

# 不同改性方法对大米淀粉理化性质及颗粒结构的影响

张民, 吴娜, 董家美, 王芳

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用压热处理、微波处理、超声波处理等方法对大米淀粉改性, 用DSC、布拉班德粘度仪和扫描电镜等仪器测定了大米淀粉理化指标和颗粒结构。研究表明, 与原淀粉相比, 压热处理淀粉的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_m$ 最高(143.61℃、159.82℃、170.30℃); 峰值粘度最低(142 BU); 抗酶解性最高(13.49%); 除超声波处理, 其它方法改性的淀粉的溶解度、膨胀能力、凝沉性都有一定程度的升高, 淀粉颗粒均已熔融为一体, 无完整的颗粒存在。

**关键词:** 大米淀粉; 改性; 理化性质; 颗粒结构

文章篇号: 1673-9078(2013)1-19-23

## Effects of Different Modification on Physicochemical Properties and Granule Structure of Rice Starch

ZHANG Min, WU Na, DONG Jia-mei, WANG Fang

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457)

**Abstract:** Rice starch was modified by autoclaving, microwave and ultrasonic methods, respectively. Then its physicochemical properties and granule structure were explored by differential scanning calorimetry (DSC), Brabender amylograph analyzer, scanning electron microscopy (SEM) and other test methods. The results showed that, in comparison with native starch, the autoclaving treated starch showed higher values of  $T_o$  (143.61℃),  $T_p$  (159.82℃) and  $T_m$  (170.30℃), higher anti-enzymatic property (13.49%) and lower peak viscosity (142BU). The solubility, swelling power, retrogradation of autoclaving and microwave modified starches increased. These starch melted blend and showed no complete particles.

**Key words:** rice starch; modification; physicochemical property; granule structure

淀粉是人类膳食中碳水化合物的重要来源。淀粉是一种丰富的可再生天然资源, 为白色无定型粉末, 由直链淀粉和支链淀粉两部分组成, 其水解的最终产物是葡萄糖。由谷物和薯类等农作物生产出来的淀粉产品, 称为原淀粉。原淀粉因受其物理化学性质的限制, 已经不能完全满足现代工业发展和食品生产的需求, 需进行二次加工以改变其性质来适应更多的要求。淀粉经二次加工, 改变了性质的产品称为变性淀粉。淀粉改性的方法有物理、化学和酶法三种。其中物理改性获得的变性淀粉具有高度的安全性, 以其为原料生产食品, 受到极大的关注。由于物理改性处理工艺简单, 以操作无污染, 不需后处理等优点而成为国外变性淀粉研究的热点<sup>[1]</sup>。本实验同时利用压热处理<sup>[2]</sup>、微波处理、超声波处理等方法对大米淀粉改性, 考察不同改性方法对淀粉颗粒结构及性质的影响。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

大米淀粉, 上海森航实业有限公司;  $\alpha$  淀粉酶, 北京奥博星生物技术责任有限公司。

#### 1.2 主要仪器

可调功率微波化学反应器, LWMC-205 南京凌江科技开发有限责任公司; 三频超声清洗机, 宁波新芝生物科技有限公司; 扫描电镜 (SEM), XL-3 Philips; 差示量热扫描仪, DSC-60A 日本岛津公司; 布拉班德粘度仪, Kulturst.51-55 D-47055 Duisburg Germany。

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 不同改性处理的改性条件

压热处理: 30% (质量浓度) 的大米淀粉乳于高压灭菌锅 115℃ 处理 30 min, 冷却至室温, 于 4℃ 下放置 24 h 后于 60℃ 下烘干粉碎过 100 目筛, 进行性质测定。

微波处理: 将 25% 的淀粉乳用保鲜膜 (可耐微波辐射) 封口, 用针刺数孔, 置于微波炉中, 500 W 的

收稿日期: 2012-08-18

通信作者: 张民 (1972-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为食品化学与食品营养

功率下加热 2 min (间歇加热, 40 s 取出搅拌 5 s, 20 s 取出, 有效加热时间为 2 min)。于 60 °C 下干燥, 粉碎过 100 目筛, 进行性质测定。

超声波处理: 5% 的淀粉乳于 40 °C, 最大输出功率 720 W 下单频超声作用 30 min, 超声频率为 25 kHz。于 60 °C 下干燥, 粉碎过 100 目筛, 进行性质测定。

### 1.3.2 抗酶解性的测定

1 g 淀粉溶于 30 mL 磷酸盐缓冲液 (0.2 mol/L, pH 6.9), 在 95 °C 水浴加热 30 min, 待冷却到 25 °C 后加入 320 单位的耐热  $\alpha$ -淀粉酶, 在 90 °C 水浴振荡酶解 2 h 后, 用 5 mL 1% (质量浓度) 硫酸终止酶解。离心后用 80% 乙醇洗未被酶解的产物, 再次离心后于 80 °C 烘箱内将沉淀物干燥至恒重<sup>[5]</sup>。

计算公式: 抗酶解性 (%) = 干燥至恒重的沉淀质量 / 酶解前淀粉的质量

### 1.3.3 凝沉性的测定

1% 的淀粉乳沸水浴中加热糊化并保温 30 min。冷却至室温, 取 50 mL 淀粉糊移入 50 mL 具塞量筒中, 静置, 每隔一段时间记录上层清液的体积<sup>[3]</sup>。

### 1.3.4 溶解度和膨胀能力的测定

配制 2% 的淀粉乳, 取 30 mL 在一定温度下 (55 °C~95 °C) 搅拌加热 30 min, 置于离心管中以 3000 rpm 离心 20 min。将上层清液置于烘箱蒸干并烘干至恒重 A; 离心管中膨胀淀粉重量表示为 P<sup>[4]</sup>。

溶解度  $S$  (%) =  $100A/W$

膨胀能力 = 沉淀颗粒质量 / 原干淀粉质量

其中, A-上层清液烘干至恒重的质量 (g); W-淀粉样品干重 (g)。

### 1.3.5 布拉班德粘度的测定

8% 的淀粉乳 80 mL, 混合均匀后置于布拉班德粘度仪测量杯中。从 30 °C 开始升温, 升温速率为 5 °C/min, 升到 92 °C 后保温 5 min。以 5 °C/min 的速率降温到 50 °C 保温 2 min, 得到一条粘度随时间和温度变化的粘度曲线。

### 1.3.6 扫描电镜的测试条件

取适量干燥的样品粘着于样品台上, 置于离子溅射仪上镀一层导电金膜后, 采用 Philips XL-3 扫描电镜进行观察。

### 1.3.7 差示扫描量热仪测试条件

准确称取 1.5~2 mg 样品于液体坩埚中, 加入去离子水将水分含量调至 30%。密封后隔夜放置平衡。用差示扫描量热仪分析淀粉糊化的热特性。程序如下: 从 30 °C 开始升温升至 200 °C, 升温速度为 10 °C/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同改性方法对大米淀粉抗酶解性的影响

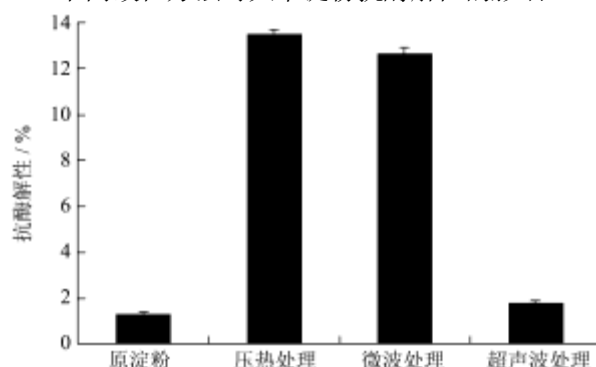


图 1 不同改性方法对大米淀粉抗酶解性的影响

Fig.1 The impact of the different modification methods on the anti-enzymatic of rice starch

图 1 为不同改性方法对大米淀粉抗酶解性的影响, 从图 1 中可以看出, 经不同方法改性后所得淀粉的抗酶解性都有不同程度的提高。其中压热处理所得淀粉的抗酶解性最高, 分析原因认为是由于在高温且有适当的水分存在的条件下, 淀粉完全糊化, 淀粉颗粒被破坏, 释放出直链淀粉分子。淀粉糊粘度下降, 游离出的直链淀粉分子相互靠近, 分子间形成氢键, 当温度下降时, 形成晶核, 在低温条件下晶体增长, 形成结晶区, 从而能阻止酶的降解<sup>[5]</sup>。微波处理改性是由于在一定的微波功率下, 淀粉内部聚集大量的热量, 淀粉分子发生一定程度的降解, 有利于分子间靠近形成氢键, 结晶区增大, 故抗酶解性增大<sup>[6]</sup>。超声波处理改性是由于在超声波的作用下淀粉分子链断裂成长度相似的片段, 这将有利于分子间靠近形成氢键, 有利于结晶区的形成<sup>[7]</sup>。

### 2.2 不同改性方法对大米淀粉凝沉性的影响

凝沉是淀粉老化的过程, 是由于直链淀粉分子和支链淀粉分子的直链部分通过氢键相互结合, 重新产生结晶的过程。图 2 为不同改性处理淀粉的凝沉性, 从图 2 中可以看出, 微波处理的淀粉凝沉性较原淀粉的高, 可间接的说明经微波处理的淀粉形成的结晶区较原淀粉的增加。超声处理的淀粉凝沉性较原淀粉的低, 超声处理破坏了淀粉颗粒, 淀粉与水分子间缔合增加, 保水性增加, 因此凝沉速率及凝沉性较原淀粉的小。

### 2.3 不同改性方法对大米淀粉溶解度和膨胀能力的影响

图 3 为不同改性处理淀粉的溶解度, 从图 3 可以看出, 各种处理方法所得的淀粉的溶解度都是随着温度的增加而增大。其中压热处理、微波处理的淀粉的溶解度都较原淀粉的溶解度高, 超声波处理的淀粉的溶解度较原淀粉的低。

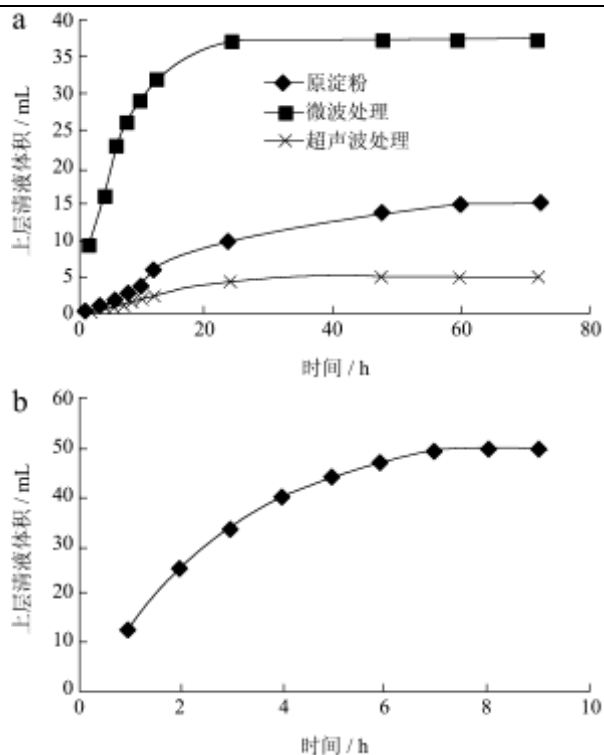


图2 不同改性处理淀粉的凝沉性

Fig.2 The retrogradation of different modified starch

注：(a)原淀粉、微波处理改性淀粉、超声波处理改性淀粉凝沉性，(b)压热处理淀粉凝沉性。

图4为不同改性处理淀粉的膨胀能力，从图4可以看出，各种处理方法所得的淀粉的膨胀能力均随着温度的增加而增大。其中，超声波处理的淀粉的膨胀能力与原淀粉的膨胀能力相差不大。压热处理、微波

处理的淀粉的膨胀能力在 85 °C 以后均小于原淀粉的膨胀能力。

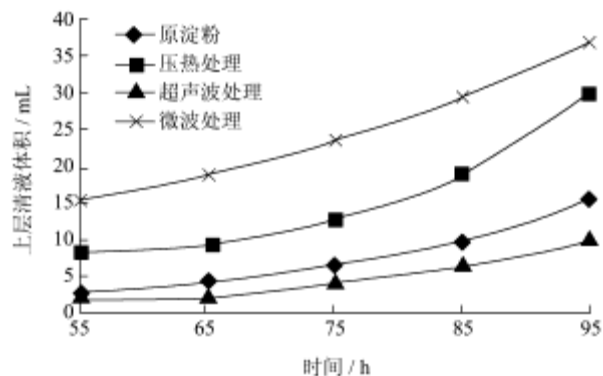


图3 不同改性处理淀粉的溶解度

Fig.3 The solubility of different modified starch

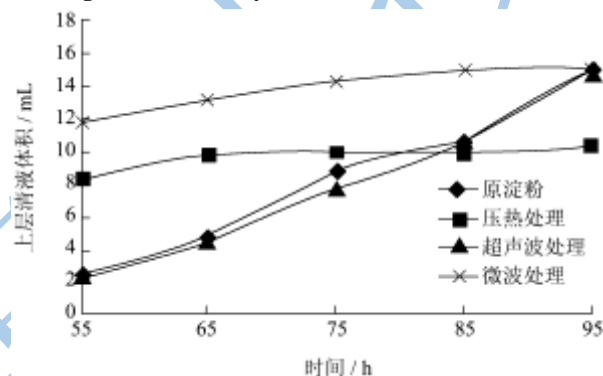


图4 不同改性处理淀粉的膨胀能力

Fig.4 The swelling power of different modified starch

2.4 不同改性方法对大米淀粉布拉班德粘度的影响

表1 改性淀粉布拉班德粘度参数 (单位: BU)

Table 1 Brabender amylograph parameter of modified starches

淀粉样品	A 糊化开始	B 峰值粘度	C 恒温阶段开始	D 冷却阶段开始	E 冷却阶段结束	F 最终恒温阶段结束	B-D 崩解值	E-D 回升值
原淀粉	17	530	499	264	560	529	266	296
压热处理	26	142	129	113	258	262	29	145
超声波处理	11	439	393	246	525	487	193	279
微波处理	153	335	173	116	257	256	219	141

表1为改性淀粉布拉班德粘度参数，从表1可以看出，与原淀粉相比，经压热处理、超声波处理、微波处理后，大米淀粉的峰值粘度均有不同程度的降低。其中压热处理的淀粉的峰值粘度降低的最大。分析其原因，可能是由于：一是压热处理使淀粉分子链降解，一部分分子链变小，部分支链淀粉降解形成更多直链淀粉，直链淀粉含量增加，在加热糊化时粘度变小；二是，热和水分使淀粉内部结构发生改变，结晶度增加，无定型区内淀粉链相互作用，分子内和分子间氢键增强，大部分淀粉形成了耐热成分，淀粉颗粒变得

不易膨胀<sup>[1]</sup>。

淀粉的粘度特性主要是由支链淀粉呈现的，由于微波作用使支链淀粉降解，支链淀粉含量降低，故其粘度下降<sup>[8]</sup>。

超声波处理后淀粉粘度下降是由于超声波所提供的振动动能和空穴作用能导致淀粉链的化学键断裂，淀粉小分子数量增加，对淀粉糊流动产生的粘性阻力减小，引起其粘度的下降<sup>[9]</sup>。

2.5 不同改性方法对大米淀粉热力学特性的影响

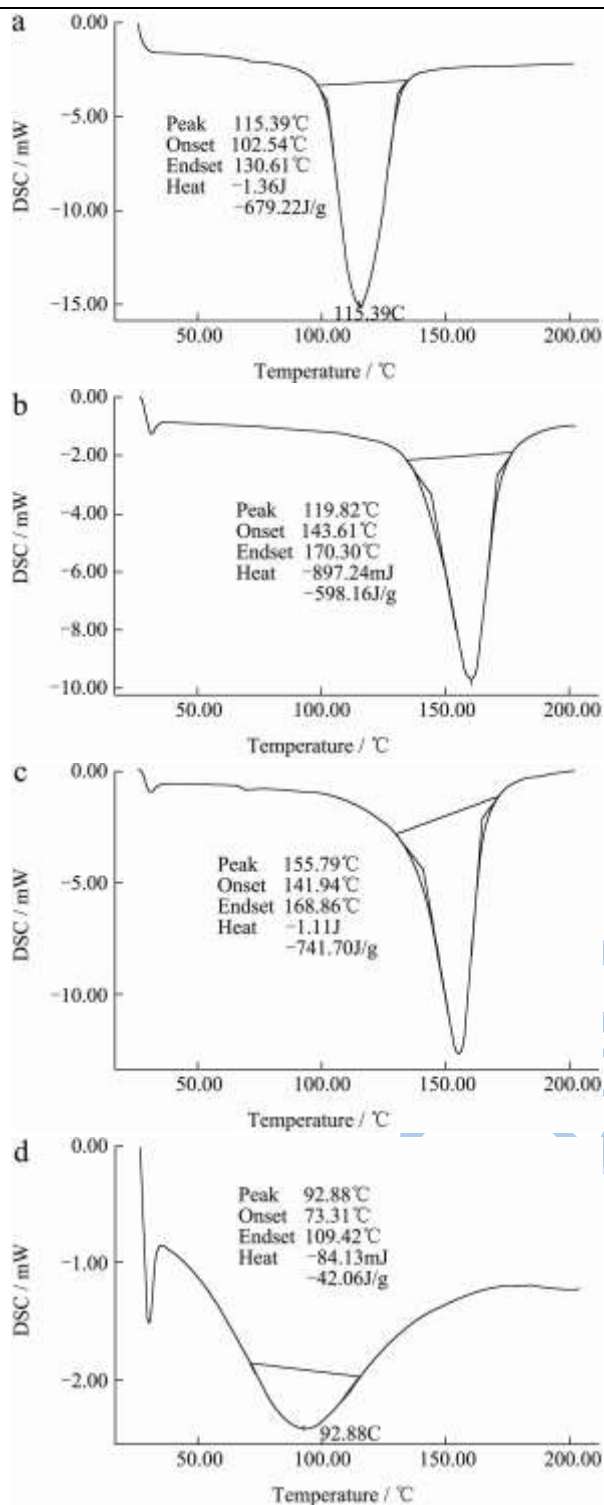


图5 不同改性处理淀粉的DSC图

Fig.5 The DSC figure of different modified starch

注：(a)原淀粉，(b)压热处理，(c)微波处理，(d)超声波处理。

图5为不同改性淀粉的DSC图，表2为改性淀粉热力学参数，结合图5和表2可以看出，压热处理后淀粉的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_m$ 都比原淀粉的高， $\Delta H$ 比原淀粉低，这是由于压热处理后淀粉的结构发生了变化。压热处理使原淀粉所拥有的结晶结构发生融解、破坏，部分支淀粉发生降解，而链淀粉之间重新聚合，产生

新的双螺旋结构，形成耐高温的新的结晶体。Cooke and Gidley认为糊化的 $\Delta H$ 主要反应的是双螺旋结构消失而不是晶体结构<sup>[10]</sup>。压热处理后的淀粉 $\Delta H$ 比原淀粉小可能是由于压热处理后淀粉糊化的双螺旋结构比原淀粉少。

表2 改性淀粉热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of modified starches

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H(\text{J/g})$
原淀粉	102.54	115.39	130.61	-679.22
压热处理	143.61	159.82	170.30	-598.16
超声波处理	73.31	92.88	109.42	-42.06
微波处理	141.94	155.79	164.86	-741.70

微波处理淀粉后 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_m$ 都比原淀粉的高， $\Delta H$ 比原淀粉高， $T_o$ 的增加反应了淀粉内部最弱结晶体糊化温度的增加，而 $T_m$ 则反应了淀粉内部更强结晶体的出现。微波淀粉的无定形区对结晶熔解过程干扰减少，因此，在微波淀粉中需要更高的温度熔解淀粉结晶<sup>[8]</sup>。 $\Delta H$ 比原淀粉大可能是由于微波处理后淀粉糊化的双螺旋结构比原淀粉多。

### 2.6 不同方法改性的大米淀粉的颗粒表观结构

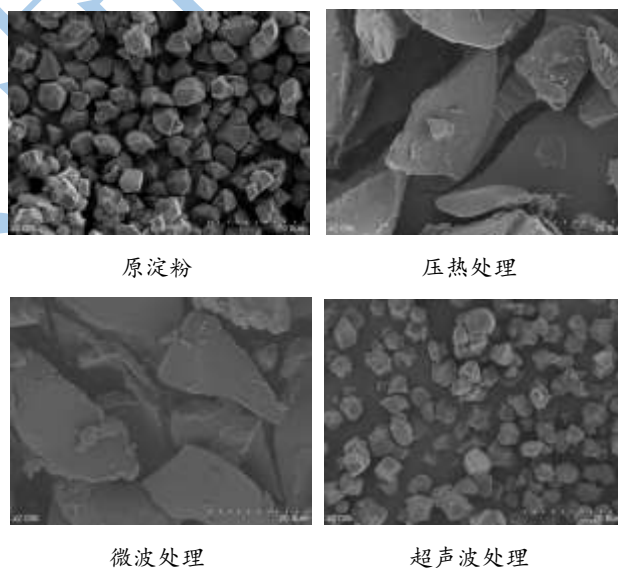


图6 不同方法改性淀粉的扫描电镜观察图

Fig.6 The scanning electron microscopy figures of different modified starch

图6为不同方法改性淀粉的扫描电镜观察图，从图6中可以看出，大米原淀粉呈现棱角分明的多面体。经压热处理、微波处理后，淀粉粒均已熔融为一体，在视野中无完整淀粉颗粒存在。造成此种现象的原因可能是高温对淀粉的作用，使淀粉经过糊化、老化过程后，颗粒破碎并融合到一起，淀粉链段部分裂解，重新取向、结晶<sup>[3]</sup>。经超声波处理后淀粉颗粒表面出现一些孔洞。这是当超声场作用于淀粉溶液时，由超

声产生的气穴现象在淀粉颗粒周围造成高压, 继而对颗粒产生剪切作用。另外超声场对淀粉颗粒也会产生一定降解, 造成小孔出现<sup>[11]</sup>。

### 3 结论

与原淀粉相比, 经不同方法改性后淀粉的抗酶解性有所升高, 其中压热处理淀粉的抗酶解性最高为 13.49%。通过布拉班德粘度的测定得到改性淀粉的峰值粘度有所降低, 其中压热处理淀粉的峰值粘度最低为 142 BU。DSC 的测定得到压热处理淀粉的  $T_0$ 、 $T_p$ 、 $T_m$  最高分别为 143.61 °C、159.82 °C、170.30 °C, 微波处理淀粉的  $\Delta H$  最大为 741.7 J/g。除超声波处理, 其它方法改性的淀粉的溶解度、膨胀能力、凝沉性都有一定程度的升高, 淀粉颗粒均已熔融为一体, 无完整的颗粒存在。

### 参考文献

- [1] 罗志刚,高群玉,杨连生.湿热处理对淀粉性质的影响[J].食品科学,2005,26(2):50-54.
- [2] 郑琳,张元元,齐明.压热法制备白扁豆抗性淀粉的研究[J].现

代食品科技,2011,27(6):647-650

- [3] 赵凯.淀粉非化学改性技术[M].北京:化学工业出版社,2008
- [4] Shinji T, Makoto H, et al. Structural change of potato starch granules by ball-mill treatment [J]. Starch, 1997, 49: 431-438
- [5] 杨光,丁霄霖.压热处理对抗性淀粉形成的影响[J].中国粮油学报,2001,16(3):45-47
- [6] 罗志刚.微波对马铃薯淀粉性质的影响[J].食品与发酵工业,2007,33(7):50-52
- [7] 赵奕玲,廖丹葵,张友全.超声波对木薯淀粉性质及结构的影响[J].过程工程学报,2007,12(7):1138-1143
- [8] 罗志刚,于淑娟,杨连生.微波场对小麦淀粉性质的影响[J].化工学报,2007,11(58):2871-2875
- [9] 张永和.超声波降解作用对淀粉性质之影响[J].食品工业(台湾),2001,33(6):19-31
- [10] Cooke D, Gidley M J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition [J]. Carbohydrate Research, 1992, 227: 103-112
- [11] 王敏妮,罗志刚,涂雅俊,等.超声处理对玉米淀粉颗粒性质的影响[J].现代食品科技,2010,26(5):448-450