

# 淀粉糊精制备 及淀粉酶生产

孙俊良 著



科学出版社

# 淀粉糊精制备及淀粉酶生产

孙俊良 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书系统地阐述了淀粉糊精的制备工艺及其诱导产 $\alpha$ -淀粉酶的研究,具体包括酶法制备不同DE值糊精的工艺研究、超声波辅助酶解淀粉制备糊精的工艺研究、酶解法制备糊精的性质分析、*B. subtilis* ZJF-1A5产 $\alpha$ -淀粉酶发酵工艺参数优化、*B. subtilis* ZJF-1A5分泌的 $\alpha$ -淀粉酶酶学性质研究、糊精介导*B. subtilis* ZJF-1A5 $\alpha$ -淀粉酶活性升高机制等内容。从理论和实践两方面为解决淀粉糊精的制备工艺及其诱导产 $\alpha$ -淀粉酶技术提供了一种新的思路。

作为一部酶制剂领域的学术论著,本书适合于从事食品生物技术、酶制剂加工技术的科研人员、行政管理及酶制剂企业管理人员阅读,也可作为生物技术专业的高校教师、本专科学生及硕博研究生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

淀粉糊精制备及淀粉酶生产/孙俊良著. —北京:科学出版社,2014.12

ISBN 978-7-03-042519-5

I. ①淀… II. ①孙… III. ①淀粉-糊精-化工生产 ②淀粉酶-化工生产 IV. ①TS234 ②TQ925

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第268454号

责任编辑:贾超 高璐佳/责任校对:鲁素

责任印制:徐晓晨/封面设计:铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

北京科印技术咨询服务公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014年12月第一版 开本:B5(720×1000)

2014年12月第一次印刷 印张:8.625

字数:160 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

$\alpha$ -淀粉酶是一种重要的工业用酶，广泛应用于食品、纺织和造纸等行业。本课题采用酶法制备不同 DE 值糊精，研究了酶法生产糊精的工艺，并以不同 DE 值糊精作为碳源，研究了枯草芽孢杆菌的产酶特性，用二次回归旋转设计优化发酵培养基和培养条件，研究了  $\alpha$ -淀粉酶的酶学性质，确定了深层发酵工艺和发酵动力学模型，并进行了中试放大研究。最后探讨了不同 DE 值糊精中有效成分诱导枯草芽孢杆菌的产酶机制。本著作的出版对优化酶制剂生产工艺水平，提高产酶数量和质量具有重要的意义。

本著作大部分试验是在导师李新华教授（沈阳农业大学）指导下完成的。在试验过程中得到了郑州福源生物科技有限公司领导和员工的大力支持与热心帮助，得到了国家自然科学基金（31171641）“麦芽糊精介导枯草芽孢杆菌 ZJF-1A5 高产中温  $\alpha$ -淀粉酶机制研究”项目和河南省重点科技攻关计划项目（102102210192）“不同聚合度糊精对  $\alpha$ -淀粉酶产率及活力的影响”资助。同时得到科学出版社贾超编辑的大力帮助和支持，在此一并表示衷心的感谢。

本著作在编写的过程中吸纳了相关书籍之所长，并结合科研实践与经验，内容全面具体，条理清楚，应用性强。由于编者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。



2014年6月

# 目 录

第 1 章 绪言	1
1.1 糊精	1
1.2 $\alpha$ -淀粉酶	10
1.3 细菌性 $\alpha$ -淀粉酶的研究进展	16
1.4 主要内容	23
第 2 章 酶法制备不同 DE 值糊精的工艺研究	26
2.1 研究方法概述	27
2.2 单酶法反应条件	29
2.3 双酶法制备不同 DE 值糊精的工艺研究	31
2.4 双酶法正交试验结果与分析	35
2.5 讨论	37
2.6 小结	37
第 3 章 超声波辅助酶解淀粉制备糊精的工艺研究	39
3.1 研究方法概述	40
3.2 超声波辅助酶解制备糊精的工艺研究	43
3.3 超声波对淀粉糊化性质的影响	47
3.4 淀粉-碘复合物吸收光谱分析	52
3.5 差示扫描量热分析 (DSC)	53
3.6 电镜分析	54
3.7 超声波处理对糊精组成分布及分支化度的影响	56
3.8 讨论	58
3.9 小结	61

第 4 章 酶解法制备糊精的性质分析	62
4.1 研究方法概述	62
4.2 糊精电镜观察	66
4.3 粒度分布	67
4.4 晶体结构	68
4.5 一般分子特性	69
4.6 多糖分布及分支化度	70
4.7 不同 DE 值糊精相对分子质量分布	72
4.8 不同 DE 值糊精低聚糖组分测定	77
4.9 不同 DE 值糊精的表现黏度	82
4.10 热重 (TG) 分析	82
4.11 相对透光率	83
4.12 讨论	84
4.13 小结	85
第 5 章 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶发酵工艺参数优化	87
5.1 研究方法概述	87
5.2 接种量对产酶的影响	90
5.3 不同聚合度糊精对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	90
5.4 摇床培养发酵工艺参数优化	92
5.5 最佳工艺参数下 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 生长、产酶特性研究	98
5.6 5L 全自动发酵罐中试验验证试验	100
5.7 不同碳源对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	100
5.8 接种量对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	101
5.9 碳源 DE 值对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	101
5.10 培养温度对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	102
5.11 培养 pH 对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	102
5.12 溶氧对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产 $\alpha$ -淀粉酶的影响	102

5.13 小结	103
第 6 章 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 分泌的 $\alpha$ -淀粉酶酶学性质研究	104
6.1 研究方法概述	104
6.2 不同硫酸铵饱和度获得的 $\alpha$ -淀粉酶提取液活性分析	107
6.3 $\alpha$ -淀粉酶粗提液通过 DEAE-52 的离子交换色谱	108
6.4 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 分泌的 $\alpha$ -淀粉酶的最适反应温度	108
6.5 反应 pH 对菌株 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 分泌的 $\alpha$ -淀粉酶活性的影响	109
6.6 不同金属离子对菌株 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 分泌的 $\alpha$ -淀粉酶活性的影响	110
6.7 讨论	111
6.8 小结	112
第 7 章 糊精介导 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 $\alpha$ -淀粉酶活性升高机制	113
7.1 研究方法概述	113
7.2 不同碳源培养对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 生长量的影响	115
7.3 不同碳源培养对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 分泌可溶性蛋白含量的影响	116
7.4 不同碳源培养对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产蛋白酶活性和淀粉酶活性的影响	117
7.5 不同碳源培养对 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 产生的同工酶谱影响	118
7.6 SDS-PAGE 变性胶复性技术确定糊精导致 <i>B. subtilis</i> ZJF-1A5 $\alpha$ -淀粉酶产生量升高 (排除对变构效应的依赖)	118
7.7 诱导效应与生长平衡假设的提出与检验	119
7.8 糊精中具有诱导活性组分的确定	119
7.9 讨论	120
7.10 小结	121
主要参考文献	123

# 第 1 章 绪 言

## 1.1 糊 精

### 1.1.1 糊精的定义及反应机制

#### 1.1.1.1 糊精的定义

糊精是淀粉通过酸或特异性酶处理时水解产生的一大类主要由 D-葡萄糖, 麦芽糖, 麦芽二糖、三糖等一系列低聚糖和多糖组成的降解产物。由于降解过程中还原端基的增加, 其降解程度可以用 DE 值 (dextrose equivalency, 也称为葡萄糖当量) 表示, 即体系中还原糖占总固形物的百分含量。较高的 DE 值反映了淀粉水解程度较高和产物的分子质量较小, 换言之, DE 值与糊精分子质量大小呈负相关, 因此, 高 DE 值的降解产物比低 DE 值的降解产物水解程度大, DE 值还可定义为“ $100/DP_{\text{avg}}$ ”,  $DP_{\text{avg}}$  表示样品的平均聚合度。因此, 原淀粉的 DE 值为 0, 而葡萄糖的 DE 值为 100 (White *et al.*, 2003; Dokic *et al.*, 1998)。用相同的方法水解淀粉可能会得到不同的水解产物, 且不同 DE 值的糊精产物都有不同的性质。而采用不同的方法生产的 DE 值相同或相当的糊精, 其性质也可能有很大的不同, 原因在于水解产物的分子大小分布不同。

工业上生产的糊精品种有热解糊精、环状糊精和麦芽糊精三大类。热解糊精是利用干热法使淀粉降解, 呈高支链结构 (张友松, 1999)。产品有白糊精、黄糊精和英国胶三种, 其水溶性和黏性都较原淀粉低得多。黄糊精是加酸于淀粉中并加热而制得, 温度为  $130\sim 170^{\circ}\text{C}$ , 颜色为黄色 (罗明朗, 1995)。黄糊精溶于冷水, 流动性好。主要用作邮票、壁纸、瓶标签、铸造砂型、煤球、灰泥等的黏合剂, 染料、药品的填充剂, 水泥硬化延缓剂, 感光辅助材料, 以及用于浮游选矿等。



环状糊精是淀粉在专用酶的作用下,通过分子内的酶,由6~12个葡萄糖分子以 $\alpha$ -1,4糖苷键连接而生成的环状低聚糖。已知的产品有:由6个葡萄糖分子组成的 $\alpha$ -环状糊精,由7个葡萄糖分子组成的 $\beta$ -环状糊精,由8个葡萄糖分子组成的 $\gamma$ -环状糊精,以及由9个葡萄糖分子组成的 $\delta$ -环状糊精。食品工业中使用环状糊精,可使产品成分抗氧化、耐光、耐热,保持产品性质稳定;具有凝沉作用;排除苦涩味和异味;防止吸潮和防潮解;改进食品口感和气味等。环状糊精在美国等许多国家应用较为普遍,其中有70%用于食品工业中(刘海燕等,2004)。

麦芽糊精为DE值小于20的淀粉水解产物,DE值一般为5~19。它介于淀粉和淀粉糖之间,是一种没有任何味道的营养性多糖,可以是白色粉末,也可以是浓缩液体。Whelan(1955)将由 $\alpha$ -1,4糖苷键连接而成的低聚糖称为麦芽糊精。1957年,美国玉米工业研究基金会将麦芽糊精定义为玉米淀粉的不完全水解产物。现在公认的麦芽糊精的定义由美国食品和药物管理局(FDA)于1983年提出,已不局限于玉米淀粉的水解产物,属于多糖类型的大分子替代剂,被广泛用于食品、纺织行业。本课题研究的用于发酵生产 $\alpha$ -淀粉酶的不同DE值糊精即属于麦芽糊精的范畴。

#### 1.1.1.2 淀粉降解糊精的反应机制

任何淀粉都可用来制备糊精。热解糊精的制备有两种反应:一是淀粉轻度解聚( $\alpha$ -1,4糖苷键水解);二是重聚。根据反应条件的不同,特别是水分含量的影响,重聚分为复合反应和转糖苷反应两种。转糖苷反应可能产生高度分支结构并且形成新的糖苷键(BeMiller,2000;段春红等,2005)。表1-1是白糊精和黄糊精的反应条件。

表 1-1 白糊精和黄糊精的反应条件

反应条件	白糊精	黄糊精
酸度	高	低
温度/℃	100~120	120~200
溶解度/%	0~70	70~100
反应类型	水解	水解+重聚

糊精化过程：将酸加入淀粉中，混合均匀，在一定的水分含量条件下加热（如禾谷类淀粉 13%的水分，块根、块茎类淀粉 18%的水分），在热和水分综合因素影响下，C—O—C 键断裂，同时淀粉脱水，相应地温度升至 100~120℃，水分含量降低，第二步反应即重聚反应开始。

总体来讲，白糊精是淀粉  $\alpha$ -1, 4 糖苷键断裂后的降解产物，由于分子质量的降低，白糊精在水中具有一定溶解性，白糊精最大溶解度为 50%~70%。由此可见，白糊精和黄糊精的绝对界限是不明显的，只能规定一个中间范围（区域）加以区别。

黄糊精是两种反应类型的综合结果，即水解与重聚，这两种反应是相继发生的，在第二步的重聚反应中将发生复合或转糖苷两种反应（张力田，1994）。具体发生哪一种反应，将取决于操作条件，特别是水分含量影响至关重要。在水分存在下，将发生复合反应，即醛基与 C<sub>6</sub>、C<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub> 上羟基之间的反应。随着水分子的释放，形成了  $\alpha$ -1, 6 糖苷键、 $\alpha$ -1, 3 糖苷键，复合反应产生的水分子可进一步诱发水解剪切，产生还原糖，如果处于复合速度大于水解速度的条件下，将使第一步反应中所产生的还原糖含量降低。在反应初期，由于低温脱水，主要发生分子链断裂。因此，黏度下降，还原糖值上升，但随着温度上升，特别是在加热温度超过 160℃后，转糖苷反应加剧，使得糊精的分支率愈来愈高（顾正彪和王志强，1996；段春红等，2005），因此黏着力加强，水中溶解度增加，溶液不易发生老化，性能也较稳定。与复合反应不同，转糖苷反应是先将 C—O—C 键断裂，然后再接到第一步反应所释放出的醛基碳上，转糖苷反应不释放出水分子，因此不产生还原糖。

英国胶是将淀粉加热到 180~200℃，保持较长时间（20h），不加触媒或加少量碱性缓冲物，如硼砂、磷酸三钠或乙酸钠等。可保持最小限度的淀粉水解分裂，得到与白糊精、黄糊精性质不同的一种产物。其性质在于其溶液在冷却时，黏度曲线下降比较快，因此体现出较好的胶体性质。

麦芽糊精是淀粉的不完全水解产物，反应过程中基本没有分子重排反应。由于水解程度相对较高，二者的平均分子量比热解糊精或稀糊淀粉（thin-boiling starch）低得多。热解糊精和麦芽糊精最主要的区别是制备工艺和水解

程度的不同。

### 1.1.2 糊精的生产方法

糊精被认为是最早发现的改性淀粉品种。1821年,英国 Dublin 纺织厂内由于一场火灾而发现了这种溶于冷水且具有很强黏性的物质,其后便开始工业化生产(周中凯,1999)。糊精的生产方法按照作用机制可分为酸法和酶法。

#### 1.1.2.1 酸法

早期的糊精主要采用酸法,多采用柠檬酸、盐酸等。按照生产时采用介质的不同,可分为干法、水介质酸法、醇介质酸法。

##### 1) 干法

热解糊精通常采用干法生产。生产过程主要是在中心焙烧装置内完成,其具有均匀加入粉体和迅速除去挥发物的功能。比较理想的焙烧装置是流动床装置,粉体可浮游在高温气流中,由于处于流动状态,因此会迅速而均匀地进行加热和加酸并除去挥发物,反应均匀,产品质量易控制。整个生产过程可分成下列5个程序。

(1) 酸化:将酸性物质以气体或雾液方式加入到粉体中。

(2) 预干燥:通常升温之前,将酸化的淀粉先干燥。为了尽可能地减少在脱水过程中发生水解反应,操作应在相对低的温度下进行,否则将产生较高的还原糖值。糊精的最终质量往往是由这段工序决定的,该工序的还原糖含量直接影响最终产品的吸湿性、胶黏性、色泽和流改性。

(3) 蒸煮:可采用两种蒸煮方式。一是开口式蒸煮器,结构比较简单;二是真空蒸煮器,结构类似于开口式蒸煮器,但其是在负压条件下工作,有利于水分排出,并有利于物料流动。

(4) 冷却:一旦转化完成,便将糊精转入冷却器中冷却以便中止反应。

(5) 再加湿:反应结束后产物的最终湿度为0.5%~3%,一般产品在装袋前再加湿,这样使得产品在存放过程中更加稳定。

## 2) 水介质酸法

酸法水解是淀粉改性方法中最古老的一种。水介质酸法最初采用的操作条件是淀粉必须在糊化温度以下进行（一般低于  $60^{\circ}\text{C}$ ），优点是工艺过程比较简单，在不显著破坏淀粉颗粒结构的基础上改变了淀粉的性能，并可获得不同聚合度的麦芽糊精制品（包海蓉和王慤，2003）。其缺点是反应时间较长，难以推广利用。

早在 20 世纪 50 年代，人们便开始研究麦芽糊精。麦芽糊精的生产在早期也是以酸法为主，但基于葡萄糖浆的生产工艺，采用原料悬浮液在高于糊化温度下与酸一起加热，淀粉迅速水解。一般操作条件为： $135\sim 150^{\circ}\text{C}$  处理  $5\sim 8\text{min}$ 。随后进行中和、过滤、脱色及浓缩。

酸法工艺中， $\alpha$ -1, 4 糖苷键、 $\alpha$ -1, 6 糖苷键被随机打断。水解的速度仅与操作温度和体系浓度有关。由于这种随机机制，生产者无法控制产品水解度的分布。而且酸法生产的麦芽糊精在静置时由于长链线性大分子的聚集，易于老化、混浊。在现代工艺中，应使反应时间尽可能短，以减少副反应导致的不良色泽与风味。目前，酸法工艺主要适用于 DE 值大于 20 的淀粉糖浆的生产。

## 3) 醇介质酸法

醇介质酸法是以一定浓度的乙醇溶液作为反应介质，在高于糊化温度的条件下，加适量酸进行水解的方法。谷长生等（2007）研究红薯淀粉和木薯淀粉的醇介质水解，分析表明水解分两阶段，第一阶段主要在淀粉颗粒的无定形区进行且速度较快，第二阶段水解发生在结晶区，速度减慢。在相同乙醇浓度下，随着酸浓度增加，水解程度升高。乙醇浓度为 95% 时反应产物的 DE 值相对较高。郝晓敏（2007）研究木薯淀粉的醇介质水解，为木薯淀粉糊精的工艺确定了最佳的工艺条件，反应时间缩短为 3h。与水介质酸法相比，生产效率大大提高，但同时由于乙醇介质的引入，生产成本（包括生产中回收乙醇的回流装置成本）大大增加。

### 1.1.1.2.2 酶法

酶法工艺具有条件温和、产品组分分布均匀、副反应少、无需中和脱盐等优

点 (Yankov and Dobrova, 1986), 是糊精生产的优选方案。

酶主要是来自于芽孢杆菌的常温或耐高温  $\alpha$ -淀粉酶。采用酶法时只能用水介质法生产。一方面, 酶需要在一定的水分活度下才能作用于底物, 另一方面, 淀粉颗粒中结晶区的存在会阻碍酶与底物糖苷键的充分接触, 因此, 淀粉水解首先要使其充分糊化, 工艺流程如下:

淀粉悬浮液、酶混合 → 在糊化温度以上保温一定时间 → 升温灭酶或加酸灭酶 → 中和 → 离心除去不溶性纤维 → 浓缩 → 干燥

酶法最佳操作条件通常与酶的来源有关。酶的特异性与专一性使产物分布较为均匀, 由于  $\alpha$ -淀粉酶是一种内切酶, 仅水解  $\alpha$ -1, 4 糖苷键, 所得产品分子高度支链化, 聚合度高的分子数目很少, 线性大分子的长度不足以产生老化现象, 没有混浊。

同酸法相比, 酶法更易于产生低转化率的淀粉水解产品或适合于进一步处理的淀粉液化产物, 而且副反应少, 条件温和, 易于控制。但淀粉酶法水解并不是一个完全连续工艺, 其中的困难在于淀粉需糊化而糊化后的浆料黏度较大, 过滤性较差。

### 1.1.2.3 湿法工艺中的关键控制点

如果采用湿法, 无论是酸法还是酶法, 第一步糊化是必不可少的。因为淀粉颗粒中结晶区的存在阻止了酸和酶的进一步作用。糊化是在加热条件下使淀粉颗粒充分吸水膨胀, 从有序状态转为无序状态。糊化过程包括: 颗粒结晶度的消失、热量的吸收及淀粉的水合作用 (范进填, 1994)。研究表明, 由于糊化活化能的存在, 对于某种淀粉而言只有在某一温度以上才能糊化, 因此, 淀粉糊化的程度主要与温度有关。而淀粉糊化的活化能比一般扩散活化能大得多, 水分在淀粉颗粒内扩散速率的影响可以忽略, 因此, 糊化速率主要由淀粉组分与水的反应速率或结构的变形速率 (如结晶区的熔化) 所控制。实践证明, 淀粉的糊化程度与酶解反应的均匀性密切相关。为了实现淀粉的理想转化, 近 30 年来, 在工艺与设备上进行了不断优化, 目前研究的重点之一就是设计一种可迅速彻底糊化淀粉的反应器, 如喷射装置等 (徐良增等, 2001a)。当前广泛使用的喷射装置主要有两种:

汽带料型和料带汽型。它们对物料和蒸汽的压力要求不同，前者的蒸汽压力大于物料压力，后者反之。

淀粉水解的第二步是液化，即利用酸法、酶法或热力学的方法将淀粉长链分子切断变为可溶状态的过程，该过程遵循一级反应机制。常用的液化方法有高温下酶解及高压蒸汽热处理。新型耐高温淀粉酶可以在淀粉糊化温度以上使淀粉水解加快液化过程。为了得到反应时间均匀一致的产品，液化一般在液化罐或液化管道中连续进行。

液化至规定 DE 值后，即可进行麦芽糊精的过滤和脱色。整个生产工艺要流畅合理，避免不必要的滞留；同时生产过程中还需防止物料冷却造成结块并影响得率。

### 1.1.3 糊精的组成特征

作为一种淀粉降解产物，糊精含有线性和支链两种降解产物。一般认为糊精是一类 D-葡萄糖的聚合物，其中每个  $\alpha$ -D-呋喃葡萄糖残基由  $\alpha$ -1, 4 糖苷键相连形成线性长链，同时也有少许  $\alpha$ -1, 6 糖苷键分支点形成的支链。DE 值是测定脱水  $\alpha$ -D-葡萄糖单位，即还原端的数量。因此，从理论上讲，DE 值为 5 的麦芽糊精分子是由 20 个葡萄糖单位组成的聚合物 (DP20)。然而 DE 值的变化并不一定意味着还原端数量的差异，而且通常人们只能测定表观 DE 值。麦芽糊精一般为混合物，同一 DE 值的麦芽糊精很可能具有截然不同的功能性质，这反映了水解反应中生成物的组成和淀粉的类型。不同来源的淀粉，直链淀粉与支链淀粉的比例不同，水解得到的麦芽糊精组成和性能也各不相同，例如，几乎完全由支链分子组成的蜡质淀粉水解得到的麦芽糊精也基本上都是支链分子，抗老化稳定性较好。麦芽糊精的组成与水解工艺、淀粉类型密切相关。

### 1.1.4 糊精的性质

#### 1.1.4.1 DE 值

DE 值反映了淀粉水解程度，可以间接指示平均分子量的大小。随着水解程度

的增加, 各组分向分子质量减小的方向移动, 而 DE 值升高。

#### 1.1.4.2 黏度

在正常浓度下, 糊精黏度较低。溶液黏度随着 DE 值的降低迅速增加。当 DE 值为 3~5 时, 较高浓度的糊精溶液将形成凝胶。

#### 1.1.4.3 褐变反应

含有还原糖和蛋白质的体系在加热时会发生褐变。由于麦芽糊精还原糖含量较低, 其褐变反应不明显。

#### 1.1.4.4 黏结性能

随着 DE 值的升高, 麦芽糊精的结合/黏合能力下降, 这与平均分子大小有关。DE 值较低的麦芽糊精, 平均分子量较大, 具有较强的成膜或涂抹性能。

#### 1.1.4.5 冰点

体系冰点与溶液中的分子数目有关。随着 DE 值的降低, 平均分子量增加, 溶液中分子数目下降, 冰点降低。

#### 1.1.4.6 吸水性能

吸水性是指产品的吸水能力。尽管随着 DE 值的升高, 麦芽糊精的吸水性能逐渐增加, 但就整体而言, 麦芽糊精的吸水性较淀粉低很多。

#### 1.1.4.7 渗透性

较低 DE 值的麦芽糊精, 由于在水中的分子数目少, 具有较低的渗透压, 易透过半透膜, 可作为患者营养液的碳源。

#### 1.1.4.8 防止粗结晶生成

利用低 DE 值的麦芽糊精可以防止冷冻食品中粗大冰晶的生成, 保证产品质量。

#### 1.1.4.9 溶解性

相对于淀粉而言麦芽糊精是可溶的。随着 DE 值的升高, 麦芽糊精的溶解度逐渐增加。

#### 1.1.4.10 甜度

随着 DE 值的升高, 糊精的甜度也逐渐增加。由于麦芽糊精是低 DE 值的淀粉水解产物, 其甜度都不高, 接近于无味。

### 1.1.5 糊精的应用

热解糊精很少用于食品中。黄糊精主要用作邮票、壁纸、瓶标签、铸造砂型、煤球、灰泥等的黏合剂, 染料、药品的填充剂, 水泥硬化延缓剂, 感光辅助材料, 浮游选矿等。白糊精是淀粉初级降解产物, 在溶液中显示出非牛顿液体性质, 容易老化, 经常用于纤维的加工和成型、纸表面上胶和黏涂料、水性涂料及各种胶黏剂等。

麦芽糊精广泛应用于食品工业, 它是各类食品的填充剂和增稠剂(刘文慧等, 2007; Alexander, 1995; 成训研, 1995), 麦芽糊精在食品中的应用如下。

**替代油脂:** 用于糖果, 可增加糖果的韧性, 防止返砂和烊化, 改善结构, 麦芽糊精可降低糖果甜度, 减少牙病, 减少黏牙现象, 改善风味, 预防潮解, 延长保质期等。

**助干剂:** 麦芽糊精流动性好, 无异味, 溶解性能好, 有适当的黏度, 耐热性强, 吸湿小, 不结团, 即使在浓厚状态下使用, 也不会掩盖其他原料的风味和香味, 有很好的载体作用, 用于粉状产品, 可防止产品结块, 增强产品的溶解性, 改善产品组织结构, 起到助干剂的作用。

**汁类饮料:** 麦芽糊精乳化能力增强, 可使果汁等原有营养风味不变, 易被人体吸收, 黏稠度提高, 产品纯正, 稳定性好, 不易沉淀。

**糕点类食品:** 麦芽糊精可使蛋糕饼干造型饱满, 表面光滑, 色泽清亮, 外观效果好, 产品香脆可口, 甜味适中, 入口不黏牙, 不留渣, 次品少, 货架期延长。



**水果保鲜剂：**麦芽糊精喷洒在水果上，可在水果表面形成一层半透膜，可选择性地控制氧、二氧化碳和水蒸气的渗透，延缓其采后生理活动，另外也限制了昆虫和微生物的入侵而不影响水果的卫生安全和化学成分的变化，能延长水果的成熟期。

此外，麦芽糊精还可应用于化妆品、制药、造纸、牙膏甚至混凝土等方面。

## 1.2 $\alpha$ -淀粉酶

淀粉酶是最重要最古老的工业用酶之一，是水解淀粉和糖原酶类的统称。随着生物技术的发展，淀粉酶在食品、发酵、纺织、造纸、制药等工业中发挥着巨大作用 (Pandey *et al*, 2000)。淀粉酶可由植物、动物和微生物产生，但通过微生物发酵生产淀粉酶具有产量大、生产方法易控制和能够实现工业化生产的优点，因此，目前商业化淀粉酶基本上都是微生物淀粉酶。

淀粉酶研究的历史始于 1811 年，第一个淀粉分解酶是由 Kirchoff 发现的，随后，又有消化淀粉酶和麦芽淀粉酶的报道。1930 年，Ohlsson 建议根据酶反应产生糖的异构类型把消化淀粉酶分为  $\alpha$ -淀粉酶和  $\beta$ -淀粉酶。目前，淀粉酶按照水解淀粉方式的不同大致可分为以下 4 大类。

(1)  $\alpha$ -淀粉酶 (EC 3.2.1.1)：它以糖原或淀粉为底物，从分子内部切开  $\alpha$ -1, 4 糖苷键而使底物水解成糊精和少量的葡萄糖及麦芽糖。

(2)  $\beta$ -淀粉酶 (EC 3.2.1.2)：从底物的非还原末端依次间隔地切开  $\alpha$ -1, 4 糖苷键，因此，作用于直链淀粉时所得的产物为麦芽糖，而作用于支链时只能得到 50%~65% 麦芽糖，残留下 40% 左右的极限糊精。

(3) 葡萄糖淀粉酶 (EC 3.2.1.3)：习惯上简称糖化酶，从底物非还原末端依次水解  $\alpha$ -1, 4 糖苷键和分支点  $\alpha$ -1, 6 糖苷键，生成葡萄糖。

(4) 异淀粉酶 (EC 3.2.1.9)：只水解糖原或支链淀粉分支点  $\alpha$ -1, 6 糖苷键，切下整个侧支 (Eratt *et al*, 1984; Tonomura *et al*, 1961)。

$\alpha$ -淀粉酶 ( $\alpha$ -amylase)，系统名称为  $\alpha$ -1, 4-葡聚糖-4-葡聚糖水解酶 ( $\alpha$ -1,