

# 溶剂置换结晶法制备甘露糖的研究

尹宗美, 王暖升, 纪伟 (青岛明月海藻集团有限公司, 山东青岛 266400)

**摘要** [目的] 介绍一种制备高纯度 D-甘露糖晶体的方法。[方法] 以甘露糖、葡萄糖混合溶液为原料, 有机溶剂置换结晶法得到粗晶产品, 乙醇浸泡洗涤晶体得到纯度在 99% 以上的甘露糖晶体。通过比较筛选适合的置换有机溶剂, 在此基础上, 考察了乙醇的用量、乙醇浸泡洗涤的时间对高纯度 D-甘露糖晶体得率的影响。[结果] 试验确定了置换溶剂乙醇的用量以及乙醇浸泡洗涤的时间: 以乙醇为结晶置换溶剂, 最佳用量为 60%, 以乙醇为洗涤溶剂, 最佳浸泡洗涤时间为 20~30 min, 最终甘露糖纯度达到 99% 以上, 收率 60% 以上。[结论] 溶剂置换结晶法制备高纯度 D-甘露糖晶体的结晶时间短、能耗低、操作简单。

**关键词** 甘露糖; 乙醇; 结晶

中图分类号 S509.9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)24-10134-02

## On Preparation of Mannose with Solvent Replacement Crystallization Method

YIN Zong-mei et al (Qingdao Mingyue Seaweed Group Co. Ltd., Qingdao, Shandong 266400)

**Abstract** [Objective] To introduce a method for preparation of high purity D-mannose crystal. [Method] With mixed solution of mannose and glucose as raw material, rough crystals were obtained by using organic solvent replacement. After washing by alcohol, mannose crystal above 99% purity was obtained. The optimal organic solvent was selected, on the basis of this, effects of optimal dosage and soaking time of alcohol on yield of high purity D-mannose crystals were investigated. [Result] With alcohol as replacement solvent, the optimal dosage is 60%; with alcohol as washing solvent, the optimal soaking time is 20-30 min, the purity and yield of mannose could reach above 99% and 60%, respectively. [Conclusion] Preparation of D-mannose crystal with solvent replacement crystallization method has advantages of simple, short time and low consumption.

**Key words** D-mannose; Alcohol; Crystallization

D-甘露糖为白色晶体或粉末, 易溶于水, 难溶于乙醇。味甜, 甜度是蔗糖的 0.6 倍, 可以被微生物发酵。它是葡萄糖的一种同分异构体, 其分子结构上除在 C2 位上羟基位置与葡萄糖相反外, 其他结构与葡萄糖相似。

甘露糖可以应用于食品、医药等领域, 可以作为食品饮料的添加剂<sup>[1]</sup>。美国一些研究资料表明<sup>[2]</sup>, 甘露糖是一种具有特殊疗效功能的糖, 具有很好的杀菌、消炎功能, 其对糖尿病人、肥胖病、便秘、高胆固醇等疾病具有很好的辅助治疗效果。

自然界的甘露糖多以聚合形态存在, 需要经过提取获得。提取法存在众多的缺陷: 酸法降解存在环境污染的问题, 酶法降解成本高。且利用提取法获得的降解产物一般为多种物质的混合物, 由于分离条件有限, 产品的收率和纯度均较低, 很难生产高纯度 D-甘露糖。利用合成法制取甘露糖, 得到的是甘露糖与葡萄糖的混合糖液。通过水相结晶进一步分离, 需严格控制温度变化, 对降温设备要求严格, 且结晶历程较长, 增加了能耗<sup>[3]</sup>。使用分子筛分离, 需要多次分离, 能耗高、成本高<sup>[4-5]</sup>。笔者介绍了一种溶剂置换结晶法获得高纯度 D-甘露糖的方法, 其结晶时间短、能耗低、操作简单。

## 1 材料与与方法

**1.1 原料及设备** 该试验所使用的原料由青岛明月海藻集团公司糖醇车间提供: 甘露糖含量 90.2%、葡萄糖含量 9.15%、杂糖含量 0.65%, 浓度 75%。甘露糖: NutriScience 提供, 含量 99%; 葡萄糖: 西王玉米集团提供。主要设备: 温

控设备为 HH-SA 超级恒温水浴装置; 分析测试使用 Waters 高效液相色谱。

**1.2 溶剂置换结晶法的原理** 向糖液中添加具有水混溶性的有机溶剂, 有机溶剂与水分子之间存在着相互作用, 糖液与水分子间存在相互作用, 利用这两种相互作用之间的竞争, 加速糖液的结晶<sup>[6]</sup>。

**1.3 试验过程** 试验流程见图 1。取车间低聚糖液, 按照一定的比例加入有机溶剂, 置于锥形瓶中, 水浴中混合均匀, 降温, 待结晶点加入晶种, 保持缓慢搅拌。5 h 后停止结晶, 抽滤, 加入乙醇洗涤, 烘干得最终成品, 液相色谱测定各组分含量, 计算结晶收率。

取车间低聚糖液 100 g, 分别加入不同量的无水乙醇, 置于锥形瓶中, 水浴中混合均匀, 降温, 待结晶点加入晶种, 保持缓慢搅拌。5 h 后停止结晶, 测定晶体各组分含量。

分别称取甘露糖 1.00 g、葡萄糖 0.11 g, 加入无水乙醇 3.00 g, 搅拌, 静置浸泡不同的时间后, 倾去上清液, 测定未溶解部分各组分的含量。

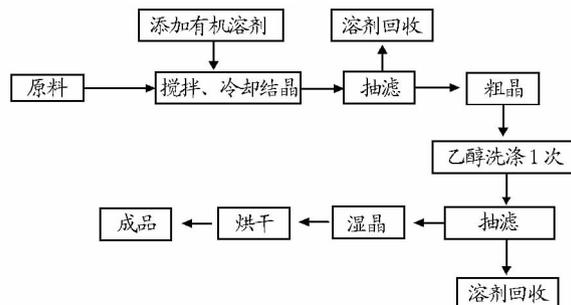


图 1 试验流程

## 2 结果与分析

**2.1 置换有机溶剂的选择** 一般在水中溶解度大的物质,

纯水相结晶困难,可以考虑采用溶剂置换结晶法。结晶有机溶剂的选择,需要根据其对物质的溶解能力确定。该试验所使用的原料是以甘露糖和葡萄糖为主要成分的混合糖液,因此对于有机溶剂的选择,一方面要通过结晶获得固体形态目标产物,另一方面需要通过有机溶剂结晶将甘露糖与葡萄糖尽可能分离,获得单一物质。

试验得出,当有机溶剂的添加按照乙醇:丙酮为3:2时,5 h后无晶体析出;增加乙醇的用量,当有机溶剂的添加按照乙醇:丙酮为5:1时,5 h后依然无晶体析出。

甘露糖、葡萄糖在丙酮中的溶解度较在乙醇中均大,相同的操作条件下,以丙酮为结晶溶剂更难析出晶体,因此,在此操作条件下,不适合以丙酮为结晶溶剂,且乙醇属于低毒试剂,价位低,易回收便于循环使用,因此选择以乙醇为结晶有机溶剂。经过试验验证,仅依靠乙醇对水的竞争作用,亦难于结晶,需要结合冷却结晶方式。

**2.2 有机溶剂用量确定** 由图2可以看出,随着乙醇用量的增加,结晶收率逐渐提高,在乙醇用量为70%时,结晶收率可以达到62%。但当乙醇用量高于60%时,结晶收率提高缓慢,因此选择乙醇用量为60%。

试验得出,乙醇对甘露糖、葡萄糖具有较好的分离效果。25℃条件下,甘露糖在水中的溶解度是250%,在乙醇中的溶解度是0.40%,葡萄糖在水中的溶解度为100%,在乙醇中的溶剂度为2.11%。冷却结晶过程中,采取的接近于自然冷却结晶的方法,较水相结晶节约时间,通过结晶,甘露糖的含量可以提高5个百分点,获得晶体,方便进一步处理。

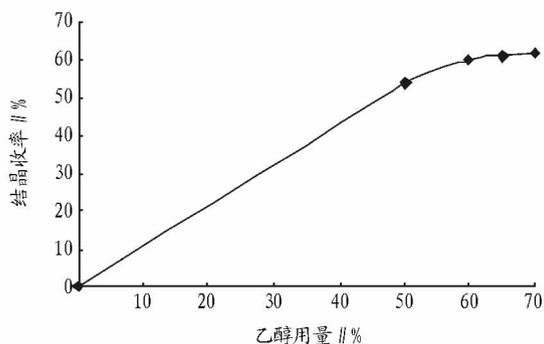


图2 有机溶剂最佳用量的选择

**2.3 浸泡洗涤试验** 由图3可知,与空白比较,浸泡洗涤0.5 h,甘露糖含量可以提高3.83个百分点,继续延长浸泡洗涤时间,甘露糖的含量提高不明显。因此,选择浸泡洗涤时间以20~30 min为宜。

**2.4 获得成品甘露糖晶体** 按照图1试验流程,最终获得甘露糖晶体产品,原料以及晶体的图谱及相关数据见图4、5。

### 3 结论

试验得出,乙醇适合作为甘露糖结晶有机溶剂,产品收率可以达到60%以上。乙醇-水结晶葡萄糖异构混合液,乙

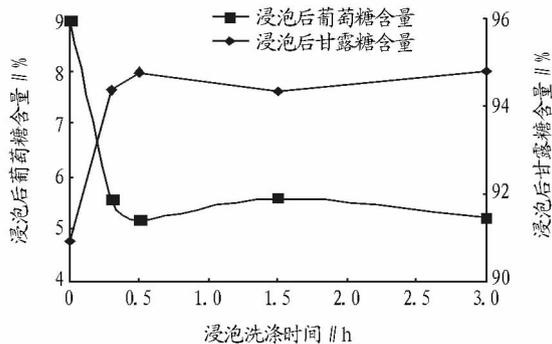


图3 浸泡洗涤试验

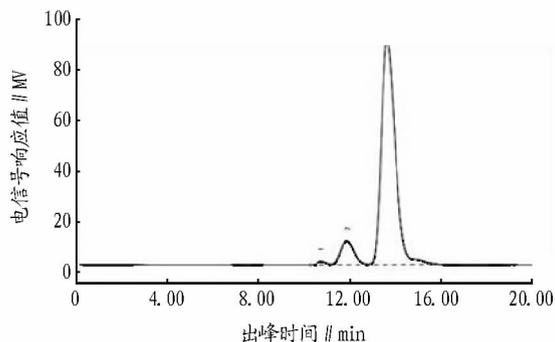


图4 车间原料图谱以及数据

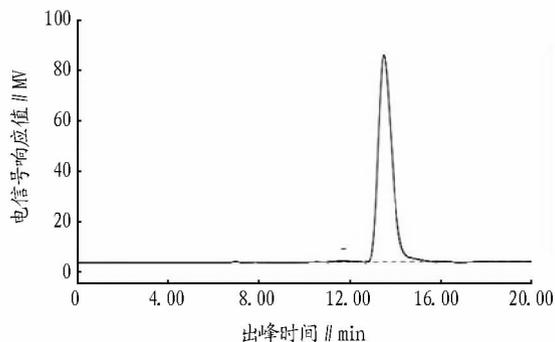


图5 甘露糖晶体色谱及数据

醇的最佳用量为60%。甘露糖-葡萄糖在乙醇洗涤过程中,选择最佳浸泡洗涤时间20~30 min。通过乙醇置换结晶、乙醇浸泡洗涤1次,最终获得含量在99%以上的甘露糖晶体,纯度较高,符合市场需求。

### 参考文献

- [1] 梁智,黄国红.甘露糖的制备与用途[J].化工之友,2000(3):1.
- [2] 金树人,张国防,李可昌.甘露糖——一种有特殊疗效的功能糖[C]//中国淀粉工业协会糖醇专业委员会第四届六次大会论文集.河北,2009:35-39.
- [3] 谭卫星.一种D-甘露糖制备工艺:中国,CN 101851689 A[P].2010-10-06.
- [4] KULPRATHIPANJA S. Process for separating glucose and mannose with dealuminated Y zeolites:USA,07/395,009[P].1989-08-17.
- [5] SHERMAN JOHN D. Separation of mannose by selective adsorption on zeolitic molecular sieves:USA,06/454,646[P].1982-12-30.
- [6] 张威,杨蔚.乙醇与水混合溶剂结晶法制备硫酸铜[J].广东化工,2006(11):35-36.