

NaCl 和葡萄糖对抗性淀粉形成的影响

杨光¹, 杨波¹, 丁霄霖², 刘灿召¹

1(上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海, 200093) 2(江南大学食品学院, 江苏无锡, 214036)

摘 要 以高直链玉米淀粉为试材, 分别研究了 NaCl 浓度和葡萄糖浓度对抗性淀粉形成的影响, 发现当 NaCl 浓度提高到 10% 以上时, 抗性淀粉得率从 10.2% 提高到 16.5%。当 NaCl 浓度达 50% 时, 抗性淀粉得率提高到 17.1%, 此后, 即使 NaCl 浓度增加到 60%, 抗性淀粉得率也不再增大。当葡萄糖浓度从 20% 增加到 60%, 抗性淀粉得率从 10.0% 缓慢增加到 14.2%, 此后, 即使葡萄糖浓度增加到 70%, 抗性淀粉得率仍维持在 14.2%。显然, 高浓度 NaCl 或葡萄糖能够促进抗性淀粉的形成, 其原因可能是 NaCl 或葡萄糖降低了水分活度并且使直链淀粉分子更容易相互靠近、联结。

关键词 NaCl, 葡萄糖, 抗性淀粉

糖、盐和其他小分子物质对聚合物大分子的性质有重要的影响。尤其是糖能够对淀粉、蛋白质起到增塑作用^[1,2]。研究人员发现糖对淀粉回生的影响, 但得到的结果并不一致^[3,4]。Marsh 发现蔗糖和麦芽糖延缓了小麦淀粉的回生, 果糖加速了小麦淀粉回生, 以及木糖抑制支链淀粉重结晶^[3]。Cairn 等人发现蔗糖和核糖完全抑制了回生, 葡萄糖延缓了小麦淀粉的回生^[4]。IAnson 也发现糖对支链淀粉的回生有影响, 在 $m(\text{淀粉}) : m(\text{糖}) : m(\text{水}) = 1 : 1 : 1$ 时, 蔗糖、核糖、葡萄糖降低了支链淀粉的凝胶强度, 并使结晶度减小^[5]。但是, Wang^[7]等人报道, 糖和麦芽糊精促进了淀粉回生, 并且与体系的玻璃态转变温度 T_g 相互关联^[6]。

Eerlingen 等人^[7]以小麦淀粉和高直链型玉米淀粉为试验材料, 分别添加葡萄糖、蔗糖、麦芽糖和核糖进行压热处理(121℃ 60 min, 过量水), 然后于室温下储存 20~320 min。发现糖类减少了小麦淀粉的抗性淀粉得率, 但是增加了高直链型玉米淀粉的抗性淀粉得率。Escarpa 等人^[8]在研究蔗糖对抗性淀粉形成的影响时发现, 蔗糖使抗性淀粉得率减少。Kohyama 等人^[9]发现, 添加可溶性糖降低了糊化淀粉的重结晶度, 导致抗性淀粉得率减少。可溶性糖抑制抗性淀粉形成的机理可能是可溶性糖分子与淀粉分子链之间的相互作用改变了淀粉回生的基质, 即可溶性糖做为抗塑剂使玻璃态转变温度 T_g 升高。

显然, 目前关于糖对支链淀粉回生和抗性淀粉形成或直链淀粉结晶的作用的看法不一致, 而且目前尚未发现有人研究过 NaCl 对抗性淀粉形成的影响。

原淀粉含有少量的脂类, 脂类分子能与直链淀粉分子结合, 形成直链淀粉-脂复合物, 对直链淀粉分子间的相互作用(尤其是直链淀粉的重结晶)有不利的影响, 从而抑制了抗性淀粉的形成。

Boltz 和 Thompson (1999 年) 以 4 种基因型高直链玉米淀粉为试验材料, 分别加热到 120~180℃, 自然冷却至室温后, 用 DSC 先加热到 180℃, 在随后的冷却过程中检测到 2 个放热峰, 其中 1 个在 95℃ 左右, 根据前人的有关研究以及无脂淀粉样品没有这个放热峰, 推断这个峰是由直链淀粉-脂类复合物的形成而造成的^[10]。Matsunaga 等人(1986 年)在研究淀粉回生时发现蔗糖脂肪酸酯能与直链淀粉形成复合物, 从而有效地防止直链淀粉结晶^[11]。Escarpa 等人^[12]发现, 添加橄榄油可以明显减少抗性淀粉的得率。

本试验考察 NaCl 和葡萄糖对抗性淀粉形成的影响, 研究 NaCl 和葡萄糖添加量与抗性淀粉得率的关系, 探讨其中的作用机理。

1 材料和方法

1.1 材料

普通玉米淀粉, 市售; 高直链型玉米淀粉, 国民淀粉公司; 胃蛋白酶(P-7000), Sigma 公司; 耐高温 α -淀粉酶(Termamyl)、葡萄糖淀粉酶(AMG), 丹麦 Novo 公司。

1.2 仪器

压热反应器(高度 45 cm、外径 20 cm、内径 18 cm, 碳钢制)定制; 分光光度计(754 型), 上海分析仪器厂; 电子分析天平(FA1104 型), 上海天平仪器厂。

第一作者: 博士, 副教授。

收稿日期: 2007-10-19, 改回日期: 2008-01-02

1.3 方法

1.3.1 NaCl 添加量对抗性淀粉产率的影响

分别以高直链型玉米淀粉和普通玉米淀粉为材料,添加不同量的 NaCl,共 7 个水平。和淀粉混合均匀,加入纯水,使水分含量达到 70%,然后进行压热处理,条件为 121℃ 60 min,自然冷却至室温后,经至少 5 次体积分数 60% 乙醇洗涤和离心(2 000×g, 30 min),烘干(50℃, 48 h),自然冷却,粉碎,过筛(80 目)。

1.3.2 葡萄糖添加量对抗性淀粉产率的影响

以高直玉米淀粉和普通玉米淀粉为材料,分别添加不同量的葡萄糖,共 7 个水平。和淀粉混合均匀,加入纯水,使水分含量达到 70%,然后进行压热处理,条件为 121℃ 60 min,自然冷却至室温后,经至少 5 次体积分数 60% 乙醇洗涤和离心(2 000×g, 30 min),烘干(50℃, 48 h),自然冷却,粉碎,过筛(80 目)。

1.3.3 低脂淀粉的制备

取一定量的普通玉米淀粉,包上滤纸后,装入索氏抽提器,用无水乙醚抽提一定时间。取出后,50℃ 下烘干 18 h。

1.3.4 无脂淀粉的制备

取一定量的普通玉米淀粉,加入一定量的 90% DMSO,沸水浴 1~2 h,然后用体积分数 80% 乙醇使淀粉沉淀,离心(3 000×g, 30 min),重复 4 次,50℃ 下烘干 18 h 以上。

1.3.5 压热处理

取一定量高直链型玉米淀粉或玉米淀粉于 250 mL 烧杯中,加一定量水,再加入一定量的氯化钠或蔗糖,混匀,覆以铝箔。将烧杯放入压热反应器中,密闭,121℃ 60 min,停止加热,卸压后,取出,自然冷却至室温。

1.3.6 总脂肪的测定

按照 Schoch 的方法^[13]。

1.3.7 抗性淀粉的定量测定^[14]

2 结果与讨论

2.1 NaCl 添加量对抗性淀粉产率的影响

从图 1 可以看到,未添加 NaCl 时,RS 为 10.2%,当 NaCl 添加量为 10% 时,RS 迅速上升至 16.5%,以后逐渐趋于平缓,几乎不再增大。NaCl 在 20℃ 时的溶解度是 0.36 g/g 水,100℃ 时的溶解度是 0.398 g/g 水^[15],当 NaCl 添加量为 50% 时,已达到

饱和状态,RS 维持于 17.2% 左右,继续增加 NaCl 添加量也没有对抗性淀粉产率产生明显的影响。这一结果充分证明:添加 10% 以上 NaCl 能显著促进抗性淀粉的形成。

作用机理可能是:NaCl 为一种电解质,在水溶液中以 Na^+ 和 Cl^- 的形式存在,周围吸引了大量的水分子,使体系中的水分相对减少,从而使直链淀粉的浓度相对增大,增加了直链淀粉分子之间相互结合的概率。淀粉凝胶主要由支链淀粉骨架构成,直链淀粉分子穿插其间,这种凝胶在加热时具有可逆性,显然与支链淀粉的结晶有关^[5]。

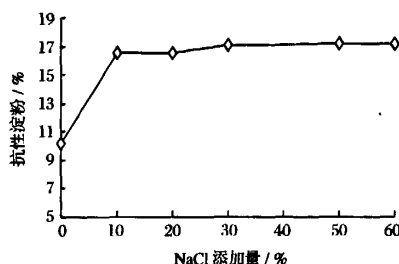


图 1 NaCl 添加量对高直链型玉米淀粉的抗性淀粉产率的影响

表 1 NaCl 添加量对普通玉米淀粉的抗性淀粉产率的影响

NaCl 添加量 / %	0	10	20	30	40	50	60
RS / %	7.3	7.1	7.4	7.1	7.8	7.6	8.1

添加 NaCl 可抑制支链淀粉回生,使凝胶强度明显减小,在高浓度 NaCl 时淀粉甚至无法形成凝胶,使体系的粘度降低,从而更有利于直链淀粉分子的自由移动,相互接近,形成双螺旋。可以得出结论:添加 10% NaCl 可以较大幅度的提高抗性淀粉产率(约为对照的 1.6 倍)。从表 1 可以看到,随着 NaCl 添加量的增加,普通玉米淀粉中的抗性淀粉得率有增大的趋势,但是幅度不大,表明添加 NaCl 对普通玉米淀粉的作用不明显。其原因可能是:普通玉米淀粉的支链淀粉含量很高,冷却时容易形成凝胶,低浓度 NaCl 对凝胶形成无显著影响,即使较高浓度 NaCl 甚至过饱和时也不能明显抑制高浓度支链淀粉的凝胶。由此可以推断,NaCl 对支链淀粉凝胶的抑制程度显著影响抗性淀粉的形成。

2.2 葡萄糖添加量对抗性淀粉产率的影响

由图 2 可以看到,随着葡萄糖添加量由 0% 增加至 60%,抗性淀粉得率逐渐增加至 14.2%,为对照的 1.4 倍,然后不再增加。结果表明:添加葡萄糖能促

进抗性淀粉形成,明显提高抗性淀粉得率。糖能够对淀粉起到增塑作用^[1,3]。20℃时葡萄糖的溶解度是0.876 7 g/g水,90℃时为5.536 g/g水^[15],所以加热及自然冷却至室温后葡萄糖始终未达到饱和状态。葡萄糖溶解于水中后,也会吸引大量的水分,形成水化层,使体系中的水分相对减少,从而使直链淀粉的浓度相对增大,增加了直链淀粉分子之间相互接近和结合的概率。其次,添加葡萄糖使支链淀粉的凝胶强度明显减小^[5],对支链淀粉的回生有抑制作用,使体系的粘度降低,从而更有利于直链淀粉分子的自由移动,相互接近并形成双螺旋。由于在同样浓度下,葡萄糖溶液的粘度大于NaCl溶液,对直链淀粉分子的自由移动有一定程度的影响,而且葡萄糖对支链淀粉凝胶的抑制作用小于NaCl,所以相应的抗性淀粉得率比添加NaCl的小。另外,葡萄糖的成本显著高于NaCl。

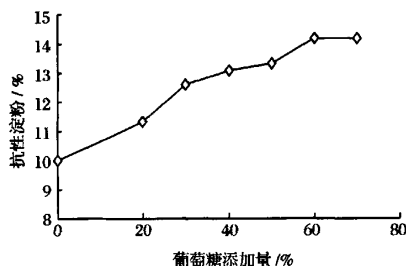


图2 葡萄糖添加量对高直链型玉米淀粉的抗性淀粉产率的影响

表2 葡萄糖添加量对普通玉米淀粉的抗性淀粉产率的影响

葡萄糖添加量 / %	0	20	30	40	50	60	70
RS / %	7.4	7.2	7.1	7.5	7.7	7.7	7.9

从表2可以看到,随着葡萄糖添加量的增加,抗性淀粉产率有逐渐增大的趋势,但不明显。所以,可以认为添加葡萄糖对普通玉米淀粉中的抗性淀粉的形成没有显著作用。其原因可能是:普通玉米淀粉的支链淀粉含量很高,冷却时容易形成凝胶,低浓度葡萄糖对此无显著影响,即使高浓度葡萄糖也不能明显抑制支链淀粉的凝胶。所以,高含量的支链淀粉使葡萄糖无法对直链淀粉的结晶产生明显的促进作用,这是与高直链型玉米淀粉最大的区别。换句话讲,葡萄糖对支链淀粉凝胶的抑制程度与抗性淀粉的形成密切相关。

Biliaderis^[16]以DSC仪系统地研究了各种糖类对蜡质玉米淀粉回生的影响 [$m(\text{淀粉}) : m(\text{糖})$:

$m(\text{水}) = 1 : 0.5 : 1.5$]。试验结果表明,对支链淀粉回生抑制作用的顺序,对麦芽糖同系物为:麦芽三糖 > 麦芽糖 > 葡萄糖,麦芽四糖和七糖没有显著影响,麦芽八糖存在显著增强回生的趋势。对于单糖,顺序为:核糖 > 木糖 > 塔罗糖 > 甲基- β -D-吡喃木糖苷 > 阿拉伯糖 > 半乳糖 > 3-O-甲基-D-吡喃葡萄糖 > 葡萄糖 > 果糖。这与本试验的推论一致,即葡萄糖能够抑制支链淀粉的回生。

Eerlingen等人^[7]以小麦淀粉和高直链型玉米淀粉为试验材料,分别添加葡萄糖、蔗糖、麦芽糖和核糖,然后进行压热处理(121℃ 60 min,过量水),储存20~320 min。发现添加葡萄糖或蔗糖后,小麦淀粉的抗性淀粉得率由3.4%减少至2.8%。添加麦芽糖或核糖后,小麦淀粉的抗性淀粉得率由3.4%减少至2.5%。用X-射线衍射分析和DSC测定后,发现分离出的抗性淀粉的性质没有任何变化,证明未受到这些糖的影响。另外,发现糖类能够增加高直链型玉米淀粉的抗性淀粉得率,这与上面的试验结果一致。

4 结 论

在较高的浓度下,NaCl对高直链型玉米淀粉中的抗性淀粉形成有显著的促进作用。作用机理可能是NaCl为一种电解质,周围吸引了大量的水分子,从而使直链淀粉的浓度相对增大,增加了直链淀粉分子之间相互结合的概率。其次,NaCl能够抑制支链淀粉的回生,使淀粉的凝胶强度明显减小,使体系的粘度降低,更有利于直链淀粉分子的自由移动,相互接近,形成双螺旋。

葡萄糖对高直链型玉米淀粉中的抗性淀粉形成有显著的促进作用,而且,浓度与抗性淀粉得率正相关。在同样浓度下,葡萄糖溶液的粘度大于氯化钠溶液,对直链淀粉分子的自由移动有一定程度的影响,而且葡萄糖对支链淀粉凝胶的抑制作用小于氯化钠,所以相应的抗性淀粉得率比添加NaCl小。作用机理可能是葡萄糖溶解后,周围吸引了大量的水分子,形成水化层,从而使直链淀粉的浓度相对增大,增加了直链淀粉分子之间相互结合的概率。其次,葡萄糖能够抑制支链淀粉的回生,使淀粉的凝胶强度明显减小,使体系的粘度降低,更有利于直链淀粉分子相互接近,形成双螺旋。

添加NaCl和葡萄糖对普通玉米淀粉中的抗性淀粉的形成没有显著作用。其原因可能是:普通玉米淀粉的支链淀粉含量很高,冷却时容易形成凝胶,即

使高浓度氯化钠和葡萄糖也不能明显抑制高浓度支链淀粉的凝胶。所以,高含量的支链淀粉使氯化钠和葡萄糖无法对直链淀粉的结晶产生明显的促进作用。由此可以推断:氯化钠和葡萄糖对支链淀粉凝胶的抑制程度与抗性淀粉的形成密切相关。

参 考 文 献

- 1 Kalichevsky M T, Jaroszkiewicz E M, Blanshard J M V. A study of the glass-transition of amylopectin sugar mixtures[J]. *Polymer*, 1993,34:346~358
- 2 Roos Y H. *Phase Transitions in Foods*[M]. San Diego, CA:Academic Press,1995
- 3 Marsh R D L. A study of the retrogradation of wheat starch systems using X-ray diffraction[D]. Nottingham (UK);University of Nottingham, 1986
- 4 Cairns P, Anson K J, Morris V J. The effect of added sugars on the retrogradation of wheat starch gels by X-ray diffraction[J]. *Food Hydrocolloids*. 1991,5:151~153
- 5 Anson K J I, Miles M J, Morris V J, et al. The effect of added sugars on the retrogradation of wheat starch gels [J]. *J Cereal Sci*, 1990,11:243~248
- 6 Wang Y J, Jane J. Correlation between glass-transition temperature and starch retrogradation in the presence of sugars and maltodextrins[J]. *Cereal Chem*, 1994,71:527~531
- 7 Eerlingen R C, van den Broeck I, Delcour J A, et al. Enzyme-resistant starch. VI. influence of sugars on resistant starch formation[J]. *Cereal Chemistry*, 1994,71:472~476
- 8 Escarpa A, Gonzalez M C, Morales M D, et al. An approach to the influence of nutrients and other food constituents on resistant starch formation[J]. *Food Chemistry*, 1997,60:527~532
- 9 Kohyama K, Nishinari K. Effect of soluble sugars on gelatinization and retrogradation of sweet potato starch[J]. *J Agric Food Chem*, 1991,39:1406~1410
- 10 Kathryn W B, Donald B T. Initial heating temperature and native lipid affects ordering of amylose during cooling of high-amylose starches[J]. *Cereal Chemistry*, 1999,76:204~212
- 11 Matsunaga A, Kainuma K. Studies on the retrogradation of starch in starchy foods. Part 3. Effect of the addition of sucrose fatty acid ester on the retrogradation of corn starch[J]. *Starch*, 1986,38:1~6
- 12 Escarpa A, Gonzalez M C, Morales M D, et al. An approach to the influence of nutrients and other food constituents on resistant starch formation[J]. *Food Chemistry*, 1997,60:527~532
- 13 Roy L W, Robert J S, James N, et al. *Methods in Carbohydrate Chemistry, Volume IV Starch*[M]. New York and London:Academic Press,1964. 56~61
- 14 杨光,丁霄霖.内源脂类对抗性淀粉形成的影响[J].无锡轻工大学学报,2000,6:594~596
- 15 唐文盛.常用食品数据手册[M].北京:中国食品出版社,1989. 61~83

Effects of Sodium Chloride and Glucose on Formation of RS

Yang Guang¹, Yang Bo¹, Ding Xiaolin², Liu Canzhao¹

1(The University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2(College of Food Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

ABSTRACT High-amylose cornstarch was used as material to study on effects of concentrations of sodium chloride and glucose on the formation of RS. It was revealed that when NaCl concentration was above 10% (w/w, NaCl/water), the yields of RS increased from 10.2% to 16.5%. When the NaCl concentration was 50%, the yield of RS was 17.1%, and the yield of RS did not increase anymore although the concentration was up to 60%. When the concentration of glucose increased from 20% to 60%, the yields of RS increased slowly from 10.0% to 14.2%. Then the yield of RS remained at 14.2% although the concentration was up to 70%. Evidently, the high concentrations of sodium chloride or glucose enhanced formation of RS. The results showed that sodium chloride or glucose decreased the water activity and made amyloses associate much easier.

Key words sodium chloride, glucose, resistant starch