徐悦, 马春敏, 付瑶, 等. 苹果酸大米淀粉酯的制备及其对面条品质特性的改善 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(11): 110−117. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080076

XU Yue, MA Chunmin, FU Yao, et al. Preparation of Rice Starch Malate and Its Improvement on the Quality Characteristics of Noodles[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(11): 110−117. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080076

· 研究与探讨 ·

苹果酸大米淀粉酯的制备及其对面条品质特性的改善

徐　悦, 马春敏, 付　瑶, 杨　杨, 边　鑫, 王　冰, 王　艳, 刘晓飞, 张　光, 张　娜*

（哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150028）

摘　要: 为探究不同取代度（Degree of Substitution，DS）对苹果酸大米淀粉酯理化特性及对面条品质的影响，制备不同取代度（DS=0~0.603）苹果酸大米淀粉酯，考察了苹果酸大米淀粉酯溶解度、溶胀度、糊化特性和流变特性，以及对面条蒸煮特性、质构特性和感官特性的改善作用。结果表明，苹果酸淀粉酯的红外光谱分析显示在光谱波数约 1720 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰。淀粉发生酯化反应后溶解度显著升高（P<0.05），但溶胀度有所下降。糊化和流变实验结果表明，低酯化淀粉（DS=0.141~0.442）的加入显著降低（P<0.05）了淀粉的峰值黏度，降低了苹果酸淀粉酯的储能模量 G′和损耗模量 G″，高酯化淀粉（DS=0.603）的添加不利于改善苹果酸淀粉酯的糊化和流变特性。利用相关性分析对苹果酸淀粉酯部分理化指标（溶解度、溶胀度和糊化特性）和面条的品质（蒸煮特性、质构特性和感官特性）进行了综合分析。苹果酸大米淀粉酯可以显著提升面条的整体品质，在本实验中，取代度为 0.442 时，小麦粉制备的面条品质较佳。

关键词: 苹果酸, 酯化, 大米淀粉, 理化性质, 面条品质

中图分类号: TS213.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2024)11−0110−08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080076

本文网刊:

Preparation of Rice Starch Malate and Its Improvement on the Quality Characteristics of Noodles

XU Yue, MA Chunmin, FU Yao, YANG Yang, BIAN Xin, WANG Bing, WANG Yan, LIU Xiaofei, ZHANG Guang, ZHANG Na*

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

Abstract: In order to investigate the effects of different degrees of substitution (DS) on physicochemical properties of rice starch malate and on the quality of noodles, rice starch malate with different degrees of substitution (DS=0~0.603) was prepared. The solubility, swelling, gelatinization and rheological properties of rice starch malate were investigated, as well as its improvement effect on the cooking characteristics, texture characteristics and sensory characteristics of noodles. The results indicated that a new absorption peak appeared at a spectral wavenumber of approximately 1720 cm^{-1} on the infrared spectrum curve of malic acid starch esters. After esterification, the solubility of starch significantly increased (P<0.05), while the swelling property decreased. The results of gelatinization and rheological experiments showed that the addition of low-substituted starch (DS=0.141~0.442) significantly reduced (P<0.05) the peak viscosity, decreased the storage modulus G' and loss modulus G" of malic acid starch esters, while the addition of highly substituted starch (DS=0.603) was not conducive to improving the gelatinization and rheological properties of malic acid starch esters. Correlation analysis was used to comprehensively analyze the relationship between some physicochemical properties of malic acid starch esters (solubility, swelling, and gelatinization characteristics) and the quality of noodles (cooking characteristics, texture

收稿日期: 2023−08−10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目（32072258）; 科技部“十四五”国家重点研发计划（2021.YFD2100902）; 中央支持地方项目（ZY2022B-HRB-12）。

作者简介: 徐悦（1994−）, 女, 博士研究生, 研究方向: 蛋白质加工, E-mail: xuyue122112@163.com。

*** 通信作者:** 张娜（1979−）, 女, 博士, 教授, 研究方向: 谷物化学与粮食高值化利用, E-mail: foodzhangna@163.com。

characteristics, and sensory characteristics). Rice starch malate could significantly enhance the overall quality of noodles. In this experiment, the best noodle quality was obtained when the degree of substitution was 0.442 for wheat flour preparation.

Key words: malic acid; esterification; rice starch; physicochemical properties; noodle quality

作为一种传统的主食产品，面条因其制作简单，形态多样，营养丰富，受到了消费者的青睐[1]。天然淀粉作为面条的主要原料之一，其应用局限性主要体现在糊化温度高、热稳定性差、易老化等问题。因此天然淀粉往往不符合新型食品加工的新工艺和新设备的要求，需要对天然淀粉进行改性处理，增强天然淀粉的某些原有特性或者引进新的特性，以获得更好的应用前景。

淀粉的多羟基结构赋予其活泼的物理化学性质，因此可以对其进行改性处理。酯化剂可以通过与淀粉中的羟基结合形成新的基团，形成淀粉酯类复合物，以改善淀粉的加工性能[2]。当前国内外研究的酯化淀粉主要包括：醋酸淀粉酯、柠檬酸淀粉酯以及烯基琥珀酸淀粉酯等[3]，然而关于苹果酸淀粉酯的研究较少。苹果酸来源于三羧酸循环，是一种重要中间产物，也是人体新陈代谢过程中的重要成分，目前作为性能优异的食品添加剂和功能性组分而广泛应用于功能食品中[4]。苹果酸酯化改性通过酯键取代淀粉的氢键，破坏淀粉的螺旋结构并重排颗粒结构，提高淀粉的热稳定性[5]。杨莹琦等[6]研究表明与淀粉相比，苹果酸淀粉酯的抗性淀粉含量大幅提高。有学者对于苹果酸淀粉酯的消化特性研究结果表明，苹果酸淀粉酯颗粒的位阻作用阻碍了淀粉颗粒在加热过程中吸水膨胀，且水煮工艺对抗性淀粉含量的影响不大[4]。

基于前人的研究，苹果酸淀粉酯具有改善面条品质的潜力。目前对苹果酸淀粉酯的研究主要集中在结构和消化特性方面[5,7]，而应用于面条制品的报道较少。因此本文通过利用苹果酸对大米淀粉进行酯化改性，构建多种取代度的苹果酸淀粉酯，对其理化特性及其对面条蒸煮、质构和感官品质的影响进行研究，旨在为酯化淀粉应用到面条制品中提供理论依据和研究支撑。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

大米（五常长粒香碎米）　黑龙江省五常金禾米业有限责任公司；苹果酸　食品级，常茂生物化学工程股份有限公司；氢氧化钠、盐酸　分析纯，天津市大陆化学试剂厂；小麦粉　食品级，营口好口福食品网络销售有限公司。

pHS-3C pH 检测仪　上海仪电科学仪器股份有限公司；101-OAB 电热鼓风干燥箱　天津市泰斯特仪器有限公司；JA2003 分析天平　上海浦春计量仪器有限公司；HH-4 恒温水浴锅　常州荣华仪器制造有限公司；SHZ-DⅢ循环水式多用真空泵、N5000-2 磁力搅拌器　巩义市予华仪器有限责任公司；TDL5M 离心机　湖南凯达科学仪器有限公司；UV-2200 紫外分光光度计　北京北分瑞利分析仪器有限公司；RVA4500 糊化仪、MCR102 流变仪　上海保圣实业发展有限公司；IFS 125HR 红外光谱仪　北京布鲁克科技有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　大米淀粉的制备　参考唐玮泽等[8]的方法并适当修改，制备大米淀粉。将过 120 目筛后的大米粉和水以 1∶5 的质量体积比混匀，并加入 NaOH 溶液（质量分数 0.3%）搅拌 4 h，然后以 3000 r/min 的转速进行离心处理 15 min。将得到的沉淀物质放入烘箱，并设置参数：温度 50 ℃，时间 12 h。研磨成粉，用 80 目过筛，即得大米淀粉样品。

1.2.2　苹果酸大米淀粉酯的制备　参考 Mary 等[9]实验方法并进行修改，称取 20 g 苹果酸溶解于 50 mL 的蒸馏水中，用 NaOH 溶液（10 mol/L）将体系 pH 调至 3.5。把调配好的苹果酸溶液与 50 g 大米淀粉混合均匀置于锥形瓶中，在室温条件下静置 16 h，使苹果酸溶液和大米淀粉充分接触。静置后倒入平板中，50 ℃ 烘箱中烘干约 12 h。随后将淀粉放入 130 ℃ 的鼓风干燥箱中 6 h，再将烘干过后的样品用 2 L 蒸馏水清洗抽滤，防止其中残留还未反应的苹果酸，清洗后放入 50 ℃ 的烘箱确保彻底烘干，最后干燥粉碎，过 100 目筛，得到苹果酸大米淀粉酯。

1.2.3　取代度的测定（Degree of Substitution, DS）　将 3 滴酚酞指示剂滴到 1%（w/v）的苹果酸淀粉酯溶液中。以 NaOH 溶液（0.1 mol/L）进行滴定，滴定终点为混合物呈微红，在 30 s 内保持不变。然后，加入 10 mL 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液，将其密封，放在 37 ℃ 恒温摇床上，使其皂化 50 min。然后用 HCl 溶液（0.5 mol/L）滴定直至混合液中的微红色消失。通过式（1）、（2）计算苹果酸大米淀粉酯的取代度：

$$W = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times M_1}{m \times 100} \times 100 \qquad 式（1）$$

$$DS = \frac{M_3 \times W}{M_1 \times 100 - (M_1 - M_2) \times W} \qquad 式（2）$$

式中：W 为苹果酸取代基质量分数（%）；V_1 为苹果酸淀粉酯消耗 HCl 标准溶液的使用体积（mL）；V_2 为淀粉所用消耗 HCl 标准溶液的使用体积（mL）；c 为 HCl 溶液浓度（mol/L）；m 为淀粉干基质量（g）；M_1 为苹果酸取代基摩尔质量（117 g/mol）；M_2 为氢原子摩尔质量（1 g/mol）；M_3 为葡萄糖单元摩尔质量（162 g/mol）。

1.2.4　傅里叶红外光谱（Fourier Transform Infra-Red, FTIR）分析　参照 Hu 等[10]的方法，将淀粉试样和溴

化钾粉末混合并压制成薄片。收集 500~4000 cm^{-1} 范围的 FTIR 光谱，对其二级结构变化进行分析。

1.2.5 溶解度和溶胀度的测定 根据 Ulfa 等[11]所述的研究方法来确定淀粉样品的溶解度和溶胀度。称取 0.4 g 样品和 20 mL 蒸馏水，混合均匀后，置于 80 ℃摇床中振荡 30 min，3000 r/min 离心处理 20 min，将上清液倒入已经干燥到恒重的铝箱中，并在 105 ℃干燥到恒重，溶解度和膨胀度计算公式为(3)、(4)：

$$S = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad \text{式（3）}$$

$$SP = \frac{m_2}{m_0 \times (1 - S)} \quad \text{式（4）}$$

式中：S为溶解度(%)；m_0为淀粉质量(0.4 g)；m_1为溶解的淀粉质量(g)；SP为溶胀度(%)；m_2为离心管中沉淀物的质量(g)。

1.2.6 糊化特性的测定 采用快速粘性分析仪测定样品凝胶化过程中的粘度变化[12]。将苹果酸淀粉酯样品和蒸馏水以 1∶6(w∶w)的比例进行混合，制成淀粉悬浮液。具体测定参数：淀粉悬浮液最初以 50 ℃(1 min)加热；初始回转设置为 960 r/min(10 s)；测试转速设置为 160 r/min；加热到 95 ℃(12.16 ℃/min)；保持在 95 ℃(2.5 min)；冷却到 50 ℃(12.16 ℃/min)并保持在 50 ℃(2 min)。

1.2.7 流变特性的测定 流变特性采用 Ulfa 等[11]的方法测定。准确称重一定质量样品，用蒸馏水稀释至 6%(w/v)悬浮液。室温下搅拌 30 min 后，在沸水浴中处理 30 min，然后放置于流变仪上。在 25 ℃下，对 0.1~100 rad/s 频率扫描的动态振荡评估，扫描应变为 1%。

1.2.8 面条的制备 将不同取代度的苹果酸淀粉酯(DS=0.141~0.603)与面粉按 4∶1 的比例充分混合后，取 200 g 混合粉与 85 mL 水一起放入搅拌机中搅拌均匀，使之形成柔软的面团。将搅拌好的面团放入容器内，盖好，避免水分挥发，醒发 15 min。随后，使用电动压面机制作面条，面条的尺寸为宽 1 mm，厚 0.9 mm。将面条装入自封袋内，并用一张湿纱布覆盖以备用[13]。

1.2.9 蒸煮特性测定 将制备好的面条两头剪去，确保其长度是 20 cm。在 500 mL 沸水中加入 20 根面条。煮 40 s 后，每 5 s 取一次样品，放于玻璃盘上进行按压，以观察其中间白色芯的变化情况。记录最佳的蒸煮时间，也就是白色芯完全消失所需要的时间。在煮制 20 min 时，计算出 20 根面条中断条的数量所占的百分比，即面条的断条率。

将面条汤冷却至室温，倒入 500 mL 烧杯，混合均匀。取出两份 50 mL 面汤样品样品分别倒入烧杯，使用电炉加热蒸发大部分水分。然后分别再加入 50 mL 的面汤继续蒸发，当面汤中的水分即将蒸干时，将其转移到 105 ℃烘箱中，持续干燥直到恒重，称重计算蒸煮损失率。

$$\text{熟断条率}(\%) = \frac{S}{20} \times 100 \quad \text{式（5）}$$

$$\text{蒸煮损失率}(\%) = \frac{5M}{G \times (1 - W)} \times 100 \quad \text{式（6）}$$

式中：S表示 20 根面条中断条的数量；M表示面汤的干物质质量(g)；G表示煮前面条的质量(g)；W表示煮前面条的水分含量(%)。

1.2.10 质构特性测定 将面条样品浸泡于 250 mL 的水中，煮制 5 min 后，用质构仪对面条样品进行质构特性的测定。前试、正试和后试的速度均为 2.0 mm/s。目标模式保持 50% 应变，2 s 间隔时间，5.0 g 触发力。

1.2.11 感官评价 将 50 根面条样品于 1000 mL 开水中煮至最佳蒸煮时间(最佳蒸煮时间由 1.2.9 结果得出)，取出放入凉水中摊开，静置 60 s，装盘。

根据我国发布的面条感官评价标准(GB/T 35875-2018)，进行如下的感官评估：将每一类的样本随机放置。感官小组由 6 名女生、4 名男生组成，具备感官评价经验，不存在影响感觉能力和判断力的功能障碍。每一次评估仅选择一项指标。需要进行三次重复评价以确保结果的可靠性[7]，感官评分标准如表 1 所示。

1.3 数据处理

实验至少重复 3 次测定，采用 SPSS 26.0、Excel 2019 软件进行统计分析及数据处理，各组间均值比较采用 S-N-K 分析法($P<0.05$)，测定结果以平均值±标准偏差的形式表示，数据上标不同英文字母表示数据差异显著。图像采用 Origin 2018 软件处理。

表 1 感官评分标准

Table 1 Criteria for sensory evaluation

指标	满分(分)	评分标准
色泽	10	指面条的颜色和亮度。面条白、乳白、奶黄色，光亮为8.5~10分；亮度一般为6.1~8.4分；颜色发暗、发灰，亮度差为1~6分
表观状态	10	指面条表面光滑和膨胀程度。表面结构细密、光滑为8.5~10分；轻微变形为6.1~8.4分；表面粗糙、膨胀、变形严重为1~6分
适口性	20	用牙咬断一根面条所需力的大小。力适中得分为17~20分；稍偏硬或软12.1~16.9分；太硬或太软1~12分
韧性	25	面条在咀嚼时，咬劲和弹性的大小。有咬劲、富有弹性为21~25分；一般为15.1~20.9分；咬劲差、弹性不足为1~15分
黏性	25	指在咀嚼过程中，面条黏牙强度。咀嚼时爽口、不黏牙为21~25分；较爽口、稍黏牙为15.1~20.9分；不爽口、发黏为10~15 分
光滑性	5	指在品尝面条时口感的光滑程度。光滑为4.3~5分；中间为3.1~4.2分；光滑程度差为1~3分
食味	5	指品尝时的味道。具有清香味4.3~5分；基本无异味3.1~4.2分；有异味为1~3分
总分	100	精制级小麦粉制品评分≥85分；普通级小麦粉制品评分≥75分

2　结果与分析

2.1　苹果酸淀粉酯的红外光谱分析

分别将原大米淀粉和在方法 1.2.3 中已得到的不同取代度的苹果酸淀粉酯（DS=0.141~0.603）进行红外光谱扫描，结果如图 1 所示。苹果酸淀粉酯与原淀粉的红外谱图对比，发现苹果酸改性淀粉在 1720 cm^{-1} 处出现新的吸收峰，属于 C=O 键的伸缩振动，这表明酯化反应确实发生[14]。而 3300、2930、1152 和 1016 cm-1 处的吸收峰在所有淀粉酯中都存在强度变弱的趋势。这些变化表明淀粉中的羟基和有机酸的羧基共价形成 C-O 基团[15]。

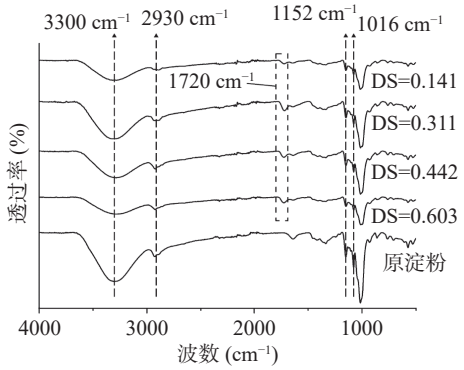

图 1　大米淀粉与苹果酸淀粉酯的红外光谱分析

Fig.1　Infrared spectrum analysis of rice starch and malic acid starch ester

2.2　苹果酸淀粉酯的溶解度和溶胀度分析

由图 2 可知，随着苹果酸淀粉酯的取代度的增大，淀粉溶解度也随之增大。这可能是由于苹果酸作为一种酯化剂，可以与淀粉的氢键发生酯化反应，形成酯基附着在淀粉上，这削弱了淀粉分子之间的结合能力，有利于淀粉分子在水中分散[2]。由图 3 可知，随着苹果酸淀粉酯的取代度的增大，淀粉溶胀度呈现先降低后升高的趋势，这可能是由于适度的苹果酸取代基团（DS=0.141~0.442）促进淀粉颗粒中直链淀粉和支链淀粉及其各组分与自身的缔合，不利于淀粉颗粒的溶胀[15−16]。然而大量酯基的引入（DS=0.603）会造成淀粉颗粒网络结构稀疏，为淀粉颗粒的溶胀提供了结构基础[17]。

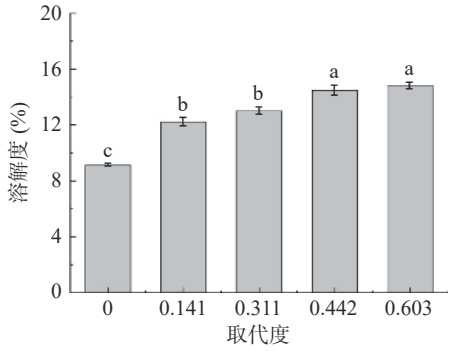

图 2　不同取代度对苹果酸淀粉酯溶解度的影响

Fig.2　Effects of different degrees of substitution on the solubility of malic acid starch ester

注：不同字母表示数据差异显著（P<0.05）；图 3 同。

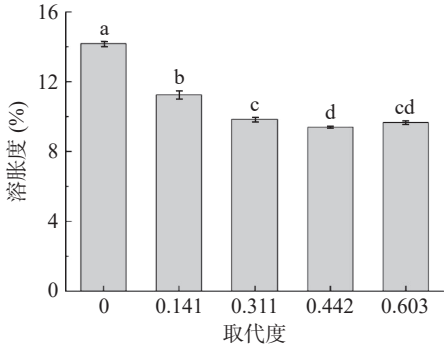

图 3　不同取代度对苹果酸淀粉酯溶胀度的影响

Fig.3　Effects of different degrees of substitution on the swelling degree of malic acid starch ester

2.3　苹果酸淀粉酯的糊化特性分析

粘度-温度曲线可以反映出淀粉混浊液中粘度值随温度的变化特征参数[18]。大米淀粉与不同取代度苹果酸淀粉酯的粘度特征曲线如图 4 和表 2 所示。

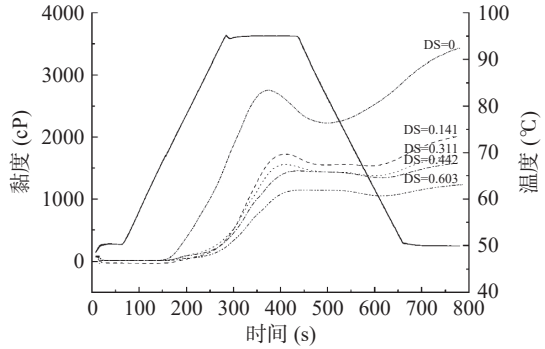

图 4　不同取代度苹果酸淀粉酯的 RVA 曲线

Fig.4　RVA of malic acid starch ester with different degrees of substitution

表 2　不同取代度对苹果酸淀粉酯糊化特性的影响

Table 2　Effects of different degrees of substitution on the gelatinization characteristics of malic acid starch ester

DS	峰值黏度（BU）	谷值黏度（BU）	崩解值（BU）	最终黏度（BU）	回生值（BU）	糊化温度（℃）
0	2704±17.68^{a}	2343±19.80^{a}	521.5±9.19^{a}	3437.5±14.85^{a}	1184.5±19.09^{a}	72.23±0.81^{d}
0.141	1437±9.90^{d}	1117.5±3.54^{c}	319.5±6.36^{b}	1567.5±16.26^{d}	450±12.73^{c}	92.45±0.57^{ab}
0.311	1726±1.41^{b}	1428.5±5.86^{b}	297.5±14.45^{b}	1999.5±14.85^{b}	571±41.01^{b}	90.43±1.10^{bc}
0.442	1149±18.28^{e}	817±3.94^{d}	332±12.23^{b}	1756.5±15.06^{c}	432.5±18.59^{c}	94.23±0.81^{a}
0.603	1550±7.88^{c}	1321.5±10.5^{b}	228.5±14.65^{c}	1249.5±34.65^{e}	435±32.53^{c}	89.58±1.17^{c}

注：同列不同字母表示数据差异显著（P<0.05）；表3~表5同。

由图 4 和表 2 可知，苹果酸淀粉酯的糊化温度均高于原淀粉（72.23±0.81 ℃），可能是因为酯化作用限制溶胀[19]。发生酯化交联后，当 DS=0.442 时，淀粉酯的峰值黏度最低（1149±18.28 BU），糊化温度最高（94.23±0.81 ℃），这些现象是由于苹果酸与淀粉反应产生新的官能团，增强两种分子间的作用力，使淀粉分子结构得到强化，因此糊化温度升高[20−21]。同时苹果酸淀粉酯颗粒内部的强键合作用也削弱了淀粉颗粒在加热过程中的膨胀[5]，导致峰值黏度下降。然而，当酯化反应加剧（DS=0.603），淀粉酯颗粒通过乙酰基的空间位阻弱化了淀粉分子链间的相互作用，从而赋予淀粉更低的糊化温度和更大的颗粒膨胀程度，导致峰值黏度回升[22]。此外，根据 Remya 等[23] 的研究，随着淀粉分子中与有机酸的酯化交联程度增加，黏度参数会发生降低，这与支链淀粉的结晶区域和糖苷链的断裂密切相关[24]。

2.4 苹果酸淀粉酯的流变特性分析

由图 5 和图 6 可知，所有样品储能模量 G′和损耗模量 G″在 0.1~100 rad/s 角频率范围内，均随着频率的增加而增加，且 G′>G″，说明淀粉和淀粉酯均趋于弱凝胶状态[25]。苹果酸淀粉酯的 G′和 G″总体随取代度增加表现出先降后升的趋势。出现先下降可能是交联强度增加，导致淀粉内键合作用加强，阻碍了淀粉分子链的有序排列，削弱了凝胶网络和强度[26]。后上升的原因可能是由于酯基基团的嵌入有利于淀粉分子间形成交联缠绕的网络结构[27]。

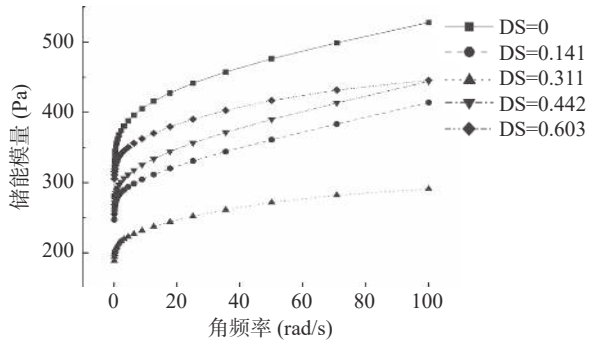

图 5 不同取代度对苹果酸淀粉酯储能模量的影响

Fig.5 Effects of different degrees of substitution on the storage modulus of malic acid starch ester

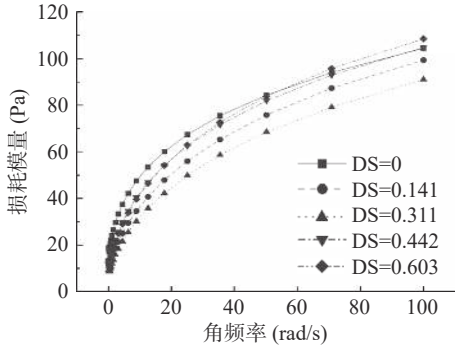

图 6 不同取代度对苹果酸淀粉酯损耗模量的影响

Fig.6 Effects of different degrees of substitution on the loss modulus of malic acid starch ester

2.5 面条的蒸煮特性分析

蒸煮特性是表征面条品质最重要的指标之一。面条在煮制过程中由于淀粉糊化，使淀粉颗粒膨胀、破裂并溶出，导致干物质损失率增加。

由表 3 所知，随着取代度的增加，面条的最佳蒸煮时间和蒸煮损失率先降低后升高（$P<0.05$），熟断条率先升高后降低（$P<0.05$）。原因可能是酯基基团的引入强化了淀粉酯-淀粉-蛋白的网络结构，阻碍聚合物在蒸煮过程中的扩散，抑制可溶性成分从面筋网络中渗出。而交联作用过强（DS=0.603 时），引入的苹果酸酯基长链产生空位位阻作用，导致淀粉颗粒内有序晶体结构紊乱，阻碍颗粒间缔合，造成面筋网络结构松散，更多的可溶成分渗入面汤[22]。

表 3 面条蒸煮特性

Table 3 Cooking characteristics of noodles

DS	最佳蒸煮时间(s)	熟断条率(%)	蒸煮损失率(%)
0	260±2.0^{a}	1.67±0.33^{e}	5.08±0.08^{a}
0.141	250±1.0^{b}	2.02±0.41^{d}	4.10±0.15^{b}
0.311	235±1.5^{c}	3.31±0.20^{b}	4.05±0.23^{b}
0.442	220±2.0^{e}	3.85±0.50^{a}	3.52±0.10^{d}
0.603	225±1.0^{d}	2.94±0.12^{c}	3.78±0.11^{c}

2.6 面条的质构特性分析

由表 4 所知，随着取代度的增加，面条的硬度呈先减小后增大的趋势，弹性和黏聚性呈先增大后减小的趋势。添加一定量的苹果酸淀粉酯会稀释面筋蛋白含量，导致面筋网络结构不足以将淀粉嵌入混合粉中，从而降低面条的硬度。酯基的引入强化了不同组分的相互交联，提高了面条网络的致密性，赋予了面条较大的弹性和黏聚性[2]。而随着取代度的增大（DS=0.603 时），淀粉颗粒中含有的苹果酸淀粉酯削弱了不同组分间的交联，不利于形成稳定均一的网络结构，表现为面条的品质劣化[28]。

表 4 面条质构特性

Table 4 Texture characteristics of noodles

DS	硬度(g)	弹性(nm)	黏聚性(N)	回复性
0	3562±285.4^{a}	0.55±0.05^{d}	0.51±0.03^{c}	0.34±0.01^{a}
0.141	3015±158.15^{b}	0.65±0.02^{c}	0.67±0.02^{b}	0.30±0.02^{b}
0.311	2803±118.5^{c}	0.71±0.05^{b}	0.65±0.05^{b}	0.27±0.01^{b}
0.442	2443±161.30^{d}	0.85±0.01^{a}	0.76±0.01^{a}	0.22±0.01^{c}
0.603	2876.5±136.6^{c}	0.78±0.02^{b}	0.60±0.01^{b}	0.21±0.01^{c}

2.7 面条的感官评价

对以上淀粉样品制备出的面条感官特性进行评价，结果如表 5 所示。

从表 5 可知，随着取代度的增加，面条的综合感官评分先增加后减小。酯基改性能显著改变面条的色泽，提高面条的网络结构的密度和韧性，并对熟面的外观形态产生影响[29]。当取代度为 0.442 时，苹果酸淀粉酯的面条感官评分最好，面条表面光滑透明、

表 5　感官评价结果

Table 5　Sensory evaluation results

DS	色泽	表观状态	适口性	韧性	黏性	光滑性	食味	总分
0	8.45±0.02^{c}	8.23±0.12^{c}	17.00±0.05^{c}	19.00±0.04^{b}	19.50±0.01^{e}	4.20±0.12^{b}	4.10±0.02^{c}	80.48±0.05^{e}
0.141	8.40±0.15^{c}	8.38±0.05^{c}	17.50±0.06^{ab}	19.25±0.02^{a}	20.75±0.02^{b}	4.28±0.05^{a}	4.08±0.01^{c}	82.64±0.07^{c}
0.311	8.55±0.01^{b}	8.75±0.13^{b}	17.50±0.01^{b}	19.20±0.01^{a}	20.50±0.05^{c}	4.30±0.02^{a}	4.25±0.02^{a}	83.05±0.05^{b}
0.442	8.80±0.01^{a}	8.95±0.02^{a}	18.00±0.02^{a}	19.25±0.02^{a}	21.00±0.02^{a}	4.33±0.02^{a}	4.20±0.01^{b}	84.53±0.02^{a}
0.603	8.35±0.01^{d}	8.30±0.12^{c}	17.75±0.02^{ab}	19.20±0.02^{a}	20.00±0.02^{d}	4.30±0.01^{a}	4.15±0.05^{b}	82.05±0.06^{d}

硬度和粘弹性适中，食味性好。

2.8　苹果酸淀粉酯理化性质与面条品质的相关性分析

根据图 7 可知，面条的最佳蒸煮时间与苹果酸淀粉酯溶解度呈显著负相关（P<0.05），与溶胀度呈显著正相关（P<0.05）。面条的蒸煮损失率与苹果酸淀粉酯的溶解度呈极显著负相关（P<0.01），与溶胀度和峰值黏度呈极显著正相关性（P<0.01），与谷值黏度、最终黏度和回生值呈显著正相关（P<0.05）。由此可以推断，酯基改性导致淀粉结构重排，有利于水分子深入淀粉内部，导致水合能力增大、网络结构紧密、黏度增大，阻碍面条中可溶性成分溶出，改善面条的蒸煮特性。

面条的质构特性中，面条的硬度受理化性质影响较大，与溶解度呈显著负相关（P<0.05），与溶胀度、峰值黏度和谷值黏度呈显著正相关（P<0.05）。面条的感官品质中，面条的回复性与溶解度呈极显著负相关（P<0.01），与溶胀度呈显著正相关（P<0.05）；黏聚性与峰值黏度和谷值黏度呈显著负相关（P<0.05）；回复性与溶解度呈极显著负相关（P<0.01），与溶胀度呈显著正相关（P<0.05）。面条的感官品质中，面条的韧性受苹果酸淀粉酯理化性质影响较大，与峰值黏度、谷值黏度和回生值呈极显著负相关（P<0.01），与最终黏度呈显著负相关（P<0.05）；光滑性与溶解度呈显著正相关（P<0.05），与溶胀度呈极显著负相关（P<0.01），与峰值黏度、谷值黏度和回生值呈显著负相关（P<0.05）；黏性、总分均与峰值黏度和谷值黏度呈显著负相关（P<0.05）。由此可以推断，酯基的引入提高了淀粉酯溶解性和黏度峰值，阻碍淀粉受热膨胀，这有利于淀粉酯与面团内其他组分形成紧密连接，宏观上表现为硬度、黏性和韧性增大，回复性和光滑性减小，这符合消费者对于面条口感筋道的需求。其中苹果酸淀粉酯的溶解度、溶胀度和峰值黏度是影响面条品质的重要因素。

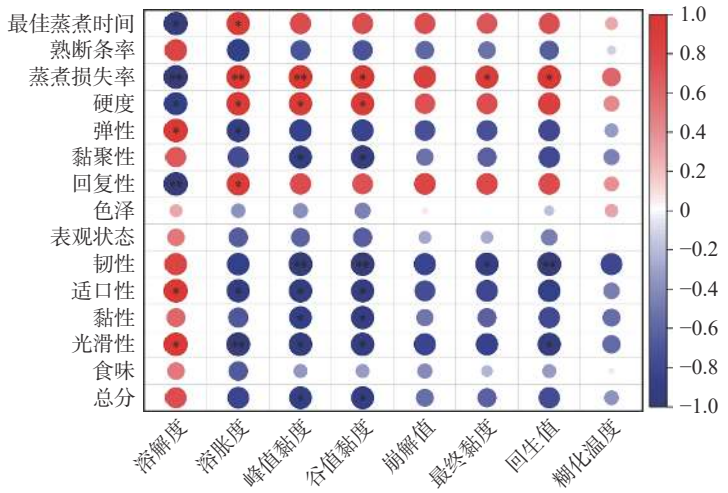

图 7　苹果酸淀粉酯部分指标与面条品质的相关性

Fig.7　Correlation between some indexes of malic acid starch ester and noodle quality

注：*P<0.05，**P<0.01。

3　结论

通过分析不同取代度对苹果酸淀粉酯溶解性、糊化特性和流变特性等理化性质的影响，发现酯化处理是提高面条品质的有效方法。适度的酯化（DS=0.141~0.442）提供的空间位阻弱化了淀粉分子链间的相互作用，从而赋予淀粉更低的糊化温度和溶胀度，以及更高的溶解性和流变特性。对于面条制品，适度的酯化反应（DS=0.141~0.442）有利于淀粉分子间形成交联缠绕的网络结构，强化面团的凝胶网络结构，改善了面条的蒸煮、质构和感官品质。此外，本研究引入了相关性分析，为苹果酸淀粉酯的理化性质和面条品质的关联程度进行了量化。综上，不同取代度处理可以为生产高质量的面条提供一定的技术支撑。在今后的研究工作中，还需要进一步探究淀粉酯的精细结构如何影响面条的物理化学、加工和感官特性。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] LIU H, GUO X N, ZHU K X. Effects of freeze-thaw cycles on the quality of frozen raw noodles[J]. Food Chemistry, 2022, 387(3): 132−140.

[2] LI M N, XIE Y, CHEN H Q, et al. Effects of heat-moisture treatment after citric acid esterification on structural properties and digestibility of wheat starch, A- and B-type starch granules[J]. Food Chemistry, 2019, 272(4): 523−529.

[3] 付瑶, 杨杨, 边鑫, 等. 酯化淀粉的制备及其在食品中应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(8): 8−9. [FU Y, YANG Y, BIAN X, et al. Progress in preparation of esterified starch and its application in food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(8): 8−9.]

[4] TIAN S Q, YANG Y Q. Molecular characteristics and digestion properties of corn starch esterified by l-malic acid[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(3): 12−17.

[5] JONGHEE N, GYEONG A, JEONG Y, et al. Impact of esterification with malic acid on the structural characteristics and *in vitro* digestibilities of different starches[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 174(5): 540−548.

[6] 杨莹琦, 田双起, 王新伟, 等. 苹果酸玉米淀粉酯理化性质及消化特性研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2019, 40: 6. [YANG Y Q, TIAN S Q, WANG X W, et al. Study on physicochemical properties and digestive characteristics of corn starch malate ester[J]. Henan University of Technology (Natural Sci Edition), 2019, 40: 6.]

[7] 包浩, 刘忠义, 彭丽, 等. 大米淀粉磷酸酯的制备及其理化性质研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(1): 5−9. [BAO H, LIU Z Y, PENG L, et al. Preparation and physicochemical properties of rice starch phosphate[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(1): 5−9.]

[8] 唐玮泽, 肖华西, 唐倩, 等. 多次湿热处理对大米淀粉结构和性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(2): 7−11. [TAGN W Z, XIAO H X, TANG Q, et al. Effect of multiple moist heat treatment on structure and properties of rice starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(2): 7−11.]

[9] MARY F, ROE R. The administration and supervision of reading programs, 5th edition[J]. The Journal of Educational Research, 2015, 108(5): 258−258.

[10] HU H, LIU W, SHI J, et al. Structure and functional properties of octenyl succinic anhydride modified starch prepared by a non-conventional technology[J]. Starch-Starke, 2015(1): 11−13.

[11] ULFA G M, PUTRI W D, FIBRIANTO K, et al. The influence of temperature in swelling power, solubility, and water binding capacity of pregelatinised sweet potato starch[J]. IOP Conference Series:Earth and Environmental Science, 2020, 475(1): 012036.

[12] 王育红, 远兵强, 潘治利. 小麦粉糊化特性与冷冻熟制面条品质相关性研究[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(2): 43−47. [WANG Y H, YUAN B Q, PAN Z L. Effect of multiple moist heat treatment on structure and properties of rice starch[J]. Grain and Oil, 2023, 36(2): 43−47.]

[13] 张豫辉. 淀粉对面条品质的影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015. [ZHANG Y H. Study on the effect of starch on the quality of noodles[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2015.]

[14] 王玲, 陈永富, 陆财源, 等. 非晶态辛烯基琥珀酸淀粉酯的结构与理化性质关系研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 20−24. [WANG L, CHEN Y F, LU C Y, et al. Study on the relationship between structure and physicochemical properties of amorphous octenyl succinate starch ester[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(4): 20−24.]

[15] LÜ X F, GUO C S, MA Y X, et al. Effect of citric acid esterification on the structure and physicochemical properties of tigernut starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 222(4): 2833−2842.

[16] XIE X J, LIU Q. Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches [J]. Starch-Starke, 2004, 56(6): 364−370.

[17] 樊明聪. 木薯淀粉及其改性物对鱼肌原纤维蛋白胶凝特性及空间分布的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019. [FAN M C. Effects of cassava starch and its modifiers on gelling properties and spatial distribution of fish myofibrillar protein[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.]

[18] 李婷, 李双, 周小玲, 等. 1BL/1RS 易位小麦面筋蛋白的分离重组及其面条品质研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(4): 71−77. [LI T, LI S, ZHOU X L, et al. Isolation and recombination of 1BL/1RS translocation wheat gluten protein and its noodle quality[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(4): 71−77.]

[19] OSWALDO H, LESBIA C J, ELISA G D, et al. Structure-digestibility relationship from noodles based on organocatalytically esterified regular and waxy corn starch obtained by reactive extrusion using sodium propionate[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 131(1): 107825.

[20] 玉琼广, 刘万东, 陈江枫, 等. 糊化条件对柠檬酸淀粉酯成膜性能影响[J]. 食品科技, 2020, 45(5): 262−266. [YU Q G, LIU W D, CHEN J F, et al. Effect of gelatinization conditions on film forming performance of starch citrate ester[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(5): 262−266.]

[21] 宋晓燕, 阮晖, 许琼. 糯玉米辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及其 RVA 谱特性分析[J]. 中国粮油学报, 2006(1): 55−59. [SONG X Y, RUAN H, XU Q. Preparation of octenyl succinate starch ester from waxy maize and analysis of its RVA spectrum characteristics [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2006(1): 55−59.]

[22] SHUANGQI T, PENG G, XINGAO X, et al. Effect of malate starch on cooking, texture and digestion characteristics *in vitro* of medium glycemic noodles[J]. International Journal of Gastronomy and Food Science, 2022, 29: 100558.

[23] REMYA R, JYOTHI A N, SREEKUMAR J. Effect of chemical modification with citric acid on the physicochemical properties and resistant starch formation in different starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202(8): 29−38.

[24] SOO Y L, KWANG Y L, HYEON G L. Effect of different pH conditions on the *in vitro* digestibility and physicochemical properties of citric acid-treated potato starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107(8): 1235−1241.

[25] 刘德志, 武云娇, 王一飞, 等. 抗性糊精对面粉流变特性及糊化凝胶的影响[J]. 包装工程, 2023, 44(5): 253−258. [LIU D Z, WU Y J, WANG Y F, et al. Effects of resistant dextrins on rheologi-

cal properties of flour and gelatinized gel[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(5): 253−258.]

[26] LI W, SUPING Z, YONG C, et al. Fabrication and characterization of o/w emulsion stabilized by octenyl succinic anhydride (OSA) modified resistant starch[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 141: 108750.

[27] DING C, ZHANG H J, ZHAO S Q, et al. Efficiency, functionality, and multi-scale structure of citric acid esterified glutinous rice starch synthesized via infrared radiation[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 125(1): 107377.

[28] 李贝. 小麦和马铃薯微波酯化淀粉的性质及其对淀粉凝胶质构的影响[D]. 杨凌：西北农林科技大学, 2017. [LI B. Properties of wheat and potato starch esterified by microwave and their effects on the gel texture of starch[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2017.]

[29] OBADI M, ZHANH J Y, SHI Y N, et al. Factors affecting frozen cooked noodle quality: A review[J]. Trends in Food Science & Technololy, 2021, 109(8): 662−673.