微波辐射对抗性淀粉形成的影响

杨 光[1]，杨 波[1]，丁霄霖[2]
(1.上海理工大学医疗器械与食品学院食品研究所，上海 200093；2.江南大学食品学院，江苏 无锡 214122)

摘 要：微波处理使支链淀粉和直链淀粉发生较严重的降解，产生大量的分子量相对较小的淀粉，对抗性淀粉的形成有显著影响。研究表明：适当的降解有利于抗性淀粉的形成，过度的降解则不利于抗性淀粉的形成，水分含量为75%时，抗性淀粉的产率最高。

关键词：微波；抗性淀粉

Effects of Microwave Irradiation on Formation of Resistant Starch

YANG Guang[1]，YANG Bo[1]，DING Xiao-lin[2]
(1.Institute of Food Science and Engineering, School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China；2.School of Food Science and Technology, Jiangnan University,Wuxi 214122, China)

Abstract: By gel permeation chromatography (GPC), it was found that microwave irradiation causes serious degradation of starch molecules in short time. Proper degradation is beneficial to the formation of resistant starch (RS). At different water contents, the extents of degradation are different. For example, at 85% water content the extent is the most serious but at 45% water content the extent is the most slight. 75% water content is the most suitable and the maximum yield of RS is achieved.

Key words: microwave; resistant starch
中图分类号：TS201 文献标识码：A 文章编号：1002-6630(2008)10-0118-03

微波加热主要有以下特点：加热速度快、加热均匀性好、易于瞬时控制、选择性吸收及加热效率高[1]。在食品工业中，微波加热已广泛应用于烹调、脱水、干燥、解冻、消毒、焙烤和杀菌等许多领域[2]。微波用于淀粉的预糊化，曾取得理想的效果。

Rashed K A等研究了在高水分条件下，微波对淀粉的影响[3-5]。Muzimbaranda等将微波辐射用于淀粉的糊精化和化学改性[6]。Grazyna发现，在低水分条件(20%～35%)下，微波辐射影响了马铃薯和木薯淀粉的性质、结构和行为，辐射处理后淀粉溶解度下降、X-射线衍射类型由B型变为A型、糊化温度增大，并且抗性淀粉含量大幅度减少[2]。Bello-Perez[7]认为微波可以促进淀粉的溶解。Rashed在低水分条件(10%、20%和30%)下，用微波加热16、18和20min，发现淀粉的最显著变化是焦化，而且总酸增加、pH值降低[3]。纸层析表明，产生了大量的低聚糖，总可溶性糖、总还原糖和葡萄糖浓度分别高达93.3%、53.4%和23.9%[3]。

本实验拟通过柱层析，研究微波对淀粉分子量的影响，进而探讨微波对抗性淀粉形成的影响机理。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

普通玉米淀粉 市售；胃蛋白酶(P-7000) Sigma公司；耐高温α-淀粉酶(Termamyl 120L)、葡萄糖淀粉酶(AMG 300L) 丹麦Novo公司。

1.2 仪器与设备

UV-3000型紫外-可见分光光度计 日立公司；FA1104型电子分析天平 上海天平仪器厂；HSZ-1型恒温振荡水浴 江苏太仓医疗器械厂；ZSB-160型自动部分收集器、HZ-1型恒流泵 上海沪西分析仪器厂；ER-692型微波炉 中国电子器件工业总公司国营七七八厂。

1.3 方法

1.3.1 微波辐射处理

取一定量的玉米淀粉，放于500ml烧杯中，加入一定量的水，混合均匀，用保鲜膜(可耐微波辐射)封口，用针刺数孔，置于微波炉中，仅用最小档(约20%输出功率)进行实验。用水银温度计定时测定淀粉层的温度。

收稿日期：2008-05-17
作者简介：杨光(1965-)，男，副教授，博士，研究方向为碳水化合物和蛋白质化学。E-mail：yangguang@usst.edu.cn

1.3.2 凝胶渗透色谱

参照文献[8]中色谱图。

1.3.3 淀粉 - 碘复合物的吸收光谱

1.3.3.1 碘储备液配制

称取 2.50g 碘、5.00g 碘化钾，用少量蒸馏水溶解，然后用蒸馏水定容至 25ml，放入棕色瓶中保存，储于冰箱中，备用。

1.3.3.2 显色碘液配制

取 1ml 碘储备液(碘浓度为 100mg/ml)，定容至 5ml(现配现用)，为显色碘液(碘浓度为 20μg/μl)。

1.3.3.3 扫描

称取 30 ± 5mg 淀粉样品，放于 10ml 容量瓶中，加约 9ml 95% DMSO 浸泡 3h，用水定容至 10ml，摇匀，吸取 2ml，用水定容至 250ml，取 10ml，加入 20μl 显色碘液(碘浓度为 20μg/μl)，立即混匀。开始用紫外 - 可见分光光度计进行扫描，波长范围为 500～700nm。

1.3.4 抗性淀粉的定量测定

参照文献[9]中方法进行。

2 结果与分析

2.1 水分含量对抗性淀粉形成的影响

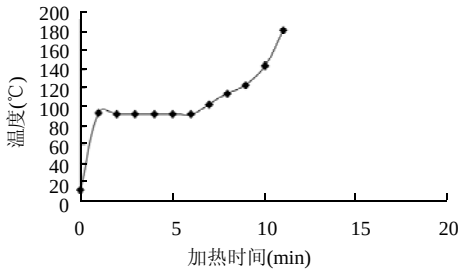


图 1 微波加热时试样温度的变化情况

Fig.1 Relationship between temperature and microwave irradiation time

由图 1 可知，加热至 2min 时，温度达 92℃，淀粉试样中的水分开始大量蒸发；第 6min 时，已失去大部分水分，温度开始快速上升；第 11min 时升至 180℃左右，试样中心已焦化，而边缘部分尚未充分糊化，表明温度过高，而且升温过快，热量未得到及时传递，使温度分布不均匀。因此，采用加热 1min，停止 1min 的间歇加热方式。

由图 2 可知，随着水分含量由 45% 增加至 65%，抗性淀粉含量几乎没有变化；从水分含量 65% 增加至 75% 时，抗性淀粉含量迅速增加至 10% 左右；然后随着水分含量的增加，抗性淀粉含量逐渐下降至 6% 左右，表明水分过高或过低，都影响抗性淀粉的形成，最适合的水分含量为 75%。

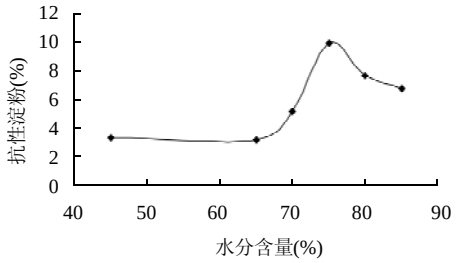


图 2 水分含量对抗性淀粉产率的影响

Fig.2 Effects of water content on yield of resistant starch

Grazyna[2]等以马铃薯淀粉和木薯淀粉为材料，采用 Champ 法测定抗性淀粉含量，得到马铃薯原淀粉和木薯原淀粉的抗性淀粉含量分别是 61.6% 和 52.9%，这实际是 RS_2 的含量，经微波处理后，分别变为 52.9% 和 15.3%，由于其水分仅为 35%，许多淀粉粒未遭到充分破坏，所以实际上是 RS_3 和 RS_2 的总含量，未反映出 RS_3 真实含量和辐射前后的变化情况。本实验采用的是 AOAC 改进法，可以排除 RS_2 的干扰，准确地反映了抗性淀粉的变化情况。

2.2 微波辐射对淀粉分子量的影响

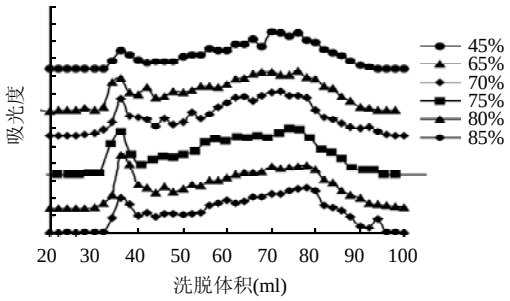


图 3 微波辐射对淀粉分子量分布的影响

Fig.3 Effects of microwave radiation on molecular weight distribution of starch

由图 3 可知，水分含量从 45% 到 85% 都导致淀粉严重降解，形成一个比原淀粉的直链淀粉峰更高、面积更大的峰，支链淀粉峰显著变小，表明很多支链淀粉分子发生降解，生成分子量小于 2×10^7 的小分子量淀粉。另外，由表 1 发现，淀粉 - 碘复合物的最大吸收峰 λ_{max} 比处理前明显变小，而且小于直链淀粉纯品的 λ_{max}，证明直链淀粉分子也发生降解，链长度变短。Bello-Perez 等[7]分别用微波处理淀粉试样 35、50 和 70s，也发现淀粉发生了降解。如果继续延长时间，淀粉甚至会降解成低聚糖和葡萄糖[8]。

由图 3 还可看出，随着水分含量的增加，第二个峰的峰值位置(以洗脱体积表示)有逐渐增大的趋势，例如，45% 的峰值为 71ml，65% 的峰值为 72ml，70% 的

表1 淀粉－碘复合物的最大吸收波长 λ_{max} 的比较

Table 1 Comparison of maximum absorption wavelengths of starch-iodine compounds at different water contents of starch

水分含量(%)	原淀粉	直链淀粉	40	65	70	75	80	85
λ_{max}(nm)	600	625	550	546	556	546	549	556

峰值为73ml，75%的峰值为74ml，80%和85%的峰值为79ml，证明降解程度趋于严重，产生了更多的小分子量淀粉，使平均分子量进一步减小。分子量的适当减小有利于抗性淀粉的形成，但是过度的降解，使直链淀粉聚合度太小，难以形成直链淀粉双螺旋，反而使抗性淀粉产率下降。水分含量为75%时有最高的抗性淀粉产率。

Lewandowicz等[9]用Brabender黏度仪观测到微波辐射使小麦淀粉和玉米淀粉(水分为30%)的糊化温度上升、黏度下降，但是仍保持谷类淀粉的特点即黏度在一个较大的温度范围内逐渐增加，没有黏度峰，这与薯类淀粉不同。对于蜡质玉米淀粉，微波处理前后的流变学性质(糊化温度和膨胀特性)未发生明显变化，这些现象也被显微镜观测所证实。

用X-射线衍射分析，发现微波处理导致小麦淀粉和普通玉米淀粉的结晶度降低，而蜡质玉米淀粉几乎保持不变。所有淀粉试样仍保持A型。DSC分析证实，微波辐射使糊化峰漂移到更高的温度。小麦淀粉、玉米淀粉和蜡质玉米淀粉的糊化初始温度分别上升了13.8、11.3和6.0K，而且，小麦淀粉和玉米淀粉的糊化焓大幅度减少，蜡质玉米淀粉的糊化焓仅略有下降。

上述结果证明，微波处理引起淀粉粒结构发生改变。一般来讲，淀粉的物理性质(如糊化温度、膨胀力和糊化行为)受到晶体结构变化的影响[11-14]。

与蜡质玉米淀粉相比，含直链淀粉的谷类淀粉对微波辐射很敏感，在微波处理后膨胀力和溶解性显著减小，这与Donovan的实验结果一致[15]，即直链淀粉与支链淀粉分子结合或形成了晶体。在微波处理过程中，淀粉粒中的无定形直链淀粉分子可能参与了结合或发生了变化，而结晶区中的直链淀粉没有参与。很明显淀粉粒膨胀力和可溶解淀粉的量减少造成糊化性质的变化。所以，微波可以很方便地改变淀粉的理化性质，取得与湿热处理方法类似的效果。

3 结 论

微波辐射造成支链淀粉和直链淀粉发生较严重的降解，产生大量分子量相对较小的淀粉和糊精，显著影响抗性淀粉的形成。适当程度的降解有利于抗性淀粉的形成，但是，过度的降解则影响抗性淀粉的形成。水分对抗性淀粉的形成也有影响，当水分含量为75%时，抗性淀粉的产率最高。

参考文献：

[1] 高福成. 现代食品工程高新技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.

[2] LEWANDOWICZ G, FORNAL J, WALKOWSKI A, Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of potato and tapioca starchs[J]. Carbohydrate Polymers. 1997, 34: 213-220.

[3] RASHED K A, JOHNSON J A, ROBINSON R J. Degradation of starch polymers by microwave energy[J]. Cereal Chem, 1979, 56: 303-306.

[4] ZYLEMA B J, GRIDER J A, GORDON J, et al. Model wheat starch systems heated by microwave irradiation and conduction with equalized heating times[J]. Cereal Chem, 1985, 62: 447-449.

[5] MILLER L A, GORDON J, DAVIS E A. Dielectric and thermal transition properties of chemically modified starches during heating[J]. Cereal Chem, 1991, 68: 441-445.

[6] MUZIMBRANDA C, TOMASIK P. Microwave in physical and chemical modifications of starch Starch, 1994, 46: 469-453.

[7] BELLO-PEREZ L A, COLONNA P, ROGER P, et al. Structural properties of starches dissolved by microwave heating[J]. Starch, 1998, 50: 137-141.

[8] 杨光, 丁霄霖. 抗性淀粉分子量分布的研究[J]. 中国粮油学报, 2000 (5): 37-40.

[9] 杨光, 丁霄霖. 抗性淀粉定量测定方法的研究[J]. 中国粮油学报, 2002 (3): 59-62.

[10] LEWANDOWICZ G, JANKOESKI T, FORNAL J. Effect of microwave radiation on physico-chemical properties and structure of cereal starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42: 193-199.

[11] HOOVER R, MANUAL H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches[J]. Journal of Cereal Science, 1996, 23: 153-157.

[12] KULP K, LORENZ K. Heat-moisture treatment of starches.I.Physico-chemical properties[J]. Cereal Chemistry, 1981, 58: 46-50.

[13] BERRY C S, IANSON K, MILES K, et al. Physical chemical characterization of resistant starch from wheat[J]. J Cereal Sci, 1988, 8: 203-206.

[14] HARALAMPU S G. Resistant starch-a review of the physical properties and biological impact of RS_3[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41: 285-293.

[15] DONOVAN J W, LORENZ K, KULP K. Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches[J]. Cereal Chemistry, 1983, 60: 381-385.