

高压均质后小麦淀粉损伤程度和电物性关联研究^{*}

邱爽¹ 陈浩¹ 范云涛² 韩清华² 殷丽君¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

摘要: 利用高压均质机将软质小麦淀粉悬浊液(质量分数5%)在20~60 MPa压强下均质。均质后淀粉分别进行了显微镜图、粒径分布、DSC测量、损伤淀粉测定和通电加热实验。结果表明,小麦淀粉高压均质后糊化性质变化不大(60 MPa均质后糊化度为1.80%),一部分淀粉颗粒的显微镜图呈现胶体化结构,损伤淀粉的含量从6.56%升高到7.96%。通电加热过程中淀粉-KCl悬液电导率随温度升高线性增加。不同压强处理的淀粉电导率-温度曲线斜率与损伤淀粉含量之间有良好的线性相关性。

关键词: 小麦淀粉 损伤淀粉 电导率 高压均质

中图分类号: TS201.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)S2-0172-05

Correlation of Damage Degree and Electrical Conductivity for Homogenized Wheat Starch

Qiu Shuang¹ Chen Hao¹ Fan Yuntao² Han Qinghua² Yin Lijun¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The starch damaging, gelatinization properties and electrical conductivity were investigated during ohmic heating for soft wheat starch suspension (5%) after a homogenization treatment at a series of pressures ranging from 20 to 60 MPa. DSC analysis indicated that gelatinization properties varied insignificantly (gelatinization degree was 1.80% at 60 MPa), and microscopy showed that most treated starch granules stayed originally. As a result, the amount of damaged starch of homogenized starch suspensions ascended from 6.56% to 7.96%. The electrical conductivity of native starch suspension increased linearly during ohmic heating. Slopes of electrical conductivity-temperature curve of homogenized starch suspensions during ohmic heating highly correlated to the amount of damaged starches in the suspensions.

Key words: Wheat starch Damaged starch Electrical conductivity Homogenization

引言

损伤淀粉是评价硬质小麦和软质小麦的重要指标,研究发现小麦淀粉损伤程度还会影响面团形成、面团烘烤等性质^[1]。与传统的热加工技术类似,许多文献指出静高压(HHP)处理能使淀粉在室温下即可糊化^[2~4]。

但是研究至今,HHP技术由于处理时间长、设备昂贵等原因,其在淀粉加工中的应用仍不普及。另一方面,高压均质(HPH)处理能获得均一稳定体系,它在制药、食品和生物领域应用普遍。不同于HHP处理,HPH过程中,剪切、空穴、强烈震荡和温度上升使得均质机在很短时间内获得极高的压强^[5]。研究表明,当均质压强增大时,HPH处理后

收稿日期:2013-05-24 修回日期:2013-07-06

^{*} 国家自然科学基金资助项目(31371719,31171692)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-09-0741)

作者简介: 邱爽,博士生,主要从事食品体系中淀粉性质研究,E-mail: qiushuang@cau.edu.cn

通讯作者: 殷丽君,教授,博士生导师,主要从事食品材料的微细加工及相关评价技术研究,E-mail: lijyin@cau.edu.cn

淀粉的损伤程度和均质压强有良好的相关性 ($R^2 = 0.9917$)^[6]。

Wang 等^[7]研究了一种在通电加热过程中判断淀粉糊化温度和糊化程度的方式,通电加热是一种替代差示扫描量热法(DSC)的快速、在线检测淀粉糊化的新方法^[8]。另外,电导率还被用来检测 HHP 处理的淀粉糊化程度^[9-10]。但是,利用电导率来验证不同淀粉电导率和 HPH 处理后淀粉的关系还未见报道。

本文研究高压均质对小麦淀粉中损伤淀粉含量的影响,通电加热检测均质后淀粉-KCl 悬浊液,讨论淀粉-KCl 悬浊液的电导率信息与淀粉损伤程度的关系。

1 材料和方法

1.1 实验材料与设备

软质小麦淀粉(北京好食惠公司,蛋白质质量分数 0.35%,含水率 8.37%,灰分质量分数 0.18%,直链淀粉质量分数 16.30%)。KCl(北京化学试剂厂,分析纯)。

淀粉糊化电导率测定仪(自制)^[8,11](图 1),高压均质机(意大利 Niro Soavi 公司,NS1001L 型),水分测定仪(德国赛多利斯,MA150 型),马弗炉(天津华北仪器厂,SM-98-10 型),真空冷冻干燥机(北京四环有限公司,LGJ-18 型),光学显微镜(重庆光学仪器有限公司,B203 型生物显微镜),差示量热扫描测量(日本岛津公司,TA-60 WS 型),损伤淀

粉测定仪(法国肖邦技术公司,SDmatic 型)。

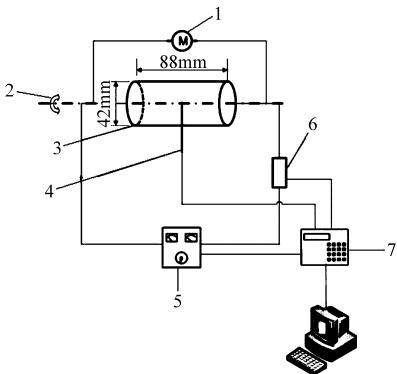


图 1 电导率测量和稳定的通电加热装置

Fig.1 Ohmic heating setup for electrical conductivity and temperature measurement

1. 往复旋转电动机 2. 旋转轴 3. 加热槽 4. 热电阻温度传感器 5. 电源 6. 霍尔电流传感器 7. 数据采集器

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉材料基本性质测定

含水率、灰分含量、蛋白含量测定参照《美国谷物化学标准》(AACC 46-13)^[12];直链淀粉含量测定参照 GB/T 15683—1995/ISO 6647:1987^[13]。

1.2.2 高压均质淀粉悬液

用 0.05 mol/L 的 KCl 溶液室温下配制 5% 淀粉悬液,搅拌均匀,为通电加热备用。利用高压均质机于 20、30、40、50、60 MPa 均质淀粉悬浆一次。得到约 150 mL 淀粉液。NS1001L 2K 均质机是一种有 2 个均质阀的二级均质机。一级阀调到合适压强之前,二级阀必须调到一级阀压力值的 1/10^[14]。

表 1 DSC 测量高压均质后小麦淀粉糊化性质

Tab.1 DSC measurements for gelatinization properties of high-pressure homogenized wheat starch

压强/MPa	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$G/\%$
原淀粉	59.8±0.3	65.4±0.2	71.5±0.1	8.86±0.3 ^a	0
20	59.9±0.1	65.4±0.2	71.5±0.5	8.86±0.1 ^a	0
30	59.8±0.2	65.4±0.6	71.4±0.1	8.84±0.4 ^a	0.23±0.9 ^a
40	59.7±0.4	65.3±0.3	71.6±0.1	8.84±0.3 ^{ab}	0.23±1.2 ^a
50	59.6±0.1	65.2±0.3	71.8±0.2	8.79±0.3 ^b	0.79±1.3 ^b
60	59.2±0.2	65.1±0.6	72.3±0.3	8.70±0.1 ^c	1.80±3.0 ^c

注:同一纵栏中,相同上角标代表该数值在 $p < 0.05$ 置信度下无显著区别。

高压均质之后,先真空抽滤淀粉样品,然后利用真空冷冻干燥机干燥样品。干燥好的样品保存于干燥器中备用。

1.2.3 均质淀粉液的微观结构

利用光学显微镜观察均质后淀粉悬液。实验中的显微镜配备 CCD 照相镜头直接呈现照片。

1.2.4 通电加热过程中电导率测量

通电加热实验利用实验室自制设备(图 1)。淀粉悬液以 10℃/min 加热速率,电压设定为 110 V,

50 Hz,从室温加热至 95℃,并测量。淀粉-KCl 悬浊液的电导率 σ (S/m) 计算公式为

$$\sigma = \frac{Il}{UA} \tag{1}$$

式中 I ——测量的电流,A
 l ——两极板之间的距离,m
 U ——测量的电压,V
 A ——电流流过的横截面积,m²

1.2.5 差示量热扫描(DSC)实验

高压均质后的小麦淀粉糊化性质利用 DSC 测量。(2.5 ± 0.1) mg 的淀粉混合 7.5 μL 蒸馏水后完全密封于铝盘中,在 4℃ 中平衡 24 h。DSC 设定以 10℃/min 的加热速率从 20℃ 加热制备好的铝盘至 95℃,加热过程中通氮气保护,并用空铝盘作参比。糊化起始温度 T_o 、峰值温度 T_p 、终止温度 T_c 以及糊化焓值 ΔH_{gel} 均使用 Shimadzu TA-60 分析软件分析。糊化度 G 计算公式为

$$G = (\Delta H_{ns} - \Delta H_{ts}) / \Delta H_{ns} \times 100\% \quad (2)$$

式中 ΔH_{ns} ——原淀粉糊化焓值, J/g

ΔH_{ts} ——均质处理后的淀粉糊化焓值, J/g

1.2.6 损伤淀粉

损伤淀粉测定仪测量损伤淀粉含量是利用安培法的原理,此法是基于酶标法(AACC 76-31)^[12]测量的。Chopin 法测量结果由 AACC 法测量的损伤淀粉含量(质量分数)转换,即

$$D_{AACC} = (0.92D_{UCD} - 0.0998) \times 100\% \quad (3)$$

式中 D_{AACC} ——AACC 法测量损伤淀粉质量分数, %

D_{UCD} ——损伤淀粉测定仪测量出的损伤淀粉质量分数, %

1.2.7 数据分析

所有实验重复 3 次,测量结果用 SAS(Statistics analysis system)进行数据分析。为了研究不同处理下相同样品间的差异,使用置信度为 0.05 的 t 检验分析样品间的差异。

2 结果和分析

2.1 均质淀粉悬液的微观结构

淀粉分子的微观结构见图 2。由图 2a~2d 中可见,相比于未处理的天然淀粉,20、30、40 MPa 均质处理无明显变化,仅有一部分的淀粉大分子有些微小的损伤。这是由于部分淀粉分子在提取加工过程、研磨过程中发生机械损伤,这些淀粉一般被定义成损伤淀粉。在均质压强达到 50~60 MPa 时,部分淀粉分子开始失去其原有的淀粉结晶结构(如图 2e~2f)。另外,当压强达到 60 MPa 时,一部分淀粉分子变形成为类似胶体的结构。Che 等^[14]报道过相似的结构变化,认为这种胶体结构式淀粉在这种均质条件下发生内部结构糊化作用。

2.2 高压均质后小麦淀粉的糊化性质

本文中采用 DSC 测量 6 个不同处理的小麦淀粉的糊化性质。 T_o 、 T_p 、 T_c 、 ΔH_{gel} 以及 G 由热焓图计算并列于表 1。结果表明,20~40 MPa 均质后淀粉的 T_o 、 T_p 和 ΔH_{gel} 基本不变。而当压强增大到 50 或 60 MPa 时, T_o 、 T_p 和 ΔH_{gel} 有所减小,压强为 60 MPa

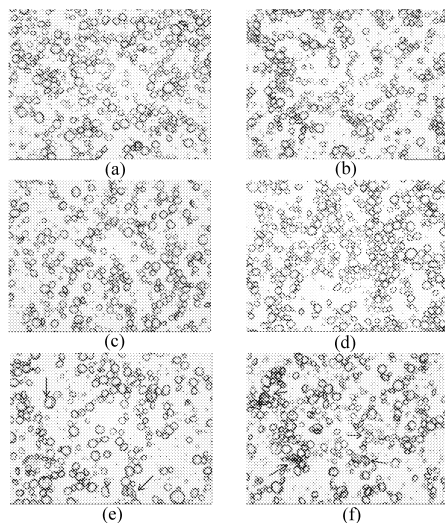


图 2 不同压强均质处理后小麦淀粉悬液显微镜图

Fig. 2 Micrographs of wheat starch suspensions treated under different conditions

(a) 原小麦淀粉 (b) 20 MPa (c) 30 MPa

(d) 40 MPa (e) 50 MPa (f) 60 MPa

时糊化度仅为 1.70%。DSC 结果表明本文中采用的均质压强对淀粉糊化改变影响微弱。类似的 HHP 对淀粉糊化的研究中, Blaszcak 等^[15-16]认为超静高压处理会使马铃薯淀粉的 T_o 、 T_p 和 ΔH_{gel} 减小, Che 等^[14]发现当均质压强超过 100 MPa 时,木薯淀粉才会发生吸水膨胀, 80 MPa 及以下都不会有明显变化。根据 Bauer 等^[17]的理论,相比较于其他淀粉,小麦淀粉对压力更加敏感,这也解释了小麦淀粉在 60 MPa 的均质压强下也呈现出少量糊化性质的原因。

2.3 高压均质后淀粉糊化度和淀粉悬液电导率

图 3 是原小麦淀粉-KCl 悬液通电加热过程中电导率-温度($\sigma-T$)曲线。由于电导是电阻的倒数,电导率是由电导计算得出,所以类似固体随温度升高电阻率增大,电导率和温度呈正相关关系($R^2=0.9993$)。本文中淀粉悬浊液的质量分数为 5%,所以电导率-温度曲线是一条直线,这与 Wang 等^[7]、Li 等^[18]以及 Wong 等^[8]报道的 S 型曲线不同,与 Li 等^[18]报道的 0.05 mol/L 的 KCl 电导率-温度曲线类似。但是淀粉分子分散于 KCl 溶液中在通电加热时会吸水膨胀阻碍导电粒子的运动, Chinachoti 等^[19]认为这个膨胀过程中每克淀粉颗粒能吸收 40 g 水,本文中膨胀的淀粉颗粒会吸收 KCl 溶液并禁锢这些液体到不易流动的淀粉分子间隙。出于这些原因,混合悬浊液的导电能力会变弱,图 3 中所示曲线斜率会比 0.05 mol/L 的 KCl 溶液的曲线斜率小。

另一方面,定义图 3 中电导率-温度曲线线性拟

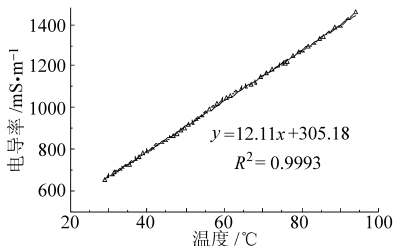


图3 通电加热过程中原小麦淀粉-KCl悬浊液电导率-温度曲线

Fig. 3 Electrical conductivity-temperature curve of native wheat starch-KCl suspension during ohmic heating

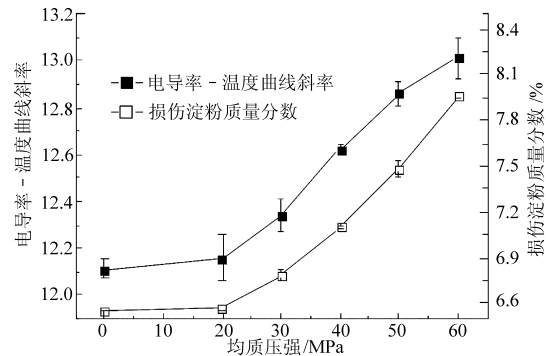


图4 淀粉-KCl悬浊液电导率-温度曲线的斜率和损伤淀粉质量分数随均质压强的变化曲线

Fig. 4 Slopes of electrical conductivity-temperature curve (k_E) of homogenized starch-KCl suspensions during ohmic heating and amount of damaged starches after levels of high-pressure homogenization

合后直线斜率为 k_E 。本文中 k_E 代表了通电加热过程中淀粉-KCl悬液导电能力随着温度升高增加的快慢^[18,8]。图4表示了不同压力处理后淀粉 k_E 之间的关系以及与损伤淀粉含量之间的关系。在均质压力小于40 MPa时 k_E 改变不明显。当均质压力达到60 MPa时, k_E 达到最大值并且此时通电加热过程完成时间较空白对照组减少了约50 s(通电加热时间未在本文中报道,但是可由图3计算得出)。损伤淀粉含量的改变趋势与 k_E 的变化基本相同。这种增大的趋势说明:较强的高压均质处理会导致在某一温度点,悬浊液的电导率比减低电压处理的悬浊液更高;高压均质处理使电导率增加的速率更快。Che等^[14]发现均质压力不会影响淀粉电导率的大小,只有淀粉种类会影响电导率。但是,本文中发现均质压力会改变电导率随温度变化的趋势。

图4中,将高压均质后的淀粉中损伤淀粉质量分数和淀粉通电加热时采集的信息进行比较。Tester^[1]发现,尽管淀粉颗粒机械处理会产生有规律的损伤,这些淀粉颗粒仍保持天然淀粉的完整性且结构特性不变。均质处理对淀粉颗粒的影响表现为淀粉损伤。当均质压力增大时,伴随着剪切力、空穴作用、湍流作用的增强,均质后淀粉的损伤程度增

大。

支链淀粉分子具有典型的高分枝多糖结构,是小麦淀粉分子主要组成部分,同时机械处理后损伤部分也来自支链淀粉区域^[1]。小麦淀粉经过 HHP 处理后,仅当压强增大至 100 MPa 时才会发生糊化^[13]。类似地,淀粉分子中部分发生开裂也需要对其做功的强度达到一定值。这解释了图4中,随着设定压强的线性增强,损伤淀粉含量是非线性增加的现象。

2.4 k_E 和糊化度的相关性比较

图5中, k_E 和糊化度的关系以及线性拟合曲线表示它们有良好的相关性 ($R^2 = 0.9617$, $P < 0.001$)。因此可以根据 k_E 计算高压均质后损伤淀粉的质量分数

$$D = (0.0146k_E - 0.1124) \times 100\% \tag{4}$$

式中 D ——损伤淀粉质量分数, %

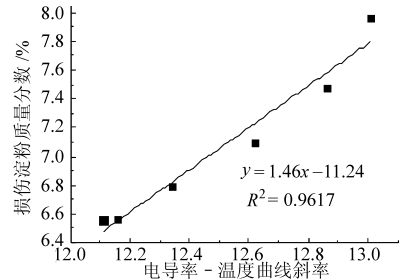


图5 淀粉-KCl悬浊液电导率-温度曲线的斜率和损伤淀粉含量及线性回归曲线

Fig. 5 Slopes of electrical conductivity-temperature curves of homogenized starch suspensions during ohmic heating vs amount of damaged starches of homogenized starch suspensions

Morrison等^[20]研究表明,损伤淀粉颗粒中胶体形状部分在室温下就易结合水。本文中,针对淀粉-KCl悬浊液,高压均质后的淀粉中,特别是一些可溶性支链淀粉分子能吸收更多的KCl溶液。通电加热过程中,相比于普通难溶于水的淀粉颗粒,损伤淀粉颗粒会在温度升高,吸水膨胀过程中结合更多的KCl溶液。这就导致在每一个加热时间点,一定压强高压均质后的淀粉-KCl悬浊液有更好的导电能力,即高压均质后的淀粉-KCl悬浊液的电导率具有更大的增长趋势。这解释了图5中均质后淀粉悬浊液的损伤淀粉质量分数与 k_E 具有良好相关性的原因。

3 结束语

将小麦淀粉悬浊液用最高60 MPa的均质压强处理,研究了小麦淀粉结构特性和电物性的变化。显微镜图和粒径分布结果表明淀粉颗粒在50 MPa

和 60 MPa 均质压强处理后开始改变原结构。DSC 结果表明,在 20 ~ 60 MPa 压力处理下,高压均质对淀粉热学性质影响较小。另外,通电加热过程中淀粉-KCl 悬浊液电导率线性增加。较强的高压均质

处理会导致在某一温度点,悬浊液的电导率较低压强处理的悬浊液更高;高压均质处理使电导率增加的速率更快。同时,电导率-温度曲线斜率和损伤淀粉含量之间有良好的相关性。

参 考 文 献

1 Tester R F. Properties of damaged starch granules; composition and swelling properties of maize, rice, pea and potato starch fractions in water at various temperatures [J]. Food Hydrocolloids, 1997, 11(3): 293 ~ 301.

2 Stute R, Klingler R W, Boguslawski S, et al. Effects of high pressure treatment on starches [J]. Starch-Stärke, 1996, 48(9): 399 ~ 408.

3 Blaszcak W, Fornal J, Kiseleva V I, et al. Effect of high pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and Hylon VII starch blends [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(3): 387 ~ 396.

4 Kawai K, Fukami K, Yamamoto K. Effects of treatment pressure, holding time, and starch content on gelatinization and retrogradation properties of potato starch-water mixtures treated with hydrostatic pressure [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(3): 590 ~ 596.

5 Stolt M, Oinonen S, Autio K. Effect of high pressure on the physical properties of barely starch [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2000, 1(3): 167 ~ 175.

6 Vallons K J R, Arendt E K. Effects of high pressure and temperature on the structural and rheological properties of sorghum starch [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 10(4): 449 ~ 456.

7 Wang W C, Sastry S K. Starch gelatinization in ohmic heating [J]. Journal of Food Engineering, 1997, 34(3): 225 ~ 242.

8 Wong L L, Xu Y W, Lu Z H, et al. Correlation of electrical conductivity and thermal properties of native starch during ohmic heating [J]. International Journal of Food Engineering, 2011, 7(5): 1 ~ 12.

9 Bauer B A, Knorr D. Electrical conductivity: a new tool for the determination of high hydrostatic pressure-induced starch gelatinization [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2004, 5(4): 437 ~ 442.

10 Ezaki S, Hayashi R. High pressure effects on starch: structural change and retrogradation [M]//Balnyc, Hayashi R, Heremans K, et al. High pressure and biotechnology. France: John Libbey Eurotext, 1992: 163 ~ 165.

11 邱爽,程永强,李里特,等. 通电加热对抗性淀粉制备的影响[J]. 农产品加工·学刊,2012(2): 5 ~ 8.

Qiu Shuang, Cheng Yongqiang, Li Lite, et al. The effect of ohmic heating on preparation of resistant starch [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2012(2): 5 ~ 8. (in Chinese)

12 AACC. Approved methods of the American association of cereal chemists[M]. 10th ed. St. Paul, MN: AACC Inc., 2000.

13 GB/T 15683—2008 大米 直链淀粉含量的测定[S]. 2008.

14 Che L M, Li D, Wang L J, et al. Effect of high-pressure homogenization on the structure of cassava starch [J]. International Journal of Food Properties, 2007, 10(4): 911 ~ 922.

15 Blaszcak W, Fornal J, Kiseleva V I, et al. Effect of high pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and Hylon VII starch blends [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(3): 387 ~ 396.

16 Blaszcak W, Valverde S, Fornal J. Effect of high pressure on the structure of potato starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 53(1): 63 ~ 73.

17 Bauer B A, Knorr D. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: pressure-induced starch gelatinization as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 68(3): 329 ~ 334.

18 Li F D, LiL T, Li Z G, et al. Determination of starch gelatinization temperature by ohmic heating[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 62(2): 113 ~ 120.

19 Chinachoti P, Steiberg M P, Villota R. A model for quantitating energy and degree of starch gelatinization based on water, sugar and salt contents [J]. Journal of Food Science, 1990, 55(2): 543 ~ 546.

20 Morrison W R, Tester R F, Gidley M J. Properties of damaged starch granules. II. crystallinity, molecular order and gelatinization of ball-milled starches [J]. Journal of Cereal Science, 1994, 19(3): 209 ~ 217.