

## 大豆异黄酮对玉米淀粉老化的影响及体系水分迁移研究

王思琪, 许秀颖\*, 崔维建, 吴天昊, 吴玉柱, 赵城彬, 刘景圣  
(吉林农业大学 长春 130118)

**摘要** 以玉米淀粉为原料,通过流变仪、差式量热扫描仪、质构分析仪、傅里叶红外光谱仪和低场强核磁共振等分析添加不同浓度大豆异黄酮对玉米淀粉老化特性及体系水分迁移的影响。结果表明:在储存期间淀粉老化程度加大,加入大豆异黄酮,降低了淀粉凝胶弹性模量变化率,延缓了玉米淀粉的短期老化。在相同储存期内,随大豆异黄酮浓度的增加,淀粉回生率显著降低;凝胶硬度值下降,质地更加柔软;氢键吸收峰发生红移, $R_{1047/1022}$ 、 $R_{995/1022}$  值逐渐降低,相对有序度降低;结合水和不易流动水含量增加,自由水含量降低,表明大豆异黄酮可有效抑制淀粉的长期老化。研究结果丰富了黄酮类化合物对淀粉老化性质影响的基础数据。

**关键词** 玉米淀粉; 大豆异黄酮; 老化性质; 水分迁移

**文章编号** 1009-7848(2022)06-0232-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.06.024

玉米淀粉(corn starch, CS)是玉米籽粒的主要组成成分,占玉米总质量的 70%以上,作为重要的谷类淀粉,在食品加工及工业中的应用前景广泛<sup>[1-2]</sup>,然而,其易回生,在一定程度上限制了在食品生产中的应用<sup>[3]</sup>。淀粉在加工及储存过程中,食品的感官品质等物理、化学性质会受到影响,主要包括流变性、水分迁移、质构特性等<sup>[4-5]</sup>。天然玉米淀粉受热稳定性、冻融稳定性等特性较差的制约,不能广泛应用于现代生产工艺及食用需求<sup>[6-7]</sup>,同时,不同的需求对淀粉理化性质的要求也有一定的差异。相关研究表明,多酚、黄酮等小分子物质的加入可以延缓淀粉的老化,从而影响淀粉类食品的加工储存<sup>[8]</sup>。Wang 等<sup>[9]</sup>通过差式热量扫描法、X 射线衍射等试验手段发现原花青素可与淀粉相互作用,阻碍淀粉重结晶,起到抑制淀粉回生的作用。Lv 等<sup>[10]</sup>研究茶多酚及儿茶素对小麦淀粉回生性质的影响,结果表明:在储存过程中,与茶多酚及儿茶素的相互作用干扰了淀粉链的重新结合,淀粉结构发生了变化,从而延迟了回生,在食品工业中可用作潜在的抗逆添加剂。

酚类化合物与淀粉作用方式不同,所产生的

影响也可能不同<sup>[11]</sup>。大豆异黄酮(Soy Isoflavones, SI)是生物黄酮中的一种,存在于多种植物中,是植物生长中形成的一类次级代谢产物,广泛存在于大豆及大豆制品加工副产物中<sup>[12]</sup>。大豆异黄酮的主要结构形式为以 3-苯并吡喃酮为母核的化合物群,是一类有较高营养价值和健康保护作用的非固醇类生物活性物质<sup>[13-14]</sup>。近年来,在大豆异黄酮功能性食品方面的研发及应用逐渐增加<sup>[15-16]</sup>,成为食品保健品和医药等行业的热点之一。目前关于大豆异黄酮改变淀粉凝胶特性及其与淀粉相互作用的机理研究报道很少。本研究通过红外光谱、动态流变、差式量热扫描、物性分析、低场强核磁共振等试验手段探究大豆异黄酮对玉米淀粉老化性质的影响,以期进一步丰富黄酮类化合物对淀粉老化性能影响的基础数据。

### 1 材料与amp;方法

#### 1.1 材料与试剂

玉米淀粉(总淀粉 83.42%,直链淀粉 28.30%,脂肪 0.54%,蛋白质 0.36%,水分 11.35%),上海金穗生物科技有限公司;大豆异黄酮( $\geq 90\%$ ,西安天丰生物科技股份有限公司);其它试剂均为分析纯。

#### 1.2 仪器与设备

冷冻干燥机(ALPHA1-4LD plus),德国 Christ 公司;高速离心机,上海安亭科学仪器厂;流变仪(MCR302),奥地利安东帕(中国)有限公司;VER-

收稿日期: 2021-06-31

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目  
(2016YFD0400702)

作者简介: 王思琪(1996—),女,硕士

通信作者: 许秀颖 E-mail: xuxiuying3288@163.com

TEX70 傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;物性测定仪(TA-XT Plus),英国 Stable Micro Systems 公司;差示扫描量热仪(DSC-Q2000),美国 TA 仪器;低场强核磁共振(MesoMR23-040V-I),上海纽迈电子科技有限公司。

### 1.3 方法

1.3.1 样品制备 参考 Li 等<sup>[17]</sup>的方法,并做适当改动。称取 5 g 玉米淀粉,将玉米淀粉与蒸馏水配制成料水比 1:10 的乳液,将 0%,0.5%,1%,1.5% 和 2% 的大豆异黄酮(SI/CS,质量分数)溶解在乙醇中,在持续搅拌下,30 min 内缓慢滴入淀粉分散体中。经 70 °C 水浴搅拌 1 h 后,将混合物缓慢冷却至室温,将所得悬浮液以 3 000 r/min 离心 5 min,使用乙醇溶液(体积分数 50%)洗涤 3 次并离心,以除去未与玉米淀粉复合的大豆异黄酮,冷冻干燥样品,分别标记为 SSI-0、SSI-1、SSI-2、SSI-3 和 SSI-4。

1.3.2 动态时间扫描测定 参考张丹丹等<sup>[18]</sup>的方法将糊化的样品冷却至室温后,采用平板测量系统(型号 PP 25,直径 25 mm,设置间隙 1.025 mm)。测定条件:在温度为 4 °C、应变力为 1% 的条件下测定 2 h 内样品储能模量( $G'$ )的变化。样品用硅油覆盖以防止水分蒸发。

1.3.3 老化热力学测定 参考肖瑜等<sup>[19]</sup>的方法,准确称取(3.0±0.02)mg 样品,以 1:3 的比例与蒸馏水混合,密封压盖后放入 4 °C 平衡 24 h,用差示扫描量热仪进行升温测定,以空坩埚作参比。升温范围为 30~120 °C,升温速率为 10 °C/min。从 DSC 曲线可知糊化初始温度  $T_0$ ,糊化峰值温度  $T_p$ 、糊化最终温度  $T_c$ 、糊化焓值  $\Delta H$ 。完成后将样品盘在 4 °C 下储存 1,4,7,14 和 21 d,再次进行 DSC 测量,测量前样品盘于室温下平衡 1 h,得到不同储存天数的初始温度  $T_0$ 、糊化峰值温度  $T_p$ 、糊化最终温度  $T_c$  及糊化焓值  $\Delta H$ ,所有样品均一式 3 份测量分析。

1.3.4 质构特性测定 将糊化后的淀粉凝胶置于 4 °C 条件下冷藏 1,4,7,14,21 d 后取出,参考物性仪 TPA 测定模式,采用圆柱形金属探头(P/0.5,平底)。参考任顺成等<sup>[20]</sup>的方法,测试条件:测前速率 1.0 mm/s;测试速率 2.0 mm/s;测后速率 2.0 mm/s;测试距离 10.0 mm;压缩程度为 40%;两次

压缩间隔为 2 s;触发力为 5 g;触发类型为自动,每个样品做 3 组平行试验,得到质构参数曲线。通过 Texture Expert Excede Version 1.0 (Stable Micro Systems Software)软件分析处理数据,得到硬度值。

1.3.5 傅里叶红外光谱扫描 将糊化后的淀粉凝胶置于 4 °C 条件下冷藏 1,4,7,14,21 d 后取出后冻干,FT-IR 测定前,样品在 40 °C 下平衡 24 h。参考 Zhao 等<sup>[21]</sup>的方法并做部分改动:称取 1 mg 已经干燥至恒重的样品与 50 mg 溴化钾在红外灯下研磨混合均匀,置于模具中,在 15 MPa 下抽真空压片 60 s。扣除溴化钾薄片的背景,在 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$  下,扫描 64 次,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,使用 origin 8 进行数据处理,得到红外光谱图。采用 OMNIC 8.0 对谱图进行基线校正和自动平滑处理,得到处理后的红外光谱图。

1.3.6 水分迁移变化测定 根据 Wang 等<sup>[22]</sup>的方法稍作修改,将糊化后的淀粉凝胶置于进样瓶中,随即置于 4 °C 条件下冷藏 1,4,7,14,21 d 后取出,放置至室温后将样品置于 NMR 玻璃管中,CPMG 脉冲序列测定样品的自旋-自旋弛豫时间( $T_2$ )。主要参数设置为:射频信号频率偏移量  $O_1=376\ 786.36$  Hz,采样点数 TD 为 1000054, $P_1=3.00$   $\mu\text{s}$ , $P_2=6.00$   $\mu\text{s}$ ,SW=200 kHz,TE=0.5 ms, $T_w=7\ 500$  ms,RFD=0.08 ms,RG1=20.0 db,DRG1=3,累加次数 NS 为 4,回波数 NECH 为 10 000。使用 NMRAS 分析软件采集信号,反演后对数据进行归一化处理。每个样品进行 3 次 LF-NMR 测试,数据取平均值。

1.3.7 数据处理 所有数据为 3 次平行测量的平均值,结果以  $\bar{x}\pm s$  表示,使用 Origin 2018 软件进行相关图表绘制,采用 SPSS 21 软件通过 ANOVA 统计学分析在显著性水平 0.05 进行检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 动态时间扫描分析

淀粉糊在贮藏期间会经历老化的过程,可分短期老化和长期老化两个阶段<sup>[23]</sup>。短期老化在淀粉糊化后几个小时到 1 d 内完成,主要是由于直链淀粉的重聚。淀粉的短期老化趋势可以用动态黏弹特性来反映,在老化初期,直链淀粉通过氢键

相互连接,聚集重排形成网络状结构,从而淀粉弹性增大,在动态时间扫描中表现为储能模量的升高<sup>[24]</sup>。

图1所示为4℃条件下,在老化时间为2h内,样品储能模量 $G'$ 随时间变化的曲线。由图可知,在测试初期所有样品 $G'$ 迅速升高,随后进入缓慢升高阶段。直链淀粉逐渐渗漏出来以氢键缔结形成凝胶网络,致使凝胶弹性模量不断增大。随着大豆异黄酮含量的增加, $G'$ 值逐渐降低,且变化率减小。与SSI-0相比,其它样品的 $G'$ 值逐渐降低,表明其渗漏直链淀粉聚集重排速率下降,延缓淀粉的短期老化。与丁月平<sup>[25]</sup>结果相似。

## 2.2 老化热力学分析

储存期间各样品的热力学分析如表1所示。储存1d的热力学数据中未观察到明显的回生焓值,而在储存4,7,14,21d后出现明显的热焓值且逐渐增加,表明淀粉在储存期间老化程度增大。由表中数据可知,峰值温度 $T_p$ 均在50℃左右,其

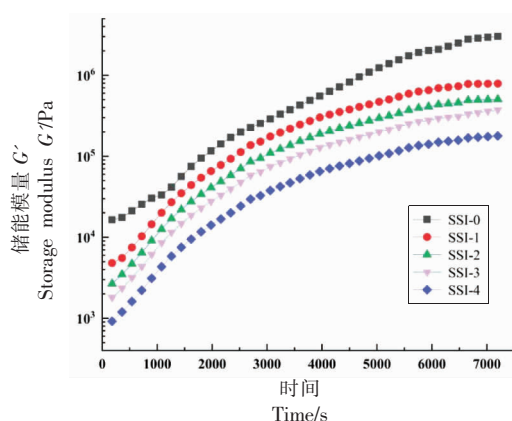


图1 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系储能模量随时间变化曲线

Fig.1 Elasticity modulus as a function of time for corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

属于支链淀粉老化的解离峰<sup>[26]</sup>。随着储存时间的延长,起始温度 $T_0$ 、峰值温度 $T_p$ 及终止温度 $T_c$ 逐渐降低,热焓值 $\Delta H$ 逐渐增加,表明淀粉老化程度

表1 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化热力学参数

Table 1 DSC values of corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

样品	储存时间/d	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
SSI-0	4	49.64 ± 0.05 <sup>de</sup>	52.31 ± 0.20 <sup>d</sup>	58.19 ± 0.12 <sup>cd</sup>	0.44 ± 0.01 <sup>ef</sup>
	7	48.94 ± 0.07 <sup>cd</sup>	52.26 ± 0.09 <sup>d</sup>	57.40 ± 0.25 <sup>cd</sup>	1.11 ± 0.02 <sup>mn</sup>
	14	46.56 ± 0.18 <sup>b</sup>	50.22 ± 0.05 <sup>c</sup>	57.07 ± 0.19 <sup>c</sup>	1.21 ± 0.02 <sup>o</sup>
	21	41.49 ± 0.13 <sup>a</sup>	47.63 ± 0.04 <sup>a</sup>	51.91 ± 0.65 <sup>a</sup>	1.33 ± 0.02 <sup>p</sup>
SSI-1	4	52.39 ± 0.6 <sup>dh</sup>	55.42 ± 0.56 <sup>ghj</sup>	59.70 ± 0.58 <sup>hij</sup>	0.21 ± 0.01 <sup>c</sup>
	7	49.03 ± 0.73 <sup>cd</sup>	54.73 ± 0.58 <sup>fgh</sup>	58.39 ± 0.36 <sup>defg</sup>	0.63 ± 0.02 <sup>gh</sup>
	14	47.98 ± 0.85 <sup>c</sup>	53.21 ± 0.84 <sup>de</sup>	57.69 ± 0.45 <sup>cd</sup>	1.09 ± 0.04 <sup>m</sup>
	21	42.53 ± 0.39 <sup>a</sup>	48.65 ± 0.34 <sup>b</sup>	53.02 ± 0.35 <sup>a</sup>	1.16 ± 0.02 <sup>no</sup>
SSI-2	4	52.76 ± 1.42 <sup>hi</sup>	55.59 ± 0.47 <sup>hij</sup>	59.76 ± 0.49 <sup>hij</sup>	0.15 ± 0.00 <sup>b</sup>
	7	50.75 ± 0.61 <sup>cd</sup>	54.92 ± 0.58 <sup>fgh</sup>	58.76 ± 0.65 <sup>efgh</sup>	0.47 ± 0.01 <sup>f</sup>
	14	48.43 ± 0.26 <sup>cd</sup>	54.15 ± 0.39 <sup>efg</sup>	58.41 ± 0.38 <sup>defg</sup>	0.83 ± 0.02 <sup>k</sup>
	21	45.77 ± 0.61 <sup>b</sup>	53.71 ± 0.40 <sup>ef</sup>	55.58 ± 0.61 <sup>b</sup>	0.91 ± 0.03 <sup>l</sup>
SSI-3	4	53.62 ± 0.83 <sup>hi</sup>	56.35 ± 0.99 <sup>jk</sup>	59.94 ± 0.60 <sup>ij</sup>	0.11 ± 0.00 <sup>ab</sup>
	7	51.08 ± 0.55 <sup>fg</sup>	55.25 ± 0.46 <sup>ghj</sup>	59.09 ± 0.85 <sup>fgh</sup>	0.39 ± 0.01 <sup>de</sup>
	14	50.57 ± 0.54 <sup>cd</sup>	54.81 ± 0.72 <sup>fgh</sup>	58.73 ± 0.46 <sup>efgh</sup>	0.71 ± 0.04 <sup>i</sup>
	21	48.04 ± 0.80 <sup>c</sup>	54.71 ± 0.69 <sup>fgh</sup>	57.58 ± 0.55 <sup>cd</sup>	0.77 ± 0.06 <sup>j</sup>
SSI-4	4	54.04 ± 0.42 <sup>i</sup>	57.15 ± 0.96 <sup>k</sup>	61.93 ± 0.86 <sup>k</sup>	0.09 ± 0.01 <sup>a</sup>
	7	51.13 ± 1.07 <sup>fg</sup>	56.07 ± 0.65 <sup>ijk</sup>	60.46 ± 0.80 <sup>ij</sup>	0.34 ± 0.02 <sup>d</sup>
	14	50.84 ± 0.67 <sup>cd</sup>	55.15 ± 1.40 <sup>ghj</sup>	59.52 ± 0.66 <sup>ghj</sup>	0.59 ± 0.06 <sup>g</sup>
	21	49.54 ± 0.86 <sup>de</sup>	54.91 ± 0.84 <sup>fgh</sup>	58.34 ± 0.85 <sup>defg</sup>	0.66 ± 0.01 <sup>hi</sup>

注:同一列的不同的的小写字母表示之间存在显著性差异, $P<0.05$ 。

增大,融化支链淀粉结晶所需能量逐渐增大。

$T_0$ 、 $T_p$  及  $T_c$  随大豆异黄酮含量的增加逐渐升高,  $\Delta H$  逐渐降低。 $\Delta H$  值可以用来反映淀粉颗粒的结晶和无定型区域中, 双螺旋的取向和堆积能量。由表 1 数据可知, 由于大豆异黄酮的存在淀粉的  $\Delta H$  值被降低。此外, 大豆异黄酮中含有的羟基基团可与淀粉分子相互作用, 干扰并阻碍淀粉分子的重结晶<sup>[27]</sup>。大豆异黄酮的加入, 影响了淀粉在老化过程中的重结晶, 阻碍淀粉在再生过程中相对有序结构的生成。大豆异黄酮有助于延缓淀粉的老化程度, 且在试验范围内其含量越高延缓老化程度越明显。

表 2 所示为各样品的回生率, 随着储存时间的延长, 淀粉回生率逐渐增加, 表明其老化程度逐渐增大; 但在相同储存期内, 随着大豆异黄酮含量的增加, 淀粉回生率显著降低 ( $P < 0.05$ ), 储存时间为 4 d 时, 回生率由  $(18.80 \pm 0.43)\%$  降低至  $(5.14 \pm 0.57)\%$ ; 储存时间为 7 d 时, 回生率由  $(47.44 \pm 0.86)\%$  降低至  $(19.43 \pm 1.14)\%$ ; 储存时间为 14 d 时, 回生率由  $(51.71 \pm 0.86)\%$  降低至  $(33.71 \pm 3.43)\%$ ; 储存时间为 21 d 时, 回生率由  $(56.84 \pm 0.86)\%$  降低至  $(37.71 \pm 0.58)\%$ ; 表明大豆异黄酮有效地延缓了淀粉的老化程度。

表 2 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系的回生率

Table 2 Retrogradation rate of corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

样品	回生率/%			
	4 d	7 d	14 d	21 d
SSI-0	$18.80 \pm 0.43^e$	$47.44 \pm 0.86^c$	$51.71 \pm 0.86^d$	$56.84 \pm 0.86^d$
SSI-1	$9.46 \pm 0.45^d$	$28.38 \pm 0.90^d$	$49.10 \pm 1.80^d$	$52.25 \pm 0.90^c$
SSI-2	$8.11 \pm 0.00^c$	$25.41 \pm 0.55^c$	$44.86 \pm 1.09^c$	$49.19 \pm 1.62^c$
SSI-3	$6.18 \pm 0.00^b$	$21.91 \pm 0.56^b$	$39.89 \pm 2.25^b$	$43.26 \pm 3.37^b$
SSI-4	$5.14 \pm 0.57^a$	$19.43 \pm 1.14^a$	$33.71 \pm 3.43^a$	$37.71 \pm 0.58^a$

注: 同一列的不同的小写字母表示之间存在显著性差异,  $P < 0.05$ 。

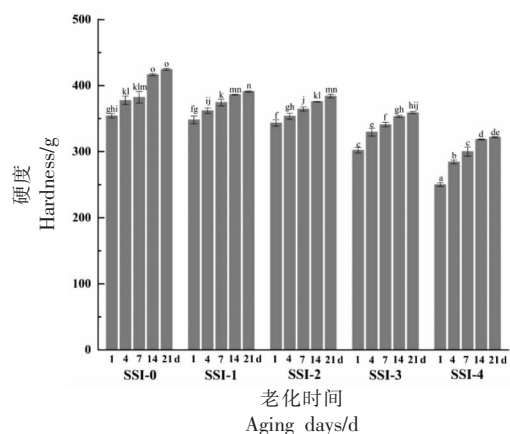
### 2.3 质构特性分析

淀粉凝胶的质构特性是淀粉基食品重要性能, TPA 可用来评估淀粉凝胶在储存过程中的老化程度<sup>[28]</sup>。硬度值是凝胶质构特性的重要指标, TPA 中硬度是模拟人体咀嚼压缩样品所需要的力<sup>[29]</sup>。在储存期间, 淀粉凝胶老化程度加剧, 硬度值会表现出升高的特征。图 2 所示, 随着老化天数的增加, 淀粉凝胶的硬度值逐渐升高, 主要是因为储存时间延长老化程度加大, 在老化过程中, 直链淀粉分子间交联缠绕形成了具有一定强度的网络状结构, 且交联程度越大硬度值越高<sup>[30]</sup>。

与 SSI-0 相比, 样品硬度值降低, 且下降趋势随大豆异黄酮含量增加更为明显。这可能是由于大豆异黄酮的加入阻碍了直链淀粉聚集重排, 减小淀粉分子间作用力, 从而减弱淀粉老化程度, 使凝胶质地更柔软。

### 2.4 红外光谱分析

红外光谱主要用来反映淀粉在老化期间氢键的变化<sup>[31]</sup>。如图 3 所示, 在储存 1, 4, 7, 14 和 21 d



注: 同一样品的不同小写字母表示之间存在显著性差异,  $P < 0.05$ 。

图 2 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化过程的硬度值

Fig.2 Parameters of hardness of retrogradation corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

的期间, 图谱中没有新的吸收峰出现或消失, 表明淀粉与大豆异黄酮通过氢键等非共价相互作用。 $3400\text{ cm}^{-1}$  左右较宽吸收峰是羟基的拉伸振动所产生的<sup>[32]</sup>, 羟基存在于分子间和分子内, 大豆异黄

酮的加入使此处的吸收峰发生了红移,氢键的作用力增强,且随大豆异黄酮含量的增加而增强,这

可能包含了淀粉与淀粉及淀粉与大豆异黄酮间的氢键。

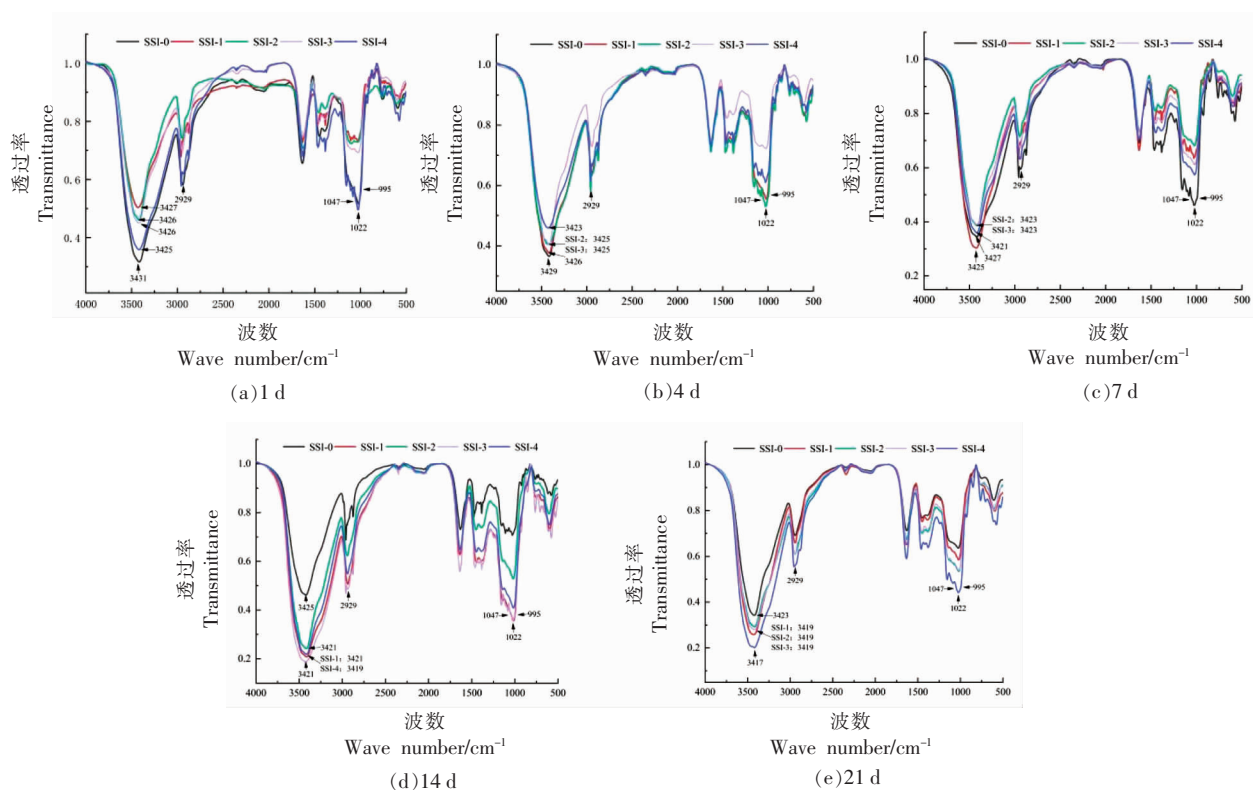


图3 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化过程的红外光谱图

Fig.3 FT-IR of retrogradation corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

将红外光谱图中  $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$  处进行去卷积处理以去除杂峰,并得到  $R_{(1047/1022)\text{ cm}^{-1}}$  和  $R_{(995/1022)\text{ cm}^{-1}}$  处的峰强度比值。 $R_{(1047/1022)\text{ cm}^{-1}}$  和  $R_{(995/1022)\text{ cm}^{-1}}$  附近的数值可以揭示淀粉相对有序度和双螺旋度的内部变化<sup>[33-34]</sup>,这可反映淀粉的老化程度,值越大淀粉老化程度越强。表3为各样品在储存期间内( $R_{1047/1022}\text{ cm}^{-1}$  和  $(R_{995/1022})\text{ cm}^{-1}$  处的比值,随着老化天数的增加,所有样品在这两处的比值均增加,老化过程中淀粉分子间发生相互交联,增加其相对有序程度。添加大豆异黄酮后,淀粉在这两处的比值减小,由此可知在老化过程中,大豆异黄酮的加入可以抑制淀粉分子间的交联,从而降低淀粉在老化期间的结晶程度,进而抑制淀粉相对有序结构生成,且抑制效果以含量依赖性的方式增强。

## 2.5 水分迁移变化分析

在淀粉凝胶体系中,随着储存时间的变化,体

系中水分也随之变化。在储存过程中,淀粉氢键作用增强,导致淀粉与水分子间氢键作用减弱,结合水含量降低而自由水含量增加,淀粉持水力下降。低场强核磁共振横向弛豫时间  $T_2$  可用来反映淀粉凝胶体系水分迁移情况<sup>[35]</sup>,  $T_2$  值较大水分子流动性强,相反,  $T_2$  值较小水分子与底物结合紧密。 $T_2$  弛豫时间在  $0.1\sim 10\text{ ms}$  范围内为结合水,在  $10\sim 100\text{ ms}$  内为不易流动水,大于  $100\text{ ms}$  为自由水<sup>[36]</sup>。不同样品在储存 1, 4, 7, 14 和 21 d 的水分迁移变化如图4所示,随着储存时间的延长,图谱上的峰整体向左偏移,通过  $T_2$  值计算区分为4个部分,相应的  $T_2$  值于表4中,  $T_{2b}$ 、 $T_{2c}$  均为较紧密的结合水,  $T_2$  值逐渐降低,表明在老化过程中,淀粉分子聚集重排形成致密的网络结构,淀粉分子间与水分子结合紧密,水分子流动受限<sup>[37]</sup>。大豆异黄酮的加入,体系  $T_2$  值逐渐升高,但图谱中结合水、不易流动水以及自由水的变化规律不明显,且无法确

表 3 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化过程的短程有序性

Table 3 Short-range order of retrogradation corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

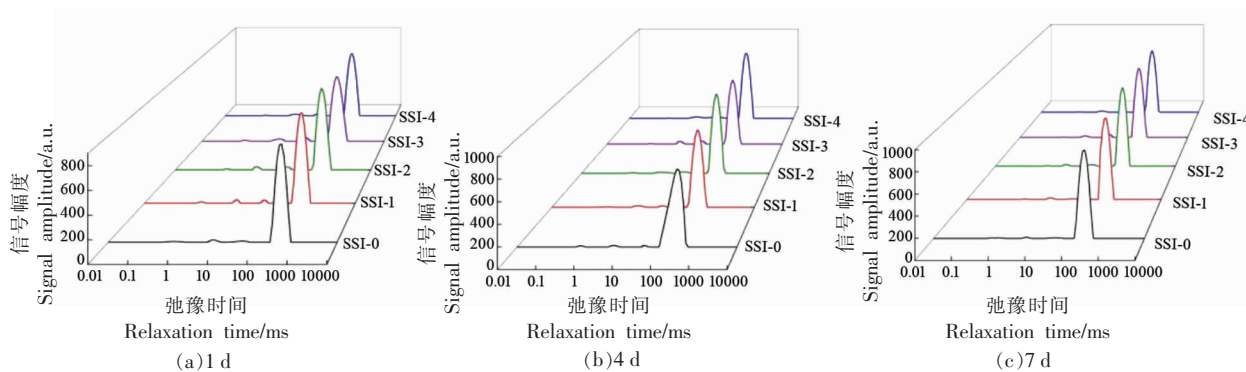
样品	储存时间/d	$R_{(1047/1022)} \text{ cm}^{-1}$	$R_{(995/1022)} \text{ cm}^{-1}$
SSI-0	1	1.016 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.040 ± 0.03 <sup>ab</sup>
	4	1.024 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.048 ± 0.03 <sup>ab</sup>
	7	1.031 ± 0.01 <sup>ab</sup>	1.053 ± 0.02 <sup>ab</sup>
	14	1.144 ± 0.03 <sup>b</sup>	1.159 ± 0.02 <sup>b</sup>
	21	1.166 ± 0.03 <sup>c</sup>	1.195 ± 0.03 <sup>c</sup>
SSI-1	1	1.013 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.036 ± 0.04 <sup>ab</sup>
	4	1.023 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.048 ± 0.04 <sup>ab</sup>
	7	1.031 ± 0.03 <sup>ab</sup>	1.052 ± 0.02 <sup>ab</sup>
	14	1.143 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.159 ± 0.03 <sup>b</sup>
	21	1.161 ± 0.04 <sup>c</sup>	1.191 ± 0.02 <sup>c</sup>
SSI-2	1	1.011 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.034 ± 0.02 <sup>ab</sup>
	4	1.021 ± 0.04 <sup>a</sup>	1.044 ± 0.02 <sup>ab</sup>
	7	1.031 ± 0.02 <sup>ab</sup>	1.051 ± 0.04 <sup>ab</sup>
	14	1.143 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.158 ± 0.03 <sup>b</sup>
	21	1.153 ± 0.03 <sup>c</sup>	1.168 ± 0.02 <sup>b</sup>
SSI-3	1	1.008 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.034 ± 0.01 <sup>ab</sup>
	4	1.021 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.043 ± 0.01 <sup>ab</sup>
	7	1.025 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.050 ± 0.02 <sup>ab</sup>
	14	1.135 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.157 ± 0.03 <sup>b</sup>
	21	1.151 ± 0.04 <sup>c</sup>	1.166 ± 0.03 <sup>b</sup>
SSI-4	1	1.006 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.974 ± 0.05 <sup>a</sup>
	4	1.018 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.042 ± 0.01 <sup>ab</sup>
	7	1.025 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.049 ± 0.03 <sup>ab</sup>
	14	1.132 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.153 ± 0.03 <sup>b</sup>
	21	1.147 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.163 ± 0.33 <sup>b</sup>

表 4 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化过程的  $T_2$  参数

Table 4  $T_2$  values of retrogradation corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

样品	储存时间/d	$T_{2b}$	$T_{21}$	$T_{22}$	$T_{23}$
SSI-0	1	0.28	3.05	21.54	265.68
	4	0.28	3.05	16.29	200.92
	7	0.24	2.01	12.33	174.75
	14	-	2.01	12.33	151.99
	21	-	2.01	12.33	132.19
SSI-1	1	0.37	3.51	24.77	265.69
	4	0.28	3.05	16.3	200.92
	7	0.24	2.01	14.17	174.75
	14	-	2.01	12.33	151.99
	21	-	2.01	12.33	132.19
SSI-2	1	0.49	3.51	24.77	305.38
	4	0.43	3.05	18.74	200.92
	7	0.37	2.31	18.74	174.75
	14	-	2.31	16.3	151.99
	21	-	2.31	14.18	132.19
SSI-3	1	0.57	4.03	24.77	305.39
	4	0.5	3.51	18.74	131.01
	7	0.43	3.05	18.74	200.93
	14	-	3.05	16.3	174.75
	21	-	2.31	14.18	151.99
SSI-4	1	0.66	5.58	32.75	351.12
	4	0.57	4.64	28.48	231.01
	7	0.5	4.64	28.48	200.93
	14	-	3.05	16.3	174.75
	21	-	2.31	14.18	151.99

注:同一列的不同的下小写字母表示之间存在显著性差异,  $P < 0.05$ 。



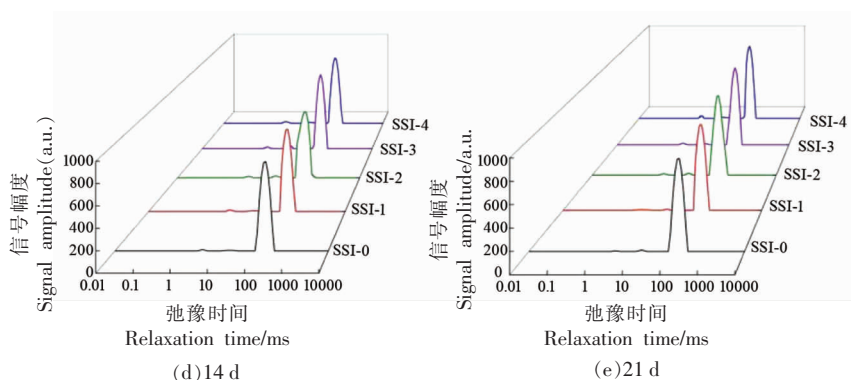


图4 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化过程水分迁移变化

Fig.4 Changed in water migration of retrogradation corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

认峰面积,还需对各弛豫峰进一步计算分析。

水分子相对含量可用峰面积来反映,对弛豫图谱进行积分得到各部分峰面积。由图5可知结合水,不易流动水和自由水的相对含量,其中自由水和不易流动水含量较低(小于5%),而自由水所占比例较高(大于95%),表明此凝胶体系中水与底物结合较少。随着回生时间的增加,体系中结合水、不易流动水含量逐渐降低,自由水含量逐渐升高。回生过程中淀粉分子链间相互作用增强,形成的分子内氢键迫使淀粉链与水分子形成的分子外氢键断裂,导致水分被析出,结合水转变为自由水,凝胶持水力下降。在相同储存期,随着大豆异黄酮浓度的增加,自由水含量逐渐降低。这可能是由于大豆异黄酮与淀粉相互作用,增加了凝胶体系的空间位阻致使淀粉间结合减少,减弱了分子间的氢键作用,且大豆异黄酮浓度越大作用越明显。此外,大豆异黄酮中的羟基基团也可与淀粉及水分子以氢键作用形成交联。大豆异黄酮的加入可增强体系的持水性,减少体系自由水含量,有效地减缓淀粉老化进程。

### 3 结论

淀粉凝胶随储存时间的延长,其老化程度逐渐增大,在一定程度上影响淀粉基食品食品品质。本文重点考察了不同浓度大豆异黄酮对玉米淀粉老化特性影响及体系水分迁移变化,结果表明:在相同储存期间内,随着大豆异黄酮浓度的增加,淀粉凝胶弹性模量逐渐降低;淀粉的老化焓值减小,

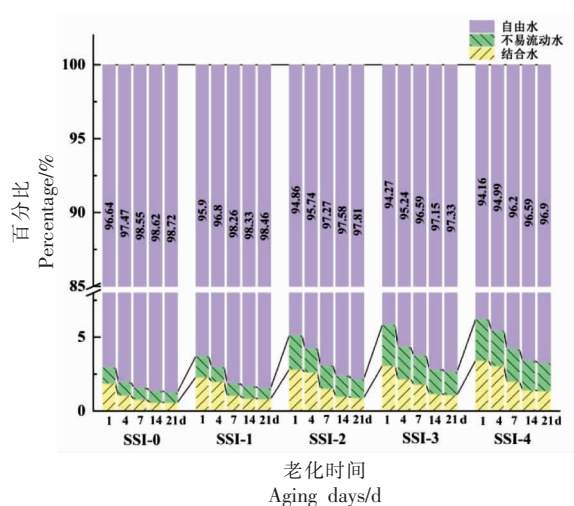


图5 玉米淀粉与不同浓度大豆异黄酮混合体系老化过程的峰面积比例

Fig.5 Peak area ratio of retrogradation corn starch/different concentrations of soy isoflavones mixed systems

回生率显著降低;硬度值减小,形成质地更为柔软的凝胶,表明大豆异黄酮的加入,阻碍了直链淀粉的聚集重排,减小淀粉分子间作用力,从而减弱淀粉老化程度。红外光谱图中氢键吸收峰发生红移, $R_{1047/1022}$ 和 $R_{995/1022}$ 处的值逐渐降低,表明大豆异黄酮可抑制淀粉分子间的交联,降低淀粉相对有序度。体系的结合水和不易流动水含量增加,自由水含量减少。大豆异黄酮可在一定程度上延缓玉米淀粉的短期及长期老化。

### 参 考 文 献

- [1] 王春晓. 无机盐离子对玉米淀粉糊化过程的影响[D].

- 杭州: 浙江工商大学, 2020.
- WANG X C. Effect of inorganic salt ions on the gelatinization of corn starch[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020.
- [2] JANE J. Current understanding on starch granule structures[J]. *Journal of Applied Glycoscience*, 2006, 53(3): 205–213.
- [3] 王勇. 魔芋胶提高玉米淀粉黏弹特性与酶法改性抑制蜡质玉米淀粉回生作用的研究[D]. 长春: 长春大学, 2020.
- WANG Y. Study on the improvement of viscoelasticity of corn starch by konjac gum and the inhibition of waxy corn starch retrogradation by enzymatic modification[D]. Changchun: Changchun University, 2020.
- [4] 张成浩. 原花青素对不同淀粉理化性质的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- ZHANG C H. Effect of proanthocyanidins on physicochemical properties of different starches [D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.
- [5] 陶雨辰, 丁燕燕, 何李晔紫, 等. 淀粉凝胶冷藏过程中水分分布、流变性、热焓值和晶体结构的变化[J]. *安徽农业大学学报*, 2019, 46(4): 570–575.
- TAO Y C, DING Y Y, HE L Y Z, et al. Changes in water distribution, rheology, thermal enthalpy and crystal structure during starch gel freezing[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2019, 46(4): 570–575.
- [6] ASHOK K S, JAROSLAV B, BERNADINE M, et al. Molecular, mesoscopic and microscopic structure evolution during amylase digestion of maize starch granules [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1): 23–33.
- [7] 李雯雯. 玉米淀粉的高支化改性及其对回生性质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- LI W W. Highly branching treatment of corn starch and its effect on starch retrogradation properties [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [8] GAŁKOWSKA D, PYCIA K, JUSZCZAK L, et al. Influence of cassia gum on rheological and textural properties of native potato and corn starch [J]. *Starch–Stärke*, 2014, 66(11/12): 1060–1070.
- [9] WANG M T, CHEN J C, CHEN S G, et al. Inhibition effect of three common proanthocyanidins from grape seeds, peanut skins and pine barks on maize starch retrogradation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 252: 117–172.
- [10] LV Y J, LI N M, PAN J X, et al. Interactions between tea products and wheat starch during retrogradation[J]. *Food Bioscience*, 2020, 34: 100523.
- [11] LIU J, WANG X C, YONG H, et al. Recent advances in flavonoid-grafted polysaccharides: Synthesis, structural characterization, bioactivities and potential applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 116: 1011–1025.
- [12] 井乐刚, 张永忠. 大豆异黄酮的物理化学性质[J]. *中国农学通报*, 2006, 22(1): 85–87.
- JING L G, ZHANG Y Z. Physical and chemical properties of soybean isoflavones[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006, 22(1): 85–87.
- [13] 李紫薇, 曹庸, 苗建银. 大豆异黄酮及其苷元的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(20): 348–355.
- LI Z W, CAO Y, MIAO J Y. Research progress of soy isoflavones and adlycones[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(20): 348–355.
- [14] LUO S L, ZHANG S B. Effective soybean's components and their functions[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2019(12): 103–107.
- [15] 王娜, 吴长玲, 陈凡凡, 等. 高压均质对大豆分离蛋白-大豆异黄酮相互作用及其复合物功能性质的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(19): 146–153.
- WANG N, WU C L, CHEN F F, et al. Effect of high pressure homogenization on soybean protein isolate- soybean isoflavone interaction and functional properties of their complex[J]. *Food Science*, 2020, 41(19): 146–153.
- [16] 张月洁, 兰韬, 初侨, 等. 大豆异黄酮的制备技术与功能活性进展研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 5964–5970.
- ZHANG Y J, LAN T, CHU Q, et al. Progress in preparation technology and functional activity of soybean isoflavones[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(17): 5964–5970.
- [17] LI S, WANG C, FU X, et al. Encapsulation of lutein into swelled cornstarch granules: Structure, stability and in vitro digestion[J]. *Food Chemistry*, 2018, 268(01): 362–368.
- [18] 张丹丹, 李荣芳, 罗磊, 等. 皂荚糖胶对玉米淀粉老化性质的影响及体系的水分分布研究[J]. *食品科学*, 2021, 42(12): 31–36.
- ZHANG D D, LI R F, LUO L, et al. Effects of gleditsiasinensis lam. gum on the retrogradation



- properties of corn starch and water distribution in mixture systems[J]. *Food Science*, 2021, 42(12): 31–36.
- [19] 肖瑜, 杨新标, 林楠, 等. 不同蛋白质对大黄米淀粉老化特性的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 45–51.
- XIAO Y, YANG X B, LIN N, et al. Effects of adding different proteins on retrogradation properties of proso millet starch[J]. *Food Science*, 2020, 41(16): 45–51.
- [20] 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 S C, SUN X S. Effects of rutin and quercetin on the physicochemical properties of wheat starch[J]. *Food Science*, 2018, 39(2): 25–30.
- [21] ZHAO C, YIN H, YAN J, et al. Structural and physicochemical properties of soya bean protein isolate/maltodextrin mixture and glycosylation conjugates[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, doi:10.1111/ijfs.14595.
- [22] WANG S, XIANG W, FAN H, et al. Study on the mobility of water and its correlation with the spoilage process of salmon (*Salmo solar*) stored at 0 and 4 °C by low-field nuclear magnetic resonance (LF NMR1H)[J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2018, 55(1): 173–182.
- [23] WANG L, XU J, FAN X, et al. The effect of branched limit dextrin on corn and waxy corn gelatinization and retrogradation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106(2): 116–122.
- [24] HSU S, LU S, HUANG C. Viscoelastic changes of rice starch suspensions during gelatinization[J]. *Journal of Food Science*, 2000, 65(2): 215–220.
- [25] 丁月平. 苦槠淀粉理化性质及其体外消化特性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- DING Y P. The study of physicochemical properties and in vitro digestibility of castanopsis sclerophylla starch[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.
- [26] CHEN X, HE X W, ZHANG B, et al. Effects of adding corn oil and soy protein to corn starch on the physicochemical and digestive properties of the starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 481–486.
- [27] SMITS A L M, KRUIKAMP P H, VAN SOEST J J G, et al. The influence of various small plasticis-ers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51(4): 417–424.
- [28] YU S, MA Y, SUN D W. Effects of freezing rates on starch retrogradation and textural properties of cooked rice during storage[J]. *LWT – Food Science and Technology*, 2010, 43(7): 1138–1143.
- [29] 修琳, 张森, 许秀颖, 等. 绿豆蛋白对荞麦淀粉糊化和流变特性的影响[J/OL]. *食品科学*, 41(16): 57–61.
- XIU L, ZHANG M, XU X Y, et al. Effect of mung bean protein on gelatinization and rheological properties of buckwheat starch[J]. *Food Science*, 41(16): 57–61.
- [30] CHAI Y, WANG M, ZHANG G. Interaction between amylose and tea polyphenols modulates the postprandial glycemic response to high-amylose maize starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(36): 8608–8615.
- [31] 刘成梅, 王日思, 罗舜菁, 等. 两种分子质量大豆可溶性膳食纤维对大米淀粉老化性质的影响[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(10): 110–116.
- LIU C M, WANG R S, LUO S J, et al. Effect of soybean soluble dietary fibers of different molecular weight on retrogradation properties of rice starch[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(10): 110–116.
- [32] 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 J, LIU G, OU Q H, 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.
- [33] ZHOU D, MA Z, YIN X, et al. Structural characteristics and physicochemical properties of field pea starch modified by physical, enzymatic, and acid treatments[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 386–394.
- [34] VAN SOEST J J G, TOURNOIS H, DE WIT D, et al. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 279: 201–214.
- [35] WU J, LI L, WU X, et al. Characterization of oat

- (Avenanuda L.)  $\beta$ -glucan cryogelation process by low field NMR [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(1): 310–319.
- [36] YANG S, LIU J, ZHENG M, et al. Effect of fermentation on water mobility and distribution in fermented cornmeal using LF-NMR and its correlation with substrate[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(2): 1027–1036.
- [37] DING Z U, XIONG H, WANG Z, et al. Effects of different emulsifiers on the bonding performance, freeze-thaw stability and retrogradation behavior of the resulting high amylose starch-based wood adhesive [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538: 192–201.

### Effect of Soy Isoflavones on the Retrogradation Properties of Corn Starch and Water Migration Research

Wang Siqi, Xu Xiuying\*, Cui Weijian, Wu Tianhao, Wu Yuzhu, Zhao Chengbin, Liu Jingsheng  
(*Jilin Agricultural University, Changchun 130118*)

**Abstract** Through Fourier infrared spectrometer (FT-IR), rheometer, texture analyzer, low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and differential calorimetry scanner (DSC), used corn starch as raw material, the aging and water migration of corn starch with different content of soy isoflavones was analyzed the impact of characteristics. The results showed that the starch aging degree deepened during the storage period. After adding soy isoflavones, the change rate of the elastic modulus of starch gel was reduced, and the short-term aging of corn starch was delayed. With the same storage period, as the concentration of soy isoflavones increased, the starch retrogradation rate decreased significantly; the hardness value decreased, the gel texture was softer; the hydrogen bond absorption peak was red-shifted, the values at  $R_{1047/1022}$  and  $R_{995/1022}$  gradually decreased, and the relative degree of order decreased; the content of bound water and non-flowing water increased, and the free water content decreased. Soy isoflavones could effectively inhibit the long-term aging of starch, the study could provide basic data on the effect of flavonoids on starch retrogradation properties.

**Keywords** corn starch; soy isoflavones; retrogradation properties; water migration