

酸解时间对大米淀粉结构性质的影响

陈佩¹, 赵冰¹, 刘宏生², 张晓¹, 李远志¹

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 以 4 种不同直链淀粉含量的大米淀粉 (0% 的优糯 3 号、10.90% 的稻花灿、21.03% 的聚两优、28.46% 的华优香占) 为原料, 酸解处理不同时间, 以酸解大米淀粉的酸解率、颗粒形貌、结晶性质、溶解度的变化为指标衡量不同酸解时间对大米淀粉结构及性质的影响。结果表明, 不同直链淀粉含量的大米淀粉具有不同的耐酸性, 酸解时间对不同直链淀粉含量大米淀粉的结构和性质有着不同的影响。大米淀粉酸解率与直链淀粉含量成反比, 优糯 3 号为 50% 而华优香占仅为 30%; 所有淀粉颗粒在酸解后均产生一定程度的破碎, 偏光十字变形直至消失, 酸解相同时间, 直链淀粉含量高的大米淀粉破碎率低; 酸解未改变淀粉的晶型, 仍为 A 晶型; 随着酸解时间的延长相对结晶度增加; 淀粉的溶解度随着酸解时间的增加而增大。

关键词: 直链淀粉含量; 大米淀粉; 酸解; 结构; 性质

文章编号: 1673-9078(2014)9-92-95

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.016

Effect of Acid Hydrolysis Time on the Structure and Properties of Rice Starches

CHEN Pei¹, ZHAO Bing¹, LIU Hong-sheng², ZHANG Xiao¹, LI Yuan-zhi¹

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

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

Abstract: In this study, four types of rice starch with different amylose contents (Younuo 3: 0%; Daohuacan: 10.90%; Juliangyou: 21.03%; Huayouxiangzhan: 28.46%) were used to investigate the effect of acid hydrolysis time on the structure and properties of rice starches. After undergoing acid hydrolysis for different time, the changes in the hydrolysis ratio, particle morphology, crystallization properties, and solubility of hydrolyzed rice starches were measured and used as indicators to evaluate the effects of hydrolysis time. The results showed that rice starches with different amylose content had different acid-resistant abilities, and thus hydrolysis time had different effects on the structure and properties of the rice starches with different amylose contents. The extent of acid hydrolysis in rice starch was negatively related to the amylose content, as evidenced by the fact that approximately 50% Younuo3 was hydrolyzed, whereas only 30% of Huayouxiangzhan was hydrolyzed. All starch granules showed a degree of breakage after acid hydrolysis, and the cross observed in starch under polarized light deformed before it completely disappeared. With the same acid hydrolysis time, the rice starches with higher amylose contents showed lower breakage rates. Acid hydrolysis did not affect the A-type crystal pattern of the starch in the studied samples; however, with increasing hydrolysis time the relative crystallinity and the solubility of the rice starches increased.

Key words: amylose content; rice starch; acid hydrolysis; structure; property

稻米是我国主要的农作物, 淀粉是大米的主要成分, 占其重量的 75%~85%, 它主要由两个部分组成: 高度支化的支链淀粉和近乎线性的直链淀粉, 淀粉直链淀粉含量的不同直接影响大米的功能性质^[1], 使得他们具有不同的应用, 例如, 直链淀粉含量高的大米能降低对酶的敏感性, 支链淀粉含量高的淀粉粘度更大, 使得他们分别在食品、纺织、造纸等行业发挥不

收稿日期: 2014-04-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31101340)

作者简介: 陈佩 (1983-), 女, 博士, 讲师, 主要从事农产品加工方向的研究

同的作用。但是原淀粉的应用还是具有一定局限性, 因此常需要将其进行一定的改性。多年来, 工业上常用酸水解对淀粉颗粒结构进行修饰, 酸水解指的用稀 HCl 或者 H₂SO₄ 将淀粉在 25~35 °C 下进行水解, 酸解后的淀粉在结构和淀粉糊、热力学等一系列的物理化学性质均呈现出相应的变化^[2]。

目前国内外大多数研究酸解淀粉主要集中在薯类、豆类淀粉中, 对酸解产物的研究主要集中在淀粉糊化性质、淀粉糊粘度等方面。Miao^[3]等研究了利用盐酸处理普通玉米淀粉, 不同酸解时间后淀粉链段结构变化。然而, 关于酸解对大米淀粉颗粒形貌、结晶

性质等影响的研究报道较少,对不同直链淀粉含量的大米淀粉的研究更为稀少。本文以4种不同直链淀粉含量的大米淀粉(0%的优糯3号、10.90%的稻花灿、21.03%的聚两优、28.46%的华优香占)为研究对象,研究酸解时间对淀粉结构性质的影响,希望能在前人对淀粉研究的基础上,找出不同直链淀粉含量的大米淀粉在酸解后所呈现出来的特性,以期为酸解大米淀粉的工业用途提供重要理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

优糯3号、稻花灿、聚两优,市售;华香优占,购于华南农业大学农学院;

LD5-2A 低速离心机,北京医用离心机厂; Axioskop 40 Pol/40A Pol 偏光显微镜,德国 ZEISS 公司; Rigaku, D/Max-III A 自动广角 X 射线衍射仪,日本理光; 粉碎机、烧杯等。

1.2 试验方法

1.2.1 酸解淀粉的制备

取约 5 g 淀粉加入到 100 mL 2 mol/L 的 HCL 水溶液中,密封后置于 35 °C 恒温箱中反应 2、4、6 d,期间每隔 3 h 轻轻搅拌一次以防淀粉沉淀,当到达特定的反应时间时,用去离子水洗涤淀粉乳直到淀粉乳呈中性,40 °C 干燥,研磨,过 100 目筛。

1.2.2 淀粉酸解率的测定

$$\text{酸解率} = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100\%$$

注: M_1 为大米淀粉的质量, M_2 为酸解后残余大米淀粉的质量。

1.2.3 颗粒形貌及偏光特性观察

将淀粉分散于 1:1 (V/V) 的甘油/水混合液中,放在放大倍数为 500 (50×10) 倍的物镜下观察。

1.2.4 淀粉颗粒的结晶性质

X-射线衍射仪,每步时间 10.16 s,石墨单色器, Cuka, 管压 40.0 kV, 电流 35 mA。按照 Nara^[4] 的方法对淀粉的结晶度进行计算。

1.2.5 溶解度的测定

将约 500 mg 样品分散在约 50 mL 的水中,于 55 °C 下搅拌 30 min,在 3000 r/min 转速下离心 15 min。将上清液分离,在 105 °C 下烘干称重,得水溶物的量,计算得出在该温度下的溶解度。重复测定三次。

$$\text{溶解度} = (\text{水溶物重} / \text{样品干重}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不同直链淀粉含量大米淀粉的酸解率

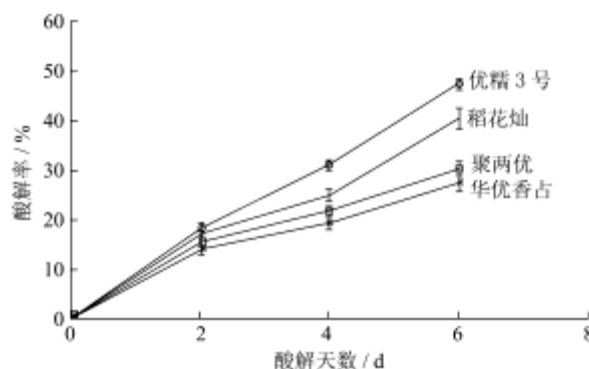


图1 大米淀粉的酸解率随酸解时间的变化

Fig.1 Ratio of acid hydrolysis of different starches for different time

从图1可以看出随着酸解时间的延长,淀粉的残余量极速减少,其中低直链淀粉含量的优糯3号淀粉残余量只剩下约50%,而高直链淀粉含量的华优香占残余量则有近70%。相同酸解时间,华优香占的酸解率最低。大米淀粉的酸解率随着酸解时间的延长而增加,酸解率与直链淀粉含量成反比。不同直链淀粉含量的大米淀粉酸解率有所不同,原因可能与淀粉内部链的非最佳填充有关^[5]。酸能侵蚀无定型区的支链淀粉和结晶片层间的直链淀粉使得淀粉破碎质量减小,而紊乱的支链微晶以及不同径向分布支链淀粉链之间的相互作用会降低颗粒完整性^[6],使得糯米淀粉对酸更加敏感。

2.2 酸解对不同直链淀粉含量大米淀粉颗粒

形貌及偏光特性的影响

图2为普通光和偏振光下显微镜观测到的不同酸解时间大米淀粉的颗粒照片。从普通光图片可以看出,直链淀粉含量不同的大米淀粉颗粒形态差别不大,均呈现出不规则的多边形,有明显的棱角。酸解后,淀粉颗粒棱角变得平滑,体积减小,形成许多碎片,随着酸解时间的增加,淀粉颗粒慢慢瓦解直至完全消失。相同酸解时间,直链淀粉含量越低淀粉颗粒的破损越严重。从偏振光图片看出,所有的原淀粉颗粒有明显的偏光十字,处于淀粉颗粒的中央,随着酸解时间的增加,偏光十字也逐渐偏移出中心位置,偏光十字被破坏,变成不规则状,亮度变暗,淀粉颗粒瓦解时偏光十字也随之消失(四种大米淀粉偏光十字有相似的变化规律,故其他三种淀粉的偏光照片未列出)。偏光十字的减弱或者消失是由于淀粉链分子量的降低或者酸解之后淀粉颗粒内部双螺结构变得相对杂乱无章

[7]。这些现象的出现说明淀粉颗粒的耐酸性与直链淀粉含量有关，含量越高，淀粉颗粒耐酸性越强。

表 1 酸解不同时间的大米淀粉显微镜图片

Table 1 Microscope images of different rice starches after hydrolysis for different time

种类	0 d	4 d	6 d
A ₁			
A ₂			
B ₁			
C ₁			
D ₁			

注：A：优糯3号，B：稻花灿，C：聚两优，D：华优香占；下标1表示普通光图片，下标2表示偏振光图片。

2.3 酸解对不同直链淀粉含量大米淀粉晶体性质的影响

表 2 不同酸解时间大米淀粉相对结晶度 (%)

Table 2 Crystallinity degree of starches with different hydrolysis time

类型	水平			
	酸解 0 d	酸解 2 d	酸解 4 d	酸解 6 d
优糯 3 号	31.40±0.21 ^a	32.80±0.14 ^b	35.28±0.40 ^b	35.71±0.53 ^a
稻花灿	29.82±0.42 ^b	29.95±0.23 ^a	30.32±0.35 ^b	31.46±0.31 ^b
聚两优	28.62±0.21 ^a	29.73±0.21 ^b	30.63±0.47 ^a	31.86±0.26 ^b
华优香占	24.02±0.53 ^a	25.79±0.38 ^b	29.86±0.35 ^a	30.23±0.47 ^a

注：数据为平均值+标准偏差；n=3。不同字母表示在 P<0.05 水平具有显著差异。

从图 3 可以看出，所有大米淀粉颗粒在 2θ 角 15° 和 23° 呈现出较强衍射峰，并且在 2θ 角 17° 和 18° 有成对峰出现，呈现出典型的 A-型结构，酸解未改变淀粉的晶型，但淀粉各特征峰衍射强度增加，尤其是

在 2θ 角 17° 和 20° 附近，峰型更加尖锐。这是由于酸优先攻击无定形区，无定形区淀粉链的分离使得部分链重排，形成更加完美的结晶结构^[8]。

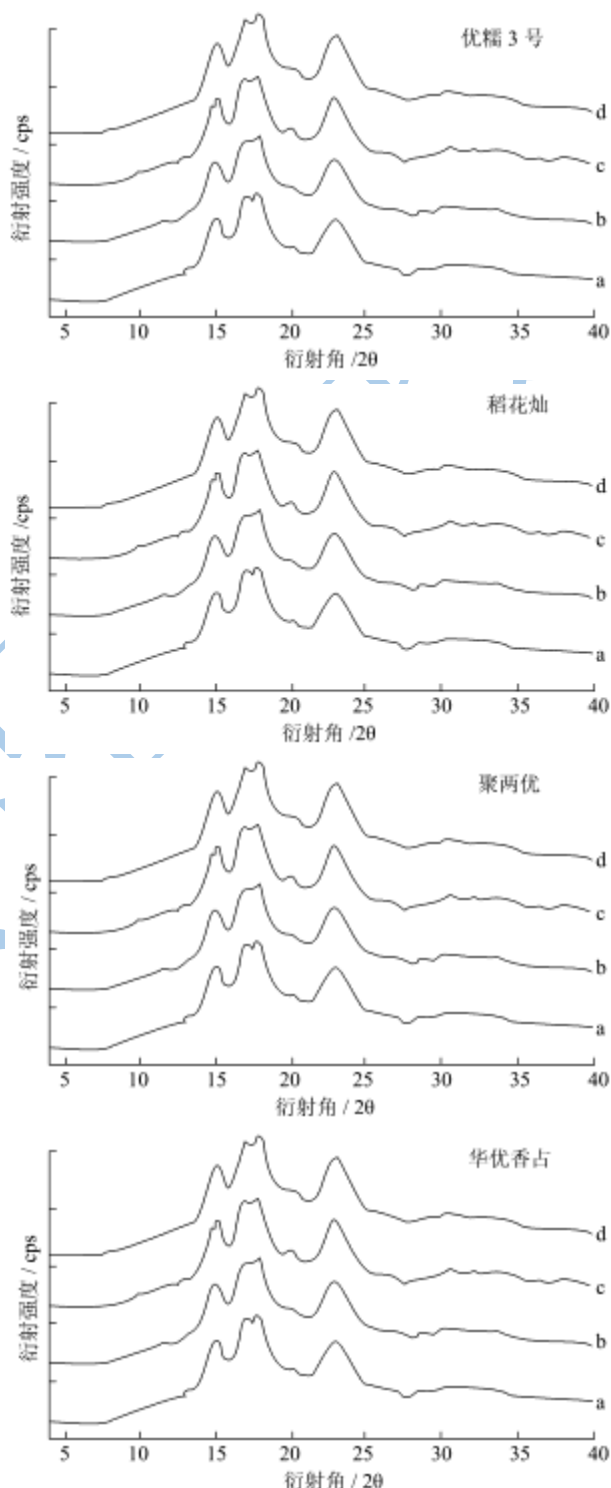


图 2 不同酸解时间大米淀粉的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction spectra of native and hydrolyzed starch

注：a：0 d，b：2 d，c：4 d，d：6 d。

表 1 列出了不同酸解时间后 4 种大米淀粉结晶度的变化。可以看出，淀粉颗粒的相对结晶度随着直链淀粉含量的增加呈现出明显下降趋势，说明淀粉中直

链淀粉的含量直接影响淀粉相对结晶度,直链淀粉主要构成的非结晶区会影响淀粉的衍射强度和相对结晶度。酸解后,淀粉的相对结晶度随着酸解时间的增加呈现出上升的趋势,这是由于淀粉颗粒的无定形区水解速率比结晶区更快^[9],而酸解后淀粉链断裂形成的成短链极易重排形成小的微晶^[10]。

2.4 酸解对不同直链淀粉含量大米淀粉溶解

度的影响

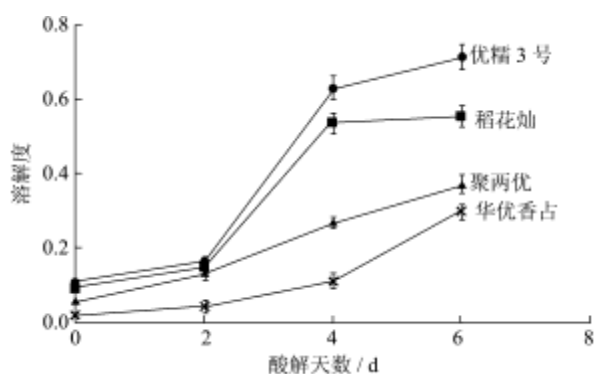


图3 大米淀粉的溶解度随着酸解时间的变化

Fig.3 Solubility of starches with different hydrolysis time

溶解度指在一定温度下,淀粉分子在水中的溶解程度,反应的是淀粉与水分的结合力,从图4可以看出,所有原淀粉的溶解度都非常小,酸解之后,淀粉的溶解度随着酸解时间的增加急剧增大。原因在于酸解处理后,淀粉颗粒暴露出大量的极性基团,导致淀粉颗粒很容易溶解在水中;淀粉表层的直链淀粉和支链淀粉受到严重的破坏,而淀粉颗粒的瓦解则会利于直、支链淀粉的溢出,破坏的支链淀粉分子溢出溶解在水中导致溶解度的增加^[7,11]。

3 结论

本文以4种不同直链淀粉含量的大米淀粉为原料,对酸解时间对大米淀粉结构特性的影响进行了研究,结果表明直链淀粉含量不同,淀粉的耐酸性差别很大。酸解对直链淀粉含量为0%的优糯3号的形态结构影响最大,其次为10.90%的稻花灿、21.03%的聚两优、28.46%的华优香占;酸解后淀粉的结构性质也发生了明显变化:随着酸解时间的延长大米淀粉颗粒逐渐破碎直至瓦解,偏光十字变形直至消失;淀粉酸解率与直链淀粉含量成反比;XRD数据显示酸解并未改变淀粉的晶型,但相对结晶度随着酸解时间的增加而增大;酸解处理增大了水分子和淀粉的相互作用,从而导致淀粉的溶解度在酸解之后急剧增加。

参考文献

- [1] Colussi R, Pinto VZ, El Halal SLM, et al. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103:405-413
- [2] Chung H J, Liu Q, Lee L, et al. Relationship between the structure, physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starches with different amylose contents [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5):968-975
- [3] Miao M, Jiang B, Zhang T, et al. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch [J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 506-513
- [4] Nara S, Komiya T, Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch [J]. Starch/Stärke, 1983, 35(12): 407-410
- [5] Blennow A, Hansen M, Schulz A. The molecular deposition of transgenically modified starch in the starch granule as imaged by functional microscopy [J]. Journal of Structural Biology, 2003, 143:229-241
- [6] Kong X, Kasapis S, Bao J, et al. Influence of acid hydrolysis on thermal and rheological properties of amaranth starches varying in amylose content [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92(8):1800-1807
- [7] Ambigaipalan P, Hoover R, Donner E, et al. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties [J]. Food Research International, 2011, 44(9):2962-2974
- [8] Zuo Y F, Gu J Y, Tan H Y, et al. The characterization of granule structural changes in acid-thinning starches by new methods and its effect on other properties [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014, 28(5):479-489
- [9] Kim H Y, Han J A, Kweon D K, et al. Effect of ultrasonic treatments on nanoparticle preparation of acid-hydrolyzed waxy maize starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(2):582-588
- [10] 孙秀萍,于九皋,刘延奇.酸解淀粉物理化学性质的研究[J].化学通报,2004,8: 611-615
SUN Xiu-ping, YU Jiu-gao, Liu Yanqi. The study of physicochemical property of acidified starch [J]. Chemistry, 2004(08): 611-615
- [11] Wang S J, Copeland L. New insights into loss of swelling power and pasting profiles of acid hydrolyzed starch granules [J]. Starch/Stärke, 2012, 64: 538-544