

食用淀粉磷酸单酯的研究

周世英 赵春涛

(粮油科学与工程系)

摘要 用磷酸二氢钠作酯化剂在尿素存在下对甘薯淀粉进行酯化,通过正交试验确定制备具有冻融稳定性的甘薯淀粉磷酸单酯的最佳反应条件,研究了该酯化淀粉的理化性质和结构特征,结果表明:甘薯淀粉的最佳酯化条件是11.3% $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4%尿素, 160℃, 2小时。酯化淀粉的溶解度、膨润力、糊透明度和粘度都增大,糊化温度降低,冻融稳定性明显增强。酯化反应不仅在颗粒表面,而且在内部也有发生。

主题词 甘薯淀粉; 酯化反应; 淀粉磷酸酯; 冻融稳定性

0 引言

在许多食品中添加淀粉,主要是利用淀粉加热糊化后的粘度使食品具有要求的组织结构和性质。随着食品工业的不断发展,对淀粉性质的要求越来越高,例如冷冻食品要求淀粉糊的粘度具有冷冻稳定性(或称冻融稳定性),但是,天然淀粉糊经低温冷冻后,由于直链淀粉分子间通过氢键结合,又重新组成微晶束,发生回生(或称老化)现象,有水析出,淀粉糊的胶体结构被破坏,食品不能保持原来的组织结构,因此需要经过变性处理,改变原淀粉的性质,例如使用具有单官能团的试剂与淀粉起酯化或醚化反应,生成淀粉酯或淀粉醚,即使淀粉糊的粘度具有要求的冷冻稳定性,淀粉磷酸单酯就是其中的一种。

在淀粉工业中,用来生产变性淀粉的原料主要有玉米、小麦、甘薯、马铃薯和木薯淀粉等。虽然玉米淀粉用得最多,但我国甘薯资源相当丰富,至今未能得到充分的利用,因此,本文以甘薯淀粉为原料,研究一种淀粉磷酸单酯的制备方法及其性质,为满足食品应用的要求,并为充分合理利用我国部分地区丰富的甘薯资源开辟一条新路。

1 材料与方法

1.1 材料

甘薯淀粉 由安徽蚌埠果糖厂生产

1.2 淀粉磷酸单酯的制备

1.2.1 正交试验优化反应条件 将甘薯淀粉加入不同浓度的磷酸二氢钠和尿素的混合水溶液中,调成浓度为37.5%(重量比)的淀粉乳,在常温下搅拌20分钟,过滤,将滤饼弄碎,于50℃下干燥至水分15%以下,粉碎,过40目筛,于不同温度下反应不同时间,冷却,洗涤,

干燥。反应条件见表1。

1.2.2 淀粉磷酸单酯的制备 通过上述正交试验,确定最佳反应条件,在此条件下用上述方法制备淀粉磷酸单酯。

1.3 分析方法

(1)冻融稳定性 配制60%淀粉乳于沸水浴中加热搅拌20分钟,冷却,用水调整糊体积至原浓度,于-15~20℃冰箱内放置24小时,取出自然解冻,在3000转/分下离心20分钟,弃去上清液,称取沉淀物重量,计算其析水率。

$$\text{析水率}(\%) = \frac{\text{糊重} - \text{沉淀物重}}{\text{糊重}} \times 100$$

(2)磷含量 用分光光度法(ISO3946—1982)^[1]测定。

(3)氮含量 用半微量凯氏定氮法^[2]测定。

(4)溶解度和膨润力^[3] 配制2%淀粉乳于25℃下搅拌30分钟,在3000转/分下离心20分钟,取上清液于100℃下蒸干,105℃下烘干至恒重,称重,按下式计算溶解度(S)和膨润力(B)

$$S(\%) = (A/W) \times 100 \quad B = P \times 100 / 10(100 - S)$$

式中

A为上清液烘干至恒重后的重量(克)

W为样品干基重量(克)

P为沉淀物重量(克)

(5)透明度 配制1%淀粉乳在沸水浴中加热搅拌30分钟,冷却至室温(25℃),用水调整体积至原浓度,以蒸馏水作参比,在650纳米波长下测定其透光率。

(6)表观粘度 用旋转式粘度计于25℃下进行测定,淀粉乳浓度为3%。

(7)淀粉糊粘度曲线 用Brabender淀粉粘度仪按照AACC方法^[4]进行。

(8)淀粉颗粒形态 用Philips 501型扫描电子显微镜(SEM)观察并拍照^[5],电子枪加速电压为20千伏。

(9)X-射线衍射图谱^[5] 用Rigaku D—S型X-衍射仪,Cu靶,Ni滤光片,工作电压40千伏,电流20mA,扫描范围10~35°,扫描速度4°/分。

(10)热分析 差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)^[6,7],将淀粉样品的水分调节到40%用热分析仪Thermoflex DTA/DSC/TG(日本)进行测定,升温速率为10开/分,差热分析量程±100微伏,热重分析量20毫克,热重显示方式为毫克,差示扫描量热量程67毫焦/秒,记录纸速5毫米/分,参比物Al₂O₃,室温20℃,介质为空气。

(11)红外光谱分析^[8] 将粉状淀粉干燥,制成KBr样品块,用美国5DXCFT—IR傅立叶变换红外光谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 磷酸酯化反应条件的确定

甘薯淀粉的磷酸酯化正交试验结果见表1。数据处理结果表明:各因素对产品的出水率都有显著影响,其影响程度依次为:反应时间>反应温度>磷酸二氢钠用量>尿素用量,制

备具有冷冻稳定性的甘薯淀粉磷酸单酯的最佳反应条件为：2小时，160℃， $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量11.3%，尿素用量 4%。如果温度高于160℃，则产品中的磷含量将超过美国食品化学药品典(Food Chemicals Codex，简称 FCC) 中的要求(以磷计不得超过 0.4%)^[9]。

表 1 甘薯淀粉磷酸酯化正交试验结果

试 验 号	反应时间(h)	反应温度(℃)	尿素用量(%)*	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量(%)*	出水率(%)	磷含量(%)
1	1	140	2	11.3	49.3	0.026
2	1	150	4	16.3	36.3	0.172
3	1	160	6	21.4	14.0	0.320
4	2	140	4	21.4	25.1	0.253
5	2	150	6	11.3	20.7	0.275
6	2	160	2	16.3	0.079	0.395
7	3	140	6	16.3	20.0	0.308
8	3	150	2	21.4	19.6	0.320
9	3	160	4	11.3	27.2	0.276

* 尿素和磷酸二氢钠的用量是对淀粉干基量的百分比

2.2 甘薯淀粉磷酸酯(ESPS)的性质

2.2.1 甘薯淀粉磷酸单酯的理化性质见表 2

表2 甘薯淀粉磷酸单酯的理化性质

样品名称	甘薯淀粉磷酸单酯	甘薯淀粉
性质		
溶解度(%, 干基)	4.51	0.38
膨 润 力	9.98	2.25
透 光 率 (%)	40.9	8.0
表观粘度(CP)	950.0	16.5
出 水 率 (%)	0	74.4
磷含量(%, 干基)	0.365	0.023
氮含量(%, 干基)	0.290	0.015

由表 2 可见：甘薯淀粉磷酸酯的溶解度和膨润力均大于原淀粉，这是因为酯化淀粉分子中引进了磷酸基团，故极性增强，亲水能力增大，膨润力提高，而且淀粉经酯化高温处理后一部分不溶性大分子降解成可溶性小分子，也使溶解度增加。

另一方面，酯化淀粉糊有较高的粘度，较好的透明度和较强的抗冻能力。这种产品特别适用于需要增稠和透明性好的冷冻食品。

2.2.2 淀粉糊的布拉班德粘度曲线(图 1 和图 2)表明：甘薯淀粉磷酸酯与甘薯淀粉相比，其糊化温度大大降低，热糊粘度稳定性明显下降，但冷糊粘度稳定性增加。

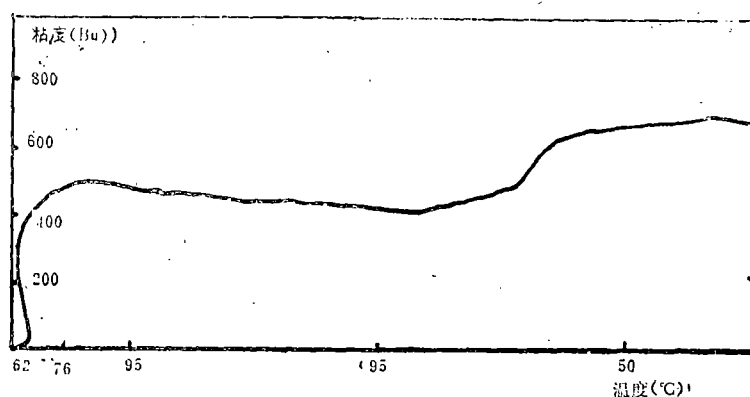


图1 甘薯淀粉Brabender粘度曲线(淀粉糊浓度8%)

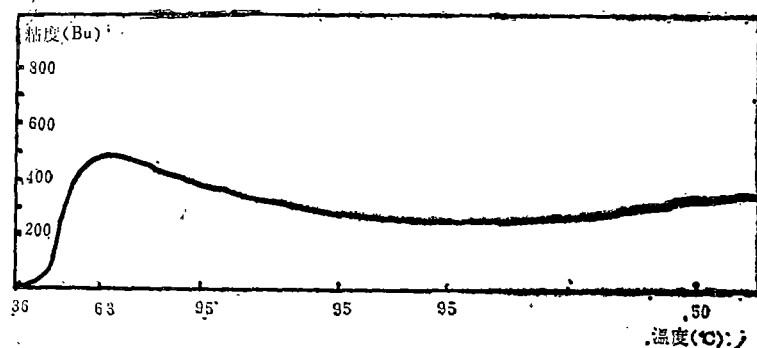


图2 甘薯淀粉磷酸酯Brabender粘度曲线

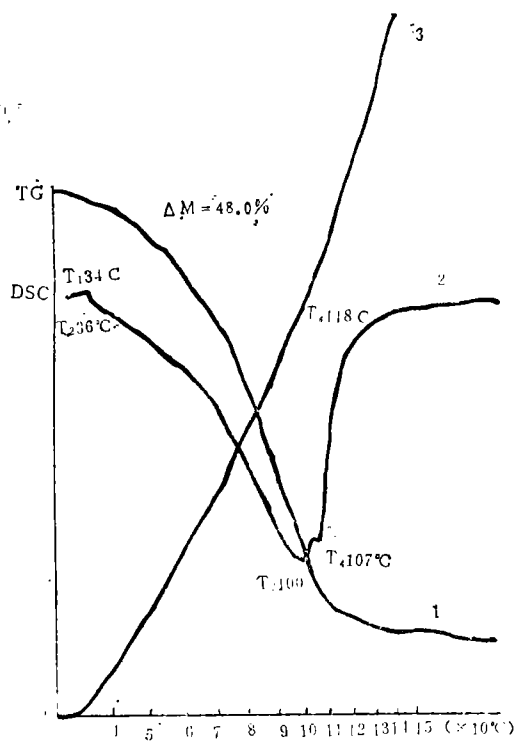
2.2.3 淀粉的DSC和TG曲线如图3和图4所示,其特征温度和失重列于表3

表3 淀粉的DSC特征温度(°C)和失重(%)

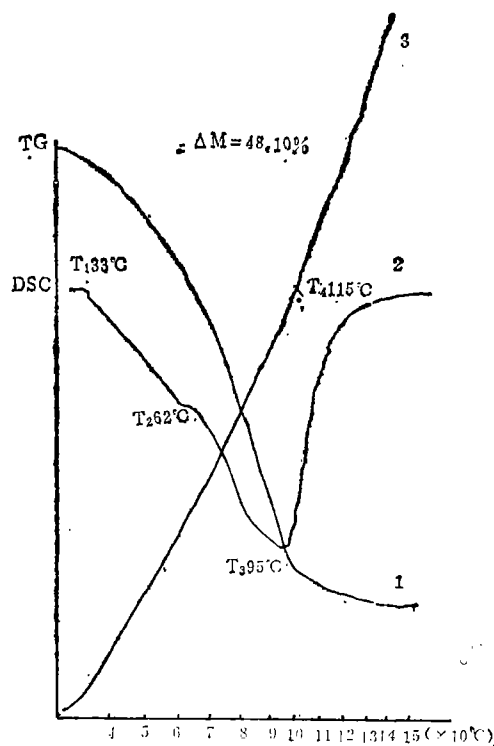
样品 \ 温度	T_1	T_2	T_3	T_4	ΔH (mJ/mg)	总失重率(%)
SPS	33.0	62.0	95.0	115.0	1052.6	48.1
ESPS	34.0	36.0	100.0	118.0	1055.2	48.0

注: T_1 起始温度; T_2 、 T_3 峰温度; T_4 熔融温度; ΔH 热焓

由表3可见:当温度升到 T_1 时,淀粉中的水分吸热而蒸发,随着温度继续升高,淀粉颗粒吸水膨胀,一部分淀粉分子间及淀粉分子与水分子间的氢键断裂,吸热速度加快,出现吸热峰,故 T_2 被认为是糊化温度,当温度升到 T_3 时,水分蒸发和氢键断裂两者吸收热能的总速率达最大,淀粉全部糊化,故 T_3 为糊化最终温度,当温度升到 T_4 时,晶体结构完全熔化,故 T_4 被认为是熔融温度。甘薯淀粉经酯化后其糊化温度较原淀粉低得多,这与粘度曲线所得结果一致。



1——TG曲线；2——DSC曲线；3——温度
图3 甘薯淀粉热分析图



1——TG曲线；2——DSC曲线；3——温度
图4 甘薯淀粉磷酸酯热分析图

2.3 甘薯淀粉磷酸酯的结构特征

2.3.1 甘薯淀粉磷酸酯的颗粒形态从扫描电镜图 (SEM) 上可以看出：天然甘薯淀粉颗粒呈圆形或椭圆形，表面光滑完整(图5)，而淀粉磷酸酯中有一部分颗粒被严重破坏，有些颗粒表面出现了裂缝(图6)，这说明酯化反应不仅在颗粒表面，而且内部也有发生。

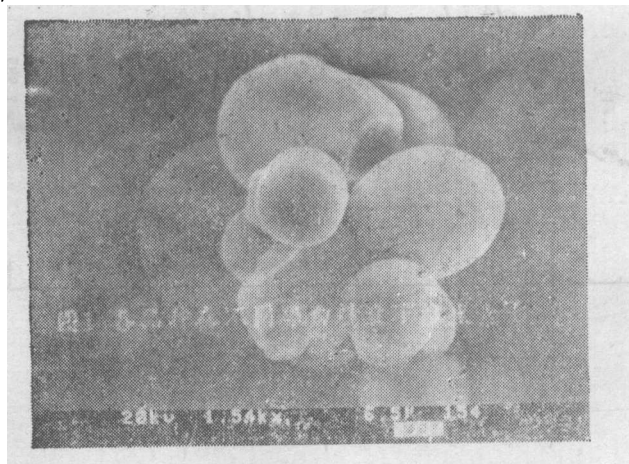


图5 甘薯淀粉扫描电镜图

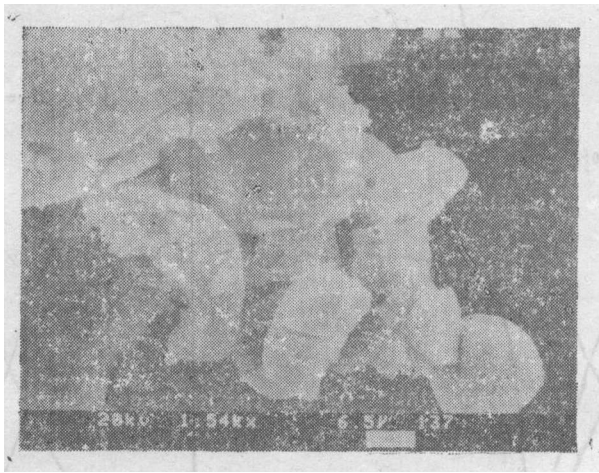


图 6 甘薯淀粉磷酸酯扫描电镜图

2.3.2 从 X-射线衍射图谱得知天然甘薯淀粉基本上是 C 型晶体结构(图 7)，经酯化处理的淀粉变成了 A 型结构，且其特征峰比天然甘薯淀粉弱得多(图8)，可能因为酯化反应使一部分晶体被破坏。

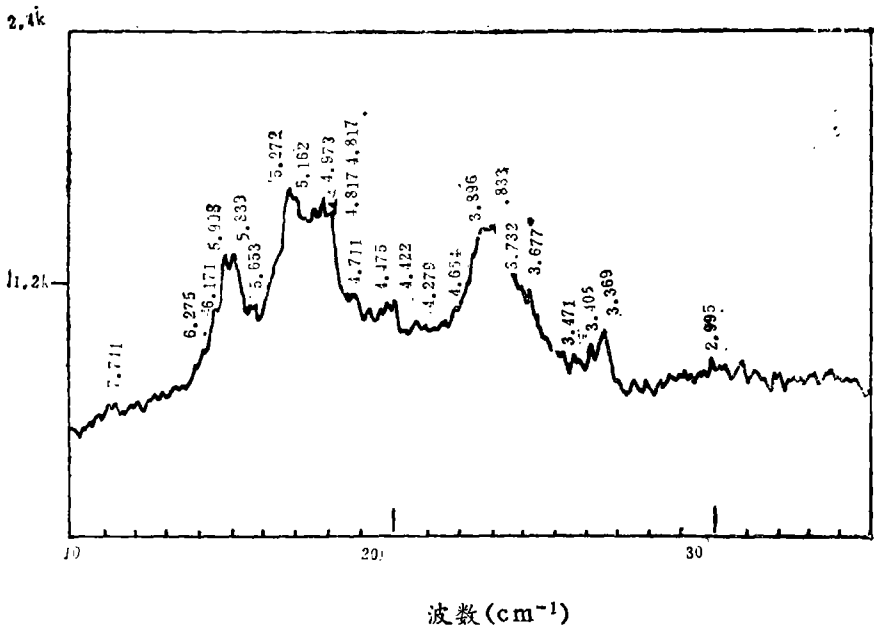


图 7 甘薯淀粉X-衍射图谱

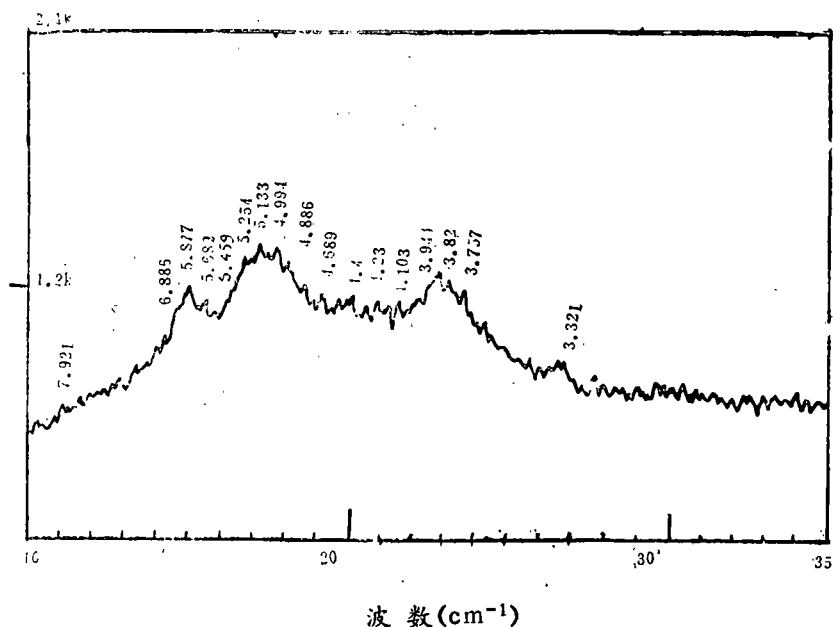


图8 甘薯淀粉磷酸酯X-衍射图谱

2.3.3 从红外光谱图(图9和图10)中看出: 酯化淀粉(ESPS)在 3381 波数处的峰明显变尖, 强度变弱, 说明淀粉分子中有相当一部分羟基被取代, 而且在波数1700附近出现了一个新峰, 这是淀粉经酯化反应后产生的 $>C=O$ 基团所形成的吸收峰。

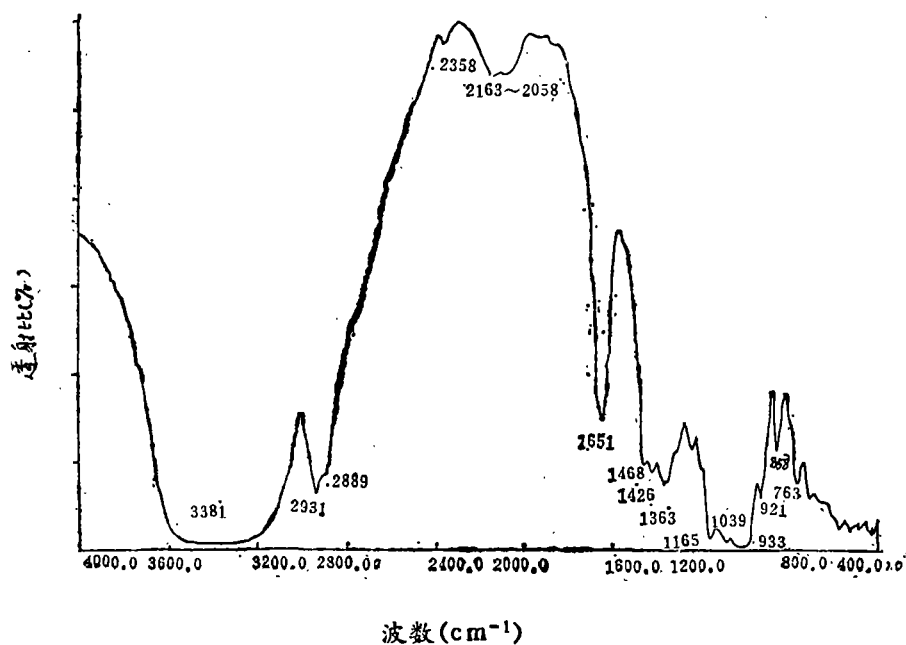


图9 甘薯淀粉红外光谱图

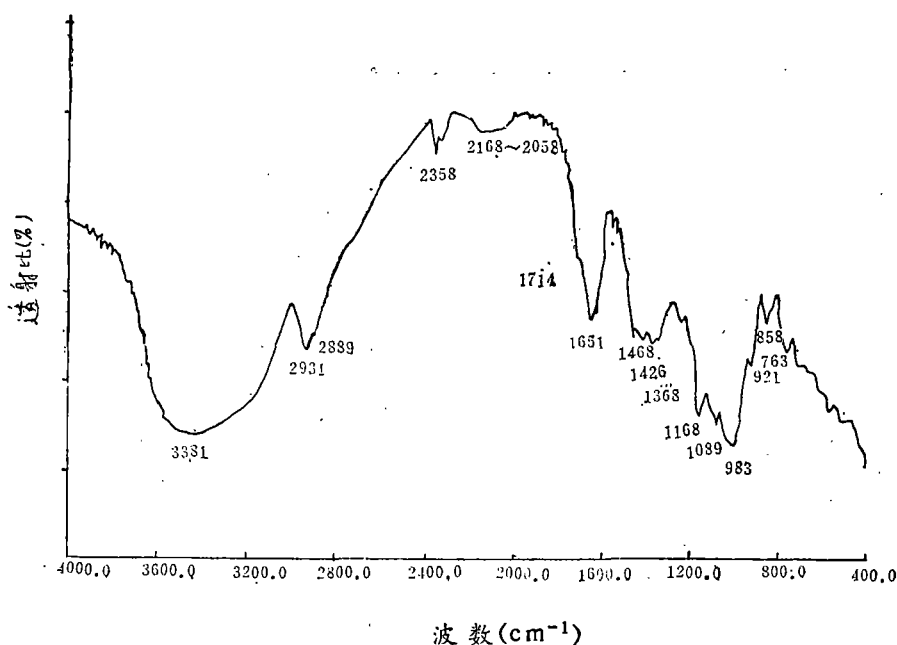


图10 甘薯淀粉磷酸酯红外光谱图

参 考 文 献

- 1 上海淀粉技术研究所. 淀粉国际标准. ISO3946—1982
- 2 AACC. Approved methods of the AACC, 1983
- 3 铃木繁男等编. 淀粉科学实验法. 1979
- 4 William CS et al. Amylograph Handbook, 1980
- 5 Whistler RL et al. Methods in Carbohydrate Chemistry, 1984; 4
- 6 陈镜弘等编. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985
- 7 Hosney RC et al. Starch/Starke, 1986; 38:407
- 8 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982
- 9 Food Chemicals Codex. 3rd edition, 1981

A Study of Eatable Starch Phosphate Monoester

Zhou Shiying Zhao Chuntao

Abstract: Sweet potato starch was esterified with monosodium orthophosphate in the presence of urea. The optimum reaction conditions to make sweet potato starch phosphate monoester with freeze-thaw stability were determined by orthogonal experiment. Some physicochemical properties and textural characteristics of the esterified starch were investigated, such as solubility, swelling power, paste clarity, apparent viscosity, Brabender viscogram, freeze-thaw stability, granule appearance, X-ray diffraction pattern, differential thermal analysis, infrared spectrum, etc. These results showed that the optimum esterified conditions for sweet potato starch were: 11.3% $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4% urea, 160°C, 2h. The solubility, swelling power, paste clarity and viscosity of the esterified starch were increased, the gelatinizing temperature was decreased, and the freeze-thaw stability was increased significantly. Esterifying of starch occurred not only on the surface, but also in the interior of the starch granules.

Subjectwords: sweet potato starch, esterification, starch phosphate, freeze-thaw stability