

新型酶制剂给小麦加工带来的进步

段 钢

(丹尼斯克杰能科,江苏无锡,214028)

摘 要 从酶制剂应用的角度介绍了小麦深加工的新进展,包括新型酶制剂在小麦淀粉生产,谷朊粉的分离上的应用;小麦淀粉制糖和深加工中,对粘度的降低和过滤等问题的解决;全新的生料水解酶在酒精生产上的应用等。

关键词 小麦,酶制剂,分离,酒精,淀粉糖,过滤,粘度降低

小麦在我国的北方和中原有着广泛的种植,我国也是世界上第一大小麦种植国。据 FAO 2003 年的统计数据,中国的小麦产量达到 86 100 250 t,占世界总产量的 15.7%^[1]。玉米一直是谷物深加工行业的主要原料^[2,3],但随着淀粉深加工行业的高速发展,受到玉米种植面积以及区域的限制,原料的供给越来越紧张,价格经常会出现大幅度的波动。同时,玉米作为一种战略性农产品,受到国家的高度重视和宏观调控,不可能无限制地用于工业生产。多年来,小麦深加工没有引起足够的重视,造成这种情况的原因主要有几种:小麦一直是人们的口粮,对于小麦的工业化加工国家政策不作鼓励,所以我国的小麦加工规模较小、工艺落后;小麦蛋白的粘度较大,烘干困难,不利于工业化生产;由于小麦加工工艺落后,发酵时泡沫多,装料系数小,难以进行浓醪发酵,生产过程中的污水不易治理,环境污染严重;占小麦主成分很大一部分的 B-淀粉质量较差,只能用作饲料,淀粉收率低,无形中造成了资源的浪费^[4,5]。与玉米相比,小麦成分复杂,除了小麦淀粉外,还含有较多的谷朊蛋白(面筋),大约 13% 左右,而玉米中含有的蛋白质不到 10%,小麦谷朊蛋白是小麦加工中最具有高附加值的部分。此外,小麦中的戊聚糖等非淀粉多糖(NSP)也比玉米高得多^[6]。小麦中 NSP 主要为 β -葡聚糖和戊聚糖, β -葡聚糖是葡萄糖残基通过 $\beta(1\rightarrow4)$ 和 $\beta(1\rightarrow3)$ 糖苷键连接形成的混合物,戊聚糖是戊糖残基通过 $\alpha(1\rightarrow5)$ 糖苷键连接形成的聚合体。这些成分在分离小麦淀粉基本上会被除去,但仍有部分会残留于小麦淀粉中,给进一步加工造成麻烦,这也是小麦淀粉至今没有在淀粉加工行业得到大规模推广的主要原因。文中就小麦淀粉/谷朊蛋白的分离,小麦淀粉制糖/过

滤和小麦生产酒精几个方面进行了讨论。

1 酶制剂在小麦淀粉分离上的应用

1.1 小麦淀粉的分离方法

图 1 中显示了现今工业上的小麦淀粉的主要生产方法。

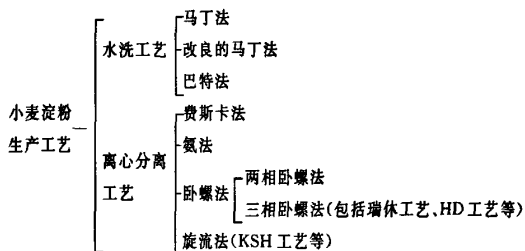


图 1 小麦淀粉的主要生产方法

目前国内广泛采用的是水洗工艺,以马丁法为主,改良的马丁法也有应用,巴特法的应用未见报道。水洗法最大的缺点是效率低并且耗水量大。离心分离工艺是目前国际上比较先进的生产工艺,代表着今后小麦淀粉工业的发展方向,目前国内已经有少数厂引进了卧螺法和旋流法。从水洗工艺到离心分离工艺,小麦淀粉加工的工艺技术不断提高,小麦淀粉的质量也逐步提高,这对小麦淀粉制糖是非常重要的。该工艺的特点是:(1)面粉被水调和成面糊而不是调和成面团。(2)淀粉和谷朊蛋白的分离由 2 个阶段完成,即 A 淀粉与谷朊蛋白在谷朊蛋白形成网络前使用离心分离设备先分离,然后湿面筋与 B 淀粉等成分采用筛分的方法分离^[7]。

离心分离的优点是:A 淀粉在面筋形成前就被分离出来,因而谷朊蛋白等成分混入 A 淀粉的几率减小,后续工艺采用高效离心洗涤设备也有利于 A 淀粉纯度的提高,而使用 A 淀粉制糖与玉米淀粉相差不多。通常三相卧螺法的 B 淀粉与谷朊蛋白在一起被分离出来,通过水洗等步骤再使 2 者分离,因此 B

作者:工学博士,亚太技术总监。

收稿日期:2007-08-13

淀粉相比,A淀粉所含的其他成分多,在制糖时会带来很多问题。有工厂将A淀粉和B淀粉混和在一起使用,B淀粉中的蛋白含量比A淀粉高,混合使用过滤困难,不如分开好。A、B淀粉的物理特性见表1。

表1 A淀粉与B淀粉的区别

项目	蛋白质含量/%	灰分/%	淀粉颗粒直径/ μm	色泽
A淀粉	0.4	0.3	10	白色
B淀粉	3~5	2	10	淡黄色

1.2 酶制剂在小麦淀粉分离中的作用原理和应用

小麦淀粉制糖所遇到的问题主要是小麦中成分较为复杂,分离效率不高,导致各成分相互干扰。离心分离法是依靠卧螺机的离心作用,依靠不同组分的比重差异来分离各组分的,通过添加酶制剂,降低面浆粘度,可以帮助卧螺机提高分离效率。

酶制剂在小麦面粉分离中的作用机理是:小麦的各种成分在面粉中互相纠缠在一起,形成一种网络状的结构(如图2),酶制剂对它们的降解分为2种模式:一种是对不溶性物质的瓦解,主要是纤维素、不溶性阿拉伯糖和蛋白质,使相对紧密的网络结构变得松散;而另一种是对多糖类可溶性物质的降解,主要是戊聚糖,以降低面浆的粘度。面粉中所含的戊聚糖主要是阿拉伯木聚糖(arabinoxylan),在面粉中约占3%,但它可以结合加入其中水分的30%,从而使面浆的粘度大大增加。因此,其降解对小麦面粉的分离有着十分重要的意义。通过添加戊聚糖酶对其进行降解,可使水分从中释放出来,面浆的粘度迅速降低,则有利于小麦面粉中各种成分的分离。酶制剂的分离原理见图2^[8]。

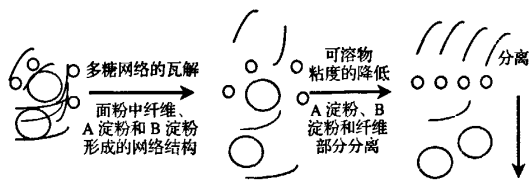


图2 小麦面粉的瓦解模式

改善小麦淀粉分离用酶通常分为2种:一种是对不溶性粗颗粒的瓦解,主要是纤维素酶或葡聚糖酶,另一种是对可溶性多糖类物质的分解,主要是木聚糖酶。 β -1,4-葡聚糖水解酶分解葡聚糖及其与纤维二糖水解酶一同作用并产生部分可发酵葡萄糖。外切和内切 β -1,4木聚糖酶水解木聚糖,在这2种酶的作用下,体系的粘度迅速降低,若在 α -阿拉伯呋喃糖苷酶的进一步作用下,可得到部分木糖和阿拉伯糖。内

切果聚糖酶可分解果聚糖为果低聚糖和果糖。需要指出的是,实际应用中,纤维素和半纤维素类酶都不是纯的酶,只是不同的菌种,发酵过程会使主副活力倾向不同。

以杰能科公司生产的小麦淀粉专用酶为例介绍粘度降低酶在小麦分离上的应用。

Spezyme CP是用*Trichodema longibrachiatum*(前身为*Trichodema reesei*)菌种控制发酵而生产出来的一种用于淀粉加工工业的酶制剂。此产品能够有效地降低粘度和改进不同粮食作物的分离。Spezyme CP包含的酶制剂可以有效地改良和消化植物细胞结构为非淀粉碳水化合物的原料,这种原料主要由纤维素、半纤维素和 β -葡聚糖彼此十字相连,同时也和木质素、果胶、蛋白质、淀粉和类脂相连。在小麦淀粉加工中,Spezyme CP可用来改进低质或中等质量的小麦中淀粉和面筋的分离,快速降低粉浆粘度并可以提高面筋蛋白含量。Spezyme CP作为纤维素酶复合体,含有纤维素酶、半纤维素酶和 β -葡聚糖酶等多种酶活力,对小麦中各种成分主酶和副酶的协同作用,效果明显。与SPEZYME CP类似的产品还有GC 220。

GC 260是通过基因工程将短小芽孢杆菌中的木聚糖酶基因转移到被基因改造的地衣芽孢杆菌中,经深层发酵获得的纯化的木聚糖酶。该酶是一种内切-1,4- β -木聚糖酶,可以提高小麦中的可溶性戊聚糖的比例,在较高的温度(55℃)及酸性条件下(pH 4.5~7.0)稳定。

在瑞修工艺中,酶制剂通常添加在水、面粉混合之前,可以将一定添加量的酶制剂直接在工艺配水罐中稀释,然后与面粉混合并均质,粘度下降的情况与加酶量以及水面混合时间的长短有关。通常水面混合后的反应时间控制在20 min左右,对于水面混合到三相分离的时间较短(30~60s)的工艺,杰能科的GC260和Spezyme CP也足以将面浆的粘度降下来,如果酶与面浆的混合时间更长的话,则粘度降低的效果更佳,用酶量也可以降低。面浆粘度下降的情况见图3。从图3中可以看出,在开始的1~2min内,粘度下降最快,以后下降速度逐渐减慢。GC260降低粘度的效果比Spezyme CP更好一些。当GC260的添加量增加到0.40L/t时,面浆的相对粘度在1 min下降了50%以上,表现出极好的性能。

复合纤维素酶和半纤维素酶(GC260、Spezyme CP、CE)降粘度的速度非常快,粘度下降的面浆经过

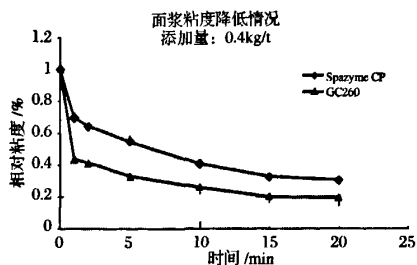


图3 使用 SPEZYME CP, GC260 粘度
随时间的变化

高速离心机分离后，三相分离的情况如图4所示。三相分离的效果与空白对照非常明显。其中，A淀粉在三相中的比例明显提高，说明A淀粉的收率提高了。同时也说明中间相中所含的A淀粉比例下降了，这有利于离心后谷朊与B淀粉的进一步分离，以提高谷朊蛋白的含量。液相含有戊聚糖和少量C淀粉。

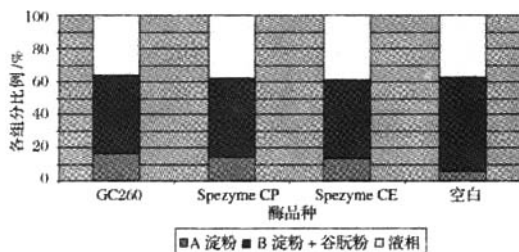


图4 粘度降低酶的添加对三相分离的影响

总之，小麦淀粉生产中应用酶制剂的优越性是：由于酶制剂对导致面浆粘度增加的非淀粉多糖 NPS（主要是戊聚糖等半纤维素）的作用，快速而有效地降低了面浆的粘度，促进了三相的有效分离，从而可以提高A淀粉的产量和收率以及谷朊蛋白的含量。酶制剂还可以提高对面粉中粗颗粒的分解，清洁筛网，提高设备的生产效率。另外，由于有效降低了面浆的粘度，可以降低配水比，并节约水耗和能耗。

2 小麦为原料生产酒精的技术关键

近年来，在国家相关产业政策的带动下，我国小麦深加工得到长足的发展。特别是新技术、新工艺的引进，使小麦深加工有了技术支撑，一些具有较高开发创新能力，技术先进、规模较大的大中型企业相继投产，促进了行业的快速发展。从小麦中可以提取附加值很高的谷朊粉，大多数小麦深加工企业的工艺围绕此展开，然后对小麦淀粉进一步深加工制酒^[5~7]。

小麦粉与水混合时，甚至在淀粉糊化前呈粘性。

这种水合糊状物几乎不能在管道中泵送。除了传统的液化和糖化工艺，采用酶转化淀粉成为可发酵糖，还需要特殊的酶降低黏度，并使之适合操作。大颗粒的A淀粉，如果液化温度过高则容易造成糊化，堵塞喷射器管道，造成液化不彻底，严重影响生产的顺利进行。小麦B-淀粉就是在小麦淀粉加工过程中产生的小颗粒淀粉（2~10 μ m）和破碎的A-淀粉。在现有的分离工艺中，小麦B-淀粉的质量较差，杂质含量大。生产过程中可溶性蛋白、戊聚糖等物质的分解使得小麦淀粉糖营养丰富，过滤困难，发酵过程中容易逃液，消泡剂消耗量相对较多，发酵液提取收率偏低等。

对于以小麦为原料的酒精厂来说，由于小麦与玉米的显著不同，要注意以下几点：

(1) 由于小麦原料中富含非淀粉物质，醪液的粘度比玉米要高得多，故醪液的浓度应比玉米的要低一些。

(2) 在液化方面，要保证液化酶的正确使用，防止液化效果差，堵塞喷射器、滞留盘管、螺旋版式换热器等关键设备而影响生产。

(3) 在糟液的分离方面，要适量控制离心机的进料量，保持分离出糟粕的水分。

(4) 在蒸发浓缩工序中，因为小麦浓浆的粘度比玉米浓浆大，要防止蒸发器结垢。

(5) 由于小麦加工生产过程中发酵时泡沫多，装料系数小，难以进行浓醪发酵，容易逃液、顶罐，因此要加强过程控制，采取除泡沫的措施，如适时添加消泡剂、安装消沫装置等，同时要特别注意严防染菌的发生。

因此，降低体系粘度变得非常重要，粘度降低以后有以下益处：干物量可增加，因此增加生产能力并节约能耗；热交换效率提高；离心效率提高，易于蒸发浓缩；提高发酵的传质，结垢少；增加可发酵糖；出酒率提高。

用于降低粘度的水解非淀粉底物的酶种类很多，规格也很多，如杰能科公司的 SPEZYME CP, GC 440, GC 220 和 GC 880, Glucanase 750 L 等等。降粘度酶可在不同单元操作中加入。这里仅就不同过程添加的降粘度酶制剂进行简介（配料时、液化后、糖化前），举例说明如下：

配料时，图5显示的是在配料过程中 GC 220 添加量与醪液粘度的关系。

实验条件 pH6.3，温度 35℃，时间 17.5 min，

DS35 % (w/w)。

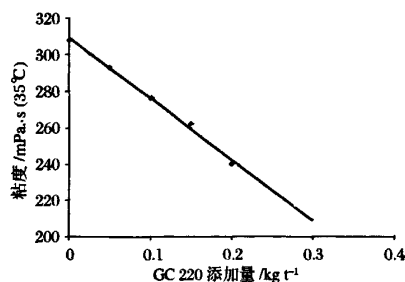


图5 在配料过程中 GC 220 添加量与醪液粘度的关系

从图5可看出,在配料过程中添加 GC 220,随着酶添加量的增加,在相同的处理时间内,醪液的粘度几乎线性下降。

2.1 传统高温蒸煮工艺上酶制剂的应用

图6显示的是在液化后,85℃处理1h,β-Glucanase 750 L 添加量与醪液粘度的关系。实验条件:液化酶 SPEZYME ALPHA;0.33 kg/t(淀粉),pH 5.5,温度 85℃,时间 60 min,DS34.2% (w/w)。

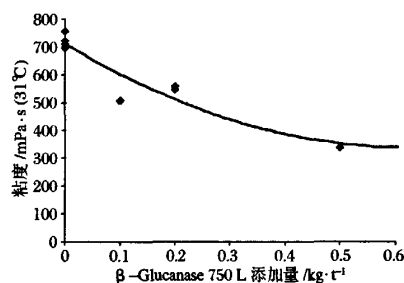


图6 85℃处理1h β-Glucanase 750 L 添加量与醪液粘度的关系

如图6所示,在液化后添加 β-Glucanase 750 L,在相同的处理时间内,随着 β-Glucanase 750 L 用量的增加,醪液粘度迅速下降。

2.2 新型生料水解酶在小麦酒精生产上的应用

多年来,大多数酒精工厂采用耐高温淀粉酶,通过蒸煮将淀粉糊化,再经过糖化酶的作用转化成可发酵性糖。将这种传统工艺应用在小麦淀粉深加工的过程当中,醪液将会变得非常粘稠,尤其是经过糊化之后,粘稠的醪液会给生产带来很大的困难。小麦生产酒精另一困难是只能进行稀醪发酵,发酵时泡沫高,装料系数小。如果采用浓醪的工艺,则会产生粘度、泡沫、过滤等一系列问题,严重影响小麦生产酒精的发展。

杰能科新型生料水解酶 STARGEN 的出现,使得小麦生产酒精的技术大大进步^[6,9]。新的颗粒淀粉水解酶能够将颗粒状或生料淀粉在边糖化边发酵过程中持续稳定地转化成可发酵的糖,而不需要经过高能耗的淀粉蒸煮过程。这个新技术具有许多潜在的优势,如提高产量、减少能耗、出酒率高、通过减少操作步骤来降低成本等等。特别地,当小麦醪液不需要经过高温蒸煮过程时,对醪液粘度的控制非常有利,从而使小麦生产酒精变得容易。该项新技术已在欧洲几个大的以麦类为原料的酒精厂采用,效益明显。

图7表明,由于生料工艺省略了糊化、液化的工艺,醪液的粘度始终维持在较低的水平,而传统工艺在糊化时醪液粘度达到很高水平,流动非常困难,给生产带来麻烦^[6]。

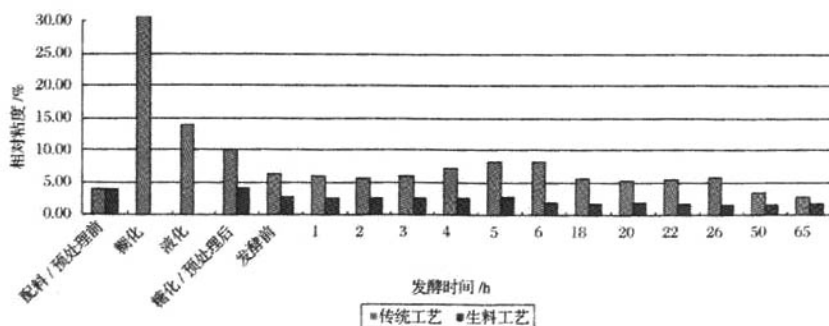


图7 传统工艺与生料工艺醪液粘度的对比

采用生料工艺生产小麦酒精,可以节省能源,减少操作环节,降低酒精的生产成本。对于老的工厂可以提高产量和降低成本,增加效益;对于新的工厂可

以节省固定资产投资 15%~20%。吨小麦的出酒量可从 370~380L 左右,提高到 390~400L 以上^[8]。

3 酶制剂在小麦淀粉制糖中的应用介绍

高温淀粉酶在液化和复合糖化酶在淀粉糖上的应用,已为大家所熟悉^[2,5]。还有一类酶制剂不是用于淀粉的初级水解,而是作用于糖化结束后的过滤和精制阶段,解决过滤效率下降的问题。小麦、大麦、高粱等原料中含有非淀粉多糖 NPS 和磷脂,这些粘性的物质是导致糖化以后过滤困难的主要原因。要解决这个问题,就要利用相关的酶制剂“攻击”葡聚糖、木聚糖、阿(拉伯)糖基木聚糖以及溶血磷脂。非淀粉多糖 NPS 通过复合纤维素酶和半纤维素酶进行分解在上面已经阐述过,这里介绍溶血磷脂酶对磷脂的作用方式见图 8。

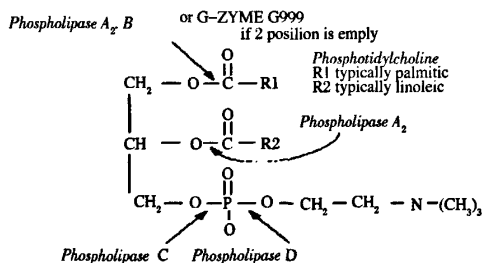


图 8 GZYME G999 磷脂酶对磷脂选择性的水解

溶血磷脂含有 1 个脂肪酸并很容易被酶作用,其结果是产生 1 个游离脂肪酸和 1 个甘油磷脂。溶血磷脂酶释放了磷脂中的脂肪酸,使磷脂的乳化性能受到破坏,导致磷脂不再含有 1 个疏水基团和 1 个亲水基团,代之以 1 个水溶的甘油磷脂和 1 个不溶的脂肪酸。以杰能公司的 GZYME G999 溶血磷脂酶 B 为例,在 pH4.3、温度 60℃ 条件下可以最大程度地发挥 G999 的活力,在 pH4.0~5.0, G999 可以达到最大活力的 90%,因此溶血磷脂酶可以在糖化过程中添加。

总之,由于小麦淀粉中非淀粉多糖物质较多,淀粉颗粒直径差异较大,制约了其在淀粉制糖工业中的

应用,酶制剂的应用是解决这些问题的有效途径。

4 结 论

随着新型酶制剂的出现,特别是一系列新型粘度降低酶,其使用不仅使小麦淀粉和谷朊蛋白的分离效率提高,而且也大大减少了体系用水,减少污染;对于酒精生产,这些酶的添加在降粘度的同时,还可水解一些非淀粉类多聚糖而产生少量可发酵糖,有利于提高酒精发酵产率;高效生料水解酶的工业化为小麦为原料的酒精生产提供了全新的技术,在节约能源,提高淀粉利用率,出酒率,简化操作,减少污染等方面都有很大帮助;在淀粉糖的生产上,粘度降低酶可在调浆、液化和糖化过程添加,磷脂酶对糖化过滤有很大帮助。总之,酶技术的进步给传统的小麦深加工带来了很多新机遇。

参 考 文 献

- 1 World Wheat, Corn, and Rice Production, 2003 (Courtesy FAO) http://nue.okstate.edu/Crop_Information/World_Wheat_Production.htm
- 2 姜锡瑞,段 钢. 新编酶制剂实用技术手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.202~216
- 3 尤新. 玉米深加工技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003
- 4 姚惠源. 我国粮油加工业发展战略思考[J]. 农产品加工, 2005,(5): 8~9
- 5 孙建祥. 用小麦淀粉生产酒精的工艺探讨[J]. 酿酒科技, 2002,(5):91~94
- 6 许宏贤,段钢. 以小麦为原料的乙醇生产方法[J]. 食品与发酵工业,2006,32(12):98~103
- 7 刘亚伟. 小麦精深加工[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005
- 8 Gerhard K Janda. GSHE conversion of wheat[M]. Detmold Starch Convention, Germany, 2005
- 9 段钢,许宏贤,孙长平,等. 乙醇生产的技术进步-新型酶制剂在酒精生料发酵生产中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(7):65~60
- 10 Genencor Product Information Sheet, Gzyme G999, 2007

会 讯

功能性配方乳粉研讨会在京召开

2007 年 11 月 23~24 日,由中国乳制品工业协会主办,益海嘉里粮油(深圳)有限公司、安海达诺(中国)有限公司、山东龙力生物科技有限公司协办的“功能性配方乳粉研讨会”在北京召开。

为了进一步提高我国配方乳粉质量,充分调动和挖掘生产企业科技创新能力,提高配方乳粉的特异性、功能性,增强国产配方乳粉在国际市场上的竞争能力,中国乳制品工业协会联合 3 家企业决定召开“功能性配方乳粉研讨会”。

会议主要针对以下 10 项技术热点进行了研讨。(1)配方乳粉中的植物油;(2)脂类营养与人体健康;(3)国内外婴幼儿乳粉的配方及标准新发展;(4)国内外配方乳粉功能性成分的新发展;(5)配方乳粉的主要工艺;(6)湿混工艺设计对配方乳粉质量的影响因素;(7)蒸发干燥工艺对配方乳粉质量的影响因素;(8)如何延长生产时间;(9)科学添加配料对提高功能性配方乳粉的作用;(10)新一代功能糖源的特性及应用。