

# 变性淀粉及其在食品工业中的应用

天津纺织工学院 张友松、孙孟仲

变性淀粉的性质及其在食品工业中的应用,国外已有许多综述文章发表。<sup>[1~6]</sup>本文主要介绍淀粉的某些特性,食品工业对淀粉性能的要求,并简单介绍一下用于食品工业的各种变性淀粉。

## 一、淀粉的结构及性能

### 1. 结构

淀粉是天然高分子化合物。淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成。直链淀粉是D—葡萄糖残基通过1、4位置连接,聚合度为600~1000。

支链淀粉是D—葡萄糖残基通过1、6位置连接,平均每20~30个D—葡萄糖残基上有一个支链,聚合度为600以上。

由于淀粉的种类不同,直链和支链的含量也不同。

### 2. 淀粉的性质

#### (1) 淀粉的糊化

淀粉的颗粒不溶于水,但在水中吸收水份而澎润,体积增大几倍。

形成淀粉皮膜的支链不溶于水,加热后,水份透过皮膜渗透到内部,作用于可溶性的直链淀粉,使其逐渐吸收水份而增大体积,当达到极限时,淀粉颗粒即破裂,内部直链淀粉流出而成糊。

淀粉颗粒从吸收水份,增大体积以至破裂过程称为澎润。粒子破裂后,内部直链淀粉开始向外流出,这一状态称为“糊化”。

#### (2) 粘度

形成淀粉颗粒皮膜的支链淀粉并不溶于水,但如糊化后,就形成高粘度的物体,浆液的凝胶化就是由于支链淀粉所造成的。而直链淀粉构成淀粉颗粒的内部,溶于水并为低粘度,

以溶胶的形式出现。淀粉不溶于冷水,当加热时逐渐膨润,粘度逐渐增加,直至颗粒破裂后粘度下降。

各种粮食的淀粉都有不同的粘度曲线。机械搅拌可使淀粉糊的粘度降低,搅拌速度愈快,粘度降低越大。这是由于机械的作用破坏了淀粉分子的集聚体,减少了淀粉糊中的胶体质点而使粘度降低。

#### (3) 凝沉作用

新配制的淀粉溶液冷却后,溶液的粘度增大;淀粉浓溶液冷却时逐渐变浊最后变成凝胶;低浓度淀粉溶液在底部析出沉淀。这些现象称为淀粉的“凝沉”(亦称老化)。

在冷却过程中,分子运动减弱,相互靠拢,彼此平行,并以氢键结合,形成所谓网状结构,使溶解度降低而凝沉。

一般说来,直链淀粉比支链淀粉容易凝沉。这是由于直链淀粉分子比较规整,容易相互靠拢,重新排列。而支链淀粉分子是树状有空间结阻,不易互相靠拢,重新排列。所以直链淀粉容易凝沉。分子量大的直链淀粉,由于链长而有空间位阻,不易取向。分子量小,则链短,在溶液中易于扩散,也不易凝沉。只有分子量大小适度的直链淀粉容易凝沉。

另外,温度、水份和冷却时间对凝沉速度都有影响。淀粉凝沉作用最适宜的温度在2~4℃,大于60℃或低于-20℃都不易凝沉。水份含量在30~60%的淀粉容易凝沉,含水量低于10%或含有大量水则不易凝沉。而冷却时间短,可以降低凝沉速度。

淀粉溶液浓度大,分子相互碰撞机会就多,也容易凝沉。

## 二、食品工业对所用淀粉性质的要求:

食品工业对淀粉性质有一定的要求:

### 1. 淀粉糊的粘度要稳定

在食品中添加淀粉,是为了使粘度保持稳定或增加粘性。特别是在酸性、高盐浓度、搅拌下,稳定性就更显重要。

### 2. 低温稳定性

要求食品在低温贮藏或冷冻贮藏时,要有足够的稳定性。

### 3. 淀粉糊的透明性

淀粉加到食品中可以赋予食品一定的色泽,可以引起人们的食欲。对不同食品需要有不同的透明性。

另外,还要提高保水性和粘结性等性质。

天然淀粉由于粘度稳定性差,机械搅拌对其粘度稳定性影响很大,且易发生凝沉作用,因此不能满足食品工业的要求,需要对淀粉进行变性处理。

## 三、变性淀粉

变性淀粉是用物理或化学、酶的方法处理后所得的淀粉产品。

### 1. 变性淀粉的分类:

#### (1) 化学变性:

a. 降解淀粉: 糊精、酸化淀粉、氧化淀粉。

b. 淀粉衍生物。用化学方法在淀粉分子上引入其他基团。如交联淀粉、酯化淀粉和接枝淀粉。

(2) 物理变性: 预胶凝淀粉( $\alpha$ -淀粉), 各种直链淀粉。

#### (3) 酶处理: 糊精、直链淀粉。

下面将用于食品工业的各种变性淀粉作一简单介绍。

2. 各种变性淀粉及其在食品工业中的应用。

(1) 环糊精<sup>[8]</sup>: 环糊精是由淀粉在软化芽孢杆菌或其酶的作用下制得。环状糊精外观为白色结晶,它可用于食品工业,保持食品中挥发性物质的稳定性,对易氧化,易被光分解的

物质有保护作用。可用于改变色素,香料的物理、化学性质,如溶解性,分散性、颜色的保持或改变,除去涩味等。

#### (2) 酸化淀粉:

酸化淀粉是淀粉与无机酸(盐酸、硫酸),在糊化温度以下反应所得的产物。酸化淀粉稍加热即溶解,粘度降低。这是由于酸首先作用于淀粉颗粒的非晶体部份,支链淀粉断开而成碎片的结果。溶液易凝沉,形成强凝胶,高浓度时,在加热过程中粘度上升后开始凝沉。冷却时,呈现出强的凝胶化过程,这种强胶体可用于制作软糖,淀粉果子冻,胶冻婴儿食品,土耳其快乐糖等。高流度淀粉制取的糖果,质地紧凑,外形柔软,富有弹性。在高温下处理不收缩,不起砂,能在较长时间内保持产品质量的稳定性。用硫酸降解的淀粉可用作食品的粘合剂和稳定剂。<sup>[8]</sup>

#### (3) 氧化淀粉

工业生产氧化淀粉,主要是采用次氯酸钠作氧化剂,在45%的淀粉悬浮液中,用稀NaOH溶液调pH至8~11,在40~50°C下,加入有效氯浓度为10%的次氯酸钠溶液。反应一定时间后,用亚硫酸氢钠还原过量的次氯酸钠,再经中和,过滤、洗涤,干燥即得氧化淀粉。

氧化淀粉糊化温度低,糊的透明性好,可形成一定强度的薄膜,性能稳定,不易凝沉,外观色泽洁白,在食品工业中可用作冷菜乳剂,淀粉果子冻等。氧化淀粉有良好的膜成型性,在制备胶姆糖和软果糕时,可代替阿拉伯胶,由于低粘度,可用于柠檬酪,色拉油和蛋黄酱方面。

用Ca(ClO)<sub>2</sub>制备的氧化淀粉可作食品添加剂。<sup>[9]</sup>

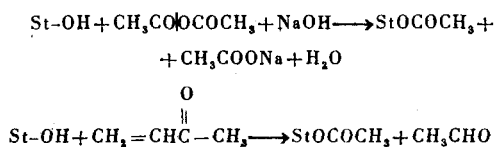
#### (4) $\alpha$ -淀粉酶水解:

在一定温度下,用 $\alpha$ -淀粉酶处理淀粉所得产品可用作低热量(calorie)食品。如乳酪(cheeses)巧克力制品(Chocolate compns),蛋黄浆(magonnaise),糕饼(Cake),奶油制品(Creams),甜食(desserts)等。<sup>[10,11]</sup>

### (5) 酯化淀粉:

#### a 醋酸酯淀粉<sup>[12, 12]</sup>

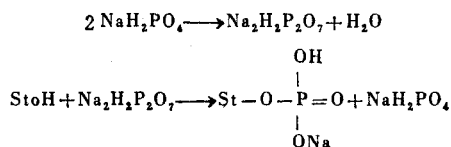
淀粉与醋酸酐、醋酸乙烯反应得淀粉醋酸酯



低取代度的醋酸酯与淀粉一样,糊化必须加热,但糊化温度低。溶液呈电中性,即使冷却也不形成凝胶,是透明的,并有抗凝沉作用。FDA规定允许乙酰基用量可达2.5%。由于淀粉醋酸酯粘度稳定,而且在低温时尤为稳定,糊液透明,这二方面都适合食品的要求,因此广泛地用作食品增稠剂和保型剂。经交联的醋酸酯淀粉可用作罐头包装的婴儿食品,水果和奶乳馅的填充料,能在温度变化条件下,长期存放于货架上。在冷冻水果馅、菜肉馅、肉汁馅中使用有利于低温保存。

#### b 淀粉磷酸酯<sup>[14, 15]</sup>

淀粉与磷酸盐反应可制取磷酸一酯、二酯和三酯淀粉,其反应式如下:

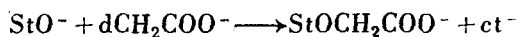
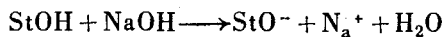


随单磷酸酯取代度增加,就更容易糊化。与原淀粉相比有较高的粘度,透明度和胶粘性。取代度为0.07时,可在冷水中渗润。当磷含量达6~12%时,得到低粘度的磷酸酯淀粉。取代度为0.01时,糊化后不易凝沉。在食品工业中,由于单磷酸酯淀粉不易凝沉和良好的保水性,可用作儿童食品,汤类(Soup),调味品(Sauces)、布丁罐头,其它食品的增稠剂。

### (6) 醚化淀粉:

#### a 羧甲基淀粉

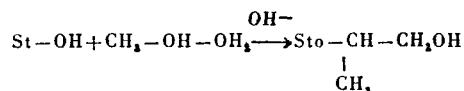
在NaOH存在下,淀粉与一氯醋酸反应而得



取代度在0.15左右在冷水中即能膨润,商品羧甲基淀粉取代度大多在0.3左右,糊液粘度高。在碱性和弱酸性溶液中稳定,在强酸性溶液中生成沉淀。能与二价、三价金属盐置换(如CaCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、PbAC等),生成不溶性沉淀,具有良好的乳化性。可用于食品的增粘,罐头封罐橡胶的必要成分。

#### b. 羟丙基淀粉<sup>[16~20]</sup>

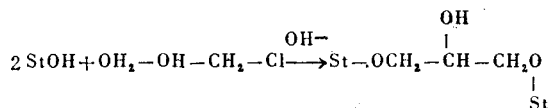
在NaOH存在下,淀粉与环氧丙烷反应即得羟丙基淀粉,反应可采用湿法和干法,湿法反应时间长,取代度低。干法反应效率高,时间短,可制取高取代度的羟丙基淀粉。但干法反应需在高压下反应。



随着取代度的增加,亲水性亦增加。食品工业中可用作增稠剂,与蔗糖、橙汁混合制成布丁、贮存时可抗相分离。

### (7) 交联淀粉<sup>[13, 17~20]</sup>

淀粉与具有多官能团的试剂(交联剂)反应所得的产物称为交联淀粉。



用于食品淀粉的交联剂有了一氯1,2-环氧丙烷和氯化磷。经交联后的淀粉粘度稳定,抗热、抗剪切,以及吸水膨润慢等特性。

经交联后的食用淀粉可用于色拉调味汁的增稠剂,在低pH值和高速搅拌下,粘度不变。在低pH值贮藏时具有良好的稳定性。交联淀粉广泛用于汤类罐头、肉汁、酱汁调味料、婴儿食品及水果馅填充料、布丁等。经POCl<sub>3</sub>交联的淀粉可用作馅饼填充物(pie filling),布丁或果子冻(jellies)的增稠剂或胶凝剂。3-氯1,2-环氧丙烷交联的羟丙基淀粉可用作罐头、食品的添加剂。

### (8) 预胶凝淀粉(α-淀粉)<sup>[21, 24]</sup>

在淀粉胶凝前,采用高温直接干燥法处理获得了在冷水中容易溶解的淀粉—预胶凝淀粉。完全糊化的结构,能在快速干燥过程中,脱水而破坏了淀粉分子的缔合作用,但原淀粉糊性能的再现性,只能达到80%。

溶解速度快,是预胶凝淀粉的特性之一。在食品工业中,可用于省去热处理的增粘、保型等步骤,亦可用于改良糕点辅料的质量,稳定冷冻食品的内部结构等。主要用于制作布丁、肉汁酱、脱水汤等。

#### (9)其他

淀粉与蛋白质的络合物。淀粉与酪氨酸钠在 pH 为 7 的磷酸缓冲溶液中,加热反应,所得的络合物失去了淀粉的粘性和胶粘性,在食品工业中可用作乳化剂稳定剂<sup>[25]</sup>。

在天然淀粉的性质不能满足食品要求时,改为掺入变性淀粉和淀粉衍生物,以补其缺。在使用淀粉衍生物作为食品添加剂时,要标明合成原料,而且要限制添加量。

#### 参考文献

1. Journal of consumer studies and home Economics 7(3) 247—260(1983)
2. Food carbohydrates [Lpap symp] 1981 (pub 1982) 237—69
3. Koptelove E. K. et al; Sakharova promyshlenn-

ost No 7 50—53(1983)

4. Herticq W Eucker-und Svsswarenwrts. h-ft 3615, 139—144, 146(1983)
5. ①Tegge, G Grelelde Mehtinu Brot 33(8)210—216 (1979)
- ② Ber, Tag Getreidechem 1979, 30, 35—46
6. O'Dell, T Eastes seh Agric Soi univ Nottingn-gnam (prueth) 1979, 27(pujysacechclria)171—81
7. Nippon shoknhin Kakhk TP ull 589
8. Koclet Tosef et al; Cgech 152, 836
9. Food starch-muclifiecl Anon Fed Regist 19 Tun 1981 461(118) 32014—15
10. Richter Manfrecl et al Gel (East) 105, 715
11. Richter Manfrecl et al Ger' offen 2, 305, 494
12. Eoccl starch E, US 4, 038, 482
13. Food Starch-moclifjed Anon Fecl Regist 14 Ta-n 1975, 30(9) 2580
14. Rnf. Fritg; Ernaehr-Umsch 1980, 27(1) 3—8
15. Lin, P. L. shih, pin Kung, Yeh (Hsinchn Taiwa) 1975 7(6) 17—19
16. Cheng Hsning Moore' Carl Orrillei; Ger offen 2550344
17. Sgymanski; chester D. et al. U.S 3, 857, 976
18. Sgymanski; chester D. et al. U.S 3804828
19. Food starch-moclifiecl Anon Fecl Regist 15 Ang 1973, 38(157)
20. Robinson Tohn'w. et al. U.S 3, 719, 661
21. General foodls corp DE 704718
22. O Rourke T.D. U.S 4, 215, 152
23. US 4, 362, 755
24. Mitchell W.A et al Ihicl 4, 260, 642
25. Hermansson Anne Marie U.S 4, 159, 982

### 《中国广告信息报》简介

中国广告信息报是全国第一家广告信息专业报。1984年8月14日在北京试刊,同年9月1日正式创刊,每星期三出版,全国发行。

中国广告信息报的主要服务对象是各类企业的经营管理干部及广大消费者。其传播的主要内容是经济贸易、科学技术、学术理管、文教体育等方面的广告和信息,充当社会各界交往的媒介。

中国广告信息报辟有如下主要栏目:“市场瞭望”、

“信息交流”、“技术市场”、“学术文化”、“决策参考”、“决策者论坛”、“新技术、新产品”、“商品知识”、“广告学知识”、“消费者信箱”等。

本报承办和代理国内外广告业务,代制电影、电视广告片和资料片,本报开展的定向发行、包租版面及为企业出版、专号等业务,可有效地扩大广告宣传影响,保证刊户的效益。

本报发行代号:17—35,全国各地邮局均可订阅。地址:北京市西三环北路42号。通讯处:北京09信箱。

电话中继:89.6864、86.6727

电挂:4770

发行代号:17—35