

# 用自然发酵法从黑玉米芯中 提取木糖的实验研究

(鞍山师范学院化学系 鞍山 114005)

张兰杰 侯冬岩 张维华 辛广 佟柏玲 曲莉莉

**摘要:**提出了用自然发酵和稀酸常压水解法从黑玉米芯中提取木糖的工艺和方法,通过红外光谱和紫外光谱确证结构,其产率达到 28.65%,并讨论了影响木糖提取率的因素。

**关键词:**黑玉米芯,自然发酵,水解,木糖

**Abstract:**This article brings forward the technology and method of extracting xylose from the black corncon by natural zymotechnics and hydrolyzati unden the condition of diluted acid and ordinary pressure.By using infrared spectrum and ultraviolet spectroscop to corroborate the molecular structure,it is confirmed that the obtaining rate of the product reaches 28.65%.This article also gives the discussion to the factors which have effects on the extracting rate of xylose.

**Key words:**the black corncon; natural zymotechnics; hydrolyzation; xylose

中图分类号:TS201.1 文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2004)02-0128-03

现在,我国生产木糖主要是以普通的玉米芯为原料,采用酸水解的方法来制取,产量只有 11%左右<sup>[1]</sup>,制约了木糖及木糖醇的生产。

黑甜玉米源于我国东北长白山腹地靠山庄,经农业部农产品质量检测中心(沈阳)分析并经专家鉴定为野生双隐性黑甜玉米<sup>[2]</sup>,属首次发现的稀有品种,营养成分极其丰富。经过几年的繁殖、培育,现已在鞍山地区,新台子乡大面积种植。我们发现,这种黑甜玉米的穗轴(简称黑玉米芯)半纤维素含量异常丰富。为此,我们以黑玉米芯为实验材料,采用自然发酵法制取木糖,产率高达 28.65%,为木糖及木糖醇的生产提供了一条新途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

黑玉米芯 产地辽宁鞍山地区,新台子乡。

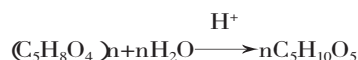
收稿日期:2003-07-17

作者简介:张兰杰(1957-),女,副教授,研究方向:生物活性物质分析测试。

基金项目:鞍山师范学院科学基金资助项目。

### 1.2 木糖生产的原理及工艺流程

黑玉米芯中有大量的半纤维素,它的主要成分是多缩戊糖。该糖在酸的催化下,加热能分解为单分子戊糖。多缩戊糖的水解产物有木糖、甘露糖、半乳糖等,但木糖多达 85%左右。



实验采用自然发酵及稀酸常压水解法,其工艺流程图为 原料→酸预处理→自然发酵→水解→中和→脱色浓缩→蒸发浓缩→离子交换→浓缩结晶

### 1.3 实验方法

**1.3.1 原料的筛选、净化** 本实验选用的是当年收获、无霉变、无杂质的黑玉米芯,水分含量为 9.16%,将其粉碎,颗粒为 4~6mm。将粉碎的黑玉米芯加入到 2000mL 单颈烧瓶中,加入四倍体积的水,浸泡过夜,回流 2h,在此条件下洗涤出灰粉及一些胶体,除去滤液。

**1.3.2 酸预处理** 将水洗过的黑玉米芯放入单颈烧瓶,加入 0.1%的硫酸溶液,冷凝加热,回流 1h,在此条件下能顺利溶解出原料中所含的胶质成分。

**1.3.3 自然发酵** 将酸预处理过的黑玉米芯水洗到中性,加入适量的水,放入恒温培养箱中,温度控制在 55℃,发酵 48h,黑玉米芯变为褐色粘稠状时取出备用。

**1.3.4 酸水解** 将自然发酵的黑玉米芯放入单颈烧瓶,加入稀硫酸,终浓度达到 2%,水解 4h,温度控制在 100℃。

**1.3.5 中和** 水解液中除含有糖外,还含有一些杂质及作为催化剂而加入的硫酸,中和是第一道净化工序,目的是除去水解液中剩余的硫酸。我们选用价格低廉的碳酸钙作为中和剂,在实验过程中容易产生泡沫,用少量的辛醇作消泡剂,效果较好。将碳酸钙配成乳液,在 80℃的条件下搅拌、中和 4h,最终使 pH 达到 4 为止,加乳液的时间控制在 30min。

**1.3.6 脱色浓缩** 将中和后的滤液加入 3%活化后

的活性炭,水浴加热(80℃)搅拌45min,趁热过滤,得到透明度在80%以上的脱色液。然后将脱色液在70~80℃的条件下浓缩,达到含糖量的40%左右。

**1.3.7 离子交换** 浓缩后的木糖浆外观为红棕色,还有一部分杂质,本实验采用离子交换树脂进一步纯化。阳树脂(Q01×7),阴树脂(Q01×7),选用的树脂体积比为阳:阴=1:1.5,柱高和直径比为阳柱10:1,阴柱8:1。糖液流经阳柱后再流经阴柱,这样处理后的糖液接近无色透明,不带酸性,纯度在95%~98%之间。

**1.3.8 浓缩结晶** 将糖液放入圆底烧瓶,在75℃常压下浓缩至原糖液体积的30%~40%,加入少量的木糖晶种及10mL无水乙醇,冷却静置过夜,有白色晶体析出。

## 2 木糖的鉴定及含量测定

### 2.1 木糖的红外光谱

将制得的木糖晶体、木糖固体及标准木糖在远红外灯照射下混合研细,以KBr为本底,采集500cm<sup>-1</sup>~4000cm<sup>-1</sup>的吸收光谱确证结构,见图1~图3。

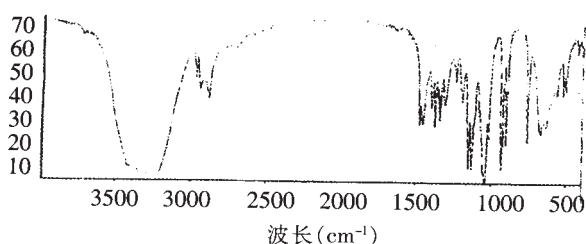


图1 木糖晶体红外光谱图

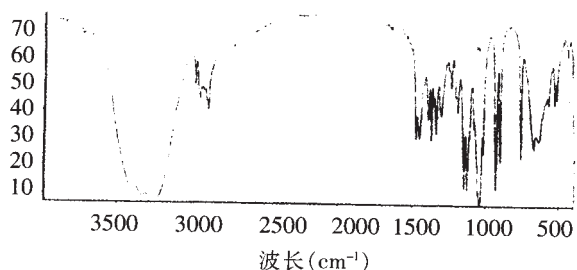


图2 木糖固体红外光谱图

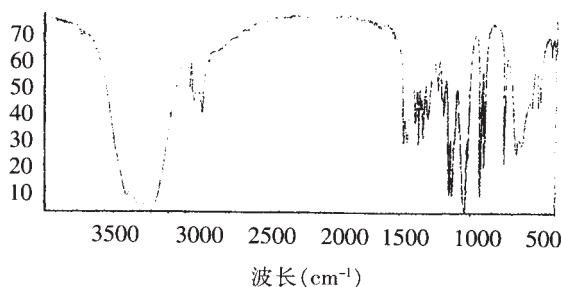


图3 木糖标准品红外光谱图

### 2.2 木糖的紫外吸收光谱

用756MC型紫外可见分光光度计将制得的木糖晶体、木糖固体及标准木糖分别配成不同浓度的溶液,分别取2mL,各加入3mL 0.1%的三氯化铁盐酸溶

液,再加入0.3mL新配制的地衣酚溶液,以水按同样操作为空白,置于沸水浴中,加热40min,取出冷却至室温,在250~850nm范围内进行扫描,结果见图4。

### 2.3 木糖的含量测定

采用地衣酚法<sup>[2]</sup>,曲线方程为 $C=25.126A-1.211$ ,C为浓度,单位μg/mL,A为吸光度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 木糖的红外光谱结果

由图1~图3可知,在3400~3200cm<sup>-1</sup>出现较宽的峰,为O-H伸缩震动所引起,C-H的吸收峰较弱,出现在更低的区域(3000~2800cm<sup>-1</sup>),在这些区域的吸收峰是糖类的特征峰;在1400~1200cm<sup>-1</sup>所看到的不太尖的峰是由C-H的变角震动所引起;1200~1000cm<sup>-1</sup>出现的较大的峰是由C-O两种伸缩振动所引起的,其中一种属C-O-H,另一种属糖环C-O-C;且分子中无3750cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰,说明糖环C-O-C是引起该峰出现的原因。再与木糖的标准品图谱对照,可确定我们所制备的样品均为木糖。

### 3.2 木糖的紫外光谱结果

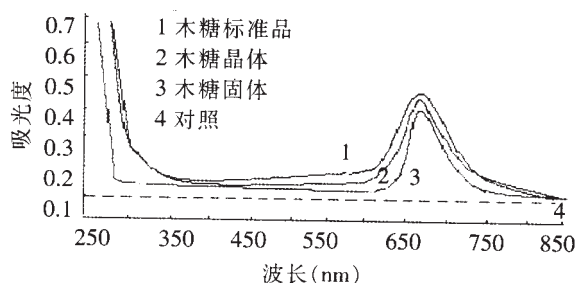


图4 木糖250~850nm扫描图谱

制备的样品在250~280nm波长范围内进行扫描,没有出现吸收峰,不含核酸及蛋白质;而在670nm处木糖的标准品及样品均出现很强的吸收峰,说明样品与木糖标准品的紫外光谱图一致。

### 3.3 木糖含量测定

根据曲线方程可计算出木糖的产率 $r=0.9997$ 。

### 3.4 自然发酵的最优条件

为了优选自然发酵的最优条件,我们设计了如下正交实验,结果见表1。

由表1可知,第五组的条件因素较为合适,即自然发酵时间48h,温度55℃,硫酸浓度2%,水解温度100℃,时间4h。我们在此条件下做了4次重复实验,平均产率为28.65%。第六组的因素产率虽然高一些,但在工业化生产中会提高成本,故不宜采用。

在实验中,我们尝试将黑玉米芯在120℃的温度下干燥脱水,所得的水解液颜色较深,不利于脱色和离子交换。在120℃和130℃酸水解,其水解液中明显含有糖醛,五碳糖分解增多,酸水解时间延长,产率增加不明显。

(下转第80页)

表1 正交实验结果

试验号	因素			黏度 (mPa·s)
	A 谷朊粉浓度 (%)	B pH	C POCl <sub>3</sub> 体积 (mL)	
1	1(5.5)	1(5.0)	1(0.5)	2.12
2	1	2(6.0)	2(1.0)	1.32
3	1	3(7.0)	3(1.5)	1.43
4	2(6.5)	1	2	1.25
5	2	2	3	1.68
6	2	3	1	1.56
7	3(7.5)	1	3	2.72
8	3	2	1	2.88
9	3	3	2	2.08
K <sub>1</sub>	4.87	6.09	6.56	
K <sub>2</sub>	4.69	5.88	4.65	
K <sub>3</sub>	7.68	5.07	5.83	
k <sub>1</sub>	1.62	2.03	2.19	
k <sub>2</sub>	1.56	1.96	1.55	
k <sub>3</sub>	2.56	1.69	1.94	
R	1.00	0.34	0.64	
优方案	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	

2.10mPa·s,而实验8的黏度值为2.88mPa·s,因此最佳方案为A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>,即谷朊粉浓度7.5%、pH6.0、POCl<sub>3</sub>0.5mL。

### 3 结论

利用三氯氧磷处理谷朊粉时,从三个因素(谷朊粉浓度、pH、POCl<sub>3</sub>体积)探讨了对谷朊粉黏性的影响,通过单因素及正交实验,得到磷酸化处理提高谷朊粉黏性的最佳条件为谷朊粉浓度7.5%、pH6.0、三氯氧磷体积0.5mL,此条件下谷朊粉的黏性为2.88mPa·s,诸因素对改善黏性的重要性依次为:谷朊粉浓度>三氯氧磷体积>pH,通过方差分析显示,谷朊粉浓度和三氯氧磷体积对黏性的影响最为显著。

#### 参考文献:

- [1] 李荣和.大豆新加工技术原理与应用[M].北京:科学技术文献出版社,1999.
- [2] 郑铁松,龚院生.粮食与食品生化实验指导[M].郑州:河南

表2 方差分析表

方差来源	离差平方和 S	自由度 f	均方 MS	F 值	临界值	显著性
A	2.02	2	1.01	101	F <sub>0.05</sub> (2,2)=19.00	*
B	0.19	2	0.10	10		
C	0.61	2	0.31	31		*
误差	0.02	2	0.01			
总和	2.84	8				

从表1可以得出,各因素对提高谷朊粉黏性的重要性按大小次序排列为A(谷朊粉浓度)>C(POCl<sub>3</sub>体积)>B(pH),最佳反应条件为谷朊粉浓度7.5%、pH5.0、POCl<sub>3</sub>0.5mL。从表2可以看出,谷朊粉浓度和三氯氧磷体积对谷朊粉黏性的影响最为显著。

经验证实验证明,方案A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>的黏度值为

医科大学出版社,1996.

- [3] 杜长安,陈复生.植物蛋白工艺学[M].北京:中国商业出版社,1995.
- [4] 李丹,崔凯.食品蛋白质的改性技术[J].食品与发酵工业,1999(6):58~62.

(上接第129页)

表1 自然发酵的最优条件

实验号	因素					
	发酵时间 (h)	发酵温度 (°C)	硫酸浓度 (%)	酸水解时间 (h)	酸水解温度 (°C)	最终产率 (%)
1	0		2	4	100	21.94
2	12	40	2	4	100	22.17
3	24	45	2	4	100	24.26
4	36	50	2	4	100	25.15
5	48	55	2	4	100	28.65
6	60	60	2	4	100	29.12
7	72	60	2	4	100	27.03

### 4 结论

黑玉米芯是提取木糖的好原料,利用本工艺可以得到纯度较高的木糖。本工艺操作简便,适于工业化生产,得到的木糖晶体较少,大量的木糖残留在母液中,将母液继续蒸发,最终得到粘稠的木糖固体。另外在精制阶段,木糖损失较多,如何解决这些问题还有待于进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 杜冬云,金传明,余大银.从玉米芯中提取木糖的实验研究[J].湖北师范学院学报,1996,16(3):104~106.
- [2] 张维杰.糖复合物生化研究技术[M].杭州:浙江大学出版社,1994.19~20.