

聚丙烯膜梯度过滤人参提取液的试验研究

田 宇¹, 康 优², 高 阳², 赵倩倩², 田志刚², 刘才子², 刘俊梅¹,
王 勇^{2*}, 刘洪霞^{2*}

(1. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 长春 130118; 2. 吉林省农业科学院, 长春 130033)

摘 要:目的:研究离心和膜过滤联合处理对人参提取液的成分影响和澄清效果。方法:首先使用平板离心机和高速管式离心机进行预处理,然后依次使用孔径为10、5、1、0.45、0.22、0.1 μm 的聚丙烯微滤膜对人参提取液进行梯度过滤澄清,并测定不同处理液的pH值、可溶性固形物、密度、浊度、人参总皂苷含量及产生的激光反射现象。结果:使用离心和孔径为10~0.22 μm 的聚丙烯膜过滤,人参提取液的pH值和可溶性固形物含量保持不变,通过0.1 μm 的膜过滤后,二者都有下降;离心处理和通过10~0.1 μm 孔径的膜过滤,提取液的密度和浊度呈逐渐下降趋势,人参总皂苷含量呈三个水平阶段式下降,激光照射呈现的丁道尔现象越来越明显。结论:以聚丙烯膜梯度过滤澄清人参提取液是可行的,膜的孔径以0.22 μm 为最佳。

关键词:人参;聚丙烯膜;梯度;过滤;澄清

中图分类号:R284.2;TS275.4 文献标识码:A

文章编号:2096-5877(2021)06-0129-05

Experimental Study on Gradient Filtration of Ginseng Extract by Polypropylene Membrane

TIAN Yu¹, KANG You², GAO Yang², ZHAO Qianqian², TIAN Zhigang², LIU Caizi², LIU Junmei¹, WANG Yong^{2*},
LIU Hongxia^{2*}

(1. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118; 2. Institute of Agro-food Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The effects of centrifugation and membrane filtration on the components and clarification of ginseng extract were studied in this paper. First, plate centrifuges and high-speed tubular centrifuges were used for pretreatment, and then polypropylene microfiltration membranes with pore sizes of 10, 5, 1, 0.45, 0.22 and 0.1 μm were used for gradient filtration and clarification of ginseng extract. The pH value, soluble solids, density, turbidity, total ginsenosides and laser reflection were measured. After centrifugation and filtration with polypropylene membrane of 10~0.22 μm pore size, the pH value and soluble solid content of ginseng extract remained unchanged, while the indexes decreased after 0.1 μm membrane filtration. After centrifugation and filtration through a membrane with a pore size of 10~0.1 μm , the density and turbidity of the extract decreased gradually, the density and turbidity of the extract decreased gradually, and the total ginsenoside descended in stages and showed three different levels. It is feasible to use polypropylene membrane gradient filtration to clarify ginseng extract, and the optimum pore size of the membrane is 0.22 μm .

Key words: Ginseng; Polypropylene film; Gradient; Filter; Clarification

收稿日期:2019-11-01

基金项目:吉林省农业科技创新工程杰出青年项目(CXGC2017JQ008);吉林省科技发展计划技术攻关项目(20190301067NY);长春市科技发展计划地院合作专项(18DY024)

作者简介:田 宇(1993-),男,在读硕士,从事食品加工安全研究。

通讯作者:王 勇,男,博士,研究员,E-mail: wyjaas@163.com

刘洪霞,女,硕士,副研究员,E-mail: kyclhx@126.com

人参(*Panax ginseng*)是五加科植物,希腊文*Panax*的含义是“总的医疗”或“万能药”之意^[1]。人参饮品是人参食品发展的一个重要方向,以韩国为例,其人参消费的80%以上用于食品,在人参二次加工形式上人参饮品占80%以上^[2]。

人参饮品类生产涉及人参的提取、分离、澄清等工艺,其中膜技术是一种非常有效的方法,顾佳美等^[3]研究了三七和人参总皂苷胶束状态与超

滤分离的相关性,王伟楠^[4]用中空纤维膜代替人参口服液生产中的醇沉除杂工艺,冯孟鑫等^[5]用卷式膜提纯人参果多糖,彭菲等^[6]研究了聚醚砜和纤维素超滤膜对多种人参皂苷透过率的影响。以上研究都是从超滤的角度对人参的成分及产品提纯进行的研究,在对人参提取液的微滤澄清方面尚未见报道。

聚丙烯(PP)膜是一种无毒、无臭、无味的热塑性树脂,软化点在165℃,对水特别稳定,与绝大多数化学药品不反应^[7]。将PP膜制成熔喷膜和折叠膜后,内部的蜂窝状结构可有效清除固体及软性颗粒,具有较高过滤效率,可防止过滤时纤维受液体高速冲击而散失,避免了滤孔过分堵塞而缩短寿命,同时压差小又不影响流速^[8]。

本研究采用两种离心机、1~10 μm PP熔喷膜和0.1~0.45 μm PP折叠膜,从离心分离和微滤过滤的角度研究了人参提取液澄清的变化规律,旨在探索一种简单易行,适于工业化生产与应用的前处理方法,为人参液态食品加工提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器设备

1.1.1 材料与试剂

人参:产地集安,5年生人工种植人参;人参皂苷Re(中国食品药品检定研究院)纯度:93.4%;正丁醇、甲醇、香草醛、浓硫酸均为分析纯;聚丙烯膜(杭州富阳旺得夫水处理设备有限公司):10、5、1、0.45、0.22、0.1 μm。

1.1.2 仪器设备

精密型pH计: testo 206-PH1,德图(上海)有限公司;自动阿贝折光仪: WAY(2WJ),上海仪电物理光学仪器有限公司;电子液体密度计: XF-120YT,湖南力辰仪器科技有限公司;数显台式浊度计: WGZ-1Bw,湖南力辰仪器科技有限公司;紫外可见分光光度计: CARY-300,安捷伦科技(中国)有限公司;程式恒温恒湿试验机: DY-80-880S,东莞市鼎耀机械设备有限公司;切片机: QY-2A,温州鼎历医疗器械有限公司;电动石磨: 60型,山东章丘现林石磨机械厂;平板离心机: PSB200,苏州巴拓离心机制造有限公司;管式离心机: GQ/F45-N型,辽宁富一机械有限公司;电动自吸过滤器: 5英寸型,烟台帝伯仕自酿机有限公司。

1.2 方法

1.2.1 人参提取液的制备

将干人参置于恒温恒湿机的托盘上,在温度

60℃、湿度95%条件下软化6h。将软化好的人参取出,用切片机切片,厚度为3mm。人参片在电动石磨转速为20 r/min条件下进行磨浆,人参片与水的质量比为1:20,收集磨浆的固液混合物进行第二次磨浆,得到人参磨浆液^[9],取上清液按以下步骤和方法测定pH值、可溶性固形物、密度、浊度、总皂苷等指标。

1.2.2 人参提取液的逐级离心与膜过滤

将磨浆液用平板离心机(滤网300目,3000 r/min)进行粗过滤,然后用管式离心机(20000 r/min)进行离心,得到离心后的人参浆液。

离心液依次使用孔径为10、5、1 μm的聚丙烯熔喷膜和0.45、0.22、0.1 μm聚丙烯折叠膜进行过滤澄清,每次过滤后都取过滤液进行测定。隔膜泵功率为70 W,流量为300 L/h。

1.2.3 人参提取液pH值测定

pH计直接测定,精度为±0.02,分辨率0.01,测量3次,计算平均值。

1.2.4 人参提取液可溶性固形物测定

采用自动阿贝折光仪直接测定,用滴管吸取测试人参液滴加在折射棱镜表面,按操作步骤使明暗十字线成像清晰并位于十字中心,测量3次,计算平均值。

1.2.5 人参提取液密度测定

采用阿基米德浸渍球体积置换法,用密度计专用烧杯盛装提取液50~60 mL,把挂有玻璃砝码的挂钩悬挂在被测液体里面完全淹没,按密度计说明平行测量3次,计算平均值。

1.2.6 人参提取液浊度测定

浊度仪用零浊度水校正后,将待测样倒入试样瓶中,置于测量池,按浊度计说明平行测量3次,计算平均值。

1.2.7 人参提取液总皂苷含量测定

精确称取人参皂苷Re 20 mg,置于10 mL容量瓶中,加适量甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀备用。取人参液20 g稀释至100 mL倒入分液漏斗中,分别加乙醚30、30、20 mL,3次萃取。然后用水饱和正丁醇30、25、20 mL分3次振摇萃取,合并正丁醇液。用蒸馏水1倍量振摇,取正丁醇层于蒸发皿中沸水浴上蒸干。残渣用甲醇溶解后,转移至10 mL容量瓶。

精确量取对照品溶液与样品溶液各50 μL,分别置于具塞刻度试管中,蒸干后加入8%香草醛试液0.5 mL,72%硫酸5 mL,充分振摇混匀后,置于60℃恒温水浴上加热10 min,立即用冷水冷

却 10 min, 摇匀。以甲醇做试剂空白, 用分光光度计于 544 nm 波长处分别测定吸光度^[10]。

数据分析与图形制作采用 Origin 软件处理。

2 结果与分析

2.1 梯度过滤人参提取液 pH 值和可溶性固形物的变化

将人参磨浆液用平板离心机和高速管式离心机进行两步预处理, 然后依次使用孔径为 10、5、1、0.45、0.22、0.1 μm 的 PP 膜过滤, 在离心和过滤后都取适量溶液进行测定, 记录 pH 值和可溶性固形物数据进行分析, 结果见图 1。

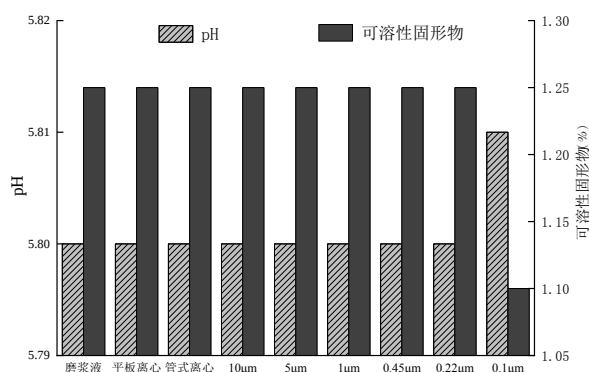


图1 梯度过滤人参提取液 pH 值和可溶性固形物的变化

由图 1 可知, 各个梯度过滤液的 pH 值是稳定的, 0.22 μm 及以上过滤液 pH 值稳定在 5.80 没有变化, 在经过 0.1 μm 膜过滤后微微上升 0.01 至 5.81, 考虑到仪器的精度和实验误差, 可认为离心处理和 0.22 μm 以上 PP 膜过滤对 pH 值无影响, 0.1 μm 的 PP 膜过滤对 pH 值影响很小。

人参磨浆液经过离心和膜过滤处理后, 可溶性固形物浓度在 0.22 μm 及以上都保持不变, 证明溶液中可溶性固形物 (主要为糖类) 并未损失。但过滤膜孔径缩小至 0.1 μm 时, 可溶性固形物降低到 1.10%, 降低了 12%, 下降幅度比较明显。

0.22 μm 和 0.1 μm 过滤膜还可以起到常温除菌的作用。污染食品的微生物主要包括细菌和真菌, 细菌有球菌、杆菌和螺旋菌三种基本形态, 球菌的直径为 0.5~1 μm , 杆菌长 0.6~10 μm 、宽 0.5~1.5 μm , 螺旋菌一般长 5~50 μm , 宽 0.5~5 μm 。真菌主要有霉菌和酵母菌, 霉菌菌丝直径一般为 2~30 μm , 最大可达 100 μm , 酵母菌大小为 (1~5) $\mu\text{m} \times (5~30) \mu\text{m}$ ^[11]。通过 0.22 μm 和 0.1 μm 的 PP 膜处理, 不仅有澄清的作用, 还有减菌的作用, 减少了液体中有害微生物的数量基数, 也有利于后续的灭菌和保质。

2.2 梯度过滤人参提取液密度的变化

固-液混合物可分为悬浮液和胶体, 悬浮液固体颗粒的粒径在 1~3 mm 之间, 胶体的固体颗粒粒径一般在 1 μm 以下。平板离心机属于过滤式离心机, 适用于固体粒径 5 μm 至数百毫米的悬浮液分离, 分离因数在 500~2 000 (本设备分离因数为 1 007)。管式离心机属于分离式离心机, 适用于固相含量小于 2%、固相颗粒粒径大于 2 μm 且固液两相密度差很小的悬浮液澄清, 分离因数在 5 000~12 000^[12] (本设备分离因数为 19 800)。

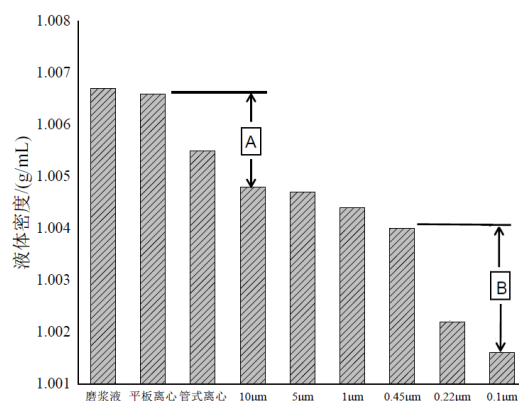


图2 梯度过滤人参提取液密度的变化

从图 1 和图 2 中可以看出, 在提取液中可溶性固形物浓度保持不变的情况下 (0.22 μm 及以上), 液体密度却在逐渐降低, 说明有不溶性的物质被逐级阻隔和去除。图 2 中的柱形图有两个阶段密度变化较大 (表现为斜向下曲率较大), 一个是经过平板离心和管式离心 (图中 A 段), 说明这一阶段是以去除悬浮液固体颗粒为主。在 PP 膜孔径为 10~1 μm 过滤阶段, 溶液的密度变化较缓。在 PP 膜孔径为 0.45~0.1 μm 过滤阶段, 向下曲率变化最大 (图中 B 段), 说明这几个孔径膜过滤的效果最明显。在 0.1 μm 处, 压力表升高较为明显, 说明此处容易造成膜通量的降低和堵塞。

2.3 梯度过滤人参提取液浊度的变化

浊度是用来测量溶液中不溶性颗粒物对于光透所产生的阻碍影响, 依据吸光度值变化进行衡量^[13]。用肉眼观察, 随着梯度离心及过滤处理, 过滤液的浊度在下降, 即澄清度在升高, 具体见图 3。

试验使用的浊度计具有一定的量程, 对人参磨浆液、平板离心液和管式离心液测定显示都超出了量程范围。试验对人参磨浆液先采用了两步离心处理, 平板离心机允许的固体进料浓度可达 30% 以上, 适宜先对含有大颗粒和较高固体含量的磨浆液进行初步分离。管式离心机对进料浓度

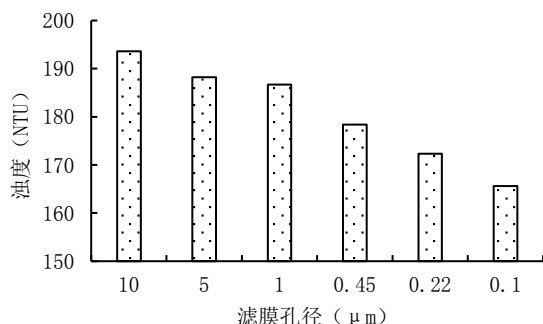


图3 梯度过滤人参提取液浊度的变化

和颗粒粒径都有一定的要求,不符合要求会影响机器的正常运行和分离效果,通过两种离心设备的联用,就能够达到后续膜过滤的预处理要求。0.1~10 μm 属于微滤范围,0.1 μm 聚丙烯膜是市场上能够购买到较经济的最小孔径微滤膜,综合各方面考虑,已经达到试验对澄清过滤的要求。

2.4 梯度过滤人参提取液总皂苷含量的变化

人参皂苷是人参中最主要的活性物质之一,是由甾元与糖相联构成的糖甾类化合物,其测定方法有比色法、薄层扫描法和高效液相色谱法等^[14],本试验采用的是比色法。从图4中可以看出,梯度处理

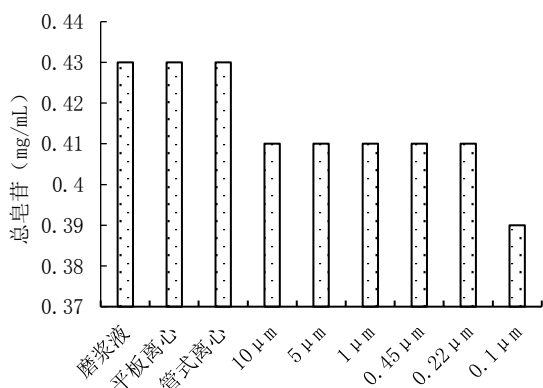


图4 梯度过滤人参提取液总皂苷含量的变化

对人参皂苷含量是有影响的,在柱状图上表现为三个水平,其中第一水平阶段人参磨浆液、平板离心液、管式离心液人参皂苷含量没有减少。第二水平是10~0.22 μm 膜过滤阶段,人参皂苷含量比第一水平略有下降,降低了0.02 mg/mL,但含量保持稳定。第三水平是经过0.1 μm 膜过滤后,人参皂苷含量又降低了0.02 mg/mL。以第一水平为基数,从人参皂苷的绝对含量减少上看,第二水平阶段膜过滤处理减少了4.65%,第三水平阶段减少了9.30%,第三水平累计减少的程度还是比较大的。

人参总皂苷易溶于水,人参皂苷元的结构可分为人参二醇型、人参三醇型和齐墩果酸型,相对分子质量在800~1 100左右^[15],单纯从分子量的

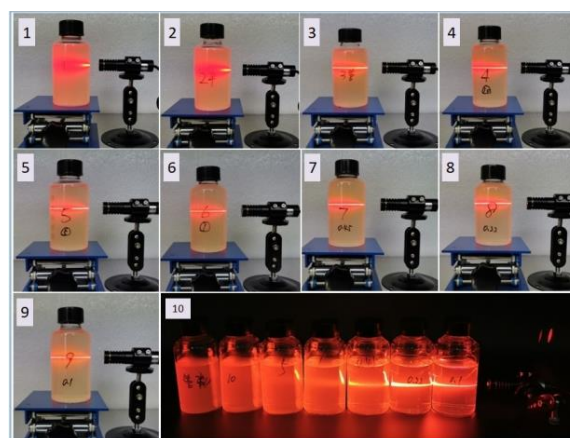
角度无法说明人参皂苷减少的原因,但是结合可溶性固形物、液体密度、浊度和丁道尔现象就可以解释其原因。在图4中第一水平阶段人参皂苷并没有减少,这是因为此过程没有经过微滤膜的过滤,溶液中含人参皂苷的悬浮颗粒没有明显损失。第二水平阶段人参皂苷略有降低,可能是因为膜过滤处理后去掉了一些含人参皂苷的悬浮性颗粒,溶液成为胶体体系,并且胶体粒径较小,分布接近220 nm,而且PP膜没有对胶体及人参皂苷产生吸附作用。第三水平阶段人参皂苷的降低是因为膜孔径已经明显小于胶体的尺寸而发生了拦截过滤作用,使人参皂苷含量再次降低。

2.5 梯度过滤人参提取液激光照射的变化

胶体的粒子尺度一般介于1 nm~1 μm,然而这一尺度的界限并非极其严格,一个重要原因就在于任何物体都具有三维尺寸,实际上一些纤维状粒子构成的胶体体系,只要粒子在长度之外的两个方向的尺度小于1 μm,该体系就体现出胶体的性质^[16]。胶体的光学性质是其高度分散性和不均匀性的反映,可以通过光学现象的变化进一步研究人参提取液的澄清过程。

丁道尔现象是胶体溶液特有的现象,即以一束强烈的光线射入溶胶后,在入射光的垂直方向可以看到一道明亮的光带。用纯水或真溶液做试验,用肉眼观察不到此种现象,悬浮液中的粒子大于入射光波长,故主要是反射光。系统呈浑浊状也观察不到丁道尔现象^[17]。

用650 nm波长的激光照射不同溶液(图5),1号和2号并未产生丁道尔现象,证明此时溶液中悬浮颗粒较多(澄清度较低)。从3号开始产生丁



注:1号为人参磨浆液激光照射图,2号为平板离心机处理的离心液激光照射图,3号为管式离心机处理的离心液激光照射图;4~9号分别为经过孔径为10、5、1、0.45、0.22、0.1 μm 膜的过滤液激光照射图,10号为1~9号的液体被激光从右侧照射图。

图5 梯度过滤人参提取液激光照射的变化

道尔现象,随着过滤膜孔径的变小(4~9号),光柱越来越明亮,光柱周围的红晕(散射)也越来越不明显,从光学角度也证明了澄清效果越来越好。当用激光从右至左(0.1 μm →10 μm 方向)照射时(10号),也能看到距离激光越近,光带越清晰明亮,越远越模糊并且扩散。

有关人参的栽培、成分、药理、配伍、产品开发的文献有很多,但是对于人参皂苷在加工过程中的含量变化研究并不多,陈振^[18]研究了在人参饮料、发酵酒和发酵醋的发酵、澄清及杀菌过程中人参皂苷含量变化,比较了皂土、壳聚糖和明胶的澄清效果,试验没有采用膜过滤处理工艺。姜淑^[19]用0.2 μm 无机陶瓷膜采用错流过滤方式对三七提取液进行微滤澄清,并测定了部分人参皂苷成分,李军等^[20]用0.1 μm 陶瓷膜错流超滤设备对酶解后的苹果汁进行了超滤澄清与除菌试验,通过了细菌挑战和贮藏试验证明。以上试验采用单一的膜过滤澄清方法,存在工业化应用的不足。池君鹏^[21]介绍了日本的矿泉水除菌过滤流程,采用了六级膜过滤,最后以0.1 μm 膜过滤以保证零微生物标准,并认为0.22 μm 的膜可以经受住细菌的挑战。本试验采用离心预处理联合聚丙烯熔喷膜梯度过滤澄清工艺,聚丙烯膜更换方便,成本低廉,澄清效果好,人参皂苷损失小,为工业化加工人参提供了有益参考。

3 结 论

人参提取液制备是生产人参饮品的重要环节,其澄清工艺的选择直接决定了产品的外观和内在质量,本文研究了离心预处理+逐级聚丙烯膜过滤的梯度澄清工艺,并对决定口感和营养成分的有关数据进行了测定。

试验使用平板离心机和高速管式离心机进行两步预处理,除去可能堵塞膜的不溶性大颗粒,然后依次使用孔径为10、5、1、0.45、0.22、0.1 μm 的聚丙烯膜对人参提取液进行梯度过滤澄清。结果表明:在两步离心和通过孔径为10~0.1 μm 的膜过滤后,过滤液的pH值是稳定的,只是在经过0.1 μm 膜过滤后pH值微微上升0.01;可溶性固形物浓度在0.22 μm 及以上都保持不变,但通过0.1 μm 孔径滤膜后,可溶性固形物有较明显的下降;液体密度逐渐降低,在膜孔径为0.45~0.1 μm 过滤阶段,液体密度降幅最大;浊度也呈现下降趋势,降幅较为平稳;人参皂苷含量呈水平阶段性下降,在10~0.22 μm 的膜梯度过滤过程中保持不变;通过激光照射产生的丁道尔现象,验证了过

滤达到了胶体粒子尺度。

试验证明了采用离心预处理+逐级聚丙烯膜过滤的梯度澄清工艺是可行的。理论上膜的孔径越小,过滤澄清效果越好,但是在0.1 μm 处可溶性固形物和人参皂苷含量都下降较为明显,在实际操作中膜的压力跃升也较大,结合膜的价格等因素综合考虑,膜的孔径以0.22 μm 为最佳。

参考文献:

- [1] 王铁生. 中国人参[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2001: 671-673.
- [2] 王 影, 查 琳, 杨怀雷, 等. 人参食品研究进展[J]. 人参研究, 2019(5): 54-58.
- [3] 顾佳美, 李存玉, 郑云枫, 等. 三七总皂苷胶束状态与超滤分离的相关性[J]. 中成药, 2017, 39(8): 1608-1611.
- [4] 王伟楠. 人参口服液的膜分离制备及功效学研究[D]. 长春: 长春中医药大学, 2010.
- [5] 冯孟鑫, 白光灿, 马恺悦, 等. 响应面法优化超滤提纯人参果多糖工艺[J]. 中南药学, 2016, 14(3): 254-258.
- [6] 彭 菲, 叶正良, 李德坤, 等. 不同材质及不同截留分子量超滤膜对人参皂苷类成分的影响[J]. 中成药, 2013, 35(5): 937-940.
- [7] 赵黎明. 膜分离技术在食品发酵工业中的应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2011: 7-20.
- [8] Maik W J. 无菌过滤[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2013: 2-19.
- [9] 高 阳, 康 优, 田 宇, 等. 人参、菊芋复合饮料的研制[J]. 东北农业科学, 2019, 44(6): 96-101.
- [10] 龙 妍, 张佳玉, 刘红梅, 等. 人参饮品中人参皂甙含量的测定[J]. 现代食品, 2018(2): 77-80.
- [11] 蒋 原. 食源性病原微生物检测技术图谱[M]. 北京: 科学技术出版社, 2019: 99-213.
- [12] 全国化工设备设计技术中心站机泵技术委员会. 工业离心机和过滤器选用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 2-15.
- [13] 中国饮料工业协会. 饮料制作工[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 262-267.
- [14] 李平亚, 刘金平. 人参营养成分及功能因子[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 37-44.
- [15] 金利泰. 天然药物提取分离工艺学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2014: 287-290.
- [16] 王晓昌, 金鹏康. 水中胶体物的混凝原理和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 9-10.
- [17] 沈 钟, 赵振国, 康万利. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 49-50.
- [18] 陈 振. 人参饮品类食品加工过程中人参皂苷的变化规律研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2014.
- [19] 姜 淑. 陶瓷膜微滤澄清三七提取液的研究[J]. 中成药, 2008, 30(5): 664-666.
- [20] 李 军, 汪政富, 张振华, 等. 鲜榨苹果汁陶瓷膜超滤澄清与除菌的中试试验研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(1): 136-141.
- [21] 池君鹏. 除菌膜过滤技术在天然矿泉水无臭氧灌装中的应用[J]. 饮料工业, 2015, 18(2): 78-80.

(责任编辑: 王丝语)