

# 天然的,物理和化学改性的 面包果淀粉的功能特性

姜 录, 温其标

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘 要:**淀粉从面包果中分离出来,它通过氧化、乙酰化、热湿处理和退火作用而深度改性。研究了天然和改性淀粉的功能特性,近似分析表明,通过退火、氧化和乙酰化作用改性的淀粉比天然淀粉有较高的湿度,而通过热湿作用改性的淀粉有较低的湿度。除了天然淀粉和退火淀粉有相同的天然纤维含量(0.42%)之外,其它改性淀粉的天然纤维含量均降低。通过改性之后,蛋白质和脂肪含量也降低了。乙酰化、氧化和热处理作用提高了天然淀粉的膨胀力。

**关键词:**面包果淀粉,氧化,乙酰化,热湿处理,退火

**Abstract:** Starch was isolated from breadfruit. It was further modified by oxidation, acetylation, heat-moisture treatment and annealing. The functional properties of native and modified starches were then studied. Proximate analysis revealed that after modifications, the annealed (BANS), oxidised (BOS) and acetylated (BACS) starches retained higher moisture content compared to native starch (BNS), while heat-moisture treated starch (BHMTS) had lower moisture content. Crude fibre was reduced after modifications, except that BNS and BANS had the same value (0.42%). Protein and fat contents were also reduced after modifications. Acetylation, oxidation and heat-moisture-treatment improved the swelling power of the native starch.

**Key words:** breadfruit starch; oxidation; acetylation; heat-moisture conditioning; annealing

中图分类号: TS235.4 文献标识码: A  
文章编号: 1002-0306(2006)11-0092-04

面包果是一种可食用的圆形热带水果,果肉白色,含淀粉。面包果高碳水化合物含量(76.7%),使它成为一种有价值的淀粉资源,由于有好的粘性和胶体性而被应用于食品中。在食品体系中,它们也是好的质地稳定器和校准器,然而,在天然状态下,它们

展示出有限的应用价值。它们有低的剪切抵抗力和易于热分解,而且有很高的老化和脱水收缩作用。通过改性,这些不足都可以克服。在文献中,化学法、物理法和酶法都已被应用于淀粉的改性中(Betancur et al.,1997;Adebowale et al.,2002a)<sup>[1-8]</sup>。作为物理改性形式的热湿处理和退火作用,涉及到热水处理,在处理过程中限定淀粉的湿度,退火是通过在低于凝胶湿度过量水中淀粉浆得以改性而实现的。几位研究者致力于研究不同淀粉的退火作用,包括藜豆<sup>[2]</sup>、马铃薯<sup>[9]</sup>、大米<sup>[10]</sup>和小麦淀粉<sup>[11]</sup>。技术上说,热湿处理包含在低湿度水平(18%~27%)和一般高于胶化温度的高温下淀粉颗粒的发酵。而且,在包括马铃薯<sup>[11]</sup>、玉米<sup>[12]</sup>、小扁豆和燕麦<sup>[13]</sup>、小麦和豌豆淀粉<sup>[17]</sup>的热湿处理还有很多的工作要做。包括氧化和乙酰化作用的化学改性方法已被应用。诸如 NaClO 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 这样的氧化剂,已广泛应用于淀粉的氧化作用中<sup>[12,15]</sup>。目前,许多研究工作致力于系统地研究天然改性的热带非常规淀粉<sup>[1-4]</sup>。因此,笔者开始分析面包果天然淀粉的物理化学特性和研究物理化学改性对这些特性的影响,希望研究会补充对食品及非食品工业有应用价值的新颖淀粉资源的研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

面包果 源自 Elekiri village, Ile-Ife, Osun state, Nigeria.;用到的其它化学物品 均为分析纯。

### 1.2 实验方法

1.2.1 面包果淀粉的分离 淀粉分离方法:4g 去皮的未熟面包果先切成碎片,在磨之前要彻底地冲洗。在筛之前使浆液完全溶于 10L 蒸馏水中,杂质和蒸馏水通过搅拌去除掉,沉淀之后倾析掉浮在表面的物质,得到的淀粉要在 28~32℃下空气干燥 48h。

1.2.2 退火作用 淀粉的退火作用通过 Jacobs et al

收稿日期: 2006-03-12

作者简介: 姜录(1982-),男,在读硕士研究生,研究方向:谷物科学与工程。

方法(1995)<sup>[9]</sup>而实现。蒸馏水的悬浮液(1:2, w/v)于密封容器中在50℃加热24h。24h发酵之后,悬浮液用Whatman No.1滤纸过滤,在28~32℃下空气干燥72h之后,储存于4℃下的密封聚乙烯布袋中优先使用。

**1.2.3 热湿处理** Franco方法(1995)<sup>[13]</sup>被应用于热湿处理,淀粉样品的湿度水平经过溶于蒸馏水中应升到18%(天然淀粉的湿度水平之前应确定)。之后在100℃的空气干燥箱中加热16h,然后储存于4℃下的密封聚乙烯布袋中优先使用。

**1.2.4 淀粉乙酰化** 淀粉乙酰化应用Wurzburg方法(1964)而进行。100g天然淀粉溶于500mL蒸馏水中,并且用一个热磁板搅拌器搅拌30min。用0.5mol/L NaOH将pH调至8.0,保持pH在8.0~8.5的条件下慢慢加入100g的醋酸酐,溶液的pH最后用0.5mol/L HCl调至4.5,过滤淀粉,将得到的滤液用蒸馏水冲洗4次,之后在28~32℃下空气干燥48h。

**1.2.5 淀粉氧化** 淀粉氧化通过Sathe和Salunke方法(1981)而进行。将100g天然淀粉与500mL蒸馏水混合,并用0.3mol/L NaOH将混合物的pH调至9.5,在溶液pH维持9.0~9.5的同时,把10gNaCl(6%活性氯,0.6gCl<sup>-</sup>/100g淀粉)在不断搅拌下,以滴状形式用时2h以上加入到溶液中,反应容器用碎冰和NaCl冷却,所有的NaOCl加入之后这个反应还要维持5h,用0.3mol/L HCl将溶液pH调至7.0,浆液用Whatman No.4滤纸过滤,得到的淀粉用蒸馏水冲洗四次,并在28~32℃下干燥48h。

**1.2.6 改性程度** 乙酰化淀粉的取代度(DS)即每克分子D-吡喃型葡萄糖基中被乙酰基取代的克分子数由Wurzburg方法(1964)所决定。羰基和羧基含量由Parovouri(1995)等所决定,呈现出的百分值是每100葡萄糖酐单元(AGUs)中羧基(COOH)和羰基(CHO)的数目。

## 2 物理化学分析

### 2.1 近似分析

湿度、蛋白质(N\*6.25)、灰分、脂肪、天然纤维和碳水化合物的近似组成分析通过AOAC(1990年)<sup>[6]</sup>所描述的方法进行。

### 2.2 温度对膨胀力和溶解度的影响

称取500mg淀粉样品放入一支离心管中,称其总重记为W<sub>1</sub>,再加入20mL水振荡均匀。之后在50~80℃的范围内恒温加热30min,混合物冷却至室温,在3000×g下离心15min,倾析掉表面物,称量残留液以测定膨胀力。干燥的离心管,残留液及水的总重记为W<sub>2</sub>。

$$\text{膨胀力} = (W_2 - W_1) / \text{淀粉重量}$$

15mL的表面物在110℃下干燥至恒重,干燥表面物之后得到的残留物代表了可溶在水中的淀粉量,溶解度即为干基克数/100g淀粉。

### 2.3 浓度对胶化的影响

Coffman和Garcia法(1977)<sup>[10]</sup>应用于轻微改性中。在试管中用5mL蒸馏水配制2%,4%,6%,8%,10%,12%和14%(w/v)的适度样品悬浮液,把盛有悬浮液的试管置于80℃的水浴中加热1h,之后用流动冷水快速使之冷却,试管再被冷却至40℃2h,最低的胶体浓度即为当样品不从倒置的试管中流动或流出时的浓度。

### 2.4 持油力和持水力

淀粉吸附油和水的力量通过Beuchet法(1977)<sup>[9]</sup>而测定。

### 2.5 碱水保持力

准备含有0,10%,20%,30%,40%,50%和100%样品和小麦粉取代基的复合粉混合物。1g混合物定量地加到试管中(干样和试管重为W<sub>1</sub>),再加入5mL 0.1mol/L NaHCO<sub>3</sub>,之后在VARIWHIRL混合器中混合30s,样品置于室温条件下20min,离心(200r/min,15min),在10~15℃倾斜角下排水10min,盛有试样的试管称重记为W<sub>2</sub>,碱水保持力计算如下:

$$\text{样品的碱水保持力} = W_2 - W_1$$

### 2.6 糊化特性

天然和改性淀粉的糊化特性通过一个型号为3-D(RVA)的快速粘性分析仪而得以测定。15g淀粉(干基)溶于25mL蒸馏水中,在一定的剪切力下,应用一个设定好的加热和冷却循环,样品保持在50℃下1min,再在3min内加热到95℃,之后维持95℃2min,随后再把样品在3min内冷却到50℃,并保持在50℃下2min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 近似组成

淀粉的水分含量为12.2%~19.25%。通过改性的退火淀粉、氧化淀粉和乙酰化淀粉比天然淀粉有更高的水分含量,而热湿处理淀粉比天然淀粉有更低的水分含量。在改性淀粉中,退火淀粉湿度最大,而热湿处理淀粉湿度最低。这些观测结果与类似于花生淀粉<sup>[11]</sup>和黎豆淀粉<sup>[12]</sup>的报告相一致。除了天然淀粉和退火淀粉中的天然纤维含量没有任何变化(均为0.42%)外,其它改性淀粉均降低了天然纤维的含量。灰分含量通过化学改性有所升高,但通过热湿处理之后又会降低,天然面包果淀粉和退火淀粉中灰分含量没有任何差别。淀粉中蛋白质含量在1.33%和1.61%之间,所有形式的改性均降低了面包果淀粉中的蛋白质含量。在改性淀粉中,热湿处理淀粉蛋白质含量最低,而氧化面包果淀粉中蛋白质含量最高,这与Betancur等的观测结果(1997)<sup>[8]</sup>一致。所有改性都降低了天然淀粉的脂肪含量,乙酰化淀粉有最明显的降低。

### 3.2 温度对膨胀力和溶解度的影响

天然淀粉和改性衍生物的膨胀力随温度升高而增加,这与 Gebre-Mariam 和 Schmidt 的观测结果(1996)<sup>[14]</sup>一致,这也与黎豆淀粉的膨胀力随温度升高而增大的观测(Adebawale and Lawal, 2002b)<sup>[2]</sup>相吻合。乙酰化、氧化和热湿处理增大了天然淀粉的膨胀力,天然淀粉的膨胀力在 80℃时 5.50g/g 观测时也增大,而 6.4g/g 观测时则不然。与观测膨胀力的形式一样,在所有温度研究中,淀粉溶解度随温度升高而增大,结果暗示了所有改性形式均降低了天然面包果淀粉的溶解度。已有报道,花生淀粉其膨胀力通过乙酰化作用会增大(Adebawale et al,2002a)<sup>[1]</sup>。通过氧化作用,淀粉的膨胀力会增大的观测结果与 1981 年 Sathe 和 Salunke 对改性的北部大豆淀粉的报道不一致。通过化学改性膨胀力增大,可能由于淀粉颗粒内晶粒粘合力减弱,而对改性淀粉的膨胀力减少了约束。溶解度随着温度上升而增大是因为淀粉颗粒流动性增大,从而方便了淀粉分子在水中的分散。

### 3.3 碱水保持力

对所有分析的淀粉来说,由改性淀粉取代小麦粉增大了混合物的碱水保持力。在目前的研究中,Sathe 等(1981)报道了增大北部大豆淀粉碱水保持力,而且 Rasper 和 Reman(1980)更早地报道了增大小麦粉-淀粉混合物的水保持力。他们把水吸附增加归因于淀粉阶段的表面积和连续麸质阶段浓度的过度稀释。面包果淀粉和改性衍生物的高吸附水能力在小麦粉淀粉混合物的持水方面起到重要作用的说法也是有道理的。

### 3.4 胶化能力

把最低的胶化浓度(LGC)视为胶化能力指数。面包果淀粉胶化的最低浓度为 6%(w/v),这个值低于退火淀粉,氧化淀粉和乙酰化淀粉为 8%(w/v),热湿处理为一个更高值 12%(w/v),表明天然面包果淀粉比起改性衍生物来说是更好的胶化食品原料。氧化后羰基和羧基的引入和乙酰化后乙酰基的引入都会使淀粉胶体产生分子间排斥,这将导致更弱的胶体。热湿处理和退火作用之后 LGC 的升高可能由于在改性过程中结构分裂和颗粒分解。

### 3.5 糊化性质

除了热湿处理会增加天然淀粉的糊化温度之外,其它所有形式的改性都降低了糊化温度、最大粘度、热糊化粘度和冷糊化粘度。通过改性淀粉的复变值降低也是显著的,由此可表明,通过改性,老化也会最大程度地降低。目前在对木薯淀粉的研究中,Atichokudomchai 等(2001)<sup>[7]</sup>报道通过氧化和乙酰化作用可以降低最大粘度和热糊化粘度。而且,Agboola 等(1991)<sup>[9]</sup>报道通过氧化和乙酰化作用可以降低木

薯淀粉的胶化温度。经过热湿处理所观测到糊化温度升高的现象已被报道(Adebawale and Lawal, 2003a; Adebawale and Lawal, 2002b; Franco et al, 1995)<sup>[2,3,13]</sup>。经过氧化和乙酰化,其糊化温度降低是由于在改性过程中结构减弱和分解,然而经热湿处理其糊化温度升高则认为热湿处理使得淀粉颗粒再定位,而导致结晶部位增大。依着这样的背景,在结构分裂和糊化形式之前,分子间吸附力增强,使得淀粉需要更多的热。复变值是淀粉老化趋势或脱水收缩作用的量度标准。经氧化羧基的引入和经乙酰化乙酰基的引入,通过阻止淀粉分子羟基结合氢而尽可能地限制老化。在退火和热处理作用中,改性过程中结构的再组合涉及到羟基,而且这种发展限制了淀粉的再结合力。

### 参考文献:

- [1] Adebawale K O, Afolabi T A, Lawal O S. Isolation, chemical modification and physicochemical characterization of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour [J]. Food Chem, 2002a, 78:305~311.
- [2] Adebawale K O, Lawal O S. Effects of annealing and heat-moisture conditioning on the physicochemical characteristics of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranea*) starch[J]. Nahrung/Food, 2002b, 46:311~316.
- [3] Adebawale K O, Lawal O S. Functional properties and retrogradation behaviour of native and chemically modified starch of mucuna bean (*Mucuna pruriens*)[J]. Sci Food Agric, 2003a, 83,1541~1546.
- [4] Adebawale K O, Lawal O S. Microstructure, physicochemical properties and retrogradation behaviour of mucuna bean (*Mucuna pruriens*) starch on heat-moisture-treatments[J]. Food Chem, 2003b, 17:265~272.
- [5] Agboola S O, Akingbala S O, Oguntimein O B. Physicochemical and functional properties of LOW DS cassava starch acetates and citrates[J]. Starch/Stärke, 1991, 43:62~66.
- [6] AOAC. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemist, Arlington, Virginia, USA, 1990.
- [7] Atichokudomchai N, Shobsngob C, Padvaravinit S. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch[J]. Starch/Stärke, 2001, 53:577~581.
- [8] Betancur A D, Chel G L, Canizares H E. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch[J]. Agric Food Chem, 1997, 45:378~382.
- [9] Beuchat L R. Functional and electrophoretic characteristic of succinylated peanut flour proteins[J]. Agric Food Chem, 1977, 25:258~260.

(下转第 97 页)

表8 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)稳定剂对桂皮油树脂稳定性的影响及分析

水平	因素				分值*	稳定性
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	3	6h 液体分层
2	1	2	2	2	5	乳化效果较好,24h 液体分层,底部有沉淀
3	1	3	3	3	4	乳化效果较好,12h 液体分层,底部有沉淀
4	2	1	2	3	5	乳化效果较好,24h 液体分层,底部有沉淀
5	2	2	3	1	6	乳化效果较好,48h 液体分层,底部有沉淀
6	2	3	1	2	6	乳化效果较好,48h 液体分层,底部有沉淀
7	3	1	3	2	5	乳化效果较好,24h 液体分层,底部有沉淀
8	3	2	1	3	9	乳化效果较好,液体未分层,稳定
9	3	3	2	1	8	乳化效果较好,106h 液体分层,底部有少量沉淀
k <sub>1</sub>	4	4.33	6	4.33		
k <sub>2</sub>	5.67	6.67	4.67	5.33		
k <sub>3</sub>	6	4.67	5	6		
R	2	2.33	1.33	1.67		

利用均质机均质 3min 移入试管中,在常温下观察稳定性情况,结果是在此复合稳定剂配方下得到的桂皮油树脂,乳化效果好,稳定、细腻、均一旦无分层现象出现,3 个月稳定。

### 3 结论

本实验通过利用超声波对桂皮有效成分进行提

取,得出超声波提取桂皮有效成分的最佳工艺条件,并对得到的桂皮油树脂进行了稳定性研究。得到如下结论:超声波法提取桂皮中的有效成分,提取超声波功率 0.75kW、提取时间 60min、桂皮与浓度为 75%的乙醇用量之比为 1:6(w/v),提取率为:18.95%;乳化剂的筛选实验结果显示,蔗糖酯和司盘-60 的乳化效果较好;增稠剂的筛选实验结果显示,CMC 的增稠效果最好,且使桂皮油树脂的稳定性也较好;复合桂皮油树脂的稳定性研究结果显示,CMC 添加量 4%,蔗糖酯添加量为 3%时,所得的桂皮油树脂的稳定性最佳。

#### 参考文献:

- [1] 周荣琪.新型提取桂油工艺及设备[J].香料香精化妆品,1995(1):52~58.
- [2] 刘宝家,等.食品加工技术工艺和配方大全(中册)[M].北京:科学技术文献出版社,1991.329~346.
- [3] Grenis A T. A Food Technology Handbook[M]. VCHpub.N. Y:1993.321.
- [4] 葛发欢.超临界 CO<sub>2</sub> 萃取姜黄油的工艺研究[J].中药材,1997(7):345~347.
- [5] 张国宏.超临界 CO<sub>2</sub> 提取胡椒风味成分的研究[J].食品科学,1997,18(1):21~23.
- [6] 李飘英.超临界 CO<sub>2</sub> 提取八角茴香油的研究[J].天然产物研究与开发,1992,4(1):30~32
- [7] 范培军.超临界提取芫荽子的研究[J].天然产物研究与开发,1995,7(3):33~35.

(上接第 97 页)

- [10] Coffman C W, Garcia V V. Functional properties and amino acid content of a protein isolate from mung bean flour[J]. Food Technol, 1977,12:473~476.
- [11] Eerlingen R C, Jacobs H, Block K, Delcour J A. Effects of hydrothermal treatment on the rheological properties of potato starch[J]. Carbohydr Res, 1997,297:347~356.
- [12] Forssell P, Hamunen A, Autio K, Suortti T, Poutanen K. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch[J]. Starch/Stärke, 1999,47: 371~377.
- [13] Franco C M L, Rio Preto S J, Ciacco C F, Tavares D Q. Effect of the heat-moisture-treatment on enzymatic susceptibility of corn starch granules[J]. Starch/Stärke, 1995, 47:223~228.
- [14] Gebre-Mariam T, Schmidt P C. Isolation and physicochemical properties of enset starch[J]. Starch/Stärke, 1996, 48:208~214.
- [15] Hebeish A, El-Thalouth A, Refai R W, Ragheb A.

- Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches[J]. Starch/Stärke, 1989,41:293~296.
- [16] Hoover R, Manuel H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize V starches[J]. Cereal Sci, 1996,23:153~162.
- [17] Hoover R, Swamidass G, Vasanthan T. Studies on the physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated pigeon pea (*Cajanus cajan L*) starch[J]. Carbohydr Res,1993,246:185~203.
- [18] Hoover R, Vasanthan T. The flow properties of native, heat-moisture-treated and annealed starches from wheat, oat, potato and lentil[J]. Food Biochem, 1994,18:67~82.
- [19] Jacobs H, Eerlingen R C, Clauwaert W, Delcour J A. Influence of annealing on the pasting properties of starches from varying botanical sources [J].Cereal Chem,1995,72:480~487.