

酸法醇介质制备木薯淀粉糊精的工艺及特性研究

郝晓敏¹, 谷长生¹, 刘继伟², 宋文东^{1,*}, 陈顺沛¹

(1. 广东海洋大学应用化学系, 广东 湛江 524006 2. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 以木薯淀粉为原料制备木薯淀粉糊精。木薯淀粉在 80~81℃ 温度下, 以不同浓度盐酸(2%、3%、4%)、不同浓度的乙醇水解液介质(70%、80%、90%)、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 值、糊精粘度和颗粒微观结构的变化情况。结果表明: 在相同乙醇浓度下, 随着酸浓度增加, 水解程度升高。酸解淀粉糊精的黏度与原淀粉相比数值下降。以 2%、4%、6% 盐酸处理制备的糊精粒子微观结构无明显变化。70% 和 80% 乙醇介质中反应产物的 DE 值较相对应的 90% 乙醇介质中低, 通过正交试验确定了水解适宜的工艺条件, 酸解的最佳工艺条件为盐酸 6%、乙醇浓度 90%、时间 3h。

关键词: 木薯淀粉; 酸解; 糊精

Study on Properties and Preparation Conditions of Cassava Amylodextrins with Acid-alcohol Media

HAO Xiao-min¹, GU Chang-sheng¹, LIU Ji-wei², SONG Wen-dong^{1,*}, CHEN Shun-pei¹

(1. Department of Applied Chemistry, Guangdong University of Ocean, Zhanjiang 524006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Technology, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract: In this research, cassava starch was hydrolyzed at 80~81℃ by various acid concentrations (2%, 4%, 6%), solvent media (70% EtOH, 80% EtOH, 90% EtOH) and acid treatment periods (1~5 h). The changes of DE (dextrose equivalent), viscosity, granular shape and the degree of hydrolysis were investigated. The result showed that the degree of hydrolysis increased as the increase acid concentration at the same alcohol concentration (80% or 90%). Viscosity of hydrolyze amyloextrin was lower than of original corn starch. Starches hydrolyzed in 2%, 4%, 6% did not show granular shape changes. In 70% or 80% ethanol medium, the DE of amyloextrin was lower than in 90% ethanol medium. Processing of acid hydrolysis was optimized. The acid hydrolysis conditions were give as follows: acid concentration 6%, solvent media 90% EtOH and temperature 3 h.

Key words cassava starch; acid hydrolysis; amyloextrin

中图分类号: TS203

文献标识码 A

文章编号: 1002-6630(2007)12-0193-04

淀粉是绿色植物进行光合作用的最终产物, 是由生物合成的最丰富的可再生资源, 是取之不尽, 用之不竭的廉价有机原料。它的可再生性是人们关注的焦点, 同时也成为现代有机化工和分子化工的主要原料之一^[1-2]。淀粉及衍生品与不可再生资源石油和煤相比, 具有资源的可持续利用及环境保护作用, 对它的开发和利用已引起许多国家的重视。目前, 淀粉及其深加工产品除广泛应用于食品中以外^[3-4], 还用于纺织、医药、饲料、石油钻井、铸造、建筑涂料等工业中,

成为工农业生产不可缺少的原料^[5-8]。

木薯(cassava)原产于热带南美洲, 是热带和亚热带的丘陵地区广泛种植的多年生粮食和经济薯类作物。它耐旱、耐瘠, 环境适应性很强, 我国的广西、广东、海南、云南、福建等省(自治区)木薯种植区域很广, 产量很大, 木薯资源丰富。木薯的块根含 30% 的淀粉, 木薯干则含有 70% 的淀粉, 是被誉为“淀粉之王”, 是一种不与粮食争地的作物^[9-10]。

酸法水解是淀粉改性方法中最古老的一种, 它的主

收稿日期: 2006-10-19

*通讯作者

基金项目: 广东省科技重点引导项目(B:05119); 湛江市引进优秀科技人才来湛创业项目

作者简介: 郝晓敏(1967-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事天然产物制药及保健食品的研究。

要优点是工艺过程简单,在不显著破坏淀粉颗粒结构的基础上改变了淀粉的性能,并可获得不同聚合度的糊精制品。木薯水介质酸法水解工艺已有研究报道^[11],但淀粉酸改性必须是在淀粉的糊化温度以下进行,水介质中糊化温度一般不超过60℃,这造成反应时间较长的缺点影响其推广应用。本实验以木薯淀粉为原料,在高于水介质糊化温度的条件下,以不同浓度的酸-醇水解^[12],研究其醇介质中反应水解工艺条件及其产品糊精的特性,为开发木薯糊精制品在食品基料工业中的潜在应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

木薯淀粉(工业优级) 广东顺德淀粉厂。

1.2 试剂

苯酚、葡萄糖、盐酸、无水乙醇、浓硫酸、可溶性淀粉、氢氧化钠、碘、碘化钾、磷酸氢二钠、柠檬酸、硫代硫酸钠等均为分析纯试剂。

1.3 仪器

电热恒温水浴锅 沈阳莱克斯仪器制造有限公司;数显恒速搅拌机 上海医疗器械五厂;PHSJ-3F型实验室pH计 上海精密科学有限公司;MP200A型电光分析天平 上海第二天平仪器厂;DHG-9070型电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科技有限公司;UV-2102PCS型一紫外分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司;NDJ-7粘度计 上海天平仪器厂;BH-2多功能显微镜 日本Olympus Vano公司;酸、碱式滴定管及各种玻璃器皿。

1.4 方法

1.4.1 酸解工艺流程

木薯淀粉→在乙醇溶液中用酸水解→加热至沸点(80~81℃)→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。

1.4.2 苯酚-硫酸法^[13]

1.4.2.1 试剂

苯酚试剂:取苯酚100g,加铅丝0.2g,碳酸氢钠0.1g,蒸馏收集182时的馏分。精确称葡萄糖试剂:105℃干燥至恒重待用。

1.4.2.2 标准曲线绘制

精确称取葡萄糖0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30g放入50ml容量瓶中配制成标准摩尔浓度溶液,分别吸取1ml于具塞试管中,加苯酚溶液1.00ml,摇匀,再加入浓硫酸5.00ml,静止15min后,摇匀,置30℃水浴30min,取出至室温,于波长490nm处测定吸光度。以标准糖浓度($\mu\text{mol/L}$)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘

制标准曲线,得回归方程为: $A=0.1728C+0.0308$,相关系数 $r=0.9995$ 。

1.4.2.3 样品糖含量的测定

水解反应结束后,将悬浮液以3000r/min转数离心15min后得上清液并准确量出体积。将上清液稀释若干倍(以使葡萄糖含量落在标准曲线范围内)。吸取样品液1.0ml,按上述步骤操作,测吸光度,以标准曲线计算糖含量,在折算出上清液中总葡萄糖含量。

$$\text{糖的含量} = C \cdot N \cdot V$$

式中,C为稀释后由苯酚-硫酸法所测吸光度由回归直线方程求得的浓度;N为稀释倍数;V为上清液的体积。

1.4.3 水解率和水解残余率

水解率和水解残余率用以下公式计算:

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

$$\text{水解残余率} = 1 - \text{水解率}$$

1.4.4 DE值的测定^[14]

配制0.1mol/L碘溶液、0.05mol/L硫代硫酸钠、0.15mol/L氢氧化钠、2mol/L硫酸和碘化钾试液等。

称取液化液约为比重瓶的三分之一移入250ml的容量瓶中,用加蒸馏水定容,摇匀。用移液管吸取10ml,置于碘量瓶中,加入15ml 0.1mol/L碘液,再用滴定管漫漫加入15ml 0.15mol/L氢氧化钠,边加边摇匀。加毕,在暗处放置20min,温度在20℃为宜,加入2mol/L硫酸2ml酸化,用0.05mol/L硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘,同时做空白实验,用10ml水代替10ml液化液。

1.4.5 最佳水解条件的确定^[15]

为了确定酶水解的最佳工艺条件,根据预实验结果,设计正交试验 $L_9(3^3)$,试验因素水平见表1、2。

表1 正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素		
	A酸浓度(HCl, %)	B乙醇浓度(%)	C时间(h)
1	A ₁ (2)	B ₁ (70)	C ₁ (2.5)
2	A ₂ (4)	B ₂ (80)	C ₂ (3)
3	A ₃ (6)	B ₃ (90)	C ₃ (3.5)

1.4.6 产品的黏度测定

准确配制干基浓度为15%的淀粉糊精乳化液,在沸水浴中糊化25min后,冷却至室温,在25℃下用黏度计测定其黏度。测定淀粉糊精乳化液在不同温度下的黏度。

1.4.7 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,用型光学显微镜观察。

2 结果与分析

2.1 水解率和水解残余率结果分析

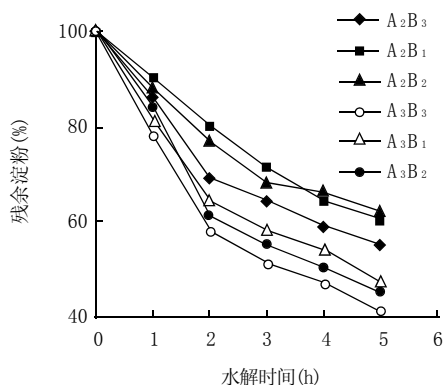


图1 不同水解条件下的残余淀粉含量变化

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

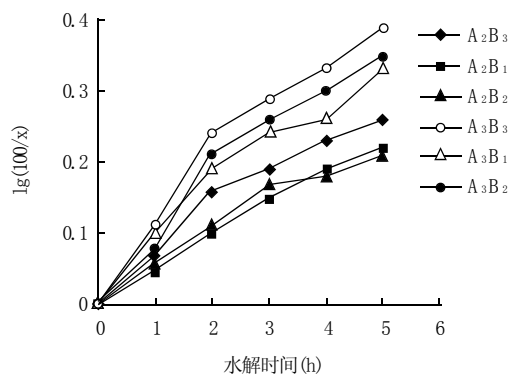


图2 lg(100/x)对时间t作淀粉水解率常数图

Fig.2 Starch hydrolysis data plotted as lg(100/x) vs time

从图1、2中看出,木薯淀粉在不同反应条件下随着水解时间增大残余淀粉量减小,酸浓度高的醇浓度高的反应条件下水解程度大。每条曲线大致由两条不同斜率的线段组成,两步水解再次被验证。酸作用于糖苷键使淀粉分子水解,淀粉分子变小。淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉组成,前者具有 α -1,4键,而后者除 α -1,4键,还有少量 α -1,6键,这两种糖苷键被水解的难易存在差异。由于淀粉颗粒结晶结构的影响,直链淀粉分子间经由氢键结合成晶态结构,酸渗入困难,其 α -1,4键不易被酸水解。而颗粒中无定形区域的支链淀粉分子的 α -1,4键、 α -1,6键较易被酸渗入,发生水解。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域的缓慢水解有关,斜率减小。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 $k=2.303/t \times \lg(100/x)$,可求得反应常数 k 。初始水解速率常数 k 的具体数值如表2。

2.2 水解过程中淀粉糊精DE值的变化

表2 不同水解条件下初始水解反应常数 k

Table 2 Initial hydrolysis rate constants of various solutions

水解条件	A ₂ B ₃	A ₂ B ₁	A ₂ B ₂	A ₃ B ₃	A ₃ B ₁	A ₃ B ₂
常数($\times 10^{-1}/h$)	1.48	1.19	1.20	2.40	1.86	1.19

DE值是糖液中的还原糖含量占干物质的百分率既葡萄糖当量的简称,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,盐酸浓度偏大时,生成还原糖较多,DE值数值有所差别。相同盐酸浓度,相同时间内,在70%醇溶液中与80%醇溶液中反应后产物的DE值较90%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90%醇溶液中水解,生成还原糖的量相对较多(具体的DE值见酸解实验方案及结果分析表)。

2.3 正交试验与方差分析

经过单因素试验,可以得到各因素的最佳值,根据这些最佳值来确定每个因素的最佳使用范围进行正交试验,正交试验结果如表3、4所示。

由表3、4可知:

(1) $F_A > F_{0.01}$ 说明该因子的改变对试验结果有极显著影响,从 I_A 、 II_A 、 III_A 大小可看出选A₃为好。

(2) $F_B > F_{0.01}$ 说明该因子的改变对试验结果有极显著

表3 酸解试验方案及结果分析

Table 3 Text scheme and results of acid hydrolysis test

试验号	因素			DE值	合计 y_i	
	A(HCl, %)	B(%)	C(h)			
1	A ₁	B ₁	C ₁	5.74	4.69	10.43
2	A ₁	B ₂	C ₂	5.47	5.91	11.38
3	A ₁	B ₃	C ₃	6.77	7.03	13.80
4	A ₂	B ₁	C ₂	6.33	6.31	12.64
5	A ₂	B ₂	C ₃	5.40	5.76	11.16
6	A ₂	B ₃	C ₁	5.64	5.69	11.33
7	A ₃	B ₁	C ₃	6.07	6.12	12.19
8	A ₃	B ₂	C ₁	7.07	6.98	14.05
9	A ₃	B ₃	C ₂	7.05	7.07	14.12
I _j	35.61	35.26	35.81	G=111.10		
II _j	35.13	36.59	38.14	G ² =12343.21		
III _j	40.36	39.25	37.15	CT=685.73		
R ² _j	4131.12	4122.66	4117.14	S总=7.66		
R ² _j /3m	688.52	687.11	686.19	S总=8.39		
S _j	2.79	1.38	0.46	Se=0.73		

表4 方差分析
Table 4 Variance analysis of test

方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	F 比	显著性
A	$S_A=2.79$	2	$S_A/2=1.40$	$F_A=3.5$	**
B	$S_B=1.13$	2	$S_B/2=0.69$	$F_B=17.25$	**
C	$S_C=0.46$	2	$S_C/2=0.23$	$F_C=5.75$	*
误差	$S_e=0.73$	17	$S_e/17=0.04$	—	

注: $F_{0.01}(2, 17)=6.11$, $F_{0.05}(2, 17)=3.59$, $F_{0.1}(2, 17)=2.64$ 。

影响, 从 I_B 、 II_B 、 III_B 大小可看出选 B_3 为好。

(3) $F_{0.01} > F_C > F_{0.05}$ 说明该因子的改变对试验结果有显著影响, 从 I_C 、 II_C 、 III_C 大小可看出选 C_2 为好。

所以对酸水解的最佳工艺条件为: $A_3B_3C_2$ 即盐酸浓度 6%、乙醇浓度 90%、时间 3 h。此反应条件为正交试验表中第九个试验。

2.4 木薯淀粉糊精溶液黏度

不同温度的原淀粉和酸解变性淀粉溶液黏度的测定结果见表 5。从表中可知, 酶解变性淀粉的黏度与原淀粉相比明显下降, 它们黏度随温度升高呈现出下降趋势。这是因为温度的升高, 加快了液体分子的运动, 提高了分子之间的相互作用, 增大了液体的体积, 使每一分子平均所占的体积也增大了, 从而使液体的黏度降低。

2.5 光学显微镜观察淀粉糊精

表5 不同温度原淀粉和水解淀粉的黏度值
Table 5 Viscosity value of original and hydrolyzed starch at different temperatures

温度(°C)	35	40	45	50	55	60
木薯淀粉的黏度值(mPa·s)	46	39	36	33	30	30
$A_3B_3C_2$ 的黏度值(mPa·s)	10	9.8	9.2	9.0	8.5	8.5

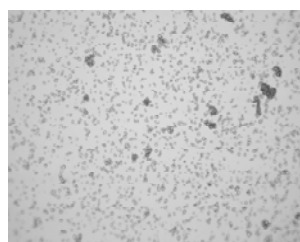
由图 3 可见, $A_1B_2C_3$ 、 $A_2B_3C_3$ 、 $A_3B_3C_2$ 乙醇介质中水解的糊精与原淀粉在结构上无显著的变化(如碎片或膨胀变化), 水解后糊精粒径与原淀粉相比变小, 且有轻微团聚现象。其它条件得到的糊精淀粉跟上述情况相似。

3 结 论

通过对木薯淀粉的醇介质水解程度的分析表明水解分两阶段, 第一阶段主要在淀粉颗粒的无定形区进行且



木薯淀粉



$A_1B_2C_3$



$A_2B_3C_3$



$A_3B_3C_2$

图3 木薯淀粉和不同条件下水解的淀粉糊精的照片

Fig.3 Photomicrographs of cassava starch and amylopectins prepared with various conditions

速度较快, 第二阶段水解发生在结晶区, 速度减慢。在相同乙醇浓度下, 随着酸浓度增加, 水解程度升高。酸解淀粉糊精的黏度与原淀粉相比数值下降。以 2%、4%、6% 盐酸处理制备的糊精粒子微观结构无明显变化。70% 和 80% 乙醇介质中反应产物的 DE 值较相对应的 90% 乙醇介质中低, 通过正交试验确定了水解适宜的工艺条件为盐酸 6%、乙醇浓度 90%、时间 3 h。醇介质水解获得的糊精为木薯淀粉精细加工和开发提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 薛万伟, 党选举, 李鑫. 木薯酒精发酵工艺的研究[J]. 酿酒, 2005(4): 39-40.
- [2] 张钟, 任雅清. 糯玉米羧甲基淀粉在速冻水饺中的应用[J]. 中国粮油学报, 2005(8): 39-43.
- [3] 秦海丽, 顾正彪. 颗粒状冷水可溶木薯淀粉性质的研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, (2): 38-41.
- [4] 梁勇, 张本山, 杨连生. 非晶颗粒态木薯淀粉微生物降解特性[J]. 无锡轻工大学学报, 2005(1): 15-18.
- [5] 邹丽霞, 李小红, 曾兰萍. 木薯淀粉羧甲基化合成[J]. 华东地质学院学报, 1998(3): 282-289.
- [6] 王琴, 成坚. 用木薯淀粉制作脂肪替代品的性质研[J]. 仲恺农业技术学院学报, 2000, 13(3): 35-38.
- [7] 张本山, 刘培玲. 几种淀粉颗粒的结构与形貌特征[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2005, 33(6): 69-75.
- [8] 姚杰, 尤宏, 包正. 水混合有机介质中木薯淀粉的羧甲基化研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(8): 1108-1113.
- [9] 杨丽英, Sriroth K, Piyachomkwan K. 泰国木薯淀粉特性研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2003, 25: 110-114.
- [10] 杨双权, 刘中邦, 刘春才. 木薯高产实用栽培技术[J]. 云南农业科技, 2004(6): 24-25.
- [11] 谢丽娟, 宋少芳. 木薯淀粉酸水解制可溶性淀粉[J]. 广西化工, 1995(3): 38-41.
- [12] 包海蓉, 王隼. 酸-乙醇介质制备的玉米淀粉糊精特性[J]. 上海水产大学学报, 2003, 12(1): 45-50.
- [13] 周存山, 马海乐. 条斑紫菜多糖的含量测定及其部分理化性质研究[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 38-42.
- [14] 黄治超, 崔龙新. 碘量法测定液体葡萄糖DE值实际应用问题分析[J]. 淀粉与淀粉糖, 2005(2): 32-35.
- [15] 郝晓敏, 王遂, 崔凌飞. α -淀粉酶水解玉米淀粉的研究[J]. 食品科学, 2006(2): 141-143.