

• 功能性碳水化合物及其应用技术丛书

食用变性淀粉

主编 扶雄 黄强

*Modified
starch in food*



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

功能性碳水化合物及其应用技术丛书

食用变性淀粉

主编 扶 巍 黄 强

参编 张发全 罗发兴 文仁贵 徐丽霞 杨景峰



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

食用变性淀粉/扶雄,黄强主编. —北京:中国
轻工业出版社,2016.3

(功能性碳水化合物及其应用技术丛书)

ISBN 978-7-5184-0610-4

I. ①食… II. ①扶… ②黄… III. ①变性淀粉—研
究 IV. ①TS236.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 213367 号

责任编辑:伊双双 钟雨

策划编辑:伊双双

责任终审:滕炎福

封面设计:锋尚设计

版式设计:王超男

责任校对:燕杰

责任监印:张可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:北京君升印刷有限公司

经销:各地新华书店

版次:2016年3月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:18

字数:410千字

书号:ISBN 978-7-5184-0610-4

定价:50.00元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

081146K1X101ZBW

前言 | PREFACE

变性淀粉是非常重要的淀粉衍生物之一,产品广泛用于造纸、纺织、食品、饲料、化工、建筑和医药等行业。我国变性淀粉的研究开发虽然起步较晚,但发展很快,目前已初具规模,市场需求与日俱增。

食用变性淀粉是高附加值变性淀粉之一。新开发的品种不断细化、功能化,应用领域不断拓展,各种新兴技术也不断涌现。几乎所有的食品领域都能用到变性淀粉。随着人们对食品安全的日益关注,对食用变性淀粉生产过程的标准化和产品的安全性提出了更高的要求。2010年,卫生部公布了作为食品添加剂的13种食用变性淀粉的质量规格,随后,食用变性淀粉国家标准也陆续出台,意味着食用变性淀粉的开发步入有法可依的新阶段。尽管如此,开发食用变性淀粉新产品仍是一项复杂的系统工程,需要在选择合适淀粉原料的基础上,将产品的生产、性质、应用和市场有机结合。同时,需对淀粉原料的结构、性质和变性方法,变性淀粉的性质和应用等技术具有深刻的认识。

在基础理论研究方面,淀粉科学领域具有长期的研究历史,对淀粉结构的认识日渐成熟和完善。但由于淀粉科学涉及高分子化学、材料、食品、医药和化工等多学科领域的交叉,涉及面广,新的增长点不断涌现。因此,有关淀粉领域的研究一直是食品等相关学科的研究热点。

本书在淀粉领域多年的研究和教学经验基础上,参考国内外大量文献,重点介绍了淀粉的结构和性质,食用变性淀粉的生产、性质和分析检测技术及其在不同食品领域中的应用。

本书适合食品专业从事变性淀粉研究的高校师生,亦可供食品企业相关人员在变性淀粉研发、销售和应用等工作中参考使用。

本书编写过程中参考了国内外许多作者的文章和著作,在此表示感谢。同时,感谢华南理工大学研究生院提供资助。

由于编者经验及知识所限,书中难免存在不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编者

2015年10月

于华南理工大学五山校区

目 录 | CONTENTS

第一章 绪论	1
第一节 变性淀粉的发展概况	1
第二节 变性淀粉在食品中的应用概况	4
一、食用变性淀粉的功能特性	5
二、变性淀粉在食品中的应用	7
三、展望	9
第二章 淀粉的结构与理化性质	11
第一节 淀粉颗粒的分子组成	11
第二节 淀粉颗粒聚集态结构	13
一、淀粉颗粒的微观形态	13
二、淀粉颗粒的结晶结构	14
三、淀粉颗粒的层状结构和微孔结构	17
四、淀粉颗粒的结构模型	18
五、直链淀粉与支链淀粉在淀粉颗粒中的相对位置	21
第三节 淀粉的糊化及其理化性质	22
一、淀粉糊化的定义	22
二、淀粉糊化的过程	23
三、淀粉糊化的方法	23
四、直链淀粉和支链淀粉的性质	23
五、淀粉糊的稳定性	24
第三章 淀粉的改性	28
第一节 概述	28
一、食品中使用变性淀粉的目的	28
二、淀粉的反应性	29
第二节 不同品种变性淀粉的生产原理和应用特点	33
一、酸解淀粉	33
二、氧化淀粉	36

三、酯化淀粉	40
四、淀粉醚	45
五、交联淀粉	51
六、预糊化淀粉、糊精与环糊精	54
七、复合变性淀粉	60
 第四章 变性淀粉结构与性质的分析方法	63
第一节 变性淀粉颗粒微观形貌分析	63
一、光学显微分析	63
二、扫描电镜分析	65
三、透射电镜分析	69
四、原子力显微镜 (AFM) 分析	74
五、激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 分析	78
第二节 变性淀粉结晶结构分析	82
一、X 射线衍射分析原理	82
二、淀粉多晶体系的构成及衍射特征	84
三、X 射线衍射图谱中结晶区与非结晶区的划分	84
四、结晶度的计算及分析	85
第三节 变性淀粉相转变分析	87
一、差热分析和差示扫描量热法	87
二、热重分析	88
第四节 变性淀粉基团分析	89
一、红外光谱分析	89
二、核磁共振波谱分析	92
三、X 射线光电子能谱仪分析	99
四、凝胶渗透色谱分析	102
第五节 变性淀粉糊的稳定性	104
一、黏度稳定性	104
二、冻融稳定性	108
三、凝沉性	109
 第五章 食用变性淀粉的特性、相关法规及质量标准	110
第一节 各类食用变性淀粉的营养与毒理学	110
第二节 食用变性淀粉的生产控制	115
第三节 不同国家和地区的食用变性淀粉法规	116
一、美国	116
二、欧盟	119

三、中国	119
第四节 食用变性淀粉的质量标准	123
一、酸变性淀粉	123
二、预糊化淀粉	125
三、颗粒状冷水可溶性淀粉	127
四、醚化淀粉	128
五、氧化淀粉	133
六、交联淀粉	134
七、酯化淀粉	139
八、微孔淀粉	146
九、抗性淀粉	147
十、微晶淀粉	151
十一、糊精类	152
第六章 变性淀粉在面制品中的应用	158
第一节 面制品与变性淀粉	158
一、面筋蛋白与面制品的关系	158
二、淀粉的物理化学性质与面制品的关系	159
三、变性淀粉对面制品的影响	160
第二节 面制品中常用变性淀粉的种类及其特性	161
一、氧化淀粉	161
二、醚化淀粉	161
三、抗性淀粉	162
四、酯化淀粉	162
五、交联淀粉	162
六、预糊化淀粉	163
七、复合变性淀粉	163
第三节 变性淀粉在面制品中的应用实例	164
一、面条	164
二、馒头	170
第七章 变性淀粉在调味品中的应用	176
第一节 调味品与变性淀粉	176
一、调味品的分类	176
二、调味品的作用	177
三、不同调味品对变性淀粉的要求	177
四、变性淀粉在调味品中的作用	178

第二节 变性淀粉在调味品中的应用实例	181
一、食用香精	181
二、调味酱	185
三、调味汁	187
四、调味色拉油	189
五、蚝油	190
六、粉末酱油	191
第八章 变性淀粉在肉制品中的应用	194
第一节 肉制品与变性淀粉	194
一、变性淀粉在肉制品中的应用现状与趋势	194
二、肉制品的结构及所用变性淀粉	195
第二节 变性淀粉在肉制品中的应用实例	199
一、灌肠制品	199
二、罐头制品	205
三、香肚	207
四、其他肉制品	209
第九章 变性淀粉在焙烤食品中的应用	211
第一节 变性淀粉在面包中的应用	211
一、面包用变性淀粉的特性	211
二、变性淀粉在面包中的应用实例	213
第二节 变性淀粉在蛋糕和糕点中的应用	217
一、淀粉磷酸酯在蛋糕中的应用	217
二、变性淀粉在蛋糕裱花果酱保型中的应用	219
第三节 变性淀粉在饼干中的应用	219
一、抗性淀粉在饼干中的应用	219
二、高膳食纤维 RS 在饼干中的应用	220
第十章 变性淀粉在冷冻食品中的应用	222
第一节 冷冻食品中常用的变性淀粉	222
第二节 变性淀粉在冰淇淋中的应用	223
一、变性淀粉在冰淇淋中的作用	223
二、变性淀粉在冰淇淋中的应用实例	228
第三节 变性淀粉在速冻食品中的应用	231
一、变性淀粉在速冻水饺中的应用	231

二、变性淀粉在速冻汤圆中的应用	235
第十一章 变性淀粉在糖果中的应用	237
第一节 糖果中常用变性淀粉的种类及其特性	237
一、酸变性淀粉	237
二、氧化淀粉	237
三、交联淀粉磷酸酯	237
四、复合变性淀粉	238
五、变性淀粉在糖果中的作用	238
第二节 变性淀粉在凝胶糖果中的应用	238
一、凝胶型糖果对变性淀粉的要求	239
二、变性淀粉在明胶软糖中的应用	239
三、变性淀粉在淀粉软糖中的应用	240
第三节 变性淀粉在胶姆糖中的应用	244
第四节 变性淀粉在果冻中的应用	245
一、淀粉磷酸酯在果冻中的应用	245
二、羟丙基二淀粉磷酸酯在果冻中的应用	246
第十二章 变性淀粉在饮料中的应用	247
第一节 饮料中常用变性淀粉的种类及其特性	248
一、酯化淀粉	248
二、醚化淀粉	248
三、两性淀粉	248
四、环糊精	249
五、交联羟丙基复合变性淀粉	250
第二节 变性淀粉在饮料中的应用实例	250
一、固体饮料	250
二、蛋白饮料	255
三、茶饮料	260
四、果蔬汁饮料	262
五、植物饮料	264
六、功能饮料	267
七、碳酸饮料	270
参考文献	271

第一章 绪 论

在人类发展的过程中,淀粉作为一种可再生的天然资源,首先作为主要的食物来源而被重视。由于它不溶于冷水,干燥后容易保存,因此早在公元前 3500 ~ 4000 年,埃及人就开始用淀粉黏合纸莎草条制成纸张。大约在公元前 184 年,罗马人卡托(Cato)在其著作中对淀粉的生产过程做了详细的描述。大约在公元 312 年,中国纸质文件中就涉及淀粉上浆,后来,在纸张上首次涂覆了高流动性的淀粉以防止墨水渗透,再覆盖淀粉以增加纸张的质量和厚度,当时,淀粉大多来源于小麦和大麦。大规模的淀粉工业生产出现在 19 世纪初的欧洲,并随着世界经济的发展而日益集中,形成了几家大型跨国淀粉公司,其业务包括了种子的研究,原料的栽培、收获、加工、深加工和后续的应用研究等,引领淀粉行业的前进方向。1908 年,中国首先发现富含支链淀粉的玉米,根据其籽粒的特性称之为蜡质玉米淀粉,其糊化特性与木薯淀粉类似。第二次世界大战期间,来自东南亚的木薯供应被迫中断,人们开始对玉米、大麦、稻谷和高粱等蜡质品种产生兴趣。

玉米、木薯、马铃薯和小麦淀粉是最常用的淀粉。美国 95% 的淀粉来自玉米,占玉米总产量的 3.4%,这不包括湿磨法生产的甜味剂和乙醇所用的玉米。在欧洲,大约 60% 的淀粉来自玉米,约 20% 的淀粉来自马铃薯和小麦。在有些地区,也使用大米、高粱、竹芋、西米淀粉以及其他种类的淀粉。这些淀粉在食品中表现出不同功能特性,包括黏度、加工和配送稳定性及凝胶强度等。

淀粉在食品中的应用主要是基于其方便进行食品加工的功能性价值,以及提供某些食品系统所要求的性质,如形状或口味、增稠性、胶凝性、黏合性和稳定性等。但原淀粉的许多固有性质(冷水不溶性,糊液在酸、热、剪切作用下不稳定等)限制了淀粉的工业应用,因此为了改善淀粉的性能,以满足某一特殊食品的加工或产品的要求,需要对原淀粉固有性质进行控制和改性。改性方法主要是利用物理、化学或酶法等处理,提高其功能特性或引进新的特性,所得的产品为变性淀粉或称为改性淀粉。本章主要探讨国内外变性淀粉的发展现状和趋势,以及其在食品工业中的应用情况等。

第一节 变性淀粉的发展概况

以淀粉为原料制造变性淀粉,是淀粉深加工领域中最大的分支之一,目前有数千种产品(变性淀粉的分类见表 1-1)。变性的主要目的:提高淀粉糊的稳定性,改善糊的黏度、糊化温度,赋予淀粉离子亲和性或亲油亲水性等。作为广泛用于各行各业的功能性原材料,变性淀粉对降低生产成本、提高产品质量和档次、研制开发新产品起到十分重要的作用,被一些国家称为“朝阳工业”或“黄金产业”,并跨入高科技领域。

国外开始研究和生产变性淀粉的历史很长,从 18 世纪的次氯酸钠氧化法开始,至今已有大约 300 年的历史,但当时淀粉变性技术发展缓慢。第二次世界大战以后,随着科学技术

的不断发展以及人们对变性淀粉功能认识的不断深入,对变性淀粉的研究也就迅速发展起来,研究出的变性淀粉种类大大增加,应用领域不断拓宽。1983 年,仅欧盟国家生产的变性淀粉就达 65 万 t,占世界淀粉总产量(140 万 t)的近 1/2。近十年来,世界变性淀粉的产量迅速增长,目前世界变性淀粉的年产量已超过 800 万 t。其中,美国 300 多万 t、欧盟 200 多万 t、日本 60 多万 t、泰国约 50 万 t、中国 135 万 t。与发达国家相比,我国变性淀粉产量和人均消费量仍有较大差距。按人均计算,世界年人均消费量在 1.2kg 左右,美国年人均消费量在 10kg 左右,中国年人均消费量仅为 1.0kg,低于世界平均水平,远低于美国人均消费水平。随着我国经济增长,工业产品不断扩大,对变性淀粉的需求量也不断增加,同时,用可再生资源生产的变性淀粉又是很多石油化工产品的替代品,天然石油的逐渐减少,势必给变性淀粉带来发展空间。

表 1-1 变性淀粉的分类	
变性方法	种 类
物理变性	预糊化(α -)淀粉、糊精、湿热处理淀粉、退火处理淀粉、挤压变性淀粉、超细化淀粉、微波处理淀粉、超声波处理淀粉、辐射处理淀粉等
化学变性	酸变性淀粉、氧化淀粉、双醛淀粉、酯化淀粉、醚化淀粉、交联淀粉、接枝共聚淀粉等
酶法变性	直链淀粉、麦芽糊精、抗性淀粉、酶转化淀粉、多孔淀粉等
基因变性	蜡质玉米淀粉、高直链淀粉
复合变性	氧化酯化、氧化交联、氧化醚化、酯化酶解、醚化酯化

我国对变性淀粉的研究、生产起步较晚,20 世纪 80 年代初才有了专门的淀粉技术研究所,1985—1995 年这 10 年的变性淀粉产量仅 30 万 t。但变性淀粉的产量增长较快,1993—2008 年间,我国变性淀粉产量保持年均 23% 的增长速度。2006 年年产变性淀粉 5 万 t 以上的企业只有 3 家,生产的变性淀粉占全国变性淀粉总产量的 40% 左右;2010 年年产变性淀粉 5 万 t 以上的企业增加到 10 家,生产的变性淀粉占全国变性淀粉总产量的 60% 以上。但目前国内企业基本上还处在简单的、单一变性的变性淀粉生产阶段,从事复合变性的水平还很低,比较准确和完善的应用研究还非常匮乏,具备专业知识的人才严重短缺,所以在设备上、反应控制和管理上、原料供应和质量上、应用知识上同国外大型变性淀粉公司相比都存在明显的差距。

总的说来,我国变性淀粉行业的发展呈现出以下几个特点:

1. 新品种不断增多,产品质量不断提高

应用企业和领域对变性淀粉生产企业的要求越来越高,变性淀粉生产企业必须不断开发变性淀粉新品种。随着对变性淀粉生产研究的不断深入和应用领域的不断拓宽,变性淀粉在提高食品品质、开发新品种方面的应用价值已引起广大食品工作者的关注,吸引了许多科研单位、大专院校的科技人员加入变性淀粉的研究、开发行列中。广大科技工作者不断深入研究,从基础理论和实际应用中总结经验,使变性淀粉新品种开发和产品质量提高成为可能。企业也越来越重视变性淀粉新品种的开发和产品质量的提高,通过设立技术研发和产品质量控制等部门,加大技术研发投入力度,从而提升企业的竞争力。

2. 变性淀粉企业向规模化和特色化方向发展

大规模使用变性淀粉的企业为了保证产品质量、降低生产成本,开始自己建设变性淀粉

车间或分厂。一方面可减少变性淀粉脱水干燥环节,使用操作方便;同时淀粉损失少,成本低;有机物排出少,废水量小,可降低变性淀粉生产对环境的污染。技术和市场成熟的变性淀粉便于建设大规模的生产线,集中由少量企业生产,产品质量稳定,生产成本易于控制,避免低水平重复和市场恶性竞争,有利于环境治理。规模小的企业集中力量开发专用型变性淀粉,走技术开发之路,不断开发出技术含量高、附加值大的特色产品,前景广阔。

3. 变性淀粉企业的生产设备和自动化控制水平不断提高

由于淀粉与化学试剂的反应是一种高分子化学反应,反应的复杂性和反应作用点的随机性,决定了变性淀粉的生产控制具有很大的难度,国内企业正在迅速引进国外先进的在线控制技术,力图缩小与国际大公司的差距。

4. 复合变性淀粉所占比例逐渐增大

随着对淀粉的研究深入,检测水平的提高,国内生产企业逐步认识到变性淀粉生产工艺上的缺陷和不足,开始转变单一变性的生产模式,逐渐向两种或两种以上变性方法相结合的方向发展,力求克服原料方面的某些不足,提高产品品质的稳定性。

尽管如此,目前国内变性淀粉工业仍然处在起步与摸索阶段,低层次的玉米预糊化淀粉、木薯预糊化淀粉、酸化淀粉或氧化玉米淀粉等品种的产量较大,高水平的复合变性淀粉还很少。如何提高生产管理能力和稳定产品质量,研究开发新的高附加值、复合变性淀粉成为了现在国内变性淀粉厂家最关心的问题。对比国外发达国家发展的技术水平和规模,我国变性淀粉目前主要存在以下问题:

(1)原料来源局限 不同来源的淀粉性能大不相同,作为变性淀粉的原料,需要相对稳定的产品质量。而我国 20 世纪 80 年代以前,受到粮食供应不足的影响,国家在一定程度上限制对玉米、马铃薯等农作物进行深加工,因此这些行业的发展非常落后。即使到现在,我国的淀粉行业总的发展水平还是相当落后的。根据淀粉行业协会的统计,2005 年的总产量约 600 万 t,相比世界总产量 4850 万 t(2000 年,年增长率约 7%)而言,仍然是很小的。作为变性淀粉的重要原料——蜡质玉米淀粉,国内仅有少数几家公司供应,供应量严重不足,因此蜡质玉米淀粉的供应状况在一定程度上限制了国产变性淀粉的发展。就木薯和马铃薯淀粉而言,这两种淀粉的生产水平要远远落后于玉米淀粉工业的发展水平,还有相当多的企业是使用传统的加工方法,生产规模小,生产季节短,未能形成大型、稳定的生产体系,质量难以保证。因此,以木薯淀粉和马铃薯淀粉为原料生产的变性淀粉也存在质量不稳定的问题。

(2)产品品种少 据不完全统计,在国内变性淀粉产业生产的变性淀粉品种中,氧化淀粉、预糊化淀粉、阳离子淀粉、酸解淀粉 4 种产品,占变性淀粉生产总量的 75% 左右。再加上其他占 25% 的少量产品,品种也仅有近 10 种。这与国外产品品种相比,差距是很明显的。由于品种少,市场竞争显得无序,从而制约产业的发展。

(3)应用领域窄 目前国内变性淀粉产品的应用领域,主要集中在造纸及纸制品行业、水产饲料行业、纺织行业、食品行业等,而前 4 个行业占总用量的 85% 以上,而国外应用领域有 30 多个行业。

(4)质量稳定性差 稳定性差的原因,主要在于生产装置的水平、管理水平以及企业的技术力量方面的因素。由于质量稳定性差,限制产品用量的增加。

存在以上问题的主要原因在于产品的技术含量和设备水平不高。在工艺上多采用单一

的变性方法,产品性能达不到应用的要求;而国外则多采用复合改性技术,将化学方法与物理或酶处理相结合,使产品的档次和质量得到提高,应用范围也大大拓展。

变性淀粉在今后的研究和开发过程中,将呈现以下几个特征:

(1)具备多种变性淀粉生产线和多种生产工艺优化组合将成为变性淀粉企业发展中的一大特点 为适应市场对各种变性淀粉的需求,提高企业的竞争力,部分企业将建立多种变性淀粉生产线。变性淀粉企业生产规模的主流是集约化、规模化生产,但具有特色的小企业将在相当一段时间内并存。

(2)复合变性的淀粉产量将进一步增加 各种应用领域对变性淀粉的使用性能要求千差万别,不同应用领域所使用的变性淀粉希望用不同原料淀粉来生产。比如多数食品用的变性淀粉希望用蜡质玉米淀粉、马铃薯淀粉或木薯淀粉来生产;又比如,某些应用领域需要变性淀粉具有多种功能特性。蚝油用的变性淀粉就是典型的例子,它不仅需要淀粉有很好的增稠稳定性,还要求有透明度和耐盐性,这是用单一变性方法难以做到的。为使变性淀粉有更好、更广的用途,开发特种原料淀粉和生产各种复合变性淀粉已成必然。

(3)淀粉分子结构和功能构效关系的研究将进一步深入 淀粉是由 α -D-吡喃葡萄糖通过 α -1,4糖苷键和 α -1,6糖苷键连接而成的高分子,分为直链淀粉和支链淀粉两种,两种分子又通过氢键等作用力有机地形成淀粉颗粒结构。直链淀粉和支链淀粉的比例,两种分子的链长大小,支链淀粉的分枝密度、内外链的平均链长和绝对链长,淀粉颗粒大小、形状、紧密程度及其结晶化度,都直接影响着淀粉的性质及其使用性能。各种来源不同的淀粉,甚至同一起来源、不同加工条件所得淀粉性质差异,就是因为以上所列淀粉组分或结构变化引起的。要研究、开发、生产变性淀粉,了解淀粉分子结构与性能之间的关系是前提和基础。如氧化淀粉,用次氯酸钠氧化淀粉时,到底是 α -1,4糖苷键断裂的多还是 α -1,6糖苷键断裂的多,C2、C3、C6位上羟基被氧化的比例以及实际产生的羰基、羧基的比例,这些都会直接影响最终氧化淀粉的性质。换言之,不同条件下,氧化得到的两种氧化淀粉,其黏度大小可能完全相同,但在糊的黏度、透明性、黏接性、成膜性上就会有差别,从而导致使用效果的不同。这是由于工艺条件的不同,导致淀粉氧化时分子结构变化的不同形成的。当然,用不同品种的淀粉做原料,尽管在相同氧化条件、相同氧化程度下,得到的氧化淀粉性能也不相同。又如,目前,我们只是用取代度来笼统表示酯化淀粉、醚化淀粉的变性程度,流度或黏度表示酸解淀粉的降解程度,糊化度表示预糊化淀粉的糊化程度,仅从宏观上找出淀粉性能(如透明度、糊的黏度和黏接性能、成膜性)与变性程度之间的关系,而从分子水平上研究变性程度与性能之间关系的报道甚少。因此,变性淀粉的微观结构与宏观性质之间的关系研究也就成为当前该领域的研究热点。

总的说来,在我国乃至全球发展变性淀粉还有很大的空间,随着我国经济增长,工业产品规模不断扩大,对变性淀粉的需求量也将不断增加。同时,作为可再生资源的变性淀粉又是很多石油化工产品的替代品,天然石油的逐渐减少,势必给变性淀粉带来发展空间。

第二节 变性淀粉在食品中的应用概况

从变性淀粉在食品工业中的应用来看,目前已有100多种食用变性淀粉作为增稠剂、稳定剂、保水剂、成胶剂、黏合剂、防黏剂、上光剂、膨化剂等,用于罐头、肉制品、乳品、糖果、糕

点、方便面、调味品、冷食、饮料等产品的加工中,而且通过应用食用变性淀粉,使食品种类更加丰富多彩,新品种层出不穷。目前,我国年产快餐食品约 150 万 t、糖果约 120 万 t、饮料约 8000 多万 t、糕点 100 多万 t、熟肉制品 400 多万 t,这几类食品年需变性淀粉 40 万 t 以上。而据保守估计,变性淀粉在我国食品中的添加需求量在 120 万 t 以上,食品用变性淀粉的潜在市场十分可观。

一、食用变性淀粉的功能特性

通过适当改性处理而得的变性淀粉大多具有糊化温度低、糊透明度高、淀粉糊黏度大且稳定性好、凝沉性小、抗冻性能好、成膜性好以及耐酸、耐碱和机械性强等许多优良特性,使其更能适合现代机械化、自动化食品生产工艺的操作要求,应用更方便并提高应用效果和开辟新用途。

淀粉经过变性处理,一般要达到以下目的:① 改善蒸煮特性;② 减缓老化;③ 降低糊凝胶倾向;④ 增加糊冻融稳定性;⑤ 降低糊及凝胶析水性;⑥ 改善糊及凝胶的透明度及光泽;⑦ 改善糊及凝胶的质构;⑧ 改善膜结构;⑨ 改善黏着性;⑩ 引入疏水基团,提高乳化稳定作用。

变性淀粉在食品中的应用特性可概括为以下几方面。

1. 增稠作用

使用变性淀粉可以使其在高温、高剪切力和低 pH 条件下保持较高的黏度稳定性,从而保持其增稠能力。很多食品均需在较高温度下加工或杀菌,原淀粉分子在高温下易解聚成小分子,黏度下降,使其失去增稠能力。食品中的机械搅拌和泵的输送均会产生剪切力,有些食品由于存在有机酸(如酸性饮料),体系偏酸性,高剪切力和酸性环境均能使原淀粉分子降解,失去稳定食品的能力。若采用稳定化处理的淀粉就能避免上述缺陷,使食品在高酸度、高温、加热时间较长、强搅拌或均质时有良好的稳定性,能适用于各种需要增稠的食品。

此外,通过变性处理可使淀粉在室温或低温保藏过程中不易回生,从而避免食品凝沉或析水。食品中的淀粉分子在保藏过程中会通过氢键发生分子间重排而缩合,导致分子脱水收缩,固体食品质构硬化,甚至析出水分,流体食品出现上下分层、混浊,产生劣化。变性在淀粉分子间引入亲水基团,可提高淀粉分子亲水能力,阻碍淀粉分子间以氢键形式缩合或脱水收缩。

变性淀粉分子中含有许多醇羟基($-\text{OH}$)或羧基($-\text{COOH}$)等亲水性基团,能与水发生水化作用。羟丙基、羧甲基、磷酸根和醋酸根等基团的引入,削弱了原淀粉分子间的氢键作用,使水化作用增强,因此大多数变性淀粉在水中甚至冷水中膨胀并形成均匀透明的糊液,糊液黏度大且稳定性好,因而具有良好的增稠性能。同样是由于上述官能团的引入阻碍了淀粉分子间氢键缩合脱水作用,而使其在室温和低温保藏中不回生,可避免食品凝沉,从而提高食品在室温和低温保藏过程中的稳定性。另外化学基团的引入和强的化学键合作用,使得变性淀粉在高温、高剪切力和低 pH 条件下能保持较高的黏度稳定性。如在生产挂面时,添加的小麦淀粉磷酸酯,就能使面筋与淀粉、淀粉与淀粉之间更好地结合,形成组织细密、黏弹性良好的面团,改善产品质量。

在木薯粉丝中添加小麦淀粉磷酸酯后,可以增加粉丝的韧性和抗力,提高成品率,而且

色泽增白、增亮,口感爽滑有嚼头,耐煮不黏条,煮后不混汤,冷却后放置 10h 仍不黏连。另外,淀粉磷酸酯用于火腿肠等食品中,增强了冻融稳定性,可使火腿肠在低温冷藏时也无水分析出。

2. 乳化作用

通常,乳化剂是一种表面活性剂,其分子中需含亲水基团和亲油基团。乳化剂能使食品体系形成均匀稳定的分散体或乳化体,从而改善食品的组织结构、口感和外观,使食品的色、香、味、形构成一个和谐体,以提高食品质量和保存性质。

食用变性淀粉中具有乳化作用的有羧甲基淀粉、淀粉磷酸酯、辛烯基琥珀酸淀粉酯及 β -环状糊精等。其中羧甲基淀粉和淀粉磷酸酯是高分子电解质,具有一定表面活性,可作为特低脂质冰淇淋增稠乳化剂使用;辛烯基琥珀酸淀粉酯具有亲油和亲水基团,是一种表面活性剂,可以用作香精、香料、维生素和油脂的乳化剂,提高它们在饮料中的稳定性,有利于饮料色泽和风味的稳定; β -环状糊精作为食品乳化剂不同于常用的食品表面活性剂,它内部空腔疏水,外部空腔亲水,且有很强的黏性,可用于制造搅奶油、调味油、乳酪和冰淇淋以增强稳定性。

3. 胶凝作用

变性淀粉的其分子中含有大量的醇羟基和一定数量的羧基、磷酸根等其他基团。这些基团中氧原子以及糖苷键上的氧原子、磷酸根基团中的磷原子外层均含有 sp^3 杂化轨道,轨道中未共用电子对可以与水中带部分正电荷的氢依靠静电引力形成氢键。氢键结合力强,可使变性淀粉分子链充分舒展,多种亲水基团得以裸露,以体积极大的变性淀粉为骨架,各极性基团与极性水分子以氢键或偶极作用力相互制约形成内层水膜,内层水再与外层水发生缔合作用致使大量水被束缚。最终变性淀粉高分子以氢键为结点,形成网状或三维空间立体结构,水包藏在网中失去流动性而成为一个整体即为凝胶。

食品中用作胶凝剂的变性淀粉主要有交联淀粉、酸解淀粉和氧化淀粉。用淀粉磷酸二酯代替昂贵的明胶生产果冻,其凝胶结构、质地口感与明胶产品没有差别,长时间放置后也不产生老化现象。淀粉磷酸二酯用于冰淇淋的生产,冰淇淋膨胀率与用明胶时相当,其他感官性质也相似,使用淀粉磷酸二酯时可缩短老化时间,从而可缩短生产周期。

4. 代替脂肪

淀粉经酸解、酶解、氧化、糊精化、交联方法等变性后,再经调配等一系列物理方法处理,可获得油状、软滑的口感等模拟脂肪的感官特性。如玉米淀粉经酸处理后干燥至含水量 7%,所得白色粉末状变性淀粉可用作脂肪替代品。用这种粉末调成含量为 20% ~ 25% 的浆,在 37.5 ~ 51.7℃、552kPa 条件下均质,可得到一种柔滑的稀奶油状物质,它具有与起酥油相似的流变特性,可产生类似脂肪的口感和质构,但所提供的热量只有脂肪的 1/9。

变性淀粉类脂肪替代品可用于人造奶油、色拉调味料、果酱、夹心酱、蛋黄酱、香肠肉馅、涂抹制品、冷冻甜品等食品,不太适用于低水分含量的食品,如曲奇等饼干。目前可用于替代脂肪的有代表性的变性淀粉产品为:Instant N - oil,由预糊化的木薯糊精制成;N - Elate (TM),由改性淀粉配加乳化剂、瓜尔豆胶及脱脂乳制成;Stellar,主要成分为变性玉米淀粉;Paselli,主要成分为马铃薯淀粉糊精;Maltrin 40,由玉米麦芽糊精制成。

5. 载体作用

食用变性淀粉的载体作用可以分为环糊精的包接络合作用、微胶囊化壁材的成膜作用和微孔淀粉的吸附作用。

环糊精(CD)是由芽孢杆菌产生的环状糊精糖基转移酶作用于淀粉、直链糊精或其他葡聚糖生成的由几个D-葡萄糖以 $\alpha-1,4$ 糖苷键结合成的环状寡糖,包括以6、7、8个葡萄糖分子组成的 α -CD、 β -CD、 γ -CD,效用以 β -CD最佳。环糊精分子具有独特的环状空间结构,这种结构稳定,不易受酶、酸、碱、热等作用而分解,其环状空腔内疏水,能与有机分子形成稳定的包合络合物。在食品工业中使用环糊精,能稳定产品成分,避免氧化、还原、热分解和挥发;掩盖物质的苦味和异味,改善食品风味;脱除胆固醇;防止吸湿和潮解;将液体食品变成固体。如脱除蛋制品及乳制品中的胆固醇;用于鱼、肉等蛋白制品脱腥;制备粉末香辣调味料、粉末果汁、粉末红茶;用于硬糖、饼干等防止香料散失等。

微胶囊技术在食品工业中主要应用于食品配料,例如,香料、脂肪、甜味剂、酸味剂、维生素、矿物质及具有生理功能的物质等,以防止活性物质遭受破坏或挥发损失;掩蔽芯材的异味;改变芯材的物理化学性质,便于应用及提高应用效果。由于一些变性淀粉具有作为微胶囊壁材所要求的良好溶解性、高浓度时有一定的流动性、与芯材形成稳定的乳化体系、易于成膜等特性。而且变性淀粉经济、可食性,因而被用作微胶囊壁材的部分或全部材料,以降低微胶囊成本,提高其应用性。如用羧甲基淀粉代替明胶生产粉末油脂;用淀粉磷酸酯制备薄荷醇微胶囊。

微孔变性淀粉是一种新型的酶变性淀粉。它是将天然淀粉经酶水解后,形成的一种蜂窝状多孔性淀粉载体。由于其表面具有很多伸向淀粉中心的小孔,因而具有良好的吸附性能,可用作功能性物质(如药剂、香料、色素、保健品成分)的吸附载体。

6. 其他作用

变性淀粉可以改善食品的外观,提高其光泽度。如果原淀粉亲水性不强,当用它制作食品时,因不能很好地结合水分子,而使整个食品体系透光率低,食品发白,无光泽。变性处理如果接上亲水性基团,则淀粉分子周围吸附大量水分子或质构均匀的溶胶,使食品有很高的透明度或诱人的光泽。

变性淀粉可改善食品的加工性能,如淀粉磷酸二酯代替黄原胶用于罐头食品,可使罐头食品在加热初期保持流动性,利用传热,提高产品质量。

变性处理可提高淀粉浓度,降低淀粉黏度,还可提高淀粉形成凝胶的能力。如制作牛皮糖的酸处理淀粉,不仅因为它有胶凝的趋向,而且因为它在高固形物含量下黏度较低,易于操作。

此外,变性处理能提高淀粉溶解度或改善其冷水膨胀能力,改善淀粉的成膜性等。如通过脱支酶切断支链淀粉分子的 $\alpha-1,6$ 糖苷键,增加直链分子的比例,经此过程处理后的淀粉形成的膜具有很好的强度和隔氧性,适用于食品的包装膜。

二、变性淀粉在食品中的应用

淀粉在食品中被广泛用于糖果、饮料、冷食、面制品以及调味品的生产。变性淀粉作为食品添加剂并不是基于其营养价值,而是它们方便于食品加工的功能性质和提供某些食品体系所要求的性质。在欧美一些发达国家,几乎所有的谷物快餐食品和肉制品中都添加变性淀粉。例如,现代食品加工工艺中的高温杀菌、机械搅拌、泵的输送要求辅料淀粉具有耐

热、抗剪切稳定性;冷藏食品则要求糊化后的淀粉不易回生凝沉,而且具有很强的亲水性;偏酸性食品要求淀粉在酸性环境下有较强的耐酸稳定性;有些食品还需淀粉具有一些特殊的功能,如成膜性、涂抹性等,这些要求都是原淀粉难以完全满足的,需要对淀粉进行适当的变性处理。

常用的食品加工用变性淀粉有预糊化淀粉、糊精、酸变性淀粉、氧化淀粉、羧甲基淀粉、交联淀粉、羟丙基淀粉、磷酸酯淀粉、醋酸酯淀粉、辛烯基琥珀酸淀粉酯、乙酰化己二酸交联淀粉等。表 1-2 概述了食用变性淀粉的类型、制备方法及特点,并列举了其应用。

表 1-2 食用变性淀粉特性及应用

类型	制备方法		特性	应用举例
淀粉分解产物	酸变性淀粉	将 HCl 或 H ₂ SO ₄ 等在低于糊化温度条件下与淀粉乳化反应得低分子水解产物	淀粉固有黏度下降,黏合力和凝胶力增强	主要用于制造糖果,大量用于生产胶冻软糖和胶姆糖果
	氧化淀粉	在碱性条件下淀粉与氧化剂作用而得氧化淀粉	黏度低且稳定,糊化温度下降,糊透明,不易凝沉	用于制作柠檬酸酯、色拉调料等;可代替阿拉伯胶生产糖果
	α-化淀粉	α-化淀粉是淀粉在滚筒干燥机或挤压机中加工处理而得的变性淀粉	冷水溶解且形成一定黏度的糊液,凝沉性小	用于冰淇淋,脱水汤料,软布丁,蛋糕等作为增稠稳定剂
	环糊精	由软腐芽孢杆菌和好碱杆菌产生的环状糊精糖基转移酶作用于淀粉、直链糊精或其他葡萄糖生成的环状寡糖	独特的环状空间结构,空腔内疏水能与有机分子形成包合络合物	脱除食品中的胆固醇;用于肉制品脱腥;制备粉末香辣调味料等
淀粉衍生物	羟丙基淀粉	环氧丙烷在碱性条件下与淀粉醚化反应得羟丙基淀粉	易于糊化和膨化,糊透明度高,黏度稳定性高且冷冻稳定性好	用于肉汁、酱油、冷食和布丁中作为增稠剂,可使其表面光滑,质稠并适于不同温度下保存
	羧甲基淀粉	淀粉与一氯醋酸在氢氧化钠存在下起醚化反应,葡萄糖单位中醇羟基上氢被羧甲基取代后的产物	羧甲基淀粉吸水性强,取代度在 0.1 以上时能溶于冷水,溶液黏度高且稳定	用于果汁、乳或乳饮料中防止沉淀,保持产品的均匀稳定;用于冰淇淋可使冰粒的形成快而小,组织细腻,口感好
	淀粉磷酸单酯	用正磷酸盐、三聚磷酸钠等试剂与淀粉混合在一定条件下反应,经洗涤、干燥等步骤得淀粉磷酸单酯	亲水性强,糊化温度低,糊稳定透明,不易老化	作为乳化稳定剂、增稠剂和冻融过程赋形剂,广泛用于奶油,色拉油,水果布丁及冰淇淋中
	淀粉醋酸酯	淀粉与醋酸或醋酸酐在碱性条件下反应,经中和、洗涤、干燥可得淀粉醋酸酯	含 0.5% ~ 0.25% 乙酰基的淀粉醋酸酯黏度高且冷冻稳定性好,透明度高,凝沉性弱	高黏度的淀粉醋酸酯可以提高面筋强度,断条率下降,提高成品率
	辛烯基琥珀酸淀粉酯	淀粉与辛烯基琥珀酸酐在碱性条件下进行酯化反应而得辛烯基琥珀酸淀粉酯	具有亲油和亲水基团,可作乳化剂	用作香精、香料、维生素和油脂的乳化剂,提高其在饮料中的稳定性