

微细化木薯淀粉糊特性研究

任广跃^{1,2} 毛志怀¹ 李栋¹ 周宇光¹

(1. 中国农业大学工学院,北京 100083; 2. 河北北方学院,河北 张家口 075029)

摘要 采用真空球磨设备,以食用木薯淀粉为原料制备不同粒度梯度的微细化淀粉,对因淀粉颗粒粒度效应引起的微细化淀粉糊化特性、聚集态结构、冻融性、溶解度等的改变进行表征。木薯淀粉经微细化处理后,其黏度变化趋势与原淀粉基本相同,糊化温度、峰值黏度及保温过程中黏度下降幅度等均随淀粉颗粒粒度的降低而呈下降趋势。微细化后木薯淀粉黏度的热稳定性显著提高,凝胶冷稳定性及溶解度有所提高,冻融稳定性与原木薯淀粉接近。

关键词 木薯淀粉;微细化;球磨处理;糊特性;改性

中图分类号 TS 23

文章编号 1007-4333(2006)02-0088-05

文献标识码 A

Study on paste properties of micronized cassava starch

Ren Guangyue^{1,2}, Mao Zhihui¹, Li Dong¹, Zhou Yuguang¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Hebei North University, Zhangjiakou, Hebei 075029, China)

Abstract The study was carried out in order to determine and establish the functional characters of micronized starch prepared from food-grade cassava starch using a vacuum ball-grinding machine. Particular tokens have been made on the changes of gelatinization property of micronized starch, structure of aggregation state, property of freeze-thawing, solubility, etc., caused by the granularity effect of starch granules. The viscosity variation trend of micronized cassava starch is almost the same as native starch. But the gelatinized temperature, peak viscosity, and the decreasing amplitude of viscosity during heat preservation process are all decreased along with granularity reduction of starch granules. The stability of hot cassava starch paste is remarkably improved after micronization. Its freeze-thawing stability is very close to the native cassava starch. Simultaneously, the cold stability of gels and solubility are also improved after micronization of cassava starch.

Key words cassava starch; micronization; ball-grinding treatment; paste property; modification

真空球磨法制备微细化淀粉属于淀粉的物理改性。在微细化处理中,淀粉颗粒在磨球、磨球与淀粉颗粒以及淀粉颗粒与颗粒之间机械力的作用下,其边缘表面逐渐产生裂痕,随着球磨时间的增加,越来越多的淀粉颗粒产生裂缝或迸裂,进而颗粒周边发生断裂,最后破碎成不规则的小颗粒^[1-2]。宏观表现为淀粉颗粒尺寸的不断减小,其形貌和粒度分布发生变化。同时,淀粉微观结构也将发生变化,并体现出微细化淀粉糊特性的改变。

将淀粉乳浆(淀粉乳)加热,淀粉颗粒便会吸水膨胀,最后生成黏度很大的淀粉糊,这就是淀粉的糊化。研究淀粉糊特性,通常以黏度作为响应值。黏度为2层液体间一定面积、一定速度梯度时的内摩擦力。充分吸水膨胀后的淀粉颗粒(膨润颗粒)互相摩擦而使淀粉糊黏度增至最高值,此时测得的黏度为峰值黏度,它反映淀粉的膨胀力;淀粉颗粒膨胀至极限后破裂而不再相互摩擦,使淀粉糊黏度急剧下降这时测得的黏度为热浆黏度,它反映淀粉糊在高

收稿日期:2005-10-13

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金项目(20020019044)

作者简介:任广跃,博士研究生;毛志怀,教授,通讯作者,主要从事生物质材料加工工程研究,E-mail:maozhh@cau.edu.cn

温下耐剪切的能力,是影响食品加工操作难易的因素之一;冷胶黏度是指由于温度降低后直链淀粉和支链淀粉所包围的水分子运动变弱而使淀粉糊黏度再度上升而测得的黏度,它反映了已糊化淀粉的回生特性(也称为老化,即淀粉溶液或淀粉糊在低温静置条件下,有转变为不溶性物质的趋势,溶液或糊的混浊度和黏度都趋向增加,最后形成硬的凝胶块。在稀淀粉溶液中会有晶体沉淀析出)^[3-5]。当淀粉完全糊化后,其热稳定性一般采用在保温过程中黏度的波动率进行评价。

关于微细化木薯淀粉糊特性的研究目前尚未见报道,笔者利用 QM-1SP04 型真空球磨设备,制得不同粒度梯度的微细化木薯淀粉(MCAST),对因淀粉颗粒粒度效应而引起的微细化淀粉糊化特性、聚集态结构、冻融性、溶解度和膨胀力等方面的改变进行试验研究,以期对微细化木薯淀粉的糊特性进行详尽的表征。

1 试验材料与方法

1.1 材料及仪器

试验用普通食用级木薯淀粉系北京权丰淀粉有限公司生产,含水率 13.2%,细度 100 目(150 μm)筛通过率为 99.2%,在 105 ℃ 常压烘干 90 min,密封,置于真空干燥器内备用。

球磨介质及测试用分散介质均为无水乙醇,分析纯,北京化学试剂公司生产。

QM-1SP04 球磨机(真空罐容积 50 mL,磨球直径分别为 10 和 6 mm),南京大学仪器厂生产;Mastersizer 2000 激光粒度分析仪,英国 Malvern 公司生产;NDJ-8S 数显黏度计,上海精密科学仪器有限公司生产;LGI0-2.4A 高速离心分离机,北京医用离心机厂生产;HH-SY21-Ni 电热恒温水浴锅,北京市长风仪器仪表公司生产。

1.2 不同粒度 MCAST 的制备

利用 QM-1SP04 型真空球磨设备,设定真空度为 0.05 MPa、淀粉质量浓度 0.45 g/mL、球磨转速 500 r/min,并以无水乙醇为溶剂对普通食用级木薯淀粉进行微细化处理,通过控制微细化处理时间,从而获得不同粒度梯度的 MCAST^[6]。

以无水乙醇为分散介质,应用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测定微细化淀粉的粒径及其分布。测试温度 23 ℃。

1.3 测定分析方法

1.3.1 糊特性

1) 糊化过程黏度。

本研究中糊化过程定义为从室温开始的升温、保温、降温 3 个阶段。为了更好地表达这一过程,试验采用 NDJ-8S 型数显黏度计,按照变性淀粉黏度测定标准,结合布拉班德(Brabender)黏度测定法,对 MCAST 糊化过程的黏度指标进行测定,具体操作步骤如下:

样品准备。试验样品采用四分法充分混合。

淀粉溶液准备。配制质量浓度为 0.06 g/mL 的淀粉溶液,用电子天平(精度 0.001)精确称取 6 g 样品置于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 蒸馏水搅拌均匀。将配制好的淀粉溶液置于电热恒温水浴锅中,并在室温下搅拌均匀。

黏度测定。从室温开始,以 1 ℃/(1.5 min) 的速度加热到 95 ℃,保持 1 h,再以 2 ℃/min 的速度冷却,期间按一定的温度间隔测定淀粉黏度。

2) 黏度热稳定性。

依照淀粉糊黏度热稳定性测定方法进行测定^[7]。前期操作同黏度测定。当淀粉溶液温度达到 95 ℃ 后开始计时,并在此温度下保温 1 h,测定保温后的淀粉溶液黏度值,之后按每保温 30 min 测定 1 次,最后根据测定的黏度值确定淀粉糊黏度的热稳定性。淀粉糊黏度波动率为^[7]

$$\text{黏度波动率} = \frac{\max|\quad - \quad|}{\quad} \times 100\% \quad (1)$$

式中: \max 和 \min 分别为样品在 95 ℃ 保温 60、90、120、150 和 180 min 所测得的极大和极小黏度值, mPa·s; η_{95} 为 95 ℃ 保温 60 min 测得的样品黏度值, mPa·s。

1.3.2 冻融稳定性

称取一定量的试验样品加水配制成 0.03 g/mL 淀粉乳,在沸水浴中加热 20 min,冷却至室温,置于冰箱 -18 ℃ 冷冻 24 h 后取出,自然解冻;采用高速离心机离心 20 min(转速 3 000 r/min),弃去上层清液(若无水析出,则反复冻融,直至有水析出),并称取沉淀物质量。淀粉糊冻融稳定性通常以析水率为衡量指标。

$$\text{析水率} = \frac{\text{糊化后淀粉糊质量} - \text{沉淀物质量}}{\text{糊化后淀粉糊质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.3 沉降体积

配制质量浓度为 0.02 g/mL 淀粉乳,加热至糊

化,移入 100 mL 具塞量筒中,室温下静置 24 h 后,读其沉淀部分体积大小,以 mL/(100 mL)表示。

1.3.4 溶解度与膨胀率^[8-10]

样品 1 g 溶于 30 mL 蒸馏水中,加热至 95 保持 1 h 并不断搅拌,冷却后以 4 000 r/min 离心 10 min,移出上清液,称其质量,膨胀率即为沉淀物与淀粉干质量之比。将上清液在 130 条件下干燥,溶解度即为上清液淀粉干燥后质量与淀粉干质量之比。

2 试验结果与分析

2.1 粒度

图 1 示出木薯原淀粉经微细化处理后的粒度分布情况。当微细化处理时间分别为 0、6、18、30、42 和 54 h 时,对应的微细化淀粉粒度(以中位径 d_{50} 表示)分别为:23.969 μm (木薯原淀粉)、10.333 μm (MCAST_{6h})、9.310 μm (MCAST_{18h})、9.050 μm (MCAST_{30h})、8.441 μm (MCAST_{42h}) 以及 7.916 μm (MCAST_{54h})。可见:木薯淀粉随着真空球磨处理时间的增加,其颗粒粒度曲线呈左移(下降)趋势,球磨处理 54 h 后,淀粉颗粒粒度(d_{50})达到试验范围内的最小值 7.916 μm ;微细化处理 6 h 后淀粉颗粒粒度分布最为集中,其粒度为 7.586 ~ 15.136 μm 时,体积分布达到 62.32%。

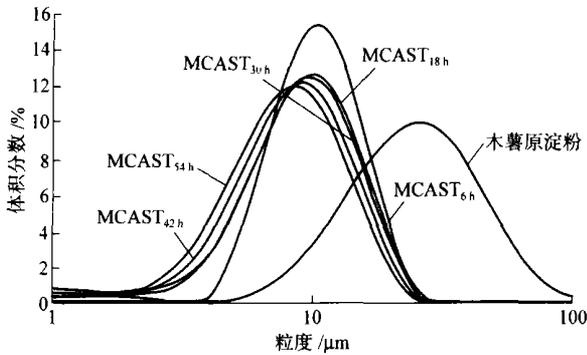


图 1 MCAST 粒度分布图

Fig. 1 Granular size distribution of MCAST

为更好地表达微细化淀粉粒度随球磨时间的变化规律,选择了不同的粒度表达方式 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} (图 2)。可见,在球磨微细化处理前期(0~6 h),不同粒度对应的曲线具有极为明显的下降趋势;微细化处理中后期,虽然淀粉颗粒粒度仍持续下降,但降幅趋于平缓。同时,经微细化处理后淀粉颗粒的比表面积也显著增加,54 h 球磨处理后的 MCAST,其比表面积达到 1.020 m^2/g ,与木薯原淀粉相比增幅

为 0.444 m^2/g ;与粒度的变化相类似,MCAST 比表面积的变化在整个球磨处理过程中也呈现不均匀趋势:0~30 h 球磨时间,比表面积增长趋势极为显著,增幅达 0.42 m^2/g ,而在微细化处理后期,其增长趋势减缓,24 h 内增幅仅为 0.024 m^2/g 。

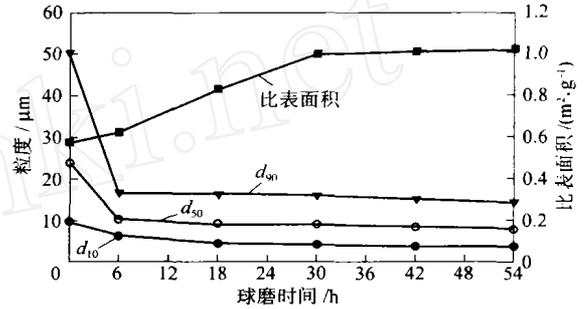


图 2 MCAST 粒度(d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90})及比表面积随球磨时间的变化趋势

Fig. 2 Granularity (d_{10} , d_{50} , d_{90}) and specific surface area of MCAST

2.2 糊化特性

2.2.1 糊化过程黏度

图 3 示出各粒度梯度的 MCAST 在整个糊化过程(升温、保温、降温)中黏度的变化规律。分析表明:木薯原淀粉糊化开始温度较高,而 MCAST 的糊化开始温度相对偏低,这与淀粉分子间缔合程度有关。随着温度升高,淀粉颗粒开始水合和溶胀,淀粉颗粒破裂,结晶结构被破坏,直链淀粉溶解到溶液中,溶液黏度增加,直至淀粉完全糊化。淀粉糊化后形成淀粉糊,随着温度升高,其黏度也不断增大。当达到糊化过程中的峰值黏度后,在升温和 95 下保温过程中,糊黏度持续下降。这是因为淀粉糊属于假塑性流体,其流变学特性具有非牛顿流体一般特性,在特定条件下黏度随剪切速率增大而降低^[11-12]。造成剪切变稀原因主要有:1)分子在流动方向逐步定向使摩擦阻力下降;2)淀粉溶胀后分子

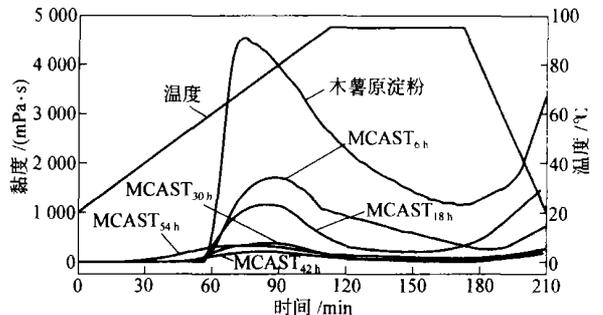


图 3 MCAST 黏度曲线

Fig. 3 The viscosity graph of MCAST

形状在流动方向变形;3)氢键和其他次级键在剪切力下断裂,导致淀粉凝胶体部分解体^[13]。

另外,在整个糊化过程中,不同粒度梯度的微细化淀粉 MCAST 黏度曲线变化的趋势与原淀粉基本相同,如糊化温度、峰值黏度、保温开始黏度、保温结束黏度、降温回升黏度等各关键点的黏度以及保温过程中黏度下降幅度、降温过程中黏度上升幅度,均随淀粉颗粒粒度的降低而降低,说明微细化处理对淀粉颗粒的溶胀有抑制作用^[5]。这是由于在球磨处理中,木薯淀粉的支链结构不断地被破坏、相对分子质量较大的分子不断地减少、淀粉的结晶结构和螺旋结构不断被破坏、缔合氢键发生断裂,致使可溶性直链淀粉数量增加,减小了淀粉分子的相对分子质量,在黏度曲线上则表现为淀粉糊黏度的减小。

此外,由图 3 还可以观察到 3 个粒度较大的 MCAST 在糊化过程中具有显著的糊化峰,而 3 个粒度较小的 MCAST 糊化峰则不明显,整条曲线的黏度值波动不大。粒度越小,其黏度值越低。保温过程中黏度变化幅度越小、稳定性则越高。MCAST_{54h} ($d_{50} = 7.916 \mu\text{m}$) 在淀粉质量浓度 0.06 g/mL 时,无法用 NDJ-8S 型数显黏度计测得其黏度,图 3 所示黏度曲线是淀粉浓度设置为 0.12 g/mL 时所测得的。这进一步说明了该粒度微细化淀粉黏度值极低。同样,也可分析得出,微细化后木薯淀粉的抗剪切力增强、老化速度变慢。

2.2.2 黏度热稳定性

淀粉溶液在保温过程中黏度的波动变化,在一定程度上可以表征微细化淀粉黏度的热稳定性。由于本试验保温时间较短(1 h),为了更好地测定微细化淀粉黏度的热稳定性,将保温时间延长至 3 h。几种微细化淀粉的黏度波动率测定结果见表 1。可见,木薯淀粉经微细化处理后,其黏度热稳定性随淀粉颗粒粒度的降低而明显提高,表现为黏度波动率随粒度的降低而降低。

2.3 冻融稳定性

不同粒度梯度 MCAST 糊的冻融稳定性测定结果见表 2。木薯淀粉经 6 h 及 54 h 微细化处理后,冻融 1 次,其析水率分别为 43.2% 和 42.2%,与原淀粉析水率(42.4%)非常接近,这说明 MCAST 冻融稳定性与原淀粉冻融稳定性相近。解冻后的木薯淀粉糊均析出大量清水,变成海绵状,失去原来的胶体结构。

表 1 MCAST 糊黏度热稳定性测定结果

Table 1 The viscosity hot stability of MCAST paste

样 品	保温时间/ min	黏度/ (mPa·s)	黏度波 动率 / %
木薯原淀粉 ($d_{50} =$ 23.969 μm)	60	1 240	82.8
	90	1 087	
	120	847	
	150	667	
	180	213	
MCAST _{6h} ($d_{50} =$ 10.333 μm)	60	460	65.2
	90	373	
	120	247	
	150	173	
	180	160	
MCAST _{54h} ($d_{50} =$ 7.916 μm)	60	67	25.4
	90	57	
	120	53	
	150	50	
	180	50	

注:黏度波动率按式(1)计算。

表 2 MCAST 糊冻融稳定性测定结果

Table 2 The freeze-thaw stability of MCAST paste

样 品	淀粉糊 质量/g	沉淀物 质量/g	析水 率 / %
木薯原淀粉 ($d_{50} = 23.969 \mu\text{m}$)	35.100	20.201	42.4
MCAST _{6h} ($d_{50} = 10.333 \mu\text{m}$)	36.704	20.830	43.2
MCAST _{54h} ($d_{50} = 7.916 \mu\text{m}$)	34.465	19.930	42.2

注:析水率按式(2)计算。

2.4 沉降体积

由不同粒度梯度 MCAST 糊的沉降体积实验测定结果(表 3)可见,经 24 h 沉降后,木薯原淀粉糊、MCAST 糊的沉降体积随淀粉颗粒粒度的降低而趋于增大。MCAST 凝胶析水程度小于原淀粉凝胶,其冷稳定性好于原淀粉凝胶。

2.5 溶解度与膨胀率

由不同粒度梯度 MCAST 的溶解度与膨胀率测

表3 MCAST糊沉降体积试验测定结果

Table 3 The sedimentation volume of MCAST paste

样品	沉降体积比 / %
木薯原淀粉 ($d_{50} = 23.969 \mu\text{m}$)	92.4
MCAST _{6h} ($d_{50} = 10.333 \mu\text{m}$)	95.2
MCAST _{18h} ($d_{50} = 9.310 \mu\text{m}$)	97.1
MCAST _{30h} ($d_{50} = 9.050 \mu\text{m}$)	98.1
MCAST _{42h} ($d_{50} = 8.441 \mu\text{m}$)	98.5
MCAST _{54h} ($d_{50} = 7.916 \mu\text{m}$)	99.0

注: 沉降体积比以 mL/(100 mL)表示。

定结果(表4)可知:MCAST淀粉的溶解度均随淀粉颗粒粒度的降低而增大,膨胀率随颗粒粒度的减小先呈上升趋势,随后则呈下降趋向;这归因于微细化处理后淀粉颗粒的粒度效应,即粒度降低,表面能及比表面积增大,淀粉晶格结构被破坏,解离了淀粉的双螺旋结构。这些机械力化学效应极大地促进了水分子和微细化淀粉分子游离羟基的结合,使得溶解度和膨胀率增加。随着微细化淀粉颗粒粒度的继续降低,较小粒度的淀粉颗粒遇水容易发生团聚,水分子不容易再进入到团粒核心,致使整体膨胀度反而减小^[5]。

表4 MCAST溶解度与膨胀力测定结果

Table 4 The swelling power and solubility of MCAST

试验样品	膨胀率	溶解度 / %
木薯原淀粉 ($d_{50} = 23.969 \mu\text{m}$)	17.3	5.2
MCAST _{6h} ($d_{50} = 10.333 \mu\text{m}$)	21.3	6.4
MCAST _{18h} ($d_{50} = 9.310 \mu\text{m}$)	24.0	6.9
MCAST _{30h} ($d_{50} = 9.050 \mu\text{m}$)	14.4	7.3
MCAST _{42h} ($d_{50} = 8.441 \mu\text{m}$)	8.9	8.0
MCAST _{54h} ($d_{50} = 7.916 \mu\text{m}$)	5.8	9.7

注: 沉淀物与淀粉干质量之比; 上清液淀粉干燥后质量与淀粉干质量之比。

3 结论

1)木薯淀粉经真空球磨微细化处理后,颗粒粒度随着球磨时间的增加呈下降趋势,比表面积显著增加。

2)MCAST黏度变化趋势与原淀粉基本相同,糊化温度、峰值黏度,及保温过程中黏度下降幅度等,均随淀粉颗粒粒度的降低而呈下降趋势。微细

化处理对淀粉颗粒的溶胀有抑制作用,且微细化后淀粉黏度的热稳定性明显提高。

3)当MCAST中位径 $d_{50} = 9.050 \mu\text{m}$ 时,其黏度曲线波动很小,无显著的糊化峰。

4)木薯淀粉经微细化处理后,其冻融稳定性与原淀粉相近,MCAST糊的沉降体积随淀粉颗粒粒度的降低而增大。MCAST凝胶析水程度小于原淀粉凝胶,其冷稳定性好于原淀粉凝胶的特性。

5)MCAST的溶解度随淀粉颗粒的粒度降低而增大,其膨胀率随颗粒粒度的减小先呈现上升趋势,随后呈下降趋势。

参 考 文 献

- [1] 陈玲,温其标,叶建东. 木薯淀粉微细化及颗粒形貌的研究[J]. 粮食与饲料工业,1999(12):41~43
- [2] 胡飞,陈玲,温其标,等. 淀粉微细化国内外研究概况与展望[J]. 郑州工程学院学报,2001,22(2):75~77
- [3] 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
- [4] Bao Jingsong. Studies on the inheritance and improvement of starch quality in indica rice (*Oryza sativa* L.) [D]. HangZhou: Zhejiang University,1999
- [5] 胡飞,陈玲. 微细化马铃薯淀粉的理化性质[J]. 无锡轻工大学学报,2002,21(5):452~455
- [6] Ren Guangyue, Mao Zhihui, Li Dong, et al. Experimental study on preparation of micronized starch with vacuum ball-grinding method[OL]. [2005-05-23]. <http://ift.confex.com/ift/viewHandout.ep1?uploadid=45>
- [7] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001
- [8] 谢涛,谢碧盆. 石砾属淀粉糊特性研究[J]. 食品科学,2003,24(2):32~35
- [9] 马力,李新华,路飞,等. 小米淀粉与玉米淀粉糊特性比较研究[J]. 粮食与油脂,2005(2):22~25
- [10] Liu Huijun, Lawrence R, Harold C. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch [J]. Starch/Starke,1999,51:24~252
- [11] Sherman P. Food texture and rheology [M]. London: Academic Press,1979
- [12] Ring S G. Some studies on starch gelation [J]. Starch,1993(3):80~83
- [13] 宁正祥,赵谋明. 食品生物化学[M]. 广州:华南理工大学出版社,1999