

## 纳滤技术生产高纯度低聚果糖的研究

冯文亮<sup>1</sup>, 王静<sup>2</sup>, 贾晓江<sup>1</sup>

(1 石家庄三鹿集团股份有限公司 050071; 2 华北制药维尔康有限公司 050031)

**摘要:**对采用纳滤技术生产高纯度低聚果糖进行了研究。研究表明,膜的透过通量受温度、料液浓度、操作压力等参数的影响。通过试验确定了最佳操作条件,使低聚果糖纯度FOS $\geq$ 95%。

**关键词:**纳滤;低聚果糖;纯化

中图分类号:TS244\*.2

文献标识码:A

文章编号:1671-5187(2003)03-0102-04

## Study on the High-purity Fructooligosaccharide by the Nanofiltration Technique

Feng Wenliang<sup>1</sup>, Wang Jing<sup>2</sup>, Jia Xiaohong<sup>1</sup>

(1 Shijiazhuang Sanlu Group Co. Ltd., 050071;

2 NCPC Welcome Pharmaceutical Co. Ltd., 050031)

**Abstract:** The nanofiltration technique to produce high-purity fructo-oligosaccharide is investigated. The permeation flux was influenced on temperature, initial concentration, pressure, etc.. Through experiments, the operation parameters were optimized, then the FOS content in the product was higher than 95%.

**Key words:** nanofiltration; fructooligosaccharide; purity

低聚果糖(fructooligosaccharide, FOS)也称蔗糖低聚糖,是在蔗糖(GF)的果糖残基C<sub>1</sub>位置上以 $\beta(1\rightarrow2)$ 糖苷键与1 $\rightarrow$ 4个果糖相连接,通常形式是蔗果三糖(GF<sub>2</sub>)、蔗果四糖(GF<sub>3</sub>)、蔗果五糖(GF<sub>4</sub>)和蔗果六糖(GF<sub>5</sub>)等<sup>[1]</sup>。

低聚果糖是一种对人、动植物具有特殊生理作用的功能性低聚糖,具有如下生理作用特点<sup>[2]</sup>: (1)在大肠内能被对人体有保健作用的菌种——双歧杆菌利用,成人每天摄入5~8克,两周后每克粪便中双歧杆菌数量可增加10~100倍。(2)低聚果糖类似于水溶性植物纤维,能改善脂质代谢,降低血液中胆固醇和甘油三酯的含量。(3)低聚果糖很难被人体消化道唾液酶和小肠消化酶水解,发热值低,它很少转化为脂肪,不会使人发胖。(4)低聚果糖对牙齿无不良影响,它不能用来作为龋菌(*Streptococcus mutans*)形成基质,也没有菌体凝结作用。(5)低聚果糖不易使血糖升高,可供糖尿病人食用。(6)如把它加到化妆品中使用,可抑制脸部

及皮肤表面有害菌的生长。(7)低聚果糖对家畜、家禽有同样功能,是功能性饲料添加剂被称为原生素(PPE)。(8)促进微量元素铁、钙的吸收利用。

日本明治制果公司研究开发两种低聚果糖产品,它们的组成糖分析结果如表1所示<sup>[3]</sup>。

表1 明治低聚果糖产品的组成糖分析(干基,%)

产 品	明治低聚果糖 G	明治低聚果糖 P
葡萄糖(G)含量	33	2
蔗糖(GF)含量	12	3
蔗果三糖(GF <sub>2</sub> )含量	25	35
蔗果四糖(GF <sub>3</sub> )含量	25	50
蔗果五糖(GF <sub>4</sub> )含量	5	10
低聚果糖总含量	55	95

低聚果糖G和P的甜度分别约为蔗糖的60%和30%,它们均保持蔗糖良好的甜味特性。

在国内,用酶法或固定化微生物法生产低聚果糖(Fructooligosaccharies)得到的产量并不高,约有50%。原因在于酶法生产低聚果糖的同时生成了副产物葡萄糖,葡萄糖既是平衡产物,又是酶的抑制物,它阻遏了底物蔗糖的进一步转化,因而产品中仍含有相当量的葡萄糖和未作用的蔗糖。

收稿日期:2003-05-06

作者联系方式:wlfengsjzs@163.com

低聚果糖中起到有益生理功能的是蔗果三糖(GF<sub>2</sub>)、蔗果四糖(GF<sub>3</sub>)和蔗果五糖(GF<sub>4</sub>)等。副产品葡萄糖和蔗糖对人体无保健作用,对糖尿病及龋齿患者还有不利影响。因此,必须提高低聚果糖的含量和质量,使产品干基中有效低聚果糖含量达到95%以上,成为目前急需解决的问题。

到目前为止,文献报道制备高纯度低聚果糖的方法有以下几种<sup>[9-18]</sup>。①凝胶过滤色谱法;②纳米滤膜法;③发酵法;④酶法;⑤离子交换色谱法。

本文介绍低聚果糖的纳滤分离纯化技术(中试),确定了生产高纯度低聚果糖的最适宜条件。

## 1 纳滤分离膜工作原理

纳米过滤是当代新型的物理分离技术,是在反渗透膜基础上发展起来的,纳滤介于超滤和反渗透之间,具有纳米级的孔径,故名“纳滤”,它的截留分子量为200~1000,在压力驱动下可便捷地实现低分子有机物的脱盐、纯化、浓缩和高价离子的脱除<sup>[9]</sup>。纳滤分离适用于分子量在1500以下的低聚果糖。我们成功地进行低聚果糖的分离纯化,目的是去除分子量是180的葡萄糖和果糖,分子量342的蔗糖,使低聚果糖总含量达到95%以上。

## 2 纳滤条件的选择

膜分离性能由截留率和透过通量来表征<sup>[10]</sup>。透过通量是指在一定工作压力和温度下,单位面积膜在单位时间内的透过液量。截留率是指溶液中被膜截留的特定溶质的量所占溶液中该特定溶质总量的比率。影响膜分离性能的主要参数有溶液状况(料液预处理、料液浓度、pH及离子强度等)、操作条件(包括膜两侧压差、温度循环流速等)和膜表面特性(包括膜表面的亲水/疏水性、电荷或电位、膜孔径大小及其分布等)。这些参数的优化对实际膜分离过程十分重要。

低聚果糖溶液中固形物蔗糖相对分子质量(342)与蔗果三糖相对分子质量(504)相近,分子量如此相近的物质通过膜分离相当困难。因此,根据低聚果糖溶液的特性(粘滞性、热敏性)和膜分离性能,综合分析相互之间的关系和影响,通过小试确定了有效地滤出葡萄糖、果糖和蔗糖的适宜条件及参数,使低聚果糖含量达到95%以上。

对企业来说,要适合工业化生产,必须考虑其

经济可行性,通过试验证实这些都是可行的。

## 3 材料和方法

### 3.1 材料

3.1.1 低聚果糖浆:华北制药维尔康有限公司提供,低聚果糖糖分(质量分数/%)组成:葡萄糖20.76、果糖13.47、蔗糖12.04、蔗果三糖(GF<sub>2</sub>)26.42、蔗果四糖(GF<sub>3</sub>)22.29、蔗果五糖(GF<sub>4</sub>)5.02。低聚果糖质量分数总含量(FOS):质量分数53.73。

3.1.2 去离子水:电导率 $\leq 10\text{S/m}$ 。

3.1.3 仪器:色谱仪,仪器型号Waters;泵:Model-510;

检测器:Differential Refractometer R401(差动式折射计);

记录仪:Philips-PM8221;

柱:国产Spherisorb NH2(中科院大连化物所出品);柱长:300mm;管径:4.0mm;

流动相:乙腈:水=75:25;

测定柱压:1500PSI左右;

测定流速:1.0~1.5ml/min;

走纸速:0.5cm/min。

3.1.4 试剂 高纯水;色谱纯乙腈、葡萄糖、果糖、蔗糖、FOS标样:购自明治治果株式会社。

3.1.5 膜分离设备(中试设备) 凯能高科技工程(上海)有限公司提供。纳滤设备又称纳滤膜分离系统,由高压泵,膜组件,膜壳,热交换器,储罐,自动控制部分及各种仪表和阀门等组成,整套系统形成进料、循环分离、浓缩、清洗各分系统。膜管型号HDS-12-6,截留相对分子质量 $\geq 342$ ,膜面积为1.77m<sup>2</sup>,高压泵采用进口柱塞泵。

### 3.2 方法

3.2.1 低聚果糖糖分组成分析:采用HPLC法,测定蔗糖、蔗果三糖、蔗果四糖、蔗果五糖的含量。

3.2.2 低聚果糖的分离纯化工艺。

3.2.2.1 工艺条件:操作压力2.0~2.5MPa;温度35~40℃;通量10~15L/min。

3.2.2.2 操作:将低聚果糖与去离子水按一定比例加入储罐中,随着分离纯化过程的进行,小分子物质不断滤出,储罐中的料液不断被浓缩。为了保证储罐中料液浓度不变,需不断加入去离子水。随着加入去离子水量的增加,即纯化倍数的增加,截留液中低聚果糖的纯度也不断提高。截留液中得

到高纯度低聚果糖(FOS $\geq$ 95%),透析液中有单糖(葡萄糖、果糖)、蔗糖以及少量蔗果三糖。工艺示意图,如图1所示。

## 4 分析与讨论

### 4.1 低聚果糖的纯度

通过表2,可以看出在分离纯化过程中,随着纯化倍数的增加,截留液中低聚果糖的纯度不断提高,而单糖(葡萄糖和果糖)和蔗糖含量逐步减少,相应地蔗果三糖也有少量损失。当低聚果糖的含量达到95%以上时,随纯化倍数的增加,含量的增加不再明显。由于蔗糖与蔗果三糖的分子量非

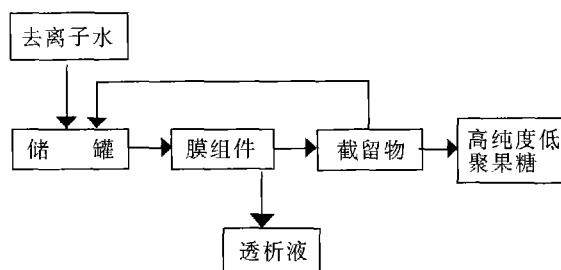


图1 工艺示意图

常接近,对分离纯化带来了困难,使纯化倍数增加,提高了产品的成本。同时蔗糖含量的高低,也影响分离难易程度。

表2 低聚果糖分离截留液中各组分的质量分数

纯化倍数	单糖 G+F	蔗糖 GF	蔗果三糖 GF <sub>2</sub>	蔗果四糖 GF <sub>3</sub>	蔗果五糖 GF <sub>4</sub>	FOS 总含量	FOS 收率	产品出率 (占总糖)
2	4.07	9.79	36.49	39.64	10.01	86.14	83.62	53.65
4	3.12	7.02	36.22	41.44	12.20	89.86	81.25	51.20
6	2.26	5.82	36.01	42.25	13.66	91.92	80.87	50.08
8	1.59	5.36	35.47	43.44	14.14	93.05	80.51	49.14
10	0.98	4.34	35.15	45.12	14.41	94.68	78.16	47.92
12	0.69	4.28	34.96	45.57	14.50	95.03	77.73	46.57
14	0.45	4.26	34.32	46.08	14.89	95.29	76.60	46.43

注:纯化倍数=最终加去离子水质量/稀释后糖浆质量

### 4.2 低聚果糖的纯度,收率和产品出率的规律性

通过图2可知,随着纯化倍数的递增,产品纯度不断提高,随着纯化倍数的递增,产品出率不断下降,随着纯化倍数的递增,收率也不断下降。

### 4.3 中试高纯度低聚果糖含量

根据小试确定的最佳分离纯化条件进行了5批中试,结果见表3。平均低聚果糖总含量 $\geq$ 95%。

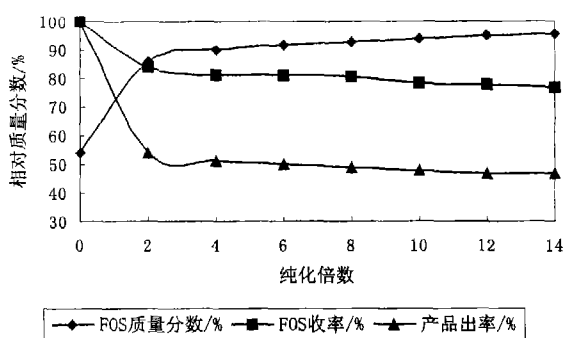


图2 纳滤后FOS质量分数、收率及产品出率

## 5 结论

### 5.1 低聚果糖料液预处理的影响

纳滤的料液必须是均一的溶液,如果含有不溶性的组合,则会造成膜孔的堵塞,降低纳滤的效率。如果料液中染有微生物可能造成膜的污染,阻碍了分离的进行

50型低聚果糖中杂质如菌体、蛋白质、脂肪、糊精、色素和盐等,可以通过传统方法即活性炭吸附、硅藻土助滤和离子交换等予以去除,也可采用微滤或超滤方式去除,只有去除这些杂质和相对分子质量较大的糖类,低聚果糖的纳滤才能正常顺利地进行,而且延长纳滤膜的使用寿命。

### 5.2 低聚果糖料液浓度的影响

膜的通量与料液的浓度相关,随浓度增高而不断下降。由于进料浓度越高,以膜为界面所产生的渗透压越大,压力方向与透过推动力方向相反,因而会有较低的膜通量,所以应选取适宜的浓度。

### 5.3 操作压力的影响

纳滤压差增大可提高纳滤的能量,然而压差增大同时也会加速膜的压实,使通量下降,并且能耗大,故操作压力也不是越大越好。

表3 中试结果低聚果糖含量表

批号	单糖	蔗糖	蔗果三糖	蔗果四糖	蔗果五糖	总糖
	G+F	GF	GF <sub>2</sub>	GF <sub>3</sub>	GF <sub>4</sub>	FOS
1	0.45	4.26	34.32	46.08	14.89	95.29
2	0.86	4.82	34.26	45.31	14.75	94.32
3	1.21	4.13	33.94	45.75	14.97	94.66
4	0.94	2.81	28.79	50.25	17.21	96.25
5	1.48	3.34	30.86	48.12	16.20	95.18

#### 5.4 操作温度的影响

通量会随料液温度的升高而增加,温度升高,料液的粘度下降,有利于溶液组分的扩散和料液在膜组件中的流动,减缓浓差极化。但提高料液的温度也必须考虑能耗、膜组件的性能,并且应限制在不使产品分解和膜受损害的范围之内。

#### 5.5 适宜的产品纯度

低聚果糖的产品纯度目标值越高,纯化倍数就越高,膜工程投资和运行费用就越大,在纳滤实验中,发现当产品达到一定纯度后,再要提高纯度就越来越困难,即使提高几个百分点,也要多几倍的运行费用,而且,盲目增加纯化倍数,会造成低

聚果糖有效成分的损失。

#### 参考文献

- [1] Jong Won Yun. *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, 19:107-117
- [2] 江波等.无锡轻工大学学报, 1995, (2):183-186
- [3] 郑建仙.功能性食品(第二卷)(M).北京:中国轻工业出版社, 1999
- [4] 江波等.高纯度低聚果糖的研制.中国食品添加剂, 1999, (3):1-6
- [5] 魏延安等.固定化酶法合成蔗果低聚糖的研究(J).食品与发酵工业, 1995(8):12-16
- [6] Eikmeier H *et al.* *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1987, 33: 79-89
- [7] 张涛等.发酵法生产高纯度低聚果糖(J).无锡轻工大学学报, 2002, 21:230-232
- [8] 孔德力等.高纯度低聚果糖生产技术的探讨(J).食品科技, 1999, (3):27-30
- [9] 王湛.膜分离技术基础(M).北京:化学工业出版社, 2000
- [10] 俞三传等.纳滤恒容除盐过程分析(J).水处理技术, 2000, 26(4):187-193

(上接第101页)

#### 4 钝化过程的监测

4.1 整个钝化过程中,除观察探测仪数字显示外,我们还用艺康公司提供的试剂进行清洗液和钝化液的在线检测,包括Avoid和P3-Horolith FL的浓度检测,以保证达到良好的钝化效果。

4.2 CIP回程探头的显示数字都有一个范围值,我们所使用的钝化液实际上是浓缩了的CIP酸液,当钝化液回程的时候往往会导致电导仪显示出现“死机”的情况(就是很长时间显示数值不变,不是回程液浓度均匀,而是电导仪设定范围过窄,不能适应浓度的强烈变化),这时就要在回收液回缸后开始手工检测浓度,保证所有清洗液和钝化液浓度在许可范围之内。

#### 5 结论

5.1 钝化后的罐体内表面呈均匀美观光滑的银白色表面(见钝化前后罐体内表面对比照片)。

5.2 钝化可以将管道的焊接接头彻底清除,消除了由于设备卫生死角而产生的质量隐患,为今后生产出质量合格稳定的产品提供了设备保证。

5.3 提高设备耐腐蚀性,延长设备的使用寿命。

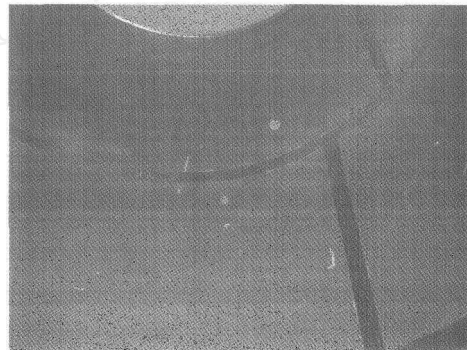


图1 钝化前的罐体内表面

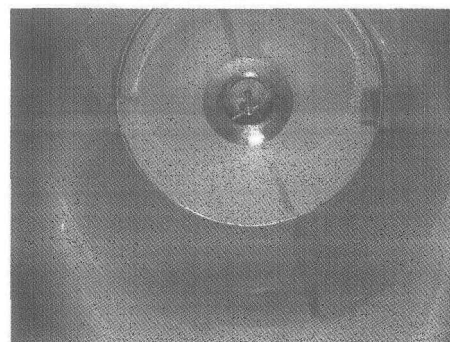


图2 钝化后的罐体内表面

参考文献:(略)