

金征宇教授主持“粮油食品的可持续加工”特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.03.003

蒙悦, 常庆, 梁晓丽, 等. 高吸油率 V 型多孔淀粉的制备工艺研究[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(3): 15-23.

MENG Y, CHANG Q, LIANG X L, et al. Study on the preparation of V-type porous starch with high oil absorption capacity[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(3):15-23.

高吸油率 V 型多孔淀粉 的制备工艺研究

蒙悦, 常庆, 梁晓丽, 李佳欣, 金征宇, 周星✉

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 本研究通过在乙醇水溶液中酶解 V 型颗粒态淀粉 (V-type granular starch, VGS) 得到了一种具有高吸油率的 V 型多孔淀粉 (V-type porous starch, VPS)。以吸油率和 V 型结晶度为指标, 优化了 VGS 的制备条件, 在 50%乙醇水溶液中, 100 °C 下反应得到的 VGS 吸油率最高 (176.23%); 探究了在 50%乙醇溶液中, 酶解时间、反应温度和转速对 VGS 水解度以及 VPS 得率和吸油率的影响, 通过单因素和正交得到了高吸油率 VPS 的制备条件: 酶解时间 4 h, 反应温度 25 °C, 反应转速 300 r/min, VPS 吸油率高达 550.28%; 比较了普通玉米淀粉、传统 A 型多孔淀粉、VGS 和新型 VPS 的结晶结构、颗粒形态、比表面积以及堆积密度的差异, 发现 VPS 颗粒呈现独特海绵状不规则的密集蜂窝结构, 比表面积最高 (39.94 m²/g), 堆积密度最低 (0.19 g/cm³), 这是其高吸油率的原因。

关键词: V 型颗粒态淀粉; 醇水热处理; 醇相酶解; V 型多孔淀粉; 吸油率

中图分类号: TS201.1; S-3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)03-0015-09

网络首发时间: 2023-04-27 09:13:27

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20230426.1441.014.html>

Study on the Preparation of V-type Porous Starch with High Oil Absorption Capacity

MENG Yue, CHANG Qing, LIANG Xiao-li, LI Jia-xin, JIN Zheng-yu, ZHOU Xing✉

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: In this research, V-type porous starch (VPS) with high oil absorption capacity was obtained by enzymatic hydrolysis of V-type granular starch (VGS) in ethanol aqueous solution. Firstly, the reaction condition of V-type granular starch (VGS) was optimized with oil absorption capacity and V-type crystal crystallinity as indexes. In 50% ethanol, aqueous solution the oil absorption capacity of VGS obtained by reaction 100 °C was the highest (176.23%). Then, the influence of enzymatic hydrolysis time, temperature and speed on the degree of hydrolysis, yield and oil absorption capacity of VPS were investigated. The optimal preparation conditions of VPS were obtained through single factor and orthogonal experiments: enzymatic hydrolysis time 4 h, temperature 25 °C, and enzymatic hydrolysis speed 300 r/min. The oil

收稿日期: 2023-03-20

作者简介: 蒙悦, 女, 2002 年出生, 在读本科生, 研究方向为食品组分与物性。E-mail: 1012190514@stu.jiangnan.edu.cn.

通讯作者: 周星, 女, 1982 年出生, 博士, 副教授, 研究方向为食品组分与物性。E-mail: zhouxing@jiangnan.edu.cn.

absorption capacity of the optimal VPS was the highest (550.28%). Finally, the difference in the crystalline structure, granular morphology, specific surface area and bulk density were compared among normal maize starch (NMS), traditional A-type porous starch, VGS and VPS. VPS exhibited a unique sponge shaped irregular dense honeycomb structure, the highest specific surface area (39.94 m²/g) and the lowest bulk density (0.19 g/cm³), which were the reasons for its higher oil absorption capacity.

Key words: V-type granular starch; aqueous-ethanol heat treatment; ethanol-phase enzymatic hydrolysis; V-type porous starch; oil absorption capacity

多孔淀粉通常是以生淀粉为原料,经多种酶协同作用制得的一种表面具有微孔结构的改性淀粉^[1],特殊的孔状结构使其能够吸附和保护对光、氧气和温度敏感的物质^[2]。在粉末化精油应用中,只需在室温下将精油与多孔淀粉按一定比例简单混合,精油即被吸附到多孔淀粉颗粒内部实现粉末化,该过程避免了精油的乳化、加热,可更好的保护精油的风味和有效成分^[3]。然而,生淀粉有着致密的颗粒结构,在其颗粒内部支链淀粉侧链通过分子间氢键形成双螺旋进一步构成了淀粉的结晶区,在 X-射线衍射图谱中呈现 A 型、B 型、C 型的结晶结构,常温下难溶于水,酶解效率低下,成孔率有限^[4]。因此,传统方法制备多孔淀粉存在耗时长产物载油量不高等问题^[6]。

V 型颗粒态淀粉(VGS)是一种保留了天然淀粉的颗粒形态、具有单螺旋 V 型结晶结构和良好冷水溶解性的改性淀粉,目前主要通过乙醇碱法和高温高压醇法来制备^[7]。制备原理是利用碱液或高温高压处理使淀粉分子双螺旋结构打开^[7];乙醇的存在可以抑制淀粉颗粒的溶胀从而保持淀粉的颗粒形态^[5],并与展开的淀粉链形成 V 型单螺旋复合物。在此过程中,生淀粉致密的双螺旋结构转变为 VGS 疏松的无定形或单螺旋结构,使 VGS 具备了冷水溶解性及更高的反应活性,同时,VGS 的 V 型单螺旋空腔结构还具有包埋客体的能力^[8]。因此,VGS 是制备冷水可溶的高吸附能力多孔淀粉的潜在原料。

Chen 等^[5]曾将蜡质玉米淀粉得到的多孔淀粉继续用乙醇碱法处理来制备可溶性多孔淀粉,但多孔淀粉经乙醇碱法处理后淀粉颗粒黏连严重,且不具备 V 型结晶结构。与乙醇碱法相比,经高温高压醇法制备的 VGS 的颗粒形态与天然淀粉

更为接近,有利于进一步酶解制备多孔淀粉。然而 VGS 极易水合,在水溶液中会失去颗粒结构,无法在水溶液中酶解 VGS 制备多孔淀粉。

非水相酶催化指的是酶在非水介质中对反应进行催化,通过改变反应介质来影响酶的活性中心和构象,从而使酶的催化活性发生改变^[9]。酶在有机相中的酶活会受到一定程度的抑制,但残余酶活也能发挥不同程度的作用^[10-11]。有报道指出,在有机相中酶解具有改变水解酶作用的方向,使反应向合成方向进行以及增加疏水性底物的溶解性等优势^[12]。VGS 反应活性高,那么在一定浓度乙醇溶液中酶解 VGS,有望提高酶解效率^[13],得到吸附能力强的新型多孔淀粉。但目前以 VGS 为原料制备多孔淀粉的相关研究还比较缺乏。

本团队前期在高醇浓度下制备了 VGS,并进一步酶解制备了 V 型多孔淀粉(VPS),其吸油率达到了 241.70%^[14],随后发现在较低醇浓度下(50%乙醇水溶液)制备的 VGS 具有更高的比表面积^[15],可能更适宜制备高吸油率多孔淀粉。因此,本文拟以普通玉米淀粉(NMS)为原料,首先在 50%乙醇水溶液中制备了高吸油性 VGS,并进一步优化了在 50%乙醇水溶液中酶解 VGS 制备 VPS 的反应条件。最后,以传统方法水相中酶解 NMS 制备了 A 型多孔淀粉(APS),对两种方法酶解前后所得四种淀粉(NMS、APS、VGS、VPS)的表观结构、晶体结构和吸附能力等理化性质进行比较,探究 VPS 高吸附性的原因。

1 材料与仪器

NMS:无锡浮云生物有限公司;大豆油:中粮福临门食品有限公司;可溶性淀粉、麦芽糖、3,5-二硝基水杨酸、氢氧化钠、酒石酸钾钠、95%乙醇、无水乙醇等试剂均为分析纯;国药集团化学

试剂有限公司；中温 α -淀粉酶（源自 *Aspergillus oryzae* power）、糖化酶（源自 *Aspergillus niger*）：Sigma-Aldrich（上海）贸易有限公司。

AL104 型分析天平：英国 Mettler Toledo 仪器有限公司；EMS-30 型恒温水浴搅拌器：上海百典仪器设备有限公司；TDL-5A 型离心机、RH-LDL-50A 低速立式大容量离心机：无锡市瑞江分析仪器有限公司；无锡市瑞江分析仪器有限公司；DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱：上海柏欣仪器设备有限公司；V-1800 型紫外可见分光光度计：上海普美达仪器有限公司；SU8100 型冷场发射扫描电子显微镜：日本株式会社日立高新技术；SHB-III 型循环水式真空泵：长沙明杰仪器有限公司；D2 PHASER X-射线衍射仪：德国布鲁克 AXS 有限公司；ASAP2020MP 全自动比表面积和孔隙度分析仪：美国 Micromeritics 公司；高速万能粉碎机：天津市泰斯特仪器有限公司；FLY-Z112B 型摇床：上海申贤仪器设备有限公司；高温高压微反应器 HT-500C0 型：上海霍桐科技股份有限公司。

2 实验方法

2.1 VGS 的制备

将干基重为 35 g 的 NMS 分散于 160 g 体积分数为 50% 的乙醇水溶液中，将淀粉混合物倒入高温高压反应釜中进行反应，反应温度依次为 80、90、100、110、120、130、140、150 和 160 °C，转速为 500 r/min，达到反应温度后保温 30 min，待温度降至 40 °C 后将反应物取出，抽滤后用 95% 乙醇洗涤 2~3 次，将产物置于 110 °C 烘箱中干燥 2 h，粉碎过 80 目筛，得到 VGS，之后密封并存放于干燥器中，用于后续性质测定。

2.2 吸油率的测定

淀粉对油的吸附属于无选择性吸附，可以通过吸油率来表征改性淀粉的成孔情况。称取 1.00 g 改性淀粉（质量为 M_1 ）置于 50 mL 离心管中（离心管质量 M_2 ），加入 5 mL 大豆油，在 50 °C、200 r/min 条件下搅拌 30 min，搅拌结束后在 3 500 r/min 下，离心 15 min，离心后将上层的油倒出，直至离心管中半分钟内无油滴落下，用吸油纸擦拭管壁残余的油滴，记录此时离心管的重量为 M_3 。淀粉吸

油率计算公式如下^[16]：

$$\text{吸油率}(\%) = (M_3 - M_1 - M_2) / M_1 \times 100.$$

2.3 多孔淀粉的制备

2.3.1 VPS 的制备

根据 2.2.1 中的方法，以吸油率最佳的反应条件制备 VGS，待反应温度降至 40 °C 后，向反应釜中加入 2 mL α -淀粉酶和糖化酶的复合液（其中 α -淀粉酶：糖化酶=1：4），在一定的温度、转速和反应时间下进行酶解。反应结束后，抽滤，用 95% 乙醇洗涤 2~3 次，在 110 °C 烘箱中干燥 2 h，冷却后磨粉、过筛，测定其吸油率。

2.3.1.1 单因素实验 反应温度 45 °C，转速 500 r/min，分别在 2、4、6、8、10 h 下反应，研究反应时间对 VPS 吸油率的影响，得到最优反应时间；在最优反应时间下进行酶解温度单因素实验，以 500 r/min 为转速，分别在 25、35、45、55、65 °C 下反应，研究反应温度对 VPS 吸油率的影响，得到最优反应温度；在最优反应时间和反应温度下进行酶解转速的单因素实验，分别在 100、300、500、700、900 r/min 下反应，研究反应温度对 VPS 吸油率的影响，得到最优反应温度。

2.3.1.2 正交实验 在单因素实验基础上，以酶解时间（A）、酶解温度（B）、反应转速（C）为影响因素，以吸油率为指标，进行 $L_9(3^4)$ 正交实验，来筛选最佳的工艺条件。

表 1 50% 醇浓度正交实验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test at 50% ethanol

水平	因素 A 酶解时间/h	因素 B 酶解温度/°C	因素 C 酶解转速/(r/min)
1	3	20	200
2	4	25	300
3	5	30	400

2.3.2 传统 A 型多孔淀粉（APS）的制备

根据吴文琪^[17]的方法制备传统的 APS 作为对照。将 20.00 g 淀粉与 200 mL、pH 为 5.0 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液加入 250 mL 的烧杯中，混合均匀后加入 2 mL 配置好的酶液（淀粉酶：糖化酶=1：4），反应温度为 45 °C，转速为 500 r/min，反应时间为 6 h，向体系中加入 1 mL

浓度为 4 mol/L 的 NaOH 来终止反应, 15 min 后加入 1 mL 浓度为 4 mol/L HCl 使 pH 至中性。酶解液离心、倒去上清液, 将沉淀洗涤 2~3 次, 40 °C 烘箱中干燥 24 h, 磨粉过 80 目筛, 密封并存储于干燥器中, 用于后续性质测定。

2.4 水解度的测定

取 1 mL 酶解液于 10 mL 离心管中, 加入 3 mL DNS 试剂, 沸水浴中加热 5 min, 冰水浴冷却至室温, 离心 (3 500 r/min, 5 min) 后分离上清液, 用紫外可见分光光度计在 575 nm 下测得分光光度值, 根据葡萄糖标准曲线计算出酶解液葡萄糖含量, 再根据以下公式计算出水解度值^[18]:

$$H(\%) = (C \times V) / M \times 100$$

式中: DH 为水解度, %; C 为葡萄糖浓度, mg/mL; V 为酶解液体积, mL; M 为反应前淀粉质量, mg。

2.5 多孔淀粉得率的测定

多孔淀粉得率代表酶解结束后获得的多孔淀粉的产出情况, 计算公式如下:

$$\text{得率}(\%) = M / M_0 \times 100$$

式中 M 为酶解结束后获得的多孔淀粉的质量, g; M₀ 为酶解前普通玉米淀粉质量, g。

2.6 扫描电子显微镜分析

将待测样品均匀铺于有导电胶的载物台上, 喷金处理后放置于样品室中观察, 设置加速电压为 5 kV, 在 5 000 倍的放大倍数下观察样品的微观结构。

2.7 淀粉结晶结构分析

采用 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行了分析, 扫描角度范围为 3~36 ° (2θ), 扫描速度为 0.05 °/s。使用 MDI JADE 软件计算淀粉 V 型结晶或 A 型结晶的相对结晶度, 计算公式如下所示:

$$\text{相对结晶度}(\%) = CDA \times 100 / TDA$$

其中 CDA 为 V 型或 A 型特征结晶峰的面积之和, TDA 为结晶区和非晶区衍射峰总面积。

2.8 低温氮吸附的测定

采用全自动比表面积分析仪对多孔淀粉的比

表面积进行了表征。精确称取 0.10~0.20 g 淀粉样品, 在 ASAP 2020MP 配套的膨胀计中, 105 °C 下干燥 4 h, 用于脱除样品中的水分和气体。然后将样品置于 -195.8 °C 的高纯度液氮中 (氮浓度 ≥ 99.999%)。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算了相对压力范围 P/P₀=0.06~0.3 (P 表示氮分压, P₀ 表示氮在吸附温度下的饱和蒸气压) 下五个测量点的比表面积^[17]。

2.9 堆积密度的测定

堆积密度是指粉体质量除以该粉体体积所求得的密度。称取一定质量的淀粉粉末自由落体至 10 mL 量筒中, 轻轻敲击量筒, 刮平量筒口的粉体, 直至量筒中的粉末体积不再发生变化, 测定粉末的质量。堆积密度按下式计算:

$$\rho = M / V$$

式中, ρ 为堆积密度, g/cm³; M 为淀粉质量, g; V 为淀粉体积, cm³。

3 结果与分析

3.1 高吸附性 VGS 的制备

在不同反应温度下, VGS 吸油率和 V 型结晶度的变化见图 1, 随着反应温度从 80 °C 升高至 140 °C, 吸油率和 V 型结晶度都呈现先增大后减小的趋势, 在 100 °C 时达到最大值。玉米淀粉在 50% 乙醇水溶液中加热, 其 A 型结晶结构的熔融受到一定程度的抑制, 熔融温度提高。Li 等^[15] 研究发现, 发生 A 型结晶结构向 V 型结晶结构转化的温度范围为 80~90 °C, 当加热温度达到 100 °C, A 型结晶几乎全部消失, 随着反应温度的进一步升高, V 型结晶结晶度的降低与高温下淀粉颗粒形态的破坏, 溶出更多的直链淀粉以及淀粉的降解有关^[8]。淀粉 V 型单螺旋空腔结构可以与更多的脂肪酸形成 V 型复合物, 因此, V 型结晶结晶度的变化趋势与吸油率的变化趋势相同, 另外, 淀粉的吸附性能还与其颗粒结构有关, 过高的加热温度 (>100 °C) 将导致淀粉颗粒结构的塌陷瓦解, 使得吸油率大幅下降。

综上, 选择在 50% 乙醇溶液中 100 °C 加热作为制备 VGS 的最优条件。

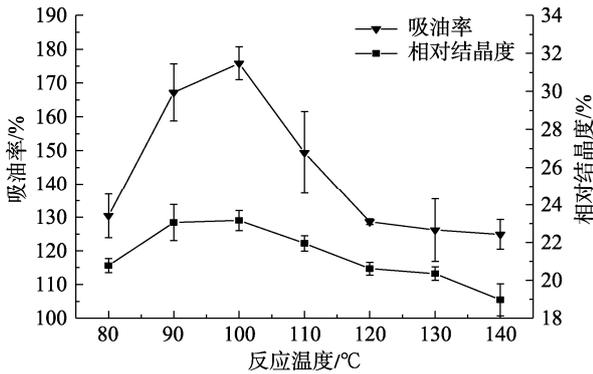


图 1 50%乙醇中反应温度对 VGS 吸油率和结晶度的影响
Fig.1 Effect of reaction temperature on the oil absorption capacity and crystallinity of starch in 50% ethanol

3.2 VPS 的制备工艺优化

3.2.1 酶解时间的影响

在 50%乙醇溶液中，以 45 °C 为酶解温度，500 r/min 为酶解转速来研究酶解时间对 VPS 的影响，不同酶解时间下得到的 VPS 的水解度和得率见图 2。当酶解时间为 2 h 时，水解度已经达到 45.23%，与传统的水相酶解法相比，酶解效率大幅度提高，说明作为底物的 VGS 即使在醇溶液中仍对酶有较高的敏感度，这与其颗粒比表面积较大，更有利于酶的进入有关。随着反应时间的加长，水解度逐渐增加，得率逐渐降低。

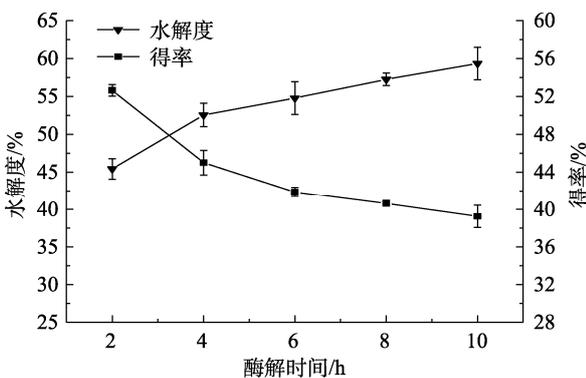


图 2 酶解时间对 VGS 水解度和 VPS 得率的影响
Fig.2 Effect of enzymatic hydrolysis time on the hydrolysis degree of VGS and yield of VPS

不同酶解时间得到的 VPS 的吸油率见图 3，随着酶解时间的加长，吸油率先增大后减小，在 4 h 时达到最大值。吸油率呈现先上升后下降的趋势，说明随着酶解时间的增长，酶解程度逐渐增大；酶解时间超过 4 h 后，吸油率的下降与酶解过度，淀粉颗粒塌陷以及 V 型空腔结构破坏导致

的吸附性能下降有关。综上，选择吸油率最高的 4 h 作为酶解时间继续探究酶解温度的影响，此时水解度为 52.54%，得率为 45.00%，吸油率为 370.12%。

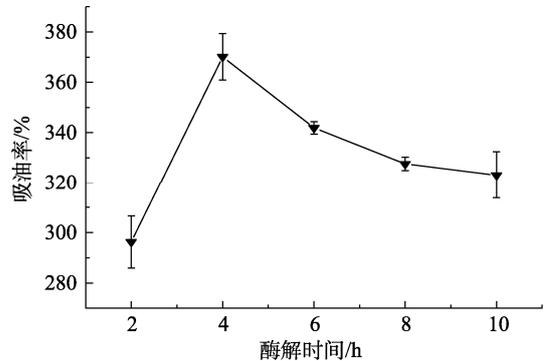


图 3 VGS 酶解时间对 VPS 吸油率的影响
Fig.3 Effect of enzymatic hydrolysis time of VGS on the oil adsorption capacity of VPS

3.2.2 酶解温度的影响

不同酶解温度反应后 VPS 的水解度和得率见图 4。随着酶解温度的上升，淀粉的水解度逐渐上升，得率逐渐下降，当温度大于 45 °C 时，二者的变化速率增大，这与随着温度的上升， α -淀粉酶和糖化酶复合酶的活力逐渐达到最适反应温度有关；当温度大于 55 °C 时，二者的变化速率减小，这与高温下酶活的降低有关。

不同酶解温度得到的 VPS 的吸油率见图 5。随着温度的上升，吸油率逐渐下降，在 25 °C 时达到最大值，这与高温下淀粉更易溶胀，颗粒形态的破坏更大，更容易塌陷有关，综上，选择 25 °C 作为其酶解温度继续探究酶解转速的影响，此时，VPS 的水解度为 67.67%，得率为 31.00%，吸油率为 525.06%。

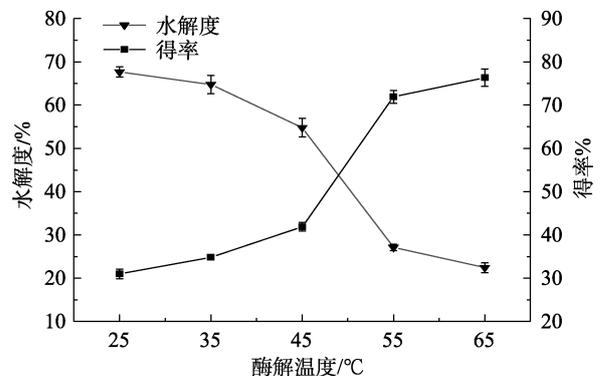


图 4 酶解温度对 VGS 水解度和 VPS 得率的影响
Fig.4 Effect of hydrolysis temperature on the hydrolysis degree of VGS capacity and yield of VPS

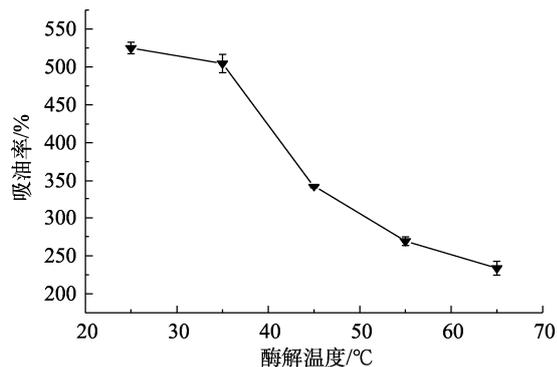


图 5 VGS 酶解温度对 VPS 吸油率的影响

Fig.5 Effect of hydrolysis temperature of VGS on the oil adsorption capacity of VPS

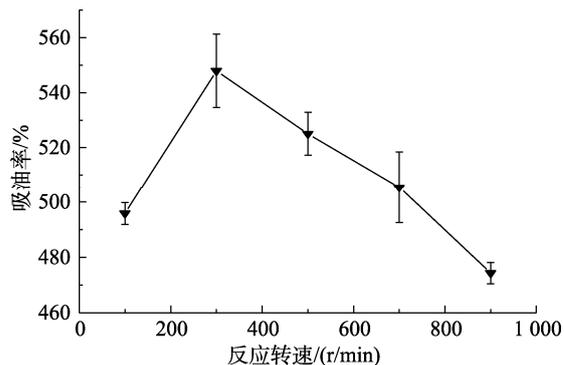


图 7 VGS 酶解转速对 VPS 吸油率的影响

Fig.7 Effect of reaction speed of VGS on the oil adsorption capacity of VPS

3.2.3 酶解转速的影响

不同酶解转速反应得到 VPS 的水解度和转速见图 6, 水解呈先增大后减小的趋势, 在 300 r/min 时达到最大值, 得率呈先减小后增大的趋势, 在 300 r/min 时达到最小值。这与转速较低时, 酶与底物不能充分接触反应, 转速较高时, 淀粉颗粒间的碰撞频率和强度较大, 酶来不及和底物进行充分反应有关。

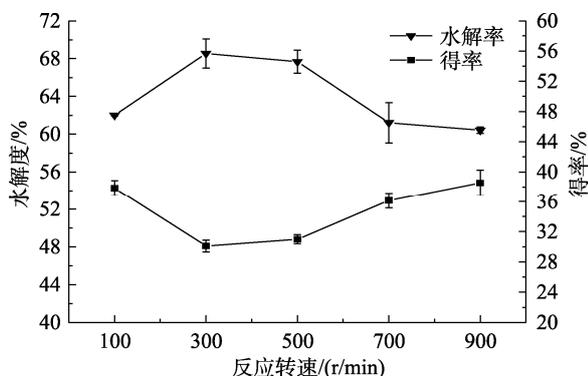


图 6 VGS 酶解转速对其水解度和 VPS 得率的影响

Fig.6 Effect of reaction speed on the hydrolysis degree of VGS and yield of VPS

不同酶解转速反应得到 VPS 的吸油率见图 7, 随着转速的增大, 吸油率呈先增大后减小的趋势, 在 300 r/min 时达到最大值, 这与该转速下酶能够与底物充分接触反应, 酶解效率达到最大有关。综上, 该单因素实验中, 转速在 300 r/min 时效果最佳, 此时水解率为 68.55%, 得率为 30.11%, 吸油率为 547.93%。

3.2.4 正交实验结果及验证

根据单因素实验的结果, 进行三因素三水平的正交实验, 实验结果分析见表 2。以吸油率为

考察指标, 用直观分析法得出影响因素作用的主次关系为: 酶解时间>酶解转速>酶解温度, 结合极差分析可知最佳条件为 $A_2B_2C_3$, 即 VPS 的最优制备条件为: 酶解时间 4 h, 酶解转速 400 r/min, 酶解温度 25 °C, 此时得到的 VPS 吸油率最高, 为 550.28%。通过验证实验, 表明该条件下制得的 VPS 吸油率达到最高。

表 2 正交实验结果分析表

Table 2 Results of orthogonal test

实验号	实验因素			测定指标
	酶解时间/h	酶解温度/°C	酶解转速/(r/min)	吸油率/%
1	3	20	200	392.33 ^b
2	3	25	300	375.02 ⁱ
3	3	30	400	500.92 ^d
4	4	20	300	545.89 ^b
5	4	25	400	550.28 ^a
6	4	30	200	475.81 ^e
7	5	20	400	453.77 ^f
8	5	25	200	526.19 ^e
9	5	30	300	433.62 ^g
K1	1 268.27	1 402.00	1 394.19	
K2	1 603.10	1 447.49	1 364.53	
K3	1 413.58	1 410.20	1 500.97	
k 1	422.76	467.33	464.73	
k 2	534.37	482.50	454.84	
k 3	471.19	470.07	500.32	
R	111.61	15.17	35.59	

注: 表中同一列中标有相同字母的数值间没有显著差异 ($P < 0.05$)。

Note: Values with the same letters in the same column are not significantly different ($P < 0.05$)

3.3 VPS 高吸附性的成因探究

为研究新方法制备的 VPS 高吸附性能的原

因, 与传统方法水相中酶解 NMS 制备的 A 型多孔淀粉 (APS) 作比较, 测定了两种方法酶解前后所得四种淀粉 (NMS、APS、VGS、VPS) 的晶体结构、表观结构和吸附能力, 结果如下。

3.3.1 结晶结构的变化

NMS、APS 以及 VGS 和 VPS 的 XRD 图像及其对应晶型的相对结晶度见图 8。可以发现 VGS 在酶解后得到的 VPS 仍呈现 V 型结晶结构, 在 $2\theta=7^\circ$ 、 13° 和 21° 时出现显著的 V 型特征峰, 说明 α -淀粉酶和糖化酶的复合醇相酶解并未改变淀粉的晶型^[20]。VPS 的相对结晶度显著提高, 这可能是因为醇水热处理形成的 V 型结晶对直链淀粉有保护作用, 酶解更多地作用于 VGS 中大量处于无定形区的支链淀粉簇。而对照组 APS 的结晶度略有提高, 这与酶主要作用于 NMS 的无定形区中的直链淀粉 α -1, 4 糖苷键有关。

3.3.2 颗粒结构的变化

NMS、APS 以及 VGS 和 VPS 的颗粒表观结构如图 9 所示。NMS 呈多角形, 表面有微小的孔洞。传统方法——水相中酶解 NMS 得到的 APS, 孔洞较大且相对比较稀疏。NMS 经醇水热处理法制备得到的 VGS 仍保持着淀粉的颗粒形态, 但表面有细小裂缝, 这是因为 50% 的乙醇虽然可以抑制加热后淀粉颗粒的溶胀, 但仍有一部分直链淀

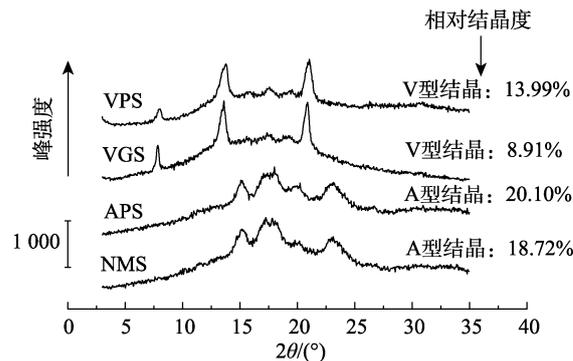


图 8 四种淀粉 (NMS、APS、VGS 和 VPS) 的 X 射线衍射图谱及其对应晶型的相对结晶度

Fig.8 XRD pattern and relative crystallinity of four different starches (NMS、APS、VGS and VPS)

粉在高温条件下溶出^[15]。VGS 酶解后得到的 VPS 也保持了一定的颗粒形态, 其表面呈现海绵状不规则的密集蜂窝状结构。VPS 这种特殊的蜂窝状结构与其吸附性能密切相关。

3.3.3 VPS 吸附能力的分析

NMS、APS 以及 VGS 和 VPS 的比表面积、总孔体积、平均孔径、堆积密度和吸油率见表 3, 可以发现和传统的 APS 相比, VPS 的比表面积增大了约 27 倍, 总孔体积增大了约 55 倍, 平均孔径增大了约 9 倍, 使其颗粒整体的吸附能力显著增大。堆积密度可以表示淀粉的流动性, 这一性质与粉末的运输、加工有关, 是粉末材料的一项重要技术参数。较低堆积密度的淀粉具有更好的

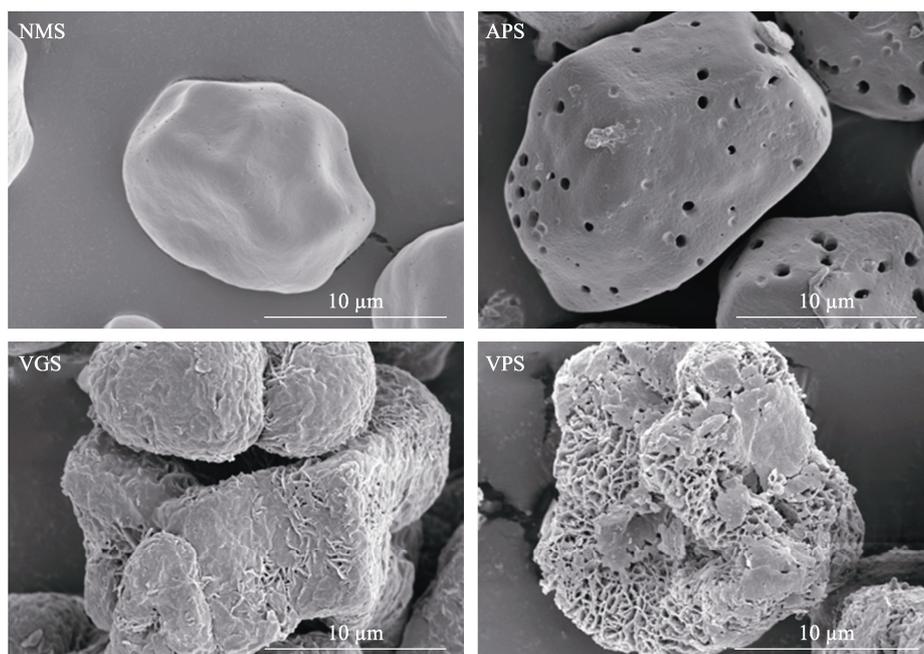


图 9 四种淀粉 (NMS、APS、VGS 和 VPS) 的微观结构

Fig.9 The microstructure of four different starches (NMS、APS、VGS and VPS)

流动性, 相同质量下会有更多体积的多孔淀粉, 进而可以吸附更多的物质。VPS 的堆积密度显著低于 NMS 和 APS, 这是由于 VPS 的酶解程度较高, 比表面积更大, 颗粒内外结构疏松, 因此其吸油率也较高。NMS、APS、VGS 和 VPS 的氮

气吸附-脱附等温线见图 10, 从图中可知, 氮吸附量 $VPS > VGS > APS > NMS$ 。进一步验证了 VGS 在乙醇水溶液中的酶解效率要显著高于传统 NMS 在水相中的酶解效率, VGS 对酶的敏感度显著提高。

表 3 四种淀粉的比表面积、总孔体积、平均孔径、堆积密度和吸油率
Table 3 Specific surface area, total pore volume, average pore diameter, bulk density and oil absorption capacity of four different starches

	比表面积/(m ² /g)	总孔体积/(×10 ⁻³ cm ³ /g)	平均孔径/nm	堆积密度/(g/cm ³)	吸油率/%
NMS	/	/	/	0.53±0.04 ^c	121.90±2.90 ^d
APS	1.43±0.04 ^c	4.32 ^c	3.41 ^c	1.20±0.10 ^a	176.24±2.48 ^c
VGS	3.78±0.24 ^b	5.87 ^b	11.49 ^b	0.75±0.02 ^b	218.32±12.40 ^b
VPS	39.94±0.26 ^a	239.85 ^a	27.61 ^a	0.19±0.07 ^d	550.28±13.30 ^a

注: 同一列中标有相同字母的数值间没有显著差异 ($P < 0.05$)。

Note: Values with the same letters in the same column are not significantly different ($P < 0.05$).

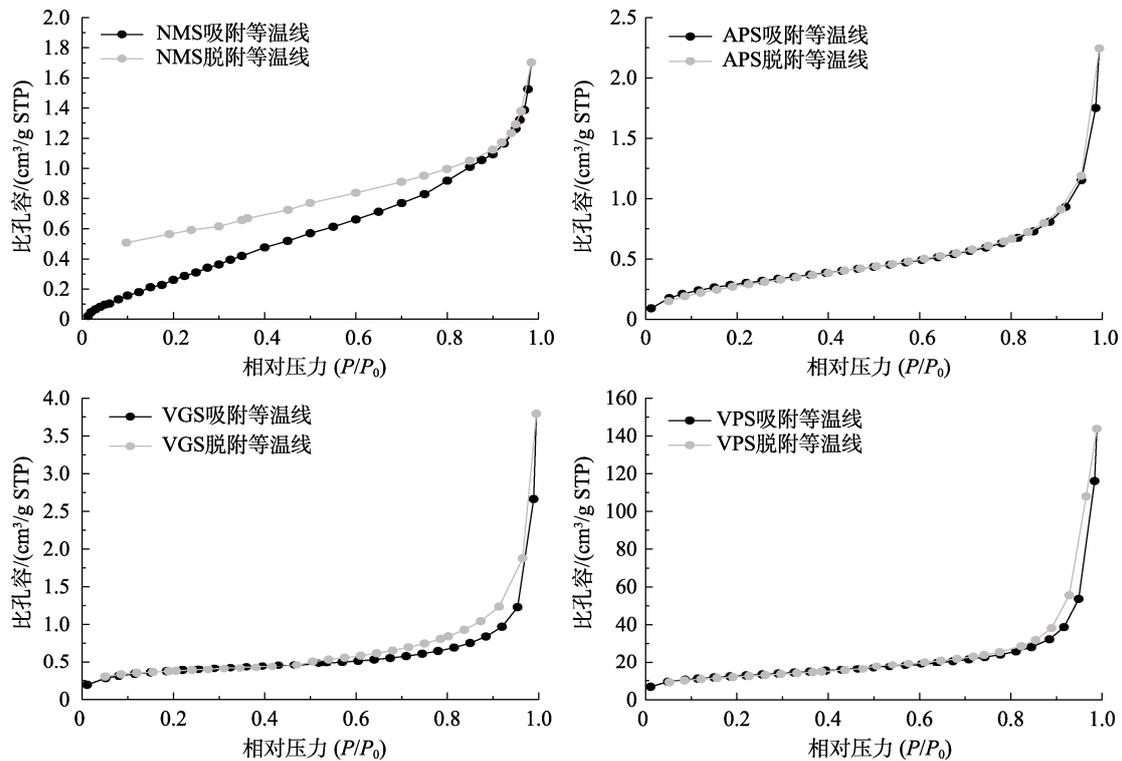


图 10 四种淀粉 (NMS、APS、VGS 和 VPS) 的吸附等温线
Fig.10 The adsorption isotherms of four starches (NMS、APS、VGS and VPS)

4 结论

(1) 以 NMS 为原料, 在 50%乙醇溶液中 100 °C 加热制备的 VGS 颗粒结构疏松, 反应活性高, 在 50%乙醇溶液中也易于被酶解。

(2) 上述 VGS 在 50%乙醇溶液中加入 α-淀粉酶和糖化酶, 25 °C 酶解时间 4 h, 反应转速 300 r/min,

可制得一种高吸油率多孔淀粉 VPS, 其吸油率高达 550.28%。

(3) VPS 的高吸油率是源于其海绵状不规则的密集蜂窝结构, 以及较低的堆积密度 0.19 g/cm³ 和较大的比表面积 39.94 m²/g。

(4) 本研究结果可为新型多孔淀粉材料的开发和应用提供理论依据。

参考文献:

- [1] DURA A, BŁASZCZAK W, ROSELL C M. Functionality of porous starch obtained by amylase or amyloglucosidase treatments[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 837-845.
- [2] BELINGHERI C, GIUSSANI B, RODRIGUEZ-ESTRADA M T, et al. Oxidative stability of high-oleic sunflower oil in a porous starch carrier[J]. *Food Chemistry*, 2015, 166: 346-351.
- [3] JU J, CHEN X Q, XIE Y F, et al. Simple microencapsulation of plant essential oil in porous starch granules: adsorption kinetics and antibacterial activity evaluation[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(10).
- [4] 翟一潭, 柏玉香, 李晓晓, 等. 酶法改性淀粉颗粒的研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(7): 319-328.
 ZHAI Y T, BAI Y X, LI X X, et al. Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of enzyme-modified starch: a review[J]. *Food Science*, 2021, 42(7): 319-328.
- [5] CHEN Y, DAI G, GAO Q. Preparation and properties of granular cold-water-soluble porous starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 656-662.
- [6] XIE Y, LI M, CHEN H, et al. Effects of the combination of repeated heat-moisture treatment and compound enzymes hydrolysis on the structural and physicochemical properties of porous wheat starch[J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 351-359.
- [7] LI J, ZHOU X, JIN Z. Effect of high-temperatures and aqueous ethanol treatment on the formation process and properties of V-type Granular Starch (VGS)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 258: 117713.
- [8] SHI L, FU X, HUANG Q, et al. Single helix in V-type starch carrier determines the encapsulation capacity of ethylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 798-803.
- [9] WOODLEY J M. New opportunities for biocatalysis: making pharmaceutical processes greener[J]. *Trends Biotechnology*, 2008, 26(6): 321-327.
- [10] 刘玉芳. 蛋白酶在乙醇溶液中性质及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012: 15-25.
 LIU Y F. Study on properties and application of proteases in ethanol solution[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012: 15-25.
- [11] 陈翔, 曾朝玮, 申瑾, 等. 中温结合乙醇处理对枯草芽孢杆菌芽孢皮层裂解酶活性及结构的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(23): 37-42.
 CHEN X, ZENG Z W, SHEN J, et al. Effect of moderate temperature combined with ethanol treatment on activity and structure of *Bacillus subtilis* spore cortex lyase[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(23): 37-42.
- [12] YU H, OU L, XU J. New trends in non-aqueous biocatalysis[J]. *Current Organic Chemistry*, 2010, 14(14): 1424-1432.
- [13] ZHONG Y, HERBURGER K, XU J, et al. Ethanol pretreatment increases the efficiency of maltogenic α -amylase and branching enzyme to modify the structure of granular native maize starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123.
- [14] ZHOU X, CHANG Q, LI J, et al. Preparation of V-type porous starch by amylase hydrolysis of V-type granular starch in aqueous ethanol solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 890-897.
- [15] LI J, ZHOU X, JIN Z. V-type granular starch prepared using aqueous-ethanol heat treatment at different ethanol concentrations[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107176.
- [16] ZHAO A, YU L, YANG M, et al. Effects of the combination of freeze-thawing and enzymatic hydrolysis on the microstructure and physicochemical properties of porous corn starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 465-472.
- [17] 吴文琪. 加酶挤压联合酶解法制备多孔淀粉及其在甜橙油粉末化中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2020: 10-18.
 WU W Q. Preparation of porous starch by bioextrusion combined with enzymolysis and its application in microencapsulation of sweet orange oil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020: 10-18.
- [18] WU W, JIAO A, XU E, et al. Effects of extrusion technology combined with enzymatic hydrolysis on the structural and physicochemical properties of porous corn starch[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(3): 442-451. 完