

# 玉米磷酸酯淀粉的制作及其在姜膏生产中的应用

庄文刚, 乔旭光\*

(山东农业大学食品学院, 山东 泰安 271018)

**摘 要:** 选用磷酸二氢钠作酯化剂制备玉米磷酸酯淀粉, 研究了酯化剂用量、反应温度、反应时间对磷酸酯淀粉的抗老化特性和粘度的影响。结果表明, 随着酯化剂用量的增大、反应温度的升高、反应时间的延长, 其抗老化特性增强, 粘度减小, 其最佳工艺参数为: 酯化剂用量 5%; 反应温度 130℃; 反应时间 4h。所得磷酸酯淀粉应用于姜膏生产, 可获得良好的组织状态。

**关键词:** 淀粉磷酸酯; 淀粉; 姜膏

Preparation of Corn Starch Phosphate and Usage in Ginger Paste

ZHUANG Wen-gang, QIAO Xu-guang\*

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

**Abstract:** Factors affecting the anti-retrogradation and viscosity of corn starch phosphate with  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  esterification were studied. The results showed that the anti-retrogradation increases and the viscosity decreases with the levels of esterification, reaction temperature and reaction time. The optimal conditions for corn starch phosphate preparation are: amounts of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  5%, reaction temperature 130℃, and reaction time 4h. The phosphate corn starch can be used in ginger paste and bring in good texture.

**Key words** phosphate starch; starch; ginger paste

中图分类号: TS235.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0106-04

玉米淀粉具有良好的增稠性能, 糊化后具有很好的塑性和分散性, 可赋予产品良好的组织状态, 但其糊液缺乏透明性, 对高温、酸碱、高剪切力具有不稳定性, 易老化, 带来下列副效应: 粘度增加、呈现不透明或混浊、生成沉淀、形成硬的胶状物、脱水收缩等, 严重影响了玉米淀粉在食品中的应用。

将玉米淀粉进行磷酸酯化得到磷酸酯淀粉, 其糊液透明性好、抗老化、冻融稳定性强。由于淀粉磷酸酯产品具有使用方便、性能优良等特点, 已在食品、纺织、造纸、医药、采矿等工业得到应用, 新的领域也正在开拓<sup>[1]</sup>。

本文通过对磷酸酯淀粉酯化条件的研究和分析, 探讨不同酯化条件对玉米淀粉磷酸酯抗老化特性和粘度的影响, 生产抗老化、粘度高的玉米淀粉磷酸酯, 作为增稠剂用于姜膏的生产, 以得到粘度高、稳定性好的产品。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和设备

玉米淀粉(市售), 磷酸二氢钠(分析纯), 无水乙醇(分析纯)。

电热干燥箱(202-2型) 上海市第二五金厂; SHB-III 循环水式多用真空泵 郑州长城仪器厂; 流变粘度计(美国 MODEL DV-III+ BROOKFIELD 流变仪及 MODEL TC-112P 水浴槽); 布氏漏斗、抽滤瓶、电炉等。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 工艺流程

将适量磷酸二氢钠溶于水, 喷洒入淀粉中混合均匀, 50℃下干燥至含水量低于 10%, 然后置于恒温箱, 高温下保持一定时间, 使淀粉与磷酸盐发生酯化反应。反应后样品用 50% 乙醇溶液洗涤 4~5 次, 抽滤, 风干<sup>[2]</sup>。

#### 1.2.2 磷酸酯淀粉 Brabender 粘度曲线的测定<sup>[3]</sup>

收稿日期: 2006-04-10

\*通讯作者

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA248021)

作者简介: 庄文刚(1980-), 男, 硕士, 研究方向为果蔬加工。

称取 5g 样品, 加入 95ml 蒸馏水配成 5% 的淀粉悬浮液, 进行预糊化, 然后将糊液装入流变粘度计测量杯中; 测定转速为 50r/min, 升温至 95℃, 保温 30min, 然后降温至 50℃, 再保温 30min, 可得到一条随时间和温度变化的连续粘度曲线, 即 Brabender 粘度曲线。

### 1.2.3 磷酸酯淀粉抗老化特性及其粘度的测定

在所测得的部分 Brabender 粘度曲线上选取 3 个关键点 A、B、C<sup>[4]</sup>:

A 为淀粉糊在 95℃ 保温 30min 后的粘度值; B 为淀粉糊冷却到 50℃ 时的粘度值; C 为淀粉糊在 50℃ 保温 30min 后的粘度值。

B - A 的差值反映淀粉糊的老化或回生的程度, 也可表示冷却形成凝胶性的强弱, 差值大则凝胶性强, 越易老化。

C - B 的差值反映淀粉糊的冷粘度的稳定性, 差值大, 则低温稳定性差。

一般用 C 来表示淀粉冷糊的最终粘度。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应温度对淀粉磷酸酯化的影响

设定反应条件为: 酯化剂用量 7%, 反应时间 4h, 改变反应温度, 所得磷酸酯淀粉抗老化特性和粘度如图 1 所示。

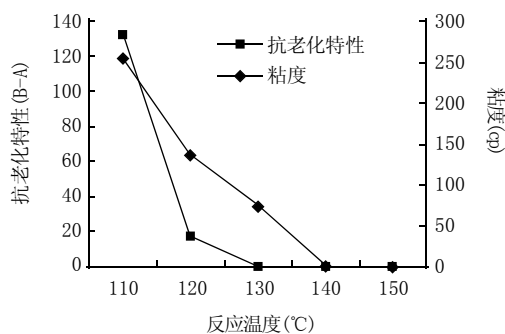


图 1 反应温度对淀粉磷酸酯化的影响

Fig.1 Effects of the temperature on anti-retrogradation and viscosity

由图 1 可知, 随着反应温度的提高, 磷酸酯淀粉抗老化特性增强, 这是因为高温有利于反应的顺利进行, 使更多的磷酸根基团引入玉米淀粉; 但是, 高温会导致淀粉的热降解, 导致淀粉糊粘度下降, 还会引起淀粉颜色的加深, 因此不易采用过高的温度, 130℃ 即可满足抗老化特性的要求。

### 2.2 反应时间对淀粉磷酸酯化的影响

设定反应条件为: 酯化剂用量 7%, 反应温度 130℃, 改变反应时间, 所得磷酸酯淀粉抗老化特性和粘度如图 2 所示。

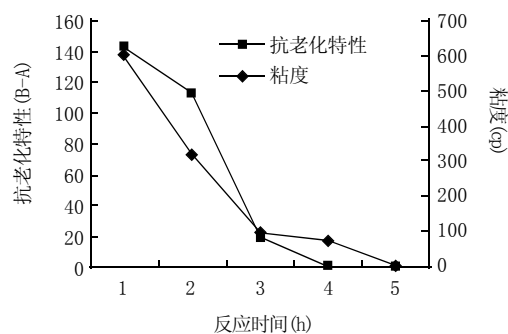


图 2 反应时间对淀粉磷酸酯化的影响

Fig.2 Effects of the reaction time on anti-retrogradation and viscosity

由图 2 可知, 随着反应时间的延长, 磷酸酯淀粉抗老化特性增强, 反应 4h 即可满足抗老化特性要求。反应时间继续延长, 会加大淀粉热降解力度, 导致淀粉糊粘度下降, 同时增加生产成本, 故采用反应时间 4h 即可。

### 2.3 酯化剂用量对淀粉磷酸酯化的影响

设定反应条件为: 温度 130℃, 反应时间 4h, 改变酯化剂用量, 所得磷酸酯淀粉抗老化特性和粘度如图 3 所示。

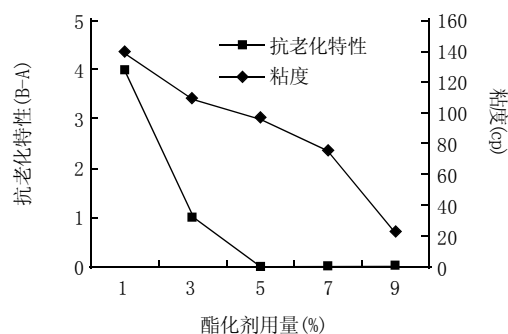


图 3 酯化剂用量对淀粉磷酸酯化的影响

Fig.3 Effects of the dosage of esterifying reagent on anti-retrogradation and viscosity

由图 3 可知, 磷酸酯淀粉的抗老化特性随着磷酸盐浓度的提高而增强, 这是因为, 在玉米淀粉中引入少量的磷酸根基团后, 分子间的空间阻碍增大, 同时, 磷酸酯淀粉是阴离子淀粉, 分子间的极性排斥作用增强, 故淀粉分子不易取向排列形成凝胶, 从而其抗老化性能增强<sup>[5]</sup>; 随着磷酸盐浓度的提高, 磷酸酯淀粉的粘度下降, 这可能是因为酯化过程中酯化剂的用量影响淀粉分子的降解造成的<sup>[6]</sup>。因此, 在保证其抗老化特性增强的条件下, 选择粘度降低少的反应条件, 即: 酯化剂用量 5%。

### 2.4 玉米淀粉的热降解

测玉米淀粉 Brabender 粘度曲线, 结果表明, 其抗老化特性 B-A 值为 145.5, 其最终粘度值为 605cp。

将玉米淀粉在 130℃ 下加热 4h, 测其 Brabender 粘度曲线, 结果表明, 其抗老化特性 B-A 值为 81, 其最终粘度值为 253cp。

结果表明: 单纯的高温长时间反应并不能改变玉米淀粉的抗老化特性, 其抗老化特性值下降是因为高温长时间反应导致淀粉降解, 其糊液粘度值下降; 加入酯化剂以后, 其抗老化特性明显增强, 说明玉米淀粉分子中已引入磷酸根基团, 生成磷酸酯淀粉。

## 2.5 磷酸酯淀粉在姜膏中的应用

### 2.5.1 姜膏生产工艺流程

生姜→预处理→榨汁→过滤→静置除淀粉→姜汁→添加增稠剂→加热溶解→装瓶→杀菌→冷却→成品

### 2.5.2 磷酸酯淀粉在姜膏中的应用

姜膏生产中需要添加一定量的增稠剂, 以使产品具有良好的感官组织状态, 有一定的粘性、塑性, 同时保持体系的稳定性。CMC 是优良的增稠剂, 在生产中可以根据生产需要适量添加, 但是, 单纯使用 CMC 仅能使产品具有良好的粘性, 而塑性较差, 产品的分散性也达不到要求, 因此, 我们考虑添加玉米磷酸酯淀粉, 来调整产品的感官组织状态。

添加不同的增稠剂, 在室温下测定所得样品不同剪切速率下的剪切应力, 得到其流变曲线, 结果如图 4 所示。

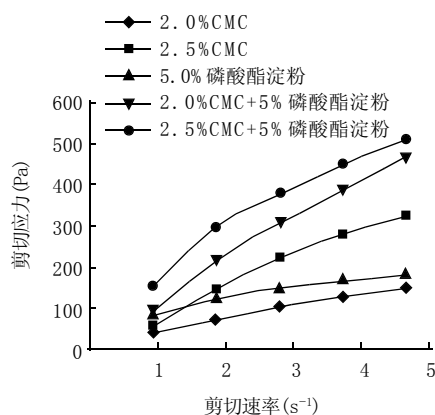


图 4 不同样品剪切应力随剪切速率的变化

Fig.4 Shear stress change of different samples with shear rate

由图 4 可知, 各样品流变曲线的延长线是微凸向剪切应力轴的曲线, 由此可以判断, 均属于非牛顿流体, 具有假塑性流体特征, 其表观粘度随剪切速率的增加而降低, 属剪切变稀体系。

假塑性流体其剪切应力和剪切速率的关系符合幂定律<sup>[8]</sup>:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

式中,  $K$  为稠度系数, 其数值表现为流体的稠度。 $n$  为流变指数,  $n=1$  为牛顿流体,  $n < 1$  为假塑性流体,  $n > 1$  为胀塑性流体。通常将  $n$  偏离 1 的程度作为假塑

性流体非牛顿流体的量度。

通过计算机用幂定律对流变曲线进行拟合<sup>[7]</sup>, 可以得到各样品的流变模型, 结果如表 1 所示。

表 1 不同增稠剂所得样品的流变模型  
Table 1 Rheological model of the ginger paste using different thickeners

增稠剂配比	稠度系数 $K$ ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	流变指数 $n$
2% CMC	4408	0.91
2.5% CMC	7118	0.81
5% 玉米磷酸酯淀粉	8755	0.43
2% CMC + 5% 玉米磷酸酯淀粉	17031	0.77
2.5% CMC + 5% 玉米磷酸酯淀粉	22325	0.48

由表 1 可以看出, 磷酸酯淀粉的使用可明显提高产品稠度系数, 降低流变指数。有人研究了流变参数与食用口感间的关系, 发现, 当  $n < 0.5$  时, 食用时其表观粘度随切速变化显著而易于吞咽, 口感较好<sup>[8]</sup>。同时, 表观粘度随切速变化显著有利于涂抹及搅拌分散。

在姜膏生产中, 单独使用 CMC, 产品具有较好的粘度, 但塑性不足, 产品外观表现为粘稠胶体, 分散性较差。玉米原淀粉可满足产品塑性要求, 但易老化, 影响产品组织状态的稳定性。实验表明, 单独使用玉米原淀粉作增稠剂所得样品 5~7d 就有水分析出, 产品组织状态被破坏。

单独使用磷酸酯淀粉作为增稠剂, 所得样品 90d 仍无水分析出; 和 CMC 复配使用, CMC 吸水所形成体系的存在妨碍了淀粉分子之间的相互聚拢, 不利于微晶束的形成, 能有效防止老化的发生<sup>[9]</sup>, 以保证长时间内产品组织状态稳定性要求。同时, 与 CMC 相比, 磷酸酯淀粉的加入, 可显著提高产品稠度, 提供良好的塑性, 产品分散性较好, 可很好的应用于姜膏生产, 获得良好的感官性状。

## 3 结 论

3.1 随着反应温度的升高、反应时间的延长, 磷酸酯淀粉抗老化特性增强, 但其粘度值下降, 最佳反应时间为 4h, 最佳反应温度为 130℃。

3.2 随着酯化剂用量的增加, 磷酸酯淀粉抗老化特性变化不明显, 其粘度值下降, 较佳添加量为 5%。

3.3 磷酸酯淀粉可显著提高流体稠度, 降低流变指数, 提供良好的塑性, 用于姜膏生产和获得良好的感官状态。

## 参考文献:

- [1] 张力田. 淀粉磷酸酯[J]. 淀粉与淀粉糖, 1988(1): 1-5.
- [2] 郑丽萍, 姚献平. 阴离子型淀粉磷酸酯的研制及其在造纸上的应用[J]. 淀粉与淀粉糖, 1991(4): 13-18.
- [3] WILLIAM C S. Amylograph handbook[M]. American Association of

# 不同反胶束体系提取大豆蛋白质的研究

赵晓燕<sup>1</sup>, 陈复生<sup>2,\*</sup>, 薛文通<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学食品与营养工程学院, 北京 100083 2. 河南工业大学科研处, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 反胶束技术是一种新的生物技术, 是表面活性剂在非极性溶剂中形成的与正胶束结构相反的含水聚集体。本文对四种常用表面活性剂所形成的反胶束在提取大豆蛋白质方面进行了研究, 首次对它们“水池”(ω<sub>0</sub>)大小、蛋白质提取率及通过 SDS-PAGE 电泳实验对蛋白质的亚基条带进行了比较。

**关键词:** 表面活性剂; 反胶束; 大豆蛋白质; 水池; SDS-PAGE 电泳实验

## Study on Soybean Proteins Extraction in Different Reverse Micelles

ZHAO Xiao-yan<sup>1</sup>, CHEN Fu-sheng<sup>2,\*</sup>, XUE Wen-tong<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Scientific Research and Department, Henan Industry University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Reverse micelle is a new biological technology. It is an aggregation with water and its configuration is converse to the normal micelles, with surfactants formed in apolar. The assay studied that on soybean protein extractions in four reverse micelles, the conditions are firstly compared with the size of “water pool”, the extraction rate of protein, and the subunits of protein by electrophoresis experiment.

**Key words** surfactants; reverse micelles; soybean protein; water pool; SDS-PAGE electrophoresis experiment

中图分类号: TS201.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0109-04

国外自从二十世纪四、五十年代就开始了反胶束的研究, 由于其特殊的性质引起了世界研究者的关注。国内是从二十世纪九十年代开始从事反胶束研究, 研究主要在高等学校里, 如清华大学、天津大学, 河南工业大学、华东理工大学等。

反胶束是表面活性剂在非极性溶剂中形成的纳米尺度聚集体(10~100nm), 形成水—表面活性剂—有机溶剂三相体系, 即 W/O 形式, 形状有球形, 椭圆形或棒形, 具有自我组装的功能, 是热力学稳定和透明体系, 其聚集体随着表面活性剂的水解度而变化, 能够增溶水和亲水分子, 部分表面活性剂需要助表面活性剂才能形

成<sup>[1]</sup>。反胶束是一种非常有意义的生物膜模型, 而且还是一种微反应器, 据报道可以产生许多生物化学反应, 已广泛应用于蛋白质的提取<sup>[2-5]</sup>。

表面活性剂是反胶束形成的关键, 它是由亲水基憎油的极性基团和亲油憎水的非极性基团两部分组成的两性分子, 其极性基团向聚集体内形成所谓的“水池”, 其大小可通过含水量 ω<sub>0</sub> (ω<sub>0</sub>=[H<sub>2</sub>O]/[Surfactant])表示, 周围被溶液的非极性溶剂包围, 即形成 W/O 体系, 可分为阴离子表面活性剂, 阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子型表面活性剂。

不同的表面活性剂所形成的反胶束, 其水池的大

收稿日期: 2006-04-11

\*通讯作者

基金项目: 国家教育部重点科技攻关项目(205094); 河南省突出学者创新基金项目(0521000500)

作者简介: 赵晓燕(1975-), 女, 博士研究生, 主要从事食品加工理论与应用研究。

Cereal Chemists, 1980.

[4] 周世英, 钟丽玉. 粮食学与粮食化学[M]. 北京: 中国商业出版社, 1986.

[5] SLIM PAS. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(2): 137-144.

[6] 林红梅, 卢玉栋, 吴宗华. 磷酸酯淀粉的制备[J]. 造纸化学品, 2004(4): 23-29.

[7] 张慧, 侯汉学, 董海洲. 羧甲基淀粉的干法制备工艺[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(1): 10-14.

[8] 蒋以超, 黄天栋. 胶体化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1993: 233-247.

[9] 毛羽扬. 淀粉类食物的老化及影响因素[J]. 江苏食品与发酵, 1994(1): 18-23.