

在黄色素中间，色调上不足鲜艳而富光泽了。

由梔子果制得黄色素在日本、美国等许多国家的食品领域内广泛地应用着。在我国也同样被广泛使用。日本对这种色素研究得比较多，但原料是从我国台湾进口。美国等其它国家研

究得比较少。而我国资源丰富，不仅可以生产出黄色素、绿色素、兰色素……，还可以生产出其它许多有商品价值的天然色素，造福于人类。

葡萄糖酸亚铁的合成研究

黑龙江大学 尹昭岭 张世平 张启丰

摘 要

葡萄糖酸亚铁是FAO/WHO评价并建议使用的亚铁元素食品强化剂新品种。合成反应是在一专门设计的反应器中进行，不用氮气保护而能有效地防止亚铁氧化，对于常规反应方法的改进大大简化了操作。

一、亚铁在生命活动中的作用

亚铁是人体内极重要的微量元素，总含量约3000~4000mg，其中1/3与卟吩环络合构成血卟啉，作为人体的能量转换器存在于红血球及肌肉的肌红蛋白中，另1/3作为贮藏铁以多种形式存在于肝、脾中，以备骨髓造血时需要。此外，还有微量亚铁存在于体内多种酶中，构成酶的活性因子。

亚铁在人体内的代谢平衡示于图1^[1]。

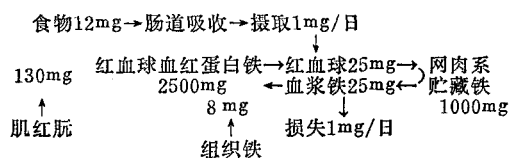


图1 人体内亚铁代谢平衡

人体对亚铁的日需摄取量和排泄量列于表1^[1]。正在生长发育阶段的儿童和青少年需要摄取量大于这个数，例如12~19岁男女青少年每日需补充12mg。缺铁，则造血不足，导致机体衰竭，此外还会使以亚铁作为活性因子的酶失去活性，引起舌炎、口角炎、咽喉病以及胃粘膜、指甲、毛发等表面组织病变。日摄取量超过900mg则中毒。

亚铁的补充依赖于从日常食物中摄取。各

表1 人体对亚铁的摄取和排泄(mg)

摄取量	粪中排泄	尿中排泄	汗腺排泄	皮肤细胞
11	7.4	0.034	0.26	0.30

类主要食品中亚铁的含量列于表2。^[2,4]

表2 主要食品中亚铁含量(mg/100g)

食 品	含 量	食 品	含 量	食 品	含 量
牛 肉	3.4	牡 蛎	5.1	大 豆	6.9
羊 肉	4.0	藻 类	17	豆 腐	1.0
猪 肉	1.2	卷心菜	0.32	西 瓜	0.51
鸡	0.91	莴 苣	0.51	草 莓	0.56
蛋 黄	5.5	菠 菜	3.7	葡 萄	0.47
蛋 清	0.053	豇 豆	3.0	香 蕉	0.63
牛 奶	0.097	洋 葱	0.92	苹 果	0.11
酸乳酪	0.13	胡 萝 卜	1.1	桔 子	0.28
鲑 鱼	2.0	罗 卜	0.52	梨	0.10
沙丁鱼	2.1	黄 瓜	0.52	糙 米	1.2
虾	0.77	西红柿	0.34	精 米	0.27
青 蛤	11	马铃薯	0.90	小 麦	5.7

食品中亚铁含量以海藻、贝类最丰富，牛羊肉、鱼、谷类也较高，蔬菜和水果中很低。鱼、肉、贝类多是冷冻贮藏和运输，食用时亚铁随解冻水流失约35%。谷类在加工过程中随着胚芽的除去亚铁损失20%以上。蔬菜在食用加工中亚铁损失也相当严重。牛奶中亚铁含量很低，若加工成奶粉则所剩无几了。因此，人们从日常食物中摄取的亚铁量低于实际需要，特别是靠调制奶粉等母乳代用品喂养的婴幼儿摄取量更不足。在食品中添加亚铁元素强化剂来补充人体内亚铁元素的缺乏是必要

的, 尤其是对于孕妇和小儿。

作为补铁剂, 长期以来使用的是硫酸亚铁, 但因其毒性大, 长期使用危害健康。醋酸亚铁、草酸亚铁、柠檬酸亚铁、富马酸亚铁、乳酸亚铁等有机盐也被使用过, 但都有难吸收、副作用大、气味不佳等缺点。联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO) 食品添加剂

专家委员会(JECFA)评价了葡萄糖酸亚铁, 其毒性和副作用都很低, 是一种“有用性、安全性、必要性”补铁剂^[4]。其毒理实验结果列于表3^[5]。现在欧、美、日本等国家已把葡萄糖酸亚铁规定为允许使用的亚铁元素食品强化剂, 并作为缺铁症的治疗药物。其规格规定于表4^[3,5]。

表3 葡萄糖酸亚铁毒理实验

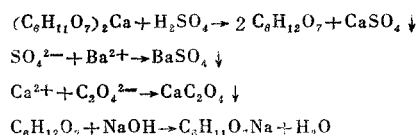
实 验 项 目	实验动物	实 验 方 法 和 结 果	报 告 者
C ¹⁴ 标记代谢率	小 鼠	投后5小时, 呼出气、尿、消化道内容物加粪, 计61.6%	Tharant
LD ₅₀	小 鼠	径口, 3950mg/kg	Weaver
短期实验	大 鼠	400mg/kg, 14天, 不影响基础代谢。	Berla and Gyori
亚慢性实验	大 鼠	10000 PPM (约500mg/kg) 26周, 主要脏器无病变。	Harper and Gannt
长期实验	大白鼠	饲料中加0.4% (葡萄糖酸内酯) 29个月, 无病理变化。	Van Logten
致畸实验	大 鼠	最高剂量695mg/kg, 无畸形和胚胎毒性。	Food and Drug Res Labs Inc
致突变		Saccharomyces Cerevisiae D ₁ 无致突变性。	Litton Bionties Inc

表4 葡萄糖酸亚铁规格

名称: Ferrous Gluconate $\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{O} & \\ & & & & & & \\ \text{结构: } & (\text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O})_2\text{Fe} \cdot \text{O} \sim 2\text{H}_2\text{O} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & & \end{array}$ 性状: 灰黄绿色粉末, 水溶液呈橄榄绿色。 熔点: >164°C (分解) 含量: 95%以上	干失重: 10%以下 (105°C, 4小时) 还原糖: 1%以下 F ⁺⁺ : 2%以下 砷: 4μg/g以下 (以As ₂ O ₃ 计) 重金属: 10μg/g以下 (以Pb计)
---	--

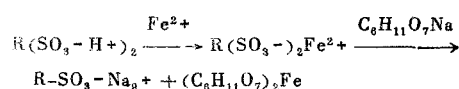
二、葡萄糖酸亚铁合成方法概述

离子交换法: 这是早期文献报导的方法^[7]。葡萄糖酸钙经硫酸处理转变为葡萄糖酸, 溶解的硫酸钙分别用氢氧化钡和草酸除去, 残留的钙离子和硫酸根离子再用离子交换树脂除掉便得到高纯葡萄糖酸, 再与氢氧化钠作用转变为葡萄糖酸钠。



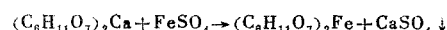
再将硫酸亚铁溶液通过阳离子交换树脂柱使Fe²⁺留在柱上, 然后用葡萄糖酸钠进行交换, 即转变为葡萄糖酸亚铁。操作须在氮气保护下

进行。



这个方法在制备葡萄糖酸时为除去硫酸根引入钡离子, 残留在产品中的钡对人有致命危害, 必须采用除钡操作。此外用离子交换法把葡萄糖酸钠转变为葡萄糖酸亚铁的收率和生产能力都很低, 经我们实验收率仅20~21%, 不适于工业生产。

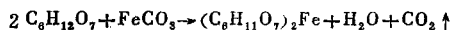
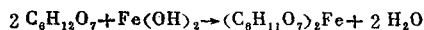
直接法: 葡萄糖酸钙与硫酸亚铁直接反应即生成葡萄糖酸亚铁:



反应须在少量还原铁粉存在下较高温度长时间搅拌(90°C下经10小时完成)。收率达97.8%,

但残留的硫酸钙量过高,无法除去。

酸法:由葡萄糖酸与氢氧化亚铁或碳酸亚铁反应制取葡萄糖酸亚铁是易为人们所想到的。



这个方法较之离子交换法操作简单,收率高,适于工业生产;较之直接法产品纯度高,

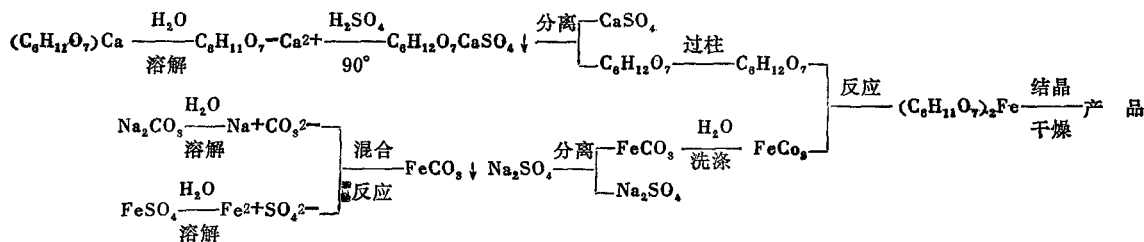
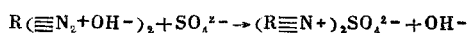
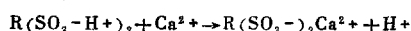
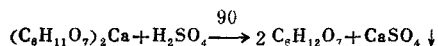


图2 葡萄糖酸亚铁合成路线

(一)合成

葡萄糖酸的制备 采用与离子交换法相同的原理,即由葡萄糖酸钙与硫酸反应制取葡萄糖酸,但在方法上做了重要改进。硫酸钙的溶解度随温度升高而降低,例如 0.176°C , $0.067^{100^\circ\text{C}}$,采用尽可能高的浓度于 90°C 反应,可使硫酸钙的溶解度最大限度地降低,绝大部分结晶析出,残留的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 经离子交换树脂即可除去,获得较纯葡萄糖酸。这既简化了操作,又避免引入钡离子。反应如下:



制备的葡萄糖酸浓度决定了后期产品葡萄糖酸亚铁的浓度,它关系到产品的结晶速度和第一次结晶收率。根据我们的实验,35%的葡萄糖酸正好使葡萄糖酸亚铁呈显最理想结晶浓度而不需浓缩,若浓度过低,需浓缩,既增加设备和能耗,又延长生产周期,而浓度再高,生成的葡萄糖酸亚铁在反应器中就结晶析出,阻碍搅拌,反应难以进行到底,且移出困难。为此,将葡萄糖酸钙在搅拌下加入等当量的1.2M硫酸溶液中,于 90°C 反应1小时,滤除析出的硫酸钙,再以每分钟相当树脂体积的流出量过柱。收率97%。

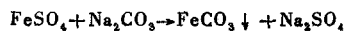
符合添加剂规格要求。其生产周期比上述两种方法都短。

三、酸法合成葡萄糖酸亚铁的研究

合成路线(见图2)由葡萄糖酸制备、氢氧化亚铁或碳酸亚铁制备及合成葡萄糖酸亚铁三步组成。

(一)合成

碳酸亚铁的制备 氢氧化亚铁和碳酸亚铁都能很好地与葡萄糖酸反应。但碳酸亚铁在其制备中及与葡萄糖酸反应都有二氧化碳放出,起到排氧隔绝空气作用,可以不用氮气保护,因此采用碳酸亚铁。它通过下述反应制备:



为减少亚铁氧化机会和简化操作,这步反应是将研细的固体硫酸亚铁加入碳酸钠溶液中搅拌,使硫酸亚铁在溶解过程中与碳酸钠作用。反应完后通过真空吸引转移到专门设计的抽滤反应器中,用淋洗法洗涤碳酸亚铁,并不使抽干,表面保留水层以隔绝空气,有效地防止氧化。这步收率98%。

葡萄糖酸亚铁的制备 将制得的葡萄糖酸定量地真空吸入抽滤反应器中,立刻与碳酸亚铁反应,放出的二氧化碳排除了反应器中的空气,开动搅拌反应30分钟即完成。反应如下:



将制备的葡萄糖酸亚铁溶液抽出,置于结晶槽中加入晶种放置结晶。约3~5小时结晶完成,用乙醇洗涤, 50°C 真空干燥即得成品,收率98%。

(二)产品的理化指标和毒理实验

本产品由黑龙江省测试中心和黑龙江大学化学系作了结构测定,与标准图谱相符;哈尔

滨医科大学共卫学院作了毒理实验,符合食品添加剂卫生指标。理化检验和毒理实验结果示于表5。

表5 葡萄糖酸亚铁理化检验和毒理实验结果

性 状:	灰黄绿色粉末,无味。
含 量:	97~102%
水不溶物:	澄清
干 失 重:	5.70~11.2%(105°C,4h)
Fe ³⁺ :	0.73~1.1%
砷 :	1.95~3.18ppm(以As ₂ O ₃ 计)
重 金 属:	7.50~8.75ppm(以Pb计)
还 原 糖:	0.79~0.94%
LD50(大鼠经口):	雌1780,2150mg/kg 雄1670,2150mg/kg 低毒
蓄积毒性	>5.3弱蓄积
小白鼠微核实验	阴性
致突变实验	无致突变性

(三)原料成本

以葡萄糖酸钙为基准,按葡萄糖酸收率97%,碳酸亚铁收率98%、葡萄糖酸亚铁收

率98%计,产品总收率为98%×97%=95.1%。以此计算原料成本为16.28元/kg。

参考文献

- [1]市川富夫,食品卫生研究,Vol.33, No.11,1078~81, 1983。
- [2]寺冈,森片,小林,荣养上食量,34, 221, 1981。
- [3]平山佳申,食品卫生研究,33, 9, 871~7, 1983。
- [4]神藏美枝子,现代化学, 8, 1983。
- [5]Food Chemicals Codex PP 318。
- [6]USP XX 320—1, 1980。
- [7]Paul Reznik-Koff and Walther, F. Goebel, J. Pharmacol. 59, 182~92, 1937。
- [8]Aust, J. Chem. 21(2), 2889~93, 1968。
- [9]Chao, Pharm. Assoc. 39, 16~20, 1950。
- [10]Zeiss, Otto, U. S. 36700(CI 2601439 R, CO 7, C), 19, Jun., 1970。
- [11]Zeiss, Otto, Ger. Offen. 2021149 (elcoteAG)k, 11, Nov., 1971。
- [12]Zeiss, Otto, A. G. M. H. (Chemische Fabrik) Fr. 2093282. (CI COTOC), 03, Mar., 1972。
- [13]Pharm. Ind. 44(3), 321~7, 1982。
- [14]Pharm. Ind. 44(3), 410~2, 1982。

多孔性载体为支持体的酵母细胞固定化方法的研究

无锡轻工业学院发酵工程系 金其荣 全文海 徐 云 华子安
无锡市啤酒厂 钱裕良 吴心南 丁建荣

一、前言

固定化微生物细胞技术是一项很有发展潜力的新技术,在啤酒工业中应用后,可以缩短发酵周期、降低能耗、增加产量、提高设备利用率。目前固定化细胞方法主要有包埋法、吸附法和交联法。其中研究最广泛的是包埋法,特别是采用海藻酸钙凝胶和角叉菜凝胶作为包埋剂^[1-5],这种方法简便易行,而且凝胶没有毒性,可以应用于啤酒、酿造等发酵工业。但是仅用包埋法制得的固定化细胞凝胶颗粒机械强度有限,而角叉菜价格又较高,限制了这一方法在啤酒工业生产中的应用。也有许多研究者研究了利用各种材料的吸附特性固定微生物细胞^[6-9],并应用于啤酒发酵工业中^[1,10]。

但是,仅用吸附法固定微生物,固定的菌体数目不多,发酵周期较长,发酵过程中细胞泄漏较大。因此,也限制了这一方法在啤酒工业上的应用。

也有人采用在凝胶中加入支持体,以加强凝胶颗粒的强度来克服仅用包埋法的不足^[11-13],如不锈钢垫圈、硅砂等。这样可以增加凝胶的强度,或使凝胶颗粒具有沉降性。如果这类支持体采用具有较强吸附能力的物质,例如棉布^[14]或多孔性载体^[15],那么,这种方法兼有包埋法和吸附法的特点,可称之为吸附——包埋法。采用这一方法制得的固定化细胞颗粒,克服了仅用包埋法或仅用吸附法的不足,具有独特的优点,可望在工业生产、特别是啤酒发酵行业中得到较为广泛的应用。