

氨基酸对淀粉结构形貌及热致相变行为的影响

许慧娴¹, 朱芷仪¹, 韦惠莹¹, 赖晓宁¹, 钟航宇¹, 刘宏生¹, 贾晓江^{2*}

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 石家庄君乐宝乳业有限公司, 河北石家庄 050221)

摘要: 以玉米淀粉为研究对象, 采用传统仪器表征技术和分子动力学模拟相结合的方式, 系统研究了氨基酸对淀粉结构形貌及热致相变行为的影响。研究表明, 酸性谷氨酸和碱性赖氨酸使体系 pH 值由 7.13 分别变为 3.27 和 9.72, 较强的酸碱性一定程度破坏淀粉颗粒形貌及内部结构, 使颗粒表面变粗糙及内部相对结晶度提高。在氨基酸/淀粉共混溶液体系中, 氨基酸分子与淀粉分子的氢键相互作用随着氨基酸含量的增大逐渐增强。三种氨基酸在不同含量条件下均能抑制淀粉分子糊化, 其中含量为 10% 的甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸使淀粉的糊化峰值温度分别提高了 3.71 °C、6.00 °C 和 5.58 °C。分子动力学模拟技术为氨基酸影响淀粉分子相变行为的作用机制提供了有力的数据。分析结果表明, 氨基酸分子通过影响淀粉分子周围水分子的分布, 导致体系中与淀粉分子发生氢键相互作用的水分子数目减少, 使淀粉构象稳定性提高, 进而抑制淀粉的溶胀和糊化等相变行为。

关键词: 淀粉; 氨基酸; 结构形貌; 热致相变; 氢键作用

文章编号: 1673-9078(2022)02-128-142

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.2.0599

Effects of Amino Acids on Structures, Morphologies and Heat-induced Phase Transformation of Starches

XU Huixian¹, ZHU Zhiyi¹, WEI Huiying¹, LAI Xiaoning¹, ZHONG Hangyu¹, LIU Hongsheng¹, JIA Xiaojiang^{2*}

(1. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Junlebao Dairy Group Co. Ltd., Shijiazhuang 050221, China)

Abstract: In this work, corn starch was used as model material and the effects of amino acids on its morphology structure and phase transformations were systematically studied with a combination of traditional characterization techniques and molecular dynamics simulation. The results showed that the pH values were significantly changed from 7.13 to 3.27 and 9.72 by addition of acid glutamic acid and alkaline lysine, respectively. The amorphous areas of starch granules were damaged when treated by the strong acidic or alkaline condition of non-neutral amino acid solutions, which resulted in the rougher granule appearance and an increased in relatively crystalline content. In the blending system of amino acid/starch, the hydrogen bond interactions between starch molecules and amino acid molecules were gradually enhanced with an increased content of amino acid. The gelatinization of starch was inhibited by three amino acids at different contents. The peak gelatinization temperature of starch was increased by 3.71 °C, 6.00 °C and 5.58 °C by 10% glycine, lysine and glutamate, respectively. Moreover, molecular dynamics simulation showed that the number of water molecules interacting with starch molecules through hydrogen bonding was reduced by amino acid molecules via affecting the distribution of water molecules around starch molecules, which induced a more stable structure of starch and further inhibited starch swelling and gelatinization.

Key words: starch; amino acid; structure and morphology; heat-induced phase transformation; hydrogen bond interaction

引文格式:

许慧娴, 朱芷仪, 韦惠莹, 等. 氨基酸对淀粉结构形貌及热致相变行为的影响[J]. 现代食品科技, 2022, 38(2): 128-142

XU Huixian, ZHU Zhiyi, WEI Huiying, et al. Effects of amino acids on structures, morphologies and heat-induced phase transformation of starches [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(2): 128-142

收稿日期: 2021-06-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0400700); 国家大学生创新创业训练项目

作者简介: 许慧娴 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能碳水化合物, E-mail: 964384244@qq.com

通讯作者: 贾晓江 (1976-), 男, 高级工程师, 研究方向: 乳制品开发, E-mail: jxjlx@126.com

淀粉是食品的主要组成成分,可提供人类生命活动所需的能量。天然淀粉存在一些缺点,如易成糊、糊粘度高、冻融稳定性差等。这些缺点增大了淀粉的加工难度,同时导致淀粉类食品产生不良风味和口感^[1],在实际生产中通常需要对其进行改性处理。常见的改性方式主要包括化学、物理及酶法改性,其中绿色、安全的物理改性方式一直备受关注^[2]。近年来越来越多研究聚焦于天然食品成分(如糖类、蛋白质、多酚、氨基酸等)对淀粉的物理改性修饰作用研究。氨基酸作为蛋白质的基本组成单元,是一种极性小分子物质,易与淀粉发生物理相互作用从而改变其理化性质。已有研究表明氨基酸与淀粉之间存在静电相互作用,可显著影响淀粉的加工和储藏性能。采用合适的氨基酸作为添加剂,可达到改善淀粉类食品品质的目的^[3,4]。

氨基酸在水溶液中以偶极离子的形式存在,即一个氨基酸中同时包含能给出质子的 NH_3^+ 和接受质子的 COO^- 。根据氨基和羧基的相对数量,氨基酸通常分为酸性、碱性和中性氨基酸三大类,其中酸碱性氨基酸也被称为带电氨基酸。已有研究表明带电氨基酸显著提高淀粉糊化相变温度、并抑制淀粉回生,这些现象归因于淀粉分子和氨基酸分子间的静电相互作用^[5-8]。在氨基酸/淀粉共混体系中,不同比例的氨基酸使体系呈不同的酸碱性,pH 值对淀粉结构及性质具有显著影响。同时氨基酸的比例也会影响其与淀粉分子、水分子之间的非共价相互作用(静电相互作用、氢键相互作用)强度,进而影响淀粉的相变行为。然而,现有研究大多集中于单一添加量的氨基酸对淀粉加工性质的影响,相关讨论主要基于氨基酸的电荷性质,针对不同氨基酸和添加量对淀粉结构形貌和相变行为机制影响的报道较少。

本文以玉米淀粉为研究对象,选用三种具有代表性的氨基酸-中性甘氨酸(Gly)、碱性赖氨酸(Lys)和酸性谷氨酸(Glu)作为添加剂,系统研究了氨基酸种类及氨基酸添加量(0、3%、6%、10%、15%、20%)对淀粉的聚集态结构形貌及其热致相变行为的影响规律,为功能性淀粉类食品的开发及生产提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

普通玉米淀粉,澳大利亚 Penford 公司;甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸,北京太阳生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

FE20 数显 pH 计,梅特勒托利多有限公司;EV010 扫描电子显微镜,德国 ZEISS;BHS-2 型偏光显微镜,日本 Olymplus 公司;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;IS50 FT-IR Nicolet 傅立叶转换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;DSC-8000 差示扫描量热仪,美国 Perkin-Elmer 公司;Micro Visco-Amylo-Graph 布拉班德黏度仪,德国 Brabender 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

分别将 0.6 g、1.2 g、2.0 g、3.0 g 和 4.0 g 氨基酸加入 50 mL 的蒸馏水中,充分搅拌使氨基酸溶解后加入 20.0 g 玉米淀粉,在 30 °C 条件下磁力搅拌 90 min,转速为 800 r/min,使氨基酸与淀粉充分作用后转移至玻璃培养皿中。随后在 40 °C 的对流烘箱中干燥 48 h 后研磨得到粉末样品。在相同条件下制备不含氨基酸的淀粉样品作为对照。

1.3.2 pH 值测定

参照 GB/T 10468-1989,用 pH 计在室温下直接测定氨基酸和淀粉共混乳液的 pH 值。

1.3.3 扫描电子显微镜观察

将样品置于高真空条件下,用离子溅射镀膜仪进行喷金镀膜,用扫描电镜进行观察并拍照,加速电压为 10 kV。

1.3.4 热台偏光显微镜观察

称取一定量的氨基酸淀粉混合样品,加入少量蒸馏水搅拌均匀制成乳液。将适量乳液置于载玻片上并用专用胶密封,放入热台中加热;起始温度为 30 °C,升温速率为 2 °C/min,加热至偏光十字完全消失。加热过程中,每隔 1 °C 交替拍摄淀粉颗粒在正常光和偏振光下的图像,在线观察淀粉颗粒的形态和偏光十字变化。拍摄像素设置为 1024×768,放大倍数为 10×50,曝光时间控制在 0.01 s 内。

1.3.5 X 射线衍射测定

采用 X 射线衍射仪探究氨基酸对淀粉晶体的影响,特征射线铜靶,管压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 $4^\circ\sim 40^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° 。参照 Amparo Lopez Rubio 等^[9]的方法,采用 MDI Jade 6.0 软件计算淀粉样品的相对结晶度。

1.3.6 红外光谱分析

取 1.3.1 中的混合样品配置成水分含量为 70% 的乳液,置于 95 °C 水浴锅中加热 40 min 后冷冻干燥。取适量干燥样品与 KBr 按照 1:100 的比例研磨,压片后置于红外光谱仪上测试。测试条件为:扫描波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 64

次。用 OMNIC 8.2 软件对红外图谱进行基线校正、平滑以及自动去卷积处理，去卷积参数选择半峰宽为 36.2 cm^{-1} ，增强因子为 3.0。

1.3.7 膨胀度测定

本研究中淀粉膨胀度的测量参考 Pan 等^[10]的方法。测量过程主要包括以下程序：(1) 通过偏光显微镜获得淀粉颗粒在加热过程中不同温度下的颗粒图像（方法同 1.3.4）；(2) 将淀粉颗粒图像导入计算机数据库并通过 Canny 边缘检测算法精准识别，得到淀粉颗粒边缘信息；(3) 通过淀粉形态智能分割算法分割已识别的颗粒图像，并测量所有颗粒的像素（面积）变化，得到颗粒面积随温度变化的规律。通过公式计算得到淀粉的膨胀度 (SC)，计算公式如下：

$$SC/\% = \left(\frac{A_t}{A_0} - 1\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中：

A_0 、 A_t ——起始时刻、特定时间的淀粉颗粒在对应显微图中的像素（面积）。

以普通玉米淀粉为例，淀粉膨胀度测量原理如图 1 所示。在滤除背景的冗余信息后，从显微图像中很好地提取出所有淀粉颗粒的全面轮廓并以白色像素的形式呈现（图 1a）；识别并提取颗粒程序完成后，图像中保留了两种像素：淀粉颗粒的白色像素和背景黑色像素，分别以 1 和 0 标记这两种像素。根据加热过程中像素（面积）的变化，得出了淀粉膨胀度随温度的变化（图 1b）。

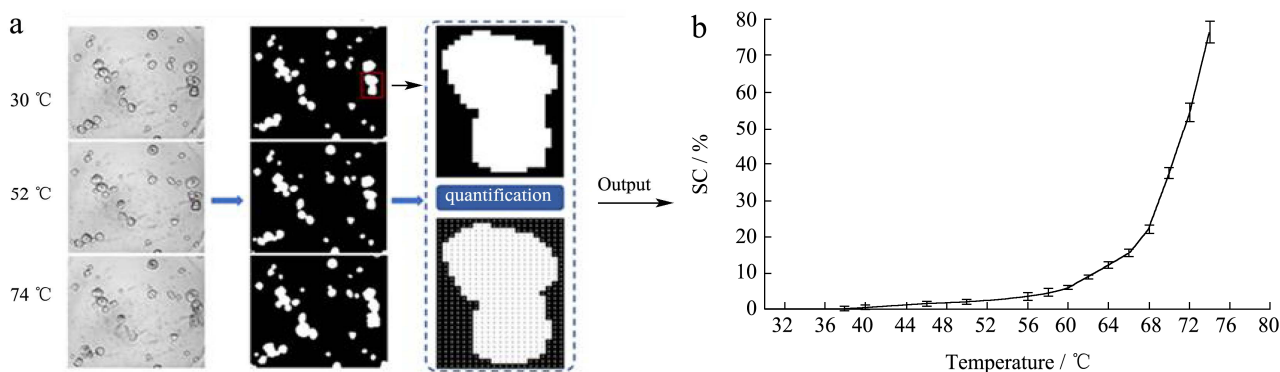


图 1 Canny 边缘检测与图形智能分割算法测量淀粉膨胀度

Fig.1 An illustration of swelling capacity measurement by Canny edge detection together with mathematical morphology operation

1.3.8 差示扫描量热仪 (DSC) 测试

准确称取 1.3.1 中制备的样品 6.5 mg (干基)，置于 30 μL 的铝盘 (PE No.B0169320) 中，用 10 μL 的移液枪向铝盘中注入约 16 μL 去离子水并密封。在 DSC 测试之前，将制好的样品在室温下平衡 24 h 使其达到均匀状态。将待测样品和参比盘分别放入 DSC 样品室左侧和右侧的热皿板上，设置扫描温度范围为 30~120 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行测试。

1.3.9 布拉班德粘度测试

准确称取一定量 1.3.1 中制得的样品 (干基)，加入蒸馏水配置浓度为 6% 的淀粉乳，搅拌均匀后倒入测量容器中。测试盒选择 350 cmg，转子速度为 250 r/min，以 7.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 95 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 5 min，随后以同样的速率将温度降至 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 5 min。

1.3.10 分子动力学模拟

采用 GROMACS 5.1.4 进行了分子动力学模拟。以 26 个呈规则螺旋结构的葡萄糖残基片段代表直链淀粉分子，三种氨基酸 (谷氨酸、赖氨酸、甘氨酸) 分子模型的拓扑文件由 LigParGen 服务器在 OPLSAA 力场下生成，同时选用在 OPLSAA 力场下兼容性更好

的 TIP4P 四点水模型^[11,12]。淀粉分子、水分子及三种氨基酸分子结构如图 2 所示。

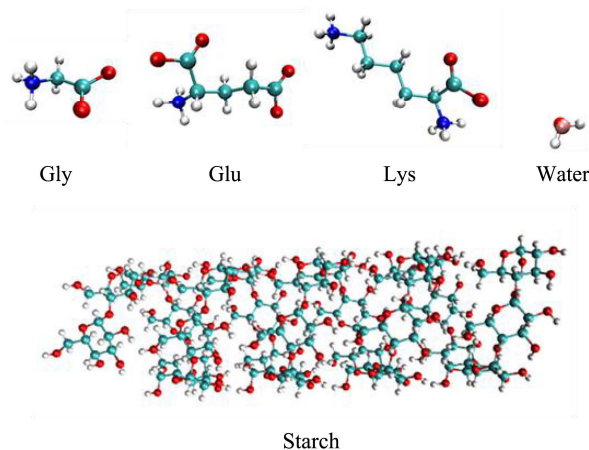


图 2 淀粉分子、水分子及三种氨基酸分子的结构模型

Fig.2 Molecular models of starch, water and three kinds of amino acid

采用周期边界条件并且以淀粉片段为中心建立一个边长为 5.73 nm 的正方体盒子，随后随机插入 0、40 和 80 个氨基酸分子，分别表示不同添加量的氨基酸体系，使用 TIP4P 水模型对每个系统进行溶剂化处理。体系进行充分的能量极小化后，在 323.15 K，以

及 1 bar 的大气压下,采用蛙跳算法以 2 fs 的步长进行 50 ns 的模拟。采用 Verlet 算法对所有的键长进行限制, PME 方法则用于静电相互作用的计算,静电力和范德华力均在 1 nm 处截断^[11]。

1.3.11 数据处理

采用 IBM SPSS 21.0 统计分析软件对数据进行 Turkey 检验,显著性水平设为 $p < 0.05$; 采用 Origin 8.0 绘图。

2 结果与分析

2.1 氨基酸种类和添加量对共混体系 pH 值的影响

表 1 为氨基酸种类和添加量对淀粉/氨基酸体系 pH 值的影响。由表可知,对照组(无添加氨基酸样品)的 pH 值为 7.13。氨基酸在溶液中的电离会改变体系 pH 值,随着中性甘氨酸添加量的增大,共混体系 pH 值有所降低,呈现弱酸性;而随着赖氨酸和谷氨酸添加量的增大,体系的碱性和酸性明显逐渐增强。当氨基酸添加量为 20% 时,赖氨酸和谷氨酸共混体系的 pH 值分别变为 9.72 和 3.27,此时体系分别呈现较强碱性和酸性。

氨基酸溶液酸碱性及氨基和羧基基团对质子传递

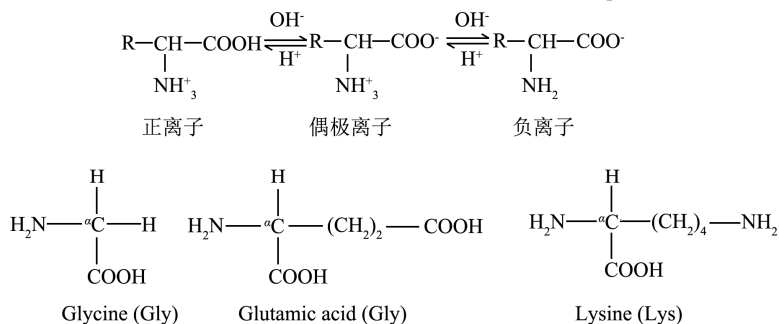


图 3 氨基酸在溶液中的质子传递形式及甘氨酸、赖氨酸、谷氨酸的分子结构式

Fig.3 Proton transfer form of amino acid in solution and molecular structure of glycine, lysine and glutamic acid

2.2 氨基酸种类和添加量对淀粉颗粒形貌的影响

氨基酸的种类及其添加量对淀粉颗粒形貌具有不同的影响。如图 4 所示,玉米原淀粉颗粒呈大小不一的圆形或多角形,粒径位于 5~20 μm 之间。少量淀粉颗粒表面分布密集的小孔,这些孔通常在淀粉合成过程中产生^[14]。淀粉的颗粒形貌会随着氨基酸分子的种类及浓度的不同呈现不同的变化,而导致其变化的因素可能主要是氨基酸溶液的 pH 值变化引起的。

作用密切相关^[13]。酸性的谷氨酸分子和碱性的赖氨酸分子分别比中性甘氨酸分子多一个羧基和氨基,使三种氨基酸体系的 pH 值呈现明显差异。氨基酸在溶液中的质子传递形式及甘氨酸、赖氨酸、谷氨酸的分子结构式如图 3 所示。甘氨酸溶液呈弱酸性,这主要是由于氨基正离子的质子解离能力大于羧基负离子接受质子的能力,即 $K_a(\text{NH}_3^+) > K_b(\text{COO}^-)$ 。在谷氨酸溶液中,其中一个未电离的羧基给出质子的能力大于另一个已解离的羧基负离子接受质子的能力,因此溶液显酸性。同理,对于赖氨酸分子,其两性离子中未质子化的氨基从水溶液中得到质子的能力大于另一个已质子化的氨基正离给出质子的能力,因此溶液显碱性。

表 1 氨基酸种类和添加量对淀粉/氨基酸体系 pH 值的影响

Table 1 Effects of amino acid type and content on pH value of starch/amino acid system

| Contents/% | pH (Gly) | pH (Glu) | pH (Lys) |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 7.13±0.02 ^a | 7.13±0.02 ^a | 7.13±0.02 ^d |
| 3 | 6.90±0.01 ^a | 5.47±0.01 ^b | 9.12±0.01 ^c |
| 6 | 6.62±0.04 ^a | 4.67±0.02 ^c | 9.37±0.03 ^b |
| 10 | 6.39±0.01 ^a | 4.01±0.05 ^d | 9.53±0.06 ^a |
| 15 | 6.15±0.03 ^a | 3.63±0.01 ^e | 9.61±0.02 ^a |
| 20 | 6.01±0.04 ^b | 3.27±0.03 ^e | 9.72±0.01 ^a |

注:数据表示为平均值±标准偏差,同一列中不同字母表示有显著性差异 ($p < 0.05$)。表 4~7 同。

从结果中可以看出,不同浓度添加量(0~20%)的中性甘氨酸对淀粉颗粒表面形貌均无显著影响,这主要是由于甘氨酸添加量对体系 pH 值影响不大,即使其添加量提高至 20%,体系仍呈弱酸性,有研究表明,轻微的酸性处理并不会对颗粒结构的整体稳定性造成明显影响^[15]。而酸性的谷氨酸和碱性的赖氨酸分子则随着添加量的变化,对淀粉颗粒及形貌呈现破坏作用,当其添加量大于 10% 后,淀粉颗粒表面逐渐变粗糙,孔径增大,且谷氨酸体系中颗粒表面出现明显凹陷。已有研究表明,淀粉颗粒经较强的酸碱性溶液处理后,其无定型结构会发生降解,从而导致颗粒表

面孔隙增多、孔径增大^[16-18]。在本研究中,高添加量(>10%)的非中性氨基酸使淀粉体系的酸碱性发生明显改变,颗粒无定型结构遭到不同程度破坏,颗粒形貌发生较明显变化。Ji等^[19]在研究赖氨酸和天冬氨酸对玉米淀粉消化性质的影响时,同样发现玉米淀粉颗粒表面变粗糙。

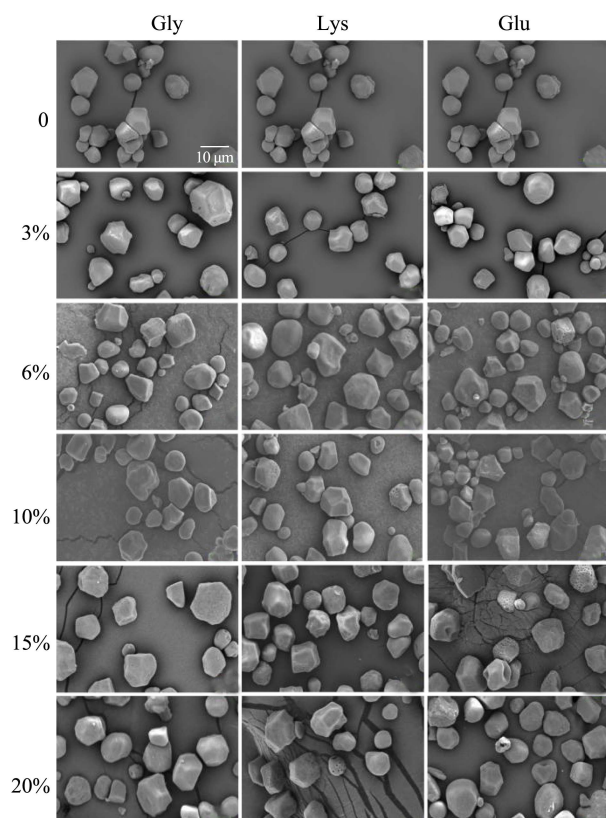


图4 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸及谷氨酸处理后的淀粉颗粒形貌

Fig.4 SEM of starch granules treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

2.3 氨基酸种类和添加量对淀粉结晶结构的影响

偏光显微镜和X射线衍射仪是用于分析淀粉结晶结构的常用设备。淀粉颗粒独特的球晶结构在偏振光的照射下会呈现出清晰明亮的偏光十字^[20]。X射线衍射仪则可用于表征淀粉结晶结构的类型和相对结晶度。图5显示的是在室温条件下(30℃)经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理后淀粉偏光十字的对比图片。玉米原淀粉颗粒呈现清晰明亮的偏光十字。经不同浓度的三种氨基酸处理后,淀粉颗粒的偏光十字没有明显变化,表明常温下氨基酸处理的淀粉仍然保留完整的球晶结构,这与Ji等^[19]的研究结果一致。同时,X射线衍射仪分析结果也表明氨基酸添加量及种

类对淀粉结晶结构无明显影响。如图6所示,原淀粉在15°、17°、18°和23°处分别有一个强的衍射特征峰,是典型的A型结晶衍射图谱。经不同浓度的三种氨基酸处理后,玉米淀粉的A型特征衍射峰没有明显变化,说明氨基酸不改变淀粉的晶体结构类型。

然而随着氨基酸浓度的变化,不同种类处理淀粉的相对结晶度会随之发生变化。如表2所示,随着碱性赖氨酸和酸性谷氨酸浓度的增大,处理后的淀粉相对结晶度升高,当赖氨酸和谷氨酸添加浓度达到20%时,相对结晶度分别升高了1.00%和1.96%,而不同浓度的中性甘氨酸对淀粉结晶度影响不大。显然,非中性氨基酸体系中淀粉相对结晶度的升高可能是由共混体系酸碱性的增强引起的。在酸碱处理中,淀粉无定型区会优先水解从而导致其结晶度升高^[21,22]。Chen等^[6]研究了氨基酸对土豆淀粉理化性的影响,发现添加10%的赖氨酸使淀粉的相对结晶度提高了1.69%,表明氨基酸对淀粉结晶结构的影响还与淀粉的结晶类型有关,土豆淀粉的B型结晶结构比玉米淀粉的A型结晶结构更为松散,使氨基酸小分子更容易进入晶体结构中,因此对淀粉相对结晶度的影响更明显。

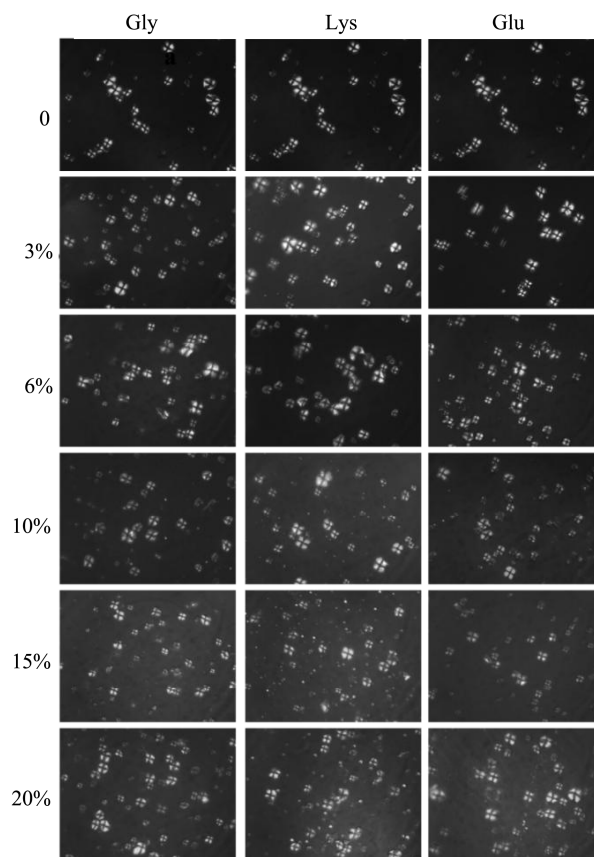


图5 淀粉颗粒经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理后的偏光十字图

Fig.5 Starch granules modified by glycine, lysine and glutamic acid with different contents observed microscopy using polar light

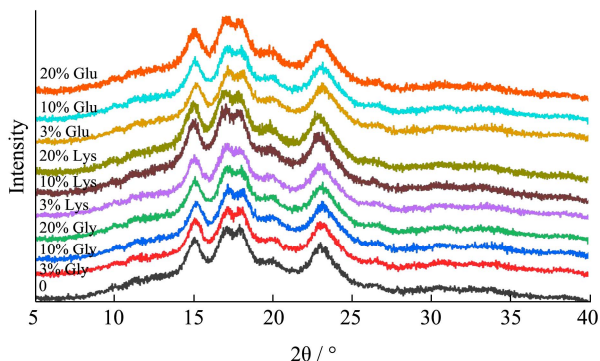


图6 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸及谷氨酸处理后淀粉样品X射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction patterns of starch samples treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

表2 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理后淀粉样品的相对结晶度

Table 2 Relative crystallinity of starch samples treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

| Sample | Content/% | Relative crystallinity/% |
|--------|-----------|--------------------------|
| S | 0 | 24.32±0.21 |
| | 3 | 24.33±0.22 |
| S-Gly | 10 | 24.37±0.40 |
| | 20 | 24.65±0.11 |
| S-Lys | 3 | 23.93±0.22 |
| | 10 | 24.76±0.31 |
| S-Glu | 20 | 25.32±0.30 |
| | 3 | 24.47±0.42 |
| S-Gly | 10 | 25.66±0.24 |
| | 20 | 26.28±0.21 |

2.4 氨基酸种类和添加量对淀粉短程有序结构的影响

为了进一步探究氨基酸与淀粉分子间的相互作用和氨基酸种类及其添加量对淀粉短程有序结构的影响,采用傅立叶红外光谱仪对氨基酸与淀粉共混样品进行测定。如图7所示,淀粉在3340 cm⁻¹附近有一个强且宽的吸收峰,该峰由缔合羟基 O-H 键的伸缩振动产生,2930 cm⁻¹、1646 cm⁻¹、1340 cm⁻¹、1013 cm⁻¹附近的峰分别为 C-H 的伸缩振动、O-H 的弯曲振动、C-OH 的弯曲振动和 C-O 的伸缩振动^[23,24]。三种氨基酸均使 3340 cm⁻¹ 处的吸收峰向低波数方向发生红移,表明氨基酸与淀粉分子间存在氢键相互作用,且谷氨酸和赖氨酸与淀粉分子间的氢键相互作用比甘氨酸更强,这是因为甘氨酸分子结构中可发生氢键作用的极性基团数量较少。随着三种氨基酸浓度的增大,3340

cm⁻¹ 处的吸收峰偏移量逐渐增大,表明体系中氢键的密度和强度逐渐增大,氨基酸分子与淀粉分子之间的氢键相互作用强度与氨基酸浓度呈正相关。而经过三种氨基酸处理后的淀粉均未出现新的吸收峰,说明淀粉和氨基酸混合未衍生化,二者主要发生非共价键相互作用。

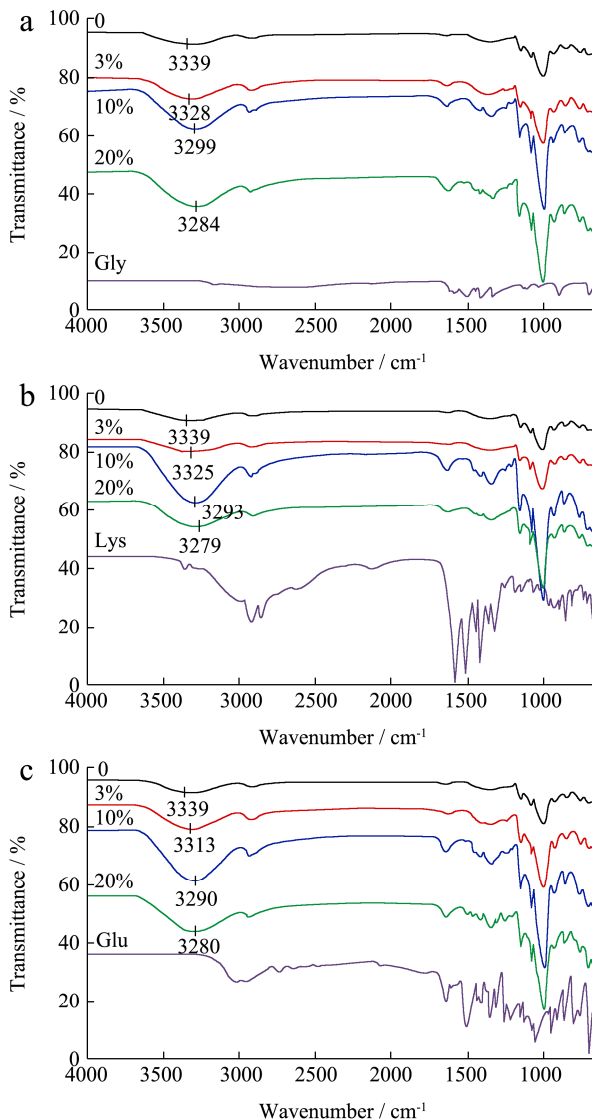


图7 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理的淀粉样品红外光谱

Fig.7 FTIR spectra of starch samples treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

注: a: S-Gly; b: S-Lys; c: S-Glu.

1045 cm⁻¹ 与 1022 cm⁻¹ 处的红外特征吸收峰分别与淀粉的有序结构和无定型结构有关,1045 cm⁻¹ 与 1022 cm⁻¹ 处峰强的比值 (R_{1045/1022}) 已被广泛用于评估淀粉短程结构有序性,比值越大,表明结构有序性越高^[25,26]。对 1200~800 cm⁻¹ 范围的波谱进行去卷积处理,相应图谱如图8所示,淀粉的 R_{1045/1022} 值列于表3中。研究表明,氨基酸种类和添加量对淀粉短

程结构有序性的影响大小与氨基酸、淀粉分子间的氢键相互作用程度相关：氢键相互作用越强，淀粉短程结构有序性越低。三种氨基酸均使淀粉的 $R_{1045/1022}$ 值降低，且赖氨酸和谷氨酸影响大于甘氨酸，随着甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸添加量由 0 增大至 20%，淀粉的 $R_{1045/1022}$ 由 0.87 分别降低至 0.69、0.62 和 0.59。Wan 等^[5]的研究发现谷氨酸、赖氨酸和甘氨酸同样能降低大米淀粉的短程结构有序性，且三种氨基酸对淀粉短程结构有序性的影响大小与本文一致。氨基酸与淀粉分子间的氢键相互作用可能是导致淀粉短程结构有序性降低的主要原因，氨基酸分子通过占据淀粉链上的氢键作用位点来抑制淀粉分子内氢键形成，进而导致淀粉短程结构有序性降低。

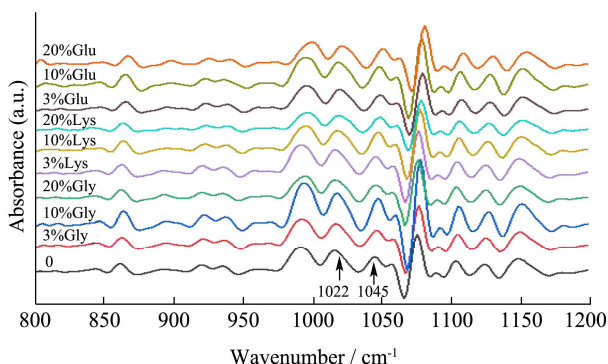


图 8 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理的淀粉样品红外去卷积化图谱

Fig.8 Deconvoluted FTIR spectra of starch samples treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

表 3 不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸对淀粉 $R_{1045/1022}$ 值的影响

Table 3 Effects of glycine, lysine and glutamic acid with different contents on the $R_{1045/1022}$ values of starch

| Sample | Content/% | $R_{1045/1022}$ |
|--------|-----------|-----------------|
| S | 0 | 0.87 |
| S-Gly | 3 | 0.84 |
| | 10 | 0.76 |
| S-Gly | 20 | 0.69 |
| | 3 | 0.79 |
| S-Lys | 10 | 0.68 |
| | 20 | 0.62 |
| S-Glu | 3 | 0.78 |
| | 10 | 0.66 |
| S-Glu | 20 | 0.59 |

2.5 氨基酸种类和添加量对淀粉膨胀度的影响

氨基酸种类和添加量也会对淀粉糊化过程中的膨胀度产生影响。如图 9 所示，淀粉的膨胀分为两个阶段：缓慢膨胀阶段（30~60 °C）和快速膨胀阶段（60~70 °C）。第一阶段主要是淀粉无定型区的可逆吸水膨胀，第二阶段主要是晶体结构的热无序化过程。三种氨基酸均能抑制淀粉膨胀，谷氨酸的抑制作用最大。随着三种氨基酸添加量提高，淀粉膨胀度表现出先减小后增大的规律，在 10%处达到最低。70 °C 时，含量为 10% 的甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸体系中，淀粉膨胀度分别降低了 21.13%、21.48%、25.95%。氨基酸对淀粉膨胀度的影响与氨基酸改变体系中水分子的分布及氨基酸与淀粉间相互作用相关。

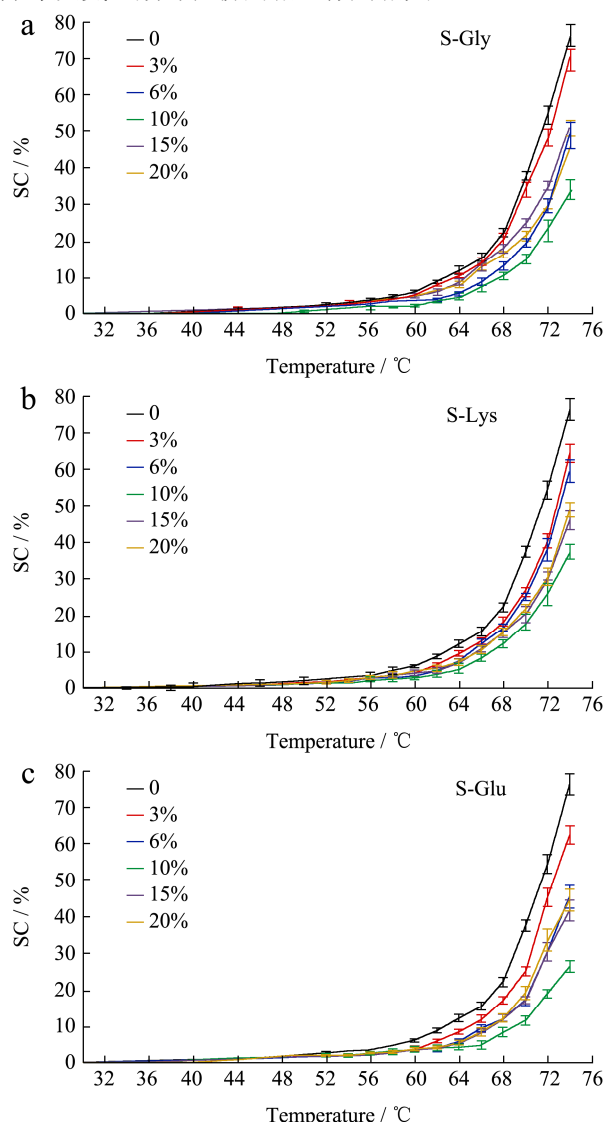


图 9 不同浓度甘氨酸、赖氨酸及谷氨酸对淀粉膨胀度的影响

Fig.9 Effects of glycine, lysine and glutamic acid with different contents on the swelling capacity of starch

注：a: S-Gly; b: S-Lys; c: S-Glu.

表4 不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸对淀粉糊化相变参数的影响

Table 4 Effects of glycine, lysine and glutamic acid with different contents on the gelatinization characteristics of starch

| Sample | Content/% | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_p/^\circ\text{C}$ | $T_c/^\circ\text{C}$ | $\Delta H/(\text{J/g})$ |
|--------|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| S-Gly | 0 | 63.01±0.04 ^c | 67.74±0.11 ^e | 73.39±0.46 ^c | 12.96±0.63 ^b |
| | 3 | 63.44±0.38 ^c | 67.86±0.06 ^d | 73.72±0.39 ^c | 12.87±0.64 ^b |
| | 6 | 66.81±0.18 ^b | 70.26±0.10 ^b | 75.76±0.54 ^b | 11.64±0.34 ^b |
| | 10 | 69.24±0.38 ^a | 71.45±0.07 ^a | 76.37±0.27 ^a | 12.83±0.27 ^b |
| | 15 | 63.50±0.04 ^c | 68.44±0.14 ^c | 75.56±0.21 ^b | 12.91±0.21 ^b |
| | 20 | 63.43±0.01 ^c | 68.18±0.09 ^d | 75.29±0.16 ^b | 14.00±0.03 ^a |
| S-Lys | 0 | 63.01±0.04 ^d | 67.74±0.11 ^d | 74.39±0.46 ^b | 12.96±0.63 ^c |
| | 3 | 64.80±0.59 ^c | 69.05±0.08 ^c | 75.70±0.30 ^b | 12.10±0.36 ^c |
| | 6 | 66.17±0.02 ^b | 70.96±0.02 ^b | 76.30±0.08 ^b | 13.08±1.06 ^c |
| | 10 | 69.63±0.04 ^a | 73.74±0.24 ^a | 77.95±0.13 ^a | 13.99±1.10 ^b |
| | 15 | 65.02±0.28 ^c | 70.71±0.03 ^b | 77.20±0.04 ^a | 14.27±1.49 ^b |
| | 20 | 65.06±0.03 ^c | 70.64±0.30 ^b | 77.71±0.15 ^a | 16.39±0.06 ^a |
| S-Glu | 0 | 63.01±0.04 ^e | 67.74±0.11 ^d | 74.39±0.46 ^c | 12.96±0.63 ^c |
| | 3 | 64.50±0.02 ^c | 69.08±0.14 ^c | 75.43±0.47 ^b | 12.51±0.52 ^c |
| | 6 | 66.59±0.03 ^b | 70.95±0.02 ^b | 76.17±0.06 ^b | 13.21±0.68 ^c |
| | 10 | 69.87±0.25 ^a | 73.32±0.15 ^a | 77.79±0.10 ^a | 13.91±0.79 ^b |
| | 15 | 63.93±0.09 ^d | 69.19±0.09 ^c | 76.03±0.09 ^b | 14.78±0.75 ^b |
| | 20 | 64.81±0.22 ^c | 69.17±0.22 ^c | 76.00±0.37 ^b | 16.16±0.58 ^a |

淀粉颗粒水合和膨胀的能力取决于淀粉分子与水分子间的氢键相互作用强度^[27,28]。在水溶液中,水分子快速进入淀粉颗粒内部与其形成氢键,导致淀粉颗粒结构被破坏。添加氨基酸后,氨基酸分子由于体积较大,优先与水分子作用,导致淀粉溶剂化所需水分子数量减少^[29],从而抑制淀粉颗粒的水合膨胀。这与蔗糖分子抑制淀粉膨胀度的作用机制类似^[30]。随着氨基酸浓度提高,与氨基酸水合的水分子数量不断增加,抑制膨胀作用越来越显著。当氨基酸含量为10%时,淀粉分子与水分子相互作用最弱,膨胀度最低。增加氨基酸浓度增大了其与淀粉分子作用的可能性,也会对淀粉分子内氢键产生破坏作用,从而会导致淀粉的膨胀度的升高。除氢键相互作用外,当谷氨酸和赖氨酸的添加量大于10%时,溶液中较强的酸性或碱性使淀粉无定型区结构不稳定,也会加速淀粉分子与水分子的相互作用。值得注意的是,中性甘氨酸的添加量大于10%后,淀粉的膨胀度同样表现为升高,表明氨基酸的极性基团与淀粉分子、水分子间的非共价相互作用是影响淀粉溶胀的主要原因,而氨基酸的酸碱性是影响淀粉溶胀的次要因素。

2.6 氨基酸种类和添加量对淀粉糊化相变的

影响

氨基酸的种类和添加量对淀粉糊化相变温度及焓值的影响作用不同。如图10所示,玉米原淀粉在67℃附近有一个较宽的吸热峰,添加氨基酸后,淀粉的吸热峰均向高温区偏移,表明三种氨基酸均能抑制糊化相变进程,且谷氨酸和赖氨酸影响更显著。随着氨基酸浓度的增大,糊化相变温度表现为先增大后减小的趋势,在10%处达到最大值(表4)。经10%的甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理后,淀粉峰值温度分别提高了3.71℃、6.00℃和5.58℃。与本结果稍有不同的是,Chen等^[8]研究发现谷氨酸和赖氨酸能显著提高土豆淀粉的起始糊化温度,而对峰值糊化温度和终止糊化温度无显著影响,这可能是由氨基酸浓度和淀粉结构差异导致的。本研究中氨基酸浓度更大,而且玉米淀粉的晶体结构更稳定。起始糊化温度表示最弱微晶的熔融温度,土豆淀粉的晶胞能容纳更多水分子,最弱微晶破坏后,低比例的氨基酸分子抑制水分子对晶体结构的破坏作用不明显,因此淀粉的峰值糊化温度和终止糊化温度无明显变化。玉米淀粉的晶胞较致密,其双螺旋结构在糊化过程中逐渐展开,起始糊化温度的滞后会导致峰值糊化温度和终止糊化温度同步滞后。

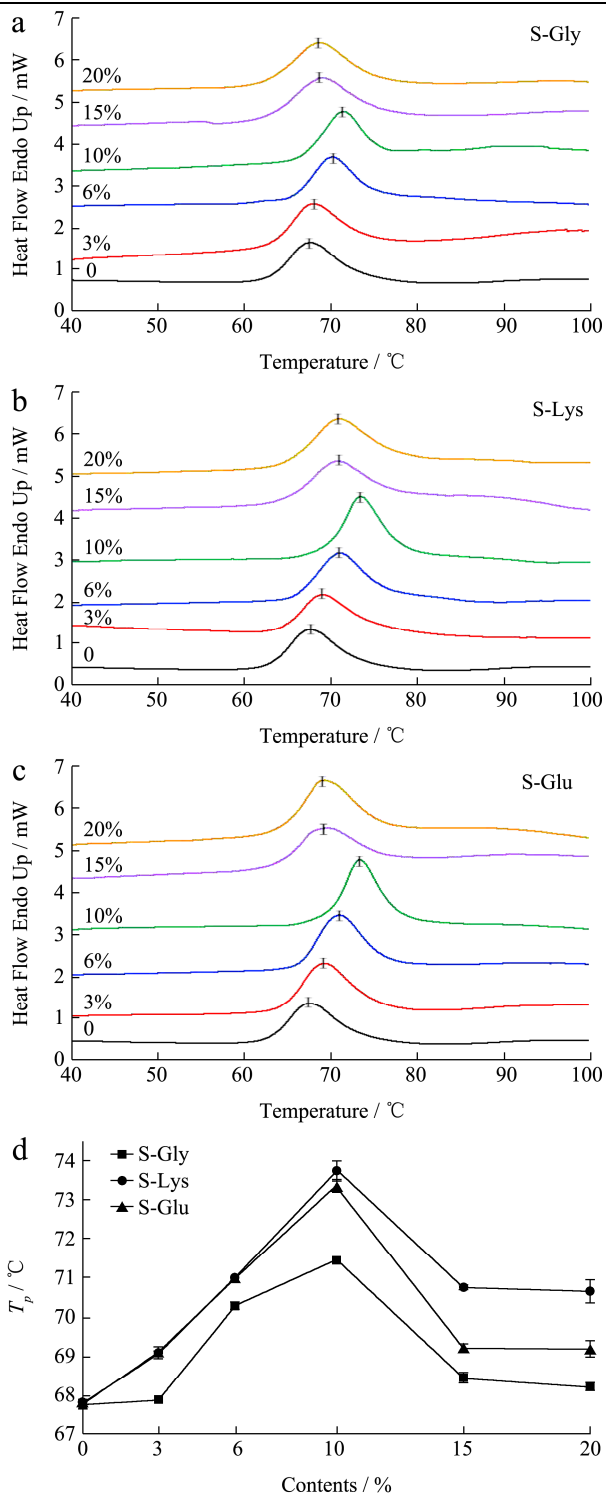


图 10 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理的淀粉样品 DSC 热流曲线图及峰值温度对比图

Fig.10 DSC thermograms and peak temperatures of starch samples treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

注: a: S-Gly; b: S-Lys; c: S-Glu. d: T_p .

淀粉葡萄糖残基之间的氢键相互作用是维持其螺旋结构的关键,相变是淀粉分子内氢键被破坏的动态演变过程^[31,32]。氨基酸偶极离子和中性盐离子性质相

似,与水分子之间的静电相互作用会改变体系中水分子的存在状态,进而间接影响淀粉的相变行为^[33]。氨基酸的水合作用抑制了淀粉颗粒膨胀,使淀粉糊化滞后,因此表现为更高的糊化温度。然而高添加量(>10%)溶液中氨基酸分子与淀粉分子之间的氢键相互作用导致淀粉结构变弱,使糊化温度有所降低,与膨胀度结果一致。糊化焓值与淀粉晶体的熔化和双螺旋的破坏有关^[34,35]。高添加量(>10%)的氨基酸使淀粉糊化焓值显著提高,这可能是由于高比例的氨基酸分子与淀粉分子之间形成较强的氢键网络,需要更高的能量使淀粉糊化。

2.7 氨基酸种类和添加量对淀粉糊粘度的影响

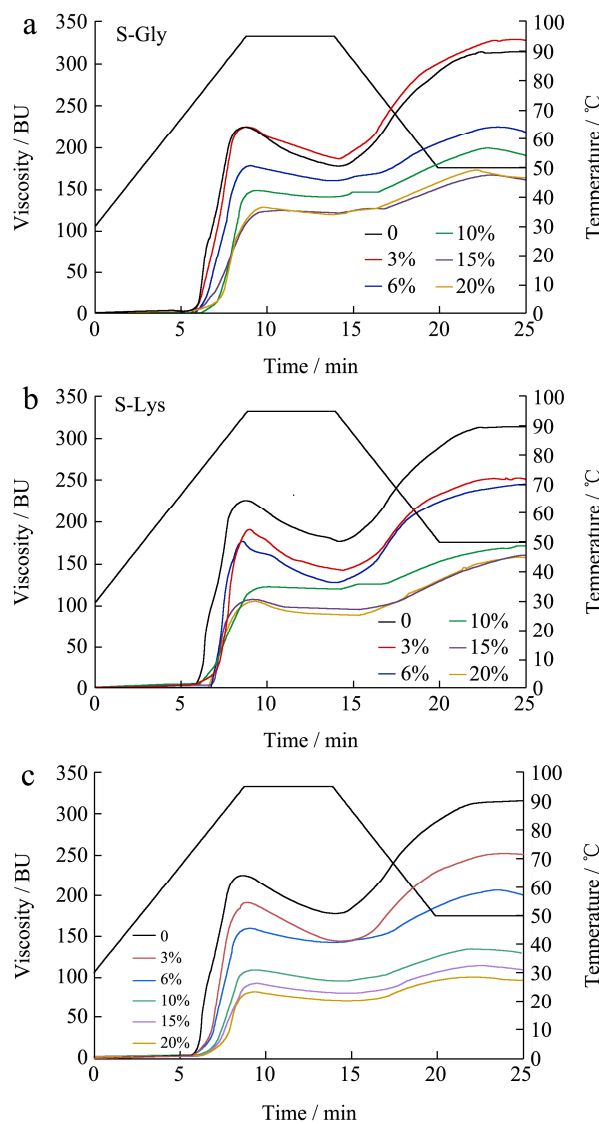


图 11 经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理的淀粉样品的布拉班德粘度曲线

Fig.11 Brabender viscosity curves of starch samples treated by glycine, lysine and glutamic acid with different contents

注: a: S-Gly; b: S-Lys; c: S-Glu.

表 5 不同浓度甘氨酸对淀粉布拉班德粘度参数的影响

Table 5 Effects of glycine acid with different contents on the Brabender viscosity characters of starch

| Content/% | PT/°C | PV(BU) | TV(BU) | FV(BU) | BD(BU) | SB(BU) |
|-----------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 71.82±1.41 ^d | 223.34±8.50 ^a | 177.03±8.09 ^a | 290.46±10.03 ^a | 46.35±2.51 ^a | 113.43±2.10 ^a |
| 3 | 72.42±1.08 ^d | 225.13±11.59 ^a | 185.34±7.15 ^a | 299.74±4.51 ^a | 39.89±4.02 ^{ab} | 114.46±3.15 ^a |
| 6 | 73.97±0.95 ^c | 174.02±8.70 ^b | 153.32±5.16 ^b | 206.78±10.02 ^b | 20.75±3.71 ^b | 53.40±0.96 ^b |
| 10 | 77.83±0.70 ^a | 145.53±12.61 ^{bc} | 139.08±4.36 ^b | 184.16±13.75 ^{bc} | 6.53±2.81 ^b | 45.17±2.10 ^c |
| 15 | 75.37±0.57 ^b | 123.90±8.28 ^c | 120.25±6.75 ^c | 162.33±11.06 ^c | 3.74±1.46 ^b | 42.12±1.05 ^c |
| 20 | 74.61±0.85 ^{bc} | 125.81±10.51 ^c | 121.16±1.98 ^c | 154.3±14.05 ^c | 4.74±0.54 ^b | 33.21±1.45 ^d |

表 6 不同浓度赖氨酸对淀粉布拉班德粘度参数的影响

Table 6 Effects of lysine acid with different contents on the Brabender viscosity characters of starch

| Content/% | PT/°C | PV(BU) | TV(BU) | FV(BU) | BD(BU) | SB(BU) |
|-----------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 71.82±1.41 ^c | 223.34±8.50 ^a | 177.03±8.09 ^a | 290.46±10.03 ^a | 46.35±2.51 ^a | 113.43±2.10 ^a |
| 3 | 74.81±1.12 ^{ab} | 194.35±5.85 ^b | 143.73±6.02 ^b | 232.15±10.50 ^b | 50.63±1.81 ^a | 88.44±4.03 ^b |
| 6 | 75.10±1.46 ^{ab} | 173.56±4.95 ^b | 127.39±9.35 ^b | 224.33±15.97 ^b | 46.29±1.30 ^a | 97.06±5.01 ^b |
| 10 | 78.75±2.11 ^a | 122.78±12.30 ^c | 120.25±12.2 ^c | 154.18±6.85 ^c | 2.56±0.46 ^d | 33.95±1.47 ^c |
| 15 | 74.35±1.30 ^b | 103.43±7.34 ^c | 96.51±5.45 ^c | 132.98±12.11 ^c | 6.97±0.70 ^c | 36.43±6.80 ^c |
| 20 | 73.93±0.90 ^b | 102.16±11.03 ^c | 88.40±9.65 ^c | 131.35±7.85 ^c | 13.73±1.29 ^b | 42.92±4.02 ^c |

表 7 不同浓度谷氨酸对淀粉布拉班德粘度参数的影响

Table 7 Effects of glutamic acid with different contents on the Brabender viscosity characters of starch

| Content/% | PT/°C | PV(BU) | TV(BU) | FV(BU) | BD(BU) | SB(BU) |
|-----------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 71.82±1.41 ^d | 223.34±8.50 ^a | 177.03±8.09 ^a | 290.46±10.03 ^a | 46.35±2.51 ^a | 113.43±2.10 ^a |
| 3 | 75.26±0.75 ^c | 192.08±6.75 ^b | 144.44±9.98 ^b | 229.33±8.79 ^b | 47.63±1.21 ^a | 84.93±1.27 ^b |
| 6 | 75.94±0.95 ^c | 159.13±4.95 ^b | 142.84±6.91 ^b | 191.10±9.50 ^b | 16.31±2.11 ^b | 48.32±0.67 ^c |
| 10 | 81.88±0.70 ^a | 109.59±12.30 ^c | 95.36±5.25 ^c | 128.35±9.01 ^c | 14.21±2.32 ^b | 33.01±1.13 ^d |
| 15 | 79.30±0.57 ^b | 91.65±7.34 ^c | 78.65±9.37 ^c | 109.61±13.03 ^c | 13.09±0.94 ^b | 31.01±0.43 ^d |
| 20 | 78.64±0.85 ^b | 82.47±11.03 ^c | 71.04±7.78 ^c | 99.32±12.15 ^c | 11.40±1.22 ^b | 28.39±0.85 ^d |

经不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸处理的淀粉样品的布拉班德粘度曲线如图 11 所示,特征粘度参数分别列于表 5、表 6 和表 7 中。除 3% 的甘氨酸无显著影响外,其他氨基酸均显著提高淀粉的起糊温度,降低淀粉的特征粘度。随着三种氨基酸添加量的增大,淀粉起糊温度 (PT) 表现为先增大后减小的趋势,而峰值粘度 (PV)、谷值粘度 (TV) 和终值粘度 (FV) 呈现出单调递减的趋势。玉米原淀粉的起糊温度为 71.81 °C,添加 10% 的甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸能最大限度抑制淀粉糊化,使起糊温度分别提高了 6.02 °C、6.92 °C 和 10.06 °C,而峰值粘度分别降低了 37.95 BU、56.78 BU、81.67 BU。三种氨基酸对淀粉糊粘度性质的影响大小为:谷氨酸>赖氨酸>甘氨酸。Galkowska 等^[3]的研究发现相同结果,氨基酸与水分子、淀粉分子间的物理相互作用可能是影响淀粉糊粘度性质的主要原因。

在本文中,由于氨基酸浓度的变化导致淀粉体系的酸碱性和发生氢键作用之外,氨

基酸的酸碱性和发生氢键作用也会影响淀粉的粘度。氨基酸对粘度的影响可能主要是由以下两方面引起的:一方面,氨基酸分子与水分子的作用减少了游离水分子数目,使部分淀粉颗粒保持相对稳定,淀粉颗粒之间的表面相互作用较弱,表现为较低的粘度^[36,37];另一方面,酸性谷氨酸在水中电离的 H⁺会使分散在体系中的直链淀粉分子水解成更短分子链^[38],而碱性赖氨酸则使直链淀粉羟基去质子化,导致淀粉链间排斥力增大。淀粉链长的降低及链间斥力的增大均不利于其缠绕聚集,因而淀粉糊粘度更低。经氨基酸处理后,淀粉的崩解值 (BD) 和回生值 (SB) 均一定程度降低,表明氨基酸提高了淀粉的热糊稳定性并抑制短期回生。短期回生主要是直链淀粉链通过氢键重新缔合形成有序结构的过程^[39]。在较强酸碱性的环境中,淀粉链的降解或淀粉链之间的排斥作用均抑制淀粉链的聚集重排。另一方面,糊化后的淀粉羟基的暴露促进氨基酸分子与之发生氢键作用,阻碍了淀粉链缔合重排,导致回生粘度降低。

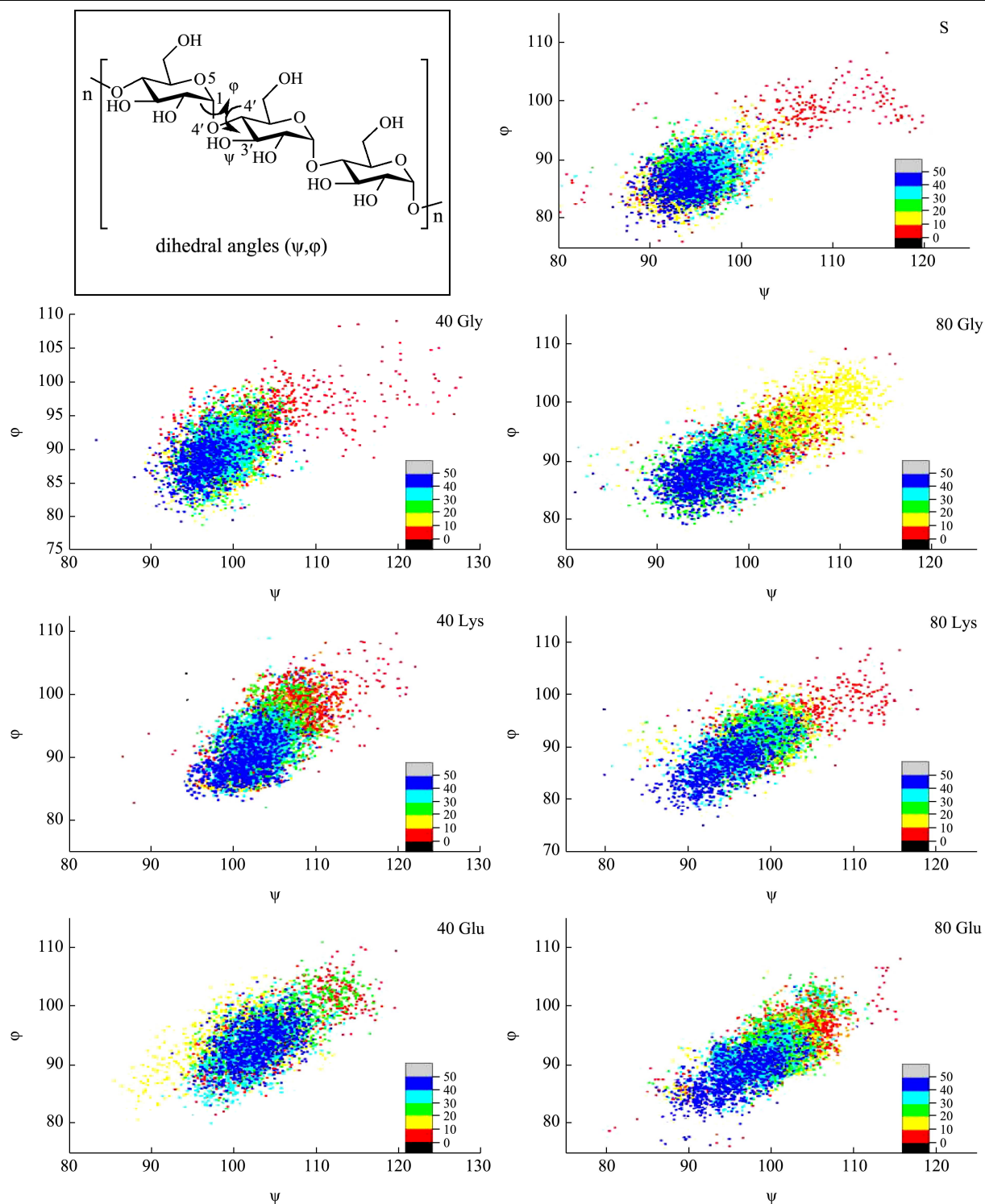


图 12 不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸溶液体系中淀粉分子的二面角分布

Fig.12 Dihedral angle distributions of starch molecule in glycine, lysine and glutamic acid solutions with different contents

2.8 分子动力学模拟

为了从分子水平分析氨基酸种类和添加量影响淀粉分子结构及相变行为的分子作用机理，采用分子动力学模拟分析了淀粉分子链在不同浓度甘氨酸、赖氨酸及谷氨酸水溶液体系中的构象稳定性及氨基酸分子、水分子、淀粉分子之间的相互作用关系，采用均

方根偏差、螺旋二面角分布、淀粉分子与水分子的径向分布函数及溶液体系氢键行为和相互作用能等方法进行统计分析，为氨基酸影响淀粉结构与性质的分子间作用机制提供理论解释。

2.8.1 螺旋二面角分析

淀粉是由葡萄糖分子通过 α -1,4 糖苷键聚合而成的高分子聚合物。糊化过程中淀粉分子链的螺旋结构

逐渐伸展为柔性的随机链段,处于 α -1,4糖苷键位置的两个二面角 ϕ (O5-C1-O4'-C4')和 ψ (C1-O4'-C4'-C3')角度会随着淀粉结构变化而变化,研究二面角的分布可以更加清楚地反映糖苷键的变化情况,进而分析淀粉分子螺旋结构在溶液中的退化程度。

图12是50 ns内不同浓度的甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸溶液体系中二面角随时间的分布情况(以10 ns为一个时间单位,不同时间单位的二面角分布用不同颜色表示)。如图所示,在模拟的前10 ns内水溶液中淀粉的二面角(ϕ, ψ)由($105^\circ, 115^\circ$)迅速减小至($95^\circ, 105^\circ$),在20~50 ns期间,每一个时间单位的二面角分布范围几乎相同,表明淀粉构象在前10 ns发生剧烈转变,螺旋结构降解速度快。相比于水溶液,加入三种氨基酸后淀粉链二面角的变化速度均放缓(角度逐渐向低角度范围偏移),而谷氨酸和赖氨酸抑制二面角变化的作用大于甘氨酸。随着三种氨基酸添加量的提高,二面角的变化速度均逐渐变慢,说明在一定浓度范围内,高浓度的氨基酸可更好地维持溶液体系中淀粉分子的螺旋结构。氨基酸抑制淀粉螺旋结构的降解行为在宏观上表现为抑制淀粉糊化,与DSC实验结果一致。

2.8.2 径向分布函数

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)用于描述其他目标粒子对应于参考点距离变化的函数。其定义为以参考粒子为圆心,半径为 r 的范围内出现另外一个粒子的概率密度与该粒子随机分布的概率密度的比值。通过考察体系中目标粒子与参考粒子之间的相对分布情况,可以反映粒子之间的相互作用。

如图13所示,水溶液及不同氨基酸溶液体系中淀粉径向分布函数的特征峰均出现在0.27 nm,表明淀粉分子与水分子间存在较强的氢键相互作用,淀粉分子被水分子溶剂化程度高^[40]。随着氨基酸种类和浓度的变化,该特征峰的强度有所不同。三种氨基酸溶液体系中特征峰的峰值均比水溶液体系的小,表明氨基酸分子抑制了淀粉分子和水分子的相互作用,减小了水分子的溶剂化作用。当添加相同量的氨基酸分子时,0.27 nm处特征峰的峰值按照甘氨酸、赖氨酸、谷氨酸的顺序依次减小,谷氨酸对淀粉周围水分子的分布影响最大,而甘氨酸影响最小。随着氨基酸浓度增大,峰强逐渐变弱,表明在一定浓度范围内,氨基酸分子数量越多,与之发生作用水分子数量就越多。相应与淀粉分子发生作用的水分子就减少。水分子是淀粉加工体系中有有效增塑剂^[41],抑制水分子与淀粉分子相互作用将有效抑制淀粉相变的发生。

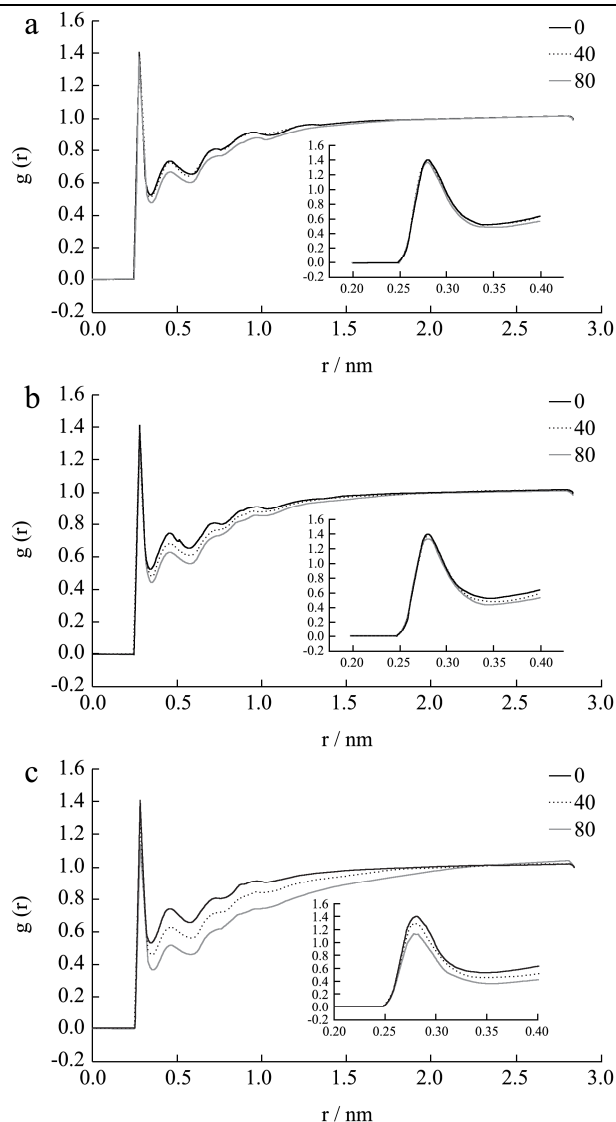


图13 不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸溶液体系中淀粉-水分子之间的径向分布函数

Fig.13 Radial distribution function of starch-water molecule in glycine, lysine and glutamic acid solutions with different contents

注: a: S-Gly; b: S-Lys; c: S-Glu.

2.8.3 氢键相互作用

淀粉分子螺旋结构的稳定性主要依赖于分子内氢键^[42]。分子内氢键数目可用于衡量淀粉螺旋结构稳定性,氢键数目越多,螺旋结构越稳定。为了考察不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸溶液体系中淀粉分子内氢键数目变化及氨基酸与淀粉、水分子之间的氢键相互作用情况,表8统计和分析了50 ns内不同体系中淀粉分子内及各组分分子之间的氢键数目及淀粉-氨基酸、淀粉-水分子的相互作用能(均以50 ns内的平均值计)。随着氨基酸分子数量增多,淀粉分子内氢键数目和淀粉-氨基酸分子间的氢键数目略微增大,但是淀粉-水分子间的氢键数目明显减小,同时氨基酸-水

分子间的氢键数目明显增大。淀粉-水分子和淀粉-氨基酸分子的相互作用能结果与氢键数目的统计结果一致,即分子间氢键数目越多,相互作用能越大。以上结果表明,氨基酸分子和水分子在与淀粉分子发生氢键相互作用时存在竞争关系,但是由淀粉-水分子间氢

键数目远大于淀粉-氨基酸分子间氢键数目可知,淀粉溶剂化效应主要由水分子主导,而大部分氨基酸分子与水分子作用减少了淀粉分子周围水分子的分布密度,导致与淀粉作用的水分子数量减少,进而影响淀粉的宏观性质。

表 8 不同浓度甘氨酸、赖氨酸和谷氨酸溶液体系中各组分分子之间的氢键数目及相互作用能

Table 8 Hydrogen bond number and Interactional energy between different molecules in glycine, lysine and glutamic acid solutions with different contents

| Sample | Hydrogen bond number | | | Interaction energy/(kJ/mol) | | |
|--------|----------------------|--------|-------|-----------------------------|----------|---------|
| | S-S | S-W | S-AA | AA-W | S-W | S-AA |
| 0 | 9.00 | 125.00 | - | - | -3782.81 | - |
| 40 Gly | 9.65 | 121.53 | 3.65 | 148.56 | -3663.34 | -237.82 |
| 40 Lys | 10.28 | 114.58 | 7.61 | 199.33 | -3420.41 | -479.44 |
| 40 Glu | 10.85 | 107.76 | 9.45 | 224.73 | -3215.30 | -654.59 |
| 80 Gly | 10.14 | 112.27 | 6.14 | 290.08 | -3372.98 | -264.44 |
| 80 Lys | 10.30 | 105.91 | 12.35 | 382.22 | -3122.59 | -509.90 |
| 80 Glu | 10.99 | 97.73 | 15.18 | 434.86 | -2616.30 | -730.24 |

注: S-S: 淀粉-淀粉; S-W: 淀粉-水; S-AA: 淀粉-氨基酸; AA-W: 氨基酸-水。

3 结论

本文系统研究了甘氨酸、赖氨酸及谷氨酸在不同含量条件下(0、3%、6%、10%、15%、20%)对玉米淀粉结构形态及相变行为的影响。研究表明,氨基酸种类和添加量均会影响淀粉的结构与性质,三种氨基酸影响作用大小呈现以下趋势:谷氨酸>赖氨酸>甘氨酸,且当氨基酸浓度为10%左右,影响最为显著。甘氨酸对淀粉的结构无显著影响,但是酸性的谷氨酸和碱性的赖氨酸使淀粉颗粒表面变粗糙,并促使淀粉相对结晶度提高,这主要是由于非中性氨基酸体系中较强的酸碱性对淀粉无定型结构产生了破坏作用。三种氨基酸均会抑制淀粉糊化及回生,这主要是氨基酸与水分子、淀粉分子之间的氢键相互作用导致。氨基酸分子通过与水分子作用减少水分子对淀粉分子的塑化作用,使糊化行为滞后,糊化后淀粉分子链的展开有利于氨基酸分子与之形成氢键,阻碍了淀粉分子链重排,导致回生程度降低。

参考文献

- [1] Dartois Anne, Singh Jaspreet, Kaur Lovedeep, et al. Influence of guar gum on the *in vitro* starch digestibility-rheological and microstructural characteristics [J]. Food Biophysics, 2010, 5(3): 149-160
- [2] Jacobs Heidi, Delcour Jan. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: a review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998,

46(8): 2895-2905

- [3] Galkowska Dorota, Juszczak Lesaw. Effects of amino acids on gelatinization, pasting and rheological properties of modified potato starches [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 92(78): 143-154
- [4] Majzoobi Mahsa, Farahnaky Asgar, Jamalian Jalal, et al. Effects of L-cysteine on some characteristics of wheat starch [J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 795-800
- [5] WAN Jie, ZHOU Guohui, LUO Shunjing, et al. A study of the effect of amino acids on pasting and short-term retrogradation properties of rice starch based on molecular dynamics simulation [J]. Starch-Stärke, 2017, 69(10): 215-238
- [6] CHEN Xu, LUO Jianwei, LIANG Zhili, et al. Structural and physicochemical/digestion characteristics of potato starch-amino acid complexes prepared under hydrothermal conditions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 65(23): 345-359
- [7] Lockwood Stephanie, King Joanm. Altering pasting characteristics of sweet potato starches through amino acid additives [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(5): 373-377
- [8] CHEN Wenting, ZHOU Hongxian, YANG Hong, et al. Effects of charge-carrying amino acids on the gelatinization and retrogradation properties of potato starch [J]. Food Chemistry, 2015, 167(86): 180-184
- [9] Jane Jay Lin, Wong Kit Sum, Mcpherson Andrew. Branch-structure difference in starches of A- and B-type x-ray patterns revealed by their Naegeli dextrans [J]. Carbohydrate Research, 1997, 300(3): 219-227

- [10] PAN Bo, TAO Jinxuan, BAO Xianyang, et al. Quantitative study of starch swelling capacity during gelatinization with an efficient automatic segmentation methodology [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255(65): 456-467
- [11] Dodda Leelas, Vilseck Jonahz, Tirado Julian, et al. 1.14*CM1A-LBCC: localized bond-charge corrected cm1a charges for condensed-phase simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2017, 121(15): 3864-3870
- [12] Jorgensen William, Tirado-Rives Julian. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(19): 6665-6670
- [13] 王苗霞,卢立春,王长风.关于氨基酸溶液的酸碱性及等电点计算问题的说明[J].生物技术世界,2012,10(5):23-25
WANG Miaoxia, LU Lichun, WANG Changfeng. Description of the calculation of acid base and isoelectric point of amino acid solution [J]. World of Biotechnology, 2012, 10(5): 23-25
- [14] Huber K C, Bemiller J N. Channels of maize and sorghum starch granules [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41(3): 269-276
- [15] SUN Binghua, TIAN Yaoqi, WEI Benxi, et al. Effect of reaction solvents on the multi-scale structure of potato starch during acid treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 97(4): 67-75
- [16] Palacios-Fonseca A J, Castro-Rosas J, Gómez-Aldapa C A, et al. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch [J]. CyTA - Journal of Food, 2013, 11(1): 67-74
- [17] Wang Shujun, Copeland Les. Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules [J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1635-1642
- [18] Nor Nadiha M Z, Fazilah A, Bhat Rajeev, et al. Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment [J]. Food Chemistry, 2010, 121(4): 1053-1059
- [19] JI Ying, YU Jicheng. *In-vitro* digestion and physicochemical characteristics of corn starch mixed with amino acid modified by heat-moisture treatment [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77(345): 720-725
- [20] Chung Hyunjung, Liu Qiang, Hoover Ratnajothi. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(3): 436-447
- [21] Hoover R. Acid-treated starches [J]. Food Reviews International, 2000, 16(3): 369-392
- [22] Palacios-Fonseca A J, Castro-Rosas J, Gómez-Aldapa C A, et al. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch [J]. CyTA - Journal of Food, 2013, 11(19): 67-74
- [23] Wang Hualin, Jian L V, Jiang Suwei, 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
- [24] WEN Yu, YE Fayin, ZHU Jianfei, et al. Corn starch ferulates with antioxidant properties prepared by N,N'-carbonyldiimidazole-mediated grafting procedure [J]. Food Chemistry, 2016, 208(67): 1-9
- [25] ZHENG Mengge, CHAO Chen, YU Jinglin, et al. Effects of chain length and degree of unsaturation of fatty acids on structure and *in vitro* digestibility of starch-protein-fatty acid complexes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(8): 1872-1880
- [26] CHI Chengdeng, LI Xiaoxi, LU Ping, et al. Dry heating and annealing treatment synergistically modulate starch structure and digestibility [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137(34): 554-561
- [27] Geera B P, Nelson J E, Souza E, et al. Composition and properties of A- and B-type starch granules of wild-type, partial waxy, and waxy soft wheat [J]. Cereal Chemistry Journal, 2006, 83(5): 551-557
- [28] Uthumporn U, Zaidul I S M, Karim A A. Hydrolysis of granular starch at sub-gelatinization temperature using a mixture of amylolytic enzymes [J]. Food and Bioproducts Processing, 2010, 88(1): 47-54
- [29] CHEN Xu, LUO Jianwei, FU Lingling, et al. Structural, physicochemical, and digestibility properties of starch-soybean peptide complex subjected to heat moisture treatment [J]. Food Chemistry, 2019, 297(52): 124-140
- [30] LI Qian, LI Hang, GAO Qunyu. The influence of different sugars on corn starch gelatinization process with digital image analysis method [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43(54): 803-811
- [31] Cornejo-Ramírez Yaeellsbeth, Martínez-Cruz Oliviert, Del Toro-Sánchez Carmenlizette, et al. The structural characteristics of starches and their functional properties [J]. CyTA - Journal of Food, 2018, 16(1): 1003-1017
- [32] WANG Bin, YU Bin, YUAN Chao, et al. An overview on plasticized biodegradable corn starch-based films: the physicochemical properties and gelatinization process [J].

- Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 54(43): 1-11
- [33] Beck Margit, Jekle Mario, Becker Thomas. Starch re-crystallization kinetics as a function of various cations [J]. Starch-Stärke, 2011, 63(12): 792-800
- [34] LIU Hongsheng, YU Long, XIE Fengwei, et al. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3): 357-363
- [35] XIE Jianhua, REN Yanming, XIAO Yuehuan, et al. Interactions between tapioca starch and *Mesona chinensis* polysaccharide: effects of urea and NaCl [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111(56): 106-128
- [36] CHEN Haiming, FU Xiong, LUO Zhigang. Effect of gum arabic on freeze-thaw stability, pasting and rheological properties of tapioca starch and its derivatives [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51(2): 355-360
- [37] Hellemans Tom, Abera Gifty, De Leyn Ingrid, et al. Composition, granular structure, and pasting properties of native starch extracted from *Plectranthus edulis* (*Oromo dinich*) tubers [J]. Journal of Food Science, 2017, 82(12): 2794-2804
- [38] 冷雪,曹龙奎.利用差示扫描量热仪研究小米淀粉及小米粉的糊化特性[J].食品科学,2015,36(19):60-66
- LENG Xue, CAO Longkui. Gelatinization properties of millet starch and rice flour were studied by differential scanning calorimetry [J]. Food Science, 2015, 36(19): 60-66
- [39] Olayinka Olufunmi O, Adebawale Kayode O, Olu-Owolabi Bamidele I. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(2): 225-230
- [40] CUI Feihe, LIU Hongsheng, ZHANG Shaobo, et al. A study of starch-urea-water mixtures with a combination of molecular chock tor dynamics simulation and traditional characterization methods [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 57(148): 121-128
- [41] Pittia Paola, Giampiero Sacchetti. Anti-plasticization effect of water in amorphous foods. A review [J]. Food Chemistry, 2008, 106(4): 1417-1427
- [42] Cheetham Nwh, Tao Lp. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an x-ray powder diffraction study [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(4): 277-284

(上接第 277 页)

- [6] 肖海龙,钱枫.生物检验方法间一致性评价及分析[J].科技成果管理与研究,2008,11:49-51
- XIAO Hailong, QIAN Feng. Analysis and conformance assessment of food microorganism test [J]. Management and Research on Scientific & Technological Achievements, 2008, 11: 49-51
- [7] Rodríguez L, David, González G, et al. Next day *Salmonella* spp. detection method based on real-time PCR for meat, dairy and vegetable food products [J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 184: 113-120
- [8] Paolo B, Lia B, Roberto L, et al. Detection of food hazards in foods: comparison of real time polymerase chain reaction and cultural methods [J]. Italian Journal of Food Safety, 2016, 5(1): 37-40
- [9] GB 4789.4-2016.食品安全国家标准 食品微生物学检验 沙门氏菌检验[S]
- GB 4789.4-2016. National Standard of the People's Republic of China for Food Safety - Food Microbiology Testing *Salmonella* Testing [S]
- [10] ISO 16140: 2003. Microbiology of food and animal feeding stuffs - Protocol for the validation of alternative methods [S]
- [11] Liming S H, Bhagwat A A. Application of a molecular beacon realtime PCR technology to detect *Salmonella* species contaminating fruits and vegetables [J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, 95(2): 177-187
- [12] 谢雨龙,覃巧思,罗璐,等.预包装柳州螺蛳粉沙门氏菌实时荧光 PCR 快速检测[J].食品安全质量检测学报,2020,11(7): 2197-2203
- XIE Yulong, QIN Qiaosi, LUO Lu, et al. Rapid detection of *Salmonella* in prepackaged Liuzhou river snail ricenoodles by real-time PCR [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(7): 2197-2203
- [13] 麻丽丹,王殿夫,巴中华,等.Taqman MGB PCR 定量检测水产品中沙门氏菌的方法建立[J].食品科学,2009,20:303-307
- MA Lidan, WANG Dianfu, BA Zhonghua, et al. Realtime fluorescent quantitative PCR assay of *Salmonella* in seafood using taqman MGB probe [J]. Food Science, 2009, 20: 303-307
- [14] GB/T 27405-2008.实验室质量控制规范 食品微生物检测 [S]
- GB/T 27405-2008. Criterion on Quality Control of Laboratories - Microbiological Testing of Food [S]