

中图分类号: S532 文献标识码: A 文章编号: 1672-3635(2014)03-0180-05

马铃薯原淀粉及变性淀粉的特点及应用

谢 远*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 马铃薯原淀粉是一种极为重要的天然高分子材料, 具有其他植物淀粉不可替代的特性, 可广泛用于食品工业、造纸工业、纺织工业和医药工业。通过物理、化学或其他方式将马铃薯原淀粉改造为变性淀粉后进一步拓宽了其用途。中国马铃薯分布广、种植面积大, 为马铃薯原淀粉和变性淀粉的加工提供了巨大的原料来源。尽管受原料困扰和效益影响, 马铃薯原淀粉和变性淀粉加工业在中国仍属于朝阳产业, 产品的数量、种类和用途都将会进一步的扩展。

关键词: 马铃薯; 原淀粉; 变性淀粉; 用途

Characteristics and Utilization of Potato Native Starch and Modified Starch

XIE Yuan*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Potato native starch is one of the important natural polymer materials and it has been widely applied in food industry, paper manufacturing industry, textile industry, and pharmaceutical industry due to its irreplaceable characteristics. Potato modified starch, which was modified by physical, chemical or other methods, broadens the utilization of potato native starch. Due to the wide distribution and large planting area of potato in China, huge raw materials could be provided for the manufacture of potato native and modified starch. Though affected by raw material and profit issue, potato native starch and modified starch processings are still booming industry in China and their volumes, types, and utilizations will be further developed.

Key Words: potato; native starch; modified starch; utilization

淀粉是一类常见的天然高分子材料, 其分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 水解到二糖阶段为麦芽糖, 水解到单糖阶段为葡萄糖。淀粉可分为支链淀粉与直链淀粉: 支链淀粉的溶解性好, 水溶液的粘度大; 直链淀粉的凝沉性能较强。由于原淀粉本身的特性在工业上无法实现最理想化的发挥, 现在食品、化工、医药等领域实际应用的多为变性淀粉。变性淀粉, 亦称改性淀粉, 它是指利用物理、化学或酶的手段来改变天然淀粉的性质, 通过分子切断、重排、氧化或在淀粉分子中引入取代基可制得性质发生变化、加强或具有新性质的淀粉衍生物^[1]。变性淀

粉可针对性地改善原淀粉的性能, 扩大其应用范围。变性方法包括物理法、化学法或生物法。

马铃薯原淀粉是一类极为重要的植物淀粉, 它的生产量和商品量仅次于玉米淀粉, 在所有植物淀粉中居第二位^[2]。马铃薯块茎中的淀粉含量与品种特性相关, 一般品种为9%~25%^[3], 也受栽培条件影响。由于马铃薯在世界各地种植广泛, 马铃薯淀粉资源丰富。根据FAO统计资料, 2012年全球马铃薯种植的国家达到158个, 总种植面积达1 932万 hm^2 , 总产量达到了3.68亿t。马铃薯淀粉和变性淀粉加工业在中国还处于发展阶段, 全国每年都要进口约20万t马铃薯淀

收稿日期: 2014-04-03

作者简介: 谢远(1993-), 女, 本科生, 主要从事高分子材料的研究。

*通信作者(Corresponding author): 谢远, E-mail: xlgm_xuan@163.com。

粉,国内尚有40多万t的缺口,而60%的变性淀粉依靠进口^[4]。马铃薯淀粉具备一些其他作物淀粉所不能及的显著优势,应用前景非常乐观。

1 马铃薯原淀粉

在对植物淀粉进行分类时,可粗分为地上作物(谷物类)淀粉与地下作物(块根块茎类)淀粉,糯性(支链淀粉)与非糯性(直链淀粉)。原淀粉为天然材料,聚合度(n值)不固定,分子量也有所不同。直链淀粉的n值在100~6 000之间,一般为300~800;支链淀粉的n值在1 000~3 000 000之间,一般在6 000以上,平均分子量约为1 000 000。马铃薯淀粉来源于典型的地下块茎作物,其淀粉分子量在常见植物淀粉中最大,主要是由于支链淀粉所占比例高达83%左右,因此马铃薯淀粉的物理化学性能也较为突出。马铃薯淀粉中的蛋白残留量通常低于0.1%,因此它颜色洁白,口味温和,无刺激^[2]。

1.1 马铃薯原淀粉的理化特性

1.1.1 马铃薯原淀粉颗粒形态

由于分子量高,马铃薯原淀粉的颗粒很大,粒径一般为25~100 μm ,平均粒径为30~40 μm 。在显微镜下可观察到大小不一、边缘圆滑的颗粒,其中小粒径的接近圆形,大粒径的呈椭圆形,面积明显较其他作物淀粉颗粒大。这也是通过显微镜观察区分马铃薯和其他作物淀粉的一个重要特征。

其他薯类淀粉的颗粒形状和马铃薯淀粉很相似,木薯淀粉也有半圆形的颗粒,但尺寸要略小一些。小麦淀粉呈大小不一的圆形,但最大的颗粒尺寸也明显小于马铃薯淀粉。玉米淀粉形态较为特殊,是一个小多边形,非圆滑的边缘。颗粒尺寸的大小可以直观地反应淀粉平均分子量的大小,通过观察淀粉的颗粒形态也可以确定马铃薯淀粉拥有非常高的聚合度。

1.1.2 黏 度

马铃薯支链淀粉含量高达80%以上,其直链淀粉的聚合度也很高,所以马铃薯淀粉糊的黏度很高,糊浆的黏度峰值平均达3 000 BU。马铃薯淀粉虽然也含有直链淀粉,但由于其直链部分的大分子量及磷酸基团的取代作用,马铃薯淀粉糊的凝胶强度比大多数的植物淀粉要大^[5]。

1.1.3 糊化特性

植物淀粉加水加热至一定温度,淀粉粒急剧大量

吸水膨胀从而形状破坏,呈半透明的胶体状的糊浆,这一过程即淀粉的糊化。玉米、小麦、高粱等淀粉的开始糊化温度基本都要高于65℃;而马铃薯淀粉的开始糊化温度非常低,平均为56℃,且糊化时吸水力、保水力大,糊浆的黏度和透明度高。这些特性使得马铃薯淀粉除一部分生产糖化制品外,主要在加工面食类、水畜产加工制品、点心类、颗粒粉及化工淀粉等方面具有独特的作用^[6]。

1.2 马铃薯原淀粉的营养价值

马铃薯淀粉的含磷量是目前已知各类商业化生产淀粉中最高的。马铃薯淀粉分子结构中结合的磷酸基是其糊浆透明度高的主要原因之一,也是马铃薯淀粉分子结构的特点。马铃薯淀粉磷酸基以共价键结合于淀粉分子中,约70%是与葡萄糖残基的6位结合,其余与葡萄糖残基的3位结合,每200~400个葡萄糖基中有一个磷酸基。一般马铃薯淀粉含磷量为600 mg/L,高磷的品种淀粉含磷量可达1 000 mg/L以上^[6]。

磷是人体必不可少的重要元素,约占人体重量的1%,成年人体中约含600~900 g。其中有85.7%集中在骨骼和牙齿中,其余的分布在人体内的细胞、蛋白质、全身各组织中。磷不但构成人体成分,如遗传物质核酸、三磷酸腺苷(ATP)、酶的重要组分,而且参与人体生命活动、生长发育的代谢过程,协助脂肪和淀粉的代谢,供给人体能量和活力,对人体健康有重要意义^[7]。作为重要的食用淀粉之一,马铃薯淀粉的高含磷量是其他种类淀粉无法比拟的。

1.3 马铃薯原淀粉的应用

1.3.1 马铃薯原淀粉的直接应用

由于马铃薯原淀粉的特殊分子结构,使其具有增稠、凝胶、黏合和成膜性以及价廉、易得、质量容易控制等特点,可直接应用于食品工业、造纸工业、纺织工业和医药工业等^[8]。

1.3.2 马铃薯原淀粉作为原料应用于化工和其他行业

马铃薯原淀粉可添加在聚氨酯塑料中,可增加塑料产品的强度、硬度和抗磨性,所生产的材料可用于高精密仪器、航天和军工等特殊行业中。也可作为原料直接用于可降解淀粉基塑料。最重要和最广泛的用途是利用下节所述的方法和助剂生产出各类变性淀粉,再应用于相关领域^[9]。

2 马铃薯变性淀粉的加工方式及种类

尽管马铃薯原淀粉具有分子量大、糊化性能好、黏度高等优势,但由于天然淀粉本身存在的缺陷,马铃薯淀粉的变性是实际生产应用上不可或缺的环节。在中国,马铃薯淀粉产业起步晚,加工水平相对较为落后,主要表现在生产效率低、效益差、综合利用率低,导致马铃薯淀粉的价格居高不下。同样,对于马铃薯淀粉的改性工程,中国仍与发达国家有一定差距。但在近些年来,随着中国马铃薯种植水平的提高和种植面积的扩大,马铃薯淀粉的产量也随之大大提高,对于变性淀粉的研究也取得了颇为丰硕的成果。

2.1 淀粉变性方式

将淀粉变性的方法有很多种,不是所有作物的淀粉都适合某一种变性方式,也不是所有淀粉变性的成果都有很高的实用价值。淀粉变性的工业条件也限制了变性的种类和效果。变性淀粉的生产工艺主要有湿法、干法、滚筒法等几种,工业应用最普遍的是湿法生产工艺,几乎所有的变性淀粉都可以采用湿法生产。一般来说,湿法工艺包括四大主要环节:(1)原淀粉的计量调浆;(2)反应;(3)洗涤和脱水;(4)干燥、筛分和包装^[9]。这些环节都要严格控制,做到无毒无菌,节能高效,才能制出理想的变性淀粉。

湿法制变性淀粉的缺点是产品不易回收,生产耗水量大,污水需处理,因而成本较高。在国外,干法工艺已逐渐成为生产变性淀粉主要方法。干法生产变性淀粉一般是在淀粉含少量水(通常20%左右)情况下,将反应试剂喷到淀粉上,经充分混合后,在一定条件下反应并得到干燥产品;其具有工艺简单、反应效率高、环境污染小、生产成本低等优点^[10]。

2.2 马铃薯变性淀粉的种类

一些常见的马铃薯变性淀粉有:预糊化淀粉、酸转化淀粉、双醛氧化淀粉、交联淀粉、酯化淀粉、醚化淀粉和接枝淀粉等^[11]。马铃薯淀粉颗粒大,纯度高,糊化温度低,在糊化、水洗、脱水、分离、干燥的过程中,很节省能源,收集率高,易于加工成变性淀粉。从马铃薯淀粉制造出的糊精、 α -淀粉、阳离子淀粉等变性淀粉,保留了马铃薯淀粉的黏度特性和透明性,改变其不加热不溶解,不

耐老化,耐热、酸、酒精弱等性质^[6]。

马铃薯预糊化淀粉与其他预糊化淀粉(如甘薯、小麦和玉米等预糊化淀粉)相比,由于其支链分子量比较大,因而具有很强的黏结性;马铃薯酸转化淀粉具有良好的成膜性能;马铃薯羟烷基淀粉在低温下具有持水性,是制作冷冻布丁的良好辅料,但是其效果要逊于羟丙基木薯淀粉;马铃薯氧化淀粉成膜性好,透明度高,用作食品被膜剂很有优势;马铃薯交联淀粉是利用马铃薯原淀粉吸水性强和增稠效果好的特点,通过交联提高淀粉的耐剪切能力,从而增强其稳定性。

3 马铃薯变性淀粉的应用

中国投入工业化生产的变性淀粉品种少,产量也较低,但在近20年发展很快,已投入应用到食品、造纸、纺织、特种水产饲料和医药等十多个行业^[12]。而在前文中详述马铃薯变性淀粉的种种优点,也肯定了其在变性淀粉领域的优势性和不可替代性。

3.1 马铃薯变性淀粉在食品加工中的应用

在灌肠生产过程中,原来大多使用玉米淀粉或其他原淀粉。由于淀粉的回生,会使贮藏后的肉制品的质地松散而不柔软,严重的则变得口感粗糙。用马铃薯变性淀粉部分或全部替代玉米淀粉,可以改善肉制品的吸水量、增加其粘结性。同时,可以利用这类淀粉的回生程度大大降低的特性,而使贮藏后的肉制品仍具有细腻的口感。在灌肠生产中,加入15%(以肉的重量计)的马铃薯变性淀粉,可取代卡拉胶和部分大豆蛋白^[13]。

水饺在速冻加工过程中易发生裂口、蛋白质变性和淀粉老化等物理变化,极大地影响了水饺的品型完整和优质口感。作为水饺皮的改良剂,变性马铃薯淀粉能够在一定程度上降低速冻水饺的冻裂率,并且能提高水饺整体的品质。一般使用醋酸马铃薯淀粉或者氧化马铃薯淀粉。刘延奇等^[14]的研究表明,氧化马铃薯淀粉的添加量为5%时,产品的质量较好;醋酸马铃薯淀粉的取代度较高时(如0.064%和0.057%),产品品质稳定且质量较优。

马铃薯变性淀粉在近几年研制出了一些新用途。比如马铃薯变性淀粉可在糖果中用作填充剂以参与糖体组织结构的形成。利用马铃薯变性淀粉的凝胶特性可制造淀粉软糖;在焦香糖或沙质软糖

中,还可用于增加糖果的体积和产品的咀嚼性。另外,在酱料产品中,马铃薯变性淀粉不仅可作为增稠剂使用,同时也提供给产品特定的组织结构和口感。特殊的马铃薯变性淀粉还可用于改善酱油的流变性,以增强酱料的附着性和挂壁感^[15]。

方便面及面条食品中添入马铃薯淀粉,主要有以下几方面效果:(1)制品透明度高,表面光滑,色泽好;(2)大大改善食品的粘性和弹性,食感好;(3)对改善方便面食味的劣化有效果,只用小麦粉加工的快餐面,其室温存放4~6月后,食味发生改变,调理性恶化,透明感消失;(4)对调料的调理性改善有效果,使调料的汤温变低。这样的效果是其它淀粉不可替代的^[6]。

3.2 马铃薯变性淀粉在其他行业的应用

自20世纪80年代开始,中国纺织行业开始在全国提倡和推广应用包括马铃薯变性淀粉在内的各种变性淀粉替代传统的聚乙烯醇(PVA)作为浆料使用,降低生产成本,提高纺织物的质量。据估计,中国纺织业每年需要的变性淀粉浆料在30万~50万t。在中国加入世贸组织(WTO)后,世界上各知名的纺织浆料品牌不断涌向中国,从欧洲各国进来的大多数系醋化或醚化的马铃薯变性淀粉,这些浆料质量稳定,市场需求大,给中国同类产品带来巨大的压力^[16]。生产变性淀粉浆料企业既要看到纺织业发展给变性淀粉浆料带来的机遇,也要看到国外企业在这行业的竞争,需要加大科研的投入,不断开发新品,不断提高质量,以满足纺织企业上浆的要求。

为减少塑料行业的白色污染,近几十年,科学家在不断研发各种可降解塑料来替代传统塑料。淀粉类可降解塑料可分为三大类,分别为(1)淀粉填充塑料:淀粉质量一般为6%~15%,生产技术成熟,生产工艺简单,只需对现有加工设备稍加改进即可生产,国内可降解塑料多为此类;(2)淀粉共聚型塑料:通过共聚反应在分子主链引入羧基型感光基而赋予其光降解特性,并通过调节羧基型感光基含量进一步控制光降解活性;(3)全淀粉塑料:原淀粉和变性淀粉为主料(含量占90%以上),不添加任何石油化工原料的一类产品。目前两种类型存在着降解不彻底,仍然会造成环境污染问题。而全淀粉塑料可能会在放置过程中发生重结晶,导致制品尺寸稳定性差,且易变硬变脆,发生开裂现象,无法完全满足使用要求^[17],所以可降解塑料的技术仍有待

于进一步提高。据《每日甘肃网-科技鑫报》(2011年3月22日)报道,由西北师范大学化学化工学院、甘肃省高分子材料重点实验室和生态环境相关高分子材料教育部重点实验室完成的“马铃薯淀粉可完全降解塑料制备技术研究”,已经通过了甘肃省科学技术成果鉴定。通过这个项目的实施,可改变可降解塑料不完全降解及含有石油基塑料的现状,实现可降解塑料薄膜完全降解的目标,帮助解决能源安全、环境污染等问题。

由于马铃薯预糊化淀粉具有抗高温和耐高压的特性,国外用作石油钻井中泥浆的降滤失剂,能有效地控制泥浆水分的滤失,一般钻一口深油井需预糊化淀粉4~5 t,浅油井需1.5~2 t,我国于21世纪初开始在钻井上用预糊化淀粉,每年需要量达数万吨^[18]。

4 马铃薯淀粉与变性淀粉面临的挑战

尽管马铃薯淀粉及其变性淀粉具有其他淀粉一些难以具备的特点,使其在某些领域的使用不能被替代,但在某些通用领域,特别是对淀粉要求不是特别严格的领域,对于玉米、小麦等价格较为低廉的变性淀粉而言,原料的供应方面比马铃薯淀粉具有一定的优势,其他种类的淀粉及其变性淀粉正在抢占马铃薯淀粉及其变性淀粉的市场。

玉米淀粉及其变性淀粉是其中头号挑战者。玉米淀粉及变性淀粉工业起源较早,且较为发达。玉米淀粉工业现已成为向食品、发酵、化工、制药、纺织、造纸和饲料等行业提供原料的重要基础行业;玉米淀粉工业产品在这些行业用量之大,用途之广泛,是其他谷物无法相比的^[19]。据中国食品报报道,低交联酯化玉米淀粉在肉制品行业中已有较成熟的应用,引入了特定的化学基团后,使糊化的淀粉分子更舒展,更易于吸水,使肉制品组织均匀细腻,结构紧密,富有弹性,切面光滑,鲜嫩适口,在长期储藏和低温冷藏时保水性极强。由于酯化的作用可以使其比原淀粉有更高的稳定性,透明度提高,凝沉老化趋势及脱水收缩现象均有所降低。通过技术改进,玉米变性淀粉的某些特性已得到大大改善,使其更适用于高档肉制品和低温肉制品,可充分满足这些产品对生产、运输、储藏以及超市零售系统的特殊要求。

木薯淀粉及其变性淀粉就是其中一个挑战者。尽管木薯淀粉的食用口感并不理想,但因其价格十

分便宜,与马铃薯淀粉的性能也较为接近,所以木薯变性淀粉的应用也是热门产业。如在方便面制品中添加木薯变性淀粉,能够使面团增加保水性,缩短面块复水时间,使面团光洁柔韧,切割不起毛边,还能提高耐煮性能。又如将木薯预糊化淀粉加入芝麻糊、藕粉、凉茶等冲剂中,可以起到载体的作用,还可降低糊化温度,增稠,赋予制品较好的组织形态^[20]。

要提高中国马铃薯淀粉及变性淀粉的竞争力,需要在降低成本和提高效率方面加强研发工作。要降低马铃薯淀粉及其变性淀粉的价格,首先要降低其生产成本,在保持目前原料价格的基础上,提高原料薯淀粉含量,因为原料薯中淀粉含量每增加一个百分点将给企业带来巨大的经济效率,所以要大力加强高淀粉马铃薯品种的选育和推广,就显得非常迫切和意义重大^[21]。就目前加工效益来看,加工粉条一般升值率为15%,加工淀粉升值率为30%,而加工变性淀粉升值率为400%,加工薯条等快餐升值率高达550%,吸水树脂等深加工品种升值率竟达880%,但这些产品在中国尚在起步阶段^[4]。

5 展 望

目前我国马铃薯原淀粉和变性淀粉主要应用于食品加工,如方便面、香肠等,由于马铃薯原淀粉及其变性淀粉无与伦比的优势和特点,但随着中国经济的快速发展,将有更多更新的具有特殊用途的变性淀粉不断研发成功,其应用领域将进一步扩大,马铃薯原淀粉和变性淀粉的需求量将进一步增加。虽然中国马铃薯原淀粉和变性淀粉的加工能力有了飞速的发展,但其种类、数量和质量与国外相比还有一定的差距,还有相当一部分需要从国外进口。国内马铃薯淀粉加工业长期面临的原料价格与原料质量的问题亟待解决,一方面需要提高原料的价格,另一方面需要提高原料的品质(淀粉含量)。推广应用高产和高淀粉的马铃薯品种将为中国马铃薯淀粉产业走出困境提供良好的机遇。

[参 考 文 献]

- [1] 冯国涛,单志华. 变性淀粉的种类及其应用研究[J]. 皮革化工, 2005, 22 (4): 18-19.
- [2] 潘明. 马铃薯淀粉和玉米淀粉的特性及其应用比较[J]. 中国马

铃薯, 2001, 15(4): 222-226.

- [3] 马晓东,钟浩. 马铃薯淀粉的研究及在工业中的应用[J]. 农产品加工学刊, 2008(2): 59-67.
- [4] 张庆柱,李旭,迟宏伟,等. 我国马铃薯深加工现状及其发展建议[J]. 农机化研究, 2010(5): 240-242.
- [5] Wang X F, Li X Y, Wang W. Experimental study on the rheological properties of starch gels of buckwheat, corn and potato [J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(12): 220-223.
- [6] 于天峰. 马铃薯淀粉的糊化特性、用途及品质改良[J]. 中国马铃薯, 2005, 19(4): 223-225.
- [7] 贺婷婷,左兆成. 浅谈磷与人体健康的关系[J]. 微量元素与健康研究, 2013, 30(5): 73-74.
- [8] 郑威,张丽莉,陈伊里,等. 马铃薯淀粉特性及其工业用途[M]//陈伊里,屈冬玉. 马铃薯产业与冬作农业. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2006.
- [9] 肖昱. 变性淀粉湿法生产工艺与影响产品质量和稳定的重要因素探讨[J]. 广州食品工业科技, 2003, 19(3): 60-62.
- [10] 袁超,马永强. 变性淀粉干法制备工艺研究进展[J]. 粮食与油脂, 2010(9): 4-6.
- [11] 赵燕,马越. 中国马铃薯淀粉生产现状和前景分析[J]. 粮油加工和食品机械, 2004(11): 67-71.
- [12] 王九菊,廖晓惠. 变性淀粉的生产工艺及其在食品工业中的应用[J]. 江西食品工业, 2008(3): 38-41.
- [13] 邱德生. 马铃薯变性淀粉在灌肠中的应用[N]. 中国食品报, 2010-03-02(6).
- [14] 刘延奇,刘亚恒,吴史博,等. 马铃薯变性淀粉对速冻水饺品质影响的研究[J]. 农产品加工学刊, 2009(3): 97-99.
- [15] 欣溪. 马铃薯变性淀粉新用途[J]. 中外食品工业信息, 2001(5): 50.
- [16] 魏焕卿,俞震东. 我国纺织用变性淀粉浆料的现状及其近期开发方向[C]. 2003年全国灯芯绒、卡其染整技术和发展交流会论文集, 2003: 31-33.
- [17] 刘军军,何春霞. 淀粉类可降解塑料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(3): 79-81.
- [18] 孔凡真. 马铃薯淀粉及变性淀粉的开发[J]. 西部粮油科技, 2000, 25(1): 39-41.
- [19] 李爱江,陈冉. 玉米变性淀粉的研究进展[J]. 淀粉工程技术, 2010(10): 86-88.
- [20] 冯琳,陈江枫,张桂萍. 木薯变性淀粉在食品工业中的应用概述[J]. 企业科技与发展, 2011(10): 28-30.
- [21] 谢开云,王立英,郭志乾,等. 高淀粉马铃薯品种在宁夏马铃薯淀粉加工中的作用[M]//陈伊里,屈冬玉. 马铃薯产业与高新技术. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2002.