

顺序式模拟移动床色谱高效纯化 低聚异麦芽糖应用研究

Application on efficient purification of isomalttooligosaccharides by
sequential simulated moving bed chromatography

阮圣慧^{1,2,3}

郑喜群^{1,2,3}

刘晓兰⁴

李良玉^{2,3}

姜彩霞^{2,3}

RUAN Shenghui^{1,2,3} ZHENG Xiqun^{1,2,3} LIU Xiaolan⁴ LI Liangyu^{2,3} JIANG Caixia^{2,3}

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319; 3. 粮食副产物加工与利用教育部工程研究中心, 黑龙江 大庆 163319; 4. 齐齐哈尔大学食品与生物工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

(1. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 2. National Coarse Cereals Engineering Research Center, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 3. Engineering Research Center of Processing and Utilization of Grain By-products and Utilization of Ministry of Education, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 4. College of Food and Biological Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

摘要: [目的] 提高低聚糖行业的生产效率。 [方法] 以 50 型低聚异麦芽糖浆为原料, 利用顺序式模拟移动床色谱分离技术对其纯化。通过制备色谱单柱试验筛选出钾离子型树脂为合适的分离介质; 根据物料平衡原理和顺序式模拟移动床基本原理近似确定分离工艺的初始操作参数, 并对分离条件进行优化。 [结果] 最佳技术参数为: 料液折光率 60%、柱温 65 °C、进样量 455 mL、进水量 682 mL、进样流量 37.4 mL/min、进水流量 29.6 mL/min 以及总循环流量 364 mL/h, 在此条件下低聚异麦芽糖出口折光为 20.40%, 纯度达到 90.20%, 收率达到 85.50%。 [结论] 自主研制的顺序式模拟移动床色谱分离设备可用于高效纯化低聚异麦芽糖。

关键词: 顺序式模拟移动床; 色谱分离; 纯化; 低聚异麦芽糖

Abstract: [Objective] To improve the production efficiency of the oligosaccharide industry. [Methods] Isomalttooligosaccharides 50

syrup was used as the raw material, and purified by sequential simulated moving bed chromatography. Potassium ion resin was selected as the suitable separation medium by preparative chromatography single column experiment. Then, based on the principle of material balance and the basic principle of sequential simulated moving bed, the initial operating parameters of separation process were approximately established. Further the separation conditions were optimized. [Results] The best technical parameters were as follows: feed refraction was 60% and column temperature was 65 °C. At the same time quantity of flow in the entrance and eluent were 455 mL/h and 682 mL/h, respectively. The velocity of flow in the entrance and eluent were 37.4 mL/min and 29.6 mL/min, respectively. Besides, the circulating flow was kept within 364 mL/h. Finally, the outlet refraction of isomalttooligosaccharides was 20.40% with the purity of 90.20% and the yield of 85.50%. [Conclusion] The sequential simulated moving bed chromatographic separation equipment independently developed by the laboratory can efficiently purify isomalttooligosaccharides.

Keywords: sequential simulated moving bed; chromatographic separation; purification; isomalttooligosaccharides

基金项目: 黑龙江省“百千万”工程科技重大专项 (编号: 2019ZX06B02-1); 黑龙江八一农垦大学研究生创新科研项目 (编号: YJSCX2022-Y47)

作者简介: 阮圣慧, 女, 黑龙江八一农垦大学在读硕士研究生。

通信作者: 郑喜群 (1963—), 男, 黑龙江八一农垦大学教授, 博士。

E-mail: zhengxiqun@126.com

刘晓兰 (1962—), 女, 齐齐哈尔大学教授, 博士。

E-mail: liuxiaolan001@126.com

收稿日期: 2024-05-22 **改回日期:** 2024-07-01

低聚异麦芽糖 (isomalttooligosaccharides, IMOs) 作为一种不易被人体消化的葡萄糖基不规则连接的短链低聚糖^[1], 也是公认的具有益生元潜力并对健康有益的功能性食品成分, 因其在食品体系中稳定性高, 价格低, 容易

获得的优点而在众多低聚糖中受到人们高度关注^[2]。

目前,IMO 主要采用复合酶法生产^[3-4],而制备出的 IMO 产品中通常含有葡萄糖、麦芽糖及其他非功能性的低聚糖,降低了目标产物的纯度。因此,纯化对于功能性低聚糖的生产是至关重要的一个环节。传统的提纯低聚糖方法包括溶剂沉淀法、溶剂萃取法、活性炭吸附法和色谱法^[5-6]。而随着现代膜分离技术的发展,主要采用纳滤和超滤的方法对功能性低聚糖进行分离纯化^[7-9]。在将具有较高聚合度的低聚糖保留下来的同时可以除去产品中单糖和二糖^[10-11]。但传统的提纯低聚糖方法和现代的膜分离技术均未能运用到实际大规模的工业化生产中。

顺序式模拟移动床(sequential simulated moving bed, SSMB)作为一种现代化色谱分离技术^[12],可操作连续化,实现稳态、连续吸附分离,并提高产品的纯度。目前,中国已有采用 SSMB 技术纯化低聚糖的应用报道^[13-14],但采用 SSMB 技术纯化 IMO 的研究尚未见报道。研究拟采用自主研制的模拟移动色谱技术纯化 50 型 IMO,旨在探索 SSMB 高效纯化 IMO 的方法,以提高低聚糖行业的生产效率。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低聚异麦芽糖:50 型,山东百龙创园生物科技股份有限公司;

树脂:ZG106Ca²⁺、ZG106K⁺、ZG106H⁺ 型,淄博东大树脂有限公司;

乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司。

1.2 仪器与设备

顺序式模拟移动色谱分离设备:9L9Z-SSMB 型,黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心制造;

HPLC 色谱仪:1200 Series III 型,美国 Agilent 公司;

手持糖度计:WYT 型,成都豪创光电仪器有限公司;

电导率仪:DDS-11A 型,上海仪田精密仪器有限公司;

自动收集器:BSZ-160F 型,上海沪粤明科学仪器有限公司;

示差折光检测器:RID-10A 型,日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 树脂预处理与装填 先去除破损树脂,将 ZG106 Ca²⁺ 树脂、ZG106 K⁺ 树脂、ZG106 H⁺ 树脂各量取 200 mL 用 95% 乙醇浸泡 24 h,用去离子水冲洗至无醇味。采用液相色谱装柱机对 3 种阳离子型树脂进行树脂装填,装填后用去离子水持续冲洗,直至流出液的电导与去离子水一致,冲洗树脂期间色谱柱柱温不断升温至 65 ℃,树脂装填完成后备用。

1.3.2 树脂筛选及分离参数优化 先分别用 Ca²⁺、K⁺、H⁺ 阳离子对树脂进行改性,再在柱温为 65 ℃,料液折光

率 60%,进样量 10 mL,洗脱流量 1.5 mL/min 条件下测定 3 种树脂对低聚异麦芽糖的分离效果。筛选出最优分离用树脂,并对料液折光率、分离温度、进料量、洗脱流量等参数进行优化。

1.3.3 料液折光率测定 采用 WYA 阿贝折射仪^[15]。取两次测定的算术平均值报告其结果,即为样品的料液折光率。

1.3.4 纯度测定 根据文献^[15]。

1.3.5 功能性糖组分回收率计算 按式(1)计算回收率。

$$r = \frac{\rho_1 \times V_1 \times C_1}{\rho_0 \times V_0 \times C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

r ——功能性糖组分回收率,%;

C_1 ——分离后低聚异麦芽糖组分的总糖折光率,%;

C_0 ——原料液总糖的折光率,%;

ρ_1 ——分离后低聚异麦芽糖组分中低聚异麦芽糖的纯度,%;

ρ_0 ——原料液中低聚异麦芽糖纯度,%;

V_1 ——分离后低聚异麦芽糖组分溶液体积,mL;

V_0 ——原料液的体积,mL。

1.3.6 IMO 与杂糖分离度计算 按式(2)进行计算。

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_2 + W_1}, \quad (2)$$

式中:

R ——杂糖与低聚异麦芽糖的分离度;

t_2 ——杂糖的保留时间,min;

t_1 ——低聚异麦芽糖的保留时间,min;

W_1 ——低聚异麦芽糖色谱峰的宽度;

W_2 ——杂糖色谱峰的宽度。

1.3.7 制备色谱单因素试验

(1) 柱温对 IMO 与杂糖分离度的影响:用去离子水将制备色谱柱冲洗干净,料液折光率 60%,进样量 10 mL,洗脱流量 1.6 mL/min,以去离子水为解吸剂,分别在 35,45,55,65,75 ℃ 5 个水平进行试验,每 2 min 收集一个样品,采用高效液相色谱测定样品中 IMO 的纯度,以 IMO 与杂糖分离度为指标,绘制柱温对分离度的影响曲线,确定最佳的柱温。

(2) 料液折光率对分离度的影响:料液折光率水平分别为 30%,40%,50%,60%,70%,其余步骤同 1.3.7(1)。柱温则选取 1.3.7(1)试验后确定的最佳柱温,进行试验。

(3) 进样量对分离度的影响:进样量分别为 6,8,10,12,14 mL,其余步骤同 1.3.7(1)。柱温则选取 1.3.7(1)试验后确定的最佳柱温,进行试验。

(4) 洗脱流量对分离度的影响:洗脱流量分别为 1.2,1.4,1.6,1.8,2.0 mL/min,其余步骤同 1.3.7(1)。柱温则选取 1.3.7(1)试验后确定的最佳柱温,进行试验。

1.3.8 绘制洗脱曲线 按单因素试验确定的最佳条件进行制备色谱分离试验,根据试验结果绘制洗脱曲线图。

1.3.9 SSMB 分离纯化 IMOs 工艺研究 采用 SSMB-9Z9L 型模拟移动色谱分离设备(9 根色谱柱,35 mm×1 000 mm)选择 6 连柱模式进行分离试验。纯化过程分为 3 个关键阶段:全进全出(S1)、大循环(S2)和小循环(S3)。S1 阶段,执行全进全出操作,解吸剂 D(水)引入到 1 号柱顶部,其底部排出的液体混合物为 AD(含有杂糖成分)。同时,原料液从 4 号柱顶部进入体系,5 号柱底部流出液为目标产物 IMOs。S2 阶段,已经进入系统内的

物料仅在色谱柱内部进行循环。S3 阶段,水作为解吸剂从 1 号柱顶部进入系统,IMOs 组分则从 5 号柱底部流出。随后,系统会切换至第 2 个柱体,原料液的输入端和产出液的输出端均转移至下一个柱体,如此持续循环。通常 SSMB 色谱系统达到稳定工作状态,需要色谱柱连续切换 18 次,之后对各出料口收集到的流出液进行折光度测定以及 IMOs 纯度和收率的计算,以 IMOs 纯度和收率为指标,优化进样量、进水量、进样流量、进水流量及循环流量 5 个主要技术参数以达到最佳的纯化效果。低聚异麦芽糖分离工艺流程如图 1 所示。

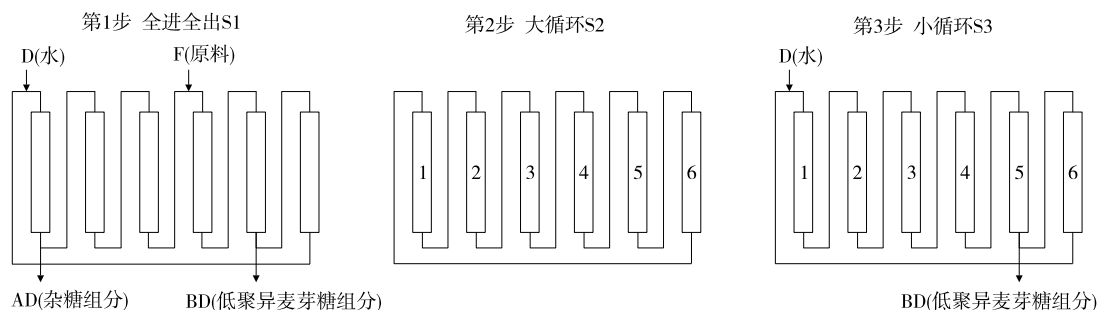


图 1 SSMB 工艺流程

Figure 1 Process flow of SSMB

1.4 数据处理

所有试验均进行 3 次平行测定,采用 2021 版 Origin 对树脂分离参数优化结果进行作图,字母不同表示差异显著($P < 0.05$),N 3000 色谱工作站处理 HPLC 数据结果,2016 版 Excle 软件制作洗脱曲线图。

2 结果与分析

2.1 IMOs 原料液组成分析

如图 2 所示,低聚异麦芽糖原料液中各物质出峰顺序依次为葡萄糖、麦芽糖、异麦芽糖、麦芽三糖、潘糖、异麦芽三糖。其中葡萄糖峰面积占比约为 40.40%,异麦芽糖占比约为 22.90%。如图 3 所示,按照出峰顺序依次为 IG₄₋₉、IG₃、IG₂ 和单糖,其中含量较高的组分为单糖(葡萄糖)峰面积占比约 38%,IG₂ 占比约 26%,之后分别为 IG₃ 和 IG₄₋₉。

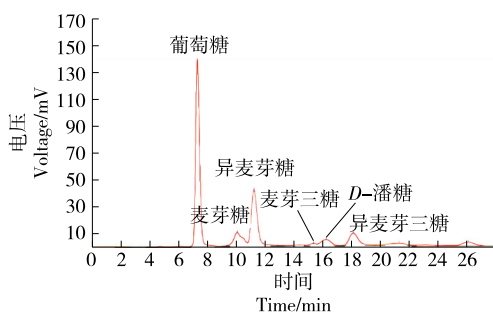


图 2 IMOs 氨基键合柱色谱图

Figure 2 IMOs amino bonding column chromatogram

2.2 树脂类型对 IMOs 原料液分离的影响

树脂类型对 IMOs 原料液的分离效率差异显著,主要取决于其具备的可交换基团性质以及树脂孔隙结构。强酸性离子交换树脂通过静电吸引力能牢固地吸附金属阳离子,进而形成多样化的离子交换树脂^[16],这些树脂能与糖分子的羟基产生配位作用。糖分的分离效率与所涉及的金属离子种类有直接联系,当配位化合物的稳定性增强时,糖分子在移动过程中会遭遇更大阻力,相反,不能形成稳定配位键或者形成弱键的糖分子则能快速通过分离柱。因此,树脂上固定的阳离子形态对 IMOs 与单糖、双糖的分离具有决定性作用。表 1 的数据比较了不同阳离子树脂处理 IMOs 原料液的效果,结果表明,K⁺型树脂的性能优于 Ca²⁺ 型和 H⁺ 型树脂。经过 K⁺ 型树脂

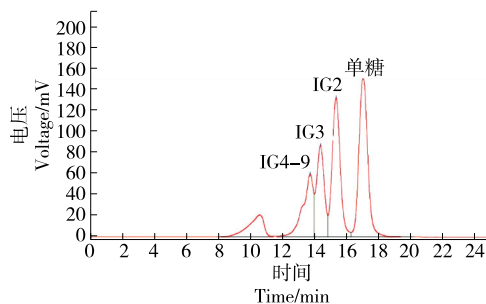


图 3 IMOs 钙型阳离子交换柱色谱图

Figure 3 IMOs calcium type cation exchange column chromatogram

表 1 IMO 原料液组分含量

Table 1 The raw material components of IMOs

树脂类型	葡萄糖	麦芽糖	异麦芽糖	麦芽三糖	潘糖	异麦芽三糖	四糖及以上
Ca ²⁺ 型树脂	6.21	11.36	13.95	2.93	10.26	7.52	47.77
K ⁺ 型树脂	3.10	8.96	18.17	3.25	11.25	9.54	45.73
H ⁺ 型树脂	8.05	9.94	11.21	3.96	7.75	5.97	53.12

分离后原料液中单糖(葡萄糖)和麦芽糖含量较低,同时 IMOs 中的功能性糖(异麦芽糖、潘糖、异麦芽三糖)总量达到 38.96%,高于另外两种树脂。因此,选择 K⁺ 型阳离子交换树脂分离 IMOs。

2.3 制备色谱评价试验

2.3.1 柱温对分离度的影响 如图 4 所示,柱温为 35~65 °C 时,随分离柱温的升高,分离度逐渐增大。这是因为随着分离柱温的提高,糖液分子的热运动速率加快,扩散速率也增加。同时,糖液的黏稠度和相对密度降低,使物料更容易穿过树脂层,有利于物料的分离。当分离柱温达到 65 °C 时,分离度达到最高值。然而,超过 65 °C 后,分离度急剧下降。这主要是由于温度过高导致吸附剂的绝对选择性降低所致^[17]。综合试验结果和实际情况,确定最佳的柱温为 65 °C。

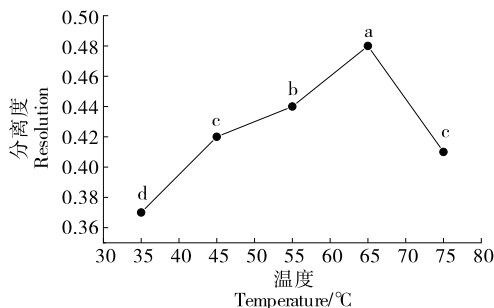


图 4 柱温对分离度的影响

Figure 4 Effects of column temperature on the separation

2.3.2 料液折光率对分离度的影响 如图 5 所示,初始阶段原进料液的折光率为 40%~70% 时,随着料液折光率的增加,K⁺ 型树脂的分离度逐渐减小。特别是当折光率高于 60% 时,分离度明显下降。这一现象的原因在于,随着折光率的提高,树脂中的水分比例相应减少,导致色谱柱承受的压力负担加重,从而影响了分离效率。树脂中水分比例的减少,降低了糖分子在树脂颗粒内部的扩散速度,同时也提高了糖溶液的黏稠度,从而限制了糖分子穿透树脂层的速度。此外,提高料液折光率还会相应增加通过树脂层的压力差,这些因素共同作用使得分离效率降低。虽然在料液折光率为 40% 时分离效果较好,但原料液的料液折光率较低,不适合工业实际生产应用。因此,考虑到实际应用的可行性,应适当增加料液折光率

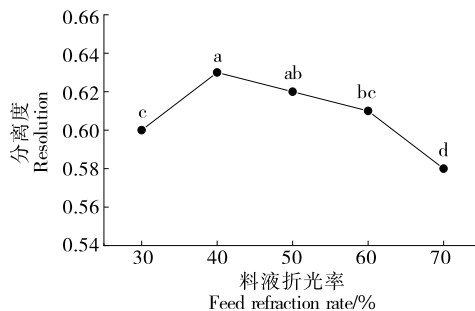


图 5 料液折光率对分离度的影响

Figure 5 Effects of feed refraction rate on the separation

以提高生产速率。一般来说,随着料液折光率的提高,K⁺ 型树脂的选择性也会提高。然而,随着进柱糖液折光率的进一步增加,竞争吸附的杂质也会增加。这会减弱糖液分子与树脂分子的亲和力,影响糖液分子被 K⁺ 型树脂吸附,从而降低 IMOs 的纯度。如果糖液折光率超过树脂的吸附极限,糖液将过早流出,导致回收率降低^[18]。综合考虑试验结果和实际情况,确定最佳的料液折光率为 60%。

2.3.3 进样量对分离度的影响 如图 6 所示,随着进样量的增加,IMOs 在 K⁺ 型树脂中的分离度呈逐渐增加的趋势,在进样量为 10 mL 时分离度达到最大值。然而,进一步增加分离柱中糖液的量,分离度并没有增大,甚至有所降低,这是因为当柱中的样品量越来越多时,K⁺ 型树脂对糖液的吸收容量已经接近饱和^[19],过多的糖液分子在树脂颗粒中无法再被吸附和洗脱,从而随着洗脱剂流出试验柱,导致分离度和总回收率呈下降趋势,在收集到

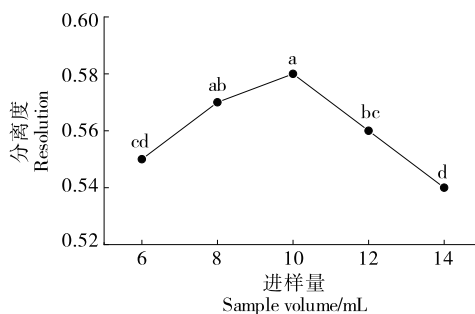


图 6 进样量对分离度的影响

Figure 6 Effects of charging rate on the separation

的最终产品中,IMO_s的含量也会有所减少。因此,最佳的进样量为 10 mL。

2.3.4 洗脱流量对分离度的影响 如图 7 所示,当洗脱流量提升到 1.2 mL/min 时能实现最佳的分离效果,树脂对 IMO_s的吸附得以充分展现,分离效果显著,洗脱性能最优。虽然较低的洗脱流量有利于 IMO_s的分离,但是洗脱流量的降低会延长洗脱时间,从而降低单位树脂的分离效率。在 1.4~1.6 mL/min 的流量范围内,流量变化对分离度的影响不显著。适度提高流量有助于排除原糖液中的葡萄糖和麦芽糖,从而提高 IMO_s的纯度。然而一旦流量超过 1.6 mL/min,分离度会快速下降,这是因为增加洗脱流量会使 K⁺型树脂周围液体静止边层变薄,降低糖液分子通过树脂层的扩散传质阻力,增加液体通过分离柱的压力损失,最终影响进料液的初始分离效果。因此,根据试验结果和实际情况确定最佳的洗脱流量为 1.6 mL/min。

2.3.5 绘制洗脱曲线 基于单因素试验,选取特定参数:进料量 10 mL,进样流量 1.6 mL/min,柱温 65 ℃,进料折光率 60%。每 2 min 收集一次流出液样本,测定样品中 IMO_s的纯度。根据分离度,绘制 IMO_s的洗脱曲线。由于试验使用的顺序式模拟移动床设备属于中试设备,一旦启动就需要 24 h 不间断运行,不同分离载体,不同样品的分离参数差异都很大,因此需要根据分离曲线不断调整和优化。由表 2 和图 8 可知,IMO_s与杂糖的保留时间存在明显差异,计算得两者的分离度为 0.89。尽管未实现完全分离,如果通过延长顺序式模拟移动色谱的分离

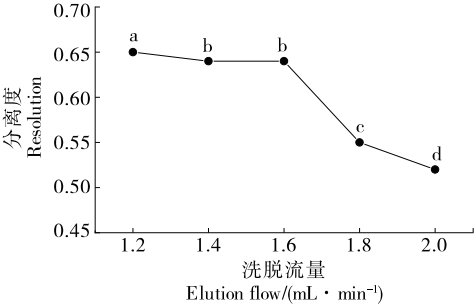


图 7 洗脱流量对分离度的影响

Figure 7 Effects of elution flow rate on the separation

距离,增加其运行时间和洗脱液的量,以及后续的优化试验,则可提高分离效果。因此,可以判断 K⁺型树脂在单糖、双糖与 IMO_s的分离过程中表现出较好的分离能力,可作为 SSMB 分离 IMO_s的分离树脂。

2.4 SSMB 分离纯化 IMO_s 工艺参数优化

基于单柱试验的结果,确定 SSMB 输入原料液的折光率为 60%,柱温为 65 ℃。为了得到高纯度 IMO_s,进一步对 SSMB 工艺参数进行优化。如表 3 所示,进样量相同的条件下试验 3 和 4 与试验 5、6 和 7 相比用水量较少,试验 1 和 2 的用水量虽少,但其原料处理量也很少。结合以上分析再综合考虑进样量、料水量、出口折光、纯度和收率等指标,试验 3 的效果最优,因此确定最佳的分离条件为:进样量 455 mL、进水量 682 mL,此时出口折光率为 20.4%,IMO_s纯度达到 90.20%,IMO_s收率达到 85.5%。

表 2 K⁺型树脂分离 IMO_s 的单柱试验

Table 2 The single column evaluation of IMO_s separation with potassium type resin

管数	流出体积/mL	柱温/℃	柱压/MPa	折光率/%	IMO _s 纯度/%	杂糖纯度/%	IMO _s 干物质/mg	杂糖干物质/mg
9	28.80	65	0.20	5.00	100.00	0.00	128.00	0.00
10	32.00	65	0.20	8.78	97.14	2.86	256.00	9.93
11	35.20	65	0.20	11.28	91.75	8.25	344.88	55.12
12	38.40	65	0.20	12.25	88.01	11.99	355.58	140.42
13	41.60	65	0.20	13.50	71.06	28.94	335.87	240.13
14	44.80	65	0.20	14.75	62.01	37.99	308.91	347.09
15	48.00	65	0.20	16.25	48.97	51.03	267.84	452.16
16	51.20	65	0.20	17.38	38.11	61.89	191.61	496.39
17	54.40	65	0.20	18.75	43.53	56.47	113.47	462.53
18	57.60	65	0.20	20.25	29.98	70.02	96.72	363.28
19	60.80	65	0.20	20.25	25.65	74.35	63.30	284.70
20	64.00	65	0.20	18.75	18.51	81.49	48.96	221.04
21	67.20	65	0.20	15.75	18.35	81.65	25.13	150.87
22	70.40	65	0.20	11.75	13.27	86.73	8.76	115.24
23	73.60	65	0.20	7.50	12.08	87.92	1.47	94.53

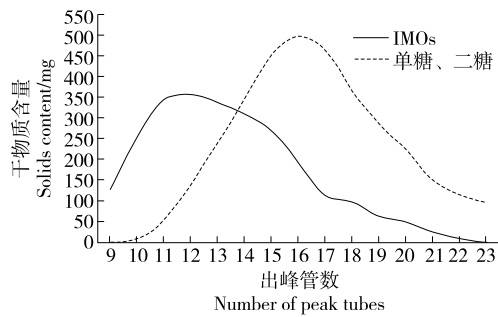


图 8 洗脱曲线图

Figure 8 The chart of elution curve

3 结论

研究采用顺序式模拟移动床纯化 50 型低聚异麦芽糖,基于制备色谱单柱试验,结合物料平衡原理和顺序式模拟移动床核心理论设定并优化其主要技术参数,得到的最佳技术参数为:料液折光率 60%、柱温 65℃、进样量 455 mL、进样流量 37.4 mL/min、进水量 682 mL、进水流量 29.6 mL/min 以及总循环流量 364 mL/h,该条件下低聚异麦芽糖的出口折光率达到 20.40%,低聚异麦芽糖纯度达到 90.20%,低聚异麦芽糖收率为 85.50%。顺序式模拟移动床可以有效纯化低聚异麦芽糖,是一种高效率、

表 3 SSMB 分离条件和试验结果

Table 3 Operation conditions and test results on SSMB

试验	进样量/ mL	进水量/ mL	循环流量/ (mL·h ⁻¹)	进样流量/ (mL·min ⁻¹)	进水流量/ (mL·min ⁻¹)	折光率/ %	IMOs 纯度/ %	IMOs 收率/ %
1	273	546	364.0	29.0	27.3	15.4	92.5	82.7
2	273	546	345.8	27.1	26.4	17.3	90.1	85.4
3	455	682	364.0	37.4	29.6	20.4	90.2	85.5
4	455	682	409.5	40.2	31.8	18.7	92.8	83.2
5	455	910	382.2	34.9	34.3	16.1	91.3	83.5
6	455	910	345.8	32.9	32.4	18.7	89.7	86.8
7	455	910	409.5	36.5	35.6	17.5	90.8	85.2

低消耗、环保的纯化技术。

参考文献

[1] PALANIAPPAN A, EMMAMBUX M N. The challenges in production technology, health-associated functions, physico-chemical properties and food applications of isomaltooligosaccharides[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 63(19): 3 821-3 837.

[2] WANG S M, XIAO Y, TIAN F W, et al. Rational use of prebiotics for gut microbiota alterations: specific bacterial phylotypes and related mechanisms [J]. Journal of Functional Foods, 2020, 66: 103838.

[3] 阮圣慧, 姜彩霞, 刘晓兰, 等. 酶法制备低聚异麦芽糖的研究现状[J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 463-469.

RUAN S H, JIANG C X, LIU X L, et al. Research status of isomaltooligosaccharides by enzymatic preparation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(17): 463-469.

[4] HU Y, WINTER V N, GANZLE M. In vitro digestibility of commercial and experimental isomalto-oligosaccharides [J]. Food research international, 2020, 134: 109250.

[5] MOURE A, GULLON P, DOMINGUEZ H, et al. Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(9): 1 913-1 923.

[6] LEE J W, KWON T O, MOON I I. Adsorption of monosaccharides, disaccharides, and maltooligosaccharides on activated carbon for separation of maltopentaose[J]. Carbon, 2004, 42(2): 371-380.

[7] 李佳明, 张宏建, 王靓, 等. 膜分离法提高麦芽四糖糖浆纯度的研究[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(9): 182-187.

LI J M, ZHANG H J, WANG L, et al. Study on improving the purity of maltotetraose syrup by membrane separation[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(9): 182-187.

[8] LIU H P, WEI X Y, ZU S Y, et al. Separation and identification of neutral oligosaccharides with prebiotic activities from apple pectin [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 107062.

[9] CAO W L, DENG T T, CAO W F, et al. From sucrose to fructo-oligosaccharides: production and purification of fructo-oligosaccharides by an integrated enzymatic catalysis and membrane separation process [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 12608.

[10] SU Z R, LUO J Q, SIGURDARDOTTIR S B, et al. An enzymatic membrane reactor for oligodextran production: effects of enzyme immobilization strategies on dextranase activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 271: 118430.

[11] 洪兰, 蒋尚昆, 刘美玲, 等. 酶膜反应器与手性分离膜在功能性糖生产中的应用展望 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 146-153.

(下转第 230 页)

- [62] 张荣珍, 唐柯, 徐岩, 等. 一种黑果腺肋花楸果酒及其酿造方法: CN202011576409.X[P]. 2021-03-09.
ZHANG R Z, TNAG K, XU Y, et al. A black chokeberry fruit wine and its brewing method: CN202011576409.X[P]. 2021-03-09.
- [63] 苏伟, 邓山鸿, 陈钢. 脐橙果酒低温发酵工艺优化及挥发性风味物质分析[J]. 中国酿造, 2021, 40(1): 133-137.
SU W, DENG S H, CHEN G. Optimization of low temperature fermentation process and analysis of flavor compounds in navel orange wine[J]. China Brewing, 2021, 40(1): 133-137.
- [64] 李晓飞, 薛晓东. 一种黑果腺肋花楸果酒及其发酵工艺: CN202110929534.2[P]. 2021-11-02.
LI X F, XUE X D. A black chokeberry fruit wine and its fermentation process: CN202110929534.2[P]. 2021-11-02.
- [65] 李军, 国石磊. 黑果腺肋花楸干型发酵酒的制备方法及其产品: CN201410025237.5[P]. 2014-04-23.
LI J, GUO S L. Preparation method and product of Aronia melanocarpa dry fermented wine: CN201410025237.5 [P]. 2014-04-23.
- [66] 孙宝山, 李灵犀, 张舒婷, 等. 一种黑果腺肋花楸果酒及其酿造方法: CN202210506482.2[P]. 2022-09-09.
SUN B S, LI L X, ZHANG S T, et al. A black chokeberry fruit wine and its brewing method: CN202210506482.2[P]. 2022-09-09.
- [67] 宫学颖. 两种浸渍方法酿造黑果腺肋花楸果酒的品质比较[D]. 长春: 吉林农业大学, 2020: 51-52.
GONG X Y. Comparison of quality between two maceration methods for producing fruit wine of Aronia melanocarpa [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2020: 51-52.
- [68] 李欣宇, 孙雨露, 徐岩, 等. 不同陈酿容器及陈酿时间对黑果腺肋花楸(Aronia melanocarpa (Michx.) Elliott) 酒单酚及抗氧化性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(23): 14-20.
LI X Y, SUN Y L, XU Y, et al. Effects of different aging containers and aging time on mono-phenol and antioxidant capability of Aronia melanocarpa (Michx.) elliott wine[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(23): 14-20.
- [69] 李函伦, 李泽涵, 艾赛提·阿合旦, 等. 黑果腺肋花楸与赤霞珠波特酒中挥发性香气成分分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(10): 76-82.
LI H L, LI Z H, ASAT Ahtam, et al. Analysis of volatile components in Aronia melanocarpa and Cabernet sauvignon port wine[J]. China Brewing, 2022, 41(10): 76-82.
- [70] 庄诗琳, 赵晴, 杨肖雅, 等. 一种黑果腺肋花楸牛乳肽酒及其制备方法: CN202111083797.2[P]. 2021-11-12.
ZHUANG S L, ZHAO Q, YANG X Y, et al. A black chokeberry milk peptide wine and its preparation method: CN202111083797.2 [P]. 2021-11-12.
- [71] 王鹏, 马兴华, 韩文忠, 等. 黑果腺肋花楸果酒发酵条件优化研究[J]. 辽宁林业科技, 2014(2): 24-25, 48, 50.
WANG P, MA X H, HAN W Z, et al. Study on optimization of fermentation conditions of Aronia melanocarpa wine[J]. Liaoning Forestry Science and Technology, 2014(2): 24-25, 48, 50.
- [72] 谢亚琼, 张军翔. 白兰地蒸馏技术研究进展[J]. 中国酿造, 2022, 41(7): 1-5.
XIE Y Q, ZHANG J X. Research progress in distillation technology of brandy[J]. China Brewing, 2022, 41(7): 1-5.
- (上接第 168 页)
- [12] MARÁZ A, KOVÁCS Z, BENJAMINS E, et al. Recent developments in microbial production of high-purity galacto-oligosaccharides [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2022, 38(6): 95.
- [13] 李艳, 凌山, 刘聚明, 等. 顺序式模拟移动床分离低聚木糖多目标优化及其变量调控机制[J]. 现代化工, 2023, 43(1): 240-245.
LI Y, LING S, LIU J M, et al. Multi-objective optimization of sequentially-simulated moving bed for separation of xylo-oligosaccharides and its variables regulation mechanism [J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(1): 240-245.
- [14] 李洪飞, 孙大庆, 李良玉, 等. 基于顺序式模拟移动床色谱法的两种木糖母液分离工艺比较[J]. 食品与机械, 2019, 35(10): 210-213.
LI H F, SUN D Q, LI L Y, et al. Comparing of two separation processes for recovering xylose mother liquor with sequential simulated moving bed technology[J]. Food & Machinery, 2019, 35(10): 210-213.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 低聚异麦芽糖: GB/T 20881—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Isomaltooligosaccharides: GB/T 20881—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [16] 田亚平. 生化分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 99-101.
TIAN Y P. Biochemical separation technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 99-101.
- [17] CHAI J H, PARK H, PARK C H, et al. Highly efficient recovery of xylobiose from xylooligosaccharides using a simulated moving bed method [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1 465: 143-154.
- [18] HOU Y Y, LIU L J, ZHANG X X, et al. Adsorption differences and mechanism of chitoooligosaccharides with specific degree of polymerization on macroporous resins with different functional groups[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 115: 416-429.
- [19] 杨伟东. 阳离子交换树脂分离纯化葡甘露低聚糖工艺研究[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(4): 14-17.
YANG W D. The study of separation and purification of manna-oligosaccharides with cationic exchange resin [J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2019, 55(4): 14-17.