

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 5 月 10 日 (10.05.2024)



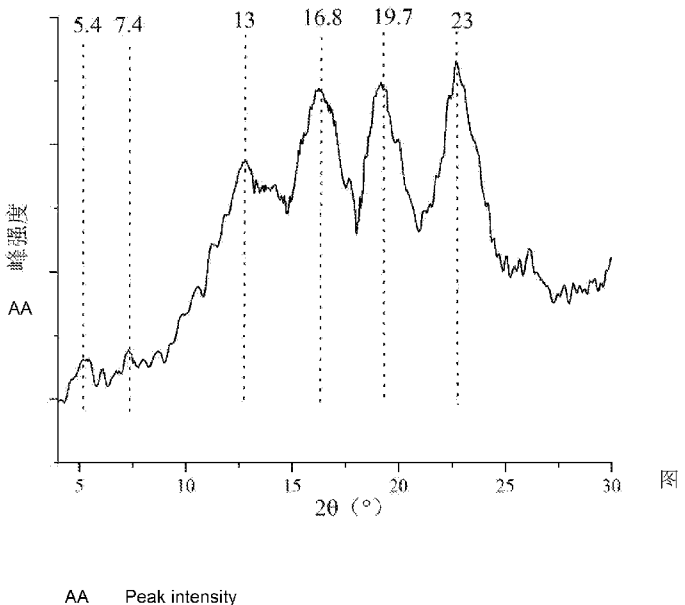
(10) 国际公布号
WO 2024/092983 A1

- (51) 国际专利分类号:
C12P 19/04 (2006.01) *A23L 29/212* (2016.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/140262
- (22) 国际申请日: 2022 年 12 月 20 日 (20.12.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211369208.1 2022年11月3日 (03.11.2022) CN
- (71) 申请人: 江南大学 (JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 詹锦玲 (ZHAN, Jinling); 中国江苏省无锡市
滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。 陈

- 浩 (CHEN, Hao); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖
大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。 田耀旗 (TIAN,
Yaoqi); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800
号, Jiangsu 214122 (CN)。 田师雨 (TIAN, Shiyu); 中
国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu
214122 (CN)。 麻荣荣 (MA, Rongrong); 中国江苏
省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122
(CN)。 王凡 (WANG, Fan); 中国江苏省无锡市滨湖
区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
- (74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代
理有限公司 (HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省
哈尔滨市松北区科技一街99号18栋E区501
彭素琴, Heilongjiang 150028 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYMORPHIC RESISTANT STARCH

(54) 发明名称: 一种多晶型抗性淀粉的制备方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a polymorphic resistant starch. The method uses high-amylose maize starch as the raw material and plasma-activated water with a pH value of 4-5 for formulating a high-concentration starch emulsion; by means of the combination of a pullulanase with ultrasonic-assisted complexing technology, on the basis of retaining the thermoresistant B-type crystal, a thermolabile amorphous region after declustering is efficiently complexed with fatty acids, cooled for crystallization to form a B+VI-type crystal, and then subjected to toughening treatment to give an A+B+VII-type crystal with a higher thermal resistance. The prepared polymorphic resistant starch has a purity of up to 69.6%, high thermal stability, high crystallinity, and good palatability,

[见续页]

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

and is thus suitable for use as a functional food ingredient in foods and prospective in regulating blood glucose and cholesterol levels and intestinal health, etc.

(57) 摘要: 一种多晶型抗性淀粉的制备方法, 以高直链玉米淀粉为原料, 使用pH 4-5的等离子体活化水调制高浓度淀粉乳, 通过普鲁兰酶联合超声波辅助络合技术, 在保留耐热B-型结晶的基础上, 使不耐热的无定形区解簇后与脂肪酸高效络合, 经过冷却结晶形成B+VI-型结晶, 再通过韧化处理得到耐热性更高的A+B+VII-型结晶。制备的多晶型抗性淀粉含量高达69.6%, 耐热稳定性高, 结晶度高, 适口性好, 可以作为食品中的功能性食品配料, 对血糖、胆固醇水平调节、肠道健康调控等方面具有实践价值。

一种多晶型抗性淀粉的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多晶型抗性淀粉的制备方法，属于淀粉改性技术领域。

背景技术

常见的抗性淀粉主要分为 5 种：RS1(物理包埋淀粉)、RS2(天然抗性淀粉颗粒)、RS3（老化淀粉）、RS4（化学改性淀粉）和 RS5（淀粉-脂质复合物）。RS1、RS2 是天然存在的，结晶类型与淀粉来源密切相关，玉米等禾谷类淀粉为 A-型结晶，生香蕉、马铃薯等为 B-型结晶。RS1 和 RS2 通常热稳定差，这两类 RS 在热加工过程中损失掉绝大部分。RS3 在淀粉重结晶过程中形成，通过调控回生温度、水分含量等重结晶条件可产生 A-型结晶或 B-型结晶，产品耐热性差异较大（70℃~150℃），持水性低。RS4 通过引入化学官能团引起淀粉分子结构变化得到，但其生产时间长，产品质量可能发生变化，反应速率低、污染环境，同时在食品工业中需要特别考虑产品的安全性要求，对所用试剂有很大的限制。RS5 为 V-型结晶，根据耐热性分为 VI-型结晶和 VII-型结晶两类；VI-型结晶结构有序性相对较低，解离温度约 95℃~105℃；VII-型结晶有序性相对较高，解离温度约 115℃~130℃；VI-型结晶一般在较低温度下制得，VII-型结晶需要在高温长时条件下形成。

其中，具有一定抗酶解能力的天然淀粉颗粒被称为 RS2，如生香蕉淀粉，马铃薯淀粉等，但通常其热稳定性较差，在热加工过程中会损失掉大部分。高直链玉米淀粉呈 B-型结晶结构，直链淀粉含量高，分子结构呈现线条状排列，可以耐受一定的高温，蒸煮后保留部分高度有序耐热 B-型结晶，热加工后抗性淀粉含量仍可达到 40%，是当前仅可规模化供应的 RS2 型抗性淀粉。然而，直链淀粉含量是决定食品适口性、消化特性等的主要因素。一般低至中等直链含量的淀粉适口性更好，而高直链玉米淀粉由于直链含量高，质地较硬，适口性较差。

有文献报道通过包裹脂肪酸的方式来解决食品适口性、消化特性等问题。

比如，CN109549173A 公开了一种新型抗性淀粉，由经普鲁兰酶脱分支后与长链饱和脂肪酸复合而成，获得了第五类新型抗性淀粉(RS5)，RS5 的含量高于 57.5%；但是，该方法存在如下缺陷：（1）淀粉的凝胶化及二次凝胶化均在 120℃ 以上高温处理较长时间，高直链玉米淀粉完全糊化，耐热的 B-型结晶被完全破坏，最终仅能得到 V-型结晶的 RS5，在 90℃ 左右即发生解离，耐热稳定性不高；（2）淀粉的凝胶化及二次凝胶化需要在 120℃ 以上处理较长时间，常温常压下无法满足所需条件，因此必须使用特殊高温高压设备，导致能耗高，成本高。

此外，也有报道在 RS5（淀粉-脂质复合物）的基础上获得了 B+V-型结晶抗性淀粉，通

过回生、碱性方法、高速均质、高静水压等方法得到，涉及的碱性方法需要使用氢氧化钠和盐酸，高速均质、高静水压的方法需要特定设备，存在成本高等问题。也有报道 CN115353570A 公开了一种二元复合型抗性淀粉(RS4+RS5)的制备方法，通过酯化改性制备 RS4 型抗性淀粉并进一步复合单甘油酯制备得到，呈 V-型晶型，抗性淀粉含量约为 60%，仍存在抗消化性能有待提高、使用化学改性试剂收到食品工业安全性要求的限制/污染环境等问题。

发明内容

为解决上述的至少一个技术问题，本发明提供了一种多晶型抗性淀粉的制备方法，该方法得到的产品保留高直链玉米淀粉耐热的 B-型结晶，将不耐热无定形区解簇后与脂肪酸高效络合，冷却结晶形成 B+VI-型结晶，并调控结晶特征将 B+VI-型结晶转化为 A+B+VII-型，所得产品抗性淀粉含量高（高达 67%~69%）、结晶度高（40%以上）、耐热性好（将抗性淀粉沸水浴 10 min 后抗性淀粉含量下降不足 5%）、适口性更佳（脂肪酸含量达 4.8g/100g 以上）。同时，本发明方法操作简便，在常温常压下即可实现，成本低。

本发明的第一个目的是提供一种多晶型抗性淀粉的制备方法，所述方法包括采用 pH 4~5 的等离子体活化水制备淀粉乳，再使用普鲁兰酶解簇淀粉不耐热的无定形区，超声波处理强化淀粉与脂肪酸的络合，冷却结晶，再通过韧化处理转化得到多晶型抗性淀粉（含有 A、B、VII 三种晶型，命名为 A+B+VII-型结晶抗性淀粉）。

在一种实施方式中，所述方法具体包括以下步骤：

- (1) 等离子体活化淀粉乳的调制：将高直链玉米淀粉加入 pH 4~5 的等离子体活化水中调制得到淀粉乳；
- (2) 淀粉无定形区解簇：将步骤（1）所得的淀粉乳糊化，加普鲁兰酶解簇酶解处理；
- (3) 超声波辅助脂肪酸络合：向步骤（2）酶解处理后的淀粉乳添加脂肪酸，进行超声处理；得脂肪酸络合产物；
- (4) 冷却结晶：将步骤（3）所得脂肪酸络合产物冷却结晶、韧化、脱水、洗涤、干燥、即得多晶型（A+B+VII-型）结晶抗性淀粉。

在一种实施方式中，步骤（1）所述淀粉乳的质量分数为 15%~18%（w/w，淀粉干基占淀粉乳总质量）。

在一种实施方式中，步骤（2）所述糊化的温度为 90~100℃，时间为 25~35 min。

在一种实施方式中，步骤（2）所述解簇酶解温度为 55~65℃，时间为 12~24 h；所述普鲁兰酶添加量为 40~50 ASPU/g 干淀粉；解簇酶解，是保留高直链玉米淀粉中耐热的 B-结晶，将不耐热的无定形区使用普鲁兰酶转化为直链淀粉短链。

在一种实施方式中，步骤（3）所述脂肪酸为油酸、亚油酸、亚麻酸中的任意一种。

在一种实施方式中，步骤（3）所述酶解处理后的淀粉乳添加脂肪酸是在 70~90°C 条件下加入脂肪酸；所述脂肪酸的添加量为淀粉干基质量的 6%~10%；所述脂肪酸为油酸、亚油酸、亚麻酸中的任意一种。

在一种实施方式中，步骤（3）所述超声频率 25~35 kHz，超声功率 300~400 W，超声处理时间 30~60 min。

在一种实施方式中，步骤（4）所述冷却结晶是将产物以 5~10°C/min 平均冷却速率快速冷却至 3~5°C，并在该温度下结晶 30~60 min。

在一种实施方式中，步骤（4）所述韧化是在 45~55°C 韧化 96~120 h。

在一种实施方式中，步骤（4）所述干燥是在 50~60°C 下热风干燥 6~10 h。

在一种实施方式中，步骤（3）中加入的脂肪酸为水不溶性脂肪酸，需要通过无水乙醇分散，无水乙醇的体积用量为淀粉乳体积的 0.05~0.1 倍。

在一种实施方式中，步骤（4）所述脱水的离心转速为 4000~5000 rpm，离心时间为 8~15 min。

本发明的第二个目的是提供一种上述方法制备得到的多晶型抗性淀粉。

本发明的第三个目的是提供一种由上述所述方法或多晶型抗性淀粉在制备功能食品中的应用。

所述应用，包括功能食品可以是能改善肠道健康、预防糖尿病、保护肠屏障的功能食品。

本发明中，高直链玉米淀粉是指直链淀粉含量超过 70% 的玉米淀粉。

本发明的有益效果：

（1）保留耐热稳定 B-型结晶，不稳定的 B-型结晶在超声波辅助下与脂肪酸络合形成直链淀粉-脂质复合物，转化为耐热的 V-型结晶，具有三维螺旋结构，且具有极好的热稳定性，不易与淀粉酶作用，实现抗性淀粉含量增加，耐热稳定性增加。

（2）使用 pH 4~5 的等离子体活化水，其中的弱酸性组分可以作用于淀粉的无定形区，降低高直链玉米淀粉乳的黏度，可以改善水热糊化法制备淀粉乳体系固形物含量极低（5%~7%）的问题，提高淀粉利用率，并改善淀粉乳体系黏度高不利于脂肪酸络合的问题；等离子体活化水是弱酸性体系，无论脂肪酸的不饱和度大小，弱酸性体系均有利于直链淀粉形成螺旋，并加强疏水相互作用，从而促进淀粉-脂肪酸复合物的形成；避免使用酸性程度高的等离子体活化水，可以有效防止强酸性组分攻击淀粉的结晶区，防止耐热的 B-型结晶被破坏，同时防止普鲁兰酶的活性丧失。

（3）采用快速冷却结晶的方法促使大量晶核的形成，并通过在合适温度下的保温促进晶

体的生长，有利于 V-型结晶淀粉形成更高的结晶度和更大的微晶尺寸，结晶结构趋于完美，提高复合物的稳定性。

(4) 糊化处理可以改变淀粉颗粒内部的堆积状态，淀粉晶体进行熔融和分子重排，结晶度增加，高直链玉米淀粉经过糊化处理还可以得到 A-型结晶。

本发明至少具有以下优点：

本发明方法操作简便，在常温常压下即可实现，成本低。

采用上述方法制备得到的多晶型抗性淀粉，通过 Englyst 法测得抗性淀粉含量可达 67% 以上（高达 67%~69%）；通过 XRD 测得结晶度相较于蒸煮后的高直链玉米淀粉显著增加，实现抗性淀粉含量增加，结晶度提高（结晶度可达 40% 以上）；将抗性淀粉沸水浴 10 min，用 Englyst 法测得其抗性淀粉含量仅下降不足 5%，说明本发明大幅提高了抗性淀粉的耐热性；同时在抗性淀粉中引入了不饱和脂肪酸（脂肪酸含量达 4.8g/100g 以上），起到了提升口感、保护肠道屏障、调节肠道微生物的作用。

该多晶型抗性淀粉不仅具有良好的流变学特性及稳定性、改善口感、减少食品的膨胀度等独特的食品加工特性，还具有优良的生理功能如改善肠道健康、预防糖尿病、保护肠屏障等，有重要的工业应用价值和广阔的市场开发前景。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 多晶型抗性淀粉的 XRD 图；

图 2 为本发明的对比例 5 抗性淀粉的 XRD 图。

具体实施方式

下面将结合实施例对本发明的技术方案进行详细描述，下列实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。

实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

1、抗性淀粉含量的测定

参考 Englyst 法测定抗性淀粉的含量。将制备好的淀粉-脂肪酸络合物与去离子水混匀，漩涡震荡。将测试管置于 37℃ 振荡水浴锅中，每支试管加入 10 颗玻璃珠、4mL 醋酸钠缓冲液（0.5 mol/L，pH 5.2），保温 30 min。加入新鲜配制的混合酶溶液，37℃ 水浴震荡。每隔 0、10、20、30、45、60、90、120、180 min 取 0.1 mL 水解液，加入 0.9 mL 的 90% 乙醇溶液中灭酶，使用葡萄糖测定试剂盒测定孵育液中的葡萄糖含量。

抗性淀粉含量的计算，结合 G120（保温 120 分钟后释放的葡萄糖）和 Ws（样品重量）

值，使用以下公式计算：

$$RS = \left(1 - \frac{G120 \times 0.9}{Ws}\right) \times 100\%$$

2、等离子体活化水的制备

将蒸馏水放入直径 3 cm、高 15 cm 的圆柱管中，等离子体射流探头距水面 25 cm，使用大气压等离子体射流激发装置激发 40-60 s，得到 pH 为 4-5 的等离子体活化水。

3、高直链玉米淀粉

高直链玉米淀粉，祥玉 1945，购买自荃银祥玉（北京）生物科技有限公司

4、普鲁兰酶

普鲁兰酶购买自 SIGMA-ALDRICH 公司。

5、结晶度的测定

使用 X-射线衍射仪测定样品的结晶结构，选用 Cu-K α 光源（40 kV，30 mA）以 2°/min 的扫描速率从 4°扫描至 30°（2 θ ）。采用 MDI Jade 6.0 软件计算相对结晶度 RC，方法如下：

$$RC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

其中， A_c 和 A_a 分别代表 X-射线衍射图中结晶区与无定型区的面积。

实施例 1

一种多晶型抗性淀粉的制备方法，具体包括如下步骤：

称取 10 g 过 100 目筛的高直链玉米淀粉，用 pH 值为 5 的等离子体活化水配成固形物含量 15% 的淀粉乳，然后将淀粉乳在 95°C 下糊化 30 min，冷却至 60°C，加入 45 ASPU/g 干淀粉的普鲁兰酶解簇 18 h，沸水灭酶后降温至 80°C，再加入淀粉干基的 6% 的油酸，在超声频率 30 kHz，功率 350 W，80°C 下超声处理 45 min，之后将超声后的产物以 8°C/min 平均冷却速率快速冷却至 4°C，并在该温度下结晶 45 min，然后再加热至 50°C 韧化 108 h。随后 4500 rpm 离心 12 min，再用 50% 乙醇洗涤三次。最后将样品在 55°C 下热风干燥 8 h、粉碎、过 100 目筛，即得多晶型抗性淀粉。

用 Englyst 法测得抗性淀粉含量可达 69.6%。对产品进行 XRD 测试（图 1），在衍射角 2 θ 为 7.4°、13°、19.7° 附近的衍射峰表明 V-型结晶的形成，5.4°、16.8°、23° 附近的衍射峰表明 A-型结晶和 B-型结晶的存在，该抗性淀粉形成 A+B+VII-晶型，结晶度为 41.7%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后，用 Englyst 法测得抗性淀粉含量仅下降 3.8%。对产品进行脂肪酸含量测定，结果为 4.91 g/100g。

实施例 2

一种多晶型抗性淀粉的制备方法，具体包括如下步骤：

称取 10 g 过 100 目筛的高直链玉米淀粉，用 pH 值为 4.5 的等离子体活化水配成固形物含量 16%的淀粉乳，然后将淀粉乳在 90℃下糊化 35 min，冷却至 55℃，加入 40 ASPU/g 干淀粉的普鲁兰酶解簇 24 h，沸水灭酶后降温至 70℃，再加入淀粉干基的 8%的油酸，在超声频率 25 kHz，功率 400 W，70℃下超声处理 60 min，将产物以 5℃/min 平均冷却速率快速冷却至 3℃，并在该温度下结晶 60 min，然后再加热至 45℃韧化 120 h。冷却至室温，随后 4000 rpm 离心 15 min，再用 40%乙醇洗涤三次。最后将样品在 50℃下热风干燥 10 h、粉碎、过 100 目筛，即得多晶型抗性淀粉。

该抗性淀粉为 A+B+VII-晶型，结晶度为 40.9%，用 Englyst 法测得抗性淀粉含量可达 68.3%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后，用 Englyst 法测得抗性淀粉含量仅下降 4.2%。对产品进行脂肪酸含量测定，结果为 4.83 g/100g。

实施例 3

一种多晶型抗性淀粉的制备方法，具体包括如下步骤：

称取 10 g 过 100 目筛的高直链玉米淀粉，用 pH 值为 4 的等离子体活化水配成固形物含量 18%的淀粉乳，然后将淀粉乳在 100℃下糊化 25 min，冷却至 65℃，加入 50 ASPU/g 干淀粉的普鲁兰酶解簇 12 h，沸水灭酶后降温至 90℃，再加入淀粉干基的 10%的油酸，在超声频率 35 kHz，功率 300 W，90℃下超声处理 30 min，将产物以 10℃/min 平均冷却速率快速冷却至 5℃，并在该温度下结晶 30 min，然后再加热至 55℃韧化 96 h。冷却至室温，随后 5000 rpm 离心 8 min，再用 60%乙醇洗涤三次。最后将样品在 60℃下热风干燥 6 h、粉碎、过 100 目筛，即得多晶型抗性淀粉。

该抗性淀粉 A+B+VII-晶型，结晶度为 40.6%，用 Englyst 法测得抗性淀粉含量可达 67.5%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后，用 Englyst 法测得抗性淀粉含量仅下降 4.5%。对产品进行脂肪酸含量测定，结果为 4.81 g/100g。

对比例 1

考察等离子体活化水、普鲁兰酶、超声波和冷却结晶韧化对制备抗性淀粉的影响，改变其中一个或几个条件时，其余工艺步骤和参数与实施例 1 相同，结果如表 1。

表 1

序号	等离子体活化水	普鲁兰酶处理	超声波处理	冷却结晶韧化	抗性淀粉含量 (%)	结晶度 (%)	脂肪酸含量 (g/100g)
1 (实施例 1)	+	+	+	+	69.6	41.7	4.91

2	+	+	+	-	54.4	32.1	4.02
3	+	+	-	-	51.2	30.8	3.77
4	+	-	-	-	49.6	29.5	3.59
5	-	+	+	+	52.5	31.3	3.73
6	-	-	+	+	49.3	30.7	3.67
7	-	-	-	+	46.9	28.8	3.29
8	-	-	-	-	38.6	18.3	1.43

备注：“+”代表添加，“-”代表不添加。

对比例 2

与实施例 1 的区别仅在于,将 pH 值为 5 的等离子活化水替换成 pH 值为 5 的醋酸钠溶液;其他步骤和参数均与实施例 1 保持一致。

该抗性淀粉, A+B+VII-晶型的结晶度为 31.2%, 用 Englyst 法测得抗性淀粉含量为 53.7%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后, 用 Englyst 法测得抗性淀粉含量下降 9.8%。对产品进行脂肪酸含量测定, 结果为 3.86 g/100g。

与实施例 1 制备得到的抗性淀粉相比, 抗性淀粉含量、结晶度、脂肪酸含量均下降。可能是由于 Na⁺影响淀粉链段之间氢键的形成, 导致淀粉链有序化程度降低。

对比例 3

与实施例 1 的区别仅在于, 将 pH 值为 5 的等离子体活化水配成固形物含量 15%的淀粉乳, 换成采用 pH 值为 3 的等离子体活化水配成固形物含量 15%的淀粉乳; 其他步骤和参数均与实施例 1 保持一致。

该抗性淀粉结晶晶型为 A+B+VII-型, 结晶度为 37.7%, 用 Englyst 法测得该对比例制备的抗性淀粉含量为 59.6%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后, 用 Englyst 法测得抗性淀粉含量下降 7.6%。对产品进行脂肪酸含量测定, 结果为 4.51 g/100g。

与实施例 1 制备得到的抗性淀粉相比, 抗性淀粉含量、结晶度下降较明显, 脂肪酸含量差别较大。这是由于较低的 pH 对淀粉的结晶区造成破坏, 结晶度降低; 同时, 较低的 pH 会限制普鲁兰酶的活性。

对比例 4

与实施例 1 的区别仅在于, 将 pH 值为 5 的等离子体活化水配成固形物含量 15%的淀粉乳, 换成采用 pH 值为 6 的等离子体活化水配成固形物含量 15%的淀粉乳; 其他步骤和参数均与实施例 1 保持一致。

该抗性淀粉结晶晶型为 A+B+VII-型, 结晶度为 36.3%, 用 Englyst 法测得抗性淀粉含量

为 57.8%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后，用 Englyst 法测得抗性淀粉含量下降 8.4%。对产品进行脂肪酸含量测定，结果为 4.48 g/100g。

与实施例 1 制备得到的抗性淀粉相比，抗性淀粉含量、结晶度明显下降，脂肪酸含量差别较大。这是由于较高 pH 值的等离子活化水，对淀粉的无定形区作用有限，无法有效降低高直链玉米淀粉乳的黏度，不利于脂肪酸络合。

对比例 5

以实施例 1 的区别仅在于，“将超声后的产物以 8°C/min 平均冷却速率快速冷却至 4°C，并在该温度下结晶 45 min，然后再加热至 50°C 糊化 108 h”换成“采用超声后的产物在室温下自然冷却至 20°C，然后再加热至 45°C 糊化 72 h”；其他步骤和参数均与实施例 1 保持一致。

用 Englyst 法测得该对比例制备的抗性淀粉含量为 56.2%。对产品进行 XRD 测试（图 2），形成 B+VI-晶型，结晶度为 32.7%。将该淀粉放入沸水浴十分钟后用 Englyst 法测得抗性淀粉含量下降 8.9%。对产品进行脂肪酸含量测定，结果为 4.31 g/100g。

与实施例 1 制备得到的抗性淀粉相比，仅形成 B+VI-晶型；抗性淀粉含量、结晶度、脂肪酸含量差别较大。这是由于自然冷却形成的晶核较少，不利于 V-型结晶淀粉形成更高的结晶度和更大的微晶尺寸；且糊化时间不足，无法有效提高淀粉螺旋有序度以及晶体完美度。

综上所述，本发明的原料为高直链玉米淀粉，具有特殊的应用价值；本发明制得的抗性淀粉比单纯的 RS2 高直链玉米淀粉具有更佳的适口性；提高了抗性淀粉含量，提升了结晶度，且得到的抗性淀粉耐热性好；本发明将脂肪酸和淀粉络合，对不饱和脂肪酸起到保护作用，并使得抗性淀粉兼具不饱和脂肪酸的功效；该抗性淀粉不仅具有良好的流变学特性及稳定性、改善口感、减少食品的膨胀度等独特的食品加工特性，还具有优良的生理功能如预防糖尿病、改善肠道健康、保护肠屏障等，有重要的工业应用价值和广阔的市场开发前景。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权 利 要 求 书

1. 一种多晶型抗性淀粉的制备方法，其特征在于，所述方法包括采用 pH 4~5 的等离子体活化水制备淀粉乳，再使用普鲁兰酶解簇淀粉，超声波处理强化淀粉与脂肪酸的络合，冷却结晶，再通过韧化处理转化得到多晶型抗性淀粉。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：
 - (1) 将高直链玉米淀粉加入 pH 4~5 的等离子体活化水中调制得到淀粉乳；
 - (2) 将步骤 (1) 所得的淀粉乳糊化，加普鲁兰酶解簇酶解处理；
 - (3) 向步骤 (2) 酶解处理后的淀粉乳添加脂肪酸，进行超声处理，得脂肪酸络合产物；
 - (4) 将步骤 (3) 所得脂肪酸络合产物冷却结晶、韧化、脱水、洗涤、干燥、即得多晶型结晶抗性淀粉。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (1) 所述淀粉乳的质量分数为 15%~18%。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 所述解簇酶解温度为 55~65℃，时间为 12~24 h；所述普鲁兰酶添加量为 40~50 ASPU/g 干淀粉。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (3) 所述酶解处理后的淀粉乳添加脂肪酸是在 70~90℃条件下加入脂肪酸；所述脂肪酸的添加量为淀粉干基质量的 6%~10%。
6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述脂肪酸为油酸、亚油酸、亚麻酸中的任意一种。
7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (3) 所述超声频率 25~35 kHz，超声功率 300~400 W，超声处理时间 30~60 min。
8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (4) 所述冷却结晶是将产物以 5~10℃/min 平均冷却速率快速冷却至 3~5℃，并在该温度下结晶 30~60 min。
9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 (4) 所述韧化是在 45~55℃韧化 96~120 h。
10. 由权利要求 1~8 任一所述的方法制备得到的多晶型抗性淀粉。
11. 由权利要求 1~8 任一所述的方法或权利要求 9 所述的多晶型抗性淀粉在制备功能食品中的应用。

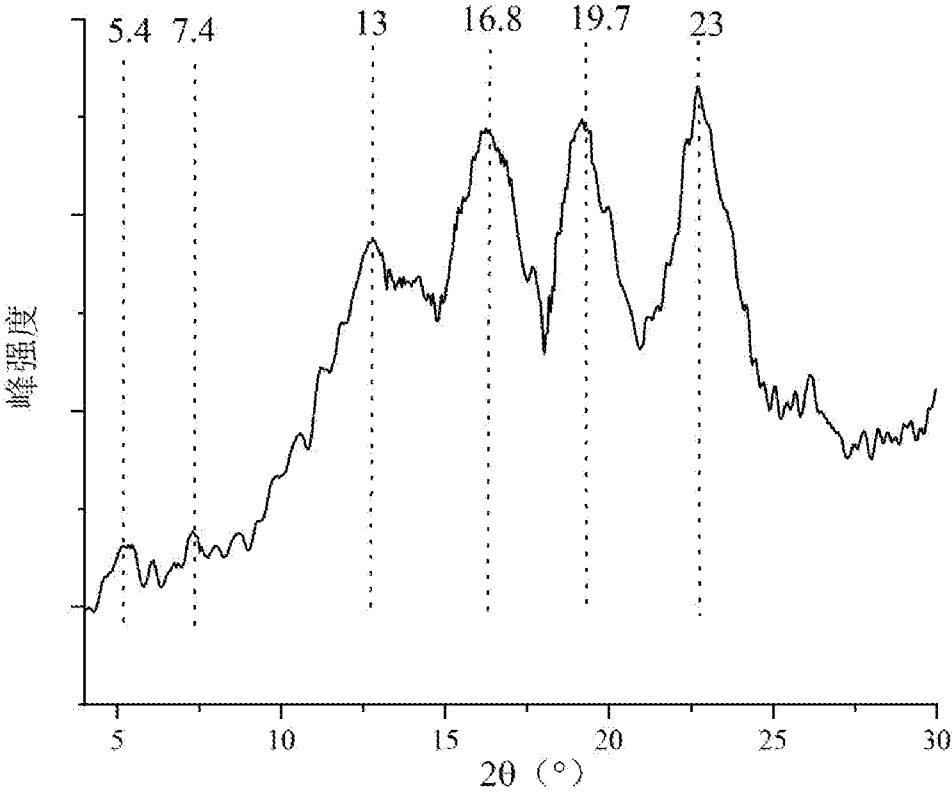


图 1

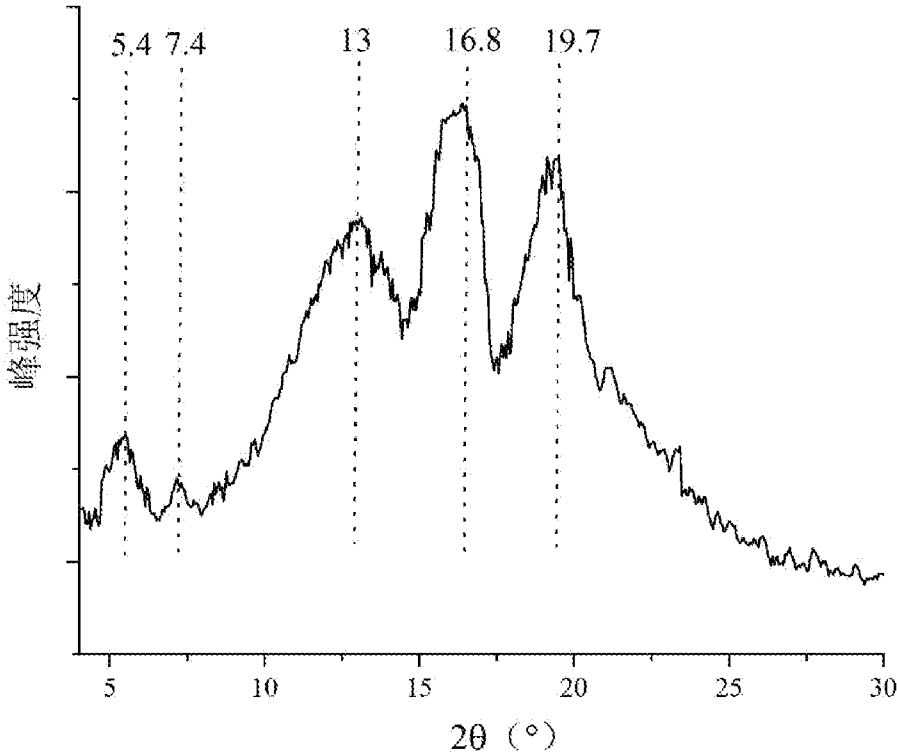


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/140262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P19/04(2006.01)i; A23L29/212(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12P,A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN: 抗性, 慢消化, 超声, 等离子水, 淀粉, 干燥, 冷却, 韧化, 脱水, 脂肪酸, 直链, 詹锦玲, 陈浩, 田师雨, 田耀旗, 麻荣荣, 王凡, resistant starch, slowly digestible, amylose, starch, plasma activated water, fatty acid, pullulanase, debranch, ultrasonic, toughen, RS, SDS, oleic, stearic, linoleic, linolenic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112877385 A (QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 01 June 2021 (2021-06-01) claims 1-2 and 6	1-11
A	CN 101914163 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 December 2010 (2010-12-15) description, embodiments 2-6	1-11
A	CN 114947131 A (JIANGSU UNIVERSITY) 30 August 2022 (2022-08-30) claim 1	1-11
A	CN 111234867 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 12 June 2020 (2020-06-12) claims 1, 3	1-11
A	CN 107686524 A (QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 February 2018 (2018-02-13) claims 1 and 5	1-11
A	CN 110229241 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 September 2019 (2019-09-13) claim 1, and description, paragraph 18	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3.7月2023(03.07.2023)

Date of mailing of the international search report

10 July 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/140262

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106723058 A (INSTITUTE OF AGRO-FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, SHANDONG ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES) 31 May 2017 (2017-05-31) claim 1, and description, paragraph 20	1-11
A	CN 112998274 A (QILU UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 June 2021 (2021-06-22) claim 1	1-11
A	BR P10903002 A2 (UNICAMP) 10 May 2011 (2011-05-10) claim 1	1-11
A	JP 5410004 B1 (FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD. etc.) 22 October 2014 (2014-10-22) claim 1	1-11
A	WO 2021114694 A1 (JIANGSU UNIVERSITY) 17 June 2021 (2021-06-17) claim 1	1-11
A	WO 2021169119 A1 (JIANGNAN UNIVERSITY) 02 September 2021 (2021-09-02) claim 1	1-11
A	闫溢哲等 (YAN, Yizhe et al.). "等离子体活化水韧化处理对小麦淀粉结构及性质的影响研究 (Effects of Plasma-Activated Water and Annealing on Structure and Properties of Wheat Starch)" 《食品与发酵工业》网络首发论文 ("Food and Fermentation Industries" Network First Paper), 15 July 2022 (2022-07-15), 1-12 page 2, paragraphs 2-4, page 4, 2.2, and page 11, conclusion	1-11
A	林炎等 (LIN, Yan et al.). "抗性淀粉结构特性和肠道菌群调节功能的研究进展 (Recent Advances in Structural Characteristics and Intestinal Flora-Regulating Function of Resistant Starch)" 食品科学 (Food Science), Vol. 41, No. 11, 30 November 2020 (2020-11-30), 222-232 page 223, table 1, page 224, left-hand column, paragraph 2, and page 225, left-hand column, paragraph 2	1-11
A	陈燕芳等 (CHEN, Yanfang et al.). "抗性淀粉的制备及其在面制品中的应用研究进展 (Research Progress on the Preparation of Resistant Starch and Its Application in Flour Products)" 现代食品 (Modern food), Vol. 28, No. 16, 31 August 2022 (2022-08-31), 69-74 page 71, and section 1.4	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/140262

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112877385	A	01 June 2021	None			
CN	101914163	A	15 December 2010	None			
CN	114947131	A	30 August 2022	None			
CN	111234867	A	12 June 2020	None			
CN	107686524	A	13 February 2018	None			
CN	110229241	A	13 September 2019	None			
CN	106723058	A	31 May 2017	None			
CN	112998274	A	22 June 2021	None			
BR	PI0903002	A2	10 May 2011	BRPI	0903002	A8	16 August 2016
				BRPI	0903002	B1	21 November 2018
JP	5410004	B1	22 October 2014	JP	2008248082	A	16 October 2008
WO	2021114694	A1	17 June 2021	None			
WO	2021169119	A1	02 September 2021	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/140262

A. 主题的分类

C12P19/04 (2006.01) i; A23L29/212 (2016.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C12P, A23L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN: 抗性, 慢消化, 超声, 等离子水, 淀粉, 干燥, 冷却, 韧化, 脱水, 脂肪酸, 直链, 詹锦玲, 陈浩, 田师雨, 田耀旗, 麻荣荣, 王凡, resistant starch, slowly digestible, amylose, starch, plasma activated water, fatty acid, pullulanase, debranch, ultrasonic, toughen, RS, SDS, oleic, stearic, linoleic, linolenic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 112877385 A (齐鲁工业大学) 2021年6月1日 (2021 - 06 - 01) 权利要求1-2, 6	1-11
A	CN 101914163 A (华南理工大学) 2010年12月15日 (2010 - 12 - 15) 说明书实施例2-6	1-11
A	CN 114947131 A (江苏大学) 2022年8月30日 (2022 - 08 - 30) 权利要求1	1-11
A	CN 111234867 A (江南大学) 2020年6月12日 (2020 - 06 - 12) 权利要求1, 3	1-11
A	CN 107686524 A (齐鲁工业大学) 2018年2月13日 (2018 - 02 - 13) 权利要求1, 5	1-11
A	CN 110229241 A (华南理工大学) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13) 权利要求1, 说明书第18段	1-11
A	CN 106723058 A (山东省农业科学院农产品研究所) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 权利要求1, 说明书第20段	1-11

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

3. 7月2023 (03. 07. 2023)

国际检索报告邮寄日期

2023年7月10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

齐璐璐

电话号码 (+86) 010-53961989

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 112998274 A (齐鲁工业大学) 2021年6月22日 (2021 - 06 - 22) 权利要求1	1-11
A	BR PI0903002 A2 (UNICAMP) 2011年5月10日 (2011 - 05 - 10) 权利要求1	1-11
A	JP 5410004 B1 (FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD. etc.) 2014年10月22日 (2014 - 10 - 22) 权利要求1	1-11
A	WO 2021114694 A1 (UNIV JIANGSU) 2021年6月17日 (2021 - 06 - 17) 权利要求1	1-11
A	WO 2021169119 A1 (UNIV JIANGNAN) 2021年9月2日 (2021 - 09 - 02) 权利要求1	1-11
A	闫溢哲等. “等离子体活化水韧化处理对小麦淀粉结构及性质的影响研究” 《食品与发酵工业》网络首发论文, 2022年7月15日 (2022 - 07 - 15), 1-12 第2页第2-4段, 第4页2.2, 第11页3结论	1-11
A	林炎等. “抗性淀粉结构特性和肠道菌群调节功能的研究进展” 《食品科学》, 第41卷, 第11期, 2020年11月30日 (2020 - 11 - 30), 222-232 第223页表1, 第224页左栏第2段, 第225页左栏第2段	1-11
A	陈燕芳等. “抗性淀粉的制备及其在面制品中的应用研究进展” 《现代食品》, 第28卷, 第16期, 2022年8月31日 (2022 - 08 - 31), 69-74 第71页1.4部分	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/140262

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	112877385	A	2021年6月1日	无	
CN	101914163	A	2010年12月15日	无	
CN	114947131	A	2022年8月30日	无	
CN	111234867	A	2020年6月12日	无	
CN	107686524	A	2018年2月13日	无	
CN	110229241	A	2019年9月13日	无	
CN	106723058	A	2017年5月31日	无	
CN	112998274	A	2021年6月22日	无	
BR	PI0903002	A2	2011年5月10日	BR-PI 0903002	A8 2016年8月16日
				BR-PI 0903002	B1 2018年11月21日
JP	5410004	B1	2014年10月22日	JP 2008248082	A 2008年10月16日
WO	2021114694	A1	2021年6月17日	无	
WO	2021169119	A1	2021年9月2日	无	