

我国抗性淀粉制备工艺研究进展

别同玉¹, 许加生¹, 别同德²

(1. 淮阴卫生高等职业技术学校, 淮安 223300;

2. 扬州农科院国家小麦改良分中心, 扬州 225007)

摘要: 抗性淀粉是指肠胃中不能被消化的那部分淀粉及其产物。由于抗性淀粉在预防 II 型糖尿病、肥胖症、心脑血管疾病以及结肠癌等方面具有特殊的功效, 现已成为国际食品化学领域的研究热点之一。近年来, 我国对抗性淀粉制备工艺展开了广泛的研究, 取得了诸多进展。本文综述了抗性淀粉主要制备工艺的技术原理以及我国抗性淀粉制备工艺的最新研究进展, 对抗性淀粉在食品化学工业中的应用前景进行了展望, 以期对抗性淀粉制备工艺改良提供参考。

关键词: 抗性淀粉; 制备工艺; 研究进展

抗性淀粉 (Resistant Starch, RS) 的概念最早由 Englyst^[1] 提出, 1993 年, 欧洲抗性淀粉协会 (EURESTA) 将抗性淀粉定义为: 不被健康人体小肠吸收的淀粉及其分解物的总体^[2]。抗性淀粉也称为抗酶解淀粉 (enzyme-resistant starch), 它虽不能在人体小肠中消化, 却可在大肠中发酵产生对人体有益的丁酸等短链脂肪酸。抗性淀粉包括 RS1(物理包埋淀粉, Physically Trapped Starch)、RS2(抗性淀粉颗粒, Resistant Starch Granules)、RS3(回生淀粉, Retrograded Starch) 和 RS4(化学改性淀粉, Chemically Modified Starch)^[3,4]。

目前, 人们已经认识到抗性淀粉在预防 II 型糖尿病、肥胖症和心脑血管疾病^[5~8] 以及结肠癌^[9~11] 等疾病方面的特殊功效, 发展抗性淀粉功能性食品无疑有着广阔的市场前景。但是, 存在于各类谷物、豆类、水果等膳食中的原生态抗性淀粉远不足以进行抗性淀粉的工业化生产。通过物理和化学手段制备抗性淀粉, 提高抗性淀粉的产率, 实现抗性淀粉制备的工业化已成为当今国内外研究的热点。

抗性淀粉的制备工艺主要有压热处理法、酶解或酸解脱支法、挤压处理法、微波膨化处理法、超声波法等, 这些均着眼于对 RS3 型抗性淀粉(老化回生淀粉)的制备, 下面对我国抗性淀粉制备工艺的最新研究进展进行回顾总结, 以期为我国抗性淀粉生产的工业化提供有益参考。

1 压热处理法

压热法是将淀粉和水混合, 通过高温、高压和冷却等方法将一定浓度的淀粉悬浮液充分糊化后, 再经老化处理, 制备抗性淀粉。其原理是首先通过压热糊化的作用破坏淀粉颗粒分子序列, 使直链淀粉从淀粉颗粒中释放出来, 再经过冷却老化过程使游离的直链淀粉链相互接近, 通过链分子间氢键的作用形成双螺旋, 双螺旋叠加形成晶核, 晶核进一步生长、成熟, 成为更高级结构的直链淀粉晶体, 直链淀粉结晶区能够阻碍淀粉酶与直链淀粉链结合, 从而对淀粉酶产生抗性。

赵凯等^[12] 比较了压热处理和湿热处理对玉米、马铃薯、绿豆抗性淀粉形成的影响, 发现湿热处理对淀粉颗粒形貌影响较小, 而压热处理对淀粉颗粒形貌影响显著, 可使全部淀粉颗粒吸胀、破裂、重新熔融, 不同淀粉颗粒中的链淀粉相互形成氢键, 改变了原淀粉的晶体结构。研究还发现, 平衡水分条件下, 抗性淀粉得率较低, 而过量水分条件下(90%)的压热处理有利于抗性淀粉的形成。其次, 压热温度对抗性淀

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 BK2009175;

作者简介: 别同玉(1959-), 女, 江苏涟水人, 硕士, 副教授, 主要从事化学教学与研究;

*通讯联系人: E-mail: tybie@163.com.

粉的形成亦有影响, 过高或过低, 抗性淀粉的得率均偏低, 以 150 °C 下压热 1h 为最适条件。

聂凌鸿^[13] 利用压热法制备马铃薯抗性淀粉, 通过正交试验获得了抗性淀粉最优制备条件。研究结果表明淀粉乳浓度、压热温度、压热时间、压热-冷却循环次数都会影响抗性淀粉的得率。研究发现, 淀粉乳浓度过高或过低都不利于抗性淀粉的形成, 淀粉乳浓度过高, 淀粉粒难以充分膨胀、糊化、释放游离直链淀粉, 同时淀粉糊粘度大, 影响直链淀粉分子相互接近形成双螺旋和结晶; 淀粉乳浓度过低, 直链淀粉分子相互接近的机会少, 也不利于抗性淀粉形成, 淀粉乳浓度 30% 为最宜。其次, 压热温度和压热时间对抗性淀粉产率有显著影响, 首先需要满足淀粉乳糊化的温度, 使淀粉粒完全破坏, 才能释放出直链淀粉分子, 但温度过高会导致淀粉分子降解, 使淀粉聚合度降低, 不利于抗性淀粉晶体形成。另外, 在相同的压热温度下, 糊化时间过短, 直链淀粉分子不能完全游离出淀粉颗粒, 不利于直链淀粉分子间相互接近, 而糊化时间过长会造成淀粉分子过度降解, 也不利于抗性淀粉的形成, 以压热温度 120 °C 下处理 40min 最为适宜。最后, 增加压热-冷却循环次数也可提高抗性淀粉得率, 其原因是加热-冷却处理有助于淀粉分子的有序化和凝沉作用, 压热处理使一些糖苷键断裂, 直链淀粉分子和支链淀粉分子被剪切, 分子变小, 在冷却过程中有利于链分子的重排回生, 该实验通过 5 次冷热循环, 将抗性淀粉含量由 9.77% 提高到 16.58%。李新华等^[14] 以普通玉米淀粉为原料, 通过正交试验研究淀粉乳浓度、压热温度、压热时间等因素对抗性淀粉产率的影响, 也得到相似的结论, 并获得了更高的抗性淀粉产率(23.5%)。

秦阳等^[15] 在单因素试验基础上, 采用 Box-Behnken 中心组合设计和响应面分析, 对老化回生型马铃薯抗性淀粉形成的主要影响因素进行多项回归模型建立和参数优化, 得到压热制备抗性淀粉的最佳工艺为淀粉乳浓度 23.6%、压热时间 32min、pH6.4、冷藏时间 24.7h, 该条件下抗性淀粉得率为 10.28%, 压热处理后抗性淀粉含量比原淀粉提高了 2.43 倍。认为该回归模型可较准确地预测抗性淀粉产率, 在抗性淀粉工业化生产中具有较好的参考价值。

2 酶解或酸解脱支法

脱支法是通过在淀粉悬浮液中加入适量的酸(如盐酸)或脱支酶(如普鲁兰酶), 利用酸的降解效应和酶的脱支作用将淀粉溶液中支链淀粉 α -1,6 糖苷键打断, 通过提高淀粉溶液中直链淀粉含量来增加抗性淀粉产率。

蹇华丽等^[16] 以玉米淀粉为原料, 采用酶法制备抗性淀粉, 在糊化时加入耐热(α -淀粉酶), 然后加入普鲁兰酶进行脱支处理, 通过优化酶法工艺, 获得了较高的抗性淀粉得率(19.02%)。研究发现, 适量的(α -淀粉酶与普鲁兰酶结合使用有助于提高抗性淀粉产率, 酶量过少, 分子切断程度不够, 淀粉糊粘度大, 直链淀粉分子难以相互接近形成结晶; 酶量过大, 淀粉糊粘度小, 直链淀粉分子接近机会少, 难以形成抗性淀粉结晶。朱旻鹏等^[17] 将压热处理与酶法相结合制备玉米抗性淀粉, 通过优化工艺条件, 也获得了较高的抗性淀粉得率(18%)。李翠莲等^[18] 以大米淀粉为原料, 采用相似的方法, 将大米抗性淀粉得率提高到 19.16%。

刘亚伟等^[19] 采用酸变性结合沸水浴的方法制备甘薯抗性淀粉, 通过正交试验和响应面分析, 得出甘薯抗性淀粉最优制备条件为: 酸解时间 1.44h、盐酸浓度 1.28%、水与淀粉的比为 8.32:1、沸水浴时间 3.08h, 此条件下抗性淀粉得率为 13.91%; 认为采用酸变性与水热处理相结合的方法, 与普通陈化淀粉中抗性淀粉含量相比, 可以显著改善抗性淀粉得率, 其工艺简单, 易于实现产业化。

李新华等^[14] 以普通玉米淀粉为原料, 采用盐酸处理结合沸水浴后老化回生, 将抗性淀粉得率提高到 27.24%。研究发现, 酸浓度和水浴时间对抗性淀粉得率均有明显影响, 酸浓度过大则酸解后淀粉链过短, 糊化后在溶液中运动活泼, 不易形成有序排列; 酸浓度过低则淀粉链过长, 均影响抗性淀粉形成。其次, 沸水浴时间过短, 淀粉链延展不够, 影响直链淀粉规则双螺旋形成; 沸水浴过长, 直链淀粉降解导致链长过短, 也难以形成有序结晶。通过比较最佳工艺条件下抗性淀粉得率, 并综合生产成本等因素, 认为酸解法低能耗、低投入、抗性淀粉产率高, 在抗性淀粉工业化生产中比传统热压法具有更好的应用开发前景。

3 挤压膨化处理法

挤压膨化技术应用于抗性淀粉制备的预处理,其原理是将食品物料置于高温、高压状态下,突然释放至常温常压,使物料内部结构和性质发生变化。高温、高压使淀粉颗粒中大分子之间氢键削弱,造成淀粉颗粒部分解体,形成网状组织,粘度上升,发生完全糊化,此时淀粉酶与普鲁兰酶可对其充分作用,生成一定长度的直链淀粉分子,通过调节酶反应条件,提高抗性淀粉得率。

我国关于挤压法制备抗性淀粉的研究非常少。李俊伟等^[20]通过正交试验,研究挤压法制备大米抗性淀粉中系统参数控制与目标参数的关系,获得了挤压法制备大米抗性淀粉的最佳工艺条件:大米粉水分含量 40%,挤压机腔体 170℃,螺杆挤压频率 35Hz,储藏时间 7d,储藏温度 4℃,喂料机喂料频率 20Hz,在此工艺下,抗性淀粉得率 8.77%,与原料相比,抗性淀粉含量提高了近 7 倍。研究还发现,在一定的水分含量范围内,抗性淀粉的产率随着物料水分含量的增大而增大。水分含量越高,淀粉粒膨胀越充分,糊化的程度也越高,淀粉溶液粘度下降,有利于直链淀粉分子相互接近形成双螺旋和结晶。其次,较高的挤压温度有利于直链淀粉游离出淀粉粒,但温度过高,会导致直链淀粉降解,反而影响抗性淀粉晶体形成。另外,较低的储藏温度(4℃)有利于抗性淀粉产率的提高。

关于挤压处理法还有一些方向相反的研究^[21~23]。总体而言,利用挤压膨化制备抗性淀粉的工艺目前尚不成熟,抗性淀粉得率也较低,尚需进一步探索。

4 微波膨化处理法

微波膨化处理制备抗性淀粉的原理是将微波用于抗性淀粉制备的预处理,微波加热速度快,可使食品中水分在短时间内迅速蒸发汽化,打断淀粉分子间氢键,使淀粉在糊化的同时产生膨化效应,使物料产生多孔网状结构,有利于淀粉酶或普鲁兰酶的渗入酶解作用,冷却阶段相邻直链淀粉间又重新形成氢键形成抗性淀粉结晶。

连喜军^[24]利用微波处理结合高压处理研究微波对马铃薯回生抗性淀粉生成的作用,认为微波处理功率、处理时间和高压温度对马铃薯回生抗性淀粉产率有明显影响。微波功率低于 400W 时,随着微波功率的增大,抗性淀粉产率增加;当微波功率超过 400W 时,产率下降,主要原因是在微波功率低于 400W 时,淀粉分子吸收能量,增加分子间结晶形成,超过此功率,微波处理会导致淀粉分子降解,影响抗性淀粉形成。微波处理时间也有类似结果。高压温度低于 120℃时,随温度升高,抗性淀粉得率提高,高于此温度,抗性淀粉得率下降。最后得到微波处理条件下的最佳制备工艺为:料水比 10g/100mL、pH 值 6.0、 α -淀粉酶 0.6mL/100mL、95℃条件下酶解 0.5h、微波处理功率 400W、微波处理时间 4min、高压温度 120℃、高压处理时间 40min、4℃冷藏 24h,此条件下抗性淀粉得率可达 9.03%。

杨光^[25]利用微波处理工艺制备玉米抗性淀粉,发现适当的降解有利于抗性淀粉的形成,过度降解则不利于抗性淀粉的形成。其次,处理水分对抗性淀粉形成影响显著,水分过少,粘度大,直链淀粉难以游离出来;水分过高,直链淀粉聚合度小,难以形成双螺旋,抗性淀粉产率下降。

微波处理的特点是加热速率快、加热均匀性好、易于瞬时控制、选择性吸收及加热效率高、工艺安全,在食品工业中有较好的利用前景。

5 超声波处理法

超声波是指频率高于 20000Hz 声波,当超声波在介质中传播时,由于超声波与介质相互作用,使介质发生物理和化学变化,主要包括以下 4 种效应:机械效应、空化效应、热效应、化学效应,在液体中进行超声波处理技术主要利用其空化作用。高强度超声波可引发聚合物降解,这主要是由于超声波空化效应产生高温高压环境导致碳链断裂,与其它降解法相比,超声波处理所得降解物分子量集中,纯度高。在抗性淀粉制备过程中应用超声波,一方面可利用其空化效应降解淀粉,同时还可促进酶解速率,提高抗性淀

粉制备效率。目前这一技术仍处于理论研究阶段,尚未在工业中实际应用^[26]。

6 展望

自上世纪80年代开始,美国、澳大利亚等国陆续开发出Novelose、Crystalean、Ricemic、Hi-Maize、Fiberstar等抗性淀粉产品,其中Novelose 260、Hi-Maize及Fiberstar80等产品的抗性淀粉含量高达60~90%。我国目前抗性淀粉产业技术尚处于研发阶段,尚无成熟的抗性淀粉产品问世。与发达国家相比,我国自主研发的抗性淀粉生产工艺的主要问题是生产成本低、抗性淀粉得率偏低,在生产工艺组合参数、淀粉脱支技术、抗性淀粉分离技术等关键技术方面与美、澳发达国家相比有明显差距,难以生产出具有竞争力的抗性淀粉产品。

尽管如此,由于近年来我国加大了对抗性淀粉制备工艺的研究力度和技术引进,部分抗性淀粉优化工艺已接近发达国家水平,预计未来3~5年内具有我国自主知识产权的抗性淀粉产品将会问世。

参考文献:

- [1] Englyst H N, Anderson V, Cummings J H. J Sci Food Agric, 1983, 34(12): 1434~1440.
- [2] EU REST A. European flair-concerted action on resistant starch. Newsletter IV, September, 1993. Human nutrition department, Wageningen Agriculture University, Wageningen, The Netherlands, P. 2.
- [3] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Eur J Clin Nutr, 1992, 46(suppl): S33~50.
- [4] Brown I L, McNaught K J, Moloney E. Food Aust, 1995, 47: 272~275.
- [5] Krezowski P A, Nuttall F Q, Gannon M C, Billington C J, Parker S. Diabetes Care, 1987, 10(2): 205~212.
- [6] De Deckere E A M, Kloots W J, van Amelsvoort J M M. Brit J Nutr, 1995, 73: 287~298.
- [7] Howe J C, Rumpel W V, Behall K M. J Nutr, 1996, 126: 2120~2129.
- [8] Higgins J A. J AOAC Int, 2004, 87(3): 761~768.
- [9] Macquart-Moulin G, Riboli E, Corré J, Charnay B, Berthezene P, Day N. Int J Cancer J, 1986, 38: 183~191.
- [10] Cassidy A, Bingham S A, Cummings J H. Brit J Cancer, 1994, 69: 937~942.
- [11] Bingham S, Day N, Luben R, Ferrani P, Slimani N, Norat T, Clavel-Chapelon F, Kesse E, Nieters A, Boeing H. Lancet, 2003, 361(3): 1496~1501.
- [12] 赵凯, 张守文, 方桂珍, 杨春华. 食品科学, 2005, 27(10): 118~121.
- [13] 聂凌鸿. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 314~315.
- [14] 李新华, 崔静涛, 钟彦, 张黎斌. 食品科学, 2008, 29(6): 186~189.
- [15] 秦阳, 金毅, 秦礼康. 贵州农业科学, 2009, 37(10): 184~188.
- [16] 蹇华丽, 高群玉, 梁世中. 食品与发酵工业, 2002, 28(5): 6~9.
- [17] 朱旻鹏, 李新华, 刘爱华. 粮食与饲料工业, 2005, (6): 28~29.
- [18] 李翠莲, 曾晓楠, 方北曙. 安徽农业科学, 2008, 36(21): 8874~8875.
- [19] 刘亚伟, 张杰. 食品科学, 2003, 24: 41~45.
- [20] 李俊伟, 唐书泽, 张志森, 汪勇. 食品科学, 2008, 29(12): 381~384.
- [21] 奚可畏, 申德超. 东北农业大学学报, 2008, 39(9): 100~103.
- [22] 王志华, 申德超, 王国庆, 刘尼亚. 东北农业大学学报, 2008, 39(10): 103~107.
- [23] 李杨, 申德超, 刘尼亚. 东北农业大学学报, 2008, 39(8): 118~121.
- [24] 连喜军, 罗庆丰, 沈水芳, 田锋, 贾烨. 农产品加工学刊, 2009, 187(10): 97~98, 118.
- [25] 杨光, 杨波, 丁霄霖. 食品科学, 2008, 29(10): 118~120.
- [26] 张建华, 肖永霞, 邵秀芝. 食品与油脂, 2009, (2): 3~5.

Research Progress in Resistant Starch Producing Technology in China

BIE Tong-yu¹, XU Jia-sheng, BIE Tong-de²

(1. Huaiyin Advanced Vocational & Technical School of Health, Huai'an 223300, China;

2. National Wheat Improvement Subcenter, Yangzhou Academy of Agricultural Sciences, Yangzhou 225007, China)

Abstract: Resistant starch (RS) refers to the portion of starch and starch products that resist digestion as they pass through the gastrointestinal tract. RS appears to confer considerable efficacy to prevent type II diabetes, adiposity, cardiovascular or cerebrovascular diseases, and colorectal cancer. It has been a new focus in food chemistry research area. In recent years, comprehensive research has been conducted on RS producing technology in China and much progress has been made. In this paper, we reviewed the principles of RS producing technology as well as its latest research progress in China, and also gave a prospect of the application of RS in food chemistry industry, in order to provide helpful information for RS technology improvement.

Key words: Resistant starch; Producing technology; Research progress