

模拟移动床色谱技术在功能糖生产中的应用

李良玉 曹龙奎 王维浩 / 著

MONI YIDONGCHUANG SEPULISHU ZAI GONGNENG TANG SHENGCHANZHONG DE
YINGYONG



一级出版社

中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位

模拟移动床色谱技术在 功能糖生产中的应用

李良玉 曹龙奎 王维浩 著



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书主要论述了模拟移动床色谱技术在葡萄糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、低聚木糖、甜叶菊苷、菊粉等功能糖生产中的应用。主要内容包括绪论、模拟移动床色谱纯化葡萄糖母液、分离果葡糖浆、纯化木糖母液、纯化低聚木糖、纯化甜叶菊苷、纯化菊芋多聚果糖、纯化低聚半乳糖等技术。

本书可供功能糖醇生产加工与废弃物处理、模拟移动床色谱、功能活性成分提纯、食品加工及相关领域的科研人员使用,也可作为高等院校相关专业学生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

模拟移动床色谱技术在功能糖生产中的应用 / 李良玉, 曹龙奎, 王维浩著. --北京: 中国纺织出版社, 2019. 3

ISBN 978-7-5180-5772-6

I. ①模… II. ①李…②曹…③王… III. ①模拟移动床-色谱法-应用-制糖工业 IV. ①TS24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 275696 号

责任编辑: 范雨昕 责任校对: 寇晨晨 责任印制: 何 建

中国纺织出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码: 100124

销售电话: 010—67004422 传真: 010—87155801

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://weibo.com/2119887771>

北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2019 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 710×1000 1/16 印张: 18

字数: 320 千字 定价: 88.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社图书营销中心调换

前 言

本书主要论述了模拟移动床色谱技术在葡萄糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、低聚木糖、甜叶菊苷、菊粉等功能糖生产中的应用。希望本书的出版可以让更多的科研人员认识模拟移动床色谱技术,了解模拟移动床色谱技术在功能糖生产中的应用现状与优势,继而与各自的科研相结合,将模拟移动床色谱技术应用到农林副产品、石油化工、医药等领域,显著提高我国农林副产品、化工、医药产品的档次和国际竞争力,促使行业优化升级,促进国家经济与社会发展。

全书共九章:第一章主要对模拟移动床色谱以及部分功能糖的研究现状进行了分析;第二章论述了模拟移动床色谱纯化葡萄糖母液的技术;第三章论述了果葡糖浆的制备技术及模拟移动床色谱分离果葡糖浆的技术;第四章论述了模拟移动床色谱纯化木糖母液技术;第五章论述了模拟移动床色谱纯化低聚木糖技术;第六章论述了多功能模拟移动床色谱纯化甜叶菊苷分离技术;第七章论述了模拟移动床色谱纯化菊芋多聚果糖技术;第八章论述了模拟移动床色谱高效纯化低聚半乳糖的技术;第九章论述了玉米皮渣还原糖的制备技术及模拟移动床色谱分离还原糖的技术;第十章论述了模拟移动床色谱糖酸分离的技术;第十一章对全书进行了总结与展望。本专著的研究结论和理论成果得益于黑龙江八一农垦大学主持和参与的国家科技部农业科技成果转化资金项目、黑龙江省重大科技攻关项目和大庆市科技局科学计划项目的资助,还得益于黑龙江省农垦总局科技攻关项目的强大支撑,并在积累了近年科研成果,产业化转化成果的基础上,参考了相关国内外文献资料总结而成。

全书由黑龙江八一农垦大学的李良玉、曹龙奎、王维浩合著而成,王维浩撰写第一、第二、第九章;李良玉撰写第三、第四、第七章;曹龙奎撰写第五、第六、第八、第十、第十一章。本书的出版得到黑龙江八一农垦大学学术专著论文基金的资助,本书在成书过程中得到黑龙江八一农垦大学张丽萍、吕获柱、王学群等专家学者的大力支持,在此表示由衷的感谢,并对参与研究项目实施的黑龙八一农垦大学的王立东、李洪飞、孙大庆、刁静静、张桂芳、贾鹏禹、李朝阳等科研人员,表示衷心感谢!限于著者水平,研究方法和条件的局限,书中难免存在疏漏或不足之处,愿各位同仁和广大读者在阅读过程中,能够给予更多的指导和宝贵的意见。我们衷心希望本书编写内容可以给相关科研人员、企业人员和高校生提供参考。

最后,再次感谢在本书编辑与出版过程中对我们的工作给予倾情支持和帮助的人们!

著者

2018年8月于大庆

目 录

第一章 概述	1
第一节 模拟移动床色谱的研究进展	1
一、模拟移动床技术的分离原理	1
二、国内外研究进展	2
三、模拟移动床的应用	4
第二节 部分单糖及低聚糖的研究进展	5
一、结晶葡萄糖研究现状	6
二、D-果糖研究现状	7
三、木糖研究现状	10
四、L-阿拉伯糖研究现状	12
五、低聚木糖的研究现状	15
六、甜叶菊苷的研究概述	17
七、菊芋多聚果糖的研究概述	20
参考文献	21
第二章 模拟移动床色谱纯化葡萄糖母液的技术	28
一、实验材料与仪器	28
二、实验方法	28
三、结果与分析	31
四、讨论	38
五、结论	39
参考文献	39
第三章 模拟移动床色谱分离果葡糖浆的技术	41
第一节 玉米淀粉为原料制备葡萄糖工艺条件的研究	41
一、实验材料	41
二、实验方法	42
三、实验结果与分析	43
四、小结	48
第二节 固定化葡萄糖异构酶的工艺条件的研究	48

一、实验材料	49
二、实验方法	49
三、实验结果与分析	51
四、小结	61
第三节 葡萄糖异构为 42%果糖的最佳工艺条件的研究	61
一、实验材料	62
二、实验方法	62
三、实验结果与分析	62
四、小结	67
第四节 ZG106Ca ²⁺ 树脂分离果葡糖浆的吸附热力学与动力学研究	67
一、实验材料和设备	67
二、实验方法	68
三、结果与分析	70
四、结论	78
第五节 模拟移动床色谱分离果葡糖浆的技术	79
一、实验材料与设备	79
二、实验工艺流程	79
三、结果分析与讨论	81
第六节 果糖结晶最佳工艺条件的研究	83
一、实验材料	83
二、实验方法	84
三、实验结果与分析	84
四、小结	88
参考文献	88
第四章 模拟移动床色谱纯化木糖母液技术	93
第一节 微生物去除木糖母液中葡萄糖的技术研究	93
一、引言	93
二、材料与仪器	94
三、实验方法	94
四、结果与分析	95
五、小结	99
第二节 木糖母液的前处理工艺研究	100
一、实验材料与设备	100
二、实验方法	100
三、结果与分析	102

四、结论	110
第三节 单柱层析回收木糖母液中木糖及阿拉伯糖的技术研究	110
一、实验材料和仪器设备	110
二、实验方法	110
三、结果与分析	111
四、小结	114
第四节 模拟移动床色谱回收木糖母液中阿拉伯糖的技术研究	115
一、实验材料和仪器设备	115
二、实验方法	115
三、实验结果与分析	119
参考文献	125
第五章 模拟移动床色谱纯化低聚木糖技术	126
第一节 制备色谱纯化低聚木糖技术	126
一、实验材料与仪器	127
二、实验方法	127
三、结果与分析	129
四、小结	137
第二节 模拟移动床色谱连续分离纯化低聚木糖技术	138
一、实验材料与仪器	139
二、模拟移动床分离低聚木糖的工艺过程设计与方法	139
三、结果与分析	141
四、结论	144
参考文献	144
第六章 多功能模拟移动床色谱纯化甜叶菊苷分离技术	146
一、实验材料和仪器设备	146
二、实验方法	146
三、结果与分析	148
四、结论	157
参考文献	158
第七章 模拟移动床色谱纯化菊芋多聚果糖技术	159
一、实验材料与设备	159
二、实验方法	159
三、结果与分析	162
四、讨论与结论	168

参考文献	169
第八章 模拟移动床色谱高效纯化低聚半乳糖的技术	170
一、实验材料与仪器	170
二、实验方法	170
三、结果与分析	173
四、讨论	179
五、结论	180
参考文献	180
第九章 模拟移动床色谱分离玉米皮渣还原糖的技术研究	182
第一节 超声微波辅助玉米皮渣降解工艺的研究	182
一、实验材料与仪器	182
二、实验方法	183
三、实验结果与讨论	184
四、小结	198
第二节 蒸汽爆破处理玉米皮渣降解工艺的研究	198
一、实验材料与仪器	198
二、实验方法	199
三、实验结果与讨论	200
四、小结	213
第三节 降解液的精制	213
一、实验材料与仪器	213
二、实验方法	214
三、结果与分析	214
四、小结	219
第四节 柱色谱法分离降解液	219
一、仪器与试剂	219
二、实验方法	220
三、实验结果与讨论	220
四、小结	225
第五节 降解液的 SSMB 分离技术研究	226
一、实验材料及设备	226
二、实验方法	226
三、实验结果	227
四、小结	228

参考文献	228
第十章 模拟移动床色谱糖酸分离的技术研究	231
第一节 微波—超声波协同硫酸降解玉米秸秆工艺参数优化	231
一、实验材料	231
二、实验方法	232
三、实验结果与分析	233
四、小结	244
第二节 高温硫酸降解玉米秸秆工艺参数优化	244
一、实验材料	244
二、实验方法	245
三、实验结果与分析	245
四、小结	252
第三节 玉米秸秆结构测定及降解液中还原糖组成成分测定	252
一、实验材料	253
二、检测方法	253
三、实验结果与分析	253
四、小结	258
第四节 离子交换树脂的筛选及吸附等温曲线测定	258
一、实验材料	258
二、实验方法	259
三、实验结果与分析	260
四、小结	265
第五节 模拟移动色谱分离糖与酸的技术研究	265
一、实验材料与设备	265
二、实验方法	266
三、实验结果	267
参考文献	267
第十一章 研究结论与展望	271
第一节 研究结论及创新点	271
一、本书研究的主要结论	271
二、本书的创新点	273
第二节 研究展望	273

第一章 概述

第一节 模拟移动床色谱的研究进展

1961 年 Broughton 首次提出模拟移动床 (Simulated Moving Bed, SMB) 概念, 是一种连续制备色谱技术, 吸取了固定床和移动床工艺各自的优点而设计的工艺。Broughton 在发表的专利技术中, 详细介绍了仪器的设计情况, 这项技术的原理是利用阀切换技术改变进样、流动相注入点及分离物收集点的位置来实现逆流操作, 因此称为模拟移动床技术。该篇专利技术的发表, 标志着模拟移动床技术的诞生。但是, 在当时能够用于液相色谱制备的物质很少, 而 Broughton 系统又非常复杂, 让人们很难理解, 因此这项设计在当时倍受冷落。

直至 20 世纪 70 年代, 美国 UOP 公司 (环球石油产品公司) 开发了一种基于 SMB 原理的色谱技术, 被称为 Sorbex。该装置被应用于化学工业中的几种碳氢化合物的分离, 包括从 C_8 芳香烃混合物中分离对二甲苯 (*p*-xylene) 的 parex 过程, 以分子筛作吸附剂从高葡萄糖的玉米浆 HFCS 产品中的葡萄糖/果糖的混合物中回收葡萄糖的 sarex 过程等。20 世纪 70~80 年代 SMB 色谱技术主要应用于石油及食品的分离; 到 90 年代以来, SMB 技术开始用于药物尤其是手性药物的分离, 并且逐步进入了其他应用领域, 例如精细化工、化妆品和香料工业等。在国外工业中, SMB 已经成为一种通用性的操作单元 (例如比利时药品公司 UCB Pharma 利用 SMB 来分离旋光异构体, 已达 10t 级的规模)。

模拟移动床色谱分离技术是一种高效、先进的分离纯化技术, 属于工业高新技术。模拟移动床色谱可以连续、高效、廉价地分离许多用一般方法很难分离的物质, 在分离热敏性物质和沸点相近、用精密蒸馏方法难以分离的同分异构体方面该技术展现出了独特的分离特性, 尤其在分离手性药物方面更显示出了其超强的提纯能力, 同时在中草药提取某种关键活性组分方面均得到了广泛运用。目前, 在“精细分离”领域有广泛的应用市场, 在国外已遍及石油化工、食品、精细化工、生物发酵和医药等领域应用。

一、模拟移动床技术的分离原理

模拟移动床色谱的操作单元是色谱层析, 是利用某种吸附剂对基质吸附性能的差异, 通过吸附—洗脱的过程, 使性质很相近的几种物质分离。色谱对不同组

分进行分离，主要是利用各种组分在色谱柱中的迁移速率不同即各组分在固定相和流动相中吸附和分配系数的不同，来达到分离的目的。假设一个 A 和 B 两组分分离体系，由于 A 和 B 对固体的吸附力是不同的，其中 A 比 B 对固体的吸附力要强，因而 B 在色谱柱中的迁移速率比 A 大。当在色谱柱中脉冲进样后，用适当的溶剂洗脱，选择一个合适的速度（介于 A、B 在色谱中的迁移速率之间），让固体和溶剂做反向运动，从而使得 A 向下游移动，B 向上游移动，从而完成了 A 与 B 的分离。这就是移动床色谱的基本思想。

这与龟兔赛跑情形很相似，两者的距离会越拉越远。假设跑道是会逆向移动的，并且移动速度介于龟与兔之间，这样好像是龟在往后走，兔在往前走，最终龟与兔分别从跑道的两头下来，如图 1-1 所示。

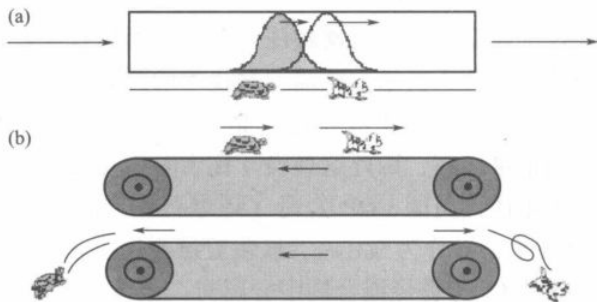


图 1-1 模拟移动床色谱分离原理

在逆流模拟移动床的色谱分离系统中，可将固定相设想为是逆向于流体移动方向运动。待分离混合物在分离工作区中部的某一点被连续输入。选定双向流速比率，料液自入口处就分离成相互双向流动的两部分。以进料入口为参考点，吸附介质似乎吸附了产品向上移动，因此称“模拟移动床”。在进料点以上的位置越高，产品纯度就越高，而副产品却是在相反方向富集。

SMB 系统常可分为四个区，每区都有各自特有的流速。在相对于全程分离系统中，一旦达到稳定的浓度曲线，它将会在再循环流的助动下缓慢流过系统。在系统分离中保持浓度稳定是通过移动料液入口和解吸剂注入进口位置以及产品和副产品的出口位置来实现的。进出料位置的变换是由多孔旋转阀或自控阀来实现的，模拟移动床色谱工作原理如图 1-2 所示。

二、国内外研究进展

在国外，SMB 已经成为一种通用性的操作单元，例如比利时药品公司 UCB Pharma 利用 SMB 分离旋光异构体，已达 10t 级的规模。近年来，国外开发的 SMB 分离技术已成功应用于精细化工领域和医药领域。UPT（Universal Pharma

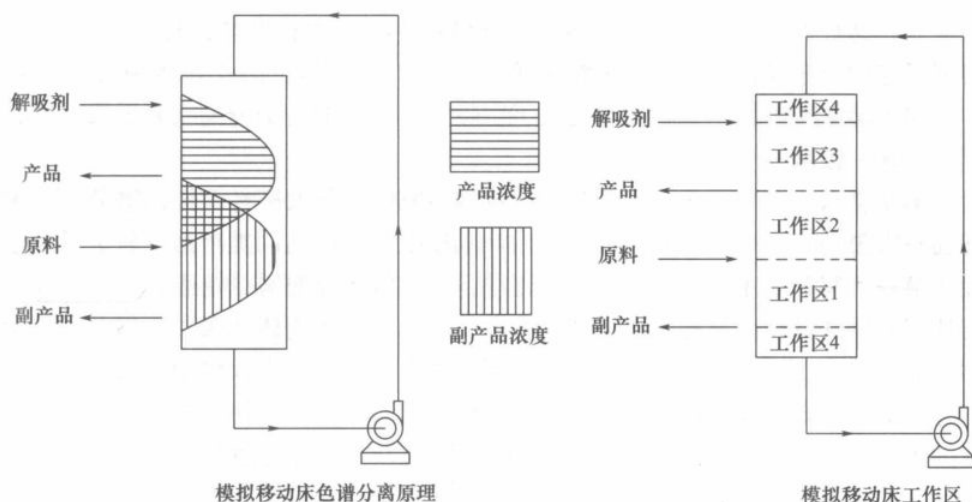


图 1-2 模拟移动床色谱工作原理

Technologies) 公司的 SMB 设备及分离技术主要投向制药行业, 现在已具有每年 10~20t 的对映体生产能力。法国南希的 NOVASEP 公司 (1995 年) 研发的色谱分离设备可分离各种不同的物质包括手性和非手性分子, 特别适合分离外消旋体药物, 是当今世界上 SMB 生产水平较高的公司。近几年, 我国部分企业引进了 NOVASEP 公司的 SMB 设备, 但是造价昂贵, 售后服务成本非常高。

在国内, 鞍山科技大学的林炳昌等于 20 世纪 90 年代初自行组装了 SMB, 进行了较多的研究, 并用于分离紫杉醇、药物 PG05 和替考拉宁等, 但停留在实验室阶段。目前我国 SMB 技术主要用于分离糖醇类产品, 应用领域较窄, 其他领域亟待开发。我国目前能够制造 SMB 的厂家寥寥无几, 能够制造 SMB 的企业有上海兆光生物工程设计研究有限公司、三达膜科技 (厦门) 有限公司、江南大学的江苏省工业色谱分离技术研究中心、南京凯通粮食生化研究设计有限公司及国家杂粮工程技术研究中心。其中有的企业制造技术并不成熟, 关键是没有掌握 SMB 的工艺机理, 导致设备运行成本仍然很高; 有的企业依靠进口核心部件进行组装 SMB。对于 SSMB 装置的制造和分离技术的开发目前只有上海兆光生物工程设计研究有限公司和国家杂粮工程技术研究中心。

模拟移动床色谱分离技术在我国的发展尚处于起步阶段, 且研究进展较为缓慢。其原因是涉及这一技术应用的实验型设备极为稀少。黑龙江省八一农垦大学的国家杂粮工程技术研究中心, 自主研发了实验室专用 SMB 设备, 在外观设计上采用了旋转分配阀进料与洗脱的切换, 50T 型多功能 SMB 采用了上下两套传动系统, 实现了同步转动。在装置上设计了管路外置连接装置, 可根据不同物料的

分离要求,能够任意设置料液进出口位置,调整组合分离柱区域,灵活多变,容易操作。这种设计使得层析过程中柱外死体积小,分离精度高,自动化程度高,实现了连续分离操作。设备采用整体活动式结构,占用空间小。实验室专用 SMB 和 SSMB 设备的研制为科研院所提供了国际先进水平的精细分离实验手段,填补了国内这一领域的空白。

黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心与大庆科迈特色谱分离技术开发有限公司在 SSMB 产业化装置的设计制造上,与国内同类产品比较更具先进性。第一,装置采用 6 柱 6 位体平面布局,且在料液分配器、树脂装填方法上具有独到的特殊设计:装有上、下封头和上、下分配器的筒体。第二,创新了流量控制关键技术,设备运行采用了变频控制,使设备启动变为软启动,减少了对设备的冲击,且设备可根据负载情况自动调整用电频率,始终使设备处于合理、节省的用电状态,可节省约电量 1/3;流量的控制方式设计为瞬时控压控量法,使进料、进水泵的工作负荷可根据实际负荷状况自动调整运转状态,使设备运行更稳定,运行成本更低,料液泵的寿命能够延长 1 倍。该设备与国内同类设备比较还具有造价低,运行成本低的特点。目前,该单位已掌握了模拟移动床色谱分离的产业化设备制造技术,并开发了低聚木糖、麦芽糖(醇)、甜叶菊苷、山梨醇、玉米蛋白抗氧化肽、木糖与阿拉伯糖、葡萄糖、肝素钠等十余项产品的分离纯化技术,建立了关键的工艺技术,技术水平达到国内领先、国际先进水平。

三、模拟移动床的应用

与传统的制备色谱技术相比,模拟移动床技术采用连续操作,这一点有利于实现自动化操作,制备效率高,制备量大。大型模拟移动床设备每年制备量可在百万吨级水平。同时试剂的消耗量很少,可以节约试剂高达 90% 以上,在石油、精细化工、食品工业、药物工业(特别是手性药物工业)等诸多领域必将发挥很大作用,应用前景广阔。

1. 石油化工领域的应用

从模拟移动床色谱的发展历史可知,SMB 技术在 20 世纪 70~80 年代主要应用于石油产品的分离,其本身也是在研究分离石油产品中发展起来的。美国 UOP 公司的 Sorbex 工艺是 SMB 技术最成功的应用之一,并在 1959 年获得了 SMB 方面的专利,是石化工业和气体加工业所用工艺技术、催化剂、分子筛和吸附剂的全球领先的供应商。Sorbex 工艺是一种大规模的液相吸附分离工艺,以其中的 Parex 为例,至 1996 年全世界有 69 套设备在运行,年总产量 13000kt,单套最大年产量可生产 1200kt 对二甲苯。

2. 精细化工领域的应用

近年来,SMB 分离技术已成功地应用于精细化工领域,尤其在医药领域中受

到重视。UPT (Universal Pharma Technologies) 公司, 由 UOP 和 Pharm-Eco 在 1998 年合资组建, 其 SMB 产品主要投向制药行业, 现在已具有每年 10~20t 的对映体生产能力。法国南希的 NOVASEP 公司 (1995) 是在原 SEPAREX 公司的色谱部的基础上建立起来的。该公司开发的色谱产品可分离各种不同的物质包括手性和非手性分子, 特别适合分离外消旋体药物。LICOSEP 已通过 FDA 的鉴定。Wu 等报道在 SMB 色谱中分离色氨酸和苯丙氨酸, 以 PVP 树脂为固定相, 以水/ CH_3CN 混合溶液为流动相, 结果获得很高的产品纯度。Pais 等报道以交联在硅胶上的 3, 5-二硝基邻苯甲酰苯基甘氨酸为固定相, 以庚烷异丙醇混合溶剂为流动相在 SMB 中分离联苯酚对映体。

国内的 SMB 技术正处于起步阶段, 仅有少数院校和科研单位从事这方面的研究工作。如鞍山科技大学的林炳昌等自行组装了三带 SMB, 进行了较多的研究, 并用其分离紫杉醇、药物 PG05 和替考拉宁等。

3. 制糖工业中的应用

20 世纪 80 年代中期, 由美国 UOP 将 SMB 技术并配以含有 Ca^{2+} 的交换树脂或分子筛作为分离介质用于果糖与葡萄糖的分离。经过研究与发展, 利用 SMB 分离后, 在提取液中果糖浓度为 90%~94%, 回收率在 90% 以上; 提余液中葡萄糖的浓度也大于 80%。SMB 还广泛用于其他糖类的生产中, 如木糖和阿拉伯糖以及木糖和葡萄糖的分离。此外, 从二糖中分离单糖或是不同二糖之间的分离也是人们感兴趣的研究领域之一。如 Kishihara 研究了帕拉金糖和海藻糖的分离, Niocud 研究了葡萄糖和海藻糖的分离。Marinaa 等利用离子排斥色谱对葡萄糖 (主要作为血浆代用品) 分离进行了研究。如今在糖醇工业中已经实现工业化色谱分离工艺的, 大部分采用了 SMB 分离技术。

4. 其他领域的应用

SMB 色谱不仅可应用于石化产品、精细化工、糖业工业的分离, 还可以广泛地应用于其他物质的分离。Mazzotti 等研究了超临界 SMB 色谱分离技术。Gottschlich 等研究了单克隆抗体的 SMB 色谱分离。Howing 等采用梯度 SMB 离子交换色谱分离了蛋白质; 国内学者李勃等在高分子树脂柱和 SMB 色谱系统上分离得到了高纯度的紫杉醇。

第二节 部分单糖及低聚糖的研究进展

近年来, 功能糖产业在我国发展迅速。随着人们生活水平的提高, 对人体有保健功能的功能糖产品越来越受到消费者的青睐, 功能糖正逐渐代替部分蔗糖在食品加工中得到普及。

一、结晶葡萄糖研究现状

葡萄糖 (Glucose) (化学式 $C_6H_{12}O_6$) 是自然界分布最广且最为重要的一种单糖,广泛地存在于植物器官和组织各部分、蜂蜜、动物血液、淋巴液等组织和器官中,它是一种多羟基醛。纯净的葡萄糖为无色晶体,有甜味但甜味不如蔗糖(一般人无法尝到甜味),易溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚。天然葡萄糖水溶液旋光向右,故属于“右旋糖”。葡萄糖在生物学领域具有重要地位,是活细胞的能量来源和新陈代谢中间产物,即生物的主要供能物质。植物可通过光合作用产生葡萄糖。在糖果制造业和医药领域有着广泛应用。

结晶葡萄糖是以结晶状态下存在的葡萄糖的总称,是相对液体葡萄糖、固体全糖粉而言的,按用途主要分为注射用葡萄糖与口服葡萄糖。结晶葡萄糖按制造工艺的不同可分为一水结晶葡萄糖和无水结晶葡萄糖。一水结晶葡萄糖分为食品级葡萄糖和医药级葡萄糖,食品级葡萄糖主要用于食品加工业及蔬菜保鲜行业,医药级葡萄糖主要应用于口服医药的原(辅)料,可用于各种疾病治疗和营养元素强化剂。一水结晶葡萄糖再继续加工可以制造无水葡萄糖,无水葡萄糖主要用于制造医药制剂和输液,能增加人体能量、耐力,并具有利尿、强心、解毒作用。

目前生产结晶葡萄糖主要以淀粉为原料,工艺有酸法、酸酶法和双酶法等。

1. 酸法工艺

酸法工艺是以酸作为水解淀粉的催化剂,淀粉是由多个葡萄糖分子缩合而成的碳水化合物。酸水解时,随着淀粉分子中糖苷键断裂,逐渐生成葡萄糖、麦芽糖和各种相对分子质量较低的葡萄糖多聚物。该工艺操作简单,糖化速度快,生产周期短,设备投资少。该方法常用纯度较高的玉米淀粉,次之为马铃薯淀粉和甘薯淀粉。通过调浆、糖化、中和、第一次脱色过滤、离子交换、第一次浓缩、第二次脱色、过滤、第二次浓缩、结晶等步骤最终得到结晶葡萄糖成品。

2. 酸酶法工艺

由于酸法工艺在水解程度上不易控制,现许多工厂采用酸酶法,即酸法液化、酶法糖化。在酸法液化时,控制水解反应,使葡萄糖值(DE值)在20%~25%时即停止水解,迅速进行中和,调节pH至4.5左右,温度为55~60℃后加葡萄糖淀粉酶进行糖化,直至所需DE值,然后升温、灭酶、脱色、离子交换、浓缩、结晶。

3. 双酶法工艺

酸酶法工艺虽能较好地控制糖化液最终DE值,但和酸法一样,仍存在一些缺点,设备腐蚀严重,使用原料只能局限在淀粉,反应中生成副产物较多,最终糖浆甜味不纯,因此淀粉糖生产厂家大多改用酶法生产工艺。其最大的优点是液化、糖化都采用酶法水解,反应条件温和,对设备几乎无腐蚀;可直接采用原粮如大米(碎米)作为原料,有利于降低生产成本,糖液纯度高,得率也高。通

过调浆、液化、糖化、脱色、离子交换、真空浓缩、结晶等步骤最终得到结晶葡萄糖成品。

二、D-果糖研究现状

果糖中文名：D-果糖、左旋糖，其比旋光度为 -92.4° ，英文名：D-fructose、levulose、fruit sugar。果糖分子式 $C_6H_{12}O_6$ ，相对分子质量 180.16，结晶果糖是吸水性强的白色结晶或粉末，熔点 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ ，密度 1590kg/m^3 。果糖吸湿性很强，当水分活性（Water Activity, A_w ） $A_w=0.6$ 时结合水量（g/100g 固体）为 18，果葡糖浆为 15，蔗糖为 3。果糖易溶于甲醇、乙醇及丙酮等有机溶剂，极易溶于水，不溶于乙醚。果糖是最甜的天然糖品，甜度一般为蔗糖的 1.2~1.8 倍。温度、pH 和浓度都会影响果糖的甜度，其中温度影响最明显。 40°C 以下时，温度越低，果糖液的甜度越高，最高可达蔗糖的 1.7 倍。 40°C 以上时，果糖液的甜度反而低于蔗糖，因此，果糖具有显著的冷甜性。果糖作为甜味剂，具有一般糖品不具备的特性，甜味强而纯正，因其具有营养性并具有一定的生理活性，无毒副作用，而得到广泛应用。

1. D-果糖工业化生产现状

工业果糖除结晶果糖外，还包括三种液体果葡糖浆产品：一代果葡糖浆（F-42），简称 42 糖，果糖含量 42%（干基）；二代果葡糖浆，又称高果糖浆（F-55），简称 55 糖，果糖含量为 55%；三代果葡糖浆，又称高纯果糖（F-90），简称 90 糖，果糖含量在 90% 以上。目前生产果糖的方法基本上分为以下四种。

（1）以淀粉为原料生产果糖。利用玉米淀粉为原料生产果糖，主要用酶法先将淀粉水解成葡萄糖，再经固定化葡萄糖异构酶将葡萄糖异构化为果糖含量为 42% 的果糖和葡萄糖的果葡糖浆溶液。以果糖含量为 42% 的果葡糖浆为原料，经色谱分离纯化，可得到果糖含量为 90% 以上的糖浆，最后经过结晶工艺可生产出结晶果糖。

其中葡萄糖异构酶（GI）又称 D-木糖异构酶，能催化 D-葡萄糖转化为 D-果糖，是工业上大规模从淀粉制备果葡糖浆的关键酶，至今已发现 50 多种能产生 GI 的微生物。固定化葡萄糖异构酶早已用于工业化生产，Converti 等研究固定化来源 *Streptomyces murinus* 的葡萄糖异构酶，用于连续生产玉米高果糖浆；Illanes 等研究固定化乳糖酶和葡萄糖异构酶反应器，用于以乳清为底物连续生产高果糖浆。佟毅等通过 GI 在中性条件下可代替阴性聚电解质与双极性阳离子在载体上交替沉积而把酶双层固定在载体上，固定葡萄糖异构酶活力回收率可达 68.5%，载体机械强度良好。中国专利公开了一种用大孔强碱性苯乙烯季铵基阴离子交换树脂将嗜热放线菌所产 GI 固定化的方法，该工艺的优点在于不用进行胞内酶释出处理等工序，且转化率高。