

莲藕淀粉的糊化特性研究

田翠华^{1,2}, 严守雷¹, 李洁^{1,*}, 彭光华¹, 王清章¹

(1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070; 2. 惠州学院生命科学系, 广东 惠州 516007)

摘要:以莲藕淀粉为原料, 采用X-射线衍射仪、动态流变仪对莲藕淀粉糊化特性进行系统研究并探讨了莲藕淀粉的糊化机理。通过测定莲藕淀粉糊的润胀特性、碘蓝值和酶解力的变化及晶体崩解变化综合分析了淀粉的糊化过程。莲藕淀粉糊化的本质是淀粉颗粒的润胀、晶体的崩解和直链淀粉的释放。莲藕淀粉在过量水分下糊化形成以直链淀粉溶液为连续相和以支链淀粉颗粒或团块为分散相的多相体系。

关键词: 莲藕; 淀粉; 糊化特性

Gelatinization Characteristics of Lotus Root Starch

TIAN Cui-hua^{1,2}, YAN Shou-lei¹, LI Jie^{1,*}, PENG Guang-hua¹, WANG Qing-zhang¹

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Department of Life Science, Huizhou University, Huizhou 516007, China)

Abstract Gelatinization characteristics of lotus root starch were studied using X-ray diffractometer and dynamic rheometer. Alterations in swelling properties, blue value, enzyme hydrolyzability and crystal properties of lotus root starch paste were analyzed during gelatinization. Swelling of starch granule and crystal melting were observed as well as the release of amylose during gelatinization. A multiphase system was formed through gelatinization of starch in the presence of excessive water in which amylose functioned as continuous phase and amylopectin as dispersed phase.

Key words: lotus root; starch; gelatinization properties

中图分类号: TS235

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)11-0029-04

莲藕(*Nelumbo nucifera gaertn*)为睡莲科多年生植物, 原产亚洲南部热带沼泽地区, 在我国的栽培已有3000多年历史^[1], 现全国各地都有栽培。淀粉是莲藕的主要营养成分, 对莲藕产品的工艺过程和品质都有很大的影响。糊化特性是制定淀粉质食品加工工艺参数的重要依据。国内外有关莲藕淀粉糊化性质的研究报道极少, 日本的Suzuki^[2], 国内的陈咏梅^[3]、闵燕萍^[4]、秦志荣^[5]、李良俊^[6]等对莲藕淀粉的糊化温度及黏度性质进行了测定研究。但有关莲藕淀粉的糊化机理尚未见报道。

莲藕淀粉在资源开发利用中的重要性使其成为研究的热点之一, 尤其是我国的莲藕资源丰富, 品质优良, 开发前景广阔, 使莲藕淀粉的研究具有很好的理论意义和实用价值。本实验以特定品种的莲藕分离纯化出莲藕淀粉, 在保证研究的典型性基础之上, 对莲藕淀粉的糊化特性进行详细的测定和分析, 探讨莲藕淀粉的糊化机理, 从而为莲藕产品的开发研究、工艺制定和品质

控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

莲藕, 武植二号, 由武汉市蔡甸区莲花湖公司提供。

1.2 仪器与设备

LD5-2A型超速离心机、UV-265FW型紫外可见分光光度计、Mettler Toledo分析天平、Olympus多功能相差显微镜、DSC 204 F1差示扫描量热仪、30240185转靶X-衍射仪、AR1000动态流变仪。

1.3 方法

1.3.1 莲藕淀粉的分离

参考吉宏武等^[7]的方法并加以改进。新鲜莲藕去皮切块, 用1%NaCl和0.2%NaHSO₃的水溶液浸泡30min, 经粉碎机粉碎后经胶体磨打浆, 匀浆反复几次加水过滤, 滤液静置后倾去上清液, 沉淀的莲藕淀粉反复水

收稿日期: 2008-08-13

基金项目: 湖北省科技攻关计划重大项目(2002AA205A08)

作者简介: 田翠华(1980-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事农产品贮藏与加工研究。E-mail: tch@hzau.edu.cn

* 通讯作者: 李洁(1976-), 女, 副教授, 主要从事农产品贮藏与加工研究。E-mail: lijie1976@mail.hzau.edu.cn

洗后 40℃ 烘干即得粗莲藕淀粉。粗莲藕淀粉用石油醚在索氏抽提器中抽提脱脂, 用 1% NaCl 洗三次, 然后用 0.01mol/L NaOH 洗一次脱去蛋白, 蒸馏水洗三次后 40℃ 烘干得莲藕淀粉样品。

1.3.2 糊化温度的测定

偏光十字消失法^[8-9]: 取莲藕淀粉样品 0.5g, 加 50ml 蒸馏水, 混匀, 在一定温度下保温 5min, 取一滴淀粉浆(或糊)于载玻片上, 在偏光显微镜下分别记录视野内淀粉粒偏光十字 2% 消失和 98% 消失时的温度并测定不同温度下的粒径, 重复测定三次。

1.3.3 莲藕淀粉糊流变性的测定

称取莲藕淀粉样品 4.8g, 加入 80ml 蒸馏水, 搅拌均匀后上样进行流变特性测试。

动态流变仪采用英国 TA 公司的 AR1000 型动态流变仪。模具选用直径为 30mm 的平板, 狭缝间隙设置为 1.0mm, 形变为 2%, 角频率为 5rad/s。将莲藕淀粉乳放置在载物台上, 启动仪器使平板进入设置间隙, 刮去平板外多余莲藕淀粉乳, 加上盖板, 并加上液体石蜡防止水分蒸发。采用动态振荡程序, 设置三个温度扫描步骤: 从 20℃ 升温到 100℃ 使淀粉体系糊化, 然后从 100℃ 降温至 20℃ 使凝胶形成, 最后再从 20℃ 升温到 100℃ 考察凝胶的破坏情况, 升降温速率均为 5℃/min。

1.3.4 糊化过程中莲藕淀粉颗粒尺寸的测定

取莲藕淀粉样品 0.05g, 加 2.5ml 蒸馏水, 混匀, 在一定温度下保温 5min, 取一滴莲藕淀粉浆(或糊)于载玻片上, 在光学显微镜下观察莲藕淀粉颗粒的形状, 并在任意视野范围内取 50 粒颗粒, 计算莲藕淀粉粒径的算术平均值。

1.3.5 糊化过程中上清液碘蓝值(BV)的测定

1g 莲藕淀粉样品, 加 50ml 蒸馏水, 制成 2% 莲藕淀粉乳, 在一定温度(60、70、80℃)下糊化一定时间(0、60、120、180、240、300s)制成莲藕淀粉糊, 离心(3000r/min, 10min), 取上清液 10ml, 参考张惟杰^[10]和 GB/T15683—1995 的方法分别测定碘蓝值, 以每克莲藕淀粉的吸光度表示碘蓝值。

1.3.6 糊化过程中酶解力(EH)的测定

1g 莲藕淀粉样品, 加 50ml 蒸馏水, 制成 2% 莲藕淀粉乳, 在一定温度(60、70、80℃)下糊化一定时间(0、60、120、180、240、300s)制成莲藕淀粉糊, 摇匀后取样 10ml, 加入 5% 的淀粉酶 2ml, 于 39℃ 下振荡 90min, 加入 1mol/L HCl 1ml, 定容到 50ml, 摇匀后过滤。滤液稀释 6 倍, 取 1ml 稀释液和 1ml DNS 试剂于 50ml 比色管中, 沸水浴 5min, 快速冷却, 加 10ml 蒸馏水, 于波长 540nm 处比色(以不加莲藕淀粉样品的空白调节零点, 其他处理相同), 以每克莲藕淀粉的吸光度作为酶

解力^[11]。

1.3.7 糊化过程晶体特性的测定

3g 莲藕淀粉样品, 加 50ml 蒸馏水, 制成 6% 莲藕淀粉乳, 在 80℃ 下糊化一定时间(3、4、5min), 在常温下蒸发一定水分, 使莲藕淀粉糊失去流动性, 上样, 采用 X-衍射仪测定结晶特性。X-衍射条件: CuK α 辐射, 管压 40kV, 管流 50mA, 扫描速度 15 度/分, 步长: 0.02 度。

2 结果与分析

2.1 莲藕淀粉的糊化温度

利用 1.3.2 中所述方法测定莲藕淀粉的糊化温度为 65.8~73.8℃。

2.2 莲藕淀粉糊的流变特性

动态流变仪是一种新兴的检测凝胶物性的有力工具。它通过测定凝胶体的耗能模量 G'' 和储能模量 G' 以及二者的比值 $\tan \delta$ 来反应凝胶体的弹性和黏性的变化。储能模量 G' 对应着凝胶体的刚度和弹性, 耗能模量 G'' 对应凝胶体的黏度和流动, 二者比值则 $\tan \delta$ 反应凝胶体中弹性组分和黏性组分的比值。

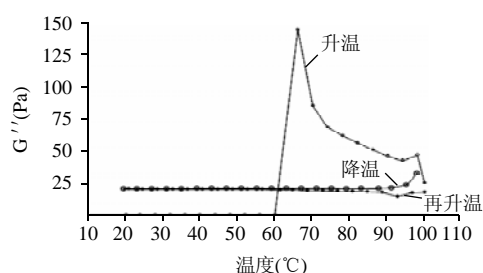


图1 莲藕淀粉的耗能模量曲线

Fig.1 Rheogram showing viscous (G'') moduli of lotus root starch, as a function of temperature

从图 1 可知, 在升温糊化阶段, 随着温度的升高, 到达一定温度时, 淀粉体系储能模量显著升高, 到达一定高度后又开始快速下降。这可从淀粉的糊化过程来合理解释: 随着温度的升高, 淀粉粒吸水膨胀, 到达糊化温度时, 淀粉粒大量吸水膨胀, 直链分子从淀粉粒中渗析出来形成凝胶包裹淀粉粒。淀粉体系黏度和流动性显著增加, G'' 值升高; 随着温度的进一步升高, 膨胀的淀粉粒间的碰撞加剧, 部分淀粉粒破裂, 同时直链淀粉的迁移能力增强, 凝胶网络中的部分氢键断裂。因此, 凝胶体系黏度下降, G'' 值降低。在随后的降温重新升温过程中, G'' 值变化微小, G' 值变化基本可逆, 说明莲藕淀粉相当稳定, 短时间内不会出现回生老化现象。

表1 莲藕淀粉的耗能模量 G''
Table 1 G'' values of lotus root starch

样品处理	升温				降温		再升温		
	20℃	60.1℃糊化起点	66.2℃糊化终点	100℃	100℃	20℃	20℃	100℃	100℃
耗能模量(Pa)	0.05805	0.06509	145.50	25.310	32.57	20.150	20.250	17.780	

表1列出了原淀粉体系耗能模量 G'' 参数变化。由表1可知, 莲藕淀粉的糊化温度为 60.1~66.2℃, 这与偏光十字消失法测得的糊化温度相比范围偏小, 其原因是小部分莲藕淀粉颗粒发生糊化时尚未引起莲藕淀粉液黏度发生变化。

2.3 糊化过程中莲藕淀粉颗粒的润胀特性

莲藕淀粉颗粒在过量水分下加热会吸水膨胀, 其润胀特性见图2。

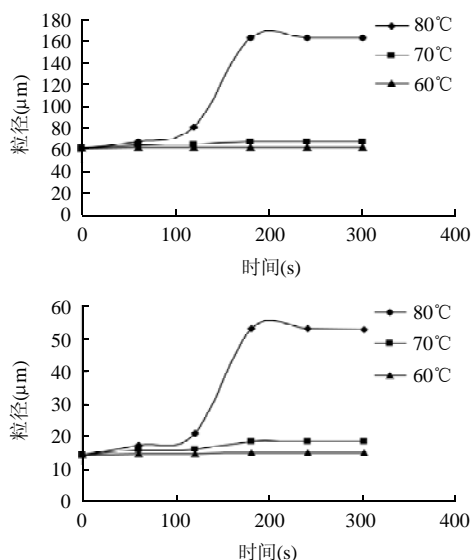


图2 莲藕淀粉颗粒糊化过程中吸水润胀曲线

Fig.2 Swelling curves of lotus root starch granule at different temperatures during gelatinization

由图2可知, 糊化时间小于120s时, 粒径均为有限膨胀, 由此可知莲藕淀粉比较稳定, 糊化需要时间较长。当温度小于初始糊化温度时(60℃), 游离水只能进入颗粒的非结晶区, 粒径仅作极有限的膨胀, 因而曲线很平坦。当温度大于初始糊化温度且小于最终糊化温度(70℃)时, 游离水进入颗粒的非结晶区和部分结晶区, 但是由于温度小于终点糊化温度, 只有极少部分晶体崩解, 绝大部分结晶区并没有解体, 水分难以渗透到莲藕淀粉颗粒内部, 因而颗粒润胀也很有限。当温度大于最终糊化温度(80℃)时, 结晶区不断解体, 水分渗透到莲藕淀粉颗粒内部, 曲线出现大幅上升, 随着加热时间的不断延长, 颗粒的结晶区完全解体, 直链淀粉分子开始进入溶液, 颗粒收缩或分解, 粒径变小, 继续糊化, 可使颗粒破裂。

2.4 糊化过程中直链淀粉的释放

在糊化过程中直链莲藕淀粉从莲藕淀粉颗粒中脱出

(释放), 分散溶解于水中形成直链淀粉溶液, 溶解后的直链淀粉溶液遇碘后呈蓝色, 颜色深浅与直链淀粉的浓度有关。支链淀粉在常压下则难以分散于水中^[12-13], 因此, 莲藕淀粉糊离心后上清液(淀粉糊体系的连续相)的碘蓝值可反应直链淀粉的溶出量或浓度。过量水分下不同温度处理后, 莲藕淀粉糊上清液碘蓝值随时间的变化特性见图3。

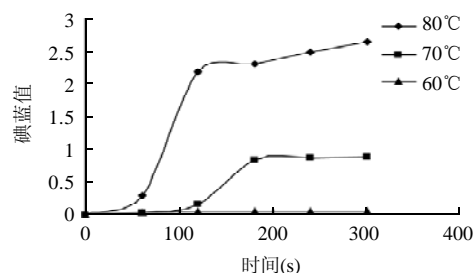


图3 莲藕淀粉糊化过程上清液碘蓝值曲线

Fig.3 Blue value curves of lotus root starch suspension at different temperatures during gelatinization

由图3可知, 在不同温度下, 莲藕淀粉糊上清液碘蓝值曲线都随加热时间的延长而上升。当温度小于初始糊化温度(60℃)时, 碘蓝值较小, 且随糊化时间的延长增加不大, 表明直链淀粉的溶出量很少。当温度大于糊化温度时(70℃和80℃), 随糊化时间的延长碘蓝值增加较大。随温度的上升, 直链淀粉的溶解速度增大, 溶解量增加。

2.5 糊化过程中酶解力的变化

一定条件下, 淀粉在淀粉酶的作用下被水解, 水解程度与淀粉的糊化程度有关。随糊化过程进行, 淀粉的晶体结构消失, 淀粉变得易被淀粉酶水解, 酶解力增强。在过量水分和不同温度下糊化过程莲藕淀粉被酶水解能力随时间的变化规律见图4。

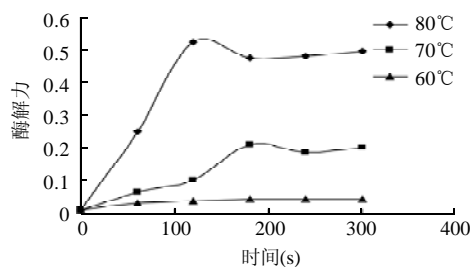


图4 莲藕淀粉糊化过程酶解力曲线

Fig.4 Enzyme hydrolyzability curves of lotus root starch at different temperatures during gelatinization

由图4可知, 酶解力曲线随糊化时间的延长而上升, 而后趋于平稳。在较低温度(低于初始糊化温度60℃)时, 莲藕淀粉的酶解力随加热时间的延长增加很小。在70℃和80℃下, 酶解力曲线呈现先上升而后有所回落然后再上升的趋势。随加热温度的上升, 酶解力增大, 酶解速度加快, 随糊化程度的增大, 莲藕淀粉抗酶解

的能力下降。

2.6 糊化过程中莲藕淀粉晶体的崩解

为了解释酶解力的变化规律,进一步做了糊化过程中的X-衍射检测,莲藕淀粉在过量水分下于80℃加热,晶体崩解的下X-衍射图谱见图5。

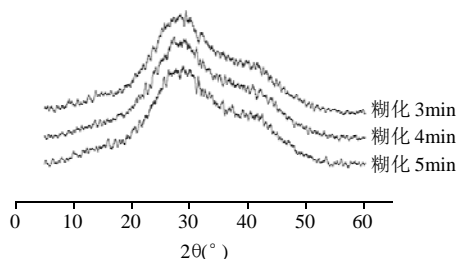


图5 莲藕淀粉在糊化过程中的X-衍射图谱

Fig.5 X-diffraction spectra of lotus root starch during gelatinization

由图5可知,莲藕淀粉在过量水分下糊化3min,晶体结构已几乎完全消失,糊化4min时,X-衍射图谱又出现微小结晶峰,糊化5min时结晶峰有所减小。较长的糊化时间莲藕淀粉分子有可能在新的条件下形成有序排列,产生X-衍射峰^[12,14]。由于在过量水分下莲藕淀粉分子的流动性较大,从而难以形成较大和较多的晶体,因此衍射峰微弱。糊化过程的结晶特性可较好的解释酶水解特性,由于微量晶体的形成,莲藕淀粉被酶水解的能力下降(或抗酶解能力增强)。

3 讨论

莲藕是无性繁殖植物,遗传变异很大,因而品种混杂严重,很难得到纯品种的莲藕,加上莲藕采收比较困难,使得定性定量研究莲藕有一定局限性。本实验虽然采用特定品种的莲藕作为原材料,但并不能保证其采收的一致性,今后开展莲藕相关研究应进行种植、采收、实验一体化,确保原材料的一致性、典型性和真实性。

天然淀粉在一定含水量和一定温度下加热会产生糊化现象,淀粉的糊化特性主要表现为:天然淀粉的晶体结构消失、淀粉颗粒膨胀、直链淀粉分子从淀粉颗粒中脱离出来、抗化学试剂或酶侵蚀的能力减弱、黏性增加、淀粉分子的柔性增大、透明度增大等。实验结果很好地验证了以上所述的糊化现象。

直链淀粉与碘形成络合物,吸着碘的颜色反应与直链淀粉的分子大小有关,聚合度4~6的短直链淀粉遇碘不变色,聚合度8~12的直链淀粉遇碘变红色,聚合度至少在30~50以上才能成蓝色。支链淀粉与碘呈紫红色,但不形成络合结构。较长外链(外链长大于6个葡萄糖单位)的支链淀粉,在其浓度较高时,与碘的呈色反应颜色较深,可能接近蓝色。因此用碘蓝值法测定与直链淀粉相关的指标时会有偏差。

研究淀粉糊化特性的方法主要有碘蓝值法、酶解力法、X-射线衍射法、DSC法、动态流变仪法、旋转黏度仪法等等,以上各种测定方法均是对淀粉糊化过程

中某一方面物化性质改变的反映。一般情况下,这些物化性质的变化相互之间呈正相关,但是在某些场合,由于影响因素的复杂性,会导致同一过程中不同物化性质之间缺乏相关性,甚至呈负相关。因此,应采用多种方法综合分析得出结论,当然由于测定的方法根据不尽相同,得出的结论也略有偏差。

淀粉糊化的研究工作很早就有开展,淀粉糊化机理已有过许多报道,普遍认为淀粉的糊化本质是其晶体崩解所致^[12]。由莲藕原淀粉的耗能模量 G'' 变化曲线初步推测淀粉糊化是先有淀粉颗粒膨胀而后直链分子溶出的一个复杂过程。为进一步研究其糊化机理,分别研究测定莲藕淀粉糊化过程中的润胀特性、直链淀粉的释放、酶解力的变化以及晶体特性。综合分析可知:在糊化过程中,莲藕淀粉晶体崩解、颗粒膨胀与酶解力的最大值均出现在180s(在糊化温度以上)左右,而碘蓝值的最大值却出现300s左右,有较大滞后,表明颗粒的膨胀和晶体的崩解有较大的一致性,而直链淀粉的溶出则在其后产生。由此可以推断,莲藕淀粉的糊化首先经历了淀粉颗粒的膨胀和晶体的崩解,随着淀粉颗粒中水分含量的增加,淀粉分子的柔性增大,颗粒结构慢慢松散,从而导致淀粉被酶水解的能力上升,直链淀粉分子则在浓度差和热能的作用下逐渐从颗粒中脱离出来并在水中形成直链淀粉溶液的连续相,支链淀粉仍以颗粒或团块的形式存在于水中成为淀粉糊的分散相。

4 结论

莲藕淀粉糊化过程中淀粉颗粒吸水膨胀,直链淀粉从淀粉颗粒中脱出,晶体结构几乎消失,淀粉抗酶解能力下降。莲藕淀粉糊化的本质是淀粉颗粒的润胀、晶体的崩解和直链淀粉的释放,淀粉在过量水分下糊化形成以直链淀粉溶液为连续相和以支链淀粉颗粒或团块为分散相的多相体系。

参考文献:

- [1] 王清章,邱承光,彭光华,等. 莲藕粉糊的流变特性实验研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(4): 116-119.
- [2] SUZUKI A, KANEYAMA M, SHIBANUMA K, et al. Characterization of lotus starch[J]. Cereal Chemistry, 1992, 69: 309-315.
- [3] 陈咏梅,高盐生. 藕淀粉特性的研究[J]. 盐城工业学院学报, 1999, 12(3): 67-71.
- [4] 闵燕萍,陈宗道,钟耕,等. 藕淀粉的加工性能研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(1): 259-263.
- [5] 秦志荣,许荣年,汪庆旗,等. 藕淀粉颗粒性质的研究及藕粉产品的鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(1): 136-138.
- [6] 李良俊,张晓冬,沈新平,等. 莲藕淀粉RVA谱特征和淀粉粒形态的研究[J]. 园艺学报, 2006, 33(3): 534-538.
- [7] 吉宏武,丁霄霖. 马铃薯直链淀粉与支链淀粉的分离方法[J]. 食品科技, 2000(6): 20-22.
- [8] SCHOCH T J. Microscopic examination of modified starches[J]. Anal Chem, 1956, 28: 382-387.
- [9] WATSON S A. Determination of starch gelatinization temperature method in carbohydrate[J]. Chemistry, 1964, 5: 240-242.
- [10] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.
- [11] 赵思明. 稻米淀粉特性与老化机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2002.
- [12] WHISTLER R L, BENILLER J N, PASCHLL E L. Starch chemistry and technology[M]. New York: Academic Press, 1984.
- [13] MITCHELL J R, LEDWARD D A. Functional properties of food macromolecules[M]. London: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1986: 121-198.
- [14] ZOBEL H F, YOUNG S N, ROCCA L A. Starch gelatinization: an x-ray diffraction study[J]. Cereal Chem, 1988, 65(6): 443-446.