

不同蒸煮方式下不同链长脂肪酸对 板栗淀粉特性的影响

董慧娜¹, 陈洁^{1*}, 汪磊¹, 陈玲², 许飞¹

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: **目的** 探究不同蒸煮方式下板栗淀粉(chestnut starch, CS)中加入脂肪酸的可行性, 以及效果最优的蒸煮方式和脂肪酸种类。**方法** 通过测定淀粉及淀粉-脂质复合物的粒径大小、短程有序度、结晶度、糊化特性和流变特性, 研究不同蒸煮方式下加入不同链长脂肪酸对 CS 特性的影响。**结果** 脂肪酸的加入降低了 CS 颗粒尺寸、结晶度和短程有序性, 增强了 CS 持水能力。同一蒸煮方式下, 以板栗淀粉-月桂酸复合物变化最为明显, 其次依次为板栗淀粉-肉豆蔻酸复合物、板栗淀粉-棕榈酸复合物。与常压蒸煮相比, 高压蒸煮后淀粉持水能力增强, 结晶结构更有序; 短期老化淀粉的储能模量 G' 降低, 损耗角正切值 $\tan\delta$ 升高, 表明抗短期老化性能提升。**结论** CS 中加入脂肪酸具有可行性, 不同碳链脂肪酸与 CS 复合, 以短链脂肪酸及高压蒸煮复合效果更优。

关键词: 板栗淀粉; 脂肪酸; 复合物制备; 常压蒸煮; 高压蒸煮

Effects of fatty acids with different chain lengths on the properties of chestnut starch under different cooking methods

DONG Hui-Na¹, CHEN Jie^{1*}, WANG Lei¹, CHEN Ling², XU Fei¹

(1. College of Cereals, Oils and Foodstuffs, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: Objective To explore the feasibility of adding fatty acids to chestnut starch (CS) under different cooking methods, and the best cooking methods and type of fatty acids. **Methods** The effects of different chain length fatty acids on the properties of chestnut starch under different cooking conditions were studied by measuring the particle size, short-range order, crystallinity, gelatinization properties and rheological properties of starch and starch-lipid complex. **Results** The addition of fatty acids reduced the particle size, crystallinity and short-range ordering of CS, and enhanced the water-holding capacity of CS. Under the same cooking mode, the change of chestnut starch-lauric acid complex was the most significant, followed by chestnut starch-myristic acid complex and chestnut starch-palmitic acid complex. Compared with normal pressure cooking, the water-holding capacity of starch after high-pressure cooking was enhanced, and the crystalline structure was more orderly. The storage modulus G' of short-term aging starch decreased, and the loss tangent value $\tan\delta$ increased, indicating that the short-term aging

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1002300)、河南工业大学自科创新基金支持计划项目(2020ZKCJ13)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFD1002300), and the Henan University of Technology Self-science Innovation Fund Support Program (2020ZKCJ13)

*通信作者: 陈洁, 硕士, 教授, 主要研究方向为食品加工与品质分析。E-mail: cjie06@163.com

*Corresponding author: CHEN Jie, Master, Professor, No.100, Lianhua Road, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China. E-mail: cjie06@163.com

resistance was improved. **Conclusion** It is feasible to add fatty acids into chestnut starch. Different carbon chain fatty acids compound with CS, and short-chain fatty acids and high pressure cooking have better composite effect.

KEY WORDS: chestnut starch; fatty acids; complex preparation; normal-pressure cooking; high-pressure cooking

0 引言

板栗(*Castanea mollissima* BI.)起源于中国, 在我国的种植史长达 4000 多年, 是重要的经济作物, 具有良好的食用价值和药用价值, 因此板栗的生产加工对提升板栗的利用率意义重大^[1]。淀粉内含有丰富的营养物质, 于水稻、小麦和土豆等农作物中广泛存在, 其被消化和水解后产生麦芽糊精、葡萄糖和其他能提供能量的物质, 这些物质可为人体提供重要营养^[2]。淀粉不仅可以加工为供人们食用的食品, 且在其他食品行业中应用广泛, 可以用作稳定剂、填充剂和增稠剂等, 以改善食品在加工中的品质特性^[3]。

淀粉是板栗的重要组成部分, 在板栗中含量丰富, 可对淀粉加以改造以达到改善板栗品质的目的。淀粉的改造包括生物技术改造、化学改性和物理改性等。与其他方法改性淀粉相比, 淀粉-脂质复合物不掺杂化学试剂, 是生物大分子之间相互作用形成的聚合物, 较绿色安全^[4]。研究表明, 当淀粉中有脂肪酸混入时, 脂肪酸与暴露出来的直链淀粉通过疏水作用结合形成淀粉-脂质复合物, 即脂肪酸的加入阻碍淀粉的吸水膨胀, 并通过影响淀粉的晶体结构等性质来提高淀粉的热稳定性^[5]。REDDY 等^[6]研究表明淀粉-脂肪酸复合物的形成改善了淀粉功能特性。为了探究不同蒸煮方式下不同链长脂肪酸对淀粉特性的影响, 本研究分别选用了棕榈酸(*palmitic acid*, PA) (C₁₆)、肉豆蔻酸(*myristic acid*, MA) (C₁₄)、月桂酸(*lauric acid*, LA) (C₁₂) 3 种不同碳链长度的脂肪酸, 采用高压蒸煮(121°C)和常压蒸煮(95°C)两种不同的方式与板栗淀粉(*chestnut starch*, CS)进行复合, 通过研究不同老化程度下 CS 的多尺度结构(颗粒结构、短程有序化结构和结晶度等)、糊化特性和持水特性, 探究不同碳链长度的脂肪酸与 CS 复合对 CS 糊化特性、流变特性及理化特性的影响, 对提升 CS 的抗老化特性及制备新型绿色淀粉类食品具有重要指导意义。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

板栗为产自辽宁省的大峰板栗(水分含量: 7.2%, 灰分含量: 0.03%, 粗脂肪含量: 2.41%, 粗蛋白含量: 7.53%, 直链淀粉含量: 29.46%, 支链淀粉含量 55.62%)。

棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、亚硝酸钠、乙醇(分析纯)、猪胰酶(2000 U/g)(上海麦克林生化科技有限公司); 葡萄糖测定试剂盒(上海荣盛生物药业有限公司); A3306 淀粉葡萄糖苷酶(2000~3300 U/mL, 美国 Sigma-Aldrich 公司)。

1.2 仪器与设备

YT1004 分析天平(精度 0.0001 g, 昆明优科维电子科技有限公司); Minifle-600X-射线衍射仪(荷兰 Phenom 公司); WQF-510 傅里叶红外光谱仪(北京锐利分析仪器公司); TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); YX 280 A 手提式不锈钢压力蒸汽灭菌锅(上海市三申医疗器械有限公司); RVA-TM 快速粘度分析仪(瑞典 Perten 仪器公司); MASTERSIZER 3000 激光粒度仪(英国马尔文仪器公司); DHR-1 流变仪(英国沃特斯公司); FW80 粉碎机(北京永光明医疗仪器有限公司); TG16-WS 离心机(中国湘仪有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 板栗淀粉的制备

将新鲜板栗脱皮后与亚硫酸钠(0.45%, *m/V*)按体积比 1:2 混合后放入粉碎机中打浆, 过滤后 3500 × g 离心 20 min、过 100 目筛, 洗涤重复 2 次后, 用乙醇继续洗涤后烘干。

1.3.2 板栗淀粉-脂肪酸复合物的制备

参考王明珠^[7]的方法并稍加改进, 将 LA、MA 和 PA 分别按 3%(以淀粉质量计)称取, 于无水乙醇中溶解后添加到 8%板栗淀粉乳中, 将混合液分别于 95°C 水浴加热搅拌 30 min 并于 60°C 保温 30 min 后取出、高压蒸煮(121°C) 30 min, 将高压蒸煮和常压蒸煮制备的样品冷却至室温, 冷冻干燥后粉碎, 然后用无水乙醇充分洗涤、干燥后研碎, 过 100 目筛, 装入密封袋待用。分别将常压制备得到的板栗淀粉-棕榈酸复合物、板栗淀粉-肉豆蔻酸复合物、板栗淀粉-月桂酸复合物记为 CSPA-N、CSMA-N、CSLA-N; 未加脂肪酸的空白对照记为 CS-N; 将高压制备得到的板栗淀粉-棕榈酸复合物、板栗淀粉-肉豆蔻酸复合物、板栗淀粉-月桂酸复合物记为 CSPA-H、CSMA-H、CSLA-H; 未加脂肪酸的空白对照记为 CS-H。

1.3.3 复合率的测定

参照李宏升^[8]的方法, 相关参数相同。

1.3.4 粒径分布的测定

采用 MASTERSIZER 3000 激光粒度仪测定样品的粒径分布。测定过程中, 以水为介质, 调节颗粒折射率为 1.530, 分散剂折射率为 1.330。

1.3.5 结晶度的测定

参考 MIAO 等^[9]的方法。扫描范围 5~40°, 扫描速度 4°/min。

1.3.6 短程有序性的测定

参考 OTTENHOF 等^[10]的方法, 采用 OMNIC 9.2 软件

校准基线并去卷积^[11]。

1.3.7 糊化特性的测定

参考常晓红^[12]的方法。测定条件: 前 10 s 搅拌桨转速为 960 r/min, 然后维持在 160 r/min。设置温度: 前 60 s 为 50°C, 然后在 3 min 42 s 内升至 95°C 并保持 2 min 30 s, 再于 2 min 48 s 内降至 50°C, 并保持 2 min。

1.3.8 持水能力的测定

参照 GUO 等^[13]的方法并稍加修改。称取 0.3 g 样品和 10 mL 蒸馏水混合于离心管中, 置于 95°C 水浴 30 min, 使其充分糊化, 取出于 25°C 水浴锅中平衡 15 min, 3500 g 离心 15 min, 取出离心管, 将上清液倒出, 记录离心管内沉淀的质量。析水率的计算公式如公式(1):

$$V_C/\% = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_C 为析水率(%); m_1 为离心管的质量(g); m_2 为离心管和淀粉糊的总质量(g); m_3 为去水后离心管和淀粉糊的总质量(g)。

1.3.9 动态流变学特性测定

参考 FANG^[14]的方法并作修改。将 1.3.2 制备的样品配制质量分数为 10% 的浊液, 95°C 水浴 30 min, 并常温下(25°C)放置 1 h, 置于流变仪的测试平台上。测试条件: 温度为 25°C; 平板转子的直径为 40 mm; 应变 0.1%; 频率扫描范围 0.1~10 Hz。测量 0.1~10 Hz 频率范围内样品的储存模量(G')与损耗角正切值 $\tan\delta$ 的变化。

1.3.10 数据处理

所有实验均重复 3 次, 采用 SPSS 22.0 软件进行显著性分析(Duncan 多重检验, $P < 0.05$ 代表具有显著性差异); 采用 Origin 2019 软件绘制图形。

2 结果与分析

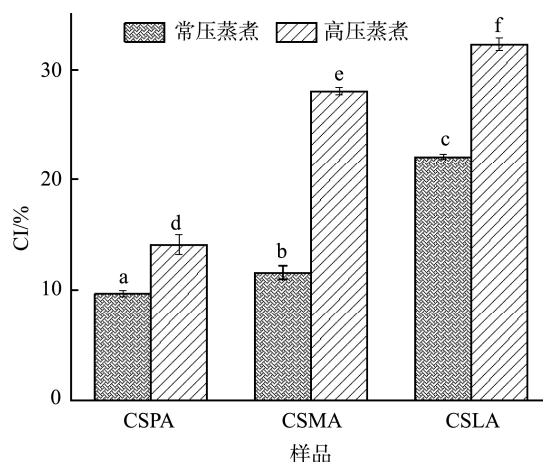
2.1 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的复合率分析

板栗淀粉-不同链长脂质复合物复合率(composite index, CI)如图 1 所示。淀粉与脂质的复合率是由淀粉和水分子之间形成螺旋的结构、脂质与淀粉分子内疏水基之间的疏水相互作用决定的^[15]。同种蒸煮方式下, 脂肪酸碳链越短复合率越高, 可能是碳链较短的脂肪酸分散性较好, 易于与淀粉分子络合^[16]。与常压蒸煮相比, 高压蒸煮有较高的复合率, 这可能是由于高压蒸煮能使淀粉颗粒较充分地吸水溶胀, 促使淀粉分子更均匀地分散于体系中, 极大增加淀粉分子与脂肪酸之间接触的机会^[17]。

2.2 板栗淀粉-不同链长脂质复合物粒径分布分析

表 1 为板栗淀粉-不同链长脂质复合物的粒径分布, 由表 1 可知, 不同压力蒸煮处理后的 CS 和板栗淀粉-脂质复合物均出现了遇水聚集的现象, 说明蒸煮处理后, 样品的亲水性有所降低, 疏水性增强。导致 CS 亲水性降低的原

因可能是脂肪酸进入淀粉内部与直链淀粉形成复合物或附着在淀粉颗粒表面, 破坏淀粉结构并增大淀粉颗粒尺寸^[18], 即在蒸煮处理下, 直链淀粉分子重新排列并伴随回生现象的发生^[19]。导致复合物亲水性降低的原因可能是脂肪酸中疏水基团的存在^[20]。板栗淀粉-脂质复合物的形成降低了 CS 的聚集现象, 同时也降低了 CS 的颗粒尺寸, 这是由于复合物内的小颗粒结晶体的存在, 降低了平均粒径。与常压蒸煮相比, 高压蒸煮条件下增强了 CS 和板栗淀粉-脂质复合物的团聚现象, 表现为粒径增加, 说明高压蒸煮对淀粉的亲水基团破坏性更强。淀粉的体积平均径与面积平均径的差值表示淀粉粒径大小的均匀程度, 差值越小表明淀粉颗粒大小越均匀。高压蒸煮后, CS 与添加 PA、MA 和 LA 的复合物的体积平均径与面积平均径的差值分别为 82.59、63.74、56.70 和 51.46 μm ; 常压蒸煮后, CS 与添加 PA、MA 和 LA 的复合物的体积平均径与面积平均径的差值分别为 91.04、88.56、58.57 和 61.64 μm 。说明相对于 CS, 板栗淀粉-脂质复合物的颗粒较均匀; 相同蒸煮方式下, CSLA 复合物粒径较其他复合物更均匀, 表现出较高的稳定性。



注: 不同小写字母代表各组具有显著性差异, $P < 0.05$, 下同。

图 1 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的复合率($n=3$)

Fig.1 Compounding rates of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths ($n=3$)

2.3 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的结晶度分析

图 2 为板栗淀粉-不同链长脂质复合物的 X-射线衍射谱图, A、B 分别为常压蒸煮和高压蒸煮两种复合方式。由图 2 可见, 在 2θ 为 13.6°、17°、20.5° 时出现衍射峰, 说明 CSPA、CSMA、CSLA 均呈现出十分典型的 V 型结晶结构, 这是因为形成了淀粉-脂肪酸复合物; 空白对照样品在 2θ 为 17°、20.5° 出现弱峰, 而在 13.6° 未观察到可见峰。由此, 可以初步确定淀粉-脂肪酸复合物的形成, 这可能有助于延缓回生^[21]。

表 1 板栗淀粉-不同链长脂质复合物粒径分布($n=3$)
Table 1 Particle size distributions of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths ($n=3$)

样品	D(10)/ μm	D(50)/ μm	D(90)/ μm	D[4,3]/ μm	D[3,2]/ μm
CS-H	34.67 \pm 0.21 ^h	142.67 \pm 1.76 ⁱ	308.33 \pm 4.06 ⁱ	160.66 \pm 2.03 ^h	78.07 \pm 0.34 ^h
CSPA-H	26.41 \pm 0.06 ^g	104.33 \pm 0.88 ^g	253.67 \pm 0.88 ^g	123.57 \pm 0.58 ^e	59.83 \pm 0.21 ^g
CSMA-H	26.57 \pm 0.03 ^g	98.03 \pm 0.27 ^f	249.11 \pm 1.15 ^f	116.67 \pm 0.35 ^d	59.97 \pm 0.09 ^g
CSLA-H	20.83 \pm 0.04 ^c	82.73 \pm 0.21 ^d	223.37 \pm 1.45 ^d	98.97 \pm 0.43 ^c	47.51 \pm 0.11 ^c
CS-N	22.52 \pm 0.06 ^f	124.03 \pm 0.58 ^h	283.33 \pm 2.33 ^h	140.67 \pm 0.88 ^g	49.63 \pm 0.14 ^f
CSPA-N	15.77 \pm 0.11 ^c	85.33 \pm 0.57 ^e	246.33 \pm 0.45 ^e	127.42 \pm 0.32 ^f	38.86 \pm 0.25 ^c
CSMA-N	18.13 \pm 0.04 ^d	80.16 \pm 0.33 ^{et}	203.76 \pm 2.03 ^c	100.27 \pm 0.58 ^c	41.70 \pm 0.28 ^d
CSLA-N	12.83 \pm 0.01 ^b	72.43 \pm 0.12 ^b	182.33 \pm 0.67 ^b	93.87 \pm 0.35 ^b	32.23 \pm 0.33 ^b
CS	3.37 \pm 0.02 ^a	7.5 \pm 0.01 ^a	12.61 \pm 0.03 ^a	7.74 \pm 0.01 ^a	4.92 \pm 0.02 ^a

注: D[4,3]表示面积平均径, D[3,2]表示体积平均径, D(10)、D(50)和 D(90)分别表示样品中粒径大小占比为 10%、50%和 90%时对应的粒径;表中数据以平均值 \pm 标准偏差的形式表示,同一列中小写字母不同表示存在显著性差异, $P<0.05$, 下同。

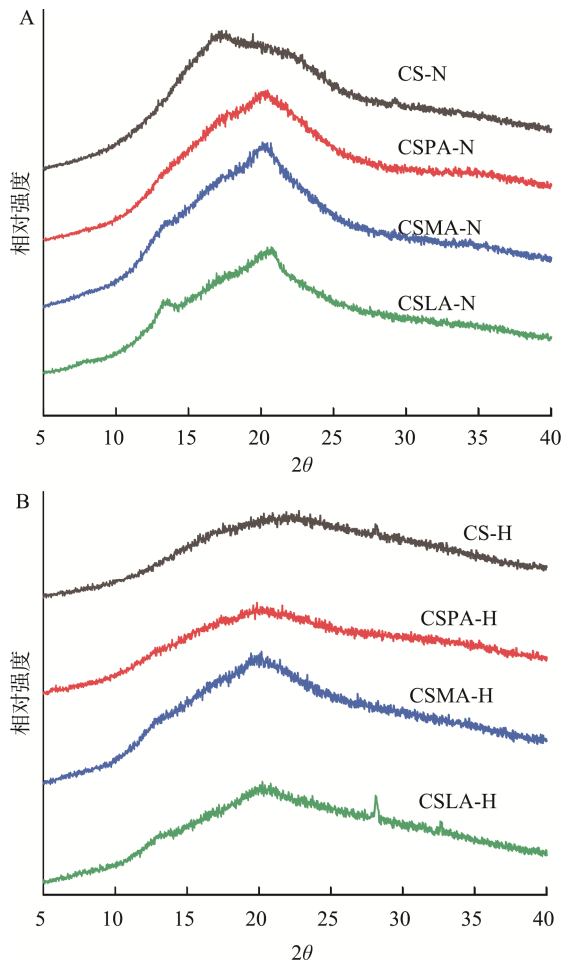


图 2 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的 X-射线衍射谱图
Fig.2 X-ray diffraction patterns of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths

图 3 为由 X-射线衍射曲线图谱计算出的相对结晶度,同一蒸煮条件下,加入脂肪酸后复合物的结晶度明显低于对照组,这是由于淀粉在水中加热的过程中,水分子与淀

粉相互作用导致淀粉颗粒大量吸水膨胀,淀粉颗粒溶解,所以板栗淀粉-脂质复合物的结晶度比板栗原淀粉低,且此结晶过程不可逆^[22]。当脂肪酸碳链长度增加时,其疏水性也随之增强,使淀粉分子不易与脂肪酸相互作用形成复合物,减少复合物的形成。相反地,短链脂肪酸更易与淀粉分子作用形成复合物,这与 2.1 中淀粉与脂质的复合率结果一致。同种板栗淀粉-脂质复合物在不同的蒸煮条件下,高压蒸煮后板栗淀粉-脂质复合物的结晶度偏小,说明相对于常压蒸煮,高压蒸煮能使淀粉颗粒更充分地吸水溶解,对 CS 的重结晶有明显的抑制作用^[23]。

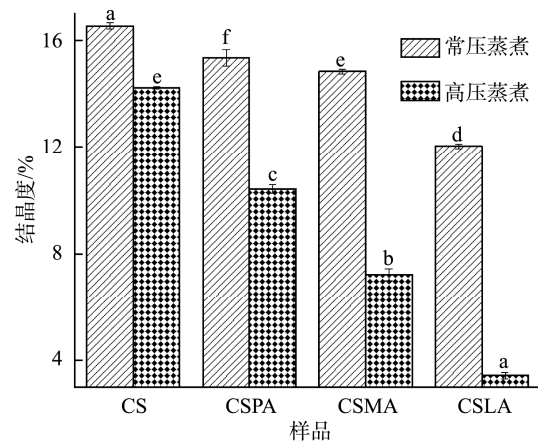
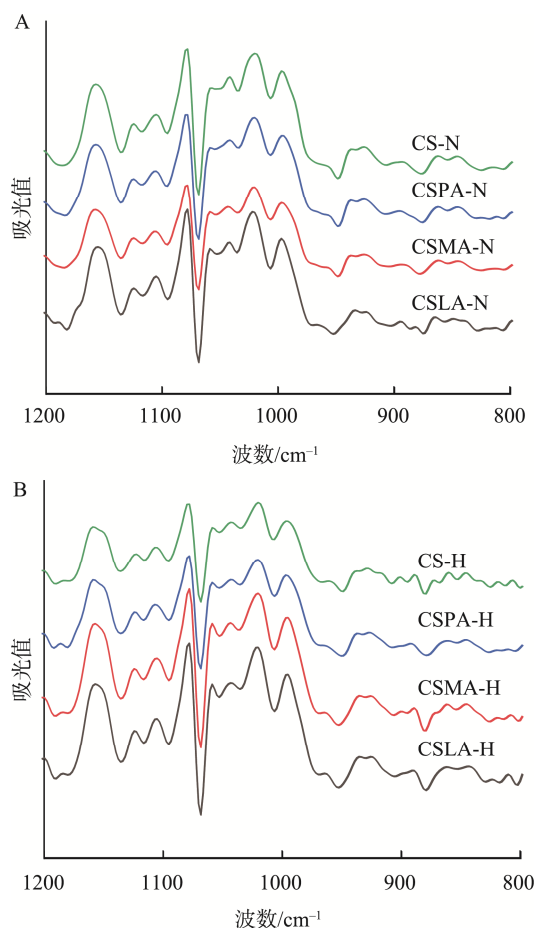


图 3 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的结晶度($n=3$)
Fig.3 Crystallinity of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths ($n=3$)

2.4 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的短程有序性分析

图 4 为板栗淀粉-不同链长脂质复合物红外谱图, A、B 分别为常压蒸煮和高压蒸煮两种复合方式。由图 4 可知单一的 CS 与板栗淀粉-脂质复合物的红外光谱相似。在重叠峰经分解后的红外图谱中,与结晶区域有关、非结晶

区域有关的分别是 1047 和 1022 cm^{-1} 处的吸收峰^[24]。通常 $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 区域中傅里叶红外的相对吸收强度可以用来评估淀粉短程有序性, 其比值与老化程度有协同作用^[25]。



注: A 为常压蒸煮; B 为高压蒸煮。

图 4 板栗淀粉-不同链长脂质复合物红外谱图

Fig.4 Infrared spectra of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths

图 5 为板栗淀粉-不同链长脂质复合物的 $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 比值, 同一种蒸煮方式下, 添加脂肪酸的淀粉脂质复合物的 $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 比值均低于对照组, 且复合物 CSPA、CSMA 和 CSLA 的 $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 比值呈现依次递减的趋势, 说明添加脂肪酸的复合物减缓了直链淀粉与支链淀粉、直链淀粉等分子间的相互作用, 阻碍淀粉分子形成有序的结晶结构^[26], 且添加 PA、MA、LA 效果逐渐显著。添加同种脂肪酸在不同蒸煮方式下时, 高压蒸煮下样品的 $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 比值更低, 说明高压蒸煮作用下淀粉分子与水分子之间相互作用力降低, 这与析水率结果一致。

2.5 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的糊化特性分析

表 2 为板栗淀粉-不同链长脂质复合物的快速黏度分

析(rapid visco analyser, RVA)特征值, 同种蒸煮方式下, 与未添加脂肪酸的 CS 相比, 添加脂肪酸的板栗淀粉-脂质复合物的最终黏度、谷值黏度和峰值黏度均不同程度的下降。且随着添加脂肪酸碳链链长的降低呈现明显下降的趋势。这可能是由于脂肪酸与水分子的相互作用力比淀粉与水分子间的相互作用力强。脂肪酸与淀粉结合形成的螺旋结构阻碍水分子与淀粉分子的直接接触, 导致板栗淀粉-脂质复合物的黏度值显著降低^[27]。板栗淀粉-脂质复合物的糊化温度均高于对照组, 说明脂肪酸的加入提高了淀粉的糊化温度, 使 CS 的糊化过程减缓。而与常压蒸煮相比, 同种复合物下高压蒸煮有较小的最终黏度、谷值黏度和峰值黏度, 并且糊化温度也较高, 表明高压蒸煮糊化更缓慢。

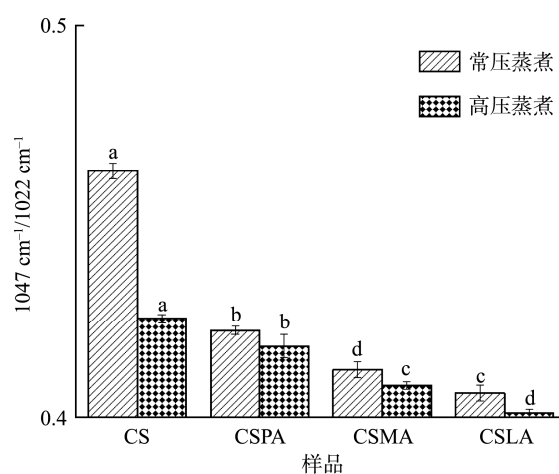


图 5 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的短程有序性分析($n=3$)

Fig.5 Short range ordering analysis of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths ($n=3$)

与不加脂肪酸的空白组相比, 加入脂肪酸后复合体系的衰减值较小, 表明脂肪酸的加入能在一定程度上使淀粉糊的稳定性得到提升, 这一结果与 QIU 等^[28]研究结果一致。回生值表示谷值黏度与最终黏度之间的差值, 回升值的大小与老化程度息息相关, 回升值越小, 淀粉老化度越小, 而其抗老化能力也会越强^[29]。同一蒸煮条件下, 板栗淀粉-脂质复合物的回生值明显低于对照组($P<0.05$), 且随着脂肪酸碳链长度的减小, 回生值依次递减, 并且不同蒸煮方式下, 高压蒸煮表现出更低的回生值, 说明脂肪酸的加入能有效阻止淀粉老化, 且加入的脂肪酸碳链越短效果越明显; 高压蒸煮下, 呈现出更好的抗老化效果。

2.6 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的持水能力分析

板栗淀粉-不同链长脂质复合物的析水率如图 6 所示。与空白组相比, 板栗淀粉-脂质复合物的析水率明显下降($P<0.05$), 说明脂肪酸的加入明显降低了淀粉的溶胀度。由于淀粉中直链淀粉与支链淀粉的直支比和加入脂肪酸的种

表 2 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的 RVA 特征值($n=3$)
Table 2 RVA characteristic values of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths ($n=3$)

样品	峰值黏度/(mPa·s)	谷值黏度/(mPa·s)	衰减值/(mPa·s)	最终黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	糊化温度/°C
CS-N	3327±12 ^b	2130±33 ^f	1197±28 ^f	5213±26 ^h	3083±25 ^g	50.25±0.31 ^a
CSPA-N	3097±17 ^g	2072±25 ^e	1025±11 ^e	4254±35 ^g	2182±13 ^f	51.15±0.25 ^b
CSMA-N	2503±31 ^e	1555±26 ^d	948±23 ^e	3694±33 ^f	2139±16 ^f	51.76±0.42 ^b
CSLA-N	2018±27 ^e	1414±15 ^c	604±25 ^b	3017±20 ^d	1603±23 ^d	52.05±0.06 ^b
CS-H	2639±24 ^f	1589±36 ^d	1050±27 ^e	3410±29 ^e	1921±32 ^e	50.46±0.62 ^a
CSPA-H	2364±11 ^d	1439±17 ^c	925±16 ^e	2670±26 ^e	1231±17 ^e	52.33±0.36 ^c
CSMA-H	1963±9 ^b	1118±23 ^b	845±21 ^b	2135±17 ^b	1017±13 ^b	52.82±0.22 ^c
CSLA-H	1625±18 ^a	1085±24 ^a	540±7 ^a	1999±22 ^a	914±21 ^a	52.95±0.31 ^c

类的差异均能对析水率产生不同程度的影响^[30], 因此与脂肪酸复合之后 CS 形成了高度有序的分子结构, 明显提高了 CS 的热稳定性。研究表明, 析水率与淀粉分子间的相互作用、相对结晶度以及分子有序结构均呈现显著的反比关系^[31]($P<0.05$)。析水率的降低可能引起板栗淀粉-脂质复合物依附于 CS 颗粒外部, 使淀粉颗粒与水的接触面积大幅度降低, 这有利于延缓淀粉的老化。同种蒸煮方式下, 月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸的碳链长度依次递增, 而析水率也随之增加, 可能是碳链长度越长的脂肪酸反而在淀粉乳中的分散性越差, 进而阻碍脂肪酸与淀粉形成稳定的复合物。同种复合物在不同的蒸煮方式下, 高压蒸煮表现出较低的析水率, 可能是高压使淀粉与脂肪酸复合程度增加, 分子有序性升高, 进一步阻碍淀粉与水分子接触^[32]。由结果可知, 高压蒸煮条件下, CSLA 有较低的析水率。

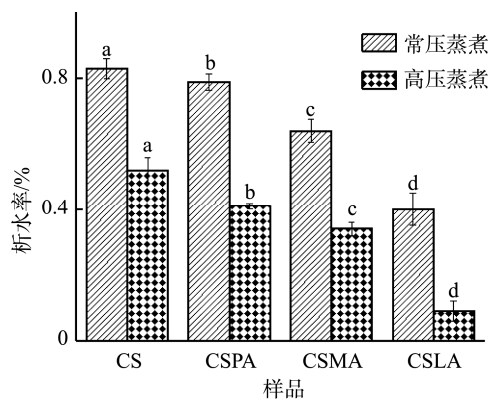


图 6 板栗淀粉-不同链长脂质复合物的析水率($n=3$)

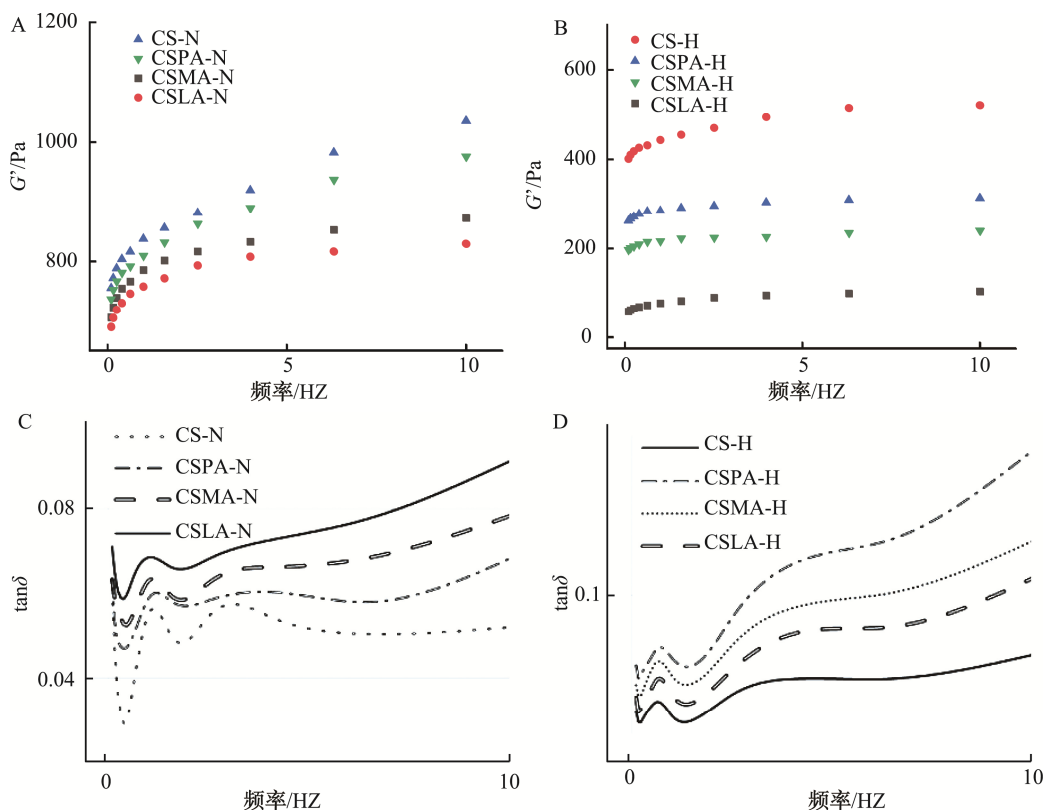
Fig.6 Water evolution rates of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths ($n=3$)

2.7 板栗淀粉-不同脂质复合物短期老化动态流变学特性分析

板栗淀粉-不同脂质复合物短期老化动态流变学特性如图 7 所示。储能模量 G' 可反映物料弹性的大小, 对淀粉的老化进程起到重要的监控作用。不同蒸煮方式下短期老化板栗淀粉-脂质复合物随频率变化的 G' 变化见图 7A 和

7B, $\tan\delta$ 值变化见图 7C 和 7D。

如图 7A 和 B 所示, 淀粉-脂质复合物和空白组的储能模量 G' 随扫描频率的增加而升高, 表明不管是否与脂肪酸复合, 淀粉糊均发生老化。这是因为回生初期, 直链淀粉分子以氢键等作用力相互聚集并缔结成三维网状结构, 升高了淀粉糊的弹性模量, 使凝胶弹性不断上升^[33]。同一蒸煮条件下, 淀粉-脂质复合物的储能模量 G' 显著小于对应空白组的储能模量($P<0.05$), 说明脂肪酸的加入降低了淀粉凝胶的 G' 值, 尤以板栗淀粉-月桂酸复合物的 G' 值降低更显著, 因此脂肪酸的加入延缓了 CS 短期回生, 此结果与 LI 等^[34]探究的关于海藻酸钠对淀粉老化影响的结果一致。淀粉糊化后淀粉颗粒溶胀破裂致使直链淀粉解旋并相互作用, 发生重结晶, 提升凝胶的弹性, 因此所有样品的 G' 值都呈现上升的趋势, 样品均发生短期老化。蒸煮作用下, 短链脂肪酸更易于以范德华力和氢键与直链淀粉结合, 使脂肪酸嵌入淀粉螺旋结构, 淀粉持水能力增强, 不利于凝胶弹性的增加, 从而延缓 CS 短期老化^[35]。与常压蒸煮相比, 高压蒸煮的所有样品 G' 值均降低, 可能是由于压力的增加使淀粉链的伸展受到了阻碍, 增大了脂肪酸嵌入淀粉螺旋结构的难度。 $\tan\delta$ 表示黏性和弹性的比重。由图 7C 和 7D 可知, 淀粉-脂质复合物和空白组的 $\tan\delta$ 值均小于 1, 表明样品主要发生弹性形变^[36]。同一蒸煮方式下, 板栗淀粉-脂质复合物的 $\tan\delta$ 值均高于对应的空白组, 表明脂肪酸的加入能提升淀粉凝胶的黏性, 对短期老化有抑制作用, 这与 G' 变化规律一致, 此结果与 FUNAMI 等^[37]的研究结果一致, 以板栗淀粉-月桂酸抑制效果更优。这是由于短链脂肪酸更易于与淀粉颗粒竞争水分, 抑制淀粉颗粒糊化, 糊化不完全的淀粉颗粒内部有较多的结晶结构, 阻碍了直链淀粉分子链的移动, 从而抑制淀粉的短期老化^[38]。与常压蒸煮相比, 高压蒸煮处理的样品的 $\tan\delta$ 值均有所升高, 可能是由于高压导致直链淀粉分子在短期老化过程中对水分子的利用能力降低, 从而使淀粉凝胶网络程度降低^[39]。



注: A、B 为短期老化板栗淀粉-脂质复合物随频率变化的储能模量(G'); C、D 为短期老化板栗淀粉-脂质复合物随频率变化的 $\tan\delta$ 值。

图 7 板栗淀粉-不同链长脂质复合物短期老化动态流变学特性

Fig.7 Dynamic rheological properties of chestnut starch-lipid complexes with different chain lengths during short-term aging

3 结 论

本研究采用 3 种不同链长的饱和脂肪酸与 CS 复合, 结果表明, 不同链长的饱和脂肪酸均能与 CS 复合。同种蒸煮方式下, 随着添加脂肪酸碳链的降低, 板栗淀粉-脂质复合物的复合率升高; 与常压蒸煮相比, 高压蒸煮复合程度更大。同一蒸煮方式下, 脂肪酸与 CS 复合后形成的凝胶体系的持水能力更好, 淀粉的短程有序度更低, 结晶度更弱; 不同蒸煮方式下, 高压蒸煮复合后凝胶持水能力更强, 抗回生特性越好。同一蒸煮方式下, PA、MA、LA 的加入均可降低 G' 值, 同时升高 $\tan\delta$ 值; 复合物能阻碍 CS 的短期老化, LA 持水能力较 MA、PA 高, 与竞争水分能力较强, 从而有效抑制 CS 短期老化过程中直链分子链运动。脂肪酸与 CS 复合能有效降低颗粒尺寸, 降低 CS 的自聚集程度; 与常压蒸煮相比, 高压蒸煮增强了 CS 团聚。

参考文献

- [1] 章焰, 杨芳, 褚立凡, 等. 正交实验法优化板栗蓉分级护色工艺[J]. 食品科技, 2012, 37(11): 99-102
ZHANG Y, YANG F, ZHU LF, *et al.* Optimization of grading and color protection technology of chestnut paste by orthogonal experiment [J]. Food Technol, 2012, 37(11): 99-102.
- [2] MACNEILL GJ, MEHRPOUYAN S, MAA M, *et al.* Starch as a source,

starch as a sink: The bifunctional role of starch in carbon allocation [J]. J Exp Bot, 2017, 68: 4433-4453.

- [3] 覃海兵. 板栗抗性淀粉的制备及性质研究[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2010.
TAN HB. Preparation and properties of chestnut resistant starch [D]. Enshi: Hubei Institute for Nationalities, 2010.
- [4] LIM JH, KIM HR, CHOI SJ, *et al.* Complexation of amylosucrase-modified waxy corn starch with fatty acids: Determination of their physicochemical properties and digestibilities [J]. J Food Sci, 2019, 84(6): 1362-1370.
- [5] NI CH, LIU YR, LIU YG, *et al.* First report of chestnut blight caused by *Cryphonectria parasitica* on chestnut (*Castanea seguinii*) in Gansu Province, China [J]. Plant Dis, 2022, 40(15): 77-81.
- [6] REDDY CK, CHOI SM, LEE DJ, *et al.* Complex formation between starch and stearic acid: Effect of enzymatic debranching for starch [J]. Food Chem, 2018, 244(8): 136-142.
- [7] 王明珠. 茶多酚对淀粉慢消化特性的影响和机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
WANG MZ. Study on the effect and mechanism of tea polyphenols on the slow digestion characteristics of starch [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.
- [8] 李宏升. 大米淀粉-脂肪酸复合物的制备、性质及对米粉品质影响的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
LI HS. Study on the preparation and properties of rice starch fatty acid complex and its effect on the quality of rice flour [D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [9] MIAO M, ZHANG T, JIANG B. Characterisations of Kabuli and desi chickpea starches cultivated in China [J]. Food Chem, 2009, 113(4): 1025-1032.
- [10] OTTENHOF MA, HILL SE, FARHAT IA. Comparative study of the retrogradation of intermediate water content waxy maize, wheat, and

- potato starches [J]. *Food Chem*, 2005, 53(3): 631–638.
- [11] LIU JC, LANG QL, LIANG B, *et al.* Sensitive electrochemical sequential enzyme biosensor for glucose and starch based on glucoamylase-and glucose oxidase-controllably co-displayed yeast recombinant [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 30(28): 87–92.
- [12] 常晓红. 聚葡萄糖对大米淀粉糊化和老化特性的影响[D]. 郑州: 河南农业大学, 2018.
CHANG XH. Effects of polydextrose on gelatinization and aging properties of rice starch [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2018.
- [13] GUO ZB, ZENG SX, ZHANG Y, *et al.* The effects of ultra-high pressure on the structural, rheological and retro gradation properties of Lotus seed starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 44(5): 285–291.
- [14] FANG F. Shear-induced synergistic effects of konjac glucomannan and waxy potato starch on viscosity and gel strength [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 114(7): 2–8.
- [15] LÓPEZ CA, DE AH, MARRINK SJ. Amylose folding under the influence of lipids [J]. *Food Chem*, 2012, 364(9): 1–7.
- [16] 董吉林, 杨溢, 申瑞玲, 等. 燕麦淀粉-硬脂酸复合物的制备及其性质研究[J]. *粮食与油脂*, 2019, 32(5): 15–19.
DONG JL, YANG Y, SHEN RL, *et al.* Preparation and properties of oat starch stearic acid complex [J]. *Cere Oils*, 2019, 32(5): 15–19.
- [17] TAGLIASCO M, TECUANHUEY M, REYNARD R, *et al.* Monitoring the effect of cell wall integrity in modulating the starch digestibility of durum wheat during different steps of bread making [J]. *Food Chem*, 2022, 396(3): 4–9.
- [18] 米红波, 苏倩, 李政翰, 等. 脂肪酸不饱和度对高直链玉米淀粉-脂肪酸复合物结构和热性能的影响[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(3): 27–32.
MI HB, SU Q, LI ZH, *et al.* Effect of unsaturation of fatty acid on structure and stability of high amylose corn starch-fatty acid complex [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(3): 27–32.
- [19] GUO Z, ZENG S, LU X, *et al.* Structural and physicochemical properties of lotus seed starch treated with ultra-high pressure [J]. *Food Chem*, 2015, 186(1): 223–230.
- [20] LE P, HOUNSON B, KOAST M, *et al.* Molecular encapsulation of linoleic and linolenic acids by amylose using hydrothermal and high-pressure treatments [J]. *Food Res Int*, 2015, 67(6): 223–229.
- [21] CHU T, SHI JS, XIA YZ, *et al.* Development of high strength potato starch nanocomposite films with excellent UV-blocking performance: Effect of heat moisture treatment synergistic with ligninsulfonic acid [J]. *Ind Crop Prod*, 2022, 187(PA): 423–430.
- [22] CHANG F, HE X, HUANG Q. The physicochemical properties of swelled maize starch granules complexed with lauric acid [J]. *Food Hydrocolloid*, 2013, 32(2): 365–372.
- [23] NIU LY, WU LY, XIAO JH. Inhibition of gelatinized rice starch retrogradation by rice bran protein hydrolysates [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 175(3): 311–319.
- [24] 刘成梅, 王日思, 罗舜菁, 等. 两种分子质量大豆可溶性膳食纤维对大米淀粉老化性质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2019, 19(10): 110–116.
LIU CM, WANG RS, LUO SJ, *et al.* Effects of two kinds of molecular weight soybean soluble dietary fiber on aging properties of rice starch [J]. *J Cere Oils Ass*, 2019, 19(10): 110–116.
- [25] XU J, ZHAO WX, NING YW, *et al.* Comparative study of spring dextrin impact on amylose retrogradation [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(19): 4970–4976.
- [26] FU Z, BEMILLER JN. Effect of hydrocolloids and salts on retrogradation of native and modified maize starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 69(13): 36–48.
- [27] CHEN LD, LV BY, ZHANG XA, *et al.* The swallowing threshold and starch hydrolysis of cooked rice with different moisture contents for human mastication [J]. *Food Res Int*, 2022, 160(5): 23–35.
- [28] QIU S, YADAV MP, CHEN H, *et al.* Effects of corn fiber gum (CFG) on the pasting and thermal behaviors of maize starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 115(4): 246–252.
- [29] 申倩. 小麦原淀粉-脂类复合物对面条品质的影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
SHEN Q. Study on the effect of wheat starch lipid complex on the quality of wheat noodle [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2018.
- [30] CHINMA CE, ABU JO, ADEDEJI OE, *et al.* Nutritional composition, bioactivity, starch characteristics, thermal and microstructural properties of germinated pigeon pea flour [J]. *Food Biosci*, 2022, 49(7): 24–31.
- [31] TIMM NS, ORADI PC, LANG GH, *et al.* Effects of drying temperature of corn from the center and extremities of the corncob on morphology and technological, thermal, and pasting properties of isolated starch [J]. *J Food Eng*, 2023, 336(1): 52–58.
- [32] 王睿. 马铃薯淀粉-脂质复合物的构建及其耐酶解机理研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2019.
WANG R. Construction of potato starch lipid complex and its mechanism of enzymatic hydrolysis resistance [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2019.
- [33] 董慧娜, 汪磊, 陈洁, 等. 板栗淀粉-脂质复合物对淀粉老化性质的影响[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(1): 49–57.
DONG HN, WANG L, CHEN J, *et al.* Effect of chestnut starch lipid complex on aging properties of starch [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2022, 43(1): 49–57.
- [34] LI Y, YANG Y, WANG L, *et al.* Investigation the molecular degradation, starch-lipid complexes formation and pasting properties of wheat starch in instant noodles during deep-frying treatment [J]. *Food Chem*, 2019, 283: 287–293.
- [35] 解明显, 李安平, 李冬阳, 等. 3种晶型淀粉与月桂酸复合对其抗老化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(2): 89–96.
JIE MY, LI ANP, LI DY, *et al.* Effects of three crystalline starch and lauric acid on their anti-aging properties [J]. *J Cere Oils Ass*, 2022, 37(2): 89–96.
- [36] CHEN L, REN F, ZHANG Z, *et al.* Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 115(5): 415–421.
- [37] FUNAMI T, KATAOKA Y, OMOTO T, *et al.* Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 19(1): 1–13.
- [38] 陈龙. 普鲁兰多糖对大米淀粉性质的影响及机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
CHEN L. Effect of Pullulan polysaccharide on the properties of rice starch and its mechanism [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [39] LIU XH, ZHENG LX, ZHENG LM, *et al.* Determination of amylose, amylopectin and total starch in common starch raw materials by dual wavelength method [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2013, 40(18): 97–100.

(责任编辑: 张晓寒 郑丽)

作者简介



董慧娜, 硕士, 主要研究方向为食品加工。

E-mail: 369205597@qq.com



陈洁, 硕士, 教授, 主要研究方向为食品加工与品质分析。

E-mail: cjie06@163.com