用于低聚木糖生产的玉米芯 木聚糖的蒸煮法提取

杨瑞金 许时婴 王 璋

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036)

摘要 通过对几种不同的木聚糖提取方法的比较, 确立了酸预处理后加水蒸煮的方法提取低聚木糖生产用木聚糖的工艺路线。首先将玉米芯用质量浓度为 1 g/L 的 H_2SO_4 在 60°C 下浸泡 12 h, 滤去浸泡液, 然后加水至固液比为 $1:10$, 在 150°C 蒸煮 30 min. 采用此工艺木聚糖的提取得率可达到 17% (按玉米芯计), 提取液的还原糖与总糖质量之比小于 33%. 该法得到的提取液(和渣一起)用自制的木聚糖酶水解, 可获得 $m(\text{木糖}):m(\text{木二糖}):m(\text{木三糖}) = 1:5:2.7$ 的高纯度低聚木糖产品, 产品总糖的得率达到 26.4% (按玉米芯计)。

关键词 蒸煮法; 玉米芯; 木聚糖; 低聚木糖

分类号 TS245.9

0 前 言

低聚木糖具有促进双歧杆菌增长以及改善肠道功能的作用。与其它低聚糖相比, 低聚木糖具有用量小、耐酸、耐热、降低水分和防止冻结等特点, 加之其生产原料为价廉易得的农副产物, 如玉米芯, 棉子壳等, 因此是一种具有发展前途的低聚糖。

低聚木糖的生产分为木聚糖的提取与木聚糖的水解两个过程, 要获得低聚木糖含量高(木二糖与木三糖含量高)的产品, 这两个过程都相当重要, 木聚糖的提取过程不仅要做到木聚糖的提取充分, 而且还同时要保证其降解生成的木糖量要少。

人们对木聚糖的利用的研究不多, 对木聚糖的研究大多是在分析植物的组成成份时进行的。在研究植物中的木聚糖的组成结构时, 一般采用碱来提取木聚糖^[1], 但工业化生产采用碱法提取木聚糖是不可取的, 因为使用大量的碱后必然会引起设备的腐蚀和环境污染。适用于工业化生产的木聚糖提取方法已报导的多采用酸法^[2]。但采用酸法得到的产物大部分为木糖, 不利于低聚木糖的生产。蒸煮法提取木聚糖是利用木聚糖自身含有的乙酰基在高温作用下脱落形成乙酸, 体系的 pH 值降低, 从而使木聚糖在较高温度下 β -1,4 糖苷键断裂发生自水解作用, 木聚糖分子量降低, 溶解度增大。蒸煮法提取木聚糖与加酸水解相比条件较为温和, 因而水解程度较低, 副产物相对较少, 有利于低聚木糖的生产。

1 材料与方 法

1.1 材 料

玉米芯: 滨海三爱集团提供

1.2 蒸 煮 方 法

蒸煮试验在高压反应釜中进行, 该釜有效容积 2 L. 每次称取颗粒大小为 1 mm 左右的玉米芯 100 g 于釜中按一定的固液比加入水或其它溶液, 加盖密封后进行蒸煮, 蒸煮结束后从冷却水管中通入冷水冷却, 冷却后取出, 用组织捣碎机打碎后过滤, 测定滤液的成分。

1.3 分 析 方 法

还原糖(RS)测定: 采用 DNS 法^[3]。

总糖(TS)测定: 取一定量提取液加入一定量的硫酸, 使 H₂SO₄ 质量浓度达到 65 g/L, 100 水解 2 h, 碳酸钡中和后定容, 过滤, 测定滤液的还原糖含量^[4]。

样品的糖分组成: HPLC 和离子色谱测定。

糖醛的测定: 按文献[5]中方法进行。

2 结 果 与 讨 论

2.1 酸 法 蒸 煮 水 解

2.1.1 H₂SO₄ 水 解 硫酸常用于植物原料水解, 水解的质量浓度一般 10~30 g/L, 水解产物多为单糖。表 1 为低浓度范围内不同浓度硫酸水解玉米芯的结果, 表中 $m(\text{RS})/m(\text{TS})$ 表示水解液的

还原糖与总糖质量之比, 表示木聚糖在水解时主链断裂的程度。糠醛为水解过程中木糖等糖类物质的分解产物, 是衡量水解过程中副反应程度指标。试验条件为芯水比 1:10, 先 120 蒸煮 30 min, 捣碎, 然后加水至芯水比为 1:12.5, 120 再蒸煮 30 min。

表 1 的结果表明, 当硫酸的质量浓度很低(达到 4 g/L)时就有大量的木聚糖水解成单糖, 即使采用 1 g/L 的硫酸, $m(\text{RS})/m(\text{TS})$ 也达到 41.4%, 而此时总糖的溶出量才 11.2% (按干玉米芯计)。因此采用硫酸直接水解提取低聚木糖生产用木聚糖是不合适的。

当水解液的 $m(\text{RS})/m(\text{TS})$ 达到 92% 以上时, 硫酸浓度进一步加大, $m(\text{RS})/m(\text{TS})$ 并没有升高, 反而略有下降, 这主要是因为单糖在酸性条件下又会聚合成二糖。

2.1.2 盐 酸 水 解 表 2 为低浓度范围内不同浓度盐酸水解玉米芯的结果, 结果表明盐酸比硫酸更不合适。

2.1.3 草 酸 水 解 表 3 为低浓度范围内不同浓度草酸水解玉米芯的结果, 结果表明草酸在低浓度时不能很好地使木聚糖主链断裂。尽管溶出的总糖很少, 但 $m(\text{RS})/m(\text{TS})$ 很高, 说明草酸在低浓度时不能很好地

表 1 低浓度浓度硫酸水解玉米芯结果

试验号	1	2	3	4	5
$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{g/L})$	1	2	4	10	12
$m(\text{RS})/m(\text{TS})/\%$	41.4	67.1	92.2	91.2	90.1
溶出 TS 含量/ $\%$	11.2	26.16	29.92	36.22	37.76
$\rho(\text{糠醛})/(\text{mg/mL})$	0.079	0.177	0.203	0.242	0.238

表 2 低浓度盐酸水解玉米芯的结果

试验号	1	2	3	4	5
$\rho(\text{HCl})/(\text{g/L})$	1	2	5	10	15
$m(\text{RS})/m(\text{TS})/\%$	48.84	91.3	92.8	90.2	90.0
溶出 TS 含量/ $\%$	26.4	32.8	38.08	39.84	41.11
$\rho(\text{糠醛})/(\text{mg/mL})$	0.176	0.291	0.292	0.377	0.451

表 3 低浓度草酸水解玉米芯的结果

试验号	1	2	3	4
$\rho(\text{HCl})/(\text{g/L})$	1.5	3.0	6.0	10
$m(\text{RS})/m(\text{TS})/\%$	55.9	62.3	71.7	85.6
溶出 TS 含量/ $\%$	0.29	2.5	3.68	3.95

使木聚糖主链断裂,但可以水解木聚糖的侧链上的易水解糖类物质(主要为阿拉伯糖)。

2.2 高温蒸煮

由于低温加酸蒸煮不能得到预期的结果,因此采用不添加酸的高温直接蒸煮工艺,结果见表 4。

表 4 不加酸高温直接蒸煮试验结果

高温蒸煮所得提取液的 $m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ 都比较低。蒸煮温度为 170 时总糖溶出达到 19.3% (按玉米芯计),但 $m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ 只有 33%,这是有利的。糖醛的数据表明,糖类物质在微酸性条件(蒸煮液的 $\text{pH}3.6$

试验号	1	2	3	4
蒸煮温度/	170	160	150	140
溶出 TS 含量/%	19.3	16.8	13.1	5.2
$m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ / %	33	31.5	30.5	32
$\rho(\text{糖醛}) / (\text{mg} / \text{mL})$	1.46	0.83	0.49	0.21

~ 4.0) 与温度有密切联系,温度每提高 10 ,分解反应的速率提高约 2 倍,170 时糖醛的含量达到 1.46 mg/mL。

尽管高温蒸煮所得提取液的 $m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ 都比较低,但总糖溶出率也比较低,为了达到相对较高的总糖溶出率,蒸煮温度应较高,蒸煮液的糖醛的含量也较高。从上面的酸法蒸煮试验中可以看出,提高酸度可显著提高总糖溶出率,但蒸煮液的糖醛的含量不会以同样的速率升高,因此将玉米芯经酸预处理后再进行加水蒸煮的效果可能会好些。

2.3 酸预处理后蒸煮

表 5 是 100 g 玉米芯用 1 g/L H_2SO_4 在 60 条件下浸泡 12 h,过滤去除浸泡液,用自来水洗涤 2 次,然后加水 1 L,调节 pH 至 6.0,再进行 30 min 蒸煮试验的结果。

表 5 玉米芯预处理后蒸煮试验的结果

试验号	1	2	3	4
蒸煮温度/	170	160	150	140
溶出 TS 含量/%	23.1	21.6	17.9	7.26
$m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ / %	54.2	44.8	32.3	32.2
$\rho(\text{糖醛}) / (\text{mg} / \text{mL})$	2.05	1.26	0.67	0.34

表 5 的结果表明,玉米芯用 1 g/L H_2SO_4 在 60 条件下浸泡 12 h 后进行蒸煮所提得的木聚糖要比直接蒸煮多 30% 左右,蒸煮温度为 160 和 170 时, $m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ 有较大的提高,糖醛含量也有较大的提高。但在 150 的蒸煮温度下,3 项指标均处于较好的水平,总糖的溶出量达到 17.9% (按玉米芯计),即,提取得到了 50% 以上的原料玉米芯中的木聚糖(原料玉米芯中的木聚糖含量为 35%); $m(\text{RS})$ $m(\text{TS})$ 为 32.3%,提取液的木糖含量只有 7.5% (见表 6); 糠醛的含量为 0.67 mg/mL。

表 6 的结果表明:未加酸预处理的 170 蒸煮的提取液的低聚糖的总量仅相当于经酸预处理的 150 蒸煮的提取液的含量,提取液低聚糖的组成也与经酸预处理的 150 蒸煮液的大致相同,但糖醛含量后者只有前者的一半左右。因此,加酸预处理后蒸煮的方法优于直接蒸煮。

表 6 玉米芯预处理后蒸煮得到的提取液成分

经酸预处理的不同蒸煮温度得到的蒸煮液的低聚糖的组成有较大的差异。170 的蒸煮液的木糖含量达到 27.5%,可以认为水解条件过于强烈。160 和 150 的蒸煮条件相对缓和些,160 的蒸煮液的木糖含量为 15%,为 150 的 7.5% 的 2 倍,但提取

试验号	1	2	3	4	5
蒸煮温度/	170	170	160	150	140
总糖含量/%	2.76	4.45	3.81	2.76	1.32
木糖含量/%	7.0	27.5	15.0	7.5	12.5
木二糖含量/%	31.9	35.2	35.1	37.7	35
木三糖含量/%	25.4	26.0	29.8	31.8	36.5
木四糖含量/%	18.0	9.0	14.7	13.3	16.1
木五糖含量/%	6.8	2.3	5.5	3.8	-
$\rho(\text{糠醛}) / (\text{mg} / \text{mL})$	1.46	2.05	1.26	0.67	0.34

注:1 号为对照样未经硫酸浸泡预处理,其它均为经 1 g/L 硫酸预处理,蒸煮时间均为 30 min。

170 的蒸煮液的木糖含量达到 27.5%,可以认为水解条件过于强烈。160 和 150 的蒸煮条件相对缓和些,160 的蒸煮液的木糖含量为 15%,为 150 的 7.5% 的 2 倍,但提取

液的总糖溶出率 160 为 21.6% (干物料) 大大高于 150 的 17.9% (干物料), 因此这两个温度均可选择。考虑到糖醛含量和蒸煮液还将进一步进行酶化, 150 的温度比 160 更加合适些。为了获得较高的提取率可适当延长蒸煮时间, 采用 150 蒸煮 1 h。

经 1 g/L H₂SO₄ 预处理的 150 蒸煮得到的蒸煮液(和渣一起)用自制的木聚糖酶水解, 获得了 $m(\text{木糖}) : m(\text{木二糖}) : m(\text{木三糖}) = 1 : 5 : 2.7$ 的低聚木糖产品, 产品总糖得率率达到 26.4% (按木聚糖含量为 35% 的玉米芯计)。

3 结 论

玉米芯经 1 g/L H₂SO₄ 和 60 浸泡 12 h 的预处理后, 滤去浸泡液, 再进行加水蒸煮的方法可用于低聚木糖生产用木聚糖的提取。经上述预处理的玉米芯采用固液比 1 : 10, 150, 30 min 的蒸煮条件蒸煮, 木聚糖的提取得率可达到 17% (按玉米芯计), 提取液的 $m(\text{RS}) : m(\text{TS})$ 小于 33%。该法得到的提取液(和渣一起)用自制的木聚糖酶水解, 可获得 $m(\text{木糖}) : m(\text{木二糖}) : m(\text{木三糖}) = 1 : 5 : 2.7$ 的高纯度低聚木糖产品, 产品总糖得率率达到 26.4% (按木聚糖含量为 35% 的玉米芯计)。

参 考 文 献

- 1 陈国符. 植物纤维化学. 北京: 轻工业出版社, 1980, 204 ~ 209
- 2 李闽兰. 玉米芯木聚糖稀硫酸水解动力学的研究. 南京林业大学学报, 1991, 2: 30 ~ 34
- 3 张龙翔, 张庭芳, 李令媛. 生化实验方法和技术. 北京: 人民教育出版社, 1981, 9 ~ 11
- 4 日下部功著. Studies on Xylanase System of Streptomyces. 农化, 1969, 43(3): 145 ~ 153
- 5 王宗力. 紫外可见分光光度法测定糠醛. 第二届全国植物原料水解学术论文, 1983

Extraction of Corncob Xylan for Production of Xylooligosaccharides by Steaming

Yang Ruijin, Xu Shiyang, Wang Zhang

(School of Food Science & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract The process for extracting xylan from corncob for the production of xylooligosaccharides was established. This process consisted of pretreatment by acid and steaming. The optimum conditions were as follows: presoaked 100 g corncob in 500 g 0.1% H₂SO₄ at 60 for 12 h, followed by filtration and washing with tap water to about pH6, then steamed at 150 for 0.5 h (100 g corncob in 1000 mL water). The yield of xylan was about 17% of corncob. Hydrolyzed by specific xylanase to the extract, the cumulative yield of xylooligosaccharides was 26.4% of corncob and the ratio of xylose : xylobiose : xylotriose was 1 : 5 : 2.7.

Key words steaming; corncob; xylan; xylooligosaccharides

(责任编辑: 陈 娇)