

酸处理绿豆的粉末结构形态及性质研究

肖湘, 蔡莽劝, 张欣欣, 黄立新

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文利用光学显微镜、红外光谱仪、差示扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射仪和布拉班德粘度仪等仪器测定研究了酸热变性绿豆的粉末颗粒的形态、淀粉基团、热力学性质、晶体结构及糊粘度曲线。研究表明, 不同种类的酸处理后, 样品颗粒表现破坏程度不一, 柠檬酸与淀粉作用生成了柠檬酸淀粉酯。DSC 显示, 变性绿豆淀粉与原绿豆粉相比吸热峰前移, 且吸热焓 ΔH 变大。X 射线衍射分析显示酸处理使淀粉的结晶结构减少。糊粘度曲线表明样品具有低粘度糊精的性质。

关键词: 绿豆, 淀粉糊, 晶体, 热力学性质

文章编号: 1673-9078(2012)6-630-633

Study on Microstructure and Paste Viscosity of Acid-modified Mung Bean Powder

XIAO Xiang, CAI Mang-quan, ZHANG Xin-xin, HUANG Li-xin

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The properties of acid & thermal modified mung bean powder were studied by polarization microscope, infrared spectrometer, differential scanning calorimetry (DSC) instrument, X-ray diffraction and Brabender viscosity instrument. The results indicated that starch granules were damaged in different degrees by different acid, and citrate starch appeared during this process. Compared with the original mung bean powder, DSC showed that the endothermic peak of modified mung bean starch moved forward, and the ΔH value was increased. X-ray diffraction analysis showed that the acid treatment reduced the crystalline structure of starch. Brabender paste viscosity curve showed that the samples had low viscosity which was similar to dextrin.

Key words: mung bean; thermodynamic properties; crystal; starch paste

绿豆在我国已有两千多年的栽培历史, 自古以来就是我国人民喜爱的食用豆类, 蛋白质含量高, 营养价值丰富。但是对于绿豆的研究一般是将其淀粉与蛋白质分别进行研究, 如以纯绿豆淀粉为原料制备抗消化性淀粉^[1], 羟丙基淀粉^[2]等变性淀粉, 一部分应用于饮料、粉丝等传统领域^[3-5]。本文直接以脱皮绿豆颗粒为原料, 在加酸受热等一定条件下进行处理, 制备出含蛋白质的复合变性淀粉产物, 对其颗粒微观结构及淀粉糊性质进行了测定研究。

1 材料和方法

1.1 材料

市售脱皮绿豆, 柠檬酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯, 溴化钾为光谱纯。

1.2 仪器设备

收稿日期: 2012-03-23

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目(2007B090200010; 2011A090200062); 2011年华南理工大学校级教学研究项目

作者简介: 肖湘(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事碳水化合物、蛋白质改性研究

AVATAR360 型红外光谱仪: 美国 NICOLET 公司; OLYMPUS-BH2 型多功能光学显微镜: 日本 OLYMPUS 公司; Micro Visco-Amylo-Graph Brabender 粘度仪: 德国 Brabender 公司; DSCQ100 型差示扫描量热仪: 美国 TA 公司; D/max2200VPC 型 X-射线衍射光谱仪: 日本 Rigaku 公司

1.3 方法

1.3.1 样品制备

1.3.1.1 硫酸处理绿豆的方法

称取 100 g 脱皮绿豆放入 1 L 烧杯中, 加入 250 mL 水, 用一定浓度的硫酸调节 pH 值至 2.0, 在 35 °C 搅拌 1 小时后, 45 °C 低温烘干, 120 °C 高温反应 1 h, 打粉过 100 目。以样品重:蒸馏水=1:10, 加入氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.0~9.0, 搅拌提取游离的蛋白质 1 h, 然后静置 1 h, 倒掉上层液, 再加入 10 倍蒸馏水, 搅拌均匀, 在 3000 r/min 离心 5 min, 重复离心 2~3 次, 直至洗涤液的电导率为 100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下, 将沉淀物在 45 °C 烘干至水份约 10%, 打粉过 100 目筛, 平衡水分得成品。

1.3.1.2 盐酸、柠檬酸处理绿豆的方法同 1.3.1.1

1.3.2 蛋白质测定参照 GB/T5009.5-2003

1.3.3 光学显微形态

将样品用 50% 甘油配制成合适的淀粉乳，滴于载玻片，盖上玻片，放入样品台，观察拍摄颗粒形貌及偏光十字。

1.3.4 红外光谱

用 KBr 压片法在 400~4000 cm⁻¹ 分别对原绿豆粉，酸处理的绿豆粉样品进行红外扫描，得到红外光谱图。

1.3.5 差示扫描量热分析

淀粉乳浓度 20% (m/V)，氮气流量 40 mL/min，升温速率为 10 °C/min，温度范围为 30 °C~110 °C。

1.3.6 X 射线衍射分析

衍射角范围为 4~60°；步长为 0.02；扫描速率为 10°/min；靶型：Cu；发射及防反射狭缝 1°，接受狭缝 0.3 mm；管压：40 kV，管流：20 mA。

1.3.7 布拉班德粘度曲线

温度测定程序：30 °C → (7.5 °C/min) → 95 °C → (5 min) → 95 °C → (-7.5 °C/min) → 50 °C → (5 min) → 50 °C

测量盒扭矩：350 cm·g，测定转速：250 r/min，测定浓度为 6.0% (m/m)。记录粘度曲线的特征值。

2 结果分析

2.1 蛋白质的含量

表 1 样品的蛋白质干基含量

Table 1 Dry-basis protein content of the samples

样品	原绿豆粉	硫酸处理	柠檬酸处理	盐酸处理
含量/%	27.69	20.85	9.37	15.39

由表 1 可知，三种不同酸在相同的 pH 条件下处理样品后，硫酸处理样品中的蛋白质含量最高，其次为盐酸和柠檬酸。

2.2 光学显微形态

淀粉颗粒具有结晶和无定形两种结构，分子排列有规律性，由于这两种结构的差异，在偏光显微镜下可以看到偏光十字^[6]。原绿豆粉和经过酸处理的样品的光学显微形态和偏光十字如图 1 所示，从照片可以看出，原绿豆粉中淀粉颗粒的显微形态和偏光十字轮廓非常清晰，颗粒呈规则的圆形或椭圆形，偏光呈现十字或者 X 形，十字交叉点位于淀粉颗粒的中心。硫酸处理淀粉颗粒表面粗糙，与原绿豆粉相比，颗粒表面的裂纹加深，有破裂的趋势，淀粉颗粒之间出现团聚，偏光十字变模糊。部分柠檬酸处理淀粉颗粒发生破裂，偏光十字变得模糊不清，甚至完全消失。盐酸处理淀粉颗粒表面同样有明显的辐射状裂纹，偏光十字中心扩大而且模糊不清。颗粒表面粗糙可能是由于蛋白质包裹在淀粉颗粒表面。

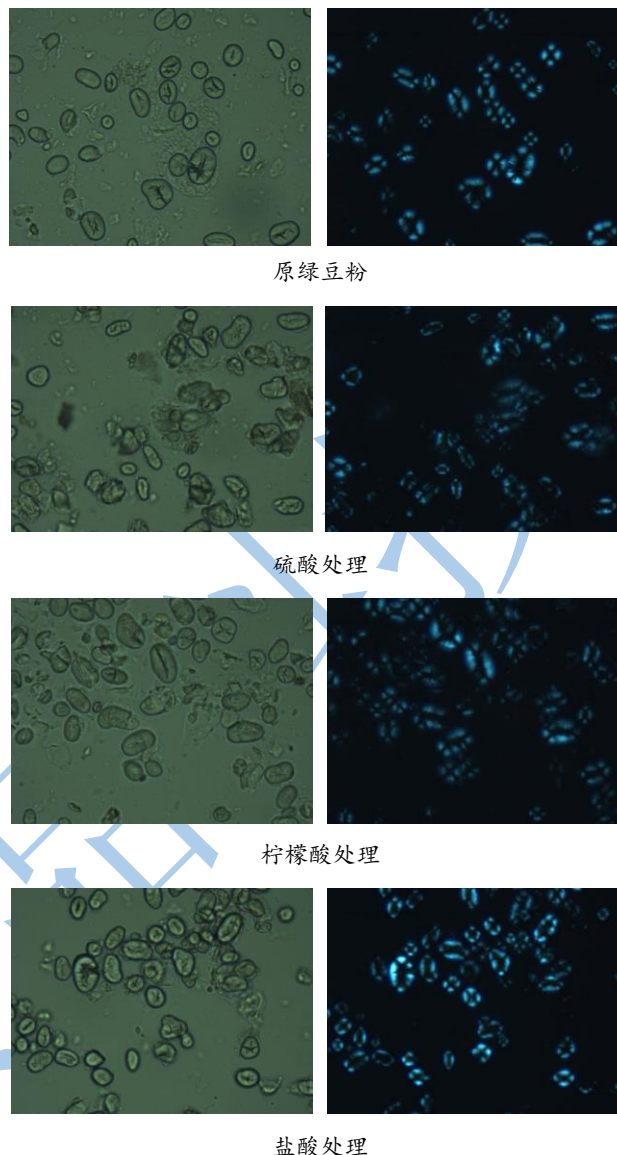


图 1 样品的光学显微和偏光十字形态 (10×50)

Fig.1 Optical and polarized microscopic photos of the samples

2.3 红外光谱分析

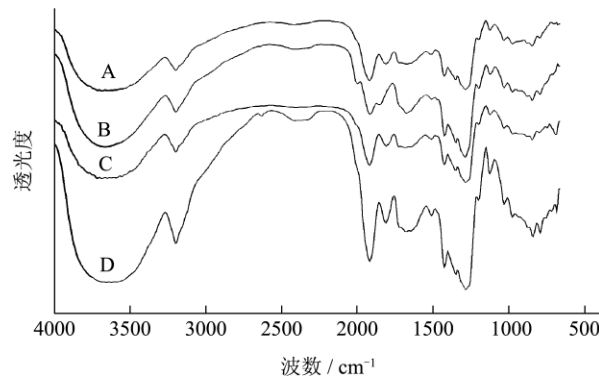


图 2 不同酸处理的绿豆样品的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of mung bean samples that modified by different acid

注：A：硫酸处理；B：柠檬酸处理；C：原绿豆粉；D：盐酸处理。

分子中不同的特征基团产生的红外光谱吸收峰不同, 通过红外光谱可以方便的推断分子的结构。图 2 为不同酸处理绿豆粉的红外光谱图, 由图可见绿豆粉在 3414、2929、1157 cm^{-1} 附近均具有强吸收峰, 它们分别是氢键缔合伸缩振动吸收峰, 碳氢键反对称伸缩振动峰和 C-O-C 键伸缩振动峰; 另外还有 1016、1085、1157 cm^{-1} 附近分别是伯醇、仲醇、叔醇的 C-O 伸缩振动吸收特征峰, 以及 575、763、857 cm^{-1} 附近处都是 $-\text{CH}_2$ 的摇摆振动吸收特征峰, 上述这些峰都属于原淀粉的特征吸收峰^[7-9]。但是除了原淀粉的吸收峰以外, 绿豆粉在 1540 cm^{-1} 处也有强峰, 应为蛋白质的酰胺 II 峰。柠檬酸处理后, 蛋白质的酰胺 II 峰由 1540 cm^{-1} 附近偏移到了 1578 cm^{-1} 附近, 这可能是柠檬酸中的羧基替代了一部分氨基酸羧基, 而与氨基结合的缘故。另外, 柠檬酸处理样品在 1730 cm^{-1} 处多了一个较强峰, 为酯羰基 C=O 的伸缩振动峰, 柠檬酸为 2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸, 在高温下与淀粉反应生成了酯键。

2.4 差示扫描量热分析

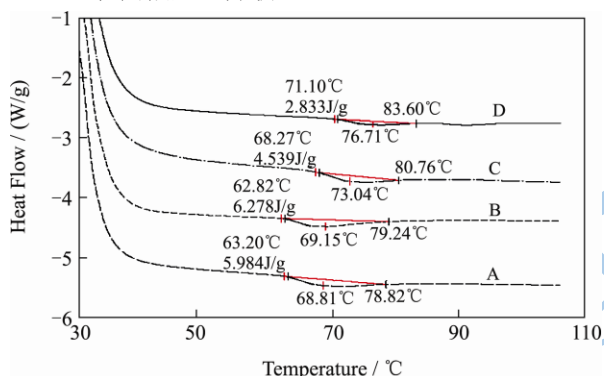


图 3 不同酸处理绿豆样品的 DSC 曲线图

Fig.3 DSC curve of mung bean samples that modified by different acid

注: A: 硫酸处理; B: 柠檬酸处理; C: 盐酸处理; D: 原绿豆粉。

表 2 不同酸处理绿豆样品的热力学性质参数

Table 2 DSC parameters of mung bean samples that modified by different acid

样品	To/°C	Tp/°C	Tc/°C	Tp-To/°C	ΔH/(J/g)
硫酸处理	63.20	68.81	78.82	5.61	5.984
柠檬酸处理	62.82	69.15	79.24	6.33	6.278
盐酸处理	68.27	73.04	80.76	4.77	4.539
原绿豆粉	70.87	76.55	83.60	5.68	2.989

注: To: 相变初始温度; Tp: 吸热高峰温度; Tc: 相变最终温度; Tp-To: 半峰宽度; ΔH: 吸热焓。

图 3 和表 2 分别为不同酸处理绿豆样品的 DSC 曲线图和热力学性质参数表。相变初始温度 To、吸热高峰温度 Tp、相变最终温度 Tc 的大小与支链淀粉短链

的长度有关, 取决于结晶区的分子构造而不是结晶区的比例或直链淀粉/支链淀粉的比例^[10]。由图 3 和表 2 可以看出, 与原绿豆粉相比, 酸处理样品的 To、Tp、Tc 都降低了, 说明由于酸和热的双重作用, 样品的分子构造发生了变化。半峰宽度 Tp-To 与微晶的形状与大小相关^[11], 酸处理样品的 Tp-To 与原绿豆粉相比大小接近或略小, 说明在实验的条件下, 酸热处理对微晶的稳定性影响较小。ΔH 与在相转变过程中双螺旋链的解开和熔融所需要的能量相关^[12], 柠檬酸处理样品的 ΔH 最大, 说明其中的双螺旋结构最稳定, 这可能是由于柠檬酸的羧基与淀粉分子反应生成了酯化淀粉, 并对双螺旋结构起了保护作用。不同酸热处理后的样品, 与原绿豆粉相比 ΔH 均增大, 可能是因为酸热处理后, 其结构重整, 趋于更稳定, 发生相变需要更多的能量。

2.5 X 射线衍射分析

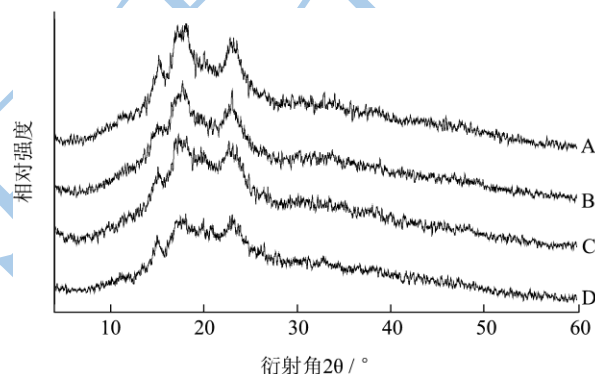


图 4 不同酸处理绿豆样品的 X 射线衍射图谱

Fig.4 The X-ray diffraction pattern of mung bean samples that modified by different acid

注: A: 盐酸处理; B: 柠檬酸处理; C: 硫酸处理; D: 原绿豆粉。

表 3 不同酸处理绿豆样品的主要衍射峰强度和结晶度

Table 3 X-ray diffraction intensities of the major peaks and crystallinity of mung bean samples that modified by different acid

样品	衍射角 2θ° (强度/cps)	结晶度/%	微晶区/%	亚微晶区/%	非晶区/%
硫酸处理	15.18(84), 17.59(120), 23.04(111)	41.6	11.4	30.2	58.4
柠檬酸处理	15.18(84), 17.68(120), 23.00(104)	39.7	12.9	26.8	60.3
盐酸处理	15.27(93), 17.63(133), 23.09(118)	40.5	11.9	28.6	59.5
原绿豆粉	15.09(66), 17.63(92), 23.23(88)	45.0	13.9	31.1	55.0

图 4 为不同酸处理绿豆样品的 X 射线衍射图谱,

参照张本山^[13]以及陈福泉^[14]等人的方法,将淀粉的X射线衍射图谱划分为微晶区、亚微晶区和非晶区,并利用MDI Jade软件计算出各区所占百分比,结果见表3。A型图谱对应Bragg角度(2 θ)在15°、17°、23°处出现较高强度衍射峰,由图4和表3可以看出,绿豆淀粉颗粒为典型的“A”型结晶结构^[15]。酸处理过后,绿豆样品的结晶度降低,微晶区和亚微晶区都变少,这可能是由于酸渗入到淀粉颗粒内部,破坏了淀粉的结晶区域。柠檬酸对亚微晶区的破坏作用比盐酸和硫酸稍强,但是对于微晶区而言,其破坏作用却是较少的,这可能是由于柠檬酸含有大量羧基,为有机弱酸,在反应条件下,不仅起到了分解淀粉,使淀粉结晶度降低的作用,而且与非结晶区和亚微晶区的淀粉羟基发生酯化反应,抑制了其对微晶区的进一步破坏。

2.6 布拉班德粘度曲线

表4 不同酸处理绿豆样品的粘度曲线的特征值

Table 4 Result of Brabender viscosity curve of acid-modified mung bean sample

样品	GT(°C)	PV(BU)	PT(°C)	A(BU)	B(BU)	C(BU)	D(BU)
硫酸处理	91.5	36.0	95.3	28.0	36.0	52.0	52.0
柠檬酸处理	60.9	138.0	73.5	115.0	108.0	176.0	171.0
盐酸处理	77.7	63.0	95.7	57.0	60.0	85.0	82.0
原绿豆粉	79.6	31.0	95.2	26.0	31.0	48.0	45.0

注:GT:起糊温度;PV:峰值粘度;PT:升温过程的峰值温度;A:升温至95℃时的糊粘度;B:95℃保温5min后的糊粘度;C:降温至50℃时的糊粘度;D:50℃保温5min后糊粘度。

表4为不同酸处理绿豆样品的粘度曲线的特征值,柠檬酸处理样品的糊粘度特征值最高,其次是盐酸处理样品和硫酸处理样品,原绿豆粉的糊粘度特征值最低。一方面,样品中蛋白质含量不同,蛋白质含量越高,在加热升温过程中,对粘度增加提高和变化起主要作用的淀粉含量就相对较少,而原绿豆粉中的蛋白质含量最高,因此糊粘度特征值较低。另一方面,绿豆中的淀粉在酸和高温的作用下发生糊精化反应,原淀粉分解,使淀粉糊的粘度降低^[16]。糊精转化过程中发生的化学反应主要为水解反应、复合反应和葡萄糖基转移反应,前者是淀粉水解成较小分子,后二者是分子之间又重新聚合生成较大的支链分子。在温度较低时,水解反应是主要的^[17]。柠檬酸处理样品的起糊温度相对较低,这是因为柠檬酸与淀粉反应生成了柠檬酸淀粉酯。

3 结论

经过酸热处理后的绿豆粉的蛋白质含量较高,淀粉颗粒聚集,表面粗糙,部分出现破碎。与柠檬酸作用的淀粉,生成了新的酯羰基,两者之间可能发生了酯化反应。不同种酸处理的热力学性质参数减小或基本不变,淀粉颗粒的微晶区和亚微晶区减小,柠檬酸样品的变化相对较大,DSC与X射线衍射得到的结论基本一致,这是因为柠檬酸为有机弱酸,含有多个羧基,不但起酸的作用,而且与淀粉发生酯化反应。柠檬酸处理样品的起糊粘度低,而糊粘度相对较高,也是生成了柠檬酸淀粉酯的缘故。

参考文献

- [1] 高群玉,李素玲.绿豆抗性淀粉的制备及特性[J].华南理工大学学报,2011,39(4):88-93
- [2] 唐洪波,马冰洁,李艳平.羟丙基绿豆淀粉的制备及性能研究[J].中国粮油学报,2008,23(4):92-95
- [3] 李仁芳,李婕.绿豆沙在双蛋白饮料中应用的研究[J].现代食品科技,2010,26(7):721-723
- [4] 左锋,张晓双,李志江,等.小米绿豆乳酸菌发酵饮料的研制[J].现代食品科技,2010,26(4):387-388,399
- [5] 庄艳,陈剑.绿豆的营养价值及综合利用[J].杂粮作物,2009,29(6):418-419
- [6] 高群玉,武俊超,李素玲.湿热处理对不同直链含量的玉米淀粉性质的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版),2011,39(9):1-6
- [7] 包小玲.干法制备木薯淀粉磷酸酯及结构性质研究[D].南宁:广西大学,2004
- [8] 王丽.食用交联木薯淀粉醋酸酯的制备及性能研究[D].海口:华南热带农业大学,2004
- [9] 据长霄,黄立新,许世枫,等.木薯淀粉与胶原蛋白作用物的结构形态研究[J].食品工业科技,2011,32(8):168-171
- [10] 缪铭.慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D].无锡:江南大学,2009
- [11] Z Maache-Rezzoug, I Zarguili, C Loisel, et al. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 802-812
- [12] Gallant D J, Bouchet B, Buleon A, et al. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation [J]. European Journal of Clinical nutrition, 1992,46: 3S-16S
- [13] 张本山,张友全,杨连生,等.淀粉多晶体系结晶度测定方法研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),2001,29(5):55-58
- [14] 陈福泉.非晶颗粒态玉米淀粉半干法制备及机理[D].广州:华南理工大学,2010

[15] 陈玲,庞艳生,李晓玺,等.球磨对绿豆淀粉结晶结构和糊流变特性的影响[J].食品科学,2005,26(6):126-130

[16] 据长霄.胶原蛋白与淀粉作用产物及其消化特性的研究[D].

广州:华南理工大学,2011

[17] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1992

现代食品科技