

脉冲电场处理对玉米淀粉结构特征和消化性的影响

胡 芬¹, 曾新安^{1,2}, 韩 忠^{1,*}, 高文宏¹

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640;

2. 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

摘 要: 实验以玉米淀粉为研究对象, 经过30、40、50kV·cm⁻¹的脉冲电场处理后, 利用偏光显微镜观察、差示扫描量热仪等方法, 研究了脉冲电场对玉米淀粉酶解特性及消化特性的影响。结果表明, 经过脉冲电场处理之后, 淀粉颗粒被破坏、结晶区特征减弱, 糊化的温度和焓值也减小, 同时, 玉米淀粉的酶解率和RDS值均有所增加, 而SDS值有所降低。

关键词: 脉冲电场, 玉米淀粉, 消化性质

Effects of pulse electric fields (PEF) treating on structural feature and digestive properties of corn starch

HU Fen¹, ZENG Xin-an^{1,2}, HAN Zhong^{1,*}, GAO Wen-hong¹

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Using corn starch as the research object, the effects of pulse electric fields treating on the enzymatic hydrolysis and digestive properties of corn starch were studied by using polarizing microscope observation with 30, 40, 50kV·cm⁻¹ PEF treatment, differential scanning calorimetry (DSC) and so on. The result showed that starch particles and crystalline region were destroyed, gelatinization temperatures and gelatinization enthalpy were also decreased with the PEF treatments, meanwhile, enzymic hydrolysis rate and the RDS value were increased, and the SDS value were reduced.

Key words: pulse electric fields; corn starch; digestive properties

中图分类号: TS235.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)24-0140-04

淀粉作为一种可再生的生物大分子资源, 广泛用于食品、造纸、纺织、粘合剂等行业^[1-5]。以淀粉为原料制造的改性淀粉, 其主要目的是提高淀粉糊的稳定性, 同时兼有其他目的, 如赋予淀粉特定的糊化温度或黏度等。近期研究表明, 不同的处理过程对淀粉的物理化学性质影响不同。Błaszczak等^[6]用高静压处理淀粉能导致其结晶结构的破坏。Wang等^[6]研究表明高压均质处理能导致淀粉结晶结构的破坏和糊化温度及焓值的降低。Lewandowicz等^[7]研究表明微波处理能导致淀粉结晶结构的变化。脉冲电场技术, 是一种新兴的非热加工技术, 不仅用于食品的非热灭菌和钝酶, 还用于化学反应的强化及大分子的修饰^[8-13]。因此, 实验采用脉冲电场处理淀粉, 研究其物理化学性质的改变, 从而为淀粉的物理改性提供一种新方

法, 拓展出更多新的变性淀粉品种, 以满足日益增长的市场需求。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉 长春黄龙食品工业有限公司, 水分含量12.5%, 直链/支链淀粉比例为26/74; 氯化钾、无水乙醇 上海回氏生化试剂厂, 分析纯。

脉冲处理系统 由华南理工大学脉冲电场课题组自制; 微型植物粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司; 101-2s数显式电热恒温干燥箱 上海沪越科学实验仪器厂; AL204电子天平 梅特勒-托利多仪器有限公司; DSC-7差示扫描量热仪 美国PerkinElmer公司; 磁力搅拌器 上海沪西分析仪器厂; Axioskop 40 Pol/40A Pol光学显微镜 德国ZEISS公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脉冲电场处理 脉冲电场处理系统相关参数为: 双极方波, 脉冲频率为1kHz, 脉宽为10μs; 脉冲处理强度为0、30、40、50kV·cm⁻¹, 处理时间为1272μs; 电极板的直径和两电极板之间的距离均为0.30cm; 样品流速为60mL·min⁻¹^[14]。

收稿日期: 2012-05-21 * 通讯联系人

作者简介: 胡芬(1988-), 女, 硕士研究生在读, 主要从事绿色食品加工方面的研究。

基金项目: 广东省科技攻关项目(2010A080403005, 2009B05040003) 和广州市政关项目(09A32080517)。

脉冲电场处理过程:称取一定的玉米淀粉和去离子水配成质量分数为8.0%的淀粉乳,混匀,加入一定量的氯化钾,调节淀粉乳的电导率为 $150\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在磁力搅拌作用下,将混合好的淀粉乳泵入到脉冲处理室接受脉冲电场处理。脉冲电场处理后,淀粉乳经真空抽滤后置于 40°C 的烘箱24h。烘干后的样品放于干燥皿中,留待分析测试用。

1.2.2 偏光显微镜观察 配制甘油、水的体积比为1:1的溶液,加适量样品于其中调成淀粉乳,滴适量到载玻片上,盖上盖玻片后分别在普通光和偏振光下观察淀粉的形态,放大倍数为500倍^[15-16]。

1.2.3 普通玉米淀粉的热特性测定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 称取一定比例的淀粉和水,置于铝盘中,搅拌均匀制成混合溶液,密封,静置24h后,用于DSC测试。DSC测试前,使用金属铜和锌的熔融温度和熔融焓对仪器进行温度和焓值标定。实验中采用的升温区间为 $20\sim 90^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。以氮气为载气,流速为 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2.4 淀粉酶解性分析 在100mL三角瓶中加入15mL水,水浴锅(37°C)预热,加入3g淀粉,搅拌,用盐酸调节pH至6.0~7.0,再加1.01g氯化钙,0.02g α -淀粉酶。保温10min再升温至 92°C ,保温25min。然后3000r/min离心20min,取上清液放入烘箱中烘干,称重为 m_1 ^[16-17]。计算公式为:

$$\text{酶解率}(E)(\%) = m_1/m \times 100$$

式中: E为酶解率(%); m为称取的淀粉质量(g); m_1 为烘干后的淀粉质量。

1.2.5 淀粉的体外消化性测定 淀粉消化性测定参照Englyst^[18-19]提出的体外模拟酶水解法,并有所改进。准确称取600mg淀粉样品于50mL带旋转盖的离心管中,添加20mL pH5.2的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸钠缓冲液和5粒玻璃珠,涡旋混匀后加入含有猪胰酶($3 \times 10^3\text{USP}$)和淀粉葡萄糖苷酶(40unit)的混酶5mL,置于在 37°C 恒温水浴下振荡并准确计时。水解20min和120min后分别取出1.00mL水解液用3,5-二硝基水杨酸法测定葡萄糖含量。计算公式为:

$$\text{易消化淀粉RDS}(\%) = (G_{20} - FG) \times 0.9 / TS \times 100$$

$$\text{慢消化淀粉SDS}(\%) = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 / TS \times 100$$

$$\text{抗性淀粉RS}(\%) = [TS - (RDS + SDS)] / TS \times 100$$

式中: RDS为易消化淀粉(%); SDS为慢消化淀粉(%); RS为抗性淀粉(%); G_{20} 为淀粉酶水解20min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); TS为样品中总淀粉含量(mg); G_{120} 为淀粉酶水解120min后产生的葡萄糖含量(mg)。

1.2.6 数据统计分析 各组实验数据均重复3次,用SPSS 10.0进行统计分析,用Excel 2003进行作图。

2 结果与讨论

2.1 普通及偏光显微镜观察普通玉米淀粉的颗粒形态

由图1可知,原玉米淀粉颗粒呈圆形、卵形、多角形等不规则形态,显示出明显的偏光十字。经过脉冲处理后,在低场强($30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)条件下,玉米淀粉颗

粒的形状和大小没有发生明显改变,其偏光十字基本保留。在中等场强($40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)条件下,玉米淀粉颗粒的形状基本不变,但大小有所增加,且偏光十字部分消失。在高场强($50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)条件下,玉米淀粉颗粒变得更大,更多淀粉颗粒的偏光十字消失。

淀粉颗粒的偏光十字是由于组成颗粒内部的结晶结构和无定形结构在密度和折射率上存在着差异而形成的。经过脉冲电场处理之后,淀粉颗粒内部分子链有序排列的结晶结构被破坏,从而导致其偏光十字消失。

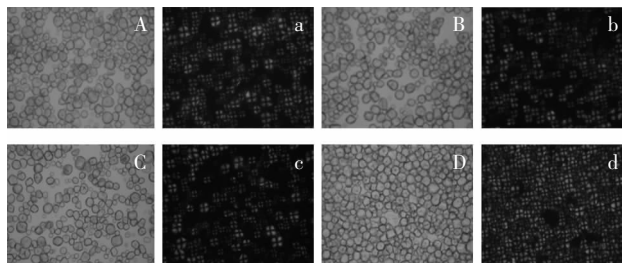


图1 普通玉米淀粉及不同脉冲处理条件下淀粉的普通显微镜(A、B、C、D)及偏光显微镜(a、b、c、d)照片

Fig.1 PEF treated and native corn starches observed under a light microscope with normal (A, B, C, D) and polarized (a, b, c, d) light

注: A, a: 对照; B, b: $30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; C, c: $40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; D, d: $50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.2 普通玉米淀粉的热特性分析(DSC)

如图2所示,对照和处理样品的热量变化均是先增加后降低。由表1可知,随着脉冲处理强度的增加,玉米淀粉的 T_o 、 T_p 和 ΔH_{gel} 均有所降低。

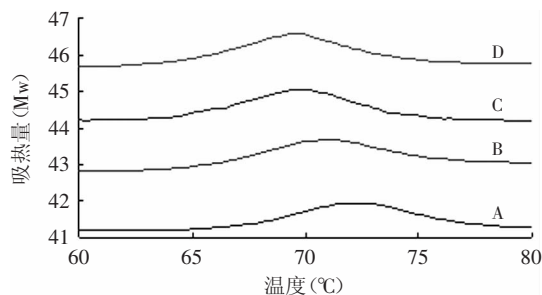


图2 普通玉米淀粉及不同脉冲处理条件下淀粉的DSC热流谱图

Fig.2 DSC thermograms of gelatinization properties for PEF treated corn starches and native corn starch

注: A: 对照; B: $30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; C: $40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; D: $50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

经脉冲低($30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、中($40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、高($50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)场强处理后, T_o / T_p 由原淀粉的 $67.15/72.23^\circ\text{C}$ 分别降至 $66.50/71.35$ 、 $65.28/69.92$ 、 $64.42/68.86^\circ\text{C}$ 。

糊化温度范围R随着脉冲处理强度的增加而减小,当脉冲处理强度由0分别增至30、40、 $50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,R值由原淀粉的 10.16°C 分别减至 9.70 、 9.28 、 8.88°C 。R值是反映淀粉结晶质构和均一性的指标,代表结晶区的大小、稳定性和完整性^[18-19]。R值反映了结晶区域的聚合程度,其减小说明洁净区域的聚合程度增加。由上可知,经过脉冲处理之后,R值减小,即淀粉结晶区更加稳定,均匀。由此推断,在强脉冲电场作用下,能量相对低、结合不够紧密的结晶区域被破坏,使得

剩下的结晶区域变得更加稳定、均一。

对于糊化焓值,不同脉冲处理条件下的 ΔH_{gel} 变化不同。经脉冲低($30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、中($40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、高($50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)场强处理后, ΔH_{gel} 由原淀粉的 $4.51\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别减小为 3.96 、 3.30 、 $2.74\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

淀粉的糊化温度和焓值与其的微结构、结晶区域、颗粒大小和链支比等有关^[16]。经过高强脉冲电场处理之后,玉米淀粉的结晶区被破坏,缠绕在结晶区外层的支链淀粉断裂,于是,在DSC加热过程中,水分子更容易进入淀粉的结晶区域与其淀粉分子发生反应,从而导致淀粉的糊化温度和焓值降低。

表1 玉米淀粉及不同脉冲处理条件下的DSC热流参数值
Table 1 DSC measurements for gelatinization properties of PEF treated corn starches and the native corn starch

脉冲强度 ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	To($^{\circ}\text{C}$)	Tp($^{\circ}\text{C}$)	R($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{gel} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
0	67.15±0.11	72.23±0.13	10.16±0.09	4.51±0.10
30	66.50±0.05	71.35±0.10	9.70±0.08	3.96±0.06
40	65.28±0.13	69.92±0.15	9.28±0.12	3.30±0.13
50	64.42±0.07	68.86±0.11	8.88±0.08	2.74±0.10

2.3 玉米淀粉酶解性分析

由图3可知,随着脉冲处理强度的增加,玉米淀粉的酶解率均有所增加。经过脉冲处理后,经脉冲低($30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、中($40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、高($50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)场强处理后,酶解率由原淀粉的33.10%分别增至49.43%、63.53%、69.81%。

颗粒内部的直链淀粉分子嵌入支链淀粉晶粒的紧密程度决定了颗粒内核的结构,一般而言,A型普通玉米淀粉颗粒核心结构松散^[17]。Zhang等^[17]报道A型淀粉颗粒表面有一些小孔,且在颗粒内部有大量通道,所以酶可以沿着孔道进入颗粒中心向外水解淀粉,属于“由内向外(inside-out)”消化类型。经过高强脉冲电场处理之后,随着脉冲处理强度的增加,玉米淀粉颗粒表层破坏出现更多小孔,更多的酶能够沿着孔道进入颗粒中心向外水解淀粉,从而导致酶解率的增大。

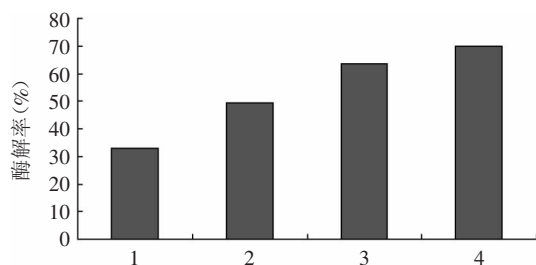


图3 普通玉米淀粉及不同脉冲处理条件下淀粉的酶解率变化图

Fig.3 Enzymic hydrolysis rates for PEF treated corn starches and the native corn starch

注:1:对照;2: $30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$;3: $40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$;4: $50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.4 玉米淀粉体外消化性分析

由表2可知,随着脉冲处理强度的增加,玉米淀粉的RDS和RS值均有所增加,而SDS值有所降低。经脉冲低($30\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、中($40\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、高($50\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)场

强处理后经过脉冲处理后,RDS由原淀粉的27.36%分别增至39.75%、42.85%、46.46%;SDS由原淀粉的35.31%分别降至20.65%、19.13%、16.00%;RS由原淀粉的37.02%分别增至39.60%、38.05%、37.54%。

经过高强脉冲电场处理之后,随着脉冲处理强度和时间的增加,玉米淀粉颗粒表层破坏出现更多小孔,更多的酶能够沿着孔道进入颗粒中心向外水解淀粉,从而导致RDS值的增大;随着酶解时间的增加,酶继续水解淀粉,但由前面的DSC结果分析可知,淀粉经脉冲电场处理之后,R值减小,意味着能量相对低、结合不够紧密的结晶区域被破坏,从而使得剩下的结晶区域变得更加稳定、均一,酶与淀粉分子作用更难,从而减慢了淀粉的酶解速度,最终导致SDS值的减小。

表2 不同脉冲电场处理条件下玉米淀粉的体外消化性参数值
Table 2 RDS, SDS, and RS levels for PEF treated corn starches and the native corn starch

脉冲强度($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	RDS(%)	SDS(%)	RS(%)
0	27.36±1.15	35.31±1.51	37.02±1.48
30	39.75±1.71	20.65±0.94	39.60±1.54
40	42.85±1.89	19.13±0.79	38.05±1.69
50	46.46±2.01	16.00±0.66	37.54±1.59

3 结论

3.1 通过普通(偏光)显微镜和DSC分析可知,经过脉冲电场处理之后,淀粉颗粒被破坏、结晶区特征减弱,糊化的温度和焓值也减小。

3.2 对于玉米淀粉的酶解性和消化性,经过高强脉冲电场处理之后,随着脉冲处理强度的增加,玉米淀粉的酶解率和RDS值均有所增加,而SDS值有所降低。

参考文献

- [1] Radley, J A. Industrial uses of starch and its derivatives[M]. Applied Science Publishers, 1976:26-28.
- [2] Whistler R L, Bemiller J N, Paschall E F. Starch:chemistry and technology, 2nd ed[M]. Academic Press, 1984:338-345.
- [3] Liu H S, Yu L, Simon G, et al. Effects of annealing on gelatinization and microstructures of corn starches with different amylose/amylopectin ratios[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 662-669.
- [4] Liu P, Yu L, Wang X Y, et al. Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51:388-391.
- [5] Blaszcak W, Fornal J, Kiseleva V I, et al. Effect of high pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and Hylon VII starch blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68:387-396.
- [6] Wang B, Li D, Wang L J, et al. Effect of high-pressure homogenization on the structure and thermal properties of maize starch[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87:436-444.
- [7] Lewandowicz G, Fornal J, Walkowski A. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of potato and tapioca starches[J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 34:213-

(下转第146页)

和解析率均较高,是适用于麻栎叶黄酮吸附分离的较理想的树脂类型。

3.2 X-5大孔吸附树脂分离纯化麻栎叶黄酮的最佳条件为:上柱液浓度52.79 $\mu\text{g/mL}$ 左右,上柱液量为50mL,上柱液流速为0.5mL/min,上柱液pH为5。用95%乙醇进行洗脱,洗脱液流速为1.0mL/min,洗脱液量为30mL。

3.3 在上述最佳条件下,X-5大孔吸附树脂分离纯化麻栎叶黄酮的纯度达58.33%,为工业化生产提供一定理论依据。

3.4 麻栎叶黄酮具有很强的抑制 α -葡萄糖苷酶活性,且呈浓度依赖性。 IC_{50} 为13.11 $\mu\text{g/mL}$ 。

参考文献

- [1] 刘志龙,虞木奎,唐罗忠,等.麻栎资源研究进展及开发利用对策[J].中国林副特产,2009(6):93-96.
- [2] A Berahou, A Auhmani, N Fdil, et al. Antibacterial activity of *Quercus ilex* bark's extracts[J]. Journal of ethnopharmacology, 2007, 112:426-429.
- [3] Gurpreet Kaur, Hinna Hamid, Asif Ali, et al. Antiinflammatory evaluation of alcoholic extract of galls of *Quercus infectoria*[J]. Journal of ethnopharmacology, 2004(9):285-292.
- [4] N Takashi, H Kin'ya, N Kumiko, et al. Promoting effect of extract of *Quercus solicina* Blume / *Q. stenophylla* Makino (UROCALUN) on urinary stone passage[J]. Japanese Pharmacology & Therapeutics, 2005, 33(5):361-368.
- [5] Gurpreet Kaur, Mohammad Athar, M Sarwar Alam. *Quercus infectoria* galls possess antioxidant activity and abrogates oxidative stress - induced functional alterations in murine macrophages[J]. Chemico-Biological Interactions, 2008, 171:272-282.
- [6] S Rakic, D P ovrenovic, V Teševic, et al. Oak acorn, polyphenols

and antioxidant activity in functional food[J]. Journal of food engineering, 2006, 74:416-423.

- [7] Pimolpan Pithayanukul, Saruth Nithitanakool, Rapepol Bavovada. Hepatoprotective potential of extracts from seeds of *Areca catechu* and nutgalls of *Quercus infectoria*[J]. Molecules, 2009(14):4987-5000.
- [8] 甘辉坤,陈旭健,韦敏,等.青冈栎果实抗癌活性的实验研究[J].食品科技,2010,35(3):227-229.
- [9] 韦敏,曾诗媛,叶楚芳,等.青冈栎树根提取液的抗癌活性研究[J].安徽农业科学,2009,37(17):7997-7998.
- [10] 李钦,沈月毛,李萍.黄背栎中的黄酮类化学成分研究[J].中国药理学杂志,2008,43(5):336-338.
- [11] 周应军,李波,梁建宁,等.槲树叶黄酮类化学成分研究[J].中草药,2005,36(8):1140-1141.
- [12] 玄永浩,金英善,胡晓燕.麻栎橡子抗氧化及抗糖尿病活性的实验研究[J].现代农业科技,2009(17):340-343.
- [13] Ishimaru K, Nonaka G., Nishioka I. Phenolic glycoside gallates from *quercus mongolica* and *quercus acutissima* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(4):1147-1152.
- [14] Tanaka N, Shimomura K, Ishimaru K. Tannin production in callus cultures of *Quercus acutissima*[J]. Phytochemistry, 1995, 40:1151-1154.
- [15] 周应军,徐绥绪,孙启时,等.槲树叶的化学成分研究[J].中国药科大学学报,2005,36(2):187-189.
- [16] 罗侠,刘克忠,孙艳辉.麻栎叶黄酮的提取及其抗氧化活性研究[J].天然产物研究与开发,2012,24(7):951-954.
- [17] 吴娜,张瑞巧,孙智达.艾蒿中黄酮类化合物的提取工艺研究[J].食品工业科技,2008,29(1):230-232.
- [18] 陆英,吴朝比,蒋华军,等.红薯叶黄酮分离纯化工艺及抗氧化性研究[J].食品科学,2009,30(14):114-118.
- [19] 张丽,李彩芳,李晓梅,等.加拿大蓬 α -葡萄糖苷酶的抑制作用[J].河南大学学报:医学版,2008,27(4):39-41.

(上接第142页)

- 220.
- [8] Guang Y G, Lin H, Han Z, et al. Effects of pulsed electric field treatment on a bovine serum albumin-dextran model system, a means of promoting the Maillard reaction[J]. Food Chemistry, 2010, 123:275-280.
- [9] Han Z, Zeng X A, Zhang B S, et al. Effects of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93:318-323.
- [10] Han Z, Zeng X A, Yu S J, et al. Effects of pulsed electric fields (PEF) treatment on physicochemical properties of potato starch[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2009(10):481-485.
- [11] Luo W B, Han Z, Zeng X A, et al. Study on the degradation of chitosan by pulsed electric fields treatment[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2010(11):587-591.
- [12] 王斌,张本山,刘培玲.以捏合机为反应器制备非晶颗粒态玉米淀粉[J].粮食与饲料工业,2006(11):27-28.
- [13] 张向阳,张本山,赵永青,等.硫酸钠保护法制备非晶颗粒

态玉米淀粉[J].粮食与饲料工业,2008(10):24-25.

- [14] 陈福泉.非晶颗粒态玉米淀粉半干法制备及机理[D].广州:华南理工大学,2010.
- [15] Singh J, Singh N. Studies on morphological, thermal and rheological properties of starches separated from some Indian potato cultivars[J]. Food Chemistry, 2001, 759:67-77.
- [16] Hizukuri S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectin and its significance[J]. Carbohydrate Research, 1986, 147:342-347.
- [17] Zhang G Y, Venkatachalam M, Hamaker B R. Structural basis for the slow digestion property of native cereal starches[J]. Biomacromolecules, 2006(7):3259-3266.
- [18] 张斌.慢消化淀粉的制备、性质及其形成机理研究[D].广州:华南理工大学,2011.
- [19] Englyst K N, Englyst H N, Hudson G J, et al. Rapidly available glucose in foods: an in vitro measurement that reflects the glycemic response[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 1999, 69(3):448-54.