

# 干热处理对马铃薯淀粉—离子胶混合物理化性质的影响

邱超, 姬娜, 李晓静, 熊柳, 孙庆杰

(青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109)

**摘要:**将马铃薯淀粉与黄原胶、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠(CMC)等混合后进行干热处理,制得热改性马铃薯淀粉。研究干热处理对马铃薯淀粉分别与3种离子胶混合制成的混合物的理化性质的影响。结果表明:经干热处理后,马铃薯淀粉—CMC和马铃薯淀粉—黄原胶混合物的凝胶硬度、胶着性和咀嚼性均显著增加,热稳定性显著增强。而马铃薯淀粉—海藻酸钠混合物凝胶的质构特性和热稳定性没有显著变化。红外测定结果表明,与离子胶混合,再经干热处理后,马铃薯淀粉的红外特征峰向低波长移动,分子间的氢键增强,表明了淀粉与离子胶在干热过程中发生了相互作用。

**关键词:**干热处理;淀粉;离子胶;理化性质

**中图分类号:**TS 231 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)03-0011-05

## Effect of dry heating on physicochemical properties of potato starch – ionic gum mixture

QIU Chao, JI Na, LI Xiao-jing, XIONG Liu, SUN Qing-jie

(College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao Shandong 266109)

**Abstract:**Thermally modified potato starch was prepared by dry heat treatment, mixing potato starch with xanthan, sodium alginate and sodium carboxymethyl cellulose (CMC), respectively. The effects of dry heat treatment on the physicochemical properties of the mixtures were researched. The results indicated that the gel hardness, gumminess, chewiness and thermal stability of potato starch – CMC and potato starch – xanthan significantly increased after dry heating. However, those of potato starch – sodium alginate had no significant difference between before and after dry heating. Fourier transform infrared spectra (FTIR) results exhibited that the peaks of all samples after dry heating shifted to a lower wavelengths, showed that hydrogen bonds between starch molecular chains were strengthened. The results indicated that the interaction between starch chain and ionic gums occurred during dry heat treatment.

**Key words:**dry heat treatment; starch; ionic gum; physicochemical properties

马铃薯是一种广为种植的经济作物,是继小麦、水稻、玉米之后的第四大农作物。鲜马铃薯中的淀粉含量一般为9%~25%,是提取淀粉的重要原料之一。目前,国内外改性淀粉的产品主要以化学改性

为主,化学改性需要各种化学试剂,处理过程复杂、副产物较多,还可能出现食品的安全和环境污染问题。淀粉和食用胶经常被一起用于提高食品的质量或增加食品体系的稳定性<sup>[1-2]</sup>。离子胶也可以用于在干热条件下改善淀粉的物理性质,与淀粉干热改性的离子胶目前报道的有黄原胶、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠(CMC)等<sup>[3-4]</sup>。自1988年我国卫生部批

收稿日期:2015-01-05

作者简介:邱超,1989年出生,男,硕士。

通讯作者:孙庆杰,1970年出生,男,博士,教授。

准将黄原胶作为食品添加剂使用以来,已广泛用于面包、冰激凌、乳制品、肉制品、果酱、果冻、饮料等中,大大改善了食品的口味、延长了食品的保存期等<sup>[5]</sup>。海藻酸钠作为上浆剂、稳定剂、增稠剂等广泛用于日用化工、造纸、印染、纺织、医药、食品等中<sup>[6]</sup>。羧甲基纤维素钠是纤维素主要的衍生物之一,来源广泛,价格低廉,可作药品基质、生物基质和生物制品载体等使用<sup>[7]</sup>。近年来很多文章报道了离子胶混合干热对淀粉理化性质的影响<sup>[8-11]</sup>,王凯<sup>[10]</sup>等人研究发现黄原胶和木薯淀粉发生了交联反应,干热处理能有效抑制淀粉糊化,降低透明度。黄正虹等人<sup>[11]</sup>研究不同淀粉和不同类型的离子胶混合物干热变性产物的糊化特性的变化。然而,对于黄原胶、海藻酸钠、CMC这3种离子胶与马铃薯淀粉混合的干热改性研究目前还没有报道。本实验系统研究了马铃薯淀粉与3种离子胶共混干热处理对淀粉理化性质,尤其是热性质的影响,为改性淀粉更好地应用和工业生产提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器设备

马铃薯淀粉:大庆嵩天淀粉有限公司;黄原胶:郑州顺达化工有限公司;海藻酸钠:郑州顺达化工有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC):郑州顺达化工有限公司;其他试剂均为分析纯。

物性测定仪(TA-XT. plus):英国 Stable Micro Systems 公司;101-1型恒温干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;Sartorius 电子天平:北京赛多利斯天平有限公司;LXJ-II B离心机:上海安亭仪器公司;红外水分测定仪:北京赛多利斯有限公司;FW100型高速万能粉碎机:天津市泰斯特仪器有限公司;BCD-195TBDZ型冰箱:海尔集团;FTIR-8400傅里叶变换红外光谱仪:日本岛津制作所;热重分析仪:北京恒久科学仪器厂。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 马铃薯淀粉—黄原胶干热处理混合物的制备

将0.50 g黄原胶溶于100 mL蒸馏水中,加入49.5 g马铃薯淀粉,搅拌30 min混合均匀,放入40~50℃烘箱中干燥至水分含量降到10%以下,研磨粉碎,过100目筛得到淀粉与黄原胶的混合物。

将上述混合物于130℃下干热反应2或4 h,即得到黄原胶干热改性淀粉。

#### 1.2.2 马铃薯淀粉—海藻酸钠干热处理混合物的制备

方法同1.2.1,将黄原胶换成海藻酸钠。

#### 1.2.3 马铃薯淀粉—CMC干热处理混合物的制备

方法同1.2.1,将黄原胶换成CMC。

#### 1.2.4 凝胶质构特性的测定

配制10%的样品乳液,在100℃下水浴加热40 min,使其充分糊化,然后在4℃下放置24 h,测定淀粉凝胶的质构特性。采用物性仪对淀粉凝胶的质构进行测定,主要参数为:运行模式:Texture Profile Analysis (TPA);实验前速:1.00 mm/s;实验速度:1.00 mm/s;返回速度:5.00 mm/s;测试距离:30.00%;感应力:Auto-10.0 g;数据取点数:200 pps;探头:HDP-LKB,探头高度为30 mm。

#### 1.2.5 热重分析

参照何小维等<sup>[12]</sup>的方法,对马铃薯淀粉和马铃薯淀粉—离子胶混合物进行热重分析比较。

#### 1.2.6 红外光谱分析<sup>[13]</sup>

将待分析样品和分析纯溴化钾置于烘箱内,在120℃下干燥4 h后,放入干燥器中自然冷却。称取2 mg样品,在红外灯照射下,置于玛瑙研钵研磨6~10 min,再与约150 mg干燥溴化钾粉末充分混合,继续研磨3~5 min。然后进行压片,取出样品薄片,放入样品架上,置于红外光谱仪内全波段扫描,绘出红外光谱图。

## 2 结果与分析

### 2.1 添加离子胶干热后对马铃薯淀粉质构性质的影响

淀粉凝胶的质构性质与连续相和分散相的相互作用有关。淀粉与黄原胶混合物干热前后的质构性质如表1所示,马铃薯淀粉—黄原胶的干热变性产物的凝胶硬度、胶着性和咀嚼性随着干热时间的增加而增加,弹性、内聚性和回复性均没有明显变化,干热处理4 h后的样品比干热前混合物的凝胶硬度增加了48.9%。研究表明,黄原胶可与淀粉互溶,混溶后由于黄原胶与淀粉在干热过程发生相互作用,使混合胶粘度显著提高或者凝胶硬度增强<sup>[14]</sup>。

表 1 马铃薯淀粉与黄原胶混合物干热处理后的质构性质

| 样品        | 硬度/g                       | 弹性/s                     | 内聚性                       | 胶着性                         | 咀嚼性                        | 回复性                      |
|-----------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0 h       | 137.27 ± 3.36 <sup>c</sup> | 0.93 ± 0.00 <sup>a</sup> | 0.66 ± 0.01 <sup>ab</sup> | 95.42 ± 6.82 <sup>b</sup>   | 84.05 ± 5.92 <sup>b</sup>  | 0.45 ± 0.01 <sup>a</sup> |
| 130 ℃ 2 h | 169.03 ± 2.69 <sup>b</sup> | 0.90 ± 0.03 <sup>a</sup> | 0.62 ± 0.06 <sup>ab</sup> | 105.92 ± 7.84 <sup>ab</sup> | 92.53 ± 8.39 <sup>ab</sup> | 0.40 ± 0.11 <sup>a</sup> |
| 130 ℃ 4 h | 204.50 ± 5.61 <sup>a</sup> | 0.90 ± 0.00 <sup>a</sup> | 0.59 ± 0.02 <sup>b</sup>  | 120.79 ± 1.39 <sup>a</sup>  | 108.74 ± 1.19 <sup>a</sup> | 0.36 ± 0.03 <sup>a</sup> |

注:a,b,c 等不同字母表示同一列存在显著性差异( $P < 0.05$ )。

由表 2 可看出,经阴离子多糖的海藻酸钠干热改性后的马铃薯淀粉,与干热处理前相比,淀粉与海藻酸钠混合物的硬度、弹性、胶着性、内聚性、咀嚼性和回复性均没有明显变化。表明干热改性对马铃薯淀粉—海藻酸钠的凝胶质构特性没有显著影响。

表 2 马铃薯淀粉与海藻酸钠混合物干热处理后的质构性质

| 样品        | 硬度/g                       | 弹性/s                     | 内聚性                      | 胶着性                       | 咀嚼性                       | 回复性                      |
|-----------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 0 h       | 145.46 ± 1.26 <sup>a</sup> | 0.89 ± 0.01 <sup>a</sup> | 0.58 ± 0.02 <sup>a</sup> | 84.41 ± 2.77 <sup>b</sup> | 75.08 ± 3.07 <sup>a</sup> | 0.34 ± 0.02 <sup>a</sup> |
| 130 ℃ 2 h | 159.65 ± 5.21 <sup>a</sup> | 0.92 ± 0.02 <sup>a</sup> | 0.59 ± 0.02 <sup>a</sup> | 94.43 ± 1.27 <sup>a</sup> | 86.77 ± 0.64 <sup>a</sup> | 0.32 ± 0.02 <sup>a</sup> |
| 130 ℃ 4 h | 159.73 ± 2.25 <sup>a</sup> | 0.94 ± 0.02 <sup>a</sup> | 0.56 ± 0.01 <sup>a</sup> | 85.88 ± 3.51 <sup>b</sup> | 80.51 ± 7.54 <sup>a</sup> | 0.27 ± 0.00 <sup>b</sup> |

注:a,b,c 等不同字母表示同一列存在显著性差异( $P < 0.05$ )。

由表 3 可看出,经阴离子多糖的 CMC 干热改性后的马铃薯淀粉,与干热处理前相比,淀粉与 CMC 的混合物的硬度、胶着性和咀嚼性明显增加,弹性、内聚性和回复性没有明显变化。马铃薯淀粉的凝胶硬度、胶着性和咀嚼性随着干热时间的增加而增加,干热 4 h 后,马铃薯淀粉—CMC 混合物的凝胶硬度与没有干热的混合物相比,增加了 36.4%。与 Lim 等<sup>[4]</sup>报道的淀粉的羟基与 CMC 中的羧酸基团经过干热之后形成酯键的结果一致。

表 3 马铃薯淀粉与 CMC 混合物干热处理后的质构性质

| 样品        | 硬度/g                       | 弹性/s                     | 内聚性                      | 胶着性                        | 咀嚼性                        | 回复性                       |
|-----------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 0 h       | 150.56 ± 3.53 <sup>c</sup> | 0.91 ± 0.02 <sup>a</sup> | 0.61 ± 0.04 <sup>a</sup> | 87.50 ± 1.44 <sup>b</sup>  | 81.97 ± 5.19 <sup>b</sup>  | 0.31 ± 0.01 <sup>a</sup>  |
| 130 ℃ 2 h | 197.68 ± 3.25 <sup>b</sup> | 0.90 ± 0.01 <sup>a</sup> | 0.56 ± 0.00 <sup>a</sup> | 109.70 ± 2.90 <sup>a</sup> | 98.72 ± 3.87 <sup>a</sup>  | 0.29 ± 0.00 <sup>ab</sup> |
| 130 ℃ 4 h | 205.40 ± 2.13 <sup>a</sup> | 0.90 ± 0.00 <sup>a</sup> | 0.57 ± 0.04 <sup>a</sup> | 117.89 ± 3.75 <sup>a</sup> | 105.16 ± 4.31 <sup>a</sup> | 0.26 ± 0.03 <sup>b</sup>  |

注:a,b,c 等不同字母表示同一列存在显著性差异( $P < 0.05$ )。

干热处理可以明显改善马铃薯淀粉—离子胶混合物的凝胶质构特性,干热处理马铃薯淀粉—CMC 混合物的凝胶特性显著提高,混合物的凝胶硬度增加了 36.4%,而马铃薯淀粉—黄原胶混合物的凝胶特性,尤其是在凝胶硬度上提高程度更明显,硬度增加了 48.9%,因此,干热处理马铃薯淀粉—黄原胶混合物可作为一种更有效的胶凝剂应用于食品。

2.2 热重分析

热重分析(Thermogravimetric Analysis, TG)是在程序控温条件下测定样品质量变化与温度之间的关系。起始降解温度( $T_i$ ),表示样品开始分解时所对应的温度,最大失重温度( $T_m$ ),表示最大分解速率所对应的分解温度。终止温度( $T_f$ ),表示样品分解结束,达到平衡时所对应的温度。

由图 1 所示,黄原胶的热重曲线主要由两个降解过程组成,第一阶段主要为水的蒸发损失,第二阶段为样品的分解,降解过程失重明显。由图可知,与不经干热处理的单纯混合物相比,干热后样品的  $T_i$ 、 $T_m$  和  $T_f$  明显升高,说明干热处理显著改善了马铃薯淀粉与黄原胶混合物的热稳定性。这主要是由于马铃薯淀粉与黄原胶在干热过程中发生了相互作用,从而显著提高了热稳定性。与 Chung 等<sup>[15]</sup>报道的在淀粉与磷酸盐混合干热反应中添加少量黄原胶,可减少磷酸盐的用量且增强交联效果一致。

由图 2 可看出,海藻酸钠的 TG 曲线也由两个降解过程组成,第一阶段少量的质量损失是主要是由于样品中水分的蒸发。第二阶段中间有一段失重不明显,这一缓慢微小失重,对应中间产物进一步分

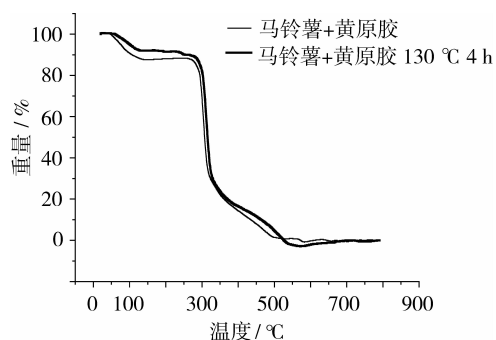


图1 马铃薯淀粉与黄原胶的混合物干热前后的热重曲线

解,并脱羧放出  $\text{CO}_2$ ,产物部分碳化,580 °C 左右出现的这一快速失重,为海藻酸钠的碳化物进一步氧化分解,最终生成  $\text{Na}_2\text{O}$ 。经干热处理后的马铃薯淀粉—海藻酸钠混合物的  $T_m$  在 310 °C 左右,与干热前没有显著变化,但  $T_m$  之后,干热处理后的马铃薯淀粉—海藻酸钠混合物热稳定性明显降低。这可能是由于干热处理破坏了分子间的氢键或使淀粉中部分弱的结晶分解,从而热稳定性降低。

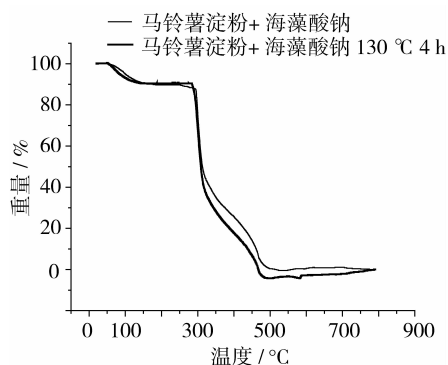


图2 马铃薯淀粉与海藻酸钠的混合物干热前后的热重曲线

由图3可看出,样品的热重曲线也是由两个降解过程组成,最开始少量的质量损失是由于样品中水分的散失。第二阶段,温度在 280.7~565.7 °C 左右,马铃薯淀粉糖类有机物热解逸散,质量迅速下降,失重明显,马铃薯淀粉与 CMC 混合物的  $T_m$  在 310 °C 左右,最后会有少量的残留物。干热后的混合物  $T_m$  显著增加,表明干热后的马铃薯淀粉—CMC 混合物的热稳定性提高。最后也会有部分残留物,但终止温度基本保持不变。由图3所示,经干热后马铃薯淀粉与 CMC 混合物的热重曲线失水达到稳定所需的时间长,这是由于 CMC 对水分的截留作用。马铃薯淀粉—CMC 混合物经干热处理后,  $T_m$  显著增加,可能是由于干热处理导致马铃薯淀粉与 CMC 发生相互作用,使混合物的结构更加致密,从

而显著提高了热稳定性。

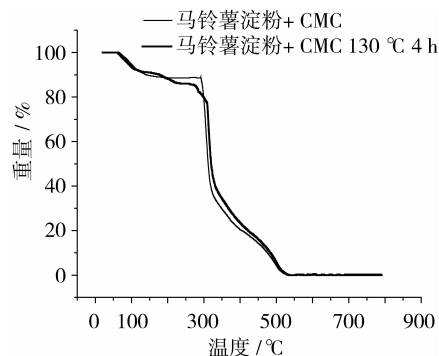


图3 马铃薯淀粉与 CMC 的混合物干热前后的热重曲线

## 2.3 红外光谱分析

马铃薯淀粉与黄原胶、海藻酸钠、CMC 干热处理前后混合物的红外光谱如图4、图5和图6所示。对马铃薯淀粉而言,在  $3000 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$  有明显的吸收峰,此峰为  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰,  $-\text{OH}$  为强极性基团,缔合现象非常显著,除游离  $-\text{OH}$  峰外,还可以产生分子内及分子间氢键的吸收峰。 $1640 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰为淀粉分子间结合水存在的特征峰, $1150 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动和  $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$  的骨架振动;而  $1080 \text{ cm}^{-1}$  附近的振动则是  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动和  $\text{C}-\text{C}$  的骨架振动的复合表现。吸收峰位置的移动表明了分子内或分子间相互作用的产生,峰越向低波长移动,表明相互作用越强。由上图所示,与未干热的淀粉离子胶混

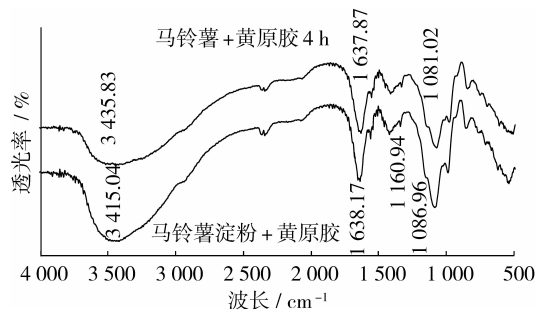


图4 马铃薯淀粉与黄原胶干热前后的混合物的红外光谱图

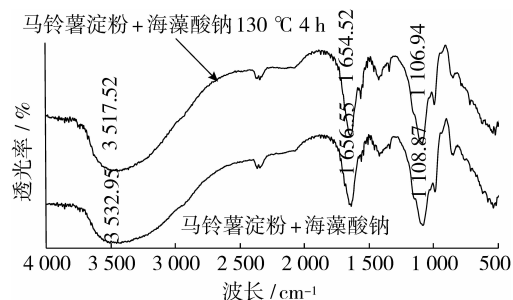


图5 马铃薯淀粉与海藻酸钠干热前后的混合物的红外光谱图

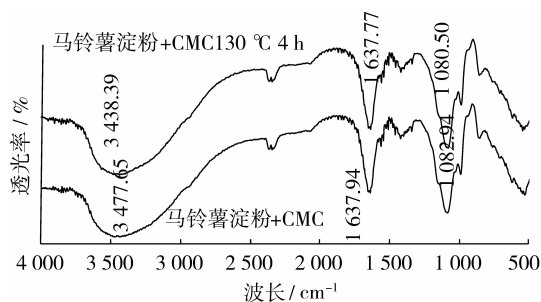


图6 马铃薯淀粉与CMC干热前后的混合物的红外光谱图  
合物比较,黄原胶与马铃薯淀粉混合干热后,1 640  $\text{cm}^{-1}$ 附近和1 080  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰明显向低波长方向移动,采用海藻酸钠、CMC与马铃薯淀粉进行混合干热后,1 650  $\text{cm}^{-1}$ 附近和1 080  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰值稍有降低,而3 500  $\text{cm}^{-1}$ 附近的-OH峰明显向低波长方向移动。以上现象说明,干热处理后,淀粉分子间的氢键作用增强,表明了马铃薯淀粉与离子胶发生了相互作用。

### 3 结论

经干热处理后,马铃薯淀粉-CMC和马铃薯淀粉-黄原胶混合物凝胶的硬度、胶着性和咀嚼性均显著增加。其中,马铃薯淀粉-CMC混合物的凝胶硬度增加了36.4%,马铃薯淀粉-黄原胶混合物的凝胶特性改善最为明显,凝胶硬度增加了48.9%。而马铃薯淀粉-海藻酸钠混合物凝胶的质构特性没有显著变化。因此,干热改性马铃薯淀粉-黄原胶混合物可作为一种更有效的胶凝剂应用到食品当中。

干热处理显著提高了马铃薯淀粉-黄原胶和马铃薯淀粉-CMC混合物的热稳定性,与未经干热处理的混合物相比,马铃薯淀粉与黄原胶混合物的 $T_i$ 、 $T_m$ 和 $T_f$ 显著增加,马铃薯淀粉与CMC混合物的 $T_m$ 显著增加,而 $T_f$ 没有变化。这可能是由于在干热过程中,淀粉与离子胶发生了相互作用,从未使内部结构更加致密,热稳定性增加。而干热后的马铃薯淀粉-海藻酸钠混合物的热稳定性降低,可能是由于干热破坏了分子间的氢键或使淀粉中部分弱的结晶分解。红外结果表明,与离子胶混合干热后,马铃薯淀粉的红外特征峰向低波长移动,分子间的氢键增强,表明了淀粉与离子胶在干热过程中发生了相互作用。

### 参考文献:

- [1] Chung H J, Min D, Kim J Y, Lim S T. Effect of minor addition of xanthan on cross-linking of rice starches by dry heating with phosphate salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007 (105): 2280-2286.
- [2] Hanna M, Baranowskaa M, Sikorab S, et al. Interactions of potato starch with selected polysaccharide hydrocolloids as measured by low-field NMR [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22:336-345.
- [3] Andres A C, Mendez M, Javier S F. Effect of carboxymethylcellulose and xanthan gum on the thermal functional and rheological properties of dried nixtamalized maize masa[J]. Carbohydrate Polymer, 2005, 62: 222-231.
- [4] Lim H S, BeMiller J N, Lim S T. Effect of dry heating with ionic gums at controlled pH on starch paste viscosity[J]. Cereal Chemistry, 2003, 80 (2), 198-202.
- [5] 詹现璞, 吴广辉. 海藻酸钠的特性及其在食品中的应用[J]. 食品工程, 2011, (1): 7-9.
- [6] 王孝华. 海藻酸钠的提取及应用[J]. 重庆工学院学报, 2007, 21(5): 124-128.
- [7] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 65-85.
- [8] Sikora M, Kowalski S, Tomasik P. Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22:943-952.
- [9] Sun Q J, Si F M, Xiong L, Chu L J. Effect of dry heating with ionic gums on physicochemical properties of starch[J]. Food Chemistry, 2013, 136:1421-1425.
- [10] 王凯, 高群玉. 木薯淀粉与黄原胶共混干热改性研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(7): 75-78.
- [11] 黄正虹, 李玥, 钟芳, 等. 干热变性淀粉可食膜的研究[J]. 食品与机械, 2008, 24(6): 7-11.
- [12] 何小维, 黄强. 淀粉基生物降解材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2008: 112-114.
- [13] 宋晓燕, 朱伟, 周翔. 小麦辛烯基琥珀酸淀粉酯制备工艺的优化[J]. 农产品加工, 2009, (3): 21-25.
- [14] Ahmed J, Ramaswamy H S. Effect of high-hydrostatic pressure and concentration on rheological characteristics of xanthan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 367-373.
- [15] Chung H J, Min D, Kim J Y, et al. Effect of minor addition of xanthan on cross-linking of rice starches by dry heating with phosphate salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105 (4): 2280-2286. 