

戊聚糖酶改善面粉水解液的微滤

冯 鼎

(化学工程系)

摘要 在小麦面粉糖化时加入了各种酶制剂,并研究了它们对水解液物理性能的影响,二种戊聚糖酶,DEPOL 112 和 SP 348,在降低水解液的粘度和沉淀物百分率方面有显著效果。因此对其使用剂量进行优化。在比较经济性后取较优的一种-DEPOL 112-作中试,可改善水解液的微滤。

关键词 面粉水解;戊聚糖酶;微滤;60DE 糖浆

0 引言

淀粉糖业是近年来发展较快的工业之一。虽然淀粉类植物(如玉米,小麦等)单位公顷的产糖量远低于甜菜或甘蔗,但谷物易贮藏,不存在季节性问题,因此淀粉糖的生产规模越来越大。本世纪 70 年代以来耐高温 α -淀粉酶及各种其他淀粉水解酶的问世,给葡萄糖生产工艺带来了革命性的变化。典型的工艺是先从小麦或玉米面粉制取淀粉,然后用酶法将淀粉水解成葡萄糖^[5,6]。近年国际市场上流行 DE 值为 60 或更低的糖浆,其生产工艺与葡萄糖浆基本相同。

80 年代中期,法国 ARD 公司开发了一项独特的工艺(ARD 工艺),用酶直接水解小麦面粉,在糖化以后用离心法将面筋蛋白质分离,清液再用微滤和离子交换处理,制得糖浆。这个工艺的最大特点是省去了从面粉制备淀粉的一系列物理分离。而正由于此,面粉中的非淀粉物质对工艺操作就有影响。这一影响突出地表现在过滤速度上。

首先此工艺被应用于一种用气流分离法制备的面粉。这是一种淀粉含量较高的原料。整个工艺流程被证明是完全可行的。然后用该工艺处理所谓 55 号面粉。这种面粉被认为是标准面粉。当生产 60DE 糖浆时,微滤速度明显下降。但若在糖化时加入一种商品名为 F1N1ZYM 的 β -葡聚糖酶,则过滤速度大为改善。最后用此工艺处理用一种名为 THESEE 的小麦加工成的面粉。这是一种不宜于做面包的劣质面粉,然而这种小麦的产量却很高。同样遇到了过滤困难,而这一次,F1N1ZYM 的加入不再起明显的作用。

造成过滤困难的必然是某种高分子物质。为解决这个问题,理想的方法是针对影响过滤

收稿日期:1994-01-13

速度的高分子物质,在糖化时加入相应的水解酶,从而在不增加设备的情况下改善过滤速度。

面粉中除了含淀粉外,还含有蛋白质、戊聚糖、粗纤维等高分子物质。其中不溶于水的粗纤维部分已在离心过程中除去。 β -葡聚糖也被视作纤维,而从试验知单独用 β -葡聚糖酶并不足以改善过滤速度。其他可溶性多糖含量很低,一般认为不会是造成过滤困难的主要因素。

蛋白质约占面粉固形物的10%~12%,其中大部分作为面筋蛋白质被离心除去,而可溶性蛋白质仍留在清液中。THESEE面粉中的可溶性蛋白质含量是较高的。试验证明用碱性蛋白酶处理可以显著提高过滤速度。但这样做有几个缺点。首先设备须增加,化学试剂用量也大大增加。其次调pH至碱性,然后又调回到中性,再加上蛋白酶的水解产物,大大增加了离子交换的负荷,特别是后者,为非离子物质,用离子交换除糖分的效率较低。因此,用蛋白酶处理只能是下策。

小麦面粉中的戊聚糖主要是带阿拉伯糖支链的聚木糖。戊聚糖亲水性很强,在2%浓度时溶液粘度已很高^[2,3]。在ARD工艺中,面粉中的戊聚糖全部进入糖化液中,其浓度远大于常规淀粉水解液中浓度。所幸的是商业戊聚糖酶的作用条件与糖化酶相似。因此用戊聚糖酶作用改善过滤速度是可能的。

本研究试验了各种工业酶制剂,与糖化酶共同作用,以求改善水解液的过滤性能。由于实验室规模的微滤试验结果常常不能直接放大,与中试乃至工业微滤操作结果相差较大,故试图从其他物理量判断水解液的过滤性能,据此比较各酶制剂,然后优化其使用条件。

1 材料和方法

1.1 液化

在一容积为1m³的强烈搅拌容器内制备固形物浓度为40%左右的面粉浆。加入耐高温 α -淀粉酶。用直接蒸汽缓慢加热至90℃,在此温度下维持2h。液化后物料的性质如下:DE=6.6,DX 2.3,不可溶固形物(IDM)含量5.4%,总固形物(TDM)含量37%。

1.2 糖化

称取800g液化后物料,盛入一容积为1L的带夹套玻璃反应器内,夹套内用55℃水恒温。用稀硫酸将物料的pH从液化时的6.3调节至5.0。加入糖化用酶及试验用的一种酶,在500r/min下反应30h。

1.3 分析方法

用碘法测定物料的还原基团量(以葡萄糖表示),然后以淀粉干固物为基准计算DE值(葡萄糖值)。

用YSI葡萄糖仪测葡萄糖含量,以淀粉干固物为基准计算DX值(葡萄糖转化率)。

从定义知,一般情况下DE>DX,完全水解时DE=DX,从水解反应式知,完全水解时DX值可以大于100。

将试样在2500g下离心分离5min,然后读取沉淀物百分率。

用-HAAKE-VT500粘度计测粘度。

将试样在105℃下干燥24h,用称重法求取总固形物(TDM)含量。

2 工业酶制剂的比较和筛选

2.1 酶制剂的性能

在本研究中共试验了 11 种工业酶制剂,它们分别来自 NOVO,ROHM,DAFA,BIO-CATALYSTS,LYVEN 和 GENECOR 等公司。研究的重点是具有戊聚糖酶活力的制剂,但也试验了几种纤维素和果胶酶。表 1 列出了这些酶制剂的性能及 1990 年市售价格(以 FFR/t 面粉表示)。表中剂量为 ml/L 或 g/t。剂量的确定采用下列三种方法之一:

- 1) 根据生产商推荐的剂量。
- 2) 根据生产商给出的活力折算。
- 3) 根据作者本人的经验及参考价格。

不难看出,在表中所列的剂量下,各酶制剂的价格成本均在同一数量级。

表 1 各酶制剂的性能和价格

商品名	性 质	剂 量	价 格	试验号
FINIZYM	β -葡聚糖酶	0.025	23.62	2
VERON HE	戊聚糖酶	0.0656	30.64	3
PECTINEX AR	果胶酶 阿拉伯糖酶	0.0025	19.00	4
SP 348	β -葡聚糖酶 戊聚糖酶	0.05	24.81	5
PULPZYM HA	纤维素酶 木糖酶	0.025	21.00	6
VISCOZYM	果胶酶 半纤维素酶	0.0425	26.89	7
SP 249	果胶酶 半纤维素酶	0.025	21.00	8
DAFA SZ	戊聚糖酶	0.0125	38.93	9
DEPOL 112	戊聚糖酶 聚糖酶	0.0625	30.05	10
LYVEN 14/57	纤维素酶 阿拉伯糖酶	0.0025	18.62	11
CYTOLASE 123	纤维素酶 β -葡聚糖酶	0.0625	27.07	12

2.2 外加酶制剂对糖化的影响

为达到生产 60DE 糖浆的目的,糖化时加入少量的糖化酶及一种能将糊精水解成麦芽糖、麦芽三糖和四糖的酶,糖化温度和 pH 亦依后一种酶而定。

不能排除表 1 中所列的外加酶制剂对糖化产生影响的可能性。这一影响用 DE 和 DX 值衡量,见表 2。其中试验 1 为空白试验。实际上,空白试验的 DE 值已大于 60,其 DX 值也超出了规范的要求。这可以用调整糖化用酶制剂量的方法解决,不属本研究范畴。

有 2 种酶使 DE 值明显升高:LYVEN 14/57 和 CYTOLAS 123。而有 6 种酶使 DX 值增加:VISCOZYM,SP 249,DAFA SZ,DEPOL 112,LYVEN 14/57 和 CYTOCASE 123。可以用二个原因解释:一是这些制剂本身含有少量的糖化酶活力;二是这些酶使糖化酶的作

表2 糖化后的 DE、DX 值和沉淀物百分率

试验号	DE	DX	沉淀物百分率
1	66.4	26.8	57
2	66.3	27.3	45
3	66.9	26.4	43
4	64.8	25.8	64
5	66.2	22.9	43
6	65.4	23.5	44
7	64.5	30.8	46
8	67.6	28.9	46
9	64.5	28.6	41
10	64.8	31.1	52
11	71.5	31.2	78
12	89.8	37.7	98

用更容易。因此,在选定了某种酶制剂后方能最后对糖化酶的剂量作调整。

2.3 沉淀物百分率

本研究的最大难点是选择合适的物理或化学指标,来表征糖化液的过滤性能。它们应能容易地在实验室内测定,又能至少定性地反映微滤操作的难易。经反复思索、试验和比较,选择了粘度和离心后沉淀物百分率变二个指标,它们给出一些定性的结果。最有说服力的是微滤试验本身,但必须至少是中试规模的试验。

沉淀物百分率反映了物料的水力学分离特性,因而与物料的过滤性能有密切联系。但它又不等于过滤性能。即沉淀物百分率较低,也不能保证过滤良好。相反,如果沉淀物百分

率很高,那么微滤肯定困难。可以认为,沉淀物百分率低是过滤良好的必要条件。

表2的数据看出,LYVEN 14/57 和 CYTOLASE 123 显然是不合适的。此外,VISCOZYM,SP249 和 PECTINEX AR 这几种以果胶酶为主的制剂效果也不比 FINIEYM 好。PECTINEX AR 中的阿拉伯糖酶看来起不了大作用。

DEPOL 112 的情况较特别。它的沉淀物百分率较高,但进一步的试验指出它是可以降低的。

由表1知,PECTINEX AR 和 LYVEN 14/57 的剂量较少。故另外进行了2次试验,将剂量分别增为10倍,达到与其他酶制剂相当的水平。结果表明沉淀物百分率以及粘度有所降低,但仍比其他酶制剂的效果差,而酶处理的费用却因此增为10倍,故仍不可取。

2.4 糖化液的粘度

粘度是另一个重要的物理指标,它对过滤的影响是众所周知的。由于物系的非牛顿性,须在不同剪切速率下测剪应力,以求取表观粘度。在同温下,不同物料的表观粘度-剪切速率曲线并不相交,因此可以选定一剪切速率值,比较各物料的表观粘度(以下简称粘度)。实验表明,剪切速率越少,各物料间的粘度差异越大。因此在较少的剪切速率 645s^{-1} 下比较粘度。

在糖化时间 5,10,23,30h 时取样测定,得到糖化过程中粘度变化曲线。有3种类型:

1) 在最初的 5h 内粘度快速下降,其后缓慢下降,这是酶促反应中最常见的动力学曲线。得到此类曲线的酶有:FINIZYM,SP348,VISCOZYM,SP249,DAEA SZ. 图1给出三条典型曲线:FINIZYM 作为一对照;DAFA SZ 的粘度下降最快;SP348 是将作进一步试验的酶制剂。在糖化开始时,粘度为 $2310\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2) 粘度下降一直缓慢,直至糖化终了时粘度仍较高。除了空的试验外,PECTINEX AR 和 LYVEN 14/57 亦得此类曲线(图2)。说明酶的活力较低,或者该水解酶对应的底物不是造成高粘度的主要因素。

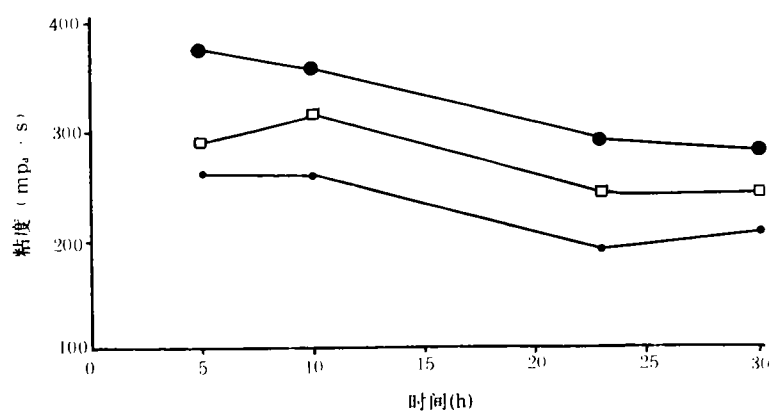


图 1 糖化过程中粘度变化曲线—类型 I

—●— Finizym —□— SP348 —●— DAFA SZ

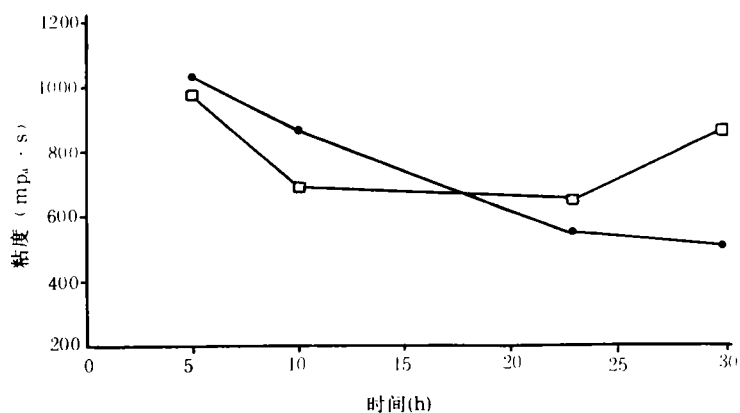


图 2 糖化过程中粘度变化曲线—类型 II

—●— PeotinxAR —□— Lyven 14/57

3) 在最初的 5h 内粘度下降较快,至某一时刻又上升。得到此类曲线的酶有 VERON HE, PULPZYM HA, CYTOLASE 123 和 DEPOL 112. 前三种酶制剂在糖化 23h 时粘度开始上升;DEPOL 112 在 10h 时开始上升;而 CYOLASE 123 则在 5h 时即开始上升,至 10h 后粘度上升很快,到糖化结束时粘度已相当高(图 3). 这与沉淀物百分率测定结果相一致。

2.5 初步筛选

根据沉淀百分率这一指标,已可排除 SP249, VISCOZYM 和 PECTINEX AR 这 3 种以果胶酶为主的酶制剂,以及 LYVEN 14/57 和 CYTOLASE 123 这 2 种以纤维素酶为主的酶制剂。

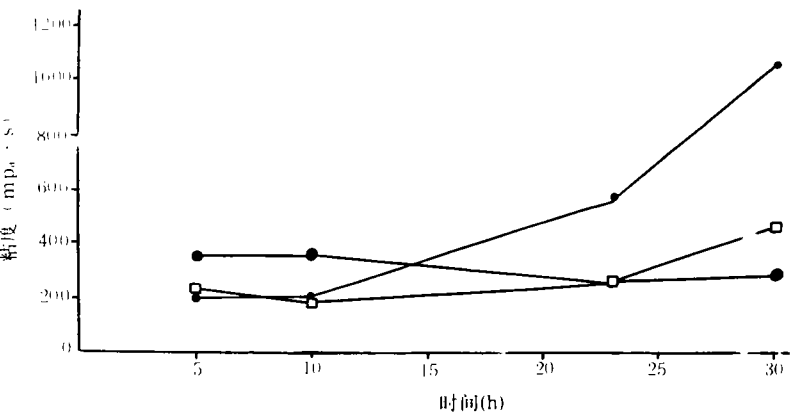


图 3 糖化过程中粘度变化曲线—类型Ⅲ
—●— Pulpzym HA —□— Depol 112 —●— Cytolase 123

VERON HE,SP348,PULPZYM HA 这几种酶制剂的效果相仿。但 PULPZYM HA 不是食品级酶制剂,VERON HE 主要用于面包业,含有相当量的蛋白酶,它们都不值得进一步试验。

DAFA SZ 是诸制剂中效果最好的。遗憾的是它也含有相当量的蛋白酶,而且该公司后来停止了它的生产。

从 DEPOL 112 的粘度曲线看,如减少其剂量或延缓其作用时间(这二者的效应基本等价),会有好的效果。

因此,下一步对 SP 348 和 DEPOL 112 作进一步试验。

3 DEPOL 112 和 SP 348 的优化和比较

从生产商提供的资料知,这 2 种酶剂尽管来源不同,其作用条件却基本相同,且都专用于水解成聚糖。下一步工作的内容是:求取最佳作用剂量,作经济比较和中试。

由于诸如温度、pH 等试验条件由糖化酶决定,故只剩酶剂量一个变量,仍以粘度和沉淀物百分率作为评价指标。

3.1 DEPOL 112 剂量的优化

首先作一试验将剂量增至 0.0875ml/L,同时作另一试验,维持 0.0625ml/L 的剂量,但在糖化 20h 后加入。结果(表 3)显示增大剂量和延缓作用时间的效果基本相同。故可初步将

表 3 DEPOL 112 剂量范围的确定

剂 量 (ml/L.)	0	0.0625	0.0625	0.0875
酶作用时间 (h)		10	30	30
糖化液粘度 (mPa·s)	501	182	160	180
沉淀物百分率 (%)	57	46	52	44

剂量的上限定为 0.0625ml/L. 在 0~0.025ml/L 范围内取若干点作试验,结果见图 4.

若以粘度为指标,则最佳剂量为 0.023ml/L. 若以沉淀物百分率为指标,则最佳剂量为 0.028 或 0.039ml/L. 不过在最后一剂量下粘度不仅不是最低,而且在糖化 23h 后略升高,因此可以认为最佳剂量为 0.028ml/L. 尽管它与由粘度为指标而得到的最佳剂量不尽一致,但二者实际上相差无几. 在工业上可取其均值,即 0.025ml/L,作为最佳剂量.

3.2 SP 348 剂量的优化

用同样的方法对 SP 348 的剂量作优化. 不过不存在粘度回升问题. 试验区间为 0~0.05ml/L. 结果见图 5. 从沉淀物百分率看,最佳剂量为 0.031ml/L. 若以粘度为指标,则最佳剂量为 0.038ml/L. 二者相差也不大,若取均值,应为 0.0345ml/L.

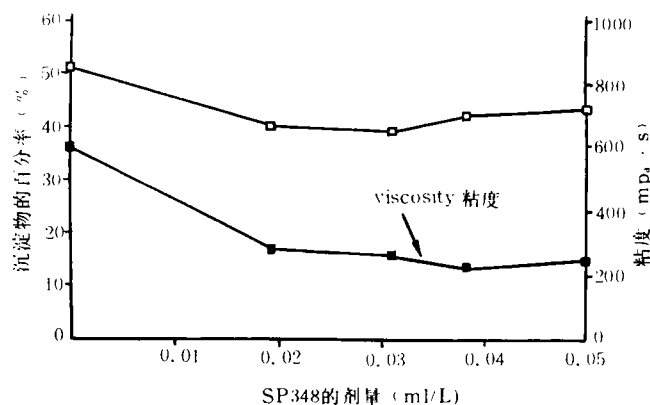


图 5 酶制剂 SP 348 剂量的优化

述. 糖化在一容积为 7m³ 的容器内进行,所用条件均按实验室试验结果而定. 糖化完毕后,在一水平式离心沉降机(α -LAVAL, 处理能力 1m³/h)内离心分离,然后用 IMECA 公司的微滤设备(用孔径 0.14 μ m 的 SCT 无机膜,面积共 11.4m²)进行微滤.

中试时共试验了 3 个剂量,为保险起见,先采用 0.0875ml/L 的 DEPOL 112,结果显示过滤良好,滤液流率比不用酶制剂或用 FINIZYM 时大为提高,达到 100l/m²h 以上. 然后用 0.0625ml/L 的剂量作试验,酶作用时间仍为 30h. 不过未出现在实验室内观察到的粘度回升,可能是由于中试用的反应器内搅拌强度低得多,从而使 DEPOL 112 的作用要比在实验室内缓慢. 试验显示微滤仍良好. 最后用 0.025ml/L 的剂量作试验,微滤的滤液流率稳定

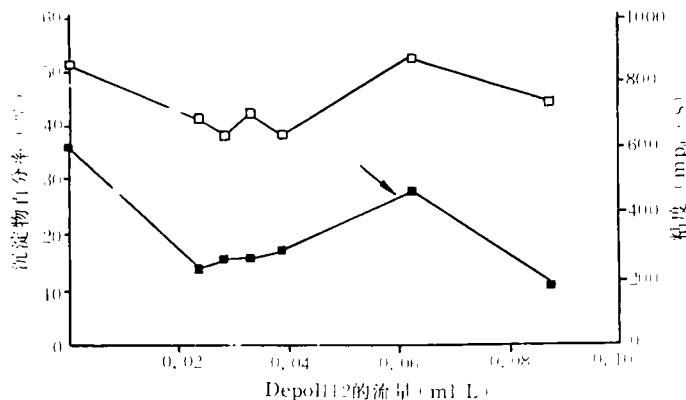


图 4 酶制剂 DEPOL 112 剂量的优化

3.3 经济性比较

SP 348 和 DEPOL 112 这 2 种酶制剂的单价相近. 不过,由于 DEPOL 112 的最佳剂量大大低于 SP 348 的最佳剂量,故按每吨面粉计其成本仅为 12.0FFR,而若使用 SP 348 则为 17.1FFR. 前者的优势是显而易见的.

3.4 中试规模试验

中试在 A,R,D 公司所属的实验工厂进行. 高温液化过程前已叙

在 $80\sim 90\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 左右。比对照实验显著提高,说明该酶制剂的应用确是有效的。

4 结 论

面粉直接水解生产糖浆是一新工艺。与先制备淀粉再生产糖浆的工艺相比,省去了一系列物理分离操作。但正由于如此,面粉中的一些高分子物质进入糖化液,给过滤带来了困难。其中影响最大的是可溶蛋白质和戊聚糖。

新工艺比旧工艺能较多地去除可溶蛋白质,不过蛋白质对过滤影响仍较大。由于缺乏能在糖化条件下有效地起作用的蛋白酶,更由于蛋白酶的水解产物会增加离子交换操作的负荷,故改善过滤速度的途径首推戊聚糖酶。

经对照试验,以沉淀物百分率和粘度作为比较指标,在研究的10种工业酶制剂中,效果最好的三种是:DEPOL 112, SP 348 和 DAFA SZ,其中 DAFA SZ 由于种种原因不能大规模应用。

分别对其余二种酶制剂的使用剂量进行优化的结果,使 DEPOL 112 的剂量减少了60%,SP 348 的剂量减少了约30%,而作用效果保持不变。

由于这二种酶制剂的市场价大体相同,故相比之下 DEPOL 112 较为经济。中试表明,这一酶制剂确能显著提高过滤速度,从而保证了面粉直接水解生产60DE糖浆这一新工艺的经济可行性。

参 考 文 献

- 1 Cerning J, Guilbot A. Carbohydrate Composition of Wheat In: Wheat, Production and Utilization, 147~185
- 2 Cerning J, Guilbot A. Les Pentosanes de la Farine de Ble In: Bulletin des Anciens Elèves de l'Ecole Fransaise de Menneure, 282~284
- 3 Catherine M G C, Renard, Rouau X, Thibault J F. Structure et Propriétés de Pentosanes Hydrosolubles de la Farine de Ble Science des Aliments, 1990, (10): 283~292
- 4 Pomeranz Wheat Chemistry and Technology AACC, 1988
- 5 Mohamed N. Interet des Techniques Enzymatiques dnns la Production des Sirops de Glucose et de Fructose Indus. A-gri. Alim, 1991, 108: 593~597
- 6 Ten Years of NOVO R. & D. in Starch Processing Enzymes, NOVO 1973~1983

Improving Microfiltration of Flour Hydrolysate by Pentosanase

Feng Biao

(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract Various enzymes were added to saccharify wheat flour, and the effects on the physical properties of the hydrolysate were examined. Two pentosanases, DEPOL 112 and SP248, were efficient in decreasing the viscosity and the sediment percentage of hydrolysate. Their doses were then optimized. After the economic comparison, the better one, DEPOL 112, was used in pilot plant processing, the microfiltration of hydrolysate was improved.

Key-words Hydrolysis of flour; Pentosanase; Microfiltration; Syrup of 60 DE