原花青素抑制玉米淀粉回生作用的研究

许 晨[#], 刘 锐[#], 孙婵婵, 史春悦, 丛 旭, 侯 滕, 张 民^{*} (天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘 要:目的 研究原花青素(OPCs)对高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉和高支链玉米淀粉回生的影响。 方法 采用差示扫描量热仪(DSC)、傅立叶红外光谱仪(FTIR)、核磁共振光谱仪(NMR)测定与分析原花青素与 淀粉间的相互作用;同时测定原花青素对淀粉体外消化性的影响。结果 结果表明,随着 OPCs 含量的增加,高 直链玉米淀粉回生程度降低;当 OPCs 添加量为 5%时,原花青素对普通玉米淀粉和高支链玉米淀粉回生抑制 效果较好。高直链玉米淀粉中慢消化淀粉(SDS)含量随 OPCs 增加而增加,普通淀粉中 SDS 含量在添加 5% OPCs 时较高,而高支链玉米淀粉的快消化淀粉(RDS)含量在 5%时较高;NMR 结果表明 OPCs 分子与直链和支链淀粉 之间均存在分子间相互作用。结论 添加 5%原花青素对三种玉米淀粉回生抑制效果较好;原花青素对直链和 支链淀粉的结合方式和结合能力不同。

关键词: 原花青素; 玉米淀粉; 回生; 抑制作用

Study on preventing the retrogradation of maize starch using proanthocyanidins

XU Chen[#], LIU Rui[#], SUN Chan-Chan, SHI Chun-Yue, CONG Xu, HOU Teng, ZHANG Min^{*}

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of proanthocyanidins (OPCs) on the retrogradation of high amylose maize starch, normal maize starch and high amylopectin maize starch. **Methods** The differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectrom (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) were employed to investigate the interactions between OPCs and starch. In addition, the effect of OPCs on *in vitro* digestibility of maize starch was detected. **Results** DSC and FTIR results indicated that the retrogradation degree of high amylose maize starch decreased with OPCs concentration increasing, whereas the retrogradation inhibition effect of 5% OPCs on normal maize starch and high amylopectin maize starch was relatively better than those with other OPCs concentrations. NMR results suggested that there were intermolecular interactions between OPCs molecules and maize starch. In addition, *in vitro* digestibility experiments indicated that the content of slowly digested starch (SDS) in high amylose maize starch increased with the OPCs concentration increasing, whereas the SDS content of normal maize starch and the content of rapidly digested starch (RDS) in high amylopectin maize starch were relatively highest with the addition of 5% OPCs. **Conclusion** The retrogradation of high amylose maize starch were relatively highest with the addition of high amylopectin maize starch and high amylose maize starc

基金项目:天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140610)

Fund: Supported by the Tianjin City High School Science & Technology Fund Planning Project (20140610)

[#] 许晨、刘锐为共同第一作者

[#] XU Chen and LIU Rui are co-first authors

^{*}通讯作者:张民,教授,主要研究方向为食品营养与加工。E-mail: zm0102@tust.edu.cn

^{*}Corresponding author: ZHANG Min, Professor, College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology. No. 29, 13th. Avenue, Tianjin Economic and Technological Development Area (TEDA), Tianjin 300457. Email: zm0102@tust.edu.cn

amylopectin maize starch could be inhibited by addition of 5% OPCs. The interaction ways and binding capabilities might be different between amylose and amylopection with OPCs molecules.

KEY WORDS: proanthocyanidins; maize starch; retrogradation; inhibition effect

1 引言

淀粉是高等植物储存碳水化合物的主要方式和 人类饮食的主要来源之一,是一种重要的可再生和 生物降解的天然资源。然而,淀粉在工业生产和加工 过程中存在着一些问题,米饭、面包等产品除了其加 工性差最主要的问题是其在储存期间会发生回生现 象^[1],回生使食品变干发硬,品质大幅下降,极大地 限制了淀粉的加工及应用。淀粉回生是糊化的淀粉分 子由无序的状态再聚集成一个有序的结构^[2]。

目前国内外关于淀粉回生的研究很多。其中, 淀 粉改性是一种抑制淀粉回生的有效方法, 包括物理 改性和化学改性。物理改性法主要包括湿热处理、挤 压、微波和高静水压处理等方法。例如, Hoover 等^[3] 研究了湿热处理对根茎类淀粉物理化学特性的影响。 Zhang 等^[4]研究发现挤压处理后高直链大米淀粉回生 比例下降。Kawai 等^[5]则发现低温高静水压将促进淀 粉回生。化学修饰法主要包括对淀粉进行乙酰化^[6]、 琥珀酰化^[7]以及磷酸化^[8]等方法, 以提高淀粉的加工 适应性和功能特性。此外, 酶法修饰也是抑制淀粉回 生的一种常用方法^[9]。

近年来,多酚作为一种天然抗氧化物备受人们 关注,对于多酚的研究日益增加。吴跃等^[10]研究茶多 酚对籼米淀粉回生的影响,结果表明茶多酚对籼米 淀粉回生有显著抑制作用。原花青素 (proanthocyanidins, OPCs)也是一种多酚化合物,具 有很强的抗氧化性,广泛应用于食品、药品和化妆品 领域^[11]。而 OPCs 对淀粉回生影响的相关报道较少, 对其影响机制尚不明确。由于淀粉中直链/支链淀粉 含量比例对淀粉回生影响很大,本文采用差示扫描 量热仪(DSC)、傅立叶红外光谱仪(FTIR)、核磁共振 光谱仪(NMR)分别测定 OPCs 与高直链、普通和高支 链玉米淀粉的相互作用,研究 OPCs 对淀粉体外消化 性的影响,并进一步分析 OPCs 对玉米淀粉回生的作 用机制。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

2.1.1 材料

高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉购自河南郑州润 达集团; 蜡质玉米淀粉和猪胰腺 α-淀粉酶购自 sigma 公司; 糖化酶购自天津市诺奥科技有限公司; 原花 青素购自西安昌岳植物化工有限公司; 其他试剂均 为分析纯。

2.1.2 仪 器

紫外光谱仪(TU-1810,北京普析通用公司);差示 扫描量热仪(TA-60,日本岛津公司);傅立叶红外光谱 仪(Vector22,德国布鲁克光谱仪公司);核磁共振光谱 仪(AVANCE III,瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 玉米淀粉相对直链淀粉和总淀粉含量测定

玉米淀粉相对直链淀粉含量按文献^[12]测定,并 有较小的改动。准确称取玉米淀粉4mg于10mL离 心管中,在离心管中加入5mL85%甲醇,65℃下涡 流搅拌1h;然后在4500r/min下离心15min,弃去上 清液;反复3~5次除脂。将烘干后的淀粉样品加入5 mL尿素和二甲基亚砜混合液(6mol/L尿素与二甲基 亚砜体积比为1:9),95℃下涡流搅拌1h。取3mL混 合液加入3mL碘液,50mL容量瓶定容;在暗处反应 20min后,采用紫外光谱仪测定样品在620mm处吸 光度值。

标准曲线的制备: 配制直链淀粉与支链淀粉比 例为10:0、9:1、8:2、6:4、5:5、4:6、2:8、1:9、0:10 标准淀粉溶液,测定步骤同上;得到相对直链淀粉含 量测定标准曲线为 *Y*=0.0044*X*+0.2013 (*r*²=0.9961)。

总淀粉含量测定参照 GB/T 5514-2008 和 GB/T 5009.7。

2.2.2 玉米淀粉回生样品制备

称取高直链、普通和高支链淀粉各 4 g, 分别加 入 0%、5%、10%的原花青素混合, 加水配制淀粉含 量为 50%样品, 在沸水浴中糊化 40 min; 糊化后样品 放入 4 ℃冰箱内分别贮存 0、5、10、15 d; 将样品冻

干后过120目筛,备用待测。

2.2.3 热力学性质测定

采用差示扫描量热仪进行热力学性质测定。称取 2~3 mg 样品进行 DSC 测定,以空坩埚做空白,升温 范围 20~200 °C,升温速度 10 °C/min,载气为空气。 从 DSC 的糊化曲线中确定糊化的起始温度 $T_{\rm o}$ 、峰值 温度 $T_{\rm p}$ 和终止温度 $T_{\rm c}$,根据峰面积计算糊化焓值 $\Delta H_{\rm o}$

2.2.4 红外光谱测定

采用傅立叶红外光谱仪测定 1047 cm⁻¹ 与 1022 cm⁻¹ 吸 光 度 比 值 来 表 征 淀 粉 回 生 程 度, 记 为 1047/1022^[13]。将 1 mg 淀粉样品与 120 mg KBr 混合, 充分研磨压片制样,进行 FTIR 光谱测定。扫描次数 为 16 次,分辨率为 4 cm⁻¹,测量范围为 4000~400 cm⁻¹。

2.2.5 核磁共振光谱测定

采用核磁共振光谱仪对淀粉样品进行¹³C测定。 准确称取淀粉样品(1.5%~5.0% *W*:*W*)放入氘水中, 然后混合液在 60 ℃水浴中溶解震荡直至溶液均一。 核磁分析参数:时间域采样点数 65536,共振频率 100.62 MHz,温度为室温。

2.2.6 体外消化性测定

准确称取淀粉样品 100 mg, 加入 pH 5.2 醋酸钠 缓冲液 25 mL, 于 37 ℃恒温水浴锅中平衡 5 min; 然 后加入 5 mL 预热到 37 ℃的混合酶液进行反应。采 用 DNS 法^[14]测定反应 20 min 和 120 min 后淀粉样品 中还原糖含量, 计算公式如下:

(快消化淀粉) RDS(%)=[(G20-FG)/TS]×0.9×100
 (慢消化淀粉) SDS(%)=[(G120-G20)/TS]×0.9×100

(抗性淀粉) RS(%)=[(TS-G120)/TS]×0.9×100

式中,G20 为酶水解 20 min 后产生的葡萄糖含量, mg;FG 为酶水解处理前淀粉中游离葡萄糖含量,mg; G120 为酶水解 120 min 后产生的葡萄糖含量,mg;TS 为样品中总淀粉含量,mg。

混合酶液的配制: 取 α-淀粉酶(16 U/mg)0.7 g 溶 于 80 mL 水中,在 35 ℃恒温水浴锅中搅拌混匀 20 min; 然后在 1500 r/min 下离心 15 min,得到 α-淀粉 酶液; 取 54 mL α-淀粉酶液和 0.1 mL 糖化酶 (10264.25 U/mL),加入去离子水 8 mL,即为混合 酶液。

2.2.7 数据统计分析

数据采用 SPSS17.0 软件进行方差分析(ANOVA)

 $(P < 0.05)_{\circ}$

3 结果与讨论

3.1 不同玉米淀粉中总淀粉和相对直链淀粉含量

为了考察原花青素对具有不同直链与支链含量 比的玉米淀粉回生的影响,分别测定高直链、普通和 高支链玉米淀粉的总淀粉和相对直链淀粉含量,结 果如表1所示。三种玉米淀粉总淀粉含量接近,无显 著性差异;而相对直链淀粉含量依次降低,分别为 70.10%、35.05%和0%。

表 1 不同淀粉中总淀粉含量和相对直链淀粉含量 Table 1 Total starch content and relative amylose content in different maize starch samples

样品	高直链淀粉	普通淀粉	高支链淀粉
总淀粉含量	91.41%	90.73%	90.04%
相对直链淀粉含量	70.10%	35.05%	0%

3.2 原花青素对玉米淀粉回生影响的热力学分析

采用 DSC 测定 OPCs 对玉米淀粉糊化和回生性 质的影响、结果如表 2 所示。由表可知、高直链淀粉 添加原花青素后, 峰值温度 T_p 下降, 这可能与 OPCs 的-OH 结构有关,-OH 具有很强的亲水性可以与淀粉 的侧链结合、不同程度键合到淀粉的无定形区域、致 使淀粉糊化时温度降低^[15],此结果与淀粉体外消化 性结果相一致, 即 OPCs 与淀粉相结合, 在一定程度 上阻碍了酶与淀粉的相互作用。普通淀粉未添加 OPCs 的 T_n 值较添加后的 T_n 值大, 与高直链淀粉的结 果一致。高支链淀粉的 DSC 结果显示当添加 5% OPCs(回生 10 d 和 15 d)时, Tp 值最小(P<0.05), 添加 10% OPCs 后 T_p 有所上升,可能是由于更多的 OPCs 与支链淀粉分子发生非共价结合或共价交联作用, 使混合物分子结合更加紧密,从而导致 T,值升高。玉 米淀粉回生 10 d 以内、添加 5% OPCs 均能降低淀粉 糊化焓值;但回生15d或OPCs添加量达到10%以后, 糊化焓值出现不规律变化。结果表明、添加 5% OPCs 能够降低高直链、普通和高支链玉米淀粉的糊化温度 和糊化焓值,抑制三种玉米淀粉的回生;抑制效果可 持续 10 d, 15 d 后 OPCs 对玉米淀粉回生的抑制作用 不明显; 而添加 10% OPCs 会导致高直链、普通和高 支链淀粉糊化温度和糊化焓值增加,这可能是由于

表 2 不同回生条件下玉米淀粉和原花青素混合物的糊化温度和焓值	e 2 The gelatinization temperature and enthalpy of maize starch-OPCs mixtures under different conditions	
	Table	

			NIT F ALANT	v gviaunizauu	in under a more than		of marks are						
回生时间				5 d				10 d			15	d	
	OPCs 量	T _o (°C)	<i>T</i> _p (°C)	$T_{ m e}$ (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	<i>T</i> _p (°C)	$T_{ m e}$ (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	$T_{\rm p}$ (°C)	$T_{\mathfrak{e}}$ (°C)	$\Delta H(J/g)$
」 「 」 「	%0	52.55±1.77a	114.20±0.99a	164.04±7.01a	191.79±12.48a	61.24±1.65a	120.73±0.67a 1	170.82±1.35a	161.52±3.11a	57.55±1.36a	113.67±0.75a	168.65±0.71a	174.74±0.38a
「玉谷」を	5%	46.62±2.39b	107.94±0.76b	156.71±4.68b	191.58±11.08a	53.37±1.02b	111.46±0.64b 1	165.61±4.00a	143.78±3.78b	49.29±0.64b	106.76±0.71b	160.44±1.58b	148.44±2.37b
11-11-1	10%	45.50±0.94b	104.85±0.48c	156.19±5.10b	188.37±7.87a	51.86±3.04b	116.62±0.94c 1	167.36±1.76a	156.19±4.75a	52.57±1.10c	112.36±0.74a	165.48±3.05a	164.90±5.16c
	%0	46.11±1.21a	110.46±0.68a	162.56±3.91a	177.93±10.02a	56.10±3.45a	124.64±0.66a 1	176.90±3.26a	168.61±6.61a	53.64 ±2.33 a	115.67±0.80a	170.40±3.49a	170.17±5.49a
≢ 通 光 彩 彩	5%	47.70±1.38ab	103.47±0.92b	159.89±3.29a	164.21±2.59b	50.90±1.43b	105.44±1.21b 1	l60.81±3.18b	154.81±4,23b	54.45±2.94a	109.60±0.40b	166.45±2.02a	165.07±3.97a
	10%	49.15±1.06b	112.48±0.65 c	162.68±3.98a	191.74±7.04c	44.69±0.89c	98.88±0.57c 1	153.04±3.22c	154.11±5.38b	54.30±0.59a	110.71±0.49b	168.49±2.96a	171.43±5.07a
<u></u> 官 右縫	%0	54.32±2.82a	115.34±0.62a	165.95±5.36a	166.93±7.19a	49.86±2.74a	111.61±1.12a 1	164.15±3.19a	159.63±4.94a	53.29±5.75a	1 06.48±0.55a	163.32±0.40a	159.43±2.30a
、 王 (王) (王) (王) (王) (王) (王) (王) (王) (王) (5%	51.15±1.26a	114.98±0.81a	163.92±4.48a	162.44±9.86a	52.85±3.42a	108.96±0.47b 1	l64.29±1.19a	153.62±2.45a	54.51±3.81a	113.53±0.64b	163.65±4.22a	178.57±6.26b
	10%	55.61 ±2.56 a	123.52±0.81b	171.92±1.70a	153.46±1.94b	55.60±2.72a	116.66±0.59c 1	171.72±0.38b	155.77±0.76a	53.76±3.79a	115.73±0.67c	166.5±3.283a	174.06±6.02b
1	 												

注: 每列中不同字母标注的数值表示差异性显著(P<0.05)。



图 1 OPCs 添加量对高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉、 高支链玉米淀粉红外光谱的影响(回生 15 d) (A-高直链玉米淀粉; B-普通玉米淀粉; C-高支链玉米淀粉) Fig. 1 Effects of OPCs concentrations on the FTIR spectra of high amylose maize starch, normal maize starch and high amylopectin maize starch after retrogradation for 15 d (A-high amylose maize starch; B-normal maize starch; C-high amylopectin maize starch)

OPCs 与玉米淀粉结合进一步增强, 形成稳定的聚集 结构, 导致糊化过程淀粉结构转变所需能量增多。因此, OPCs 添加量优化为 5%。

表 3 OPCs 添加量对高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉、高 支链玉米淀粉 1047/1022 比值的影响(回生 15 d) Table 3 Effects of OPCs concentrations on the 1047/1022

ratio values of high amylose maize starch, normal maize starch and high amylopectin maize starch after retrogradation for 15 d

OPCs 量	高直链淀粉	普通淀粉	高支链淀粉
0%	0.97	0.98	1.03
5%	0.94	0.95	1.03
10%	0.94	0.96	1.02

3.3 原花青素对玉米淀粉回生影响的红外分析

采用 FTIR 分析玉米淀粉的回生程度、结果如图 1所示。由图1可见,高直链、普通和高支链玉米淀 粉有相同的特征峰带。Goodfellow 等^[16]通过对淀粉 结构分析指出可以用红外光谱 800~1200 cm⁻¹之间 吸光度比值表征淀粉的短程有序性,包括三个主要 的特征吸收峰 995、1022 和 1047 cm⁻¹,其中 1022 cm⁻¹ 处与淀粉无定形区域相关, 而 995、1047 cm⁻¹ 与淀粉 有序程度相关^[17]; Flores 等^[13]用吸收峰 1047/1022 处 吸光度比值来确定结晶区域的有序性、这与淀粉的 回生程度有关。从表 3 中可以看出, 高直链淀粉添加 OPCs 后, 1047/1022 比值由 0.97 减少到 0.94, 表明添 加 5%和 10% OPCs 均可以抑制高直链淀粉的回生; 普通淀粉添加 5% OPCs 时, 1047/1022 比值从 0.98 降 低至 0.95、表明 5% OPCs 能够抑制普通玉米淀粉回 生,但 OPCs 添加量达到 10%时, 1047/1022 比值小幅 度上升至 0.96; 高支链淀粉添加 OPCs 后, 1047/1022 比值变化不明显, 而在 OPCs 添加量达到 10%时, 由 1.03 降低到 1.02。该结果与 DSC 结果一致, OPCs 优 化添加量为 5%, 起到抑制三种玉米淀粉回生作用; 当添加 10%时, 由于 OPCs 分子与玉米淀粉分子, 尤 其是与支链淀粉分子结合能力增强, 形成较为稳定 的聚集结构;并且 OPCs 分子对直链淀粉的回生抑 制作用明显强于对支链淀粉的回生抑制作用。有必 要进一步分析 OPCs 分子与直链淀粉及支链淀粉的 结合作用。

3.4 原花青素对玉米淀粉回生影响的¹³C谱分析

采用¹³C NMR 谱图分析 OPCs 分子与直链淀粉 及支链淀粉的结合能力,结果如图2所示。图中~102 ppm化学位移是淀粉分子中C-1的出峰位置^[18],其周 围的电子云密度与糖苷键角度的扭转直接相关,因 此与淀粉结构的构象相关;~79 ppm 化学位移是 C-4



图 2 OPCs 添加量对高直链玉米淀粉、高支链玉米淀粉核磁谱图影响

(A-高直链淀粉+0% OPCs 回生 0 d; B-高直链淀粉+0% OPCs 回生 15 d; C-高直链淀粉+10% OPCs 回生 15 d; D-高支链淀粉+0% OPCs 回生 0 d; E-高支链淀粉+0% OPCs 回生 15 d; F-高支链淀粉+10% OPCs 回生 15 d)

Fig. 2 Effects of OPCs concentrations on the 1047/1022 ratio values of high amylose maize starch and high amylopectin maize starch after retrogradation for 15 d

(A-high amylose maize starch+0% OPCs retrogradation for 0 d; B-high amylose maize starch+0% OPCs retrogradation for 15 d; C-high amylose maize starch+10% OPCs retrogradation for 15 d; D-high amylopectin maize starch+0% OPCs retrogradation for 0 d; E-high amylopectin maize starch+0% OPCs retrogradation for 15 d; F- high amylopectin maize starch+10% OPCs

retrogradation for 15 d)

的出峰位置, 主要与淀粉的无定型结构有关^[19]; ~76, 74, 74 ppm 化学位移峰分别对应 C-3, C-2 和 C-5; ~63 ppm 处是 C-6 的出峰位置, 与淀粉中氢键相互作用密 切相关^[20]。

由图 2A 和 2B 可知,高直链玉米淀粉回生后在 ~20 ppm 和~60 ppm 处会出现新的吸收峰,根据 Lian 等^[21]研究可知~20ppm 处吸收峰是在回生过程中淀粉 结合的蛋白质和脂质游离出来而产生的 NMR 峰。高 直链淀粉中添加 OPCs 后,高直链淀粉 ¹³C 图(图 2C) 中 C-1 和 C-4 的化学位移增大。由图 2D~F 可知,高 支链淀粉 ¹³C 图中 C-1、C-2、C-3、C-5 和 C-6 的化 学位移均增大,说明 OPCs 分子可以与淀粉分子发生 作用,使淀粉分子周围的电子云密度减小,继而化学 位移增大。C-1 的化学位移发生变化,说明 C-1 处的 糖苷键的角度发生变化,C-6 的化学位移发生改变说 明原花青素与淀粉分子之间发生了氢键相互作用。

3.5 原花青素对玉米淀粉回生影响的消化性分析

淀粉体外消化性测定结果如表4所示。由表可知, 不同回生时间条件下,高直链玉米淀粉的 RDS 含量 随 OPCs 浓度的增加而下降,而 SDS 和 RS 含量随 OPCs 浓度的增加而上升,说明 OPCs 分子与高直链 玉米淀粉结合,形成了耐消化结构^[20],阻碍酶对抗 性淀粉颗粒的水解,故而 RDS 含量下降,随着水解 程度的加深,直链淀粉相互交错的结构遭到破坏,暴 露了内部的葡萄糖端基,所以 SDS 含量增加。在普 通玉米淀粉回生中,添加 5%或 10% OPCs 时,将使 其 RDS 含量降低, RS 含量增加; 但添加 5% OPCs 时, 其 SDS 含量增加。而在高支链玉米淀粉回生中, 添 加 5%或 10% OPCs 时, 将使其 SDS 含量降低, RS 含 量增加; 但添加 5% OPCs 时, 其 RDS 含量增加, 可 能原因是原花青素与高支链淀粉结合后使暴露在酶 液中的葡萄糖端基增加, 但是却使支链淀粉内部支 架更加牢固, 结合核磁谱图结果(图 2)可以发现相对 于直链淀粉, 支链淀粉与原花青素结合更加紧密。结 果进一步表明, 添加 5% OPCs 将使高直链和普通淀 粉的 SDS 含量增加, 而使高支链玉米淀粉的 RSD 含 量增加, 说明 OPCs 对直链淀粉和支链淀粉结合方式 及结合能力不同。

4 结 论

添加原花青素 5%后, 淀粉混合物的 *T*_p 值相对较 小, 且高直链淀粉的糊化晗值减小, 红外谱图中 1047/1022 比值在原花青素含量为 5%时最小, 10%时比 值相对增加; DSC 和 FTIR 结果表明, 含原花青素 5% 时抑制回生效果较好; 淀粉体外消化性实验表明添加 5%原花青素将使得高直链和普通玉米淀粉回生中的 慢消化淀粉含量增加, 而使高支链玉米淀粉中的快消 化淀粉含量增加; 从核磁谱图中可以看到添加原花青 素后, 直链淀粉和支链淀粉 C1-C6 的化学位移变化有 差异, 推测原花青素对直链和支链淀粉的结合方式和 结合能力不同。因此, 原花青素与直链或支链淀粉均存 在相互作用, 添加 5%原花青素抑制回生效果较好。

样品			高直链玉米淀粉		普通玉米淀粉		高支链玉米淀粉			
回生时间	OPCs 量	RDS (%)	SDS (%)	RS (%)	RDS (%)	SDS (%)	RS (%)	RDS (%)	SDS (%)	RS (%)
	0%	72.13±0.65	20.50±1.03	7.36±1.68	75.05±0.18	21.84±0.29	3.11±0.11	62.57±1.55	29.13±0.29	7.91±1.83
5 d	5%	65.57±1.22	22.65±0.31	11.77±0.92	65.06±0.57	24.67±1.29	10.27±0.72	62.89±3.14	25.69±0.14	11.41±3.29
	10%	61.56±0.37	25.80±0.87	12.64±0.83	72.60±1.16	16.70±0.14	10.70±1.01	62.71±0.54	21.63±0.43	15.66±0.11
	0%	63.61±0.88	24.98±1.00	11.42±1.88	70.50±0.08	20.63±0.86	8.87±1.66	62.50±1.59	27.10±1.72	10.40±0.13
10 d	5%	62.18±0.69	25.07±0.14	12.75±0.54	64.97±0.03	25.26±1.96	9.77±1.93	64.97±2.06	22.65±0.72	12.39±1.35
	10%	60.07±0.49	25.50±1.29	14.43±1.78	64.18±1.85	23.46±2.17	12.36±0.32	62.61±4.21	26.05±2.91	11.24±1.52
15 d	0%	64.93±0.49	22.25±1.72	12.82±1.12	66.99±0.71	24.77±0.43	8.24±1.14	62.21±1.33	28.45±1.54	9.34±0.92
	5%	65.53±2.04	22.43±1.58	12.04±0.46	66.20±1.93	24.30±1.99	9.51±1.43	65.81±0.09	22.95±1.44	11.24±1.52
	10%	63.48±1.78	22.42±3.04	14.10±4.82	65.97±2.23	21.88±2.62	12.15±2.77	62.20±0.20	23.47±0.14	14.32±0.05

表 4 玉米淀粉中 RDS、SDS 和 DRS 含量 Table 4 The content of RDS, SDS and RS in maize starch

参考文献

- Heyman B, Bockstaele FV, Dewettinck K, *et al.* Long-term stability of waxy maize starch/xanthan gum mixtures prepared at a temperature within the gelatinization range [J]. Food Res Int, 2014, 55: 229–238.
- [2] Sandhu K, Singh N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties [J]. Food Chem, 2007, 101(4): 1499–1507.
- [3] Gunaratne A, Hoover R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches [J]. Carbohydr Polym, 2002, 49: 425–437
- [4] Zhang Y, Liu W, Liu C, *et al.* Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology [J]. Food Chem, 2014, 158: 255–61.
- [5] Kawai K, Fukami K, Yamamoto K. Effect of temperature on gelatinization and retrogradation in high hydrostatic pressure treatment of potato starch–water mixtures [J]. Carbohydr Polym, 2012, 87(1): 314–321.
- [6] Singh N, Chawla D, Singh J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch [J]. Food Chem, 2004, 86(4): 601–608.
- [7] Olayinka OO, Olu-Owolabi BI, Adebowal KO. Effect of succinylation on the physicochemical, rheological, thermal and retrogradation properties of red and white sorghum starches [J]. Food Hydrocolloid, 2011, 25(3): 515–520.
- [8] Zhang B, Zhao Y, Li X, *et al.* Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches [J]. Carbohydr Polym, 2014, 103: 228–33.
- [9] 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, 32(4): 423-426.
 Wu Y, Chen ZX, Li XX. Review of the methods of preventing starch retrogradation [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(4): 423-426.
- [10] 吴跃,林亲录,陈正行,等.茶多酚对籼米淀粉回生抑制作用的研究 [J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 78-84.
 Wu Y, Lin QL, Chen ZX, *et al.* Study on preventing the retrogradation of long-shaped rice starch using teapoly ph -enols(TPLs) [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(12): 78-84.
- [11] 张妍, 吴秀香. 原花青素研究进展 [J]. 中药药理与临床, 2011, 27(6): 112-116.
 Zhang Y, Wu XX. Research progress of procyanidins [J]. Clini Pharmacol Trad Chin Med, 2011, 27(6): 112-116.
- [12] Man J, Yang Y, Huang J, *et al.* Morphology and structural properties of high-amylose rice starch residues hydrolysed by amyloglucosidase [J]. Food Chem, 2013, 138(4): 2089–98.
- [13] Flores-Morales A, Jiménez-Estrada M, Mora-Escobedo R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS 13C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas [J]. Carbohydr Polym, 2012, 87(1): 61–68.
- [14] Hu XP, Xie YY, Jin ZY, et al. Effect of single-, dual-, and

triple-retrogradation treatments on in vitro digestibility and structural characteristics of waxy wheat starch [J]. Food Chem, 2014, 157: 373–9.

- [15] Zhu F, Cai YZ, Sun M, *et al.* Effect of phytochemical extracts on the pasting, thermal, and gelling properties of wheat starch [J]. Food Chem, 2009, 112(4): 919–923.
- [16] Goodfellow B, Wilson R. A Fourier transform IR study of the gelation of amylose and amylopectin [J]. Biopolymers, 1990, 30(13-14): 1183–1189.
- [17] Chai Y, Wang M, Zhang G. Interaction between amylose and tea polyphenols modulates the postprandial glycemic response to high-amylose maize starch [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(36): 8608–15.
- [18] Pairs M, Bizot H, Emery Z, et al. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized [J]. Carbohydr Polym,1999, 39(4): 327–339.
- [19] Tan I, Flanagan BM, Halley PJ, et al. A method for estimating the nature and relative proportions of amorphous, single, and double-helical components in starch granules by 13C CP/MAS NMR [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(3): 885–891.
- [20] Gidley MJ, Bociek SM. Carbon-13 CP/MAS NMR studies of amylose inclusion complexes, cyclodextrins, and the amorphous phase of starch granules: relationships between glycosidic linkage conformation and solid-state carbon-13 chemical shifts [J]. J Am Chem Soc, 1988, 110(12): 3820–3829.
- [21] Lian X, Sun H, Li L, et al. Characterizing the chemical features of lipid and protein in sweet potato and maize starches [J]. Starch-Starke, 2014, 66(3-4): 361–368.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



许 晨,硕士研究生,主要研究方向 为食品添加剂与功能配料方向。 E-mail: xuchen1030825@163.com



刘 锐, 讲师, 主要研究方向为植物 多糖及蛋白质结构与功能。 E-mail: lr@tust.edu.cn



张 民,教授,博士生导师,主要研 究方向为食品化学与营养。 E-mail: zm0102@tust.edu.cn