

文章编号:1673-1689(2008)06-0034-05

甘薯淀粉动力学特性及其回生机理探讨

谭洪卓^{1,3}, 谭斌¹, 高虹^{2,3}, 檀亦兵³, 谷文英³

(1. 国家粮食局科学研究院, 北京 100037; 2. 湖北农业科学研究院农产品加工与核农技术研究所, 湖北武汉 430064; 3. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 采用流变仪和差示扫描量热仪考察了甘薯淀粉在不同保持时间下的回生过程, 发现甘薯淀粉糊化后, 在 4 ℃ 下, 支链淀粉结晶、直链淀粉-脂肪复合结晶物和纯直链淀粉结晶的形成和完善是一个动态变化的过程, 其动力学模型可用 Avrami 方程表达。短期回生以直链淀粉结晶为主体, 长期回生以支链淀粉结晶为主体, 并伴随着直链淀粉链结晶的进一步完善和稳定。

关键词: 甘薯淀粉; 回生; 保持时间; 结晶 Avrami 方程

中图分类号: TS 235.2

文献标识码: A

Study on the Dynamic Properties and Retrogradation Mechanism of Sweet Potato Starch

TAN Hong-Zhuo^{1,3}, TAN Bin¹, GAO Hong^{2,3}, TAN Yi-Bing³, GU Wen-Ying³

(1. Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037, China; 2. Institute for Farm Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China; 3. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The retrogradation of sweet potato starch under different holding time was investigated using Differential Scanning Calorimetry. The result illuminated that there was a dynamic course, which was suit to Avrami equation, for the formation and perfection of crystalline amylopectin, amylose-lipids, and crystalline amylose at 4 ℃ after gelatinization. The crystalline amylose was the main during short-time retrogradation, while the crystalline amylopectin was the main during long-time retrogradation, and accompanied with the farther perfection and stabilization of crystalline amylose.

Key words: Sweet potato starch; retrogradation; holding time; crystalline; Avrami equation

甘薯粉丝生产中有几个重要的工序就是巧妙地利利用甘薯淀粉的糊化与回生特性来达到成品要求的, 即将含有一定水分的生粉丝加热熟化, 通过冷却回生, 冷冻降粘, 形成粉丝内部坚实的结构。

淀粉糊化是当淀粉颗粒在有水存在的条件下加热而导致颗粒内部的分子秩序破坏的一个过程^[1]。回生是一个糊化的淀粉分子开始重组而形成更有秩序结构的过程。糊化实际上是回生的一个前提

收稿日期: 2007-08-29.

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2006BAD02B01).

作者简介: 谭洪卓(1976-), 女, 湖南长沙人, 工学博士, 助理研究员, 主要从事粮食、油脂与植物蛋白工程研究.

Email: tanhongzhou@163.com

条件。

已经考察了水分、糊化终止温度、降温速率、保持温度对甘薯淀粉回生的影响,由于粉丝最后形成坚实的凝胶结构需要靠回生过程来实现,即粉丝糊化后需要较低温度下存放一段时间(即保持时间, holding time)^[2-3],让其中的糊化淀粉充分回生,因此有必要进一步探讨保持时间对甘薯淀粉结晶形成的影响。作者研究的目的是通过对保持时间与甘薯淀粉回生之间关系的系统研究,揭示其对直链淀粉分子有序、支链淀粉重排结晶、直链-脂类复合物和直链淀粉结晶的影响规律,探讨其回生理理,为甘薯淀粉制品加工和储藏选择合适的工艺参数提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料与仪器

甘薯淀粉(徐薯18):南京农业科学研究所提供;流变仪:AR1000型,英国TA公司产品;差示扫描量热仪(DSC):DSC-7型,美国PE公司产品;电子天平:R200D型,德国Sartorius公司产品;可调温冰箱:BD-100LT型,青岛海尔特种电冰柜有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 流变仪测试保持时间对甘薯淀粉回生的影响 在100℃下调制水分质量分数为70%的甘薯淀粉糊,立刻放入动态流变仪测定平台,选择直径为40mm的平板模具和振荡测试程序,设置间隙为1.0mm,应变为2%,角频率为5rad/s。从100℃程序降温到20℃,测定淀粉冷却过程中的凝胶特性变化,升降温速率均为5℃/min。最后在4℃下保温8h测定甘薯淀粉凝胶体系的变化。

1.2.2 差示扫描量热仪测试保持时间对甘薯淀粉回生的影响 用差示扫描量热仪(DSC)铝盒称取2.0mg的干甘薯淀粉(水分质量分数为70%),用微量注射器分别加入不同量的去离子水,密封压盖后室温下放置24h平衡,用DSC升温糊化,分别在4℃储藏1、3、7、14、24、3、5、7、14、21d后重新进行温度扫描,范围为20~130℃,升温速率都为10℃/min。各条件重复测定3次。

2 结果与讨论

2.1 流变仪的测试结果

图1是用流变仪对4℃下甘薯淀粉凝胶特性(储能模量(G'),损耗模量(G''))以及损失因子(二者的比值 $\tan \delta$ (G''/G'))随时间变化趋势的动态测

试结果。从图1(a)中可以看出,甘薯淀粉凝胶的 G' 值始终大于 G'' 值,这是由于凝胶的粘弹特性决定的,在回生过程中,凝胶的弹性大于粘性。在前4h内,甘薯淀粉凝胶的 G' 、 G'' 值增长迅速, $\tan \delta$ 也在4h左右降至最低点,说明直链淀粉分子缠绕有序到4h左右才基本完成,淀粉凝胶网络结构趋于稳定,淀粉体系的短期回生结束。Biliaderis等人^[4]也得出类似结论:水分质量分数为70%的小麦淀粉,糊化后3h凝胶网络结构已经稳定化。图1(b)显示,5h后甘薯淀粉凝胶的 G' 、 G'' 值增长非常缓慢, $\tan \delta$ 稍有增加,因为支链淀粉已经开始回生,这是个长期缓慢的过程,支链淀粉的外侧短链通过氢键缓慢进行结晶,体系内部水分将重新分布,使得凝胶体系的弹性组分的增长速率比4h以前低。作者的研究与Miles等人^[5]的结果基本趋势是一致的。他们用剪切模量评测回生程度,发现直链淀粉凝胶的剪切模量在24h后达到一个恒定值,而支链淀粉凝胶的剪切模量在几个星期后仍然在持续增加。DSC实验中(见图2)也发现3h以前只出现直链淀粉结晶熔融峰,直至7h才出现支链淀粉结晶熔融峰。

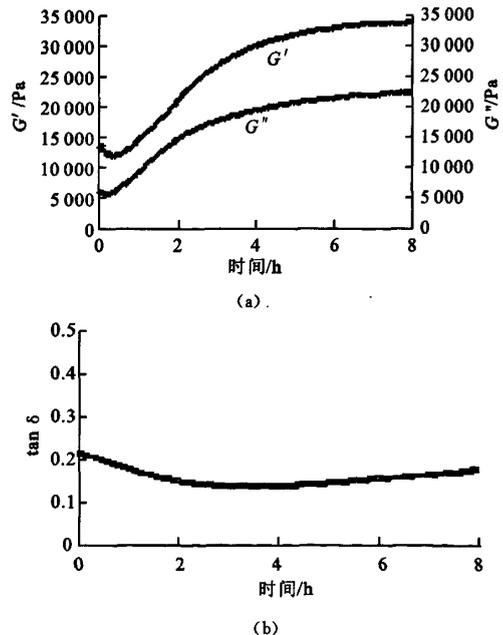


图1 在4℃下甘薯淀粉凝胶的储能模量(G'),损耗模量(G'')和损失因子($\tan \delta$)随时间的变化

Fig.1 Variation of storage modulus (G'), loss modulus (G'') and loss factor ($\tan \delta$) of sweet potato starch gel with holding time at 4℃

2.2 差示扫描量热仪的测试结果

甘薯淀粉糊在4℃下保持不同时间(短期)后的回生情况见图2。甘薯淀粉糊化后在4℃下保持

1 h 内,从膨胀的淀粉颗粒中渗漏出来的直链淀粉链快速整合聚集,首先相互缠绕局部有序形成凝胶网络结构,在 DSC 曲线图上出现 113.9—113.0—119.1 °C ($T_o-T_p-T_c$), ΔH 值为 0.81 J/g 的微弱直链淀粉结晶熔融峰。熔融温度越高,说明淀粉晶体的完善程度越好;热焓值越高,表明淀粉晶体的含量越高^[6]。当保持时间延长至 3 h,脂肪分子参与直链淀粉的交联结合,形成不十分完善的直链淀粉-脂肪复合结晶物(93.0—96.2—98.5 °C, ΔH 0.9 J/g);同时直链淀粉自身的结晶进一步得到完善(119.3—120.8—122.0 °C),但结晶量却因为部分直链淀粉参与了与脂肪的结合而减少(ΔH 0.43 J/g)。随着保持时间延长至 7 h,支链淀粉重结晶开始出现(42.3—51.3—64.6 °C, ΔH 0.4 J/g),同时直链淀粉-脂肪复合物的结晶进一步完善,结晶量继续增加(100.5—104.9—111.9 °C, ΔH 1.6 J/g),直链淀粉自身的结晶仍在完善(121.1—122.8—123.7 °C),结晶量仍在减少(ΔH 0.3 J/g),此时实际上是出现了直链淀粉-脂肪复合物结晶和直链淀粉自身结晶这两种结晶的竞争。这可能是因为直链淀粉-脂肪更容易相互结合而形成结晶,在直链淀粉自身结晶并不十分稳定的情况下,直链淀粉更倾向于参与与脂肪的结合。Lorenz 和 Kulp^[7] 也报道谷物淀粉中的直链淀粉链能与残留的脂肪形成复合物,在一定的储藏条件下,这种复合物将阻碍直链淀粉的重结晶。Jeong 和 Lim^[8] 也证实了通过脱脂,直链淀粉链更容易整合聚集成双螺旋,其融化热焓增加,表明脂肪的存在将抑制直链淀粉结晶的形成。

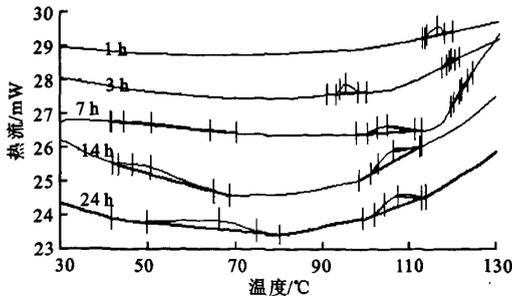


图 2 甘薯淀粉糊在 4 °C 下保持不同时间后的再生情况

Fig. 2 Retrogradation of sweet potato starch at different holding times (4 °C)

甘薯淀粉糊在 4 °C 下保持不同时间(长期)后的再生情况见图 3。从图中看出,支链淀粉结晶随着时间的延长,其熔融峰温度升高,热焓增加。高糊化温度和高热焓的淀粉具有很强的结晶结构或

分子秩序^[9]。随着保持时间的延长,支链淀粉结晶和直链淀粉-脂肪复合物结晶都日趋完善,结晶量到 7 d 以后增长缓慢。直链淀粉结晶在 4 °C 下保持 3 ~ 7 d 后趋于稳定,熔融峰温度逐渐升高,结晶走向完善阶段。这些现象可以作如下解释:很多研究者^[10-13]认为直链淀粉结晶中仍然包含结晶和无定形两个部分,这两部分总是处于非平衡状态。Gidley 等人^[13]报道直链淀粉结晶实际上是一个有序(双螺旋)和无序(无定形单链)的复合物,未规则排列成晶体的双螺旋和无定形单链在外界条件不稳定时总是处于不稳定状态,既有与脂肪链结合的倾向性,也有规则排列成双螺旋的倾向性,只有在低温并保持足够的时间才能达到整个再生直链淀粉体系应有的平衡状态。

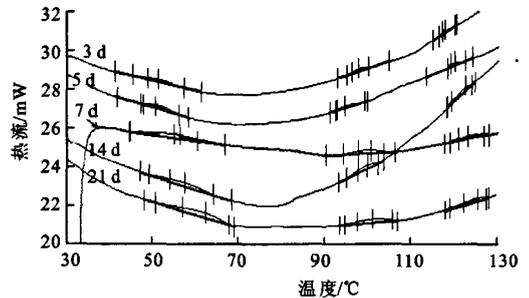


图 3 甘薯淀粉糊在 4 °C 下保持不同时间后的再生情况

Fig. 3 Retrogradation of sweet potato starch at different holding times (4 °C)

3 甘薯淀粉回生机理探讨

3.1 甘薯淀粉回生的动力学模型

从图 2 和图 3 的测定结果来看,成熟的甘薯淀粉凝胶在 DSC 热流图上有相转变峰,这是伴随着晶体融化的一个预期结果。甘薯淀粉糊在冷却储藏过程中产生了支链淀粉、直链淀粉-脂肪复合物、直链淀粉 3 种类型的重结晶。淀粉的重结晶是一个非阿仑尼乌斯过程,在一个合适的体系里,晶核形成的模式、增长受限的过程和形成的晶体的几何形状都可以通过 Avrami 方程分析得来。从 Avrami 方程分析的应用到热分析发展的角度,结晶的本质被定义为:一个晶核的形成同时伴随着结晶单元的棒杆状的增长^[5]。Avrami 方程的基本形式为:

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

式(1)中 ΔH_t 为不同时间段的晶体融化热焓, ΔH_∞ 为甘薯淀粉的极限晶体融化热焓,本实验中以再生 21 d 的晶体融化热焓表示。 t 为保持时间, 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,其取值与成核方式有关。将方程两边同时取对数,可以变为^[6]:

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

将不同时间段的淀粉重结晶融化热焓代入式(2),可以得到甘薯淀粉凝胶中支链淀粉、直链淀粉-脂肪复合物、直链淀粉重结晶动力学方程及参数。Avrami 参数 n 值小于 1,表明重结晶的成核方式为一次成核,即晶核在回生早期形成; n 值大于 1,表明重结晶的成核方式为不断成核,即晶核在回生过程中不断形成^[6]。

表 1 为甘薯淀粉 Avrami 方程拟合数据表。从表 1 计算结果看出:甘薯支链淀粉、直链淀粉-脂肪复合物和直链淀粉的 Avrami 参数 n 值都大于 1 小于 2,说明成核方式为不断成核,即晶核在回生过程中不断形成。在晶体生长阶段,从结晶速率常数 k 来看,直链淀粉的回生速率最高,支链淀粉的回生速率最低,直链淀粉-脂肪复合物的居中。实际上,从甘薯淀粉的短期回生和长期回生的结果也可以看出,甘薯淀粉中的 3 种结晶都不是典型的一次成核,它们的回生都是一个动态变化的过程,只是在不同的阶段各自占的主次不同。

表 1 甘薯淀粉 Avrami 回生动力学模型(4 ℃)

Tab. 1 Avrami retrogradation kinetic models of sweet potato starch (4 ℃)

淀粉类型	Avrami 方程	R^2	n	$k(d^{-n})$
支链淀粉	$Y=1.6043X-3.0239$	0.9707	1.6043	0.0783
直链-脂肪复合物	$Y=1.2484X-2.3558$	0.9619	1.2484	0.1212
直链淀粉	$Y=1.1775X-2.0181$	0.9598	1.1775	0.1562

3.2 甘薯淀粉回生的机理描述

在众多对各种淀粉回生机理研究的基础上,以甘薯淀粉为例,结合作者以前的研究结果,对淀粉回生补充一些新的观点:

水分(质量分数 70%以上)和高温(90 ℃以上)在糊化中起重要作用是促进淀粉充分糊化,提供一个宽松的体系环境让淀粉分子组分充分溶出、舒展,与体系中的脂质分子结合形成复合物。当温度扫描到 130 ℃时,直链淀粉分子所具能量增加,分子的迁移性增强,相互并拢的可能性明显增大,导致在后期回生阶段直链分子之间构成双螺旋堆积成结晶。

甘薯淀粉回生发生在体系的玻璃化温度 T_g (-5 ℃)和晶体融化温度 T_m (68 ℃)之间。在这个温度段,体系处于热力学非平衡的高弹态,分子之间可以通过氢键相互吸引重新排列形成结晶,使体系的自由焓降低,逐步达到平衡态。由于靠近最大冰晶生成带(-1 ℃~-5 ℃),冰晶的形成过程将阻碍支链淀粉外链的相互并拢和直链淀粉的重排,当保持温度跨越这一温度段,上升到 4 ℃左右,晶体成核就很快,虽生长速度较慢,但所表现出来的综合重结晶程度最大。另外甘薯淀粉糊化后慢速降温冷却也有利于增大回生程度。

在甘薯淀粉凝胶里,有 3 种类型的分子在相互作用而产生结晶:一种仅仅是支链淀粉结晶,一是

直链淀粉-脂肪复合结晶物,还有一种是纯直链淀粉结晶。甘薯淀粉糊化后,其组分在 4 ℃下的回生情况依次为:1 h 内,从渗漏的直链淀粉链快速整合聚集,相互缠绕局部有序形成凝胶网络结构;3 h 左右,脂肪分子参与直链淀粉的交联结合,形成不十分完善的直链淀粉-脂肪复合结晶物;直链淀粉自身的结晶进一步得到完善,但结晶量却因为部分直链淀粉参与了与脂肪的结合而减少。7 h 左右,支链淀粉重结晶开始出现,直链淀粉-脂肪复合物的结晶进一步完善,结晶量继续增加,直链淀粉自身的结晶仍在完善,结晶量仍在减少。14 h 以后,支链淀粉的结晶占主体并逐渐完善,直链淀粉-脂肪复合物的结晶也积累更多。

长期回生(1~21 d)中,随着保持时间的延长,支链淀粉结晶和直链淀粉-脂肪复合物结晶都日趋完善,结晶量到 7 d 以后增长缓慢。直链淀粉的回生,是一个动态变化的过程,在 7 h 内快速形成的结晶是双螺旋的形成占主体;在 7~24 h 内形成的结晶是无定形单链与脂肪的复合物占主体;在 3 d 以后出现的结晶,是无定形单链与脂肪的复合结晶物逐步完善的同时,未规则排列成晶体的直链淀粉双螺旋逐步恢复按晶体的秩序排列,在低温并保持足够的时间下达到整个回生直链淀粉体系应有的平衡状态。由此可以推断,短期回生以直链淀粉结晶为主体,长期回生以支链淀粉结晶为主体,并伴随

着直链淀粉链结晶的进一步完善和稳定。

4 结 论

甘薯淀粉糊在 4 ℃下,支链淀粉结晶、直链淀粉-脂肪复合结晶物和纯直链淀粉结晶的形成和完

善是一个动态变化的过程,其动力学模型可用 Avrami 方程表达。每个时间段都有各自的晶体生长和成熟,只是有主次之分。短期回生以直链淀粉结晶为主体,长期回生以支链淀粉结晶为主体,并伴随着直链淀粉链结晶的进一步完善和稳定。

参考文献(References):

- [1] Yuan R C, Thompson D B, Boyer C D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines[J]. *Cereal Chemistry*, 1993, 70(1): 81-89.
- [2] Galvez F C, Resurreccion A V, Ware G O. Process variables, gelatinized starch and moisture effects on physical properties of mungbean noodles[J]. *Journal of Food Science*, 1994, 59(2): 378-386.
- [3] Galvez F C, Resurreccion A V, Ware G O. Formulation and process optimization of mungbean noodles[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1995, 19: 191-205.
- [4] Biliaderis C G. Polysaccharide Association Structures in Food[M]. New York: CRC,1998.
- [5] 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: 271-281.
- [6] 丁文平. 大米淀粉回生及鲜湿米线生产的研究[D]. 无锡:江南大学, 2002: 54-56.
- [7] Lorenz K, Kulp K. Cereal and root starch modification by heat-moisture treatment [J]. *Starch/Stärke*, 1982, 34: 76-81.
- [8] Jeong H Y, Lim S T. Crystallinity and pasting properties of freeze-thawed high amylose maize starch [J]. *Starch/Stärke*, 2003, 55: 511-513.
- [9] Cooke D, Gidley M J. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition[J]. *Carbohydrate Research*, 1992, 227: 103-112.
- [10] Morrison W R, Tester R F, Snape C E, et al. Swelling and gelatinization of cereal starches. IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches [J]. *Cereal Chemistry*, 1993, 70(4): 385-391.
- [11] Roberts K, Wells B. Microstructure of amylose gels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1992, 18: 189-193.
- [12] Carins P, Sun L, Morris V J, et al. Physicochemical studies using amylose as an in vitro model for resistant starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 1995, 21: 33-43.
- [13] Gidley M J, Cook D, Darke A H, et al. Molecular order and structure in enzyme-resistant retrograded starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1995, 28: 23-31.

(责任编辑:朱明)