

FT-IR 研究 CMC、MCC 对小麦淀粉的抗回生规律

石振兴¹, 熊健^{1,2}, 叶君³

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 四川成都 610065) (3. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 利用 DSC 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 研究羧甲基纤维素 (CMC) 和微晶纤维素 (MCC) 对小麦淀粉 (WS) 回生的影响。结果表明: 当 CMC 和 MCC 添加到 WS 中后, FT-IR 中 3423 cm^{-1} 峰向低波数方向位移, 表明分子间氢键增强; WS/CMC 体系中的 1647 cm^{-1} 移动至 1641 cm^{-1} ; WS/MCC 中 1647 cm^{-1} 未发生位移, MCC 的特征峰 1433 cm^{-1} 消失; 表明 CMC 和 MCC 与 WS 不是简单混合, 其分子间发生相互作用, 使体系具有抗回生作用; 并用红外回生度 ($\text{IRAD}_{1047}=\text{H}1047/\text{H}1020$, $\text{IRAD}_{995}=\text{H}995/\text{H}1020$) 峰强度比定量表征了回生程度变化, 表明添加 4.0% CMC 对 WS 抗回生比 6.0% 高, 而添加 6.0% MCC 比 4.0% 的抗回生高; CMC 对 WS 回生的抑制作用优于 MCC; 讨论了 WS/CMC 及 WS/MCC 混合体系糊化后冷藏 14 d 后抗回生的机理; 红外回生度 (IRAD_{1047} 、 IRAD_{995}) 和经典的 DSC 回生度 ($\text{DSCAD}=\Delta\text{Hr}/\Delta\text{H}$) 比较: FT-IR 所得到的红外回生度与 DSC 回生度变化规律一致; FT-IR 对化学键周围的环境更加敏感; 能够快速、容易得到更多和详细的相关结构与性能信息。

关键词: 傅里叶变换红外光谱法; 羧甲基纤维素; 微晶纤维素; 小麦淀粉; 回生

文章编号: 1673-9078(2014)3-33-37

Effects of CMC and MCC on Resisting Retrogradation Regularity and Mechanism of Wheat Starch by FT-IR

SHI Zhen-xing¹, XIONG Jian^{1,2}, YE Jun³

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China) (3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Effects of carboxymethylcellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) on the retrogradation of wheat starch (WS) were investigated by DSC and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The result showed that the band of FT-IR at 3423 cm^{-1} shifted to low wavenumber, indicating that the intermolecular hydrogen bond was enhanced. The band shifted from 1647 cm^{-1} to 1641 cm^{-1} for WS/CMC and the band at 1647 cm^{-1} were not changed for WS/MCC. However, the characteristic peak of MCC at 1433 cm^{-1} disappeared. These results suggested that CMC or MCC was not simply mixed with WS, and the mixture systems resisted retrogradation by the intermolecular interaction. IR retrogradation degree ($\text{IRAD}_{1047}=\text{H}1047/\text{H}1020$, $\text{IRAD}_{995}=\text{H}995/\text{H}1020$) of the peak intensity ratios were used to quantitative characterize the retrogradation degree changes, which was showed that 4.0% CMC resisted WS retrogradation better than 6.0%, and 6.0% MCC better than 4.0%. CMC was superior to MCC on retrogradation inhibition. Anti-retrogradation mechanism of WS/CMC and WS/MCC mixture pastes after cold storing for 14 d was also discussed. IR retrogradation degree (IRAD_{1047} and IRAD_{995}) determined by FT-IR was consistent with the DSC results ($\text{DSCAD}=\Delta\text{Hr}/\Delta\text{H}$). FT-IR method has been found to be sensitive to chemical bond environments, which can get more and detailed information related to structures or properties quickly and easily.

Key words: Fourier transform infrared spectroscopy; carboxymethylcellulose (CMC); microcrystalline cellulose (MCC); wheat starch; retrogradation

收稿日期: 2013-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51043011; 31270617); 高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金资助 (KF201301)

作者简介: 石振兴(1984-), 女, 在读博士, 研究方向: 农产品深加工及天然高分子结构与性能

通讯作者: 叶君(1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 植物资源化学

淀粉回生严重影响其终产品的品质和货架期。由于回生受淀粉品种及同一品种的成熟度、含水量、储存条件及时间影响较大, 因此, 淀粉回生是淀粉研究的热点与难点^[1]。

差示热量扫描法 (DSC) 在淀粉回生度的测定中, 是公认的基本方法, 用以研究淀粉的糊化温度、糊化

焓和回生焓, 进而得到回生度; 该方法对坩埚品质及密封性要求较高, 测定过程耗时较长, 费用高^[1-2]。

近年来傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 法在淀粉回生的测定中已经越来越受到关注, 它具有样品用量少, 操作简单, 且对淀粉结晶、回生过程、分子链的构象及螺旋结构的改变等十分敏感的优势, 并能够解释淀粉链间的相互作用, 能够与 DSC 法测定淀粉的回生规律一致, 相互佐证, 因而在淀粉回生的测定中越来越受到关注^[3-4]。

羧甲基纤维素 (CMC) 和微晶纤维素 (MCC), 世界公认的安全食品添加剂, 除作为增稠剂, 悬浮剂, 稳定剂, 乳化剂等使用外^[5-8], 还具有降低热量、满足特殊人群需求的膳食纤维等功能性质; 是现代健康食品发展的方向^[9]; 小麦淀粉 (WS) 是目前世界上食品工业使用最广泛的原料之一^[1]。

当前, 已经报道 FT-IR 淀粉回生, Ambigaipalan 等认为 FT-IR 对于直链淀粉和支链淀粉与结晶相关的分子构型敏感, 能够解释淀粉链间的相互作用, 能够辅助 DSC 法测定淀粉的回生程度, 但对于 C-型淀粉的回生程度与 DSC 测定存在一定差异^[3]; Bello-Pérez 等发现 FT-IR 测定当储存 11 h 后香蕉淀粉回生程度达到最大值, 与 DSC 法测定的达到最大回生度所需时间一致^[4]。利用 FT-IR 研究淀粉回生主要是单独体系和非大宗的产品, 但在实际应用中通常将食品胶与大宗淀粉共同使用^[5,8,10]。因此研究 CMC、MCC 与 WS 相互作用后对制品回生的影响, 对 WS 基产品性质的改善和延长货架期有着重要意义。

本文利用 FT-IR 研究 WS/CMC 及 WS/MCC 混合体系的相互作用和回生特性, 同时将 FTIR 获得的回生检测指标与 DSC 获得的结果进行对比和相关性分析, 为工业生产提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料

WS (水分含量 12.12%, 蛋白质含量 0.19%, 脂肪含量 0.33%, 直链淀粉含量 32.10%), 东莞市汇美淀粉科技有限公司; CMC (取代度为 0.89), 山东力宏宝冠纤维素有限公司; MCC (平均聚合度为 150), 湖州展望制药有限公司。

1.2 仪器与设备

Q200 差示热量扫描仪 (TA Instruments, New Castle, DE, USA); TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克集团。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

将 CMC (或 MCC) 与 WS 干粉混合均匀, CMC (或 MCC) 质量分数分别占干基混合物的 0, 4.0%, 6.0% (m/m), 按照 1: 2 (m/V) 加入去离子水, 室温下密封搅拌 30 min, 于沸水浴中加热 30 min 后, 迅速冷却至室温, 置于 4 °C 冰箱中 14 d 后, 再于 -70 °C 冰箱中冷冻后干燥, 干燥后的样品研磨成粉末于干燥器中平衡一周备用^[7]。

1.3.2 DSC 测定

参照文献的测定方法^[9], 准确称取样品 4.0 mg 于铝坩埚中, 按 1:2 (m/V) 加入去离子水, 密封后室温下静置平衡 24 h, 以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 100 °C, 氮气流 25 mL/min。以空坩埚作为 DSC 曲线的对照。所得结果为三次测定平均值。

1.3.3 FT-IR 测定

溴化钾压片法^[12], 波数范围 4000~600 cm⁻¹, 扫描累加 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.4 数据分析

利用 TA Universal Analysis 2000 对 DSC 数据进行分析 and 计算 DSC 回生度 (DSCAD)^[1,2,9]:

$$\text{DSCAD} = \Delta H_r / \Delta H \quad (1)$$

式中: ΔH_r 为淀粉样品糊化后冷藏 14 d 的回生焓; ΔH 为淀粉样品的糊化焓。

利用 OPUS 软件和 origin8.5 对获得的红外光谱进行分析, 计算 IR 回生度 (IRAD)^[4]:

$$\text{IRAD}_{1047} = H_{1047} / H_{1020} \quad (2)$$

$$\text{IRAD}_{995} = H_{995} / H_{1020} \quad (3)$$

式中 H₁₀₄₇、H₁₀₂₀、H₉₉₅ 是 FT-IR 图谱中特征峰, 取基线后的峰高。

所有数值为三次平均值。

2 结果与分析

2.1 DSC 测定

样品的 DSC 图谱见图 1。

由图谱 1 获得 WS 的糊化起始温度 T_0 , 峰值温度 T_p 、终止温度 T_c 、糊化焓 ΔH 、回生焓 ΔH_r 及按照式 1 计算的 DSCAD 见表 1 所示。

从表 1 可知, 在本实验条件下, 添加 CMC 和 4.0% MCC 后 WS 的 T_0 、 T_p 、 T_c 均有升高, 使其具有更高的相转变温度; CMC、MCC 对 WS 的回生有较大影响; 添加了 CMC 和 MCC 后体系的 DSCAD 均低于

WS 单独体系, 但 CMC 添加量对回生的抑制并不随着 CMC 浓度的增加而增加, 在 4.0% CMC 对回生抑制作用更为显著, Aguirre-Cruz 等也发现 CMC 能够降低玉米淀粉糊化焓, 提高相转变峰值温度, 且与 CMC

的添加量有关^[6]; 而添加 MCC 后对回生的抑制作用随着 MCC 量的增加而增加; 但 MCC 作用效果仍然低于添加 4.0%CMC。

表 1 DSC 糊化参数及 WS 回生度

samples	To/°C	Tp/°C	Tc/°C	ΔH/(J/g)	ΔHr/(J/g)	DSCAD
WS(control)	54.49±0.41	61.79±0.13	67.84±0.54	6.34±0.78	3.12±0.27	0.49
WS+4%CMC	56.88±0.24	64.01±0.05	73.60±0.60	5.98±0.64	2.30±0.18	0.39
WS+6%CMC	56.32±0.33	64.35±0.30	73.91±0.73	5.42±0.71	2.40±0.14	0.44
WS+4%MCC	56.17±0.52	62.28±0.14	68.77±0.69	5.66±0.49	2.59±0.15	0.46
WS+6%MCC	54.91±0.29	61.41±0.00	67.73±0.48	5.88±0.49	2.38±0.26	0.40

注: 结果为三次平均值±标准偏差。

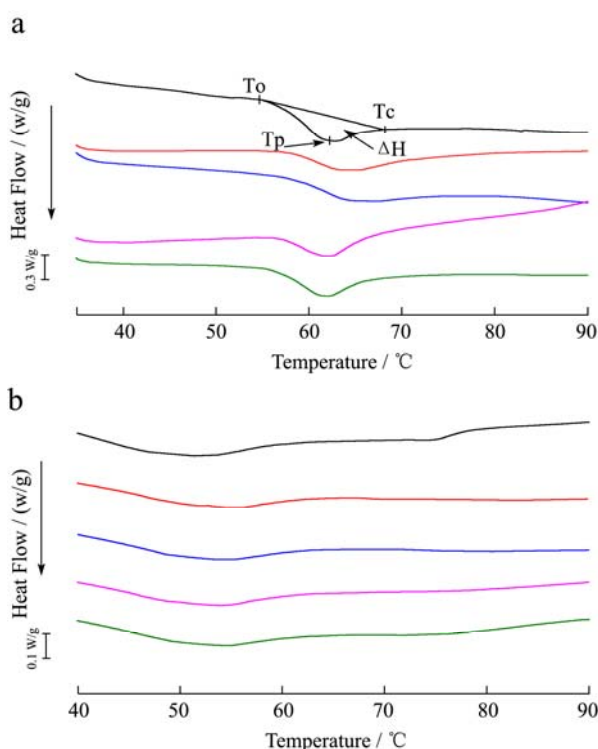


图 1 样品的 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC curves of all samples

注: a: 0 d, b: 14 d; 由上至下依次为: WS, WS+4.0%CMC, WS+6.0%CMC, WS+4.0%MCC, WS+6.0%MCC。

2.2 FT-IR 测试及机理分析

WS、WS/CMC 及 WS/MCC 混合体系糊化后冷藏 14 d 后 KBr 压片的 FT-IR 波谱图见图 2, 图 2 中各谱带归属列于表 2。

3100~3500 cm^{-1} 谱带与分子中羟基形成氢键强弱有关, 氢键越强, 谱带向低波数方向位移也越大^[11~12], 由图 2 看出: 当 WS 中加入 CMC 或 MCC 后, 其混合体系在这一谱带中的峰值均向低波数方向移动, 尤其是添加了 4.0% CMC 和 6.0% MCC 时, O-H 伸缩振动峰值达到最低, 均在 3415 cm^{-1} 。与 2.1 中 DSC 结果

相吻合。图 3 可以直观形象地看出这种变化。

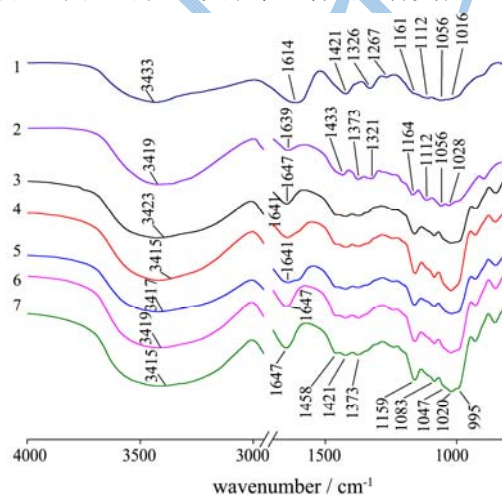


图 2 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra

注: 1:CMC, 2:MCC, 3:14d WS, 4:14d WS+4.0% CMC, 5:14d WS+6.0% CMC, 6:14d WS+4.0% MCC, 7:14d WS+6.0% MCC。

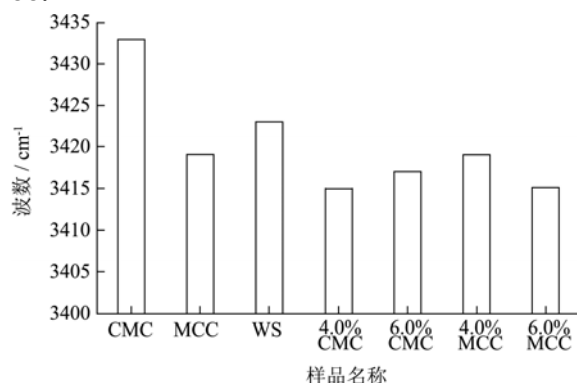


图 3 样品的 FTIR 在 3100~3500 cm^{-1} 谱带峰的位置

Fig.3 The peak position of all samples in the region of 3100~3500 cm^{-1} in the FTIR spectra

在 WS 中加入 CMC 或 MCC 后, 3423 cm^{-1} 峰向低波数方向位移, 体系的氢键作用加强。WS 中无定型区吸收水分相关的 1647 cm^{-1} 向低波数移至 1641

cm⁻¹, 而且强度增强, 峰形变宽, CMC 中的-COO⁻中 C=O 反对称振动谱带 (1614 cm⁻¹) 重合; 且 CMC 中羧基的另一个特征峰 1421 cm⁻¹ 在混合体系中减弱而在 WS 中的无定型区的链发生了相互作用。而表征 MCC 的特征峰 (1433 cm⁻¹) 消失, 证实 WS 与 CMC、MCC 间不是简单的混合, WS 分子链与 MCC 分子链间发生了相互作用。

淀粉回生, 即糊化后的淀粉分子重新形成有序结构的过程 (见图 4 所示)^[14]。在 WS 凝胶化时, 其支

链分子膨胀, 直链分子渗出, 分子链成为无序状态, 此时, 若体系中存在 CMC 或 MCC, 这些分子链就会与 WS 直链分子发生作用, 甚至缠结 (见图 4b), 同时, 也会有部分链或链段渗入 WS 支链中, 与其发生相互作用, 这些链间的相互作用会增强体系中的氢键作用, 尤其在发生链缠结作用时。此时若体系冷却 WS 的结构很难发生如图 4d 所示的结构, 即 CMC 和 MCC 能有效地抑制 WS 回生, 但此时体系的氢键增强。

表 2 样品 FT-IR 谱带归属

Table 2 FT-IR band assignment of all samples

不同样品的 IR 波数/cm ⁻¹					谱带归属
WS	WS+4% CMC	WS+6% CMC	WS+4% MCC	WS+6% MCC	
3423	3415	3417	3419	3415	O-H 伸缩振动 ^[12]
2927	2927	2927	2927	2927	CH ₂ 变形振动 ^[12]
1647	1641	1641	1647	1647	无定形区域的水分吸附 ^[12, 13]
1458	1458	1458	1458	1458	CH ₂ 弯曲振动, C-O-O 伸缩振动 ^[12]
1421	1421	1421	1421	1421	
1373	1373	1373	1373	1373	CH ₂ 中 C-H 弯曲振动 ^[12, 13]
1238	1238	1238	1238	1238	CH ₂ OH (侧链) 相关模式 ^[12]
1159	1159	1159	1159	1159	C-O, C-C 伸缩振动 ^[12, 13]
1083	1083	1083	1083	1083	C-O-H 弯曲振动 ^[12, 13]
1047	1047	1047	1047	1047	回生淀粉有序区域特征 ^[11]
1020	1020	1020	1020	1020	无定形区域特征 ^[11]
995	995	995	995	995	单链双螺旋有序结构特征 ^[11, 12]
927	927	927	927	927	α-1, 4 糖苷键骨架模式振动, (C-O-C) ^[12, 13]
851	851	851	851	851	C(1)-H, CH ₂ 变形振动 ^[12, 13]
762	762	762	762	762	C-C 伸缩振动 ^[12, 13]
707	707	707	707	707	吡喃糖环骨架模式 ^[12, 13]

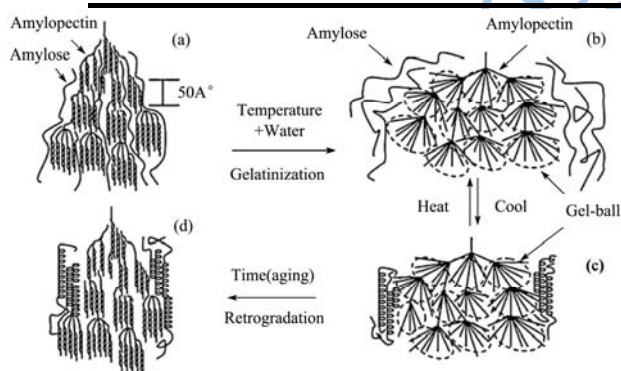


图 4 淀粉糊化与回生过程的相转变原理^[14]

Fig. 4 The phase transitions of starch during gelatinization and retrogradation processing^[14]

由于 CMC 在水中的可溶性, 在 WS/CMC 体系中, 对比 1647 cm⁻¹ 与 1020 cm⁻¹ 谱带的变化, 说明淀粉内部的水、CMC 和 WS 之间发生相互作用, 有助于抑制 WS 的回生; 这从表 1 结果中也可以看到, 当 WS 添加 4.0% CMC 时, 淀粉的回生程度最小, 但当添加量增大时, 由于 CMC 很强的水合作用, 影响了水、CMC 和 WS 之间发生相互作用均匀性, 故对淀粉回

生程度的抑制下降。

FT-IR 的 3100~3500 cm⁻¹ 谱带能很好地解释 CMC 和 MCC 有效抑制 WS 回生的机理, 但无法定量地表征 WS 发生回生的程度。

在 1200~600 cm⁻¹ 为淀粉回生有序的敏感谱带区域^[3-4], 其中, 1047 cm⁻¹ 谱带与淀粉 B 类型的结晶结构相关, 1020 cm⁻¹ 谱带与淀粉的无定形区域相关, 995 cm⁻¹ 谱带作为脱水葡萄糖单元形成的氢键单链有序结构的检测指标。而在图 2 和表 2 中所有混合体系中的谱线中的 1047 cm⁻¹ 谱带、1020 cm⁻¹ 谱带以及 995 cm⁻¹ 谱带均未发生位移, 但强度发生了变化。

2.3 CMC、MCC 对淀粉抗回生程度的定量分析

按照式 2, 式 3 计算 WS/CMC、WS/MCC 体系冷藏 14 d 的红外回生度见表 3 所示。

表 3 表明 CMC、MCC 对 WS 冷藏过程中的有序结构的形成有抑制作用。WS/MCC 的 IRAD₁₀₄₇ 和

IRAD₉₉₅, 随着 MCC 的浓度增加而降低, 对 WS 回生作用的抑制也越大; WS/CMC 的 IRAD₁₀₄₇ 和 IRAD₉₉₅ 值均是 4.0% 时小, 抗回生作用最为明显。FT-IR 波谱的 1043 与 1020 cm⁻¹ 和 995 与 1020 cm⁻¹ 峰强度比值作为分析淀粉有序结构的指标, 其中峰强度比值 1043/1020 表示淀粉分子结构中的有序结构和无定形结构的比例关系, 其比值越大, 表明淀粉颗粒内有序程度越高^[3-4]; 而 995/1020 则是淀粉单链螺旋有序结构和无定形的比例关系, 其比值越大, 表明淀粉颗粒内有序程度越高^[3-4]。

表 3 红外回生度

Table 3 Infrared retrogradation degree

样品	红外回生度	
	IRAD ₁₀₄₇	IRAD ₉₉₅
WS	0.941	0.982
WS+4% CMC	0.914	0.936
WS+6% CMC	0.933	0.975
WS+4% MCC	0.938	0.970
WS+6% MCC	0.933	0.967

与 DSC 回生度 (见表 1) 比较, 对于 CMC、MCC 相对 WS 而言, FT-IR 回生度与 DSC 回生度具有一致性。

FT-IR 谱图结果能够给出更多 CMC、MCC 与 MS 相互作用的信息, 如 CMC、MCC 与 MS 之间的相互作用不同, 化学键周围的环境不同, FT-IR 谱带的官能团位置发生位移, 峰强发生变化不同。这是 FT-IR 波谱的优势所在。

3 结论

在本文实验条件下, FT-IR 能有效地研究 CMC、MCC 对 WS 抗回生的影响。研究表明: CMC、MCC 与 WS 分子链相互作用, 使混合体系的回生度降低, CMC、MCC 对 WS 抗回生作用显著; DSC 及 FT-IR 回生度均能分析 CMC、MCC 对 WS 抗回生的影响, FT-IR 回生度与 DSC 回生度变化规律一致; 与 DSC 相比, FT-IR 对化学键周围的环境更加敏感; FT-IR 能够快速、容易获得更多和详细的相关结构与性能信息的优势。

参考文献:

[1] Zhou Y B, Wang D F, Zhang L, et al. Effect of polysaccharides on gelatinization and retrogradation of wheat starch [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 505-512

[2] Banchathanakij R, Suphantharika M. Effect of different β -glucans on the gelatinisation and retrogradation of rice

starch [J]. Food Chemistry, 2009, 114: 5-14

- [3] Ambigaipalan P, Hoove R, Donner E, et al. Retrogradation characteristics of pulse starches [J]. Food Research International, 2013, 54: 203-212
- [4] Bello-Pérez L A, Ottenhof M A, Gama-Acevedo E A, et al. Effect of storage time on the retrogradation of banana starch extrudate [J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53: 1081-1086
- [5] Sun Q J, Si F M, Xiong L, et al. Effect of dry heating with ionic gums on physicochemical properties of starch [J]. Food Chemistry, 2013, 136: 1421-1425
- [6] Aguirre-Cruz A, Méndez-Montevalvo G, Solorza-Feria J, et al. Effect of carboxymethylcellulose and xanthan gum on the thermal, functional and rheological properties of dried nixtamalised maize masa [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62: 222-231
- [7] Kim W W, Yoo B. Rheological and thermal effects of galactomannan addition to acorn starch paste [J]. Food Science and Technology, 2011, 44: 759-764
- [8] Ma X F, Chang P R, Yu J G. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72: 369-375
- [9] Xu J, Fan X R, Ning Y W, et al. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33: 361-367
- [10] 王春霞, 范素琴, 王晓梅, 等. 复配型面条改良剂的应用研究 [J]. 现代食品科技, 2013, 29(1): 177-180
- Wang C X, Fan S Q, Wang X M, et al. Study on the Noodle-Improver Complex [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(1): 177-180
- [11] Ogawa K, Yamazaki I, Yoshimura T, et al. Studies on the retrogradation and structural properties of waxy corn starch [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998, 71 (5): 1095-1100.
- [12] Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy [J]. J. Agric. Food Chem., 2002, 50(14): 3912-3918
- [13] Santha N, Sudha K G, Vijaykumari K P, et al. Raman and Infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava [J]. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.), 1990, 102(5): 705-712
- [14] Liu H S, Xie F W, Yu L, et al. Thermal processing of starch-based polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34: 1348-1368