

麦芽三糖酶酶解大米淀粉产物的回生性质研究

吴春森, 张妍, 康吉平, 张健, 钱建亚*

(扬州大学食品科学与工程学院, 扬州 225127)

摘要: **目的** 研究麦芽三糖酶对大米淀粉回生性质的影响。**方法** 以不同麦芽三糖酶添加量(0、200、300、400、500、600 U)水解大米淀粉, 利用差示扫描量热仪、X射线衍射仪测定酶解产物的回生性质和重结晶性质, 并利用凝胶色谱分析系统分析酶对淀粉分子结构的影响。**结果** 麦芽三糖酶酶解大米淀粉, 随着水解程度增加可显著降低其4℃储藏14 d后的回生焓、相对结晶度以及分子尺寸, 显著提高脱支大米淀粉酶解产物中聚合度(degree of polymerization, DP)<9的极短链所占比例; 淀粉水解率 $\geq 25.96\%$ 后, 实验条件下未能检测到回生焓和重结晶峰。**结论** 麦芽三糖酶酶解大米淀粉后可有效抑制酶解产物的回生, 当淀粉水解率 $\geq 25.96\%$, 大米淀粉酶解产物的回生被完全抑制, 这主要是因为支链淀粉的外链被水解生成具有大量DP<9极短链的分支糊精。本研究可为麦芽三糖酶应用大米淀粉制品的酶法回生控制提供理论参考和技术依据。

关键词: 大米淀粉; 麦芽三糖酶; 回生控制; 分子结构

Research on the retrogradation properties of rice starch hydrolyzed by α -maltotriohydrolase

WU Chun-Sen, ZHANG Yan, KANG Ji-Ping, ZHANG Jian, QIAN Jian-Ya*

(College of Food Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of α -maltotriohydrolase on the retrogradation properties of rice starch. **Methods** The rice starch were hydrolyzed with different amount of α -maltotriohydrolase (0, 200, 300, 400, 500, 600 U) to perform retro gradation. The retrogradation properties and re-crystallization properties were analyzed by differential scanning calorimeter and X-ray diffractometer, and the molecular structure was analyzed by the gel chromatography system. **Results** With increasing α -maltotriohydrolase hydrolysis, the retrogradation enthalpy, relative crystallinity and molecular size of rice starch stored at 4°C for 14 days were significantly decreased, whereas the proportion of short chains with degree of polymerization (DP) less than 9 were significantly increased. When the degree of hydrolysis over 25.96%, the retrogradation enthalpy and recrystallization peak were both disappeared under the experimental conditions. **Conclusion** The α -maltotriohydrolase can effectively inhibit the retrogradation of rice starch. When the hydrolysis degree over 25.96%, the retrogradation is completely inhibited, which mainly because the amylose and longer chains of amylopectin are hydrolyzed to generate a large proportion of chains with DP less than 9. These results can prove theoretical reference and technical basis for enlarge the use of α -maltotriohydrolase in the field of enzymatical control of retrogradation of rice starch products.

基金项目: 国家自然科学基金项目(32001743)、江苏省自然科学基金项目(BK20180922)、江苏省高等学校自然科学研究面上项目(18KJD550003)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32001743), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180922), and the Natural Science Foundation of Universities in Jiangsu Province (18KJD550003)

***通信作者:** 钱建亚, 博士, 教授, 主要研究方向为粮油精深加工技术。E-mail: jyqian0127@163.com; jyqian@yzu.edu.cn

***Corresponding author:** QIAN Jian-Ya, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Yangzhou University, No.196, Huayang Road, Hanjiang District, Yangzhou 225127, China. E-mail: jyqian0127@163.com; jyqian@yzu.edu.cn

KEY WORDS: rice starch; α -maltotriohydrolase; retrogradation control; molecular structure

0 引言

近年来, 由于食品制作和流通技术的蓬勃发展, 生活节奏的加快和新冠疫情的不断发生, 方便食品因其操作方便、营养丰富、易于携带等特性, 愈发受到消费者、研究者和生产者的追捧^[1]。我国特殊饮食结构决定了高淀粉质食品如米饭、馒头、面条以及米粉等在方便食品中占有极其重要的地位^[2-3]。然而高淀粉质食品在加工储运过程中易发生淀粉回生, 导致产品口感变差、组织硬化等系列问题, 造成资源的极大损失和浪费, 严重制约了我国方便预制食品产业的发展^[1-3]。目前, 国内外研究者已通过化学修饰、酶法改性的手段改变淀粉结构组成或添加改良剂改变分子间相互作用力的手段有效延缓了淀粉的回生^[4-6]。其中, 酶法改性具有绿色、高效和安全的优势, 在众多延缓回生的手段中更具有吸引力^[7]。

近年来, 多种淀粉水解酶如 α -淀粉酶^[6-7]、麦芽低聚糖形成酶^[8-9]、 β -淀粉酶^[10-11]、分支酶^[12]可以实现对淀粉链的有效修饰达到延缓回生的效果。不同淀粉酶经由不同的水解方式作用于淀粉分子, 其抗回生效应也有所不同: α -淀粉酶内切作用于淀粉分子, 迅速降低淀粉分子量, 降低体系黏度等, 抑制回生的同时会导致产品过于松软无法成型等问题, 影响产品的加工和感官品质^[6-7]; β -淀粉酶外切作用于淀粉分子, 对淀粉分子量和体系黏度等影响较小, 其抗回生能力较弱, 需较大的酶添加量才可完全抑制淀粉回生^[10-11]。麦芽 α -淀粉酶为麦芽低聚糖酶的一种, 可通过内外切共作用于支链淀粉内外链, 淀粉水解率约 20%即可完全抑制支链淀粉回生, 具有维持淀粉原有口感且高效抑制淀粉回生的能力^[8]。目前, 麦芽 α -淀粉酶为公认最有效抗回生的淀粉酶, 诺维信公司已将其实现商业化, 但价格昂贵。可部分替代麦芽 α -淀粉酶的高抗回生能力淀粉酶的筛选是目前酶法回生控制领域的热点问题。麦芽三糖酶也是麦芽低聚糖酶的一种, 市售价格略低于麦芽 α -淀粉酶, 其水解机制已被证实与麦芽 α -淀粉酶相近, 同时具有内切、外切和转糖基活性^[8-9]。前期研究发现麦芽三糖酶通过先外切后内切的方式作用于支链淀粉, 当淀粉水解率>15.9%时, 支链淀粉回生即可被有效抑制^[9]。据此, 麦芽三糖酶与麦芽 α -淀粉酶类似, 在较低淀粉水解率即可完全抑制支链淀粉回生, 具备部分替代麦芽 α -淀粉酶应用于高淀粉质食品回生控制的潜力。基于此, 本研究首先以大米淀粉为原料并进行充分糊化, 研究麦芽三糖酶添加量对于大米淀粉分子结构、回生性质的影响规律, 以明确此酶对大米淀粉分子结构及回生性质的量效关系, 为拓展麦芽三糖酶在淀粉酶法回生控制领域的应用提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米(粳米): 中粮米业(大连)有限公司。

麦芽三糖酶(AMT 1.2L, *Microbacterium imerial*)[阿玛诺天野酶制剂商贸(上海)有限公司]; 异淀粉酶(*Pseudomonas* sp.)(爱尔兰 Megazyme 公司); 普鲁兰标准品(分子量 342~2.35 $\times 10^6$ Da)(美国 Merck 公司); 所有其他化学品(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

YWDG-680 冷冻干燥机(南京研沃生物科技有限公司); 759S 可见分光光度计(上海棱光技术有限公司); DSC3500 差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)[耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司]; D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪(X-ray powder diffraction, XRD)(德国 Bruker-AXS 公司); LC-20AD 岛津高效液相色谱仪(日本岛津仪器有限公司); XPE 分析天平[精度 0.00001 g, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司]; JM-50 型胶体磨(上海诺尼轻工机械有限公司); H1650 高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); GRAM 30/100/300/1000 系列凝胶色谱柱(德国 Mainz 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 大米淀粉的提取

大米淀粉的提取, 参考 WANG 等^[13]报道的提取方法并稍作修改, 将 500 g 大米浸泡于 2500 mL 的蒸馏水中静置 12 h, 于胶体磨进行打浆过 200 目筛, 离心, 弃去上清液。将离心所得沉淀与甲醇以 1:1 (*m:V*)的比例混合均匀, 置于 4°C 静置 24 h, 于 8000 $\times g$ 离心 10 min, 弃去上清液。后将沉淀与 0.2% 的 NaOH 溶液以 1:5 (*m:V*)的比例混合均匀, 并以 200 r/min 的转速搅拌 48 h, 期间 24 h 更换 NaOH 溶液, 于 8000 $\times g$ 离心 10 min, 弃去上清液及黄色沉淀。将沉淀反复水洗直至淀粉乳的 pH 成中性, 置于烘箱中 45°C 烘干, 过 200 目筛。

1.3.2 大米淀粉的酶解

大米淀粉的酶解参照 WU 等^[14]的方法, 首先用 0.1 mol/L pH 6.5 的磷酸盐缓冲液配制 8% (*m:V*)的大米淀粉分散液, 于沸水浴中边搅拌边糊化 30 min, 转速为 300 r/min。糊化结束后冷却至 50°C, 分别加入 200、300、400、500、600 U 的麦芽三糖酶反应 30 min 得到大米淀粉水解液, 于沸水浴中加热 10 min 进行灭酶。冷却至室温后, 转速 8000 r/min 离心 20 min, 取部分上清液测定反应液中还原糖含量, 其余样品进行冷冻干燥, 粉碎并过 200 目筛。淀粉的水解率

采用公式(1)进行计算:

$$\text{淀粉水解率}/\% = \frac{\text{还原糖含量} \times 0.9}{\text{总淀粉含量干基}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 淀粉酶解产物的回生性质研究

淀粉酶解产物的回生性质的测定参照 LI 等^[15]的方法采用 DSC 进行。首先用坩埚准确称量 5 mg 酶解样品,以 2:3 (*m:m*)的比例加入去离子水后进行密封,并在 4°C 条件下平衡 12 h。将密封好的坩埚转移至 DSC 中,测试程序如下:以空坩埚为参比,从 25°C 升温至 100°C,升温速度为 5°C/min。扫描完成的样品转移至 4°C 冰箱中贮藏 14 d,于 25~100°C 区间以 5°C/min 的速率再次进行程序升温扫描。

1.3.4 淀粉的 X-射线衍射分析

准确称取 3 g 酶解样品,以 2:3 (*m:m*)的比例加入去离子水,置于沸水浴中搅拌加热 10 min 进行分散,自然冷却至室温后转移至 4°C 冰箱中贮藏 14 d。贮藏后的样品冷冻干燥后粉碎过 200 目筛,将制备好的样品用于 XRD 的分析^[16]。XRD 的测定条件如下:扫描范围为 4~40° (2θ),扫描速度为 2°/min。

1.3.5 淀粉分子结构分析

将 2 mg 淀粉样品溶于 0.7 mL 溴化锂/二甲亚砜(0.5%, *m:l*)溶液中,并在 80°C 条件下边搅拌边加热 12 h,转速为 300 r/min。参照 GU 等^[17]的测试条件,使用 LC-20AD Shimadzu 系统与 RID-10A 折射率检测器,使用 GRAM30 和 GRAM300 凝胶色谱柱串联表征大米淀粉的分子大小分布。

1.3.6 淀粉链长分布测定

参照 WU 等^[14]的方法,将 5 mg 淀粉样品溶于 0.7 mL 热水中并分散均匀,冷却至室温后,加入 0.1 mL 醋酸钠缓冲液(pH 3.5, 0.1 mol/L)和 2.5 μ L 的异淀粉酶(5 U/mg 淀粉)在 37°C 下反应 4 h。加入 0.1 mL 的 NaOH (0.1 mol/L)调节 pH \approx 7,于 80°C 加热 1 h,进行冷冻干燥。冻干样品溶于溴化锂/二甲亚砜(0.5%, *m:l*)中,使用 GRAM100 和 GRAM1000 串联进行脱分支淀粉链长分布分析。

1.4 统计分析

每个实验至少重复 3 次,采用 PASS Statistics 24.0 对实验结果进行统计分析处理,结果用平均值 \pm 标准偏差表示,显著性分析采用 Turkey 法;数据采用 Origin 2018 进行作图。

2 结果与分析

2.1 大米淀粉的酶解

糊化后的大米淀粉被不同添加量的麦芽三糖酶作用至不同水解程度,以研究麦芽三糖酶对大米淀粉分子结构及回生性质的影响。从表 1 可以看出,大米淀粉的水解率随着酶添加量的增加而提高;当麦芽三糖酶的添加量为 600 U 时,大米淀粉的水解率最大可达到 30.15%,表明在实验条件下,通过控制麦芽三糖酶的添加量可以控制大米淀粉的水解程度。

2.2 大米淀粉酶解产物的回生性质研究

不同大米淀粉酶解产物在 4°C 贮藏 14 d 的回生性质的变化情况见表 1。大米淀粉的回生焓值为 6.13 J/g,而水解率为 8.06%、12.17%和 17.62%的酶解产物的回生焓值与其相比分别降低了 39%、68%和 91%,并且当水解率继续增加至 25.96%时,样品无吸收峰检出。DSC 的结果表明麦芽三糖酶处理大米淀粉能够有效抑制其回生,当淀粉水解率 \geq 25.96%时,大米淀粉的酶解产物回生被完全抑制。表 1 中测得 T_o 、 T_p 和 T_c 均处于 60°C 左右及其以下范围,这可能是因为大米淀粉及其酶解产物的回生主要是因为贮藏期间支链淀粉重排堆积形成结晶区^[18-19]。这与前期研究发现关于麦芽三糖酶水解支链淀粉,水解率大于 15.9%时即可完全抑制支链淀粉回生的结果相一致^[9]。

2.3 大米淀粉酶解产物回生后结晶性质分析

图 1 为麦芽三糖酶酶解大米淀粉产物贮藏 14 d 的 X-射线衍射图谱及其相应的结晶度。天然大米淀粉在 2θ 接近 14.2°、17.4°、18.7°和 23.4°时出现衍射峰,这是典型的 A-型淀粉结构^[20]。当酶解产物经过糊化和贮藏 14 d 后,淀粉的峰型发生了明显的改变,在 2θ 接近 17°出现了典型的 B 型回生结晶峰^[21]。这是因为糊化后的支链淀粉链在低温贮藏过程中会重新排列,并通过氢键作用重新形成有序结构,淀粉分子堆叠形成半结晶物,并产生新的衍射峰。相对结晶度的结果显示,麦芽三糖酶酶解大米淀粉可显著降低回生后的相对结晶度,且降低效应随着水解率增加而增强;当大米淀粉的水解率 \geq 25.96%,储藏 14 d 样品无吸收峰检出,表明其重结晶被完全抑制,这与 DSC 结果相一致。

表 1 麦芽三糖酶酶解大米淀粉的水解率及其回生性质

Table 1 Degree of hydrolysis and retrogradation properties of rice starch hydrolysates generated by α -maltotriohydrolase

酶添加量/U	水解率/%	T_o /°C	T_p /°C	T_c /°C	ΔH /(J/g)
0	0 ^a	39.70 \pm 0.14 ^a	49.40 \pm 0.28 ^b	61.70 \pm 0.00 ^d	6.13 \pm 0.25 ^d
200	8.06 \pm 0.14 ^b	39.85 \pm 0.07 ^a	47.70 \pm 0.14 ^a	61.25 \pm 0.07 ^c	3.74 \pm 0.35 ^c
300	12.17 \pm 0.78 ^c	40.65 \pm 0.50 ^b	48.20 \pm 0.00 ^a	59.40 \pm 0.14 ^b	1.98 \pm 0.28 ^b
400	17.62 \pm 0.14 ^d	44.25 \pm 0.07 ^c	52.10 \pm 0.42 ^c	58.60 \pm 0.14 ^a	0.57 \pm 0.09 ^a
500	25.96 \pm 0.28 ^e	--	--	--	--
600	30.15 \pm 0.49 ^f	--	--	--	--

注: T_o 起始温度; T_p 峰值温度; T_c 终止温度; ΔH 焓值; 同一列不同字母表示相互之间差异显著($P < 0.05$); --表示未检出,下同。

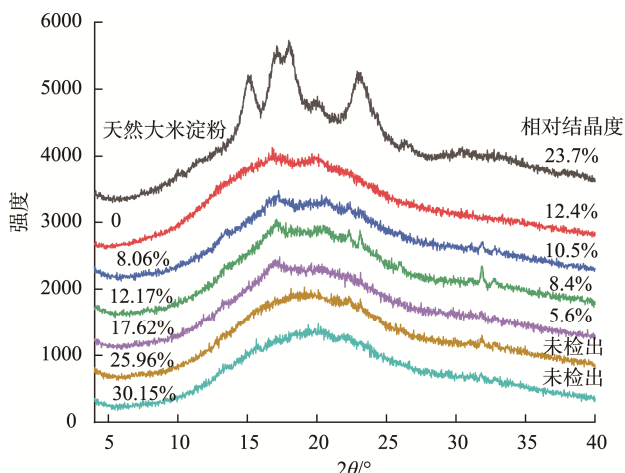


图 1 麦芽三糖酶酶解大米淀粉贮藏 14 d 的 X-射线衍射图
Fig.1 X-ray diffraction pattern of α -maltotriohydrolase-treated rice starch after 14 days storage

2.4 大米淀粉的分子结构

图 2 为大米淀粉随着麦芽三糖酶作用而发生的分子尺寸分布的变化情况, 其中 P1 和 P2 两个峰, 分别对应直链淀粉和支链淀粉。随着水解反应的进行, 两个淀粉峰的位置也不断前移, 表明麦芽三糖酶对直链淀粉和支链淀粉分子均发生水解作用。

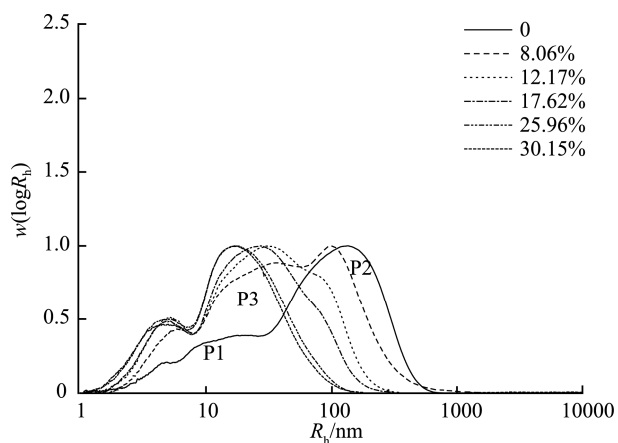


图 2 不同麦芽三糖酶添加量对大米淀粉的分子尺寸的影响
Fig.2 Effects of different doses of α -maltotriohydrolase on molecular size of rice starch

结合表 2 关于大米淀粉的分子尺寸分布的结构参数, 可以看出, 大米淀粉的平均 R_n 随着其水解率的增加而不断减小。当大米淀粉的水解率为 8.06% 时, 直链淀粉峰(P1) 水解生成了 R_n 为 4.75 nm 左右的新峰, 其分子尺寸明显降低, 这表明麦芽三糖酶可能通过内切的方式作用于直链淀粉。支链淀粉 P2 峰前移, 分子尺寸显著变小, 这可能是因

为麦芽三糖酶在水解初期其首先以外切的方式作用于支链淀粉的外链, 分子尺寸降低^[9]。P3 峰随着水解的进行不断积累, 可能是因为此酶可能通过内外切协同作用于大米淀粉中的支链淀粉所生成大量的小分子分支糊精。

表 2 麦芽三糖酶酶解大米淀粉的分子尺寸参数
Table 2 Starch molecular size parameters of α -maltotriohydrolase-treated rice starch

水解率/%	P1/nm	P2/nm	P3/nm	平均 R_n /nm
0	20.42±0.14 ^f	243.31±0.06 ^c	--	166.88±0.30 ^c
8.06	4.75±0.00 ^c	142.58±2.42 ^b	25.17±0.03 ^a	72.11±0.21 ^d
12.17	4.52±0.06 ^d	100.41±0.20 ^a	26.85±0.02 ^b	41.21±0.14 ^c
17.62	4.36±0.01 ^c	--	39.06±0.88 ^e	33.23±1.23 ^b
25.96	4.02±0.02 ^b	--	26.67±0.27 ^b	22.01±0.47 ^a
30.15	3.88±0.02 ^a	--	25.23±0.07 ^a	20.73±0.05 ^a

2.5 大米淀粉的链长分布

依照链长大小和位置, 支链淀粉的不同分支链可以分为 A 链、B 链(B1~B4)和 C 链, 结合实际将大米淀粉的链长分布划分为 4 个区域: 聚合度(degree of polymerization, DP)<9、DP 9~24、DP 25~130 和 DP>130^[22-23]。其中 DP<9 和中短链 DP 9~24 分别对应支链淀粉外侧最短链 A 链和 A+B1 链, DP 25~130 则对应着 B2~B4 链和支链淀粉内链 C 链, 而 DP>130 对应着大米淀粉中的直链淀粉^[22-23]。如表 3 所示, 对照组中 DP<9 所占比例最小, 仅为 14.32%。而 DP 9~24、DP 25~130 和 DP>130 所占比例则分别为 45.79%、23.75%和 16.14%。随着大米淀粉水解率的增加, 可以看到 DP>130 和 DP 9~24 所占比例在持续下降, 而 DP 25~130 和 DP<9 所占比例在不断上升, 表明麦芽三糖酶通过内外切方式作用于样品中的淀粉分子链, 生成了大量的 DP<9 的短链, 这与前期利用麦芽三糖酶水解支链淀粉的结果相一致^[9]。结合分子大小数据以及前人研究结果^[24-25], 推测可知麦芽三糖酶水解大米淀粉生成大量的短链分支糊精, 即分支糊精中 DP<9 的短链占比升高。同时也与 GREWAL 等^[26]采用麦芽 α -淀粉酶水解蜡质玉米淀粉, 有效降低了其外链长度, 也生成大量的 DP<9 的短链的结果相一致。

表 3 麦芽三糖酶酶解大米淀粉的链长分布
Table 3 Unit chain length distributions of α -maltotriohydrolase-treated rice starch

水解率/%	DP>130	DP 25~130	DP 9~24	DP<9
0	16.14±0.12 ^f	23.75±0.03 ^a	45.79±0.04 ^d	14.32±0.01 ^a
8.06	13.44±0.04 ^c	25.28±0.02 ^b	44.48±0.04 ^c	16.80±0.00 ^b
12.17	10.30±0.28 ^d	28.55±0.04 ^e	43.93±0.14 ^c	17.22±0.01 ^c
17.62	8.49±0.00 ^c	30.89±0.42 ^d	41.71±0.74 ^b	18.91±0.04 ^d
25.96	2.82±0.14 ^b	36.25±0.20 ^e	40.61±0.42 ^a	20.32±0.03 ^c
30.15	1.21±0.01 ^a	36.41±0.03 ^e	40.05±0.18 ^a	22.33±0.00 ^f

3 讨论与结论

本研究通过改变麦芽三糖酶添加量控制大米淀粉水解程度,并利用 DSC 和 XRD 评价回生性质和结晶性质,结果表明麦芽三糖酶处理大米淀粉可有效抑制其酶解产物的回生,且抑制效果与淀粉水解程度成正比,当大米淀粉水解率 $\geq 25.96\%$ 时,在实验条件下测得 14 d 储藏后大米淀粉酶解产物的回生被完全抑制。通过凝胶色谱分析系统对淀粉分子结构进行表征,结果表明此酶通过内外切共作用方式分别作用于直链淀粉和支链淀粉,显著降低大米淀粉分子大小,生成大量较小分子支链糊精;链长分布结果表明随着大米淀粉水解率的增加,DP>130 和 DP 9~24 所占比例在持续下降,而 DP 25~130 和 DP<9 所占比例在不断上升,这就表明酶解生成的分子尺寸较小的分支糊精中 DP<9 的短侧链占比升高。淀粉回生进程中,直链淀粉的重结晶形成晶核,进一步导致支链淀粉回生^[27],而支链淀粉的外链长度已被证明与回生进程中淀粉分子的重新聚集和速率均密切相关^[26]。淀粉分子链形成双螺旋结构所需的最小 DP 为 10^[28]。WANG 等^[29]和 XU 等^[30]通过 α -淀粉酶与 β -淀粉酶分别作用于淀粉分子,制得分支极限糊精,发现其能够通过干预直链淀粉成核等方式有效抑制淀粉回生。综上所述,麦芽三糖酶能有效抑制大米淀粉回生,可能主要是因为麦芽三糖酶解直链淀粉和支链淀粉生成大量的 DP<9 的短侧链占比升高的小分子量分支糊精。

对麦芽三糖酶影响大米淀粉的回生性质的研究,可为此酶在米制食品的回生控制中的应用提供理论依据和技术参考。未来会对麦芽三糖酶酶解淀粉产物如何干预淀粉-蛋白混合体系以及米线等产品的回生进程进行研究,以进一步拓展此酶在淀粉回生控制领域的应用范围。

参考文献

- [1] 张龙振,臧鹏,董海胜,等. 食品中淀粉回生防护研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(1): 107-112.
ZHANG LZ, ZANG P, DONG HS, *et al.* Research progress of starch retrogradation prevention in food [J]. *China Food Addit*, 2021, 32(1): 107-112.
- [2] 罗霜霜,张星灿,杨健,等. 鲜湿方便米饭制备工艺[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(3): 134-140.
LUO SS, ZHANG XC, YANG J, *et al.* Preparation technology of fresh and wet convenient rice [J]. *Sci Technol Cere Oils Foods*, 2021, 29(3): 134-140.
- [3] 任元元,孟资宽,邹育,等. 发酵对方便米粉品质影响的研究[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(6): 5.
REN YY, MENG ZK, ZOU Y, *et al.* Study on the effect of fermentation on the quality of instant rice flour [J]. *Food Ferment Technol*, 2019, 55(6): 5.
- [4] LI J, YUAN Y, ZHANG H, *et al.* Structural, physicochemical and long-term retrogradation properties of wheat starch treated using transglucosidase [J]. *Food Chem*, 2022, 63(5): 380, 13226.
- [5] CHEN Y, WANG YS, YU Z, *et al.* Effect of hydrophilic-lipophilic balance values of sucrose esters on cornstarch retro gradation [J]. *Cere Chem*, 2022, 99(3): 652-663.
- [6] LI E, YANG X, LI C. Combined effects of starch fine molecular structures and storage temperatures on long-term rice amylopectin retrogradation property [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 201: 458-467.
- [7] PUNIA BS, ASHOGON AO, SINGH A, *et al.* Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 287: 119265.
- [8] ZHAI YT, LI XX, BAI YX, *et al.* Maltogenic α -amylase hydrolysis of wheat starch granules: Mechanism and relation to starch retro gradation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 124: 107256.
- [9] WU C, ZHOU X, TIAN Y, *et al.* Hydrolytic mechanism of α -maltotriohydrolase on waxy maize starch and retrogradation properties of the hydrolysates [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 66: 136-143.
- [10] MIAO M, LI R, HUANG C, *et al.* Impact of β -amylase degradation on properties of sugary maize soluble starch particles [J]. *Food Chem*, 2015, 177: 1-7.
- [11] XIA X, YANG L, FAN M, *et al.* Effects of β -amylase treatment conditions on the gelatinization and retrogradation characteristics of wheat starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 124: 107286.
- [12] JI X, ZENG C, YANG D, *et al.* Addition of 1,4- α -glucan branching enzyme during the preparation of raw dough reduces the retrogradation and increases the slowly digestible fraction of starch in cooked noodles [J]. *J Cere Sci*, 2022, 104: 103431.
- [13] WANG L, ZHAN H, WANG L, *et al.* Insight into protein-starch ratio on the gelatinization and retrogradation characteristics of reconstituted rice flour [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 146: 524-529.
- [14] WU C, ZHOU X, WEI B, *et al.* Molecular characterization and *in vitro* digestibility of normal maize starch hydrolyzed by maltotriohydrolase [J]. *Int J Biol Macromol*, 2015, 74: 283-288.
- [15] LI J, YUAN Y, ZHANG H, *et al.* Structural, physicochemical and long-term retrogradation properties of wheat starch treated using transglucosidase [J]. *Food Chem*, 2022, 380: 132226.
- [16] HAN X, WEN H, LUO Y, *et al.* Effects of α -amylase and glucoamylase on the characterization and function of maize porous starches [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 116: 106661.
- [17] GU F, GONG B, GILBERT B, *et al.* Relations between changes in starch molecular fine structure and in thermal properties during rice grain storage [J]. *Food Chem*, 2019, 295: 484-492.
- [18] ZHAO Q, TIAN H, CHEN L, *et al.* Interactions between soluble soybean polysaccharide and starch during the gelatinization and retrogradation: Effects of selected starch varieties [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 118:

- 106765.
- [19] TIAN Y, XU X, LI Y, *et al.* Effect of β -cyclodextrin on the long-term retrogradation of rice starch [J]. *Eur Food Res Technol*, 2009, 228(5): 743–748.
- [20] LIN L, YU X, GAO YC, *et al.* Physicochemical properties and *in vitro* starch digestibility of wheat starch/rice protein hydrolysate complexes [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 125: 107348.
- [21] WANG L, ZHANG L, WANG H, *et al.* Insight into protein-starch ratio on the gelatinization and retrogradation characteristics of reconstituted rice flour [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 146: 524–529.
- [22] ZHU D, FANG C, QIAN Z, *et al.* Differences in starch structure, physicochemical properties and texture characteristics in superior and inferior grains of rice varieties with different amylose contents [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 110: 106170.
- [23] WU C, ZHOU X, WEI B, *et al.* Effects of α -maltotriohydrolase hydrolysis prior to debranching on the structure and digestibility of normal maize starch [J]. *Starch-Starke*, 2016, 62: 1–8.
- [24] JI H, BAI Y, LIU YX, *et al.* Deciphering external chain length and cyclodextrin production with starch catalyzed by cyclodextrin glycosyltransferase [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 284: 119156.
- [25] ULBRICH M, SCHOLZ F, FLOTTER E, *et al.* Chromatographic study of high amylose corn starch genotypes-investigation of molecular properties after specific enzymatic digestion [J]. *Starch-Starke*, 2022, 74(7–8): 2100303.
- [26] GREWAL N, FAUBION J, FENG G, *et al.* Structure of waxy maize starch hydrolyzed by maltogenic α -amylase in relation to its retro gradation [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(16): 4196–4201.
- [27] DOBOSZ A, SIKORA M, KRYSZYJAN M, *et al.* Short- and long-term retrogradation of potato starches of various amylose content: Retrogradation of potato starches [J]. *J Sci Agric*, 2019, 99(5): 2393–2403.
- [28] GIDLEY MJ, COOKE D, DARKE AH, *et al.* Molecular order and structure in enzyme-resistant retrograded starch [J]. *Carbohydrate Polym*, 1995, 28(96): 23–31.
- [29] WANG L, XU J, FAN X, *et al.* The effect of branched limit dextrin on corn and waxy corn gelatinization and retro gradation [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 106: 116–122.
- [30] XU J, WANG Q, BASHARI M, *et al.* Branched limit dextrin impact on wheat and waxy starch gels retro gradation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2014, 39: 136–143.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



吴春森, 博士, 讲师, 主要研究方向为淀粉回生的酶法控制。

E-mail: wuchunsen@126.com



钱建亚, 博士, 教授, 主要研究方向为粮油精深加工技术。

E-mail: jyqian0127@163.com; jyqian@yzu.edu.cn