

α 结晶麦芽糖的制备及其功能性质

汤 坚 曹霖

(无锡轻工大学食品学院, 无锡, 214036)

摘要 报导了从水溶液中结晶 α 结晶麦芽糖的新工艺并对其功能性质进行了研究, 结果表明, α 结晶麦芽糖与 β 结晶麦芽糖相比, 具有熔点高 (30°C 以上), 在水中的溶解度和乳化能力分别为 β 结晶麦芽糖的 3 倍以上和 2 倍。 α 结晶麦芽糖还具有较高的醇水溶性, 此外对 β 结晶麦芽糖的纯度与形成 α 结晶麦芽糖的关系也进行了探讨。

关键词 α 结晶麦芽糖; β 结晶麦芽糖; 制备; 性质

分类号 T S245. 5

0 前 言

麦芽糖属于营养性双糖。由淀粉经酶法制得的高麦糖浆和超高麦芽糖浆, 从超高麦芽糖可制得含一分子结晶水的结晶麦芽糖 (通常称之为 β 结晶麦芽糖), 它目前可用作生化试剂, 酶稳定剂 (如 β -半乳糖苷酶)^[1], β -白喉疫苗和春日霉素等生物制品的特定培养基质 (没有代用品) 另外高纯结晶麦芽糖在医学上可用于特殊病人静脉注射用的补糖液, 因之不需要胰岛素就能被吸收消化, 不增加血糖可直接被组织吸收而变为葡萄糖, 转移至三羧酸循环中。

为了防止麦芽糖注射液经高温灭菌后的转化^[2], 日本相继开发了无水结晶麦芽糖 (这种结晶麦芽糖又可称为 α/β 混合的结晶麦芽糖, 在这种混合结晶麦芽糖中, 凡 α 异构体含量大于 55% 以上的亦称之为 α 结晶麦芽糖), 该种结晶糖由于其熔点高 (一般均大于 150°C), 可进行干法灭菌), 从而可得到麦芽糖注射液。

众所周知由酶法转换所得的麦芽糖在溶液中其环状构型中的还原末端羟基处于 β 和 α 的平衡状态, 但从水溶液中结晶出的麦芽糖却是 β 结晶麦芽糖, 这是因这种结晶形态在能量上处于有利地位, 因而要想从溶液中结晶出 α 结晶麦芽糖, 必须采用不同于 β 结晶的方法

1 材料与方法

1.1 材料

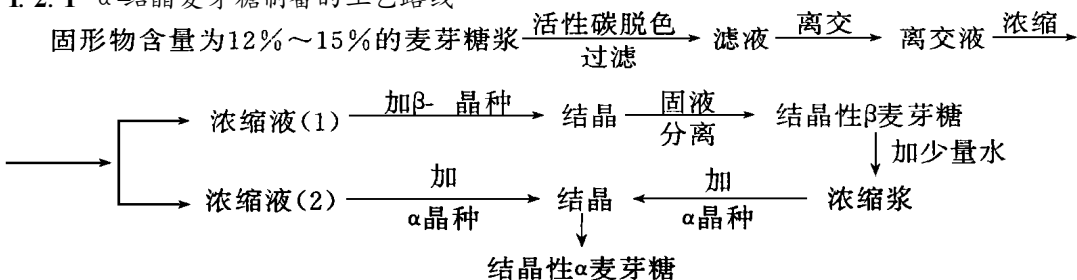
超高麦芽糖浆: 由挤压玉米淀粉经 β 淀粉酶 (如东马塘生物制品厂提供) 和异淀粉酶 (购自无锡酶制剂厂) 转换制得, 其中麦芽糖含量为 85% ~ 89%^[3]。

阳离子交换树脂为 732 型, 阴离子交换树脂为 717 型 (上海树脂厂生产)。除指明外所有

的化学试剂均为分析级。

1.2 方法

1.2.1 α -结晶麦芽糖制备的工艺路线



工艺路线补充说明:

1)脱色: 按固形物含量计算加 1% 的活性碳

2)离交: 离子交换树脂按常规方法处理。通糖顺序为: 阳—阴—阳—阴—阳, HL-1 型恒流泵输送糖液和洗脱液 (洗脱液为去离子水)

3)浓缩: 以旋转蒸发器浓缩。

4) β 结晶麦芽糖: 经离交后的糖液浓缩到固形物含量为 75% 左右, 转移到恒温反应器中, 加入 β 麦芽糖晶种 (加量为 2%, Sigma 产品) 于 50℃ 在缓慢搅拌下结晶 24 h, 然后 2 d 内逐渐降温到 30℃, 固液分离得 β 结晶麦芽糖。

5)结晶 α 麦芽糖: 可有两种途径, 其一是直接由离交的糖液浓缩至固形物含量为 93% 以上, 在此溶液沸腾温度下, 加入 1% ~ 2% 的 α 麦芽糖晶种结晶于 50℃ 老化 18 h, 得 α 结晶性麦芽糖。其二是由 β 结晶麦芽糖加入少量水, 转变成浓糖浆, 其余步骤同上。

1.2.2 β 麦芽糖晶种的制备 将 β 结晶麦芽糖加入到按一定比例的水乙醇溶液中, 加热使 β 结晶麦芽糖溶解, 冷却静置得 α 结晶麦芽糖。

1.2.3 熔点的测定 采用毛细管熔点仪, 温度计未经校正。

1.2.4 α 及 β 结晶麦芽糖的溶解度测定 水中的溶解度: 称取一定量的 β 或 α 麦芽糖于具塞离心管中加一定量的水 (加入的糖量不能被加入的水全部溶解), 振荡数分钟, 离心 (3 000 r/min) 取此一定量的上清液, 称重, 于 105℃ 常压干燥至恒重, 计算每克水溶解糖的重量。

在水-乙醇溶液中的溶解度: 除加入配制好的水-乙醇溶液到糖粉中不同外, 其余均同于上述方法。

1.2.5 α 及 β 结晶麦芽糖的乳化能力的测定 称取 α 或 β 结晶性麦芽糖 2 g, 加 2 g 色拉油, 搅拌均匀后加入 30 mL 水转移至具塞量筒上下振摇 200 次, 静量 24 h 在, 在显微镜下, 用血球计数板观察油滴的个数。

1.2.6 无定形麦芽糖制备 取 β 结晶麦芽糖溶于水中加入乙醇沉淀, 过滤干燥, 得无定形麦芽糖粉末。

1.2.7 无定形 α 及 β 结晶麦芽糖的 X-衍射 由中国石油地质中心研究所测试, 所用仪器 D/max-III B 型自动 X 衍射分析仪。

1.2.8 α 结晶麦芽糖中 α 异构体含量的测定^[3] 所用仪器 FX-90 傅立叶转换 NMR 光谱仪, 日本 JEOL 公司生产, 溶剂 $\text{DMSO-}d_6$ 。以 α 结晶麦芽糖中的还原末端葡萄糖残基的 ^{13}C 核磁共振波谱中, α 葡萄糖的第一碳原子以及 β 葡萄糖的第一碳原子的峰高进行定量。

2 结果与讨论

2.1 无定形麦芽糖 α 及 β 结晶麦芽糖 X 衍射图谱分析

无定形麦芽糖、 α 及 β 结晶麦芽糖的 X 衍射图见图 1~ 5。图 1 是无定形麦芽糖,从 X-衍射图上 看不到任何晶面。比较图谱可以看出自制的 β 结晶麦芽糖在晶型上完全类似于 Sigma 产品。 β 结晶麦芽糖的 X 衍射图谱完全不同于 α 结晶麦芽糖。 α 结晶麦芽糖具有特征性的散射角是 2θ 为 12. 66, 20. 4, 21. 96。另外比较图 4 和图 5 还可看出从水溶液中结晶的 α 结晶麦芽糖的图谱分辨率略低于晶种。 上述的 α 结晶麦芽糖 X 衍射图谱与文献中新报导的图谱完全一致^[4],这一结果表明,我们从水溶液中结晶 α 结晶麦芽糖的工艺是可行的。

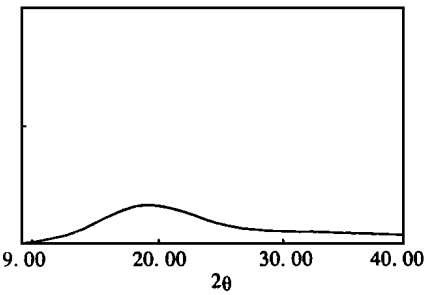


图 1 无定形麦芽糖 X 衍射图谱

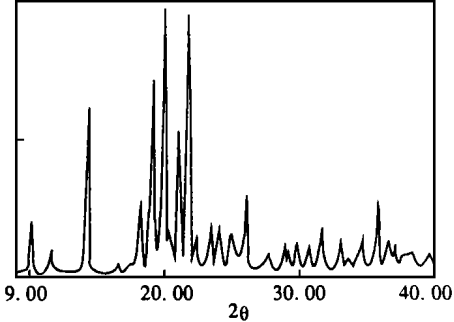


图 2 β 结晶麦芽糖 X 衍射图谱 (Sigma 样品)

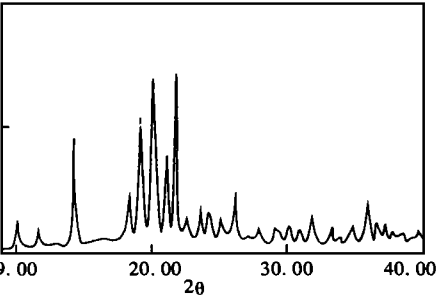


图 3 自制的 β 结晶麦芽糖 X 衍射图谱

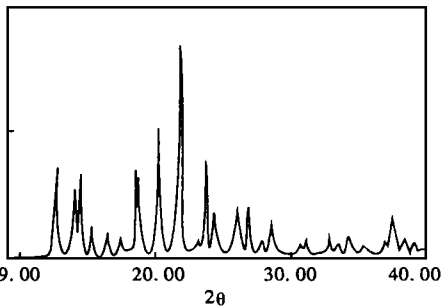


图 4 自制的 α 结晶麦芽糖晶种 X 衍射图谱

2.2 β 结晶麦芽糖的纯度对 α 结晶麦芽糖结晶的影响

从表 1 中的数据可以看出自制样品和 Sigma 样品基本一样,其熔点均低于重结晶的 β 麦芽糖熔点,并且自制样品转换成 α 结晶麦芽糖后,其 α 异构体含量和熔点也均低于重结晶 β 结晶麦芽糖的转换样品,但是从结晶看自制样品的纯度均明显高于 Merck 和上海生化试剂厂生产的 β 结晶麦芽糖。由表 1 的结果可知 β 结晶麦芽糖的纯度对 α 结晶麦芽糖的形成具有较大的影响,如上海生化试剂厂的产品在本工艺条件下就不能转换成 α 结

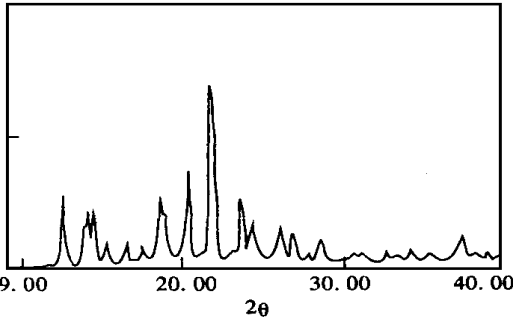


图 5 自制的 α 结晶麦芽糖 X 衍射图谱

晶麦芽糖,上述的结果也表明,由挤压淀粉直接双酶法转换能够制得高纯的 β 结晶麦芽糖并能进一步转换成 α 结晶麦芽糖,因此挤压液化淀粉对于制备 α 结晶麦芽糖具有很大的意义。另外由表 1 的数据可知, α 结晶麦芽糖的熔点均大于 150°C ,比 β 结晶麦芽糖提高了 30°C 以上,与蔗糖的熔点几乎在同一水平或更高(蔗糖的熔点为 160°C 左右),因此 α 结晶麦芽糖同蔗糖一样,在高温下容易混炼,这是 β 结晶麦芽糖所不具有的功能性质。

表 1 不同来源 β 结晶麦芽糖转换成 α 结晶麦芽糖的结果

β 结晶 麦芽糖来源	β 结晶麦芽糖 熔点 / $^{\circ}\text{C}$	转换成 α 结晶 麦芽糖情况	α 异构体 含量 /%	α 结晶麦芽糖 熔点 / $^{\circ}\text{C}$
Merck 产品 (美国)	105~ 107	不能形成 α 结晶		
上海生化试剂厂 (生化试剂)	103~ 105	不能形成 α 结晶		
从上海生化试剂厂 产品重结晶	120~ 122	可以形成 α 结晶	73. 55	170~ 174
挤压液化法生产 (自制)	112~ 114	可以形成 α 结晶	60. 03	156~ 160
Sigma 产品	112~ 114	α 结晶麦芽糖晶种	79. 85	176~ 178

2.3 α 结晶麦芽糖的溶解度和乳化性能

α 和 β 结晶麦芽糖在水中的溶解度和乳
化性能见表 2,由表 2 数据可知 α 结晶麦芽
糖在 100 g 水中的溶解度是 β 结晶麦芽糖的
3 倍多,而其乳化能力是 β 结晶麦芽糖的 2

表 2 α 和 β 结晶麦芽糖的溶解度和乳化性能

名 称	100 g 水中 溶解度 /g	乳化能力 / (油滴个数 /mL)
α 结晶麦芽糖	287. 4	$1. 2\times 10^8$
β 结晶麦芽糖	83. 0	$0. 6\times 10^8$

倍。因此 α 结晶麦芽糖既有亲水性又有亲油性,比较适合于油脂含量较高的食品加工,如在
奶油制品中渗入 α 结晶麦芽糖,可能会提高保存性,防止油水分离,有可能在温度较高的情
况下,也可加工出稳定性良好的奶油制品。

图 6 表明 α 结晶麦芽糖在含醇溶液中,与 β 结晶麦芽糖相比,也显示出较高的溶解性,
由图可以看出在 60% 的乙醇溶液中 α 结晶麦芽糖的溶解度几乎是 β 结晶麦芽糖的 2 倍,因
此 α 结晶麦芽糖较适合于含醇饮料的调味料。

α 结晶麦芽糖具有许多不同于 β 结晶麦芽糖的功能性质,这主要取决于 α 结晶麦芽糖
的结晶结构和分子形态,根据 α 和 β 结晶麦芽糖的结构^[5,6](见图 7),在 β 结晶麦芽糖的还原
末端的 β 葡萄糖残基上结合了一分子结晶水,构成 α 和 β 结晶麦芽糖的两个还原末端的葡
萄残基的扭曲形式不同。Takusagawa^[5]根据非氢键原子构成的环的构型角计算值与各种双
糖的椅式构象的二面角比较,发现 α 结晶麦芽糖中还原末端葡萄糖偏离了椅式构象,在 β 结
晶麦芽糖中没有发现,另外在 α 结晶麦芽糖中 O(1)—O(4) 的距离特别的短 ($4. 052\text{\AA}$),也
表明 α 结晶麦芽糖中葡萄糖残基中非氢键原子之间的二面角发生了变化。

α 结晶麦芽糖由于在还原末端 α 葡萄糖残基中不存在一分子结晶水,吡喃环偏离椅式
构象,相对于 β 结晶麦芽糖来说处于一种能量较高的状态,这可能是其亲水性较强的原因之
一。这一性质对于某些特殊类型的食品加工可能具有积极性的意义。例如在某些食品中加
入适量的 α 结晶麦芽糖,混合均匀,在常温下放置一段时间,食品中的水份与 α 结晶麦芽糖
作用转换成 β 结晶麦芽糖,并结成团块,将团块粉碎成所需要的粒度,这种粉末保持了原有
的风味,蛋白质也未发生变性,这正是利用了 α 结晶麦芽糖与水作用可进一步转换成稳定的

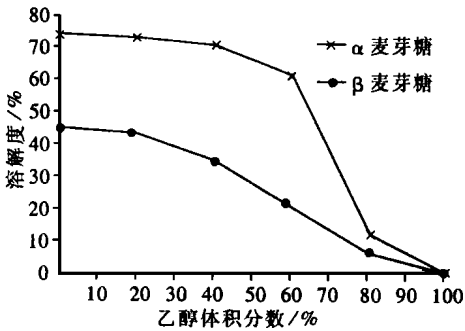
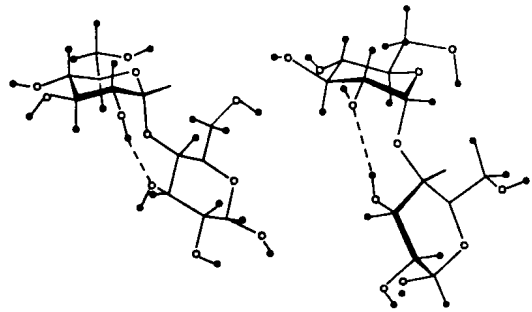


图 6 结晶麦芽糖在含醇溶液中的溶解度


 图 7 β 和 α 结晶麦芽糖的构象

含一分子结晶水的 β 结晶麦芽糖的性质, α 结晶麦芽糖具有比 β 结晶麦芽糖更强的乳化能力有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 二国二郎主编. 淀粉科学手册. 王微青译. 北京: 轻工业出版社, 1990
- 2 叶永年. 麦芽糖注射液的应用. 药学通报, 1992, (1): 23
- 3 汤坚. 玉米淀粉的挤压研究: [学位论文]. 无锡: 无锡轻工大学, 1991
- 4 Kabushiki kaisha. Crystalline maltose British. 1986 U. K Patent GB 2062524.
- 5 Takusagawa F. The crystal and Molecular Structure of α -Maltose. Acta Cryst, 1978, B34 213
- 6 Mary E. A Neutron Diffraction Refinement of the crystal structure of β -Maltose Mono hydrate. Acta Cryst, 1997, B33: 2490

Preparation and Functional Properties of Crystalline Alpha-Maltose

Tang Jian Ding Xiaoling

(School of Food Science and Engineering, Wuxi 214064)

Abstract The new technology of crystalline alpha-maltose preparation has been developed in this article. As compared with crystalline beat-maltose hydtate, crystalline alpha-mal-tose has 30°C more melting point, three times more solubility in water and two times emulsifying power respectively. Crystalline alpha-maltose has also high ethanol-water sol-ubility. The relationship between purity of crystalline beta-maltose and the formation of crystalline alpha-maltose has also been investigated.

Key words alpha-maltose; beta-maltose; crystalline

(责任编辑: 陈 娇)