

湿热处理对淀粉性质的影响

罗志刚, 高群玉, 杨连生

(华南理工大学食品与生物工程学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 水分含量为 30% 的高链玉米淀粉在 100℃ 处理 12h。通过研究淀粉的性质发现, 湿热处理后淀粉的颗粒形状保持不变, 但表面出现了凹坑; 主要衍射峰强度增加, 结晶度为 44.65%, 比原淀粉大 2.51%; T_0 、 T_p 、 T_c 分别比原淀粉相应的温度高 14.02、18.81、6.87℃, 而 ΔH 却比原淀粉小 1.08cal/g; 湿热处理淀粉的膨胀度和溶解度变小; 淀粉的 Brabender 粘度曲线几乎为一直线; 酸水解前 7d, 湿热处理淀粉水解率比原淀粉大, 之后水解率小于原淀粉, 而酶水解到第 3d, 原淀粉水解率大于湿热处理淀粉。淀粉性质的变化说明湿热处理使淀粉内部结构发生变化, 特别是无定形区的直链淀粉的结合产生了不同稳定性的新的结晶。

关键词: 湿热处理; 高链; 淀粉; 性质

Effect of Heat-Moisture Treatment on the Properties of Starch

LUO Zhi-gang, GAO Qun-yu, YANG Lian-sheng

(College of Food and Biological Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: High-amylose corn starches were heated at 100℃ for 12h at a moisture content of 30%. The results showed the shape of starch granules did not change and the surface of them formed concave holes on heat-moisture treatment. The X-ray intensities of the major d-spacings of heat-moisture treated starches increased and the crystallinity was 44.65%(2.51% bigger than that of

收稿日期: 2003-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(29906002); 广东科技攻关项目(200330102)

作者简介: 罗志刚(1975-), 男, 博士研究生, 研究方向为碳水化合物化学与工程。

存活的结果亦列于表 1 至表 6。此项处理即是将各厂商的香辛料包装于耐热的杀菌袋中, 利用 121℃、15min、0.1MPa 的高温蒸气灭菌处理, 所测得的香辛料(黑胡椒粉、白胡椒粉、五香粉、大蒜粉、甘草粉、红辣椒粉、肉桂粉等)均无微生物存活。但是 121℃、15min、0.1MPa 高温蒸气灭菌处理方式, 会使部分的香辛料失去原来风味, 如 A 的甘草粉, B 的大蒜粉及 C 的肉桂粉, 另外有些香辛料的颜色会变得较褐黑, 原因可能为温度过高, 致使其焦黑, 而且经高温蒸气灭菌处理会破坏部分香辛料的成分与香气。

3 结 论

各种香辛料的微生物数目, 因种类及来源的不同而有明显差异, 其中以黑胡椒粉的细菌总数、霉菌酵母菌及耐酸菌数、好气性嗜热菌数、大肠杆菌群数等污染数目最高。而香辛料分别经过伽玛射线照射(放射剂量 27~30kGy)以及包装于耐热袋中的香辛料经高温蒸气

灭菌后, 都显示无微生物存活, 但是有一家厂商的香辛料白胡椒粉、经照射处理后, 会失去原来风味, 且经复水后会成粘稠状。而部分厂商的香辛料如茴香粉、甘草粉、胡椒粉等经高温蒸气灭菌处理后, 香辛料也会失去原来风味。

参考文献:

- [1] 刘希良, 葛长荣. 肉品工艺学[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1997. 168-172.
- [2] 李宗军. 侗族传统酸肉的微生物学特性[D]. 南京农业大学博士学位论文.
- [3] 江汉湖. 食品微生物学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002. 256-287.
- [4] 李宗军, 江汉湖. 肉品微生物与肉类发酵剂[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(5): 54-59.
- [5] FDA. Bacteriological analytical manual for foods[M]. Food and Drug Administration Bureau of Food, USA, 1984. 236-248.

native starches). T_0 、 T_p 、 T_c were respectively 14.02、18.81、6.87°C higher than those of native starches and ΔH was 1.08cal/g lower. Heat-moisture treatment decreased the swelling power and solubility. Brabender amylogram of the starches was nearly a straight line on heat-moisture treatment. The hydrolysis rate of treated starches by acid (after 7d) and enzyme (after 2d) was smaller than that of native starches. The foregoing data showed that the interior structure of starches changed and associations of amylose chains in the amorphous resulted in the formation of new crystallites of different stabilities during heat-moisture treatment.

Key words: heat-moisture treatment; high-amylose; starch; property

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)02-0050-05

淀粉不仅是人们摄能的主要来源,而且是生产粉丝、变性淀粉的工业原料。工业生产技术的发展,迫使人们对淀粉进行改性,以满足各行各业对淀粉的使用要求。淀粉改性的方法有物理、化学和酶法三种。湿热处理属物理方法改性。湿热处理是由 Sair 较早提出的^[1]。它是指在少量的水存在情况下,即含水量小于 35%(W/W),在一定的温度范围(高于玻璃化转变温度但低于糊化温度)处理淀粉的一种物理方法。该方法仅用水等纯天然原料,其获得的变性淀粉具有高度的安全性,以其为原料生产食品,受到极大的关注,且由于湿热处理工艺简单,易于操作,无污染,无需后处理等优点而成为国外变性淀粉研究的热点^[2]。近年来,国外对湿热处理影响淀粉物化性质的报道很多,而国内到目前为止还没有相关报道。

1 材料与方法

1.1 材料和设备

高链玉米淀粉(Hylon V)由美国国民淀粉公司广州办事处提供;猪胰 α -淀粉酶购于美国 Sigma 化学公司。其它试剂均为分析纯。

自制湿热处理不锈钢反应罐, Olympus Vanox BHS-2 型多功能光学显微镜, Rigaku D/max-III A 型 X-光衍射仪, DSC-50 差示扫描量热仪, XL30FEG 扫描电子显微镜, Brabender Viscograph-E 粘度计, MC756 分光光度计等。

1.2 实验方法

1.2.1 湿热处理对淀粉的作用

称取一定量的高链淀粉调节水分使淀粉的水分含量为 30%,放在不锈钢反应器中密闭,室温下平衡 1d,在 100°C 下反应 12h,冷却后取出烘干,过 100 目筛。

1.2.2 淀粉的颗粒形貌

采用 Olympus Vanox BHS-2 型多功能光学显微镜测定湿热处理前后淀粉的偏光性,用 XL30FEG 扫描电子显微镜考察处理前后淀粉的颗粒形貌。

1.2.3 淀粉的晶体结构

采用连续扫描法,扫描速率为 24° (2 θ)/min,扫描范围为 4~60°,步长为 0.08,管压管流分别为 30kV 和 30mA。

1.2.4 淀粉的热分析

把一定量的水和淀粉加入铝锅中,配成一定浓度的淀粉乳,在室温下平衡 1d。扫描温度范围为 35~180°C,扫描速率为 10°C/min。

1.2.5 淀粉的膨胀度和溶解度

配制质量百分比浓度为 2% 淀粉乳,取 50ml 在一定温度下搅拌加热 30min,置于离心管中以 3000r/min 离心 20min,将上层清液置于烘箱中蒸干,烘于恒重称为 A;离心管中膨胀淀粉重量表示为 P,按下列公式计算其溶解度和膨胀度^[3]。

$$\text{溶解度 } S(\%) = 100C/W$$

$$\text{膨胀度 } P(\%) = 100D/W(100-S)$$

1.2.6 淀粉的酸解和酶解

淀粉的酸解:一定量的淀粉乳在 35°C 下用 2.2mol/L 盐酸水解 1~15d,淀粉乳每天用手震荡搅拌,吸取一定的淀粉乳离心分析水解率^[4]。

淀粉的酶解:将猪胰 α -淀粉酶加入到预先调好 pH 的淀粉乳中,在 37°C 下水解 1~3d,每天用手震荡搅拌淀粉乳,吸取一定的淀粉乳离心分析水解率^[5]。

1.2.7 淀粉的 Brabender 曲线

称取适量淀粉样品,加入蒸馏水配制成质量分数为 10% 的淀粉乳 460g,混合均匀后置于布拉本德粘度仪的测量杯中,从 30°C 开始升温,升温速率为 1.5°C/min,升温到 95°C 后保温 30min,以 1.5°C/min 的速率冷却到 50°C,保温 30min,得到一条粘度随时间和温度而连续变化的布拉本德粘度曲线。

2 结果与讨论

2.1 淀粉的颗粒形貌

高链玉米淀粉颗粒小,形状不规则,其偏光十字很明显,颗粒的十字交叉在中央,若干呈正十字形,其余为斜十字形。经湿热处理后,淀粉的偏光十字没

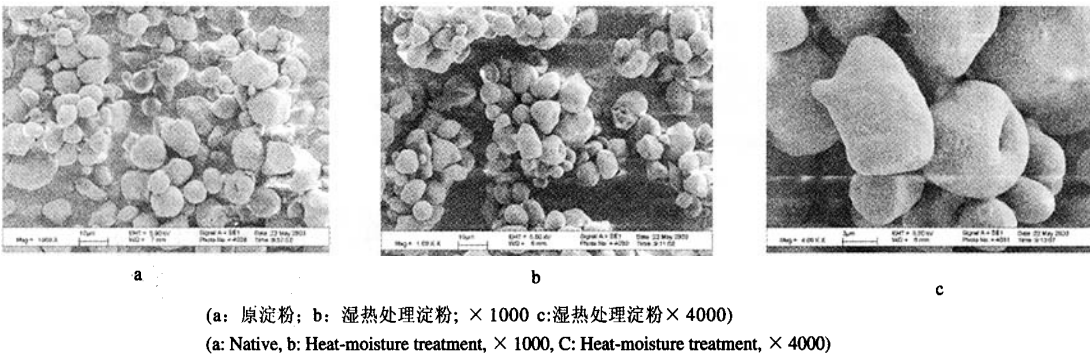


图2 淀粉的扫描电镜图
Fig.2 SEM photoes of starch granules

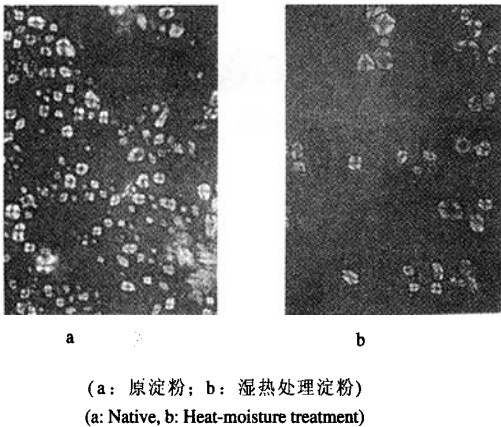


图1 淀粉的偏光显微照片(×400)
Fig.1 Polarized photoes of starch granules(×400)

有发生变化(图1)。图2为淀粉处理前后的扫描电子显微镜照片,湿热处理后玉米淀粉仍然保持原来的颗粒态,但较多淀粉表面出现了很大的凹坑。

2.2 淀粉的晶体结构

淀粉的结晶结构是由支淀粉的外链有规则排列的双螺旋结构,分为A型、B型和C型。高链玉米淀粉为C型,即A+B的混和型。由图3和表1可知,淀粉经湿热处理后在相应的主要衍射峰上其强度增加。这是由于湿热处理过程中淀粉在热能和湿度作用下,结晶区的双螺旋结构转变使晶体的排列更有序,无定形区的直链淀粉向双螺旋结构转变^[5]。计算可得湿热处理的淀粉结晶度为44.65%,比原淀粉高2.51%。

表1 淀粉的主要衍射峰强度				
Table 1 X-ray diffraction intensities of the major peaks of starches				
淀粉种类	衍射峰(强度)			
原淀粉	5.27(636)	4.47(517)	3.95(480)	3.73(468)
湿热处理淀粉	5.20(649)	4.49(542)	4.02(486)	3.83(516)

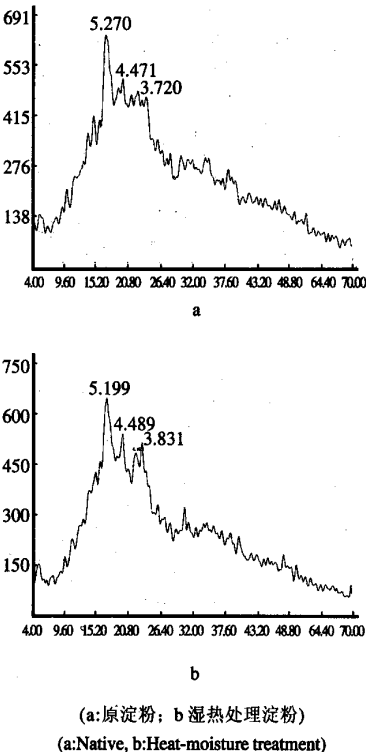


图3 淀粉的衍射图
Fig.3 X-ray diffraction of starches

2.3 淀粉的热分析

图4为淀粉的DSC曲线。湿热处理后淀粉的T₀、T_p、T_c分别比原淀粉相应的温度高14.02、18.81、6.87℃,而ΔH却比原淀粉小1.08cal/g。这是由于湿热处理后淀粉的结构发生了变化。湿热处理使原淀粉所拥有的结晶结构发生融解、破坏,部分支淀粉发生降解,而链淀粉之间重新聚合,产生新的双螺旋结构,形成耐高温的新的结晶体。Cooke and Gidley认为糊化的ΔH主要反应的是双螺旋结构消失而不是晶体结构^[6]。

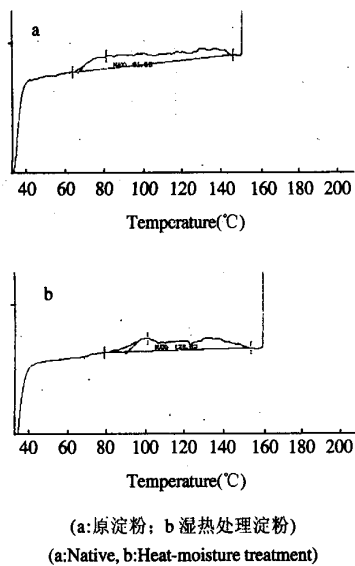


图4 淀粉的DSC曲线
Fig.4 DSC traces of starches

湿热处理后的淀粉ΔH比原淀粉小可能是由于湿热处理后淀粉糊化的双螺旋结构比原淀粉少。

2.4 淀粉的膨胀度和溶解度

淀粉颗粒的膨胀是从相对松散的无定性区开始，然后是靠近结晶区的无定性区，最后是结晶区^[7]。淀粉的膨胀度和溶解度为颗粒内键的结合程度提供了有力证据。高含量直链以及较强或者较大量的中等分子结合会降低膨胀度^[8]。由表2和表3可知湿热处理后淀粉的膨胀度和溶解度比原淀粉都小，这是由于湿热处理一方面使支淀粉降解，产生比原淀粉多的直链；另一方面是淀粉颗粒内形成了新的结构，产生了更多的双螺旋结构，不利于淀粉分子从颗粒内溶出。

表2 淀粉的膨胀度(%)		60	65	70	75	80	85	90	95
Table 2 Swelling power of starches									
原淀粉	2.49	2.66	3.51	4.10	5.02	5.82	6.57	7.99	
处理淀粉	2.19	2.62	2.91	2.97	3.93	4.11	4.81	5.15	

表3 淀粉的溶解度(%)		60	65	70	75	80	85	90	95
Table 3 Solubility of starches									
原淀粉	0.59	1.01	1.94	2.94	4.70	8.93	12.12	16.63	
处理淀粉	0.25	0.71	1.06	1.29	2.03	4.04	6.37	8.54	

2.5 淀粉的粘度

布拉本德粘度曲线受两个因素影响。(1)淀粉颗粒的膨胀程度；(2)膨胀颗粒抵抗热和剪切力的能力^[9]。它分

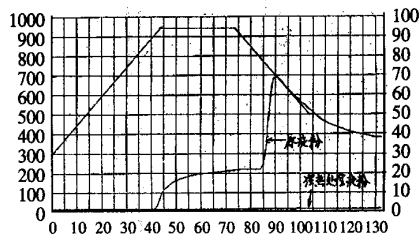


图5 淀粉的Brabender粘度曲线
Fig.5 Brabender amylograms of starches

为A、B、C、D四种类型。图5中的原高链玉米淀粉粘度曲线属C型，而湿热处理的淀粉为D型。产生此现象的原因有：(1)热使淀粉链发生降解，一部分淀粉分子链变小，在加热时粘度小；(2)热和水分使淀粉内部结构发生改变，其中大部分淀粉形成了耐热的部分，淀粉颗粒变得不容易膨胀。

2.6 淀粉的酸水解和酶水解

不管在淀粉的表面还是内部，酸易水解淀粉的无定形区，结晶区只有在10~12d后才会被水合质子结合水解^[10~12]。Katnuma and French^[13]推测葡萄糖单位必须从椅式构象转变为半椅式才能被水解。从图6可知，湿热处理的淀粉在前7d水解率比原淀粉大，之后水解比原淀粉慢，10d后水解趋于缓和。由于淀粉的结晶结构一般位于淀粉颗粒的表面，湿热处理破坏了此结晶结构，这样就使酸水解湿热处理的淀粉更容易。此外，从图2也可知，湿热处理使淀粉表面形成的凹坑也利于水解作用。而水解一段时间之后处理过的淀粉水解变慢是由于热能和水分使原来的直链淀粉形成更有序的双螺旋结构，结晶度更大。

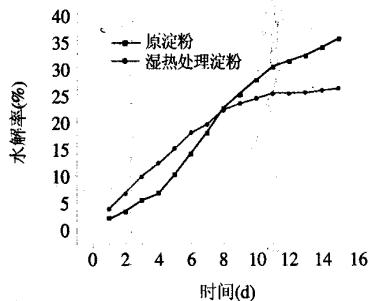


图6 淀粉的酸水解
Fig.6 Acid hydrolysis of starches

表4 淀粉的酶水解		时间(d)		
Table 4 Enzyme hydrolysis of starches		1	2	3
原淀粉	10.89%	18.75%	28.31%	
湿热处理淀粉	15.53%	20.51%	25.12%	

Planchot, et al^[14]认为限制 α -淀粉酶水解率和程度的因素是结晶部分。 α -淀粉酶水解是从酶吸附颗粒表面开始的。接近淀粉表面的结晶破坏以及表面凹坑的形成(增大了酶吸附的表面积),使湿热处理淀粉在酶作用初期水解率比原淀粉大,到第3d水解率比原淀粉小其原因和酸水解时相同。

3 结 论

高链玉米淀粉经湿热处理后,其物理化学性质发生了改变,颗粒表面出现了凹坑,淀粉的结晶度增加, T_0 、 T_p 、 T_c 分别比原淀粉相应的温度高14.02、18.81、6.87℃,10%浓度的湿热处理淀粉的Brabender粘度曲线几乎为一条直线,淀粉经2.2mol/L的盐酸水解7d后、 α -淀粉酶水解2d后其水解率小于原淀粉。由此可知,湿热处理改变了淀粉的内部结构,原来的结晶结构被破坏,直链淀粉的结合产生了新的不同稳定性的结晶体。

参考文献:

- [1] Sair L. Heat-Moisture treatment of starch[J]. Cereal chem, 1967, 44: 8-26.
- [2] Akiko K, Naoaki T. Microscopic observation and X-ray diffractometry of heat-moisture treated[J]. Starch, 1994, 46 (12): 463-469.
- [3] Shinji T, Makoto H, et al. Structural change of potato starch granules by ball-mill treatment[J]. Starch, 1997, 49: 431-438.
- [4] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substance[J]. Analytical Chemistry, 1956, 28: 350-352.
- [5] Hoover R, Vasanthan T. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, tuber, and legume starches[J]. Carbohydrate Research, 1994, 252: 33-53.
- [6] Cooke D, Gidley M J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition[J]. Carbohydrate Research, 1992, 227: 103-112.
- [7] Schoch T J. Swelling power and solubility of granular starches. In: Method in carbohydrate Chemistry[M]. Vol IV, ed. Whistler, R. L. Academic Press, New York and London, 1964. 106-108.
- [8] Delpeuch F, Favier J C. Characteristics of starches from tropical food plants; α amylase hydrolysis swelling and solubility patterns[J]. Ann Technol Agric, 1980, 29: 53-67.
- [9] Tian S J, Rickard J E, Blashard J M V. Physicochemical properties of sweet potato starch[J]. J Sci Food Agric, 1991, 57: 459-491.
- [10] Billaderis C G. The structure and interaction of starch with food constituents[J]. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, 1991, 69: 60-78.
- [11] Ring S F G, Ghee M J, Whittam M, et al. Resistant starch: its chemical form in foodstuffs and effect on digestibility in vitro[J]. Food Chemistry, 1988, 28: 97-109.
- [12] Holm J, Bjorck I, Ostrowska S, et al. Digestibility of amylose-lipid complex in vitro and in vivo[J]. Starch, 1983, 35: 294-297.
- [13] Kainuma K, French D. Nageli amyloextrin and its relationship to starch granule structure. I. preparation and properties of amyloextrins from various starch types[J]. Biopolymers, 1971, 10: 1673-1677.
- [14] Planchot V, Colonna P, Buleon A, et al. Amylolysis of starch granules and α -glucan crystallite. In R J Frazier, A M Donald, P Richmond. Starch structure and functionality[M]. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1997, 141-152.

信 息

我国规范鲜香菇出口行业

中国食品土畜进出口商会成立鲜香菇出口协调组,以促进我国鲜香菇出口行业的健康有序发展。据悉,新成立的鲜香菇出口协调组不同于以往普通的协会组织,协调组将在充分征求出口企业会员意见的基础上,制定和调整鲜香菇出口同行协议价,并经协调组会员大会通过后执行。出口企业到海关办理出口报关手续时,海关凭中国食品土畜进出口商会加盖的“出口价格预核专用章”的出口合同放行。对于未经商会预核签章的出口合同,海关不接受申报。协调组下设的监事会主要职能为对鲜香菇出口企业涉嫌违规的核查,并对违规行为提出处罚决定。超大规模农业集团上海食用菌有限公司当选为协调组副监事长单位。专家评价,这一举措将有力保证行业自律、互律机制的正常运行,规范鲜香菇出口经营秩序,有效逾越国外市场技术性贸易壁垒,切实维护行业和企业利益。