

山药及零余子酸、酶处理淀粉的理化性质

许巍萍¹, 李 伟¹, 云杉杉¹, 程 超^{1,2,*}

(1.湖北民族学院生物科学与技术学院, 湖北 恩施 445000; 2.湖北民族学院林学院园艺学院, 湖北 恩施 445000)

摘 要: 利用酸和淀粉酶、糖化酶分别处理山药及零余子淀粉, 利用扫描电镜、X射线衍射及流变仪等测定不同处理组淀粉的理化特性。结果表明: 山药和零余子原淀粉颗粒较为完整, 没有裂缝, 呈卵圆形, 表面光滑; 酶、酸处理均会导致淀粉降解, 酸处理淀粉表面破坏最为严重; 零余子原淀粉、酸处理和酶处理的淀粉结晶度分别为32.02%、27.02%和31.13%, 而山药原淀粉、酸处理和酶处理淀粉结晶度分别为34.32%、29.27%、33.55%。淀粉糊透光率、凝沉百分比表明零余子原淀粉最易老化, 流变特性表明不同处理组的淀粉均具有弱凝胶特性。

关键词: 山药; 零余子; 扫描电镜; X射线衍射; 流变特性

Effect of Acid and Enzymatic Treatment on Physical and Chemical Characteristics of Starches from Yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) Tuber and Bulbil

XU Wei-ping¹, LI Wei¹, YUN Shan-shan¹, CHENG Chao^{1,2,*}

(1. College of Biological Science and Technology, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China;

2. College of Forestry and Horticulture, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China)

Abstract: After treatment with acid, amylase or glucoamylase, starches from yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) tuber and bulbil were characterized for physical and chemical properties by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and rheometer. The results showed that the native starch granules from yam tuber and bulbil exhibited a complete oval shape with a smooth surface and no cracks. Yam starches were degraded by enzymatic and acid treatments, and the surface of acid-treated starch granules was more severely damaged. The crystallinities of native, acid- and enzymatically-treated bulbil starches were 32.02%, 27.02% and 31.13%, respectively, while those of native, acid- and enzymatically-treated tuber starches were 34.32%, 29.27% and 33.55%, respectively. The transmittance and retrogradation percentage of starch paste showed that the native starch from yam bulbil could be aged most easily. Rheological characteristics illustrated weak gel properties of yam starches.

Key words: yam tuber; yam bulbil; scanning electron microscopy; X-ray diffraction; rheological properties

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 13-0118-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201413022

山药 (*Rhizoma dioscorea*) 为薯蓣 (*Dioscorea opposita* Thunb.) 及其近缘种植物的块茎, 国家卫生部公布其具有重要的药用价值^[1], 也是恩施州利川市特色蔬菜之一, 总种植规模3 000多hm²^[2]。零余子俗称“山药豆”, 是薯蓣科薯蓣叶腋间的珠芽, 呈卵圆形或椭圆形, 直径约为0.4~2 cm, 口嚼黏腻^[3]。利川山药在现有栽培条件下, 零余子产量250~500 kg/hm², 即使进行一定程度疏芽, 零余子每公顷产量也可保持在100~150 kg^[2]。

淀粉是山药及其零余子的重要化学成分^[4], 目前对山药淀粉的具有一定的研究报道^[5-9], 但作为山药的一个重要附属产物零余子的淀粉报道很少。无论是山药淀粉

还是零余子淀粉均很容易发生凝沉, 这在很大程度上限制对此淀粉的开发利用, 因此本实验主要采用酸法和酶法处理山药及零余子淀粉, 并对不同处理组的淀粉的凝沉、流变等特性进行研究, 以期山药和零余子淀粉在食品工业中的开发利用提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

山药、零余子购于湖北省利川市。

糖化酶 (酶比活力50 000 U/g) 郑州生源生物工

收稿日期: 2013-07-18

基金项目: 湖北省教育厅优秀青年项目 (Q20122903); 湖北民族学院大学生创新项目 (k201312)

作者简介: 许巍萍 (1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: 694331982@qq.com

*通信作者: 程超 (1976—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品化学及资源开发。E-mail: chengchaolw@126.com

程有限公司; α -淀粉酶(酶比活力2 000 U/g) 无锡星达生物工程有限公司; 氢氧化钠、磷酸氢二钠、柠檬酸、盐酸(分析纯)等均为国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

JSM-6510LV型扫描电镜 日本电子Jeol公司; D/MAX-RB转靶X射线衍射仪 日本Rigaku公司; AR2000ex流变仪 美国TA公司; UV765紫外分光光度计 上海精密仪器有限公司; DL-5低速大容量离心机 上海安亭科学仪器厂制造; SG4050C恒温水浴锅 上海苏豪智能系统有限公司。

1.3 方法

1.3.1 山药、零余子淀粉制备

按参考文献[5]进行制备。

1.3.2 酸、酶处理淀粉的制备

1.3.2.1 酶处理淀粉制备

参考文献[10]略有修改, 取山药、零余子淀粉各5 g, 加入pH 5.5的磷酸缓冲溶液40 mL, 45 °C预热后加入复合淀粉酶2% (糖化酶、 α -淀粉酶质量比1:2.5), 并恒温水浴12 h, 加6% NaOH终止反应, 4 000 r/min离心15 min, 沉淀用蒸馏水洗涤, 烘干粉碎得山药、零余子酶处理淀粉。

1.3.2.2 酸处理淀粉制备

取山药、零余子淀粉各5 g, 加4%盐酸溶液40 mL, 55 °C酸解4 h。用NaOH溶液中和, 4 000 r/min离心15 min, 沉淀用蒸馏水洗涤、离心, 40 °C干燥, 粉碎, 过筛, 得山药、零余子酸处理淀粉^[11]。

1.3.3 淀粉颗粒形态的观察

取适量不同处理的淀粉悬浮液, 真空冷冻干燥得到粉末, 用牙签将其粘在样品座上, 用洗耳球吹去浮样, 喷金, 进行扫描电镜观察^[12]。

1.3.4 淀粉的X射线衍射

测试条件^[13-17]: 25 °C、CuK α 辐射、管压40 kV、管流50 mA, 扫描范围2 θ 为2.5°~60°, 扫描速率15 deg/min。结晶度按照下式计算。

$$\text{结晶度}/\% = \frac{S_c}{S_0} \times 100$$

式中: S_c 为结晶峰的面积; S_0 为用基线测量的总面积。

1.3.5 淀粉糊的透明度

将1 g/100 mL淀粉悬浮液沸水浴磁力棒搅拌糊化30 min, 冷却至室温, 以蒸馏水做参照, 用分光光度计在650 nm波长处测定淀粉糊透光率^[18]。以淀粉糊透光率越高, 糊的透明度越高。

1.3.6 淀粉糊的凝沉性

将1 g/100 mL淀粉悬浮液沸水浴中磁力棒搅拌糊化30 min, 冷却至室温后, 倒入100 mL具塞刻度试管, 静置, 以上层所占体积百分比表示凝沉性好坏, 百分比越高越易凝沉^[19-20]。

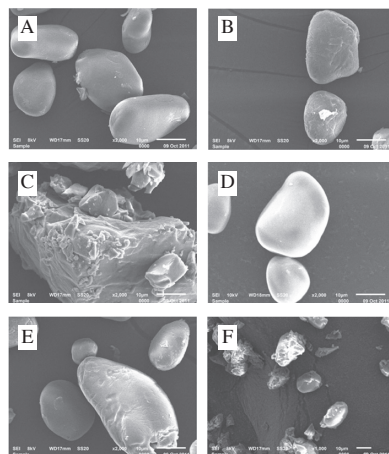
1.3.7 淀粉糊的流变学特性测定

取8 g/100 mL淀粉乳沸水浴加热糊化。振荡模式下的流变行为测定条件: 振荡模式, 椎板模具, 温度25 °C, 扫描应变1%, 设置间隙为52; 测定0~80 rad/s内储能模量(G')和损耗模量(G'')及损耗角正切值($\tan\delta$)随角频率的变化^[21]。

2 结果与分析

2.1 零余子和山药淀粉颗粒的形态

淀粉在胚乳细胞中以颗粒状态存在, 故可称为淀粉粒。不同种类的淀粉粒具有各自特殊的形状, 一般淀粉粒的形状为圆形(或球形)、卵形(或椭圆形)和多角形(或不规则形), 这取决于淀粉的来源。



A. 零余子原淀粉($\times 2000$); B. 酶处理零余子淀粉($\times 2000$); C. 酸处理零余子淀粉($\times 2000$); D. 山药原淀粉($\times 2000$); E. 酶处理山药淀粉($\times 2000$); F. 酸处理山药淀粉($\times 1000$)。

图1 不同处理零余子和山药淀粉的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron micrographs of yam bulbil and yam tuber starch samples with different treatments

由图1可知, 山药和零余子原淀粉颗粒较为完整没有裂缝, 呈卵圆形, 表面光滑; 酶处理淀粉表面略有褶皱, 形态较原淀粉的差异不大; 酸处理的淀粉呈现不规则状态, 形状较原淀粉和酸处理淀粉都有很大的变化, 且表面变得比较松散。

2.2 不同处理的零余子和山药淀粉的X射线衍射

由图2可知, 根据射线衍射结果可计算不同处理组淀粉的结晶度, 零余子原淀粉、酸处理和酶处理的淀粉的结晶度分别为32.02%、27.02%和31.13%。而山药的原淀粉、酸处理和酶处理淀粉的结晶度分别为34.32%、29.27%、33.55%。山药酸酶处理淀粉的降解程度均略低于零余子淀粉的降解程度, 这可能与两种淀粉的纯度和其中直链淀粉比例有关, 实验制备的山药原淀粉的纯度略低于零余子的^[5], 因此山药中的杂质等物质可能对酸酶

降解有干扰作用。因此酸酶处理均对两种淀粉有不同程度的降解,但是酸处理的降解程度要强于酶的,这与不同处理组淀粉的扫描电镜形态是一致的。

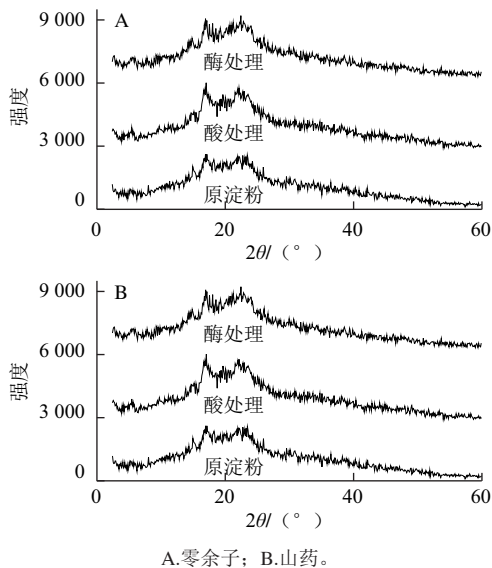


图2 不同处理零余子和山药淀粉的X射线衍射

Fig.2 X-ray diffraction patterns of yam bulbil and yam tuber starch samples with different treatments

2.3 零余子和山药淀粉糊透明度

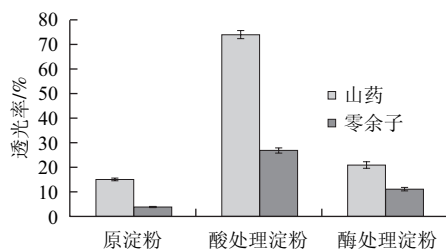


图3 不同处理零余子和山药淀粉糊的透光率

Fig.3 Transmittance of yam bulbil and yam tuber starch samples with different treatments

淀粉糊透明度是食品加工重要品质因素之一,与老化度有很大相关性,一般地,易老化者透明度较差^[22]。通过测定淀粉糊的透光率来确定淀粉糊的透明度,透光率越高其透明度就越高。透明度的大小也能反映淀粉颗粒在水中的溶胀分散程度,分散程度越大越均匀,光线透过率就越大,透明度也就越高。由图3可知,山药不同处理组淀粉的透光率均强于零余子的,就处理组而言,原淀粉<酶处理组<酸处理组,故零余子原淀粉最易老化。

2.4 零余子和山药淀粉糊凝沉性

糊化淀粉在放置过程中易沉降,这在很大程度上限制了淀粉的应用。一般的淀粉糊沉降体积越大,抗老化性能就越弱。由图4可知,零余子淀粉糊不同处理组的凝

沉百分比远大于山药的,即零余子淀粉最易老化。在所有处理组中以酸处理的山药淀粉的凝沉百分比最小,在实验规定的凝沉时间内,酸处理山药淀粉分散很均匀,凝沉特性很弱,这说明此处理组淀粉最不易老化,这与淀粉糊透明度的结果相对应。

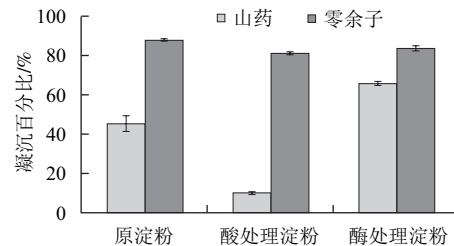


图4 不同处理零余子和山药淀粉的凝沉百分比

Fig.4 Retrogradation percentages of yam bulbil and yam tuber starch samples with different treatments

2.5 山药和零余子淀粉糊的动态流变特性

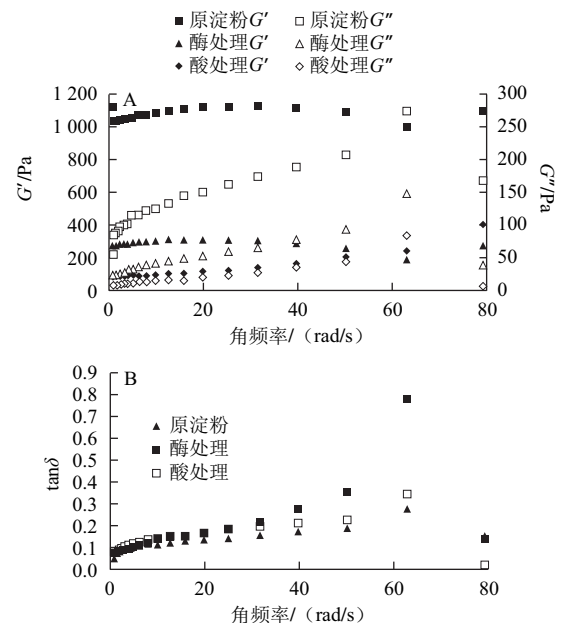


图5 不同处理山药淀粉的动态流变特性

Fig.5 Dynamic rheological properties of yam bulbil and yam tuber starch samples with different treatments

由图5、6可知,所测样品的 G' 均远大于 G'' , $\tan\delta$ 小于1, G' 和 G'' 随角频率增加而上升,表现为一种典型的弱凝胶行为^[23-24]。就山药淀粉的 G' 而言,酸处理<酶处理<原淀粉, G' 的增加与直链淀粉在冷却时的相互连接、聚集有关,因此这说明酸酶处理对原淀粉的直链淀粉均有降解作用,且酸处理的降解程度大于酶处理的。当角频率小于60 rad/s时, $\tan\delta$ 随角频率的增加而逐渐增加, $\tan\delta$ 增加代表凝胶趋向于液体行为^[25],这与淀粉糊的剪切稀变现象是一致的。尤其是当角频率小于20 rad/s时,酸处理的 $\tan\delta$ >酶处理的 $\tan\delta$ >原淀粉的 $\tan\delta$,

这说明酸处理的淀粉的流动性最强。当剪切速率介于60~80 rad/s时, 山药原淀粉及酸酶处理淀粉的 $\tan\delta$ 有下降趋势, 这有可能是淀粉糊制备过程中有可能部分淀粉未充分糊化, 在高速搅拌下这些淀粉吸水导致其又形成了部分凝胶网。零余子不同处理淀粉的 G' 和 G'' 、 $\tan\delta$ 的变化与山药淀粉的相同。因此酸酶处理均导致山药及零余子淀粉流动性增加。

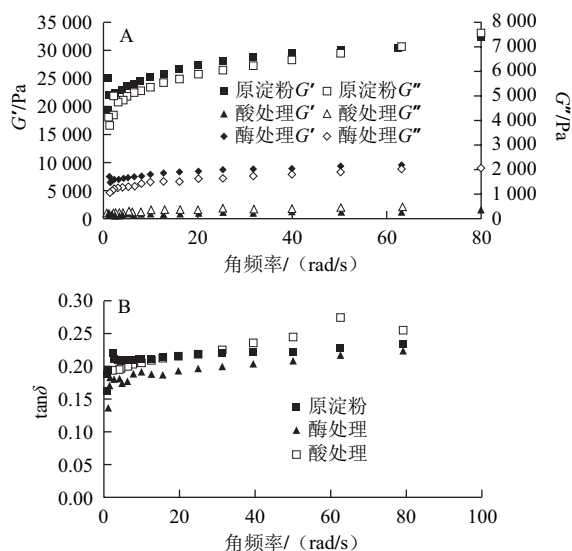


图6 不同处理零余子淀粉的动态流变特性

Fig.6 Dynamic rheological properties of yam bulbil starch samples with different treatments

3 结论

酸和酶处理均会破坏淀粉颗粒的完整性, 使其表面变得较为松散, 尤其是酸处理淀粉表面破坏最为严重。X射线衍射可计算出零余子原淀粉、酸处理和酶处理的淀粉的结晶度分别为32.02%、27.02%和31.13%, 山药的原淀粉、酸处理和酶处理淀粉的结晶度分别为34.32%、29.27%、33.55%, 无论山药淀粉还是零余子淀粉, 酸处理淀粉的结晶度最小, 主要是原淀粉受到了酸的破坏降解。淀粉糊透光率、凝沉百分比和流变特性表明两种原料的原淀粉<酶处理组<酸处理组, 其中零余子原淀粉最易老化, 而酸处理山药淀粉的透光率最好, 不易凝沉, 流动性强, 从而有望使其在软糖和淀粉果冻等食品工业中进行广泛应用。但为得到更适合工业用的酸处理淀粉尚需对其酸处理条件进一步优化。

参考文献:

- [1] 黄玉仙. 山药种质资源的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- [2] 程超, 周光米, 马克超, 等. 零余子饮料加工的关键控制技术[J]. 食品科技, 2008, 33(3): 95-97.
- [3] 盛玮, 薛建平, 谢笔钧. 怀山药零余子化学成分及其营养评价[J]. 食品科技, 2009, 34(8): 76-79.
- [4] 薛建平, 祝红蕾, 尧俊英. 铁棍山药及其零余子营养成分的比较研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(8): 268-269.
- [5] 王晓尚, 李伟, 向俊, 等. 零余子淀粉及其淀粉糊特性研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(8): 166-169; 182.
- [6] 李昌文, 刘延奇, 李延涛. 怀山药淀粉性质研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 23-26.
- [7] 李昌文, 岳青, 王宏阔. 食品添加剂对山药淀粉黏度性质影响的研究[J]. 食品工业, 2013, 34(4): 94-96.
- [8] 王旭, 高文远, 张黎明, 等. 不同取代度山药醋酸淀粉的合成及表征[J]. 中国科学B辑: 化学, 2008, 38(7): 613-617.
- [9] 张丽芳, 宋洪波, 安凤平, 等. 淮山药淀粉及其抗性淀粉理化性质的比较[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(3): 24-29.
- [10] 刘灿召, 杨光, 董俊杰, 等. α -淀粉酶和葡萄糖苷酶对玉米微孔淀粉制备的影响[J]. 食品工业, 2008(2): 31-33.
- [11] 顾香玉, 张晓云, 刘景顺. 玉米微孔淀粉的制备及显微结构研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 241-245.
- [12] 杜双奎, 周丽卿, 于修焯, 等. 山药淀粉加工特性研究[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(3): 34-40.
- [13] 陈晓明, 伏春燕, 金征宇, 等. 慈姑淀粉的理化性质[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(7): 57-61.
- [14] 严娟. 米淀粉在冻融过程中的性质变化及其控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [15] 刘蒙, 曲智雅, 李小定, 等. 紫薯淀粉理化性质的研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(5): 24-30.
- [16] 杨秋歌. 不同品种芸豆粉及其淀粉理化性质研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.
- [17] 方国珊, 谭属琼, 陈厚荣, 等. 3种马铃薯改性淀粉的理化性质及结构分析[J]. 食品科学, 2013, 34(1): 109-113.
- [18] 杜先锋, 许时婴, 王璋. 淀粉糊的透明度及其影响因素的研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(1): 129-131.
- [19] 李鑫, 赵燕, 廖斌, 等. 甘薯淀粉糊透明度及凝沉性初探[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(3): 34-37.
- [20] 尹月斌, 涂宗财, 王辉, 等. 白栎淀粉的特性[J]. 食品科学, 2013, 34(1): 57-60.
- [21] 张雅媛, 洪雁, 顾正彪, 等. 玉米淀粉与黄原胶复配体系流变和凝胶特性分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 357-362.
- [22] 白卫东, 王琴, 李伟雄, 等. 不同介质条件对银杏淀粉糊流变特性的影响[J]. 农业工程学报, 2006, 22(7): 38-42.
- [23] 汪超, 李斌, 徐潇, 等. 魔芋葡甘聚糖的流变特性研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 157-160.
- [24] NAYOUF M, LOISEL C, DOUBLIER J L. Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 59(2/3): 209-219.
- [25] 王颖, 罗志刚, 罗发兴. 瓜尔胶对木薯淀粉糊流变特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 39-41.