

王纪辉, 张时馨, 刘亚娜, 等. 不同回生时间对板栗淀粉理化特性和微观结构的影响[J]. 福建农业学报, 2025, 40 (2): 171-180.

WANG J H, ZHANG S X, LIU Y N, et al. Physicochemical Properties and Microstructure of *Castanea mollissima* Blume Starch Affected by Retrogradation Duration[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2025, 40 (2): 171-180.



不同回生时间对板栗淀粉理化特性和微观结构的影响

王纪辉, 张时馨, 刘亚娜, 胡伯凯, 耿阳阳*

(贵州省核桃研究所, 贵州 贵阳 550005)

摘要:【目的】探究回生时间对板栗淀粉理化特性及微观结构的影响, 以为板栗淀粉加工提供参考数据, 也为进一步探索板栗淀粉回生机制奠定基础。【方法】将板栗淀粉糊化后置于 3 ℃ 条件下回生 1、3、7、14 d, 而后将其置于真空冷冻干燥机中进行干燥处理。通过测定回生板栗淀粉的总淀粉含量、直链淀粉含量、支链淀粉含量、碘蓝值、老化度等理化指标, 解析板栗淀粉回生过程中特性响应变化, 并借助扫描电子显微镜对板栗淀粉回生过程中的结构演变进行表征。通过 Pearson 系数分析板栗淀粉各理化指标之间的相关性。【结果】板栗淀粉回生期间总淀粉含量、直链淀粉含量整体呈升高趋势, 14 d 时含量较高, 分别为 73.02%、36.14%; 回生期间碘蓝值和老化度呈逐渐增大的趋势; 经回生处理后, 板栗淀粉的水溶性指数和膨胀力均显著低于原淀粉, 并在回生过程中呈“N”字型变化趋势; 同一回生时间内的体外消化性随时间延长均呈逐渐增大的趋势; 回生处理后板栗淀粉的热特性值, 包括熔融起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、终止温度 (T_c)、晶体熔融的热焓值 (ΔH) 均显著低于原淀粉, 各处理组间的热特性值差异性不明显; 相关性分析表明, 老化度与回生时间表现为显著性正相关 ($P < 0.05$, $r = 0.96$), 碘蓝值与直链淀粉含量呈显著性正相关 ($P < 0.05$, $r = 0.97$); 1~7 d 期间板栗淀粉三维空间网状结构逐渐恢复, 14 d 时淀粉网状结构逐渐变差, 淀粉凝胶表面较为粗糙。【结论】板栗淀粉经糊化-回生后其理化特性较原淀粉 (0 d) 显著降低, 不同回生时间处理对板栗淀粉微观结构影响明显。

关键词: 回生时间; 板栗淀粉; 理化指标; 相关性; 微观结构

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1008-0384 (2025) 02-0171-10

Physicochemical Properties and Microstructure of *Castanea mollissima* Blume Starch Affected by Retrogradation Duration

WANG Jihui, ZHANG Shixin, LIU Yana, HU Bokai, GENG Yangyang*

(Guizhou Institute of Walnut, Guiyang, Guizhou 550005, China)

Abstract: 【Objective】Effects of retrogradation time on the physicochemical properties and microstructure of Chinese chestnut starch were investigated, aiming to provide reference data for its processing and to further explore the retrogradation mechanism. 【Method】Starch of *Castanea mollissima* Blume was gelatinized, refrigerated at 3 ℃ for 1, 3, 7, and 14 d, and dried in a vacuum freeze dryer. Contents of total starch, amylose, and amylopectin as well as iodine blue value and retrogradation degree of the samples were determined. Microstructural changes of the starch as affected by the varied lengths of retrogradation time were observed under a scanning electron microscope. Pearson-coefficients of correlation between the starch physicochemical indexes and retrogradation duration were obtained. 【Result】The total starch content in the chestnut starch increased with increasing time of retrogradation and peaked on the 14 d at 73.02%. The content of amylose was also on an increasing trend that reached the highest at 36.14% on the last day of treatment as well. Meanwhile, the iodine blue value and retrogradation degree rose gradually and the water solubility index and swelling force of the treated starches became significantly lower than those of control with the changes shaped like the letter N. The time of *in vitro* digestion of the starch increased gradually with the retrogradation duration. The starting temperature (T_0), peak temperature (T_p), termination

收稿日期: 2024-08-15 修回日期: 2024-10-15

作者简介: 王纪辉 (1990—), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事经济林加工研究, E-mail: 1833247257@qq.com

* 通信作者: 耿阳阳 (1987—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事森林食品资源开发与应用研究, E-mail: 780797880@qq.com

基金项目: 贵州省林业科研项目 (黔林科合 (2025) 17 号); 贵州省基础研究计划项目 (黔科合基础 (2020) 1Y142); 贵州省木本粮油加工科技创新人才团队平台项目 (黔科合平台人才 (2020) 5003)

temperature (T_c), and crystal melting thermal enthalpy (ΔH) of the treatment starches were significantly lower than those of control. But there were no significant differences in the thermal properties between the treatment groups. Significant positive correlations were observed between the retrogradation degree and treatment time ($P < 0.05$, $r = 0.96$) as well as between the iodine blue value and amylose content ($P < 0.05$, $r = 0.97$). The 3D structure of the starch could be gradually restored in 1–7 d retrogradation but deteriorated at 14 d showing a rough surface on the gel. 【Conclusion】 Compared with native starch (0 d), the gelatinized and retrograded Chinese chestnut starch exhibited significantly decreased physicochemical properties. Additionally, retrogradation time had a notable impact on the starch's microstructure.

Key words: retrogradation time; Chinese chestnut starch; physicochemical index; correlation; microstructure

0 引言

【研究意义】板栗 (*Castanea mollissima* Blume) 原产于中国, 其产量位居世界前列, 具有丰富的营养和保健价值^[1]。板栗在日常生活中常以炒制或者蒸制的方式进行食用^[2]。随着消费者对美食的追求, 板栗产品也逐渐多元化, 板栗被食品加工企业研发成各种各样板栗产品, 如板栗果脯、糖炒板栗和板栗罐头等, 受到广大消费者喜爱^[3,4]。板栗的主要成分为淀粉, 其含量占板栗干基 38%~80%, 板栗的营养功能和食品品质主要取决于淀粉的特性^[5]。由于板栗在储藏过程中极易因失水而发生石灰化, 导致板栗失去加工价值, 因此板栗加工企业通常将其进行深加工后再进行销售^[6], 但部分板栗产品容易回生, 引起板栗质地硬化, 可食性变差、口感不佳^[7], 不利于板栗产品的销售, 制约了板栗企业的发展^[8]。因此探究储藏过程中淀粉老化机制, 对板栗品质研究具有重要意义。【前人研究进展】板栗淀粉糊化后在贮藏过程中易老化, 而通过湿热处理或添加多酚类物质可改变其回生性能^[9-11]。研究表明, 经老化处理后, 板栗淀粉的直链淀粉含量和晶体熔融热焓值 (ΔH) 仍低于原淀粉, 且随着老化时间延长, 直链淀粉含量增加, ΔH 逐渐增大^[12]。不同回生时间处理对豌豆淀粉的结构特性和理化性质影响显著, 随回生时间延长 ΔH_2 值表现为先上升后下降的趋势^[13]。此外, 部分研究学者发现, 板栗淀粉经高压均质处理后其淀粉理化特性发生改变, 这一特性利于其在板栗乳饮品及营养粉产品开发中应用^[14]。【本研究切入点】目前, 关于板栗的研究主要集中在板栗石灰化、板栗贮藏和板栗果酒等产品开发方面, 而关于板栗淀粉特性的研究则主要集中在微波处理对其理化性质的影响方面。虽然已有相关文献^[15]就高温、热加工等处理对板栗淀粉特性的影响进行了报道, 但由于原料选取及处理方式的差异性导致研究方向的进一步细化, 且同时结合微观结构层面阐述回生时间对板栗淀粉特性变化的研究较少。【拟解决的关键问题】以黔产板栗为原料, 探究板栗淀粉

理化指标在不同回生时间下的响应变化以及淀粉回生期间的结构演变, 旨在为板栗加工和板栗淀粉应用提供基础数据, 并为进一步探究板栗淀粉回生机制奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

仓更板栗于 2022 年 9 月采摘自贵州省板栗主产区黔西南布依族苗族自治州兴义市东南部泥凼镇 (104°53'30"E, 24°50'23"N), 待板栗成熟刺苞裂开时, 收集大小较为一致的板栗, 除去虫果、病果后脱壳备用。

1.2 仪器与试剂

MS104TS 电子天平 (上海梅特勒-托利多仪器有限公司); PHS-3Cb pH 计 (上海雷磁仪器有限公司); SOX406 索氏抽提仪 (海能未来技术集团股份有限公司); THZ-82 恒温振荡水浴箱 (江苏盛蓝仪器制造有限公司); 101-4A 电热鼓风干燥箱 (北京科伟永兴仪器有限公司); Multiskan GO 全波长酶标仪 (赛默飞世尔科技公司); MD-550A 台式大容量低速离心机 (山东高芯生物传感器研究院有限公司); XH-T 漩涡混合器 (新宝仪器厂); JJXFSTPRP-CLN 冷冻研磨仪 (上海净信实业发展有限公司); LGJ-22 系列冷冻干燥机 [四环福瑞科仪科技发展 (北京) 有限公司]。

氢氧化钠、D-无水葡萄糖、3, 5-二硝基水杨酸试剂 (3, 5-dinitrosalicylic acid, DNS)、石油醚、盐酸、无水乙醇、氢氧化钾、碘、碘化钾、醋酸钠, 以上试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 支链淀粉标准品纯度 $\geq 98\%$ (Sigma 公司); 猪胰腺 α -淀粉酶 (酶活力 290 U·mL⁻¹), Sigma 公司; 糖化酶来源于黑曲霉 (酶活力 15 U·mL⁻¹), Fluka 公司。

1.3 板栗淀粉提取制备

取去除内种皮的栗仁, 用刀沿胚芽方向切开, 剔除胚芽后切成薄片状放入打浆机中加入适量质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液, 间断匀浆 3 min, 以免

浆液发热，把浆液倒入 1000 mL 烧杯中再加入适量的质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液进行稀释，搅拌后依次过 80、150 和 200 目筛，滤液置于烧杯中用保鲜膜封口，置于 4 °C 冰箱中静置 12 h，弃去上清液，沉淀用质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液洗涤，5000 r·min⁻¹ 离心 5 min，用药勺和胶头滴管除去沉淀表面的褐色物质，再加入质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液搅拌均匀反复洗涤、离心直至沉淀白净，而后依次再用去离子水洗涤 4 次，无水乙醇洗涤 1 次。

将洗涤白净的板栗淀粉置于培养皿中，放入真空冷冻干燥机中进行分段干燥，设置参数为 -15 °C 干燥 8 h，-10 °C 干燥 8 h，-5 °C 干燥 8 h，而后置于硅胶干燥器中平衡至室温。为避免板栗淀粉粉末飞溅，在真空冷冻干燥过程中不设置 0 °C 及以上温度。

1.4 板栗老化淀粉制备

准确称取板栗淀粉 30.0 g 置于 500 mL 烧杯中，按 1:10 (质量体积比) 加入去离子水 300 mL，用玻璃棒搅拌均匀，完全让淀粉分散在水中，置于 90 °C 水浴中糊化 20 min，糊化期间用玻璃棒不断搅拌，确保糊化完全。

1.5 不同回生时间处理

淀粉糊化后冷却至室温，随后用保鲜膜封口，置于 3 °C 冰箱中贮存 1、3、7、14 d。后用小刀切成 0.2 cm 的薄片置于冷冻干燥托盘中，放入真空冷冻干燥机中进行真空冷冻干燥，将干燥好的样品置于硅胶干燥器中平衡至室温，使用冷冻研磨仪进行研磨，过 80 目筛备用，并以未经糊化处理的原淀粉 (0 d) 作为对照。

1.6 指标测定

1.6.1 淀粉含量测定

直链淀粉含量测定参照刘建奎等^[16]的方法。

1.6.2 支链淀粉含量测定

准确称取 0.1000 g 支链淀粉标准品，用蒸馏水溶解后转移至 50 mL 容量瓶中，定容至刻度，配置 2 mg·mL⁻¹ 支链淀粉标准储备液。分别吸取 2 mg·mL⁻¹ 支链淀粉标准储备液 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mL 至 50 mL 容量瓶中，加入 25 mL 蒸馏水稀释，滴加 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液调节 pH 值至 3.0。随后向 50 mL 容量瓶中加入碘试剂 0.5 mL，用蒸馏水定容，室温静置 25 min。以蒸馏水作为空白对照调零，分别在 550 和 760 nm 波长下测定吸光度 A_{550} 和 A_{760} ， ΔA 支 = $A_{550} - A_{760}$ 。以支链淀粉浓度为 X 轴， ΔA 支为 Y 轴，绘制双波长标准曲线。准确称取 0.1000 g 脱脂样品，置于 50 mL 容量瓶中，加入

1 mol·L⁻¹ 氢氧化钾溶液 10 mL，于 75 °C 水浴中加热溶解 20 min，冷却至室温后，用蒸馏水稀释并定容至刻度，充分摇匀，静置 15 min 后过滤。吸取 5 mL 滤液，参照双波长标准曲线计算出样品中含有的支链淀粉量^[17]。

$$\text{支链淀粉含量}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{C \times V_t \times D}{V \times m}$$

式中：C 为根据标准曲线得出样品中支链淀粉含量，mg； V_t 为样品提取总体积，mL； V 为测定用体积，mL； D 为稀释倍数； m 为样品质量，g。

1.6.3 碘蓝值测定

准确称取 0.25 g 淀粉样品于 50 mL 烧杯中，加入蒸馏水 (65.5 °C) 50 mL，恒温 65.5 °C 搅拌 5 min 后，静置 1 min 过滤。吸取 1 mL 65.5 °C 滤液于 50 mL 显色管，加 0.02 mol·L⁻¹ 碘标准溶液 1 mL，用蒸馏水定容至 50 mL。吸取 0.02 mol·L⁻¹ 碘标准溶液 1 mL，定容至 50 mL 为试剂空白对照，在波长 650 nm 处测光密度 (optical density, OD)^[18]。计算公式为：碘蓝值 = $OD_{650} \times 54.2 + 5$ 。

1.6.4 淀粉老化度测定

称取适量淀粉糊置于离心管中，于 5 °C 条件下静置 24 h 后，以 3000 r·min⁻¹ 离心 15 min，通过测定析水率来表征淀粉老化程度^[19]。

$$\text{老化度}/\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

式中： m_0 为离心前淀粉糊质量，g； m_1 为离心后沉淀质量，g。

1.6.5 水溶性指数和膨胀力测定

称取适量样品 (约 0.1 g) 于试管内 (空管质量记作 m_1)，加入 10 mL 去离子水。将试管在振荡器上振荡 10 s，使淀粉溶液呈悬浮状态，然后在 95 °C 水浴锅中水浴 60 min，期间每 10 min 轻轻振荡 1 次。将试管置于冰水浴中冷却至室温，随后以 8000 r·min⁻¹ 离心 20 min。取干净铝桶，于 80 °C 烘箱中干燥 1 h，取出后置于恒温恒湿箱中平衡 20 min，称重，记录为 m_3 。将上清液转移至铝桶中。将含有沉淀的试管于 80 °C 烘箱中干燥 20 min，取出后置于恒温恒湿箱中平衡 20 min，称重，记录为 m_2 。将铝桶中的上清液置于 80 °C 烘箱烘干至恒重，取出，放入恒温恒湿箱中平衡 20 min，称重，记作 m_4 。

样品中水溶性指数可根据以下公式计算：

$$\text{WSI}/\% = \frac{m_4 - m_3}{m} \times 100$$

式中：WSI 为水溶性指数； m 为样品质量，g； m_3 为铝桶质量，g； m_4 为铝桶和样品质量，g。

样品中淀粉膨胀力根据以下公式计算:

$$SP/(g \cdot g^{-1}) = \frac{m_2 - m_1}{m \times (1 - WSI)}$$

式中: SP 为膨胀力; m_1 为试管质量, g; m_2 为试管和沉淀质量, g。

1.6.6 体外消化性测定

准确移取 1 mg·mL⁻¹ 葡萄糖溶液 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2 mL 于试管中, 用蒸馏水补足至 2 mL。随后移取 1.5 mL DNS 试剂至 25 mL 试管中, 混匀后于沸水浴保温 5 min, 自然冷却至室温后, 用蒸馏水定容至 25 mL, 调节空白零管后, 在 540 nm 波长处测定吸光度值, 以吸光度值为 X 轴, 糖含量为 Y 轴绘制标准曲线^[20]。

准确称取 0.2 g 板栗淀粉, 溶于 15 mL 醋酸钠缓冲溶液中 (pH 5.4), 加入 10 mL 混合酶液 (α -淀粉酶 290 U·mL⁻¹, sigma, A3176; 糖化酶 15 U·mL⁻¹, Fluka, 10115)。将样品于 37 °C 水浴振荡 (150 r·min⁻¹) 0、30、60、90、120、150、180 min 后, 取消化液 0.2 mL, 加入 1.6 mL 无水乙醇灭酶, 用蒸馏水补足至 2.0 mL。随后加入 1.5 mL DNS 试剂, 摇匀后置于沸水浴中保温 5 min。自然冷却至室温后, 用蒸馏水定容至 25 mL, 调节空白零管后, 在 540 nm 波长处测定吸光度值^[21]。

淀粉体外消化率以不同时间 (0、30、60、90、120、150、180 min) 淀粉水解率表示。不同时间淀粉水解率按公式计算:

$$\text{淀粉水解率} = \frac{G \left(\frac{V_1}{V} \right) \times D}{m \times \rho} \times 0.9$$

式中: G 为糖含量, mg; V_1 为样品提取液总体积, mL; V 为测定体积, mL; D 为稀释倍数; m 为样品质量, g; 0.9 为葡萄糖换算为淀粉的换算系数; ρ 为总淀粉含量, mg·g⁻¹。

1.6.7 淀粉热特性指标测定

取已提取的淀粉研磨分散, 过 100 目样品筛。称取适量样品 (2.5~3.1 mg) 于样品盘中, 加入适量去离子水, 充分混匀后置于 4 °C 下平衡 24 h。采用差示热值扫描仪 (TA Instruments Q2000) 分析样品热焓值变化, 具体分析条件和方法参照 SANDHU^[22] 报道。

1.6.8 淀粉扫描电镜观察

采用扫描电镜对原淀粉 (0 d) 及干燥好的 1、3、7、14 d 的薄片状回生淀粉样品进行表观形貌观察。在样品台上贴上双面胶, 在双面胶上粘贴薄片样品, 用洗耳球吹去杂质, 进行喷金处理, 而后进行扫描电子显微镜观察和拍照。

1.7 数据处理

采用 Excel 2007 进行数据整理, 采用 Origin 2022 进行 Pearson 系数相关性分析, 运用 SPSS 19.0 中分析-比较均值-单因素 ANOVA 进行 Duncan 显著性分析。数据以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 理化指标变化

如表 1 所示, 总淀粉含量在淀粉回生期间表现为先下降 (1~3 d) 后上升 (3~14 d) 的变化趋势, 1、3、7 d 时总淀粉含量分别比原淀粉 (0 d) 时降低 7.74%、9.10%、6.83% ($P < 0.05$), 而 14 d 时总淀粉含量较原淀粉 (0 d) 时差异不显著。直链淀粉含量在淀粉回生期间 (1~14 d) 呈逐渐增加的变化趋势, 1、3、7、14 d 时直链淀粉含量分别比原淀粉 (0 d) 时下降 14.33%、12.76%、9.25%、5.52% ($P < 0.05$)。而支链淀粉含量在淀粉回生期间表现为先下降 (1~3 d) 后上升 (7~14 d) 的变化趋势, 1、3、7 d 时的支链淀粉含量较之原淀粉 (0 d) 时分别降低 0.80%、5.24%、4.27% ($P > 0.05$), 14 d 时的支链淀

表 1 回生时间对板栗淀粉理化指标的影响

Table 1 Effect of retrogradation duration on physicochemical indexes of *C. mollissima* Blume starch

回生时间 Retrogradation time/d	总淀粉含量 Total starch content/%	直链淀粉含量 Amylose content/%	支链淀粉含量 Amylopectin content/%	碘蓝值 Iodine blue value	老化度 Aging degree/ %	水溶性指数 Water solubility index/%	膨胀力 Expansion force/(g·g ⁻¹)
0	74.48±3.43a	38.25±0.49a	36.23±1.65a	11.60±0.51a		48.87±1.56a	33.05±4.79a
1	68.71±2.17b	32.77±1.78d	35.94±2.33a	7.47±0.21c	17.8±0.52c	14.07±2.59e	17.78±2.60c
3	67.70±0.95b	33.37±0.33d	34.33±1.26a	7.57±0.12c	18.7±0.34bc	18.58±2.69c	19.83±0.40b
7	69.39±1.26b	34.71±0.60c	34.68±1.35a	7.77±0.16c	20.7±1.05ab	15.59±1.54d	19.25±1.22b
14	73.02±3.85a	36.14±1.09b	36.88±0.86a	8.33±0.13b	21.8±1.02a	21.29±1.53b	20.65±2.87b

表中数据为平均值±标准差; 同列数据后不同的小写字母表示 0.05 水平上差异显著。表 2 同。

Datas are mean±SD; Those with different lowercase letters on same column indicate significant difference at 0.05 level. Same for table 2.

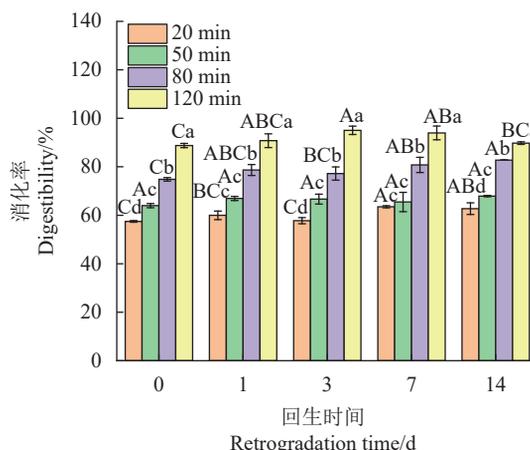
粉含量较之原淀粉(0 d)增加1.79% ($P>0.05$)。

与原淀粉(0 d)相比,板栗淀粉回生后碘蓝值显著降低 ($P<0.05$),回生1、3、7、14 d的碘蓝值较原淀粉(0 d)分别显著下降35.63%、34.77%、33.02%、28.16% ($P<0.05$)。在1~14 d回生期间,碘蓝值呈逐渐上升趋势,其中14 d时达最高值,与1、3、7 d相比,分别增加11.61%、10.13%、7.25% ($P<0.05$)。而板栗淀粉老化度随回生时间的延长持续增加,14 d时的老化度较1、3 d显著增加22.47%、16.58% ($P<0.05$);7 d时的老化度较1 d增加16.29% ($P<0.05$)。

经不同回生时间处理后,淀粉水溶性指数、膨胀力均显著低于原淀粉(0 d) ($P<0.05$),随回生时间延长,水溶性指数呈“N”型变化趋势。其中,水溶性指数在1~3 d和7~14 d时期呈上升趋势,而在3~7 d时期呈下降趋势;1、3、7、14 d的水溶性指数分别比原淀粉(0 d)降低71.20%、61.98%、68.09%、56.44%;其中,14 d时的水溶性指数较1、3、7 d时显著增加51.24%、14.56%、36.49% ($P<0.05$)。而膨胀力在1~3 d和7~14 d时期呈上升趋势,增幅分别为11.53%、7.28%;在3~7 d时期呈下降趋势,降幅为3.01%;1、3、7、14 d时膨胀力较原淀粉(0 d)分别下降46.21%、40.01%、41.76%、37.52% ($P<0.05$)。

2.2 体外消化性变化

由图1可知,原淀粉(0 d)及不同回生时间处理淀粉的消化率均随消化时间延长呈逐渐上升的变



不同大写字母表示不同回生处理间差异显著 ($P<0.05$),不同小写字母表示相同回生处理下不同消化时间点间差异显著 ($P<0.05$)。

Data with different capital letters indicate significant differences under different retrogradation treatments at $P<0.05$; Those with different lowercase letters, significant differences under same retrogradation treatment at $P<0.05$.

图1 回生时间对体外消化性的影响

Fig. 1 Effect of retrogradation duration on *in vitro* digestion of starch

趋势。原淀粉(0 d)、14 d时淀粉样品的体外消化率在120 min时分别为88.77%、89.77%,均未达到90%。相比之下,1、3、7 d淀粉样品的体外消化率在120 min时均超过90%,其中以3 d时样品体外消化率最高,达95.03%。在1、7 d时,20 min与50 min时的消化率差异不显著 ($P>0.05$),而原淀粉(0 d)、3、14 d时,20 min与50 min时的消化率差异显著 ($P<0.05$)。此外,在相同消化时间下,经回生处理的淀粉样品的体外消化率均高于原淀粉。

2.3 热特性分析

由表2可知,原淀粉(0 d)的熔融起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)以及热焓变值(ΔH)显著高于不同回生时间处理后的淀粉 ($P<0.05$)。而不同回生处理的淀粉样品间差异较小,这可能与糊化-回生过程导致的淀粉颗粒结晶结构改变有关。经回生处理后,淀粉颗粒结晶变得较为松散,而原淀粉由于直链淀粉含量较高,其结晶结构较为致密,因此在加热过程中需要更多的能量。

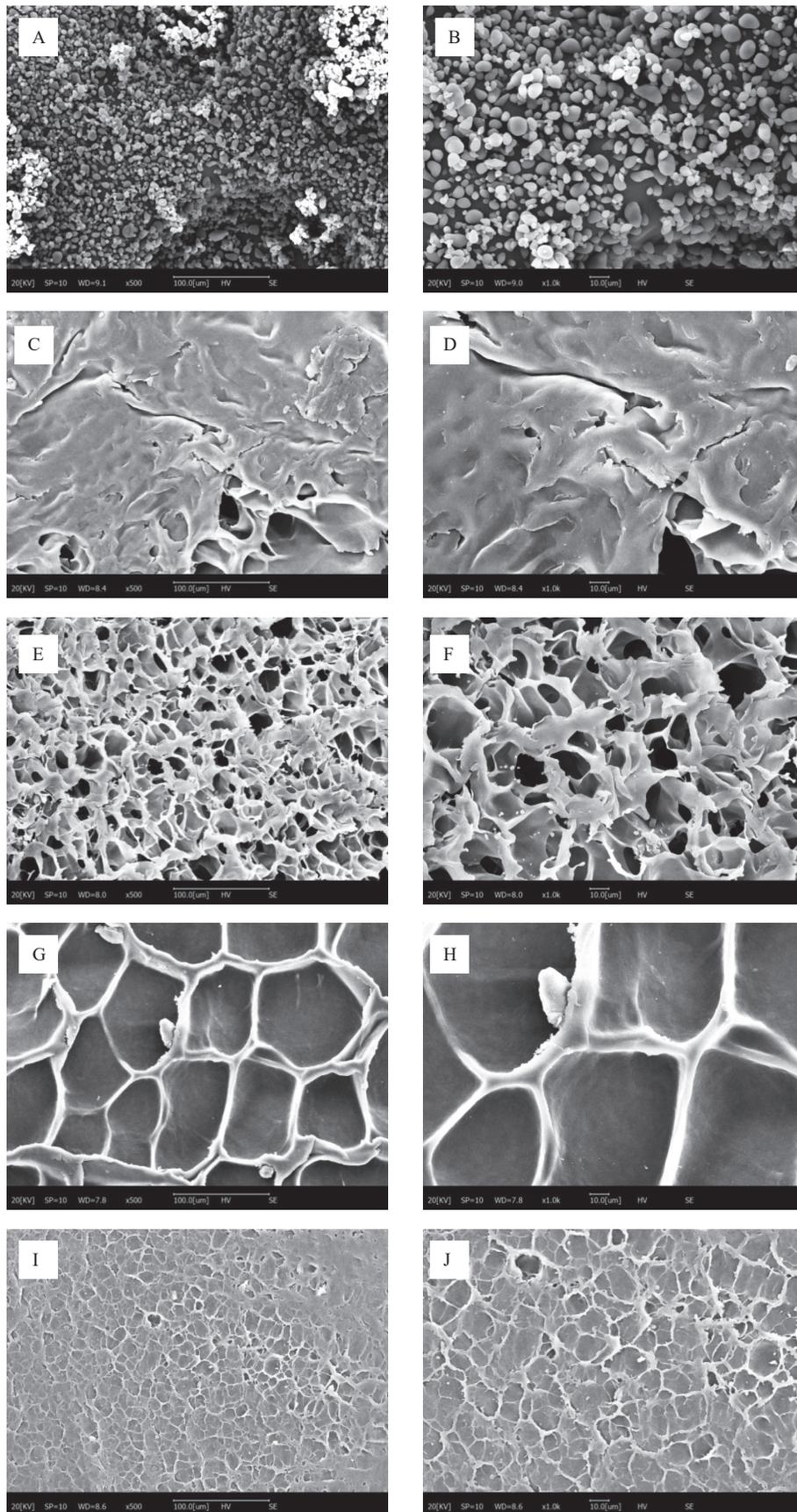
表2 原淀粉和不同回生时间淀粉样品的热焓特性

Table 2 Thermal transition parameters of native and retrograded starch samples at different retrograded times

回生时间 Retrogradation time/d	熔融起始 温度 T_0 /°C	峰值温度 T_p /°C	终止温度 T_c /°C	晶体熔融的 热焓值 ΔH / (J·g ⁻¹)
0	56.95±0.05a	61.75±0.05a	67.90±0.00a	11.52±0.12a
1	45.15±0.15b	52.70±0.00bc	61.05±0.15b	2.55±0.11cd
3	44.75±0.35b	52.00±0.50c	60.75±0.45b	3.32±0.07b
7	49.95±4.35ab	53.40±0.30b	61.15±0.35b	2.45±0.32d
14	45.30±0.10b	52.75±0.15bc	61.10±0.00b	3.07±0.02bc

2.4 扫描电镜表征

由图2A和2B所示,原淀粉颗粒形状多样,主要表现为“鹅卵石”“椭圆形”“梨形”等,颗粒大小不一,表面光滑完整。图2C和2D显示,回生1 d时,淀粉颗粒表面出现粘结成块现象,少部分组织结构开始缠绕聚集,这可能是由支链淀粉外侧短链的重结晶所致;回生3~7 d时,整体三维网状结构较为明显,形成的凝胶内部光滑完整,连接紧密,这可能是由于支链淀粉外侧短链重新连接和聚集(图2E~H);回生14 d时,形成的淀粉凝胶表面变得粗糙,三维网状结构较为混乱,孔隙边缘出现一定程度塌陷和断裂,孔洞粗糙且均匀性差,内部的三维网状结构连接减弱,微观形貌发生显著变化(图2I、J)。



A 和 B 为原淀粉, C 和 D 为 1 d 淀粉, E 和 F 为 3 d 淀粉, G 和 H 为 7 d 淀粉, I 和 J 为 14 d 淀粉。

A and B: control; C and D: 1 d treatment samples; E and F: 3 d treatment samples; G and H: 7 d treatment samples; I and J: 14 d treatment samples.

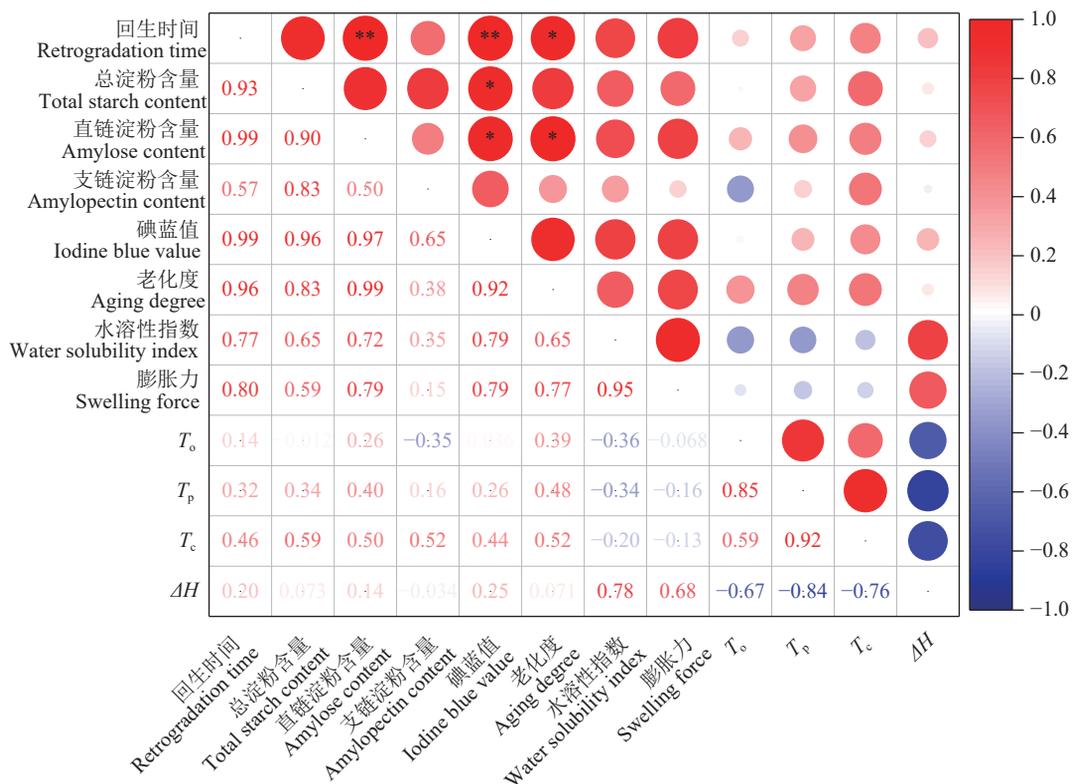
图 2 淀粉表面形态观察

Fig. 2 Starch surface morphology

2.5 Pearson 相关性

由图 3 可知，直链淀粉含量、碘蓝值与回生时间表现为极显著性正相关 ($P < 0.01, r = 0.99$)，表明随着回生时间延长，直链淀粉含量增加，碘蓝值逐渐增大；老化度与回生时间呈现显著性正相关 ($P < 0.05, r = 0.96$)，表明随着回生时间延长，淀粉胶体持水性越来越差，淀粉胶体与水之间的氢键键合能力较弱；碘蓝值与直链淀粉含量表现为显著正

相关 ($P < 0.05, r = 0.97$)，说明通过 α -1, 4-糖苷键连接葡萄糖基形成的直链淀粉链长较长，形成较多的螺旋状结构^[12]，淀粉分子螺旋内部有碘分子进入，通过分子间作用力形成二者的复合物，改变了碘分子原来的电子能级^[23]；直链淀粉含量与老化度呈显著性正相关 ($P < 0.05, r = 0.99$)，说明在低温贮藏过程中淀粉短期回生主要是直链淀粉分子的缠绕有序所引起^[24]。



* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$

图 3 各指标间相关性分析

Fig. 3 Correlations among indicators

3 讨论

3.1 不同回生时间对板栗淀粉理化指标的影响

淀粉回生特性是影响淀粉质食品的重要因素。本研究发现，板栗在回生期间总淀粉含量整体上呈升高趋势，究其原因可能是被破坏的淀粉分子氢键重新进一步结合，淀粉分子内部出现重排或者迁移，有序排列在分子间重新发生^[25]。回生期间直链淀粉含量表现为逐渐增加的趋势，这可能是被破坏的线性淀粉分子通过氢键键合进而恢复规则结构。支链淀粉含量在回生期间呈先下降再升高的变化趋势，究其原因可能是在回生初期 (1~3 d) 主要以直链淀粉的重新聚合排列为主要，期间支链淀粉分子虽通过氢键聚合部分，但形成的结构尚不稳定^[26]。

随着回生时间延长，直链淀粉和支链淀粉相毗邻的分子间氢键进一步恢复，借助氢键淀粉分子较为致密和高度晶化微晶束得以形成，尤其是支链淀粉外侧短链的重结晶^[27]。

碘蓝值可反映游离淀粉的含量。本研究结果表明，回生淀粉碘蓝值显著低于原淀粉 (0 d)，这与段春月^[12]的研究结果较为一致。原淀粉 (0 d) 中直链淀粉结构完整，回生淀粉中直链淀粉分子间的氢键遭到破坏，发生断裂，结构发生全部或部分解体，碘分子无法进入淀粉螺旋环，形成淀粉碘络合物的量减少^[28]。随着回生时间延长，淀粉分子在低温下又自动排列成序，直链淀粉相邻分子间氢键逐渐恢复连接成高度致密结构，碘分子进入螺旋环与其形成络合物，碘蓝值逐渐增大^[29]。老化度是淀粉

回生程度的标志。本研究结果表明, 随回生时间延长老化度呈逐渐增大趋势, 这可能是由于淀粉粒中晶态及非晶态分子间氢键重新键合, 由散乱状态逐渐恢复成有序状态, 水分子较难与淀粉分子结合, 引起凝胶析水率增大^[30]。

水溶性指数和膨胀力映射出淀粉分子与水分子之间相互作用力大小。本研究显示, 原淀粉(0 d)水溶性指数和膨胀力均显著高于回生淀粉, 究其原因可能是回生处理引起支链淀粉结构解离, 淀粉颗粒无定形区、结晶区内淀粉链之间相互作用程度变弱^[31], 淀粉颗粒膨胀遭到阻碍。随回生时间的延长, 水溶性指数、膨胀力整体上表现为增大趋势, 原因可能是淀粉内分子间发生交互作用, 分子之间通过氢键重新连接, 此时水分子通过氢键连接到直链淀粉和支链淀粉暴露的羟基基团上, 增强与淀粉分子的亲和力, 引起淀粉颗粒膨胀、溶解^[32]。

3.2 体外消化性和热力学特性

淀粉体外消化性受淀粉含量、淀粉比例以及淀粉结晶度的影响。本研究结果表明, 回生淀粉的消化率整体上略高于原淀粉(0 d)。究其原因, 一方面可能是由于低温回生将淀粉表面复合物层以及淀粉内部链支结构破坏, 淀粉晶体密度较低, 更易于消化吸收; 另一方面可能是由于回生后淀粉体积变大、质地变得坚硬、表面较为粗糙且出现凹陷、空隙类似蜂窝状损伤等物理裂痕较多^[33], 此时淀粉颗粒较为松散, 网状结构通道打开, 更易于消化酶进入淀粉颗粒内部, 这与段春月^[12]研究结果较为一致。本研究结果显示, 回生淀粉 T_0 值、 T_p 值、 T_c 值和 ΔH 值较原淀粉(0 d)低, 表明经回生处理后淀粉结晶稳定性差, 结构出现不同程度塌陷, 凝胶化焓值降低^[34], 更有利于晶体熔融发生, 这与Buckow等^[35]的研究结果较为一致。

3.3 组织学特性

板栗淀粉回生过程中的结构演变与其直链淀粉、支链淀粉的结构缠绕关系密切^[36]。本研究通过扫描电子显微镜发现, 淀粉颗粒在回生过程中网状结构发生很大演变, 在回生初期, 整个淀粉凝胶组织基本上还处于塌陷状态, 这与刘静^[37]观察到的结果一致; 在3~7 d期间直链淀粉链内和链间聚合有序趋势逐渐增强^[38], 支链淀粉外侧短链通过糖苷键重新连接形成交织网状结构, 网状结构开始搭建, 淀粉凝胶的保水能力逐渐变差^[39]; 14 d时淀粉网状结构出现一定的塌陷和断裂, 整体组织呈现较不均匀状态, 这可能与淀粉在回生过程淀粉颗粒吸水膨胀, 冷却后颗粒表面形成凹陷, 以及淀粉分子重结晶引

起凝胶网络持水能力降低和内部水分流失有关^[40]。

4 结论

板栗淀粉糊化后经不同回生时间处理, 虽然结构得以恢复, 但是其中直链淀粉含量仍低于原淀粉。不同回生时间对支链淀粉含量影响不明显, 对淀粉老化度影响明显, 14 d老化度较之1 d显著增加22.47%。回生淀粉的水溶性指数和膨胀力与原淀粉相比明显下降, 淀粉经糊化-回生处理, 其体外消化率略高于原淀粉。板栗淀粉回生初期, 其三维空间网状结构逐渐恢复, 后期淀粉凝胶表面变的粗糙且边缘出现一定程度的溶解和塌陷。研究结果可为板栗淀粉相关衍生产品开发及抑制淀粉回生提供基础数据, 后续研究可聚焦淀粉凝胶回生期间的质构特性变化, 并结合低场核磁共振等技术探究其在回生期间水分分布及迁移变化规律。

参考文献:

- [1] 刘荟, 周葵, 张雅媛, 等. 板栗淀粉、蛋白质及全粉的特性及在面包中应用研究[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(7): 54-61, 83.
LIU H, ZHOU K, ZHANG Y Y, et al. Chestnut starch, protein, whole flour and its application in bread[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2021, 36(7): 54-61, 83. (in Chinese)
- [2] 刘畅, 王书军, 王硕. 板栗淀粉结构和功能特性研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(11): 157-162.
LIU C, WANG S J, WANG S. Structure and functional properties of chestnut starches[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2016, 31(11): 157-162. (in Chinese)
- [3] 王纪辉, 耿阳阳, 胡伯凯, 等. 基于LF-NMR探究板栗失水过程中质构和色差变化[J]. *植物科学学报*, 2024, 42(3): 366-376.
WANG J H, GENG Y Y, HU B K, et al. Changes in texture and color during chestnut (*Castanea mollissima* Blu.) water loss based on LF-NMR[J]. *Plant Science Journal*, 2024, 42(3): 366-376. (in Chinese)
- [4] 王纪辉, 耿阳阳, 刘亚娜, 等. 基于低场核磁共振技术探究不同水分含量对熟化板栗品质的影响[J]. *核农学报*, 2023, 37(4): 769-780.
WANG J H, GENG Y Y, LIU Y N, et al. Effects of different moisture content on the quality of processed chestnut (*Castanea mollissima*) based on low-field nuclear magnetic resonance technology[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2023, 37(4): 769-780. (in Chinese)
- [5] WANG Y, ZHAO J K, WU Y W, et al. Processing of air-dried chestnut and physicochemical properties of its starch with low digestibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106051.
- [6] WANG M, WU Y W, LIU Y G, et al. Effect of ultrasonic and microwave dual-treatment on the physicochemical properties of chestnut starch[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1718.
- [7] ZHAO J K, ZHANG Y Y, WU Y W, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of starch from naturally air-dried

- chestnut[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117: 1074–1080.
- [8] WANG M, SUN M Q, ZHANG Y Y, et al. Effect of microwave irradiation-retrogradation treatment on the digestive and physicochemical properties of starches with different crystallinity[J]. *Food Chemistry*, 2019, 298: 125015.
- [9] 李照茜, 文晓语, 金凤, 等. 湿热处理对板栗淀粉结构及理化性质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(9): 69–74, 80.
- LI Z X, WEN X Y, JIN F, et al. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of chestnut starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(9): 69–74, 80. (in Chinese)
- [10] 陈瑾, 何大伟, 陈玲. 湿热处理环境下咖啡酸/绿原酸对板栗淀粉消化和回生性能的影响[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(8): 41–48.
- CHEN J, HE D W, CHEN L. Effect of caffeic acid/chlorogenic acid on digestion and retrogradation properties of chestnut starch under heat-moisture treatment[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 50(8): 41–48. (in Chinese)
- [11] 谢亚敏, 许飞, 陈洁, 等. 多酚与淀粉相互作用对板栗淀粉特性的影响[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(5): 30–38.
- XIE Y M, XU F, CHEN J, et al. Study on the interaction between polyphenols and starch and its effect on chestnut starch properties[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 42(5): 30–38. (in Chinese)
- [12] 段春月. 板栗淀粉理化特性及老化机理研究[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2021.
- DUAN C Y. Study on physicochemical properties and aging mechanism of chestnut starch[D]. Qinhuangdao: Hebei Normal University of Science & Technology, 2021. (in Chinese)
- [13] 马明星. 不同老化温度及时间对脱支豌豆淀粉多尺度结构及理化特性影响研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2019.
- MA M X. Effects of different aging temperatures and time on multi-scale structure and physical and chemical properties of debranched pea starch[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2019. (in Chinese)
- [14] 郭泽航, 余子香, 迪珂君, 等. 高压均质对板栗淀粉糊化、流变及质构特性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(17): 91–97.
- GUO Z H, YU Z X, DI K J, et al. Effects of high pressure homogenization on gelatinization, rheology, texture and polarization characteristics of chestnut starch[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(17): 91–97. (in Chinese)
- [15] KAN L N, LI Q, XIE S S, et al. Effect of thermal processing on the physicochemical properties of chestnut starch and textural profile of chestnut kernel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 614–623.
- [16] 刘建奎, 商博, 邢晓婷, 等. 4种方法测定小米直链淀粉含量的比较[J]. *食品科学*, 2023, 44(12): 217–224.
- LIU J L, SHANG B, XING X T, et al. Comparison of four methods for the determination of the amylose content in foxtail millet[J]. *Food Science*, 2023, 44(12): 217–224. (in Chinese)
- [17] YANG T T, TAN X M, HUANG S, et al. Effects of experimental warming on physicochemical properties of indica rice starch in a double rice cropping system[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125981.
- [18] 吴卫国, 谭兴和, 熊兴耀, 等. 不同工艺和马铃薯品种对马铃薯颗粒全粉品质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2006, 21(6): 98–102.
- WU W G, TAN X H, XIONG X Y, et al. Processing technology and potato varieties vs property of potato granules[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2006, 21(6): 98–102. (in Chinese)
- [19] 赖小玲, 肖生鸿, 陈华絮, 等. 四种食品添加剂对菠萝蜜种子淀粉老化度与冻融稳定性的影响[J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(11): 167–171.
- LAI X L, XIAO S H, CHEN H X, et al. Four kinds of food additive's effect on retrogradation degree and frozen thawed stability for the jackfruit seed starch[J]. *Food Research and Development*, 2009, 30(11): 167–171. (in Chinese)
- [20] GAO L C, WANG H L, WAN C X, et al. Structural, pasting and thermal properties of common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) starches affected by molecular structure[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156: 120–126.
- [21] WANG H L, YANG Q H, FERDINAND U, et al. Isolation and characterization of starch from light yellow, orange, and purple sweet potatoes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 660–668.
- [22] SANDHU K S, SIROHA A K, PUNIA S, et al. Effect of degree of cross linking on physicochemical, rheological and morphological properties of Sorghum starch[J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021, 2: 100073.
- [23] NG S H, ROBERT S D, WAN AHMAD W A N, et al. Incorporation of dietary fibre-rich oyster mushroom (*Pleurotus sajor-caju*) powder improves postprandial glycaemic response by interfering with starch granule structure and starch digestibility of biscuit[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227: 358–368.
- [24] 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 H N, WANG L, CHEN J, et al. Effects of fatty acids and cooking methods on aging properties of chestnut starch[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 43(1): 49–57. (in Chinese)
- [25] YU S F, LIU J L, YANG Y, et al. Effects of amylose content on the physicochemical properties of Chinese chestnut starch[J]. *Starch - Stärke*, 2016, 68(1/2): 112–118.
- [26] KAN L N, ZHAO Q J, HU J Q, et al. Synthesis and physicochemical properties of carboxymethyl chestnut starch[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(6): e13229.
- [27] GU H H, YAO H, WANG F J. Structural and physicochemical properties of resistant starch from Chinese chestnut (*Castanea mollissima*) prepared by autoclaving treatment and pullulanase hydrolysis[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(1): e13364.
- [28] 王萌. 超声波和微波双重处理对淀粉理化性质和功能性质的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2021

- WANG M. Effect of ultrasonic and microwave dual-treatment on the physicochemical and functional properties of starch[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021. (in Chinese)
- [29] 刘天祥. 板栗 C-型淀粉的结构和特性[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- LIU T X. Structure and properties of C- type starch in chestnut[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2020. (in Chinese)
- [30] 李世杰, 段春月, 刘畅. 微波对板栗淀粉结构和理化性质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(2): 31–35, 49.
- LI S J, DUAN C Y, LIU C. Effects of microwave treatment on structural and physicochemical properties of chestnut starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2020, 35(2): 31–35, 49. (in Chinese)
- [31] 王心, 闫璟圆, 张倩, 等. 甜菜果胶对小麦淀粉老化的影响[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(7): 169–176.
- WANG X, YAN J Y, ZHANG Q, et al. Effect of sugar beet pectin on the retrogradation of wheat starch[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2023, 23(7): 169–176. (in Chinese)
- [32] 王文洁, 张云斌, 童志芳, 等. 油炸参数对甜甜圈感官及淀粉老化品质的影响[J]. *核农学报*, 2023, 37(8): 1618–1625.
- WANG W J, ZHANG Y B, TONG Z F, et al. Effect of frying parameters on sensory and starch retrogradation quality of doughnuts[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2023, 37(8): 1618–1625. (in Chinese)
- [33] KONG X L, YANG W D, ZUO Y M, et al. Characteristics of physicochemical properties, structure and *in vitro* digestibility of seed starches from five loquat cultivars[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126675.
- [34] LIU C, WANG S J, COPELAND L, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of starches from field peas grown in China[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, 64(2): 829–836.
- [35] BUCKOW R, HEINZ V, KNORR D. High pressure phase transition kinetics of maize starch[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81(2): 469–475.
- [36] GUAN J J, CHEN Z W, GUO L P, et al. Evaluate how steaming and sulfur fumigation change the microstructure, physicochemical properties and *in vitro* digestibility of *Gastrodia elata* Bl. starch[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 9: 1087453.
- [37] 刘静. 板栗淀粉老化特性及抗性淀粉的制备[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2020.
- LIU J. Aging characteristics of chestnut starch and preparation of resistant starch[D]. Qinhuangdao: Hebei Normal University of Science & Technology, 2020. (in Chinese)
- [38] YANG Q H, LIU L, LI X D, et al. Physicochemical characteristics of resistant starch prepared from Job's tears starch using autoclaving-cooling treatment[J]. *CyTA - Journal of Food*, 2021, 19(1): 316–325.
- [39] LI K H, ZHANG T Z, REN H H, et al. Structural and physicochemical properties of bracken fern (*Pteridium aquilinum*) starch[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10: 1201357.
- [40] ZHANG W, CHENG B, ZENG X F, et al. Physicochemical and digestible properties of parboiled black rice with different amylose contents[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 934209.

(责任编辑: 徐梦婷)