

亲水胶体对大米制品低温保藏过程中老化作用的研究

杨喆¹, 王玥¹, 韩雪^{1*}, 张丽娟¹, 邬慧颖¹, 张兰威²

¹哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150090; ²中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266100

摘要:本研究以大米为原材料, 以无添加的大米为对照, 通过差示扫描量热仪和质构仪进行抗老化因子的筛选。实验分别测定了大米添加 0.15% 黄原胶、0.1% 瓜尔豆胶、0.1% 海藻酸钠三种亲水胶体后, 在 4 °C 贮存 13 d 和 20 d, -20 °C 贮存 20 d 和 30 d 的质构性质(硬度、粘附性)、凝沉性质以及水分含量, 最终综合得出三种胶体中 0.15% 黄原胶抗老化效果最佳。此外, 含有亲水胶体的大米制品-20 °C 低温保藏相比 4 °C 能延长 15 d 以上的保质期。

关键词: 大米制品; 亲水胶体; 低温保藏; 抗老化因子

中图分类号: TS213.3

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.S.033

Study on Retrogradation of Hydrophilic Colloid on Rice Products During Low Temperature Storage

YANG Zhe¹, WANG Yue¹, HAN Xue^{1*}, ZHANG Li-juan¹, WU Hui-ying¹, ZHANG Lan-wei²

¹School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150009, China;

²College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract: In this study, rice was used as the material, a sample without hydrocolloids was used as the control, the anti-retrogradation factor was investigated by differential scanning calorimetry and textural analysis. Experiment was measured by textural properties (i. e. hardness and adhesiveness), retrogradation properties and water content of rice added 0.15% xanthan gum, 0.1% guar gum and 0.1% alginate, respectively. Then stored at 4 °C for 13 days and 20 days, and stored at -20 °C for 20 days and 30 days, respectively, results showed that the anti-retrogradation effect of 0.15% xanthan gum was the most significant in three hydrocolloids. In addition, rice products with hydrocolloids stored at -20 °C could extend the shelf-life of more than 15 days compared to 4 °C.

Key words: rice products; hydrophilic colloid; low temperature preservation; anti-retrogradation factor

目前世界近 2/3 的人口将大米作为主食食用, 米糕、米饭等大米制品更是深受中国人民的喜爱。大米因为富含 85% 以上的淀粉, 使其制品在贮藏过程中易发生物理、化学变化导致硬度增大、水分流失、芳香性变差甚至龟裂^[1,2]。每年因为老化问题引起大量的大米及其制品被浪费, 严重影响了食品工业的发展。因此, 如何抑制老化并延长大米制品的货架期显得尤为迫切。

经过长期对面包、馒头等食品的研究, 已有一些延缓淀粉老化的方法: 物理技术(温度、湿度、酸碱度、压力等)、食品添加剂(乳化剂、胶体、多糖等)、酶制剂以及生物改性法等^[3]。

因为添加剂抑制老化快速有效, 在食品行业中应用尤为广泛。其中亲水胶体作为大分子长链亲水聚合物, 可以与直链淀粉形成复杂矩阵, 环绕在糊化淀粉颗粒四周, 有效抑制了大米的老化, 所以食品中经常作为增稠剂、胶凝剂、稳定剂等功能使用^[4,5]。例如 Šubarić^[6]等人探讨胶体对糊化后木薯淀粉和玉米淀粉的老化效果, 差示扫描量热仪(DSC)结果显示瓜尔豆胶和刺槐豆胶均可以延缓淀粉的老化, 而且瓜尔豆胶对木薯淀粉的抗老化效果优于刺槐豆胶, 但刺槐豆胶对玉米淀粉再结晶的影响较大, 可见亲水胶体作用不同类型淀粉的抗老化效果存在差异。黄原胶同样也具有很好的抗老化能力, 张沫^[7]等人利用动态流变仪分析了单甘脂、β-环状糊精和黄原胶对鸡肉糜的抑制老化效果, 其中黄原胶延缓淀粉老化的能力最强, 随着黄原胶添加量的增加抗老化能力也逐渐增强。但是因为影响胶体抗老化效

收稿日期: 2017-03-27 接受日期: 2017-06-05

基金项目: 黑龙江省应用技术与开发计划(GA14B201); 黑龙江省博士后启动基金(LBH-Q12108)

* 通信作者 Tel: 86-013313659156; Email: xhan@hit.edu.cn

果的因素很多,例如不同品种水稻直链和支链淀粉比例、水分含量、贮藏温度以及蛋白质等均对淀粉老化程度有影响,而且现阶段的抗老化技术虽然一定程度上能缓解品质恶化,但低温储藏中大米制品的老化仍然在进行,并不能达到理想的控制品质效果。

因此本研究将针对现阶段大米及其制品保藏研究的薄弱处,以影响大米淀粉老化的各种因素为基础,设计单因素实验,通过测定添加三种亲水胶体的大米糕分别在 4 °C 和 -20 °C 低温环境下贮藏的质构性质、凝沉性质以及水分含量,筛选最佳的抗老化因子,为后续实验提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米由天津中恩医药有限公司提供;黄原胶、瓜尔豆胶和海藻酸钠由上海红健食品有限公司提供。

1.2 仪器与设备

万能粉碎机(天津能斯特公司);烘箱(上海一恒科技有限公司);真空干燥器(上海一恒科技有限公司);TA-XT2 质构仪(美国 TA 公司);差示扫描量热仪 DSC6(美国 PerkinElmer 公司);铝制坩埚(PE0219-0062)。

1.3 实验与方法

1.3.1 大米粉的制备

用万能粉碎机将大米粉碎成粉末,粉碎时每隔 15 s 暂停 1 min,多次重复进行,过 100 目(0.147 mm)筛,收集后密封冷藏备用。

1.3.2 样品糊化

称取 30 g 大米粉于 250 mL 烧杯中,分别搅拌加入 0.15% 黄原胶、0.1% 瓜尔豆胶和 0.1% 海藻酸钠^[8-9],按照样品与水 1:2(w:v)的比例配制米浆,以不添加亲水胶体的大米样品为对照。90 °C 水浴中蒸煮 30 min 糊化成淀粉凝胶,迅速冷却分别放入 4 °C 冰箱贮藏 1,3,5,7,10 和 13 d,放入 -20 °C 冰箱贮藏 1,3,5,10,15 和 30 d,按时取样于室温下平衡 4.0~5.0 h,然后测定各项指标。

1.3.3 质构性质的测定

采用 TA-XT2 质构仪 P/50 探头进行测定,将完全糊化后的样品切成大小均一四块,然后放在质构仪平板中心测量,具体参数如下:预压速度(Pre-test speeds):1.0 mm/s,下压速度(Test speed):0.5 mm/s,返回速度(post-test speed):0.5 mm/s,相邻压缩间隔时间(Time interval):5.0 s,样品形变量(Strain):

40%,触发力(Trigger force):5.0 g。本实验用来表征样品质构特性的评价参数有:硬度(Hardness)、粘附性(Adhesiveness)等。测量前校正好仪器,按上述要求设置参数,所有实验参数均由软件(Texture Expert software 3.2)采集输出,实验重复测量 3 次。

1.3.4 凝沉性质的测定

采用差示扫描量热仪 DSC6 进行测定,用铝制坩埚(PE0219-0062)称取 4.0 mg(干基)大米粉,按 1:2(w/v)的比例加入去离子水,压盖密封后,置于室温隔夜平衡后测定。以空坩埚作为对照,扫描温度范围为 20~140 °C,扫描速率为 10 °C/min。样品的起始温度(T_o)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)和糊化焓值(ΔH_g)均可得到。在样品糊化完成后,放入 4 °C 以及 -20 °C 冰箱中贮藏,定期取样测定。样品取出后经过 5 h 平衡,然后按照上述程序对样品再一次加热,以便得到样品在老化过程中的起始温度(T_o)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)以及老化焓值(ΔH_r)。凝沉度(RD)通过同一样品老化焓值与糊化焓值的比值($\Delta H_r/\Delta H_g$)来表示。实验重复测量 3 次,结果取 3 次平均值。

1.3.5 水分含量的测定

采用直接干燥法测定糊化后样品的水分含量,称取 3.00~4.00 g 糊化米粉于已恒重的有盖玻璃称量皿中,将称量皿连同样品置于 100~105 °C 烘箱内,开盖,经过 2~3 h 后取出,加盖,置于干燥器中冷却 0.5 h 后称量。重复以上操作数次,直至前后两次质量差不超过 2.00 mg(误差 <0.59%)即为恒重。

1.3.6 数据分析

采用 SPSS 12.0 软件进行数据处理、方差和相关性分析,采用 Origin 8.5 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 质构性质

2.1.1 4 °C 硬度、粘附性

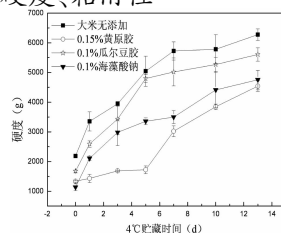


图 1 4 °C 贮藏不同时间胶体样品的硬度

Fig. 1 Hardness of samples with hydrocolloids stored at 4 °C for different time

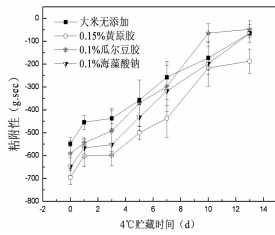


图2 4 °C 贮藏不同时间胶体样品的粘附性

Fig. 2 Adhesiveness of samples with hydrocolloids stored at 4 °C for different time

质构中硬度和粘附性可以评价样品的老化程度,一般硬度越大,粘附性越小,老化越严重^[10]。从图1、图2可以看出4 °C条件下0.15%黄原胶样品表现出良好的质构性能,相同贮藏时间内相比对照(大米无添加)和其他两种亲水胶体样品其硬度最小,粘附性最大,4 °C存放第13 d时添加0.15%黄原胶的大米粉硬度值显著性低于对照($P < 0.05$),第13 d时黄原胶处理样的粘附性也高于其他三种样品。图1中对照样和添加了0.1%瓜尔豆胶以及0.1%海藻酸钠的样品1~7 d内硬度增长较快,7 d后趋于平缓;而0.15%黄原胶样品硬度变化趋势则刚好相反,4 °C贮藏前5 d硬度值几乎没有增加,5~13 d内开始缓慢增加。造成这种差异的原因主要在于黄原胶是由葡萄糖、蔗糖和乳糖发酵而成的复合多糖体,负电荷相斥性使其结构呈链状,在完全糊化后的冷藏期间容易与直链淀粉反应形成氢键,从而使分子链间的缠结点变多,有效抑制了直链淀粉之间的重排和再结晶,达到了抗老化的目的^[11]。Wang^[12]等人通过研究变性淀粉(MS)、黄原胶(XG)和瓜尔豆胶(GG)对黄芥末酱质地和风味特性的影响也得到相同结论,黄原胶的加入使得酱汁的硬度、胶着性和铺展性均产生了显著差异($P < 0.05$),而且MS/XG对芥末酱流变性和质构特性的改善要强于MS/GG,再一次验证了黄原胶的优异性能。

分析图2发现0.15%黄原胶和0.1%瓜尔豆胶的糊化米粉前3 d粘附性变化缓慢,3~11 d之间快速降低,此后基本保持不变,进入一个平缓区;而对照样和添加了0.1%海藻酸钠的样品粘附性变化与此不同,贮藏前期粘附性小幅度降低,3 d后进入快速下降阶段,最终粘附性降低至很小的值。综合考虑4 °C条件下0.15%黄原胶样品的质构性质保持最良好。

2.1.2 -20 °C 硬度、粘附性

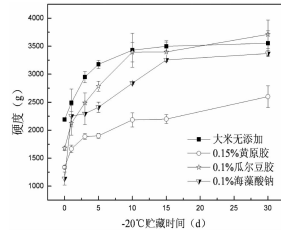


图3 -20 °C 贮藏不同时间胶体样品的硬度

Fig. 3 Hardness of samples with hydrocolloids stored at -20 °C for different time

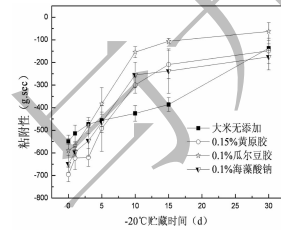


图4 -20 °C 贮藏不同时间胶体样品的粘附性

Fig. 4 Adhesiveness of samples with hydrocolloids stored at -20 °C for different time

从图3可以发现添加0.15%黄原胶样品的硬度值增加最缓慢,尤其是进入长期老化阶段(10~30 d)其硬度值显著性小于其他三种样品($P < 0.05$),四种样品在-20 °C贮藏环境下前10 d硬度变化均较快,10 d后这种现象都得到了相应程度地缓解。图4中粘附性的变化也有相同的趋势,说明低温贮藏中支链淀粉的缓慢结晶得到了抑制,所以长期老化变得缓慢。分析图4可知三种亲水胶体对粘附性的控制效果都不是很好,老化前期(1~3 d)添加胶体样品的粘附性高于对照样,但在老化后期尤其是第10 d三种胶体样品的粘附性显著性低于对照($P < 0.05$)。这一结论类似于Lee^[13]等人的研究结果,黄原胶能显著降低甘薯淀粉的粘附性,瓜尔豆胶和海藻酸钠却增加了粘附性,黄原胶降低粘附性主要是因为它具有负电性,其中的负电荷会与甘薯淀粉中的磷酸基团之间形成排斥作用,而瓜尔豆胶和海藻酸钠是中性胶体,不会与磷酸基团产生排斥,所以通过与淀粉结合抑制了粘附性的降低。不过Kaur^[14]等人却证实利用可溶性淀粉、胶体和糊化淀粉颗粒之间的相互作用,黄原胶和瓜尔豆胶可以增加糊化木薯淀粉的峰值粘度。造成研究结果差异的原因可能是不同种类淀粉与胶体结合方式存在差异,黄原胶等亲水胶体与大米淀粉磷酸基团的排斥

作用更强,导致储藏过程中粘附性下降较快。结合 4 ℃ 的质构性质,综合来看 0.15% 黄原胶样品的硬度和粘附性更好,更适合于大米制品的保藏。

同时对比 4 ℃ 和 -20 ℃ 的储藏条件可以发现,相同存放天数时同种类样品在 -20 ℃ 的硬度更小,粘附性更大,说明 -20 ℃ 低温环境有利于大米制品品质的保持, -20 ℃ 保藏相比 4 ℃ 能延长淀粉质食品 15 d 以上的保质期。Charoenrein^[15] 等人也证实糊化后的糯性大米凝胶在 4 ℃ 贮藏时老化速度明显高于 -8 ℃ 环境,因为支链淀粉重结晶对温度依赖性较强,4 ℃ 时成核速度较快,即其结晶重排速率变快,所以 4 ℃ 不利于大米的贮藏保鲜。

2.2 凝沉性质

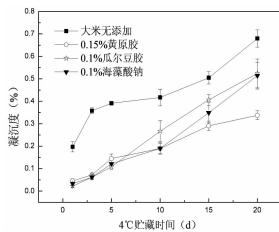


图 5 4 ℃ 贮藏不同时间胶体样品的凝沉度

Fig. 5 Retrogradation index ($\Delta H_r/\Delta H_g$) of samples with hydrocolloids stored at 4 °C for different time

从图 5 可以看出亲水胶体的添加对大米淀粉的老化起到了抑制作用,尤其是 0.15% 黄原胶抗老化效果最好,同一时间其凝沉度显著性小于对照 ($P < 0.05$)。其中对照样和 0.15% 黄原胶处理样凝沉度除了前 3 d 有小幅增长外,3 ~ 10 d 期间变化很小,10 d 后增加速度变快,黄原胶在 15 d 后老化水平趋于稳定。弓玉红^[16] 等人也表明 0.2 g/100 g 添加量的黄原胶-红芸豆豆沙的老化程度最小,并且黄原胶的抗老化能力强于瓜尔豆胶。He^[17] 等人也有相同结论,三种胶体中黄原胶抗老化优势最明显,比瓜尔豆胶和阿拉伯胶可以更显著地抑制支链淀粉的重结

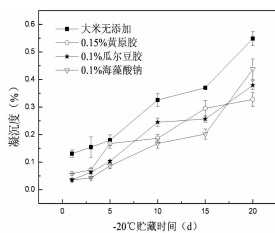


图 6 -20 ℃ 贮藏不同时间胶体样品的凝沉度

Fig. 6 Retrogradation index ($\Delta H_r/\Delta H_g$) of samples with hydrocolloids stored at -20 °C for different time

晶,同时延缓直链淀粉产生的短期老化。

图 6 中 -20 ℃ 储藏前中期 (1 ~ 15 d) 0.1% 海藻酸钠样品的凝沉度较小,均小于对照样和其他两种胶体样品,但 15 d 后老化速度加快,凝沉度迅速增长,第 20 d 的凝沉度大于 0.15% 黄原胶和 0.1% 瓜尔豆胶,说明海藻酸钠的添加对直链淀粉的快速结晶抑制效果较好,而在老化后期阶段的作用不是很突出。而添加了 0.15% 黄原胶和 0.1% 瓜尔豆胶的大米粉在糊化后 1 ~ 15 d 凝沉度变化迅速,15 d 后趋于平缓,刚好与海藻酸钠的变化趋势相反。因为海藻酸钠是线状高分子电解质,由 α -L-古洛糖醛酸 (G) 和 β -D-甘露糖醛酸 (M) 通过 1,4-糖苷键连接而成,它可以和淀粉分子相互作用阻碍淀粉的再结晶,防止膨胀颗粒的浸出,而且通常 α -L-古洛糖醛酸含量较低的海藻酸钠可以抑制短期老化,随着 G/M 比值的增加,凝胶的硬度、糊化焓 (ΔH_r)、贮能模量 (G') 以及短期老化水平都在增加^[18]。所以本实验海藻酸钠可能为低 G 含量,抑制短期老化效果明显。而 Chaisawang^[19] 等人通过扫描电镜发现亲水胶体中只有黄原胶能完全包裹住天然淀粉颗粒,其他类型淀粉-胶体混合物并不能完全覆盖淀粉,这也是黄原胶质构和凝沉性能较好的原因之一。总体来说 4 ℃、-20 ℃ 低温储藏时 0.15% 黄原胶凝沉度较小,抗老化效果最好。

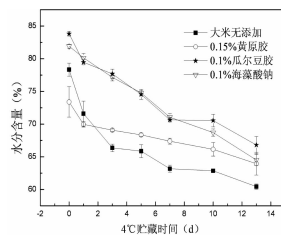


图 7 4 ℃ 贮藏不同时间胶体样品的水分含量

Fig. 7 Water content of samples with hydrocolloids stored at 4 °C for different time

2.3 水分含量

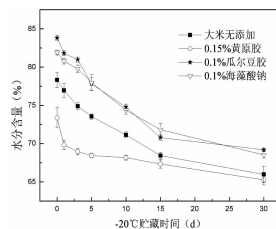


图 8 -20 ℃ 贮藏不同时间胶体样品的水分含量

Fig. 8 Water content of samples with hydrocolloids stored at -20 °C for different time

水分含量一定程度上决定了淀粉的老化程度,它不仅影响直链淀粉老化,还可以影响支链淀粉的结晶^[20]。从图7、图8可以看出0.1%瓜尔豆胶和0.1%海藻酸钠控水性较好,水分含量均高于0.15%黄原胶样品,而且-20℃储存条件下同一天数时0.15%黄原胶样品的含水量显著低于瓜尔豆胶和海藻酸钠($P < 0.05$)。图7中4℃存放初期(1~3 d)糊化后样品含水量均下降较快,0.1%瓜尔豆胶和0.1%海藻酸钠处理样前7 d水分含量变化迅速,7 d后下降速度减慢;而0.15%黄原胶贮藏13 d内水分减小较快,前7 d相同时间内含水量显著性低于其他两种亲水胶体样品($P < 0.05$)。-20℃时0.1%瓜尔豆胶和0.1%海藻酸钠样品的水分含量变化趋势类似于图7,即1~15 d下降很快,15 d后趋于平缓;但添加了0.15%黄原胶的大米粉前5 d水分含量变化快,5~30 d期间缓慢减小。胶体的不同结构决定了它们控制水分含量的能力差异,瓜尔豆胶是由 β -(1→4)键连接D-甘露糖单元和 α -(1→6)键连接D-半乳糖单元形成的短侧链,而海藻酸钠则是由-MMMM-、-GMGMG-、-GGGG-这三种不同的结构段组成,特殊的结构使它们拥有很好的乳化和稳定性能,可以减少水分的渗出,达到控水锁水的目的^[21,22]。

3 结论

综合分析4℃和-20℃分别添加0.15%黄原胶、0.1%瓜尔豆胶、0.1%海藻酸钠三种亲水胶体的大米在贮存过程中的质构性质(硬度、粘附性)、凝沉特性和水分含量,虽然0.15%黄原胶不能较好地保持糊化样品的含水量,但其控制硬度、粘附性以及凝沉度的效果都很显著,所以在亲水胶体的范畴中,0.15%黄原胶是很好的抗老化因子。并且大米低温贮藏能有效延缓淀粉老化,-20℃保藏相比4℃能延长大米制品15 d以上的保质期。因此,在此基础上探讨和研究亲水胶体改善低温贮藏大米制品的老化,可以为淀粉类食品的品质保鲜和货架期延长提供理论依据。

参考文献

- 1 Thanathornvarakul N, Anuntagool J, Tananuwoong K. Aging of low and high amylose rice at elevated temperature: mechanism and predictive modeling. *J Cereal Sci*, 2016, 70: 155-163.
- 2 Sang W, Shao X, Jin ZT. Texture attributes, retrogradation

- properties and microbiological shelf life of instant rice cake. *J Food Process Pres*, 2014, 39: 1832-1838.
- 3 Fu Z, Chen J, Luo S, et al. Effect of food additives on starch retrogradation: a review. *Starch-Stärke*, 2015, 67: 69-78.
- 4 Li JM, Nie SP. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloid*, 2015, 53: 46-61.
- 5 Krüger A, Ferrero C, Zaritzky NE. Modelling corn starch swelling in batch systems: effect of sucrose and hydrocolloids. *J Food Eng*, 2003, 58: 125-133.
- 6 Subaric D, Babic J, Ackar D, et al. Effect of galactomannan hydrocolloids on gelatinization and retrogradation of tapioca and corn starch. *J Food Sci Tech*, 2011, 3: 26-31.
- 7 Zhang M (张沫), Cao SW (曹苏文), Yang YL (杨玉玲), et al. Effect of β -cyclodextrin, monoglycerides and xanthan gum on the anti-staling property in chicken surimi. *Meat Research (肉类研究)*, 2014, 28: 1-4.
- 8 Maleki G, Milani JM. Effect of different hydrocolloids on barbari bread texture and microstructure. *Acta Alimentaria*, 2014, 43: 584-591.
- 9 Zhou YJ (周玉杰), Li YA (李玉安), Yang YR (杨玉荣), et al. Impact of guar gum on the gelatinization and rheological properties of cstanopsis. *Food Sci (食品科学)*, 2016, 20: 1-8.
- 10 Zhou Z, Wang X, Si X, et al. The ageing mechanism of stored rice: a concept model from the past to the present. *J Stored Prod Res*, 2015, 64: 80-87.
- 11 Zhang YY (张雅媛), Hong Y (洪雁), Gu ZB (顾正彪), et al. Rheological and gel properties of corn starch-xanthan mixed systems. *Transactions of the CSAE (农业工程学报)*, 2011, 27: 357-362.
- 12 Wang T, Zhang M, Fang Z, et al. Rheological, textural and flavour properties of yellow mustard sauce as affected by modified starch, xanthan and guar gum. *Food Bioprocess Tech*, 2016, 9: 849-858.
- 13 Lee MH, Baek MH, Cha DS, et al. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. *Food Hydrocolloid*, 2002, 16: 345-352.
- 14 Kaur A, Shevkani K, Singh N, et al. Effect of guar gum and xanthan gum on pasting and noodle-making properties of potato, corn and mung bean starches. *J Food Sci Tech Mys*, 2015, 52: 8113-8121.
- 15 Charoenrein S, Udomrati S. Retrogradation of waxy rice starch gel in the vicinity of the glass transition temperature. *Int J Food Sci Tech*, 2013, 2013: 1-4.
- 16 Gong YH (弓玉红), Chen ZJ (陈振家), Li YE (李玉娥). The anti-aging effect of xanthan gum and guar gum on red kidney bean starch. *J Yangtze Univ (长江大学学报)*, 2011, 08: 252-255.