

不同加热-冻融循环处理对甘薯淀粉结构及物化特性的影响

赵仲凯^{1,2}, 木泰华¹, 杨海燕², 张苗¹

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所; 农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193)

(2. 新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆乌鲁木齐 830052)

摘要: 本文研究了不同温度下(75、95和121℃)重复的加热-冻融循环处理对甘薯淀粉结构及物化特性的影响。采用扫描电子显微镜、X-射线衍射、差示量热扫描仪及快速黏度测定仪对甘薯淀粉的结构、结晶性质、热特性和糊化特性进行分析,并测定了其膨胀势、溶解度和体外消化性。75、95和121℃加热-冻融循环处理均使甘薯淀粉颗粒形态破坏或消失,呈不规则块状;75℃加热-冻融循环处理导致了甘薯淀粉结晶吸收峰及热吸收峰强度减弱,焓值降低,糊化温度升高且范围变小,而经95和121℃加热-冻融循环处理后,甘薯淀粉结晶型由A型向B型转化,热吸收峰消失;此外,甘薯淀粉溶解度随着加热-冻融循环次数的增加呈先降低后增加的趋势,各黏度特征值降低,回生趋势减弱,慢速消化淀粉(SDS)含量有所增加,121℃一次加热-冻融循环处理(RGR-1)后含量最高,可达29.25%。

关键词: 甘薯淀粉; 加热-冻融循环; 结构; 理化性质; 抗性淀粉; 缓慢消化淀粉

文章编号: 1673-9078(2015)11-203-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.032

Effect of Gelatinization and Retrogradation Cycle Treatments on the Structure and Physicochemical Properties of Sweet Potato Starch

ZHAO Zhong-kai^{1,2}, MU Tai-hua¹, YANG Hai-yan², ZHANG Miao¹

(1. Institute of Agro-Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences; Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China) (2. College of Food and Pharmaceutical Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: The effects of different repeated gelatinization and retrogradation (RGR) treatments at temperatures of 75, 95, and 121 °C on the structural and physicochemical properties of sweet potato starch were investigated. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and rapid visco analysis (RVA) were used to evaluate the changes in the structural, crystalline, thermal, and pasting properties of sweet potato starch. The swelling power, solubility, and *in vitro* digestibility were also determined. The starch granule morphology was damaged or disappeared and irregular lumps formed after RGR treatment at 75, 95, or 121 °C. For the RGR cycle treatment at 75 °C, the intensities of the crystal absorption peak and heat absorption peak of sweet potato starch were reduced, while its gelatinization enthalpy decreased. The gelatinization temperature increased and the gelatinization temperature range became smaller. After RGR cycle treatments at 95 and 121 °C, the X-ray diffraction patterns of sweet potato starch were converted from A-type to B-type and the heat absorption peak disappeared completely. In addition, with the increasing RGR cycles at different temperatures, the solubility of sweet potato starch increased first and then decreased, resulting in a decrease of starch viscosity characteristic value, a weakening retrogradation trend, and an increase of the slowly digestible starch (SDS) content. The highest SDS content (29.25%) of sweet potato starch was found in one RGR cycle treatment (RGR-1) at 121 °C.

Key words: sweet potato starch; repeat gelatinization and retrogradation; structure; physicochemical properties; resistant starch; slowly digestible starch

收稿日期: 2015-01-28

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-11-B-19); 薯类作物主粮化产品加工技术工艺与装备研发(2014ZL009)

作者简介: 赵仲凯(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学与营养; 木泰华, 并列第一作者

通讯作者: 木泰华(1964-), 男, 博士生导师, 研究员, 研究方向: 食品化学与营养; 杨海燕(1964-), 女, 博士生导师, 教授

回生淀粉, 作为抗性淀粉中一种重要的组成部分, 是在加热糊化-回生老化(冷藏、冷冻或室温条件)的加工过程中因其结构发生变化由可消化淀粉转化形成^[1]。与普通饮食相比, 抗性淀粉含量较高的饮食热量较低, 可延缓餐后血糖上升, 具有较轻的胰岛素反应, 能够起到缓慢消化吸收调控血糖的作用^[2], 促进人体健康。

目前, 国内外的研究多采用单纯的热处理或回生处理, 以及加热结合回生处理的方法, 制备或提高淀粉中缓慢消化淀粉和抗性淀粉的含量。如严娟^[3]等研究了预冻(-30℃ 30min)-冷冻(-20℃, 23h)-解冻(室温 1h)循环处理对糯米和籼米淀粉性质的影响。唐雪娟^[4]等采用一次热处理(121℃, 45min)结合反复冻融1~8次(-18℃ 4h, 解冻 1h)的方法制备小麦抗性淀粉, 发现经反复冻融处理后小麦淀粉的持水力与膨胀度显著增加, 而溶解度显著降低, 反复冻融6次抗性淀粉含量最高可达18.31%。Zhang和Hu等^[5]采用沸水浴处理30min后, 于4℃、25℃以及4/25℃(24h)循环三个条件下分别老化处理3、7、14和21d的方法制备大米慢速消化淀粉, 发现4/25℃(24h)循环处理7d后大米慢速消化淀粉含量可达51.62%, 高于单独置于4和25℃下回生处理的样品。上述研究表明, 加热、冻融以及回生处理对淀粉结构、结晶性质、热特性及糊的性质都会产生作用。

我国是世界甘薯种植和生产第一大国, 据FAO统计, 2013年我国甘薯的产量约为0.78亿t, 占世界甘薯总产量的71.22%, 是仅次于玉米、稻米、小麦和马铃薯之后的第五大粮食作物。甘薯淀粉取自甘薯块茎, 约占其干重的50~80%, 是一种安全、廉价的可再生资源, 且逐渐被应用到冷冻食品领域中。对于日常生活中含淀粉的冷冻食品, 如速冻馒头、速冻包子等, 在生产、贮藏环节往往会经历重复的加热-冻融循环, 淀粉结构与物化特性的变化可能会对食品品质产生很大影响^[6]。然而, 目前未见有在不同温度条件下重复加热-冻融循环处理制备甘薯抗性淀粉的研究报道。

因此, 本文以甘薯淀粉为对象, 研究不同温度条件下加热-冻融循环处理对其结构、结晶性质、热特性、糊化特性、膨胀势和溶解度、抗性淀粉含量的影响, 以为甘薯改性淀粉在食品领域中的应用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甘薯品种为冀薯98, 甘薯淀粉为实验室提取, 经打浆、除渣除杂、反复离心水洗制得, 采用淀粉试剂盒测定纯度达96.41%; 3,5-二硝基水杨酸、猪胰 α -淀粉酶(30 U/mL)、淀粉葡萄糖苷酶(70 U/mL)均购自Sigma公司。所用其它试剂均为分析纯。

1.2 实验设备

DSC-Q200型差示扫描量热仪, 美国TA仪器公司; S-3400N型扫描电子显微镜, 日本日立公司(HITACHI); X'Pert PRO多用途粉末衍射仪, 荷兰帕纳科公司; 4500型快速粘度分析仪, 瑞典Perten公司; TENSOR 27型傅里叶红外光谱仪, 德国布鲁克光谱仪器公司(BRUKER OPTICS); GL-21M型冷冻离心机, 湖南长沙湘仪离心机仪器有限公司; TU-1810型紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 实验方法

1.3.1 甘薯淀粉基本成分测定

甘薯淀粉样品的灰分、蛋白质、脂质及磷含量分别按照AOAC 2000^[7]的方法测定, 分别为AOAC 923.03; AOAC 955.04; AOAC 960.39和AOAC 995.11。水分含量测定采用干燥恒重法(105℃)。总淀粉含量利用淀粉试剂盒(Megazyme, Ireland)进行测定, 参照AOAC 2000 996.11的方法进行。直链淀粉含量利用直链淀粉试剂盒(Megazyme, Ireland)进行测定, 参照AOAC 2000 996.11。

1.3.2 样品制备

重复的加热-冻融循环处理(repeated gelatinization and retrogradation treatments, RGR), 是使用蒸馏水将甘薯原淀粉(native starch, NS)配制成淀粉浓度为20%(m/m)的淀粉乳, 搅拌均匀后分别于75℃、95℃、121℃条件下热处理20min, 冷却至室温后, 装入聚乙烯袋中置于-18℃下冷冻24h, 冷冻完成取出于室温下自然解冻6h, 然后置于50℃恒温干燥箱烘干48h, 粉碎并过100目筛后, 便得到RGR处理的淀粉样品, 分别记为75℃RGR-1、95℃RGR-1、121℃RGR-1; 按上述条件, 分别进行2次和3次重复的加热-冻融循环处理, 再进行干燥、粉碎及过筛, 所得淀粉样品分别记为75℃RGR-2、95℃RGR-2、121℃RGR-2和75℃RGR-3、95℃RGR-3、121℃RGR-3。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)

采用扫描电子显微镜观察甘薯淀粉的显微结构。使用带有双面胶的导电纸将淀粉样品固定在金属样品台上, 然后于真空条件下进行喷金处理。扫描电子显

显微镜配备次级电子检测器, 加速电压为 15 kV。

1.3.4 X 射线衍射 (XRD)

利用多用途粉末衍射仪对甘薯淀粉的结晶性质以及特性峰的变化情况进行考察。操作条件: 扫描电压 40 kV, 扫描电流 40 mA, 衍射角 2θ 扫描角度为 $3^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。

1.3.5 差式热量扫描 (DSC)

参照 Reddy^[8]的方法, 使用差式热量扫描仪对甘薯淀粉的热力学特性进行分析。采用特制铝坩埚容器准确称取 3.0 mg 样品, 加入 9 μ L 蒸馏水后于压模器下压盖密封, 室温下平衡 1 h 后进行测定, 同时以空坩埚作为对照。升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 降温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 扫描范围为 30 $^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.6 糊化特性

参照 Di-Medeiros & Pascoal 的方法^[9], 使用快速黏度测定仪 (RVA) 对甘薯淀粉的糊化特性进行考察。准确称取 2.0 g 淀粉于配套铝盒内, 加入 25 mL 蒸馏水混合均匀。采用伴随有恒定的剪切应变速率的固定化升温-降温程序进行操作。样品在 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 9.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 95 $^{\circ}\text{C}$, 然后在 95 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2.5 min, 之后以 11.84 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 50 $^{\circ}\text{C}$, 并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 最终得到淀粉糊的黏度曲线。记录参数包括: 峰值粘度 (Peak viscosity, PV)、谷黏度 (Trough viscosity, TV)、崩溃黏度 (Breakdown viscosity, BD)、最终粘度 (Final viscosity, FV)、回生值 (Setback, SB)、峰值时间 (Peaking time, Pt) 及糊化温度 (Pasting temperature, PT)。

1.3.7 膨胀势和溶解度

参照 Xie & Hu^[10]的方法。使用已恒重的离心管称取 0.35 g 淀粉, 溶于 12.5 mL 蒸馏水中。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡 20 min, 悬浮液于 85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 30 min, 充分搅拌使淀粉完全糊化。温度降至 25 $^{\circ}\text{C}$ 后, 于 1089 g 下离心 15 min, 之后收集上清液于已恒重的铝盒内并放置于恒温烘箱中于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重, 用于计算可溶性的部分。同时对膨胀的淀粉及试管进行称重用来计算膨胀势。计算公式如下:

$$\text{溶解度} (\%) = \frac{\text{上清液烘干后干物质质量 (g, 干基)}}{\text{初始淀粉质量 (g, 干基)}} \times 100\%$$

$$\text{膨胀势 (g/g)} = \frac{\text{沉淀的质量 (g, 湿基)}}{\text{初始淀粉质量 (g, 湿基)}} \times (100 - \text{溶解度})$$

1.3.8 体外消化性

参照 Zhou, Meng & Chen^[11]的方法。称取淀粉样品 0.20 g, 加入 0.2 mol/L pH 5.2 的醋酸-醋酸钠缓冲液 15 mL, 充分混匀后于 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴平衡 15 min, 加入 5 mL 混合酶 (其中含有猪胰 α -淀粉酶 290 U/mL, 淀粉葡萄糖苷酶 15 U/mL) 置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴孵育, 振荡转速 170 r/min。在时间间隔为 20 min 和 120 min 时, 分别取 0.5 mL 溶液各加入 4 mL 80% 的无水乙醇终止反应, 混匀后于 2000 r/min 下离心 10 min。取 0.5 mL 上清液转移至圆底玻璃试管中, 加入 1.5 mL 蒸馏水, 1.5 mL DNS 显色剂, 沸水浴加热 5 min 显色, 之后流水冷却至室温, 补加蒸馏水至 10 mL 充分混匀, 于 540 nm 下比色测定吸光度, 以蒸馏水和葡萄糖标准液进行相同处理作为对照。公式如下:

$$\text{RSD} (\%) = [(G_{20} - \text{FG}) \times 0.9 / \text{TS}] \times 100$$

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

$$\text{RS} (\%) = 100 - \text{RDS} - \text{SDS}$$

其中, RDS-快速消化淀粉 (Rapidly digestible starch); SDS-慢速消化淀粉 (Slowly digestible starch); RS-抗性淀粉 (Resistant starch); FG-为游离葡萄糖含量 (Free glucose); TS-淀粉样品质量 (g); G_{20} 和 G_{120} 分别为混合酶添加反应 20 min 和 120 min 时葡萄糖的释放量。

1.3.9 数据处理统计

所有实验至少重复三次, 所得数据均用平均数 \pm 标准差表示。统计分析采用 SAS 8.1 软件进行, 方差分析采用 Duncan 多重比较法进行显著性检验 ($P < 0.05$)。

2 结果及讨论

2.1 甘薯淀粉的基本成分

表 1 甘薯淀粉的化学组成 (%)

Table 1 Chemical composition of sweet potato starch

化学组成	直链淀粉	支链淀粉	水分	灰分	蛋白	脂肪	磷
含量/%	17.54 \pm 3.17	82.46 \pm 3.17	8.75 \pm 0.02	0.41 \pm 0.01	0.04 \pm 0.02	0.02 \pm 0.02	0.02

注: 所有试验数据以平均数 \pm 标准差表示, 试验重复三次。

甘薯淀粉中成分含量的不同往往会导致甘薯淀粉结构、功能性以及加工品质的差异性。本研究使用的甘薯淀粉水分、灰分、蛋白、脂肪和直链淀粉的含量分别为 8.75%、0.41%、0.04%、0.02% 和 17.54% (如

表 1), 上述结果与 Deng^[12]和 Aina^[13]等报道的甘薯淀粉的化学组成及甘薯淀粉中一般直链淀粉含量范围相一致。

2.2 显微结构

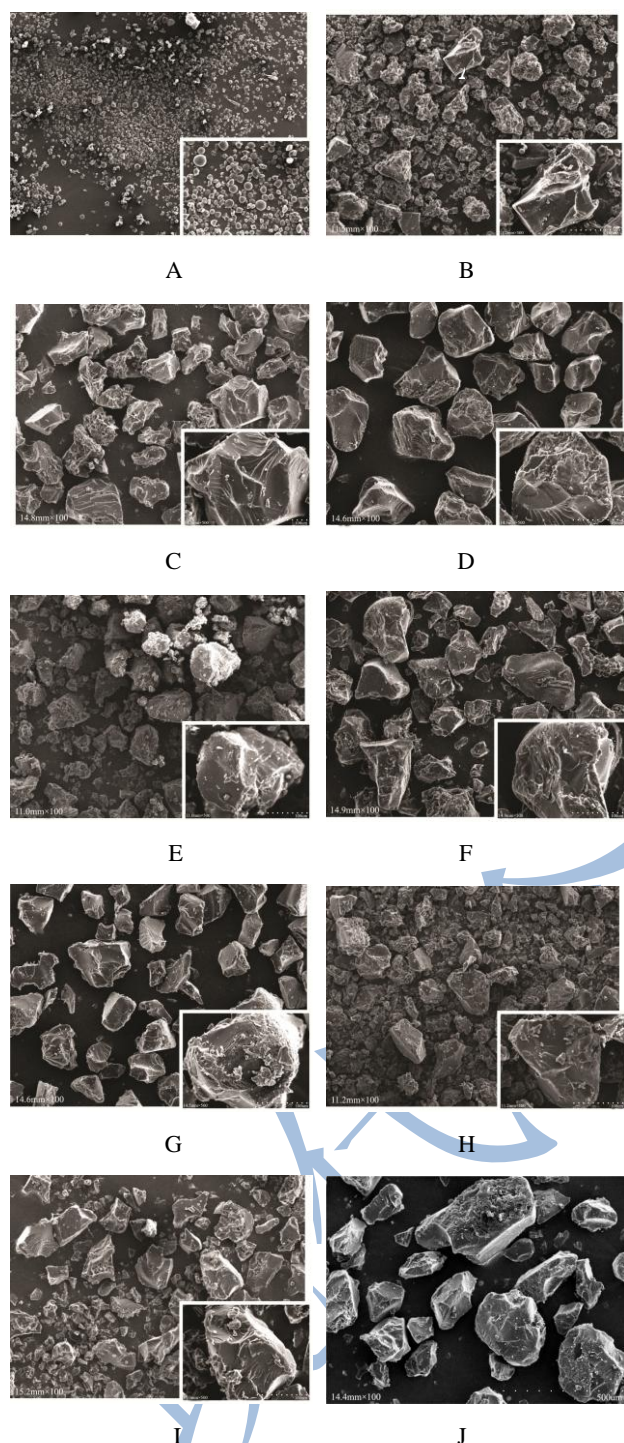


图1 不同温度加热-冻融循环处理甘薯淀粉的显微结构

Fig.1 Microstructure of sweet potato starch treated by RGR under different temperatures

注：放大倍数为100（大图），500（小图）；A为甘薯原淀粉（NS）；B-J为加热-冻融循环处理后甘薯淀粉；其中B、C、D分别为：75 °C RGR-1、95 °C RGR-1、121 °C RGR-1处理的样品；E、F、G分别为：75 °C RGR-2、95 °C RGR-2、121 °C RGR-2处理的样品；H、I、J分别为：75 °C RGR-3、95 °C RGR-3、121 °C

RGR-3处理的样品。

75 °C、95 °C、121 °C下加热-冻融循环处理的甘薯淀粉的微观结构，如图1所示。甘薯原淀粉主要呈圆形（图1.A），经75 °C、95 °C、121 °C加热冻融循环处理后，甘薯淀粉圆形颗粒形态消失，变化为不规则块状结构（图1.B-J）。

甘薯淀粉由直链淀粉与支链淀粉构成，起始糊化温度（ T_0 ）范围约为66.20~71.30 °C，峰值糊化温度（ T_p ）范围约为69.50~79.78 °C，终止糊化温度（ T_{end} ）范围约为75.29~88.50 °C^[12]。75 °C处理时，由于温度较低，淀粉颗粒吸水膨胀体积增大并伴随着直链淀粉的溶出，糊化程度不完全，只有部分淀粉颗粒破裂熔融发生聚集，所以75 °C RGR-1、RGR-2、RGR-3处理后均能观察到有未糊化的淀粉颗粒存在，视野中颗粒粒度较小；95 °C和121 °C处理时，由于处理温度高于甘薯淀粉的糊化温度，淀粉颗粒内部结晶区的氢键被破坏，淀粉不可逆的迅速吸收大量水分，体积膨胀破裂，最后大部分含支链淀粉的颗粒瓦解破裂熔融聚集，并且被释放出的直链淀粉包围束缚形成胶体^[14]。在冻融回生过程中，分子重排有序性程度高于75 °C加热-冻融循环的样品，因此经干燥脱水粉碎，样品形态相较于75 °C处理的样品尺寸更大且规整。

2.3 结晶特性

淀粉颗粒是由许多直链淀粉和支链淀粉分子构成的聚合物，且由有序的结晶区和无序的无定形区组成，可以通过对比X射线衍射图谱中衍射峰和弥散峰的比例、强度来考察淀粉的结晶性质变化。

图2(a)显示，甘薯原淀粉的特征衍射峰出现在：15.0°、17.1°、18.1°和23.0°处，表现出A型淀粉结晶特征。75 °C RGR-1、RGR-2和RGR-3处理后，15.0°和18.1°处衍射峰强度有所降低，17.1°处衍射峰强度增强，但没有新的衍射峰出现，晶型仍为A型。衍射图谱中23.0°处的尖峰宽度变宽，表明75 °C下不同次数的加热-冻融处理均导致了甘薯淀粉衍射峰强度的减弱。一般地，衍射峰宽度越小，峰越密集，峰的高度越高，衍射强度越大^[15]。此外，如图2(b)和(c)所示，随着处理温度的升高，经95 °C和121 °C RGR-1、RGR-2和RGR-3处理后，15.0°和23.0°处的衍射峰已基本消失，在22.2°处均出现了新的吸收峰，表现为B型结晶型的特征衍射峰，并且衍射强度随着加热-冻融循环次数的增加而有所增加，121 °C处理后衍射峰强度变化尤为明显，表明此时甘薯淀粉的结晶型已由A型向B型转化。

结晶性质的变化情况受热处理温度影响较大，A

型淀粉中的单斜晶系单元含有 8 个水分子, 75 °C 热处理温度较低, 结晶区部分受到破坏, 由葡萄糖残基构成的双螺旋并未完全打开, 分子重排程度较低, 结晶结构受到的影响小, 仅表现为衍射峰强度的减弱; 95 °C 和 121 °C 处理使淀粉分子结晶区大部分氢键断裂, 破坏了甘薯淀粉原有的结晶结构, 导致淀粉双螺旋结构的展开和解离, 水分子进入淀粉颗粒内部, 在凝沉过程中与单斜晶系结合导致双螺旋结构发生位移形成六角形结构单元^[16], 这些结构单元结合有 36 个水分子, 为 B 型结晶型的结构单元, 这种结晶结构的变化导致了甘薯淀粉的晶型发生了转化。

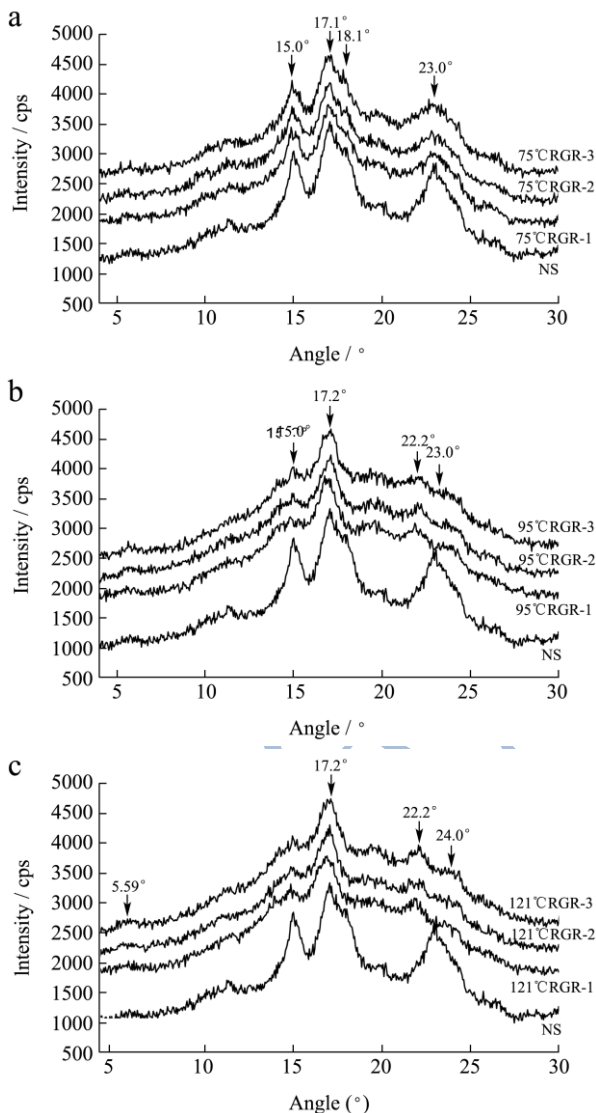


图 2 不同温度加热-冻融循环处理甘薯淀粉的 X 射线衍射图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of sweet potato starch treated by RGR under different temperatures

2.4 热特性

淀粉颗粒受热吸水膨胀, 分子间和分子内氢键断裂, 淀粉分子发生扩散, 此过程中的能量变化在 DSC

图谱上表现为凹陷峰, 这是吸热峰的特征峰型^[17]。

甘薯原淀粉在温度范围为 61.60~84.64 °C 处有吸热峰, 焓值 (ΔH) 较高且糊化温度范围较广, 分别为 12.74 J/g 和 22.86 °C; 经 75 °C RGR-1、RGR-2 和 RGR-3 处理后, 甘薯淀粉的吸热峰出现在 73.85~86.71 °C 处且峰型变窄, 焓值分别为 4.46、3.75 和 4.07 J/g, 糊化温度范围分别为 12.83、12.48 和 12.16 °C。上述变化表明: 75 °C RGR-1 处理后, 甘薯淀粉部分糊化, 由于结晶结构受温度的影响, 不仅在 X 衍射图谱中表现为衍射强度的下降, 同时使得改性淀粉样品对热量的吸收作用降低, 表现为糊化温度的升高, 焓值的降低, 峰形变小以及吸热峰强度的减弱。而 95 °C 和 121 °C 加热处理使甘薯淀粉完全糊化, 导致吸热峰消失, 经冻融处理后, 在 DSC 图谱上位于原本糊化温度范围内的吸热峰消失, 而在 60 °C 左右处出现一个较弱的吸热峰, 这是冻融过程中分子发生重结晶作用的结果, 同时也说明 95 °C 和 121 °C RGR-1 处理后的甘薯淀粉回生程度较低, 虽然甘薯淀粉冻融回生阶段分子重排有序性提高, 但是分子间以及分子内氢键重新缔结水平并不能使得淀粉双螺旋结构的展开和解离完全恢复, 这种结晶结构上的变化导致了热力性质的改变。此外, 由于 75 °C RGR-2、RGR-3 与 RGR-1 热特性参数数值间无显著变化 ($P < 0.05$), 因此不再此做讨论。

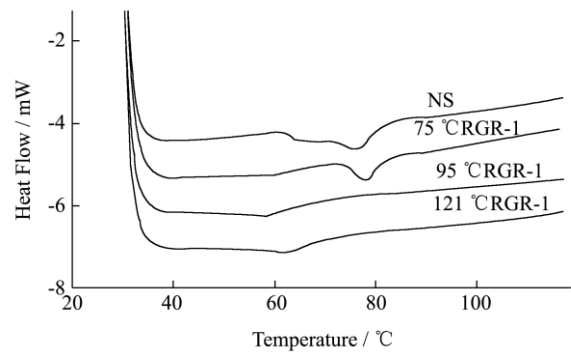


图 3 不同温度加热-冻融循环处理甘薯淀粉的 DSC 图谱
Fig.3 DSC thermograms of sweet potato starch treated by RGR under different temperatures

2.5 糊化特性

糊化特性的研究, 对于扩宽甘薯淀粉及甘薯抗性淀粉产品在食品工业中的应用, 具有十分重要的意义。75 °C RGR-1、95 °C RGR-1、121 °C RGR-1 处理后, 糊化特征参数如, PV、TV、FV、PT 值均高于甘薯原淀粉, 75 °C RGR-1 处理后 SB 值低于原淀粉, 95 °C RGR-1、121 °C RGR-1 处理后 SB 值高于原淀粉; 然而, 在该三种不同的温度条件下, 随着加热-冻融循环

次数的增加, PV、TV、FV、SB 值均表现出降低的趋势, Pt 呈增加的趋势。

表 2 不同温度加热-冻融循环处理甘薯淀粉的 RVA 参数

Table 2 Pasting viscosity parameters of sweet potato starch treated by RGR under different temperatures

样品	PV/cP	TV/cP	FV/cP	SB/cP	Pt/min
NS	1641.00±0.00 ^d	1296.50±3.54 ^e	2017.50±2.12 ^e	731.00±1.41 ^c	4.47±0.00 ^d
75 °C RGR-1	1713.50±4.95 ^c	1653.50±0.71 ^c	2269.50±2.12 ^c	646.00±2.83 ^d	6.17±0.05 ^b
75 °C RGR-2	1563.00±4.24 ^e	1504.50±2.12 ^d	2046.00±4.24 ^d	541.50±2.12 ^e	6.87±0.19 ^a
75 °C RGR-3	1309.50±0.71 ^g	1232.50±0.71 ^g	1688.50±2.12 ^g	459.50±2.12 ^g	7.00±0.00 ^a
95 °C RGR-1	2044.50±2.12 ^b	1966.50±3.54 ^a	2737.50±3.54 ^a	756.00±2.83 ^b	6.23±0.05 ^b
95 °C RGR-2	1319.00±1.41 ^f	1268.50±2.12 ^f	1760.00±2.83 ^f	500.50±3.54 ^f	6.94±0.00 ^a
95 °C RGR-3	1219.50±2.12 ^h	1158.50±0.71 ^h	1599.00±2.83 ^h	434.50±0.71 ^h	6.97±0.05 ^a
121 °C RGR-1	2227.00±2.83 ^a	1664.50±3.54 ^b	2626.50±3.54 ^b	960.00±4.24 ^a	4.70±0.05 ^c
121 °C RGR-2	901.50±4.95 ⁱ	876.50±2.12 ⁱ	1158.00±2.83 ⁱ	281.00±2.83 ⁱ	6.90±0.14 ^a
121 °C RGR-3	508.00±4.24 ^j	481.50±3.54 ^j	709.50±2.12 ^j	234.00±1.41 ^j	7.00±0.00 ^a

注: 所有试验数据以平均数±标准差表示, 试验重复三次, 同一列中不同的上标字母表示差异显著 (P < 0.05)。

在上述淀粉的糊化特征参数中, PV 和 SB 是两个主要的参数, PV 值反映了淀粉颗粒破裂前的最大膨胀程度, 而 SB 值在一定程度上可以反映淀粉糊的老化程度^[18]。如表 2 所示, 121 °C RGR-3 处理后, 甘薯淀粉的 PV 和 SB 值均达到最低, 分别为 508 cP 和 234 cP, 显著低于原淀粉的 PV 值 (1641 cP) 和 SB 值 (731 cP)。PV 值的降低, 说明淀粉糊的稳定性有所提高; 而 SB 值的降低, 则表明经加热-冻融循环处理后, 甘薯淀粉的回生趋势有所减弱, 利于食品体系品质的保持。

2.6 膨胀势和溶解度

膨胀势和溶解度的不同表明了颗粒内部键合力的不同, 同时也反映了淀粉与水分子之间相互作用的大小。加热过程中淀粉的水合、肿胀和溶解性反映出淀粉链中无定形区和结晶区的相互作用, 而直链淀粉含量、分子质量、直链淀粉和支链淀粉分布都可能影响这种相互作用, 导致淀粉膨胀势和溶解度的改变^[19]。

经 75、95 和 121 °C 条件下不同次数的加热-冻融循环处理后, 甘薯淀粉的膨胀势均显著升高 (图 4a, P < 0.05), 其中 121 °C RGR-1 处理后达到最大值, 为 16.81 g/g。对于同一温度条件下处理的淀粉而言, 随着加热-冻融循环次数的增加, 膨胀势表现出降低的趋势, RGR-1 与 RGR-2、RGR-3 之间差异显著, 而 RGR-2 与 RGR-3 无明显差异。

此外, 甘薯淀粉的溶解度随着热处理温度的增加呈先降低后增加的趋势, 75 °C RGR-1 处理后甘薯淀粉的溶解度最大, 为 10.06%; 95 °C RGR-3 处理的甘薯淀粉样品溶解度最小, 为 3.47%。这可能是由于经

75 °C 处理后, 淀粉颗粒吸水膨胀, 促进直链淀粉溶出释放于水溶液中, 使溶解度升高; 经 95 °C 处理后, 由于淀粉完全糊化形成凝胶, 结构发生改变致使溶解度呈下降趋势; 而 121 °C 处理后, 由于高温和压力的协同作用, 可能使淀粉中更多的亲水性基团暴露出来, 促进了溶解度的上升^[20]。

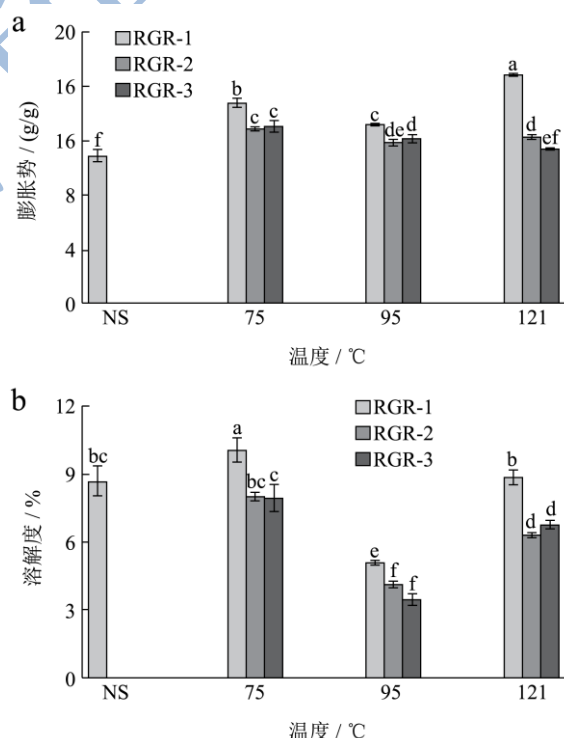


图 4 不同温度加热-冻融循环处理甘薯淀粉的膨胀势 (a) 和溶解度 (b)

Fig.4 Swelling power (a) and solubility (b) of sweet potato starch treated by RGR under different temperatures

注: 竖线代表正负偏差, 柱状图中上标字母表示差异显著 (p < 0.05)。

表 3 不同温度加热-冻融循环处理甘薯淀粉的体外消化性及直链淀粉含量

Table 3 *In vitro* digestibility and amylose content of sweet potato starch treated by RGR under different temperatures

样品	RDS/%	SDS/%	RS/%	Amylose/%
NS	11.34±0.91 ^f	3.99±0.01 ^g	84.67±0.92 ^a	13.58±0.06 ^d
75℃ RGR-1	38.01±1.25 ^{cd}	17.57±0.17 ^f	44.42±1.08 ^b	15.03±0.16 ^a
RGR-2	37.12±0.34 ^{de}	19.55±0.18 ^e	43.33±0.16 ^b	14.40±0.12 ^b
RGR-3	36.48±0.47 ^{de}	20.04±0.14 ^e	43.48±0.61 ^b	14.75±0.22 ^a
95℃ RGR-1	37.97±0.24 ^{cd}	27.01±0.13 ^c	35.01±0.11 ^c	13.99±0.24 ^c
RGR-2	40.18±0.12 ^{ab}	26.37±0.32 ^d	33.45±0.44 ^{cd}	13.93±0.21 ^c
RGR-3	41.77±0.31 ^a	26.23±0.50 ^d	32.00±0.81 ^d	13.52±0.14 ^d
121℃ RGR-1	36.09±1.11 ^e	29.25±0.49 ^a	34.66±0.62 ^c	14.00±0.02 ^c
RGR-2	36.83±0.49 ^{de}	28.72±0.32 ^{ab}	34.45±0.81 ^c	13.99±0.04 ^c
RGR-3	39.58±1.44 ^{bc}	28.25±0.16 ^b	32.17±1.28 ^d	12.77±0.15 ^e

注: 所有试验数据以平均数±标准差表示, 试验重复三次, 同一列中不同的上标字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.7 体外消化性

淀粉制品的体外消化速率能够反映淀粉制品的抗酶解性能, 也是其功能性优劣的重要体现。淀粉本身具有良好的消化特性, 能够很快被人体消化吸收迅速为机体提供能量, 但基于营养和功能特性考虑, 人们希望通过加工处理提高淀粉制品中 SDS 和 RS 的含量, 从而降低其消化速率^[21]。目前, 一般采用测定 RDS、SDS 和 RS 指标, 来表征淀粉改性产品体外消化速率的快慢程度。

如表 3 所示, 甘薯原淀粉的 RDS 和 SDS 含量较低, 分别为 11.34% 和 3.99%, 经不同温度条件下加热-冻融循环处理后, RDS、SDS 含量均明显增加, 95℃ RGR-3 处理后 RDS 含量达到最大值, 为 41.77%, 121℃ RGR-1 处理后 SDS 最高可达 29.25%; 75℃ 下, RDS 含量随着加热-冻融循环次数的增加而降低, SDS 含量则随加热-冻融循环次数的增加而增加, 而 95℃、121℃ 加热-冻融循环处理的样品, RDS、SDS 却表现出与此相反的变化趋势; 同时, RS 随着处理温度的升高呈降低的趋势, 相同温度条件下各循环处理之间 RS 含量无显著差异, 这表明: 加热-冻融循环处理次数对抗性淀粉含量的影响较小, 处理后的淀粉产品对酶的抵抗性较稳定, 这对保持食品体系稳定性有良好作用。

此外, 对于 75℃、95℃、121℃ 加热-冻融处理的淀粉样品, 直链淀粉与 RS 含量呈相同的变化趋势, 75℃ RGR-1 处理后直链淀粉含量达到最大值 (15.03%), 同时该处理下 RS 含量 (44.42%) 也高于其他处理。这可能是由于直链淀粉在冷却回升的过程中分子间形成双螺旋结构, 这种双螺旋结构之间又通过氢键、范德华力的作用聚合成螺旋聚集体, 在此基础上形成晶体, 最终形成抗性淀粉, 因此导致其相

同变化趋势的产生。

上述结果表明, 95℃、121℃ 加热-冻融循环处理, 利于慢速消化淀粉含量的增加, 这也许与淀粉的结晶结构变化有关。甘薯淀粉的结晶型一般为 A 型, A 型淀粉中的支链淀粉分支连接点在非结晶区和结晶区中都有分布, 且结晶结构较为松散, 易被 α -淀粉酶水解, 消化速率较快; 而 B 型结晶型淀粉中支链淀粉分支连接点存在于非结晶区, 短侧链相对较少, 因此 B 结晶结构比 A 型淀粉紧密, 对 α -淀粉酶的水解也具有更大的抗性^[22], 相对于 A 型淀粉消化速率较慢。

3 结论

3.1 不同温度下加热-冻融处理对甘薯淀粉微观结构、结晶性质、热特性、糊化特性、膨胀势及溶解度、体外消化性等均有显著影响。

3.2 不同温度下加热-冻融处理均会使甘薯淀粉的颗粒形态破坏或消失, 最终呈不规则块状结构。

3.3 75℃ 加热-冻融处理下, 结晶性质的变化主要为特征吸收峰强度的减弱, 而 95、121℃ 加热-冻融处理则会导致甘薯淀粉晶型由 A 型向 B 型转化。

3.4 在较低温度条件下 (75℃), 甘薯淀粉热特性的改变主要为热吸收峰强度的减弱、焓值的降低、起始糊化温度的升高以及糊化温度范围的缩小; 而在较高温度条件下 (95、121℃) 下, 甘薯淀粉完全糊化会导致热吸收峰的消失。

3.5 随着加热-冻融次数的增加, 甘薯淀粉在不同温度下的各黏度特征值均有所下降, 回生趋势减弱, 表现出了良好的稳定性。

3.6 此外, 随着加热温度的升高, 不同冻融循环处理后甘薯淀粉中 SDS 的含量明显增加; 与之相对应, 不同加热温度条件下, 一次冻融循环处理 (RGR-1) 后,

甘薯淀粉中 SDS 的含量均高于二次、三次加热-冻融循环处理 (RGR-2 和 RGR-3); 其中, 121 °C RGR-1 处理后甘薯淀粉中 SDS 达最大值, 达 29.25%, 且 SDS 与 RS 总和含量最高。

参考文献

- [1] 赵凯编著. 淀粉非化学改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008
ZHAO Kai. The non-chemical modification technology [M]. Chemical Industry Press, 2008
- [2] Zaragoza E F, Riquelme-Navarrete M J. Resistant starch as functional ingredient: a review [J]. Food Research International, 2010, 43: 931-942
- [3] 严娟. 米淀粉在冻融过程中的性质变化及控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013
YAN Juan. The changes of rice starch properties in the freezing and thawing processing [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [4] 唐雪娟, 刘丽斌, 黄继红, 等. 压热法结合反复冻融制备小麦抗性淀粉及其理化性质研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(3): 519-522
TANG Xue-juan, LIU Li-bin, HUANG Ji-hong, et al. Physicochemical properties of wheat resistant starch by autoclave method combined with repeated freezing and melting [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(3): 519-522
- [5] Zhang L L, Hu X T, Xu X M, et al. Slowly digestible starch prepared from rice starches by temperature-cycled retrogradation [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84: 970-974
- [6] Abegunde O K, MU T H, CHEN J W. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33: 169-177
- [7] AOAC. Official Methods of Analysis, 17th ed.; AOAC International: Gaithersburg, MD, 2000
- [8] Reddy C K, Haripriya S. Preparation and characterization of resistant starch III from elephant foot yam (*Amorphophallus paeonifolius*) starch [J]. Food Chemistry, 2014, 155: 38-44
- [9] Di-Medeiros M C B, Pascoal A M. Rheological and biochemical properties of solanum lycocarpum starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104: 66-72
- [10] Xie Y Y, Hu X P, Jin Z Y. Effect of repeated retrogradation on structural characteristics and *in vitro* digestibility of waxy potato starch [J]. Food Chemistry, 2014, 163: 219-225
- [11] Zhou Y, Meng S H, Chen D. Structure characterization and hypoglycemic effects of dual modified resistant starch from indica rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 81-86
- [12] Deng F M, Mu T H, Zang M. Composition, structure, and physicochemical properties of sweet potato starches isolated by sour liquid processing and centrifugation [J]. Starch, 2013, 01(65): 162-171
- [13] Aina A J, Falade K O, Akingbala J O, et al. Physicochemical properties of twenty-one caribbean sweet potato cultivars [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44: 1696-1704
- [14] 沈炜. 热处理对淀粉结构及理化性质的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013
SHEN Wei. Effect of heat treatment on the structure and the physicochemical properties of starches [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013
- [15] 吴亨, 尹秀华, 谢丽燕, 等. 酶法联合压热-冷却循环处理制备抗性淀粉[J]. 现代食品科技, 2014, 30(5): 245-250
WU Heng, YIN Xiu-hua, XIE Li-yan, et al. Enzymatic hydrolysis coupled with autoclaving-cooling cycles for the preparation of resistant starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30 (5): 245-250
- [16] 赵佳. 水热处理对淀粉理化性质的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012
ZHAO Jia. Effects of hydrothermal on the physicochemical properties of starches [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2012
- [17] Ann-Charlotte Eliasson. 编. 赵凯, 等译. 食品淀粉的结构、功能及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009
Ann-Charlotte Eliasson. Starch in food: structure, function and applications [M]. Woodhead publishing Ltd, 2009
- [18] Ahn J, Baek H R, Kim K M. Slowly digestible sweet potato flour: preparation by heat-moisture treatment and characterization of physicochemical properties [J]. Food Sci. Biotechnol., 2013, 22(2): 383-391
- [19] Hu X P, Xie Y Y, JIN Z Y. The effect of single-, dual-, and triple-retrogradation treatments on *in vitro* digestibility and structural characteristics of waxy wheat starch [J]. Food Chemistry, 2014, 157: 373-379
- [20] 陈平生, 黄智君, 王娟. 不同热处理方式对大蕉抗性淀粉理化性质的影响[J]. 现代食品科技, 2012, 28(1): 9-13
CHEN Ping-sheng, HUANG Zhi-jun, WANG Juan. Effects of different heat treatments on the physicochemical properties of plantain resistant starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28 (1): 9-13

[21] 范静. 荞麦淀粉及其改性淀粉理化特性分析与应用[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013
FAN Jing. The properties analysis and application of buckwheat starch and its modified starch [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2013

Perera A, Meda V, Tyler R T. Resistant starch: a review of analytical protocols for determining resistant starch and of factors affecting the resistant starch content of foods [J]. Food Research International, 2010, 43: 1959-1974

