

甜菊甙研制中改进絮凝工艺的研究

葛文光 高福成 于秋生

(食工系)

一、前 言

甜菊甙 (*Stevioside*) 的研制是根据无锡轻工业学院与江苏省东台县糕点糖果厂签订的《无锡轻工业学院食品教研室为东台县糖果厂研制, 设计年加工能力为一百吨甜菊干叶工艺及车间的协议》进行的。本设计方案简单可靠, 经济合理, 易实现工业化生产。制品甜菊甙得率达80%左右, 甜菊甙含量达90%左右, 甜度为蔗糖的210倍, 本合同业已完成, 并交付东台糖果厂实施。

本方案采用水作为提取剂, 提取液以氢氧化钙调节 pH 至 6.6, 使部分有机酸中和并使部分非糖甙物质与钙离子形成不溶性钙盐沉淀, 另外尚能使部分胶体凝聚, 然后采用安全卫生的用于水质处理的高效絮凝剂聚氯化铝作澄清剂, 这时极大部分的有机及无机杂质将被除去。去杂后的澄清液通过大孔径吸附树脂柱, 甜菊甙被吸附, 而大量液体和低分子物质通过吸附树脂以后被排除, 被吸附的甜菊甙再由乙醇溶液解吸, 从而达到甜菊甙分离浓缩的目的。上述过程虽然除去了大量杂质, 但解吸的甜菊甙乙醇液中尚含有少量色素, 胶体物质, 蛋白质, 氨基酸, 有机酸等有机杂质及少量铝、镁、钾等无机杂质, 为了减轻其后离子交换树脂的负荷, 必须除去残留的这些杂质, 为此先将解吸液回收乙醇, 然后用碱性氯化铝沉淀剂进行二次沉淀, 脱色。再经离子交换树脂处理, 进一步除去溶液中的金属离子及阴离子等, 达到净化目的。最后经浓缩喷雾干燥即能制得白色的甜菊甙。

二、甜菊甙的性状与价值

甜菊甙是一种新型的高甜度, 低热值, 食用安全的天然甜味剂, 它是从多年生菊科植物甜叶菊 (*Stevia Rebaudinan Bertoni*) 叶中提取出来的一种强甜味成分。甜叶菊原产南美巴拉圭、巴西等国, 叶和茎具有极强的甜味(叶片中可含有 8~12% 甜菊甙), 当地人以其叶作茶及甜味料用。我国于 1977 年引种成功, 并用以提取甜菊甙, 其化学结构式如图 1 所示^[1]。甜菊甙为白色粉末状结晶, 熔点 196~198℃, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -39.3^\circ$ (5.7% 水溶液), 在空气中易吸湿可溶于水和乙醇, 甜度约为蔗糖的 300 倍, 味感与蔗糖相似, 但残留的时间比蔗糖长。几种甜味剂的呈味状况见图 2 所示^[2]。浓度低时相应于蔗糖的甜味倍数较高, 溶液在 pH4~10 范围内即使于 100℃ 加热 24 小时亦无变化, 可用于罐头、饮料、饼干、面包、糖果糕点、蜜饯等制品, 尤其适合作为疗效食品的甜味剂, 对糖尿病, 心脏病, 高血压, 胃酸过多等疾病有辅助疗效作用, 对减轻肥胖, 防止小孩蛀牙, 促进新陈代谢, 恢复疲劳也有

本文 1987 年 3 月 16 日收到。

一定功能,是忌糖患者颇为理想的甜味添加剂。

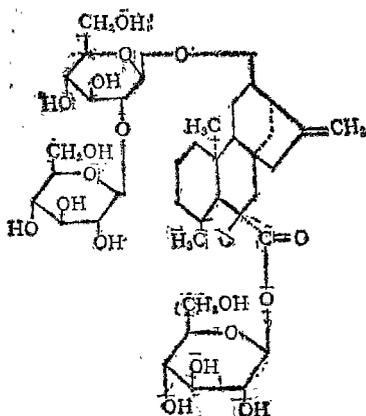
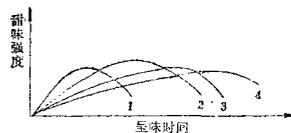


图1 甜菊甙结构式



1.蔗糖; 2.甜菊甙; 3.合成甘草精; 4.甘草精

图2 某些甜味剂的呈味程度

三、试验方法及结果

本研究是关于甜菊甙研制过程中絮凝去杂方法的探讨。甜菊甙的分离与精制中,其絮凝去杂效果的好坏,将直接影响成品的质量。因此提取液的絮凝去杂是甜菊甙研制过程中主攻目标之一。要研究甜菊甙的提取及絮凝去杂效果,首先必须十分清楚甜菊叶的成分及性质。甜菊叶中的甜味成分为双萜配糖体(亦称双萜糖甙),到目前为止,日本学者已从甜菊叶中分离出九种不同甜度的糖甙;即 *Stevioside*, *Steviolbioside*, *Rebaudioside A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *Dulcoside A* 和 *Stevioside A₃* 九种^[3]。其中以甜菊甙(*Stevioside*)为主,约占总甜味成分的50~80%,其次是 *Rebaudioside A*, 约占20~50%,其他成分含量极微。习惯上把上述甜菊甙的混合物统称甜菊甙。甜菊叶中除甜菊甙外,尚有很多有机和无机物质,主要有色素、胶体物质、蛋白质、淀粉、有机酸、氨基酸、盐类等,因此欲从甜菊叶中提取出甜菊甙,必须除去所有非糖甙物质,这样才能获得精制的甜菊甙。

通常用极性溶剂如水、乙醇水溶液及其他有机溶剂作甜菊甙提取剂^[4,5,6,7],若用70~75%(V/V)乙醇溶液作提取剂,届时蛋白质及大多数多糖都不能溶解,用这种提取剂可避免甜菊甙被酶水解,且杂质相对较少,但缺点需要消耗大量乙醇,经济上耗费较大。本课题考虑到设备投资,提取效率及生产成本,认为用水作溶剂更有利,水能大量溶解甜菊甙,只要提取前合理地甜菊叶预先蒸煮处理,以破坏酶的活力即可,同时可除去部分草腥味,而甜菊甙仍可不被破坏,但相对而言,水提取液中混杂的有机及无机杂质要比乙醇提取液多得多。若在后道工序能选用一种高效澄清剂,尽可能地除去这些杂质,那么经济效益就高得多。我们采用预煮至80℃左右的热开水,以水与甜菊干叶之比为40:1的比例浸泡2~3小时,在浸泡前,干叶预先用蒸汽蒸煮5分钟。为提高浸泡效率最好采用多效逆流方式进行提取。

提取液通常呈暗褐色, pH6.2, 其成分非常复杂,除水及甜菊甙外,还有许多有机和无机杂质,几乎干叶中的各种有机或无机物质都可以混杂在里面。据分析,甜菊甙占提取物总固形物的30%,其他无机和有机杂质约占70%。杂质包括色素、胶体物质、无机物、有机物以及水溶性蛋白和氨基酸等。色素包括叶绿素a和叶绿素b、叶黄素、β-叶红素及花色素等多种^[4],花色素以及衍生物可溶于水,属于葡萄糖甙类的有机化合物,这部分色素溶入提取

液中, 往往会影晌甜菊甙的色泽; 胶体主要有阿拉伯树胶和刺梧桐树胶, 约占总固形物的7—15%, 这类物质的存在将会影响提取液的过滤; 蛋白质及其水解产物氨基酸, 虽然在加热处理时部分蛋白质凝聚而被除去, 但仍有部分留在胶体溶液中, 它可能与还原糖化合生成深色的“拟黑色素”物质而影响成品的色泽; 无机物占总固形物13%, 主要是含碱金属离子的化合物, 特别是钾离子化合物^[4]; 由于上述这些杂质的存在多少会影响成品的质量, 故甜菊甙提取液必须进行澄清, 以保证大量有机和无机杂质尽可能除尽。

据有关文献介绍絮凝剂种类很多, 大致有碱性醋酸铅、中性醋酸铅、硫酸亚铁、氢氧化铝、碱性氯化铝等, 我们对上述各种絮凝剂分别进行试验, 其结果见表1所示。

表1 各种絮凝剂甜菊甙提取液澄清效果

序号	絮凝剂名称	效 果
1	碱性醋酸铅饱和溶液	能除去蛋白质, 色素, 有机酸, 又能凝聚胶体, 去杂效果显著, 但是它与甜菊甙可结合成铅盐沉淀, 而使甜菊甙损失, 同时残渣中含有重金属离子铅, 工业生产不易处理, 甚至会引起公害。脱色率达95%。
2	中性醋酸铅溶液	它的作用基本同碱性醋酸铅, 但脱色效果较差达64%, 而且同样有碱性醋酸铅的弊端。
3	10%硫酸亚铁	对除去胶体十分有效, 但因提取液中含有大量有机物质, 它可和铁生成有机化合物, 从而会使澄清液着色, 脱色率为42%。
4	10%氢氧化铝	能凝聚胶体, 对非胶体杂质澄清效果不佳, 脱色差为52%。
5	10%碱性氯化铝	能凝聚胶体, 形成较大絮状沉淀, 但脱色效果也不佳, 达63%。

针对上述各种絮凝剂的使用情况来看, 提取液的脱色是十分关键的问题。为此我们选用了一种应用于水质处理的新型无机高分子多价聚合电解质絮凝剂—聚氯化铝^[5] $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ 。作为澄清用, 这种絮凝剂在水中发生水解, 生成具有络合离子结构的碱性多核络合物, 在溶解过程中伴随有电化学凝聚、吸附、沉淀等物理、化学过程, 不但能除去蛋白质、有机酸, 也能脱去极大部分色素。

甜菊甙提取液中的杂质大多数以亲水胶体形式存在, 由于这些悬浮胶体微粒大量悬浮于提取液。就会使沉缓和过滤困难, 如蛋白质在接近中性的介质中带负电, 因同电荷相斥, 其质点互相排斥较难聚合, 对此利用不同的pH条件可使其电荷消失。使蛋白质凝聚, 最后聚合成小团块, 有利于从提取液中分离出来。因此, 澄清前, 首先用 $Ca(OH)_2$ 调节pH值^[8], 使提取液中的某些胶体在其等电点或接近等电点凝聚蛋白质, 树胶质(多缩戊糖)的除去率见图3、图4所示。此外因提取液中尚有不少有机酸和一些无机酸, 使提取液呈微酸性, 这些酸若不被中和, 会使提取液中的低分子糖类和酸反应产生有色物质。另外加 $Ca(OH)_2$ 还可

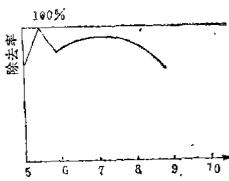


图3 蛋白质除去率与pH值的关系

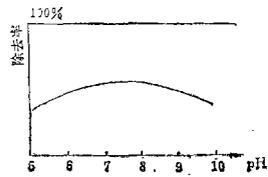
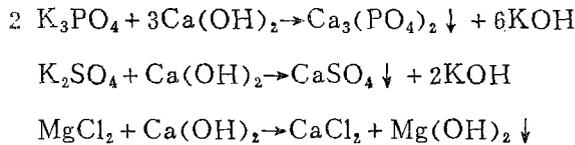


图4 树胶质除去率与pH值的关系

使钙离子与提取液中的某些非糖甙成分起置换作用成为不溶性钙盐沉淀而除去，如



其无机杂质除去率见图5、图6及图7所示。从图3~7中我们可以看到：pH在7~8间各

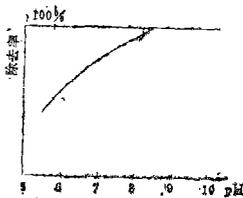


图5 P₂O₅ 除去率与pH值的关系

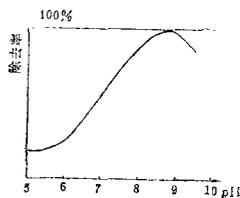


图6 SO₂ 除去率与pH值的关系

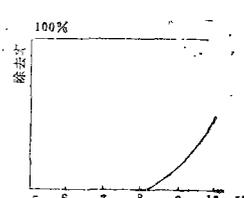


图7 MgO 除去率与pH值的关系

种非糖甙杂质除去率都比较高，因此我们选择pH7.0~7.2为准（中和时控制在pH7.2~7.5）。这时非糖甙成分除去较多，有利于提高甜菊甙的纯度。但是，该过程的脱色效果不太理想，为了更好地除去有机与无机杂质，尤其是提取液的脱色，紧接于用Ca(OH)₂调节pH值后，加入相当于甜菊干叶的20~25%量的聚氯化铝，边加边搅拌，这时随着絮凝剂在水中发生水解，生成只有络合离子结构的碱性多核络合物，并在溶解过程中伴随电化学凝聚产生较多的沉淀粒子，而这些沉淀粒子对某些非糖甙杂质如对钾的吸附，有利于无机杂质的除去，另外上述络合物生成时其表面积比较大，对吸附色素和某些胶体等非糖甙成分效果较好。因此经上述絮凝过程，脱色率达90%以上，去杂率达85%。

聚氯化铝的用量与脱色率的关系见图8所示，从图可看出加入相当于干叶的20~25%脱色效果最佳，故我们采用此量为准。脱色率的计算：以蒸馏水作参比池，比色皿为1cm，波长为420nm，

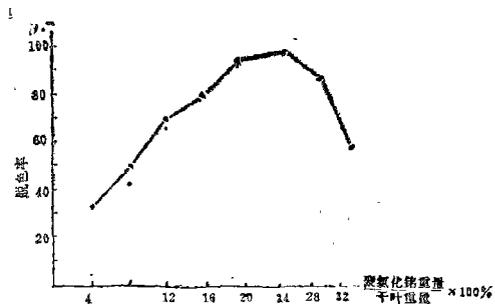


图8 聚氯化铝用量与脱色率的关系

$$\text{脱色率}\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

式中

A_0 ——脱色前溶液的吸光度

A_1 ——脱色后溶液的吸光度

提取液经上述絮凝去杂处理后,经澄清的提取液以大孔径吸附树脂作为处理澄清液的浓缩手段^[9,10]。因为去杂澄清液糖甙的浓度是相当低的,可溶性固形物仅为1%左右,若将其浓缩,将要消耗大量的能源,而本课题采用大孔径吸附树脂对甜菊甙具有一定的选择性的吸附,使甜菊甙被大孔径树脂吸附,而大量液体和低分子物质通过吸附树脂而被排除。经乙醇解吸,回收乙醇后所得的甜菊甙液体大大缩小,有效地避免了蒸发提取液需要消耗大量能源,这在节约能源上无疑起了极为重要的作用,且在经济上也带来了效益。

虽然极大部分的有机及无机杂质已在絮凝过程中基本除尽,但回收乙醇后的解吸液中尚有少量色素及胶体物质等有机杂质及少量铝、镁、钾等无机杂质,为尽可能减轻离子交换树脂的负担,必须将残存的杂质尽量除去。为此我们选择了碱性氯化铝沉淀剂作为第二次澄清脱色。二次沉淀加入量为干叶的百分之一,边加边搅拌,然后用离心分离法取出上清液。

四、试验实例

取870克东台产甜菊干叶,用80℃水分四次浸泡二小时,得总提取液42800毫升,pH 6.2,将此提取液加入氢氧化钙调节pH值至7.2,再加入聚氯化铝190克,边加边搅拌,用尼龙袋过滤,澄清液折光率1.334,可溶性固形物含量1%,澄清液分批经大孔径吸附树脂柱吸附,然后用75%乙醇4500毫升解吸,得乙醇甜菊甙解吸液4980毫升,回收乙醇得80%左右乙醇3160毫升,得糖甙液1430毫升,此液折光率1.347,可溶性固形物9.4%;在上述糖液中加入碱性氯化铝4克,边加边搅拌,然后用离心分离方法取出上清液,将上清液分三次通过离子交换柱,三次测得的pH值分别为6.2,6.3,6.1,过交换柱的甜菊甙溶液可溶性固形含量为3.8%,然后用去离子水洗柱、用水量800毫升,合计得交换液3430毫升。经真空浓缩至920毫升,真空度为720mmHg,固形物含量为8.5%,经喷雾干燥得甜菊甙72克,提取率为8.27%(对干叶计)。

五、结束语

1) 采用本絮凝去杂工艺,去杂效果理想,脱色率平均达91%,并采用大孔径树脂吸附去杂,二次沉淀,离子交换脱盐脱色,使制得的制品纯度高达89.6%(上海商检局测定)大大降低了产品成本,并改善了生产环境。

2) 聚氯化铝絮凝剂为水质处理的澄清剂,安全可靠,价格低廉,每公斤0.9元。采用该絮凝剂无“三废”污染,生产中排出的废水无毒,无异臭。废渣可以用以喂猪,养鱼或作农田肥料。

3) 本工艺产品成本为95.00元/公斤,如以甜度为蔗糖的240倍计,每公斤代糖成本价格为0.396元。

4) 本工艺简单可靠,经济合理,易实现工业化生产,制品甜菊甙得率为8.27%(以干叶计),重金属指标及卫生指标均合格。(上海商检局测定)。

参 考 文 献

- [1] 天津轻工业学院食品教研室编,《食品添加剂》,轻工业出版社,1985
- [2] 陈绍裘、孟令龙,“新糖料作物—甜菊”,河北省科技情报专题资料(03),1982
- [3] 韦业成,“甜叶菊总甙定量测定的新方法”,《食品科学》,1983年第二期
- [4] 安志林,“国外甜叶菊中甜味成分提取研究的概况,”，《食品与发酵》,1983年第七期
- [5] 日特开 昭57—26738
- [6] 日特开 昭52—5800
- [7] 日特开 昭54—76600
- [8] 日特开 昭50—24300
- [9] 日特公 昭55—40596
- [10] 日特开 昭52—120170

87021

Roberts 铜盐法测定蔗汁葡聚糖含量的热效应《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 蔗汁葡聚糖; Roberts 铜盐法; 热效应; 淀粉; 校正
摘要 作者从研究中发现:用Roberts 铜盐法测定蔗汁样本葡聚糖含量时,所得结果与蔗汁的受热有关,受热蔗汁的测定值高于真实值,作者将这种现象暂称为Roberts 铜盐法测定蔗汁样本葡聚糖含量的热效应。研究表明:蔗汁中的淀粉是引起热效应的一个重要因素。本文最后提出了一种由淀粉引起的热效应的可行校正方法。

作者:王鸿生 楼星球 杨瑞金

87022

甜菊甙研制中改进絮凝工艺的研究《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 甜味剂; 絮凝剂; 甜菊甙
摘要 作者研究了甜菊甙分离过程中的提取液和大孔径吸附树脂解吸液的絮凝工艺。对Ca(OH)₂调节的各种pH值条件下除去杂效果及机理作了探讨,发现pH在7—8间各种非糖甙杂质除去率较高。在比较了各种絮凝剂的絮凝效果及脱色率后,发现聚氯化铝的絮凝效果及脱色最佳。

作者:葛文光 高福成 于秋生等

87023

炒芝麻风味的分离与鉴定《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 芝麻; 香味
摘要 通过特别设计制造的电热解析器解析出香气成分,并收集在用液氮(-196℃)冷却的冷阱中。根据所得的质谱图确定了29个化合物的结构,包括几种在炒芝麻风味研究中未见报道的含硫化化合物,获得了中国安徽省宣城黑芝麻的焙炒香味。

作者:汤坚 沈若荃 杨丽

87024

面粉对挂面品质影响的研究《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 面粉; 面条; 面筋; 品质
摘要 本文阐述了面粉掺入对面筋品质和挂面品质的影响,通过实验得到一些规律。就面粉的掺入比例,制面工艺条件和面粉粒度等方面进行了一些探讨,对生产实际有指导意义。

作者:陈锦飞 孙传亮 郭先锋

87023

The ISOLATION and IDENTIFICATION of the FLAVOR of ROASTED SESAME SEEDS 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.3, 1987

SUBJECTWORDS Sesame seed; Flavor

ABSTRACT It was a rapid and effective way of isolation of flavor to apply headspace method by using porapak as an absorbent for concentrating aromas from crushed roasted sesame seeds at room temperature. After desorption by heating the absorbent in a specially designed device, all volatiles were condensed in a trap cooled with liquid nitrogen. Flavor components were identified by GC-MS Spectrometry. The flavor of roasted xuan cheng black sesame seeds in China consisted of hydrocarbons, aldehydes, ketones, acids, 6 pyrazines and 4 sulfur compounds which have not yet been reported in all studies on the flavor of roasted sesame seeds.

Author: Tang Jian Shen Luopuan Yang Li

87021

HEATING EFFECT of TESTING the DEXTRAN in HEATED CANE JUICE with ROBERTS' COPPER METHOD ——the INFLUNCE of STARCH on TESTING the DEXTRAN in HEATED CANE JUICE

《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.3, 1987

SUBJECTWORDS Dextran in cane juice; Roberts' copper method; Heating effect; Starch; Rectification

ABSTRACT It is first discovered that if cane juice is heated, the value of testing the dextran in it with roberts' copper method will raise. This phenomenon is temporarily defined as "heating effect" here. Further researches show the starch in juice is one of the main factors. And a suitable rectification method is also suggested.

Author: Wang Hongshen Lou Xingqiu Yang Ruijin

87024

THE STUDY of the EFFECT of NOODLE END POWDER on the QUALITIES of NOODLE 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》 Vol.6, No.3, 1987

SUBJECT WORDS Noodle end powder, Wheat flour, Noodle, Glutens, Quality

ABSTRACT Discusses the effect of noodle end powder mixed with wheat flour on the qualities of gluten, and some rules have been discovered from the experiments. The proportion of the noodle end powder to be mixed with wheat flour, the parameters of mixing technology, and the size distribution of noodle end powder are also discussed, which is of practical value to the noodle manufacturing.

Author: Chen Jinfei Sun Chuanliang Guo Xianfeng

87022

A STUDY of FLOCCULATION TECHNOLOGY in the ISOLATION of STEVIOSIDE 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》 Vol.6, No.3, 1987

SUBJECTWORDS Sweeteners; Flocculants; Researching; /Stevioside

ABSTRACT Studies the flocculation technology of extract and eluate of big bore adsorption resin in the isolation of stevioside. The effect and mechanism of impurity elimination in different pH which is regulated by Ca(OH)₂ are investigated. The impurity elimination ratio is high when pH is 7-8. Flocculation effects and impurity elimination ratios are compared. The effect of flocculation and decoloration of poly aluminum chloride are found best.

Author: Ge Wenguang Gao Fucheng Yu Qiusheng