

# 酶法玉米淀粉糖液化液糖糟性质的测定研究

蔡莽劝<sup>1</sup>, 黄立新<sup>1</sup>, 郭峰<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 广州双桥股份有限公司, 广东广州 510280)

**摘要:** 本文测定研究了玉米淀粉糖生产中液化液糖糟的基本理化性质, 包括糖糟的基本组成、糟液混合物的密度、液化液的锤度、糟液体积比、糖糟的颗粒形状及粒度, 以及其中的粗脂肪的组成和相变温度等特性。结果表明: 糟液混合物的密度约为 1.11 g/mL, 液化液锤度在 31~32 °Bx, 均变化较小。液化过程的糟液体积比为 6~9%, 湿糖糟的含水量 50~60%, 粗脂肪、蛋白质及灰分的干基含量分别为 27~34%、16~18% 和 3~4%。糖糟颗粒呈现不规则、凝絮的片状, 平均体积粒径为 69.4 μm, 多数在 10~200 μm。糖糟中的粗脂肪, 其脂肪酸的主要为棕榈酸、亚油酸和硬脂酸, 相对含量约分别为 36%、62%、2%, 液化过程, 相变吸热高峰温度略有上升, 液化开始为 31.48 °C, 液化中段为 35.95 °C, 液化结束为 37.04 °C。

**关键词:** 玉米淀粉糖; 酶法; 液化液糖糟; 理化性质

文章编号: 1673-9078(2012)11-1474-1477

## Study of the Properties of Residues from Liquefaction in Enzymatic Hydrolyzed Corn Starch Syrup

CAI Mang-quan<sup>1</sup>, HUANG Li-xin<sup>1</sup>, GUO Feng<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry and Food, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangzhou Shuangqiao Limited Company, Guangzhou 510280, China)

**Abstract:** The paper studied the physicochemical properties of corn starch syrup residues from liquefaction which was produced by enzymatic hydrolysis, including the basic component of residues from liquefaction, density of the mixture of residues and liquid, degree brix of sugar liquid, the ratio of residues and liquid, shape and size of residues, and the characteristics of fat in the residues. The results indicated that: the density of the mixture of residues and liquid from liquefaction process was about 1.11 g/mL. The degree brix of sugar liquid during liquefaction process was stable, just about 31~32 °Bx, and the ratio of residues and liquid was 6~9%. The content of water in residues was about 50~60%. The contents of fat, protein and ash in dry basis residues from liquefaction process were respectively 27~34%, 16~18% and 3~4%, respectively. The shape of residues was flake and irregularity and the average particle size was 69.4 μm. The particle size was mostly in the range of 10~200 μm. The component of fat were mainly hexadecanoic acid (36%), 9,12-octadecadienoic acid (62%) and octadecanoic acid (2%), the phase-transition temperature of fat in residues during liquefaction process was up slowly, from 31.48 °C to 35.95 °C, finally reached at 37.04 °C.

**Keywords:** corn starch syrup; enzymatic; residues from liquefaction; physicochemical properties

酶法玉米淀粉糖是以玉米淀粉为原料, 经液化、糖化的作用和精制处理所得的糖浆产品<sup>[1]</sup>。玉米淀粉含有相对较多的蛋白、脂肪等杂质, 在酶法淀粉糖生产中, 水解液总是存在部分不被淀粉酶作用的不溶性

收稿日期: 2012-06-11

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目(2011A090200062), 2011年华南理工大学校级教学研究项目, 2012年华南理工大学“百步梯攀登计划”项目

作者简介: 蔡莽劝(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事碳水化合物功能化研究

通讯作者: 黄立新(1967-), 男, 博士, 副教授, 主要从事碳水化合物功能化和蛋白质改性技术的研究

的物质, 如“不溶性淀粉颗粒”, 还有更普遍的糖糟, 是玉米淀粉糖生产的最主要副产物<sup>[2]</sup>。玉米糖糟呈黄色颗粒状, 是变性的蛋白质絮凝并与其他物质生成的混合物, 组织紧密, 在液化、糖化过程呈不溶的状态。糖糟粘滞性高, 阻碍过滤精制, 可产生诸多不利生产的影响。对于糖糟的去除目前企业通常在淀粉乳糖化结束后采用转鼓过滤、板框压滤、烛式过滤等方式对糟液进行过滤, 过滤过程通常需添加助滤剂, 因此这样的滤饼含有“无用”的无机助滤剂, 蛋白质等营养成分的含量变低, 失去应用价值, 而且成为湿态固体的污染物, 易变质发臭, 还要花费处理, 成为企业的负担, 糖糟的去除与利用为玉米淀粉酶法制糖业共同

的难题<sup>[1]</sup>。对于糖糟的利用,目前主要集中在对蛋白质及糖类组分的利用研究-将糖糟作为动物饲料或者制取发酵产品,但由于糖糟中还含有大量的粗脂肪,并未受到人们关注。本文测定研究了玉米淀粉在液化过程产生的糖糟的理化性质、颗粒形状及粒径,以及粗脂肪的组成及熔点,以期指导淀粉糖生产中糖糟的富集、去除和新的利用方式,提高制糖精制技术水平。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

样品,取自广州双桥股份有限公司的果葡糖浆生产现场的液化液样品。其它药剂为分析纯。

### 1.2 仪器设备

SZC-D 脂肪测定仪, KDN-2C 凯氏定氮仪; DR-A1 折光仪; LDE4-2A 离心机; VULCAN 3-550 马弗炉; OLYMPUS-BH2 显微镜; Mastersize 2000 激光粒度仪; NICOLET-6700 红外光谱仪; DSC-100 差示扫描量热仪; Trace-DSQ II 气相色谱-质谱联用仪。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 含糖糟液化液的密度<sup>[4]</sup>

采用质量体积比方法测得。

#### 1.3.2 液化液的锤度

液化液样品用滤纸滤得清液,用折光仪测定。

#### 1.3.3 糟液体积比

将液化液样品搅匀,倒入 100 mL 离心管, 3500 r/min 离心 10 min, 记录离心管中固液界面的读数,得到样品的糟液体积比。

#### 1.3.4 糖糟基本组成

水分测定<sup>[5]</sup>, 脂肪见 GB/T5009.6-2003, 蛋白质见 GB5009.5-2010, 灰分见 GB5009.4-2010。

#### 1.3.5 糖糟的形状、粒径<sup>[6,7]</sup>

将糖糟分散于糖液中,取适量于载玻片,盖上盖玻片,置于显微镜样品台,观察拍摄糖糟的形态。将糖糟分散于蒸馏水,使用激光粒度仪测量,得到糖糟样品的粒径分布图和平均粒径等数据结果。

#### 1.3.6 红外光谱

固体样品采用 KBr 粉末压片法,液体样品涂于 KBr 片上,在 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  范围进行扫描。

#### 1.3.7 脂肪类物质的气相色谱-质谱联用分析<sup>[8,9]</sup>

脂肪酸乙酯化:分别取液化液糖糟的乙醚萃取物 3 mL 于试管中,加入 6 mL 乙醇,再滴加 5 滴浓硫酸,混匀,盖上盖子,置于 80 °C 的烘箱反应 2 h。取出试管,冷却至室温,加入 3 mL 的石油醚,振荡,使分层,取上层清液,待做 GC-MS 分析。

色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25

mm×0.25  $\mu\text{m}$ ), 进样口温度 250 °C; 柱温 50 °C 保持 3 min, 接着以 20 °C/min 的速率升至 270 °C 保留 15 min。载气为氦气, 气流为 1.5 mL/min。

质谱条件: 接口温度 280 °C, 离子源温度 250 °C, 质量范围 35~650 amu, 检测延迟时间 3 min。

#### 1.3.8 糖糟乙醚萃取物(粗脂肪)的差示量热扫描分析<sup>[10]</sup>

将 3.0~6.0 mg 样品密封于铝质坩埚内,进行 DSC 测定。升温程序: 在 0 °C 保温 2 min 后,以 3 °C/min 升至 80 °C, 氮气流量为 30 mL/min。

### 1.4 采样及其测定状况

液化过程共经历九根维持柱, 1~9# 依次为淀粉浆从开始液化至液化结束所经历的九根维持柱。每一批样品分别对 1~9# 取样, 共取五批样品, 总计 45 个样品。对五批样品分别进行 1.3.1~1.3.4 指标的测量, 所得结果取平均值, 并计算其标准偏差。选取部分样品进行 1.3.5~1.3.8 指标分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 液化液及其糖糟的基本性质

为了使液化充分, 淀粉喷射液化后物料还要经历 1.5~2 h 的液化酶作用, 一般采用分段保温, 双桥公司共经历九根维持柱。表 1 为五批液化液样品各指标的平均值及其标准偏差的结果, 平均值反应了测量指标在液化过程某一时段的状况, 标准偏差则反映样品在不同时间段的结果的波动情况。

由表 1 测定结果可见, 液化过程含糖糟液化液的密度较稳定, 约为 1.11 g/mL。淀粉乳的浓度控制在 16~18 °Bé, 所得液化液的锤度为 31~33 °Bx, 波动不大。

液化液的糟液体积比范围为 6~9%, 随着液化的进行, 蛋白等杂质不断聚集, 糟液体积比不断有上升至约 9%, 液化过程糖糟的水分含量在 50~60% 之间, 糖糟含有蛋白质、糖类等, 持水性较高。粗脂肪含量范围为 27~34%, 不同维持柱, 糖糟中粗脂肪含量的波动较大, 且同一维持柱所得数值的标准偏差较大, 不同批次的样品糖糟粗脂肪含量的波动也较为显著。产生粗脂肪含量变化波动的原因有: (1) 不同玉米淀粉原料, 粗脂肪的含量有差异; (2) 物料保温过程中, 液化酶作用于淀粉乳, 使淀粉颗粒络合吸附的脂类物质释放, 与蛋白质聚集程度不一。

蛋白质含量为 16~18%, 基本保持稳定, 同一维持柱中的标准偏差较小, 表明不同批次的液化液糖糟蛋白含量变化较小, 糖糟中蛋白质的主要来源为淀粉中的蛋白质, 少量来自酶中的蛋白质, 这些蛋白质因

热变性，凝聚在一起，成为糖糟的主要成分之一。

糟灰分含量波动较小。灰分主要来自于淀粉中的灰分，部分来自于添加的钙盐。

糖糟中灰分的含量 3~4%，相对稳定，每根维持住的相对标准偏差也相对较小，不同批次的液化液糖

表 1 液化液及其糖糟的基本性质

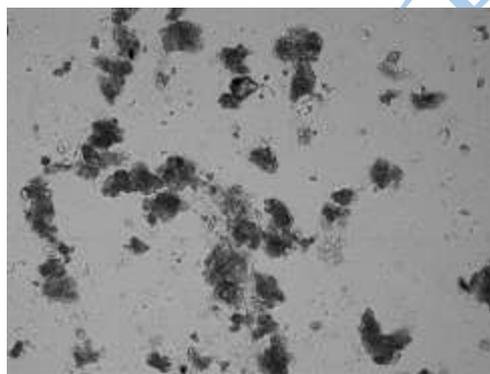
Table 1 Physicochemical properties of residues from liquefaction process

指标	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
密度/(10 <sup>-2</sup> g/mL)	111.01±0.38	111.24±0.53	111.01±0.72	110.84±0.57	111.09±0.52	110.99±0.56	111.43±0.60	111.67±0.22	111.50±0.27
锤度/°Bx	32.06±0.88	31.90±0.57	31.86±0.70	31.82±0.45	32.18±0.77	31.84±0.63	32.22±0.91	32.46±0.93	32.16±0.81
糟液体积比/%	6±0.84	7±0.71	7±1.58	8±1.48	9±0.83	8±1.92	8±0.84	9±1.10	9±1.14
水分/%	58.25±7.81	53.16±5.25	56.47±6.33	49.38±4.56	53.93±3.95	47.36±6.51	52.76±4.25	53.66±2.36	55.21±4.89
粗脂肪/%	27.32±9.86	28.99±5.63	31.01±5.29	30.67±7.21	33.29±8.54	34.49±8.23	30.77±3.58	29.14±4.65	29.04±4.55
蛋白质/%	16.06±3.87	16.28±1.24	17.88±1.39	17.07±2.16	17.60±1.99	17.95±2.00	17.73±1.95	17.25±1.84	17.42±1.96
灰分/%	3.24±1.48	3.46±1.16	3.89±1.34	3.72±0.81	4.78±1.01	3.92±1.14	4.03±0.75	4.15±1.16	3.81±0.92

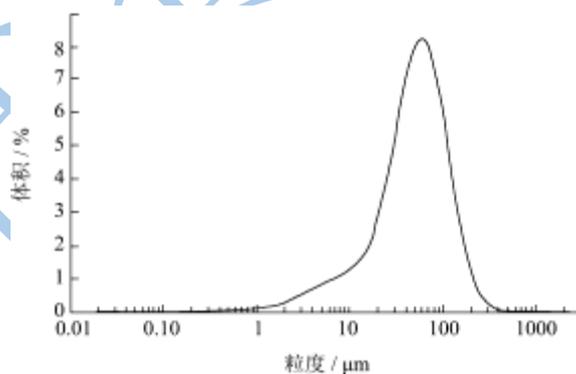
注：粗脂肪、蛋白质以及灰分含量均为干基。

## 2.2 糖糟的显微形态及其粒径

液化液糖糟呈黄色无定形的团粒，取液化结束（9#）的糖糟进行显微镜观察和粒径测量，见图 1。



(a)×500



(b)

图 1 液化液糖糟的显微形貌及其粒径分布图

Fig.1 Microscopic morphology and particle size of residues from liquefaction process

显微镜观察到的糖糟形貌非常直观（见图 1a）。液化液糖糟大小不一，呈无规则的凝集的片状。糖糟主要由糊精糖液、脂肪类物质及蛋白质等组成，三者相互缠绕吸附，组织紧密，不好分散，形成无规则结构。糖糟粒径的结果如图 1b 所示，基本呈正态分布，团粒粒径范围为 0.5~400 μm，多数在 10~200 μm，平均为 69.4 μm。顶峰的粒径值在 60 μm 左右，所占的比例约 8.2%。

## 2.3 红外光谱

取 9#维持柱中的液化液糖糟在 55 °C 下烘干，烘干后糖糟用无水乙醚萃取出粗脂肪。液化液糖糟 A、液化液糖糟乙醚萃取后的残渣 B 和乙醚萃取物 C 的红外光谱如图 2。

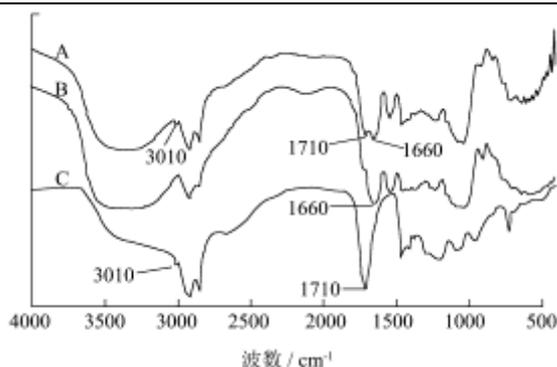


图2 液化液糖槽及其处理的试样的红外光谱图

Fig.2 Mid-infrared spectrum of residues from liquefaction process

注：A：液化液糖槽；B：乙醚萃取后的残渣；C：乙醚萃取物。

比较 A、B、C 三个谱图，糖槽 (A) 在 3010 cm<sup>-1</sup>、1710 cm<sup>-1</sup> 和 1660 cm<sup>-1</sup> 处都有特征吸收峰，残渣(B)在 1660 cm<sup>-1</sup> 有吸收峰，在 3010 cm<sup>-1</sup>、1710 cm<sup>-1</sup> 均无吸收峰，糖槽索氏抽提物 (C) 则在 3010 cm<sup>-1</sup>、1710 cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰，在 1660 cm<sup>-1</sup> 无吸收峰。3010 cm<sup>-1</sup> 处为不饱和=C-H 键的特征吸收峰，1710 cm<sup>-1</sup> 为-C=O 的吸收峰，1660 cm<sup>-1</sup> 为-OH 的振动吸收峰<sup>[1]</sup>。综合分析可知，A 和 B 含有较多的羟基，而 C 则不含羟基或羟基含量少，A 和 C 含有不饱和的双键和羰基。B 和 C 来都自于 A，糖槽的组成成分较为复杂，C 主要为粗脂肪类物质，经标准谱库检索与亚油酸有 92.8% 的匹配度，即糖槽的乙醚萃取物所含脂肪酸主要为饱和脂肪酸。B 为乙醚萃取后残留的物质，经检索匹配度较高的为糊精和低聚糖。酶法淀粉糖生产中，淀粉中的杂质（脂类物质、蛋白质等）结合而形成的不溶于水的颗粒，吸附了较多的低聚糖液，故当粗脂肪被乙醚萃取后，所剩余的残渣物质主要为糖类、蛋白质。

#### 2.4 乙醚萃取物的气相色谱-质谱分析

糖槽中除吸附的糖组分之外，含粗脂肪最多，对液化开始 (1#)、液化中间过程 (5#)、液化结束 (9#) 的液化液糖槽的乙醚萃取物进行 GC-MS 分析，结果如表 2。

表 2 液化液糖槽粗脂肪组成的分析结果 %

Table 2 Fatty acids profiles in residues from liquefaction process

样品	棕榈酸	亚油酸	硬脂酸
1#	35.58	62.08	2.35
5#	35.68	61.93	2.39
9#	36.07	61.02	2.28

结果发现糖槽的粗脂肪中，其脂肪酸组成主要为亚油酸、棕榈酸和硬脂酸。液化过程粗脂肪中的脂肪酸种类未发生变化，相对含量也较为稳定，棕榈酸约占 36%，亚油酸约为 62%，硬脂酸约为 2%。这些脂肪酸主要来自玉米淀粉<sup>[12]</sup>，玉米淀粉中含有 0.5~0.7% 的粗脂肪，被链淀粉吸附络合。当链淀粉受酶作用，吸附在其上的粗脂肪被释放，这些粗脂肪与蛋白质、糊精等结合，成为了糖槽中的一种重要组成物质。

#### 2.5 乙醚萃取物的差示量热扫描分析

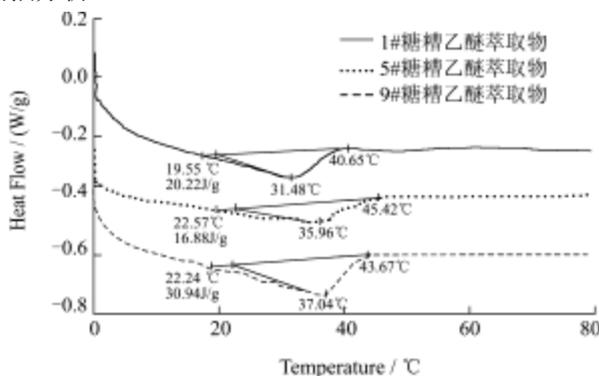


图3 液化液糖槽乙醚萃取物(粗脂肪)的 DSC 图谱

Table 3 DSC heating curves of residues from liquefaction process

熔点是物质的一个重要性质，对 1#、5# 和 9# 液化液糖槽的乙醚萃取物进行 DSC 测定，结果如图 3 所示。

如图3所示,在液化过程中,糖糟的乙醚萃取物(粗脂肪)的相变的温度不固定,随着液化的进行,相变吸热高峰温度略有增高,在30~37℃。液化刚开始,1#糖糟的乙醚萃取物相变吸热高峰温度约为31.5℃,5#则变为36.0℃左右,液化结束时,升高至约37.0℃。结合红外分析和GC-MS分析,乙醚萃取物相变温度与其组分中脂肪酸的种类和含量有关,据文献<sup>[13]</sup>显示亚油酸的熔点为-5℃,棕榈酸的熔点为63~64℃,硬脂酸的熔点为69~71℃,由于乙醚萃取物(粗脂肪)中亚油酸含量最多,棕榈酸次之,硬脂酸最少,体现为乙醚萃取物(粗脂肪)的相变吸热高峰温度介于亚油酸和棕榈酸的熔点之间

### 3 结论

3.1 液化过程,含糖糟液化液的密度较为稳定,约为1.11 g/mL,锤度在31~32°Bx。随着液化作用的进行,糖糟的各项指标均呈上升的趋势,糟液体积比为6~9%,糖糟(干基)中脂肪含量波动较大,为27~34%,蛋白质和灰分含量较为稳定,分别为16~18%、3~4%。

3.2 液化结束的糖糟的显微形貌呈现为无规则、絮凝的片状,团粒粒径范围为0.5~400 μm,多数在10~200 μm,平均体积粒径为69.4 μm。

3.3 液化液糖糟吸附有较多的糖类物质,糖糟粗脂肪的相变吸热高峰温度略有上升,液化开始为31.48℃,液化中段为35.95℃,液化结束为37.04℃。其中的脂肪酸主要由棕榈酸(36%)、亚油酸(62%)和硬脂酸(2%)组成。

### 参考文献

- [1] 肖月.充满生机和希望的新糖源-淀粉糖[J].中外食品,2006,5:47-49
- [2] 张力田,高群玉.淀粉糖[M].北京:中国轻工业出版社,2011
- [3] 曹磊.玉米淀粉糖渣发酵制备乳酸活菌饲料[D].无锡:江南大学硕士学位论文,2010
- [4] 张水华.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,2006
- [5] 黄立新,徐正康.味精生产中间物料干固物含量的简易测定方法[J].现代食品科技,2006,4(22):218-226
- [6] 张福根,荣跃龙,周伟麟.粒径测量及用于磨料的各种颗粒仪器[J].中国粉体技术,2000,6(1):26-29
- [7] 李芬芬,张本山.淀粉颗粒粒径不同测定方法的比较[J].食品与发酵工业,2010,36(4):171-174
- [8] Xuesong Liu, Feng Wang, Xin Liu, et al. Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Ostrich Fat Extracted by Supercritical Fluid Extraction [J]. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113: 775-779
- [9] 郑敏燕,魏永生,宁建刚,等.大麦籽粒脂肪酸成分分析[J].科技导报,2010,28(5):75-78
- [10] Ahmet Sarı, Hayati Sari, Adem Önal. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials [J]. Energy Conversion and Management, 2004, (45):365-376
- [11] 朱明华.仪器分析[M].北京:高等教育出版社,2000
- [12] 尤新.淀粉糖品生产与应用手册[M].北京:中国轻工业出版社,1997
- [13] Gerhard Knothe, Robert O. Dunn. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry [J]. J Am Oil Chem Soc, 2009(86):843-856