

玉米芯制备木糖的工艺研究

许国辉^{1*}, 朱振元¹, 肖林²

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 2. 山东龙力生物科技股份有限公司, 禹城 251200)

摘要: **目的** 研究玉米芯制备木糖的最佳工艺条件。**方法** 以颗粒状玉米芯为原料, 采用酸解法制备木糖, 选择不同的酸度、酸解温度、酸解时间和固液比, 以木糖提取率确定最佳工艺条件。**结果** 最佳工艺条件为: 酸解温度 120 °C, 酸度 1%, 玉米芯和工艺水的固液比 1:10, 酸解时间 2 h。水解液经活性炭脱色和离子交换后透光率大幅度提高, 在 420 nm 下透光率可达 90% 以上; 电导率大幅度降低, 说明去除了糖液的各种离子。结晶后木糖产率较高, 8 t 玉米芯可产 1 t 成品木糖。**结论** 采用此工艺条件制备木糖, 木糖的产率较高。

关键词: 玉米芯; 木糖; 综合利用

Processes of producing xylose by corncob

XU Guo-Hui^{1*}, ZHU Zhen-Yuan¹, XIAO Lin²

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Shandong Longlive Bio-technology Co., Ltd, Yucheng 251200, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the best process conditions of producing xylose by corncob. **Methods** The granular corncob was used as raw material, and acid hydrolysis was used to produce xylose. Under different conditions of acidity, acidolysis temperature, acidolysis time or solid-liquid ratio, the optimal process conditions were confirmed based on xylose yield. **Results** The best process conditions of acidolysis were as follows: temperature was 120 °C, acidity was 1%, the solid-liquid ratio of corncob and process water was 1:10, and the acidolysis time was 2 h. After decolorizing by activated carbon and ion exchange, the light transmittance of hydrolyzate at 420 nm could reach up to 90% and electrical conductivity decreased dramatically, which indicated that various ions were removed. The yield of xylose was higher after crystallization, and 8 ton of corncob xylose could produce 1 ton of xylose. **Conclusion** The productivity rate of xylose is high by using this process conditions.

KEY WORDS: corncob; xylose; comprehensive utilization

1 引言

我国每年都有数量巨大的农业废弃物产生, 其中包括甘蔗渣 700 万吨、玉米芯 1000 万吨、米糠 1000 万吨、麦麸 1000 万吨以及稻壳 2000 万吨等^[1], 这些农业废弃物都有一个共同的特点, 就是含有大量的半纤维素成分。一般作为农家燃料被烧掉, 仅有少部分用于糠醛、木糖醇及酚类的生产。利用废弃物中的半纤维素制备木糖、低聚木

糖等功能糖产品, 既可以减少燃烧带来的环境污染, 又能提高农副产品的经济价值和农产品加工的附加值, 增加农民的经济收入, 并带动产区种植结构调整形成新的产业, 促进产区的经济发展, 对推动农业经济可持续发展具有重要意义。

木糖是一种戊糖, 外观呈现无色至白色细针状晶体或白色结晶性粉末, 是木聚糖的一个组成, 木聚糖广泛存在于植物半纤维素中。工业上木糖一般是通过木聚糖酸解

*通讯作者: 许国辉, 硕士, 主要研究方向为功能糖的生产和应用。E-mail: llxuguohui@139.com

*Corresponding author: XU Guo-Hui, Master, College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China. E-mail: xuguohui@longlivegroup.com

或者酶解获得^[2]。木糖不能为人体提供热量,被人体内的双歧杆菌利用后又起到增殖有益菌、改善人体微生态环境和提高机体免疫力的功能。现阶段主要用于制取木糖醇^[3],在食品加工、制药工业也有广泛应用。

玉米芯中含有大量的半纤维素(大约占 35%),且主要为戊聚糖。而半纤维素溶于酸不溶于碱,可以采用高温蒸煮的方法提取半纤维素,然后在温和的条件下酸解玉米芯中的半纤维素再经过一系列的净化、离子交换等处理工序获得木糖^[4]。目前大多采用木聚糖酶对木聚糖进行切割分解来获得小分子木糖,但是酶的储藏和运输成本较高且工艺复杂,实验条件比较难控制,造成了产品成本高的缺点。郭仁杰等^[5]研究玉米芯制备木糖的工艺,采用活性炭的物理吸附去除色素,001×12 和 AH-1 两种离子交换树脂去除水解液中的盐类,采用酿酒酵母去除葡萄糖来提高木糖的纯度,最终木糖产率为 1.5%,纯度为 90%。雷华杰等^[6]研究木糖母液中回收 L-阿拉伯糖的工艺,采用色谱分离的方法对木糖和阿拉伯糖进行分离,考察了离子交换树脂的种类、阳离子型号、树脂交联度树脂粒径等对木糖和阿拉伯糖静态吸附特性和分离效果的影响。

本研究在之前试验的基础上拟用化学方法以玉米芯为原料制备木糖,对其酸解工艺条件进行探究,以期将其应用于实际生产中。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

循环水真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);高速万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器厂);立式压力蒸汽灭菌锅(上海博迅实业有限公司医疗设备厂);电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂);高效液相色谱仪 2414-1525(美国沃特斯 waters 公司)。

硫酸(分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司);氢氧化钙(分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司);去离子水(自制)。

2.2 材料

玉米芯采自山东禹城济玉 901 品系玉米,粉碎至 20~100 目不等。其纤维素、半纤维素、木质素含量分别为 38.6%、34.5%和 16.8%。

2.3 实验方法

2.3.1 玉米芯的水解

玉米芯经粉碎后,加入去离子水,除去果胶等杂质,抽滤干燥后加入一定量硫酸进行酸解。

2.3.2 考察酸度对玉米芯水解的影响

酸度大小是水解是否彻底的一个关键因素,采用一定的酸度梯度来进行水解实验,玉米芯和工艺水按

1:10(*m*:*V*)的固液比,在 120 °C 灭菌锅条件下,酸度梯度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和 2.5%,酸解时间为 2 h。

2.3.3 考察酸解时间对玉米芯水解的影响

设计酸解时间梯度为 1.0、1.5、2.0、2.5 和 3 h,玉米芯和工艺水按 1:10(*m*:*V*)的固液比,在 120 °C 灭菌锅条件下,酸度为 1.0%。

2.3.4 考察温度对玉米芯水解的影响

水解温度过低会导致半纤维素水解不彻底,过高可能导致糖类降解。在玉米芯和工艺水固液比为 1:10(*m*:*V*)、酸解时间为 2 h 以及酸度为 1.0%的条件下,考察 100、110、120、130 °C 不同温度对玉米芯水解的影响。

2.3.5 固液比对玉米芯水解的影响

玉米芯水解时固液比越大,越有利于酸解的进一步进行,水解之后的母液中木糖含量也会越高。在一定固液比范围内,酸度的增加使水解也会较之更加彻底,所获得的水解产物就会增多。主要考察了 1:6、1:8、1:10、1:12 和 1:14 不同的固液比(*m*:*V*)对玉米芯酸水解的影响。

2.3.6 粒径对玉米芯水解的影响

在上述试验确定的水解条件下考察了大于 20 目、20 目到 100 目和小于 100 目 3 种不同粒径的玉米芯的水解效果。

2.4 玉米芯水解制木糖的中试研究

以最佳工艺进行车间中试。玉米芯经过调浆-水解-中和-脱色-离子交换-浓缩-结晶等一系列的工序后获得木糖成品。玉米芯水解制备木糖中试车间共计试车 4 批,期间对水解液取样,通过液相色谱检测,测定其中木糖组分含量。木糖的测定参照 DNS 法^[7]。

3 结果与讨论

3.1 玉米芯原料的水解

3.1.1 酸度对玉米芯水解的影响

玉米芯中的半纤维素含有的单体成分主要是木糖、葡萄糖和阿拉伯糖等^[8-10],在稀酸条件下水解半纤维素可以得到这些单体。酸度的变化会使半纤维素的水解产物有所不同,因此首先考察酸度对半纤维素水解的影响。图 1 为酸度对玉米芯水解的影响。由图 1 可看出,当酸浓度小于 1%时,随硫酸浓度增大,木糖产率逐渐增大;但硫酸浓度达到 1%以后,木糖的产率反而减低。这是由于酸度增大后糖液间易于发生复合反应等如糠醛、酚类等;另外随硫酸浓度增大,水解后的木糖液颜色变深,为木糖净化提高难度,因此,玉米芯水解最佳酸浓度选择 1%。

3.1.2 酸解时间对玉米芯水解的影响

酸解时间对玉米芯水解结果的影响如图 2 所示。由图 2 可看出,当酸水解时间在 2 h 以内时,随着时间的增长,水解效果越来越好,当水解时间为 2 h,木糖收率达到了最大值,这是因为酸解是时间累积的结果,而随着时间的推移,水解时间过长,会有部分木糖在酸和高温条件下转化

为糠醛等分子, 导致收率降低。因此, 酸解时间选择为 2 h。

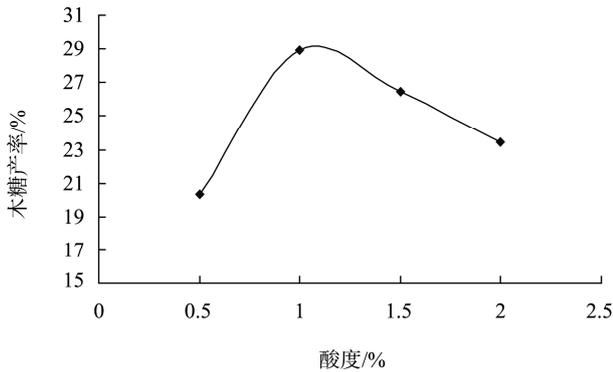


图 1 酸度对木糖产率的影响(n=3)

Fig.1 Effects of pH value on productivity of xylose (n=3)

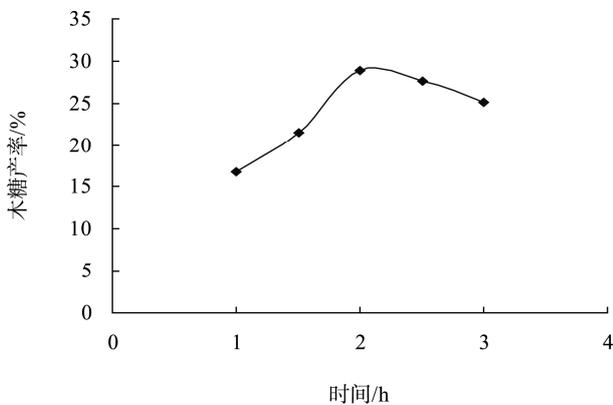


图 2 酸解时间对木糖产率的影响(n=3)

Fig. 2 Effects of acidolysis time on productivity of xylose (n=3)

3.1.3 温度对玉米芯水解的影响

图 3 是温度对玉米芯水解的影响。由图 3 可看出, 开始阶段木糖的收率随着温度的增高逐渐增大, 在 120 °C 时出现最大值, 以后就随着温度的增高而减小, 这说明达到一定的温度时, 可能不只是半纤维素发生了水解, 伴随高温也可能会有少量的戊糖转化为糠醛从而导致木糖含量及收率等均下降。因而, 玉米芯水解的最佳温度选择为 120 °C。

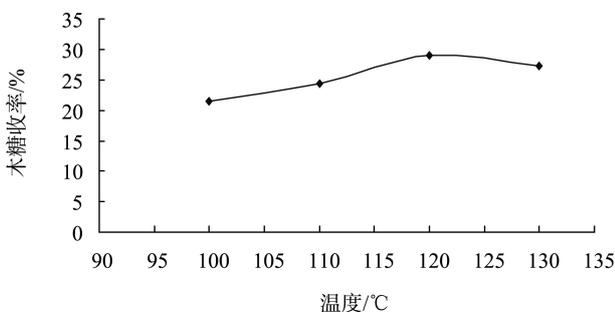


图 3 温度对木糖产率的影响(n=3)

Fig. 3 Effects of temperature on productivity of xylose (n=3)

3.1.4 固液比对玉米芯水解的影响

固液比对玉米芯水解的影响如图 4 所示。由图 4 可看出, 当固液比为 1:10 后, 水解结果基本没有变化, 固液比较低时, 硫酸溶液不能将玉米芯全部浸没, 因此不能将木糖全部浸提出来, 造成木糖收率降低, 综合成本及木糖收率考虑, 选取固液比为 1:10 为最优条件。

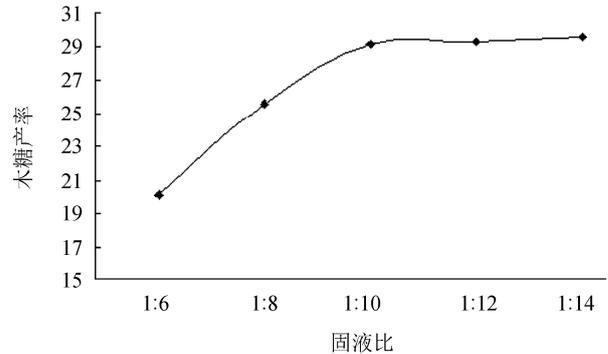


图 4 固液比对木糖产率的影响(n=3)

Fig. 4 Effects of solid-liquid ratio on productivity of xylose (n=3)

3.1.5 粒径对玉米芯水解的影响

研究不同粒度对木糖产率的影响, 其结果如图 5 所示。由图 5 可看出, 原料粒径的大小和水解液中木糖收率有直接的关系。20 目、20~100 目及碎块状的水解液中木糖收率比较接近, 均在 27.23%~28.90% 之间, 原料粒径大于 100 目的水解液中木糖含量仅为 21.31%, 其原因可能是由于原料粒径较小, 其中的灰分等杂质含量较大, 导致木糖提取相对含量降低。因此, 综合成本因素考虑, 采用碎块状的玉米芯颗粒对提取木糖比较有优势。原料的粒径对水解液中木糖含量有影响, 粒径过小, 灰分含量增大, 会导致水解液中木糖含量下降。

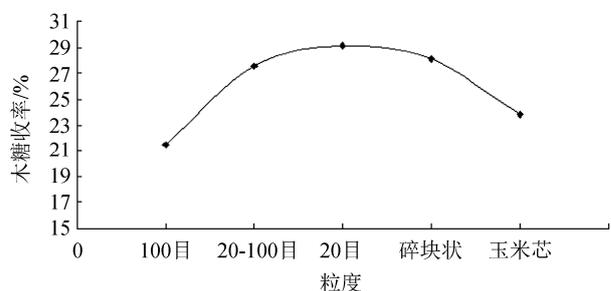


图 5 粒度对木糖产率的影响(n=3)

Fig. 5 Effects of meshes on productivity of xylose(n=3)

玉米芯水解的最佳工艺参数是采用碎块状玉米芯颗粒, 酸解温度为 120 °C, 酸度为 1%, 玉米芯和工艺水的固液比为 1:10, 酸解时间 2 h。

表1 车间中试水解液
Table 1 Hydrolysate of pilot plant

批次	1 批水解液	2 批水解液	3 批水解液	4 批水解液	离交液
葡萄糖含量	8.6%	7.8%	9.5%	10.1%	9.9%
木糖含量	69.3%	70.1%	68.5%	68.2%	70.6%
木糖产率(%)	28.51	29.14	28.62	28.87	--

3.2 玉米芯水解制木糖的中试研究

由表1可看出,以确定的最佳工艺条件进行车间中试,木糖产率较高,在28.51%~29.14%范围内,因此,该工艺条件在车间中试可行。水解液中木糖含量较高,为68.2%~70.1%之间。经过离子交换处理后的离子交换液中木糖含量达到70.06%,与水解液相比有明显提高。究其原因,水解原液中含有大量的色素、各种离子等,经过离子交换工序后,色素会被吸附在树脂柱上,而水解液中的阴、阳离子通过树脂进行交换处理,各种杂质离子得以去除,水解液变纯净,进而提高离交液中的木糖含量,由此可见,净化处理对于提高水解液中木糖组分含量是很非常重要的^[11]。

4 结论

本文对玉米芯生产木糖工艺^[12-14]进行了探索,获得了碎块状玉米芯颗粒水解的最佳工艺参数:温度120℃,酸度1%,固液比1:10,酸解时间2h。水解液中的木糖含量经离子交换后有了明显提高。因此,离子交换净化处理对于提高料液中的木糖组分含量是很非常重要的。

能源枯竭的脚步日益临近,研究可再生资源的利用意义重大,玉米芯属于秸秆类,是一种农业废弃物,数量巨大。玉米芯中的木聚糖类半纤维素经酶水解可生产国际市场上急需的低聚木糖、木糖等疗效食品^[15]。木糖作为基本碳源可生产各种发酵产品,包括有机酸、氨基酸、单细胞蛋白、燃料乙醇及木糖醇等。改进从玉米芯中制备木糖的工艺条件不仅增加了农民的经济效益,还促进了功能糖类保健品产业的发展。

参考文献

- [1] 朱新涛. 玉米芯生产木糖清洁工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Zhu XT. Cleaning Process for production of xylose form corn cob [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [2] 沈同, 王镜岩. 生物化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
Shen T, Wang JY. Biochemistry (Second Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [3] Hao HX, Hou BH, Wang JW, *et al.* Effect of solvent on crystallization behavior of xylitol [J]. J Crystal Growth. 2009, 290: 192-196.
- [4] Mäki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, *et al.* Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids-A review [J]. Ind Crops Prod, 2010, 32(3): 175-201.
- [5] 郭仁杰, 孙婉, 赵灵希, 等. 酸解玉米芯制备木糖及其提纯工艺的研究 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1): 20-26.
Guo RJ, Sun W, Zhao LX, *et al.* Study on production and purification of xylose from corncob by acid hydrolysis [J]. Food Res Dev, 2012, 33(1): 20-26.
- [6] 雷华杰. 从木糖母液中回收 L-阿拉伯糖的工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
Lei HJ. Recovery of L-arabinose from xylose mother liquor [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [7] 万成志. 玉米芯生产木糖的工艺技术研究 [J]. 应用科技, 1998, 7: 12-13.
Wan CZ. Process technology of producing xylose by corn cob [J]. Appl Sci Technol, 1998, 7: 12-13.
- [8] 尤新, 朱路甲. 无热量甜味料——结晶木糖的性质功能和应用前景 [J]. 中国食品添加剂, 2009, 1: 52-56.
You X, Zhu LJ. The functional characters and applications of xylose crystal—Anon-caloriesweetener [J]. China Food Addit, 2009, 1: 52-56.
- [9] 钟华平, 岳燕珍, 樊江文. 中国作物秸秆资源及其利用 [J]. 资源科学, 2003, 25(4): 62-67.
Zhong HP, Yue YZ, Fan JW. Characteristics of crop straw resources in china and its utilization [J]. Resour Sci, 2003, 25(4): 62-67.
- [10] Mosier N, Wyman C, Dale B, *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. Bioresour Technol, 2005, 96(5): 673-686.
- [11] Saha B C. Hemicellulose bioconversion [J]. Ind Microbiol Bio-technol, 2003, 30(5): 279 - 291.
- [12] 刘长虹, 吴树新, 朱艳坤. 玉米秸秆制备木糖工艺的研究 [J]. 中国资源综合利用, 2009, 27: 9-12.
Liu CH, Wu SX, Zhu YK. Production of Xylose from corn stalks by sulfuric acid hydrolysis [J]. China Resour Compreh Utiliz, 2009, 27: 9-12.
- [13] 王海洪, 孙晓峰, 张广成, 等. 玉米秸秆半纤维素制备木糖醇 [J]. 应用化工, 2010, 39: 161-166.
Wang HH, Sun XF, Zhang GC, *et al.* Preparation of xylitol from corn stalk hemicelluloses [J]. Applied Chem Indu, 2010, 39: 161-166.
- [14] 黄国红, 敖日格勒, 庞春生. 乙酸法制浆副产物半纤维素水解的初步研究 [J]. 生物质精炼, 2012, 33: 24-28.
Hang GH, Aorigele, Pang CS. A study on hydrolysis of degraded

hemicellulose separated by acetosolv pulping [J]. Biomass Refining, 2012, 33: 24-28.

- [15] 张益, 胡惠仁, 石淑兰. 半纤维素的应用[J]. 天津造纸, 2006, 2: 16-18.
Zhang P, Hui HR, Shi SL. Utilization of hemicellulose [J]. Tianjin Paper Making, 2006, 2: 16-18.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



许国辉, 工程硕士, 主要研究方向为功能糖的生产和应用。
E-mail: llxuguohui@139.com

“畜产品加工与质量安全”专题征稿函

随着生活质量的提高和人们饮食需求的多样化发展, 肉制品、蛋制品、奶制品等畜产品的需求量将会越来越大, 同时国内外对畜产品加工技术研究的也在不断深入, 区别于传统肉制品的新型肉制品的研发使得肉制品具有更好的风味、更高的营养价值, 另外新型的蛋制品、乳制品也逐渐增多。但是在畜产品的加工及贮藏过程中也存在着诸如有害物质的产生、致病菌的存在等食品安全问题。

鉴于此, 本刊特别策划了“畜产品加工与质量安全”专题, 本专题主要围绕**畜产品(肉、蛋、奶、毛、皮等)加工关键技术、畜产品加工副产物综合利用、新型畜产品研究开发(低盐、低脂、功能性畜产品等)、加工过程中有害物质的产生规律、调控机理和检测技术、畜产品中致病微生物的检测及防控措施、加工高新技术的应用、畜产品的质量安全研究和风险评估**等方面或您认为领域内的有意义的内容进行论述, 计划在**2016年10月**出版。

本刊主编**吴永宁**研究员及编辑部特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在**2016年9月10日**之前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持! 也请老师您能帮忙转发, 谢谢, 祝好! 盼回复!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部