

## 退火处理对葛根淀粉老化特性和质构特性的影响

朱小燕, 杜先锋\*, 赵昊, 陈玲, 喻涛

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

**摘要:** 采用差式量热扫描仪(DSC)、低场核磁共振分析仪和质构分析仪研究退火处理对葛根淀粉老化过程中水分迁移、老化特性和质构特性的影响。结果表明, 退火处理会使葛根淀粉在老化过程中的水分子相对含量降低; 退火时间对葛根淀粉老化度的影响较为明显, 随着退火时间的延长, 葛根淀粉的糊化焓增加, 老化焓降低, 老化度降低, 当退火时间达到 24 h 时, 葛根淀粉老化 1 d 后的老化度从原葛根淀粉的 32.95 % 降到 19.58 %, 老化 10 d 后的老化度从 37.42 % 降到 19.46 %; 原葛根淀粉凝胶和退火处理葛根淀粉凝胶的凝胶强度随着时间的延长而增大, 当退火时间达到 24 h 时, 老化 1 d 后的凝胶强度从原葛根淀粉的 27.34 增加到 48.44, 老化 10 d 后的凝胶强度从 72.11 增加到 76.45, 弹性则随着时间的延长而减小。

**关键词:** 葛根淀粉; 退火; 老化

中图分类号: TS201.23

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2017)05-0756-05

### Effects of annealing time on retrogradation and texture properties of *Pueraria lobata* (Willd.) starch

ZHU Xiaoyan, DU Xianfeng, ZHAO Hao, CHEN Ling, YU Tao

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

**Abstract:** The effects of annealing time on moisture distribution, retrogradation and texture properties of *Pueraria lobata* (Willd.) starch were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), low field NMR and texture analyzer. The results indicated that the relative content of water molecules in *Pueraria lobata* (Willd.) starch in the process of retrogradation decreased after annealing. Annealing treatment increased gelatinization enthalpy of the gelatinized starch and decreased the aging enthalpy and retrogradation degree. When the annealing time was 24 h, the retrogradation degree of *Pueraria lobata* (Willd.) starch decreased from 32.95 % to 19.58 % stored after one day and decreased from 37.42 % to 19.46 % stored after 10 days. The gel strength of the annealed starch gel was higher than that of the native one. When the annealing time was 24 h, the gel strength of *Pueraria lobata* (Willd.) starch increased from 27.34 to 48.44 stored after 1 day and it increased from 72.11 to 76.45 stored after 10 days. However, the elasticity of the annealed starch was lower than that of the native one.

**Key words:** *Pueraria lobata* (Willd.) starch; annealing; retrogradation

葛根 (*Pueraria lobata* (Willd.)) 是豆科葛属植物的肥大根茎, 其味甘, 性平, 含有大量的淀粉、黄酮类物质、葛根素以及矿物质等, 是一种药食两用的保健食品<sup>[1]</sup>。新鲜的葛根含有大量的淀粉, 大约在 15%~25%之间。目前, 国内外对葛根淀粉的研究比较少, 仅限于其物化特性的研究, 而关于其改性处理和老化特性以及质构特性并没有深入的研究<sup>[2-3]</sup>。

淀粉常见的改性方法可以分为化学改性、物理改性和生物技术改性。化学改性和生物技术改性可能会导致原材料发生基因改变, 或者是引入了化学试剂, 对环境和食品安全产生不良影响。而物理改性是一种利用机械力、热处理等对淀粉进行改性的方法, 符合人们对绿色、无污染产品的健康需求<sup>[4]</sup>。其中, 退火是一种水热处理的物理改性方法, 是指淀粉颗粒在 40%~55% 或者 >60% (W/V) 的水分

收稿日期: 2017-03-01

基金项目: 国家自然科学基金 (31471700, 31171655 和 31371735) 资助。

作者简介: 朱小燕, 硕士研究生。E-mail: 1429339363@qq.com

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

含量中, 在高于淀粉的玻璃化转变温度而低于淀粉的起始糊化温度的条件下进行水处理。退火处理过程中, 淀粉分子的结晶结构重排仅涉及到热、水等天然资源, 不需要引入任何的化学试剂, 不会引起环境污染, 因此, 退火技术的发展与应用在食品工业中具有重要的意义<sup>[5-7]</sup>。

老化是指淀粉糊化后, 分子从无序向有序状态转变的过程, 是淀粉的重要特性之一。淀粉的营养价值和质构特性会随着老化时间的推移发生改变, 如馒头干缩、米饭变硬和面包老化变硬。因此, 淀粉老化的研究对食品工业的应用十分重要<sup>[8]</sup>。目前, 国内外关于退火处理对块茎类淀粉和谷物淀粉的物化性质研究较多, 而对于葛根淀粉退火处理的老化特性和质构特性的研究较少。本研究以葛根淀粉为例, 利用差式量热扫描仪 (DSC) 和低场核磁共振分析仪研究退火处理对葛根淀粉老化度及其老化过程中水分迁移的影响, 并通过质构仪分析不同退火时间对淀粉凝胶特性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

葛根, 来自安徽霍山县。DSC-8000 差式量热扫描仪, 美国 Perkin Elmer 公司; NMI20-015V-I 核磁共振成像分析仪, 苏州纽迈电子科技有限公司; TA.XT Plus 质构分析仪, 英国 SMS 公司。

### 1.2 方法

**1.2.1 退火处理** 在 10 mL 离心管中配置料液比 1:2 的淀粉乳, 密封后置于 50 °C 恒温培养箱中, 恒温 1、3、6、12 和 24 h, 然后冷却至室温。用去离子水洗涤离心 (6 000 g, 10 min), 并抽滤, 去除上清液, 滤渣在 40 °C 下真空干燥后过 200 目筛, 即得退火淀粉样品<sup>[9-10]</sup>。

**1.2.2 X 射线衍射的测定** 利用 Rigaku TTR-III X 射线衍射测定退火前后葛根淀粉的结晶型和结晶度, 将原淀粉和退火后的葛根淀粉研磨粉碎并过筛, 然后将样品放在样品板的凹槽内, 用玻璃板紧压, 再进行测定。衍射条件: X-衍射管的铜对阴极, 电压 40 kV, Ni 过滤器, 扫描速率为 8°·min<sup>-1</sup>, 电流 200 mA, 测量范围为 3°~50°<sup>[11]</sup>。

**1.2.3 老化度的测定** 取 3.0 mg 淀粉样品, 放入 DSC 铝盒中, 加入 6 μL 去离子水后压盖密封, 在 4 °C 下平衡 12 h。将平衡后的淀粉样品放入 DSC 的量热计中进行糊化试验, 加热速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 20~120 °C, 空铝盒作为参比, 利用仪器自带数据分析软件计算淀粉样品的糊化焓 (ΔH<sub>g</sub>)。

糊化后的样品放置于 4 °C 冰箱里, 分别在老化 1 d 和 10 d 后从冰箱中取出, 老化后的淀粉样品再次利用 DSC 扫描并测定老化焓 (ΔH<sub>r</sub>)。根据糊化焓和老化焓计算样品老化度的公式如下<sup>[12]</sup>:

$$\text{老化度 (\%)} = \Delta H_r (\text{J} \cdot \text{g}^{-1}) / \Delta H_g (\text{J} \cdot \text{g}^{-1}) \times 100$$

ΔH<sub>g</sub> (J·g<sup>-1</sup>): 糊化焓, ΔH<sub>r</sub> (J·g<sup>-1</sup>): 老化焓; 每个样品平行 3 次。

**1.2.4 水分迁移的测定** 在玻璃试管中配置料液比 10% 的淀粉乳, 沸水浴加热 1 h, 冷却至室温后, 放入 4 °C 冰箱中冷藏, 待 1 d 和 10 d 后利用核磁共振成像分析仪跟踪测定淀粉老化过程中的水分迁移。核磁共振参数: 频率: 18 MHz, 采样点数: 375 006, 重复扫描次数 NS=4。

**1.2.5 质构的测定** 5 g 淀粉样品与去离子水 1:10 混匀, 边沸水浴边搅拌 1 h, 冷却至室温后放置于 4 °C 冰箱里, 分别于 1 d 和 10 d 后取出, 利用质构仪测定淀粉凝胶的质构特性。参数设置: 选淀粉凝胶模式; 下降速度 2 mm·s<sup>-1</sup>; 测试速度 1 mm·s<sup>-1</sup>; 返回速度 2 mm·s<sup>-1</sup>; 测试距离 20 mm; 触及压力 5 g, 探头为 P/0.5。每个样品平行 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同退火时间对葛根淀粉结晶度的影响

X 射线衍射测得退火时间对葛根淀粉晶体结构的影响, 如图 1 所示。原淀粉和退火处理后的葛根淀粉的 X 射线衍射图谱有明显的强峰, 强峰在 2θ 为 15.5°、17.4°和 24.7°处, 晶型为 C 型结构。根据 Herman 法<sup>[11]</sup>计算得到原葛根淀粉的结晶度为 26.65%, 退火 1、3、6、12 和 24 h 后的葛根淀粉的结晶度分别为 26.99%、27.35%、28.64%、29.11% 和 30.21%。因此可以得出, 退火处理后的葛根淀粉

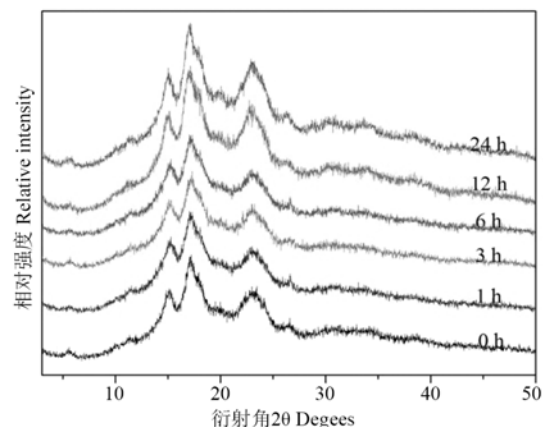


图 1 不同退火时间处理后的葛根淀粉 X 射线衍射图谱  
Figure 1 The X-ray patterns of *Pueraria lobata* starch annealed with different time

没有发生晶型的变化,但是结晶度发生了轻微的增加。Tester 等<sup>[13]</sup>研究表明,退火处理使淀粉的结构发生重排,形成的晶体序列比原淀粉更加有序,晶体更加完善,导致结晶度的增加。

## 2.2 不同退火时间对葛根淀粉老化度的影响

DSC 测得葛根淀粉的糊化焓、老化 1 d 和老化 10 d 的老化焓分别为 6.04、2.19 和 2.36 J·g<sup>-1</sup>,研究表明随着老化时间的延长,淀粉的老化焓增加,淀粉的老化程度增加。不同退火时间处理对葛根淀粉老化度的影响比较明显(表 1),退火淀粉的糊化焓

随着退火时间的延长而增加,老化焓降低,老化度降低。退火时间从 1 h 延长到 12 h 时,老化度的变化比较小,当退火时间达到 24 h 时,老化度降低显著。可见,退火时间的长短对葛根淀粉老化度的影响具有明显的差异。这是因为,当退火时间较短的时候(低于 12 h),淀粉分子重排的时间比较短,结晶区的重新组合不够完善,当退火时间延长到 24 h 时,淀粉分子重排的时间较长,结晶区的重新组合比较完善,形成了更加稳定的结构,空间障碍变大,难以取向<sup>[14-17]</sup>,从而降低了淀粉的老化度。

表 1 不同退火时间对葛根淀粉老化度的影响

Table 1 Effects of annealing times on the degree of retrogradation of *Pueraria lobata* starch

退火时间/h Annealing time	$\Delta H_g/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	老化 1 d Aging after 1 day		老化 10 d Aging after 10 days	
		$\Delta H_r/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	DR/%	$\Delta H_r/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	DR/%
0	6.04 <sup>a</sup>	1.99 <sup>a</sup>	32.95 <sup>a</sup>	2.26 <sup>a</sup>	37.42 <sup>a</sup>
1	6.12 <sup>a</sup>	1.87 <sup>a</sup>	30.56 <sup>a</sup>	2.19 <sup>a</sup>	35.78 <sup>a</sup>
3	6.31 <sup>a</sup>	1.88 <sup>a</sup>	29.79 <sup>a</sup>	2.11 <sup>a</sup>	33.44 <sup>a</sup>
6	6.45 <sup>a</sup>	1.72 <sup>a</sup>	26.67 <sup>a</sup>	2.09 <sup>a</sup>	32.40 <sup>a</sup>
12	7.03 <sup>b</sup>	1.70 <sup>b</sup>	24.18 <sup>b</sup>	1.83 <sup>b</sup>	26.03 <sup>b</sup>
24	8.48 <sup>c</sup>	1.66 <sup>b</sup>	19.58 <sup>c</sup>	1.65 <sup>c</sup>	19.46 <sup>c</sup>

注:同一列数据后字母不同者,表示差异显著( $P<0.05$ )。

Note: Values in the same column followed by different letters differ significantly ( $P<0.05$ ).

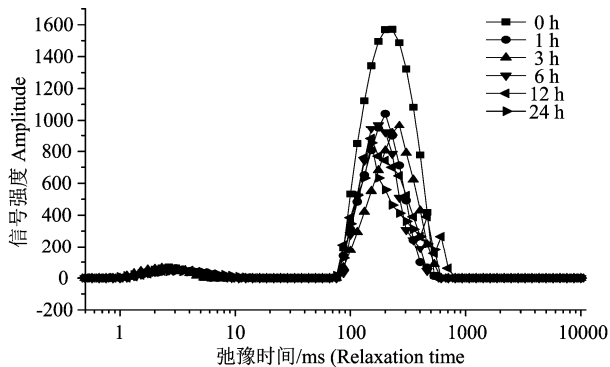


图 2 不同退火时间处理后的葛根淀粉老化 1 d 的横向弛豫时间 ( $T_2$ ) 反演谱

Figure 2 Inversion spectrums of transverse relaxation time ( $T_2$ ) of *Pueraria lobata* starch annealed with different time after one day of retrogradation

## 2.3 不同退火时间对葛根淀粉老化过程中水分迁移的影响

葛根淀粉老化过程中伴随着许多复杂的物理化学反应,利用低场核磁共振对葛根淀粉老化过程中的水分迁移进行分析。核磁共振(NMR)的总信号幅值与淀粉样品中的氢质子数量成正比,每段曲线的各个峰所覆盖的信号幅值则表示对应状态水分子的相对含量。根据波峰可以定量得到淀粉老化过程中不同状态水分的含量。如图 2 和图 3 所示,通过

分析弛豫时间  $T_2$  的反演谱可以将水分分为 2 种状态:  $T_{21}$  (1~10 ms) 是指结合程度较强的半结合水的弛豫时间,  $T_{22}$  (10~1 000 ms) 是指结合程度较弱的自由水弛豫时间,质子密度指的是对应水分的信号幅值<sup>[18]</sup>。

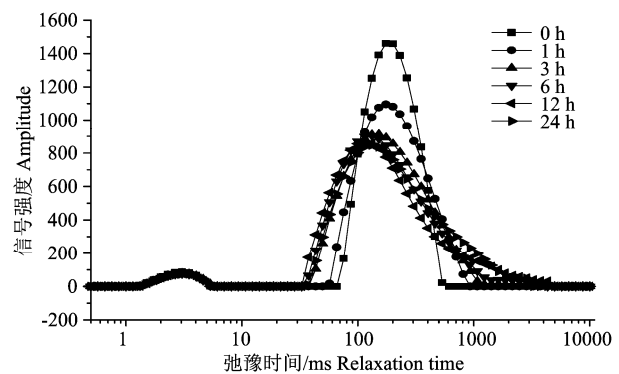


图 3 不同退火时间处理后的葛根淀粉老化 10 d 的横向弛豫时间 ( $T_2$ ) 反演谱

Figure 3 Inversion spectrums of transverse relaxation time ( $T_2$ ) of *Pueraria lobata* starch annealed with different time after 10 days of retrogradation

如图 4 和图 5 所示,葛根淀粉短期老化和长期老化的水分子质子密度随着退火时间的延长具有明显的变化。当退火时间为 1、3 h 时,退火淀粉长期

老化的  $T_{21}$  质子密度比原淀粉低, 当退火时间大于 3 h 时, 淀粉长期老化的  $T_{21}$  质子密度的变化比较平缓。而淀粉的短期老化过程中, 退火时间从 0 h 延长到 24 h,  $T_{21}$  质子密度显著降低。此外, 淀粉的长期老化  $T_{21}$  质子密度明显比短期老化的  $T_{21}$  质子密度高很多, 这表明在淀粉老化过程中, 半结合水的相对含量显著升高。图 5 表示淀粉的长期老化  $T_{22}$  质子密度比短期老化的  $T_{22}$  质子密度较低, 这表示淀粉在老化过程中自由水相对含量减少。而淀粉在老化过程中, 退火时间的延长显著降低淀粉的  $T_{22}$  质子密度。综上, 退火降低了淀粉在老化过程中的水分子相对含量, 水分迁移变慢, 淀粉溶液中分子的碰撞机会变小, 因此淀粉不易发生老化, 老化度降低。

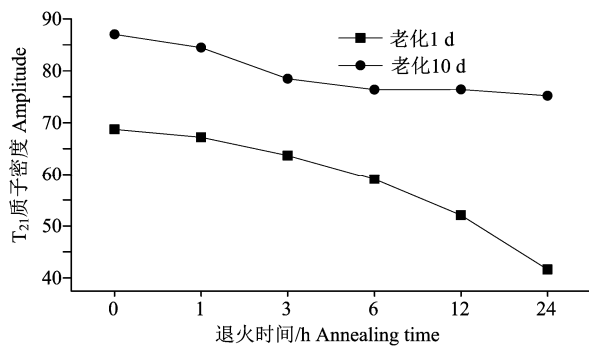


图 4 不同退火时间对葛根淀粉不同老化时间的  $T_{21}$  质子密度的影响

Figure 4 Effects of annealing time on the amplitude of  $T_{21}$  of *Pueraria lobata* starch with different retrogradation time

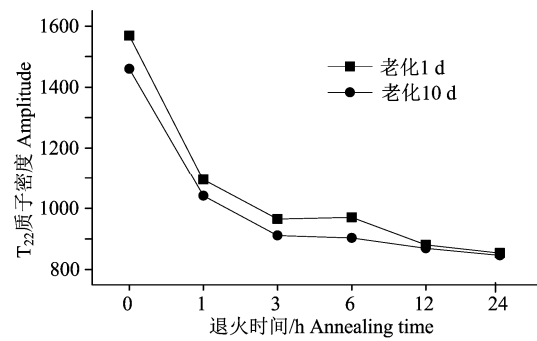


图 5 不同退火时间对葛根淀粉不同老化时间的  $T_{22}$  质子密度的影响

Figure 5 Effects of annealing time on the amplitude of  $T_{22}$  of *Pueraria lobata* starch with different retrogradation time

#### 2.4 不同退火时间对葛根淀粉的质构特性的影响

从表 2 中可以看出, 不同退火时间对葛根淀粉不同老化时间的凝胶质构特性具有显著影响。随着老化时间的延长, 葛根淀粉的凝胶强度显著变大, 弹性明显减小。退火淀粉的凝胶强度比原淀粉的凝胶强度大, 退火时间越长, 凝胶强度越大, 弹性越小。退火时间较短 (低于 12 h) 时, 淀粉凝胶的凝胶强度变化不明显, 当退火时间延长到 12 h 和 24 h 时, 凝胶强度显著增加。这可能是因为: 退火处理过的葛根淀粉颗粒的结晶结构重排后变得更加完善, 微弱结晶的残余基本不存在, 老化后形成淀粉凝胶的网络结构更加密实, 因此凝胶特性中的凝胶强度增大, 弹性降低。

表 2 不同退火时间对葛根淀粉凝胶特性的影响

Table 2 Effects of annealing time on the texture properties of *Pueraria lobata* starch

退火时间/h Annealing time	凝胶强度 Gel strength		弹性 Elasticity	
	老化 1 d	老化 10 d	老化 1 d	老化 10 d
	Aging after 1 day	Aging after 10 days	Aging after 1 day	Aging after 10 days
0	27.34 <sup>a</sup>	72.11 <sup>a</sup>	0.39 <sup>a</sup>	1.04 <sup>a</sup>
1	29.65 <sup>a</sup>	72.19 <sup>a</sup>	0.38 <sup>a</sup>	1.02 <sup>a</sup>
3	29.86 <sup>a</sup>	72.22 <sup>a</sup>	0.36 <sup>a</sup>	0.94 <sup>a</sup>
6	32.78 <sup>b</sup>	72.40 <sup>a</sup>	0.35 <sup>a</sup>	0.88 <sup>b</sup>
12	40.60 <sup>b</sup>	74.95 <sup>b</sup>	0.30 <sup>b</sup>	0.66 <sup>b</sup>
24	48.66 <sup>c</sup>	76.45 <sup>c</sup>	0.21 <sup>c</sup>	0.43 <sup>c</sup>

注: 同一列数据后字母不同者, 表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

Note: Values in the same column followed by different letters differ significantly ( $P < 0.05$ ).

### 3 结论

本研究表明葛根淀粉经过退火处理后, 老化特性和淀粉凝胶的凝胶特性发生了明显的变化。X 射线衍射结果表明, 经退火处理后葛根淀粉的晶型没

有发生变化, 结晶度略微增加。DSC 测定结果表明, 退火时间低于 12 h 时, 葛根淀粉的老化度变化较小, 退火时间达到 24 h 时, 葛根淀粉的糊化焓显著增加, 老化焓降低, 老化度明显降低; 低场核磁共振的结果表明, 退火葛根淀粉在老化过程中的水分子相对

含量明显低于原淀粉的水分子相对含量;质构仪测定结果显示,原葛根淀粉和退火葛根淀粉的凝胶强度随着退火时间的延长呈现增大的趋势,24 h时显著增大,淀粉凝胶的弹性则呈现相反的趋势,随着退火时间的延长,弹性降低。综上,退火处理降低了葛根淀粉在老化过程中的水分子含量,水分迁移速度变慢,淀粉溶液中分子的碰撞机会变小,导致淀粉不易发生老化,老化度降低。退火葛根淀粉因结构发生重排,结晶度增加,淀粉老化后形成的淀粉凝胶网络结构更加密实,因此凝胶特性中的凝胶强度增大,弹性降低。

### 参考文献:

- [1] 熊汉国, 张家年, 孙明导. 从野生葛根中提取葛根淀粉的工艺研究[J]. 适用技术市场, 2001, 5(9): 41-42.
- [2] 霍晓慧, 杜先锋. 退火处理对葛根淀粉理化性质的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 20(17): 167-170.
- [3] GUO L, DU X. Retrogradation kinetics and glass transition temperatures of *Pueraria lobata* starch, and its mixtures with sugars and salt[J]. Starch-Stärke, 2014, 66(9/10): 887-894.
- [4] 王一见, 杜先锋, 许阳, 等. 小麦淀粉的退火改性及其性质表征[J]. 中国农业科学, 2013, 46(12): 2526-2533.
- [5] PEREZ A., SANDOVAL A J, COVA A, et al. Glass transitions and physical aging of cassava starch -Corn oil blends[J]. Carbohyd Polym, 2014, 105(2): 244-252.
- [6] LV S, GU J, CAO J, et al. Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends[J]. Int J Biol Macromol, 2015, 74(1): 297-303.
- [7] ALVANI K, TESTER R F, LIN C L, et al. Amylolysis of native and annealed potato starches following progressive gelatinisation[J]. Food Hydrocolloid, 2014, 36(1): 273-277.
- [8] 周国燕, 胡琦玮, 李红卫, 等. 水分含量对淀粉糊化和老化特性影响的差示量热扫描法研究[J]. 食品科学, 2009, 20(19): 89-92.
- [9] ZENG F, MA F, KONG F S, et al. Physicochemical properties and digestibility of hydrothermally treated waxy rice starch[J]. Food Chem, 2015, 172(1): 92-98.
- [10] LIU H, GUO X, LI W, et al. Changes in physicochemical properties and in vitro digestibility of common buckwheat starch by heat-moisture treatment and annealing[J]. Carbohyd Polym, 2015, 132(6): 237-244.
- [11] YU K, WANG Y, XU Y, et al. Correlation between wheat starch annealing conditions and retrogradation during storage[J]. Czech J Food Sci, 2016, 34(1): 79-86.
- [12] WHITE P J, ABBAS I R, JOHNSON L A. Freeze-thaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches[J]. Starch-Stärke, 1989, 41(5): 176-180.
- [13] TESTER R F, DEBON S J J. Annealing of starch-a review[J]. Int J Biol Macromol, 2000, 27(1): 1-12.
- [14] 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]. Carbohyd Polym, 2009, 76(1): 145-153.
- [15] WANG S, JIN F, YU J. Pea starch annealing: New insights[J]. Food Bioprocess Tech, 2013, 6(12): 3564-3575.
- [16] VAMADEVAN V, BERTOFT E, SOLDATOV D V, et al. Impact on molecular organization of amylopectin in starch granules upon annealing[J]. Carbohyd Polym, 2013, 98(1): 1045-1055.
- [17] DA ROSA ZAVAREZE E, DIAS A R G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review[J]. Carbohyd Polym, 2011, 83(2): 317-328.
- [18] 余瑞鑫, 顾振宇, 韩剑众. 粽子蒸煮过程水分状态变化的低场核磁共振研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15407-15409.