

氯化钠对玉米淀粉冻融稳定性的影响

王冠青^{1,2,3}, 刘国栋^{1,2,3}, 洪雁^{*1,2,3}, 顾正彪^{1,2,3}, 程力^{1,2,3}, 李兆丰^{1,2,3}

(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)

摘要: 对 NaCl 对玉米淀粉冻融稳定性的影响进行了研究。采用差示扫描量热仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)和质构仪(TPA)等现代分析仪器分别研究不同摩尔浓度的 NaCl 对淀粉糊凝胶冻融析水率、超微结构、回生热力学特性以及质构的影响, 并通过 zeta 电位分析仪探讨了盐离子与淀粉分子间的相互作用。结果表明: NaCl 可降低玉米淀粉的析水率, 减小淀粉凝胶结构的破裂; 经过 5 次冻融后的玉米淀粉凝胶硬度和回生率均与 NaCl 溶液浓度呈显著负相关; NaCl 的添加使得体系 zeta 电位下降, 证明 Na⁺ 与淀粉分子间存在相互作用, 进而抑制冻融过程中淀粉的回生。

关键字: 玉米淀粉; 冻融稳定性; NaCl; 回生

中图分类号: TS 231 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2015)07—0712—05

Influence of Sodium Chloride on the Freeze-Thaw Stability of Corn Starch Gels

WANG Guanqing^{1,2,3}, LIU Guodong^{1,2,3}, HONG Yan^{*1,2,3}, GU Zhengbiao^{1,2,3}, Cheng Li^{1,2,3}, LI Zhaofeng^{1,2,3}

(1. The 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 Food Safety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: This study investigated the influence of NaCl on the freeze-thaw stability of corn starch gels. Syneresis rate, microscopic structure, texture, thermal property and zeta potential of corn starch gel with different concentrations of NaCl were measured using centrifugation, scanning electron microscopy (SEM), texture analyzer and differential scanning calorimetry, respectively. The presence of NaCl reduced the syneresis rate and the destruction of gel structure. Hardness and retrogradation of corn starch gels were negatively correlated to the concentration of NaCl. The zeta potential of the starch gels also decreased with the increasing NaCl concentrations because of the adsorption of Na⁺. This study revealed that NaCl effectively preserves the quality of freeze-thawed corn starch gels.

Key words: corn starch, freeze-thaw stability, NaCl, retrogradation

收稿日期: 2014-09-03

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD37B01)。

* 通信作者: 洪雁(1974—), 女, 上海人, 副教授, 主要从事碳水化合物资源开发与利用研究。E-mail: hongyan@jiangnan.edu.cn

淀粉来源广泛,是一种天然可再生资源,具有较好的增稠稳定等功能,广泛地应用在食品工业中^[1]。玉米淀粉是我国产量最丰富的淀粉资源,我国2013年玉米淀粉总产量达2 196万吨,仅次于美国居第二位^[2]。普通玉米淀粉颗粒较小,淀粉颗粒结构紧密,起始糊化温度较高,成糊后具有较好的抗剪切能力和热稳定性^[3],通常作为增稠剂和乳化剂广泛应用于食品中。

随着经济的发展,人们生活节奏加快,主食类冷冻食品逐渐进入广大消费者家庭,然而在运输和贮藏过程中,冷冻食品难免会经历反复的冻结和融化过程。淀粉作为主食类食品中重要的成分,反复的冻融循环(freeze-thaw cycle, FTC)会使得其形成海绵状结构,水分从淀粉主体中析出,从而发生脱水缩合现象。脱水缩合将导致淀粉质食品发生水分流失或变软等现象,进而直接影响食品的感官特性以及货架期^[4]。在研究中,通常通过冻融稳定性来衡量淀粉在冷冻和解冻过程发生的物理变化^[5]。

食品添加剂是食品中不可缺少的组分,它为改善食品风味和质构、延长贮藏期等提供了一定的作用。盐类化合物,尤其是NaCl,是食品加工中重要的添加剂之一。已有研究证明NaCl影响淀粉的冻融稳定性,但其作用机理尚未明确。Baker和Rayas-Duarte^[6]等研究发现,NaCl可显著降低了淀粉反复冻融后的析水率以及回生程度;龙虎等^[7]研究了不同食品添加剂对蕨根淀粉冻融稳定性的影响,发现NaCl可促进蕨根淀粉的冻融稳定性。

作者以普通玉米淀粉为研究对象,研究在不同浓度NaCl溶液体系中,淀粉糊经过反复冻融后析水率、质构以及微观结构的差异;采用差示扫描量热仪测定反复冻融后的淀粉糊的回生现象;运用zeta电位仪探究了离子与淀粉分子间相互作用,为改善淀粉的冻融稳定性、探究淀粉与其他食品组分的相互作用机理奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

普通玉米淀粉(水分质量分数12.75%):山东诸城兴贸玉米开发有限公司提供;氯化钠(AR):国药集团化学试剂有限公司产品。

CR 21GIII 高速冷冻离心机:日本 HITACHI 公司产品;Quanta-200 电子扫描显微镜:荷兰 FEI 公

司产品;TA.XT2i-物性测试仪:英国 SMS 公司产品;Q200 差示扫描量热仪:美国 TA 公司产品;zeta 电位分析仪:英国 Malvern 公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉凝胶的制备 将玉米淀粉分散在去离子水以及0.1、0.3、0.5、1.0 mol/L的NaCl溶液中,配置成质量分数5%的淀粉悬浊液,在沸水浴中搅拌糊化30 min。

1.2.2 淀粉糊的冻融循环 称取50 mL离心管质量(m_1),将约20 g淀粉糊转移至离心管中,称取质量(m_2)。将离心管放入-18℃冰箱冷冻中22 h后,再放到30℃中解冻2 h,作为一个冻融循环。

1.2.3 析水率测定 淀粉糊经过1,2,3,4,5次循环后,在8 000 g离心力下离心15 min,将上清液倾出,称取离心管质量(m_3),采用公式(1)计算析水率:

$$\text{析水率}(\%) = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 微观结构 将经过5次冻融后的淀粉凝胶进行冷冻真空干燥,取中心部分截面进行离子溅射喷金,并置于扫描电镜(SEM)下观察截面的超微结构,加速电压为15 kV,放大倍数为150倍。

1.2.5 质构特性 称取1.2.1中制备的淀粉糊36 g置于铝盒中,按1.2.2节的冻融方法反复冻融5次,采用质构仪测定糊化后淀粉糊以及经过5次冻融后淀粉糊的质构。测定参数设定:P/36R圆柱形探头,测试前速度1.0 mm/s,测试速度1.0 mm/s,测试后探头回程速度5.0 mm/s,触发力5 g,探头压缩部位为胶体的中心部位,压缩至样品原高度的45%。

1.2.6 回生热力学特性 将淀粉与去离子水以及不同浓度的NaCl溶液以质量比1:2的比例配置成淀粉悬浊液,取适量加到坩埚进行糊化,糊化程序:从30℃升至100℃,速率为10℃/min。将糊化后的坩埚样品按照1.2.2节中描述方法进行冻融处理,经过5次冻融后,测定其回生性质,测试程序:30~100℃,10℃/min。回生率R定义为回生焓与糊化焓的比值。

1.2.7 Zeta 电位 将玉米淀粉分散在去离子水以及0.1、0.3、0.5、1.0 mol/L的NaCl溶液中,配置成质量分数5%的悬浊液。使用去离子水将悬浊液稀释50倍后在沸水浴中搅拌糊化30 min。使用马尔文zeta电位分析仪测定其电位。采用Henry方程(见公式2)计算其zeta电位:

$$\gamma = 1.5 U_E \frac{\eta}{\varepsilon f(Ka)} \quad (2)$$

式(2)中, γ 为zeta电位; U_E 为电泳淌度; ε 为介电常数; η 为介质粘度; $f(Ka)$ 为Henry函数。

1.2.8 数据处理 所有数据均为3次平行测量的平均值,运用SPSS软件进行显著差异分析(Duncan),显著差异水平取 $p < 0.05$ 。采用Pearson相关系数进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 析水率

由图1可知,未添加NaCl的玉米淀粉由1~2 FTC(循环次数),玉米原淀粉糊的析水率增长幅度为47.13%,然而从2 FTC后析水率逐渐下降。此外,0.3, 0.5, 1.0 mol/L NaCl中的玉米淀粉糊析水率也分别在2, 4和4 FTC后出现下降,这可能是由于玉米淀粉凝胶在反复冻融后出现海绵状结构造成的,这种结构十分容易将析出的液体重新吸收到海绵状结构中^[8]。Chen等人^[9]认为离心后海绵状的网络结构导致析水率在循环后出现下降的现象。此外,在0.1 mol/L NaCl体系下,玉米淀粉糊的析水率在2 FTC时出现了急剧下降,这也可能跟玉米淀粉凝胶结构的海绵状结构有关。

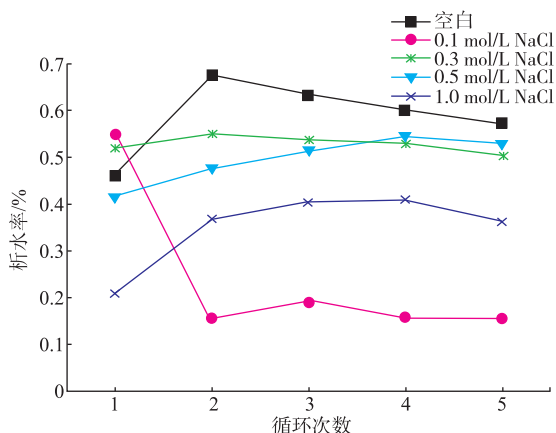


图1 NaCl不同浓度下玉米淀粉凝胶的析水率情况

Fig. 1 Syneresis percent of corn starch containing different concentrations of NaCl at each freeze–thaw cycles

离心法测定析水率存在一些缺陷,但仍是目前研究中最常使用的方法^[8],且测得的数据能够从一定程度上反映水分与淀粉主体之间相分离现象。由图1所示,当1 FTC后,低浓度NaCl体系下的淀粉凝胶析水率变化较小,而1.0 mol/L NaCl中的淀粉

凝胶析水率则显著降低。从2 FTC开始,空白组的析水率明显高于含有NaCl体系的实验组。这也进一步说明了NaCl能够降低玉米淀粉凝胶的析水率,即减小了淀粉与水的相分离程度。

2.2 微观结构

糊化后的淀粉凝胶是一个连续均一的体系。冷冻过程中,水冻结成冰,从淀粉主体中游离出来,形成了分离的两相^[10]。温度的波动以及反复的冻融使淀粉形成了不溶性的凝胶,并进一步加速了淀粉回生,最终形成具有冰晶嵌入的海绵状结构。融化过程中,冰晶融化成水与淀粉相产生相分离,引起脱水缩合作用^[11]。经过冷冻干燥后,冰晶消失,淀粉主体出现明显的孔洞结构。由图2(a)可以看出,未添加NaCl的玉米淀粉经过5次冻融循环后,呈现致密的海绵状结构,包裹在冰晶周围的淀粉壁较厚,这是由于冰晶的形成以及淀粉分子的重排导致的。由图2(b)、(c)可以看出,淀粉的海绵状结构变得松散,呈现分散的片状,相互间的连接程度较小,这是由于NaCl的添加使得冻结的水分少,且离子与淀粉分子发生相互作用,从而使淀粉的回生程度减弱,没有形成致密的纤维状结构;图2(d)、(e)中的淀粉的网络结构不明显,连续性和完整性更好。这可能是由于NaCl的添加不利于冰晶的形成,从而减小了冰晶对淀粉凝胶的破坏作用,使得淀粉主体呈现完整、连续的结构。

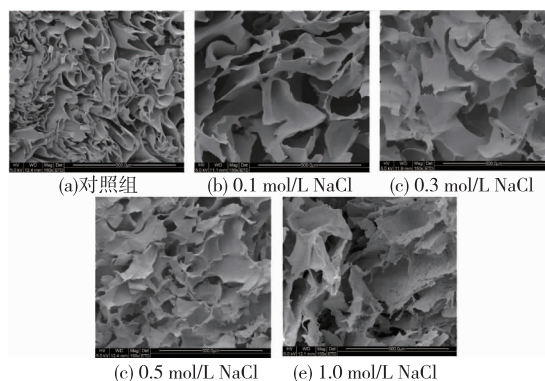


图2 NaCl不同浓度对5次冻融循环后玉米淀粉凝胶超微结构的影响

Fig. 2 Scanning electron microscopy images of corn starch gels containing different NaCl concentrations after five freeze–thaw cycles

2.3 质构

由图3可知,未经冻融的玉米淀粉凝胶硬度没有明显差异,这表明NaCl的添加不会明显改变新

鲜玉米淀粉糊的硬度。经过 5 次冻融循环后,淀粉凝胶的硬度增大。随着 NaCl 浓度的升高,冻融玉米淀粉凝胶的硬度呈现下降趋势,且两者成负相关($r=-0.878, p<0.05$)。已有相关报道表明淀粉凝胶经过反复冻融后凝胶硬度增强,这与淀粉的回生、淀粉凝胶的网络结构以及淀粉分子间的聚集有关^[12]。NaCl 不仅能够抑制玉米淀粉回生的作用,而且能够通过抑制冰晶形成减小冰晶对凝胶结构的破坏,从而达到减小淀粉凝胶硬度的效果。

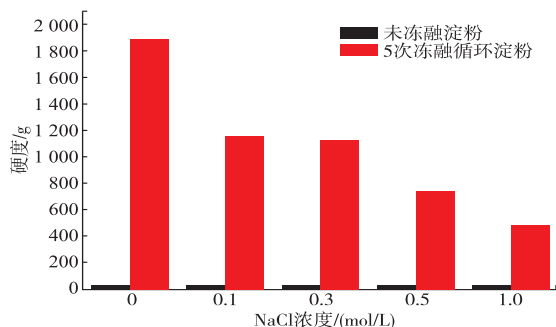


图 3 NaCl 不同浓度对玉米淀粉糊多次冻融循环后凝胶硬度的影响

Fig. 3 Effect of NaCl on the hardness of corn starch gels subjected to zero and five freeze-thaw cycles

表 1 不同浓度 NaCl 中经过 5 次冻融循环的玉米淀粉凝胶热力学性质

Table 1 Differential scanning calorimetry parameters of corn starch gels containing different NaCl concentrations after five freeze-thaw cycles

NaCl 浓度/ (mol/L)	糊化				回生				回生率/%
	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	
0	65.76±0.33	70.52±0.09	80.08±0.29	15.23±0.96	50.46±0.83	58.22±0.13	72.10±0.03	5.93±0.57	38.91±1.28 ^a
0.1	69.34±0.09	74.12±0.20	82.23±0.92	13.79±0.07	48.64±0.45	56.66±0.35	68.38±0.59	4.66±0.12	33.78±0.71 ^b
0.3	71.73±0.22	76.20±0.25	83.79±0.20	14.59±0.23	50.28±0.19	57.89±0.24	68.57±0.34	4.65±0.15	31.86±0.02 ^c
0.5	72.74±0.21	77.90±0.56	84.87±0.21	16.34±0.15	50.66±0.20	59.40±0.31	71.44±0.80	4.87±0.12	29.81±0.07 ^d
1.0	74.63±0.16	78.77±0.13	86.57±0.28	16.07±0.21	52.04±0.25	59.95±0.21	71.41±0.94	3.37±0.19	20.93±0.50 ^e

注:表格数据为 3 次测得的平均值±标准偏差。a-e 同一列中相同字母表示差异不显著,不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

Na^+ 吸附在淀粉分子周围,使得淀粉分子表面的负电性减弱,即两者发生相互吸引。这与 Chinachoti 等人^[17]的报道一致,他们使用 ^{23}Na 核磁共振检测发现 Na^+ 的运动性减弱,这证明 Na^+ 与淀粉分子间的相互作用。淀粉凝胶在冻融过程中,由于温度的波动会发生淀粉的回生。淀粉分子的回生主要经历 3 个阶段:晶核形成,晶体生长,晶体成熟^[18]。 Na^+ 进入淀粉分子中,阻碍淀粉分子间的聚合抑制了晶体生长的过程,从而抑制淀粉的回生,增强了淀粉的冻融稳定性。

2.4 回生热力学

DSC 是一种研究淀粉回生情况的有效手段^[13],其中测得的吸热峰是由支链淀粉回生后再熔化引起的^[14]。使用 DSC 研究 NaCl 对冻融后的玉米淀粉凝胶回生情况的影响。由表 1 可以看出,起始糊化温度随着 NaCl 浓度的增加而升高,这可能是由于水分子结构的变化以及淀粉与离子间的相互作用导致的^[15]。经过反复冻融的淀粉凝胶,淀粉分子发生重排引起回生。回生率 (the degree of retrogradation, R%)是指淀粉糊化焓与回生焓的比值^[16],用以表示淀粉发生分子重排的程度。由表 1 所示,随着 NaCl 质量浓度的升高,回生率显著下降,且两者之间呈现显著负相关($r=-0.975, p<0.01$)。这说明 NaCl 能够有效的抑制冻融过程中淀粉分子的重排,减弱淀粉回生作用,从而提高玉米淀粉的冻融稳定性。这与之前的报道结果一致^[6],并与 2.2 以及 2.3 中的现象相吻合。

2.5 Zeta 电位

由表 2 可知,原淀粉糊化后 zeta 电位为负值,即经过经过糊化后玉米淀粉分子总体呈现负电性。NaCl 的添加使得淀粉分子的 zeta 电位减小,这说明

表 2 不同浓度 NaCl 中玉米淀粉糊的 zeta 电位

Table 2 Zeta potential values of corn starch gels containing different NaCl concentrations

NaCl 浓度/(mol/L)	Zeta 电位/mV
0	-4.98±0.79 ^a
0.1	-3.11±0.33 ^b
0.3	-2.23±0.12 ^c
0.5	-1.87±0.05 ^d
1.0	-1.83±0.01 ^d

注:表格数据为 3 次测得的平均值±标准偏差;a-e 同一列中相同字母表示差异不显著,不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

3 结 语

经过研究 NaCl 对普通玉米淀粉凝胶冻融稳定性的影响,发现 NaCl 的添加减小了玉米淀粉的析水率,即 NaCl 使得玉米淀粉凝胶在冻融过程中的相分离程度减弱。通过扫描电镜图可以看出添加 NaCl 的玉米淀粉凝胶经过 5 次冻融循环后淀粉主

体的网络结构变得不明显。质构分析表明 5 次冻融循环后玉米淀粉凝胶的硬度与 NaCl 的浓度呈负相关。热力学分析表明 5 次冻融循环后玉米淀粉凝胶的硬度与 NaCl 的浓度呈负相关。淀粉分子与 Na⁺ 发生相互作用,阻碍淀粉分子间的聚合,从而抑制淀粉的回生,增强了玉米淀粉的冻融稳定性。

参考文献:

- [1] 朱玲,张雅媛,洪雁,等. 木薯淀粉—黄原胶复配体系中淀粉糊化机理[J]. 食品科学,2011,32(3):81-85.
ZHU Ling,ZHANG Yayua,HONG Yan,et al. Gelatinization mechanisms of tapioca starch-xanthan gum system [J]. **Food Science**,2011,32(3):81-85.(in Chinese)
- [2] 金树人. 努力开拓淀粉糖与糖醇行业的新原料——淀粉与糖醇发展对策之一[J]. 淀粉与淀粉糖,2012(3):5-8.
JIN Shuren. Efforts to open up a new raw material of starch sugar and sugar alcohol industry [J]. **Starch & Starch Sugar**,2012(3):5-8.(in Chinese)
- [3] 张雅媛. 玉米淀粉与亲水性胶体协效性和作用机理的研究[D]. 无锡:江南大学,2012.
- [4] Teng L,Chin N,Yusof Y. Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch-sugar gels. II. Comparisons with other starch sources and reheating effects [J]. **Food Hydrocolloids**,2013,31(2):156-165.
- [5] 贾春利,黄卫宁,邹奇波,等. 热稳定冰结构蛋白对小麦淀粉凝胶冻融稳定性的影响[J]. 食品科学,2012,33(1):83-87.
JIA Chunli,HUANG Weining,ZOU Qibo,et al. Influence of thermalstable ice-structuring proteins extracted from oat flour and Chinese privet leaves on freeze-thaw stability of wheat starch gels[J]. **Food Science**,2012,33(7):83-87.(in Chinese)
- [6] Baker L,Rayas-Duarte P. Freeze-thaw stability of amaranth starch and the effects of salt and sugars 1 [J]. **Cereal Chemistry**,1998,75(3):301-307.
- [7] 龙虎,蔡自建,刘鲁蜀,等. 不同添加剂对蕨根淀粉冻融稳定性影响的研究[J]. 西南民族大学学报:自然科学,2008,33(1):96-100.
LONG Hu,CAI Zijian,LIU Lushu,et al. Application properties of fern root starch:freeze-thaw stabilization [J]. **Journal of Southwest University for Nationalities**,2008,33(1):96-100.(in Chinese)
- [8] Charoenrein S,Tatirat O,Muadklay J. Use of centrifugation-filtration for determination of syneresis in freeze-thaw starch gels[J]. **Carbohydrate Polymers**,2008,73(1):143-147.
- [9] Chen Z,Schols H,Voragen A. Physicochemical properties of starches obtained from three varieties of Chinese sweet potatoes[J]. **Journal of Food Science**,2003,68(2):431-437.
- [10] Wang L,Yin Z,Wu J,Sun Z,et al. A study on freeze-thaw characteristics and microstructure of Chinese water chestnut starch gels [J]. **Journal of Food Engineering**,2008,88(2):186-192.
- [11] Srichuwong S,Isono N,Jiang H,et al. Freeze-thaw stability of starches from different botanical sources:Correlation with structural features[J]. **Carbohydrate Polymers**,2012,87(2):1275-1279.
- [12] Miles M. J,Morris V. J,Orford P. D,et al. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch[J]. **Carbohydrate Research**,1985,135(2):271-281.
- [13] Karim A A,Norziah M,Seow C. Methods for the study of starch retrogradation[J]. **Food Chemistry**,2000,71(1):9-36.
- [14] Tian Y,Xu X,Li Y,et al. Effect of β -cyclodextrin on the long-term retrogradation of rice starch [J]. **European Food Research and Technology**,2009,228(5):743-748.
- [15] Jyothi A N,Sasikiran K,Sajeev M S,et al. Gelatinisation properties of cassava starch in the presence of salts,acids and oxidising agents[J]. **Starch/Starke**,2005,57(11):547-555.
- [16] Temsiripong T,Pongsawatmanit R,Ikeda S,et al. Influence of xyloglucan on gelatinization and retrogradation of tapioca starch[J]. **Food Hydrocolloids**,2005,19(6):1054-1063.
- [17] Chinachoti P,Kim-Shin M,Mari F,et al. Gelatinization of wheat starch in the presence of sucrose and sodium chloride: correlation between gelatinization temperature and water mobility as determined by oxygen-17 nuclear magnetic resonance[J]. **Cereal chemistry**,1991,68(3):245-248.
- [18] Silverio J,Fredriksson H,Andersson R,et al. The effect of temperature cycling on the amylopectin retrogradation of starches with different amylopectin unit-chain length distribution[J]. **Carbohydrate Polymers**,2000,42(2):175-184.