

马铃薯羧甲基淀粉的研究与开发^①

邓 勇^② 芮 琴

(中国农业大学食品学院)

摘 要 回顾了马铃薯加工业的发展概况,阐述并分析了国内外马铃薯淀粉,特别是马铃薯变性淀粉的研究现状。根据马铃薯淀粉的特性和羧甲基淀粉的研究状况,提出了关于研究和开发马铃薯羧甲基淀粉的建议,其中重点是从马铃薯羧甲基淀粉的制备、性质和应用等方面进行系统的研究。

关键词 马铃薯;羧甲基淀粉;变性淀粉;开发

中图分类号 TS 235.2

Study and Development of Potato Carboxymethyl Starch

Deng Yong Guo Qin

(College of Food Science and Engineering, CAU)

Abstract The brief history of potato processing industry is reviewed. The current situation of studies on potato starch internal and abroad is analyzed. According to characteristics of potato starch and the research on carboxymethyl starch, a proposal concerning studies and development of potato carboxymethyl starch is put forward, focusing on the systematic study of its preparation, characteristics and application.

Key words potato; carboxymethyl starch; modified starch; development

马铃薯是一种具有较大优势的粮菜作物,在全世界粮食作物中总产量位居第四,不但营养价值高,还有广阔的用途和较高的工业使用价值;因此,马铃薯的加工利用研究在全世界都受到了极大的重视。

1 马铃薯加工业的发展概况

在国外,马铃薯的传统加工制品是马铃薯干、马铃薯粉及粉丝。第二次世界大战后,由于马铃薯干燥加工技术的快速发展,出现了方便的快餐食品。现在马铃薯加工食品种类多达 70 余种。19 世纪中叶人们开始以马铃薯为原料,通过发酵生产乙醇和淀粉^[1];其后,马铃薯淀粉深加工产品层出不穷,用马铃薯淀粉生产出生物可降解薄膜、赖氨酸^[2]等,以及从马铃薯淀粉生产废液中回收蛋白质。美国用于加工马铃薯食品的鲜薯占其总产量的 70% 以上;法国马铃薯的加工比重也达到 59.0%,仅 Roquette 公司每年生产淀粉及淀粉衍生物就耗用马铃薯 100 多万 t;德国和荷兰也很重视马铃薯加工工业,食用淀粉是它们的主要加工产品。

我国是马铃薯生产大国,常年种植面积约 343 万 hm^2 ,1995 年总产量达 914.6 万 t ^[3]。虽然

收稿日期:1998-01-02

①农业部“九五”重点项目

②邓 勇,北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区)113 信箱,100083

我国马铃薯加工历史悠久,但发展缓慢,95%以上的马铃薯用于鲜食,加工用的马铃薯所占比重极小,而且多用于加工粗淀粉,用于加工淀粉的马铃薯仅占鲜薯总量的0.3%。如青海省60%的马铃薯是农民自用,加工部分不到10%,出售部分仅占5%,尚有25%~30%(约16万t)的鲜薯有待加工利用^[4]。近年来随着我国经济的高速发展,市场对马铃薯淀粉及变性淀粉的需求剧增,市场容量在15万t以上;但我国目前能生产符合国家标准马铃薯淀粉厂的生产能力约3万t,市场缺口很大,仅1995年我国就进口马铃薯淀粉1.32万t^[5],比1993年增加9987t^[6]。同时,我国马铃薯产业组织机构臃肿,加工生产点分散,加工规模小,生产工艺和设备落后,产品质量差^[7],造成马铃薯加工经济效益不高,消化能力有限。因此,重视马铃薯的综合利用,提高鲜薯加工转化能力,扭转我国马铃薯加工业的落后局面已势在必行。

2 马铃薯淀粉的深加工

2.1 马铃薯淀粉的特性

马铃薯淀粉属于块茎淀粉,是在含有较多水分的植物组织中生成的,淀粉团粒较大,晶体结构不太紧密。特别重要的是,马铃薯淀粉中每200~400个葡萄糖单位出现的1个磷酸盐基团,赋予淀粉特殊的功能和性质;所以马铃薯淀粉的糊化和可溶性都优于谷物淀粉。蒸煮时润胀的大颗粒产生很高的粘度,冷却后回生形成胶粘而柔软的凝胶,淀粉糊透明度好,已广泛应用于食品、纺织、造纸、医药、日用化工和其他行业,且用量大,是重要的工业原料。如在食品行业中,马铃薯淀粉可作稳定剂和增稠剂,以提供许多食品的特性粘度、结构和口感。但是,由于马铃薯淀粉在冷水中不溶解,淀粉糊粘度不稳定,易发生凝沉,使其用途又受到很大的限制,并且影响食品的品质,在需长期储存特别是在冷冻和低温储存的食品中它容易产生淀粉糊凝沉而失水;所以在食品加工中,原淀粉的性质使它无法达到某些使用要求,必须对它进行变性处理,即部分改变结构,从而使淀粉的糊化特征,糊的凝沉性、冻融稳定性和抗机械性等性质符合使用要求。

2.2 马铃薯淀粉的改性

变性淀粉的研究虽有100多年的历史,但自本世纪70年代起,变性淀粉的生产和利用才得到迅速发展。现已能生产几千种淀粉衍生物,欧美国家居领先地位。法国、荷兰、德国、丹麦等都是变性淀粉产品及其加工技术和设备的出口国。在工业技术发达的国家,工业上使用的淀粉大部分为变性淀粉,它的使用效果好,能提高产品的品质和生产效益^[8]。1983年欧共体生产原淀粉140万t,其中变性淀粉65万t,约占一半。

我国变性淀粉的研究和生产起步较晚,但是发展速度很快。1981年成立第一个淀粉技术研究所,其后又成立了中国淀粉工业协会变性淀粉专业委员会和变性淀粉测量中心。有30多个科研单位和大专院校开展变性淀粉的研究和开发。我国从1989到1995的6年间变性淀粉产量增加了4倍,其平均年递增率为30%。目前我国的淀粉工业已达到年产变性淀粉10万t以上的规模,它已广泛被造纸、纺织、食品、饲料、医药、农业、建材、包装等行业所利用,其中纺织用变性淀粉4.5万t,造纸用约3万t,食品用约0.3万t,饲料用预糊化淀粉1.5万t,其他行业用变性淀粉在1万t以上。根据我国变性淀粉的发展和利用情况,中国淀粉协会制定了变性淀粉的发展规划,预计到2000年变性淀粉发展到30万t,2010年发展到60万t^[9]。

马铃薯变性淀粉产品主要有淀粉酯、氧化淀粉、接枝共聚淀粉、淀粉醚、预糊化淀粉等几大

类^[4]。马铃薯最大宗的变性淀粉产品是预糊化淀粉。欧洲年产马铃薯变性淀粉达15万t,而且产量呈上升趋势;美国马铃薯淀粉在造纸行业中的使用量占淀粉总用量的1/3,使用最多的是马铃薯阳离子淀粉。我国每年需要2.5万t马铃薯预糊化淀粉,用来制造鳗鱼饲料。

尽管我国变性淀粉的生产呈发展趋势,但与国外相比,其产量和质量还有很大差距。我国必须加强变性淀粉的基础研究和应用开发,才能满足各行业对马铃薯淀粉的需求。

3 羧甲基淀粉的性质与利用

羧甲基淀粉(sodium carboxymethyl starch,简称CMS)又叫淀粉甘醇酸钠,是一种重要的醚化淀粉,其物理化学性质与羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose,简称CMC)相似,功能也相似,但生产成本低于CMC。近年来无计划的森林砍伐,使生产CMC的纤维素原料供应日趋紧张,而且价格较贵。CMC是一种工业上消耗极大的化工产品,1981年,全世界CMC消耗量在30万t以上^[10]。因此,CMS可以作为CMC的代用品而得到广泛应用。CMS是一种高分子电解质,呈白色粉末状,无臭无味,常温下溶于水,不溶于甲醇、乙醇等有机溶剂;其水溶液为粘状透明液体,外观比CMC均匀细腻、流动性好,且有较高的粘度,较大的粘合力,较好的乳化性、稳定性和渗透性,不易腐败霉变,吸水性强,吸水后可膨胀至原体积的200~300倍。因此,CMS比CMC有更多独特的性质和用途。

羧甲基淀粉具有许多优良的性能,已用于诸多行业。

CMS在医药工业上可用作药片崩解剂和赋形剂,还可以参与起到凝血止血作用,也可配制成治疗儿童呼吸道反复感染和过敏性哮喘的制剂。我国已生产出羧甲基淀粉氯化钠(404)代血浆。

在日化工业中,CMS可作为洗涤剂的组成部分,提高洗涤效果;如果将CMS进一步加工,如交联后可作为吸水材料,用于卫生巾、垫褥、餐巾纸和婴儿尿布中。

在纺织行业中,CMS染色效率和染色后水洗的退浆性特别好,CMS与聚乙烯醇作为混合浆料,浆纱效果好。

在石油钻井工业中钻泥时用CMS作降失水剂,以保护油层不受泥浆污染。

此外,CMS还可用于重金属污水处理并用作重金属提纯的螯合剂、疏水性悬浮液的有效絮凝剂、阳离子交换剂以及其他高分子材料,如与聚丙烯腈接枝后作吸水剂,与聚氯乙烯接枝后作皮革材料,以提高其透气性等^[10]。

CMS在食品行业中有着广阔的应用前景。经检测,CMS对人体无害,人体每天摄入60g取代度为0.40~0.50的CMS,只能引起轻度腹泻,而且它具有抑制肿瘤增长和增加免疫应答的能力。日本早已批准将CMS作为食品添加剂;1989年我国食品添加剂委员会也批准把CMS作为食品添加剂使用。将CMS用作增稠剂、稳定剂、悬浮剂、保水剂和粘合剂,可广泛用于食品加工各个领域:在肉制品中加入CMS可防止油水分层,起混浊剂的作用;用于面包生产中可防止面包老化,改良品质;作为增稠剂用于面条生产,可使外观鲜艳,表面光滑,不粘连;用于果汁饮料中能防止发生沉淀,提高稳定性;在冰淇淋生产中代替明胶使冰粒形成快而小,组织细腻,风味好,而且省去化胶工序,降低老化速度。CMS的水溶液具有良好的胶体性能(如水溶、粘合和分散等),可大量用于食品罐头密封胶的制备工艺中,还可部分取代阿拉伯胶作微胶囊壁材^[11]。随着我国方便食品、特殊营养食品及冷冻食品工业的发展,CMS的优良性能将

会得到更充分的发挥。

我国食用变性淀粉的开发还处于初级阶段,只占变性淀粉的3%,而国外食品工业用的变性淀粉占总量的15%。中国淀粉协会预计,到2000年,我国市场对食用变性淀粉的需求可达16万t,因此,CMS作为食用变性淀粉具有很大的发展潜力。

4 羧甲基淀粉的研究与生产回顾

CMS最初的报道见于1924年^[12],到1940年已工业化生产,现已发展成为一种重要的变性淀粉。人们对CMS的制备及利用,对CMS的结构和形态及水溶液的流变学特性进行了广泛的研究,对CMS合成条件的改进也作了一些研究,如简化精制过程、回收反应副产物等,取得了一定的成效。CMS一般是配水使用的,因而研究其水溶液的性质及其形态极为重要。有文献对粘度与温度、浓度和取代度的一般关系进行了讨论^[13],研究表明粘度与介质的pH值和离子强度有密切关系。过去淀粉羧甲基化的研究所采用的原料主要是玉米淀粉,还有木薯、甘薯、大米、小麦淀粉。国外对马铃薯羧甲基淀粉作过一些研究^[14],我国台湾也对马铃薯羧甲基淀粉的取代度与粘度的关系作过讨论。华南理工大学曾以马铃薯淀粉为原料,对羧甲基化对淀粉糊化温度的影响作了研究,并与玉米CMS作了比较,指出马铃薯CMS取代度为0.12已能常温糊化,而玉米CMS取代度为0.10时的糊化温度约为32.5℃^[15]。对马铃薯CMS比较系统的研究在国内还未见报道。

我国在本世纪50年代后期已有了CMS的工业生产,当时它作为一种粘合剂用于牙膏生产和纺织上浆。1958年,在上海的中国化学工业社,最早生产商品性CMS;60年代,上海黄河制药厂药辅厂等单位间断批量生产过CMS,作为崩解剂用于片剂生产^[16];70年代,CMS的生产和研究中断;80年代以来,CMS的生产和利用重新得到重视,现已有20余种规格的CMS产品应市,但都采用玉米淀粉为原料进行生产。

CMS虽然因其独特的性能而在许多工业部门得到广泛应用,但在食品工业方面的推广应用还很不够,没有进入大规模工业化生产。除了CMS作为食品添加剂使用量小,厂家不愿生产等原因外,首先是生产食用CMS原料有一定的局限性^[17],科研和生产单位开发CMS多用玉米淀粉,但玉米淀粉与食品使用要求相差太远(如玉米淀粉糊透明度不高、粘度不大、凝沉后脱水收缩严重等),以及要求有强烈的变性条件,使生产技术难度加大,同时也使加工成本大大增加,效益低。美国生产食用变性淀粉大多采用蜡质玉米淀粉,但我国还缺乏这种品质优良的原料。其次,我国对专用性CMS研究不够,CMS同其他变性淀粉一样专用性很强,采用不同的生产工艺和不同的设备生产出来的产品其性能和用途都不一样。此外,CMS的价格偏高也是一个制约因素。食用CMS的生产一般采用溶剂法,在其精制过程中要耗用大量的有机溶剂,并给溶剂的回收和排水带来困难,造成生产成本相对偏高。

5 马铃薯羧甲基淀粉的研究与开发建议

根据我国目前的情况,研究和开发马铃薯CMS大有可为。研究开发马铃薯CMS可以改善马铃薯淀粉的性能,拓宽它的利用范围,为马铃薯的综合开发利用找到一条新的途径,同时也可以在一定程度上解决生产食用CMS的原料问题;因此,笔者建议马铃薯CMS的研究与开发可从以下几个方面来进行。

1)研究反应条件对马铃薯 CMS 取代度的影响规律,为制定科学合理的生产工艺提供理论依据;开发功能各异的 CMS 系列化产品,促进 CMS 的推广利用。

2)研究马铃薯 CMS 的性质与功能的关系,掌握产品的理化性能和适用性,以满足各行业对 CMS 的使用要求。

3)研究使用条件对马铃薯 CMS 性质的影响。由于食品体系中其他组分会影响到 CMS 的效用,因此模拟食品中的主要化学组分,了解各组分对 CMS 性质的影响,对于正确使用 CMS 有指导作用,可以在食品加工中充分发挥其独特的优良性能。

参 考 文 献

- 1 吴德明. 国内外马铃薯的开发概况(2). 陕西粮油科技, 1996(2): 23~25
- 2 贾晓航, 门云云, 李 涛, 等. 用高新技术推动马铃薯加工业的发展. 马铃薯杂志, 1996(4): 245~247
- 3 中国农业年鉴(1996). 北京: 中国农业出版社, 1996. 164~291
- 4 唐联坤. 马铃薯的开发价值与加工工艺. 粮食与饲料工业, 1995(2): 38~42
- 5 中国轻工业年鉴(1996). 北京: 中国轻工业年鉴社, 1996. 200~214
- 6 中国轻工业年鉴(1994). 北京: 中国轻工业年鉴社, 1994. 200~214
- 7 胡 东, 宋伯符. 第二届世界马铃薯大会情况报告. 马铃薯杂志, 1994(4): 226~227
- 8 王贞富. 变性淀粉的开发与前景. 食品与机械, 1989(4): 6~8
- 9 吴加根, 顾正彪, 姜元荣. 我国的变性淀粉的生产发展. 木薯精细化工, 1997(1): 1~5
- 10 张镜君, 吴达华. 羧甲基淀粉的制备性质及应用. 精细化工, 1992(2): 27~41
- 11 张燕萍. 变性淀粉作微胶囊壁材研究初探. 淀粉与淀粉糖, 1997(4): 22~26
- 12 Wurzburg O B. Modified Starches; Properties and Uses. Boca Raton, CRC Press, 1986. 187~211
- 13 刘长虹, 刘钟栋, 汪礼杨. 食品级羧甲基淀粉钠性能研究. 食品研究与开发, 1996(1): 8~10
- 14 Hattori M. Functional changes of carboxymethyl potato starch by conjugation with whey proteins. J Agri Food Chem, 1995, 43: 2007~2011
- 15 陈 玲, 杨连生, 余淑君, 等. 羧甲基化对淀粉颗粒糊化的影响. 华南理工大学学报(自然科学版), 1995, 23(10): 39~42
- 16 严 伟. pH 对羧甲基淀粉(CMS)胶体性能的影响. 淀粉与淀粉糖, 1981(2): 24~29
- 17 吴加根. 食用性淀粉的发展. 淀粉与淀粉糖, 1996(1): 4~7