

图2 玉米芯水解液发酵过程中还原糖变化

外, K氏酵母的去葡萄糖效果也较好, 但由于采用活性干酵母时种子的制备工艺非常简便, 故更易于推广应用。

3 结论

3.1 活性干酵母 ADY 系适用于从玉米芯水解制备木糖后的结晶母液或玉米芯水解液中去葡萄糖杂糖的较佳菌株, 它具有耐高渗, 种子制备工艺简单, 只利用葡萄糖等可发酵性糖而几乎不消耗木糖等优点。同时, 发酵结束后还可通过固液分离从发酵液中回收酵母菌体, 得到营养丰富、组成合理的微生物菌体蛋白副产物。

3.2 采用酵母发酵脱除葡萄糖技术, 可从原难以再析出晶体的母液中回收得到固体木糖, 从而为木糖生产厂家在结晶母液的综合利用方面提供了一条可供选择的新途径。由于木糖价格远高于母液的售价, 加之该技术还可通过回收副产的微生物菌体蛋白来降低生产成本, 且回收木糖后的母液仍可用于焦糖色素的生产, 因此, 该技术有较好的推广应用价值。同时该技术还可望用于玉米芯水解液的脱糖处理, 以提高木糖的结晶得率。

参考文献

- 1 刘鹏先, 肖力. 木糖的制备研究, 华西药学杂志, 1995, 10 (3): 185 ~ 186.
- 2 秦玉楠. 木糖的生产工艺及其效益, 环境保护, 1996, (3): 24 ~ 26.
- 3 万成志. 玉米芯生产木糖的工艺, 应用科技, 1998, (7): 12 ~ 13.
- 4 刘法红, 曲宗英. 利用木糖母液生产焦糖色素的工艺研究, 中国调味品, 1998, (4): 19 ~ 20.
- 5 潘志超, 苏文强, 杨磊, 赵国洲. 木糖母液生产饲料酵母的研究, 林产化工通讯, 1994, (3): 13 ~ 15.
- 6 Poonam Nigam, Dale Singh. Processes for fermentative production of xylitol - a sugar substitute. Process Biochemistry, 1995, 30 (2): 117 ~ 124.

由 α -蒎烯合成甜味剂 1,8-对萜二烯-7-肟

刘晓庚 江西农业大学 南昌 330045

王建富 峡江林化公司 峡江县 331400

T5264 A

摘 要 本文讨论了以松节油为原料采用微波辐照相转移化技术和“一锅煮”等新技术合成 1,8-对萜二烯-7-肟的方法和工艺技术条件, 并对产品进行物理性质和 Uv、IR、MS 等的测定。结果表明, 采用本法总收率可达到 62.3%。

关键词 松节油 α -蒎烯 1,8-对萜二烯-7-肟 合成

Abstract The 1,8-menthadiene-7-oxime (or perillartine) a sweetener was synthesized from α -pinene in turpentine by the new technology of microwave irradiation and phase transfer catalysis (PTC) Under the optimum reaction conditions, the experimental results showed that the total yield was 62.3%, and the waste material was only a small amount left by this method

Key words Turpentine α -pinene 1,8-menthadiene-7-oxime Synthesis

1,8-对萜二烯-7-肟又称紫苏糖 (perillartine) 或紫苏亭。它最早来自植物紫苏 (*perilla arguta*) 的叶子, 经水蒸气蒸馏得紫苏油 (其主要成分是紫苏醛), 经肟化反应而制得。但天然提取的收油率太低, 仅为 0.05% ~ 0.1% (按原料计)^[1]。因此, 目前主要靠人工

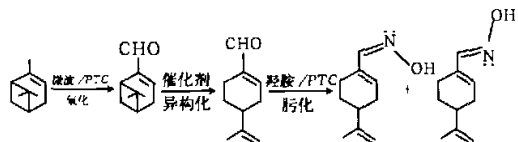
合成, 合成方法有很多, 原料不一, 成本相差较大, 其中以蒎烯合成路线的成本最低, 产品质量上乘^[2]。我国南方有丰富的松节油资源, 每年生产大量的松节油、 α -蒎烯和 β -蒎烯, 而且, 近年来松节油市场波动变化很大, 松节油、 α -蒎烯和 β -蒎烯等这些初级产品

的价格走低。为解决林产企业松节油、 α -蒎烯和 β -蒎烯的积压困难,我们进行了以松节油、 α -蒎烯和 β -蒎烯原料合成甜味剂1,8-对蒎二烯-7-醇的研究。

1,8-对蒎二烯-7-醇是一种值得开发的来自天然而可用松节油合成的高甜度、低热量、无发酵性、无毒害、可作为饮料、糕点、烟草、牙膏、医药、酱油、蜜饯之类食用产品等的甜味剂和防腐剂。其甜度是蔗糖的2000倍、糖精的10倍多,其对酸、热稳定,用量极少,是国外受欢迎的甜味品种之一。目前国内在卷烟行业中用量最大。实验结果表明它能有效地抑制烟草烟气的杂气,增加香气,改善吸味,减少刺激,使吸者余味醇和而舒适。目前,国内生产1,8-对蒎二烯-7-醇的企业有10来家。大都采用松节油为原料来合成,但收率都较低,一般为40%左右。作者采用微波辐照相转移催化技术和“一锅煮”等技术,使总收率明显提高,达到56%~78%、平均65.7%,而且三废量显著减少,仅为常规法的52%~76%。可见采用新技术既有良好的经济效益,也有颇佳的环保效益。

1 合成原理

以 α -蒎烯为原料合成甜味剂1,8-对蒎二烯-7-醇的反应原理为:



α -蒎烯 桃金娘烯醛 紫苏醛 顺式紫苏糖 反式紫苏糖

合成步骤分为二步。第一步是:采用“一锅煮”法合成紫苏醛,这一步将以往的合成桃金娘烯醛后,再异构化合成紫苏醛的两步合为一步;第二步是紫苏醛的肟化合成目标产物。

2 实验

2.1 材料与仪器

α -蒎烯由吉水香料公司提供(使用前都经进一步精馏处理)。催化剂自制,其它试剂均为化学纯或分析纯,分析测定用试剂为分析纯或色谱纯。

1160型自动元素分析仪, Nicolet DXV-56 红外光谱仪(KBr压片), HP6890GC/5973 MSD 质谱仪(HP-50+MS毛细管柱, EI电源, 电离电压70eV), GC-9A 岛津气相色谱仪(SE-54毛细管柱), 鲎华

E70TF-3/J220型家用微波炉, WSZ-1型阿贝折光仪, JZ-X4型显微熔点仪(温度未经校正), 温度计(未校正)。

2.2 合成方法

2.2.1 紫苏醛的合成

在装有磁力搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝管(上接干燥管)、温度计的干燥三口瓶中加入甲醇100ml, PTC12.3g, 开启搅拌器, 再加入复合氧化剂18.6g, 搅拌均匀后, 缓慢滴加 α -蒎烯25.0ml(20.8g, 0.165mol)。控制滴加速度, 使其在15min之内滴完, 将微波炉加热开关选择至中低档, 开启加热升温至回流, 用GC法监测反应进行的程度, 取样分析得 α -蒎烯基本转化完全, 桃金娘醛在反应液中找到相对稳定的含量即停止反应。此时反应时间为25min。过滤, 分离回收氧化剂及固体副产物。用甲醇洗涤固体物。合并滤液和洗涤液, 并改成蒸馏装置, 常压蒸去甲醇(回收甲醇), 再减压蒸馏, 收集桃金娘烯醛馏分得粗桃金娘醛23.2ml(22.4g), 气相色谱归一化法测得此液中桃金娘醛的含量为93.4%, 折合转化率为83.8%。然后加入Cu-Zn齐在减压至15kPa左右, 用微波炉加热至300℃, 并有用强紫外光照射下反应, 经气相色谱法监测, 反应时间为18~25min, 冷却, 过滤, 回收催化剂。将反应器置于冰盐水中, 冷却至0~5℃, 滴加饱和NaHSO₃水溶液85ml, 并控制温度稳定在0~5℃, 反应用2~2.5h, 再加入有机溶剂50ml, 搅拌10~15min, 温度上升至10℃时, 过滤、洗涤, 滤渣加水50ml, 搅拌10min后, 滴加浓碱液, 并在微波炉的中低档下升温40~45℃, 保温下搅拌15min, 使紫苏醛与NaHSO₃生成的加成物完全碱解复原。静置, 分去水相, 并用饱和NaCl水溶液, 洗涤至中性, 此时, 水相为无色透明状, 分去水相(分出的洗涤液留下批用), 用无水硫酸钠干燥, 静置过夜, 减压蒸馏, 收集紫苏醛馏分, 得淡色液体紫苏醛: 20.2ml(19.9g), GC法测得纯度为产率68.0% 旋光度 n_D^{20} , 相对密度 d_4^{20} 0.9876 折合得率71.4%。元素分析得(实测值%/理论值%): C79.99/79.95, H9.42/9.40。

2.2.2 1,8-对蒎二烯-7-醇的合成

在装有磁力搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝管(上接干燥管)和温度计的干燥三口瓶中加入200ml蒸馏水, 开启微波炉(低档)升温至45℃, 缓慢加入酸度调节剂17.1g, 开启搅拌后, 再加入盐酸羟胺25.2g(0.36mol), 待其完全溶解后, 在微波辐照下, 控制温度在45~50℃, 滴加上步合成所得的紫苏醛34.5ml

表1 产品的物理性质和元素分析测定结果

项目	外观	气味	纯度 %	熔点 ℃	干燥失 重 %	砷 %	硒 %	重金 属 %	甜度	溶解性 水 乙醇	元素分析 %		
产品	无色针状晶体	有紫苏样香气	98.3	100~102	<0.3	<0.0003	未检出	<0.001	2000	难溶 良好	71.76	10.26	8.40
文献值 ^[4]	无色针状晶体	—	98.5	101~102	<0.3	<0.0005	未检出	—	2000	— 良好	71.80	10.25	8.38

甜度以蔗糖为1计。以100ml溶剂所溶解溶质的克数<0.1g为不溶,0.1~0.5g为难溶,0.5~1.0g为微溶,1.0~5.0g为可溶,5.0~20.0g为溶解良好,>20.0g为溶解性好。元素分析的结果为理论值。

表2 产品的 U_V 、IR和MS谱数据

化合物	紫外 $U_V\lambda_{max}/nm$	红外IR(ν/cm^{-1})	质谱MS(m^{-1})
产品	289.268	3285,3250(OH),2988,2935(CH_2CH_2),1156,1078($C=N$)986,957,936,907($C=C$, $C-H$)	165

表3 微波辅助化学法精制紫苏醛实验结果

项目	投料比(紫苏醛: $NaHSO_3$)/mol	产率 %	结晶情况	精制时间 min
微波化学法	1:1.15	98.6	结晶粗大、形状规整、透明度高,易分离	65~75
无微波化学法	1:1.30	93.5	结晶较细、形状不规整有粉末、透明度低,分离较难	155~200

(0.15mol),控制滴加速度,使其在5min内滴加完,此时有白色沉淀产生。然后剧烈搅拌下继续反应18~25min,产生大量白色沉淀,冷却至20℃,过滤,滤液留作下批用,合并粗产品,并将滤液水分分去(分出的水留作下批用),有机层置于冰柜中在0~-5℃下继续冷却结晶6~8h,抽滤,滤液留作下批用,合并粗产品,并用95%乙醇洗涤、重结晶,得无色针状晶体,1,8-对盖二烯-7-酮,晾干,称重得21.8g,折合率为87.2%,测得熔点为100~102℃,纯度为98.3%。

2.3 检测方法

2.3.1 物理性质和元素分析的测定

熔点用JZ-X4型显微熔点仪测定;溶解性用直接溶解实验法;干燥失重用真空干燥法;砷含量用银盐法;硒和重金属的含量用原子吸收分光光度法;外观和气味的测定用感官分析法;甜度用稀释法;纯度的测定用气相色谱归一化法;元素分析用1160型自动元素分析仪测定,折光率用折光仪测定。物理性质的测定结果见表1所示。

2.3.2 产品结构的测定

产品经红外IR、紫外 U_V 、质谱MS的测定分析来确定产品的化学结构。测定结果见表2所示。

3 结果与讨论

3.1 本工艺采用了微波反应技术,使整个合成的周期缩短,耗时仅为无微波条件下20%~45%。而且产品和中间体的结晶效果更好。

3.2 曾采用“三步合一”的“一锅煮法”进行实验。结果在脞化时,未异构化的桃金娘烯醛也会脞化成结晶状的桃金娘烯醛脞而混入产品中,而且使结晶不完全,导致总体收率下降,实验的最高收率只达到51.3%。所以,改成了“前两步合一”的“一锅煮”工艺合成紫苏醛,这样,收率明显提高,产品易纯化。

3.3 为了寻找一种快速精制生成的紫苏醛的方法,笔者进行了一系列试验,并改进了微波反应装置。结果表明采用与 $NaHSO_3$ 加成的化学法来精制,在微波辐照下加成反应既快又完全,这一结果与文献[5]一致;而且制得的醛纯度比常用的减压蒸馏法高,收率也明显高(见表3)。因为微波有促进化学反应和结晶的作用,而在减压蒸馏的过程中由于有部分醛因空气中的氧化作用等而损失。

3.4 经测定分析表明,所合成的产品为反式紫苏糖(含量 $\geq 99\%$),顺式紫苏糖($\leq 1\%$),而紫苏糖的有效成分也正是其反式结构。由此可见,本合成方法有一定立体选择性。

3.5 从实验结果看,采用微波辐照相转移催化技术和“一锅煮”等新技术合成1,8-对盖二烯-7-酮的方法是可行的,其合成的总收率明显提高,可达到62.3%,比文献[4]报道的45%,高出17.3个百分点,且三废量少。

本工艺合成1,8-对盖二烯-7-酮仅是实验室研究的结果,尚未应用于中试和工业化生产。因此,还

有必要在此基础上进行合成工艺的放大效应等因素影响的研究。

参考文献

- 1 王上田,葛刚.用 α -蒎烯制甜味剂,林化科技通讯,1985,(2):6~8.
- 2 蔡智慧,程芝,袁友珠, β -蒎烯合成紫苏醇的研究,林产化学与工业,1994,(2):61~66.
- 3 陈素文编著,松香松节油深度加工技术与利用[M],北京:中国林业出版社,1997,251~254.
- 4 郑延华,从 α -蒎烯合成紫苏糖,化学世界,1995,(4):23~25.
- 5 刘晓庚等,用微波相转移催化法由山苍子油合成假性紫罗兰酮的研究,精细化工,1999,(增刊):318~320.
- 6 日本特公昭, Jap. Pat. 1094875; US3833651.
- 7 O. P. Viqet al, J. India Chem. 1966, 4(3): 127.
- 8 Yoshihara Matsubara, Chem. Ind of Forest Prods. 1987(2): 119.

双螺杆挤压工艺对大麦面粉中水溶性戊聚糖含量的影响

王金华 湖北工学院生物工程系 武汉 430068

Feral Temelli Thava Vansanthan 阿尔伯塔大学 加拿大埃德蒙顿

T321 A

摘 要 本文探讨了双螺杆挤压机在不同的工艺条件下对两种大麦 CDC Candle(以含蜡质淀粉为主)和 Phoenix(以含普通淀粉为主)面粉中的水溶性戊聚糖(WSP)含量的影响,以及不同温度(30、45、65 和 85℃)段下 WSP 含量的变化。经挤压处理后面粉中的 WSP 明显高于没有经挤压处理的面粉,在 CDC Candle 大麦面粉中 WSP 的含量随着挤压的温度和湿度增大而增加,但在 Phoenix 面粉中 WSP 的含量随着挤压的温度的上升而有降低的趋势。经分析表明戊聚糖的水溶性越小,其阿拉伯糖与木糖(A/X)之比值越小。在未经挤压处理的面粉中, CDC Candle 大麦面粉中所含的膳食纤维、 β -葡聚糖和戊聚糖的含量均高于 Phoenix 大麦面粉。

关键词 螺杆挤压工艺 膳食纤维 戊聚糖

Abstract The effects of twin-screw extrusion processing at different screw conditions on the water solubility of pentosans in barley flours of two hull-less barley cultivars, CDC Candle (a waxy starch barley) and Phoenix (a regular starch barley), were investigated. Also, the contents of WSP (water-soluble Pentosans) at different temperature (30℃, 45℃, 65℃, and 85℃) water were discussed. The contents of WSP₃₀ (at 30℃ temperature water) in extrusion barley flours are more than those in native (not extruded) barley flours. they increased with extrusion-moisture and temperature increasing in extruded CDC Candle flour, but decreased with extrusion-temperature increasing in Phoenix. Analysis of the ratio of arabinose to xylose (A/X) in pentosan showed a decreasing trend with decrease of water solubility in pentosan. Analysis of the chemical compositions of two cultivar flours showed the contents of total dietary fiber, β -glucan and total pentosans in native CDC Candle barley flour were more than those in Phoenix.

Key words Extrusion-cooking Dietary fiber Pentosans

戊聚糖是组成谷物类膳食纤维的主要成份之一,水溶性戊聚糖是由阿拉伯木聚糖和阿拉伯半乳聚糖组成的混合物,水不溶性戊聚糖主要是由 L-阿拉伯糖、D-木糖和 D-葡萄糖组成的^[25]。阿拉伯木聚糖中木糖通过 β -(1-4)糖苷键连接的线性结构,在有一半木糖残基的 C₃ 或 C₂ 位上连接有单个呋喃型

阿拉伯糖以酯键相连接^[19],部分阿拉伯糖以酯键形式连接有阿魏酸(Izydorczyk 和 Biliaderis1995),在阿拉伯半乳聚糖中,半乳糖相互之间以 β -D-(1-3)和 β -D-(1-6)糖苷键相连接。在阿拉伯半乳聚糖上连有富含羟脯氨酸的肽(Fincher 等 1974),半乳糖与羟脯氨酸形成半乳糖苷键与肽相互连接(Strahm 等