

α -葡聚糖酶在甘蔗制糖中的应用研究进展

陆海勤¹, 郭海蓉¹, 麻少莹¹, 莫佳琳²

(1.广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004;

2.国家食糖及加工食品质量监督检验中心, 广西 南宁 530007)

摘要: 国外研究表明, α -葡聚糖酶可用于整个制糖生产过程, 最佳添加点为提汁车间, α -葡聚糖酶的使用可取得良好的经济效益。国内还未见有相关工业应用研究的报导。本文简要分析葡聚糖对制糖生产的影响, 并介绍国内外 α -葡聚糖酶研究情况及其在甘蔗制糖生产过程中的应用进展, 以期对 α -葡聚糖酶的后续深入研究提供一定参考。

关键词: 甘蔗制糖; α -葡聚糖酶; 应用

Research Process on the Application of Dextranase in Cane-sugar Industry

LU Hai-qin¹, GUO Hai-rong¹, MA Shao-ying¹, MO Jia-lin²

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. National Supervision and Testing Center for Quality of Sugar and Processed Food, Nanning 530007, China)

Abstract: In this article, the impacts of dextran on cane-sugar manufacturing and current research process in the application of dextranase in cane-sugar industry have been reviewed. Recent research in foreign countries shows that dextranase could be used in the whole cane-sugar process and the optimal feeding point is the extraction process. The application of dextranase can acquire good economic benefits. However, there are no relevant reports related to the industrial application of dextranase in China.

Key words: cane-sugar manufacturing; dextranase; application

中图分类号: TS244

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)23-0362-03

新鲜的甘蔗中葡聚糖的含量很少, 几乎为零。甘蔗如果受到刀伤或压伤、病虫害、火烧、霜冻或收割后长时间放置, 受到肠膜明串珠菌(*Leuconostoc mesenteroides*)、链球菌属(*Streptococcus*)等微生物的感染, 在适宜的温度和湿度条件下, 分泌葡聚糖蔗糖酶消耗蔗糖产生葡聚糖, 主要结构为 α -D-(1,6)-葡聚糖^[1-2]。 α -葡聚糖根据聚合度的不同, 相对分子质量在 $10^5 \sim 10^7$ 范围或更高^[3], 但较高相对分子质量的葡聚糖是不可溶的, 较低相对分子质量的葡聚糖是可溶的。甘蔗中带来的葡聚糖及在生产过程中由于微生物感染产生的葡聚糖一直存在于整个生产流程, 不仅消耗蔗糖造成损失, 多糖的高黏度还影响到蒸发和结晶速率, 增加废蜜的糖分损失^[4-5], 影响日常分析中转光度的测定^[6-8]。一直以来, 关于如何消除或减少葡聚糖对生产过程影响的研究都在进行, 并取得了一定的成果, 如做好生产车间的卫生及使用杀菌剂, 这些工作可以减少在生产过程中产生的葡聚糖^[9], 但从甘蔗中带来的葡聚糖, 目前最有效的去除方法是加入 α -葡聚糖酶, 将葡聚糖分解成小分子糖类。

国外对 α -葡聚糖酶的研究在20世纪50年代就开始进

行, 但国内起步很晚, 近年来, 仅有一些关于葡聚糖对生产的影响综述报导^[10-14], 而对发酵生产 α -葡聚糖酶还鲜见报导^[15], 但只是研究了毕赤酵母产生 α -葡聚糖酶的工艺条件, 还未见在糖汁中进行实验研究的报导。本文综述国外近60年来对在甘蔗制糖生产过程中 α -葡聚糖及 α -葡聚糖酶的研究报导, 为国内的制糖工作者提供新的思路。

1 葡聚糖对生产的影响

1.1 糖分收回

当有葡聚糖存在时, 就表明已经发生了蔗糖的损失与纯度的下降。甘蔗收割2h, 肠膜明串珠菌及其他微生物的感染可达到15cm以上^[16]。Cuddihy等^[17]在30℃的蔗汁中接入肠膜明串珠菌, 在开始的6h内, 蔗糖的消耗速率是8.46g/(L·h), 随着温度升高, 蔗糖消耗减少, 所以在工艺中应尽快进行第一次加热。

葡聚糖可以阻止蔗汁中胶体的凝聚, 与胶体一起以悬浮的状态存在, 从而导致色素与灰分被包裹进清汁中, 影响混合汁的澄清效率^[18]。微生物分泌的产物(包括

收稿日期: 2011-10-18

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划重点项目(2011BAE16B03); 广西自然科学基金项目(2010GXNSFA013044)

作者简介: 陆海勤(1973—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为糖生物技术与制糖过程强化。E-mail: haiqin6@163.com

葡聚糖)都会影响晶体某个特定晶面的长大^[19],使晶体变形(针状晶)且长大速率变慢。针状晶易脆,在分蜜过程中易断裂,透过筛网造成损失,同时,这种针状晶也会影响洗蜜,造成打水量增多,增加废蜜量,给制糖生产带来更大的糖分损失。

葡聚糖的存在,能增加蔗汁的黏度,从而影响沉降速率,能增加加热与蒸发的积垢生成量,降低传热效率。被微生物感染的甘蔗,蔗汁酸性增加,致使在中和过程中加灰量增加,大量黏性的泥汁影响过滤,增加清汁浊度^[3]。糖浆黏度的增加使煮糖时间延长,增加耗汽量,降低设备利用率。糖膏黏度增加只能通过增加洗蜜时间,以得到合格的产品,从而延长了分蜜周期。研究证明,如果糖浆纯度为84.3%,糖膏中含有755mg/kg的葡聚糖,则回收率仅有86%^[20]。

路易斯安那州的糖厂于1999年提供的数据表明^[20],废蜜中的葡聚糖每增加1000mg/kg,则每吨甘蔗损失的蔗糖为0.272kg。在混合汁中,每增加250mg/kg的葡聚糖,每吨甘蔗损失0.282kg蔗糖,并可以近似计算,混合汁中的葡聚糖含量为1000mg/kg时,每吨甘蔗损失的蔗糖量为1.128kg。另外的一些研究表明,在世界范围内统计,蔗汁中每增加1000mg/kg葡聚糖,在不考虑回收率时,每收回100t蔗糖就损失4kg,如果回收率是88%,则还要增加0.35kg的损失^[17]。还有些分析表明^[16],由于葡聚糖引起的每吨甘蔗损失的蔗糖为7.4~8kg。糖浆中每300mg/kg的葡聚糖可使废蜜的纯度提高1%,而废蜜的纯度每提高1%,则等于每吨甘蔗损失0.454kg蔗糖^[21]。南非糖厂曾统计成品糖中含葡聚糖的量与总收回的关系,葡聚糖对回收率的影响如表1所示。

表1 葡聚糖对回收率的影响^[22]
Table 1 Effect of dextran on the recovery rate of sugar^[22]

成品糖中葡聚糖含量/(mg/kg)	糖分总收回/%	蔗糖损失		
		kg糖/t甘蔗	t糖/10 ⁶ t甘蔗	万元/年(7000元/t糖)
0	87.88	0	0	
100	87.36	0.7	700	490
200	86.82	1.4	1400	980
300	86.26	2.2	2200	1540
400	85.68	3.0	3000	2100
500	85.07	3.8	3800	2660
1000	81.62	8.5	8500	5950

由世界范围内的统计表明,葡聚糖造成的损失严重时可达到每吨损失8kg蔗糖^[17]。

1.2 产品质量

研究表明,葡聚糖从糖浆到晶体的转移率在17%~25%左右,葡聚糖含量低时,转移率接近10%,当糖浆中葡聚糖含量超过5000mg/kg时,转移率迅速增加到30%以上^[23]。2000—2003年,南非一些糖厂统计表明,糖浆中葡聚糖的含量在100~5000mg/kg范围内,高纯度原糖(蔗

糖纯度为99.4%)中葡聚糖的含量与糖浆中葡聚糖的含量成线性关系,系数为0.208($R^2=0.714$),也就是说糖浆中大概有20%的葡聚糖转移到晶体中^[22]。精糖中如果葡聚糖含量达到100~150mg/kg,晶体会变形,有时还会造成干燥困难。

酒精絮凝物与酸性絮凝物是影响产品质量的一项重要指标。糖产品在甜的酒精饮料中形成絮凝物沉淀,沉淀中有葡聚糖、淀粉及其他多糖,检测方法是蔗糖产品在50%酒精中溶解时是否会产生混浊。酸性絮凝物是带正电的蛋白质与带负电的多糖产生相互作用而形成的。胶体物质的复溶、多糖与蛋白质的反应都能产生酸性絮凝物。溶液中的杂质(硅、淀粉、葡聚糖、胶质物及其他多糖)都可以显著地影响酸性絮凝物的形成。虽然葡聚糖不带电荷,不是直接形成酸性絮凝物的一部分,但它可以酸性絮凝物形成的过程中被卷入^[24]。

1.3 纯度测定

葡聚糖是高右旋光性物质,其旋光度至少是蔗糖的3倍,因此,葡聚糖的存在会使纯度的测定虚假上升。在测定蔗汁中蔗糖分时需要使用醋酸铅粉对蔗汁进行澄清,适量醋酸铅粉澄清蔗汁,也只能除去2/3左右的葡聚糖^[25]。由于葡聚糖的存在,影响了纯度的测定,因而在生产中就会造成一种假象:在甘蔗蔗糖分及糖浆的纯度都较高的情况下,甘蔗提糖率却没有相应的提高,在甘蔗新鲜度不能很好保证的时候,这种现象尤为突出。

2 葡聚糖的处理方法

物理方法如超滤法、渗析法及反渗透法都可以有效地去除葡聚糖,但这些方法目前在制糖工业生产中技术成本高,并没有得到应用和推广。目前最有效的方法就是用葡聚糖酶将葡聚糖水解释成低分子质量的物质,减少葡聚糖对生产的影响。

20世纪50年代,日本率先研究葡聚糖酶,并在60年代取得了成功^[26]。此后,葡聚糖酶的研究与应用一直在进行^[27],并培养出了多种在耐高温与在高浓度糖液中使用的葡聚糖酶。目前美国、澳大利亚、南非、泰国、波兰、日本等国家的部分糖厂在生产中使用葡聚糖酶。路易斯安那州糖厂在1996—1997榨季首先使用美国Genencor公司生产的商品名字为DextranexTM^[21]的葡聚糖酶产品。1999年,日本Sankyo公司获得了美国食品和药物管理局(FDA)批准,由Chaetomium gracile菌产生的葡聚糖酶Dextranex^R可以应用于糖厂生产过程,并于2000年开始出口至欧洲与美国。2002年丹麦Novo Nordisk公司生产的葡聚糖酶Dextranase Plus上市,使用温度可达85℃,pH值范围可至3~7,由Chaetomium erraticum菌产生。美国氰特公司(Cytec)的产品Talozyme D也于2002年进入市场。

3 葡聚糖酶在制糖工业的应用研究进展

3.1 在蔗汁中的应用

澳大利亚是最早在制糖工业上应用葡聚糖酶的国家,实验指出葡聚糖酶可水解70%葡聚糖,完全水解葡聚糖是没有必要的,并且使成本大大增加^[28]。延长葡聚糖酶的反应时间与在低锤度蔗汁使用可以得到良好的效果,同时也建议在压榨或蒸发的过程中使用^[29]。葡聚糖酶在蔗汁中的水解适宜时间在10~15min为佳。

1996—1997年榨季,路易斯安那州糖厂在混合汁中添加Dextranex™,加入量为6g/t蔗汁,作用时间为12~15min,可降解50%~85%的葡聚糖,降低了煮糖的黏度及废蜜纯度,晶体中的葡聚糖含量也减少了80%^[21]。

3.2 在糖浆或糖膏中的应用

日本与法国的商业产品葡聚糖酶在锤度为65°Bx的糖浆中使用,温度提高到85℃,由于锤度增加,降低了葡聚糖的水解速率。在锤度为60°Bx的糖浆中使用,酶活力减少了30%~40%^[17]。

随着耐高温酶的研制成功,研究者在糖浆或糖膏中添加葡聚糖酶以减少酶的使用量。澳大利亚的研究表明^[28],在煮制工段添加葡聚糖酶可使乙糖膏的黏度降低20%。路易斯安那州糖厂的实验是在蒸发罐中添加Dextranex™、糖液锤度为65°Bx、温度为85℃,结果表明,糖浆中葡聚糖减少70%~75%,甲膏中葡聚糖减少20%~60%,产品糖中的葡聚糖减少70%。在路易斯安那州的Alma Plantation糖厂里进行实验时也得出类似的结果^[21]。由于锤度增加,酶活降低,致使在蒸发后的物料中使用葡聚糖酶的用量增加了6倍^[16]。古巴的研究也表明^[30],在糖浆或乙糖膏中使用葡聚糖酶,为达到相同的效果,酶用量是在混合汁中用量的两倍。以上研究可看出,在煮炼过程使用葡聚糖酶未能减少使用量。

关于葡聚糖酶的使用工艺点,奥杜邦糖学会(Audubon Sugar Institute)认为,最有效的添加点应该是提汁车间,此时的蔗汁温度、pH值条件可促进酶的反应。

3.3 杀菌剂的使用

通过消毒或杀菌的方式来减少生产过程中葡聚糖的产生。如在一定时间间隔内,使用蒸汽消毒压榨车间设备和使用杀菌剂喷洒贮存的甘蔗。葡聚糖酶的使用与杀菌剂的使用并不冲突,可以达到互补的作用,研究表明,葡聚糖酶可以在添加了二硫代氨基甲酸盐(脂)杀菌剂的蔗汁中使用^[6]。这两种方法的联合使用,不仅可以在一开始就减少葡聚糖的生成,而且对已经生成的葡聚糖,再用酶水解,可降低蔗汁中葡聚糖含量。

3.4 经济效益分析

目前,葡聚糖酶制剂的价格大约是3500\$/t,在葡聚糖含量为1600mg/kg的蔗汁中使用16mg/kg时,可以水解90%的葡聚糖,多收回0.8kg蔗糖/t甘蔗。以每吨甘蔗1.075m³混合汁计,每吨甘蔗使用14.88mg/kg葡聚糖酶,需要0.052\$,如每磅糖的价格是0.05\$,多收回的糖产生的价值是0.8×2.2×0.05=0.088\$。可见在蔗汁中添加葡聚糖酶能产生经济效益,同时还可使生产操作过程更容易进行。

4 结 语

由于甘蔗收获条件及生产条件的原因,在制糖生产过程中,不可避免地受到葡聚糖或多或少的影 响。葡聚糖一旦形成不仅直接消耗了一定量的蔗糖,它的存在又间接造成了蔗糖损失。国外研究表明,使用α-葡聚糖酶能降解部分葡聚糖,使制糖生产过程的操作更加顺利,如提高澄清、蒸发效率,提高煮炼收 回率等,工业应用效果明显,并产生相应的经济效益。但国内的研究还处于开始阶段,有待于进一步的研究开发,以提高制糖生产技术水平,提高经济效益。

参考文献:

- [1] ROBYT J F, EKLUND S H. Stereochemistry involved in the mechanism of action of dextranase in the synthesis of dextran and the formation of acceptor products[J]. Bioorg Chem, 1982, 11: 115-132.
- [2] 陈维钧, 许斯欣. 甘蔗提汁[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 191-192.
- [3] IMRI F K E, TILBURY R H. Polysaccharides in sugar cane and its products[J]. Sugar Technology Reviews, 1972: 291-361.
- [4] 霍汉镇. 现代制糖化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 54.
- [5] 陈维钧, 许斯欣. 蔗糖结晶与成糖[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 332.
- [6] EGGLESTON G, MONGE A. Optimization of sugarcane factory application of commercial dextranases[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 1881-1894.
- [7] 华南工学院等合编. 制糖工业分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1981: 53-57.
- [8] 李塘, 郑长庚. 甘蔗制糖化学管理分析方法[M]. 广州: 中国轻工业总会甘蔗糖业质量监督检测中心, 1995: 30-33.
- [9] 陈维钧, 许斯欣. 甘蔗提汁[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 192-193.
- [10] 梁达奉, 曾练强, 郭亨, 等. 葡聚糖对制糖工业的影响及对策(上)[J]. 甘蔗糖业, 2008(3): 28-33.
- [11] 梁达奉, 曾练强, 郭亨, 等. 葡聚糖对制糖工业的影响及对策(下)[J]. 甘蔗糖业, 2008(4): 23-27.
- [12] 黄俊杰, 范家恒. 酶在蔗汁澄清中的应用[J]. 甘蔗糖业, 2008(2): 36-37.
- [13] 陈海宁. 浅析甘蔗制糖过程中微生物污染的产生及控制[J]. 甘蔗糖业, 2007(4): 52-54.
- [14] 杨光昭. 甘蔗制糖过程葡聚糖初探[J]. 四川制糖发酵, 1992, 19(3): 15-19.
- [15] 吴兆鹏, 梁达奉, 曾练强, 等. 毕赤酵母产α-葡聚糖酶发酵工艺研究[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(2): 29-31.
- [16] CUDDIHY J A, DAY D F. The process and financial impact of dextran on a sugar factory[J]. Sugar Journal, 1999, 3: 27-30.
- [17] CUDDIHY J A, RAUH J S, PORRO M E. Improving sugar recovery with process chemicals[J]. International Sugar Journal, 1997, 99: 78-84.
- [18] SAHADEO P, LIONNET G R E, DIVIS S B. Mixed juice clarification revisited[J]. Proc S Afr Sug Technol Ass, 2002, 76: 421-432.
- [19] MOREL du BOIL P G. The role of oligosaccharides in crystal elongation[J]. Proc S Afr Sug Technol Ass, 1991, 65: 171-178.
- [20] PAUH J S, CUDDIHY J A, FALGOUT R N. Analysing dextran in the sugar industry: a review of dextran in the factory and a new analytical technique[J]. Proc Sug Ind Technol Ass, 1999, 58: 747.
- [21] CLARKE M A, EDEY L, COLE F, et al. Sugarcane factory trials with dextranase enzyme[J]. Sugar Journal, 1997, 60: 20-22.
- [22] RAVNO A B, PURCHASE B S. Dealing with dextran in the south african sugar industry[J]. International Sugar Journal, 2006, 128: 55-69.
- [23] DAY D F. Dextran control in the sugar house[J]. Sug J, 1984, 46(10): 16-17.
- [24] MOREL du BOIL P G. Literature surveys: part(b)-problems associated with refined sugar-floc formation[R]. Durban: Sugar Milling Research Institute, 1991.
- [25] MOREL du BOIL P G. A review of five seasons' monitoring of MJ and VHP dextran using specific enzyme-HPAEC methodology[J]. Durban: Sugar Milling Research Institute, 2005.
- [26] FUDUMOTO J, TSUJI H. Studies on dextranases. I. *Penicillium luteum* dextranases: its production and some enzymatic properties[J]. J Biochem, 1971, 69: 1113-1121.
- [27] EFRAIN R J. Dextranase in sugar industry: a review[J]. Sugar Tech, 2009, 11(2): 124-134.
- [28] INKERMAN P A, JAMES G P. Dextranase II: practical application of the enzyme to sugar mills[C]// Proc Queensland Soc Sugar Cane Technologists 43rd Conference, Brisbane: Watson Ferguson and Co, 1976: 307-315.
- [29] MADHU G L S, PRABHU K A. Application of dextranase in the removal of dextran from cane juice[J]. International Sugar Journal, 1986, 1025: 136-138.
- [30] GUILARTE B, CUERVO R. Aplicacion de dextranase[J]. Quimizacion de la industria azucarera ICINAZ-MINAZ, 1990: 43-60.