

超微粉碎锥栗淀粉的理化性质变化

谢涛, 杨春丰, 亢灵涛, 唐正辉, 高娟

(湖南工程学院化学化工学院, 湖南湘潭 411104)

摘要: 研究了超微粉碎对锥栗淀粉理化性质的影响。实验结果表明, 随着超微粉碎时间的延长, 锥栗淀粉颗粒的粒径、结晶度、膨胀度、糊化温度范围、糊化焓减小, 溶解度与酶解率增加; 当超微粉碎达到 60 min 后, 淀粉颗粒粉碎达到极限, 其结晶结构全部被破坏成为无定形结构, 从 35 °C 左右开始糊化, 至 62 °C 左右时已完全糊化, 溶解度将近 60%, α -淀粉酶的酶解率超过 70%。当超微粉碎达到 75 min 时, 更多的细微粒子发生团聚, 粒径为 0~5 μm 的细微颗粒明显减少, 而粒径大于 25 μm 的大颗粒增加。超微粉碎既破坏了淀粉颗粒的表观结构, 也破坏了其结晶结构, 使之变成了无定型态, 大大改善了其糖化、酒精发酵特性; 锥栗淀粉经 60 min 超微粉碎处理后, 其免蒸煮的液化-糖化发酵工艺发酵 96 h 的酒精产量达到 13.64%, 而直接糖化发酵工艺发酵 108 h 后酒精产量也可达 12.32%。

关键词: 锥栗淀粉; 超微粉碎; 理化性质

文章编号: 1673-9078(2014)6-121-125

Changes of Physicochemical Properties of Superfine Grinding Starch from *Castanea henryi*

XIE Tao, YANG Chun-feng, KANG Ling-tao, TANG Zheng-hui, GAO Juan

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

Abstract: Effects of superfine grinding on physicochemical properties of *Castanea henryi* starch were studied. The results demonstrated that along with prolonging the superfine grinding time, particle diameters, crystallinity degrees, dilatations, gelatinization temperature ranges and gelatinization enthalpies of *C. henryi* starches decreased, while their solubilities and enzymatic hydrolyzation rates increased. When the superfine grinding time was up to 60 min, starch granules were shattered to limit, their crystalline structures destroyed and all became amorphous structures; the gelatinization temperature range was from 35 °C to 62 °C, solubilities were close to 60% and enzymatic hydrolyzation rates were beyond 70%. Moreover, when the superfine grinding continued to 75 min, more fine particles got together, particle size of 0~5 μm decreased significantly, while particle size greater than 25 μm increased. Superfine grinding destroyed the apparent structure and crystalline structure of starch granules. Therefore, the saccharification and alcohol fermentation ability of superfine grinding starch could be greatly improved. With *C. henryi* starch superfine grinded for 60 min as material, its alcohol concentration reached 13.64% after 96 h using liquefaction and saccharification fermentation technology, while direct saccharification fermentation technology only achieved 12.32% after 108 h.

Key words: *Castanea henryi* starch; superfine grinding; physicochemical properties

淀粉颗粒是一个由排列高度有序的结晶区与排列疏松的非晶区(无定形区)组成的多晶体体系, 它主要通过淀粉分子间的氢键形成结晶结构^[1-2]。由于水分、反应物和酶等很难进入到淀粉颗粒的内部结构。淀粉酶无法直接作用于原淀粉。以淀粉为原料进行的各种工业产品的生产都必须先加热使淀粉颗粒吸水溶胀、糊化, 破坏其结晶结构, 再用酸或酶对糊化淀粉

收稿日期: 2014-02-07

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(11JJ6009); 国家级大学生创新创业训练计划项目(教高司函[2013]8号)

作者简介: 谢涛, 博士, 教授, 主要从事再生资源与食品、生物化工研究; 杨春丰为并列第一作者

进行催化水解得到一定量的糊精和低聚糖, 使粘度降低, 流动性增强, 最后用糖化酶糖化。尽管双酶法水解淀粉制备葡萄糖工艺已相当成熟, 但淀粉结晶区的存在导致淀粉的糊化温度高、糊粘度大、流动性差、化学反应活性低, 淀粉的这种结构特点使该工艺液化酶与糖化酶共存, 它们的最佳活力 pH 范围不同, 反应过程中涉及到的影响因素太多, 存在工艺复杂、转化率低、能耗高、成本高等问题^[3-4]。因此, 如何运用现代高新技术来提高淀粉液化、糖化的效果, 降低能耗、降低成本是淀粉糖浆工业乃至酒精发酵等相关工业中急需解决的关键课题。目前, 淀粉预处理除主要集中采用物理降解、化学降解、生物降解^[5-8], 积极运

用超微粉碎技术破坏淀粉颗粒的结构, 改变其理化性质, 使之变得易于酶解, 业已成为国内外研究的热点^[9]。超微粉碎可以使固体物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下, 导致其晶体结构、理化性质发生改变, 并将部分机械能转变为内能, 使其活性增加^[10]。我国锥栗资源十分丰富, 锥栗淀粉作为一种新型非粮淀粉资源, 具有广阔的开发应用前景。本文采用 HT-400 型超微粉碎机对锥栗原淀粉进行活化处理, 然后采用粒度分布仪、扫描电子显微镜、X-射线衍射仪和差示扫描量热仪等现代仪器分析技术研究了超微粉碎锥栗淀粉主要理化性质的变化, 并初步研究了其糖化-酒精发酵特性。

1 材料与方法

1.1 材料

锥栗淀粉: 实验室自制。

酶制剂: 糖化酶 (50000 U/g)、高温 α -淀粉酶 (20000 U/g) 和玉米浆, 由无锡杰能科生物工程有限公司生产;

发酵菌种: 采用耐高温酿酒高活性干酵母, 由安琪酵母股份有限公司购买; 称取一定量的活性干酵母, 加入 5~10 倍的水、2% 的葡萄糖, 在 40 °C 摇瓶柜中培养 30 min, 即可作为种子液使用。

1.2 锥栗淀粉超微粉碎

将锥栗淀粉预先在 90 °C 烘箱内烘干至水分含量 10% 以下, 倒入功率 11 kW 的 HT-400 型超微粉碎机 (郑州市中原华通机械厂), 启动冷却装置控制温度在 30 °C 左右, 对锥栗淀粉进行 60 min 微细化处理。

1.3 酒精发酵

称取一定量超微粉碎 60 min 的锥栗淀粉按料水质量比 1:2.5 混合置于 5 L 发酵罐 (上海国强生物工程有限公司, 装液量 3 L) 中, 再加入 250 U/g 糖化酶、0.2% 的尿素和 0.1% 的玉米浆等, 接入 0.5% 的活化酵母, 开动搅拌 140 r/min 维持 29 °C 发酵, 每隔一定时间取样分析。

1.4 测定方法

1.4.1 粒度分布

称取一定量样品, 用无水乙醇作分散剂超声分散后放入 Mastersizer 2000 型粒度分布仪 (英国马尔文仪器有限公司) 中进行测试。

1.4.2 微观形态观测

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。

1.4.3 结晶结构分析

采用连续扫描法, D/max2500 全自动 X 射线衍射仪 (日本理学株式会社) 测定条件: 扫描速率 12 °/min, 扫描范围 5 °~60 °, 步长 0.04, 管压 40 kV, 管流 30 mA。

1.4.4 溶解度、膨胀度与酶解率测定

称取干淀粉 (m , g) 配制成质量分数为 2% 的淀粉乳, 取 50 mL 在 60 °C 下充分搅拌加热 30 min, 置于离心管中以 3500 r/min 离心 20 min, 将上层清液置于烘箱中蒸干, 烘干至恒重称量 (m_1 , g); 离心管中膨胀淀粉质量表示为 m_2 , 计算其溶解度 $S=100m_1/m$ 、膨胀度 $B=100m_2/[m(100-S)]$ 。称取 0.1 g 干淀粉 (W , g) 溶于 3 mL 磷酸缓冲液 (0.2 mol/L) 调节 pH 6.2, 沸水浴中加热 30 min。待冷却到 50 °C 后加入 0.5 mL 的高温 α -淀粉酶液 (200 g/L), 反应体系中酶浓度为 5.71 mg/mL。60 °C 摇床内酶解 6 h 后用 5 mL、1.0% (m/V) 的硫酸终止酶反应, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液 1 mL, 按 DNS 法测定还原糖含量 (m_3 , g), 计算酶解率 $E=100m_3/W$ 。

1.4.5 热特性分析

用坩埚称取 5 mg 左右的超微粉碎淀粉, 制成待测样品, 按质量比 1:2 加入重蒸水, 密封后置于 4 °C 冰箱中隔夜平衡。用 DSC200 型差示扫描量热仪 (德国 NETZSCH 公司) 进行测定, 扫描温度范围为 20~160 °C, 扫描速率为 10 °C/min。

1.4.6 发酵参数测定

淀粉的测定采用酸水解法, 还原糖含量 (DE 值) 测定采用 DNS 法, 酒精的测定采用装有乙醇氧化酶膜的 SA-C 型生物传感仪 (山东农业科学院研制)。淀粉利用率 = 实际淀粉出酒率 / 理论淀粉出酒率, 理论淀粉出酒率为每 100 kg 淀粉理论上应产无水酒精 56.78 kg。

所有数据为三个平行实验的平均值, 且采用 SPSS 20.0 for windows 进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 超微粉碎锥栗淀粉的粒度分布

超微粉碎锥栗淀粉颗粒的粒度分布见表 1。由表 1 可看出, 随着超微粉碎时间的延长, 淀粉的中位粒径逐渐降低, 大颗粒减少而小颗粒增多, 但粉碎前期粒径变化较大, 之后粒径变化变缓, 这说明随着颗粒变得越来越细, 粉碎难度大大增加。当超微粉碎时间达到 75 min 时, 粒径为 0~5 μm 的细微颗粒明显下降 (P

<0.05), 相反粒径大于 25 μm 的大颗粒则增加 (P<0.05), 这是因为超微粉碎到一定程度后, 若颗粒得不到充分的分散, 当继续粉碎时, 颗粒表面不仅产生活

性基团而且范德华引力、静电引力等作用也增强, 从而促进颗粒团聚现象的产生, 表观粒度增大^[2]。由此确定, 锥栗原淀粉在超微粉碎 60 min 时达到平衡。

表 1 超微粉碎锥栗淀粉颗粒的粒度分布

Table 1 Particle size distribution of superfine grinding starch from *C. henryi*

粉碎时间/min	淀粉颗粒粒度分布/%						中位径/μm
	0~5 μm	5~10 μm	10~15 μm	15~20 μm	20~25 μm	>25 μm	
锥栗原淀粉	0.87±0.04 ^a	6.34±0.13 ^a	15.32±0.27 ^a	17.36±0.75	26.08±0.94 ^a	34.03±1.66 ^a	18.75±1.03 ^a
粉碎 30 min	7.38±0.72 ^b	12.67±0.35 ^b	17.25±0.55 ^{ab}	16.83±0.34	23.19±0.87 ^b	22.68±0.58 ^b	14.58±0.82 ^b
粉碎 45 min	11.65±0.35 ^c	15.39±0.29 ^{bc}	20.16±0.76 ^b	17.34±0.11	21.08±0.65	14.38±0.43 ^c	11.62±0.18 ^c
粉碎 60 min	11.58±0.09 ^c	18.57±0.17 ^c	23.45±0.38 ^c	17.63±0.08	18.23±0.72 ^c	10.04±0.22 ^d	9.27±0.36 ^d
粉碎 75 min	9.08±0.41 ^d	20.17±0.85 ^c	24.18±0.69 ^c	18.19±0.27	15.76±0.19	12.92±0.17 ^c	9.11±0.41 ^d

注: 同列右上标字母不同者差异显著, 下同。

2.2 超微粉碎锥栗淀粉的微观结构

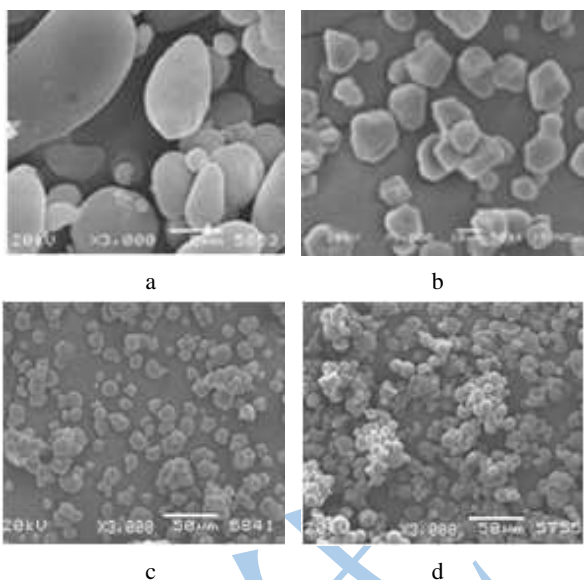


图 1 超微粉碎锥栗淀粉的超微结构 (放大 3000 倍)

Fig.1 Ultrastructures of superfine grinding starches from *C. henryi* (3000×)

注: a: 未粉碎, b: 粉碎 30 min, c: 粉碎 60 min, d: 粉碎 75 min。

超微粉碎锥栗淀粉颗粒的微观表面结构见图 1。由图 1 可知, 锥栗原淀粉颗粒多呈球形、椭球形及纺锤形, 表面光滑。超微粉碎 30 min 时, 淀粉颗粒在冲击、摩擦、剪切等机械应力作用下, 大的颗粒发生崩解, 大多数颗粒变成了表面粗糙的不规则多面体。超微粉碎 60 min 时, 颗粒继续崩裂, 大部分颗粒变成无数不规则的细微粒子, 且有极少量的细微粒子发生了轻度团聚。当超微粉碎达到 75 min 时, 大多数细微粒子的大小并未继续减小, 相反可看到更多的细微粒子粘连聚集在一起形成更大的团聚物, 这是因为随着细微粒子比表面积增加, 其表面引力增大引起粒子团聚, 若

粉碎时间再延长淀粉细微粒子的糊化程度增高, 将加剧团聚现象。由此可初步判断, 锥栗淀粉被超微粉碎 75 min 以上后即可在较低温度下发生糊化。

2.3 超微粉碎锥栗淀粉的结晶结构

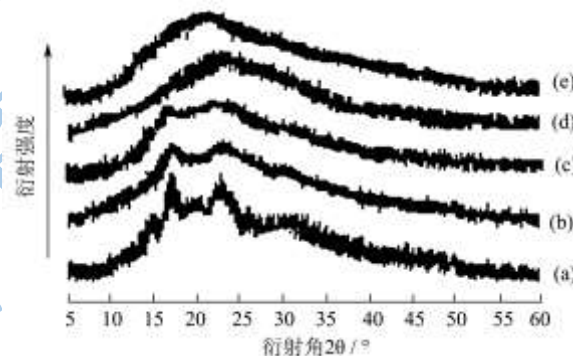


图 2 超微粉碎锥栗淀粉的 X-射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of of superfine grinding starches from *C. henryi* (3000×)

注: (a) 未粉碎, (b) 粉碎 30 min, (c) 粉碎 45 min, (d) 粉碎 60 min, (e) 粉碎 75 min。

X-射线衍射峰的强度及半峰宽的变化反应了颗粒结晶度的大小、无定形化程度和晶格畸变等情况, 且根据 X-射线衍射图谱, 可将淀粉分为 A、B、C 和 V 几种类型^[1]。随着超微粉碎时间的延长, X-衍射图中的尖峰衍射特征逐渐减弱, 晶体中晶格的有序化程度逐渐降低, 相反无定形化程度越来越高。由图 2 可看出, 锥栗原淀粉在衍射角 15.07°、17.24°和 23.25°有强衍射峰, 其晶体类型属 A 型, 结晶度为 24.13%; 当超微粉碎 30 min、45 min 时, 在衍射角 15°处的衍射峰都消失, 在 17°和 23°的衍射峰也逐渐减弱, 仍为 A 型, 但结晶度分别降低至 10.58%和 4.26% (P<0.01); 当超微粉碎 60 min 后, 所有衍射峰消失, 整条衍射曲线变成了一个馒头峰, 说明超微粉碎锥栗淀粉的结晶结

构已完全被破坏,从而非晶化为典型的无定形结构。

2.4 超微粉碎锥栗淀粉的溶解度、膨胀度与酶解率

解率

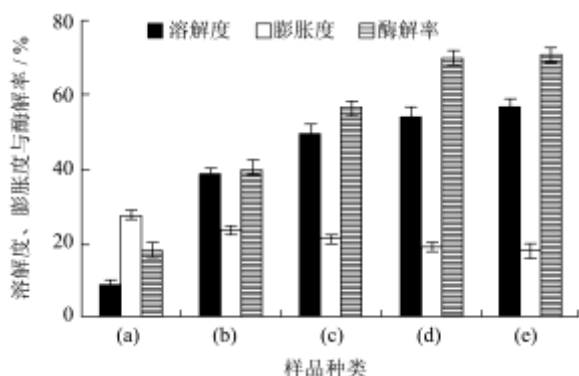


图3 超微粉碎锥栗淀粉颗粒的溶解度、膨胀度及酶解率

Fig.3 Solubility,dilatation and enzymatic hydrolyzation rate of superfine grinding starch from *C. henryi*

注:(a)未粉碎;(b)粉碎30 min;(c)粉碎45 min;(d)粉碎60 min;(e)粉碎75 min。

淀粉的溶解度与膨胀度可反映颗粒内部键的作用强度,图3为60℃下超微粉碎锥栗淀粉的溶解度、膨胀度和酶解率。从图3可看出,随着超微粉碎时间的延长,淀粉的溶解度逐渐增大,且超微粉碎后锥栗淀粉的溶解度比其原淀粉的显著增高 ($P < 0.01$),而膨胀度的变化正好相反 ($P < 0.05$)。这是因为一方面在

表2 超微粉碎锥栗淀粉的糊化参数

Table 2 Gelatinization parameters of superfine grinding starch from *C. henryi*

样品	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$(T_c-T_0)/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
未粉碎	75.1 ± 0.84^a	103.1 ± 1.08^a	114.2 ± 0.84^a	39.1 ± 0.06^a	126.0 ± 1.10^a
粉碎 30 min	69.8 ± 0.17^c	94.6 ± 0.75	102.6 ± 1.17^b	32.8 ± 0.14^b	104.4 ± 0.93^b
粉碎 45 min	51.5 ± 0.35^b	73.2 ± 0.43^b	89.9 ± 0.82^c	28.4 ± 0.52^{bc}	84.6 ± 0.38^c
粉碎 60 min	34.7 ± 1.04^c	50.3 ± 0.61^c	62.3 ± 0.79^d	24.1 ± 0.27^c	70.5 ± 0.41^d
粉碎 75 min	35.1 ± 0.21^c	45.4 ± 0.29^c	61.7 ± 1.30^e	23.6 ± 0.83^c	69.8 ± 0.76^d

注: T_0 为起始糊化温度; T_p 为峰值糊化温度; T_c 为终止糊化温度; ΔH 为糊化焓。

超微粉碎锥栗淀粉的差示扫描量热图谱见图4,糊化温度范围(T_c-T_0)与糊化焓变化(ΔH)列如表2中。Abd Karim等认为, T_c-T_0 可作为解释晶体同质性和非晶形态的一种方法,而 ΔH 则反映有序结构的数量,如微晶和双螺旋结构的熔融焓^[12]。从图4与表2可看出,随着超微粉碎时间的延长, T_c-T_0 与 ΔH 值逐渐减小 ($P < 0.05$)。这是由于随着微细化程度的加剧,淀粉颗粒中有序结构的崩解速度及支链淀粉的脱支速度都加快,形成越来越多的无定形淀粉分子,其中包含大量直链淀粉与中等聚合度的分子链。但当超微粉碎时间达到60 min、75 min时,两种情况下所有

各种机械力持续作用下淀粉颗粒的晶体结构崩解,非晶化程度加剧;另一方面超微粉碎能明显提高锥栗淀粉中直链淀粉以及中等聚合度分子的含量,它们在其中起到了稀释剂的作用,导致膨胀度逐渐降低^[13]。由图3还可知,超微粉碎淀粉颗粒的酶解率比其原淀粉的大大提高 ($P < 0.01$),且随超微粉碎时间的延长而逐渐增加。这说明超微粉碎作用破坏了淀粉晶体中的晶格结构,降低了结晶度,极大促进了 α -淀粉酶分子与无定形淀粉分子的结合,从而加速淀粉分子的降解。

2.5 超微粉碎锥栗淀粉的热特性

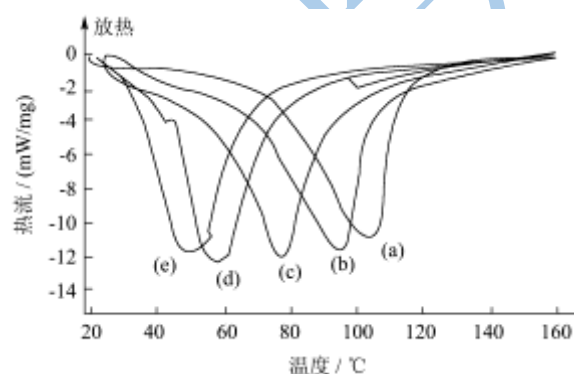


图4 超微粉碎锥栗淀粉的差示扫描量热图谱

Fig.4 Differential scanning calorimetry thermograms of superfine grinding starch from *C. henryi*

注:(a)未粉碎;(b)粉碎30 min;(c)粉碎45 min;(d)粉碎60 min;(e)粉碎75 min。

糊化参数特别是 T_c-T_0 与 ΔH 的值都非常接近 ($P > 0.05$),进一步证明超微粉碎60 min时已达平衡,即使再延长粉碎时间,淀粉颗粒的无定形化程度基本已达最大;而且,超微粉碎达到60 min后,微细化淀粉颗粒从35℃左右开始糊化,至62℃左右时淀粉颗粒已糊化完毕。

2.6 超微粉碎锥栗淀粉的酒精发酵特性

以锥栗原淀粉糊化(100℃处理30 min)-液化(加入20 U/g的 α -淀粉酶)-糖化(加入250 U/g的糖化酶)-发酵的传统工艺为参照,初步研究了经60 min超微粉

碎锥栗淀粉的3种发酵工艺,实验结果见图5和表3。由表3可看出,锥栗原淀粉经超微粉碎60 min后,若仍采用传统的糊化-液化-糖化-发酵工艺,尽管能获得相对较高的酒精高产量、淀粉高利用率与酒精高产率,

但糊化需要消耗大量蒸汽;若采用液化-糖化-发酵工艺,则既可节省大量蒸汽,又能获得较好的发酵效果;若采用直接糖化-发酵工艺,在保证较好发酵效果前提下,还可进一步减少 α -淀粉酶的使用。

表3 超微粉碎锥栗淀粉的发酵参数

Table 3 Fermentation parameters of superfine grinding starch from *C. henryi*

发酵工艺	淀粉酶用量	发酵参数				
		最大酒精产量/(g/L)	发酵时间/h	还原糖含量/(g/L)	淀粉利用率/%	酒精产率/[g/(L·h)]
对照	200 g/L α -淀粉酶+250 U/g 糖化酶	137.6±2.3 ^a	96 ^a	1.7±0.6 ^a	91.6±1.5 ^a	1.43±0.28 ^a
糊化-液化-糖化-发酵	150 g/L α -淀粉酶+250 U/g 糖化酶	144.3±1.6 ^b	84 ^b	0.4±0.1 ^b	93.2±1.7 ^a	1.72±0.35 ^b
液化-糖化-发酵	100 g/L α -淀粉酶+250 U/g 糖化酶	136.4±1.7 ^a	96 ^a	2.5±0.6 ^c	90.3±0.9 ^a	1.42±0.16 ^a
糖化-发酵	250 U/g 糖化酶	123.2±0.8 ^c	108 ^c	16.8±1.2 ^d	81.5±2.1 ^b	1.14±0.21 ^c

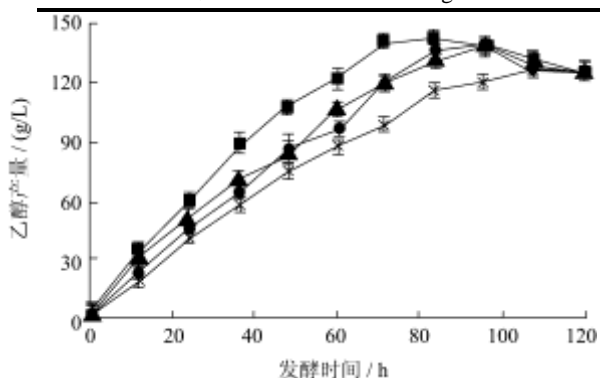


图5 超微粉碎锥栗淀粉的不同发酵工艺

Fig.5 Different fermentation curves of superfine grinding starch from *C. henryi*

注: ◆-对照; ■-糊化-液化-糖化-发酵工艺; ▲-液化-糖化-发酵工艺; ×-糖化-发酵工艺。

3 结论

随着超微粉碎时间的延长,锥栗淀粉颗粒的粒径、结晶度、膨胀度、糊化温度范围与糊化焓均减小,而其溶解度与酶解率增加,且都是一个由急剧变化到缓慢变化的过程。当超微粉碎达到60 min后,淀粉颗粒有序结构的无序化过程达到平衡。超微粉碎同时破坏了淀粉颗粒的表观结构与结晶结构,使之变成了无定形状态,因而其 α -淀粉酶的酶解率大大提高,超过了70%。锥栗原淀粉经超微粉碎处理后,其糖化-发酵特性有很大的改善,如超微粉碎处理60 min的淀粉经直接糖化-发酵后,仍能获得比较理想的酒精产量与产率。

参考文献

[1] Tester R F, Karkalas J, Qi X. Starch-composition, fine structure and architecture [J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(2): 151-165
 [2] 徐中岳,罗志刚,何小维.湿法超微粉碎对木薯淀粉理化性质

的影响[J].中国粉体技术,2009,15(6):26-29
 XU Zhong-yue, LUO Zhi-gang, HE Xiao-wei. Effects of wet micro-commionuting on properties of *Cassava* starch [J]. China Powder Science and Technology, 2009, 15(6): 26-29
 [3] 胡华宇,黄祖强,袁建微,等.双酶协同作用机械活化玉米淀粉的水解规律[J].广西大学学报(自然科学版),2008,33(2): 159-163
 HU Hua-yu, HUAHG Zu-qiang, YUAH Jian-wei, et al. Study on synergism hydrolysis of mechanical activated maize starch with α -amylase and glucoamylase enzymes [J]. Journal of Guangxi University (Nat Sci Ed), 2008, 33(2): 159-163
 [4] 胡华宇,黄祖强,童张法,等.机械活化强化玉米淀粉液化处理的研究[J].食品与发酵工业,2008,34(4):31-35
 HU Hua-yu, HUANG Zu-qiang, TONG Zhang-fa, et al. Study on enhancing liquefaction of maize starch by mechanical activation [J]. Food and Fermentation Industries, 2008, 34(4): 31-35
 [5] Renata C B, Bozena R, Salah L, et al. Degradation of chitosan and starch by 360 kHz ultrasound [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(2): 175-184
 [6] Luo Z G, He X W, Fu X, et al. Effect of microwave radiation on the physicochemical properties of normal maize, waxy maize and amylo maize V starches [J]. Starch, 2006, 58(9): 468-474
 [7] 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-Starke, 2009, 61(11): 634-645
 [8] 玉琼广,冯琳,陈江枫,等.机械活化玉米淀粉免液化快速糖化的研究[J].安徽农业科学,2011,39(20):12555-12557
 YU Qiong-guang, FENG Lin, CHEN Jiang-feng, et al. Study on directly saccharification without liquefaction of mechanical

- activated maize starch [J]. *China Powder Science and Technology*, 2011, 39(20): 12555-12557
- [9] Huang Z Q, Lu J P, Li X H, et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68(1): 128-135
- [10] Huang Z Q, Xie X L, Chen Y, et al. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and feature for cassava and maize starches [J]. *Comptes. Rendus. Chimie.*, 2008, 11(1/2): 73-79
- [11] 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):203-208
XIE Tao, ZHANG Su-ruan, WANG Mei-gui, 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
- [12] Abd Karim A, Norziah MH, Seow CC. Methods for the study of starch retrogradation [J]. *Food Chemistry*, 2000, 71(1): 9-36
- [13] 黄祖强,陈渊,梁兴唐,等.机械活化对木薯淀粉的直链淀粉含量及抗性淀粉形成的影响[J].*高校化学工程学报*, 2007, 21(3):471-476
HUANG Zu-qiang, CHEN Yuan, LIANG Xin-tang, et al. Effect of mechanical activation on amylose content and resistant starch formation of cassava starch [J]. *Journal of Chemical Engineering Colleges and Universities*, 2007, 21(3): 471-476