

淀粉冻融特性及其品质影响因素研究现状

苏晗^{1,2,3}, 涂金金^{1,2,3}, 陈竟豪^{1,2,3}, 曾绍校^{1,2,3}, 郑宝东^{1,2,3}, 卢旭^{1,2,3}

(1.福建农林大学 食品科学学院, 福州 350002;

2.福建省特种淀粉品质科学与加工技术重点实验室, 福州 350002;

3.中爱国际合作食品物质学与结构设计研究中心, 福州 350002)

摘要: **目的** 针对反复冻融对淀粉质食品组织具有破坏作用, 融化后产品水分会损失且质地易软化, 造成品质下降、消费属性降低等现象, 总结和研究该现象的机制和相关影响因素。**方法** 对淀粉在冻融过程中的老化回生、硬度上升、析水率提高等品质劣变问题, 以及影响冻融稳定性的重要因素进行探讨。

结果 淀粉来源, 直链与支链淀粉含量, 盐、糖的加入等均会对淀粉冻融稳定性造成影响, 但具体效果受环境因素影响程度较大, 有待进一步探究。**结论** 阐述了影响淀粉基食品冻融稳定性的重要因素, 探究其可能的作用过程和机理, 为含淀粉质食品的品质改良途径提供理论依据。

关键词: 淀粉; 冻融; 稳定性; 机制

中图分类号: TS231 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)13-0031-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.005

Freeze-thaw Properties and Influencing Factors of Starch Quality

SU Han^{1,2,3}, TU Jin-jin^{1,2,3}, CHEN Jing-hao^{1,2,3}, ZENG Shao-xiao^{1,2,3},
ZHENG Bao-dong^{1,2,3}, LU Xu^{1,2,3}

(1.College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2.Fujian Provincial Key Laboratory of Quality Science and Processing Technology in Special Starch, Fuzhou 350002, China; 3.China-Ireland International Cooperation Centre for Food Material Science and Structure Design, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Starchy food during repeated freeze-thaw process has destructive effect on food tissues, and it leads to water loss and texture softening of products during melting, which leads to the decline of food quality and consumption attributes. In such case, the work aims to summarize and study the mechanism of this phenomenon and related influencing factors. The causes of quality fission of starch during freeze-thaw process, such as aging and retrogradation, hardness increase and water evolution rate increase, and the important influencing factors on freeze-thaw stability of starch were discussed. The freeze-thaw stability of starch was affected by the starch source, amylase and amylopectin content, salt and sugar addition, but the specific effect was greatly influenced by environmental factors and needed further exploration. The important factors affecting the freeze-thaw stability of starch-based foods are expounded, and the possible action process and mechanism are

收稿日期: 2019-03-12

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目(2018J01697); 国家自然科学基金青年科学基金(31601473); 福建省高等学校科技创新团队支持计划(闽教科[2012]03号); 福建农林大学科技创新团队支持计划(cxt12009); 福建农林大学高水平大学建设项目(61201404227); 福建农林大学科技创新专项基金(CXZX2018069); “中爱国际合作食品物质学与结构设计研究中心”项目(KXGH17001)

作者简介: 苏晗(1995—), 女, 福建农林大学硕士生, 主攻食品化学与营养。

通信作者: 卢旭(1986—), 男, 博士, 福建农林大学副教授, 主要研究方向为碳水化合物营养与化学。

explored to provide theoretical basis for the quality improvement of starch-based foods.

KEY WORDS: starch; freeze-thaw; stability; mechanism

淀粉是在植物细胞中储存的一种多糖,并以不同形状分布于植物不同部位,谷物、豆类、种子等植物均含有大量淀粉。原淀粉是由直链和支链淀粉组成的半结晶颗粒,直、支链淀粉分别为线性与分支结构分子^[1],其分支朝向端部为非还原性末端^[2],根据直链淀粉比例可分为蜡质、普通、高直链等3种类型。在植物中直链淀粉由于存在氢键作用,常呈左手螺旋状构象(每6个葡萄糖形成单螺旋周期),聚合度为300~5000^[3],植物脂质可嵌入螺旋疏水性内部,形成复合物;支链淀粉分子聚合度约为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$,主侧链呈现簇状结构。

我国淀粉资源丰富、种类繁多,其具有增加食品粘稠度、稳定性良好、质地易改善、价格低、易降解等特性^[4]。随着时代发展和生活节奏的加快,冷冻食品由于具有易加工和风味较好等特点,已成为家庭采购的重要产品。许多冷冻食品(如水果馅料、汤、酱料、冷冻面糊和奶油基质产品)均使用淀粉作为主原料或添加剂,进一步提升了食品的质地^[5]。这些产品在消费前经长期储存或冻融会经历一系列温度波动^[6],导致冻融时容易产生冰晶融化、水分损失和质地软化等不易被消费者接受的品质劣变。这主要由

于淀粉糊在冷却和贮藏的过程中,直链和支链淀粉重新聚集形成双螺旋,会加速老化过程。例如冻融后淀粉颗粒的吸水性是决定面团食品流变品质的重要因素,含水量与面包硬度成反比,多次冻融会加速冷冻淀粉中冰晶的形成,并造成颗粒性损害。随着存放时间的增加,面团中支链淀粉微晶形成更加明显,使硬度增加^[7]。因此淀粉性质对淀粉食品冻融稳定性和品质特性具有重要影响,其中凝胶的持水性、冻融稳定性和粘弹性是影响淀粉基食品(特别是冷冻食品)品质的关键问题,也是制约淀粉基食品加工业发展的难题和瓶颈。淀粉基食品因在贮藏、运输、销售等过程中的温度波动,易发生冻融现象(低温冷冻、解冻),易使淀粉颗粒出现水分流失、表皮开裂、发硬、变脆等劣变现象,这与冻融稳定性有直接关系,文中将针对现有研究中影响淀粉冻融稳定性的相关因素进行阐述,进而为贮藏储运过程中含淀粉食品品质的改善提供理论依据。

1 淀粉的结构和特征

淀粉的分子结构模型见图1。

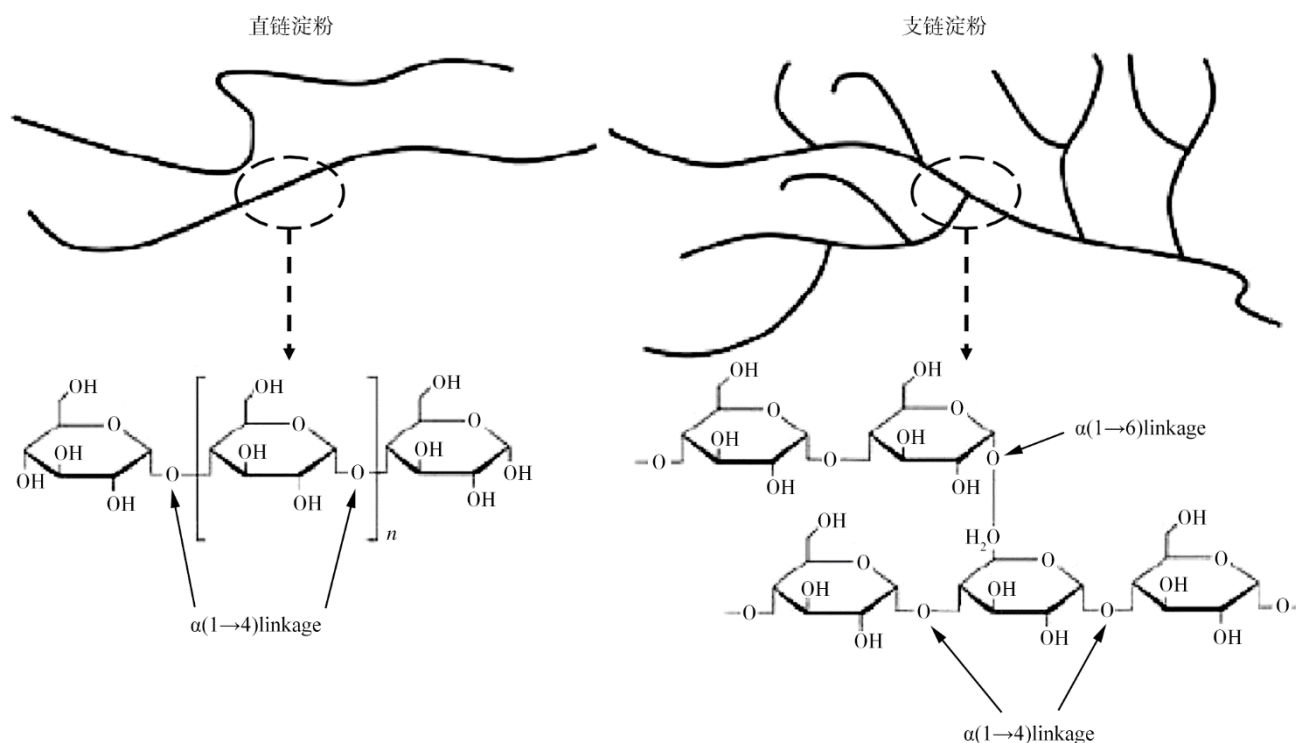


图1 直链淀粉分子与支链淀粉分子结构模型

Fig.1 Molecular structure model of amylose and amylopectin

2 淀粉冻融稳定性概述

冻融循环对其颗粒结构具有负面影响，如水分和温度的改变会导致淀粉颗粒晶体形态和质构特性发生变化^[8]。首先淀粉颗粒在冷却和储藏的过程中易老化，对食品会造成影响，这是由直链和支链淀粉的分子重排所导致（见图 2），直链淀粉重新聚集成双螺旋结构也会加速老化，增大淀粉胶的弹性；支链淀粉侧链也会缓慢形成部分有序结构^[9]。其次重复冻融循环会加快淀粉中冰晶的形成，冰晶嵌入海绵状网络结构产生的机械力对食物组织具有物理性压力，对淀粉颗粒会造成损伤。物理损伤会促进淀粉颗粒的水合和膨胀，因此淀粉颗粒可自发凝胶化。浸出物质随受损淀粉颗粒数量的增加而增加，导致支链淀粉成比例富集和溶胀^[10]，进而导致产品出现水分损失和质地软化等现象，从而影响冷冻食品的质量、感官品质及货架期^[11]。

3 冻融过程对淀粉的影响

3.1 冻融过程对淀粉颗粒的影响

冷冻处理常用于淀粉质食品的保存和干燥过程，低温下淀粉颗粒结构破坏会对其性质产生影响。如马铃薯淀粉经过多次冻融循环后，其颗粒间隙和比表面积会得到显著提高，但颗粒密度会降低，在循环过程中水分子的迁移与解析会导致淀粉结构松散等，内部会产生空隙和通道，这可能多由无定形区中直链淀

粉和水的析出所致^[12]。冻融后淀粉颗粒不溶于水且空间稠密，颗粒内部组织结构取决于结合水的含量^[13]。严娟等人通过对不同水分含量的糯米淀粉进行多次冻融循环后发现，经反复冻融后，水分子形成冰晶会对淀粉颗粒造成损伤。随着冻融次数的增加，淀粉表面更为粗糙，颗粒内空隙和通道变大，出现凹洞和破损，可能是由于冻融过程中冰晶膨大对淀粉颗粒产生压力，导致表面孔洞数增加^[14]。同时反复冻融所造成的淀粉内部结构松散可能与淀粉双螺旋的弱化作用有关^[15]，如马铃薯淀粉在经过冻融循环的解冻过程时双螺旋遭到破坏，释放的水分子与葡萄糖羟基以氢键形式重新结合，并形成新的半结晶结构，该过程改变了颗粒中的水分布，提高了马铃薯淀粉的持水性^[16]。综上所述，在冷冻过程中颗粒中的自由水向冰晶态转变。由于冰晶在颗粒上占据的空间比等量水更多，从而会施加较大的机械力，使淀粉颗粒膨大，并导致其颗粒溶胀，解冻后生成松散的结构；还会导致颗粒粒径的增加，但不会损坏颗粒的完整性。淀粉颗粒表面在冻融后由于直链淀粉或冰晶析出，在颗粒表面会产生凹痕和凹槽^[17]（见图 3）。直链淀粉存在于淀粉的无定形区中，极性脂肪物质和直链淀粉分子可形成螺旋笼，直链淀粉含量也会影响淀粉颗粒的吸油性能。冻融处理破坏了淀粉的无定形区，并导致直链淀粉减少，冰晶压力使淀粉颗粒的结构松散；增加了淀粉的总吸水和吸油量，但其粗糙表面接触角值的增加提高了冻融淀粉颗粒表面的疏油性，因此冻融处理后的淀粉具有比生淀粉更高的价值^[18]。

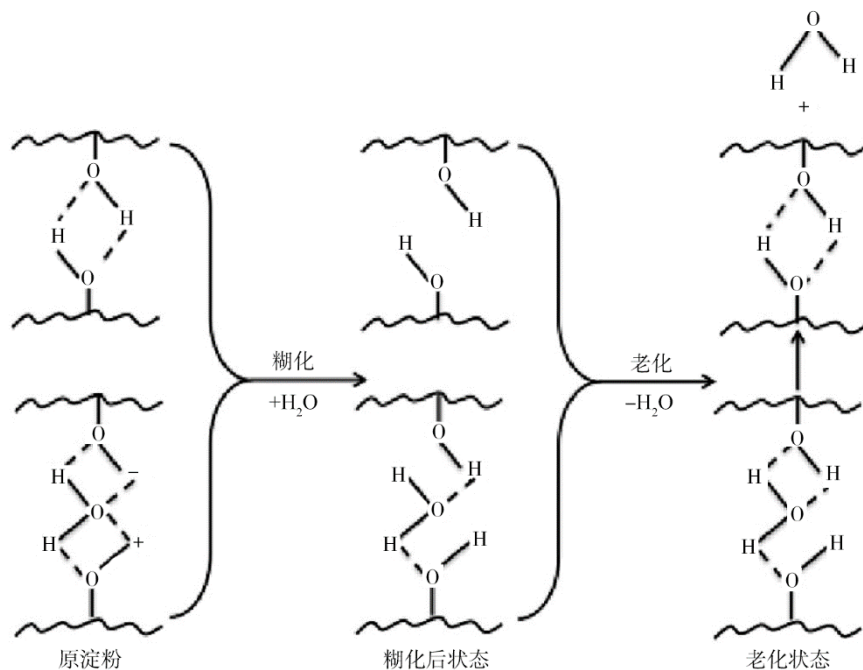


图 2 淀粉凝胶老化模式
Fig.2 Aging pattern of starch gel

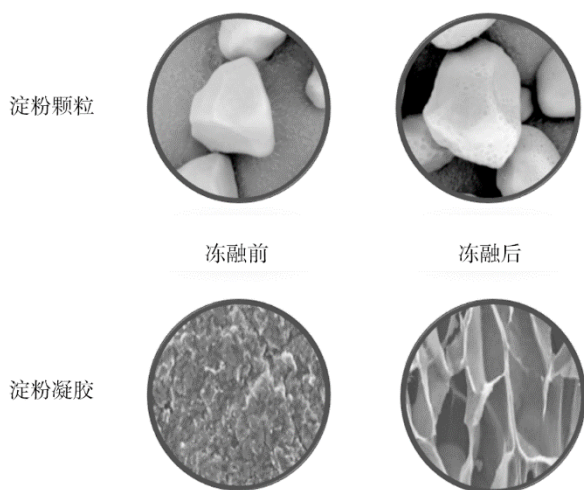


图3 冻融过程对淀粉颗粒和凝胶表观形态的影响

Fig.3 Effect of freeze-thaw process on starch granule and gel morphology

3.2 冻融过程对淀粉凝胶的影响

淀粉作为膳食的主要成分,经冻融处理的淀粉会使产品在凝胶的持水性、透明度、水解、糊化,以及热力学、应力特性等方面受到影响^[19],且力学性质改变、淀粉回生与凝胶网络微观结构改变有关。随着冻融循环次数的增加,凝胶硬度^[20]、回生率和析水率会增大^[21—22],消化性、粘弹性和内聚性会减小^[23—24]。多次冻融循环产生的脱水缩合现象会加速淀粉的老化速率,以及出现相分离和冰晶生长现象,进而形成海绵状结构^[25]。在低温冻结时,淀粉凝胶中部分水冻结会形成冰晶,促使淀粉富集,并与分子链间缔合;在解冻过程中冰晶融化后,水分从凝胶孔隙中释放,会产生脱水收缩现象^[26]。脱水收缩率是衡量淀粉冻融稳定性的重要指标^[27],该指标可通过测试淀粉糊相分离程度获得,高度回生和脱水收缩现象会对食品品质造成严重影响。

在淀粉冻融过程中,通过控制冻融次数、冻融温度等因素可改变淀粉凝胶的结晶性、回生性质等理化特性,进而调控淀粉质食品的物化性质和品质。随着冻融次数的增加,小麦淀粉凝胶的结晶性、回生焓、抗性淀粉含量会随之增加;玉米淀粉和糯玉米淀粉凝胶的透明度、持水性会减小^[28]。此外,在冻融循环解冻过程中,温度的波动会加速淀粉分子的回生,这可能是由于淀粉中直链和支链淀粉重新排列所致,从而使其结构的刚性增加^[29]。赵仲凯等研究发现,甘薯淀粉经过加热-冻融循环后,淀粉的溶解度随着温度的升高呈现先降低后增加的趋势,这可能是由于加热过程中淀粉吸水膨胀,在此过程中直链淀粉的溶出会导致淀粉溶解度上升;随着加热温度的持续上升,淀粉会糊化,从而形成凝胶,其内部结构会发生改变,导致淀粉凝胶刚性增加;在冻融循环解冻中,温度越低,

回生程度越大,淀粉各粘度特征值和回生能力会随着冻融循环的增加而降低^[30]。冻融前后,淀粉凝胶外观与冻融稳定性具有较高的相关性,直链淀粉和脂类则抑制了淀粉颗粒膨胀,保持了膨胀淀粉颗粒的完整性,而支链淀粉是颗粒膨胀的重要影响因素。通常直链淀粉含量高、淀粉浓度大、水分含量少的凝胶,其硬度或弹性较大,这可能是由于直链淀粉凝胶在首次冻融循环后脱水值较高,随着次数的增加脱水量则减少(重新吸收所分离的水),从光滑凝胶转变成粗糙、多孔、呈纹理状的海绵状凝胶^[31]。此外,直链淀粉或磷含量较高有助于形成致密且较厚的三维层状纤维网络结构,从而抑制淀粉颗粒的膨胀。淀粉凝胶冻融后会形成蜂窝状或层状结构,这可能是由于冻融循环驱动淀粉分子的聚集,导致强制性的相分离、冰晶生长和淀粉凝胶空腔尺寸增大。支链淀粉含量较高则有助于凝胶结构的保持,采用压热法制备的小麦淀粉凝胶经冻融循环后,其膨胀力、持水性和碘最大吸收峰均比原淀粉大^[32],这可能是由于该淀粉经冻融循环后,直链淀粉分子析出,颗粒内支链淀粉得以保留,导致淀粉凝胶的膨胀力上升^[33]。

3.3 冻融过程对淀粉结晶程度的影响

冻融处理不改变淀粉结晶类型,但会影响结晶程度和有序性,这可能与冻融时冰晶对淀粉晶区的破坏程度或原料种类有关^[34]。小麦淀粉是一种半结晶结构,结晶区主要由颗粒内部支链淀粉多层双螺旋结构构成,而直链淀粉、无序化的支链淀粉和淀粉链分支点共同构成了淀粉无定形区。小麦淀粉经反复冻融后,结晶度上升,结晶度的增加可归因于冻融造成直链淀粉、脂肪、蛋白质流失,导致支链淀粉结晶区双螺旋的重排,从而提高了结晶区比例、大尺寸结晶和晶体完整性。Szymonska等人对马铃薯淀粉进行了多次冻融处理后发现,淀粉颗粒表面形态发生了显著改变,从而使结晶度增加,这可能由于解冻过程中,淀粉颗粒外部和无定形区水分子易与淀粉形成氢键,保护了淀粉颗粒的结构排列,从而导致淀粉结晶度的升高^[16]。有研究认为,淀粉结晶度的升高与受损淀粉颗粒数量呈正相关,冻融后的淀粉可能具有比天然淀粉更易重组的结构。许多研究都证实直链淀粉含量变化对淀粉结晶度有显著影响,认为直链淀粉分子可能阻碍了支链淀粉分子的迁移,限制了支链淀粉的结构重组。冻融后淀粉无定形区直链淀粉链的溶出损失使支链淀粉链重新排序,如双螺旋的重新定向和直链淀粉双螺旋之间的相互作用,易结合形成更有序、稳定的双螺旋结构,进而提高了晶区的结晶度和辨识度,这可能由于淀粉糊在冷却过程中非晶区的水化程度不同所致^[33,35]。也有研究发现,存在冻融后淀粉结晶度下降的情况,冻融循环后结晶度下降可能是

由于浸出的直链淀粉分子迅速聚集,使颗粒结构变弱,此外冷冻水诱导支链淀粉浸出,并伴随支链淀粉的双螺旋损失,影响了淀粉微晶的组织(微晶源自支链淀粉和外链的交错)。如玉米淀粉、糯米淀粉冻融后,由于膨大冰晶挤压着淀粉颗粒,并不可逆地破坏了淀粉颗粒的结晶和无定形区域双螺旋的结晶有序性,从而造成结晶度的下降^[17]。

3.4 冻融过程对淀粉糊化特性的影响

冻融处理对淀粉的糊化性能的影响取决于淀粉浸出程度、受损淀粉含量以及淀粉的内部结构,这些因素有助于淀粉链间的相互作用。随着冻融循环的进行,淀粉颗粒的结晶度得到提高,所形成的稳定结构在糊化时需要更多能量破坏,具体表现为淀粉糊化温度和热焓值升高,淀粉更耐凝胶化,通常结晶度与凝胶化温度正相关;直链淀粉结晶区的形成,会导致淀粉老化和最终粘度的降低。较高的分解粘度表明,颗粒破裂或淀粉在加热过程中抵抗剪切力的倾向较小,更易于被破坏^[17]。直链淀粉含量会对淀粉糊化性质产生一定影响,蜡质淀粉比普通淀粉具有更大的糊化焓,这是由于蜡质淀粉具有更多结晶和更少的无定形区域。冻融循环后,蜡质淀粉由于具有小颗粒尺寸,表现出更强的抗压性,其糊化焓随着受损淀粉含量的增加而降低,在冷冻后不易聚集^[10]。冻融处理后硬软质小麦淀粉的直链淀粉含量也导致其具有不同的糊化特性,软质小麦淀粉(具有更小的面粉粒径和更少的受损淀粉)失去的直链淀粉越多,自缔合形成的结晶双螺旋也越多;冻融后软质比硬质小麦淀粉具有更低的溶胀能力、峰值、谷值、分解和最终粘度^[36]。突变甘薯淀粉的糊化温度比普通甘薯淀粉低 20 °C,且难以回生,因此其具有更高的溶胀能力,能使凝胶基质更紧凑和坚固,可增大凝胶强度;加入慢回生甘薯淀粉后,混合冷冻鱼糜冰晶大小和解冻后的凝胶空隙均小于天然甘薯淀粉凝胶,硬度、粘性保持较好,表现出较小的结构损伤;两者混合后淀粉回生也随之减少,解冻过程中一部分水保留在鱼糜凝胶的淀粉颗粒中,大多数慢回生,甘薯淀粉相比天然颗粒更能够保持原始颗粒形态^[37]。

4 影响淀粉冻融稳定性的因素

4.1 直链淀粉、蛋白质、脂肪含量与支链淀粉链长

淀粉中直链淀粉含量与淀粉的冻融稳定性呈正相关关系^[38-39],长直链和直链淀粉分子的低迁移率可限制脱水收缩率,直链淀粉还可与磷脂形成螺旋复合物,进而限制淀粉颗粒的溶胀,使淀粉颗粒保持完整,并产生坚硬的凝胶,改善淀粉的冻融稳定性。支

链淀粉有助于淀粉颗粒的溶胀,如直链淀粉含量较低的蜡质和普通小麦淀粉,其冻融后老化速率要低于相同浓度的高直链淀粉糊。虽然淀粉中脂肪和蛋白质含量较少,但对冻融后淀粉的回生依然具有延缓和抑制作用。脂质和蛋白质具有抑制淀粉颗粒溶胀的作用,进而保持冻融稳定性。淀粉颗粒和水合谷蛋白网络之间的界面相互作用可归因于水合作用,在冷冻期间,淀粉颗粒内的水分子可扩大颗粒包膜中的通道并导致成分浸出,从而形成粗糙表面和宽粒状通道,可加速水渗透入颗粒中,增加了冷冻处理淀粉的吸水性^[7]。脱去淀粉脂和淀粉结合蛋白不仅会增加淀粉的膨胀性能和糊化黏性,还会加速淀粉的老化,这可能是由于淀粉脂、淀粉结合蛋白与直链分子(或支链分子的侧链)相互作用,抑制了支链分子的聚集,使支链淀粉分子间无法形成双螺旋结构,进一步阻碍了支链淀粉分子的重结晶^[9]。龙虎等对脱脂后的蕨根淀粉进行冻融处理发现,其稳定性降低,淀粉糊析水率提高,这可能由于淀粉经脱脂处理后淀粉分子间的相互作用几率增大所致,老化析出的水分在冻结过程中形成冰晶,对结构造成破坏所致^[40]。Lokesh 等将牛奶产物(如乳清蛋白浓缩物、乳清蛋白和脱脂奶粉)与燕麦淀粉混合后发现,与乳清蛋白浓缩物和乳清乳清蛋白相比,脱脂奶粉可降低燕麦淀粉的表面溶胀力和分解性,导致脱水收缩率增加、颗粒尺寸减小。蛋白质-淀粉混合物经冻融循环后,体系中酪蛋白可以增强淀粉颗粒结构,并且可能通过自缔合形成胶束,从而吸附于颗粒表面,限制了淀粉的溶胀和分解,提高了其稳定性^[41]。在冻融过程中,淀粉的结构与回生程度还与支链淀粉的支链长度有关,质构特性与中等链长淀粉占总淀粉的比例呈显著相关性,淀粉中支链的链长分布情况也有一定的影响,高度支化结构和较短链的支链淀粉可延缓老化的进程^[42]。较长支链淀粉(DP>18)含量的增加会加剧相分离现象和淀粉相回生,短链长度(DP 6-11)淀粉有助于连接片层间的结构^[17]。

4.2 冻融速率

不同冷冻速率下,淀粉的冻融稳定性会有所差异,低温快速冷冻与高温解冻的淀粉凝胶相比具有较低的脱水收缩率。余世峰发现低温(-60 °C)和超低温(-100 °C)快速预冷-冻藏可有效降低大米支链淀粉凝胶的回生焓值,并抑制回生,而低温处理(-20 °C和-30 °C)不会降低回生程度^[22]。Freschi 等研究发现马铃薯淀粉凝胶结构受冷冻速率的影响较大,而小麦淀粉凝胶结构会受到冷冻和解冻速率的共同影响,冰晶产生的孔洞大小随着冷冻速率的增加而增加^[43]。糯性玉米淀粉经过不同速率冻融处理后显示,低温缓慢冷冻比液氮快速冷冻对淀粉颗粒造成的损伤影响更

显著^[14],这可能由于在不同冷冻速率条件下,缓慢冷冻容易使淀粉凝胶发生回生并脱水,而快速冷冻会使淀粉中水分快速冻结,从而产生较小冰晶,对淀粉颗粒产生的压力较小,导致损伤减小,并抑制淀粉的回生。一般不同冷冻速率下,支链淀粉含量较高的淀粉由于空间位阻的存在,几乎不能形成结晶或粗糙凝胶表面结构,其冻融稳定性较好^[31]。

4.3 pH 值

低 pH 值可使淀粉分子解聚,并降低粘度^[44],较短的淀粉链更易吸收较多的水,游离水的比例可能增加,并导致在冻结期间形成更大的冰晶,晶体融化后与淀粉糊分离,导致脱水收缩率增加。pH 值高时,淀粉链葡萄糖单元中的羟基被电离,延缓了淀粉的聚集和老化^[45],同时也打破了淀粉分子间氢键,并提高了水溶性,加强了淀粉与水间的相互作用,淀粉网络结合水不易与糊剂分离,导致脱水收缩率较低^[46]。淀粉添加亲水胶体后,能减少冻融造成的脱水收缩,如淀粉凝胶添加黄原胶后可阻止淀粉分子的缠结,进而减轻重复冻融后的脱水收缩程度,这与其他淀粉(如玉米、甘薯、山药、小麦淀粉)一致^[47-49]。在酸性条件下,淀粉的脱水收缩率仍然较高,如黄原胶在 pH 为 7 左右时对改善木薯淀粉凝胶的冻融稳定性最有效,在 pH 值为 9 左右时,其效果略低,在 pH 值为 3 左右时效果较差,此条件冻融 2 次后,脱水收缩量几乎增加 1 倍,5 次后基本达到稳定。酸性条件下,对照样品的高脱水收缩值可能部分归因于淀粉凝胶的柔软质地(弱凝胶网络结构),其对离心引起的变形抵抗力较小所致^[50]。

4.4 碳水化合物

4.4.1 低聚糖

小分子量糖可作为功能性成分,并改善食品的质量,有研究将天然淀粉与糖混合,达到抑制淀粉回生的目的,但其对淀粉回生的作用仍存在争议。研究表明,添加蔗糖可降低淀粉的析水率,这可能由于在更多亲水性化合物作用下,水分离的初始速度较慢。Arunyanart 等^[51]研究发现,蔗糖是抑制冻融后大米淀粉凝胶脱水收缩的有效试剂,当蔗糖质量分数为 20% 时,提高淀粉凝胶的冻融稳定性较为有效,可能随着蔗糖浓度的增加,淀粉系统中可冻结水含量会减少,这也与凝胶微结构和脱水收缩率相关。不同糖类对淀粉老化的抑制程度不同,研究表明寡糖对淀粉老化的抑制顺序是二糖(蔗糖) > 单糖(葡萄糖)^[52];在模拟分子动力学模型下,蔗糖、乳糖和麦芽糖等二糖在冷冻过程中与淀粉会发生较强的作用,进而使老化得到抑制^[53]。在反复冻融过程中,蔗糖可能通过延缓大米淀粉凝胶形成海绵状结构来抑制淀粉的回生。也有

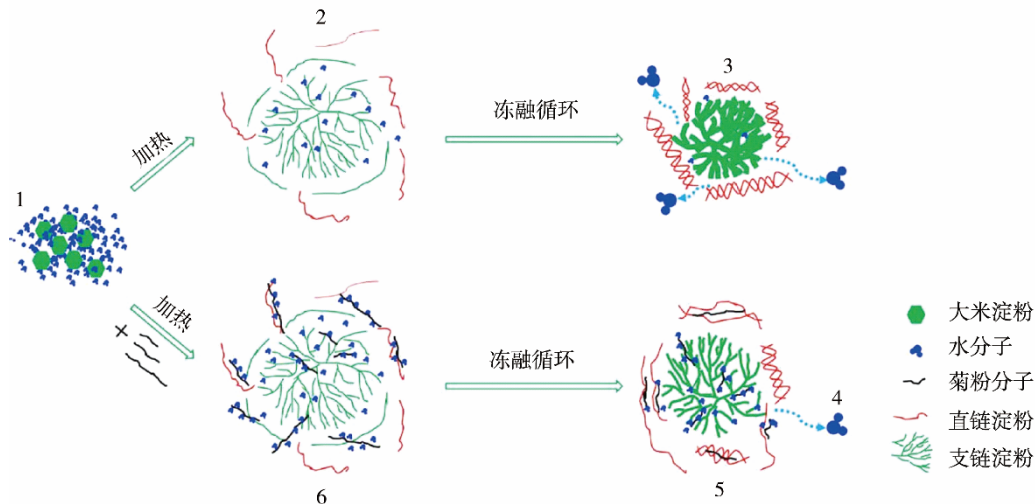
其他研究人员发现,向甘薯淀粉和小米淀粉凝胶中添加蔗糖会加速淀粉的老化,这可能是由于蔗糖促进了冻融后甘薯淀粉链的重组,并形成网络结构,导致淀粉老化速率加快^[54]。

4.4.2 多糖

重复冻融处理可增加淀粉凝胶中空腔的大小,最终破坏蜂窝结构。加入水胶体(如黄原胶、瓜尔胶、藻酸盐、魔芋葡甘聚糖等)可通过减少淀粉凝胶中空腔的大小和增加网络膜的厚度来改善凝胶的微观结构^[55]。Charles 等向木薯和甘薯淀粉中添加葛粉淀粉,经冻融循环处理后混合物凝胶糊中形成的冰晶减少,冻融损害降低,葛粉淀粉可调节淀粉凝胶性质^[56]。Ye 等发现菊粉可增强大米凝胶的保水能力,并减少可冷冻水量,降低凝胶脱水收缩性,其中低聚合度菊粉的效果更好。菊粉分子与浸出的直链淀粉和支链淀粉链缠结,这种缠结可能会减少直链淀粉和支链淀粉之间的相互竞争作用,从而抑制凝胶的凝沉,具体过程见图 4^[57]。Chen 等研究了阿拉伯树胶对天然木薯淀粉、改性阳离子木薯淀粉和阴离子木薯淀粉冻融稳定性的影响,添加阿拉伯胶后天然木薯淀粉、阳离子木薯淀粉和阴离子木薯淀粉的溶胀力和溶解度指数均有所降低,这可能由于当阴离子阿拉伯树胶遇到带正电荷的阳离子木薯淀粉后发生异电荷间的分子引力作用,阳离子木薯淀粉颗粒被阿拉伯树胶紧紧包裹,从而影响颗粒的进一步溶胀,并阻止直链淀粉浸出。阿拉伯胶可减少冰晶的形成,并最大限度降低冻融的破坏作用,其适用于淀粉基食品稳定剂或粘度控制剂,但不适用作为产品冷冻过程的添加剂^[55]。黄原胶已被广泛用于改善各种淀粉(甘薯、山药、玉米淀粉和小麦粉)糊和凝胶的物理性质,如降低胶体凝沉、脱水收缩性,提高淀粉凝胶的冻融稳定性。添加黄原胶可降低甘薯淀粉凝胶脱水收缩率,这可能是由于黄原胶的添加避免了淀粉海绵状结构的延伸,这种现象与延迟直链淀粉回生有关,这以减少直链淀粉间相互作用的方式进行;糊化过程中浸出的直链淀粉容易溶于加入的黄原胶体,进而对胶体和其他直链淀粉链间的结合造成影响^[48]。

4.5 盐类

提高盐浓度可减小淀粉内冰晶体积和重结晶作用,这可能由于淀粉在盐溶液中的糊化会受到盐的破坏作用,或盐和淀粉羟基之间静电相互作用。王冠青等通过扫描电镜图、质构分析、热力学分析等角度研究发现,NaCl 能降低玉米淀粉凝胶冻融后的析水率,结果表明,盐的加入减少了淀粉与水的相分离和凝胶结构的破坏程度^[6];冻融循环后凝胶的硬度和回生程度都随着 NaCl 浓度的升高而降低;通过 Zeta 电位测试表明,NaCl 的添加导致体系 Zeta 电位降低,表明



1.大米淀粉-水悬浮液 2.大米淀粉糊 3.大米淀粉凝胶 4.因脱水收缩而从凝胶基质中释放的水 5.加入菊粉的大米淀粉糊 6.加入菊粉的大米淀粉凝胶

图4 菊粉对改善大米淀粉凝胶的稳定性机制

Fig.4 Mechanism of inulin on improving the stability of rice starch gel

NaCl 与淀粉间存在相互作用,进而抑制淀粉回生。淀粉糊的稳定性和凝沉性与淀粉的老化程度有关,盐对淀粉老化的影响遵循霍夫迈斯特序列(Hofmeister),往淀粉糊中添加盐析离子(如 F^- , SO_4^{2-}),其倾向于保护淀粉分子间的氢键连接,进而降低淀粉的溶胀力、溶解度、粒径和透明度,增加淀粉凝胶化温度、糊化焓、老化程度和析水率,凝胶冻融稳定性较差;在淀粉糊中添加盐溶离子(如 I^- , SCN^-)时,由于盐溶离子的破坏作用,淀粉糊中直链淀粉的溶出受到抑制,故冷冻时产生的冰晶对其的破坏作用较小,冻融稳定性得到提高^[26]。

5 结语

综述了重复冻融循环过程对淀粉的颗粒形态、结晶状态、凝胶力学和物化性质的影响,并论述了淀粉链长、营养成分含量、冻融速率、pH值、碳水化合物和盐等对淀粉冻融稳定性的影响的最新进展,揭示了冻融处理对淀粉结构和性质的影响机制。水分冻融体积、淀粉糊化和凝胶特性、淀粉分子的间缔合作用对冻融性存在影响,这些影响阻止了淀粉的相分离和回生,但目前研究所得出的结论还受制于特定的水胶体、淀粉、浓度、水胶体与淀粉间比例、制备和测量方法等因素,导致最后结果存在差异。随着冷冻、冷藏技术的发展和人们生活节奏的不断加快,米、面制品和淀粉质食品在运输、贮藏和销售直至最终消费前,通常需经过多次的冻融过程,淀粉作为米、面制品的重要组分,在冻融交替作用下的稳定性直接关系到冷冻制品品质的优劣,这些条件的统一,有助于未来更好地印证淀粉冻融稳定性的研究假设和规律,为含淀粉食品品质改善提供一定的

理论支持。

参考文献:

- [1] MANNERS D J. Recent Developments in Our Understanding of Amylopectin Structure[J]. Carbohydrate Polymers, 1989, 11 (2): 87—112.
- [2] 周大年. 不同寡糖对甘薯淀粉糊化和回生特性的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
ZHOU Da-nian. Effect of Different Oligosaccharides on the Gelatinization and Retrogradation Properties of Sweet Potato Starch[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [3] MUA J P, JACKSON D S. Fine Structure of Corn Amylose and Amylopectin Fractions with Various Molecular Weights[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1997, 45 (10): 3840—3847.
- [4] CARR M E. Preparation and Application of Starch Graft Poly (Vinyl) Copolymers as Paper Coating Adhesives[J]. Starch-Starke, 2010, 44 (6): 219—223.
- [5] ELIASSON A C, GUDMUNDSSON M. Starch: Physicochemical and Functional Aspects[M]. New York-Marcel Dekker: Food Science And Technology, 2006.
- [6] 王冠青, 刘国栋, 洪雁, 等. 氯化钠对玉米淀粉冻融稳定性的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34 (7): 712—716.
WANG Guan-qing, LIU Guo-dong, HONG Yan, et al. Influence of Sodium Chloride on the Freeze-Thaw Stability of Corn Starch Gels[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2015, 34 (7): 712—716.
- [7] TAO H, ZHANG B, WU F, et al. Effect of Multiple Freezing/Thawing-modified Wheat Starch on Dough Properties and Bread Quality Using a Reconstitution System[J]. Journal of Cereal Science, 2016, 69: 132—

- 137.
- [8] 王梦嘉, 叶晓汀, 吴金鸿, 等. 淀粉冻融稳定性的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2016, 24 (5): 19—23.
WANG Meng-jia, YE Xiao-ting, WU Jin-hong, et al. Research Progress On Freeze-thaw Stability of Starch[J]. Grain and Oil Food Science and Technology, 2016, 24 (5): 19—23.
- [9] 陶晗. 小麦淀粉在冻藏过程中品质劣变机理及其对面团品质影响的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
TAO Han. Wheat Starch Deterioration during Frozen Storage: Mechanism and Effect on the Quality of Dough[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [10] TAO H, YAN J, ZHAO J, et al. Effect of Multiple Freezing/Thawing Cycles on the Structural and Functional Properties of Waxy Rice Starch[J]. Plos One, 2015, 10(5): 1—11.
- [11] RAHMAN M S. Food Preservation by Freezing[M]. New York-Marcel Dekker: Food Science and Technology, 2004.
- [12] SZYMONSKA J, WODNICKA K. Effect of Multiple Freezing and Thawing on the Surface and Functional Properties of Granular Potato Starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(4): 753—760.
- [13] WHISTLER R L, BEMILLER J N, PASCHALL E F. Starch: Chemistry and Technology, 2nd Edition[M]. Orlando: Academic Press, 1967.
- [14] 张永春, 余世锋, 郑喜群. 低温冻融处理对糯性玉米淀粉颗粒结构特性的影响[J]. 食品科技, 2014, (10): 178—183.
ZHANG Yong-chun, YU Shi-feng, ZHENG Xi-qun. Effects of Low Temperature Freeze-thawing on the Structural Characteristics of Waxy Corn Starch Granule[J]. Food Science and Technology, 2014, (10): 178—183.
- [15] 严娟, 杨哪, 焦爱权, 等. 冻融对糯米淀粉性质的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(24): 109—112.
YAN Juan, YANG Na, JIAO Ai-quan, et al. Effect of Freezing and Thawing on the Properties of Glutinous Rice Starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(24): 109—112.
- [16] SZYMONSKA J, KROK F, KOMOROWSKA-CZEPIRSKA E, et al. Modification of Granular Potato Starch by Multiple Deep-freezing and Thawing[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(1): 1—10.
- [17] YU L, ZHAO A, YANG M, et al. Effects of the Combination of Freeze-Thawing and Enzymatic Hydrolysis on the Microstructure and Physicochemical Properties of Porous Corn Starch[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 465—472.
- [18] WANG M, BAI X, JIANG Y, et al. Preparation and Characterization of Low Oil Absorption Starch via Freeze-thawing[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 211: 266—271.
- [19] WU Y S, SEIB P A. Acetylated and Hydroxypropylated Distarch Phosphates from Waxy Barley: Paste Properties and Freeze-thaw Stability[J]. Cereal Chemistry, 1990, 67(2): 202—208.
- [20] SEETAPAN N, LIMPARYOON N, GAMONPILAS C, et al. Effect of Cryogenic Freezing on Textural Properties and Microstructure of Rice Flour/Tapioca Starch Blend Gel[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 151: 51—59.
- [21] CHAROENREIN S, PREECHATHAMMAWONG N. Undercooling Associated with Slow Freezing and its Influence on the Microstructure and Properties of Rice Starch Gels[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(2): 310—314.
- [22] 余世锋. 低温和超低温预冷下大米淀粉凝沉特性及应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
YU Shi-feng. Retrogradation Properties and Application of Rice Starch by Low and Ultra-low Temperature Precooling[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology University, 2010
- [23] 汪兰, 程薇, 乔宇, 等. 冻融循环处理对淀粉凝胶结构和性质的影响[J]. 食品科技, 2010(2): 177—182.
WANG Lan, CHENG Wei, QIAO Yu, et al. The Effect of Repeated Freeze-thaw Treatments on Microstructure and Physicochemical Properties of Various Starch Gels[J]. Food Science and Technology, 2010(2): 177—182.
- [24] 张华, 袁博, 赵琼, 等. 小麦淀粉凝胶冻融稳定性研究[J]. 食品工业, 2015(3): 35—37.
ZHANG Hua, YUAN Bo, ZHAO Qiong, et al. Study on Freeze-thaw Stability of Wheat Starch Gel[J]. Food Industry, 2015(3): 35—37.
- [25] TENG L Y, CHIN N L, YUSOF Y A. Rheological and Textural Studies of Fresh and Freeze-thawed Native Sago Starch-sugar Gels II Comparisons with Other Starch Sources and Reheating Effects[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 156—165.
- [26] 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.
ZHOU Hong-xian. Effect of Different Salts on the Gelatinization and Retrogradation Properties of Starch[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014.
- [27] 贾春利, 黄卫宁, 邹奇波, 等. 热稳定冰结构蛋白对小麦淀粉凝胶冻融稳定性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 83—87.
JIA Chun-li, HUANG Wei-ning, ZOU Qi-bo, et al. Influence of Thermalstable Ice-Structuring Proteins Extracted from Oat Flour and Chinese Privet Leaves on Freeze-thaw Stability of Wheat Starch Gels[J]. Food technology, 2012, 33(7): 83—87.
- [28] 高金梅, 黄倩, 郭洪梅, 等. 冻融循环处理对玉米淀粉凝胶结构及颗粒理化特性的影响[J]. 现代食品科技, 2017(2): 181—189.
GAO Jin-mei, HUANG Qian, GUO Hong-mei, et al. Effect of Freeze-thawing Cycles on the Physicochemical Properties of Corn Starch Gels and Granules[J]. Modern

- Food Science and Technology, 2017(2): 181—189.
- [29] FUNAMI T, KATAOKA Y, OMOTO T, et al. Effects of Non-Ionic Polysaccharides on the Gelatinization and Retrogradation Behavior of Wheat Starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19 (1): 1—13.
- [30] 赵仲凯, 木泰华, 杨海燕, 等. 不同加热-冻融循环处理对甘薯淀粉结构及物化特性的影响[J]. 现代食品科技, 2015(11): 203—210.
ZHAO Zhong-kai, MU Tai-hua, YANG Hai-yan, et al. Effect of Gelatinization and Retrogradation Cycle Treatments on the Structure and Physicochemical Properties of Sweet Potato Starch[J]. Modern Food Science and Technology, 2015(11): 203—210.
- [31] VARAVINIT S, SHOBSNGOB S, VARANYANOND W, et al. Freezing and Thawing Conditions Affect the Gel Stability of Different Varieties of Rice Flour[J]. Starch-Stärke, 2015, 54 (1): 31—36.
- [32] 唐雪娟, 刘丽斌, 黄继红, 等. 压热法结合反复冻融制备小麦抗性淀粉及其理化性质研究[J]. 现代食品科技, 2013(3): 519—522.
TANG Xue-Juan, LIU Li-Bin, Huang Ji-Hong, et al. Physicochemical Properties of Wheat Resistant Starch by Autoclave Method Combined with Repeated Freezing and Melting[J]. Modern Food Science and Technology, 2013(3): 519—522.
- [33] TAO H, WANG P, ALI B, et al. Structural and Functional Properties of Wheat Starch Affected by Multiple Freezing/Thawing Cycles[J]. Starch-Stärke, 2015, 67(7/8): 683—691.
- [34] YU S, ZHANG Y, LI H, et al. Effect of Freeze-thawing Treatment on the Microstructure and Thermal Properties of Non-waxy Corn Starch Granule[J]. Starch-Stärke, 2015, 67 (11/12): 989—1001.
- [35] CHEETHAM N W H, TAO L. Variation in Crystalline Type with Amylose Content in Maize Starch Granules: an X-ray Powder Diffraction Study[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(4): 277—284.
- [36] TAO H, HUANG J S, XIE Q T, et al. Effect of Multiple Freezing-thawing Cycles on Structural and Functional Properties of Starch Granules Isolated From Soft and Hard Wheat[J]. Food Chemistry, 2018, 265: 18—22.
- [37] RU J, KATANO T, YOSHIMOTO Y, et al. Sweet Potato Starch with Low Pasting Temperature to Improve the Gelling Quality of Surimi Gels after Freezing[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 467—473.
- [38] SRICHUWONG S, ISONO N, JIANG H, et al. Freeze-thaw Stability of Starches from Different Botanical Sources: Correlation with Structural Features[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1275—1279.
- [39] TAKEITI C, FAKHOURI F, ORMENESE R, et al. Freeze-thaw Stability of Gels Prepared from Starches of Non-conventional Sources[J]. Starch-Stärke, 2007, 59(3/4): 156—160.
- [40] 龙虎, 蔡自建, 刘鲁蜀, 等. 不同添加剂对蕨根淀粉冻融稳定性影响的研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2007, 33(1): 100—104.
LONG Hu, CAI Zi-jian, LIU Lu-shu, et al. Application Properties of Fern Root Starch: Freeze-thaw Stabilization[J]. Journal of Southwest University for Nationalities Natural Science Edition, 2007, 33(1): 100—104.
- [41] KUMAR L, BRENNAN M, ZHENG H, et al. The Effects of Dairy Ingredients on the Pasting, Textural, Rheological, Freeze-thaw Properties and Swelling Behaviour of Oat Starch[J]. Food Chemistry, 2018, 245: 518—524.
- [42] WANG L, XIE B, XIONG G, et al. The Effect of Freeze-thaw Cycles on Microstructure and Physicochemical Properties of Four Starch Gels[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(1): 61—67.
- [43] FRESCHI J, DORAN L, MALUMBA P, et al. Impact of Freezing and Thawing Processes on Wheat and Potato Starch Gel Syneresis[J]. Starch-Stärke, 2014, 66(1): 208—215.
- [44] MAJZOBI M, KAVEH Z, FARAHNAKY A. Effect of Acetic Acid on Physical Properties of Pregelatinized Wheat and Corn Starch Gels[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 720—725.
- [45] SUORTTI T, GORENSTEIN M V, ROGER P. Determination of the Molecular Mass of Amylose[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 828 (1/2): 515—521.
- [46] HEDAYATI S, SHAHIDI F, KOOCHEKI A, et al. Physical Properties of Pregelatinized and Granular Cold Water Swelling Maize Starches at Different pH Values[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 730—735.
- [47] FERRERO C, MARTINO M N, ZARITZKY N E. Corn Starch-Xanthan Gum Interaction and its Effect on the Stability During Storage of Frozen Gelatinized Suspension[J]. Starch-Stärke, 2010, 46(8): 300—308.
- [48] LEE M H, BAEK M H, CHA D S, et al. Freeze-thaw Stabilization of Sweet Potato Starch Gel by Polysaccharide Gums[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(4): 345—352.
- [49] MALI S, FERRERO C, REDIGONDA V, et al. Influence of pH and Hydrocolloids Addition on Yam (*Dioscorea alata*) Starch Pastes Stability[J]. LWT-food Science and Technology, 2003, 36(5): 475—481.
- [50] YUAN R C, THOMPSON D B. Freeze-thaw Stability of Three Waxy Maize Starch Pastes Measured by Centrifugation and Calorimetry[J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(4): 571—573.
- [51] ARUNYANART T, CHAROENREIN S. Effect of Sucrose on the Freeze-thaw Stability of Rice Starch Gels: Correlation with Microstructure and Freezable Water[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 514—518.
- [52] CHANG Y H, LIM S T, YOO B. Dynamic Rheology of Corn Starch-sugar Composites[J]. Journal of Food

- Engineering, 2004, 64(4): 521—527.
- [53] WANG L, JIN X, FAN X, et al. Effect of Disaccharides of Different Composition and Linkage on Corn and Waxy Corn Starch Retrogradation[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 531—536.
- [54] SUNA C, BYOUNGSEUNG Y. Comparison of the Effect of Sugars on the Viscoelastic Properties of Sweet Potato Starch Pastes[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45 (2): 410—414.
- [55] CHEN H M, FU X, LUO Z G. Effect of Gum Arabic on Freeze-thaw Stability, Pasting and Rheological Properties of Tapioca Starch and its Derivatives[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 355—360.
- [56] CHARLES A L, CATO K, HUANG T C, et al. Functional Properties of Arrowroot Starch in Cassava and Sweet Potato Composite Starches[J]. Food Hydrocolloids. 2016, 53: 187—191.
- [57] YE J, RONG Y, LIU C, et al. Improvement in Freeze-thaw Stability of Rice Starch Gel by Inulin and its Mechanism[J]. Food Chemistry, 2018, 268: 324—333.