

酶-湿热处理对锥栗淀粉理化特性的影响^{*}

谢涛 亢灵涛 唐正辉 杨春丰 高娟

(湖南工程学院化学化工学院,湘潭 411104)

摘要: 采用酶-湿热处理锥栗淀粉,研究酶用量与脱支时间对复合变性锥栗淀粉理化特性的影响。结果表明:酶-湿热处理锥栗淀粉的晶型均为A型,且预期血糖指数(pGI值)大多低于55%,属于低pGI值食品。由体外消化动力学分析、扫描电子显微镜、X-射线衍射、差示扫描量热、高效阴离子色谱-脉冲安培检测等实验分析得出,酶-湿热处理锥栗淀粉的抗性淀粉含量、分子链平均聚合度(DP值)、相对结晶度和熔融焓等随酶用量和脱支时间的变化表现为3个阶段,尤其在第2阶段,即当酶用量在50~60 U/g且反应时间在12~16 h范围内时,因分子链DP值适合重新聚合形成稳定的结晶结构,抗性淀粉含量、相对结晶度和熔融焓均达到最大。

关键词: 锥栗淀粉 酶-湿热处理 理化特性

中图分类号: TS235.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2015)02-0222-06

Physicochemical Properties of Enzyme and Heat-moisture Treated *Castanea henryi* Starches

Xie Tao Kang Lingtao Tang Zhenghui Yang Chunfeng Gao Juan

(College of Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: *Castanea henryi* starches were treated by enzyme and heat-moisture and the effects of enzyme dosage and reaction time on their physicochemical properties were studied. The results demonstrated that crystal types of enzyme and heat-moisture treated starches belonged to type A, which were low expected glycemic index (pGI) foods because of most pGI below 55%. By analysis in vitro digestion dynamics, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and high performance anion-exchange chromatography with pulsed ampere detection (HPAEC-PAD), the resistant starch (RS) content, molecular chain average degree of polymerization (DP), relative crystallinity and melting enthalpy of enzyme and heat-moisture treated starches along with the change of enzyme dosage and debranching time were characterized by three phases. Especially in the second phase, namely the enzyme dosage with 50~60 U/g and the reaction time within 12~16 h, the RS content, relative crystallinity and melting enthalpy were maximum due to the molecular chain of DP value suitable to reaggregate to form stable crystalline structure.

Key words: *Castanea henryi* starch Enzyme and heat-moisture treatment Physicochemical property

引言

淀粉是人类膳食中碳水化合物的重要来源。从营养学角度,Englyst等^[1]在体外模拟条件下根据淀粉的生物可利用性,将其分为快速消化淀粉(RDS)、

缓慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)3类。RDS在小肠内快速消化后引起血糖水平急剧上升,SDS在小肠内缓慢但完全消化,RS在小肠中不能消化。根据RS的形态及物理化学性质,RS又分为4类,即RS I、RS II、RS III和RS IV。在以上4种类型的RS

中,能大量制备的是后2种,但RSⅣ型淀粉会因加入了化学药品而产生食品安全问题,所以对RSⅢ进行了更多研究^[2-4]。RS具有许多独特功能,已引起了国内外广大研究者的极大兴趣和广泛关注,成为食品科学界、动物营养学界的研究热点^[5-6]。同样,SDS也具有调节血糖、血脂、控制体重、预防结肠癌及能量缓释等生理功能特性^[7-9]。随着人们生活水平的提高,RS和SDS作为低热、高膳食纤维含量的功能食品成分可为人们提供崭新的功能产品,具有重要的工业应用价值和广阔的市场开发前景,对其理化性质、营养学特性、生理学特性和加工特性的深入研究,必将对人类健康产生深远影响,这也是当前RS、SDS最具社会效益和经济效益的应用领域。本文采用酶法与压热法对锥栗淀粉进行复合变性处理,并研究制备条件对复合变性锥栗淀粉理化性质的影响,以期对锥栗淀粉高附加值深加工产品的开发打下理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

锥栗淀粉:实验室自制。酶制剂:猪胰 α -淀粉酶、淀粉葡萄糖酶、普鲁兰酶均购自Sigma公司,葡萄糖氧化酶/过氧化物酶(GOPOD)分析试剂盒购自Wicklow公司。其他试剂均为分析纯。

1.2 酶-湿热处理锥栗淀粉

质量分数12%的淀粉乳(干淀粉溶于浓度0.2 mol/L的醋酸钠-醋酸缓冲液中,pH值4.5)在95℃水浴恒温处理30 min,再将温度调到58℃,按每1 g干淀粉加入10、20、30、40、50、60、70和80 U普鲁兰酶脱支反应12 h(与之相对应,这些样品分别称为 $S_1 \sim S_8$),反应体系在100℃加热30 min终止反应并冷却至室温(20℃),在4℃贮藏24 h以使淀粉重结晶。沉降淀粉在45℃真空干燥12 h。所有样品都被粉碎过80目筛。其中经55 U/g普鲁兰酶分别脱支处理1、4、8、12、16、20和24 h后得到的样品称为 $S_9 \sim S_{15}$ 。锥栗原淀粉记作 S_N 。

1.3 3类淀粉含量的测定及体外消化动力学分析

参照文献[10-11]的方法,略做改动。称取50 mg重结晶淀粉粉末放入15 mL离心管,用2.5 mL含0.02%叠氮钠、pH值5.2的盐酸-醋酸钠缓冲液混匀,预热至37℃。将8 g猪胰 α -淀粉酶溶于10 mL上述缓冲液中,于37℃孵育10 min,1 500 g离心得到的上清液即为 α -淀粉酶溶液。使用前在 α -淀粉酶溶液中混入125 μ L(300 U/mL)淀粉葡萄糖酶即得混合酶液。5份200 μ L混合酶液与100 μ L淀粉乳液的混合液配制后,立即置于37℃往复式振荡水

浴(170次/min)中依次反应0、20、60、120和180 min,加入96%的乙醇溶液900 μ L钝化酶活性并使之沉淀。沉淀在4℃贮藏1 h,4℃离心(5 000 g)10 min。上清液中的还原糖含量采用葡萄糖氧化酶/过氧化物酶(GOPOD)试剂盒测定。

RDS、SDS和RS质量分数由0、20、120 min时的葡萄糖质量分数(G_0 、 G_{20} 、 G_{120})以及样品的初始干质量(S)按以下公式计算: $R_{DS} = 0.9(G_{20} - G_0)S \times 100\%$, $S_{DS} = 0.9(G_{120} - G_{20})/S \times 100\%$, $R_s = [1 - (R_{DS} + S_{DS})] \times 100\%$ 。

动力学方程 $C = C_\infty(1 - e^{-kt})$ 可用于描述淀粉的酶解过程, C 指还原糖含量, C_∞ 指180 min时的还原糖浓度, k 是水解速率常数, t 是水解时间(h),以完全糊化的冷冻干燥淀粉为对照。相对消化率(D_t)由某一时间待测样水解曲线积分面积除以对照样水解曲线积分面积再乘100计算而来。预期血糖指数pGI值用 $8.198 + 0.862D_t$ 计算。

1.4 扫描电子显微镜(SEM)分析

将干燥样品用导电胶粘在样品座上,并置于离子溅射仪中,在样品表面蒸镀一层铂金膜后,再在S-3400N型扫描电子显微镜(日本日立公司)下进行观察与拍照。

1.5 分子链平均聚合度(DP值)测定

按Mutungi等^[10]的方法采用HPAEC(美国Dionex公司,ICS2500型)测定。

1.6 X-射线衍射(XRD)分析

采用粉末法。X-射线衍射仪(美国,TTRAX3型)分析条件:特征射线CuK α ,石墨单色器,管压40 kV,电流25 mA,测量角度 $2\theta = 10^\circ \sim 50^\circ$,步长0.02($^\circ$)/步,扫描速度2($^\circ$)/min。

1.7 差示扫描量热(DSC)分析

称取一定量重结晶淀粉,按质量比1:2加入重蒸水,密封后置于4℃冰箱中隔夜平衡,再称取5.0 mg左右(精确到0.1 mg)于铝坩埚中,压片。用DSC200型示差扫描量热仪(德国NETZSCH公司)测定:扫描温度范围为20~180℃,扫描速率为10℃/min,以空坩埚为参比,载气氮流速为20 mL/min。

所有数据为3个平行实验的平均值,且采用SPSS 20.0进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 快速消化、缓慢消化与抗性淀粉含量分析

体外消化动力学实验测得了15个酶-湿热处理锥栗淀粉样品中3种营养组分的含量及其消化动力学参数,如表1、2所示。从表1可看出,随着酶用量

增加,支链淀粉脱支速度越快,导致直链淀粉含量增多,而4℃下低温贮藏,有利于直链淀粉形成重结晶,因而RS含量增加,且当酶用量为60 U/g时RS含量达到最高;当酶用量超过60 U/g后,尽管直链淀粉含量会继续增多,但由于脱支过度造成分子链平均聚合度过小,太短的链长无法满足形成稳定双螺旋结构所必需具备的最小长度^[12-13],因此RS含量开始降低而形成无定形结构的RDS增多。SDS的变化与RS的变化趋同,而RDS的变化正好相反。同理,由表2也可知,当酶用量为55 U/g、脱支反应

达到12 h时,RS含量最高而RDS含量最低。另外,文献[7-8]认为:当pGI值小于55时为低pGI值食物,pGI值在55~75时为中等pGI值食物,pGI值大于75时为高pGI值食物。高pGI值的食物进入胃肠后消化快、吸收率高,葡萄糖释放快,葡萄糖进入血液后峰值高;低pGI值食物在胃肠中停留时间长,吸收率低,葡萄糖释放慢,葡萄糖进入血液后的峰值低,下降速度慢。由表1、表2可见,除S₁外,其余复合变性样品均归属于低pGI值食品。

表1 酶用量对快速消化、缓慢消化与抗性淀粉含量及体外消化动力学参数的影响

Tab.1 Effect of enzyme dosage on contents of RDS, SDS and RS and in-vitro digestibility kinetic parameters

参数	酶-湿热处理锥栗淀粉样品								
	对照	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
RDS 质量分数/%	91.6 ± 0.8 ^a	76.7 ± 2.1 ^b	58.4 ± 1.8 ^c	41.0 ± 1.6 ^d	32.7 ± 1.0 ^e	21.9 ± 0.7 ^f	21.8 ± 1.1 ^f	40.9 ± 0.5 ^d	46.6 ± 0.7 ^e
SDS 质量分数/%	0 ^a	9.8 ± 0.4 ^b	19.6 ± 1.1 ^c	23.7 ± 0.7 ^{bc}	29.5 ± 0.7 ^c	33.0 ± 0.9 ^c	32.7 ± 0.7 ^c	22.5 ± 0.6 ^d	19.9 ± 0.4 ^d
RS 质量分数/%	8.4 ± 0.7 ^a	13.5 ± 1.0 ^{ab}	22.0 ± 0.6 ^b	35.3 ± 1.5 ^c	37.9 ± 0.9 ^c	45.1 ± 1.6 ^d	45.5 ± 1.7 ^d	36.6 ± 1.2 ^c	33.6 ± 0.1 ^c
C _∞ (t = 180 min)	91.4 ± 2.3 ^a	63.2 ± 2.4 ^b	55.6 ± 0.9 ^c	52.8 ± 1.7 ^c	50.4 ± 1.5 ^c	46.7 ± 1.2 ^d	46.5 ± 2.1 ^d	52.1 ± 2.0 ^c	53.7 ± 0.1 ^c
k/min ⁻¹	26.7 ± 0.5 ^a	3.5 ± 0.4 ^b	2.6 ± 0.3	2.2 ± 0.8 ^b	1.9 ± 0.3 ^b	1.6 ± 0.7 ^c	1.5 ± 0.2 ^c	2.0 ± 0.2 ^b	2.2 ± 0.5 ^b
D _r	100.0 ± 1.0 ^a	60.5 ± 2.4 ^b	53.1 ± 0.7 ^{bc}	49.5 ± 0.9 ^c	47.2 ± 0.8 ^c	44.3 ± 1.5	44.1 ± 1.8	49.7 ± 1.3 ^c	50.9 ± 1.7
pGI 值	94.4 ± 2.4 ^a	60.3 ± 1.1 ^b	54.0 ± 0.6 ^{bc}	50.9 ± 1.2 ^c	48.9 ± 1.9 ^c	46.4 ± 0.7 ^c	46.2 ± 1.0 ^c	51.0 ± 0.4	52.1 ± 1.4 ^c

注:同行右上标不同表示差异显著(P < 0.05),相同表示差异不显著(P > 0.05),下同。

表2 脱支时间对快速消化、缓慢消化与抗性淀粉含量及体外消化动力学参数的影响

Tab.2 Effect of debranching time on contents of RDS, SDS and RS and in-vitro digestibility kinetic parameters

参数	酶-湿热处理锥栗淀粉样品						
	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅
RDS 质量分数/%	54.2 ± 1.1 ^a	30.7 ± 0.8 ^b	21.6 ± 0.9 ^c	11.1 ± 0.7 ^d	11.4 ± 0.5 ^d	22.3 ± 0.4 ^c	29.0 ± 0.7 ^b
SDS 质量分数/%	18.7 ± 0.8 ^a	30.6 ± 1.2 ^b	33.2 ± 1.2 ^b	40.3 ± 1.8 ^c	39.8 ± 0.8 ^c	34.9 ± 2.3 ^d	35.8 ± 0.7 ^d
RS 质量分数/%	27.1 ± 0.4 ^a	38.7 ± 1.3 ^b	42.2 ± 1.7 ^{bc}	48.6 ± 2.1 ^c	48.8 ± 2.1 ^c	37.9 ± 0.9 ^d	35.2 ± 0.8 ^d
C _∞ (t = 180 min)	54.2 ± 1.7 ^a	48.5 ± 0.9 ^{ab}	43.5 ± 0.9 ^b	36.9 ± 1.7 ^c	37.8 ± 3.1 ^c	45.3 ± 1.8 ^b	47.9 ± 1.1 ^b
k/min ⁻¹	2.4 ± 0.4 ^a	1.8 ± 0.4 ^b	1.4 ± 0.6	1.2 ± 0.3 ^c	1.3 ± 0.2 ^c	1.5 ± 0.7	1.8 ± 0.3 ^a
D _r	51.4 ± 0.9 ^a	45.8 ± 1.7 ^{ab}	40.1 ± 0.7 ^b	35.3 ± 0.9 ^c	36.9 ± 2.3 ^c	48.7 ± 2.1 ^{ab}	54.6 ± 0.8 ^a
pGI 值	52.5 ± 1.6 ^a	47.7 ± 1.9 ^{ab}	42.8 ± 1.0 ^b	36.6 ± 0.7 ^c	36.6 ± 1.1 ^c	50.2 ± 2.7 ^a	55.3 ± 1.9 ^a

2.2 酶-湿热处理锥栗淀粉的微观结构

淀粉分子是一个多晶复合体,其中RDS代表淀粉中的无定形成分,RS由直链淀粉结晶组成,而SDS则介于两者之间,由结晶结构内部束缚有无定形成分的不完整晶体组成^[14]。图1是部分酶-湿热处理锥栗淀粉样品的电子显微镜照片。由图1可看出,当酶用量偏少或反应时间不足时,主要作用于淀粉结构表面,产生许多的酶蚀斑与小的坑洼并伴有碎块脱落,导致淀粉整体结构表面粗糙不平(S₁与S₉);当酶用量或反应时间适当时,因无定形区域被大量酶解,淀粉整体被分割成表面粗糙不平的块状等相互独立的堆积结构(S₄与S₁₂);当酶过量时,强力酶作用使前期形成的独立结构变成蜂窝状结构(S₈),随着反应时间延长还可引起该结构进一步崩

解成若干碎片堆积的结构(S₁₅)。

2.3 酶-湿热处理锥栗淀粉的平均聚合度

酶用量、脱支时间对酶-湿热处理锥栗淀粉平均聚合度(DP值)的影响均呈现出一定的规律。随着酶用量增加,酶-湿热处理淀粉分子链的DP值表现出3个变化阶段:第1阶段是酶用量10~40 U/g,分子链DP值随酶用量增加而显著降低;第2阶段是酶用量50~60 U/g,分子链DP值变化不大,但较之第1阶段DP值显著降低;第3个阶段是酶用量大于60 U/g后,分子链DP值在第2阶段基础上显著降低,但之后的分子链DP值随酶用量继续增加变化不明显。类似地,脱支时间对酶-湿热处理淀粉分子链DP值的影响也呈3个变化阶段:反应1~8 h,DP值随反应时间增加而显著降低;反应12~16 h,

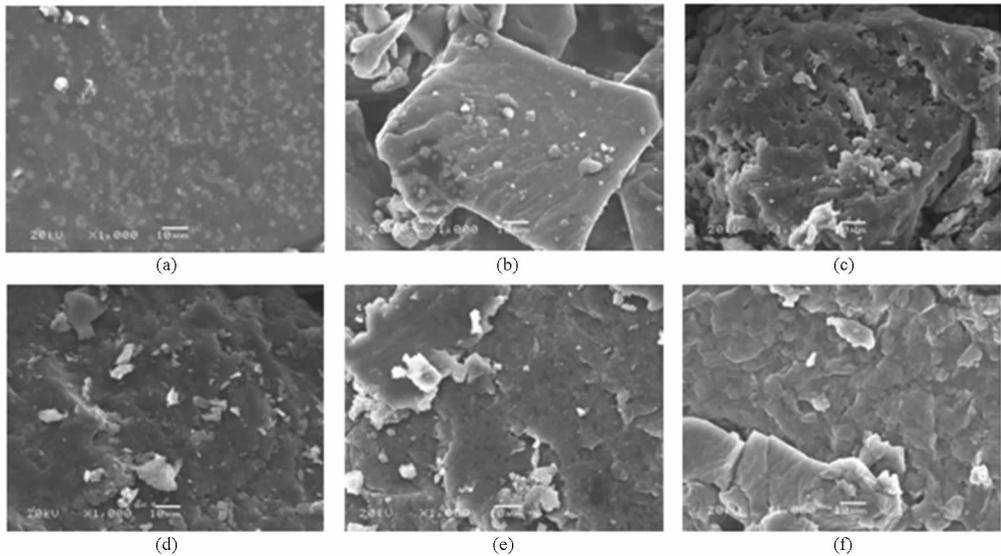


图 1 酶-湿热处理锥栗淀粉的超微结构(放大 1 000 倍)

Fig. 1 Ultrastructures of enzyme and heat-moisture treated starches from *C. henryi* (multiplied by 1 000 times)

- (a) RS 质量分数 13.5%, RDS 质量分数 76.7% (b) RS 质量分数 37.9%, RDS 质量分数 32.7% (c) RS 质量分数 33.6%, RDS 质量分数 46.6%
 (d) RS 质量分数 27.1%, RDS 质量分数 54.2% (e) RS 质量分数 48.6%, RDS 质量分数 11.1% (f) RS 质量分数 35.2%, RDS 质量分数 29.0%

尽管比第 1 阶段 DP 值降低显著,但在此时间段内 DP 值变化不明显;反应时间达到 16 h 后,其 DP 值变化与第 2 阶段相同。之所以出现 3 个阶段变化,这与淀粉重结晶形成的条件有关。有研究发现,太长的聚合链因熵高而容易受损断裂,而太短的链长则缺少形成稳定双螺旋结构所必需具备的最小长度^[12-14]。由此可见,在淀粉变性过程中,短链也能重新聚合形成稳定双螺旋结构所必需的链长,获得形成更稳定的结晶结构的能力。在酶用量为 50 ~ 60 U/g 且反应时间在 12 ~ 16 h 范围内时,能提供短链重新聚合形成稳定双螺旋结构进而形成更牢固结晶结构的所有条件,在此范围内分子链 DP 值基本保持不变。

2.4 酶-湿热处理锥栗淀粉的 XRD 分析

淀粉是主要由 A 型和 B 型晶体及少量 V 型晶体组成的混合物。Lopez-Rubio 等^[15]研究表明,A 型晶体通常 2θ 为 17.14° 、 18.14° 、 15.11° 和 26.27° 时出现强的特征衍射峰,另外 2θ 为 9.98° 、 11.19° 、 22.93° 、 23.68° 、 30.30° 和 33.08° 时也有衍射峰。由图 2 可判断,本文中所有酶-湿热处理锥栗淀粉的晶型均为 A 型,并以此为依据,计算不同制备条件下酶-湿热处理锥栗淀粉的结晶度。与酶-湿热处理淀粉分子链 DP 值变化规律一样,其平均结晶度变化也呈现出 3 个阶段:第 1 阶段是酶用量 10 ~ 40 U/g,平均结晶度随酶用量增加而显著增高;第 2 阶段是酶用量 50 ~ 60 U/g,平均结晶度变化不大,但较之第 1

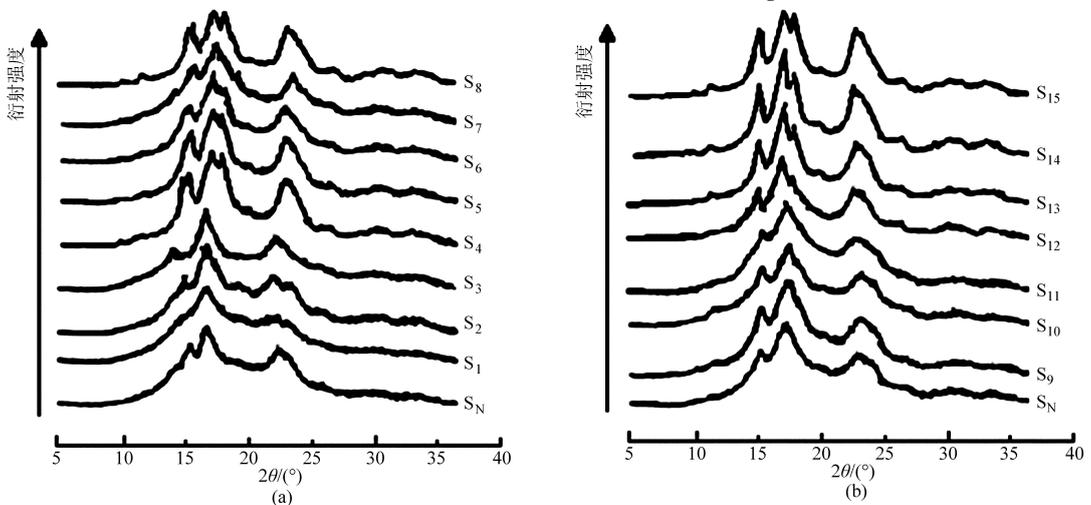


图 2 酶-湿热处理锥栗淀粉的 X-衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of enzyme and heat-moisture treated starches

(a) 不同酶用量 (b) 不同脱支时间

阶段的平均结晶度有显著增加;第3个阶段是酶用量大于60 U/g后,平均结晶度在第2阶段基础上显著降低,且之后的平均结晶度随酶用量继续增加而降低。基于相同原因,在酶用量为50~60 U/g且反应时间在12~16 h范围内时,脱支产生的淀粉分子链链长正好适合重新聚合形成更牢固的结晶结构,因而在此范围内制得的酶-湿热处理淀粉的相对结晶度最大且变化不大。

2.5 酶-湿热处理锥栗淀粉的 DSC 分析

表3、表4(表中 T_o 、 T_p 、 T_c 、 ΔH 分别表示起始糊化温度、峰值糊化温度、终止糊化温度和熔融焓)总

结了酶-湿热处理锥栗淀粉在不同制备条件下的热力学转变参数。由表3、表4可看出,所有酶-湿热处理锥栗淀粉样品其熔融焓的变化规律完全与相对结晶度的变化过程一致,且均只存在一个低温熔融区。这表明,本实验条件有利于形成由较短链组成的结晶结构或由结晶区域及其束缚的无定形链构成的不完整晶体结构^[10];而高温熔融区的缺失则表明,酶-湿热处理锥栗淀粉的熔融焓还不能满足用于分子链移动、取向以形成更稳定的双螺旋结晶结构所需要的更高能量^[14]。

表3 酶用量对酶-湿热处理淀粉 DSC 参数的影响

Tab.3 Effect of enzyme dosage on DSC parameters of enzyme and heat-moisture treated starches

参数	酶-湿热处理锥栗淀粉样品								
	S _N	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
$T_o/^\circ\text{C}$	64.1 ± 1.1 ^a	62.1 ± 1.8 ^a	64.7 ± 1.2 ^a	66.5 ± 0.9	68.5 ± 1.7	73.6 ± 0.7 ^b	73.2 ± 1.2 ^b	64.9 ± 0.9 ^c	64.8 ± 0.7 ^c
$T_p/^\circ\text{C}$	76.1 ± 0.9	71.8 ± 2.7	75.1 ± 0.8	83.6 ± 1.7	85.8 ± 2.1	87.9 ± 0.8	89.5 ± 1.5	80.6 ± 1.7	79.3 ± 1.0
$T_c/^\circ\text{C}$	84.2 ± 1.3 ^a	80.7 ± 1.8 ^a	85.0 ± 1.3 ^a	87.9 ± 3.0 ^a	92.2 ± 1.6 ^b	104.8 ± 1.9 ^c	102.8 ± 1.7 ^c	88.7 ± 1.3 ^d	85.9 ± 2.3 ^d
$(T_c - T_o)/^\circ\text{C}$	20.1 ± 0.7 ^a	18.6 ± 0.9 ^a	20.3 ± 0.7 ^a	21.4 ± 1.1 ^a	23.7 ± 1.1 ^a	31.2 ± 0.6 ^b	29.6 ± 0.4 ^b	23.8 ± 0.8 ^c	21.1 ± 1.4 ^c
$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	16.6 ± 0.6 ^a	14.2 ± 0.7 ^a	16.4 ± 0.5 ^a	21.4 ± 0.8 ^b	25.9 ± 0.8 ^b	39.6 ± 0.4 ^c	38.8 ± 0.6 ^c	26.2 ± 0.7 ^d	18.8 ± 0.5 ^d

表4 脱支时间对酶-湿热处理锥栗淀粉 DSC 参数的影响

Tab.4 Effect of debranching time on DSC parameters of enzyme and heat-moisture treated starches

参数	复合变性淀粉样品						
	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅
$T_o/^\circ\text{C}$	65.0 ± 2.3 ^a	70.8 ± 1.7 ^{ab}	73.7 ± 1.0 ^b	78.9 ± 0.5 ^c	79.3 ± 1.1 ^c	66.1 ± 0.4 ^d	63.7 ± 0.8 ^d
$T_p/^\circ\text{C}$	74.2 ± 1.8 ^a	78.5 ± 0.9 ^{ab}	85.9 ± 0.6 ^b	89.6 ± 0.8 ^b	91.5 ± 1.6 ^b	78.9 ± 1.5 ^c	74.6 ± 1.1 ^c
$T_c/^\circ\text{C}$	86.3 ± 0.9 ^a	97.0 ± 3.4 ^b	102.2 ± 2.9 ^{bc}	110.3 ± 3.1 ^c	114.7 ± 2.9 ^c	90.1 ± 2.1 ^d	83.1 ± 0.9 ^d
$(T_c - T_o)/^\circ\text{C}$	21.3 ± 1.1 ^a	26.2 ± 0.7 ^{ab}	29.5 ± 1.7 ^b	33.4 ± 0.7 ^b	32.4 ± 0.6 ^b	24.0 ± 0.4 ^c	19.4 ± 0.7 ^c
$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	17.7 ± 0.8 ^a	24.1 ± 1.2 ^{ab}	27.8 ± 0.9 ^b	39.5 ± 1.8 ^c	38.9 ± 0.9 ^c	25.9 ± 0.7 ^d	18.6 ± 0.3 ^d

2.6 酶-湿热处理锥栗淀粉的结晶度、消化率和熔融焓的相关性分析

图3反映了酶-湿热处理锥栗淀粉的相对结晶度、相对消化率和熔融焓之间的线性关系。由图3a可知,相对消化率与相对结晶度之间存在明显的线

性负相关性,表明稳定的结晶结构会阻碍酶分子向糖苷键靠拢^[3]。熔融焓与相对结晶度之间呈明显的线性正相关(图3b),说明破坏更多的结晶结构所需的熔融焓更高,在晶体区域双螺旋增加能够促进结晶结构更趋稳定^[11]。由此不难理解,熔融焓与相

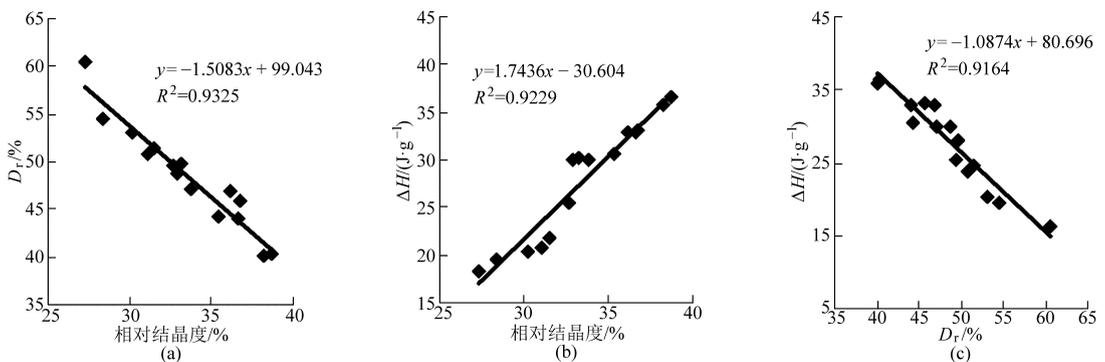


图3 酶-湿热处理锥栗淀粉相对结晶度、消化率与总熔融焓之间的线性关系

Fig.3 Linear correlations between relative crystallinity, digestibility ratio and melting enthalpy of enzyme and heat-moisture treated starches

对消化率呈负线性关系(图 3c)。

3 结束语

随着酶用量增加(或反应时间延长),复合变性锥栗淀粉的 RS(或 SDS)含量、相对结晶度和熔融焓

均随之增高,当酶用量在 50 ~ 60 U/g 且反应时间在 12 ~ 16 h 范围内时,这些指标值均达到最大;所有复合变性锥栗淀粉的晶型均为 A 型,都属于低 pGI 值食品(除 S₁外)。相对消化率、相对结晶度、熔融焓三者之间呈一定的线性关系。

参 考 文 献

- 1 Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 1992, 46(Supp. 2): 33 - 50.
- 2 Lehmann U, Jacobasch G, Schmiel D. Characterization of resistant starch type III from banana [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(18): 5236 - 5240.
- 3 Mutungi C, Rost F, Onyango C, et al. Crystallinity, thermal and morphological characteristics of resistant starch type III produced by hydrothermal treatment of debranched cassava starch [J]. *Starch/Stärke*, 2009, 61(11): 634 - 645.
- 4 Pongjanta J, Utaipattanaceep A, Naivikul O, et al. Debranching enzyme concentration effected on physicochemical properties and α -amylase hydrolysis rate of resistant starch type III from amylase rice starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(1): 5 - 9.
- 5 Fuentes-Zaaragoza E, Riquelme-Navarrete M J, Sánchez-Zapata E, et al. Resistant starch as functional ingredient; a review [J]. *Food Research International*, 2010, 43(4): 931 - 942.
- 6 Rodríguez-Cabezas M E, Camuesco D, Arribas B, et al. The combination of fructooligosaccharides and resistant starch shows prebiotic additive effects in rats [J]. *Clinical Nutrition*, 2010, 29(6): 832 - 839.
- 7 Lehmann U, Robin F. Slowly digestible starch—its structure and health implications; a review [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2007, 18(7): 346 - 355.
- 8 Zhang G, Hamaker B R. Slowly digestible starch: concept, mechanism, and proposed extended glycemic index [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2009, 49(10): 73 - 85.
- 9 Lee C J, Kim Y. Slowly digestible starch from heat-moisture treated waxy potato starch: preparation, structural characteristics, and glucose response in mice [J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(4): 1222 - 1229.
- 10 Mutungi C, Onyango C, Rost F, et al. Structural and physicochemical properties and in vitro digestibility of recrystallized linear α -D-(1 \rightarrow 4) glucans derived from mild-acid modified cassava starch [J]. *Food Research International*, 2010, 43(4): 1144 - 1154.
- 11 Miao M, Jiang B, Jin Z Y, et al. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch [J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(2): 506 - 513.
- 12 谢涛, 张淑远, 王美桂, 等. 重结晶红薯淀粉体外消化前后益生作用与结构变化 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(8): 202 - 206.
Xie Tao, Zhang Shuyuan, Wang Meigui, et al. Probiotic functions and structure changes of recrystallised sweet potato starches before and after in vitro digestion [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(8): 202 - 206. (in Chinese)
- 13 Mutungi C, Onyango C, Doert T, et al. Long- and short-range structural changes of recrystallised cassava starch subjected to in vitro digestion [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(2): 477 - 485.
- 14 Robin F, Merinat S, Simon A, et al. Influence of chain length on α -1,4-D-glucan recrystallization and slowly digestible starch formation [J]. *Starch/Stärke*, 2008, 60(10): 551 - 558.
- 15 Lopez-Rubio A, Flanagan B M, Gilbert E P. Molecular rearrangement of starch during in vitro digestion; toward a better understanding of enzyme resistant starch formation in processed starches [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1951 - 1958.
- 16 谢涛, 曾红华, 汪婕, 等. 几种消化抗性淀粉体外厌氧发酵前后的结构变化 [J]. *农业机械学报*, 2014, 45(8): 236 - 240.
Xie Tao, Zeng Honghua, Wang Jie, et al. Structural changes of several digested resistant starches before and after in vitro anaerobic fermentation [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(8): 236 - 240. (in Chinese)