

大米淀粉回生机理、检测及控制方法的研究现状

何璐, 杨英, 林亲录*

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 湖南长沙 410004)

摘要:大米淀粉的回生使大米制品的口感变差, 导致大量的浪费。本文对近年来有关大米淀粉回生机理、检测方法进行了综述; 在此基础上, 阐述了大米淀粉回生控制的研究现状, 提出了目前存在的研究问题, 为深入研究大米淀粉回生的机理及其检测控制等提供一些理论参考。

关键词:大米淀粉, 回生, 检测, 控制

Research status on the mechanism, detection and control methods of rice starch retrogradation

HE Lu, YANG Ying, LIN Qin-lu*

(College of Food Science and Engineering, Center South University of Forestry and Technology,
National Engineering Laboratory for Rice and By-product Deep Processing, Changsha 410004, China)

Abstract: The taste of the retrogradation rice starch was poor, led to a lot of waste. The paper summarized the mechanism, detection methods of rice starch retrogradation in recent years. Based on this, this paper expound the present situation of controlling the retrogradation of rice starch, put forward the existing problems, and provide some theoretical references for further study on the mechanism, detection and control methods of rice starch retrogradation.

Key words: rice starch; retrogradation; detection; inhibition

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)08-0365-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.08.068

大米产品在东方国家具有很大的商业潜力, 但是一部分大米产品如米粉、方便米饭等尚未实现产业化生产。大米淀粉在贮存期间必然会产生回生, 若回生速度太快使回升率很高则是人们不期望的。大米淀粉是半晶质, 主要由直链淀粉和支链淀粉组成。在糊化过程中, 淀粉形成了由游离出来的直链淀粉和低分子量的支链淀粉构成的连续相^[1]。回生的大米淀粉凝胶硬度和刚性都有很大的升高^[2], 且重结晶的淀粉对 α -淀粉酶具有抗性, 不易消化^[3], 所以回生后的大米淀粉无论是在感官还是营养性方面都不能满足消费者的需求。从热力学角度出发, 淀粉的回生无法避免, 但却可以延缓^[4]。

1 大米淀粉回生的机理

1.1 大米淀粉分子结构对其回生作用的影响

大米淀粉回生 (retrogradation) 发生在糊化后, 糊化过程中直链淀粉游离出来, 支链淀粉分子充分展

开, 淀粉糊在降温储存过程中, 游离的直链淀粉和支链淀粉重新结晶, 这就是大米淀粉的回生。大米淀粉团粒由原来稳定低能的半结晶状态变为糊化后的高能无序化的状态。从分子的角度看, 直线型的直链淀粉和高度分支的支链淀粉都参与了淀粉的回生过程。然而, 前者主要参与回生的最初阶段并且不可逆, 而支链淀粉由于其分子结构自身的刚性在回生过程中所需时间较长, 支链淀粉的回生是可逆的^[5]。Gudmundsson研究发现, 支链淀粉的变化是引起回生的主要原因^[6]。丁文平等^[7]通过DSC研究发现, 大米淀粉的短期回生与直链淀粉的含量呈正比例, 而长期回生与支链淀粉含量正相关。Liu等^[8]发现在凝胶的降温过程中, 淀粉中分散的短支链重新形成双螺旋的结晶结构。这些双螺旋结构至少包含10个残基或者至少有10个重复单元^[9]。在Bulikin的晶体动力学中, 直链淀粉首先形成晶核, 支链淀粉以此为中心生

收稿日期: 2014-07-15

作者简介: 何璐 (1994-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 大宗农产品加工利用。

* 通讯作者: 林亲录 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 粮食深加工。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31401646); 公益性行业 (农业) 科技专项经费项目 (201303071); 湖南省重点学科建设项目; 粮油深加工与品质控制湖南省2011协同创新项目 (湘教通[2013]448号); 中南林业科技大学2013年人才引进项目 (2013RJ010)。

长形成晶体^[10],阐述了回生的分子过程。Shi等研究发现聚合度DP6~9的支链淀粉的短分支有抑制淀粉回生的作用^[11]。Russell认为在高直链含量的淀粉中,直链淀粉成分与支链淀粉的回生有协同作用^[12]。

1.2 大米淀粉体系成分对其回生作用的影响

淀粉的种类繁多且每种淀粉的组成成分都不尽相同,如直链淀粉与支链淀粉的比例、支链淀粉的聚合度、蛋白质、无机盐和脂质的含量。此外,淀粉形成凝胶后与水分子形成一个混合体系,水分含量、储藏条件都对其回生有影响。朱帆等^[7]通过DSC研究发现,淀粉中蛋白含量与面粉糊化焓值 ΔH_f 成负相关,而与面粉体系最大回升度DR呈弱正相关。脂质对淀粉的回生有抑制作用。高直链淀粉含量的大米中,直链淀粉与脂质的复合率可达到19.4%~30.2%,晶体熔化温度为80~120℃^[13]。Lian等^[14]用FT-IR、¹³C NMR和DSC研究了糯米淀粉和荞麦淀粉的回生性质,结果显示回生后的糯米支链淀粉不能形成双螺旋。IR结果显示在2852cm⁻¹发现的C-H对称伸缩振动可能就是蛋白质,蛋白质与糯米淀粉和玉米淀粉的结合方式不同;回生可以解开支链淀粉中的蛋白质;¹³C NMR结果显示,糯米淀粉和荞麦淀粉的回生会产生 β -端基异构体并且回生可降解糯米淀粉中与支链淀粉结合的脂质,糯米淀粉比荞麦淀粉更易回生;DSC检测到两种淀粉的回生曲线均有两个峰值,并推测第二个回生峰值温度由蛋白质引起;SEM观察到回生后的糯米支链淀粉为层状结构。

1.3 建模研究

许多学者通过建立数学模型来预测淀粉在水溶液中的回生,Nasseri等^[15]通过最小化有关链螺旋长度系统的自由能来估测链螺旋最可能的分布,之后将单一的多聚物链长($\zeta=10$)作为回生的标准并将计算扩展到双螺旋的形成。这种模型预测法得到的是淀粉的起始回生点,并且与大量文献资料相吻合,不过许多建模都强调回生的动力学而不是热力学^[16]。Fu也建立了Avrami模型来表达部分糊化淀粉样品的回生动力学,并且拟合程度很高($R^2>0.95$)^[17]。

2 大米淀粉回生的检测方法

研究大米淀粉的回生的机理,检测大米淀粉回生的程度,都需现代仪器分析。目前用于大米淀粉回生的检测仪器主要有快速黏度分析仪(RVA)、旋转流变仪、差示扫描量热仪(DSC)、X-射线衍射(XRD)、质构仪(TA)和扫描电子显微镜(SEM),这些检测方法在大米淀粉研究领域已经得到了广泛的应用。近几年,一些方便快捷的新型方法被尝试应用于测定大米淀粉的回生,包括傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法、脉冲核磁共振(NMR)法等。

快速黏度分析仪(Rapid ViscoAnalyser, RVA),用于测定大米淀粉的糊化特性和短期回生性。从RVA结果上,可以得到淀粉糊化的峰值粘度(P)、峰值黏度时间(PT)、糊化的稳定性(或抗崩解性),冷却后的淀粉糊黏度(C)以及冷却后淀粉糊的稳定性。对回生值(Setback)的定义有两种:一种是峰值黏度与冷却后的黏度的差值(C-P);另一种是冷却后的黏度

与崩解时的黏度差值(C-H)。但不论用哪种方法表示,都表征了淀粉的短期回生程度,因为短期回生与直链淀粉含量有关,所以setback更多的表达了直链淀粉的回生信息^[18]。

差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)是一种热分析方法,主要用于测定大米淀粉糊化回生过程中的热特性,以样品吸热或放热的速率,即热流率 dH/dt (单位毫焦/秒)为纵坐标,以温度T或时间t为横坐标,测定淀粉回生过程中的热焓变化。DSC可以有效的测定出回生后的晶体融化焓值,通过焓值来定量大米淀粉的回生程度^[19]。DSC检测结果结合Avrami方程可以计算出淀粉的结晶速率(k)和Avrami指数(n)。

X-射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)是分析淀粉回生的最终重结晶情况,通过XRD可以看出淀粉重结晶的晶型(A、B、C和V型)。在制备大米缓慢消化性淀粉、变性淀粉和交联淀粉时,X-射线衍射图谱可以显示处理前后淀粉晶型的变化、直链淀粉含量的变化以及淀粉分子的平均聚合度。许多研究发现大米淀粉回生后从A型结晶变为B型结晶,稳定性较自然形成差^[18]。

旋转流变仪(Rotational rheometer)是淀粉糊化回生过程中常用的检测仪器,用于测量淀粉糊化和回生过程中的储能模量(G')和损耗模量(G'')以及损耗正切 $\tan\delta$ (G''/G')。储能模量(G')反映溶液的弹性,损耗模量(G'')反映材料的黏性, $\tan\delta$ 表征了样品中黏性和弹性对粘弹性的相对贡献量。回生后的大米淀粉质地变硬,弹性变大但是黏性会降低。在检测时,要保证制样的重量一致,样品要充满模具,尤其对平板而言,电脑计算时会边缘的压力和拉力同时考虑。在检测大米淀粉的糊化和回生特性时,一般在65℃下进行,因为该温度下大米淀粉的回生率较高。Cristina等研究不同大米淀粉——水状胶体混合物的流变性时发现,淀粉凝胶表现出的是 $G'>G''$,在添加了胶体之后同样表现出 $G'>G''$ 。添加了不同的胶体后, G'' 相对于 G' 受到的影响更大,添加了胶体后的 G'' 值增大且依胶体浓度的不同而不同^[20]。

热重仪(Thermogravimetric analyzer, TGA)是测定样品在热降解过程中的失重率,反应样品中各成分的热分解温度,包括淀粉结晶部分结合水和非结晶部分结合水^[21-22]。田耀旗通过TGA发现,淀粉的回生程度与回生的淀粉样品中结合水的含量成正相关,运用TGA测定淀粉样品的结合水含量更加合理和准确^[23]。

质构仪(Texture analyzer, TA)用来测定样品的硬度、拉伸性等质构特性。Yu等^[24]用质构仪检测在低温(-20、-30、-60℃)或超低温(-100℃)下储存大米淀粉的质构特性,结果显示大米淀粉凝胶在储存过程中的回生和质构特性与直链淀粉和支链淀粉的比例有关,两者在冷冻过程中对回生和质构的影响有协同作用。

扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)用于观察淀粉颗粒的表面特征和形态。大米淀

粉的提取、大米淀粉的回生、大米淀粉的变性等都可以采用扫描电镜来观察处理后的颗粒形态;Wu等用SEM观察瞬时热处理对大米粉回生的影响时发现,经过处理后的大米粉储存过程中形成了蜂窝状的结构,持水力增强。SEM观察到添加了茶多酚的籼米淀粉储存过程中不会聚集成硬块,而且具有网孔结构^[25]。这两种结构都说明大米淀粉受到不同程度的牵制,不能很快地聚集回生。

吴跃等^[26]研究傅里叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR Spectrometer)快速测定大米淀粉回生,测定机理是该光谱中一些特征振动模式的相对振动强度随着淀粉回生程度的增加而降低。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。FT-IR光谱表征淀粉回生程度的有效定量指标时发现,光谱中的一些特征振动峰的相对程度随着籼米淀粉回生程度的增加而降低。FT-IR光谱法测定的结果与DSC法测定的回生焓值存在较高的相关性(相关系数可达0.9)。FT-IR可以通过检测淀粉中与晶体相关的化学键的振动频率的变化来检测回生。

丁文平等^[19]研究发现脉冲核磁共振法(Nuclear magnetic resonance, NMR)可以较准确的测定淀粉回生过程的变化,与DSC相比,NMR更简单、快捷,测定结果与DSC法得到的结果比较一致。但样品在储藏过程中失水可能造成测定结果偏差。该测定的原理是根据固态和液态分子在脉冲核磁场下分子弛豫时间的不同来确定体系中固形物的含量。在淀粉溶液中,结晶结构只能在小尺寸范围内振动和迁移,因而表现出固态性质^[27]。

3 大米淀粉回生的控制方法

研究大米淀粉回生是为了使大米制品具有更好的品质和更长的货架期,根据大米淀粉的回生机理,可以采取相应的措施来抑制其回生作用,并用上述仪器分析方法检测不同方法对大米淀粉回生作用的控制效果。目前,常用于抑制大米淀粉回生作用的方法包括基因修饰、酶法修饰、化学取代、物理添加、物理处理^[4]。基因修饰主要是通过改变淀粉的合成途径改变直链淀粉和支链淀粉的比例来抑制回生;酶法修饰是添加酶来改变分子链长;化学取代包括乙酰化、交联;物理添加包括的种类繁多,糖类、亲水性胶体、提取物等;物理处理包括超声波处理、湿热处理、超高压处理。不同的方法适用于不同的淀粉效果也不尽相同,现用于抑制大米淀粉回生的方法有以下几类。

3.1 酶法修饰

酶法修饰是指在不破坏淀粉的颗粒结构和结晶层的前提下,用酶水解淀粉改变支链淀粉的外侧短链聚合度来抑制回生^[3]。支链淀粉外侧短链的DP为15~18,这些短链形成双螺旋结构后堆积结晶导致回生^[28]。最常用的为 α -淀粉酶,这种方法主要用于生产面包、馒头。其中,嗜热脂肪芽孢杆菌麦芽糖 α -淀粉酶作用特别明显。在米饭中添加 α -葡萄糖淀粉酶

和 β -淀粉酶,结果显示 β -淀粉酶对米饭硬化回生的抑制效果最显著^[29]。丁文平研究普鲁兰酶和 β 淀粉酶对大米支链淀粉回生的影响,DSC检测显示 β -淀粉酶切短支链淀粉外侧支链抑制回生,而普鲁兰酶的适度处理则加快了大米支链淀粉的回生^[30]。南冲等^[31]在大米制品中添加G4淀粉酶,G4淀粉酶可以从淀粉分子的非还原末端切下G4葡萄糖低聚物,切短了支链淀粉的侧链,降低其形成双螺旋的趋向而抑制回生。

淀粉酶对淀粉的作用方式各不相同,水解产物包括单、双寡糖,低分子量糊精,降解的淀粉多糖。其对回生的影响仍不清楚,有学者认为一些水解产物也对回生有抑制作用^[4]。要明确淀粉酶对回生抑制作用的机理才能进一步实现充分利用,这就需要借助先进的检测设备来获得详细的信息,如制备高压液相色谱及液-质联用等^[29],进一步分离水解中的各个成分并测定不同水解产物的抑制效果,从而确定其抑制回生机理。

3.2 添加食品配料

添加食品配料来抑制淀粉回生是最常用的方法。添加物包括脂类、糖类、乳化剂、纤维素衍生物、亲水胶体以及从其他植物中提取的功能性成分。

添加脂类、糖类和乳化剂抑制淀粉老化是生产面包时最常用的方法。脂类包括单甘酯和卵磷脂,单甘酯和卵磷脂在食品工业中多是作为乳化剂使用。Das等发现在添加椰子油后淀粉回生降低并且直链淀粉-脂类发生络合^[32]。Biliaderis等通过DSC研究发现,糖分子与水的结构相容性越高,就越能抑制淀粉的回生,这些糖主要是小分子糖^[33]。壳聚低糖的抗回生能力取决于它的分子大小以及是否存在活性氨基。环糊精是通过羟基与淀粉的分子链相互作用,阻碍分子链的重新组合,进而抑制淀粉的回生。田耀旗等^[34]研究了 β -环糊精(β -CD)对糯米淀粉、籼米淀粉和直链淀粉样品回生的影响,结果显示 β -CD对淀粉的短期回生有明显的抑制作用, β -CD的羟基与直链淀粉外层羟基形成氢键,牵制直链淀粉形成晶核。乳化剂一般是与淀粉中间体发生络合,形成的网络结构性质稳定。Zobel等研究发现,脂类、乳化剂与直链淀粉螺旋产生V型结晶来抑制淀粉回生^[35]。

纤维素衍生物有很多种,研究较多的有羟甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素(MC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC),还包括碱溶纤维素(ASC)、微晶纤维素(MCC),Cristina等研究发现HPMC与大米淀粉混合,影响其在糊化降温过程中的粘性^[20]。2008年,Techawipharat等研究纤维素衍生物和角叉菜胶对大米淀粉的糊化特性、流变性和质地的影响,结果显示这些胶体提高了大米淀粉的糊化温度、粘度峰值和最终粘度;HPMC浓度为0.8%时最大程度提高了大米淀粉的 $\tan\delta$ 值,这与它能抑制直链淀粉的回生有关^[36]。

凝胶类的化合物包括瓜尔豆胶、魔芋胶、瓜尔豆胶、黄原胶和魔芋葡甘露聚糖等,Kim等研究了大米淀粉-黄原胶混合物在20~70℃时对大米淀粉溶液流

变性质的影响,研究发现瓜尔豆胶和黄原胶在大米淀粉凝胶过程中起到了协同作用抑制大米淀粉回生的效果^[37]。在分子水平上,粘度的提高可能是由于淀粉团粒键合了胶体分子截留了水分子;唐敏敏等也初步探究了黄原胶抑制大米淀粉的回生机理,结果发现黄原胶抑制淀粉回生过程中并没有产生新的基团,而是与溶出的直链淀粉作用,影响其短期回生中的成核,进而对支链淀粉的长期回生产生抑制作用,即黄原胶的添加影响了大米淀粉回生中的成核。黄原胶与大米淀粉生产的混合体系的回生焓值也比原淀粉的回生焓值低^[38]。

茶多酚(TPLs)、越橘提取物(BE)、葡萄籽提取物(GSE)添加到大米淀粉中用于控制大米淀粉的回生也有一定的效果。吴跃等^[39]研究茶多酚对大米淀粉回生的抑制作用时,发现茶多酚在大米淀粉分子糊化过程中与大米淀粉分子发生氢键相互作用,经DSC、XRD和SEM分析,添加TPLs后糊化的大米淀粉样品的回生焓值下降,添加量达到16%时,将糊化样品储藏15d后,没有出现重结晶,从而推断在糊化后的储存过程中淀粉分子的自身结合受到影响而抑制回生^[13]。越橘提取物和葡萄籽提取物也具有抑制高直链大米淀粉回生的能力,其中越橘提取物的效果更好。葡萄籽抗氧化能力强,但是由于其提取物量少且提取纯化工艺复杂,所以将葡萄籽提取物作为淀粉回生抑制剂还需要大量的研究^[40]。

3.3 物性处理

物性处理是指利用超高压、湿热处理、瞬时热搅拌、微波及超声微波辐射处理、冻融循环处理等方法对大米淀粉进行预处理,通过改变其结构来达到抑制淀粉回生的效果。

吴跃等^[20]对大米粉进行三次瞬时热搅拌处理,明显降低了大米粉的回生性。作者推测三次热搅拌破坏了大米蛋白质和淀粉的结合,释放出来的蛋白质经过搅拌具有更好的乳化能力,从而抑制了回生,这与添加乳化剂来络合淀粉抑制回生和变硬是一样的作用机理。同样的方法处理大米淀粉没有明显的抑制淀粉回生的效果,这是因为淀粉中蛋白很少且很难因搅拌而与淀粉分离,所以该方法用于抑制大米淀粉回生有待进一步研究。

Hu通过DSC发现超高压处理后的普通大米淀粉相比于加热糊化的普通大米淀粉有更低的结晶速率(k)和更高的Avrami指数(n)^[41]。湿热处理是一种水热处理方法,水分含量小于35%、84~120℃的条件下处理15min~16h,这个温度高于玻璃态转化温度但是低于淀粉糊化温度。Zavareze等研究湿热处理(Heat-moisture treatment, HMT)对大米淀粉的膨胀性、溶解性和形态的影响,XRD显示湿热处理降低淀粉的结晶度,然而湿热处理却加速了玉米淀粉的回生率^[42]。因此,可以推测湿热处理对回生的影响依不同的淀粉种类和结构而不同。

微波加热和超声-微波协同加热对糯米淀粉的回生特性影响不显著,但是可以延缓粳米淀粉的回生速率,这归因于这两种新型的加热方式导致直链

淀粉的浸出量相对较少,从而降低了淀粉凝胶的重结晶,但是这两种加热方式对淀粉颗粒影响的作用机理还尚未明确^[43]。持水力也是衡量淀粉回生的指标,回生后的淀粉持水能力增加。超声波对大米淀粉回生的影响还没有明确的报道,但是用超声波处理后的普通玉米淀粉和蜡质玉米淀粉脱水率降低,但是高直链的玉米淀粉脱水率增加^[44]。

对大米淀粉进行冻融处理,随着冻融次数的增加,淀粉凝胶的有序网络结果逐渐出现,但是大米淀粉的有序结构不如马铃薯淀粉的明显,而且马铃薯淀粉中的磷酸根与水分子结合,不利于淀粉分子的聚集回生;但是大米淀粉凝胶在冻融时直链淀粉容易聚集回生,所以对大米淀粉进行冻融处理易导致回生^[45]。Yu等^[24]用DSC检测低温和超低温储存的大米淀粉的回生热(ΔH_f),结果显示冷冻过程可以有效的抑制淀粉的回生,但是冷冻过程并没有显著影响直链淀粉-脂类复合物在储存过程中热焓的变化。

3.4 控制储藏条件

大米淀粉的含水量为60%,在4℃下贮藏最易发生回生^[46],储藏温度为4℃时,大米淀粉糊化体系回生过程一次成核,回生速率最快,其他温度下为不同层次的多次成核^[47]。Lu发现,大多数的直链淀粉分子5℃保存100d会回生并沉淀;在45℃,只有小分子量的直链淀粉($DP_n=110$; $DP_w=150$)回生并沉淀^[48]。丁文平等^[46]通过动态流变仪测定水分含量为50%、60%和80%的淀粉糊化过程中储能模量 G' 达到平衡时的时间,水分含量的多少影响糊化过程中直链淀粉的渗出;通过DSC发现,水分含量为60%的淀粉在4℃下贮存14d后回生程度最高($\Delta H=8.24\text{J/g}$)。Fredriksson等^[5]研究发现,不同淀粉在6℃下贮存2~4d后有非常相似的回生热特征曲线^[2]。张坤生等研究了冷冻条件对糯米淀粉回生的影响,结果表明冷冻贮藏不能显著的抑制大米淀粉的回生,且不同的淀粉乳浓度所需的冷冻条件也不同。含量为3.5mg/mL的直链淀粉溶液在5~45℃内贮藏,温度越高,回生速率越低,但是单纯通过控制储藏条件来抑制大米淀粉的回生是远远不够的^[49]。

4 展望

大米淀粉的回生是一个非常复杂的过程,越来越多的研究倾向于通过检测分子结构的变化来揭示回生过程。虽然现在用于抑制大米淀粉回生的方法很多,但其抑制效果十分有限,远不能解决实际需要,且诸多抑制机理和作用方式仍需深入探究。唯有通过更深入的探讨淀粉颗粒在回生及抑制回生过程中的分子结构变化,并充分结合各种先进技术和检测方法,才可能在根本上找到抑制大米淀粉回生的深层次原因,从而探索出更为有效的抑制大米淀粉长期回生的方法。

参考文献

- [1] Hermansson A M, Svegmarm K. Developments in the understanding of starch functionality[J]. Trends in Food Science

- & Technology, 1996, 7(11):345-353.
- [2] Collison R. Starch retrogradation[J]. Starch and its Derivatives, 1968(4):194-202.
- [3] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992(46):S33-50.
- [4] 吴跃, 陈正行, 李晓暄. 抑制淀粉回生方法的研究现状和进展[J]. 食品工业科技, 2011(4):423-427.
- [5] 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):119-134.
- [6] Gudmundsson M. Retrogradation of starch and the role of its components[J]. Thermochimica Acta, 1994, 246(2):329-341.
- [7] 朱帆, 徐广文, 丁文平. DSC法研究小麦淀粉与面粉糊化和回生特性[J]. 食品科学, 2007(4):279-282.
- [8] Liu H, Xie F, Yu L, et al. Thermal processing of starch-based polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(12):1348-1368.
- [9] Le Corre D, Bras J, Dufresne A. Starch nanoparticles: a review [J]. Biomacromolecules, 2010, 11(5):1139-1153.
- [10] Bulkin B J, Kwak Y, Dea I. Retrogradation kinetics of waxy-corn and potato starches; a rapid, Raman-spectroscopic study[J]. Carbohydrate Research, 1987(160):95-112.
- [11] Shi Y C, Seib P A. The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation[J]. Carbohydrate Research, 1992(227):131-145.
- [12] Russell P L. The ageing of gels from starches of different amylose/amylopectin content studied by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Cereal Science, 1987, 6(2):147-158.
- [13] Morrison W R, Law R V, Snape C E. Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylose in maize, rice and oat starches [J]. Journal of Cereal Science, 1993, 18(2):107-109.
- [14] Lian X, Wang C, Zhang K, et al. The retrogradation properties of glutinous rice and buckwheat starches as observed with FT-IR, C NMR and DSC[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014(64):288-293.
- [15] Nasser R, Mohammadi N. Modeling of starch retrogradation onset in its aqueous solution using thermoreversible gelation concept[J]. Carbohydrate Polymers, 2014(99):325-330.
- [16] Del Nobile 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):123-128.
- [17] Fu Z, Wang L, Li D, et al. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2):512-517.
- [18] Karim A A, Norziah M H, Seow C C. Methods for the study of starch retrogradation[J]. Food Chemistry, 2000, 71(1):9-36.
- [19] 丁文平, 王月慧, 夏文水. 脉冲核磁共振和DSC测定淀粉回生的比较研究[J]. 粮食与饲料工业, 2006(1):43-44.
- [20] Rosell C M, Yokoyama W, Shoemaker C. Rheology of different hydrocolloids-rice starch blends. Effect of successive heating-cooling cycles[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1):373-382.
- [21] Tomassetti M, Campanella L, Aureli T. Thermogravimetric analysis of some spices and commercial food products: Comparison with other analytical methods for moisture content determination (part 3)[J]. Thermochimica Acta, 1989(143):15-26.
- [22] Zhiqiang L, Xiao su Y, Yi F. Effect of bound water on thermal behaviors of native starch, amylose and amylopectin[J]. Starch-Stärke, 1999, 51(11-12):406-410.
- [23] 田耀旗. 淀粉回生及其控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- [24] Yu S, Ma Y, Zheng Xi Qun. Effects of low and ultralow temperature freezing on retrogradation and texture Properties of rice starch gel during storage[J]. Journal of Texture Studies, 2012, 43(3):175-186.
- [25] Wu Y, Chen Z, Li X, et al. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch[J]. Food Research International, 2009, 42(2):221-225.
- [26] 吴跃, 陈正行, 林亲录, 等. FT-IR光谱法测定粘米淀粉回生[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2011(5):545-551.
- [27] Seow C C, Teo C H. Staling of Starch-based Products: A Comparative Study by Firmness and Pulsed NMR Measurements [J]. Starch-Stärke, 1996, 48(3):90-93.
- [28] Defloor I, Delcour J A. Impact of maltodextrins and antistaling enzymes on the differential scanning calorimetry staling endotherm of baked bread doughs[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(2):737-741.
- [29] 姚远, 丁霄霖, 吴加根. 淀粉回生研究进展(I)脂类、糖类与淀粉酶对回生的影响[J]. 中国粮油学报, 1999(3):9-14.
- [30] 丁文平, 丁霄霖. 普鲁兰酶和 β -淀粉酶对大米支链淀粉回生影响的研究[J]. 中国粮油学报, 2003(1):13-16.
- [31] 南冲, 熊柳, 孙庆杰. 一种新型淀粉酶抑制米制品回生的研究[J]. 中国粮油学报, 2012(2):19-22.
- [32] Das D K, Dutta H, Mahanta C L. Development of a rice starch-based coating with antioxidant and microbe-barrier properties and study of its effect on tomatoes stored at room temperature[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 50(1):272-278.
- [33] Biliaderis C G, Prokopowich D J. Effect of polyhydroxy compounds on structure formation in waxy maize starch gels: a calorimetric study[J]. Carbohydrate Polymers, 1994, 23(3):193-202.
- [34] 田耀旗, 徐学明, 金征宇, 等. β -环糊精抑制淀粉回生初探[J]. 食品科学, 2008(6):49-51.
- [35] Zobel H F. Starch crystal transformations and their industrial importance[J]. Starch-Stärke, 1988, 40(1):1-7.
- [36] Techawipharat J, Supphantharika M, BeMiller J N. Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(3):417-426.
- [37] Kim C, Yoo B. Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75(1): (下转第373页)

- [12] 刘茹,钱曼,雷跃磊,等. 漂洗方式对鲑鱼鱼糜凝胶劣化性能的影响[J]. 食品科学,2010,31(21):89-93.
- [13] Supawan Thawornchinsombut, Jae W Park. Effect of NaCl on gelation characteristics of acid- and alkali-treated Pacific whiting fish protein isolates[J]. Journal of Food Biochemistry, 2007, 31(4):427-455.
- [14] 陈敦喜. 酸碱法制备草鱼鱼糜及其特性的研究[D]. 武汉:华中农业大学,2013.
- [15] Kristinsson H G, Y Liang. Effect of pH-shift processing and surimi processing on Atlantic Croaker (*Micropogonias undulatus*) muscle proteins[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(5):304-312.
- [16] Jafarpour A, Gorczyca E. Alternative techniques for producing a quality surimi and kamaboko from common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(9):415-424.
- [17] 付湘晋,许时婴,王璋,等. 酸碱处理对鲑鱼肌原纤维蛋白热变性、聚集、胶凝性质的影响[J]. 食品科学,2008,28(1):100-103.
- [18] 孙月娥,王卫东,付湘晋. 酸碱法提取鲑鱼肌肉蛋白的胶凝特性[J]. 食品科学,2012,33(6):123-126.
- [19] 付庆. 酸碱处理对于鲑鱼鱼糜品质的影响[D]. 无锡:江南大学,2009.
- [20] Techaratanakrai B, Nishida M, Igarashi Y, et al. Effect of setting conditions on mechanical properties of acid-induced kamaboko gel from squid *Todarodes pacificus* mantle muscle meat[J]. Fisheries Science, 2011, 77(3):439-446.
- [21] 郑温翔,翁武银,张舒婷,等. 有机酸种类和浓度对酸渍鱼糜凝胶性质的影响[J]. 海洋与湖沼,2013,44(5):1288-1294.
- [22] 漆曼. 酸-热诱导罗非鱼肌肉蛋白凝胶形成及机理的研究[D]. 湛江:广东海洋大学,2013.
- [23] Zhiwei Zhu, Tyre C Lanier, Brian E Farkas, et al. Transglutaminase and high pressure effects on heat-induced gelation of Alaska pollock (*Theragra chalcogramma*) surimi[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 13(1):154-160.
- [24] 阮征,曾庆孝,李汴生,等. 罗非鱼糜超高压凝胶化工艺的优化研究[J]. 食品工业科技,2007,28(8):70-72.
- [25] 胡飞华,陆海霞,陈青,等. 超高压处理对梅鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 水产学报,2010(3):329-335.
- [26] 胡飞华. 梅鱼鱼糜超高压凝胶化工艺及凝胶机理的研究[D]. 杭州:浙江工商大学,2010.
- [27] Ishizaki S, Tanaka M, Takai R, et al. Stability of fish myosins and their fragments to high hydrostatic pressure[J]. Fisheries Science (Tokyo), 1995, 61(6):989-992.
- [28] Kuo-Chiang Hsu. Changes in conformation and in sulfhydryl groups of actomyosin of tilapia (*Oreochromis niloticus*) on hydrostatic pressure treatment[J]. Food Chemistry, 2007, 10(3):560-564.
- [29] 苑善振,杨红菊,张巧娜,等. 欧姆加热对肉糜制品品质的影响[J]. 食品科技,2013,38(7):150-154.
- [30] Park JW, Yongsawatdigul J, Kolbe E. Proteolysis and gelation of fish proteins under ohmic heating[J]. Adv Exp Med Biol, 1998, 43(4):25-34.
- [31] Panchaporn Tadpitchayangkoon, Jae W Park, Jirawat Yongsawatdigul. Gelation characteristics of tropical surimi under water bath and ohmic heating[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 46(1):97-103.
- [32] 曹燕,程裕东. 鲢、鳙鱼糜微波加热凝胶形成的动力学分析[J]. 水产学报,2005,29(4):547-551.
- [33] Xiangjin Fu, Khizar Hayat, Zhonghai Li, et al. Effect of microwave heating on the low-salt gel from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 27(2):301-308.
- [34] 付湘晋,许时婴,李忠海,等. 微波加热提高鲑鱼低盐鱼糜凝胶强度的机理研究[J]. 中国食品学报,2012,12(7):61-66.
- [35] 邓伟. 低钠复合盐和加热方式对白鲢鱼糜凝胶特性的影响[D]. 合肥:合肥工业大学,2013.

(上接第369页)

- 120-128.
- [38] 唐敏敏. 黄原胶对大米淀粉回生性质的影响及其机理初探[D]. 无锡:江南大学,2013.
- [39] 吴跃,林亲录,陈正行,等. 茶多酚对粳米淀粉回生抑制作用的研究[J]. 食品工业科技,2011(12):78-80.
- [40] 吴跃. 抗高直链大米淀粉回生的物理修饰及其回生的检测和表征[D]. 无锡:江南大学,2010.
- [41] Hu X, Xu X, Jin Z, et al. Retrogradation properties of rice starch gelatinized by heat and high hydrostatic pressure (HHP) [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(3):262-266.
- [42] Zavareze E R, Storck C R, de Castro L A S, et al. Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2):358-365.
- [43] 姜倩倩,田耀旗,徐学明,等. 微波及超声-微波协同加热对大米淀粉回生特性的影响[J]. 食品与发酵工业,2011(6):56-59.
- [44] Luo Z, Fu X, He X, et al. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content[J]. Starch-Stärke, 2008, 60(11):646-653.
- [45] 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.
- [46] 丁文平,檀亦兵,丁霄霖. 水分含量对大米淀粉糊化和回生的影响[J]. 粮食与饲料工业,2003(8):44-47.
- [47] Marsh R D L, Blanshard J M V. The application of polymer crystal growth theory to the kinetics of formation of the β -amylose polymorph in a 50% wheat-starch gel[J]. Carbohydrate Polymer, 1988(8):301-317.
- [48] Lu T, Jane J I, Keeling P L. Temperature effect on retrogradation rate and crystalline structure of amylose [J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 33(1):19-26.
- [49] 张坤生,宁仲娟,连喜军,等. 冷冻对糯米淀粉回生的影响[J]. 食品工业科技,2013(21):49-51.