

麦芽糖淀粉酶抑制淀粉质食品回生的研究进展

吕欣¹, 张雅媛^{2,*}, 李春梅³, 张俊山^{1,*}, 张圣钰²

(1. 黑龙江东方学院食品工程学院, 哈尔滨 150000; 2. 广西农业科学院, 南宁 530007;
3. 广西职业技术学院, 南宁 530226)

摘要: 淀粉回生是淀粉质食品在贮藏过程中发生品质劣化的常见现象。麦芽糖淀粉酶属于糖苷水解酶家族 13 (NPase 或 CDases 子家族) 的 20 亚家族之一, 因其在工业和商业领域中的广泛应用而备受关注。目前, 麦芽糖淀粉酶广泛应用于面包、蛋糕等焙烤产品的生产中, 在面包、蛋糕贮藏过程中起到保持其柔软和弹性的作用, 极大地延长了面包产品的货架期, 但在其它领域的应用还未得到深度开发, 应用领域有待进一步拓展。研究表明, 将麦芽糖淀粉酶添加到淀粉质食品中, 可以安全有效地抑制淀粉回生, 且不易引起化学污染。本文介绍了麦芽糖淀粉酶的结构和作用机理、淀粉老化回生机理以及麦芽糖淀粉酶对不同淀粉质食品回生特性的影响, 对开发新型抗老化产品具有一定的参考意义。

关键词: 麦芽糖淀粉酶; 淀粉质食品; 淀粉回生; 作用机制; 应用进展

中图分类号: TS236

文献标识码: A

文章编号: 1006-2513 (2024) 11-0066-0009

doi: 10.19804/j.issn1006-2513.2024.11.009

Research progress on the application of maltogenic amylase in inhibiting starch retrogradation in food

LÜ Xin¹, ZHANG Yayuan^{2,*}, LI Chunmei³, ZHANG Junshan^{1,*}, ZHANG Shengyu²

(1. School of Food Engineering, Heilongjiang Oriental University, Harbin 150000;
2. Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007; 3. Guangxi Vocational and Technical College, Nanning 530226)

Abstract: Starch retrogradation is a major contributor to quality deterioration in starchy foods during storage. maltogenic amylase, a member of the glycoside hydrolase family 13 (subfamily NPase or CDase), is a prominent member of the 20 subfamilies due to its wide range of applications in industrial and commercial sectors. Currently, maltogenic amylase is extensively used in the production of bakery products such as bread and cakes to maintain their softness and elasticity during storage, significantly prolonging the shelf life of these products. However, its application in other areas has yet to be fully explored and warrants further expansion. Studies showed that maltogenic amylase not only effectively inhibited starch retrogradation but may also contributed to reducing chemical contamination in starchy food. This paper described the structure and mechanism of action of maltogenic amylase, the mechanism of starch aging retrogradation, and the influence of maltogenic amylase on the retrogradation properties of different starchy foods, which is of significance in developing new anti-aging products.

Key words: maltogenic amylase; starchy foods; starch retrogradation; mechanism of action; application progress

收稿日期: 2023-12-20

基金项目: 广西重点研发项目 (桂科 AB21220045, 桂科 AB21196067)

作者简介: 吕欣 (2000-), 女, 硕士, 研究方向: 食品加工技术。E-mail: lvxin000613@163.com

* 通信作者: 张雅媛 (1981-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 淀粉资源的开发利用。E-mail: yayuanzhang325@hotmail.com

张俊山 (1973-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品加工技术。E-mail: zhangjunshan507@sina.com

淀粉是人们日常饮食中的最天然、最丰富的碳水化合物之一，也是许多高等植物中的重要成分^[1]。淀粉作为一种可再生、可生物降解的多糖，不仅是各行各业不可或缺的原料，如造纸、化妆品、纺织和制药等，还是许多主食中不可缺少的主要成分^[2]。淀粉主要包括直链淀粉和支链淀粉^[3]。一般来说，直链淀粉作为一种长链 α -D-葡萄糖聚合物，大部分是线性的，几乎没有分支，而支链淀粉是一种由短链葡聚糖组成的支链碳水化合物^[4]。淀粉质食品是人们日常生活中不可或缺的食物，包括米粉、馒头、面包、蛋糕、饼干、年糕、油条、面条等。淀粉对淀粉质食品的品质起着重要作用，淀粉回生是淀粉质食品在贮藏过程中发生品质劣化的常见现象，淀粉回生会导致淀粉互相分离，进而导致变质，对含淀粉的食品的质量和保质期产生不利影响^[5]。淀粉质食品的品质劣化主要表现为面包质地风味差、米粉易断条、米饭变硬、面条硬度增加等^[6-9]。因此，对淀粉质食品的抗老化研究有着极为重要的现实意义。

淀粉可以被不同的淀粉酶水解，根据作用方式不同可以分为外切酶和内切酶^[10]。外切酶作用于淀粉的非还原 α -1,4-糖苷键，产生葡萄糖或麦芽糖，包括葡萄糖淀粉酶、 β -淀粉酶和 α -葡萄糖苷酶。内切酶催化淀粉和糖原等各种底物中 α -1,4-糖苷键的水解，是催化淀粉水解产生糊精和低聚糖的酶的总称，例如 α -淀粉酶，也称为1,4- α -D-葡聚糖水解酶， α -淀粉酶是工业酶生产的主要成分，在食品烘焙领域常用来延长淀粉质食品保质期。因此， α -淀粉酶在淀粉工业中具有重要的应用。麦芽糖淀粉酶（MAases，EC 3.2.1.133）是 α -淀粉酶中的一种，与其他的 α -淀粉酶相比，麦芽糖淀粉酶在食品和工业领域具有更广泛的性质^[11]。近年来，MAases不仅广泛应用于烘焙和淀粉领域，延长烘焙产品的保质期，还应用于临床化学中开发非致癌的新型甜味剂、新型碳水化合物，以及开发治疗肥胖、高脂血症、龋齿和糖尿病的药物^[12]。

在淀粉质主食加工业中，MAases通过降解淀粉分子起到延缓淀粉回生速率的作用，已经成为世界上最主要的食品保鲜酶之一。本文对MAases的结构、制备工艺和作用机理，淀粉老

化回生机理及影响因素，MAases对淀粉质食品的作用机制及应用进行综述，为扩展MAases的应用领域提供参考，对于开发新型抗老化产品具有一定的参考意义。

1 麦芽糖淀粉酶介绍

MAases是一种来自于枯草芽孢杆菌（*Bacillus subtilis*）、地衣芽孢杆菌（*Bacillus licheniformis*）等芽孢杆菌属的酶制剂，属于糖苷水解酶家族13中的淀粉酶^[13]。MAase由两个亚基组成，通过将每个亚基的中心结构域与下一个亚基的N结构域（结构域交换二聚体结构）结合，形成两个二聚体形式的活性位点^[14]。

1.1 麦芽糖淀粉酶的结构

MAases包括五个结构域，每个结构域都有特定的特征。结构域A由氨基酸残基1~131和201~408通过8个螺旋包围8条内部平行的 β -链形成高度对称的内部结构，具有 (β/α) 8桶状结构特征，又称三磷酸异构酶（TIM）桶状结构域，是 α -淀粉酶家族中的一种催化结构域；结构域B是突出于结构域A的第三个 β 链，由131~201氨基酸残基组成，参与底物或 Ca^{2+} 结合；结构域C由氨基酸残基408~496通过8个 β 折叠排列形成桶状结构，可以促进酶和底物的结合，从而促进同一多糖链与结构域C的相互作用^[15]；结构域D由氨基酸残基496~577组成；结构域E由氨基酸残基577~686组成，负责结合淀粉颗粒，

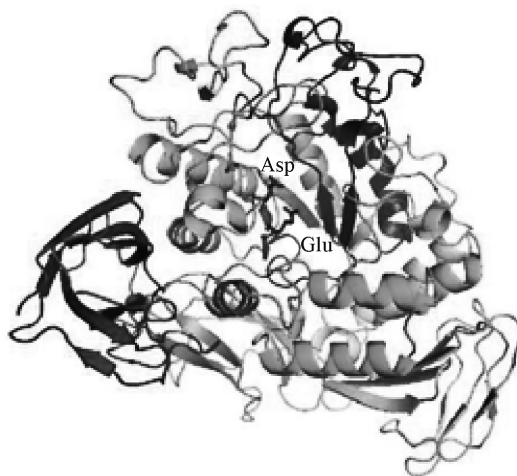


图1 麦芽糖淀粉酶的三维结构
Figure 1 Structure of maltogenic amylase

结构域 E 的麦芽糖结合位点指引线性淀粉链到达活性位点，从而促进 MAase 与淀粉颗粒结合并促进其降解^[16]，麦芽糖淀粉酶的三维结构如图 1 所示^[17]。

1.2 麦芽糖淀粉酶的生产使用工艺

麦芽糖淀粉酶是由枯草芽孢杆菌经深层发酵纯化得到的内切酶，麦芽糖淀粉酶通过采用生物工程技术，微滤、超滤膜分离及真空冷冻干燥技术制备。以麦芽糖淀粉粗酶为原料，添加絮凝剂絮凝后以卧式螺旋离心分离技术联合管式离心分离技术对麦芽糖淀粉酶粗酶进行分级离心提取，使其离心液透光率达到 80% 以上；采用多级膜分离技术，通过微滤、超滤二级过滤纯化，对麦芽糖淀粉酶进行稳定修饰；通过真空冷冻干燥技术得到高活力的麦芽糖淀粉酶^[18]。

麦芽糖淀粉酶的添加量一般按面粉量添加 10~100 ppm (1.0~10.0 g/100Kg 面粉)。麦芽糖淀粉酶是一种生物活性物质，易受重金属离子 (Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{+} 、 Pb^{+} 等) 和氧化剂的抑制及破坏作用，在贮存或使用过程中应避免与之接触。麦芽糖淀粉酶应在 0℃ 以下、阴凉干燥的环境下避光保存，贮藏过久或贮藏条件不当，会使酶活不同程度的降低；如温度湿度过高，则需要在使用时适当的增加使用量。

1.3 麦芽糖淀粉酶的作用机理

MAases 作用于淀粉产生 α -麦芽糖， α -麦芽糖作用于直链淀粉的 α -1,4-糖苷键和支链淀粉的 α -1,6-糖苷键，将糖苷键的水解糖部分的供体分子通过在供体和受体分子之间形成新的 α -1,6-糖苷键转移到受体分子上^[19]。目前，人们通常认为 MAases 对直链和支链淀粉的作用方式是多重攻击。淀粉酶随机的对淀粉的作用，被称为单链攻击或多链攻击^[20]。在初始水解攻击后按顺序切割几个糖苷键，发生在单链和多链反应之间的嵌入作用。在单链反应中，淀粉分子在酶-底物复合物分解之前被完全切割，但在多链反应中，一次只有一个单键被水解^[21-22]。目前有两种假设可以解释这种多重攻击机制，首先是溶剂阻止淀粉聚合物水解后的快速扩散，从而实现两个片段的分离，其中一个片段与酶结合。第二种是“滑动”机制，表明底物和酶之间是通过氢

键范德瓦尔斯力的相互作用和芳香侧链的形成而发生的非特异性结合^[23]。

MAases 作用于淀粉质食品可以减少淀粉回生、降低淀粉凝胶网络的刚性以及减少淀粉/蛋白质相互作用。MAases 主要是作用于支链淀粉生成麦芽糖、低聚糖和小分子糊精，形成可溶性的低分子量支链聚合物，导致支链分子量降低， α -1,6-糖苷键增加，支链数增加 ($\text{DP} < 10$)^[24]。低分子量支链聚合物不易降解，并且会改变水的有效性和流动性，延缓淀粉的重结晶，降低淀粉凝胶网络的刚性，以及减少淀粉颗粒和蛋白质大分子的相互作用。淀粉颗粒的重结晶被延迟，MAases 通过破坏团簇结构和缩短支链淀粉链有效地抑制淀粉老化 (图 2)^[25]，从而保持淀粉质食品的弹性、松软、新鲜进而延缓其的老化过程，延长烘焙类面制品的货架期，同时还不会影响面团的加工性能。MAases 的最佳酶促温度为 55~75℃，介于真菌 α -淀粉酶和耐热细菌 α -淀粉酶之间，温度达到 90℃ 时会酶失去活性，与真菌 α -淀粉酶相比，MAases 独特的耐高温特性使其在烘焙过程中的作用时间更长，与耐热细菌 α -淀粉酶相比，MAases 不易使淀粉过度糊化，导致淀粉链断裂^[26]。MAases 作用的温度范围与支链淀粉的糊化过程一致，这有利于 MAases 对支链淀粉的作用及其相应的水解效果。

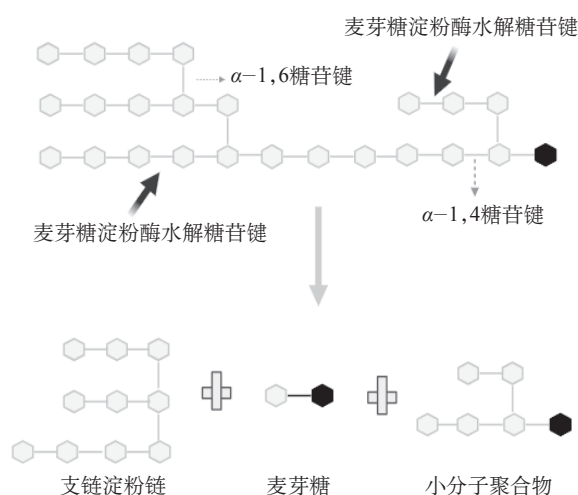


图 2 麦芽糖淀粉酶抑制淀粉质食品回生作用机制
Figure 2 Mechanism of maltose amylase inhibiting the retrogradation of starchy foods

2 淀粉质食品回生机理

2.1 淀粉回生

淀粉质食品在食用之前通常用过量的水蒸煮,导致淀粉颗粒吸水膨胀,淀粉的多尺度有序结构变成无序的淀粉颗粒,称为糊化^[27]。在之后的冷却过程中,直链淀粉在糊化过程中打开的双螺旋结构,经过氢键连接生成三维立体网状结构,无序的淀粉颗粒分子重结晶成不同的有序结构,称为淀粉的回生或者老化^[28-29]。淀粉的回生过程是分子链间氢键不断缔合产生的硬化现象。淀粉回生过程中包括三个步骤^[30],成核步骤是限速步骤,涉及回生过程中淀粉分子开始时的相互作用,速率常数为108,比晶体生长慢^[31];晶体生长步骤涉及淀粉分子之间氢键在成核位点的繁殖;成熟步骤是回生晶体的重排,淀粉羟基容易形成氢键,相邻淀粉分子之间存在强烈的静电吸引力,淀粉的回生通常伴随着一系列变化,包括结晶度和糊状粘度、浊度的增加,凝胶网络的形成和水分的渗出^[32-33],硬度的增加以及消化率的降低^[34-35]。

淀粉回生包括短期回生和长期回生,分别由直链淀粉或支链淀粉在不同贮藏期的不同主导作用条件下的分子重排引起。短期回生是指淀粉糊化后在最初冷却期间直链淀粉的凝胶化。长期回生是支链淀粉链的再结晶引起的,支链淀粉由致密的球形结构演变为延伸结构,并最终形成稳定的三维网状结构的过程^[36]。淀粉回生过程中所有更高水平的淀粉结构在糊化过程中都被破坏,直链淀粉由于其高迁移率而具有快速的回生速率,可致使淀粉水凝胶网络骨架的发展,其中支链淀粉分子以更慢的速度逆行。直链淀粉短期回生过程中形成的微晶可进一步为支链淀粉的长期回生提供晶种。直链淀粉和支链淀粉最初影响淀粉回生,随着时间的推移,只有支链淀粉决定淀粉回生^[37]。

2.2 淀粉回生的影响因素

淀粉回生的速度和程度受到许多因素的影响^[38],例如淀粉的植物来源,直链淀粉与支链淀粉的比例,淀粉链的精细结构、含水量、温度、储存条件和食品添加剂等。

2.2.1 分子结构

2.2.1.1 直链淀粉与支链淀粉的比例 直链淀粉分子结构是线性的直链状构造,易于回生。支链淀粉分子比直链淀粉的分子量大,呈树枝状构造,支链淀粉比例越高,淀粉越不易发生回生^[39]。Liu等^[40]研究发现直链淀粉含量为79.05%的高直链淀粉比直链淀粉含量为25.43%的普通玉米淀粉更容易回生。Li等^[41]使用1,4- α -葡聚糖分支酶处理玉米淀粉,发现直链淀粉含量下降、支链淀粉含量增加,减少淀粉回生。

2.2.1.2 淀粉精细分子结构 淀粉精细分子结构可以影响回生过程中淀粉分子内与分子间的相互作用,支链淀粉通常通过分子内相互作用形成3短双螺旋,较长的支链淀粉外链和较小的支链淀粉分子具有高灵活性,在长期回生过程中可以形成分子间和分子内相互作用^[42],不同相互作用模式可能形成不同物理结构的回生淀粉。Vamadevan^[43]也研究发现支链淀粉的回生受到外链长度和块间链长度的影响。长外链有助于形成长而稳定的双螺旋,而长链间链影响支链淀粉主链的柔韧性。Ding等^[44]研究发现分支较长的支链淀粉内链可促进形成具有更致密微观结构的更硬的大米淀粉水凝胶。

2.2.2 水分含量

水分含量是影响回生的一个重要因素,含水量过低或过高均不利于淀粉的回生^[45]。随着水分含量的增加,淀粉糊化程度的提高,无序的直链淀粉和支链淀粉分子可形成晶核的数量增加,直链淀粉和支链淀粉链的迁移速度也加快,从而形成更多的晶体^[46]。当水分含量达到临界值时,分散的直链和支链的聚集和重新排列变得越来越困难,形成的晶体越来越少^[47]。

Majzoobi等^[48]研究发现糊化淀粉的冷水溶解度(25℃)随着乙酸水平的增加而增加,而吸水率和表观冷水粘度(25℃)则下降。Zhao等^[49]研究发现采用较高含水量制备的预糊化大米淀粉不易发生回生。预糊化淀粉的降解速率主要受其不溶性淀粉的影响。糊化所用含水量的差异影响淀粉颗粒中直链淀粉的浸出水平,导致不溶性预糊化淀粉中直链淀粉含量的差异。

2.2.3 温度

目前研究发现,淀粉在 4℃ 时最易发生回生。Chen 等^[50]采用分子动力学模拟的方法来探讨温度对淀粉分子构象和氢键的影响,发现加热可以使双直链螺旋展开,提高淀粉分子的弯曲程度,表明加热对结晶区有破坏作用;并且随着温度的升高,淀粉分子会变得更加不稳定,这可能是加热诱导淀粉糊化淀粉的关键因素;此外,加热会增加分子内氢键,减少淀粉-水氢键。同时,也阐明了淀粉分子中氢键的分布。Yi 等^[51]研究发现在 4℃ 条件下贮藏能最有效地降低退化大米的淀粉消化率。

3 麦芽糖淀粉酶在淀粉质食品加工中的应用

表 1 MAases 对不同淀粉质食品回生特性的影响

Table 1 The effect of MAases on the retrogradation in different starchy foods

加工方式	添加步骤	酶种类	作用效果	参考文献
烘焙类食品 - 面包	MAases 添加到面粉后进行和面	MAases 麦芽糖 α -淀粉酶	降低面包屑硬度 保持面包柔软和弹性 减少新鲜和储存面包的体外淀粉消化程度 (高达 18%)	[26] [55] [56] [57] [58] [59] [60]
挤压膨化类食品 - 米粉	MAases 添加到打磨后的米浆中	MAases- α -淀粉酶 酶- β -淀粉酶	降低米粉的硬度、断条率、粘性 提高米粉的拉伸长度 提高鲜湿米粉的抗消化性	[61] [64] [65]
油炸类食品 - 年糕	MAases 添加到打磨后大米粉中	MAases	作用于支链淀粉中 DP>9 的链 降低了年糕中可快速消化淀粉的含量 提高了年糕的质地和风味品质	[62] [66]
蒸煮类食品 - 米饭	MAases 添加到大米的煮制过程	MAases	降低了米饭的硬度 提升了食用品质	[63] [67]
蒸制类食品 - 馒头	MAases 添加到酵母溶液与面粉混合后进行和面	MAases 真菌 α -淀粉酶	降低馒头硬度 保持馒头弹性 维持馒头体积 改善馒头口感	[68]
煮制类食品 - 面条	MAases 添加到面粉后进行和面	α -淀粉酶	减少最佳烹饪时间 改善面条的弹性 降低面条的硬度和咀嚼性	[69] [70]

3.1 MAases 在面包中的应用

面包是我们的主要食物资源之一,包括面粉、水和酵母三种必要成分。面包在储存过程中会逐渐失去风味和外壳的脆度、面包屑硬度增加、碎性增加、吸水能力下降和“新鲜面包”风味恶化,称为面包回生^[54]。世界面包生产损失的 5%~10% 是由面包回生造成的,给淀粉质食品工业带来巨大的经济损失^[26]。使用 MAases 处理面

MAases 仅作用于面粉中的淀粉,不改变面团的粉质特性。目前,MAases 广泛应用于面包、蛋糕等焙烤产品的生产中,在面包贮藏过程中起到保持其柔软和弹性的作用,极大的延长了面包产品的货架期,在延长米粉、年糕、米饭保质期中也有少量研究(表 1),但还未得到深度开发,应用领域有待进一步拓展。

目前有研究表明可采用胶体、大米蛋白、植物肽、二氢杨梅素、多酚、多糖等调控淀粉回生,相比其它物理化学方法,使用 MAases 抑制淀粉质食品回生具有安全、温和且底物特异等优势^[52-53],不仅可以减少污染,降低化学用品、水和能源的消耗以及减少废物的产生,从而实现可持续发展。

包会阻止支链淀粉的回生,增加短支链淀粉链的相对含量,水分得到更好的保留,从而降低面包的回生率以及面包屑硬度,保持面包在储存过程的松软度和弹性。

Korompakis 等^[55]在面包制作过程中添加麦芽糖淀粉酶,面包的短支链淀粉链的相对含量会增加,贮藏时期面包的淀粉回生和面包屑硬度会降低,并减少了新鲜和贮藏时期面包的体外淀粉

消化程度(高达18%)。Woo等^[26]研究发现经植物乳杆菌产的麦芽淀粉酶处理的面包在4℃条件下贮藏7天,其回生速度比对照组慢25%,硬度比对照组低63%。Ruan等^[56]添加重组麦芽糖淀粉酶,与对照组相比,添加重组麦芽糖淀粉酶的面包硬度降低了2.12倍,使用重组麦芽糖淀粉酶处理改善了面包质量、弹性、保持感官品质、增加面包体积并降低了储存期间的硬度,从而延长面包保质期。Amigo等^[57]研究发现添加麦芽糖 α -淀粉酶可以阻止支链淀粉的回生,水分得到更好的保留。因此,面包可以更好地保持其新鲜度。Lin等^[58]研究发现添加重组植物乳杆菌产麦芽糖淀粉酶可以改善面包品质,增加面包体积并降低储存期间的硬度,从而延长其保质期。Rebholz等^[59]研究发现麦芽四糖和麦芽糖 α -淀粉酶的抗保鲜作用可能是由于它们能够增加小麦面包中的糊精水平。陈昊等^[60]采用添加量为0.78 g/100g的黄原胶、3.42 g/100g谷朊粉、200.00 mg/kg麦芽糖淀粉酶、171.70 mg/kg抗坏血酸处理面包,与纯小麦粉面包做对比,提升了面包的感官品质以及内部结构。目前,可采用各种来源的单一MAases抑制面包回生,提升面包的保质期,保证面包在保质期内口感,但采用MAases的复合改良剂抑制面包回生,其在储藏时期的体外消化特性以及稳定性有待进一步研究。

3.2 MAases在米制品中的应用

淀粉是大米的主要成分,大米制品的质量特性取决于其淀粉成分的特性。一般来说,天然米粉弹性成胶性能差、抗剪切力差、易断条、增稠力和增粘性能较低^[61],添加MAases可以延缓米粉的回生,降低米粉的硬度、断条率、粘性,提高米粉的拉伸长度,提高鲜湿米粉的抗消化性。大米淀粉是发酵年糕的主要成分,在生产、储存和销售过程中容易发生回生,导致脱水、干燥和坚硬,添加MAases使其作用于支链淀粉中DP>9的链,从而延缓年糕的回生、降低年糕中可快速消化淀粉的含量、提高了年糕的质地和风味品质^[62]。方便米饭在储存过程中会发生大米淀粉回生,从而导致米饭水分减少、硬度升高,是目前制约方便米饭发展的瓶颈,添加MAase会维持方便米饭的水分,提高米饭的食用品质,延缓方便

米饭的回生^[63]。

周慧星等^[64]研究发现延缓鲜湿米粉老化的关键生物酶及最佳复配比例是麦芽糖淀粉酶添加量为0.018%、 α -淀粉酶为0.031%、 β -淀粉酶为0.017%,这一研究提升了鲜湿米粉储藏期的品质,对鲜湿米粉在货架期内保证品质及消化深入研究具有指导意义。诺维信 Sensea Rice 解决了预包装鲜湿米粉在长货架期内的品质痛点,提升了产品品质,在充分保证口感的前提下,实现了长货架期内煮粉时间稳定、保持口感、较少断条的优势。杨健等^[65]使用麦芽糖淀粉酶、变性淀粉、改性大豆磷脂添加量分别为0.02%、1.63%、2.41%处理鲜湿米粉,得出鲜湿米粉的硬度测定值比实验测定值小,提升了鲜湿米粉的保质期。Rebholz等^[59]在年糕加工过程中加入MAase,结果表明,MAase对年糕具有显著有效的抗回生作用,将上述结果与感官评价结果相结合,MAase浓度为 4.0×10 U/g是获得具有更好食用品质的年糕的最佳补充浓度。Wang等^[66]研究发现麦芽 α -淀粉酶处理降低了大米淀粉的储存损失模量以及蠕变性能,表明淀粉的凝胶结构刚性有较大的衰减。李晓磊等^[63]将在嗜热菌基因组中克隆出的MAases基因表达在大肠杆菌上,将得到转糖基化活性高的极端热稳定MAases添加到大米蒸煮过程中,降低了方便米饭的粘性,改善了方便米饭的食用品质。王睿等^[67]研究发现麦芽糖淀粉酶应用到方便米饭中可以起到抑制淀粉回生的作用。以上研究表明,添加MAases不仅能够改善大米制品的食用品质,还能够延缓米制品的回生,为MAases应用到其他米制品中改善贮藏期感官品质提供了参考。

3.3 MAases在其它淀粉质食品中的应用

MAases在抑制馒头、面条等淀粉质食品的应用中也有少量涉及。馒头作为一种发酵面食,在原料和加工上与面包有明显区别,馒头常用的材料是普通小麦粉、水和酵母。将这些材料混合形成面团,在温度为35~38℃和相对湿度为81%~85%下发酵30~60 min,然后铺片、成型、打样和蒸制。馒头放久会导致水分会减少、变硬掉渣、弹性减小,可用真菌 α -淀粉酶、麦芽糖淀粉酶等酶改善馒头的品质。使用MAases处理

可以提升馒头的吸水率,维持馒头的体积和弹性,降低馒头的硬度,延缓馒头回生^[68]。煮熟面条的淀粉回生导致储存过程中的质地不利,这一直是方便面发展的主要瓶颈。目前研究越来越关注淀粉酶对面条的影响,使用淀粉酶处理面条其烹饪品质和质构指数显著提高,减少了最佳烹饪时间,改善了面条的弹性,降低了面条的硬度和咀嚼性^[69]。

李华^[68]研究发现 α -淀粉酶能将直链淀粉和支链淀粉的 α -1,4糖苷键水解成麦芽糖和葡萄糖供酵母利用,促进酵母产气,从而改变面团的特性,还能减少淀粉和面筋之间相互作用,提高面团的特性。Wang等^[69]研究表明, α -淀粉酶可能会减少最佳烹饪时间并改善面条的弹性。添加 α -淀粉酶对面条品质有显著($P<0.05$)影响,这与面条对淀粉热性能和淀粉-面筋相互作用的影响有关。 α -淀粉酶的加入增加了溶胀能力,同时减少了挫折和峰值时间,这是烹饪时间减少但烹饪损失增加的原因。这些变化也导致面条弹性增加,紧致度降低。淀粉热性质的改变导致蛋白质的交联度降低。Li等^[70]研究证明添加中温 α -淀粉酶(MTA)浓度为0.40%的膨化面条,蒸煮品质、质构特性和感官评价结果会显著提高。目前,MAases在面包以外的淀粉质食品应用较少,MAases可以延缓淀粉分子重结晶,抑制淀粉质食品回生,提升保质期,为扩展MAases的应用提供了良好的依据。

4 结论

1. MAases是一种重要的生物催化剂,具有在食品工业中用来抑制淀粉制品的回生等多种功能。近年来,各种来源的MAases被鉴定为具有耐高温、稳定性高等特性的新型MAases,这些特性有助于增强MAases在工业和其他领域的应用,为提高MAases在热稳定性、产物特异性和底物转化率方面的性能提供了很好的思路。

2. 淀粉的回生是淀粉链运动在自然状态下不可避免的过程,MAases是一种重要的生物催化剂,具有多种功能和优势,包括在食品工业中的应用和抑制淀粉制品的回生的作用。目前,MAases已广泛应用于面包、蛋糕等烘焙产品中,

在其他淀粉质产品的应用中少有研究,MAases应用领域有待进一步拓展,对于开发新型抗老化产品具有一定的参考意义。

3. 为了进一步提高抑制回生效率,通过不同酶制剂、乳化剂间的协同增效作用,最大程度发挥改良剂的抗老化作用,采用两种或多种方法是未来抑制淀粉回生调控技术研究的重要方向。

参考文献:

- [1] Korompokis K, Deleu L J, De Brier N, et al. Use of amylomaltase to steer the functional and nutritional properties of wheat starch [J]. Foods, 2021, 10 (2): 303.
- [2] Yu W W, Li H T, Zou W, et al. Using starch molecular fine structure to understand biosynthesis-structure-property relations [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 530-536.
- [3] Vamadevan V, Bertoft E. Observations on the impact of amylopectin and amylose structure on the swelling of starch granules [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105663.
- [4] Pérez S, Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review [J]. Starch - Stärke, 2010, 62 (8): 389-420.
- [5] Zhang H H, Sun B H, Zhang S K, et al. Inhibition of wheat starch retrogradation by tea derivatives [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 413-417.
- [6] 商亚芳, 蔡华珍, 徐杰, 等. 汤种和食品添加剂对面包老化的影响 [J]. 中国粮油学报, 2022, 37 (6): 154-161.
- [7] 钱鑫, 周文化, 李良怡, 等. 鲜湿米粉抗老化研究进展 [J]. 食品与机械, 2021, 37 (10): 208-214.
- [8] 夏青, 曹磊, 宋玉, 等. 不同抗老化剂对方便米饭回生及品质影响的研究 [J]. 食品工业, 2018, 39 (7): 28-31.
- [9] 修琳, 姜南, 郑明珠, 等. 复配改良剂对玉米面条老化特性的影响 [J]. 食品工业, 2016, 37 (2): 77-80.
- [10] 罗春雷, 韦宇拓. 淀粉酶的分类及应用研究进展 [J]. 广西科学, 2018, 25 (3): 248-252.
- [11] 刘霞, 戴隆华, 黄珍, 等. *Bacillus* sp. B110胞内麦芽糖淀粉酶基因克隆与酶学特性 [J]. 食品工业科技, 2023, 44 (10): 123-129.
- [12] Kolcuoğlu Y, Colak A, Faiz O, et al. Cloning, expression and characterization of highly thermo- and pH-stable maltogenic amylase from a thermophilic bacterium *Geobacillus caldxylosilyticus* TK4 [J]. Process Biochemistry, 2010, 45 (6): 821-828.
- [13] 阮瑛琦. *Bacillus licheniformis* R-53 麦芽糖淀粉酶的表达、定向进化及面包烘焙应用 [D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- [14] Cho H Y, Kim Y W, Kim T J, et al. Molecular characterization of a dimeric intracellular maltogenic amylase of *Bacillus subtilis* SUH4-2 [J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2000, 1478 (2): 333-340.
- [15] Bittjeber A, Goesaert H, Delcour J A. Amylase action pattern on starch polymers [J]. Biologia, 2008, 63 (6): 989-999.

- [16] Han R Z, Li J H, Shin H D, et al. Carbohydrate-binding module-cyclodextrin glycosyltransferase fusion enables efficient synthesis of 2-O-d-glucopyranosyl-l-ascorbic acid with soluble starch as the glycosyl donor [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, 79 (10): 3234-3240.
- [17] 孙烨橙. 嗜热脂肪芽孢杆菌麦芽糖淀粉酶的分子改造及高效表达 [D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- [18] 董先有. 一种麦芽糖淀粉酶的发酵、提纯和应用研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2023.
- [19] Kim T J, Kim M J, Kim B C, et al. Modes of action of acarbose hydrolysis and transglycosylation catalyzed by a thermostable maltogenic amylase, the gene for which was cloned from a *Thermus* strain [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65 (4): 1644-1651.
- [20] Azhari R, Lotan N. Enzymic hydrolysis of biopolymers via single-scission attack pathways: A unified kinetic model [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1991, 2 (1): 9-18.
- [21] Robyt J F, French D. Multiple attack hypothesis of α -amylase action: Action of porcine pancreatic, human salivary, and *Aspergillus oryzae* α -amylases [J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1967, 122 (1): 8-16.
- [22] Robyt J F, French D. Multiple attack and polarity of action of porcine pancreatic α -amylase [J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1970, 138 (2): 662-670.
- [23] Ishikawa K, Nakatani H, Katsuya Y, et al. Kinetic and structural analysis of enzyme sliding on a substrate: Multiple attack in beta-amylase [J]. *Biochemistry*, 2007, 46 (3): 792-798.
- [24] Zhong Y Y, Keeratiburana T, Kain Kirkensgaard J J, et al. Generation of short-chained granular corn starch by maltogenic α -amylase and transglucosidase treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117056.
- [25] Zhai Y T, Li X X, Bai Y X, et al. Maltogenic α -amylase hydrolysis of wheat starch granules: Mechanism and relation to starch retrogradation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107256.
- [26] Woo S H, Shin Y J, Jeong H M, et al. Effects of maltogenic amylase from *Lactobacillus plantarum* on retrogradation of bread [J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 93: 102976.
- [27] Hoover R, Hughes T, Chung H J, et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review [J]. *Food Research International*, 2010, 43 (2): 399-413.
- [28] 刘微, 杜秉健, 孙京超, 等. 海藻糖对大米淀粉回生特性的影响 [J]. *食品科学技术学报*, 2023, 41 (5): 136-143.
- [29] Chang Q, Zheng B D, Zhang Y, et al. A comprehensive review of the factors influencing the formation of retrograded starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186: 163-173.
- [30] Ambigaipalan P, Hoover R, Donner E, et al. Retrogradation characteristics of pulse starches [J]. *Food Research International*, 2013, 54 (1): 203-212.
- [31] Li C. Consecutive reaction kinetics model reveals the nature of long-term rice amylopectin retrogradation characteristics [J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 131000.
- [32] Wang S J, Li C L, Copeland L, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14 (5): 568-585.
- [33] 巩馨. 大米蛋白对淀粉回生的影响及其应用研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- [34] Chen Y F, Singh J, Archer R. Potato starch retrogradation in *Tuber*: Structural changes and gastro-small intestinal digestion *in vitro* [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 552-560.
- [35] Wang S J, Li C L, Zhang X, et al. Retrogradation enthalpy does not always reflect the retrogradation behavior of gelatinized starch [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20965.
- [36] 康吉平. 麦芽三糖酶抑制大米淀粉回生的机理及其应用研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- [37] 李彩丽. 淀粉回生过程中的自组装机制及对淀粉消化性的影响 [D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
- [38] Maignon A, Tecante A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 43-52.
- [39] Zhu F, Liu P Z. Starch gelatinization, retrogradation, and enzyme susceptibility of retrograded starch: Effect of amylopectin internal molecular structure [J]. *Food Chemistry*, 2020, 316: 126036.
- [40] Liu R, Xu C, Cong X, et al. Effects of oligomeric procyanidins on the retrogradation properties of maize starch with different amylose/amylopectin ratios [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 2010-2017.
- [41] Li W W, Li C M, Gu Z B, et al. Retrogradation behavior of corn starch treated with 1, 4- α -glucan branching enzyme [J]. *Food Chemistry*, 2016, 203: 308-313.
- [42] Martinez M M, Li C, Okoniewska M, et al. Slowly digestible starch in fully gelatinized material is structurally driven by molecular size and A and B1 chain lengths [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197: 531-539.
- [43] Vamadevan V, Bertoft E. Impact of different structural types of amylopectin on retrogradation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 88-96.
- [44] Ding L, Zhang B, Tan C P, et al. Effects of limited moisture content and storing temperature on retrogradation of rice starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 1068-1075.
- [45] 牟汝华. 水分含量和凝胶化终温对淀粉回生的影响 [D]. 天津: 天津科技大学, 2018.
- [46] Fu Z Q, Wang L J, Li D, et al. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97 (2): 512-517.
- [47] Wang S J, Li C L, Zhang X, et al. Retrogradation enthalpy does not always reflect the retrogradation behavior of gelatinized starch [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20965.
- [48] Majzoobi M, Kaveh Z, Farahnaky A. Effect of acetic acid on physical properties of pregelatinized wheat and corn starch gels [J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 720-725.
- [49] Zhao X Y, Xu X M, Jin Y M, et al. Differences in retrogradation characteristics of pregelatinized rice starch

- prepared using different water content [J]. *Starch - Stärke*, 2021, 73 (5-6): 2000213.
- [50] Chen Z G, Huang J R, Pu H Y, et al. The effects of temperature on starch molecular conformation and hydrogen bonding [J]. *Starch - Stärke*, 2022, 74 (7-8): 2100288.
- [51] Yi X E, Shao S B, Zhang X W, et al. Effects of storage temperatures on the starch digestibility of whole rice with distinct starch fine molecular structure [J]. *Food & Function*, 2023, 14 (13): 6262-6273.
- [52] Gui Y F, Zou F X, Li J H, et al. The structural and functional properties of corn starch treated with endogenous malt amylases [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 117: 106722.
- [53] Park S, Kim Y R. Clean label starch: Production, physicochemical characteristics, and industrial applications [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2020, 30 (1): 1-17.
- [54] 杨连战. 复配改良剂对面包品质的影响及其机理研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [55] Korompokis K, Deleu L J, De Brier N, et al. Investigation of starch functionality and digestibility in white wheat bread produced from a recipe containing added maltogenic amylase or amylomaltase [J]. *Food Chemistry*, 2021, 362: 130203.
- [56] Ruan Y Q, Xu Y, Zhang W C, et al. A new maltogenic amylase from *Bacillus licheniformis* R-53 significantly improves bread quality and extends shelf life [J]. *Food Chemistry*, 2021, 344: 128599.
- [57] Amigo J M, Olmo A D, Engelsens M M, et al. Staling of white wheat bread crumb and effect of maltogenic α -amylases. Part 3: Spatial evolution of bread staling with time by near infrared hyperspectral imaging [J]. *Food Chemistry*, 2021, 353: 129478.
- [58] Lin W Q, Zhang D, Huang J, et al. Expression and characterization of a maltogenic amylase from *Lactobacillus plantarum* in *Escherichia coli* and its application in extending bread shelf life [J]. *Systems Microbiology and Biomanufacturing*, 2024, 4 (1): 318-327.
- [59] Rebholz G F, Sebalde K, Dirndorfer S, et al. Impact of exogenous maltogenic α -amylase and maltotetraogenic amylase on sugar release in wheat bread [J]. *European Food Research and Technology*, 2021, 247 (6): 1425-1436.
- [60] 陈昊, 胡蒙蒙, 李赤翎, 等. 杂粮面包预拌粉的烘焙品质改良 [J]. *食品与机械*, 2023, 39 (1): 195-203, 240.
- [61] 赵伟, 黄佳琪. 贮藏温度与时间对鲜湿米粉老化特性的影响研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34 (1): 247-254.
- [62] Fan C, Li X X, Wang Y L, et al. Effects of maltogenic α -amylase on physicochemical properties and edible quality of rice cake [J]. *Food Research International*, 2023, 172: 113111.
- [63] 李晓磊, 李丹, 王艳, 等. 极端热稳定麦芽糖淀粉酶提高方便米饭食用品质的研究 [D]. 长春, 长春大学.
- [64] 周慧星, 高雪琴, 王连生. 复合生物酶对鲜湿米粉老化的影响及体外消化特性研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34 (03): 157-163.
- [65] 杨健, 张星灿, 华苗苗, 等. Plackett-Burman 设计联用 Box-Behnken 响应面法优化鲜湿米粉延缓老化的研究 [J]. *中国粮油学报*, 2022, 37 (01): 7-12.
- [66] Wang Y L, Bai Y X, Ji H Y, et al. Insights into rice starch degradation by maltogenic α -amylase: Effect of starch structure on its rheological properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107289.
- [67] 王睿, 马晓军. 几种淀粉酶对即食米饭老化影响的研究 [J]. *中国粮油学报*, 2007, 22 (4): 114-116.
- [68] 李华. 酶制剂对面团流变特性的影响 [J]. *中州大学学报*, 2018, 35 (2): 121-124.
- [69] Wang J R, Guo X N, Li Y H, et al. The addition of alpha amylase improves the quality of Chinese dried noodles [J]. *Journal of Food Science*, 2021, 86 (3): 860-866.
- [70] Li J P, Jiao A Q, Deng L, et al. Porous-structured extruded instant noodles induced by the medium temperature α -amylase and its effect on selected cooking properties and sensory characteristics [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2018, 53 (10): 2265-2272.

行业组织 品牌展览

第二十八届中国国际食品添加剂和配料展览会
暨第三十四届全国食品添加剂生产应用技术展示会

Food Ingredients China 2025

展出时间: 2025 年 3 月 17 ~ 19 日

展出地点: 国家会展中心 (上海)

详情请登录: www.cfaa.cn