

退火处理对淀粉糊化特性的影响

刘 滕, 杜先锋*

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

摘 要: 研究退火处理对玉米淀粉、马铃薯淀粉和木薯淀粉糊化特性的影响。将样品分别配制成 1:10(w/w)的淀粉乳, 用在 55℃ 的条件下保温 48 h 后迅速冷却至室温的方法进行退火处理。分别用差示扫描量热法 (DSC) 和快速黏度分析仪 (RVA) 分析淀粉的糊化热力学特性和淀粉糊的粘度特性, 结果表明, 退火处理使淀粉的糊化温度和糊化焓变增加, 糊化过程的温度范围缩小; 淀粉糊的峰值粘度, 崩解值和回升值降低。

关键词: 退火; 淀粉; 糊化特性

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2013)05-0786-04

Influence of annealing on gelatinisation characteristics of starches

LIU Teng, DU Xian-feng

(School of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: This study focused on the influences of gelatinisation properties of maize, potato and cassava starch with annealing process. The samples were subjected to annealing treatment at 55°C for 48 h, in 1:10 starch to water ratio, and were then rapidly cooled to room temperature. The thermodynamic and viscosity properties of the starches were tested by DSC and RVA, respectively. The main results of the study showed that annealing treatment can increase the gelatinization temperature and the enthalpy change, and reduce the temperature range in the course of gelatinization. The peak viscosity, breakdown and setback of the annealed starches were lower than that of the native ones.

Key words: annealing; starch; gelatinisation characteristics

淀粉的退火处理(annealing)是指水分含量大于或等于 40%, 在高于玻璃化转变温度低于起始糊化温度的范围内, 保温恰当的时间后迅速冷却的淀粉变性方法^[1]。这种变性方法是通过提高淀粉的晶体完善度和促进淀粉链的相互作用, 来改变淀粉的物理化学性质^[2]。目前, annealing 是国外关于碳水化合物的研究热点, 并且大多数是对淀粉粒微观结构的研究。Tester 提出淀粉分子双螺旋结构变化的模型, 可以用来解释退火处理使得淀粉的结晶结构趋于完善的现象^[3]。Waduge 等发现 A 型结晶结构的淀粉在经过热液处理后结晶类型并没有发生变化, B 型结晶结构的淀粉经过退火后结晶结构转变成 A+B 型, C 型转变为 A 型^[4-5]。很多研究者发现, 退火处理会提高糊化温度, 峰值粘度, 降低崩解值^[6],

但是糊化焓的变化却各有不同^[3]。退火是一种水-热处理方式, 由于仅通过水和热处理淀粉, 不仅不会对环境造成污染, 而且使得产品的可食用安全性升高。因此退火处理改性淀粉技术是清洁生产 and 制造绿色食品的一个重要手段, 目前其市场前景是非常广阔的。为此, 作者研究 3 种不同来源的淀粉在同一条件下进行退火处理后其糊化特性的相应变化。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

木薯淀粉 (美国 Sigma 公司), 马铃薯淀粉 (美国 Sigma 公司), 玉米淀粉 (美国 Sigma 公司); Scientz-18N 真空冷冻干燥机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); RVA-4/ZM100 快速黏度仪, 澳大亚

收稿日期: 2013-04-07

基金项目: 国家自然科学基金 (31171655) 资助。

作者简介: 刘 滕, 女, 硕士研究生。E-mail: 15955155528@163.com

* 通信作者: 杜先锋, 男, 博士, 教授, 博士生导师。Email: dxf@ahau.edu.cn

Newport 公司; DSC-8000 差示扫描量热仪, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉的退火处理 在具塞锥形瓶中配制淀粉乳 (1:10 w/w), 并加入 10 μL 甲苯作为细菌抑制剂。将锥形瓶置于 55 $^{\circ}\text{C}$ (高于原淀粉的玻璃化转变温度, 低于糊化温度) 的恒温培养箱中, 恒温 48 h。迅速冷却至室温。分别用去离子水和丙酮离心洗涤 (2 000 g, 10 min), 倒去上清液 (直链淀粉和可溶性糖未在上清液中检出) [3]。将退火处理过的淀粉用去离子水再清洗 1 次, 抽滤, 得到的滤渣进行冷冻干燥后, 过 100 目筛网, 收集筛下物为制备的退火淀粉。

1.2.2 淀粉的热特性 称取淀粉 3.0 mg 装入 DSC 铝盒中, 按质量比 1:3 的比例加入去离子水, 压盖密封后, 置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 12 h 后测定。测定以空铝盒为参比, 扫描温度范围 10~110 $^{\circ}\text{C}$, 加热速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。计算热特征参数: T_0 (糊化起始温度)、 T_p (糊化峰值温度)、 T_c (糊化终止温度) 及糊化吸热焓 (ΔH)。每个样品平行 3 次 [7-8]。

1.2.3 淀粉糊化黏度特性 按照美国谷物化学家协会 (AACC66-21) 的方法。测淀粉在相同转速搅拌下黏度变化的糊化曲线, 供分析比较, 每个样品平行 3 次 [9]。

RVA 特性指标和含义为: 峰值粘度, 即体系最高粘度; 热浆粘度, 即曲线谷底粘度; 冷胶粘度, 是指曲线终点值; 崩解值, 即峰值粘度与热浆粘度之差; 消减值, 即冷胶粘度与峰值粘度之差; 回升

值, 即冷胶粘度与热浆粘度之差 [10]。

1.3 数据分析

利用 DPS9.5 软件进行 Turkey 多重比较检验 ($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 退火处理对淀粉热特性的影响

从图 1 看出经过退火处理后玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉的起始糊化温度 T_0 ($^{\circ}\text{C}$)、糊化峰值温度 T_p ($^{\circ}\text{C}$)、糊化终止温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) 都有明显的增加, 其中 T_0 ($^{\circ}\text{C}$) 的增加幅度最大, 即退火处理对起始糊化温度 (淀粉中最弱的微晶开始熔融的温度) 影响最大, 而对 T_c ($^{\circ}\text{C}$) 的影响最小。退火淀粉的吸热峰更窄更高, 即退火处理使淀粉的糊化温程 (T_c-T_0) 趋于最小化。糊化温程 (T_c-T_0) 越小, 晶体熔融、淀粉粒的溶胀和水合作用之间的一致性和协同性就越强 [11]。退火处理使 3 种淀粉的糊化吸热焓 ΔH 都增加了, 其中以马铃薯最显著。

分析退火淀粉这种特性的原因有以下两点: (1) 退火处理中淀粉处于橡胶态 [12], 淀粉分子热运动能量增加, 支链淀粉中松散的链段发生了缠绕, 延长了原有的双螺旋结构 [13] 并且双螺旋内部的氢键增加。(2) 淀粉中各个分子链间的相互作用增强, 结晶区和不定形区都会发生结构重排, 内部化学键的强度和分子链的交联度都增加 [14], 而形成了一个较原淀粉更为有序的晶体矩阵, 使晶体结构更加完善, 已达到新的能量平衡。所以糊化需要更多的能量, 即 ΔH 增加。

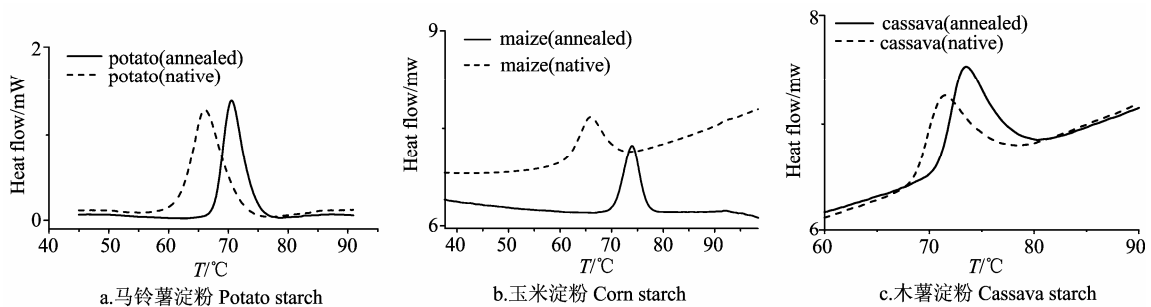


图 1 退火处理淀粉与其原淀粉的 DSC 图谱

Figure 1 DSC thermograms of the native and annealed starches

2.2 退火处理对淀粉糊化特性的影响

退火处理后 3 种淀粉的糊化特性都与原淀粉有明显差异见图 2。经退火处理后, 淀粉的峰值粘度降低, 这是由于退火淀粉的晶体结构较完善以及各个分子链间的相互作用, 使其水和能力, 溶胀度,

直链淀粉浸出率都下降 [15], 流动阻力小, 粘度较小。其中玉米淀粉下降最多 37.6%。退火淀粉的崩解值降低, 以马铃薯淀粉降低最多 89.63%。原因是退火处理使内部化学键的强度和分子链的交联度都增加, 分子间距离减小, 淀粉粒的刚性增强 [13], 能有效

降低淀粉糊的“稀懈现象”。所以退火淀粉具有高温下耐剪切的能力,耐加工性能强。退火淀粉中的直链淀粉分子链受其他链的影响,使得其空间障碍较大,难于取向,不易老化^[11],所以退火淀粉的回升值降低。3种淀粉中,马铃薯淀粉在整个受热糊

化和冷却胶凝的过程中峰值粘度、热浆粘度及冷胶粘度三者之间没有显著差异性($P<0.05$),但是与原淀粉相比糊化特性改变较大,由此推断马铃薯淀粉受退火处理影响最大。

表 1 退火淀粉与其原淀粉的糊化特征值

Table 1 Gelatinization parameters of the annealed and native starches

淀粉来源 Starch resource	淀粉来源 Starch resource	糊化温度 Gelatinization temperature				
		To/°C	Tp/°C	Tc/°C	Tc-To/°C	$\Delta H/J\cdot g^{-1}$
玉米 Corn	原淀粉 Native starch	61.61±0.03 ^A	65.83±0.10 ^A	70.71±0.07 ^A	9.10	5.3521±0.10 ^A
	退火淀粉 Annealing starch	70.73±0.20 ^B	74.00±0.50 ^B	76.74±0.09 ^B	6.01	8.4379±0.05 ^B
马铃薯 Potato	原淀粉 Native starch	62.23±0.06 ^A	66.01±0.07 ^A	70.94±0.08 ^A	8.71	10.8401±0.02 ^A
	退火淀粉 Annealing starch	67.65±0.09 ^B	70.69±0.08 ^B	75.12±0.20 ^B	6.30	14.4970±0.01 ^B
木薯 Cassava	原淀粉 Native starch	64.25±0.03 ^A	68.09±0.06 ^A	71.03±0.02 ^A	6.78	7.4507±0.04 ^A
	退火淀粉 Annealing starch	70.92±0.04 ^B	73.48±0.08 ^B	77.91±0.03 ^B	7.00	9.8691±0.06 ^B

注:采用 Tukey 法多重比较。不同大写字母表示差异显著 ($P<0.01$),相同的字母表示差异不显著。

Note: Tukey multiple comparison method was adopted. Different capital letters represent significant difference, while the same letter represents no significant difference at the 0.01 level.

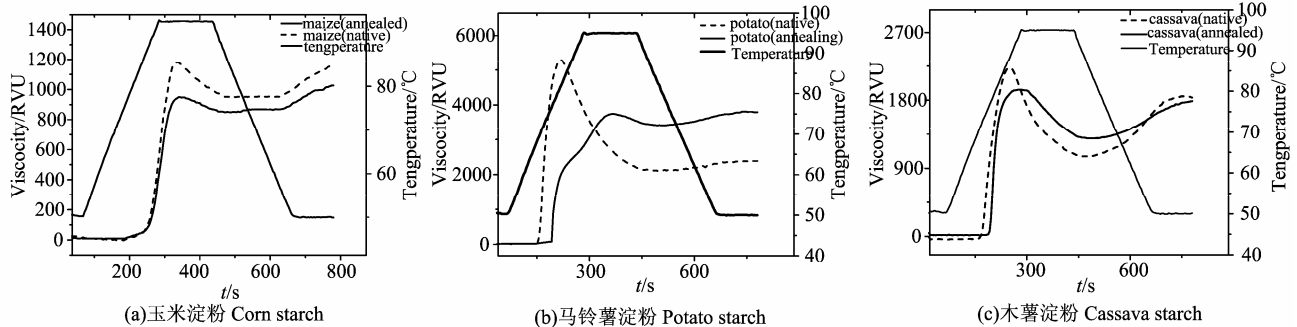


图 2 退火淀粉与原淀粉的 RVA 糊化粘度曲线

Figure 2 RVA pasting curves of the native and annealed starches

3 小结与讨论

不同种类的淀粉对退火处理的反应是不同的,这主要与原淀粉颗粒的结构有关,在相同条件下,通常 A 型结晶结构的淀粉改变较小,例如玉米淀粉,而 B 型和 C 型结晶结构的淀粉,例如马铃薯淀粉和木薯淀粉,对退火处理更敏感,理化性质变化较大。退火处理中,水和热不能均一和深入的进入淀粉粒中,会影响这种物理改性的程度,在不会引起糊化的前提下对体系加压,会使退火处理的效果更好。加压也可以使淀粉在低于玻璃化转变温度的条件下完成退火变性。增强退火变性的效果,还可以通过多次退火处理来实现,每一次的处理温度都应该高于前一次所获得的退火淀粉的玻璃化转变温度。

退火处理使淀粉的晶体结构在一定范围内达到了最稳定的状态^[11]。这种稳定使退火淀粉的糊化特

性有了较大的变化,主要体现在经退火处理后,淀粉的糊化温度升高,糊化范围变窄,糊化焓增加。峰值黏度、崩解值、回升值降低。所以退火淀粉具有老化度降低,热糊稳定性、冷湖稳定性和抗机械搅拌的性能。退火淀粉的优良性质可以被运用于食品生产中,例如 Hormdok 等在米线生产中添加退火淀粉,结果显示米线的质构品质有较高的提升,弹性、拉伸性、咀嚼性都提高了^[16]。

综上所述,退火淀粉在生产食品添加剂、食品原料、功能性食品方面有较好的前景。

参考文献:

- [1] Zavareze E R, Guerra D A R. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 317-328.
- [2] Jayakody L, Hoover R, Liu Q, et al. Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and phys-

- icochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(1): 148-163.
- [3] Tester R F, Debon S J. Annealing of starch- a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, 27(1): 1- 12.
- [4] Waduge R N, Hoover R, Vasanthan T, et al. Effect of annealing on the structure and physicochemical properties of barley starches of varying amylose content[J]. Food Research International, 2006, 39: 59-77.
- [5] Vermeulen R, Goderis B, Delcour J A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 364-375.
- [6] Hoover R, Vasanthan T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches[J]. Journal of Food Biochemistry, 1993, 17(5): 303-325.
- [7] Kim Y, Wiesenborn D P, Grant L A. Pasting and thermal properties of potato and bean starches[J]. Starch-Starke, 1997, 49: 97-102.
- [8] Jacobs H, Delcour J. Hydrothermal modifications of granular starch with retention of the granular structure: A review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 2895-2905.
- [9] American Association of Cereal Chemistry (AACC). Methods 61-02 for RVA[C]//Approved methods of the AACC. 9th ed. St Paul, Minn USA: AACC, 1995.
- [10] 程科, 陈季旺, 许永亮, 等. 大米淀粉物化特性与糊化曲线的相关性研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(6): 4-8.
- [11] Jayakody L, Hoover R, Liu Q, et al. Studies on tuber starches III. Impact of annealing on the molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76: 145-153.
- [12] Gomes A M M, Silva C E M, Ricardo N M P S, et al. Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch (polvilho doce)[J]. Starch/Stärke, 2004, 56: 419-423.
- [13] Chung H J, Liu Q, & Hoover R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels innative and gelatinized corn, pea and lentil starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75: 436-447.
- [14] Chung H J, Liu Q, Hoover R. Effect of single and dual hydrothermal treatments on the crystalline structure, thermal properties, and nutritional fractions of pea, lentil, and navy bean starches[J]. Food Research International, 2010, 43: 501-508.
- [15] Gomes A M M, Silva C E M, Ricardo N M P S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo)[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60: 1-6.
- [16] Horndok R, Noomhorm A. Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality[J]. Swiss Society of Food Science and Technology, 2007, 40: 1723-1731.