压热处理对不同晶型淀粉结构及消化特性的影响

柴子淇[1,2,3]，徐恩波[1]，郑瑜雪[1]，孔祥礼[2]，孙崇德[2]，
刘东红[1]，叶兴乾[1,3,4]，田金虎[*1,4]

（1. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院，浙江 杭州 310058；2. 浙江大学 农业与生物技术学院，浙江 杭州 310058；3. 浙江大学 中原研究院，河南 郑州 450000；4. 浙江大学 新农村发展研究院，浙江 杭州 310058）

摘要：为了探究不同温度的压热处理对3种不同晶型（A型、B型、C型）淀粉颗粒结构和消化特性的影响，将玉米淀粉、马铃薯淀粉和豌豆淀粉在110、120、130 ℃压热条件下进行处理，并采用XRD、SEM、RVA、DSC和酶解等方式表征不同处理前后淀粉样品的理化性质和消化特性。结果表明，压热处理后淀粉的糊化特性显著改变，峰值粘度、回升值、最终粘度、崩解值降低，糊化温度升高。微观结构分析表明，压热处理过程中的水分和热能会使淀粉颗粒部分糊化，进而导致颗粒表面出现凹陷。压热处理后的马铃薯淀粉逐渐失去B型结晶的特征衍射峰，并显现出A型结晶的特征。与原豌豆淀粉相比，压热处理后的豌豆淀粉晶型有从C型转为A型的趋势，而玉米淀粉的衍射峰没有的明显变化。此外，压热处理后不同晶型淀粉中抗性淀粉的质量分数均显著升高（$P<0.05$）。本研究系统揭示了压热处理后不同晶型淀粉结构及消化特性的变化规律，为后续利用压热法制备具有低消化率的淀粉基食品提供了理论支撑。

关键词：压热处理；玉米淀粉；马铃薯淀粉；豌豆淀粉；理化性质

中图分类号：TS 234.1　**文章编号**：1673-1689(2022)11-0064-09　**DOI**：10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.11.008

Effects of High Temperature Autoclaving on Structure and Digestibility of Different Crystalline Starches

CHAI Ziqi[1,2,3]，*XU Enbo*[1]，*ZHENG Yuxue*[1]，*KONG Xiangli*[2]，*SUN Chongde*[2]，
LIU Donghong[1]，*YE Xingqian*[1,3,4]，*TIAN Jinhu*[*1,4]

（1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. College of Agriculture & Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. Zhongyuan Institute, Zhejiang University, Zhengzhou 450000, China; 4. The Rural Development Academy, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China）

Abstract: To study the effect of different temperature of autoclaving on the granule structure and digestibility of starch with three different crystal forms (type A, type B, and type C) were investigated. Starch from corn, potato and pea were processed at 110 ℃, 120 ℃, and 130 ℃, respectively, and their physicochemical properties and digestibility before and after treatment were

收稿日期：2022-05-16

基金项目：国家自然科学基金项目（31901616）；浙江省自然科学基金项目（LY22C200007）。

* **通信作者**：田金虎（1988—），男，博士，副研究员，硕士研究生导师，主要从事淀粉加工方面研究。E-mail：Jinhutian@126.com

characterized by XRD, SEM, RVA, DSC and enzymatic hydrolysis. Results indicated that the gelatinization characteristics of starch changed significantly after autoclaving. The peak viscosity, recovery value, final viscosity and disintegration value decreased, while the gelatinization temperature increased. Microstructural analysis showed that moisture and thermal energy during autoclaving resulted in partial gelatinization of starch granules, and subsequently resulting in surface cavity on the granules. After autoclaving, the potato starch gradually lost the characteristic diffraction peak of type B crystal, while that of type A crystal appeared. Compared with the original pea starch, the crystal form of pea starch after autoclaving tended to change from type C to type A, however, the diffraction peaks of corn starch insignificantly changed. In addition, the content of resistant starch in different crystalline starch after autoclaving significantly increased(p<0.05). This study systematically revealed the changes in the structure and digestibility of different crystalline starches after autoclaving, providing a theoretical basis for the subsequent preparation of starch-based foods with lower digestion

Keywords: autoclaving, corn starch, potato starch, pea starch, physicochemical properties

淀粉是人体摄入碳水化合物的主要来源,约提供人体活动所需能量的40%~60%[1]。然而加工后的淀粉中绝大部分为快消化淀粉,在人体内水解成葡萄糖后,会引起餐后血糖的快速上升,从而增加肥胖、糖尿病等慢性疾病的风险。依据淀粉在消化酶水解过程中释放葡萄糖的速率,将其分为快消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)[2]。RDS在消化后会导致餐后血糖水平的快速升高[3],而机体在摄入SDS和RS后,葡萄糖的释放速率则较为缓慢,从而避免了餐后血糖的剧烈波动,减轻了机体血糖调节系统的压力[4]。研究证实SDS不仅可以维持餐后血糖稳态、改善葡萄糖耐量,还可降低餐后胰岛素分泌、提高机体对胰岛素的敏感性。而RS主要在肠道内酵解产生一定量具有不同功能的短链脂肪酸(乙酸、丙酸、丁酸等),从而对机体的血糖调节等产生有益作用。因此,提升淀粉中SDS与RS的含量是提高淀粉缓慢消化功能特性的关键[5]。

研究表明,淀粉结构的变化是影响其消化速率的重要因素之一[6],科研人员探索了各种方法(例如化学、物理、遗传和酶修饰等)来改变淀粉的结构及消化特性。王宏伟等人报道 了湿热处理可提升薏米淀粉中缓慢消化态淀粉的含量[7]。宁雨奇等发现木薯淀粉经过柠檬酸酯化后,抗性淀粉的含量显著升高[8]。压热处理是指将水分含量控制在低于淀粉糊化所需含水量,在高温高压条件下处理淀粉的过程[9]。不同于化学改性或基因编辑,压热处理可在无外源物质引入的条件下有效改变淀粉聚集态结构,降低其消化特性,从而避免了消费者对食品安全的担忧。到目前为止,有关压热处理对不同结晶类型淀粉结构及消化特性的研究还未系统展开。作者通过探究压热处理对3种不同晶型的淀粉(玉米淀粉:A型;马铃薯淀粉:B型;豌豆淀粉:C型)的糊化特性、半结晶型、热稳定性、微观形态、消化特性等的影响,系统揭示压热处理调控淀粉消化速率的潜在机制,为后续开发以压热等物理改性为基础的缓慢消化食品提供创新思路和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉、马铃薯淀粉、豌豆淀粉:购自国药试剂有限公司;猪胰腺α-淀粉酶(来自猪胰腺,CAS:9000-90-2,≥5 U/mg)、糖化酶(来自黑曲霉,CAS:9032-08-0,100 000 U/ml)、转化酶(来自面包酵母,CAS:9001-57-4,≥300 U/mg):购自Sigma-Aldrich Co.,Ltd(Milwaukee,Wisconsin,USA);葡萄糖测定试剂盒:购自Megazyme International Ireland Ltd.(Wicklow,Ireland);其他分析纯试剂:购自阿拉丁有限公司(中国上海)。

1.2 压热改性淀粉的制备

参考Dundar等人的方法[10],分别准确称取60 g的玉米淀粉、马铃薯淀粉和豌豆淀粉,测定其初始水分质量分数,加蒸馏水将其水分质量分数调至

30%,放入耐高温的玻璃反应容器中,在室温下平衡体系 24 h。将平衡后的样品分别放入高压蒸汽灭菌锅中高温高压处理,灭菌锅温度设定为 110、120、130 ℃,处理时间设定为 20 min,待样品冷却至室温后放入 35 ℃烘箱内烘干(水分质量分数≤10%),磨粉后过 100 目筛得压热处理的淀粉样品。其中,原玉米淀粉、110 ℃、120 ℃和 130 ℃ 压热处理的玉米淀粉分别记为 NM、M-110 HP、M-120 HP、M-130 HP;原马铃薯淀粉、110 ℃、120 ℃和 130 ℃ 压热处理的马铃薯淀粉分别记为 NP、P-110 HP、P-120 HP、P-130 HP;原豌豆淀粉、110 ℃、120 ℃和 130 ℃ 压热处理的豌豆淀粉分别记为 NPea、Pea-110 HP、Pea-120 HP、Pea-130 HP。

1.3 长程有序结构分析

用 X 射线衍射仪(MiniFlex600,日本理学株式会社)测定淀粉的晶型和相对结晶度。测试条件设定如下:Cu-Ka 靶射线波长 λ=0.154 06 nm,管压 40 kV,管流 100 mA,步长 0.04°,测量角度范围为 2θ=4°~40°。用 JADE 5.0 软件拟合计算不同淀粉样品的相对结晶度,即结晶峰的面积与衍射图总面积的比值[11]。

1.4 短程有序结构分析

在室温下使用 Nicolet tar 370 (Thermo Nicolet co.,Waltham,USA) 红外光谱仪测量不同样品的红外光谱特征[12]。具体方法如下:测定前将样品在 45 ℃烘箱中平衡 24 h,然后采用 KBr 压片法将淀粉与 KBr 以质量比 1:100 混合、研磨、压片后用于检测。红外光谱扫描参数如下:扫描范围 4 000~400 cm^{-1},分辨率 4 cm^{-1},以光谱级 KBr 为空白,扫描 32 次后取平均值,对扫描的数据采用 OMNIC 软件(6.2 版;Thermo Fisher Scientific,Madison,Wisconsin,USA)进行分析。

1.5 淀粉热特性分析

采用差示扫描量热法 (Mettler,Toledo,Switzerland) 测定压热处理前后不同淀粉样品的热力学特性[13],具体方法如下:准确称量 3 mg 样品(干基)到铝坩埚中,加入 9 μL 蒸馏水后密封,然后置于室温过夜,使淀粉与水分充分接触。以空白坩埚为对照,差式量热扫描加热程序如下:10 ℃/min 的速率加热到 110 ℃,然后冷却到 30 ℃。记录淀粉样品糊化的起始温度(T_o)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)和焓值(ΔH)。

1.6 淀粉糊化特性分析

准确称取原淀粉以及压热处理后的淀粉样品 2.58 g(干基),加蒸馏水至 28.00 g,充分搅拌,置于快速黏度分析仪中 (Perten Instruments,Inc.,Hägersten,Sweden)。RVA 测定程序设定如下:50 ℃运行 1 min,然后以 6 ℃/min 速率加热至 95 ℃,并维持 5 min,之后以 6 ℃/min 降温速率冷却至 50 ℃,维持 2 min,获得淀粉的糊化曲线[14]。

1.7 微观结构形态表征

采用扫描电镜(Zeiss 300,Carl Zeiss,Germany)观察不同压热条件下制备的玉米淀粉、马铃薯淀粉及豌豆淀粉的表面微观结构。具体方法如下:在圆形托盘上贴上导电胶,将淀粉样品均匀地平铺在导电胶上进行喷金处理,用扫描电子显微镜(SEM)观察淀粉的表面形态,放大倍数为 1 200 倍,测试加速电压 10.0 kV[15]。

1.8 冻融稳定性分析

将压热处理后的 3 种淀粉配制成 60 mg/mL 的淀粉乳溶液,置于沸水浴中磁力搅拌 20 min 后冷却至室温,放入冰箱(4 ℃)中,16 h 后取出放置在-20 ℃冷冻,24 h 后取出自然解冻,以 3 000 r/min 的转速离心 20 min,称沉淀物的质量并计算其析水率,从而衡量其冻融稳定性[16]。

$$R_{析水率}(\%)=(m_{淀粉糊质量}-m_{沉淀物质量})/m_{淀粉糊质量}$$

冻融稳定性(%)=1-$R_{析水率}$(%)

1.9 淀粉组分变化测定

对未经过处理的淀粉以及不同高温压热处理后的淀粉进行酶解。具体如下:将混合物(0.25 g)悬浮在 12.5 mL 乙酸钠缓冲液(pH 5.2)中,在 90 ℃的水浴中搅拌 20 min 使其充分糊化。之后将系统置于 37 ℃水浴中静置 20 min,然后加入 0.75 mL 混合酶溶液(120 U/mL 的 α-淀粉酶;240 U/mLR α-1,4-葡聚糖水解酶)。将混合酶溶液提前在 37 °C 水浴中孵育 5 min,以保持反应体系温度稳定。将反应体系在 37 ℃下磁力搅拌反应 2 h,0、20、120 min 分别取样 0.5 mL,然后立即加入 2.5 mL 无水乙醇进行涡旋灭酶。将混合溶液以 4 000 r/min 的转速离心 10 min,然后将 0.1 mL 上清液与 0.5 mL 转化酶溶液(0.187 5 mg 转化酶和 50 μL α-淀粉葡萄糖苷酶)混合,在 37 ℃水浴中反应 10 min,以保证水解淀粉全部转化为葡萄糖。最后使用 GOPOD 试剂盒检测葡萄糖含量,快消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉

(RS)的质量分数按以下(1)、(2)、(3)公式进行计算[17]:

$$RDS=0.9\times(G_{20}-G_0) \quad (1)$$

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

$$RS=TS-RDS-SDS \quad (3)$$

式中:RDS 为快消化淀粉,SDS 为慢消化淀粉,RS 为抗性淀粉;G_0 为淀粉水解 0 min 后产生的葡萄糖质量分数,G_{20} 为淀粉水解 20 min 后产生的葡萄糖质量分数,G_{120} 为淀粉水解 120 min 后产生的葡萄糖质量分数;TS 为样品中总淀粉质量分数。

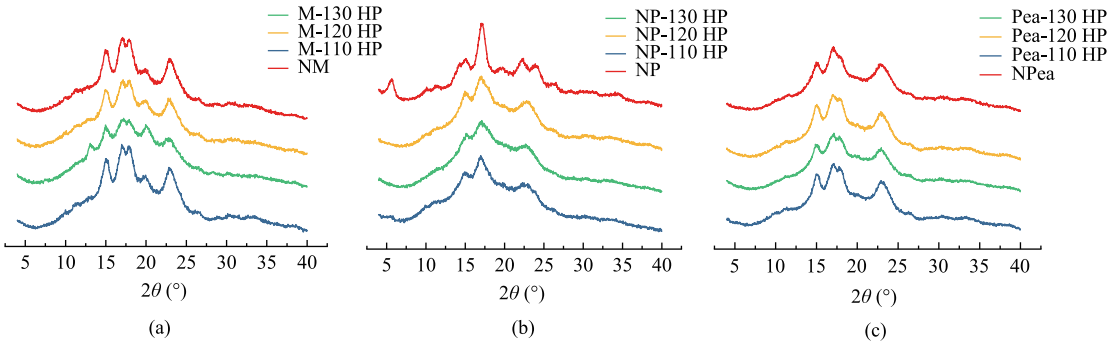
1.10 统计分析

采用 SPSS 20.0 软件(IBM,Chicago,USA)对实验数据进行统计分析,判断是否存在显著差异。采用 Origin 2018(Origin Lab,California,USA)软件绘制图表,为了确保实验的准确性和可信度,每个测试至少重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 长程有序结构分析

通过粉末晶体衍射研究了不同晶型淀粉在压热处理前后半结晶类型及相对结晶度的变化,淀粉样品的 XRD 图谱和相对结晶度(RC)见图 1 和表 1。未经处理的玉米淀粉呈现典型的 A 型衍射图,在衍射角约 15°和 23°处有两个强衍射峰[18],17°和 18°附近的衍射峰为双衍射峰,结晶度为 35.28%,见图 1(a)。未经处理的马铃薯淀粉在 5.6°、17.1°、22.2°、24°处有明显的衍射峰,呈现出典型的 B 型衍射图,见图 1(b)。豌豆淀粉 15.2°、17.2°、17.9°、23.1°出现强峰,呈现出 C 型衍射图,见图 1(c)。可以看出,压热处理后的马铃薯淀粉 d 5.6°、22.2°和 24°处的峰消失,dmj 在 23°处出现一个衍射峰,逐渐失去 B 型结晶的特点,由 B 型转化为 A 型。样品的结晶度和长程有序结构相关,改性后的马铃薯淀粉结晶度降低,且随着压热温度的升高,半结晶度降低程度增大,说明压热处理破坏了淀粉的长程有序结构。豌豆淀粉压热处理后 17°、18°附近的连通双峰愈发明显,晶型有从 C 转为 A 的趋势。随着处理温度的不断增加,3 种晶型的淀粉的相对结晶度不断变小,分别降低了 14.89%、14.39%、16.85%,暗示着压热处理过程可降低了 3 种淀粉的长程有序结构。



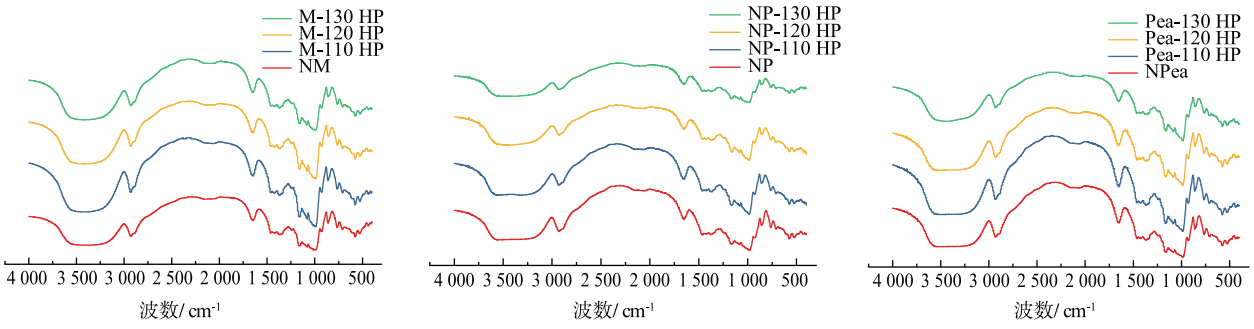
NM:代表生玉米淀粉;M:代表玉米淀粉的不同处理;NP:代表生马铃薯淀粉;P:代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea:代表生豌豆淀粉;Pea:代表豌豆淀粉的不同处理。

图 1 3 种不同晶型淀粉及压热处理后的淀粉样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 X ray diffraction patterns of three different crystalline starches and samples after autoclaving

2.2 短程有序结构分析

不同晶型淀粉采用压热处理前后的傅里叶红外光谱见图 2。与原淀粉相比,经过压热处理后的 3 种淀粉样品均未有峰消失也没有新峰形成,表明压热处理并没有形成新的官能团或者共价键,可能影响的是淀粉的聚集态结构,而非其分子结构。所有处理前后的淀粉都在 3 440 cm^{-1} 左右处有一个宽带,这可能与—OH 的能量吸收有关。此外,还在 2 931 cm^{-1} 处显示出一个与—CH_2 拉伸有关的峰[19]。有报道表明,在 1 047 cm^{-1} 和 1 022 cm^{-1} 处吸光度强弱分别与淀粉的有序结晶结构和无定形结构有关[20],一般采用 1 047 cm^{-1} 和1 022 cm^{-1} 的吸光度比值 $R_{1047/1022}$ 来表征淀粉的短程有序化程度[21]。从表 1 可以看出,3 种原淀粉的 $R_{1047/1022}$ 值分别为 1.240、1.104、1.152,而经压热处理后,玉米淀粉、马铃薯淀粉和豌豆淀粉的 $R_{1047/1022}$ 都有不同程度下降,说明压热处理会导致 3 种晶型淀粉结构的短程有序性降低。



NM:代表生玉米淀粉;M:代表玉米淀粉的不同处理;NP:代表生马铃薯淀粉;P:代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea:代表生豌豆淀粉;Pea:代表豌豆淀粉的不同处理。

图 2　3 种不同晶型淀粉及压热处理后样品的傅里叶红外光谱

Fig. 2　Fourier transform infrared spectra of three different crystalline starches and samples after autoclaving

表 1　压热处理后相对结晶度和 $R_{1047/1022}$

Table 1　Relative crystallinity and $R_{1047/1022}$ after autoclaving

样品	结晶度	$R_{1047/1022}$
NM	35.28%	1.240
M-110 HP	22.17%	1.182
M-120 HP	21.83%	1.130
M-130 HP	20.39%	1.174
NP	28.79%	1.104
P-110 HP	28.19%	1.056
P-120 HP	26.70%	1.043
P-130 HP	14.40%	1.058
NPea	36.18%	1.152
Pea-110 HP	27.87%	1.131
Pea-120 HP	24.52%	1.107
Pea-130 HP	19.33%	1.058

注:NM 代表生玉米淀粉;M 代表玉米淀粉的不同处理;NP 代表生马铃薯淀粉;P 代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea 代表生豌豆淀粉;Pea 代表豌豆淀粉的不同处理。

2.3　淀粉热特性分析

差示扫描量热仪(DSC)用于测量压热处理后 3 种不同晶型淀粉的热力学性质,相关热力学特性参数(糊化温度 T_o、T_p、T_c 和糊化焓 ΔH)见表 2。压热处理影响淀粉的起始温度(T_o)、峰值温度(T_p)、结束温度(T_c)和糊化焓(ΔH)。与马铃薯淀粉相比,压热处理会使玉米淀粉和豌豆淀粉的 T_o、T_p 和 T_c 升高,而在马铃薯淀粉中,3 种指标变化不明显。随着处理温度的升高,与未处理的样品相比,3 种晶型的淀粉压热处理后的样品焓变值都呈现明显变小的趋势。当压热温度为 130 ℃时,玉米淀粉、马铃薯淀粉、豌豆淀粉 ΔH 降至最低值,分别为(0.17±0.05)、(1.36±0.07)、(0.27±0.01) J/g,这与 X 射线衍射结果相符合,即结晶度低的淀粉,在 DSC 热稳定曲线上的糊化焓也更小[22]。

2.4　淀粉糊化特性的影响

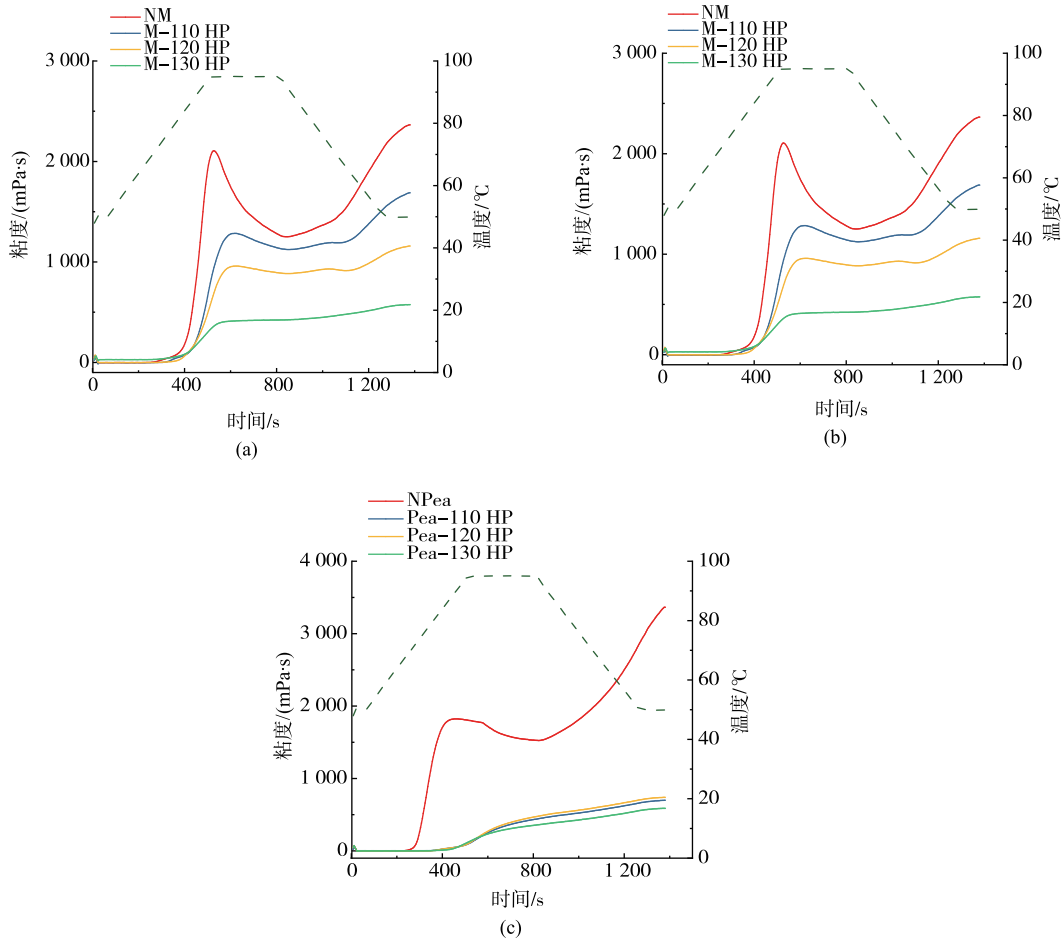
通过快速黏度分析仪测定了压热处理后的不同晶型淀粉样品的糊化行为,糊化参数包括峰值黏度(PV)、崩解值(BD)、糊化温度(PT)、最终黏度(FV)和回生值(SB)等。由图 3(a)可知,随着压热处理温度的升高,玉米淀粉的 PV、BD、FV 和 SB 值显著降低,糊化温度升高。其中 PV 代表淀粉在糊化至冷却之前可以达到的峰值黏度,原淀粉的 PV 值最高。未经处理的玉米淀粉峰值黏度为(2 090.00±24.04) mPa·s,当压热温度到达 130 ℃时,黏度降低至(408.00±19.80) mPa·s。与未经处理的玉米淀粉相比,120 ℃处理后,淀粉的糊化温度从(83.95±0.49) mPa·s 升至(89.73±0.32) mPa·s;图 3(b)和图 3(c)显示,马铃薯淀粉和豌豆淀粉同样呈现出随着处理温度的增加,峰值黏度不断降低的规律,这种变化可能与淀粉颗粒无定形区域链之间的关联以及水热处理过程中结晶度的变化有关,且这种行为会随着压热温度的增加而加剧[23]。BD 反映了淀粉颗粒对热和剪切的稳定性,BD 越高,糊化过程中淀粉裂解越严重。在马铃薯淀粉中,未经处理的淀粉 BD 值为(5 137.50±67.18) mPa·s,当压热温度为 110 ℃时,BD 值显著降低,这说明高温高压处理过后的淀粉结构更加致密。在玉米淀粉和豌豆淀粉中,随着压热处理温度的不断升高,BD 均出现显著的降低。SB 值反映了淀粉的短期回生和直链淀粉的分子重排,与未经处理的淀粉样品相比,当压热温度上升至 130 ℃时,玉米淀粉 SB 值从(1 091.00±31.11) mPa·s 降低至(150.50±3.54) mPa·s。

表 2　3 种不同晶型的淀粉和压热处理后淀粉样品的热特性参数

Table 2　Thermal properties of starch with three different crystalline starch and samples after autoclaving

样品	T_o/℃	T_p/℃	T_c/℃	ΔH/(J/g)
NM	67.31±0.45^{d}	73.23±0.18^{c}	80.37±0.18^{a}	5.92±0.39^{a}
M–110 HP	74.10±0.06^{a}	79.08±0.02^{a}	87.03±0.83^{b}	5.09±0.25^{b}
M–120 HP	72.49±0.13^{c}	76.41±0.14^{b}	82.24±0.105^{a}	0.53±0.09^{c}
M–130 HP	73.28±0.13^{b}	76.76±0.31^{b}	80.88±1.17^{a}	0.17±0.05^{c}
NP	61.58±0.33^{a}	71.61±0.02^{a}	80.36±1.05^{a}	7.45±0.46^{a}
P–110 HP	59.24±2.55^{a}	67.26±0.81^{b}	77.47±1.38^{a}	1.67±0.10^{b}
P–120 HP	60.60±2.21^{a}	69.3±1.16^{ab}	78.63±1.54^{a}	1.47±0.03^{b}
P–130 HP	59.51±2.74^{a}	68.06±1.84^{b}	76.26±2.31^{a}	1.36±0.07^{b}
NPea	61.56±0.36^{d}	68.4±0.10^{d}	77.04±0.21^{c}	4.51±0.17^{a}
Pea–110 HP	80.32±0.03^{b}	84.19±0.23^{b}	90.03±0.18^{b}	2.16±0.14^{c}
Pea–120 HP	78.88±0.07^{c}	82.95±0.53^{c}	88.25±1.53^{b}	2.78±0.27^{b}
Pea–130 HP	89.42±0.07^{a}	94.14±0.07^{a}	99.58±0.45^{a}	0.27±0.01^{d}

注:NM 代表生玉米淀粉;M 代表玉米淀粉的不同处理;NP 代表生马铃薯淀粉;P 代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea 代表生豌豆淀粉;Pea 代表豌豆淀粉的不同处理。



NM:代表生玉米淀粉;M:代表玉米淀粉的不同处理;NP:代表生马铃薯淀粉;P:代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea:代表生豌豆淀粉;Pea:代表豌豆淀粉的不同处理。

图 3　3 种不同晶型淀粉及压热处理后的淀粉样品的糊化特性

Fig. 3　Gelatinization characteristics of three different crystalline starches and samples after autoclaving

2.5 微观结构形态表征

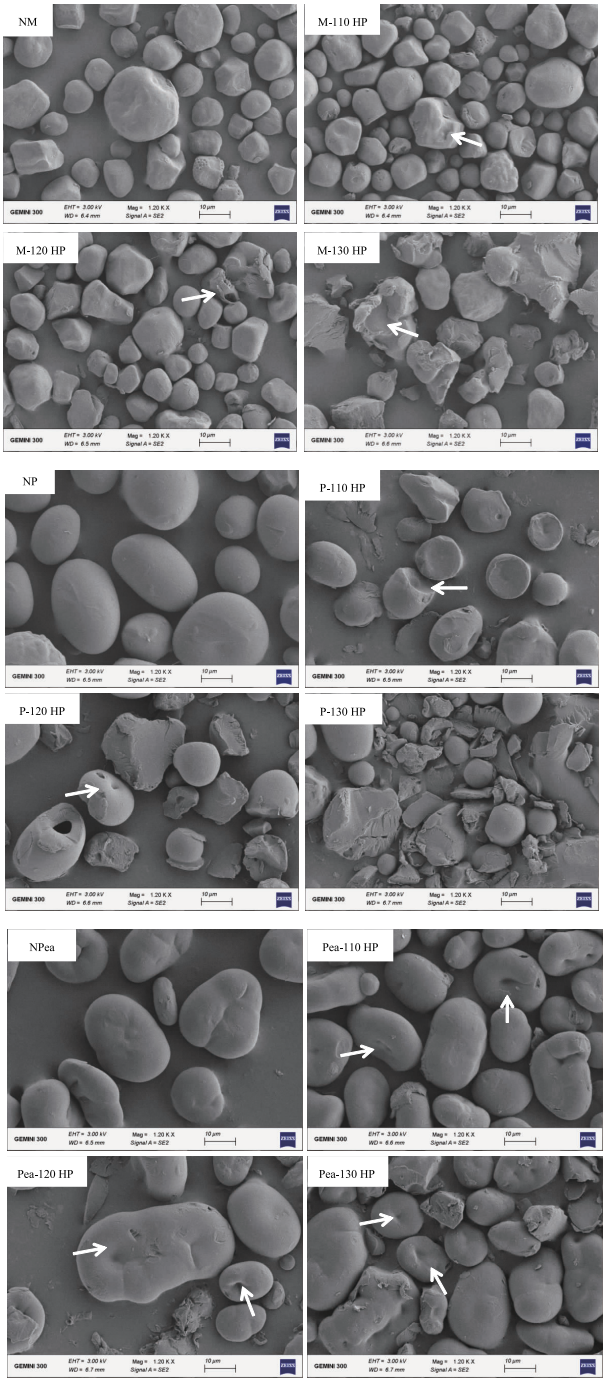
采用扫描电镜(SEM)观察压热处理对 3 种不同晶型淀粉颗粒表面特征的影响。压热处理后,3 种不同晶型淀粉颗粒的微观形态发生了显著改变。如图 4 所示,未经处理的玉米淀粉颗粒形态表现为不规则多边形,110、120 ℃处理后颗粒表面中部出现凹陷的小点,130 ℃高压处理后不规则多边形颗粒表面破坏严重,出现了糊化的现象。未经处理的马铃薯淀粉颗粒呈现椭圆形棒状结构,压热处理后的球状颗粒破损严重,有些颗粒甚至表面严重凹陷,失去了椭圆形的结构特征,尤其是 P-130 HP 组,多为碎裂的淀粉碎片。未经处理的豌豆淀粉形状呈规则椭球状,由于豌豆淀粉的糊化温度高于玉米淀粉和马铃薯淀粉,在同等的处理条件下,豌豆淀粉颗粒仍能保持较好的颗粒形态,部分在椭圆状颗粒中部脐点处有点状凹陷且表面出现部分糊化的现象。主要是因为高温高压过程中的水分和热能可导致淀粉颗粒部分糊化,从而使得淀粉颗粒表现为不一致的膨胀和表面凹陷[24]。

2.6 冻融稳定性分析

冻融稳定性是淀粉的一个重要属性,反映了淀粉在抵抗冻融的过程中仍旧保持其初始胶体结构的性质,用于评估淀粉抵抗冻融过程中可能出现的不良物理变化能力[25]。如表 3 所示,未经处理的玉米淀粉、马铃薯淀粉及豌豆淀粉均表现出不同的冻融稳定性,其中豌豆的冻融稳定性最差,这与豌豆淀粉的分子结构及直链淀粉含量有关[26]。与对照组相比,当压热温度为 110 ℃时,玉米淀粉、马铃薯淀粉的冻融稳定性出现小幅度下降、而豌豆淀粉的冻融稳定性小幅增加。当压热温度升高至 120 ℃时,3 种淀粉的冻融稳定性显著降低($P\leqslant0.05$),尤其是豌豆淀粉,下降了约 30%。当压热温度为 130 ℃时,3 种淀粉的冻融稳定性继续降低,但趋势较缓,下降约 3%~6%[27]。

2.7 淀粉消化特性分析

通过体外酶解分析了压热处理后玉米淀粉、马铃薯淀粉及豌豆淀粉中淀粉组成的变化。3 种淀粉的 RDS、SDS、RS 比例见表 4,未处理玉米淀粉中 RDS 质量分数为 71.86%±0.83%,经 130 ℃压热处理后,RDS 质量分数降低为 66.87%±0.03%,RS 质量分数有所增加,但不存在显著性差异($P>0.05$)。压热处理后,马铃薯淀粉的 RDS 质量分数显著降低,



NM:代表生玉米淀粉;M:代表玉米淀粉的不同处理;NP:代表生马铃薯淀粉;P:代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea:代表生豌豆淀粉;Pea:代表豌豆淀粉的不同处理。

图 4 三种不同晶型淀粉及压热处理后的淀粉样品的颗粒形态

Fig. 4 Granule morphology of three different crystalline starches and samples after autoclaving

P-120 HP 中 SDS 质量分数最高,为 28.09%±4.40%;P-130 HP 中 RS 含量最高,为 16.16%±

表 3　三种不同晶型的淀粉和压热处理后的淀粉样品的冻融稳定性

Table 3　Freeze-thaw stability of three different crystalline starch and samples after autoclaving

样品	冻融稳定性/%	样品	冻融稳定性/%	样品	冻融稳定性/%
NM	98.59±0.22^{a}	NP	99.18±0.38^{a}	NPea	75.31±1.68^{b}
M-110 HP	95.40±3.50^{a}	P-110 HP	87.28±2.52^{b}	Pea-110 HP	79.61±1.15^{a}
M-120 HP	73.69±0.02^{b}	P-120 HP	70.07±4.00^{c}	Pea-120 HP	49.12±1.70^{c}
M-130 HP	70.31±2.05^{b}	P-130 HP	64.3±1.78^{d}	Pea-130 HP	45.38±1.93^{d}

注:NM 代表生玉米淀粉;M 代表玉米淀粉的不同处理;NP 代表生马铃薯淀粉;P 代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea 代表生豌豆淀粉;Pea 代表豌豆淀粉的不同处理。

表 4　三种不同晶型原淀粉和压热处理后的淀粉样品中各组分含量

Table 4　Contents of each component in three different crystalline forms of native starch and samples after autoclaving

%

样品	RDS/%	SDS/%	RS/%
NM	71.86±0.83^{a}	12.67±1.57^{a}	15.47±1.16^{b}
M-110 HP	68.15±2.77^{b}	12.38±0.74^{a}	19.48±3.51^{ab}
M-120 HP	72.08±0.03^{a}	5.81±2.36^{b}	22.11±2.35^{a}
M-130 HP	66.87±0.03^{b}	12.38±3.26^{a}	20.75±3.28^{ab}
NP	79.57±1.41^{a}	14.48±1.59^{c}	5.95±0.78^{b}
P-110 HP	71.94±1.37^{b}	12.53±3.55^{c}	15.53±4.92^{a}
P-120 HP	61.04±1.51^{c}	28.09±4.40^{a}	10.87±5.02^{ab}
P-130 HP	63.62±3.17^{c}	20.22±1.56^{b}	16.16±1.61^{a}
NPea	77.48±1.17^{a}	9.29±1.42^{b}	13.23±0.27^{b}
Pea-110 HP	56.29±1.86^{c}	25.03±1.99^{a}	18.68±1.93^{ab}
Pea-120 HP	62.14±1.72^{b}	14.99±7.27^{b}	22.87±6.23^{a}
Pea-130 HP	48.12±0.90^{d}	28.65±2.72^{a}	23.23±3.62^{a}

注:NM 代表生玉米淀粉;M 代表玉米淀粉的不同处理;NP 代表生马铃薯淀粉;P 代表马铃薯淀粉的不同处理;NPea 代表生豌豆淀粉;Pea 代表豌豆淀粉的不同处理。

1.61%。随着压热温度的增加,豌豆淀粉中RDS 质量分数下降最为明显,从初始的 77.48%±1.17%降低至 48.12%±0.90%(Pea-130 HP),SDS 和 RS 的质量分数则显著增加($P\leqslant0.05$)。表明压热处理在一定程度上可以降低 3 种晶型结构淀粉中 RDS 的质量分数,增加 RS 的质量分数。这是因为压热处理改变了淀粉颗粒的结构,导致直链淀粉与支链淀粉能够形成更多的缠绕结构,促进了 RS 的形成[28]。同时在高温高压处理过程中,淀粉发生凝胶化改变,直链淀粉从颗粒中溢出,冷却阶段淀粉发生回生,部分直链淀粉重新结晶形成紧密排列的螺旋结构,从而部分限制了消化酶对淀粉分子链的可及性,提高了玉米淀粉、马铃薯淀粉和豌豆淀粉中 RS 的质量分数[29]。

3　结　语

分析了不同压热处理对不同晶型的淀粉结构特征和淀粉消化特性的影响。发现压热处理后的马铃薯淀粉逐渐失去 B 型结晶的特征衍射峰,出现 A 型结晶的特征。与原豌豆淀粉相比,压热处理后豌豆淀粉的晶型有从 C 型转为 A 型的趋势,而玉米淀粉的衍射峰没有明显变化。并且高温高压过程中的水分和热能可能会导致淀粉颗粒部分糊化,使颗粒表面出现凹陷。压热处理后淀粉的糊化特性显著改变,峰值粘度、回升值、最终粘度、崩解值降低,糊化温度升高,说明压热处理过后的淀粉结构更加致密。压力和温度协同处理玉米淀粉后,淀粉结构崩裂瓦解,冷却过程中直、支链淀粉缠绕、重组后形成更加紧密复杂的螺旋结构,降低了消化酶对淀粉链的可及性,并且使得抗性淀粉的质量分数显著升高,从而降低了淀粉消化速率。物理加工改变淀粉结构进一步降低 RDS 及 RS 的质量分数有助于后续缓慢消化食品的制备与应用。

参考文献:

[1] 任欣,张一,方圆,等. 影响淀粉消化的内外因素[J]. 中国食品学报,2021,21(12):283-292.
[2] WANG S,LUO H,ZHANG J,et al. Alkali-induced changes in functional properties and in vitro digestibility of wheat starch:the role of surface proteins and lipids[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2014,62(16):3636-3643.
[3] CHUNG H,LIM H S,LIM S. Effect of partial gelatinization and retrogradation on the enzymatic digestion of waxy rice starch[J]. **Journal of Cereal Science**, 2006,43(3):353-359.
[4] 费洪立,李志江,阮长青,等. 抗性淀粉的生理功能及其在食品中的应用[J]. 食品工业科技, 2022,43(18):425-432.
[5] 亢灵涛,宋莹,刘思含,等. 压热法制备甘薯抗性淀粉的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2019,40(1):162-167,180.
[6] YIN X,ZHENG Y,KONG X,et al. RG-I pectin affects the physicochemical properties and digestibility of potato starch[J]. **Food Hydrocolloids**, 2021,117:106687.
[7] 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.
[8] 宁雨奇,王记伟,胡华宇,等. 柠檬酸酯化抗性淀粉的制备及表征[J]. 食品科技, 2021,46(5):213-218.
[9] 王宁,阮长青,张东杰,等. RS3 型抗性淀粉制备方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2021,36(12):185-193.
[10] DUNDAR A N,GOCMEN D. Effects of autoclaving temperature and storing time on resistant starch formation and its functional and physicochemical properties[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2013,97(2):764-771.
[11] CHEN L,REN F,ZHANG Z,et al. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2015,115:415-421.
[12] HE T,WANG K,ZHAO L,et al. Interaction with longan seed polyphenols affects the structure and digestion properties of maize starch[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2021,256:117537.
[13] TIAN J,OGAWA Y,SHI J,et al. The microstructure of starchy food modulates its digestibility[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2019,59(19):3117-3128.
[14] LUO S,CHEN R,HUANG L,et al. Investigation on the influence of pectin structures on the pasting properties of rice starch by multiple regression[J]. **Food Hydrocolloids**, 2017,63:580-584.
[15] 陈刚,文婷,张萍,等. 皮裸燕麦胚乳淀粉形态结构及理化性质的比较[J]. 麦类作物学报, 2022,42(1):81-89.
[16] 张翔,陈彦君,刘家宏,等. 压热 - 酶法制备高抗性复合淀粉的结构分析及加工特性研究[J]. 食品科技, 2021,46(4):216-221.
[17] YANG W,ZHENG Y,SUN W,et al. Effect of extrusion processing on the microstructure and in vitro digestibility of broken rice [J]. **LWT–Food Science and Technology**, 2020,119:108835.
[18] ZHU S,LIU B,WANG F,et al. Characterization and in vitro digestion properties of cassava starch and epigallocatechin-3-gallate (EGCG) blend[J]. **LWT–Food Science and Technology**, 2021,137:110398.
[19] PARRA D O,DAZA RAMIREZ L D,SANDOVAL ALDANA A,et al. Annealing treatment of ulluco starch:effect of moisture content and time on the physicochemical properties[J]. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2022.
[20] 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.
[21] YANG W,ZHENG Y,SUN W,et al. Effect of extrusion processing on the microstructure and in vitro digestibility of broken rice [J]. **LWT–Food Science and Technology**, 2020,119:108835.
[22] ZHENG Y,TIAN J,KONG X,et al. Proanthocyanidins from Chinese berry leaves modified the physicochemical properties and digestive characteristic of rice starch[J]. **Food Chemistry**, 2021,335:127666.
[23] ZAVAREZE E D R,DIAS A R G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches:a review[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2011,83(2):317-328.
[24] 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.
[25] 叶江平. 挤压改性影响大米淀粉冻融稳定性和体外消化性的研究[D]. 南昌:南昌大学,2019.
[26] 刘航. 高静压处理荞麦淀粉性质研究及其对小鼠肠道微生物菌群的影响[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2017.
[27] NWOKOCHA L M,WILLIAMS P A. Comparative study of physicochemical properties of breadfruit (*Artocarpus altilis*) and white yam starches[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2011,85(2):294-302.
[28] SUN H,FAN J,TIAN Z,et al. Effects of treatment methods on the formation of resistant starch in purple sweet potato[J]. **Food Chemistry**, 2022,367:130580.
[29] ASHWAR B A,GANI A,WANI I A,et al. Production of resistant starch from rice by dual autoclaving-retrogradation treatment: *In vitro* digestibility,thermal and structural characterization[J]. **Food Hydrocolloids**, 2016,56:108-117.