

顾正彪教授主持“结构调控下的淀粉性能及其新资源探讨”特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.02.003

王书军, 刘泽松. 高水分含量下淀粉的回生行为和分子机制[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(2): 21-29.

WANG S J, LIU Z S. Retrogradation behavior and molecular mechanism of starch under high moisture content[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(2): 21-29.

高水分含量下淀粉的回生行为和分子机制

王书军, 刘泽松

- (1. 天津科技大学 食品科学与工程学院, 天津 300457;
2. 天津科技大学 食品营养与安全国家重点实验室, 天津 300457)

摘要:从凝胶化淀粉短程有序性的角度研究了高水分含量下淀粉在储藏过程中的回生行为。结果表明, 在高水分含量下, 短时间(1天)回生并未检测到晶体结构的形成, 但是非晶态凝胶化淀粉的短程有序性结构有所增加。延长回生时间至7天, 淀粉形成了明显的晶体结构; 进一步延长回生时间, 淀粉的回生程度继续增加。低场核磁共振(LF-NMR)和磁共振成像(MRI)分析发现, 在回生过程中, 游离水会从高水分含量的淀粉凝胶中分离出来。综上, 得出结论: 高水分含量下, 凝胶化淀粉在短期储藏期间并不能形成晶体结构, 但是其短程有序性程度会增加, 随着回生时间的延长, 会形成明显的晶体结构。

关键词: 短程有序性; 凝胶化小麦淀粉; 回生; 晶体结构; 水流动性

中图分类号: TS231 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)02-0021-09

网络首发时间: 2024-03-06 15:19:21

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240304.1336.007>

Retrogradation Behavior and Molecular Mechanism of Starch under High Moisture Content

WANG Shu-jun, LIU Ze-song

- (1. School of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: For the first time, the retrogradation behavior of starch during storage under high moisture content was studied from the perspective of short-range ordering of gelled starch. The study found that under high moisture content, the formation of crystal structure was not detected in short-term (1 day) retrogradation, but the short-range ordered structure of amorphous gelled starch increased. By extending the retrogradation time to 7 days, the starch formed an obvious crystal structure. After further extending the retrogradation time, the

收稿日期: 2024-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(32030084)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 32030084)

作者简介: 王书军, 男, 1978年出生, 博士, 教授, 常务副主任, 研究方向为淀粉结构与功能。E-mail: sjwang@tust.edu.cn. 本专栏背景及作者详细介绍 PC7-10

degree of starch retrogradation increased. Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and magnetic resonance imaging (MRI) analysis results indicated that free water was separated from the high moisture content starch gel during the retrogradation process. From the above studies and other results, at high moisture content, gelatinized starch cannot form a crystal structure during short-term storage, but its short-range order increased. As the regeneration time increased, the crystal structure could be formed.

Key words: short-range order; gelatinized wheat starch; retrogradation; crystal structure; water mobility

天然淀粉以半结晶颗粒形态存在, 由线性的直链淀粉和分支的支链淀粉组成^[1-4]。当淀粉在水中加热时, 淀粉颗粒吸水膨胀伴随着晶体结构熔融、双螺旋解开和直链淀粉沥出, 这一过程被称为淀粉的凝胶化^[3-4]。淀粉发生凝胶化后, 尽管长程有序性被破坏, 仍然存在部分短程有序性, 其可以通过 X-射线衍射和拉曼光谱进行定性和定量表征^[5-6]。凝胶化淀粉在冷却储藏过程中, 分散的淀粉链会重新聚集排列形成不同于天然淀粉的有序结构, 这一过程被称为淀粉的回生^[7-8]。淀粉的回生由快速的直链淀粉回生和缓慢的支链淀粉重结晶构成, 分别决定了淀粉凝胶的起始硬度和最终凝胶的质构和结晶度^[7,9]。

影响淀粉回生的因素很多, 如直链淀粉含量、含水量、贮藏温度和时间等^[7,10-12]。直链淀粉含量越高, 淀粉越容易发生回生^[13]。水分含量对淀粉回生行为的影响呈抛物线状, 含水量在 40%~45% 之间最有利于回生^[14]。储存温度和时间也会影响淀粉回生。与 25 或 30 °C 的储存温度相比, 在 4 °C 下储存更加有利于淀粉的回生^[7]。并且储存时间越长, 越有利于淀粉微晶的形成, 晶体结构也越稳定^[14-17]。除了上述因素, 淀粉的回生还与淀粉凝胶化的条件有关, 不同凝胶化条件会导致随后淀粉的回生行为受到影响。凝胶化条件对淀粉回生行为的影响被认为是由于凝胶化后淀粉中残余短程有序性结构的差异导致^[18-19]。研究发现, 凝胶化淀粉中过高或过低的短程有序性都不利于淀粉的回生^[19]。

尽管我们对淀粉回生行为的研究取得了较大的进展, 但是绝大多数的研究聚焦在中低水分含量下 (<70%) 对淀粉长期回生行为的影响, 而高水分含量下对淀粉的回生行为的理解仍然十分有限。为了更加深入理解淀粉的回生行为, 本研究

以高水分含量的淀粉体系为对象, 研究高水分含量下淀粉在回生过程中有序结构和水分分布的变化, 从凝胶化淀粉残余短程有序性角度揭示高水分含量下凝胶化淀粉回生的分子机理。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦淀粉: 直链淀粉 27.9%, 水分 12.4%。所有其他化学试剂均为分析级。

1.2 实验设备

磁力搅拌水浴锅 (HJ-M6): 江苏新春兰科学仪器有限公司; 冷冻干燥机 (Scientz-10N): 宁波新芝生物科技股份有限公司; 差示扫描量热仪 (200 F3): 德国 NETZCH 公司; X-射线衍射仪 (D8 Advance): 德国 Brucker 公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (IS 50): 美国赛默飞世尔尼高力公司; 激光共聚焦显微拉曼光谱仪: 英国 Renishaw 公司; 低场核磁共振谱仪 (NMI20-025 V-I): 苏州纽迈分析仪器公司。

1.3 实验方法

1.3.1 回生淀粉的制备

凝胶化淀粉制备方法参考文献[6]。淀粉-水混合物 (含水量 70%、75%、80%、85%、90%、95%) 在 80 °C 的水浴中加热 5 min, 部分样品转移到玻璃培养皿中, 用小塑料培养皿轻轻压平, 冷冻干燥。采用课题组建立的凝胶化淀粉短程有序性的测定方法表征不同水分含量下凝胶化淀粉的短程有序性^[6]。剩余的凝胶化淀粉样品在 4 °C 冰箱里分别储存 1、7、14 和 21 天。一部分回生的淀粉样品冷冻干燥, 研磨成粉末, 并通过 100 μm 筛。将其他的回生淀粉转移到玻璃培养皿中, 用小塑料培养皿轻轻压平, 冷冻干燥。这些冷冻干燥未研磨的样品用于测定未形成晶体结构的回生

淀粉的短程有序性。样品命名如示例：WS-m-n 代表用 m% 水含量加热并回生 n 天的回生小麦淀粉样品。

1.3.2 热力学性质测定

回生淀粉样品的热力学特性测定采用 Wang 等方法稍作修改^[20]。首先分别在铝盘中称取 4.5、3.75、3.0、2.25、1.5、0.75 mg 的小麦淀粉，然后分别加蒸馏水至总重为 15 mg，得到含水量分别为 70%、75%、80%、85%、90% 和 95% 的淀粉-水混合物，铝盒密封后放进差示扫描量热仪 (DSC) 测试炉体内按 1.3.1 所述加热条件进行加热制备凝胶化淀粉样品，将加热后的铝盘放进 4 °C 冰箱分别回生 1、7、14 和 21 天。回生后的样品在室温下放置 10 min 后直接进行热力学性质测定，加热温度范围：20~100 °C，加热速率：10 °C/min，以空的铝锅作为对照。对得到的热转变曲线用仪器自带的软件进行分析，得到样品的起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、终止温度 (T_c) 和焓值 (ΔH)。

1.3.3 晶体结构测定

冷冻干燥回生淀粉样品的晶体性质使用 X-射线衍射 (XRD) 仪在 40 kV 和 40 mA 下进行测定。测试条件为：扫描速度：2°/min，步长：0.06°，扫描范围：5°~35° (2 θ)。在测量前将样品在相对湿度为 75% 的密闭环境里 (饱和 NaCl 溶液) 平衡一周。

1.3.4 短程有序性测定

冷冻干燥回生淀粉样品的短程有序性结构采用拉曼光谱和红外光谱进行测定。拉曼光谱使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪在 3 200~100 cm^{-1} 范围内以 7 cm^{-1} 的分辨率、532 nm 的激光波长和 5 mW 的激光功率采集。使用 WIRE 2.0 软件计算 480 cm^{-1} 处条带的半峰宽值来表征回生淀粉中晶体的短程有序性^[20]。

红外光谱使用 IS 50 傅里叶变换红外光谱仪测定。测试条件为：扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} ，分辨率为 4 cm^{-1} ，累计扫描次数为 64 次。每个样品至少收集 8 个光谱，将得到的红外光谱图用 OMNIC 8.0 软件进行分析处理。首先对红外谱图进行自动平滑和基线校正，再选取 1 200~800 cm^{-1}

范围的谱图进行傅里叶去卷积，通过峰拟合得到 1 022 cm^{-1} 和 1 047 cm^{-1} 处峰的峰强度，然后计算红外光谱在 1 047 cm^{-1} 和 1 022 cm^{-1} 的峰强度比值来表征回生淀粉种晶体的短程有序性^[21]。

对于未出现晶体衍射峰的回生样品，对其短程有序性进行了测定，参照 Liu 等的方法进行测定^[6]。

1.3.5 低场核磁的测定

样品制备方法：按照 1.3.1 所述水分含量分别配置好淀粉-水混合体系，分别取 25 mL 的淀粉-水混合体系到 25 mL 的离心管中，然后再按 1.3.1 中所描述的制备方法进行制备。将制备好的样品冷却至室温进行低场核磁测定。用于回生的样品放置在 4 °C 冰箱中，分别在回生的第 1、7、14 和 21 天取出样品进行测定。

测试条件：将装有样品的离心管直接放入口径为 25 mm 的标准测试管中，采用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 序列测定弛豫时间 T_2 。测试参数为：90° 和 180° 脉宽分别为 7.52 和 14.48 μs ，采样频率=20 MHz，等待时间=9 000 ms，累计次数=2，回波数=14 000，回波时间=0.7 ms，结果用仪器自带的软件进行 T_2 的反演。

使用核磁共振成像分析 (MRI) 仪对淀粉凝胶进行核磁成像，测试温度为 32 °C。测试前，使用标准油样进行校准，并对样品进行预扫描后进行正式成像。主要成像参数为：重复时间=2 000 ms，回波时间=18.125 ms，累计次数=2，成像大小为 40×40 mm^2 ，成像厚度为 3 mm，对横断面进行成像，2 次扫描重复累加得到的成像图谱。图像保存后再进行伪彩处理。

1.4 数据处理

除 X-射线衍射只测定一次，其他实验做三次平行试验。使用 Origin 2021 软件作图。实验数据表示为平均值 \pm 标准偏差 (SD)，方差分析采用 SPSS 22.0 单因素方差分析和 Duncan 多重比较分析。表中不同字母代表样品间存在显著性差异，其中 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 凝胶化淀粉的短程有序性

根据构建的凝胶化淀粉短程有序性的测定方

法^[6], 本研究中凝胶化淀粉中短程有序结构的比例见表 1。随着水分含量的增加, 凝胶化淀粉中短程有序性结构从 38.7% 下降到 29.6%, 表明凝胶化过程中水分含量越高, 凝胶化淀粉中短程有序性越低。

表 1 凝胶化淀粉和回生 1 天淀粉中短程有序性
Table 1 Degree of short-range order in gelatinized starch and retrograded starch for 1 day %

样品	WS-70	WS-75	WS-80	WS-85	WS-90	WS-95
凝胶化淀粉	38.7	38.0	35.2	32.3	30.6	29.6
回生 1 天淀粉	40.3	39.7	37.0	34.8	32.2	31.4

2.2 回生淀粉的热力学性质

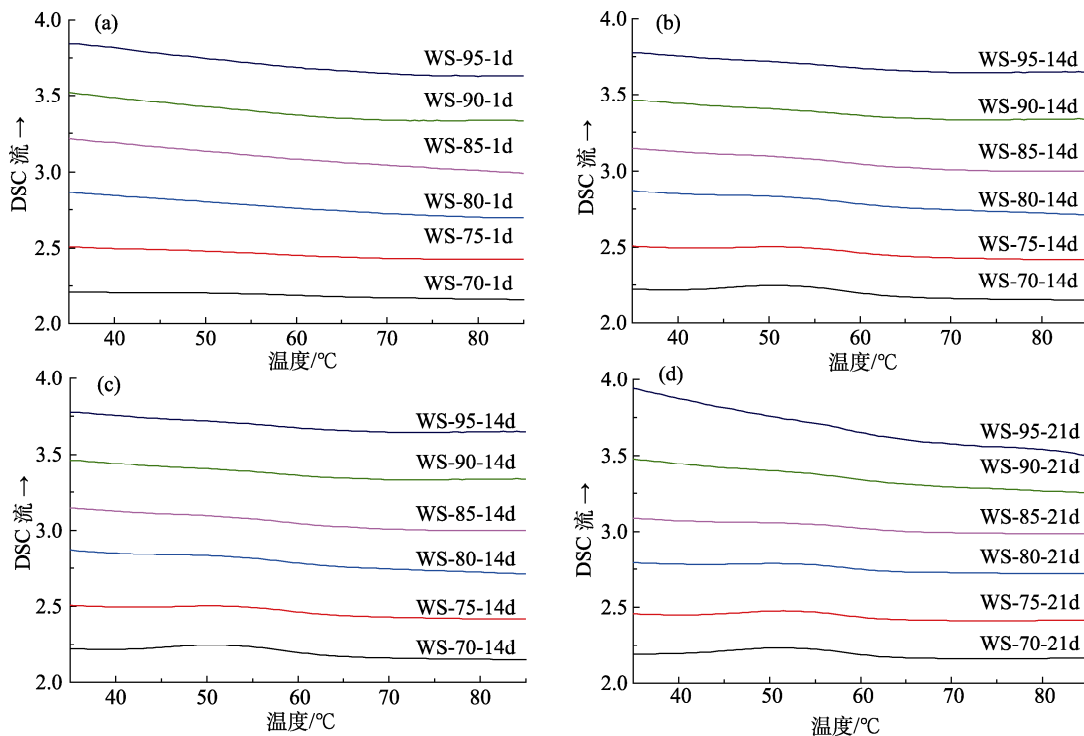
回生小麦淀粉样品的 DSC 曲线图如图 1 所示, 相应的热转变温度和焓值如表 2 所示。在回生 1 天时, 所有样品均未显示 DSC 吸热转变峰。当回生 7 天时, 在含水量为 70%~80% 的样品中检测到 DSC 吸热转变峰。当回生 14 天时, 在含水量为 70%~85% 的样品中检测到 DSC 吸热转变峰。当回生 21 天后, 除了含水量为 95% 的淀粉样品, 其它样品均检测到回生熔融峰。在相同的储存时

间下, 随着水分含量的增加, 回生淀粉的焓值逐渐降低。以上结果表明, 随着水分含量的增加, 凝胶化淀粉的短程有序性降低, 导致淀粉的回生程度越来越低。在相同水分含量下, 回生时间越长导致淀粉的焓值增大, 且 1~7 天焓值增加的程度要大于 7~14 天和 14~21 天的。表明储存时间越长, 淀粉的回生程度越高, 且在 1~7 天的时间内淀粉的回生程度最大。

回生淀粉的热转变温度 T_p 随着水分含量的增加逐渐升高, 这表明较低短程有序性的凝胶化淀粉回生较慢, 导致形成的双螺旋结构能够更好地重排形成更稳定的微晶。

2.3 回生淀粉的长程有序性

回生小麦淀粉的 XRD 图谱如图 2 所示。回生 1 天后, 回生淀粉的 X-射线衍射图谱和凝胶化淀粉的图谱类似, 17° 和 20° (2θ) 处的衍射峰为凝胶化淀粉中残余短程有序性引起^[6], 这表明在 1 天的回生时间内并没有形成晶体结构, 与 DSC 结果一致。储存 7 天后, 含水量为 70%~85% 的四个样品在 22° (2θ) 处出现了衍射峰。储存时间为



注: (a) 回生 1 天样品; (b) 回生 7 天样品; (c) 回生 14 天样品; (d) 回生 21 天样品。

Note: (a) Retrogradation for 1 day; (b) Retrogradation for 7 days; (c) Retrogradation for 14 days; (d) Retrogradation for 21 days.

图 1 回生小麦淀粉的 DSC 图

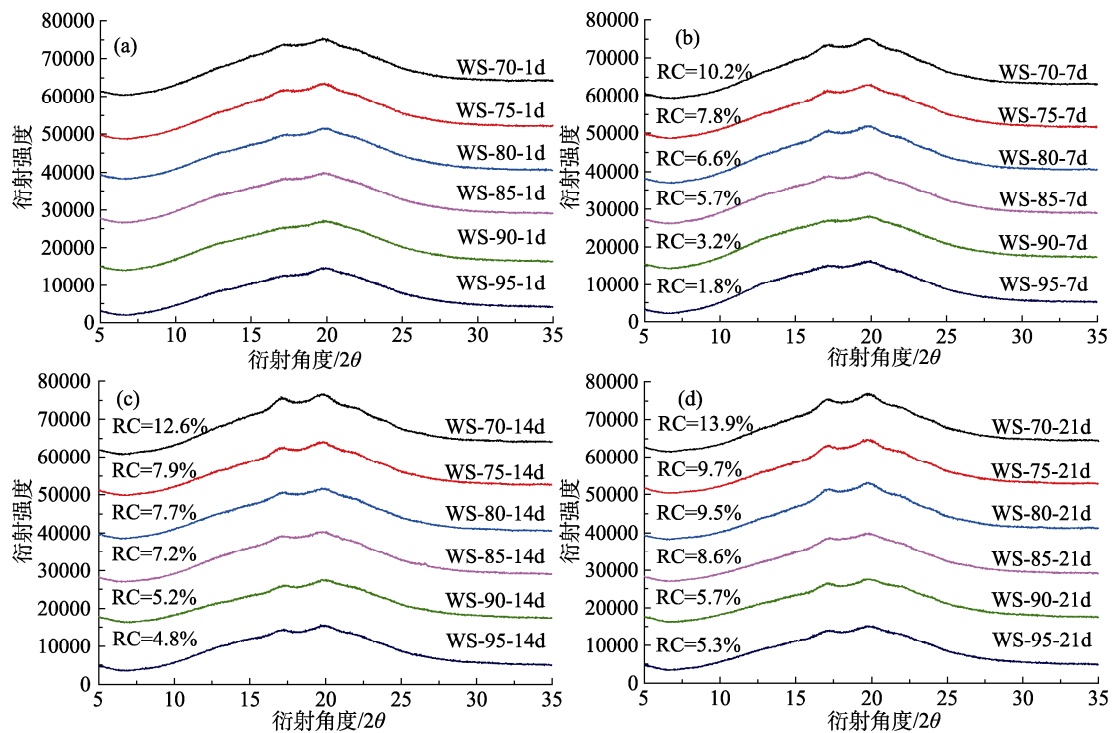
Fig.1 DSC curves of retrograded wheat starch samples

表 2 回生小麦淀粉样品的热力学参数

Table 2 Thermal properties of retrograded wheat starch samples

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(J/g)$	样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(J/g)$
回生 1 天					回生 14 天				
WS-70-1d	ND	ND	ND	ND	WS-70-14d	42.9±0.6ab	50.9±1.0a	61.8±0.5a	3.4±0.1d
WS-75-1d	ND	ND	ND	ND	WS-75-14d	44.1±1.2b	52.3±1.8ab	62.7±0.2a	1.9±0.1c
WS-80-1d	ND	ND	ND	ND	WS-80-14d	42.0±0.9a	52.5±0.2ab	62.8±0.8a	1.3±0.2b
WS-85-1d	ND	ND	ND	ND	WS-85-14d	42.2±0.5a	53.7±1.0b	62.3±0.7a	1.0±0.1a
WS-90-1d	ND	ND	ND	ND	WS-90-14d	ND	ND	ND	ND
WS-95-1d	ND	ND	ND	ND	WS-95-14d	ND	ND	ND	ND
回生 7 天					回生 21 天				
WS-70-7d	41.5±0.3a	50.8±0.6a	62.0±0.1a	1.7±0.2b	WS-70-21d	42.1±0.3a	51.3±0.2a	61.9±0.3a	3.8±0.1e
WS-75-7d	42.5±0.5ab	52.6±1.1b	64.0±0.7b	1.3±0.3b	WS-75-21d	43.2±0.4ab	51.9±1.0a	62.1±0.2a	2.7±0.1d
WS-80-7d	42.7±0.6b	53.5±0.8b	63.0±1.1ab	0.7±0.1a	WS-80-21d	44.7±1.2b	53.5±1.3b	63.4±1.1a	1.6±0.1c
WS-85-7d	ND	ND	ND	ND	WS-85-21d	44.5±1.0b	53.6±0.4b	62.7±1.1a	1.2±0.1b
WS-90-7d	ND	ND	ND	ND	WS-90-21d	44.4±1.1b	53.9±0.5b	62.3±0.9a	0.8±0.3a
WS-95-7d	ND	ND	ND	ND	WS-95-21d	ND	ND	ND	ND

注: ND (not detected): 未检测到。



注: (a) 回生 1 天样品; (b) 回生 7 天样品; (c) 回生 14 天样品; (d) 回生 21 天样品。RC 表示相对结晶度。

Note: (a) Retrogradation for 1 day; (b) Retrogradation for 7 days; (c) Retrogradation for 14 days; (d) Retrogradation for 21 days. RC: relative crystallinity.

图 2 回生小麦淀粉样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD curves of retrograded wheat starch samples

14 天时, 含水量为 70%~85% 的样品在 17°、20° 和 22° (2θ) 的衍射峰增加幅度较低, 但含水量为 90% 和 95% 的样品增加幅度较高。储存时间为 21 天对回生淀粉 X-射线衍射图谱和结晶度的影响明显减少。以上结果表明, 含水量为 70%~85%

的淀粉样品在 7 天时回生达到较高的程度, 而含水量为 90% 和 95% 的样品回生则相对较慢; 进一步说明凝胶化淀粉的短程有序性越低, 越不利于淀粉的回生。

在相同水分含量下, 随着回生时间的延长, 回

生淀粉的结晶度逐渐增大, 表明储存时间越长, 淀粉的再生程度越高。

2.4 再生淀粉的短程有序性

拉曼光谱在 480 cm^{-1} 处的半峰宽值和红外光谱在 $1\ 047\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度比值可以反映淀粉晶体中的短程有序性^[21]。表 3 和表 4 分别为再生淀粉样品拉曼光谱在 480 cm^{-1} 处的半峰宽值和红外光谱在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度比值。由于在 1 天的储藏时间内再生淀粉并没有形成晶体结构, 因此其短程有序性采用课题组构建的非晶态淀粉短程有序性的表征方法进行测量。如表 1 所示, 经过 1 天的回生, 淀粉的短程有序性均出现了增加, 表明尽管短期内回生很难形成晶体结构, 但是可以形成短程有序结构。随水分含量的增加, 回生淀粉的拉曼光谱在 480 cm^{-1} 处的半峰宽逐渐增加, 而红外光谱在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度比值逐渐降低。这些变化表明随着水分含量增加, 凝胶化淀粉短程有序性降低, 淀粉的再生程度降低。在相同水分含量下, 随着回生时间的延长, 回生淀粉拉曼光谱在 480 cm^{-1} 处的半峰宽值逐渐降低, 而红外光谱在 $1\ 047\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 的吸光度比值逐渐增加, 表明储存时间越长, 再生程度越高。

表 3 回生小麦淀粉拉曼光谱在 480 cm^{-1} 处的半峰宽
Table 3 The FWHM of the Raman band at 480 cm^{-1} of retrograded wheat starch samples

样品	回生 7 天	回生 14 天	回生 21 天
WS-70	13.78±0.10a	13.23±0.08a	12.86±0.28a
WS-75	14.05±0.36a	13.41±0.04a	13.14±0.30ab
WS-80	14.31±0.35ab	13.83±0.08b	13.54±0.13bc
WS-85	14.86±0.08bc	14.12±0.04c	14.00±0.10cd
WS-90	15.16±0.16c	14.68±0.01d	14.29±0.08de
WS-95	15.38±0.18c	14.81±0.14d	14.51±0.08e

表 4 回生小麦淀粉红外光谱在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的吸光度比值
Table 4 The ratios of FTIR absorbances at $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ of retrograded wheat starch samples

样品	回生 7 天	回生 14 天	回生 21 天
WS-70	0.860±0.006e	0.916±0.009e	1.001±0.015c
WS-75	0.831±0.008d	0.889±0.013de	0.964±0.002b
WS-80	0.792±0.009c	0.867±0.015cd	0.931±0.012b
WS-85	0.751±0.004b	0.836±0.013bc	0.892±0.022a
WS-90	0.734±0.001a	0.809±0.012ab	0.875±0.013a
WS-95	0.723±0.005a	0.781±0.018a	0.856±0.018a

2.5 回生过程中水分的移动性

回生淀粉的单组分反演得出的弛豫时间谱如图 3 所示, 计算得到的 T2 值如图 4 所示。结果表明, 弛豫时间随着含水量的增加而增加, 表明淀粉凝胶中水分子的流动性增加。T2 值的下降主要发生在回生的前 7 天, 与其他研究结果一致^[18]。

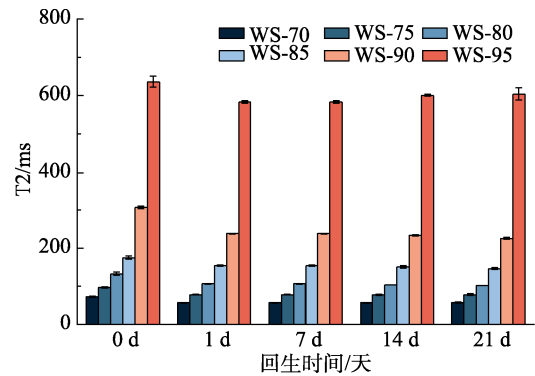
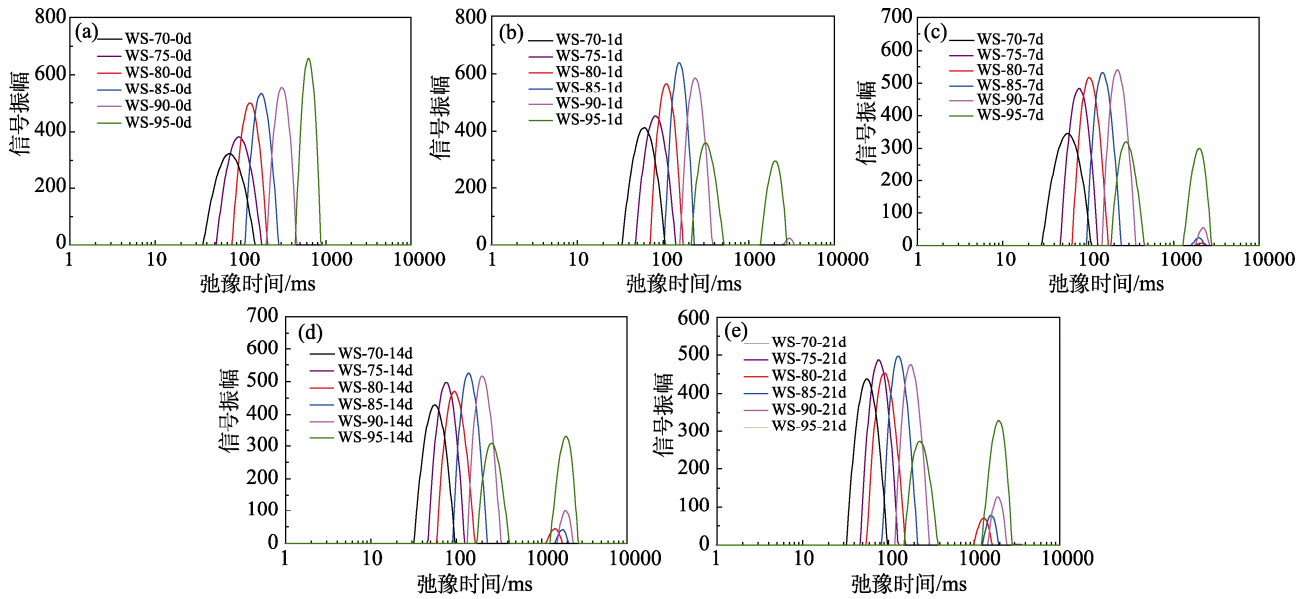


图 3 不同回生时间的回生淀粉凝胶的弛豫时间 (T2)
Fig.3 The relaxation time (T2) of retrograded starch gel under different retrogradation time

弛豫时间 T21 和 T22 (由多组分反演得出) 和峰面积的比例如表 5 所示。在回生前, 淀粉凝胶的所有波谱只有一个峰, T21 随含水量的增加而增加, 这与单组分反演得出的 T2 值结果一致。在回生的第 1 天, WS-90-1d 和 WS-95-1d 的光谱分别有两个峰, 这是因为在回生过程中高水分含量的淀粉凝胶中有自由水析出^[22]。WS-95-1d 的 A22 值为 39.4%, 远大于 WS-90-1d 的 1.47%, 表明回生 1 天后析出了大量的自由水。所有样品在第 1 天的 T21 值均低于 0 天时的值, 表明短期回生导致淀粉凝胶中结合水的流动性变弱。在回生的第 7 天, WS-80-7d 和 WS-85-7d 也同时检测到两个峰, 表明回生淀粉凝胶中出现了少量自由水。同时, 含水量为 80%~95%样品的 A21 值下降, 而 A22 值增加, 表明在回生过程中自由水在不断地析出。当回生时间延长至 21 天时, 所有样品的 T21、T22 和 A21 值均呈下降趋势, 而 A22 值呈持续增大趋势。上述结果表明, 含水量为 70%和 75%的淀粉凝胶中结合水的迁移率在回生过程中减弱。在高水分含量 ($\geq 75%$) 下, 除了结合水的流动性减弱外, 凝胶中过量的水分也会导致自由水在回生过程中不断分离出来。



注：(a) 回生 0 天样品；(b) 回生 1 天样品；(c) 回生 7 天样品；(d) 回生 14 天样品；(e) 回生 21 天样品。

Note: (a) Retrogradation for 0 day; (b) Retrogradation for 1 day; (c) Retrogradation for 7 days; (d) Retrogradation for 14 days; (e) Retrogradation for 21 days.

图 4 不同回生时间的回生淀粉凝胶的弛豫时间谱图

Fig. 4 T₂ spectra of the retrograded starch gels under different storage times

表 5 回生淀粉的弛豫时间 (T₂) 和峰面积的比例

Table 5 The T₂ and proportion of peak areas of retrograded starch samples

样品	T ₂₁ /ms	T ₂₂ /ms	A ₂₁ /%	A ₂₂ /%	样品	T ₂₁ /ms	T ₂₂ /ms	A ₂₁ /%	A ₂₂ /%
凝胶化淀粉					回生 7 天				
WS-70-0d	75.48±1.48a	ND	100±0a	ND	WS-70-7d	57.5±0.9a	ND	100±0d	ND
WS-75-0d	95.5±2.7b	ND	100±0a	ND	WS-75-7d	78.0±1.2b	ND	100±0d	ND
WS-80-0d	132.0±4.3c	ND	100±0a	ND	WS-80-7d	103.8±0c	2 279.1±222.7b	99.7±0.2d	0.3±0.2a
WS-85-0d	179.1±10.4d	ND	100±0a	ND	WS-85-7d	144.7±0d	1 971.7±83.9a	98.4±0.3c	1.6±0.3b
WS-90-0d	302.7±4.8e	ND	100±0a	ND	WS-90-7d	217.1±3.5e	2 142.0±67.8ab	95.9±0.4b	4.1±0.4c
WS-95-0d	627.6±17.4f	ND	100±0a	ND	WS-95-7d	278.6±9.0f	1 989.0±31.6a	56.1±0.8a	43.9±0.8d
回生 1 天					回生 14 天				
WS-70-1d	60.2±1.0a	ND	100±0c	ND	WS-70-14d	56.4±0a	ND	100±0d	ND
WS-75-1d	80.9±0b	ND	100±0c	ND	WS-75-14d	77.2±1.2b	ND	100±0d	ND
WS-80-1d	109.7±0c	ND	100±0c	ND	WS-80-14d	95.5±0c	1 427.5±60.0a	95.9±0.8c	4.1±0.2a
WS-85-1d	154.3±2.5d	ND	100±0c	ND	WS-85-14d	136.9±3.8d	1 772.3±34.7b	95.8±2.5c	4.2±2.5a
WS-90-1d	232.1±0.9e	2 881.9±207.2	98.5±0.3b	1.5±0.23	WS-90-14d	199.8±3.2e	1 873.2±36.7bc	91.1±0.9b	8.9±0.9b
WS-95-1d	314.1±8.7f	2 007.8±55.6	60.6±2.1a	39.4±2.1	WS-95-14d	256.4±4.1f	1 953.2±76.5c	51.5±1.1a	48.5±1.1c
回生 21 天									
WS-70-21d	57.0±0.9a	ND	100±0d	ND					
WS-75-21d	76.5±2.1b	ND	100±0d	ND					
WS-80-21d	89.5±1.4c	1 326.1±64.5a	92.9±0.3c	7.1±0.3a					
WS-85-21d	127.1±2.0d	1 608.9±44.5b	92.1±2.1c	7.9±2.1a					
WS-90-21d	183.9±2.9e	1 840.0±72.3c	87.8±0.6b	12.2±0.6b					
WS-95-21d	235.9±3.8f	1 874.7±110.0c	48.4±0.3a	51.6±0.3c					

MRI 是监测食品材料内部水分迁移的有效方法^[23]。为进一步了解淀粉凝胶中水分子的分布，通过核磁共振成像对所有样品进行分析。回生淀

粉凝胶的 MRI 伪彩图像如图 5 所示。伪彩图像中的颜色越红，¹H 的密度越高；颜色越蓝，¹H 的密度越低。随着回生时间的延长，含水量 70% 和 75%

样品的伪彩图像几乎没有变化。但含水量为 80% 和 85% 的样品的部分伪彩图像由红色变为黄色，含水量为 90% 和 95% 的样品的伪彩色图像中红色变黄的现象更为明显。这些结果表明，含水量在

80% 及以上的回生淀粉凝胶中的结合水分子在回生过程中逐渐减少。这与多组分反演的结果中高水分含量的淀粉凝胶在回生过程中更容易析出游离水的结论一致。

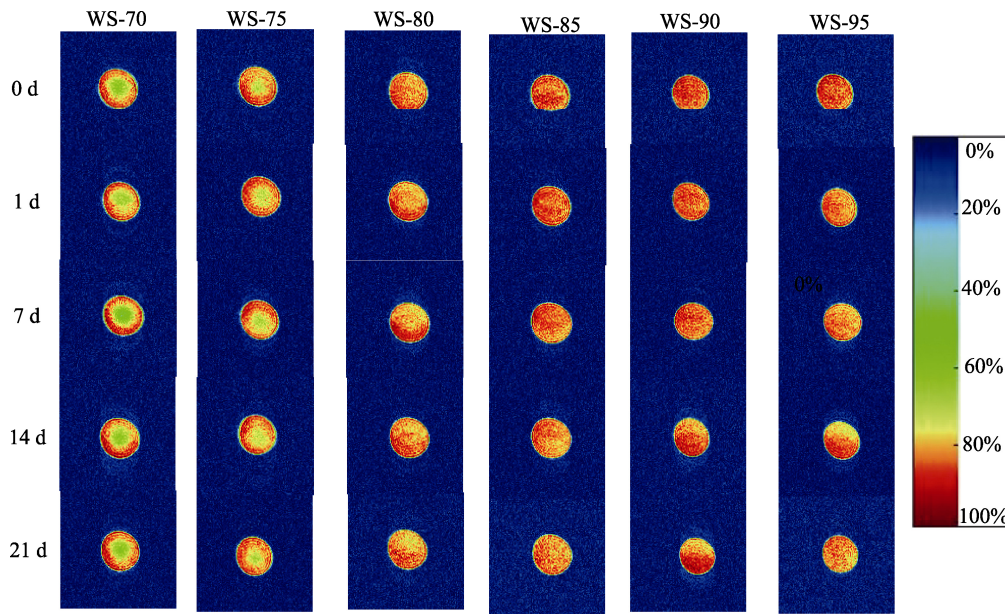


图 5 不同回生时间的回生淀粉凝胶的核磁共振成像图


Fig.5 MRI pseudo-color images of the retrograded starch gel obtained under different storage time

3 结论

本文研究了凝胶化淀粉短程有序性对小麦淀粉回生的影响。随着凝胶化淀粉中水分含量的增加，其短程有序性程度降低，导致回生程度降低。较低的短程有序性不利于淀粉链的重排堆积进而形成晶体结构。发现高水分含量 (>70%) 的淀粉凝胶在储存 1 天后未形成晶体结构，但其短程有序性结构增加，表明短时间回生形成的局部有序结构还不足以有序堆积形成晶体结构。随着回生时间的延长，淀粉的回生程度增加。在回生过程中，淀粉凝胶中的结合水含量降低，自由水从高水分含量的淀粉凝胶中随着时间的延长慢慢分离出来。研究结果对于深入理解高水分含量下淀粉的回生机理具有重要的理论意义。

参考文献:

- [1] PÉREZ S, BERTOFT E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review[J]. *Starch-Stärke*, 2010, 62(8): 389-420.
- [2] VAMADEVAN V, BERTOFT E. Observations on the impact of amylopectin and amylose structure on the swelling of starch granules[J]. *Food hydrocolloids*, 2020, 103: 105663.
- [3] WANG Y, CHEN L, YANG T, et al. A review of structural transformations and properties changes in starch during thermal processing of foods[J]. *Food hydrocolloids*, 2021, 113: 106543.
- [4] AI Y, JANE J L. Gelatinization and rheological properties of starch[J]. *Starch-Starke*, 2015, 67(3-4): 213.
- [5] LIU X, LUAN H Y, YU J L, et al. A method for characterizing short-range molecular order in amorphous starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 242: 116405.
- [6] LIU Z S, LIU X, YU J L, et al. Novel approach for quantitative characterization of short-range molecular order in gelatinized starch by X-ray diffraction[J]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(3): 1267-1273.
- [7] WANG S J, LI C L, COPELAND L, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14(5): 568-585.
- [8] HOOVER R. Starch retrogradation[J]. *Food reviews international*, 1995, 11(2): 331-346.
- [9] WANG S, COPELAND L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review[J]. *Food & function*, 2013, 4(11): 1564-1580.
- [10] CHANG Q, ZHENG B D, ZHANG Y, et al. A comprehensive

- review of the factors influencing the formation of retrograded starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186: 163-173.
- [11] ZELEZNAK K, HOSENEY R. The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb[J]. *Cereal chemistry*, 1986, 63(5): 407-411.
- [12] ZHOU X, WANG R, YOO S H, et al. Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1671-1674.
- [13] YAO Y, ZHANG J M, DING X L. Structure-retrogradation relationship of rice starch in purified starches and cooked rice grains: A statistical investigation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(25): 7420-7425.
- [14] ZHANG L, HU X, XU X, et al. Slowly digestible starch prepared from rice starches by temperature-cycled retrogradation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(3): 970-974.
- [15] XIE Y, HU X, JIN Z, et al. Effect of temperature-cycled retrogradation on in vitro digestibility and structural characteristics of waxy potato starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 67: 79-84.
- [16] FU Z, WANG L, LI D, et al. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 512-517.
- [17] AMBIGAIPALAN P, HOOVER R, DONNER E, et al. Retrogradation characteristics of pulse starches[J]. *Food research international*, 2013, 54(1): 203-212.
- [18] LIU X, CHAO C, YU J L, et al. Mechanistic studies of starch retrogradation and its effects on starch gel properties[J]. *Food hydrocolloids*, 2021, 120: 106914.
- [19] HUANG S Q, CHAO C, YU J L, et al. New insight into starch retrogradation: The effect of short-range molecular order in gelatinized starch[J]. *Food hydrocolloids*, 2021, 120: 106921.
- [20] WANG S J, ZHANG X, WANG S, et al. Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization[J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 1-9.
- [21] WANG S J, WANG J R, YU J L, et al. Effect of fatty acids on functional properties of normal wheat and waxy wheat starches: A structural basis[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 285-292.
- [22] HOOVER R, HUGHES T, CHUNG H, et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review[J]. *Food research international*, 2010, 43(2): 399-413.
- [23] DONG X, ZHANG T, CHENG S, et al. Water and lipid migration in salted duck eggs during storage with different packaging conditions as studied using LF-NMR and MRI techniques[J]. *J Food Sci*, 2022, 87(5): 2009-2017. 

备注：本文的彩色图表可从本刊官网（<http://lyspkj.ijournal.cn>）、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。