

微波加热对马铃薯淀粉颗粒内部水状态及分布的影响

马申嫣¹, 范大明¹, 王丽云¹, 连惠章², 赵建新², 张灏¹

(1. 江南大学食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122)

(2. 无锡华顺民生食品有限公司, 江苏无锡 214218)

摘要: 为了明确微波在淀粉物料加热过程中的机制, 本实验选取典型 B 型淀粉-马铃薯淀粉作为研究对象, 根据微波加热的升温规律, 建立和评价可对照的加热模型, 运用低场核磁共振技术, 以 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 脉冲序列为手段, 通过对微波加热、快速加热和慢速加热等三种加热方式下样品的横向弛豫时间(T_2)衰减曲线进行 PCA 分析, 利用多指数回归拟合计算得到 T_2 , 从而分析样品内部水分的变化信息, 研究微波加热对马铃薯淀粉颗粒内部水状态及分布的影响。结果表明三种加热方式对样品 T_2 的影响具有显著性差异, 具体表现为在糊化前期及糊化刚开始阶段, 微波加热对马铃薯淀粉颗粒内水分分布有显著影响, 本实验一定程度上证明了微波的特殊效应在该阶段对马铃薯淀粉内氢键的破坏有促进作用。

关键词: 微波加热; 马铃薯淀粉; 水状态及分布

文章编号: 1673-9078(2015)5-219-225

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.5.035

Impact of Microwave Heating on the Water State and Distribution of Potato Starch Granules

MA Shen-yan¹, FAN Da-ming¹, WANG Li-yun¹, LIAN Hui-zhang², ZHAO Jian-xin¹, ZHANG Hao¹

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (2. Wuxi Huashun Minsheng Food Co. Ltd., Wuxi 214218, China)

Abstract: In order to investigate the mechanism of microwave heating, potato starch was selected as the research sample because of its typical B-type crystalline structure. Based on the characteristics of the microwave heating process, a control heating model was established and evaluated. Using ¹H NMR technique, Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequence and principal component analysis (PCA) to obtain the original transverse relaxation curves of samples that underwent microwave, rapid, and slow heating. The transverse relaxation time (T_2) was calculated through multi-exponential regression to analyze the variation patterns of water in the samples in order to study impact of microwave heating on the water state and distribution in potato starch granules. The results showed that there were significant differences in T_2 with all three types of heating; microwave heating exerted a particularly significant impact on moisture distribution within the potato starch granules in the early stages of gelatinization. To a certain extent, this study showed that the special effects of microwave accelerated the destruction of hydrogen bonds at this stage.

Key words: microwave heating; potato starch; water state and distribution

微波是一种频率介于 300 MHz 和 300 GHz 之间的电磁波, 在食品工业中, 较为常用的频率有家用的 2450 MHz 和工业用的 915 MHz。微波与传统加热方

收稿日期: 2014-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(青年项目)资助项目(31301504); “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD04B03); 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(20130093120011)

作者简介: 马申嫣(1987-), 女, 初级实验师, 研究方向: 食品加工新技术
通讯作者: 范大明(1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品加工新技术

式不同, 是一种通过电磁感应物质吸收微波能量, 并将其转化为热量的加热技术。传统加热方式中, 热量传递一般有传导、对流、辐射三种形式, 这些加热方式的加热效率受到多种因素影响, 如物料传质传热特性、容器导热特性、环境对流以及热源强度等。微波对食品的加热则不然, 它不需要预先创造食品所处的热环境而直接与反应体系中的极性分子耦合^[1], 且基于电磁波作用于物料的损耗机制, 微波加热可以形成与传统加热相反的温度梯度, 实现物料均匀受热的设想^[2]。

淀粉质食品中,水分的物理特性会显著影响淀粉的加工品质。针对淀粉与水的相互作用评价,研究人员大多采用 DSC 等物性学的手段^[3-4],但 DSC 主要用于考察含水体系中淀粉的热力学性质,是一种较为宏观的评价手段,对更为细化的淀粉与水相互作用的过程显得无能为力。水作为一种强极性分子,其在微波场下对淀粉分子的变化起了决定性作用,因此明确微波加热过程中淀粉结构中水分微观分布和流动状态成为当务之急。大量文献证实^[5-7],低场核磁共振技术是评价淀粉-水体系中水的分布及状态的最有效技术,研究人员采用低频核磁的 IR 和 CPMG 脉冲序列进行测定,通过主成分分析^[8],可得到原始弛豫数据的变异规律并找出其异常点;采用多指数回归对原始数据进行拟合^[9-11]可分别计算得到 T_1 和 T_2 ,用于分析水质子的弛豫过程与水在淀粉颗粒中的随机分布之间的联系^[11-13],然而根据我们的调研发现,以往的研究局限于淀粉-水体系的传统热处理过程^[6,11],针对新型物理场处理领域仍是一片空白。

因此,本文选取马铃薯淀粉作为研究对象,通过比较微波加热与快速传导加热过程的升温规律,建立与以油浴为手段的快速加热模型匹配的微波程序控温模型,实现微波加热与快速加热的等速率等温对照,并且在此基础上以慢速传导加热为参照,运用低场核磁共振技术,分析样品内部水分的变化信息,考察微波加热对马铃薯淀粉水状态及分布的影响。

1 材料与方法

1.1 原料

马铃薯淀粉:丰宁满族自治县双鑫农业开发有限公司。

1.2 主要仪器设备

万用电炉,天津市兴水科学仪器厂;HAAKE AC200 不锈钢油浴,美国 Thermo Fisher Scientific 仪器公司;XO-SM400 超声微波组合反应工作站,南京先欧仪器制造有限公司;NN-T251W 实验型微波工作站,加拿大 FISO 公司;79480-30 真空冷冻干燥机,美国 Labconco 公司;A11 basic 分析研磨仪,德国 IKA 公司;Hygrolab 水分活度测定仪,美国 Rotronic 公司;NMI20-Analyst 低场核磁共振测试仪,苏州纽迈电子科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

基于范大明等^[14]的样品前处理方法,建立了以下加热模型。

微波加热(MV)方法:3 g 马铃薯淀粉、97 g 去离子水,将其混合于石英烧杯中,制成 3% 的淀粉-水乳液,然后放入微波工作站(2450 MHz)反应腔中,分三步对其进行程序升温:(1) 1000 W 加热 70 s;(2) 350 W 加热 50 s;(3) 650 W 加热 25 s。在加热的同时用搅拌机匀速搅拌淀粉-水溶液,以保证体系受热均匀,加热过程中使用光纤温度探头在线监测样品温度,此过程的升温速率为 27.2 °C/min,抽取 40 °C、45 °C、50 °C、55 °C、60 °C、65 °C、70 °C、75 °C 的样品,并立刻置于 -2 °C 冰浴中冷却,以保证样品的温度准确。

快速加热(RCV)方法:样品处理同微波加热方法,采用 200 °C(该温度由预实验确定)油浴对其进行加热,实现快速升温,升温速率为 27.2 °C/min,其余同微波加热。

慢速加热(CV)方法:称取 6 g 马铃薯淀粉、194 g 去离子水,将其混合于石英烧杯中,制成 3% 的淀粉-水乳液,采用电炉对其进行加热,整个过程控制升温速率为 4.68 °C/min,从而实现慢速升温,其余同微波加热。

1.3.2 水分布的测定

样品准备:用冻干机冻干不同加热方式处理后的样品,并将其粉碎,直至颗粒粒度小于 200 目。然后将粉碎好的样品分装后放置于装好饱和 NaCl 溶液的干燥器中,将装好样品的干燥器放于恒温(25 °C)恒湿室中,进行水分平衡,平衡过程中隔两天测定一次各个样品的水分活度,平衡两周后,样品水分活度恒定,基本保持在 0.887。

以低场(22.96 MHz) ^1H NMR 为检测手段测定样品的弛豫时间。首先称取约 0.5 g 平衡好的样品,准确记录称取的质量,放置于外径 15 mm 的核磁管中,为了防止水分散失,采用封口膜封口,所有实验均在 32 ± 0.1 °C 的温度下进行,每个样品重复测试三次。

T_2 的测定:采用 CPMG 脉冲序列^[15],核磁强度 22.96 MHz, 90° 与 180° 脉冲之间的间隔时间(TE)为 120 μs ,回波 1000 个,两个扫描脉冲的时间间隔(TW)为 2 s,累加 8 次。

1.3.3 弛豫数据分析

CPMG 弛豫主成分分析(PCA):进行主成分分析之前,首先需要将 T_2 弛豫曲线的原始数据进行归一化处理,然后将数据表达成矩阵的形式读入 SAS 软件,使用内部书写的宏进行 PCA 分析^[16]。

指数分布拟合: ^1H NMR 弛豫曲线由多个组分信

号叠加而成, 我们使用特定的拟合程序对数据进行整理, 可得到便于分析的拆线趋势图^[16]。

T_2 可由多指数函数拟合得到^[9-11], 其表达式如下:

$$A(\tau) = \sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{T_{2(i)}}\right) + L_0 \quad (1)$$

注: $A(\tau)$ 代表在时间 τ 时质子信号的振动幅度, A_i 代表样品中第 i 种成分横向弛豫信号强度, $T_{2(i)}$ 则代表样品中第 i 种成分的横向弛豫时间, τ 为采集时间轴, L_0 为常数, 代表衰退曲线噪音。 $T_{2(i)}$ 是对水质子位置及弛豫情况的定性描述, A_i 则提供了定量的依据。

1.3.4 数据统计与分析

实验重复三次, 数据以平均值±标准偏差表示, 采用 Matlab7.0 计算复相关系数 R^2 ; 采用 SAS 软件 (SAS 9.1, 美国 SAS 协会) 进行主成分分析, 并用 Origin 软件 (Origin 8.0, 美国 OriginLab 公司) 绘图。

2 结果与讨论

2.1 微波加热与快速加热、慢速加热曲线的比较

微波加热马铃薯淀粉-水体系的过程中, 所谓的热效应和微波特殊效应等都将同时作用于物料, 为了明确微波处理过程中, 微波除了热效应以外是否存在其他特殊效应, 我们通过油浴加热模拟微波的快速升温过程, 考察微波对淀粉体系因其他特殊效应产生的影响; 除此之外, 我们以慢速加热得到的样品作为参照。

预实验表明, 淀粉-水体系被加热到 70 °C 之前快速加热与微波加热的温度-时间曲线拟合程度很高, 然而由于微波加热机制与传统加热有本质区别, 当温度上升至 70 °C 以后, 快速传导加热的样品其升温速率开始下降, 然后又升高并保持直至 100 °C, 分析原因可能是由于 70 °C 开始淀粉-水体系完全变为凝胶态, 使得热传递效率没有流动态时高, 而微波由于其特殊的加热机制, 淀粉-水体系相态的变化不会对热量的产生有显著影响, 因此微波加热的样品其升温速率一直保持不变, 如图 1a 所示。针对这种情况, 实验设计了相应的微波控温程序 (1000 W-70 s, 350 W-50 s, 650 W-25 s) 来模拟快速加热的升温过程, 以保证微波加热升温速率与快速加热保持高度一致, 如图 1b。为了验证两种加热方式升温过程的相似程度, 我们使用数据统计软件 Matlab7.0, 通过编程得到 corcoef 函数, 计算发现微波与快速加热两者的升温曲线复相关系数 $R^2=0.9981$, 这说明了快速加热过程与程序控温的微波

加热过程拟合程度非常高。同时, 为了对以不同升温速率加热的样品进行对比, 将慢速升温过程作为参照, 其时间-温度曲线如图 1c, 最终计算得到微波加热、快速加热、慢速加热三种加热方式下样品的平均升温速率分别为 27.2 °C/min、27.2 °C/min 和 4.68 °C/min。

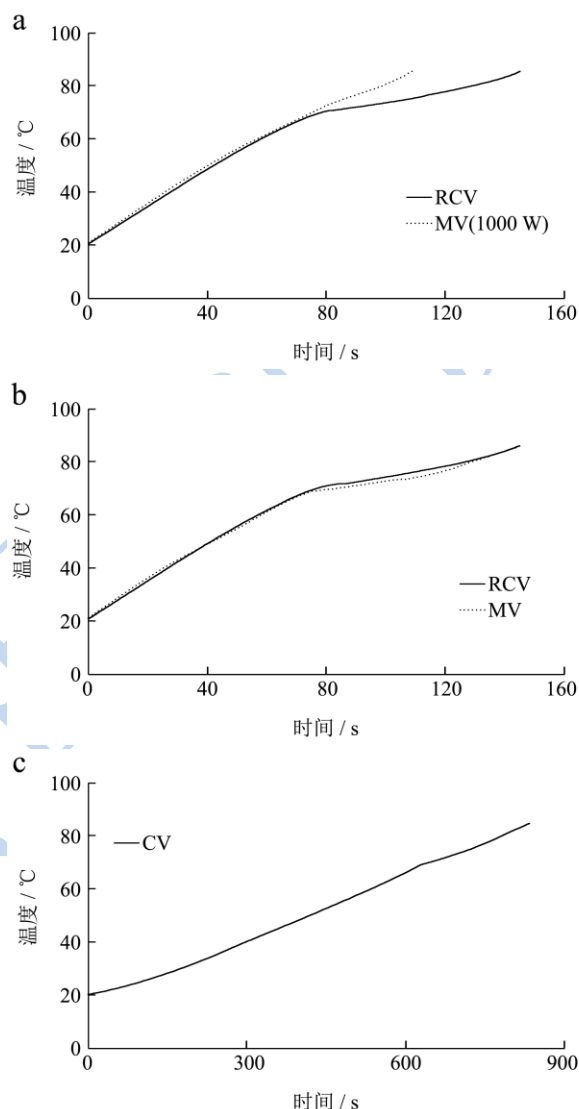


图 1 微波 1000 W、油浴 200°C 升温曲线 (a), 微波 1000 W-70 s, 350 W-50 s, 650 W-25 s 程序升温以及油浴 200°C 升温曲线 (b), 慢速加热样品升温曲线 (c)

Fig.1 Temperature curves of potato starch-water heated using MV (1000 W) and oil bath (200°C) (a); Temperature curves of potato starch-water treated with MV(1000 W-70 s, 350 W-50 s, 650 W-25 s) and oil bath (200°C) (b); Temperature curves of potato starch-water treated with CV (c)

2.2 微波加热对马铃薯淀粉颗粒内部水状态及分布的影响

在核磁共振实验中, 水质子是最常用到的核子。

质子弛豫行为是一种直接测水分子流动性的方法。质子的弛豫可以通过在几微秒至几秒间变化的 T_1 和 T_2 来表征, 弛豫时间又取决于质子所处的环境。对于复杂的不均匀体系, 由于体系中可能存在许多位点, 体系中的物质如大分子, 通过氢键、分子间相互作用等与水分子有不同程度的相互作用, 导致水分子流动的自由度也随之改变, 从而影响质子弛豫过程, 在 ^1H NMR 测试中表现为不同的弛豫时间^[17]。而聚合物(如淀粉)中水的状态不同, 功能也不尽相同, 弄清楚水分在这些聚合物中的存在状态, 并分析他们与某些物化现象的关系非常重要。

2.2.1 三种加热方式下样品的主成分分析

对 T_2 弛豫衰减曲线进行主成分分析 (PCA), 可以有效简化数据的复杂性。PCA 是一种利用降维将多个变量转化为少数几个互不相关的主成分来描述数据集内部结构的统计方法。 ^1H NMR 的数据信息量大而且存在多重共线性, PCA 则可以通过将大量变异信息归结为少数几个 PC。通过 PCA 分析可以得到相应的得分图, 展现样品与样品之间的整体差异。因此, 为了了解马铃薯淀粉整个糊化过程的概况以及明确三种加热方式处理后淀粉的差异性, 我们对 CPMG 序列的检测数据进行了主成分分析。

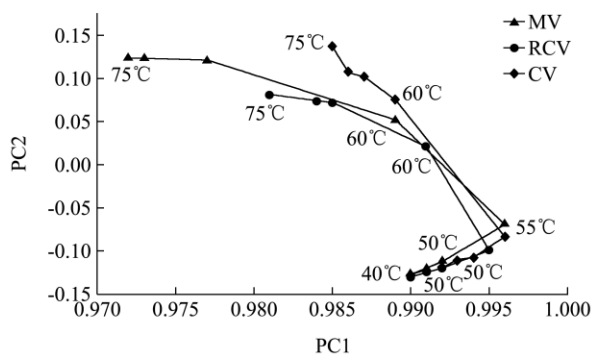


图 2 三种加热方式下样品的 PCA 得分图

Fig.2 PCAScore of samples treated with three heating methods

图 2 展现了 PCA 之后的结果, 横坐标和纵坐标分别代表最主要的两种成分, 即主成分 1 和主成分 2, 其贡献率分别为: 97.099 (MV)、95.294 (RCV)、98.064 (CV) 和 1.249 (MV)、3.530 (RCV)、1.137 (CV)。相关文献报道, 总贡献率超过 70%~85% 的方法即为有效方法^[18], 且贡献率越大, 说明主要成分越精确地反映了分析之前多指标的信息。从图中我们可以看到样品的行为随温度变化的趋势, PCA 的结果说明了水质子在样品中的行为同时受温度和加热方式的影响。除此之外, 我们可以在 PCA 得分图上观察到三种加热方式下的样品均在 50 °C~60 °C 区间出现拐点, 且拐点与我们之前得到的马铃薯淀粉的糊化温度非常吻合, 因

此, 50 °C~60 °C 区间对应了糊化起始阶段淀粉颗粒无定形区的软化, 也就是说, 淀粉颗粒吸水导致了颗粒的膨胀, 随后便发生了淀粉的糊化^[9]。总的来说, 图 2 明确的说明了可以采用 ^1H NMR 检测手段将三种不同加热方式下样品的差异有效区分开来, 同时还可以监测淀粉的糊化过程。

2.2.2 微波加热对 T_2 的影响

为了解淀粉-水体系中可流动质子的弛豫行为, 以 CPMG 脉冲序列作为检测手段, 实施了测定横向弛豫时间的实验。自旋-自旋弛豫是指自旋核与自旋核之间进行能量交换的过程, 当系统中两个分别位于高、低能级上的且具有相同频率的自旋核相互靠近时, 它们之间可能会进行能量交换。也就是说高能态的核会将能量转给低能态的核, 自身跃迁到低能态, 低能态的核则跃向高能态。这一过程称为自旋-自旋弛豫。此过程所需时间称为自旋-自旋弛豫时间, 用 T_2 表示^[19]。横向弛豫时间的长短对应了水分自由度的高低: T_2 越大说明水分流动性越强; T_2 越小则表明水分的流动性越差^[20]。本实验将回波间隔设置为 120 μs 是为了把马铃薯淀粉的信号过滤掉, 因而 T_2 弛豫谱中, 质子信号基本由样品中的水产生。

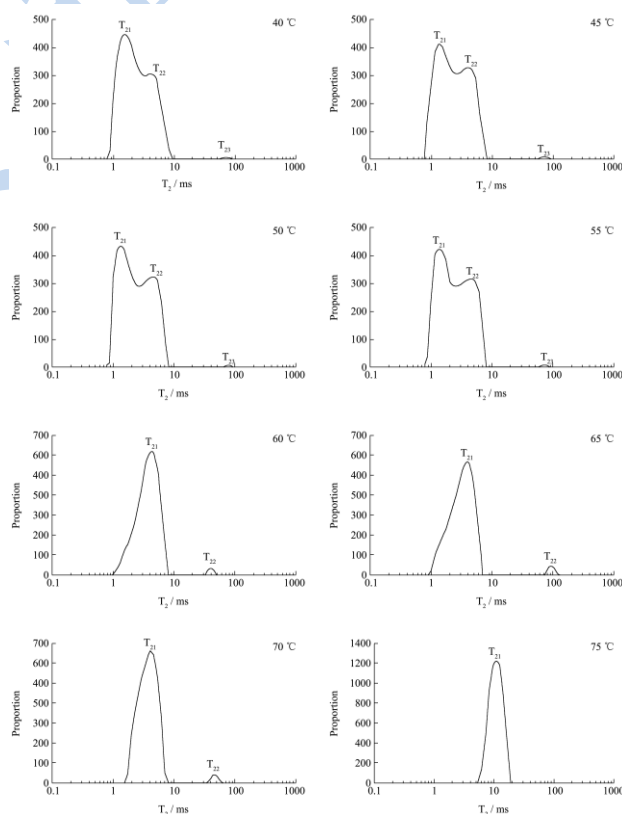


图 3 微波传导加热淀粉-水体系的 T_2 值随温度变化的曲线

Fig.3 Plots of transverse relaxation time (T_2) vs temperature for starch-water mixtures treated with MV

观察图 3、4 和 5 我们发现, 马铃薯淀粉样品的

T_2 谱图呈现出 1~3 个峰, 其中三种加热方式处理后的样品均是加热至 40 °C~55 °C 呈现 3 个峰, 也就是 T_{21} , T_{22} , T_{23} , 加热至 60 °C~70 °C 呈现双峰, 即 T_{21} , T_{22} , 加热至 75 °C 则全部融合为一个单峰, 即 T_{21} 。

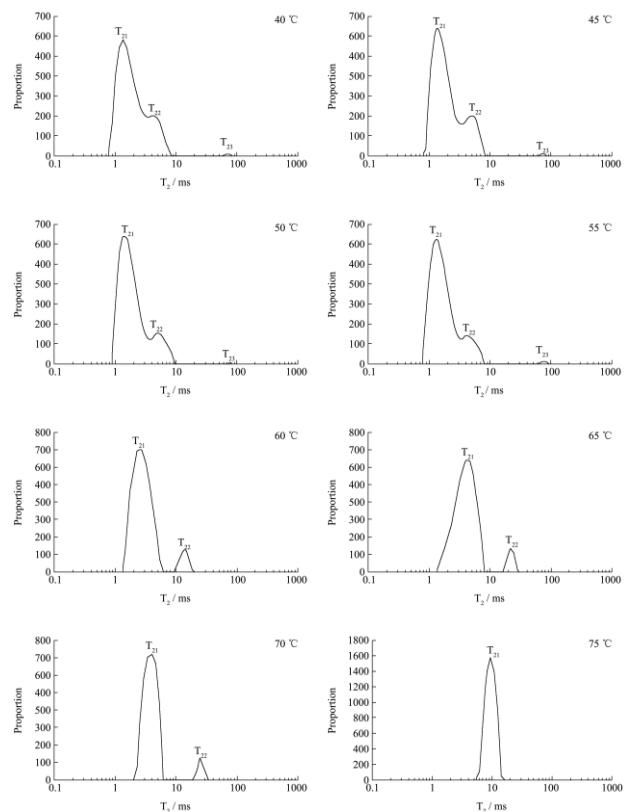


图 4 快速传导加热淀粉-水体系的 T_2 值随温度变化的曲线
Fig.4 Plots of transverse relaxation time (T_2) vs temperature for starch-water mixtures treated with RCV

首先分析 T_2 随温度变化的趋势, 我们发现随着温度的升高, 水的种类越来越少, 并逐渐融合为一种水, 具体来看, 40 °C~55 °C, 代表 T_{21} 和 T_{22} 的峰结合地较为紧密, 说明两者的自由度相差很小, 仪器不能完全将其区分开来, 升温至 60 °C 以后, T_{22} 从 T_{21} 中分离出来, 这是由于加热使得颗粒结构变得松散, 使得其对水的束缚力逐渐变小, 同时, 在 60 °C 之后淀粉-水体系在加热过程中彼此交融, 淀粉与水不断地融合成为固状物, T_{23} 消失, 与 T_{22} 融为为一体, 这是由于加热致使一些结构上栅栏被破坏, 导致不同区域的水分子快速交换, 具体表现为峰的数量变少。而到了 75 °C, 伴随着大量结构的破坏, 导致体系变得均一, 只剩下一种水, 这种水来源于多种水快速交换的平均值, 在图上表现为尖尖的 T_2 分布^[6]。这些现象的产生均是由于加热可以加强几个区域内水分的扩散交换, 而这又是加热导致结构破坏而引起的^[6]。其次, 观察马铃薯淀粉样品其 T_2 谱图出峰的数量, 这与我们前期研究的大米淀粉的结果不同^[21], 大米淀粉经相同方式处理

后, 其 T_2 谱图只呈现单峰, 这是由于 T_2 受扩散效应的影响, 当样品中两个独立区域间的水分子的扩散交换速率比他们本身的弛豫速率大时, $^1\text{H NMR}$ 则无法分辨开来^[22], 此外, 我们得到的结果与 Tang 等^[23]得到的类似, 也就是说针对 A 型淀粉, $^1\text{H NMR}$ 由于识别能力的限制只能识别出一个单峰, 这个单峰表示淀粉颗粒内的结合水; 而针对 B 型淀粉, 则可以识别出三个峰, 主要代表水的三种状态, 分别是无定形生长环内的水、半结晶层间的水以及通道中的水, 从 A、B 型淀粉 T_2 谱图峰个数存在的差异可以推断, A 型淀粉由于其颗粒粒径相对较小, 导致淀粉颗粒内部水分化学交换的速度超过了仪器可识别的限度, 最终模糊了淀粉颗粒内不同区域水分的差异。

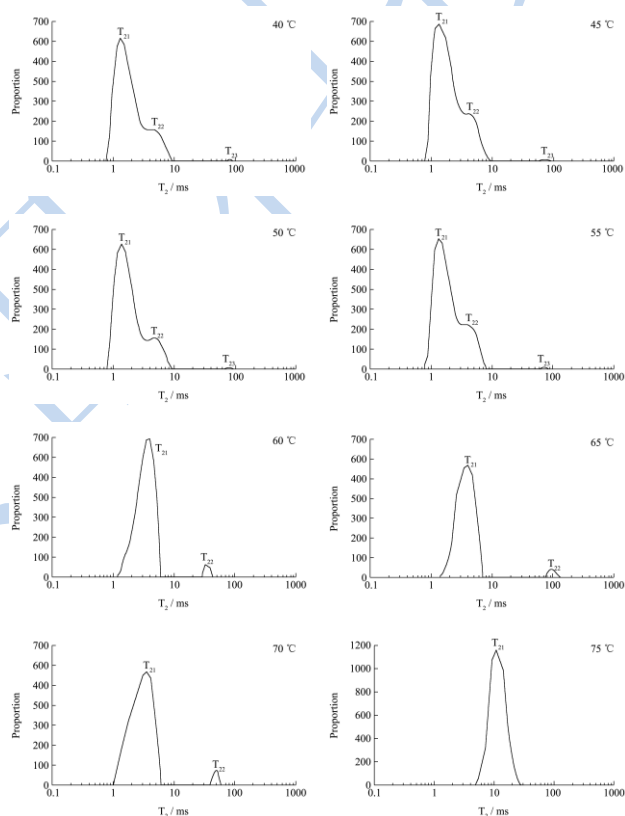


图 5 慢速传导加热淀粉-水体系的 T_2 值随温度变化的曲线
Fig.5 Plots of transverse relaxation time (T_2) vs temperature for starch-water mixtures treated with CV

结合表 1、2、3 和图 3、4、5, 可以发现三种加热方式处理后的样品其 T_2 值及分布有显著差异, 相比我们前期研究的大米淀粉的结果差异更为显著^[21], 这可能与马铃薯淀粉颗粒大有重要关系。在 40 °C~55 °C 区间, 按照有关文献报道^[24], 未糊化的淀粉在可逆膨胀过程中可以保持一定量的颗粒内水, 且其流动性也不会发生太大变化, 但是从我们的结果中可以看到, 微波加热的 T_{21} 与 T_{22} 的相对比例与其他两种加热方式下有差异, 我们推断这可能是由于微波的振动机制,

一定程度上改变了淀粉颗粒的结构,使得两种水的分布发生了微小的变化。

表 1 微波加热下淀粉-水体系的横向弛豫时间 (T_2) 随温度变化情况

Table 1 Transverse relaxation time (T_2) of samples treated with microwave heating methods at different temperatures.

温度 / $^{\circ}\text{C}$	$T_{2,1}$ /ms	峰比例 /%	$T_{2,2}$ /ms	峰比例 /%	$T_{2,3}$ /ms	峰比例 /%
40	1.3(0.2) ^c	58.0(1.5)	4.0(0.2) ^d	41.2(0.9)	75.6(0.2) ^a	0.8(0.1)
45	1.3(0.2) ^c	55.1(1.2)	4.0(0.2) ^d	44.0(0.8)	75.6(0.2) ^a	0.9(0.2)
50	1.3(0.2) ^c	56.8(0.8)	4.5(0.3) ^d	42.5(0.3)	75.6(0.2) ^a	0.6(0.1)
55	1.3(0.1) ^c	56.7(0.6)	4.5(0.3) ^d	42.3(0.5)	75.6(0.3) ^a	1.0(0.1)
60	4.0(0.2) ^b	95.4(0.8)	37.6(0.1) ^c	4.6(0.7)		
65	4.0(0.2) ^b	93.3(1.3)	100.0(0.3) ^a	6.7(0.9)		
70	4.0(0.3) ^b	94.3(0.6)	49.8(0.1) ^b	5.7(0.5)		
75	10.7(0.2) ^a	100(0.0)				

注:表格中所有数据均为三次测量平均值,括号内是标准偏差,每一列数据后面的 a, b, c 代表显著性差异 ($P \leq 0.05$)。

表 2 快速传导加热下淀粉-水体系的横向弛豫时间 (T_2) 随温度变化情况

Table 2 Transverse relaxation time (T_2) of samples treated with rapid conventional heating methods at different temperatures.

温度 / $^{\circ}\text{C}$	$T_{2,1}$ /ms	峰比例 /%	$T_{2,2}$ /ms	峰比例 /%	$T_{2,3}$ /ms	峰比例 /%
40	1.3(0.2) ^d	75.7(1.1)	4.0(0.2) ^d	23.5(0.7)	75.6(0.1) ^a	0.8(0.1)
45	1.3(0.2) ^d	77.0(0.6)	4.6(0.1) ^d	22.4(0.6)	75.6(0.2) ^a	0.6(0.2)
50	1.3(0.2) ^d	80.1(0.8)	4.6(0.2) ^d	19.3(0.6)	75.6(0.2) ^a	0.6(0.1)
55	1.3(0.1) ^d	80.5(0.6)	4.0(0.2) ^d	18.5(0.5)	75.6(0.1) ^a	1.0(0.1)
60	2.7(0.2) ^c	84.2(0.4)	14.2(0.1) ^c	15.8(0.2)		
65	4.0(0.2) ^b	82.6(0.3)	21.5(0.3) ^b	17.3(0.3)		
70	4.0(0.1) ^b	84.9(0.4)	24.8(0.1) ^a	15.1(0.5)		
75	9.3(0.2) ^a	100(0.0)				

注:表格中所有数据均为三次测量平均值,括号内是标准偏差,每一列数据后面的 a, b, c 代表显著性差异 ($P \leq 0.05$)。

60 $^{\circ}\text{C}$ 时,快速传导加热得到的样品其 $T_{2,1}$ 和 $T_{2,2}$ 值显著小于其他两种加热方式,我们猜测这可能是由于 60 $^{\circ}\text{C}$ 时快速传导加热下的样品其粒径最小,也就是说其颗粒膨胀没有慢速传导加热和微波加热下的样品大,对水的束缚力较强。60 $^{\circ}\text{C}$ 以后,微波和慢速传导加热的样品其 $T_{2,2}$ 值显著大于快速传导加热的样品,这可能是由于微波的振动机制导致淀粉颗粒结构松散,以及慢速传导加热缓慢的升温速率导致的颗粒无定形生长环上的水有足够的时间扩散,致使这部分水的流动性增强,同时由于这种作用并不强,所以此时 $T_{2,2}$ 所占的比例较低。而 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,三种加热方式下的

样品其 T_2 谱图融为一个单峰,同样,也是微波加热及慢速传导加热样品的 T_2 值大于快速传导加热的样品。将前期大米淀粉的研究结果与本实验结果相比,由于大米淀粉颗粒较小,且较为致密,微波效应的作用效果没有马铃薯淀粉明显,尽管如此,其结果同样表明了微波效应可能加速了淀粉内部氢键的破坏^[21]。

表 3 慢速传导加热下淀粉-水体系的横向弛豫时间 (T_2) 随温度变化情况

Table 3 Transverse relaxation time (T_2) of samples treated with conventional heating methods at different temperatures.

温度 / $^{\circ}\text{C}$	$T_{2,1}$ /ms	峰比例 /%	$T_{2,2}$ /ms	峰比例 /%	$T_{2,3}$ /ms	峰比例 /%
40	1.3(0.2) ^c	79.3(1.5)	4.6(0.2) ^d	20.1(0.7)	75.6(0.1) ^a	0.6(0.1)
45	1.3(0.2) ^c	73.7(1.4)	4.0(0.1) ^d	25.5(1.2)	75.6(0.2) ^a	0.8(0.2)
50	1.3(0.2) ^c	79.8(0.8)	4.6(0.2) ^d	19.5(0.6)	75.6(0.2) ^a	0.7(0.1)
55	1.3(0.1) ^c	74.2(0.7)	4.0(0.2) ^d	25.0(0.8)	75.6(0.1) ^a	0.8(0.1)
60	4.0(0.2) ^b	91.5(0.4)	32.7(0.1) ^c	8.5(0.2)		
65	4.0(0.2) ^b	93.3(0.3)	100(0.3) ^a	6.7(0.3)		
70	4.0(0.1) ^b	88.0(0.6)	49.8(0.1) ^b	12.0(0.5)		
75	10.7(0.2) ^a	100(0.0)				

注:表格中所有数据均为三次测量平均值,括号内是标准偏差,每一列数据后面的 a, b, c 代表显著性差异 ($P \leq 0.05$)。

综上所述,在对马铃薯淀粉颗粒内部水状态的研究中,发现微波加热通过微波特殊效应,在糊化前期及糊化刚开始阶段对淀粉的结构产生了微小的影响,使得其与快速传导加热处理得到的样品有显著差异。

3 结论

本文建立了油浴快速加热模型,准确模拟了微波快速加热的特性,为考察微波处理淀粉过程中微波特殊效应所起的作用提供了基础,同时,实验以慢速升温模型作为对照,研究了微波加热对马铃薯淀粉颗粒内部水分分布及流动性的影响,由 PCA 分析得出三种加热方式对样品横向弛豫时间的影响具有显著性差异;三种加热方式下的马铃薯淀粉(B型) T_2 谱图均随温度的升高由三个峰变成两个峰,最后融为一个峰,这与我们之前研究的大米淀粉(A型)有显著差异;与其他两种加热方式下的马铃薯淀粉对比发现,微波的特殊效应在马铃薯淀粉糊化前期及糊化刚开始阶段作用较为显著,一定程度上改变了淀粉颗粒的结构,使得水状态特别是水的分布发生了改变,而在糊化后期,热效应占据了主导地位,微波的特殊效应作用几乎被掩盖。

参考文献

- [1] Hoz A D L, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Selectivity in organic synthesis under microwave irradiation [J]. *Current Organic Chemistry*, 2004, 8(10): 903-918
- [2] Kappe C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(46): 6250-6284
- [3] Bogracheva T Y, Meares C, Hedley C L. The effect of heating on the thermodynamic characteristics of potato starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63(3): 323-330
- [4] Ratnayake W S, Jackson D S. A new insight into the gelatinization process of native starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(4): 511-529
- [5] Choi S-G, Kerr W L. ¹H NMR studies of molecular mobility in wheat starch [J]. *Food Research International*, 2003, 36(4): 341-348
- [6] Tananuwong K, Reid D S. DSC and NMR relaxation studies of starch-water interactions during gelatinization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 58(3): 345-358
- [7] Tang H-R, Brun A, Hills B. A proton NMR relaxation study of the gelatinisation and acid hydrolysis of native potato starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46(1): 7-18
- [8] Shao X, Li Y. Classification and prediction by LF NMR [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(5): 1817-1823
- [9] Micklander E, Thybo A K, van den Berg F. Changes occurring in potatoes during cooking and reheating as affected by salting and cool or frozen storage-a LF-NMR study [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(9): 1710-1719
- [10] Mortensen M, Andersen H J, Engelsens S B, et al. Effect of freezing temperature, thawing and cooking rate on water distribution in two pork qualities [J]. *Meat Science*, 2006, 72(1): 34-42
- [11] Ritota M, Gianferri R, Bucci R, et al. Proton NMR relaxation study of swelling and gelatinisation process in rice starch-water samples [J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(1): 14-22
- [12] Webb G A. *Modern magnetic resonance* [M]. Berlin: Springer Netherlands, 2006: 21-22
- [13] Hills B, Takacs S, Belton P. A new interpretation of proton NMR relaxation time measurements of water in food [J]. *Food Chemistry*, 1990, 37(2): 95-111
- [14] 范大明.微波热效应对米淀粉结构的影响[D].无锡:江南大学,2012
- FAN Da-ming. Influence of microwave thermal effect on rice starch structure [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012
- [15] Meiboom S, Gill D. Modified spin - echo method for measuring nuclear relaxation times [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1958, 29(8): 688-691
- [16] 邵小龙,朱将伟,李云飞.批量甜玉米低场核磁共振数据的统计分析[J].上海交通大学学报,2011,45(1):144-148
- SHAO Xiao-long, ZHU Jiang-wei, LI Yun-fei. Statistical analysis for low-field nuclear magnetic resonance batch data of sweet corn [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2011, 45(1): 144-148
- [17] 阮榕生.核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M].北京:中国轻工业出版社,2009
- RUAN Rong-sheng. *NMR applications in food and biological systems* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009
- [18] 徐亚丹,王俊,赵国军.基于电子鼻的对掺假的“伊利”牛奶的检测[J].中国食品学报,2006,6(5):111-118
- XU Ya-dan, WANG Jun, ZHAO Guo-jun. Identification of adulterated 'yili' milk based on electronic nose [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2006, 6(5): 111-118
- [19] 孙秀花.核磁共振技术在方便米饭品质评估中的应用[D].南昌:南昌大学,2012
- SUN Xiu-hua. Application of NMR techniques in quality evaluation of instant rice [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012
- [20] Pitombo R N, Lima G A. Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish [J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 58(1): 59-66
- [21] Fan D M, Ma S Y, Wang L Y, et al. ¹H NMR studies of starch-water interactions during microwave heating [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 406-412
- [22] Chatakanonda P, Chinachoti P, Sriroth K, et al. The influence of time and conditions of harvest on the functional behaviour of cassava starch-a proton NMR relaxation study [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(3): 233-240
- [23] Tang H R, Godward J, Hills B. The distribution of water in native starch granules-a multinuclear NMR study [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 43(4): 375-387
- [24] Hosney R C. Gelatinization phenomena of starch [C]. *Ift Basic Symposium Series*. New York: Marcel Dekker, INC., 1998: 95-110

现代食品科技