

带壳/去壳蒸煮处理下凤眼果淀粉消化性能及分子结构的变化

陈睿志, 秦志良, 孙媛媛, 宋贤良, 罗树灿*, 司徒文贝*
(华南农业大学食品学院, 广东广州 510641)

摘要: 凤眼果富含淀粉, 但目前凤眼果淀粉分子结构及其消化性能的研究较少。为此, 该论文探讨带壳/去壳蒸煮处理下凤眼果中淀粉的消化性能与其分子结构, 研究凤眼果淀粉中淀粉分子结构与其性能之间的相互作用关系。实验发现, 煮后去壳的凤眼果淀粉中慢消化淀粉含量较高 (55.16%), 且长支链淀粉 (36<DP<100) 含量较多 (20.15%), 而带壳蒸煮的凤眼果抗性淀粉含量最高 (8.07%)。带壳蒸煮的凤眼果淀粉较去壳蒸煮黏度更低、晶体结构破坏更严重, 淀粉颗粒破碎率高, 极少存在偏光十字现象, 糊化过程中吸热现象消失, 没有吸收峰。由于在自然降温中, 果壳的存在使得样品降温速度慢, 延长了对淀粉的热处理时间, 加剧了短支链淀粉的分解; 同时, 缓慢冷却加重淀粉老化程度, 促进淀粉链形成了新的晶体结构, 并保留了更多的长直链淀粉和短程有序结构, 从而有利于抗消化淀粉的形成。该研究表明, 带壳样品经处理后具有更好的抗消化性能, 这为凤眼果的健康食用及开发利用提供了参考。

关键词: 凤眼果; 淀粉消化率; 分子结构; 流变特性; 短程有序结构

文章编号: 1673-9078(2026)03-126-133

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.3.1820

Changes in Starch Digestibility and Molecular Structure of *Sterculia nobilis* Smith Nuts under Cooking Treatment with and without Shells

CHEN Ruizhi, QIN Zhiliang, SUN Yuanyuan, SONG Xianliang, LUO Shucan*, SITU wenbei*
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510641, China)

Abstract: *Sterculia nobilis* Smith nuts are rich in starch. However, few studies have reported on the molecular structure and digestibility of starch in Smith nuts. To address this, Smith nut samples were subjected to cooking either with or without intact shells to explore the digestibility and molecular structure of starch and investigate their interaction. The experimental results showed that starch from Smith nuts cooked after shell removal exhibited a higher slowly digestible starch content (55.16%) and proportion (20.15%) of long-chain amylopectin (36<DP<100), whereas samples cooked with shells exhibited the highest resistant starch content (8.07%). Compared to the shell-removed sample, starch from the shell-intact sample exhibited a lower viscosity, more severe crystalline structure disruption, higher starch granule fragmentation, and minimal birefringence under polarized light.

引文格式:

陈睿志, 秦志良, 孙媛媛, 等. 带壳/去壳蒸煮处理下凤眼果淀粉消化性能及分子结构的变化[J]. 现代食品科技, 2026, 42(3): 126-133.

CHEN Ruizhi, QIN Zhiliang, SUN Yuanyuan, et al. Changes in starch digestibility and molecular structure of *Sterculia nobilis* smith nuts under cooking treatment with and without shells [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(3): 126-133.

收稿日期: 2024-12-7; 修回日期: 2025-03-18; 接受日期: 2025-03-26

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目 (2025A1515012209); 广东省普通高校省级特色创新项目 (自然科学类) (2022KTSCX015); 华南农业大学大学生创新创业项目 (S2023105641186)

作者简介: 陈睿志 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 预制菜加工技术, E-mail: 939857904@qq.com

通讯作者: 罗树灿 (1969-), 男, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 食品加工及工艺, E-mail: luosc@scau.edu.cn; 共同通讯作者: 司徒文贝 (1987-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品物理加工、天然多糖改性及活性物质控释传输, E-mail: situwenbei@scau.edu.cn

The gelatinization process showed no endothermic peaks, indicating complete disappearance of thermal absorption characteristics. During natural cooling, the presence of shells slowed the cooling rate, prolonged the heat treatment time of starch, and enhanced the degradation of short-chain amylopectin. Meanwhile, slow cooling aggravated the degree of starch retrogradation, promoted the formation of new crystalline structures, and preserved long linear chains and short-range ordered structures, which favored the formation of resistant starch. This study showed that Smith nut samples cooked with shells had better digestive resistance, providing a reference for the development and utilization of Smith nut-based health food.

Key words: *Sterculia nobilis* Smith nuts; starch digestibility; molecular structure; rheological properties; short-range ordered structure

苹婆 (*Sterculia nobilis* Smith) 别名频婆、九层皮、凤眼果等, 梧桐科苹婆属常绿乔木, 原产于中国, 常见于广东、广西、马来西亚、印度尼西亚、日本和越南的肥沃土壤中^[1]。凤眼果是中国的传统食物, 主要由人工种植, 果实成熟期为7月上旬至8月下旬, 富含蛋白质、淀粉、维生素、微量元素等营养成分, 可作为果脯、果仁、糕点等食品加工产品提供优质的原材料^[2,3]。卢艳春等^[4]发明了一种凤眼果果脯的加工方法, 李文砚等^[5]发明了一种以凤眼果种仁为原料经发酵制成的凤眼果保健酒。此外, 凤眼果含有丰富的多酚, 具有抗氧化特性, 以种子入药, 有温胃、健脾、止泻等功效, 在中医中用于治疗胃肠道疾病和痢疾^[6]。

作为天然的高分子碳水化合物, 淀粉是人类日常饮食中最重要的能量来源之一。根据淀粉的水解速率和比例, 将淀粉分为快消化淀粉 (Rapid Digestible Starch, RDS)、慢消化淀粉 (Slowly Digestible Starch, SDS) 和抗性淀粉 (Resistant Starch, RS)^[7], 淀粉消化速率对糖尿病、高血压、肥胖病等慢性疾病有影响^[8]。目前, 可通过物理、化学和生物手段对淀粉结构及其降解速率进行改性, 并应用于健康保健食品的开发。例如, 张添淇^[9]使用淀粉蔗糖酶对糯米、粳米和籼米进行改性并应用于米发糕中, 淀粉蔗糖酶可以延长支链淀粉的分支链, 使得支链淀粉表现出类直链淀粉性质, 三种改性淀粉的添加均在一定程度上提高了米糕的抗消化性能。

蒸煮处理作为一种物理改性技术, 广泛应用于各类淀粉的加工改性中, Hsu 等^[10]探究了蒸煮对粳稻、籼稻淀粉消化率的影响, 发现热处理后, 淀粉结晶结构被破坏, RDS 含量升高, 淀粉消化率上升, 而淀粉老化回生的过程中, 淀粉分子重组成新的紧凑和稳定的结构, 抗消化性能提高。Xie 等^[11]研究发现蒸煮和水煮处理均显著提高大米淀粉 RDS 含量, 而水煮对淀粉多级结构的破坏较蒸煮处理更为严重, SDS 和 RS 含量显著低于蒸煮处理。周葵等^[12]通过常压/高压的隔水/浸水热处理对带壳和去壳板栗品质的影响进行对比分析, 实验发现经热处理后板栗多酚含量降低,

直链淀粉含量增加, 去壳板栗较带壳样品硬度更低。淀粉消化率受其分子结构的影响, 包括淀粉的颗粒大小、晶体结构、分子链长度和分布^[13-15]。因此, 通过改变淀粉的分子结构来调节淀粉的消化特性是目前健康饮食研究的热点之一。

凤眼果果仁中的淀粉含量约为 60%, 因此凤眼果的淀粉品质对其果仁的品质有影响。近年来对凤眼果淀粉的研究多集中在其溶解度、溶胀性质等理化特性上, 作为一种特殊淀粉资源, 凤眼果淀粉具有良好的开发应用前景, 但目前相关的研究却很少。为有效利用凤眼果淀粉, 本研究通过不同的蒸煮处理, 探究了凤眼果淀粉的分子结构及消化性能, 讨论了淀粉消化性能与其分子结构之间的相互关系。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

凤眼果, 广东省广州市天河长湴综合市场; 二甲基亚砜 (Dimethyl Sulfoxide, DMSO), 澳大利亚默克公司; 异淀粉酶 (假单胞菌属生产), 爱尔兰 Megazyme 公司; 其余试剂均为分析纯。

Vertex 70 傅里叶红外光谱仪, 美国赛默飞科技公司; D/Max-200 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku Denki 公司; GRAM 100 和 GRAM 1000 尺寸排阻色谱仪, 德国 Mainz 公司; DAWN HELEOS-II 多角度光散射检测器, 美国怀亚特公司; SMART-POL 偏光显微镜, 中国重庆奥特公司; MCR502 流变仪, 澳大利亚安东帕公司; Diamon- I 差示扫描量热仪, 美国 PE 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 凤眼果样品制备及其淀粉提取

凤眼果样品制备: (1) 将未经处理的凤眼果, 命名为 Smith-A; (2) 带壳的凤眼果放置沸水中, 隔水蒸煮 30 min, 凤眼果样品与沸水比例为 1:1 (m/m), 所得样品为带壳蒸煮样品, 命名为 Smith-B; (3) 去壳的凤眼果放置沸水中, 隔水蒸煮 30 min, 凤眼果样

品与沸水比例为 1:1 (m/m), 所得样品为去壳蒸煮样品, 命名为 Smith-C。

凤眼果样品淀粉提取: 将上述所得凤眼果样品烘干, 粉碎, 过 60 目筛, 得粉末状样品。然后, 取 1.000 g 粉末样品, 与 100 mL 0.2% 质量分数的 NaOH 溶液中混合, 25 °C 下磁力搅拌 30 min, 随后 4 000 $r \cdot \min^{-1}$ 离心 10 min, 收集淀粉沉积物并去除沉积物中的黄色物质, 沉淀物重复上述步骤, 用 NaOH 溶液反复浸泡 3 次, 直至无黄色物质出现。干燥 24 h 后, 粉碎淀粉, 过 0.18 mm 筛网。

1.2.2 淀粉体外消化率的测定

参考 Situ 等^[16]的方法, 测定凤眼果淀粉的消化率。具体步骤如下: 称取 1.000 0 g 样品与 20 mL 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸缓冲液 (pH 值 5.2) 混合, 置于沸水浴中 30 min。将混合物冷却至室温, 然后在 37 °C 水浴中以 190 $r \cdot \min^{-1}$ 平衡 10 min。随后, 加入 5 mL 酶溶液 (胰蛋白酶和葡萄糖淀粉酶的混合溶液), 并从此时开始计时分析。在 20 min 后, 取 0.5 mL 上清水解液, 与 20 mL 体积分数 66% 的乙醇混合均匀。再过 100 min 后, 以相同方式取 0.5 mL 上清水解液。20 min 和 120 min 后采集的样品, 分别命名为 G20 和 G120, 并将这些样品在 4 000 $r \cdot \min^{-1}$ 下离心 2 min 后, 利用 GOPOD 试剂盒测定上清液中的葡萄糖浓度。不同样品中 RDS、SDS、RS 含量由以下公式 (1)、(2)、(3) 计算得出:

$$D_1 = G_{20} \times 0.9 \quad (1)$$

$$D_2 = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 \quad (2)$$

$$D_3 = E - D_1 - D_2 \quad (3)$$

式中:

D_1 ——RDS 含量, %;

D_2 ——SDS 含量, %;

D_3 ——RS 含量, %;

E ——总淀粉含量, %;

G_{20} ——体外消化 20 min 采集的样品含量, %;

G_{120} ——体外消化 120 min 采集的样品含量, %;

0.9——葡萄糖缩合形成淀粉单元移去一个水分子的换算系数。

1.2.3 淀粉静态流变性质

参考 Wang 等^[17]的方法, 选用直径 25 mm 平板, 加入糊化好的样品 (质量分数 8% 的凤眼果淀粉沸水浴糊化 30 min), 设置间隙 1 000 μm , 在板的边缘涂上硅油以阻止水分蒸发, 测试温度恒定 25 °C, 剪切速率在 1 min 内从 0~300 s^{-1} 递增, 测定并记录剪切应力变化情况, 剪切应力 (τ) 与剪切速率 (γ) 的曲线对应于以下公式 (4):

$$\tau = K\gamma^n \quad (4)$$

式中:

τ ——剪切应力, Pa;

K ——流体稠度指数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

γ ——剪切速率, $1/\text{s}$;

n ——流动行为指数。

根据该公式, 可以计算出流体稠度指数 (K) 和流动行为指数 (n)。

1.2.4 热性能测定

使用差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 测定淀粉的热性能, 制备水分含量相近 (80%, m/m) 的淀粉浆, 在 25 °C 下平衡 24 h 后进行分析。准确称取 15 mg 样品, 在 40~120 °C 的温度下扫描, 加热速率为 5 °C $\cdot \min^{-1}$ 。

1.2.5 淀粉分子结构分析

1.2.5.1 淀粉颗粒形貌观察

参考 Zhang 等^[18]的方法, 称取 10 mg 样品淀粉分散在 1 mL 蒸馏水中, 使用偏振光显微镜对淀粉悬浊液进行观察, 放大倍数为 400 倍。

1.2.5.2 结晶结构测定

参考 Pu 等^[19]的方法, 将样品表面压平放入 X-射线衍射仪 (X-ray Diffractometer, XRD) 中, 采用单色 Cu-K α 射线, 在管压 40 kV、管流 40 mA、衍射角 (2θ) 扫描区域 4~40°、步长 0.033°、扫描速度 10°/min 条件下进行测试样品的晶体结构。同时, 使用 MDI Jade 软件程序计算样品的相对结晶度 (Relative Crystallinity, RC)。取上面积 (结晶部分) 与总衍射面积 (基于线性基线) 之比作为淀粉的相对结晶度值。样品结晶度由以下公式 (5) 计算得出:

$$X_c = \frac{F_c}{F_a} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

X_c ——淀粉相对结晶度, %;

F_c ——结晶面积;

F_a ——总衍射面积。

1.2.5.3 链结构测定

参考 Liu 等^[20]报道的方法, 利用傅里叶变换红外光谱测定 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), 对淀粉样品的链结构进行测定。采用溴化钾压片法, 以空气为背景, 使用红外光谱仪在波长 4 000~600 cm^{-1} 范围内进行光谱扫描, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 64 次后得到样品谱图。

1.2.5.4 链长分布的测定

参考 Li 等^[21]的方法, 运用尺寸排阻色谱法 (Size Exclusion Chromatography, SEC) 测定淀粉的直链淀粉

和支链淀粉含量及其链长的分布。称取 6 mg 的风眼果淀粉溶解在 DMSO/LiBr 溶液（含 0.5 wt.% LiBr）中，然后在醋酸缓冲液（pH 值 3.5）中用异淀粉酶进行淀粉脱支，以 DMSO/LiBr 溶液为流动相，在流速为 0.6 mL·min⁻¹、柱温为 80 ℃ 的条件下进行洗脱、分离及测定。测定结果以淀粉 SEC 分布 w(logVh) 表示^[22]。

1.3 数据处理

全部试验重复测定 3 次，结果表示为平均值 ± 标准差，采用 Origin 2019、Excel 对数据进行绘图和统计分析，用 SPSS 22.0 软件对数据的显著性差异（*P* < 0.05）进行单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 风眼果淀粉的消化特性

风眼果淀粉的体外消化测定结果（不同消化特性淀粉的质量分数）如表 1 所示，对于 Smith-A 的 RDS 为 16.46%，SDS 为 79.58%，RS 为 3.96%，Smith-B 的 RDS 为 49%，SDS 为 42.93%，RS 为 8.07%，Smith-C 的 RDS 为 42.27%，SDS 为 55.16%，RS 为 2.57%。

与未经处理的 Smith-A 相比，Smith-B 和 Smith-C 的 RDS 显著升高，SDS 显著降低。其中，Smith-B 的变化最大，RDS 上升至 49%，SDS 下降至 42.93%。研究表明，蒸煮处理通常会破坏淀粉的晶体结构，进而导致淀粉的慢消化特性降低或丧失^[23]。因此，经蒸煮后的样品中 RDS 含量增加，SDS 含量降低。在 Smith-B 中，RS 含量显著高于 Smith-A 和 Smith-C。

表 1 风眼果淀粉的消化和分子结构参数（%）

Smith nuts starch (%)			
样品	RDS	SDS	RS
Smith-A	16.46 ± 1.99 ^c	79.58 ± 5.20 ^a	3.96 ± 3.67 ^b
Smith-B	49.00 ± 2.43 ^a	42.93 ± 2.94 ^c	8.07 ± 1.44 ^a
Smith-C	42.27 ± 2.77 ^b	55.16 ± 3.39 ^b	2.57 ± 0.62 ^b

注：同一列中不同字母代表显著差异（*P* < 0.05）。下表同。

2.2 风眼果淀粉的静态流变特性

不同淀粉样品的流变特性如图 1 所示，所有样品均表现出剪切稀释现象，即表观粘度随着剪切速率的增加而降低。与 Smith-B 和 Smith-C 相比，Smith-A 具有更大的黏度和更强的剪切稀释倾向。使用幂律方程对试验数据进行拟合和分析，在 0~300 1/s 剪切速率范围内计算的不同样品的流体稠度指数 *K* 和流动特性指

数 *n* 值如表 2 所示。

根据张晶等^[24]的研究表明，*K* 值越大，样品黏度越高。牛顿流体的 *n* 值为 1，而假塑性流体的 *n* 值小于 1。*n* 值越偏离 1 时，流体的假塑性趋势则更为明显。Smith-B 和 Smith-C 的 *K* 值分别为 2.66 和 3.74，Smith-C 显著高于 Smith-B，即 Smith-C 的黏度高于 Smith-B。淀粉黏度受淀粉链长、淀粉晶体结构等因素的影响，这将在后续论文中结合其他分析进一步讨论。

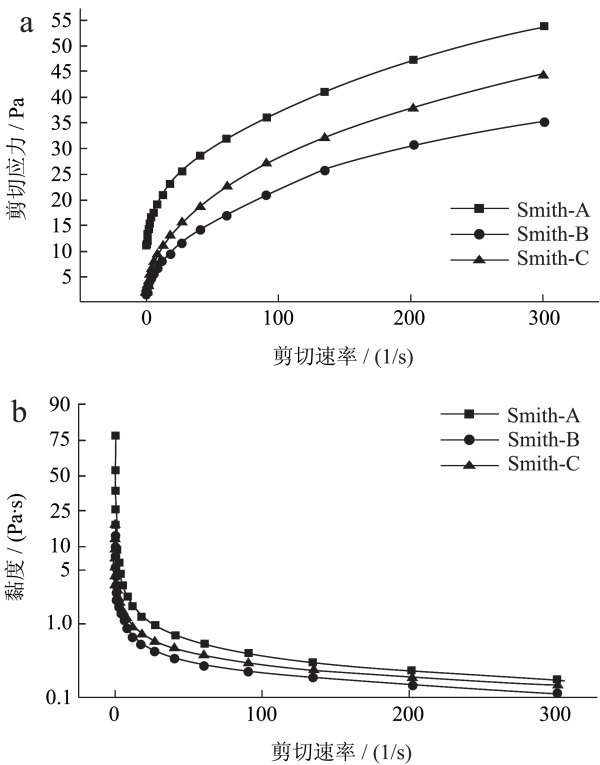


图 1 剪切速率对风眼果淀粉样品静态流变特性的影响
Fig.1 Effect of shear rate on static rheological properties of Smith starch

注：a 为剪切应力；b 为黏度。

表 2 风眼果淀粉的流变参数

Table 2 Rheological parameters of Smith starch			
样品	<i>K</i> /Pa·s ^{<i>n</i>}	<i>n</i>	<i>R</i> ²
Smith-A	12.80 ± 0.62 ^a	0.24 ± 0.01 ^c	0.967
Smith-B	2.66 ± 0.08 ^c	0.46 ± 0.00 ^a	0.998
Smith-C	3.74 ± 0.05 ^b	0.44 ± 0.00 ^b	0.999

2.3 风眼果淀粉的热性能和结晶结构

风眼果淀粉的 DSC 分析如图 2 和表 3 所示，Smith-A 在 77.71~89.84 ℃ 时出现糊化峰，这是支链淀粉糊化所引起的。然而在 Smith-B 和 Smith-C 中，吸热现象几乎完全消失，Smith-B 没有吸收峰，Smith-C 存在一个小吸收峰，该峰的起始温度为 88.59 ℃，峰值温度为 97.55 ℃。这表明淀粉原有的晶体结构在蒸

煮过程中被严重破坏，同时，Smith-B 的破坏程度较 Smith-C 更高，导致无糊化吸收峰。

凤眼果淀粉的偏光显微镜照片如图 3 所示，在自然光条件下，Smith-A 以圆球状为主，形貌较为完整，粒径较为均匀。淀粉颗粒饱满、完整、分散，不聚集，破碎率低。蒸煮处理后，Smith-B 和 Smith-C 淀粉颗粒破碎并聚集成簇。在偏振光条件下，Smith-A 淀粉颗粒中心的偏光十字清晰完整，而 Smith-B 和 Smith-C 仅小部分淀粉颗粒存在偏光十字现象，说明淀粉原有的结晶体系被破坏。Smith-C 存在偏光十字现象的淀粉颗粒数量较 Smith-B 更多，表明 Smith-B 结晶体系的破坏程度更高。

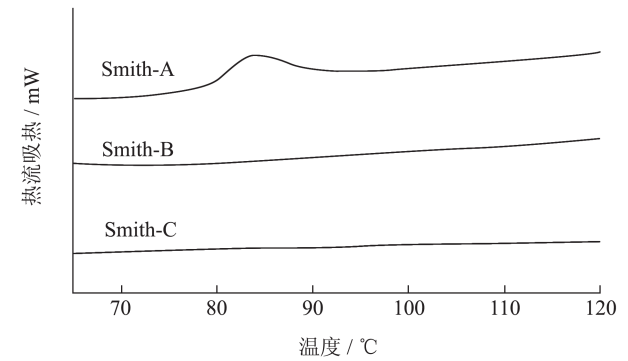


图 2 凤眼果淀粉的差示扫描量热分析

Fig.2 Differential scanning calorimetry patterns of Smith starch

表 3 凤眼果淀粉的结晶度和热性能

Table 3 Crystallinity and thermal properties of Smith starch

样品	结晶度/%	糊化温度/℃			$\Delta H/\text{mJ}$
		T_o	T_p	T_c	
Smith-A	41.63	77.71	82.41	89.84	33.06
Smith-B	26.19	—	—	—	—
Smith-C	32.25	88.59	97.55	107.22	1.0

注：To 为糊化初始温度，Tp 为峰值温度，Tc 为终止温度。

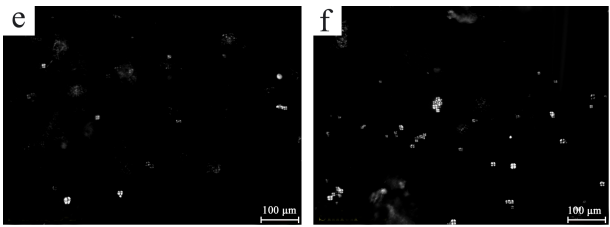
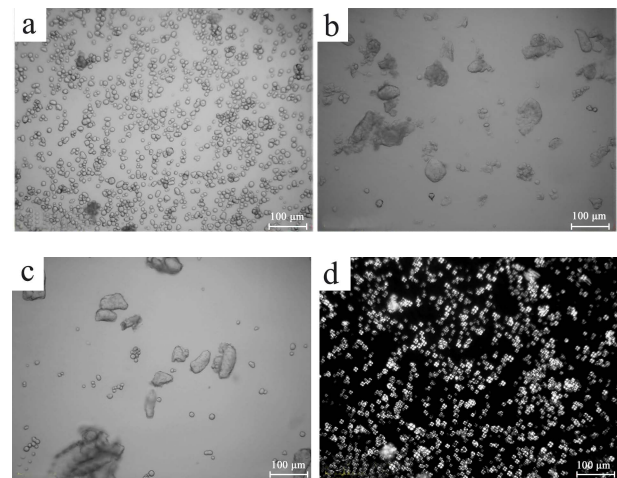


图 3 凤眼果淀粉的偏光显微镜照片

Fig.3 Polarized light microscopic photos

注：Smith-A-1 (a)、Smith-B-1 (b)、Smith-C-1 (c) 为自然光条件下显微镜照片，Smith-A-2 (d)、Smith-B-2 (e)、Smith-C-2 (f) 为偏振光条件下显微镜照片。

凤眼果淀粉的 XRD 分析如图 4 所示，Smith-A 在 15°、23°、17° 和 18° 处有很强的衍射峰，根据 Bian 等^[25]的研究，Smith-A 呈现出典型的 A 型晶体结构，同时，在 20° 处有一个 V 型淀粉衍射特征峰，这可能与直链淀粉与脂肪的配合物形成有关。而 Smith-B 和 Smith-C 在 18° 处的衍射峰消失，15°、17° 和 23° 处仍存在特征峰，但强度减弱。20° 处的 V 形衍射峰强度偏移至 19.7°，说明处理破坏了淀粉中的长程有序结构^[26]。Smith-A、Smith-B 和 Smith-C 的结晶度 (RC) 分别为 41.63%、27.09% 和 32.25%，经水热处理后样品的相对结晶度均有降低，这与淀粉颗粒在蒸煮过程中分子链断裂，双螺旋结构被破坏有关。结合 DSC 分析结果，凤眼果淀粉原有的晶体结构在蒸煮过程中被严重破坏，随着温度降低，Smith-B 和 Smith-C 中的淀粉分子链发生老化，在老化过程中，被破坏的淀粉链形成了新的晶体结构，从而改变了淀粉的热行为，这也是 Smith-B 和 Smith-C 结晶度较低的原因。这一结果与 XRD 分析一致。

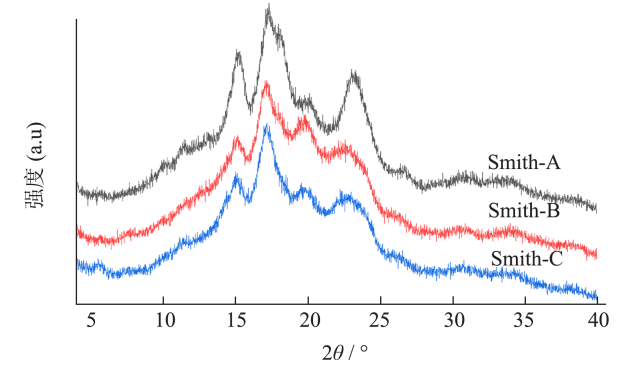


图 4 凤眼果淀粉的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Smith starch

Smith-B 在处理时保留了外壳，因此热量进入内部速度较慢。同样地，由于外壳的保护作用，蒸煮后降温，壳内冷却速度也相对较慢。Smith-C 在处理时去除了外壳，因此在反应过程中加热和冷却的速度相

对较快。在水分子和热能的共同作用下,淀粉分子内或分子间的氢键被破坏,导致有序结构破坏^[27]。而水热处理可以控制淀粉的消化特性,促进淀粉链在结晶区和非结晶结构中的相互作用^[28]。

根据前人的研究,A型结晶结构的淀粉表面有通道与淀粉颗粒内部中心区域连同,当与消化酶接触时,消化酶借助通道进入淀粉颗粒中心,并以“side-by-side”的形式,沿着淀粉颗粒内部通道,对内部的结晶区域和非晶区域进行水解消化,葡萄糖缓慢释放,而呈现慢消化特性。B型淀粉则由于表面缺少通道而呈现抗消化的特性^[29]。XRD结果显示凤眼果淀粉为A型结晶结构淀粉,同时,凤眼果原淀粉 Smith-A 的 SDS 含量为 79.58%,含量较高,有良好的慢消化性能,这也与 XRD 的分析结果相吻合。

带壳和去壳蒸煮样品均含有一定量的 SDS,与其结晶结构有关,但去壳样品的 SDS 含量明显高于带壳样品,带壳蒸煮样品中 SDS 的减少和 RDS 的增加均高于去壳蒸煮样品,这是因为淀粉中双螺旋结构的丧失和淀粉颗粒结晶重排^[30]。同时,果壳的存在使样品在自然冷却过程中散热缓慢,从而增加了热处理时间,导致带壳蒸煮的 Smith-B 的淀粉结构相对去壳蒸煮的 Smith-C 发生了更大的变化(如:淀粉链长分布、淀粉分子链聚合度差异等),这将在后续论文中结合其他分析测试进行进一步讨论。

2.4 凤眼果淀粉的傅里叶红外分析

图 5 为不同处理的凤眼果淀粉样品的 FT-IR 光谱。与 Smith-A 相比,Smith-B 和 Smith-C 中既没有峰消失也没有新的峰形成,说明蒸煮处理没有新的官能团和共价键形成。在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个宽谱带,这是由于 -OH 的伸缩振动形成。 $2\,931\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个吸收峰,这与 $-\text{CH}_2$ 基团的拉伸振动有关^[31]; $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与分子间氢键的弯曲振动有关^[32];在 $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处存在多个吸收峰,这与 C-C 和 C-O 的拉伸振动有关, $1\,077\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰与氢键的形成有关^[33]。

与 Smith-A 相比,Smith-B 和 Smith-C 在 $1\,077\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值强度降低,在 995 cm^{-1} 的波动主要是由于 C-O-H 的弯曲振动。此外,研究表明, $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与结晶区有关,而 $1\,022\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值与非晶态区有关^[34], $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,022\text{ cm}^{-1}$ 处峰值的比值 $R_{1047/1022}$ 可以用来表征淀粉的表面分子短程有序结构,其值越高,淀粉的有序度越高,Smith-A、Smith-B、Smith-C 的 $R_{1047/1022}$ 值分别为 0.208 7、0.487 6、0.452 1,在带壳蒸煮样品中存在更多的短程有序结构。如前所

述,带壳烹煮的 Smith-B,由于散热缓慢导致凤眼果受热的时间,淀粉中双螺旋结构的丧失。同时,在这蒸煮后持续受热的过程中,部分游离的短支链淀粉持续分解,其后又重新重排结晶,进而影响了带壳样品的短程有序结构^[35]。

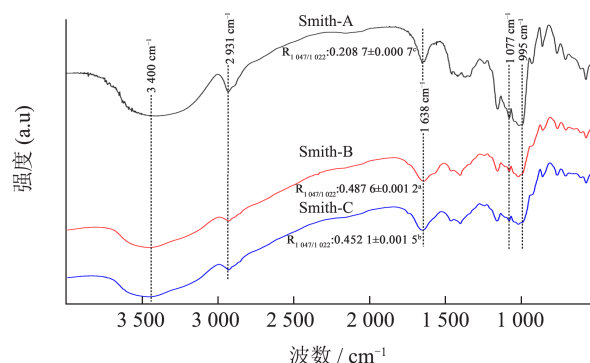


图 5 凤眼果淀粉的 FT-IR 光谱

Fig.5 FT-IR spectra of Smith starch under different treatment

2.5 凤眼果淀粉的链长分布

通过 SEC 分析得到淀粉样品中分子链的链长分布 (Chain-length Distribution, CLD) 和聚合度 (Degree of Polymerization, DP) 的数量分布 (图 6 和表 4), $\text{DP} > 100$ 的去分支淀粉通常表征为直链淀粉, $\text{DP} \leq 100$ 的去分支淀粉表征为支链淀粉^[36]。

所有样品在 $1 < \text{DP} < 100$ 范围内均存在两个支链淀粉峰,参考 Zhang 等^[23]的研究,第一个支链淀粉峰 (AP 1) 代表短支链淀粉,被限制在无定形结晶层内,第二个支链淀粉峰 (AP 2) 代表长支链淀粉。由表 3 可知,Smith-A、Smith-B、Smith-C 中 AP 1 ($6 \leq \text{DP} \leq 36$) 的比例分别为 53.72%、51.61%、49.65%,在 $36\sim 100$ (AP 2) 范围内的比例分别为 19.91%、17.22% 和 20.15%,其中带壳蒸煮样品的长支链淀粉分支比例显著低于原淀粉样品和去壳蒸煮样品。第三个淀粉峰 AM ($100 < \text{DP} < 20\,000$) 则由直链淀粉链组成,直链淀粉又可分为短直链淀粉 ($100 < \text{DP} \leq 1\,000$)、中直链淀粉 ($1\,000 < \text{DP} \leq 5\,000$) 和长直链淀粉 ($5\,000 < \text{DP} \leq 20\,000$)^[37]。AM 在 Smith-A、Smith-B 和 Smith-C 中的比例分别为 25.12%、29.42% 和 29.01%。其中,AM 在 Smith-B 和 Smith-C 中的比例显著大于 Smith-A,尤其是在 $100 < \text{DP} < 1\,000$ 范围内。带壳样品 Smith-B 的短直链淀粉含量 (质量分数) 为 22.97%,与去壳样品 Smith-C (24.01%) 相近,无显著差异 ($P < 0.05$)。而 Smith-B 的长直链淀粉含量 (质量分数) 为 6.45% ($1\,000 < \text{DP} \leq 10\,000$),与 Smith-C (5%) 差异显著 ($P < 0.05$)。

表 4 凤眼果淀粉中直链淀粉和支链淀粉的链长分布 (%)

Table 4 Chain-length distributions of amylose and amylopectin of Smith nuts starches (%)				
样品	6<DP<36	36<DP<100	100<DP<1 000	1 000<DP<10 000
Smith-A	53.72 ± 0.21 ^a	19.91 ± 0.16 ^a	16.34 ± 0.35 ^b	8.78 ± 0.06 ^a
Smith-B	51.61 ± 0.39 ^{ab}	17.22 ± 0.31 ^b	22.97 ± 0.61 ^a	6.45 ± 0.39 ^b
Smith-C	49.65 ± 0.24 ^b	20.15 ± 0.08 ^a	24.01 ± 0.10 ^a	5.00 ± 0.35 ^c

注：同一列中不同字母代表显著差异 ($P<0.05$)。

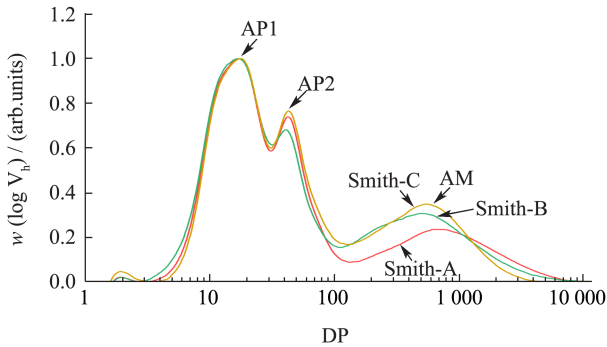


图 6 凤眼果淀粉的尺寸排阻色谱图谱

Fig.6 Size-exclusion chromatography patterns of Smith starch

结合前人的研究，淀粉分子结构的破坏会直接影响其消化特性^[38]，Wang 等^[35]研究发现，含有更多长支链淀粉的淀粉底物对消化酶的敏感性更低，聚合度 (DP) 较低的淀粉链更容易被高温和酶等因素分解。Situ 等^[16]的研究中发现，DP 在 36~100 范围内的淀粉链有助于提高淀粉样品的慢消化性能。

在本论文研究中，结合 SEC 结果，Smith-B 和 Smith-C 中 DP 在 6~36 范围内的比例分别为 51.61% 和 49.65%，在这一范围内 Smith-B 的比例高于 Smith-C。DP 为 36~100 的范围内，Smith-B 和 C 的比例分别为 17.22% 和 20.15%，Smith-C 的比例明显高于 Smith-B。而且，除支链淀粉外，长直链淀粉含量对淀粉的消化性能有直接影响。对于抗性淀粉，带壳蒸煮样品的 RS 含量高于原淀粉样品和去壳蒸煮样品。同时，带壳样品在 1 000~10 000 的 DP 范围内的比例是所有样品中最高的，含有 6.45% 的长直链淀粉链 (1 000<DP<10 000) 和 22.97% 的短直链淀粉链 (100<DP<1 000)。Martinez 等^[39]的研究发现直链淀粉含量高可能会形成能抵御消化的分子结构。带壳烹煮的 Smith-B，由于散热缓慢导致更多短支链淀粉分解，长直链淀粉所占比例增加，形成更多短程有序结构；同时，淀粉糊化后降温缓慢有利于淀粉老化，有利于提高淀粉的抗消化性能，从而使 Smith-B 的 RS 含量高于其他样品。

另外，Zhou 等^[40]研究发现，淀粉凝胶的硬度和内聚性与淀粉长支链数量相关。结合 SEC 结果，去壳处理样品的长支链淀粉链 (36<DP<100) 含量显著

高于带壳处理样品，影响了其流变特性。同时，结合 XRD 结果分析，带壳蒸煮样品的淀粉结晶度最低，结晶结构破坏严重，非晶态结构增多表明热处理有改变支链淀粉链长分布改变，影响分子间缠结作用，进而影响样品黏度^[41]。

3 结论

为了有效开发利用凤眼果淀粉资源，本论文探讨了不同处理对凤眼果淀粉消化特性及分子结构的影响。研究发现，经蒸煮后，无论是否带有果壳，凤眼果淀粉中原有的结晶结构被破坏，部分淀粉链被分解，重排形成新的结晶结构。带壳蒸煮的凤眼果中抗消化淀粉含量更高，这与其长直链淀粉 (1 000<DP<10 000) 比例更高有关。由于果壳的存在，蒸煮后凤眼果在其中降温缓慢，延长了受热时间，导致其中短支链淀粉分解，而长直链淀粉得到保留，形成了短程有序结构，有助于抵抗消化。根据本研究结果，在普通民众食用凤眼果时，可采用带壳蒸煮的方式，凤眼果经缓慢冷却，促进抗消化淀粉的生成，从而减少葡萄糖的急剧释放，维持血糖平衡。而在产品开发方面，可利用去壳蒸煮增加慢消化淀粉含量，开发慢消化功能型食品，利用葡萄糖释放持久特性，供长时间作业或运动人员的能量补给。本研究为凤眼果的健康食用及开发利用提供了一定的参考。

参考文献

[1] 孔方南,周彩霞,卢美瑛,等.苹婆果壳色素的提取及稳定性研究[J].中国食品添加剂,2024,35(1):60-70.

[2] ZHANG Y, SHEN R, MO Y, et al. Colletotrichum siamense: A novel leaf pathogen of Sterculia nobilis Smith detected in China [J]. Forest Pathology, 2020, 50(1): e12575.

[3] 彭珩,刘心,陈蔚辉,等.苹婆萝卜糕的研制[J].现代食品,2022, 28(7):50-53.

[4] 卢艳春,杨志强,周婧,等.一种苹婆果脯的加工方法:中国, 201510578465.X[P].2015-09-11.

[5] 李文砚,周婧,韦优,等.苹婆保健酒及其制备方法:中国, 201811186363.3[P].2018-10-11.

[6] SONG J, SUN P, WANG R, et al. Gastroprotective effects of methanolic extract of Sterculia nobilis Smith seeds in reserpine-induced gastric ulcer in mice [J]. Journal of Food Biochemistry, 2015, 39(3): 230-237.

- [7] MAGALLANES-CRUZ P A, FLORES-SILVA P C, BELLO-PEREZ L A. Starch structure influences its digestibility: A review [J]. Journal of Food Science, 2017, 82(9): 2016-2023.
- [8] 靳玉龙.GI值的测定方法和影响因素及低GI食品生理学功能的研究进展[J].现代食品科技,2024,40(3):350-360.
- [9] 张添淇.不同类型大米淀粉酶法支链延长修饰研究及应用[D].无锡:江南大学,2020.
- [10] HSU R J, CHEN H, LU S, et al. Effects of cooking, retrogradation and drying on starch digestibility in instant rice making [J]. Journal of Cereal Science, 2015, 65: 154-161.
- [11] XIE X, QI L, XU C, et al. Understanding how the cooking methods affected structures and digestibility of native and heat-moisture treated rice starches [J]. Journal of Cereal Science, 2020, 95: 103085.
- [12] 周葵,李明娟,张雅媛,等.典型热加工对板栗品质的影响[J].食品与机械,2022,38(11):190-197.
- [13] CHUNG H, LIU Q, LEE L, et al. Relationship between the structure, physicochemical properties and *in vitro* digestibility of rice starches with different amylose contents [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 968-975.
- [14] SHI J, SWEEDMAN M C, SHI Y. Structural changes and digestibility of waxy maize starch debranched by different levels of pullulanase [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 194: 350-356.
- [15] DHITAL S, SHRESTHA A K, GIDLEY M J. Relationship between granule size and *in vitro* digestibility of maize and potato starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 480-488.
- [16] SITU W, SONG X, LUO S, et al. Digestibility and structures of vinasse starches with different types of raw rice and fermented leaven [J]. Food Chemistry, 2019, 294: 96-103.
- [17] WANG Y, YU L, XIE F, et al. On the investigation of thermal/cooling-gel biphasic systems based on hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch [J]. Industrial Crops and Products, 2018, 124: 418-428.
- [18] ZHANG B, LI X, LIU J, et al. Supramolecular structure of A- and B-type granules of wheat starch [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(1): 68-73.
- [19] PU H, CHEN L, LI L, et al. Multi-scale structural and digestion resistibility changes of high-amylose corn starch after hydrothermal-pressure treatment at different gelatinizing temperatures [J]. Food Research International, 2013, 53(1): 456-463.
- [20] LIU Y, CHEN L, XU H, et al. Understanding the digestibility of rice starch-gallic acid complexes formed by high pressure homogenization [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 856-863.
- [21] LI M, XIE F, HASJIM J, et al. Establishing whether the structural feature controlling the mechanical properties of starch films is molecular or crystalline [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 262-270.
- [22] CAVE R A, SEABROOK S A, GIDLEY M J, et al. Characterization of starch by size-exclusion chromatography: The limitations imposed by shear scission [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(8): 2245-2253.
- [23] ZHANG G, VENKATACHALAM M, HAMAKER B R. Structural basis for the slow digestion property of native cereal starches [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(11): 3259-3266.
- [24] 张晶,张美莉.超高压处理对燕麦淀粉颗粒特性、热特性及流变学特性的影响[J].食品科学,2020,41(23):114-121.
- [25] BIAN L, CHUNG H. Molecular structure and physicochemical properties of starch isolated from hydrothermally treated brown rice flour [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 345-352.
- [26] BULÉON A, COLONNA P, PLANCHOT V, et al. Starch granules: structure and biosynthesis [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1998, 23(2): 85-112.
- [27] WANG B, GAO W, KANG X, et al. Structural changes in corn starch granules treated at different temperatures [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106760.
- [28] HOOVER R. The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, 50(9): 835-847.
- [29] ZHANG G, HAMAKER B R. Slowly digestible starch: Concept, mechanism, and proposed extended glycemic index [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2009, 49(10): 852-867.
- [30] CHUNG H, LIU Q, HOOVER R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(3): 436-447.
- [31] SUN Y, WANG M, MA S, et al. Physicochemical characterization of rice, potato, and pea starches, each with different crystalline pattern, when incorporated with konjac glucomannan [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105499.
- [32] REN Y, RONG L, SHEN M, et al. Interaction between rice starch and *Mesona chinensis* Benth polysaccharide gels: Pasting and gelling properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 240: 116316.
- [33] ZHUANG Y, WANG Y, YANG H. Characterizing digestibility of potato starch with cations by SEM, X-ray, LF-NMR, FTIR [J]. Food Chemistry, 2023, 424: 136396.
- [34] 韩雪琴,黄立新,郝娟,等.没食子酸与大米淀粉的相互作用[J].现代食品科技,2021,37(10):103-111.
- [35] WANG R, ZHANG H, CHEN Z, et al. Structural basis for the low digestibility of starches recrystallized from side chains of amylopectin modified by amylsucrase to different chain lengths [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 241: 116352.
- [36] WANG K, HASJIM J, WU A C, et al. Variation in amylose fine structure of starches from different botanical sources [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(19): 4443-4453.
- [37] JI S, XU T, LI Y, et al. Effect of starch molecular structure on precision and texture properties of 3D printed products [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 125: 107387.
- [38] KUANG Q, XU J, WANG K, et al. Structure and digestion of hybrid indica rice starch and its biosynthesis [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 402-407.
- [39] MARTINEZ M M, LI C, OKONIEWSKA M, et al. Slowly digestible starch in fully gelatinized material is structurally driven by molecular size and A and B1 chain lengths [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 197: 531-539.
- [40] ZHOU W, YANG J, HONG Y, et al. Impact of amylose content on starch physicochemical properties in transgenic sweet potato[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 122: 417-427.
- [41] 胡荣,汪楠,张甫生,等.高压均质处理对豌豆淀粉流变特性及多尺度结构的影响[J].食品科学,2023,44(5):53-61.