

淀粉老化检测技术研究进展

杨春华, 齐文, 贺殷媛, 张娜*

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028)

摘要: 淀粉老化是被破坏的淀粉分子链重新结合成有序结构的过程, 其机制十分复杂, 因此需要多种方法相结合才能全面、准确地分析老化过程中淀粉特性的变化。由于淀粉老化在很大程度上影响米面制品的货架期和感官品质, 因此, 对比分析淀粉老化检测技术无论对淀粉理论的发展, 还是对米面制品的品质改良都具有重要的意义。本文对淀粉老化目前应用范围最广的技术检测方法进行阐述, 分别从形变测试、光谱法、热分析法和微观结构角度总结各个技术的检测原理, 深入分析不同检测方法针对样品的主要测量属性和对结晶结构的表征形式, 为淀粉老化检测方法的选择提供参考。

关键词: 淀粉; 老化; 检测技术; 分子结构; 结晶

Research progress in starch retrogradation detection technology

YANG Chun-Hua, QI Wen, HE Yin-Yuan, ZHANG Na*

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: Starch retrogradation is the process by which disrupted starch molecular chains recombine to form an ordered structure. This mechanism is complex and therefore a combination of methods is required to fully and accurately analyse the changes in starch properties during retrogradation. Since starch retrogradation affects the shelf life and sensory quality of rice and noodle products to a large extent, comparative analysis of starch retrogradation detection techniques is of great importance both for the development of starch theory and for the quality improvement of rice and noodle products. This paper described the most widely used technical testing methods of starch retrogradation, summarized the testing principles of each technique from the perspective of deformation testing, spectroscopy, thermal analysis and microstructure, respectively, and analyzed the main measurement properties of the different testing methods for the samples and the forms of characterization of the crystalline structure, in depth to provide a reference for the selection of starch retrogradation testing methods.

KEY WORDS: starch; retrogradation; detection techniques; molecular structure; crystallisation

0 引言

淀粉是人类营养中碳水化合物的主要来源^[1]。天然淀粉主要由直链淀粉和高度支化的支链淀粉组成, 密实地堆

积成半结晶颗粒^[2]。其中直链淀粉是由 D-葡萄糖经 α -1,4-糖苷键连接组成的, 含几百个葡萄糖单元; 支链淀粉由 α -1,4-糖苷键连接的 D-葡萄糖短链和 α -1,6-糖苷键连接的支链组成, 含几千个葡萄糖单元^[3]。淀粉在高温下溶胀、

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD2100902-3)、国家自然科学基金项目(32072258)、中央支持地方专项

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFD2100902-3), the National Natural Science Foundation of China (32072258), and the Central Fancial Support for the Development of Local Colleges and Universities

*通信作者: 张娜, 教授, 主要研究方向为植物蛋白质。E-mail: foodzhangna@163.com

*Corresponding author: ZHANG Na, Professor, College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China. E-mail: foodzhangna@163.com

分裂形成均匀糊状溶液的过程称为淀粉的糊化,糊化后的淀粉双螺旋解离、氢键断裂,分子由有序结晶态转变为无序非结晶态。淀粉老化是糊化的逆过程,此时被破坏的淀粉分子链重新趋于平行,直链淀粉和支链淀粉重新结合成有序结构^[4]。淀粉老化分为短期老化和长期老化,短期老化的原因是直链淀粉的快速凝胶化使分子间的三维网络结构重新建立,从而淀粉发生不可逆的结晶现象^[5]。长期老化是由于支链淀粉的高分支结构在重结晶的过程中易受到抑制,因此重结晶速率缓慢,且其外链长度和分布也会影响结晶的速度^[6]。

淀粉老化是面包、米饭、馒头、汤圆等米面制品老化的主要原因,主要表现在质地变硬、风味减弱、口感变差和弹性减小等方面。许多研究表明,随着储藏时间的延长,面包屑的硬度升高,弹性减小^[7]。原因是水分在碎屑结构内发生迁移时,越来越多的水被固定在支链淀粉微晶内,导致结晶水合物不能再建立三维网络。此外,这些晶体可能会破坏变性蛋白质形成的蛋白质网络,致使面筋网络缺乏弹性^[8]。硬化也是馒头老化最明显的表现之一,随着贮藏时间的增加,馒头的硬度和咀嚼度逐渐上升,弹性下降,且表皮发黏,有异味产生^[9-10]。上述食品老化现象大大影响米面制品的货架期和感官品质^[11]。

老化是一种自然退化现象,米面制品在储存过程中发生的分子变化十分复杂,涉及多种成分和机制,不仅使产品的质构、流变和糊化特性等物理性质发生变化,也会改变结晶结构和分子结构^[12-13]。因此,淀粉的老化检测技术需要多种方法相结合,从定性、定量、结构、立体分布等不同角度进行对比,才能够更加全面、准确地分析老化过程中淀粉特性的变化。本文分别从形变测试、光谱法、热分析法和微观结构的角度对淀粉老化技术进行阐述,以期对淀粉老化的检测提供科研服务。

1 形变测试

1.1 质构仪

质构仪即质地剖面分析(texture profile analysis, TPA)又称为两次咀嚼测试,通过模拟口腔的咀嚼运动对样品进行两次压缩,从 TPA 曲线中可以得到与人的感官评价相关的质构特性参数^[14]。TPA 参数包括硬度、脆性、黏性、弹性、黏聚性、胶着性、咀嚼性和回复性,其中常被用来衡量食品老化程度的有硬度、胶着性和咀嚼性^[15-16]。硬度为食品第一次压缩时的最大力量值;胶着性为黏聚性和硬度的乘积,代表将半固体样品破裂成吞咽时的稳定状态所需的能量;咀嚼性为胶着性和弹性的乘积,代表将半固体样品咀嚼成吞咽时的稳定状态所需的能量^[17]。

利用 TPA 测量老化程度常用的两种样品形式分别为淀粉凝胶和熟制米面制品,前者是淀粉和水混合加热,静置后

形成的凝胶状样品;后者为经熟制加工后的米制产品^[18]。随着老化进程中淀粉晶体的形成,TPA 参数常表现为硬度的上升、黏性、弹性和黏聚性的下降^[19]。赵佳佳等^[20]研究了不同种类外源物(亲水胶体、多糖、乳化剂和磷酸盐各 3 种)对小麦淀粉凝胶质构特性的影响,其中添加硬酯酰乳酸钠和单月桂酸甘油酯的凝胶硬度下降最显著,同时伴随着弹性、咀嚼性、胶着性和回复性的减小。随着储藏时间的延长,抗老化效果最好的为硬酯酰乳酸钠、单月桂酸甘油酯、刺槐豆胶和大豆多糖,说明添加外源物对于凝胶短期和长期强度的影响并不一定一致。王明明等^[21]利用 TPA 对粽子的抗老化工艺进行优化,在最佳工艺条件(大豆多糖 0.8%、海藻糖 7.0%、改良剂 0.4%)下,粽子于 4℃下储藏 3 d 前后的硬度差为 95.56 gf,与空白样品硬度差 530.65 gf 相比下降显著。质构仪可以客观量化样品的硬度,灵敏度较高,并且其余指标可以反映其质地结构及适口性。但该方法不易达到标准化,想要试验数据更为准确,需要针对不同样品选择不同的探头和测定模式,并且探索最适的测试条件。

1.2 流变仪

流变仪可通过测定凝胶体系的静态或动态黏弹性来反映淀粉老化程度。影响凝胶结构的多种因素会影响淀粉的糊化行为和回生速度,如直链淀粉和支链淀粉的比率、从淀粉颗粒中滤出的直链淀粉和支链淀粉数量等。静态或动态流变包括蠕变实验、应力松弛实验和动态振荡流变等,其中动态振荡流变常作为衡量淀粉短期回生速率的方法^[22]。储能模量(G')代表能量贮存而可恢复的弹性性质;损耗模量(G'')代表能量消散的黏性性质。当 $G' > G''$ 时,说明该体相更偏向于弹性固体;当 $G' < G''$ 时,说明该体相更偏向于黏弹性液体;损耗角正切 $\tan\delta (G''/G')$ 反映了样品在这二者状态间的转变^[23-24]。

G' 可以作为反映淀粉凝胶老化过程中流变性变化的良好指标,与凝胶体强度成正比^[25]。CAPP 等^[26]向玉米和大米淀粉基质中添加糯米粉和米糠,以延缓无麸质烘焙面包的老化。研究发现分别添加 25%糯米粉和 50%米糠均显著降低了单一或混合淀粉凝胶的 G' 值,且 G' 曲线重叠长达 7 d,表明其能够有效延长无麸质烘焙产品的保质期。陶雨辰^[27]发现籼米淀粉凝胶在冷藏后期 G' 和 G'' 的上升速率加快,而且随着淀粉浓度的增加而增加,说明在冷却过程中凝胶结构增强,淀粉分子数量的增加加快了分子聚合速度,从而加快淀粉老化速率。流变学检测老化淀粉凝胶的黏弹性,主要反映了淀粉分子三维网状结构的形成和发展造成的质构变化。作为小形变测试,其主要测量样品的微小形变,不会破坏样品结构,但在实际操作中要避免样品制备及其他因素所产生的误差^[22]。

1.3 快速粘度仪

快速粘度分析仪(rapid visco analyser, RVA)通过对淀

粉糊进行加热和冷却, 测定样品的糊化特性。糊化特性与米面制品的食用品质密切相关, 其参数包括糊化温度、峰值黏度、最低黏度、最终黏度、衰减值和回升值^[28]。淀粉在糊化过程中不断的吸水膨胀, 黏度逐渐增加, 充分吸水后淀粉颗粒分解破裂, 黏度下降, 在降温期间, 被破坏的部分淀粉分子重新结合, 从而表现出黏度的轻微增加, 最终的凝胶程度为最终黏度^[29]。

回升值是最终黏度和最低黏度的差值, 反映了淀粉短期老化趋势的强弱。刘佳松等^[30]发现添加乳清蛋白水解物后, 淀粉混合体系的回升值下降显著, 说明乳清蛋白水解物对马铃薯淀粉的老化具有抑制作用。BERSKI 等^[31]研究了葡萄糖对淀粉及糯玉米淀粉糊化特性的影响, 发现随着葡萄糖浓度的增加, 淀粉的回升值存在下降情况, 而糯玉米淀粉的回升值逐渐增加。原因可能是淀粉的直链淀粉含量较高, 所以短期抗回生效果较好; 而糯玉米淀粉在糊化过程中溶出了大量的支链淀粉, 支链淀粉的再结合加强了淀粉糊的凝胶强度, 使老化程度增加。与质构仪一样, RVA 参数中也包含对淀粉品质有关键作用的信息, 如一级参数或二级参数可以反映淀粉的食味性、直链淀粉和蛋白质含量、黏度和储藏期等。由于 RVA 所需样品量少, 测定时间短, 黏度单位可与法定单位进行换算, 其应用也日益增多^[32]。

2 光谱法

2.1 低场核磁

核磁共振根据磁场强度可以分为 3 类: 低场核磁 (low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)、磁共振成像和高场核磁。高场强的核磁共振属于核磁共振波谱, 主要用于结构分析等功能^[33]。由于食品是一种由水分、油脂、蛋白质等成分组成的混合物, 结构异常复杂, 因此常用低场核磁研究食品中不同质子的弛豫特性, 这有助于我们了解食品中水分、油脂和其他大分子的分布和状态^[34]。许多学者认为, 低场核磁在食品领域最大的意义就是区分水分存在的状态, 看到水分的运移过程, 以此来研究水分的运移规律^[35-36]。水分群的弛豫时间 T_2 和峰面积是判定食品水分状态的重要指标, T_2 反演谱中不同波峰代表水分的不同状态, 波峰所覆盖范围信号幅值的总值代表该状态水分的相对含量^[37]。

淀粉样品的 T_2 反演谱主要存在 3 个峰: T_{21} 被认定为强结合水 (0.1~1 ms), 是蛋白质分子表面极性基团紧密结合的强结合水层, 流动性很差; T_{22} 被认定为弱结合水 (1~10 ms), 直接与强结合水以氢键结合, 其结合强度比单分子层水略差些; T_{23} 被认定为自由水 (10~100 ms), 流动性更强, 是吸附在物体表面自由度较大的水, 也是在储藏过程中极易失去的一部分水^[38]; 在 100 ms 后的峰可能为油脂或其他大分子, 与淀粉无关。黄雪等^[39]研究了 β -葡聚糖对戚风蛋糕水分迁移的影响, 发现加入 β -葡聚糖后 T_{21} 值升高, 说明发

生了自由水向结合水的转化, 增强了样品内部水分子的结合束缚, 且储藏 1 周后蛋糕的总水分损失量减小。李妍等^[40]发现向玉米淀粉体系添加玉米多糖后, 复配体系凝胶的 T_2 值减小, A_{23} 值降低, A_{22} 值升高, 说明玉米多糖增强了淀粉凝胶的保水性。上述试验证实 LF-NMR 能够直接提供水分的物理状态信息, 并准确反映体系中水分的具体结合特征, 具有高分辨率、高灵敏度和高对比度等优点。

2.2 X 射线衍射

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图可用于分析淀粉凝胶的长程有序结构, 即淀粉短程有序结构的双螺旋分子链通过相互作用力, 参与形成晶体阵列高度堆积的螺旋结构^[41]。天然淀粉晶型主要分为 A、B 和 C 型, A 型淀粉 ($2\theta=15^\circ$ 、 17° 、 18° 和 23°) 主要为谷类淀粉; B 型淀粉 ($2\theta=5.6^\circ$ 、 17° 、 22° 和 24°) 主要为块茎类或直链淀粉含量较高的淀粉; C 型淀粉为 A 型和 B 型的混合物, 和 A 型相比在 5.6° 处存在中强峰, 与 B 型相比在 23° 存在一个单峰, 主要为豆类植物淀粉^[42-43]。

结晶度代表淀粉中结晶区域所占的比例, 与老化程度成正比。结晶度下降说明淀粉的有序化排列被破坏, 样品不易发生老化^[44]。WANG 等^[45]通过研究发现原花青素可以显著降低玉米淀粉的相对结晶度, 延缓淀粉的重结晶。LUO 等^[46]发现随着菊粉添加量的增加, 小麦淀粉的晶型不变, 结晶度呈现先降低后升高的趋势。这是因为当添加量较低时, 菊粉对直链淀粉结晶度的抑制作用大于对支链淀粉结晶度的促进作用, 因此结晶度降低。但过量的菊粉可以通过分子间的相互作用形成晶体, 结晶度重新升高。由上述试验可知, XRD 可以监控加工过程中淀粉结构的变化, 包括淀粉的结晶型及结晶度。其缺点是灵敏度较低, 多适用于研究纯直链淀粉体系的老化情况^[47]。

2.3 红外光谱

傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 是现代发展较快的光谱分析技术, 可以用于测定淀粉的短程有序结构, 即直链淀粉和支链淀粉中短链部分形成的双螺旋结构^[48]。根据吸收峰的来源, 可以将中红外光谱图分为两个区域: 特征频率区 ($4000\sim 1330\text{ cm}^{-1}$) 和指纹区 ($1330\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。特征频率区是基团鉴定中最有价值的区域, 其吸收峰基本是由基团的伸缩振动产生, 具有很强的特征性。而指纹区域峰多, 情况较为复杂, 当分子结构稍有改变, 该区的吸收就有细微的差异^[49]。

淀粉在一些波数的吸收峰可以反映其老化程度。 1047 cm^{-1} 处的红外吸收带对有序结构或晶体结构敏感, 1022 cm^{-1} 处的吸收带与非晶态有关, 因此用 1047 cm^{-1} / 1022 cm^{-1} 的强度比可以计算样品中晶相与无定形相的比例, 比值越高, 淀粉的有序度越高, 说明其老化程度更强^[50]。YANG 等^[51]发现发酵和非发酵大米粉在 1022.55 cm^{-1} 处均

存在吸收峰,但 1046.86 cm^{-1} 处的红外吸收带仅在非发酵米粉中检测到,且经乳酸菌发酵后米粉的 RVA 回升值降低,说明发酵促进了淀粉降解。此外, 3430 cm^{-1} 附近较宽的吸收峰为 OH 基,主要与淀粉分子内及分子间的多个氢键有关^[52]。周显青等^[53]发现糯米淀粉在 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰波数与回生值呈显著性负相关。王思琪等^[54]研究了大豆异黄酮对玉米淀粉老化的影响,发现随着大豆异黄酮添加量的增加,氢键吸收峰发生红移,淀粉结晶的有序度降低。FT-IR 能够通过谱带强度的变化情况分析淀粉老化过程中构象的变化趋势,具有样品无需预处理、高精度、高分辨率、适用性广和可以在线监测的优点,但是对光线和样品的质量要求较高^[55]。

3 热分析法

3.1 差示扫描量热仪

差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)测量的是物质内部热流与温度的关系,通过测定其热力学性质的变化来表征物理或化学变化过程,能够测定晶体在熔融时的热量变化。与 DSC 相似的差热分析仪(differential thermal analysis, DTA)测量的是物质与参比物温度差与温度的关系,二者本质并不相同,且 DSC 各个方面的性能要优于 DTA,测定热量比 DTA 准确,分辨率和重现性也更好,因此 DTA 如今几乎被 DSC 替代^[46]。DSC 不仅测定相变温度等温度特征点,放射峰和吸收峰的峰面积还能够与相变所释放和吸收的热量相对应,因此可以作为判定淀粉老化程度的工具^[56]。

焓变(ΔH)与短支链淀粉的结晶程度有关^[57]。LU 等^[58]研究了自然发酵对米粉理化性质的影响,发现发酵后米粉的糊化温度降低,糊化焓增大,与其结晶区域比例增加的结论一致。发酵后 ΔH 升高的原因可能是发酵过程中所产的酸和酶破坏了淀粉的无定形区结构,直链淀粉和部分短支链淀粉含量增加,结晶度增加,因此需要更高的能量来破坏淀粉分子的结晶区^[59]。此外, DSC 中老化率(deterioration rate, DR)的计算可以更直观地反映淀粉老化程度, $DR = \text{老化淀粉的焓变}(\Delta H_G) / \text{糊化淀粉的焓变}(\Delta H_R)$ 。WU 等^[60]向挤压和未挤压的米糠中添加膳食纤维,发现 4 个体系的 DR 均低于空白组,且相同膳食纤维添加量的膨化米糠低于未膨化的。上述原因可能是因为挤压后的膳食纤维具有较强的亲水性,体系内更多的氢键减少了膨化膳食纤维-淀粉体系的游离水,从而抑制淀粉回生。

3.2 热重仪

热重分析仪(thermal gravimetric analyzer, TGA)通过热重法检测物质质量随温度变化的关系。当被测物质在加热过程中有升华、汽化、分解出气体或失去结晶水的现象时,被测物质的质量就会发生变化。通过 TGA 可以研究晶

体性质的变化,如熔化、蒸发、升华和吸附等物理现象;或者物质的脱水、解离、氧化、还原等化学现象^[61]。

微商热重(derivative thermogravimetry, DTG)曲线是由 TGA 曲线一阶求导所得,代表降解过程中的质量损失速率,根据 TGA 和 DTG 曲线可以得到样品的降解温度和失重率^[62]。卢楹等^[63]测定了 4 种杂豆淀粉热降解过程的 TGA 和 DTG 曲线,从 TGA 曲线可知,淀粉的晶体结构在 250°C 后被破坏;从 DTG 曲线可知,淀粉的结构分解发生在 $303\sim 320^\circ\text{C}$,其中豇豆淀粉的热稳定性最好,其直链淀粉含量最低,且回升值最小,具有不易老化的特性。CHEN 等^[64]发现酸水解的蜡质淀粉和 G80 淀粉的热分解温度和分子量降低,淀粉的结晶度随着酸水解时间的增加而增加。原因是酸水解可以得到淀粉的抗性结晶部分,从而判断淀粉的易降解部分和无定形部分,无定形区的优先水解导致结晶区和双螺旋的相对比例增加。

4 微观结构

4.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)是介于透射电子显微镜和光学显微镜之间的一种观察手段。原理是利用高能电子束聚焦到样品上,通过光束与物质间的相互作用激发物理信息,再对这些信息收集、放大、成像,可以用于观察淀粉颗粒的形貌结构。随着淀粉颗粒在糊化和老化过程中的破裂及重结晶,其分子间的排列、凝胶的交联程度、孔隙尺寸、粗糙度等都会发生相应改变^[65]。

一般情况下,淀粉凝胶的孔隙尺寸减小可以增加其保水性,原因是淀粉间的交联反应加深后使水分子的迁移受阻,从而增强了凝胶的持水能力^[66]。卢斌等^[67]发现鲜湿米粉在贮藏初期表面光滑,质地紧密,孔洞较少,在贮藏 60 d 后表面粗糙,出现明显孔洞。这是因为支链淀粉的重结晶致使鲜湿米粉不断老化,从而表面凝胶结构被破坏。杨盈盈等^[68]研究了不同气流粉碎转速条件下马铃薯淀粉的微观结构,发现马铃薯原淀粉形状规则、表面光滑,随着转速的增加,淀粉颗粒变小且不规则、表面粗糙。此外,马铃薯淀粉的结晶度和回生值随着转速的增加而减小,说明淀粉的颗粒形貌和晶体结构存在一定关系。

4.2 原子力显微镜

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)是通过样品表面和力敏感元件之间微弱的相互作用力来研究物质的表面结构及性质,可以观察样品的形貌和纳米级结构。淀粉的内部结构包括颗粒状、片状、结晶状、螺旋状和分子状等,这些层次结构决定了淀粉的物理化学特性和功能属性^[69]。因此,了解淀粉颗粒中孔隙的数量、大小分布和位置,对于理解淀粉类食物的吸收过程和反应机制十分重要。相比与 SEM, AFM 具有维度多(三维)、分辨率高、样

品无需处理、适用性广、软件处理能力强的优势^[70]。

AFM 对淀粉的研究主要集中于纳观层次的结构以及结晶结构的分布形态, 其能力已经可以从单个原子、单个分子层面进行表征, 但目前对于淀粉老化方面研究较匮乏^[71]。RIDOUT 等^[72]研究了玉米和马铃薯淀粉内部结晶区和无定形区的排列方式, 发现其 AFM 图像呈亮暗交替排列, 其

中结晶区域较明显。孙平等^[73]利用 AFM 对玉米淀粉和用其制备的冷水可溶性淀粉进行微观结构的扫描, 发现糊化的玉米淀粉颗粒表面有许多平滑的突起, 经变性处理后, 其表面凹凸变得更加尖锐、明显, 这说明冷水可溶性淀粉的极性增强, 增加了亲水能力。

不同淀粉老化检测技术间的比较如表 1 所示。

表 1 不同淀粉老化检测技术间的比较
Table 1 Comparison of different starch retrogradation detection techniques

方法	短期/长期	对结晶结构的表征			主要测量属性	
		类型	定性	定量		
形变测试	TPA	短期/长期	×	×	√	样品的硬度
	流变仪	短期	×	×	√	淀粉糊的储能模量
	RVA	短期	×	×	√	淀粉的回升值
光谱法	LF-NMR	短期/长期	×	√	√	样品的水分分布和迁移率
	XRD	短期/长期	√	√	√	淀粉的晶体衍射和结晶度
	FT-IR	短期/长期	×	√	√	淀粉的分子构型和化学键振动频率
热分析法	DSC	短期/长期	×	√	√	淀粉的糊化温度和熔融焓变
	TGA	短期/长期	×	√	√	淀粉的降解温度和失重率
微观结构	SEM	短期/长期	×	√	×	样品的交联程度和表面形态
	AFM	短期/长期	×	√	×	样品的表面形态和粗糙度

注: ×表示不可以, √表示可以。

5 结 论

上述介绍的 10 种方法是目前检测淀粉老化程度较为常用的技术手段, 从淀粉的物理性质、晶体有序结构、结晶度、颗粒结构和颗粒相貌等进行分析。其中, 检测淀粉老化程度最常用的两种方法是质构和低场核磁, 二者分别通过对产品硬度和水分分布的变化来衡量淀粉保水性。探究淀粉老化机制最常用的方法为 XRD、FT-IR 和 DSC, 他们分别从淀粉晶体的长程结构、短程结构和熔融焓变判断淀粉重结晶的能力。多种新兴技术的交叉融合可能成为未来淀粉检测手段的发展趋势, 比如将 Mask R-CNN、光学显微观察技术和计算机模型结合, 实现可对淀粉相变进程进行在线检测和精准分析的人工智能系统的建立。然而在实际应用中, 每种检测方法都有一定的局限性, 因此还需将几种手段相结合才能全面分析淀粉结晶结构的变化, 为延缓米面制品老化提供理论依据。

参考文献

- [1] KUSINA C, SMIT WJ, BOITTE JB, *et al.* Aging of cornstarch particles suspended in aqueous solvents at room temperature [J]. *Phys Rev E*, 2021, 103(5): 52609.
- [2] 黄峻榕, 刘小晶. 淀粉颗粒结晶结构的测定方法研究进展[J]. *食品科学*, 2012, 33(15): 335-338.
HUANG JR, LIU XJ. Research progress on determination methods for

crystal structures of starch granules [J]. *Food Sci*, 2012, 33(15): 335-338.

- [3] 齐文, 杨春华, 张娜. 黏性米制品品质提升措施研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7681-7687.
QI W, YANG CH, ZHANG N. Research progress on measures to improve the quality of sticky rice products [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7681-7687.
- [4] WANG SJ, LI CL, COPELAND L, *et al.* Starch retrogradation: A comprehensive review [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2015, 14(5): 568-585.
- [5] 乔聪聪, 吴娜娜, 陈辉球, 等. 谷物制品老化机理及其调控技术研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(4): 133-140.
QIAO CC, WU NN, CHEN HQ, *et al.* Research progress on the mechanisms of retrogradation and technologies of retrogradation controlling of cereal products [J]. *Chin J Cereals Oils Assoc*, 2019, 34(4): 133-140.
- [6] CHANG YH, LIN JH. Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches [J]. *Food Hydrocolloid*, 2007, 21(4): 645-653.
- [7] GOESAERT H, SLADE L, LEVINE H, *et al.* Amylases and bread firming - an integrated view [J]. *J Cereal Sci*, 2009, 50(3): 345-352.
- [8] BÁRCENAS ME, ROSELL CM. Effect of frozen storage time on the bread crumb and aging of par-baked bread [J]. *Food Chem*, 2006, 95(3): 438-445.
- [9] 高超凡, 周颖, 魏婉琪, 等. 米糠可溶性膳食纤维对馒头抗老化特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(4): 59-64.
GAO CF, ZHOU Y, WEI WQ, *et al.* Effect of rice bran soluble dietary fiber on the quality of Chinese steamed bread [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2022, 43(4): 59-64.

- [10] 周枫, 张园园, 冯博楠, 等. 茶多酚对馒头品质特性影响的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2021, (5): 23–27.
ZHOU F, ZHANG YY, FENG BN, *et al.* Study on the effect of tea polyphenols on quality characteristics of steamed bread [J]. Cereal Feed Ind, 2021, (5): 23–27.
- [11] 张晶, 张美莉. β -葡聚糖对燕麦淀粉凝胶特性及老化的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(8): 91–101.
ZHANG J, ZHANG ML. Effects of β -glucan on gel properties and retrogradation of oat starch [J]. Chin J Inst Food Sci Technol, 2021, 21(8): 91–101.
- [12] Mídrová N, Olts A, HRONSK V, *et al.* Aging-induced structural relaxation in cornstarch plasticized with urea and glycerol [J]. J Appl Polym Sci, 2020. DOI: 10.1002/app.50218
- [13] LIU X, CHAO C, YU JL, *et al.* Mechanistic studies of starch retrogradation and its effects on starch gel properties [J]. Food Hydrocolloid, 2021, 120: 106914.
- [14] HERRERO AM, ORDONEZ JA, AVILA RD, *et al.* Breaking strength of dry fermented sausages and their correlation with texture profile analysis (TPA) and physico-chemical characteristics [J]. Meat Sci, 2007, 77(3): 331–338.
- [15] JANVE M, SINGHAL RS. Fortification of puffed rice extrudates and rice noodles with different calcium salts: Physicochemical properties and calcium bioaccessibility [J]. LWT-Food Sci Technol, 2018, 97: 67–75.
- [16] GUO L, XU D, FANG F, *et al.* Effect of glutathione on wheat dough properties and bread quality [J]. J Cereal Sci, 2020, 96(1): 103116.
- [17] BOUKID F, CARINI E, CURTI E, *et al.* Effectiveness of vital gluten and transglutaminase in the improvement of physico-chemical properties of fresh bread [J]. LWT-Food Sci Technol, 2018, 92: 465–470.
- [18] ANBARANI NM, RAZAVI S, TAGHIZADEH M. Impact of sage seed gum and whey protein concentrate on the functional properties and retrogradation behavior of native wheat starch gel [J]. Food Hydrocolloid, 2020, 111(1): 106261.
- [19] 朱凯悦, 江彩艳, 温成荣, 等. 不同变性淀粉对麻糬面包品质的影响[J]. 现代食品科技, 2023, 39(3): 209–215.
ZHU KY, JIANG CY, WEN CR, *et al.* Comparison of different modified starches on the quality of mochi bread [J]. Mod Food Sci Technol, 2023, 39(3): 209–215.
- [20] 赵佳佳, 钟晴, 钱海峰, 等. 不同添加剂对小麦淀粉凝胶老化效果的研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(8): 37–42.
ZHAO JJ, ZHONG Q, QIAN HF, *et al.* Study on the anti-retrogradation effects of different additives on the wheat starch gel [J]. Cereals Oils, 2022, 35(8): 37–42.
- [21] 王明明, 董雪萌, 孙艳洁, 等. 响应面优化粽子抗老化工艺[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(3): 111–116.
WANG MM, DONG XM, SUN YJ, *et al.* Optimization of anti-aging process of rice dumplings by response surface [J]. Food Res Dev, 2021, 42(3): 111–116.
- [22] 曹立松, 刘亚伟, 刘洁, 等. 淀粉老化测定技术研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2014, (3): 30–34.
CAO LS, LIU YW, LIU J, *et al.* Research progress of starch aging determination technology [J]. Cereal Feed Ind, 2014, (3): 30–34.
- [23] ZHONG Y, XIANG X, CHEN T, *et al.* Accelerated aging of rice by controlled microwave treatment [J]. Food Chem, 2020, 323: 126853.
- [24] TOKER OS, DOGAN M, CANIYILMAZ E, *et al.* The effects of different gums and their interactions on the rheological properties of a dairy dessert: A mixture design approach [J]. Food Bioprocess Technol, 2012, 6(4): 896–908.
- [25] MARIOTTI M, SINELLI N, CATENACCI F, *et al.* Retrogradation behaviour of milled and brown rice pastes during ageing [J]. J Cereal Sci, 2009, 49(2): 171–177.
- [26] CAPPALÀ C, LUCISANO M, MARIOTTI M. Rheological properties of gels obtained from gluten-free raw materials during a short term aging [J]. LWT-Food Sci Technol, 2013, 53(2): 464–472.
- [27] 陶雨辰. 籼米和糯米淀粉的理化性质及其凝胶冷藏中老化特性的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019.
TAO YC. Physicochemical properties of indica and glutinous rice starch and their aging characteristics in gel refrigeration [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2019.
- [28] 何述栋. 快速粘度分析仪(RVA)在模拟干酪研究中的应用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2010.
HE SD. The application of rapid visco analyzer (RVA) in imitation Cheese research [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2010.
- [29] LI M, DHITAL S, WEI Y. Multilevel structure of wheat starch and its relationship to noodle eating qualities [J]. Compr Rev Food Sci F, 2017, 16(5): 1042–1055.
- [30] 刘佳松, 刘青, 杨月月, 等. 乳清蛋白及其水解物对马铃薯淀粉体外消化性和理化性质的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(5): 74–81.
LIU JS, LIU Q, YANG YY, *et al.* Effects of whey protein and its hydrolysates on *in vitro* digestibility and physicochemical properties of potato starch [J]. Food Ind Sci Technol, 2023, 44(5): 74–81.
- [31] BERSKI W, ZIOBRO R. Pasting and gel characteristics of normal and waxy maize starch in glucose syrup solutions [J]. J Cereal Sci, 2018, 79: 253–258.
- [32] 王莹, 于亚辉, 阙补超, 等. 辽宁滨海稻区稻米 RVA 谱特征值及其与食味品质的关系[J]. 种子, 2017, 36(2): 92–94.
WANG Y, YU YH, QUE BC, *et al.* The relationship between the characteristics of the RVA spectrum and taste value of rice quality traits in littoral cities of Liaoning province [J]. Seed, 2017, 36(2): 92–94.
- [33] 郭启悦, 李焯, 任舒悦, 等. 低场核磁共振技术在食品安全快速检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(2): 380–384.
GUO QY, LI Y, REN SY, *et al.* Application of low field nuclear magnetic resonance technology in food safety rapid detection [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(2): 380–384.
- [34] 陈琳, 高彤, 方嘉沁, 等. 低场核磁共振在食品加工中的应用研究进展[J]. 食品工业, 2021, 42(2): 274–278.
CHEN L, GAO T, FANG JQ, *et al.* Advance in the application of LF-NMR technology in food processing [J]. Food Ind, 2021, 42(2): 274–278.
- [35] SONG P, WANG Z, SONG P, *et al.* Evaluating the effect of aging process on the physicochemical characteristics of rice seeds by low field nuclear magnetic resonance and its imaging technique [J]. J Cereal Sci, 2021, 99: 103190.
- [36] 李腾. 低场核磁共振研究大豆和豆腐中的水分分布[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
LI T. Study of water distribution of soybean and Tofu by using low field proton NMR transverse relaxation measurements [D]. Nanjing: Nanjing

- Agricultural University, 2015.
- [37] ASSIFAOU I, CHAMPION D, CHIOTELLI E, *et al.* Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field 1H NMR technique [J]. *Carbohydr Polym*, 2006, 64(2): 197–204.
- [38] WANG H, LIU JS, MIN WH, *et al.* Changes of moisture distribution and migration in fresh ear corn during storage [J]. *J Integr Agric*, 2019, 18(11): 2644–2651.
- [39] 黄雪, 唐梦琦, 付阳, 等. β -葡聚糖对戚风蛋糕的品质特性及抗老化的影响[J]. *食品科技*, 2022, 47(8): 131–137, 145.
HUANG X, TANG M Q, FU Y, *et al.* Effect of β -glucan on the quality characteristics and anti-aging of Chiffon cake [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 47(8): 131–137, 145.
- [40] 李妍, 吴天昊, 吴玉柱, 等. 玉米耳多糖对玉米淀粉回生及消化特性的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(8): 78–90.
LI Y, WU TH, WU YZ, *et al.* Effect of *Auricularia cornea* Ehrenb. polysaccharide on the retrogradation and digestion of corn starch [J]. *Chin J Inst Food Sci Technol*, 2021, 21(8): 78–90.
- [41] 张立然, 高丹, 满建民. 脱蛋白或脱脂对薏苡淀粉糊化和体外消化特性的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(8): 93–100.
ZHANG LR, GAO D, MAN JM. Effects of removing proteins or lipids on the pasting and in-vitro digestion properties of adlay starch [J]. *Food Sci*, 2023, 44(8): 93–100.
- [42] 陈林林, 宋佳琪, 李伟, 等. 非热加工技术对淀粉结构特性影响的研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(7): 380–393.
CHEN LL, SONG JQ, LI W, *et al.* Research progress on the effect of non-thermal processing technology on the structural properties of starch [J]. *Food Sci*, 2023, 44(7): 380–393.
- [43] 杨景峰, 罗志刚, 罗发兴. 淀粉晶体结构研究进展[J]. *食品工业科技*, 2007, 7: 240–243.
YANG JF, LUO ZG, LUO FX. Research progress of starch crystal structure [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2007, 7: 240–243.
- [44] 王宏伟, 余颜圃, 张菁, 等. 冻藏处理对糯玉米淀粉微观结构和理化特性的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(14): 35–40.
WANG HW, YU YP, ZHANG J, *et al.* Effect of frozen storage on microstructure and physicochemical properties of waxy corn starch [J]. *Food Sci*, 2022, 43(14): 35–40.
- [45] WANG M, CHEN J, CHEN S, *et al.* Inhibition effect of three common proanthocyanidins from grape seeds, peanut skins and pine barks on maize starch retrogradation [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 252(36): 117172.
- [46] LUO D, LI Y, XU B, *et al.* Effects of inulin with different degree of polymerization on gelatinization and retrogradation of wheat starch [J]. *Food Chem*, 2017, 229: 35–43.
- [47] 栾惠宇. 基于 XRD 对淀粉晶体结构表征方法的探索[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
LUAN H Y. Exploration of the characterization method of starch crystal structure by XRD [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2020.
- [48] BIAN X, CHEN JR, YANG Y, *et al.* Effects of fermentation on the structure and physical properties of glutinous proso millet starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 123: 107144.
- [49] DUYEN T, HUNG PV. Morphology, crystalline structure and digestibility of debranched starch nanoparticles varying in average degree of polymerization and fabrication methods [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 256(1): 117424.
- [50] XIE X, LIU Q, CUI S. Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates [J]. *Food Res Int*, 2006, 39(3): 332–341.
- [51] YANG Y, TAO WY. Effects of lactic acid fermentation on FT-IR and pasting properties of rice flour [J]. *Food Res Int*, 2008, 41(9): 937–940.
- [52] 周玉杰. 亲水性胶体对锥栗淀粉糊化与回生特性的影响研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016.
ZHOU YJ. The effect of hydrocolloids on gelatinization and retrogradation of *Castanea henryi* starch [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technol, 2016.
- [53] 周显青, 于子越. 粳糯米的蛋白组分对其糊化特性的影响及机制研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(6): 1–9.
ZHOU XQ, YU ZY. Study on the effect and mechanism of the protein of indica glutinous rice on its pasting properties [J]. *J Henan University of Technol (Nat Sci Ed)*, 2021, 42(6): 1–9.
- [54] 王思琪, 许秀颖, 崔维建, 等. 大豆异黄酮对玉米淀粉老化的影响及体系水分迁移研究[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(6): 232–241.
WANG SQ, XU XY, CUI WJ, *et al.* Effect of soy isoflavones on the retrogradation properties of corn starch and water migration research [J]. *Chin J Inst Food Sci Technol*, 2022, 22(6): 232–241.
- [55] 武庆阔. 糯性玉米淀粉糊抗老化研究与应用[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019.
WU QK. Process optimization of expanded brown rice flour and screening of brown rice varieties [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2019.
- [56] SU H, TU J, ZHENG M, *et al.* Effects of oligosaccharides on particle structure, pasting and thermal properties of wheat starch granules under different freezing temperatures [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126209.
- [57] PENG Y, MAO B, ZHANG C, *et al.* Influence of physicochemical properties and starch fine structure on the eating quality of hybrid rice with similar apparent amylose content [J]. *Food Chem*, 2021, 353(5): 129461.
- [58] LU ZH, LI LT, MIN WH, *et al.* The effects of natural fermentation on the physical properties of rice flour and the rheological characteristics of rice noodles [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2005, 40(9): 985–992.
- [59] CHUNG HJ, CHANG HI, LIM ST. Physical aging of glassy normal and waxy rice starches: Effect of crystallinity on glass transition and enthalpy relaxation [J]. *Carbohydr Polym*, 2004, 58(2): 101–107.
- [60] WU NN, QIAO CC, TIAN XH, *et al.* Retrogradation inhibition of rice starch with dietary fiber from extruded and unextruded rice bran [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 113(3): 106488.
- [61] 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 HW, XU K, ZHANG YY, *et al.* An review on the factors affecting starch retrogradation and related progress in detecting techniques [J]. *J Light Ind*, 2021, 36(1): 17–29.
- [62] 邝吉卫, 张冲, 黄峻榕, 等. 不同面筋蛋白组分对小麦淀粉消化特性的影响机理[J]. *食品科学*, 2023, 44(2): 18–25.
KUANG JW, ZHANG C, HUANG JR, *et al.* Mechanism of different gluten fractions on the digestibility of wheat starch [J]. *Food Sci*, 2023, 44(2): 18–25.
- [63] 卢楹, 雷宁宇, 宋萧萧, 等. 四种杂豆淀粉结构特征和理化特性比

- 较[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 34–40.
- LU Y, LEI NY, SONG XX, *et al.* Comparison of structural characteristics and physicochemical properties of four different kinds of pulse starches [J]. Food Sci, 2023, 44(6): 34–40.
- [64] CHEN P, XIE F, ZHAO L, *et al.* Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content [J]. Food Hydrocolloid, 2017, 69: 359–368.
- [65] 陈南, 高浩祥, 何强, 等. 植物多酚与淀粉的分子相互作用研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(2): 497–505.
- CHEN N, GAO HX, HE Q, *et al.* A review of the molecular interaction between plant polyphenols and starch [J]. Food Ind Sci Technol, 2023, 44(2): 497–505.
- [66] 杨岩, 张艳荣, 刘婷婷, 等. 大米回生抗性淀粉对大米粉加工特性及微观结构的影响[J/OL]. 吉林农业大学学报, 2023. DOI: 10.13327/j.jjlau.2021.1493
- YANG Y, ZHANG YR, LIU TT, *et al.* Effects of rice retrogrowing resistant starch on processing characteristics and microstructure of rice flour [J/OL]. J Jilin Agric Univ, 2023. DOI: 10.13327/j.jjlau.2021.1493
- [67] 卢斌, 李才明, 顾正彪, 等. 羟丙基淀粉对鲜湿米粉贮藏品质的影响及其作用机理分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(2): 16–22.
- LU B, LI CM, GU ZB, *et al.* Effect of hydroxypropyl starch on storage quality of fresh rice noodles and its mechanism analysis [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2022, 43(2): 16–22.
- [68] 杨盈盈, 侯越, 王立东, 等. 气流超微粉碎对马铃薯淀粉颗粒形貌及理化性质的影响[J]. 高分子通报, 2021, (7): 43–50.
- YANG YY, HOU Y, WANG LD, *et al.* Influence of jet milling on granule morphology and physicochemical properties of potato starch [J]. Polym Bull, 2021, (7): 43–50.
- [69] CHEN L, MCCLEMENTS DJ, MA Y, *et al.* Analysis of porous structure of potato starch granules by low-field NMR cryoporometry and AFM [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 173(5): 307–314.
- [70] 孟菁怡, 卢红伟, 马世乐, 等. 功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展[J]. 物理学报, 2022, 71(24): 119–141.
- MENG JY, LU HW, MA SL, *et al.* Progress of functionalized atomic force microscopy in the study of the properties of nanometric dielectric materials [J]. Acta Phys Sin, 2022, 71(24): 119–141.
- [71] 郭云昌, 刘钟栋. 基于原子力显微镜技术的食品科学研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(2): 126–134.
- GUO YC, LIU ZD. Research progress in food science based on atomic force microscopy [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2022, 43(2): 126–134.
- [72] RIDOUT MJ, GUNNING AP, PARKER ML, *et al.* Using AFM to image the internal structure of starch granules [J]. Carbohydr Polym, 2002, 50(2): 123–132.
- [73] 孙平, 钱娟娟, 杨俊霞, 等. 冷溶玉米淀粉的制备及其微观结构与物性的变化[J]. 食品科学, 2009, 30(3): 130–133.
- SUN P, QIAN JJ, YANG JX, *et al.* Preparation of cold water soluble cornstarch and changes of its microstructure and physical properties [J]. Food Sci, 2009, 30(3): 130–133.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



杨春华, 教授, 主要研究方向为大豆加工技术。

E-mail: yangchunhua25295@126.com



张娜, 教授, 主要研究方向为植物蛋白质。

E-mail: foodzhangna@163.com