

# 稻米酶法制取超高纯度麦芽糖浆工艺研究

林亲录<sup>1,2</sup>, 肖华西<sup>1</sup>, 喻凤香<sup>1</sup>, 刘 星<sup>1</sup>, 李丽辉<sup>1,2</sup>, 王湛淅<sup>3</sup>

(1.中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410128; 2.粮油深加工与品质控制湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410128; 3.万福生科(湖南)农业开发股份有限公司, 湖南 常德 410300)

**摘 要:** 以稻米为原料, 以耐高温  $\alpha$ -淀粉酶为液化酶, 以真菌淀粉酶和普鲁兰酶两种糖化酶协同糖化, 研究稻米高纯度麦芽糖浆制取技术。结果表明: 控制液化值为 14 左右, 糖化时真菌淀粉酶和普鲁兰酶用量分别为 0.6FAU/g 干米淀粉和 0.3PUN/g 干米淀粉, 糖化时间控制在 18h 左右、糖化温度 59℃、糖化 pH5.5, 可以制得麦芽糖含量 85% 以上的超高麦芽糖浆。

**关键词:** 稻米; 液化; 糖化; 酶; 麦芽糖

## Enzymolysis of Early Indica Rice for Production of High Purity Maltose Syrup

LIN Qin-lu<sup>1,2</sup>, XIAO Hua-xi<sup>1</sup>, YU Feng-xiang<sup>1</sup>, LIU Xing<sup>1</sup>, LI Li-hui<sup>1,2</sup>, WANG Zhan-xi<sup>3</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Center South University of Forestry and Technology, Changsha 410128, China;  
2. Hunan Key Laboratory of Grain-oil Process and Quality Control, Changsha 410128, China;  
3. Wanfu Group, Changde 410300, China)

**Abstract:** Liquefaction with heat-stable  $\alpha$ -amylase and combined saccharification with fungal amylase and pullulanase for the production of high purity maltose syrup from early Indica rice were studied. Results showed that the final product containing more than 85% of maltose was obtained through liquefaction resulting in DE value followed by combined saccharification for 18 h with fungal amylase at a dosage of 0.6 FAU/g dried rice starch and pullulanase at a dosage of 0.3 PUN/g dried rice starch at 59 °C and pH 5.5.

**Key words:** early Indica rice; liquefaction; saccharification; enzyme; maltose

中图分类号: TS236.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)10-0026-04

目前我国稻谷的年产量已经达到了 1.95 亿吨左右, 占全国粮食总产量的 40%、世界稻谷总产量的 37%, 居世界首位。每年稻谷初加工(碾米)中有近 2000 万吨碎米等稻米副产品未得到很好的开发利用<sup>[1]</sup>。另外, 我国稻谷生产阶段性与结构性过剩现象时有发生, 如食用品质较差的早籼稻压库严重, 给国家财政造成沉重负担, 稻谷的价格下滑, 严重影响农民收入的提高和农村经济的进一步发展。因此, 如何通过稻米深加工途径来达到高效增值的效果, 一直是科研人员和企业共同努力的方向<sup>[2]</sup>。

麦芽糖因其优越的加工性能和理化特性, 应用范围非常广泛, 已引起国内外食品、医药、化工等领域的高度重视。依麦芽糖含量的高低, 麦芽糖浆可分为普通麦芽糖浆、高麦芽糖浆和超高麦芽糖浆。干物质中麦芽糖含量小于 60% 的为普通麦芽糖浆, 大于 60% 而小

于 80% 的为高麦芽糖浆, 大于 80% 的麦芽糖浆为超高麦芽糖浆<sup>[3-4]</sup>。目前生产麦芽糖浆的主要原料是玉米淀粉, 以玉米淀粉生产麦芽糖浆技术比较成熟而且在生产上已大规模化投产应用, 但是目前生产上投产的技术产品中麦芽糖含量(以干物质计)少有超过 80% 的, 因为超高麦芽糖浆不仅生产成本较高, 而且技术很不稳定, 以稻米特别是低值稻米(节碎米等)为原料生产超高纯度麦芽糖浆更是少有报道。

本实验以我国早籼米等食用品质较差的低值稻米为原料, 研究耐高温  $\alpha$ -淀粉酶和真菌淀粉酶等几种酶配合使用, 生产高纯度麦芽糖的工艺技术, 旨在为稻米高纯度麦芽糖生产提供一定的理论指导和实际参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

收稿日期: 2009-08-14

基金项目: 国家“863”计划项目(2006AA10Z341); 湖南省科技厅重大专项(2007FJ1007)

作者简介: 林亲录(1966—), 男, 教授, 博士, 主要从事农产品加工研究。E-mail: lql0403@yahoo.com.cn

普通食用早籼米 市购。

耐高温 $\alpha$ -淀粉酶(Termamyl Supra, 酶活力 20000U/mL)、真菌淀粉酶(Fungamyl 800L, 酶活力 800FAU/g)、普鲁兰酶(Promozyme 500L, 酶活力 500PUN/g) 诺维信公司。

## 1.2 仪器与设备

SHZ 可调温水浴振荡器 上海医疗器械厂; W501 可调温油浴锅 上海申胜生物技术有限公司; 80-2 高速离心机 上海手术器械厂; LC-20AT 高效液相色谱(HPLC)系统 日本岛津公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 超高麦芽糖浆工艺流程与操作要点

#### 1.3.1.1 工艺流程

耐高温 $\alpha$ 淀粉酶

糖化酶

稻米→破碎调浆→喷射液化→离心或过滤脱渣→滤液糖化→脱色、离子交换→浓缩→麦芽糖浆

#### 1.3.1.2 操作要点

稻米预处理: 破碎成 60 目以上, 加适当水浸泡 2~6 h。

调浆喷射液化: 浸泡后的米浆加一定量耐高温 $\alpha$ -淀粉酶, 调成质量分数 30%~33% 的米浆液, 调 pH 值, 经 105~110℃喷射液化, 在 95℃保温液化一定时间, 控制液化 DE 值, 灭酶。

脱渣: 采用离心或过滤方法脱除米蛋白等成分。

糖化: 调整滤液 pH 值, 并加一定量的真菌淀粉酶和普鲁兰酶等糖化酶, 在设定温度下糖化一定时间, 灭酶。

精制、浓缩: 加活性炭脱色, 离子交换脱除离子, 通过降膜浓缩法浓缩至所需浓度即可。

## 1.3.2 检测方法

DE 值: 采用碘量法<sup>[5]</sup>; 麦芽糖含量: 采用高效液相色谱法(HPLC)<sup>[6]</sup>。

## 1.3.3 色谱条件

LC-20AT 高效液相色谱系统: 色谱柱: 碳水化合物分析柱(4.6mm × 250mm); 流动相: 乙腈-水(80:20, V/V), 流速 1.0mL/min; 柱温: 30℃。示差折光检测器 RID-10A。

## 2 结果与分析

### 2.1 液化参数的选择与麦芽糖含量的关系

#### 2.1.1 液化 DE 值对麦芽糖含量的影响

本研究对适宜的液化程度进行了对比研究, 发现液化度太高或太低都不利于麦芽糖的生成(液化度越高则 DE

值越高, 液化度越低则 DE 值越低)<sup>[7]</sup>。从图 1 可以看出, 液化后, 真菌淀粉酶(用量为 0.6FAU/g 干米淀粉)和普鲁兰酶(用量为 0.3PUN/g 干米淀粉)两种糖化酶协同糖化, 当 DE 值为 14 时, 麦芽糖含量达到 85%(干质量)以上; 液化度太高, 即 DE 值大于 14 后, 麦芽糖含量有降低趋势。其主要原因可能是过度液化后, 糖化过程中导致了葡萄糖等单糖的大量形成<sup>[7-8]</sup>。

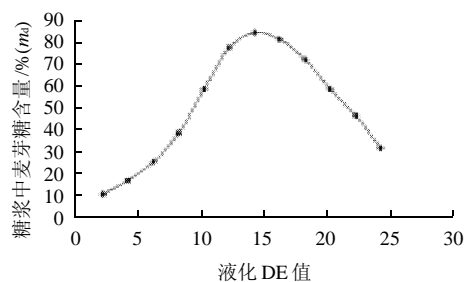


图 1 液化 DE 值与成品麦芽糖含量的关系

Fig.1 Effect of post-liquefaction DE value on maltose content in the final dried product

### 2.1.2 液化酶的用量和液化时间对 DE 值的影响

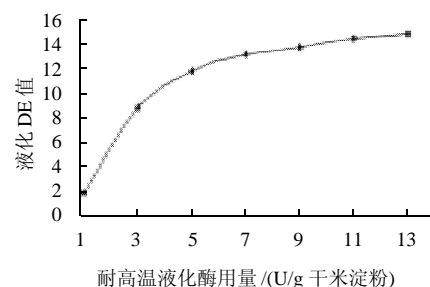


图 2 耐高温 $\alpha$ -淀粉酶液化时间与液化 DE 值的关系

Fig.2 Relationship between heat-stable  $\alpha$ -amylase dosage and post-liquefaction DE value

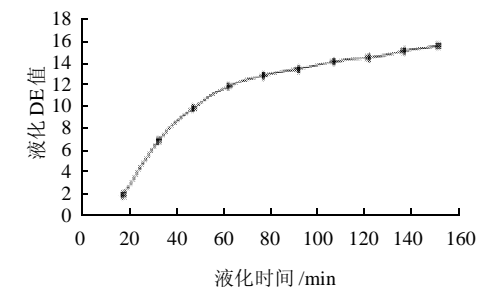


图 3 耐高温 $\alpha$ -淀粉酶液化时间与液化 DE 值的关系

Fig.3 Relationship between liquefaction time and post-liquefaction DE value

影响液化 DE 值的因素很多, 从经济的角度看, 液化酶的使用量越低越好, 在保证液化 DE 值为 14 的前提

下, 选用了不同用量的液化酶, 从图 2 可以看出, 当耐高温  $\alpha$ -淀粉酶用量为 9U/g 干米淀粉时, DE 值就可以达到 14, 用量增加不仅增加成本, 而且促使 DE 值增加后不利于后续糖化过程中麦芽糖的形成<sup>[9]</sup>。从图 3 可以看出, 当液化时间为 105min 左右时, DE 值达到 14。1 个酶活力单位定义为: 1U 为在确定的最适反应条件下, 每分钟催化 1  $\mu\text{mol}$  底物转变成产物所需的酶量。

## 2.2 糖化参数的选择与麦芽糖含量的关系

### 2.2.1 糖化酶协同使用对麦芽糖含量的影响

真菌淀粉酶是一种常用的糖化酶, 而且有产麦芽糖的功效, 有些厂家就直接用真菌淀粉酶糖化生产麦芽糖浆<sup>[10]</sup>, 但是本实验研究发现, 添加一定量的普鲁兰酶后, 有极显著的增效作用, 能显著提高麦芽糖产量。如表 1 所示, 单独用真菌淀粉酶(用量为 0.6FAU/g 干米淀粉)或普鲁兰酶(用量为 0.3PUN/g 干米淀粉), 糖浆中麦芽糖含量分别为 60% 或 9% 左右, 而真菌淀粉酶和普鲁兰酶同时使用时, 可以达到 85% 以上, 差异极显著。这主要是因为淀粉有直链和支链淀粉之分, 籼米淀粉包含有部分支链淀粉, 真菌淀粉酶主要是降解  $\alpha$ -1,4 糖苷键, 很难降解支链中的  $\alpha$ -1,6 糖苷键, 而普鲁兰酶是一种典型的分支酶, 几乎不能降解  $\alpha$ -1,4 糖苷键, 却能选择性降解  $\alpha$ -1,6 糖苷键<sup>[11-12]</sup>, 因此, 该两种糖化酶结合使用, 具有协同增效作用, 能极显著提高麦芽糖含量, 也有学者研究过以  $\beta$ -淀粉酶为主要糖化酶来生产麦芽糖浆, 麦芽糖含量也比较高, 但是  $\beta$ -淀粉酶价格太贵, 目前在生产上推广有一定的难度。

表 1 不同糖化酶糖化 18h 后糖浆中麦芽糖含量比较

Table 1 Comparison of maltose content in the final dried product obtained after 18 h saccharification with fungal amylase and pullulanase or each of them

糖化酶种类	普鲁兰酶(0.3PUN/g 干米淀粉)	真菌淀粉酶 (0.6FAU/g 干米淀粉)	普鲁兰酶+真菌淀粉酶(0.3PUN/g 干米淀粉+0.6FAU/g 干米淀粉)
糖浆中麦芽糖含量/%	9 $\pm$ 0.3	60 $\pm$ 2.1 <sup>a</sup>	85 $\pm$ 4.2 <sup>b</sup>

注: a. 与真菌淀粉酶比较差异极显著( $P \leq 0.01$ ); b. 与真菌淀粉酶比较差异显著( $P \leq 0.05$ )。

### 2.2.2 真菌淀粉酶的用量对麦芽糖含量的影响

从 2.2.1 节结果可知, 单独使用真菌淀粉酶, 也能使麦芽糖达到 60% 左右, 普鲁兰酶在麦芽糖生产过程中只是起到“分支”的效果<sup>[13]</sup>, 而主要催化降解淀粉生成麦芽糖的还得靠真菌淀粉酶, 因此, 很有必要对真菌淀粉酶的适宜用量进一步研究。从图 4 可以看出, 在通过预实验选择得到普鲁兰酶最佳用量为 0.3PUN/g 干米淀粉的基础上, 发现当真菌淀粉酶使用量为 0.6FAU/g

干米淀粉时, 麦芽糖得率最高, 达到 85% 以上, 继续增加酶的用量并不能增加多少麦芽糖。

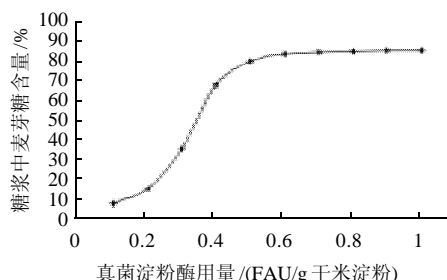


图 4 真菌淀粉酶的用量与糖浆中麦芽糖含量关系

Fig.4 Relationship between fungal amylase dosage and maltose content in the final dried product

### 2.2.3 糖化时间、pH 值和温度对麦芽糖含量的影响

以两种糖化酶协同糖化时, 对于糖化时间、pH 值和温度等参数的选择尤为重要, 从图 5 可以看出, 当糖化时间为 18h 左右时结果比较理想; 超过 18h 后, 麦芽糖含量还略有降低, 这可能是糖化时间过久, 麦芽糖进一步转化为单糖或合成其他三糖等寡糖<sup>[13]</sup>。

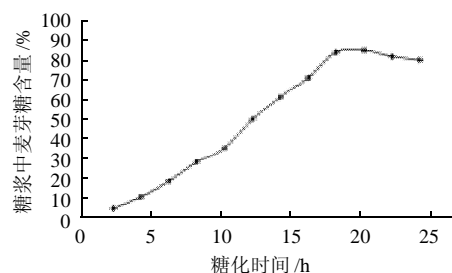


图 5 糖化时间与糖浆中麦芽糖含量的关系

Fig.5 Relationship between saccharification time and maltose content in the final dried product

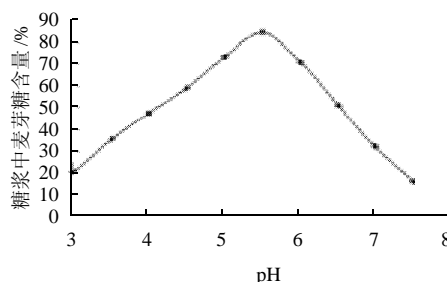


图 6 pH 值与糖浆中麦芽糖含量的关系

Fig.6 Relationship between saccharification pH and maltose content in the final dried product

酶对 pH 值非常敏感, 普鲁兰酶的最适 pH 值范围在 4.5~5.5, 而真菌淀粉酶的最适 pH 值范围在 5.0~6.0, 把这两种糖化酶混合使用时, 调整适宜的 pH 值也是非

常关键的。从图6可知, pH值为5.5左右时比较理想, 有助于提高麦芽糖得率, 高于或低于pH5.5时, 麦芽糖含量均显著降低。

糖化过程中, 另一个影响酶糖化的重要参数是温度, 真菌淀粉酶和普鲁兰酶的最适温度不完全吻合, 从图7可以看出, 两种酶混合糖化时, 最适温度为59℃左右, 高于或低于该温度, 麦芽糖含量都有所降低, 因糖化时间比较长, 糖化温度过低则易发生酵母菌和细菌污染, 从而影响产品质量和麦芽糖得率。因此, 在不影响麦芽糖得率情况下, 应尽可能增加糖化温度以抑制杂菌生长<sup>[14]</sup>。

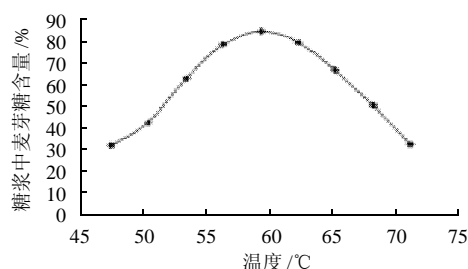


图7 糖化温度与糖浆中麦芽糖含量的关系

Fig.7 Relationship between saccharification temperature and maltose content in the final dried product

### 2.3.4 麦芽糖浆 HPLC 分析

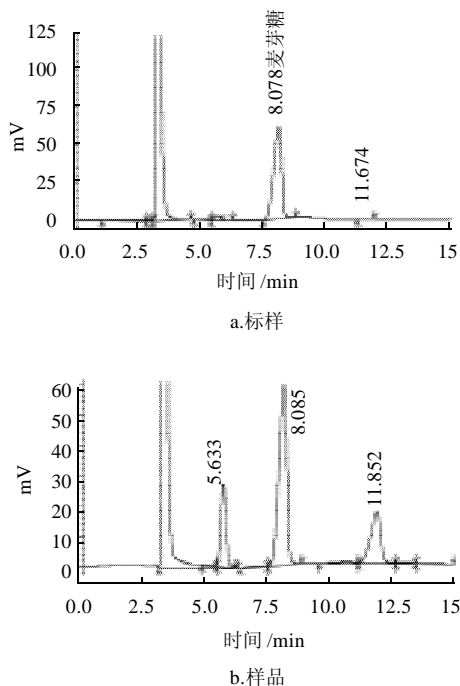


图8 麦芽糖高效液相(HPLC)色谱图

Fig.8 HPLC chromatograms of maltose standard and sample obtained in this study ( $t_R = 8.07 \text{ min}$ )

图8为在真菌淀粉酶和普鲁兰酶用量分别为0.6FAU/g 千米淀粉和0.3PUN/g 千米淀粉、糖化时间控制在18h左右、糖化温度59℃、糖化pH5.5的最优参数下提取的超高麦芽糖浆HPLC图。从图8可以看出, 样品中除有麦芽糖形成外, 还有其他的物质产生, 5.633min出现的峰可能是单糖, 第11.852min出现的峰可能是其他的双糖甚至三糖。

### 3 结论

为了提高麦芽糖浆中麦芽糖含量, 以耐高温 $\alpha$ -淀粉酶为液化酶, 液化度不能太高或太低, 耐高温 $\alpha$ -淀粉酶用量为9U/g 千米淀粉, 液化时间105min, 即可控制最佳液化DE值为14; 以真菌淀粉酶和普鲁兰酶两种糖化酶混合协同糖化时, 糖化产麦芽糖效果比单一糖化酶好, 真菌淀粉酶和普鲁兰酶用量分别为0.6FAU/g 千米淀粉和0.3PUN/g 千米淀粉、糖化时间控制在18h左右、糖化温度59℃、糖化pH5.5。按照该工艺参数, 以稻米为原料可以制得麦芽糖含量85%以上的超高麦芽糖浆, 由该最优参数下的麦芽糖浆HPLC图可知, 样品中除有麦芽糖形成外, 还有其他的物质如单糖、双糖等产生。

### 参考文献:

- [1] 张德明. 湖南水稻生产的现状与出路[J]. 湖南农业, 2002(8): 15-16.
- [2] 王瑞元. 稻米加工副产品综合利用大有可为[J]. 中国稻米, 2005(1): 8-10.
- [3] 周建芹, 罗发兴. Maltogenase和 $\beta$ -淀粉酶制取超高麦芽糖浆的研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(1): 126-128.
- [4] GOVINDASAMY S, CAMPANELLA O H, OATE C G. Influence of extrusion variables on subsequent saccharification behaviour of sago starch[J]. Food Chemistry, 1995, 54(3): 289-296.
- [5] 徐忠, 张洪微, 韩玉洁. 酶法制备马铃薯高麦芽糖浆的研究[J]. 中国食品学报, 2005, 5(1): 38-42.
- [6] PONTOR H, LOW H N. Glucose syrup production from Indonesian palm and cassava starch[J]. Food Research International, 1995, 28(4): 379-385.
- [7] GRZEKOWIAK-PRZYWECKA A, SOMISKA L. Saccharification of potato starch in an ultrafiltration reactor[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(26): 539-545.
- [8] LI W, CORKE H, BETA T. Kinetics of hydrolysis and changes in amylose content during preparation of microcrystalline starch from high-amylose maize starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(26): 398-405.
- [9] MACGREGOR A W, BAZIN S L, MACRI L J. et al. Modelling the contribution of  $\alpha$ -amylase,  $\beta$ -amylase and limit dextrinase to starch degradation during mashing[J]. Journal of Cereal Science, 1999, 29(2): 161-169.
- [10] GAOUAR O, ZAKHIA N, AYMARD C. et al. Production of maltose syrup by bioconversion of cassava starch in an ultrafiltration reactor[J]. Industrial Crops and Products, 1998, 7(2/3): 159-167.
- [11] NODA T, FURUTA S, SUDA I. Sweet potato  $\beta$ -amylase immobilized on chitosan beads and its application in the semi-continuous production of maltose[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44(3): 189-195.
- [12] LI Y, CHARLES F S, MA J G, et al. Structure- viscosity relationships for starches from different rice varieties during heating[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 1105-1112.
- [13] ROY I, GUPTA M N. Hydrolysis of starch by a mixture of glucoamylase and pullulanase entrapped individually in calcium alginate beads[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, 34(1): 26-32.
- [14] 徐丽霞, 扶雄, 黄强. 淀粉酶在麦芽糖生产中的应用[J]. 中国甜菜糖业, 2007(4): 29-31.