

琥珀酸酯化低交联马铃薯淀粉的性质研究

曾珍, 邬应龙, 陆杨

(四川农业大学信息与工程技术学院, 四川 雅安 625014)

摘要: 本文对自制的琥珀酸酯化马铃薯淀粉、琥珀酸酯化低交联马铃薯淀粉和马铃薯原淀粉的 RVA 图谱、透明度、凝沉稳定性、冻融稳定性和显微形态进行对比研究。结果表明: 同单纯酯化相比较, 交联后再酯化有利于稳定其糊化温度和粘度, 可提高马铃薯淀粉的透明度、凝沉稳定性和冻融稳定性, 酯化反应对淀粉颗粒的损伤主要产生在淀粉表面。

关键词: 低交联琥珀酸淀粉酯; 马铃薯淀粉; 性质; RVA

中图分类号: TS235.2; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)11-0011-04

Study on the Properties of Low Cross-linked Succinylated Potato Starch

ZENG Zhen, WU Ying-long, LU Yang

(College of Information and Engineering Technology, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: The succinylated and low cross-linked succinylated potato starch was prepared in water medium and a comparison of its properties with the untreated potato starch, including submicroscopic morphology, RVA profile, transparency, stability of retrogradation, was also made. The results indicated that the transparency, stabilization of retrogradation stability of the potato starch were obviously improved by succinylating and low cross-linked succinylating. Furthermore, the transparency, stabilization of retrogradation and emulsification stability of low cross-linked succinylated starch were higher than those of the succinylated starch.

Key words: low cross-linked; succinylated starch; potato starch; properties; RVA

琥珀酸酯化淀粉是淀粉或其衍生物与琥珀酸酐酯化反应得到的产物。美国 FDA 允许淀粉用琥珀酸对淀粉进行酯化, 其最大添加量为 4%^[1]。淀粉经琥珀酸酯化后可降低糊化温度, 增加糊的粘度, 提高糊的透明度、冻融稳定性和持水性, 其成膜性好, 具有提高膜的延伸性和柔软性等优点^[2]; 但是在耐酸、耐盐及抗剪切等能力差, 糊的稳定性也较差^[3]。淀粉经交联后可提高糊的稳定性、抗剪切能力和抗酸能力^[4]。

本文采用三偏磷酸钠为交联剂、琥珀酸酐为酯化剂制备琥珀酸酯化低交联马铃薯淀粉和琥珀酸酯化淀粉, 并与其原淀粉在 RVA 图谱、透明度、凝沉稳定性、冻融稳定性和显微形态等方面做比较研究。研究琥珀酸酯化低交联马铃薯淀粉能否改善琥珀酸酯化马铃薯淀粉的不足, 为马铃薯变性淀粉新品种的研发、应用提供理论基础和参考。

收稿日期: 2007-05-11

基金项目: 四川省科学技术厅资助项目, 马铃薯精深加工关键技术与产品开发 (基金号: 04NG003-009)

作者简介: 曾珍(1981-), 四川成都人, 硕士研究生, 研究方向为功能性食品

通讯作者: 邬应龙, 男, 博士, 副教授, 主要从事功能性食品添加剂研究

1 材料与方法

1.1 实验材料

马铃薯淀粉: 成都裕隆兴贸易发展有限责任公司提供; 三偏磷酸钠、琥珀酸酐、 Na_2CO_3 、 HCl 、无水乙醇等试剂均为分析纯。

1.2 实验设备

JJ-1 型增力电动搅拌器 (江苏省金坛市医疗仪器厂); 90-2 型定时恒温磁力搅拌器 (上海沪西分析仪器厂); DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海恒科学仪器有限公司); HHS-2S 型电子恒温不锈钢水浴锅 (上海光地仪器设备有限公司); LD5-10 型低速离心机 (北京医用离心机厂); JY7134 型真空泵 (奉化立新机电厂); 电子天平 (沈阳龙腾电子称量仪器有限公司); RVA super3 (Thermo 公司); 7200 型分光光度计; H550L 型光学显微镜 (Nikon 公司); HR-215S 型 Haier 电冰箱 (Haier 公司)。

1.3 交联淀粉制备

将马铃薯原淀粉用蒸馏水配成浓度为 40% 的淀粉乳, 加入 0.2% (m/v) 的三偏磷酸钠, 立即放入 40 °C 的摇床中, 在 pH 8.5 下以 200 r/min 的速率反应 1 h 后用 5% 的 Na_2CO_3 中和至 pH=6.5, 离心, 烘干得产品。

用沉降积法^[5]测得产品的交联度为 1.2。

1.4 酯化淀粉和酯化交联淀粉的制备^[6,7]

将马铃薯原淀粉和交联马铃薯淀粉分别用蒸馏水配制成浓度为 40% 的淀粉乳,再用 3% 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值为 8.5,在 35 °C 下分多次缓慢加入一定量的琥珀酸酐(低、中、高处理的添加量分别为 1%、2%、4%),并用 3% 的 Na_2CO_3 溶液维持反应的 pH 值,反应一定时间后用 3% 的 HCl 将 pH 值调至 6.5,离心,烘干得产品。采用酸洗法测定淀粉的取代度^[8],产品参数见表 1。

表 1 酯化淀粉和酯化交联淀粉的取代度

淀粉种类	琥珀酸酐添加量/%		
	1	2	4
酯化淀粉	0.0188	0.0307	0.0397
酯化交联淀粉	0.0189	0.0312	0.0393

1.5 实验方法

1.5.1 RVA 图谱的绘制^[9,10]

准确称取样品 2.50 g,加入 25.00 mL 蒸馏水,用 RVA 快速测定其粘滞特性,并用 Thermocline for Windows 配套软件分析样品。

1.5.2 透明度测定^[11]

将样品以 1% 浓度置于沸水浴中糊化 20 min,冷却至室温,以蒸馏水为空白,在 650 nm 波长下测定透光率,重复 3 次取平均值,并计算标准偏差。

1.5.3 凝沉稳定性测定^[12,13]

将样品以 1% 的浓度置于沸水浴中加热糊化 20 min,冷却至室温后取 15 mL 移入具塞刻度试管中,室温下静置一周,观察其分层情况并记录沉降物体积,重复 3 次取平均值,并计算标准偏差。

1.5.4 冻融稳定性测定^[14]

准确称取一定量的淀粉,制备成 3% 的淀粉乳,在沸水浴中加热糊化 30 min,置于 20 mL 具塞塑料离心管中,冷却至室温后,置于 -18 °C 的冰箱中冷冻 18 h 后取出,于室温解冻 6 h。反复冻融,观察糊的状态,直至有水析出为止。

1.5.5 显微形态观察

淀粉颗粒先用碘液(I_2 5 mg/mL 和 KI 5 mg/mL)染色,然后再分散在显微镜载玻片上,并于室温在光学显微镜下放大 40 倍观察、拍摄。

2 结果与讨论

2.1 RVA 曲线的分析

RVA 可记录马铃薯及其变性淀粉在加热、保温、冷却过程中糊的粘度变化,如图 1~2 所示。

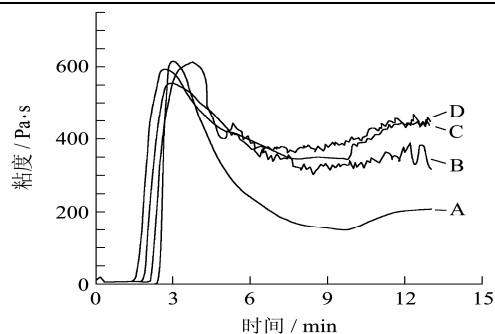


图 1 不同取代度的琥珀酸酯化淀粉的 RVA 曲线

注: A: 马铃薯原淀粉; B: DS≈0.019 的酯化淀粉; C: DS≈0.031 的酯化淀粉; D: DS≈0.039 的酯化淀粉。

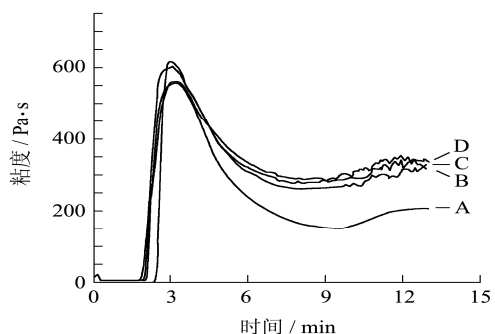


图 2 不同取代度对琥珀酸酯化交联淀粉的 RVA 曲线

注: A: 马铃薯原淀粉; B: DS≈0.019 的酯化交联淀粉; C: DS≈0.031 的酯化交联淀粉; D: DS≈0.039 的酯化交联淀粉。

从图 1 可看出,琥珀酸酯化后淀粉的糊化温度较原淀粉要低,粘度有明显的提高,并随取代度的增大而增大,当 DS≈0.031 时其最终粘度趋于稳定,变化不大;从图 2 可知,酯化交联淀粉与酯化淀粉的 RVA 曲线基本相似,淀粉酯化前先交联有利于稳定其糊化温度和粘度,3 种酯化交联淀粉的糊化温度和粘度基本相同,显著高于原淀粉。

2.3 透明度的比较

当光线穿过淀粉糊时便会产生光线的穿透折射和反射现象,穿透淀粉糊的光线越多,糊的透明度越好^[15]。马铃薯及其变性淀粉的透明度如图 3 所示。

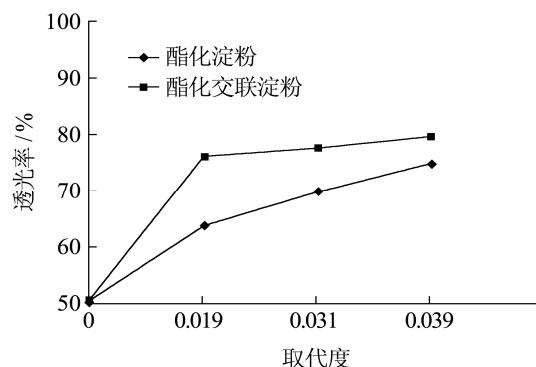


图 3 马铃薯及其变性淀粉的透明度

从图 3 可看出,交联酯化淀粉明显比酯化淀粉透

明,在 $DS \approx 0.039$ 时,透光率为 80%左右,这是因为酯化淀粉经交联后增强了淀粉颗粒的吸水膨胀能力,使淀粉颗粒容易膨胀糊化,并且由于亲水基团的存在,阻碍了淀粉分子间的缔合作用。

2.3 凝沉稳定性的比较

凝沉是一种与糊化相反的现象,糊化的淀粉放置一段时间以后,不同的淀粉链又自动有序排列,并由氢键结合成束状结构,使其溶解度降低。马铃薯及其变性淀粉的凝沉性如表 2 所示。

表 2 马铃薯及其变性淀粉凝沉性

样品取代度	凝沉体积 /mL						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
原淀粉	—	—	—	—	—	0.3	0.5
酯化淀粉	DS $\approx$ 0.019	—	—	—	—	0.2	0.4
	DS $\approx$ 0.031	—	—	—	—	—	0.1
	DS $\approx$ 0.039	—	—	—	—	—	—
酯化	DS $\approx$ 0.019	—	—	—	—	—	—
交联	DS $\approx$ 0.031	—	—	—	—	—	—
淀粉	DS $\approx$ 0.039	—	—	—	—	—	—

从表 2 可看出,马铃薯淀粉经过琥珀酸酐酯化以后,凝沉体积明显减小,而且随着酯化取代度的增加减小趋势更为明显。酯化前先交联其抗凝沉性更明显,3 种酯化交联淀粉在 7 d 内不发凝沉作用。

2.4 冻融稳定性的比较

马铃薯及其变性淀粉的凝沉性如表 3 所示。

表 3 不同取代度样品的冻融稳定性

样品取代度	冻融次数	结果分析
原淀粉	1	有较大量的水析出
酯化淀粉	DS $\approx$ 0.019	2 有少量的水析出
	DS $\approx$ 0.031	5 有少量的水析出
	DS $\approx$ 0.039	10 有少量的水析出
酯化交联淀粉	DS $\approx$ 0.019	13 有少量的水析出
	DS $\approx$ 0.031	16 有少量的水析出
	DS $\approx$ 0.039	20 有少量的水析出

比较马铃薯原淀粉与琥珀酸酯化淀粉、琥珀酸酯化低交联淀粉的冻融稳定性,发现酯化后马铃薯淀粉的冻融稳定性显著提高;将马铃薯淀粉酯化前先交联,其冻融稳定性又比酯化淀粉有所提高;其冻融稳定性随着酯化度的升高不断提高。

2.5 光镜观察

马铃薯及其变性淀粉(所有变性淀粉均选用本文实验条件下的最大处理进行颗粒形态分析)光学显微镜下的颗粒形态如图 4~6 所示。

形貌上来看,马铃薯及其变性淀粉均多为椭圆或

卵圆形,基本为单粒。其原淀粉表面光滑完整,无腐蚀和裂痕;酯化淀粉仍然保持了马铃薯淀粉的颗粒形态,只是在部分颗粒表面上出现了轻微的腐蚀;酯化低交联淀粉在形貌上与酯化淀粉相近,也仅仅是部分颗粒表面有少许腐蚀。

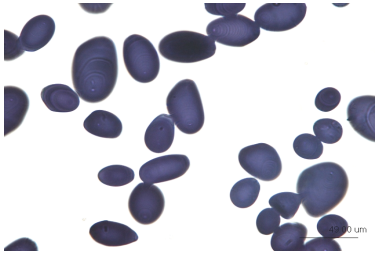


图 4 马铃薯淀粉在光学显微镜下的颗粒形态(×40)

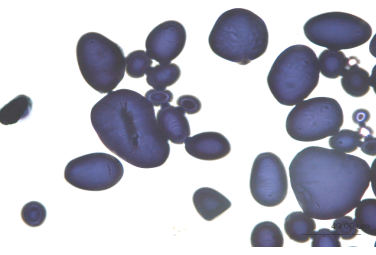


图 5 酯化马铃薯淀粉在光学显微镜下的颗粒形态(×40)

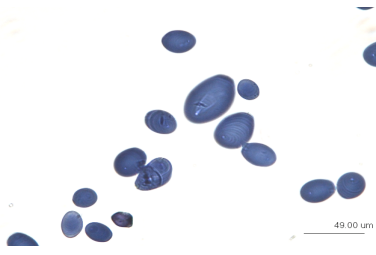


图 6 酯化低交联马铃薯淀粉在光学显微镜下的颗粒形态(×40)

3 结论

酯化低交联淀粉同酯化淀粉同样具有较高粘度,有利于稳定其糊化温度和粘度,提高原淀粉的透明度、凝沉稳定性和冻融稳定性,其对淀粉颗粒的损伤主要发生在淀粉表面。

参考文献

[1] Wurzburg O B .Modified starch:Properties and uses[M]: CRC.Press, 1986. 131-147

[2] Philips D L ,Liu H ,Pan D et al. General application of raman spectroscopy for the determination of level of acetylation in modified starches. Cereal chemistr,1999,76(3):439-443

[3] 夏凤清,郭应龙,卞希良.丁二酸糯玉米淀粉酯制备以及性质的研究[J].粮食与饲料工业,2006,04:19-21

[4] 杨宝,刘亚伟,袁超,等.交联酯化淀粉研究.郑州工程学院学报,2003,24:10-13

- [5] 刘亚伟.淀粉生产及其深加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2001,316-317
- [6] 钱亚良,曹海建.丁二酸酯淀粉浆料的制备及浆液性能研究[J].棉纺织技术,2005,(11):18-20
- [7] David BA. Chemical Modification of Jack Bean Starch by Succinylation[J]. Starch/Stärke, 2002, 54(11): 540-546
- [8] 张燕萍.味精厂下脚料米渣的开发利用[M].杭州食品科技,1994,(3):22-26
- [9] 袁继超,丁志勇,蔡光泽.攀西地区稻米淀粉RVA谱的影响因子及其垂直变化特点[J].作物学报,2005,12:1611-1619
- [10] Elevina E .Prezl,William M. Breene, Yousria A. Bahnassey. Gelatinization Profiles of Pemvian Carrot,Cocoyam and Potato Starches as Measured with the Brabender Viscoam-
- ylograph , Rapid Visco-Analyzer, and Differential Scanning Calorimeter [J] .Starch,1998,50(1):14-16
- [11] Craig S A,Maningat C C,Seib P A. Starch paste clarity [J]. Cereal Chemistry, 1989, 66(3):173-182
- [12] 潘丽军,姜绍通,何传波.甘薯淀粉磷酸单酯理化特性的研究[J].食品科学,2002,23(11):25-28
- [13] 何传波,潘丽军,李琳,等.甘薯淀粉磷酸单酯的制备及凝沉性质的研究[J].食品科学,2004,25(9):108-112
- [14] Kite F,Mayward E C,Sxhoch T J. Functional properties of food starches[J].starch, 1963, 15:131-138
- [15] 何传波,潘丽军,李琳,等.甘薯淀粉磷酸单酯的制备及凝沉性质的研究[J].食品科学,2004,25(9):108-112

欧盟进口我国水产品的检测要求

2007年6月28日,美国FDA发布的“进口IA16131号警报”中指出:从2006年10月1日至2007年5月31日,美国共检测从中国进口的鲶鱼、鲟鱼、虾、鳊鱼、鳙鱼中的89个货样,其中22个货样检出药残,药残范围是孔雀石绿(Malachite Green)、氟喹诺酮(Fluoroquinolone)、龙胆紫(Methyl Violet)、恩诺沙星(Enrofloxacin)、硝基呋喃(Nitrofurans)、氯霉素(Chloramphenicol)。

目前,欧盟食品安全协会声明:进口虾货中一旦被查出含有氯霉素,将立即遭到拒货,甚至销毁。而中国虾类出口量,占水产总出口额的15%左右,欧盟如此严格的进口政策,无疑是对中国水产出口的沉重打击。

2002年1月,欧盟在食品安全法规97/78/EC的基础上,先后通过两项决议:2001/699/EC和2001/705/EC,针对从中国、越南和印度尼西亚国家进口的虾采取自动扣留并进行批检的保护性措施。决议中明确规定:由于食物中含有的氯霉素将对人体健康造成潜在危害,对产自或者经由中国、越南和印度尼西亚的捕捞虾必须进行抽样检测,确保对人体无害,海关方可放行通过。

而早在1990年,欧盟就已经做出相关法令(EEC)2377/90,对由动物制造的食品中农药残留做出了要求,其中有10种没有最高值限制的药品,这10种药品包括:马兜铃种(Aristolochia spp.)、氯霉素(Chloramphenicol)、氯仿(Chloroform)、氯丙嗪(Chlorpromazine)、秋水仙素(Colchicine)、氨苯砒(Dapsone)、二甲硝咪唑(Dimetridazole)、甲硝哒唑(Metronidazole)、硝基呋喃 Nitrofurans (包括呋喃唑酮 Furazolidone)、罗硝唑(Ronidazole)。这意味着以上10种活性药品是不能在任何动物制食品,以及这些动物的饲料和生长环境中使用的。

由此,中国水产品输出美、日、欧盟等国,必须提供第三方药检报告,证明产品的安全性,否则进口国将自动扣留。中国水产品出口企业如果仍然试图冒险将没有进行出口测试的水产品打入欧美日市场,将面临高昂的产品检测与滞留费用及利息负担;而水产品的保鲜保质期较短,因此由于测试被扣留在海关或港口内的产品,对出口商造成的损失可能会更大。

摘自: <http://www.cifst.org.cn>