

文章编号:1003-8701(2012)04-0077-04

酶法制备微孔淀粉的研究进展

杨圣崇,侯聚敏,张琳,李欣欣*,张凌,王昕

(吉林大学生物与农业工程学院,长春 130022)

摘要:微孔淀粉吸附能力强,兼有无毒、环保、可食等优点,目前已在食品、医药等包装上有较广泛的应用。为进一步扩大微孔淀粉在食品中的应用范围,对微孔淀粉的微孔形成机理、性能以及制备进行深入的了解就显得尤为重要。本文对微孔淀粉原料的选取、预处理,微孔淀粉的制备方法和微孔淀粉的微孔形成机理进行了较详细的综述,并对目前我国微孔淀粉存在的不足进行了简要的总结及微孔淀粉的发展提出了展望。

关键词:微孔淀粉;形成机理;预处理;制备

中图分类号:TS236.9

文献标识码:A

Advance in Microporous Starch's Preparation Using Enzyme Method

YANG Sheng-dong, HOU Ju-min, ZHANG Lin,
LI Xin-xin*, ZHANG Ling, WANG Xin

(College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: The microporous starch has excellent adsorption properties as well as other advantages such as non-toxic, environment protection and edible, etc. As a result, the microporous starch is widely used as material of package for the food and pharmaceutical industry. For further application of microporous starch in food, it is very important to realize formation mechanism of the microporous starch, choice and pretreatment of the raw material for the microporous and the processing of microporous starch. Raw material's selection, pretreatment, preparation method and mechanism were reviewed in this paper. The shortages of the development of microporous starch in China were summarized briefly and the future of microporous starch looked forward.

Keywords: Microporous starch; Formation mechanism; Pretreatment; Manufacture

微孔淀粉,又称多孔淀粉,是原淀粉在不经糊化的条件下,利用 α -淀粉酶或酸水解等方法制成的一种淀粉颗粒^[1]。其中,由于酶法制备微孔淀粉具有条件温和、反应迅速和过程易于控制等优点,目前大多研究侧重于酶法制备微孔淀粉工艺的优化。酶法微孔淀粉的制备涉及原淀粉的选取与处理。淀粉粒径的大小直接影响微孔淀粉的强度,粒径较大则强度相应较高。原淀粉的预处理可以降解淀粉的结晶区,从而利于酶进入淀粉内部,形成微孔。围绕酶法微孔淀粉的生产工艺,目前许

多科研工作者已取得了较为突出的成就,确定了较为适合的反应温度、pH值、时间和酶比例,但仍未形成比较标准的生产工艺。因此,本文就酶法微孔淀粉形成机理、原淀粉的选取与预处理、制备方法进行了较为详细的综述,并对微孔淀粉研究进行了展望。

1 微孔淀粉及其形成机理

1.1 微孔淀粉简介

微孔淀粉是一种已存在于自然界中的物质,只不过很长一段时间以来人们没有将其作为一种专门的物质进行研究。在一些天然淀粉如玉米、高粱、小米等颗粒表面本身就有小孔,它们属于最原始的微孔淀粉。然而自然界中的有孔淀粉颗粒只

收稿日期:2012-04-18

作者简介:杨圣崇(1986-),男,硕士研究生,研究方向:食品保藏与加工新技术。

通讯作者:李欣欣,女,副教授,E-mail:lucyli_jlu@sohu.com

占小部分,且孔数少,孔径也不大,为增加淀粉颗粒的比表面积,加强该种结构的功能,只有用人工的办法增加孔数、孔径和孔深^[2-5]。

经处理后得到的微孔淀粉表面布满大小不等、深浅不一、分布不均的小孔,类似蜂窝状中空结构。微孔淀粉上的小孔由淀粉颗粒表面向中心深入,其孔隙率可占淀粉体积的50%,同时表现出一定的强度^[6]。

1.2 微孔淀粉形成机理

生淀粉的天然结构,如支链淀粉的双螺旋紧密排列形成的结晶区和无序排列的淀粉链和支链部分形成无定形区,都有利于微孔淀粉蜂窝状中空形状的形成。

以复合酶法制备微孔淀粉为例,首先糖化酶酶解突出在生淀粉颗粒表面的不规则部分及较容易水解的无定形区,沿着淀粉分子的非还原末端逐级水解。随着水解的进行,淀粉颗粒吸水溶胀,使 α -淀粉酶能接近颗粒内部, α -淀粉酶的随机内切作用为糖化酶提供新的非还原末端。糖化酶和 α -淀粉酶的复合协同作用不仅提高了水解速率,同时也提高了淀粉的成孔率。

复合酶酶解的宏观效果是在淀粉颗粒表面形成许多很小的孔,然后沿着径向逐步向颗粒中心推进,同时小孔的孔径逐渐扩大,然后在中心附近相互融合形成一个中空的结构^[2]。徐忠等^[7]采用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、高效液相色谱等分析手段,对玉米淀粉的多酶复合水解过程中淀粉颗粒形貌、结晶结构、直链淀粉含量及酶解上清液中葡萄糖含量的变化进行了研究,得出复合酶协同作用在淀粉颗粒表面形成一个个很小的孔,但颗粒仍保持基本形状,淀粉晶型未发生改变仍为A型图谱,衍射图谱的峰强度及位置发生了一些变化,同时结晶度先升后降,酶解上清液中葡萄糖含量逐渐增长的结论。

2 生淀粉的选取与预处理

2.1 生淀粉的选取对微孔形成的影响

在酶法制备微孔淀粉的过程中,不同淀粉对酶的敏感性是有差异的,甚至对同一淀粉粒的不同区域也存在区别^[8]。此外,淀粉中支链淀粉和直链淀粉所占比例对酶法水解过程也有较显著的影响,也会直接影响到微孔淀粉的形成。

粒径较大的淀粉颗粒,可增大所制备出的微孔淀粉的吸附能力。不同品种淀粉颗粒大小不同,差别很大,在商业淀粉中一般以马铃薯淀粉颗粒

为最大,粒径约为 $15\sim 100\mu\text{m}$,大米淀粉颗粒最小,粒径约为 $3\sim 8\mu\text{m}$ 。另外,在同一种淀粉中,其大小也是不均匀的,并且相差很多,如玉米淀粉的最小粒径为 $4\mu\text{m}$,最大的则达到 $26\mu\text{m}$ ^[9]。考虑到粒径较大的淀粉颗粒可以增加所制备的微孔淀粉吸附能力,目前常常采用玉米淀粉、马铃薯淀粉、红薯淀粉等粒径较大的淀粉制备微孔淀粉。

在酶法制备微孔淀粉的水解过程中在复合酶法水解制备微孔淀粉的工艺中,由糖化酶和 α -淀粉酶协同作用水解淀粉, α -淀粉酶随意内切 α -1,4糖苷键,而糖化酶主要是从非还原端以葡萄糖为单位外切 α -1,4糖苷键,故当直链淀粉含量过高,则不利于糖化酶的作用,降低水解速率,从而延长了微孔形成的时间。因此,一般来说,支链淀粉含量越高,越易形成微孔淀粉^[10]。

2.2 生淀粉的预处理及对微孔形成的影响

在微孔淀粉制备过程中,原淀粉某些性质的变化对微孔淀粉性质也有一定影响。因此,不同原料或同一原料不同处理方式都会影响原淀粉微孔的形成,因此,对原淀粉进行预处理,改变原淀粉的某些性质,可提高微孔淀粉的生产效率,降低生产成本^[11-12]。目前在微孔淀粉制备中有效的预处理方式有预糊化处理、湿热处理、超声波预处理和微波预处理等。

淀粉糊化是指将淀粉乳加热,淀粉颗粒可逆吸水膨胀,而后加热至某一温度时,颗粒突然膨胀,晶体结构消失,最后变成稠糊的现象^[13]。而淀粉预糊化是指将原淀粉在一定水中或亲水溶剂存在下加热,利用水或亲水溶剂使其分子间氢键断裂,破坏规律排列胶束结构。如此,水分子破坏了淀粉分子间氢键,使其具有高分散性、高水合速度、高黏度和高膨胀率等特点,因此也易于酶液进入淀粉颗粒内部反应,增加酶作用位点,从而加快酶反应效率,增大淀粉微孔化的孔径和孔深^[14-15]。

淀粉湿热处理后的淀粉,表面会形成凹坑,增大酶吸附表面积。这使得湿热处理淀粉在酸、酶作用初期水解率比原淀粉大。从微观结构看,该处理可使晶体无定形区改变成独立无定形态及链淀粉与类脂形成络合物,从而使淀粉性质改变。如,Hoover等^[16]发现小麦和玉米淀粉湿热处理后,会形成链淀粉-类脂复合物。

超声波对淀粉进行预处理是通过机械性断键作用及自由基氧化还原反应,来改变淀粉的分子量分布及其他理化特性^[9]。如,经过超声预处理后淀粉表面出现裂纹、甚至破裂,也可使淀粉的分子量降

低,淀粉粒径变小,如此可增加酶的作用效果^[17]。超声波对淀粉结构和性能的影响如下:①超声波使淀粉表面出现裂纹,甚至破裂;②超声波能使淀粉的分子量降低,淀粉粒径变小;③超声波影响淀粉的结晶结构;④超声波有利于提高淀粉的取代度^[18-19]。张永和^[20]采用扫描电子显微镜观察以酸或水为介质的淀粉经超声波处理后的表面结构,发现超声波处理淀粉颗粒表面形成圆锥形凹坑,其破坏程度随处理时间延长而增强,且以水为介质的淀粉被超声波破坏程度比以酸为介质的淀粉小。

微波预处理则是通过微波的电磁场对淀粉分子直接作用而引起非热效应,如催化效应、引起聚合物分子链断裂等生化效应和磁效应等^[21]。Lewarndowic 等^[22]研究了小麦、玉米和蜡质玉米淀粉在水分含量为 30%的条件下微波辐射对谷类淀粉结构和物化性质的影响,结果表明微波辐射能够降低淀粉的结晶性、溶解性和溶胀性,提高糊化温度。陆冬梅^[23]研究了微波处理对双酶法制备多孔淀粉影响,发现双酶水解原木薯淀粉不能形成微孔,只能使颗粒在脐点处呈爆炸式破裂,使颗粒表面粗糙化。双酶作用微波淀粉时,脐沿着颗粒爆裂孔由外向内进行水解,并将爆裂孔的孔径逐步扩大;而沿着脐点处最大爆裂孔进入内部双酶则将颗粒内部掏空,颗粒在尾端周围处破裂而形成具有微孔表面空穴颗粒。当水解进行到一定程度时,破裂方式则沿着颗粒四周四分五裂为主,并形成粒度很小残片。

3 酶法微孔淀粉的制备方法

目前,微孔淀粉制备总体上分为物理方法、化学方法和生物酶法 3 种方法。在这 3 大类方法中物理机械方法等难于实现工业化生产,或因其吸附作用有限而使其应用前景不乐观^[24],而应用较多的是生物酶法。原因在于生物酶法制备微孔淀粉时,影响微孔淀粉酶解的因素如酶、底物、反应时间、温度、pH 值、搅拌程度及反应介质等反应条件和反应程度容易控制。目前,生物酶法酶解制备微孔淀粉的一般工艺流程如下^[25-28]:原淀粉→酶解→离心(过滤)→洗涤脱酶→干燥→微孔淀粉。

安洪欣等^[29]采用酶法制备微孔淀粉,通过得率、吸水率和吸油率指标来衡量微孔淀粉的制备效果,得出微孔淀粉的最佳制备条件为:pH3.5,反应温度 50℃,反应时间 24 h, α -淀粉酶:糖化酶=1:8。张洪微等^[30]采用 α -淀粉酶和糖化酶复合

水解法,以玉米淀粉为原料制备具有较高吸油率的多孔淀粉,研究了复合酶的作用条件对多孔淀粉吸油率和得率的影响,通过测定多孔淀粉的吸油率及扫描电镜分析,对多孔淀粉的制备条件进行了优化,得出 α -淀粉酶在 50℃、pH6.0、水解 14 h 后,再在 pH4.0,温度 50℃条件下加入糖化酶水解 14 h, α -淀粉酶和糖化酶配比为 1:2,总酶量 2%时,制得的多孔淀粉的吸油率 56.62%、得率 88.79%,经扫描电镜扫描显示多孔淀粉颗粒表面小孔分布均匀,孔径适中且孔较深。

从近期的研究文献中,较新的制备方法是发酵法制备微孔淀粉,如黄时海^[31]等人采用黑曲霉直接发酵法制备马铃薯微孔淀粉,得出所制备的微孔淀粉的吸水率和吸油率比原淀粉提高了 62.8%和 69.2%。江慧娟^[32]等人利用复合酶法制备葛根微孔淀粉,优化了其工艺,得出了最佳工艺条件。

4 微孔淀粉的特点及应用

微孔淀粉的特殊结构决定了它具有如下优点^[33-35]:吸附性能好;纯天然物质,原料廉价易得且来源广;微孔淀粉吸水吸油能力好;生产工艺简单,且微孔淀粉可以被生物降解,不会对环境造成污染;微孔淀粉产品安全无毒副作用。

良好的吸附性能,使得微孔淀粉常作为一种高效、无毒、安全的吸附剂被广泛地应用在食品、医药卫生、农业、造纸、印刷、化妆品、洗涤剂、胶黏剂等行业^[2],也可以作为功能性物质(如色素、药剂、香料等)的吸附载体和包埋剂,起到防止被包埋物质氧化、光解、挥发等作用^[36]。微孔淀粉在吸附目的物质后,可在特定条件下应用物理或化学方法来释放目的物质,从而达到缓释作用,延长使用时间,提高使用效率。

5 结束语

近几年淀粉的微孔化技术取得了一定进展,但在微孔淀粉质量均一、孔径与孔深适中的制备技术上仍然不成熟^[37]。目前,对微孔淀粉的研究主要集中在日本、美国,涉及的研究内容主要为微孔淀粉的制备、应用以及改性等。我国还处于对微孔淀粉研究的初期,应用面还很窄,尚未大范围应用于生产实践。我国微孔淀粉行业与国外相比主要的差距有:①研发资金投入少,研发深度和应用性不够。②企业生产规模小,品种单一。③工艺装备落后,产品质量稳定性差。④缺少一支专业的科研

队伍。由此可知,我国应加大微孔淀粉研究的投入,以期推动我国变性淀粉行业的发展,为食品、医药、农业、化工等行业提供优质价廉的工业原料。

参考文献:

- [1] 司振军,马玲琪,毕春元.磁性固定化酶技术制备微孔淀粉的工艺优化研究[J].发酵通讯科技,2011,40(4):16-19.
- [2] 徐忠,繆铭.功能性变性淀粉[M].北京:中国轻工业出版社,2010.
- [3] 付陈梅,阚建全.微孔淀粉的进展[J].粮食与油脂,2003(1):9-11.
- [4] 林江涛,刘国琴,钟浩明,等.微孔变性淀粉的研究[J].郑州粮食学院学报,1999(4):45-50.
- [5] 苏东民,金华丽,任顺成,等.微孔性变性淀粉吸附性质的研究[J].郑州粮食学院学报,2000(2):24-27.
- [6] 崔大鹏.微孔淀粉-交联微孔淀粉以及交联微孔淀粉微球的制备及其应用研究[D].兰州大学,2010.
- [7] 徐忠,王鹏,繆铭.复合酶法水解生淀粉形成微孔的机理研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2007,23(1):49-52.
- [8] 唐忠锋,凌新龙,谢清若,等.酶法制备微孔淀粉的研究进展[J].高分子通报,2007(7):41-44.
- [9] 赵凯.淀粉非化学改性技术[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [10] 秦莹.木薯微孔淀粉成孔机理及其性能的研究[D].广西大学,2006.
- [11] 杨景峰,罗志刚,罗发兴,等.淀粉预处理对酶法制备多孔淀粉影响[J].粮食与油脂,2007(4):14-16.
- [12] 姚卫蓉,姚惠源.淀粉性质及预处理对多孔淀粉形成的影响[J].中国粮油学报,2005,20(5):51-56.
- [13] 孙彦明.淀粉微细化处理及其糊化特性研究[D].中国农业大学,2005.
- [14] 周建芹,罗发兴.预糊化淀粉在食品中的应用[J].食品工业,2000(3):7-8.
- [15] 周坚,沈汪洋,万楚筠.微孔淀粉制备的预处理工艺研究[J].食品科学,2005,26(11):154-156.
- [16] Gunaratne A Hoover R.Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical propertier of tuber and root starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(4): 425-437.
- [17] 武赞.多孔淀粉制备工艺的研究及其在卷烟过滤嘴中的应用[D].安徽农业大学,2008.
- [18] 林建萍,黄强,楼建明.超声波在淀粉变性上的应用[J].上海纺织科技,2002(4):22-23.
- [19] 雷娜.超声波对淀粉超分子结构及反应性能的影响[D].华南理工大学,2001.
- [20] 张永和.超声波降解作用对淀粉性质之影响[J].食品工业,2001,33(6):19-31.
- [21] 何小维,罗发兴,罗志刚.物理场改性淀粉的研究[J].食品工业科技,2005(9):172-174.
- [22] Lewarndowic G, Fomal J, Walkowski A.Effect of microwave radiation on physicochemical properties and structure of potato and tapioca starch [J]. Carbohydrate Polymer, 1997, 34 (4): 213-220.
- [23] 陆冬梅,杨连生.微波变性淀粉水解规律的研究[J].化工科技,2005,13(1):26-29.
- [24] 许丽娜,董海洲,张绪霞,等.多孔淀粉制备及开发前景[J].粮食与油脂,2007(2):18-20.
- [25] 王立,姚惠源.大米淀粉生产性质及其应用[J].粮食与油脂,2004(4):4-7.
- [26] Hristopulos, D.T. and Demertzi, M.A semi-analytical equation for the Young's modulus of isotropic ceramic materials [J]. Eur. Ceram.Soc., 2008(28): 111-1120.
- [27] 刘文宏,袁怀波,王宇.玉米微孔淀粉的制备及性质研究[J].食品科学,2006,27(10):265-268.
- [28] Romano P., Velasco F. J., Torralba J. M., Candela, N. Processing of M2 powder metallurgy high-speed steel by means of starch consolidation[J]. Mater.Sci.Eng. A, 2006(419): 1-7.
- [29] 安洪欣.多孔淀粉的研究和应用[J].佳木斯大学学报(自然科学版),2010,28(2):262-264.
- [30] 张洪微,翟爱华,崔素萍.复合酶法制备多孔淀粉条件的优化[J].中国粮油学报,2010,25(4):65-69.
- [31] 黄时海,曹喜秀,黄飞,等.发酵法制备马铃薯微孔淀粉的工艺优化[J].食品与机械,2011,27(2):138-140.
- [32] 江慧娟,黄赣辉.复合酶法制备葛根多孔淀粉[J].食品科学,2011,32(18):91-94.
- [33] 庾文伟,孙波,曾榕兵.淀粉多孔微球的开发机吸附性能试验[J].食品科技,2003(7):14-16.
- [34] 姚卫蓉,姚惠源.多孔淀粉概述[J].粮食与饲料工业,2004(3):25-27.
- [35] 汪树生.多孔质淀粉制备及其性质研究[D].吉林农业大学,2002.
- [36] 刘灿召,杨光,董俊杰,等. α -淀粉酶和葡萄糖苷酶对玉米微孔淀粉制备的影响[J].食品工业,2008(2):31-33.
- [37] Roy L Whistler, Michael A Madson, Jingan Zhao, et al. Surface Derivatization of Corn Starch Granules[J]. Cereal Chemistry, 1998, 75 (1): 72-74.