

基于“絮凝-陶瓷膜耦合技术”的甜菊糖苷 纯化工艺研究

刘 壮, 朱瓌之, 漆 虹*

(南京工业大学 膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 采用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术, 对甜叶菊水提液中的甜菊糖苷进行分离纯化. 考察了絮凝剂 FeSO_4 添加量对膜分离性能的影响. 在较优的絮凝剂 FeSO_4 添加量下, 研究了陶瓷超滤膜在料液高倍浓缩时的分离性能, 并将絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术与其它生产工艺进行了对比. 结果表明, 在絮凝剂 FeSO_4 较优的添加量 0.5% 下, 陶瓷膜将料液浓缩 10 倍, 膜分离性能稳定, 过程平均通量为 $182 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 糖苷收率为 86.1%, 纯度为 89.3%. 在甜菊糖苷生产过程中, 使用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术可以有效地降低生产成本、提高糖苷收率、提升产品品质.

关键词: 絮凝; 陶瓷超滤膜; 耦合; 分离纯化; 甜菊糖苷

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2018)01-0001-00

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2018.01.000

甜菊糖苷是一种具有不参与人体内代谢、高甜度和低热值等特点的天然甜味剂, 适合肥胖症、龋齿、糖尿病和高血压等不适宜摄入大量糖类的人群食用^[1-3]. 目前, 甜菊糖已成为继蔗糖和甜菜之后的世界第三大糖源. 甜菊糖苷的传统分离纯化技术一般为化学絮凝法^[4-5], 该方法主要使用大量石灰和硫酸亚铁, 达到去除杂质和脱色的效果. 由于体系中引入了大量的无机金属离子, 存在固废量大、后段工艺中管道易结垢和后处理难度增大等问题.

目前, 较为先进的甜叶菊水提液提纯工艺是使用多级有机膜工艺^[6-8]. 然而, 由于甜叶菊水提液体系具有成分复杂、杂质含量大和分离过程中不能引入二次污染物等特点^[9-10], 使得采用有机膜技术处理该体系存在工艺段不稳定和工艺流程长等缺点. 与有机超滤膜相比, 陶瓷超滤膜具有再生方式简单和抗污染能力强等特点^[11], 应用于该体系具有较大优势. 然而, 目前尚未有陶瓷超滤膜

应用于甜叶菊水提液体系的报道. 其原因主要有以下两方面: 其一, 由于陶瓷膜的制备过程复杂、难度大, 且涉及技术保密, 目前绝大多数公司只能提供孔径范围在 50~200 nm 的多孔陶瓷微滤膜和超滤膜, 市场上缺乏孔径范围在 5~20 nm 的小孔径陶瓷超滤膜工业化产品, 低精度陶瓷膜无法有效截留小分子杂质, 滤液难以达到甜菊糖的标准; 其二, 在甜叶菊水提液体系中, 含有难以通过膜分离技术去除的小分子杂质, 考虑到市场上对甜菊糖苷的品质有严格要求, 需将超滤膜技术与其它技术进行耦合, 从而改善去除杂质的效果, 最终提升甜菊糖品质.

针对上述问题, 研究将絮凝技术与陶瓷超滤膜分离过程耦合, 系统考察了絮凝剂 FeSO_4 添加量对陶瓷超滤膜分离过程的影响. 在较优的絮凝剂 FeSO_4 添加量下, 考察陶瓷超滤膜在料液高倍浓缩时的分离性能, 并与其它工艺进行对比.

收稿日期: 2017-05-18; 修改稿收到日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276123, 21490581)

第一作者简介: 刘 壮(1991-), 男, 安徽淮南人, 硕士研究生, 主要研究方向为陶瓷膜在工业分离体系中的应用. * 通讯作者, E-mail: hqi@njtech.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 膜材料与装置

陶瓷超滤膜,平均孔径 20 nm,膜管长度 1 020 mm,外径 31 mm,通道数 19,有效膜面积 0.22 m²,南京工业大学膜科学技术研究所研制;陶瓷膜分离装置,南京工业大学膜科学技术研究所设计。

1.2 试剂与仪器

甜叶菊水提液,江西某公司;压滤清液,江西某公司;硫酸亚铁,食品级,江苏科伦多食品配料有限公司;氢氧化钙,食品级,浙江天石纳米科技股份有限公司;甜菊糖苷标准品,分析用,上海西宝生物科

技有限公司;甲醇,分析纯,江苏汉邦科技有限公司;乙腈,色谱纯,江苏汉邦科技有限公司;纯水,杭州娃哈哈集团有限公司。

酸度计,雷磁 PHS-3C,上海精密科学仪器有限公司;折光仪,4404,日本 Atago 公司;固相萃取(SPE)柱,500 mg/6 mL,英国 Whatman 公司;高效液相色谱,Waters-515,美国 Waters 公司;大孔吸附树脂,AB-8,安徽三星树脂科技有限公司;旋转蒸发仪,RE-501,上海坦泽仪器设备有限公司。

1.3 絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术工艺流程

图 1 为絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术的工艺流程。

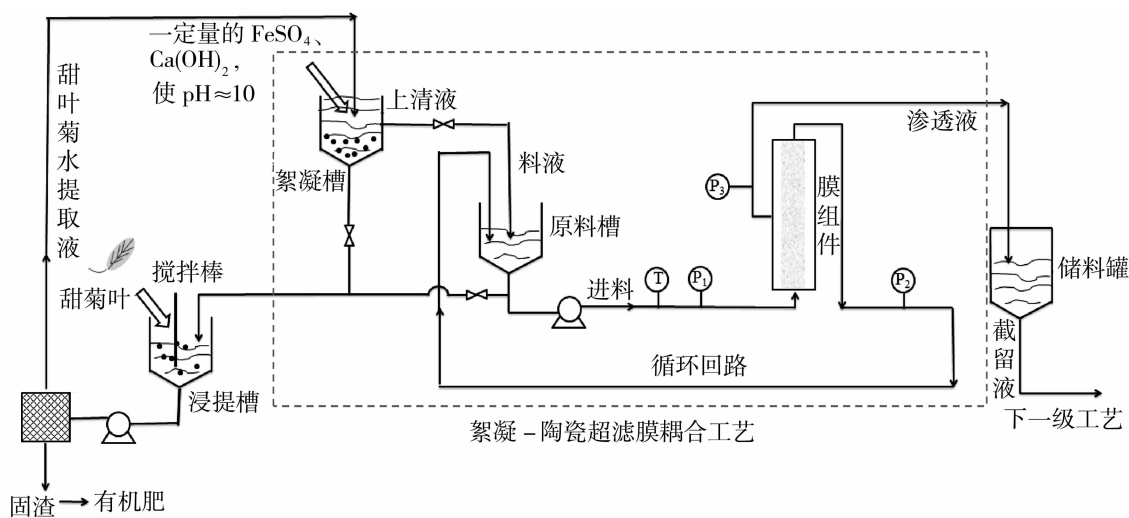


图 1 絮凝-陶瓷超滤膜耦合工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of flocculation coupling ceramic ultrafiltration membrane process

向新制备的甜叶菊水提液中添加一定量的絮凝剂 FeSO₄,再加入 Ca(OH)₂ 水溶液,至水提液 pH 值为 10 时止.将加碱后的料液静置 30 min 以上,使料液充分反应,取上层清液加入陶瓷膜分离装置的原料槽中,料液经陶瓷超滤膜错流过滤,渗透液流至储料槽,截留液回流至原料槽.实验过程的操作参数设定为:跨膜压差 0.4 MPa;膜面流速 4 m/s;料液温度(55±3) °C.

1.4 分析方法与计算公式

可溶性固形物含量使用折光仪测定,可溶性固形物截留率由式(1)计算。

$$R_s = (1 - \frac{S_p}{S_c}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_s 为可溶性固形物截留率,%; S_p 为渗透液可溶性固形物质量分数,%; S_c 为原料液可溶性固形物质量分数,%。

样品经固相萃取(SPE)柱处理,用乙腈定容,使用高效液相色谱仪测定甜菊糖苷含量.色谱条件设定为:Alltima C18 色谱柱;柱温,40 °C;流动相,乙腈:水=30:70(体积比);流速,1 mL/min;紫外检测器波长,210 nm;进样量,10 μL.依据式(2)计算糖苷即时透过率。

$$R_t = \frac{X_p}{X_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_t 为糖苷即时透过率,%; X_p 为渗透液糖苷质量分数,%; X_c 为原料液糖苷质量分数,%。

膜分离过程中的甜菊糖苷收率 Y_s 按照式(3)计算。

$$Y_s = \frac{V_w X_p}{V_c X_c} \times 100\% \quad (3)$$

式中, Y_s 为甜菊糖苷收率,%; V_w 为渗透液总体积, L; X_p 为渗透液储料罐中渗透液的甜菊糖苷质量分

数,%; V_c 为原料液总体积,L; X_c 为原料液糖苷质量分数,%.

取经膜分离过程得到的膜渗透液过大孔吸附树脂柱(AB-8),吸附树脂柱为 3 柱串联,每个树脂柱填装 300 mL 树脂,待树脂柱流出液尝有甜味时为进柱终点,上柱流速 1 mL/min. 用 1 800 mL 纯水洗后,用 1 800 mL 0.5% 的氢氧化钠溶液洗涤树脂,然后用纯水洗至水洗液 pH 值小于 10,再用 1 800 mL 0.5% 盐酸溶液洗涤树脂,然后用纯水洗至水洗液 pH 值为中性,最后用 60 % 乙醇溶液解吸,洗脱流速 1 mL/min,收集醇解吸液. 将醇解吸液经过旋转蒸发仪(水浴锅温度设定为 60 °C,真空压力低于 0.098 MPa,转速 0~130 r/min)干燥后,制粉,即为甜菊糖苷样品. 糖苷样品纯度用高效液相色谱仪测定.

1.5 实验内容

1.5.1 絮凝剂 FeSO₄ 添加量的影响

使用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术分离纯化甜叶菊水提液,考察絮凝剂 FeSO₄ 添加量(0.2%、0.5% 和 1.0%)对陶瓷超滤膜分离性能的影响. 实验将料液浓缩至 3 倍时停机,对原料液和渗透液取样,测定糖苷和可溶性固形物含量,优选最佳的絮凝剂 FeSO₄ 添加量.

1.5.2 料液高倍浓缩时膜的分离性能

在优选的絮凝剂 FeSO₄ 添加量下,考察陶瓷超滤膜在料液高倍浓缩时的分离性能. 当料液浓缩至 10 倍时停机,对原料液和渗透液取样,测定糖苷和可溶性固形物含量. 收集滤液,按上述方法将滤液制成甜菊糖苷样品,测定其糖苷纯度,计算糖苷收率.

1.5.3 不同工艺的对比

实验将江西某公司絮凝-二次压滤工艺段压滤清液在相同条件下制成甜菊糖苷样品,表征样品的品质,与絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术和多级有机膜工艺^[8]进行对比.

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂 FeSO₄ 添加量的影响

图 2 是在不同的絮凝剂 FeSO₄ 添加量下膜渗透通量随时间的变化. 由图 2 可以发现,添加量为 0.2% 和 0.5% 时,膜渗透通量的变化不显著;当添加量为 1.0% 时,膜渗透通量先从 180 L/(m²·h) 下降到 50 L/(m²·h),下降了 72%;在 82 min 以后,膜渗透通量开始上升,最终稳定在 110 L/(m²·h) 左右. 添加量为 0.2%、0.5% 和 1.0% 时的膜渗透通量平均值分别为 173、175 和 74.5 L/(m²·h).

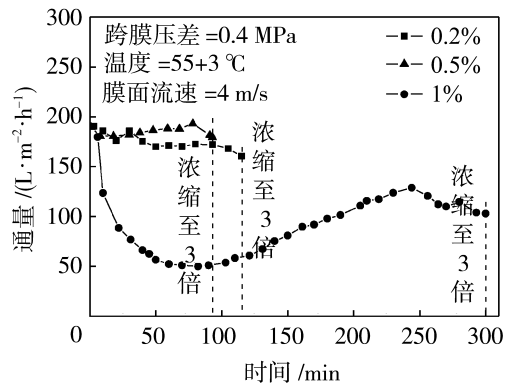


图 2 FeSO₄ 不同添加量下陶瓷超滤膜渗透通量随时间的变化

Fig. 2 Variation of permeation flux under different amounts of FeSO₄

表 1 为不同絮凝剂 FeSO₄ 添加量下膜的糖苷透过率和可溶性固形物截留率. 由表 1 可知,添加量为 1.0% 时,膜对糖苷和可溶性固形物的截留率最高,当料液浓缩倍数达到 3 倍时,膜的糖苷即时透过率仅为 10.9%,对可溶性固形物截留率为 61.2%;添加量为 0.5% 时,膜分离性能较好,在料液浓缩至 3 倍时,糖苷即时透过率为 83.9%,可溶性固形物截留率为 16.2%;添加量为 0.2% 时,膜分离性能在料

表 1 不同絮凝剂 FeSO₄ 添加量下膜的糖苷透过率和可溶性固形物截留率

Table 1 Permeability of steviol glycoside and retention rate of soluble solids under different amounts of FeSO₄

料液浓缩倍数	絮凝剂 FeSO ₄ 添加量/%					
	0.2		0.5		1.0	
	糖苷即时透过率/%	可溶性固形物截留率/%	糖苷即时透过率/%	可溶性固形物截留率/%	糖苷即时透过率/%	可溶性固形物截留率/%
开机时	78.3	8.11	100	6.06	89.0	4.17
3 倍	39.5	10.5	83.9	16.2	10.9	61.2

注:添加絮凝剂 FeSO₄ 前后的料液中糖苷质量分数均不变,为 0.7%.

液浓缩后下降较快,料液浓缩至 3 倍时,膜的糖苷即时透过率下降了一半,为 39.5%。

分析其原因,当絮凝剂添加量为 1.0% 时,过量的 FeSO_4 在陶瓷膜表面形成了动态膜,动态膜使膜污染和浓差极化程度增加,膜渗透通量急剧下降,膜截留率增大. 82 min 时,膜渗透通量仅为 $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 82 min 以后,膜表面浓差极化的边界层厚度增加,使得膜组件主体溶液中的压力增大,压力增大后膜渗透通量会增加,并且膜截留率上升. 添加量为 0.2% 时,料液中的杂质未能形成有效的絮凝沉淀,膜的污染程度较大,膜渗透通量较低,膜截留率较大. 而添加量为 0.5% 时,料液中的小分子杂质在絮凝剂的作用下被有效截留,膜表面未形成严重的污染,膜表现出较好的选择性。

2.2 料液高倍浓缩时膜的分离性能

在较优的絮凝剂 FeSO_4 添加量(0.5%)下,使用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术,对料液进行了 10 倍的高倍浓缩. 图 3 为膜分离过程中膜渗透通量随时间的变化. 从图 3 中可以看出,在跨膜压差为 0.4 MPa、膜面流速为 4 m/s、料液温度为 $(55 \pm 3)^\circ\text{C}$ 、原料液 $\text{pH}=10$ 和絮凝剂 FeSO_4 添加量为 0.5% 的操作条件下,未形成严重的膜污染,膜分离过程的渗透通量在 410 min 内保持稳定. 值得注意的是,随着过滤时间的增长,系统温度逐渐上升,膜渗透通量缓慢增加,但整个过程通量变化幅度不大,该过程的平均通量为 $182 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 表 2 为浓缩过程中膜的糖苷透过率和可溶性固形物截留率变化情况. 从表 2 中可以看出,随着料液浓缩倍数的增大,膜的截留率增加,但总体变化较小,膜的分离性能保持稳定. 表

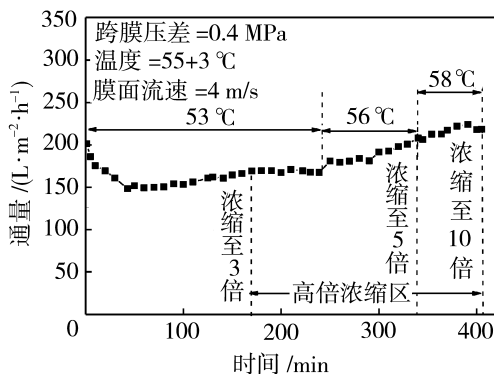


图 3 料液高倍浓缩时陶瓷超滤膜渗透通量随时间的变化

Fig. 3 Permeation flux of ceramic ultrafiltration membrane with high feed concentration

3 为膜渗透液所制成的甜菊糖苷样品品质的数据,由表 3 可知,糖苷纯度为 89.3% (经 AB-8 树脂处理后),收率为 88.4%。

表 2 不同浓缩倍数下陶瓷超滤膜的糖苷透过率和可溶性固形物截留率

料液浓缩倍数	开机时	5 倍	10 倍
糖苷即时透过率/%	91.0	83.3	85.4
可溶性固形物截留率/%	2.86	7.89	7.50

表 3 絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术制得甜菊糖苷样品的品质

Table 3 Quality of steviol glycoside derived from flocculation coupling ceramic ultrafiltration membrane process

糖苷纯度/%	糖苷收率/%
89.3	88.4

2.3 不同工艺的对比

图 4 及表 4 是絮凝-陶瓷超滤膜耦合、絮凝-二次压滤以及多级有机膜 3 种不同工艺的对比. 从图 4 中可以看出,絮凝-陶瓷超滤膜耦合工艺有效地减少了工艺流程,使得糖苷过程损耗降低。

从表 4 可以看出,相比于多级有机膜分离法,絮凝-陶瓷超滤膜耦合工艺可使糖苷纯度增加 8.5%、收率提高约 8 倍;与絮凝-二次压滤工艺相比,采用絮凝-陶瓷超滤膜耦合工艺,可以使絮凝剂 FeSO_4 的添加量降低 75%,同时将糖苷样品的纯度提高 2.4%。

综上所述,相比于其他工艺,使用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术处理甜叶菊水提液,具有简化工艺流程、降低人力资源投入成本、减少设备资金投入、减少絮凝剂添加成本、降低废液环保处理难度,以及提高产品质量等优点。

表 4 3 种工艺数值对比

Table 4 Figures of three processes

工艺	絮凝-陶瓷超滤膜耦合	多级有机膜 ^[8]	絮凝-二次压滤
絮凝剂添加量/%	0.5	0	2
糖苷纯度/%	89.3	82.1	87.2
平均通量/ ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	182	175	/
糖苷收率/%	86.1	10.6	<85

注:经 AB-8 树脂处理后,测定 3 种工艺的糖苷纯度。

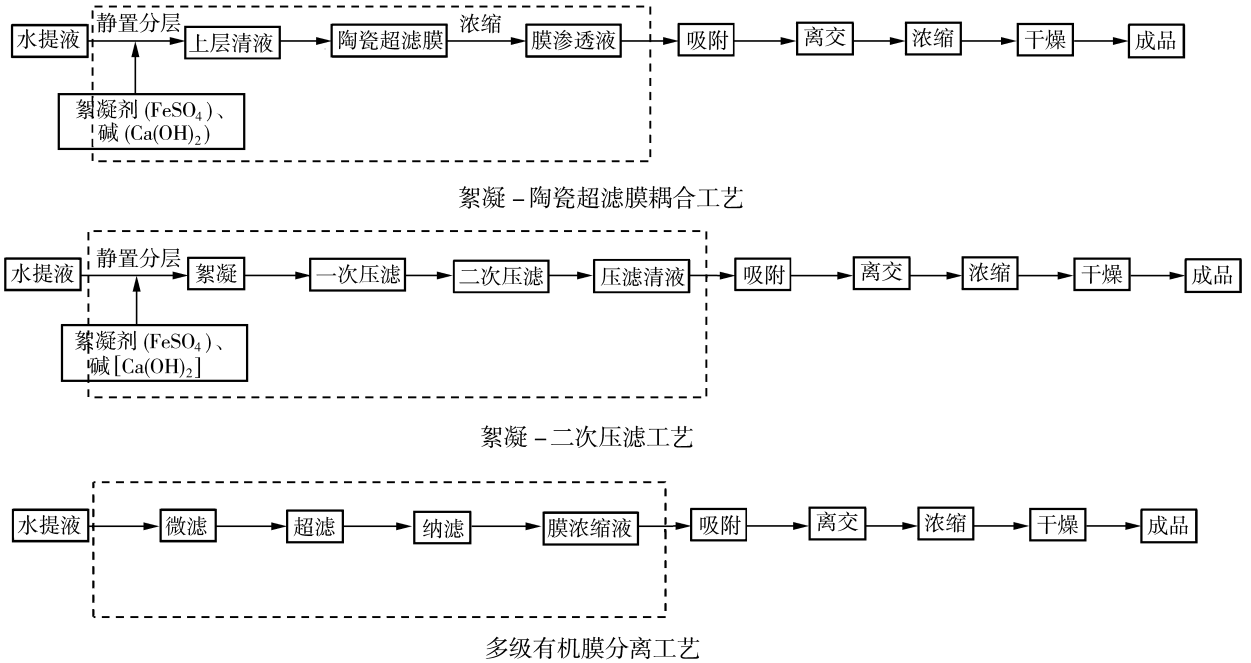


图 4 3 种不同工艺流程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of three different processes

3 结论

1) 在甜叶菊水提液中使用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术分离纯化甜菊糖苷是可行的。其中絮凝剂 FeSO₄ 较优的添加量为 0.5%，絮凝剂添加量过多时，会形成动态膜，导致膜渗透通量下降、截留率上升。

2) 将料液浓缩 10 倍时，耦合工艺的膜分离性能较为稳定，过程平均通量为 182 L/(m²·h)，糖苷收率为 86.1%，糖苷纯度为 89.3%。

3) 相比多级有机膜分离工艺，耦合工艺可使糖苷纯度增加 8.5%，收率提高 8 倍；相比于絮凝-二次压滤工艺，耦合工艺使絮凝剂 FeSO₄ 添加量减少 75%，糖苷纯度提高 2.4%。使用絮凝-陶瓷超滤膜耦合技术分离纯化甜菊糖苷可以有效地提高产品质量，降低生产成本。

参考文献:

[1] Chan P, Xu D Y, Liu J C, *et al.* The effect of stevioside on blood pressure and plasma catecholamines in spontaneously hypertensive rats[J]. *Life Sci*, 1998, 63 (19): 1679.

[2] Jeppesen P B, Gregersen S, Alstrup K K, *et al.* Stevioside induces antihyperglycaemic, insulinotropic and glucagonos-

tatic effects in vivo: studies in the diabetic Goto-Kakizaki (GK) rats[J]. *Phytomedicine*, 2002, 9(1): 9-14.

[3] Kroyer G. Stevioside and Stevia-sweetener in food: application, stability and interaction with food ingredients [J]. *J Verbrauch Lebensm*, 2010, 5(2): 225-229.

[4] Li H. Research on flocculation technology of rebaudioside extract[J]. *J Chin Inst Food Sci Tech*, 2011, 11 (5): 129-137.

[5] Rai C, Majumdar G C, De S. Optimization of process parameters for water extraction of stevioside using response surface methodology [J]. *Sep Sci Technol*, 2012, 47(7): 1014-1022.

[6] Fuh W S, Chiang B H. Purification of steviosides by membrane and ion exchange processes[J]. *J Food Sci*, 2006, 55(5): 1454-1457.

[7] 姚国新, 毛波, 王旭. 膜技术在提取甜菊糖中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(12): 112-114.

[8] 赵永良, 韩骁, 刘景彬, 等. 膜分离技术在甜菊糖甙提取分离中的应用研究[J]. *化学与生物工程*, 2010, 27(1): 84-85.

[9] 徐健, 李维林. 甜菊糖药理作用及生产工艺研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2013, 39(10): 207-214.

[10] 张雪颖, 徐仲伟, 战宇, 等. 甜叶菊水提取液的絮凝研究[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(2): 14-16.

[11] 漆虹, 曹义鸣. 2014 年我国陶瓷膜应用新进展[J]. *膜科学与技术*, 2015, 35(3): 131-133.

Purification of steviol glycoside based on coupling process of flocculation and ceramic ultrafiltration membrane

LIU Zhuang, ZHU Guizhi, QI Hong

(Membrane Science and Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Steviol glycosides were separated and purified from stevia water extracts by flocculation coupling ceramic ultrafiltration membrane process. Effects on membrane separation performance under different amounts of FeSO_4 were studied. Additionally, separation performance of the membrane with high feed concentration under the optimum amount of FeSO_4 was studied. The results showed that the optimum amount of FeSO_4 is 0.5%. Under the optimum amount, membrane separation performance was stable even when the feed was concentrated 10 times. The average flux was $182 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the yield of steviol glycosides was 86.1% and the purity was 89.3%. Comparing with other processes, flocculation coupling ceramic ultrafiltration membrane process could effectively reduce cost of production, increase yield of steviol glycosides, improve quality of the product.

Key words: flocculation; ceramic ultrafiltration membrane; coupling; isolation and purification; steviol glycoside