

酶解-挤出复合工艺对高直链淀粉材料制备和性质的影响

刘鹏, 周福金, 刘晓彤, 陈颖超

(广州大学化学化工学院, 广东广州 510006)

摘要: 以高直链淀粉为原料制备的淀粉基材料力学性质优良。但其熔融流变性差, 挤出加工能耗高。本论文采用酶解-挤出复合工艺, 考察了耐高温 α 淀粉酶对挤出环境的耐受性, 以及酶加入量、挤出时间等参数对材料制备和性质的影响。结果表明, 耐高温 α 淀粉酶在密炼机的挤出环境中依然有酶活力, 能够促进淀粉颗粒的结构相变, 从而降低单位机械能耗, 缩短加工时间。具体而言, 在 0.25% 的酶加入量下 (淀粉干基重量), G50 淀粉挤出加工的单位能耗下降了 21%。但酶解也会造成分子链的降解, 削弱材料性质。与空白材料相比, 经酶解-挤出工艺的淀粉基材料, 其拉伸强度降低了 33%, 断裂伸长率减少了 83%。另一方面, 耐高温 α 淀粉酶对 G80 淀粉挤出加工的影响不显著。上述结果表明, 可以利用酶解-挤出复合工艺降低生产能耗, 缩短加工时间, 且酶解会提高淀粉的活性位点和反应效率, 有利于淀粉的反应挤出。

关键词: 淀粉基材料; 高直链淀粉; 酶解-挤出复合工艺; 单位机械能耗; 力学性质

文章编号: 1673-9078(2018)05-143-147

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.05.021

Effects of Enzyme-Extrusion Composite Technology on the Preparation and Properties of High Amylose Starch-based Materials

LIU Peng, ZHOU Fu-jin, LIU Xiao-tong, CHEN Ying-chao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The materials prepared by high amylose starch have good properties and applications. But the melt viscosity of high amylose starch is poor and extrusion processing energy consumption is high. In this paper, the tolerance of enzyme in extrusion environment and the effects of the addition and the extrusion time on the mechanical energy and the mechanical properties of materials were investigated used the enzyme-extrusion composite technology. The results showed that the thermostable α -amylase could maintain enzyme activity in the extrusion environment under high temperature, high pressure, and high shearing force. Besides, they could improve the phase transition of high amylose granules, promote the extrusion processing, and then reduce the extrusion time and decrease the mechanical energy. Specifically, the specific mechanical energy of G50 high amylose starch could decrease by 21 %, and the tensile strength and elongation of materials were also reduced by 33 % and 83%, respectively when the addition of enzyme was only 0.25 % of starch (dry weight).. On the other hand, the thermostable α -amylase had no significant effect on the extrusion of G80 high amylose starch. These results illustrated that the synergistic effects of enzyme-extrusion composite technology could conserve the extrusion processing energy of high amylose starch and reduce extrusion time. Moreover, enzymatic hydrolysis could increase the active site and reaction efficiency of starch, which was beneficial to the starch reaction extrusion.

Key words: starch-based materials; high amylose starch; enzyme-extrusion composite technology; specific mechanical energy; mechanical properties

高直链淀粉是淀粉颗粒中直链淀粉含量高于 50% 的淀粉品种。由于直链淀粉的分子链长, 分支点

收稿日期: 2018-01-08

基金项目: 国家自然科学基金课题 (21106023); 广州市科技计划项目珠江科技新星专项 (201610010019); 广州市属高校科技计划项目 (1201410965); 广州大学大学生创新训练项目

作者简介: 刘鹏 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 淀粉功能材料

少, 彼此间可以形成复杂的缠绕, 分子间作用力强, 因此利用挤出工艺使其颗粒破碎、结构相变、并进行分子重组后所制备的高直链淀粉基材料具有良好的机械性能^[1-3], 已经应用于食品包装领域^[4-6]。

但高直链淀粉的颗粒结构致密, 相变困难, 熔融流变性差, 挤出加工能耗高^[7]。普通玉米淀粉 (水分含量 20%) 的熔融流变性与低密度聚乙烯 (熔融指数

为 1.8 g/10 min) 在 160 °C 时的熔融流变性相似^[8]; 而高直链玉米淀粉(直链淀粉含量 80%) 熔融黏度却是普通玉米淀粉的 2 倍^[9]。其次, 随着玉米淀粉中直链淀粉含量从 0% 增加到 80%, 密炼机中喂料峰与相变峰的时间差延长了 1 倍(相变时间长), 转子的峰值扭矩增大了 1 倍^[10]; 挤出机中的单位机械能耗(specific mechanical energy, SME)提高了 1 倍^[11], 螺杆扭矩和机头压力都增大了 0.5 倍^[12]。此外, 前人的研究还表明, 高直链淀粉的熔融黏度高, 使得诸如吹膜成型、吹塑成型等传统的塑料成型工艺, 无法用于重组淀粉基材料的生产^[13]。

为了促进高直链淀粉的相变, 降低熔融黏度, 改善挤出加工条件, 前人采用的方法主要有两种: 改变加工的工艺参数(如增塑剂的种类、添加量和加工温度等)^[14,15]和对淀粉原理进行预改性(改性为羟丙基淀粉)^[11]。但前者受到加工条件和产品性质的限制, 对其熔融流变性的改善程度有限。后者改性工艺本身也是一个复杂繁琐的工艺, 需要将淀粉颗粒破坏才能实现改性, 生产成本低。

另一方面, 前人也开展过酶解-挤出复合作用对淀粉流变性和产物性质影响的研究。例如葡萄牙的 Oliveira 等^[16,17]人系统研究了复合挤出参数对大米淀粉流变性的影响, 推导出了流变学的幂律方程, 发现加入 0.1% 的淀粉酶后, 能显著降低熔融黏度, 并提高产物的酶解度, 使产物的葡萄糖当量提高三倍。我国东北农业大学的申德超教授等人将挤出和酶解复合在一起, 有效提高了产物的水解程度, 从而简化了葡萄糖浆、啤酒等后续产品的生产工艺, 申请了一系列专利^[18,19]。但他们的研究对象是普通淀粉, 研究目的是为了提产物的水解程度, 因此他们的挤出加工温度不高(不超过 110 °C), 没有探讨高温、高压、高剪切力对淀粉酶活力的影响。

针对上述问题, 本论文探索利用酶解-挤出复合工艺来改善高直链淀粉的挤出加工性能, 主要考察了酶添加量、挤出时间对单位机械能耗和材料力学性能的影响。

1 材料与方 法

1.1 原 料

1.1.1 实验材料

G50 玉米淀粉和 G80 玉米淀粉(直链淀粉分子含量分别为 50% 和 80%), 购自美国国民淀粉化学公司; 耐高温 α -淀粉酶(酶解最适温度为 98 °C), 购自 Novozymes 公司; 其他化学试剂均为分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

Rheocord Polylab RC 500P 型密炼机, 美国 ThermoFisher 公司; Instron 5566 型万能材料测试机, 英斯特朗实验设备贸易有限公司。

1.2 试 验 方 法

1.2.1 不同温度下耐高温 α -淀粉酶酶解效率的测定方法

按 1% 的添加量将耐高温 α -淀粉酶加入到 2% 的淀粉乳浊液中。然后将溶液升温至不同的温度, 酶解 10 min 后离心, 取上清液定容, 利用 DNS 法测定其中的葡萄糖含量(3,5-二硝基水杨酸能够与还原糖反应生成棕色物质), 根据公式(1)计算酶解效率。每个实验均平行重复三次, 结果计算平均值和标准偏差。

$$E = \frac{m_1 \times \left(\frac{100}{V} \right)}{m_2 \times 1000 \times (1 - M)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, E 是酶解效率, 单位%; m_1 为反应液中葡萄糖的含量, 单位 mg; V 为反应液的用量, 单位 mL; m_2 为高直链淀粉的量, 单位 g; M 为高直链淀粉的水分含量, 经测量为 14%。

1.2.2 高直链淀粉基材料制备方法

将淀粉的水分含量调节至 31%, 混合均匀后, 利用密炼机对淀粉颗粒进行剪切、破碎、结构重组, 然后再利用热压成型机将重组后的淀粉压制成片材。根据前人对密炼机挤出参数对淀粉相变程度影响的测定结果, 将参数设定为转子转速为 60 r/min, 初始温度为 60 °C^[10]。热压成型机的温度设定为 115 °C, 锁模压力为 10 MPa, 锁模时间 2 min^[13]。每个样品重复制备三次, 记录作用时间与转子扭矩、作用时间与温度的关系曲线。

1.2.3 高直链淀粉挤出加工时单位机械能耗的计算方法

根据文献^[20], 用密炼机对高直链淀粉进行挤出加工时, 产品单位机械能耗跟作用时间与转子扭矩的乘积成正比。因此本论文利用软件 MDI JADE 6.0, 对作用时间与转子扭矩的曲线进行积分, 用曲线所包裹的面积来表征单位机械能耗(Specific mechanical energy, SME)的大小。由于每个样品重复制备了三次, 因此对三条曲线分别积分, 然后计算平均值和标准偏差。

1.2.4 高直链淀粉基材料力学性质的测定方法

按照国标 GB/T 528-2009 规定的尺寸裁成哑铃型样条。测试时拉伸速度设置为 5 mm/min。对于同一组试样, 数量不少于五个, 计算平均值和标准偏差。

1.2.5 数据统计分析

所有的实验结果(淀粉酶酶解效率、单位机械能

和力学性质)均导入 Excel 软件计算平均值和标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 温度对耐高温 α -淀粉酶酶解效率的影响

虽然耐高温 α -淀粉酶的最适温度是 98 °C,但其产生酶活力的起始温度尚不清楚,而此参数对后续挤出参数的设定至关重要,因此需要首先考察酶的活性温度范围。分别向两种淀粉乳浊液中加入少量酶,测定不同温度下的酶解效率(见图 1)。

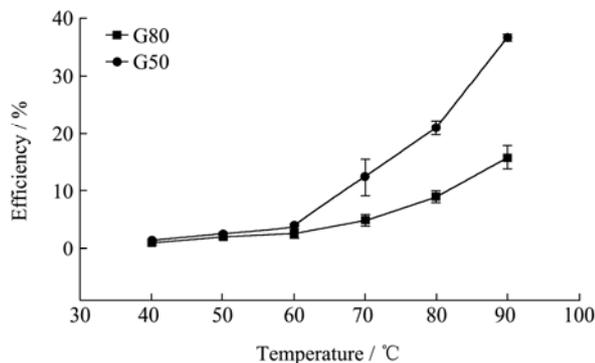


图 1 不同温度下耐高温 α -淀粉酶的酶解效率曲线

Fig.1 The enzymolysis efficiency curve of thermostable α -amylase under different temperature

根据图 1, 60 °C 以下, 酶对两种淀粉的酶解率均低于 5%, 酶活性很低; 而 70 °C 以上, 酶活性才逐渐显现。由此, 在 70 °C 时, 淀粉酶就已经显现其酶活性了。其次, 淀粉酶对 G50 的酶解效率显著高于 G80。此结果与前人的结果一致^[5], 即 G80 淀粉中直链淀粉含量更高, 由直链淀粉构成的颗粒外壳更厚更致密, 因此对淀粉酶水解作用的抗性就越强, 酶解效率就越低。

2.2 淀粉酶对挤出加工的影响

前人^[10]考察了密炼机挤出参数对淀粉颗粒相变程度的影响。本论文在其基础上考察了酶添加量对挤出加工的影响(见图 2 和图 3)。

在图 2 的扭矩曲线上, 起始处有一个峰, 为喂料峰; 后随着淀粉的分子重组和剪切稀化, 扭矩曲线随时间的延长逐渐降低。与此对应, 在温度曲线上, 起始处的波谷为样品加入所致, 随着剪切时间的延长, 由于转子与物料、以及物料之间的摩擦, 温度逐渐上升。这些都与前人的结果相一致。

根据图 1, 只有当温度超过 70 °C, 淀粉酶才有显著的酶解效果。由此, 样品的扭矩曲线在 70 °C 之前没有显著区别, 所有喂料峰均重叠在一起。而温度

升高后, 随着酶加入量的不同, 曲线的差异越来越显著。当酶添加量从 0% 升高到 1% 时, 挤出作用结束时(6 min), G50 和 G80 高直链淀粉的扭矩值分别降低了 65% 和 51%。转子扭矩的降低, 主要是因为酶解后的小分子多糖, 在淀粉大分子间充当润滑剂, 增加了大分子的运动性, 改善了熔融流变性。

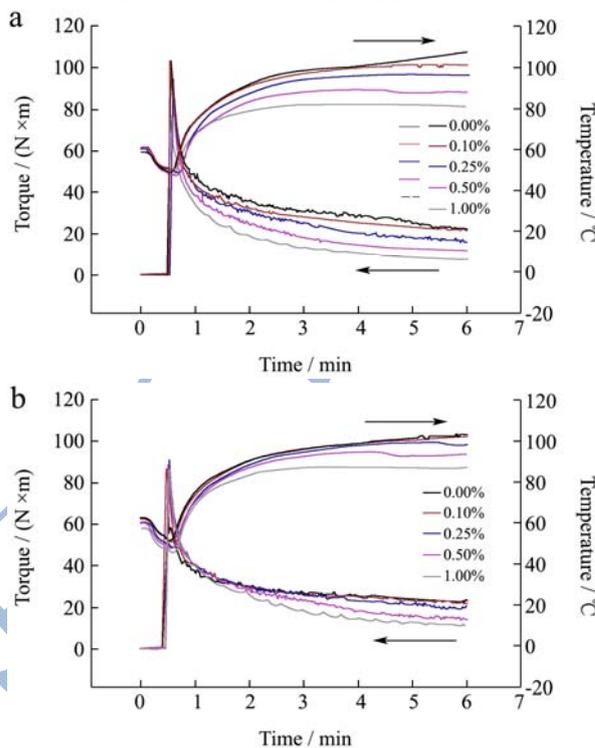


图 2 淀粉酶添加量对挤出加工时扭矩和温度的影响

Fig.2 The effect of enzyme addition on the torque and temperature during extrusion processing

注: a 为 G50 淀粉; b 为 G80 淀粉

图 3 是根据图 2 计算出的酶添加量对高直链淀粉挤出加工能耗的影响结果。图 3(a)可以看出, 随着酶添加量的增大, 单位机械能耗均降低。具体而言, 对于 G50 淀粉, 当酶添加量从 0% 升高到 0.25% 时, 单位机械能耗下降了 21%; 而酶添加量从 0.5% 升高到 1% 时, 机械能耗几乎不变, 表明此时酶加入量已经饱和。对于 G80 淀粉, 当酶添加量低于 0.5% 时, 对于其机械能耗的影响很弱; 即使酶添加量增加到 1%, 单位机械能耗也仅降低了 23%。这与图 1 的结果相一致, 耐高温 α -淀粉酶对 G50 的酶解效率显著高于 G80。

由图 3(b)可以看出, 不管是 G50 淀粉还是 G80 淀粉, 当挤出作用时间为 4 min, 与空白样品(酶加入量为 0%)相比, 酶对单位机械能耗的影响较小(G50 样品的降幅仅为 15%, G80 没有减少)。但当作用时间延长至 6 min, 酶能使样品单位机械能耗显著降低(G50 样品的降幅增大为 21%, G80 的降幅为 4%)。这表明, 淀粉酶在密炼机高压高剪切力环境中作用 4

min 后, 仍然具有活性, 可以继续降解淀粉分子, 进一步降低能耗。

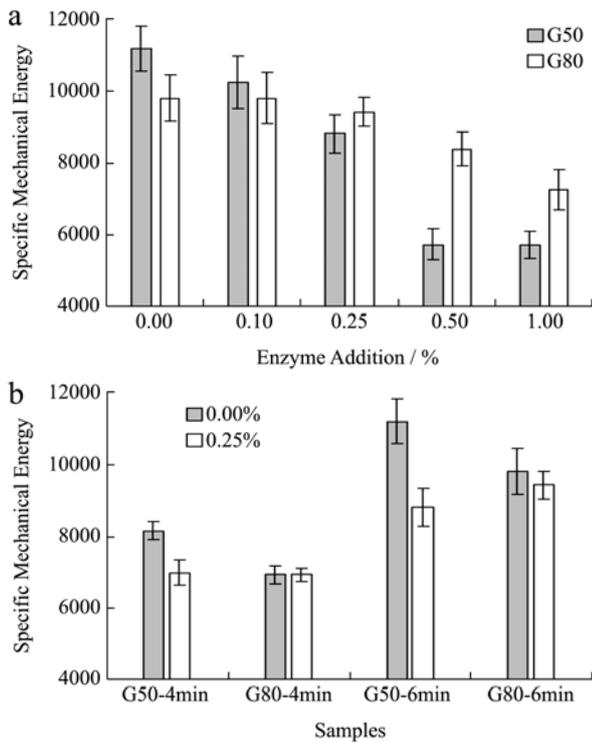


图3 加入淀粉酶后对单位机械能耗的影响

Fig.3 The effect of enzyme on the specific mechanical energy

2.3 淀粉酶对材料力学性质的影响

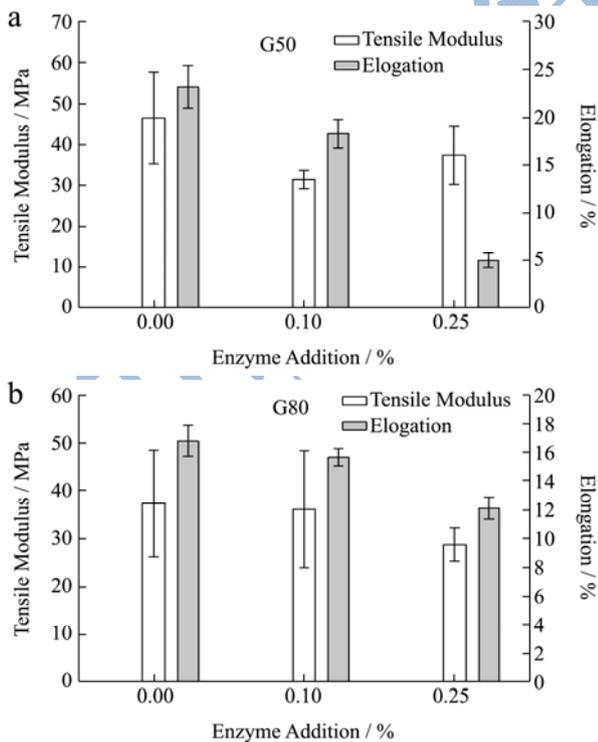


图4 淀粉酶加入量对材料力学性质的影响

Fig.4 The effect of enzyme on the mechanical properties of materials

淀粉基材料的分子量直接影响其力学性质。两种材料力学性质的测定结果见图4所示。受到材料制备时完整性的影响, 当酶添加量过大时, 很难形成完整的材料, 无法测定力学性质, 因此只选取了酶添加量为0%、0.1%、0.25%的样品。

由图4看出, 对于空白样品, G50 淀粉基材料的拉伸强度为 46 ± 11 MPa, 断裂伸长率为 $23 \pm 2\%$; G80 淀粉基材料的拉伸强度为 37 ± 11 MPa, 断裂伸长率为 $16 \pm 1\%$ 。此结果与前人利用热压成型工艺得到的片材的数据相差不大^[21,22], 且显著优于前人利用挤出机制备的薄膜的力学性质^[12]。

图4中, 随着酶加入量的增大, 两种材料的拉伸强度和断裂伸长率均降低。这是因为酶降解了淀粉分子链, 使其成为了较短的分子链片段, 分子链的纠缠作用也随之减弱。具体而言, 当酶加入量为0.25%时, G50 淀粉基材料的拉伸强度由 46 ± 11 MPa 降至 31 ± 6 MPa, 降幅33%, 而断裂伸长率由 $23 \pm 2\%$ 降至 $4 \pm 1\%$, 降幅83%; G80 淀粉基材料的拉伸强度由 37 ± 11 MPa 降至 17 ± 7 MPa, 降幅54%, 而断裂伸长率由 $16 \pm 1\%$ 降至 $5 \pm 1\%$, 降幅69%。由此, 酶解对材料断裂伸长率的影响更加显著。

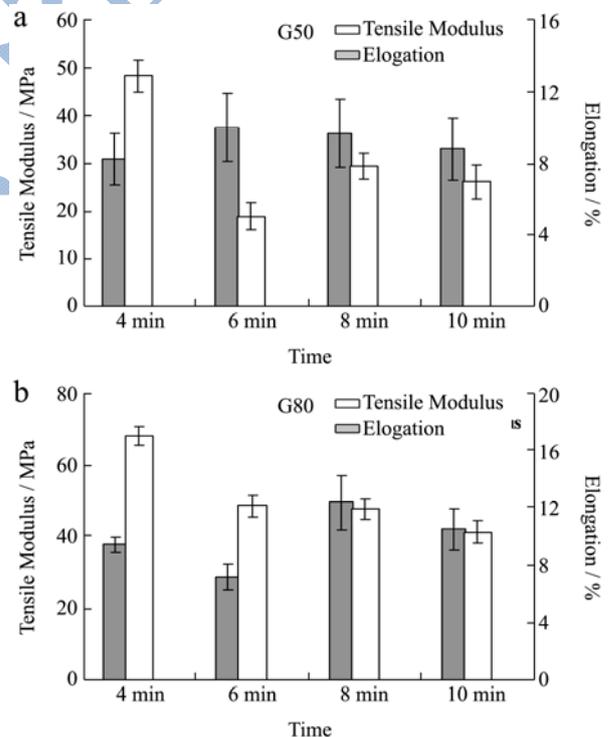


图5 淀粉酶作用时间对材料力学性质的影响

Fig.5 The effect of hydrolysis time on the mechanical properties of materials

图5中, 随着挤出作用时间的延长, 材料的拉伸强度没有显著变化, 但断裂伸长率均显著降低。这主要是由于淀粉酶未失活, 因此挤出加工时间长会造成

淀粉链的过度降解,从而削弱材料性质。另一方面,前人在考察密炼机挤出参数对淀粉相变影响时发现,当挤出时间超过 6 min 时,淀粉才会彻底相变。而图 5 中,材料在挤出 4 min 时,断裂伸长率最高,表明此时淀粉的相变已经进行的很充分,分子链间的缠绕和相互作用强。由此,酶可以促进淀粉相变的进行,缩短挤出加工时间。

3 结论

3.1 本论文考察了酶解-挤出复合工艺中淀粉酶添加量对材料制备和力学性质的影响,发现耐高温 α -淀粉酶不会在密炼机高温、高压、高剪切力的密闭挤出环境中失活,可以促进淀粉颗粒的破碎,降低相变难度,改善高直链淀粉的熔融挤出加工性能,降低单位机械能耗,缩短挤出加工时间。酶解-挤出复合效应对 G50 淀粉加工的影响更为显著,在 0.25% 的酶加入量下,能够使其单位机械能耗下降了 21%;但当酶加入量超过 0.5% 时,单位机械能耗基本不变,表明酶加入量基本饱和。另一方面,酶解也会降解淀粉分子链,使得材料的力学性质下降,尤其是断裂伸长率降低更为显著。在 0.25% 的酶加入量下, G50 淀粉基材料的拉伸强度降幅为 33%,断裂伸长率降幅为 83%。此外,酶解-挤出复合效应对于 G80 淀粉挤出加工的影响相对较弱。

3.2 上述结果表明,当对淀粉基材料力学性质要求不高时,可以利用酶解-挤出复合工艺改善挤出加工条件,降低生产能耗。此外,对于淀粉的反应挤出改性,前人发现淀粉在挤出环境中反应活性低^[23]。对此也可以利用酶解-挤出复合工艺,提高淀粉的活性位点和反应效率。这些研究将在后续试验中逐步开展。

参考文献

- [1] Liu H, Xie F, Yu L, et al. Thermal processing of starch-based polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(12): 1348-1368
- [2] Yu L, Christie G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(1): 111-116
- [3] Xie F, Halley P J, Averous L. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37: 595-623
- [4] Xie F, Pollet E, Halley P J, et al. Starch-based nano-biocomposites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(10-11): 1590-1628
- [5] Yang J, Xie F, Wen W, et al. Understanding the structural features of high-amylose maize starch through hydrothermal treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 84: 268-274
- [6] 陈琼,邱礼平,马细兰.高直链玉米淀粉-壳聚糖复合膜透气透水性能研究[J].*现代食品科技*,2011,27(8):891-895
CHEN Qiong, QIU Li-ping, MA Xi-lan. Gas transmission and water vapor transmission properties of high-amylose corn starch/chitosan edible film [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2011, 27(8): 891-895
- [7] Liu X, Xiao X, Liu P, et al. Shear degradation of corn starches with different amylose contents [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 199-205
- [8] Willett J L, Jasberg B K, Swanson C L. Rheology of thermoplastic starch: effects of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1995, 35(2): 202-210
- [9] Xie F, Yu L, Su B, et al. Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios [J]. *Journal of Cereal Science*, 2009, 49: 371-377
- [10] Wang J, Yu L, Xie F, et al. Rheological properties and phase transition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios under shear stress [J]. *Starch/Stärke*, 2010, 62(12): 667-675
- [11] Chaudhary A L, Miler M, Torley P J, et al. Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from maize [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(4): 907-913
- [12] Li M, Liu P, Zou W, et al. Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents [J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 106: 95-101
- [13] Thunwall M, Kuthanova V, Boldizar A, et al. Film blowing of thermoplastic starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71(4): 583-590
- [14] Wang N, Jiugao Y, Xiaofei M, et al. An investigation of the physical properties of extruded glycerol- and formamide-plasticized cornstarch [J]. *Journal of Thermoplastic Composite*, 2009, 22(3): 273-291
- [15] 唐峰,郭斌,薛岚,等.增塑剂在热塑性淀粉中的应用研究进展[J].*塑料工业*,2012,40(7):1-4
TANG Hao, GUO Bin, XUE Lan, et al. Research progress of application of the plasticizer in thermoplastic starch [J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(7): 1-4
- [16] Tomas R L, Oliveira J C, McCarthy K L. Influence of operating conditions on the extent of enzymatic conversion of

- rice starch in wet extrusion [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 1997, 30(1): 50-55
- [17] Tomas R L, Oliveira J C, McCarthy K L. Rheological modelling of enzymatic extrusion of rice starch [J]. *Journal of Food Engineering*, 1997, 32(2): 167-177
- [18] 陈善峰.低温挤压加酶大米作啤酒辅料的试验研究[D].保定:河北农业大学,2012
CHEN Shan-feng. The experimental study on rice added with enzymes extruded at low temperature used as beer adjunct [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2012
- [19] 马成业.低温挤压添加淀粉酶的脱胚玉米生产糖浆的糖化试验研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2010
MA Cheng-ye. Saccharification experiment study on degermed corn added with amylase extruded at low temperature for production syrup [D]. Harbin: Northwest Agricultural University, 2010
- [20] 张波.双螺杆挤压机螺杆作用表征研究[D].北京:中国农业科学院,2010
ZHANG Bo. Characterization study on screw function of twin screw extruder [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Science, 2010
- [21] Zhang B, Xie F, Zhang T, et al. Different characteristic effects of ageing on starch-based films plasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and by glycerol [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 146: 67-79
- [22] Xie F, Flanagan B M, Li M, et al. Characteristics of starch-based films plasticised by glycerol and by the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate: a comparative study [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 841-848
- [23] Xie F W, Yu L, Liu H S, et al. Starch modification using reactive extrusion [J]. *Starch-Starke*, 2006, 58(3-4): 131-139