

文章编号: 1005-8893(2002)04-0061-04

固定床色谱分离超高麦芽糖浆中的糊精^{*}

徐以撒¹, 杨柳新¹, 陶春平², 吴元圣²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 糊精是妨碍麦芽糖结晶和晶浆过滤的主要因素。从精制超高麦芽糖浆中除去糊精的有效方法之一是固定床色谱分离法。通过实验研究, 证实色谱分离法可以有效地除去糊精。麦芽糖的单程收率可达50%, 浓缩糖浆的结晶速度加快, 晶浆过滤变得相对容易。结晶麦芽糖的纯度超过98%。

关键词: 结晶麦芽糖; 糊精; 色谱分离

中图分类号: TQ 316.3 文献标识码: A

制备高纯度的结晶麦芽糖一般用纯度超过80%的精制超高麦芽糖浆为原料, 经过运动结晶, 再用过滤母液的方法除去麦芽糖以外的组份。全酶法水解淀粉制备超高麦芽糖浆时, 不论水解时间多长, 酶的用量多大, 总是残留少量界限糊精, 这增加了糖化液精制的困难, 使糖化液的过滤、离子交换的速度变慢, 尤其会严重影响精制麦芽糖浆的结晶速度和随后的母液过滤。降低结晶麦芽糖成品的纯度, 使其水溶液出现混浊。所以设法在糖化液的精制过程中去除残留的糊精, 对于制备高纯度的麦芽糖是十分必要的。

糖化液中残留的糊精主要是麦芽六糖以上的所有多糖。从麦芽糖糖化液中分离糊精可用的方法包括: 溶剂沉淀法、结晶法、膜过滤法、色谱分离法等。其中溶剂沉淀法成本太高, 得率较低, 不太实用。结晶提纯法可以使糖化液中占主导地位的麦芽糖成为固相析出, 留下糊精存留在母液中, 通过母液过滤而得以分离。但糊精本身会附着在麦芽糖晶体表面, 妨碍结晶过程, 使母液过滤变得相当困难。产品纯度低, 常常需要重复结晶。所以也不是一种很有效和彻底的方法。近年来膜过滤法和色谱分离法逐渐受到人们的重视。膜分离法需要有膜过

滤器和特制的分离膜, 目前国内尚没有非常合适的分离麦芽糖和糊精的膜。而色谱分离法是用具有一定孔径分布的介质, 如离子交换树脂、分子筛等, 装填在柱子中构成固定床。当糖化液流经床层时, 小分子的葡萄糖、麦芽糖等可以扩散进入介质的微孔中, 而大分子糊精则被挡在微孔之外。当随后用不含糖分的洗脱剂(通常为蒸馏水)流过时, 微孔中的小分子糖重又扩散出来, 这样在连续流动过程中, 大分子糊精先随洗脱剂流出, 然后依次流出小分子糊精、麦芽多糖、麦芽糖和葡萄糖。这种色谱分离称为排阻式分离。周国平等曾用国产阳离子交换树脂色谱分离高麦芽糖浆, 证实有分离效果。认为影响色谱分离法分离效果的操作参数主要是分离温度、糖液的加料量和浓度、液相流量(空速)等^[1], 但因为所用的糖浆原料中含有大量麦芽三糖, 未能获得纯度高的麦芽糖收集份。本文用超高麦芽糖浆为原料, 进口离子交换树脂为色谱分离介质, 尝试彻底的分离糊精, 尽可能的提高麦芽糖的纯度。

1 实验部分

* 收稿日期: 2002-07-06

作者简介: 徐以撒(1949-)男, 江苏苏州人, 副教授, 主要从事淀粉深加工及化学反应工程的研究; 2- 本院化学工程系2002年毕业生。

1.1 原料及试剂

色谱分离专用树脂, 英国漂莱特公司生产。

超高麦芽糖浆, 本实验室自制^[2], 其液相色谱(糖专用柱面积归一法)分析结果见表 1。

表 1 分离用超高麦芽糖浆组成

组份	葡萄糖	麦芽糖	三糖	四糖	五糖	糊精
质量分数, %	3.80	83.80	1.20	1.75	0.36	9.08

蒸馏水, 电导率 $4 \mu\text{s}/\text{cm}$, 氯化钙, 盐酸、氢氧化钠, 化学纯。

1.2 实验仪器设备

色谱分离柱, $\phi 15 \times 4\,000 \text{ mm}$, 不锈钢材质, 带保温夹套, 自制; 超级恒温槽, 501 型, 上海实验仪器厂; 恒流泵, HL-2 型, 上海新波无线电厂; 自动指示旋光仪, WZZ-1 型, 上海物理光学仪器厂; 阿贝折光仪, WZS-I 型, 上海光学仪器厂; 高压液相色谱仪, 及糖专用柱, 美国 Waters 公司。

1.3 分析方法

1.3.1 糖液固形物质量分数(又称锤度)测定法

用阿贝折光仪测定, 折光仪直接给出锤度读数。其标准测定温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 偏离时需要作温度校正^[3]。

1.3.2 DE 值测定法

DE 值即样品中还原糖占固形物的质量分数, 糊精为 10~15, 而麦芽糖为 53~55。本实验用快速法测定^[4]。

1.3.3 比旋光度法

由不同数量葡萄糖单位构成的淀粉糖系列组分, 都具有特定的比旋光度数值。随淀粉糖分子中葡萄糖单位数的增加, 比旋光度也相应增大。如葡萄糖的比旋光度为 $+52^\circ \sim 53^\circ$, 麦芽糖为 $+129^\circ \sim 131^\circ$, 糊精为 $+190^\circ$ 左右。高纯度麦芽糖样品的比旋光度应该在 $+130^\circ$ 左右。测定淀粉糖样品的比旋光度人为因素小, 重现性好, 且测定快速、成本低。适宜作为常规测试手段。

1.3.4 高压液相色谱法

能够直观、准确的显示样品中糖分的组成情况, 但因糊精没有色谱纯的试剂, 故一般用面积归一法确定各糖分的质量分数。高压液相色谱仪价格昂贵, 测试费用高, 测定时间长, 一般用于测定重点样品。高压液相色谱仪分析糖液的分离柱有氨基

柱和糖专用柱, 氨基柱是一种通用分离柱, 测定糖分以乙腈-水溶液为流动相, 缺点是不能显示糊精峰, 故不适于本实验所用。糖专用柱以纯净水为流动相, 可以准确显示各糖分所对应的峰, 为国内外普遍采用, 其分析结果被认为有权威性。

本实验中以比旋光度测定为主, 辅以 DE 值测定, 最终产品用高压液相色谱专用柱测定。

1.4 实验装置图

实验装置图见图 1。

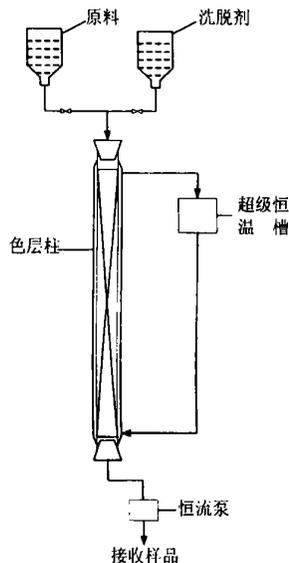


图 1 固定床色谱分离装置示意图

1.5 实验方法

1.5.1 原料预处理

全酶法制备的超高麦芽糖浆, 其中的麦芽三糖已被分解为麦芽糖和葡萄糖, 精制成为无色透明的浓缩糖液, 电导率在 $5 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下, 锤度为 $(50 \sim 60)\%$ 。

1.5.2 色谱柱的准备

色谱分离专用离子交换树脂用 4% 的 NaOH 和 5% 的 HCl 溶液预处理, 最后用 $c\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 溶液转型, 并用蒸馏水流洗。将树脂均匀装填在色谱柱内, 用超级恒温槽的循环热水控制色谱分离柱的温度, 从高位瓶流入蒸馏水, 液相的流量用分离柱下端的恒流泵调节。

1.5.3 收集样品

将待分离的超高麦芽糖浆从高位瓶中引入色谱分离柱, 维持流量稳定, 直到糖液流完, 并立即切换为蒸馏水, 继续流入色谱分离柱, 洗脱柱内的糖

液。在分离柱下的恒流泵出口处, 定时收集流出的液体, 测定样品的锤度, 直到最后流出液锤度为 0。用天平称量每个样品并计算出其中固形物的质量。用旋光仪测定样品的比旋光度值。

对重要的、有代表性的若干样品, 进行 DE 值测定和/或高压液相色谱分析。

1.6 实验结果

1.6.1 温度对色谱分离的影响

(50~60)%的超高麦芽糖浆在室温下有较高的粘度, 会影响其在树脂床层中的流动阻力和在树脂微孔中的扩散速度。升高温度有助于降低糖液的粘度。但麦芽糖在高温下容易发生美拉德褐变反应, 所以温度不能太高。为了防止发生微生物污染, 色谱分离的理想温度范围为 60~75 °C。

1.6.2 麦芽糖投料量的确定

间歇操作的单柱色谱分离, 每次投料的糖浆量有一个限度。超过这个限度, 多余的糖浆将得不到分离而直接流出色谱柱。根据文献 [5], 并经过实验验证, 确定每批投料的糖液体积为床层体积的 (15~18)%。

1.6.3 进料糖液锤度的影响

提高糖液锤度可以提高色谱分离设备的利用率, 但锤度越高则粘度越大, 会影响分离效果。在 70 °C 分离温度下, 待分离的超高麦芽糖浆的锤度可以在 (50~60)% 之间。

1.6.4 液相空速的影响

空速是每小时流过的液体体积相当于床层体积的倍数。麦芽糖分子扩散进、出树脂颗粒的微孔, 是色谱分离糊精和麦芽糖的机理所在。这一过程的速度比较慢, 所以液体流动的空速就不能太大。否则分离得到的产品纯度就会降低。为兼顾设备的处理能力和分离产品的纯度要求, 需要一个合适的空速范围。本实验采用的空速为 (0.2~0.4) /h。

蒸馏水作为洗脱剂, 要求离子含量很低。否则其中的阳离子会置换掉树脂上的钙离子, 降低分离能力。每个周期中蒸馏水的用量约为糖液的 2~3 倍。

表 2 列出了一次典型的超高麦芽糖浆色谱分离实验纪录数据。实验温度: 70 °C; 原料锤度: 56.7%; 投料量: 120 g; 液相流量: 约 3 mL/min; 每个样品取样时间间隔为 3 min 或 4 min。

由表 2 中的数据可见, 随着时间的增加, 流出液的比旋光度出现有规律的下降。最初的 15 min

内流出液的比旋光度大于 +160°, 表明是分子量较大的糊精。但是因为此时的浓度很低, 其中糊精等固形物的绝对质量较少。为了准确判断糊精和麦芽糖切换点的适宜位置, 需要以比旋光度对累计流出固形物的质量进行标绘, 并对实验结果进行圆整处理, 数据列于表 3。

表 2 锤度—比旋光—时间实验纪录值

时间 /min	锤度	样品质量 /g	样品固形物 /g	累计固形物 /g	比旋光度 /(°)
3	6.1	9.0	0.549	0.549	189.5
6	6.7	9.1	0.610	1.159	174.0
9	7.5	8.6	0.645	1.804	169.4
12	8.5	9.4	0.799	2.603	169.8
15	11.0	9.0	0.990	3.593	159.8
19	14.5	12.6	1.827	5.420	154.7
23	19.0	12.9	2.451	7.871	148.2
27	23.2	12.8	2.958	10.829	144.4
31	26.6	13.3	3.538	14.367	144.9
35	30.1	13.3	4.003	18.370	139.4
39	33.2	13.5	4.482	22.852	137.4
43	35.5	13.6	4.828	27.680	135.8
47	34.1	13.5	4.604	32.284	133.2
51	32.1	13.5	4.334	36.618	132.9
55	29.7	13.4	3.980	40.598	134.7
59	28.4	13.5	3.820	44.418	132.3
63	26.5	13.1	3.472	47.890	131.0
67	24.7	13.2	3.260	51.150	129.8
71	23.0	13.1	3.013	54.163	128.3
75	21.9	13.0	2.847	57.010	122.0
79	18.4	13.3	2.447	59.457	124.5
83	12.0	13.0	1.560	61.017	120.3
87	2.5	15.0	0.375	61.392	—

表 3 比旋光度与流出固形物质量的关系

累计固形物/g	实测比旋光值/(°)	圆整比旋光值/(°)
3	159.8	160.0
4	152.7	152.9
8	146.5	146.4
12	142.7	142.5
16	139.8	139.7
20	137.5	137.6
24	135.8	136.1
28	134.5	134.9
32	133.6	134.0
36	132.9	133.3
40	132.5	132.7
44	131.9	132.0
48	130.5	130.8
52	128.7	128.8
56	125.2	125.3
60	120.6	120.0

由于实验测定数据有误差, 所以从统计上看, 用圆整值更能说明参数的实际变化规律。如果把流出物切割为 3 段: 第 1 段为糊精, 作为副产物; 第 2 段为中间物, 循环使用进行第 2 次色谱分离; 第

3 段为麦芽糖, 作为结晶的原料。则可以把第 1 个切换点取在第 8 g 处, 此前的糊精收集份的比旋光度都在 +146° 以上。第 2 个切换点可选在第 30 g 左右, 使得后段麦芽糖收集份的比旋光度在 +134.5° 以下, 这样麦芽糖单程收率在 50% 左右。

用本法制得的高纯度麦芽糖浆, 再经过脱色、离子交换精制, 减压浓缩到 73% 左右。然后参照葡萄糖降温结晶的操作方法, 在缓慢搅拌下逐步降温结晶, 可以得到粘度低的麦芽糖晶浆。这种晶浆容易过滤除去母液, 结晶再用酒精溶液洗涤, 烘干。样品用高压液相色谱分析, 证实糊精峰已经消失。麦芽糖纯度超过 98%。参见图 2。

2 小 结

用离子交换树脂色谱分离法, 在适宜的分离条件下可以对超高麦芽糖浆进行有效的分离, 去除其中大部分的糊精, 显著提高麦芽糖的纯度。麦芽糖收集份的单程收率可以达到 50% 以上。用提纯后的麦芽糖做结晶实验, 结晶和晶浆过滤都比较顺利。成品麦芽糖的纯度高于 98%, 且基本不再含有糊精。

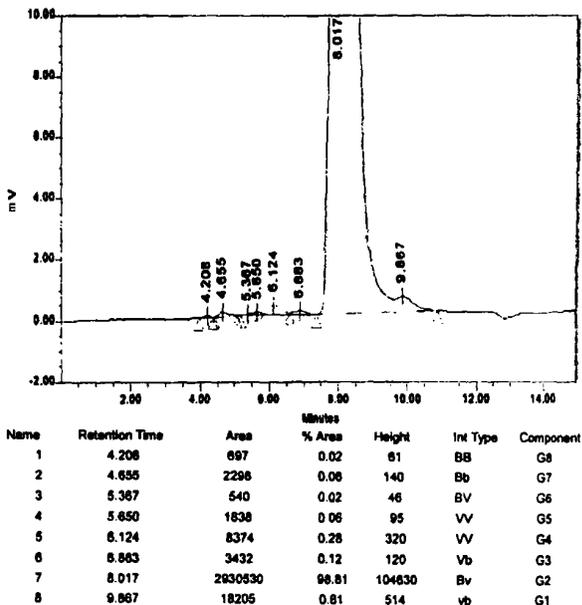


图 2 高纯度结晶麦芽糖色谱分析结果 (专用柱)

参考文献:

[1] 周国平, 徐以撒. 阳离子交换树脂色谱分离提纯麦芽糖的研究 [J]. 淀粉与淀粉糖, 1998 (4): 20-22.
 [2] 杨柳新, 徐以撒. 淀粉液化液灭酶方法的研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002 14 (3): 22-24.
 [3] 王宜庆. 玉米淀粉和高果糖浆 [M]. 北京: 中国食品出版社, 1987. 153-154.
 [4] 华南工学院, 无锡轻工业学院, 大连轻工业学院, 等. 制糖工业分析 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1981. 364-367.
 [5] SchenckStarch F W, Hebeda R E. Hydrolysis Products [M]. New York: VCH Publishers Inc. 1992. 568-570.

Getting Rid of Maltodextrin from Ultra-high Content Maltose Syrup Through Fixed Bed Chromatographic Separation Process

XU Yi-sa, YANG Liu-xin, TAO Chun-ping, WU Yuan-sheng

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Maltodextrin is a main negative factor to the crystallization process of maltose. Fixed bed chromatographic separation is an effective approach to get rid of maltodextrin from refined ultra-high content maltose syrup. It is proved in this paper that dextrin can be removed through such a process its single-pass yield being 50%. This resulted in faster crystallization and easier centrifugation. And the crystallized maltose reached a purity of over 98%.

Key words: crystalline maltose; maltodextrin; chromatographic separation