

湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物 消化和回生性能的影响

朱偌端, 陈瑾*, 何大伟, 陈玲*

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东广州 510640)

摘要: 该研究利用湿热-蒸煮处理制备板栗淀粉-多酚复合物, 系统考察了在湿热-蒸煮处理条件下, 多酚复合作用对板栗淀粉消化及回生性能的影响规律。结果显示, 湿热处理可以显著提高板栗淀粉的抗消化性能, 但会促进板栗淀粉的回生性能。而湿热-蒸煮处理过程中, 多酚(绿原酸/咖啡酸)的添加能进一步提高淀粉的抗消化性能(抗消化成分含量: 淀粉-绿原酸复合物 6.77%; 淀粉-咖啡酸复合物 7.61%); 同时在回生过程中多酚可以有效抑制淀粉长程有序结晶和聚集态结构的形成, 从而降低板栗淀粉的回生(抗回生率: 淀粉-绿原酸复合物 16.25%; 淀粉-咖啡酸复合物 22.99%)。其中相对于绿原酸, 咖啡酸对板栗淀粉的抗消化性能及抑制其回生的效果更为显著。此外, 相对于高水分含量(90%)体系, 60%水分含量蒸煮处理后的所有板栗淀粉-多酚复合物的抗消化性能和抗回生程度均更高。研究结果将为获得更长货架期的新型高品质板栗淀粉营养健康食品提供基础数据及理论支撑。

关键词: 板栗淀粉; 消化性能; 回生性能; 湿热处理; 多酚复合作用; 蒸煮处理

文章编号: 1673-9078(2023)11-143-150

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.1372

Effects of Heat-moisture and Steam Cooking Treatments on Digestibility and Retrogradation of Chestnut Starch-polyphenol Complexes

ZHU Ruoduan, CHEN Jin*, HE Dawei, CHEN Ling*

(School of Food Science and Engineering, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Heat-moisture and steam cooking treatments were used to prepare chestnut starch-polyphenol complexes. The effects of polyphenol complexation on chestnut starch digestibility and retrogradation under these treatments were systematically investigated. Heat-moisture treatment significantly increased the resistance of chestnut starch to digestion, but also promoted its retrogradation. However, during the heat-moisture and steam cooking treatments, the addition of polyphenols (chlorogenic acid/caffeic acid) further enhanced the digestion resistance of chestnut starch (resistant ingredient content: starch-chlorogenic acid complex, 6.77%; starch-caffeic acid complex, 7.61%). During retrogradation, polyphenols effectively inhibited the formation of long-range ordered crystalline and aggregated structures in chestnut starch, thereby reducing its retrogradation (retrogradation inhibition rate: starch-chlorogenic acid complex, 16.25%; starch-caffeic acid complex, 22.99%). Compared to chlorogenic acid, caffeic acid displayed a more pronounced effect on the resistance of chestnut starch to digestion and retrogradation. All chestnut starch-polyphenol complexes treated with 60% moisture content displayed superior resistance to

引文格式:

朱偌端,陈瑾,何大伟,等.湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物消化和回生性能的影响[J].现代食品科技,2023,39(11):143-150

ZHU Ruoduan, CHEN Jin, HE Dawei, et al. Effects of heat-moisture and steam cooking treatments on digestibility and retrogradation of chestnut starch-polyphenol complexes [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 143-150

收稿日期: 2022-10-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1002300); 国家自然科学基金项目(32172167); 广东省基础与应用基础研究省市联合基金项目(2022A1515110661)

作者简介: 朱偌端(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 淀粉功能化修饰与营养调控, E-mail: 202121027681@mail.scut.edu.cn

通讯作者: 陈瑾(1991-), 女, 博士后, 研究方向: 淀粉功能化修饰与营养调控, E-mail: bravojinchen@scut.edu.cn; 共同通讯作者: 陈玲(1961-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 淀粉功能化修饰与营养调控, E-mail: felchen@scut.edu.cn

digestion and retrogradation compared to complexes in a high-moisture (90%) system. These findings offer foundational data and theoretical insights for the development of novel, high-quality chestnut starch-based nutritious and healthy foods with extended shelf lives.

Key words: chestnut starch; digestibility; retrogradation; heat-moisture treatment; polyphenol complexation; steam cooking

板栗具有很高的营养及保健价值,能够预防动脉硬化、骨质疏松及高血压等疾病,对人体健康有着保健滋补的功效^[1]。我国板栗产量巨大,其常被加工成各种产品被食用,但是加工后的板栗容易被消化吸收,长期食用这些食物容易增加糖尿病、肥胖症等慢性代谢疾病的发病率,并且加工后的板栗制品易凝沉老化,货架期短,产品质量难以保证等^[2]。淀粉占了板栗的大部分组成,是影响板栗及其制品加工性质、品质和营养功能的关键因素^[3]。因此调控适合的淀粉消化性能和抑制其回生性能是创制高品质、营养功能精准设计的板栗食品的基础和保障。

板栗淀粉的营养功能和食品加工品质本质上是由淀粉的结构所决定的。通过对淀粉结构修饰改性,可以获得淀粉新的营养和理化性质以满足现代食品工业的需求。由于多酚具有抗氧化、降低血脂、调节血糖等优良生理活性功能^[4],利用淀粉与多酚复合作用来调节淀粉的营养功能和食品加工品质是目前食物营养健康和淀粉科学领域中研究的热点。近年来大量研究报告,多酚可以通过分子间相互作用与淀粉分子结合形成抗淀粉酶水解的结构域,显著降低淀粉的消化速率^[5],同时,多酚还可以和淀粉相互作用形成V型结晶复合物,抑制淀粉的回生性能^[6]。目前虽然有报道多酚能够提高淀粉抗消化性能或抑制淀粉回生的例子,但是同时调控淀粉消化性能和回生性质的研究比较少。此外,多酚与淀粉的复合相互作用与其加工方式密切相关。其中湿热处理(Heat-Moisture Treatment, HMT)作为一种物理改性方式,因其具有绿色环保和低成本的优点备受关注^[7]。研究表明湿热处理可以促进多酚与淀粉的复合作用,进而提高淀粉的抗消化性能^[8]。但是目前对于湿热-蒸煮处理条件下多酚复合作用抑制淀粉消化性能的同时改善淀粉回生性能的研究鲜有报道,并且现有的文献仅限于研究生淀粉颗粒的储藏回生性能^[9],并未涉及后续食品熟制加工处理后,湿热-蒸煮处理淀粉-多酚复合物的消化及回生性能的研究。

淀粉的消化和回生性能不仅与淀粉颗粒的修饰改性有关,也与其食品生产中的加工方式有着直接关系。在家庭烹饪及食品工业实际加工生产中,蒸煮是将淀粉类制品熟制常见的烹调方式,而实际蒸煮过程中不同水分含量会对淀粉的结构和性能均有所影响^[10]。因此本研究以食品加工中最常见的蒸煮处理(60%及

90%水分含量)为代表,利用湿热处理及蒸煮处理制备淀粉-多酚(绿原酸/咖啡酸)复合物,系统考察湿热-蒸煮处理条件下,多酚复合作用对板栗淀粉消化和回生性能的影响。研究结果将对提升食品加工板栗制品的营养功能以及食品品质具有重要的理论和应用价值。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

油臻板栗,福建白岩农业科技示范场;绿原酸(99%纯度),陕西森弗天然制品有限公司;咖啡酸(99%纯度),陕西森弗天然制品有限公司;猪胰 α -淀粉酶(P-7545),美国Sigma公司;淀粉葡萄糖苷酶(A-3360),美国Sigma公司;GOPOD试剂盒(K-GLUC),爱尔兰Megazyme公司;其他化学试剂均为分析纯级别。

1.2 主要仪器设备

PE987型湿热处理系统,深圳信宜特公司;UV-3802型紫外可见分光光度计,美国UNICO公司;4000型差示扫描量热仪(DSC),美国Perkin Elmer公司;SAXSess小角X-射线散射仪,奥地利Anton Parr公司;Xpert PRO X-射线衍射仪,荷兰Panalytical公司;IS50 FT-IR Nicolet傅里叶转换红外光谱仪,美国Thermo Fisher公司。

1.3 实验方法

1.3.1 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物的制备

湿热处理:称取80 g板栗淀粉(干基),分别加入4%(m/m,以淀粉干基为基准)的咖啡酸和绿原酸充分混匀。将板栗淀粉及板栗淀粉-多酚混合物的水分含量调至20%,随后转移至湿热处理反应容器中密闭,在105℃温度下旋转处理2 h。将样品取出冷冻干燥,粉碎研磨后过80目筛备用。根据多酚的结构将板栗淀粉-湿热处理板栗淀粉和湿热处理板栗淀粉-绿原酸(Chlorogenic Acid, CGA)复合物、湿热处理板栗淀粉-咖啡酸(Caffeic Acid, CCA)复合物分别命名为CST、HMT-CST、HMT-CGA和HMT-CCA。

蒸煮处理:将上述CST、HMT-CST、HMT-CGA和HMT-CCA样品分别配置成含水率为60 wt.%和

90 wt.%的淀粉悬浮液进行蒸煮处理, 蒸煮条件分别为: 温度为 100 °C, 时间为 30 min。随后将一部分淀粉样品直接冷冻干燥, 分别命名为 CST-0 d、HMT-CST-0 d、HMT-CGA-0 d 和 HMT-CCA-0 d; 将另一部分样品置于 4 °C 条件下储藏 7 d 后冷冻干燥, 分别命名为 CST-7d、HMT-CST-7d、HMT-CGA-7d 和 HMT-CCA-7d, 所有样品粉碎过 80 目筛备用。

1.3.2 体外消化性能的测定

根据 Englyst 方法进行优化后用于测定淀粉的体外消化性能^[11]。由于多酚化合物的存在, 以快消化成分 (Rapidly Digestible Ingredient, RDI)、慢消化成分 (Slowly Digestible Ingredient, SDI) 以及抗消化成分 (Resistant Ingredient, RI) 含量衡量湿热-蒸煮处理后板栗淀粉-多酚复合物的消化性能。其中, RDI 为 20 min 内消化的成分, SDI 为 20~120 min 内消化的成分, RI 为不被消化的成分。

1.3.3 回生性能的测定

称取回生前后的淀粉样品 4.00 mg (干基) 于 DSC 高压盘内, 加去离子水使淀粉干基与水质量比重为 1:2, 密封室温平衡 24 h。DSC 测试参数为: 温度范围 20~100 °C, 升温速率 10 °C/min。通过 DSC 曲线得到淀粉样品的起始糊化温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、终止温度 (T_c)、糊化焓值 (ΔH_g) 以及回生焓值 (ΔH_r), 根据公式 (1)、(2) 计算淀粉的回生率 (Retrogradation Degree, RD) 和回生抑制率 (Regenerative Inhibition Rate, AR) 为:

$$A = \frac{\Delta H_{ri} - \Delta H_{gi}}{\Delta H_{g0}} \quad (1)$$

$$B = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \quad (2)$$

式中:

A ——淀粉的回生率 (RD), %;

B ——回生抑制率 (AR), %;

ΔH_{gi} ——测试样品的糊化焓值;

ΔH_{ri} ——测试样品的回生焓值;

ΔH_{g0} ——未经任何处理的板栗淀粉的糊化焓值;

A_0 ——蒸制处理板栗淀粉的回生率;

A_i ——湿热-蒸制处理板栗淀粉及淀粉-多酚复合物的回生率。

1.3.4 流变性能测试

将湿热处理淀粉样品进行蒸煮处理 (90%水分含量) 后, 对蒸煮处理后的淀粉样品进行动态流变测试。并将蒸煮处理后的淀粉样品分别放在冰箱里保存 7 d 后得到回生样品进行相同的动态流变测试。其中动态流变测试条件为: 平板直径 25 mm, 设置间隙 1 mm。

设置恒定的应变条件 ($\gamma=1\%$), 角频率范围为 0.1~100 rad/s, 最终得到回生前回生后湿热-蒸煮处理后板栗淀粉-多酚复合物的模量随剪切频率变化的曲线 (储能模量 (G'), 损耗模量 (G''))。

1.3.5 表面有序结构分析

将淀粉样品放置于傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 的衰减全反射附件 (ATR) 上测定。测试参数为: 扫描次数 64 次, 扫描范围 4 000~650 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 以空气为背景扫描。OMNIC 软件 (去卷积光谱图) 设置参数: 增强因子 1.9, 半峰宽 19 cm^{-1} 。最终计算 1 045 cm^{-1} 与 1 022 cm^{-1} 处特征峰强度比值代表淀粉的短程有序结构, 即 $R_{1\ 045/1\ 022}$ 。

1.3.6 结晶结构分析

将事先平衡好水分的淀粉样品置于 XRD 衍射仪样品台中测试。测试参数设置: 单色 Cu-K α 射线 (波长 0.154 2 nm), 管流 40 mA, 管压 40 kV, 扫描结构 10 s, 连续扫描, 衍射角 (2θ) 的旋转范围为 3°~40°, 步长 0.016°。采用 MDI Jade 6.0 软件按 Kris 的方法计算淀粉样品的相对结晶度 (Relative Crystallinity, RC)^[12]。

1.3.7 聚集体结构分析

将淀粉样品配置成质量分数为 60% 的淀粉乳放入 SAXS 衍射仪样品台中测试。测试参数设置: 单色 Cu-K α 射线 (波长 0.154 2 nm), 管流 50 mA, 管压 40 kV; 样品与影像板间距为 261.2 mm, 曝光时间 5 min。再使用 SAXS Quant 2D 软件归一化及消模糊化处理所有的数据 (SAXS Quant 3D 软件扣除背景) 分析聚集态结构的特征变化。

1.4 数据分析

采用 SPSS 26.0 和 Origin 8.1 进行数据处理和绘图, 实验数据均以平均值 \pm 标准差表示, 回生 0 d 和 7 d 的淀粉样品分别计算组间显著性, $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物的消化性能影响

表 1 显示, 与 60% 水分含量蒸煮处理后的板栗淀粉相比, 湿热处理可以显著提高板栗淀粉的抗消化性能 (RDI 下降了 4.26%, SDI 及 RI 分别上升了 19.37% 及 57.25%)。并且湿热-蒸煮处理过程中绿原酸/咖啡酸的加入可进一步提高板栗淀粉的抗消化性能, 其 RDI 含量进一步降低, SDI 和 RI 含量进一步提高。此外,

相对于湿热-蒸煮处理板栗淀粉-绿原酸复合物 (RI 含量: 6.77%), 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物 (RI 含量: 7.61%) 抗消化性能更强, 表明咖啡酸调控能力更为有效。

由表 1 还可以看出, 相对于 60%水分含量体系, 90%水分含量蒸煮处理后所有淀粉样品的消化性能均有所增加, RDI 含量升高, RI 含量下降。这是因为体系水分含量越高, 蒸煮处理过程中水分子迁移进入淀粉颗粒的机会越大, 对板栗淀粉-多酚复合物的破

坏程度也越高, 因而在高水分含量下进行蒸煮处理后淀粉更容易被消化酶分解^[13]。

将淀粉样品在 4 °C 储藏 7 d 后发现, 所有淀粉样品的 RDI 含量下降, SDI、RI 的含量上升, 表明回生过程促进了淀粉分子链自身重排及其与多酚的复合进而形成致密有序结构, 促使其抗消化性能增强。并且相对于 60%水分含量体系, 90%水分含量蒸煮处理后所有淀粉样品的 SDI 含量和 RI 含量的增加程度更为明显。

表 1 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物及其回生样品的 RDI、SDI、RI 含量

Table 1 The RDI, SDI and RI contents of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

淀粉样品	水分含量 60%			水分含量 90%		
	RDI/%	SDI/%	RI/%	RDI/%	SDI/%	RI/%
CST-0 d	88.63±0.12 ^a	7.28±0.18 ^h	4.07±0.06 ^h	90.05±0.17 ^a	8.83±0.16 ^h	1.13±0.32 ^h
HMT-CST-0 d	84.85±0.10 ^c	8.69±0.07 ^g	6.40±0.17 ^f	88.15±0.16 ^b	8.93±0.22 ^g	2.92±0.07 ^g
HMT-CGA-0 d	83.28±0.09 ^d	10.02±0.11 ^d	6.77±0.12 ^e	85.45±0.23 ^d	9.69±0.14 ^f	4.86±0.31 ^d
HMT-CCA-0 d	81.80±0.08 ^f	10.70±0.18 ^c	7.61±0.15 ^c	82.51±0.31 ^f	10.89±0.11 ^e	6.60±0.42 ^c
CST-7 d	86.35±0.22 ^b	9.18±0.12 ^f	4.52±0.16 ^g	85.64±0.20 ^c	10.98±0.22 ^d	3.44±0.21 ^f
HMT-CST-7 d	83.25±0.19 ^e	9.78±0.16 ^e	7.23±0.22 ^d	82.90±0.11 ^d	12.80±0.18 ^c	4.31±0.20 ^e
HMT-CGA-7 d	81.19±0.23 ^g	11.24±0.22 ^b	7.64±0.23 ^b	76.62±0.24 ^g	15.09±0.13 ^b	8.32±0.09 ^b
HMT-CCA-7 d	79.80±0.12 ^h	11.67±0.17 ^a	8.57±0.22 ^a	72.81±0.16 ^h	17.81±0.22 ^a	9.34±0.22 ^a

注: 表中数据均为平均值±标准差, 同列肩标字母不同表示有显著性差异 ($P < 0.05$)。下表同。

表 2 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物的回生性能

Table 2 The retrogradation properties of starch-polyphenol complexes after heat-moisture and cooking treatment

蒸煮处理 水分含量/%	淀粉 样品	0 d				7 d				RD/%	AR/%
		$T_g/°C$	$T_p/°C$	$T_g/°C$	$\Delta H_g/(J/g)$	$T_g/°C$	$T_p/°C$	$T_g/°C$	$\Delta H_r/(J/g)$		
60	CST	56.02 ^h	58.79 ^h	71.17 ^g	0.41±0.01 ^d	58.66 ^e	58.85 ^h	71.34 ^h	2.46±0.02 ^b	20.92±0.01 ^d	0.00±0.00 ^e
	HMT-CST	57.38 ^c	59.36 ^f	74.73 ^d	0.47±0.01 ^c	58.38 ^f	61.15 ^f	73.97 ^e	2.68±0.02 ^a	22.44±0.01 ^b	-7.27±0.01 ^f
	HMT-CGA	57.81 ^b	59.30 ^g	75.02 ^c	0.51±0.02 ^b	58.83 ^d	59.70 ^g	74.39 ^g	2.13±0.01 ^f	17.52±0.02 ^g	16.25±0.01 ^b
	HMT-CCA	58.22 ^a	63.04 ^b	75.21 ^b	0.60±0.01 ^a	61.36 ^b	61.43 ^e	72.27 ^f	2.19±0.02 ^d	16.11±0.01 ^h	22.99±0.01 ^a
90	CST	56.52 ^g	63.91 ^a	76.58 ^a	0.06±0.01 ^h	55.84 ^h	63.50 ^b	74.94 ^b	2.15±0.02 ^c	21.19±0.01 ^c	0.00±0.00 ^e
	HMT-CST	56.63 ^f	61.22 ^d	73.21 ^f	0.14±0.01 ^g	56.95 ^g	64.28 ^a	75.06 ^a	2.39±0.01 ^c	22.88±0.01 ^a	-7.98±0.01 ^g
	HMT-CGA	56.83 ^e	62.83 ^c	74.49 ^e	0.19±0.01 ^f	59.56 ^c	62.05 ^d	74.25 ^d	2.02±0.02 ^g	18.55±0.02 ^e	12.46±0.01 ^d
	HMT-CCA	57.03 ^d	59.71 ^e	69.31 ^h	0.21±0.02 ^e	61.87 ^a	62.36 ^c	72.52 ^f	1.96±0.02 ^h	17.79±0.01 ^f	16.05±0.01 ^c

2.2 湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物的

回生性能影响

采用 DSC 测定回生前淀粉的热焓值变化 (ΔH) 来定量分析淀粉的回生程度。表 2 为湿热-蒸煮处理板栗淀粉及其多酚复合物于 4 °C 下放置 7 d 前后所测定的 ΔH 值及相应的 RD 值和 AR 值。可以看出, 与 60%水分含量蒸煮处理板栗淀粉相比 (RD 值: 20.92%), 湿热-蒸煮处理板栗淀粉的 RD 值显著升高, AR 值

(-7.27%) 为负, 表明湿热处理可以促进板栗淀粉的回生。研究表明淀粉经湿热处理后分子链断裂形成短直链淀粉, 这些短直链淀粉可在短期回生中形成较多的重结晶结构, 并作为晶种在长期回生过程中进一步促进淀粉分子链的聚集重排, 增强淀粉的回生性能^[14]。而多酚的加入促使湿热-蒸制处理板栗淀粉-多酚复合物的 RD 值下降, AR 值增大, 并且相对于板栗淀粉-绿原酸复合物 (16.25%), 板栗淀粉-咖啡酸复合物的 AR 值提高程度更大 (22.99%), 表明在蒸煮-蒸制处理条件下, 绿原酸/咖啡酸的加入均可显著降低板栗淀

粉的回生性能, 并且咖啡酸抑制板栗淀粉回生性能的效果要强于绿原酸。

此外, 由表 2 还可知, 相对于 60%水分含量体系, 在 90%水分含量蒸制处理后所有板栗淀粉样品的 RD 值更大, AR 值更小, 表明在高水分含量(90%)下, 所有板栗淀粉样品的回生程度更高。经过高水分含量体系蒸煮加工后, 在回生过程中淀粉分子链的运动能力增强, 更容易重排形成更多的有序结构, 致使板栗淀粉的回生程度更高。

2.3 湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物的流变特性影响

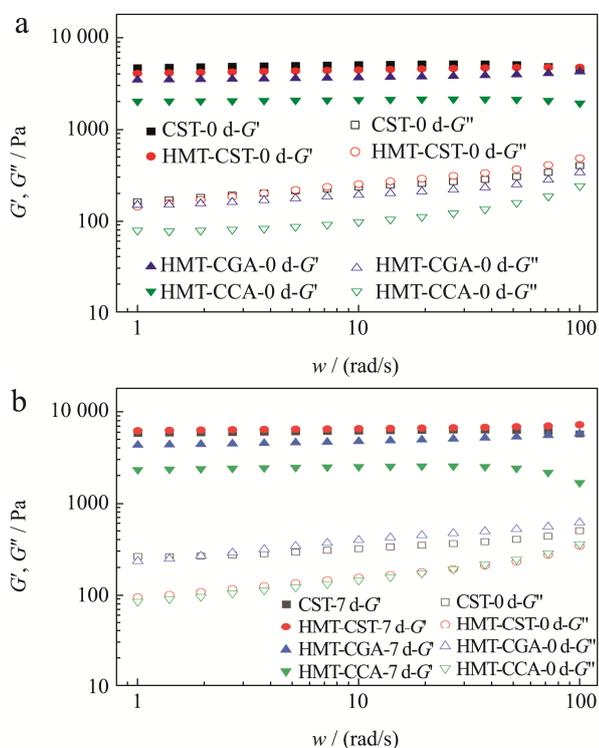


图 1 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物 (a) 及其回生样品 (b) 的动态流变曲线

Fig.1 Dynamic rheological curves of starch-polyphenol complexes (a) and their retrograded samples (b) after heat-moisture and cooking treatment

淀粉的回生性能还可以通过回生淀粉凝胶体系的流变行为来反映, 主要是通过分析淀粉糊体系的储能模量 G' 、耗能模量 G'' 的变化情况来获得淀粉凝胶体系内部分子链的聚集缠绕的相关信息。由前面 DSC 研究结果可知, 不同水分含量蒸制处理对所有板栗淀粉样品的影响相同, 考虑到仪器测定条件的限制(淀粉浓度不宜太高), 仅对 90%水分含量蒸制处理后的所有板栗淀粉样品进行动态流变测试。图 1 为湿热-蒸煮处理板栗淀粉及其多酚复合物糊体系回生 7 d 前后的

动态流变测试结果。通过对比图 1a、1b 可知, 相对于未回生的样品, 回生后所有淀粉样品糊体系的 G' 和 G'' 值增大, 表明淀粉回生后凝胶结构的强度会增强。这是因为淀粉在回生过程中形成新的有序结构并伴随着脱水现象的发生, 体系不断向非均相体系转变, 淀粉凝胶不断变硬, 模量也会不断增加^[15]。由图 1b 可以看出, 回生 7 d 后, 湿热-蒸煮处理板栗淀粉的 G' 和 G'' 值均高于蒸制处理板栗淀粉, 这与回生前(图 1a)其 G' 和 G'' 值均低于蒸制处理板栗淀粉的现象相反, 表明湿热处理会促进淀粉分子链的聚集缠绕, 提高淀粉回生程度进而增强回生淀粉凝胶结构的强度。

此外, 由图 1 还可知, 无论是对回生前还是回生后的淀粉样品来说, 湿热-蒸煮处理条件下绿原酸/咖啡酸的加入可以促使板栗淀粉的 G' 和 G'' 下降, 表明多酚能降低板栗淀粉凝胶网络结构的强度。研究表明多酚分子与淀粉间的氢键相互作用以及空间位阻效应能阻碍淀粉分子间的聚集缠绕^[16,17], 导致凝胶网络结构的强度大幅度下降。而板栗淀粉-咖啡酸复合物糊体系的 G' 和 G'' 均低于板栗淀粉-绿原酸复合物糊体系, 表明咖啡酸对回生过程中淀粉分子链聚集的抑制作用更为显著。这些数据与湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物的回生率变化趋势相一致(表 2)。

2.4 湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物的表面短程有序结构影响

图 2 是回生前回生后湿热-蒸煮处理板栗淀粉及其多酚复合物的 ATR-FTIR 去卷积光谱图。表 3 为湿热-蒸煮处理后所有淀粉样品放置 7 d 前后的表面短程有序度 $R_{1045/1022}$ 比值及相应的 $R_{1045/1022}$ 比值差值。由图和表中数据可知, 相对于蒸制处理板栗淀粉, 湿热-蒸煮处理板栗淀粉的短程有序结构增加, 这与 Tan 等的研究结果一致^[18]。并且绿原酸及咖啡酸的加入可进一步增加淀粉复合物的表面短程有序程度, 其中咖啡酸比绿原酸对表面短程有序程度的增加更为有效。在湿热处理的作用下, 淀粉分子间会发生重排形成局部单螺旋或双螺旋结构, 这种有序结构具有较强的抗热稳定性和抗酶解性, 因而会增加蒸制处理后的板栗淀粉的短程有序结构和抗消化性能(表 1)。而多酚可以通过疏水和氢键相互作用促使淀粉形成新的更多的单螺旋或双螺旋结构等局部有序结构^[8], 进一步提高板栗淀粉的短程有序结构和抗消化性能。其中相对于绿原酸, 咖啡酸的分子体积小, 更易与淀粉分子发生疏水相互作用形成单螺旋结构。同时氢键形成能力强的羧基基团的存在促使咖啡酸可以与淀粉形成较强的氢

键作用,致使淀粉分子链更易靠近和取向排列,进而增加其复合物表面的短程有序程度。

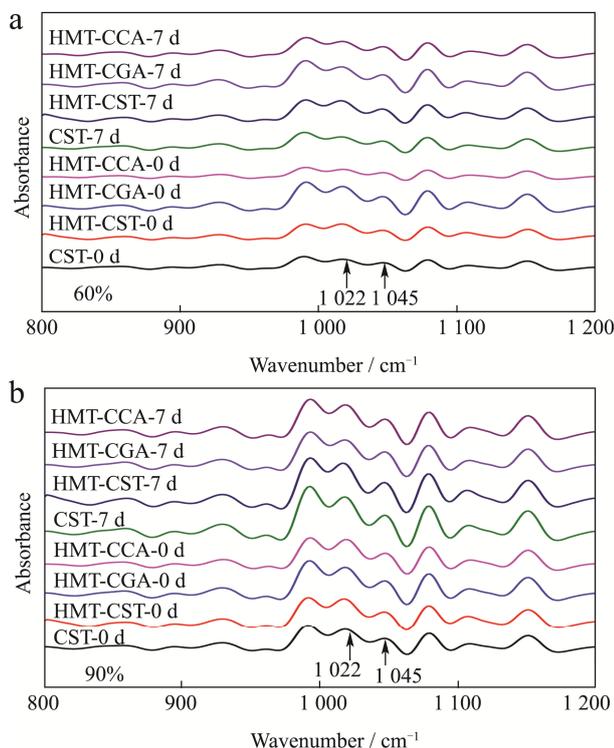


图2 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物 (a) 及其回生样品 (b) 的ATR-FTIR去卷积光谱图

Fig.2 The deconvoluted ATR-FTIR spectra of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

表3 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物及其回生样品的表面短程有序结构

Table 3 The short range ordered structures of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

蒸煮处理 水分含量/%	淀粉 样品	$R_{1\ 045/1\ 022}/\%$		
		0 d	7 d	差值
60	CST	46.24±0.12 ^f	47.45±0.40 ^g	1.21±0.26 ^h
	HMT-CST	49.65±0.13 ^c	52.27±0.33 ^d	2.62±0.24 ^f
	HMT-CGA	55.18±0.17 ^b	59.74±0.14 ^b	4.56±0.16 ^d
	HMT-CCA	58.57±0.10 ^a	63.45±0.57 ^a	4.88±0.37 ^c
90	CST	42.30±0.18 ^h	44.43±0.18 ^h	2.13±0.15 ^g
	HMT-CST	44.19±0.15 ^g	47.74±0.20 ^f	3.55±0.17 ^e
	HMT-CGA	46.43±0.22 ^e	51.34±0.22 ^c	4.91±0.18 ^b
	HMT-CCA	48.23±0.23 ^d	53.47±0.17 ^c	5.24±0.21 ^a

此外,由表3还可知,相对于未回生样品,回生7 d后所有淀粉样品 $R_{1\ 045/1\ 022}$ 比值均增大,表明在回生过程中淀粉分子链发生重排,促使表面短程有序结构增加。由淀粉样品回生前后 $R_{1\ 045/1\ 022}$ 比值差值可知,对于不同板栗淀粉样品来说, $R_{1\ 045/1\ 022}$ 比值增量遵循

着湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物>湿热-蒸煮处理板栗淀粉-绿原酸复合物>湿热-蒸煮处理板栗淀粉>蒸煮处理板栗淀粉,表明湿热处理协同多酚复合作用会促进板栗淀粉在回生过程中发生重排形成新的短程有序化结构。并且相对于60%水分含量体系,由于在回生过程中淀粉分子链在高水分含量体系中的运动能力更强,因此经过90%水分含量蒸煮处理后所有板栗淀粉样品的表面短程有序结构增加更为显著。

2.5 湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物的结晶结构影响

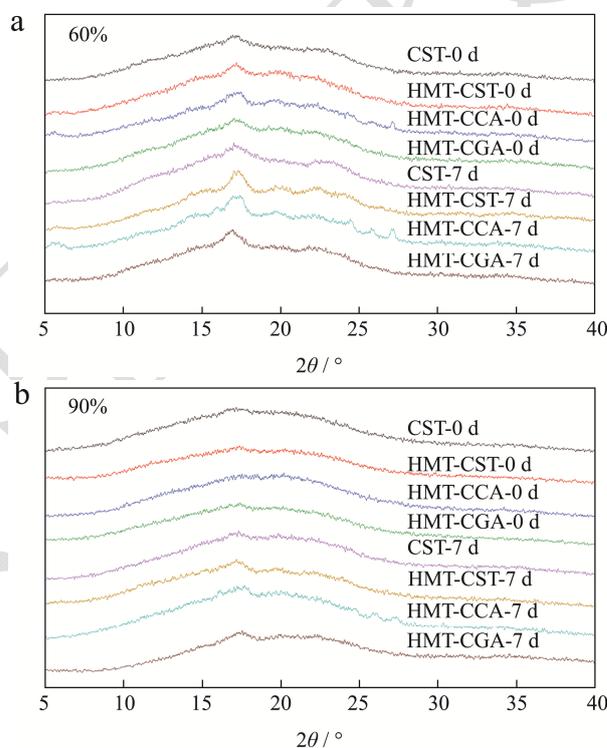


图3 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物 (a) 及其回生样品 (b) 的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

图2是回生前后湿热-蒸煮处理板栗淀粉及其多酚复合物的XRD图谱。由图3a可以看出,经过60%水分含量蒸煮处理后板栗淀粉在15.3°、17.3°和23.5°有较强的衍射峰,在5.73°有微弱的衍射峰,呈现典型的C型结晶^[19]。湿热-蒸煮处理板栗淀粉在20.1°左右开始出现较弱的V型特征衍射峰,呈现C+V型结晶形态特征。而添加多酚后淀粉样品在20.1°左右V型特征衍射峰强度增加。但是经过90%水分含量蒸煮处理后,由图3b可以看出,高水分会彻底破坏淀粉的结晶结构,促使所有淀粉样品呈现无定形结构的晶体特征与较低的短程有序结构(表3)。

对回生前后湿热-蒸煮处理后板栗淀粉及其多酚复合物的相对结晶度 (RC) 进行计算, 结果如表 4 所示。由表 4 中的数据可知, 回生前淀粉样品的相对结晶度遵循着湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-绿原酸复合物 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉 > 蒸煮处理板栗淀粉的变化趋势。这与它们的短程有序结构变化趋势一致 (表 3), 可以很好地解释湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物的高抗消化性能 (表 1)。

表 4 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物及其回生样品的相对结晶度

Table 4 The relative crystallinity values of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

蒸煮处理 水分含量/%	淀粉 样品	相对结晶度 RC/%		
		0 d	7 d	差值
60	CST	1.72±0.20 ^e	14.54±0.13 ^c	12.82±0.12 ^d
	HMT-CST	2.10±0.11 ^c	15.43±0.12 ^a	13.33±0.10 ^c
	HMT-CGA	3.62±0.10 ^b	12.13±0.12 ^f	8.51±0.08 ^g
	HMT-CCA	4.71±0.20 ^a	10.25±0.17 ^h	5.54±0.21 ^h
90	CST	0.41±0.12 ^h	13.77±0.10 ^d	13.36±0.15 ^b
	HMT-CST	0.70±0.13 ^g	15.22±0.16 ^b	14.52±0.11 ^a
	HMT-CGA	1.25±0.15 ^f	12.35±0.20 ^e	11.10±0.20 ^e
	HMT-CCA	1.83±0.22 ^d	11.24±0.18 ^g	9.41±0.13 ^f

由图 3 和表 4 还可知, 回生 7 d 后所有淀粉样品依然呈现典型的 C+V 型结晶形态特征, 但其结晶特征峰强度增强, 相对结晶度增加。这是因为回生过程中淀粉分子链会相互靠近和取向排列, 促进长程重结晶结构的生成^[20]。并且对于 90% 水分含量蒸煮处理板栗淀粉样品来说, 体系的高水分含量有利于回生过程中板栗淀粉分子链的聚集重排, 致使其相对结晶度增量更为显著。

此外, 由淀粉样品回生前后的相对结晶度差值可知, 回生过程中淀粉结晶度增量遵循着湿热-蒸煮处理板栗淀粉 > 蒸煮处理板栗淀粉 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-绿原酸复合物 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物的变化趋势, 这些数据与回生率和模量的变化趋势一致, 验证了湿热处理会促进板栗淀粉回生过程中的重结晶作用, 而随着绿原酸/咖啡酸的加入, 板栗淀粉的回生重结晶过程受到抑制。并且相对于空间位阻较大的绿原酸, 分子体积较小的咖啡酸更容易与板栗淀粉分子链发生复合作用形成 V 型结晶, V 型结晶复合物又会阻碍直链淀粉析出, 故无法为其与支链淀粉提供晶核, 从而抑制了淀粉分子链的重结晶行为^[21]。

2.6 湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物的纳米聚集体结构影响

通过对 SAXS 散射强度 $I(q) \sim q$ 作对数图, 可以对回生前后湿热-蒸煮处理板栗淀粉及其多酚复合物的纳米聚集体结构进行分析, 结果如图 4a、4b 所示。根据 Power Law 公式 ($I \sim q^{-\alpha}$), α 值越大 (当 $1 < \alpha < 3$, $D_m = \alpha$), 纳米聚集体越致密。因此可用 D_m 值或 α 值表示湿热-蒸煮处理板栗淀粉及其多酚复合物的相关情况, 如表 5 所示。由表中数据表明, 所有淀粉样品的幂函数 α 值均在 $1 < \alpha < 3$ 范围内, 表明它们均呈现质量分形结构。不同板栗淀粉样品的 D_m 值遵循着湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-绿原酸复合物 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉 > 蒸煮处理板栗淀粉的变化趋势。这与其短程有序结构、结晶结构以及抗消化性能的变化趋势一致。并且相对于 60% 水分含量体系, 经过 90% 水分含量蒸煮处理后的板栗淀粉样品的纳米聚集体的致密程度下降, D_m 值较低。

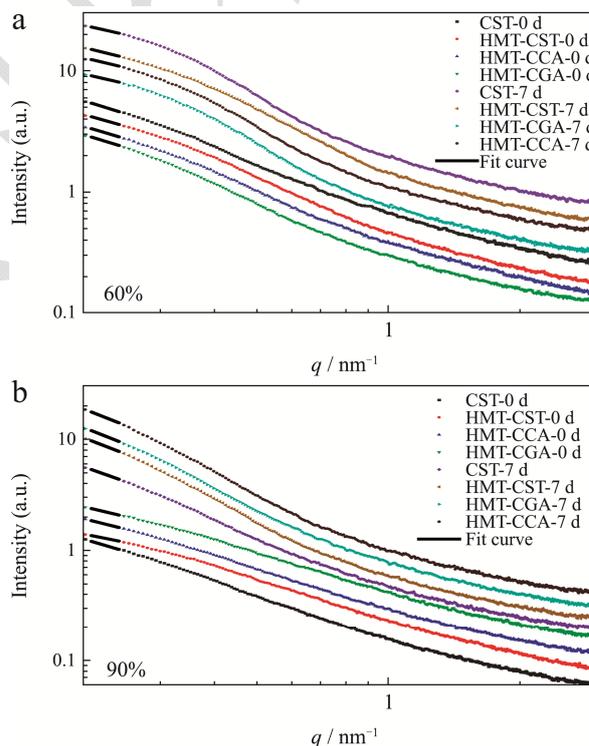


图 4 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物 (a) 及其回生样品 (b) 的 SAXS 双对数图

Fig.4 SAXS dual logarithmic patterns of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

此外, 由表 5 还可知, 回生 7 d 前后板栗淀粉样品的 D_m 值增量遵循着湿热-蒸煮处理板栗淀粉 > 蒸煮处理板栗淀粉 > 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-绿原酸复合物

>湿热-蒸煮处理板栗淀粉-咖啡酸复合物的变化趋势,进一步表明多酚化合物的存在会阻碍回生过程中淀粉纳米聚集体结构的形成,从而抑制板栗淀粉的回生。

表5 湿热-蒸煮处理板栗淀粉-多酚复合物及其回生样品的分形维数

Table 5 Fractal dimension values of starch-polyphenol complexes and their retrograded samples after heat-moisture and cooking treatment

蒸煮处理 水分含量/%	淀粉样品	$\alpha=D_m$		
		0 d	7 d	D_m 差值
60	CST	1.11±0.05 ^g	1.38±0.07 ^d	0.27±0.03 ^d
	HMT-CST	1.13±0.01 ^f	1.42±0.03 ^c	0.29±0.02 ^c
	HMT-CGA	1.15±0.02 ^c	1.36±0.07 ^f	0.21±0.04 ^f
	HMT-CCA	1.17±0.06 ^a	1.32±0.05 ^h	0.15±0.03 ^h
90	CST	1.10±0.06 ^h	1.47±0.03 ^b	0.37±0.03 ^b
	HMT-CST	1.13±0.02 ^e	1.62±0.09 ^a	0.49±0.02 ^a
	HMT-CGA	1.14±0.05 ^d	1.37±0.08 ^e	0.23±0.05 ^e
	HMT-CCA	1.16±0.02 ^b	1.35±0.07 ^g	0.19±0.04 ^g

3 结论

文中探究了在湿热-蒸煮处理条件下,与多酚复合作用对板栗淀粉结构、消化和回生性能之间的调控机制。结果显示,湿热处理可以显著提高板栗淀粉的抗消化性能。在湿热-蒸煮处理条件下,多酚复合作用可进一步增强板栗淀粉抗热抗酶解有序结构的生成,进而提高板栗淀粉的SDI和RI含量。与此同时,在回生过程中,尽管多酚与淀粉分子间的疏水或氢键相互作用可以促进淀粉分子形成局部短程有序结构,但是多酚化合物的存在阻碍了淀粉分子重组形成长程有序重结晶结构和聚集态结构,因而降低了淀粉的回生程度。其中咖啡酸比绿原酸对板栗淀粉消化和回生性能的调控作用更为有效。此外,相对于90%水分含量体系,60%水分含量蒸煮处理后所有板栗淀粉样品的表面短程有序程度、结晶结构含量及纳米聚集体结构的致密性较大,而在回生过程中其淀粉分子链运动能力受阻,因此60%水分含量蒸煮处理后的板栗淀粉样品的抗消化性能和抗回生性能更高。研究结果可丰富板栗淀粉多尺度结构及其性质调控的相关理论,为实现高品质营养健康板栗制品的创制提供新思路 and 理论依据。

参考文献

[1] 徐志祥,高绘菊.板栗营养价值及其养生保健功能[J].食品研究与开发,2004,25(5):118-119.
[2] 韩元顺,许林云,周杰.中国板栗产业与市场发展现状及趋势[J].中国果树,2021,4:83-88.

[3] 张瑞菊,孙强,张洪坤.板栗的营养、生产现状及前景展望[J].山东商业职业技术学院学报,2014,14(4):106-107.
[4] Williamson. The role of polyphenols in modern nutrition [J]. Nutrition Bulletin, 2017, 42(3): 226-235.
[5] Chi, Li, Zhang. Digestibility and supramolecular structural changes of maize starch by non-covalent interactions with gallic acid [J]. Food Function, 2017, 8(2): 720-730.
[6] Zhu, Cai, Sun, et al. Effect of phenolic compounds on the pasting and textural properties of wheat starch [J]. Starch - Stärke, 2008, 60(11): 609-616.
[7] Wang, Li, Zheng. Recent advances in heat-moisture modified cereal starch: Structure, functionality and its applications in starchy food systems [J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128700.
[8] Zheng, Tian, Kong, et al. Proanthocyanidins from Chinese berry leaves modified the physicochemical properties and digestive characteristic of rice starch [J]. Food Chemistry, 2021, 335: 127666.
[9] 陈瑾,何大伟,陈玲.湿热处理环境下咖啡酸/绿原酸对板栗淀粉消化和回生性能的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版),2022,50(8):41-48.
[10] 盖民治.特制板栗果脯技术[J].中国果菜,1998,3:23.
[11] Wang, Wang, Li, et al. Multi-scale structure, pasting and digestibility of heat moisture treated red adzuki bean starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 102: 162-169.
[12] Kaczmarek, Grabowska, Szychaj, et al. Effect of microwave treatment on structure of binders based on sodium carboxymethyl starch: FT-IR, FT-Raman and XRD investigations [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 199: 387-393.
[13] 王宏伟.湿热处理和脂肪酸复合作用调控大米淀粉消化性能及营养功能的研究[D].广州:华南理工大学,2017.
[14] Jiranuntakul, Puttanlek, Rungsardthong, et al. Amylopectin structure of heat-moisture treated starches [J]. Starch - Stärke, 2012, 64(6): 470-480.
[15] Tsai, Lichin-Fung, Lii. Effects of Granular Structures on the Pasting Behaviors of Starches [J]. Carbohydrates, 1997, 74 (6): 750-757.
[16] Wang, Li, Copeland, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(5): 568-585.
[17] Lu, Luo, Xiao. Effect of lysine and glycine on pasting and rheological properties of maize starch [J]. Food Research International, 2012, 49(1): 612-617.
[18] Tan, Li, Chen, et al. Effect of heat-moisture treatment on multi-scale structures and physicochemical properties of breadfruit starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 286-294.
[19] 杨景峰,罗志刚,罗发兴.淀粉晶体结构研究进展[J].食品工业科技,2007: 240-243.
[20] Fu, Chen, Luo, et al. Effect of food additives on starch retrogradation: A review [J]. Starch-Stärke, 2015, 67(1-2): 69-78.
[21] Karim, Holmes, Orfila. Inhibitory effect of chlorogenic acid on digestion of potato starch [J]. Food Chemistry, 2017, 217: 498-504.