

# 非晶颗粒态玉米淀粉理化性质及消化性能的研究

张黎明<sup>1</sup>, 单敬<sup>1</sup>, 胡晓丁<sup>2</sup>, 戴玉杰<sup>2</sup>, 路福平<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津 300457)

(2. 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 非晶颗粒态淀粉是一种特殊的淀粉物态形式, 具有颗粒性, 但不具有结晶性。为了实现原淀粉颗粒的改性, 本文以玉米淀粉为原料, 采用乙醇溶液处理法制备非晶颗粒态淀粉。在此基础上, 研究了这种非晶化处理对玉米淀粉的颗粒形貌、结晶性质、溶解度与膨胀力及体外消化性能的影响。结果表明, 原淀粉经非晶化处理颗粒性仍保持完整, 但颗粒表面有较大爆裂孔生成, 并出现明显褶皱; 非晶颗粒态玉米淀粉呈现 V-型衍射结构, 其结晶性基本消失, 颗粒由多晶颗粒态结构转变为非晶颗粒态结构; 与玉米原淀粉相比, 其溶解度和膨胀度在相同的测定温度下均明显增加。原淀粉经乙醇溶液处理后, 其快消化淀粉含量由 92.83% 下降到 81.64%。而慢消化淀粉和抗性淀粉总含量由 7.17% 上升到 18.36%。因此, 采用乙醇溶液处理法对淀粉颗粒进行改性将有助于开发低热量和慢血糖应答的产品。

**关键词:** 非晶颗粒态玉米淀粉; 物化性质; 体外消化

文章编号: 1673-9078(2013)11-2571-2574

## Physicochemical Properties and Digestibility *in Vitro* of Non-crystalline Granular Corn Starch

ZHANG Li-ming<sup>1</sup>, SHAN Jing<sup>1</sup>, HU Xiao-ding<sup>2</sup>, DAI Yu-jie<sup>2</sup>, LU Fu-ping<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Industrial Fermentation Microbiology (Tianjin University of Science and Technology), Ministry of Education, Tianjin 300457, China) (2. College of Bioengineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Non-crystalline granular starch (NCGS) is a special structural starch, possessing granular integrity but not crystalline. In order to modify the properties of native starch granules, NCGS was prepared by ethanol solutions. Effects of non-crystalline treatment on physicochemical properties of starch, such as granular appearance, crystallinity, solubility, swelling power and *in vitro* digestibility were studied. The effects of this modification on rapidly digestible starch (RDS), slowly digestible starch (SDS), and resistant starch (RS) were also studied. The results showed that the granularity was kept integrated while the granules started to depress from the hilum region leading to substantial wrinkling on the surface. The treated NCGS showed V-type X-ray diffraction patterns, and its crystallinity was almost disappeared. The granules structure changed to non-crystalline. The solubility and swelling power of NCGS were increased compared with the native starch. The RDS levels of NCGS decreased from 92.83% to 81.64%, while the SDS+RS levels increased by 7.17% to 18.36%. Therefore, preparation of NCGS from aqueous ethanol treatments may be useful in the development of new products with low calorie and slow glycaemic response.

**Key words:** non-crystalline granular corn starch; physicochemical properties; *in vitro* digestibility

淀粉颗粒包含结晶区和无定形区, 结晶区主要由支链淀粉分子以双螺旋结构形成, 结构较为致密, 不易被外力和化学试剂作用; 无定形区主要由支链淀粉分子以松散的结构形成, 容易受外力和化学试剂作用<sup>[1]</sup>。近年来对于淀粉颗粒的非晶化处理成为淀粉化学

收稿日期: 2013-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271809); 天津市高等学校国家级大学生创新创业训练计划项目 (201210057035)

作者简介: 张黎明 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事研究方向为淀粉的变性与转化

改性领域的新兴研究热点<sup>[2]</sup>。目前国内报道的有关非晶颗粒态淀粉的制备主要是通过高交联、水分散体系高温溶胀、高交联碱糊化协同作用的方法<sup>[3-4]</sup>, 这种方法制备成本较高, 而且由于交联化学键的存在, 在一定程度上影响了非晶颗粒态淀粉的性质应用, 例如非糊化特性<sup>[5]</sup>, 其他如超高压、球磨处理<sup>[6]</sup>等物理方法虽然也能破坏淀粉结晶结构, 但颗粒形貌破坏严重, 且成本高。为了拓展非晶颗粒态淀粉的制备方法及其性质, 寻找更加经济, 更加容易实现的方法, 有必要进行其他不同方法的尝试和探索。张本山等<sup>[7,8]</sup>通过乙醇溶剂

保护法制备非晶颗粒态淀粉,所用试剂只有水和乙醇,乙醇的脱水作用能够抑制淀粉颗粒吸收过多的水分而使淀粉颗粒过度膨胀,以致颗粒破裂发生糊化,所得非晶颗粒态淀粉质量较高,颗粒状态完好,大小均匀,经过乙醇洗涤干燥后呈与原淀粉相似的干爽的粉状;同时在反应过程中及反应后洗涤时所用乙醇均可回收再利用。因此,乙醇溶液处理法与其他非晶颗粒态淀粉的制备方法相比,更加安全经济。

虽然非晶颗粒态淀粉的制备和理化性质多见报道,但是消化性能及营养片段分析还未引起足够的重视。近年来临床研究发现,淀粉的消化性与人体的许多疾病密切相关。餐后血糖应答很大程度上取决于易消化淀粉(Rapidly Digestible Starch, RDS)的含量。抗性淀粉(Resistant Starch, RS)和慢消化淀粉(Slowly Digestible Starch, SDS)含量高的食物同属低血糖生成指数(Low-glycemic Index, LGI)食品,可维持餐后血糖稳定,有效改善餐后血糖负荷,提高机体对胰岛素的敏感性<sup>[9]</sup>。因此本文旨在探讨乙醇溶液处理法所制备的非晶颗粒态淀粉的消化性能,为这些新型改性淀粉的利用提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

玉米淀粉:食品级,由河南省卫辉市华瑞实业有限公司提供;无水乙醇:分析纯,天津元力化工有限公司;猪胰 $\alpha$ -淀粉酶:美国Sigma公司;葡萄糖淀粉酶:天津诺奥酶制剂公司;3,5-二硝基水杨酸、氢氧化钠、丙三醇、葡萄糖均为分析纯。

### 1.2 非晶颗粒态淀粉的制备<sup>[8]</sup>

将乙醇和蒸馏水按1:1的比例混合,边搅拌边加入一定质量的玉米淀粉,配成浓度为0.25 g/mL的淀粉乳,待搅拌均匀后移入到带搅拌器和冷凝器收集装置的密闭反应器内,并将反应器置于电热恒温水浴锅中,常压下逐渐升温到85℃,保温反应30 min。待反应结束后冷却至室温,用质量分数95%的乙醇溶液洗涤,抽滤,室温干燥至恒重。干燥后粉碎,过120目筛,制得样品,留待分析测试用。

### 1.3 扫描电子显微镜分析

将待测淀粉样品置于105℃烘箱中干燥4~5 h,在红外灯下用双面胶将样品固定在样品台上,然后喷金并将处理后的样品保存于干燥器中。测试时将样品置于扫描电子显微镜中并观察、拍摄具有代表性的淀

粉颗粒形貌。

### 1.4 膨胀力与溶解度的测定<sup>[10]</sup>

膨胀力指每克淀粉在一定温度下吸水的质量数;溶解度指在一定温度下,淀粉样品分子的溶解质量分数。

准确称取1.000 g淀粉,加入50 mL蒸馏水,摇匀,在一定温度下加热30 min,并且不断搅拌,以防淀粉沉淀。然后取5 mL悬浊液,3000 r/min离心30 min,取上清液,105℃烘至恒重。收集淀粉沉淀称量。

$$\text{溶解度}(\%) = \frac{A}{W} \times 100\%$$

$$\text{膨胀力}(\%) = \frac{P \times 100}{W \times (100 - S)}$$

注:A为上清液蒸干恒重后的质量,g;W为绝干样品的质量,g;P为离心后沉淀的质量,g;S为淀粉的溶解度,%。

### 1.5 X-射线衍射分析

将待测淀粉样品经干燥、粉碎,然后进行测试,淀粉样品应保持在平衡水分含量并过120目筛。实验条件:CuK $\alpha$ 射线、电压30 kV、电流30 mA、起始角4°、终止角60°、扫描速度12°/min。依据张本山等<sup>[11]</sup>测定淀粉颗粒结晶度的原理,计算各晶区衍射区面积,最后由结晶区面积与总面积(各晶区面积总和)之比计算淀粉的结晶度。

### 1.6 非晶颗粒态玉米淀粉RDS、SDS和RS测定

淀粉体外消化性测定主要参考Englyst法<sup>[11]</sup>并稍加修改。准确称取160 mg淀粉样品(干基)放入具塞试管中,加入15 mL pH 5.2 醋酸盐缓冲溶液,混匀,于沸水浴中糊化30 min,冷却至室温,置于37℃、200 r/min 转速恒温摇床上平衡10 min,加入4 mL猪胰 $\alpha$ -淀粉酶(290 U/mL)和1 mL葡萄糖淀粉酶(2500 U/mL),水解20 min和120 min,取样1 mL加入4 mL无水乙醇灭酶,离心后采用DNS法测定葡萄糖含量。重复3次实验计算平均值。

淀粉分类根据淀粉水解速率:RDS是指在20 min内被小肠迅速吸收淀粉,SDS是指在20~120 min内被小肠消化吸收淀粉,RS是指在120 min内不被小肠消化吸收淀粉。具体公式如下:

$$RDS(\%) = (G_{120} - FG) \times 0.9 \times 100 / TS$$

$$SDS(\%) = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 \times 100 / TS$$

$$RS(\%) = (TS - FG) \times 0.9 \times 100 / TS - (RDS + SDS)$$

注:  $G_{20}$  为酶解 20 min 后释放葡萄糖, mg;  $G_{120}$  为酶解 120 min 后释放葡萄糖, mg; FG 为游离的葡萄糖, mg; TG 为总葡萄糖, mg; TS 为总淀粉干基重量, mg。

### 1.7 数据处理

每个实验重复 3 次, 所有数据均以平均值±标准偏差表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电子显微镜结果分析

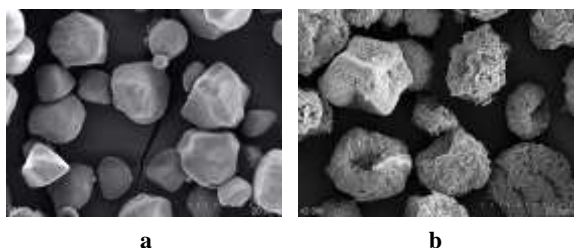


图 1 淀粉的扫描电子显微镜照片

Fig.1 Scanning Electron Micrographs (SEM) of starch granules

注: a: 原淀粉, b: 非晶颗粒态玉米淀粉。

图 1a 和 b 分别为原玉米淀粉、非晶颗粒态玉米淀粉的扫描电子显微镜照片, 从图 1a 可以看出, 原玉米淀粉的颗粒大小不一, 呈多角形、圆形或椭圆形, 表面光滑, 颗粒完整; 从图 1b 中可以看出, 非晶化玉米淀粉颗粒的基本形态仍然保持着原淀粉的多角形、圆形及椭圆形, 但颗粒表面发生了巨大变化, 颗粒表面有较大爆裂孔生成, 并出现明显褶皱, 这是由于玉米淀粉颗粒在乙醇溶液非晶化处理时发生了由内向外爆裂式膨胀而形成的, 爆裂膨胀的裂口在淀粉颗粒经过乙醇溶液洗涤、干燥后发生了收缩, 就形成了所观察到的爆裂孔。同时, 颗粒表面所形成的褶皱是由于玉米淀粉颗粒在乙醇溶液非晶化处理、乙醇洗涤、干燥过程中, 颗粒膨胀收缩作用形成的。

### 2.2 膨胀力和溶解性

膨胀力与溶解度是反映淀粉与水之间相互作用的大小, 结果见表 1 和表 2。由表 1 和表 2 可以看出, 非晶颗粒态玉米淀粉的膨胀力和溶解性均比原玉米淀粉的高, 与水接触发生明显膨胀, 且在较低温度下溶解度就较高。这可能是由于原玉米淀粉经过乙醇溶液处理后, 颗粒结晶结构基本消失, 几乎全部转化为无定型结构(分子链排列由有序变成无序), 颗粒结构由紧密变得松散且有部分发生溶解, 因此非晶颗粒态淀粉的膨胀力与溶解性要高于原淀粉。

表 1 淀粉在不同温度的膨胀力

Table 1 Swelling power of starch at different temperatures

淀粉样品	膨胀力/%		
	20/°C	45/°C	70/°C
原玉米淀粉	2.35±0.21	3.05±0.30	8.98±0.25
非晶颗粒态玉米淀粉	11.29±0.25	12.22±0.19	16.97±0.24

表 2 淀粉在不同温度的溶解度

Table 2 Solubility of starch at different temperatures

淀粉样品	溶解度/%		
	20/°C	45/°C	70/°C
原玉米淀粉	2.60±0.11	3.03±0.18	5.50±0.20
非晶颗粒态玉米淀粉	7.20±0.21	7.77±0.21	12.10±0.19

### 2.3 X-射线衍射谱图分析

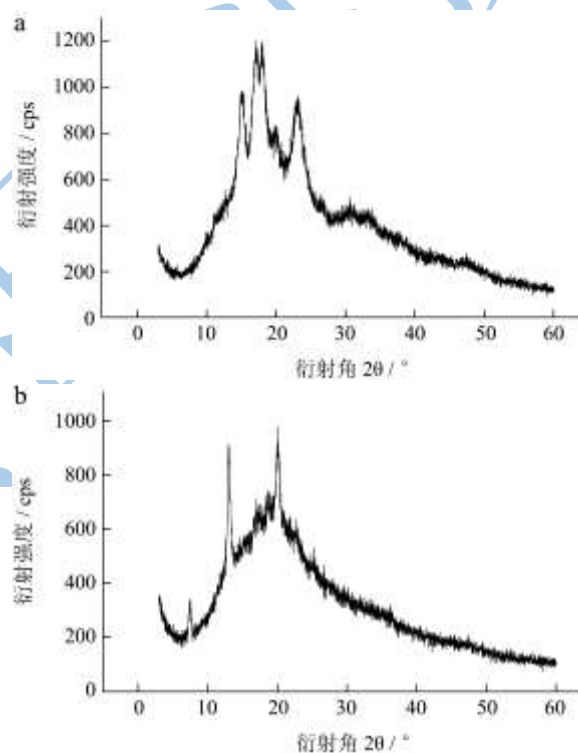


图 2 淀粉的 X-射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of starch

注: a: 原淀粉, b: 非晶颗粒态玉米淀粉。

图 2a 为原玉米淀粉的 X-射线衍射图, 其结晶度为 43.2%, 由尖峰衍射特征和弥散峰衍射特征组成<sup>[12]</sup>, 其  $2\theta$  衍射角在 15°、17°、18° 和 23° 处有四个特征峰, 属于典型的 A-型多晶体系的衍射图样, 这表明原玉米淀粉颗粒是由结晶结构与无定形结构组成; 图 2b 为非晶颗粒态玉米淀粉的衍射图, 结晶度为 6.0%, 在  $2\theta$  衍射角 7°、13° 和 20° 处有三个特征峰, 是典型的 V-型体系的衍射图样<sup>[13]</sup>, 这表明可能有淀粉和乙醇的络合物生成。同时, 其弥散衍射特征增强, 结晶性质基

本消失,上述变化表明,玉米淀粉经非晶化处理后使其颗粒由多晶颗粒态结构转变为非晶颗粒态结构,即淀粉分子链的排布由有序变为不规则无序。

## 2.4 非晶颗粒态玉米淀粉 RDS、SDS 和 RS 评价

表 3 淀粉的 RDS、SDS、RS 含量

Table 3 The RDS, SDS, RS contents of starch

淀粉样品	RDS/%	SDS/%	RS/%
原玉米淀粉	92.83±0.35	6.41±0.26	0.76±0.19
非晶颗粒态玉米淀粉	81.64±0.31	7.90±0.25	10.46±0.28

淀粉的 RDS、SDS、RS 含量结果见表 3。从表 3 可看出,原淀粉 RDS 含量为 92.83%,而 SDS 和 RS 含量分别为 6.41%和 0.76%,经过乙醇溶液处理后,RDS 含量降低为 81.64%,SDS 和 RS 含量分别增加为 7.90%和 10.64%,因此,乙醇溶液非晶化处理可以降低淀粉的 RDS 含量,提高 SDS 和 RS 的总含量,这种处理方法对淀粉消化性的影响很大。造成这种结果的原因可以结合 X-衍射图谱加以说明,非晶颗粒态玉米淀粉形成了典型的 V-型衍射结构,表明淀粉和乙醇形成了包合物,由于淀粉的螺旋结构内部非极性区域与乙醇的碳氢链之间的疏水性交互作用形成单螺旋包接结构<sup>[4]</sup>,淀粉与乙醇的相互作用使其不易和酶结合,影响水解反应;另一方面,在非晶颗粒态淀粉的制备中,利用乙醇洗涤,脱水收缩,也可能影响非晶颗粒态淀粉的内部结构。说明乙醇溶液处理后淀粉中具有低血糖生成指数淀粉的营养片段增加。

## 3 结论

玉米淀粉经乙醇溶液非晶化处理后,颗粒表面粗糙,出现明显褶皱,并有爆裂孔形成,颗粒内部结构松散,有一定程度的膨胀;非晶颗粒态玉米淀粉变得遇水即会膨胀,膨胀力和溶解性都比原玉米淀粉增强;非晶颗粒态淀粉的 X-射线衍射图谱呈现 V-型衍射结构,淀粉颗粒的结晶结构被破坏,结晶性基本消失,颗粒由多晶颗粒态结构转变为非晶颗粒态结构。乙醇溶液处理后,淀粉抗酶解的能力增加,消化性下降,这也表明乙醇溶液处理后玉米淀粉中具低血糖生成指数的 SDS 和 RS 含量增多。

## 参考文献

[1] 张本山,张友全,杨连生,等.淀粉多晶体系结晶度测定方法研究[J].华南理工大学学报:自然科学版,2001,29(5):55-58  
Zhang B S, Zhang Y Q, Yang L S, et al. A Method of

Determining Crystallinity of Starch in Multi-Crystal System [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2001, 29(5): 55-58

[2] 赵永青,张本山,陈福泉,等.热-醇处理对玉米淀粉颗粒结晶性质与颗粒形貌的影响[J].食品工业科技,2009,30(5):76-78  
Zhao Y Q, Zhang B S, Chen F Q, et al. Effect of heating-ethanol treatment on crystallinity properties and granular structure of corn starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(5): 76-78

[3] 张本山,梁勇,高大维,等.高交联非晶颗粒态玉米淀粉制备方法研究[J].精细化工,2002,19(3):173-182  
Zhang B S, Liang Y, Gao D W, et al. Preparation of Noncrystalline Granular High-crosslinked Corn Starch [J]. Fine Chemicals, 2002, 19(3): 173-182

[4] 梁勇,张本山,杨连生,等.非晶颗粒态玉米淀粉制备方法[J].食品科技,2003,4:12-15  
Liang Y, Zhang B S, Yang L S, et al. Study on the Preparation of Non-crystallization Granule State of Corn Starch [J]. Food Science and Technology, 2003, 4: 12-15

[5] 张本山,高大维,耿予欢,等.高交联玉米淀粉非糊化特性研究[J].郑州粮食学院院报,1998,19(4):37-42  
Zhang B S, Gao D W, Geng Y H, et al. Study on the Nongelatinization Properties of High Crosslinked Corn Starch [J]. Journal of Zhengzhou Grain College, 1998, 19(4): 37-42

[6] Katopo H, Song Y, Jane J. Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47: 233-244

[7] Zhang B S, Sushil D, Enamul H, et al. Preparation and Characterization of Gelatinized Granular Starch from Aqueous Ethanol Treatments [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90: 1587-1594

[8] 王斌,张本山,刘培玲.乙醇溶剂保护法制备非晶颗粒态玉米淀粉[J].食品与发酵工业,2007,3(33):75-77  
Wang B, Zhang B S, Liu P L. Preparation of Non-crystal Granular Corn Starch by Ethanol's Protect [J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 3(33): 75-77

[9] Lehmann U, Robin F. Slowly digestible starch-its structure and health implications: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18: 346-355

[10] Chang Y H, Lin J H, Pan C L. Type and concentration of acid on solubility and molecular size of acid-methanol-treated rice starches differing in amylose content [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(3): 762-768

[11] 缪铭,江波,张涛.淀粉的消化性能与 RVA 曲线特征值的相

- 关性研究[J].食品科学,2009,30(5):16-19
- Miao M, Jiang B, Zhang T. Correlation Analysis between Starch Digestibility and Rapid Viscosity Analyzer Profile Characteristics [J]. Food Science, 2009, 30(5): 16-19
- [12] Kris F, Daniel K, Gemma K, et al. Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78:543-548
- [13] Zobel H F. X-ray analysis of starch granules. In R. L. Whistler, R. J. Smith, & J. N. BeMiller (Eds.), Methods in carbohydrate chemistry IV [M]. New York: Academic Press, 1964
- [14] Gelder G G, Goesart S H, Delcour J A. Amylose-lipid complexes as controlled lipid release agents during starch gelatinization and pasting [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54: 1493-1499

现代食品科技