

吴丽晶, 车黎明*, 陈晓东

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系 福建厦门 361005)

摘要: 淀粉老化会导致淀粉基食品变硬、弹性减小, 严重缩短这些产品的货架期。本文通过 X-射线衍射、质构分析、色泽分析和傅立叶变换红外光谱等方法检测甘薯淀粉样品在长期储存过程中(80d)的结构和特性变化, 研究茶多酚对甘薯淀粉的抗老化效果。纯甘薯淀粉在放置 80d 之后, 硬度接近初始硬度的 30 倍, 而加入 9wt.% 茶多酚之后, 硬度增大趋势得到明显的抑制, 80d 之后淀粉胶体硬度不足初始硬度的 4 倍。实验结果显示, 茶多酚可抑制甘薯淀粉形成结晶结构, 延缓其结晶过程, 从而降低甘薯淀粉胶体的硬度, 减小胶体的硬度和色泽变化。这说明茶多酚可有效抑制甘薯淀粉的老化。

关键词: 茶多酚, 甘薯, 淀粉, 抗老化

Effect of tea polyphenols on the retrogradation of sweet potato starch

WU Li-jing, CHE Li-ming*, CHEN Xiao-dong

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Retrogradation in cooked starch based products significantly shortens the shelf life of these products as they become firm and less elastic during storage. In this work, the effect of tea polyphenols (TPs) on the retrogradation of sweet potato starch during long-term storage(80d) was evaluated by characterizing sweet potato starch sample using X-ray diffraction(XRD), texture profile analysis(TPA), color analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). After storage for 80d, the hardness of pure sweet potato starch increased to about 30 times of initial hardness. While for sweet potato starch with 9wt.% TPs, the normalized hardness was less than 4. The experimental results showed that TPs retard the recrystallization of starch, resulting in decrease in the hardness of sweet potato starch gel. The variations of hardness and color of the sweet potato starch gel were also limited by the addition of TPs. The results suggested that the retrogradation of sweet potato starch was inhibited by TPs.

Key words: tea polyphenols; sweet potato; starch; anti-retrogradation

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)21-0123-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.21.018

甘薯淀粉是食品加工和生产中的重要原料, 可以制作成面包等各式各样的点心, 具有广泛的应用。糊化后的甘薯淀粉在储存过程中会迅速老化, 引起失水、颜色变暗、弹性降低和硬度增大等不良后果, 严重影响其制品的货架期^[1]。

茶多酚是从茶叶中提取的多羟基酚类天然抗氧化剂, 又叫茶单宁或茶鞣质, 是茶叶中多酚类物质的总称, 具有抗氧化、抗癌、抗衰老、防辐射、防腐保鲜、抑菌除臭等多种功效^[2-5]。Wu 等人研究发现绿茶多酚、红茶多酚对大米、小麦和土豆淀粉都有一定的抗老化效果, 但是茶多酚对甘薯淀粉抗老化效果还未见诸报道^[6-8]。有文献报道 β -环糊精可以抑制大米淀粉的回生, 但对于糯性大米淀粉, 即支链含量较高的淀粉, β -环糊精却没有明显的抗老化的效果^[9]。

所以茶多酚对其他种类淀粉, 特别是应用广泛的甘薯淀粉的抗老化效果有待进一步研究。本文拟通过 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、质构分析(texture profile analysis, TPA)、色泽分析和傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)等方法检测甘薯淀粉样品在长期储存过程中(80d)的结构和特性变化, 研究茶多酚对甘薯淀粉的抗老化效果, 为茶多酚的抗淀粉老化运用提供一定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

山梨酸钾 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲基硅油 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甘薯淀粉 日本和光纯药工业株式会社; 茶多酚 安徽红星药业有限责任公司。

pH 计 PB-10 梅特勒-托利多仪器有限公司; 电子天平 AL 204 梅特勒-托利多仪器有限公司; 集

收稿日期: 2014-03-24

作者简介: 吴丽晶(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学。

* 通讯作者: 车黎明(1982-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 干燥。

热式恒温加热磁力搅拌器 DF-101S 巩义市予华仪器有限公司; 冷冻干燥机 LGJ-10D 北京四环科学仪器有限公司; X 射线衍射仪 Ultima IV Rigaku; 质构仪: TRAPEZIUM X EZ-S-1 N Shimadzu; 测色仪: CM-700d Konica Minolta; 傅里叶变换红外光谱: Nicolet 6700 Thermo Nicolet; 智能光照培养箱: Pax-150c 宁波海曙赛福实验仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 甘薯淀粉和茶多酚的比例分别为 15.00:0, 14.55:0.45, 14.10:0.9 和 13.65:1.35 (w:w)。15g 淀粉/茶多酚混合物与 65mg 的山梨酸钾一起加入到 50mL 的去离子水中。用 1mol/L 的盐酸将混合液的 pH 调整到 4.5。然后将混合液在 100℃ 的油浴锅中密闭搅拌加热 20min。糊化后的淀粉胶体装入称量瓶(高 2.5cm, 直径 8.0cm)中, 在胶体表面滴加 3mL 的甲基硅油以防止水分挥发。最后将样品放入恒温箱中, 每隔一定时间进行检测。其中, XRD、色泽和 FT-IR 检测的样品储存温度为 6℃; 而 TPA 检测的样品储存温度为 25℃。

1.2.2 XRD 检测 恒温箱中的样品保存 0、5、10、20、40 和 60d 后进行 XRD 检测。在检测之前, 淀粉胶体首先进行冷冻干燥, 然后将冻干的样品进行研磨, 用 60 目的筛子筛选得到样品粉末。XRD 的检测条件为 20kv 和 35mA, 扫描角度从 4° 到 40°, 扫描速度为 4°/min。扫描得到的图谱用 XPert High Score Plus、Jade version 6.5 和 OriginPro version 7.5 进行处理和分析。

1.2.3 TPA 检测 用于 TPA 检测的探头呈圆柱状, 直径为 5mm。探头以 2mm/min 的速度下压样品。为了防止样品的整体结构被破坏, 探头压缩的距离控制在样品厚度的 20%, 即 3mm。压缩过程中检测到的最大压力即为样品的硬度。对三个平行样品进行检测, 然后将测得的硬度数据取平均值。得到的平均硬度值用式(1)进行归一化, 得到样品的相对硬度:

$$NH_t = \frac{H_t}{H_0} \quad \text{式(1)}$$

其中, NH_t 是样品在 t 时的相对硬度, H_t 和 H_0 分别是 t 时和 0 时测得的硬度数据。

1.2.4 色泽分析 用 CM-700d 测色仪对三个平行样品进行色泽分析, 每个样品测三次取均值。三个平行样品的颜色值再取均值, 得到样品的最终颜色值(Hunter Lab 色系)。在储存过程中, 淀粉样品因老化而引起的色泽变化式(2)来计算:

$$\Delta E_t = \sqrt{(a_t^* - a_0^*)^2 + (b_t^* - b_0^*)^2 + (L_t^* - L_0^*)^2} \quad \text{式(2)}$$

其中 a^* 代表红绿值, b^* 代表黄蓝值, L^* 代表亮度, 下标 t 表示样品储存的时间, 下标 0 代表初始时刻^[10]。为了研究淀粉样品的色泽变化规律, 用式(3)对色泽变化值 ΔE_t 进行一级衰减指数函数拟合:

$$\Delta E_t = A \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{B}\right) \right) \quad \text{式(3)}$$

其中 A 和 B 均为拟合参数。数据拟合采用

Matlab 软件进行。

1.2.5 FT-IR 检测 样品制备方法同 XRD 检测。淀粉样品与溴化钾粉末混合均匀后, 用压片机制得样品片。FT-IR 扫描的范围 4000~400 cm^{-1} , 步长为 2 cm^{-1} 。扫描得到的图谱用 OriginPro version 7.5 进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 XRD 检测结果

罗志刚等人^[11]报道甘薯淀粉在 2θ 为 14.7°、16.9°、17.7° 和 22.6° 处出现明显的衍射峰, 并且仅在 16.9° 处是衍射强峰, 其余 3 处均为中等强度的峰, 既不同于玉米淀粉的 A 型衍射谱, 又不同于马铃薯淀粉的 B 型衍射谱, 故甘薯淀粉的结晶结构为 C 型, 即 A 型和 B 型结晶结构的混合结构^[11]。

本研究的 XRD 检测结果如图 1 所示。在图 1a 中, 没有观测到 C 型结晶结构的特征峰。这说明甘薯淀粉在糊化之后, 结晶结构消失, 呈无定形态。

XRD 图谱上尖锐的特征峰对应的是淀粉分子的长程有序结构, 即晶体结构; 而相对平坦的“馒头峰”对应的则是淀粉分子的短程有序结构, 即半晶体结构。在图 1 中, 四个茶多酚浓度的甘薯淀粉样品在初始时均呈现一个平坦的“馒头峰”, 这主要是由直链淀粉形成的短程有序结构所引起。从图 1 中还可以看出, 没有添加茶多酚的甘薯淀粉样品在放置 10d 之后, 其 XRD 谱线在 16.9° (2θ) 的位置呈现较明显的特征峰; 而添加 6wt.% 或 9wt.% 茶多酚的甘薯淀粉样品在放置 10d 后, 其 XRD 谱线在 16.9° (2θ) 的位置未观测到明显的特征峰。添加茶多酚的甘薯淀粉样品储存到 20d 时, 其 XRD 谱线在 16.9° (2θ) 的位置才可观测到特征峰。图 1 还显示, 四个甘薯淀粉样品在储存 60d 后, 其 XRD 谱线在 16.9° (2θ) 的位置均出现了明显的特征峰, 但是添加茶多酚的样品, 其特征峰的衍射强度增大趋势较弱。这说明茶多酚有效抑制了甘薯淀粉的结晶结构形成。茶多酚分子上丰富 -OH 可与甘薯淀粉分子上的 -OH 形成氢键, 从而减少游离淀粉分子的数量, 限制淀粉分子之间通过氢键产生相互作用, 形成氢键而老化^[6, 12]。Wu 等人的研究也证实茶多酚可以与大米淀粉分子通过氢键产生相互作用, 从而抑制大米淀粉因形成结晶结构而老化。

2.2 TPA 检测结果

对于淀粉基食品, 硬度是其最主要的感官特性之一, 因此也是淀粉基食物最重要的检测指标。在储存过程中, 淀粉老化导致淀粉基食品的硬度增加, 口感变差。检测淀粉基食品的硬度变化是评估淀粉老化程度的最直接物理方法, 不仅具有学术研究的意义, 也具有重要的实践意义。

甘薯淀粉胶体的硬度变化如图 2 所示。从图中可以看出, 在储存过程中, 甘薯淀粉胶体的硬度呈总体升高的趋势, 而且胶体的硬度随着茶多酚浓度的增加而降低, 甘薯淀粉胶体的硬度由其微观结构决定。甘薯淀粉中的直链淀粉在降温后迅速形成短程有序的半结晶结构, 这赋予了胶体最初的硬度。在

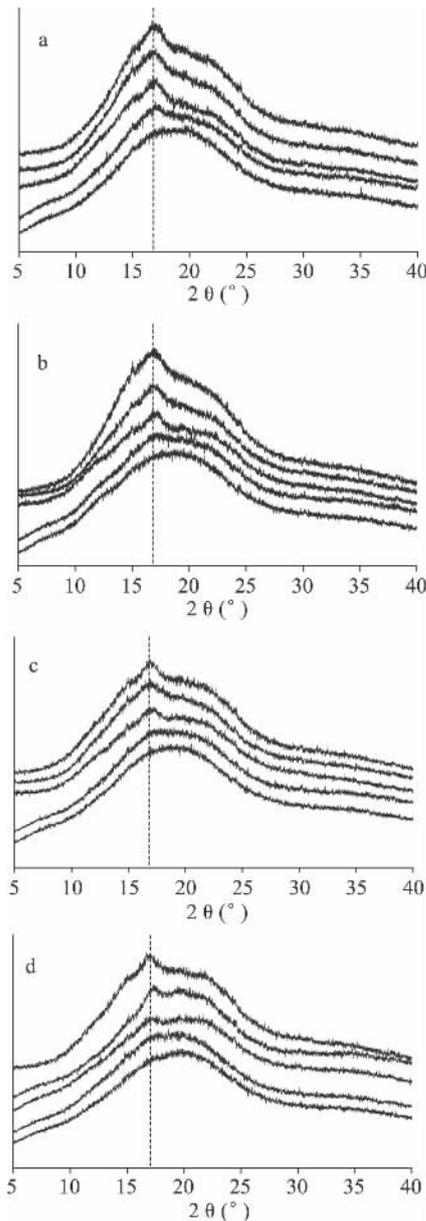


图1 甘薯淀粉样品的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of sweet potato starch

注: 茶多酚含量分别为 a: 0wt.%、b: 3wt.%、c: 6wt.%

和 d: 9wt.% ,谱线从下到上分别代表储存时间为 0、10、20、40 和 60d。

储存过程中,甘薯淀粉中的支链淀粉以直链淀粉形成的短程有序半结晶结构为核心,逐渐通过分子间和分子内的氢键形成长程有序的结晶结构,引起甘薯淀粉胶体的硬度持续升高。加入茶多酚之后,茶多酚通过氢键与淀粉相互作用^[7],抑制了淀粉的结晶过程,从而降低了甘薯淀粉胶体的硬度。茶多酚的浓度越高,与茶多酚相互作用的甘薯淀粉也就越多,淀粉的结晶越少,甘薯淀粉胶体的硬度也就越低。这与 XRD 检测的结果一致。

从图 2 中还可以看出,纯甘薯淀粉胶体的硬度在升高到一定值后,逐渐趋于稳定,这说明淀粉的结晶过程已经结束。在 25℃ 时,这一过程的时间大约是 38d。这与 Tian 等人的研究结果类似^[13]。Liu 等人也报道糯性淀粉胶体的硬度呈现越来越慢的升高

趋势^[14]。加入茶多酚之后,淀粉的结晶过程被抑制,结晶所需要的时间更长。茶多酚的浓度越高,淀粉结晶所需要的时间就越长。茶多酚含量为 9wt.% 的甘薯淀粉胶体在 25℃ 下储存 80d 之后,其硬度还在不断升高,说明淀粉的结晶过程还未完成。

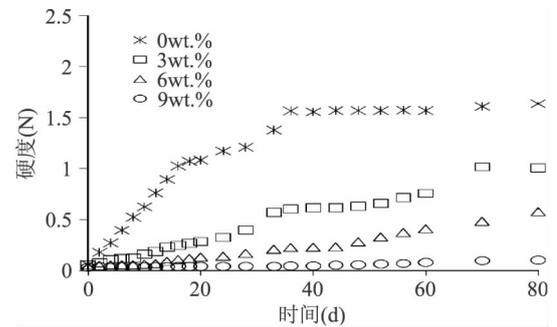


图2 甘薯淀粉胶体的硬度变化趋势(储存温度 25℃)

Fig.2 Variation of hardness of sweet potato starch gels stored at 25℃

图 3 展示的是甘薯淀粉胶体的相对硬度变化趋势。相对硬度反映了甘薯淀粉胶体硬度的变化幅度。相对硬度的值越大,说明变化越明显。从图 3 中可以看出,储存 80d 后,纯甘薯淀粉胶体的相对硬度接近 30,而茶多酚含量为 9wt.% 的甘薯淀粉胶体的相对硬度不到 4。这从硬度变化幅度的角度,进一步说明茶多酚可显著抑制甘薯淀粉的老化。

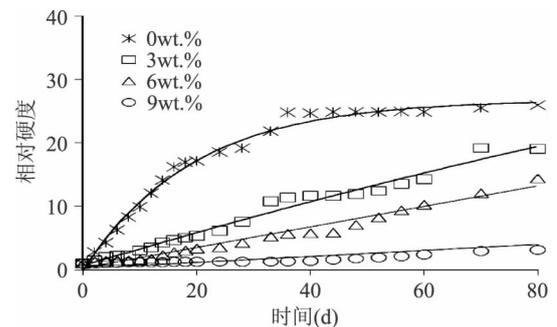


图3 甘薯淀粉胶体的相对硬度变化趋势(储存温度 25℃)

Fig.3 Variation of normalized hardness of sweet potato starch gels stored at 25℃

2.3 色泽分析结果

色泽分析的结果如表 1 所示。纯甘薯淀粉胶体是白色的半透明胶体,体现为纯木薯淀粉的 a^* 和 b^* 都接近于 0。因为茶多酚本身是棕色的,所以加入茶多酚后,甘薯淀粉胶体的颜色也变成了棕色,而且茶多酚的含量越高,样品颜色越深。这个变化趋势也可以从表 1 中看出,茶多酚浓度越高, a^* 和 b^* 越增大。随着放置时间的延长,纯木薯淀粉 L^* 变化幅度变大,加入茶多酚可以抑制 L^* 的变化速度,淀粉胶体的性质更稳定。

淀粉老化除了引起淀粉基食品的硬度升高,弹性降低之外,还会对食品的色泽产生一定影响,所以色泽变化也是评价淀粉老化的一个重要指标。通过与初始颜色值对比,可以得到颜色差值 ΔE 。颜色差值 ΔE 反映了样品颜色的变化程度。甘薯淀粉胶体的颜色变化趋势如图 4 所示。甘薯淀粉胶体的 ΔE

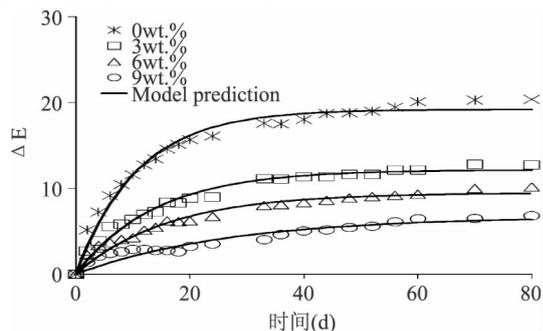
表1 甘薯淀粉胶体的颜色参数

Table 1 The color values of sweet potato starch gels

茶多酚浓度(%)	颜色参数 ^f	时间(d)				
		0	10	20	40	60
0	L*	28.19 ± 0.95 ^a	39.36 ± 1.73 ^b	43.69 ± 0.95 ^c	46.09 ± 0.60 ^d	48.17 ± 0.82 ^e
	a*	-0.62 ± 0.08 ^a	-1.64 ± 0.02 ^b	-1.60 ± 0.11 ^b	-1.63 ± 0.09 ^b	-1.69 ± 0.10 ^b
	b*	-3.31 ± 0.52 ^a	-5.67 ± 0.78 ^b	-5.36 ± 0.30 ^b	-5.15 ± 0.80 ^b	-5.15 ± 0.89 ^b
3	L*	26.64 ± 0.81 ^a	32.94 ± 0.32 ^b	35.16 ± 0.87 ^c	37.43 ± 0.30 ^d	37.97 ± 0.20 ^e
	a*	0.11 ± 0.04 ^a	0.30 ± 0.06 ^b	0.94 ± 0.04 ^c	1.54 ± 0.02 ^d	1.83 ± 0.13 ^e
	b*	1.38 ± 0.30 ^a	2.31 ± 0.11 ^b	3.56 ± 0.03 ^c	4.64 ± 0.25 ^d	5.44 ± 0.22 ^d
6	L*	26.04 ± 0.87 ^a	30.14 ± 0.74 ^b	31.80 ± 0.22 ^c	33.76 ± 0.49 ^d	34.59 ± 0.19 ^e
	a*	0.55 ± 0.11 ^a	0.77 ± 0.03 ^b	1.32 ± 0.06 ^c	1.91 ± 0.13 ^d	2.31 ± 0.09 ^e
	b*	2.66 ± 0.15 ^a	3.81 ± 0.14 ^b	4.86 ± 0.18 ^c	5.48 ± 0.37 ^d	5.91 ± 0.32 ^d
9	L*	24.55 ± 0.28 ^a	27.15 ± 0.30 ^b	27.23 ± 0.37 ^b	28.36 ± 0.64 ^c	29.98 ± 0.57 ^d
	a*	0.88 ± 0.17 ^a	1.30 ± 0.04 ^b	1.67 ± 0.05 ^c	2.35 ± 0.16 ^d	2.51 ± 0.08 ^d
	b*	2.68 ± 0.49 ^a	3.91 ± 0.12 ^b	4.35 ± 0.20 ^c	5.63 ± 0.15 ^d	5.75 ± 0.25 ^d

注:表中给出的数值是三个平行样品的平均值 ± 标准差。同一行中标不同小写字母的数据间有显著差异($p < 0.05$)。

随储存时间的延长呈增大的趋势,但是这种增大的趋势是逐渐减弱的。对颜色差值 ΔE 进行拟合可发现 ΔE 随时间的变化趋势可以用一级衰减指数函数拟合,拟合结果如表 2 所示。

图4 甘薯淀粉胶体 ΔE 的变化趋势Fig.4 Variation of ΔE of sweet potato starch gels during long-term storage

注:数据用一级衰减指数函数拟合。

表2 甘薯淀粉胶体 ΔE 的一级衰减指数函数拟合参数Table 2 Fitting parameters for ΔE of sweet potato starch gels using first order exponential decay function

茶多酚浓度(%)	A	B	R^2
0	19.21	10.82	0.9771
3	12.17	13.89	0.9746
6	9.471	16.04	0.9633
9	6.739	26.87	0.9021

从图 4 中可以看出,纯甘薯淀粉胶体的 ΔE 最高, ΔE 随着茶多酚浓度的升高而减小。对比图 4 和表 2 可发现,这个变化趋势可以从拟合参数 A 和 B 的变化体现出来。拟合参数 A 和 B 分别表示 ΔE 变化的最大值和快慢。拟合参数 A 随着茶多酚浓度的升高而减小,而拟合参数 B 随着茶多酚浓度的升高而增大。这说明加入茶多酚以后,甘薯淀粉胶体的色泽变化更小,更慢。色泽分析的结果也表明,茶多酚可以有效抑制甘薯淀粉的老化,使淀粉胶体的颜

色更稳定。

2.4 FT-IR 检测结果

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特征峰。通过观测特征峰的变化可以判断相应化学键的变化情况。甘薯淀粉样品的 FT-IR 图谱如图 5 所示,从中可观测到淀粉样品分别在 1300~900、1400、1640、2800、3400 cm^{-1} 处有特征峰;在甘薯淀粉样品储存过程中,没有特征峰的增加或减少,说明没有化学键生成或者消失,即淀粉与茶多酚不发生化学反应。据文献报导,在 3400 cm^{-1} 处是 -OH 的特征峰,2800 cm^{-1} 处是 -CH₂ 的特征峰,1640 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 处是 -COO 的特征峰,而 1300~900 cm^{-1} 处是 C-O 和 C-C 的振动引起的吸收峰,对淀粉的老化最敏感^[15-16]。从图 5 中可以看出,在没有添加茶多酚的情况下,甘薯淀粉样品在 1300~900 cm^{-1} 处的峰强度随着储存时间的延长有逐渐增加的趋势(图 5a),说明甘薯淀粉有明显的老化趋势。加入茶多酚之后,甘薯淀粉的老化受到抑制,样品在 1300~900 cm^{-1} 处的峰强度无显著(图 5b~图 5d)。FT-IR 检测的结果从分子层面上说明,茶多酚可以有效抑制甘薯淀粉的老化,这与之前的 XPD、TPA 和色泽分析结果相一致。

3 结论

本研究用 X-射线衍射、质构分析、色泽分析和傅立叶变换红外光谱等方法检测了甘薯淀粉样品在长期储存过程中(80d)的结构和特性变化,研究了茶多酚对甘薯淀粉老化的影响。加入 9wt.% 茶多酚甘薯淀粉胶体在放置 80d 之后,淀粉胶体硬度不足初始硬度的 4 倍。而纯甘薯淀粉在放置 80d 之后,硬度约为初始硬度的 30 倍。实验结果表明,茶多酚可抑制甘薯淀粉形成结晶结构,延缓其结晶过程,从而降低甘薯淀粉胶体的硬度,减小胶体的硬度和色泽变化。这说明茶多酚可有效抑制甘薯淀粉的老化。

茶多酚不但具有特殊的香味,还具有抗老化和降血脂等功效。在淀粉基食品中添加茶多酚不但可

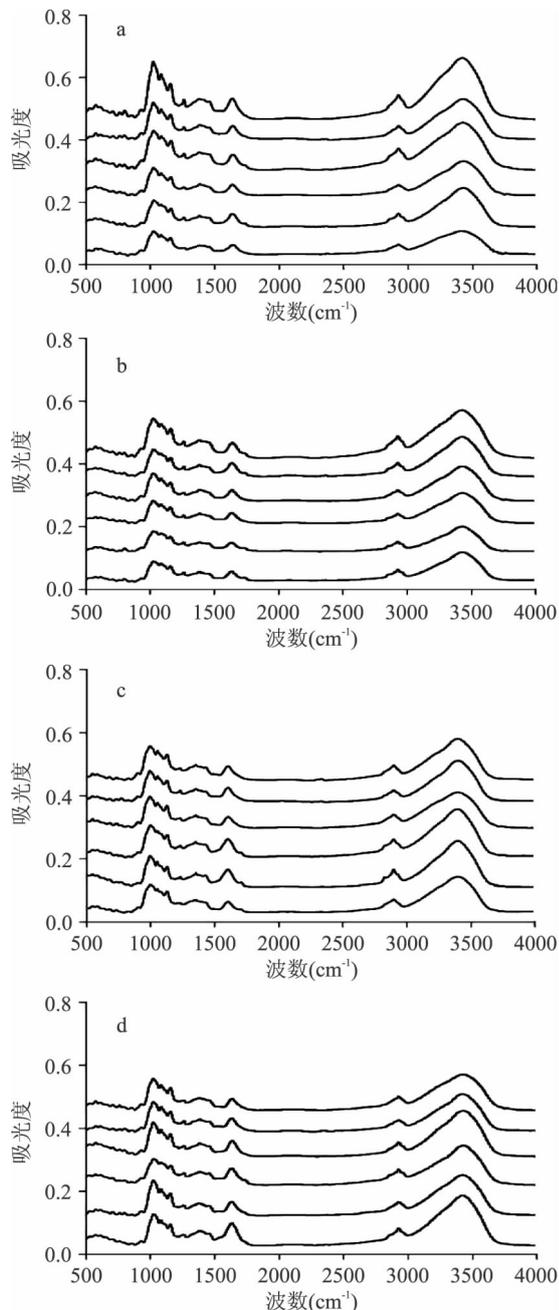


图5 甘薯淀粉样品的 FT-IR 图谱

Fig.5 FT-IR spectra of sweet potato starch

注: 茶多酚含量分别为 a: 0wt.%、b: 3wt.%、c: 6wt.%
和 d: 9wt.% 谱线从下到上分别代表储存时间为
0、5、10、20、40 和 60d。

以抑制淀粉老化,保持产品质量,延长其货架期,还可以获得具有特殊香味的功能食品,因此具有非常广阔的运用前景。

参考文献

- [1] Xu Z, Zhong F, Li Y, *et al.* Effect of polysaccharides on the gelatinization properties of cornstarch dispersions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2013, 60(2): 658-664.
- [2] 焦蓓蓓. 茶多酚的药理研究进展 [J]. *亚太传统医药* 2009, 5(1): 131-133.
- [3] 耿文学, 董华进. 茶多酚免疫调节及抗肿瘤的研究进展 [J]. *实用癌症杂志* 2009, 24(3): 315-317.
- [4] Yamane T, Hagiwara N, Tateishi, *et al.* Inhibition of azoxymethane-induced colon carcinogenesis in rat by green tea polyphenol fraction [J]. *Cancer Science*, 1991, 82: 1336-1339.
- [5] 张文明, 陈朝银, 韩本勇, 等. 茶多酚的抗病毒活性研究 [J]. *云南中医学院学报* 2007, 30(6): 57-59.
- [6] Xiao H, Lin Q, Liu G Q, *et al.* Evaluation of black tea polyphenol extract against the retrogradation of starches from various plant sources [J]. *Molecules* 2012, 17: 8147-8158.
- [7] Wu Y, Chen Z, Li X, *et al.* Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch [J]. *Food Research International*, 2009, 42: 221-225.
- [8] Xiao H, Lin Q, Liu G Q, *et al.* Inhibitory effects of green tea polyphenols on the retrogradation of starches from different botanical sources [J]. *Food and Bioprocess Technology* 2013, 6: 2177-2181.
- [9] Tian Y Q, Li Y, Manthey F A, *et al.* Influence of β -cyclodextrin on the short-term retrogradation of rice starch [J]. *Food Chemistry* 2009, 116: 54-58.
- [10] Famá L, Goyanes S, Gerschenson L. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films [J]. *Carbohydrate Polymers* 2007, 70(3): 265-273.
- [11] 罗志刚, 高群玉, 杨连生. 甘薯淀粉性质的研究 [J]. *食品科技* 2004(2): 15-17.
- [12] Beta T, Corke H. Effect of ferulic acid and catechin on sorghum and maize starch pasting properties [J]. *Cereal Chemistry Journal* 2004, 81(3): 418-422.
- [13] Tian Y Q, Xu X M, Li Y, *et al.* Effect of β -cyclodextrin on the long-term retrogradation of rice starch [J]. *European Food Research and Technology* 2008, 228: 743-748.
- [14] Liu Z D, Gong B Q, Zhang L, *et al.* The influence of emulsifiers on retrogradation properties of waxy starch [J]. *Advances in Computational Environment Science*, 2012, 142: 351-358.
- [15] Han F, Liu M, Gong H, *et al.* Synthesis, characterization and functional properties of low substituted acetylated corn starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 50: 1026-1034.
- [16] Lian X, Zhu W, Wen Y, *et al.* Effects of soy protein hydrolysates on maize starch retrogradation studied by IR spectra and ESI-MS analysis [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* 2013, 59: 143-50.