

黄原胶对大米淀粉长期回生的影响

唐敏敏, 洪雁, 顾正彪*, 姜欢欢

(食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了黄原胶(Xan)对大米淀粉(RS)长期回生的影响,黄原胶和淀粉可以形成质地更为柔软的凝胶,黏着性升高,内聚性下降。X-射线衍射结果表明黄原胶能降低淀粉的重结晶度,用 Avrami 方程拟合结晶动力学,大米淀粉/黄原胶体系支链淀粉的重结晶生长为一次成核($n < 1$),添加黄原胶后,结晶速率常数 k 降低,表明大米淀粉的成核速度和重结晶增长速度都降低,支链淀粉回生受到较大抑制。扫描电镜(SEM)显示黄原胶能填充于淀粉颗粒片段间,体系表面孔洞缩小,表面更加光滑,形成的结构更加致密。

关键词: 大米淀粉;黄原胶;重结晶;动力学方程;SEM

中图分类号: TS 231 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2013)07—0692—06

Effect of Xanthan on Long-Term Retrogradation of Rice Starch

TANG Min-min, HONG Yan, GU Zheng-biao*, JIANG Huan-huan

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this study, the long-term retrogradation of the rice starch (RS)/xanthan (Xan) mixtures was investigated. The mixtures could form softer gel with higher adhesiveness and lower cohesiveness. After 14 days' storage, recrystallization of the RS/Xan mixtures decreased, comparing with the native RS. The growth of amylopectin recrystallization in RS/Xan mixtures was primary nucleation ($n < 1$). However, the rate of recrystallization and nucleation reduced which indicated that the long-term retrogradation was evidently inhibited. It showed that Xan filled in the fragments of the starch granules leading to smaller surface pores, smoother surface and more compact structure by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: rice starch, Xanthan, recrystallization, kinetic equation, SEM

大米是世界上的主要粮食作物,在许多国家都有种植,我国是其最大生产国和消费国^[1]。随着人们对食品种类要求的提高,以大米淀粉为主要生产原

料的米制品也愈发多样并且有很强的销售潜力^[2]。但是,由于大米淀粉在低温下易回生,导致米制品品质衰败,包括变干、变硬、掉渣等,影响口感,严重

收稿日期: 2013-01-10

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD37B01);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20100093110001);广东省产学研联合创新平台项目(2011A091000012)。

* 通信作者: 顾正彪(1965—),男,江苏盐城人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事碳水化合物资源的开发与利用研究。

E-mail: foodstarch@yahoo.cn

限制了米制品的大规模生产。大米淀粉的回生过程可分为短期回生和长期回生^[3]。淀粉糊化后的初始阶段(几个小时内),渗漏的直链淀粉分子首先发生定向迁移,形成三维凝胶网络结构,此过程称之为短期回生^[4]。长期回生一般会超过几周时间,是由于支链淀粉具有高支叉结构,在聚合时受到较强的抑制,回生作用较慢。长期回生在整个淀粉回生过程中占主要作用,是导致淀粉体系质量变化的主要原因^[5]。

亲水性胶体的添加能够控制整个体系的水分流动性和质构,提高食品质量和稳定性,降低成本^[6],与化学手段抑制回生相比,更加安全有效。大量的研究主要集中在淀粉与胶体的糊化和流变学性质上,对于回生的研究较少。Ferrero 等人利用差示扫描量热仪(DSC)比较了不同亲水性胶体对玉米淀粉热力学性质的影响,结果发现随着胶体浓度的增加,显著提高了淀粉的 T_p 值, ΔH 值显著降低,抑制了淀粉的回生^[7]。研究表明,小麦淀粉的糊化和回生性质与亲水胶体的种类之间具有一定的相关性^[8]。由于淀粉的长期回生影响着淀粉制品的质量,通过运用质构仪、X-射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)3种现代分析仪器,用 Avrami 方程拟合结晶过程,分析黄原胶对大米淀粉长期回生的影响程度,为控制淀粉回生提供一定的理论依据,并对实际生产有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

大米淀粉:水分质量分数 13.09%,江苏宝宝集团公司产品;黄原胶:水分质量分数 10.82%,苏州丹尼斯克(中国)有限公司产品。

1.2 仪器和设备

电子精密天平:梅特勒-托利多上海有限公司产品;Pyris-1 差示扫描量热仪:美国 PE 公司产品;XT21-物性测试仪:美国 SMS 公司产品;D8 X-射线衍射仪:德国 Bruker 公司产品;QUANTA-200 型扫描电子显微镜:美国 FEI 公司产品。

1.3 方法

1.3.1 凝胶质构测定 选取大米淀粉与黄原胶质量比(100:0,40:1,20:1,10:1,体系中干基质量分数为 6%)为研究对象,使淀粉于黄原胶溶液中充分分散再用 RVA 进行糊化,将样品在 4℃下冷藏 14 d

后,采用物性测试仪对凝胶进行质地剖面分析(TPA)。测定条件:测前速度为 1.0 mm/s,测试速度为 1.0 mm/s,测后速度为 1.0 mm/s,触发力为 5.0 g,压缩程度为 40%,每个样品重复实验 3 次。

1.3.2 X-射线衍射分析 样品制备同 1.3.1,将 RVA 糊化后的样品 4℃下冷藏 14 d,随后冷冻干燥,研磨过 200 目筛,进行 XRD 测定。XRD 测定程序为:特征射线 Cu 靶,功率为 1 600 W,NaI 晶体闪烁计数器测量 X-射线强度,扫描范围为 4~40°(2 θ),扫描速度为 2°/min。发散狭缝 DS、防散射狭缝 SS 和接收狭缝 RS 分别设定为 1.0,1.0,0.1 mm。每个样品测量 1 次,用 MDI Jade 5.0 软件进行数据分析,Hernan 法计算样品的相对结晶度^[9]。

1.3.3 热力学性质测定 用标准钢对 DSC 进行温度和热焓校正。预先用磁力搅拌器将大米淀粉均匀分散于黄原胶水溶液中(大米淀粉和黄原胶质量比例为 100:0,40:1,20:1,10:1;体系中干基质量分数为 20%)。称取 2 mg 混合样品到坩埚中,样品密封后在室温下放置 24 h 平衡后在 DSC 上糊化,条件是以 10℃/min 的速度从 30℃加热到 100℃,以空坩埚为参比,氮气为载气,流量 20 mL/min。糊化后的样品随即放入 4℃冰箱中分别贮存 1、3、5、7、14 和 21 d 再进行回生测定。测定条件同糊化测定条件相同,30℃到 100℃重新加热,从第二次加热曲线中可以计算出样品的回生焓值(ΔH_r)。

1.3.4 扫描电子显微镜观察 将 1.3.1 中 RVA 制得的大米淀粉/黄原胶样品(100:0,40:1,20:1,10:1)快速转移至 5 mL 离心管中,于 4℃冰箱中放置 14 d 后,进行冷冻干燥,用四氧化钨气体固定 4h,再经离子溅射仪喷金,于扫描电子显微镜下观察体系微观结构。

2 结果与分析

2.1 凝胶质构分析

淀粉凝胶体系的硬度、黏着性和内聚性可以用来表征回生的程度。在单独淀粉回生过程中,凝胶的硬度上升,内聚性升高以及黏着性下降^[10]。表 1 中为不同比例淀粉和黄原胶混合体系储存 14 d 前后凝胶质构参数对比。从表中可见,原淀粉在储藏 14 d 后,凝胶硬度增加,黏着性下降,内聚性升高。这主要是由于淀粉回生引起的^[11],体系在回生过程中水分流动性降低,直链淀粉和支链淀粉分子定向迁

移,导致凝胶硬度升高^[4]。添加黄原胶后,体系的硬度降低,并且黄原胶的比例越大,趋势越明显。黄原胶能与直链淀粉相互缠绕,形成的凝胶质地更为柔软^[12],与此同时,直链淀粉分子间的聚集也受到了阻

碍。因此淀粉/黄原胶体系的硬度降低。黄原胶对体系的黏着性和内聚性也有影响,可以看出,14天后的大米淀粉/黄原胶体系的黏着性升高,内聚性有微小下降。

表 1 大米淀粉/黄原胶体系凝胶质构参数

Table 1 Parameters of texture profile of rice starch/xanthan mixed systems

指标	储存前大米淀粉与黄原醇质量比				储存 14 d 大米淀粉与黄原醇质量比			
	100:0	40:1	20:1	10:1	100:0	40:1	20:1	10:1
硬度/g	70.36±8.23	64.37±8.31	58.32±7.93	54.45±6.39	97.54±9.33	82.26±9.01	75.81±8.24	71.32±7.42
黏着性/g	-190.54±6.59	-198.49±4.32	-216.58±5.75	-233.34±4.85	-157.17±9.89	-163.40±8.54	-171.39±8.21	-178.56±7.28
内聚性/g	0.72±0.10	0.71±0.07	0.70±0.03	0.70±0.07	0.82±0.19	0.78±0.12	0.77±0.14	0.73±0.07

2.2 黄原胶与大米淀粉混合体系 X-射线衍射结果分析

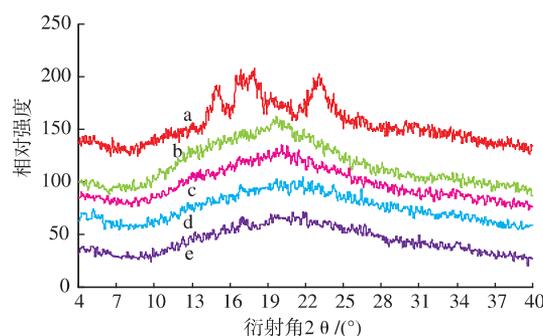
回生过程中淀粉体系中晶体的含量可以通过 X-射线衍射测定。体系晶体的结晶含量越多,结晶区域越完整,则得到的衍射峰越高,越窄,回生程度越强^[13]。因此 X-射线衍射图谱可以反应淀粉的回生程度。

图 1 和表 2 为大米淀粉与黄原胶混合样品的回生 X-射线衍射图谱和其相应的结晶参数。未糊化的大米原淀粉在 2θ 接近 14.2° 、 17.37° 、 18.7° 和 23.37° 时能观察到强峰,如图 1 中 a 线显示了典型的 A-型峰^[14]。但是,糊化后的大米原淀粉在回生过程中形成了 B-型结晶^[15]。大米淀粉/黄原胶体系在回生过程中显示的也是 B-型结晶,其特征是在 $16.9^\circ(2\theta)$ 处有一特征峰。这个峰的形成主要是体系中支链淀粉的长期回生所引起的^[16]。表 2 中进一步计算结晶度,可以看出,大米淀粉与黄原胶体系的重结晶度要小于大米淀粉,可见黄原胶对大米淀粉的重结晶具有一定的抑制作用。

表 2 X-射线衍射测定的回生样品的相对结晶度

Table 2 Relative crystallinity in retrograded samples as determined using X-ray diffraction

样品	质量比	相对结晶度/%
RS(未糊化)	100:0	25.33
RS+Xan(回生 14 d)	100:0	13.79
RS+Xan(回生 14 d)	40:1	10.78
RS+Xan(回生 14 d)	20:1	8.52
RS+Xan(回生 14 d)	10:1	7.40



a. 天然未糊化大米淀粉;b. 大米淀粉/黄原胶质量比为 10:1; c. 大米淀粉/黄原胶质量比为 20:1;d. 大米淀粉/黄原胶质量比为 40:1;e. 大米淀粉/黄原胶质量比为 100:0

图 1 不同比例大米淀粉/黄原胶体系糊化后在 4°C 储存 14 d 的 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of gelatinized rice starch/xanthan after 14 days' storage at 4°C

2.3 Avrami 方程拟合结晶动力学

淀粉储藏过程中,相邻的双螺旋结合形成晶体,淀粉回生焓值反应的就是该形成的晶体的熔化,并且这个晶体熔化形成的吸热峰是支链淀粉长期回生后再熔化引起的,而不是直链淀粉^[15]。支链淀粉的重结晶在长期储藏过程中发生明显变化。随着储藏时间的延长,淀粉体系内晶体含量逐步增加,在 DSC 上表现为其融化热焓值 ΔH 逐步增大。

表 3 列出了不同比例的大米淀粉和黄原胶混合物糊化后在 4°C 下贮存不同天数的回生焓值。可以清楚地看到,储藏 21 d 后,淀粉黄原胶质量比为 10:1 时,其回生焓值从 7.21 J/g 降低到 5.22 J/g ,表明黄原胶对大米淀粉长期回生具有显著的抑制效果。

淀粉在回生过程中形成的结晶属于天然高分子。所以现在广泛采用 Avrami 模型来描述淀粉回生

过程,该方程可表达包括晶核形成、晶体生长、晶体成熟 3 个子过程的高分子聚合物结晶特性。Avrami

模型可以很好的描述聚合物的晶核形成和晶体生长初级过程^[4]。

表 3 糊化后的淀粉/黄原胶体系在 4 °C 下贮存不同天数的回生焓值

Table 3 Changes in retrogradation enthalpy and retrogradation ratio of RS and RS/Xan mixtures after 4 °C storage

(J/g)

m(RS):m(Xan)	时间/d					
	1	3	5	7	14	21
100:0	2.85±0.37	3.78±0.55	4.62±0.29	5.65±0.21	6.72±0.41	7.21±0.55
40:1	2.52±0.32	3.31±0.32	4.28±0.33	5.24±0.18	6.08±0.63	6.54±0.49
20:1	2.01±0.21	2.99±0.24	3.76±0.39	4.56±0.31	5.47±0.52	5.92±0.38
10:1	1.52±0.46	2.46±0.51	3.27±0.58	4.03±0.27	4.89±0.44	5.22±0.43

Avrami 方程的基本模型为:

$$\Delta H_t / \Delta H_\infty = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

将两边同时取对数,方程变为:

$$\ln\{-\ln(1-\Delta H_t / \Delta H_\infty)\} = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

式(2)中, ΔH_t 为不同放置时间的晶体融化热焓, ΔH_∞ 为淀粉的极限晶体融化热焓,回生 21 d 的

晶体融化热焓作为极限晶体融化热焓。 k 为结晶速率常数,与晶核密度和晶体生长速率有关, n 为 Avrami 参数,其大小与成核方式有关, n 值越小,成核越快^[17]。将不同放置天数的重结晶融化热焓值代入式(2),得到淀粉结晶动力学方程及参数结果见表 4。

表 4 大米淀粉/黄原胶体系回生动力学模型(4 °C)

Table 4 Avrami retrogradation kinetic models of rice starch/xanthan mixed systems (4 °C)

m(RS):m(Xan)	Avrami 方程	R^2	n	$\ln k$	k
100:0	$y=0.636 2x-0.837 1$	0.990 5	0.636 2	-0.837 1	0.433 0
40:1	$y=0.657 5x-0.869 6$	0.989 5	0.657 5	-0.869 6	0.419 1
20:1	$y=0.694 7x-0.991 6$	0.993 0	0.694 7	-0.991 6	0.371 0
10:1	$y=0.794 0x-1.183 3$	0.992 3	0.794 0	-1.183 3	0.306 3

利用 Avrami 方程研究黄原胶对大米淀粉回生的影响机理,结果表明,大米淀粉/黄原胶体系支链淀粉的重结晶生长为一次成核($n < 1$),且随着黄原胶比例增加, n 值增加,这表明晶核在结晶开始时形成。添加黄原胶后,体系的结晶速率常数 k 随着黄原胶比例增加而降低,表明在黄原胶存在条件下,大米淀粉的成核速度和重结晶增长速度都降低,支链淀粉回生受到较大抑制。Ring 等^[18]认为淀粉的长期回生是由于其支链淀粉外侧短支链通过双螺旋结构相互聚合后形成的结晶而引起,同时黄原胶与渗漏直链淀粉相互作用,并能填充到膨胀的淀粉三维网状组织中,所造成的空间位阻阻止淀粉羟基之间的进一步缔结,淀粉结合水的能力增强,从而抑

制淀粉重结晶。

2.4 大米淀粉/黄原胶体系的微观结构

选择了大米淀粉/黄原胶质量比为 10:1,观察放置 14 d 后混合体系的微观结构。由图 2 可见,与大米原淀粉相比,大米淀粉/黄原胶混合体系的微观结构发生显著变化。大米原淀粉体系(a)存在大量的淀粉碎片,表面结构粗糙,孔洞多且分布不均。加入黄原胶后,如图(b)所示,黄原胶填充于淀粉碎片片段间,体系表面孔洞缩小,表面更加光滑,形成的结构更加致密,这也从侧面说明黄原胶能与渗漏出的直链、支链淀粉组成了较为均匀连续相,使得体系结构更加致密^[19]。

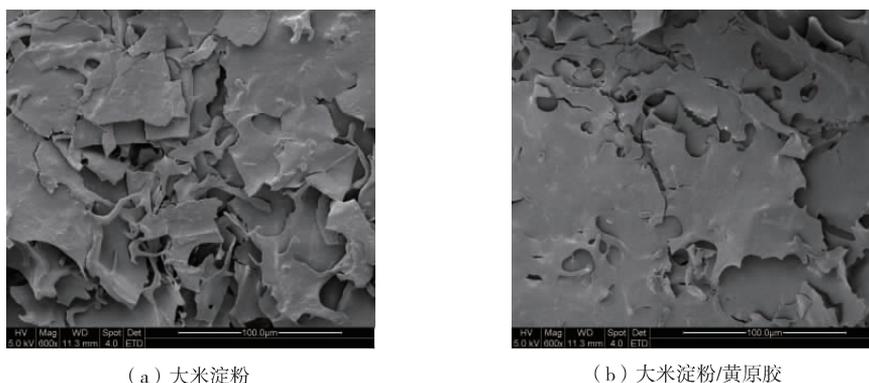


图 2 大米淀粉与黄原胶体系糊化后储藏 14 d 后的微观结构

Fig. 2 Microstructure of RS and RS/Xan mixed system after 14 days' storage at 4 °C

3 结 语

作者研究了黄原胶对大米淀粉长期回生的影响,表明黄原胶能够显著延缓大米淀粉的回生。发现:1) 大米淀粉/黄原胶体系的回生结晶峰型为 B 型,与原淀粉相比,大米淀粉/黄原胶体系的结晶度

降低,形成的凝胶更加柔软,储藏稳定性增加;2) 淀粉结晶的形成和完善是一个动态变化过程,其动力学模型可用 Avrami 方程表示,黄原胶能填充于淀粉颗粒片段间,使体系的微观结构更加光滑致密,回生得到有效抑制。

参考文献:

- [1] Wu Y, Chen Z X, Li X X, et al. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch [J]. *Food Research International*, 2009, 42(2): 221-225.
- [2] 陈正行, 王韧, 王莉, 等. 稻米及其副产品深加工技术研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2012, 31(4).
CHEN Zheng-xing, WANG Ren, WANG Li, et al. Development in deep processing technology of rice and by-products [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2012, 31(4). (in Chinese)
- [3] Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(3-4): 119-134.
- [4] Miles M J, Morri V J, Ring S G. Gelation of amylose [J]. *Carbohydrate Research*, 1985, 135(2): 257-269.
- [5] Ring S G, Colonna P, Kenned J, et al. The gelation and crystallisation of amylopectin [J]. *Carbohydrate Research*, 1987, 162(2): 277-293.
- [6] SHI Xiao-hong, BEMILLER J N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 50(1): 7-18.
- [7] FERRERO C, MARTINO M N, ZARITZKY N E. Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1996, 47(5): 1247-1266.
- [8] ZHOU Yi-bin, WANG Dong-feng, ZHANG Li, et al. Effect of polysaccharides on gelatinization and retrogradation of wheat starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(4): 505-512.
- [9] 黄峻榕. X 射线衍射在测定淀粉颗粒结构中的应用 [J]. *陕西科技大学学报*, 2003, 21: 04.
HUANG Jun-rong. X-ray diffraction (XRD) application of the determination of starch granule structure [J]. *Journal of Shanxi University of science and technology*, 2003, 21: 04. (in Chinese)
- [10] Choi H M, Yoo B. Rheology of mixed systems of sweet potato starch and galactomannans [J]. *Starch-Stärke*, 2008, 60(5): 263-269.
- [11] Morikawa K, Nishinari K. Effects of concentration dependence of retrogradation behaviour of dispersions for native and chemically modified potato starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2000, 14(4): 395-401.

- [12] Kulicke W M, Eidam D, Kath F, et al. Hydrocolloids and rheology: regulation of visco-elastic characteristics of waxy rice starch in mixtures with galactomannans[J]. **Starch-Stärke**, 1996, 48(3): 105-114.
- [13] 王良东, 顾正彪. DSC、EM、NMR 及 X 射线衍射在淀粉研究中的应用[J]. 西部粮油科技, 2003, 4: 39.
WANG Liang-dong, GU Zheng-biao. The application of DSC, EM, NMR and X-ray in starch[J]. **China western cereal and oils technology**, 2003, 4: 39. (in Chinese)
- [14] Zobel H F. Starch crystal transformations and their industrial importance[J]. **Starch-Stärke**, 1988, 40(1): 1-7.
- [15] Karim A A, Norziah M H, Seow C C. Methods for the study of starch retrogradation[J]. **Food Chemistry**, 2000, 71(1): 9-36.
- [16] Thire R M S M, Simao R A, Andrade C T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2003, 54(2): 149-158.
- [17] 丁文平, 李清, 夏文水. 淀粉酶对大米淀粉回生影响机理的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2005(10): 2.
DING Wen-ping, LI Qing, XIA Wen-shui. Study on mechanism of amylase influencing rice starch resuscitation [J]. **Cereal and feed industry**, 2005, 10: 2. (in Chinese)
- [18] Ring S G. Some Studies on Starch Gelation[J]. **Starch-Stärke**, 1985, 37(3): 80-83.
- [19] 张雅媛, 洪雁, 顾正彪. 玉米淀粉与黄原胶复配体系流变和凝胶特性分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9).
ZHANG Ya-yuan, HONG Yan, GU Zheng-biao, et al. Rheological and gel properties of corn starch-xanthan mixed systems[J]. **Transactions of the CSAE**, 2011, 27(9): 357. (in Chinese)

会议信息

会议名称(中文): 第八届全国医学生物化学与分子生物学、第五届全国临床应用生物化学与分子生物学、2013 华东六省一市生物化学与分子生物学联合学术研讨会

所属学科: 生物物理学、生物化学及分子生物学、生物医学工程学

开始日期: 2013-08-19

结束日期: 2013-08-20

所在城市: 山东省 青岛市

具体地点: 青岛海都大酒店

主办单位: 中国生物化学与分子生物学会医学生物化学与分子生物学会 中国生物化学与分子生物学会临床应用生物化学与分子生物学会 华东六省一市生物化学与分子生物学学会

承办单位: 山东省医学科学院 山东生物化学与分子生物学会

联系人: 鲁老师 18610532517

联系电话: 010-52903264

传真: 010-64187033-8008

E-MAIL: yxshmeeting@163.com

会议网站: <http://www.yxshmeeting.org/>

会议名称(中文): 第二届工业企业微生物安全控制技术与实践国际研讨会

所属学科: 动植物微生物学、生物技术与生物工程

开始日期: 2013-08-21

结束日期: 2013-08-23

所在城市: 北京市 东城区

主办单位: 国家微生物资源平台

承办单位: 中国工业微生物菌种保藏管理中心 中国食品发酵工业研究院 中国微生物学会工业微生物学专业委员会 发酵行业生产力促进中心

联系人: 胡育娇

联系电话: 010-64645554, 18600736797

传真: 010-64616613

E-MAIL: jane@china-cicc.org

会议网站: http://www.china-cicc.org/index_hy.htm