

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

荸薺澱粉性質及其他澱粉交互作用之探討 (I)

The properties of Chinese Water Chestnut Starch and the Interactions with Other Starches. (I)

計畫編號：NSC 88-2214-E-034-001

執行期間：87年8月1日至88年7月31日

主持人：林素一 教授 執行單位：中國文化大學生活應用科學研究所

一、中文摘要

荸薺澱粉雖然價格昂貴，但常添加於中式的傳統食品中如腸粉、馬蹄糕，其目的何在？因此想探討荸薺澱粉的性質。為了解不同品系及不同來源之荸薺澱粉的物理化學特性，擬以嘉義本地種、桂林黑皮種、廣東水馬蹄種等三種荸薺為樣品。

將分離、純化之荸薺澱粉採用膨潤力、溶解度、Brabender 連續黏度測定、示差掃瞄熱分析法、動態流變測試、X-射線繞射、偏光顯微觀察、電子顯微觀察等、以剖析荸薺澱粉之物理化學特性。結果顯示荸薺澱粉直鏈澱粉含量 34-37%、X-ray 為 A-type 結晶形、屬於膨潤抑制型、糊化尖峰溫度 66-69°C、熱焓值 3-4cal/g；以 SEM 觀察澱粉顆粒外形較不一致，於 60°C 加熱部分絲狀物產生，80°C 及 95°C 加熱顯示相差 15°C，外觀上則沒明顯變化，推測可能是荸薺澱粉製品在蒸之過程不易變形之特性的原因。

關鍵詞：荸薺澱粉、理化特性。

Abstract

Water chestnut (*Eleocharis dulcis* var. *tuberosa*) starch has been often as one of the major ingredients in the formulation of traditional Chinese starchy food (eg., chang-fen, water chestnut cake, etc.) for the better texture of the product, although it is a very costly starch. Furthermore, its physicochemical property is seldom discussed in the literature. During the investigation on the physicochemical properties, the quality of the developing product, measurements of swelling power and solubility, gel consistency and transmittance, Brabender amylography,

DSC, dynamic rheo-metry, X-ray diffractometry, polarized-light and scanning electron microscopy will be applied.

The results of Chinese water chestnut starch were as follows. (1) the amylose content was 34-37%. (2) A-type was observed from X-ray diffraction patterns. (3) A moderately restricted swelling pattern and belong to type B in Brabender viscoamy/ grams. (4) The peak temperature (Tp) was 66-69 °C and The gelatinization enthalpies (ΔH) was 3.4 cal/g in DSC. (5) A wide variety of features was exhibited and Significant amounts of leaching materials from starch granules at 60°C. But no changed formation at 85°C and at 95°C in SEM.

Keywords : physicochemical properties, Chinese water chestnut starch.

二、緣由與目的

中式傳統的澱粉質食品的配方，可能為較佳質地及外觀，常含荸薺澱粉，如腸粉、馬蹄糕（條）等。然而荸薺澱粉十分價昂，業者卻又要添加荸薺澱粉，加上相關荸薺澱粉之研究文獻極少，因此想先了解荸薺澱粉之理化特性。

三、材料與方法

(一) 材料

荸薺澱粉：

荸薺 (*Eleocharis dulcis*)：

1. 嘉義本地種
2. 桂林黑皮種
3. 廣州水馬蹄(澱粉：廣州土產公司)

(二) 方法

荸薺澱粉的製備：

將嘉義本地種及桂林黑皮種莢薺塊莖洗淨、去皮後。取 500g 去皮之莢薺，放入果汁機中(National MX-562D)，加約同量的去離子水，在低速下打十分鐘，然後倒出以篩布(bolting cloth 100um)過濾，濾渣再放回果汁機中，加去離子水打 3 分鐘，過濾並收集濾液，置於 4 °C 冰箱靜置(隔夜)，待分層後除去上層澄清液，將沉澱層表面雜質以去離子水沖洗，再以去離子水反覆清洗沉澱，以達純化，置於 40 °C 烘箱烘乾，再經研磨機(Retsch MM2, Germany)磨碎，並過篩(100 mesh)備用。

市售廣州莢薺澱粉(廣州土產公司)利用去離子水反覆清洗沉澱 6 次，以達純化，置於 40 °C 烘箱烘乾，再經研磨機(Retsch MM2, Germany)磨碎，並過篩(100mesh)備用。

四、結果與討論

1. 成份分析

如表一所示，三種莢薺澱粉(嘉義本地種、桂林黑皮種、廣州水馬蹄)之粗蛋白質含量分別為 0.12%、0.12%、0.20%；粗脂肪含量分別為 0.35%、0.25%、0.13%；灰分分別為 0.02%、0.03%、0.05%。莢薺澱粉製備過程雖無去蛋白質之步驟，但粗蛋白質含量仍較低，可見莢薺塊莖含較低蛋白質。

三種莢薺澱粉(嘉義本地種、桂林黑皮種、廣州水馬蹄)之直鏈澱粉含量分別為 35.72%、36.30%、34.95%。

2. 破損澱粉率

破損澱粉率顯示於表一，嘉義本地種與桂林黑皮種莢薺澱粉係以果汁機低速打碎分離，加上水洗次數達 6~8 次，因此破損澱粉率較低。廣州水馬蹄種莢薺澱粉為商業產品，推測其製備之去皮步驟不徹底，使產品顏色呈淺灰色，經由 6 次水洗處理以去除雜質，因此廣州水馬蹄種莢薺澱粉含較低破損澱粉率。

3. 膨潤力與溶解度

三種品種莢薺澱粉具有相似之膨潤

力與溶解度曲線(圖二)，其中膨潤力與溶解度之增加隨加熱溫度升高而漸趨緩和，顯示莢薺澱粉屬於受抑制型(restricted type)(Leach et al., 1959)，但莢薺澱粉顆粒在高於 75 °C 時其膨潤力無明顯變化。顯示三種莢薺澱粉之膨潤力大小與直鏈澱粉含量之趨勢相似皆為：桂林黑皮種 > 嘉義本地種 > 廣州水馬蹄種。

4. 連續黏度分析

三種莢薺澱粉之 Brabender 連續黏度曲線(濃度 7%)，依據 Schoch (1968) 之分類法，皆屬於 B-type。其中，三種莢薺澱粉(嘉義種、桂林種以及廣州種)之成糊溫度(T_{Br})分別為 71.5 °C、71.0 °C、72.0 °C，尖峰黏度(P)分別為 1240、1450、1120B.U.，回升黏度(SB)分別為 1310、1375、1150 B.U.。(圖三)

冷糊黏度(C)及回升黏度(SB)為桂林種 > 嘉義種 > 廣州種。根據 Juliano (1987) 以及 Lii 等(1986)之研究指出，回升黏度(C)與直鏈澱粉含量具有很高的相關性，其中直鏈澱粉在冷卻過程中容易藉由氫鍵的結合而凝聚，造成澱粉糊的凝膠化(gelation)，因此含較高直鏈澱粉之莢薺澱粉具有較高的回升黏度(SB)。

5. X-ray 繞射圖譜分析

由 X-ray 繞射圖(圖四)得知三種莢薺澱粉(嘉義本地種、桂林黑皮種、廣州水馬蹄)在繞射角 $2\theta = 15.3^\circ$ 、 17.1° 、 18.2° 、 20.3° 、 23.5° 有繞射峰出現，皆屬於 A-type 結晶形態，有異於大多數根莖類澱粉所呈現的 B-type。

6. 示差掃描熱分析

由 DSC 觀察，表二，圖五顯示三種莢薺澱粉(嘉義種、桂林種以及廣州種)之糊化起始溫度(T_g)分別為 60.92 °C、59.28 °C、62.44 °C；糊化尖峰溫度(T_p)為 68.26 °C、66.04 °C、68.47 °C；糊化終止溫度(T_d)為 77.87 °C、75.86 °C、77.90 °C。熱焓值(ΔH)為 3.46 cal/g、3.39 cal/g、3.58 cal/g。不同品種莢薺澱粉之糊化溫

度與熱焓值(ΔH)皆呈現：廣州水馬蹄>嘉義本地種>桂林黑皮種，此趨勢與直鏈澱粉含量測定結果較不一致。

根據 Lugay 和 Juliano (1965)指出，澱粉之糊化溫度與直鏈澱粉所佔比例無關，而與其澱粉結晶化程度成正比。但是另有學者認為直鏈澱粉所佔比例增加則可增強澱粉顆粒的堅硬度(rigidity) (Sandhya Rani and Bhattacharya, 1989)，使澱粉在糊化過程中，顆粒的膨潤受到抑制，故糊化溫度較高(Bagley 及 Christianson, 1982 ; Reddy et al., 1994)

7. 動態流變性質

嘉義本地種的流變性質之 G' 起始驟增溫度 T_G 為 63°C ， $T_{G\max}$ 為 6.9°C ， G'_{\max} 為 8076Pa (表三，圖六)， G''_{\max} 為 1116Pa (表三，圖六)，而 $\tan\delta$ ($=G''/G'$) 為 0.13 依據 Lii 等(1995)認為 $G'>75000\text{ dyne/cm}^2$ 且 $\tan\delta<0.2$ 之澱粉懸浮液為凝膠體。

8. 掃描式電子顯微觀察

(1) 生澱粉顆粒

以掃瞄式電子顯微觀察生澱粉的外觀，如圖一所示，莖蕎澱粉之外形則較不一致，包括有圓形、半圓形、多角形，粒徑大小約為 $22\times17\times1.7\mu\text{m}$ 。

(2) 不同溫度加熱處理

55°C 加熱處理(圖八)，由於未達莖蕎澱粉之糊化起始溫度 (T_0)，因此大部分澱粉顆粒之外型呈內陷的套狀沒有明顯變化，只有觀察到極少部份顆粒之變形，其原因可能為破損澱粉之糊化所致。

60°C 加熱處理(圖八)，顯示此溫度已接近莖蕎澱粉之糊化起始溫度 (DSC, $T_0=60.92^{\circ}\text{C}$)，故可清楚地觀察到莖蕎澱粉顆粒呈放射狀的拉開，造成顆粒歪曲變形的變形以及部分絲狀物的滲出。

70°C 加熱處理(圖八)，顯示此溫度已接近莖蕎澱粉之糊化尖峰溫度 (T_p 為 70.4)，莖蕎澱粉有明顯外

形上的變化，其中莖蕎澱粉呈現大片狀展開，並且伴隨大量絲狀物質的出現。

80°C 加熱處理(圖八)，顯示而莖蕎澱粉之外觀與 70°C 狀態下相似，但具有更多的絲狀物。

95°C 加熱處理(圖八)，顯示莖蕎澱粉之外觀與 80°C 狀態下相似推測可能是莖蕎澱粉樣品在蒸之過程不易變形之因。

五、結論

- 經由 X-ray 繞射圖譜分析，得知三種莖蕎澱粉(嘉義本地種、桂林黑皮種、廣州水馬蹄)是屬於 A-type 結晶形態，有異於大多數根莖類澱粉所呈現的 B-type。膨潤力與溶解度則顯示三種莖蕎澱粉具有相似的趨勢，屬於膨潤受抑制型，推測顆粒內部存在較強的鍵結。
- 三種莖蕎澱粉(嘉義本地種、桂林黑皮種、廣州水馬蹄)之直鏈澱粉含量分別為 35.72% 、 36.30% 、 34.95% 。
- 以連續黏度計測得莖蕎澱粉之回升黏度值大小排列為：桂林黑皮種>嘉義本地種>廣州水馬蹄。
- 莖蕎澱粉之膨潤力，在加熱溫度高於 75°C 時膨潤力無明顯增加。再對照掃描式電子顯微觀察，發現莖蕎澱粉在加熱溫度達 70°C 時，其澱粉顆粒已完全變形，且伴隨有大量的絲狀物質滲出，此一現象於加熱溫度上升至 95°C 時仍無明顯改變，因此，推測此性質可能是造成腸粉、馬蹄糕(條)等添加莖蕎澱粉製品具有加熱前後不易變形之特性的原因之一。

六、計畫成果自評

內容與原計畫相符程度達 95% ，本研究達預期之目標，對理論之詮釋，技術水準之提升及人才培育有助益，本研究結果頗具學術應用價值。

七、參考文獻

- Bagley, E.B. and Christianson, D. D. 1982. Swelling capacity of starch and its

relationship to suspension viscosity. Effect of cooking time, temperature and concentration. *J. Texture Stud.* 13 : 115-126.

2. Imbert, A. 1988. A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolym.* 27 : 1205-1221.
3. Lii, C. Y., Shao, Y. Y. and Tseng, K. H. 1995. Gelation mechanism and rheological properties of rich starch. *Cereal Chem.* 72 : 393-400.
4. Xu, S. Y. and Shoemaker, C. F. 1986. Gelatinization properties of Chinese water chestnut starch and lotus root starch. *J. Food Sci.* 51 : 445-449.

表一、芋蕷(CWC)澱粉之成份分析

Table 1. The proximate composition of Chinese water chestnut (CWC) starches from various sources.

starch *	amylose content*** (%)	crude fat	crude protein	ash	damage starch
嘉義本地種	35.72±0.33**	0.35±0.03	0.12±0.01	0.02±0.00	0.25±0.04
桂林黑皮種	36.30±0.24	0.25±0.02	0.12±0.00	0.03±0.00	0.36±0.01
廣州水馬蹄	34.95±0.15	0.13±0.03	0.20±0.01	0.05±0.00	0.20±0.00

* On dry basis.

** Mean ± standard deviation, n=3

*** 標品為經脫脂處理穀粉

表二、芋蕷(CWC)澱粉之糊化熱性質分析

Table 2. The thermal properties of Chinese water chestnut (CWC) starches from various sources.

CWC starch *	Primary		Endotherm	
	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (cal/g)
嘉義本地種	60.92±0.25**	68.26±0.15	77.87±0.42	3.46±0.04
桂林黑皮種	59.25±0.35	66.04±0.16	75.86±0.41	3.39±0.12
廣州水馬蹄	62.44±0.22	68.47±0.11	77.90±0.35	3.58±0.04

* On dry basis. 25% total solids

** Mean ± standard deviation, n=3

To = onset temperature. Tp = peak temperature.

Tc = completion temperature

表三、嘉義本地種芋蕷澱粉於糊化過程之流變性質

Table 3. The rheological properties during gelatinization of Chinese water chestnut (CWC) starch of Chia Yi species.

starch *	TG(°C)	TG ^{max} (°C)	G ^{max} (Pa)	G ^{max} (Pa)	Tan δ
CWC					

1:0 63.01±0.1** 66.9±0.2 66.9±0.2 1116±39 0.13±0.00

TG = temperature at which G' increase dramatically with

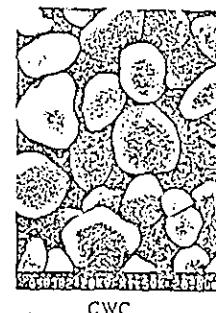
Dynamic rheometer (Lii et al., 1995)

G^{max} = maximum storage modulus, G^{max} = maximum loss modulus,

TG^{max} (°C) = temperature at G' maximum.

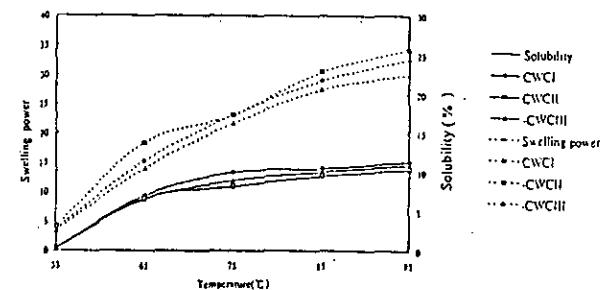
* On dry basis. 25% total solids.

** Mean ± standard deviation, n=3.



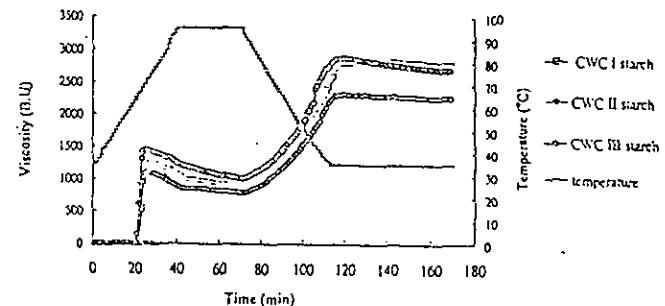
圖一 芋蕷澱粉(嘉義本地種)顆粒之掃描式電子顯微圖

Fig. 1. Scanning electron micrographs of Chinese water chestnut (CWC) starch of Chia Yi species.



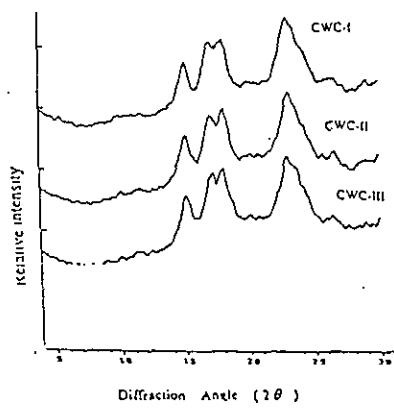
圖二 芋蕷澱粉(I-嘉義種、II-桂林種、III-廣州種)之膨潤力與溶解度。

Fig. 2. Effects of temperatures on the swelling power and solubility of Chinese water chestnut starches from various sources.



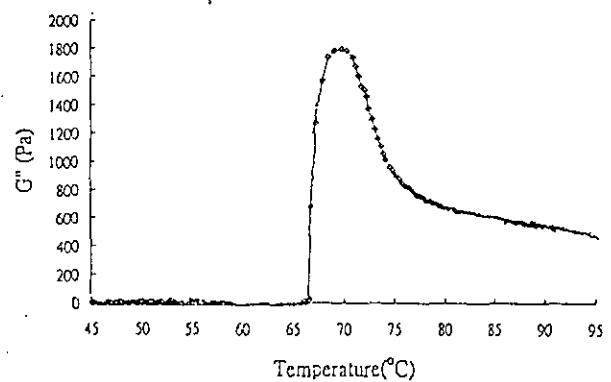
圖三 芋蕷澱粉(I-嘉義、II-桂林、III-廣州)之 Brabender 粘度圖(7%)

Fig. 3. The Brabender Viscoamylograms of Chinese water chestnut starches from various sources (CWC I, II, and III). (7% d.b.)



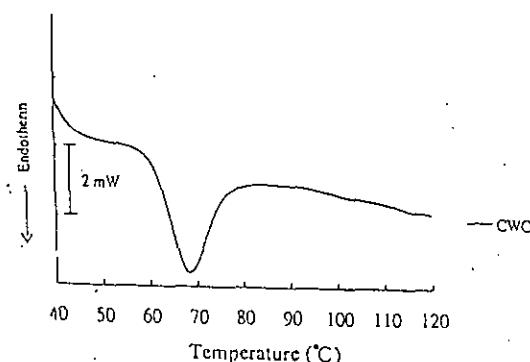
圖四 三種芋蕷澱粉(I-嘉義種、II-桂林種、III-廣州種)之X射線繞射圖譜。

Fig. 4. X-ray diffractograms of Chinese water chestnut starches from various sources. (CWC-I, II and III)



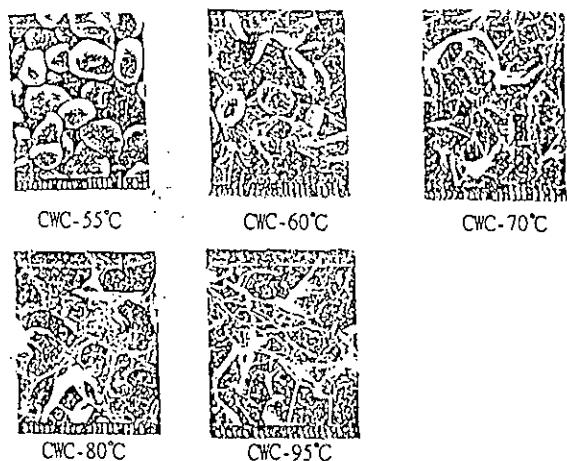
圖七 芋蕷澱粉於加熱過程之損耗模數(G'')

Fig. 7. The lose modulus (G'') of Chinese water chestnut (CWC) starch during heating.



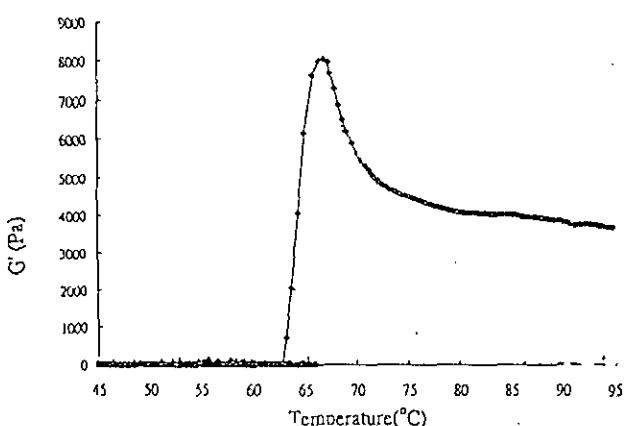
圖五 嘉義本地種芋蕷澱粉示差掃描熱分析

Fig. 5. The DSC trace of Chinese water chestnut (CWC) starch of Chia Yi species.



圖八 嘉義本地種芋蕷澱粉(CWC)於不同溫度加熱之掃描式電子顯微圖

Fig. 8. Scanning electron micrographs of Chinese water chestnut (CWC) starches of Chia Yi species heated at different temperature.



圖六 嘉義本地種芋蕷澱粉於加熱過程之貯存模數(G')

Fig. 6. The storage modulus (G') of Chinese water chestnut (CWC) starch of Chia Yi species during heating.