

## 籽粒苋淀粉的交联变性反应及其产物理化性质研究

吴静雯，高源远，彭星云

### Cross-linking Denaturation Reaction of Amaranth Starch and the Physicochemical Properties of Its Products

WU Jingwen, GAO Yuanyuan, and PENG Xingyun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023060048>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 交联法制备玉米抗性淀粉的工艺优化及理化性质分析

Optimization and Analysis of Corn Resistant Starch Prepared by Cross-linking Method and Its Physical and Chemical Properties  
食品工业科技. 2021, 42(23): 167-175 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030022>

#### 交联木薯淀粉的干法制备及其性能研究

Study on Dry Preparation and Characteristics of Cross-linked Cassava Starch  
食品工业科技. 2021, 42(3): 165-170,178 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020030022>

#### 交联辛烯基琥珀酸大米淀粉酯的制备及其糊化性能

Preparation and pasting properties of cross-linked octenyl succinate rice starch  
食品工业科技. 2017(24): 142-147 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.24.028>

#### 黑米淀粉理化性质分析

Study on physicochemical property of black rice starch  
食品工业科技. 2017(22): 42-45 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.22.009>

#### 三种马铃薯复合变性淀粉对马铃薯面条的物性及品质的影响

Effect of three different potato composite modified starches on the physical and digestibility properties of potato noodles  
食品工业科技. 2018, 39(1): 41-45,51 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.01.008>

#### 冻融循环对锥栗淀粉理化性质的影响

Effects of Freeze-thaw Cycles on Physicochemical Properties of *Castanea henryi* Starch  
食品工业科技. 2020, 41(3): 52-57 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.010>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

吴静雯, 高源远, 彭星云. 粟粒苋淀粉的交联变性反应及其产物理化性质研究 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(9): 62–71. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060048

WU Jingwen, GAO Yuanyuan, PENG Xingyun. Cross-linking Denaturation Reaction of Amaranth Starch and the Physicochemical Properties of Its Products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(9): 62–71. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060048

· 研究与探讨 ·

# 粟粒苋淀粉的交联变性反应及其产物理化性质研究

吴静雯<sup>1</sup>, 高源远<sup>1,2,\*</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;

2. 植物蛋白与谷物加工北京市重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 为探究极小颗粒淀粉的交联变性反应特性及不同取代度产物的理化性质, 本研究以粟粒苋淀粉 (Amaranth starch, AS) 为原料, 三偏磷酸钠作为变性剂, 采用糯玉米淀粉 (Waxy corn starch, WCS) 作为对照, 探究了温度 (45、50、55 °C)、pH (9.0、10.0、11.0) 和膨胀抑制剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 (5%、10%、15%) 对两种淀粉交联反应进程和效率的影响, 并对比了不同取代度 (Degree of substitution, DS) 的变性产物的理化性质。结果表明, 与 WCS 相比, 温度对 AS 交联反应的影响较小, 单纯升高温度难以提高交联反应效率; 相反, pH 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对 AS 和 WCS 的交联变性反应均起促进作用, pH 越高 (10.0~11.0)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度越高 (5%~15%), 交联反应速率就越快。低取代度交联 AS (DS 0.1×10<sup>-3</sup>~0.8×10<sup>-3</sup>) 糊化后黏度大于 50 cP, 具有稳定的增稠作用; 高取代度交联 AS (DS≥0.8×10<sup>-3</sup>) 糊化后黏度在 50 cP 以下, 增稠能力弱, 具有类似脂肪的外观和质地。研究表明, 反应 pH 和膨胀抑制剂 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度是调节粟粒苋淀粉反应速率的有效手段, 且交联粟粒苋淀粉的增稠能力较弱, 但黏度稳定性好、抗剪切能力强, 在作为脂肪替代物应用方面具有潜在价值。

**关键词:** 粟粒苋淀粉, 交联变性, 反应特性, 变性淀粉理化性质

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)09-0062-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060048

本文网刊:



## Cross-linking Denaturation Reaction of Amaranth Starch and the Physicochemical Properties of Its Products

WU Jingwen<sup>1</sup>, GAO Yuanyuan<sup>1,2,\*</sup>, PENG Xingyun<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Plant Protein and Cereal Processing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** To investigate the cross-linking denaturation reaction characteristics of very small granular starch and the physicochemical properties of the products with different degrees of substitution, in this study, the effects of temperature (45, 50, 55 °C), pH (9.0, 10.0, 11.0) and expansion inhibitor Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration (5%, 10%, 15%) on the process and efficiency of the cross-linking reaction were investigated and physicochemical properties of the cross-linking products with different degrees of substitution (DS) were compared using amaranth starch as raw material, sodium trimetaphosphate as denaturant and waxy corn starch (WCS) as control. The results showed that the cross-linking reaction of AS was less influenced by temperature compared to WCS, and it was difficult to increase the efficiency of the cross-linking reaction by simply increasing the temperature. On the contrary, both pH and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration promoted the cross-linking denaturation reaction of AS and WCS, and higher pH levels (10.0~11.0) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations (5%~15%) led to faster rates of cross-linking reaction. The viscosity of low-substitution cross-linked AS (DS 0.1×10<sup>-3</sup>~0.8×10<sup>-3</sup>) after pasting was

收稿日期: 2023-06-07

基金项目: 国家自然科学基金 (32001650)。

作者简介: 吴静雯 (2001-), 女, 大学本科, 研究方向: 淀粉科学, E-mail: 2020306100214@cau.edu.cn。

\* 通信作者: 彭星云 (1989-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 淀粉科学, E-mail: pengx@cau.edu.cn。

greater than 50 cP with a stable thickening effect; high-substitution cross-linked AS ( $DS \geq 0.8 \times 10^{-3}$ ) exhibited a viscosity below 50 cP after pasting, with a weak thickening ability and a fat-like appearance and texture. This study showed that pH and the concentration of expansion inhibitor  $Na_2SO_4$  were effective means of regulating the reaction rate of amaranth starch, and that cross-linked amaranth starch had a weak thickening ability but good viscosity stability and shear resistance, which was potentially valuable in its application as a fat substitute.

**Key words:** amaranth starch; cross-linking modification; reaction characteristics; physicochemical properties of modified starch

籽粒苋籽实中的淀粉含量高达 60% 以上<sup>[1]</sup>, 且籽粒苋淀粉属于蜡质淀粉<sup>[2]</sup>。籽粒苋淀粉颗粒呈多边形, 表面光滑无裂纹, 大小约 0.5~2  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>, 是目前已知颗粒最小的天然淀粉之一。小颗粒淀粉因具有颗粒细小、粒度均匀、低过敏性等特点, 在脂肪替代物、活性物质载体材料以及化妆品等多个方面应用潜力巨大<sup>[4]</sup>。有研究表明, 将藜麦淀粉等小颗粒淀粉作为脂肪替代物应用在奶酪、蛋黄酱等被期望为更低脂的食品中可有效提高食品的整体质量<sup>[5]</sup>。以大米、糯玉米、小麦和马铃薯淀粉为颗粒乳化剂制备 Pickering 乳液, 其中大米淀粉制备的 Pickering 乳液的粒径最小, 乳液稳定性最好<sup>[6]</sup>。不论是作为脂肪替代物, 还是作为乳化剂使用, 这些食品应用场景都对淀粉的抗热处理和抗剪切性能, 以及黏度稳定性提出了更高的要求<sup>[7-8]</sup>。与常见的天然食品淀粉一样, 籽粒苋淀粉也存在糊化后黏度和胶稠度迅速升高, 剪切处理后淀粉糊黏度易大幅下降等性能缺陷<sup>[9]</sup>, 大大限制了其在脂肪替代和乳化包埋等领域的应用价值。

为弥补天然淀粉对热和剪切处理不稳定的缺陷, 通常要对淀粉进行交联变性处理。目前常使用的交联剂有偏磷酸钠、甲醛、环氧氯丙烷、三氯氧磷等<sup>[10]</sup>。其中, 三偏磷酸钠(Sodium trimetaphosphate, STMP)凭借其安全无毒、反应温和、成本低等优势而被广泛使用<sup>[11]</sup>。交联淀粉通过二淀粉磷酸酯键使淀粉分子之间形成化学缔合, 使淀粉糊化后保持致密的淀粉网络, 可显著增强淀粉糊的热稳定性和剪切稳定性<sup>[12-13]</sup>。与糯玉米淀粉、马铃薯淀粉等颗粒尺寸大(通常为数微米)的常见食品淀粉相比, 籽粒苋淀粉颗粒仅为亚微米大小, 具有远大于常见大颗粒淀粉的比表面积, 目前的研究尚未揭示小颗粒淀粉巨大的比表面积是否会增加籽粒苋淀粉交联变性反应中淀粉与变性剂的接触机会, 从而改变反应进度或变性程度, 进而使交联籽粒苋淀粉具备区别于常见食品交联淀粉的特殊理化特性, 阻碍了籽粒苋淀粉在食品中的应用。

为此, 本研究以籽粒苋淀粉为原料, STMP 为变性剂, 以糯玉米淀粉为对照, 系统比较了两种淀粉交联变性的反应过程及产物的理化性质, 为利用交联变性反应提高籽粒苋淀粉应用性能和明确不同变性程度的交联籽粒苋淀粉的性质提供了理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

市售脱壳籽粒苋 产自河北沧州; 糯玉米淀粉

普罗星淀粉有限公司提供, 其化学组成(w/w, d.b.)如下: 总淀粉含量 91.8%, 蛋白质含量 0.2%, 灰分含量 0.2%, 直链淀粉和脂肪未检出; 无水硫酸钠、三偏磷酸钠、氢氧化钠 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水乙醇 分析纯, 现代东方(北京)科技发展有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 上海力辰邦西仪器科技有限公司; PP-24pH 计 德国 Sartorius 公司; SH220N 石墨消解仪 济南海能仪器股份有限公司; L5S 紫外可见分光光度计 上海仪电科学仪器股份有限公司; RVA 快速黏度分析仪 澳大利亚 Newport Scientific 公司; DHR-1 流变仪 美国 TA 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 籽粒苋淀粉的提取和纯化 参照夏雪娟等<sup>[14]</sup>和 Kong 等<sup>[15-16]</sup>的方法, 并稍作修改。3.5 kg 脱壳籽粒苋用清水冲洗后, 转移到 12.25 kg 的 0.1%(w/w) NaOH 溶液中, 在 25 °C 浸泡 24 h。浸泡后的种子用蒸馏水冲洗至无明显泡沫后, 加入 24.5 kg 蒸馏水匀浆。将淀粉浆依次过 60、120、250 目筛去除粗杂质, 收集筛下的淀粉浆, 用 0.3%(w/w)NaOH 溶液调 pH10.0 后离心(3500 r/min, 10 min), 弃掉上清液。用药匙刮去沉淀物上层疏松的黄色富蛋白层, 收集下层白色致密的淀粉层, 并分散在 10.5 kg 蒸馏水中。调整淀粉浆的 pH 至 10.0 后, 再次离心, 刮除富蛋白层, 重复上述步骤直至富蛋白层消失。将最终收集的淀粉沉淀物分散到 10.5 kg 蒸馏水中, 用 HCl 溶液调 pH 至 6.8 后离心(3500 r/min, 10 min)。将淀粉层分散到 75%(v/v)乙醇中离心(3500 r/min, 10 min), 取沉淀的淀粉分散到无水乙醇中, 抽滤并收集滤纸上形成的淀粉饼。在 40 °C 鼓风干燥箱内干燥 48 h 后, 将淀粉饼粉碎过 60 目筛获得籽粒苋淀粉, 其化学组成(w/w, d.b.)如下: 总淀粉含量 92.3%, 蛋白质含量 0.6%, 灰分含量 0.1%, 直链淀粉和脂肪未检出。

1.2.2 交联淀粉的制备 使用 1.2.1 提取的籽粒苋淀粉和市售糯玉米淀粉制备交联淀粉, 其中以市售糯玉米淀粉为原料制备的交联淀粉作为对照。参考多项淀粉交联变性工艺研究数据, 确定变性工艺参数<sup>[17-21]</sup>。此外, 温度、pH、膨胀抑制剂浓度被认为是对反应过程影响最为显著的三个因素<sup>[18-19]</sup>, 因此对每个工艺条件设置高、中、低三个反应水平, 各不同处理组的变性条件如表 1 所示。200 g(d.b.)淀粉分散

到蒸馏水中配制成40% (w/w)的淀粉乳,加入5%~15% (w/w) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为膨胀抑制剂,用5% (w/w)的NaOH溶液调节pH至9.0~11.0,加热至反应温度45~55℃后,再加2% (以淀粉干重计)的三偏磷酸钠(Sodium trimetaphosphate, STMP)。从加入STMP开始计时,反应10、20、30、60、90、120、240、360、480、1440 min时取出占总体积10%的淀粉乳,用0.1 mol/L盐酸调节pH至6.5,3500 r/min离心10 min,弃去上清。将沉淀的淀粉重新分散至蒸馏水中3500 r/min离心弃去上清,重复2次。收集洗涤后的交联淀粉,在40℃鼓风干燥箱中干燥24~36 h。干燥后的淀粉粉碎后过60目筛,密封存放在50 mL离心管于干燥器中储存备用。

表1 交联淀粉制备实验设计

Table 1 Experimental design of cross-linked starch preparation

处理编号	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%, d.b.)	pH	温度(℃)
1	10	10.0	50
2	10	10.0	55
3	10	10.0	45
4	10	11.0	50
5	10	9.0	50
6	15	10.0	50
7	5	10.0	50

注: d.b.表示按干物质基计算。

### 1.2.3 交联变性条件对糯玉米、籽粒苋淀粉反应过程的影响

1.2.3.1 温度对糯玉米淀粉、籽粒苋淀粉交联变性反应的影响 已有研究表明,糯玉米淀粉的糊化温度在74℃左右<sup>[22]</sup>,籽粒苋淀粉的糊化温度在72℃左右<sup>[1]</sup>,且常用交联变性反应温度需低于淀粉糊化温度,多为50℃<sup>[18]</sup>。因此,为研究低温、中温、高温条件下淀粉的交联变性反应过程,在pH10.0, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为10%的条件下,选择45、50、55℃作为反应温度,研究两种淀粉在这三种温度下反应的磷取代度的变化过程。

1.2.3.2 pH对糯玉米淀粉、籽粒苋淀粉交联变性反应的影响 工业上pH的选择范围一般在9.0~11.0之间,因此本研究在温度为50℃,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度为10%的条件下,选择9.0、10.0和11.0作为反应pH,研究两种淀粉在这三种pH下反应的磷取代度的变化过程。

1.2.3.3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度对糯玉米淀粉、籽粒苋淀粉交联变性反应的影响 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>是交联反应中常用的膨胀抑制剂,添加量一般为10%<sup>[20]</sup>。为研究膨胀剂浓度在低、中、高三个水平下对交联反应过程的影响,在温度为50℃,pH10.0的条件下,选择5%、10%、15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度作为反应浓度,研究两种淀粉在三种不同膨胀剂浓度下反应的磷取代度的变化过程。

### 1.2.4 磷取代度的测定 参照GB 5009.87-2016《食

品安全国家标准 食品中磷的测定》分析淀粉样品的磷含量,进一步确定交联淀粉的磷取代度。称量1.5 g(精确至0.001 g)淀粉样品于消化管中,并加入10 mL硝酸、1 mL高氯酸、2 mL硫酸,利用石墨消解仪进行消解,设定程序为:120℃消解30 min,180℃消解2 h,220℃消解30 min~2 h,直至消解液呈无色透明或淡黄色。向冷却后的消解液中加20 mL蒸馏水。将消解液转移至100 mL容量瓶中,多次用蒸馏水洗涤消化管,合并洗涤液于容量瓶中定容至刻度,混匀。以原淀粉作为空白样品进行相同处理。取2 mL样品液于25 mL具塞试管中,加入15 mL蒸馏水,2.5 mL 5% (v/v)硫酸溶液,2 mL 50 g/L的钼酸铵溶液、0.5 mL 硫酸肼-氯化亚锡溶液,继续加入蒸馏水定容至25 mL,混匀。室温静置20 min显色,在660 nm波长处测定吸光度。将样品吸光度代入磷标准曲线得到磷含量后,交联淀粉样品的磷取代度(Degree of substitution, DS)通过式(1)计算<sup>[16]</sup>:

$$DS = \frac{162W_0}{100M - (M-1)W_0} \quad \text{式 (1)}$$

式中: W<sub>0</sub>表示磷的质量分数; M表示磷的分子量30.974。

得到样品取代度后通过式(2)得到反应效率:

$$\text{反应效率}(\%) = \frac{DS}{DS_{\text{理论}}} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

反应共加入占干物质重2%的STMP,当加入的STMP完全反应时,DS<sub>理论</sub>值为3.20×10<sup>-2</sup>。

1.2.5 淀粉糊透明度的测定 参考李欣欣<sup>[23]</sup>的方法进行透明度测定。称量糯玉米、籽粒苋淀粉及交联反应产物到50 mL离心管,加蒸馏水配制成20 mL 1% (w/w)和6% (w/w)的淀粉乳,置于沸水浴中加热30 min。以蒸馏水作参比,小心取冷却至室温的淀粉糊倒入0.75 mL微量塑料比色皿中,避免气泡产生,分析样品在620 nm处的吸光度。

1.2.6 淀粉溶解度和膨润力的测定 参考李岩<sup>[20]</sup>与张继良<sup>[24]</sup>的方法测定淀粉的溶解度(Water soluble index, WSI)与膨润力(Swelling power, SP)。准确称量质量为W<sub>0</sub>(d.b.)的淀粉,在50 mL离心管中配制20 mL 1% (w/w)的淀粉乳,然后将离心管按照1.2.5所述置于沸水浴中加热使淀粉糊化。待淀粉糊冷却至室温后,在6℃,10000 r/min下离心30 min,将上清液转移至铝箔干燥皿内,使用鼓风干燥箱在130℃干燥至恒重(W<sub>1</sub>),同时称量沉淀质量(W<sub>s</sub>)。按照下述公式计算糊化淀粉的溶解度与膨润力,并按上述方法测定未经加热的原淀粉的溶解度与膨润力。

$$WSI(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

$$SP(g/g) = \frac{W_s}{W_0 \times (100\% - WSI)} \quad \text{式 (4)}$$

式中:  $W_0$ 、 $W_1$  和  $W_s$  分别为淀粉的干质量、上清干物质质量和离心沉淀质量。

**1.2.7 交联淀粉的 RVA 糊化特性** 参考 Peng 等<sup>[25]</sup>的方法使用快速粘度仪分析淀粉的糊化特性。在 RVA 专用铝盒中, 配制 6% (w/w, d.b.) 的淀粉乳。RVA 测试的程序为: 起始温度 50 °C, 程序启动前 10 s 的转速为 960 r/min, 之后保持 160 r/min 直至结束; 温度在 50 °C 保持 60 s 后, 在 225 s 内匀速升温到 95 °C 并保持 150 s, 然后在 225 s 内匀速降温至 50 °C 后保持 120 s。淀粉的 RVA 黏度曲线和糊化特性参数使用 ThermoCline for Windows version 3 (TCW3) 软件分析。

**1.2.8 交联淀粉糊化沉积物的制备** 配制 50 mL 3% (w/w) 交联淀粉乳, 按照 1.2.5 所述在沸水浴加热 30 min, 冷却至室温后, 在 6 °C, 10000 r/min 离心 30 min, 弃掉上清液, 收集下层的沉淀物用于交联淀粉糊化沉积物的性质评价。

**1.2.9 交联淀粉糊化沉积物的抗剪切性** 使用组织研磨器对 1.2.8 得到的糊化沉积物进行剪切破碎 (1000 r/min, 1 min), 取剪切处理前后的样品, 用流变仪分析黏度。采用平板-平板检测系统, 夹具平板直径 4.0 cm, 设置间隙 1.0 mm。取 1 g 左右的糊化沉积物放于平板上, 刮去平板边缘外的多余样品。设定流变温度为 25 °C, 设定流变仪剪切速率为 50 s<sup>-1</sup>, 剪切时长 1 min, 记录样品黏度。

**1.2.10 交联淀粉糊化沉积物的流变性质** 动态黏弹性测定参考程东等<sup>[26]</sup>的方法。使用流变仪进行流变性质的测定。选用平板-平板检测系统, 夹具平板直径 4.0 cm, 设置间隙为 1.0 mm。每次实验取 1 g 左右糊化沉积物, 待夹具平板下降至设定间隙距离后, 刮去平板边缘外多余的样品。在 25 °C 下, 频率设定为 1 Hz, 测定应变在 1%~100% 范围内储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的变化。在 25 °C 下, 选择扫描应变 3.0%, 测定由低频率 (0.2 Hz) 至高频率 (10 Hz) 内储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随角频率的变化。

### 1.3 数据处理

结果以平均值±标准差 (Means±SD, n=3) 表示, 数据通过 Excel, SPSS 18.0 和 Origin 2022 进行处理和作图。每个实验至少重复 2 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 籽粒苋、糯玉米淀粉交联反应极限取代度的比较

极限取代度代表反应条件下, 反应近乎完全、试剂利用程度几乎达到饱和时的取代水平。极限取代度的高低可以用于判断该条件下反应发生的难易程度。实验 1.2.2 中共获得了磷取代度在  $0.03 \times 10^{-3}$ ~ $3.92 \times 10^{-3}$ 、磷取代度增长率为  $0.01 \times 10^{-6}$ ~ $36.98 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$  的 70 个糯玉米交联淀粉样品和磷取代度在  $0 \sim 3.57 \times 10^{-3}$ 、磷取代度增长率为  $0.01 \times 10^{-6}$ ~ $30.02 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$  的 70 个籽粒苋交联淀粉样品。为探究籽

粒苋淀粉与糯玉米淀粉在不同变性条件下 STMP 的极限使用效率, 前期首先分析了 7 种反应条件下籽粒苋淀粉与糯玉米淀粉在 0~24 h 内, 交联淀粉磷取代度随时间的变化情况。结果表明, 糯玉米淀粉在处理 6(表 1) 和籽粒苋淀粉在处理 4(表 1) 条件下反应时, 磷取代度在第 24 h 的增长速率最大。继而对这两种反应条件下糯玉米、籽粒苋淀粉磷取代度和磷取代度增长率随时间变化的规律进行分析, 两种淀粉磷取代度和磷取代度增长率随时间变化曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 反应前 8 h 的磷取代度的增速较大, 反应后期磷取代度的增速放缓, 第 24 h 糯玉米淀粉的磷取代度增长率为  $0.66 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , 仅为初始反应速率的 2.8%; 籽粒苋淀粉的磷取代度增长率为  $0.57 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , 为初始反应速率的 3.8%, 可视为反应已基本完成。因此选择反应 24 h 时样品的磷取代度来代表各种反应条件下淀粉交联变性的极限取代度。

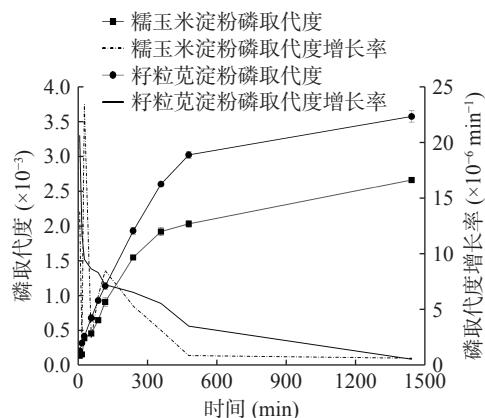


图 1 糯玉米、籽粒苋淀粉的磷取代度与磷取代度增长率随时间变化曲线

Fig.1 Phosphorus substitution degree and phosphorus substitution degree's growth rate with time in waxy corn starch and amaranth starch

由此, 收集 7 种反应条件下糯玉米与籽粒苋淀粉的第 24 h 的磷取代度, 与理论取代度比较得到相应处理下的反应效率, 整理得到糯玉米淀粉、籽粒苋淀粉在不同温度、pH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度反应条件下的极限取代度情况和反应效率, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 对于糯玉米淀粉, 反应温度为 55 °C 条件下与温度为 45 °C 和 50 °C 条件下的极限取代度差异显著 ( $P < 0.05$ ), 且随着反应 pH 的提高, 不同 pH 条件下糯玉米淀粉的极限取代度具有显著差异 ( $P < 0.05$ ), 而提高 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对糯玉米淀粉的极限取代度的提升作用影响较小, 说明提高温度和 pH 有利于糯玉米淀粉的交联变性反应, 而提高 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对糯玉米淀粉交联变性的促进作用较小; 且 pH 为 9、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 5% 的两种反应条件下糯玉米淀粉的极限取代度很低, 说明降低 pH 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度不利于糯玉米淀粉交联反应的发生。对于籽粒苋淀粉, 随着温度和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的提高对淀粉极限取代度

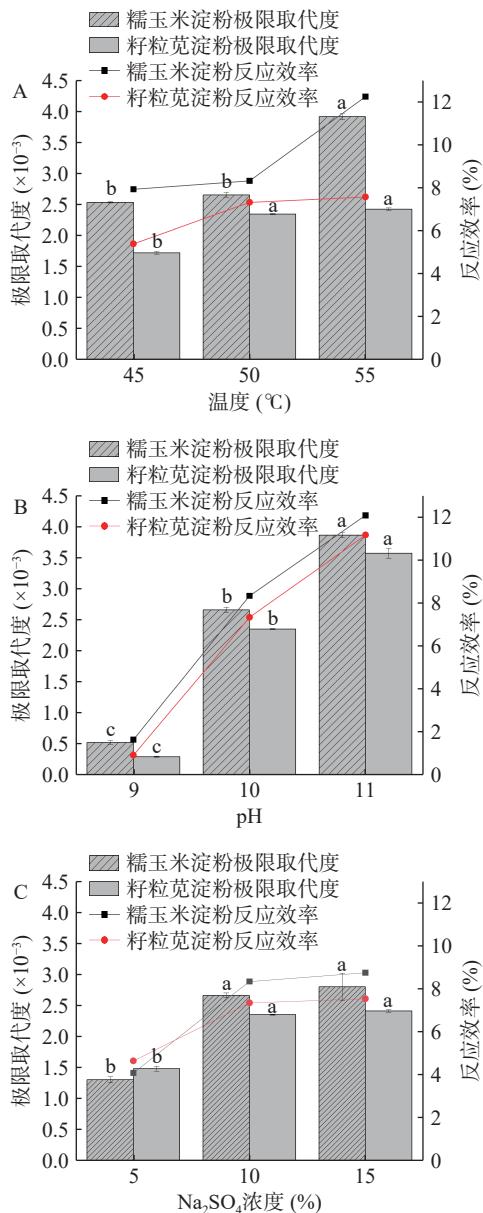


图 2 糯玉米、籽粒苋淀粉在不同温度(A)、pH(B)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度(C)反应条件下的极限取代度和反应效率比较

Fig.2 Comparison of limiting substitution and reaction efficiency of waxy corn starch and amaranth starch under various temperature (A), pH (B) and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration (C) reaction conditions

注: 不同小写字母表示同一种淀粉在不同反应条件下差异显著( $P<0.05$ )。

代度的提升没有提高 pH 的影响大,且随着反应 pH 的提高,不同 pH 条件下籽粒苋淀粉的极限取代度具有显著差异( $P<0.05$ ),说明提高 pH 有利于籽粒苋淀粉交联反应的发生,而提高温度和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度对籽粒苋淀粉交联变性的促进作用较小。

此外,几乎在所有反应条件下,籽粒苋淀粉的极限取代度均低于糯玉米淀粉的极限取代度,这可能与籽粒苋淀粉的尺寸和结构组成有关。籽粒苋的比表面积虽大于糯玉米淀粉,但籽粒苋淀粉颗粒缺少类似糯玉米淀粉的通道结构,而糯玉米淀粉在颗粒内外表面间存在通道<sup>[27]</sup>,STMP 浸入淀粉颗粒后与淀粉羟基

的接触面积增大,更有利于与变性剂反应。此外,籽粒苋淀粉的结晶度在 24.5%~27.9% 之间<sup>[28]</sup>,高于糯玉米淀粉的结晶度,说明籽粒苋淀粉的颗粒结构更加致密,不利于其与变性剂的接触,使得淀粉颗粒的比表面积对交联反应的促进作用低于缺少通道结构对反应的抑制作用,二者在各种反应条件下的反应效率均符合这一规律。

## 2.2 交联变性条件对糯玉米、籽粒苋淀粉反应过程的影响

由于两种淀粉的交联反应在 8~24 h 内取代度的增幅很小,因此主要选择取代度增加显著的 0~8 h 作为窗口来讨论温度、pH、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度对两种淀粉交联反应过程的影响。

**2.2.1 温度对糯玉米淀粉、籽粒苋淀粉交联变性反应的影响** 温度在交联变性反应进行过程中可以促进亲核酯化反应发生,加速淀粉分子运动,提高温度还有利于淀粉链间氢键断裂,让更多变性试剂分子与淀粉羟基接触<sup>[19]</sup>。在反应温度选择时应防止淀粉糊化,因此不宜用过高的温度。在 pH10.0,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度为 10% 的条件下,本研究考察了不同温度(45、50、55 °C)对糯玉米淀粉、籽粒苋淀粉交联变性反应的影响,两者的磷取代度随反应时间的变化曲线如图 3 所示。

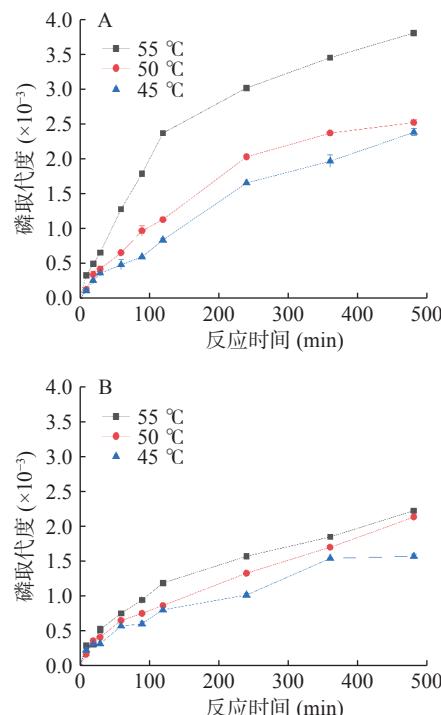


图 3 温度对糯玉米淀粉(A)、籽粒苋淀粉(B)交联反应过程的影响

Fig.3 Effects of temperature on cross-linking reaction of waxy corn starch (A) and amaranth starch (B)

由图 3A 可知,糯玉米淀粉的交联反应速率随反应温度的升高而提升,且从 50 °C 升至 55 °C 时的增幅比从 45 °C 升至 50 °C 之间的增幅更大,这说明

50 °C 以上的高温更能促进糯玉米淀粉的交联反应, 这可能与温度升高改变了糯玉米颗粒的膨胀性有关, 使其更容易与 STMP 发生反应。在 55 °C 时, 交联反应在前 120 min 较快, 此后明显变慢; 而在 50 °C 反应时, 拐点发生在 240 min; 在 45 °C 反应时几乎没有拐点。由图 3B 可知, 粟粒苋淀粉的交联反应尽管也随温度升高而加快, 但相比于糯玉米淀粉, 粟粒苋淀粉在不同温度条件下的反应速率变化幅度不大, 增幅有限。这说明提高温度对粟粒苋淀粉的交联反应的影响小, 这可能与其缺少类似糯玉米淀粉的通道结构<sup>[23]</sup> 及其具有较大结晶度<sup>[24]</sup> 有关, 使得反应主要在颗粒表面的无定形区进行, 从而限制了粟粒苋淀粉与变性剂的接触。

**2.2.2 pH 对糯玉米淀粉、粟粒苋淀粉交联变性反应的影响** 淀粉羟基在碱性环境中电离形成活性氧负离子, 有利于与交联试剂发生亲核反应。因此, 受 pH 影响的淀粉氧负离子数量直接决定反应发生的难易程度和反应速率<sup>[20]</sup>, 但当碱浓度过高时, 淀粉结构受到破坏, 淀粉容易糊化<sup>[29]</sup>。在温度为 50 °C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 10% 的条件下, 本研究考察了不同 pH(9.0、10.0、11.0) 对糯玉米淀粉、粟粒苋淀粉交联变性反应的影响, 两者的磷取代度随反应时间的变化曲线如图 4 所示。

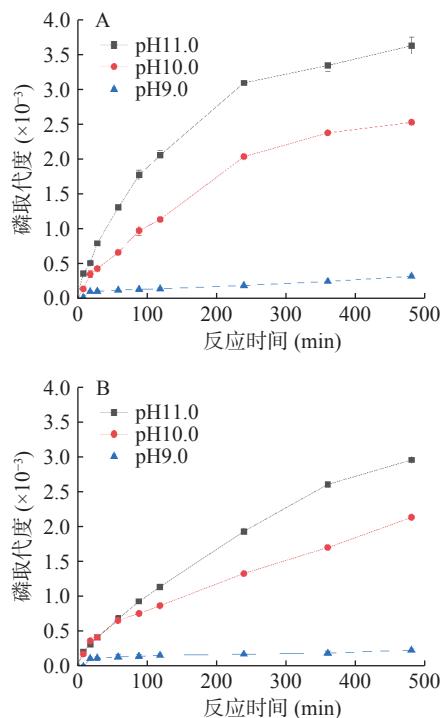


图 4 pH 对糯玉米淀粉(A)、粟粒苋淀粉(B)交联反应过程的影响

Fig.4 Effects of pH on cross-linking reaction of waxy corn starch (A) and amaranth starch (B)

两种淀粉在 pH9.0 的条件下几乎不发生反应, 磷取代度在反应 8 h 后仍维持在较低水平 ( $\leq 0.3 \times 10^{-3}$ ), 这主要是在 pH9.0 条件下, 淀粉氧负离子的浓度低, 反应困难所致<sup>[26]</sup>。随着反应 pH 增加, 两种淀

粉的取代度增长均加快, 说明 pH 是调控两种淀粉交联反应进程的有效因素, 两种淀粉对 pH 的敏感度均较高。由图 4A 可知, 糯玉米淀粉在 pH 为 10.0 和 11.0 条件下, 交联反应磷取代度的变化曲线均会在第 240 min 产生拐点。而图 4B 中, 粟粒苋淀粉在 pH11.0 条件下的拐点产生在第 360 min, pH10.0 条件下几乎呈线性变化。在相同 pH 条件下, 两种淀粉电离出的淀粉氧负离子数目相近, 但粟粒苋淀粉的反应速率均低于糯玉米淀粉, 说明粟粒苋作为典型小颗粒淀粉, 虽具有远大于常见大颗粒淀粉的比表面积, 但这一特性并未增加其与变性剂的接触机会, 进而提高反应速率。

**2.2.3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对糯玉米淀粉、粟粒苋淀粉交联变性反应的影响** Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是交联反应中常用的膨胀抑制剂, 其主要作用是抑制淀粉在碱热条件下发生膨胀后糊化。当膨胀抑制剂加入量过少时, 淀粉极易膨大, 使溶液黏度增大抑制反应进行; 当膨胀抑制剂的浓度过高时, 虽然可以较好地抑制淀粉膨胀, 但也会阻碍交联剂与淀粉的反应<sup>[27]</sup>。在温度为 50 °C, pH10.0 的条件下, 本研究考察了不同 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 (5%、10%、15%) 对糯玉米淀粉、粟粒苋淀粉交联变性反应的影响, 两者的磷取代度随反应时间的变化曲线如图 5 所示。

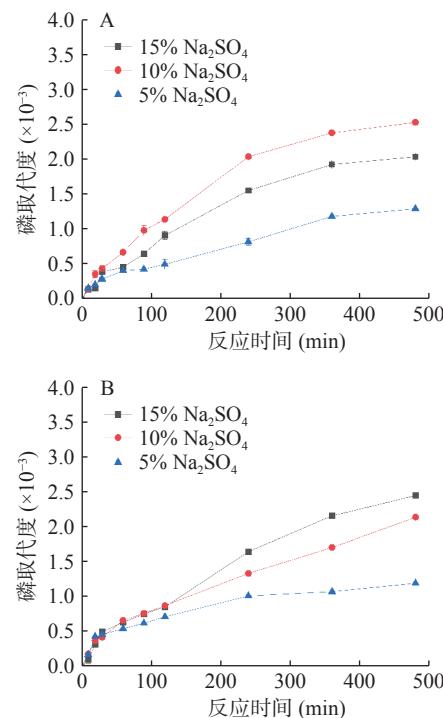


图 5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对糯玉米淀粉(A)、粟粒苋淀粉(B)交联反应过程的影响

Fig.5 Effects of concentration of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on cross-linking reaction of waxy corn starch (A) and amaranth starch (B)

由图 5A 可知, 随膨胀抑制剂浓度的升高, 在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度从 5% 提升到 10% 时, 糯玉米淀粉在反应各阶段的磷取代度均提高了 2 倍以上; 而 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度从 10% 提至 15% 时, 反而导致相同反应时间下

糯玉米淀粉的磷取代度下降,说明适合糯玉米淀粉交联变性的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度在15%以下。由图5B可知,反应的前120 min,三种 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度下的磷取代度随时间增长的曲线几乎重合,但在反应超过120 min后,随 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度的增加,磷取代度增加更快,15% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度下反应的速率最高。这可能与籽粒苋淀粉在长时间碱热( $\geq 2$  h)处理后,开始膨胀并糊化有关,而更高的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度会促进籽粒苋淀粉的糊化从而减小结晶度,淀粉分子微晶束由紧密结合状态变成疏松伸展状态<sup>[30]</sup>,更有利于淀粉颗粒与交联反应试剂的接触。

### 2.3 不同取代度交联淀粉的理化性质

**2.3.1 不同取代度交联淀粉的透明度、溶解度和膨润力** 在工厂实际生产中,企业会综合考量机器能耗、时间成本、经济性等因素,一般要求反应2~4 h<sup>[31~32]</sup>就可达到预期变性度,且所得样品应耗试剂少、能耗少。因此,从7种反应条件下第2 h、第4 h获得的14个样品中选择出具有代表性的样品,进行不同取代度交联淀粉的透明度、溶解度和膨润力分析。

**2.3.1.1 不同取代度交联淀粉的透明度** 淀粉糊的透明度是淀粉类产品的重要特征<sup>[21]</sup>,直接影响食品的加工方法和产品的可接受性,且淀粉糊的透光率与透明度呈正相关关系<sup>[10]</sup>。不同取代度交联淀粉的透明度结果如图6所示。两种淀粉在进行交联变性后透

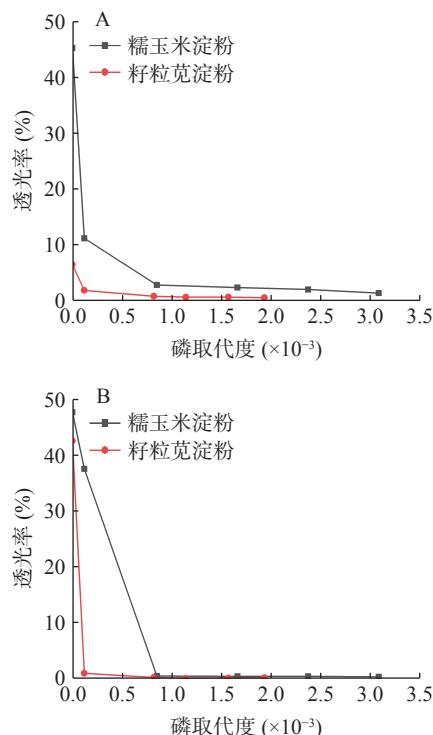


图6 1%(A)和6%(B)淀粉浓度下不同磷取代度交联淀粉的透明度

Fig.6 Transparency of cross-linked starch with different degrees of phosphorus substitution at 1% (A) and 6% (B) starch concentrations

明度都明显降低,这可能是由于交联反应使淀粉颗粒分子之间结合更加紧密,光线不容易透过<sup>[33]</sup>。相较于糯玉米淀粉,相近磷取代度的籽粒苋交联淀粉糊的透明度更低。对于糯玉米淀粉,当淀粉浓度为1%时,原淀粉的透光率在45%左右,与已有文献报道的范围相似<sup>[34]</sup>,当磷取代度超过 $DS=0.12\times 10^{-3}$ 时,淀粉糊的透明度发生明显下降。当淀粉浓度提升至6%时,低磷取代度糯玉米淀粉糊( $DS=0.12\times 10^{-3}$ )的透明度有较大提升,接近于原淀粉透明度;随着淀粉磷取代度增加,交联糯玉米淀粉的透光率明显下降。对于籽粒苋淀粉,当淀粉浓度为1%时,淀粉糊透明度随磷取代度升高而降低,且磷取代度超过 $DS=0.82\times 10^{-3}$ 时,淀粉糊透明度维持在较低水平。当浓度提升至6%时,籽粒苋原淀粉的透明度接近于糯玉米原淀粉,这可能与6%浓度下体系内无多余水分,淀粉变成连续相,折射光减弱而透光率增强有关。此外,当磷取代度增加至 $DS=0.12\times 10^{-3}$ 时,淀粉糊的透明度骤降;随着磷取代度的继续增大,淀粉糊透明度维持在较低水平。

#### 2.3.1.2 不同取代度交联淀粉的溶解度和膨润力

图7为磷取代度对糯玉米和籽粒苋淀粉的溶解度与膨润力的影响。由图7可知,随着磷取代度的增加,两种淀粉的溶解度和膨润力呈现减小趋势,且当 $DS=0.12\times 10^{-3}$ 时淀粉的溶解度与膨润力发生明显下降,当 $DS=0.80\times 10^{-3}$ 左右时,溶解度与膨润力下降至较低水平,并在取代度 $DS>0.80\times 10^{-3}$ 时保持此低水平,与透明度的变化趋势相符。这是因为淀粉在交联反应中引入的交联键的强度远大于氢键,限制了淀

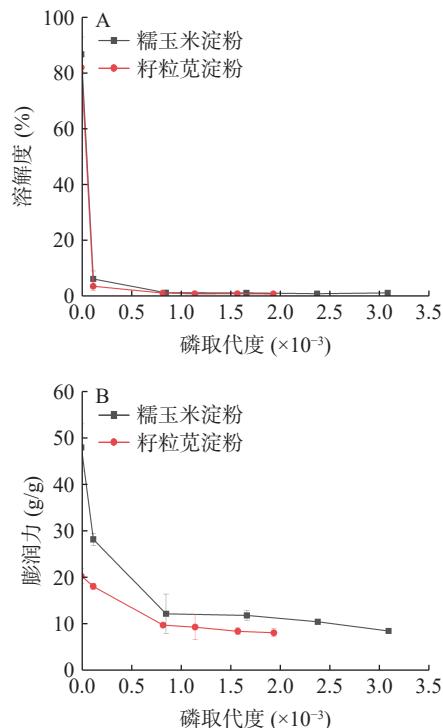


图7 不同磷取代度交联淀粉的溶解度(A)和膨润力(B)

Fig.7 Solubility (A) and swelling power (B) of cross-linked starch with different degrees of phosphorus substitution

粉链在无定形区域的运动, 增强了颗粒结构的稳定性, 同时抑制了淀粉颗粒在水热过程中的膨胀与崩解<sup>[35]</sup>。此外, 在相近磷取代度下, 粟粒苋交联淀粉糊的溶解度与膨润力比糯玉米淀粉糊更低, 与透明度的结果一致。

**2.3.2 取代度对淀粉糊化行为的影响** 在 7 种反应条件下, 依照不同交联反应时间取样, 共获得了 DS 在  $0.03 \times 10^{-3}$ ~ $3.92 \times 10^{-3}$  的 70 个糯玉米交联淀粉样品和 DS 在  $0$ ~ $3.57 \times 10^{-3}$  的 70 个粟粒苋交联淀粉样品。通过数据分析, 两种交联淀粉在 DS=0.85× $10^{-3}$  以上时, 黏度响应极弱, 因此选取磷取代度在 DS=0.12× $10^{-3}$ ~0.85× $10^{-3}$  之间的样品进行 RVA 分析, 结果如图 8 所示。

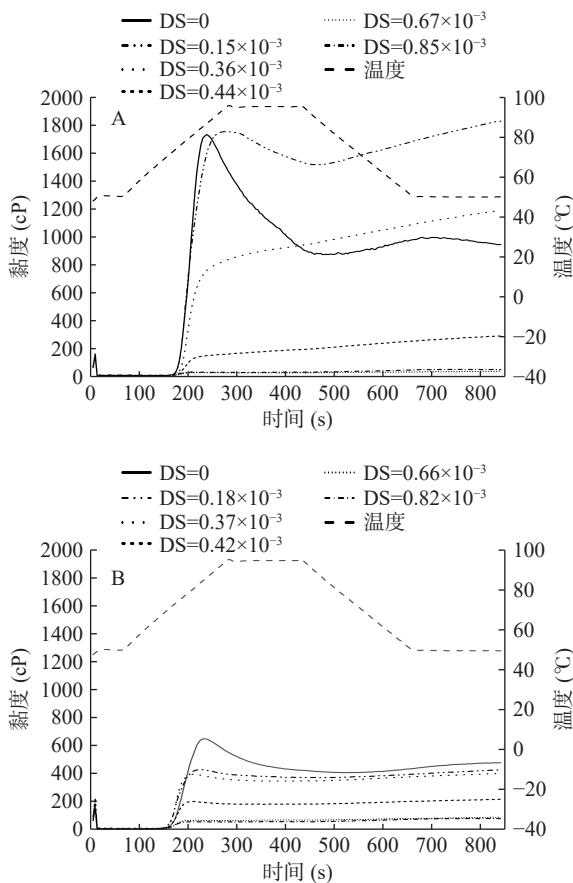


图 8 部分取代度糯玉米交联淀粉(A)、粟粒苋交联淀粉(B) RVA 曲线

Fig.8 RVA curve of partial phosphorus substitution degree waxy corn (A) and amaranth cross-linked starch (B)

图 8A 中的糯玉米淀粉, 其原淀粉的 RVA 曲线符合蜡质淀粉的特征, 有较高的峰值黏度和较大的衰减值, 说明原淀粉黏度高但黏度稳定性较差。当进行交联反应后, DS=0.15×10<sup>-3</sup> 时的糯玉米交联淀粉的峰值黏度高于原淀粉的峰值黏度且衰减值变小, 但回生值大幅上升, 说明此取代度下的糯玉米交联淀粉具有良好的增稠作用和剪切稳定性, 但容易回生。当 DS 在  $0.36 \times 10^{-3}$  时峰值黏度下降至原淀粉的 1/2 左右, 且黏度持续增加; 在 DS=0.44×10<sup>-3</sup> 时峰值黏度在 200 cP 左右, 黏度呈增加趋势; 说明 DS 在 0.36×

$10^{-3}$ ~ $0.44 \times 10^{-3}$  的糯玉米交联淀粉具有一定的增稠能力, 但增稠能力比更低取代度的交联淀粉要低。当 DS 在  $0.67 \times 10^{-3}$  及以上时, 交联淀粉的黏度明显下降, 基本失去增稠能力, 但在糊化过程中黏度保持平稳, 剪切稳定性更强。

图 8B 中的粟粒苋淀粉, 由于颗粒尺寸的原因, 原淀粉的黏度比糯玉米淀粉低很多, 但粟粒苋原淀粉也有较明显的蜡质淀粉的黏度特征, 有峰值黏度也有一定的衰减值和回生值, 但衰减值和回生值更低。这表明, 天然粟粒苋淀粉的增稠作用虽弱于糯玉米淀粉, 但其黏度稳定性更好, 剪切稳定性更强。当进行交联反应后, DS=0.18×10<sup>-3</sup> 时黏度已低于原淀粉, 与 DS=0.37×10<sup>-3</sup> 的淀粉保持相近的 400 cP 左右的峰值黏度, 并且都有较小的衰减值, 最终黏度均有小幅上升; DS=0.42×10<sup>-3</sup> 时峰值黏度下降至 200 cP, 但黏度较为平稳, 回生值仅为 20 cP 左右; DS=0.66×10<sup>-3</sup> 时峰值黏度降至 70 cP 左右, 说明 DS 在  $0.18 \times 10^{-3}$ ~ $0.66 \times 10^{-3}$  的粟粒苋淀粉具有一定的增稠能力和剪切稳定性。当 DS=0.82×10<sup>-3</sup> 及以上时, 交联淀粉的峰值黏度降至 50 cP 左右, 基本失去增稠能力, 但黏度保持平稳, 剪切稳定性更强。

综上, DS 在  $0.18 \times 10^{-3}$ ~ $0.66 \times 10^{-3}$  的粟粒苋交联淀粉具有一定的增稠能力和剪切稳定性, 但相较于相近取代度的糯玉米淀粉, 其增稠能力较弱, 剪切稳定性更强; DS 高于  $0.66 \times 10^{-3}$  的粟粒苋交联淀粉基本失去增稠能力, 但剪切稳定性更强。

### 2.3.3 不同交联度淀粉糊化沉积物的抗剪切性分析

脂肪在食品中应用时常需要经过高速剪切、搅打等高强度的加工过程, 因此淀粉类脂物能否在高强度剪切作用下保持稳定是影响产品品质的重要因素。2.3.2 的研究发现, DS 高于  $0.8 \times 10^{-3}$  的两种交联淀粉样品的抗剪切性能强, 因此对以 DS=0.85×10<sup>-3</sup> 的糯玉米交联淀粉和 DS=0.82×10<sup>-3</sup> 的粟粒苋交联淀粉为原料制备得到的糊化沉积物进行抗剪切性分析, 结果如表 2 所示。对糯玉米、粟粒苋交联淀粉的糊化沉积物进行剧烈剪切后, 两种淀粉的糊化沉积物表现出不同性质。DS 为  $0.85 \times 10^{-3}$  的糯玉米淀粉糊化沉积物出现明显剪切增稠的现象, 剪切稳定性弱; 反之, DS 为  $0.82 \times 10^{-3}$  的粟粒苋淀粉糊化沉积物黏度保持较好, 黏度变化率在 10% 以下, 具有较强的剪切稳定性。由此说明, 与糯玉米淀粉相比, 较高取代度的粟粒苋交联淀粉糊化沉积物具有良好的剪切性, 可

表 2 不同交联度淀粉糊化沉积物的抗剪切性比较

Table 2 Comparison of the shear resistance of starch-extruded deposits with different degrees of cross-linking

淀粉来源	磷取代度 ( $\times 10^{-3}$ )	剪切前黏度 (Pa·s)	剪切后黏度 (Pa·s)	黏度变化 (Pa·s)	黏度变化率 (%)
糯玉米	0.85	$10.14 \pm 0.29^{\text{B}}$	$17.09 \pm 0.30^{\text{A}}$	6.95	68.5
粟粒苋	0.82	$4.94 \pm 0.05^{\text{A}}$	$4.70 \pm 0.04^{\text{B}}$	-0.24	-4.9

注: 行内的不同字母表示数据之间差异显著( $P < 0.05$ )。

用于食品加工中脂肪替代物等的应用。这可能是由于籽粒苋淀粉具有极小的颗粒直径,剪切时受到的剪切力矩和应力小,更易于保留颗粒的完整性,表现出较强的剪切稳定性<sup>[20]</sup>。

**2.3.4 不同交联度淀粉糊化沉积物的动态流变学特性分析** 淀粉凝胶的流变行为对淀粉制备的食品的加工能力、质构特性和食用质量起到重要作用<sup>[36]</sup>。为研究具有良好剪切稳定性的高取代度糯玉米、籽粒苋淀粉作为脂肪替代物的可行性,对 DS=0.85×10<sup>-3</sup> 的糯玉米交联淀粉的糊化沉积物和 DS=0.82×10<sup>-3</sup> 的籽粒苋交联淀粉糊化沉积物进行动态黏弹性分析,结果如图 9 所示。通常, G'指储能模量,反映弹性; G''指损耗模量,反映黏性<sup>[37]</sup>。对于两种淀粉的糊化沉积物而言,在 1%~10% 的应变范围内,两种淀粉的 G'始终大于 G'',显示出弹性性质<sup>[36]</sup>。比较两种淀粉糊化沉积物的 G'大小,发现在未流动时,籽粒苋淀粉糊化沉积物具有更高的储存模量 G',说明籽粒苋淀粉糊化沉积物的塑形能力越强<sup>[38]</sup>,不易变形<sup>[37]</sup>。因此,相较于糯玉米交联淀粉,籽粒苋交联淀粉更适合食品加工中脂肪替代物等的应用。

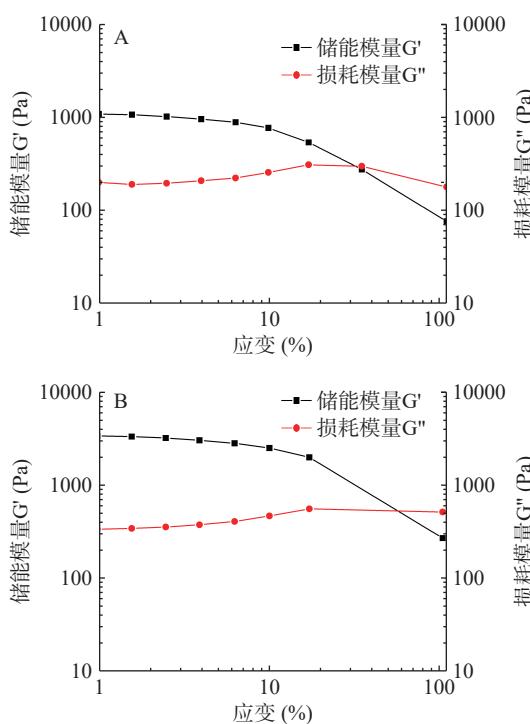


图 9 糯玉米交联淀粉糊化沉积物(A)和籽粒苋交联淀粉糊化沉积物(B)动态模量随应变变化曲线

Fig.9 Curves of dynamic modulus as a function of strain for cross-linked starch paste deposits of waxy corn (A) and amaranth (B)

### 3 结论

本研究以糯玉米淀粉作为对照, STMP 为变性剂, 探究了温度、pH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度对籽粒苋淀粉交联变性反应过程的影响, 并对其交联变性产物的理化性质进行了表征。结果表明, 升高温度对籽粒苋淀粉的促进作用不明显; 提高 pH 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度会促进

籽粒苋淀粉的交联变性。交联变性会降低籽粒苋淀粉的透明度、溶解度与膨润力; DS 在 0.8×10<sup>-3</sup> 以下的籽粒苋交联淀粉具有一定的黏性和剪切稳定性, 可在食品中用作增稠剂, 但其增稠能力要弱于相似取代度的糯玉米交联淀粉; DS 在 0.8×10<sup>-3</sup> 以上的籽粒苋交联淀粉基本失去增稠能力, 但黏度稳定性和剪切稳定性增强, 具有脂肪替代物等的应用潜力。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 参考文献

- 蔡红燕, 聂婷婷, 党长英, 等. 籽粒苋淀粉理化性质研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(10): 64–66. [CAI Hongyan, NIE Tingting, DANG Changying, et al. Physicochemical properties of grain amaranth starch[J]. Cereals & Oils, 2019, 32(10): 64–66.]
- MA M, ZHU H, LIU Z, et al. Removal of starch granule-associated proteins alters the physicochemical properties of diverse small granule starches[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107318.
- FUENTES C, PEREZ-REA D, BERGENSTAHL B, et al. Physicochemical and structural properties of starch from five Andean crops grown in Bolivia[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125: 10.
- 姜毅, 雷光鸿, 王元春, 等. 小颗粒淀粉的研究开发现状[J]. 轻工科技, 2015, 31(4): 9–10. [JIANG Yi, LEI Guanghong, WANG Yuanchun, et al. Status of research and development of small granular starch[J]. Light Industry Science and Technology, 2015, 31(4): 9–10.]
- PENG X, YAO Y. Carbohydrates as fat replacers[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2017(8): 331–351.
- LI S, LI C, YANG Y, et al. Starch granules as Pickering emulsifiers: Role of octenylsuccinylation and particle size[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 8.
- 姚舒婷, 智慧, 沈欣怡, 等. 脂肪替代品在烘焙行业中的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(6): 285–291. [YAO Shuting, ZHI Hui, SHEN Xinyi, et al. Research progress of fat substitutes in baking industry[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(6): 285–291.]
- 宋晓燕, 翟玉歌, 张剑, 等. 淀粉基 Pickering 乳状液的稳定性及应用研究进展 [J]. 河南农业大学学报, 2023, 57(1): 21–28. [SONG Xiaoyan, ZHAI Yuge, ZHANG Jian, et al. Research progress on stability and applications of starch-based Pickering emulsions[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2023, 57(1): 21–28.]
- GAO F, LI D, BI C, et al. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 310–318.
- 方焕新, 林钦淋, 薛旭亮, 等. 不同取代度交联紫薯淀粉性能与表征[J]. 食品工业科技, 2023, 44(3): 125–132. [FANG Huanxin, LIN Qinlin, XUE Xuliang, et al. Properties and characterization of cross-linked purple potato starch with different degrees of substitution[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(3): 125–132.]
- 司美双, 包尕红, 刘宁, 等. 不同三偏磷酸钠添加量油莎豆交联抗性淀粉性质研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(12): 120–125, 134. [SI Meishuang, BAO Gahong, LIU Ning, et al. The proper-

- ties of cross-linked resistant starch of *Cyperus esculentus* L. with different supplemental levels of sodium trimetaphosphate[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2022, 37(12): 120–125,134.]
- [12] LEONEL M, BEM M S D, SANTOS T P R D, et al. Preparation and properties of phosphate starches from tuberous roots[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 898–907.
- [13] TATTIYAKUL J, RAO M A. Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 43(3): 215–222.
- [14] 夏雪娟, 廖芙蓉, 阚建全. 粟粒苋籽实中淀粉的理化性质[J]. *食品科学*, 2014, 35(1): 110–114. [XIA Xuejuan, LIAO Furong, KAN Jianquan. Physicochemical properties of grain amaranth starch[J]. *Food Science*, 2014, 35(1): 110–114.]
- [15] KONG X, BAO J, CORKE H. Physical properties of amaranthus starch[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(2): 371–376.
- [16] KONG X, CORKE H, BERTOFT E. Fine structure characterization of amylopectins from grain amaranth starch[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(13): 1701–1708.
- [17] FALSAFI S R, MAGHSOUDLOU Y, AALAMI M, et al. Physicochemical and morphological properties of resistant starch type 4 prepared under ultrasound and conventional conditions and their *in-vitro* and *in-vivo* digestibilities[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 53: 110–119.
- [18] 季佳佳. 三偏磷酸钠交联玉米淀粉的理化性质研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010. [JI Jiajia. A Study on physicochemical properties of cross-linked maize starch with sodium trimetaphosphate[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010.]
- [19] 方志林. 马铃薯交联淀粉的制备及理化性质的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009. [FANG Zhilin. Study on preparation and physicochemical properties of cross-linked potato starch[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2009.]
- [20] 李岩. 三偏磷酸钠对葛根淀粉微结构及其应用性能影响的研究[D]. 天津: 天津大学, 2015. [LI Yan. Study on the effect of sodium trimetaphosphate on the micro-structure and application properties of kudzu starch[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.]
- [21] 宋文天, 卢红妍, 杨镜琦, 等. 交联法制备玉米抗性淀粉的工艺优化及理化性质分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(23): 167–175. [SONG Wentian, LU Hongyan, YANG Jingqi et al. Optimization and analysis of corn resistant starch prepared by cross-linking method and its physical and chemical properties[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(23): 167–175.]
- [22] 王媛. 糯玉米淀粉的提取、理化特性及其对水饺皮和挂面品质影响的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022. [WANG Yuan. Extraction, physicochemical properties of waxy corn starch and its effect on the quality of dumpling wrappers and dried noodles[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.]
- [23] 李欣欣. 蜡质玉米变性淀粉的制备及其应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013. [LI Xinxin. Research on preparation and application of modified waxy corn starch[D]. Changchun: Jilin University, 2013.]
- [24] 张继良. 交联羟丙基复合变性淀粉制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2005. [ZHANG Jiliang. Study on preparation and properties of cross-linking hydroxypropyl compound modified starch[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2005.]
- [25] PENG X, YAO Y. Small-granule starches from sweet corn and cow cockle: Physical properties and amylopectin branching pattern[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 74: 349–357.
- [26] 程东, 洪雁, 庞艳生, 等. 交联和羟丙基改性对蜡质玉米淀粉糊化和流变性质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(3): 18–23. [CHENG Dong, HONG Yan, PANG Yansheng, et al. Effects of cross-linking and hydroxypropylation on pasting and rheological properties of waxy maize starch[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 42(3): 18–23.]
- [27] SUI Z, BEMILLER J N. Relationship of the channels of normal maize starch to the properties of its modified products[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 894–904.
- [28] SINDHU R, KHATKAR B S. Thermal, structural and textual properties of amaranth and buckwheat starches[J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2018, 55(12): 5153–5160.
- [29] 郑桂富. 应用化学方法对淀粉进行变性及其在食品工业中应用的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004. [ZHENG Guifu. Study on modifying starch by chemical method and applications of the modified starch in food industry[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.]
- [30] 杨毅才. 淀粉糊化的过程及影响因素[J]. *农产品加工*, 2009(2): 18–19. [YANG Yicai. Factors influencing the process of starch pasting[J]. *Agricultural Processing*, 2009(2): 18–19.]
- [31] KSHIRSAGAR A C, SINGHAL R S. Preparation of hydroxypropyl corn and amaranth starch hydrolyzate and its evaluation as wall material in microencapsulation[J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(3): 958–964.
- [32] GUNARATNE A, CORKE H. Gelatinizing, pasting, and gelling properties of potato and amaranth starch mixtures[J]. *Cereal Chemistry*, 2007, 84(1): 22–29.
- [33] 邵华为. 芭蕉芋交联淀粉的制备及性质研究[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(4): 50–56. [SHAO Huawei. Preparation and characteristics of crosslinked canna edulis ker starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2019, 34(4): 50–56.]
- [34] 杜先锋, 许时婴, 王璋. 淀粉糊的透明度及其影响因素的研究[J]. *农业工程学报*, 2002(1): 129–131. [DU Xianfeng, XU Shiying, WANG Zhang. Starch paste clarity and its influence factors[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2002(1): 129–131.]
- [35] ROMAN L, REGUILON M P, MARTINEZ M M, et al. The effects of starch cross-linking, stabilization and pre-gelatinization at reducing gluten-free bread staling[J]. *LWT*, 2020: 109908.
- [36] CHANDAK A, DHULL S B, BANGAR S P, et al. Effects of cross-linking on physicochemical and film properties of lotus (*Nelumbo nucifera* G.) seed starch[J]. *Foods*, 2022, 11(19): 3069.
- [37] ZHAO X, LI X, GUO R, et al. Different oil-modified cross-linked starches: *In vitro* digestibility and its relationship with their structural and rheological characteristics[J]. *Food Chemistry*, 2023, 418: 135991.
- [38] SANDHU K S, SIROHA A K, PUNIA S, et al. Effect of heat moisture treatment on rheological and *in vitro* digestibility properties of pearl millet starches[J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2020, 1: 100002.