

文章编号 :1009-038X(2002)05-0477-05

大米淀粉理化指标对其凝胶特性的影响

丁文平, 蒲萍萍, 丁霄霖
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:利用动态流变仪考察了 8 种不同理化指标的大米淀粉在加热和冷却过程中凝胶黏弹性的变化,并用 SPSS 统计软件对大米淀粉理化指标与凝胶特性进行了相关性分析.实验结果表明:大米淀粉胶凝的速度和凝胶强度主要与淀粉中的直链淀粉含量有关,直链淀粉含量高的淀粉胶凝速度快,凝胶强度大,大米淀粉的胶稠度和淀粉粒的膨胀度等指标对其凝胶特性影响并不显著.支链淀粉形成的凝胶其强度随温度的变化是可逆的,随着淀粉中直链淀粉含量的增加,这种变化的不可逆性增强.

关键词:大米淀粉;胶凝;直链淀粉;储藏模量

中图分类号:Q 539.1

文献标识码:A

Effects of Physicochemical Properties of Rice Starch on Its Gels

DING Wen-ping, PU Ping-ping, DING Xiao-lin
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The viscoelasticity of eight kinds of rice starch in different thermal processes was studied by dynamic oscillatory rheometry, and the correlation coefficients of physicochemical properties of rice starch and its gels were analysed by SPSS software. Results indicated that the starch with higher amylose content could gelate quickly and its gels was stronger. The gel consistency and swelling power of rice starch were not main factors effected on its gels. The changes of amylopectin gel in different thermal processes was reversible, the higher amylose content, the less reversibility this process became.

Key words: rice starch; gelation; amylose; storage modulus

大米淀粉在糊化后能够形成凝胶,形成凝胶的速度和黏弹性与大米淀粉的理化指标有关.食品工业中常利用大米淀粉的胶凝性质来得到较好质构的产品,比较典型的是米线的生产.糊化成形的米线通过合适的冷却胶凝,使之具有一定的韧性和弹性.Fredriksson^[1]认为淀粉的胶凝,主要是直链淀粉分子的缠绕和有序化,即糊化后从淀粉粒中渗析出来的直链淀粉,在降温冷却的过程中以双螺旋形式

互相缠绕形成凝胶网络,并在部分区域有序化形成微晶.

Ring^[2]等人认为,糊化后的淀粉糊可以看作渗析出来的直链形成的凝胶网络包裹着充分水化膨胀的淀粉粒,淀粉粒内为支链淀粉聚集区.因此,淀粉凝胶的强度应该与直链凝胶网络和水化膨胀的淀粉粒强度有关.Keetels^[3]认为,淀粉粒的膨胀能力可以反映水化膨胀后的淀粉粒强度,膨胀能力越

收稿日期:2002-06-10; 修订日期:2002-07-08.

作者简介:丁文平(1971-),男,湖北天门人,食品科学与工程博士研究生,讲师.

万方数据

大,则淀粉粒强度越小.

动态流变仪是一种新兴的检测凝胶物性的工具.它通过测定凝胶体的耗能模量(G'')和储能模量(G')以及二者的比值 $\tan \delta$ 来反应凝胶体的弹性和黏性的变化. G' 对应着凝胶体的刚性和强度, G'' 对应凝胶体的黏度和流动, $\tan \delta$ 则可反映凝胶体中弹性组分的含量.试验中试图利用动态流变仪来测定不同理化指标的大米淀粉在加热和冷却过程中凝胶黏弹性的变化,探寻大米淀粉理化指标对其凝胶早期特性影响的规律,为米线生产中原料和工艺的选择提供理论依据.

1 材料和方法

1.1 材料

不同品种大米部分由北京农科院提供,部分从市场采购.淀粉的提取在杨启春等人^[4]的方法基础上有所改进.将大米漂洗后粉碎,用质量分数为0.1%的NaOH浸泡48 h,匀浆后过筛孔为0.147 mm(100目)筛除去粗粒,置于4℃下离心沉淀,去除上清液,用去离子水将悬浆洗涤至中性(洗涤15~20次).淀粉湿块在40℃下干燥至水分质量分数为6%,粉碎后过筛孔为0.147 mm(100目)筛备用.

1.2 方法

1.2.1 大米淀粉理化指标的测定

1)大米淀粉中脂类含量的测定:大米淀粉中脂类含量的测定采用酸水解法^[5].称取5.0 g淀粉样品,加入5 mL体积分数为95%的乙醇浸润后再加入8 mol/L的HCL 15 mL充分混合.混合液在70~80℃的水浴中加热1 h并不断搅拌使试样水解.冷却后的样品用21 mL乙醚分3次冲洗振荡,然后再加入20 mL石油醚振荡.分离收集乙醚混合液.在分离的水层中再加入乙醚和石油醚各20 mL重复以上操作.2次收集的乙醚混合液在70~80℃的水浴中加热使溶剂挥发,然后在100~105℃的烘箱中干燥1 h得到脂类抽提物.脂类含量以脂类抽提物占淀粉样品(干基)的质量分数计算.

2)大米淀粉中直链淀粉含量的测定:大米淀粉中直链淀粉含量的测定,在McGrance等人^[6]的方法基础上增加去脂步骤.精确称取0.100 g淀粉样品于带刻度的大试管中,加入1 mL体积分数为95%的乙醇和9 mL 1 mol/L NaOH,在沸水浴中振荡溶解,用去离子水稀释至50 mL并振荡均匀.取20 mL分散液于50 mL的具塞刻度管中,加10 mL石油醚,振荡10 min,静置15 min后吸取石油醚层,重复以上操作2次,得到去脂淀粉分散液.

分别取去脂和未去脂淀粉分散液2.0 mL,用去离子水稀释至50 mL,加入碘液(I_2 0.2% + KI 2%) 1 mL,振荡均匀后在620 nm处测定吸光度.以马铃薯直链淀粉纯品(Sigma标样)和93-124淀粉(作者所在实验室制备纯支链样品)配制成不同梯度的标准液,在620 nm处比色得标准曲线.在50 mL去离子水中加1 mL碘液作为比色调零空白.

3)大米淀粉胶稠度的测定:根据Bienvenido等人^[7]的方法进行.取100 mg淀粉分散于2.0 mL 0.2 mol/L的KOH溶液中,沸水浴中糊化后,在冰水中静置20 min,然后在25℃恒温箱水中平静置1 h后测定淀粉胶长.

4)大米淀粉膨胀能力的测定:称取0.5 g淀粉(干基),加入50 mL去离子水,振荡均匀后在85℃的水浴中振荡糊化30 min,倒入50 mL的量筒中,室温下静置24 h,测定沉淀的淀粉粒所占的体积,以每克淀粉的体积表示淀粉粒的膨胀能力^[3].

1.2.2 大米淀粉流变特性的测定

称取大米淀粉1.00 g,加入10.0 mL去离子水,搅拌均匀后于沸水浴中使淀粉糊化.另称取4.00 g淀粉加入糊化后的淀粉糊中,并补足蒸发掉的水分,搅拌均匀.静置30 min,待水分分布均匀后进行流变特性测试.

动态流变仪采用英国TA公司的AR1000型动态流变仪.模具选用直径为30 mm的平板,狭缝间隙设置为1.0 mm,形变为2%,角频率为5 rad/s.将淀粉糊放置在载物台上,启动仪器使平板进入设置间隙,刮去平板外多余淀粉糊,加上盖板,并加上硅油防止水分蒸发.启动动态振荡程序,设置3个温度扫描步骤:从20℃升温到100℃使淀粉体系糊化(1),然后从100℃降温至20℃使凝胶形成(2),最后再从20℃升温到100℃(3)考察凝胶的破坏情况,升降温速率均为5℃/min.

2 结果与讨论

2.1 不同品种大米淀粉的理化指标

8种大米的选择具有一定的代表性,选择时已考虑到直链淀粉含量的高低,籼米、粳米和糯米的区别.不同品种大米淀粉的脂类含量、直链淀粉含量、胶稠度和淀粉膨胀能力等理化指标见表1.

从表1测定的结果看,不同品种大米淀粉去油前后直链淀粉含量不同,其原因是脂类能与直链淀粉形成配合物,从而降低了直链淀粉和碘的结合能力^[8].淀粉中脂类含量越高,测定出的去脂前后直链淀粉含量差异就越大.淀粉中“鄂早”淀粉去油前

后直链淀粉质量分数相差最大(7. 6%),其脂类质量分数也最高(0. 79%).“ 香糯 ”仅含有痕量的直链淀粉 ,其脂类质量分数则最少 ,仅为 0. 21% .因此可以推断 ,淀粉中的脂类主要是以与直链淀粉形成配

合物的形式存在 .通过测定脱脂前后直链淀粉含量差而得出的脂类含量信息与脂类的实际含量相关性较好 ,说明改进后的直链淀粉测定方法可以得到直链淀粉含量和脂类含量两种信息 .

表 1 不同品种大米淀粉的理化指标
Tab.1 Physicochemical values of different rice starch

品 种	脂类质量分数/%	直链淀粉质量分数/%		胶稠度/mm	膨胀能力/(mL/g)
		脱脂	不脱脂		
余 赤(早籼)	0. 70	39. 0	32. 6(6. 4)	62	13. 6
鄂 早(早籼)	0. 79	39. 8	32. 2(7. 6)	63	13. 0
新 湘(晚籼)	0. 65	35. 5	29. 3(6. 2)	81	18. 0
金 优(晚籼)	0. 75	36. 5	29. 6(6. 9)	78	23. 0
马 粳(粳米)	0. 55	29. 9	25. 1(4. 8)	100	14. 6
贡 米(粳米)	0. 66	30. 3	25. 1(5. 2)	90	17. 4
香 米(粳米)	0. 59	22. 9	17. 9(5. 0)	70	14. 6
香 糯(粳糯)	0. 21	3. 1	2. 2(0. 9)	76	98. 0

注 :括号内数值为脱脂前后直链淀粉质量分数差值 .

2.2 大米淀粉的流变特性

图 1 为 8 种大米淀粉在升温糊化、降温冷却和重新升温时淀粉体系 G' 的变化 .可以看出 :在升温糊化阶段 ,随着温度的升高 ,淀粉体系 G' 也略有升高 ,到糊化温度(60~70 ℃)时 ,淀粉体系 G' 快速升高 ,到达一定高度后又快速下降 .这可从淀粉的糊化过程得到合理解释 :在糊化温度时 ,淀粉粒大量吸水膨胀 ,直链分子从淀粉粒中渗析出来形成凝胶包裹淀粉粒 .淀粉体系强度和刚性显著增加 ,故 G' 值升高 ;随着温度的进一步升高 ,直链链间的迁移能力增强 ,凝胶网络中的部分氢键断裂 ,同时膨胀的淀粉粒间的碰撞加剧 ,部分淀粉粒破裂 .因此 ,凝胶体系刚性和强度下降 , G' 值降低 .

在随后的降温过程中 ,随着温度的降低 ,直链淀粉的淀粉分子相互缠绕并趋于有序化 ,链和链之间的氢键进一步形成 ;同时作为填充物的淀粉粒之间的碰撞变缓 .淀粉凝胶体系的强度和刚性逐步增大 ,因此 G' 值逐步升高 .

重新加热升温 ,膨胀水化的淀粉粒的运动又加剧 ,部分氢键断裂 ,淀粉凝胶体系的强度和刚性逐步降低 ,因此 G' 值逐步下降 .在图 1 中 ,比较降温和重新升温两个过程 ,“ 香糯 ”淀粉体系的 G' 值变化基本是可逆的 ,而其他淀粉体系的 G' 值变化则是不可逆的 .直链淀粉含量越高 ,这种不可逆性越强 .根据 Gidley 等人^[9]报道 ,直链双螺旋片断的解链温度超过 100 ℃ ,重新加热到 100 ℃ 不能破坏其结

构 .因此 ,这种不可逆性应该是降温过程中形成了直链双螺旋片段所引起的 .直链淀粉含量较高的 4 种籼米淀粉 ,形成了较多的双螺旋片段 ,重新加热到 100 ℃ 时凝胶不能回到原来状态 .“ 香米 ”和“ 香糯 ”淀粉凝胶中双螺旋片断形成很少或者根本没有形成 ,因此 ,在升温过程中凝胶又沿着原来的降温过程回复 .两种粳米淀粉则介于两者之间 .

表 2 是不同品种大米淀粉在加热和冷却过程中的胶凝特征值 .20 ℃ 时的 G' 值可以反映淀粉体系形成凝胶时的刚性和强度 ;两次升温到 100 ℃ 时的 G' 差值可以反映凝胶体的耐热能力 .考虑到降温冷却过程中 G' 和 t 之间的近似线性关系 ,对降温冷却过程中 G' 和时间 t 进行线性回归 ,可以得出回归直线方程 ,该回归方程的斜率则可以用来衡量淀粉体系胶凝的速度 .

2.3 大米淀粉理化指标和胶凝特性的相关分析

将大米淀粉的各种理化指标与其凝胶体系的强度、耐热性和胶凝速度等参数 ,利用 SPSS10. 0 软件进行相关性分析 ,选择 Pearson 相关 ,用双尾 T 检测显示显著水平 ,其结果见表 3 .可以看出 ,大米淀粉理化指标中脱脂前后的直链淀粉含量和凝胶体的耐热性、强度和胶凝速度都有显著或非常显著的正相关 ,表明随着直链淀粉含量的增加 ,凝胶的强度和耐热性增大 ,胶凝速度加快 .

大米淀粉的脂类含量、胶稠度和膨胀力与胶凝特征指标并没有显著的相关 ,说明淀粉的胶稠度指

标并不能反映其形成的凝胶强度,而应该是强度和黏度,即流动性的综合反映.同时,淀粉粒的膨胀能力与凝胶强度和胶凝速度没有显著相关,说明在大

米淀粉品种内,淀粉粒的膨胀能力并不是其凝胶特性的主要影响因素.

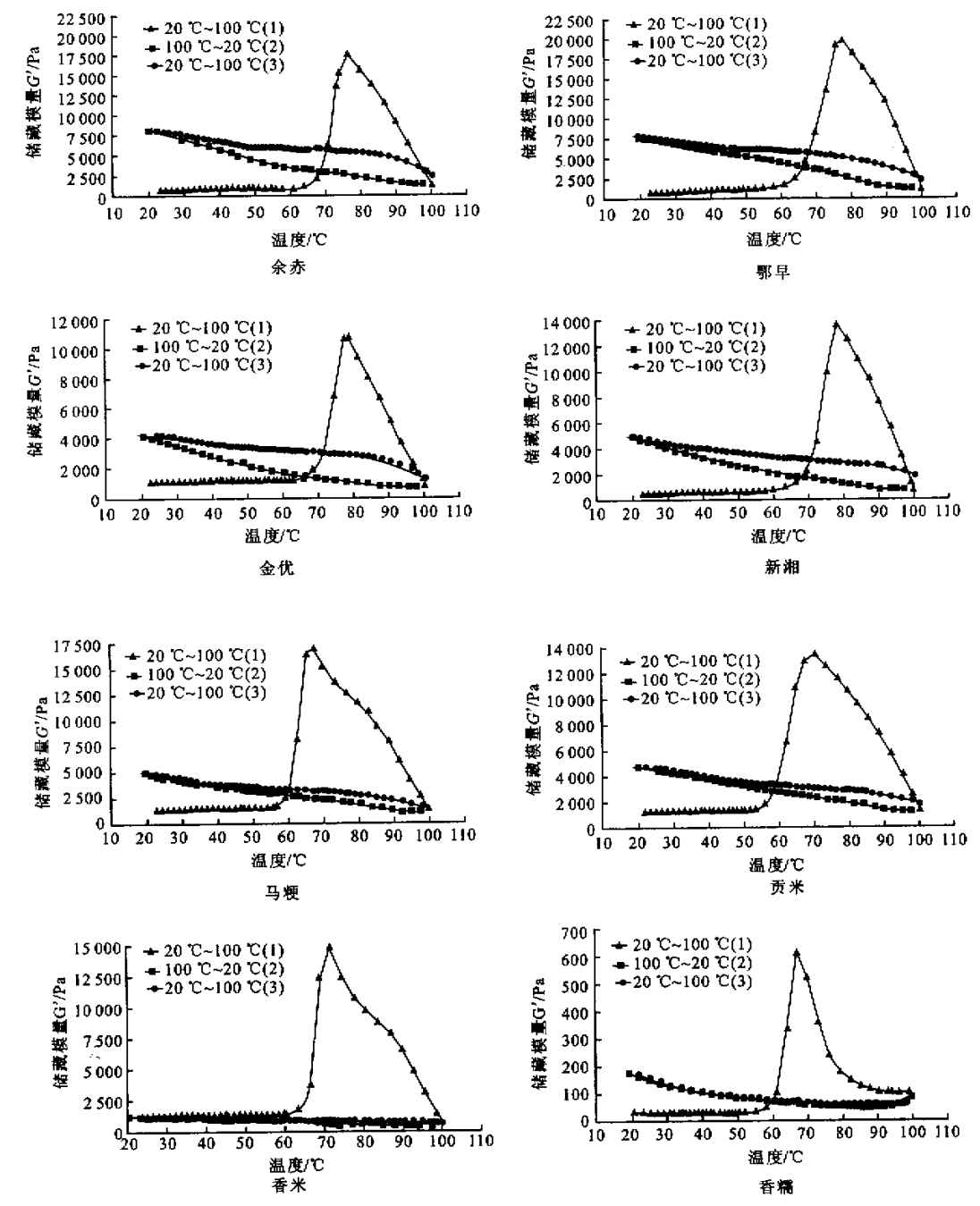


图 1 不同品种大米淀粉在升降温过程中储藏模量 G' 的变化

Fig.1 Storage modulus of different rice starch at different temperature

表 2 不同品种大米淀粉加热和冷却过程中的胶凝特征值

Tab.2 Key values of different rice starch in heating and cooling

品 种	降温到 20 ℃ 时 G'/Pa	糊化后 100 ℃ 时 G'/Pa (A)	重新升温到 100 ℃ 时 G'/Pa (B)	$((B)-(A))/Pa$	降温时 $G'-t$ 回归 方程斜率
余 赤	8083	1469	2715	1246	7.66(0.976)
鄂 早	7861	1417	2246	829	7.43(0.998)
新 湘	4942	730	1873	1143	4.50(0.985)
金 优	4150	639	1362	723	3.74(0.980)
马 粳	4833	1239	1316	77	3.91(0.990)
贡 米	4656	1172	1254	82	3.82(0.990)
香 米	1155	566	533	- 33	0.82(0.993)
香 糯	151	95	90	- 5	0.12(0.924)

注 :括号内数值为回归方程 R 值.

表 3 大米淀粉理化指标和胶凝特性的相关性

Tab.3 Correlation of physicochemical values and gelation properties

	脂类 质量分数/%	脱脂前直链淀粉 质量分数/%	脱脂后直链淀粉 质量分数/%	膨胀 力	胶 稠度	耐热 性	胶凝 速度	凝胶 强度
脂类质量分数	1							
脱脂前直链淀粉质量分数	0.74	1						
脱脂后直链淀粉质量分数	0.79*	0.99**	1					
膨胀力	0.29	0.10	0.13	1				
胶稠度	- 0.63	- 0.35	- 0.41	0.25	1			
耐热性	0.61	0.86*	0.86*	0.09	- 0.55	1		
胶凝速度	0.63	0.92**	0.90**	- 0.29	- 0.43	0.74	1	
凝胶强度	0.56	0.90**	0.88**	- 0.30	- 0.35	- 0.69	0.99**	1

注 :* 在 0.01 水平显著 ;* 在 0.05 水平显著.

3 结 论

1) 不同品种大米淀粉形成的凝胶 ,其热可逆性与直链淀粉含量有关 .直链淀粉含量低的淀粉形成的凝胶是热可逆的 ,直链淀粉含量越高 ,这种不可逆性越强 .

2) 直链淀粉含量越高的大米淀粉 ,糊化后胶凝速度越快 ,形成的凝胶强度越大 ,重新加热时凝胶的耐热性也越强 .

3) 大米淀粉胶稠度和膨胀力指标与其凝胶特性并不存在显著相关 ,说明胶稠度和膨胀力不是影响凝胶体系的主要因素 .

参考文献 :

[1] FREDRIKSSON H , SILVERIO J , ANDERSSON R , *et al.* The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches[J] . **Carbohydrate Polymers** ,1998 ,35 :119 - 134 .

[2] RING S G . Some studies on starch gelation[J] . **Starch** ,1985 ,37 :80 - 83 .

[3] KEETELS J A M , VLIET T V , WALSTRA P . Gelation and retrogradation of concentrated starch systems : 1 . Gelation[J] . **Food Hydrocolloids** ,1996 ,10 :343 - 353 .

[4] 杨启春 , 赖惠民 , 吕政义 . 米淀粉分离法之改进 [J] . **食品科学 (台)** ,1984 (11) :158 - 162 .

[5] THOMAS J S . Starch : Methods in Carbohydrate Chemistry[M] . New York : Academic Press , INC . 1964 . 56 - 61 .

[6] MCGRANCE S C , CORRELL H J , RIX C J . A simple and rapid colorimetric method for the determination of amylose in starch product[J] . **Starch** ,1998 ,50(4) :158 - 163 .

[7] BILIADERIS C G . Thermal and mechanical properties of concentrated rice starch gels of varying composition[J] . **Food Chemistry** ,1993 ,48 :243 - 250 .

[8] BILIADERIS C G , PAGE C M , SLADE L . Thermal behavior of amylose-lipid complexes[J] . **Carbohydrate Polymers** ,1985 ,5 :367 .

[9] GIDLEY M J , COOKE D , DARKE A H , *et al.* Molecular order and structure in enzyme-resistant retrograded starch[J] . **Carbohydrate Polymers** ,1995 ,28 :23 - 31 .

万方数据

(责任编辑 杨 萌)