

文章编号:1007-6492(1999)04-0050-03

固定化酶反应器制备新型烟草保润剂的研究

黄 强¹, 李 楠², 蒋元力¹

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省烟草公司商邱卷烟厂, 河南 商邱 476000)

摘 要:通过对苹果及其皮渣进行预处理、水解、脱酯转化、脱色、浓缩、干燥等系列处理工艺, 获得高纯度果胶。采用先进的固定化酶反应技术, 利用 α -淀粉酶的催化作用, 对所得果胶进行低酯化处理; 对水解产品与底物进行超滤分离, 最终获得高纯度、低酯化度的D-吡喃半乳糖醛酸。该产品在烟草保润方面具有一定的实用价值。

关键词:固定化酶反应器; 保润剂; D-吡喃半乳糖醛酸

中图分类号: Q 814.3

文献标识码: A

我国是烟草消费大国, 同时也是烟草生产大国。当前烟草工业中常用的保润剂为丙二醇、甘油、二甘醇等有机化合物。随着社会的发展和变化, 人们对天然物质越来越重视。据报道, 国外已经开始开发一些纯天然的、性能优良的新型保润剂, 并开始用于烟草工业。国内尚属空白, 有待开发。从苹果皮渣中经过水解, 采用萃取、酶催化脱酯、脱色、浓缩、干燥等一系列处理可以获得果胶类低酯化度D-吡喃半乳糖醛酸^[1-3]——天然“绿色”保润剂, 酶催化技术是当前的生化工程技术^[4-5]。另外该保润剂还可在一定程度上降低CO与尼古丁的含量, 明显改善烟草的干燥状况, 提高卷烟生产等级, 因此本课题的研究具有重要的学术理论意义和工程实用价值。

1 实验部分

原料:工业酒精(郑州化工厂), 95%(质量分数); 丙酮(郑州特种试剂厂), 分析纯; α -淀粉酶(无锡酶制剂厂); 果胶酶(郑州金水远天酶制剂厂); 半乳糖醛酸; 吡啶; 盐酸; 硫酸; 氨水等。

器材:三口瓶, 冷凝管, 恒温槽, 温度计, 托盘天平, 干燥箱, 粘度计, 榨汁机, 紫外灯, 分光光度计等。

1.2 实验步骤

(1) 预处理: 将1000~1500 ml水加热至50~60℃, 水洗苹果皮渣100 g, 并保持2 h, 过滤弃去

水。

(2) 酸液萃取: 将上述皮渣加500 ml水后, 得到稀浆状物质, 用质量分数为98%的浓硫酸调节pH至2~2.5, 然后将液体加热至80℃, 搅拌45 min。

(3) 分离: 将上述水解后的提取液体, 通过加压、过滤得到滤液, 弃去滤渣。然后在搅拌条件下用1:1的氨水调节pH至3.5~4, 静置2 h, 待滤液中悬浮物充分沉淀后, 除去下层沉淀物, 取上层清液在60℃, 一个大气压下, 采用超滤膜经3 h分离浓缩得到果胶液体。

(4) 酶催化脱酯化反应: 将上述提取液用酸调其pH=3.5, 然后通入自制的固定化酶反应器中, 在不同温度、不同流量和不同填料高度下, 测定其反应效果及结果。

(5) 将步骤(4)得到的产物经活性炭脱色, 浓缩、干燥, 即得产品。

1.3 酶的固定化

固定化酶反应器能够提高酶的催化能力, 防止其流失。目前, 酶的固定化主要有以下4种方法: 凝胶包埋法、物理吸附法、离子结合法与螯合或金属结合法。本实验采用物理吸附法, 其方法是将载体加到酶溶液中搅拌混合, 同时将其置于水浴上连续振动, 使酶均匀吸附在载体上。即将20 g的 α -淀粉酶溶解于水中(与活性炭同体积), 称取60 g经干燥的活性炭, 倒入酶的水溶液中, 充

收稿日期: 1999-09-06; 修订日期: 1999-10-09

基金项目: 河南省科技攻关项目(991120214)

作者简介: 黄 强(1965-), 男, 山东省邹县人, 郑州工业大学讲师, 主要从事有机合成及分析方面的研究。

分搅拌,使活性炭充分吸收,即得酶催化剂。

1.4 固定化酶反应器

本实验采用效率较高的连续型填充床式反应器,其主要特点:(1) 反应过程中,反应物和产物连续进入和连续流出;(2) 系统达到稳定后,反应器中没有物料的积累;(3) 温度、压力、浓度等参数在反应器内操作稳定后不随时间而变化。

1.4.1 固定化酶反应器的制作

自制一带有夹层的直管反应器,夹套中通过循环水,用于控制反应温度。内管直径为1.2 cm,长140 cm,加入酶催化剂。

1.4.2 实验参数定义

反应器空时(停留时间)

$$\tau = V_R / F, \quad (1)$$

式中: V_R 为反应器容积; F 为通入反应器的液体流量。

产品的转化率为

$$x = (S_1 - S_2) / S_1, \quad (2)$$

式中: S_1 、 S_2 分别为进、出口处的底物浓度。

产品的生产率为

$$\rho_r = x \cdot S_1 / \tau, \quad (3)$$

式中: ρ_r 为单位时间、单位反应器体积内所产生的产物量。

1.5 分析方法^[6]

产品的分析方法为通常使用的咪唑比色法。

1.5.1 工作曲线制作

精确称取标准半乳糖醛酸,配制成浓度分别为10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液,并分别取其2 ml加入12 ml浓硫酸中,在沸水中浴热10 min,降至室温,然后分别加入1 ml 10.15% (质量分数)的咪唑乙醇溶液,10~20 min后,用分光光度计于530 nm处及30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下测其吸光度,用蒸馏水作参比,绘制工作曲线。

1.5.2 产品含量的测定

取本次实验产品——低甲氧基果胶类物质0.05 g(精确至0.0001 g),分3次分别用无水乙醇30 ml充分洗涤,过滤至无糖份。将浓度为0.05 mol/l的HCl 30 ml加热至沸,洗涤器皿上的沉淀物,将其完全转移至锥形瓶中,摇匀,接上回流管在沸水中回流1 h,冷却至室温,移至1000 ml容量瓶中,用蒸馏水稀至最高刻度。然后取其2 ml按1.5.1中的方法测定其吸光度,由工作曲线可直接查得半乳糖醛酸的浓度,则可算出产品含量=半乳糖醛酸质量/样品质量/5。

2 结果及讨论

影响本实验的最终产品的因素很多,例如脱色条件^[7]、萃取条件等,本文仅对酶催化脱酯化反应过程中的影响因素进行讨论。

2.1 流量对转化率及生产率的影响

在一定温度(35 $^{\circ}\text{C}$)下改变流量,测定不同流量下的转化率及生产率,见图1、图2。

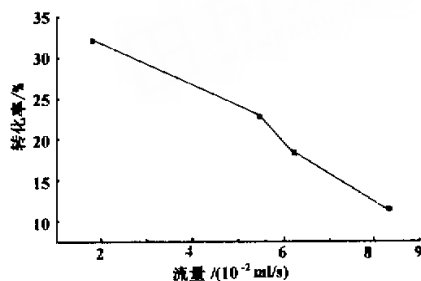


图1 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,流量对转化率的影响

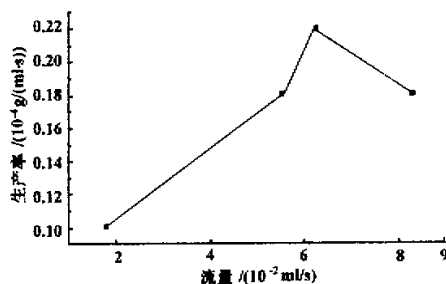


图2 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,流量对生产率的影响

由图1,2可以看出,随着流量的增大,转化率降低,生产率逐渐升高,但当流量升高到一定程度,生产率反而会下降,所以流量应当基本控制在0.06 ml/s左右比较合适。

2.2 温度对转化率及生产率的影响

确定一定流量(0.091 ml/s),改变温度,测定不同温度下的转化率和生产率,见图3、图4。由此可知,当流量一定时,随温度的升高,转化率增大,生产率同样有所提高,但由于温度过高时,将会对酶的活性造成损害,转化率和生产率会下降,故温度亦不可超过一定限度,适宜温度为45 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 不同条件下反应器填料高度的测定

在酶的负载率相同及不同的温度与流量的情况下,对其反应器中填料的合适高度进行了测定,即在温度一定、流量一定时,填料高度增加至转化率不再升高时的高度,其结果见表1。

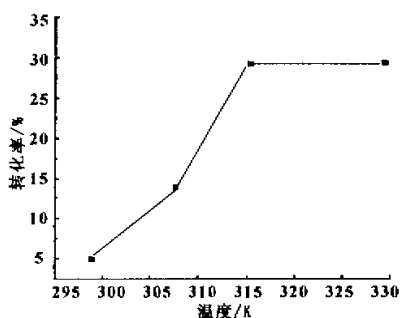


图3 流量为 0.091 ml/s 时,温度对转化率的影响

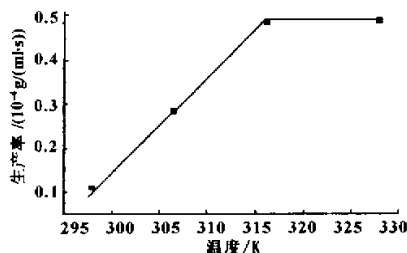


图4 流量为 0.091 ml/s 时,温度对生产率的影响

表1 反应器填料高度值 cm

流量/(10 ⁻² ml/s)	温度/℃			
	25	35	45	55
1.82	0.70	0.55	0.45	0.75
4.35	0.85	0.65	0.60	0.90
6.25	0.90	0.8	0.75	1.10
8.33	1.05	0.9	0.85	1.10

3 结论

(1) 随着流量的增大,转化率降低,生产率逐渐升高,但当流量升高到一定程度,生产率反而会下降,所以流量应当大致控制在 0.06 ml/s 左右。

(2) 当流量一定时,转化率随温度的升高而增大,生产率同样有所提高。但由于温度过高时,将会对酶的活性造成损害,故温度亦不可超过一定限度(75 ℃)。

(3) 实验得出酶催化脱酯化反应最佳条件为:流量 0.06 ml/s;温度 45 ℃;柱高 0.8 cm;等温区 0.76 cm;反应器空速 $\tau = 265$ s;转化率 $x = 2.6\%$;生产率 $\rho_r = 4.7 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{ml} \cdot \text{s})$ 。

参考文献:

- [1] 于世亚.果胶——新型的食品添加剂[J].甘肃化工,1989(2):10-13.
- [2] 杨因平.从果皮提取果胶[J].化学世界,1998(4):185-186.
- [3] 王正祥.甜菜渣的应用开发研究[J].山东化工,1990(1):20-23.
- [4] 张树政.酶制剂工业[M].北京:科学出版社,1989.
- [5] 姜锡瑞.酶制剂应用技术[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
- [6] 蒋萍初.果胶含量的测定[J].化学世界,1988(2):72-74.
- [7] 陈改荣.胡萝卜果胶脱色条件的研究[J].河南化工,1996(9):17-18.

Study on the Preparation of New Type of Tobacco Humectants by Immobilized Enzyme Reactor

HUANG Qiang¹, LI Nan², JIANG Yuan-li¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Shangqiu Cigarette Factory, Henan Tobacco Company, Shangqiu 476000, China)

Abstract: After treating with apple slag by pretreatment, hydrolysis, deesterification, decolor, concentration and dry, some highly pure pectin are obtained. By using an immobilized enzyme reactor, this pectin is lowly esterified with the catalysis of α -amylase. Then ultrafiltering the products with the substrate, the final product——D-pyranil-galacturonic acid are obtained. This product is valuable for the cigarettes as a humectant.

Key words: immobilized enzyme reactor; humectant; D-pyranilgalacturonic