

羟丙基化水平对糯米淀粉理化性质及热性质的影响研究

马晓军, 李丽莎, 耿敏, 缪 铭

(江南大学食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 以糯米淀粉为原料, 用环氧丙烷在水相碱性条件下对糯米淀粉进行醚化, 制得不同取代度(MS)的羟丙基糯米淀粉。采用扫描电子显微镜 SEM、X 衍射技术研究了淀粉颗粒的大小、形状及晶体结构的变化。差示热量扫描仪 DSC 结果显示, 羟丙基化淀粉的糊化参数 T_0 、 T_p 、 T_c 及 ΔH 均低于原淀粉。快速黏度测试仪 RVA 测试结果表明, 羟丙化使糊化温度降低, 回复值降低, 糊黏度升高。淀粉糊的透明度及冻融稳定性都有显著的提高。
关键词: 糯米淀粉; 羟丙基淀粉; 性质

Effects of MS Value of Hydroxypropylation on Physicochemical and Thermal Characteristics of Waxy Rice Starch

MA Xiao-jun, LI Li-sha, GENG Min, MIAO Ming

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Wuxi 214122, China)

Abstract: Starch isolated from Chinese waxy rice was hydroxypropylated with propylene oxide at pH 10.5. The samples with the extent of hydroxypropylation measured as molar substitution (MS) 0.08, 0.12, 0.19 were investigated respectively. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometry were applied to show granular size and shape, as well as their X-ray diffraction patterns. Hydroxypropylated starches show lower gelatinization parameters (T_0 , T_p , T_c and ΔH) than those of the native starch by differential scanning calorimeter (DSC). Rapid visco analyzer (RVA) showed that pasting temperature and setback values of the modified starches decrease, whereas peak viscosity increases in comparison with the native starch. The transparency and freeze-thaw stability are substantially improved.

Key words waxy rice starch; hydroxypropylated starch; starch properties

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)04-0109-05

稻米是中国乃至亚洲最主要的粮食品种之一, 国内外研究证明, 稻谷全身皆是宝。通过深加工和科学合理的综合利用, 稻谷除提供人们主食大米之外, 还可转化为营养丰富、生理功能卓越的健康食品原料, 又可转化为优质廉价的医药、化工等工业原料^[1]。淀粉是稻米的主要成分, 约占总质量的 78%, 是稻米主要性质的承载者, 更是深加工过程中不可忽视的部分。而且米淀粉的独特性, 如低过敏性、颗粒小、无异味、口感爽滑, 是其他种类的淀粉无法替代的。但由于受原料、成本及人们消费水平等多方面的制约, 对米淀粉的研究起步较晚且发展缓慢。相信随着生活水平的提高, 新型分离米淀粉方法的发明及其商业化, 米淀粉

必将拥有广阔的市场空间。

糯米是稻米的一种, 是中日传统食品——青团、和果子的主要原料, 淀粉中支链淀粉可达到 95% 以上, 具有弱凝沉性, 抗老化性和良好的冻融稳定性, 特别适合于冷冻及冷藏食品的加工^[2]。冷冻与冷藏食品已成为人们现代饮食生活不可缺少的一部分, 并日益成为主流食品之一。但复杂的食品体系和贮藏条件, 如盐及温度波动同样促进支链淀粉的老化^[3], 减弱了糯米淀粉优良性质。为了进一步提高其良好的低温稳定性, 最有效方法是羟丙基化^[4]。这是由于羟丙基所带来的空间位阻效应可以阻止淀粉链的聚集和结晶^[5]。

同时由于羟丙基具有亲水性, 能减弱淀粉颗粒结构

收稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家科技支撑计划专项经费支持项目(2006BAD05A10-1)

作者简介: 马晓军(1965-), 男, 副教授, 硕士, 主要从事谷物食品的研究。E-mail: maxiaojun_wxz005@yahoo.com.cn

的内部氢键强度,使其易于膨胀和糊化,所得糊透明度高,流动性高,凝沉性弱,稳定性高,冻融稳定性高,作为食品增稠剂,特别适用于冷冻食品及方便食品中^[2,6]。羟丙基淀粉的性质同时受摩尔取代度及淀粉种类因素的影响^[7]。本实验主要研究食品级条件下,羟丙基化程度对糯米淀粉颗粒形貌、热性质及物理化学性质的影响,从而为糯米淀粉的进一步研究和应用提供理论依据,并为传统糯米食品再升级,提高糯米淀粉的附加值提供有力的支持。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与设备

糯米淀粉为实验室自制。

氢氧化钠、环氧丙烷、无水硫酸钠、1, 2 - 丙二醇、水合茚三酮、浓硫酸均为 A R 级。

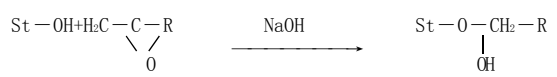
UV-2800 型紫外可见光光度计;电子天平;搅拌机;离心机;烘箱;反应器;Quanta-200 扫描电子显微镜 SEM 荷兰 FEI 公司;X' Pert MPD PRO X-射线粉末衍射仪 荷兰 PANalytical 公司;DSC-7 型差示扫描量热分析仪 美国 PE 公司;RVA TEMASTER 快速粘度测试仪 澳大利亚 Newport Scientific 公司。

1.2 方法

1.2.1 羟丙基淀粉的制备^[8]

采用湿法反应工艺,先将膨胀抑制剂 Na_2SO_4 加入反应器中,搅拌溶解,加入一定量的糯米淀粉,持续搅拌,配制浓度为 40% 的淀粉乳,用 3%~5% (W/V) 的 NaOH 溶液,调体系 pH10.5,向体系加入醚化剂环氧丙烷,并用氮气保护,密闭容器在室温下搅拌 0.5 h,将其置于恒温水浴,温度 $40 \pm 2^\circ\text{C}$,转速 200 r/min,反应时间 24 h。反应结束后,用稀盐酸将乳液中和至 pH6.0~6.5,然后经过滤、洗涤、干燥、粉碎、过筛得样品。

反应原理



1.2.2 取代度的测定^[9]

以比色法测定,在 595 nm 处测其吸光度,推导出羟丙基含量及取代度,从而计算反应效率。

$$R(\%) = \frac{MS_{\text{实际}}}{MS_{\text{理论}}} \times 100$$

式中,MS 为取代度;R 为反应效率。

1.2.3 扫描电子显微镜

采用离子溅射法在样品的表面镀一层均匀的金箔,用双面胶将其贴在铜制的样品上。测试条件如下:工作

电压 10 kV,放大倍数 5000 倍。

1.2.4 X-光衍射

采用步进扫描法,测定条件如下:特征射线 Cu 靶,管压 40 kV,电流 100 mA,测量角度 $2\theta=3\sim60^\circ$,步长 0.02° ,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。根据衍射峰的强度,将所得衍射峰分解为结晶和非结晶的两部分,结晶度为结晶峰的面积与总面积的比值。

1.2.5 热性质测定

采用差示扫描量热仪。加热速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试范围 $20\sim90^\circ\text{C}$,样品通过 80 目筛,称取绝干样品 3 mg 加水 6 mg,压片, 4°C 下平衡 12 h,空铝盒作参比。

1.2.6 糊性质的测定

准确称取样品 3 g (14 wt) 于容器中,加入 25 ml 水,加热速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温到 95°C ,保温 7 min,之后以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度降温到 50°C 。

1.2.7 冻融稳定性^[10]

将样品配成 4% 的淀粉乳,在沸水浴中加热 20 min,然后冷却至室温,置于 -18°C 的冰箱中冷冻,24 h 后取出,自然解冻。重复冻融,在 3000 r/min 条件下,离心 15 min,弃去上清液,称取沉淀物重量,计算析水率。

1.2.8 糊透明度^[11]

将样品加水配成 1% 的淀粉乳,取 50 ml 放入 100 ml 烧杯中,至于沸水浴中加热搅拌 15 min,并保持原有体积,冷却至 25°C 。用 1 cm 的比色皿在 650 nm 波长下测定糊的透光率,以蒸馏水作空白,设蒸馏水透光率为 100%。以透光率表示淀粉糊的透明度。

2 结果与分析

2.1 不同取代度羟丙基糯米淀粉的制备

如图 1 所示,通过改变环氧丙烷的添加量,制备

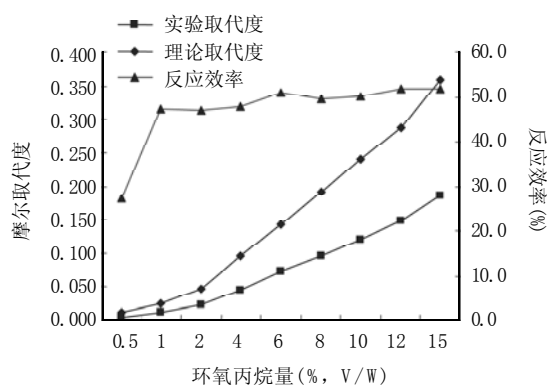


图 1 环氧丙烷的添加量对取代度的影响

Fig.1 Effects of propylene oxide concentrations on molar substitution of hydroxypropylated waxy rice starches

不同取代度的羟丙基糯米淀粉。FDA 规定食品级羟丙基淀粉中羟丙基的含量不能高于 7.0%，MS 取代度低于 0.2。随着环氧丙烷用量的增加，可显著提高反应的醚化程度，产品的取代度随之增加，添加量在 1%~15% 之间时，反应效率在 47%~52%，其主要与醚化剂的浓度有关，Tuschoff 也表示添加 5%~10% 的环氧丙烷，反应效率大致在 60% 左右；环氧丙烷与水的副反应是理论取代度低于实际的主要原因。在相同的添加量条件下，与其他种类的淀粉相比较，如马铃薯、蜡质玉米，糯米淀粉的取代度较低，可能是由于前两者的颗粒膨胀度比较高，因而易受到变性剂攻击。从图 1 可以看出，添加量为 0.5% 时，反应效率不到 28%，除以上提到的副反应外，可能还由于环氧丙烷强挥发性，且添加量小，造成的低利用率。

2.2 羟丙基化水平对糯米淀粉颗粒形貌的影响

图 2(a、b、c、d) 分别是糯米原淀粉及不同取代度的羟丙基糯米淀粉在 SEM 下的颗粒形貌。糯米淀粉颗粒呈多面体形，颗粒大小范围在 3~8 μm 之间，平均大小为 5 μm 。原淀粉表面光滑，棱角分明、清晰。从 MS 0.08 图，可以看到少部分的颗粒被化学试剂击中的痕迹：表面出现凹陷，少部分颗粒碎片散落。MS 0.12 中大部分颗粒的表面都出现了凹陷，且出现小的聚集体。与上述两种变性程度相比较，MS 0.19 的淀粉中有大的颗粒及碎片所形成的聚集体，颗粒表面凹陷程度更大，棱角也不及原淀粉清晰。Bongkot Chuenkamol 等对芭蕉淀粉进行羟丙基化，结果发现：与原淀粉相比，MS 在 0.01~0.11 之间的淀粉颗粒仍保持完整的颗粒形状，且无碎片。由此可见，羟丙基化是否破坏淀粉颗粒，不但与变性的程度有关，还受到淀粉种类的影响。

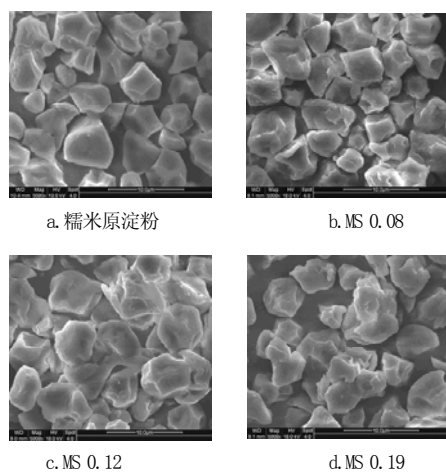


图 2 糯米原淀粉与不同取代度的羟丙基糯米淀粉的扫描电子显微图像 ($\times 5000$)

Fig. 2 Scanning electron micrographs ($\times 5000$) of native and hydroxypropylated waxy rice starches

2.3 羟丙基化水平对糯米淀粉晶体结构的影响

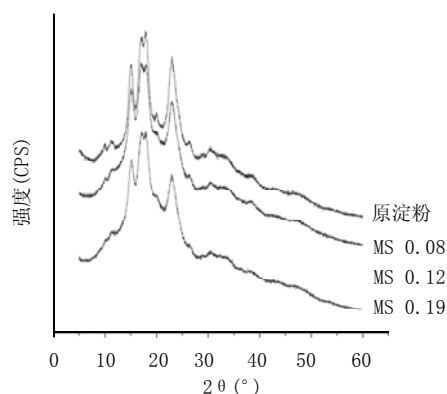


图 3 糯米原淀粉及羟丙基化糯米淀粉的 X-衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of native and hydroxypropylated waxy rice starches

表 1 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉的 X-衍射角及结晶度

Table 1 X-ray diffraction data of native and hydroxypropylated waxy rice starches

样品	衍射峰的 2θ					结晶度 (%)
	15	17	18	20	23	
糯米原淀粉	14.83	16.97	17.89	19.95	22.96	18.68
MS 0.08	15.05	16.94	17.60	19.99	22.98	17.04
MS 0.12	15.07	16.95	18.02	19.45	22.97	18.12
MS 0.19	15.14	17.12	17.93	20.09	22.94	17.18

由图 3 和表 1 可知，糯米淀粉分别在 2θ 为 15° 、 17° 、 18° 、 23° 附近有强衍射峰，在 5.6° 处，无衍射峰，是典型 A 型晶型的特征， 20° 附近的衍射峰表示有一定数量的直链淀粉与脂类物质的复合物。经羟丙基化后，仍具有同样的衍射图形，说明羟丙基化对糯米淀粉的晶体破坏程度不大。从图 6 可以看出， 2θ 为 15° 的衍射峰有显著的削弱，但结晶度变化明显。

2.4 羟丙基化水平对糯米淀粉的热特性影响

图 4 为糯米原淀粉及不同取代度的羟丙基淀粉的 DSC 图，测试样品含水量为 60%；热特性参数见表 2。

DSC 图谱出现了吸热峰和热流变化的台阶，表明淀粉在加热过程中伴随着晶体的崩解和玻璃化转变。表 2

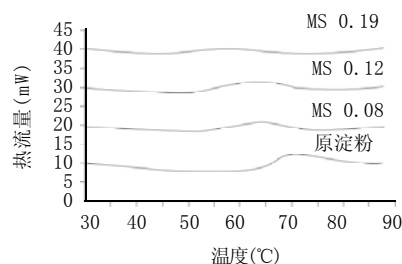


图 4 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉的差示扫描量热图

Fig. 4 Thermograms of native and gelatinized hydroxypropylated waxy rice starches

表2 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉的热特性参数

Table 2 Thermal properties of native and hydroxypropylated waxy rice starches

样品	起始糊化温度(°C)	峰值糊化温度(°C)	终点糊化温度(°C)	吸热焓值(ΔH, J/g)
糯米原淀粉	64.4	69.9	75.2	8.396
MS 0.08 淀粉	56.7	64.2	72.0	5.640
MS 0.12 淀粉	53.3	62.8	69.5	4.580
MS 0.19 淀粉	47.8	58.5	66.4	3.839

列出了相应的热性质参数,以热流变化的起始温度为起始糊化温度 T_o ,以热流变化稳定的温度作为终点糊化温度 T_c ,以吸热峰的顶点温度作为糊化峰值温度 T_p ,糊化时所吸收的热量为焓值。随着取代度的提高, T_o 、 T_p 、 T_c 及糊化焓值均降低。与糯米原淀粉相比,变性后淀粉的 T_p 降低了6~12℃。Perera C, Hoover R^[12]认为反应主要发生在非结晶区,糊化温度降低的原因在于羟丙基的引入破坏了淀粉链间的氢键,促进了链的移动,从而降低了淀粉微晶体的融化温度。Cooke 和Gidley^[13]认为糊化焓值 ΔH 是对晶体定量及定性的总体评价指标,并可以揭示颗粒中分子排列的无序化进程。由此可以得出,随着取代程度的提高,焓值降低,分子的有序排列程度降低,或者说是结晶体越发不稳定。Perera 等提出,在颗粒的非结晶区,柔顺基团羟丙基的旋转,破坏了淀粉链的双螺旋结构。从图7和表2中的数据可以看出, $T_c - T_o$ (即糊化温度范围 ΔT_c)从原淀粉的10.8,增大到18.6,MS 0.19较原淀粉有明显的加宽,表明颗粒的结晶区和非结晶区的均一化程度有了明显的提高。

2.5 羟丙基化水平糯米淀粉糊性质的影响

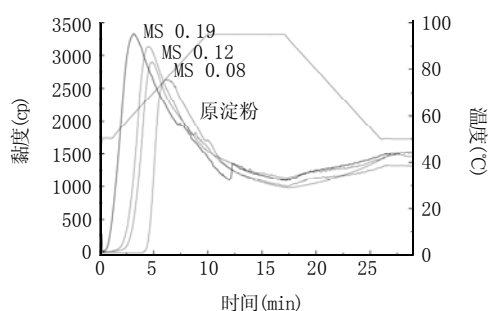


图5 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉的RVA糊化曲线

Fig.5 Pasting profiles of native and hydroxypropylated waxy rice starches measured by RVA

从图5可以看出,随着取代度的提高,糊的峰值黏度增高,糊化温度及冷糊黏度降低。与原淀粉相比,糊化温度降低了9~16℃,与前面DSC所得结果6~12℃,基本一致。峰值黏度提高了10%~26%。糊化温度降低、糊黏度升高反映了糯米淀粉颗粒之间的结合力的降低,这与羟丙基的亲水作用及空间位阻效应有关。羟

表3 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉糊化特征值

Table 3 Pasting properties of native and hydroxypropylated waxy rice starches

样品	糊化温度(°C)	峰值黏度(cp)	热浆黏度(cp)	崩解值(cp)	冷浆黏度(cp)	回复值(cp)
糯米原淀粉	66.25	2631	1285	1346	1532	247
MS0.08	57.35	2896	1371	1525	1459	88
MS0.12	54.5	3137	1276	1861	1314	38
MS0.19	50.2	3332	1242	2090	1202	40

丙基的引入促进了淀粉分子的渗透和吸水作用,提高了颗粒非结晶区增塑比例^[14]。崩解值是峰值黏度与热浆黏度的差值,反映了淀粉糊在高温下耐剪切的能力,是影响含淀粉食品加工的因素之一^[15]。改性后淀粉的崩解值升高13%~56%,说明热糊稳定性下降。与Jung-Ah Han 等研究的羟丙基糯玉米淀粉得出的结论一致,但稳定性糯米淀粉不及糯玉米。回复值是冷胶黏度与热浆黏度的差值,表示糊化淀粉在冷却过程中重结晶的能力,反映了淀粉的老化程度。直链淀粉的老化在极短的时间内就能完成;支链则需要几天或几周。因此回复值与直链淀粉的含量密切相关。糯米原淀粉的支链淀粉含量达到95%以上,直链淀粉含量低,是回复值较其他种类淀粉的低主要原因,而且与原淀粉相比,改性后的回复值大大降低,不但证明了糯米淀粉中直链淀粉的存在,更说明了羟丙基化对其直链淀粉抗老化作用的有效性^[14]。如图8所示,糯米原淀粉与变性淀粉的RVA整体糊化图形差别不很明显。而Shi 和BeMiller研究表明,玉米原淀粉及羟丙基化淀粉的糊化曲线有明显不同。这与淀粉的种类、淀粉颗粒特性、淀粉的分子量、分子的支化程度及直链淀粉含量等多种因素有关^[14]。

2.6 羟丙基化水平对糯米淀粉冻融稳定性的影响

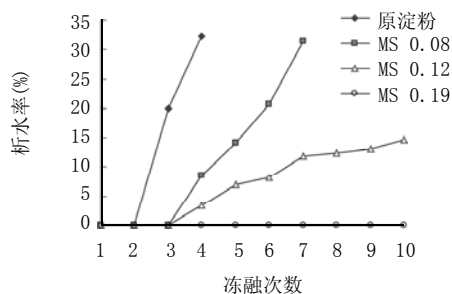


图6 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉糊的冻融稳定性

Fig. 6 Freeze-thaw stability of native and hydroxypropylated waxy rice starches

图6为糯米原淀粉及羟丙基淀粉的冻融稳定性测定,在冻融3次时,糯米原淀粉冻融开始析水,第1次析水率与MS 0.08第6次相当;MS 0.12在10次时的吸水率仅为14.7%,远低于原淀粉的20%;MS 0.19反复冻融30次以上才刚有水析出。结果显示随着取代度的

升高, 冻融的次数提高, 吸水率明显降低。冻融稳定性有显著的改善。主要由于羟基的亲水作用, 大大改善了淀粉的持水性, 使其更利于受温度波动影响较大的冷冻及冷藏食品的应用。

2.7 羟丙基化水平对糯米淀粉透明度的影响

淀粉糊透明度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, 透明度就越大; 透明度的大小还可以反映出淀粉的凝沉性质, 淀粉的凝沉性越大, 则淀粉在水中的分散程度就越低, 透明度就越小。因此研究淀粉的透明度对于理解淀粉颗粒在水中的分散程度、凝沉性以及淀粉在食品中的应用均具有重要意义。

表4 糯米原淀粉及羟丙基糯米淀粉糊的透明度

Table 4 Transparence of native and hydroxypropylated waxy rice starch

淀粉糊	透明度(%, T ₅₀)						
	1d	2d	3d	4d	5d	6d	7d
糯米原淀粉	5.2	8.8	8.4	9.0	—	—	—
MS 0.08	9.6	13.8	14.0	15.1	19.3	22.6	—
MS 0.12	11.6	15.5	15.6	19.0	22.2	23.6	25.0
MS 0.19	12.7	17.4	18.0	19.2	24.6	29.7	32.5

注: “—”表示出现分层现象, 有水析出。

由表4可以看出, 随着时间的延长糯米原淀粉及羟丙基淀粉的透明度都有所提高, 充分说明它的溶胀性能较好, 且随着取代度的升高糊的透明度有明显的提高。由于水分子与淀粉分子羟基充分形成氢键, 使淀粉颗粒较充分分散于水中, 并且能够保持稳定。

表4列出7d中淀粉糊透明度的变化情况。如继续放置并测定, 发现除原淀粉和MS 0.08有显著分层现象以外, 随放置时间的延长MS 0.12及MS 0.19透明度仍在提高, 当达到一定时间后, 糊液中出现肉眼可见的微小絮状物, 说明已出现凝沉现象。

3 结 论

随着羟丙基化水平的提高, 颗粒表面的凹陷程度变大, 并出现颗粒聚集现象, 但对晶体结构的影响不很明显。

与糯米原淀粉相比, 羟丙基淀粉糊化温度降低、糊粘度提高, 糊化曲线与糯马铃薯淀粉的相似。热糊稳定性下降, 因此采取复合变性, 提高稳定性, 扩大其应用范围, 成为进一步研究的目标。

经羟丙基化后, 随着取代度的升高, 透明度和冻融稳定性匀得到显著提高。

参考文献:

- [1] 李长河. 大米淀粉及其衍生物的现状与发展前景[J]. 现代化农业, 2004(12): 37-39.
- [2] 高群玉, 姜欣, 黄立新, 等. 糯米及其淀粉性质的研究—糯米粉糊的流变特性[J]. 郑州粮食学院学报, 1999, 20(3): 33-37.
- [3] SILVERIO A J, FREDRIKSSON B H, ANDERSSON R. The effect of temperature cycling on the amylopectin retrogradation of starches with different amylopectin unit-chain length distribution[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42: 175-184.
- [4] ELIASSON A-C. Starch in food structure, function and applications[M]. Boca Raton New York Washington, DC: CRC Press, 2004.
- [5] PERERA C, HOOVER R. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches[J]. Food Chemistry, 1999, 64(3): 361-375.
- [6] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.
- [7] PAL J, SINGHAL R S, KULKARNI P R. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48(1): 49-53.
- [8] HUNG P V, MORITA N. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59: 239-246.
- [9] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [10] 唐洪波, 马冰洁. 羟丙基马铃薯淀粉合成工艺及性能研究[J]. 食品科学, 2005, 26(4): 167-170.
- [11] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化工出版社, 2001. 167-170.
- [12] PERERA C, HOOVER R, MARTIN A M. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches[J]. Food Research International, 1997, 30(3/4): 235-247.
- [13] COOK D, GIDLEY M J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: Origin of the enthalpic transition[J]. Carbohydrate Research, 1992, 227: 103-112.
- [14] SHI X, BEMILLER J N. Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 43(4): 333-336.
- [15] 宋志刚, 王建华, 王汉忠. 粉葛淀粉的理化特性应用化学[J]. 应用化学, 2006, 23(9): 974-977.