

3 种百合淀粉主要理化性质的研究*

李忠海 徐廷丽 孙昌波 钟海雁

(中南林学院绿色食品研究所,长沙,410004)

摘要 对湖南株洲和宜章两地的卷丹及麝香百合的淀粉的主要理化性质进行了研究。其结果表明:株洲、宜章卷丹及麝香百合淀粉的淀粉含量分别为 78.74%、87.33%、78.36%,其直链淀粉分别为 24.36%、26.04%、21.38%;淀粉晶体结构是 B 型结构;糊化温度分别为 51.9~54.3℃、55.7~61.0℃、57.3~60.7℃。随着加热温度的上升,百合淀粉的膨胀度和溶解度均呈增加趋势,在 65℃ 时膨胀较小,在 75~95℃ 时膨胀较快,为典型的二段膨胀过程,属限制型膨胀淀粉。

关键词 百合,淀粉,理化性质

百合(*Lilium*)是理想的药食兼用资源,其鳞茎淀粉含量丰富。但是很久以来,国内外对百合的研究主要集中在百合的栽培、繁殖、营养功能评价及一些简单的产品加工上。本文以株洲本地的卷丹淀粉(样品 1)、宜章县成品卷丹淀粉(样品 2)和麝香百合淀粉(样品 3)为原料,采用理化分析、X-射线衍射等方法,对 3 种百合淀粉的化学组成、颗粒特性、溶解、膨胀、糊化等性质等进行了研究,以为百合淀粉的深加工利用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 实验材料

样品 1:购于中南林学院农贸市场的新鲜卷丹,在实验室用水浸提法制取的淀粉;

样品 2:购于宜章县的成品卷丹淀粉;

样品 3:购于宜章县的成品麝香百合淀粉。

1.2 试验方法

1.2.1 淀粉化学组成的测定

水分的测定,采用烘箱干燥法^[1];灰分的测定,灰化法^[1];淀粉含量的测定,酸水解法;还原糖的测定,直接滴定法^[1];蛋白质的测定,凯氏定氮法^[1];粗脂肪的测定,鲁氏残渣法^[2]。

直链淀粉和支链淀粉含量的测定:碘量法^[3]。

直链淀粉(%) = 麦芽糖(%) × 0.947

支链淀粉(%) = 100% - 直链淀粉(%)

1.2.2 X-射线衍射的光谱分析

采用粉末衍射法测定淀粉的衍射图,X-射线衍射分析条件:特征射线 CuKα,石墨单色器,管压 40 kV,

电流 20 mA,测量角度 $2\theta = 3 \sim 70^\circ$,步长 $0.02^\circ/\text{步}$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.2.3 淀粉颗粒偏光十字观察

将质量分数 1% 的淀粉悬浮液滴于载玻片上,盖上盖玻片,置于 X-6 型显微熔点测定仪的加热台中央,调节光路至清晰观察。

1.2.4 淀粉糊冻融稳定性的测定

根据文献[4,5]所介绍的方法:称取定量的淀粉调成质量分数为 6% 的淀粉糊,在沸水浴中加热搅拌 15 min,接空气冷凝管以保持体积不变,取出冷却至室温。称取一定量的淀粉糊置于离心管中,在 $-20 \sim -18^\circ\text{C}$ 的冰箱中放置一昼夜取出于室温下解冻,以 3 000 r/min 的速度离心 15 min,弃去上清液,称取沉淀物的重量,计算析水率。若无水分析出,则继续冷冻直至有水分析出为止。

$$\text{析水率}/\% = \frac{\text{糊质量} - \text{离心管中沉淀质量}}{\text{糊质量}} \times 100$$

1.2.5 糊化温度的测定

根据文献[6,7],采用偏光十字消失法。将质量分数 1% 的淀粉悬浮液滴于载玻片上,盖上盖玻片,置于 X-6 型显微熔点测定仪的加热台中央,调节光路至观察清晰后,以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,记录视野内淀粉粒偏光开始消失和完全消失时的温度。重复测定 3 次。

1.2.6 溶解度和膨胀度的测定

根据文献[8]的方法。淀粉颗粒在热水中膨胀,并有少部分溶解于水中,在一定温度下搅拌加热 50 mL 质量分数 2% 的淀粉乳 30 min,以 3 000 r/min 速度离心 20 min,将上清液置于水浴上蒸干,并烘干至恒重,称重得被溶解淀粉质量 A,计算其溶解度;由离心管中膨胀淀粉质量 P 计算其膨胀度。按下列公式计算:

第一作者:博士,教授。

* 湖南省财政厅科研项目(No.湘农综[2004]62号)

收稿日期:2005-01-12,改回日期:2005-04-15

溶解度 $S/\% = \frac{A}{W} \times 100$

膨胀度 $B/\% = \frac{P \times 100}{W(100 - S)}$

式中: W 为淀粉质量,以干基计。

2 试验结果与分析

2.1 百合淀粉的化学成分

3 种百合样品化学成分的测定结果见表 1。百合淀粉的灰分介于玉米淀粉(0.1%)和马铃薯淀粉(0.4%)之间。灰分是淀粉产品在特定温度下完全燃烧后的残余物,灰分的主要成分是磷酸盐基团,带负电荷的磷酸基能赋予淀粉一些电解质的特征,进而影响淀粉糊的特性。3 种样品中蛋白质含量较高,远大于薯类淀粉(<0.1%)。据李建林等人^[9]报道,蛋白质也是影响淀粉糊化的因素之一,因为呈网状结构的蛋白质围绕在淀粉粒周围,限制了淀粉粒的吸水膨胀。蛋白质含量高对淀粉的加工利用有许多不利的影响,会产生气味或臭味,蒸煮时产生泡沫,水解时易产生颜色等。百合淀粉中的脂肪含量远低于谷物淀粉(0.8%~0.9%),与根茎类的马铃薯和木薯淀粉含量差不多(0.1%左右),只是样品 3 的脂肪含量稍高一点。众所周知,淀粉中的脂类在淀粉的凝胶过程和糊化中起主要的作用。直链淀粉含量以样品 2 最大,其次是样品 1,样品 3 的含量最小,且都大于马铃薯淀粉(21%)。

表 1 三种淀粉样品化学成分含量 %

| 样品 | 水分 | 灰分 | 淀粉 | 蛋白质 | 粗脂肪 | 直链淀粉* | 支链淀粉* |
|------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|
| 样品 1 | 10.57 | 0.16 | 78.74 | 0.68 | 0.11 | 24.36 | 75.64 |
| 样品 2 | 10.87 | 0.11 | 87.33 | 0.42 | 0.11 | 26.04 | 73.96 |
| 样品 3 | 11.30 | 0.13 | 78.36 | 0.49 | 0.25 | 21.38 | 78.72 |

* 直链淀粉和支链淀粉的百分含量是指以淀粉含量为基数的百分比。

2.2 淀粉颗粒的 X-射线衍射分析

百合淀粉的 X-射线衍射图谱如图 1 所示,其特征谱线见表 2。图 1 的衍射图样和表 2 的特征谱线表明,3 种百合淀粉样品的 X-光衍射图样基本相同并与马铃薯淀粉有相同的特征谱线,结晶结构属于 B 型。衍射线的位置和强度是淀粉结晶物质所固有的,它能反映出所测淀粉样品的晶状类型和晶体化程度。淀粉按粉末 X 射线衍射图样将它们分成 A、B、C 3 种不同的形态。各种植物淀粉的 X 射线衍射图样可归纳成以 A 型、B 型为两端的呈现着连续变化的系列,位于变化中间的都称为 C 型^[10]。淀粉颗粒的结晶结构是由植物固有的生理条件 and 环境因素(温度、光线)

二者所决定的。X-光衍射图的不同特征反映淀粉结晶结构的差别,衍射图中的峰高(衍射强度)和半峰宽(衍射角)与颗粒内部结晶区中的晶粒大小形状有关,晶粒越大,衍射峰越高,半峰宽越小。

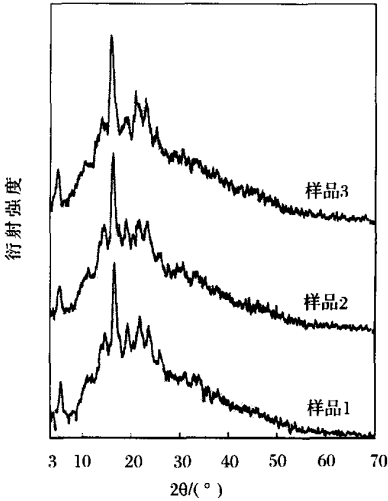


图 1 淀粉的 X-光衍射图

表 2 淀粉的 X-射线衍射图特征线¹⁾

| 种类 | d 值 | 衍射强度 | 2θ |
|------------|------|------|------|
| 样品 1 | 5.92 | M | 14.9 |
| | 5.18 | S | 17.1 |
| | 4.95 | M | 17.9 |
| | 4.51 | M | 19.7 |
| 样品 2 | 5.87 | M | 15.1 |
| | 5.17 | S | 17.1 |
| | 4.90 | M | 18.1 |
| | 4.53 | M | 19.6 |
| 样品 3 | 5.95 | M | 14.9 |
| | 5.18 | S | 17.1 |
| | 4.53 | M | 19.9 |
| | 4.05 | M | 21.9 |
| B 型(马铃薯淀粉) | 15.8 | M | 5.6 |
| | 5.16 | S | 17.2 |
| | 4.00 | M | 22.2 |
| | 3.70 | M | 24.0 |
| A 型(玉米淀粉) | 5.78 | S | 15.3 |
| | 5.17 | S | 17.1 |
| | 4.86 | S | 18.2 |
| | 3.80 | S | 23.5 |

1)“d”为晶面间距;“S”表示强,“M”表示中。

2.3 淀粉颗粒形貌观察

由偏光显微观察可见,3 种百合淀粉颗粒较完整,没有裂缝,颗粒形状复杂多样,有球形、纺锤形、椭圆形等多种形状,百合淀粉颗粒具有清晰可见的偏光十字,脐点位于百合淀粉颗粒中央,偏光十字呈“X”形。这种偏光十字是由于淀粉颗粒内部存在着 3 种不同的结构即结晶结构和无定形结构的缘故。在结

晶区淀粉分子链是有序排列的,而在无定形区淀粉的分子链是无序排列的,这2种结构在密度和折射率上存在差别,产生各向异性现象,从而在偏振光通过淀粉颗粒时形成了偏光十字。

2.4 淀粉糊的冻融稳定性

用3种样品分别制成糊,进行冻融稳定性试验,试验结果如图2所示。由图2可知,百合淀粉糊在低温冷冻时,冻融稳定性差,只经冻融1次就可看到冻胶成海绵状,倾之有水析出,说明百合淀粉糊冻融稳定性不高。其析水量以样品2最大,其次是样品1,最小的是样品3。即样品2的冻融稳定性最差,样品3的冻融稳定性最好。这可能与它们的直链淀粉含量有关,直链淀粉含量越大,冻融稳定性越差,因为直链淀粉易重新排列和缔合而发生凝沉现象。应用于冷冻食品的淀粉糊,需要在低温下冷冻,或者经过多次的冷冻、融化,若淀粉糊的冻融稳定性不好,经冷冻和重新融化后,胶体结构被破坏析出游离水分,使食品不能保持原有的质构,影响食品的品质。百合淀粉糊不耐冻融的性质说明百合淀粉不宜用于制作冷冻食品。

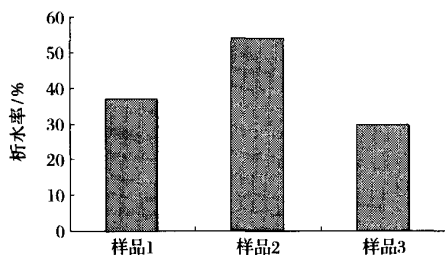


图2 三种样品淀粉糊的冻融稳定性

2.5 糊化温度测定

用偏光十字消失法测定3种百合样品糊化温度的结果如表3所示,从表3可看出,样品1的糊化温度最低,样品2与样品3的糊化温度差不多,但都明显低于玉米淀粉的糊化温度(63.5~71.5℃)。淀粉植物的来源及生长环境对颗粒糊化温度有影响。样品2与样品3来自同一地区,所以其糊化温度接近,而样品1来自另一地区,所以就与同种类的样品2的糊化温度有差别。在糊化过程中发现颗粒大的淀粉先糊化,偏光十字逐渐消失,颗粒越小越难糊化,这与其它淀粉的糊化现象一样。从百合淀粉的糊化温度可以看出,百合淀粉颗粒中的部分结晶结构在较低温度下即可被破坏。因为淀粉在糊化过程中,当温度低于糊化温度时,向淀粉体系提供的能量只能影响淀粉粒中的无定形区,不能影响高度稳定的结晶区,从而

不能使淀粉彻底完成糊化。而当温度高于糊化温度时,向淀粉体系提供的能量足以引起分子链从无定形区向结晶区移动,使结晶区的结晶结构遭到破坏,从而淀粉彻底糊化^[11]。

表3 三种样品的糊化温度/℃

| 样 品 | 样品1 | 样品2 | 样品3 |
|--------|------|------|------|
| 糊化起始温度 | 51.9 | 55.7 | 57.3 |
| 糊化终止温度 | 54.3 | 61.0 | 60.7 |

2.6 淀粉糊的溶解度和膨胀度

在65~90℃范围内百合淀粉的溶解度测定结果见图3,膨胀度的测定结果见图4。

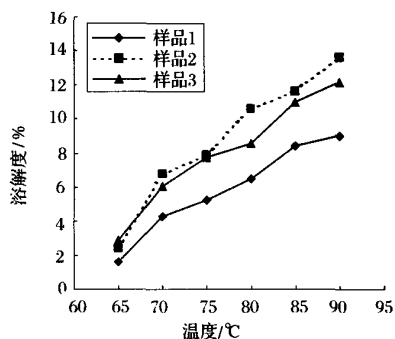


图3 三种样品的溶解度曲线

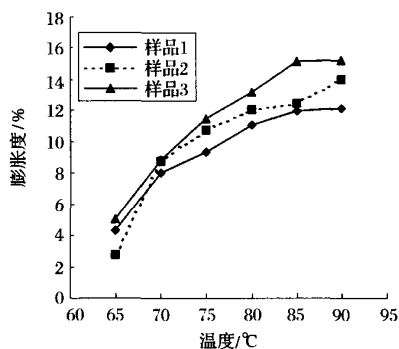


图4 三种样品的膨胀度曲线

图3、图4结果表明,淀粉样品随加热温度上升,膨胀度上升,同时淀粉的溶解度也增加,在同样条件下样品2的溶解度最大,样品1的溶解度最小。从图4可看出,3种样品的膨胀率都不大,在65℃时样品2的膨胀度最小,但在70℃以后却超过了样品1的膨胀度,样品3的膨胀度最大,这表明样品3颗粒内部结构较弱。百合的产地对淀粉的溶解度影响较大,同一产地的样品2和样品3的溶解度都大于样品1的溶解度。淀粉的晶体结构使淀粉不溶于冷水,然而随着温度的上升,微晶束结构开始松动,极性基团暴露出来与水形成氢键结合,淀粉开始部分溶解,继续加热淀粉团粒崩解,直链、支链淀粉游离出来,溶解度就

随之增加,与此同时,未溶解的淀粉颗粒由于充分吸水而膨胀。马铃薯淀粉在 70℃ 已有较快的膨胀,而在高温 90℃ 时膨胀度已达 96%,属一段膨胀过程,高膨胀型淀粉^[12]。而百合淀粉在 65℃ 时膨胀度较小,在 75~95℃ 膨胀较快,说明在颗粒内部有两部分不等的结合力,存在一个初始膨胀阶段和迅速膨胀阶段,为典型的二段膨胀过程,因此百合淀粉属限制型膨胀淀粉。

3 小 结

(1) 采用常规理化分析方法,对 3 种百合样品的主要化学成分进行了测定,结果表明:百合淀粉中淀粉纯度高,有较高的粗蛋白含量和较低的粗脂肪含量,说明百合淀粉的营养价值高。样品 1 的直链淀粉含量为 24.36%、样品 2 为 26.04%、样品 3 的含量为 21.38%。

(2) 3 种百合淀粉样品的形状较为多样,具有明显的偏光十字,呈“X”形。百合淀粉颗粒的 X-光衍射图与马铃薯淀粉相似,结晶结构同属于 B 型。

(3) 百合淀粉能在较低的温度下糊化,其中样品 1 的糊化温度为 51.9~54.3℃,样品 2 的糊化温度为 55.7~61.0℃,样品 3 的糊化温度为 57.3~60.7℃。百合淀粉的溶解度和膨胀度较小,且随着温度的上升而增加;在 65℃ 时膨胀较小,在 75~95℃ 时膨胀较快,存在一个初始膨胀阶段和迅速膨胀阶段,为典型的二段膨胀过程,属限制型膨胀淀粉。

参 考 文 献

- 1 宁正祥编. 食品成分分析手册[M]. 北京:轻工业出版社, 1997. 1~41
- 2 中南林学院主编. 经济林产品利用及分析[M]. 北京:中国林业出版社, 1994
- 3 黄伟坤编. 食品分析与检验[M]. 北京:轻工业出版社, 1985
- 4 Ahmad F B, Williams P A. Effect of galactomannans on the thermal and rheological properties of sago starch[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 1 578~1 586
- 5 高群玉,周俊侠,张力田. 豌豆淀粉颗粒性质的研究[J]. 粮食与饲料工业, 1998, 6: 41~42, 45
- 6 李志西,张 莉,李巨秀. 板栗淀粉特性研究[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(4): 21~27
- 7 Watson S A. Determination of starch gelatinization temperature[J]. Method in Carbohydrate Chemistry, 1964, 5: 240
- 8 Li J, Corke H. Physicochemical properties of maize starches expressing dull and sugary-2 mutants in different genetic backgrounds[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 4 939~4 943
- 9 李建林,朱永义. 黑米糊化特性的研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(3): 22~25
- 10 胡 飞,陈 玲,李 琳. 马铃薯淀粉颗粒在微细化过程中结晶结构的变化[J]. 精细化工, 2002, 19(2): 114~117
- 11 吉宏武,丁霄霖,檀亦兵. 百合淀粉糊化特性的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(11): 9~10, 13
- 12 江美都,顾 宇,王强林,等. 板栗淀粉加工特性的研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(6): 55~58

Study on the Physicochemical Properties of Three Lily Starches

Li Zhonghai Xu Tingli Sun Changbo Zhong Haiyan

(Green Food Institute of Central South Forestry University, Changsha, 410004, China)

ABSTRACT The physicochemical properties of three lily starches, two tiger lily starches (obtained from Zhuzhou (Sample 1) and Yizhang (Sample 2) and one white trumpet lily starch (Sample 3) from Yizhang) were investigated. The results are as follows: The contents of the starch were 78.74%, 87.33% and 78.36%, respectively. The contents of amylose are 24.36%, 26.04%, 21.38% respectively. The visible black polarization cross like “X” was observed by the polarizing microscopy. The X-ray diffraction graph of the lily starches appeared as B-type crystallinity. Gelatinization temperature of three starches were 51.9~54.3℃, 55.7~61.0℃, 57.3~60.7℃ respectively. The swelling power and solubility increased with the temperature. The swelling power is smaller below 65℃, with rapidly increased at 75~95℃. Accordingly, lily starch was a restrictive swelling starch consisting of two phases.

Key words lily, physicochemical properties, starch