

环糊精对玉米淀粉回生特性的影响

陈志 (合肥工业大学食品科学与工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要 [目的]研究环糊精对玉米淀粉回生特性的影响。[方法]通过对不同复配比 10:0、9:1、8:2、7:3 的淀粉和环糊精混合物进行黏度、凝沉性、冻融稳定性和质构等特性的测定,从而分析得出复配比在 7:3 能达到抑制玉米淀粉回生现象的最佳效果。[结果]从黏度的结果来看,复配比在 7:3 时,混合物的黏度值最低,说明该条件下的抑制作用最强($P < 0.001$)。凝沉性的试验结果表明,随着添加的环糊精的量越来越多,其沉降体积逐渐降低,说明环糊精对玉米淀粉有短期回生抑制的作用。在冻融稳定性的测定试验中,复配比在 10:0 时析水率最大,在 7:3 时所测析水率最小($P < 0.001$),析水率越低,其冻融稳定性越好,说明环糊精可以提高玉米淀粉的冻融稳定性。最后全质构的测定是反映了环糊精对玉米淀粉的长期回生亦有抑制作用。[结论]环糊精能够在一定程度上抑制玉米淀粉的回生。

关键词 玉米淀粉;环糊精;回生特性

中图分类号 TS 231 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)25-0152-04

Effect of Cyclodextrin on the Retrogradation Characteristics of Corn Starch

CHEN Zhi (School of Food Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009)

Abstract [Objective] The research aimed to study the effect of cyclodextrin on the retrogradation characteristics of corn starch. [Method] On the basis of the admeasurement of viscosity, retrogradation, freeze-thaw stability and texture of starch and cyclodextrin mixture with different composite ratio including 10:0, 9:1, 8:2 and 7:3, it was concluded that the mixture with composite ratio of 7:3 could achieve the best effect of suppressing corn starch retrogradation phenomenon. [Result] From the results of viscosity, the viscosity of mixture was lowest when the composite ratio was 7:3, which indicated that the inhibitional effect was strongest under this condition ($P < 0.001$). The test results of condensation test showed that with the increasing amount of cyclodextrin added, the sedimentation volume gradually decreased, indicating that cyclodextrin had a short-term retrogradation inhibition effect on corn starch. The experimental determination result of freeze thaw stability shows that the bleeding ratio was highest when the complex ratio was 10:0, and the bleeding ratio was lowest when the composite ratio was 7:3 ($P < 0.001$), which indicates that the cyclodextrin could improve the freeze-thaw stability of corn starch because the lower bleeding rate, the better freeze-thaw stability. In the last, the experimental determination result of whole texture showed that the cyclodextrin also had suppressing effect on the the long-term retrogradation of corn starch. [Conclusion] The cyclodextrins can suppress the resurrection of corn starch to a certain extent.

Key words Corn starch; Cyclodextrins; Retrogradation characteristics

淀粉是食品中的重要成分,也是食品和化学工业的重要原料^[1]。淀粉是高等植物中碳水化合物存储的主要形式,几乎存在于所有的植物中,其在谷物豆类的种子及其他植物的根部、块茎中含量丰富^[2]。它是自然界中存在的最丰富的碳水化合物之一,更加可贵的是,它是一种可降解、无毒害、可再生的自然资源^[3],这就造就了淀粉的许多特定的性质,使其在食品工业和其他工业中的应用比较广泛,常被用作增稠剂、黏合剂、稳定剂等^[4]。淀粉颗粒一般不溶于冷水,若把淀粉分散在纯水中,对其搅拌制成淀粉乳,并对体系进行缓慢加热到 53 ℃ 以上时,淀粉的物理性能发生明显变化,淀粉颗粒由吸水溶胀、分裂形成均匀糊状溶液,此过程称为淀粉糊化^[5]。糊化后的淀粉在降温过程中易发生回生现象,即所谓的老化,一些淀粉产品如米饭、馒头在储藏过程中往往会出现硬度增加、黏度降低、抗酸解、脱水等回生现象,导致其品质变劣、货架期缩短。因此淀粉回生是制约淀粉产品品质的一个重要因素^[6]。回生现象作为淀粉理论中的一个难点,也成为了各国淀粉研究领域的热点问题,针对回生问题,研究者大多采用添加抗淀粉回生的食品添加剂。食品中主要采用的抗回生剂有乳化剂、亲水性胶体和低聚糖类物质等。典型的乳化剂大多水溶性不好,与淀粉溶液混合其亲水性端插入直链淀粉分子形成螺旋配合体,影响淀粉分子重排微环

境,从而延缓淀粉重结晶^[7-8]。已报道的黄原胶、卡拉胶和瓜尔胶等亲水性胶体具有良好的持水性,用于面制品以增强面团的吸水性,改善面团特性及品质,延长回生时间,但往往受到盐、pH 的影响^[9]。玉米淀粉是可利用的最廉价的淀粉,其流变和凝胶特性有助于使调料既具有稠性又始终为短性糊丝,可做零售业或公共饮食业的增稠剂^[10]。但因其易回生,冻融稳定性差,使其在长货架期和冷冻食品中的应用受到限制^[11]。

环糊精是一类在制药、食品、农业及化妆品等领域应用广泛的大环化合物。环糊精(cyclodextrin)是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称,其中主要包括 α -、 β - 和 γ -环糊精。由于连接葡萄糖单元的糖苷键不能自由旋转,环糊精不是圆筒状分子而是略呈锥形的圆环^[12]。 α -CD 分子空洞孔隙较小,通常只能包接较小分子的客体物质,应用范围较小; γ -CD 的分子洞大,但其生产成本高,工业上不能大量生产,其应用受到限制; β -CD 的分子洞适中,应用范围广,生产成本低,是目前工业上使用最多的环糊精产品^[13]。 β -CD 由 7 个葡萄糖单元通过 α -1,4 糖苷键而形成截锥体环状化合物,具有外亲水内疏水的特性。田耀旗等^[14]研究发现, β -CD 外壁亲水性羟基与直链淀粉外层羟基以氢键作用力结合形成络合物,抑制直链淀粉向支链淀粉结晶区渗透,起到回生延缓作用。羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)是 β -CD 葡萄糖残基的羟基中氢原子被羟丙基取代生成,水溶性极好。研究发现 HP- β -CD 与 β -CD 都具有显著抑制淀粉的效果^[15]。

淀粉回生是指糊化淀粉分子由无序态向有序态转化的

基金项目 国家级大学生创新创业训练计划项目(201510359054);国家自然科学基金项目(201600493)。

作者简介 陈志(1991—),男,安徽芜湖人,硕士研究生,研究方向:食品科学。

收稿日期 2018-05-07

过程,主要包括短期回生和长期回生 2 个阶段,其中,短期回生阶段涉及直链淀粉分子从无序到有序的过程^[16]。短期回生主要是由直链淀粉分子的有序缠绕和结晶所引起,该过程的完成时间较短;长期回生主要是由支链淀粉外侧短链的重结晶所引起,该过程的完成时间较长^[4]。研究发现,直链淀粉分子片段与 β -环糊精在分子水平上有理想的结构兼容性(结合能 ΔE 均远小于 0),并证实两者形成了直链淀粉- β -环糊精非包合物,且范德华力、氢键力和静电力维持了该非包合物的稳定性。研究结果亦表明,在糊化淀粉冷却过程中,1%低剂量 β -环糊精抑制了直链淀粉-脂质复合物的形成;而 3%高剂量 β -环糊精则有利于直链淀粉和脂质竞争性地与 β -环糊精络合,形成直链淀粉- β -环糊精-脂质复合物,该复合物影响淀粉分子链重排微环境,从而延缓淀粉回生^[15]。王显伦等^[17]研究表明,在米饭中加入 β -环糊精,添加浓度为 1%时起到明显的回生抑制效果。也就是说,不同的环糊精和淀粉复配体系对淀粉的回生抑制可能有不同程度的影响。笔者以环糊精和玉米淀粉为研究材料对其做一个简单的影响变化趋势研究,通过在试验中研究不同的复配体系对其影响的程度,从而为更好地在食品工业中应用玉米淀粉和环糊精复配体系及品质控制提供参考。

1 材料与与方法

1.1 试验材料 环糊精,孟州市华兴生物化工有限公司;玉米淀粉,北京古松经贸有限公司二分公司。

1.2 试验仪器 NDJ-1 旋转式粘度计,上海精密仪器有限公司;FA1204B 分析天平,上海精科天平厂;HH-4 数显恒温电子水浴锅,北京科创海光仪器有限公司;BCD-109z M2 冷冻冰箱,合肥美菱股份有限公司;TA-XT Plus 型质构仪,北京微讯超技仪器技术有限公司;TGL-16G-B 离心机,上海化工机械有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉黏度的测定。配制浓度为 6%的淀粉悬浮液(淀粉以干基计),分别以 10:0、9:1、8:2、7:3 的淀粉/环糊精复配比例进行悬浮液的配制(其中 10:0 的比例即是空白对照),在沸水浴中充分搅拌糊化 20 min,冷却至室温后再用粘度计测定该温度下各淀粉糊的黏度。

1.3.2 短期回生的测定。配制 100 mL 质量分数为 1%的淀粉悬浮液,形成 4 组淀粉糊,降至室温后倒入 100 mL 具塞量筒中,盖上量筒塞,静置。分别在 4、8、12、24、48、72 h 内观察测定沉降体积,以沉降物所占体积表示。

1.3.3 冻融稳定性的测定。准确配制质量分数约为 3%的淀粉乳,在沸水浴中搅拌糊化 20 min,冷却至室温,取约 30 mL 倒入 50 mL 塑料离心管中,加盖,称取质量 M (脱水前淀粉乳的质量),置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷冻 22 h 后取出自然解冻 2 h,在 4 500 r/min 条件下离心 20 min,并弃去上层清液,称取沉淀物质量 m (脱水后淀粉乳的质量),计算析水率(W): $W=(1-m/M)\times 100\%$ 。析水率低,冻融稳定性好^[18]。

1.3.4 长期回生的测定。准确配制质量分数约为 3%的淀粉乳,在沸水浴中搅拌糊化 20 min,冷却至室温。4 组试验,

每组 3 次平行试验,分别利用质构仪对其进行全质构分析法(texture profile analysis, TPA)的测定,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 0.050 N,压缩程度为 40%,使用 P/36R 探头,校准重量 1 000 g,每组样品的储存时间分别为 0、1、3 和 6 d。

1.4 统计分析 所有数据均以平均值 \pm 标准误差表示。通过单因素方差分析进行组间统计学差异,再进行 t 检验,所有统计分析采用 GraphPad Prism 5.0 软件进行, $P<0.05$ (*)、 $P<0.01$ (**)、 $P<0.001$ (***)被认为是统计学差异。

2 结果与分析

2.1 黏度的测定 从图 1 可以明显地看出,随着复配体系中环糊精含量的增加,复配混合物的黏度显著性逐渐下降($P<0.01$)。

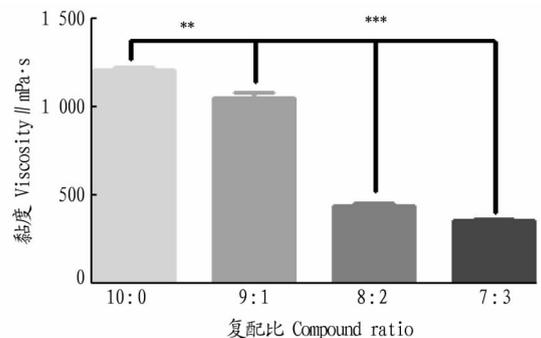


图 1 不同复配体系黏度值比较

Fig. 1 Comparison of viscosity values of different compounding systems

2.2 短期回生的测定 从试验中可以观察到不同时间的凝沉现象,通过 4、8、12、24、48、72 h 的观察,记录的沉降体积如图 2 所示,悬浮液在 8 h 之后开始出现明显的分层($P<0.001$),说明淀粉乳在 8 h 之后开始出现短期回生,而不同复配体系组之间没有显著性($P>0.05$),说明环糊精对淀粉的短期回生抑制可能并不明显。

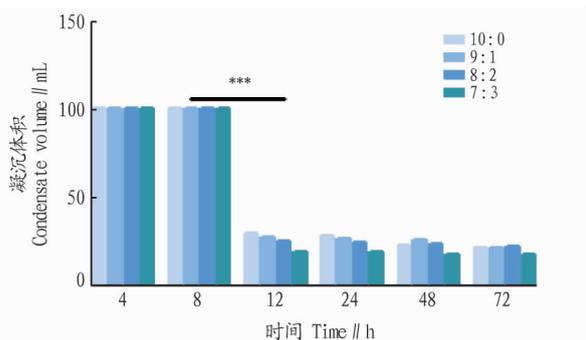


图 2 不同复配体系样品凝沉体积比较

Fig. 2 Comparison of condensate volume of different compounding systems

2.3 冻融稳定性的测定 从图 3 可以看出,不同复配比的样品,所测得的析水率是不同的,说明环糊精的添加量与淀粉的冻融稳定性有显著的关系。可见,当复配体系中的环糊精含量越多时,所测得的析水率越低,所对应的冻融稳定性就越好($P<0.001$)。

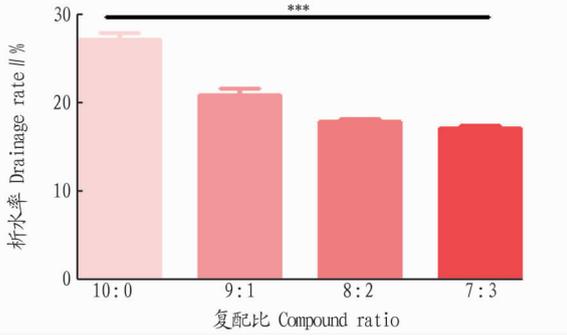


图3 不同复配体系样品析水率比较

Fig. 3 Comparison of drainage rate of samples of different compounding systems

2.4 长期回生的测定 分别对不同复配体系的待测样品进行TPA全质构的测定,样品储存时间分别为0、1、3和6d,结果如表1~4所示。

该研究利用玉米淀粉的质构特性,包括挤压力、硬度、弹性、凝聚力、黏性、咀嚼性和回复力7个性质来反映淀粉的老化程度,其仪器指标和人体感官指标具有较好的关联性(表1~4)。

从硬度和咀嚼性2个指标(图4~5)可以看出,淀粉糊表现出了明显的长期回生阶段($P < 0.001$),而含有环糊精的淀粉糊表现出了较慢的回生状态,特别是复配体系为7:3时($P < 0.001$),说明环糊精确实抑制了淀粉的回生,才会出现此类现象。

表1 质构仪测定数据(第0天)

Table 1 The determination data of the texture analyser (day 0)

复配比 Composited rate	挤压力 Extrusion force N	硬度 Hardness g	弹性 Elasticity	内聚性 Cohesion g	黏性 Stickiness g · s	咀嚼性 Masticatory property//g	回复力 Restoring force N
10:0	81.796±0.393	93.632±0.317	0.918±0.000	0.716±0.000	66.958±0.164	64.635±0.200	0.063±0.000
9:1	77.771±0.480	91.106±0.574	0.922±0.000	0.743±0.000	63.148±0.085	62.799±0.414	0.124±0.000
8:2	71.229±0.077	81.519±0.340	0.928±0.000	0.774±0.000	55.242±0.043	53.664±0.204	0.268±0.000
7:3	52.479±0.435	51.317±0.384	0.934±0.000	1.100±0.000	42.845±0.305	39.018±0.476	0.542±0.001

表2 质构仪测定数据(第1天)

Table 2 The determination data of the texture analyser (first day)

复配比 Composited rate	挤压力 Extrusion force N	硬度 Hardness g	弹性 Elasticity	内聚性 Cohesion g	黏性 Stickiness g · s	咀嚼性 Masticatory property//g	回复力 Restoring force N
10:0	271.256±0.383	238.892±0.109	0.916±0.000	0.494±0.000	199.274±0.115	192.570±0.059	0.053±0.000
9:1	249.879±0.040	149.569±0.559	0.934±0.000	0.621±0.000	157.743±0.403	147.314±0.084	0.058±0.000
8:2	243.341±0.104	105.252±0.161	0.976±0.000	0.712±0.000	115.391±0.115	114.159±0.058	0.066±0.000
7:3	126.540±0.165	90.208±0.299	0.990±0.000	0.748±0.000	102.451±0.163	100.314±0.116	0.098±0.000

表3 质构仪测定数据(第3天)

Table 3 The determination data of the texture analyser (third day)

复配比 Composited rate	挤压力 Extrusion force N	硬度 Hardness g	弹性 Elasticity	内聚性 Cohesion g	黏性 Stickiness g · s	咀嚼性 Masticatory property//g	回复力 Restoring force N
10:0	261.781±0.265	364.074±0.029	0.933±0.000	0.480±0.000	190.774±0.080	177.719±0.239	0.053±0.000
9:1	238.639±0.080	315.530±0.048	0.933±0.000	0.541±0.000	153.636±0.134	142.767±0.452	0.056±0.000
8:2	204.244±0.116	224.408±0.213	0.971±0.000	0.617±0.000	138.354±0.162	134.540±0.122	0.073±0.000
7:3	128.278±0.078	139.449±0.210	0.990±0.000	0.625±0.000	115.073±0.099	111.993±0.061	0.075±0.000

表4 质构仪测定数据(第6天)

Table 4 The determination data of the texture analyser (sixth day)

复配比 Composited rate	挤压力 Extrusion force N	硬度 Hardness g	弹性 Elasticity	内聚性 Cohesion g	黏性 Stickiness g · s	咀嚼性 Masticatory property//g	回复力 Restoring force N
10:0	271.853±0.080	397.182±0.189	0.929±0.000	0.473±0.001	168.288±0.002	157.525±0.359	0.086±0.000
9:1	188.413±0.060	230.838±0.042	0.936±0.000	0.580±0.000	131.499±0.147	123.512±0.162	0.090±0.000
8:2	141.324±0.100	184.623±0.068	0.970±0.000	0.688±0.000	121.601±0.112	107.335±0.076	0.126±0.000
7:3	126.388±0.132	105.170±0.185	0.990±0.000	0.842±0.001	82.236±0.079	81.476±0.206	0.264±0.000

3 小结与讨论

综上所述,在玉米淀粉中加入环糊精时,特别当淀粉/环糊精的复配比在7:3时,其样品的黏度值最低,说明该条件下的抑制作用最强($P < 0.01$);凝沉性的试验结果表明,添加环

糊精有一定的抑制回生作用,但并不明显($P > 0.05$),说明环糊精可能对淀粉的短期回生的抑制作用并不明显;而冻融稳定性的测定表明,复配比在8:2和7:3时的作用效果差异较小,说明在这个条件比例附近存在最佳的抑制效果。最后质

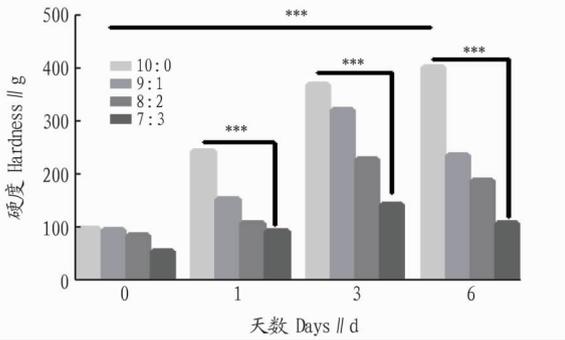


图 4 不同复配体系样品 6 d 内硬度的变化

Fig. 4 Change of hardness in six days of different complex system samples

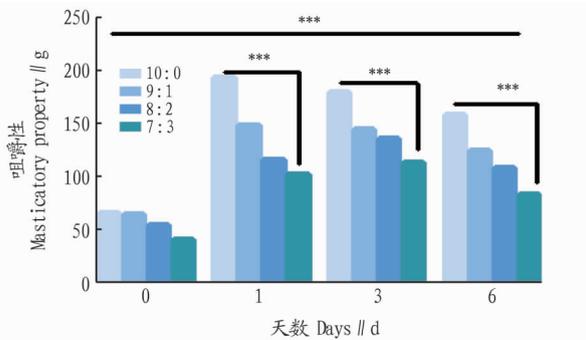


图 5 不同复配体系样品 6 d 内咀嚼性的变化

Fig. 5 Change of masticatory property in six days of different complex system samples

构特性的测定反映了环糊精对玉米淀粉的长期回生明显的抑制作用($P < 0.001$),其最佳复配比是 7:3 左右。

研究发现,大多数无机强电解质具有抑制淀粉糊化、提高糊化温度的作用^[19],可糊化和回生是一个逆过程,糊化温度的提高反而促进了淀粉的回生。若向淀粉中加入环糊精,直链淀粉可以和环糊精形成直链淀粉-环糊精非包合物,且该非包合物具有很强的稳定性,当环糊精结合了玉米淀粉后,样品中的直链淀粉含量随之下降,故其糊化温度将会降低,黏度也会下降,这样淀粉回生的概率就会减小,从而延缓回生。

随着时间的延长,对应悬液的沉降体积减少的速率下降。这表明并不是环糊精所添加的量越多,其抑制程度就会越大,当环糊精添加到一定量时,其抑制作用可能就会保持不变,甚至有可能会降低。可能是由于环糊精具有极大的吸湿性和溶解性,同时能减低水分活度而使凝沉速度降低^[20]。

当淀粉出现回生的现象,其析水率就会提高,因为生淀粉是不溶于冷水的,其淀粉颗粒就会与水分子分开。该研究发现,随着连续测定的次数增加,其析水率也会相应增加,说明淀粉糊已经开始出现不同程度的回生,加入环糊精后,淀粉糊的析水率明显降低,表明环糊精有明显抑制回生的作用。

淀粉首先发生短期回生过程,直链淀粉与环糊精可形成络合物,抑制淀粉回生。Atwell 等^[16]认为短期回生即为直链

淀粉胶凝回生的一个过程。在这个阶段,环糊精外围亲水性羟基与直链淀粉 α -单螺旋外层羟基以氢键等作用力紧密结合形成络合包合物,抑制游离的直链淀粉快速渗透于支链淀粉结晶区而有序重排,起到抑制回生的作用。

淀粉糊在储存过程中,其硬度、黏性和咀嚼性都会增加,相应的凝聚力和回复力会降低^[21],而产生的挤压力和硬度成正比,弹性参数和回复力也是正相关,这都是由于淀粉回生引起的现象,这些性质的改变会导致淀粉产品的品质下降,例如:米饭、面包在储存过程中会变硬,口感下降,其货架期也随之缩短。

总而言之,该研究证明了环糊精确实可以抑制玉米淀粉的回生,在长期回生的抑制上表现更加明显,通过研究不同的复配体系对其影响的程度有所不同,从而能更好地为食品工业中玉米淀粉和环糊精复配体系的应用及品质控制提供参考,改善淀粉产品质量,让淀粉加工在食品工业领域中更加广泛地被应用。

参考文献

- [1] 赵思明,熊善柏,俞兰苓. 稻米淀粉糊老化动力学研究[J]. 农业工程学报,2003,19(1):37-39.
- [2] 卞希良,郭应龙,夏凤清. 淀粉糊凝沉特性的研究[J]. 粮油食品科技,2005,13(6):46-48.
- [3] 丁文平,王月慧,夏文水. 淀粉的回生机理及其测定方法[J]. 粮食与饲料工业,2004(12):28-30.
- [4] 程科. 大米淀粉物化特性、分子结构及其相关性研究[D]. 武汉:华中农业大学,2006.
- [5] 陈忠祥,胡政平,蒋伟峰. 淀粉的糊化及添加剂对其糊化温度的影响[J]. 化学与粘合,2003(2):91-93.
- [6] 魏西根,许琳,刘建伟. 大米淀粉回生的研究进展[J]. 农产品加工,2007(10):32-34.
- [7] GUDMUDSSON M, ELIASSON A C. Retrogradation of amylopectin and the effect of amylose and added surfactants/emulsifiers [J]. Carbohydrate polymers, 1990, 13(3):295-315.
- [8] TUFVESSON F, WAHLGREN M, ELIASSON A. Formation of amylose-lipid complexes and effects of temperature treatment. Part 2. Fatty acids [J]. Starch/Stärke, 2003, 55(3/4):138-149.
- [9] 刘莉,赵建伟,焦爱权,等. 超高压协同 β -环糊精渗入对米饭回生的抑制[J]. 食品与发酵工业,2013,39(1):16-20.
- [10] 二国二郎. 淀粉科学手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1989.
- [11] 张雅媛,洪雁,顾正彪,等. 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):357-362.
- [12] 廖才智. β -环糊精的应用研究进展[J]. 化工科技,2010,18(5):69-72.
- [13] 张元超,黄立新,徐正康. 环糊精的改性和应用研究进展[J]. 现代食品科技,2008,24(9):947-951.
- [14] 田耀旗,徐学明,金征宇,等. β -环糊精抑制淀粉回生初探[J]. 食品科学,2008,29(6):49-51.
- [15] 田耀旗. 淀粉回生及其控制研究[D]. 无锡:江南大学,2011.
- [16] ATWELL W A, HOODL L F, LINEBACK D R, et al. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena [J]. Cereal food world, 1988, 33(3):306-311.
- [17] 王显伦,许红,顾志. 方便米饭回生抑制研究[J]. 郑州工程学院学报,2002,23(1):43-47.
- [18] 张运艳. 冻融稳定型糯玉米淀粉制备及应用研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [19] 张田力. 碳水化合物化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1988.
- [20] 齐国源,马昱,刘茜,等. 不同添加剂对蕨根淀粉凝沉性的影响[J]. 粮食加工,2011,36(1):34-36.
- [21] 王充. 绿豆淀粉凝胶的抗老化研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012.