

微细化处理对大米淀粉物化特性及 血糖指数的影响

汪 兰, 张 芸, 吴 佳, 赵思明, 谢笔钧
(华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 本实验采用扫描电镜、X-射线衍射、差示量热扫描仪及体外消化法, 对微细化大米淀粉的凝聚态结构、颗粒大小、晶体特性、热特性和消化特性、淀粉水解率、水解动力学常数和血糖指数的变化进行了分析。实验结果表明: 干法球磨微细化处理对大米淀粉的凝聚态结构和消化性影响显著。经球磨的微细化大米淀粉颗粒分布均匀, 粒度减小; 有序的微晶区结构被破坏, 但亚微晶区结构增加; 焓变曲线吸热峰消失, 淀粉在常温下开始糊化; 抗性淀粉含量显著降低, 可消化淀粉含量增加, 微细化处理 12 h 可提高血糖指数, 但延长球磨时间, 淀粉水解率增加不显著。

关键词: 微细化; 大米淀粉; 物化特性; 血糖指数

Study on Physico-chemical Properties and Estimated Glycemic Score of Ball-milled Rice Starches

WANG Lan, ZHANG Yun, WU Jia, ZHAO Si-ming, XIE Bi-jun
(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Morphological, crystallinity and thermal properties of ball milled rice starches, with varying different milling time were studied. The granular size of ball-milled rice starch, assayed with scanning electron microscope, became even and smaller. The starch crystal structure were disrupted, while the amorphous structure enhanced after being ball milled. After ball milling, the thermal properties of starch differed significantly: endothermic peak disappeared and starches were gelatinized at ambient temperature. The resistant starch contents remarkably decrease and the digestible starch increases. Starch hydrolysis rate tends to be nonsignificant but the glycemia index becomes higher than the native starch for ball-milled starch at 12 h milling time.

Key words micronization; rice starch; physico-chemical properties; estimated glycemic score

中图分类号: TS234

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)06-0039-05

超微粉碎是对淀粉物理改性的一种有效手段。在淀粉微细化过程中, 淀粉颗粒晶体遭到破坏, 其理化特性如微观形貌、晶体性状和糊化特性, 分子结构, 热特性以及酶解性都发生了相应的变化: 颗粒减小、结晶度下降、粘度降低、糊稳定性提高、直链分子增加、糊化热焓降低、易被酶水解等。微细化淀粉还具有一些特殊的性质, 如吸水性强、比表面积大、生物反应活性高, 使之在食品工业、精细工业、生物材料、制药、纺织印染和造纸上浆等领域有良好的应用^[1-4]。目前国内外研究较多的微细化淀粉一般为小麦淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉以及马铃薯淀粉。

大米淀粉是次于玉米、木薯、马铃薯淀粉的第四大淀粉原料, 国内对微细化大米淀粉报道较少。本研

究采用机械球磨技术对大米淀粉颗粒进行超微粉碎, 研究微细化处理引起的聚集态结构特性和粒度效应引起的体外消化性的变化, 为大米淀粉在功能食品 and 材料方面的应用提供思路和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

碱法提取大米淀粉, 蛋白质含量为 0.2% (干基)。(大米品种: 鄂香 1 号) 湖北省中香米业有限公司; 淀粉葡萄糖苷酶 A-3042 (15.8U/mg) Sigma 公司; 猪胰腺 α -淀粉酶 A-3176 (700U/ml) Sigma 公司; 其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器

收稿日期: 2006-07-21

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2002AA2Z4181)

作者简介: 汪兰(1981-), 女, 博士研究生, 研究方向为天然产物化学。

QM-ISP2 型球磨机 南京大学仪器厂; HITACHIX-650 扫描电镜 日本日立公司; D/max-RA III型 X-射线衍射仪 日本理学公司; 差示量热扫描仪DSC822[®] 瑞士梅特勒-托利多公司; 722 型分光光度计 上海第二分析仪器厂; TDL-5 离心机 上海安亭科学仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

采用行星式球磨机对大米淀粉(鄂香1号)干法粉碎, 分别粉碎12、24、36和48h。

1.3.2 微细化淀粉形态观察

用扫描显微镜扫描, 将淀粉样品用乙醇配制成1%悬浮液。取一滴淀粉-乙醇溶液置于铝棒上, 然后在表面镀上黄金-钼(60:40)。扫描过程用加速电压20kV。扫描随机选取100粒淀粉, 记录淀粉的粒径分布。

1.3.3 微细化淀粉晶体特性分析

室温下用D/max-RA III型X-射线衍射仪(Janpa)分别测定原淀粉及微细化淀粉的结晶特性。X-衍射条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管压35kV, 管流30mA, 扫描速度8deg/min, 扫描范围3~50°, 步宽0.02°。

1.3.4 淀粉热特性分析

称取适量干燥的淀粉样品, 加入去离子水(样品:水=1:2, m/V), 以铝制样品盘密封后置于冰箱(4℃)过夜平衡, 在测试前取出, 室温回温1h, 以空白铝盘作参比, 然后放入差示扫描量热分析仪(梅特勒-托利多DSC822[®])中开始测定。操作参数为加热速率5℃/min, 加热范围30~100℃。

1.3.5 总淀粉的测定

称取50mg样品, 置于6ml 2mol/L KOH溶液中, 并在室温下经激烈振动30min, 使之分散均匀分散。然后向悬浮液中加入3ml 0.4mol/L的醋酸钠缓冲液, 混合后用2mol/L的HCl或0.5mol/L的NaOH调至pH为4.75, 并加入25 μ l(300U)淀粉糖苷酶。并在振摇恒温水浴(120r/min、55℃)恒温培养45min, 用DNS法测定葡萄糖含量, 淀粉含量为葡萄糖值乘以转化因子0.9。

1.3.6 抗性淀粉的测定

参照Goni等人的方法^[5]。

1.3.7 淀粉体外消化动力学

采用非限制性的淀粉体外消化方法测定淀粉在不同时间的水解速率^[5]。

1.3.8 统计分析

用SAS统计软件进行t检验和方差分析, 检验的显著水平为 $p < 0.05$ 。用origin 7.0对曲线进行非线性回归。

2 结果与分析

2.1 微细化淀粉形态观察

由表1可知, 原淀粉样粒径大小不一, 分布范围在3~8 μ m之间; 经球磨12h后, 淀粉颗粒均一, 粒径分布在3~6 μ m之间, 其中4~5 μ m粒径的淀粉粒约占一半; 球磨24h后, 粒径在3 μ m以下的淀粉粒增多, 分布相对集中, 3~4 μ m之间的淀粉粒为50%; 球磨36h后, 淀粉粒径分布在1~3 μ m之间; 球磨48h后, 出现1 μ m以下的淀粉颗粒, 淀粉颗粒发生严重变形, 大部分颗粒丧失原有的多边形结构, 颗粒表面积急剧增大和表面活化能的提高使之极易聚集和吸附, 形成片层

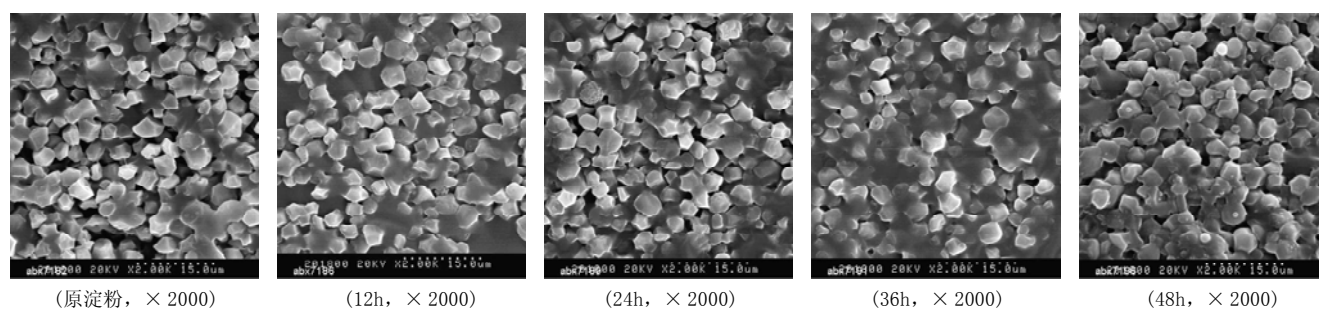


图1 不同微细化时间淀粉颗粒的扫描电镜图

Fig.1 Scan electron micrographs of native starch and ball-milled starch at different milling time

表1 不同微细化时间淀粉粒度分布

Table 1 Distribution of native starch and ball-milled starch granulars at different milling time

粒径分布范围(%)	< 1 μ m	1~2 μ m	2~3 μ m	3~4 μ m	4~5 μ m	5~6 μ m	6~7 μ m	7~8 μ m	> 8 μ m	总计
原淀粉	0	0	0	10	31	27	18	10	4	100
球磨 12h	0	2	8	20	46	24	0	0	0	100
球磨 24h	0	5	24	50	21	0	0	0	0	100
球磨 36h	5	28	37	25	5	0	0	0	0	100
球磨 48h	> 30	—	—	—	0	0	0	0	0	> 30

结构,难以统计实际粒径大小。

2.2 微细化淀粉的X-射线衍射分析

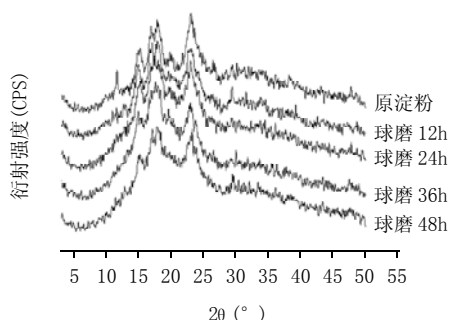


图2 不同微细化时间大米淀粉X-射线衍射图

Fig.2 X-ray distribution of native starch and ball-milled starch at different milling time

图2为不同微细化时间的大米淀粉样品的X-射线衍射图。原淀粉X-射线衍射峰呈现典型“A”峰,峰形尖锐,说明天然淀粉具有较高的结晶度^[6]。2θ=12~13°的衍射峰消失,表明淀粉颗粒晶体的破坏,大米淀粉颗粒在压缩、剪切、延展等力的作用下,晶体的晶格有序化程度下降,无定形区变大。微细化淀粉的X-射线衍射图仍保留“A”峰的特征峰,但峰形钝化,且少数特征峰消失,而亚微晶衍射峰增加,机械力作用破坏了淀粉颗粒的表面结构,结晶单元完善的微晶结构受到破坏转变成成为结晶不完善的亚微晶区。

2.3 微细化对淀粉热特性的影响

采用差示扫描量热仪(DSC)观察微细化处理对淀粉热

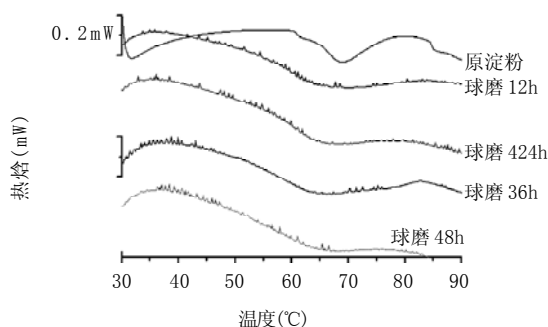


图3 不同微细化时间大米淀粉的DSC曲线

Fig.3 Distribution scanning calorimetry themograms of native starch and ball-milled starch at different milling time

特性的影响,研究淀粉颗粒在发生相转变的起始和终止温度、热焓变化。图3为大米淀粉及不同微细化时间淀粉的DSC曲线。原淀粉有明显的糊化吸热峰,球磨后只有吸热过程,吸热峰消失。球磨样品的起始糊化温度T₀明显降低,起始糊化温度出现在40℃前,糊化终止温度在60~70℃之间,70℃后无吸热和放热过程,球磨12~48h的微细化淀粉热特性无显著变化。

赵思明等研究淀粉的糊化动力学时发现,淀粉糊化过程吸收的热量主要在三个方面:支链淀粉晶体结构的崩解、颗粒的膨胀及直链淀粉的溶出。其中晶体熔解速度最大,所需能耗最小,直链淀粉溶出的速度最小,所需能耗最大^[7]。吴俊对微细化玉米淀粉的淀粉级分及其相对分子质量分布进行研究,结果显示微细化淀粉的直链淀粉和支链淀粉相对分子质量分别比原淀粉降低8.98%和23.66%,分布量分布变化主要是支链淀粉相对减少,而直链淀粉和中间级分增加,分子量的降低主要发生在支链淀粉上^[8]。X-射线衍射图谱结合DSC的图谱分析显示,球磨后大米淀粉颗粒结晶区依然存在,而吸热峰完全消失,说明球磨破坏淀粉分子的外层结晶区和打断淀粉分子链,而在水分含量极少的情况下,淀粉分子仍相互聚集,微细化淀粉的X-射线衍射图仍保留了部分晶体特征;而在大量水分情况下,直链淀粉易溶出,颗粒溶胀,DSC曲线反映的升温过程的吸热是球磨后残余的淀粉晶体熔解时的吸热。

2.4 总淀粉与抗性淀粉含量的测定

1983年英国生理学家Englyst首先将膳食中不能在小肠中水解的淀粉定义为抗性淀粉(resistant starch,简称RS),抗性淀粉也成为功能性膳食纤维,具有防治肠道疾病、降低糖尿病发病率以及降低血中胆固醇和脂肪的作用。本实验采用1997年Goni提出的抗性淀粉测定方法,用α-淀粉酶水解淀粉16h,离心除去水解部分,将未水解的部分淀粉用葡萄糖苷淀粉酶水解后测定得到抗性淀粉的含量。如表2所示,原淀粉、球磨12、24、36h得到的抗性淀粉含量有显著差异,球磨36h和48h的抗性淀粉无明显差异。由于天然淀粉颗粒部分结晶,降低了酶对淀粉的作用,难以消化。球磨过程使淀粉颗粒不断减小,破坏淀粉外层结晶结构和层状结构,淀粉中的非晶部分暴露,α-淀粉酶易发生水解作用,显

表2 不同微细化处理时间的总淀粉和抗性淀粉含量

Table 2 Total starch content, resistant starch content of native starch and ball-milled starch at different milling time

处理方法	类型	原淀粉	12h	24h	36h	48h
生淀粉	总淀粉含量(%)	97.18±1.06	97.18±1.06	97.18±1.06	97.18±1.06	97.18±1.06
	可消化淀粉含量(%)	41.79	57.21	59.42	62.12	64.09
	抗性淀粉含量(%)	55.39±0.37 ^a	39.97±1.33 ^b	37.64±0.56 ^c	35.06±0.90 ^d	33.09±0.74 ^d
糊化淀粉	可消化淀粉含量(%)	92.86	93.40	93.49	93.75	94.61
	抗性淀粉含量(%)	4.32±0.23 ^a	3.78±0.42 ^a	3.69±0.49 ^a	3.43±0.16 ^{ab}	2.57±0.56 ^b

注:不同字母表示差异显著, p < 0.05。

表3 不同微细化时间淀粉水解百分率(C_{∞})和预测的血糖指数

Table 3 Model parameters, hydrolysis index(HI) and estimated glycemic score of ball-milled starches at different milling time

淀粉	处理方式	C_{∞}	k	HI 计算值	EGS(estimated glycemic score)
原淀粉	糊化	47.9±0.5	0.108	67.5±0.6	76.8
球磨 12h	糊化	59.3±0.7	0.072	81.3±1.0	84.3
球磨 24h	糊化	59.2±0.7	0.083	82.0±1.1	84.7
球磨 36h	糊化	60.0±0.6	0.081	83.0±0.8	85.3
球磨 48h	糊化	60.6±0.9	0.085	84.1±1.1	85.9

著降低抗性淀粉(RS)含量,提高可消化淀粉(DS)含量。

糊化后,所有淀粉的抗性淀粉含量明显降低。与原淀粉相比,球磨48h后,抗性淀粉降低显著。糊化后产生的抗性淀粉为凝沉淀粉,是在水解过程中糊化淀粉分子重结晶形成的。淀粉分子在糊化过程中充分溶胀,淀粉分子链展开,淀粉酶易与淀粉分子结合水解淀粉。微细化处理12、24、36h后,抗性淀粉含量降低,但不显著。球磨48h后,抗性淀粉含量显著降低,表明球磨48h对淀粉链结构破坏显著,导致淀粉重结晶显著减少。从淀粉的消化性,同样证明了粒度效应引起的淀粉凝聚态结构变化,对消化性带来的影响随粒度减小,淀粉的消化性增加,但当粒度达到一定值后,可消化值趋于平稳。

2.5 微细化淀粉体外消化动力学

采用Goni的体外消化动力学方法,模拟人体肠道体系,测定不同微细化时间的大米淀粉的体外消化率,淀粉水解曲线遵循一级反应方程, $C=C_{\infty}(1-e^{-kt})$, 回归得到动力学参数水解百分率 C_{∞} 和反应动力学常数k。水解曲线下面积(area under curve, AUC)有下述公式计算而得:

$$AUC = C_{\infty}(t_f - t_0) - (C_{\infty}/k)[1 - \exp[-k(t_f - t_0)]]$$

式中, C_{∞} 为浓度平衡时的浓度; t_f 为最终的时间(180min); t_0 是反映初始时间(0min); k为一级反应动力学常数。根据Goni等人对体内、体外淀粉水解指数(HI)和血糖指数EGS之间有良好的相关性($R^2=0.894$),其线性回归方程为 $EGS=39.71+0.593HI$ 。

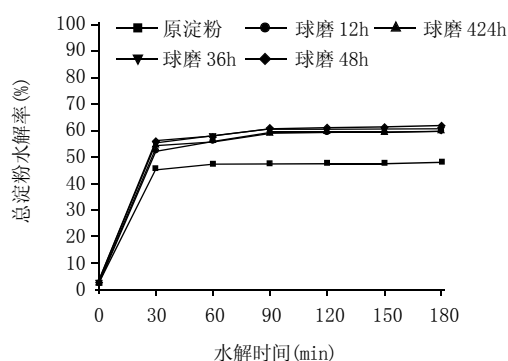


图4 不同微细化时间的淀粉体外消化动力学曲线

Fig.4 In vitro starch hydrolysis rate of native starch and ball-milling time

以白面包作为标准,其血糖指数定为100。糊化后,原淀粉水解在30min后不久达到平衡,而微细化处理的淀粉在30min内快速水解,30min至90min的时间范围内,缓慢水解,90min后基本达到水解平衡。如表3所示,原淀粉水解指数67.5,血糖指数为76.8,球磨12h后,水解指数81.3,血糖指数84.3,与原淀粉相比,水解指数提高了20.4%,血糖指数增加了10%左右;而球磨48h淀粉,水解指数提高24.6%,对应血糖指数提高11.8%,延长球磨时间对消化率的无显著提高。影响淀粉体消化的因素很多,淀粉的来源、加工过程、直链淀粉含量及淀粉老化、酶的来源等都会显著影响淀粉的血糖指数^[9-11]。球磨过程在一定时间内可以改善大米淀粉的消化率,球磨破坏淀粉的外层结构,长支链结构的淀粉分子链被打断,消化性提高,12h后,延长球磨对淀粉分子链断裂影响不大,因此消化性提高不显著。

3 结 论

3.1 微细化处理使大米淀粉颗粒变小,粒径分布集中。长时间微细化处理破坏了淀粉颗粒的表面结构,凝聚态结构发生了变化,颗粒变形,表面活性增加,易聚集和吸附

3.2 淀粉球磨时,受机械力作用,淀粉颗粒表面结构遭到破坏,结晶单元完整的微结晶结构受到破坏转变结晶不完善的亚微晶区。

3.3 DSC分析表明,大米淀粉吸热峰消失,淀粉在常温下可糊化,糊化的吸热是球磨后残余的淀粉晶体溶解时的吸热。

3.4 从微细化淀粉的体外消化性实验证明,微细化使之对酶的感应性显著提高,抗性淀粉明显减少,可消化性增加;但微细化处理对糊化淀粉影响不大,球磨48h后,糊化淀粉的抗性淀粉显著降低。

3.5 微细化处理12h显著提高血糖指数,延长球磨时间对消化性影响不明显。

参考文献:

- [1] 吴俊, 谢守和. 玉米淀粉的粒度效应对其糊化行为影响研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(6): 51-54.

桑叶酸性蛋白多糖(APFM)的分离纯化及其结构与部分理化性质的研究

金春雁¹, 吴婷¹, 沈奇¹, 张卫明^{1,2}, 陆长梅¹, 吴国荣^{1,*}

(1. 南京师范大学生命科学学院, 江苏 南京 210097; 2. 南京野生植物综合利用研究院, 江苏 南京 210042)

摘 要: 本实验主要研究湖桑(*Morus alba* L. *Husang*)的粗老桑叶中酸性蛋白多糖的提取、分离、纯化及结构鉴定。水煎法提取桑叶粗多糖, D-101 大孔树脂柱层析, 脱蛋白, 脱色, 再上 DEAE 纤维素(DE-32)柱及 Sephadex G-100 葡聚糖凝胶柱对产物进行分离纯化, 得 HPLC 单一峰的桑叶多糖纯品。通过单糖组成分析、酸性基团含量、IR、UV、HPLC 及氨基酸组分测定等方法解析其结构及理化性质。实验结果显示: 该多糖分子量达 50 万, 多糖主链主要为 α -型吡喃糖连接, 由 D-鼠李糖、L-阿拉伯糖、D-果糖、D-葡萄糖、D-半乳糖组成, 摩尔比为 8.91:2.71:1.00:3.75:6.04; 该多糖糖醛酸含量为 5.33%, 硫酸根含量为 8.03%; 其蛋白质部分占多糖总量的 0.83%; 含 17 种氨基酸, 其中 7 种为人体必需氨基酸。表明该多糖为酸性蛋白多糖(acid proteoglycan from *Folium mori*, APFM)。
关键词: 桑叶多糖; 分离纯化; 结构鉴定

Study on Separation, Purification, and Physico-chemical Characteristics of Acidic Proteoglycan Extracted from *Folium mori*

JIN Chun-yan¹, WU Ting¹, SHEN Qi¹, ZHANG Wei-ming^{1,2}, LU Chang-mei¹, WU Guo-rong^{1,*}

(1. College of Life Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China

2. Nanjing Institute for Comprehensive Utilization of Wild Plant, Nanjing 210042, China)

Abstract: This experiment studied the extraction, separation, purification and physico-chemical characteristics of acid proteoglycan extracted from *Folium mori*(APFM). The polysaccharides were extracted from *F. mori* by water extraction, and then isolated and purified by D101resin, DEAE-cellulose column and SephadexG-100 gel column chromatography successively. Monosaccharides composition analyses, acidic groups contents, and amino acids compositions were assayed with IR, UV, HPLC to for deduce the structural and physical and chemical properties. Results showed that APFM is a pure acidic proteoglycan with

收稿日期 2006-07-19

*通讯作者

基金项目: “十五” 国家科技攻关计划基金项目(2001BA502B03)

作者简介: 金春雁(1980-), 女, 硕士, 主要从事植物化学及天然活性物质研究。。

-
- | | |
|--|---|
| [2] 陈玲, 胡飞, 李晓玺, 等. 机械力化学效应对马铃薯淀粉消化性能和抗酶解性能的影响[J]. 食品科学, 2001, 22(8): 15-18. | [8] 吴俊. 淀粉粒度效应与微细化淀粉基降解材料研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2003. |
| [3] 胡飞, 陈玲. 微细化马铃薯淀粉颗粒的表观形态及分子链变化的研究[J]. 化学通报, 2003, 6(3): 1-5. | [9] HU Pei-song, ZHAO Han-jun, DUAN Zhi-yin, et al. Starch digestibility and the estimate glycemic score of different types of rice differing in amylose contents[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 40: 231-237. |
| [4] 吴俊, 苏喜生, 谢笔钧. 淀粉粒度效应对热塑性微细化淀粉熔体流变学行为影响[J]. 包装工程, 2004, 25(3): 11-13. | [10] FERI M, SIDDHURAJU P, BECHER K. Studies on the in vitro starch digestibility and the glycemic index of six different indigenous rice cultivars from the Philippines[J]. Food Chemistry, 2003, 83: 395-402. |
| [5] LSABEL G, ALEJANDRA G A, FULGENCIO S C. A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index[J]. Nutrition Research, 1997, 17(3): 427-437. | [11] HOOVER R, ZHOU Y. In vitro and in vivo hydrolysis of legume starches by α -amylase and resistant starch formation in legumes—a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 54: 401-417. |
| [6] 惠斯特勒 R L, 贝密勒 J N, 帕斯卡尔 E F. 淀粉的化学与工艺学[M]. 北京: 中国食品出版社, 1988. | |
| [7] 赵思明, 熊善柏, 姚霓, 等. 稻米淀粉的糊化动力学研究[J]. 粮食与饲料工业, 2002(3): 9-11. | |