

低取代度乙酰化绿豆淀粉的性质

初丽君¹, 熊柳², 孙庆杰^{1,*}

(青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109)

摘要:以绿豆淀粉为原料, 冰醋酸为乙酰化剂, 制备低取代度的乙酰化绿豆淀粉。对乙酰化绿豆淀粉的膨润力、溶解度、凝沉性、透明度、黏性、质构特性等进行研究。结果表明: 与原淀粉相比, 经过乙酰化处理的绿豆淀粉透明度、膨润力、溶解度均比原淀粉有所增加, 糊化温度降低, 谷值黏度、末值黏度有所升高, 而峰值黏度、衰减值则降低, 绿豆淀粉乙酰化后凝胶特性也有所改善。

关键词: 绿豆淀粉; 乙酰化; 取代度; 理化特性

Properties of Acetylated Mung Bean Starch with Low Substitution Degree

CHU Li-jun¹, XIONG Liu², SUN Qing-jie^{1,*}

(College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Acetylated mung bean starches with low substitution degree were prepared by esterification with glacial acetic acid, and their properties such as transparency, retrogradation, solubility, swelling power, viscosity and texture properties were studied. The results showed that the transparency, swelling power, solubility, trough viscosity and final viscosity of acetylated mung bean starch were increased and the gelatinization temperature, peak viscosity and breakdown were decreased when compared with native mung bean starch. Moreover, the gel properties of mung bean starch were improved after acetylation.

Key words: mung bean starch; acetylation; substitution degree; physico-chemical properties

中图分类号: TS235.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)15-0130-05

淀粉及其变性淀粉广泛应用于食品工业, 淀粉经物理或化学变性后, 由于结构的改变和各种化学基团的引入, 淀粉性质发生较大改变^[1]。淀粉醋酸酯又叫乙酰化淀粉, 是淀粉大分子的羟基在一定条件下直接与醋酸反应或间接与醋酸衍生物反应得到的一种淀粉衍生物, 其糊液与原淀粉糊液相比, 透明度和黏度稳定性都得到了提高, 几乎不发生或极少发生直链淀粉分子之间的集结现象。因此, 这类产品被广泛地应用于食品、造纸、纺织及黏合剂工业中^[2]。

前人对乙酰化香蕉、玉米、木薯、马铃薯、小麦等淀粉作了相关的探讨, 乙酰化香蕉淀粉的溶解度和膨润力有所增加, 并具有良好的抗剪切稳定性^[3]。乙酰化木薯淀粉溶解度得到提高, 同时凝胶透明度和老化稳定性得到改善^[4]。目前国内外研究中, 乙酰化绿豆淀粉的研究少见相关报道。无论作为食品工业或其他工业, 绿豆淀粉都为优质淀粉, 主要表现在绿豆淀粉的收率高、

易成型等方面。因此绿豆淀粉的改性研究成为近几年的研究热点。本实验以绿豆淀粉为原料, 研究绿豆淀粉乙酰化后得到低取代度的醋酸酯淀粉, 以及它的化学、物理性质及其质构特性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿豆淀粉 烟台双塔食品股份有限公司。

冰醋酸 济宁市化工研究所; 氢氧化钠 莱阳市康德化工有限公司; 盐酸 烟台三和化学试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

PHS-2C 型精密酸度计、723 型紫外-可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司; Newport-4D 快速黏度分析仪 澳大利亚 Newport Scientific 公司; TA.XT plus 物性仪 英国 Stable Micro Systems 公司; MA45 型红外水分

收稿日期: 2010-11-08

基金项目: 青岛农业大学高层次人才启动基金项目(630511)

作者简介: 初丽君(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为淀粉科学。E-mail: chulijun_2005@yahoo.com.cn

* 通信作者: 孙庆杰(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为粮食、油脂与蛋白质工程。E-mail: phdsun@163.com

测定仪 北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.3 方法

1.3.1 乙酰化绿豆淀粉的制备

称取绿豆淀粉 20g(干基), 加入 80mL 蒸馏水, 配成淀粉乳液。用 1.0mol/L NaOH 将淀粉乳液的 pH 值调成 8.0~8.5。不断搅拌的过程中加入相当原淀粉质量 6%、9%、12%、15% 的冰醋酸, 同时保持淀粉乳液的 pH 值在 8.0~8.5 之间。持续反应一段时间, 最后加入 0.1mol/L 盐酸调节 pH 值到 5.5 终止反应。在转速为 1500r/min 离心 20min。用蒸馏水洗涤 3 次, 在 45℃ 干燥 24h, 粉碎, 过 100 目筛^[5]。

1.3.2 乙酰化绿豆淀粉取代度^[6]的测定

准确称取 5g(绝干)样品 250mL 碘量瓶中, 加入 50mL 蒸馏水, 3 滴酚酞指示剂, 混匀后用 0.1mol/L NaOH 溶液滴至呈微红色, 再加入 0.5mol/L NaOH 溶液 25mL; 在电磁搅拌器上搅拌 60min(或机械振荡 30min)进行皂化。用洗瓶冲洗碘量瓶的塞子及瓶壁, 将皂化过含过量碱的溶液, 用 0.5mol/L HCl 标准溶液滴定至红色消失即为终点, 体积为 V_1 。空白样: 准确称取约 5g(绝干)原淀粉, 耗用 0.5mol/L 标准 HCl 溶液, 体积为 V_2 。

$$\text{乙酰基含量}/\% = \frac{(V_2 - V_1)c \times 0.043}{m} \quad (1)$$

式中: V_2 为空白样消耗盐酸的体积 /mL; V_1 为样品消耗盐酸的体积 /mL; c 为盐酸溶液的浓度 /(mol/L); m 为样品质量 /g。

取代度(DS)按式(2)计算:

$$DS = \frac{162C}{4300 - 42C} \quad (2)$$

式中: C 为乙酰基含量 /%。

1.3.3 乙酰化绿豆淀粉透明度测定

称取 1g 淀粉(以淀粉干基计), 配制质量分数 1.0% 淀粉乳, 在沸水浴中搅拌 30min, 冷却至室温, 用水调整体积至原质量分数, 以蒸馏水作空白液, 在 620nm 波长处测透光率。对同一样品测定 3 次, 取平均值^[7]。

1.3.4 乙酰化绿豆淀粉膨润力、溶解度的测定

称取 0.4000g 淀粉样品(干基), 加入 40mL 蒸馏水, 分别在 55、65、75、85、95℃ 的水浴中 30min, 每隔 2~5min 取出振荡, 在 3000r/min 离心 20min, 糊下沉部分为膨胀淀粉, 将上清液分离干燥, 即得水溶淀粉的量^[8]。

$$\text{溶解度}/\% = \frac{\text{水溶淀粉干质量}}{\text{淀粉样品干质量}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{膨润力} = \frac{\text{膨胀淀粉质量}}{\text{淀粉样品干质量} \times (1 - \text{溶解度})} \quad (4)$$

1.3.5 乙酰化绿豆淀粉凝沉性的测定

用蒸馏水配成质量分数为 1% 的淀粉乳(以淀粉干基计), 置于沸水浴中糊化 20min, 然后冷却至室温, 将 100mL 淀粉糊转到带有刻度的 100mL 带盖的量筒中, 摇匀, 静置, 25℃ 下放 24h, 每隔一段时间记录上清液体积, 用上清液体积占总体积的百分比随时间变化来表示糊的凝沉性质。或者每隔一段时间记录沉降体积。用沉降体积随时间的变化来表示糊的凝沉性质^[9]。

1.3.6 乙酰化绿豆淀粉黏度和糊化性质的测定

原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的黏度性质由快速黏度分析仪(RVA)测定。称取一定量的淀粉, 加入 25mL 蒸馏水于铝罐中, 用旋转桨充分搅拌后, 放置 20min 后, 开始测定。测定条件: 首先以 960r/min 搅拌 10s, 形成均匀悬浊液后, 保持 160r/min 转速至实验结束。测定程序为初始温度为 50℃ 保持 1min, 然后以 12℃/min 提高到 95℃, 在 95℃ 保持 2.5min, 再以 12℃/min 降至 50℃ 并保 2min, 整个测定过程 13min。记录淀粉的糊化温度、峰值黏度、谷值黏度、回生值、衰减值得^[10]。

1.3.7 乙酰化绿豆淀粉质构特性的测定

采用 TA.XT plus 物性仪对乙酰化绿豆淀粉的凝胶质构特性进行测定, 主要参数为: 运行模式: Texture Profile Analysis(TPA); 测前速度: 3.00mm/s; 测试速度: 1.00mm/s; 测后速度: 3.00mm/s; 形变量为: 30.00%; 探头: 10mm 圆柱型(P/0.5R)^[11]。

2 结果与分析

2.1 乙酰化绿豆淀粉的取代度

绿豆淀粉及不同醋酸用量的乙酰化淀粉的取代度和乙酰基含量结果如表 1 所示。乙酰化绿豆淀粉的乙酰基含量为 0.413%~2.683%。目前乙酰化淀粉研究中, 袁怀波等^[12]用不同方法处理乙酰化红薯淀粉, 得到的乙酰基含量为 0.72%~2.29%, 而 Choi 等^[13]添加 12% 的醋酸处理的玉米淀粉的取代度是 0.089 ± 0.002。

表 1 醋酸用量对绿豆淀粉乙酰化的影响($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

Table 1 Effect of acetic acid concentration on the acetylation of mung bean starch ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

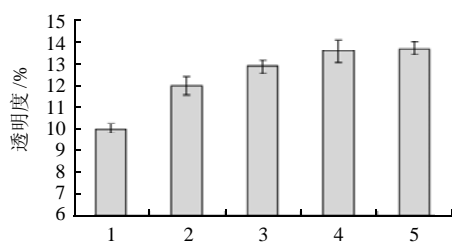
醋酸用量/%	乙酰基含量/%	取代度
6	0.413 ± 0.002 ^a	0.016 ± 0.001 ^a
9	1.944 ± 0.004 ^b	0.075 ± 0.001 ^b
12	2.236 ± 0.005 ^c	0.086 ± 0.001 ^c
15	2.683 ± 0.021 ^d	0.102 ± 0.001 ^d

注: 同列字母不同, 差异显著($P < 0.05$)。下同。

由表 1 可知, 醋酸用量为 0、6%、9%、12%、15% 的乙酰化绿豆淀粉的取代度分别为 0、0.016、0.075、0.086、0.102。随着醋酸用量的增加, 乙酰化绿豆淀粉的乙酰基含量和取代基含量也随之增加。这是因为随着醋酸用量的增加, 酸酐与活性中心 Starch-O-Na^+ 之间的碰撞概率将增加, 发生反应的有效碰撞也随之增加, 从而引起变性淀粉乙酰基含量和取代基含量的增加^[12-14]。

2.2 乙酰化绿豆淀粉的透明度

不同乙酰基含量乙酰化绿豆淀粉分散于蒸馏水中制成淀粉糊所测定的透明度结果见图 1。



1. 绿豆淀粉; 2~5. 乙酰基含量为 0.413%、1.944%、2.236%、2.683% 的乙酰化绿豆淀粉。

图 1 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的透明度

Fig.1 Transparency of native and acetylated mung bean starch

由图 1 可知, 乙酰化绿豆淀粉的透明度较原淀粉有所增加, 且随着乙酰基含量的增加而增大。这是由于影响淀粉透明度的内部因素主要有淀粉分子的组成(直链淀粉的含量)和分子的大小(链长), 绿豆淀粉的直链淀粉的链状结构在溶液中空间阻碍小, 不易与水结合, 导致绿豆原淀粉的透明度差^[15]。而乙酰化化淀粉分子内部由于乙酰基基团的排斥力而发生膨胀, 导致膨胀淀粉颗粒尺寸的增大, 同时由于亲水性乙酰基团的存在, 阻碍了淀粉分子间的缔合作用, 减弱了光的折射和反射强度, 使淀粉糊的透明度得到提高。

2.3 乙酰化绿豆淀粉的溶解度和膨润力

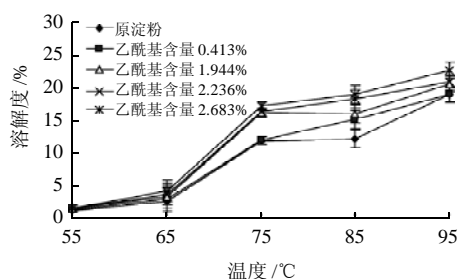


图 2 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的溶解度

Fig.2 Solubility of native and acetylated mung bean starch

淀粉的溶解特性和膨胀特性是十分重要的理化性质。膨润力与溶解度反映的是淀粉与水之间相互作用的

大小。由图 2、3 可知, 乙酰化绿豆淀粉的溶解度和膨润力均高于原淀粉, 且随着乙酰基含量的增加, 溶解度和膨润力呈上升趋势。这是由于绿豆淀粉与乙酸作用生成淀粉乙酸酯, 经乙酰化处理引入其他基团, 这些基团空间位阻较大, 造成了淀粉空间障碍, 使淀粉分子中的螺旋结构在取代基位置发生局部展开, 淀粉分子内聚力的恢复受到阻碍, 即氢键不易形成, 使一部分水溶性大分子降解成可溶性小分子, 因而极性增强、亲水能力增大, 溶解度、膨润力皆较原淀粉高。原淀粉由于分子氢键很多, 分子之间存在较强的结合力, 使淀粉分子间缔合很牢固, 直链淀粉不易溶出而导致其水溶性低, 使原淀粉具有较低的溶解度和膨润力。而乙酰化化淀粉则不同, 由于引入淀粉分子的乙酰基基团之间的排斥力作用以及降低了分子之间的结合力, 导致膨胀淀粉颗粒尺寸的增大^[16]。同时, 由于乙酰基本身是亲水基团, 使更多的水与淀粉发生水化, 阻碍了淀粉分子间的缔合作用而使其溶解度和膨润力提高。

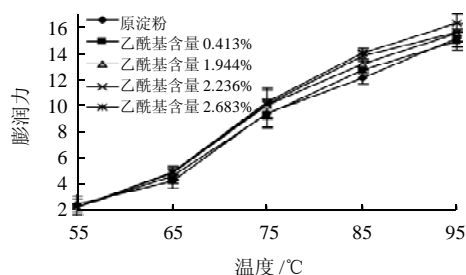


图 3 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的膨润力

Fig.3 Swelling power of native and acetylated mung bean starch

2.4 不同乙酰基含量乙酰化绿豆淀粉的凝沉性

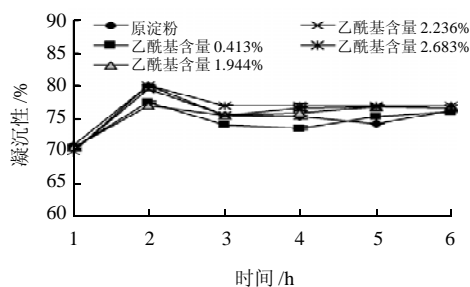


图 4 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的凝沉性

Fig.4 Retrogradation properties of native and acetylated mung bean starch

图 4 的曲线为不同样品在静置过程中上层清液占糊体体积的百分比随时间变化的关系, 它反映出样品凝沉速率的大小。在 1~2h, 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的凝沉性都在显著增加, 从 70% 增加到 80%, 2h 以后, 变化不太显著。由于绿豆淀粉和乙酰化绿豆淀粉的直链淀

表2 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的黏度特质
Table 2 Viscosity properties of native and acetylated mung bean starch

淀粉类型	糊化温度/℃	峰值黏度/RVU	谷值黏度/RVU	末值黏度/RVU	衰减值/RVU	回生值/RVU
原淀粉	78.40 ± 0.14 ^a	331.71 ± 2.53 ^a	207.46 ± 3.24 ^a	412.25 ± 3.54 ^{ab}	124.25 ± 5.78 ^a	204.80 ± 1.71 ^a
乙酰化淀粉	0.413%	75.85 ± 0.07 ^b	309.00 ± 1.53 ^b	219.79 ± 1.11 ^b	412.79 ± 3.47 ^b	89.21 ± 0.41 ^b
	1.944%	75.70 ± 0.14 ^b	297.96 ± 0.77 ^d	211.16 ± 0.83 ^a	414.67 ± 2.48 ^a	86.79 ± 0.06 ^{ab}
	2.236%	75.60 ± 0.35 ^b	304.00 ± 0.04 ^c	220.54 ± 3.71 ^b	416.67 ± 2.12 ^b	83.46 ± 3.00 ^{ab}
	2.683%	75.60 ± 0.00 ^b	310.67 ± 2.82 ^b	230.96 ± 1.83 ^c	428.17 ± 3.30 ^c	79.71 ± 1.00 ^c

粉含量较高,凝沉速度快,2h之内凝沉比较完全。乙酰化绿豆淀粉和原绿豆淀粉相比,差异不太显著。这个结果与其他研究有所不同。

在易斌等^[17]的研究中,他们认为原淀粉糊中分子氢键很多,分子间缔合很牢固,水溶解性降低,容易形成凝胶,故其具有较强的凝沉性。而淀粉分子中引入了乙酰基团后,乙酰基与葡萄糖单元上的羟基形成分子内氢键,阻碍淀粉分子间氢键的生成,隔离了淀粉分子,阻碍了分子的聚集,这两种作用使得乙酰化淀粉的抗凝沉性有所增强,并且随着乙酰基含量的增加这种隔离作用加强,乙酰化淀粉的抗凝沉性增强。出现这种差异的原因可能是因为绿豆淀粉本身直链淀粉含量较高,因而乙酰化处理后对其凝沉性影响不大。

2.5 不同乙酰基含量淀粉的黏度特性

通过RVA在160r/min测定原淀粉和乙酰化淀粉糊的糊化特性,乙酰化绿豆淀粉和原淀粉的黏度特性参数如表2所示,黏度特性曲线趋势如图5所示。

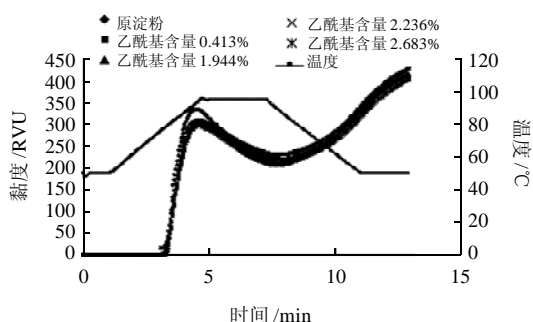


图5 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的RVA曲线
Fig.5 RAV curves of native and acetylated mung bean starch

由表2和图5可以看出,经过乙酰化处理的淀粉的糊化温度显著降低。谷值黏度、末值黏度有所升高,而峰值黏度、衰减值降低。回生值差异不大。糊化温度的降低是由于乙酰基团插入淀粉分子非结晶区,阻碍了氢键的形成,使分子之间的结合力降低,降低了非结晶区的完整性,使得糊化淀粉颗粒膨胀所需的热量减少,使淀粉更容易溶胀糊化^[18-19]。以绿豆淀粉乙酰化

处理后衰减明显降低。这说明乙酰化绿豆淀粉的热稳定性增强,淀粉热糊更加耐剪切、耐机械力。

2.6 不同乙酰基含量淀粉的质构特性

表3 原淀粉和乙酰化绿豆淀粉的质构特性
Table 3 Texture properties of native and acetylated mung bean starch

淀粉类型	硬度/g	内聚性	弹性
原淀粉	797.22 ± 0.02 ^a	0.522 ± 0.084 ^a	0.985 ± 0.004 ^a
乙酰化淀粉	0.413%	590.96 ± 1.52 ^b	0.759 ± 0.006 ^c
	1.944%	623.47 ± 2.00 ^c	0.713 ± 0.017 ^{bc}
	2.236%	639.41 ± 2.58 ^d	0.700 ± 0.001 ^{bc}
	2.683%	719.60 ± 10.92 ^e	0.65 ± 0.006 ^b

由表3可知,经过乙酰化处理的淀粉,形成的凝胶硬度较原淀粉硬度下降,内聚性与弹性增加,凝胶更具有柔韧性。影响凝胶硬度主要的因素是直链淀粉凝胶网络的含量与溶胀颗粒的形变能力,绿豆淀粉经乙酰化处理后,淀粉颗粒引入了乙酰基团,乙酰基团阻碍了直链淀粉形成凝胶网络,使直链淀粉与支链淀粉之间的相互作用受到阻碍,使得乙酰化淀粉凝胶强度变弱^[20]。绿豆淀粉的弹性随着乙酰基含量的增加而降低,可能是改性后的乙酰化淀粉的凝胶分子不能建立足够的凝胶网络结构,乙酰化淀粉虽然改变了凝胶的弹性,但是改变不大。易斌等^[17]也发现乙酰化红薯淀粉有较好的凝胶特性,乙酰化度越高,凝胶特性越好。

3 结 论

经过乙酰化处理的绿豆淀粉透明度、溶胀度、可溶指数均比原淀粉有所增加,糊化温度降低,谷值黏度、末值黏度也有所升高,而峰值黏度、衰减值、回生值则降低。同时乙酰化绿豆淀粉具有较好的凝胶特性,比较适合长期贮存的食品的增稠和保型。

参考文献:

- [1] 钱大钧, 杨光. 醋酸酯淀粉制备及性质研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(2): 54-59.
- [2] 王晓燕, 童群义. 原料和制备方法对醋酸酯淀粉糊化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2005(11): 62-64.

- [3] 朱乐敏, DERJANIR. 乙酰化香蕉淀粉的特性[J]. 粮油食品科技, 2006, 14(4): 31-33.
- [4] 陈渊, 李家贵, 黄祖强, 等. 机械活化木薯淀粉及其乙酰化淀粉的消化性能研究[J]. 食品科学, 2010, 31(7): 61-66.
- [5] 姜文博, 乔秀颖, 唐忠柱, 等. 乙酰化淀粉的塑化和性能研究[J]. 高分子学报, 2006, 2(1): 97-101.
- [6] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 315-316.
- [7] 黄强, 杨连生, 罗发兴, 等. 高粘度十二烷基琥珀酸淀粉钠理化性质的研究[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2001, 29(12): 42-45.
- [8] 丁筑红, 谭书明, 黄祥勇, 等. 微波条件对淀粉磷酸单酯取代度的影响及糊化性质研究[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(4): 34-38.
- [9] 肖华西, 吴卫国. 低取代度醋酸酯淀粉的特性及其合成工艺[J]. 现代食品科技, 2006, 22(3): 156-159.
- [10] 陈海华, 李国强. 木聚糖酶对面粉糊化特性和面包品质的影响[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(1): 10-12.
- [11] HIZUKURI S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectin and its significance[J]. Carbohydr Res, 1986, 147: 342-347.
- [12] 袁怀波, 江力, 曹树青, 等. 酯化红薯变性淀粉的制备及性质研究[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 245-248.
- [13] CHOI H S, KIM H S, PARK C S, et al. Ultra high pressure (UHP)-assisted acetylation of corn starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78: 862-868.
- [14] 陈渊, 黄祖强, 谢祖芳, 等. 机械活化对玉米乙酰化淀粉理化特性的影响[J]. 粮食与饲料工业, 2009 (1): 16-19.
- [15] 于泓鹏, 朱婉怡, 高群玉, 等. 食用醋酸酯淀粉制备和性质的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(7): 51-55.
- [16] 孙建平, 吴洪才, 胡友慧. 酯化变性淀粉的制备与应用性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 102-105.
- [17] 易斌, 刘京顺, 高元功. 交联淀粉和乙酰化淀粉制备工艺研究及测定[J]. 郑州粮食学院学报, 2003, 24(7): 8-20.
- [18] SIRIRAT S, CHUREERAT P, VILAI R, et al. Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61: 211-221.
- [19] ZAIDUL I S M, NORULAINI N A, OMAR A K, et al. RVA analysis of mixtures of wheat our and potato, sweet potato, yam, and cassava starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69: 784-791.
- [20] ZAIDUL I S M, NORULAINI N A, OMAR A K, et al. Effect of acetylation and dual modification on physico-chemical, rheological and morphological characteristics of sweet potato (*Ipomoea batatas*) starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80: 725-732.