

小麦抗性淀粉的理化性质研究

王娟^{1,2}, 刘泽翰¹, 张凯¹, 黄继红²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

(2. 河南省食品工业科学研究所有限公司, 河南郑州 450053)

摘要: 利用压热法制备小麦抗性淀粉 RS₃, 并考察其部分理化性质及结构性质。结果表明, 该产品含抗性淀粉 13.89%, 透光率较好, 持水力、溶解度和膨胀度都随水浴加热温度的升高而上升。其淀粉-碘复合物最大吸收波长为 594 nm, 碘吸收曲线在 580~610 nm 之间呈较宽的吸收峰。该产品颗粒形状大部分为圆形, 偏光十字明显, 多呈十字型, 且交叉点均位于颗粒中心; 起糊温度为 68.7 °C, 糊化不易发生, 但较易老化。淀粉颗粒结晶结构为 C 型, 仍保留了小麦淀粉红外光谱的特征吸收峰。

关键词: 小麦淀粉; 抗性淀粉; 理化性质; 结构性质

文章编号: 1673-9078(2012)4-374-377

Study on the Properties of Wheat Resistant Starch

WANG Juan^{1,2}, LIU Ze-han¹, ZHANG Kai¹, HUANG Ji-hong²

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Henan Province Food Industry Research Institute Co., Ltd, Zhengzhou, 450053, China)

Abstract: Autoclave processing was applied to prepare wheat resistant starch RS₃. The physicochemical and structure properties of product were studied. Results showed that the product contained 13.89% resistant starch. The water-holding capacity, solubility and swelling capacity increased along with increasing the temperature of water bath. The maximum absorption wave of the starch-iodin compound was at 594 nm, and a widen absorption peak in the curve was found between 580~610 nm. Most of the starch granules were rotundity, with strong polarization cross. Moreover the crossing points were in the centre of the granules. The product was hard to gelatinize but easy to retrogress, and the gelatinization temperatures was 68.7 °C. Crystal type of this starch granule was C-type. The main characteristic peaks of the product in the infra-red spectrum figure are similar to that of the wheat starch.

Key words: wheat starch; resistant starch; physicochemical properties; structure properties

抗性淀粉 (Resistant Starch, RS) 1992 年被欧洲抗性淀粉协会 (European Flair Concerted Action on Resistant Starch, EURESTA) 定义为“不被健康个体小肠所消化的淀粉及其降解产物的总称”^[1]。目前主要分为四种类型: 物理包埋淀粉 RS₁, 存在于研磨种粒中的酶难以作用的淀粉; 未糊化的天然淀粉粒 RS₂; 回生淀粉 RS₃, 主要产生于食品加工过程; 化学改性淀粉 RS₄^[2]。由于其具有良好的生理功能, 如缓解糖尿病病情、预防结肠癌、改善便秘情况、增殖肠道益生菌等^[3], 而成为研究热点。

小麦是大宗粮食作物, 其颖果富含淀粉、蛋白质、脂肪、矿物质等营养成分。本文以小麦淀粉为原料, 采用压热法制备抗性淀粉 (RS₃ 型回生淀粉), 并考察

产品的理化性质和部分微观结构性质, 以期小麦抗性淀粉产品的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与设备

小麦淀粉, 由河南省卫辉市华瑞实业有限公司提供; 糖化酶, Novzymes 公司; 猪胰 α-淀粉酶, Sigma 公司; 中温淀粉酶, 广州裕立宝生物科技有限公司; 胃蛋白酶, 广州齐云生物技术有限公司; 其他化学试剂均为分析纯。

SHA-B 恒温振荡器, 常州澳华仪器有限公司; DSC204C 差热扫描量热分析仪, 德国 NETZCH 公司; S3700N 型扫描电镜, 日本 HITACHI; D8 ADVANCE 型衍射分析仪, 德国 BRUKER 公司; UV-1800 紫外分光光度计, SHIMADZU 公司; Visgraph-E 布拉班德仪, BRABENDER 公司; VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 BRUKER 公司; BX-5 偏光显微镜, OLYMPUS 公司。

收稿日期: 2011-12-23

基金项目: 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目资助 (LYM10016); 广东省大学生创新实验项目 (1056111060)

作者简介: 王娟 (1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为农产品加工

通讯作者: 黄继红 (1965-), 女, 教授级高工, 研究方向为农产品加工

1.2 实验方法

1.2.1 小麦抗性淀粉 RS₃ 的制备及含量测定

压热法制备工艺过程^[4]: 小麦淀粉调乳 (30%), 调 pH 为 6, 经沸水浴预糊化, 高温高压下 (121 °C) 处理 40 min, 取出, 自然冷却, 4 °C 保存 24 h。80 °C 烘干 16 h, 粉碎, 过 100 目筛, 即得小麦抗性淀粉 RS₃。

抗性淀粉含量测定采用 Goni 法^[5]。

1.2.2 透明度的测定^[6]

把小麦抗性淀粉配成质量分数为 1% 的淀粉乳, 放置于沸水浴中加热搅拌 15 min, 然后冷却至室温, 用 1 cm 的比色杯在 620 nm 波长下测定淀粉糊的透光率 T。以去离子水作为空白对照, 设其透光率为 100%。

1.2.3 持水性的测定^[6]

称取 5 g 样品, 加入 100 mL 蒸馏水, 置于离心管中, 分别在 45、55、65、75 和 85 °C 温度下水浴加热 15 min, 每 5 min 振荡 1 次。将水浴后的样品在 3000 r/min 下离心 15 min, 弃去上清液, 沉淀物倾斜 45°, 静置 10 min, 除去水分, 称其质量, 计算持水性。

$$\text{持水性} = (m_2 - m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

注: m_0 -称取淀粉的质量, g; m_1 -管的质量, g; m_2 -去除水分后淀粉和管的质量, g。

1.2.4 溶解度和膨胀度的测定^[6]

称取 1 g 样品, 加入 20 mL 蒸馏水, 置于离心管中, 分别在 60、75 和 90 °C 温度下水浴加热 30 min, 每 5 min 振荡 1 次。将水浴后的样品冷却至室温, 3000 r/min 下离心 15 min, 将离心后样品的上清液和沉淀物分开, 上清液烘干后称其质量, 沉淀物为膨胀淀粉部分, 计算溶解度 S 和膨胀度 P, 公式为:

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

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

注: A-上清液蒸干后的质量, g; W-样品质量, g; D-离心后沉淀的质量, g。

1.2.5 碘吸收曲线^[7]

精确称取 50 mg 抗性淀粉于 50 mL 容量瓶中, 加入 90% DMSO (二甲基亚砜) 溶液 10 mL, 于 60 °C 水浴中分散 10 min, 迅速冷却, 用蒸馏水定容。取 2 mL 于 50 mL 容量瓶, 加入 25 mL 蒸馏水及 1 mL 碘试剂, 定容, 立即混匀, 显色 10 min, 空白中不加淀粉, 其余步骤相同。用紫外分光光度计扫描, 波长 500~800 nm。

1.2.6 颗粒形貌的显微镜观察^[8]

将被测样品配制成适当浓度的淀粉乳, 滴于载玻片上, 盖上盖玻片, 分别用光学显微镜和偏光显微镜

观察并拍摄淀粉的形貌与偏光十字。

1.2.7 微观形貌的扫描电镜观察

将淀粉样品干燥后, 用导电胶粘在样品座上, 把样品座置于离子溅射仪中, 在样品表面蒸镀一层 10~20 nm 厚的铂金膜后, 在不同放大倍数下进行电子显微镜观察并拍摄照片。

1.2.8 抗性淀粉糊黏度特性的测定

采用 Brabender 仪测定淀粉的粘度曲线。准确称取一定量的淀粉, 使其干基质量为 30 g, 加入蒸馏水使其总质量为 460 g, 倒入布拉班德仪的测量杯中, 充分搅拌。从 30 °C 开始升温, 以 1.5 °C/min 的速率加热到 95 °C, 保温 30 min, 再以 1.5 °C/min 的速率冷却到 50 °C, 在此温度保温 30 min, 粘度计自动绘制一条随时间和温度变化的连续粘度曲线。

在粘度曲线上可得到 6 个关键点: A-起糊温度; B-峰值粘度, 即升温期间淀粉糊达到的最高粘度; C-升温到 95 °C 时的粘度; D-淀粉糊在 95 °C 保温 30 min 后的粘度值; E-淀粉糊冷却到 50 °C 时的粘度值; F-淀粉糊 50 °C 保温 30 min 的粘度值。

1.2.9 淀粉颗粒的 X-衍射及红外光谱分析

用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型衍射仪对淀粉进行衍射图谱绘制。X-射线衍射条件为: 铜靶, 40 KV, 40 mA, 步长 0.02 度, 扫描速度 17.7 秒/步。扫描范围: $2\theta = 4 \sim 60^\circ$ 。淀粉的红外光谱图谱采集, 溴化钾压片法, 扫描波数 4000~400 cm^{-1} 。

2 结果与分析

2.1 抗性淀粉含量及透光率

表 1 抗性淀粉含量及淀粉乳的透光率

Table 1 Content and light transmittance of wheat resistant starch

样品	抗性淀粉含量/%	透光率/%
小麦抗性淀粉	13.89±0.01	9.95±0.25

注: 试验数据为 3 次重复试验的平均值, 下同。

以小麦淀粉为原料, 采用压热法制备抗性淀粉, 得到的小麦抗性淀粉, 其抗性淀粉含量为 13.89%, 制备效果较好。此外, 小麦抗性淀粉的透光率较好, 为 9.95%。透光率反映了淀粉乳的透明度, 对该淀粉产品的外观和应用范围有影响。

2.2 持水性

在 45、55、65、75 和 85 °C 的温度范围内, 考察了小麦抗性淀粉的持水性, 结果表明随着水浴加热温度的上升, 小麦抗性淀粉的持水力有所增加, 在 45~65 °C 之间, 增幅较大, 但在 65 °C 以后增加的幅度放缓。

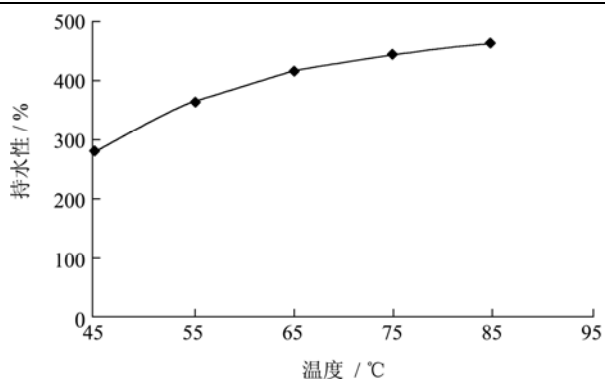


图1 小麦抗性淀粉的持水性

Fig.1 Water-holding capacity of wheat resistant starch product

2.3 溶解度和膨胀度

表2 小麦抗性淀粉的溶解度和膨胀度

Table 2 Solubility and swelling capacity of wheat resistant starch product

温度/°C	溶解度 S/%	膨胀度 P/%
60	11.7±0.2	4.84±0.10
75	14.6±0.1	7.89±0.12
90	16.1±0.1	9.09±0.10

小麦抗性淀粉的溶解度和膨胀度都随着水浴加热温度的升高而上升,在 60 °C 至 75 °C 时增加的幅度均比 75 °C 至 90 °C 时增加的幅度大,表明在利用该抗性淀粉时可以通过调节处理温度,在一定范围内获得预期的溶解性和膨胀性。

2.4 碘吸收曲线

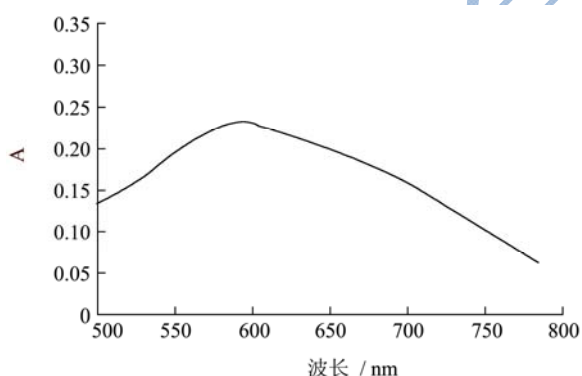


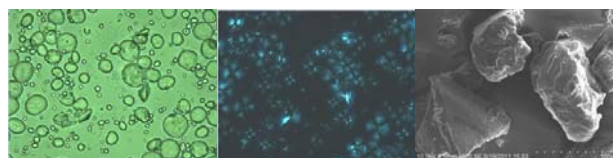
图2 小麦抗性淀粉制备品的碘吸收曲线

Fig.2 Absorption wave of the starch-iodin compound of wheat resistant starch product

淀粉-碘复合物吸光值法是利用淀粉与碘形成各种有色复合物来研究淀粉中直支链淀粉比例、链长或分子大小,也是直链淀粉含量的一种定性方法。直链淀粉-碘络合物在 600~640 nm 间呈现最大吸收,而支链淀粉-碘络合物的则为 520~560 nm^[9]。这种复合物的最大吸收波长、吸收峰的范围和吸光度的变化都与直支链淀粉的比例、直链淀粉的含量和分子量大小等有密切关系。

小麦抗性淀粉的最大吸收波长为 594 nm,且碘吸收曲线在 580~610 nm 之间呈一较宽的吸收峰,位于支链、直链淀粉-碘络合物吸收峰范围的中间,稍微偏向直链淀粉吸收峰,表明其可能含有较多的直链淀粉。

2.5 颗粒形貌的观察



a) 光学显微镜 b) 偏光显微镜 c) 扫描电镜(500倍)

图3 小麦抗性淀粉制备品的形貌观察

Fig.3 Appearance of wheat resistant starch product

由图2可见,在光学显微镜下观察,小麦抗性淀粉颗粒形状大部分为圆形,少数呈椭圆形。通过偏光显微镜观察发现,抗性淀粉的偏光十字明显,大多数呈十字型,只有很少部分呈“X”型,十字交叉点均位于淀粉颗粒的中心。

由于小麦抗性淀粉是压热法制备而成,从扫描电镜图可见其颗粒形状已经被破坏,部分具有不规则的形状,表面不光滑且有一些褶皱和沟壑。在小麦抗性淀粉的制备过程中,原淀粉首先发生糊化作用,淀粉颗粒结构被破坏,直链淀粉溶出并在后续老化过程中形成了直链淀粉晶体,因此,在扫描电镜图中表现为不规则颗粒结构及非光滑的外观。

2.6 糊黏度特性

表3 小麦抗性淀粉制备品的布拉班德粘度曲线关键点

样品	A(°C)	B(BU)	C(BU)	D(BU)	E(BU)	F(BU)	B-D	E-D
小麦淀粉	68.7	61	58	55	102	94	6	47

注: A-起糊温度; B-峰值粘度; C-升温到 95 °C 时的粘度; D-淀粉糊在 95 °C 保温 30 min 的粘度值; E-淀粉糊冷却到 50 °C 时的粘度值; F-淀粉糊 50 °C 保温 30 min 的粘度值; B-D 衰减值; E-D 回生值。

小麦抗性淀粉的起糊温度 A 为 68.7 °C, 峰值粘度 B 为 61, C 点是升温到 95 °C 时的粘度值, 该值与 B 点值的差值表示淀粉糊糊化的难易程度, 差值大, 表示淀粉易于糊化。RS₃ 的 B、C 两值差距不大, 表明糊化比较困难, 原因可能在于小麦抗性淀粉制备过程中已经历过一次糊化过程, 此时难以再次糊化。B-D 称为衰减值, 表示淀粉糊的热稳定性, 变化小则粘度热稳定性高, RS₃ 的 B-D=6, 说明其粘度热稳定性较好。E-D 的差值反映淀粉糊的老化或回生的程度, 也可表示冷却时形成凝胶的强弱, 差值大则凝胶性强, 易于老化, RS₃ 的 E-D=47, 表明其凝胶性能较好, 比较容易回生。

2.7 X-射线衍射分析

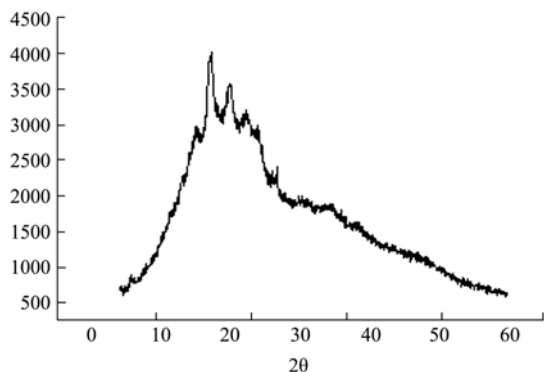


图4 小麦抗性淀粉的X-射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction chart of wheat resistant starch

表4 小麦抗性淀粉的特征峰

Table 4 Characteristic peaks of wheat resistant starch

2θ/°	D 值
5.727	15.42
15.087	5.868
17.268	5.131
22.357	3.973
24.038	3.699

淀粉颗粒的结晶结构根据植物来源的不同而有所区别,根据淀粉的X-衍射图谱可将淀粉分为A、B、C三种主要结晶结构。A型以谷类淀粉如玉米、小麦、稻米淀粉等为代表;B型以块茎类淀粉如马铃薯等为代表。C型是A型和B型的混合物,以一些根和豆类淀粉为代表^[9]。

小麦原淀粉的淀粉晶型为A型^[10],而小麦抗性淀粉制备品的衍射峰对应的2θ分别为5.727°、15.087°、17.268°、22.357°、24.038°,与程燕锋(2008)^[11]报道的C型标准晶型特征峰相吻合。由此可见,在压热法制备小麦抗性淀粉的过程中,小麦淀粉晶型由A型转变为C型。

2.8 抗性淀粉的红外光谱分析

参考文献^[12,13]分析图5可知小麦淀粉与抗性淀粉分别在3376 cm⁻¹、3391 cm⁻¹处出现较强的-OH伸缩振动吸收峰;在2931 cm⁻¹、2927 cm⁻¹处为饱和-CH的伸缩振动吸收峰;1649 cm⁻¹、1650 cm⁻¹处为醛基的C=O伸缩振动吸收峰;(1158 cm⁻¹, 1083 cm⁻¹)、(1157 cm⁻¹, 1081 cm⁻¹)为与伯、仲醇羟基相连的C-O-C的伸缩振动;1018 cm⁻¹、1022 cm⁻¹为吡喃糖环的C-O伸缩振动吸收峰;929 cm⁻¹、930 cm⁻¹为D-吡喃葡萄糖的I型吸收带(吡喃环的环非对称伸缩振动);861 cm⁻¹、857 cm⁻¹为D-吡喃葡萄糖的α型吸收带;765 cm⁻¹、764 cm⁻¹为D-吡喃葡萄糖的IIII型吸收带(吡喃环的环对称伸缩振动)。小麦淀粉的(576 cm⁻¹、765 cm⁻¹、861 cm⁻¹)

与小麦抗性淀粉制备品的(576 cm⁻¹、764 cm⁻¹、857 cm⁻¹)是淀粉的特征吸收峰。压热制备的抗性淀粉没有形成新的基团,在抗性淀粉形成过程中,淀粉为物理变性,其化学结构没有改变^[14],本试验研究结果与此一致。图4中a)、b)的红外光谱图的基本轮廓近似,主要特征峰基本相同,即所制得的小麦抗性淀粉,仍然保留了小麦淀粉的特征吸收峰,改性过程发生的是物理变化。

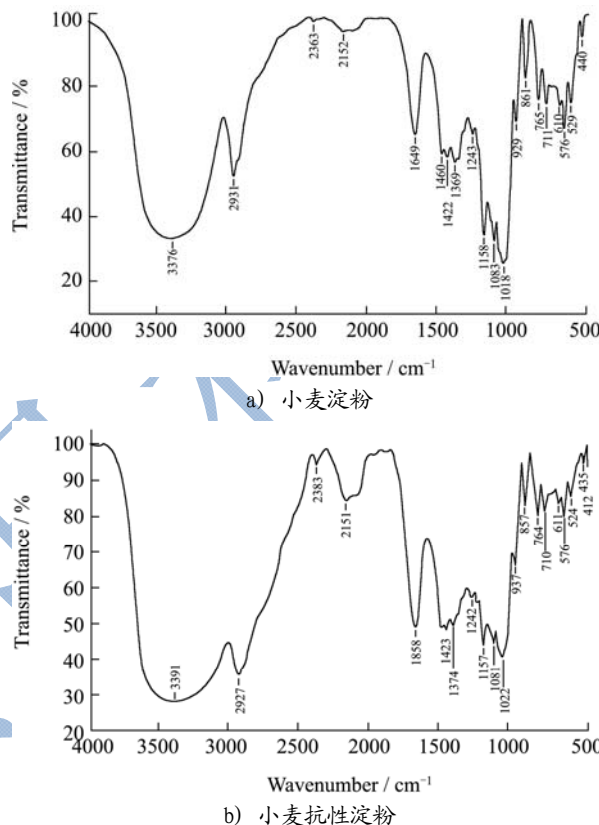


图5 小麦淀粉与小麦抗性淀粉的红外光谱图

Fig.5 IR chart of wheat starch and resistant starch product

3 结论

3.1 采用压热法制备小麦抗性淀粉,得到的产品抗性淀粉含量为13.89%,制备效果较好。该产品的透光率较好,持水力、溶解度和膨胀度都随着水浴加热温度的升高而上升。其淀粉-碘复合物最大吸收波长为594 nm,且碘吸收曲线在580~610 nm之间呈一较宽的吸收峰,可能含有较多的直链淀粉。

3.2 该抗性淀粉的颗粒形状大部分为圆形,偏光十字比较明显,大部分呈十字型,且交叉点均位于淀粉颗粒的中心;起糊温度为68.7 °C,糊化不易发生,但其凝胶性能较好,比较容易回生。

3.3 小麦抗性淀粉制备过程中,淀粉颗粒结晶结构由原淀粉的A型转变为C型。红外光谱图显示压热法制备的产品仍然保留了小麦淀粉的特征吸收峰,制备过

程发生的是物理变化。

参考文献:

- [1] Asp NG. Resistant starch, proceedings of the second plenary meeting of EURESTA: European FLAIR Concerted Action No. 11 on physiological implications of the consumption of resistant starch in man [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46 (Suppl 2): S1-148
- [2] Englyst HN, Kingman SM, Cummings JH. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46 (S2):33-50
- [3] Niba Lorraine L. Resistant starch: a potential functional food ingredient. Nutrition and Food Science, 2002, 32(2/3) :62-67
- [4] 苑会功,王琳,庞欢,等.小麦抗性淀粉最佳制备工艺参数的研究[J].2010,4(28):397-403
- [5] Goñi I, Garcia-Diz L, Mañas E et al. Analysis of resistant starch: a method for foods and food products [J]. Food chemistry, 1996, 56(4): 445-449
- [6] 刘兰英,李新华,范媛媛.香蕉淀粉理化性质的研究[J].农产品加工,2005,11:30-32
- [7] 孟庆虹,杨春华.玉米抗性淀粉的结构和性质研究[J].食品工业科技,2006,27(6):64-69
- [8] 徐洋,黄立新,赵壁秋.次氯酸钠氧化小麦淀粉反应及其性质的研究[J].现代食品科技,2010,26(8):805-809
- [9] 张守文,孟庆虹,杨春华,赵凯.玉米抗性淀粉的结构和性质研究[J].食品工业科技,2006,27(6):64-69
- [10] 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,2007,28(7):240-243
- [11] 程燕锋.香蕉抗性淀粉的制备及其特性研究[D].广州:华南农业大学,2008
- [12] 赵力超,杜征,刘欣,游曼洁.慈姑抗性淀粉的理化特性研究[J].食品科学,2010,31:55-59
- [13] 汪建平,李芬芬,张本山.西米醋酸酯淀粉物化性质研究[J].粮食与油脂,2011,7:14-16
- [14] 李光磊,刘秀芳,曾洁.抗性淀粉分子结构特征研究[J].食品工业科技,2008,29(8):156-159