

文章编号:1009-038X(2003)06-0067-04

低聚木糖浆的澄清工艺

张 闯, 杨瑞金, 王 璋
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 低聚木糖浆中由于含有淀粉、果胶等大分子物质, 易造成产品混浊。α-淀粉酶处理虽在一定程度上可减轻低聚木糖浆产品在贮藏过程中变混浊的问题, 但效果仍不理想。作者采用超滤法进行澄清工艺研究, 低聚木糖浆经超滤膜(相对分子质量截留为 2 000)处理后, 大分子相对质量分数由 15.35% 下降至 5.14%, 产品贮藏 3 个月后的混浊现象未出现。

关键词: 低聚木糖; 混浊; α-淀粉酶; 超滤

中图分类号: TQ 351.376

文献标识码: A

Clarification of Xylooligosaccharide Syrup

ZHANG Chuang, YANG Rui-jin, WANG Zhang

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: There are some macromolecules such as starch and pectin in xylooligosaccharide syrup, which could generate turbidity during storage of the syrup. Tough α-amylase treatment had some effects on the clarification of the syrup, ultrafiltration is more effective. After through ultrafiltration membrane with a molecular cut-off of 2 000 Da, the percentage of macromolecule in syrup decreased from 15.35% to 5.14% and the turbidity did not appear in the syrup after three months.

Key words: xylooligosaccharide; turbidity; α-amylase; ultrafiltration

低聚木糖是近年来倍受关注的一种功能性低聚糖。它是由 2~7 个木糖以 β-1,4-糖苷键连接而成的低聚糖混合物^[1], 其中木二糖和木三糖为主要有效成分。与其它功能性低聚糖相比, 低聚木糖具有有效用量低、耐热、耐酸、粘度较低及代谢不依赖胰岛素等优点^[2]。

我国对低聚木糖的研究始于 20 世纪 90 年代。无锡轻工大学食品学院从 1996 年开始对酶法生产低聚木糖进行研究, 2001 年 7 月完成酶法生产低聚木糖的中试, 2002 年 8 月在新疆完成年产 500 t 低聚木糖浆和粉末的工业化生产试验。目前新疆纵横

集团正在进行正常生产, 产品包括低聚木糖占总糖质量分数为 70% 的糖浆产品和粉末产品。

低聚木糖的生产原料为玉米芯。玉米芯是一种成分复杂(含有纤维素、半纤维素、木质素、果胶等^[3])且各种成分随品种、产地、气候等条件变化而变化的农副产品。另外, 不同批次的玉米芯原料的新鲜程度、杂质含量也有很大的差异。在酶法生产低聚木糖的研究和生产过程中发现, 由某些玉米芯原料加工而成的低聚木糖糖浆产品在贮存过程中会出现混浊现象。作者主要对糖浆中混浊物质的成分和去除方法进行了研究。

收稿日期: 2003-03-24; 修回日期: 2003-09-07.

作者简介: 张闯(1978-), 男, 吉林吉林人, 食品科学与工程硕士研究生。
万方数据

1 材料与方法

1.1 实验材料

低聚木糖浆由新疆纵横股份有限公司提供;普通中温 α -淀粉酶为江苏无锡酶制剂厂产品;实验室用片式超滤膜由上海和杰科技有限公司提供,相对分子质量截留分别为 10 000, 5 000 和 2 000;其它化学试剂为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 混浊物质提取的工艺流程 混浊糖浆→离心→浓稠的浆状物→加水稀释→离心→凝胶状物质→体积分数为 50% 的乙醇溶液洗涤→离心→灰白色膏状物→冷冻干燥→粉末

1.2.2 酶法处理糖浆的工艺流程 糖浆→加热至 90 ℃→冷却至 50 ℃→加入淀粉酶→搅拌 1.5 h→抽滤→杀菌罐装

1.2.3 超滤膜法处理糖浆的工艺流程 糖浆→稀释→氮气加压→通过杯式超滤器→浓缩→杀菌罐装

1.2.4 测定方法 还原糖, 斐林法^[4];总糖, 苯酚-硫酸法^[5,6];果胶物质, 重量法^[7];淀粉, 酸水解法^[4]和酶水解法^[4];蛋白质, 凯氏定氮法^[4];纤维素, 容量法^[8];单宁, 高锰酸钾滴定法^[7];可溶性固形物含量, 阿贝折光计测定^[9];澄清度, 分光光度法^[9];浊度, 浊度仪测定^[10]

1.2.5 计算方法

澄清指标=透光率(T 值)/可溶性固形物质量分数

相对浊度变化比=(实时浊度值-起始浊度值)/起始浊度值

1.2.6 低聚木糖成分分析 HPLC 法^[11]. 色谱柱: Suparpak 1 糖专用柱;柱温: 85 ℃;流动相: 超纯水;体积流量: 0.5 mL/min;检测器: Waters 600. 木糖及木二糖标准样品为美国 Sigma 公司产品.

2 结果与讨论

2.1 混浊物质成分分析

表 1 是经提取得到的混浊物质的成分分析结果. 由表 1 可以看出, 沉淀粉末中淀粉质量分数很高(酸法的测定结果为 70.03%, 酶法测定结果为 65.29%), 因此可以初步认为混浊物质是由于淀粉的存在而造成的.

有些玉米芯脱粒不干净, 其尾段含有成熟度较低的玉米颗粒. 这些玉米颗粒中的淀粉在低聚木糖生产过程中(主要是玉米芯的蒸煮阶段)糊化, 从不

溶态变成可溶态, 并最终保留在产品中. 在糖浆刚刚制备好时由于淀粉处于糊化状态所以糖浆清澈透明, 放置一段时间后由于淀粉老化造成糖浆中出现混浊. 尽管产品中淀粉(包括已经糊化的糊精)数量非常少, 但足以造成产品混浊.

除淀粉外, 混浊物质中还含有一定量的果胶物质、纤维素、蛋白质等.

表 1 低聚木糖浆中混浊物质组成

Tab. 1 The composition of turbidity in xylooligosaccharide

syrup			
成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
还原糖	4.33	纤维素	0.48
总糖	7.10	蛋白质	0.30
淀粉(酸法)	70.03	单宁	0.30
淀粉(酶法)	65.29	果胶	12.70

2.2 α -淀粉酶处理糖浆

由于混浊物质的主要成分为淀粉, 因此采用普通中温 α -淀粉酶来处理糖浆, 可将糖浆中的淀粉水解成相对分子质量较小的糖类物质, 从而解决产品的混浊现象. 使用中温 α -淀粉酶处理低聚木糖糖浆中混浊物质的结果如图 1 和图 2.

从图 1 中可以看出, 处理后的糖浆的澄清指标与加酶量并不呈正比, 而是存在一个有效范围, 即存在一个最佳的加酶量, 这与常规的酶水解行为是相符的, 因此初步确定最适加酶量为 1.25 mg(相当于固形物质量的 0.013%).

图 2 结果表明, 当加酶量为 1.25 mg 时, 经处理的糖浆在 1 周内浊度基本没有变化, 但随着贮藏时间的延长(以周为单位)浊度的相对变化比上升, 至第 8 周后这种变化趋于平缓. 此时肉眼可观测到糖浆中仍有混浊物质存在, 但与原糖浆相比混浊程度较低.

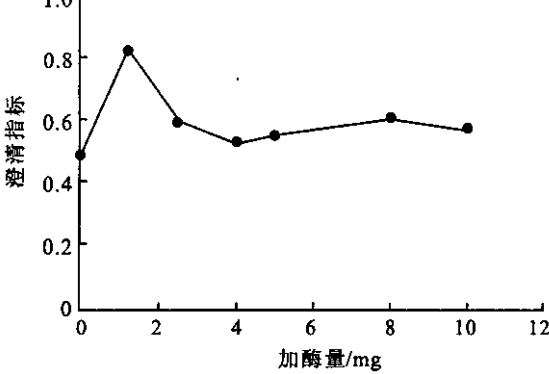


图 1 中温 α -淀粉酶添加量对糖浆澄清度的影响

Fig. 1 The effect of α -amylase on clarification of xylooligosaccharide syrup

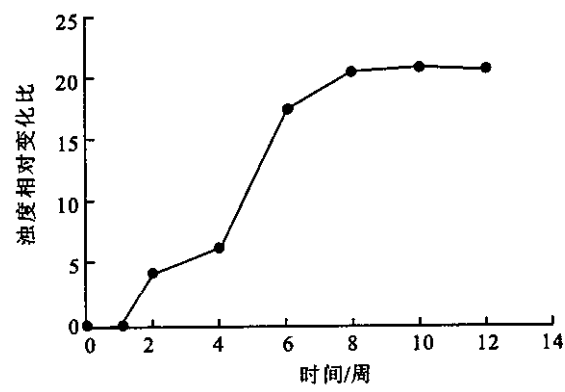


图 2 经中温 α -淀粉酶处理后的低聚木糖浆的贮藏稳定性

Fig. 2 The storage stability of xylooligosaccharide syrup after treated by α -amylase

上述结果表明,中温 α -淀粉酶的确起到了降低混浊程度的作用.但由于糖浆中还存在着纤维素、木质素、未降解的木聚糖、杂蛋白等^[12],这些物质在糖浆贮藏过程中仍然可能发生复杂的物理、化学变化,相互交联而形成大分子混浊物质.因此,单靠淀粉酶并不能彻底解决产品的混浊问题.若将几种酶复合在一起,可能会得到较好的结果,但由于各种酶的使用条件不同,因此采用复合酶来解决问题意义不大.

2.3 超滤法处理糖浆

由于产生混浊的物质相对分子质量较大,而低聚木糖浆中有效成分的相对分子质量较小($<1\ 500$)^[13],因此可利用这一差异来达到分离目的.据文献报道,超滤技术可用于某些含有各种相对分子质量较小的可溶性溶质的分离、浓缩、提纯和净化过程,并已成功应用于从大豆乳清中提取大豆低聚糖^[14].

图 3 是原样品的 HPLC 色谱图.经与标准样品的保留时间相对比可知,保留时间为 10.814 min 的为木糖,保留时间为 8.733 min 的为木二糖,保留时间小于 7.435 min 的峰依次为木三糖、木四糖、木五糖和木六糖,保留时间为 4.499 min 的为高分子物质.

图 4~6 分别是糖液经相对分子质量截留为 10 000、5 000 和 2 000 的超滤膜超滤后的 HPLC 图谱.表 2 是经不同相对分子质量截留的超滤膜超滤后糖浆的成分对比表(根据峰面积计算得到).

由表 2 可以看出,原糖浆样品中大分子的峰面积很大,约占总面积的 15.35%,经相对分子质量截留为 10 000、5 000 和 2 000 的超滤膜处理后,大分子的峰面积分别下降至 11.27%,11.38% 和 5.14%.这表明超滤膜在截留低聚木糖浆中的大分子方面较为有效.从表 2 还可以看出,经超滤处理

的糖浆的低聚木糖有效成分(木二糖和木三糖)的相对质量分数大幅度上升,即超滤法还可提高低聚木糖的产品纯度.

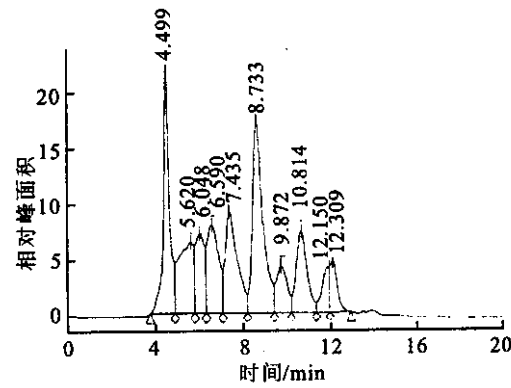


图 3 原糖浆的 HPLC 图谱
Fig. 3 HPLC of initial syrup

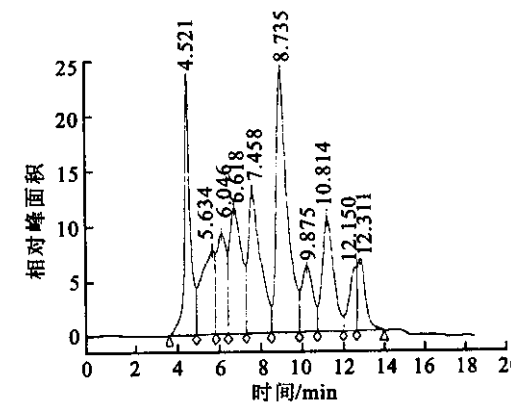


图 4 经过相对分子质量截留为 10 000 的超滤膜后糖浆的 HPLC 图谱

Fig. 4 HPLC of syrup after through ultrafiltration membrane with a molecular cut-off of 10 000 Da

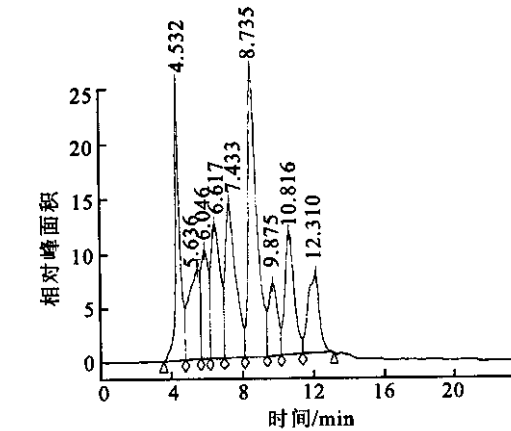


图 5 经过相对分子质量截留为 5 000 的超滤膜后糖浆的 HPLC 图谱

Fig. 5 HPLC of syrup after through ultrafiltration membrane with a molecular cut-off of 5 000 Da

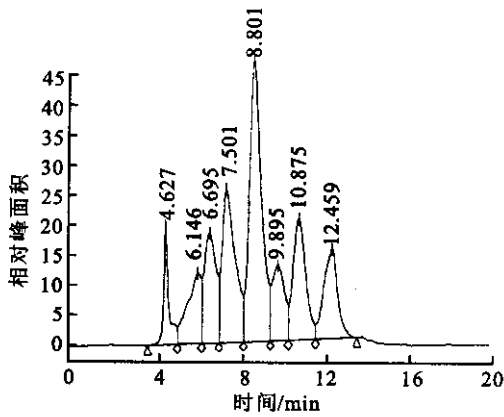


图 6 经过相对分子质量截留为 2 000 的超滤膜后糖液的 HPLC 图谱

Fig. 6 HPLC of syrup after through ultrafiltration membrane with a molecular cut-off of 2 000 Da

表 2 超滤前后糖浆的低聚木糖成分变化

Tab. 2 The change of xylooligosaccharide ingredients after through ultrafiltration membranes

	木糖	木二糖	木三糖	% 六糖以上的大分子
超滤前	9.4	20.97	12.87	15.35
通过 10 000 膜	10.22	22.64	13.78	11.27
通过 5 000 膜	10.52	22.90	14.28	11.38
通过 2 000 膜	13.04	27.89	17.02	5.14

图 7 为通过相对分子质量截留为 2 000 的膜后糖浆的贮藏试验结果. 经过该超滤膜后低聚木糖产品具有很好的稳定性, 浊度相对变化比在 1.6 以下

并趋于稳定, 产品放置 12 周后未有肉眼可辨的混浊现象出现.

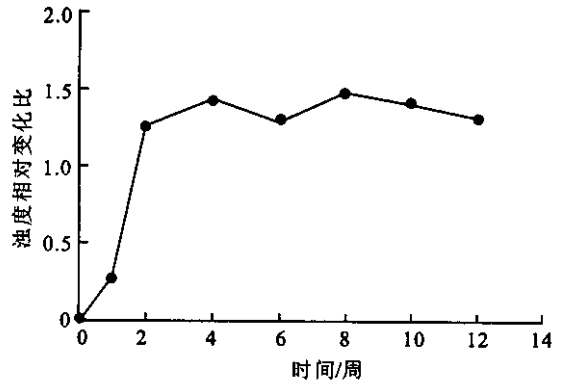


图 7 通过相对分子质量截留为 2 000 的膜后糖浆的贮藏稳定性

Fig. 7 The storage stability of xylooligosaccharide syrup after through ultrafiltration membrane with a molecular cut-off of 2000 Da

3 结 论

低聚木糖浆中含有淀粉、果胶等大分子物质, 这些物质可以引起低聚木糖产品混浊. α -淀粉酶处理可以部分解决低聚木糖浆产品在贮藏过程中变混浊的问题, 但不能彻底解决.

超滤法可以有效去除糖液中的大分子物质, 从而提高糖液的贮藏稳定性. 经相对分子质量截留为 2 000 的膜处理后, 糖浆贮藏 3 个月才出现混浊现象.

参考文献:

- [1] 郑建仙. 功能性食品[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1995.
- [2] 杨瑞金, 许时婴, 王璋. 碱法提取木聚糖的酶法水解[J]. 食品工业科技, 2001, 22(1): 15—18.
- [3] 杨瑞金, 许时婴, 王璋. 酶法生产低聚木糖过程中纤维素和木聚糖-木质素复合物结构的变化[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(6): 43—46.
- [4] 大连轻工业学院, 华南理工大学. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.
- [5] 罗一鸣. 13 种茶叶中多糖的含量分析[J]. 湖南医科大学学报, 1996, 21(4): 298—300.
- [6] 无锡轻工业学院. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1983.
- [7] 食品物理与化学分析方法[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [8] 食品检验与分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989.
- [9] 黄海, 杨瑞金, 王璋. 低聚木糖的脱色工艺[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(2): 125—129.
- [10] 钟芳, 麻建国, 许时婴, 等. 松子饮料制备工艺初探[J]. 食品科学, 2001, 22(1): 47—50.
- [11] 沈小婉, 李明元, 叶世柏, 等. 色谱法在食品分析中的应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992.
- [12] Saddcer J N. Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues[M]. UK: C A B Inter, 1993. 208.
- [13] 杨瑞金, 许时婴, 王璋. 凝胶过滤色谱法研究酶法生产低聚木糖过程中木聚糖分子结构的变化[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(4): 48—51.
- [14] Matsubara Y, Wasaki K, Nakaji M. Recovery of oligosaccharides from steamed soybean waste water in tofo processing reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. Biosci Biotech Biochem, 1996, 60: 421.

(责任编辑: 朱 明)