

# 贮藏条件对湿热处理锥栗淀粉理化特性的影响

谢涛, 唐正辉, 亢灵涛, 杨春丰, 高娟

(湖南工程学院化学化工学院, 湖南湘潭 411104)

**摘要:** 采用湿热法制得了锥栗重结晶淀粉, 研究了贮藏条件对其理化特性的影响。结果表明: 在 4 °C 贮藏时, 对重结晶淀粉体外消化动力学参数的影响很显著, 能形成更多的抗性淀粉, 第 14 天平均聚合度达到最大, 晶型从贮藏 0d 的 A 型, 依次转变为第 3d、7d 的 V 型, 第 14d、21d 的 B 型, 相对结晶度变化非常显著; 在 25 °C 贮藏时对体外消化动力学参数的影响也较大, 能形成更多的快速消化淀粉, 第 3 天平均聚合度达到最大, 晶型保持 A 型, 相对结晶度变化不明显, 仅出现低温熔融区, 与 4 °C 贮藏时相比, 其熔融焓降低较多、熔融峰温度差降低更显著; 在 4/25 °C 贮藏时, 对体外消化动力学参数的影响也很显著, 能形成更多的缓慢消化淀粉, 前 7d 内平均聚合度增加较快, 晶型从贮藏 0d 的 A 型依次转变为第 3d 的 V 型、第 7d 和第 14d 的 B 型、第 21d 的 V 型, 相对结晶度变化较快, 高温熔融区的峰值温度和终止温度较之 4 °C 贮藏时降低较多。

**关键词:** 锥栗淀粉; 贮藏条件; 理化特性; 体外消化动力学

文章编号: 1673-9078(2015)4-203-209

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.4.033

## The Effects of Different Storage Conditions on the Physical and Chemical Properties of Heat-moisture-treated *Castanea henryi* Starch

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

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

**Abstract:** Starch from *Castanea henryi* was recrystallized by heat-moisture treatment; in addition, the effect of different storage conditions on the physical and chemical properties of recrystallized starch was studied. Storage at 4 °C was observed to exert a significant influence on the *in vitro* digestion kinetic parameters of recrystallized starch; in addition, storage at this temperature resulted in the formation of starch with greater resistance, with the average degree of polymerization reaching the maximum limit on the 14<sup>th</sup> day. The type of crystal showed a gradual change from type A (on day 0) to type V on the 3<sup>rd</sup> and 7<sup>th</sup> day, and type B on the 14<sup>th</sup> and 21<sup>st</sup> day, with significant alterations in the relative crystallinity. Storage at 25 °C also had a substantial effect on the *in vitro* digestion kinetic parameters, resulting in the formation of starch that could be digested faster. The maximum average degree of polymerization was achieved on day 3; the crystal type from day 0 (type A) was retained over time, and the changes in relative crystallinity were not obvious, excluding the appearance of a low-temperature melting zone. The melting enthalpy of crystallized starch stored at 25 °C was substantially reduced compared to that stored at 4 °C; in addition, the reduction in melting peak temperature was observed to be more prominent. Storage at 4/25 °C also had a significant effect on the *in vitro* digestion kinetic parameters, resulting in the formation of starch that was slowly digested. This resulted in a relatively rapid increase in the average degree of polymerization up to the 7<sup>th</sup> day. The crystal type was altered from type A on day 0 to type V on the day 3, type B on the 7<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> days, and type V on the 21<sup>st</sup> day. Rapid changes in relative crystallinity were observed. In addition, the peak and conclusion temperatures of the high temperature melting zone decreased by large amounts compared to the 4 °C storage condition.

**Key words:** *Castanea henryi* starch; storage conditions; physical and chemical properties; *in vitro* digestion kinetics

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<sup>[1]</sup>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

收稿日期: 2014-08-15

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

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;  
唐正辉为并列第一作者

慢消化淀粉 (SDS) 和抗性淀粉 (RS) 三类。RDS 在小肠内快速消化后引起血糖水平急剧上升, SDS 在小肠内完全但缓慢消化, 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 RS IV 型淀粉会因加入了化学药品而产生食品安全问题, 所以对 RS III 进行了更多研究<sup>[2-4]</sup>。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<sup>[5-6]</sup>。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<sup>[7-9]</sup>。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。本文采用普鲁兰酶脱支与压热处理对锥栗淀粉进行了复合变性,重点研究了贮藏条件对复合变性锥栗淀粉理化性质的影响,以期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:酶制剂:猪胰 $\alpha$ -淀粉酶(20000 U/g)、淀粉葡萄糖酶(50000 U/g)、普鲁兰酶(30000 U/g)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 湿热处理锥栗淀粉的回生

用20 mmol/L盐酸-醋酸钠缓冲液配制20%的淀粉乳,调节pH为5.0,沸水浴30 min。淀粉糊冷却至50℃与普鲁兰酶溶液混合(淀粉浓度11%,酶活50 U/g)反应20 h,在3000 g离心10 min沉淀用冷去离子水洗涤,如此反复2次。所得沉淀用去离子水配成30%的淀粉乳,121℃压热处理30 min,将所得的凝胶状物冷却至25℃,密封储存在不同温度(4℃、25℃、4/25℃(表示4℃与25℃每24 h交替循环))下,分别在0、3、7、14、21天取样,真空干燥并粉碎过200目筛,共制得15种重结晶淀粉。

### 1.3 体外消化过程及动力学分析

参照文献<sup>[10-11]</sup>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 5.2的盐酸-醋酸钠缓冲液混匀,预热至37℃。将8 g猪胰 $\alpha$ -淀粉酶溶于10 mL上述缓冲液中,于37℃孵育10 min,1500 g离心得到的上清液即为 $\alpha$ -淀粉酶溶液。使用前在 $\alpha$ -淀粉酶溶液中混入125  $\mu$ L(300 U/mL)淀粉葡萄糖酶即得混合酶液。5份200  $\mu$ L混合酶液与100  $\mu$ 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  $\mu$ L钝化酶活性并使之沉淀。沉淀在4℃贮藏1 h,4℃离心(5000 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。

快速消化淀粉(RDS)、缓慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉含量由0 min( $G_0$ )、20 min( $G_{20}$ )、120 min( $G_{120}$ )时的葡萄糖含量以及样品的初始干重(S)按以下公式计算而得:

$$\%RDS=(G_{20}-G_0)\times 0.9\times 100/S$$

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

$$\%RS=1-(\%RDS+\%SDS)$$

动力学方程 $C=C_\infty\times(1-e^{-kt})$ 可用于描述淀粉的

酶解过程,C指还原糖含量, $C_\infty$ 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( $D_r$ )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 $pGI=8.198+0.862\times D_r$ 计算。

### 1.4 结构特性测定

分子链平均聚合度(DP)按Mutungi等<sup>[10]</sup>的方法采用HPAEC(美国Dionex公司,ICS2500型)测定。广角X-射线衍射(XRD)与差示扫描量热(DSC)分析均采用参考文献[12]的方法。

所有数据为三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 锥栗重结晶淀粉的体外消化动力学分析

锥栗重结晶淀粉的体外消化动力学曲线见图1,动力学参数和三种淀粉含量分别如表1、表2所示。由图1可知,前60 min为快速消化阶段,此后消化速度变慢是因为酶活力下降、酶解产物对酶的抑制、底物的可接受性降低或这些因素综合作用的结果。从表1可看出,当贮藏温度为4℃或4/25℃时对锥栗重结晶淀粉体外消化动力学参数k、 $C_\infty$ 、 $D_r$ 和pGI的影响很显著( $P<0.01$ ),而贮藏温度为25℃时的影响也显著( $P<0.05$ )。大量文献<sup>[7-8]</sup>认为:当pGI<55时为低pGI食物,pGI在55~75时为中等pGI食物,pGI>75时为高pGI食物。高pGI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。

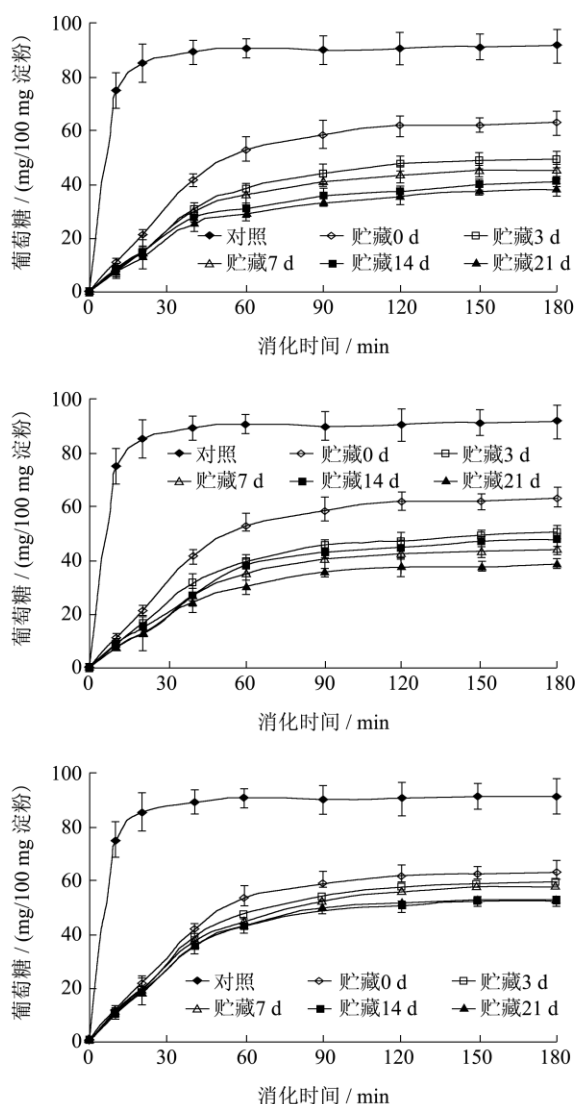


图1 重结晶淀粉的体外消化动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves depicting the *in vitro* digestibility of recrystallized starch

由表 2 可见, 锥栗重结晶淀粉在本实验贮藏条件下均归属于低 pGI 食品 (贮藏 0 d 除外)。由表 2 还可看出, 贮藏温度也影响重结晶淀粉中 RDS、SDS 和 RS 的含量。当贮藏温度为 4 °C 时有利于形成更多的 RS ( $P < 0.01$ ), 贮藏温度为 25 °C 时有利于形成 RDS ( $P < 0.01$ ), 而贮藏温度为 4/25 °C 时则能形成更多的 SDS ( $P < 0.01$ )。据 Robin 等人<sup>[13]</sup>报道, RDS 代表淀粉中的无定形成分, 而 SDS 由结晶结构内部束缚的无定形成分的不完整晶体组成。因此, 在 4 °C 贮藏时, 淀粉分子链能够重新取向形成更多且更为牢固的结晶结构; 在 25 °C 贮藏时, 因水分蒸发量大, 使淀粉分子链的移动变得艰难, 更多地保持无定形状态; 而在 4/25 °C 贮藏时, 先在 4 °C 贮藏有利于形成牢固的结晶结构, 但随后升至 25 °C 贮藏则由于水分蒸发, 使得原本在 4 °C 时已进行取向的分子链因缺水而失去取向能力, 如此

反复数次, 在结晶结构内部束缚有无定形成分的不完整晶体增多。

表 1 重结晶淀粉的体外消化动力学参数

Table 1 The *in vitro* digestion kinetic parameters of recrystallized starch

样品	$k / \text{min}^{-1}$	$C_{\infty} / t = 180 \text{min}$	$D_r / \%$	pGI
对照	26.7	91.4	100.0	94.4
4 °C 贮藏 0 d	3.7	62.8	64.1	60.4
4 °C 贮藏 3 d	2.9	49.4	47.2	48.9
4 °C 贮藏 7 d	2.7	45.3	42.8	45.1
4 °C 贮藏 14 d	2.4	38.2	35.9	39.1
4 °C 贮藏 21 d	2.6	40.8	38.7	41.6
25 °C 贮藏 3 d	3.1	59.1	53.9	54.7
25 °C 贮藏 7 d	3.1	57.6	52.2	53.2
25 °C 贮藏 14 d	3.2	52.9	50.6	51.8
25 °C 贮藏 21 d	3.2	52.3	50.4	51.6
4/25 °C 贮藏 3 d	2.9	50.7	48.5	50
4/25 °C 贮藏 7 d	2.6	43.8	41.3	43.8
4/25 °C 贮藏 14 d	2.5	38.7	35.9	39.1
4/25 °C 贮藏 21 d	2.8	47.6	45.2	47.2

表 2 重结晶淀粉中三种淀粉含量

Table 2 Changes in the starchy components (three types) of recrystallized starch effected by the storage conditions over

样品	time		
	RDS/%	SDS/%	RS/%
对照	91.6±3.7 <sup>a</sup>	0.0±0.0 <sup>a</sup>	8.4±0.46 <sup>a</sup>
4 °C 贮藏 0 d	79.8±1.9 <sup>b</sup>	12.4±2.3 <sup>b</sup>	7.8±0.5 <sup>b</sup>
4 °C 贮藏 3 d	30.6±2.8 <sup>c</sup>	25.7±0.9 <sup>c</sup>	43.7±1.2 <sup>c</sup>
4 °C 贮藏 7 d	17.3±0.7 <sup>d</sup>	29.3±1.7 <sup>c</sup>	53.4±3.7 <sup>d</sup>
4 °C 贮藏 14 d	5.1±0.8 <sup>e</sup>	33.6±1.4 <sup>c</sup>	61.3±2.1 <sup>e</sup>
4 °C 贮藏 21 d	9.3±1.0 <sup>de</sup>	29.1±1.6 <sup>c</sup>	61.6±1.2 <sup>e</sup>
25 °C 贮藏 3 d	52.5±3.1 <sup>f</sup>	15.8±0.6 <sup>b</sup>	31.7±1.5 <sup>f</sup>
25 °C 贮藏 7 d	52.6±1.8 <sup>f</sup>	11.5±0.9 <sup>b</sup>	35.9±1.7 <sup>f</sup>
25 °C 贮藏 14 d	54.5±0.6 <sup>f</sup>	7.3±0.7 <sup>d</sup>	38.2±1.3 <sup>f</sup>
25 °C 贮藏 21 d	56.0±1.4 <sup>f</sup>	3.5±0.3 <sup>d</sup>	40.5±1.6 <sup>f</sup>
4/25 °C 贮藏 3 d	32.1±1.1 <sup>c</sup>	30.0±2.2 <sup>c</sup>	37.9±1.4 <sup>f</sup>
4/25 °C 贮藏 7 d	15.1±0.4 <sup>d</sup>	38.7±1.7 <sup>cc</sup>	46.2±2.3 <sup>df</sup>
4/25 °C 贮藏 14 d	5.8±0.6 <sup>e</sup>	41.4±2.0 <sup>e</sup>	52.8±1.5 <sup>d</sup>
4/25 °C 贮藏 21 d	10.1±0.8 <sup>de</sup>	36.5±1.6 <sup>cc</sup>	53.4±2.4 <sup>d</sup>

注: 同列右上标字母不同者差异显著, 下同。

## 2.2 锥栗重结晶淀粉的平均聚合度

图 2 表示锥栗重结晶淀粉在不同贮藏条件下的平均聚合度。当贮藏温度为 4 °C 时, 随着贮藏时间延长,

DP 快速增加, 至第 14 d 时达到最大 34.5 ( $P < 0.01$ ), 随后略有下降; 当贮藏温度为 25 °C 时, 在第 3 d 时, DP 达到最大且随后变化不大 ( $P > 0.05$ ); 当贮藏温度为 4/25 °C 时, 在前 7 d 内, DP 增加较快 ( $0.01 < P < 0.05$ ), 之后变化不大。与 25 °C 贮藏相比, 除贮藏 0 d、3 d 外, 当贮藏天数相同时, 在 4 °C 贮藏时重结晶淀粉的 DP 值变化非常显著 ( $P < 0.01$ ), 而在 4/25 °C 贮藏时重结晶淀粉的 DP 值变化也显著 ( $P < 0.05$ )。Mutungi 等<sup>[14]</sup>发现, 太长的聚合链因熵高而容易受损断裂, 而太短的链则缺少形成稳定双螺旋结构所必需具备的最小长度。由此可见, 在贮藏过程中, 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 4 °C 贮藏时, 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的结晶结构的所有条件; 在 25 °C 贮藏时, 因水分蒸发使分子链的移动变得困难, 也失去了形成更稳定结晶结构的条件; 而在 4/25 °C 贮藏时, 短链在 4 °C 贮藏期间可重新聚合成形成稳定性增加的结晶结构, 但在 25 °C 贮藏期间则由于水分蒸发使短链继续聚合形成更稳定结构的条件受到限制, 最后形成包含无定形区域和非晶双螺旋区域的缺陷晶体。

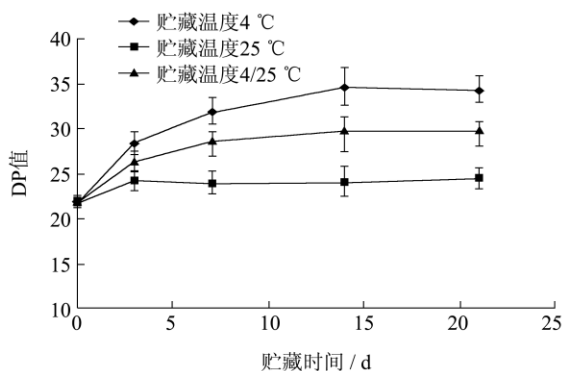


图 2 重结晶淀粉的平均聚合度

Fig.2 Average degree of polymerizations of recrystallized starch

### 2.3 锥栗重结晶淀粉的 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<sup>[15]</sup>研究表明, A 型晶体通常  $2\theta$  为 17.14°、18.14°、15.11° 和 26.27° 出现强的特征衍射峰, 另外  $2\theta$  为 9.98°、11.19°、22.93°、23.68°、30.30° 和 33.08° 也有衍射峰; B-型晶体  $2\theta$  为 5.51°、14.60° 和 16.85° 具有典型衍射峰, 以及  $2\theta$  为 10.01°、11.02°、13.85°、22.30°、23.71°、26.16°、30.61° 和 33.84° 也出现衍射峰; V 型晶体在  $2\theta = 19.80^\circ$  处出现标志性衍射峰, 有时  $2\theta$  为 7.40° 和 12.90° 也有衍射峰。以此为依据, 将图 3 中不同贮藏条件下锥栗重结晶淀粉的 X-射线衍

射图谱进行比对发现: 在 4 °C 贮藏时, 贮藏 0 d 重结晶淀粉的晶型为 A 型, 贮藏至第 3 d、7 d 重结晶淀粉的晶型变为 V 型, 而贮藏至第 14 d、21 d 重结晶淀粉的晶型继续转变为 B 型; 在 25 °C 贮藏时, 无论贮藏多少天, 重结晶淀粉的晶型始终保持 A 型不变; 而在 4/25 °C 贮藏时, 重结晶淀粉的晶型从贮藏 0 d 的 A 型依次转变为第 3 d 的 V 型、第 7 d 和第 14 d 的 B 型、第 21 d 的 V 型。锥栗重结晶淀粉的晶型之所以出现这种变化趋势, 是由于在 4 °C 贮藏时能够满足持续形成更牢固结晶结构的条件, 在 25 °C 贮藏时因水分蒸发失去了形成稳定结晶结构的条件, 而在 4/25 °C 贮藏时只有在 4 °C 贮藏期间才能满足形成更稳定结晶结构的条件, 但这种条件随着 25 °C 贮藏期的到来以及反复次数的增多而逐渐受到削弱。

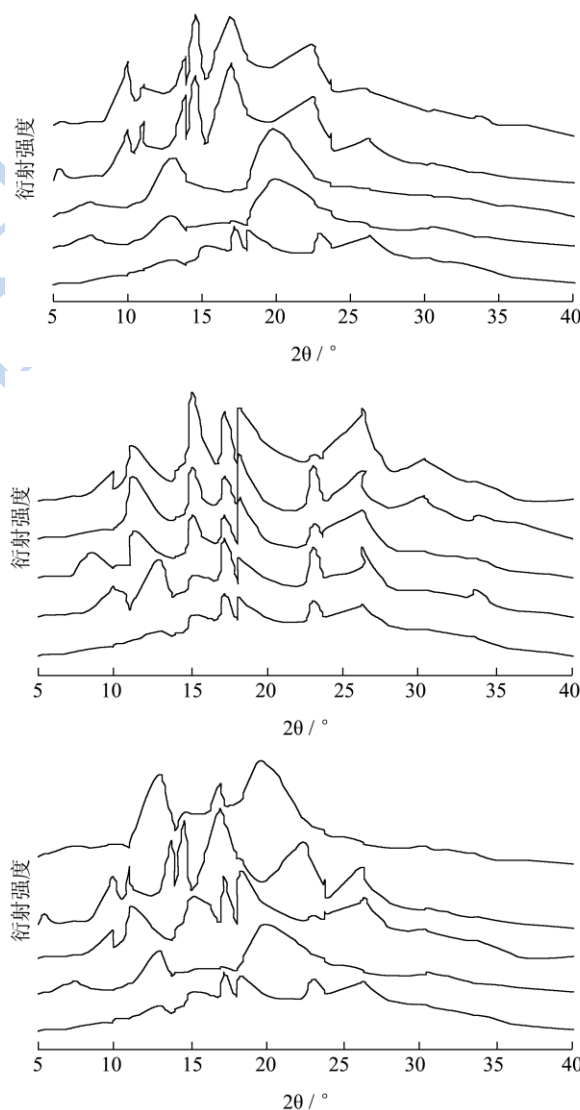


图 3 重结晶淀粉的 X-衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of recrystallized starch

由此, 从图 4 可看出, 当贮藏温度为 4 °C 时, 随着贮藏时间延长, 相对结晶度快速增加 ( $P < 0.01$ ), 至第

14 d时达到最大 48.6%，随后略有下降；当贮藏温度为 25 °C 时，在第 7 d 时，相对结晶度达到最大 33.5% ( $P < 0.05$ )；当贮藏温度为 4/25 °C 时，在前 7 d 内，相对结晶度明显增加 ( $P < 0.05$ )，之后变化不大。除贮藏 0 d、3 d 外，与 25 °C 贮藏相比，当贮藏天数相同时，在 4 °C 贮藏时重结晶淀粉的相对结晶度变化非常显著 ( $P < 0.01$ )，在 4/25 °C 贮藏时重结晶淀粉的相对结晶度变化也很显著 ( $P < 0.01$ )；而且，贮藏温度分别为 4 °C 和 4/25 °C 时，重结晶淀粉的相对结晶度差别也显著 ( $P < 0.05$ )。

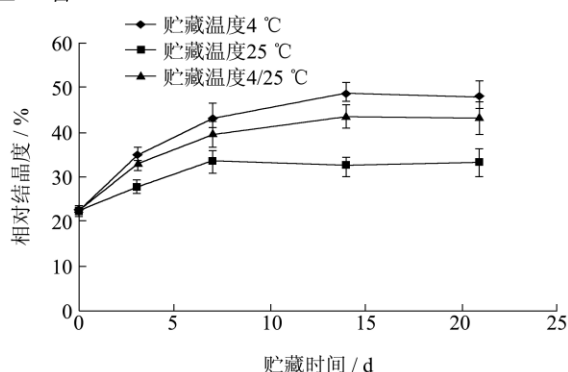


图 4 重结晶淀粉的相对结晶度

Fig.4 Relative crystallinity of recrystallized starch

## 2.4 锥栗重结晶淀粉的 DSC 分析

表 3 重结晶淀粉的 DSC 参数

Table 3 DSC parameters of recrystallized starch

	4 °C 贮藏					25 °C 贮藏				4/25 °C 贮藏			
	0 d	3 d	7 d	14 d	21 d	3 d	7 d	14 d	21 d	3 d	7 d	14 d	21 d
低温熔融峰:													
$T_o/°C$	65.8	73.0	75.8	77.8	77.2	68.1	68.5	72.6	72.3	70.6	72.5	77.6	73.1
$T_p/°C$	78.9	98.2	106.5	110.3	108.8	81.8	85.8	90.5	85.7	87.9	103.6	103.7	99.2
$T_c/°C$	82.1	108.7	116.6	126.2	123.1	85.7	90.2	96.5	97.2	103.8	114.8	124.7	111.9
$T_c - T_o$	6.3	25.7	30.8	38.4	35.9	7.6	11.7	13.9	14.9	23.2	32.3	37.1	28.8
$\Delta H/(J/g)$	20.4	33.3	36.6	42.5	39.7	28.2	29.9	31.8	32.6	30.6	36.2	40.8	35.3
高温熔融峰:													
$T_o/°C$	-	143.5	138.6	140.2	139.3	-	-	-	-	132.7	133.7	133.4	130.8
$T_p/°C$	-	148.4	147.1	155.6	146.8	-	-	-	-	137.8	144.2	145.5	133.5
$T_c/°C$	-	153.6	154.3	160.5	157.2	-	-	-	-	141.9	153.2	152.9	136.7
$T_c - T_o$	-	10.1	15.7	20.3	17.9	-	-	-	-	9.2	19.5	19.5	5.9
$\Delta H/(J/g)$	-	15.8	19.6	23.5	20.3	-	-	-	-	13.1	18.5	17.8	16.8
$\Sigma \Delta H/(J/g)$	20.4	48.1	56.2	66.0	60.0	28.2	29.9	31.8	32.6	43.7	54.7	58.6	52.1

## 2.5 锥栗重结晶淀粉的结晶度、消化率和总熔

### 融焓的相关性分析

图 5 反映了锥栗重结晶淀粉的相对结晶度、相对

表 3 总结了锥栗重结晶淀粉在不同贮藏条件下的热力学转变参数。除在 25 °C 贮藏以及贮藏 0 d 外，其余贮藏条件下重结晶淀粉均存在低温 (60~130 °C) 与高温 (130~165 °C) 两个熔融区。高温熔融区与由长直链淀粉链组成的结晶结构密切相关，而低温熔融区则与较短链形成的结晶结构或与由结晶区域及其束缚的无定形链构成的不完整的结晶体有关<sup>[10]</sup>。在 4 °C 贮藏时，出现显著的低温和高温熔融峰，且熔融峰显著向右偏移，与贮藏 0 d 相比，热焓 ( $\Delta H$ )、总热焓 ( $\Sigma \Delta H$ ) 与熔融峰温度差 ( $T_c - T_o$ ) 从贮藏第 3 d 至第 14 d 稳定增加 ( $P < 0.01$ )。在 4/25 °C 贮藏时，与在 4 °C 贮藏时非常相似，同样存在两个熔融区，其  $\Delta H$ 、 $\Sigma \Delta H$  与 ( $T_c - T_o$ ) 值以及低温熔融区的  $T_p$  和  $T_c$  值略有降低 ( $P > 0.05$ )，但高温熔融区的  $T_p$  和  $T_c$  值则降低明显 ( $P < 0.05$ )。高温熔融区  $T_p$  和  $T_c$  值的这种变化说明，在 4 °C 贮藏过程中某些有利于形成热更稳定的结晶结构的较长分子链逐渐增多<sup>[14]</sup>。在 25 °C 贮藏时，仅出现低温熔融区，尽管熔融峰向右显著偏移，但相对 4 °C 贮藏时其  $\Delta H$  降低显著 ( $P < 0.05$ )、( $T_c - T_o$ ) 值降低更显著 ( $P < 0.01$ )；而高温熔融区的缺失则表明淀粉分子链需要更大的能量用于移动、取向以形成更稳定的双螺旋结晶结构，或者说存在于双螺旋片层之间的大量非螺旋部分诱导了熔融峰的提前出现，且熔融焓偏低<sup>[14]</sup>。

消化率和总熔融焓之间的线性关系。由图 5a 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<sup>[3]</sup>。总熔融焓与相对结晶度之间成明显的线性正相关 (图 5b)，说明破坏更多的结晶结构所需的熔融焓更

高, 反过来说在晶体区域双螺旋增加能够促进结晶结构更趋稳定<sup>[11]</sup>。由此不难理解, 总熔融焓与相对消化率成负线性关系 (图 5(c))。

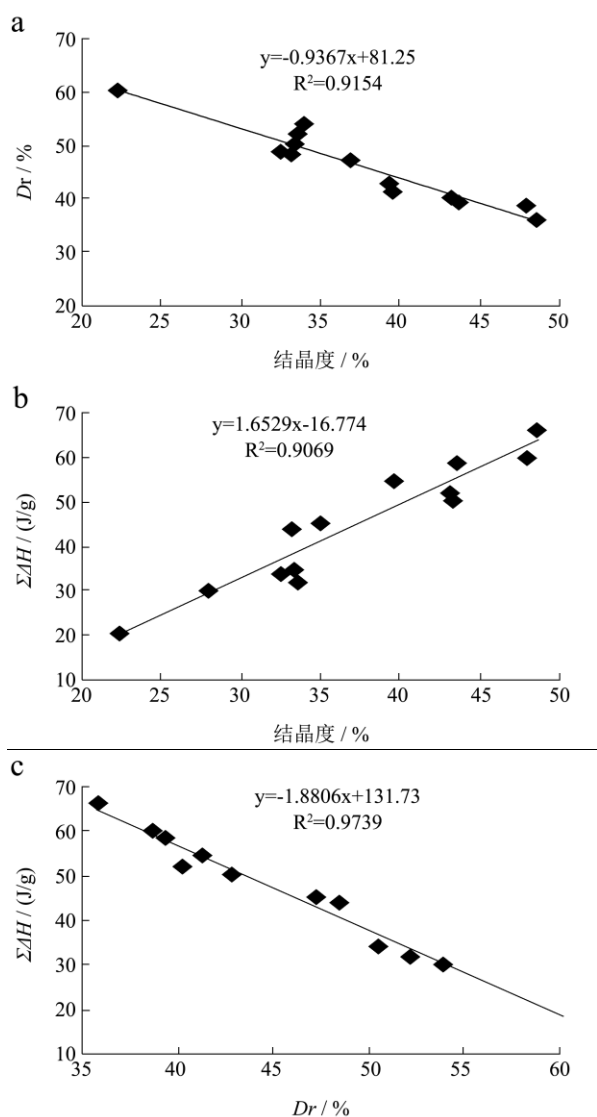


图 5 重结晶淀粉相对结晶度、消化率与总熔融焓之间的线性关系

Fig.5 Linear correlations between relative crystallinity, digestibility ratio, and melting enthalpy of recrystallized starch

### 3 结论

3.1 当贮藏温度为 4 °C 或 4/25 °C 时对锥栗重结晶淀粉体外消化动力学参数  $k$ 、 $C_{\infty}$ 、 $D_r$  和  $pGI$  的影响很显著, 而贮藏温度为 25 °C 时的影响也较大。锥栗重结晶淀粉归属于低  $pGI$  食品。当贮藏温度为 4 °C 时有利于形成更多的 RS, 贮藏温度为 25 °C 时有利于形成 RDS, 而贮藏温度为 4/25 °C 时则能形成更多的 SDS。

3.2 在 4 °C 贮藏时, 随着贮藏时间延长, DP 快速增加, 至第 14 d 时达到最大 34.5; 在 25 °C 贮藏时, 在第 3 d 时 DP 达到最大且随后变化不大; 在 4/25 °C 贮藏时,

在前 7 d 内 DP 增加较快, 之后变化不大。

3.3 在 4 °C 贮藏时, 贮藏 0 d 重结晶淀粉的晶型为 A 型, 贮藏至第 3 d、7 d 重结晶淀粉的晶型变为 V 型, 而贮藏至第 14 d、21 d 重结晶淀粉的晶型继续转变为 B 型, 相对结晶度变化非常显著; 在 25 °C 贮藏时, 重结晶淀粉的晶型始终保持 A 型不变, 相对结晶度变化不明显; 而在 4/25 °C 贮藏时, 重结晶淀粉的晶型从贮藏 0 d 的 A 型依次转变为第 3 d 的 V 型、第 7 d 和第 14 d 的 B 型、第 21 d 的 V 型, 相对结晶度变化较快。

3.4 与 4 °C 贮藏时相比, 在 4/25 °C 贮藏时的  $\Delta H$ 、 $\Sigma\Delta H$  与  $(T_c-T_0)$  值以及低温熔融区的  $T_p$  和  $T_c$  值略有降低, 但高温熔融区的  $T_p$  和  $T_c$  值则降低较多; 在 25 °C 贮藏时仅出现低温熔融区, 其  $\Delta H$  降低较多、 $(T_c-T_0)$  值降低更显著。

3.5 相对消化率与相对结晶度之间呈线性负相关, 总熔融焓与相对结晶度之间成线性正相关, 总熔融焓与相对消化率成线性负相关。

### 参考文献

- [1] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition* [J], 1992, 46: 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: 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: 634-645
- [4] Pongianta J, Utaipattanaceep A, Naivikul O, et al. Debranching enzyme concentration effected on physicochemical properties and  $\alpha$ -amylase hydrolysis rate of resistant starch type III from amylose rice starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78: 5-9
- [5] Fuentes-Aaragoza E, Riquelme-Navarrete M J, Sánchez-Zapata E, et al. Resistant starch as functional ingredient: A review [J]. *Food Research International*, 2010, 43: 931-942
- [6] Rodríguez-Cabezas ME, Camuesco D, Arribas B, et al. The combination of fructooligosaccharides and resistant starch shows prebiotic additive effects in rats [J]. *Clinical Nutrition*, 2010, 29: 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  $\alpha$ -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: 506-513
- [12] 谢涛,杨春丰,亢灵涛,等.超微粉碎锥栗淀粉的理化性质变化 [J].*现代食品科技*,2014,30(6):121-125
- XIE T, YANG Chun-feng, KANG Ling-tao, et al. Changes of physicochemical properties of superfine grinding starch from *Castanea henryi* [J].*Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(6): 121-125
- [13] Robin F, Merinat S, Simon A, et al. Influence of chain length on  $\alpha$ -1,4-D-glucan recrystallization and slowly digestible starch formation [J]. *Starch/Stärke*, 2008, 60:551-558
- [14] 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
- [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