

## 马铃薯麦芽糊精的组分分析与性能研究

赵 娅, 顾正彪

(江南大学食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡, 214122)

**摘 要** 高效液相色谱(HPLC)与凝胶过滤色谱(GPC)相结合, 测定不同 DE 值的马铃薯麦芽糊精的糖分组成、分子质量分布和分支化度。同时运用差示扫描量热仪(DSC)和粘度快速分析仪(RVA), 研究了不同 DE 值的马铃薯麦芽糊精溶液在老化程度及表观粘度性质方面的异同, 为指导具有不同性质麦芽糊精的生产与应用提供理论分析依据。

**关键词** 马铃薯, 麦芽糊精, 组分, 性能

麦芽糊精(maltodextrin)是一类经酸或酶部分水解, DE 值 $<20$  的淀粉不完全水解产物<sup>[1]</sup>, 其摩尔质量介于淀粉和淀粉糖之间。麦芽糊精一般是混合物, 其性质与糖分组成、摩尔质量分布和分子结构等密切相关, 由于组成上的差异, 不同 DE 值的麦芽糊精具有不同的性质, 因此有必要在分子水平上对其内部结构的分布规律进行探索研究。

本文采用高效液相色谱(HPLC)与凝胶过滤色谱(GPC)相结合的方法, 将实验室自制的 5 种不同 DE 值的马铃薯麦芽糊精在糖分组成、分子量分布和分支化度等方面进行了研究, 并在此基础上采用差示扫描量热仪(DSC)和粘度快速分析仪(RVA), 进一步分析了麦芽糊精组成与溶液性质间的关系, 为麦芽糊精的生产和应用提供了理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与仪器

#### 1.1.1 实验材料

马铃薯淀粉: 核工业武威阿尔法淀粉厂提供; 马铃薯麦芽糊精 (DE 值为 5.01、9.97、12.31、15.82、20.18); 实验室自制。

#### 1.1.2 实验试剂

pH 6.2 磷酸盐缓冲液<sup>[2]</sup>; 葡聚糖凝胶 G-25、G-100; Sigma 公司; 苯酚、 $I_2$ 、KI, 中国国药上海化学试剂公司; 耐高温型  $\alpha$ -淀粉酶, 无锡杰能科生物工程有限公司(酶活: 5 000 U/mL); 酶活定义: 在 70℃、pH 6.0 的条件下, 1 min 液化可溶性淀粉 1mg 的酶量为 1 单位。

#### 1.1.3 实验仪器

第一作者: 硕士研究生。

收稿日期: 2007-09-05, 改回日期: 2007-09-24

阿贝折光仪(WZS-I), 上海光学仪器厂; UV-2000 可见分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司; RVA TecMaster; Newport Scientific, Australia; HL-2 恒流泵、SBS-160 型自动部分收集器, 上海沪西分析仪器厂; Waters 600 高效液相色谱仪、2410 示差折光检测器, 美国; 差示扫描量热仪(Pyris-1 型), 美国 Perkin Elmer 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 马铃薯麦芽糊精的制备工艺

称取一定量马铃薯淀粉 $\rightarrow$ 加水调浆至固形物浓度至 25% $\rightarrow$ 加 0.1 mol/LNaOH 调节 pH 至 6.0~6.5 $\rightarrow$ 加适量耐高温  $\alpha$ -淀粉酶液 $\rightarrow$ 移入已恒温至反应温度的酶反应器中 $\rightarrow$ 反应一定时间 $\rightarrow$ 以 0.1 mol/LHCl 迅速调 pH 到 3.0 左右, 灭酶终止反应 $\rightarrow$ 平衡 2 min $\rightarrow$ 加 0.1 mol/LNaOH 中和 $\rightarrow$ 趁热抽滤 $\rightarrow$ 取滤液即为产物

#### 1.2.2 检测方法

可溶性固形物含量: 阿贝折光法<sup>[3]</sup>; 还原糖: 菲林试剂滴定法; DE 值=还原糖含量/总固形物含量 $\times 100$

#### 1.2.3 高效液相色谱(HPLC)分析<sup>[4~6]</sup>

##### 1.2.3.1 色谱条件

流动相: 纯水; 色谱柱: Sugarpak1, 6.5mmid $\times$ 300mm; 柱温: 85℃; 检测器: Waters2410 示差折光检测器; 流速: 0.5 mL/min; 进样量: 10 $\mu$ L。

##### 1.2.3.2 样品制备

分别吸取 4 mLDE 值为 5.01、9.97、12.31、15.82、20.18 的马铃薯麦芽糊精溶液, 定容至 50 mL, 配制质量分数约为 3% 的样品液, 摇匀后 0.45 $\mu$ m 尼龙微孔膜过滤, 取滤液进样。

#### 1.2.4 凝胶过滤色谱(GPC)分析<sup>[7~9]</sup>

##### 1.2.4.1 样品预处理

将DE值为5.01、9.97、12.31、15.82、20.18的马铃薯麦芽糊精溶液分别定容至50 mL,配制成质量分数约为2%的样品液,2 000 r/min离心10 min,取上清液上样。

#### 1.2.4.2 色谱条件

固定相:Sephadex G-25、Sephadex G-100 ( $\phi$ 1.6 cm $\times$ 60 cm);洗脱液:0.05 mol/L NaCl 溶液;上样量:1 mL;流速:12 mL/h;收集时间:15 min/管。

#### 1.2.4.3 检测

苯酚-硫酸法测总糖:吸取洗脱液1 mL,加入1 mL 5%苯酚溶液,再加入5 mL 浓硫酸,摇匀。10 min后,放入25℃水浴中恒温20 min,以试剂空白调零,在UV-2000可见分光光度计上,490 nm波长处测定其吸光值。

分支度的测定:从各收集管中取1 mL洗脱液与1 mL 碘液(125mg  $I_2$  和 400mg KI 定容至1 000 mL)后与等体积0.1 mol/L 醋酸混合,使溶液pH为4.6)混合,分别于525、640 nm测定游离 $I_2$ 含量( $A_{525}$ ,间接表示不与碘复合的分支化程度较高的支链分子的数量)和结合碘含量( $A_{640}$ ,间接表示直链分子的数量)。故 $A_{640}/A_{525}$ 可间接表示组分中直链与支链分子的比例,即多糖分子的分支化程度。若 $A_{640}/A_{525} > 1.5$ 可认为是线性分子<sup>[10~12]</sup>。

1.2.5 差示扫描量热仪(DSC)测定马铃薯麦芽糊精溶液贮存过程中的老化程度<sup>[13~15]</sup>

准确配制质量分数为30%马铃薯麦芽糊精溶液,取10  $\mu$ L置于铝盒中,密封。将溶液置于4℃冰箱内贮藏2周后,以空铝盒为参照,在充有 $N_2$ 的环境下利用Pyris-1型差示扫描量热仪进行温度扫描,测定糊化焓,以确定其老化程度。扫描温度范围为:30~120℃,扫描速率为:10℃/min。氮气流量为:20 mL/min。

#### 1.2.6 马铃薯麦芽糊精溶液表现粘度的测定

取适量不同DE值的马铃薯麦芽糊精,调成一定质量分数的溶液放入快速粘度分析仪(RVA)内,在不同温度条件下进行粘度测定(转速为860r/min),测定溶液粘度随浓度及温度的变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高效液相色谱分析糖分组成

由表1可以看出,随着酶解的进行,DE值的增大,单糖、二糖及七糖以下低聚糖等小分子糖含量明显增多,而大分子组分逐渐减小。DE值为5.01时,

七糖及其以上的组分占91.46%,单糖、二糖含量几乎没有,3~6糖含量也非常少,DE值为12.31和15.82时,七糖及其以上的组分分别为75.33%和62.22%,二糖到六糖含量开始明显增多,DE值为20.18时,小分子糖含量已经明显超过七糖以上组分。

表1 马铃薯麦芽糊精的糖分分析

糖分	DE				
	5.01	9.97	12.31	15.82	20.18
G1	0.15	0.31	0.40	0.69	1.10
G2	0.87	2.20	2.84	4.88	7.54
G3	1.68	3.39	4.23	6.04	7.67
G4	1.86	3.91	4.99	7.28	10.12
G5	1.96	4.17	5.31	8.28	11.37
G6	2.01	5.14	6.91	10.60	20.83
G7及以上	91.46	80.89	75.33	62.22	41.37

注:G1~G7分别代表单糖~七糖

### 2.2 高效液相色谱测定分子质量

不同DE值的马铃薯麦芽糊精分子量的大小和分布规律各不相同,采用高效液相色谱进行相对分子质量分布的测定,记录其重均分子质量( $M_w$ )、数均分子质量( $M_n$ )、峰值分子质量( $M_p$ )等结果,如表2所示,从中可看出分子间的差别,揭示其中的变化规律。

表2 马铃薯麦芽糊精分子量及分散度

DE	峰	$M_n$	$M_w$	$M_p$	峰面积/%	$DP_n$	$DP_w$	D
5.01	1	21352	120720	19768	48.70	131.8	745.2	5.6
	2	631	1740	1267	51.30	3.9	10.7	2.7
9.97	1	12441	29798	10850	36.10	76.8	183.9	2.3
	2	501	1303	865	63.90	3.1	8.04	2.59
12.31	1	14122	28037	9410	28.20	87.2	173.06	1.98
	2	496	1177	783	71.80	3.06	7.26	2.37
15.82	1	11017	19650	4713	21.31	68	121.3	1.7
	2	399	988	625	78.69	2.46	6.09	2.48
20.18	1	7780	13115	3474	16.32	48.02	80.96	1.68
	2	351	736	507	83.68	2.17	4.54	2.09

注: $DP_n$ 、 $DP_w$ 和D分别代表数均聚合度、重均聚合度和分散度。

由表2可见,马铃薯麦芽糊精的分子质量分布主要有2个峰,同一DE值的麦芽糊精1号峰的 $M_n$ 值、 $M_w$ 值和 $M_p$ 值均大于2号峰,且以2个峰的组分含量来看,2号峰随着DE值的增大明显的增大,1号峰则不断减小,可见小分子低聚糖含量在逐渐增多,大分子含量降低,这与糖分分析结果一致。此外,随着DE值的增大,麦芽糊精1号峰及2号峰的 $M_n$ 值或数均聚合度( $DP_n = M/162$ )、 $M_w$ 值或重均聚合度( $DP_w = M/162$ )均分别呈现下降趋势,这是因为随着DE值的增加即水解程度的增加,淀粉链被酶作用

切成的短链增多,短链的聚合度、相对分子质量减小。从分散度( $D = DP_w / DP_n$ )分析, $D$ 值反映了分子大小差别的范围,是影响稳定性的重要因素<sup>[8]</sup>, $D$ 值越来越小则说明了分子的差别在不断的减小,麦芽糊精的分子量分布趋于均匀,从表中可以看出马铃薯麦芽糊精1号峰及2号峰的分散度 $D$ 基本上是随着DE值的增大而逐渐减小,这是因为麦芽糊精酶解程度深,其分子链段长度趋于均匀的缘故。由此可以得出DE值越高的麦芽糊精分子量差别越小,样品稳定性越高。

### 2.3 凝胶过滤色谱测定分子量分布

高效液相色谱的分离柱分离效率较低,无法更细致地反映出不同DE值马铃薯麦芽糊精具体的分子量分布规律,因而结合高效液相色谱的分析结果,针对1号峰及2号峰的分子量大小<sup>[16]</sup>,采用Sephadex G-25与Sephadex G-100两种凝胶结合的方法测定马铃薯麦芽糊精的分子量分布规律图。

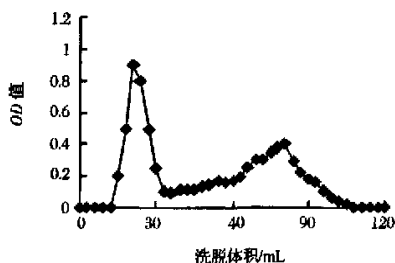


图1 DE=5.01 分子质量分布凝胶色谱图(G-25)

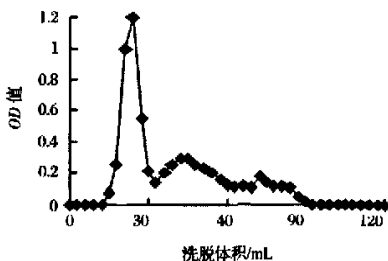


图2 DE=5.01 分子质量分布凝胶色谱图(G-100)

由图1~图10可知:不同DE值的马铃薯麦芽糊精之间组分分布上的差异较为显著,具体来说有以下规律:

(1) 结合G-25和G-100两种凝胶色谱图可以得出,马铃薯麦芽糊精的分子量范围相当广泛,在分级范围为100~5 000的G-25和分级范围为5 000~70 000的G-100上均有洗脱峰出现,但不同DE值的麦芽糊精分子量分布差异较大。随着DE值的增

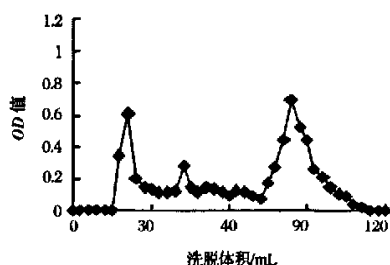


图3 DE=9.97 分子质量分布凝胶色谱图(G-25)

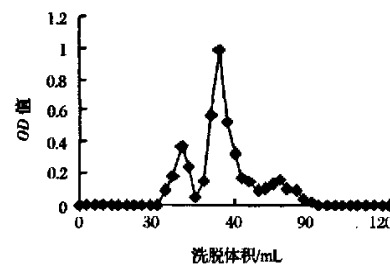


图4 DE=9.97 分子质量分布凝胶色谱图(G-100)

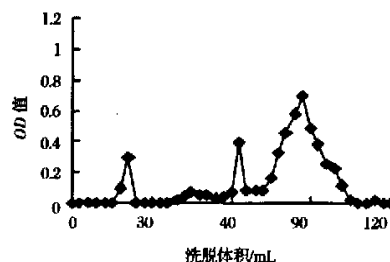


图5 DE=12.31 分子质量分布凝胶色谱图(G-25)

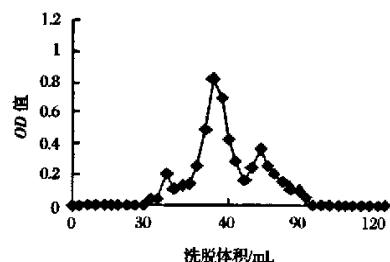


图6 DE=12.31 分子质量分布凝胶色谱图(G-100)

大,其小分子低聚糖组分含量越来越多,大分子含量逐渐减少至几乎没有。且与低DE值相比,高DE值的麦芽糊精其出峰时间整体右移,峰型相对集中,由此说明随着DE值的增加,单糖、二糖及七糖以下低聚糖等小分子含量明显增多,同时分子量分布趋于均匀,这与高效液相色谱分析结果一致。

(2) 分析G-100凝胶色谱图可知,DE值为5.01的麦芽糊精分子量分布峰跨度及含量变化较大,规

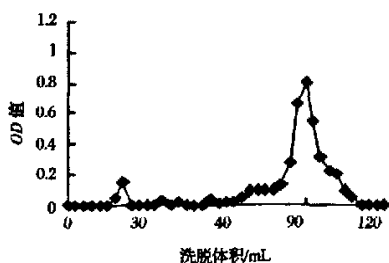


图7 DE=15.82 分子质量分布凝胶色谱图(G-25)

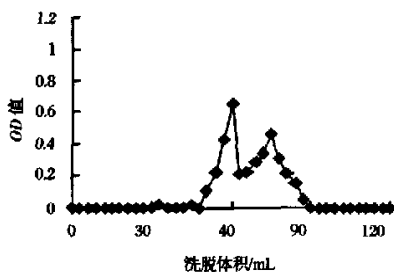


图8 DE=15.82 分子质量分布凝胶色谱图(G-100)

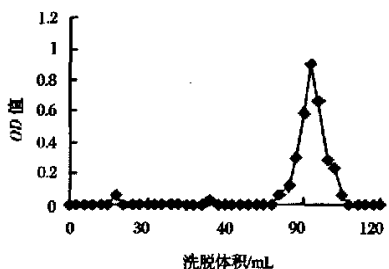


图9 DE=20.18 分子质量分布凝胶色谱图(G-25)

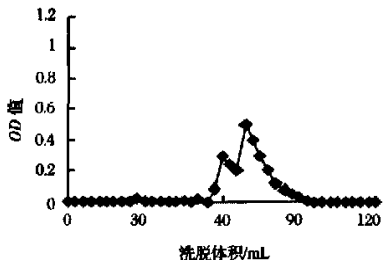


图10 DE=20.18 分子质量分布凝胶色谱图(G-100)

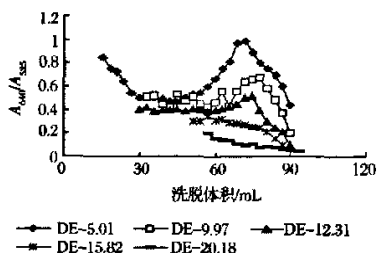
律性较差,且以 G-100 的分级范围仍有部分集中于外水体积处说明其分子质量很有可能在 70 000 以上。而 DE 值为 12 以上的麦芽糊精分子质量洗脱峰值相对较小,峰型相对集中,分布较均匀,由此说明溶液稳定性较高。

(3) G-25 主要测定的是 G-100 图右边峰分子质量的详细分布情况。由 G-25 图可见,DE 值为 10 以下的麦芽糊精洗脱曲线集中于空体积处,说明低 DE

值麦芽糊精中含有较多高分子质量组分,小分子含量较少。而 DE 值为 15 以上的麦芽糊精洗脱峰型相对集中,峰值较大,这与高效液相色谱分析得出的随着水解地进行,分散度呈递减趋势及小分子糖含量增加的规律一致。

#### 2.4 凝胶过滤色谱测定分支化度

分支化度  $A_{640}/A_{525}$  可间接表示麦芽糊精组分中直链与支链分子的比例,洗脱体积与  $A_{640}/A_{525}$  的关系见图 11,由此可知不同 DE 值的马铃薯麦芽糊精之间分子结构上的差异。

图11 洗脱体积与  $A_{640}/A_{525}$  的关系

由图 11 分析可得:随着 DE 值的增大, $A_{640}/A_{525}$  呈降低趋势,即分子的分支程度逐渐增大,这与  $\alpha$ -淀粉酶的作用机理相吻合。由于  $\alpha$ -淀粉酶是一种内切酶,不能水解分支点,所以随着水解的进行,麦芽糊精分子的分支程度不断增加,线性程度逐渐降低,而线性程度低,分子间不易缔合老化是影响麦芽糊精溶液稳定性的重要因素之一。

#### 2.5 DSC 热分析

差示扫描量热仪(DSC)是在温度程序控制下,测量由于样品相变化或化学反应等引起的输给样品和参考物的热量差与温度关系的一种技术,可用于一切有热量变化的过程<sup>[17]</sup>。马铃薯麦芽糊精溶液在贮存过程中大分子物质会重新缔合形成很多结晶结构,要破坏这些结晶结构使分子重新熔融,则必需外加能量。因此,回生后的麦芽糊精溶液在 DSC 分析中出现吸热峰,且吸热峰大小随回生程度增加而增大,结果如表 3 和图 12~图 16 所示。

DSC 可估测麦芽糊精溶液回生程度,其焓值的大小代表分子缔合程度大小。由表 3 和图 12~图 16 可知,随着水解程度的增加, $T_o$ ,  $T_p$ ,  $T_c$  值及  $\Delta H$  值均逐渐减小,由此说明 DE 值越大,老化程度越低,麦芽糊精溶液稳定性越好。结合高效液相色谱及凝胶过滤色谱分析可得,小分子糖含量较多且分子量分布较为均匀,同时线性程度较低,不易缔合老化是造成

高 DE 值麦芽糊精溶液稳定性良好的根本原因。同时据 Noda 等人推测<sup>[18]</sup>,影响 DSC 测定的参数是结晶区的分子结构,较低的  $T_o$ ,  $T_p$ ,  $T_c$  值反映了麦芽糊精分子中有大量的短的支链存在,这与前面的分析结果也具有 consistency。

表 3 马铃薯麦芽糊精溶液在贮藏过程中  
热力学参数的变化

DE 值	起始温度/℃	峰值温度/℃	结束温度/℃	热焓/ $J \cdot g^{-1}$
5.01	62.321	71.325	80.508	5.207
9.97	54.327	58.488	64.542	3.008
12.31	49.850	54.561	57.972	2.055
15.82	45.123	47.991	52.097	1.340
20.18	40.248	43.189	46.332	0.269

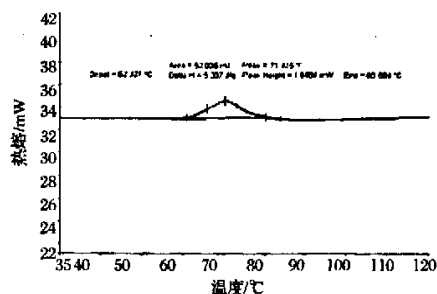


图 12 DE=5.01 的 DSC 扫描曲线图

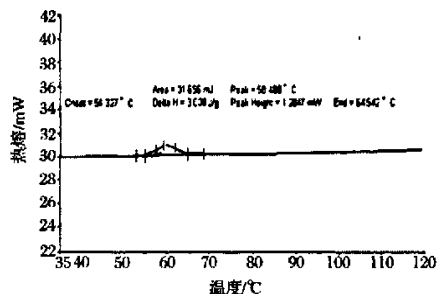


图 13 DE=9.97 的 DSC 扫描曲线图

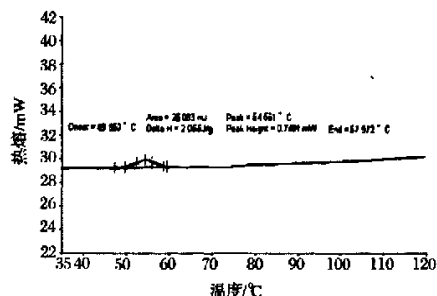


图 14 DE=12.31 的 DSC 扫描曲线图

## 2.6 马铃薯麦芽糊精溶液的表现粘度测定

### 2.6.1 温度对马铃薯麦芽糊精溶液表现粘度的影响

质量分数为 20% 时,马铃薯麦芽糊精溶液在不同温度下的粘度见图 17。

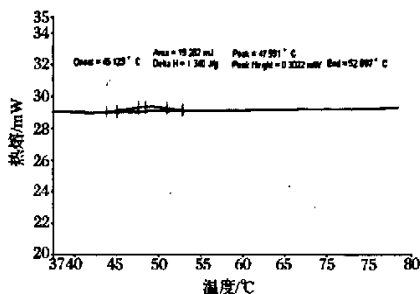


图 15 DE=15.82 的 DSC 扫描曲线图

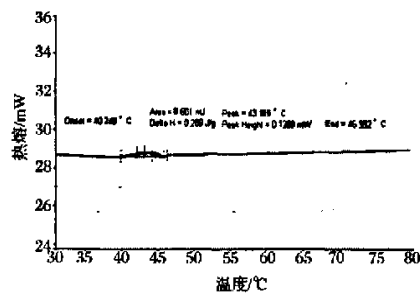


图 16 DE=20.18 的 DSC 扫描曲线图

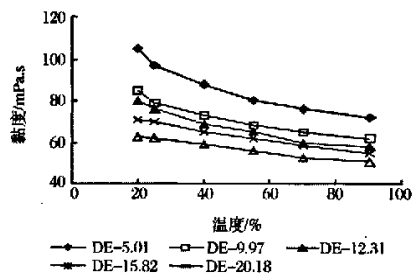


图 17 温度对马铃薯麦芽糊精溶液粘度的影响

由图 17 可见,马铃薯麦芽糊精溶液粘度随着温度的升高而降低,且随 DE 值的增加也呈下降趋势。这是因为温度高,麦芽糊精分子的运动加快,分子分散容易,水溶液流动也易,粘度因而下降。随着 DE 值的增加,由高效液相色谱及凝胶过滤色谱分析可得,分子被切成更多的短链,短链的小分子低聚糖含量增加使粘度下降。

### 2.6.2 浓度对马铃薯麦芽糊精溶液表现粘度的影响

温度为 25℃ 时,马铃薯麦芽糊精溶液在不同浓度下的粘度值见图 18。

由图 18 可见,在相同的温度条件下,马铃薯麦芽糊精溶液的粘度随着浓度的增加而增大,但不同 DE 值,其粘度随浓度增大的幅度是不一致的,低 DE 值麦芽糊精溶液粘度增加较快。同时由图中还可看出,不同 DE 值的马铃薯麦芽糊精溶液在质量分数为 50% 左右时,粘度均呈现骤增趋势,且 DE 值小的粘

度骤增幅度较大。

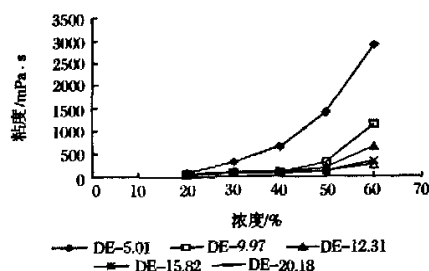


图 18 浓度对马铃薯麦芽糊精溶液粘度的影响

### 3 结 论

糖分组成、分子量分布和分子结构是影响麦芽糊精性质的主要因素,本文采用 Sephadex G-25、Sephadex G-100 和 HPLC 相结合可以有效地对马铃薯麦芽糊精组分进行分级,利用碘染色法可以间接反映各组分的分支度,同时通过 DSC 测定和粘度测定,将马铃薯麦芽糊精组成上的差异同其溶液性质之间关系进行研究,从而对具有特定性质的麦芽糊精的生产与应用有积极的指导作用。

#### 参 考 文 献

- 1 尤新主编. 淀粉糖品生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.102~110
- 2 北京大学生物系生物化学教研室编. 生物化学实验指导[M]. 北京:人民教育出版社,1982.279
- 3 Schneider F. Sugar Analysis; ICUMSA Methods [M]. England: ICUMSA, Peterborough, 1979
- 4 Frabces R Katz. Maltodextrins [J]. Cereal Foods World, 1986, 31(12):866~867

- 5 Warthesen J J. Analysis of saccharides in low-dextrose equivalent starch hydrolysates using high-performance liquid chromatography [J]. Cereal Chemistry, 1984, 61(2): 194~195
- 6 黄立新. 不同品种淀粉的分子量分布研究[J]. 华南理工大学学报,1997(7):30~34
- 7 李建武编. 生物化学实验原理和方法[M]. 北京:北京大学出版社,1994. 189~191
- 8 何忠孝编. 现代生物化学技术概论[M]. 北京:北京师范大学出版社,1995. 156~157
- 9 Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. Anal Chem, 1956,28:350~356
- 10 Aboubacar A, Hamaker B R. Low molecular weight soluble starch and its relationship with sorghum couscous stickiness [J]. J of Cereal Science, 2000, 31:119~126
- 11 Wang Yajane. Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches [J]. Starch, 2000, 52:266~304
- 12 Ramesh M. Structures of rice starch and its relation to cooked-rice texture [J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 38: 337~347
- 13 Biliaderis G. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimeter [J]. J of Food Sci, 1980, 45:1 669~1 674, 1 680
- 14 R S Yost, K S Jamieson. Annealing and glass transition of starch [J]. Starch, 1986, 38 (9):289~292
- 15 Zeleznak J. The glass transition in starch [J]. Cereal Chemistry, 1980, 64(2):121~123
- 16 刘晓欣. 淀粉质能量胶的研制及其性能的研究[D]. 无锡:江南大学,2006
- 17 顾正彪. DSC 在淀粉研究中的作用[J]. 无锡轻工大学学报, 1996,(2):16~18
- 18 Thein Kyu, Che Chian Ko, Dong Soo Lim. Miscibility studies on blends of polycarbonate with syndiotactic polymethyl methacrylate[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 31(11):1 641~1 648

## Research on Composition and Performance of Maltodextrin Produced from Potato Starch

Zhao Ya, Gu Zhengbiao

(The State Key Laboratory of Food Science & Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT** The maltose content, molecular weight distribution and the degree of molecular linearization of five kinds of maltodextrins with the different dextrose equivalent (DE) were investigated by using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Gel Permeation Chromatography (GPC). It was also concluded that the property of retrogradation and viscosity of the maltodextrins with the different DE value were significantly different using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Rapid Viscosity Analyzer (RVA). The study could give a reference to control maltodextrin quality in production and its application in food.

**Key words** potato starch, maltodextrin, component, property