3 种干燥方式对浙贝母淀粉结构与功能特性的影响

金泽兰， 董云哲， 林宏峻， 董莉莉， 潘萍萍， 王忠华*
（浙江万里学院 生物与环境学院，浙江 宁波 315100）

摘要：研究了不同干燥方式对浙贝母淀粉结构与功能特性的影响。采用真空冷冻干燥、热风干燥和红外热风干燥处理浙贝母鳞茎，用酶法提取淀粉，进行基本组分（水分、蛋白质、总淀粉、直链淀粉和支链淀粉）和理化性质（溶解度、膨胀度、冻融稳定性、透明度、凝沉性和老化值）测定，并进行 SEM、LS 粒度分布、FTIR、XRD、DSC 分析。真空冷冻干燥组淀粉质量分数最高，对淀粉颗粒的损害最小，抗凝沉性最强；红外热风干燥组粒度体积与表面积占比最大，溶解度最低，凝沉性、结晶度最高，冻融稳定性最佳；3 种干燥方式中淀粉膨胀度与透明度无显著差异，真空冷冻干燥更适合于浙贝母淀粉资源的利用与产品开发。

关键词：浙贝母；干燥方式；淀粉；结构与功能特性
中图分类号：TS 23　**文章编号：**1673-1689(2023)02-0080-10　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2023.02.012

Effects of Three Drying Methods on Structure and Functional Properties of *Fritillaria thunbergii* Starch

JIN Zelan, *DONG Yunzhe*, *LIN Hongjun*, *DONG Lili*, *PAN Pingping*, *WANG Zhonghua**
(College of Biological & Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China)

Abstract: The effects of different drying methods on the structure and functional properties of *Fritillaria thunbergii* starch were studied. The bulbs of *Fritillaria thunbergii* were treated by vacuum freeze-drying, hot air drying and infrared hot air drying. The starch was extracted by enzyme. The basic components (moisture, protein, total starch, amylose and amylopectin) and physicochemical properties (solubility, swelling, freeze-thaw stability, transparency, sedimentation and aging value) were measured, and SEM, the particle size distribution of LS, FTIR, XRD and DSC were analyzed. The vacuum freeze-drying group had the highest starch content, the least damage to starch particles, and the strongest anticoagulation. The infrared hot air-drying group had the largest proportion of particle size volume and surface area, the lowest solubility, the highest coagulability and crystallinity, and the best freeze-thaw stability. There was insignificant difference in starch swelling and transparency among the three drying methods. Vacuum freeze-drying technology is more suitable for the utilization of starch resources and product development of *Fritillaria thunbergii*.

Keywords: *Fritillaria thunbergii*, drying method, starch, structure and functional properties

收稿日期：2022-09-10
基金项目：浙江省科技厅中药材育种专项项目(2021C02074)。
* **通信作者：**王忠华(1972—)，博士，教授，硕士研究生导师，主要从事药用植物生理生化与分子生物学方面的研究。
E-mail：wang1972@zwu.edu.cn

绿色植物中的碳水化合物大多数是以淀粉的形式存在，淀粉是一种十分重要的可生物降解以及可再生的天然资源。淀粉对很多食品与药品的形态构造影响极大。在制药产业中，淀粉是至今为止应用最广的药用赋性剂、胶囊或片剂的填充剂、崩解剂等。此外，淀粉还有许多十分重要的工业应用，例如保水剂、膨胀剂、凝胶剂、增稠剂、胶质稳定剂等。多种药用植物中淀粉含量极为丰富，如葛根、人参等药用植物。食药类淀粉的理化性质及结构特点近几年来也受到了许多研究者的关注，对天然淀粉资源的研究是为了获得一些具有特殊功能性质的淀粉。伴随着制药与食品工业的快速发展，寻找或者开发出一些具有特殊性能的新型淀粉材料将会成为今后淀粉工业发展的重点，具有非常重要的战略意义。

浙贝母（*Fritillaria thunbergii* Miq.）为百合科贝母属的一种草本植物，为“浙八味”之一，其鳞茎具有止咳化痰、清热解毒、开郁、散结等功效，是热痰咳嗽、慢性支气管炎、肺痈等多种疾病治疗的佳品。淀粉是浙贝母中的含量最大的有机成分，颗粒呈圆形或卵圆形，呈 B 形晶体结构，为浙贝母生长发育过程中提供大量能源物质。浙贝母含有 20 %左右的直链淀粉，在加工过程中容易转化为对人体极有价值的抗性淀粉，抗性淀粉对人体肠道菌群、糖代谢、炎症因子具有调节作用，还可降低脂肪堆积。此外，贝母类药材还可通过其淀粉的热性质和 X 射线衍射图谱等进行区分鉴别。许多研究浙贝母药效的学者往往在提取浙贝母有效药用成分后将浙贝母的淀粉部分作为废弃物丢弃，这是一种极大的资源浪费，并且在临床用药中，浙贝母也多数是整体用药，包括其中的主体淀粉部分，浙贝母中淀粉在药用成分中发挥的辅助性协调作用也研究甚少。植物淀粉本身作为一种天然的生物质材料，在造纸工业、食品工业、医药领域以及化妆品的开发中有广泛的应用，而浙贝母淀粉占浙贝母干质量的 80%左右[1]，迫切需要得到合理的开发利用。

新鲜采挖的浙贝母由于不易保藏，通常会进行产地干燥初加工处理，而干燥质量会直接影响浙贝母产品的品质。传统的浙贝母产地初加工干燥方法为灰贝法、鲜切法以及硫熏法，其中硫熏法由于二氧化硫残留量较高，已被《中国药典》明令禁止。如今为了保证中药材产品质量，对于中药材类干燥加工方式的研究已经不再拘泥于传统的干燥方法，现代化干燥方法也逐渐应用在中药材中。真空冷冻干燥是一种将物料置于制冷、真空的环境下的新型干燥方式，冻干后疏松多孔，能减少原有营养成分的损失；热风干燥是以热空气为介质，在烘箱中吹入热气，通过加快空气流速进行干燥的方法，耗时少，效率高；红外热风干燥在热风干燥的基础上增加远红外辐射，使物料受热均匀，有较强的杀菌、灭虫卵效果。淀粉的结构和功能会受到干燥加工方式的影响，而药材产品的性状、营养以及感官品质与淀粉的性质有关。目前对浙贝母的研究多集中在药效和疗效方面，而对淀粉的功能特性并未开展具体研究。此外，对浙贝母现代化干燥方法的研究也较少，所以开发浙贝母中药资源中的淀粉可以最大程度提高中药浙贝母的利用率，减少资源浪费。作者以浙贝母新品种浙贝 3 号为原料，选用真空冷冻干燥、热风干燥、红外热风干燥技术加工浙贝母鳞茎切片并用酶解法提取淀粉，分析 3 种干燥加工方法对浙贝母淀粉结构特性与功能特性的影响。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

浙贝 3 号：取自浙江省宁波市章水镇浙贝母基地；植物淀粉含量试剂盒、直链淀粉含量试剂盒与支链淀粉含量试剂盒：均购于苏州科铭生物技术有限公司；中性蛋白酶（5×10^5 U/g）：购于上海源叶生物科技有限公司。

1.2 仪器和设备

真空冷冻干燥机 Epsilon 2-6D LSCplus：德国马丁克里斯有限公司；热风干燥机 DHG -9053A：上海仪恒科学仪器有限公司；红外热风干燥机：江苏大学自主研发的干燥设备；鼓风干燥机 DHG-9023：上海林频仪器有限公司；冷场发射扫描电镜日立 SU8010：日本东京贝克曼库尔特有限公司；XRD 衍射仪 D8 ADVANCE：德国布鲁克公司；傅立叶红外光谱仪 FI-TR 6600：江苏天瑞仪器有限公司；激光粒度分析仪 LS13320：美国 Beckmacoulter 公司；差示扫描量热仪Q20：美国德州纽卡斯尔市 TA 仪器公司；中药材粉碎机：红太阳机电厂；冷冻离心机 Eppendorf Centrifuge 5804R：迪图上海生物科技有限公司；全波长酶标仪 SpectraMax190：美国 MD；紫外可见分光光度计 UV-3200S：上海美谱达。

1.3 实验方法

1.3.1 原料干燥加工 采挖新鲜浙贝母鳞茎,经除杂清洗后切成 2~3 mm 薄片,参考 Feng 等人的方法对浙贝母进行不同干燥加工处理[2]。

真空冷冻干燥:将浙贝母切片均匀铺在真空冷冻干燥机的加热板上,先在-40 ℃下预冷冻 3 h,然后在-18 ℃下干燥,真空度为 51.8 Pa,冷阱温度为-95 ℃。

热风干燥:将浙贝母切片均匀地铺在托盘上,然后放在热风干燥机的干燥室中。干燥温度为 60 ℃,风速为 2 m/s。

红外热风干燥:将浙贝母切片均匀地铺在托盘上,并放置在红外热风干燥机的干燥室中。红外功率和波长分别为 675 W 和 2.8~3.1 μm。干燥温度为 60 ℃,空气速度为 2 m/s,样品与红外发生器之间的距离为 11 cm。

1.3.2 淀粉提取 浙贝母淀粉参考钟雪瑶[3]等的方法稍加改动。用万能粉碎机将加工后浙贝母样品磨粉,过 65 目筛。称取浙贝母粉末 20 g/dL 于圆底烧瓶中,配置 0.15 g/dL 的中性蛋白酶液,以 1 g:15 mL 固液比加入混匀,超声 20 min,使浙贝母粉末充分浸润,40 ℃摇床(140 r/min)反应 6 h,反应结束后用 4 层纱布过滤,合并滤浆,在室温下静置 30 min,弃去上清液,絮状物质用蒸馏水洗涤,11 000 r/min 离心 10 min,小心除去与沉淀淀粉分层的上层黄色杂质,洗涤离心重复 3 次,将沉淀淀粉收集于干净的培养皿,置于 40 ℃普通烘箱中烘干 12 h,得到淀粉粉末,过 200 目筛。

1.3.3 浙贝母淀粉各组分质量分数测定 水分:按照 2020 版《中国药典》第四部水分测定法(通则 0832 第二法)测定;蛋白质:按照 2020 版《中国药典》第三部蛋白质含量测定法(通则 0731 第五法)测定;总淀粉:用植物淀粉含量试剂盒测定;直链淀粉:用直链淀粉含量试剂盒测定;支链淀粉:用支链淀粉含量试剂盒测定。

1.3.4 浙贝母淀粉的结构特性

1)扫描电子显微镜 参照 GONG 的方法,用冷场发射扫描电镜对淀粉样品微观形貌进行观察[4]。将少量淀粉样品黏附于导电胶,并固定在载物台上,进行喷金处理。以 3.0 kV 的加速电压观察样品的微观结构,并以 500 倍和 1 000 倍的放大率捕获图像。

2)颗粒粒径分布 参照 Wang 等人的方法,使用激光散射粒度分析仪检测淀粉的颗粒大小[5]。将 50 mg 淀粉与 15 mL 蒸馏水混合,超声处理 5 min。将样品滴入样品口,直至遮蔽度为 8%~12%。

3)傅立叶红外光谱 参照 Gong 的方法,用红外光谱仪测定[4]。准确称取适量待测样品,与溴化钾以质量比 1:100 的比例混合并研磨均匀,用压片机压成透明薄片,在波数范围为 4 000~500 cm^{-1}、分辨率为 0.1 cm^{-1} 下测定。

4)X 射线衍射 用铜-Kα 辐射在 X 射线衍射仪上进行,衍射角为 2θ 的扫描区为 4~90°,覆盖了淀粉微晶的大部分重要衍射峰,步长为 0.02°,计数时间为 0.2 s,结晶度按 Hayakawa 等人的方法计算[6]。

5)热特性分析 淀粉的热性质由差示扫描量热仪进行测定,将干质量 2.0 mg 的淀粉放入铝制平底锅中,加入 6 μL milliQ 水。将锅密封并在室温下平衡 12 h,然后以 10 ℃/min 的升温速率在 30~120 ℃范围内进行扫描,以空密封锅为参照物。用通用分析软件 4.4A 分析起始糊化温度(T_o)、峰值温度(T_p)、结束温度(T_c)和焓变(ΔH),糊化温度范围:

$$R=T_c-T_p$$

1.3.5 浙贝母淀粉的功能特性 溶解度与膨胀度的测定:准确称取 1.00 g 浙贝母淀粉,加入 100 mL 纯水,制成质量分数 1%的淀粉乳液,设置 5 组水浴温度:55、65、75、85、95 ℃,各取 20 mL 淀粉乳到已知质量的离心管中,水浴加热 30 min,不断搅拌,冷却至室温后 4 000 r/min 离心 15 min,将上清液倒入已知质量的蒸发皿,在 100 ℃下烘干至恒质量,得到溶解的淀粉质量 A(g);淀粉样品质量为 W(g),称量得到离心管中沉淀物质量 D(g),按公式(1)、(2)分别计算淀粉的溶解度 S 和膨胀度 B。

$$S=\frac{A}{W}\times 100\% \quad (1)$$

$$B=\frac{D}{W\times(100-S)}\times 100\% \quad (2)$$

凝沉性的测定:制备质量分数 1%的淀粉乳液,100 ℃加热 30 min,保持总体积不变,冷却至室温。取 10 mL 到具塞刻度试管中,盖上塞子,静置,每 2 h 记录上层清液体积 V_1,按公式(3)计算上清液体积分数 ω,即淀粉的凝沉性[7]:

$$\omega=V_1/V\times 100\% \quad (3)$$

融冻稳定性测定:制备质量分数 2%的淀粉乳液,100 ℃加热 30 min,取 5 g 装入离心管,置于-20

℃下冷冻 24 h,自然解冻 4 h,反复冻融 2 次,6 000 r/min 离心 10 min,去掉上清液,称量沉淀质量 m_1,按公式(4)计算冻融析水率(W_s):

$$W_s(\%)=\frac{5-m_1}{5}\times 100\% \quad (4)$$

透明度的测定:制备质量分数 1%的淀粉乳液,100 ℃水浴加热糊化 30 min,不断搅拌,冷却至室温,补足失水。在波长 620 nm 下测定吸光度值 A,以透光率 T 来表示浙贝母淀粉的透明度:

$$A=-\lg T \quad (5)$$

老化值测定:制备质量分数 2%的淀粉乳液,100 ℃水浴加热糊化 30 min,取一定量淀粉糊于 4 ℃放置 24 h,8 000 r/min 离心 10 min,淀粉糊上清液体积即析出水的体积,老化值为淀粉糊析出水的体积占淀粉糊原体积的百分比[8]。

1.4 数据统计分析

除特殊说明外,所有测试至少进行 3 次。获得的数据表示为平均值±SD。使用 SPSS 20.0 软件进行每组之间的统计比较,采用 Origin 2018 作图。

2 结果与分析

2.1 基本成分组成分析

3 种干燥方法浙贝母淀粉的基本成分质量分数见表 1,其中水分质量分数为 14.38%~15.62%,蛋白质质量分数为 0.59%~0.88%。水分质量分数最高为红外热分干燥组,最低为热风干燥组,均小于 GB 31637—2016 规定的 18%;蛋白质质量分数最低为红外热风干燥组,为 0.59%;总淀粉质量分数最高为真空冷冻干燥组(74.15%),其次为热风干燥组(70.15%),最低为红外热风干燥组(66.53%)。结果表明,本研究提取的淀粉纯度较高,可满足进一步研究的需要。天然植物淀粉中含有直链淀粉与支链淀粉,淀粉的理化性质如糊化、老化等以及功能特性均与两者相对质量分数相关[9]。结果表明,不同干燥方法的浙贝母提取淀粉之间直链淀粉与支链淀粉质量分数均存在显著差异,直链淀粉质量分数在 12.19%~15.68%,支链淀粉质量分数在 43.43%~52.51%,真空冷冻干燥组直链淀粉与支链淀粉质量分数均最高,不同干燥方法浙贝母淀粉直链淀粉质量分数均低于支链淀粉质量分数。杨万进等人发现干燥方式对云南玉米淀粉直支比有影响[10]。在本研究中,真空冷冻干燥组直支比最高,为 0.30,显著高于热风干燥组的 0.27;其次为红外热风干燥,为 0.28;热风干燥直支比最低。

表 1 3 种干燥方式浙贝母提取淀粉中化学成分质量分数

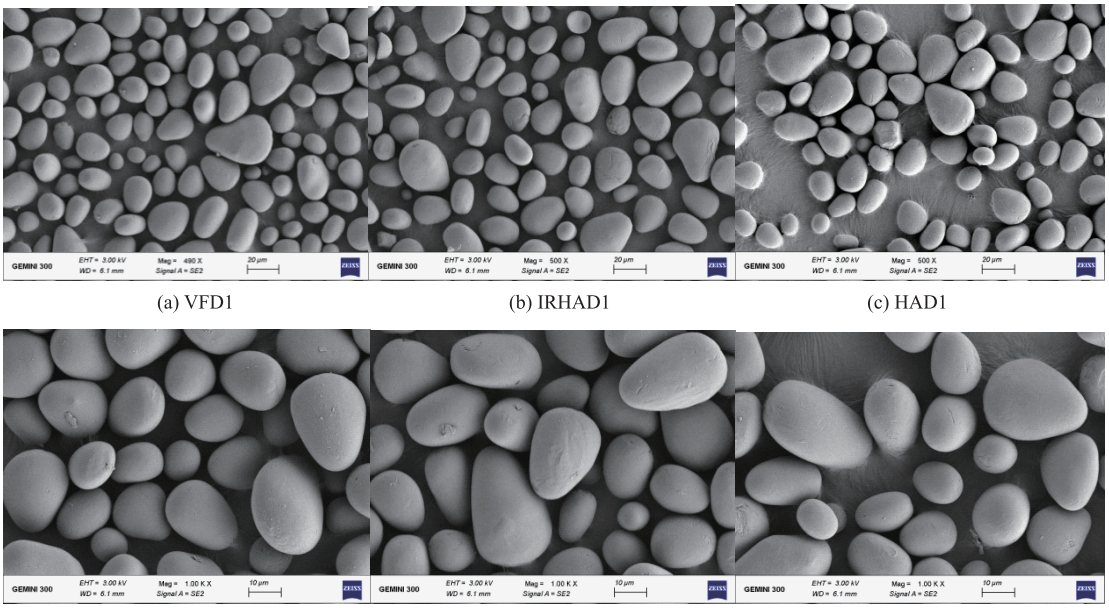
Table 1 Content of chemical components in starch extracted from *Fritillaria thunbergii* by different drying methods

干燥方式	水分质量分数/%	蛋白质质量分数/%	总淀粉质量分数/%	直链淀粉质量分数/%	支链淀粉质量分数/%	直支比
真空冷冻干燥	14.88±0.08^{b}	0.82±0.02^{a}	74.15±1.30^{a}	15.68±0.72^{a}	52.51±0.66^{a}	0.30±0.02^{a}
热风干燥	14.38±0.05^{c}	0.88±0.05^{a}	70.15±1.22^{b}	13.45±0.31^{b}	49.84±0.66^{b}	0.27±0.00^{b}
红外热风干燥	15.62±0.05^{a}	0.59±0.04^{b}	66.53±1.45^{c}	12.19±0.15^{c}	43.43±1.29^{c}	0.28±0.01^{ab}

注:不同小写字母下的均值±标准差有显著水平差异(P<0.05),纵向比较,所得质量分数均为样品干基质量分数。

2.2 浙贝母淀粉的结构特性

2.2.1 淀粉微观形貌 利用扫描电镜对 3 种干燥方法加工的浙贝母淀粉形貌特征进行表征,见图 1。可以看出提取的淀粉几乎无杂质或杂质较少,说明本研究提取的淀粉纯度较高。不同干燥方式加工处理的浙贝母提取淀粉显示了相似的微观形貌,淀粉颗粒表面光滑,形态呈现卵圆形或圆形,颗粒粒径在 5~35 um 之间,这与陈雪涛[1]等报道结果一致。其中以卵圆形小颗粒占多数,红外热风干燥加工淀粉颗粒比其他两种加工方法更疏散。不同干燥方式加工对浙贝母淀粉颗粒的损坏程度差异明显。真空冷冻干燥加工的淀粉,表面平整光滑,轮廓清晰,几乎无任何损坏和破裂现象,能保持淀粉颗粒原有的形貌(图 1 VFD2);热风干燥加工淀粉部分淀粉颗粒表面变得粗糙,有明显的凹坑(图 1 HAD2),部分淀粉颗粒出现严重裂痕,部分有完全碎裂的现象(图 1 HAD1),少数颗粒部分边缘模糊;红外热风干燥加工淀粉不仅表面有损坏现象,部分淀粉颗粒边缘变得模糊不清晰向周围发散(图 1 IRHAD1,IRHAD2)。总体来说,3 种干燥方式中真空冷冻干燥能保持淀粉颗粒原有的微观形貌,外观形貌更佳。在真空冷冻干燥过程中,真空系统将空气隔离,材料处于真空系统的负压条件下,在干燥过程中不易



(a) VFD1 (b) IRHAD1 (c) HAD1

(d) VFD2 (e) IRHAD2 (f) HAD2

图 1 不同干燥方式干燥的浙贝母提取淀粉电镜图(×500 和×1 000)

Fig. 1 Electron micrographs of starch extracted from *Fritillaria thunbergii* dried by different drying methodes (×500 and × 10 000)

发生氧化,从而能够更好地保持其原有特性,淀粉颗粒微观形貌损伤小[11]。唐小闲等人的报道也表明真空冷冻干燥莲藕淀粉颗粒的微观品质要优于其他干燥方式[12]。

2.2.2 淀粉颗粒粒径分布 由图 2 可知,3 种干燥方法的浙贝母淀粉粒径(体积与表面积)分布存在差异,淀粉的体积分布都呈现单峰分布状态,表面积都为双峰分布状态,其中表面积分布在 5 μm 粒径处还存在不同程度的肩峰。表 2 为 3 种干燥方法的浙贝母淀粉粒径分布特征表,对比分析 3 种干燥方式的淀粉粒径的体积分布可以看出,在红外热风干燥处理时,其粒径比较大,D_{50} 为 23.79 μm,而 D_{90} 为 32.65 μm;在热风干燥处理时,粒径趋于相对稳定,D_{50} 和 D_{90} 分别稳定在 22.32 μm 和 30.89 μm 左右。红外热风干燥体积分布>真空冷冻干燥体积分布>热风干燥体积分布。对比分析 3 种干燥方式的淀粉粒径的表面积分布可以看出,在红外热风干燥处理时,其粒径比较大,D_{50} 为 16.24 μm,而 D_{90} 为 29.33 μm;在热风干燥处理时,粒径趋于相对稳定,D_{50} 和 D_{90} 分别稳定在 15.65 μm 和 27.68 μm 左右。其红外热风干燥表面积分布>真空冷冻干燥表面积分布>热风干燥表面积分布。此外淀粉颗粒粒径分布还会受到原材料产地、种植环境差异等多种条件的影响[13]。

2.2.3 淀粉的 FTIR 谱图 不同干燥方法浙贝母提取淀粉的红外光谱图见图 3。真空冷冻干燥、热风干燥和红外热风干燥组浙贝母淀粉 FTIR 谱图均属于典型的淀粉FTIR 谱图,各组间特征基团吸收峰位置差异不明显。通过红外光谱进一步分析发现,以下特征峰均为淀粉的典型特征结构所含有的特征峰:在 3 434、2 927、1 641、1 421、1 159~929、857、709、576 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰,其中 3 434 cm^{-1} 处的宽吸收峰主要是分子间氢键缔合的醇、酚的—OH 伸缩振动引起,2 927 cm^{-1} 附近的吸收峰为甲基、亚甲基中 C—H 的对称和反对称伸缩振动,1 641 cm^{-1} 为淀粉酯中—OH 的伸缩振动峰,1 421 cm^{-1} 处的吸收峰则为 C═O 的伸缩振动峰,1 159、1 075、992 cm^{-1} 由脱水葡萄糖单元环上 C—O—C 的伸缩吸收峰。

1 022 cm^{-1} 波数下对应的吸收峰的强度随淀粉结晶度的增加而减小,1 048 cm^{-1} 波数周围对应的吸收峰强度随淀粉结晶度的增加而增加[14],通常用 1 048 cm^{-1}/1 022 cm^{-1} 的比值来反映淀粉结晶区与无定形区的变化特征,比值越大,则淀粉晶体有序性越强。通过采用分峰拟合的方法,计算得到真空冷冻干燥组、热风干燥组、红外热风干燥组在 1 048 cm^{-1}/1 022 cm^{-1} 的值分别为 0.881 4、0.899 5、0.906 0,

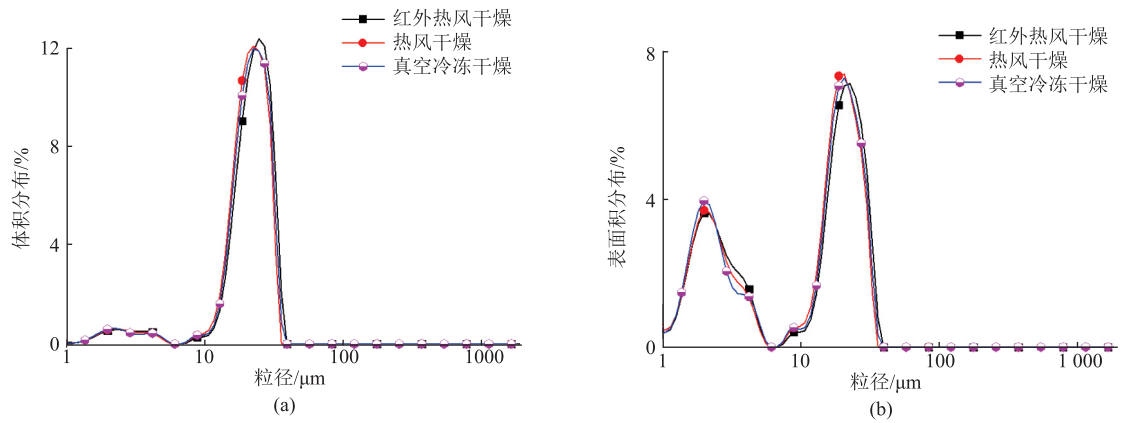


图 2　不同干燥方式的浙贝母提取淀粉体积和表面积分布特征图

Fig. 2　Distribution characteristics of volume and surface area of starch extracted from *Fritillaria thunbergii* by different drying methods

表 2　不同干燥方式的浙贝母提取淀粉粒径(体积和表面积)分布

Table 2　Distribution of starch particle size (volume and surface area) extracted from *Fritillaria thunbergii* by different drying methods

干燥方式	体积分布/%			表面积分布/%		
	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm
真空冷冻干燥	14.1	23.79	32.65	1.624	16.24	29.33
热风干燥	13.2	22.32	30.89	1.583	15.65	27.68
红外热风干燥	13.58	22.88	31.74	1.587	15.86	28.4

说明真空冷冻干燥结晶度最小,红外热风干燥结晶度最大。

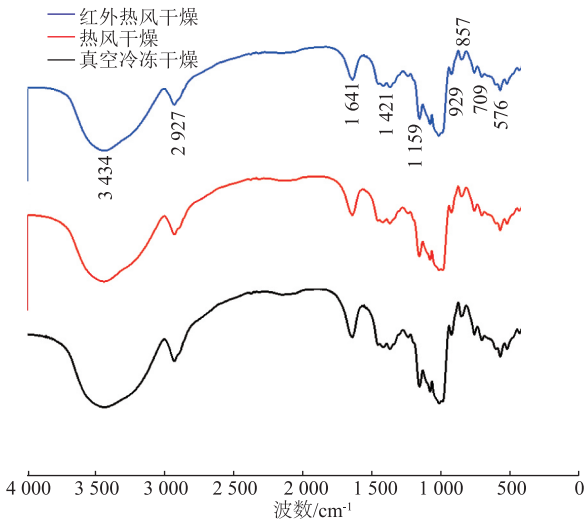


图 3　不同干燥方式的浙贝母提取淀粉红外光谱图

Fig. 3　Infrared spectra of starch extracted from *Fritillaria thunbergii* dried by different drying methods

2.2.4　淀粉的 X 射线衍射　图 4 为 3 种不同干燥方法得到的浙贝母淀粉的 X 射线衍射图。通过图谱可以看出,3 种方式得到的衍射峰位置相同,说明其得到的淀粉晶体结构相同。一般而言,淀粉有 3 种多晶型,分别为 A 型(在 15°、17°、18°和 23°衍射角处出现衍射峰)、B 型(在 5.6°、17°、18°和 23°衍射角处出现衍射峰)和 C 型(在 5.6°、15°、17°、18°和 23°衍射角处出现衍射峰,介于 A 型和 B 型淀粉之间)[15]。多晶型取决于两方面:淀粉的来源以及淀粉晶体片层的排列形式[16]。通过对比图谱,可以看出其淀粉属于 C 型淀粉。通过用 jade6.5 软件进行拟合,计算真空冷冻干燥、热风干燥和红外热风干燥的结晶度,其分别为 23.65%、29.88%和 31.74%,与红外光谱结晶度规律相吻合,进一步分析晶粒尺寸分别为 9、9.3、9.8 nm,说明红外热风处理后晶粒尺寸更小,热风干燥次之,真空冷冻干燥得到的晶粒尺寸最大。

2.2.5　淀粉热特性分析　采用 DSC 来检测淀粉在热相变中的热流变化,3 种干燥方式浙贝母提取淀粉的差示扫描量热分析(DSC)的结果见表 3。3 种不同干燥方式的浙贝母淀粉均出现一个吸热峰,表示在淀粉整个糊化过程中[17],淀粉糊化温度会受直链淀粉的质量分数、淀粉结构和相对结晶度等影响。

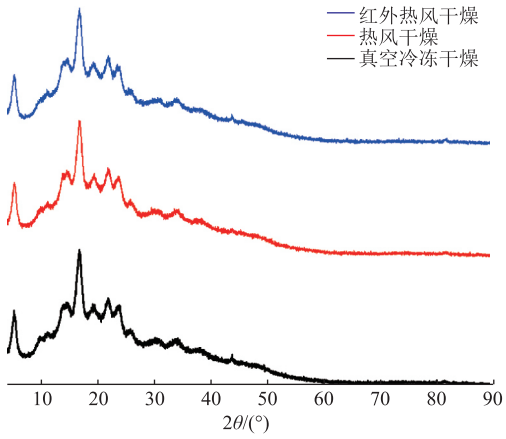


图 4　不同干燥方式的浙贝母提取淀粉的 XRD 图谱

Fig. 4　X-ray diffraction patterns of starch extracted from *Fritillaria thunbergii* dried by different drying techniques

糊化焓较大、糊化温度较高、糊化范围较宽说明淀粉具有良好的抗糊化性能,淀粉的糊化焓(ΔH)可认为是支链淀粉晶体熔融的标志[18]。此外,热焓值低也说明淀粉结构稳定性低，淀粉的内部晶体结构受破坏程度高[19]。真空冷冻干燥组的糊化温度与糊化焓显著低于其他 2 组，说明真空冷冻干燥组提取的淀粉抗糊化性能较低。各组浙贝母淀粉糊化温度范围(ΔT)较宽,可能与淀粉相对结晶度较高相关。热特性分析结果与 XRD、红外分析结果一致。

2.3　浙贝母淀粉的功能特性

2.3.1　溶解度与膨胀度　淀粉的溶解主要是吸水膨胀的淀粉颗粒解体后直链淀粉逸出扩散在水中的结果,反映了糊化后的淀粉溶解于水中的量;膨胀度则反映的是淀粉颗粒在水悬浮液中受热后的疏松吸水

表 3　不同干燥方式的浙贝母提取淀粉差示扫描量热分析

Table 3　Differential scanning calorimetry analysis of starch extracted from *Fritillaria thunbergii* dried by different drying methods

干燥方法	T_0/℃	T_p/℃	T_c/℃	ΔT/℃	ΔH/(J/g)
真空冷冻干燥	65.73±0.26^b	71.00±0.14^b	75.90±0.29^b	10.17±0.18^a	13.49±0.54^b
热风干燥	66.84±0.18^a	71.58±0.08^a	76.67±0.41^a	9.82±0.32^a	16.28±0.15^a
红外热风干燥	66.97±0.08^a	71.67±0.21^a	77.10±0.24^a	10.13±0.16^a	15.58±0.21^a

注:不同小写字母表示均值±标准差有显著差异(P<0.05)。

能力。不同温度下不同干燥方式浙贝母溶解度与膨胀度见图 5。随着温度的增加,每组样品的溶解速率增加,其中真空冷冻干燥组在不同温度下的溶解速率均最大,其次为热风干燥,最低为红外热风干燥,可能与不同干燥样品提取的淀粉中总淀粉质量分数差异有关。热风干燥组总淀粉质量分数与真空冷冻干燥组具有显著差异,但溶解度较接近,可能因为热风干燥比真空冷冻干燥对淀粉颗粒的破坏程度大,导致其溶解析出的淀粉质量分数高。不同干燥方式样品膨胀度也随温度的升高而升高,在 65 ℃之前升高缓慢，高于 65 ℃后,3 种干燥方式的淀粉由于吸水到一定程度而发生不可逆膨胀。

2.3.2　凝沉性　淀粉糊的沉降体积反映其形成凝胶的能力,沉降体积越小,形成凝胶的能力就越强[20]。影响淀粉凝沉的因素有很多,如:淀粉种类、直支比、结晶结构和淀粉组分等。不同干燥方式干燥的浙贝母提取淀粉上清液体积分数见图 6。热风干燥组与红外热风干燥组淀粉样品上清液体积分数都在 2 h 内急剧增加,最后逐渐趋于稳定;真空冷冻干燥组刚开始缓慢增加,在 4 h 后增加迅速,最后基本趋于稳定，真空冷冻干燥组上清液体积分数最低。真空冷冻干燥组沉降体积最大,可能是真空冷冻干燥组总淀粉质量分数较高导致。红外热风干燥组的上清液体积分数最大,淀粉沉降体积最小且最先稳定,说明形成凝胶能力较强,抗沉凝性最弱。原因可能是红外干燥组较其他 2 组支链淀粉质量分数较低,直链淀粉与支链淀粉的相对质量分数和大小会影响凝沉性。直链淀粉比支链淀粉空间阻力小,其氢键之间能再结合,从而更易发生沉淀;而支链淀粉则存在更多的侧分支和更大的空间阻力,使得分子间作用力减小并降低沉淀速度[21]。本研究中真空冷冻干燥的淀粉直支比最高,且总淀粉质量分数也最高，而红外热风干燥的总淀粉质量分数最低，导致真空冷冻干燥组淀粉上清液体积分数最小,红外热风干燥组淀粉上清液体积分数最大。

2.3.3　透明度　淀粉糊的透光率和透明度呈正相关,透光率越大,透明度越佳,淀粉与水也更容易结合[22]。不同干燥方式的浙贝母提取的淀粉透光率见

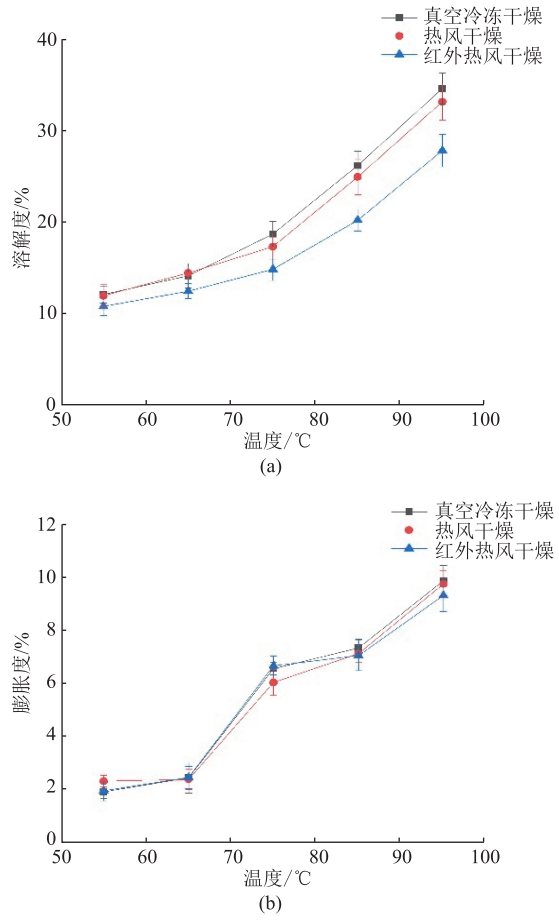


图 5　不同干燥方式的浙贝母提取淀粉在不同温度下的溶解度与膨胀度

Fig. 5　Solubility and swelling ratio of starch extracted from *Fritillaria thunbergii* dried by different drying methods at different temperatures

图 7。3 种干燥方式的淀粉透光率无显著差异,说明不同干燥方式的浙贝母提取淀粉与水结合能力差异不大。

2.3.4　冻融稳定性　淀粉糊在多次冻融下,分子之间发生聚合使淀粉不易与水结合并产生凝胶网状收缩,从而导致水分析出[23]。析水率是评价淀粉冻融稳定性的一个重要指标,析水率越小,冻融稳定性越佳。由图 7 可知,质量分数 6%的淀粉乳析水率最高的为真空冷冻干燥,其次为热风干燥,最低的为红外热风干燥。冻融稳定性红外热风干燥组最好,其次为热风干燥组,真空冷冻干燥组最差。张华等人研究发现,真空冷冻干燥与热风干燥的木薯淀粉的析水率要高于原淀粉 25%左右[24]。本研究得出的淀粉冻融析水率高于多数文献所报道的淀粉析水率,可能是本研究提取的淀粉溶液的胶体性质被破坏,导致淀粉糊化,淀粉分子链重新排列或相互聚集形成一种水不溶性的非结晶状凝胶所致。

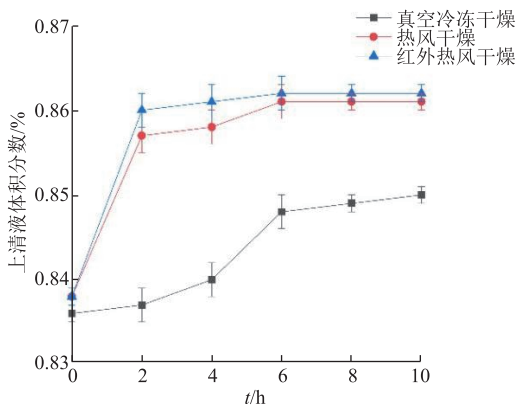


图 6　不同干燥方式的浙贝母淀粉的上清液体积分数

Fig. 6　Volume fraction of *Fritillaria thunbergii* starch in supernatant dried by different drying methods

2.3.5　老化值　糊化的淀粉在逐渐冷却的过程中,分子之间会发生重组,导致淀粉的透明度与溶解度逐渐降低。由图 7 可知,真空冷冻干燥组淀粉老化值最低,可能是由于真空冷冻干燥组支链淀粉质量分数较高,热风干燥与红外热风干燥老化值无显著差异。此外,淀粉的老化是一个受多种因素影响的复杂过程[25]。

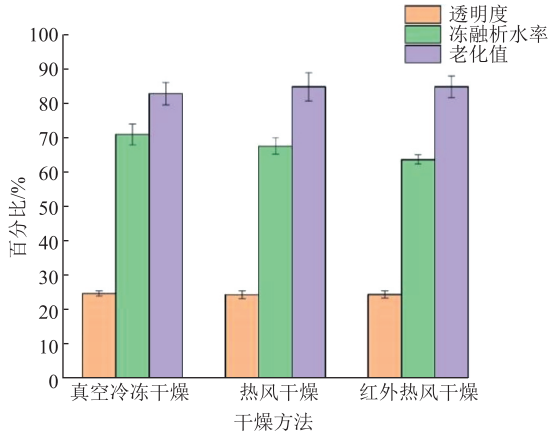


图 7　不同干燥方式浙贝母淀粉的透明度、冻融析水率、老化值

Fig. 7　Transparency, freeze-thaw water break rate and retrogradation value of *Fritillaria thunbergii* starch dried by different drying methods

3　结　语

由于新鲜采摘的浙贝母不易保存,所以干燥是浙贝母产地初加工的重要部分,干燥的质量直接影响浙贝母产品的品质。而淀粉作为浙贝母中的主要

有机物质可作为评价干燥技术优劣的重要指标。利用3种干燥方法处理浙贝母鳞茎切片并提取淀粉，其结构与功能特性均发生了显著变化。真空冷冻干燥组提取的总淀粉质量分数最高，直链与支链质量分数均高于其他2组，能保持淀粉颗粒原有的微观形貌，对淀粉颗粒的损害较小，老化程度最低，抗沉凝性最强，溶解度最高，但抗糊化性能与冻融稳定性较低。此外，真空冷冻干燥结晶度相对较小，红外热风干燥淀粉颗粒体积与表面积均最大，冻融稳定性最佳，结晶度最大。3种干燥方式下淀粉透明度无显著差异。研究表明，真空冷冻干燥的浙贝母鳞茎在加工中具有更多的优点，结合其他报道，许多真空冷冻干燥处理后的食药类植物淀粉均具有较好的性能。因此，真空冷冻干燥处理方法在食品和药品淀粉领域中具有良好的发展前景。

研究浙贝母淀粉特性不仅对淀粉资源利用领域和开发新型特殊性质的淀粉具有积极意义，对浙贝母本身发挥药效成分的辅助性作用也非常重要。对原料的分离纯化、组分分析和功能性研究表明，中草药中的多糖具有很高的生物学活性，且有降血糖血脂、抗肿瘤、抗病毒、免疫调节、抗炎、抗氧化以及抗衰老等药理作用[26]。不同的干燥方式对原材料的理化性能和生物学性能产生显著影响，而且在某些方面，淀粉可能对贝母中有效成分发挥作用具有一定的辅助协调作用[27-28]。陈雪涛等人研究证实[1]，真空冷冻干燥可使浙贝母鳞茎切片保留更多有效成分。本研究表明，真空冷冻干燥的浙贝母淀粉的理化特性与功能特性最佳。浙贝母淀粉与本身药效成分相互作用机制有待进一步研究。通过对3种干燥方法的浙贝母淀粉特性研究，为进一步研究淀粉与浙贝母发挥药效成分之间的关联提供科学依据，且为确定浙贝母鳞茎淀粉高品质干燥技术提供了参考。

参考文献：

[1] 陈雪涛. 富含淀粉中药材山药和浙贝母的干燥研究[D]. 天津：天津大学，2017.
[2] FENG Y，XU B，YAGOUB A E G，et al. Role of drying techniques on physical，rehydration，flavor，bioactive compounds and antioxidant characteristics of garlic[J]. **Food Chemistry**，2021，343：128404.
[3] 钟雪瑶，王少曼，张彦军，等. 不同提取方法对面包果淀粉性质的影响[J]. 食品工业科技，2020，41(17)：131-134.
[4] GONG W，LIU T，ZHOU Z，et al. Physicochemical characterizations of starches isolated from *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**，2021，183：1540-1547.
[5] WANG L，YE F，LI S，et al. Effects of oat *β*-glucan incorporation on the gelatinization，flowability and moisture sorption of wheat flour[J]. **Powder Technology**，2017，315：430-437.
[6] HAYAKAWA K，TANAKA K，NAKAMURA T，et al. Quality characteristics of waxy hexaploid wheat (*Triticum aestivum* L.)：Properties of starch gelatinization and retrogradation[J]. **Cereal Chemistry**，1997，74(5)：576-580.
[7] 于翠翠，张文会. 不同提取方法下藏豌豆淀粉的理化性质研究[J]. 现代食品，2021(7)：183-187.
[8] LI W，LI C，GU Z，et al. Relationship between structure and retrogradation properties of corn starch treated with 1，4-*α*-glucan branching enzyme[J]. **Food Hydrocolloids**，2016，52：868-875.
[9] 高源远，刘羽嘉，彭星云. 淀粉直支比定量技术及其在食品领域中的应用[J]. 食品工业科技，2022，43(18)：456-464.
[10] 杨万进. 不同干燥方式和熟化条件对玉米淀粉直支比的影响[J]. 粮油与饲料科技，2021(5)：18-24.
[11] 毕金峰，陈瑞娟，陈芹芹，等. 不同干燥方式对胡萝卜微粉品质的影响[J]. 中国食品学报，2015，15(1)：136-141.
[12] 唐小闲，汤泉，段振华，等. 不同干燥方式对莲藕淀粉品质特性的影响[J]. 食品工业科技，2019，40(6)：26-30.
[13] KIM Y，WOO K S，CHUNG H J. Starch characteristics of cowpea and mungbean cultivars grown in Korea[J]. **Food Chemistry**，2018，263：104-111.
[14] POZO C，RODRIGUEZ-LLAMAZARES S，BOUZA R，et al. Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis[J]. **Journal of Polymer Research**，2018，25(12)：1-8.
[15] 刘宇. 加工方式对玉米硒含量的影响及不同种类玉米淀粉理化特性比较[D]. 恩施：湖北民族大学，2021.
[16] WOJEICCHOWSKI J P，SIQUEIRA G L A，LACERDA L G，et al. Physicochemical，structural and thermal properties of oxidized，acetylated and dual-modified common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starch[J]. **Food Science and Technology**，2018，

38:318-327.
[17] FRANKLIN M E E,PUSHPADASS H A,KUMAR B,et al. Physicochemical,thermal,pasting and microstructural characterization of commercial *Curcuma angustifolia* starch[J]. **Food Hydrocolloids**,2017,67:27-36.
[18] GUO K,BIAN X,JIA Z,et al. Effects of nitrogen level on structural and functional properties of starches from different colored-fleshed root tubers of sweet potato[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2020,164:3235-3242.
[19] FELISBERTO M H F,BERALDO A L,COSTA M S,et al. Physicochemical and structural properties of starch from young bamboo culm of *Bambusa tuldoides*[J]. **Food Hydrocolloids**,2019,87:101-107.
[20] 陈晓,刘欣,赵力超,等. 竹芋淀粉的性质研究[J]. 食品科学,2008,29(12):132-136.
[21] 郭神旺. 甘肃四种杂豆淀粉理化特性分析与应用[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012.
[22] 顾娟,洪雁,顾正彪. 荞麦淀粉理化性质的研究[J]. 食品与发酵工业,2008,34(4):36-39.
[23] 宁吉英,顾丰颖,高萍萍,等. 蜡质玉米淀粉凝胶的冻融稳定性[J]. 中国农业科学,2017,50(8):1514-1524.
[24] 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.
[25] 曹立松,刘亚伟,刘洁,等. 淀粉老化测定技术研究进展[J]. 粮食与饲料工业,2014(3):30-34.
[26] NEP E I,CONWAY B R. Physicochemical characterization of grewia polysaccharide gum:Effect of drying method [J]. **Carbohydrate Polymers**,2011,84(1):446-453.
[27] LIU Y,LUO M,LIU F,et al. Effects of freeze drying and hot-air drying on the physicochemical properties and bioactivities of polysaccharides from *Lentinula edodes*[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2020,145:476-483.
[28] 卞晓坤,赵秋龙,卜凡淑,等. 不同干燥方法对桂枝药材中苯丙素类成分的影响及评价[J]. 中国现代中药,2020,22(2):219-223.

科　技　信　息

欧盟授权将维生素 D_2 蘑菇粉作为新型食品投放市场

据欧盟官方公报消息,2023 年 1 月 4 日,欧盟委员会发布法规 (EU)2023/4 号条例,根据欧洲议会和理事会法规(EC) No 2015/2283 第 26(2)条规定的要求,批准维生素 D_2 蘑菇粉(vitamin D_2 mushroom powder)作为新型食品投放市场,并修订欧盟委员会实施条例(EU)2017/2470 附件涉及新型食品使用要求。

[信息来源]EUR-Lex home.Commission Implementing Regulation (EU) 2023/4 of 3 January 2023 authorising the placing on the market of vitamin D_2 mushroom powder as a novel food and amending Implementing Regulation (EU) 2017/2470 (Text with EEA relevance) [EB/OL]. (2023 -1 -3).https://eur -lex.europa.eu/legal -content/EN/ALL/?uri =uriserv:OJ.L_.2023.002.01.0003.01.ENG