

椰子壳水解液中葡萄糖结晶分离工艺研究

黄广民, 姚伯元*, 王宏磊
(海南大学理工学院, 海南 海口 570228)

摘 要: 分别测定不同浓度标准葡萄糖液在不同时间、温度、pH 值和乙醇溶剂中的结晶量, 从而确定了由椰子壳水解液中结晶分离葡萄糖的工艺条件。

关键词: 椰子壳; 葡萄糖; 结晶

Technology Study on the Glucose is Crystallized and Separated in the Coconut Shell Hydrolyzed Solution

HUANG Guang-min, YAO Bo-yuan*, WANG Hong-lei
(Institute of Technology, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The crystal contents of standard glucose in different concentration, time, temperature, pH value and alcohol solvent were separately determined. The technology conditions of glucose crystallized and separated in the coconut shell hydrolyzed solution were defined.

Key words: coconut shell; glucose; crystal

中图分类号 S667.4

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)10-0191-04

椰肉、椰衣、椰水均有广泛的应用。研究表明: 椰子壳经酸水解后含有大量聚糖, 包括木葡聚糖、甘葡聚糖、果葡聚糖、混合寡糖、及葡萄糖等各种单糖。葡萄糖是重要营养剂与食品甜味剂, 是人和动物体主要能量物质, 占全部能量的 50%~55%。在人体内与脂类结合, 构成神经组织细胞膜; 与蛋白质结合成为重要的生理功能物质, 人体血液中血糖主要为葡萄糖, 它是

机体吸收利用最好的单糖, 机体各器官都能利用。它还可还原为甘露醇和山梨醇, 用于医药。

研究葡萄糖的结晶分离条件是确定从椰子壳酸水解液中分离提纯葡萄糖工艺条件的基础。从椰子壳酸水解液结晶分离葡萄糖尚未见文献报道。

1 材料与方法

1.1 仪器

电热恒温水浴锅, 真空泵, 低温结晶罐, JASCO-PU1586 型高效液相色谱仪, PHB-3 型便携式酸度计、烘箱等。

1.2 试剂

收稿日期 2004-08-05

*通讯联系人

基金项目: 科技部重大基础研究前期研究专项(2003CCA03600); 海口市重点科技项目(20021225)

作者简介: 黄广民(1957-), 男, 副研究员, 研究方向为碳水化合物化学。

且每种氨基酸的量也大大增加。

5.4 酶解产物是以低聚肽为主的蛋白质水解物, 其中含有 17 种氨基酸, 其含量为 1103.6mg/100g。

参考文献:

- [1] 李连达. 珍禽乌骨鸡的滋补与药用价值[J]. 中西医结合杂志, 1990, (1): 62.
- [2] 潘日新, 等. 乌骨鸡及乌鸡白凤丸氨基酸组成和含量分析[J]. 中药材研究.

- [3] 刘望夷, 等. 乌骨鸡黑素的元素组成与自由基状态初探[J]. 分子科学与化学研究, 1982, (9): 95-100.
- [4] 卢寅泉, 等. 酶技术开发动物血制取复合氨基酸营养液的研究[J]. 食品科学, 1995, (7): 13.
- [5] Shioda, et al. J Agric Food Chem, 1985, (33): 792-795.
- [6] 肖凯军, 等. 木瓜蛋白酶水解大豆分离蛋白研究[J]. 食品科学, 1995, (3): 63.
- [7] Sen DP, et al. Fish hydrolysate. I. Rate of hydrolysis of fish flesh with papein[J]. Food Technol, 1962, 16(5): 141.

表1 糖水质量比对葡萄糖结晶量的影响

加入糖(g)	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	180	200
糖水质量比	0.63	0.75	0.88	1.00	1.13	1.26	1.38	1.50	1.63	1.64	1.88	2.00	2.25	2.50
结晶量(g)	0.1	2.5	2.2	8.3	13.5	23.2	26.5	33.4	44.5	54.3	64.5	75.4	96.7	124.1

表2 低温冷冻对葡萄糖结晶量的影响

温度(℃)	4	5	6	7	8	11	14	16	20	23
结晶量(g)	3.0	24.0	44.0	58.0	50.5	30.6	14.6	7.5	2.3	0

葡萄糖, 乙醇, 浓盐酸, 氢氧化钠均为分析纯。

1.3 基本试验法

准确称取一定量葡萄糖, 加水后升温溶解, 配成一系列过饱和溶液。使葡萄糖过饱和溶液在不同条件下结晶, 再经真空抽滤, 烘干至恒重, 称重, 分别测定其结晶量。

2 结果与分析

2.1 糖液浓度与葡萄糖结晶量关系

称取一定质量葡萄糖, 加入 80ml 蒸馏水加热溶解, 使其达到过饱和状态, 常温静置后, 让其自然结晶, 经真空抽滤、烘干, 按基本试验法, 测定其结晶量。不同糖水质量比葡萄糖溶液结晶结果见表 1 与图 1。为考察葡萄糖在混合糖液中的结晶条件, 还分别考察了糖液浓度、温度、时间、pH 值、加入晶种数量、乙醇溶剂浓度对其结晶量的影响。

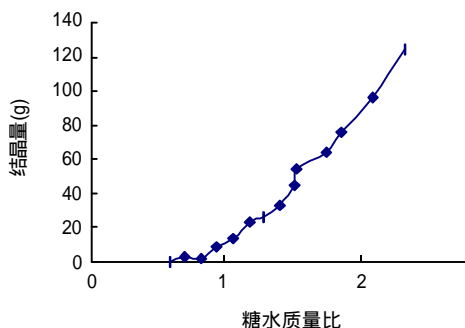


图1 糖水质量比与葡萄糖结晶量关系图

结果表明: 糖水质量比 ≤ 0.75 时, 葡萄糖几乎不结晶; 糖水质量比 > 0.75 时, 葡萄糖结晶量随糖水质量比增大急剧增大。可见要使葡萄糖在常温下自然结晶, 糖液的糖水质量比需要 > 0.75 。进一步实验糖水质量比均确定为 > 0.75 。

2.2 温度与葡萄糖结晶量的关系

由于葡萄糖是热敏性物质, 温度对其结晶量影响极大。因此在 $4\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度范围, 分别考察了低温段与高温段对葡萄糖结晶量的影响。

2.2.1 低温冷冻对葡萄糖结晶量的影响

分别称取一定量葡萄糖, 按糖水质量比 1.5, 加水加热溶解, 配成过饱和溶液。分别置于 $4\sim 23^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 使其自然结晶, 测定其结晶量。其结果见表 2 与图 2。

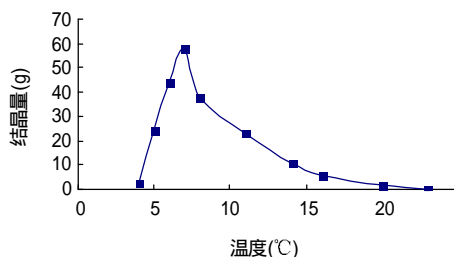


图2 低温冷冻对葡萄糖结晶量的影响

结果表明: 温度 $< 7^{\circ}\text{C}$ 时, 葡萄糖结晶量随温度升高急剧增加, 在 7°C 时达到最大值。温度 $> 7^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度升高, 葡萄糖结晶量逐渐减少, 因此葡萄糖液冷冻结晶的最佳温度约 7°C 。

2.2.2 高温段温度对葡萄糖结晶量的影响

称取一定量葡萄糖, 加水加热溶解, 控制糖水质量比为 1.5, 配成过饱和溶液。分别置于 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 使其自然结晶, 测定其结晶量。其结果见表 3 与图 3。

结果表明: 研究温度范围内, 葡萄糖结晶量随温度升高急剧增长。因此在高温段取得好的分离效果, 应

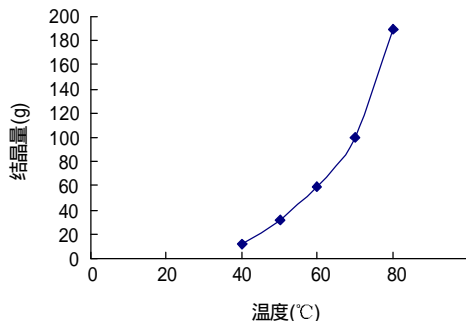


图3 高温段温度对葡萄糖结晶的影响

表3 高温段温度对葡萄糖结晶的影响

温度(℃)	40	45	50	60	70	75	80
结晶量(g)	12.0	20.0	31.9	59.1	100.5	145.2	189.9

选温度 $\geq 75^{\circ}\text{C}$ 的葡萄糖过饱和溶液。

2.3 时间对葡萄糖结晶量的影响

由于葡萄糖结晶量在不同的温度范围呈不同规律,故分别考察在不同的温度范围时间对葡萄糖结晶量的影响。

2.3.1 低温下时间对葡萄糖结晶量的影响

称取一定量葡萄糖,加水加热溶解。控制糖水质量比1.5,调节 $\text{pH}=6\sim 7$,结晶温度 7°C ,分别结晶3~23 h,测定其结晶量。为提高实验准确度,进行了平行实验。结果见表4与图4。

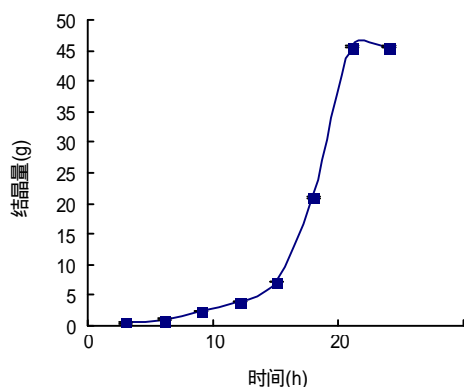


图4 低温下时间对葡萄糖结晶的影响

表4 时间对葡萄糖结晶量的影响

时间(h)	3	6	9	12	15	18	21	24
结晶量(g)	0.5	1.0	2.4	3.9	7.2	21.0	45.6	45.6

结果表明:在上述条件下,结晶时间 $< 15\text{ h}$ 时,葡萄糖结晶量随结晶时间延长而缓慢增加,曲线变化较为平坦;但结晶时间 $> 15\text{ h}$ 时,葡萄糖结晶量随时间延长迅速增加。结晶时间 $\geq 20\text{ h}$ 后,葡萄糖结晶量随时间延长保持不变。原因是温度过低时,糖液粘度大,不利于葡萄糖结晶。当时间 $> 15\text{ h}$ 时,一旦生成葡萄糖晶核,葡萄糖结晶量则迅速增加。

2.3.2 高温段时间对葡萄糖结晶的影响

称取一定量葡萄糖,加水加热溶解,控制糖水质量比1.5, $\text{pH}=6\sim 7$ 条件下,配制 $\geq 75^{\circ}\text{C}$ 的过饱和溶液。分别结晶2~12 h,测定其结晶量。为提高实验准确度,进行了平行实验。实验结果见表5与图5。

实验结果表明:在上述条件下,葡萄糖结晶量随结晶时间延长急剧增加,当结晶时间 $> 10\text{ h}$ 时,其结晶量变化不大,曲线趋于平坦,在该糖液中投入20%~30%的葡萄糖晶体后,结晶时间大大缩短,产率大大

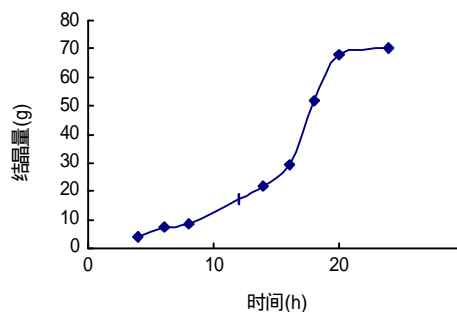


图5 高温段时间对葡萄糖结晶量的影响

表5 高温段时间对葡萄糖结晶量的影响

时间(h)	2	3	4	6	7	8	9	10	12
结晶量(g)	4.3	7.2	8.6	17.3	22.1	29.3	51.8	68.2	70.1

提高。投入的葡萄糖晶体起到了晶种的作用。

2.4 糖液 pH 值对葡萄糖结晶量的影响

称取一定量葡萄糖,加水升温溶解,控制糖水质量比为1.5。调节糖液 pH 值分别为1~14范围,配成一系列过饱和溶液,冷却结晶,测定其结晶量。其结果见表6与图6。

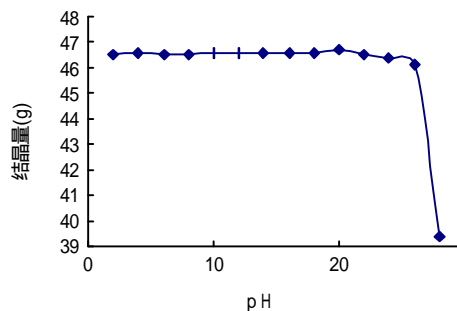


图6 糖液pH值对葡萄糖结晶的影响

结果表明:在上述条件下,当 $\text{pH} \leq 13$ 时,糖液颜色随 pH 增大逐渐加深,但结晶量保持不变。 $\text{pH} > 13$ 时,糖液已呈咖啡色,结晶量急剧下降。表明葡萄糖可能出现异构化,甚至降解。因此葡萄糖结晶在中性或弱酸性条件下进行较为合适。

2.5 乙醇溶剂对葡萄糖结晶量的影响

称取一定量葡萄糖,加水升温溶解,配制 $\geq 75^{\circ}\text{C}$ 过饱和溶液。控制糖水质量比1.5。加入乙醇,分别控制乙醇浓度为:10%~98%。静置结晶,测定其结晶量。其结果见表7与图7。

结果表明:在上述条件下,葡萄糖结晶量随乙醇浓度增大而逐渐增大,当乙醇浓度 $\geq 90\%$ 时,结晶量

表6 酸碱度对葡萄糖结晶量的影响

pH	1	2	3	4	5	6	7	7	8	9	10	11	12	13	14
结晶量(g)	46.5	46.6	46.5	46.5	46.6	46.6	15.53	46.6	46.6	46.6	46.7	46.5	46.4	46.1	39.4

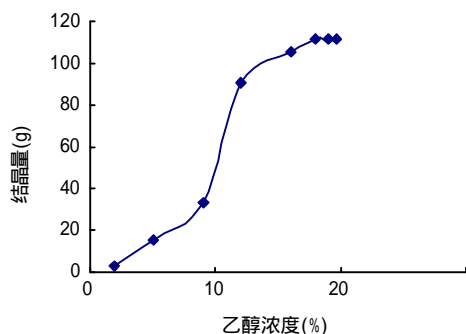


图7 乙醇对葡萄糖结晶的影响

表7 乙醇对葡萄糖结晶的影响

乙醇(%)	10	25	45	60	80	90	95	98
结晶量(g)	3.6	15.2	33.3	90.4	105.4	111.2	111.6	111.6

几乎保持不变。

2.6 加入晶种数量对葡萄糖结晶量的影响

称取一定量葡萄糖,加水升温溶解,控制糖水质量比1.5,调节pH=6~7,配成 $\geq 75^{\circ}\text{C}$ 的过饱和溶液,冷却至 60°C ,分别加入总含糖量6~30%葡萄糖晶体,3h后分别测定葡萄糖的结晶量。其结果列于表8与图8。

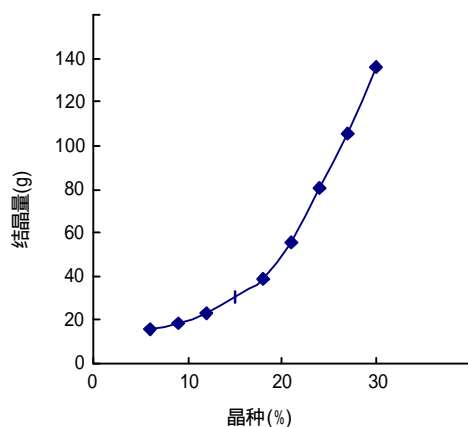


图8 葡萄糖晶种加入量对结晶量的影响

表8 加入晶种数量对葡萄糖结晶量的影响

晶种(%)	6	9	12	15	18	21	24	27	30
结晶量(g)	15.6	18.3	23.4	30.2	38.6	55.8	80.2	105.3	135.7

结果表明:当加入葡萄糖晶种 $\leq 20\%$ 时,随着加入葡萄糖晶种的增加,葡萄糖结晶量呈线性增加,但结晶量少,曲线变化较为平坦,当加入晶种的量 $\geq 20\%$ 时,随着加入葡萄糖晶种的增加,葡萄糖结晶量呈线性急剧增长。研究还表明葡萄糖晶核的作用在结晶初期较为明显。

3 结论

综上所述:椰子壳酸水解糖液浓缩后,在温度 75°C ,

糖水质量比 ≥ 1.5 , pH=6~7,投入20~30%葡萄糖晶种,结晶时间5h条件下,经结晶分离,得到的葡萄糖产率最高。结晶分离产物经溶解浓缩,重结晶、再离心分离糖蜜,冷冻洗涤,烘干,所得的葡萄糖,外观色泽好,纯度令人满意。样品采用JASCO-PU1586型高效液相色谱仪测定(色谱条件:不锈钢色谱柱,C-18固定相,乙腈:水=70:30流动相,流速2ml/min,保留时间5.14),样品特征峰峰形敏锐,几乎没有杂峰干扰,且与标准葡萄糖特征峰吻合,见图9与图10,证明结晶分离产物确为葡萄糖。

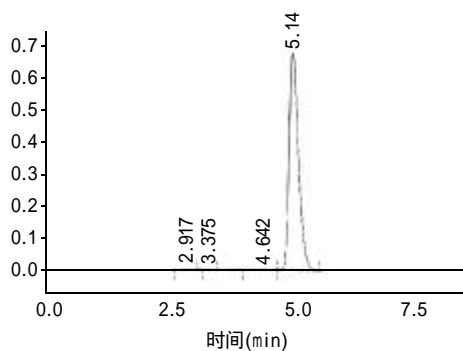


图9 标准葡萄糖特征峰

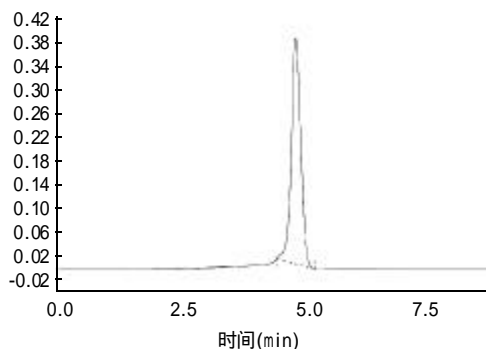


图10 椰壳酸水解液分离的葡萄糖特征峰

参考文献:

- [1] 黄广民,陈祎平,符刘冰.椰子壳中甘露聚糖含量的测定[J].广西化工,2001,30(2):33-36.
- [2] 林颖.天然产物中的糖含量的测定方法正确性的研究[J].天然产物开发,1996,8(4):5-9.
- [3] 林伦民,黄玉秀.甘蔗汁直接生产葡萄糖和果糖新工艺[J].精细化工,1997,14(6):59-61.
- [4] 张惟杰.糖复合物生化研究技术[M].杭州:浙江大学出版社,1994.
- [5] 徐强,赵雪,等.酸解法制备琼胶低聚糖及其抗氧化性评价[J].中国海洋药物,2002,(1):19-22.
- [6] 宋黎,李新兰.酸法生产葡萄糖的冷却结晶[J].辽宁化工,1997,26(3):160-162.
- [7] 杨瑞金,潘允鸿,等.化学法分离果糖和葡萄糖[J].冷饮与速冻食品工业,1997,(3):28-31.