

不同支链比例玉米淀粉 脱支重结晶后的组分变化

王志伟,王 喆,周中凯*

(天津科技大学食品工程与生物技术学院,天津 300457)

摘 要:本文以高直链(65%直链)、普通(28%直链)、95%支链和蜡质(99%支链)的玉米淀粉为研究对象,通过普鲁兰酶脱支增直后常温老化,以上清液和沉淀物两个组分,采用扫描电镜(SEM)、激光粒度仪、红外光谱(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、X-射线衍射图谱(XRD)、热重分析仪多方面表征,分析不同支链比例对重结晶上清液和沉淀的形貌大小、结晶结构、热性质等方面的影响。结果表明:重结晶上清液得率随着支链比例升高呈上升趋势,而沉淀得率呈下降趋势;扫描电镜和激光粒度仪显示随着支链比例的升高,上清液粒度增大,沉淀粒度减小。FTIR、DSC和XRD表明,随着支链比例的升高,上清液的结晶区和结晶区所占总体的(结晶区和非结晶区)比例增大,而沉淀的结晶区和结晶区所占总体的比例减小。热重分析显示上清液的热稳定性随着支链比例的升高呈上升趋势,而沉淀的热稳定性则是随着支链比例的升高而降低。

关键词:支链比例,玉米淀粉,脱支,重结晶

Composition Changes of Debranched and Recrystallized Corn Starch with Different Branch Ratio

WANG Zhi-wei, WANG Zhe, ZHOU Zhong-kai*

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

Abstract: In this paper, high linear (65% linear), ordinary (28% linear), 95% branched and waxy (99% branched) corn starch was studied, and the temperature was attenuated by pullulanase. The above two components of the supernatant and the precipitate were characterized by SEM, laser particle size analyzer, FTIR, DSC, XRD, thermogravimetric analyzer, and the morphology of the recrystallization supernatant and precipitate were analyzed by different branch ratio, crystal structure, thermal properties and other aspects. The results showed that the yield of recrystallization supernatant increased with the increasing of branching ratio, while the precipitation yield showed a downward trend. Scanning electron microscopy and laser particle size analyzer showed that the supernatant particle size increased and the precipitation particle size decreased with the increasing of branching ratio. FTIR, DSC and XRD showed that as the proportion of branching increased, the proportion of crystallization and crystallization of the supernatant (the crystallization zone and the amorphous zone) increased, while the precipitated crystallization zone and crystallization zone proportion of the total (crystalline and amorphous) was reduced. Thermogravimetric analysis showed that the thermal stability of the supernatant increased with the increasing of the proportion of branches, while the thermal stability of the precipitate decreased with the increasing of the proportion of branches.

Key words: branch ratio; corn starch; detachment; recrystallization

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)20-0066-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.20.011

引文格式: 王志伟,王喆,周中凯.不同支链比例玉米淀粉脱支重结晶后的组分变化[J].食品工业科技,2019,40(20): 66-70,81.

淀粉是一种以半晶体状态存在的聚合物,其颗粒主要由结晶区和非结晶区两部分构成,支链淀粉构成了大部分的结晶区并且贯穿淀粉颗粒中的结晶区与非结晶区,具有骨架支撑作用^[1]。不同来源的淀粉直链与支链比例不同,直支比的不同会影响到

淀粉的物理化学性质。随着科学技术的不断进步,人们使用各种方式改变淀粉的理化性质,期望得到更优的性能表现。淀粉的糊化和回生是淀粉的两大特征,糊化是指淀粉在水溶液中经加热,发生颗粒溶胀,使淀粉分子结构由原来的有序逐渐变得无序的

收稿日期:2019-02-19

作者简介:王志伟(1979-),男,博士,副研究员,主要从事粮油科学方面的研究,E-mail:wangzw@tust.edu.cn。

*通讯作者:周中凯(1964-),男,博士,教授,主要从事谷物科学与营养方面的研究,E-mail:m13132166210@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(U1501241)。

过程;而回生是指淀粉分子从无序状态逐渐形成有序结构的过程^[2]。淀粉的糊化和回生会受到很多因素影响,但是淀粉的分子结构起主要作用,如淀粉直链与支链的比例,淀粉分子在颗粒内部的排列与分布,支链淀粉的分枝状况与分枝链链长,以及淀粉颗粒中非淀粉物质的种类与含量等^[3-4]。

近年来,对于淀粉脱支重结晶的研究并不少见。有研究用普鲁兰酶对淀粉脱支重结晶后,得到了更高含量的抗性淀粉^[5];也有研究将三种大米淀粉脱支重结晶后改善了淀粉凝胶性能,淀粉的抗酶解能力和流动性得到增强^[6];还有研究温度及脱支时间对淀粉脱支重结晶的影响,从而得到了纳米级的淀粉颗粒^[7]。但是对于不同支链比例对淀粉脱支重结晶的影响和淀粉脱支重结晶分离得到的上清液和沉淀两组分的研究还是比较罕见的。

本试验以不同支链比例的玉米淀粉为原料,经过糊化断开其氢键,打开双螺旋结构,分子结构从有序(变得无序,再利用普鲁兰酶对支链淀粉的 α -1,6糖苷键专一水解进行脱支,产生短直链和直链淀粉,分离重结晶淀粉水)溶液的上清液和沉淀,分别使用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FIR)和X-射线衍射图谱(XRD)等探究不同支链比例不同组分所获得的淀粉晶体的形态和物化性质,进行多方面表征和综合分析,从而对支链比例不同的玉米淀粉脱支后在水溶液中的自组装过程有一个新的认识。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

高直链玉米淀粉(65%直链)、普通玉米淀粉(28%直链)、95%支链玉米淀粉和蜡质玉米淀粉(99%支链) 上海耐今实业有限公司;普鲁兰酶 DANISCO(丹麦)。

YXQ-LS-50G 高压蒸汽灭菌锅 上海博讯实业有限公司医疗设备厂;XMTD-204 数显恒温水浴锅 天津市欧诺仪器仪表有限公司;CTH1850 台式离心机 北京白洋医疗器械有限公司;SU-1510 扫描式电子显微镜 日本日立公司;BT-9300H 激光粒径分布仪 丹东百特仪器有限公司;IS50 傅里叶变换红外光谱仪 美国尼高利公司;DSC-3 差示扫描量热仪 尤尼柯(上海)仪器有限公司;日本岛津6100X 射线衍射仪 日本丹东通达仪器有限公司;Q-50 热重分析仪 沃特斯中国有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 样品制备在 Sun^[8]等基础上改进。称取高直链(65%直链)、普通(28%直链)、95%支链和蜡质(99%支链)4种玉米淀粉各2g,加入25g蒸馏水,先将淀粉水浴煮沸30min再经过121℃高温101kPa高压处理30~40min使其完全糊化,将糊化液放置水浴锅恒温至58℃,加入普鲁兰酶80 μ L(参照文献^[9],同样实验条件下此添加量时脱支效果佳,因此选择该加入量),在58℃恒温水浴摇床完成24h脱支过程。脱支完成后再将反应液置于高压蒸汽灭菌锅(101kPa,121℃)中灭酶30~40min,置于常温(25℃)的恒温培养箱中重结晶12h。结晶完

成后,离心(10000 r/min,25℃,10min)分离,首先小心用吸管取得上清液置于冻干平皿中,避免掺入沉淀;沉淀再用蒸馏水清洗3~4次,同样移入冻干平皿中。预冻12~24h后经冷冻干燥得到重结晶后的上清液和沉淀的冻干粉末备用,并计算得率。

$$\text{结晶得率}(\%) = \frac{\text{上清液或沉淀冻干粉末质量}}{\text{样品总质量}} \times 100$$

1.2.2 重结晶上清液和沉淀的形态观察 使用扫描电子显微镜进行样品形态观察。将样品均匀且薄薄地分布在圆形托盘上的导电胶表面上,喷金处理后观测并拍摄具有代表性的淀粉颗粒的形貌特征。

1.2.3 重结晶上清液和沉淀的粒径分布 取适量上清液和沉淀的冻干物溶于蒸馏水中,超声波(25℃,500W)震荡30min后用于粒度分布测试。缓慢滴加上清液和沉淀冻干物的溶液(浓度为50g/L)于激光粒径分布仪中,调整折光率在12%左右后开始测定,得到粒径分布数据。

1.2.4 FTIR 分析重结晶上清液和沉淀物理结构 取上清液和沉淀的冻干粉末样品1mg加入适量溴化钾充分研磨、压片。光谱范围400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数:16。用OMNIC软件对所得图谱进行傅里叶去卷积处理分析。

1.2.5 DSC 测定重结晶上清液和沉淀的热性质 准确称取不同支链比例的上清液和沉淀粉末样品约4mg于DSC 铅质坩埚盘中,使用移液枪加入20 μ L蒸馏水混合均匀,加盖压片密封保存,将样品置于DSC 仪器内置盘中,空白对照为空坩埚,并由25℃加热至120℃,加热速率为10℃/min。测试结束通过DSC 自带处理软件对曲线进行分析处理。

1.2.6 XRD 分析重结晶上清液和沉淀的结晶结构 取适量样品置于扫描圆盘凹槽中,铺平压实待测。测定条件:衍射角(2 θ)扫描范围为5~35°,扫描速度为1.2°/min,检测步宽0.02°,管压40kV,管流30mA。获得X-射线衍射图谱,并对衍射峰强度进行分析。

1.2.7 重结晶上清液和沉淀的热分析 称取不同样品均3mg左右装入热天平篮中,通入90mL/min流量的高纯氮气吹扫,从常温开始,以10℃/min的升温速度升至600℃,得到微分热重曲线。

1.3 数据处理

实验数据以平均值表示。采用SPSS 19.0软件和Origin 8.5软件处理实验数据,结果取三次实验的平均值。

2 结果与分析

2.1 不同的支链比例对玉米淀粉重结晶上清液和沉淀得率的影响

淀粉的凝沉性是指糊化后淀粉在室温下冷却静置,分子被重新排列、从无序到有序并且产生凝结的现象^[10]。凝沉性与多种因素有关,如内部因素有分子大小、直链淀粉含量、油脂含量等有关,外部因素有温度、压强等。图1可以看出,随着玉米淀粉支链比例升高重结晶上清液得率增大,这是由于上清液

表1 不同支链比例的玉米淀粉重结晶上清液和沉淀 D10、D50、D90、D[3,2]、D[4,3]对比

Table 1 Comparison of different percentages of corn starch recrystallization supernatant and precipitation D10, D50, D90, D[3,2], D[4,3]

组分	种类	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	D[3,2](μm)	D[4,3](μm)
上清液	高直链	4.35	14.51	37.15	7.60	17.97
	普通	8.12	18.41	44.51	7.74	22.63
	95%支链	4.21	22.43	62.73	5.11	28.51
	蜡质	6.51	30.61	83.28	6.45	38.49
沉淀	高直链	23.09	59.36	129.6	26.86	69.04
	普通	18.89	53.95	103.9	37.08	58.11
	95%支链	10.29	48.80	97.37	8.41	50.95
	蜡质	5.747	33.02	93.06	11.93	42.30

结晶大多为普鲁兰酶脱支支链淀粉后产生的短链淀粉分子,短链淀粉分子较小而轻,布朗运动大于重力沉降而不易形成凝沉。随着玉米淀粉直链比例升高重结晶沉淀得率增大,这是由于淀粉样品的制备过程中,淀粉分子中 α -1,6糖苷键被普鲁兰酶催化水解,使支链淀粉变成直链淀粉并逐渐溶出,在后续老化过程中形成了直链淀粉晶体^[11]。

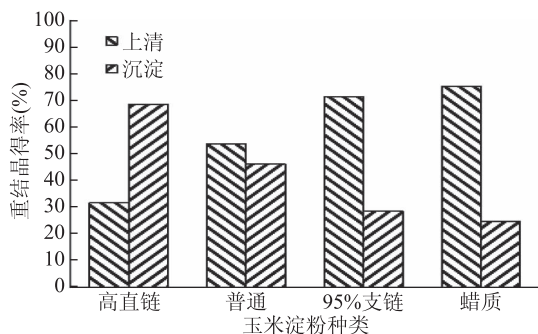


图1 不同支链比例玉米淀粉重结晶上清液和沉淀得率

Fig.1 Recrystallization supernatant and precipitation yield of corn starch with different branch ratio

2.2 不同的支链比例对重结晶上清液和沉淀形态的影响

淀粉颗粒的形状和大小可反映出不同种类淀粉在分子结构上的差异,从而也可对其理化性质产生影响^[12]。原淀粉多为多角形、颗粒较小、表面光滑,经过糊化脱支重结晶后,大小和形状发生了明显的

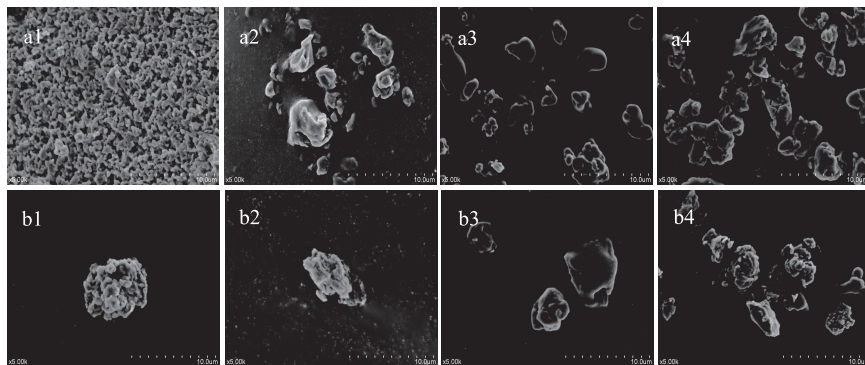
变化,粒径较之前变大,形状变得十分不规则,出现了明显的坑洞和团聚,如图2。这可能是由于支链淀粉充分脱支形成了凹陷,脱下的短链分子和直链淀粉各自或彼此不断靠近、相互交联,形成了聚合体和更大的颗粒。

2.3 不同的支链比例对重结晶上清液和沉淀粒径分布的影响

D10、D50、D90 分别表示累计粒度分布数达到10%、50%、90%时所对应的粒径;D[3,2]表示表面积平均直径,D[4,3]表示样品体积平均直径。原淀粉的平均粒径在10~15 μm 之间,经脱支重结晶后,如表1,上清液和沉淀的粒径都有所增长,原因可能是在普鲁兰酶处理淀粉的过程中,支链淀粉被充分的脱支,短链分子之间相互缠绕堆积,形成较大的颗粒。上清液的D50、D90、D[4,3]表现出良好的规律性,粒径随着支链比例的升高而变大;相反的,沉淀的粒径是随着直链比例的增高而变大。粒径测量结果与样品的扫描电镜相符合。

2.4 红外光谱分析

物质的红外光谱是分子结构的反映,组成分子的各种基团由于产生变形振动和伸缩振动,都有特定的红外吸收区域,其它部分对其吸收位置影响较小,因此,红外光谱谱图中的特征吸收峰,与分子中基团相对应^[13]。淀粉有3个特征吸收峰,分别在1047、1022和996~1000 cm^{-1} 处,在1047 cm^{-1} 处的吸收峰是结晶区的特征吸收峰,代表了分子内的有序结

图2 不同支链比例玉米淀粉重结晶上清液和沉淀对比图(5000 $\times$)Fig.2 Comparison of different crystallized supernatants and precipitation of different starch ratios(5000 $\times$)

注:a.上清液;b.沉淀;1、2、3、4依次为高直链、普通、95%支链、蜡质。

构;在 1022 cm⁻¹ 处的吸收峰是非结晶区的特征吸收峰;在 996~1000 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C-OH 的弯曲震动,对应于淀粉大分子羟基间所形成的氢键结构^[14]。为了消除淀粉加样量对图谱吸收强度的影响,可采取透光率比值的形式来表示,用 IR1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ 来表示淀粉的结晶区,用 IR1022 cm⁻¹/998 cm⁻¹ 来表示淀粉的非结晶区,IR1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹-IR1022 cm⁻¹/998 cm⁻¹ 被称作淀粉结构因子指数^[15],来表示结晶区所占比例的大小。

从图 3 中可以看出,上清液的 IR1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹ 和淀粉结构因子指数随着支链比例的升高而增大,说明结晶区和结晶区所占比例增大,相对结晶程度升高,分子排列的有序性升高,出现这种现象的原因是在结晶过程中短直链容易形成双螺旋结构,出现新的氢键,分子结构变得更加有序,形成了更大的结晶区;沉淀的结晶区和结晶区所占总体的(结晶区和非结晶区)比例随着直链比例的升高而增大,是因为直链淀粉能抑制淀粉结晶结构的破坏^[16],也可能是因为直链淀粉的重排变得更加有序,从而提高淀粉的结晶程度。

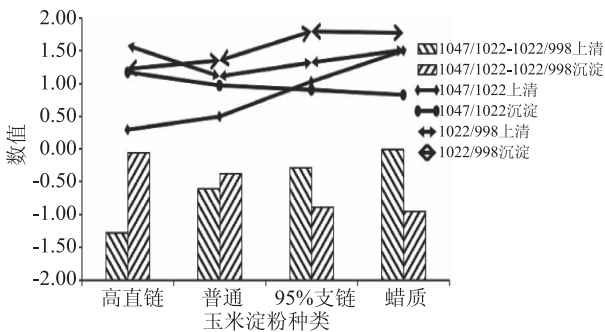


图3 上清液和沉淀的相关红外指标
Fig.3 Relevant infrared indicators of supernatant and precipitation

2.5 DSC 热分析

Jayakody 等^[17]指出,糊化范围反映结晶的稳定性。上清液的糊化范围随着支链比例的升高而增大,沉淀的糊化范围随着直链比例的升高而增大。糊化温度范围越大,表明淀粉结晶结构越不够均匀、完善和稳定,不完美晶体越多。上清液的起始温度随着直链比例的升高而增加,沉淀的起始温度随着支链比例的升高而增加。起始温度的增加与最弱的

结晶熔融有关^[18]。

DSC 可以测定晶体熔融时的吸热和晶体形成时的放热。通过热焓的比较来测定晶体的含量,样品热焓越大,晶体含量越高^[19]。另外,结晶完整度的提高、直链淀粉之间或直链淀粉与支链淀粉之间相互作用的增强、直链淀粉与脂质复合物的形成、有序结晶区的形成,也可能提高热焓值^[20]。如表 2 所示,上清液的热焓值随着支链比例的增大而增大,这是由于短链分子聚合度分布较均匀,相同聚合度之间易形成双螺旋^[21],淀粉分子发生了定向重排和交联,使得淀粉内部的结构变得坚固紧密。沉淀的热焓值随着直链比例的升高而增大,原因可能是直链淀粉与脂质复合物形成了部分有序的结晶区,也可能是因为直链淀粉的含量愈高,其结晶结构在糊化过程中的破坏愈慢^[19]。DSC 测得的热焓值与红外光谱测得的结晶区大小的结果是一致的。

2.6 XRD 衍射图谱分析

X 射线衍射图谱反映的是淀粉的长程有序结构^[22],淀粉的晶型可以通过衍射峰位置判断,从图 4 中可以看出,上清液在衍射角 2θ = 15°、17°、18° 和 23° 处有强衍射峰,其中 17° 和 18° 附近的衍射峰为相连的双峰,是典型 A 型结晶结构,随着支链比例的升高,衍射峰更加尖锐,且峰面积增加;而沉淀在 17° 处有强衍射峰,在 2θ = 15°、22°、24° 处有弱衍射峰,判断为 B 型结晶结构,随着直链比例的升高,衍射峰更加尖锐,且峰面积增加。通过 X-射线衍射测定淀粉的老化程度时,衍射峰越高越窄,说明结晶含量越多,老化程度越强^[23]。

淀粉的结晶度与支链淀粉链长分布、结晶区的双螺旋取向、支链淀粉中短链的比例以及结晶的大小有关^[22]。用 Jade6.0 计算后得出相对结晶度,如表 3,与图中 4 数据相吻合。上清液的相对结晶度随着支链比例的升高而变大,这是由于脱支后的短直链的 α-1,4 的聚合物更易于快速重结晶^[21],易于重排成晶格小的微晶;而沉淀的相对结晶度随着直链比例的升高而变大,这是因为直链淀粉排布变得更加有序,形成了双螺旋结构,增加了结晶区的比例。XRD 测得的结晶度与红外测得的淀粉因子指数结果一致。

2.7 热重分析

如图 5、图 6 分别为重结晶沉淀和上清液的热重分析 TGA、DTG 曲线。图 5 中可以看到有两个质量损失。

表2 不同支链比例的玉米淀粉重结晶上清液与沉淀的热特性参数

Table 2 Thermal characteristics of recrystallization supernatant and precipitation of corn starch with different branch ratios

组分	种类	起始温度(℃)	峰值温度(℃)	终值温度(℃)	糊化范围(℃)	热焓值(J/g)
上清液	高直链	70.06	74.34	79.12	9.06	1.64
	普通	60.85	74.25	85.74	24.89	3.33
	95%支链	59.67	89.88	99.27	39.60	6.82
	蜡质	50.65	77.80	93.87	43.22	9.36
沉淀	高直链	59.50	83.08	95.14	35.64	7.33
	95%支链	63.31	86.49	98.53	35.22	6.44
	普通	65.10	82.57	97.65	32.55	6.11
	蜡质	71.26	84.33	96.67	25.41	5.49

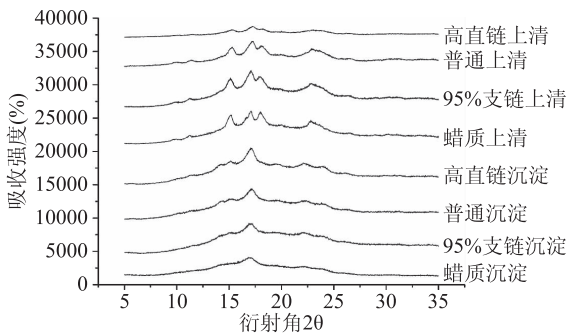


图4 不同支链比例玉米淀粉重结晶
上清液与沉淀的衍射图谱

Fig.4 Diffraction pattern of recrystallized supernatant and precipitate of corn starch with different branch ratios

表3 上清液和沉淀结晶度

Table 3 Supernatant and precipitate crystallinity

组分	种类	晶型	相对结晶度(%)
上清液	高直链	A	31.54
	普通	A	49.06
	95%支链	A	57.43
	蜡质	A	64.74
沉淀	高直链	B	63.67
	95%支链	B	55.09
	普通	B	41.78
	蜡质	B	40.38

第一个在室温到 150 ℃,这是淀粉中水分损失的过程。第二个在 280~340 ℃,这个分解过程主要与颗粒大小和分子间作用力影响有关^[24]。表 4 显示的是不同条件下最大降解速率的温度,较高的温度通常代表更大的稳定性^[25]。上清液的最大速率降解温度随着支链比例的升高而增大,这是由于颗粒的增大和短直链之间形成的双螺旋增大了分子间作用力有关。沉淀的最大速率降解温度随着直链比例的升高而增大,这可能是因为颗粒增大,也可能是因为直链淀粉与脂质或果胶形成了紧凑的内部结构,需要更多的热量来完成相变。

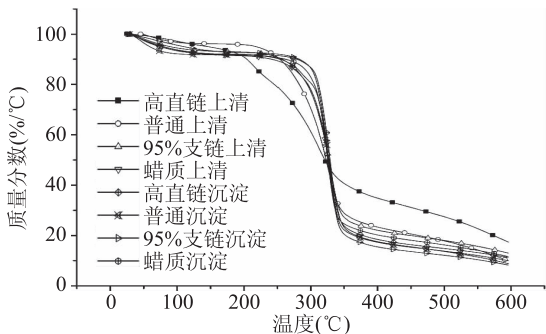


图5 不同支链比例的玉米淀粉重结晶
上清液和沉淀的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curves of recrystallized supernatant and precipitate of corn starch with different branch ratios

3 结论

对糊化后的支链比例不同的玉米淀粉进行脱支

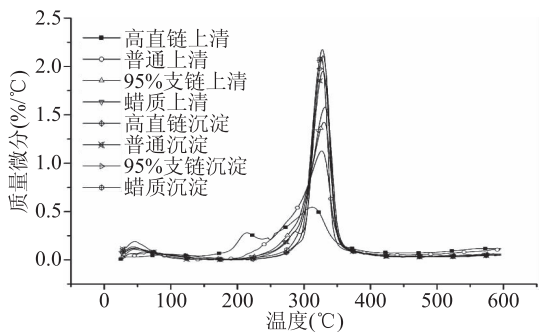


图6 不同支链比例的玉米淀粉
重结晶上清和沉淀的 DTG 曲线

Fig.6 DTG curves of recrystallized supernatant and precipitated corn starch with different ratios

表4 最大降解速率温度

Table 4 Maximum degradation rate temperature

	高直链	普通	95%支链	蜡质
上清液(℃)	312.1	327.35	330.58	331.93
沉淀(℃)	328.94	328.75	328.05	326.11

处理,通过调控淀粉重结晶上清液的短直链含量与沉淀的直链淀粉含量,使得上清液与沉淀在淀粉溶液回生过程中表现出不一样的结晶特征,这不但影响上清液与沉淀的得率,而且使淀粉分子重排形成的晶体以不同的结构表现出来,这为制备不同需求的新型淀粉产品提供了理论支持。本论文的结果表明,随着支链比例的升高,上清液的重结晶得率增加而沉淀的重结晶得率减少。通过 SEM 和激光粒度分布仪分析发现,随着支链比例的升高,上清液的粒度越来越大而沉淀的粒度越来越小。通过 FTIR、DSC 和 XRD 分析发现,随着支链比例的升高,上清液的结晶区和结晶区所占总体的(结晶区和非结晶区)比例增大而沉淀的结晶区和结晶区所占总体的(结晶区和非结晶区)比例减小。热重分析显示上清液的热稳定性随着支链比例的升高呈上升趋势,而沉淀的热稳定性则是随着支链比例的升高而降低。从分子层面研究淀粉分子构造与淀粉结晶性质构效关系的文章不多,该领域的研究不但可以进一步发掘分子构型影响淀粉分子重新排列的规律,进而调控分子重排后的产物结构,而且为淀粉的新用途开发提供一定理论依据。

参考文献

[1] 占学旺.淀粉回生过程中间(多糖)凝聚结构变化的研究[D].郑州:河南工业大学,2011.

[2] Funami T. Influence of non-starch polysaccharides isolate from wheat flour on the gelatinization and gelation of wheat starches[J].Food Hydrocolloids,2005,19:1-13.

[3] Gidley M J, Bulpin P V. Crystallization of maltotoligosaccharides as models of the crystalline forms of starch[J].Carbohydrate Research,1987,161:291-300.

[4] Fredrisson H, Sliverio J, Andersson R, et al. The Influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and

(下转第 81 页)

[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(7): 2142–2148.

[13] 王坤波, 刘仲华, 赵淑娟, 等. 梨多酚氧化酶同工酶组成及其对茶黄素合成的影响[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2007, 33(4): 459–462.

[14] 王坤波, 刘仲华, 赵淑娟, 等. 多酚氧化酶同工酶组成对茶黄素合成的影响[J]. 农业现代化研究, 2007, 28(5): 618–621.

[15] Chow Y N, Louarme L, Bonazzi C, et al. Apple polyphenoloxidase inactivation during heating in the presence of ascorbic acid and chlorogenic acid[J]. Food Chemistry, 2011, 129(3): 761–767.

[16] Matsuo Y, Tadakuma F, Shii T, et al. Selective oxidation of pyrogallol-type catechins with unripe fruit homogenate of *Citrus unshiu* and structural revision of oolongtheanins[J]. Tetrahedron, 2015, 71(17): 2540–2548.

[17] 蒋长兴, 焦云鹏, 熊清平, 等. 山药氧化酶特性及茶黄素的合成[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(8): 277–280.

(上接第 70 页)

retrogradation properties of different starches[J]. Carbohydrate Polymer, 1998, 35: 119–134.

[5] 熊月琴, 何小维, 张二娟, 等. 脱支重结晶制备慢消化淀粉及其性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 42–45.

[6] 曹川, 申明玉, 许莉, 等. 三种大米淀粉脱支前后结构及流变特性研究[J/OL]. 食品科学: 1–8 [2019–05–30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20190116.0944.002.html>.

[7] 郭媚下. 支链淀粉不同条件脱支重结晶规律的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018.

[8] Sun Q, Li G, Dai L, et al. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation[J]. Food Chemistry, 2014, 162(11): 223–228.

[9] Zhou Zhongkai, Chen Xiaoshan, Zhen Paiyun. Morphology and properties of porous networks starch crystals[J]. Cereal & Feed Industry, 2014, 12(8): 23–26.

[10] 曲金萍, 陈金玉, 张亚杰, 等. 玉米淀粉与食用胶共混体系理化性质的研究[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 1–5.

[11] Valdés Jesús, Ortuño – Pineda Carlos, Saucedo – Cárdenas Odila, et al. Unexplored molecular features of the entamoeba histolytica rna lariat debranching enzyme Dbr1 expression profile[J]. Frontiers in Cellular and Infection Microbiology, 2018, 8: 228.

[12] Zhou Z, Hua Z, Yan Y, et al. Molecular characteristics of new wheat starch and its digestion behaviours[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2014, 13(5): 1146–1153.

[13] Kok D, Ates E, Korkutal I, et al. Forage and nutritive value of the pruning residues (leaves plus summer lateral shoots) of four grapevine (*Vitis vinifera* L.) cultivars at grape harvest and two post-harvest dates[J]. Spanish Journal of Agricultural Research, 2007, 5(4): 517–521.

[14] 周中凯, 张岩, 陈晓姍, 等. 波谱特性与淀粉消化行为的关系[J]. 粮食与饲料工业, 2013(7): 15–18, 21.

[15] Chen Ling, Huang Yanran, Li Xiaoxi, et al. Infrared spectroscopy study on the crystal structure of modified starch[J].

[18] Terefe N S, Delon A, Buckow R, et al. Blueberry polyphenol oxidase: Characterization and the kinetics of thermal and high pressure activation and inactivation[J]. Food Chemistry, 2015, 188: 193–200.

[19] Tanaka T, Kondou K, Kouno I. Oxidation and epimerization of epigallocatechin in banana fruits[J]. Phytochemistry, 2000, 53(2): 311–316.

[20] 林彩霞, 杨静蕊, 王光瑛, 等. 多酚氧化酶催化合成茶黄素研究[J]. 植物生理学报, 2017, 53(8): 1359–1364.

[21] 黄福平, 梁月荣, 陈荣冰, 等. 做青强度对做青叶蛋白质组成、多酚氧化酶和酯酶同工酶谱的影响[J]. 茶叶科学, 2004(1): 70–74.

[22] 李适, 刘仲华, 黄建安, 等. 毛栓菌多酚氧化酶酶学性质及茶黄素的酶促合成研究[J]. 茶叶科学, 2008, 28(5): 326–330.

[23] 徐斌, 江和源, 张建勇, 等. 溶液中 TSA 及其前体物质 DTSA 的生成和稳定特性研究[J]. 中国食品学报, 2016, 16(5): 53–60.

Chinese Agricultural Science, 2007(12): 2821–2826.

[16] 李玥, 钟芳, 麻建国, 等. 大米淀粉糊化过程的光谱分析[J]. 高分子学报, 2007(7): 720–725.

[17] Jayakody L, Hoover R, Liu Q, et al. Studies on tuber starches III. Impact of annealing on the molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(1): 145–153.

[18] Luo Z, He X, Luo F, et al. Effect of microwave radiation on the physicochemical properties of normal maize and amylomaize V starches[J]. Starch/Strke, 2006, 58(9): 468–474.

[19] 纪莹, 周惠明. 米制松糕淀粉回生动力学研究[J]. 食品工业科技, 2009(1): 118–120.

[20] Liu H, Lv M, Wang L, et al. Comparative study: How annealing and heat-moisture treatment affect the digestibility, textural, and physicochemical properties of maize starch[J]. Starch/Strke, 2016, 68(11/12): 1158–1168.

[21] 姜岁岁, 杨洁, 常然然, 等. 短直链淀粉纳米颗粒的制备及其表征[J]. 现代食品科技, 2016, 32(9): 254–259.

[22] Sui Z, Yao T, Zhao Y, et al. Effects of heat-moisture treatment reaction conditions on the physicochemical and structural properties of maize starch: Moisture and length of heating[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 1125–1132.

[23] Li Y, Shoemaker C F, Ma J, et al. Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethyl cellulose formed by dry heating and the physical properties of their films[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 616–623.

[24] Elfstrand L, Frig-rd T, Andersson R, et al. Recrystallisation behaviour of native and processed waxy maize starch in relation to the molecular characteristics[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(4): 389–400.

[25] Sinha I, Tiwary D, Singh P N. Kinetics and thermodynamics of adsorption of chromium(VI) on Starch functionalized iron oxide nanoparticles in aqueous medium[J]. Innovations in Corrosion and Materials Science, 2015, 5(2): 201–212.