

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.05.026

脱胚玉米添加中温酶挤出物制取葡萄糖浆试验研究*

马成业^{1,2} 申德超²

(1. 东北农业大学研究生学院, 哈尔滨 150030; 2. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255091)

【摘要】 在挤压和液化脱胚玉米时添加中温 α -淀粉酶,以挤压机套筒温度、挤压原料中温 α -淀粉酶添加量、液化时中温 α -淀粉酶添加量、液化时间、糖化酶添加量为挤压-糖化系统参数,采用五因素五水平(1/2实施)二次正交旋转组合试验设计,研究系统参数对DE值、过滤速度和糖液化透射比的影响规律。在较优挤压-糖化系统参数下,挤压添加中温 α -淀粉酶脱胚玉米制得糖化液的DE值为96.8%、过滤速度为483.6 L/(m²·h)、透射比为94.0%;未挤压脱胚玉米对照试验的DE值为72.5%、过滤速度为20.2 L/(m²·h)、透射比为90.5%。

关键词: 脱胚玉米 挤压 中温 α -淀粉酶 葡萄糖浆

中图分类号: TS210.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)05-0126-05

Experiment on Extrusion Parameters of Producing Glucose Syrup with Extruded Degermed Maize Added Moderate Temperature Amylase

Ma Chengye^{1,2} Shen Dechao²

(1. Graduate Student College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. School of Agriculture and Food Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091, China)

Abstract

Moderate temperature α -amylase was used during the extrusion and liquefaction of degermed corn. The method of the quadratic orthogonal rotating combination design of five factors (barrel temperature, moderate temperature α -amylase amount used in the extrusion, moderate temperature α -amylase amount used in liquefaction, liquefaction time, amyloglucosidase amount used in saccharification) and five levels was applied. The influence of extrusion and producing glucose syrup system parameters on DE value, filtration speed and transperance were studied. The optimized system parameters of extrusion and producing glucose syrup were used to produce glucose syrup, and DE value was 96.8%, filtration speed was 483.6 L/(m²·h), transperance was 94.0%, the results of control test were: DE value was 72.5%, filtration speed 20.2 L/(m²·h), transperance 90.5%.

Key words Degermed corn, Extrusion, Moderate temperature α -amylase, Glucose syrup

引言

20世纪80年代,挤压机就被作为一种生物反应器,一些酶类和谷物一同挤压后仍保持一定的活力^[1-2]。淀粉加酶挤压后制取发酵酒精的葡萄糖,可提高经济效益^[3],添加耐高温淀粉酶的大米淀粉

挤出物经过糖化后可明显提高制得糖浆的DE值^[4]。文献[5~7]使用添加耐高温 α -淀粉酶低温挤压玉米粗淀粉和脱胚玉米制取葡萄糖浆,糖化浆液过滤速度明显提高,而且省去了传统淀粉糖行业喷射液化工序和设备,降低了成本。但是文献[5]使用玉米粗淀粉挤出物制得糖液的DE值虽然满足

收稿日期:2009-08-05 修回日期:2010-02-08

* 农业科技成果转化资金资助项目(05EFN21370051)、山东省自然科学基金资助项目(Y2008B10)和山东理工大学创新研究团队支持计划资助项目(CX0601)

作者简介:马成业,博士生,山东理工大学讲师,主要从事农产品贮藏与加工研究,E-mail: mcyen2002@yahoo.com.cn

通讯作者:申德超,教授,博士生导师,主要从事农产品加工研究,E-mail: shendc@126.com

可发酵用葡萄糖的要求(DE值大于92%),但是糖化时间长达24h;文献[6~7]对挤压参数进行了优化,玉米粗淀粉挤出物在糖化12h后DE值可达95.5%,但是在挤压和液化过程均使用的是耐高温 α -淀粉酶,液化温度为90℃,耗能较多。使用脱胚玉米为原料,可以省去传统双酶法制取淀粉糖浆的原料玉米淀粉湿法生产工序,减少污水的排放;使用中温 α -淀粉酶液化,温度只需在60℃左右,因而可降低蒸汽的消耗,节约成本^[8]。该技术已经申报国家发明专利。

为了在生产中应用添加中温 α -淀粉酶脱胚玉米挤出物制取葡萄糖浆的技术,本文研究挤压-糖化系统各参数对糖化液过滤速度、糖浆DE值和透射比的影响规律。

1 试验设备、材料与分析方法

1.1 试验设备

试验设备为自制的单螺杆挤压膨化机,生产率为100 kg/h,它由组合套筒和螺杆组成,螺杆转速为0~1 200 r/min无级可调。套筒温度为0~300℃连续可调,配有温度数显仪表闭环自控系统,挤压机模孔孔径有级可调。结构简图如图1所示。

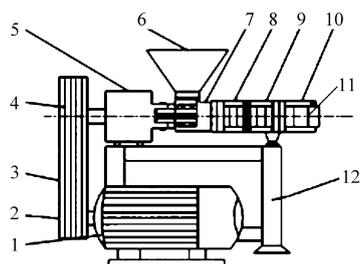


图1 单螺杆挤压蒸煮设备

Fig. 1 Single screw cooking extruder

1. 电动机 2. 小带轮 3. 胶带 4. 大带轮 5. 轴承座 6. 漏斗 7. 第1节套筒 8. 第2节套筒 9. 第3节套筒 10. 第4节套筒 11. 热电偶测温点 12. 机架

1.2 试验材料

脱胚玉米(市购),含水率12.25%、淀粉含量75.36%、蛋白质含量6.25%,粗脂肪含量1.04%,其他物质含量5.10%;中温 α -淀粉酶(山东隆大生物工程有限公司,2 000 u/mL);液态高活力糖化酶(河南仰韶生化工程责任有限公司,100 000 u/mL)。

1.3 分析方法

DE值和透射比的测定参照GB/T 20885—2007。

糖化液过滤速度:以单位面积(m^2)、单位时间(h)内通过的体积(L)表示,单位为 $L/(m^2 \cdot h)$ 。本试验采用布氏漏斗(直径9 cm)过滤,以收集100 mL过

滤糖液的时间计算过滤速度。

1.4 挤压蒸煮

添加中温 α -淀粉酶的脱胚玉米粉经挤压机处理后粉碎待用。

1.5 添加中温 α -淀粉酶脱胚玉米挤出物制取葡萄糖浆工艺

工艺流程为:挤出物→粉碎→调浆(添加中温 α -淀粉酶)→液化保温(60℃)→灭酶(水浴85℃,10 min)→冷却→调pH值(pH值4.3~4.4,10% H_2SO_4)→添加糖化酶→糖化保温(60℃,12 h)→灭酶(水浴85℃,10 min)→冷却→过滤→糖浆。

2 试验安排与结果

挤压-糖化参数为挤压机套筒温度 x_1 、挤压原料中温 α -淀粉酶添加量 x_2 、液化时中温 α -淀粉酶添加量 x_3 、液化时间 x_4 、糖化酶添加量 x_5 ,采用五因素五水平(1/2实施)二次正交旋转组合设计安排试验^[9-10],因素水平编码见表1,试验安排与结果如表2所示。

表1 试验因素水平

Tab. 1 Levels of independent variables

编码	因素				
	$x_1/^\circ C$	$x_2/L \cdot t^{-1}$	$x_3/L \cdot t^{-1}$	x_4/min	$x_5/L \cdot t^{-1}$
2	92	14	10	50	1.4
1	84	12	8	40	1.2
0	76	10	6	30	1.0
-1	68	8	4	20	0.8
-2	60	6	2	10	0.6

3 结果分析

3.1 回归模型的建立和检验

用SAS9.1软件处理表2中的试验数据,并建立回归模型,并对回归模型进行检验。

(1) DE值回归模型为

$$F_{(X)DE} = 95.41 - 0.11X_1 + 0.28X_2 + 0.11X_3 - 0.54X_4 + 1.02X_5 - 0.61X_1^2 + 0.42X_2X_1 - 0.50X_2^2 - 0.94X_3X_1 - 0.40X_3X_2 + 0.01X_3^2 + 1.35X_4X_1 - 0.74X_4X_2 - 0.53X_4X_3 - 0.25X_4^2 + 1.29X_5X_1 + 0.11X_5X_2 + 0.11X_5X_3 + 0.93X_5X_4 - 0.65X_5^2$$

DE值回归模型方差分析表明,此模型的决定系数 R^2 为0.9618,回归模型达到高度显著水平($p = 0.0002$),一次项、交互项和二次项对试验结果的影响达到高度显著性水平。模型失拟 $p = 1.000 > 0.05$,不显著,说明该二次模型能够拟合真实的试验结果^[10]。

表2 试验安排与结果

Tab.2 Experimental design and results

试验 序号	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	DE 值 /%	过滤速度 /L·(m ² ·h) ⁻¹	透射比 /%
1	1	1	1	1	1	95.36	501.38	87.7
2	1	1	1	-1	-1	91.14	428.82	92.9
3	1	1	-1	1	-1	92.38	449.64	92.3
4	1	1	-1	-1	1	95.72	687.12	93.7
5	1	-1	1	1	-1	90.30	157.52	87.7
6	1	-1	1	-1	1	92.80	341.56	89.6
7	1	-1	-1	1	1	98.68	695.26	91.3
8	1	-1	-1	-1	-1	90.26	358.06	90.5
9	-1	1	1	1	-1	90.34	324.52	98.4
10	-1	1	1	-1	1	96.48	508.56	98.2
11	-1	1	-1	1	1	91.84	433.78	73.5
12	-1	1	-1	-1	-1	96.50	296.58	89.6
13	-1	-1	1	1	1	93.68	455.22	97.2
14	-1	-1	1	-1	-1	97.50	366.34	99.3
15	-1	-1	-1	1	-1	90.94	517.08	87.2
16	-1	-1	-1	-1	1	91.12	385.20	85.6
17	2	0	0	0	0	92.70	349.75	96.7
18	-2	0	0	0	0	93.14	354.23	98.0
19	0	2	0	0	0	93.92	539.31	96.0
20	0	-2	0	0	0	92.80	438.27	93.6
21	0	0	2	0	0	95.43	370.75	89.3
22	0	0	-2	0	0	95.39	467.95	84.8
23	0	0	0	2	0	93.36	401.95	89.4
24	0	0	0	-2	0	95.36	448.91	85.4
25	0	0	0	0	2	94.79	512.27	90.6
26	0	0	0	0	-2	90.71	247.39	94.1
27	0	0	0	0	0	96.68	457.26	89.4
28	0	0	0	0	0	95.00	353.12	86.3
29	0	0	0	0	0	95.07	358.82	85.5
30	0	0	0	0	0	96.59	406.01	87.5
31	0	0	0	0	0	96.13	481.36	88.6
32	0	0	0	0	0	94.42	343.07	89.4
33	0	0	0	0	0	95.60	566.30	91.6
34	0	0	0	0	0	95.10	376.07	96.2
35	0	0	0	0	0	95.61	491.27	89.4
36	0	0	0	0	0	94.10	444.21	83.9

(2) 过滤速度回归模型为

$$F_{(X)FS} = 425.20 + 13.46X_1 + 23.18X_2 + 38.88X_3 + 2.84X_4 + 68.30X_5 + 15.23X_1^2 + 42.19X_2X_1 + 18.97X_2^2 + 48.93X_3X_1 + 33.20X_3X_2 + 1.61X_3^2 + 11.61X_4X_1 + 36.61X_4X_2 + 35.97X_4X_3 + 3.13X_4^2 + 34.57X_5X_1 + 9.57X_5X_2 - 3.16X_5X_3 + 10.27X_5X_4 - 8.27X_5^2$$

过滤速度模型方差分析表明,模型决定系数 R^2 为 0.854 0,模型达到高度显著水平 ($p < 0.000 1$),一次项和交互项的影响达到高度显著性水平,二次项对试验结果的影响不显著。模型失拟 $p = 0.915 0 > 0.05$,不显著,说明该二次模型能够拟合真实的试验结果。

(3) 透射比回归模型为

$$F_{(X)TP} = 87.99 + 0.59X_1 + 0.95X_2 + 3.18X_3 - 1.50X_4 - 0.34X_5 + 1.90X_1^2 - 0.18X_2X_1 + 1.26X_2^2 - 5.44X_3X_1 - 0.69X_3X_2 - 0.67X_3^2 + 1.79X_4X_1 - 0.06X_4X_2 + 1.63X_4X_3 - 0.59X_4^2 - 0.07X_5X_1 - 2.44X_5X_2 - 0.63X_5X_3 + 0.58X_5X_4 + 0.65X_5^2$$

透射比模型方差分析表明,此模型的决定系数 R^2 为 0.750 4,模型达到高度显著水平 ($p < 0.079 0$),一次项和交互项的影响达到高度显著性水平,二次项对试验结果的影响不显著。模型失拟 $p = 0.425 4 > 0.05$,不显著,说明该二次模型能够拟合真实的试验结果。

3.2 系统参数对糖化液 DE 值的影响

根据建立的回归模型,分析单一因素对 DE 值的影响(将其他参数固定在零水平),结果如图 2 所示。

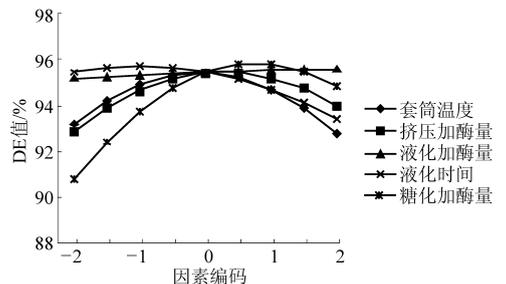


图2 系统参数对糖化液 DE 值的影响曲线

Fig.2 Influence of system parameters on DE value

3.2.1 挤压机套筒温度对 DE 值的影响

通过挤压,可以改变谷物内部的分子结构,使得谷物中淀粉降解,还原糖和糊精含量增多,从而可明显提高原料的利用率^[11]。在挤压机内,由于螺杆和套筒的剪切、摩擦热以及水分的综合作用,淀粉的结晶区域破坏,淀粉糊化^[12]。这为淀粉酶发挥作用提供了条件。但是淀粉发生糊化和降解受到摩擦热和剪切热的影响,而温度是决定因素。

从图 2 可以看出随着挤压机套筒温度的升高,DE 值先增加后减小。中温 α -淀粉酶最适作用温度 60~70℃,在低温区,淀粉酶未能充分发挥作用,淀粉降解率低,产生糊精和低聚糖少,进而影响液化糖化效果;在高温区,淀粉酶失活,未能发挥作用,也影响液化糖化效果,糖液 DE 值低。

3.2.2 挤压原料中温酶添加量

挤压机内糊化淀粉的降解程度与添加中温酶的量有直接关系。从图2看出,随着淀粉酶添加量的增加,糖化过滤液DE先升高后降低。在挤压机内淀粉酶与糊化的淀粉发挥作用。

挤压时淀粉酶添加量少,淀粉酶解程度低,液化时淀粉相应降解程度也低,没有为糖化酶提供良好的底物,因而导致DE值低;挤压时淀粉酶添加过多,液化产生的底物分子过小,糖化酶不能充分发挥作用,也导致最后DE值偏低。

3.2.3 液化中温酶添加量

淀粉的液化是为糖化创造条件。糖化使用的淀粉葡萄糖苷酶属于外酶,水解作用从底物的非还原末端进行^[13],为了增加糖化酶的作用机会,加快糖化反应速度,必须用 α -淀粉酶将大分子的淀粉水解成糊精和低聚糖。淀粉酶的添加量直接影响产生的糊精和低聚糖的数量。

但是本试验结果表明,随着中温酶添加量的加大,糖化液DE值变化很小。这说明本试验液化中温酶添加量的选择有可能过大,因而需要进一步研究中温 α -淀粉酶添加量较少时各因素对结果的影响。

3.2.4 液化时间

糖化酶先与底物分子生成络合结构,而后发生水解催化作用,这需要底物分子的大小具有一定的范围,有利于生成这种络合结构,过大或过小都不适宜。水解程度过大,不利于糖化酶生成络合结构,影响催化效率,糖化液的最终葡萄糖值较低^[14]。

液化时间直接影响淀粉水解的程度。从图2可以看出,糖液DE值随着液化时间的增加先升高后降低。液化时间短,淀粉水解程度低,而液化时间长,淀粉水解程度过大,这些都不利于糖化酶发挥作用。

3.2.5 糖化酶添加量

从图2看出,糖化液DE值随着糖化酶添加量的增加先升高后降低。糖化液在达到最高的DE值以后,应当停止反应,否则,DE值趋向降低,这是因为葡萄糖发生复合反应,一部分葡萄糖又重新结合生成异麦芽糖等复合糖类。这种反应在较高的酶浓度和底物浓度的情况下更为显著。

3.3 系统参数对糖化液过滤速度的影响

本试验的原料是脱胚玉米,在原料中含有一些蛋白质、纤维素、脂类和灰分等杂质。在使用酶法水解淀粉生产葡萄糖的时候,糖化液的过滤速度就会受到这些杂质的干扰,因而本试验考察了糖化液的过滤速度,系统参数对糖化液过滤速度的影响如图3所示。

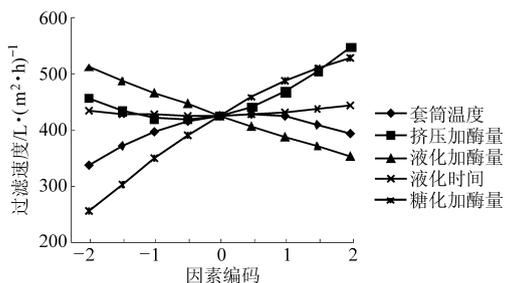


图3 系统参数对糖化液过滤速度的影响曲线

Fig.3 Influence of system parameters on filtration speed

3.4 系统参数对透射比的影响

透射比是葡萄糖浆的重要品质指标。原料中的叶黄素、杂质以及液化糖化时发生的美拉德反应均影响到糖化液的颜色。糖化液中蛋白质除去越干净,过滤速度越快,糖化液颜色、透射比会更好。要提高糖化液的质量,糖化液的透射比要低,因而本试验研究了系统参数对糖化液透射比的影响如图4所示。

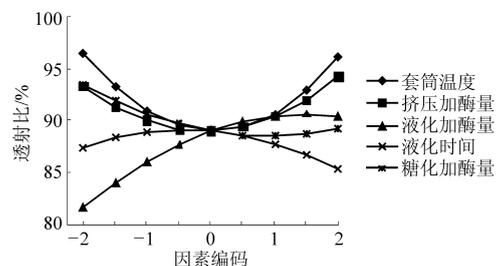


图4 系统参数对糖化液透射比的影响

Fig.4 Influence of system parameters on transparency

3.5 较优工艺参数选择

利用频数选优^[9],得到对于各考察指标的较优参数范围,其中,对于DE值大于96.0%方案的参数选择范围:挤压套筒温度75.3~77.3℃、挤压原料中温酶添加量10.2~10.6 L/t、液化中温酶添加量5.9~6.3 L/t、液化时间27.4~30.0min、糖化酶添加量1.0~1.1 L/t。对于过滤速度大于680 L/(m²·h)方案参数选择范围:挤压套筒温度81.4~83.3℃、挤压原料中温酶添加量10.5~11.2 L/t、液化中温酶添加量4.4~4.9 L/t、液化时间29.8~32.8min、糖化酶添加量1.1~1.2 L/t。对于透射比大于95.0%方案的参数选择范围:挤压套筒温度74.7~76.3℃、挤压原料中温酶添加量10.04~10.42 L/t、液化中温酶添加量6.4~6.8 L/t、液化时间28.0~29.7 min、糖化酶添加量0.96~0.99 L/t。

由于工厂最关心的指标为DE值,本试验结合实际情况,综合过滤速度和透射比,确定较优挤压-糖化系统参数为套筒温度75℃、挤压原料中温酶添加量10 L/t、液化中温酶添加量6 L/t、液化时间23 min、糖化酶添加量1 L/t,并作验证和对照试验,

结果如表 3 所示。对照试验原料为未挤压脱胚玉米,液化时中温 α -淀粉酶添加量为 10 L/t,液化温度为 60℃,糖化酶添加量 1 L/t,在 60.0℃糖化 12 h。验证和对照试验所得糖化液均没有经过脱色、离子

交换等精制处理,因而糖化液的透射比和熬糖温度低于国标相应指标值,蛋白质含量、硫酸灰分等高于国标相应指标值^[15],但是验证试验的结果要好于对照试验的结果。

表 3 验证和对照试验结果
Tab.3 Confirmatory and control test results

	DE 值/%	过滤速度 /L·(m ² ·h) ⁻¹	透射比/%	熬糖温度/℃	蛋白质含量 /%	硫酸灰分含量 /%
验证	96.8	483.6	94.0	150	0.18	0.11
对照	72.5	20.2	90.5	132	0.33	0.14
国标 ^[15]	>60		98.0	155	0.10	0.30

4 结论

(1) 挤压-糖化系统参数选择合适,使用添加中温 α -淀粉酶的脱胚玉米挤出物制备葡萄糖浆时糖化和过滤可以顺利进行。

(2) 采用本文的较优挤压-糖化系统参数,以及挤压添加中温 α -淀粉酶的脱胚玉米糖化工艺,挤出物糖化 12 h,DE 值可以达到 96.8%,糖化浆液透射比、熬糖温度、蛋白质含量、硫酸灰分含量等均优于对照试验的结果。

参 考 文 献

- Linko P, Linko Y Y, Olkku J. Extrusion cooking and bioconversions[J]. Journal of Food Engineering, 1983,2(4): 243 ~ 257.
- Tim Baks, Kappen F H J, Janssen A E M, et al. Towards an optimal process for gelatinization and hydrolysis of highly concentrated starch-water mixtures with alpha-amylase from *B. licheniformis*[J]. Journal of Cereal Science, 2008, 47(2): 214 ~ 225.
- Grafelman D D, Meagher M M. Liquefaction of starch by a single-screw extruder and post-extrusion static-mixer reactor [J]. Journal of Food Engineering, 1995, 24(4): 529 ~ 542.
- Toma R L, Oliveira J C, McCarthy K L. Influence of operating conditions on the extent of enzymatic conversion of rice starch in wet extruder[J]. Lebensmittel. U. Technol. , 1997, 30(1): 50 ~ 55.
- 马成业. 玉米粗淀粉挤压膨化制取葡萄糖浆试验研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2005.
Ma Chengye. The test study on producing glucose syrup with extruded corn raw starch [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2005. (in Chinese)
- 奚可畏. 挤压蒸煮玉米粉、脱胚玉米制取葡萄糖浆的试验研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2007.
Xi Kewei. The study of producing glucose syrup with extruded corn starch and degermed maize [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2007. (in Chinese)
- 申德超,奚可畏,马成业. 低温挤压添加酶制剂的玉米粗淀粉的糖化过程试验研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(12): 263 ~ 268.
Shen Dechao, Xi Kewei, Ma Chengye. Experimental study on saccharification process of extrudate at low temperature for corn crude starch added enzyme preparation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(12): 263 ~ 268. (in Chinese)
- 申德超. 挤压加酶的淀粉糖浆原料的加工方法、装置和糖化方法:中国,200710015601. X[P]. 2007-05-11.
- 徐中儒. 回归分析与试验设计[M]. 北京:中国农业出版社,1998: 71 ~ 73.
- 袁志发,周静芋. 试验设计与分析[M]. 北京:高等教育出版社,2000: 381.
- Harper Judson M. Extrusion of foods [M]. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1981: 1 ~ 6.
- George Chao-Chi Chuang, An-I Yeh. Effect of screw profile on residence time distribution and starch gelatinization of rice flour during single screw extrusion cooking [J]. Journal of Food Engineering, 2004,63(1): 21 ~ 31.
- Marc J E C van der Maarel, Bart van der Veen, Joost C M Uitdehaag, et al. Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family [J]. Journal of Biotechnology, 2002,94(2):137 ~ 155.
- 张力田. 淀粉糖[M]. 修订版. 北京:中国轻工业出版社,2007: 142.
- GB/T 20885—2007 葡萄糖浆[S].