

文章编号 : 1004 - 7271(2003)01 - 0045 - 06

酸-乙醇介质制备的玉米淀粉糊精特性

包海蓉, 王 愷

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘 要 :以玉米淀粉为原料制备玉米淀粉糊精。玉米淀粉在 80 ~ 82℃ 温度下,以不同浓度盐酸(2%、3%)、不同浓度的乙醇水解液介质(70%、85%、99.9%)、不同水解时间(1 ~ 5h)进行不同条件的水解。实验测定了水解过程中淀粉的水解程度(DE(dextrose equivalent)值)、膨胀能力和颗粒微观结构的变化情况。结果表明:在相同酸浓度下,随乙醇浓度的增加,水解程度降低。70%和 99.9%乙醇介质中反应产物的 DE 值较相对应的 85%乙醇介质中低。70℃时膨胀能力随着水解时间的延长由初始值下降至水解 2h 处的最小值,后又略有回升。以 2% 盐酸处理制备的糊精粒子微观结构无明显变化,而以 3% 盐酸制备得到的糊精样品结构有较为显著的变化。

关键词 :玉米淀粉;水解;玉米淀粉糊精

中图分类号 :TS201.2 文献标识码 :A

Properties of corn amyloextrins prepared in acid-alcohol media

BAO Hai-rong, WANG Zao

(College of Food Science, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract :In this research, corn starch was hydrolyzed at 80 ~ 82℃ by various acid concentration(2% , 3%), solvent media (70% EtOH , 85% EtOH , 99.9% EtOH) and acid treatment period (1 ~ 5h). The changes of DE (dextrose equivalent), swelling power, granular shape and the degree of hydrolysis were investigated. The result showed that the degree of hydrolysis decreased as the alcohol concentration increased at the same acid concentration (2 or 3% HCl). In 99.9% and 70% ethanol medium, the DE of amyloextrin was lower than it was in 85% ethanol medium. Swelling power at 70℃ decreased with increasing of hydrolysis time and reached the minimum value at a hydrolysis time of 2hr. When hydrolysis time continued to increase, swelling power increased slightly. Starches hydrolyzed in 2% HCl did not show granular shape changes, whereas the samples treated in 3% HCl appeared significant granular shape changes.

Key words :corn starch; hydrolyze; amyloextrin

酸处理是所有淀粉改性方法中最古老的一种,酸改性的主要优点是在不显著影响颗粒结构的基础上改变淀粉的功能特性。如 C. G. Biliaderis 等^[1]研究了豆类淀粉用 2.2N HCl 在 35℃ 下反应后的结构特性。Komiya, T. 等^[2]研究了在 45 ~ 50℃ 下,用 30% 的乙醇与不同浓度的硫酸水解马铃薯淀粉后其物化特性的转变。John. F. Robyt 等^[3]报导,在不同的酸浓度、淀粉乳浓度、反应温度及选用不同的醇作水解介质进行水解,可获得不同聚合度的糊精制品。上述淀粉酸改性的研究均是在淀粉的糊化温度以下,本文以玉米淀粉为原料,在高于糊化温度的条件下,以不同浓度的酸-醇水解,研究其反应后有关特性的转

变,为开发糊精制品在食品基料工业中的潜在应用提供依据,如作为脂肪代用品等基料。

1 材料和方法

1.1 材料

玉米淀粉(corn starch),产地山东诸城,为食品级精制玉米淀粉。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米淀粉糊精的制备方法

玉米淀粉→在乙醇溶液中用酸水解→加热至沸点(80~82℃)→回流并连续搅拌→水解后过滤分离出淀粉糊精→分散在蒸馏水中→用10%NaOH中和→脱水→蒸馏水洗涤数遍→用乙醇脱水→40℃干燥过夜。

1.2.2 玉米淀粉糊精制备的工艺设计

玉米淀粉水解获得玉米淀粉糊精过程中,较重要的影响因子包括酸浓度、水解液介质、水解温度、酸处理时间等。在乙醇-酸水解液的沸点温度(80~82℃)下,以不同浓度盐酸(2%、3%)、不同浓度的乙醇水解液介质(70%EtOH、85%EtOH、99.9%EtOH,注:乙醇浓度为未加盐酸前的初始浓度)、不同水解时间(1~5h)进行实验,测定水解程度、糊精的微观颗粒结构、DE值和膨胀能力的变化等。

1.2.3 水解率和水解残余率

水解反应结束后^[4],将悬浮液以3000r/min离心15min。用苯酚硫酸法^[5]测定上清液中总葡萄糖含量,将上清液稀释至一定倍数(以使葡萄糖含量落在标准曲线范围内),取1.0mL加入大小一致的内径为16~20mm的试管中,再加6%苯酚1.0mL,用顶端稍尖的吸量管将5mL浓硫酸直接接触及液面流加下去,放置10min后,使之充分混匀,25℃~40℃水浴10~20min后用490nm波长进行显色。

水解率和水解残余率用以下公式计算:

$$\text{水解率} = 0.9 \times \text{上清液中的葡萄糖总量} / \text{水解用原淀粉的重量}$$

$$\text{水解残余率} = 1 - \text{水解率}$$

1.2.4 葡萄糖当量(DE值)的测定

在加热条件下,直接滴定标定过的碱性酒石酸铜液,以次甲基蓝作指示,根据样品消耗的体积,计算还原糖量^[6](以葡萄糖来计)。

1.2.5 膨胀能力的测定

精确称取0.5g玉米淀粉糊精,放入10mL带刻度的离心管中,加蒸馏水至10mL。此悬浮液加热至70℃,维持5min,期间不断振摇。此胶状液在室温下放置30min,然后以3000r/min离心15min^[2],膨胀能力用以下的等式表示:

$$\text{膨胀能力}(\text{mL/g}) = \text{沉淀物的体积} / \text{沉淀物的重量}$$

$$\text{其中,沉淀物的重量}(\text{g}) = 0.5 - 0.9 \times T, T = \text{上清液中总葡萄糖量}$$

1.2.6 光学显微镜观察淀粉糊精

加适量淀粉糊精样品于水中,调成淀粉乳,滴于载玻片上,用Olympus BHS型光学显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 水解率和水解残余率结果分析

为避免淀粉团粒的糊化,将玉米淀粉与醇酸水溶液共热。酸醇处理过程中会引起淀粉分子中糖苷键水解,分子变小,增加了可溶性糖,残留下淀粉糊精。玉米淀粉在不同水解条件下的残余淀粉含量变化如图1所示。图中A2指2% HCl-70% EtOH;B2指2% HCl-85% EtOH;C2指2% HCl-99.9% EtOH;A3指3% HCl-70% EtOH;B3指3% HCl-85% EtOH;C3指3% HCl-99.9% EtOH。以下各图、表同图1。

由图可见当用 2% HCl 水解时,以 70% 和 99.9% 乙醇为介质,在 4h 内残余淀粉含量基本呈线性下降,以 85% 乙醇为介质的,前 2h 下降速度较后 3h 略快;当用 3% HCl 水解时,在三种不同乙醇浓度的介质中,残余淀粉含量在开始的 2h 或 3h 内均显著下降,之后趋向平缓,这是因为初始阶段快速水解发生在淀粉颗粒的无定形区,而后期发生在结晶区的水解较慢^[7]。这种水解方式在其它种类淀粉中也可观察到^[1]。且水解在 70% 和 99.9% 乙醇介质中较 85% 乙醇介质中具有更多选择性地发生在无定形区。由不同乙醇浓度的水解状况认为:水解液渗透入淀粉颗粒内部与淀粉分子起化学反应,是利用淀粉颗粒的可渗透性,水起到载体作用,不同的乙醇浓度决定了水解介质中水分含量,而水分含量决定了水解行为,从而影响玉米淀粉糊精的得率、颗粒大小及流变学特性,这些方面最终决定玉米淀粉糊精的应用特性。

以 $\log_{10}(100/x)$ 对时间 t 作图,其中 x 指水解后残余淀粉的百分比例(即 $x\%$)如图 2 所示。

由图可知,每条曲线均由两条不同斜率的线段组成,两步水解再次被验证。第一阶段较为快速的反应与淀粉颗粒中的无定形区域水解有关,其斜率较大。第二阶段较为慢速的水解反应与结晶区的缓慢水解有关,斜率减小。在 70% 和 99.9% 乙醇介质中水解,不管盐酸浓度为 2% 或 3%,曲线斜率的变化发生在 3~4h,而在 85% 乙醇介质中水解,曲线斜率的变化发生在第 2 小时,进一步验证了水解在 70% 和 99.9% 乙醇介质中较 85% 乙醇介质中具有更多选择性地发生在无定形区。不同水解条件下的反应常数各不相同。同一水解条件下两阶段的反应常数也不同。由公式 $k = 2.303/t \times \log_{10}(100/x)^{[8]}$,可求得反应常数 k 。初始水解速率常数 k 的具体数值如表 1。

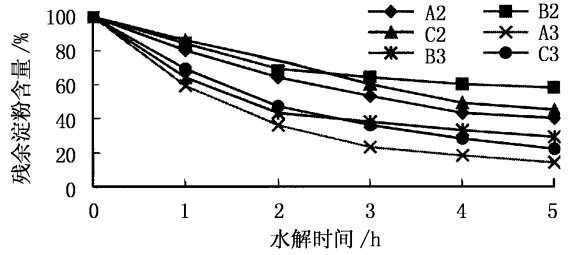


图 1 不同水解条件下的残余淀粉含量变化

Fig.1 Changes in the residual starch content during the hydrolysis in various solutions

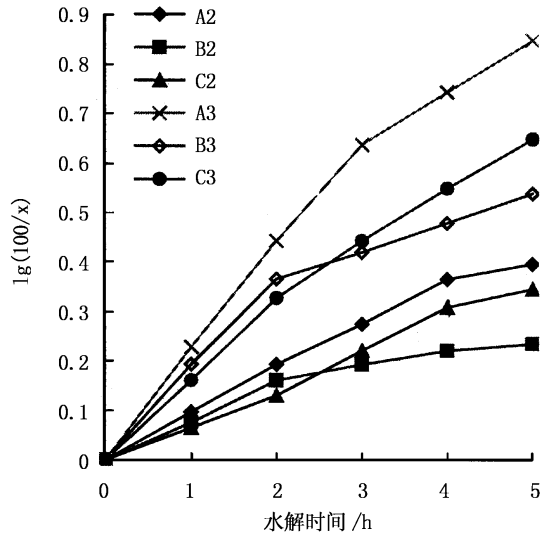


图 2 $\log_{10}(100/x)$ 对时间 t 作淀粉水解率常数图

Fig.2 Starch hydrolysis data plotted as $\log_{10}(100/x)$ vs time

表 1 不同水解条件下初始水解反应常数 k

Tab.1 Initial hydrolysis rate constants of various solutions

水解条件	A2	B2	C2	A3	B3	C3
常数 ($\times 10^{-3}/\text{min}$)	3.55	3.07	2.97	8.18	7.1	6.67

2.2 水解过程中淀粉糊精 DE 值的变化

对水解过程中 2h, 5h 的 DE 值进行测定。结果见图 3。

水解过程中随着时间的延长,DE 值都由初始的淀粉 DE 值 0 而逐渐增大。DE 值是葡萄糖当量的简称,反映了淀粉分子内糖苷键断裂,由大分子变成小分子,水解中还原糖的量逐渐增加,主要生成含有游离醛基和游离酮基的单糖和其他还原性糖类,如葡萄糖、果糖、乳糖、麦芽糖等。实验发现相同醇浓度下,相同时间内,盐酸浓度越高,生成还原糖越多,DE 值越大。相同盐酸浓度,相同时间内,在 99.9% 醇

溶液中与 70% 醇溶液中反应后产物的 DE 值较 85% 醇溶液中的低,这是由于不同乙醇浓度介质,影响着水溶液渗透入淀粉颗粒内部与淀粉分子起化学反应的方式和速度。在 85% 醇溶液中水解,生成还原糖的量相对较多。

2.3 膨胀能力的测定

2% HCl 水解过程中淀粉糊精的膨胀能力变化如图 4。

随着水解的进行,膨胀能力由初始的 8.6ml/g 逐渐下降至 2 小时处的最小值,当水解至 5 小时,膨胀能力有所回升。这可能因为水解首先发生在无定形区,使膨胀能力下降。随着时间的推移,键力较弱的很小一部分结晶区域水解,一般靠近中心区域,膨胀能力有所回升。三种不同乙醇浓度水解,相同水解时间,70% 乙醇液水解获得的淀粉糊精膨胀能力最大,85% 的为其次,99.9% 的为最小。

2.4 光学显微镜观察淀粉糊精

不同酸浓度、醇浓度下水解 2h 后的淀粉糊精的照片见图 5,以三位数代表不同水解条件的淀粉糊精。第一位代表乙醇浓度,第二位代表盐酸浓度,第三位代表水解时间。即 70% EtOH - 2% HCl - 2h(简称 722),85% EtOH - 2% HCl - 2h(简称 822),99.9% EtOH - 2% HCl - 2h(简称 922),70% EtOH - 3% HCl - 2h(简称 732),85% EtOH - 3% HCl - 2h(简称 832),99.9% EtOH - 3% HCl - 2h(简称 932)。

由图 5 可见,70%、85%、99.9% 乙醇介质中水解 2h 的淀粉与原淀粉在结构上无显著的变化(如碎片或膨胀变化)。与 2% HCl 相比,用 3% HCl 处理的淀粉糊精,微观粒子碎片化及膨胀变化较为明显。特别是用 70% 乙醇、3% HCl 处理的淀粉糊精结构变化显著。在 70% 乙醇溶液介质中,较多的含水量是使淀粉糊精在 70℃ 温度下有相对较大膨胀能力的主要原因。且水作为载体,较高的含水量使酸更易进入淀粉颗粒内部,导致较高的水解程度,引起颗粒结构的破坏。

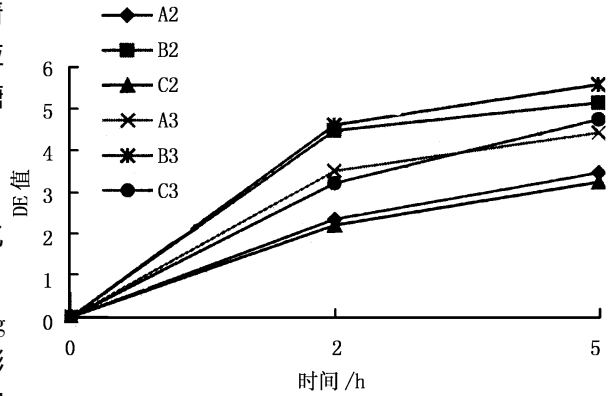


图 3 水解过程中 DE 值的变化

Fig.3 The change of DE value during hydrolysis

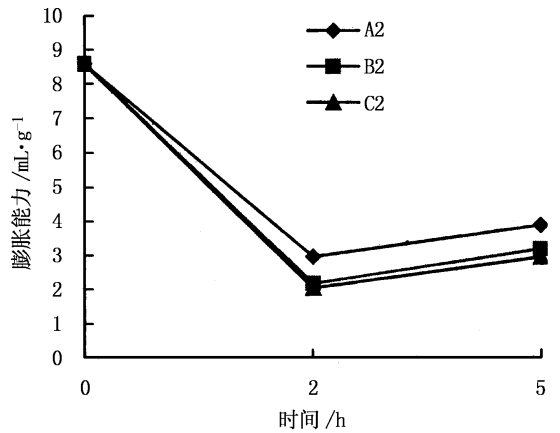
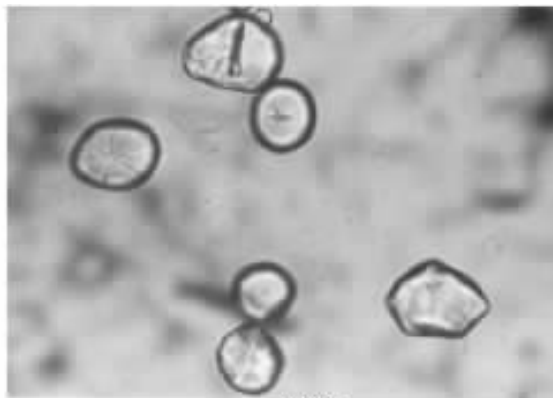


图 4 2% HCl 水解过程淀粉糊精的膨胀能力变化

Fig.4 The change of swelling power with 2% HCl during hydrolysis



原淀粉

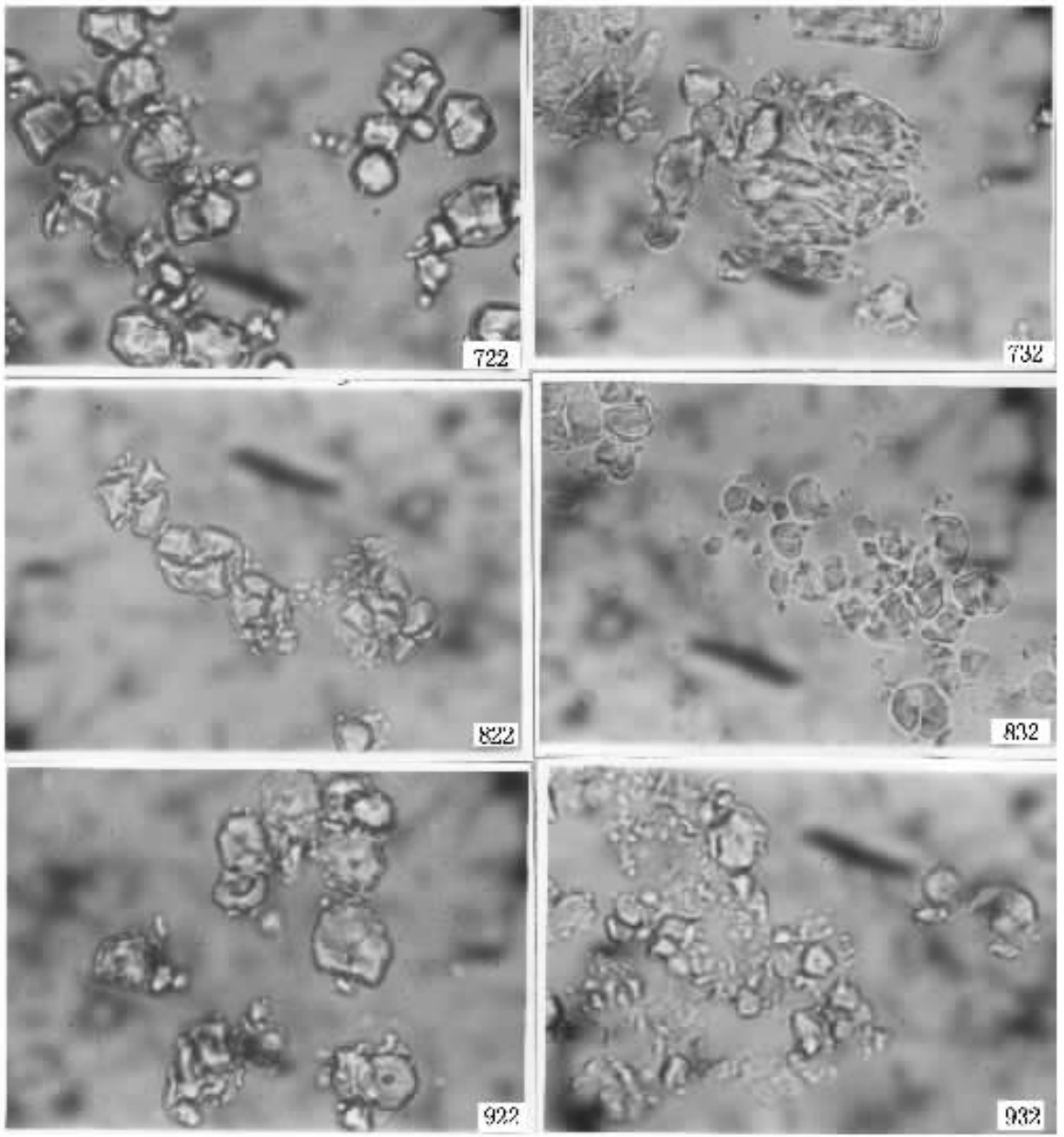


图 5 不同条件下水解 2h 后的淀粉糊精的照片

Fig. 5 Photomicrographs of amylopectins prepared with various ethanol and HCl for 2 hours

3 结论

以上实验结果表明,玉米淀粉的水解分两阶段,第一阶段的快速水解发生在淀粉颗粒的无定形区,第二阶段水解发生在结晶区,速度减慢;在相同酸浓度下,随乙醇浓度的增加,水解程度降低;70%和99.9%乙醇介质中反应产物的DE值较相对应的85%乙醇介质中低;70℃时膨胀能力随着水解时间的延长由初始值下降至水解2h处的最小值,后又略有回升;以2%盐酸处理的糊精粒子微观结构无明显变化,而以3%盐酸制备得到的糊精样品结构有较为显著的变化。经适宜条件水解获得的玉米淀粉糊精在食品中与水结合后可提供如奶油的润滑性,产生与脂肪类似的流变学性质,可用于脂肪替代,作为脂肪代用品的基料。

参考文献：

- [1] Biliaderis C G ,Grant D R , Vose J R. Structural characterization of legume starches[J]. Cereal chemistry ,1981 ,58(6) 502 – 507.
- [2] Komiya T ,Nara S. Changes in crystallinity and gelatinization phenomena of potato starch by acid treatment[J]. Starch ,1986 38 9 – 13.
- [3] John F Robyt ,Jun-yong Choe ,Richard S Hahn ,et al. Acid modification of starch granules in alcohols :effects of temperature ,acid concentration ,and starch concentration[J]. Carbohydrate research ,1996 281 203 – 218.
- [4] Nara S ,Sakakura M , Komiya T. On the acid resistance of starch granules[J]. Starch ,1983 35 266.
- [5] Michel dubois ,Gilles K A ,Hamilton J K , et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. Analytical chemistry , 1956 28(3) 350 – 355.
- [6] 黄伟坤. 食品检验与分析 [M].北京 轻工业出版社 ,1989 35 – 36.
- [7] Kainuma K ,French D Nageli. Amylodextrin and its relationship to starch granule structure :Preparation and properties of amylodextrin from various starch types[J]. Biopolymers ,1971 7 673.
- [8] Robin J P , Mercier C , Duprat F , et al. Lintnerized starch. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch[J]. Cereal Chem ,1974 51 389.

下期文章摘要

大豆种子几丁质酶的诱导 及对壳聚糖降解的研究

赵光远, 陈海华

(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:大豆种子经甲壳低聚糖处理后发芽,其体内的几丁质酶活力比发芽前提高了46倍,比发芽的大豆提高了1.3倍。大豆种子经甲壳低聚糖处理后发芽的提取物作用于DD值为71.1%的壳聚糖15min,可使其乙酸盐溶液的VDP值达60%以上。初步纯化的大豆几丁质酶可降解壳聚糖释放还原糖且较适合降解DD值低的壳聚糖,其作用于DD值71.1%的壳聚糖37.5h,可得到平均聚合度为4~5的水溶性甲壳低聚糖,得率为40%左右。

关键词:大豆种子;几丁质酶;发芽;壳聚糖

枸杞岛养殖海域流场环境改造的数值模拟

林军, 章守宇

(上海水产大学海洋学院, 上海 200090)

摘要:为造成适合于网箱养鱼的流场环境,同时扩大贻贝和藻类养殖面积,拟在枸杞岛西侧海域建设堤坝工程,通过数值实验对工程前后的流场变化进行了模拟。数值模型采用半隐式有限差分格式,经离散处理后,模型最后用迭代法求解一个五点方程。计算结果显示,模拟流场与枸杞岛周围海域实际流场吻合、精度良好。在此基础上,对两个不同的建坝方案分别进行数值计算,预演、比较堤坝工程实施前后海域流场的变化,从中选择既满足南侧海域深水网箱养殖的低流速要求,又可以尽量增加北侧海域贝类、藻类养殖面积的较佳方案。

关键词:养殖海域;流场;环境改造;半隐式有限差分;数值模拟