

压热改性对黄米淀粉多尺度结构及理化性质的影响

张素敏, 崔 艳, 陈振家, 王晓闻

Effects of Autoclaving Treatment Modifications on Multi-scale Structure and Physicochemical Properties of Yellow Rice Starch

ZHANG Sumin, CUI Yan, CHEN Zhenjia, and WANG Xiaowen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100234>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

淀粉多尺度结构及物理改性调控淀粉消化特性的研究进展

Research Progress on Starch Digestibility Regulated by Multi-scale Structure and Physical Modification

食品工业科技. 2024, 45(15): 443-451 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100136>

黄米抗性淀粉的压热法制备及其添加量对饼干质构和GI值的影响

Preparation of Glutinous Millet Resistant Starch by Thermal-press Processing Method and the Effect of Its Addition Amount on the Texture and GI of Biscuits

食品工业科技. 2023, 44(6): 219-225 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022060017>

化学改性对连翘不溶性膳食纤维理化性质、结构及乳化稳定性的影响

Effects of Chemical Modification on Physicochemical Properties, Structure and Emulsifying Stability of *Forsythia suspensa* Insoluble Dietary Fiber

食品工业科技. 2022, 43(19): 61-68 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021120175>

物理改性对淀粉特性影响的研究进展

Research Progress on the Effect of Physical Modification on Starch Properties

食品工业科技. 2019, 40(21): 315-319,325 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.21.051>

超声处理对小米淀粉结构及理化性质的影响

Effects of Ultrasonic Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Millet Starch

食品工业科技. 2021, 42(24): 60-67 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040127>

加酶挤压对小麦淀粉结构和理化性质的影响

Effect of Enzyme Extrusion on Structure and Physicochemical Properties of Wheat Starch

食品工业科技. 2022, 43(15): 50-57 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021090360>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

张素敏, 崔艳, 陈振家, 等. 压热改性对黄米淀粉多尺度结构及理化性质的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(18): 80–87. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100234

ZHANG Sumin, CUI Yan, CHEN Zhenjia, et al. Effects of Autoclaving Treatment Modifications on Multi-scale Structure and Physicochemical Properties of Yellow Rice Starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(18): 80–87. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100234

· 研究与探讨 ·

压热改性对黄米淀粉多尺度结构及理化性质的影响

张素敏, 崔艳, 陈振家, 王晓闻*

(山西农业大学食品科学与工程学院, 山西晋中 030801)

摘要: 为研究压热改性对黄米淀粉多尺度结构和理化性质的影响, 本实验借助高效阴离子交换色谱、X 射线衍射以及红外光谱、扫描电镜、差示热量扫描仪、快速粘度仪等分析了黄米淀粉改性前后的多尺度结构(形态结构、晶体结构、分子链结构)及糊化特性。结果表明, 经过压热改性后黄米淀粉的总淀粉含量没有差异性变化, 而直链淀粉含量由 7.46% 上升到 8.28%; 与原淀粉相比, 改性后黄米淀粉短链比例升高, 而中长链和长链比例显著 ($P<0.05$) 下降; 淀粉的重均摩尔质量、回转半径多分散指数均显著 ($P<0.05$) 上升; 而 Mn 值却显著 ($P<0.05$) 下降; 压热改性后, 黄米淀粉微观结构发生较大改变, 由原黄米淀粉的颗粒状变为片状, 表面粗糙, 存在孔状凹陷; 红外和 X-射线衍射结果表明, 压热后的黄米淀粉与原淀粉相比无新官能团产生, 但是晶体结构遭到破坏, 黄米淀粉的晶体结构由 A 型变为非晶体构型。压热改性后黄米淀粉的热稳定性、抗剪切性和冷糊稳定性相较于原黄米淀粉更好, 不易回生、老化, 且压热后黄米淀粉的孔隙度更小, 玻璃化转变温度范围更窄。说明压热改性对黄米淀粉的多尺度结构和糊化特性有很显著的影响, 这为黄米的进一步精深加工提供了理论依据。

关键词: 压热法, 改性, 黄米淀粉, 多尺度结构, 理化性质

中图分类号: TS235.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)18-0080-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100234



本文网刊:

Effects of Autoclaving Treatment Modifications on Multi-scale Structure and Physicochemical Properties of Yellow Rice Starch

ZHANG Sumin, CUI Yan, CHEN Zhenjia, WANG Xiaowen*

(College of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801)

Abstract: To investigate the effect of autoclaving treatment modifications on the multi-scale structure and physicochemical properties of yellow rice starch, a comparative analysis of the multi-scale structure (morphology structure, crystal structure, and molecular chain structure) and gelatinization characteristics were conducted on the pre- and post-modified starch using high-performance anion exchange chromatography, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, and rapid viscosity analyzer. The results showed that autoclaving treatment modifications did not significantly alter the total starch content of yellow rice starch. However, the content of amylose increased from 7.46% to 8.28%. In comparison to the original starch, the modified yellow rice starch exhibited an increase in the proportion of short chains, while the proportions of medium and long chains significantly ($P<0.05$) decreased. The weight-average molecular mass, radius of gyration, and polydispersity index of starch significantly ($P<0.05$) increased, while the Mn value significantly ($P<0.05$) decreased. The microstructure of yellow rice starch underwent significant changes from its original granular form to a flaky form with a rough surface and pore-shaped depressions after autoclaving treatment modifications.

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 山西省技术创新中心项目——小米功能因子提取及小米(杂豆)快煮同熟技术研究(2021040911013-4); 山西功能农业共性关键技术研究示范项目(201703D211001-06)。

作者简介: 张素敏(1983-), 女, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 功能食品开发, E-mail: 156508213@qq.com。

* 通信作者: 王晓闻(1968-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: wwwxw11@163.com。

The results of infrared and X-ray diffraction patterns indicated that new functional groups were not generated in the autoclaved yellow rice starch compared to the original starch. However, the crystal structure of yellow rice starch was destroyed with a transition from the A-type to an amorphous configuration. In comparison to the original yellow rice starch, the autoclaved yellow rice starch exhibited enhanced heat stability, shear resistance, and cold paste stability, and it was less prone to retrogradation and aging. After autoclaving treatment modifications, the porosity of yellow rice starch decreased, and the glass transition temperature range narrowed. The autoclaving treatment modification has a significant impact on the multi-scale structure and gelatinization characteristics of yellow rice starch, providing a theoretical basis for further deep processing of yellow rice.

Key words: autoclaving treatment; modification; yellow rice starch; multi scale structure; physical and chemical properties

黄米(*Panicum miliaceum* L.), 是糜子去皮后的产物, 起源于我国黄河流域。至今已经有 1 万多年的栽培历史, 是我国干旱、半干旱地区的主要粮食作物之一。黄米是一种营养价值很高的谷物, 它的营养参数比其他谷物更优。有研究表明, 黄米中的粗蛋白和膳食纤维含量明显高于其他谷物^[1-3]。黄米中的必需氨基酸指数比小麦高 51%^[4-5], 且黄米是高钙、高铁食物, 黄米中的钙和铁的含量是大米、小麦、玉米等作物的数倍。但相对于其他谷物, 黄米口感粗糙, 适口性较差, 加工后容易老化和回生, 这些缺陷都限制了其在食品加工中的应用^[6-7]。因此, 为了改善天然黄米淀粉容易老化、回生等问题, 一般都会用一些方法对天然淀粉进行改性来提高其加工性能。常用的淀粉改性方法主要有物理改性、化学改性和酶法改性等^[8-10]。其中化学改性需要引入化学试剂, 存在安全性问题; 酶法改性反应条件温和, 不会造成环境污染, 但是能有效改性淀粉的酶种类较少, 也限制了淀粉酶法改性的应用; 而物理改性具有易操作、安全性高、工艺简单、无污染等优点, 已成为国内外淀粉改性方法的研究热点^[11-13]。压热处理是最常见的一种物理改性方法, 它可以改善淀粉的结构特性和理化性质, 广泛应用于淀粉的改性及抗性淀粉生产中。而淀粉的结构和理化性质又会直接影响淀粉基食品的加工性能和产品品质^[14-15]。因此, 研究改性方法对于淀粉的结构特性、糊化特性、回生特性的影响, 有助于评价改性淀粉的改性机理及其营养价值。

本文以黄米淀粉为原料, 采用压热法对其进行改性, 研究压热法改性对黄米淀粉的结构特性、凝胶特性、糊化特性及回升性质等的影响, 旨在为开发具有抗老化性强, 不易回生的黄米淀粉基产品提供理论依据, 同时为扩大黄米基淀粉的应用范围及进一步精深加工提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黄米 购于山西东方亮生命科技股份有限公司; 叠氮化钠、无水乙醇、乙酸、NaOH、Tris-HCl、二甲基亚砜(色谱纯) 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; KBr、碘化钾、亚硫酸钠、乙酸钠 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; HCl 分析纯, 山西同杰化学试剂有限公司; 水稻直链淀粉标准品 中国水

稻研究所。

PANalytical XPert Pro X 射线衍射仪 PANalytical 公司; DSC3 差示扫描量热仪 瑞士 Mettler Toledo 公司; Multiskan 酶标仪、ICS5000+离子色谱系统 Thermo 公司; DAWN HELEOS-II 激光光散射检测器、OPTILABT-rex 示差检测器 Wyatt 公司; IJSM-7500F 冷场发射扫描电子显微 日本 JEOL 公司; RVA-TecMaster 快速黏度分析仪 瑞典 Perten 公司; Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪 德国 Bruke 公司; HSJ 系列恒温水浴搅拌器 江苏科析仪器有限公司; KDC-1044L 大容量低速离心机 安徽中科中佳科学仪器有限公司; YHG-400-BS-II 远红外快速干燥箱 上海跃进医疗器械厂; SCIENTZ-30YD/A 冷冻干燥机 宁波新芝冻干设备股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 黄米淀粉的制备 将黄米研磨成粉(1250 mm), 称取 200 g 黄米粉, 将其与 0.3% 的 NaOH 溶液, 按照料液比 1:4 将其混匀。将混匀后的物质在 45 °C 下使用大功率电动搅拌器在水浴中搅拌 3 h。随后将溶液倒入离心管中, 3500 r/min 离心 10~15 min, 倒掉上清液, 取出淀粉并加入适量蒸馏水溶解, 重复 3~4 次。最后将黄米淀粉溶液 pH 调至中性后, 放入 45 °C 电热恒温鼓风干燥箱中烘干, 得到黄米淀粉。

1.2.2 压热法改性黄米淀粉的制备 称取适量黄米淀粉于 250 mL 的锥形瓶中, 配成 10% 的黄米淀粉乳, 用玻璃棒搅拌均匀, 塞好塞子, 在 100 kPa、120 °C 下使用高压灭菌锅压热处理 40 min, 取出后, 在室温下自然冷却, 放入 4 °C 的冰箱中冷藏 24 h 后, 对内容物进行冻干处理, 从而得到压热改性黄米淀粉^[16]。

1.2.3 压热改性前后黄米淀粉总淀粉和直链淀粉含量的测定

1.2.3.1 总淀粉含量的测定 取 100 mg 样品于 15 mL 试管中, 加入 4 mL 80% 乙醇, 70 °C 放置 2 h, 期间涡旋混匀, 12000 r/min 离心 10 min, 弃上清。加 4 mL 80% 乙醇, 重复上述步骤 3 次。小心倒出上清, 去除多余液体。试管冰浴, 加入 2 mL KOH, 混匀, 振荡 20 min。加入 8 mL 1.2 mol/L 的醋酸钠缓

冲液,混匀,立即加入 0.1 mL 淀粉葡萄糖苷酶。50 ℃ 孵育 30 min,期间涡旋混匀。将试管中全部的液体转移到 100 mL 容量瓶中,并用蒸馏水定容。取上述液体 0.1 mL 至新的试管中,加入 3 mL GOPOD 试剂,涡旋混匀,于 50 ℃ 下孵育 20 min,在 510 nm 处测定吸光值。总淀粉含量按照下面的公式计算:

$$\text{总淀粉含量}(\%) = \frac{\Delta A \times F \times FV \times 0.9}{W} \quad \text{式(1)}$$

式中, $\Delta A = A_{\text{测定}} - A_{\text{空白}}$; F 为换算因子; FV 为测试溶液的最终体积(mL); W 为样品的质量(mg); 0.9 是一个常数,用于将葡萄糖含量转化为淀粉含量。

1.2.3.2 直链淀粉含量的测定 取干净的 EP 管,准确称取 10 mg 样品。加入 100 μL 乙醇, 900 μL NaOH 溶液,涡旋混匀。沸水煮 10 min,待冷却后定容至 10 mL,待测。取干净的 15 mL 离心管,加入 0.5 mL 上清、0.1 mL 乙酸、0.2 mL 碘化钾溶液,定容至 10 mL,室温放置 10 min。在 620 nm 处测定吸光值。实验采用外标法进行定量,通过不同浓度的直链淀粉标准品来制备拟合曲线,标准曲线方程为 $y=136.16x-12.258$, $R^2=0.9993$ 。

$$\text{直链淀粉含量}(\%) = \frac{C}{M} \times 10 \quad \text{式(2)}$$

式中: C 为根据直链淀粉标准曲线计算出的结果(%); M 为淀粉质量(mg); 10 为校正系数。

1.2.4 压热改性前后黄米淀粉链长分布的测定 采用离子色谱对黄米淀粉的链长分布进行测定。采用 Dionex™ CarboPac™ PA200(250×4.0 mm, 10 μm) 液相色谱柱,进样量为 5 μL 。流动相 A 相: 0.2 mol/L NaOH; B 相: 0.2 mol/L NaOH/0.2 mol/L NaAc,柱温为 30 ℃,流速 0.4 mL/min;洗脱梯度: 0 min A/B(90:10, V/V), 10 min A/B(90:10, V/V), 30 min A/B(40:60, V/V), 50 min A/B(40:60, V/V); 50.1 min A/B(90:10, V/V); 60 min A/B(90:10, V/V)。

1.2.5 压热改性前后黄米淀粉分子量的测定 取 5 mg 样品,加 5 mL 流动相 80 ℃ 加热溶解 3 h,上机。采用凝胶排阻色谱柱(Ohpak SB-805 HQ(300 mm×8 mm), Ohpak SB-804 HQ(300 mm×8 mm), Ohpak SB-803 HQ(300 mm×8 mm));柱温 60 ℃;进样量 100 μL ;流动相 A(0.5% LiBr, DMSO);流速 0.3 mL/min;洗脱梯度:等度 120 min。

1.2.6 压热改性前后黄米淀粉 X-衍射分析 将水分平衡后的样品取出,研钵研磨分散,过 100 目样品筛。取约 100 mg 淀粉样于载物台上,压紧,铺均匀,上机检测。

上机参数:采用铜靶 Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm),功率为 1600 W(40 kV×40 mA),采用 NaI 晶体闪烁计数器(scintillation counter)测量 X-射线的强度,扫描范围为 5°~60°,步长 0.02°,扫描速度 4°/min。DS-SS-RS 设置分别为 0.5 mm-0.25 mm-0.1 mm 发散狭

缝(简称 DS)、防散射狭缝(简称 SS)、接受狭缝(简称 RS)。

1.2.7 压热改性前后黄米淀粉颗粒扫描电镜分析 使用扫描电子显微镜对压热处理前后黄米淀粉的微观结构进行测定。将淀粉样品研磨成粉,均匀涂在双面导电胶上,进行喷金处理,在 500 和 10000 放大倍数下观察拍照^[17]。

1.2.8 压热改性前后黄米淀粉的红外光谱分析 使用傅里叶变换红外光谱仪对压热处理前后黄米淀粉进行测定。取待测样品 0.01 g,分别加入 1 g 的溴化钾,随后使用玛瑙研钵将其研磨成粉并充分混匀,用压片机将其压片。在分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 12 次,波长范围 4000~400 cm^{-1} 的测定参数下进行检测,比较压热处理前后黄米淀粉的红外光谱数据^[18]。

1.2.9 压热改性前后黄米淀粉黏度的分析 使用 RVA 快速黏度仪测定样品糊化特性,称取 3.0 g 压热处理前后的淀粉于 RVA 专用铝盒中并加入 25 mL 蒸馏水将其配制为淀粉乳,设置参数为: 50 ℃ 平衡 1 min,然后以 12 ℃/min 的速度加热至 95 ℃ 并保持 150 s,随后再以 12 ℃/min 降温至 50 ℃ 并保持 120 s。旋转浆设定为起始 10 s 内 960 r/min,之后保持 160 r/min^[19]。每个样品重复测定三次,取平均值。

1.2.10 压热改性前后黄米淀粉热力学特性的分析 利用 DSC 差示扫描量热仪测定压热处理前后黄米淀粉的热力学性质,称取 5 mg 压热处理前后淀粉样品于特制坩埚中,添加 15 μL 的蒸馏水,随后压盖密封,扎孔,以空坩埚作为对照,设置 DSC 示扫描量热仪参数为:首先在 20 ℃ 下平衡 10 min,随后以 8 ℃/min 的速度升温至 130 ℃^[20]。

1.3 数据处理

各样品均进行 3 次重复实验,用 Graphpad prism 5、Excel 对数据进行绘图和统计分析,SPSS18.0 软件进行方差分析,采用 Duncan 进行多重比较, $P<0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 压热处理前后黄米淀粉总淀粉含量和直链淀粉含量的分析

直链淀粉含量是影响淀粉结构和性质的主要因素之一,进而影响富含淀粉食品的品质。由表 1 可知,经过压热处理总淀粉含量稍有上升,变化不显著

表 1 压热处理前后黄米淀粉总淀粉含量和直链淀粉含量
Table 1 Total starch contents and amylose contents of yellow rice starch before and after heat treatment

样品	总淀粉(%)	直链淀粉(%)
原淀粉	85.86±0.45 ^a	7.46±0.20 ^b
压热处理淀粉	86.97±0.87 ^a	8.28±0.21 ^a

注:表中同列数据中的不同小写字母表示数值之间具有显著性差异($P<0.05$)。

($P>0.05$), 但直链淀粉的含量却显著上升($P<0.05$)。这可能是在高温高压条件下, 部分淀粉分子聚合, 导致总淀粉含量稍有上升。而在高温高压的条件下, 淀粉分子中的支链淀粉降解, 产生了比原淀粉更多的直链淀粉, 直链淀粉的比例增加。直链淀粉的增加有助于降低黄米淀粉的消化速率, 从而减缓淀粉的消化^[21]。

2.2 压热前后黄米淀粉链长分布的分析

淀粉的链长分布是影响淀粉糊化特性的重要因素。由图 1 和表 2 可知, 压热处理前后的黄米淀粉显示出相似的链长分布趋势, 两种淀粉均在聚合度 DP 12 处显示峰值水平。两种淀粉在 A(DP 6~12)、B1(DP 13~24)、B2(DP 25~36)、B3(DP>36)的链百分比存在显著差异($P<0.05$)。压热处理后短链比例均升高, 而中长链和长链比例均下降。这是由于压热处理中部分支链淀粉分子被淀粉水解酶降解有关, 由于黄米淀粉支链淀粉含量较高, 因此, 淀粉水解酶既能水解短链淀粉也能水解长链淀粉, 部分中长支链淀粉被水解成短链淀粉, 使得压热后的淀粉的短链含量增加。由 A 链和 B1 链组成的短链形成位于淀粉颗粒结晶区的双螺旋结构, B2 链构成排列在结晶区的有序晶片层, B3 链构成淀粉颗粒的半结

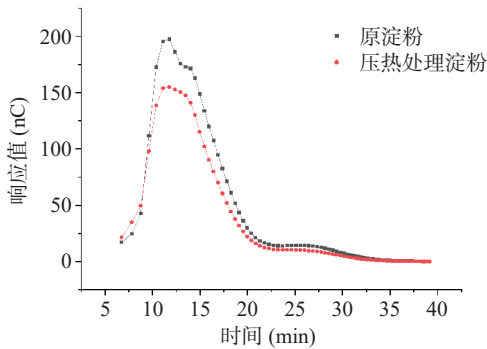


图 1 压热处理对黄米淀粉链长分布的影响

Fig.1 Effects of pressure heat treatment on the distribution of starch chain length in yellow rice

表 2 压热处理后黄米淀粉的链长分布比例

Table 2 Proportion of chain length distribution of yellow rice starch after pressure heat treatment

样品	DP 6~12	DP 13~24	DP 25~36	DP>36
原淀粉	24.9±0.1 ^b	52.8±0.2 ^a	12.0±0.3 ^a	10.3±0.1 ^a
压热处理淀粉	28.0±0.3 ^a	51.5±0.1 ^b	11.5±0.2 ^b	9.0±0.2 ^b

注: 表中同列数据中的不同小写字母表示数值之间具有显著性差异($P<0.05$)。

表 3 压热处理对黄米淀粉分子量的影响

Table 3 Effects of pressure heat treatment on the molecular weight of yellow rice starch

样品	M_w ($\times 10^8$)	M_n ($\times 10^7$)	M_w/M_n	R_z (nm)	摩尔质量分布(%)			
					<10 ⁷	1~9×10 ⁷	1~5×10 ⁸	>5×10 ⁸
原淀粉	1.23±0.01 ^{ab}	3.49±0.04 ^a	3.52±0.11 ^b	193.91±0.91 ^b	14.87	75.55	8.79	0.79
压热处理淀粉	1.26±0.01 ^a	3.01±0.04 ^b	4.11±0.03 ^a	204.63±0.63 ^a	20.55	70.86	7.62	0.97

注: 表中同列数据中的不同小写字母表示数值之间具有显著性差异($P<0.05$)。

晶区和无定形区^[22], 结果中压热前后的淀粉是 B1 链比例最高, 形成的是有缺陷的结晶和不完整的双螺旋结构。可知淀粉压热处理过程中转化成超短链, 导致缺陷结晶层的形成, 这也是多分散系数增加的原因。同时 A 链数量的增加, 也使得黄米淀粉的糊化温度下降, 从而减弱了淀粉分子重新缔合的紧密度, 表现出良好的抗回生能力^[23]。

2.3 压热处理前后黄米淀粉分子量分析

为了研究压热处理对黄米淀粉分子量的影响, 采用高效液相分子排阻色谱与多角度光散射仪及折光检测器联用系统分析压热前后黄米淀粉的绝对分子量。由图 2 可知, 压热前后的黄米淀粉都可观察到有一个明显的组分峰, 代表两种淀粉中存在着高摩尔质量的支链淀粉。表 3 是压热处理前后黄米淀粉分子量分布的结果。从表 3 可以看出, 压热处理前后淀粉的分子量、回转半径及多分散性均存在显著差异($P<0.05$)。两种淀粉的 M_w 均远高于 M_n , 高 M_w 值可能与淀粉中支链淀粉含量高有关。压热处理后淀粉的 M_w 和 R_z 和多分散指数均上升, 而

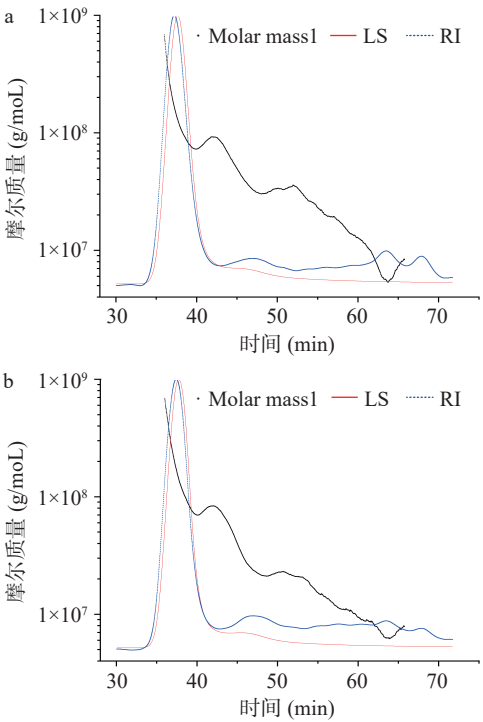


图 2 压热处理前后黄米淀粉分子量的分布

Fig.2 Distribution of molecular weight of yellow rice starch before and after pressure heat treatment

注: a. 原淀粉; b. 压热处理淀粉。

M_n 是下降的,说明大分子量的淀粉增多,而一定范围内分子量多的那部分在平均值中是减少的,也就是说高温高压下,淀粉的黏度降低,一定程度上促进了直链淀粉的延伸,有利于结合成氢键,从而形成抗性淀粉^[24],限制了淀粉的降解速率,还可能发生分子聚合,使得其 M_w 值偏大,说明压热作用可以分解淀粉分子,降低长链和中长链比例,增加短链的比例^[25-26],这也与链长分布的结果吻合。但是在压热处理过程中会导致淀粉分子链的断裂,使分子量和分子链的聚集体尺寸变小,分子量分布便向低分子量方向移动,使得分子尺寸分布变宽。

2.4 压热处理前后黄米抗性淀粉晶体结构的分析

淀粉分子的颗粒结构排列有序性主要与淀粉分子构象有关,淀粉的颗粒结构又对其理化性质和消化特性有影响。为了研究压热处理对黄米淀粉晶体结构的影响,对压热前后的黄米淀粉 XRD 图谱进行了分析,其衍射图见图 3。从图 3 中可以看出,原淀粉在 2θ 的衍射角为 14.71° 、 15.46° 、 16.88° 、 17.94° 、 20.08° 、 22.91° 时出现衍射峰, 17.94° 衍射峰是最强的,表现为的 A 型晶体。而经压热处理后的 X-射线衍射图却没有明显的特征峰,计算不出结晶度、 2θ 衍射角等特征参数,说明在压热处理之后黄米淀粉的结构遭到破坏,分子内部晶体由原来的规则排列变为杂乱不规则排列。由 A 型晶体转变为非晶体构型。这种结果的产生可能是因为黄米淀粉在压热过程中,直链与支链淀粉的链长、淀粉分子的聚合度等性质都发生了变化所造成的^[27]。

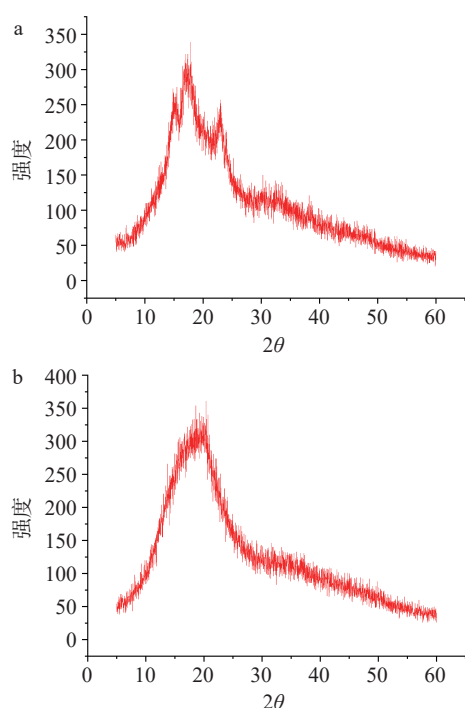


图3 压热处理前后黄米淀粉 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of yellow rice starch before and after pressure heat treatment

注: a. 原淀粉; b. 压热处理淀粉。

2.5 压热处理前后黄米淀粉颗粒形态的分析

淀粉颗粒的大小和形态决定了它的用途和性质。不同粒径的淀粉应用的领域也不同,比如粒径小的淀粉一般是用于制作淀粉基生物膜和一些淀粉降解材料^[28]。图 4 是压热处理前后的黄米淀粉在放大倍数为 500 及 10000 下的扫描电子显微镜图像结果。由图 4 可知,压热处理前后黄米淀粉的颗粒形貌发生了明显变化。原黄米淀粉颗粒外观呈多角形,但表面光滑平整,无孔隙、裂痕。而经过压热处理后的淀粉呈片状,表面粗糙,存在孔状凹陷,这是由于淀粉分子在经过高温高压处理后,水分子进入颗粒内部,高温使之糊化,淀粉分子膨胀溶出,直链淀粉溶出,直链淀粉含量增加,这与上文研究结果一致,这也导致结晶区和非结晶区逐渐受到破坏,最终导致淀粉颗粒的外观结构呈现不规则块状、碎裂剥落的状态^[28]。

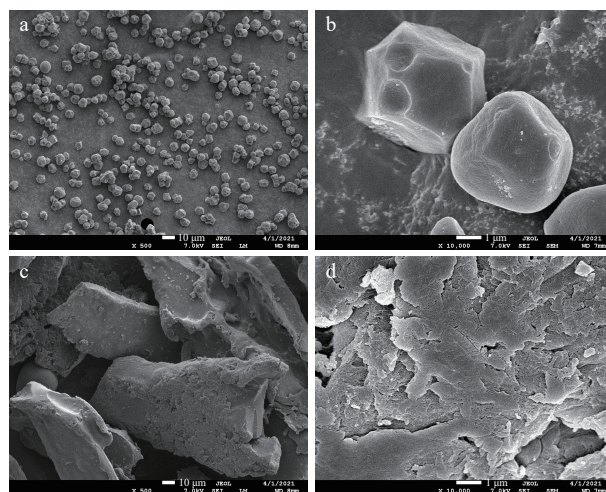


图4 压热处理前后黄米淀粉的扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron microscopy images of yellow rice starch before and after pressure heat treatment

注: a. 原淀粉(500 $\times$); b. 原淀粉(10000 $\times$); c. 压热处理后的淀粉(500 $\times$); d. 压热处理后的淀粉(10000 $\times$)。

2.6 压热处理前后黄米淀粉短程有序结构分析

红外光谱对淀粉的淀粉链构象、螺旋结构、老化过程、结晶度等短程有序结构变化敏感^[26]。如图 5 所示,压热处理前后黄米淀粉的红外光谱图趋势相同。特征峰位置主要为: 3385 、 3420 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰; 2928 、 2930 cm^{-1} 为 $-\text{CH}$ 伸缩振动吸收峰; 1644 、 1642 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 1154 、 1156 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; $700\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 为与伯、仲醇羟基相连的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰和吡喃葡萄糖中吡喃环的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰^[28-29]。与原黄米淀粉相比,压热处理后的黄米淀粉在 3440.5 cm^{-1} 处吸收峰变宽,这说明黄米抗性淀粉在此处羟基含量得到了提升,这是由于黄米淀粉在经过高温高压处理之后形成了大量的短直链羟基,在 1020.84 与 1020.52 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键伸缩振动峰,黄米淀粉在此处的吸收峰幅度明显增强,

表 4 压热处理前后黄米淀粉 RVA 谱特征值

Table 4 Characteristic values of RVA spectra of yellow rice starch before and after pressure heat treatment

品种	峰值黏度(MPa·s)	谷值黏度(MPa·s)	衰减值(MPa·s)	最终黏度(Pa·s)	回升值(MPa·s)	峰值时间(min)	糊化温度(℃)
原淀粉	2611	1103	1508	1820	717	4.4	78.4
压热处理淀粉	1031	704	327	1186	482	1.13	55.5

这可能是由于形成了大量的 C-O-C 键与仲醇羟基相连接。在 1637.41 与 1644.26 cm⁻¹ 处为醛基 C=O 的伸缩振动峰。1157.27 与 1154.99 cm⁻¹ 处为 C-O 的伸缩振动峰。但从图像来看,压热处理前后的红外光谱并无太大差异,这说明压热处理后的黄米淀粉并无产生新的官能团,说明它们的化学性质相似。

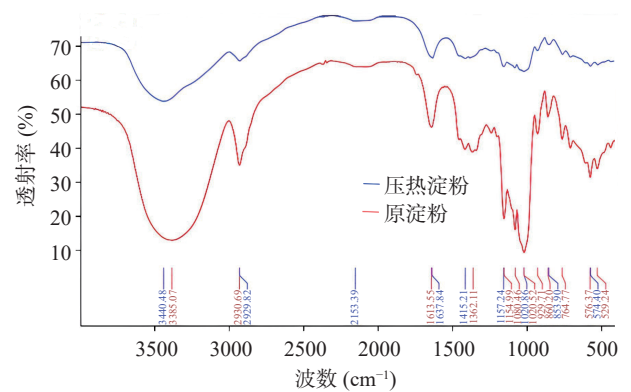


图 5 压热处理前后黄米淀粉的红外光谱图

Fig.5 Infrared spectra of yellow rice starch before and after pressure heat treatment

2.7 压热处理前后黄米淀粉糊化特性的分析

为了研究压热前后黄米淀粉的糊化特性,采用 RVA-TecMaster 快速黏度分析仪测定了压热前后黄米淀粉的糊化参数。如表 4 所示,相较于原黄米淀粉,压热处理后黄米淀粉的峰值黏度、谷值黏度、回升值、糊化温度等均发生明显下降。出现这种情况可能是由于压热处理后产生部分抗性淀粉,而抗性淀粉是具有双螺旋结构的重结晶,一般熔融温度高于 140 ℃,因此在原黄米淀粉的糊化温度下抗性淀粉不会发生糊化从而产生黏度特性^[30]。压热处理后黄米淀粉的衰减值远低于黄米淀粉。因此,压热处理后黄米淀粉的热稳定性和抗剪切性相较于原黄米淀粉更好;压热处理后淀粉的回升值都明显降低,说明压热处理后的淀粉较原淀粉的抗老化能力明显增强。

2.8 压热处理前后黄米淀粉差示热量扫描的分析

淀粉的热力学性质有助于反映其在加工过程中的结构变化^[26]。如图 6 所示,压热处理前后的黄米淀粉各有一个吸热峰和放热峰。于 71.02 ℃ 出现的原黄米淀粉的吸热峰,相较于 55.15 ℃ 时出现的压热处理后淀粉的吸收峰更宽且吸热强度更大,说明经压热处理后的黄米淀粉的孔隙度变小^[31],且原黄米淀粉的玻璃化转变温度范围相对较宽,说明压热处理对于淀粉无定型结构产生了影响,结果使整个压热处理后黄米淀粉的分子分布分散,颗粒形状凌乱,晶

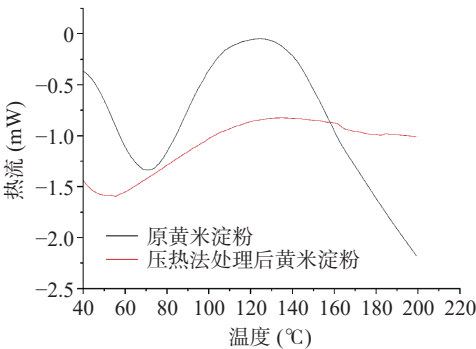


图 6 压热处理前后黄米淀粉热力学参数

Fig.6 Thermodynamic parameters of yellow rice starch before and after pressure heat treatment

体结构变得杂乱无规则,这与 XRD 结果一致。

3 结论

本研究对压热处理前后黄米的淀粉的分子结构及糊化特性进行了比较。结果表明,压热降低了黄米淀粉颗粒膨胀度并显著抑制了淀粉的回生,使得黄米淀粉的抗老化能力增强;压热后直链淀粉链长缩短,使得短期回生减弱,同时压热后短链含量增加,中长链含量下降,使得长期回生也减弱;压热处理后黄米淀粉的分子结构发生了改变,但淀粉分子构型基本没有变化,均是介于球形和无规则线团之间。压热处理后淀粉颗粒微观结构发生显著的变化,压热使淀粉的结构由颗粒状变为膨胀的、紧密的、有许多微小空隙的片层状结构;经过 RVA 及 DSC 分析后发现压热处理后淀粉的热稳定性、抗剪切性和冷糊稳定性都相较于原黄米淀粉更好,说明压热处理后的淀粉更不易回生、老化且抗老化能力更强;经过红外光谱分析后发现压热处理后的淀粉未出现新的吸收峰,未出现新官能团。根据以上结果表明,压热处理会有效地抑制黄米淀粉的回生,提高其抗老化能力。这为黄米淀粉的改性提供了新的参考,也为黄米的进一步精深加工提供了理论依据。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

[1] 边鑫,陈镜如,杨杨,等. 自然发酵对大黄米加工特性及黏豆包熟面团品质的影响[J]. 中国酿造, 2022, 41(2): 193-197.
[BIAN X, CHEN J R, YANG Y, et al. Effects of natural fermentation on the processing characteristics of big yellow rice and the quality of dough made with sticky beans[J]. China Brewing, 2022, 41(2): 193-197.]

- [2] 张素敏, 崔艳, 王晓闻, 等. 黄米抗性淀粉的压热法制备及其添加量对饼干质构和 GI 值的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 219–225. [ZHANG S M, CUI Y, WANG X W, et al. Preparation of glutinous millet resistant starch by thermal-press processing method and the effect of its addition amount on the texture and GI of biscuits[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(6): 219–225.]
- [3] YOUSAF L, HOU D Z, LIAQAT H, et al. Millet: A review of its nutritional and functional changes during processing[J]. Food Research International 2021, 142(3): 110197.
- [4] SILVA G L P, BENTO J A C, JÚNIOR M S S, et al. Trend of modification by autoclave at low pressure and by natural fermentation in sweet potato and cassava starches[J]. Polysaccharides, 2021, 2(2): 354–372.
- [5] PARK J, SUNG J M, CHOI Y S, et al. Effect of natural fermentation on milled rice grains: Physicochemical and functional properties of rice flour[J]. Food Hydrocoll, 2020, 108: 106005.
- [6] 郑楠楠. 谷子和黍子营养成分和抗氧化作用的差异化研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018. [ZHENG N N. Differential study on nutritional functional components and antioxidation of millet and millet[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018.]
- [7] 段伟, 吴月蛟, 沈群. 黄米挂面品质改善研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(4): 162–168. [DUAN W, WU Y J, SHEN Q. Study on quality improvement of yellow rice noodles[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(4): 162–168.]
- [8] 翟一潭, 柏玉香, 李晓晓, 等. 酶法改性淀粉颗粒的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(7): 319–328. [ZHAI Y T, BAI Y X, LI X X, et al. Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of enzyme-modified starch: a review[J]. Food Science. 2021, 42(7): 319–328.]
- [9] LI H, THUUY V H, TURNER M S, et al. Encapsulation of Lactobacillus plantarum in porous maize starch[J]. LWT, 2016, 74: 542–549.
- [10] RANJANA D, ARVIND M K. Enzymatic hydrolysis of native granular starches by a new β -amylase from peanut (*Arachis hypogaea*) [J]. Food Chemistry, 2019, 276(15): 583–590.
- [11] RASTOGI N K, RAGHAVARAO K S M S, BALASUBRAMANIAM V M, et al. Opportunities and challenges in high pressure processing of foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2007, 47(1): 69–112.
- [12] ROCHA T S, CUNHA V G, JANE J L, et al. Structural characterization of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch and the effect of annealing on its semicrystalline structure[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(8): 4208–4216.
- [13] LOURDIN D, COLONNA P, BROWNSEY G J, et al. Structural relaxation and physical ageing of starchy materials[J]. Carbohydrate Research, 2002, 337(9): 827–833.
- [14] LI H, LI J H, XIAO Y, et al. *In vitro* digestibility of rice starch granules modified by beta-amylase, transglucosidase and pululanase[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 136: 1228–1236.
- [15] CHEN J, WANG Y X, LIU J, et al. Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of porous starch: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 148: 1169–1181.
- [16] 韩丽瑶, 李梁, 张博辉, 等. 压热法制备黑青稞抗性淀粉工艺及性质研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(10): 115–121. [HAN L Y, LI L, ZHANG B H, et al. Study on the preparation process and properties of resistant starch from black highland barley by autoclave method[J]. Food Research and Development, 2020, 41(10): 115–121.]
- [17] 宁月嘉. 葡甘露聚糖对酶法改性玉米淀粉物化及营养特性的研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020. [NING Y J. Study on physicochemical and nutritional properties of enzymatic modified corn starch by glucomannan[D]. Ji'nan: Qilu University of Technology, 2020.]
- [18] 虞诗磊. 莲藕淀粉的提取及特性研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2017. [YU S L. Study on extraction and characteristics of lotus root starch[D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2017.]
- [19] 陈龙. 油炸过程中淀粉结构变化与吸油特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019. [CHEN L. Study on starch structure change and oil absorption characteristics during frying [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.]
- [20] 姚月华, 唐宁, 杨舒莹, 等. 高抗性淀粉箭筈豌豆粉丝的制备及品质评价[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(6): 7–12. [YAO Y H, TANG N, YANG S Y, et al. Preparation and quality evaluation of high resistant starch vetch vermicelli[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(6): 7–12.]
- [21] 白婷, 李琳, 朱明霞, 等. 物理协同酶法处理对青稞淀粉结构的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 40–46. [BAI T, LI L, ZHU M X, et al. The effect of physical synergistic enzymatic treatment on the structure of barley starch [J]. Food Industry Technology, 2024, 45(3): 40–46.]
- [22] 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. [LI Z X, WEN X Y, JIN F, et al. Effect of moist heat treatment on the structure and physicochemical properties of chestnut starch[J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(9): 69–74.]
- [23] 周慧颖, 彭小松, 欧阳林娟, 等. 支链淀粉结构对稻米淀粉糊化特性的影响[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(8): 25–30. [ZHOU H Y, PENG X S, OUYANG L J, et al. The effect of branched starch structure on the gelatinization characteristics of rice starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 33(8): 25–30.]
- [24] 吕曼曼. 超高压处理对高粱淀粉性质影响的研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2014. [LÜ M M. Study on the effect of ultra-high pressure treatment on the properties of sorghum starch[D]. Xianyang: Northwest University of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2014.]
- [25] ZHANG Y, ZENG H L, WANG Y, et al. Structural characteristics and crystalline properties of lotus seed resistant starch and its prebiotic effects[J]. Food Chemistry, 2014, 155, 15: 311–318.
- [26] 刘敏. 不同方法制备的马铃薯抗性淀粉结构与性质的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2018. [LIU M. Study on the Structure and properties of potato resistant starch prepared by differ-

ent methods [D]. Huhehaote: Inner Mongolia Agricultural University, 2018.]

[27] 罗显莉. 不同直链淀粉含量粳米及其制品中淀粉的结构和性质研究 [D]. 武汉: 武汉轻工业大学, 2022. [LUO X L. Study on the structure and properties of starch in *Japonica* rice and its products with different amylose content [D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2022.]

[28] 吕程龙, 朱春阳, 王栋, 等. 超声波辅助提取油莎豆淀粉工艺优化及其理化特征 [J], 食品工业科技, 2022, 43(18): 192–199.

[LÜ C L, ZHU C Y, WANG D, et al. Optimization of ultrasonic assisted extraction process and its physicochemical characteristics of oil sand bean starch [J], Food Industry Technology, 2022, 43 (18): 192–199.]

[29] 曾红华. 抗性淀粉的理化性质及其益生效应 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013. [ZENG H H. Physical and chemical properties of resistant starch and its probiotic effect [D]. Changsha: Changsha University of Technology, 2013.]

[30] 杨晓惠. 木薯淀粉的理化性质及其抗性淀粉制备工艺研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2011. [YANG X H. Study on the physicochemical properties of cassava starch and the preparation process of resistant starch [D]. Guangzhou: Jinan University, 2011.]

[31] 张丽芳. 淮山药淀粉及抗性淀粉理化性质的研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2013. [ZHANG L F. Study on physicochemical properties of Huai yam starch and resistant starch [D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forestry University, 2013.]