

多糖类食品添加剂抑制鲜湿面老化机理研究

Mechanism Research on Inhibition of Fresh-noodle Retrogradation by Polysaccharides Food Additives

肖 东^{1,2} 周文化^{1,2} 邓 航^{1,2} 黄 阳³

XIAO Dong^{1,2} ZHOU Wen-hua^{1,2} DENG Hang^{1,2} HUANG Yang³

(1. 粮油深加工与品质控制湖南省协同创新中心, 湖南 长沙 410004; 2. 中南林业科技大学食品学院, 湖南 长沙 410004; 3. 湖南省振华食品检测研究院, 湖南 长沙 410004)

(1. Grain and Oil Processing and Quality Control of Collaborative Innovation Center in Hunan Province, Changsha, Hunan 410004, China; 2. Food Science and Engineering, CentralSouth Forestry University of Science and Technology University, Changsha, Hunan 410004, China; 3. Hunan Zhenhua Academy of Food Detection and Reseach, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:探讨 3 种不同亲水多糖的添加量和储藏时间对鲜湿面淀粉热力学行为产生的影响。利用差示量热扫描(differential scanning calorimeter, DSC)、Avrami 方程和 Hyperchem 8.0 软件对分别添加瓜尔胶、卡拉胶、魔芋胶 3 种亲水多糖的鲜湿面老化动力学方程与分子结构模型进行分析。结果表明: 多糖/鲜湿面体系的糊化温度范围($T_{01} \sim T_{cl}$)为 55.30~72.82 °C, 多糖/鲜湿面体系的糊化焓(ΔH_0)高于空白组; 多糖/鲜湿面体系的融化支链淀粉重结晶所需的老化焓(ΔH)低于空白组; 多糖/鲜湿面体系的成核方式(n_1)变化范围为: $n_1=0.742 \sim 0.816$, 均大于空白组($n=0.732$)且不断趋近于自发成核; 多糖/鲜湿面体系的重结晶的变化速率常数(k_1)变化范围为 0.251~0.309, 且均小于空白组($k=0.388$)。Hyperchem 8.0 软件模拟图像显示: 淀粉分子上的羟基和多糖分子上的羟基竞争性聚集大量水分子而延缓水分子在淀粉分子周围重新分布。添加 0.4% 的瓜尔胶抑制老化效果最好, 储藏 21 d 时最大老化度仅为 45.21% (CK 组为 68.25%), 老化动力学方程为 $Y=0.816x-1.382 (R^2=0.947)$ 。

关键词:鲜湿面; 多糖; 糊化; 老化; Avrami; 差示量热扫描; 分子构象

基金项目:湖南省食品科学与工程类专业大学生创新训练中心建设项目(编号:湘教通[2014]272 号); 湖南省普通高校学科带头人培养对象资助项目(编号:湘教办通[2014]209 号); 首批湖南省高等学校“2011 协同创新中心”粮油深加工与品质控制湖南省协同创新中心建设项目(编号:湘教通[2013]448 号)

作者简介:肖东, 男, 中南林业科技大学在读硕士研究生。
通信作者:周文化(1969—), 男, 中南林业科技大学教授, 博士。
E-mail: zhowenhua@126.com

收稿日期:2017-01-10

Abstract: This study investigated the effects of the adding amount of three different Hydrophilic polysaccharide and storage time on the thermodynamic behavior of the fresh wet noodle starch. By using differential scanning calorimetry (DSC), Avrami equation and Hyperchem 8.0 software, we analyzed both aging kinetic equation and molecular structure model of fresh wet noodle which were added three different Hydrophilic polysaccharide Guar gum, Carrageenan and Konjac Glucomannan. Meanwhile, build a equation of retrogradation kinetics and build a conformation design which inter react between polysaccharide and starch. Results showed that the temperature range($T_{01} \sim T_{cl}$) of the pasting of the polysaccharide and fresh-noodle system is from 55.30 °C to 72.82 °C; the dextrinize enthalpy of the polysaccharide and fresh-noodle system(ΔH_0) are greater than blank group; the retrogradation enthalpy value(ΔH) which Melting and recrystallization amylopectin of the polysaccharide and fresh-noodle system needs are smaller than that of blank group; The range of nucleation mode (n_1) of the polysaccharide and fresh-noodle system is: $n_1=0.742 \sim 0.816$. They are greater than blank group ($n=0.732$), and constantly tend to be spontaneous nucleation; The changed range of growth(k_1) of the recrystallization of the polysaccharide and fresh-noodle system is $k_1=0.251 \sim 0.309$ and are smaller than that of blank group ($k=0.388$); After using Hyperchem 8.0 software can found the hydroxyl of the starch molecule and the hydroxyl of the polysaccharide molecules competitive gather a large number of water molecules and then delay the water molecules around the starch molecules to distribution. Adding 0.4% Guargum (relatively to the quality of the flour) inhibition of retrogradation is the best, The storage of 21 d the maximum degree of retrogradation: 45.21% (CK: 68.25%), The equation of aging kinetic is $Y=0.816x-1.382 (R^2=0.947)$.

Keywords: Fresh-noodle; Polysaccharide; Gelatinization; Retrogradation; Avrami; DSC; Molecular conformation

鲜湿面制作过程中面筋充分吸水而不进行干燥,故能较好地保持其口感风味(麦香味浓郁,口感爽滑),但成品面条水分含量高,因此货架期内容易发生老化现象引起断条率增加,严重影响鲜湿面的销售与推广^[1-2]。淀粉包含直链淀粉和支链淀粉两种类型的分子。淀粉颗粒在水分子环境中受热会由有序相转化为无序相,这一阶段被称为糊化,也称为凝胶化^[3]。但是这种状态是一种非平衡的过渡,水分子扩散进入淀粉颗粒,吸收大量热量,引起淀粉颗粒水化,肿胀直至淀粉结晶胶束消失,直链淀粉浸出。冷却后,淀粉链中经过糊化的直链与支链淀粉再聚集,导致更有序结构的形成,这些分子集体交互的过程则称为老化^[4]。影响小麦制品的老化内因主要是淀粉分子构象、分子量、直支比及脂肪蛋白质等,而外因主要是加工方式、储藏温度、时间及水分含量等^[5]。研究^[6-9]表明,多糖可应用于防止各种淀粉老化,并能改良淀粉品质。汪霞丽等^[10]研究表明通过使用亲水胶体、乳化剂、多糖等物性修饰剂能够较好地抑制方便湿米粉的老化,达到较好的抗老化效果。吕振磊等^[11]采用 RVA、TPA 等方法研究瓜尔豆胶、魔芋胶、CMC 和黄原胶 4 种亲水胶体对面粉糊化特性和面条品质的影响,结果表明 4 种均可用于面条的加工。王元兰等^[12]研究表明通过分子间氢键形成了以卡拉胶网络结构为主,魔芋胶穿插其中的交联网络体系,认为亲水性胶体之间能够以协同作用共同作用于淀粉分子,而 Avrami 模型参数中的结晶速率常数与成核方式能够提供有关结晶进程的信息,并且淀粉长期回生的主要原因是由于支链淀粉分子的重结晶^[13-14],因此本试验拟选用瓜尔胶(中性多糖)、卡拉胶(碱性多糖)、魔芋胶(酸性多糖)3 种不同类别的多糖,采用差示量热扫描(DSC)结合 Avrami 方程、Hyperchem 8.0 软件建立鲜湿面/多糖相互作用体系,探讨多糖分子对鲜湿面淀粉的热力学参数的影响,以及其与 Avrami 模型相关性,旨在为描述淀粉老化进程提供新的思路,并为抑制鲜湿面淀粉老化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

瓜尔胶(70%)、卡拉胶(99%)、魔芋胶(99%);无锡市百端多化工有限公司;
 自封袋:聚乙烯(PE)树脂,厚度 0.12 mm,红橘牌。

1.2 主要仪器与设备

差示扫描量热仪:Q2000 型;美国 TA 仪器公司;
 微电脑电磁炉:HY-25 型,中山市海瑜生活电器有限公司;
 电阻炉控制箱:X-4-10 型,天津泰斯特仪器有限公司;
 电热恒温培养箱,DHP-9012 型,上海一恒科学仪器有限公司;
 小型电动压面机:DHH-180A 型,永康市海鸥电器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101-2AB 型,天津泰斯特仪器有限公司;

分析天平:BL-2000A 型,美国西特高精密仪器。

1.3 方法

1.3.1 鲜湿面制作工艺 取 100 g 小麦粉于和面缸中,和面 5~10 min(和面过程中缓慢加入含有 2 g 食盐的无菌盐水 33 g,使面团充分吸水,达到用手握可以成团,轻轻揉搓仍能成为松散的絮状面团),和好后袋装,送入恒温(35 ℃)培养箱熟化 30 min,然后进行压片、切条。取表面光滑的鲜湿面 20 根,放入装有 1 000 mL 水的不锈钢盆中,煮面 3 min,将面条捞出并置于漏水容器中水洗 1 min,冷却后袋装密封^[1]。所制得的鲜湿面理化指标为:水分 61.17%,灰分 0.47%,湿面筋含量 29.9%,蛋白质含量 12.23%。

1.3.2 多糖类食品添加剂鲜湿面的制作 配制质量分数 0.02% 的盐水(占面粉质量的 31%~33%)和面液,根据 GB 2760—2014,将 0.2%~0.4%(相对于小麦粉质量分数)的瓜尔胶、卡拉胶、魔芋胶分别加入和面液中,鲜湿面制作方法参照方法 1.3.1。

1.3.3 鲜湿面差示量热扫描仪(DSC)测定 取适量待测鲜湿面(<10 mg)平铺于 TA 公司热扫描仪专用液体铝坩埚中,压盖密封,4 ℃储藏 21 d,于 25 ℃下进行 DSC 测定。设定升温程序,热扫描温度范围:20~95 ℃;热扫描速率:10 ℃/min,氮气纯度:99.999 9%,流速 50 mL/min。每组样品重复测试 3 次,取平均值。取 DSC 吸热曲线上相变起始温度(T_0)、相变峰值温度(T_P)和相变终止温度(T_c),糊化焓(ΔH_0),老化焓(ΔH)5 个特征参数。

1.3.4 鲜湿面老化度的计算 通过 DSC 仪器得到鲜湿面淀粉的糊化焓 ΔH_0 与老化焓 ΔH ,按式(1)计算鲜湿面淀粉的老化度。

$$DR = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100\%, \tag{1}$$

式中:
 DR ——鲜湿面淀粉的老化度,%;
 ΔH ——鲜湿面样品 t 时 DSC 扫描的老化焓值,J/g;
 ΔH_0 ——鲜湿面生面样品 DSC 扫描的糊化焓值,J/g。

1.3.5 鲜湿面老化动力学模型建立 淀粉的老化是淀粉分子内部高分子聚合物的结晶过程,因此可以采用 Avrami 的反应动力学方程来描述^[15]。

$$R = 1 - \exp(-kt^n). \tag{2}$$

对于 R ,可通过 DSC 扫描老化淀粉时熔融峰的 ΔH 表示,即 $R = (\Delta H_t - \Delta H_1) / (\Delta H_\infty - \Delta H_1)$,其中 ΔH_t 代表 t 时刻的老化焓, ΔH_∞ 为老化极限焓值, ΔH_1 代表 0 时刻(即物料正好完成糊化)的老化焓值,故 $\Delta H_1 = 0$,因此可以简化为 $R = \Delta H_t / \Delta H_\infty$ 。

将方程两边同时取 2 次自然对数可得

$$\ln[-\ln(1-R)] = \ln k + n \ln t, \tag{3}$$

式中:
 R ——在时间 t 时淀粉结晶量所占极限结晶总量的百分率,% ,方程表明,老化程度是随时间呈指数率增加的;

k ——结晶速率常数,晶核生长速率越快, k 越大;
 n ——Avrami 指数。

因此,计算出各 t 时刻 $\ln[-\ln(1-R)]$ 后,对 $\ln t$ 进行线性回归,即可得到速率常数 k 与 Avrami 指数 n 。

1.3.6 基本理化指标测定

- (1) 水分的测定:按 GB 5009.3—2016 执行。
- (2) 灰分的测定:按 GB 5009.4—2016 执行。
- (3) 湿面筋的测定:按 GB/T 5506.2—2008 执行。
- (4) 蛋白质的测定:按 GB 5009.5—2016 执行。

1.3.7 亲水多糖与淀粉分子相互作用的构象设计 采用 Hyperchem 8.0 软件设计淀粉分子片段与多糖分子,淀粉分子是由 12 个葡萄糖分子以左螺旋连接而成,水分子以 60% 的质量比添加。首先对上述模型在真空条件下进行力场优化,然后升温至 423 K(150 ℃)并动力学平衡 2 ps,然后将体系降温至 277 K(4 ℃)并动力学平衡 2 ps。

1.3.8 统计分析数据分析及绘图 采用 19.0 版 SPSS、2010 Excel 及 Origin 完成,淀粉—多糖相互作用模型的构象设计用 Hyperchem 8.0 完成。

2 结果与分析

2.1 多糖类食品添加剂对鲜湿面糊化特性的影响

由表 1 可知,添加多糖能够显著降低鲜湿面淀粉的 T_0 、 T_p ($P<0.05$);同时能够显著提高鲜湿面淀粉的 T_c 、 $T_e \sim T_0$ ($P<0.05$)。有研究^[16-17]表明,淀粉 DSC 吸热峰特征参数中, T_0 代表淀粉老化过程中重结晶分子中有序性最微弱的熔解温度,由表 1 可知,添加了亲水多糖后的鲜湿面 T_0 相对于空白组显著下降 ($P<0.05$),晶体有序性降低,说明多糖能够抑制淀粉老化过程中的有序性排列,维持体系的无序性(即抑制老化);而 T_c 代表淀粉老化过程中重结晶分子中有序性较高的熔解温度^[18],亲水多糖可以有效增强这些微晶的有序性,从而引起淀粉 T_c 的显著上升。多糖/鲜湿面体系的 $T_0 \sim T_c$ 为 55.30~72.82 ℃,空白组 $T_0 \sim T_c$ 为 60.82~70.74 ℃;说明多糖与鲜湿面的淀粉之间发生了相互作用,一

定程度上改变了体系的结构^[19],添加了多糖的鲜湿面淀粉的 ΔH_0 较空白组显著上升 ($P<0.05$),而添加了瓜尔胶、卡拉胶的鲜湿面淀粉 ΔH_0 要高于魔芋胶鲜湿面,可能是溶于水后的魔芋胶甘聚糖会发生少量水解,根据品种的不同会产生微量的乙酸、葡萄糖醛酸,磷酸中的一种或几种,因此使得淀粉体系偏酸性^[20],与卡拉胶及瓜尔胶形成的碱性及中性环境有所不同,造成魔芋胶/淀粉体系的糊化焓值偏低。

2.2 多糖类食品添加剂对鲜湿面淀粉的老化特性的影响

鲜湿面淀粉在糊化后的冷却过程中,一般会形成黏弹性的凝胶,这主要是内部线性分子重新排列并通过氢键形成不溶性沉淀,因此老化后的鲜湿面条在储藏期内逐渐变硬,口感风味变差,而亲水多糖抑制鲜湿面老化的机理主要是通过氢键相互作用聚集大量的水分子从而抑制内部线性分子重新排列,提高分子内部的含水量,同时由于亲水多糖与淀粉分子相互吸引,减少淀粉分子之间的相互作用,从而达到抑制老化的效果^[21]。从 DSC 吸热峰的老化特性参数(表 2)可以看出:随着储藏时间的延长,鲜湿面淀粉融化支链淀粉重结晶所需的老化焓 ΔH 越来越大,而添加了多糖的鲜湿面淀粉融化支链淀粉重结晶所需的老化焓 ΔH 相对空白组逐渐减少,回生程度得到抑制。不同多糖添加剂因理化性质、添加量的不同,对鲜湿面淀粉的老化特性的影响也不同。这与 Muadklay J^[22],Funami T 等^[23] 研究木薯淀粉、玉米淀粉回生的研究结果一致。其中添加 0.4% 瓜尔胶的鲜湿面储藏 21 d 的老化焓及老化度(1.65 J/g,45.21%)明显低于空白组(1.87 J/g,68.25%),且均低于其余多糖试验组,说明添加 0.4% 瓜尔胶抗鲜湿面老化效果最好。

2.3 多糖类食品添加剂的鲜湿面淀粉老化动力学方程建立

利用 Avrami 方程研究亲水多糖对鲜湿面老化的影响机理,见表 3,空白组与亲水多糖/鲜湿面体系在 4 ℃ 长期老化过程中的支链淀粉重结晶以一次成核 ($n<1$) 为主体,且当 $1<n\leq 2$ 时,说明成核方式以自发成核为主^[24-27]。而添加了亲水多糖后的鲜湿面淀粉的 n 值均大于空白组的 ($P<$

表 1 不同比例亲水多糖对鲜湿面的糊化温度和焓值的影响

Table 1 The influence of different proportions of hydrophilic polysaccharide to the gelatinization temperature and enthalpy value of the fresh-noodle

处理	起始糊化温度 $T_0/^\circ\text{C}$	峰值糊化温度 $T_p/^\circ\text{C}$	终点糊化温度 $T_c/^\circ\text{C}$	糊化焓 $\Delta H_0/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	糊化温度范围 $T_c\sim T_0/^\circ\text{C}$
空白组	60.82±0.23	65.97±0.34	70.74±0.57	2.74±0.14	9.92±0.23
瓜尔胶 0.2%	56.68±0.44	64.49±0.32	72.26±0.45	3.50±0.53	15.58±0.50
瓜尔胶 0.4%	56.33±0.23	64.21±0.22	72.54±0.45	3.65±0.25	16.21±0.41
瓜尔胶 0.6%	56.31±0.44	63.39±0.12	72.82±0.34	3.58±0.31	16.51±0.25
卡拉胶 0.2%	55.70±0.53	64.53±0.44	72.01±0.38	3.47±0.22	16.31±0.12
卡拉胶 0.4%	55.40±0.53	64.25±0.07	72.23±0.21	3.51±0.27	16.83±0.11
卡拉胶 0.6%	55.30±0.44	64.12±0.51	72.51±0.38	3.55±0.10	17.21±0.08
魔芋胶 0.2%	57.82±0.37	63.59±0.11	71.94±0.43	3.21±0.17	14.12±0.25
魔芋胶 0.4%	57.62±0.27	62.25±0.11	71.54±0.23	3.25±0.33	13.92±0.11
魔芋胶 0.6%	58.45±0.23	61.12±0.14	71.94±0.13	3.31±0.12	13.49±0.24

表 2 不同比例亲水多糖鲜湿面在 4 ℃ 下贮存不同天数的老化焓值

Table 2 The retrogradation enthalpy value of the different proportion of hydrophilic polysaccharide fresh-noodle under 4 ℃ in different storage days

处理	贮存 1 d/ (J · g ⁻¹)	贮存 3 d/ (J · g ⁻¹)	贮存 5 d/ (J · g ⁻¹)	贮存 7 d/ (J · g ⁻¹)	贮存 14 d/ (J · g ⁻¹)	贮存 21 d/ (J · g ⁻¹)	最大老化 度/%
空白组	0.71±0.05	0.94±0.02	1.15±0.04	1.66±0.03	1.75±0.01	1.87±0.03	68.25±0.01
瓜尔胶 0.2%	0.45±0.03	0.66±0.01	0.93±0.03	1.34±0.03	1.52±0.01	1.71+0.01	48.86±0.02
瓜尔胶 0.4%	0.43±0.01	0.62±0.02	0.87±0.03	1.30±0.01	1.49±0.03	1.65±0.03	45.21±0.03
瓜尔胶 0.6%	0.44±0.03	0.64±0.02	0.89±0.04	1.32±0.02	1.52±0.01	1.68±0.02	46.93±0.02
卡拉胶 0.2%	0.56±0.09	0.81±0.03	1.04±0.01	1.37±0.01	1.67±0.01	1.84±0.18	53.03±0.01
卡拉胶 0.4%	0.54±0.03	0.79±0.01	1.02±0.03	1.35±0.03	1.67±0.01	1.81±0.01	51.57±0.02
卡拉胶 0.6%	0.52±0.13	0.77±0.03	1.00±0.04	1.34±0.03	1.65±0.01	1.79±0.04	50.42±0.01
魔芋胶 0.2%	0.55±0.04	0.80±0.03	1.04±0.22	1.37±0.23	1.65±0.11	1.80±0.14	56.07±0.02
魔芋胶 0.4%	0.53±0.04	0.76±0.02	1.01±0.02	1.33±0.21	1.63±0.04	1.77±0.02	54.46±0.02
魔芋胶 0.6%	0.51±0.02	0.76±0.26	0.98±0.02	1.31±0.04	1.60±0.22	1.74±0.02	52.57±0.01

表 3 鲜湿面/多糖老化动力学模型方程

Table 3 Theretrogradation kinetic models of the polysaccharide and fresh-noodle system

处理	Avrami 方程	<i>n</i>	ln <i>k</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²
空白组	Y=0.732 <i>x</i> −0.946	0.732±0.10	−0.946±0.20	0.388±0.10	0.908
瓜尔胶 0.2%	Y=0.791 <i>x</i> −1.328	0.791±0.12	−1.328±0.18	0.265±0.15	0.936
瓜尔胶 0.4%	Y=0.816 <i>x</i> −1.382	0.816±0.11	−1.382±0.21	0.251±0.31	0.925
瓜尔胶 0.6%	Y=0.802 <i>x</i> −1.349	0.802±0.21	−1.349±0.12	0.260±0.10	0.905
卡拉胶 0.2%	Y=0.744 <i>x</i> −1.192	0.744±0.21	−1.192±0.17	0.304±0.13	0.949
卡拉胶 0.4%	Y=0.752 <i>x</i> −1.206	0.752±0.11	−1.206±0.21	0.299±0.23	0.947
卡拉胶 0.6%	Y=0.764 <i>x</i> −1.228	0.764±0.23	−1.228±0.36	0.292±0.31	0.946
魔芋胶 0.2%	Y=0.742 <i>x</i> −1.174	0.742±0.21	−1.174±0.12	0.309±0.16	0.952
魔芋胶 0.4%	Y=0.750 <i>x</i> −1.197	0.750±0.11	−1.197±0.21	0.302±0.22	0.954
魔芋胶 0.6%	Y=0.762 <i>x</i> −1.221	0.762±0.29	−1.221±0.17	0.295±0.11	0.950

0.05), 添加了 3 种多糖体系的成核方式范围: $n_{\text{瓜尔胶}}=0.791\sim 0.816$, $n_{\text{卡拉胶}}=0.744\sim 0.764$, $n_{\text{魔芋胶}}=0.742\sim 0.762$, $n_{\text{空白组}}=0.732$,说明添加了多糖后的淀粉成核方式不断趋近于自发成核。在动力学模型中, k 越小表明结晶速率越小。3 种亲水多糖/鲜湿面体系的结晶速率常数范围: $k_{\text{瓜尔胶}}=0.251\sim 0.265$, $k_{\text{卡拉胶}}=0.292\sim 0.304$, $k_{\text{魔芋胶}}=0.295\sim 0.309$, $k_{\text{空白组}}=0.388$,说明添加多糖后的鲜湿面在老化过程中的老化速率均低于空白组,多糖能够较好地抑制鲜湿面淀粉的老

化。这与 Xu J^[28],Guo Z 等^[29]研究莲子淀粉,大米淀粉动力学方程的结果一致。且添加 0.4% 瓜尔胶的鲜湿面的 n 值更趋近于自发成核,结晶速率常数 k 均小于其他试验组,说明添加 0.4% 瓜尔胶抗鲜湿面老化效果最好。

2.4 相关性分析

表 4~6 为瓜尔胶、卡拉胶、魔芋胶与 Avrami 参数间的 Pearson 双变量相关分析结果,结果表明,多糖添加量与 n 、 k 、 ΔH 、 DR 、 ΔH_0 之间均呈显著相关性,说明多糖类食品添

表 4 瓜尔胶添加量与 Avrami 参数间的相关分析[†]

Table 4 Pearson correlations guar gum cotent between and Avrami parameters

指标	<i>n</i>	<i>k</i>	ΔH_0	ΔH	<i>DR</i>	瓜尔胶添加量
<i>n</i>	1.000					
<i>k</i>	−0.996 **	1.000				
ΔH_0	0.994 **	−0.980 **	1.000			
ΔH	−0.998 **	0.987 **	−0.999 **	1.000		
<i>DR</i>	−0.995 **	0.981 **	−0.999 **	0.999 **	1.000	
瓜尔胶添加量	0.439	−0.352	0.533	−0.500	−0.528	1.000

[†] * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上极显著相关。

表 5 卡拉胶添加量与 Avrami 参数间的相关分析[†]

Table 5 Pearson carrageenan between carrageenan and Avrami parameters

指标	<i>n</i>	<i>k</i>	ΔH_0	ΔH	<i>DR</i>	卡拉胶添加量
<i>n</i>	1.000					
<i>k</i>	-0.999 **	1.000				
ΔH_0	0.993 **	-0.995 **	1.000			
ΔH	-0.974 **	0.978 **	-0.993 **	1.000		
<i>DR</i>	-0.983 **	0.987 **	-0.998 **	0.999 **	1.000	
卡拉胶添加量	0.993 **	-0.995 **	0.999 **	-0.993 **	-0.998 **	1.000

[†] * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上极显著相关。

表 6 魔芋胶添加量与 Avrami 参数间的相关分析[†]

Table 6 Pearson konjac glucomannan between carrageenan and Avrami parameters

指标	<i>n</i>	<i>k</i>	ΔH_0	ΔH	<i>DR</i>	魔芋胶添加量
<i>n</i>	1.000					
<i>k</i>	-0.993 **	1.000				
ΔH_0	0.999 **	-0.993 **	1.000			
ΔH	-0.993 **	0.999 **	-0.993 **	1.000		
<i>DR</i>	-0.998 **	0.999 **	-0.998 **	0.999 **	1.000	
魔芋胶添加量	0.993 **	-0.999 **	0.993 **	-0.999 **	-0.999 **	1.000

[†] * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上极显著相关。

加剂能够改变鲜湿面淀粉内部的体系结构,进而起到了抑制老化的效果,最大程度地保持鲜湿面的风味,延长其货架期。

2.5 鲜湿面淀粉分子与多糖相互作用的构象设计

图 1~3 分别为瓜尔豆胶、卡拉胶(以 κ 、 ι 、 λ 3 种构象结合的组合片段)、魔芋葡聚糖与直链淀粉分子片段的相互作用模型。从 Hyperchem 8.0 软件模拟图像可知:由 12 个葡萄糖残基以左螺旋聚合连接的直链淀粉分子片段和多糖分子片段在体系从 150 ℃降温至 4 ℃后,亲水多糖片段与淀粉分子片段周围均聚集了大量水分子,一方面两者的亲水性羟基在水分子的存在下以氢键相互作用从而发生相互交联,同时也减少了老化过程中淀粉分子相互碰撞的机会;另一方面也提高了淀粉分子周围的水分子的含量,使得体系变成有黏性的液体,有效地抑制直链淀粉老化过程中双螺旋结构的形成,起到了抑制回生的作用。

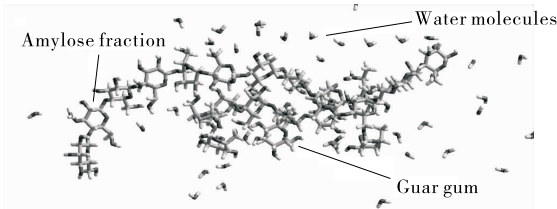


图 1 经 AMBER 力场构象优化的瓜尔胶分子片段与直链淀粉分子片段相互作用模型
Figure 1 The Guargum molecular fragment and amylose molecular fragment interaction model after conformation optimized of AMBER force field

3 结论

针对淀粉类食品普遍存在的老化问题,本研究利用 DSC 热分析仪测定了不同添加量下 3 种多糖鲜湿面的热力学参

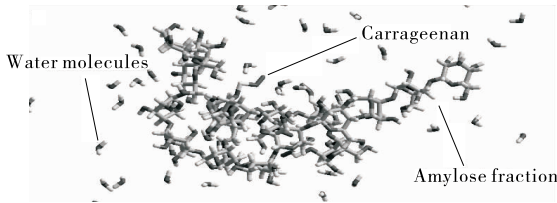


图 2 经 AMBER 力场构象优化的卡拉胶分子片段与直链淀粉分子片段相互作用模型
Figure 2 The Carrageenan molecular fragment and amylose molecular fragment interaction model after conformation optimized of AMBER force field

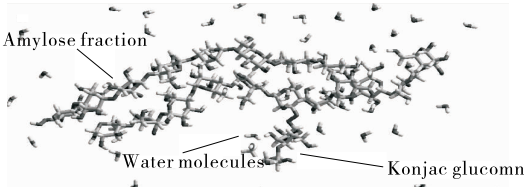


图 3 经 AMBER 力场构象优化的魔芋胶分子片段与直链淀粉分子片段相互作用模型
Figure 3 The Amorophophallus Konjac molecular fragment and amylose molecular fragment interaction model after conformation optimized of AMBER force field

数,并结合 Avrami 模型、Hyperchem 8.0 软件进行分析,结果表明,鲜湿面淀粉各 DSC 热力学参数均发生显著变化($P<0.05$),分析 DSC 热力学参数得出的最优抗老化剂(0.4%瓜尔胶)与 Avrami 动力学模型分析得出的结果一致,说明 Avrami 模型是能够描述淀粉老化的过程,进一步验证了淀粉老化是内部晶体的变化过程。Hyperchem 8.0 模拟图像说明亲水多糖抑制淀粉老化的机理是通过其亲水竞争性聚集大量水分子,可能是将自由水部分转化为类结合水形式而起到抑制老化的效果。

虽然本研究表明鲜湿面淀粉的 DSC 数据与 Avrami 具有较好的相关性,但是测定淀粉老化的方法不仅仅只有 DSC 法,因此在采用其他抗老化剂诸如乳化剂、变性淀粉、酶制剂等情况下,利用其他测定方法所得的数据结合 Avrami 模型是否仍具有较好的相关性有待进一步研究。

参考文献

- [1] 肖东, 周文化, 邓航, 等. 3 种食品添加剂对鲜湿面抗老化作用研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(6): 142-145, 189.
- [2] LIAN Xi-jun, WANG Chang-jun, ZHANG Kun-sheng, et al. The retrogradation properties of glutinous rice and buckwheat starches as observed with FT-IR, ¹³C NMR and DSC[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 64: 288-293.
- [3] FU Zhen, CHEN Jun, LUO Shun-jing, et al. Effect of food additives on starch retrogradation: A review[J]. Starch-Stärke, 2015, 67(1/2): 69-78.
- [4] WANG Shu-jun, LI Cai-li, COPELAND Les, et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(5): 568-585.
- [5] 汪霞丽, 沈娜, 李亦蔚, 等. 方便湿米粉的加工工艺及抗老化研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(4): 197-200.
- [6] 杨丹, 马鸿翔, 耿志明, 等. 利用响应面法研究改良剂对宁麦 15 面条品质的影响[J]. 麦类作物学报, 2012, 32(6): 1 096-1 101.
- [7] 夏文, 付炜瑾, 刘成梅, 等. 米糠膳食纤维对大米淀粉老化进程的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 19-21.
- [8] 肖东, 周文化, 陈帅, 等. 亲水多糖对鲜湿面货架期内水分迁移及老化进程的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 298-303.
- [9] 牛猛, 王莉, 杨冰, 等. 大米淀粉老化特性的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(11): 124-128.
- [10] 汪霞丽, 许宙, 卜汉萍, 等. 物性修饰抗方便湿米粉老化的研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 15-18.
- [11] 吕振磊, 王坤, 陈海华. 亲水胶体对面粉糊化特性和面条品质的影响[J]. 食品与机械, 2010, 26(4): 26-31.
- [12] 王元兰, 黄寿恩, 魏玉, 等. κ-卡拉胶与魔芋胶复配胶的流变性能及其微观结构研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(7): 49-54.
- [13] XU Jin, FAN Xue-rong, NING Ya-wei, et al. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33(2): 361-367.
- [14] 赵思明, 熊善柏, 俞兰菱, 等. 稻米淀粉糊老化动力学研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(1): 37-39.
- [15] 肖东, 周文化, 邓航, 等. 乳化剂抑制鲜湿面老化机理的研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(10): 118-124.

- [16] NAKAZAWA Y, WANG Y J. Acid hydrolysis of native and annealed Starches and branched structure of their Naegelidextrins[J]. Carbohydrate Research, 2003, 338(24): 2 871-2 882.
- [17] 王一见, 杜先锋, 许阳, 等. 小麦淀粉的退火改性及其性质表征[J]. 中国农业科学, 2013, 46(12): 2 526-2 533.
- [18] VERMEYLEN R, GODERIS B, DELCOUR J A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(2): 364-375.
- [19] TORRES M D, HALLMARK B, WILSON D I. Effect of concentration on shear and extensional rheology of guar gum solutions[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40(10): 85-95.
- [20] 杨湘庆, 沈悦玉. 魔芋胶的理化性、功能性、流变性及其在食品中的应用[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2002, 8(4): 29-33.
- [21] 肖东, 周文化, 邓航, 等. 鲜湿面抗老化剂复配工艺优化及老化动力学[J]. 农业工程学报, 2015, 31(23): 261-268.
- [22] MUADKLAY J, CHAROENREIN S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(7): 1 268-1 272.
- [23] FUNAMI T, KATAOKA Y, OMOTO T, et al. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch: 2b. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behavior of corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(1): 25-36.
- [24] TIAN Yao-qi, LI Yin, XU Xue-ming, et al. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA)[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 1 165-1 168.
- [25] 左乃北, 刘伟, 刘成梅, 等. 干燥温度对改良挤压法制备的全谷物质构米品质的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(3): 28-31.
- [26] BECK M, JEKLE M, BECKER T. Starch re-crystallization kinetics as a function of various cations[J]. Starch-Stärke, 2011, 63(12): 792-800.
- [27] ZHANG Hai-hua, SUN Bing-hua, ZHANG Shi-kang, et al. Inhibition of wheat starch retrogradation by tea derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 413-417.
- [28] XU Jin, FAN Xue-rong, NING Ya-wei, et al. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33(2):361-367.
- [29] GUO Ze-bin, ZENG Shao-xiao, ZHANG Yi, et al. The effects of ultra-high pressure on the structural, rheological and retrogradation properties of lotus seed starch [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 285-291.