

高直链淀粉在食品和材料领域应用的研究进展

李明*

(中国农业科学院农产品加工研究所/农业农村部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193)

摘要: 高直链淀粉具有天然长直链, 作为一种特殊的食品或材料资源在食品或聚合物材料领域一直受到各国研究者的青睐。与普通淀粉相比, 高直链淀粉具有独特的糊化和老化特性以及优良的材料性能, 这些都使得它在低升糖指数食品或可降解材料领域有较大的应用潜力。本文通过跟踪国内外高直链淀粉的研究和应用进展, 从高直链淀粉的育种进展、高直链淀粉结构特点、高直链淀粉的理化性质变化和高直链淀粉在食品或材料领域的应用等方面综述了高直链淀粉在研究和产业化过程中面临的挑战, 为高直链淀粉产品的开发和应用提供一定的理论参考。

关键词: 直链淀粉; 育种; 抗性淀粉; 可降解材料

Review on the application of high-amylose starch in the field of food and material

LI Ming*

(Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

ABSTRACT: High amylose starch has a natural long straight chain. As a special food or material resource, high amylose starch has been favored by researchers all over the world. Compared with ordinary starch, high amylose starch has unique gelatinization and aging properties as well as excellent material properties, which make it have great application potential in the field of low glycemic index foods or biodegradable materials. This paper reviewed the research and application progress of high amylose starch at home and abroad, and reviewed the research progress related with high amylose starch breeding, high amylose structure, high amylose physicochemical properties, and the application of high amylose in food or materials. By summarizing the challenges faced in the process of industrialization of the high amylose starch, this paper may provide some theoretical reference for the future research and development of high amylose foods or materials.

KEY WORDS: amylose; breeding; resistant starch; biodegradable material

1 引言

淀粉作为植物中主要的贮藏碳水化合物, 存在于种子、块茎、水果、根和叶中。淀粉不仅在植物的生命周期

中起着重要作用, 在人和动物的营养中也起着重要作用。淀粉的形成过程是将植物光合作用产生的葡萄糖单元通过 α -(1 \rightarrow 4)或 α -(1 \rightarrow 6)糖苷键连接形成不同长度的淀粉分子, 并逐步形成更高级颗粒结构。从分子组成上看, 淀粉可以

基金项目: 国家自然科学基金项目(31701529)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31701529)

***通讯作者:** 李明, 博士, 助理研究员, 研究方向为谷物化学。E-mail: minglicaas@126.com

***Corresponding author:** Li Ming, Ph.D, Assistant Professor, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2 Yuanmingyuan West Road, Haidian District, Beijing 100193, China. E-mail: minglicaas@126.com

分为直链淀粉和支链淀粉。其中,直链淀粉分子由多数线性分支链和少数长分支链组成,其分子量约 $10^5\sim 10^6$,约含有 99%的 α -(1 \rightarrow 4)和 1%的 α -(1 \rightarrow 6)糖苷键^[1]。支链淀粉分子是由大量短支链组成的高度分支化分子链,其分子量为 $10^7\sim 10^9$ ^[2],其中约含 5%的 α -(1 \rightarrow 6)糖苷键^[3]。普通淀粉的直链淀粉含量为 20%~30%左右,而高直链淀粉的直链淀粉含量可达到 90%。高直链淀粉与普通淀粉相比,具有更长的链长,且经过理化修饰后具有独特的功能特性^[4,5],在营养^[6]、控缓释材料及可降解材料^[7]领域具有较高的应用价值。

近几年,我国淀粉市场发展迅速,年均增长率都在 10%以上。根据中国淀粉工业协会统计,2018 年各类淀粉总产量合计为 3009 万吨。淀粉深加工产品产量 163 万吨,变性淀粉产量 165 万吨。在过去 10 年间,国内玉米淀粉深加工产品每年以 10%~20%的比率增长,其中以变性淀粉和淀粉糖的增长速度最快。纵观整个淀粉行业,产能过剩日趋严重,行业重组及产业升级加快。因此有必要对高附加值淀粉材料进行梳理,本文通过跟踪国内外高直链淀粉的研究和应用进展,从高直链淀粉育种进展、高直链淀粉结构特点、高直链淀粉的理化性质变化和高直链淀粉在食品加工或可降解塑料加工中的应用等 4 个方面综述了高直链淀粉的研究进展,为高直链淀粉产品的开发和应用提供一定的理论参考。

2 高直链淀粉的育种进展

通过育种创制不同直链淀粉的种质资源,可扩大可用淀粉品种的选择范围。目前来源于玉米、大麦和马铃薯的高直链淀粉已经实现商业化,但小麦或大米等其他主要作物的高直链淀粉仍处于开发阶段。

高直链淀粉谷物的培育始于 20 世纪 40 年代(表 1)。1946 年,Whistler 等^[8]在对改良玉米籽粒淀粉品质的过程中发现 *du* 和 *su1* 共同作用使得的玉米淀粉中直链淀粉含量由 25%提高至 65%。不同作物的育种在早期均经历了突变体发现、自交、回交、轮回选择,进一步提高直链淀粉含量^[9]。在这一过程中,特定基因如 *du*、*su1*、*ae* 等基因的发现使高直链淀粉作物培育成为可能。如 Omura 等^[10]针对第 6

条染色体上的‘*wx*’等位基因,创制不同的水稻突变体,将水稻的直链淀粉含量由 17.4%提高至 35.4%。在 2000 年以后,在理解淀粉生物合成酶的功能以及判别与葡聚糖聚合物生物合成相关的基因的基础上,可以依靠传统育种或定向基因突变等方式实现对多种作物直链淀粉含量的调控^[11]。通过控制特定主基因,并对修饰基因进行微调,可以改善作物的农艺性状,进一步促进高直链淀粉的商业化。如 Ingredion 已对直链淀粉含量 50%(HYLON® V)和 70%(HYLON® VII)的淀粉进行大规模商业化生产和销售。

在其他作物方面,豌豆淀粉较为特殊,其本身就含有较高含量直链淀粉,且皱豌豆和圆豌豆中直链淀粉显著不同,分别为 60%~88%和 30%~40%^[12]。对马铃薯的分支酶(SBE A 和 SBE B)进行反义抑制(reverse inhibition),能够将其直链淀粉含量由 28%提高至 72%^[13]。2005 年澳大利亚联邦科学工业研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CSIRO)对小麦籽粒中 SSIIa 基因进行突变,并对相关基因进行修饰,使得籽粒对于其 SSIIa-A、SSIIa-B 和 SSIIa-D 基因中的突变是纯合的,得到直链淀粉含量为 45%~70%的小麦籽粒,单籽粒重量在 25~60 mg 之间^[14]。

高直链淀粉育种在我国开始较晚。据渭南天正达公司统计,2004 年,中国农业大学国家玉米改良中心在国内率先培育出高直链玉米新组合:ND-ae-0201。后定名为“中农大 401”,直链淀粉含量 50%左右,但种植量较少。2011 年渭南天正达育成 *ae* 基因双隐性突变的玉米,*ae* 基因造成了 SBEIIb(淀粉分支酶)的完全缺失,可使直链淀粉的含量从 25%(野生型)增加到 70%(隐性纯合体)。目前已经稳定的高直链淀粉性状自交系有 29 个,其中 26 个直链淀粉含量在 50~59%,有 3 个自交系直链淀粉含量超过 60%。具体育种时间表见表 1。

值得注意的是,直链淀粉的含量与遗传、环境、在作物中的分布部位和作物的成熟程度都有关系。Ferguson 等^[8]的研究结果表明,果穗的上中下籽粒直链淀粉含量均呈现由低到高的趋势(由 69%到 72%),且玉米籽粒中部淀粉中直链淀粉含量比其他区域高,可能与淀粉形成的早晚有关。

表 1 部分高直链淀粉作物育种时间表

Table 1 Breeding schedule of typical crops with high amylose starch content

时间	事件	突变体	作用的淀粉合成酶	直链淀粉含量/%
1940	第一个直链淀粉育种计划 ^[15]	<i>dull(du)</i> , <i>Sugary 1(su 1)</i>	SSII	65
1952	发现直链淀粉增长基因	<i>ae</i>	SBEII b	55
1958	高直链玉米淀粉商业化	<i>ae</i>	SBEII b	55-60
1974	高直链大米淀粉突变体 ^[10]	<i>ae</i>	SBEII b	29.4-35.4
1967	发现高直链大麦(Glacier) ^[16]	<i>dull(du)</i> , <i>Sugary (su)</i>	-	43.5
2005	小麦(基因定向突变) ^[11]	null	SBEII a	>74

3 高直链淀粉的结构

淀粉的结构是其理化性质和应用的基础。根据观测的尺度不同, 淀粉结构可以从分子尺度、聚集态结构和颗粒结构 3 个层次去解析。其中, 淀粉的分子结构指淀粉分子中直链淀粉、支链淀粉以及中间组分的链长及其分布、分子尺寸等。淀粉的结晶结构包括淀粉结晶区和无定形区的厚度、晶型(如 A、B、C 型等)、结晶度、以及结晶区/无定形区的分子有序程度等。淀粉的颗粒结构是指淀粉颗粒的大小、形状和尺寸分布, 淀粉颗粒上的通道、孔等^[2]。当淀粉中的高直链组分含量显著增高时, 淀粉包括颗粒形态在内的其他层级结构有明显改变^[17], 并具有不同的性质和应用。

3.1 分子结构

淀粉分子根据其分支程度可以分为直链淀粉和支链淀粉。其中, 直链淀粉的平均聚合度(degree of polymerization, DP)在 900~3300 之间, 每条链的平均长度约为 270~525 个葡萄糖基单元。支链淀粉的分子结构比直链淀粉要复杂得多, 其平均聚合度(dp_n)在 4800 和 15900 之间, 重量平均摩尔质量(M_w)值在 10^7 ~ 10^8 之间^[18]。支链淀粉的平均链长仅为 18~27 个葡萄糖单元。玉米、小麦、大麦、木薯、马铃薯等常见淀粉的分子特性可参见 Ao^[19]和 Vamadevan^[20]的研究。

在高直链淀粉系中, 短支链的支链淀粉合成受到严重抑制, 其直链淀粉或支链淀粉的链长均高于普通淀粉中的对应分子。高直链马铃薯淀粉中, 短链分支(DP 6~15)几乎不存在, 而中链分支(DP 15~20)和长链分支(DP>20)部分都显著增加, 平均链长(聚合度(DP))也由 13~14 增加至 18~19^[17]。有趣的是, 高直链含量马铃薯淀粉中磷酸酯的含量是普通马铃薯淀粉的 5~6 倍, 大麦淀粉也存在类似现象^[21], 然而原因尚不明确。然而, 并非直链淀粉含量越高, 其链长较普通淀粉就越长。皱豌豆的直链淀粉含量远高于圆豌豆, 然而其直链部分的平均链长分别为 1000~1100 和 1300~1400, 支链部分的平均链长分别为 34 和 22~24.2^[12]。通过 SGP-1 沉默获得的小麦中直链淀粉含量显著增高, 而支链淀粉中 DP6~10 的链增加, DP11~25 的链减少^[22]。这提示我们, 遗传背景对直链淀粉含量和链长存在多个作用机制, 不同机制对链长的影响不同。Lin 等^[23]分析了不同粒径的普通玉米淀粉和高直链玉米淀粉中支链淀粉的分子结构, 发现不同粒级的普通玉米淀粉具有相似的支链淀粉分子结构, 而高直链淀粉的大粒级组分与中、小粒级组分有显著差异, 高直链淀粉的小粒级组分中的支链长度和平均支链长度明显高于对应的中、大粒级组分。

3.2 结晶结构

原淀粉中结晶区的片层结构是由支链淀粉的双螺旋

结构组成的, 而无定形区的片层结构由带分支点的支链淀粉和直链淀粉组成^[24]。其结构和性质比较如表 2 所示, 淀粉的结晶结构包含两个层面, 结晶类型和结晶含量。淀粉晶型可分为 A、B、C 型, 晶型由支链淀粉的链长决定, 当支链链长<19.7 时, 倾向于形成 A 型结晶, 当链长 \geq 21.6 时, 倾向于形成 B 型结晶, 而支链链长在 20.3 到 21.3 之间, 可表现为 A、B 或 C 型晶型^[25]。这就解释了当直链淀粉含量提高时, 玉米^[26]或豌豆淀粉^[12]的晶型由 A 型向 B 型转换, 其中蜡质玉米淀粉和普通玉米淀粉呈现 A 型结晶结构, 而高直链玉米淀粉(Gelose 50 和 Gelose 80)呈现 B 型结晶结构^[26]。然而并非淀粉中的直链淀粉含量较高时, 结晶即为 B 型, 大麦淀粉的直链淀粉含量由 9% 上升至 43% 时, 大麦淀粉仍呈现 A 型结晶结构^[21]。

支链淀粉作为淀粉的结晶结构的主要构成, 其含量越高, 结晶含量越高。也就是说, 直链淀粉含量越高, 结晶含量越低。圆豌豆的结晶含量为 18.9%~36.5%, 直链淀粉含量更高的皱豌豆的结晶含量为 16%~30%^[12]。当直链淀粉含量提高时, 淀粉在偏光显微镜下的双折射现象减弱。Colonna 等对此的解释是直链淀粉形成的微弱结晶有序程度较低, 没有形成球晶中的有序结构^[27]。

除此之外, 淀粉中的直链淀粉组分在淀粉颗粒的外壳分布较多^[28]; 直链淀粉含量升高进一步导致的较高糊化温度使得高直链淀粉的改性和加工更为困难。其次, 高直链淀粉中的支链淀粉链长较长时, 链延伸穿过多个晶体区域, 可能形成更稳定的层状结构, 但这种层状结构是否容易被热加工破坏或在老化过程中进一步形成, 还有待更深入的研究。

3.3 颗粒结构

淀粉颗粒形状多样, 有趣的是, 颗粒形状与其作物颗粒具有一定的相似性。例如, 玉米淀粉呈多角棱形, 马铃薯淀粉呈长椭圆形。天然淀粉颗粒在偏振光下具有马耳他(maltose)十字的双折射(birefringence), 反映了径向分子和晶体结构的组织。提高淀粉的直链淀粉含量对其颗粒形态和结构均有较大影响。Schwall 等^[17]发现高直链马铃薯淀粉颗粒双折射强度降低, 且表面由光滑圆形出现较多不规则形状, 颗粒中间出现很深的裂缝。在直链淀粉含量升高的突变体小麦淀粉中, 小麦的 A/B 淀粉由圆形变为新月形, 且小颗粒部分粒径变大^[29]; 当直链淀粉由 23% 增至 50% 甚至 70% 时, 多角棱形的玉米颗粒逐渐减少, 大体积、非棱角的圆形或细长丝状颗粒逐渐增多^[26]。在高直链玉米淀粉中, 细长颗粒的比例高达 32%^[30]。对淀粉颗粒进行染色并通过激光共聚焦显微镜发现^[28], 蜡质玉米淀粉和普通玉米淀粉的颗粒表面存在部分孔道至颗粒中心, 而高直链玉米淀粉的空洞多存在于淀粉颗粒表面。这些颗粒结构上的不同也导致淀粉具有不同的糊化或消化特性^[2]。

表 2 直链淀粉和支链淀粉的结构和性质比较

Table 2 Comparison of the structure and properties of amylose and amylopectin

	直链淀粉	支链淀粉
含量/%	0~30	70~100
分子量	$10^5\sim 10^6$	$10^7\sim 10^8$
大小	小	大
葡萄糖联接方式	α -1,4 糖苷键	α -1,4 糖苷键和 α -1,6 糖苷键(分支)
溶解性	能溶于热水	加热下溶于水
糊化温度	高	低
糊粘度	水溶液不很粘稠	水溶液粘稠
酶降解产物	能被 β 淀粉酶完全水解	只能被 β 淀粉酶水解一部分

4 高直链玉米淀粉的理化特性

4.1 高直链淀粉的糊化特性

糊化特性是淀粉重要的理化性质之一,与淀粉基食品的热机械加工性能、食用品质等密切相关。淀粉在充足水分条件下加热,在一定温度范围内,淀粉颗粒开始破坏,晶体结构消失,体积膨大,粘度急剧上升,这一相变过程称为糊化。糊化是淀粉分子由有序态(晶态)向无序态(非晶态)转变的过程:水进入淀粉中的微晶束,淀粉双螺旋间的氢键被破坏,使淀粉分子失去原有的取向排列,而变为混乱状态,淀粉分子链分散在水中成为胶体。可以用差示扫描量热法(differential scanning calorimeter, DSC)、带热台(hot plate)的偏光显微镜、快速粘度分析仪或布拉本德粘度仪观测淀粉的糊化行为。采用共聚焦激光扫描显微镜(confocal laser scanning microscope, CLSM)和扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)研究高直链淀粉在加热处理过程中的颗粒形貌和糊化行为发现,高直链淀粉的颗粒在 100 °C 时轻微膨胀,在大约 120 °C 时显著膨胀,但仍保持颗粒结构。140 °C 处理后的淀粉颗粒基本被破坏,淀粉完全糊化^[31]。

淀粉来源、水分含量等的不同和体系中存在的添加剂都会影响淀粉的糊化行为。DSC 在升温过程中测定的淀粉热转变温度 T_0 (起始温度), T_p (峰值温度), T_c (完成温度)和糊化焓值(ΔH)是衡量淀粉糊化温度的 4 个代表性指标。Singh 等^[32]对文献报道的玉米、小麦、大米和马铃薯淀粉的峰值糊化温度进行了综合分析,发现玉米和大米淀粉的糊化温度一般高于小麦和马铃薯淀粉,而马铃薯和小麦淀粉的糊化焓值较高。

当直链淀粉含量提高 55% 以上时,淀粉随温度升高产生的膨胀被显著抑制^[17]。糊化温度随直链淀粉含量升

高而升高。蜡质玉米淀粉的糊化温度为 70 °C,而高直链玉米淀粉的糊化起始于 85.2 °C,峰值温度为 97.3 °C,糊化完成温度 107.4 °C^[33],这一结果与显微镜观测偏光十字消失的温度一致。糊化焓值可以理解为破坏淀粉有序结构所需的能量。含支链淀粉较多的淀粉,其糊化焓值高于富含直链的淀粉,这可能与其结晶含量较高有关。在不同水分含量下糊化时,蜡质淀粉仅有一个糊化峰,当水分含量在 30% 和 75% 之间时,高直链淀粉在不同温度出现多个糊化峰;随水分含量下降,糊化温度上升,这可能与低水分下破坏氢键需要更高能量有关。淀粉糊化焓值随水分含量增加而增加,但无线性关系^[33,34]。

当体系中存在糖、盐或油脂等添加物时,淀粉的糊化温度同样受到影响。峰值温度和焓值均随糖含量增加而增加,这主要因为糖的存在有助于稳定淀粉的结晶区域,且糖与水的结合降低了糊化中可利用的水分的量^[35,36]。盐离子与淀粉通过溶解效应(solute effect)能够取代氢键形成新的共价键,降低糊化温度^[37];而脂类或表面活性剂可以与直链淀粉形成络合物,络合物的相变温度显著提高^[38]。

随着新型加工技术应用于淀粉加工中,淀粉的糊化定义应得到扩展。如前所述,淀粉糊化的本质为由有序变为无序,在剪切机械能和热能的存在下,淀粉颗粒能在更低的温度失去其有序结构^[7],且超高压作为一种非热加工方式,高压以能量的形式作用于分子间氢键,也能使淀粉糊化。

4.2 高直链淀粉的老化特性

淀粉老化又称为回生,是淀粉由无序变有序的状态,但是有序程度低于糊化前。淀粉老化造成食品质地变硬,这是淀粉类食品储存过程中不希望发生的。因此,如何延迟或控制淀粉的回生是食品工业的关注热点。另一方面,高直链淀粉中淀粉老化形成的结晶有助于进一步提高材料的拉伸性能等力学性能,且老化后生成的抗消化淀粉从营养角度增加了膳食纤维的占比。

淀粉结构、水分含量、温度等都对回生速率有不同程度的影响。直链淀粉较支链淀粉更易回生;不同结构形成的相变峰(相变温度和焓值)受储存时间的影响不同, Liu 等^[39]发现支链淀粉的糊化峰(G 峰和 M1 峰)受储存时间影响较大,而直链淀粉和脂质形成的 M2 峰不受储存时间影响。当水分含量低于 20% 或高于 90% 时,玉米和小麦淀粉中未观察到回生现象;当水分含量降至 80% 时,普通淀粉发生回生,而蜡质淀粉未回生。当水分含量进一步降低至 70% 时,蜡质玉米出现老化现象。淀粉凝胶在水分含量为 40%~45% 时老化程度最高。

淀粉老化回生是淀粉结晶生成的过程。结晶是一个非平衡的热可逆动力学过程,包括 3 个步骤:晶核形成、晶体生长和晶体成熟^[40]。该过程是一个 non-Arrhenius 过程,

晶核形成和晶体生长与温度有较大关系。低温对晶核形成有利,而高温对晶体生长和成熟比较有利。直链淀粉的结晶,其晶核的出现是一个均匀相成核过程,只有在稍低的温度下才能发生;若温度过高,分子的热运动过于剧烈,晶核不易形成或者形成的晶核不稳定,易被分子热运动所破坏;随着温度的降低,均相成核的速度逐渐增大。晶体的生长过程则取决于链段向晶核扩散和规整堆积的程度,随着温度的降低,体系黏度增大,链段的活动能力降低,晶体生长的速度下降^[41]。Jouppila 等^[42]通过 Avrami 方程计算淀粉的回生速率,发现不同温度时达到最大回生程度需要的时间不同:在 60 °C 需要 10.4 d,而在 80 °C 仅需要 68 min。

多糖、食用胶或糖会延缓淀粉的老化,而盐对于淀粉老化的影响研究较少。Baker 等^[43]发现,食盐存在下淀粉储存在 4 °C 或 25 °C 时,老化程度降低,而在 -20 °C 时,老化程度增加。当蛋白质网络结构存在时,淀粉的老化被抑制^[44]。脂类也对淀粉老化有抑制作用,且脂肪酸的链长越短对老化的抑制作用越明显。这可能由于在油炸或炒制过程中,水分向淀粉颗粒的扩散极为有限,这也限制了淀粉中直链淀粉的溢出,间接抑制了直链淀粉相互靠近造成的老化。

5 高直链淀粉的应用

淀粉作为完全可再生资源,是一种可降解、无毒害的绿色资源。除食品工业外,淀粉在化工、纺织、造纸、石油及医药等领域应用广泛。原淀粉在未经改性时,具有冷水不溶,热糊稳定性差、不耐剪切,易老化等特点,限制了其在现代食品工业中的应用,因此对淀粉进行物理、化学或生物改性,探索其在不同领域的应用是我们需要解决的问题。与普通淀粉相比,高直链淀粉在营养、食品加工、药物和工业用途方面有诸多新应用。

5.1 高直链淀粉在食品中的应用

尽管直链淀粉含量高的突变株或转基因株的籽粒产量普遍低于野生型,但是其利用价值和附加值远高于普通淀粉。高直链淀粉作为 RS2 型抗性淀粉添加到食品中,可显著提高膳食纤维的含量。吴娜娜等^[45]在 5 种不同直链淀粉含量的糙米淀粉中添加 20% 的谷朊粉得到糙米面包,发现随着糙米中直链淀粉含量的增加,糙米面包淀粉体外消化率显著降低,且糙米面包中抗性淀粉含量增加。制作面包时添加高直链小麦淀粉,面包中的抗性淀粉含量可由 1.6% (对照) 提高至 3.0% (50% 添加量),而在储存 5 d 后抗性淀粉含量分别为 13.0% 和 16.8%。

自高直链小麦淀粉育成(2000 年左右)后,研究人员就开始探索高直链淀粉在食品中的应用。Van 等^[46]研究了添加不同比例高直链小麦淀粉(10%、30% 和 50%) 的面包品质,如体积、硬度和抗性淀粉含量,发现 10% 和 30% 的添加量

对面包体积无显著影响,而 50% 的添加量显著降低面包体积;添加不同比例高直链淀粉制成的面包(未储存)硬度均高于对照,储存过程中,10% 添加量的面包硬度显著上升,储存 5 d 后添加量为 30% 和 50% 的面包与对照硬度相似。这可能与高直链淀粉在糊化后容易回生生成 RS3 型抗性淀粉有关。除了 RS3 型抗性淀粉,面包中的高直链玉米淀粉在 250 °C 的烘烤温度下加工后,未完全糊化并保持 B 型结晶度。为了解决高直链淀粉添加造成的面包硬度上升,有研究表明添加糯小麦淀粉后的面包能明显改善面包的硬度,但是面包体积变小,内部组织结构变劣^[4]。因此用高直链淀粉取代普通小麦淀粉加工面包,需要考虑高直链淀粉的直链淀粉含量和不同种面粉的复配,从而达到感官品质和营养品质的高度统一。

淀粉的直链淀粉含量与面条食用品质极其相关。直链淀粉含量与硬度^[47,48]、胶粘性和咀嚼性呈正相关^[48],与内聚性^[47,48]、弹性^[49]和回复性呈负相关关系^[48]。Ortiz-Fernández 等^[50]用不同比例的高直链小麦淀粉取代普通淀粉制成饼干后,其抗性淀粉含量显著上升,由 2.3% 上升至 12.8% (15% 添加量)。相比于普通面粉制成的饼干,添加高直链淀粉后的饼干更受消费者(小孩和成年人)的欢迎。

5.2 高直链淀粉在材料中的应用

5.2.1 淀粉基可降解材料

淀粉基可降解塑料是破解白色污染的一个有效途径。淀粉作为天然高分子,可以通过热塑加工制成不同形式的可降解塑料。生物可降解材料具有来源广泛,包装丢弃后能够被微生物分解为二氧化碳和水,不会造成环境污染。与常规塑料相比,淀粉基可降解塑料的力学性能较差,且淀粉分子中大量的羟基使得淀粉材料具有亲水特性。

全淀粉型塑料作为第三代淀粉基塑料,经过了填充型淀粉塑料、共混型淀粉塑料等发展阶段。其中填充型淀粉塑料并不能够达到完全生物可降解的水平,以 PLA/淀粉为代表的共混型淀粉塑料,提高了淀粉材料的力学性能,降低了其亲水性能;但 PLA 分子多为线性聚合,几乎没有侧链活性基团,耐热性和机械强度较差,且成本较高(1.8~1.9 万/吨)。对于全淀粉塑料而言,如何提高材料的力学性能是研究的重点和热点。Li 等^[51]研究挤出过程加工参数(温度,螺杆转速,喂料量及水分含量)对于不同直链淀粉含量(4.3%~77.4%)的淀粉材料加工性能(扭矩)以及最终产品的力学性能的影响;研究发现,与普通淀粉相比,高直链淀粉(Gelose 80)制成的薄膜拉伸性能为蜡质玉米淀粉薄膜的 2 倍(23.82 MPa),研究认为高直链淀粉薄膜中直链的缠绕和残余的淀粉颗粒能够有效提高淀粉薄膜的力学性能。在后续研究中,Li 等^[52]发现淀粉材料在加工过程中或储存过程中形成的结晶结构对材料性能的影响大于分子结构,结晶结构能对材料起到增强的作用,并构建了结构-

加工-性能相关关系,使得淀粉材料结构的调控成为可能。

5.2.2 控缓释材料

淀粉材料具有可生物降解、生物相容性好、安全、无毒等优点,可作为食品辅料和基料。而淀粉分子中含有多个羟基,可通过物理或化学改性,实现结构重组或修饰。一般淀粉在胃部和小肠已被消化酶和胃酸完全消化,导致药物快速释放而不能作为口服药物控缓释载体材料。因此这些淀粉体系存在控缓释能力差,消化速率过快等问题。

淀粉作为缓释肥料载体,与现有非降解的高分子合成材料制成的控缓释载体(如聚苯乙烯、聚乙烯)相比,既能提高肥料利用效率,又能在使用结束后完全降解,对环境友好^[53]。淀粉与聚乳酸等接枝,通过控制接枝效率进而控制尿素等肥料的释放率^[54];除了高分子合成,淀粉还可以采用传统载体制备技术与其他可降解材料制成新材料,同时赋予载体材料两者的特点。Perez 等^[55]采用三聚磷酸钠水溶液作为交联剂,通过离子凝胶法(ionotropic gelation)制成壳聚糖-淀粉共混物,负载硝酸钾的释放,用作控缓释肥料。控制交联时间和聚合物水凝胶的组成调控交联度,进而控制凝胶在水中的膨胀程度,连续释放 14 d 后, KNO₃ 累积浓度由 95%降至 73%(交联时间分别为 2 和 4 h),提高了肥料的有效性。Qiao 等^[56]在淀粉基高吸水性聚合物(淀粉-SAP(super absorbent polymer))吸水保水的功能基础上,开发了一种双涂层缓释肥料,其中乙基纤维素(ethyl cellulose, EC)作为内涂层,淀粉-SAP 作为外涂层。双涂层肥料颗粒表现出良好的缓释行为,显著降低的氮释放速率,且表现出稳定的释放行为,氮肥持续时间超过 96 h。

通过选择合适的淀粉材料和包衣条件,设计载体材料的组成和结构,对药物或营养成分包载,可实现淀粉在不同消化部位的消化率改变,达到药物或营养成分控缓释的目的。药物或功能活性成分在水溶液中的溶解性差,阻碍了其在人体内的吸收和利用,通常采用乳液、脂质体、微胶囊或其修饰结构运载体系提高吸收和利用效率。高直链淀粉作为 RS2 型抗性淀粉,其生物相容性好且可降解,具有天然的优势。高直链淀粉通过改性处理,其抗消化淀粉可达 39.9%^[57],改性高直链淀粉制成的包衣液的抗消化性能越高,载药微丸的药物缓控释能力越高,释放越均匀和缓。司徒文贝等进而设计出了适合液态食品体系的多糖薄膜包衣复合载体材料及其传输系统^[58]。通过合理调控内层醋酸酯抗消化淀粉薄膜的抗消化性能和外层壳聚糖薄膜(pH 响应)包衣厚度,可兼顾功能因子在酸奶液态食品体系中的储藏稳定性和在人体消化道环境中的结肠靶向控释特性。Mulhbach 等^[59]通过对高直链淀粉进行交联处理用阳离子(羧甲基),阴离子(氨基乙基)和乙酸(Ac)基团取代羟基合成新的聚合物赋形剂,对三种模型药物(对乙酰氨基酚(不带电荷),乙酰水杨酸(具有酸性基团)和二甲双胍(具有碱性基团))的释放进行示踪,发现药物释放可超过 20 h。对

于羧甲基高直链淀粉和氨基乙基直链淀粉而言,可通过聚合物和药物的侧基之间的离子相互作用,控制离子药物的释放。Lenaerts 等^[60]也通过改变羟丙基高直链淀粉的取代度,进而改变载体材料水合程度,进而控制药物的释放。

6 结 论

高直链淀粉作为一种新型淀粉,是高含量抗性淀粉或玻璃纤维粘结剂(集束剂)等深加工产品的原料,具有普通淀粉难以达到的优良性质。控制高直链淀粉作物的直链淀粉含量及其遗传性状的保持与稳定,进而提高产量和降低成本是高直链淀粉作物育种需克服的主要难题。而本土化品种有助于降低我国对外国品种或材料的依赖程度,实际应用过程也需要进一步推进高附加值淀粉材料的生产 and 利用。高直链淀粉作为膳食纤维,已经成功地应用在澳大利亚、美国等国家的面包等主食中,在我国主食中的应用仍停留在研究阶段。高直链淀粉在食品中的添加会影响食品的口感,能否采用合适的食品加工手段,在保留淀粉抗消化特征的同时,不影响或改善食品的口感,这有待我们进一步的探究。其次,不同加工技术对淀粉的结构和性能的影响不同,利用高直链淀粉作物的原粉,设计营养增强型谷物食品,调控含淀粉食品的血糖生成指数(glycemic index, GI),有助于提高中国传统主食的营养价值。再次,我国对环境保护越来越重视,高直链淀粉在材料中的应用将更为广泛,但高直链淀粉在加工和改性上相较于普通淀粉更为困难,通过改性处理高直链淀粉降低其加工难度有助于推动高直链淀粉材料的产业化应用。

参考文献

- [1] Nilsson G, Gorton L, Bergquist K, *et al.* Determination of the degree of branching in normal and amylopectin type potato starch with 1H-NMR spectroscopy improved resolution and two-dimensional spectroscopy [J]. *Starch - Stärke*, 1996, 48(10): 352-357.
- [2] Li M, Dhital S, Wei Y. Multilevel structure of wheat starch and its relationship to noodle eating qualities [J]. *Comprehens Rev Food Sci Food Saf*, 2017, (16): 1042-1055.
- [3] Gidley M. Quantification of the structural features of starch polysaccharides by NMR spectroscopy [J]. *Carbohydr Res*, 1985, (139): 85-93.
- [4] Van HP, Maeda T, Morita N. Waxy and high-amylose wheat starches and flours—characteristics, functionality and application [J]. *Trend Food Sci Technol*, 2006, (17): 448-456.
- [5] Tang H, Fan S, Li Y, *et al.* Amylose: Acetylation, optimization, and characterization [J]. *J Food Sci*, 2019, (84): 738-745.
- [6] Giuberti G, Gallo A, Fortunati P, *et al.* Influence of high-amylose maize starch addition on in vitro starch digestibility and sensory characteristics of cookies [J]. *Starch - Stärke*, 2016, (68): 469-475.
- [7] Li M, Hasjim J, Xie F, *et al.* Shear degradation of molecular, crystalline, and granular structures of starch during extrusion [J]. *Starch - Stärke*, 2014, (66): 595-605.

- [8] Ferguson V, Helm J, Zuber M. Effect of kernel position on amylose starch content, distribution of amylose within corn endosperm (*Zea mays* L.) [J]. *Crop Sci*, 1966, (6): 273–275.
- [9] 陈艳萍, 袁建华, 颜伟, 等. 高直链淀粉玉米研究进展[J]. *南京农专学报*, 2002, (18): 32–40.
Chen YP, Yuan JH, Yan W, *et al.* Research advancement of high amylose starch maize [J]. *J Nanjing Agric Colleg*, 2002, (18): 32–40.
- [10] Yano M, Okuno K, Kawakami J, *et al.* High amylose mutants of rice, *Oryza sativa* L [J]. *Theoret Applied Genet*, 1985, (69): 253–257.
- [11] Slade A, Fuerstenberg S, Loeffler D, *et al.* A reverse genetic, nontransgenic approach to wheat crop improvement by TILLING [J]. *Nat Biotechnol*, 2005, (23): 75–81.
- [12] Ratnayake WS, Hoover R, Warkentin T. Pea starch: Composition, structure and properties — A review [J]. *Starch - Stärke*, 2002, (54): 217–234.
- [13] Schwall G, Safford R, Westcott R, *et al.* Production of very-high-amylose potato starch by inhibition of SBE A and B [J]. *Nat Biotechnol*, 2000, (18): 551–554.
- [14] Regina A, Bird A, Topping D, *et al.* High-amylose wheat generated by RNA interference improves indices of large-bowel health in rats [J]. *Proceed Nat Acad Sci*, 2006, (103): 3546–3551.
- [15] Davis J, Kramer H, Whistler RL. Expression of the gene *du* in the endosperm of maize [J]. *Agronom J*, 1955, (47): 232–235.
- [16] Walker J, Merritt N. Genetic control of abnormal starch granules and high amylose content in a mutant of glacier barley [J]. *Nature*, 1969, (221): 482.
- [17] Schwall GP, Safford R, Westcott RJ, *et al.* Production of very-high-amylose potato starch by inhibition of SBE A and B [J]. *Nat Biotechnol*, 2000, (18): 551.
- [18] Yoo SH, Jane JL. Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches [J]. *Carbohydr Polym*, 2002, (49): 297–305.
- [19] Ao Z, Jane JL. Characterization and modeling of the A- and B-granule starches of wheat, triticale, and barley [J]. *Carbohydr Polym*, 2007, (67): 46–55.
- [20] Vamadevan V, Bertoft E. Structure-function relationships of starch components [J]. *Starch - Stärke*, 2014, (66): 1–14.
- [21] Song Y, Jane J. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties [J]. *Carbohydr Polym*, 2000, (41): 365–377.
- [22] Yamamori M, Fujita S, Hayakawa K, *et al.* Genetic elimination of a starch granule protein, SGP-1, of wheat generates an altered starch with apparent high amylose [J]. *Theoretic Appl Genet*, 2000, (101): 21–29.
- [23] Lin L, Cai C, Gilbert RG, *et al.* Relationships between amylopectin molecular structures and functional properties of different-sized fractions of normal and high-amylose maize starches [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, (52): 359–368.
- [24] Kim HY, Jane J, Lamsal B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch [J]. *Ind Crop Prod*, 2017, (95): 175–183.
- [25] Hizukuri S, Kaneko T, Takeda Y. Measurement of the chain length of amylopectin and its relevance to the origin of crystalline polymorphism of starch granules [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, 1983, (760): 188–191.
- [26] Chen P, Yu L, Chen L, Li X. Morphology and microstructure of maize starches with different amylose/amylopectin content [J]. *Starch - Stärke*, 2006, (58): 611–615.
- [27] Colonna P, Buleon A, Lemaguer M, *et al.* Pisum sativum and vicia faba carbohydrates: Part IV—Granular structure of wrinkled pea starch [J]. *Carbohydr Polym*, 1982, (2): 43–59.
- [28] Chen P, Yu L, Simon G, *et al.* Morphologies and microstructures of cornstarches with different amylose–amylopectin ratios studied by confocal laser scanning microscope [J]. *J Cereal Sci*, 2009, (50): 241–247.
- [29] Slade AJ, McGuire C, Loeffler D, *et al.* Development of high amylose wheat through TILLING [J]. *BMC Plant Biol*, 2012, (12): 69.
- [30] Jiang H, Horner HT, Pepper TM, *et al.* Formation of elongated starch granules in high-amylose maize [J]. *Carbohydr Polym*, 2010, (80): 533–538.
- [31] Glaring MA, Koch CB, Blenow A. Genotype-specific spatial distribution of starch molecules in the starch granule: A combined CLSM and SEM approach [J]. *Biomacromolecules*, 2006, (7): 2310–2320.
- [32] Singh N, Singh J, Kaur L, *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources [J]. *Food Chem*, 2003, (81): 219–231.
- [33] Liu H, Yu L, Xie F, *et al.* Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content [J]. *Carbohydr Polym*, 2006, (65): 357–363.
- [34] Eliasson AC. *Starch: Physicochemical and functional aspects* [M]. Florida: CRC Press, 2017.
- [35] Eliasson AC. Effect of water content on the gelatinization of wheat starch [J]. *Starch - Stärke*, 1980, (32): 270–272.
- [36] Lund D, Lorenz KJ. Influence of time, temperature, moisture, ingredients, and processing conditions on starch gelatinization [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 1984, (20): 249–273.
- [37] Lin M, Shang X, Liu P, *et al.* Zinc chloride aqueous solution as a solvent for starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, (136): 266–273.
- [38] Eliasson AC. Interactions between starch and lipids studied by DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, (246): 343–356.
- [39] Liu H, Yu L, Chen L, *et al.* Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures [J]. *Carbohydr Polym*, 2007, (69): 756–762.
- [40] Eerlingen R, Crombez M, Delcour J. Enzyme-resistant starch. I. Quantitative and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation [J]. *Cere Chem*, 1993, (70): 339–344.
- [41] 衣杰荣, 姚惠源. 温度对抗性淀粉形成的影响[J]. *粮食与饲料工业*, 2001, (1): 37–38.
Yi JR, Yao HY. The influence of temperature on the formation of resistant starch [J]. *Food Feed Ind*, 2001, (1): 37–38.
- [42] Jouppila K, Kansikas J, Roos Y. Factors affecting crystallization and crystallization kinetics in amorphous corn starch [J]. *Carbohydr Polym*, 1998, (36): 143–149.
- [43] Baker L, Rayas-Duarte P. Retrogradation of amaranth starch at different storage temperatures and the effects of salt and sugars [J]. *Cere Chem*, 1998, (75): 308–314.
- [44] Tang A, Li M, Wang R, *et al.* Manipulating raw noodle crystallinity to control the hardness of cooked noodle [J]. *LWT*, 2019, (109): 305–312.
- [45] 吴娜娜, 李莎莎, 谭斌, 等. 糙米直链淀粉含量对其面包质构和体外消化性质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(4): 33–37.
Wu NN, Li SS, Tan B, *et al.* Effects of brown rice amylose content on its

- bread texture and digestion properties *in vitro* [J]. *J Chin Cere Oil Ass*, 2018, (33): 33–37.
- [46] Van HP, Yamamori M, Morita N. Formation of enzyme-resistant starch in bread as affected by high-amylose wheat flour substitutions [J]. *Cere Chem*, 2005, (82): 690–694.
- [47] Baik B, Lee M. Effects of starch amylose content of wheat on textural properties of white salted noodles [J]. *Cere Chem*, 2003, (80): 304–309.
- [48] Guo G, Jackson D, Graybosch R, *et al.* Wheat tortilla quality: Impact of amylose content adjustments using waxy wheat flour [J]. *Cere Chem*, 2003, (80): 427–436.
- [49] Kaur A, Shevkani K, Katyal M, *et al.* Physicochemical and rheological properties of starch and flour from different durum wheat varieties and their relationships with noodle quality [J]. *Cere Chem*, 2016, (53): 2127–2138.
- [50] Ortiz-Fernández M, Castillo-Ruiz O, Velazquez G, *et al.* Digestibility and acceptability of wheat flour cookies partially substituted with high amylose maize starch [J]. *Plant Food Human Nutr*, 2019, (1): 1–2.
- [51] Li M, Liu P, Zou W, *et al.* Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents [J]. *J Food Eng*, 2011, (106): 95–101.
- [52] Li M, Xie F, Hasjim J, *et al.* Establishing whether the structural feature controlling the mechanical properties of starch films is molecular or crystalline [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, (117): 262–270.
- [53] 鲍先扬, 乔冬玲, 刘宏生, 等. 高分子材料在控缓释化肥中的应用与发展前景[J]. *高分子学报*, 2015, (12): 1010–1019.
- Bao XY, Qiao DL, Liu HS, *et al.* Application of polymer materials in developing slow/control release fertilizer [J]. *Acta Polym Sin*, 2015, (12): 1010–1019.
- [54] Chen L, Xie Z, Zhuang X, *et al.* Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide) [J]. *Carbohydr Polym*, 2008, (72): 342–348.
- [55] Perez J, Francois N. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, (148): 134–142.
- [56] Qiao D, Liu H, Yu L, *et al.* Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, (147): 146–154.
- [57] 刘早. 淀粉水悬浮包衣薄膜及其控缓释性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- Liu Z. Preparation of starch based film by aqueous suspension coating technique and their drug controlled releasing property [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [58] 司徒文贝. 基于液态食品体系的天然多糖 pH 响应型功能因子传输系统构建及其释放研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Situ WB. Based on liquid food polysaccharide pH-responsive bioactive compound delivery system and its release property [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [59] Mulhbach J, Ispas-Szabo P, Lenaerts V, *et al.* Cross-linked high amylose starch derivatives as matrices for controlled release of high drug loadings [J]. *J Controlled Release*, 2001, (76): 51–58.
- [60] Lenaerts V, Moussa I, Dumoulin Y, *et al.* Cross-linked high amylose starch for controlled release of drugs: recent advances [J]. *J Control Release*, 1998, (53): 225–234.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



李明, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为谷物化学。
E-mail: minglicaas@126.com