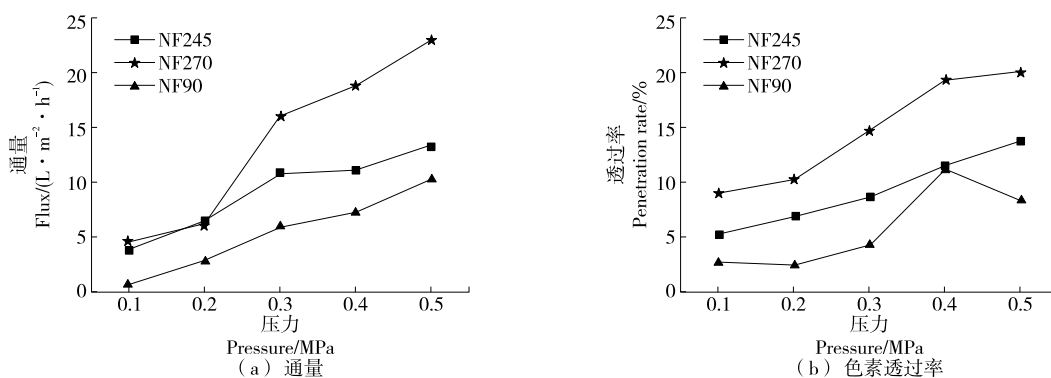


图 5 操作压力对纳滤膜渗透分离性能的影响

Figure 5 The nanofiltration permeation and separation performance influenced by pressure

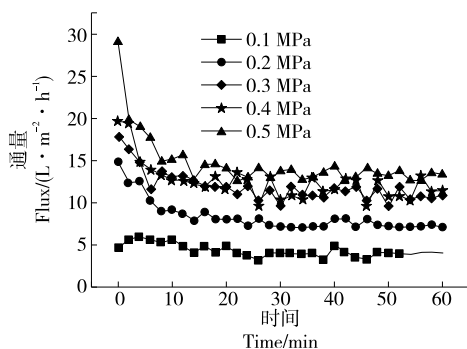


图 6 纳滤膜通量随操作时间的关系

Figure 6 The permeate flux influenced by pressure during nanofiltration process

35.53%, 32.89%, 34.83%, 即微滤过程花色苷大部分透过而蛋白质等大分子物质被部分截留;而纳滤过程主要去除了糖类、小分子酚类和小分子蛋白等物质,由于花色苷是酚类物质的一种,因此纳滤截留液中花色苷和总酚质量浓度均得到了一定程度的提高。此外纳滤过程中糖类物质的透过率为 86.05%,是由于红小豆种皮提取液中部分单糖、二糖类物质与花色苷的分子量(200~400 Da)较接近,尽管 NF245 的切割分子量为 200 Da 左右,但由于纳滤膜的分离效果除了与有机物的分子量大小有关外,还与膜材料的性质、有机分子的结构、极性等相关参数有关^[28-29],因此纳滤过程中单糖、二糖、酚类等小分子杂质只起到了部分脱除作用。刘志强等^[30]发现提取液中含有的一些小分子糖类等物质进一步提高了原花色素的纯度。

对纯化前后红小豆种皮提取物冻干粉中花色苷含量和色价进行测定,纯化前花色苷含量约为(31.1 ± 0.25) mg/g,色价为 24.05 ± 0.02;纯化后的红豆皮花色苷冻干粉颜色更加鲜艳,花色苷含量为(145.80 ± 0.17) mg/g,色价为 58.08 ± 0.09,为纯化前的 2.41 倍。以上研究表明经微滤—纳滤膜组合分离后,红小豆提取液中花色苷质量浓度大幅提高,对于总酚、蛋白质、糖类

表 4 微滤—纳滤组合技术对红小豆红色素分离纯化效果

Table 4 The effect of combined MF-NF technology on the separation and purification of red adzuki bean pigment

样品	花色苷	总酚	蛋白质	总糖
色素粗提液	307.05 ± 0.021	5.48 ± 0.03	1.49 ± 0.02	6.88 ± 0.02
微滤透过液	267.62 ± 0.01	5.50 ± 0.06	0.49 ± 0.03	5.88 ± 0.04
纳滤截留液	810.19 ± 0.02	9.67 ± 0.17	0.32 ± 0.08	0.82 ± 0.29

杂质等也起到了一定的去除作用,微滤—纳滤联合技术对红小豆红色素提取液有较好的纯化效果。

3 结论

以水为浸提剂对红小豆种皮色素进行提取,并采取三因素三水平正交试验优化其提取工艺参数。结果表明,红小豆种皮色素提取的最优工艺条件为料液比($m_{\text{红小豆种皮}} : V_{\text{水}}$)1 : 30 (g/mL)、浸提时间 90 min、浸提温度 90 °C,此条件下色素提取量为 49.05 mL,各因素对色素提取量的影响次序为料液比 > 浸提时间 > 浸提温度。采取微滤(0.22 μm)和纳滤(NF245)膜组合工艺对红小豆种皮色素进行分离纯化,其中微滤的最佳操作压力为 0.075 MPa,纳滤的最佳操作压力为 0.3 MPa,经处理后纳滤截留液中花色苷质量浓度达 810.19 mg/L,总酚、糖和蛋白质浓度进一步降低。纯化后红豆皮色素冻干粉中花色苷含量为(145.80 ± 0.17) mg/g,色价为纯化前的 2.41 倍。后续还需加强色素提取液的前处理以减缓膜污染,同时加强纳滤操作参数的优化以提高红小豆花色苷的纯化效果。

参考文献

- [1] SELIG M J, CELLI G B, TAN C, et al. High pressure processing of beet extract complexed with anionic polysaccharides enhances red color thermal stability at low pH[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80:

- 292-297.
- [2] 段晓嫣, 田艳, 邓放明. 火龙果色素生物活性及其提取纯化研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(10): 214-219.
- [3] 王心哲, 孟祥敏, 游颖, 等. 微波辅助水提法提取黑米花色苷的工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(1): 94-96.
- [4] KAWAKAMI W, OSHIMA A, YANASE E. Structural characterization of proanthocyanidins from adzuki seed coat[J]. Food Chemistry, 2018, 239: 1110-1116.
- [5] AMAROWICZ R, ESTRELLA I, TERESA Hernandez, et al. Antioxidant activity of extract of adzuki bean and its fractions[J]. Journal of Food Lipids, 2008, 15(1): 119-136.
- [6] 金丽梅, 白静, 隋世有, 等. 响应面法优化微波辅助提取红小豆种皮花色苷及其稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(6): 187-194.
- [7] 韩涛, 甘育新, 李丽萍, 等. 红小豆种皮红色素的提取及其理化性质的研究[J]. 中国粮油学报, 1997, 12(6): 58-62.
- [8] 刘雪雁, 马爱红, 杨昌群, 等. 红豆皮提取天然色素的实验室研究[J]. 吉林工学院学报(自然科学版), 1999(2): 31-33.
- [9] 向明锋, 罗璇, 沈瑞敏, 等. 小曲酒酿造废水中高梁红色素的分离纯化工艺研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(4): 127-131.
- [10] 房照龙, 扈本荃. 现代提取技术在天然色素领域的应用[J]. 广州化工, 2018, 46(8): 21-23.
- [11] 施燕. 膜分离技术在天然植物提取中的应用[C]// 第二届全国膜分离技术在食品工业中应用研讨会论文集. 北京: 膜科学与技术, 2006: 32-34.
- [12] 马乐, 韩军歧, 张润光, 等. 大孔吸附树脂在植物多酚分离纯化中的应用现状[J]. 食品工业科技, 2015, 36(12): 364-367, 374.
- [13] 尹忠平, 上官新晨, 黎冬明, 等. 花青素类色素纯化技术研究进展[J]. 粮油加工, 2010(7): 111-115.
- [14] 王金秋, 朱倩, 郁蓓蕾, 等. 食品工业中膜分离技术的应用进展[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2017, 36(3): 252-256.
- [15] 李媛媛, 高彦祥. 膜分离技术纯化栀子黄色素的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 113-117.
- [16] 胡建农, 郑晓英. 膜技术浸提玫瑰茄红色素工艺的初步研究[J]. 亚热带植物科学, 2004, 33(3): 19-21.
- [17] 韩涛, 甘育新, 李丽萍, 等. 红小豆种皮红色素的提取及其理化性质的研究[J]. 中国粮油学报, 1997, 12(6): 58-62.
- [18] 李洋, 韩小贤, 成军虎, 等. 基于正交试验法优化红小豆色素提取条件研究[J]. 农产品加工学刊, 2011(7): 23-25.
- [19] 徐蕊璐, 罗华, 来明月, 等. 超声波辅助提取玫瑰茄色素及其稳定性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(11): 2830-2835.
- [20] 张小曼, 马银海, 李勇, 等. 膜分离技术提取山竺红色素的工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 133-136.
- [21] 宋德群, 孟宪军, 王晨阳, 等. 蓝莓花色苷的 pH 示差法测定[J]. 沈阳农业大学学报, 2013, 44(2): 231-233.
- [22] 徐辉艳, 孙晓东, 张佩君, 等. 红枣汁中总酚含量的福林法测定[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(3): 126-128.
- [23] 杨勤, 谷文超, 周浓, 等. 苯酚—硫酸法与蒽酮—硫酸法测定地参多糖的比较研究[J]. 食品科技, 2020, 45(1): 343-345.
- [24] 蒋大程, 高珊, 高海伦, 等. 考马斯亮蓝法测定蛋白质含量中的细节问题[J]. 实验科学与技术, 2018, 16(4): 143-147.
- [25] 邱翔, 刘长涛, 高莉, 等. 红果小檗色素的提取及其稳定性研究[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(6): 184-189.
- [26] 龚金华, 张玥, 张智超, 等. 现代分离纯化技术在天然植物色素中的应用[J]. 中国食物与营养, 2014, 20(12): 54-57.
- [27] 余以刚, 梁泽明, 万志超, 等. 玫瑰茄花色苷的纯化及其热降解稳定性[J]. 现代食品科技, 2018, 34(12): 58-66.
- [28] 徐忠, 张丽亚. 大孔树脂对红豆皮色素的吸附性能研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(7): 35-36.
- [29] BELLONA C, DREWES J E, XU Pei, et al. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment: A literature review[J]. Water Research, 2004, 38: 2795-2809.
- [30] 刘志强, 张初署, 孙杰, 等. 膜分离技术纯化花生衣中的原花色苷[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 183-187.

(上接第 138 页)

- [7] 梅宝林. 区块链技术下我国农产品冷链物流模式与发展对策[J]. 商业经济研究, 2020(5): 97-100.
- [8] 李小玲. 基于区块链技术的生鲜食品冷链物流信息追溯研究[J]. 中国储运, 2020(11): 149-150.
- [9] 央视冷链调查: 对 21 个国家百余企业暂停进口, 溯源平台初建成[EB/OL]. (2021-02-08) [2021-02-26]. <https://baijiahao.baidu.com/s? id= 1691078784836783781&wfr= spider&for= pc>.
- [10] 中商情报网. 2020 年中国食品冷链行业市场现状及发展前景预测分析[EB/OL]. (2020-07-30) [2021-01-05]. <https://baijiahao.baidu.com/s? id= 1673614171063035262&wfr= spider&for= pc>.
- [11] 王玉龙. 后疫情时代生鲜产品冷链物流的区间结构和信息体系构建[J]. 商业经济研究, 2020(24): 86-90.
- [12] 和征, 王进富, 李勃, 等. 服务供应链信息共享的信任激励模型[J]. 技术经济与管理研究, 2017(11): 57-61.
- [13] 私自购买进口冷链食品! 临沂吴某某, 行政拘留! [EB/OL]. (2020-12-23) [2021-01-05]. https://www.thepaper.cn/newsDetail_forward_10521945.
- [14] NAKAMOTO S. Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system[EB/OL]. (2008-10-31) [2021-01-05]. <https://bitcoin.org/bitcoin.pdf>.
- [15] 宋宇航. 基于区块链的我国医药冷链物流可追溯体系研究[D]. 天津: 中国民航大学, 2020: 9.
- [16] 李燕, 马海英, 王占君. 区块链关键技术的研究进展[J]. 计算机工程与应用, 2019, 55(20): 13-23, 100.
- [17] 周平, 杜宇, 李斌. 中国区块链技术和应用发展白皮书[R]. 北京: 工业和信息化部, 2016.
- [18] 周雄, 郑芳. 基于区块链技术的农产品质量安全溯源体系构建探究[J]. 中共福建省委党校学报, 2019(3): 113-117.
- [19] 高海伟, 李榛晔, 吕佳谕. 新冠肺炎疫情下, 冷链食品追溯体系建设的关键问题解析[J]. 印刷工业, 2020, 15(6): 34-36.