

不同热处理下橡子淀粉理化性质和体外消化性分析

邹浩峰^{1,2}, 黄师荣², 蔡芳¹, 施建斌¹, 蔡沙¹, 隋勇¹, 熊添¹, 梅新^{1*}

(1. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北武汉 430064)

(2. 湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105)

摘要: 该研究系统比较了干热、预糊化、湿热处理后橡子淀粉理化性质和体外消化特性, 结果表明: 橡子淀粉表面光滑, 主要为椭圆形、球形和不规则形状, 粒径分布范围为 0.42~26.30 μm , 糊化温度为 76.75 $^{\circ}\text{C}$, 干热处理使水分子迁移和脱除, 未涉及明确的淀粉糊化与回生, 对橡子淀粉的颗粒形状、粒径大小、糊化温度和 A 型晶体结构等理化指标亦无显著影响; 预糊化处理、湿热处理改变了原淀粉的颗粒结构和结晶类型, 增大了淀粉颗粒尺寸, 粒径分布范围为 1.26~416.87 μm , 淀粉颗粒变为不规则形状, 表面粗糙, 糊化温度降为 50.17 $^{\circ}\text{C}$, ΔH 、 T_o 、 T_p 、 T_c 、冻融稳定性显著降低 ($P<0.05$); 橡子淀粉体外消化速率大小顺序为: 干热处理>对照组>湿热处理>预糊化处理, 抗性淀粉 (RS) 含量与之相反, 预糊化处理 RS 含量最高, 为 38.21%, 干热处理 RS 含量最低, 为 16.15%。本研究为橡子淀粉的深加工提供一定参考依据, 有利于高品质橡子淀粉制品的开发。

关键词: 橡子淀粉; 干热处理; 预糊化处理; 湿热处理

文章编号: 1673-9078(2023)11-118-126

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.0006

Analysis of Physicochemical Properties and *in Vitro* Digestibility of Acorn Starch Exposed to Different Heat Treatments

ZOU Haofeng^{1,2}, HUANG Shirong², CAI Fang¹, SHI Jianbin¹, CAI Sha¹, SUI Yong¹, XIONG Tian¹, MEI Xin^{1*}

(1. Institute of Agro-Product Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China) (2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The physicochemical indices and *in vitro* digestibility characteristics of acorn starch were systematically compared after exposure to dry heat, pre-gelatinization, and heat-moisture treatments. The results showed that acorn starch has a smooth surface, with mainly an elliptic, spherical, and irregular shape, with a particle size distribution ranging from 0.42 to 26.30 μm and a gelatinization temperature of 76.75 $^{\circ}\text{C}$. Dry heat treatment caused the migration and removal of water molecules, which did not obviously involve starch gelatinization and retrogradation, and had no significant effect on the physical and chemical indexes such as particle shape, particle size, gelatinization temperature, and A-type crystalline structure of acorn starch. Pre-gelatinization and heat-moisture treatments changed the particle structure and crystallization type of raw starch, and increased the size of starch particles, with a particle size distribution range of 1.26~416.87 μm ; starch particles became irregular in shape with a rough surface when the gelatinization temperature was reduced to 50.17 $^{\circ}\text{C}$, and ΔH , T_o , T_p , T_c , and freeze-thaw stability were decreased significantly ($P<0.05$). The *in vitro* digestion rates of acorn starch were in the order of dry heat treatment > control treatment > heat-moisture treatment > pre-gelatinization treatment. On the contrary, the content of resistant starch was the highest in the pre-gelatinization treatment (38.21%) and the lowest in dry heat treatment (16.15%). This study provides a reference for the deep processing of acorn starch, which can guide the development of high-quality acorn starch products.

Key words: acorn starch; dry heat treatment; pre-gelatinization treatment; heat-moisture treatment

引文格式:

邹浩峰, 黄师荣, 蔡芳, 等. 不同热处理下橡子淀粉理化性质和体外消化性分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(11): 118-126

ZOU Haofeng, HUANG Shirong, CAI Fang, et al. Analysis of physicochemical properties and *in vitro* digestibility of acorn starch exposed to different heat treatments [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 118-126

收稿日期: 2023-01-03

基金项目: 湖北省科技计划项目 (2022BBA088); 湖南省教育厅重点项目 (19A470)

作者简介: 邹浩峰 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: 986975493@qq.com

通讯作者: 梅新 (1978-), 男, 博士研究生, 研究员, 研究方向: 食品化学与营养科学, E-mail: meixin0898@163.com

橡子为壳斗科栎属植物的果实, 又称橡果、橡栗、橡实, 我国橡树占地面积约为 1 333~1 667 万 hm^2 , 橡子年产量达 1 000 万 $\text{t}^{[1]}$, 其中黑龙江、陕西两省的橡子年产量均在 200 万 t 左右^[2]。橡子中淀粉含量高, 享有“木粮”、“木玉米”美誉, 可作为粮食替代品, 在部分区域被用于替代面粉制作橡子面包等主食产品^[3]。橡子营养丰富, 除淀粉外, 还含有单宁、维生素、胡萝卜素和多种氨基酸及微量元素, 其异亮氨酸和赖氨酸含量可与牛奶相媲美^[4,5]。橡子兼具调理脾胃、降血糖、降血脂、减肥、延缓人体衰老等多种保健功效, 已作为原料与辅料广泛应用于食品与药品行业^[6-8]。

热处理是食品加工中常见技术工艺, 传统处理方式有蒸制、焙烤、煮制、油炸、炒制等, 除此之外, 汽爆、挤压、微波等新型热加工技术也成为当前研究热点。热处理在影响淀粉颗粒的形态和晶体结构同时, 也导致其理化性质改变^[9]。魏敬^[10]探讨了沸水煮制、常压蒸制、烤制对浸泡和非浸泡轧制燕麦理化、消化特性影响, 结果表明, 燕麦经煮制、浸泡后煮制和浸泡后蒸制处理后, 破损淀粉含量增加、淀粉结晶度降低; 热处理后, 燕麦中快消化淀粉 (Rapid Digestion Starch, RDS)、抗性淀粉 (Resistant Starch, RS) 含量下降、慢消化淀粉 (Slow Digestion Starch, SDS) 含量上升。付霞^[11]研究表明, 干热处理导致蜡质玉米淀粉相对结晶度降低、直链淀粉含量上升、糊化温度及糊化焓降低。Keppler 等^[12]研究表明, 干热处理的面粉可以用做烘焙改良剂, 部分替代小麦粉增强美拉德反应。预糊化处理也是淀粉热处理改性的重要方法, 预糊化淀粉已广泛应用于主食、烘焙、肉类、休闲等产品生产^[13]。湿热处理是指淀粉在低水分状况下, 经高于糊化温度条件处理一定时间, 实现淀粉改性的方法^[14]。甘增鹏等^[15]研究表明, 随着含水量增大, 湿热处理后荸荠淀粉峰值黏度降低、谷值黏度下降; 且湿热处理荸荠淀粉形成凝胶为弱凝胶。王宏伟等^[16]研究表明, 湿热处理薏米淀粉具有低的糊化黏度及良好的热稳定性, 呈现出非常好的工业应用前景。

在前人研究中, 有关橡子及橡子淀粉研究较少且主要集中于橡子单宁提取、橡子淀粉制备及其理化特性与多酚组成分析等方面^[17-19], 尚未见有关热处理对橡子淀粉结构及特性影响研究的报道。随着人们生活水平提高, 以橡子淀粉为原料的粉条、豆腐等加工制品越来越受到消费者青睐, 而热处理是橡子淀粉制品常用方法和手段。本研究系统研究了干热、预糊化以及湿热等不同热处理方法对橡子淀粉结构、理化特性、消化特性等影响规律, 旨在为开发高品质橡子淀粉制品研发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

橡子粉: 湖北中坪葛业开发有限公司; 无水乙醇、石油醚、盐酸、硫酸、氢氧化钠等均为分析纯: 国药集团化学试剂有限公司; α -淀粉酶 (30 U/mg): 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 糖化酶 (100 U/mg)、胰蛋白酶 (猪胰, 2 500 U/mg): 上海源叶生物科技有限公司; Megazyme 直链淀粉含量检测试剂盒: 爱尔兰 Megazyme 公司。

1.2 仪器与设备

QUANTA 200 扫描式电子显微镜, FEI 公司; Mastersizer 2000 激光粒度仪, 英国 Malvern Panalytical 仪器有限公司; Nicolet iS50R 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo fisher 公司; X'pert pro 多功能 X 射线衍射仪, 荷兰 PANalytical B.V. 公司; RVA 4500 快速粘度分析仪, 瑞典 Perten 公司; DSC 200 差示扫描量热仪, 德国 NETZSCH 公司; LGJ-25C 冷冻干燥机, 北京四环科学仪器厂有限公司; TE214S 电子分析天平, 赛多利科学仪器 (北京) 有限公司; QJ-08 400 g 多功能粉碎机, 上海赵申科技有限公司; TGL-24MC 台式高速冷冻离心机, 长沙平凡仪器仪表有限公司; FE20 实验室 pH 计, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; SKD-08S2 红外智能消化炉, 上海沛欧分析仪器有限公司; K9840 自动凯氏定氮仪, 海能仪器有限公司; GZX-9240 MBE 电热鼓风干燥箱, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; 722N 可见分光光度计, 上海仪电仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 橡子淀粉纯化

参考郭王达等^[19]的方法, 稍作修改。将橡子粉按料液比 1:10 (g/mL) 与蒸馏水混合, 搅拌均匀, 过 200 目筛, 静置 6 h 后, 收集沉淀, 并按此法清洗沉淀数次至上清液澄清, 得中间产物 S_1 ; 将 S_1 (干质量) 按料液比 1:2 (g/mL) 与 40% (V/V) 乙醇混合于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下密封超声 50 min, 收集沉淀, 并按此法超声处理沉淀 2~3 次, 得中间产物 S_2 ; 将 S_2 (干质量) 按料液比 1:3 (g/mL) 与 $m=0.25\%$ NaOH 溶液混合, 搅拌均匀后于 5 $^{\circ}\text{C}$ 静置 24 h, 3 000 r/min 离心 10 min, 弃上清液, 沉淀用蒸馏水反复清洗数次至上清液澄清, 最终沉淀于 45 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥, 粉碎过 200 目筛, 得橡子淀粉。

1.3.2 橡子淀粉热处理

干热处理: 参照何萌等^[20]的方法, 取适量橡子淀粉于 130 ℃ 下干热处理 30 min 后, 冷却至室温, 得干热处理橡子淀粉。

预糊化处理: 参照张可等^[21]的方法, 取适量橡子淀粉按料液比 1:10 (g/mL) 与蒸馏水混合, 搅拌均匀, 后于 90 ℃ 下糊化 15 min, 将淀粉糊冻干后粉碎过 200 目筛, 得预糊化橡子淀粉。

湿热处理: 参照甘增鹏等^[15]的方法, 取适量橡子淀粉调节其水分含量至 35%, 密封后于 4 ℃ 下平衡 12 h, 后于 120 ℃ 下处理 30 min, 处理后橡子淀粉冻干粉碎过 200 目筛, 得湿热处理橡子淀粉。

1.3.3 基本成分测定

橡子淀粉中灰分参照 GB/T 5009.4-2016《食品中灰分的测定》; 脂肪参照 GB/T 5009.6-2016《食品中脂肪的测定 索氏抽提法》; 蛋白质参照 GB/T 5009.5-2016《食品中蛋白质的测定 凯氏定氮法》; 淀粉参照 GB 5009.9-2016《食品中淀粉的测定 酸水解法》; 膳食纤维参照 GB/T 5009.88-2014《食品中膳食纤维的测定 酶重量法》; 单宁参照 GB/T 27985-2011《饲料中单宁的测定 分光光度法》; 用 Megazyme 直链淀粉含量检测试剂盒测定橡子淀粉中直链淀粉含量。

1.3.4 淀粉颗粒显微形貌及粒径测定

取少量橡子淀粉, 经粘台、喷金等步骤后, 采用扫描电镜于 20 kV 加速电压下观察淀粉显微形态。采用激光粒度仪测定橡子粒径, 测定参数为: 以水为分散相, 分散剂折射率为 1.33, 淀粉颗粒折射率和吸收率分别为 1.52 和 0.1, 粒径测试范围为 0.02~2 000 μm, 粒径用体积平均粒径 $D_{[4.3]}$ 表示。

1.3.5 淀粉 X-射线衍射及红外光谱分析

采用 X-射线衍射仪分析橡子淀粉晶体结构。X 射线衍射条件为: Cu-K α 辐射, 操作电压 40 kV, 电流 40 mA, 步宽角度 0.016°, 收集在 3~45°范围内的衍射数据, 得 X-衍射图谱, 依据结晶区面积与总面积比计算结晶度。橡子淀粉与溴化钾粉末按 1:100 (m/m) 比例, 充分碾磨混匀后压片, 采用傅里叶变换红外光谱仪于 400~4 000 cm⁻¹ 波数范围内扫描。

1.3.6 淀粉溶解度 (WSI) 与膨胀度 (SP) 测定

参照 Huang 等^[22]的方法, 取适量绝干橡子淀粉 (m_0), 加入蒸馏水配制成 2% 的 (m/V) 淀粉乳, 并分别置于 60、70、80、90 ℃ 水浴中加热 30 min, 加热过程中不停搅拌以防止淀粉结块, 淀粉糊冷却至室温后于 3 000 r/min 离心 20 min, 上清液置于称量瓶中于 105 ℃ 烘干至恒重, 记为 m_1 , 称量沉淀物的质量 m_2 , 溶解度和膨胀度的计算公式如下:

$$Q = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$F = \frac{m_2}{m_0 - m_1} \quad (2)$$

式中:

Q ——溶解度 (WSI), %;

F ——膨胀度 (SP), g/g;

m_0 ——绝干橡子淀粉质量, g;

m_1 ——上清液烘干至恒重, g;

m_2 ——沉淀物的质量, g。

1.3.7 淀粉糊化特性分析

分别称取 3.0 g 橡子淀粉和 25 g 蒸馏水, 置于测量罐中, 充分混匀后将测量罐置于快速黏度分析仪 (RVA) 上进行分析测试。测定参数为: 50 ℃ 保持 1 min 后以 6 ℃/min 的速度从 50 ℃ 匀速升温至 95 ℃, 此温度下保持 5 min 后以相同速度匀速降温至 50 ℃, 此温度下保持 2 min。起始 10 s 内搅拌转子转速为 960 r/min, 之后维持在 160 r/min。利用仪器自带的软件分析得峰值黏度、谷值黏度、崩解值、回生值、最终黏度、峰值时间、起糊温度等糊化特性参数。

1.3.8 淀粉热力学特性分析

参照 Pham 等^[23]的方法分析橡子淀粉热力学特性。称取 (5±0.1) mg 淀粉至铝坩埚中, 加入 10 μL 去离子水, 加盖密封, 于室温下平衡 2 h 后采用 DSC 分析其热力学特性, 空坩埚作为参比。测定参数为: 以 10 ℃/min 升温速率将坩埚从 20 ℃ 升温至 120 ℃ 后, 以 40 ℃/min 速率从 120 ℃ 迅速降至 20 ℃, 氮气流量 20 mL/min, 根据吸热曲线分析计算得糊化起始温度 (T_o)、峰值温度 (T_p)、终止温度 (T_c) 及糊化焓 (ΔH)。

1.3.9 冻融稳定性测定

参照 Yang 等^[24]的方法, 取适量绝干橡子淀粉和蒸馏水配制成 5% (m/V) 的淀粉乳, 后置于沸水浴中糊化 30 min, 此过程保持淀粉糊体积不变, 冷却至室温后将淀粉糊 (m_3) 置于 -18 ℃ 冰箱冷冻 24 h, 自然解冻后于 4 500 r/min 离心 10 min, 弃上清液, 沉淀物质量记为 m_4 , 橡子淀粉冻融析水率 (WS) 计算公式如下:

$$D = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

D ——冻融析水率 (WS), %;

m_3 ——糊化冷却至室温后的淀粉糊质量, g;

m_4 ——沉淀物质量, g。

1.3.10 橡子淀粉体外消化特性测定

参照 Englyst 等^[25]的方法, 稍作修改。取 0.1 g 绝干橡子淀粉置于 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 0.1 mol/L

磷酸盐缓冲液 (pH 值 6.8), 混合均匀后于沸水浴中糊化 30 min。淀粉糊冷却后加入 5 mL 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液, 再加入 0.043 g α -淀粉酶、0.01 g 糖化酶和 0.072 g 胰蛋白酶 (猪胰), 后于 37 °C 恒温水浴振荡酶解 3 h, 分别在加酶后的 0、20、60、90、120、150、180 min 取酶解液 0.1 mL 于 25 mL 比色管中, 再于酶解液中加入 0.5 mL 无水乙醇, 终止酶解反应, 并采用 DNS 法测定酶解液中还原糖量 G_t (t 为取样时酶解时间), 橡子淀粉中 RDS、SDS 和 RS 含量以及淀粉水解速率计算公式如下:

$$A = \frac{(G_{20} - G_0) \times 0.9}{G_{\text{淀}}} \times 100 \tag{4}$$

$$B = \frac{(G_{120} - G_{20}) \times 0.9}{G_{\text{淀}}} \times 100 \tag{5}$$

$$C = 100\% - A - B \tag{6}$$

$$E = \frac{G_t}{G_{\text{总}}} \times 100 \tag{7}$$

式中:

A ——快消化淀粉 (RDS) 含量, %;

B ——慢消化淀粉 (SDS) 含量, %

C ——抗性淀粉 (RS) 含量, %

$G_{\text{淀}}$ ——橡子淀粉中总淀粉 (TS) 含量, mg;

0.9——淀粉葡萄糖转换系数;

E ——淀粉水解速率 (HI), %;

G_t ——取样点释放的还原糖量, mg;

$G_{\text{总}}$ ——总葡萄糖 (TG) 含量 ($G_{\text{总}} = G_{\text{淀}} \times 0.9$), mg。

1.4 数据分析

所有试验均重复 3 次, 结果以平均数±标准差表示; 采用 Excel 和 SPSS 26.0 分析处理数据, Origin 2017 绘图。不同处理或样品间小写字母不同则表示存在显著性差异 ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 橡子淀粉基本成分

橡子粉及热处理前后橡子淀粉基本成分如表 1 所示。从表中可以看出, 相比橡子粉, 橡子淀粉中, 淀粉与直链淀粉含量显著 ($P < 0.05$) 上升、蛋白质与单宁含量显著下降, 灰分、脂肪含量无显著差异, 橡子粉、橡子淀粉中淀粉含量分别为 87.70%、92.05%, 直链淀粉含量分别为 21.82%、26.16%。郭王达^[19]采用浸泡碱洗法提取的橡子淀粉中淀粉含量为 86.34%, 直链淀粉含量为 26.58%, 与本试验测定结果较为接近。橡子淀粉中总膳食纤维含量下降的原因可能是在淀粉提取过程中可溶性膳食纤维部分溶解于水中, 随上清液排出。热处理对橡子淀粉中淀粉含量无显著影响; 热处理后, 橡子淀粉中直链淀粉含量有所降低, 预糊化处理后橡子淀粉中直链淀粉含量显著高于干热、湿热处理; 预糊化处理后橡子淀粉中单宁含量显著低于其他处理。

表 1 橡子淀粉的主要组成成分 (干基, %)

Table 1 The proximate composition of acorn starch (dry matter, %)

样品	淀粉	灰分	蛋白质	脂肪	总膳食纤维	直链淀粉	单宁
橡子粉	87.70±0.73 ^b	0.18±0.05 ^a	0.65±0.04 ^a	1.47±0.08 ^a	11.58±0.75 ^a	21.82±0.53 ^c	1.32±0.02 ^a
橡子淀粉	92.05±1.51 ^a	0.17±0.01 ^a	0.31±0.02 ^b	1.44±0.03 ^a	6.32±0.12 ^b	26.16±0.26 ^a	0.12±0.01 ^b
干热处理	91.94±1.47 ^a	0.14±0.01 ^a	0.21±0.04 ^{cd}	1.39±0.08 ^a	6.53±0.47 ^b	24.41±0.74 ^b	0.12±0.01 ^b
预糊化处理	91.03±0.98 ^a	0.18±0.02 ^a	0.28±0.06 ^{bc}	1.43±0.09 ^a	6.71±0.18 ^b	25.70±0.58 ^a	0.08±0.01 ^c
湿热处理	90.94±2.11 ^a	0.15±0.05 ^a	0.20±0.01 ^d	1.48±0.04 ^a	6.64±0.22 ^b	23.74±0.69 ^b	0.13±0.01 ^b

注: 同列不同小写字母代表组间存在显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.2 橡子淀粉颗粒形貌及粒径

由图 1 可知, 橡子淀粉颗粒主要为椭圆形、球形和不规则形状, 表面光滑, 部分颗粒表面有凹陷和浅沟, 少数颗粒有气孔。有研究指出, 从橡子中提取的淀粉颗粒表面光滑, 无破损且无毛孔, 表明提取的淀粉相对纯净^[26]。由图 1 可以看出干热处理增加了淀粉的聚集, 颗粒表面性质没有明显变化, 少数颗粒呈现不规则形状, 有些颗粒表面出现皱缩、气孔现象。与薯蓣淀粉不同, 干热处理并未引起橡子淀粉破裂, 可能与淀粉的结构不同有关, 橡子淀粉颗粒较小, 干热

处理不易引起其膨化塌陷^[27]。与橡子淀粉的光滑表面不同, 预糊化处理、湿热处理使淀粉颗粒完全破裂, 表面粗糙, 充满褶皱与棱角, 呈现不规则状, 这是因为水的加热过程使淀粉糊化, 破坏了有序的晶体结构, 使橡子淀粉的完整性被破坏。此外, 预糊化处理的淀粉颗粒比湿热处理裂解的更为彻底, 这可能是因为高温条件下, 含水量越高, 淀粉颗粒形貌变化越大^[28]。

不同热处理条件下橡子淀粉粒径分布影响以及其 $D_{[4,3]}$ 分别如图 2、表 2 所示, 对照图、表可以看出, 橡子淀粉的粒径分布范围为 0.42~26.30 μm , $D_{[4,3]}$ 为 11.41 μm , 干热处理下橡子淀粉的粒径分布图没有明显

变化, $D_{[4,3]}$ 降低为 $11.09\text{ }\mu\text{m}$, 与报道的 $3.30\sim126.20\text{ }\mu\text{m}$ 一致^[29]。此外, 橡子淀粉和干热处理条件下的粒径分布呈双峰分布, 峰值位于 $0.83\text{ }\mu\text{m}$ 和 $10.00\text{ }\mu\text{m}$, 预糊

化处理和湿热处理的粒径分布呈单峰分布, 峰值分别位于 $138.04\text{ }\mu\text{m}$ 和 $104.71\text{ }\mu\text{m}$, 并且粒度分布曲线向右偏移, 有粒径增大的趋势。

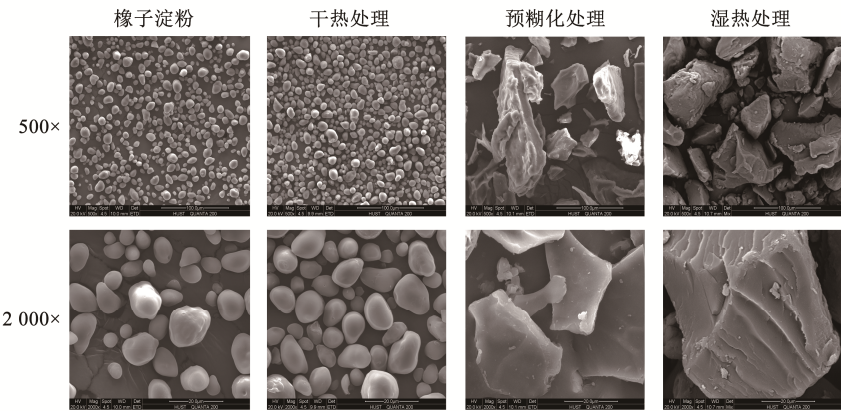


图 1 橡子淀粉扫描电镜图

Fig.1 Acorn starch scanning electron microscope

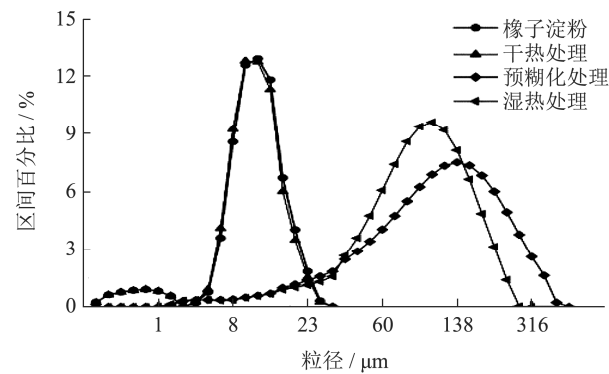


图 2 橡子淀粉粒径分布图

Fig.2 Acorn starch particle size distribution map

表 2 不同热处理橡子淀粉体积平均粒径 (μm)

Table 2 Mean Volume particle size of acorn starch from different heat treatments (μm)

项目	橡子淀粉	干热处理	预糊化处理	湿热处理
$D_{[4,3]}/\mu\text{m}$	11.41 ± 0.09^c	11.09 ± 0.11^d	132.00 ± 0.05^a	100.42 ± 0.04^b

2.3 X-射线衍射

由图 3 可知, 干热处理条件下橡子淀粉的 X-射线衍射图与原淀粉相似: 在 $2\theta=15.7^\circ$ 、 17.7° 、 18.2° 、 23.6° 处有相似的衍射峰, 说明干热处理并不能改变橡子淀粉的结晶类型。根据橡子淀粉的衍射峰, 可以发现橡子淀粉属于典型的 A 型晶体结构, 这与 David 等^[30]的研究结果一致, 但也有研究报道橡子淀粉为 C 型晶体结构^[31], 这可能与橡子的品种有关。预糊化处理、湿热处理使橡子淀粉的结晶类型改变, 原衍射峰消失并在 2θ 为 16.7° 、 19.1° 出现新的衍射峰, 且峰的强度较弱。此外, 所有样品在 2θ 为 20° 附近有一个弱峰, 表明此处存在少量直链淀粉-脂肪复合物^[32]。由表 3 可知, 橡子淀粉的结晶度为 46.72% , 与文献报道的 47.8%

接近^[32]。干热处理的结晶度升高可能是因为干热处理条件下 V 型微晶的形成, 促进直链淀粉重新排列形成双螺旋, 进而提高结晶度^[33]。预糊化处理、湿热处理的结晶度显著下降, 这可能与淀粉颗粒结晶区的破坏有关^[32]。

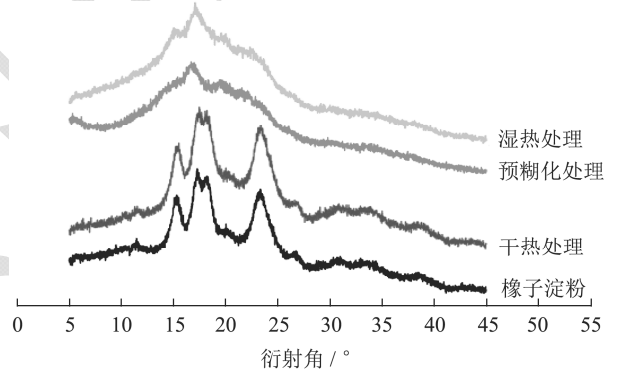


图 3 橡子淀粉 X-射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of acorn starch

表 3 不同热处理橡子淀粉结晶度 (%)

Table 3 Crystallinity of acorn starch from different heat treatments (%)

项目	橡子淀粉	干热处理	预糊化处理	湿热处理
相对结晶度/%	46.72 ± 0.23^b	48.44 ± 0.23^a	3.45 ± 0.12^d	5.67 ± 0.20^c

2.4 红外光谱分析

从图 4 可以看出, 不同热处理得到的橡子淀粉红外光谱图中, 均未发现新的吸收峰或某一特征峰的丢失, 与橡子淀粉的红外光谱图相似。 $3401\sim3420\text{ cm}^{-1}$ 的宽强度带表明橡子淀粉羟基的存在是由 O-H 键的振动拉伸引起的; 2931 cm^{-1} 区域的峰值是由于 C-H 键的伸缩振动; 在 1648 cm^{-1} 区域观察到的峰是由于吸收的水分子的 O-H 键的振动; 在 1420 、 1371 和 1343 cm^{-1} 观察到的峰与 C-H 键的弯曲有关; $575\sim$

1 157 cm^{-1} 的峰被认为是与 C-O-C 和 C-O-H 糖苷键链接的应变振动对应的 C-O 键拉伸, 这与 Zhang 等^[31]的研究结果一致。此外, 陈晓欣等^[34]发现橡子淀粉的红外谱图与马铃薯淀粉和糯米淀粉的结果一致。

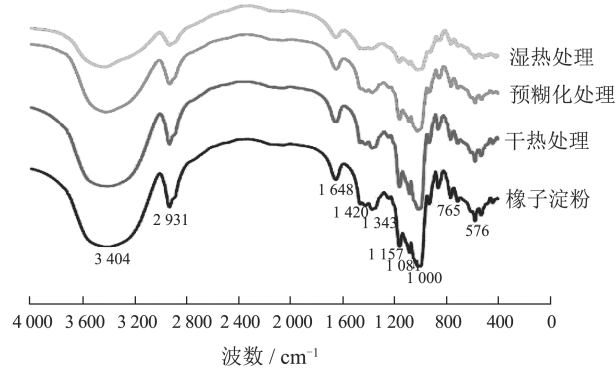


图4 橡子淀粉红外光谱图

Fig.4 The FT-IR measurement of acorn starch

2.5 热处理对橡子淀粉糊化特性的影响

糊化性能代表淀粉糊的抗流动性能, 是衡量淀粉糊化性能的重要指标。由表 4 可知, 橡子淀粉的糊化温度为 76.75 $^{\circ}\text{C}$, 干热处理条件下的糊化温度与橡子淀粉相比无显著性差异, 为 76.17 $^{\circ}\text{C}$; 预糊化处理的糊化温度显著低于橡子淀粉 ($P<0.05$), 为 50.17 $^{\circ}\text{C}$; 湿热处理不能检测出其糊化温度, 这可能是因为湿热处理后的样品发生结构重排和淀粉链缔合, 粘度过低导致仪器无法检测。干热处理的峰值时间、崩解值、低谷粘度、回生值和最终粘度与橡子淀粉相比无显著性差异 ($P>0.05$)。崩解值与淀粉糊的稳定性有关, 崩解值越低证明淀粉糊热黏稳定性越好, 结果显示湿

热处理的崩解值最低, 证明其热黏稳定性最好, 其次是预糊化处理, 干热处理与橡子淀粉的热黏稳定性最差。回生值是由淀粉分子的在降温过程中的重新结合决定的, 回生值越大表示淀粉越容易老化, 结果显示湿热处理的淀粉最不易老化, 其次是预糊化处理, 干热处理的淀粉最易老化。因此, 干热处理对橡子淀粉的糊化性能影响不大, 预糊化处理、湿热处理对橡子淀粉的糊化性能影响较大。Molavi 等^[32]研究发现, 湿热改性后的橡子淀粉糊化粘度远高于商品小麦淀粉, 可以代替食品配方中的小麦淀粉, 而不用担心粘度的损失。

2.6 热处理对橡子淀粉热力学特性的影响

糊化焓表示淀粉在糊化过程中破坏双螺旋结构所需的能量, 与分子内结晶密度有关。糊化温度范围表示淀粉分子内部的结晶程度和微晶结构, 结果越大表示结晶程度越大, 晶体结构越完整。不同热处理后橡子淀粉的热力学特性如表 5 所示。从表中可以看出, 橡子淀粉的糊化焓为 4.07 J/g, 糊化温度为 74.97 $^{\circ}\text{C}$, 与 RVA 测得的结果较为接近。预糊化处理、湿热处理使橡子淀粉的热力学特性发生明显变化, 除糊化温度范围外, 所有参数均显著降低, ΔH 从 4.07 J/g 显著降低到 1.30~1.40 J/g, T_o 、 T_p 、 T_c 从 70.10~81.07 $^{\circ}\text{C}$ 显著降低到 43.67~66.83 $^{\circ}\text{C}$, 干热处理无明显变化, 说明预糊化处理、湿热处理时高温、高水分含量的存在对淀粉的微晶结构和双螺旋结构破坏较大^[35]。何萌等^[20]研究发现高温干热处理改变了淀粉分子间相互作用力, 对淀粉颗粒结晶区晶束的有序排列及双螺旋结构产生了一定破坏, 进而造成相转变温度和焓值的降低。

表 4 不同热处理方式对橡子淀粉糊化特性的影响

Table 4 Effect of different heat treatments on the gelatinization characteristics of acorn starch

样品	糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值时间/min	粘度/(Pa·s)				
			峰值粘度	崩解值	低谷粘度	回生值	最终粘度
橡子淀粉	76.75±0.45 ^a	7.13±0.07 ^c	2.87±0.06 ^c	0.72±0.08 ^a	2.16±0.04 ^b	1.02±0.02 ^{ab}	3.18±0.05 ^b
干热处理	76.17±0.24 ^a	7.00±0.13 ^c	3.03±0.04 ^b	0.80±0.02 ^a	2.23±0.03 ^b	1.06±0.02 ^a	3.29±0.02 ^b
预糊化处理	50.17±0.03 ^b	10.71±0.50 ^b	4.54±0.11 ^a	0.17±0.07 ^b	4.37±0.05 ^a	0.88±0.15 ^b	5.25±0.12 ^a
湿热处理	/	12.98±0.04 ^a	0.19±0.01 ^d	0.00±0.00 ^c	0.19±0.01 ^c	0.10±0.00 ^c	0.29±0.01 ^c

注: “/”代表未检出。

表 5 不同热处理方式对橡子淀粉热力学特性的影响

Table 5 Effect of different heat treatments on the thermodynamic properties of acorn starch

样品	$\Delta H/(\text{J/g})$	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_c-T_o/^{\circ}\text{C}$
橡子淀粉	4.07±0.29 ^a	70.10±0.10 ^a	74.97±0.75 ^b	81.07±1.85 ^b	10.97±1.75 ^c
干热处理	3.65±0.34 ^a	70.77±0.21 ^a	76.33±0.42 ^a	84.00±0.60 ^a	13.23±0.47 ^{bc}
预糊化处理	1.40±0.62 ^b	45.93±3.12 ^b	54.57±0.47 ^d	63.50±0.95 ^d	17.57±3.96 ^{ab}
湿热处理	1.30±0.04 ^b	46.03±0.42 ^b	55.90±0.36 ^c	66.23±1.46 ^c	20.20±1.15 ^a

注: T_c-T_o 为糊化温度范围。

2.7 热处理对橡子粉溶解度、膨胀度的影响

溶解度和膨胀度是一种导致吸水的现象,当淀粉在过量的水中受热时,其晶体结构被破坏,水分子通过氢键与直/支链淀粉暴露的羟基结合,导致淀粉颗粒的膨胀和溶解^[36]。热处理对橡子淀粉溶解度、膨胀度的影响如图5所示。由图5可知,随着温度的升高,所有样品的溶解度、膨胀度都呈现上升的趋势。橡子淀粉和干热处理的样品在70℃之后溶解度、膨胀度快速增长,这可能与糊化温度有关。90℃时干热处理的溶解度高达12.04%,膨胀度为18.83%,显著高于其他处理。此外,60~70℃时预糊化处理、湿热处理的样品溶解度、膨胀度远高于其他样品,随着温度的提高呈缓慢增长趋势,这种现象的原因可能是高温条件下水的存在使淀粉颗粒破裂,直链淀粉与较低分子量的支链淀粉更容易释放出来,使其在较低温度下具有高溶解度^[37]。Deng等^[38]对比了几种淀粉的功能性质,发现橡子淀粉在90℃下的溶解度和膨胀度均高于荞麦、小麦、薏苡仁和燕麦淀粉,低于玉米、苦竹和龙牙百合淀粉。此外,预糊化处理、湿热处理的样品膨胀度变化不大,可能是因为水热条件下淀粉颗粒已经糊化膨胀至较高点。

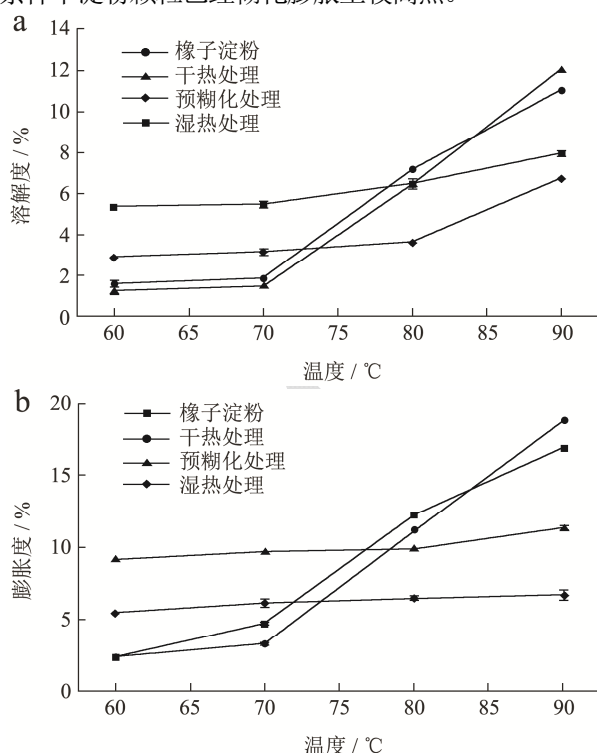


图5 不同热处理对橡子淀粉溶解度(a)、膨胀度(b)的影响

Fig.5 Effects of different heat treatments on solubility (a) and swelling power (b) of acorn starch

2.8 冻融稳定性

冻融稳定性是食品加工的一个重要特性,析水率

越高,冻融稳定性越差。在冷冻储藏期间,水相变化和热波动会导致食品变质,在淀粉凝胶基质中更为明显。淀粉在冷冻储存的过程中,分子重组会造成脱水收缩的现象,从而影响淀粉的功能特性^[39]。图6显示了不同热处理的橡子淀粉的冻融稳定性。由图6可知,橡子淀粉的冻融稳定性较好,析水率为17.72%,干热处理的析水率与橡子淀粉相比无显著性差异($P>0.05$),析水率为16.27%;湿热处理、预糊化处理的冻融稳定性较差,析水率分别为57.25%、40.11%,这可能是因为水分含量较高时加热处理使淀粉颗粒破损,冻融时形成的胶体结构不够稳定。此外,由图5可知,淀粉充分糊化后预糊化处理、湿热处理的样品溶解度和膨胀度远高于干热处理,淀粉凝胶充分膨胀后,对水的吸附能力减弱,导致其冻融稳定性变差。有研究报道预糊化淀粉形成的凝胶结构不够稳定,用于冷冻食品会影响口感和感官^[40]。因此,预糊化处理、湿热处理的样品不适宜应用于冷冻食品,干热处理的冻融稳定性较好,适宜冷冻产品的加工利用。

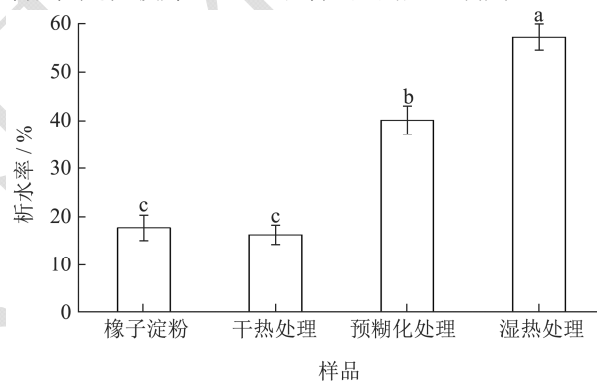


图6 橡子淀粉冻融稳定性

Fig.6 Freeze-thaw stability of the acorn starch pastes

2.9 体外消化特性

不同热处理的橡子淀粉体外消化率见图7,其RDS、SDS和RS含量见表6。一般将120min内淀粉的水解率视为淀粉的可消化率,根据几种热处理样品的曲线分布位置可以看出,橡子淀粉可消化率的大小顺序为干热处理>对照组>湿热处理>预糊化处理。干热处理的SDS含量从7.40%升高至9.44%,RS含量从19.43%显著降低至16.15%,Zailani等^[41]指出可能是针孔、不规则颗粒的存在导致RS含量稍微降低。相较于其他热处理,预糊化处理和湿热处理对于橡子淀粉体外消化影响较大,SDS、RS含量均显著增加,RDS含量显著降低,这是因为在高水分含量存在下加热处理使淀粉颗粒失去原有结晶结构,促进了淀粉内直链淀粉和支链淀粉的相互作用,能抑制水解酶进入淀粉内部^[42]。Uzizerimana等^[43]研究发现湿热处理使淀

粉在回生阶段直链淀粉和支链淀粉的重新排列促进了 SDS 和 RS 的增加,证明湿热处理淀粉在预防慢性疾病方面更为重要。王艳等^[44]认为湿热处理加剧了淀粉分子内和分子间氢键的断裂,使淀粉短程有序化结构和晶体结构非晶化降低,但分散的淀粉分子链会重新排列,会降低淀粉分子对酶的敏感性,使淀粉消化速率减慢。

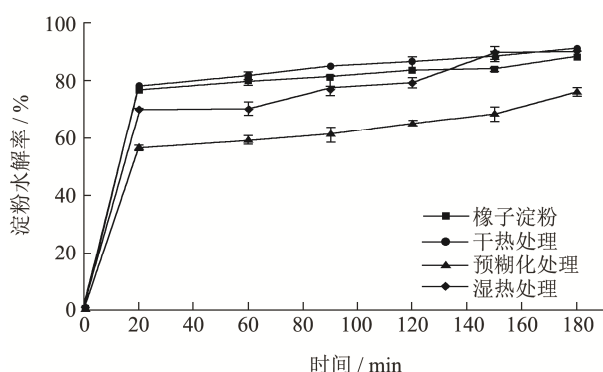


图7 不同热处理的橡子淀粉体外水解速率

Fig.7 *In vitro* hydrolysis rate of acorn starch with different heat treatments

表6 橡子淀粉的体外消化率(%)

Table 6 *In vitro* digestibility of acorn starch (%)

样品	RDS	SDS	RS
橡子淀粉	73.17±0.99 ^a	7.40±1.17 ^a	19.43±0.18 ^c
干热处理	74.41±0.55 ^a	9.44±1.13 ^a	16.15±1.69 ^d
预糊化处理	52.42±1.00 ^c	9.36±2.21 ^a	38.21±1.21 ^a
湿热处理	66.31±0.19 ^b	10.27±2.12 ^a	23.42±1.93 ^b

3 结论

实验利用干热处理、预糊化处理和湿热处理橡子淀粉,研究了不同热处理条件下橡子淀粉理化性质和体外消化特性的变化,结果表明:干热处理会使水分子迁移和脱除,反应过程未能涉及明确的淀粉糊化与回生,对淀粉的影响较小,淀粉体外消化率稍有上升;预糊化处理和湿热处理使淀粉糊化,稳定性变差,理化性质明显改变,淀粉体外消化率显著下降,抗性淀粉含量显著上升,因此可以考虑将预糊化处理和湿热处理橡子淀粉应用于低升糖指数食品。未来的研究中可以进一步研究预糊化处理和湿热处理对橡子淀粉理化特性和功能性质的影响,以生产具有更好功能和更高利用率的橡子淀粉制品。

参考文献

- [1] 朱莉莉,李林强,张宝善,等.橡子粉发酵柠檬酸[J].江苏农业学报,2019,35(2):445-452.
- [2] Chao B, Liu R L, Zhang X L, et al. Tannin extraction

- pretreatment and very high gravity fermentation of acorn starch for bioethanol production [J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 900-907.
- [3] 李娜,赵文恩,李勇.橡实利用研究进展[J].中国野生植物资源,2016,35(2):45-50.
- [4] 王敬贤.我国栎类资源利用技术研究现状与发展趋势[J].防护林科技,2017,4:72-74.
- [5] 申艳梅,郭平平,刘淑玲,等.蒙古栎的加工利用研究进展[J].森林工程,2014,30(5):58-60.
- [6] Zheng K W, Xiao S, Li W, et al. Chitosan-acorn starch-eugenol edible film: Physico-chemical, barrier, antimicrobial, antioxidant and structural properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 135: 344-352.
- [7] 郝乘仪,于蕾,胡杨.我国橡子开发利用现状与前景[J].吉林医药学院学报,2017,38(5):361-363.
- [8] Ana F V, João C M B, Anabela S G C, et al. A new age for *Quercus* spp. fruits: review on nutritional and phytochemical composition and related biological activities of acorns [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2016, 15(6): 947-981.
- [9] Bai Y P, Zhou H M, Zhu K R, et al. Effect of thermal processing on the molecular, structural, and antioxidant characteristics of highland barley β -glucan [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 271: 118416.
- [10] 魏敬.不同热处理对乳制燕麦淀粉消化率的影响研究[D].天津:天津科技大学,2020.
- [11] 付霞.干热法淀粉的制备及其在酸奶中的应用研究[D].无锡:江南大学,2021.
- [12] Keppler S, Bakalis S, Leadley C E, et al. A systematic study of the residence time of flour in a vibrating apparatus used for thermal processing [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 33: 462-471.
- [13] 杨世雄,高飞虎,张玲,等.预糊化淀粉在食品中应用的研究进展[J].中国粮油学报,2022,37(8):314-320.
- [14] Basheer A, Valiyapeediyekkal S K, Sri R C B, et al. Effect of thermal pretreatments on phosphorylation of *Corypha umbraculifera* L. stem pith starch: A comparative study using dry-heat, heat-moisture and autoclave treatments [J]. Polymers, 2021, 13(21): 3855.
- [15] 甘增鹏,谭金萍,任剑豪,等.含水量对湿热处理荸荠淀粉性质的影响[J].中国粮油学报,2019,34(12):13-18,26.
- [16] 王宏伟,丁江涛,张艳艳,等.湿热处理对薏米淀粉聚集态结构及糊化特性的影响[J].食品科学,2020,41(17):111-117.
- [17] Haejong J, Shin K. A review of the general characteristics

- and functions of acorns [J]. The Korean Journal of Food and Nutrition, 2016, 29(1): 58-64.
- [18] 牛鹏飞,石晓晴,李林强. 橡子淀粉基本理化特性和多酚类物质组成分析[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(10): 34-39.
- [19] 郭王达. 橡子淀粉提取及其主要理化特性分析[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- [20] 何萌,张倩,杨莹,等. 干热处理对荞麦淀粉物化和结构特征的影响[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(1): 53-59.
- [21] 张可,修琳,赵城彬,等. 预糊化处理对荞麦淀粉理化特性的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2019, 47(2): 61-68.
- [22] Huang H H, Jiang Q Q, Chen Y L, et al. Preparation, physico-chemical characterization and biological activities of two modified starches from yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 55: 244-253.
- [23] Pham V H, Naofumi M. Chemical compositions, fine structure and physicochemical properties of kudzu (*Pueraria lobata*) starches from different regions [J]. Food Chemistry, 2007, 105(2): 749-755.
- [24] Yang L P, Zhou Y B, Wu Y M, et al. Preparation and physicochemical properties of three types of modified glutinous rice starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 305-313.
- [25] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46: S33-50.
- [26] Boukhelkhal M, Moulai M N. Physicochemical characterization of starch isolated from soft acorns of holm oak (*Quercus ilex* subsp. *ballota* (Desf.) Samp.) grown in Algeria [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2017, 11(4): 1995-2005.
- [27] Deepika V, Anima P, Anca H, et al. Effect of dry heating and ionic gum on the physicochemical and release properties of starch from *Dioscorea* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 95: 557-563.
- [28] 乔昂,王志伟,周中凯. 湿热处理对糜子粉及淀粉理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(11): 42-48.
- [29] Li S, Zhou Y B, Liu M, et al. Nutrient composition and starch characteristics of *Quercus glandulifera* Bl. seeds from China [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 371-376.
- [30] Stevenson D G, Jane J L, George E Inglett. Physicochemical properties of pin oak (*Quercus palustris* Muenchh.) acorn starch [J]. Starch-Stärke, 2006, 58(11): 553-560.
- [31] Zhang Z S, Ahmed S M, Wu H, et al. Effect of starch isolation method on structural and physicochemical properties of acorn kernel starch [J]. Starch-Stärke, 2020, 72(1-2): 1-35.
- [32] Molavi H, Razavi S M, Farhoosh R. Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn starch [J]. Food Chemistry, 2018, 245: 385-393.
- [33] Samson A O, Suren S, Patrick O Adebola, et al. Physicochemical properties of starches with variable amylose contents extracted from Bambara groundnut genotypes [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133: 171-178.
- [34] 陈晓欣,李秀婕,石晓晴,等. 橡子淀粉基本理化特性及其抗氧化作用分析[J]. 食品与营养科学, 2019, 8(3): 195-207.
- [35] 李江涛,周巧,林亲录,等. 不同糊化度籼米淀粉的结构及理化性质研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(4): 76-82.
- [36] Ma Y S, Xu D, Sang S Y, et al. Effect of superheated steam treatment on the structural and digestible properties of wheat flour [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106362.
- [37] Taib M, Bouyazza L, Esposito C. Composition, physicochemical properties, and uses of acorn starch [J]. Journal of Chemistry, 2021, 5: 1-9.
- [38] Deng M C, Reddy C K, Xu B J. Morphological, physico-chemical and functional properties of underutilized starches in China [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158: 648-655.
- [39] Li G L, Zeng J, Gao H Y, et al. Characterization of phosphate monoester resistant starch [J]. International Journal of Food Properties, 2011, 14(5): 978-987.
- [40] 张华,王新天,宋佳宁,等. 不同干燥方法对预糊化淀粉理化性质的影响[J]. 食品工业, 2018, 39(7): 4-7.
- [41] Zailani M A, Kamilah H, Husaini A, et al. Functional and digestibility properties of sago (*Metroxylon sagu*) starch modified by microwave heat treatment [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 1-9.
- [42] 郭硕,刘景圣,郑明珠. 热处理过程中食品组分与淀粉相互作用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(1): 17-24.
- [43] Uzizerimana F, Dang K, Yang Q H, et al. Physicochemical properties and in vitro digestibility of Tartary buckwheat starch modified by heat moisture treatment: A comparative study [J]. NFS Journal, 2021, 25: 12-20.
- [44] 王艳,张煜松,刘兴丽,等. 湿热处理对绿豆淀粉结构及理化特性的影响[J]. 轻工学报, 2022, 37(3): 36-42.