

乳化剂抑制鲜湿面老化机理的研究

肖东^{1,2}, 周文化^{1,2}, 邓航^{1,2}, 黄阳³

(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)

摘要: 本研究探讨两种不同乳化剂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(DSC)、Avrami方程和HyperChem软件对分别添加硬脂酰乳酸钠(SSL), β -环糊精(β -CD)两种乳化剂的鲜湿面老化动力学方程与分子结构模型进行分析。结果表明抑制老化的最佳添加量为: SSL 0.2%, β -CD 0.10%。乳化剂/鲜湿面体系较空白组具有更加有序致密的结构; 乳化剂/鲜湿面体系的老化焓均小于空白组; SSL/鲜湿面体系成核方式(n_1), 结晶速率常数(k_1)与 β -CD/鲜湿面体系成核方式(n_2), 结晶速率常数(k_2)的变化范围为: $n_1=0.743\sim 0.759$, $k_1=0.328\sim 0.353$, $n_2=0.748\sim 0.785$, $k_2=0.321\sim 0.356$, 且乳化剂/鲜湿面的成核方式均不断趋近于自发成核, 结晶速率常数均小于空白组; 通过Hyperchem软件模拟发现乳化剂能打开并插入淀粉老化过程中形成的双螺旋结构中, 牵制直链淀粉并形成无定形区。结果说明添加乳化剂能延缓鲜湿面淀粉的老化, 为延长鲜湿面的货架期提供参考。

关键词: 鲜湿面; 老化; Avrami; 糊化; 乳化剂; 差示量热扫描仪; 硬脂酰乳酸钠; β -环糊精

文章编号: 1673-9078(2016)10-118-124

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.019

Inhibition Mechanism against Retrogradation of Fresh Wet Noodle by Emulsifiers

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

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

Abstract: The effects of the amount of two emulsifiers and storage time on the thermodynamic behavior of fresh wet noodle starch were investigated in this study. Using differential scanning calorimetry (DSC), the Avrami equation, and HyperChem 8.0 software, both the aging kinetics and molecular structure model of fresh wet noodle were analyzed after adding two different emulsifiers stearoyl lactylate (SSL) and β -cyclodextrin (β -CD). The results showed that the optimal amounts of SSL and β -CD were 0.2% and 0.10%, respectively. Compared with the control(blank) group, the emulsifier/fresh wet noodle system had a more orderly and compact structure, and a lower retrogradation enthalpy. The ranges of the nucleation mode (n_1) and crystallization rate constant (k_1) of SSL/fresh wet noodle system were 0.743~0.759 and 0.328~0.353, respectively, and the nucleation mode (n_2) and crystallization rate constant (k_2) of β -CD/fresh wet noodle system were 0.748~0.785 and 0.321~0.356, respectively. Additionally, the nucleation modes of the emulsifier/fresh wet noodle constantly approached spontaneous nucleation, and the crystallization rate constants were lower than that of the blank group. The Hyperchem 8.0 software simulation showed that emulsifiers could open and insert themselves into the double helix structure that was formed in the process of starch aging, so it could contain the amylose and form an amorphous region. These results indicate that the addition of emulsifiers can delay the aging of fresh wet noodle and provide a reference for extending shelf time of fresh wet noodle.

Key words: fresh wet noodle; retrogradation; Avrami equation; gelatinization; emulsifier; differential scanning calorimeter; sodium stearoyl lactylate; beta-cyclodextrin

收稿日期: 2015-11-18

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湘教通(2014272); 湖南省普通高校学科带头人培养对象资助项目湘教办通(2014209);

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湘教通(2013448)

作者简介: 肖东(1992-), 男, 研究生, 研究方向: 农产品品质控制技术

通讯作者: 周文化(1969-), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向: 农产品深加工技术

鲜湿面是经过熟制的一种水煮型速食面,具有干挂面所不具有的独特嚼劲,麦香味以及爽滑的口感,但是鲜湿面由于含水量高,在运输,储藏过程中极易发生老化现象,鲜湿面的老化会使鲜湿面的风味变差,消化性变差,严重影响鲜湿面的食用品质^[1],通过使用一些抗老化剂能够较好的抑制鲜湿面淀粉的老化^[2],保持鲜湿面的品质,延长其货架期。老化(Retrogradation)是指糊化后的淀粉由无序态向有序态转化的过程^[3]。鲜湿面中淀粉含量较高,因此极易发生老化。常用的乳化剂有硬脂酰乳酸钠,蔗糖酯, β -环糊精等,他们能促进油水相溶,渗入淀粉结构内部,并且有研究表明^[4-5],阴离子型乳化剂诸如硬脂酰乳酸钠,硬脂酰乳酸钙等的亲水基团能够与面筋蛋白中的麦醇溶蛋白结合,其疏水基团与麦谷蛋白结合,从而形成一种面筋蛋白复合物;同时阴离子型乳化剂的亲水基团能够与水分子相结合,增加了淀粉类食品的水能力,进而延缓淀粉老化。李嘉瑜等^[6]研究表明,在蛋糕中添加海藻糖和蔗糖脂肪酸酯对蛋糕的品质具有良好的改良作用。田耀旗研究表明^[7],添加了 β -环糊精的淀粉体系与未添加 β -环糊精的淀粉体系吸热峰有所不同,说明混合体系产生了新的物相,可能是形成了直链淀粉- β -环糊精复合物。目前淀粉抗老化的主要集中于添加亲水性胶体,外源淀粉,乳化剂等^[8]。硬脂酰乳酸钠及 β -环糊精均是小麦淀粉中常用乳化剂,其安全性较高^[9],但是通过结合 Avrami 方程分析及 Hyperchem 建立分子结构模型模拟推测乳化剂抑制鲜湿面淀粉老化机理的报道在国内鲜见。本研究以鲜湿面淀粉为例,利用差示扫描量热法评价两种乳化剂:硬脂酰乳酸钠及 β -环糊精对鲜湿面淀粉糊化及老化的影响,确定两种乳化剂抑制鲜湿面淀粉老化的最佳添加量。并通过热力学参数建立 Avrami 方程以及通过 Hyperchem 建立分子结构模型,推测乳化剂抑制鲜湿面淀粉老化机理,为乳化剂抑制淀粉类食品以及后续研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料

鲜湿面:中南林业科技大学稻谷及副产物国家工程实验室自制, β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD):纯度:99%,无锡市百端多化工有限公司,硬脂酰乳酸钠(Sodium stearyl lactate, SSL):纯度: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。

1.2 主要仪器与设备

TA-XTPlus 质构仪:英国 Stable Micro System 公司;TA 差示扫描量热仪 Q 2000:美国 TA 仪器公司;多功能电磁炉:C21-SK 210 型,广东美的生活电器制造有限公司;小型电动压面机:DHH-180A,永康市海鸥电器有限公司;电热恒温培养箱:DH-360AB (303-1AB)型,北京中兴伟业仪器有限公司;电子天平:JE 602 型,上海浦春计量仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 鲜湿面的制作

配置 0.02% (m/m) 的盐水(占面粉重量的 31%~33%)和面液,将它逐滴加入面粉中,和面 5 min,使面粉吸水充分均匀。而后在 30 °C~35 °C 恒温培养箱熟化 20 min~30 min。压片,形成组织细密、互相粘连、厚薄均匀、平整光滑的面带,风干 2 min,继续压片至厚度 1 mm,切成宽为 3 mm 的面条,然后在沸水中蒸煮 3 min,立刻捞出水洗 1 min,而后将面条逐根挑出,装入 7 号自封袋,4 °C 密封保存。按照方法 1.3.3 进行 DSC 分析。

1.3.2 添加乳化剂的鲜湿面的制作

配置 0.02% (m/m) 的盐水(占面粉重量的 31%~33%)和面液,将 0.1%、0.2%、0.3% (相对于面粉质量)配比的 SSL 及 0.05%、0.10%、0.15% 的 β -CD 分别加入和面液中,缓慢加入适量面粉中,经和面,熟化,压片,切面,蒸煮水洗后装入 7 号自封袋,4 °C 密封保存。按照方法 1.3.3 进行 DSC 分析。

1.3.3 鲜湿面差示量热扫描(Differential scanning calorimeter)测定

取适量待测鲜湿面样品(<10 mg)放于 DSC 坩埚中,压平,使之均匀地平铺于坩埚中,压盖密封,4 °C 储藏三周,于 25 °C 下进行 DSC 测定。设定升温程序如下:扫描温度范围为从 20 °C~95 °C,升温速率均为 10 °C/min。测定时空坩埚作为参比,载气为氮气,流速 50 mL/min。每组样品重复测试 2 次,取平均值。测得重结晶融化起始温度(T_0)、重结晶融化顶点温度(T_p)、重结晶融化终止温度(T_c)、糊化焓(ΔH_0)、老化焓(ΔH)。

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 ,可以计算鲜湿面淀粉的老化度,其计算公式如下:

$$DR\%=(\Delta H/\Delta H_0)\times 100$$

其中: ΔH_t , 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); DR, 老化度 (%)。

1.3.5 鲜湿面老化动力学模型建立

在研究结晶理论的基础上, 根据化学反应动力学方程, Avrami 提出了描述高分子聚合物结晶的数学模型^[10]。

$$R=1-\exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中, R 是在时间 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 为结晶速率常数, 与晶核密度及晶体一维生长速率有关, 晶核生长速率越快, k 越大; n 为 Avrami 指数。

对于 R , 在 DSC 测试中, 淀粉回生结晶率可以由老化焓 ΔH 计算, 因此 R 可表示为:

$$R=(\Delta H_t-\Delta H_0)/(\Delta H_z-\Delta H_0) \quad (2)$$

式中, ΔH_t 和 ΔH_0 分别为时间为 0 和 t 时的老化焓(J/g); ΔH_z 为老化焓极限值(J/g); 用样品在储藏一定时间后的老化焓

值表示。

一般地, $\Delta H=0$, 则式(2)可表示为:

$$R=\Delta H_t/\Delta H_z \quad (3)$$

对式, 也可以写成

$$1-R=\exp(-kt^n) \quad (4)$$

将方程两边同时取两次对数可得:

$$\ln[-\ln(1-R)]=\ln k+n \ln t \quad (5)$$

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 统计分析

利用 19.0 版 SPSS, 2010 Excel, Hyperchem 8.0 对实验数据进行处理和相关性分析及模型的建立。

2 结果与讨论

2.1 两种乳化剂对鲜湿面糊化特性的影响

表 1 不同比例 SSL 鲜湿面的糊化温度和热焓值

处理	融化起始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	融化顶点温度 $T_p/^\circ\text{C}$	融化终止温度 $T_c/^\circ\text{C}$	糊化焓 $\Delta H_0(\text{J/g})$	糊化温度范围 $T_c-T_0/^\circ\text{C}$
空白组	60.82±0.23 ^a	65.97±0.34 ^a	70.74±0.57 ^a	2.74±0.14 ^a	9.92±0.23 ^a
SSL 0.1%	58.01±0.44 ^b	65.70±0.32 ^b	71.23±0.45 ^b	3.11±0.53 ^b	13.22±0.50 ^b
SSL 0.2%	57.51±0.23 ^c	65.49±0.22 ^c	72.31±0.45 ^c	3.20±0.25 ^c	14.80±0.41 ^c
SSL 0.3%	57.45±0.44 ^c	65.12±0.12 ^f	72.89±0.34 ^c	3.15±0.31 ^b	15.44±0.25 ^f

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异, 相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异, $p<0.05$ 。

表 2 不同比例 β -CD 鲜湿面的糊化温度和热焓值

处理	融化起始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	融化顶点温度 $T_p/^\circ\text{C}$	融化终止温度 $T_c/^\circ\text{C}$	糊化焓 $\Delta H_0(\text{J/g})$	糊化温度范围 $T_c-T_0/^\circ\text{C}$
空白组	60.82±0.23 ^a	65.97±0.34 ^a	70.74±0.57 ^a	2.74±0.14 ^a	9.92±0.23 ^a
β -CD 0.05%	57.55±0.53 ^b	65.12±0.44 ^b	71.23±0.38 ^b	3.14±0.22 ^b	13.68±0.12 ^b
β -CD 0.10%	57.05±0.53 ^b	64.90±0.07 ^e	72.10±0.21 ^b	3.25±0.27 ^c	14.05±0.11 ^c
β -CD 0.15%	56.92±0.44 ^f	64.30±0.51 ^f	72.93±0.38 ^e	3.21±0.10 ^f	16.01±0.08 ^f

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异, 相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异, $p<0.05$ 。

表 1 表 2 为添加了乳化剂的鲜湿面在 DSC 扫描中所得带糊化相变温度和糊化焓值, 从上表中可以看出空白对照的鲜湿面 T_p 在 65.97 $^\circ\text{C}$ 左右, 而添加了 SSL 和 β -CD 的鲜湿面的 T_p 均有不同程度的降低, 随着 SSL 的添加量的升高, T_p 呈现下降的趋势($p<0.05$), 随着 β -CD 添加量的增加, T_p 也呈现下降的趋势($p<0.05$)。添加了 SSL 和 β -CD 的鲜湿面糊化范围均比空白对照的宽($p<0.05$), 说明在鲜湿面淀粉凝胶化的过程中, 乳化剂与淀粉分子相互作用引起体系发生一定程度的变化, 添加了 β -CD 的鲜湿面 ΔT 和 T_p 要大于添加了 SSL

的 ΔT 和 T_p ($p<0.05$), 这可能原因是 β -CD 与 SSL 在糊化的过程中, 形成的空间结构有所不同。其中添加 0.20% 的 SSL 与添加 0.10% 的 β -CD 的糊化焓值均显著大于其余试验组($p<0.05$), 说明在鲜湿面淀粉凝胶化的过程中, 乳化剂与淀粉分子相互作用引起体系发生一定程度的变化。有文献表明^[11], β -CD 分子立体结构呈截锥体状, 而 SSL 属于长链离子型乳化剂, 说明在乳化剂与鲜湿面的淀粉之间发生的相互作用, 一定程度上改变的体系的结构, 同时因为乳化剂结构不同, 对糊化焓的影响程度也不同。还有可能原因是乳化剂

通过亲水基团与淀粉分子的羟基以氢键进行相互作用,同时其疏水基团也会与鲜湿面中的脂质和蛋白质发生相互作用,进而影响鲜湿面淀粉糊化过程中直链淀粉与支链淀粉所形成的无序相的结构,因此添加了 SSL 和 β -CD 的鲜湿面淀粉的糊化焓值 ΔH_0 均高于空白对照组($p<0.05$)。

2.2 两种乳化剂对鲜湿面淀粉的老化特性的影响

经过糊化的淀粉在储藏过程中,相邻的双螺旋淀粉分子结合成晶体,淀粉的 DSC 老化焓值反应的就是该形成的晶体的熔化,这个晶体的熔化形成的吸热峰是淀粉分子长期回生后再熔化引起的。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 表 4 列出了不同比例的 SSL, β -CD 与鲜湿面糊化后在 4 °C 下储藏 21 d 的回生焓值。可以看出,储藏 21 d 后,添加量为 0.2% 的 SSL 的鲜湿面淀粉的老化焓值从 1.87 J/g 降低到 1.53 J/g,添加量为 0.10% 的 β -CD 的老化焓值从 1.87 J/g 降低到 1.54 J/g。表明乳化剂对鲜湿面淀粉长期老化具有显著的抑制的效果。研究表明^[12], SSL 能够通过其疏水基团与鲜湿面中的面筋蛋白相互作用,形成一种交互作用的复合物,使得淀粉糊化变得困难。田耀旗^[13]等人通过对 β -环糊精抑制淀粉回生中发现, β -环糊精能够与直链淀粉形成络合物,牵制了游离的直链淀粉使其处于不规则的状态,从而延缓直链淀粉有序结晶,达到抑制淀粉回生的目的。

表 3 糊化后的鲜湿面/SSL 体系在 4 °C 下储藏不同天数的老化焓值

Table 3 Changes in the retrogradation enthalpy of fresh noodle/SSL mixtures after being stored for different numbers of days at 4 °C

处理	贮存 1 d	贮存 3 d	贮存 5 d	贮存 7 d	贮存 14 d	贮存 21 d	最大老化度 DR%
空白组 ΔH (J/g)	0.71±0.05 ^a	0.94±0.02 ^a	1.15±0.04 ^a	1.66±0.03 ^a	1.75±0.01 ^a	1.87±0.03 ^a	68.25%±0.01 ^a
SSL0.1% ΔH (J/g)	0.48±0.03 ^b	0.78±0.01 ^b	1.14±0.03 ^a	1.33±0.03 ^b	1.42±0.01 ^b	1.59±0.01 ^b	51.13%±0.02 ^b
SSL0.2% ΔH (J/g)	0.43±0.04 ^b	0.72±0.03 ^c	1.09±0.22 ^c	1.25±0.23 ^c	1.34±0.11 ^c	1.53±0.14 ^c	47.81%±0.03 ^c
SSL0.3% ΔH (J/g)	0.43±0.0 ^b	0.73±0.03 ^c	1.06±0.22 ^c	1.24±0.23 ^c	1.33±0.11 ^c	1.50±0.14 ^c	47.62%±0.02 ^c

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异, 相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异, $p<0.05$ 。

表 4 糊化后 β -CD/鲜湿面体系在 4 °C 下储藏不同天数的老化焓值

Table 4 Changes in the retrogradation enthalpy of fresh noodle/ β -CD mixtures after being stored for different numbers of days at 4 °C

处理	贮存 1 d	贮存 3 d	贮存 5 d	贮存 7 d	贮存 14 d	贮存 21 d	最大老化度 DR%
空白组 ΔH (J/g)	0.71±0.05 ^a	0.94±0.02 ^a	1.15±0.04 ^a	1.66±0.03 ^a	1.75±0.01 ^a	1.87±0.03 ^a	68.25%±0.01 ^a
β -CD 0.05% ΔH (J/g)	0.45±0.04 ^b	0.92±0.03 ^a	1.19±0.22 ^a	1.25±0.23 ^b	1.45±0.11 ^b	1.60±0.14 ^b	50.96%±0.02 ^b
β -CD 0.10% ΔH (J/g)	0.42±0.04 ^c	0.86±0.02 ^c	1.09±0.02 ^c	1.19±0.21 ^c	1.41±0.04 ^b	1.54±0.02 ^c	47.38%±0.02 ^c
β -CD 0.15% ΔH (J/g)	0.39±0.02 ^f	0.80±0.26 ^f	1.03±0.02 ^f	1.16±0.04 ^c	1.39±0.22 ^c	1.51±0.02 ^f	47.04%±0.01 ^f

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异, 相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异, $p<0.05$ 。

2.3 两种乳化剂鲜湿面淀粉老化动力学方程

淀粉在老化的过程中形成的结晶属于天然高分子。现在广泛采用 Avrami 方程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、晶体成熟三个子过程的高分子聚合物结晶特性。Avrami 方程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。

表 5 鲜湿面/SSL 老化动力学模型 (4 °C)

Table 5 Avrami retrogradation kinetic models of fresh noodle/SSL mixed systems (4 °C)

处理	阿弗拉密方程 Avrami equation	阿弗拉密指数 n	结晶速率常数的自然对数 lnk	结晶速率常数 k	决定系数 R ²
空白组	Y=0.732x-0.946	0.732±0.10 ^a	-0.946±0.20 ^a	0.388±0.10 ^a	0.908
SSL 0.1%	Y=0.743x-1.041	0.743±0.10 ^b	-1.041±0.30 ^b	0.353±0.10 ^b	0.965
SSL 0.2%	Y=0.753x-1.109	0.753±0.10 ^c	-1.116±0.10 ^c	0.328±0.30 ^c	0.964
SSL 0.3%	Y=0.759x-1.095	0.759±0.20 ^f	-1.095±0.40 ^f	0.335±0.10 ^f	0.969

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异, 相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异, $p<0.05$ 。

表6 鲜湿面/ β -CD 老化动力学模型 (4 °C)

Table 6 Avrami retrogradation kinetic models of fresh noodle/ β -CD mixed systems (4 °C)

处理	阿弗拉密方程 Avrami equation	阿弗拉密指数 n	结晶速率常数的自然对数 lnk	结晶速率常数 k	决定系数 R ²
空白组	Y=0.732x-0.946	0.732±0.10 ^a	-0.946±0.2 ^a	0.388±0.10 ^a	0.908
β -CD 0.05%	Y=0.748x-1.032	0.748±0.10 ^b	-1.032±0.2 ^b	0.356±0.10 ^b	0.984
β -CD 0.10%	Y=0.773x-1.137	0.773±0.10 ^c	-1.137±0.2 ^c	0.321±0.20 ^c	0.995
β -CD 0.15%	Y=0.785x-1.127	0.785±0.10 ^f	-1.127±0.3 ^c	0.324±0.20 ^c	0.998

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异, 相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异, $p < 0.05$ 。

表5表6列出了添加了乳化剂的鲜湿面支链淀粉结晶动力学方式及参数, 利用 Avrami 方程研究乳化剂对鲜湿面老化的影响机理, 结果表明: 鲜湿面/乳化剂体系支链淀粉的重结晶生长均为一次成核 ($0 < n < 1$)^[14], 随着 SSL 和 β -CD 添加量的增加, n 值增加, 且 SSL/鲜湿面体系成核方式 (n_1), β -CD 体系成核方式 (n_2) 的变化范围为: $n_1=0.743\sim 0.759$, $n_2=0.748\sim 0.785$ 。这表明晶核在结晶开始时形成, 鲜湿面淀粉在 4 °C 储藏的成核方式以一次成核为主体, 即其结晶所需晶核主要集中在储藏初期形成, 在储藏后期晶核形成数量较小, 这与郑铁松^[15]等人研究结果类似。添加了 SSL 和 β -CD 后, 体系的结晶速率常数 k 随着乳化剂比例增加而降低, 且 SSL/鲜湿面体系的结晶速率常数 (k_1), β -CD 体系结晶速率常数 (k_2) 为: $k_1=0.328\sim 0.353$,

$k_2=0.321\sim 0.356$, 表明在乳化剂存在条件下, 淀粉的成核速度和重结晶增长速度都降低, 淀粉回生受到较大抑制^[16]。R² 值越接近于 1, 表明系统老化行为的适用性越好, R² 均很接近于 1, 表明 Avrami 方程均适用于描述添加乳化剂的鲜湿面淀粉的老化行为。有研究表明^[13], 添加了乳化剂的淀粉会与内源性或者外源性脂肪形成直链淀粉-脂肪复合物, 而在乳化剂的作用下, 其亲水性基团与直链淀粉 α -单螺旋外层羟基以氢键的形式结合形成络合物, 同时乳化剂的亲水性基团也会与水分子相互作用, 聚集在直链淀粉-乳化剂-脂肪体系中, 从而保持了直链淀粉的无序状态, 延缓了鲜湿面的老化。

2.4 相关性分析

表7 SSL 添加量与 Avrami 参数间的 Pearson 双变量相关分析

Table 7 Pearson correlations between the amount of SSL and Avrami parameters

	n	k	ΔH_0	ΔH	DR%	SSL 添加量
n	1					
k	-0.937**	1				
ΔH_0	0.873*	-0.971**	1			
ΔH	-0.933**	0.968**	-0.984**	1		
DR%	-0.905**	0.968**	0.994**	0.997**	1	
SSL 添加量	0.992**	-0.886*	0.812*	-0.893*	-0.856*	1

注: *在 0.05 水平(双侧)上显著相关; **在 0.01 水平(双侧)上极显著相关。

表8 β -CD 添加量与 Avrami 参数间的 Pearson 双变量相关分析

Table 8 Pearson correlations between the amount of β -CD and Avrami parameters

	n	k	ΔH_0	ΔH	DR%	β -CD 添加量
n	1					
k	-0.992**	1				
ΔH_0	-0.932**	0.960**	1			
ΔH	-0.837*	0.847*	-0.941**	1		
DR%	0.896*	0.892*	-0.946**	0.989**	1	
β -CD 添加量	0.863*	-0.864*	0.938**	-0.996**	-0.997**	1

注: *在 0.05 水平(双侧)上显著相关; **在 0.01 水平(双侧)上极显著相关。

表7表8为 SSL, β -环糊精与 Avrami 参数间的 Pearson 双变量相关分析结果, 结果表明, n 与 k 呈显

著负相关, 相关系数分别为-0.937 和-0.992, 说明添加了乳化剂的鲜湿面淀粉受老化速率受到晶体成核方式

的影响显著, n 值与乳化剂添加量呈显著正相关, 相关系数分别为 0.992 和 0.863, 说明晶体的成核方式受到乳化剂添加量的影响显著, k 值与乳化剂添加量呈显著负相关, 相关系数分别为-0.886 和-0.864, 说明鲜湿面淀粉老化速率受到乳化剂添加量的影响显著。 ΔH 与乳化剂添加量呈显著负相关, 相关系数分别为-0.893 和-0.996, 说明鲜湿面淀粉的老化焓值受到乳化剂添加量的影响显著。 $DR\%$ 与乳化剂添加量呈显著负相关, 相关系数分别为-0.856 和-0.997, 说明鲜湿面淀粉的老化度受到乳化剂添加量的影响显著, 这也说明乳化剂能够有效的抑制鲜湿面淀粉的老化, 保持了鲜湿面的风味, 延长了货架期。

2.5 鲜湿面老化淀粉与乳化剂相互作用的构象设计

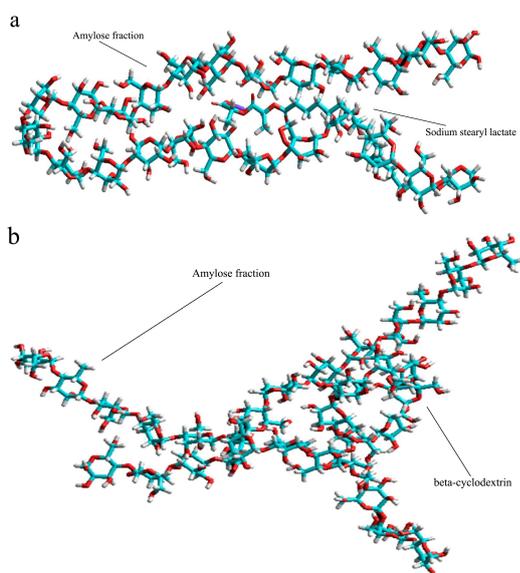


图1 经 AMBER 力场构象优化的两条直链淀粉片段与 SSL 及 β -环糊精相互作用模型 (4 °C)

Fig.1 Interaction model of two amylose fractions with SSL (a) and β -CD (b) (4 °C) after confirmation optimization using AMBER force field

采用 Hyperchem 8.0 软件的分子动力学模块设计淀粉分子片段与乳化剂作用区域, 其中的淀粉分子片段由两条 12 个葡萄糖分子以左螺旋连接而成, 水分子以 40% 的质量比添加(水分子图中已省略)。首先对上述系列模型在 0 K 和真空条件下进行 AMBER 力场优化, 优化终止梯度设置为 $0.01 \times 4.1868 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{\AA})$; 然后升温至 423 K (150 °C), 在此温度下动力学平衡 2 ps 直至温度变化范围 $\pm 2 \text{ K}$; 体系降温至 277 K (4 °C) 条件下动力学平衡 2 ps 至温度变化范围 $\pm 2 \text{ K}$ 。

通过 Hyperchem 8.0 软件模拟淀粉分子和乳化剂

的老化进程的图中可以看出, 两条直链淀粉在降温至 4 °C 后, 会形成类似于双螺旋的结构, 而图 1(a) 中的 SSL 则通过插入直链淀粉双螺旋结构中, 两条直链淀粉的左边形成了相互交联, 右边的螺旋结构由于 SSL 的存在被打开。而从图 1(b) 中也可以看出, β -CD 也是通过插入直链淀粉双螺旋结构中, 右边的由于 β -CD 的存在, 双螺旋结构被打开。通过模拟可以看出, 添加 SSL 和 β -CD 能够抑制淀粉老化过程中双螺旋结构的形成。Sakanaka S 等^[17]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, β -CD 外壁亲水性羟基与直链淀粉 α -单螺旋外层羟基以氢键作用力结合形成络合物, 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, 起到回生延缓作用。

3 结论

3.1 通过对鲜湿面 DSC 参数的测定发现, 添加了乳化剂的鲜湿面淀粉糊化温度范围 ΔT 比空白对照组宽 ($p < 0.05$), 添加了乳化剂的鲜湿面糊化焓值 ΔH_0 要大于空白对照组的糊化焓值 ΔH_0 ($p < 0.05$)。其中添加 0.20% 的 SSL 与添加 0.10% 的 β -CD 的糊化焓值均显著大于其余试验组 ($p < 0.05$)。说明在鲜湿面淀粉凝胶化的过程中, 乳化剂与淀粉分子相互作用引起体系发生一定程度的变化。

3.2 添加 SSL 和 β -CD 均能够较好的抑制鲜湿面淀粉的老化, 抑制老化的效果与添加量成正比, 综合 GB2760-2014、数据显著差异性、Avrami 分析得出两种乳化剂抑制老化的最佳添加量为: 硬脂酰乳酸钠 0.2%, β -环糊精 0.10%。通过 Avrami 方程分析得出, 鲜湿面淀粉的老化即支链淀粉的重结晶生长均为一次成核 ($0 < n < 1$)。随着 SSL 和 β -CD 添加量的增加, n 值增加且 SSL/鲜湿面体系成核方式 (n_1), β -CD/鲜湿面体系成核方式 (n_2) 的变化范围为: $n_1 = 0.743 \sim 0.759$, $n_2 = 0.748 \sim 0.785$; 体系的结晶速率常数 k 随着乳化剂比例增加而降低, 且 SSL/鲜湿面体系结晶速率常数 (k_1), β -CD 体系结晶速率常数 (k_2) 的变化范围为: $k_1 = 0.328 \sim 0.353$ 和 $k_2 = 0.321 \sim 0.356$, 表明在乳化剂存在条件下, 鲜湿面淀粉的成核速度和重结晶增长速度都降低, 淀粉回生受到较大抑制。 R^2 值接近于 1, 表明系统老化行为的适用性越好, R^2 均很接近于 1, 表明 Avrami 方程均适用于描述添加乳化剂的鲜湿面淀粉的老化行为。通过相关性分析得出: n 与 k 呈显著负相关; n 值与乳化剂添加量呈显著正相关; k 值与乳化剂添加量呈显著负相关; ΔH 与乳化剂添加量呈显著负相关; $DR\%$ 与乳化剂添加量呈显著负相关, SSL 与 β -CD 两者是否有交互作用有待后续一步试验研究。

3.3 通过 Hyperchem 8.0 软件模拟动力学过程可知,两条直链淀粉在降温至 4 °C 后,会形成类似于双螺旋的结构,而 SSL 与 β -CD 均能通过插入直链淀粉的双螺旋结构中,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,延缓其双螺旋结构的形成,从而起到抑制淀粉老化的作用,SSL 与 β -CD 插入直链淀粉双螺旋结构中是否会形成新的物相有待后续一步试验研究。

参考文献

- [1] 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
XIAO Dong, ZHOU Wen-hua, DENG Hang, et al. Process optimization of fresh noodle compound anti-aging additives and Avrami retrogradation kinetic [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(23): 261-268
- [2] Lian X, Zhao S, Liu Q, et al. A photographic approach to the possible mechanism of retrogradation of sweet potato starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(1): 125-128
- [3] 赵阳,徐澎聪,陈海华,等.海藻酸钠对不同直链淀粉含量的玉米淀粉物化性质的影响[J].现代食品科技,2014,30(7): 103-109
ZHAO Yang, XU Peng-cong, CHEN Hai-hua, et al. Effect of sodium alginate on the physicochemical properties of corn starches with different amylose contents [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(7): 103-109
- [4] Liu Z, Gong B, Zhang L, et al. The influence of emulsifiers on retrogradation properties of waxy starch [J]. Advances in Computational Environment Science Springer Berlin Heidelberg, 2012: 351-358
- [5] Ali T M, Hasnain A. Effect of emulsifiers on complexation and retrogradation characteristics of native and chemically modified white sorghum (*Sorghum bicolor*) starch [J]. Thermochimica Acta, 2013, 552(3): 46-53
- [6] 李嘉瑜,宋臻善,郭桦,等.复合海绵蛋糕品质改良剂的研制[J].现代食品科技,2013,29(2):383-387
LI Jia-yu, SONG Zhen-shan, GUO Hua, et al. Development of a compound improver of sponge cake [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(2): 383-387
- [7] 田耀旗.淀粉再生及其控制研究[D].无锡:江南大学,2011
TIAN Yao-qi. Research and inhibitory techniques of starch retrogradation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011
- [8] 宋臻善,李嘉瑜,周雪松.亲水胶体对海绵蛋糕品质的影响[J].现代食品科技,2013,29(9):2206-2210
SONG Zhen-shan, LI Jia-yu, ZHOU Xue-song. Effect of hydrophilic colloid on the quality of sponge cake [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(9): 2206-2210
- [9] Sarah Gould, Robert C Scott. 2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD): A toxicology review [J]. Food & Chemical Toxicology, 2005, 43(10): 1451-1459
- [10] M D Torres, 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
- [11] 孟岳成,孙明辉,房升,等.不同乳化剂对米粉糊化和流变性质的影响[J].中国粮油学报,2013,28(11):1-5,12
MENG Yue-cheng, SUN Ming-hui, FANG Sheng, et al. Effect of different emulsifiers on pasting and rheological properties of rice flour [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2013, 28(11): 1-5, 12
- [12] 赵思明,熊善柏,俞兰苓,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
ZHAO Si-ming, XIONG Shan-bai, YU Lan-lin, et al. Retrogradation kinetics of rice starch paste [J]. Transactions of the CSAE, 2003, 19(1): 37-39
- [13] 田耀旗,徐学明,金征宇,等. β -环糊精抑制淀粉再生初探[J].食品科学,2008,29(6):49-51
TIAN Yao-qi, XU Xue-ming, JIN Zheng-yu, et al. Pilot study on inhibition of β -cyclodextrin against starch retrogradation [J]. Food Science, 2008, 29(6): 49-51
- [14] Tian Y, Li Y, Xu X, et al. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA) [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 1165-1168
- [15] 郑铁松,李起弘,陶锦鸿,等.DSC 法研究 6 种莲子淀粉糊化和老化特性[J].食品科学,2011,32(7):151-155
ZHENG Tie-song, LI Qi-hong, TAO Jin-hong, et al. Gelatinization and retrogradation characteristics of 6 kinds of lotus-seed starches as studied by differential scanning calorimetry [J]. Food Science, 2011, 32(7): 151-155
- [16] Fu Z Q, Wang L J, Li D, et al. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2): 512-517
- [17] Sakanaka S, Tachibana Y, Ishihara N, et al. Antioxidant activity of egg-yolk protein hydrolysates in a linoleic acid oxidation system [J]. Food Chemistry, 2004, 86(1): 99-103