

## 脱支重结晶制备慢消化淀粉及其性质研究

熊月琴,何小维,张二娟,黄强

(华南理工大学轻工与食品学院,广东 广州,510640)

**摘要** 采用普鲁兰酶对蜡质玉米淀粉进行脱支处理,产生不同长度的淀粉链,然后在低温下进行重排结晶制备蜡质玉米缓慢消化淀粉(SDS)。研究了酶浓度、脱支时间和重结晶时间对慢性消化淀粉(SDS)形成的影响,并对 SDS 的性质进行了分析。结果表明:在普鲁兰酶浓度 20ASPU/g(淀粉干基重),脱支 6h,4℃ 条件下放置 3d 后,SDS 含量达到最大值 21.26%,此条件下 SDS 和抗性淀粉(RS)之和达到 36.68%。脱支重结晶后的淀粉样品晶型从 A 型晶体变成 V 型晶体;得到的慢消化淀粉样品  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  均升高,说明制备的淀粉样品结构坚固,热稳定性良好。

**关键词** 脱支,重结晶,慢消化淀粉,性质

淀粉是人类膳食中主要的碳水化合物,也是人体能量的主要来源。Englyst<sup>[1]</sup>等人根据淀粉水解速率将淀粉进行分类,20 min 内被  $\alpha$ -淀粉酶和真菌葡萄糖淀粉酶消化的淀粉为快消化淀粉(RDS)<sup>[2]</sup>,20 min ~120 min 内被消化的为慢消化淀粉(SDS),120 min 仍不能消化的为抗性淀粉(RS)。目前,SDS 尚未工业化生产,但对淀粉酶脱支处理制备 SDS 的方法的研究早有报道;Guraya 等人<sup>[3]</sup>采用普鲁兰酶脱支处理大米淀粉制备 SDS;Shin 等人<sup>[4]</sup>用异淀粉酶水解蜡质高粱淀粉 8 h 后,在 1℃ 贮藏 3 d,可以得到 SDS 含量 27% 的产品;Cheng 等人<sup>[5]</sup>报道含低直链淀粉或各类蜡质淀粉中添加 0.05% ~ 2.0% 的酶液脱支处理可制备 SDS 含量 20% 以上的产品。

本文以蜡质玉米为原料,通过用普鲁兰酶对其进行脱支处理,产生很多不同长度的淀粉链,然后在低温下进行重排结晶制备蜡质玉米慢消化淀粉,并对所得产品进行了性质分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

蜡质玉米淀粉,华润赛力事达玉米工业有限公司;猪胰  $\alpha$ -淀粉酶(26U/mg),美国 Sigma 公司;普鲁兰酶(1 130ASPU/mL),广州裕立宝生物科技有限公司;葡萄糖淀粉酶(133 299 U/g),天津诺维信酶制剂公司;葡萄糖、亚硫酸钠、3,5-二硝基水杨酸、酒石酸钾钠、二甲基亚砷、苯酚、氢氧化钠,均为分析纯。

HQ45B 恒温摇床,中国科学院武汉科学仪器厂;

721 型分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;TDL-5A 离心机,上海菲恰尔分析仪器有限公司;BS201S 电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;LYMPUS-BH-2 热台偏光显微镜,日本奥林巴斯公司;S3700 扫描电子显微镜,日本日立公司;D/Max2200VPC,X 衍射分析仪,日本理学;TAQ100S 差示量热扫描仪(DSC),美国 TA. Instruments. Inc. 公司;Breeze 高效凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 SDS 样品的制备

称取一定量的淀粉样品溶解于 pH 值 4.4 的磷酸盐缓冲溶液中,制备成质量分数 10% 的淀粉乳溶液,然后在沸水中加热 30 min,待淀粉完全糊化后冷却至 58℃,往其中加入普鲁兰酶进行脱支处理一定时间,反应结束后,立即将溶液加热到 100℃,灭酶 30 min。所得溶液用冰浴迅速冷却至室温,后于 4℃ 贮存。

#### 1.2.2 慢消化淀粉含量的测定

准确称取 160 mg 淀粉样品(干基)放入具塞试管中,加入 15 mL pH 值 5.2 的磷酸盐缓冲溶液,混匀,于沸水浴中糊化 30 min 后冷却至室温,再置于摇速为 200 r/min、温度为 37℃ 恒温摇床上平衡 10 min。加入 4 mL 猪胰  $\alpha$ -淀粉酶(290U/mL)和 1 mL 葡萄糖淀粉酶(2 500 U/mL),水解一定时间后,取样 1 mL 加入 4 mL 的无水乙醇灭酶,离心后采用 DNS 法测定葡萄糖含量。对同一样品作 3 次测定,取平均值。

各淀粉的计算公式如下<sup>[6]</sup>:

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

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

$$RS/\% = (TG - FG) \times 0.9 \times 100/TS - (RDS + SDS)$$

第一作者:硕士研究生(何小维教授为通讯作者)。

收稿日期:2010-06-01,改回日期:2010-07-30

式中:  $G_{20}$ , 酶解 20 min 后释放的葡萄糖, mg;  $G_{120}$ , 酶解 120 min 后释放的葡萄糖, mg;  $FG$ , 游离葡萄糖, mg;  $TG$ , 总的葡萄糖, mg;  $TS$ , 总淀粉干基重, mg。

### 1.2.3 淀粉颗粒结晶性质分析

采用广角衍射, 将干燥的淀粉样品放入带有凹槽的玻璃板上, 填满凹槽并压实, 保证样品与整个玻璃板保持水平。然后将样品放入 X 射线衍射仪进行扫描测定。

### 1.2.4 淀粉颗粒热力学性质分析(DSC)

准确称取淀粉样品 2 mg, 按质量比 1:4 的比例加入去离子水, 坩埚加盖密封。以空皿为参比, 扫描速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 扫描温度为  $20\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测定  $T_o$ (起始温度)、 $T_p$ (峰值温度)、 $T_c$ (终止温度)、 $\Delta H$  焓值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 普鲁兰酶脱支处理和重结晶对慢消化淀粉的影响

#### 2.1.1 普鲁兰酶的添加量对慢消化淀粉含量的影响

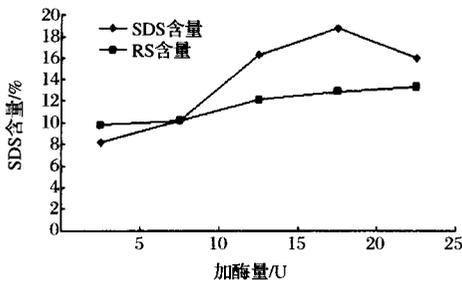


图1 普鲁兰酶的添加量对慢消化淀粉含量的影响

从图1中可以看出, 在脱支时间 4 h, 放置时间 3 d 条件下, 随着普鲁兰酶用量的增加, 淀粉样品中 SDS 的含量先增大后减小, 在普鲁兰酶  $20\text{ASPU}/\text{g}$  (淀粉干基重) 时 SDS 含量达到最大  $18.77\%$ ; RS 的含量则一直呈现上升的趋势。脱支度会影响老化过程, 部分脱支对 SDS 的形成比较有利, 当淀粉被部分脱支并且凝沉老化, 形成不完美堆积的双螺旋结构, 该部分淀粉可以被缓慢消化。加大酶量, 过度脱支并不能提高缓慢消化淀粉的含量, 它会产生更多的短链淀粉, 链淀粉/支淀粉比例越大, 凝沉老化后形成大量致密完美的结晶越有利于 RS 的生成。

#### 2.1.2 脱支时间对慢消化淀粉含量的影响

从图2可以看出, 在普鲁兰酶浓度  $20\text{ASPU}/\text{g}$  (淀粉干基重), 放置时间 3 d 条件下, 脱支处理的前 6 h, SDS 含量随时间的延长明显增加, 当普鲁兰酶脱支时间 6 h 时, SDS 含量达到最大  $21.26\%$ , 但 6 h 后, SDS 含量开始下降, RS 含量快速增加。由于形成了

很多 RS, 淀粉的消化性总体上下降明显。

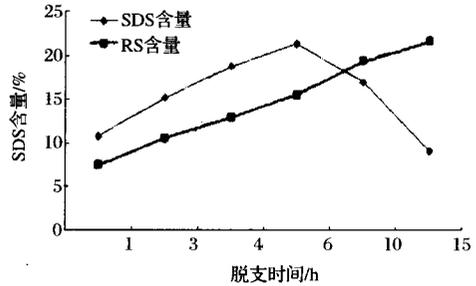


图2 脱支时间对慢消化淀粉含量的影响

#### 2.1.3 放置时间对慢消化淀粉含量的影响

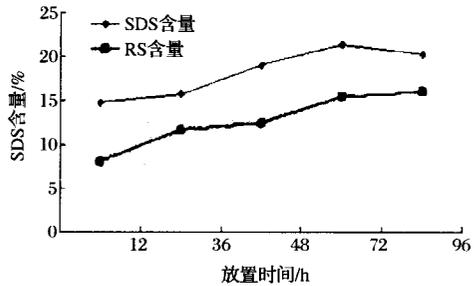


图3 放置时间对慢消化淀粉含量的影响

从图3可以看出, 随着重结晶时间的延长, 淀粉样品中 SDS 的含量缓慢增长, 当普鲁兰酶用量为  $20\text{ASPU}/\text{g}$  (干淀粉重), 脱支处理 6 h, 然后在  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下淀粉放置时间 3 d 时, SDS 含量达到最大  $21.26\%$ , RS 的含量也不断增加。Fredriksson<sup>[7]</sup> 研究表明, 淀粉的老化分为短期老化和长期老化, 直链淀粉的老化主要是短期老化, 直链淀粉间有序的交联主要由直链淀粉分子间通过氢键缠绕形成螺旋结构, 在直链淀粉双螺旋富集区中, 双螺旋通过氢键堆积形成结晶。支链淀粉的老化主要是长期老化, 支链淀粉重结晶主要是通过支链淀粉外侧短链以螺旋为基质, 通过氢键堆积而成。凝沉的链淀粉对淀粉的消化性影响显著。因此放置时间的长短影响 SDS 含量。

### 2.2 慢消化淀粉的性质

选取 2 个不同 SDS 含量的样品和原淀粉进行对比研究。

表1 不同的淀粉样品

样品	SDS 含量/%	反应条件
原淀粉	0.83	0 h
SDS1	18.77	脱支处理 4 h
SDS2	21.26	脱支处理 6 h

注: SDS1:  $20\text{ASPU}/\text{g}$  普鲁兰酶脱支 4 h 后在  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  贮存 3 d; SDS2:  $20\text{ASPU}/\text{g}$  普鲁兰酶脱支 6 h 后在  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  贮存 3 d。

## 2.2.1 慢消化淀粉的结晶性质研究

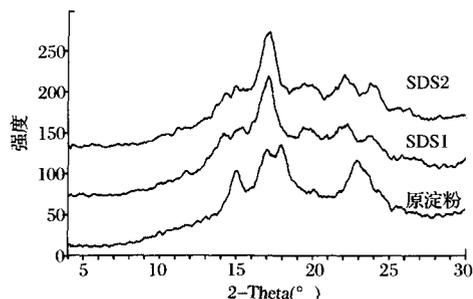


图4 蜡质玉米原淀粉和脱支处理重结晶淀粉样品的X-射线衍射图谱

图4为蜡质玉米原淀粉及脱支重结晶处理后淀粉样品的X-射线衍射图。在蜡质玉米原淀粉的X-射线衍射图谱中,  $2\theta$  在  $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$  和  $23^\circ$  出现了4个强度均较高的峰,属于标准的A型晶体。而经过不同脱支时间处理的淀粉样品 SDS1 和 SDS2,其X-射线衍射图谱在  $17^\circ$ 、 $22^\circ$  和  $24^\circ$  有较强的衍射峰,而  $18^\circ$  的特征峰消失,因此属于B型结晶结构。原淀粉在  $19.5^\circ$  有微小衍射峰,而脱支重结晶样品在  $19.5^\circ$  出现较明显的衍射峰,这是V型结构的特征。由于淀粉本身含有少量的脂质,当淀粉经过脱支之后,形成大量的链淀粉,与这些脂质形成更多的直链淀粉-脂质复合物。

## 2.2.2 慢消化淀粉的热性质分析

表2 淀粉样品的热特性参数

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$(T_c-T_o)/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
原淀粉	65.73	71.14	87.35	21.62	10.31
SDS1	70.29	85.57	100.85	30.56	5.327
SDS2	72.21	84.06	101.04	28.83	2.261

表2显示了蜡质玉米原淀粉和酶脱支重结晶淀粉样品的热特性参数。淀粉经过脱支重结晶后的  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  以及焓值  $\Delta H$  发生了显著的变化,其中  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  有了显著的提高,  $\Delta H$  降低,  $T_c - T_o$  上升。 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$ 、 $\Delta H$  的变化反映了淀粉的结晶度、结构和分子组成,这些参数的变化受周围无定型区的影响,反映了无定型区的作用。淀粉经过脱支重结晶后,  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  均比原淀粉高,这是由于处理后淀粉内部的链淀粉分子和其他的分子如链淀粉分子或支淀粉分子发生交互作用,定向排列,使淀粉内部的结构变得紧密坚固,而且还形成了一定数量的晶体。 $T_c - T_o$  的变化反映了淀粉内部晶体的差异程度,如晶体大小、完善程度等,差异程度大,则  $T_c - T_o$  大。SDS1 和 SDS2 样品的  $T_c - T_o$  均变大,这可能和淀粉重结晶

后,形成的大量不完美晶体有关。蜡质玉米淀粉经过脱支处理后,形成了许多短直链淀粉,能够形成不同类型和强度的晶体。淀粉经脱支重结晶后,淀粉链之间经过重排形成更紧密更有序的结构,但是这种新的结构有一部分没有形成双螺旋结构,淀粉内部总双螺旋数量比未处理前少,因此出现了 SDS1 和 SDS2 的糊化焓均降低, SDS2 比 SDS1 的  $T_c - T_o$  大,而其  $\Delta H$  却比 SDS1 小。

## 3 结论

通过对蜡质玉米淀粉糊化,在一定浓度的普鲁兰酶作用下对淀粉糊进行脱支,再于低温环境下让淀粉老化重结晶,来提高淀粉中的慢消化淀粉含量。在普鲁兰酶浓度  $20\text{ASPU/g}$  (淀粉干基重),脱支  $6\text{h}$ ,在  $4^\circ\text{C}$  条件下放置  $3\text{d}$  后, SDS 含量达到最大值  $21.26\%$ ,此条件下 SDS 和 RS 之和达到  $36.68\%$ 。脱支重结晶后的淀粉样品晶型发生了变化,从A型晶体变成V型晶体;得到的慢消化淀粉样品  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  均升高,说明制备的淀粉样品结构坚固,对热的作用稳定。

与原淀粉相比,淀粉通过糊化,酶脱支重结晶处理后, SDS 含量增加,淀粉的消化性显著降低。

## 参 考 文 献

- [1] Englyst H N, Hudson G J. The classification and measurement of dietary carbohydrates[J]. Food Chemistry, 1996, 57(1): 15-21.
- [2] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. Eur J Clin Nutr, 1992, 46 (Suppl 2): 33-50.
- [3] Guraya H S, James C, Champagne E T. Effect of enzyme concentration and storage temperature on the formation of slowly digestible starch from cooked debranched rice starch [J]. Starch/Starke, 2001, 53: 131-139.
- [4] Shin S I, Choi H J, Chung K M, et al. Slowly digestible starch from debranched waxy sorghum starch: preparation and properties[J]. Cereal Chem, 2004, 81 (3): 404-408.
- [5] Cheng S Y, Yuan C X, Birkett A M, et al. Slowly digestible starch product [P], US. 6929817, 2005-08-16.
- [6] 张二娟,何小维. 湿热处理蜡质玉米淀粉消化性研究[J]. 粮食与油脂, 2009(6): 20-22.
- [7] Fredrikssona H, Silveriob J, Andemon R, et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches

[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35(3) : 119 - 134.

## The Preparation and Properties of Slowly Digestible Starch Produced by Recrystallization and Debranching

Xiong Yue-qin, He Xiao-wei, Zhang Er-juan, Huang Qiang

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT** In this paper, waxy corn starch was treated by pullulanase and generated many starch chains of different length, and then recrystallized at low temperature to produce slowly digestible starch (SDS). The paper mainly studied the effects of enzyme concentration, recrystallization time and debranching time on the formation of slowly digestible starch, and analyzed the properties of corresponding SDS. The results showed that, under the condition with pullulanase concentration 20ASPU/g (dry starch weight), debranching time 6h, standing at 4 °C for 3d, SDS content percentage reached the maximum at 21.26%. The total content percentage of SDS and RS reached 36.68%. The crystalline form of debranched and recrystallized starch changed from A to V-type crystal. The  $T_o$ ,  $T_p$ ,  $T_c$  of the obtained SDS were increased, which indicated that the prepared starch samples have a firm structure and a good thermal stability.

**Key words** debranching, recrystallization, slowly digestible starch, property

会  
祝

### 2011 第三届营养健康产业国际博览会

第三届《营养产为发展论坛暨营养产品国际博览会(下称博览会)》将于2011年4月19日~21日在北京展览馆举办。博览会经国家发改委、外交部、商务部申报,获国务院主要领导同志批准,由国家发改委宏观院公众营养与发展中心等机构主办。博览会已经在上海成功举办了两届,受到了来自国内外经济、产业、健康等各领域领导、学者和企业的广泛关注。

本次博览会将突出其独具的权威性、国际性、产业方向性、科技引导性等特点。营养健康经济是世界经济发展的主旋律,营养健康产业在中国具有无限光明的未来。在各方面的努力和支持下,博览会将成为引导中国营养健康产业迅速发展的灯塔;成为全世界营养健康高科技成果和产品的总展台;成为国际营养健康领域交流的总窗口;成为了解食品和营养类企业总体实力的总看台;成为企业向政府和消费者汇报其社会责任感的总讲台。

博览会组委会联系方式:

国家发展和改革委员会公众营养与发展中心

地址:北京西城区木樨地北里甲11号国宏大厦B座20层2003室 邮编:100038

联系人:张信,李展宇,李展晖,崔峰

电话:010-63908083,63908091,63908084,63908082 转 887 传真:010-63908489

电子邮件:zhangxin@pndc.gov.cn;lichenyu@pndc.gov.cn;lichenhui@pndc.gov.cn;cuizheng@pndc.gov.cn

中国国际贸易促进委员会北京市分会

地址:北京西城区月坛北街26号恒华国际商务中心6层601室 邮编:100045

联系人:柴英杰,刘晶,石秋燕

电话:010-58566504,58566502,58566072 传真:010-58566000,58566551

电子邮件:yingjie@biec.com.cn;liujing@biec.com.cn;shiqiuyan@biec.com.cn

北京锦绣菲林文化传播有限公司

地址:北京朝阳区四惠桥东恒时代一期2座3209室 邮编:100025

联系人:宋凯,祖稷,林江华

电话:010-58624480-608,58624490,59149596 传真:010-58624480-603

电子邮件:songkai@vip.163.com;gavinzu@vip.163.com;jianghua\_1019@vip.sina.com

(来源:国家发展和改革委员会公众营养与发展中心)