

所示,用烘温200℃制备的麻油的风味评分值显著地高于其它处理的评分值( $P<0.05$ )。在烘温超过220℃制备的油中发觉有焦苦味,因此,最佳烘温不应该高于220℃。

### 结 论

烘烤过程对麻油成分和质量变化的作用,

在此项研究中,最终已被揭示。结论是:为获得质量和风味俱佳的麻油,烘烤加工过程必须适当控制。建议采用220℃烘烤温度生产芝麻油。

孙嘉霸译自J.of the Science of Food and Agriculture, 50(4):563—570, 1990。

## 甘薯淀粉磷酸酯的湿法制造与流变特性的研究

潭湘大学化学系 邹新禧 文继喜

### 摘 要

本文阐述甘薯淀粉与磷酸二氢钠湿法制造磷酸淀粉酯的研究工作。作者详细研究了磷酸淀粉酯的DS值与反应物配比、浓度、反应时间、温度及pH等方面的关系,同时对产物的糊化温度、粘度特性、糊化过程和状态进行了研究,为甘薯淀粉磷酸酯的开发及在食品、纺织、造纸等工业方面的应用提供了依据。

淀粉磷酸酯是一种应用广泛的淀粉衍生物,又称为磷酸淀粉。它有单酯型和双酯型(或称交联型)磷酸淀粉。这是50年代后半期开发的淀粉变性产品,国外早已工业化,我国在80年代才开始研究,刚刚起步。

淀粉磷酸单酯通常在工业上以干法制造,所采用的磷酸化剂有多种,如正磷酸、有机磷酸化剂、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、偏磷酸钠、氯化磷等,最近已开始采用湿法制造磷酸淀粉,产品不仅较白,反应均匀,而且有利于生产控制,改进干法制造中存在的经济问题。

制造磷酸淀粉的淀粉原料,多采用玉米淀粉、木薯淀粉、小麦淀粉、大米粉、马铃薯淀粉等。甘薯淀粉制磷酸淀粉酯极少,这方面的研究报道很少。但我国甘薯产量丰富,价格便宜,以甘薯淀粉制造淀粉衍生物有广阔的前景和深远的意义。

以甘薯淀粉为原料,采用磷酸二氢钠作磷酸化试剂,研究了湿法制造单酯型磷酸淀粉的反应条件与产品的DS的关系以及不同DS值的产物的流变特性。

### 实 验

#### 一、原料与试剂

##### 红薯淀粉

磷酸二氢钠、氢氧化钠、甲醇、无水乙醇均属化学纯

#### 二、红薯淀粉磷酸单酯的制备

将磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解于水中,加入红薯淀粉,同时搅拌并用15%的氢氧化钠溶液调节至pH为5~8,室温下反应20~30分钟,过滤后,滤饼在45℃以下干燥至含水量10~15%,再加热至80~160℃下反应干燥后得白色粉末产物。

#### 三、磷含量测定<sup>[4]</sup>

用磷钼酸铵容量法。

#### 四、性能测定

##### 1. 糊化温度的测定<sup>[1]</sup>

用X6型显微熔点测定仪测定

##### 2. 糊液特性<sup>[2]</sup>

(1) 糊液粘度特性

2%的试样糊液,用NDT—79型旋转式粘

度计测定粘度。

#### (2) 糊液透光率测定

用721型分光光度计测定样品糊液在500nm和600nm波长下的透光率。

#### (3) 糊液微相分离能力的比较

制成5%的试样糊液倒入量筒中, 静置观察其沉降析水情况。

#### (4) 糊液冻融性的比较

试样糊液于 $-2\sim 0^{\circ}\text{C}$ 或 $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ 冷冻24hr后, 在室温下解冻, 观察其冻融稳定性。

#### (5) 成膜性能

糊液于玻璃板上流延成一定形状, 待干后, 观测其膜的性能

#### 四、样品的颗粒结构<sup>[2]</sup>

用Olympus System显微镜与X 6型精密熔点测定仪观测颗粒大小、形状及结晶结构。

### 结果与讨论

#### 一、制备条件的研究

##### 1、原料配比与取代度DS之关系

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Starch}$ 对产物取代度DS有影响。随着比值的增加, DS值相应增加, 如图1所示, 但DS值达0.12左右, 随原料配比的增加, DS值上升得慢了, 即反应速度变慢, 当DS达0.15以后, 继续增大原料配比, DS值上升极慢, 相应地只能增大产物的无机磷量, 这对产品的质量是很不利的。

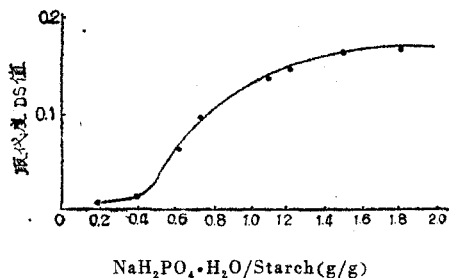


图1. 酯化剂对淀粉之比与产物DS之关系

说明:

##### 1. 反应条件:

pH=7

室温反应时间25分钟, 热反应温度 $100^{\circ}\text{C}$ , 热反应时间3hr, 淀粉浓度=50%

##### 2、pH值对产物DS值的影响

pH值对产物DS值的影响比较显著, 在强酸或者强碱条件下, 对反应很不利。在强酸时, 反应效果很差, 产物DS值很低, 在强碱条件下, 很容易造成糊化, 即使能达到一定的DS值, 也难以达到所需的产物。pH为6~8.5反应效果比较好, 最好是pH为6~7.5。如图2。

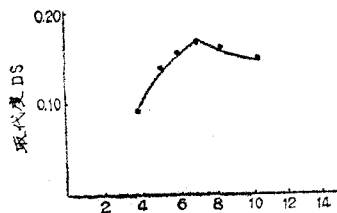


图2. pH值与磷酸化淀粉产物的取代度DS之关系

说明:

反应条件:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{淀粉}=1.4$

其它反应条件均与图1相同

#### 3. 室温反应时间

为防止产物在反应过程中发生糊化, 一般控制初始反应温度在 $40^{\circ}\text{C}$ 以下, 在室温反应比较好。当磷酸二氢钠水溶液加入红薯淀粉, 在搅拌下用氢氧化钠调节pH值, 于室温( $25^{\circ}\text{C}$ )反应时, 发现随着反应时间延长, 产物的DS值增加。反应初期, DS增加比较快, 经过一定时间之后, DS值增加变慢了, 反应达25~30分钟以后, 反应更慢了, 如图3。为提高生产能力, 反应时间定为20~30分钟为宜。

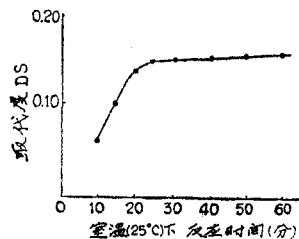


图3. 反应时间与产物取代度DS的关系

反应条件:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{淀粉}=1.4$

其它条件均与图1相同

#### 4. 热反应与干燥

上述反应物经过滤后得到的滤饼, 在 $45^{\circ}\text{C}$ 以下干燥至含水量15%以下, 然后进行热反应。

热反应的产物受温度和时间的影响, 温度

以100~160℃为宜,最好为100~150℃,温度高,则控制反应时间应缩短,温度低,反应时间可适当延长。原因在于温度高,反应和干燥速度快,DS值增加快,否则,反之。温度高或

反应时间长,均能使产物DS值增高,但温度太高,反应时间太长,不但DS值达到一定程度难以再增加,而且使产品颜色变黄,甚至炭化。见表1。

表1 热反应与产物质量的关系

		时间(hr)	0.2	0.4	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
温 度 (°C)	100	DS	0.08	0.10	0.11	0.115	0.118	0.119	0.121	0.122
		颜 色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	微黄
	120	DS	0.10	0.106	0.115	0.118	0.121	0.122	0.123	0.123
		颜 色	白色	白色	白色	白色	微黄	微黄	淡黄	淡黄
	150	DS	0.108	0.112	0.119	0.120	0.121	0.122	0.123	
		颜 色	白色	白色	微黄	微黄	淡黄	淡黄	黄色	

条件说明:NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O/淀粉=1.2,其它条件与图1相同。

因此热反应温度以100~150℃为宜,反应时间0.5~4 hr,最好为0.5~3 hr。

5. 反应物浓度

淀粉的浓度影响反应效果,其它条件固定,淀粉的浓度增加(水的用量降低)时,反应率增加,产物含量增加,DS值随之增加,否则反之。但淀粉浓度不能太高,否则难以搅拌均匀,引

起反应不均,反应效果并不显著增加,故淀粉浓度控制30~60%为宜。如图4。

二、淀粉磷酸酯的流变性能研究

(一)淀粉的偏光性能及胶凝温度<sup>[1][2][6]</sup>

当淀粉粒子在水中加热到一定温度时,水分进入结晶区,破坏结晶结构,偏光十字消失,此温度称为糊化温度。由于淀粉的种类不同,颗粒大小不一致,结构各异,偏光十字消失并非同时进行,通常有一定范围,相差几度到十几度。红薯淀粉与红薯淀粉磷酸酯的糊化温度如表2。结果表明磷酸化淀粉比天然淀粉的糊化温度降低了。它随着DS的增加,糊化温度降低越多,这是由于淀粉链的羟基上的氢被磷酸基取代,即一个小基团被大基团取代,空间阻碍分子之间的结合力,同时孔隙增大,结晶区也受到破坏,水的渗透力增加,加强了对颗粒的破坏性。

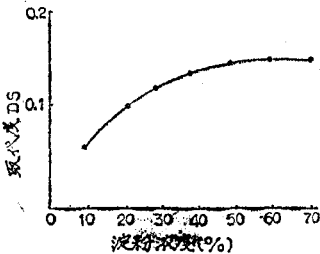


图4 淀粉浓度与产物DS的关系

条件  
NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O/淀粉=1.2  
其它条件与图1相同

表2. 磷酸化红薯淀粉的糊化温度与DS的关系

DS	糊化温度	偏光十字改变及消失一定程度时的温度°C			消失2%~98%的温度差绝对值°C
		2%	50%	98%	
0		68°C	76.8°C	80°C	12
0.05		66°C	73.0°C	77°C	11
0.12		63°C	69.8°C	73°C	10
0.15		60°C	66.0°C	69°C	9
0.18		58°C	62.0°C	65°C	7

观测磷酸化的红薯淀粉粒子与红薯淀粉粒子一样为不规则球状悬浮于悬浮液中,当加热至开始糊化温度时,淀粉颗粒开始显著膨胀,出现凹限,如压扁的橡皮,同时颗粒边缘不断向外扩张,由不透光变得透光,颗粒边缘不再扩大时,变成园型亮斑,此时糊化完毕。

## (二)磷酸化红薯淀粉的透光率<sup>(6)</sup>

淀粉糊液于600nm波长的光之下测量透光率发现,DS越高,透光率增大,这是由于亲水性增高,透明性增大之故。结果如图5。

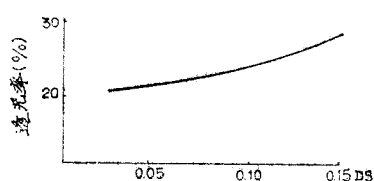


图5. 产物的透光率与DS的关系

## (三)磷酸化红薯淀粉的粘度

淀粉磷酸酯的粘度与DS值,热反应(干燥)时间,产物pH值均有关系,除此之外与测试条件,如pH值、保温时间、温度、搅拌时间及搅拌强度等均有关系,因此情况比较复杂。

### 1. 产物的流变曲线

相同条件下,测定产物与原红薯淀粉的粘度与温度时间的关系可表示如图6,由图可知:

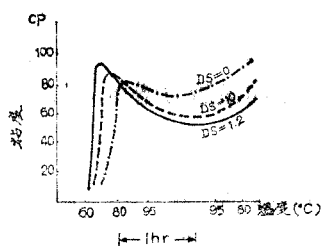


图6. 产物的流变特性

(1) 淀粉经磷酸化后,糊化温度降低了,即提前糊化。这是由于磷酸化反应之后,淀粉产物的亲水性增加,颗粒吸水溶胀容易,因而糊化温度降低了,而且随着产物的DS值增加,

糊化温度更低。

不但如此,磷酸化淀粉由于亲水性增加,使得高峰粘度出现时间也提前,而且糊化速度加快了,即糊化时间缩短。这样产物使用时糊化能量消耗可以大大降低。

(2) 磷酸化淀粉经高峰粘度后,其粘度有所降低,虽比原淀粉降低多,但在95°C加热1hr,粘度变化不大,说明它的热稳定性比较高。

由95°C逐渐降温中发现,在80°C以下粘度才上升比较快,但总比原淀粉溶胶粘度低。这说明了磷酸化淀粉改善了老化性能。这也与DS值有关。

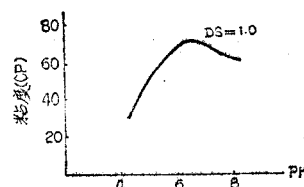


图7. 糊液粘度与pH值的关系

### 2. pH值与磷酸化淀粉糊液粘度的关系

测定产物的粘度时,调节其糊液的pH值发现,糊液呈酸性时,随pH值增加,粘度增大,pH值达7左右时,粘度最大,若继续提高pH值时粘度略有降低,但比较平稳。因一般食品在弱酸性至微碱性的范围内。故可以作食品增稠剂。

## (四)糊液的抗相分离

5%的磷酸化淀粉悬浮液,加热糊化后,保温1hr,一定量的糊液,置于冰箱中,在-15~-10°C下冻24hr,由冰箱取出置于室温,自然解冻。另外将5%的淀粉糊液100ml,于100ml量筒中,静置于室温。上述两种情况观察的结果于表3。

结果表明,淀粉磷酸酯具有较好的保水性、成型性和冻融性

## (五)成膜性

5%的淀粉糊液在玻璃上流延、干燥成膜,结果如表4。

表3. 淀粉糊液的解冻、保水情况

DS值	静置一周情况 (100ml糊液)	解冻情况 (糊液 100g)		
		成型情况	解冻后倒入滤纸上 12hr 称重(g)	保水倍数(倍)
0	分层, 分层水 4ml	为原杯形状, 有弹性 脱水收缩, 海绵状	65.2	12.0
0.05	微分层, 分层水 0.5ml	为原杯形状, 有弹性 脱水收缩, 海绵状	73.4	13.7
0.108	不分层	同上	75.1	14.0
0.150	不分层	同上	76.5	14.3

说明: pH 为 7.0

表4. 糊液的成膜性能

红薯淀粉	干燥后透明 粘附于 玻璃板, 不脱落
磷酸化红薯淀粉	干燥后透明 膜边缘水浸润 膜自然脱落, 有弹性

### 结 论

红薯淀粉与磷酸二氢钠水溶液反应, 湿法制取淀粉磷酸酯, 试验结果表明, 适宜条件如下:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Starch}$  根据 DS 的要求而定, pH 为 6~8.0, 预反应温度室温, 时间 20~25 分钟, 热反应温度 100~150°C, 时间 3~0.5hr、淀粉浓度视搅拌情况而定, 一般淀粉的浓度以 30~60% 为宜。

淀粉磷酸酯的性能研究表明, 由于淀粉磷酸化, 使产物的糊化温度降低, 糊液的粘度

稳定性、冻融性, 保型性, 保水性, 耐老化性及透明性等均有显著的改善, 在食品、纺织、造纸等方面具有广阔的用途<sup>[3][5]</sup>。

本试验研究剖明了各种反应条件与产物的取代度 DS 之间以及产物的性能与 DS 之间的关系, 为生产制造磷酸淀粉酯提供了依据。

### 参考文献

- [1] R.J. Whisther, J.N. Bemiller, E. F. Paschall Starch Chemistry and Technology, Znded, 1984.
- [2] 姜雪珍, 吴宽民, 杨荣珍: 无锡轻工学院学报, 5 (4), 1986.
- [3] 张友松、孙孟仲, 食品科学, 10, 1985.
- [4] JISH1241—1977《日本工业标准·分析方法》, p410.
- [5] 陈自珍, 沈介仁: 食品添加剂, 台北, 文源书局有限公司.
- [6] 何曼君: 高分子物理, 同济大学出版社, 1982.

## 果酒酿制中固定化生长酵母与游离酵母酿酒特性的比较

抚顺市食品工业办公室 程鸿鹏

### 前言

固定化生长细胞 (Immobilized Growing Cell) 是 70 年代开始研究的新兴技术。起初人们的注意力主要集中于各种固定化方法的探讨, 近年来已转向应用方面的研究。

将固定化生长酵母细胞用于多酶反应的酒类发酵, 与传统发酵法相比有许多优点, 在简化生产工艺和降低成本方面有着巨大潜力, 国内外均有不少报道, 但多限于酒精和啤酒生产, 在果酒生产上的研究报道则较少。笔者在总结前人有关研究的基础上, 结合我国果酒生产的