

没食子酸与大米淀粉的相互作用

韩雪琴^{1,2}, 黄立新², 郝娟¹, 贾栩超¹, 刘磊^{1*}

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 该研究探讨了没食子酸对大米淀粉溶解度、膨胀度、糊化特性及流变学特性的影响, 并对淀粉-没食子酸复合物的分子结构及晶体结构进行表征。结果表明: 没食子酸显著增加了大米淀粉的溶解度, 降低了大米淀粉的膨胀度, 糊化温度和糊化焓值($p < 0.05$), 表明没食子酸能抑制淀粉的糊化膨胀并降低其热稳定性。没食子酸降低了大米淀粉的糊化粘度值和回生值, 说明没食子酸能减少淀粉分子链间的相互交联, 并抑制大米淀粉的老化。没食子酸与大米淀粉的混合体系呈现典型的假塑性流体, 具有剪切变稀性; 没食子酸显著降低了淀粉的储存模量和损耗模量值, 没食子酸-淀粉凝胶体系的粘弹性降低, 说明没食子酸对淀粉凝胶结构具有破坏作用。红外光谱表明, 没食子酸-淀粉复合物在 $1045/1022\text{ cm}^{-1}$ 峰强度比值减小, 说明没食子酸可降低大米淀粉的有序性, 二者的相互作用以氢键为主。X-衍射图谱表明, 复合物在 12.7° 处出现新的衍射峰, 表明没食子酸能与大米淀粉发生相互作用形成了特殊的晶体结构。该研究可为没食子酸在淀粉基功能性食品中的应用提供理论指导。

关键词: 大米淀粉; 没食子酸; 热力学特性; 流变学特性; 晶体结构

文章编号: 1673-9078(2021)10-103-111

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.10.1157

Interactions between Gallic Acid and Rice Starch

HAN Xue-qin^{1,2}, HUANG Li-xin², HAO Juan¹, JIA Xu-chao¹, LIU Lei^{1*}

(1. Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

(2. College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of gallic acid on the solubility, swelling, gelatinization, and rheological properties of rice starch, and the characteristics of the molecular and crystal structures of gallic acid-starch complexes were investigated. The results demonstrate that gallic acid significantly increased the solubility and reduced the swelling, gelatinization temperature, and gelatinization enthalpy of rice starch ($p < 0.05$). This suggests that gallic acid could inhibit the gelatinization of starch and reduce its thermal stability. Gallic acid decreased the gelatinized viscosity and setback values of the treated rice starch, indicating that gallic acid reduced the cross-linking between the starch chains and inhibited the retrogradation of the rice starch. These gallic acid and rice starch mixtures represent a typical pseudoplastic fluid, and demonstrated the associated shear-thinning characteristics. The addition of gallic acid significantly reduced the storage modulus and loss modulus of starch gels, and the viscoelasticity of gallic acid-starch gel systems. This indicates that gallic acid has a destructive effect on starch gel structure. Infrared spectroscopy showed that the peak intensity ratio of the gallic acid-starch complex, at $1045/1022\text{ cm}^{-1}$, decreased, suggesting that the addition of gallic acid reduces the order structure of rice starch. In addition, the data suggests that these two products primarily interact via the production of hydrogen bonds. X-ray diffraction demonstrated that these complexes formed a new diffraction peak at 12.7° , indicating that gallic acid

引文格式:

韩雪琴, 黄立新, 郝娟, 等. 没食子酸与大米淀粉的相互作用[J]. 现代食品科技, 2021, 37(10): 103-111, +69

HAN Xue-qin, HUANG Li-xin, HAO Juan, et al. Interactions between gallic acid and rice starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 103-111, +69

收稿日期: 2020-12-13

基金项目: 广东省特支计划项目(2019BT02M112); 科技创新战略专项资金(高水平农科院建设)(R2020PY-JX010; R2017PY-JX005; R2018QD-079); 广东省科技专项资金项目(mmkj2020001)

作者简介: 韩雪琴(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能食品, E-mail: 916309540@qq.com

通讯作者: 刘磊(1982-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 功能食品, E-mail: liulei309@tom.com

interacts with rice starch to form a unique crystal structure. This study provides theoretical guidance for the application of gallic acid in the improvement of starch-based functional foods.

Key words: rice starch; gallic acid; thermal properties; rheological properties; crystal structure

多酚是一类天然抗氧化剂,广泛存在于谷物、水果和蔬菜等植物中,按结构大致可分为酚酸、黄酮、芪类、木脂素类化合物和多酚聚合物等^[1]。没食子酸,化学名称为 3,4,5-三羟基苯甲酸,是化学结构最简单的天然多酚类化合物。研究表明没食子酸对人体健康具有多种有益效果,例如可以降低患某些癌症、II 型糖尿病、肥胖、心血管疾病等慢性疾病的风险^[2,3]。没食子酸对人体健康产生的有益影响与它的抗炎、抗氧化、抗衰老等生物活性密切相关^[4,5]。因此,没食子酸在开发功能性食品和营养品等方面具有广阔的前景。

淀粉是人类食物的主要成分,也是人类获取生命活动所需能量的主要来源,其在分子水平上由两种主要类型的 α -葡聚糖组成:线性直链淀粉和支链淀粉。从不同植物来源分离得到的淀粉在组成、颗粒形态结构及理化性质方面存在很大的差异。淀粉的理化性质及其与其他食物成分的相互作用在很大程度上决定了食品的整体品质和营养特性。近年来,利用多酚与淀粉之间的相互作用来调控淀粉类食品的感官与营养品质成为研究热点^[6]。Li 等^[7]研究发现咖啡酸可以显著降低马铃薯淀粉糊的粘度值;然而,He 等^[8]研究发现槲皮素显著增加了苦荞麦淀粉糊粘度值。Zhu 等^[9]研究发现从石榴皮中提取的多酚能显著增加小麦淀粉的糊化初始温度和峰值温度,而对糊化最终温度和糊化焓值无显著影响。Wu 等^[10]的研究发现,茶多酚可显著降低大米淀粉的糊化温度和糊化焓值,促进了淀粉的糊化。任顺成等人^[11]发现小麦淀粉在加入芦丁或槲皮素前后,糊化温度变化不显著,但显著降低了淀粉的糊化焓值。这些研究表明不同的多酚类物质对淀粉理化特性的影响是不同的。此外,以上报道都缺乏对多酚与淀粉复合物的结构进行研究,未能明确多酚与淀粉之间的相互作用方式。没食子酸是谷物中常见的一种酚酸^[12],具有良好的抗氧化活性。Zhu 等^[13]发现没食子酸可显著降低小麦淀粉糊化的峰值粘度,降低其最低粘度和终值粘度。任顺成等^[14]研究发现没食子酸可降低玉米淀粉的糊化温度,并增大其糊化焓值。目前关于没食子酸与淀粉相互作用的研究主要集中在对淀粉理化特性的影响方面,淀粉的理化特性与其结构密切相关,因此关于没食子酸与淀粉的相互作用还有待深入研究。

大米淀粉作为大米的主要成分,因其具有独特的物理化学性质被广泛应用于食品工业中。本研究以大

米淀粉为对象,分析没食子酸对大米淀粉理化性质、分子结构及晶体结构的影响,并揭示没食子酸与大米淀粉相互作用的关系,为没食子酸在淀粉基食品中的应用提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米淀粉(直链淀粉含量 11.78%±0.02%,水分含量 11.04%±0.02%),无锡泰花淀粉有限公司;没食子酸,上海源叶生物有限公司。

1.2 仪器与设备

GL224I 型电子天平,塞多利斯科学仪器(北京)有限公司;电热鼓风干燥箱,上海-恒科学仪器有限公司;D-37520 离心机,德国 Thermo Fisher Scientific 公司;DF-101 型集热式恒温水浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;ST85B3-1 冷冻干燥机,美国 Milirock 公司;PHS-3C 精密 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;Starch Master2 快速粘度测试仪,瑞典 Perten 公司;S-3400N 扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司;AR1500EX 流变仪,美国 TA 公司;DSC200F3 差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司;YQ105-6700 傅里叶红外光谱仪,美国 NICOLET 公司;X-射线衍射仪,日本 Rigaku 公司。

1.3 方法

1.3.1 大米淀粉与没食子酸复合物及相应混合物的制备

称取样品 3.0 g(干基)大米淀粉(RS)置于离心管中,向离心管中分别添加 5%、10%、15%、20%(W/W 淀粉干基)没食子酸(GA)并加入蒸馏水,使得样品总量为 28 g。将淀粉样品经涡旋振荡混匀后,95 °C 恒温水浴中糊化 20 min,糊化前 5 min 涡旋振荡混匀几次,冷却至室温后放入-80 °C 冰箱冷冻后冻干,粉碎,过 100 目筛,得到没食子酸与大米淀粉的复合物样品。淀粉和没食子酸的混合物可通过在实验前简单地将所需比例(10% W/W)的相应糊化冻干的大米淀粉和没食子酸混合而制得。

1.3.2 膨胀度与溶解度

参考 Karunaratne 等^[15]方法并稍作改动测定大米

淀粉的膨胀度与溶解度:准确称取淀粉 150 mg (W0) 置于离心管中,加入 10 mL 水并涡旋 10 s。按比例加入没食子酸 (5~20%, W/W) 到各离心管中,并设置不加没食子酸的空白对照组。将离心管在 85 °C 的条件下水浴 30 min,每隔 2 min 涡旋混合。然后立即将离心管转移到冰水浴中冷却,以 2000 ×g 离心 30 min,然后将上清液转移到小铝盒中。粘附在离心管壁物质被认为是沉积物,测量沉积物的重量 (Ws)。将含有上清液的小铝盒置于 105 °C 的烘箱中干燥直至恒重 (W1)。由式 (1) 和 (2) 分别计算水溶性指数 (WSI) 和膨胀度:

$$WSI=W1/W0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{膨胀度} = Ws/[W0 \times (1-WSI/100)] \text{ (g/g)} \quad (2)$$

式中:

W1——上清液干燥至恒重后的质量, mg;

W0——称取的淀粉质量, mg;

Ws——离心后沉淀的质量, mg。

1.3.3 差式扫描量热分析

参考改进 Xiao 等^[6]的方法进行测定:空钳锅作参比,样品量约 3.0 mg,水样比为 2:1,压盖密封,静置 24 h,测试前在 30 °C 下平衡 2 min,温度范围 30~90 °C,速率 10 °C/min。记录初始温度 To、峰值温度 Tp、终止温度 Tc,计算糊化焓值 ΔH。

1.3.4 淀粉糊化性质的测定

参考 Li 等^[7]方法并稍作改动测定大米淀粉糊化特性:取样品 3.0 g (干基) 淀粉置于测试用的铝筒内,分别添加 5%、10%、15%、20% (W/W 淀粉干基) 没食子酸至铝筒内,并加入蒸馏水,使得样品总量为 28 g。混合均匀,用 pH 计测定样品的 pH 值后置于 RVA 中测定粘度性质。搅拌器起始以 960 r/min 的转动速度进行转动,接着以 160 r/min 的转动速度旋转直至测定完成,测定一个样品耗时 13 min。记录测定样品的糊化温度,峰值粘度 (PV),热糊粘度 (HPV,最低粘度) 和 50 °C 下的冷糊粘度 (CPV,最终粘度),通过计算得到两个附加参数:崩解值 (PV-HPV) 和回生值 (CPV-HPV)。

1.3.5 流变学特性的测定

实验采用平板-平板测量系统,平板直径为 40 mm,平板间距 1 mm。将淀粉样品经涡旋振荡混匀后加载到流变仪的板上,擦去平板外多余的淀粉乳,加上盖板,再在平板周围涂抹花生油,防止样品水分散失。静态与动态流变学实验条件参考 Zhu 等^[14]的方法并稍作改动。

静态流变特性的测定:将 5% 淀粉乳液 (70 mg 淀粉+1.4 mL 蒸馏水或 70 mg 淀粉+3.5、7、10.5、14 mg

没食子酸+1.4 mL 蒸馏水) 在 25 °C 的条件下平衡 1 min。然后在剪切应力为 5 Pa 的条件下,温度以 10 °C/min 的升温速率从 25 °C 升至 95 °C,并从 95 °C 降至 25 °C,此后将样品在 25 °C 的条件下进行静态剪切流变实验。测量剪切速率从 0.1~800 s⁻¹ 递增 (上行线),再从 800~0.1 s⁻¹ 递减 (下行线) 范围变化情况。采用 Herschel-Bulkley 方程(如下所示)对流变曲线进行模型拟合分析:

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n$$

式中:

τ ——剪切应力, Pa;

τ_0 ——屈服应力, Pa;

K——稠度系数, Pa·sn;

γ ——剪切速率, s⁻¹;

n——流动特征指数,无量纲。

动态流变特性的测定:将制备的淀粉乳液 (250 mg 淀粉+1.25 mL 蒸馏水或 250 mg 淀粉+12.5、25、37.5、50 mg 没食子酸+1.25 mL 蒸馏水) 在 25 °C 的条件下平衡 1 min。在应变为 2%,频率为 1 Hz,温度为 25 °C 的条件下平衡 1 min,并在此条件下进行温度扫描实验。温度以 2 °C/min 的升温速率从 25 °C 升至 95 °C,后从 95 °C 降至 25 °C,每个数量级取 10 个点,得到储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和损耗因子 Tanδ (G''/G') 的变化趋势。进行温度扫描得到的淀粉凝胶在 25 °C 的条件下平衡 1 min 后进行频率扫描实验。设置温度为 25 °C,应变为 2%,扫描频率范围为 0.1~20 Hz,每个数量级取 10 个点,得到储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和损耗因子 Tanδ (G''/G') 随角频率的变化趋势。

1.3.6 傅里叶红外光谱分析

将 1.3.1 中的得到的样品,分别用玛瑙石研钵研磨,得到粉末样品,将样品和溴化钾放入玛瑙研钵中,再研磨混合均匀,压片,置于红外光谱仪在 4000~400 cm⁻¹ 波数范围进行扫描。用 Omnic8.2 软件对 800~1200 cm⁻¹ 范围内的谱图进行基线校准和去卷积处理。去卷积的峰宽为 40 cm⁻¹,增强因子为 1.9。

1.3.7 X-射线衍射分析

将 1.3.1 中的得到的样品放到盘上,用玻片将样品压平,然后上机测试。测定条件:电压 40 kV,电流 30 mA,衍射角 2θ 扫描范围为 4~40 °,扫描速度为 0.164 °/s,步长 0.013 °。

1.4 数据分析

在每次试验中均进行了 3 次平行试验,每个数据均为 3 次平行试验的平均值,使用 Origin 9.0 软件对

数据进行处理, 并使用 SPSS 17.0 软件对数据进行统计分析, 没食子酸对大米淀粉理化特性的影响试验分析中采用最小显著差异 ($p < 0.05$) 的方法。

2 结果与分析

2.1 溶解度与膨胀度分析

溶解度与膨胀度反应了淀粉与水相互作用力的大小。淀粉颗粒结构在加热过程中变得松动甚至崩解, 从而使极性基团暴露与水分子通过氢键结合, 直链淀粉和小的支链淀粉从膨胀的淀粉颗粒中溶出。从表 1 可以看出, 淀粉溶解度随着没食子酸的增加而显著增大, 当没食子酸添加量为 20% 时, 大米淀粉的溶解度由 5.98% 增加至 18.73%, 这与 Zhu 等^[15]的研究一致。淀粉溶解度的增加归因于淀粉与水分子相互作用的增强, 没食子酸具有很多酚羟基, 溶于水后能够与大米淀粉通过氢键结合, 从而促进了淀粉的溶出, 增加了其溶解度。没食子酸显著地降低了大米淀粉的 pH 值, 当没食子酸的添加量为 20% 时, 淀粉的 pH 值从 7.09 降低为 2.71。没食子酸溶于水后 pH 值的降低也会对淀粉的溶解度产生影响^[17]。

淀粉的膨胀特性实际为其糊化进程动力学, 它包括淀粉的松弛、膨胀和收缩三个阶段^[17]。从表 1 可以看出, 没食子酸可抑制大米淀粉在加热过程中的膨胀, 其添加量为 5% 时, 大米淀粉的膨胀度从 15.02% 降至 9.27%。没食子酸含有较多羟基, 能够与水分子通过氢键发生相互作用, 阻碍水分子的运动, 从而抑制淀粉在加热过程中的吸水膨胀。没食子酸的加入显著地改变了体系的 pH, pH 值的改变可能限制了淀粉颗粒在水中的膨胀, 降低了淀粉的膨胀度。郑学玲等^[18]的研究表明: 特定的小分子物质可和直链淀粉和支链淀

粉的侧链形成稳定的络合物, 从而限制颗粒的糊化膨胀。

表 1 没食子酸对大米淀粉溶解度、膨胀度及 pH 值的影响

Table 1 Effect of gallic acid on water solubility index, swelling power and pH of rice starch

样品	溶解度/%	膨胀度/(g/g)	pH 值
RS	5.98±0.22 ^a	15.02±0.66 ^c	7.09±0.02 ^d
RS+5%GA	6.82±0.33 ^b	9.27±0.18 ^a	3.11±0.02 ^c
RS+10%GA	10.42±0.41 ^c	9.76±0.23 ^a	2.87±0.02 ^b
RS+15%GA	13.93±0.19 ^d	9.86±0.2 ^a	2.71±0.02 ^a
RS+20%GA	18.73±0.24 ^e	11.03±0.17 ^b	2.71±0.01 ^a

注: 表中给出的数值是三个平行样品的平均值±标准差; 同一列中标不同小写字母的数据间有显著差异 ($p < 0.05$); 表 2~4 同。

2.2 热力学特性分析

没食子酸对大米淀粉糊化热力学特性的影响如表 2 所示。从表中可以看出, 没食子酸对淀粉的糊化温度的影响显著, 且与其添加量有关。当没食子酸的添加量为 20% 时, 相比于原淀粉, 其 T_0 、 T_p 和 T_c 值分别降低了 20.39%、19.04% 和 15.43%。淀粉颗粒中, 最不稳定的和最稳定的微晶熔融温度分别由 T_0 和 T_c 表示, 实验结果表明没食子酸对大米淀粉不稳定和稳定微晶均产生了显著的影响。随着没食子酸含量的增加, 大米淀粉的糊化焓值呈现先降低后增大的趋势, 在没食子酸添加量为 10% 时, 其糊化焓值为 9.62 J/g, 较原淀粉降低了 23.59%。以上结果表明, 添加没食子酸后, 淀粉颗粒能够在较低的温度下发生膨胀糊化, 说明没食子酸的添加降低了大米淀粉的热稳定性。

表 2 没食子酸对大米淀粉糊化温度和焓值的影响

Table 2 Effect of gallic acid on gelatinization temperatures and enthalpy of rice starch

样品	糊化起始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	糊化峰值温度 $T_p/^\circ\text{C}$	糊化最终温度 $T_c/^\circ\text{C}$	糊化焓值 $\Delta H/(\text{J/g})$
RS	63.60±0.22 ^d	69.70±0.22 ^d	76.03±0.83 ^d	12.59±0.25 ^c
RS+5% GA	59.60±0.51 ^c	66.43±0.17 ^c	73.53±0.40 ^c	10.53±0.06 ^b
RS+10% GA	52.33±0.41 ^b	63.27±0.37 ^b	71.40±0.57 ^b	9.62±0.26 ^a
RS+15% GA	50.70±0.16 ^a	56.23±0.19 ^a	63.77±0.62 ^a	12.53±0.54 ^{bc}
RS+20% GA	50.63±0.21 ^a	56.43±0.56 ^a	64.30±1.28 ^a	13.18±0.25 ^c

在本实验中, 添加没食子酸后, 淀粉的糊化热力学特性发生了显著改变, 主要有以下三方面原因。首先, 没食子酸是多羟基化合物, 可以与水分子相互作用并改变水溶液的 pH 和离子强度, 从而改变淀粉颗粒的周围环境。有研究表明, pH 值可显著影响淀粉的糊化过程中的热力学特性^[19]。其次没食子酸溶解在水

中的部分, 会对淀粉-水体系产生干扰, 酚羟基及羧基为其能够与淀粉-水基质的相互作用(氢键)提供了潜在的结合位点。溶解的没食子酸能与糊化过程中溶出的淀粉链发生相互作用(氢键, 范德华力), 与此同时也会与体系中的淀粉竞争水分子, 限制了水分子的流动性, 在一定程度上降低了淀粉颗粒的糊化程度,

从而降低了淀粉的糊化焓值。而添加的未溶解的没食子酸，在有水的条件下会在 60~70 °C 有熔融峰。当没食子酸的添加量为 15% 和 20% 时，未溶解的没食子酸产生的熔融峰与淀粉的糊化峰发生重叠，从而导致其糊化焓值的变大。此外，与多酚具有大量的羟基结构有关，这些亲水性的羟基可能与支链淀粉的侧链相互作用，并在不同程度上与淀粉颗粒的无定形区域结合，改变微晶区与无定形区之间的耦合力，使得淀粉颗粒发生变化，从而引起大米淀粉的糊化温度与焓值发生变化^[9,16]。

2.3 糊化特性分析

没食子酸对大米淀粉粘度特性的影响如表 3 所示。从表中可以看出，随着没食子酸添加量的增加，大米淀粉混合体系的峰值粘度、成糊温度、最低粘度和终值粘度均显著降低。没食子酸添加量为 20% 时，大米淀粉的峰值粘度、成糊温度、最低粘度和终值粘度分别降低了 7.13%、6.55%、43.76% 和 44.77%。与原淀粉相比，低添加量的没食子酸降低了淀粉的崩解值，随着添加量的增加，该值显著增加。随着没食子酸浓度的增大，大米淀粉的回生值显著降低 (40.99%~

46.05%)。

淀粉峰值粘度反映大米淀粉的分子间力，崩解值 (即抗剪切和耐热性能) 反映淀粉糊的热稳定性^[11]。没食子酸的添加减弱了大米淀粉的分子间力，使淀粉糊热稳定性降低，但随着添加量的增加，其热稳定性呈现上升趋势。这可能是由于溶解的没食子酸可与淀粉聚合物链相互作用，未溶解的没食子酸晶体进一步稀释淀粉基质，使淀粉相互作用的频率降低，从而减弱的淀粉的分子间作用力。同时减少了直链淀粉双螺旋状结构的交联缠绕，降低了糊状物在冷却过程中的粘度。回生值 (最终粘度和最低粘度的差值) 反映的是淀粉冷糊的稳定性，也是淀粉老化趋势的一个重要参数。在初期老化过程中，回生值的大小主要与直链淀粉分子的重结晶相关。随着没食子酸添加量的增加，大米淀粉的回生值显著减小。可能是由于多酚分子上有羟基，可通过氢键和范德华力等与淀粉分子的侧链形成复合物^[13]，复合物的形成抑制了淀粉的重结晶，延缓了淀粉的老化。此外，多酚的羟基会减少体系内淀粉颗粒可利用的自由水含量，阻碍淀粉分子的重新排布和缔合，从而起到抑制回生的作用。

表 3 没食子酸对大米淀粉糊化特性的影响

Table 3 Effect of gallic acid on pasting properties of rice starch

样品	峰值粘度/cp	成糊温度/°C	最低粘度/cp	终值粘度/cp	崩解值/cp	回生值/cp
RS	3629.30±14.82 ^d	74.00±0.42 ^d	1324.00±3.27 ^d	2376.33±8.38 ^e	2305.30±15.69 ^c	1052.33±9.84 ^d
RS+5%GA	3591.00±16.27 ^c	74.02±0.40 ^d	1667.67±18.66 ^e	2267.33±15.58 ^d	1923.33±34.89 ^a	599.67±3.68b ^c
RS+10%GA	3444.00±4.97 ^b	72.65±0.07 ^c	1191.33±13.60 ^c	1767.67±3.68 ^c	2252.67±12.71 ^b	576.33±10.21 ^a
RS+15%GA	3391.67±8.38 ^a	71.02±0.05 ^b	883.33±6.18 ^b	1504.33±2.36 ^b	2508.33±13.89 ^d	621.00±5.10 ^b
RS+20%GA	3370.67±20.98 ^a	69.15±0.42 ^a	744.67±8.18 ^a	1312.33±6.60 ^a	2626.00±25.66 ^e	567.67±1.70 ^a

2.4 流变特性分析

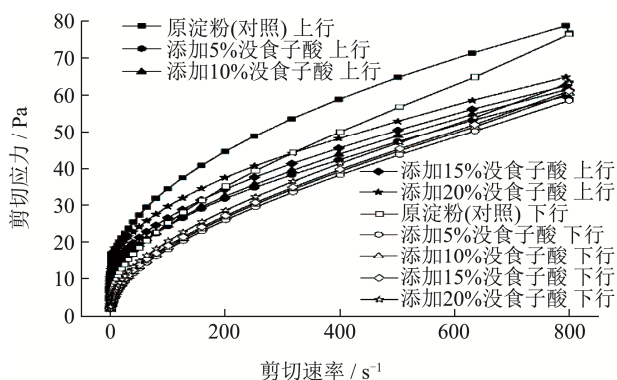


图 1 没食子酸与大米淀粉混合体系静态流变学曲线

Fig.1 Static rheological curves of gallic acid and rice starch mixtures

静态流变学是对样品施加线性增大或减少的稳态剪切速率，反映样品结构随剪切速率变化的规律。

从图 1 可以看出，淀粉糊在流动中所需的剪切应力随剪切速率增大而增大，而在相同的剪切速率下，不同淀粉样品之间的剪切力存在显著性差异。没食子酸的添加显著降低了淀粉糊所需剪切应力，说明此时复合物体系在流动过程中需要的剪切应力也相应减小。

采用幂律方程 (Herschel-Bulkley) 对图 1 中各数据点进行回归拟合，结果见表 4，由表可知，各样品的拟合系数 R^2 均在 0.99 之上，表明该模型对曲线的拟合有较高的精度。流体指数 n 均小于 1，说明添加没食子酸后淀粉糊在该剪切区域内均呈现典型的假塑性流体，具有剪切变稀性^[20]。大米淀粉与没食子酸混合物的上行曲线中 n 值随着没食子酸浓度的增加有下降趋势，当没食子酸的浓度为 20% 时产生显著差异。而在下行线中，加入没食子酸后， n 值显著增大。说明加入没食子酸的加入，对淀粉糊液上行和下行曲线流动流动指数的影响不同。 K 与增稠能力有关， K 越

大, 增稠效果越好。加入低浓度没食子酸后, 对淀粉糊的 K 值影响较小, 不能达到增稠的目的。屈服应力 (τ_0) 表示样品开始流动所需的最小应力, 其值越大, 说明要使淀粉糊发生流动所需的应力也越大。与原淀粉的屈服值相比, 没食子酸的添加显著降低了大米淀粉的屈服值, 随着添加浓度的增大, 该值有增大趋势。可能是由于没食子酸降低了淀粉分子之间的交联, 抑制了淀粉凝胶三维网状结构的形成, 使其流动需要的剪切应力减小。由不同浓度的没食子酸对淀粉的静态流变学行为产生不同程度的影响, 在实际生产中应该根据加工条件所需, 选择没食子酸的添加量。

动态流变学提供了有关淀粉体系在加热和冷却过程中的弹性和粘性行为的信息。动态流变学可通过储存模量 G' 、损耗模量 G'' 与损耗角正切 $\tan\delta(G''/G')$ 来表征。通过对动态流变的分析, 得到部分特征值, 结果如表 5 所示。相比于原淀粉 G'_{max} 值 (2694.50), 没食子酸的添加显著降低了淀粉凝胶的 G'_{max} 值, 并具有浓度依赖性。说明随着没食子酸的添加, 淀粉分子之间相互作用减弱, 阻碍了淀粉凝胶网络结构的形成, 其凝胶体系弹性降低。当温度进一步升高至 95 °C 时, 淀粉凝胶的储存模量降低, 可能是由于继续升温

会导致淀粉颗粒进一步破裂和崩解, 并使溶胀的淀粉颗粒中残留的结晶区域完全融化, 同时流变测量过程中的剪切应力也可能导致淀粉糊状网络的断裂, 使凝胶网络结构减弱; 而温度的逐渐升高也加剧了分子的布朗运动, 导致分子间间距增大, 从而使链段更容易活动, 从而使淀粉凝胶的弹性模量降低^[21]。当没食子酸的添加量为 5%~20% 时, $G'_{95\text{°C}}$ 值在 248.20~53.72 范围内, 添加没食子酸显著降低了淀粉的储能模量 ($G'_{95\text{°C}}$)。可能是由于没食子酸的添加减少了淀粉糊体系结构内部的直链淀粉分子链间的缠结点, 从而削弱了淀粉凝胶体系的网络结构, 使得体系对加热更敏感。当温度逐渐降低后, 淀粉的 G' 值开始上升, 这可归因于溶胀颗粒释放出的直链淀粉链分子间的重新排列^[22]。而没食子酸的添加降低了淀粉糊的 $G'_{25\text{°C}}$ 值, 说明没食子酸抑制了淀粉分子间的重新排列。 $\tan\delta$ 是 G'' 与 G' 的比值, $\tan\delta$ 越大, 体系的粘性比例越大, 可流动性强, 反之则弹性比例较大。在整个升温与降温的过程中, $\tan\delta$ 的值都小于 1, 淀粉与多酚形成的凝胶表现出一种典型的弱凝胶动态流变学特性。综上可知, 没食子酸的添加, 能对凝胶结构产生破坏作用。

表 4 没食子酸与大米淀粉混合溶液静态流变拟合参数

Table 4 Herschel-Bulkley parameters for gallic acid and rice starch mixtures

样品	上行线				下行线			
	τ_0/Pa	K	N	R^2	τ_0/Pa	K	N	R^2
RS	10.34±0.50 ^d	2.415±0.184 ^{ab}	0.499±0.008 ^b	0.9993	2.727±0.167 ^d	1.793±0.094 ^c	0.549±0.004 ^a	0.9993
RS+5% GA	5.07±0.10 ^a	1.884±0.135 ^a	0.501±0.010 ^b	0.9992	1.568±0.031 ^a	1.102±0.027 ^a	0.586±0.003 ^c	0.9998
RS+10% GA	5.20±0.33 ^a	2.040±0.239 ^a	0.486±0.012 ^b	0.9983	1.539±0.127 ^a	1.059±0.079 ^a	0.589±0.004 ^c	0.9997
RS+15% GA	7.16±0.33 ^b	2.038±0.085 ^a	0.489±0.005 ^b	0.9973	1.837±0.03 ^b	1.140±0.035 ^a	0.584±0.003 ^c	0.9997
RS+20% GA	8.18±0.31 ^c	2.794±0.376 ^b	0.444±0.017 ^a	0.9941	2.098±0.032 ^c	1.286±0.033 ^b	0.569±0.001 ^b	0.9997

表 5 没食子酸与大米淀粉混合体系的动态流变特性

Fig.5 Dynamic rheological properties of gallic acid and rice starch mixtures

样品	$T_{G'_{max}}$	G'_{max}	$\tan\delta_{G'_{max}}$	$G'_{95\text{°C}}$	$\tan\delta_{95\text{°C}}$	$G'_{25\text{°C}}$	$\tan\delta_{25\text{°C}}$	$G'_{20\text{Hz}}$	$\tan\delta_{20\text{Hz}}$
RS	81.65±0.55 ^c	2694.50±39.50 ^c	0.13±0.002 ^c	697.80±9.40 ^e	0.16±0.003 ^a	928.50±5.40 ^e	0.08±0.003 ^a	1103.50±2.50 ^e	0.18±0.006 ^a
RS+5%GA	78.30±0.20 ^d	2347.50±6.50 ^d	0.10±0.003 ^a	248.20±6.40 ^d	0.18±0.002 ^b	317.90±6.70 ^d	0.12±0.007 ^b	430.35±11.05 ^d	0.25±0.004 ^b
RS+10%GA	76.05±0.35 ^c	2287.50±18.50 ^c	0.10±0.007 ^a	112.60±4.20 ^c	0.22±0.003 ^c	144.40±3.90 ^c	0.16±0.006 ^c	215.95±10.05 ^c	0.38±0.007 ^c
RS+15%GA	74.10±0.30 ^b	2152.50±8.50 ^b	0.10±0.006 ^a	70.75±0.76 ^b	0.26±0.008 ^d	87.97±2.98 ^b	0.22±0.003 ^d	160.95±1.45 ^b	0.44±0.010 ^d
RS+20%GA	72.55±0.05 ^a	1966.50±15.50 ^a	0.11±0.002 ^b	53.72±0.37 ^a	0.29±0.007 ^e	59.17±1.36 ^a	0.26±0.001 ^e	116.31±1.30 ^a	0.53±0.001 ^e

在 0.1~20 Hz 范围对淀粉凝胶进行动态频率扫描, 以进一步探究没食子酸对淀粉凝胶的粘弹性的影响。当振荡频率为 20 Hz 时, 原淀粉的 G' 值为 1103.50 Pa, 当没食子酸的添加量为 20% 时, G' 值降低了 89.46%。说明添加没食子酸后的凝胶体系的稳定性变差, 易受频率的影响。可能是由于没食子酸的加入, 延缓了淀粉链之间的相互交联, 从而削弱了淀粉凝胶

体系的网络结构。在测量过程中所有样品的 G'' 远小于 G' , 说明淀粉体系弹性占主导位置。没食子酸的添加, 显著升高了淀粉凝胶的 $\tan\delta_{20\text{Hz}}$ 值, 体系的粘性比例增大, 可流动性增强, 使体系更具有流体性质。

2.5 傅里叶红外光谱分析

在 FT-IR 图谱上, 不同的化学键在不同的波长位

置有相对应的吸收峰。可以通过光谱上特征吸收峰的变化来判断相应化学键的变化,从而研究淀粉及淀粉-没食子酸复合物光谱之间的差异性,用于指示复合时化学结构的变化。没食子酸表现出典型的酚类特征,在 3200~3550 cm^{-1} 处的特征峰为苯环上-OH 的伸缩振动。在 1365 cm^{-1} 处是-OH 的平面弯曲振动,在 1450~1600 cm^{-1} 处是苯环 C=C 的伸缩振动,在 1200~1300 cm^{-1} 范围内是 C-O 和 C-C 的伸缩振动^[23]。

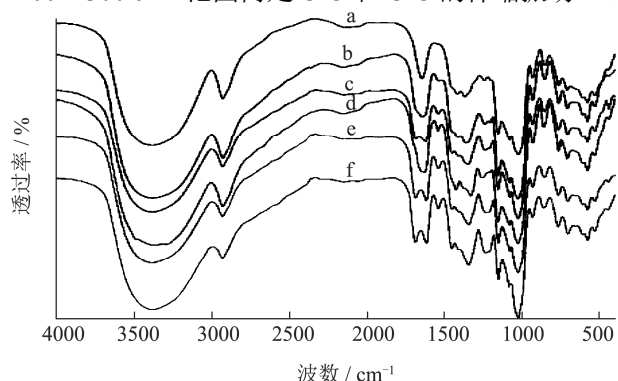


图2 没食子酸-大米淀粉复和物的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of rice starch and gallic acid complexes

注: a~f 分别为 RS、RS+5% GA、RS+10% GA、RS+10% GA 物理混合物、RS+15% GA 和 RS+20% GA 糊化后的红外光谱图。

图2为淀粉、没食子酸与大米淀粉混合物及复合物的红外光谱图,淀粉样品在 3382 cm^{-1} 附近有一个极强且宽的吸收峰,主要是 O-H 键伸缩振动吸收;其它的吸收峰也都与淀粉有相同的归属^[24]。与原淀粉相比,没食子酸与淀粉的复合物在 1536、1450 cm^{-1} 出现吸收峰,可能是由于没食子酸的苯环 C=C 伸缩振动。而相比于原淀粉和物理混合的样品,没食子酸(添加量 10%以上)与大米淀粉的复合物在 1676 cm^{-1} 处产生弱吸收峰,说明可能发生了相互作用。从图中可以看出随着没食子酸浓度的增大,在 3384 cm^{-1} 附近的吸收峰强度减小,说明羟基的数量减少,由此推测没食子酸与淀粉主要通过氢键发生相互作用。1045 cm^{-1} 附近的吸收峰是淀粉结晶区的结构特征,对应于淀粉聚集态结构中的有序结构;1022 cm^{-1} 附近的吸收峰则是淀粉非晶区的结构特征,对应于淀粉大分子的无规线团结构。(1045/1022) cm^{-1} 的峰强度比值,被看作是淀粉有序结构的指标,其比值越大,有序度越高^[25]。其比值计算结果如表6所示,从表中可以看出,复合物的比值比原淀粉小,并且随着浓度的增大,其比值变

表6 复合物 FT-IR 去卷积波谱的 1047 与 1022 cm^{-1} 的峰强度比值比较

Table 6 The ratios of the absorbance of the bands at 1047 cm^{-1} /1022 cm^{-1} for deconvoluted FT-IR spectra of complexes

样品	RS	5% GA	10% GA	15% GA	20% GA
峰高比值	1.3±0.003 ^e	1.21±0.007 ^d	1.14±0.003 ^c	1.01±0.001 ^b	0.76±0.002 ^a

小。由此可以看出,随着没食子酸浓度的增大,淀粉结晶区的结构特征逐渐减弱,而非晶区的结构特征逐渐增强,淀粉的有序结构降低。研究结果与王晨等^[26]一致。

2.6 X-射线衍射分析

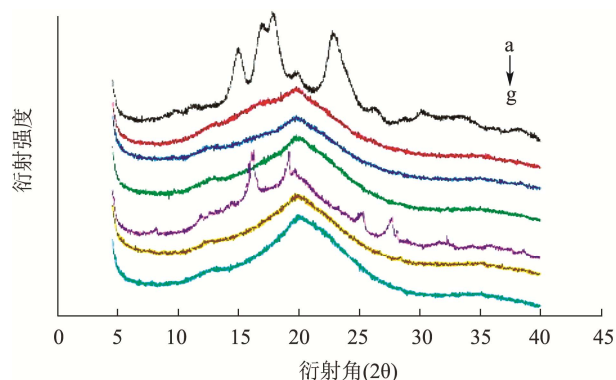


图3 没食子酸-大米淀粉复合物的衍射图

Fig.3 Diffraction of rice starch and gallic acid complexes

注:图中 a 是 RS; b 是糊化后的 RS; c 和 d 分别为 RS+5% GA、RS+10% GA 复合物; e 为 RS+10% GA 混合物; f 和 g 分别为 RS+15% GA、RS+20% GA 复合物。

没食子酸在衍射角为 8.0、16.1、19.0、25.2、27.5、32.6°处有较强的衍射峰^[27]。天然大米淀粉在衍射角为 15.0、17.0、17.9、22.8°处有较强吸收峰,属于典型的 A 型结晶结构^[28]。在淀粉糊化后观察到淀粉衍射峰发生了显著变化,其在 2θ 为 17、20°时出现衍射峰,说明大米淀粉糊化后结晶型由 A 型变为 B+V 型。且淀粉原有的尖锐的特征峰变成了相对平坦的“馒头峰”,淀粉结晶度显著降低,说明淀粉的结晶结构消失,呈无定形态。

从图3可以看出,没食子酸与大米淀粉经过混合后在 8.0、16、19.1、25.3、27.7°处出现了没食子酸的衍射峰,但在复合物中并没有观察到相应的衍射峰。且复合物在 12.7°处出现衍射峰,可能是由于没食子酸的溶解性较好,能与淀粉发生相互作用,从而形成了特殊的晶体结构。在大米淀粉与没食子酸复合物的衍射峰中并未观察到 V 型复合物相关特征衍射峰(7.0、13.1、20.0°),可能是由于对于直链淀粉螺旋腔来说,没食子酸可能不具有足够的疏水性,且溶解的没食子酸和淀粉链之间主要通过氢键发生相互作用,与红外研究结果一致。

3 结论

没食子酸增加了淀粉的溶解度,而限制了大米淀粉在加热过程中的吸水膨胀,说明没食子酸改变了淀粉与水之间的相互作用。没食子酸显著降低大米淀粉糊化温度及糊化焓值,说明没食子酸的添加能够促进大米淀粉的糊化。RVA 表明添加没食子酸降低了大米淀粉的峰值粘度、最低粘度和最终粘度值及回生值,说明没食子酸抑制了大米淀粉的老化进程。流变学实验表明添加没食子酸后淀粉糊呈现典型的假塑性流体,具有剪切变稀性,并降低了淀粉在升温过程中的储存模量和损耗模量值。说明淀粉分子之间相互作用减弱,没食子酸阻碍了淀粉凝胶网络结构的形成,其凝胶体系粘弹性降低。红外光谱表明没食子酸与淀粉的复合物在 1676 cm^{-1} 出现新的吸收峰,X-衍射图谱也表明,没食子酸与淀粉复合物在 $2\theta=12.7^\circ$ 产生小的结晶峰,说明大米淀粉与没食子酸发生了相互作用。没食子酸与淀粉复合物在 3382 cm^{-1} 附近的吸收峰强度减小,表明没食子酸与淀粉主要通过氢键发生相互作用。添加没食子酸后大米淀粉($1045/1022\text{ cm}^{-1}$)峰强度比值减小,说明大米淀粉有序性降低。因此,本研究可为淀粉类产品的改性及没食子酸在淀粉基功能性食品中的应用提供科学依据。

参考文献

- [1] Machu L, Misurcova L, Ambrozova J V, et al. Phenolic content and antioxidant capacity in algal food products [J]. *Molecules*, 2015, 20(1): 1118-1133
- [2] 谢佳函,刘回民,刘美宏,等.红豆皮多酚提取工艺优化及抗氧化活性分析[J].*中国食品学报*,2020,1:147-157
XIE Jia-han, LIU Hui-min, LIU Mei-hong, et al. Optimization of extraction process and analysis of antioxidant activity of polyphenols from red bean curd [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 1: 147-157
- [3] Liu L, Wen W, Zhang R, et al. Complex enzyme hydrolysis releases antioxidative phenolics from rice bran [J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 1-8
- [4] Liu L, Guo J, Zhang R, et al. Effect of degree of milling on phenolic profiles and cellular antioxidant activity of whole brown rice [J]. *Food Chemistry*, 2015, 185: 318-325
- [5] Zhu F, Cai Y Z, Sun M, et al. Effect of phytochemical extracts on the pasting, thermal, and gelling properties of wheat starch [J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(4): 919-923
- [6] 赵蓓蓓,贾祥泽,孙思薇,等.淀粉-多酚复合物理化及功能特性的研究进展[J].*食品科学*,2018,39(13):297-303
ZHAO Bei-bei, JIA Ze-xiang, SUN Si-wei, et al. Advances in physicochemical and functional properties of starch-polyphenol complex [J]. *Food Science*, 2018, 39(13): 297-303
- [7] Min L, Pernell C, Ferruzzi M G. Complexation with phenolic acids affect rheological properties and digestibility of potato starch and maize amylopectin [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 77: 843-852
- [8] He C, Zhen Z, Hang L, et al. Effect of rutin and quercetin on the physicochemical properties of Tartary buckwheat starch [J]. *Starch - Stärke*, 2017, 70(1-2): 1700038
- [9] Zhu F, Cai Y Z, Sun M, et al. Effect of phytochemical extracts on the pasting, thermal, and gelling properties of wheat starch [J]. *Food Chemistry*, 2019, 112(4): 919-923
- [10] Yue W, Chen Z, Li X, et al. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch [J]. *Food Research International*, 2009, 42(2): 221-225
- [11] 任顺成,孙晓莎.芦丁和槲皮素对小麦淀粉理化特性的影响[J].*食品科学*,2018,39(2):25-30
REN Shun-cheng, SUN Xiao-sha. Effects of rutin and quercetin on the physicochemical properties of wheat starch [J]. *Food Science*, 2018, 39(2): 25-30
- [12] 赵广和,张瑞芬,苏东晓,等.全谷物酚类物质及其抗氧化活性研究进展[J].*中国食品学报*,2017,8:183-196
ZHAO Guang-he, ZHANG Rui-fen, SU Dong-xiao, et al. Advances in studies on phenolic compounds and their antioxidant activities in whole grains [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 8: 183-196
- [13] Zhu F, Cai Y, Sun M, et al. Effect of phenolic compounds on the pasting and textural properties of wheat starch [J]. *Starch - Stärke*, 2010, 60(11): 609-616
- [14] 任顺成,肖遥.几种食源多酚对玉米淀粉理化特性的影响[J].*河南工业大学学报(自然科学版)*,2018,4:8-13
REN Shun-cheng, XIAO Yao. Effects of polyphenols from several food sources on physicochemical properties of corn starch [J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2018, 4: 8-13
- [15] Karunaratne R, Zhu F. Physicochemical interactions of maize starch with ferulic acid [J]. *Food Chemistry*, 2016, 199: 372-379
- [16] Xiao H, Lin Q, Liu G, et al. Inhibitory effects of green tea polyphenols on the retrogradation of starches from different botanical sources [J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2013, 6(8): 2177-2181
- [17] Builders P F, Mbah C C, Adama K K, et al. Effect of pH on

- the physicochemical and binder properties of tigernut starch [J]. *Starch - Stärke*, 2014, 66(3-4): 281-293
- [18] 郑学玲,张玉玉,张杰.青稞淀粉理化特性的研究[J].*中国粮油学报*,2011,26(4):30-36
ZHENG Xue-ling, ZHANG Yu-yu, ZHANG Jie. Study on physicochemical properties of barley starch [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2011, 26(4): 30-36
- [19] Bao J, Corke H. Pasting properties of γ -irradiated rice starches as affected by pH [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2002, 50(2): 336-341
- [20] 周玉杰,李安平,杨玉蓉,等.瓜尔豆胶对锥栗淀粉糊化和流变学特性的影响[J].*食品科学*,2017,38(23):65-69
ZHOU Yu-jie, LI An-ping, YANG Yu-rong, et al. Effect of guar gum on gelatinization and rheological properties of *Castanea henryi* starch [J]. *Food Science*, 2017, 38(23): 65-69
- [21] Kong X, Kaspis S, Bertoft E, et al. Rheological properties of starches from grain amaranth and their relationship to starch structure [J]. *Starch - Stärke*, 2010, 62(6): 302-308
- [22] Chang Y H, Lim S T, Yoo B. Dynamic rheology of corn starch-sugar composites [J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64(4): 521-527
- [23] Bo I M, Gorgieva S, Kokol V. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(4): 2388-2398
- [24] Wang H, Jian L, Jiang S, et al. Preparation and characterization of porous corn starch and its adsorption toward grape seed proanthocyanidins [J]. *Starch - Stärke*, 2016, 68(11-12): 1254-1263
- [25] 任静,刘刚,欧全宏,等.淀粉的红外光谱及其二维相关红外光谱的分析鉴定[J].*中国农学通报*,2015,31(17):58-64
REN Jing, LIU Gang, OU Quan-hong, et al. Starch discrimination with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR) [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(17): 58-64
- [26] 王晨,谢岩黎,南永远.阿魏酸对小麦淀粉理化特性的影响[J].*食品工业科技*,2018,39(18):18-22
WANG Chen, XIE Yan-li, NAN Yong-yuan. Effect of ferulic acid on physicochemical properties of wheat starch [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(18): 18-22
- [27] Arizmendi-co Dtero, Gomez-espinosa R M, Dublan Garcia O, et al. Electron paramagnetic resonance study of hydrogen peroxide/ascorbic acid ratio as initiator redox pair in the inulin-gallic acid molecular grafting reaction [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 350-357
- [28] Karim A A, Norziah M H, Seow C C. Methods for the study of starch retrogradation [J]. *Food Chemistry*, 2009, 71(1): 9-36
-
- (上接第 69 页)
- [37] Zhang W, Jia H, Niu C, et al. Effect of exogenous hydrogen peroxide on ROS balance and antioxidant response in Chinese soft-shelled turtle *Pelodiscus sinensis* [J]. *Aquaculture*, 2019, 501: 293-303
- [38] Hamed Y S, Abdin M, Akhtar H M S, et al. Extraction, purification by macrospores resin and *in vitro* antioxidant activity of flavonoids from *Moringa oleifera* leaves [J]. *South African Journal of Botany*, 2019, 124: 270-279
- [39] Dzieciol M. Influence of extraction technique on yield and antioxidant activity of extracts from *Moringa oleifera* leaf [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2020, 22(4): 31-35
- [40] 陈庆钥,谢永华,林水森,等.辣木叶总黄酮的提取工艺及抗氧化活性研究[J].*中国食品添加剂*,2020,31(9):73-78
CHEN Qing-yue, XIE Yong-hua, LIN Shui-sen, et al. Extraction technology and antioxidant activity of total flavonoids from *Moringa oleifera* leaves [J]. *Chinese Food Additive*, 2020, 31(9): 73-78
- [41] Garcia-Beltran J M, Mansour A T, Alsaqufi A S, et al. Effects of aqueous and ethanolic leaf extracts from drumstick tree (*Moringa oleifera*) on gilthead seabream (*Sparus aurata* L.) leucocytes, and their cytotoxic, antitumor, bactericidal and antioxidant activities [J]. *Fish & Shellfish Immunology*, 2020, 106: 44-55
- [42] Chen X, Zhang W, Sun L, et al. Tectorigenin protect HUVECs from H₂O₂-induced oxidative stress injury by regulating PI3K/Akt pathway [J]. *Tissue and Cell*, 2021, 68: 101475