

文章编号:1673-1689(2008)03-0018-03

磷酸酯化改性对玉米杂交种淀粉糊化过程中 热力学性质的影响

赵前程^{1,2}, 吴素文³, 李新华^{*1}, 王翀¹

(1. 沈阳农业大学 食品学院, 辽宁 沈阳 110161; 2. 大连水产学院 食品工程学院, 辽宁省水产品加工及综合利用重点开放实验室, 辽宁 大连 116023; 3. 沈阳农业大学 理学院, 辽宁 沈阳 110161)

摘 要: 采用湿法在实验室条件下提取 18 种玉米杂交种淀粉, 并制备了磷酸酯淀粉。采用差示扫描量热仪(DSC)分析了原淀粉和羟丙基淀粉的糊化过程中的热力学性质。结果表明: 磷酸酯化改性显著降低了所有玉米杂交种淀粉的热焓值, 小幅度降低了起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度, 平均降幅分别为 15.1%、6.3%、4.8% 和 1.7%。但磷酸酯化改性对不同的玉米杂交种淀粉热力学性质的影响程度明显不同, 即热力学性质各参数的降幅在杂交种间存在显著差异, 热焓值、起始糊化温度、峰值糊化温度及终止糊化温度的降幅的变化范围分别为 0.7%~37.0%、3.3%~10.2%、2.6%~7.8%、0.2%~6.4%。

关键词: 玉米杂交种; 淀粉; 磷酸酯化; 热力学性质; 差示扫描量热仪

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

Influence of Modification by Phosphate on the Thermal Properties of Starches from Normal Corn Hybrids during Pasting

ZHAO Qian-cheng^{1,2}, WU Su-wen³, LI Xin-hua^{*1}, WANG Chong¹

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China; 2. Key and Open Laboratory of Aquatic Products Processing and Utilization of Liaoning Province, College of Food Engineering, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China; 3. College of Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: A wet milling method on laboratory scale was employed to isolate starches from 18 corn hybrids, and their phosphates were prepared. The thermal properties of all starches during gelatinization were analyzed by DSC. The results showed that modification by phosphate remarkably decreased the enthalpy, onset temperature, top temperature, conclusion temperature of all native starches by 15.1%, 6.3%, 4.8% and 1.7, respectively. However, different degrees of influence by phosphate modification on each corn hybrid were investigated. The enthalpy, onset temperature, conclusion temperature were decreased from 0.7, 3.3, 2.6 and 0.2 to 0.37, 10.2, 7.8 and 6.4, respectively.

收稿日期: 2007-08-15.

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20032083).

作者简介: 赵前程(1966-), 男, 辽宁大连人, 农学博士, 副教授, 主要从事农产品深加工与转化及食品营养与安全方面的研究. Email: zqc66@sohu.com

*** 通讯作者:** 李新华(1955-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品深加工与转化. Email: lixh.syau@163.com

Key words: Norn hybrid; starch; modification by phosphate; thermal property; DSC

磷酸酯化对原淀粉的改性克服了原淀粉的许多缺点,形成了冻融稳定性增强、糊透明度好、粘度高、成糊温度低等特点,在食品工业中得到了广泛的应用^[1,2]。淀粉的糊化对淀粉加工利用有重要影响。在许多食品工业中,与淀粉颗粒润胀有关的糊化行为非常重要^[3]。淀粉糊化的热力学性质不仅影响淀粉蒸煮时间和稳定性,而且还影响水分的吸收,因此对食品加工有特别重要的意义。热焓值和糊化峰值温度比其他热力学性质可能更具有重要意义,前者代表了熔化淀粉分子的氢键,使淀粉半结晶状变成可溶于水的状态所消耗的能量,后者指淀粉糊化最大峰值时所需的温度。羟丙基化降低了大米淀粉的糊化所需的热能^[4]。目前对玉米突变体淀粉糊化热力学性质方面的研究报道较多^[5,6],但研究改性对不同普通玉米杂交种淀粉糊化热力学性质的影响却少见报道,目前国内科研工作者主要集中在磷酸酯淀粉的理化性质和制备工艺的研究。作者旨在研究磷酸酯化改性对普通玉米杂交种淀粉的热力学性质的影响以及对不同的普通玉米杂交种淀粉的热力学性质的影响的差异,旨在为变性淀粉生产的原料选择提供一定的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

玉米杂交种子:丹东市种子管理站提供,于2003年种植于同一个地块内,栽培管理条件相同。

1.2 试验方法

1.2.1 淀粉的提取 按参考文献[17]进行。

1.2.2 磷酸酯淀粉的制备 将2.5 g磷酸二氢钠和1 g尿素溶于100 mL水中,用稀氢氧化钠溶液调节到pH 5.0,然后加入50 g淀粉,混合均匀,在25℃下搅拌30 min,然后过滤,将滤饼置于平皿中,在60℃烘箱内干燥至水分质量分数为15%左右。在保持搅拌的条件下,在135℃烘箱内加热2 h,使之发生磷酸酯化反应,然后用水洗2次,用乙醇洗1次,离心后于40℃烘箱内干燥,即得磷酸单酯淀粉。

1.2.3 热力学性质参数测定 采用美国TA公司Q10型差示扫描量热仪(DSC)进行测定,并通过配套软件进行数据分析。

1.2.4 数据分析 采用SPSS分析软件进行方差

分析和相关分析,在PC机上完成。

2 结果与分析

从表1可以明显看到:磷酸酯化改性降低了所有玉米杂交种淀粉的热焓值、起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度。供试的18种玉米杂交种原淀粉的平均热焓值、起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度分别为10.8 J/g、68.6℃、72.9℃和81.0℃,磷酸酯化改性后,平均热焓值、起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度分别降为9.2 J/g、64.2℃、69.4℃和79.7℃,平均降幅分别为15.1%、6.3%、4.8%和1.7%。磷酸酯改性对热焓值的影响程度最大,对终止糊化温度的影响程度最小。这可能是由于磷酸基团与淀粉的分子的羟基形成分子内氢键,阻碍了淀粉分子间氢键的形成,因为磷酸酯化反应只是在原来的淀粉分子链上增加了新的基团,不仅发生在无定形区,也破坏了淀粉分子的结晶区,从而使淀粉颗粒结构变得松散,因而表现为热焓值和糊化温度的降低。

尽管磷酸酯化改性对所有玉米杂交种淀粉的糊化热力学性质的影响趋势是一致的,但磷酸酯化改性对每个玉米杂交种淀粉的糊化热力学性质的影响程度明显不同,这可以从各玉米品种磷酸酯淀粉的不同的取代度明显看出,热力学性质各参数降低幅度在玉米杂交种间存在明显差别:热焓值、起始糊化温度、峰值糊化温度及终止糊化温度的变化范围分别为0.7%~37.0%、3.3%~10.2%、2.6%~7.8%、0.2%~6.4%,尤其以热焓值的变化范围为最大。淀粉易与磷酸盐反应制取磷酸单酯淀粉,即使很低的取代度也能明显改变原淀粉的性质,磷酸单酯中的磷酸基团主要是与支链淀粉分子结合。而作者采用的都是普通玉米杂交种,支链淀粉质量分数相近(77%),表明玉米杂交种间支链淀粉分子结构和相对分子质量大小可能存在明显差异,因此导致磷酸酯化改性对不同玉米杂交种淀粉的糊化热力学性质影响程度不同。

从淀粉的热力学曲线上看,磷酸酯化改性后,淀粉的糊化热力学曲线形态发生了显著变化,曲线明显前移,即向温度低的方向移动;峰面积变小,即热焓值减少;热力学曲线后半部分即从峰值糊化温度后变得平缓。

表 1 玉米杂交种原淀粉及其磷酸酯淀粉糊化热力学性质参数分析
Tab. 1 Thermal properties of native starches and starch phosphates from corn hybrids

杂交种	取代度	磷酸酯淀粉				原淀粉				增减幅度/%			
		热焓值/ (J/g)	起始糊化温度/ ℃	峰值糊化温度/ ℃	终止糊化温度/ ℃	热焓值/ (J/g)	起始糊化温度/ ℃	峰值糊化温度/ ℃	终止糊化温度/ ℃	热焓值	起始糊化温度	峰值糊化温度	终止糊化温度
丹科 2118	0.007 0	9.5	64.6	69.3	81.6	11.9	69.2	72.7	82.6	-20.5	-6.7	-4.7	-1.2
农大 368	0.005 7	8.9	65.3	69.9	78.0	9.1	67.5	72.4	79.7	-1.7	-3.3	-3.5	-2.1
丹 614	0.014 4	7.3	61.4	66.8	77.2	11.1	68.3	72.1	80.2	-34.3	-10.2	-7.3	-3.7
沈丹 16	0.012 9	9.5	61.8	67.3	77.4	10.2	68.1	73.0	82.7	-7.1	-9.2	-7.8	-6.4
东试 974	0.011 7	9.1	63.8	68.9	81.2	12.5	68.0	72.3	81.8	-27.6	-6.2	-4.6	-0.8
丹科 2105	0.007 2	8.9	64.1	69.8	80.9	11.3	69.9	73.8	81.9	-21.0	-8.3	-5.5	-1.2
诚玉 1	0.006 1	9.9	65.2	69.8	79.3	10.0	68.7	72.7	80.0	-1.6	-5.0	-3.9	-0.9
丹科 2165	0.010 8	9.2	64.4	69.2	79.0	9.2	68.4	72.3	79.5	-0.7	-5.8	-4.3	-0.5
丹大 9855	0.003 8	9.5	65.4	71.4	81.0	10.1	67.7	73.3	81.5	-6.1	-3.4	-2.6	-0.7
丹玉 39	0.006 6	11.1	66.7	71.1	78.9	10.2	69.6	73.2	79.7	-1.0	-4.1	-2.9	-1.1
丹玉 55	0.010 3	9.2	64.6	70.1	80.8	10.5	67.1	72.0	80.9	-12.7	-3.8	-2.7	-0.2
辽单 35	0.012 3	8.9	63.7	70.2	80.6	10.7	68.2	73.2	81.1	-16.7	-6.6	-4.0	-0.6
农大 95	0.008 4	8.6	62.7	68.2	80.9	12.5	68.4	73.3	81.1	-31.1	-8.4	-6.9	-0.2
丹玉 28	0.012 6	8.8	62.2	67.8	78.9	11.5	68.4	72.5	80.6	-23.4	-9.1	-6.4	-2.1
三北 1 号	0.016 2	7.2	64.7	69.0	77.0	11.4	68.7	72.5	79.2	-37.0	-5.9	-4.8	-2.8
丹大 186	0.005 0	11.0	66.2	70.8	80.2	11.1	69.0	73.5	81.0	-1.2	-4.0	-3.6	-1.0
新 3240	0.006 9	7.9	66.2	70.4	78.5	10.7	69.3	73.1	81.1	-26.3	-4.5	-3.7	-3.2
丹玉 29	0.010 8	10.4	63.4	69.4	82.6	10.5	69.4	75.0	84.1	-0.9	-8.7	-7.5	-1.7
平均值	0.009 4	9.2	64.2	69.4	79.7	10.8	68.6	72.9	81.0	-15.1	-6.3	-4.8	-1.7

3 结 语

磷酸酯化改性显著降低了玉米杂交种淀粉的热焓值,小幅降低了起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度,平均降幅分别为 15.1%、6.3%、4.8%和 1.7%;但磷酸酯化改性对不同的玉米杂交

种淀粉的糊化热力学性质的影响程度不同,热焓值、起始糊化温度、峰值糊化温度及终止糊化温度的降幅的变化范围分别为 0.7%~37.0%、3.3%~10.2%、2.6%~7.8%、0.2%~6.4%,尤以热焓值的变化范围为最大。

参考文献(References):

[1] 洪雁,顾正彪. 变性淀粉在食品工业中的应用[J]. 食品科技, 2002(11):44-45,50.
HONG Yan, GU Zheng-biao. Application of modified starches in food industry[J]. Food science and technology, 2002 (11):44-45,50. (in Chinese)

[2] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州:华南理工大学出版社,1992.

[3] Richard F. Tester and Wiliam R. Morrison. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids[J]. Cereal Chem, 1999, 67(6):551-557.

[4] Seow C C. Thevamalar K. Internal plasticization of granular rice starch by hydroxypropylation; Effects on phase transition associated with gelatinization[J]. Starch, 1993, 45:85-88.

[5] 李建生, 大卫. 格洛弗. 10 种玉米胚乳突变体基因型淀粉糊化的热力学特性[J]. 作物学报, 1997, 23(1):76-81.
LI Jian-sheng, D V Glover. Characterization of thermal properties during starch gelatinization among ten endosperm mutants in maize[J]. Crop science, 1997, 23(1):76-81. (in Chinese)

[6] Sanders E B, Thompson D B, Boyer C D. Thermal behavior during gelatinization and amylopectin fine structure for selected maize genotypes as expressed in four inbred lines[J]. Cereal Chem, 1990, 67(6):594-602.

[7] 赵前程, 李新华. 普通玉米杂交种间淀粉的糊化热力学性质的分析[J]. 食品科技, 2005(4):16-18.
ZHAO Qian-cheng, LI Xin-hua. Analysis of thermal properties of starches from normal corn hybrids[J]. Food Science and Technology, 2005, 4:16-18. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)