



王宏伟,许可,张艳艳,等. 淀粉老化的影响因素及其检测技术研究进展[J]. 轻工学报,2021,36(1):17-29.
WANG H W, XU K, ZHANG Y Y, et al. An review on the factors affecting starch retrogradation and related progress
in detecting techniques[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(1):17-29. DOI:10.12187/2021.01.003
中图分类号:TS210.1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)01-0017-13

淀粉老化的影响因素及其检测技术研究进展

An review on the factors affecting starch retrogradation and progress in detecting techniques

王宏伟^{1,2,3}, 许可¹, 张艳艳^{1,2,3}, 刘兴丽^{1,2,3}, 张华^{1,2,3}
WANG Hongwei^{1,2,3}, XU Ke¹, ZHANG Yanyan^{1,2,3}, LIU Xingli^{1,2,3}, ZHANG Hua^{1,2,3}

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
 2. 食品生产与安全河南省协同创新中心, 河南 郑州 450001;
 3. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南 郑州 450001
1. College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. He'nan Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety, Zhengzhou 450001, China;
3. He'nan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou 450001, China

摘要:基于淀粉结构和老化机制,阐述了外源性组分对淀粉老化的影响;同时,从宏观和分子水平上对检测淀粉老化的热分析、光谱分析、显微成像等技术进行了综述。指出:淀粉的老化过程受非淀粉类碳水化合物、盐、蛋白质、脂质等外源性组分的影响,但由于淀粉类食品构成成分复杂,各组分在储存过程中均可能与淀粉分子发生相互作用,且简单的模型体系无法替代实际的食物体系,因而有必要更深入地探讨复杂模型下淀粉老化特性的变化,从根本上有效延缓或抑制淀粉的老化;另外,由于目前研究者多采用较为单一的分析技术揭示淀粉的老化机制,且常用分析技术尚存在分析指标单一、操作难度较大等局限,故在实际应用中,应根据淀粉样品的信息将多种检测技术相结合,更全面地分析淀粉老化特性的变化情况,以延缓淀粉类食品老化,延长产品货架期。

关键词:
淀粉老化;直链淀粉;
支链淀粉;影响因素;
检测技术

Key words:
starch retrogradation;
amylose; amylopectin;
influencing factor;
detecting technique

收稿日期:2020-09-22

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(31801578);河南省科技攻关项目(212102110083,202102110301)

作者简介:王宏伟(1988—),男,河南省周口市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为淀粉多层次结构解析与物性修饰。

通信作者:张华(1975—),男,河南省周口市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为速冻米面食品加工。

Abstract: Based on the knowledge of starch structure and retrogradation mechanism, this study evaluated the impact of exogenous components on starch retrogradation. As well, multiple analytical techniques including thermal analysis, spectral analysis and microscopic imaging were applied to determine the retrogradation of starch from macroscopic and molecular level. This study indicated that starch retrogradation could be affected by various exogenous components such as non-starch carbohydrate, salt, protein and lipid. However, starch-based foods was a complicated system and each component may interact with starch molecules during storage, thus it was necessary to further investigate the mechanism of starch retrogradation under complicated model changes rather than simple model system. Furthermore, current researchers normally revealed the starch retrogradation with single analysis technology, and common analysis techniques still have limitations such as single analysis index and difficulty in operation. Therefore, it was invaluable to measure starch retrogradation behaviors with combined techniques according to the information of food samples in practical application, which was helpful for a comprehensive understanding on the changes of starch retrogradation properties, hence impeding the retrogradation degree of starchy-foods and prolong their shelf-life.

0 引言

淀粉作为食品的重要组成部分,不仅可提供人体所必需的能量,还可影响淀粉类食品的质构、口感、可接受性等品质属性。淀粉类食品大多经历了某种形式的加工或烹饪,导致淀粉吸水膨胀形成具有一定黏度的糊状体系,但在降温和储存过程中,淀粉分子在空间构象上经重排后,会形成有序、稳定的凝胶结构,这一现象被称为淀粉老化或回生^[1-3]。淀粉老化通常会导致淀粉类食品品质的劣变,如质构劣化、透明度下降、口感粗糙等,从而缩短淀粉类食品的货架期,降低消费者的可接受程度^[4]。然而,淀粉的老化行为在某些加工应用中也是可取的,例如,在早餐谷物和脱水土豆泥的生产过程中,淀粉老化可改变产品的结构和感官性能,并能形成抗性淀粉^[5-6]。鉴于此,如何合理调控淀粉的老化程度并考查体系的老化特性,对于淀粉类食品的加工和食用品质的改良均具有重要意义。近年来,研究者多聚焦于其他食品组分对淀粉老化特性的影响,并运用多种现代检测技术对其老化程度进行准确分析,以期通过常见的、经济的技术手段真正实现淀粉工业化应用的老化调控,进而实现淀粉类食品的品质调控,推动食品加工产业的发展^[7-9]。本文拟基于淀粉结构

与功能,从淀粉老化的机制、影响因素、检测技术等方面对近年来国内外的相关研究进行综述,以期对淀粉类食品的老化调控、食用品质提升、货架期延长等提供参考。

1 淀粉结构与功能特性

淀粉是由线性直链淀粉和分支型支链淀粉构成的天然高分子聚合物,二者在淀粉颗粒内部形成了结晶区和无定形区,构成了淀粉多尺度结构的基础。淀粉的多尺度结构如图1所示。根据淀粉结构尺度的不同可将其分为:分子链结构(chain, 0.1 ~ 1.0 nm)、结晶结构(crystalline, 1 ~ 4 nm)、层状结构(amorphous and crystalline lamellae, 9 ~ 10 nm)、生长环(growth rings, 120 ~ 150 nm)和颗粒结构(granules, 2 ~ 100 μm)。对淀粉结构的认知是一个循序渐进、不断深入的过程^[10-11]。1940年代,W. N. Haworth^[12]提出了支链淀粉的层叠式结构模型,随后,许多学者对淀粉颗粒的结构模型进行了改善。其中,Z. Nikuni^[13]提出,直链淀粉与支链淀粉是相互结合存在的,F. Dexter等^[14-16]则认为,淀粉颗粒内部的直链淀粉随机或呈螺旋结构存在,并对支链淀粉分子的“簇”状结构模型进行了改善。根据高分子聚合物的结构层次,淀粉可分为近程结构(一级结构)、远程结构(二

颗粒结构 生长环 层状结构 结晶结构 分子链结构

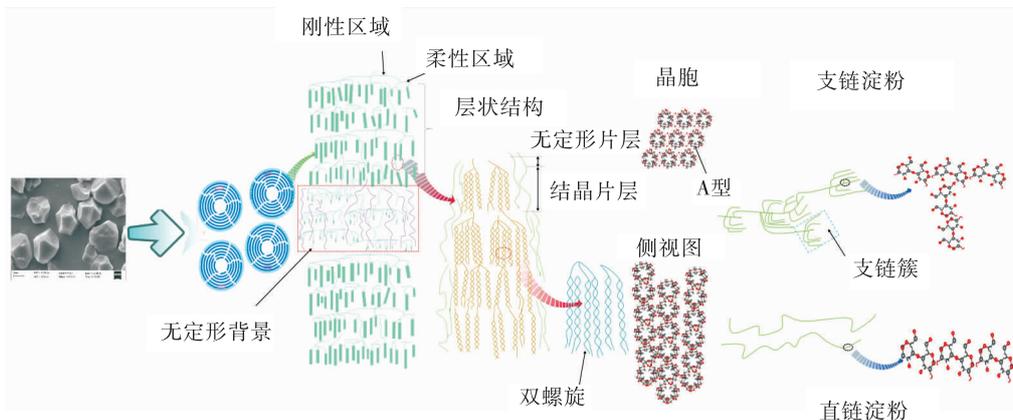


图1 淀粉的多尺度结构图

Fig. 1 The multi-scale structure of starch

级结构)和聚集态结构(三级结构)3个结构层次.其中,淀粉的近程结构涉及直链、支链部分的链构造和构型及其葡萄糖单元;远程结构涉及淀粉分子的大小和分布、分子链结构的内旋转构象和柔顺性;聚集态结构涉及淀粉分子间螺旋结构的几何排列和堆砌形成的内部结构,主要包括晶态、非晶态、晶体结构的取向等^[17].

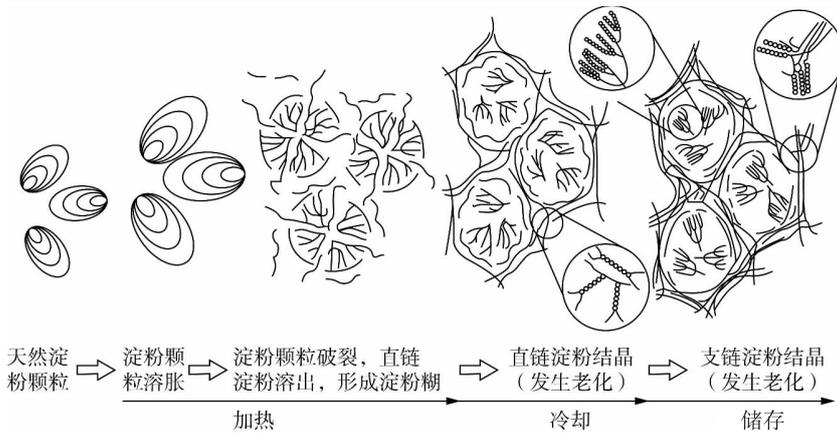
不同尺度结构的差异会显著影响淀粉的功能特性.淀粉类食品的品质属性很大程度上取决于淀粉在加工、烹饪和储藏过程中所经历的变化,而这些变化又决定了淀粉的功能特性,如水合能力、颗粒溶胀性、热糊黏度和冷却凝胶结构的形成^[18].淀粉的功能特性对于调控食品的黏度、质构、风味、口感、保质期等至关重要.经加热处理后,淀粉颗粒会吸水溶胀形成糊状溶液,此过程伴随着氢键的断裂、双螺旋结构的解旋、晶体的熔融和颗粒结构的崩塌,从而形成具有一定黏弹性的均匀糊状溶液,进而影响食品的加工性能,但冷却后,无序分散的淀粉链将重新形成新的有序化结构,即出现淀粉老化现象^[19].

2 淀粉老化及其机制

淀粉老化是指淀粉糊在冷却过程中发生的淀粉分子从无序到有序的变化过程.在加热糊

化过程中,高温和水分子使淀粉分子的有序结构变得杂乱无序;在冷却过程中,破碎的直链淀粉与支链淀粉逐渐重新结合,形成不同的有序结构.淀粉老化的本质是部分或完全糊化的淀粉分子由高能无序状态逐渐转变为低能有序状态的一个热力学平衡过程,即淀粉分子链通过分子内或分子间氢键的结合、排列和聚集,构成有序化排列的聚集态结构.淀粉老化的模型如图2^[20]所示.淀粉的老化过程可分为短期老化和长期老化.其中,短期老化发生在淀粉糊化后的初始阶段,渗漏的直链淀粉分子发生定向迁移形成三维网络结构^[3,21];长期老化则一般会超过几周时间,主要是由于支链淀粉具有高分支结构,在聚合时受到较强的抑制作用,老化进程较慢^[22].长期老化在整个淀粉老化过程中占主要作用,是导致淀粉体系品质变化的主要原因.

对于非蜡质淀粉,老化会导致淀粉糊转变成具有三维网络结构的牢固凝胶;而对于蜡质淀粉,老化则导致淀粉糊形成软凝胶,其含有聚集体但没有三维网络结构.通常,淀粉凝胶的强度与直链淀粉含量有关^[23].直链淀粉的网络结构可为淀粉凝胶提供弹性和抗变形强度,而仅

图2 淀粉老化的模型图^[20]Fig. 2 Starch retrogradation model diagram^[20]

含有聚集体的软凝胶则显示出更好的渗透性、更强的黏性和黏聚性. 直链淀粉分子间氢键的可用性降低会破坏软凝胶内部的长程相互作用, 导致网络结构的黏聚性降低. 淀粉老化是一个持续的过程, 其最初涉及直链淀粉分子的快速重结晶, 然后是支链淀粉分子的缓慢重结晶^[24-25]. 直链淀粉的老化决定了淀粉凝胶的初始硬度, 以及淀粉类食品的黏性和消化率^[26]. 面包、蛋糕的老化与储存时间和淀粉结晶度有关, 主要是由支链淀粉的老化所导致^[27-28].

3 淀粉老化的影响因素

通常情况下, 淀粉老化会对淀粉类食品产生不利影响, 因此, 如何延缓或抑制淀粉老化一直备受业界关注. 目前, 研究者对影响淀粉老化的因素研究较深入, 其中, 水分含量、淀粉来源及结构、储存条件等是最常见的影响因素^[29-30]. 此外, 在淀粉的加工与应用过程中, 利用常见的外源性组分(如非淀粉类碳水化合物、盐、蛋白质、多肽、脂质等)延缓或抑制淀粉老化也是较为常见的简单快捷的手段^[31-34]. 本文主要从常见的外源性组分方面进行阐述.

3.1 非淀粉类碳水化合物

广泛用于延缓或抑制淀粉老化的非淀粉类

碳水化合物包括单糖(如葡萄糖、核糖和果糖)、低聚糖(如蔗糖、麦芽糖、乳糖和 β -环糊精)和多糖(如果胶、黄原胶、瓜尔胶、茶多糖、 β -葡聚糖、魔芋葡甘聚糖、羧甲基纤维素(CMC)和大豆可溶性多糖(SSPS))^[35-37]. 在多数情况下, 添加非淀粉类碳水化合物可抑制淀粉的老化程度, 而淀粉老化受抑制的程度主要取决于非淀粉类碳水化合物的类型和含量, 即可根据淀粉与其他碳水化合物之间竞争水分来解释抑制淀粉老化的机制^[38-40].

单糖、低聚糖等小分子糖类抑制淀粉老化的机理主要包括降塑理论和相容性理论. 其中, 降塑理论指出, 在淀粉的重结晶过程中, 作为降塑剂的小分子糖类可增强淀粉链之间的相互作用, 降低分子链的迁移速率, 从而抑制淀粉老化. B. Peng等^[41]研究表明, 海藻糖可通过阻碍水分子、谷蛋白与淀粉之间的相互作用来保持水分, 降低面团老化速率常数, 对面包的紧致过程有抑制作用, 可作为面团和面包制作中的改良剂. 相容性理论指出, 小分子糖类对淀粉老化的作用取决于二者的相容性: 若二者相容, 则淀粉微相区的淀粉含量降低, 进而减少淀粉分子链的重排; 若二者不相容, 则淀粉微相区的淀粉含量升高, 进而加速淀粉的老化过程. 相容性理

论比降塑理论更完善,可解释不同小分子糖类对淀粉老化的抑制效果具有显著差异的原因^[42]. 研究显示,糖分子与水分子间的相容性是影响淀粉老化的主要原因:相容性好,糖分子可起到与水分子相似的作用,在一定水平上稀释淀粉分子,减缓其迁移率,降低老化速度;反之,则加速老化速度^[43].

此外,淀粉的老化还与多糖分子之间的相互作用有关. 多糖类抑制淀粉老化的方式主要是通过与水分子或淀粉作用,降低氢键与淀粉分子链间的相互作用^[44]. J. Muadklay 等^[45]研究发现,在木薯淀粉乳中添加质量分数为 0.5% 的黄原胶可抑制淀粉老化. 另外,黄原胶还可充塞到膨胀的淀粉三维网状结构中形成膜壁,阻止淀粉中羟基之间的缔结,防止淀粉的重结晶,进而延缓淀粉老化^[46].

3.2 盐

盐对淀粉老化过程的影响与盐离子的性质有关. 通过对不同储存期淀粉糊老化程度的研究发现,低质量分数($< 2\%$)的 NaCl 对淀粉老化无明显抑制作用,但高质量分数($> 2\%$)的 NaCl 可抑制淀粉的老化. 其原因可能是当盐离子质量分数过低时,不足以对淀粉链段的聚集造成影响,而当体系内存在足够的盐离子时,Na⁺在淀粉凝胶体系内属于结构破坏(盐溶)离子,能够抑制淀粉链段之间氢键的形成,阻碍淀粉老化过程中链段的重排^[47]. 然而,一价中性盐 KCl 对淀粉老化行为的影响与 NaCl 截然不同, KCl 可促进淀粉的老化. 这是因为 K⁺在淀粉凝胶体系内属于结构构建(盐析)离子,可促进淀粉链段之间氢键的形成,加速淀粉老化过程中链段的重排. 与一价盐相比,二价中性盐对淀粉链段重排的抑制效果更为明显. 这是因为阳离子的水和作用会降低体系的水分活度,而且其水和能力与盐离子的大小成反比,按照 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺的顺序依次降低^[48],因此,

4 种常见氯盐抑制淀粉老化的效果依次为 CaCl₂ > MgCl₂ > NaCl > KCl. 此外,周虹先^[49]研究发现,玉米淀粉老化受体系内盐离子的影响:SO₄²⁻等阴离子能保护淀粉分子与水分子间的氢键键合,以及淀粉分子间的氧键键合结构,促进淀粉老化;反之,SCN⁻阴离子可在一定程度上损坏淀粉结构,抑制淀粉老化. 同样地,糯玉米淀粉的老化也受体系内盐离子的影响:F⁻、SO₄²⁻等盐析离子可保护淀粉结构的有序性,促进淀粉老化;反之,I⁻、SCN⁻等盐溶离子可在一定程度上损坏淀粉结构,抑制淀粉老化.

3.3 蛋白质

蛋白质通常是淀粉类食品的关键成分,在提升食品品质和营养方面发挥着重要作用,同时也可与淀粉分子发生相互作用,从而延缓淀粉的老化^[50]. 王玉珠^[51]研究表明,高含量的大米蛋白可阻碍储存过程中淀粉分子链的迁移,抑制淀粉分子链间以氢键堆积的结晶,在一定程度上抑制直链淀粉的有序重排,降低成核和结晶速率,进而降低淀粉的老化速率. X. J. Lian 等^[52]研究发现,大豆蛋白水解液可抑制玉米淀粉的老化. 这是因为在老化过程中,玉米淀粉的还原末端与多肽发生反应,其中由 7 个氨基酸组成的多肽起着关键作用. 牛海力等^[53]研究发现,猪血浆蛋白水解物可使玉米淀粉凝沉性显著降低,有效抑制玉米淀粉的老化. 这是因为直链淀粉和支链淀粉的螺旋结构与猪血浆蛋白水解物侧链中的一些羟基彼此作用、彼此包埋,抑制了玉米淀粉的老化. P. K. Goel 等^[54]研究发现,将酪蛋白及其水解物加入到淀粉糊中,可改变其流变性和黏性.

3.4 脂质

脂质是许多谷物和淀粉类食品中含有的大分子物质,虽然含量较低,但在影响淀粉和淀粉类食品的性质方面具有重要作用^[55-56]. T. W. Zhu 等^[57]研究发现,在冷冻面团中加入通过脂

酶 TLIM 催化的棕榈硬脂素和大豆油酯交换制备的速冻特殊脂肪可增加淀粉凝胶化焓,降低面团的老化程度. 脂质可以通过包埋在直链淀粉螺旋腔中的方式与淀粉相互作用形成包合复合物^[58]. 在淀粉类食品中,添加脂质或存在游离脂质通常可在食品加工和储存中延缓淀粉老化. 对于不同类型的脂质,脂肪酸链越短,对于延缓淀粉老化越有效. 此外,在淀粉-水系统中添加脂质还可阻碍水分子渗透到淀粉颗粒中,进而在加热过程中阻碍直链淀粉的浸出,限制直链淀粉分子的移动,最终导致直链淀粉老化减慢;在加热或储存期间所形成的直链淀粉-脂质复合物可抑制直链淀粉分子之间双螺旋结构的交联和形成,进而延缓它们的老化^[58-59]. 然而,目前有关脂质阻碍淀粉老化的研究多以脂肪酸分子为主,对于单甘酯和油脂抗老化,以及脂质与支链淀粉分子外部分支之间相互作用的研究较少,因此,尚需进一步研究脂质对淀粉老化的影响.

4 淀粉老化的检测技术

淀粉的老化对淀粉类食品的质构和感官品质影响显著,因此,通过研究找到一种延缓或抑制淀粉老化的技术和途径,对研发新食品、提高食品品质均十分重要. 但不同淀粉类食品的老

化机理有差异,根据淀粉凝胶体系在老化过程中物理化学性质的变化,有针对性地选择淀粉检测技术,将有助于深入研究淀粉的老化现象. 淀粉老化是一个受多因素影响的复杂过程,因而有必要采取多重分析技术从宏观和分子水平上探究其变化规律. 通常,两种或多种方法的交互检测能更好、更精确地描述淀粉的老化现象. 淀粉老化的检测技术主要包括热分析技术、光谱分析技术、X-射线衍射技术、显微成像技术和其他物理分析技术^[60-64],如表1所示. 不同的检测技术提供了相关宏观质构和微观结构的特征信息或转变信息,以及整个淀粉老化的变化过程.

4.1 热分析技术

在加热过程中,淀粉悬浮液通常由于相变(如熔化、结晶)或化学反应(如化学分解)而发生热量吸收或释放、质量损失等现象,因而研究人员可通过热分析技术检测淀粉的老化程度,还可根据晶体熔化温度的差异对支链淀粉、直链淀粉、脂质复合物与直链淀粉的重结晶能力进行分析^[61]. 目前,研究淀粉老化的热分析技术主要包括差示扫描量热法、差热分析法和热重分析法. 赵思明等^[62]通过差示扫描量热法发现,淀粉质量分数为50%~60%时,淀粉分子链

表1 淀粉老化的检测技术

Table 1 Methods for measuring starch retrogradation

技术类型	主要分析技术	主要测量属性	参考文献
热分析	差示扫描量热法	转变温度,微晶熔化的焓变(ΔH)	[30, 35, 45]
	差热分析法	热程序期间样品与参比之间的温差	[49-50]
	热重分析法	样品的质量损失	[51]
光谱分析	傅里叶变换红外光谱	结晶区域的顺序和位于微晶内部双螺旋的组织状态	[52-56]
	拉曼光谱	分子的内部振动,在分子水平上连续测量淀粉老化	[57-58]
	核磁共振光谱	分析淀粉聚合物链的迁移率	[45, 60-61]
X-射线衍射	X-射线衍射	淀粉的结晶结构	[59, 63]
	小角度X-射线散射	重复的结晶和无定形薄片	[62]
显微成像	扫描电子显微镜	淀粉颗粒和凝沉淀粉凝胶的表面形态	[67-70]
其他物理分析	浊度分析法,脱水收缩分析法	糊化淀粉的密度分布变化	[58-59, 65-66]

更容易相互接触形成重新排列的“微晶束”,呈现较高的老化程度.田耀旗^[63]通过差热分析法发现,淀粉的老化程度与老化的淀粉样品中结合水的含量呈正相关,且运用差热分析法测定淀粉样品的结合水含量更合理和准确.Y. Q. Tian 等^[65]通过热重分析法发现,大米淀粉糊的温差(ΔT)会随着储存时间的延长而显著提高,呈现出较高的老化程度.然而,差热分析法和热重分析法在检测淀粉老化程度方面的应用范围不及差示扫描量热法广泛,差示扫描量热法在定量检测原淀粉和老化淀粉的结晶度、动力学参数,以及研究多因素对老化作用的影响方面极其有效,同时也可作为对照判断其他方法的准确性.

4.2 光谱分析技术

光谱分析技术主要包括傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱和核磁共振光谱.其中,傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱主要通过测定分子构象和结晶区化学键的振动频率对淀粉的老化过程进行检测;核磁共振光谱则主要通过测定淀粉分子的链段运动、构象的化学转换(共振频率)和结晶度的变化对淀粉的老化程度进行检测.这些技术都反映了糊化的淀粉分子在老化过程中有序排列、重新形成混合“微晶束”的情况.

4.2.1 傅里叶变换红外光谱技术 红外光谱通过构象变化敏感区域($1200 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$)的峰宽变窄和峰高变化,反映淀粉凝胶在储存过程中因老化引起的构象变化.例如,淀粉老化可引起结晶区吸收峰(1047 cm^{-1} 处)与无定形区吸收峰(1022 cm^{-1} 处)峰高比率的增加.吴跃等^[66]研究发现,傅里叶变换红外光谱可快速检测大米淀粉的老化程度,测检机制是该光谱中一些特征振动模式的相对振动强度随着粳米淀粉老化程度的增加而降低,而傅里叶变换红外光谱的振动模式包括 O—H 伸缩振动、C—O 伸缩振动、C—C 伸缩振动、C—O—H 伸缩振动和

吡喃环骨架振动模式.傅里叶变换红外光谱检测结果与差示扫描量热法测定的回生焓值存在较高的相关性(相关系数可达 0.9).然而,部分研究表明^[50,55],老化的淀粉并未出现上述红外变化现象,因而在实际应用中使用傅里叶变换红外光谱技术检测淀粉老化程度尚无一致的分析结果和检测指标.

4.2.2 拉曼光谱技术 与红外光谱类似,拉曼光谱也属于一种分子振动光谱,二者区别在于:红外光谱是一种吸收光谱,产生于分子偶极矩的变化;拉曼光谱是一种散射光谱,产生于分子极化率的变化.分子中同一基团的拉曼光谱峰位置与红外光谱吸收峰位置相同.随着拉曼光谱技术的发展,更多研究者倾向于采用拉曼光谱技术研究淀粉老化.M. Piccinini 等^[67]利用近红外傅里叶变换拉曼光谱法检测面包中淀粉的老化程度,结果表明,老化淀粉在 480 cm^{-1} 、 765 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 波段的峰高均有较大的变化,且 480 cm^{-1} 处的峰发生了红移,半峰宽减小.此外,相关研究^[37,64]表明,拉曼峰相对强度的倒数与差示扫描量热法老化焓值具有显著相关性,其中 854 cm^{-1} 、 1082 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处峰的相对强度与老化焓值的相关系数均在 0.9 以上,因此这 3 处峰的相对强度变化可作为淀粉老化程度的定量指标.

4.2.3 核磁共振光谱技术 核磁共振光谱技术是一种非破坏性的新型分析检测手段,因其能直观、准确、连续地检测食品中水分的空间分布和迁移变化而备受研究者的青睐^[68].近年来,在淀粉老化研究中最常用的核磁共振光谱技术是低分辨率¹H 核磁共振光谱技术,其本质是自旋弛豫时间(T_2)随分子流动性的不同而变化,物体固态时的 T_2 值与液态时的 T_2 值可相差几个数量级,这是由于淀粉分子在液态体系中的流动性比在类固态体系中的流动性强^[69].G. R. Ziegler 等^[70]采用核磁共振光谱技

术对淀粉制品在老化过程中的水分状态及分布进行系统研究发现,水分子的可移动能力可深入解析淀粉制品老化过程的变化规律.李资玲等^[71]采用核磁共振光谱技术研究发现,面团中添加经超高压处理的膳食纤维后,其“束缚水”含量增加,“自由水”含量减少,而高含量的“束缚水”有利于延缓面包老化,进而延长产品货架期.但是,核磁共振光谱技术对温度较为敏感,其应用范围有待进一步探究.

4.3 X-射线衍射技术

X-射线衍射由晶体间的相互作用产生,在食品领域用于检测蛋白质、淀粉、多糖、脂肪等分子结构.X-射线衍射技术在淀粉老化中的应用主要是通过测定体系中晶体的含量来分析淀粉老化的最终重结晶情况,此外,还可根据衍射图谱的不同区分晶体的晶型,但不适合对短期老化进行检测.M. A. Del Nobile 等^[72]采用X-射线衍射技术模拟淀粉老化动力学发现,当体系的水分活度由10.000降到0.877时,淀粉老化程度会随其成核速率的提高而增大.Z. Q. Fu 等^[73]利用X-射线衍射发现,玉米淀粉的糊化程度越高,其形成新结晶的速度越快,B型结晶越明显.糊化的淀粉和新鲜面包中的淀粉均显示出非晶型的X-射线图谱,二者在储存过程中的结晶度均发生改变.X射线图谱显示,无论原淀粉是A型结晶还是B型结晶,所有淀粉在老化过程中都形成了B型结晶.X-射线衍射技术对规则排列的双螺旋结构(长程有序)较敏感,但对不规则的有序片断(短程有序)敏感性较差,因此,X-射线衍射的灵敏度较差示扫描量热法低.

4.4 显微成像技术

扫描电子显微镜可区分通过分散淀粉分子的重新缔合所形成的微结构.对于含有直链淀粉的淀粉凝胶,扫描电子显微镜可清楚地观察到包含离散棒状结构的扩展分子网络结构,其

平均长度为 (52.1 ± 12.4) nm,宽度为 (35.2 ± 6.3) nm,高度为 (0.9 ± 0.5) nm^[74].淀粉凝胶的老化行为可通过扫描电子显微镜图像和透射电子显微镜图像显现.在储存过程中,可通过扫描电子显微镜或透射电子显微镜观察到具有网络和凝胶中明确定义的“细胞壁”结构^[75-77].从淀粉凝胶的扫描电子显微镜图像中提取的图像特征可用于表征淀粉的老化程度^[76-77].例如,储存温度对老化淀粉凝胶的表观结构和微观结构均有重要影响,在低温下形成的空腔比在较高温度下形成的空腔更小;老化淀粉样品的平均分形维数随储存时间的延长而增加;此外,分形维数与老化焓值之间存在良好的相关性,老化淀粉凝胶的空隙率随储存时间的延长而增加.

4.5 其他物理分析技术

淀粉糊在储存期间浊度的变化受颗粒膨胀、颗粒残余物、沥滤的直链淀粉和支链淀粉、直链淀粉和支链淀粉链长度等因素的影响.通过测量620 nm处的浊度,可表征稀淀粉糊(淀粉质量分数<2%)的老化行为.这是由于直链淀粉和支链淀粉的聚集,使淀粉分子密度分布发生变化,导致透射光的强度减少^[78].淀粉糊储存期间浊度的变化与直链淀粉的快速老化一致.研究表明,在糊化淀粉分散体系储存的早期阶段(最初24 h内),浊度的快速增加反映了网络结构的形成,这主要是由于在糊化过程中从淀粉颗粒中浸出的直链淀粉链之间发生了相互作用;而储存48 h或72 h后,浊度基本保持不变或缓慢增加^[79].

脱水收缩是凝胶在凝固时收缩并渗出液体的过程.通过分析淀粉凝胶的脱水收缩,可表征淀粉的老化行为.虽然脱水收缩是大多数凝胶的物理特征,但它可通过检测静置时或冷冻和解冻后从凝胶中渗出的水分子来评估淀粉的冻融稳定性.随着冻融循环次数的增加,脱水收缩

增强,部分原因是富含淀粉相中的支链淀粉老化程度增加^[65]. 冷冻和解冻时的低脱水收缩值表明,分散的直链淀粉、支链淀粉与水分子之间的强相互作用可延缓淀粉老化^[80].

5 结论与展望

本文基于淀粉结构及其老化机制,对影响淀粉老化的因素进行了综述,指出了淀粉的老化过程受非淀粉类碳水化合物、盐、蛋白质、脂质等外源性组分的影响,但淀粉类食品由于构成成分复杂,各组分在储存过程中均可能与淀粉分子发生相互作用而影响食品品质,而简单的模型体系又不能完全替代实际的食物体系,因此,唯有通过更深入地探讨复杂模型下淀粉老化特性的变化,才可能从根本上有效延缓或抑制淀粉老化. 此外,通过综述检测技术在淀粉老化中的应用及进展,指出目前研究者多采用多重分析技术,特别是差示扫描量热法、傅里叶变换红外光谱、X-射线衍射、核磁共振光谱等技术从宏观特性和分子水平角度揭示淀粉的老化机制,但这些分析技术尚存在分析指标单一、操作难度大等局限性. 因此,在实际应用中,尚需根据淀粉样品的信息采用多种方法相结合来检测淀粉的老化程度,以便更全面地分析淀粉老化特性的变化情况,为延缓淀粉类食品老化、提升食用品质、延长产品货架期等提供可靠的科学依据.

参考文献:

- [1] WANG S, LI C, COPELAND L, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14(5):568.
- [2] ZHU F, LIU P Z. Starch gelatinization, retrogradation, and enzyme susceptibility of retrograded starch: Effect of amylopectin internal molecular structure [J/OL]. *Food Chemistry*, 2020, 316 [2020 - 06 - 30]. https://schlr.cnki.net/Detail/index/SJES_03/SJESCD086C4EC3B469-C0532EA87983F8D53F.
- [3] DOBOSZ A, SIKORA M, KRYSZYJAN M, et al. Short-and long-term retrogradation of potato starches with varying amylose content [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(5):2393.
- [4] LIU J, XU B. A comparative study on texture, gelatinisation, retrogradation and potential food application of binary gels made from selected starches and edible gums [J]. *Food Chemistry*, 2019, 296:100.
- [5] GAO J F, KREFT I, CHAO G M, et al. Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) starch, a side product in functional food production, as a potential source of retrograded starch [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190:552.
- [6] CHEN Y F, SINGH J, MIDGLEY J, et al. Influence of time-temperature cycles on potato starch retrogradation in tuber and starch digestion in vitro [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98:105240.
- [7] YURIS A, MATIA-MERINO L, HARDACRE A K, et al. Molecular interactions in composite wheat starch-Mesona chinensis polysaccharide gels: Rheological, textural, microstructural and retrogradation properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 79:1.
- [8] LIAN X, WANG C, ZHANG K, et al. The retrogradation properties of glutinous rice and buckwheat starches as observed with FT-IR, ¹³C NMR and DSC [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64:288.
- [9] KIM J O, KIM W S, SHIN M S. A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-ray and α -amylase methods [J]. *Starch-Stärke*, 1997, 49(2):71.
- [10] WANG H, XU K, MA Y, et al. Impact of ultra-

- sonication on the aggregation structure and physicochemical characteristics of sweet potato starch [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 63: 104868.
- [11] WANG H, XU K, LIU X, et al. Understanding the structural, pasting and digestion properties of starch isolated from frozen wheat dough [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106168.
- [12] HAWORTH W N. Molecular structure of cellulose and of amylose [J]. *Nature*, 1932, 129 (3253): 365.
- [13] NIKUNI Z. Studies on starch granules [J]. *Starch-Stärke*, 1978, 30(4): 105.
- [14] DEXTER F. Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules [J]. *Journal of Applied Glycoence*, 1972, 19 (1): 8.
- [15] ROBIN J P, MERCIER C, CHARBONN R, et al. Lintnerized starches gel-filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch [J]. *Cereal Chemistry*, 1974, 51: 389.
- [16] HIZUKURI S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules [J]. *Carbohydrate Research*, 1985, 141(2): 295.
- [17] PEREZ S, BERTOFT E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review [J]. *Starch-Stärke*, 2010, 62 (8): 389.
- [18] 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.
- [19] TAKO M, TAMAKI Y, KONISHI T, et al. Gelatinization and retrogradation characteristics of wheat (Rosella) starch [J]. *Food Research International*, 2008, 41(8): 797.
- [20] WANG S, COPELAND L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review [J]. *Food & Function*, 2013, 4(11): 1564.
- [21] GONG B, CHENG L, GILBERT R G, et al. Distribution of short to medium amylose chains are major controllers of in vitro digestion of retrograded rice starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 634.
- [22] LI C, HU Y, LI E. Effects of amylose and amylopectin chain-length distribution on the kinetics of long-term rice starch retrogradation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106239.
- [23] KLUCINEC J D, THOMPSON D B. Amylose and amylopectin interact in retrogradation of dispersed high-amylose starches [J]. *Cereal Chemistry*, 1999, 76(2): 282.
- [24] 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(2): 271.
- [25] FREDRIKSSON H, SILVERIO J, ANDERSSON R, et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(3): 119.
- [26] WU Y, CHEN Z, LI X, et al. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(3): 492.
- [27] ZHANG Y, LI D, YANG N, et al. Comparison of dextran molecular weight on wheat bread quality and their performance in dough rheology and starch retrogradation [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 98: 39.
- [28] HIBI Y. Effect of retrograded waxy corn starch on bread staling [J]. *Starch-Stärke*, 2001, 53

- (5):227.
- [29] DING L, ZHANG B, TAN C P, et al. Effects of limited moisture content and storing temperature on retrogradation of rice starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137:1068.
- [30] NAM S M, KIM H R, CHOI S J, et al. Effects of temperature-cycled retrogradation on properties of amylosucrase-treated waxy corn starch[J]. *Cereal Chemistry*, 2018, 95(4):555.
- [31] WANG L, ZHANG L, WANG H, et al. Insight into protein-starch ratio on the gelatinization and retrogradation characteristics of reconstituted rice flour[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146:524.
- [32] FU Z, CHEN J, LUO S J, et al. Effect of food additives on starch retrogradation: A review[J]. *Starch-Stärke*, 2015, 67(1/2):69.
- [33] FUNAMI T, KATAOKA Y, OMOTO T, et al. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2b. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behavior of corn starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(1):25.
- [34] ZHOU Y, WANG D, ZHANG L, et al. Effect of polysaccharides on gelatinization and retrogradation of wheat starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(4):505.
- [35] HE H, ZHANG Y, HONG Y, et al. Effects of hydrocolloids on corn starch retrogradation[J]. *Starch-Stärke*, 2015, 67(3/4):348.
- [36] WU N N, QIAO C C, TIAN X H, et al. Retrogradation inhibition of rice starch with dietary fiber from extruded and unextruded rice bran [J/OL]. *Food Hydrocolloids*, 2020: 106488 [2020-11-25]. <https://schlr.cnki.net/Detail/index/SJESLAST/SJESBA0C948EF1B71724A27-21A3381056C3B>.
- [37] YANG X, FENG M Q, SUN J, et al. The influence of flaxseed gum on the retrogradation of maize starch[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2017, 52(12):2654.
- [38] HIBI Y. Roles of water-soluble and water-insoluble carbohydrates in the gelatinization and retrogradation of rice starch[J]. *Starch-Stärke*, 1998, 50(11):474.
- [39] LI X, LI J, YIN X, et al. Effect of *Artemisia sphaerocephala* Krasch polysaccharide on the gelatinization and retrogradation of wheat starch[J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(12):4076.
- [40] BARANOWSKA H M, SIKORA M, KRYSZYJAN M, et al. Analysis of the retrogradation processes in potato starches blended with non-starchy polysaccharide hydrocolloids by LF-NMR[J]. *Food Biophysics*, 2020, 15(1):64.
- [41] PENG B, LI Y Q, DING S Y, et al. Characterization of textural, rheological, thermal, microstructural, and water mobility in wheat flour dough and bread affected by trehalose[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233:369.
- [42] PERRY P A, DONALD A M. The effect of sugars on the gelatinisation of starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(2):155.
- [43] 孟祥艳. 淀粉老化机理及影响因素的研究[J]. *食品工程*, 2007(2):60.
- [44] FEKETE E, BELLA É, CSISZAR E, et al. Improving physical properties and retrogradation of thermoplastic starch by incorporating agar[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136:1026.
- [45] MUADKLAY J, CHAROENREIN S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(7):1268.
- [46] DOBOSZ A, SIKORA M, KRYSZYJAN M, et al.

- Influence of xanthan gum on the short-and long-term retrogradation of potato starches of various amylose content [J/OL]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102 [2020 - 05 - 18]. https://schlr.cnki.net/Detail/index/SJES_03/SJES2F3B269-BBF1CED9C3E2B3907364D7332.
- [47] WANG W, ZHOU H, YANG H, et al. Effects of salts on the gelatinization and retrogradation properties of maize starch and waxy maize starch [J]. *Food Chemistry*, 2017, 214 : 319.
- [48] BECK M, JEKLE M, BECKER T. Starch recrystallization kinetics as a function of various cations [J]. *Starch-Starke*, 2011, 63 (12) : 792.
- [49] 周虹先. 盐对淀粉糊化及老化特性的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- [50] HU Y, HE C, ZHANG M, et al. Inhibition from whey protein hydrolysate on the retrogradation of gelatinized rice starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108 : 105840.
- [51] 王玉珠. 即食米饭的食用品质改良及抑制回生现象的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [52] LIAN X J, ZHU W, WEN Y, et al. Effects of soy protein hydrolysates on maize starch retrogradation studied by IR spectra and ESI-MS analysis [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 59 : 143.
- [53] 牛海力, 孔保华, 刘骞, 等. 猪血浆蛋白水解物对玉米淀粉老化和糊化特性的影响 [J]. *中国食品学报*, 2016, 16 (12) : 50.
- [54] GOEL P K, SINGHAL R S, KULKARNI P R. Studies on interactions of corn starch with casein and casein hydrolysates [J]. *Food Chemistry*, 1999, 64 : 383.
- [55] MATSUNAGA A, KAINUMA K. Studies on the retrogradation of starch in starchy foods. Part 3. effect of the addition of sucrose fatty acid ester on the retrogradation of corn starch [J]. *Starch-Starke*, 1986, 38 (1) : 1.
- [56] YU Z, WANG Y S, CHEN H H, et al. The gelatinization and retrogradation properties of wheat starch with the addition of stearic acid and sodium alginate [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81 : 77.
- [57] ZHU T W, ZHANG X, LI B, et al. Effect of interesterified blend-based fast-frozen special fat on the physical properties and microstructure of frozen dough [J]. *Food Chemistry*, 2019, 272 : 76.
- [58] PUTSEYS J A, LAMBERTS L, DELCOUR J A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties [J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51 (3) : 238.
- [59] NAKAZAWA Y, WANG Y J. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57 (3) : 327.
- [60] HYANG A L, NAM H K, NISHINARI K. DSC and rheological studies of the effects of sucrose on the gelatinization and retrogradation of acorn starch [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 322 (1) : 39.
- [61] LIN Y S, YEH A I, LII C Y. Correlation between starch retrogradation and water mobility as determined by differential scanning calorimetry (DSC) and nuclear magnetic resonance (NMR) [J]. *Cereal Chemistry*, 2001, 78 (6) : 647.
- [62] 赵思明, 熊善柏, 张声华. 淀粉老化动力学研究述评 [J]. *农业机械学报*, 2000 (6) : 114.
- [63] 田耀旗. 淀粉回生及其控制研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- [64] FLORES-MORALES A, JIMENEZ-ESTRADA M, MORA-ESCOBEDO R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas [J]. *Carbohydrate Poly-*

- mers,2012,87(1):61.
- [65] TIAN Y Q, XU X M, XIE Z J, et al. Starch retrogradation determined by differential thermal analysis (DTA)[J]. *Food Hydrocolloids*,2011,25(6):1637.
- [66] 吴跃,陈正行,林亲录,等. FT-IR 光谱法测定粳米淀粉回生[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*,2011(5):545.
- [67] PICCININI M, FOIS S, SECCHI N, et al. The application of NIR FT-Raman spectroscopy to monitor starch retrogradation and crumb firmness in semolina bread [J]. *Food Analytical Methods*,2012,5(5):1145.
- [68] ZHU F. NMR spectroscopy of starch systems [J]. *Food Hydrocolloids*,2017,63:611.
- [69] CHOI S G, KERR W L. Effect of hydroxypropylation on retrogradation and water dynamics in wheat starch gels using ^1H NMR [J]. *Cereal Chemistry*,2003,80(3):290.
- [70] ZIEGLER G R, MACMILLAN B, BALCOM B J. Moisture migration in starch molding operations as observed by magnetic resonance imaging[J]. *Food Research International*,2003,36(4):331.
- [71] 李资玲,刘成梅,万婕,等. 核磁共振研究膳食纤维面包制作过程的水分迁移行为[J]. *食品科学*,2007,28(10):127.
- [72] DEL NOBIE M A, MARTORIELLO T, MOCCI G, et al. Modeling the starch retrogradation kinetic of durum wheat bread [J]. *Journal of Food Engineering*,2003,59(2/3):123.
- [73] 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.
- [74] TANG M C, COPELAND L. Investigation of starch retrogradation using atomic force microscopy [J]. *Carbohydrate Polymers*,2007,70(1):1.
- [75] CHAROENREIN S, TATIRAT O, RENGSUTTHI K, et al. Effect of konjac glucomannan on syneresis, textural properties and the microstructure of frozen rice starch gels [J]. *Carbohydrate Polymers*,2011,83(1):291.
- [76] UTRILLA-COELLO R G, BELLO-PEREZ L A, VERNON-CARTER E J, et al. Microstructure of retrograded starch: Quantification from lacunarity analysis of SEM micrographs [J]. *Journal of Food Engineering*,2013,116(4):775.
- [77] WU Y, LIN Q, CHEN Z, et al. Fractal analysis of the retrogradation of rice starch by digital image processing [J]. *Journal of Food Engineering*,2012,109(1):182.
- [78] WANG H W, XIAO N Y, WANF X T, et al. Effect of pregelatinized starch on the characteristics, microstructures, and quality attributes of glutinous rice flour and dumplings [J]. *Food Chemistry*,2019,283:248.
- [79] AMBIGAIPALAN P, HOOVER R, DONNER E, et al. Retrogradation characteristics of pulse starches [J]. *Food Research International*,2013,54(1):203.
- [80] LIU J H, WANG B, LIN L, et al. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch [J]. *Food Hydrocolloids*,2014,36:45.