

文章编号 :1009 - 038X(2000)02 - 0187 - 03

麦芽四糖产品的性质、组成和结构分析^①

朱 明 , 王利平

(无锡轻工大学中央研究所 , 江苏无锡 214036)

摘要 :用高效液相色谱仪、红外光谱仪、核磁共振仪等测定了麦芽四糖产品的组成和结构。对麦芽四糖产品进行了毒理试验 ,结果表明该产品安全无毒。

关键词 :麦芽低聚糖 ;麦芽四糖 ;高效液相色谱 ;红外光谱 ;核磁共振 ;毒理试验

中图分类号 :Q535 **文献标识码** :A

Determination of Property ,Composition and Structure of Maltotetraose Product

ZHU Ming , WANG Li-ping

(Centre Research Institute , Wuxi University of Light Industry , Wuxi 214036)

Abstract : Structure and property of maltooligosaccharide product were analyzed and tested with IR, ¹³ C-NMR and HPLC. The toxicological test was carried , and the results proved the safety of product.

Key words : maltooligosaccharide ; maltotetraose ; HPLC ; IR ; ¹³ C - NMR ; toxicological test

淀粉糖产品的应用主要根据其理化性质 ,而淀粉糖的各种性质又是由其组成和结构决定的。麦芽四糖产品是一种新型淀粉糖 ,国际上对此进行研究和应用仅有 20 余年历史 ,国内则刚刚起步^[1]。作者采用淀粉糖常规分析方法对其理化性质进行分析、测定。采用高效液相色谱仪(HPLC)法^[2,3]、红外光谱法和¹³C 核磁共振法 ,对麦芽四糖产品进行结构分析。利用红外光谱对官能团进行定性分析 ,确定分子中糖苷键的构型^[4,5]。由于¹³C-NMR 谱的化学位移范围大于¹ H-NMR ,共振信号分得更开 ,故应用¹³C-NMR 进行多糖结构分析 ,基本确定各种碳的位置 ,并区分分子的构型。作者委托江苏省卫生防疫站进行卫生指标测试 ,包括微生物指标和重金属含量的测定。此外 ,还进行了急性毒理试验 ,以确保产品符合食品卫生法。还对比了自制麦芽四糖产品

和日本市售麦芽四糖产品的有关测定结果。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

麦芽四糖中试样品(液体糖浆/固体粉末) 自制。

麦芽四糖样品 Fuji-oligo # 450/470 日本食品化工株式会社提供。

麦芽四糖样品 TETRUP 日本林原生化株式会社提供。

葡萄糖、麦芽二糖、麦芽三糖、麦芽四糖、麦芽五糖标样 Sigma 公司提供。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪 HPLC-490 型 美国 Waters 公司制。

① 收稿日期 :1999 - 04 - 07 ;修订日期 :1999 - 12 - 28。

作者简介 :朱明(1962 年 10 月生)男 ,江苏无锡人 ,工学硕士 ,高级工程师。

红外分光光度计 5DXC-FTIR 美国 Nicolet 公司制.

核磁共振仪 FX 90Q 日本 Jeol 公司制.

1.3 测定方法

1.3.1 理化指标测定

还原糖测定 :费林试剂热滴定法.

熬糖温度测定 :在 500 mL 烧杯中 ,放入样品 200 g ,于 800 W 的电炉上均匀加热(烧杯下面垫石棉网) ,当糖浆微微沸腾时加入植物油 2 滴 ,将温度计插入离底 5 mm 处 ,继续加热 ,观察糖液与标准色接近时的温度 ,此温度即为熬糖温度.

pH 值测定 称取样品 20 g 于 50 mL 的烧杯中 ,加入新煮沸的蒸馏水 20 mL ,加热溶解后冷却 ,用 pH 计测定.

水分含量测定 :浓缩糖浆用糖量计直接测定 ,固体糖粉以减压干燥法测定.

1.3.2 卫生指标测定 委托江苏省卫生防疫站测试 .进行了细菌指标测定、重金属含量测定、急性毒理试验.

1.3.3 麦芽四糖糖分组成测定 HPLC 法 ,氨基柱 $D\ 4.9\text{ cm}\times 25\text{ cm}$,流动相 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=70/30$,示差折光检测器衰减 8 x. 根据峰面积采用一元线性回归方程计算各组分质量分数.

1.3.4 麦芽四糖结构分析 将麦芽四糖产品(液体糖浆预先经喷雾干燥制成粉状)用石腊油研糊法制成糊状 ,然后涂在 NaCl 晶片上 ,上机分析.

^{13}C 核磁共振测定 :在 2 mL D_2O 中加入 0.2 g 待测样品 ,加热溶解. 操作条件 : ^{13}C -NMR ,温度 65 $^{\circ}\text{C}$,螺计扫描次数 2 560 次 ,脉冲时间间隔 4 μs ,脉冲 45 $^{\circ}$,扫描宽度 4 500 Hz ,观察频率 43.00 kHz ,扫描频率 55.00 kHz ,质子全去偶法.

2 结果与讨论

2.1 麦芽四糖产品感官指标比较

自制麦芽四糖浓缩糖浆 :无色、透明、粘稠液体 ,无可见杂质 ,微甜、无任何不良异味.

日本麦芽四糖浓缩糖浆 :无色、透明、粘稠液体、无可见杂质 ,微甜、无任何不良异味.

自制麦芽四糖固体粉末 :白色、粉状固体、无可见杂质、微甜、无任何不良异味.

2.2 麦芽四糖产品的理化指标测定

自制麦芽四糖浓缩糖浆样品与日本产品的测定结果对比见表 1.

分析麦芽四糖产品的感官指标和理化指标 ,对照淀粉糖产品的国家行业标准 ,该产品的主要质量

指标均符合要求 ,与日本的市售同类产品比较 ,各项理化指标也基本一致.

表 1 麦芽四糖浓缩糖浆 DE 值、熬煮温度、pH 值的测定结果

Tab.1 The tested results of maltotetraose product			
麦芽四糖浓缩糖浆	DE/%	熬煮温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值
自制样品	29.8	121	4.9
日本林原生化(株)样品	31.4	118	5.2
日本食品化工(株) #470 样品	30.8	121	4.8
日本食品化工(株) #450 样品	32.6	120	4.8

2.3 麦芽四糖产品的卫生指标测定

委托江苏省卫生防疫站测定麦芽四糖液体浓缩糖浆(自制样品)的各项卫生指标.

2.3.1 灰分和重金属指标测定结果 灰分 0.024 % ;铅(P_b) < 0.5 mg/kg ;砷(A_s) < 0.5 mg/kg.

2.3.2 微生物指标测定结果 细菌总数 < 1 个/mL ,大肠菌群 < 3 个/dL ,致病菌(肠道致病菌及致病性球菌)未检出.

2.3.3 急性毒理试验测定结果 检测依据 :卫生部(85)第 78 号《食品安全性毒理评价程序》. 检品名称 :麦芽四糖浓缩糖浆(自制样品). 实验动物 :体重 18 ~ 22 g 健康 NIH 小鼠 40 只 ,雌雄各 20 只. 检测方法 :霍思氏法 ,动物禁食 16 h 后按雌雄随机分为每千克体重 2.15 ,4.64 ,10.0 ,21.5 四个剂量组 ,每组 5 只 ,各受检剂用检品加双蒸水配制 ,以 20 mL/kg 的灌胃容量经口一次投予 ,受试后观察一周. 实验结果 :各剂量组小鼠均未见明显异常反应或死亡 ,雌雄小鼠急性经口 LD_{50} 均大于 21.5 g/kg ;检测结论 :该检品实际无毒(属无毒级).

2.4 麦芽四糖产品糖分组成测定和结果比较

由表 2 可见 ,按本工艺生产的麦芽四糖产品 ,麦芽四糖含量均超过日本的市售同类产品.

表 2 麦芽四糖产品糖分组成

Tab.2 Component of maltotetraose product					
样品名称	产品糖分组成/%				
	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅
自制样品	2.3	5.4	7.9	83.1	1.3
日本林原生化 TETRUP	2.5	9.5	14.6	69.6	3.8
日本食品化工 #470	2.5	9.5	16.3	70.2	1.6
日本食品化工 #450	3.6	13.4	18.2	55.6	9.2

2.5 麦芽四糖产品红外光谱分析和比较

对自制麦芽四糖样品和日本食品化工株式会社生产的 Fujioligo G₄(#470)比较 发现 :

3 200 cm^{-1} ~ 3 600 cm^{-1} 处有一宽而强吸收峰 ,为典型的—OH 伸缩振动吸收 ;

2 900 cm^{-1} 处有一尖锐吸收峰 ,为溶剂石蜡油吸收峰 ;

1 580 cm^{-1} ~ 1 640 cm^{-1} 为 C—H 的弯曲振动吸收峰 ,表明分子中含呋喃糖苷键构型 ;

1 350 cm^{-1} ~ 1 480 cm^{-1} 有较强吸收峰 ,为 —CH₂ 的吸收峰 ;

1 000 cm^{-1} ~ 1 200 cm^{-1} 有较强吸收峰 ,为 α -1 , 4 糖苷键特征吸收峰 ;

890 cm^{-1} 附近无明显吸收 ,揭示分子中不存在 β -糖苷键 .

自制样品和日本样品的红外图谱接近 ,说明结构基本相同 .

2.6 麦芽四糖产品¹³C 核磁共振谱分析和比较

据麦芽四糖样品和日本食品化工株式会社生产的 Fuji-oligo G₄(#470)的¹³C-NMR 图 :

δ 90 ~ 105 范围内的吸收为 C₁ 的典型吸收 ;

δ 65 ~ 80 范围内的吸收为 C₂、C₃、C₄、C₅ 的典型吸收 ;

δ 60 ~ 65 范围内的吸收为 C₆ 的典型吸收 .

比较自制样品和日本样品及标准麦芽二糖的¹³C-NMR ,可以发现主要化学位移非常接近 ,说明自制样品和日本样品均为 α -1 , 4 糖苷键连接的直链麦芽低聚糖 .

3 结 论

本研究采用常规分析方法 ,按淀粉糖行业标准和麦芽低聚糖企业标准 ,对麦芽四糖产品和市售日本样品进行了测定和比较 ,结论为自制产品符合淀粉糖产品相关质量标准 .

委托江苏省卫生防疫站对自制麦芽四糖样品进行了重金属、微生物指标测定及急性毒理试验 ,结论为符合食品卫生安全要求 .

采用 HPLC 测定 ,比较了自制样品和日本样品中麦芽四糖的含量 ,结果为自行研制的麦芽四糖产品已达到或超过日本同类产品 .

采用 IR 和¹³C-NMR 分析 ,比较了自制样品和日本样品的 IR 图谱和¹³C-NMR 图谱 ,其特征吸收波长及重要化学位移基本一致 ,由此证明虽然所用酶制剂及生产工艺有所不同 ,但自制产品和日本产品中麦芽四糖的分子结构完全相同 .

参考文献

- [1] 朱明 . 麦芽四糖生产工艺研究 [J] . 无锡轻工大学学报 , 1999 , 18 (2) : 7 ~ 12
- [2] 李明元 . 高效液相色谱法及其在食品分析中的应用 [M] . 北京 : 北京大学出版社 , 1998 .
- [3] 朱莉 . 微生物多糖结冷胶分离纯化、结构与性能研究 [D] . 无锡 : 无锡轻工大学 , 1997 .
- [4] 张惟杰 . 复合多糖的生化技术 [M] . 上海 : 上海科技出版社 , 1982 .
- [5] 龚运淮 . 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移 [M] . 昆明 : 云南科技出版社 , 1986 .

(责任编辑 : 秦和平)