

# 核磁共振技术研究淀粉及其抗性淀粉中水分的流动性

王娜<sup>1</sup>, 张锦胜<sup>1</sup>, 金志强<sup>1</sup>, 刘玉环<sup>1</sup>, 林向阳<sup>2</sup>, 钱菲<sup>1</sup>, 赵琴琴<sup>1</sup>, 阮榕生<sup>1,\*</sup>

(1.南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047;

2.福州大学生物科学与工程学院, 福建 福州 350002)

**摘要:** 利用核磁共振技术研究淀粉及其抗性淀粉中水分的流动性。结果表明: 随着淀粉的性质发生变化, 水分的流动性变化明显; 与原淀粉相比, 抗性淀粉的水合能力明显增加, 持水能力和水分流动性均降低。从磁共振的角度考察, 抗性淀粉中水分流动性低于其原淀粉中的水分流动性。

**关键词:** 核磁共振; 淀粉; 抗性淀粉(RS); 水分流动性

## NMR and MRI Studies of Water Mobility in Native and Resistant Starches

WANG Na<sup>1</sup>, ZHANG Jin-sheng<sup>1</sup>, JIN Zhi-qiang<sup>1</sup>, LIU Yu-huan<sup>1</sup>, LIN Xiang-yang<sup>2</sup>, QIAN Fei<sup>1</sup>, ZHAO Qin-qin<sup>1</sup>, RUAN Rong-sheng<sup>1,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Engineering Research Center for Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 2. College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** NMR and MRI were used for the studies of water mobility in native and resistant starches which can not be achieved easily by conventional techniques. With the change in the nature of starch, the water mobility was changed significantly. The hydration capacity of resistant starch was rather higher than that of native starch, while both the water holding capacity and the water mobility were lower. From NMR analysis, we conclude that the water mobility in resistant starch is lower than that in native starch.

**Key words:** nuclear resonance; starch; RS (resistant starch); water mobility

中图分类号: TS235.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)17-0020-04

<sup>1</sup>HNMR 可用于研究水分含量与淀粉悬液的分子流动性, 现国外利用<sup>1</sup>HNMR 对淀粉的研究已比较多, 但是在国内尚属领先, 另外, 利用该项技术研究抗性淀粉中的水分流动性在国内外均属领先。目前, 抗性淀粉在国内的研究主要集中在制备工艺、功能特性等方面。抗性淀粉现在被一些学者认为是功能性食品, 在减肥和降血压、降血糖、改善便秘方面能够发挥很大的作用, 还可以作为一种添加剂, 加入食品改善风味和感官<sup>[1-3]</sup>。但是, 对其内部水分的变化、水分的分布和迁移方面的研究比较少, 并且利用传统的手段在这方面研究也比较困难。因此, 从微观的角度进一步研究其内部水分

的分布和迁移是很有必要的, 核磁共振及其成像技术不受样品状态、形状和大小的限制从而实现对其进行无破坏、无污染、快速的测量。Assifaoui 等利用<sup>1</sup>HNMR 技术研究了饼干面团水分流动性。FID 测得的  $T_2^*=11\mu\text{s}$  与棕榈油、淀粉、麸质的结晶相有关。CPMG 测得的三组数据:  $T_{21}=2\text{ms}$ 、 $T_{22}=12\text{ms}$ 、 $T_{23}=105\text{ms}$ ,  $T_{21}$  与内部质子有关,  $T_{22}$  是表示与蔗糖和淀粉相互作用的那部分质子,  $T_{23}$  则表示非极性质子, 与饼干面团中的脂肪含量相同<sup>[4]</sup>。Choi 等利用<sup>1</sup>HNMR 对化学改性后的小麦淀粉进行分子流动性研究<sup>[5]</sup>。Kasai 等在大米的蒸煮和成熟过程中, 研究其内部水分分布和迁移, 利用<sup>1</sup>HNMR 及其

收稿日期: 2009-04-16

基金项目: 国家重点实验室自由基探索课题(SKLF-TS-2008014); 江西省教育厅创新基金项目(S00478);

教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(IRT0540); 福建省青年科技人才创新项目(2007F3052)

作者简介: 王娜(1983—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: wnmw1666@126.com

\* 通讯作者: 阮榕生(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: ruanx001@umn.edu

MRI 研究大米、马铃薯等食品的煮熟过程, 分析了马铃薯淀粉的弛豫参数, 同时对其感官进行预测。研究发现, 在大米的成熟过程中, 水分含量与  $T_2$  存在着一定的关系, 即  $W=2.046\ln(0.685T_2)$ ,  $T_2$  与相应的水分含量关系为  $10 < T_2 < 17\text{ms}(0.48 < W < 0.6)$ 、 $17 < T_2 < 38\text{ms}(0.6 < W < 0.8)$ 、 $38 < T_2 < 63(0.8 < W < 0.93)^{[6-8]}$ 。

利用磁共振 CPMG 序列得到弛豫时间( $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ )及其相应的质子密度, 弥补了传统方法上的缺陷, 提高了操作的效率, 并且可以从内部微观结构的角度, 无损检测样品中的水分流动性, 能够显示出磁共振技术在食品中的明显优势, 为推广磁共振技术在食品中的应用具有一定的理论意义和实践指导作用。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

红薯淀粉、小麦淀粉、玉米淀粉 南昌市购; 抗性淀粉 自制。

0.2mol/L HCl 溶液、0.05603mol/L NaOH 溶液均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

0.3T <sup>1</sup>H YOMINGMR2 IMAGING 核磁共振成像系统(配备内径为 15.6cm 的射频线圈) 宁波健信机械有限公司; SL2002N 型电子天平 上海民桥精密科学仪器有限公司; ZDX-35BI 型座式自动电热压力蒸汽灭菌锅 上海申安医疗器械厂; 多功能 pH 计 Meitier Tolfdo 公司; YLE-1000 恒温水浴锅 上海贺德实验有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 抗性淀粉的制备

不同淀粉的最佳制备工艺条件<sup>[9-10]</sup>为:

制备小麦抗性淀粉的最佳工艺条件: 淀粉乳浓度 30%、pH6.0、沸水浴预糊化、压热温度 120℃、压热时间 40min、4℃放置 24h。

制备玉米抗性淀粉的最佳工艺条件: 淀粉乳浓度 25%、pH8.0、沸水浴预糊化、压热温度 120℃、压热时间 30min、4℃放置 24h。

制备红薯抗性淀粉的最佳工艺条件: 淀粉乳浓度 20%、pH7.0、80℃预糊化、压热温度 120℃、压热时间 30min、4℃放置 24h。

最后将制得的抗性淀粉在干燥箱 80℃下烘干, 粉碎, 即得到抗性淀粉。

#### 1.3.2 淀粉及抗性淀粉悬浊液的配制

将原淀粉与水以 1:1.5、1:2、1:2.5、1:3、1:3.5、1:4(m/V)配成溶液, 摇匀, 放置在核磁共振成像系统的配套射频线圈内, 尽量保持样品中心、磁体中心和线圈中心在同一位置。通过磁共振序列 CPMG 测定弛豫时

间  $T_2$ 。将自制抗性淀粉与水按照同一比例混合均匀, 按照该方法测定弛豫时间  $T_1$ 、 $T_2$ , 考察弛豫参数的变化, 研究原淀粉、抗性淀粉中的水分流动性。

#### 1.3.3 磁共振参数的测定

利用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)脉冲序列测定样品的自旋-自旋弛豫时间  $T_2$ , 样品分别置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心, 进行 CPMG 脉冲序列实验。CPMG 实验采用的参数: 采样点数(TD)8192、回波个数(CO)380、重复扫描次数(NS)16、弛豫衰减时间(DO)4000ms。利用  $T_2$ -CPMG 拟合程序计算出  $T_2$  值。

## 2 结果与分析

利用磁共振 CPMG 序列测定淀粉和抗性淀粉的弛豫特性, 得到弛豫时间  $T_2$  及其相应的质子密度, 拟合数据采用的是  $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $T_{23}$  三组分:  $T_{21}$  代表大分子物质结合最紧密的水分;  $T_{22}$  代表大分子物质结合不太紧密的水分;  $T_{23}$  代表在体系中比较自由的水分。弛豫时间与其对应的质子密度代表的含义是一致的, 在磁共振技术中, 弛豫时间与其相对应的质子密度的变化趋势是一致的。

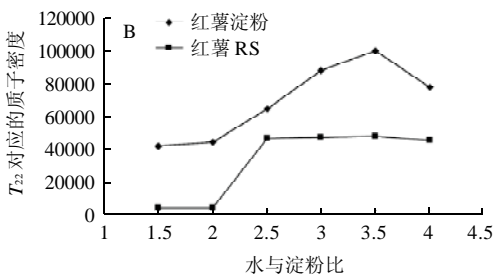
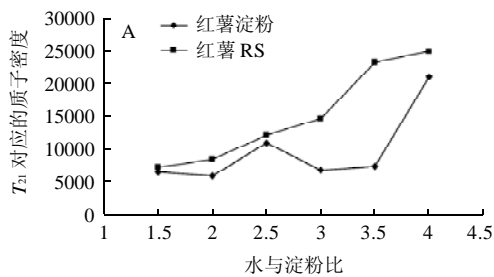
淀粉是重要的植物多糖, 是碳水化合物的来源, 有较强的吸水性和持水能力, 可用于流体食品增稠、半固体食品凝胶、维持乳浊液的稳定。淀粉的物理性质和结构特性很大程度上取决于与水分的相互作用, 这种相互作用是复杂的, 水既是溶剂又是可塑剂, 并且参与淀粉水合。淀粉粒中水分的分布和流动很难研究。早期有研究表明, 在淀粉中, 存在着不止一种水分, 可以从流动性和结合情况来划分, 而水分存在的形态一直没有具体的划分标准。弛豫时间  $T_2$  表明随着淀粉含量的增加, 分子流动性下降<sup>[1]</sup>。

#### 2.1 与淀粉和抗性淀粉结合的水分

淀粉稀溶液或淀粉糊在低温下静置一段时间后, 浊度增加, 溶解度减少, 在稀溶液中会有沉淀形成。如果冷却速度快, 尤其是高浓度的淀粉糊, 就会变成凝胶体(凝胶长时间保持时, 出现回生), 这种现象称为淀粉的回生或老化<sup>[9]</sup>。抗性淀粉经过压热处理, 尤其在直链淀粉含量丰富的淀粉冷却时, 老化现象尤其明显。冷却时, 直链淀粉结晶聚合, 形成了凝胶体。虽然支链淀粉也可以在冷却时重新凝聚, 但是线性直链淀粉分子具有更强的再聚合形成氢键的能力, 紧紧包围着巨大的支链淀粉分子<sup>[10]</sup>。回生后的直链淀粉性质非常稳定, 即使在高温高压的情况下也不容易溶解。从图 1A、2A、3A 明显看出, 与抗性淀粉紧密结合的那部分水分比与淀粉结合的多, 在直链淀粉回生老化的过程中, 有一部分水已经存在于抗性淀粉中, 并且结合相当紧密, 在常温常压的情况下, 基本上不会蒸发或者损失。还有

分支长、浓度高的支链淀粉也相应的发生凝聚回生,也包含了一部分水分,二者在同时回生的情况下,回生的直链淀粉将回生的支链淀粉包围,直链淀粉中结合紧密的那部分水分比支链淀粉中含量高。其实这部分水分与实验中的悬浮液没有很大的关系,这部分水分是在淀粉回生的过程中已经存在的。在磁共振实验中,拟合的第二个数据  $T_{22}$  代表结合不太紧密的那部分水分,从图 1B、2B、3B 能够看出,淀粉与水形成水溶液的时候,淀粉中暴露在外面的有效羟基相对比抗性淀粉的多,抗性淀粉回生之后,结晶凝聚,羟基重新排列成有序规则的结晶状,因此淀粉结合水分的能力也比较强。

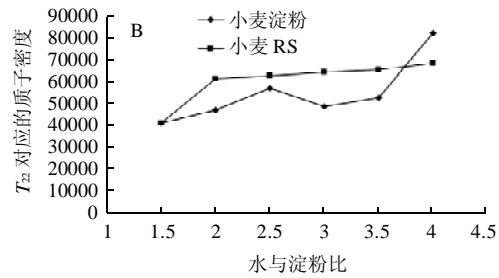
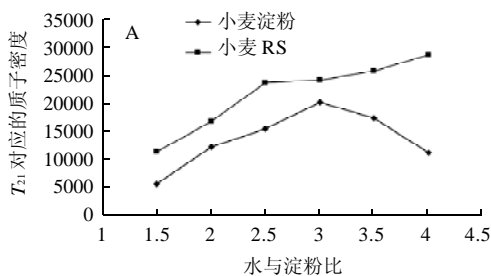
在以上分析中,除了外部的水分,抗性淀粉与水结合最紧密的那部分水分较多,但是由于其自身结晶,因而持水能力相应的下降,使得水分在其内部的流动性明显降低。然而淀粉没有经过结晶,处于原来相对比较自由分散、无规则的状态,内部的水分也能够自由运动,因而流动性比较强。



A. 与  $T_{21}$  的相关性; B. 与  $T_{22}$  的相关性。

图 1 红薯淀粉及其抗性淀粉的质子密度与弛豫时间的相关性

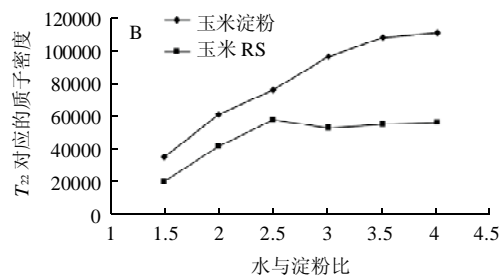
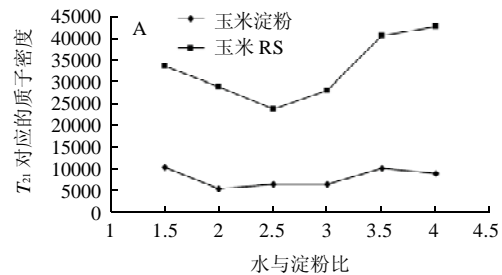
Fig.1 Relationships between proton density and relaxation time ( $T_{21}$  and  $T_{22}$ ) of sweet potato native and resistant starches



A. 与  $T_{21}$  的相关性; B. 与  $T_{22}$  的相关性。

图 2 小麦淀粉及其抗性淀粉的质子密度与弛豫时间的相关性

Fig.2 Relationships between proton density and relaxation time ( $T_{21}$  and  $T_{22}$ ) of wheat native and resistant starches



A. 与  $T_{21}$  的相关性; B. 与  $T_{22}$  的相关性。

图 3 玉米淀粉及其抗性淀粉的质子密度与弛豫时间的相关性

Fig.3 Relationships between proton density and relaxation time ( $T_{21}$  and  $T_{22}$ ) of corn native and resistant starches

## 2.2 淀粉和抗性淀粉中自由的水分

抗性淀粉一旦形成,性质非常稳定,基本上不会与外界的水分结合,溶解性很小,不会形成溶液,所以基本上加入的水分都是以游离的形式存在,所以自由水分的含量很高。淀粉与水接触,在淀粉表面形成羟基结合水,其结合水的能力有一定程度的增加,相对自由的水分减少,从图 4 中可以很直观地看出这一变化趋势。而且发现,当水与抗性淀粉比例为 2.5 时,产生了一个拐点,即使水分再继续增加,它们的持水性和水分的流动性也不会增加,处于平缓稳定的状态。这说明抗性淀粉表面和内部结合水已经处于饱和状态,因此在抗性淀粉中的自由水分含量比较多。

从图 4 还可看出,水与淀粉、抗性淀粉的比例从 1 增加到 3 时,它们的持水性以及水分的流动性的变化比较明显。淀粉的变化比较平缓,而抗性淀粉增加的趋势很大,说明自由的水分在抗性淀粉中很多,是因

为抗性淀粉结合水分的能力下降, 只能以自由水分的形式存在, 既不能溶解于水又不能吸水, 水分基本上处于游离状态。然而淀粉与其相比, 则存在着一定的差异, 在水与淀粉比例大约为 3 时, 自由水的成分逐渐增加, 增加的趋势很大, 说明开始时自由的水分含量不高, 直至不能持水, 当淀粉溶液达到饱和时, 加水量继续增加, 质子密度增加趋势很明显。

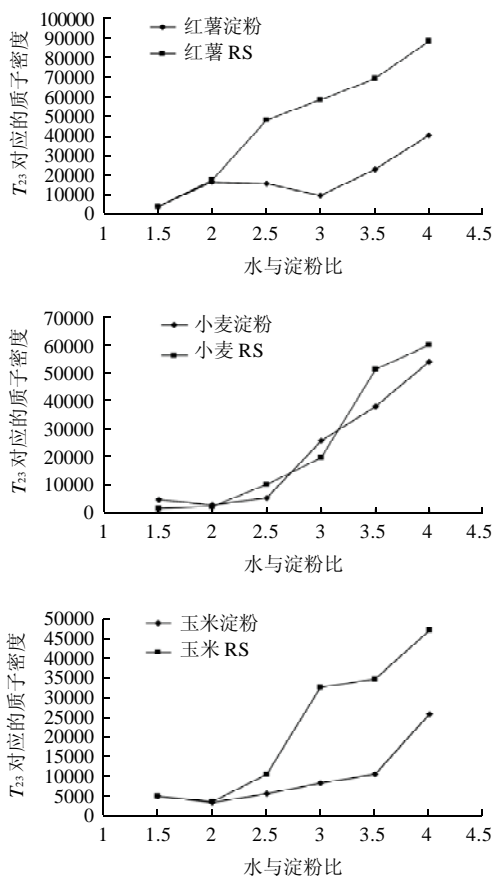


图4 不同来源淀粉及其抗性淀粉的质子密度与弛豫时间  $T_{23}$  的相关性  
Fig.4 Relationships between proton density and relaxation time ( $T_{23}$ ) of native and resistant starches from sweet potato, wheat and corn

### 3 结论

3.1 从抗性淀粉的角度讲, 其持水性降低, 结合水的能力在回生之前(淀粉)比较强, 但是回生之后, 结晶凝聚暴露在外面的有效羟基比较少, 最终自由水分的含量很高, 就其内部而言, 抗性淀粉中的水分流动性很低。

3.2 从淀粉转变为抗性淀粉, 淀粉的颗粒结构发生了很大的变化, 因而在其内部水分的流动性也发生了很大的变化。

3.3 从磁共振特性上看, 抗性淀粉弛豫时间  $T_{21}$  对应的质子密度比淀粉的低, 说明流动性很弱, 但是弛豫时间  $T_{23}$  对应的质子密度比较大, 说明自由水分比淀粉的多, 此时, 水分几乎是外部的水分, 不是淀粉颗粒内部的水分, 流动性增加。抗性淀粉中的水分流动性远远小于淀粉中的水分流动性, 并且此项研究也充分体现了核磁共振技术的优势, 从而可以进一步推广其在食品科学中的应用, 为食品工业生产和应用提供一定的理论基础和指导。

#### 参考文献:

- [1] 张丽娜. 甘薯抗性淀粉的制备[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(4): 63-65.
- [2] 关杨. 压热法制备荞麦抗性淀粉工艺优化[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 219-223.
- [3] 吕微. 抗性淀粉生理功能研究[J]. 粮食与油脂, 2007(4): 17-19.
- [4] ASSIFA OUI A. Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field  $^1\text{H}$  NMR technique[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 197-204.
- [5] CHOIS G, KERR W L. Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed  $^1\text{H}$  NMR[J]. Lebensm-Wiss U-Technol, 2003,36: 105-112.
- [6] KASAI M. NMR imaging investigation of rice cooking[J]. Food Research International, 2005, 38: 403-410.
- [7] THYGESEN L G. Prediction of sensory texture quality of boiled potatoes from low-field  $^1\text{H}$  NMR of raw potatoes. The role of chemical constituents[J]. Lebensm-Wiss U-Technol, 2001, 34: 469-477.
- [8] KASAI M. Quantitative NMR imaging study of the cooking of Japonica and Indica rice[J]. Food Research International, 2007, 40: 1020-1029.
- [9] 高嘉安. 淀粉与淀粉制品工艺学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.
- [10] 张莉. 早籼米抗性淀粉定量分析及制备技术研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2005.