

多孔玉米淀粉的制备与吸附性研究

江 蓉 (黄山学院化学化工学院, 安徽黄山 245000)

摘要 选用 α -淀粉酶和糖化酶2种淀粉水解酶来制备多孔玉米淀粉, 采用控制变量法研究酶用量、pH、反应温度、反应时间、酶配比对多孔玉米淀粉吸附性的影响。然后运用4因素3水平的正交试验法来寻找如何制备具有最佳吸附性的多孔玉米淀粉。试验结果表明: 在酶用量为4%、pH为6、反应时间为24 h、温度为45℃时, 淀粉最大吸水率为88.65%; 在酶用量为3%、pH为6、反应时间为20 h、温度为50℃时, 最大吸油率为75.36%。通过扫描电镜观察了不同反应时间下淀粉颗粒表面微孔分布的变化规律。

关键词 酶解法; 多孔玉米淀粉; 正交试验法; 扫描电镜

中图分类号 TS 235 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)19-0173-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.19.045

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Preparation and Absorption of Porous Corn Starch

JIANG Rong (College of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245000)

Abstract In this study, the preparation of porous corn starch was prepared by two kinds of amylase, α -amylase and glucoamylase. The effects of enzyme dosage, pH, reaction temperature, reaction time and enzyme ratio on the absorption of porous corn starch were studied by using the control variable method. Then, we used the orthogonal experiment of four factors and three levels to find out how to prepare the porous corn starch with the best absorption properties. The results showed that the water absorption rate was 88.65% when the enzyme dosage was 4%, the pH was 6, the reaction time was 24 h, the temperature was 45℃, the oil absorption rate was 75.36% when the enzyme dosage was 3%, the pH was 6, the reaction time was 20 h, the temperature was 50℃. The distribution of microporous on the surface of the starch granules was observed by scanning electron microscope.

Key words Enzymatic method; Porous corn starch; Orthogonal experimental method; Scanning electron microscope

多孔淀粉又叫微孔淀粉, 其淀粉颗粒的表面有很多微小的孔洞, 大多是由一些人工方法处理制得^[1-3]。在医药、食品、化工、纺织、造纸等领域得到了广泛应用, 是一种新型的变性淀粉^[4-6]。与天然的淀粉相比, 多孔淀粉在比表面积、比孔容等具体物理性质方面具有良好的数据, 因此呈现出优越的吸水、吸油性能, 并且成本较低, 没有毒害, 可自然降解^[7-10]。

多孔淀粉制备过程中, 酶的用量、pH、反应温度、反应时间和复合酶的配比等条件对多孔淀粉的吸附性能起着决定性的影响^[11-13]。该研究选用玉米淀粉为原料, 采用一定配比的 α -淀粉酶和糖化酶水解多孔玉米淀粉, 拟分析5个反应因素对多孔玉米淀粉吸附性能的影响, 并且采用双酶法让其表面及内部出现很多微小的空隙以达到对水分子或油分子良好的吸附能力。

1 材料与方法

1.1 材料和设备

1.1.1 材料。玉米淀粉、菜籽油、 α -淀粉酶、糖化酶、氢氧化钠、磷酸氢二钠、柠檬酸。

1.1.2 仪器。集热式恒温磁力搅拌器、真空干燥箱、扫描电镜、pH计、循环水式真空泵。

1.2 方法

1.2.1 多孔淀粉的制备。在500 mL反应瓶中加入15 g天然淀粉, 以及由磷酸氢二钠和柠檬酸所配制的缓冲液200 mL进行调浆; 将其放置在一定温度的恒温水浴锅中预热10 min左右。用电子分析天平精确称取一定量的复合酶, 并加入缓

冲液配成酶液50 mL, 再将淀粉悬浮液和酶液混合均匀。搅拌反应一定时间后, 加入4%氢氧化钠5 mL左右中止反应。减压抽滤, 并洗涤3次、干燥后开始粉碎, 过筛, 最后得多孔玉米淀粉制品。

1.2.2 吸水吸油率的检测。首先取质量为5 g的多孔玉米淀粉与100 mL的水混合后用玻璃棒搅拌30 min再转入砂芯漏斗中, 同时打开循环水真空泵进行抽滤, 直至没有水滴下为止。然后用去离子水清洗3次, 最后取出滤纸上的多孔玉米淀粉放入真空干燥箱干燥24 h并称重(质量为 m 克)。根据前后的样品质量差计算吸水率(Y)。

$$Y = \frac{m-5}{5} \times 100\%$$

吸油率的测定方法和吸水率一样。

2 结果与分析

2.1 不同因素对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响

2.1.1 酶用量对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响。当酶配比(α -淀粉酶与糖化酶质量比)为4:1, pH为4.5, 温度为45℃, 反应时间为12 h时改变酶用量分别为0.1%、2%、3%、4%、5%, 测量多孔淀粉吸水率和吸油率值, 结果见图1。

从图1可以看出, 多孔玉米淀粉的吸水率先增大后减小, 酶用量为2%时, 多孔玉米淀粉的吸水性最佳。吸油率也是这个变化趋势, 同样在其他条件不变, 酶用量为2%时, 多孔玉米淀粉的吸油性最佳。这是因为当酶浓度很低时, 会有部分底物没能够与酶相结合, 这时加大酶用量, 同一时刻被水解的天然淀粉量就会增多, 酶解速度也会加快。随着酶用量的再次加大, 当所有底物都与酶结合后, 再增加酶用量对酶解速度的影响就不大了, 此时更多的淀粉颗粒结构就会被破坏, 形成更小的颗粒或是葡萄糖, 这样对吸附性反而有所

基金项目 安徽省高校自然科学基金项目(KJHS2019B03)。

作者简介 江蓉(1982—), 女, 安徽黄山人, 讲师, 硕士, 从事高分子材料研究。

收稿日期 2020-03-17

损伤,自然吸水率和吸油率就会下降。

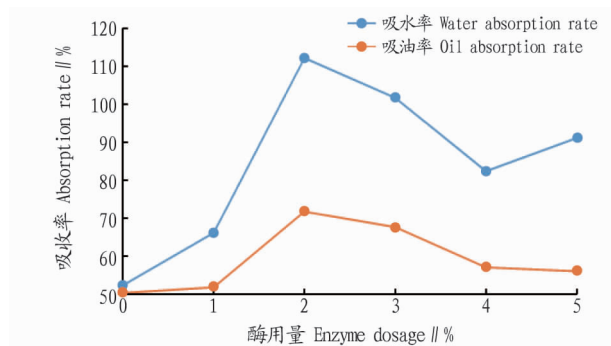


图1 酶用量对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响

Fig. 1 Effect of enzyme dosage on water absorption and oil absorption of porous corn starch

2.1.2 pH对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响。当酶配比为4:1,酶用量为2%,温度为45℃,反应时间为12 h时,改变pH分别为4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5,测量多孔淀粉吸水率和吸油率,处理结果见图2。

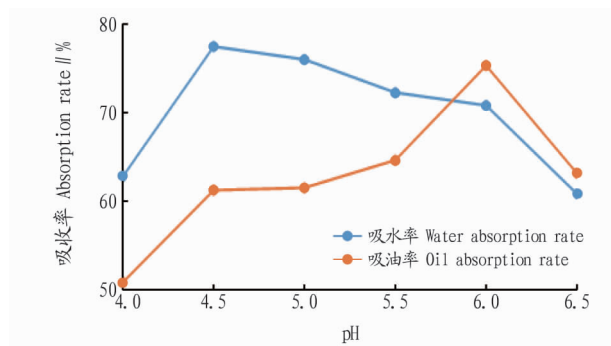


图2 pH对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响

Fig. 2 Effect of pH on water absorption and oil absorption of porous corn starch

从图2可以看出,pH从4.0增加到4.5时多孔淀粉的吸水率增加,之后减小。由此可知,在其他条件不变,pH为4.5时,多孔玉米淀粉的吸水性最佳。对于吸油率,pH从4.0增加到6.0时其数值是增加的,之后才减小。在其他条件不变,pH为6.0时,多孔玉米淀粉的吸油性最佳。其中糖化酶的最适pH为3.6~4.8, α -淀粉酶的最适pH为5.8~6.8,因此复合酶的最适pH应出现在3.6~6.8。对比之下,试验中多孔玉米淀粉的最佳吸水吸油所对应的pH都在合理范围之内。

2.1.3 反应时间对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响。当酶配比为4:1,pH为4.5,温度为45℃,酶用量为2%时,改变反应时间分别为8、12、16、20、24、28 h,测量多孔淀粉吸水率和吸油率值,处理结果见图3。

从图3可以看出,多孔玉米淀粉的吸水率和吸油率都是随着反应时间先增加后减小。反应时间为24 h时,多孔玉米淀粉的吸水性最佳。反应时间为24 h时,吸油性最佳。这是因为,糖化酶从非还原性的末端开始是外切型的,外切玉米淀粉的 α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键,形成很多更小的单元结构,如 β -葡萄糖等。而 α -淀粉酶会从淀粉分子内部任

意的地方切开 α -1,4-糖苷键,是内切型的,所以2种淀粉酶之间不仅有相互促进关系,而且有先后顺序作用的原因。2种淀粉酶复合在一起水解玉米淀粉时先会从淀粉颗粒的表面开始,在颗粒表面形成许多微孔,开始吸附更多的水分和油分。但随着复合酶水解作用的进一步加强,表面具有很多良好小孔的淀粉颗粒的空间结构就会崩溃,被进一步分解成更小的颗粒结构,或者是被完全水解成为最基本的单元葡萄糖分子,所以吸水率或吸油率反而会下降。

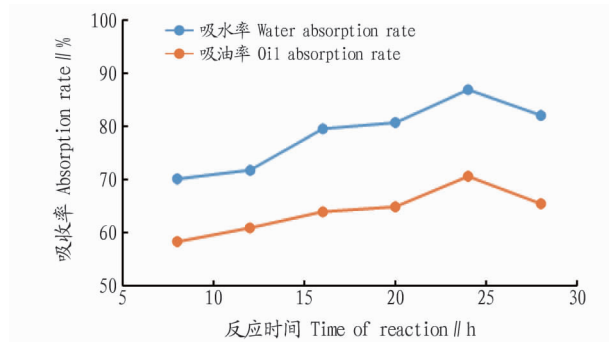


图3 反应时间对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on water absorption and oil absorption of porous corn starch

2.1.4 反应温度对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响。当酶配比为4:1,pH为4.5,酶用量为2%,反应时间为12 h时,改变反应温度分别为40、45、50、55、60、65℃,测量多孔淀粉吸水率和吸油率值,处理结果见图4。

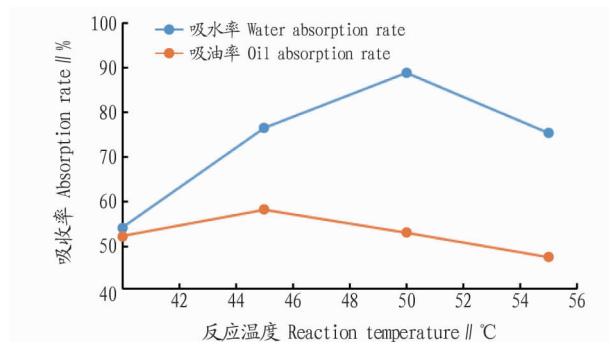


图4 反应温度对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on water absorption and oil absorption of porous corn starch

试验发现,当反应温度增加到60℃或65℃时没有数据,这是因为在高温下 α -淀粉酶和糖化酶都已经失活了,淀粉也已经糊化了,难以抽滤。从图4可以看出,反应温度从40℃增加到50℃时多孔淀粉的吸水率是增加的,之后开始减小。由此可知,在其他条件不变,反应温度为50℃时,多孔玉米淀粉的吸水性最佳。对于吸油率,从40℃增加到45℃时其数值都是增加的,之后才减小。在其他条件不变,反应温度为45℃时,多孔玉米淀粉的吸油性最佳。

2.1.5 酶配比对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响。当温度为45℃,pH为4.5,酶用量为2%,反应时间为12 h时,改变 α -淀粉酶和糖化酶的质量比分别为1、2、3、4、5时,测量多孔淀粉吸水吸油率值,处理结果见图5。

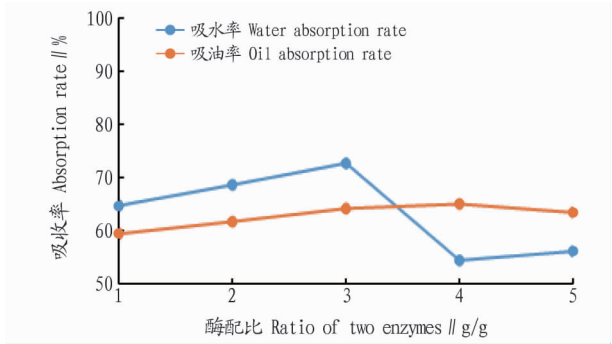


图5 酶配比对多孔玉米淀粉吸水吸油率的影响
Fig.5 Effect of enzyme ratio on water absorption and oil absorption of porous corn starch

从图5可以看出,当 α -淀粉酶和糖化酶的配比从1增加到3时,多孔淀粉的吸水率一直在增加,并在酶配比为3时达到最大值,此后吸水率呈下降趋势。吸油率有着类似的变化趋势,最佳酶配比为4。酶配比对多孔玉米淀粉吸附性能的影响作用主要与2种淀粉酶的协同作用有关,其中 α -淀粉酶发挥作用后能为糖化酶提供反应底物,而糖化酶则会对 α -淀粉酶水解产物进一步再水解,从而减小 α -淀粉酶水解产物对其自身活性的抑制作用。

2.2 多孔淀粉的正交试验结果 在以上单因素试验所得结果基础上,确定了酶用量、时间、pH、温度4个指标对多孔淀粉吸附性的影响最大,采用4因素3水平,依 $L_9(3^4)$ 设计了正交试验(表1)。

表1 多孔淀粉的正交试验因素与水平				
Table 1 Orthogonal test factors and levels of porous starch				
水平 Level	因素 Factor			
	A. 酶用量 Enzyme dosage %	B. pH	C. 反应时间 Reaction time h	D. 反应温度 Reaction temperature ℃
1	2	4	20	45
2	3	5	24	50
3	4	6	28	55

正交试验中极差 R 能够反映不同因素对结果的重要性,具体来说 R 越大对结果的影响越大。结合表2、3可以看出,各因素对多孔淀粉吸水率影响大小顺序为酶用量、温度、pH、反应时间;对吸油率影响大小顺序为酶用量、pH、温度、反应时间,综合考虑各因素对吸附性的影响大小顺序为酶用量、温度、pH、反应时间。复合酶最佳吸水条件为 $A_3B_3C_2D_1$,即在酶用量为4%、pH为6、反应时间为24 h、温度为45℃时,淀粉吸水率为88.65%;复合酶最佳吸油条件为 $A_2B_3C_1D_2$,即在酶用量为3%、pH为6、反应时间为20 h、温度为50℃时,吸油率为75.36%。

2.3 不同反应时间处理后多孔淀粉的电镜扫描结果 利用扫描电镜对经过不同反应时间处理后的多孔淀粉进行扫描,结果如图6。

从图6可以看出,原淀粉的表面非常光滑,并没有任何孔洞,但是都黏在了一起,酶解8 h时,表面会渐渐变得粗糙,有部分颗粒开始分离,其中一两个淀粉颗粒表面无定型区域

会被分解成一些很小的较浅的孔,随着时间的推移,到12 h时所有淀粉颗粒已完全分开,且有小孔的淀粉颗粒数量开始变多,时间再一点点增加,淀粉颗粒表面的小孔会变得越来越和越来越深,而且几乎所有的淀粉颗粒表面都会有很多微小的孔洞,但是到了28、32 h后淀粉颗粒表面开始出现崩解和蚀刻的现象,淀粉颗粒的空间结构遭到破坏。

表2 多孔淀粉吸水性的正交试验结果与分析
Table 2 Results and analysis of orthogonal test for water absorption of porous starch

序号 No.	A	B	C	D	吸水率 Water absorption rate//%
1	1	1	1	1	80.76
2	1	2	2	2	86.97
3	1	3	3	3	82.16
4	2	1	2	3	62.84
5	2	2	3	1	76.05
6	2	3	1	2	70.86
7	3	1	3	2	75.12
8	3	2	1	3	76.28
9	3	3	2	1	88.65
K_1	249.89	218.72	227.90	245.46	
K_2	209.75	239.30	238.46	233.11	
K_3	240.05	242.48	221.28	221.28	
R	13.38	7.92	5.73	8.06	

表3 多孔淀粉吸油性的正交试验结果与分析
Table 3 Results and analysis of orthogonal test for oil absorption of porous starch

序号 No.	A	B	C	D	吸油率 Oil absorption rate//%
1	1	1	1	1	64.93
2	1	2	2	2	70.67
3	1	3	3	3	65.50
4	2	1	2	3	50.89
5	2	2	3	1	61.56
6	2	3	1	2	75.36
7	3	1	3	2	47.17
8	3	2	1	3	57.84
9	3	3	2	1	52.66
K_1	201.10	162.99	198.13	179.15	
K_2	187.81	190.07	174.22	193.20	
K_3	157.67	193.52	174.23	169.05	
R	14.48	10.18	7.97	8.05	

3 结论

- (1)当酶用量为2%时,多孔玉米淀粉的吸水性和吸油性最佳。
- (2)当pH为4.5时,多孔玉米淀粉的吸水性最佳;当pH为6时,多孔玉米淀粉的吸油性最佳。
- (3)当反应时间为24 h时,多孔玉米淀粉的吸水性和吸油性最佳。
- (4)当反应温度为50℃时,多孔玉米淀粉的吸水性最佳;当反应温度为45℃时,多孔玉米淀粉的吸油性最佳。
- (5)当 α -淀粉酶和糖化酶的配比为3时,多孔玉米淀粉的吸水性最佳;当 α -淀粉酶和糖化酶的配比为4时,多孔玉米淀粉的吸油性最佳。

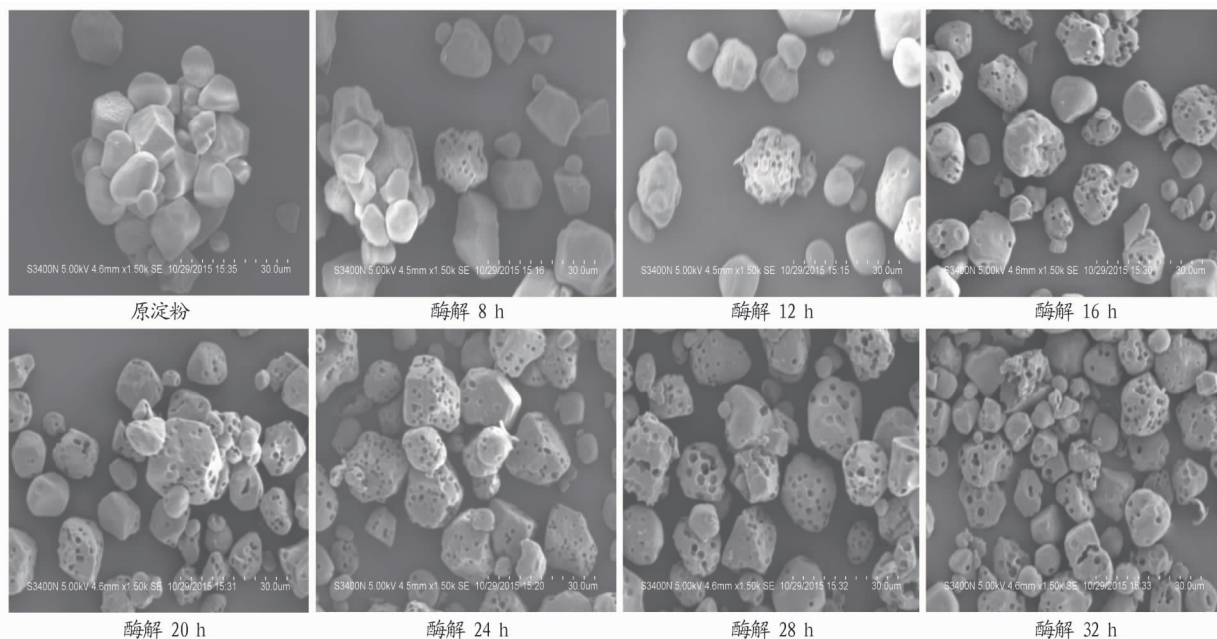


图6 多孔淀粉电镜扫描结果

Fig. 6 Electron microscope scanning results of porous starch

(6)在酶用量为4%、pH为6、反应时间为24 h、温度为45℃时,淀粉最大吸水率为88.65%;在酶用量为3%、pH为6、反应时间为20 h、温度为50℃时,最大吸油率为75.36%。

(7)酶解处理后,玉米淀粉表面产生了孔洞,时间越长,孔洞越密,但时间过长,淀粉颗粒表面开始出现崩解和蚀刻的现象,内部空间结构遭到了破坏。

参考文献

- [1] 陶利,渠广民,李兆明,等.多孔淀粉在食品药品中的应用进展[J].食品与药品,2018,20(6):480-483.
- [2] 李显,范小平,蒋卓,等.多孔淀粉的成孔技术及应用研究进展[J].食品工业科技,2016,37(12):354-360.
- [3] 陆冬梅.木薯淀粉水解率与微孔形成的关联性研究[J].化学工程与装备,2018(12):10-12,23.
- [4] 刘成程,边六交,陈超.酸酶序解法制备高吸水性玉米多孔淀粉的研究[J].化学与生物工程,2010,27(2):57-61.

- [5] 张国权,张兰月,罗勤贵,等.双酶法制备小麦微孔淀粉的工艺条件优化[J].食品研究与开发,2013,34(12):1-5,9.
- [6] 吴磊,张二娟,张淑芬,等.氧化玉米多孔淀粉的制备及其性质研究[J].河南化工,2019,36(12):22-27.
- [7] 吴季勤,张泽英,奉奉伟.大米多孔淀粉的制备及其吸附性能研究[J].安徽农业科学,2013,41(10):4626-4628.
- [8] 马可,李贝珍,郭凤丽,等.玉米多孔淀粉的制备及其吸附性能研究[J].农产品加工(学刊),2012(6):56-59.
- [9] 张立.改性玉米多孔淀粉的制备及其吸附性能的研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [10] 于源海.多孔纳米材料制备及其吸附性能研究[D].青岛:青岛大学,2019.
- [11] 董芝宏.酶水解方式对多孔淀粉结构、性质的影响及其应用研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [12] 张欢欢,甄琦.双酶法制备板栗微孔淀粉的工艺研究[J].食品工业,2017,38(2):81-84.
- [13] 阮杨峰,周裔彬,宋岑,等.酶量和酶解时间对玉米多孔淀粉制备效果的影响[J].农产品加工(学刊),2012(6):19-22.

(上接第172页)

- [4] TAO Y W, TIAN G Y. Studies on the physicochemical properties, structure and antitumor activity of polysaccharide YhPS-1 from the root of *Cordalis yanhusuo* Wang[J]. Chinese journal of chemistry, 2006, 24(2): 235-239.
- [5] GE Y, DUAN Y F, FANG G Z, et al. Study on biological activities of *Physalis alkekengi* var. *francheti* polysaccharide[J]. Journal of the science of food and agriculture, 2009, 89(9): 1593-1598.
- [6] 韦巍,李雪华.多糖的研究进展[J].国外医学(药学分册),2005,32(3):179-184.
- [7] 鲁晓岩.硫酸苯酚法测定北冬虫夏草多糖含量[J].食品工业科技,2002,23(4):69-70.
- [8] 彦彦鹤,周金梅,吴如春. DNS 法测定甘蔗渣中还原糖含量[J].食品研究与开发,2015,36(2):126-128.
- [9] 苏瑞丽,阮美娟,彭喜洋.四种红薯粉中多糖含量的测定及比较[J].粮油加工,2019(12):173-175.
- [10] MATSUDA S, KAWANAMI Y, TAKEDA H, et al. Purification and properties of mutanase from *Bacillus circulans*[J]. Journal of fermentation & bioengineering, 1997, 83(6): 593-595.
- [11] KOSARIC N, YU K, ZAJIC J E. Dextranase production from *Penicillium funiculosum*[J]. Biotechnology & bioengineering, 1973, 15(4): 729-741.
- [12] 李文钊,臧传刚,李义,等. α -淀粉酶的研究与应用进展[J].当代化工,2017,46(11):2292-2296,2299.

- [13] WU J W, PU L, TAO D B, et al. Effect of solution plasma process with hydrogen peroxide on the degradation and antioxidant activity of polysaccharide from *Auricularia auricula*[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 117: 1299-1304.
- [14] 孙延芳,李子昂,梁宗锁,等.食用菌多糖及其红外光谱分析[J].黑龙江农业科学,2011(10):99-100.
- [15] 岳雨曦,王小燕,柏丁丁,等.野阳合多糖及其纯化组分对胆汁酸的结合能力[J].食品科学,2018,39(12):154-160.
- [16] 夏朝红,戴奇,房韦,等.几种多糖的红外光谱研究[J].武汉理工大学学报,2007,29(1):45-47.
- [17] 赵国华,李志孝,陈宗道.甘薯多糖 SPPS-I-Fr-II 组分的结构与抗肿瘤活性[J].中国粮油学报,2003,18(3):59-61.
- [18] 田春宇,王关林.甘薯多糖提取纯化及理化性质初步研究[J].大连理工大学学报,2009,49(1):44-47.
- [19] 杨岚,邱树毅,卢卫红.真菌多糖的抗氧化活性研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2017,35(4):95-99,119.
- [20] 陈安徽,范旺,张良睿,等.蛹虫草多糖的提取及抗氧化活性研究[J].安徽农业科学,2018,46(19):175-178.
- [21] 杨娜,王鸿飞,许凤,等.蕨麻多糖提取及抗氧化活性研究[J].中国食品学报,2014,14(2):60-66.
- [22] 申森,陈志冉,樊欣.山药多糖的提取工艺及抗氧化活性研究[J].安徽农业科学,2012,40(20):10581-10582,10584.