[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1030717C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 86105257.9

[51]Int.Cl[6]
C12H 1/04

[45]授权公告日 1996 年 1 月 17 日

[24]颁证日 95.10.8
[21]申请号 86105257.9
[22]申请日 86.8.7
[73]专利权人 梅姆特克有限公司
地址 澳大利亚新南威尔士州帕拉马塔·麦奎里街 60 号
[72]发明人 道格拉斯·莱昂斯·福特
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 唐继峨
A23L 2/70
B01D 15/00

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 去除和回收植物多酚

[57]摘要

用可再生的聚酰胺吸附剂进行吸附的方法来从溶液中脱除诸如食品染料、丹宁、果汁和果酒的色素之类的多酚物质。这种聚酰胺吸附剂具有扩展的表面积和控制的空隙率。

聚酰胺的表面化学性质可以用戊二醛/间苯二酚处理的方法改性。用水或其他质子溶剂洗提来回收多酚物质。

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种从溶液中除去多酚物质的方法，该方法包括以下步骤:

A. 用以下方法制备一种聚酰胺吸附剂:

I. 用足以生成聚酰胺的酸性、部分水解的胶体溶液的时间和温度，将一种聚酰胺溶于一种酸溶液中，其中酸与聚酰胺的重量比(W/W) 范围为1.32:1.00 至2.80:1.00 。

II. 让所述的溶液熟化至少一小时。

III. 使该聚酰胺的胶体溶液沉淀以形成所述的聚酰胺吸附剂，以及

B. 从所述的溶液中将所述的多酚物质吸附至所述的聚酰胺吸附剂上。

2. 根据权利要求1 所述的方法，其中的聚酰胺是有显著地高结晶度的一种脂肪族聚酰胺。

3. 根据权利要求1 所述的方法，其中的聚酰胺是聚酰胺6 或聚酰胺6,6 。

4. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺具有控制的空隙率和扩展的表面积。

5. 根据权利要求1 所述的方法，用一种戊二醛/ 间苯二酚处理来进行所述的聚酰吸附剂的表面改性，或者用戊二醛与三聚氰酰胺、1,6-已二胺或混合氨基酸来进行所述的聚酰胺吸附剂的表面改性。

6. 根据权利要求1 所述的方法，在吸附步骤后有一个洗涤步骤，多酚物质是用在洗提以再生聚酰胺吸附剂时实施改变pH值的方法来回收的。

7. 根据权利要求1 所述的方法，其中溶液中含有很多种多酚物质。

8. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺吸附剂是片状的。

9. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺吸附剂是细颗粒状的。

10. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺吸附剂是细珠状的。

11. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺吸附剂是丝状的。

12. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺吸附剂是应用在制备吸附剂时添加惰性固体的办法来改性的。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中惰性固体是硅藻土。

14. 根据权利要求1 所述的方法，其中聚酰胺吸附剂是用一种由聚酰胺溶解在酸性溶剂中形成的胶状溶液制备的，这种胶状溶液被倾倒制成100 至300 微米厚的一层，然后将其浸入碱金属碳酸氢盐的溶液中制得一张带有一些0.05-1毫米直径粗孔的膜，吸附膜的主要部分包含超滤尺寸的内部联结的微孔。

15. 根据权利要求1 的方法，其中所述的吸附步骤之后接着用活性碳处理残留溶液。

16. 根据权利要求1 所述的方法，其中所述的酸是盐酸或硫酸。

17. 根据权利要求1 所述的方法，其中多酚类的来源是果汁、蔬菜汁或饮料中所含有的一种花色素苷。

18. 根据权利要求1 所述的方法，其中多酚的来源是一种含丹宁的溶液。

19. 根据权利要求6 所述的方法，其中是用一种挥发性的碱或酸来调整pH值。

20. 根据权利要求6 所述的方法，其中用非挥发性的碱来调整pH后，要用电化学方法来同时回收多酚和碱。

21. 根据权利要求7 所述的方法，其中所述的吸附步骤包括从溶液中除去所有的多酚物质而不除去溶液中的其余组分。

22. 根据权利要求7 所述的方法，其中所述的吸附步骤包括从溶液

中除去至少一种多酚物质而不除去其余的多酚物质。

23. 根据权利要求 7所述的方法，其中所述的吸附步骤包括将各种多酚物质彼此逐个分离出来。

说　　明　　书

去除和回收植物多酚

本发明涉及植物多酚的去除和/或回收。

水溶性的植物多酚具有工业意义。它们存在于果汁以及植物产品的抽提液、浸渍液和发酵产物中。这类多酚广泛地存在于多种植物族系的根、茎、叶、皮和花之中。

存在许多化学类别的多酚，它们包括：

(a) 花色素甙类(取代的黄烷醇类)，它使许多花、水果皮、水果汁和叶具有红、兰和紫色。甜菜根的β－花青苷与花色素甙是同类的。花色素甙用作食品的染料。

(b) 多羟基黄酮类，它是一种黄色的植物染料。

(c) 异黄酮类，与黄酮类是同类的，但较少见。

(d) 鱼藤杀虫药和使鱼晕眩的鱼藤酮类，它们与异黄酮是同类的。

(e) 苏木染料，它们与黄烷醇同类。

(f) 大麻属化合物，它们是多酚的衍生物。

(g) 多种霉菌色素，它们是多酚氧杂蒽酮。

(h) 维生素E，这是一种单酚苯并二氢吡喃的衍生物，是与多酚类相关的。

(i) 甲状腺素，它是一种对动物新陈代谢很重要的酚酸。从学术上讲，它是多酚的衍生物。

(j) 多种多酚酸，它们存在于各种水果和树皮中，特别存在于咖啡豆和植物五倍子中。它们被看作是一类丹宁，即丹宁脂的简单的相似物。

(k) 丹宁酯，包括带有多酚酸的糖酯，它们用于墨水。

(l) 缩合丹宁或儿茶酸丹宁肯是与花色素甙有关的，用于皮革鞣制。

(m) 啤酒花的苦味素，葎草酮，是与多酚类相关。

(n) 土壤中和水中的腐植酸是被氧化了的多酚类，在氯气消毒的氯化过程中生成致癌的卤化碳，影响公众健康。

(o) 三叶草的雌性激素的黄烷类化合物影响羊的繁殖。

多酚存在于许多重要的工业产品中，如糖蜜、茶叶、可可、咖啡、果酒、啤酒、所有的果汁、草药和许多药物浸剂之中。

花色素甙对果酒和果汁的颜色是重要的。它们和金属盐类相结合可能使这些产品变色。

在很多情况下，由于采用过滤、沉降或通过无毒固体的吸附等传统方法，果汁和果酒的颜色会减褪或发生其他改变。

丹宁和多酚酸对果酒、啤酒、果汁以及特别是咖啡和茶叶的味道、涩味和品质的保持有极大的影响。丹宁和多酚也与饮料类产生的一些浑浊和沉淀有关。

从某种的或甚至是一类的多酚中除去任何一种多酚物质的传统方法是有限的。较高分子量的鞣酸可以用与高分子的蛋白质如动物胶形成沉淀的方法最容易除去。但是，即使在最有利的情况下，也很难准确地控制动物胶的加入量。

为了保持最终产品的恒定，通常将不同种类和产地的产品混合在一起。虽然这是一种保持产品恒定的实际的办法，但是它的成本昂贵。

食品加工工业已达到了需要开发一种为各种产品调整多酚含量新方法的时刻。

例如，对于白葡萄酒的需要可能超过供应，而红葡萄酒却过剩。红酒葡萄可以部份地用来酿制白葡萄酒，可以通过去除果皮来加工。

但是，所酿出的酒通常带有粉红的颜色，必须将此颜色脱除。

便宜的果汁如苹果汁等常常添加充二氧化碳水来代替精制糖或其他果汁，以保持“一种完全的天然果汁”成分的要求。在空气中，苹果变成棕褐色的反应很快。因而，在这种添加充二氧化碳水的操作以前，必须将苹果汁漂白。

苹果汁通常是用活性炭漂白的，但是在试图漂白深色的果汁时，可能会使其香味减少。

活性炭常用于吸附蔗糖加工过程和淀粉水解产物中的棕色。但是这些棕色 色迹 不同于苹果汁中的多酚氧化产物。需要一种与活性炭不同的吸附剂。但是，至今尚未开发出一种适用于大规模加工过程实际需要的新吸附剂。

简而言之，市场的要求已经超出了传统的食品调色和 调 香 的习俗。本发明是以选择性地除去和回收多酚物质为基础的，它提供了一种可用于从美酒到胶合板等天然产品加工工艺的新技术。

与适合的活性炭相结合，利用本发明的过程可以更完全和更经济地分离多种色素，而得到保留全部香味和绝大部份滋味的无色液体。如果需要的话，可以通过去除致病的丹宁来脱除多种苦涩味。

现有的测定和脱除多酚的技术常常是专门用于一种特定产品诸如果酒、蔗糖、啤酒和苹果汁的。许多现有的方法是起源于很早以前，并主要依赖于技巧和经验的。它们的应用通常是很局限的。

然而，现在已经知道了这些产品中所含的主要色素，并且通常可以用已知的吸收波长来测定它们的存在。

这样，苹果汁的棕色色素主要是多酚氧化物，它被二酚氧化酶所催化。可以在４２０毫微米的波长处，通过1厘米厚的槽和在２０℃

下，用光密度来测量这种色素。参看 D.A.Heatherbell，J.L.Short 和 P.Strubi，Confructa，第22卷，（1977），5/6号，第158页。

总的酚含量用修正的 Folin-Ciocalteu 方法进行测量。参看V.L.Singleton 和 J.A.Rossi Jur.，American Journal of Enology and Viticulture，第16卷，（1965）第144-158页。

新近，发展了用色谱法来更仔细地分析这些多酚混合物。但是，由于处理条件不同，存在一系列的同系聚合物和无数的不同组分，完全地鉴别各组份的定量分析是不可能的。

在痕迹量分析中可能达到的酚类分离方法还无法用于食品工业所需要的规模。

至今所使用的分析吸附剂已经发生了极大的变化，并包括许多种细粉末如氧化铝、硅胶、各种粘土、膨润土、各种离子交换树脂和多种类型的活性炭。

一种特殊的分析吸附剂是聚酰胺6,6粉末，它对丹宁相当特效，但不吸附其他多酚。

用色谱方法，在剪断的聚酰胺6,6丝上仅仅能吸附微量分析的丹宁。但是，还没有利用这样细的粉末来从基体物料中除去丹宁的大规模的工艺技术。

便宜的丹宁分离方法可以使木材废料中的丹宁用于酚-甲醛木材胶合树脂。单独利用超滤的粗略分离方法已在用于胶的半成品处理方面取得了一些成功，但是这种方法对脱色是不适合的。而化学方法是不经济的。

综上所述，目前尚无通用的大规模方法来脱除植物抽提物中的多酚，特别是采用某些化学分离方法来回收贵重的多酚化合物组分。

提出了各种各样的吸附剂，但是都存在困难：

(I) 诸如尼龙和贝纶之类的聚酰胺具有大的分子量分布。由于在制造过程中形成大块固体，因此不可能在使用前除去它们中的低分子量部份。在粉碎成细粉末并用作吸附剂时，低分子量的部份有些溶于处理的液体中。这违反一些国家的食品管理法。然而，它们的主要缺点是吸附效率很低。

(II) 聚乙烯吡咯烷酮(PVPP) 的制造成本很高，必须再生以供重复使用。再生时需要用强酸和强碱。这些强酸和强碱可能洗涤不干净，因而可能违反食品管理法。当聚乙烯吡咯烷酮再生几次后，会丧失一些活性。而且，聚乙烯吡咯烷酮在水中会膨胀和可能堵塞过滤器。由于只能加工成细粉末，聚乙烯吡咯烷酮不能用于塔内的多级过程，而必须作为单级过程与被处理的液体混合，然后再过滤分开它不能吸附如丹宁那样的高分子量的多酚，而只有低分子量的植物酚才能进入细微的树脂空隙中。

(III) 如英国专利1,531,852所描述的那种聚胺和／或多羟基化合物与甲醛的缩合产物不是植物多酚的特效吸附剂。这种吸附剂从果汁或其他饮料中吸附酸。这使人们怀疑继续把丧失了一些有效成份的饮料称为纯粹食品的合理性。从大块物料制备粉末的方法所得到的吸附剂表面积小，因而吸附效率也低。孔径也无法调整。

(IV) 欧洲专利申请0080298中描述的。聚 醚 氨 酯 类不是特效的吸附剂，它们基本上是粘胶状的溶剂，除去颜色也除去香味。它们的效率也低。

用一种控制空隙率和扩展表面积的聚酰胺树脂从溶液中吸附多酚。这种树脂是用从酸性的、部份水解的聚酰胺胶体溶液中沉淀的方法制备的。结晶性好的脂肪族聚酰胺类是合适的聚酰胺。最好是用定向的聚酰胺6 和聚酰胺6,6。

推荐的聚酰胺树脂，聚酰胺 6，是由己内酰胺聚合制成的。可以得到的聚酰胺 6是短纱或纤维的形式，这正适合于作本发明方法的原料。聚酰胺 6.6是有用的，但是对多酚的吸附性能不好。

多酚被选择性地回收，而树脂是通过用碱、酸、极性溶剂或它们的混合物萃取而再生。聚酰胺树脂可以在形成后化学改性，也可以与惰性粉末共沉淀。

本发明的吸附膜能吸附的多酚比现有技术多得多。实际上，高达91%的丹宁酸和3.9%的花色素式之类的物质能被聚酰胺6吸附。这将在例18中介绍。现有的吸附材料只能吸附小于10%的丹宁酸，绝大多数情况下只能吸附2到5%。

聚酰胺是根据Unisearch有限公司的澳大利亚专利说明书505494号介绍的方法溶解到酸性溶剂中的。按照国际专利申请PCT/AU84/00081所述，大的孔径最好是从酸性溶剂中制备。在上述两种情况下，在强酸性溶液在聚酰胺的作用下形成了部份水解的“胶状溶液”（“dope”）。

然后，胶状溶液以流动的薄片、滴或棒的形式加入到沉淀槽中。聚酰胺的形状是根据吸附设备的特征而变的。倒在玻璃上，然后沉淀出的平的薄片，能用于短的接触时间，但涉及的平片组装件是昂贵的，并且不象柱内的细颗粒填料那样有助于分级洗提。平的薄片的主要用途是复盖旋转真空过滤器。

细珠和切碎的丝一样能用于填料柱中。在水下喷射胶状溶液成为连续缠绕的多重丝线是很方便的。可以很容易地对这些丝线进行逆流洗涤。并且能够成束地应用或切断或卷曲并交联在一起应用。它们比细珠更能抗洗涤位移，并且不需要用细的、容易堵塞的丝网来支承。

平行的聚酰胺丝能被捆成很大的一束，然后装入圆柱形柱内用来进行吸附和再生。对于规模非常大的应用，聚酰胺在柱内逆流向下移动至多酚进料液，具有形成真正的连续系统的优越性。这种逆流流动和通过用各种方法对树脂颗粒进行改性而促进这种逆流流动和再生。

通常，用混入致密的惰性固体如硫酸钡等把树脂颗粒做得更加密实。另一种技术是通过混入包复的、保护了磁性的或易磁化的颜料如磁铁矿或永磁铁粉末而使颗粒带有磁性。所有这些技术是通过成型前把这些添加物放入胶状溶液中而应用到本发明中。

连续片状的聚酰胺膜能在分段的旋转真空过滤器中形成。这使得它能和进料液和再生液进行逆流接触以及能用溶液进行所需的洗涤。

此外，沿着过滤器带的长度能建立起连续分离的平衡状态。因而，在旋转多孔带的不同位置上能连续地回收相对较纯的被回收的各多酚组分。

如果把胶状溶液倾注到一块板上或一个转鼓上而形成１００到３００微米厚的一层，然后浸入一种碱金属的碳酸氢盐溶液中，那么就能制成一种新型的聚酰胺多孔膜。一张分离下来的膜具有无数粗糙的直径为0.0５到１毫米的孔。这些孔通常由更薄的膜的碎片部分地复盖着。膜的主体中包含着许多内部互相连接的超滤尺寸的孔。

在使用时，用快速转动的搅拌刀片将这些膜切割成许多小块。这

些小块的膜具有大的表面积和小的压降。它们很适合于柱操作。它们的形状和动物胃的内壁相似，并且很容易地被压缩在一起，形成一种弹性的、多孔的和充满空间的物质。

已发现,与硅藻土之类的惰性粉末共沉淀可大大改善对多酚的吸附。

对于丹宁，约改进１００％，而对于溴百里酚兰，约改善５０％。

已发现了一种制备极其均匀而适用的粉末的生产工艺。这种粉末含约５０％的聚酰胺６,现已制成的形式其吸附能力远远超过已知技术。

这些粉末在用作多级吸附剂的全尺寸柱填装中也是成功的。特别是对于苹果汁来讲更是如此。由于它们的均匀性，在加工过程中很少发生各液层边缘液体之间的混合。

根据国际专利申请PCT/AU84/00015所描述的方法，使膜先与戊二醛反应，再与间苯二酚反应，使其表面化学改性，这样可以使各种多酚液份的分离方法放大到与工业应用相适应的规模。

先用戊二醛与膜反应，接着用三聚氰　胺、或用1.6－己二胺或用混合氨基酸与膜反应，使膜表面改性。这种改性的膜能从木材、盐和糖中分离选定范围的低分子量丹宁。这些丹宁能被回收，并象木胶那样可用作与甲醛反应的原料。由于经过纯化的丹宁不溶于水这种胶不会腐朽和软化。能将此工艺过程放大到工业规模。

此发明对去除天然多酚或形状与之相似的多酚有特效。聚酰胺的孔径能调整到可选择特殊尺度范围的多酚。此孔径可以通过选择聚酰胺的水解条件、沉淀条件和原始结晶性能条件来调整。然后,这种酰胺与植物多酚形成特定的络合物。

多酚具有比较低的分子量（除了一些缩合的丹宁组分以外）。而且由于它们的吸附作用取决于酚的羟基与适当间隔开的酰胺基相互作

用，一个非常小的孔隙就足够了，例如在1000到50000道尔顿范围内切下的小孔。

本发明的一个重要特性是既不损失任何风味，也不损失多酚以外的任何已知的食品组份。

细微孔的另一个优点是，除了特殊要求以外，不需要除去蛋白质和高分子丹宁。蛋白质和高分子丹宁是用硅胶、粘土、硅藻土和活性炭来去除的。本发明能精确地控制聚酰胺的孔径、表面积和表面化学性质。实际上，这种发明的吸附剂是对活性炭的漂白作用的补充。

推荐首先用本发明的多孔聚酰胺6来分离多酚。这些多酚如使活性炭饱和，将使它脱除所谓“ HMF ”衍生色素的特效作用消失。“HMF”是指羟甲基糠醛，即一种糖的降解产物，该产物产生棕色色素，特别是在聚合或与氨基（通常为氨基酸）反应时变色更明显。这些糖的衍生色素在食品工业中是很常见的，并已推动用活性炭进行漂白。

这些活性炭，例如Takeda化学工业公司的SHIRASAGI Z-IIW30型活性炭，能微量使用以除去羟甲基糠醛衍生色素。按正确的顺序使用这两种吸附剂，可以得到最大限度的脱色、再生洗提时最容易分离和两种漂白剂的最长使用寿命。

对于一些禁止使用添加剂和改变pH值的食品和其他食品源，本发明的一个优点是能对吸附剂进行改性以特制成使它能特效地从食品或食品源吸收多酚类物质的某些组分。

这种特制改性取决于微结构、孔径和除强氧化基团外几乎任何一种希望有的表面化学性质。然后，用水洗去不需要的表面物质或不溶性物质。

由于化学结构对pH值、对存在的不同阳离子和阴离子以及对溶剂组成、温度的灵敏性不同，因此用洗提回收花色素甙和衍生花色素植

物着色剂可能显著地不同。这样一来，在不同条件（主要是pH值）下的红玫瑰花和兰矢车菊花（blue corn flower）具有同样的色素。甚至丹宁、蛋白质和果胶的存在也会改变颜色。在另一方面由于由化合物分子造成的特殊的有利空间构象（形状），从牵牛花提取的芍药花青素甙对pH值是不灵敏的。

从聚酰胺洗提回收多酚有一些指导性原则例如，最好用碱性洗提液除去丹宁。用非挥发性碱洗提存在一个分离碱离子的问题。此问题能用电化学分解成一股丹宁溶液和　　供再使用的再生碱液流的方法来解决。电化学分解可以在用电渗析膜分成两部份的电解槽中进行。电渗析膜阻止丹宁酸或丹宁离子通过。稳定的电渗析膜是用于氯碱电解槽中的那种类型。

氢氧化铵是有效、容易除去和回收的。在存在亚硫酸盐的条件下，某些酚基可能被氨基取代（Bucherer反应），特别在高温下更是如此。

最好用稀醋酸或盐酸在pH值　等于1到4时，来去除花色素甙。

添加极性有机溶剂诸如乙醇之类常常是有利的。高温能使花色素甙水解成花色素并常常会使颜色略有改变。水解过程中同时产生糖是通常所不希望的。用盐酸调整乙醇水溶液的pH值至1-4常常是有用的。但是用醋酸把pH值调整到4是较为缓和的，而且可以使洗提出的组分从剩余物中蒸发或分解。

以下是制备和使用符合本发明的聚酰胺吸附剂的例子。

实例1.

一种适度氧化的苹果汁，在波长为420毫微米和在1厘米的槽中的光密度（O.D.）为0.565。在单独用多孔的聚酰胺6处理后，光密度

降为0.034；在单独用活性炭处理后，光密度为0.082；在首先用多孔的聚酰胺6并随后仅用10%的同样的活性炭处理后，光密度降为0.002。

这样，在首先除去起干扰的多酚以后，活性炭的吸附作用更加有效了。

实例2.

溶剂A是用225毫升的6.67当量盐酸与15毫升的无水乙醇混合制备的。90克55分特17的无弯曲丝状聚酰胺6（尼龙6）在少于15分钟内加入到22℃的溶剂A中。

这种聚酰胺6和溶剂A的混合物（“胶状溶液”）在22℃下放置熟化24小时。在此期间相对非晶态的聚酰胺部份与50%以上相对晶态的聚酰胺一样溶解了，而其余的相对晶态部分不溶解而分散在溶剂中。

然后，熟化的胶体分散体和溶剂用平 的刀在干净的玻璃板上铺成120微米厚的一层膜。

这块被复盖的板放入18℃的水浴中，被溶解的那部份聚酰胺6在3分钟内沉淀出来。用电子显微镜对生成的膜进行研究表明，胶体状的相对呈晶态的部份被沉淀的相对非晶态部份连接在一起。孔径从上表面到靠玻璃板的底层逐步增加。在150千帕斯卡的压力下，水的渗透性大约是200升／平方米·小时。

这种膜在1分钟内从5%（重量／体积）的水溶液中吸附了它的干重量15%的B．P．丹宁酸。与活性炭吸附0.1%到1%丹宁酸和丝状尼龙6吸附0.2－2%相比较，这种膜的吸附能力是非常大的。

丹宁酸用15当量的氢氧化铵洗提来回收。氢氧化铵用蒸馏方法（最好是减压蒸馏）循环回收。对于酸性的多酚这种回收方法是有用的，

对于回收丹宁，这种方法是特别有价值。由于基本上来自果皮、甜菜废液和用作安全食品色素的深色果汁的纯花色素式和 β花青式是碱性的，因而最好用稀的酸性溶剂来脱除。

实例 3.

按照国际专利申请PCT/AU84/00015所描述的方法，将实例2的尼龙6膜先与戊二醛反应，再接着与间苯二酚反应。

产物用稀的氢氧化钠溶液洗涤，并接着用水彻底清洗。这种膜可滤除40%的，分子量43,000的卵白朊（ovalbumin）。

用平的膜片制成一个32块平行板的组合件。面积是1平方米，膜的干重量为60克，而溶胀后的体积为225毫升。

一种商业的被氧化的苹果汁在波长420毫微米和22℃下，在1厘米槽中的初始光密度为0.670。这种苹果汁在22℃下以15升/时的速率被泵送通过上述的膜。第一升流出液的光密度为0.059，第二升为0.060。

使用通用的活性炭无法使这些颜色变浅，但能用特效的SHIRASAGI IIW30型活性炭来脱色。第三升的光密度略为升高到0.084。第四升的光密度明显地升高到0.109。

这些结果是通过一张平均厚度为120微米的膜的过滤而得到的。很明显，吸附作用是如此之快，因而逆流操作将得到多酚的色层而不是更大程度的脱色。如果只需要脱色的话，单级操作是可能的。

为了检验再生时分部洗提的效果，注入20毫升5当量的氢氧化钠，并收集排出的各液分。

下表列出了分别按颜色、按pH为8.5时加入铁盐后的颜色以及按盐酸酸化后的颜色表示的流出液体的特征。

编号	体　积	颜　色	酸的颜色	含铁的颜色
1	0－ 100毫升	无	无	无
2	100－ 200毫升	浅 棕	柠檬黄	紫
3	200－1200毫升	深 棕	深　黄	深 紫
4	1200－1500毫升	淡 棕	淡琥珀	兰 绿
5	1500－2000毫升	淡琥珀	亮棕褐色	微 灰

应该注意到，福林－肖凯多(Folin-Ciocalteu)总酚的颜色强度与铁盐的强度相平行，但是经常带有一种只随强度而变化的兰的色彩。此外，没有任何一股液分象丹宁酸那样显示出完全不同的铁紫颜色试验。

在120微米尼龙6膜洗提过程中发生了化学组份的分级。由于进一步的放大可以用平行的相似单元组成，在实用规模上分离多酚的能力得到了证明。

实例4.

将实例3中再生的聚酰胺洗涤到流出物的pH值等于7.98。然后，用来处理实例2的混合脱色产物。该产物在420毫微米波长下的光密度为0.078。以15升／时的速率通过膜后，第一升溶液的光密度为0.034，第二升的光密度为0.056。

这些结果比实例2的结果好。这表明，经过再生的吸附剂在最终脱色的效果方面比最初的多孔膜吸附剂好。

实例5.

一种被氧化的苹果汁，在420毫微米的波长下，通过1厘米槽

的光密度为0.670。用过量的I、C、I美国通用活性炭（代号42.I.J.）进行处理，在空气中放置过夜。处理后的光密度为0.570，效果非常差。接着，此物料用实例3中使用的过量的膜来处理，结果颜色变浅，光密度降到0.337。此例表明，聚酰胺膜能除去用活性炭根本无法除去的苹果汁中高度变色有色物质。

实例6.

切割出12块47毫米直径的圆形膜，并把它们叠在一个爱密根（Amicon）槽中。这些膜片的重量是1.102克，溶胀后的体积为3.996立方厘米。过去的实验检验表明，由于这些膜用压缩的橡皮密封圈隔开，只有中央42毫米的区域才是有用的。

在420毫微米下光密度为0.607的苹果汁在200千帕斯卡压力下通过这组膜。收集流出物并测量其体积和光密度，得到的结果如下：

（见下页）

这个实验表明，吸附和洗提具有典型的色谱性质。

实例7.

为了求出在420毫微米处在膜过滤后的果汁和SHIRASAGI Z-IIW 30型活性炭之间的分配系数K_d，将100毫升的膜过滤后的果汁样品分别和1.0克和0.1克的活性炭在80℃下振荡1小时，光密度从0.062分别降低到0.004和0.036。

苹果汁颜色的色层吸附

分部体积·毫升	总体积·毫升	光密度
5	5	—
5	10	—
60	70	0.03
75	145	0.040
30	175	0.055
25	200	0.060
80	280	0.068
110	390	0.077
90	480	0.184
25	505	0.211
15	520	0.122
33	553	0.142
40	593	0.166

分配系数为：

$K_d(1\%)=1450$

和 $K_d(0.1\%)=720$

在没有多酚时，活性炭除去了羟甲基糠醛（“HMF”）糖的颜色，而

依次先用膜，再用活性炭得到了最好的结果（与例5相比较）。

实例8.

利用实例2中的聚酰胺膜和实例1中的海绵状聚酰胺测定了原料果汁的K_d。得到了下列的结果（初始光密度为0.67）。

材　料	数　量	K_d
实例 1	1 %	104
实例 1	0.1 %	737
实例 2	1 %	371
实例 2	0.1 %	281

这些结果不能直接和实例7的结果比较，因为此例的料液中，多酚的浓度大约是实例7料液中多酚浓度的10倍。而且这里的着色剂主要是多酚而例7中经常是低水平的“HMF”颜色。

实例9.

实例1中的海绵状尼龙6先用戊二醛并接着用下列试剂改性：

(a) 三聚氰胺，

(b) 1，6－己二胺，

(c) 混合氨基酸。

未改性的样品和用三种方法改性的样品分别和200毫升溶液中的丹宁酸达到平衡，溶液中丹宁酸的重量为吸附前膜的重量的一半。丹宁酸的吸附量用溶液光密度的减少来测量。这种“差额方法”是用在适当的稀释后在282毫微米处观察到的大的光密度变化（40%－50%）来判断的。

改　性	平　衡	吸附%（重量／重量）
无	1	20
(a)	1	25
(a)	2	23
(b)	1	20
(c)	1	20

在样品(a)的两次平衡之间，用稀氢氧化钾溶液洗涤，然后再酸化。释放出来的丹宁酸是雾状的，在测量光密度之前必须进行过滤。这可以说明只观察到85%的回收率这个事实。应该指出，在室温下，所有的过程，包括氢氧化钾洗涤的动力学过程都是很慢的。这些反应看来需要一个小时才能进行一半。正如所予料的那样，从吸附剂外部到内部的扩散比通过吸附膜的强制过滤慢得多。

药物级的纯丹宁酸的吸附量是很大的，相当于膜重量的20%到25%这是有工业意义的，因为盐、糖和甚至分子量更大的丹宁（在本例中大约是40,000道尔顿）可能被排斥。

经纯化的丹宁酸能用氢氧化铵洗涤来回收，氨和水最好用真空蒸发而蒸出以作循环用。

因此，粗的辐射松(Pinus radiata)和类似丹宁类可被进一步纯化后，能象木胶那样，作为种甲醛反应的原料。这种经纯化的胶不溶于水，不会腐朽或软化。此外，由于除去了高分子量的丹宁，这种胶的粘度可能会低一些。

实例10.

林德曼斯（Lindermans）的窖藏的法国布尔戈尼红葡萄酒(Burgundy)含酒精11%体积。将这种红葡萄酒通过实例3的每平

方米重60克的膜进行脱色。通过膜的流速是0.4升／分。在20℃下和最大吸收波长512毫微米处，这种红葡萄酒在1厘米槽中的初始光密度为3.61。吸附后流出液体的光密度如下表所示：

体　积	光密度(1厘米，512nm)	脱　色
0-1000毫升	0.106	(97.1%吸附，淡粉红)
1000-1600毫升	0.172	95.2%
1600-2600毫升	0.542	85　%

因此，在必须再生之前，需要限制单级吸附至每60克吸附剂处理少于2升红葡萄酒。95%到97%的吸附效果是可以和由1000分子量的截止超滤器截留下的85%到98%相比较的。但是后者的生产速率比本发明低很多倍。超滤不吸附而只是浓缩大约两倍。而且不分离盐和糖。纯化的机理是完全不同的。被吸附的物料用水置换洗涤。（1升显示0.232的光密度）

用一升含1毫升10当量盐酸的甲基化酒精（乙醇）洗提，得到的洗涤液光密度为6.68。然后用一升水洗提，得到的洗涤液光密度为1.413。再用一升水洗涤提，得到的洗涤液光密度为0.16。

颜色的平衡表明，回收率为99.1%。考虑到在不同的溶剂和pH值条件下消光系数的变化，这种回收率是好的。用同样的酒和实例2中使用的吸附剂进行单级间歇平衡实验，结果表明，分配系数为105。

将乙醇的洗提液蒸发，葡萄的主要花色素甙是锦葵色素3,5-二糖甙（锦葵色素甙）。然而，呈深红色结晶析出的产品是氯化锦葵色素甙（1.382克）。这相当于原料酒的百万份之530。

这种氯化物微溶于水，但极易溶于乙醇而生成一种绯红和紫色的溶液。这种氯化物能用少量１０当量的盐酸洗涤，然后通过蒸发以纯的形式回收。在1厘米槽中和５１２毫微米处，它在乙醇中的摩尔消光系数为２４０万。

这种吸附剂对脱除红葡萄酒中的色素是非常有效的，它还能使色素回收而制成一种稳定的食品色素（比一般的商品浓度高１００倍）。

实例１1.

“山女”牌苹果汁酿的醋在４２０毫微米时的光密度为0.８３６。这种醋以５００毫升／分的流速通过实例3的设备后，逐次流出物的光密度如下：

样品	体　积	光　密　度
	毫升	４２０毫微米，1厘米槽，２０℃
1	0－ 750	0.046
2	750－1500	0.083
3	1500－2250	0.107
4	2250－3000	0.134
5	3000－3500	0.150

所有的产物都适用于制备优质的浅色苹果汁。仅仅可察觉除去了着色剂。单级吸附的分配系数是31。

被吸附的颜色在pH值上升到6以前用流过的水洗不下来。然后，用在一升水中加入１０毫升2当量的氢氧化钠的溶液来进行洗提，得到一种棕黑色的溶液。在pH值等于3时，此溶液明显地更接近于琥

珀色，它在４２０毫微米的光波长下光密度为2.７５。

从醋中吸附苹果氧化的颜色和从苹果汁中吸附这种颜色一样地容易。能用便宜的深色原料制造颜色好的苹果汁酿的醋。

实例１２

一种奥兰多（Orlando)的“Coolabah”红葡萄酒（Burgundy）在1厘米、５１２毫微米条件下的光密度为2.505。

用两升红酒重复地通过实例3的每平方米６０克的膜。测量了每次通过膜后的酒的光密度。

在每两次通过之间，用水、0.１当量的氢氧化钠、0.１当量的醋酸，然后再用水依次洗涤来使膜再生。

通过次数	光密度	颜　色
1	0.548	深　红
2	0.203	深　红
3	0.078	深　红
4	0.038	深　红
5	0.020	１０厘米液层呈微粉红
6	0.011	用肉眼勉强能觉察的极浅粉红
7	0.009	无　色

此实验表明：

(a) 通过吸附膜能除去一般白酒在一级或两级不应有的粉红色。

(b) 在一次通过装填了吸附膜，其高度足以相当于7个平衡级的柱体时，吸附剂可能脱除红葡萄酒中的一切颜色。

(c) 根据上述实验，用每张２００微米厚的膜堆砌，仅需要1.４毫米

的厚度。

(d) 对于充填碎膜片或蓬松吸附剂的柱体，将需要更大的床层厚度。

(e) 不损失任何吸附能力，重复再生是可能的。再生也是绝对完全的，以除去所有的颜色。

实例13.

分别用两克例2和例3的吸附膜和20克奥兰多(Orlando)的"Coolabah"红葡萄酒进行单级平衡实验，得到了下列的分配系数：

例2　　K_d=146

例3　　K_d=107

在例10中，用例2的吸附膜对另一种红葡萄酒测得的分配系数K_d=105，这和本例的结果很一致。

实例14.

在15分钟内，将360克55分特17的无旋聚酰胺6细纤维加入到900毫升22℃的6.67当量的盐酸中并加以搅拌以分散纤维团。

在22℃下放置一小时熟化后，该粘滞的、牛奶状的液体倒入360克剧烈搅拌的Witco化学公司的游泳池"硅藻土"中，以形成一种有成团倾向的均匀粉末。上述硅藻土是由硅藻的骨架构成的。

然后，将混合物筛入装有10升水的双高速内缠绕混合器的旋涡中，形成所有颗粒直径小于2毫米而绝大部份约为0.1毫米的均匀的悬浮体系。

此浆状物用水倾析洗涤5次，然后用碳酸钠中和到pH等于7.0。在进一步洗涤后，将其过滤并在流化床中，在低于100℃的条件下干燥，然后粉碎和筛分得到直径小于1毫米的粉粒。

另一种相似的粉末是在经过24小时熟化后，在22℃下制成的。

第三种相似的粉末是在经过14天熟化后，在22℃下制成的。

这三种粉末含有21%的聚酰胺。表观密度或装填密度为0.188（湿的）和0.22（干的）。由于吸附快和压力降小，它们都适合于柱内的吸附过程。

实例15

设计了标准吸附速率试验。含B．P．丹宁酸0.5%（重量／体积）的溶液在5毫米厚已烷液层下保存一个星期。已烷不溶于丹宁酸溶液。

紫外（276毫微米）的光密度是不稳定的。每天下降约1%。因而为了保证必要的重复性，每星期需要新鲜的溶液。

用酚酞作标准在pH等于4的条件下作的试验由于其稳定性更差而失败。

选择了丹宁酸作标准进行试验，这是由于它在实践中的重要性、比较合适的分子量范围以及与在pH值等于4的水中相比，丹宁酸的分配系数高（Kd=212）有利于本发明的聚酰胺6吸附剂。实例14的粉末能吸附按所含有机材料计算的34%重量的丹宁酸。有机材料的重量是用灰份含量推算出，它们是由尼龙6水解产物所组成。

吸附剂是按0.2克有机材料来称量的，相当于0.94克实例14的粉末。吸附剂放在一个30毫升的带塞子的平底玻璃瓶内。瓶内放一条用聚四氟乙烯包复的小磁棒。通常在25℃下加入20毫升的0.5%B．P．丹宁酸，pH值为4.0。搅拌器调整到在所需要的时间内给出最好的混合。绝大多数粉末以超过10厘米／分的速度迅速沉降。

用顶端包裹棉花团过滤的移液管吸出0.5毫升上层清液的样品。然后

用0.1当量的盐酸冲稀到１００毫升以抑止酚基的离子化和减缓氧化作用。冲稀后丹宁酸的浓度是百万分之１０到４０，适合于在一厘米的硅槽中测定光密度。一个不装样品的空槽用来作比较。吸附到固体上而引起丹宁酸的损失用每１００克有机物质（主要是尼龙6同系物）上吸附的丹宁酸克数来计算。

在大约两分钟（最小）、２５到３０分钟、５０到６０分钟以及隔夜１２到２０小时等适当的吸附时间进行测量。

实例１４的经过２４小时熟化的粉末显示出以下的吸附速率：

时　间	丹宁酸在“尼龙6”上的含量（%）
2分钟	12.9
２５分钟	19.8
２５分钟（另一天）	25.3
５０分钟	27.2
１２小时	34.1
６０小时	33.9

这些实验结果表明，这种粉末需要大约２５分钟的接触时间来使外部溶液大量扩散到颗粒内部。在一个床层中，扩散距离较小，但对流也小。由于柱吸附的初步实验表明，２５分钟的每级接触时间对柱的生产率差不多是最优的，结果使再生时间和尾液再循环成本都较低，因此，看来两种相反的影响因素互相平衡了。

实例１４的三种粉末在两种接触时间下，即２５分钟（有用的丹宁酸吸附速率）和１２小时后（饱和吸附能力）时进行了比较。

粉末沉淀前的熟化时间	25分钟时丹宁酸在“尼龙6”上的含量(%)	12小时后丹宁酸在“尼龙6”上的含量(%)
1小时	21.6	34.6
24小时	19.8	34.1
14天	12.4	31.6

在沉淀前将水解的尼龙6熟化14天（此时“胶状溶液”的粘度明显地低）所得到的粉末具有较低的吸附速率和看来低得多的饱和吸附平衡特性。除此之外，各种粉末的差别很小。

通过下述两种方法证实了从液体主体进入孔的对流扩散是速率控制阶段：

(a) 实例14的经过24小时熟化的“胶状溶液”被用来制备1平方米厚0.2毫米、重55克的多孔膜。这种膜的溶胀体积为226毫升。在150千帕斯卡下的0.5%丹宁酸溶液以相当于250升／平方米·小时的速率强制通过膜一分钟。在一分钟接触时间内丹宁酸的吸附量为13.75克，相当于25%（W／V）膜重量的吸附量。

(b) 同样的膜在切割成5毫米见方的小块，进行与上述相同的标准吸附实验。40分钟的吸附量仅为17.4%，而60小时的饱和吸附量为36.2%（重量／体积）。

在丹宁酸的平衡吸附方面，膜略优于细粉末。如果溶液能被泵送通过膜，在吸附速率方面也有优越性。但是由于容易压碎，无法利用多层厚度的膜。膜的另一个优点是空隙率比粉末低。这就使在再生前后，洗涤水的“置换混合”较小。

然而，在任何应用吸附柱的场合，较低的吸附量和较高的成本是

缺点。看来有一种成本最优的柱吸附剂，它与实例14的粉末相近，具有更高的吸附速率和较好的排干性能（如果需要的话，可以用挤压和用空气吹的办法）。

应该指出，由于没有隔绝氧气，两次尝试用0.1当量的氢氧化钠来洗涤回收丹宁酸都生成了棕色的氧化产物。回收率为75%和85%。在一些容易氧化的场合，膜上残留着一些深的颜色。虽然这些深色残留物看来并不影响吸附，但是尚未进行动态平衡实验。

为了保护该体系，可能需要隔离氧气。氮气是经常用于保护苹果汁的。象二溴麝香草酚磺基酞那样稳定的酚可以在用碱再生时完全地洗提出来，剩下一种白色的残留物，回收是完全的。

实例16

为了避免盐酸在工艺过程中所带来的各种问题，在制备胶状溶液时，用硫酸代替实例14中的盐酸来作聚酰胺6的溶剂。

制备了尼龙6和酸配比不同的9种胶状溶液。它们是使用40%、42%和44%（重量比）的三种硫酸以及每100毫升硫酸分别加入35.5克、37.5克和39.5克尼龙6的所有的组合情况。

聚酰胺6是在20分钟内，用一个行星搅拌器连续搅拌的情况下，加入到22℃的硫酸中去的。

然后将聚酰胺和硫酸的混合物，放置在真空密封干燥器中熟化两小时，以除去气泡。

实例16(a)

在熟化以后，一部份的“胶状溶液”用来制备膜片。把熟化了的分散体系和溶剂铺在玻璃板上形成一张厚度约为130微米的膜。把这块被复盖的玻璃板放在水浴中三分钟，以保证沉淀完全。然后把它

浸泡在碱液中一小时和再把它浸泡在水中一小时。

接着对9种膜进行测试。在一个１００千帕斯卡压力的50毫升的搅拌池中，让５０毫升的0.０５％（重量比）的丹宁酸通过每一种膜。记录丹宁酸在２７６毫微米波长时的初始光密度。也记录了被测试的膜片的干重量。被吸附的丹宁酸用光密度之差来计量。

丹宁酸吸附量／干膜重量的百分数

每１００毫升酸中含尼龙的克数	硫酸的重量百分浓度		
	４０％	４２％	４４％
39.5	28%	32%	21%
37.5	28%	35%	20%
35.5	25%	28%	19%

用４２％（重量比浓度的硫酸以及每１００毫升含３７.５克尼龙6所制成的膜具有最高的单位膜重的丹宁酸吸附量。

实例16（b）

“胶状溶液”混合物呈细流注入高速搅拌的碱溶液中。它凝结成长达5毫米宽达1毫米的海绵状纤维。这些细的条状膜在碱液浸泡，以确保中和，然后过滤并用水洗涤5次。

用*PH*值调整到4的0.01%（重量／体积）的溴麝香草酚兰溶液来试验9种细条状的膜。每天测量溶液在436毫微米处的光密度以确保其稳定性。一个星期后，光密度无显著的变化。

将0．05克细条状膜和15毫升的0.01%（重量／体积）的溴麝香草酚兰溶液搅拌一个半小时，滤掉条状的膜，测量生成溶液的光密度。为了测量光密度，将溴麝香草酚兰溶液稀释10倍。在436毫微米处溶液的初始光密度为0．290，而每个样品的最终光密度如下表所示：

每100毫升酸中尼龙的克数	硫酸的重量百分浓度		
	40%	42%	44%
39.5	0.04	0.038	0.043
37.5	0.04	0.03	0.043
35.5	0.045	0.04	0.05

由100毫升42%（重量比）的硫酸含37．5克聚酰胺的胶体溶液制备的条状膜显示了对溴麝香草酚兰溶液的最高吸附能力。按光密度的变化，计算的吸附百分数为2．6%（单位重量条状膜吸附的溴麝香草酚兰重量）。

实例17

如例16所述，用100毫升42%（重量比）硫酸和37．5

克聚酰胺6混合制备胶状溶液，但混合温度和熟化温度为40℃。由于硫酸在配成后冷却到此温度比较方便，因而试验具有较高的熟化温度。42%（重量比）的硫酸是用98%（重量比）的硫酸稀释而成的。混合后，温度上升到100℃。与冷却到25℃相比，仅仅冷却到40℃的处理时间较短。

没有发现明显的差别。如例16（a）所描述的那样进行了试验。丹宁酸的吸附量在膜重的33%到35%之间。最优的胶体溶液是40℃下熟化的每100毫升42%（重量比）硫酸含37.5克尼龙6的混合物。

实例18

把witco化学公司的游泳池硅藻土加入到实例17的最好的胶状溶液中，这样在高速混合下，凝结成的不是短纤维而是粉末。

不断增加添加的硅藻土的数量，直到不再生成纤维。实验情况如下表所示。

硅藻土重量／胶状溶液重量	观　　察
5%	仍生成纤维
10%	仍生成纤维
15%	仍生成纤维
21%	当混合器中形成凝聚粉末时胶体溶液形成　面团状

将混合器中生成的粉末用水洗几次，以除去在中和过程中生成的

盐类。用1毫米网孔的筛子筛分粉末，其组成为46%的聚酰胺6和54.0%的硅藻土。

将0.05克的粉末和15毫升的丹宁酸混合4小时，发现粉末吸附了0.021克的丹宁酸。这相当于吸附了干粉末重量的42%或尼龙6重量的91%。

将15毫升的0.01%溴麝香草酚兰溶液与0.05克粉末混合。观察到单位重量粉末的吸附量为1.8%。这相当于100克没有硅藻土的尼龙膜吸附3.9克。

实例19

用0.07克的吸附粉末和20毫升的0.01%(重量/体积) pH为4的溴麝香草酚兰溶液相平衡。接着滤除溴麝香草酚兰溶液，并用再生的氨与剩余物混合。在粉末中加入150毫升氨、放置1小时45分钟，粉末吸附剂被再生。

煮沸除去氨，剩下20毫升pH值等于4的溴麝香草酚兰溶液。与初始溶液的光密度为0.29相比较该溶液在波长436毫微米处的光密度为0.278。

这说明氨是一种成功的再生试剂。由于和苛性碱(0·1摩尔/升)相比它的pH值低，所以再生要慢得多。然而，可以用煮沸的方法很容易地分离氨，这是使用它的主要优点。

实例20

在一支325毫升的滴定管中装填浆状吸附剂。它的湿装填密度是132.5克/升，空隙率是87%。

以9毫升／分的速率加入两升1％（重量比）丹宁酸的溶液。（此速率保证能达到平衡）。测量浓度C与初始浓度C_0之比对体积的关系如下表所示：

体　积（毫升）	C/C_0（％）
750	22
825	30
860	37.5
890	44
910	50
935	57
950	64.5
975	77
1000	85
1050	92
1150	96

实例21

在4℃下储存6份2升的Sanitarium牌苹果汁（Bulmer公司）。它在420毫微米的光密度为0.238。用实例14制备的第一种吸附剂在一根58厘米长，2.5厘米直径的吸附柱内装填56厘米高。用自来水洗涤，然后加入苹果汁。流出的苹果汁在420毫微米处的光密度为0.025。两个官方的、训练有素的品尝小组

认为处理前后的果汁味道没有任何变化。根据分析，总酚、总氨基酸、灰分、钾、蛋白质、L－苹果酸、蔗糖、葡萄糖、果糖和乙醇的含量都没有变化。这样，本发 明的重要性质是除了带色的多酚以外，既没有影响味道，也没有除去任何食品的成份。