

板栗的淀粉复合物与糯性关系综述

林顺顺, 庞凌云, 祝美云*

(河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 淀粉是板栗的主要成分, 与板栗的糯性质地密切相关, 同时淀粉中的蛋白质和脂质对淀粉的糯性口感也存在影响。本文综述板栗淀粉复合物(淀粉结合蛋白、淀粉结合脂)与糯性口感的关系, 同时指出板栗产品研发在工业方面的应用及局限性。

关键词: 淀粉; 淀粉结合蛋白; 淀粉-脂质复合物; 黏滞性

Correlation between Chestnut Starch Complex and Glutinous Characteristics

LIN Shun-shun, PANG Ling-yun, ZHU Mei-yun*

(College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Starch is one of the major components in Chinese chestnut, which is highly correlated with its glutinous characteristics. Meanwhile, protein and fat in the starch also have impact on the glutinous taste. In this paper, the correlation between chestnut starch complex (starch granule-associated with protein and starch-lipid complex) and glutinous taste is reviewed. Moreover, the industrial application and limitations of Chinese chestnut products are discussed.

Key words: starch; starch granule-associated with protein (SGAP); starch-lipid compound; pasting property

中图分类号: S609.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)11-0308-04

板栗(*Castanea mollissima*), 壳斗科(Fagaceae), 栗属(*Castanea*), 是我国最主要的经济林树种之一, 在我国栽培历史悠久, 品种繁多。中国板栗以其甜、香、糯的独特风味在世界食用栗中享有盛名, 品质高居世界各食用栗之首。淀粉是板栗的主要组成成分, 约占板栗种仁干质量的55%~70%。长久以来, 人们普遍认为, 不同产区生产的板栗在食用品质方面存在明显区别, 特别在糯性食用口感上, 北方板栗的糯性明显强于南方板栗, 而这种糯性口感质地正是我国某些品种板栗所特有的。

糯性是一种口腔触觉质地, 是与食物口感质地相关的重要特征之一。对谷物的众多研究表明, 淀粉的性质是影响谷物食品糯性质地最重要的因素^[1-2], 淀粉的特性在很大程度上决定了食物的食味品质和加工特性^[3-5]; 稻米蒸煮食味品质的优劣主要是由淀粉的糊化特性差异所致, 其中直链淀粉含量、淀粉糊化特征(RVA)谱特性及胶稠度是评价稻米蒸煮食味品质的重要指标^[6]。

徐娟等^[7]研究表明, 板栗淀粉的性质与板栗的糯性口感质地密切相关。淀粉的分子特性及理化特性使食物具有最本质的糯性。但随着研究的深入, 人们发现除

了淀粉之外, 脂肪、蛋白质也同时参与了对食物的食用品质和加工性状的影响, 并认为脂肪和蛋白质是与淀粉形成复合物^[8-10](淀粉结合蛋白和淀粉结合脂)使淀粉性质发生改变, 进而影响了食物的糯性质地。

1 淀粉的结构组成与糯性

1.1 淀粉的物质结构

通常淀粉中主要包含两种组分, 即支链淀粉和直链淀粉, 二者具有不同的分子构象和晶体结构。食品加工过程中常伴随直链淀粉和支链淀粉的分离, 使食品体系内部存在许多直链淀粉和支链淀粉微区^[11-12]。

1.2 淀粉的糊化

板栗在加热熟化过程中淀粉发生糊化, 即在温度升高一降低的过程中由于淀粉分子内部结构发生改变而导致黏度发生变化, 产生淀粉糊化和胶凝现象^[13]。淀粉糊化的本质是淀粉颗粒微晶束的溶解, 在分子水平上, 涉及到淀粉晶体中胶束状支链淀粉双螺旋分子结构的解旋和分散、直链淀粉分子从淀粉颗粒中的释放等过程; 淀粉凝胶主要是直链淀粉分子在降温冷却的过程中以双螺

收稿日期: 2011-05-17

基金项目: 河南省教育厅科技攻关计划项目(2011A550012)

作者简介: 林顺顺(1985—), 女, 博士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: linshunshun103@163.com

* 通信作者: 祝美云(1955—), 女, 副教授, 学士, 研究方向为果蔬贮藏与加工。E-mail: zmyfood@126.com

旋形式互相缠绕形成凝胶网络,并在部分区域有序化形成微晶。因此,淀粉的糊化充分反映了支链淀粉分子和直链淀粉分子的性质。

1.3 淀粉与糯性的关系

淀粉是板栗种仁中主要的贮藏物质,以淀粉颗粒的形式存在于细胞中。梁丽松等^[14]研究发现,板栗种仁中的总淀粉含量和支链淀粉含量在不同品种之间存在显著差异,与糯性没有显著相关性,而板栗淀粉中支链淀粉所占的比例和淀粉结晶度与糯性显著相关。板栗仁中总淀粉含量为23.51%~34.79%(占鲜质量),支链淀粉含量为17.02%~25.58%(占鲜质量),其中淀粉中的支链淀粉含量为67.23%~82.79%,淀粉的结晶度为8.5%~11.88%,不同品种之间存在差异。板栗淀粉中支链淀粉/直链淀粉比值及淀粉结晶度对板栗淀粉的糊化特性具有显著影响。通常淀粉中的支链淀粉含量越高,RVA值中的“峰值黏度”越高,“糊化温度”越低;而淀粉结晶度越高,则“峰值黏度”越低,“糊化温度”越高。

板栗淀粉中支链淀粉含量和淀粉结晶度都与其淀粉的糊化特性密切相关^[15],且与感官评价结果基本一致,这与之前学者在谷物上的研究结论相符。板栗总淀粉中的支链淀粉含量越高,感官评分越高,糯性越强;板栗淀粉的“峰值黏度”、“谷值黏度”、“稀懈值”越大以及“回冷值”和“糊化温度”越小,感官评分越高,糯性越强;淀粉结晶度越小,感官评分越高,糯性越强。

2 淀粉结合蛋白与糯性

2.1 淀粉结合蛋白

胚乳蛋白根据与淀粉颗粒结合的程度可以分为两部分:一部分是不与淀粉颗粒结合的蛋白,即水溶性蛋白,另一部分是与淀粉颗粒结合的蛋白,即淀粉结合蛋白(starch granule-associated proteins, SGAPs)^[16]。后者根据结合方式不同又分为两种,一种是通过吸附的方式结合在淀粉颗粒表面,称为表面结合蛋白,另一种通过镶嵌进入淀粉颗粒内部而与淀粉颗粒紧密结合,称为内部结合蛋白(granule-bound starch proteins, GBSPs)。这些蛋白质对于淀粉的生物合成和品种具有重要的作用。根据分子质量的大小,一般认为低分子质量的蛋白(<30kD)都是淀粉粒SGAPs,高分子质量的蛋白(≥30kD)为淀粉粒GBSPs。淀粉与蛋白质之间的复合不是有单一的某种作用完成的,而是共价键、静电力、范德华力、氢键、疏水作用、离子键、体积排阻及分子缠绕等综合作用的结果。

淀粉颗粒合成酶(granule-bound starch synthase, GBSS)是包裹在淀粉颗粒内部的参与控制直链淀粉合成的

蛋白质^[17]。淀粉颗粒合成的关键酶包括腺苷二磷酸葡萄糖焦磷酸化酶(ADP-glucose pyrophosphorylase, ADPGPPase)、淀粉分支酶IIb(starch branching enzyme IIb, SBE IIb)、淀粉合成酶I(Starch synthase, SSI)和蜡质蛋白(Waxy蛋白,简称Wx蛋白)。其中,11%的ADPGPPase、46%的SBE IIb、88%的SSI、100%的Wx蛋白是和淀粉颗粒紧密结合在一起^[18-19],因此,它们也被认为是淀粉粒SGAPs。在大麦、玉米、水稻和小麦中均被发现,在小麦中,GBSS有两个同工酶,GBSS I(60kD,也被称为Wx蛋白)是合成胚乳等贮藏器官中链淀粉的关键酶,GBSS II(56kD)是合成非贮藏器官中链淀粉的关键酶。Wx蛋白和GBSS II在不同物种来源上表现不同的分子质量,在小麦、玉米中Wx为60kD,大豆种子^[20]中Wx为62kD。人们对板栗淀粉特性的研究起步较晚,现主要集中在理化性质等方面的研究,对板栗淀粉结合蛋白的研究还鲜见报道。

SGAPs影响淀粉糊的流变性^[9],因此,SGAPs对于淀粉的品质、结构、加工性能等具有重要的作用,深入系统研究SGAPs对于深入理解淀粉生物合成机理、淀粉合成调控的各种同工型,淀粉粒的合成,结构和特性都是非常有意义的。

2.2 淀粉结合蛋白与糊化特性

梁丽松等^[21]研究表明:不同品种的板栗淀粉糊化特征曲线差异较大。笔者前期研究^[22]发现:当板栗淀粉脱去绝大部分的淀粉结合蛋白后,相当于消除了蛋白对淀粉糊黏度的影响,此时品种间淀粉的糊化特性趋于一致。原因是由于蛋白质通过束缚淀粉的水合效应,进而影响淀粉的糊化特性。板栗淀粉脱去结合蛋白后,解除了蛋白质对淀粉分子的束缚,从而增加了淀粉水合的有效水量,淀粉颗粒内部分子之间氢键易破裂,晶体结构易被破坏,淀粉颗粒易吸水膨胀,利于糊化,使糊化黏度显著升高。

目前,关于蛋白质对淀粉黏滞性影响的研究结论不一致。Han Xianzhong等^[9]认为SGAPs,特别是GBSS,显著降低淀粉的崩解值和糊化黏度,当淀粉中SGAPs去除后,淀粉的糊化黏度增加。Baxter等^[13]认为添加醇溶蛋白能使得稻米的崩解值极显著上升,黏性极显著降低。

目前普遍认为淀粉的糊化特性及糯性主要与淀粉中的Wx蛋白有关。韩月鹏等^[23]认为,RVA谱特征值与淀粉的Wx位点的多效性有关。吴洪凯等^[24-25]研究指出,Wx基因对稻米淀粉RVA谱特征值的表现起主要作用。普通六倍体小麦(*Triticum aestivum* L.)含有3种Wx蛋白,即Wx-A1、Wx-B1和Wx-D1,其控制基因分别位于7AS、4AL和7DS上,当缺失Wx-B1和Wx-D1的小麦品种支链淀粉含量比正常型低,且膨胀势和RVA高峰

黏度明显比正常型高。翟红梅等^[26]也认为,不同 Wx 蛋白缺失显著影响直链淀粉含量、淀粉糊化特性。RVA 谱能较好的区分直链淀粉含量相似的品种食味品质,同时 RVA 谱主要受 Waxy 加性效应控制,不同地点环境对 RVA 谱影响很大^[27]。

但是,万映秀等^[28]认为, Wx 基因的遗传多态性与糊化温度高低无相关性,说明控制稻米糊化温度的主要基因不是 Wx 基因位点。目前,对板栗淀粉 Wx 蛋白的控制基因位点及其缺陷型对糯性的影响还缺乏系统的研究。

3 淀粉结合脂与糯性

3.1 淀粉结合脂

淀粉-脂复合物是一种包合复合物,淀粉与脂质的之间的相互作用可分为直链淀粉-脂质复合物和支链淀粉-脂质复合物两类,其形成过程非常复杂^[29]。其中,脂质与直链淀粉结合形成的络合结构对淀粉颗粒糊化、膨胀和溶解具有强烈的抑制作用,所得的淀粉-脂质复合物水解的耐受性强,且结晶化比淀粉老化易发生。

存在于淀粉中的脂质或加入到淀粉中的脂质/乳化剂会对淀粉的溶解性、溶胀性、糊化特性及流变性质等物理化学特性产生很大影响^[30-31],如谷物原淀粉中的脂质可减小淀粉溶胀、直链淀粉的溶出量,其原因主要由于脂质能与淀粉相互作用形成复合物,减少淀粉溶出,阻止了直链淀粉重结晶,使淀粉的性质发生改变,进而影响食物的糯性质地。

3.2 淀粉结合脂与糊化特性

徐娟等^[5]研究发现,在板栗仁中,淀粉含量约占干质量的 25%~35%,是板栗种仁中的主要贮藏物质,而淀粉中脂肪含量约占淀粉干质量的 2%~5%。梁丽松等^[21]研究表明,淀粉结合脂对板栗淀粉糊化特性产生影响,在一定程度上与板栗品种有关。大多数板栗淀粉表面结合脂的含量在 2%~4% 之间,尽管各板栗品种的淀粉糊化黏度特征曲线类型没有发生改变,但脱脂处理却使板栗淀粉糊化特性参数值的大小发生了改变。脱脂后,板栗淀粉糊黏度升高,糊化温度降低。

徐忠等^[32]对其他谷类淀粉的研究结果表明:当淀粉颗粒中结合脂存在时,淀粉的糊化会受到一定程度的抑制,使得其糊化温度较高,达到峰值黏度所需的时间较长,并且糊化黏度较低。板栗淀粉脱脂后更容易糊化,黏度增加,热稳定性发生改变。

4 板栗淀粉复合物与加工特性

在板栗加工的过程中,淀粉大多以糊化状态存在,因此板栗淀粉糊的性质对板栗食品的加工与板栗淀粉的应用非常重要。淀粉类食品的老化是一个长期存在的问

题,一般认为支链淀粉分子结晶是食品中淀粉回生老化主要因素,淀粉中结合蛋白、结合脂对板栗淀粉糊的透明度、凝沉性、抗剪切稳定性及黏度特性和流变学特性都会产生影响,从而影响板栗的加工特性^[33-34]。板栗淀粉糊的透明度和凝沉性介于谷类淀粉(玉米淀粉)与根茎类淀粉(马铃薯淀粉)之间,比较接近马铃薯淀粉,因此,板栗产品不像玉米制品那样易老化,而且其凝沉性与 pH 值有关,随着 pH 值升高,板栗淀粉糊凝沉性减弱。板栗淀粉属于非牛顿假塑性流体,具有剪切稀化现象,且此流变性与温度有关,随温度的升高,黏度下降^[15]。

淀粉-脂质复合物在食品加工过程中对含淀粉类食品能起到抗老化作用,李志西等^[35]研究表明:单甘酯可明显延缓板栗淀粉糊的老化。对淀粉复合物进一步研究将有助于其在食品中更好的应用^[36]。

另外,通过淀粉结合蛋白的研究,提高氨基酸的转化和利用率,在研究营养和健康的同时将普通的谷物资源作为富含生物活性物质的载体^[37-38],以提高食品の利用价值。

5 结 语

目前,板栗加工主要属于粗加工,国内深加工产品主要有板栗罐头、栗粉、栗子果脯、栗子酱、栗子糕等,科技含量低、附加值低,加工技术比较落后,缺乏市场竞争力。速溶即食板栗粉是在目前现有板栗产品的基础上研究开发的新产品。现有的板栗淀粉主要用作食品加工过程中的辅料或配料等。并且现在板栗制品的研究也多以果脯、饮料、膨化板栗居多。

由于对板栗的功能成分及板栗淀粉糯性质地未充分认识,因而对板栗新产品的研究开发有一定的局限性,致使板栗加工过程中的一些关键技术问题无法解决,产品质量也受到一定的影响,在一定程度上限制了板栗资源的开发利用。所以必须对影响板栗加工特性的物质组分进行系统分析,并对功能成分进行提取和开发,使之商品化、产业化,进行板栗深加工和新产品研究,提高附加值,将具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 蔡一霞,王维,朱志伟,等. 不同类型水稻支链淀粉理化特性及其与米粉糊化特征的关系[J]. 中国农业科学, 2006, 39(6): 1122-1129.
- [2] 贾良,丁雪云,王平荣,等. 稻米淀粉 RVA 谱特性及其与理化品质性状相关性的研究[J]. 作物学报, 2008, 34(5): 790-794.
- [3] LAI V M F, SHEN M C, YEH A I, et al. Molecular and gelatinization properties of rice starches from IR24 and Sinandomeng cultivars[J]. Cereal Chemistry, 2001, 78(5): 596-602.
- [4] NI Dahu, ZHANG Shilu, CHEN Sheng, et al. Improving cooking and eating quality of Xieyou57, an elite indica hybrid rice, by marker-assisted selection of the Wx locus[J]. Euphytica, 2011, 179(2): 355-362.

- [5] TAN Y, CORKE H. Factor analysis of physicochemical properties of 63 rice varieties[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2002, 82(7): 745-752.
- [6] 朱满山, 汤术翥, 顾铭洪. RVA 谱在稻米蒸煮食用品质评价及遗传育种方面的研究进展[J]. *中国农学通报*, 2005, 21(8): 59-64.
- [7] 徐娟, 梁丽松, 王贵禧, 等. 不同品种板栗贮藏前后淀粉糊化特性研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(2): 435-439.
- [8] HAN Xianzhong, CAMPANELLA O H, GUAN Hanping, et al. Influence of maize starch granule-associated protein on the rheological properties of starch pastes. Part I. Large deformation measurements of paste properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(3): 315-321.
- [9] HAN Xianzhong, CAMPANELLA O H, GUAN Hanping, et al. Influence of maize starch granule-associated protein on the rheological properties of starch pastes. Part II. Dynamic measurements of viscoelastic properties of starch pastes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(3): 323-330.
- [10] SINGH S, SINGH G, SINGH P, et al. Effect of water stress at different stages of grain development on the characteristics of starch and protein of different wheat varieties[J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(1): 130-139.
- [11] WALL M L, WHEELER H L, HUEBSCH M P, et al. The tryptophan-rich domain of puroindoline is directly associated with the starch granule surface as judged by tryptic shaving and mass spectrometry[J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 52(2): 115-120.
- [12] BORKHARDT B, SKJØT M, MIKKELSEN R, et al. Expression of a fungal endo- α -1,5-L-arabinanase during stolon differentiation in potato inhibit tuber formation and results in accumulation of starch and tuber-specific transcripts in the stem[J]. *Plant Science*, 2005, 169(5): 872-881.
- [13] BAXTER G, BLANCHARD C, ZHAO Jian. Effects of prolamin on the textural and pasting properties of rice flour and starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 2004, 40(3): 205-211.
- [14] 梁丽松, 徐娟, 王贵禧, 等. 板栗淀粉糊化特性与淀粉粒粒径及直链淀粉含量的关系[J]. *中国农业科学*, 2009, 42(1): 251-260.
- [15] WANG Lan, YIN Zhihua, WU Jia, et al. A study in freeze-thaw characteristics and microstructure of Chinese water chestnut starch gels[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 88(3): 186-192.
- [16] GIERSCHE T M, WU Mingjie, DUNCAN L, et al. Detection of mutation in the 7A allele of wheat (*Triticum aestivum*) granule-bound starch synthase (Wx-7A) with a monoclonal antibody produces by targeted peptide immunisation[J]. *Journal of Cereal Science*, 2007, 45(2): 162-171.
- [17] GALE K R, BLUNDELL M J, HILL A S. Development of a simple, antibody-based test for granule-bound starch synthase Wx-B1b (Null-4A) wheat varieties[J]. *Journal of Cereal Science*, 2004, 40(2): 85-92.
- [18] BORÉN M, LARSSON H, FALK A, et al. The barley starch granule proteome-internalized granule polypeptides of the mature endosperm[J]. *Plant Science*, 2004, 166(3): 617-626.
- [19] NAWROT R, KALINOWSKI A, GOZDZICKA-JOZEFIAK A, et al. Proteomic analysis of *Chelidonium majus* milky sap using two-dimensional gel electrophoresis and tandem mass spectrometry[J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(12): 1612-1622.
- [20] MOONEY B P, KRISHNAN H B, THELEN J J. High-throughput peptide mass fingerprinting of soybean seed protein: automated workflow and utility of UniGene expressed sequence tag databases for protein identification[J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(12): 1733-1744.
- [21] 梁丽松, 张柏林, 林顺顺, 等. 淀粉表面结合脂对板栗淀粉糊化特性的影响[J]. *林业科学*, 2011, 47(11): 59-65.
- [22] 王丰, 程方民, 钟连进, 等. 早籼稻米 RVA 谱特性的品种间差异及其温度效应特征[J]. *中国水稻科学*, 2003, 17(4): 328-332.
- [23] 韩月鹏, 徐明良, 严长杰, 等. 水稻糯性突变对淀粉理化特性的影响[J]. *中国水稻科学*, 2004, 18(2): 125-129.
- [24] 吴洪凯, 刘世家, 江玲, 等. 稻米蛋白质组分及总蛋白含量与淀粉 RVA 谱特征值的关系[J]. *中国水稻科学*, 2009, 23(4): 421-426.
- [25] 吴洪凯, 梁国华, 顾燕娟, 等. 水稻淀粉合成相关基因对稻米 RVA 谱特征的影响[J]. *作物学报*, 2006, 32(11): 1597-1603.
- [26] 翟红梅, 田纪春. 小麦 Wx 基因突变体的建立及其淀粉特性的研究[J]. *作物学报*, 2007, 33(7): 1059-1066.
- [27] 张伯桥, 吕国峰, 张晓祥, 等. Wx 基因变异对小麦籽粒胚乳质地的影响[J]. *麦类作物学报*, 2008, 28(1): 47-50.
- [28] 万映秀, 邓其明, 王世全, 等. 水稻 Wx 基因的遗传多态性及其与主要品质指标的相关性分析[J]. *中国水稻科学*, 2006, 20(6): 603-609.
- [29] 蔡丽明, 高群玉. 淀粉-脂类复合物的研究现状及展望[J]. *粮油加工*, 2007, 32(2): 85-87.
- [30] ZHOU Zhongkai, BLANCHARD C, HELLIWELL S, et al. Fatty acid composition of three rice varieties following storage[J]. *Journal of Cereal Science*, 2003, 37(3): 327-335.
- [31] 谢新华, 高向阳. 淀粉-脂类复合物对蓝色小麦淀粉流变性的影响[J]. *麦类作物学报*, 2011, 31(1): 60-63.
- [32] 徐忠, 缪铭. 功能性变性淀粉[M]. 4 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 163-169.
- [33] 邵颖, 魏宗烽. 板栗粉对面包老化及品质影响的研究[J]. *中国酿造*, 2009, 29(9): 137-139.
- [34] 姜培彦. 淀粉-脂质复合物形成及其在食品中作用[J]. *粮食与油脂*, 2007, 32(6): 7-9.
- [35] 李志西, 毛莉, 毛加银, 等. 板栗淀粉糊黏度特性的研究[J]. *中国粮油学报*, 2001, 16(1): 28-31.
- [36] MARTEN M, FITZGERALD M A. Proteins in rice grains influence cooking properties[J]. *Journal of Cereal Science*, 2002, 36(3): 285-294.
- [37] TESTER R F, YOUSUF R, KETTLITZ B, et al. Use of commercial protease preparations to reduce protein and lipid content of maize starch[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(3): 926-931.
- [38] MARSOLAIS F, PAJAK A, YIN Fuqiang, et al. Proteomic analysis of common bean seed with storage protein deficiency reveals up-regulation of sulfur-rich protein and starch and raffinose metabolic enzymes, and down-regulation of the secretory pathway[J]. *Journal of Proteomics*, 2010, 73(8): 1587-1600.