

食用胶干法变性淀粉的制备、性质及应用进展

黄峻榕^{1,2}, 张梦雅¹, 吴小勇³, 李宏梁¹, 杨大庆¹

(1. 陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西西安 710021;

2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西西安 710021;

3. 陕西省咸阳市产品质量监督检验所, 陕西咸阳 712000)

摘要:淀粉变性的方法有湿法和干法两种。干法变性淀粉的变性试剂可分为小分子和大分子两大类。采用食用胶大分子对淀粉进行的干法变性是一种新方法, 其中包括阴离子胶(黄原胶、海藻酸钠、卡拉胶、羧甲基纤维素钠)、阳离子胶(壳聚糖)和非离子胶(瓜尔胶)。

关键词:变性淀粉, 食用胶, 干法

Research of the preparation, property and application of starch modified by dry heating with hydrocolloids

HUANG Jun-rong^{1,2}, ZHANG Meng-ya¹, WU Xiao-yong³, LI Hong-liang¹, YANG Da-qing¹

(1. College of Life Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China;

3. Xianyang Product Quality Supervision and Inspection Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: Wet or dry methods are used for starch modification. The modification reagents can be divided into small molecules and macromolecules. Starch modified by dry heating with hydrocolloids is a new type, which includes anion hydrocolloids (xanthan, sodium alginate, carrageenan, sodium carboxymethylcellulose), cationic hydrocolloids (chitosan) and non-ionic hydrocolloids (guar gum).

Key words: modified starch; hydrocolloids; dry method

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)09-0373-05

淀粉是植物通过光合作用合成的天然有机化合物, 其资源丰富、价格低廉、可生物降解, 是重要的工业原料, 广泛应用于食品、造纸、制药、纺织、化工等领域。但是随着工业生产的快速发展, 原淀粉的有些性质已不满足新设备和新工艺操作条件要求, 如冷水不溶性, 淀粉糊易老化, 糊液在酸、碱、热、剪切作用下不稳定等。为此, 需要对淀粉进行变性处理, 以保证获得好的应用效果。变性淀粉是指利用物理、化学或酶的手段改变天然淀粉的性质, 通过分子切断、氧化或在分子中引入取代基而制得性质发生变化的淀粉衍生物^[1]。变性淀粉生产大部分采用的是湿法工艺。湿法也称浆法, 是将淀粉分散在水(含水量约为 60%)或其他液体介质中, 配成一定浓度的

悬浮液, 在一定温度条件下与化学试剂进行氧化、酸化、酯化、交联等变性反应。如果采用的分散介质不是水, 而是有机溶剂或含水的混合溶剂时, 这种变性方法称为溶剂法, 其实质与湿法相同^[2]。干法是一种较新型的变性淀粉生产方法。淀粉在含少量水(通常在 20% 左右)或少量有机溶剂的情况下与化学试剂发生反应得到变性淀粉的方法即为干法^[3]。

1 淀粉干法变性与湿法变性的比较

湿法通常用淀粉悬浮液进行反应, 淀粉乳浓度一般为 40% (即含水量 60%), 由于含水量较高, 反应温度过高时会引起淀粉的糊化, 导致“糊罐”, 所以反应温度应低于淀粉的糊化温度, 一般控制在 60℃ 以下^[4]; 而对于干法反应来说, 淀粉含水量一般低于 20% (甚至 10%), 由于含水量很低, 淀粉难以糊化, 所以干法反应可以在较高温度下进行, 一般在 60~160℃^[5-26]。湿法反应结束以后还需经过洗涤、脱水、干燥等处理, 生产流程较长; 而干法反应不产生废水, 有利于环保(表 1), 兼具经济效益和社会效益, 是一种很有发展前景的变性淀粉生产方法。不过, 干法反应淀粉与变性试剂混合的均匀度难控制, 而且不是所有的变性试剂都适合进行干法变性反应。

收稿日期: 2012-11-02

作者简介: 黄峻榕(1971-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 淀粉资源的开发与利用。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071562); 陕西省科学技术研究发展计划项目(2011KW-26); 陕西省科学技术厅农业攻关项目(2011K01-17); 陕西农产品加工技术研究院农产品深加工产业化项目(NYY-090101)。

表1 淀粉干法和湿法变性反应条件对比

Table 1 Comparison of reaction conditions of starch modification by dry and wet methods

| 制备方法 | 反应温度(℃) | 反应时间 | 含水量(%) | 优缺点 | 参考文献 |
|------|---------|-----------------------|---------|--|--------|
| 湿法 | 25~60 | 2~24h | 60 | 优点:设备简单、变性淀粉品种多 缺点:生产流程长、耗水量大、成本高 | [4] |
| 干法 | 60~160 | 常规加热 1~4h, 微波加热几分钟 | 一般 < 20 | 优点:效率高、成本低、三废排放少 缺点:变性均匀度差、杂质含量高、设备复杂 | [5-26] |

表2 干法变性淀粉的试剂种类及功能

Table 2 Reagent types and functions of starch modification by dry heating

| 试剂种类 | 反应试剂 | 试剂功能 | 产品 | 参考文献 |
|------|--------------------|------|-------------|------------|
| 小分子 | 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 | 醚化剂 | 阳离子淀粉 | [5-6] |
| | N-(2,3-环氧丙基)三甲基氯化铵 | 同上 | 同上 | [7] |
| | 1,2-环氧丙烷 | 同上 | 羟丙基淀粉 | [8] |
| | 一氯乙酸 | 同上 | 羧甲基淀粉 | [9] |
| | 双氧水 | 氧化剂 | 氧化淀粉 | [10-12] |
| | 冰醋酸和醋酸酐 | 酯化剂 | 淀粉醋酸酯 | [13-16] |
| | 磷酸二氢钠和磷酸氢二钠 | 同上 | 淀粉磷酸单酯 | [17-18] |
| 大分子 | 黄原胶(阴离子胶) | 交联剂 | 黄原胶变性淀粉 | [19-24] |
| | 海藻酸钠(同上) | 同上 | 海藻酸钠变性淀粉 | [19,22-24] |
| | 卡拉胶(同上) | 未注明 | 卡拉胶变性淀粉 | [21] |
| | 羧甲基纤维素钠(同上) | 交联剂 | 羧甲基纤维素钠变性淀粉 | [19,22-26] |
| | 壳聚糖(阳离子胶) | 未注明 | 壳聚糖变性淀粉 | [20-21] |
| | 瓜尔胶(非离子胶) | 同上 | 瓜尔胶变性淀粉 | [21] |

2 干法变性淀粉的分类

干法变性淀粉可根据变性试剂分为小分子和大分子变性淀粉两大类。小分子试剂即为小分子量的化学试剂,在干法反应中作为醚化剂、氧化剂、酯化剂等,干法制备的变性淀粉有阳离子淀粉、羟丙基淀粉、羧甲基淀粉、氧化淀粉、淀粉醋酸酯、淀粉磷酸酯^[5-18],这些变性淀粉也可以采用湿法生产;大分子试剂一般使用的是食用胶。食用胶是一类高分子量亲水性生物聚合物,能溶解或分散于水中,在一定条件下,其分子中的亲水基团,如羧基、羟基、氨基和羧酸根等,能与水分子发生水化作用形成黏稠,滑腻的溶胶或凝胶^[27]。可用于干法变性淀粉的食用胶有阴离子胶(黄原胶、海藻酸钠、卡拉胶、羧甲基纤维素钠)、阳离子胶(壳聚糖)和非离子胶(瓜尔胶)^[19-26](表2)。食用胶变性淀粉尚未见有湿法生产报道。

3 食用胶干法变性淀粉的制备

食用胶干法变性淀粉的制备流程与小分子干法变性淀粉的制备流程类似,通常将变性试剂用水稀释后,在室温与原淀粉混合(混合后的物料有较高含水量,有利于变性试剂均匀地与淀粉接触),也可将变性试剂用喷雾法喷到干淀粉上,混合均匀后,在低于淀粉糊化温度的条件下进行预干燥,将体系含水量降至20%以下,然后物料在较高温度条件下进行干热反应。反应结束后将产品冷却,此时物料含水量通常较低,在1%~3%左右,而商品变性淀粉的含水量在14%左右,因此需要对产品进行调湿。干法反应后,物料会存在结块现象,经粉碎、研磨、筛分后,最终得到变性淀粉产品^[2,28-29]。其制备流程如图

1所示。

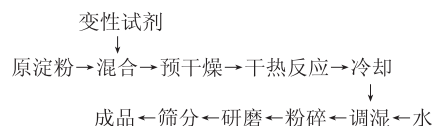


图1 干法变性淀粉制备流程图

Fig.1 Preparation flowchart of starch modification by dry heating

食用胶干法变性的反应条件较为一致,一般为烘箱加热,反应温度 130℃,加热时间 2h 或 4h(表3)。Li 等人^[26]以大米淀粉、蜡质大米淀粉为原料,与食用胶(羧甲基纤维素钠)进行干热反应,制备干热变性淀粉。先将 0.1g 食用胶缓慢加入到 40mL 蒸馏水中,剧烈搅拌至胶完全溶解;加 9.9g 淀粉至胶溶液(食用胶用量为淀粉量的 1%),室温条件下搅拌 30min;将整个分散体移至玻璃盘中,置于 45℃ 烘箱干燥至水分含量降到 10% 以下后,再经研磨、粉碎、筛分,将淀粉-食用胶混合物移至铝盘中,置于 130℃ 烘箱干热反应 4h;反应结束后冷却即得成品。

目前还没有文献提供食用胶变性淀粉变性程度的表征参数及方法,即没有提供定性和定量的方法^[19-26]。文献中只对三种阴离子胶(海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、黄原胶)干热变性淀粉的反应机理做出了推测。干热反应中,淀粉的羟基与离子胶的羧基形成酯键,发生酯化反应^[19,25-26]。在热诱导形成酯的过程中,离子胶起到交联剂的作用^[22,25]。

不同的小分子试剂干法变性的反应条件有很大差别,加热设备有密封反应器(自制)、实验室干法反应器(自制)、烘箱、微波炉、微波反应器,常规加热一

表3 不同种类食用胶干法变性淀粉的制备
Table 3 Preparation of different kinds of modified starch by dry heating with hydrocolloids

| 变性淀粉 | 原料 | 反应试剂 | 设备 | 反应温度 (°C) | 反应时间 (h) | 含水量 (%) | 参考文献 |
|-------------|---|---------|----|-----------|----------|---------|------------|
| 黄原胶变性淀粉 | 玉米淀粉 蜡质玉米淀粉 马铃薯淀粉 大米淀粉 蜡质大米淀粉 | 黄原胶 | 烘箱 | 130 | 2 或 4 | < 10 | [19-24] |
| 海藻酸钠变性淀粉 | 蜡质大米淀粉 玉米淀粉 蜡质玉米淀粉 马铃薯淀粉 | 海藻酸钠 | 烘箱 | 130 | 2 或 4 | < 10 | [19,22-24] |
| 卡拉胶变性淀粉 | 蜡质大米淀粉 | 卡拉胶 | 烘箱 | 130 | 4 | < 10% | [21] |
| 羧甲基纤维素钠变性淀粉 | 玉米淀粉 蜡质玉米淀粉 马铃薯淀粉 大米淀粉 蜡质大米淀粉 | 羧甲基纤维素钠 | 烘箱 | 130 | 2 或 4 | < 10 | [19,22-26] |
| 壳聚糖变性淀粉 | 大米淀粉 蜡质大米淀粉 | 壳聚糖 | 烘箱 | 130 | 4 | < 10 | [20-21] |
| 瓜尔胶变性淀粉 | 蜡质大米淀粉 | 瓜尔胶 | 烘箱 | 130 | 4 | < 10 | [21] |

表4 不同种类小分子干法变性淀粉的制备
Table 4 Different modified starch prepared by dry heating with small molecule reagents

| 变性淀粉 | 原料 | 反应试剂 | 设备 | 反应温度 (°C) | 微波功率 (W) | 反应时间 | 含水量 (%) | 反应效率 (%) | 取代度 | 参考文献 |
|--------|-----------------------|--------------------|--------------|-----------|----------|--------|-----------|----------|---------------|------|
| 阳离子淀粉 | 马铃薯淀粉 | 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 | 密闭反应器 | 80 | - * | 3h | 35 | 69.7 | 0.070 | [5] |
| | 玉米淀粉 | N-(2,3-环氧丙基)三甲基氯化铵 | 装有搅拌器的筒状玻璃瓶 | 60 | - | 4h | 21 | 74 | 0.74 | [7] |
| | 玉米淀粉 | 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 | 微波炉 | - | 300 | 70s | - | - | 0.34 | [6] |
| 羟丙基淀粉 | 玉米淀粉 | 1,2-环氧丙烷 | 密封反应器(自制) | 70 | - | 50min | 淀粉质量分数的12 | - | 0.458 | [8] |
| 羧甲基淀粉 | 玉米淀粉 | 一氯乙酸 | 实验室干法反应器(自制) | 66 | - | 3.6h | 20 | - | 0.35 | [9] |
| 氧化淀粉 | 玉米淀粉 | 双氧水 | 实验室干法反应器(自制) | 65 | - | 3h | 27.2 | - | 平均羧基含量 0.492% | [10] |
| | 木薯淀粉 | 双氧水 | 微波炉 | - | 180 | 3min | 淀粉质量分数的30 | - | 羧基含量接近 0.9% | [11] |
| | 活化 60min 的木薯淀粉 | 双氧水 | 烘箱 | 50 | - | 2h | 27.37 | - | 羧基含量为 0.89% | [12] |
| 淀粉醋酸酯 | 玉米淀粉 | 冰醋酸和醋酸酐 | 微波反应器 | 150~160 | 最大 650 | 4~7min | - | >90 | 0.1~1.5 | [13] |
| | 玉米淀粉 马铃薯淀粉 木薯淀粉 | 冰醋酸和醋酸酐 | 微波炉 | - | 464 | 6min | - | 84.78 | 0.5386 | [14] |
| | 玉米淀粉 | 冰醋酸和醋酸酐 | 微波反应器 | 100 | 300 | 2min | - | - | 2.92 | [15] |
| | 玉米淀粉 | 醋酸酐 | 微波反应器 | - | 200 | 5min | 淀粉质量分数的10 | - | 0.1386 | [16] |
| 淀粉磷酸单酯 | 玉米淀粉 | 磷酸氢二钠和磷酸二氢钠 | 微波炉 | - | 900 | 5min | 15 | - | 0.062 | [17] |
| | 玉米淀粉 | 磷酸氢二钠和磷酸二氢钠 | 微波炉 | - | 900 | 10min | 10~15 | - | 0.046 | [18] |

注: * “-”表示文献中未注明。

般 1~4h,而微波加热仅需几分钟。小分子试剂干法制备变性淀粉的反应效率只有少数文献注明,最低 69.7%,最高 >90%^[5-18](表 4)。

4 食用胶干法变性淀粉的性质

单独的淀粉和淀粉-亲水胶体混合物都具有凝胶特性^[30]。添加少量亲水胶体会影响淀粉基糊、凝胶或食品产品的特性。与单独的淀粉糊和凝胶相比,淀粉-亲水胶体混合物糊和凝胶表现出峰值黏度和终黏度增大,凝胶强度和成糊温度下降^[31]。具体来说,只有黄原胶增高了成糊温度,而其它所有亲水胶体降低了成糊温度。除了羟丙基甲基纤维素外,

添加所有亲水胶体(瓜尔胶、甲基纤维素、海藻酸钠、羧甲基纤维素、黄原胶)都会增加峰值黏度^[30]。而干法变性得到的食用胶变性淀粉有着与食用胶和淀粉简单共混物不同的性质。

将蜡质大米淀粉分别与 1% 阴离子胶(黄原胶,卡拉胶)、非离子胶(瓜尔胶)、阳离子胶(壳聚糖)均匀混合后,在 130°C 下干热处理 4h,得到干热变性蜡质大米淀粉。经黄原胶干热变性的蜡质大米淀粉,与干热前的蜡质大米淀粉-黄原胶混合物相比,其凝胶强度、屈服应力、牛顿黏度均提高至少 100% 以上,其终黏度基本不变。经壳聚糖干热变性的蜡质大米

淀粉,与干热前的蜡质大米淀粉-壳聚糖混合物相比,其凝胶强度、牛顿黏度显著提高,其终黏度降低,且其凝胶强度、牛顿黏度、终黏度都与壳聚糖脱乙酰化度及分子量正相关。经卡拉胶、瓜尔胶干热变性的蜡质大米淀粉,无论是在凝胶黏弹性还是耐剪切力方面都不如经黄原胶、壳聚糖干热变性的蜡质大米淀粉^[21]。

Lim 等人用质量分数为 1% 的阴离子胶(黄原胶、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠)对蜡质玉米淀粉(原淀粉和羟丙基淀粉)、马铃薯淀粉进行干热变性(130℃,2h 或 4h),并研究变性后淀粉的性质变化。与干热处理前的淀粉-离子胶混合物相比,海藻酸钠干热变性增大了蜡质玉米淀粉糊的终黏度,而降低了马铃薯淀粉糊的终黏度;羧甲基纤维素钠干热变性增大了蜡质玉米淀粉糊的终黏度,羧甲基纤维素钠干热变性 2h 的马铃薯淀粉糊的终黏度增大,而干热变性 4h 的马铃薯淀粉糊的终黏度降低;黄原胶干热变性使蜡质玉米淀粉和马铃薯淀粉糊的终黏度都升高。与干热处理前的淀粉-离子胶混合物相比,离子胶干热变性蜡质玉米淀粉的糊透明度降低,而离子胶干热变性马铃薯淀粉的糊透明度变化不大^[22]。

综上,黄原胶是离子胶中最好的交联剂^[23];马铃薯淀粉与阴离子胶的反应活性低于蜡质玉米淀粉的,可能是由于马铃薯淀粉含磷酸基团带负电,与阴离子胶带相同电荷而发生离子排斥作用^[22]。

5 食用胶干热变性淀粉的应用

食用胶干热变性淀粉的应用研究目前主要在可食用膜方面。可食用膜是以天然可食性物质(如多糖、蛋白质、脂类等)为原料,通过分子内和分子间相互作用而形成的有一定强度具有网络结构的薄膜。它可以提供选择性的阻气、阻湿、阻内溶物扩散及阻隔外界环境的有害物质等多种功能,从而达到保鲜,改善食品的组织结构、感官品质,延长产品货架期的目的^[21]。淀粉膜是可食性膜研究开发最早的类型,天然淀粉形成的可食用膜机械特性较差(抗拉强度和断裂伸长率都较低),因此通常在淀粉中添加少量增塑剂或将淀粉进行变性以改善淀粉膜的物理性能和机械特性^[32]。

在糊化条件下,离子胶干热变性淀粉具有成膜性^[19]。经羧甲基纤维素钠干热变性的大米淀粉成膜后的抗拉强度升高,透氧率、透水率降低,适合作为可食用膜的基质,应用到绿色包装材料中^[26]。经黄原胶干热变性的蜡质大米淀粉成膜后的抗拉强度提高了 48.8%,阻水性、阻氧性优良,适合用作可食用膜的基质;而经壳聚糖干热变性的蜡质大米淀粉,其成膜后的抗拉强度、阻水性、阻氧性较差,不适合做可食用膜的基质^[21]。

黄正虹等人^[19]以蜡质大米淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉为原料,与不同离子胶(羧甲基纤维素钠、黄原胶、海藻酸钠)进行干热反应,以干热变性淀粉为基料制备可食用性淀粉膜,研究其各项理化性质和功能特性。结果表明:羧甲基纤维素钠干热变性淀粉膜的抗拉强度要高于黄原胶和海藻酸钠干热变性

淀粉膜。羧甲基纤维素钠干热变性淀粉膜的透氧、透水系数最低,具有最优良的阻水、阻氧性能。而海藻酸钠干热变性淀粉膜具有较高的透水性,阻水性能较差。与蜡质大米淀粉和马铃薯淀粉相比,玉米淀粉与 3 种离子胶干热变性后,膜具有较好的抗拉强度、延伸率及阻水、阻氧性;其中黄原胶干热变性玉米淀粉膜的抗拉强度和延伸率均是最高,说明黄原胶对玉米淀粉食用膜的抗拉强度和延伸率有促进作用。

6 展望

食用胶干法变性是一种新型的变性淀粉生产方法,其研究还处于实验室阶段。由于天然产物不同批次性质差异的不确定性比小分子要大,食用胶和淀粉都是天然产物,因此食用胶干法变性的反应机理、反应动力学对干热处理的影响,以及定性、定量检测方法,还有待于进一步的研究。食用胶干法变性淀粉的应用目前只限于食用膜的制备,新的应用领域还有待研究、拓展。

参考文献

- [1] 乔欣,闫丽君,张占柱.变性淀粉的种类及应用[J].染料与染色,2010,47(5):44-47.
- [2] 张友松.变性淀粉生产与应用手册[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [3] 张燕萍.变性淀粉的制造与应用[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [4] 张力田.变性淀粉[M].第二版.广州:华南理工大学出版社,1999.
- [5] 马冰洁,李艳平,马玲,等.季铵型阳离子淀粉的干法制备[J].东北林业大学学报,2008,36(12):71-72.
- [6] 刘亚伟,刑伟亮,田景霞,等.微波干法制备高取代度阳离子淀粉的研究[J].粮食与饲料工业,2008(3):24-26.
- [7] 具本植,张淑芬,杨锦宗.高取代度(0.7)阳离子淀粉干法制备研究[J].大连理工大学学报,2002,42(3):290-293.
- [8] 陈广德,杨玉英.脂肪醇聚氧乙烯醚催化干法制备羟丙基淀粉[J].造纸化学品,2003(3):15-18.
- [9] 张慧.羧甲基淀粉的干法制备工艺及性质、应用的研究[D].泰安:山东农业大学,2005.
- [10] 刘冠军.氧化淀粉干法制备工艺及性质的研究[D].泰安:山东农业大学,2006.
- [11] 李良芳,童张法,黄祖强,等.微波干法制备氧化淀粉的研究[J].化工技术与开发,2007,36(2):13-17.
- [12] 谭义秋,黄祖强,王茂林,等.机械活化木薯淀粉干法制备氧化淀粉的研究[J].食品科技,2008(6):32-36.
- [13] Shogren R L, Biswas A. Preparation of water-soluble and water-swelling starch acetates using microwave heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 16-21.
- [14] 房健,李朝霞,陈洪兴.微波法制备淀粉醋酸酯的研究[J].盐城工学院学报,2007,20(3):67-70.
- [15] 李海龙,付晓燕,陈鹏,等.微波辅助法合成淀粉醋酸酯及其理化性质研究[J].食品与发酵工业,2011,37(2):31-36.
- [16] 赵海波,马涛,张冶.微波法制备醋酸酯淀粉的工艺及其性能的研究[J].食品科学,2007,28(8):181-184.

(下转第 381 页)

