

无水葡萄糖生产中煮糖结晶研究

吉小兵, 刘剑侠, 郭玉波*

(西王集团有限公司, 滨州 256209)

摘要: 目的 为了提高无水葡萄糖产品晶体的均匀程度, 改善产品的流动性, 以最大限度满足高端食品客户对产品投料及颗粒度的需求。**方法** 以所得无水葡萄糖产品的流动性为指标, 选取 100 目筛上物的无水葡萄糖作为制备晶种母体, 通过单因素试验确定了与成品流动性有关的因素, 选取四因素三水平进行正交试验设计。**结果** 以无水葡萄糖、无水乙醇的体积比为 1:1 比例下, 连续研磨 4 h, 并将研磨所得混悬液作为煮糖结晶用晶种, 在葡萄糖含量为 98.5% 条件下, 当煮糖蒸发的糖液浓度达到 78% 时, 添加 75 mL 晶种, 继续煮糖结晶至 14 h 左右, 离心分离、流化床干燥。所得的无水葡萄糖产品的流动性最好。**结论** 该方法不仅解决了批次之间存在颗粒度差异、产品流动性差等问题, 同时还提高了产品的分离效能, 保证了干燥过程的顺利进行和批产品之间的均一性和稳定性。同时所涉及的产品流动性检测方法, 更方便员工掌握、操作, 有利于生产现场的调节与控制。

关键词: 无水葡萄糖; 流动性; 晶种; 正交试验

Research of boiled sugar crystallization in production of anhydrous glucose

Ji Xiao-Bing, Liu Jian-Xia, Guo Yu-Bo*

(Xiwang Group Co. Ltd., Binzhou 256209, China)

ABSTRACT: Objective To improve the degree of uniformity and liquidity of anhydrous glucose crystal products and to satisfy high-end customer's demand for product feeding and granularity. **Methods** Take the anhydrous glucose liquidity as an index and selects 100 mesh sieve anhydrous glucose as the seed crystal. The influencing factors of finished product's liquidity are determined by the single factor experiment, and the four-factor and three-level orthogonal experiment design. **Results** Add anhydrous glucose and anhydrous ethanol under the volume ratio of 1:1 in stainless steel ball mill, grinding for 4 h and take the suspension liquid as the boiling sugar crystallization seed. Under the condition of glucose content is 98.5%. When the concentration of glucose in the liquid reaches 78%, add 75 mL seed, then continue to boil sugar crystallization for about 14 h, centrifugal separation and fluidized bed drying. The liquidity of the anhydrous glucose product is the best. **Conclusion** It not only solves the granularity differences between batches and poor liquidity problems, but also improves the separation efficiency of products, thus ensures the drying process smoothly and the homogeneity and stability between batches. At the same time, liquidity detection method for the product is more convenient for staff control and operation, it is good for adjusting and controlling during manufacturing.

KEY WORDS: anhydrous glucose; liquidity; seed; orthogonal experiment design

*通讯作者: 郭玉波, 执业药师, 主要研究方向为原料药葡萄糖的生产与研究。E-mail: ykgyb@126.com

*Corresponding author: Guo Yu-Bo, Pharmacist, Xiwang Pharmaceutical Limited Company, Xiwang Science Park, Zouping County, Binzhou 256209, China. E-mail: ykgyb@126.com

1 引言

无水葡萄糖是一水葡萄糖的升级替代品, 并做为咖啡、巧克力等高端食品的添加剂, 是在一水葡萄糖的基础上, 通过煮糖结晶而得, 现已广泛应用于食品行业^[1]。而煮糖结晶是一水葡萄糖向无水葡萄糖转换的关键工序, 在结晶过程中, 也将影响到最终产品的颗粒度。颗粒材料的流动特性, 对于防止发生粉料堵塞、控制颗粒成分的均匀性和一致性都具有至关重要意义。

目前, 工业上多采用双酶法生产无水葡萄糖: 以淀粉乳为原料, 经液化、糖化、除渣等处理得到一水葡萄糖。一水葡萄糖再经过溶解、脱色、过滤、离子交换、蒸发结晶、干燥等工序得到无水葡萄糖^[2-6]。随着生产的发展, 对无水葡萄糖的产品品质要求越来越高, 除了必须满足药典所要求的检测项目外, 还扩展到对成品的白度、过滤速度、颗粒度等多项检测要求^[7-8]。无水葡萄糖煮糖结晶生产使用的晶种的制备、添加量及添加时机等问题, 是制约产品质量、控制最终产品颗粒度的关键问题所在。

由于无水葡萄糖的特殊用途, 产品的晶体大小将影响液体饮料产品生产的溶解速度。另外, 我国药典^[9](2010 版二部增补本)规定无水葡萄糖可用于制备葡萄糖粉剂, 则产品的流动性将会对分包装的计量控制和均匀性带来较大影响, 分装后的外观直接面对消费者, 对于产品的竞争带来新的挑战。为此, 本文对影响最终产品颗粒度的因素开展试验研究, 以最终产品的颗粒度为指标, 通过正交试验设计, 优化了煮糖控制参数, 使最终所得的无水葡萄糖的颗粒度, 经 100 目筛筛分, 所得筛上物占 85%, 且所有筛上物均能通过 60 目筛。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

真空煮糖锅 35 m³ (石家庄乐开糖醇技术有限公司)

分样筛 100 目(郑州南北仪器设备有限公司)

球体磨 0.55 kW(石家庄乐开糖醇技术有限公司)

液相色谱 1515 泵、2410 示差检测器(美国沃特斯有限公司)

流动性测定仪 60 mL(公司质量部自制)

无水葡萄糖 (西王药业有限公司)

无水乙醇 AR 纯度 99.9% (天津科密欧化学试剂有限公司)

2.2 方法

2.2.1 样品流动性测定

称取 100 g 生产所得无水葡萄糖成品, 用三角架固定 60 mL 玻璃漏斗, 使漏斗口的下端离固定架所在高度为 15 cm。然后将称取的无水葡萄糖, 均匀从漏斗中流出, 然后用直尺测量无水葡萄糖在下落过程中形成圆的直径, 单位用 mm 表示。以此作为考察无水葡萄糖流动性的参数。

2.2.2 试验方法

选取检测合格的无水葡萄糖, 用 100 目试验筛进行筛分, 取筛上物 500 g 倒入球体磨, 然后加入无水乙醇 200 mL, 密封后, 在球体磨中研磨 4 h, 以最终研磨所得的悬浊液作为晶种。将精制所得糖液注入煮糖锅中, 并通过液相色谱监控糖液的纯度, 当煮糖蒸发使糖液达到一定浓度后, 通过煮糖锅的负压作用, 添加制得的晶种, 边加糖液边煮糖蒸发, 控制煮糖的时间, 以获得所需的无水葡萄糖的颗粒度。

影响结晶的主要因素为糖液的过饱和度和晶种的添加量, 而糖液的纯度、浓度均为影响糖液过饱和度的关键参数。因在煮糖过程中, 可以增加一部分水, 来溶解煮糖过程中形成的微晶, 以提高最终产品颗粒度的均匀程度。为此选取了添加晶种时的浓度、晶种的添加量、糖液的纯度、煮糖蒸发时间四个工艺参数, 考察其影响程度范围, 然后通过正交试验设计, 确定无水葡萄糖煮糖结晶^[11]的最佳工艺。

3 结果与分析

3.1 添加晶种时的糖液浓度对成品流出的影响

在晶种添加量 75 mL、糖液纯度 98.5%、煮糖时间 12 h, 不同糖液浓度下的条件下, 所得成品的结果如表 1。

从表 1 可以看出, 随着糖液浓度的提高, 成品流出直径先增加后减小, 在 78% 时达到最大值为 71 mm。分析其原因为, 在其他条件不变的情况下, 糖液的浓度越高, 其过饱和度越高, 当到达一定浓度时, 晶体成长最稳定, 而过高时, 反而容易产生伪晶, 从而影响产品的流动性。

表 1 添加晶种时的糖液浓度对成品的影响
Table 1 Effect of sugar solution concentration at the adding time of seed to finished product

糖液浓度, %	76	78	80
成品流出直径, mm	50	71	65

3.2 添加晶种量对成品的影响

在糖液浓度 78%、糖液纯度 98.5%、煮糖时间 12 h 的条件下, 加入不同体积的晶种, 所得成品的结果如表 2。

表 2 添加晶种量对成品的影响
Table 2 The influence of adding amount of seed to finished product

添加晶种量, mL	50	75	100
成品流出直径, mm	68	60	49

从表 2 可以看出, 在一定条件下, 加入的晶种越多, 形成晶核越多, 在过饱和度一定的情况下, 晶体生长形成竞争, 使煮糖结晶所得晶体不均匀, 从而影响产品的流动性。

3.3 糖液的纯度对成品的影响

在糖液浓度 78%、晶种添加量 75 mL、煮糖时间 12 h 的条件下, 在不同糖液纯度下, 所得成品的结果如表 3。

表 3 糖液的纯度对成品的影响
Table 3 The influence of the purity of sugar solution to the finished product

糖液的纯度, %	98.0	98.5	99.0
成品流出直径, mm	65	70	69

从表 2-3 可以看出, 在一定条件下, 纯度越高越有利于晶体的成长, 但纯度过高时, 溶液的过饱和度就会增大, 晶体成长加快, 容易产生伪晶, 从而影响产品的流动性。

3.4 煮糖时间对成品的影响

在糖液浓度 78%、糖液的纯度 98.5%、晶种添加量 75 mL、不同的煮糖时间下, 所得成品的结果如表 4。

表 4 煮糖时间对成品的影响
Table 4 Boil sugar time impact on finished product

煮糖的时间, h	10	12	14
成品流出直径, mm	60	68	76

从表 2-4 可以看出, 在一定条件下, 煮糖时间越长, 晶体就越容易受到优化, 在水煮过程阶段, 过程中的伪晶、微晶会得到溶解, 晶体越均匀, 产品的流动性越好。

3.5 正交试验

通过初步研究发现, 糖液的纯度、晶种添加量、添加晶种时的糖液浓度及煮糖蒸发时间会直接影响晶体的生长, 最终影响无水葡萄糖成品晶体分布的均匀度, 还会影响分离工段及流化床工段的生产稳定性, 本文根据单因素试验结果, 考察糖液的纯度、晶种的添加量、添加晶种时的糖液浓度、煮糖蒸发时间这四个因素对成品流动性的影响, 通过正交实验确定最佳工艺条件^[12-15], 选择 $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平表, 见表 5, 正交实验结果, 见表 6。

利用 SPSS 19.0 对正交试验结果进行方差分析, 结果见表 7。可以看出, 四个指标成分对产品的流动性均有影响, 但其影响程度有较大差异, 影响因素大小依次为 $A > B > C > D$ 。对结果影响最大的是晶种的研磨时间, 最小的为煮糖蒸发时间。

由正交实验结果可以看出最佳生产工艺为 $A_2B_2C_2D_3$, 即将糖液纯度在 98.5%, 选用 75 mL 的晶种添加量, 在煮糖浓度达到 78% 时, 控制煮糖蒸发时间在 14 h 左右时的参数最适。在该操作参数下, 所得无水葡萄糖的流动性最好, 产品的颗粒度均匀。

4 讨论

产品的流动性与产品流出形成的直径成正比,

表 5 正交实验因素水平表 $L_9(3^4)$
Table 5 Orthogonal experimental factor table $L_9(3^4)$

Level	添加晶种时的糖液浓度 (A)	晶种添加量 (B)	糖液的纯度 (C)	煮糖蒸发时间 (D)
1	76%	50	98.0%	10
2	78%	75	98.5%	12
3	80%	100	99.0%	14

表 6 正交实验结果表
Table 6 The results of orthogonal test

No.	因 素				产品流出 直径 (mm)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	42
2	1	2	2	2	50
3	1	3	3	3	45
4	2	1	2	3	72
5	2	2	3	1	76
6	2	3	1	2	68
7	3	1	3	2	56
8	3	2	1	3	58
9	3	3	2	1	55
均值 1	45.67	56.67	56.00	57.67	
均值 2	72.00	61.33	59.00	58.00	
均值 3	56.33	56.00	59.00	58.33	
极差	26.333	5.333	3.000	0.666	

表 7 正交试验结果方差分析表
Table 7 Variance analysis of orthogonal experiment

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值
A	1052.667	2	3.753	4.460
B	50.667	2	0.181	4.460
C	18.000	2	0.064	4.460
D	0.667	2	0.002	4.460
误差	1122.00	8		

为此以产品通过流动性测定仪, 流出形成的直径为参考值, 作为规模化生产现场控制方法, 更有利员工现场操作和掌握, 便于根据所得结果进行生产过程调节和控制。

煮糖结晶源于蔗糖的生产, 而国内无水葡萄糖生产起步晚, 煮糖参数的设定来源于丹麦 DSSE 公司, 而涉及煮糖参数除上述影响因素外, 还有煮糖温度、真空度、煮糖的步进速度等影响因素。其过程还会影响到产品的纯度、过滤速度, 还需要进一步研究。

5 结 论

无水葡萄糖生产过程中, 煮糖结晶是控制无水葡萄糖成品颗粒度和流动性的关键过程。优化煮糖条

件后, 不仅解决了批次之间存在的颗粒度差异、产品流动性差异等问题, 同时还提高了产品的分离效能, 保证了干燥过程的顺利进行和批产品之间的均一性和稳定性。同时所涉及的产品流动性检测方法, 更方便员工掌握、操作, 有利于生产现场的调节与控制。

参考文献

- [1] 董海洲, 王兆升. 玉米淀粉加工结晶葡萄糖研究综述[J]. 中国食物与营养, 2005, 09: 30-32.
Dong HZ, Wang ZS. Reviews the study on crystallization of glucose corn starch processing [J]. Food Nutr China, 2005, 09: 30-32.
- [2] 权伍荣, 张 健, 李 森. 结晶葡萄糖的生产工艺、用途及其发展前景[J]. 延边大学农学学报, 2004, 26(4): 313-318.
Quan WR, Zhang J, Li S. The crystallization of glucose production process, application and development prospect [J]. J Agr Sci Yanbian Univ, 2004, 26(4): 313-318.
- [3] 张从钊, 葛晓辉. 几种无水葡萄糖生产工艺的比较[J]. 淀粉与淀粉糖, 1998, (2): 26-28.
Zhang CZ, Ge XH. Several kinds of anhydrous glucose production process [J]. Starch and starch sugar, 1998, (2): 26-28.
- [4] 王兆升, 董海洲. 玉米淀粉制备结晶葡萄糖中糖化影响因素的研究[J]. 农产品加工(学刊), 2006, 02: 07-10.
Wang ZS, Dong HZ. Corn starch saccharification influence factors in the preparation of crystalline glucose [J]. Acad Periodical Farm Prod Proces, 2006, 02: 07-10.
- [5] 李平凡, 邱玉美, 吴海峰. 双酶法生产葡萄糖工艺优化研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(3): 262-264.
Li PF, Qiu YM, Wu HF. Optimization of Glucose Production by Two Enzymes [J]. Mod Food Sci Technol, 2008, 24(3): 262-264.
- [6] 王辉, 刘剑侠, 程平, 等. 医用无水葡萄糖生产中的原料脱色技术研究[J]. 山东科学, 2011, 24(4): 50-51+68.
Wang H, Liu JX, Cheng P, et al. A raw material decoloring in the production of medical anhydrous Glucose [J]. Shandong Sci, 2011, 24 (4): 50-51+68.
- [7] 刘辉. 影响无水葡萄糖滤速的因素[J]. 淀粉与淀粉糖, 2008, (1): 28-29.
Liu H. The influencing factors of anhydrous glucose filter element [J]. Starch and starch sugar, 2008, (1): 28-29.
- [8] 马凯歌, 王逸潇, 刘雨霄. 葡萄糖提高滤速的工艺改进[J]. 淀粉与淀粉糖, 2003, (3): 46-47.
Ma KG, Wang YX, Liu YX. Improving glucose the technology of the filter [J]. Starch and starch Sugar, 2003, (3): 46-47.

- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典第二增补本[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2013, 9: 369-370.
Chinese Pharmacopeia Commission. CHP the second an expanded [M]. Beijing: The Medicine Science and Technology Press of China, 2013, 9: 369-370.
- [10] 董玉秀, 宋珍鹏, 崔素娟. 对休止角测定方法的讨论[J]. 中国医科大学学报, 2008, 39(4): 317-320.
Dong YX, Song ZP, Cui SJ. Perspectives on the measurement of angle of repose [J]. J China Pharm Univ, 2008, 39(4): 317-320.
- [11] 杨洁. 煮糖结晶过程的最优控制[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
Yang Jie. Boil sugar crystallization process of optimal control [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [12] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Li YY, Hu CR. Experimental design and data processing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [13] 朱红兵, 席凯强. SPSS 17.0 中的正交试验设计与数据分析[J]. 首都体育学院学报, 2013, 25(3): 283-288.
Zhu HB, Xi KQ. The orthogonal experimental desinin SPSS17.0 and data analysis[J]. J Capital Univ Phy Edu Sports, 2013, 25(3): 283-288.
- [14] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇炜. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9): 52-55.
Liu RJ, Zhang YW, Wen CW. Study on the design and analysis methods of orthogonal experiment [J]. Exper Techno Mangement, 2010, 27(9): 52-55.
- [15] 邓勃. 分析测试数据的统计处理方法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995.
Deng B. Analysis of test data processing method of statistics [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1995.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



吉小兵, 高级工程师, 主要研究方向为淀粉与淀粉糖的生产与加工。
E-mail: ykgyb@126.com



郭玉波, 执业药师, 主要研究方向为原料药葡萄糖的生产与研究。
E-mail: ykgyb@126.com