

低温挤压法制备玉米淀粉-GMS复合物及其回生性质研究

杨庆余^{1,2}, 罗志刚², 肖志刚³, 李希宁¹, 张诗川¹, 余世锋¹

(1. 齐齐哈尔大学食品与生物工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (3. 沈阳师范大学粮食学院, 辽宁沈阳 110034)

摘要: 为解决玉米淀粉易于回生的难题, 试验探讨了挤压蒸煮制备玉米淀粉酯复合物的结构和回生机理。试验结果表明: 玉米淀粉-GMS复合物的回生凝胶焓值和回生凝胶温度低于原玉米淀粉的回生凝胶焓值和回生凝胶温度。X射线衍射分析原玉米淀粉属于A型衍射图, 经挤压蒸煮处理制备的玉米淀粉-GMS复合物属弱V型结晶结构。FT-IR光谱的分析可知, 玉米淀粉-GMS复合物的进程结晶度降低, 在1735 cm⁻¹处有吸收峰, 玉米淀粉与分子蒸馏单甘酯(GMS)发生酯交换反应生成了玉米淀粉-GMS复合物, 分子蒸馏单甘酯能有效抑制玉米淀粉回生。随分子蒸馏单甘酯添加量的增加, 分子蒸馏单甘酯对玉米淀粉回生的抑制作用增加显著。在食品工业生产中, 玉米淀粉-GMS复合物是非常有应用价值抗回生的高质量淀粉基产品。

关键词: 玉米淀粉; 回生; 复合物; 傅里叶变换红外光谱法

文章编号: 1673-9078(2017)1-132-138

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.1.021

Maize-GMS Complexes Prepared by Low-temperature Extrusion Cooking and Their Retrogradation Properties

YANG Qing-yu^{1,2}, LUO Zhi-gang², XIAO Zhi-gang³, LI Xi-ning¹, ZHANG Shi-chuan¹, YU Shi-feng¹

(1. College of Food and Biological Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

(2. School of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(3. College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: To resolve the issue of starch retrogradation, the structure and retrogradation mechanism of maize starch-glyceryl monostearate (GMS) complexes prepared by extrusion cooking were investigated in this work. The results showed that the retrogradation gel temperature and gel enthalpy of maize starch-GMS complexes were lower than those of native maize starch. X-ray diffraction analysis indicated that maize starch-GMS complexes showed weak V-type spectra, while native maize starch presented A-type spectra. Fourier transform infrared spectroscopic analysis showed that the crystallinity of maize starch-GMS complexes was lower. The absorbance peak at 1735 cm⁻¹ confirmed that transesterification occurred between maize starch and GMS to form the complexes, and GMS effectively inhibited the retrogradation of maize starch. Therefore, maize starch-GMS complexes are high-quality, starch-based products with good application in resisting starch retrogradation in the food industry.

Key words: maize starch; retrogradation; complexes; Fourier transform infrared spectroscopy

淀粉是第二大可再生碳水化合物, 在自然界分布十分广泛^[1]。淀粉作为一种重要的食品工业的原材料而广泛应用于多个领域, 如食品、医药、纺织以及油

收稿日期: 2016-01-19

基金项目: 齐齐哈尔市科学技术局研究项目(NYGG-201408); 国家大学生创新创业训练计划项目(201510221013); 辽宁“百千万人才工程”入选项目(2013921038); 沈阳市科技创新专项资金(F14-104-3-00)

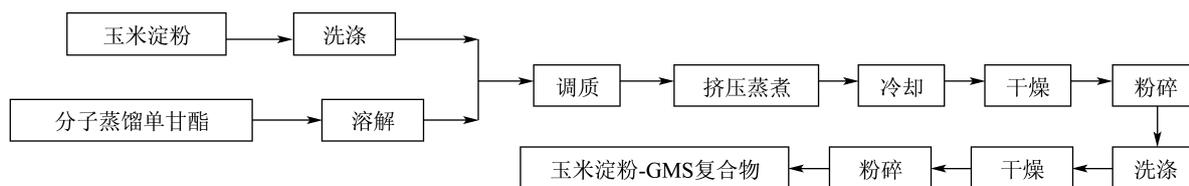
作者简介: 杨庆余(1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 粮油精深加工及副产物综合利用

通讯作者: 肖志刚(1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 粮油精深加工

料的开发等领域。淀粉糊溶液放置后易老化回生, 如何抑制或者减缓淀粉的回生速度是一个亟待解决的问题。淀粉受自身性质的局限性, 如口感差、稳定性差和易老化等缺陷, 难以在食品工业中广泛应用^[2,3]。因此, 淀粉必须经过适当的改性处理, 从而有效改善玉米淀粉的加工性能。挤压蒸煮加工广泛应用于食品加工业, 挤压蒸煮是在高温、高压和高剪切力的作用下, 淀粉分子间的氢键断裂、降解并产生糊化作用, 产生小分子量的物质^[2]。联合国粮农组织与世界卫生组织(FAO/WHO)食品添加剂联合专家委员会(JECFA)认定

不限使用的食品添加剂。分子蒸馏单甘酯分子结构中的羟基作为亲水基团,其HLB值为3~4,属油包水(W/O)型乳化剂^[4]。乳化剂与淀粉结合已经被证实,分子蒸馏单甘酯是一种重要的食品乳化剂,被广泛应用于食品加工领域。玉米淀粉与乳化剂是食品中两类不同的组分,在现代食品工业中,两者通常被共同应用于食品体系中,提高淀粉基产品的质量和稳定性,并且简化加工工艺等作用^[5,6]。将淀粉与乳化剂复配使用,发挥两者间的相互作用,既可克服原淀粉本身性能的不足,降低用量及产品成本,又可扩大淀粉和乳化剂的应用范围^[7]。乳化剂对玉米淀粉功能特性的研究已有报道,但挤压蒸煮法制备的玉米淀粉-GMS复合物的结构和回生特性机理研究还未见报道。玉米淀粉通常作为增稠剂和乳化剂等应用于食品加工业。本研究可有效扩大玉米淀粉在食品中的应用范围,从而有效提高玉米淀粉的附加值。

1 材料与方方法



玉米淀粉-GMS复合物的制备按上述流程:

将原玉米淀粉用乙醚洗涤,去除残留玉米淀粉中脂类等物质。称取5 kg玉米淀粉,称取分子蒸馏单甘酯15 g (0.3%), 30 g (0.6%), 45 g (0.9%), 60 g (1.2%)和75 g (1.5%)分别溶解于60 °C的热水中,待分子蒸馏单甘酯全部溶解后与玉米淀粉均匀混合,混匀后装入密闭袋中平衡一夜。将平衡过夜的玉米淀粉混合物加入挤压机内加工,玉米淀粉-GMS复合物干燥后粉碎,用乙醚溶液反复洗涤三次去除未反应的分子蒸馏单甘酯,将洗好的玉米淀粉-GMS复合物烘干粉碎,过筛后的淀粉复合物装袋保存,每个样品重复三次实验。

1.4 溶胀度(SP)及溶解性(S)的测定

称取0.5 g (db)玉米淀粉样品于离心管中,加入20 mL蒸馏水,分别在55、65、75、85和95 °C下加热搅拌30 min, 3000 r/min离心15 min,上清液倒入铝盒中105 °C烘箱烘干至恒重,并称量离心后的残留物。采用下式计算溶胀度和溶解性:

$$S = \frac{W_T}{W} \times 100\% \quad (1)$$

$$SP = \frac{W_t}{W - W_T} \times 100\% \quad (2)$$

1.1 材料与试剂

玉米淀粉: 长春大成实业集团有限公司; 分子蒸馏单甘酯(GMS): 张家港市中鼎添加剂有限公司; 浓盐酸、氢氧化钠、乙酸钠、磷酸氢二钠、柠檬酸和无水乙醇等试剂均为分析纯。

1.2 材料与仪器

DS-56-III型双螺杆挤压膨化机: 济南赛信机械有限公司; DSC(Q20)差示扫描量热仪: 美国TA仪器公司; 722S可见分光光度计: 上海精密科学仪器有限公司; TDL-5-A低速台式离心机: 上海安亭科学仪器厂; 电热恒温鼓风干燥箱(101-1-BS); SHZ88水浴恒温振荡器: 上海跃进医疗器械厂; BT2202S分析天平: 北京赛多利斯仪器有限公司; BCD-200NL海尔冰箱: 青岛海尔有限公司; TW-100万能粉碎机: 天津能斯特公司。

1.3 工艺流程

式中, W_1 为上清液干重; W_t 为湿沉淀物的质量; W 为样品的质量(db, mg)。

1.5 浊度的测定

采用文献^[7]中方法: 称取一定量的玉米淀粉,配制1%玉米淀粉悬浆液,沸水中加热1 h,并不停搅拌,然后迅速冷却至室温,在4 °C冰箱内放置16 d,定时取样试,以水做参比,在640 nm下测定其吸光度。

1.6 热特性的测定方法

采用差示扫描量热仪(DSC, TA, Q20)测定,用铝制坩埚称取3.0 mg(干基)玉米淀粉样品,按1:2 (m/m)的比例加入去离子水(6 μL),压盖密封后置于室温下隔夜平衡后进行测定。以空坩埚为参比,扫描温度范围为20~140 °C,扫描速率为10 °C/min。选取合适温度范围,计算热特征参数及热焓(ΔH)值。每个样品适当重复3次,取其平均值^[6]。

1.7 回生性质的测定

采用差示扫描量热仪(Q20, TA)测定玉米淀粉的回生性质,用钢和空铝坩埚校正仪器。铝制坩埚称取3.0 mg(干基)大米抗性淀粉样品,按1:2 (m/m)的比例加

入去离子水,压盖密封后,置于室温下,隔夜平衡12 h后,以空坩埚为参比,扫描温度范围为20~140 °C,扫描速率为10 °C/min,扫描结束后放置于4 °C冰箱,定时取样测试,测定其回生性质,计算出焓变值作为回生焓变(ΔH_r , J/g)。实验重复3次,结果取平均值。淀粉回生程度如下^[8]:

$$RT\% = \frac{\Delta H_{ret}}{\Delta H_{gel}} \times 100\% \quad (3)$$

式中RT%, 回生度; ΔH_{ret} , 淀粉回生的凝胶焓值; ΔH_{gel} , 初始凝胶焓值。

1.8 糊化性质分析(RVA)

样品的配制原玉米淀粉和不同水平的分子蒸馏单甘酯混合体系。测试加样品量为3.0 g, 蒸馏水为25.0 mL, 样品含水量以12%为基准。测试程序如下: 前10 s搅拌转速为960 r/s, 而后保持在160 r/s。50 °C下保持1 min, 而后在3.75 min内匀速升温至95 °C, 并保持2.5 min。然后又经过3.75 min匀速降温至50 °C, 保持90 s。RVA谱特值用峰值黏度(PV)、谷值黏度(TV)、最终黏度(FV)、衰减度(BV)和回生值(SB)表示。样品平行测3次, 所有特征参数取3次数据平均值。

1.9 取代度的测定

称取15 g样品置于250 mL碘量瓶中, 加入80 mL、60 °C体积分数为95%的乙醇(出去未反应的分子蒸馏单甘酯), 浸泡并不断搅拌10 min, 将药品倒入布氏漏斗, 用60 °C、80%乙醇抽滤洗涤至无氯离子为止。再将药品在50 °C下烘干, 在105 °C下烘干至恒重。精确称取干燥的样品4 g于250 mL碘量瓶中, 加入50 mL去离子水, 再加入20 mL、0.25 mol/L的NaOH溶液, 置于摇瓶中在110 r/min振荡50 min; 加入两滴酚酞指示剂, 用0.1 mol/L的标准盐酸滴定至粉红色刚好消失, 记录小号的盐酸体积数 V_1 ; 同时做空白实验; 精确称取4 g绝干原淀粉, 20 mL的0.25 mol/L NaOH溶液, 置于摇瓶中110 r/L的标准盐酸滴定至粉红色刚好消失, 记录消耗的盐酸体积数 V_0 ^[6]。根据下面公式计算取代度(DS)。

$$W = \frac{358.87 \times C \times (V_0 - V_1)}{1000 \times m} \times 100\% \quad (4)$$

$$DS = \frac{162 \times C \times (V_0 - V_1)}{1000 \times m - 358.87 \times C \times (V_0 - V_1)} \quad (5)$$

式中, W-分子蒸馏单甘酯质量分数(%); DS-取代度, 定义为每个D-吡喃葡萄糖残基中的羟基被取代的平均数目; V_0 滴定空白液用去的标准盐酸体积(mL); V_1 -滴定样品用去的标准盐酸体积(mL); C-标准盐酸的摩尔浓度(mol/L); m-绝干样品的质

量(g); 162-葡萄糖酐(AGU)单元的分子量; 358.87-分子蒸馏单甘酯($C_{21}H_{42}O_4$)的分子量。

1.10 结晶特性分析

淀粉样品的X-射线衍射分析, 采用德国BRUKERD的D8型X-射线衍射仪测量, 采用Cu-K α 靶, 石墨单色器、40 kV和2000 mA, 扫描速度为2 °/min在2 θ =3~40 °范围扫描测得。相对结晶度根据Miao等^[9]进行, X射线衍射数据采用软件MDI Jade 6.0进行拟合处理, 对原始图进行平滑处理, 连接衍射曲线上左右两端的最低点做出基线, 采用非线性高斯(Gaussian)和洛伦兹(Lorentz)混合函数对图谱进行拟合计算。根据拟合曲线在衍射峰的下边缘划出一条平滑的曲线, 位于基线和拟合曲线之间的面积为非衍射面积, 衍射峰与平滑曲线之间的面积即为结晶峰衍射面积, 相对结晶度采取下面公式计算:

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_n} \times 100 \quad (6)$$

式中, A_c 和 A_n 分别代表结晶区域和无定型区域, X_c 为结晶度。所有淀粉样品三次, 取平均值。

1.11 傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)

准确称取已干燥好的5 mg待测样品, 与溴化钾粉末混合均匀, 研磨10 min, 通过FT-IR分析仪测定, 选用空溴化钾片做参比空白。对淀粉进行波长扫描(400~4000 cm^{-1}), 分辨率为4 cm^{-1} , 扫描累加64次。先以空气为背景波长扫描, 操作温度为室温。红外图谱用OMNIC 8.0软件进行处理^[10]。

1.12 数据分析

采用SPSS 20.0软件进行统计分析, 方差分析采用Duncan进行分析。用Origin 8.5软件绘图。试验用数据均重复三次。

2 结果与分析

2.1 不同GMS添加量对淀玉米粉酯交换反应

的影响

由表1可以看出, 随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加, 淀粉取代度增大, 样品的颜色逐渐变黄。当分子蒸馏单甘酯添加量达到1.2%后, 取代度增加缓慢, 颜色也达到了较深的颜色。分子蒸馏单甘酯的添加量达到1.5%时, 颜色发黄, 严重影响淀粉的色泽, 严重影响淀粉在食品加工中的应用。分子蒸馏单甘酯含量增

加,成本也相应提高,为了得到较佳的颜色和淀粉和节约成本,分子蒸馏单甘酯的较适添加量为1.2%。

表1 不同分子蒸馏单甘酯的添加量对玉米淀粉酯化度的影响

Table 1 Effect of GMS addition on esterification substitution degree of maize starch

分子蒸馏单甘酯的添加量	样品取代度	样品特点
0	-	浅白色粉末
0.3%	0.00123	暗白色粉末
0.6%	0.00189	微黄粉末
0.9%	0.00396	微黄粉末
1.2%	0.00465	微黄粉末
1.5%	0.00500	黄色粉末

2.2 不同GMS添加量对玉米淀粉溶胀度(SP)和溶解度(S)的影响

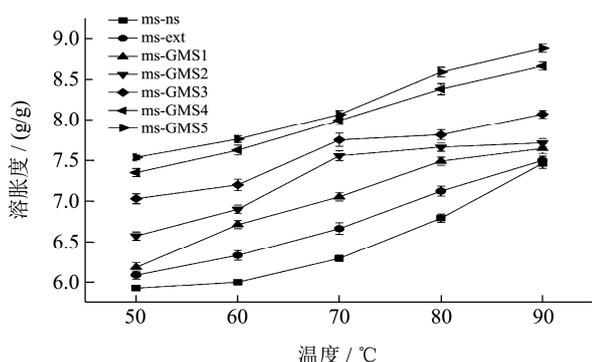


图1 不同GMS的添加量对玉米淀粉溶胀度的影响

Fig.1 Effect of GMS addition on swelling of maize starch

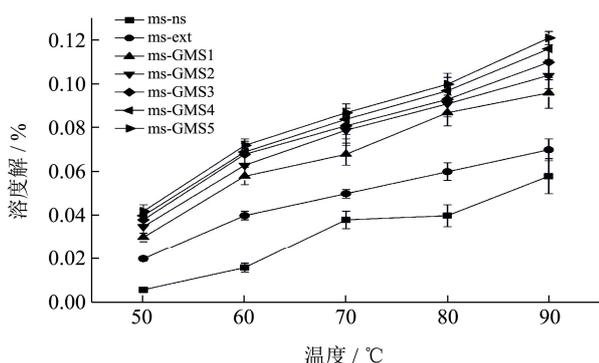


图2 不同GMS的添加量对玉米淀粉溶解度的影响

Fig.2 Effect of GMS addition on solubility of maize starch

溶胀度反应了淀粉吸水膨胀的能力,溶胀度与淀粉颗粒结构、分子特性及分子组成有关。从图1可知,当温度从50 °C增加到90 °C,玉米原淀粉的溶胀度从5.93增加到7.56,玉米淀粉-GMS复合物的溶胀度呈增加的趋势。挤压蒸煮使淀粉中氢键断裂,玉米淀粉的结晶结构受到破坏,玉米淀粉更易与分子蒸馏单甘酯形成淀粉-GMS复合物,使游离水更易于深入淀粉

分子内部,玉米淀粉吸水溶胀能力呈增加趋势。玉米淀粉和玉米淀粉-GMS复合物的溶解度见图2。玉米淀粉-GMS复合物的溶解度显著高于原玉米淀粉的溶解度。随温度的升高,玉米淀粉的溶解度与温度呈正相关性,玉米淀粉-GMS复合物的溶解度随着温度升高呈增加的趋势。挤压蒸煮条件下,淀粉颗粒外壳逐渐破裂,比表面积增大,导致表面能增加,活性点增多,同时机械作用也破坏了淀粉的晶格结构,解离了淀粉的双螺旋结构,机械效应极大地促进了水分子和淀粉分子游离羟基的结合,玉米淀粉-GMS复合物的溶解度大于原玉米淀粉的溶解度^[11]。玉米淀粉-GMS复合物与水亲和力更强,反应活性更高。

玉米淀粉-GMS复合物的溶胀性和溶解性较高,主要由于原玉米淀粉的颗粒内部比较致密,水分子不容易进入。挤压蒸煮破坏了玉米淀粉分子结构,部分淀粉分子外漏,外漏的玉米淀粉分子与分子蒸馏单甘酯结合形成了玉米淀粉-GMS复合物,从而引起玉米淀粉-GMS复合物的溶胀性和溶解性高于原玉米淀粉。

2.3 不同GMS添加量对玉米淀粉浊度的影响

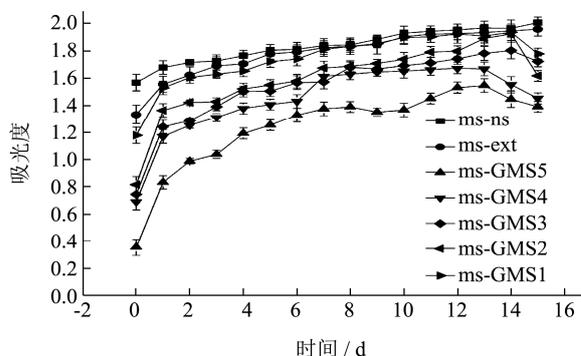


图3 不同GMS添加量对玉米淀粉浊度的影响

Fig.3 Effect of GMS addition on turbidity of maize starch

注: ms-ns-native maize starch; ms-ext-maize starch extruded without GMS; GMS1-maize starch extruded with 0.3% GMS; GMS2-maize starch extruded with 0.6% GMS; GMS3-maize starch extruded with 0.9% GMS; GMS4- maize starch extruded with 1.2% GMS; GMS5- maize starch extruded with 1.5% GMS.

由图3可知,淀粉-GMS复合物的浊度低于原淀粉的浊度。淀粉-GMS复合物的浊度低于原淀粉的浊度,随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加,浊度呈现下降的趋势。淀粉糊的浊度不但与颗粒大小有关,还与颗粒膨胀能力、浸出直链、支链淀粉含量以及淀粉链在分子内和分子间结合方式等有关^[10]。贮藏期间浊度的增加说明淀粉发生了老化,分子发生重新排列生成重结晶结构。淀粉与分子蒸馏单甘酯结合形成复合物,淀

粉-GMS复合物的颗粒尺寸变大且发生形变, 溶胀度增加, 在水溶液中成为伸展的分子状态, 吸光度小表现为较低的浊度值。说明分子蒸馏单甘酯可抑制玉米淀粉回生。

2.4 不同GMS添加量对玉米淀粉热特性测定

不同添加量的分子蒸馏单甘酯对玉米淀粉的热特性影响见表2。随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加, 淀粉的峰值糊化温度向高温移动^[12,13], 随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加, 淀粉更充分的与GMS结合, 形成

玉米淀粉-GMS复合物, 分子蒸馏单甘酯在玉米淀粉外形成了一层保护膜, 凝胶温度升高, ΔH 从12.45 J/g降低到7.737 J/g。原玉米淀粉仅有一个吸热峰, 玉米淀粉-GMS复合物出现了两个吸热峰, 第一个为淀粉的糊化吸热峰, 第二个即为直链淀粉-GMS复合物的裂解峰。淀粉的 T_0 、 T_p 和 T_c 反映了直链淀粉-GMS复合物的生成, 其值越大表明复合物的稳定性越好。 ΔH 反映了复合物的形成量, 其值越大表明复合物的形成量越多^[6,7]。

表2 不同GMS添加量对玉米淀粉热特性的影响

Table 2 Effect of GMS addition on thermal properties of maize starch

样品号	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
ms-ns	64.72±0.36 ^a	70.4±0.26 ^a	83.47±0.34 ^a	12.49±0.10 ^a				
ms-ext	40.23±0.65 ^e	52.75±0.55 ^d	69.32±2.35 ^{cd}	8.15±0.73 ^b				
ms-GMS1	40.11±0.06 ^e	52.18±0.04 ^d	67.10±0.05 ^e	8.28±0.11 ^b	88.98±0.15 ^e	101.39±0.09 ^d	110.95±0.19 ^e	5.12±0.06 ^e
ms-GMS2	40.37±0.03 ^e	52.77±0.14 ^d	68.36±0.26 ^{de}	7.94±0.03 ^b	90.34±0.14 ^d	102.36±0.11 ^c	111.76±0.07 ^d	3.78±0.16 ^d
ms-GMS3	41.31±0.16 ^d	53.72±0.03 ^c	69.19±0.10 ^{cd}	7.13±0.08 ^c	91.22±0.05 ^c	102.69±0.14 ^c	112.57±0.12 ^c	3.24±0.05 ^c
ms-GMS4	42.48±0.26 ^c	54.27±0.20 ^e	70.43±0.16 ^{bc}	6.78±0.06 ^c	93.70±0.15 ^b	103.38±0.20 ^b	113.74±0.17 ^b	2.62±0.03 ^b
ms-GMS5	43.77±0.13 ^b	55.71±0.16 ^b	71.15±0.08 ^b	6.03±0.06 ^d	94.50±0.23 ^a	104.56±0.07 ^a	114.64±0.17 ^a	1.63±0.05 ^a

注:同一列中不同字母表示差异显著($p < 0.05$)。

2.5 不同GMS添加量对玉米淀粉回生特性的影响

影响

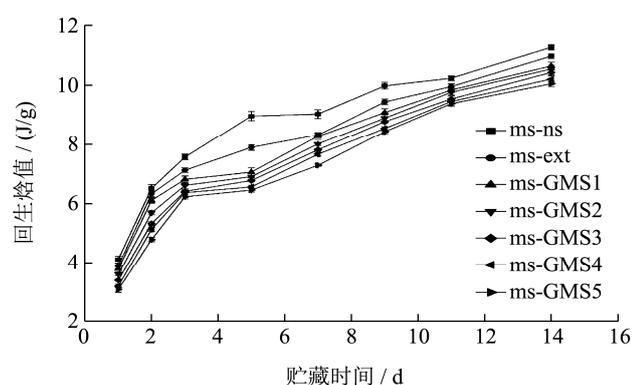


图4 不同贮藏时间对玉米淀粉回生焓变的影响

Fig.4 Effect of storage time on retrogradation enthalpy of maize starch

由图4和5可得, 玉米淀粉-GMS复合物的回生程度显著低于原淀粉。随着贮藏时间的延长, 原玉米淀粉及玉米淀粉-GMS复合物的凝胶焓值呈增加的趋势, 玉米淀粉-GMS复合物的回生焓值显著低于原玉米淀粉的回生焓值。随贮藏时间的延长, 凝胶温度呈降低趋势, 玉米淀粉-GMS复合物的凝胶温度也呈降低的趋势, 且玉米淀粉-GMS复合物的凝胶温度低

于原玉米淀粉的凝胶温度。分子蒸馏单甘酯与玉米淀粉分子发生交互作用, 形成玉米淀粉-GMS复合物。直链淀粉在淀粉粒中被分子蒸馏单甘酯固定, 淀粉周围自由水中溶出的直链淀粉减少, 有效抑制玉米淀粉回生^[10]。玉米淀粉和分子蒸馏单甘酯之间产生交互作用, 结晶区和非晶区之间的耦合力发生改变, 融化所需要的热焓值降低。玉米淀粉-GMS复合物的回生焓值显著降低, 分子蒸馏单甘酯的添加量为1.2%储存14 d时回生焓值最低为10.05 J/g。这主要是由于分子蒸馏单甘酯与渗漏出的直链淀粉相互作用, 形成空间位阻, 阻碍了直链淀粉和支链淀粉的进一步聚合^[8]。

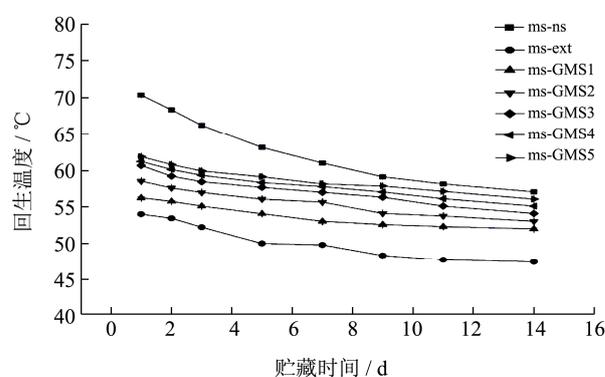


图5 不同贮藏时间对玉米淀粉回生温度的影响

Fig.5 Effect of storage time on retrogradation gelation temperature of maize starch

2.6 不同GMS添加量对玉米淀粉糊化特性的影响

淀粉糊化的本质是水分子进入淀粉粒中的微晶束结构中, 淀粉的晶体结构瓦解, 拆散淀粉分子间的缔合结构, 使其变成混乱排列, 淀粉分子高度水化形成胶体体系^[9]。由表3可知, 原玉米淀粉的起始糊化温度为88.54 °C、峰值粘度为1252.67 cP, 谷值粘度1008 cP,

衰减值得244 cP。玉米淀粉-GMS的糊化温度最大增加到94.30 cP, 峰值粘度、谷值粘度和衰减值得最低为296.33 cP、270 cP和26.33 cP, 分子蒸馏单甘酯的加入能均匀包埋淀粉颗粒表面, 抑制玉米淀粉的糊化膨胀, 造成淀粉崩解值降低^[10]。糊化过程中分子蒸馏单甘酯能抑制玉米淀粉直链淀粉的溶出, 分子蒸馏单甘酯能够与糊化过程中渗漏出的淀粉可溶性组分发生氢键作用, 从而影响了淀粉分子自身的聚合凝沉^[10,13]。

表3 不同分子蒸馏单甘酯对玉米淀粉糊化特性的影响

Table 3 Effect of GMS on pasting properties of maize starch

样品号	峰值粘度/cP	谷值粘度/cP	衰减值/cP	最终粘度/cP	回生值/cP	糊化温度/°C
ms-ns	1252.67±20.54 ^a	1008.33±15.45 ^a	244.33±12.03 ^a	1213.33±22.33 ^a	205.00±7.37 ^a	88.54±0.16 ^f
ms-ext	763.00±6.56 ^b	533±10.54 ^b	230±7.81 ^a	706.67±4.51 ^b	173.67±6.03 ^{bc}	89.04±0.16 ^e
ms-GMS1	296.33±4.48 ^g	270.00±5.00 ^f	26.33±1.33 ^e	571.67±5.15 ^c	158.00±6.51 ^e	89.39±0.2 ^e
ms-GMS2	329.33±5.17 ^f	294.67±2.85 ^e	34.67±2.33 ^{de}	528.67±6.17 ^d	160.33±1.45 ^{cd}	91.34±0.17 ^d
ms-GMS3	372.67±4.33 ^e	325.00±7.21 ^d	47.67±3.18 ^{cd}	496.33±7.22 ^e	171.33±2.19 ^{bcd}	92.80±0.04 ^c
ms-GMS4	402.00±4.93 ^d	346.33±2.96 ^d	55.67±2.03 ^{bc}	455.00±3.21 ^f	182.33±3.38 ^b	93.44±0.16 ^b
ms-GMS5	446.67±7.84 ^c	375.33±7.13 ^c	71.33±1.20 ^b	428.00±10.12 ^f	196.33±2.85 ^a	94.30±0.08 ^a

注: 同一列中不同字母表示差异显著(p<0.05)。

2.7 不同GMS的添加量对玉米淀粉结晶结构的影响

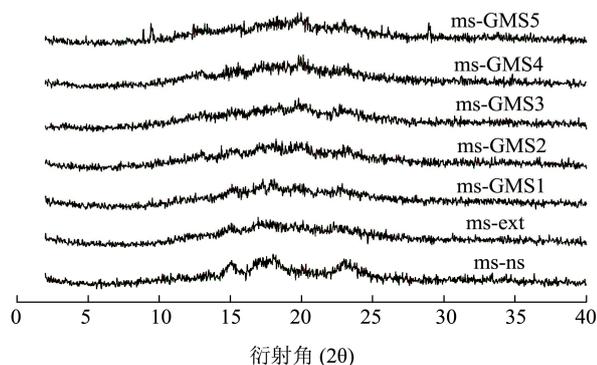


图6 不同分子蒸馏单甘酯添加量对玉米淀粉X-衍射图谱的影响
Fig.6 Effects of GMS addition on crystalline structure of maize starch complexes

图6为玉米淀粉和玉米淀粉-GMS复合物的X射线衍射图谱。原玉米淀粉的衍射峰为15 °、17.1 °和17.9 °。不添加GMS挤压处理的玉米淀粉无明显的特征峰, 玉米淀粉的A型结晶结构受破坏明显, 没有出现酯类物质特征峰。玉米淀粉-GMS复合物的特征衍射峰强度降低, 在7.5 °处有弱的衍射峰, 15 °、17.1 °和17.9 °处的特征衍射峰强度显著降低。原玉米淀粉的结晶构型从A型结晶结构转变为弱V型结晶结构, 玉米淀粉与分子蒸馏单甘酯形成了玉米淀粉-GMS复合物。淀粉

经分子蒸馏单甘酯酯化改性后, X-射线衍射曲线发生了较大变化, 分子蒸馏单甘酯与淀粉的酯化反应发生在无定形区域, 淀粉的结晶度降低, 增加了淀粉中的羟基与分子蒸馏单甘酯中的酯基发生酯交换反应的机会。原玉米淀粉的结晶度为20.13%。经挤压蒸煮加工制备的玉米淀粉-GMS复合物的结晶度低于原玉米淀粉的结晶度, 最大最降低到8.64, 随着分子蒸馏单甘酯添加量增加, 结晶度呈降低趋势。直链淀粉受分子内氢键的作用呈现链卷曲, 形成 α -螺旋结构, 分子蒸馏单甘酯的疏水基团进入直链淀粉, 被 α -螺旋体的3个螺纹所包围, 并在螺旋体内定向排列, 使直链淀粉再难以结晶析出, 从而有效抑制淀粉回生^[10,12]。

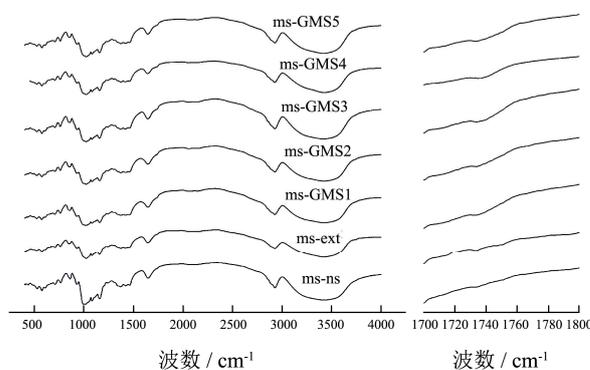


图7 不同分子蒸馏单甘酯添加量对淀粉化学结构的影响
Fig.7 Effects of GMS addition on chemical structure of maize starch

2.8 不同GMS添加量对玉米淀粉化学结构的影响

图7为玉米淀粉和不同分子蒸馏单甘酯添加量的红外光谱图。葡萄糖单元结构中的2、3和6位碳上含有羟基，是具有活性的多羟基高分子聚合物，其分子内和分子间存在大量维系体系三维结构的氢键^[12,13]。通过对玉米淀粉的红外光谱谱图的分析可知，游离的-OH伸缩振动为尖峰，出现在较高频的 3600 cm^{-1} ^[6,10]。玉米淀粉-GMS复合物的峰值减弱，说明玉米淀粉-GMS复合物中游离的-OH减少，部分游离的羟基与分子蒸馏单甘酯中的酯键发生酯交换反应，从而减少了玉米淀粉复合物中氢键的含量。与原玉米淀粉的红外光谱图相比，在 1377 cm^{-1} 和 1235 cm^{-1} 处出现了-CH₃的弯曲振动吸收峰和C-O-C伸缩振动吸收峰。在 $1735\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羰基伸缩振动吸收峰，随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加，取代度增加，羰基特征吸收峰的强度变大，淀粉分子中引入了乙酰基团，进一步证明玉米淀粉与分子蒸馏单甘酯发生了酯交换反应。随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加，淀粉-GMS复合物的取代度增加，V型结晶结构的结晶度增加，A型结晶结构的比例下降，进程结晶结构发生明显变化，淀粉-GMS复合物的结晶度降低。

3 结论

挤压蒸煮法制备的玉米淀粉-GMS复合物的结构发生明显变化，结晶度降低，特征峰强度降低，分子蒸馏单甘酯可有效抑制玉米淀粉的回生程度。随着分子蒸馏单甘酯含量的增加，玉米淀粉-GMS复合物粘度显著降低，溶胀度和溶解度呈增加的趋势，浊度呈现降低的趋势。通过FT-IR光谱的研究发现：分子蒸馏单甘酯与玉米淀粉在挤压机内发生了酯交换反应，合成了玉米淀粉-GMS复合物。随着分子蒸馏单甘酯添加量的增加，玉米淀粉-GMS复合物A型结晶度降低，V型结晶度增加。综合所述，挤压蒸煮可有效破坏玉米淀粉结构，随着GMS添加量的增加，玉米淀粉与GMS结合形成V型复合物结构明显，其结构变化和抗回生作用是挤压蒸煮和GMS共同作用的结果。

参考文献

- [1] LI L, Jiang H X, Campbell M, et al. Characterization of maize amylose-extender(ae) mutant starches (Part I): relationship between resistant starch contents and molecular structures [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 396-404
- [2] 冯健,刘文秀,林亚玲,等.淀粉抗回生的研究进展[J].食品科学,2011,32(9):335-339
FENG Jian, LIU Wen-xiu, LIN Ya-ling, et al. Advance and application prospect in starch anti-retrogradation [J]. Food Science, 2011, 32(9): 335-339
- [3] 杜双奎,魏益民,张波.挤压膨化过程中物料组分的变化分析[J].中国粮油学报,2005,20:39-47
DU Shuang-kui, WEI Yi-min, ZHANG Bo. Changes of material components during extrusion [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2005, 20: 39-47
- [4] 梁振明.分子蒸馏单甘酯的特性及工业生产[J].中国食品添加剂,2005,5:95-102
LIANG Zhen-ming. Characteristics and manufacture of distilled monoglycerides [J]. China Food Additives, 2005, 5: 95-102
- [5] 周如金,宁正祥,宋贤良.浅析食用变性淀粉的应用特性[J].粮食与饲料工业,2003,4:42-44
ZHOU Ru-jin, NING Zheng-xiang, SONG Xian-liang. Brief discussion on the application properties of the food-related modified starches [J]. Cereal & Feed Industry, 2003, 4: 42-44
- [6] Singh J, Kaur L, Mccarthy O J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(1): 1-22
- [7] Raguzzoni J C, Lopes Da, Silva J A, et al. Characterization of the physicochemical and thermal properties of unexplored starches with potential industrial uses from six Brazilian maize landraces [J]. Starch-Stärke, 2013, 65(11-12): 938-946
- [8] Flanagan B M, Gidley M J, Warren F J. Rapid quantification of starch molecular order through multivariate modelling of ¹³C CP/MAS NMR spectra [J]. Chemical Communications, 2015, 51(80): 14856-14858
- [9] Miao M, Jiang B, Zhang T. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(2): 214-221

(下转第158页)