文章编号:1009-038X(2002)02-0125-05

低聚木糖的脱色工艺

黄 海, 杨瑞金, 王 璋
(江南大学 食品学院,江苏 无锡 214036)

摘 要:研究了10种不同的活性炭和6种阴离子交换树脂对低聚木糖溶液的脱色效果,并求得了它们的吸附等温线.结果表明,糖用活性炭 AC_2 和 AC_6 及阴离子树脂 D301-G 对低聚木糖溶液具有较好的脱色效果,对糖液色素的吸附符合 Freundlich 方程.在进一步的扩大试验中,采用 AC_2、AC_6(10%AC_2+3%AC_6,用量相对于糖液的干固物质)和阳离子树脂732、阴离子树脂D301-G的组合,低聚木糖溶液的总脱色率达到95.3%,总的糖损失为20%.

关键词:低聚木糖;脱色;活性炭;离子交换树脂;吸附等温线
中图分类号:TQ 539$^+$.4 **文献标识码**:A

Studies on Decolorizing of Xylo-oligosaccharides

HUANG Hai, YANG Rui-jin, WANG Zhang
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The effect of 10 types of activated carbon and 6 types of anion exchange resin on decolorizing of xylo-oligosaccharides (XOS) syrup, and the colorant sorption isotherms were investigated. Results showed that activated carbons AC_2 and AC_6 and the anion exchange resin D301-G performed best. All activated carbons and anion exchange resins tested in experiments agreed with the Freundlich Equation. In pilotscale experiments, 95.3% of the colorants in the XOS syrup were removed by the activated carbons AC_2 and AC_6, and the anion exchange resin D301-G.

Key words: xylo-oligosaccharides; decolorizing; activated carbon; exchange resin; sorption isotherm

低聚木糖是由2~8个木糖分子以β-1,4糖苷键连接而成的功能性低聚糖,其中木二糖和木三糖是主要的有效成分.低聚木糖主要由木聚糖水解得到,它具有增殖双歧杆菌效能、耐酸、耐热、防龋齿及代谢不依赖胰岛素等优点[1~4].

作者对利用玉米芯生产低聚木糖的生产工艺进行了全面的研究[1],制备得到了高含量的低聚木糖产品,但是低聚木糖的初产品存在色泽深等问题,严重影响了低聚木糖产品的外观和应用范围.

以玉米芯为原料制备的低聚木糖溶液中的色素来源于多个方面[2].首先是玉米芯含有的天然花色苷,在低聚木糖生产过程中进入到糖液中.其次是水解过程中的呈色反应产生的色素,这些色素使糖液色泽加深,主要的呈色反应有:1)焦糖化,反应产生焦糖色素[5];2)木糖等还原糖与氨基酸的美拉德反应,反应产生类黑精色素[5];3)木糖等还原糖酸降解反应,产生糖降解色素[2,5].这类色素中含有不饱和基团,如—N═N—、—HC═CH—、—

收稿日期:2001-10-30; 修订日期:2001-12-09.
作者简介:黄海(1975-),男,江苏无锡人,食品科学与工程硕士研究生.

万方数据

CH═N—等[2],并且在溶液中大部分呈电离状态,而且一般带负电荷.因此可用活性炭和阴离子交换树脂将其吸附或交换除去[2,6].

作者针对以玉米芯为原料酶法生产低聚木糖过程中色素形成机制和特点,选择合适的脱色剂进行低聚木糖溶液的脱色研究.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 低聚木糖溶液 小试采用实验室制备的低聚木糖溶液,扩大试验采用新疆纵横股份有限公司中试生产车间生产的低聚木糖溶液.低聚木糖溶液的生产工艺如下:原料玉米芯→木聚糖提取→酶法水解→过滤→浓缩→低聚木糖溶液.

1.1.2 活性炭 选取了杭州木材厂和溧阳活性炭厂生产的10种糖用活性炭,分别编号为AC_1,AC_2,AC_3……AC_{10}.活性炭的处理过程按文献[7,8]介绍的方法进行,即:粉炭→去离子水洗→热去离子水洗→滤干→干燥(120 ℃,干燥8 h)→冷却至室温,备用.

1.1.3 离子交换树脂

选取江阴市有机化工厂、南开大学化工厂生产的离子交换树脂,分别为阴离子交换树脂D201、D290、DA201-C、D301-G、D306、717和阳离子交换树脂732.树脂的预处理[6,9]过程分别为:

阴离子树脂→5% NaCl浸泡4 h→去离子水清洗→5% NaOH浸泡4 h→蒸馏水冲洗至pH 8.0→烘箱中50 ℃烘干,备用(动态试验中不用将树脂烘干).

阳离子树脂→5% NaCl浸泡4 h→去离子水清洗→5% HCl浸泡4 h→蒸馏水冲洗至pH 6.0.

1.2 试验方法

1.2.1 活性炭脱色 于150 mL的锥形瓶中加入50 mL固形物含量为25 °Bx的低聚木糖溶液和一定量处理好的活性炭,然后将该锥形瓶置于80 ℃的恒温水浴中振荡0.5 h(160 r/min).振荡结束后,加硅藻土过滤得到滤液.

1.2.2 阴离子交换树脂静态脱色 于150 mL的锥形瓶中加入50 mL固形物含量为25 °Bx的低聚木糖溶液和一定量处理好的阴离子树脂,然后将该锥形瓶置于50 ℃的恒温振荡水浴中振荡3 h(160 r/min).振荡结束后,用滤纸过滤的方法将树脂和低聚木糖溶液分离.

1.2.3 离子交换树脂动态脱色 于两根Φ55 mm×500 mm的玻璃柱中,分别装填按上述方法再生好的阴离子交换树脂D301-G和阳离子交换树脂732.按先阳后阴的方式连接并用去离子水平衡.待树脂平衡后将糖液泵入,进行脱色与脱盐[6].

1.2.4 色值测定 将待测糖液样品调节至pH 7.0±0.1,然后用0.45 μm的微孔滤膜过滤,测定滤液的固形物含量及在420 nm处的吸光值.色值计算方法见文献[10,11].

$$色值=-\lg T_s/b\rho\times1000=A/b\rho\times1000 \quad (IU)$$

式中:T_s为糖液在420 nm处的透光率,A为糖液在420 nm处的吸光度,b为比色皿的厚度(cm),ρ为糖液质量浓度(g/mL).

脱色率计算方法见文献[10,11]

$$脱色率=\frac{脱色前的色值-脱色后的色值}{脱色前的色值}$$

2 结果与讨论

2.1 活性炭脱色

2.1.1 活性炭的筛选

活性炭是最常用的脱色剂.由于不同种类活性炭的孔隙结构及表面化学结构存在较大的差异,因此其吸附效能也存在着差异[8].表1是10种活性炭在相同的条件下对低聚木糖溶液脱色试验的结果.从表1可以看出,脱色效果比较好的活性炭有AC_1、AC_2、AC_3、AC_5和AC_6,它们的脱色率达到60%~66%,为此对这几种活性炭进行了进一步的试验,结果见图1.

表1 10种活性炭的脱色效果

Tab.1 The effect of 10 types of activated carbon on decolorizing

活性炭	脱色率/%	糖损失率/%
AC_1	65.8	0.8
AC_2	61.8	0.5
AC_3	66.5	1.2
AC_4	13.0	1.0
AC_5	52.3	0.8
AC_6	63.2	1.0
AC_7	40.6	0.8
AC_8	10.9	0.7
AC_9	18.5	0.5
AC_{10}	25.6	0.6

注:活性炭的加入量为1.0 g,糖液为50 mL×25 °Bx,脱色前pH 5.4,脱色时间30 min,脱色温度80 ℃.

由图1可见,这几种活性炭的脱色率都随着其

万方数据

用量的增加而增加,但在相同量的情况下不同活性炭的脱色率的差异比较明显.当活性炭 AC_2 的添加量达到 16%时,其脱色率达到 87.9%.AC_6 的情况与其它几种活性炭不同,在添加量较低的范围时的脱色效果优于其它活性炭,当添加量为 4%时脱色率达到 53%,但当添加量继续增加时,脱色效果提高不明显.这说明 AC_6 在高色素浓度时吸附容量较大,因此可望通过 AC_6 和 AC_2 的组合来提高低聚木糖溶液的脱色效果.

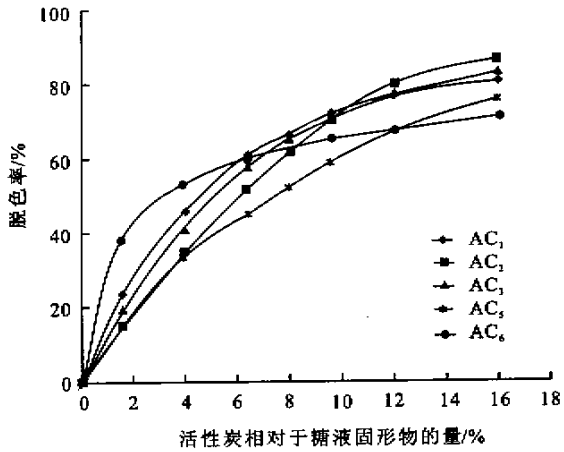

图 1　5 种初选出的活性炭脱色率与相对用量的关系(50 ℃下脱色 1 h)

Fig.1　Effect of relative content of activated carbons on decolorizing of 5 types of activated carbons at 50 ℃ for 1 h

活性炭吸附达到平衡时符合 Freundlich 方程[12].由于溶液中色值与色素浓度成正比 $S=\alpha A$(S 为糖液色值,A 为色素浓度,α 为系数),因此可用色值来间接表示色素浓度.假定 S_0 为脱色前色值,S 为吸附平衡时的色值,则活性炭吸附达到平衡时,糖液中色值的去除量为 S_0-S.设体系的体积为 V,活性炭的添加量为 M,则单位活性炭吸附色素的量为 $\Gamma=(S_0-S)V/M$.根据 Freundlich 方程,可以得出 $\Gamma=KS^{1/m}$(其中,K 为实验常数,S 为达到吸附平衡时糖液的色值)[7].将 Freundlich 方程两边取对数可得到 $\lg\Gamma=\lg K+\frac{1}{m}\lg S$,因此将 $\lg\Gamma$ 对 $\lg S$ 作图可得到一条直线,即 Freundlich 吸附等温线.图 2 是按上述方法得到的 5 种活性炭对低聚木糖溶液色素的吸附等温线.

活性炭对色素的吸附等温线的位置越高,表明该活性炭对色素吸附能力越大,反之亦然.由图 2 可见,当 $\lg S>2.58$ 时,即色值大于 380 时,AC_6 的位置最高,这表明 AC_6 在糖液色值高时具有较好的脱色效果;当 $\lg S\leqslant 2.58$ 时,即色值小于 380 时,AC_2 的位置最高,说明 AC_2 在糖液色值低时脱色效果较好.因此,在实际脱色过程中,可采用先 AC_6 后 AC_2 的脱色工艺.在低聚木糖中试中采用的就是这种先 AC_6 后 AC_2 的活性炭脱色工艺,并取得了较好效果.

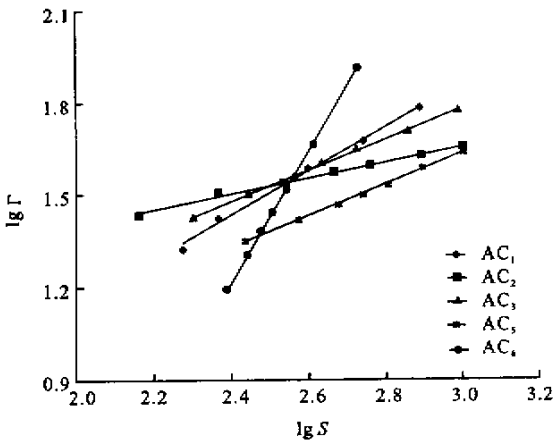

图 2　5 种活性炭在 80 ℃下 1 h 的吸附等温线

Fig.2　The colorant sorption isotherms of 5 types of activated carbon at 80 ℃ for 1 hours

2.1.2　活性炭 AC_2 脱色条件的优化

温度是影响活性炭脱色的主要因素.提高温度能减小体系的粘度、促进糖液中各种分子的扩散,进而加速吸附作用[8],表 2 是 AC_2 在不同温度下的脱色结果.从表 2 可知,当温度为 80 ℃时,脱色效果最好,脱色率达到 61.5%,而温度高于 80 ℃之后,脱色率下降.这可能是由于温度过高,使一部分已经被吸附的色素又被解吸出来.因此选择 80 ℃为 AC_2 对低聚木糖溶液的脱色温度.

表 2　活性炭 AC_2 吸附温度对脱色率的影响

Tab.2　The effect of temperature on decolorizing of AC_2

温度/℃	脱色率/%
50	47.3
60	55.7
70	58.3
80	61.5
90	59.2

注:活性炭的加入量为 1.0 g,pH 7.0,糖液为 50 mL 25 °Bx,脱色时间为 30 min.

表 3 是 AC_2 在不同 pH 条件下的脱色试验结果.从表 3 可见,当 pH 为 5.0 时脱色率最高,为 64.7%.

万方数据

表3 活性炭 AC_2 吸附 pH 对脱色率的影响

Tab.3 The effect of pH on decolorizing of AC_2

pH	脱色率/%
2.0	52.1
3.0	57.6
4.0	61.6
5.0	64.7
6.0	62.0
7.0	59.4
8.0	55.8
9.0	43.6

注:活性炭的加入量 1.0 g,糖液为 50 mL 25 °Bx,脱色时间 30 min,温度为 80 ℃.

活性炭吸附时间对 AC_2 脱色效果的影响见表4.表4表明,脱色时间至 60 min 后吸附达到了平衡,脱色率不再提高.

表4 活性炭吸附时间对脱色率的影响

Tab.4 The effect of adsorption time on decolorizing of AC_2

时间/min	脱色率/%
10	40.2
20	50.1
30	54.8
40	60.2
50	64.8
60	67.6
80	68.0

注:活性炭的加入量为 1.0 g,糖液为 50 mL 25 °Bx,脱色 pH 5.0,温度为 80 ℃.

综上所述,活性炭 AC_2 的最佳脱色条件为:脱色时间 60 min、脱色温度 80 ℃、脱色 pH 5.0,最终的脱色率为 67.6%.

2.2 离子交换树脂脱色

2.2.1 阴离子交换树脂的选择

离子交换树脂脱色主要通过吸附作用和对带电色素分子的交换作用来实现.糖液中的色素多呈负电性,故可以用阴离子交换树脂将其去除.

从图3可见,不同的阴离子交换树脂的脱色能力有较大的差别,凝胶型的717阴离子树脂脱色效果最差,而大孔型的D290和D301-G树脂的脱色效果相当.这说明大孔型的阴离子树脂要比凝胶型的阴离子树脂脱色效果好,这可能是大孔型树脂的吸附和交换色素能力比较强,其对低聚木糖溶液的脱色比较适合.Freundlich 吸附等温线同样也适用于离子交换树脂,线性回归方程的相关系数 $R^2 > 0.98$.

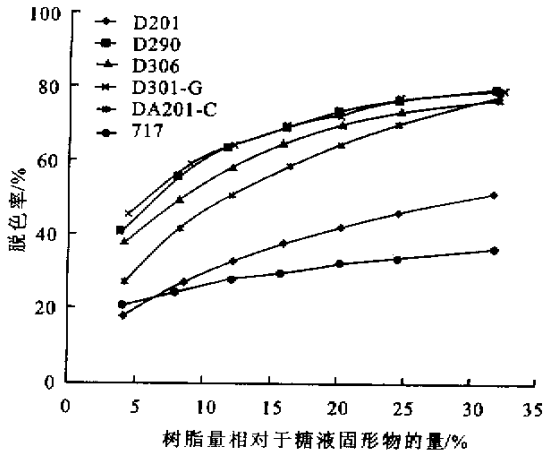

图3 6种阴离子交换树脂的脱色效果(50 ℃下脱色3 h)

Fig.3 Effect of relative content of anion ion-exchange resins on decolorizing of 6 types of resins at 50 ℃ for 3 h

2.2.2 阴离子交换树脂 D301-G 脱色条件的优化

温度对离子交换树脂的吸附性能的影响比较大.当温度升高时,色素分子的扩散速度加快,糖液粘度下降,有利于色素的吸附,因此在树脂和糖液允许的条件下,提高温度对脱色有利.文献[6,9]报道,阴离子交换树脂不宜在 60 ℃ 以上使用,因此本实验最高温度设定为 60 ℃.不同温度下 D301-G 树脂的脱色效果见表5.从表5可以得出,50 ℃ 是 D301-G 的最适宜操作温度,温度高于 50 ℃ 时,树脂的脱色率下降.

表5 不同温度下 D301-G 树脂对低聚木糖溶液的脱色率

Tab.5 The effect of temperature on decolorizing of D301-G

温度/℃	色值/IU_{420nm}	脱色率/%
20	998.7	—
30	751.5	24.7
40	569.3	43.0
50	463.2	55.6
60	547.3	45.2

注:D301-G 的添加量 1 g,糖液为 50 mL 25 °Bx,λ 420 nm.

表6为 D301-G 树脂的吸附时间与脱色率的关系.从表6可以得出,随着吸附时间的增加,脱色率增加,但超过 3 h 后,脱色率的增加变得缓慢.

万方数据

表 6　D301-G 树脂吸附时间对脱色率的影响

Tab.6　The effect of adsorption time on decolorizing of D301-G

时间/h	色值/IU_{420nm}	脱色率/%
0	998.7	—
0.5	907.8	9.2
1.0	814.0	18.5
1.5	701.8	29.7
2.0	637.1	36.2
2.5	536.6	46.3
3.0	460.7	53.9
3.5	419.2	58.3
4.0	372.8	62.7

注:D301-G 的添加量 1 g,糖液为 50 mL 25 °Bx,λ 420 nm.

综上所述,阴离子树脂 D301-G 的最佳脱色时间为 3 h,最佳脱色温度为 50 ℃.

2.2.3　阴离子树脂 D301-G 的动态脱色实验　表 7 是 D301-G 对低聚木糖溶液动态脱色的试验结果.在对 5 L、25 °Bx低聚木糖溶液的连续动态脱色试验中,D301-G 的脱色率为 68.9%,糖分损失率为 15.0%.

表 7　D301-G 用于低聚木糖溶液动态脱色试验

Tab.7　Dynamic decolorizing of xos syrup of D301-G

过程	糖液的干固物质质量/g	色值/IU_{420nm}	脱色率/%	糖分损失率/%
脱色前	1 250	1 104.2	—	0
脱色后	1 060	343.8	68.9	15.0

2.3　低聚木糖中试糖液的精制

本研究小组已完成了"利用酶法水解玉米芯制取低聚木糖"的中试试验,并利用上述所选择的活性炭 AC_2 与 AC_6 组合使用和阴离子交换树脂 D301-G,对试验得到的 5.6 t 20°Bx 的低聚木糖溶液进行了脱色和脱盐试验,结果见表 8.原糖液经过 10%AC_2、3%AC_6、阳离子树脂 732(加阳离子树脂是为了与 D301-G 组成脱盐系统)、阴离子树脂 D301-G 后,最终的脱色率达到了 95.3%,低聚木糖的损失率为 20%.糖的损失主要是由于一些低聚木糖分子中带有甲基葡萄糖醛酸[1],被阴离子交换树脂吸附所致.

表 8　低聚木糖中试脱色试验结果

Tab.8　Result of decolorizing of pilot scale experiments in Xinjiang

脱色步骤	糖液固形物含量/°Bx	糖损失率/%	色值/IU_{420nm}	脱色率/%
原糖液	13.00	0	1187.7	—
经 10%AC_2	12.75	2.0	516.7	56.5
经 3%AC_6	12.50	4.2	424.0	64.3
经 732 树脂	11.75	4.5	343.2	71.1
经 D301-G	7.00	20.0	56.1	95.3

3　结　论

活性炭 AC_2、AC_6 的组合使用和阴离子树脂 D301-G 对低聚木糖脱色具有较好的效果,试验分别得出了活性炭和阴离子树脂的吸附等温线,从相关系数 R_2 可知它们基本符合 Freundlich 吸附.最后采用 10% AC_2 和 3%AC_6 与阳离子树脂 732、阴离子树脂 D301-G,对低聚木糖中试糖液脱色,脱色率达到 95.3%,总糖损失为 20%.

参考文献:

[1] 杨瑞金,许时婴,王璋.碱法提取木聚糖的酶法水解[J],食品科技,2001(1):15-18.

[2] 尤新.玉米深加工技术[M].北京:中国轻工业出版社.1999.

[3] 郑建仙编著.功能性食品[M].北京:中国轻工业出版社.1995.

[4] OKAZAKI M, FUJIKAWA S, MATSUMOTO N. Effect of xylo-oligosaccharides on growth of Bifidobacteria[J]. Bifidobacteria-Microflora,1990(9):77-86.

[5] 沈参秋编.糖品物色香味化学[M].广州:华南理工大学出版社.1994.

[6] 钱庭宝.离子交换剂应用技术[M].天津:天津科学技术出版社.1984.

[7] 赖凤英,林庆生.活性炭对糖液脱色效能的研究[J].中国甜菜糖业,1999(5):17-20.

[8] [美]J.W.哈斯勒著.活性炭净化[M].北京:中国建筑工业出版社,1980.

[9] 赖凤英,陈焕章,林福兰.离子交换树脂对糖浆脱色效能的评价[J].中国甜菜糖业,2000(6):12-14..

[10] 中国食品工业标准汇编——焙烤食品,糖制品及相关食品卷选编组编.中国食品工业标准汇编焙烤食品、糖制品及相关食品卷(上)[M].北京:中国标准出版社,1998.

[11] 华南理工大学编.制糖工业分析[M].北京:中国轻工业出版社,1994.

[12] 天津大学物理化学教研室编.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1993.

万方数据

(责任编辑:李春丽,秦和平)