DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2017.10.007

柠檬酸和 NaCl 对变性淀粉糊化性质的影响

程 东[1,2,3]， 洪 雁[*1,2,3]， 顾正彪[1,2,3]， 庞艳生[4]， 王 嫣[4]

(1. 食品科学与技术国家重点实验室,江南大学,江苏 无锡 214122;2. 江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122;3. 江南大学 食品安全与营养协同创新中心， 江苏 无锡 214122;4. 苏州高峰淀粉科技有限公司， 江苏 苏州 223700)

摘要：采用快速粘度分析仪(RVA)测定了蜡质玉米淀粉、交联淀粉、羟丙基淀粉和交联羟丙基淀粉的糊化性质,研究了不同淀粉质量分数及同一质量分数下氯化钠和柠檬酸对淀粉糊化性质的影响。结果表明,淀粉乳质量分数和氯化钠对交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度和回生值影响较大,而柠檬酸对蜡质玉米淀粉和羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度和崩解值影响较大。随着淀粉乳质量分数的增大,淀粉的峰值黏度、终值黏度、崩解值和回生值均增大,成糊温度降低。随着氯化钠质量分数的增大,淀粉的峰值黏度、终值黏度、崩解值和回生值增大,成糊温度先增大后减小,并在氯化钠质量分数为 10%时达到最大值。随着柠檬酸质量分数的增大,淀粉的终值黏度和回生值减小,崩解值增大,成糊温度不变。

关键词：蜡质玉米淀粉;氯化钠;柠檬酸;糊化性质

中图分类号:TS 231　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1673—1689(2017)10—1047—07

Effect of Citric Acid and NaCl on The Pasting Properties of Waxy Maize Starch Modification

CHENG Dong[1,2,3]， *HONG Yan*[*1,2,3]， *GU Zhengbiao*[1,2,3]， *PANG Yansheng*[4]， *WANG Yan*[4]

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3.Synergetic Innovation Center of FoodSafety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 4. Gao Feng Starch Technology Co., Ltd., Suzhou 223700, China)

Abstract: The pasting viscosities of waxy maize starch (WMS), hydroxypropylated starch (HPS), crosslinked starch (CLS) and crosslinked hydroxypropylated starch (CL-HP) were determined with the rapid viscosity analyzer (RVA). The effec to fdifferent concentrations ofstarches, NaCl and citric acid on pasting properties were studied.The results indicated that Starches concentrations and sodium chloride have greater impacted on peak viscosity, final viscosity and setback of CLS and CL-HP, while citric acid has greater impacted on the peak viscosity, the final viscosity and breakdown values of WMS and HPS. The peak viscosity, the final viscosity, break down and set back of all starches

收稿日期：2015-10-26

基金项目：国家自然科学基金项目(31571794);江苏省六大人才高峰项目(NY-128)。

* **通信作者**：洪 雁(1974—),女,上海人,工学博士,教授,主要从事碳水化合物资源的开发与利用研究。

E-mail:hongyan@jiangnan.edu.cn

引用本文：程东,洪雁,顾正彪,等. 柠檬酸和 NaCl 对变性淀粉糊化性质的影响[J]. 食品与生物技术学报,2017,36(10):1047-1053.

increased with starch concentrations increased from 3% to 7% ,at the same time,the pasting temperature decreased. The peak viscosity,breakdown and finalviscosity of starches decreased with NaCl concentration up to 25% ,the pasting temperature increased at 10% NaCl concentration and then decreased with NaCl concentration up to 25%. With citric acid concentration from 0.01% to 0.1% ,the final viscosity and setback of starches decreased,the breakdown increased,and the pasting temperature unchanged.

Keywords: waxy maize starch,sodium chloride,citric acid,pasting properties

淀粉作为工业中重要的原辅料已经被广泛应用在食品、纺织、医药、造纸、冶金、石油和化工等领域。淀粉在食品等工业中的应用绝大多数是以淀粉糊的形式存在，糊化特性是淀粉的基本性质之一，也是反映淀粉品质的重要指标。因此,研究淀粉的糊化性质对其在工业中的应用具有重要的意义[1]。研究表明,食品胶[2-4]、盐[5-7]、酸[8]、糖[9]等非淀粉物质对淀粉的糊化特性具有显著的影响。

目前国内外主要对原淀粉和变性淀粉的糊化特性及不同介质对原淀粉糊化性质的影响研究较多,对不同质量分数淀粉的糊化性质及不同介质对变性淀粉糊化性质的影响研究报道很少。作者采用RVA 对蜡质玉米淀粉、交联淀粉、羟丙基淀粉和交联羟丙基淀粉的糊化性质进行了测定,研究了淀粉浓度、氯化钠和柠檬酸对淀粉糊化性质的影响,以期为淀粉在工业中应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

蜡质玉米淀粉:北京嘉吉亚太食品系统有限公司提供;羟丙基淀粉(摩尔取代度 0.141)、交联淀粉(沉降积 30.2 mL)、交联羟丙基淀粉（摩尔取代度 0.144，沉降积 29.8 mL)：自制；快速黏度分析仪(RVA,803200 型):德国 BRABENDER 公司产品。

1.2 实验方法

按照美国谷物化学协会 AACC 规定方法 Standard 2 进行测定。称取淀粉和蒸馏水配制成一定质量分数的淀粉乳,测定程序如下:在 50 ℃下保温 1 min，然后以 6 ℃/min 的速度升温至 95 ℃,保温 5 min,再以 6 ℃/min 的速度降温至 50 ℃,保温 2 min。前 10 s 内搅拌速率为 960 r/min,而后以 160 r/min 搅拌速率进行黏度测试。

1.3 数据处理

所有数据为 3 次平行实验的平均值，采用 OriginPro 8.5 作图软件对数据进行作图。

2 结果与讨论

2.1 淀粉浓度对糊化性质的影响

不同淀粉浓度的 RVA 糊化曲线和特征参数值见图 1(a) ~(d) 和表 1。随着淀粉乳质量分数的增大,4 种淀粉的糊化黏度曲线发生明显变化。淀粉乳质量分数从 3%增加到 5%,交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度和回生值均增大,崩解值没有变化。淀粉乳质量分数达到 5%以后,交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度、回生值和崩解值会迅速增大。随着淀粉乳质量分数从 3%提高到 7%，蜡质玉米淀粉和羟丙基淀粉的峰值粘度、终值黏度、回生值和崩解值始终平稳增加。因为随着淀粉乳质量分数的增大,淀粉分子之间的交联机会增加,因而回生程度逐渐增大[10]。4 种淀粉的糊化温度均逐渐降低,这是由于水促进了水分子和淀粉羟基形成氢键,这种氢键取代了淀粉链之间的氢键,促进结晶区淀粉链的解离,从而降低淀粉的糊化温度[11]。另外,水溶液是结合水和自由水的混合物,当淀粉乳浓度低时,溶液中结合水的量就多,破坏结合水中氢键所需的能量就高,因此成糊温度提高。与蜡质玉米淀粉相比,交联淀粉的成糊温度没有变化,而羟丙基淀粉的成糊温度明显降低,交联羟丙基淀粉的成糊温度也降低,这是由于原淀粉经过羟丙基化后,亲水性加强,减弱淀粉颗粒结构的内部氢键强度,使淀粉易于膨胀和糊化,糊化温度降低，再经过交联作用使淀粉链之间形成共价键,破坏这种化学键需要更高的热量,因而糊化温度增大[12]。与蜡质玉米淀粉相比,羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度、崩解值和回生值均增大,成糊温度则

明显降低；交联淀粉和交联羟丙基淀粉的回生值增大，并且在低淀粉乳质量分数时，交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度和崩解值减小，而高淀粉乳质量分数下峰值黏度、终值黏度和崩解值增大；交联羟丙基淀粉的成糊温度始终介于原淀粉和羟丙基淀粉之间。由于羟丙基的引入促进了淀粉分子的渗透和吸水作用，提高了颗粒非结晶区增塑比例，阻碍了淀粉分子间氢键的形成，降低了淀粉分子间的结合力[13]。

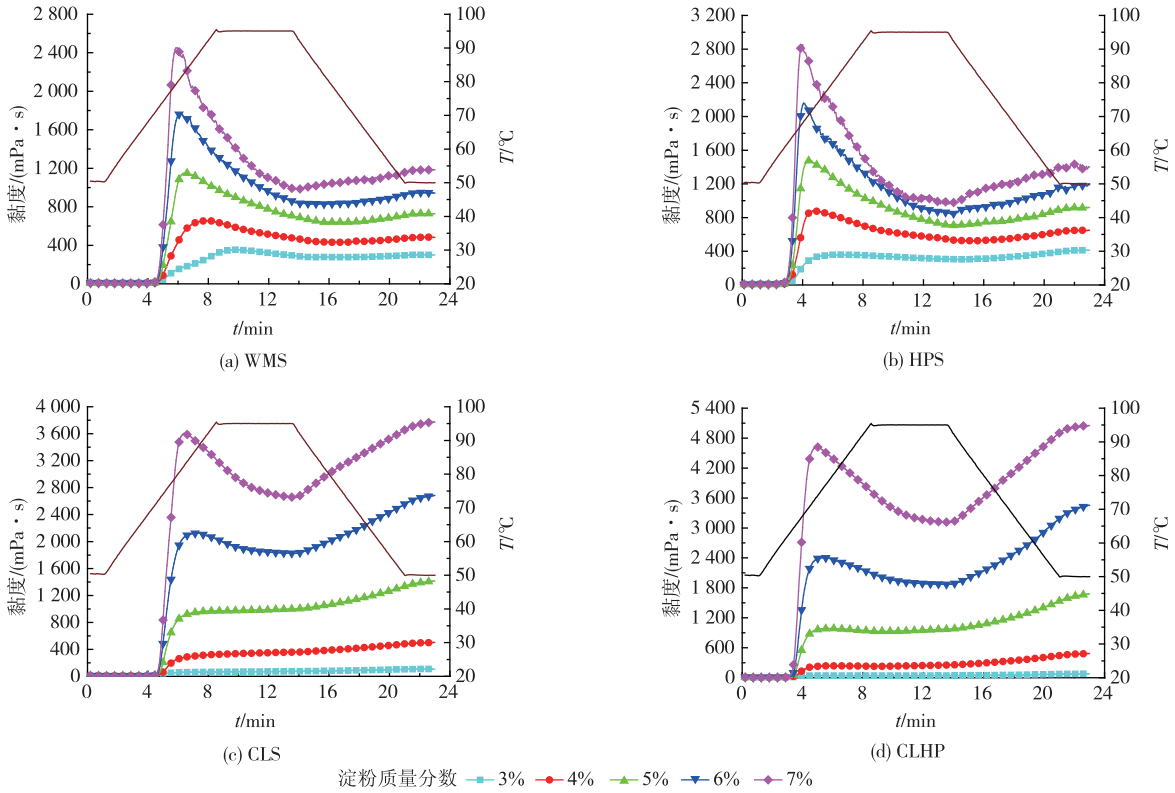


图 1　淀粉质量分数对糊化的影响

Fig. 1　Pasting curves of 3%, 4%, 5%, 6%, 7% concentrations starches

表 1　不同淀粉乳糊化特征参数

Table 1　Pasting properties of the different starches concentrations

淀粉种类	淀粉质量分数/%	峰值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	终值黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	成糊温度/℃
WMS	3	353±7	79±3	301±8	27±5	74.35±0.00
	4	656±9	226±11	482±7	52±4	73.25±0.23
	5	1 197±13	591±7	693±17	87±8	72.68±0.15
	6	1 765±12	945±4	944±12	124±7	71.60±0.12
	7	2 451±15	1 470±9	1 185±14	204±11	71.30±0.00
HPS	3	359±4	55±6	412±14	108±12	64.80±0.15
	4	878±7	355±10	648±6	125±11	63.20±0.13
	5	1 462±11	753±13	870±23	160±11	62.98±0.23
	6	2 158±21	1 313±17	1 191±16	346±9	61.60±0.18
	7	2 849±10	1 885±11	1 401±16	437±13	61.20±0.08
CLS	3	73±3	0±2	106±7	33±5	74.35±0.05
	4	355±5	0±0	502±8	147±7	73.25±0.15
	5	985±4	0±1	1 390±13	404±3	72.35±0.12
	6	2 126±21	302±7	2 683±32	859±16	71.65±0.02
	7	3 602±15	947±14	3 774±21	1 119±25	71.25±0.00

续表 1

淀粉种类	淀粉质量分数/%	峰值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	终值黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	成糊温度/℃
CL-HP	3	44±6	0±0	79±4	36±2	69.45±0.02
	4	250±8	0±2	484±11	234±11	66.45±0.10
	5	967±6	27±3	1 627±14	687±17	64.80±0.00
	6	2 406±14	536±13	3 452±22	1 582±23	63.60±0.08
	7	4 620±16	1 504±16	5 051±13	1 935±11	63.35±0.12

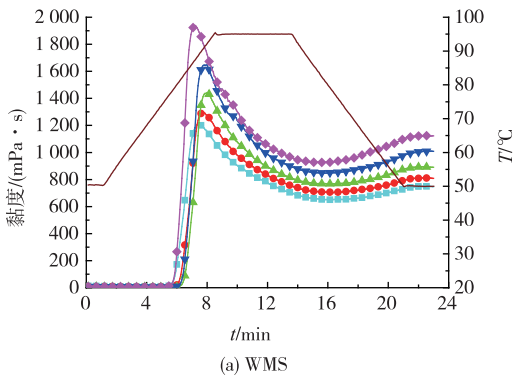
注:表中数据为 3 次平行实验测得的平均值±标准偏差。

2.2 氯化钠对淀粉糊化性质的影响

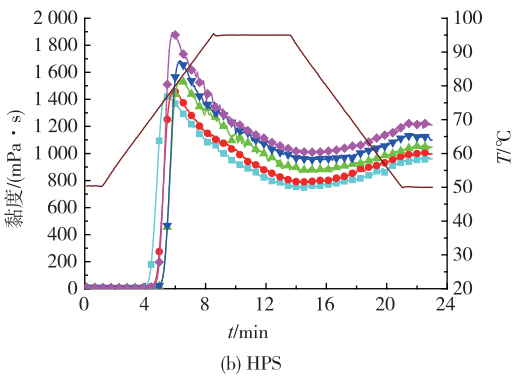
图 2(a) ~(d) 和表 2 分别为不同淀粉在不同质量分数氯化钠溶液中的糊化曲线和特征值。由图表可以看出,氯化钠浓度对淀粉的糊化性质有明显影响。4 种淀粉的峰值黏度和终值黏度随着氯化钠质量分数的增大会明显提高,因为随着氯化钠质量分数的提高,淀粉与盐的交互作用增强。研究表明:盐与淀粉的交互作用减弱了淀粉糊和钠离子的流动性,从而导致淀粉黏度增大[14-15]。氯化钠质量分数从 0%增加到 20%,蜡质玉米淀粉、羟丙基淀粉、交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度增幅分别为 61.90%、29.55%、140.81%和 80.66%,终值黏度增幅分别为 62.05%、39.31%、123.60%和 95.39%。由此可以说明氯化钠能明显提高淀粉的黏稠度,并且对交联改性的淀粉影响较大;不同氯化钠质量分数对淀粉的崩解值影响不同,低质量分数盐溶液降低淀粉崩解值,较高质量分数盐溶液会增大淀粉的崩解值。蜡质玉米淀粉在氯化钠质量分数 2%时,崩解值下降 6.09%,氯化钠质量分数达到 5%时,崩解值恢复到起始值,随着氯化钠质量分数的进一步增大,崩解值随之增大。羟丙基淀粉在氯化钠质量分数 2%时,崩解值下降 10.49%,氯化钠质量分数增至 5%时,崩解值略微减小,随后不断增大。氯化钠质量分数从 0%到 15%时,交联淀粉的崩解值始终为 0,当氯化钠质量分数达到 20%时,崩解值开始增大。随着氯化钠质量分数从 0%到 20%,交联羟丙基淀粉的崩解值不断下降至 0,然后保持不变。说明氯化钠对交联改性淀粉的崩解值影响较小;4 种淀粉的成糊温度随着氯化钠浓度的增大均先增加后减小,这与 Chungcharoen[16]和 Oosten[17]研究结果一致。并且在氯化钠质量分数 10%时成糊温度达到最大值,Wootton[18]研究表明:当氯化钠质量分数达到 9%时,淀粉糊化温度达到最大值。这是由于淀粉乳液中添加氯化钠后,淀粉羟基中的氢原子被钠离子取代,形成的复合物更容易分离,这会引起唐南电位的升高,导致氯离子更容易从淀粉颗粒中分离。然而钠离子的取代有限,一旦糊化开始,氯离子就会通过断裂淀粉间的氢键促进淀粉糊化[17]。

2.3 柠檬酸对淀粉糊化性质的影响

不同柠檬酸质量分数下淀粉的糊化曲线和特征值见图 3(a) ~(d)和表 3。随着柠檬酸质量分数从 0.01%增至 0.10%,4 种淀粉的终值黏度和回生值不断减小,由于柠檬酸的存在,淀粉分子带同性电荷而相互排斥,从而促进了淀粉分子在水溶液中的分散,削弱了淀粉分子之间的作用,淀粉分子之间重新排列和聚集的机会减少[19]。蜡质玉米淀粉和羟丙基淀粉的终值黏度减小趋势较明显,交联淀粉和羟丙基淀粉的终值黏度降低幅度较小。柠檬酸质量分



(a) WMS



(b) HPS

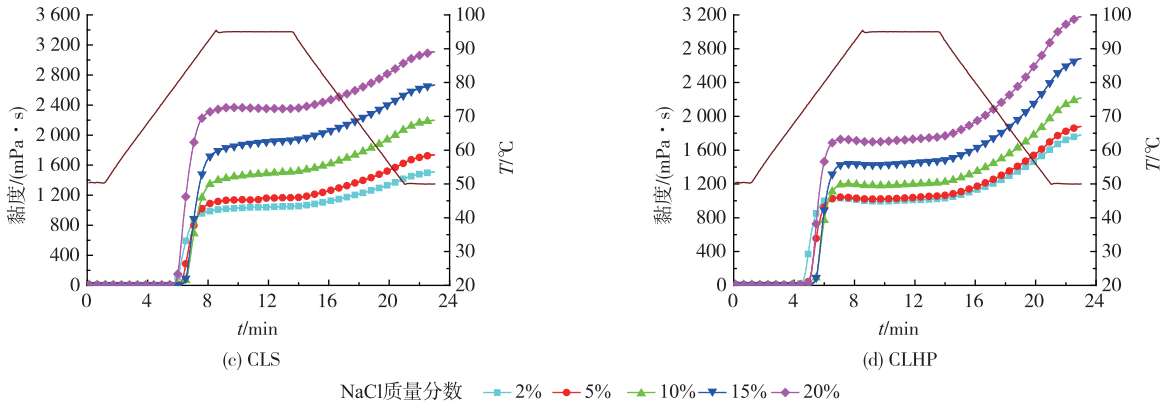


图 2　氯化钠质量分数对糊化的影响

Fig. 2　Pasting curves of starches in different concentrations of NaCl

表 2　淀粉在氯化钠中的糊化特征参数

Table 2　Pastingpropertiesofstarches in the presence of NaCl

淀粉种类	氯化钠质量分数/%	峰值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	终值黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	成糊温度/℃
WMS	0	1 197±14	591±7	693±8	88±4	72.68±0.25
	2	1 205±15	555±4	747±6	97±3	78.50±0.18
	5	1 294±17	591±21	809±9	106±12	80.90±0.00
	10	1 442±24	675±8	891±6	124±7	82.50±0.15
	15	1 647±13	800±22	1 008±11	161±10	81.75±0.05
	20	1 938±27	1 011±16	1 123±8	196±13	78.10±0.00
HPS	0	1 462±13	753±6	870±6	160±7	62.98±0.13
	2	1 420±25	674±3	961±9	215±9	69.20±0.05
	5	1 459±17	672±8	997±5	210±11	71.65±0.05
	10	1 540±32	681±6	1 049±13	190±4	74.50±0.23
	15	1 683±25	740±2	1 098±22	155±5	74.50±0.25
	20	1 894±14	887±9	1 212±14	205±8	72.05±0.16
CLS	0	985±6	0±2	1 390±10	404±6	73.35±0.00
	2	1 049±5	0±0	1 509±9	460±3	79.30±0.05
	5	1 165±12	0±0	1 737±21	572±8	81.35±0.00
	10	1 505±15	−1±2	2 197±14	691±6	82.90±0.10
	15	1 929±13	0±3	2 666±17	737±14	82.60±0.12
	20	2 372±25	21±8	3 108±17	757±7	78.95±0.22
CL-HP	0	967±9	27±4	1 627±20	687±14	64.80±0.05
	2	1 032±7	15±7	1 778±8	760±9	71.20±0.00
	5	1 052±13	−2±2	1 880±17	837±14	73.70±0.00
	10	1 209±18	−1±1	2 215±21	1 005±10	76.10±0.18
	15	1 466±11	0±0	2 682±15	1 216±8	75.90±0.03
	20	1 747±23	0±0	3 179±17	1 430±24	74.10±0.15

注：表中数据为 3 次平行实验测得的平均值±标准偏差。

数从 0%增加到 0.04%时，蜡质玉米淀粉崩解值迅速增大，随着柠檬酸质量分数进一步增大，崩解值开始缓慢减小。羟丙基淀粉的崩解值随着柠檬酸质量分数的增大先快速增大后缓慢增大。交联淀粉崩解值在柠檬酸质量分数为 0.07%时达到最大值，但崩解值始终很小。交联羟丙基淀粉的崩解值随着柠檬酸质量分数的增大逐渐增大。蜡质玉米淀粉、交联淀粉和羟丙基淀粉的峰值黏度在低柠檬酸质量分数下均增大，并且随着柠檬酸质量分数的增大而减小，而交联羟丙基淀粉的峰值黏度却随着柠檬酸质

量分数的增大而增大。4 种淀粉的成糊温度不受柠檬酸质量分数的影响,并且羟丙基淀粉和交联羟丙基淀粉的成糊温度低于蜡质玉米淀粉和交联淀粉。

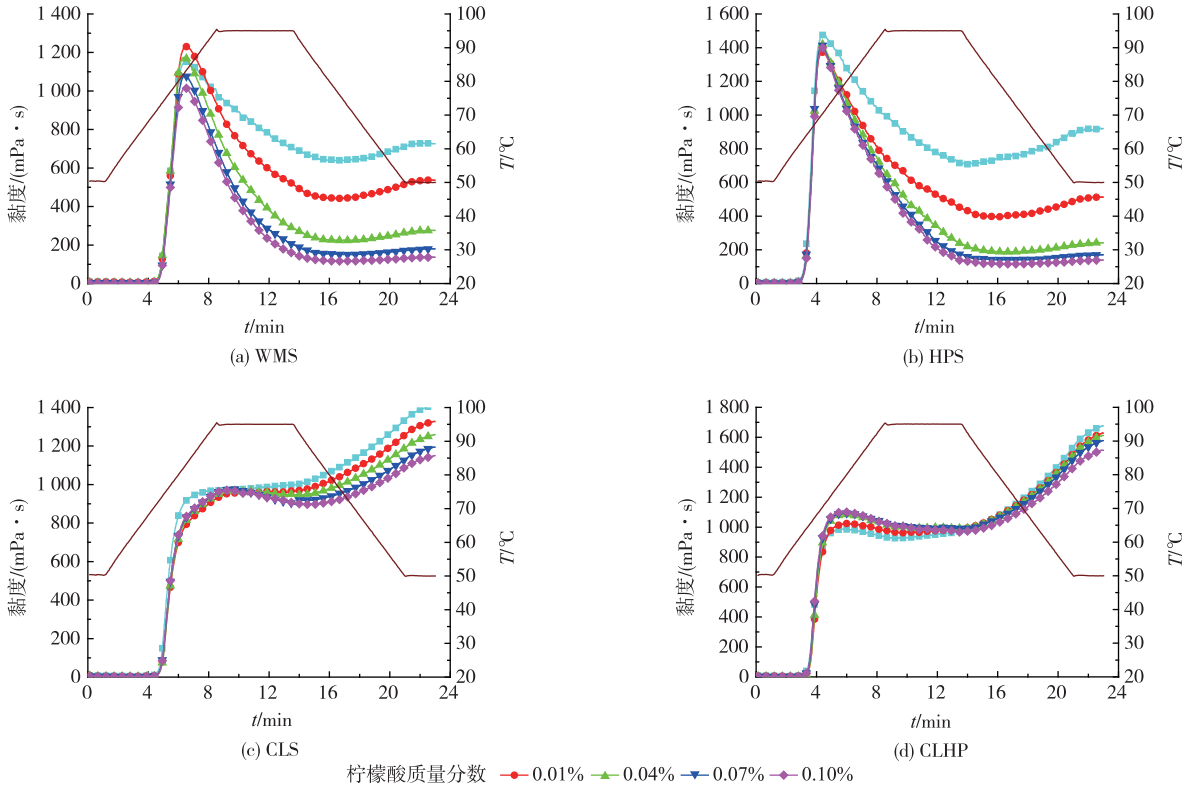


图 3 柠檬酸质量分数对糊化性质的影响

Fig. 3 Pasting curves of starches in different concentrations of citric acid

表 3 淀粉在柠檬酸中的糊化特征参数

Table 3 Pastingpropertiesofstarches in the presence of citric acid

淀粉种类	柠檬酸质量分数/%	峰值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	终值黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	成糊温度/℃
WMS	0	1 197±13	591±8	693±6	88±10	72.68±0.15
	0.01	1 230±26	788±11	537±8	95±6	72.45±0.10
	0.04	1 174±8	951±3	276±7	53±4	72.45±0.00
	0.07	1 079±13	930±8	180±5	31±7	72.95±0.18
	0.10	1 015±22	899±17	137±13	21±5	72.40±0.05
HPS	0	1 462±24	753±12	870±10	160±11	62.98±0.13
	0.01	1 473±8	977±7	513±9	117±8	62.40±0.00
	0.04	1 420±12	1 233±4	242±6	55±3	62.45±0.13
	0.07	1 415±18	1 274±16	171±11	30±7	62.40±0.05
	0.10	1 401±11	1 285±16	139±13	23±8	62.75±0.00
CLS	0	985±14	0±2	1 390±14	404±12	72.35±0.20
	0.01	964±9	5±0	1 328±13	369±10	72.85±0.03
	0.04	977±8	26±3	1 259±6	314±7	72.85±0.00
	0.07	973±16	81±8	1 194±14	298±7	72.85±0.00
	0.10	972±11	76±5	1 150±14	254±12	72.85±0.05
CL-HP	0	967±13	27±0	1 627±12	687±11	64.80±0.05
	0.01	1 022±14	44±3	1 626±14	648±9	64.85±0.00
	0.04	1 082±27	94±8	1 620±17	622±16	64.80±0.10
	0.07	1 101±18	105±0	1 576±15	589±12	64.40±0.25
	0.10	1 146±12	136±3	1 541±8	546±6	64.40±0.18

注:表中数据为 3 次平行实验测得的平均值±标准偏差。

3 结 语

淀粉乳质量分数对淀粉的糊化曲线和特征值有明显的影响。随着淀粉乳质量分数的增大,交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度、崩解值和回生值增大较明显,并且淀粉乳在 3%~5% 低质量分数范围内,糊化特征值增幅较小。4 种淀粉的成糊温度均减小,交联羟丙基淀粉的成糊温度始终介于羟丙基淀粉与蜡质玉米淀粉之间;氯化钠质量分数对交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度、终值黏度和回生值及蜡质玉米淀粉和羟丙基淀粉的崩解值影响较大。4 种淀粉的成糊温度均先增大后减小;柠檬酸浓度对交联淀粉和交联羟丙基淀粉的峰值黏度和终值黏度影响较小,对蜡质玉米淀粉和羟丙基淀粉的终值黏度和崩解值影响较大,随着柠檬酸浓度的增大,4 种淀粉的回生值均减小,成糊温度没有变化。

参考文献:

[1] LAWAL O,LAPASIN R,BELLICH B,et al. Rheology and functional properties of starches isolated from five improved rice varieties from West Africa[J]. **Food Chemistry**,2011,25(7):1785-1792.

[2] SHI X H,BEMILLER J N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting[J]. **Carbohydrate Polymers**,2002,50(1):7-8.

[3] WU Yinqin,TANG Minmin,HONG Yan,et al. Effect of amylose content on the pasting and rheological properties of cornstarch/guargum mixtures[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2014,33(1):48-55.(in Chinese)

[4] VITURAWONG Y,ACHAYUTHAKAN P,SUPHANTHARIKA M. Gelatinization and rheological properties of rice starch/xanthan mixtures:Effects of molecular weight of xanthan and different salts[J]. **Food Chemistry**,2008,111(1):106-114.

[5] SAMUTSRIA W,SUPHANTHARIKAA M. Effect of salts on pasting,thermal,and rheological properties of rice starch in the presence of non-ionic and ionic hydrocolloids[J]. **Carbohydrate Polymers**,2012,87(2):1559-1568.

[6] OOSTEN D B J. Explanations for phenomena arising from starch-electrolytes interactions[J]. **Starch/Stärke**,1983,35(5):166-169.

[7] WANG Guanqing,LIU Guodong,HONG Yan,et al. Influence of sodium chloride on the freeze-thaw stability of corn starch gels [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2015,34(7):712-716.(in Chinese)

[8] JYOTHI A N,SASIKIRAN K,SAJEEV M S,et al. Moorthya. Gelatinisation Properties of Cassava Starch in the Presence of Salts,Acid and Oxidising Agents[J]. **Starch/Stärke**,2005,57:547-555.

[9] DU Xanfeng,XU Shiying,WANG Zhang. The effect of NaCl and sugar on pasting properties of kudzu root starch [J]. **Food Science**,2002,23(7):34-36.(in Chinese)

[10] DING Wenping,TAN Yibing,DING Xiaolin. The effect of moisture content on the gelatinization and retrogradation of rice starch [J]. **Cereal & Feed Industry**,2003(8):44-48.(in Chinese)

[11] JANE J L. Mechanism of starch gelatinization in neutral salt solutions[J]. **Starch/Stärke**,1993,45:161-166.

[12] 孙慧敏. 无蛋沙拉酱用糯米变性淀粉的制备及应用研究[D]. 无锡:江南大学,2008.

[13] 周雪. 羟丙基及辛烯基琥珀酸复合改性淀粉的制备及性质研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.

[14] BIRCAN C,BARRINGER S A. Salt-Starch interactions as evidenced by viscosity and dielectric property measurements [J]. **Journal of Food Science**,1988,63(6):983-986.

[15] ALUMMOOTTIL N J,KORAPPATTI S,MOOTHANDASSERI S S,etal. Gelatinisation properties of cassava starch in the presence of salts,acids,and oxidising agents[J]. **Starch/Stärke**,2005,57:547-555.

[16] CHUNGCHAROEN A,LUND D B. Influence of solutes and water on rice starch gelatinization [J]. **Cereal Chemistry**,1987,64(4):240-243.

[17] OOSTEN B J,BREDA. Interactions between starch and electrolytes[J]. **Starch/Stärke**,1990,42:327-330.

[18] WOOTTON M,BAMUNUARACHCHI A. Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. III. Effect of sucrose and sodium chloride[J]. **Starch/Stärke**,1980,32:126-129.

[19] ZHAO Qiancheng,WU Suwen,LI Xnhua,et al. The effect of citric acid on the pasting properties of starch [J]. **Agricultural Science & Technology and Equipment**,2007(6):53-55.(in Chinese)