

$^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照对马铃薯生料糖化的影响

胡婷春^{1,2}, 熊兴耀^{1,2*}, 王克勤³, 苏小军², 邹剑锋², 易锦琼^{1,2}

(1.湖南农业大学 园艺园林学院, 湖南 长沙 410128; 2.湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室, 湖南 长沙 410128; 3.湖南省原子能农业应用研究所, 湖南 长沙 410125)

摘要: 以马铃薯的淀粉和干粉为试验材料, 研究 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照对其颗粒形态及糖化效率的影响. 结果表明, 经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照处理后, 淀粉粒表面出现网状裂纹, 且随着辐照剂量的增大, 裂纹明显增多. 辐照剂量为 50~1 200 kGy 时, 马铃薯淀粉和干粉中还原糖和可溶性总糖的含量都随着辐照剂量的增加而显著提高; 大西洋和湘马铃薯 1 号的糖化效率在低剂量辐照处理时有明显差异, 但随着辐照剂量的增高, 表现出相似的变化趋势, 当辐照剂量为 1 200 kGy 时, 糖化效率均达到最高.

关键词: 辐照; 马铃薯; 生料糖化; 燃料乙醇

中图分类号: S632.9; TK6 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2010)01-0045-05

Effects of $^{60}\text{Co}\gamma$ irradiation on saccharification of uncooked potato material

HU Ting-chun^{1,2}, XIONG Xing-yao^{1,2*}, WANG Ke-qin³, SU Xiao-jun², ZOU Jian-feng², YI Jin-qiong^{1,2}

(1.College of Horticulture and Landscape, HNAU, Changsha 410128, China; 2.Hunan Provincial Key Laboratory of Crops Germplasm Innovation and Utilization, Changsha 410128, China; 3.Hunan Institute of Atomic Energy Application in Agriculture, Changsha 410125, China)

Abstract: Using starch and powder of potato as materials, effects of $^{60}\text{Co}\gamma$ irradiation on appearance of starch and the efficiency of saccharification were researched. The results showed that some reticulate flaws emerged in the surface of the starch irradiated by $^{60}\text{Co}\gamma$. With the irradiation dosage increased, the reticulate flaws increased. The content of reducing sugar and total soluble sugar in both starch and powder obviously increased along with the increase of irradiation dosage ranged from 50 to 1 200 kGy. The saccharification efficiency of Atlantic and Hunan Potato No.1 had obvious differences when treated by low dose irradiation. But the efficiency performed the similar trends along with the increase of irradiation dose. Furthermore, the saccharification efficiency reached the highest value after the treatment with 1 200 kGy irradiation.

Key words: irradiation; potato; uncooked material saccharification; fuel ethanol

中国是世界上最大的马铃薯(*Solanum tuberosum* L.)生产国, 种植总面积约占世界马铃薯种植总面积的 25.9%; 年产量约占世界马铃薯总产量的 22.3%。一般情况下, 马铃薯作为淀粉质原料被用于食品、化工等工业生产领域。随着当前能源安全形势的变化, 燃料乙醇作为新型生物质清洁能源已引起各国的高度重视^[1-4]。马铃薯以其较高的生物产

量和淀粉含量被认为是目前较理想的淀粉质燃料乙醇工业化生产原料之一^[5]。

以淀粉质为原料发酵生产燃料乙醇, 传统工艺必须先通过高温、高压蒸煮工序, 而该蒸煮工序消耗的能量占到整个生产过程总能耗的 30%~40%^[6]。开发节能、低成本的淀粉质生料无蒸煮乙醇发酵技术已成为当前研究的热点^[7-11]。这类研究

收稿日期: 2009-09-03

基金项目: 国家科技支撑计划重大区域专项(2007BAD41B00)

作者简介: 胡婷春(1986-), 女, 湖南津市人, 硕士研究生, 主要从事生物质能源研究, hutingchun@126.com; *通讯作者, xiongxingyao@126.com

多数是以自制的特种曲为前提,采用普通糖化酶进行无蒸煮乙醇发酵还存在耗酶量大、发酵时间长、效率低等问题,工业生产可行性不强^[12]。王克勤等^[13-15]的试验证实,辐照能促进稻草秸秆等纤维质材料的降解与糖化。笔者在前人研究的基础上,用⁶⁰Co γ 射线对马铃薯材料进行辐照处理,首次采用扫描电镜对辐照前、后样品颗粒形态进行观察,旨在初步考察辐照对马铃薯淀粉的降解机理以及其对淀粉生料糖化的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

马铃薯由湖南农业大学园艺园林学院蔬菜基地提供,包括大西洋和湘马铃薯1号2个品种。大西洋为目前广泛种植的优质高淀粉加工型马铃薯品种^[16-17],湘马铃薯1号为湖南农业大学选育的优质早熟食用型马铃薯品种^[18]。

主要仪器为扫描电镜(JSM-6380LV,日本电子株式会社)和可见光分光光度计(7200,美国尤尼柯仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 马铃薯淀粉的提取及干薯粒的制备

将马铃薯用自来水清洗干净后用切丝机切成丝状;将薯丝与自来水以体积比1:4混合后用磨浆机反复研磨3次,收集浆液;将浆液用4层纱布过滤,弃去滤渣后收集淀粉乳,以清水为流动相过120 μm 筛,收集滤后淀粉乳;将滤后淀粉乳用盐酸调节pH至4.0左右,静置5h;将沉淀好的淀粉乳上层液体倒去,加清水反复洗涤、沉淀2次;将洗净的湿淀粉摊在白布上,置于隧道式烘干机中烘8h(为防止高温淀粉变质,将温度保持在45~50 $^{\circ}\text{C}$),即得干燥的马铃薯淀粉。

将马铃薯切成体积约0.5 cm^3 的粒状,45~50 $^{\circ}\text{C}$ 烘8h后干燥封存备用。

1.2.2 辐照处理

将大西洋和湘马铃薯1号2个品种的薯粒及淀粉分别装入250 mL广口瓶中,各6瓶。考虑到各样品糖化效率可能随着辐照剂量的增大而上升,淀粉粒在受到辐照时其断裂掉的糖苷键也可能发生

转移和再聚反应^[19],因此,分别用0、50、100、500、1000、1200 kGy 6个剂量的⁶⁰Co γ 射线进行辐照,辐照钴源强度 9.99×10^{15} Bq,剂量率2 kGy/h。每个试验重复3次。用干料粉碎机将不同剂量辐照后的马铃薯粒分别磨碎,得马铃薯干粉,封存备用。

1.2.3 电子显微镜镜检

将上述各样品用导电性良好的黏合剂黏在金属样品台上,置于真空蒸发器中喷镀一层5~30 nm厚的金属膜。用扫描电镜进行观察。

1.2.4 还原糖测定

分3次重复称取马铃薯淀粉、干粉各2g,常温下溶于50 mL蒸馏水,搅拌均匀后3000 r/min离心5 min,取上清液定容于50 mL容量瓶,即得待测溶液。取待测液2 mL、DNS溶液3 mL于10 mL试管中混匀,沸水浴5 min后迅速流水冷却,转入25 mL容量瓶定容至刻度。用可见光分光光度计在540 nm波长下测定其ABS值,与标准曲线对照后计算样品中还原糖含量^[20-21]。

1.2.5 可溶性总糖测定

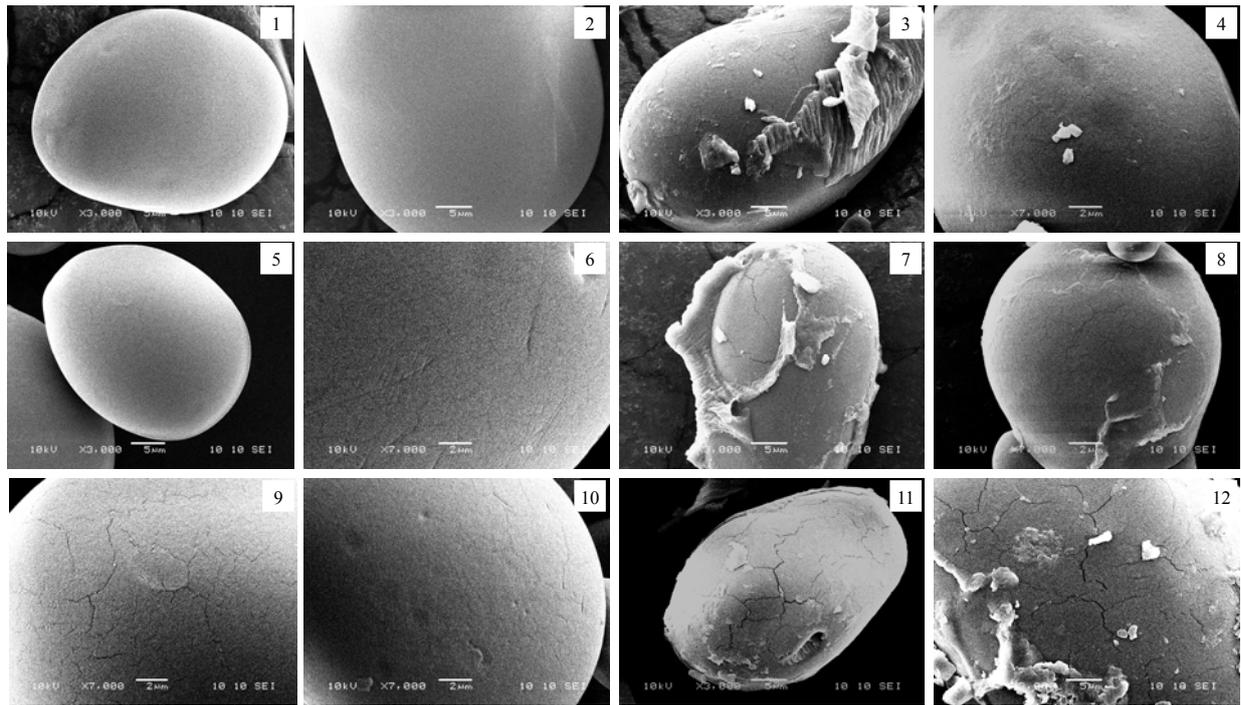
在一定条件下,硫酸能将可溶性糖全部转化为还原糖,因此可用被转化后还原糖含量来表示样液中可溶性总糖的含量:分3次重复称取淀粉、干粉样品各1g,常温下溶于20 mL蒸馏水并搅拌均匀,用布氏漏斗抽滤,收集滤液于250 mL三角瓶,加入25%的硫酸溶液10 mL混合后置于电炉上加热,沸腾5 min后冷却,加20%的NaOH溶液中和,将溶液转移至50 mL容量瓶蒸馏水定容,即得待测溶液。按1.2.4中DNS法测定可溶性总糖含量^[22]。

用完全随机设计方法进行数据分析^[23]。

2 结果与分析

2.1 辐照对淀粉颗粒形态的影响

高能辐照处理可以直接打断淀粉分子链,使其聚合度下降。由图1可见,未经辐照的马铃薯淀粉颗粒表面光滑,干粉颗粒表面因附着有其他非淀粉质有机物而呈现不定形态。经500 kGy剂量辐照后,颗粒表面可见小范围裂纹,当辐照剂量增大到1200 kGy时,淀粉与干粉颗粒表面龟裂范围增加,程度加深,裂痕清晰可见。



1~4 0 kGy ; 5~8 500 kGy ; 9~12 1 200 kGy

1、5、9 为大西洋淀粉；2、6、10 为湘马铃薯 1 号淀粉；3、7、11 为大西洋干粉；4、8、12 为湘马铃薯 1 号干粉

图 1 辐照前后马铃薯淀粉和干粉的电镜扫描图

Fig.1 Scanning electron micrographs of irradiated starch and powder granules of potato

2.2 辐照对还原糖含量的影响

如表 1 所示，对于淀粉样品，未经辐照处理和经 50 kGy 辐照后，大西洋和湘马铃薯 1 号淀粉均不含还原糖；经 100 kGy 辐照后检出有还原糖，但辐照剂量 0~100 kGy 还原糖含量差异不显著；当剂量为 100~1 200 kGy 时，随着辐照剂量的增大，还原糖含量显著性提高。对于干粉样品，未经辐照时，大西洋和湘马铃薯 1 号干粉还原糖含量分别为 1.791、5.267 mg/g；大西洋干粉 0~100 kGy 辐照剂量下还原糖含量增加不显著，此后还原糖含量随着

辐照剂量的增大显著提高；湘马铃薯 1 号干粉 0~50 kGy 辐照剂量下还原糖含量增加不显著，此后还原糖含量随辐照剂量的增大显著提高。

由表 1 可知，无论是淀粉还是干粉，2 个品种样品的还原糖含量都随着辐照剂量的增加而不断上升，中低剂量时增幅不大；当剂量超过 1 000 kGy 时，各样品中还原糖含量急剧上升，在 1 200 kGy 时达到最大。

2.3 辐照处理对可溶性总糖含量的影响

由表 2 可见，2 个品种淀粉样品未经辐照处理时不含可溶性总糖；经 50~1 200 kGy 辐照处理后，淀粉样品可溶性总糖含量随着辐照剂量的增大显著增加。2 个品种干粉样品未经辐照处理时测出有可溶性总糖，大西洋干粉 0~50 kGy 辐照剂量下可溶性总糖含量差异不显著，50~1 200 kGy 辐照剂量下可溶性总糖含量随着辐照剂量的增大显著增加；湘马铃薯 1 号干粉 0~1 200 kGy 辐照剂量下可溶性总糖含量随着辐照剂量的增大显著增加。

表 1 辐照对马铃薯淀粉和干粉还原糖含量的影响

Table 1 Effects of irradiation on contents of reducing sugar in starch and powder of potato

辐照剂量/kGy	大西洋还原糖含量		湘马铃薯 1 号还原糖含量	
	淀粉	干粉	淀粉	干粉
0	0.000a	1.791a	0.000a	5.267a
50	0.000a	2.698a	0.000a	5.514a
100	0.761a	8.508a	1.517a	9.593b
500	47.888b	35.883b	18.247b	40.553c
1 000	54.674c	40.457b	38.232c	43.287d
1 200	165.950d	145.291c	184.905d	114.798e

表2 辐照对马铃薯淀粉和干粉可溶性总糖含量的影响
Table 2 Effects of irradiation on contents of total soluble sugar in starch and powder of potato

辐照剂量/kGy	mg/g			
	大西洋可溶性总糖含量		湘马铃薯1号可溶性总糖含量	
	淀粉	干粉	淀粉	干粉
0	0.000a	18.802a	0a	43.416a
50	3.254a	25.533a	5.698a	55.421b
100	24.268b	64.789b	34.048b	71.932c
500	530.571c	405.192c	467.827c	282.451d
1 000	590.898d	466.179d	595.843d	370.579e
1 200	596.722e	595.182e	624.083e	556.944f

马铃薯淀粉和干粉样品中可溶性总糖含量随辐照剂量的增加均呈不断上升的趋势, 2个马铃薯品种淀粉和干粉可溶性总糖含量的变化趋势基本相同, 都在剂量1 200 kGy时达到最高。

3 结论与讨论

a. 辐照对淀粉糖化的影响。经扫描电镜测定, 马铃薯淀粉与干粉颗粒经一定剂量辐照后, 表面均出现裂痕。随着辐照剂量的增加, 马铃薯淀粉的还原糖与可溶性总糖含量均从无到有增加, 当辐照剂量达500 kGy时, 其糖化效率大幅度升高。同样, 马铃薯干粉的糖化效率也随着辐照剂量的增大不断升高。这说明辐照可能通过破坏淀粉颗粒结构促进其降解, 形成还原糖及其他可溶性糖类。此外, 经相同辐照剂量处理后, 2个品种马铃薯淀粉和干粉的可溶性总糖含量始终高于还原糖含量。这说明 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照除了将淀粉降解成还原糖外, 还可将其降解成其他非还原可溶性糖类。

b. 辐照促进马铃薯淀粉糖化的原因。淀粉经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照后发生分解反应, 且伴随着氧化、水解等过程。淀粉分子的 α -1,4糖苷键在吸收辐射能后发生断裂和氧化, 有时甚至能切断 C_2 — C_3 键的连接, 并将其氧化成羧基, 形成的自由基往往还会引发糖苷键的转移和再聚^[24]。从扫描电镜测定结果来看, $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照对马铃薯淀粉和干粉颗粒结构均有一定的影响, 随着辐照剂量的不断增大, 龟裂程度不断加深, 这些裂纹的产生是由于淀粉颗粒中 α -1,4糖苷键断裂所致。化学键的断裂直接促进了淀粉的降解, 进而表现出样品的糖化率随着辐照剂量的

的加大而不断升高的现象。从糖化的结果也可以看出, 经100 kGy剂量处理后, 还原糖和可溶性总糖含量急剧上升, 表明此剂量下淀粉结构开始被破坏; 当剂量增加到1 200 kGy时, 糖化效率达到最高, 表明此剂量下淀粉被破坏的程度最严重。这一结论与电镜测定结果相符。

c. 辐照剂量的选取。从理论上讲, 继续增加辐照剂量可能有利于糖化效率的进一步提高。笔者之所以未进一步增大辐照剂量, 是由于辐照剂量与辐照源本身的强度有关。当辐照源强度一定时, 辐照剂量直接由辐照时间控制。考虑到实际生产效率, 辐照处理的时间不宜过长。在1 200 kGy的基础上如果继续增大辐照剂量是否会进一步提高马铃薯淀粉、干粉的糖化效率, 尚有待探讨。

当前, 淀粉糖化技术被广泛应用于食品、化工等领域的工业生产^[25-26], 在当前生物质燃料乙醇生产中作为关键技术也具有重要地位^[27-28]。 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照作为一种有效的淀粉生料糖化技术, 不但节约能源, 且安全环保, 有望在今后的食品、化工以及新型生物质燃料乙醇等领域中发挥重要的作用, 具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] Arthur J Ragauskas, Charlotte K Williams, Brian H Davison, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311: 484-489.
- [2] Stephan H Bonkers about biofuels[J]. Nature Biotechnol, 2006, 24(7): 755-760.
- [3] Lisa R, Frank C, Susana F. Stimulating the use of biofuels in the European Union: Implications for climate change policy[J]. Energy Policy, 2006, 34(17): 3184-3194.
- [4] Thomas W Jeffries. Ethanol fermentation on the move[J]. Nature Biotechnology, 2005, 23(1): 40-41.
- [5] 田宜水. 我国生物燃料乙醇产业发展条件分析[J]. 中国高校科技与产业化, 2008(3): 72-75.
- [6] 李志平. 生木薯淀粉直接发酵生产酒精的发酵条件研究[J]. 酿酒科技, 2005(12): 57-59.
- [7] Atsuo Kimura, John F Robyt. Reaction of enzymes with starch granules. Kinetics and products of the reaction with glucoamylase[J]. Carbohydrate Research, 1995, 277: 87-107.
- [8] Gashaw Mamo, Amare Gessesse. Purification and characterization of two raw-starch-digesting thermo-

- stable α -amylases from a thermophilic bacillus[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, 25: 433-438.
- [9] Omenu A M, Akpan I, Bankole M O, et al. Hydrolysis of raw tuber starches by amylase of aspergillus Niger AM07 isolated from the soil[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2005, 4(1): 19-25.
- [10] 苏小军, 熊兴耀, 谭兴和. 马铃薯等农作物生产燃料乙醇的性能比较[C]//陈伊里, 屈冬玉. 马铃薯产业与冬作农业. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2006.
- [11] 邹东恢, 梁敏, 马翠翠. 生料酿酒技术的应用与开发[J]. *酿酒科技*, 2005(6): 61-64.
- [12] 薛正莲. 玉米原料无蒸煮酒精发酵工艺的研究[J]. *工业微生物*, 1999, 29(4): 31-36.
- [13] 王克勤. $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照对稻草纤维组织及酶解效果的影响[J]. *核农学报*, 2008, 22(3): 304-309.
- [14] 彭程, 王克勤. $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照对烟梗主要化学成分的影响[J]. *作物研究*, 2008, 22(1): 33-35.
- [15] 陈静萍, 王克勤. $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线处理稻草秸秆对其纤维质酶解效果的影响[J]. *激光生物学报*, 2008, 17(1): 38-42.
- [16] 吴卫国, 谭兴和, 熊兴耀, 等. 不同工艺和马铃薯品种对马铃薯颗粒全粉品质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2006, 21(6): 98-102.
- [17] 张喻, 谭兴和, 熊兴耀, 等. 常压油炸马铃薯脆片加工工艺参数的研究[J]. *食品科学*, 2006, 27(7): 132-135.
- [18] 王伟成. 湘马铃薯1号[J]. *湖南农业*, 2007(9): 8.
- [19] 王晓广, 石婷婷, 陈波志. γ 射线辐照技术在淀粉改性中的应用[J]. *纺织导报*, 2008(11): 104-105.
- [20] 朱海霞, 石瑛, 张庆娜, 等. 3,5-二硝基水杨酸(DNS)比色法测定马铃薯还原糖含量的研究[J]. *中国马铃薯*, 2005, 19(5): 266-269.
- [21] 张永勤, 薛长湖, 汤浩源, 等. 还原糖的可见分光光度法研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(5): 97-100.
- [22] 孙伟伟, 曹维强, 王静. DNS法测定玉米秸秆中总糖[J]. *食品研究与开发*, 2006, 27(6): 120-121.
- [23] 明道绪. 田间试验与统计分析[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 118-120.
- [24] 苏小军, 熊兴耀, 谭兴和, 等. 黑曲霉 AF-1 固态发酵生产淀粉酶的条件优化[J]. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2009(4): 208-212.
- [25] 朱文优. 生料发酵技术概述[J]. *粮食与食品工业*, 2006, 13(3): 38-41.
- [26] 宫英振. 生料发酵技术的应用研究进展[J]. *酿酒*, 2005, 32(1): 22-24.
- [27] 苏小军, 熊兴耀. 燃料乙醇发酵技术研究进展[J]. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2007, 33(4): 480-485.
- [28] 罗时, 谭兴和, 熊兴耀, 等. 马铃薯生淀粉糖化酶高产菌株的筛选与诱变研究[J]. *中国酿造*, 2009(2): 19-22.

责任编辑: 王赛群
英文编辑: 罗文翠