韧化处理对甘薯淀粉糊化特性的影响

张首玉[1,2]，陈梦雪[1]，李飞[1]，李光磊[1]，李刚[1]
（1.河南科技学院食品学院，河南新乡 453003）（2.河南职业技术学院烹饪食品系，河南郑州 450046）

摘要：本文采用差示扫描量热分析、快速粘度分析等现代仪器分析方法研究了不同韧化时间、韧化温度和含水量等韧化处理方法对甘薯淀粉糊化特性的影响。结果表明，不同韧化温度处理后，甘薯淀粉的起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度均呈升高趋势，其中起始糊化温度升高趋势明显，由甘薯淀粉的 62.47 ℃升高到 70.37 ℃，糊化温度范围变窄，糊化热焓值增加；其峰值黏度呈下降趋势，55 ℃时为 1342 cp 比甘薯淀粉下降了 321 cp，破损值降低、回生值升高。不同韧化时间处理后，甘薯淀粉 T_o 升高，糊化温度范围变窄，由甘薯淀粉的 21.35 ℃减少到 60 h 的 15.09 ℃，回生值上升了 29.89%。不同水分含量韧化处理后，85%时糊化热焓值提高了 36.20%，峰值黏度比甘薯淀粉下降了 378 cp。甘薯淀粉经韧化处理后糊化温度、热焓值升高，黏度下降，回生值增加。

关键词：甘薯淀粉；韧化处理；糊化特性
文章篇号：1673-9078(2017)2-176-180 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.2.027

Effects of Annealing on the Gelatinization Properties of Sweet Potato Starch

ZHANG Shou-yu[1,2], CHEN Meng-xue[1], LI Fei[1], LI Guang-lei[1], LI Gang[1]
(1.Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)
(2.College of Cooking and Food, Henan Polytechnic, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Effects of different annealing times, annealing temperatures, moisture content, and other annealing methods on the gelatinization properties of sweet potato starch were investigated using modern analytical instruments, including a differential scanning calorimeter (DSC) and a rapid viscosity analyzer (RAV). The results showed that the onset temperature, peak temperature, and conclusion temperature of the sweet potato starch increased after annealing treatment at different temperatures. Among them, the onset temperature (T_o) exhibited an apparent upward trend and increased from 62.47 ℃ to 70.37 ℃, the gelatinization temperature range was narrowed, and the gelatinization enthalpy increased. The peak viscosity showed a downward trend and decreased by 321 cp to 1342 cp at 55 ℃, the breakdown value was decreased, and the setback value was increased. After treatment for different annealing times, the T_o of sweet potato starch increased, the gelatinization temperature range was narrowed from 21.35 ℃ (native sweet potato starch) to 15.09 ℃ (sample after 60 h treatment), and the setback value was increased by 29.89%. The annealing treatments were performed at different moisture content; when the moisture content was 85%, the gelatinization enthalpy increased by 36.20% and the peak viscosity decreased by 378 cp, compared with the native sweet potato starch. Annealing treatment increased the gelatinization temperatures and enthalpy of sweet potato starch, decreased the viscosity, and increased the setback value.

Key words: sweet potato starch; annealing; gelatinization properties

甘薯（*Ipomoea batatas L. Lam*），俗称白薯、番薯、红薯、山芋和地瓜等，是旋花科一年生草本植物。我国自 16 世纪以来，甘薯就成为我国重要的农作物，从南部的海南省到北部的黑龙江省均有种植[1]，年产量约为全球总产量的 72%。甘薯中以淀粉含量最多，高达甘薯块根干重的 80%；鲜甘薯储藏时受环境影响大、易腐烂，随着科技的进步和研究的深入，甘薯淀粉的应用取得了很大进步，研究发现采用运动发酵单孢菌对甘薯淀粉进行发酵可制得酒精[2]，甘薯淀粉经过一定处理后可以加工成药片黏合剂[3]等等。

韧化处理过程通常是指在过量水分(>65%)或平衡水分(40%~55%)，温度高于玻璃化温度(Tg)低于糊化起始温度(To)的条件下处理一段时间[4]。韧化处理只涉及水和热，没有化学试剂参与，产品安全性远比化学变性淀粉高，而且淀粉性质改变较为明显，未来发

收稿日期：2015-12-19
基金项目：河南省高等学校重点科研项目（17A550013）；河南省高校科技创新团队支持计划（13IRTSTHN006）
作者简介：张首玉（1972-），女，副教授，研究方向：食品科学与技术
通讯作者：李刚（1976-），男，副教授，研究方向：食品科学与技术

展前景十分广阔。淀粉在韧化处理时虽然水分充足但温度低于原淀粉的糊化温度，所以理论上这种方式处理淀粉不会导致淀粉糊化[5]。Kiseleva 等人指出韧化处理使淀粉结晶体厚度有微小增长，支链淀粉外围侧链长度的变化导致糊化温度变化[6]。Juan 等[7]将韧化淀粉应用在墨西哥的传统食品 nixtamalisation 中，由于淀粉的糊化温度升高、淀粉糊的黏度增加，淀粉颗粒的稳定性高，显著改善了传统食品的品质，实现了传统食品的现代化。淀粉的糊化特性影响到食品加工性能、贮存和口感。淀粉糊化性能的测定方法多种多样，常用方法是快速粘度分析仪法（RVA）和差示扫描量热仪法（DSC）[8]。

本文以甘薯淀粉为原料，采用差示扫描量热分析、快速粘度分析等现代仪器分析方法研究不同韧化时间、韧化温度和含水量对甘薯淀粉糊化特性的影响，旨在明确韧化处理对不同甘薯淀粉糊化特性的影响规律，以期为韧化处理在淀粉改性中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

甘薯淀粉（上海塞翁福农业发展有限公司）；试验中所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器设备

Q200 差示扫描量热仪（美国 TA 公司制造）；TecMaster 快速粘度仪（澳大利亚 Newport 公司）；杰瑞尔 SHA-C 水浴恒温振荡器（金坛市杰瑞尔电器有限公司）；DHA-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱（上海三发科学仪器有限公司）；Model PHS-3C PH Meter（上海盛磁仪器有限公司）。

1.3 试验方法

1.3.1 甘薯淀粉的韧化处理

称取一定量的淀粉样品置于锥形瓶中，加入适量蒸馏水，调整水分含量至设计水平，震荡混匀。随后将锥形瓶置于震荡水浴锅中，按试验设计的时间和温度进行韧化处理，震荡速度 100 r/min。待韧化处理完毕后于 3000 r/min 下离心 10 min，弃去上清液，将沉淀淀粉用蒸馏水清洗 2 次，置于鼓风干燥箱内 40 ℃烘干，过筛，收集待分析。

1.3.2 热力学特性分析

准确称取一定量的淀粉试样于铝坩埚中，用微量进样器加入一定量的纯水，混匀，使淀粉乳的浓度达到 30%左右。坩埚加盖密封后，于室温下平衡 24 h，以空坩埚为参比，从 30 ℃升温至 100 ℃，升温速率 10 ℃/min，通入氮气速率 50 mL/min。计算热特征参数 T_o（起始温度）、T_p（峰值温度）、T_c（终止温度）及热焓（ΔH）。

1.3.3 黏度特性分析

按照美国谷物化学协会（AACC）规定的方法 standard1 进行测定：准确称取 2 g 经韧化处理后的甘薯淀粉，加入 25 mL 蒸馏水，混合均匀后置于 RVA 专用铝盒内，调成一定浓度的淀粉乳，用旋转桨搅拌均匀后置于 RVA 中。采用升温-降温循环：保持在 50 ℃、1 min；3.75 min 内加热到 95 ℃；保持在 95 ℃，2.5 min，在 3.75 min 内降到 50 ℃；然后保持在 50 ℃，2 min。测得淀粉糊粘度曲线，分析峰值粘度（peak viscosity）、谷值粘度(trough viscosity)、最终粘度（final viscosity）、破损值（break down）和回生值(set back)。

1.3.4 数据处理及分析

试验数据采用 PASW Statistics 18 统计分析软件进行统计处理，采用 Origin Pro 8.1 对数据作图。

2 结果与讨论

2.1 韧化处理对甘薯淀粉热力学特性的影响

2.1.1 不同韧化温度对甘薯淀粉热力学特性的影响

表 1 不同韧化处理温度对甘薯淀粉热力学特性的影响

Table 1 Effect of annealing treatment temperature on the thermal properties of sweet potato starch

样品	起始温度 (T_o)/℃	峰值温度 (T_p)/℃	终止温度 (T_c)/℃	糊化温度范围 (T_c~T_o)/℃	焓值 (ΔH)/(J/g)
甘薯淀粉	62.47±0.11	73.31±0.00	83.82±0.28	21.35	4.519±0.11
35 ℃	65.49±0.31	73.93±0.00	83.86±0.25	18.37	5.174±0.27
40 ℃	67.64±0.18	74.30±0.00	84.88±0.17	17.24	5.482±0.14
45 ℃	68.56±0.09	74.41±0.01	84.93±0.31	16.37	5.688±0.12
50 ℃	69.48±0.36	74.92±0.00	85.26±0.09	15.78	5.754±0.05
55 ℃	70.37±0.05	75.46±0.00	86.76±0.05	16.39	5.564±0.04

以韧化处理的水分含量为65%，处理时间24 h，设计处理温度分别为35 ℃、40 ℃、45 ℃、50 ℃和、55 ℃五个水平，研究不同处理温度对淀粉热力学特性的影响，结果如表1所示。

与原淀粉相比，随着韧化处理温度的升高，糊化起始温度（T_o）、峰值温度（T_p）以及终止温度（T_c）均有所升高，其中糊化起始温度升高最为明显，由甘薯淀粉的62.47 ℃升高到70.37 ℃；糊化温程逐渐缩短，糊化峰变窄，处理温度为50 ℃时，糊化温度范围为15.78 ℃，比甘薯淀粉减少了5.57 ℃；糊化所需热焓值增加，处理温度50 ℃时，热焓值增加了27.33%。通过韧化处理淀粉内部结构得以重组，随着韧化温度的升高，淀粉颗粒的晶体结构的有序化程度逐渐增加，结晶区内的结合力增强，导致淀粉糊化需要较高的温度，从而造成糊化温度升高，糊化温程缩短，热焓值增加。韧化处理温度达到55 ℃时，可能由于部分易糊化淀粉颗粒在韧化处理过程中溶胀，所以造成淀粉糊化温度升高，但糊化热焓值略有降低。

2.1.2 不同韧化时间对甘薯淀粉热力学特性的影响

以韧化处理水分含量为65%，处理温度为45 ℃，设计处理时间分别为12 h、24 h、36 h、48 h和60 h五个水平，研究不同的处理时间对淀粉热特性的影响，如表2所示。

表2 不同韧化处理时间对甘薯淀粉热力学特性的影响

Table 2 Effect of annealing treatment time on the thermal properties of sweet potato starch

样品	起始温度 (T_o)/℃	峰值温度 (T_p)/℃	终止温度 (T_c)/℃	糊化温度范围 (T_c~T_o)/℃	焓值 (ΔH)/(J/g)
甘薯淀粉	62.47±0.11	73.31±0.00	83.82±0.28	21.35	4.519±0.11
12 h	66.47±0.08	73.61±0.00	84.46±0.31	17.99	5.156±0.04
24 h	68.56±0.09	74.41±0.01	84.93±0.31	16.37	5.688±0.12
36 h	69.22±0.03	74.69±0.01	84.58±0.17	15.36	5.823±0.03
48 h	69.74±0.13	74.55±0.10	84.88±0.17	15.14	5.978±0.11
60 h	69.87±0.02	74.48±0.00	84.96±0.10	15.09	6.177±0.02

由表2可以看出，随着韧化处理时间的延长，甘薯淀粉的糊化起始温度（T_o）、峰值温度（T_p）以及终止温度（T_c）均有所升高，其中起始温度升高了11.85%，糊化温度范围变窄（由甘薯淀粉的21.35 ℃减少到60 h的15.09 ℃），糊化热焓值增大（由甘薯淀粉的4.519 J/g增加到60 h的6.177 J/g）。随着时间的延长，韧化处理扩大了甘薯淀粉颗粒的结晶区域，淀粉颗粒内部的束缚力逐渐增加，因此甘薯淀粉的糊化温度升高，热焓值增加。

2.1.3 不同含水量韧化处理后对甘薯淀粉热力学特性的影响

以韧化处理温度为45 ℃，处理时间为24 h，设计水分含量分别为45%、55%、65%、75%和85%五个水平，研究不同的水分含量对淀粉热特性的影响，如表3所示。

表3 不同含水量韧化处理对甘薯淀粉热力学特性的影响

Table 3 Effect of sample moisture content on the thermal properties of sweet potato starch

样品	起始温度 (T_o)/℃	峰值温度 (T_p)/℃	终止温度 (T_c)/℃	糊化温度范围 (T_c~T_o)/℃	焓值 (ΔH)/(J/g)
甘薯淀粉	62.47±0.11	73.31±0.00	83.82±0.28	21.35	4.519±0.11
45%	65.79±0.03	72.76±0.00	84.09±0.18	18.30	5.158±0.02
55%	67.12±0.02	73.26±0.00	84.76±0.21	17.64	5.388±0.12
65%	68.56±0.09	74.41±0.01	84.93±0.31	16.37	5.688±0.12
75%	68.62±0.09	74.45±0.17	84.49±0.08	15.87	5.844±0.10
85%	69.13±0.02	74.43±0.00	84.47±0.08	15.34	6.155±0.03

由表3可知，随着韧化处理过程中淀粉水分含量的增加，甘薯淀粉的起始糊化温度和糊化热焓值分别提高了10.66%和36.20%，糊化温度范围减少了6.01 ℃。淀粉的韧化处理过程使得淀粉分子结构重组，淀粉链间的相互作用增强，随着处理过程中淀粉水分含量的增加，增加了韧化过程中支链淀粉分子可移动性，促进了淀粉结构的重组，因此造成甘薯淀粉糊化温度、热焓值升高以及糊化峰变窄。

2.2 韧化处理对甘薯淀粉黏度特性的影响

2.2.1 不同韧化温度对甘薯淀粉黏度特性的影响

以韧化处理的水分含量为65%，处理时间为24 h，设计处理温度分别为35 ℃、40 ℃、45 ℃、50 ℃和55 ℃五个水平，研究不同的处理温度对淀粉黏度特性的影响，如图1和表4所示。

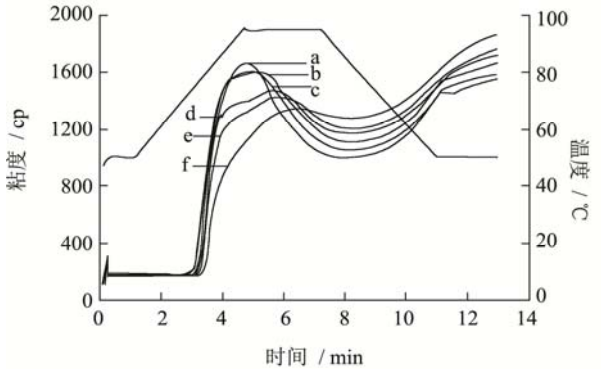


图1 不同韧化处理温度对甘薯淀粉RVA图谱的影响

Fig.1 Effect of annealing treatment temperature on the RVA spectrum of sweet potato starch

注：a表示原淀粉；b表示35 ℃；c表示40 ℃；d表示45 ℃；e表示50 ℃；f表示55 ℃。

通过不同温度韧化处理后的样品峰值黏度均低于原淀粉，这与Lan等[9]研究结果相同。随着韧化处理温度的升高，其峰值黏度呈下降趋势，55 ℃时为1342 cp比原淀粉下降321 cp。峰值黏度反映了甘薯淀粉颗粒破裂前的最大膨胀程度，通过不同温度韧化处理后，甘薯淀粉中支链淀粉断裂，直链淀粉增加，淀粉的糊化黏度受直链淀粉分子大小和支链淀粉分支链长度的影响，淀粉颗粒的润胀能力变小，在糊化过程中淀粉颗粒所占据的空间也相应的变小，因此淀粉颗粒之间的相互摩擦力减小，淀粉糊的黏度降低。与原淀粉相比，随着韧化温度的升高，破损值也随着温度的升高而减小，说明经过韧化处理后淀粉的稳定性有所增加，淀粉的热糊稳定性和抗剪切能力随之上升。随着韧化温度的升高，甘薯淀粉的回升值升高，这是由于韧化处理促进了淀粉分子的重组，使其具有更稳定的构象，因此回生值发生改变。

表4 不同韧化处理温度对甘薯淀粉黏度特性的影响

Table 4 Effect of annealing treatment temperature on the viscosity of sweet potato starch

样品	峰值粘度/cp	谷值粘度/cp	破损值/cp	最终粘度/cp	回生值/cp
甘薯淀粉	1663±6	998±8	665±1	1550±4	552±5
35 ℃	1629±7	1023±9	606±2	1616±8	593±1
40 ℃	1606±6	1017±5	589±4	1655±10	638±8
45 ℃	1512±6	1080±5	432±9	1750±6	670±9
50 ℃	1433±4	1108±2	325±4	1802±9	694±6
55 ℃	1342±5	1173±4	169±3	1858±4	585±4

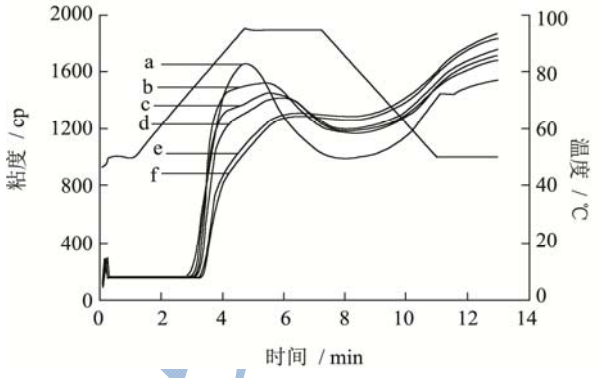


图2 不同韧化处理时间对甘薯淀粉RVA图谱的影响

Fig.2 Effect of annealing treatment time on the RVA spectrum of sweet potato starch

注：a表示原淀粉；b表示12 h；c表示24 h；d表示36 h；e表示48 h；f表示60 h。

2.2.2 不同韧化时间对甘薯淀粉黏度特性的影响

以韧化处理水分含量为65%，处理温度为45 ℃，设计处理时间分别为12 h、24 h、36 h、48 h和60 h五个水平，研究不同的处理时间对淀粉黏度特性的影响，见图2和表5所示。

通过不同时间韧化处理后，其峰值黏度、破损值与原淀粉相比均呈下降趋势，分别下降了13.89%和45.86%，回生值上升了29.89%。说明随着韧化时间的增加，淀粉糊的稳定性增加，这与QiXin等[10]研究发现的结论一致。

表5 不同韧化处理时间对甘薯淀粉黏度特性的影响

Table 5 Effect of annealing treatment time on the viscosity of sweet potato starch

样品	峰值粘度/cp	谷值粘度/cp	破损值/cp	最终粘度/cp	回生值/cp
原淀粉	1663±6	998±8	665±1	1550±4	552±5

转下页

接上页

12 h	1556±7	1093±6	463±1	1719±7	626±1
24 h	1512±6	1080±5	432±9	1750±6	670±9
36 h	1483±8	1082±5	401±3	1779±3	697±3
48 h	1478±7	1083±6	395±2	1795±8	712±2
60 h	1432±8	1072±9	360±2	1789±6	717±3

2.2.3 不同含水量对甘薯淀粉黏度特性的影响

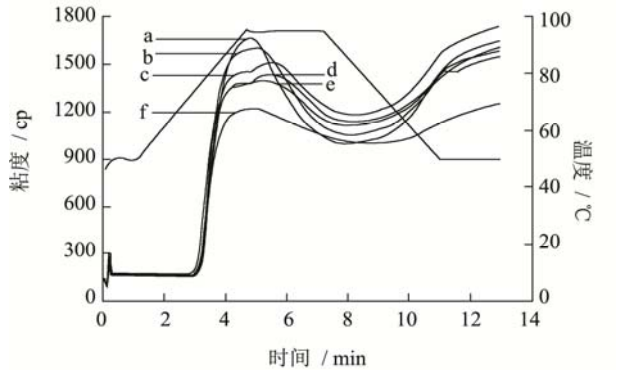


图 3 不同水分含量韧化处理对甘薯淀粉 RVA 图谱的影响

Fig.3 Effect of sample moisture content on the RVA spectrum of sweet potato starch

注：a 表示原淀粉；b 表示 45%；c 表示 55%；d 表示 65%；e 表示 75%；f 表示 85%。

以韧化处理温度为 45 ℃，处理时间为 24 h，设计水分含量分别为 45%、55%、65%、75%和 85%五个水平，研究不同的水分含量对淀粉特性的影响，如图 3 和表 6 所示。

通过不同水分含量的韧化处理后，其峰值黏度呈下降趋势，含水量 85%时为 1285 cp，比原淀粉下降了 378 cp。淀粉回生值随着水分含量的增加而增加，含水量 75%时为 684 cp，增加了 23.91%。这是因为随着水分含量的增加，韧化处理会使淀粉分子出现部分溶胀现象，甚至崩裂，造成其峰值粘度下降，回生值升高。

表 6 不同水分含量韧化处理对甘薯淀粉黏度特性的影响

Table 6 Effect of sample moisture content on the viscosity of sweet potato starch

样品	峰值粘度/cp	谷值粘度/cp	破损值/cp	最终粘度/cp	回生值/cp
甘薯淀粉	1663±6	998±8	665±1	1550±4	552±5
45%	1612±6	1080±5	532±9	1710±6	630±9
55%	1558±8	1078±6	480±5	1725±6	647±2
65%	1512±6	1080±5	432±9	1750±6	670±9
75%	1426±8	1014±7	412±8	1698±8	684±2
85%	1285±9	1010±9	274±2	1371±5	361±5

3 结论

3.1 甘薯淀粉经韧化处理，随着韧化温度、时间以及含水量的增加，其起始糊化温度、峰值糊化温度和终止糊化温度均呈升高趋势，其中 To 升高趋势最明显，糊化温度范围变窄，糊化热焓值增加。

3.2 甘薯淀粉经韧化处理，随着韧化温度、时间以及含水量的增加，其峰值黏度、破损值呈下降趋势，回生值呈上升趋势。

参考文献

[1] Zhu F, Yang X S, Cai Y Z, et al. Physicochemical propertiesof sweet potato starch [J]. Starch Starke, 2011, 10: 1-11

[2] Srichuwong S, Orikasa T, Matsuki J, et al. Sweet potato having a low temperature gelatinizing starch as a promising feedstock for bioethanol production [J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 39(39): 120-127

[3] Odeku O A. Potentials of teopiccal starches as pharmaceutical excipients: a review [J]. Starch Starke, 2013, 65: 89-106

[4] Jayakody L, Hoover R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins-a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 691-703

[5] ElessandraDa R Z, Alvaro R G D. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review [J]. Carbohydrates Polymers, 2011, 83(2): 317-328

[6] Kiseleva V I, Genkina N K, Tester R F, et al. Annealing of normal, low and high amylose starches extracted from barley cultivars grown under different environmental conditions [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(2): 157-168

[7] Juan de D F, José J V, Martín A H L, et al. Effect of annealing from traditional nixtamalisationprocess on the microstructural,

thermal, and rheological properties of starchand quality of pozole [J]. Journal of Cereal Science, 2013, 58(3): 457-464

[8] Fan Zhu, Sunan Wang. Physicochemical properties, molecular structure, and uses of sweet potato starch [J]. Trends in Food Science & Technology, 2014, 36: 68-78

[9] Lan H, Hooverr, Jayakodyl, et al. Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylase bread wheat starches [J]. Food Chemistry, 2008, 111(3): 663-675

[10] QI Xin, Tester R F, Snape C E, et al. Molecular basis of the gelatinisation and swelling characteristics of waxy barley starches grown in the same location during the same season. part Ⅱ. crystallinity and gelatinization characteristics [J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(1): 57-66

现代食品科技