

湿热处理前后中国菰米淀粉结构、理化和消化特性的变化

章海风^{1,2,3}, 陈岩松¹, 徐若瑗¹, 袁梦¹, 尹力¹, 李春梅^{1,2*}

(1. 扬州大学旅游烹饪学院, 江苏扬州 225127) (2. 江苏省淮扬菜产业化工程研究中心, 江苏扬州 225127) (3. 中餐非遗技艺传承文化和旅游部重点实验室, 江苏扬州 225127)

摘要: 该研究探讨了湿热处理 (Heat-moisture Treatment, HMT) 对不同水分含量中国菰米淀粉 (HMT-15、HMT-20、HMT-25、HMT-30) 结构、理化和消化特性的影响。结果表明: HMT 导致菰米淀粉颗粒形态遭到不同程度的破坏, 淀粉结晶结构改变, 短程有序性降低, 且随着体系中水分含量的增加, 该现象更为明显。淀粉的粒径由 0.84 μm 增大至 5.14 μm , 相对结晶度从 26.29% 下降到 20.65%。菰米淀粉的溶解度由 19.25% 提高到 24.01%, 膨胀度由 15.13 g/g 降低到 12.11 g/g。冻融稳定性呈现先升后降的趋势, 其中 HMT-20 析水率 (35.12%) 达到峰值, 而 HMT-30 析水率 (13.12%) 最低, 且显著低于天然菰米淀粉 (19.66%)。糊化特性结果显示, HMT 能提高菰米淀粉的糊化温度, 降低米糊体系的黏度和回生值。体外消化结果显示, 随着体系中水分含量的增加, 菰米淀粉的快速消化淀粉 (Rapidly Digestible Starch, RDS) 含量显著降低, 抗性淀粉 (Resistant Starch, RS) 含量显著增加, 其中 HMT-30 具有最低的 RDS (20.49%) 和最高的 RS (28.66%)。高水分体系下的湿热改性菰米淀粉表现出良好的冷热稳定性、抗老化性以及抗消化性, 研究结果可为菰米淀粉的深加工及推广提供新的思路。

关键词: 菰米淀粉; 湿热处理; 结构; 理化性质; 消化特性

文章编号: 1673-9078(2024)10-50-59

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.10.1461

Changes in Structural, Physicochemical, and Digestive Properties of Chinese Wild Rice Starch before and after Heat-moisture Treatment

ZHANG Haifeng^{1,2,3}, CHEN Yansong¹, XU Ruoyuan¹, YUAN Meng¹, YIN Li¹, LI Chunmei^{1,2*}

(1. School of Tourism and Cuisine, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

(2. Jiangsu Engineering and Research Center for Huaiyang Cuisine Industrialization, Yangzhou 225127, China)

(3. Key Laboratory of Chinese Cuisine Intangible Cultural Heritage Technology Inheritance, Ministry of Culture and Tourism, Yangzhou 225127, China)

引文格式:

章海风,陈岩松,徐若瑗,等.湿热处理前后中国菰米淀粉结构、理化和消化特性的变化[J].现代食品科技,2024,40(10):50-59.

ZHANG Haifeng, CHEN Yansong, XU Ruoyuan, et al. Changes in structural, physicochemical, and digestive properties of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(10): 50-59.

收稿日期: 2023-12-09

基金项目: 江苏省文化和旅游重点实验室研究项目 (203560133); 川菜发展研究中心科研项目 (CC21Z09); 中餐非遗技艺传承文化与旅游部重点实验室 2022 年度开放课题 (WLB2206); 江苏省中医药科技发展计划项目 (QN202328)

作者简介: 章海风 (1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 烹饪科学与膳食营养, E-mail: zhanghf@yzu.edu.cn

通讯作者: 李春梅 (1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 功能因子作用机理研究, E-mail: licm@yzu.edu.cn

Abstract: Here, the effects of heat-moisture treatment (HMT) on the structural, physicochemical, and digestive properties of Chinese wild rice starches with different moisture contents (HMT-15, HMT-20, HMT-25, HMT-30) were investigated. Results showed that under conditions of HMT, the morphology of starch granules in wild rice was damaged to varying degrees, the crystalline structure of starch was altered, and short-range ordering was reduced; these phenomena became more pronounced as the moisture content of the system increased. The particle size of starch increased from 0.84 μm to 5.14 μm , and the relative crystallinity of starch decreased from 26.29% to 20.65%. The solubility of starch derived from Chinese wild rice increased from 19.25% to 24.01%, and the swelling degree decreased from 15.13 g/g to 12.11 g/g. The freeze-thaw stability of this starch tended to first increase and then decrease. The syneresis rate of HMT-20 (35.12%) was the highest, while that of HMT-30 (13.12%) was the lowest (significantly lower than even that of natural wild rice starch (19.66%)). Analysis of the gelatinization properties showed that HMT increased the gelatinization temperature of wild rice starch and reduced the viscosity and retrogradation of the wild rice paste system. *In vitro* digestion showed that in Chinese wild rice starch, the content of rapidly digestible starch (RDS) decreased significantly, while that of resistant starch (RS) increased significantly with increasing moisture content in the system; HMT-30 had the lowest RDS content (20.49%) and the highest RS content (28.66%). Chinese wild rice starch exposed to HMT under conditions of high moisture exhibited robust stability in both hot and cold conditions, and good aging resistance and digestive resistance. The results of this study would provide new ideas for the further processing and promotion of Chinese wild rice starch.

Key words: Chinese wild rice starch; heat-moisture treatment; structure; physicochemical properties; digestion properties

中国菰米又称茭米、雕胡、菰粱等，为禾本科菰属植物中国菰 (*Zizania latifolia*) 的颖果。菰米在我国已有 3 500 多年的食用历史。《楚辞》中曾记载“五谷六仞，设菰粱只”，自周代起，菰米就已作为粮食食用^[1]。近年来，营养不平衡以及长期食用高精制食物的生活方式是导致我国慢性代谢疾病患病率升高的重要原因。研究表明菰米不仅富含蛋白质、必需脂肪酸、维生素等营养成分，血糖指数 (53.72) 显著低于馒头 (88.1) 和小麦面条 (81.6)，还含有甾醇、 γ -氨基丁酸、酚类等植物化学物质，具有抗氧化、预防心血管疾病、调节血糖等功效^[2,3]。因此，菰米作为一种全谷物食物，在营养健康强化等方面具有很高的应用价值。

淀粉作为菰米的主要成分 (60%~65%, *m/m*)，其性质与菰米开发利用直接相关^[3]。与大米淀粉相比，菰米淀粉具有较低的起始温度 (51~63 $^{\circ}\text{C}$) 和糊化温度范围 (58~67 $^{\circ}\text{C}$)，水解速度更快，水解程度更大^[4]。不同菰米品种由于内部直链淀粉含量和支链淀粉结构不同，导致其在理化、消化性质等方面存在差异。Wang 等^[5]发现不同品种菰米淀粉在外貌结构、结晶度、溶胀度等方面具有相似特点，但在直链淀粉含量、糊化性质、热力学性质以及支链淀粉分支长度分布方面存在差异。Zhang 等^[6]发现两种不同地区中国菰米淀粉经过糊化后，快速消化

淀粉 (Rapidly Digestible Starch, RDS) 和慢消化淀粉含量 (Slowly Digestible Starch, SDS) 显著增加，而抗性淀粉含量 (Resistant Starch, RS) 虽有所降低，但仍高于一般谷物，表明中国菰米淀粉更适用于抗性淀粉产品的生产。然而菰米淀粉中直链淀粉含量相对较高，支链淀粉以低聚合度的短支链为主，淀粉颗粒间结合力较弱^[5]。这导致了菰米淀粉易回生、稳定性差、凝胶强度弱、口感较差等，从而限制了菰米淀粉于米面制品中的应用。因此，选用适当的方法来改善菰米淀粉理化性能，如抗老化性，冷热稳定性等，使其满足现代食品加工的需要具有重要意义。

与化学改性和酶改性相比，物理改性往往具备安全，绿色，经济的优点而更受到人们的关注^[7]。其中湿热处理 (Heat-moisture Treatment, HMT) 是一种在高温 (90~120 $^{\circ}\text{C}$) 和低水分含量 (10%~35%) 条件下的物理改性方法，能够诱导淀粉分子发生重排，改变淀粉的层次结构以及消化特性，已广泛应用于植物淀粉改性等方面^[8]。王雨生等^[9]发现湿热协同海藻酸钠处理能够增加玉米淀粉 RS 含量，降低淀粉的崩解值、回生值和糊化焓。Suriya 等^[10]发现 HMT 能够增加魔芋淀粉的溶解度和糊化温度，降低其膨胀度和糊化焓。但当前对菰米淀粉改性的研究还鲜有报道，HMT 对菰米淀粉的结构、理化

和消化特性的影响尚缺乏系统研究。因此,本研究以不同水分含量的菰米淀粉为对象,探究HMT前后菰米淀粉在结构、理化和消化特性的变化,以此为HMT调控菰米淀粉品质提供一定的理论参考,为菰米的深加工和推广应用提供新的思路。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

中国野生菰米,带芒颗粒(图1a)长度范围为3.8~4.8 cm,质量范围为136~177 mg。去壳颗粒(图1b)长度范围为0.8~1.2 cm,质量范围为131~154 mg。2023年5月份采收于江苏省扬州市里下河地区。

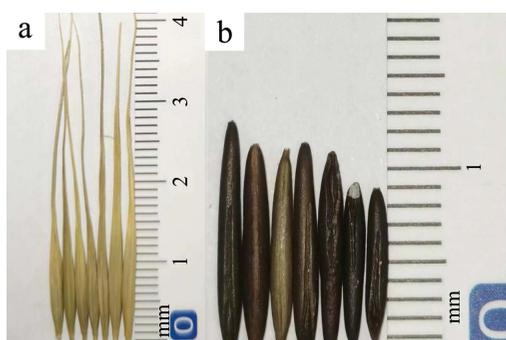


图1 中国野生菰米带芒(a)和去壳(b)照片

Fig.1 Image of awned (a) and shelled (b) Chinese wild rice

3,5-二硝基水杨酸、糖化酶,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;α-淀粉酶(CAS:9001-19-8),上海蓝季生物试剂有限公司;其余试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

D8 Advance 多晶X射线衍射仪,德国Bruker-AXS公司; Cary 610/670 显微红外光谱仪,美国Varian公司; Gemini SEM 300 场发射扫描电镜系统,德国Carl Zeiss公司; ES90 Nano 马尔文粒子分析仪,英国Malvern instruments公司; RVA-TecMaster 快速粘度分析仪,上海瑞玢国际贸易有限公司; EnSight 多功能酶标仪,美国PerkinElmer公司。

1.3 实验方法

1.3.1 菰米淀粉的提取

参考Zhang等^[6]的方法并略作修改。将250 g洗净的菰米与1 000 mL 0.2% NaOH (*m/m*) 溶液混合反应24 h。随之用均质机打浆后过200目筛,用蒸馏水多次冲洗后弃去渣子。将滤液离心10 min

(3 000 r/min, 4 °C), 弃去上清液,刮掉上层黄色蛋白质层,反复操作直至淀粉变为纯白色。最后将所提取的淀粉于45 °C烘箱中干燥24 h,过100目筛后放入密封袋中备用。经测定菰米淀粉纯度为85.57%,表观直链淀粉含量为36.34%。

1.3.2 湿热处理菰米淀粉的制备

参考李红梅等^[11]的方法并略作修改,精确称量菰米淀粉20 g(干基),调节其水分含量分别为15%、20%、25%和30%(记为HMT-15、HMT-20、HMT-25和HMT-30)。混合均匀后将其放置于密封瓶中,于4 °C下平衡24 h。然后置于高压反应釜中在100 °C条件下反应2 h。待反应结束并冷却至室温后取出,将样品研磨过100目筛于密封袋中备用。

1.3.3 颗粒形态的观察

将样品均匀分散于贴有导电双面胶的样品台上,经表面喷金后进行样品颗粒形貌观察。工作电压5 kV,放大倍数为5 000。

1.3.4 粒径分布及大小的测定

称取适量样品并用蒸馏水配制成1% (*m/m*) 的淀粉乳液。经100 Hz超声5 min后取1 mL淀粉乳于马尔文粒子分析仪进行淀粉粒径的测定,测试温度为25 °C。

1.3.5 结晶结构的测定

参考Ahmad等^[12]的方法并略作修改。将经玻璃片压平后的样品在铜靶管压40 kV和管流40 mA条件下进行X射线图像分析。衍射角(2θ)的扫描范围为3~40°,扫描步长设定为0.02°,扫描速度为1.2°/min,用MDI Jade 6.0计算淀粉的相对结晶度。相对结晶度计算公式如下:

$$B = \frac{Ac}{Ac + Aa} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

B——淀粉相对结晶度(RC), %;

Ac——X射线图谱中淀粉结晶区面积;

Aa——X射线图谱中淀粉非结晶区面积。

1.3.6 短程有序结构的测定

将样品与溴化钾以1:100 (*m/m*) 比例混合,经压片后放入红外光谱仪中,在400~4 000 cm^{-1} 范围内进行扫描测定,分辨率为4 cm^{-1} ,共扫描32次。使用OMNIC对1 200~800 cm^{-1} 的光谱进行处理,半峰宽和增强因子分别为19 cm^{-1} 和1.9。

1.3.7 溶解度和膨胀度的测定

参考 Asranudin 等^[13]的方法并略作修改。称取适量样品于离心管中用蒸馏水配制成 1% (*m/m*) 的乳液, 95 °C 水浴 30 min。待悬浮液冷却至室温后离心 (4 000 r/min, 20 min)。收集上清液并干燥至恒重, 同时称重沉淀物。溶解度和膨胀度计算公式如下:

$$S = \frac{W_1}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_p = \frac{W_2}{W_0 \times (100 - S)} \times 100 \quad (3)$$

式中:

S ——淀粉溶解度, %;

S_p ——淀粉膨胀度, g/g;

W_0 ——苽米淀粉干重, g;

W_1 ——上清液恒重后质量, g;

W_2 ——沉淀物质量, g。

1.3.8 冻融稳定性的测定

参考 Zhang 等^[14]的方法并略作修改。用蒸馏水将淀粉配制成 6% (*m/m*) 的乳液, 在离心管口缠上封口膜以防水分蒸发, 95 °C 水浴 30 min, 待冷却至室温后称重。然后置于 -20 °C 冰箱中冷冻 24 h, 25 °C 水浴解冻 2 h, 4 500 r/min 离心 15 min, 去上清液后再次称量。析水率计算公式如下:

$$S_R = \frac{G_1 - G_2}{G_1 - G_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

S_R ——淀粉析水率, %;

G_0 ——离心管质量, g;

G_1 ——冷冻前离心管和样品总质量, g;

G_2 ——去除上清液后样品与离心管总质量, g。

1.3.9 糊化特性的测定

称取样品 3 g (干基) 和 25 mL 蒸馏水于快速黏度分析仪 (Rapid Viscosity Analyzer, RVA) 专用铝罐中混合均匀。具体测定程序为: 起始温度 50 °C 保持 1 min, 接着以 13 °C /min 的速率升温至 95 °C 保持 2.5 min, 最后以 13 °C /min 的速度降温至 50 °C 维持 1.5 min。

1.3.10 体外消化的测定

参考 Hu 等^[15]的方法并略作修改。称取样品 0.2 g, 加入 15 mL 的醋酸钠缓冲液 (0.2 mol/L, pH 值为

5.2), 沸水浴 30 min。然后以 160 r/min 的转速在 37 °C 条件下恒温震荡 5 min。立即加入 5 mL 混合酶溶液 (4 mL 290 U/mL 的 α -淀粉酶和 1 mL 15 U/mL 的糖化酶), 在 37 °C 反应 0、20 和 120 min 后收集 0.5 mL 消化液, 并立即加入 4.5 mL 无水乙醇。最后离心 (4 000 r/min, 5 min) 取上清液用 DNS 法计算葡萄糖含量。RDS、SDS 和 RS 含量计算公式如下:

$$D_1 = \frac{(G_{20} - C) \times 0.9}{E} \times 100\% \quad (5)$$

$$D_2 = \frac{(G_{120} - G_{20}) \times 0.9}{E} \times 100\% \quad (6)$$

$$D_3 = \frac{E - (D_1 + D_2)}{E} \times 100\% \quad (7)$$

式中:

D_1 ——快速消化淀粉含量 (RDS), %;

D_2 ——慢速消化淀粉含量 (SDS), %;

D_3 ——抗性淀粉含量 (RS), %;

C ——消化 0 min 游离葡萄糖质量, mg;

G_{20} ——消化 20 min 产生葡萄糖质量, mg;

G_{120} ——消化 120 min 产生葡萄糖质量, mg;

E ——苽米淀粉质量 (TS), g。

1.4 数据统计与分析

所有测定数据均重复三次, 采用平均值 \pm 标准差表示。用 Origin 2023b 作图, SPSS 25.0 进行数据分析, 差异显著水平 α 为 0.05。

2 结果与分析

2.1 湿热处理对苽米淀粉颗粒形态特征的影响

如图 2 所示, 天然苽米淀粉呈多边形有棱角的不规则颗粒形态, 大多数颗粒表面光滑, 存在少量裂缝。经过 HMT, 淀粉颗粒表面发生一定程度的聚集和破碎现象。在低水分体系中 (15% 和 20%), 处理前后的淀粉在外貌形态上无显著差异。然而随着水分含量的增加, 淀粉颗粒表面变得更加粗糙, 颗粒破碎化明显, 颗粒间也更加团聚, 这表明 HMT 对苽米淀粉颗粒形态的影响取决于水分含量。这是由于在 HMT 高热条件下, 水分能促使淀粉膨胀, 诱导淀粉颗粒部分预糊化, 致使淀粉表面物理完整性损失^[16]。同时, 水分含量的增加会加速淀粉结晶结构的破坏, 导致淀粉分子链之间相互作用力增强, 从而提高了淀粉颗粒的团聚程度^[17]。

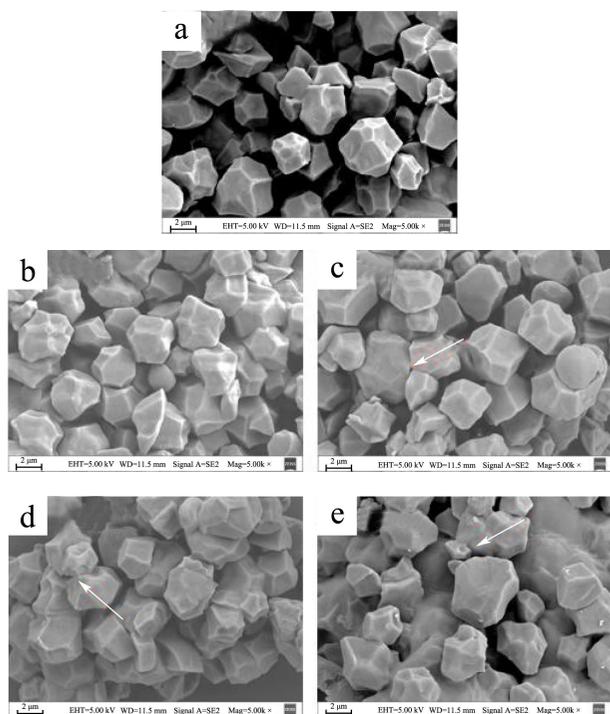


图2 湿热处理前后菰米淀粉的扫描电子显微镜图像 (5 000 ×)

Fig.2 Scanning electron microscope images of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment (5 000×)

注: a为菰米淀粉, b为HMT-15, c为HMT-20, d为HMT-25, e为HMT-30。白箭头处表示淀粉颗粒破碎、聚集等现象。

由图3a可知,菰米淀粉粒径呈单峰分布,且随着水分含量的增加,粒径分布曲线逐渐右偏,表明HMT后的菰米淀粉粒径有增大趋势。图3b显示菰米淀粉经过HMT,平均粒径大小由0.84 μm增长至5.14 μm。这是因为淀粉在HMT过程中吸水并发生预糊化,导致颗粒体积随水分进入逐渐膨胀增大^[18]。此外,HMT-30的平均粒径显著大于其他样品,这可能是由于淀粉颗粒在高水分湿热体系中破损地更加严重,小的淀粉碎片在氢键和范德华力的吸引下彼此靠近,再次凝聚并形成大的淀粉颗粒^[19]。

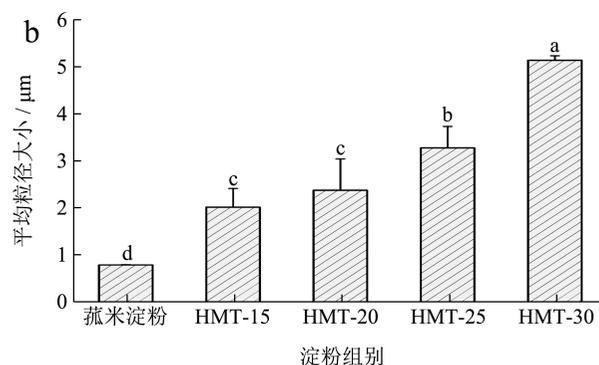
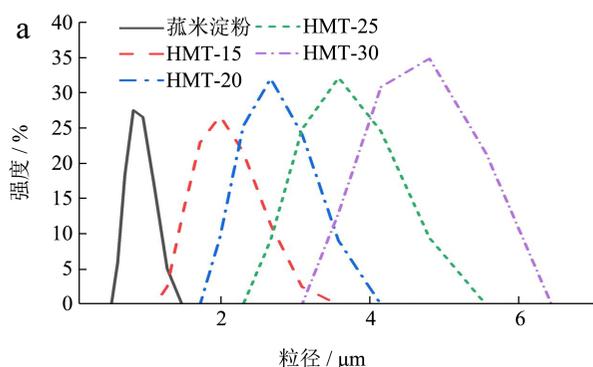


图3 湿热处理前后菰米淀粉粒径分布(a)和平均粒径大小(b)
Fig.3 Particle size distribution (a) and average particle size (b) of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment

注: 不同字母表示差异显著 (P < 0.05)。

2.2 湿热处理对菰米淀粉结晶结构的影响

表1 湿热处理前后菰米淀粉的相对结晶度、短程有序度及双螺旋度

Table 1 Relative crystallinity, degree of short-range order and double helix of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment

样品	相对结晶度/%	$R_{1047/1022}$	$R_{1022/995}$
菰米淀粉	26.29 ± 0.69 ^a	0.80 ± 0.00 ^a	1.27 ± 0.01 ^a
HMT-15	25.91 ± 0.89 ^a	0.79 ± 0.00 ^b	1.25 ± 0.02 ^a
HMT-20	23.40 ± 0.50 ^b	0.79 ± 0.00 ^b	1.23 ± 0.01 ^a
HMT-25	21.90 ± 0.17 ^c	0.78 ± 0.00 ^b	1.20 ± 0.02 ^b
HMT-30	20.65 ± 0.65 ^d	0.77 ± 0.00 ^c	1.12 ± 0.02 ^c

注: 同一列表不同字母表示差异显著 (P < 0.05)。

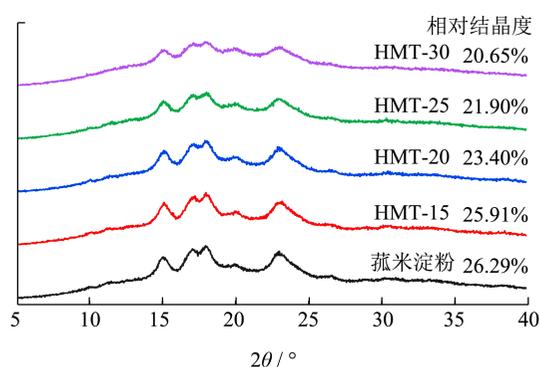


图4 湿热处理前后菰米淀粉的X射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment

淀粉结晶度的大小主要受支链淀粉双螺旋结构的影响,可通过X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图谱来表征淀粉的远程有序性,进而判断淀粉晶体的类型。由图4可知,HMT前后菰米淀粉

的衍射峰都位于 15° 、 17° 、 18° 和 23° ，均为谷物典型的 A 型结晶结构，但随着体系中水分含量的增加，衍射峰强度逐渐降低。由表 1 可知，与天然菰米淀粉 (26.29%) 相比，HMT-15 (25.19%)、HMT-20 (23.40%)、HMT-25 (21.90%)、HMT-30 (20.65%) 的结晶度分别下降了 0.38%、2.89%、4.39% 和 5.64%。淀粉结晶度的下降是因为淀粉颗粒中的氢键在热能与水分子的协同作用下断裂，淀粉分子的双螺旋结构遭到破坏并导致淀粉分子发生重排，进而使得菰米淀粉的结晶结构被破坏^[20]。Yang 等^[21]发现不同直链淀粉含量的大米淀粉经过 HMT，淀粉的结晶度均有所降低，并且高直链淀粉的晶体结构更易受到 HMT 的影响。此外，改性淀粉在 2θ 约为 20° 处显示出较天然淀粉更明显的衍射峰，表明改性淀粉存在由单螺旋构成的 V 型结构，整体呈现 A+V 型晶体结构^[22]。朱偌端等^[23]对板栗淀粉进行湿热-蒸煮处理也发现类似结果。这可能是因为淀粉中残余的脂肪与直链淀粉在湿热作用下结合生成稳定的复合物，这种复合物的产生，能够增加抗性淀粉的含量，提高淀粉对消化酶的抗水解能力^[24]。

2.3 湿热处理对菰米淀粉短程有序结构的影响

傅立叶红外光谱可用来表征淀粉的短程有序结构。由图 5a 可知， 3355 cm^{-1} 和 2932 cm^{-1} 处附近的峰分别归因于菰米淀粉 O-H 和 C-H 的伸缩振动。受淀粉分子间氢键的影响，当体系中水分含量增加到 25% 时，菰米淀粉在 3355 cm^{-1} 处的吸收峰开始向高波数移动。HMT-20 和 HMT-25 分别偏移致 3353 cm^{-1} 及 3350 cm^{-1} 处，且此时 O-H 振动峰较低水分湿热体系略有降低。这表明菰米淀粉分子间氢键作用随体系中水分含量的增加而减弱^[25]。 1648 cm^{-1} 附近的峰与淀粉无定形区水分吸收有关； 1155 cm^{-1} 附近的峰归因于 C-O 的伸缩振动； 1081 cm^{-1} 附近的峰归因于 C-O 的伸缩振动和 C-C 的框架振动^[25,26]。对于同种晶体，红外光谱表现出相似的图谱。HMT 前后菰米淀粉显示的图谱相似，特征基团振动峰出现的位置基本无变化，表明 HMT 并没有改变菰米淀粉的官能团。

图 5b 为傅里叶红外光谱去卷积图， 1047 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处的谱带分别对淀粉的结晶区和无定形区域敏感，靠近 995 cm^{-1} 的谱带对水分含量敏感，这与 C-6 羟基处分子内氢键有关^[27]。淀粉短程有序性及双螺旋度大小通常可用 1047 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1}

处以及 1022 cm^{-1} 和 995 cm^{-1} 处吸光度的比值（记为 $R_{1047/1022}$ 、 $R_{1022/995}$ ）来表示^[28]。如表 1 所示，HMT 后菰米淀粉的 $R_{1047/1022}$ 和 $R_{1022/995}$ 呈现下降趋势，其中 HMT-30 的 $R_{1047/1022}$ (0.77) 及 $R_{1022/995}$ (1.12) 均最低。以上结果表明 HMT 能够降低菰米淀粉的短程有序结构^[29]。这可能是因为淀粉发生预糊化后，分子结构间的氢键被破坏，不利于螺旋结构的形成，从而引起了淀粉双螺旋结构的展开或暴露。

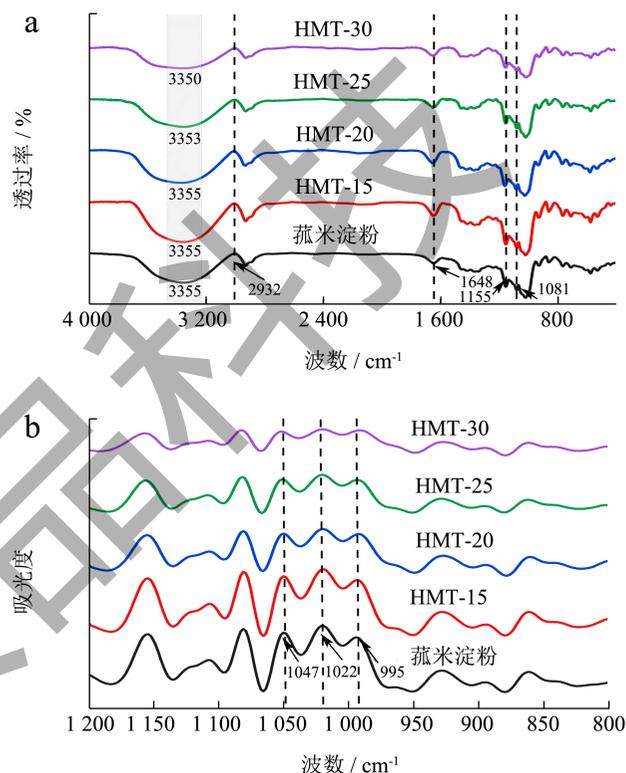


图 5 湿热处理前后菰米淀粉傅里叶红外光谱图 (a) 和去卷积图 (b)

Fig.5 FT-IR spectra (a) and deconvoluted FT-IR spectra (b) of Chinese wild rice starches before and after heat-moisture treatment

2.4 湿热处理对菰米淀粉溶解度和膨胀度的影响

HMT 前后菰米淀粉的溶解性和膨胀度的变化结果如表 2 所示。与天然菰米淀粉相比，随着 HMT 中水分含量增加到 30%，菰米淀粉的溶解性呈显著上升趋势，由 19.25% 升高到 24.01%。而膨胀度呈下降趋势，由 15.13 g/g 下降到 12.11 g/g。溶解度的提高可能是因为菰米淀粉经过 HMT，不同类型淀粉分子之间的作用键发生了断裂重排。并且伴随支链淀粉进一步降解，直链淀粉比例增大，导致直链淀粉与水分子结合力增强，促使淀粉溶解度

的增加^[30]。膨胀度的降低可能是由于 HMT 后,葡萄糖链在淀粉表面发生重排,阻止水分进入淀粉内部,抑制了淀粉的膨胀^[31]。与本研究结果略有不同,Asranudin 等^[13]发现紫山芋粉(水分含量 30%)经过 HMT,溶解度从 21.91% 下降到 5.50%,膨胀度从 26.87% 下降到 9.98%。菰米淀粉与紫山芋粉溶解度变化趋势不同可能是因为菰米淀粉中的蛋白质含量较少。相比之下,紫山药粉中高含量的蛋白质在 HMT 作用下发生变性并在淀粉颗粒表面形成隔水层,从而导致紫山药粉溶解度的下降。

表 2 湿热处理前后菰米淀粉的溶解度和膨胀度

Table 2 Solubility and swelling degree of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment

样品	溶解度/%	膨胀度/(g/g)
菰米淀粉	19.25 ± 0.93 ^d	15.13 ± 1.15 ^a
HMT-15	20.49 ± 0.61 ^c	14.22 ± 0.06 ^a
HMT-20	21.59 ± 0.42 ^{bc}	13.12 ± 0.32 ^b
HMT-25	22.65 ± 0.55 ^b	12.53 ± 0.26 ^b
HMT-30	24.01 ± 0.44 ^a	12.11 ± 0.26 ^b

注:同一列表不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.5 湿热处理对菰米淀粉冻融稳定性的影响

冻融稳定性反映淀粉承受冷冻和解冻过程中可能发生的不良物理变化的能力,而析水率是衡量冻融稳定性的重要依据,析水率越小说明冻融稳定性越高^[32]。由图 6 可知,天然菰米淀粉、HMT-15、HMT-20、HMT-25、HMT-30 的析水率分别为 19.66%、24.32%、35.12%、18.88% 以及 13.12%。随着体系中水分含量的增加,菰米淀粉的析水率呈现先显著上升后显著下降的趋势。其中 HMT-20 析水率最大,HMT-25 析水率已低于天然菰米淀粉,而 HMT-30 析水率最小,且显著低于天然菰米淀粉。这表明在低水分体系(15% 和 20%)中,改性菰米淀粉的冻融稳定性逐渐降低,而在高水分体系(25% 和 30%)中,淀粉结构变得更加稳定,具有应用于冷冻食品的潜质。析水率呈先上升后下降趋势的原因可能是因为在低水分湿热体系中,菰米淀粉颗粒间较为松散。淀粉凝胶在冷冻过程中生成的冰量较大,凝胶结构进一步被破坏。这使得空间阻碍较小的直链淀粉更易在融化期间发生迁移,加大了淀粉分子间作用力以及脱水作用,促使淀粉凝胶内部水分的析出^[33]。而在高水分湿热体系中,淀粉重结晶作用的减弱能够限制水分以及淀粉链的流动性,导致淀粉

不易回生^[34]。水分进入淀粉颗粒内部形成冰晶,致使淀粉凝胶形成致密的蜂窝网状结构。较低的回生速率以及良好的凝胶网络结构均有利于提高淀粉的保水性^[35]。

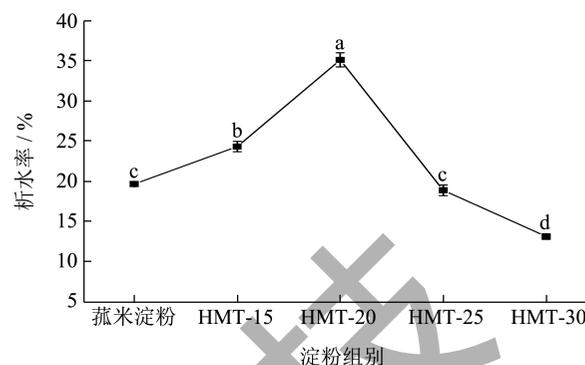


图 6 湿热处理前后菰米淀粉的冻融稳定性

Fig.6 Freeze-thaw stability of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment

注:不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.6 湿热处理对菰米淀粉糊化特性的影响

淀粉的糊化特性能够反映淀粉分子间的相互作用。由表 3 可知,随着湿热体系中水分含量的增加,改性淀粉的糊化温度均显著增加,而峰值黏度、崩解值、最终黏度和回生值均显著降低,其中 HMT-30 的糊化温度达到最高(84.30 °C),峰值黏度(1 592.00 mPa·s)、崩解值(359.00 mPa·s)、最终黏度(1 815.00 mPa·s)以及回生值(582.00 mPa·s)达到最低。当温度达到淀粉糊化温度,水分子进入淀粉内部促使颗粒膨胀并破碎,悬浮液黏度逐渐达到峰值。所有改性淀粉表现出比天然淀粉更高的糊化温度和更低的峰值黏度,这可能是因为 HMT 过程中形成的淀粉-脂质复合物能够提高淀粉的热稳定性,从而抑制淀粉的膨胀,降低体系的黏度^[36]。崩解值可表示淀粉颗粒溶胀破碎的程度,随着淀粉颗粒在糊化过程中趋于分解,体系的最终黏度发生改变。HMT 降低了菰米淀粉的崩解值和最终黏度,表明改性淀粉在连续加热和剪切过程中更加稳定,淀粉悬浮液的黏度更小。这可能是由于淀粉链在 HMT 作用下重排形成的刚性结构限制了直链淀粉的浸出,同时淀粉颗粒间的作用力得到加强,致使淀粉颗粒分解以及形成糊剂需要更多热量,最终导致淀粉耐剪切性增强和黏性的降低^[37]。当淀粉浆冷却至较低温度时淀粉分子会发生重新组合,淀粉回生值的降低表明改性淀粉的冷糊稳定性提高。这可能是因为淀粉经过 HMT 膨胀度受到抑制,在冷却的

过程中溶胀度较低的淀粉分子减弱了淀粉重排的趋势^[29]。Xiang等^[38]发现大米淀粉(水分含量30%)经过HMT,糊化温度由81.68℃上升到86.18℃,峰值黏度由2424.00 mPa·s下降到1823.00 mPa·s,崩解值由976.00 mPa·s下降到403.50 mPa·s,最终黏度由3520.00 mPa·s下降到3289.00 mPa·s,回生

值由2072.00 mPa·s下降到1869.50 mPa·s。相比之下,HMT-30具有更低的崩解值(359 mPa·s)、最终黏度(1815.00 mPa·s)和回生值(582.00 mPa·s),表明改性菰米淀粉糊相较于大米淀粉糊表现出更好的延展性以及抗老化性,能够满足部分米面制品的需求^[38]。

表3 湿热处理前后菰米淀粉的糊化特性

Table 3 Pasting properties of native and heat-moisture treated wild rice starches

样品	糊化温度/℃	峰值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	最终黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)
菰米淀粉	77.63 ± 0.53 ^c	4064.67 ± 4.51 ^a	1332.67 ± 0.58 ^a	4353.00 ± 6.00 ^a	1621.00 ± 2.00 ^a
HMT-15	82.12 ± 1.63 ^b	3564.00 ± 16.00 ^b	936.00 ± 2.00 ^b	3836.00 ± 24.00 ^b	1208.00 ± 10.00 ^b
HMT-20	83.53 ± 0.92 ^{ab}	2494.67 ± 14.50 ^c	443.67 ± 5.51 ^c	2749.67 ± 23.50 ^c	698.67 ± 14.50 ^c
HMT-25	84.13 ± 0.42 ^a	1916.33 ± 8.50 ^d	421.67 ± 1.15 ^d	2150.33 ± 5.51 ^d	655.67 ± 4.04 ^d
HMT-30	84.30 ± 0.35 ^a	1592.00 ± 6.00 ^c	359.00 ± 5.00 ^c	1815.00 ± 7.00 ^c	582.00 ± 6.93 ^c

注:同一列表不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.7 湿热处理对菰米淀粉体外消化的影响

在消化过程中,淀粉的水解速率通常取决于酶与底物的可接触性以及底物本身的结构^[39]。由表4可知,天然菰米淀粉的RDS、SDS、RS分别为41.38%、42.81%以及15.82%。经过HMT,菰米淀粉的RDS显著下降,而SDS和RS显著上升,且这一趋势随着体系中水分含量的增加更加明显。相比之下,HMT-30的RDS(20.49%)减少了50.48%,而SDS(50.85%)、RS(28.66%)分别增加了18.78%和81.16%,表明HMT可以有效降低菰米淀粉的消化率。与本研究结果相似,Liu等^[40]对不同水分含量的青稞淀粉进行HMT,发现与天然淀粉相比,青稞淀粉(水分含量30%)RDS从96.19%下降到81.13%,SDS从1.54%提升到5.25%,RS从2.27%提升到13.62%。这可能是因为淀粉分子内的氢键在水与热的协同作用下发生解离,导致淀粉内部结构发生重排,淀粉之间的相互作用力增强,从而促使淀粉-脂质复合体的形成并阻碍了酶对淀粉的可及性^[41]。低RDS和高RS的食物能够维持机体的饱腹感以及血糖水平的稳定。前人研究表明,小米淀粉(水分含量26%)和小麦B淀粉(水分含量30%)经过HMT,RDS含量分别下降为56.1%和70.83%,而RS含量分别提高为17.1%和20.43%^[41-43]。与传统谷物淀粉相比,HMT改性菰米淀粉具有更低的RDS(20.49%~33.11%)以及更高的RS(21.97%~28.66%),其可能更适用于肥胖症以及糖尿病患者食用。

表4 湿热处理前后菰米淀粉的消化特性(%)

Table 4 Digestion characteristics of Chinese wild rice starch before and after heat-moisture treatment

样品	RDS	SDS	RS
菰米淀粉	41.38% ± 1.00 ^a	42.81 ± 0.12 ^c	15.82 ± 1.00 ^c
HMT-15	33.11% ± 1.43 ^b	44.93 ± 1.39 ^{bc}	21.97 ± 0.97 ^b
HMT-20	32.34% ± 1.07 ^b	45.40 ± 1.94 ^b	22.26 ± 2.27 ^b
HMT-25	26.74% ± 0.77 ^c	46.29 ± 0.50 ^b	26.98 ± 0.57 ^a
HMT-30	20.49% ± 0.23 ^d	50.85 ± 1.10 ^a	28.66 ± 0.90 ^a

注:同一列表不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

3 结论

本研究结果表明,在不同水分体系中(15%~30%),HMT对菰米淀粉的结构、理化和消化特性影响显著。在低水分体系中(15%和20%),HMT前后淀粉颗粒在外貌形态上无明显差异。在高水分体系中(25%和30%),淀粉颗粒间团聚化程度提高,粒径不断增大,淀粉内部原有的孔洞结构减少。HMT并没有改变菰米淀粉原有的官能团,但改性淀粉呈现出新的A+V型晶体结构。随着HMT体系中水分含量的增加,菰米淀粉颗粒间的氢键逐渐被破坏,双螺旋结构展开,短程有序性逐渐下降,菰米淀粉的溶解度显著增加,膨胀度显著降低。在低水分体系中,HMT后的淀粉凝胶在冻融过程中保水性较差,而在高水分体系下,改性淀粉的冻融稳定性较好。HMT能显著降低米糊体系中的黏度,抑制淀粉的回生,提高淀粉的热稳定性。此外,HMT能

提高抗性淀粉含量,有效降低菰米淀粉的体外消化速率。与其他水分体系改性菰米淀粉和传统谷物淀粉相比,HMT-30表现出更好的冷热稳定性、抗老化性以及抗消化性。因此,高水分体系下的湿热改性菰米淀粉在淀粉基米面食品以及糖尿病患者主食替代品的研发等方面具有良好的应用潜质。

参考文献

- [1] 苏嘉敏,章海风,袁梦,等.响应面法优化中国菰米色素提取工艺[J].中国食品添加剂,2022,33(8):37-43.
- [2] 袁梦,李春梅,苏嘉敏,等.菰米蛋白的提取工艺优化及其理化性质分析[J].食品工业科技,2023,44(11):171-178.
- [3] 冯小兰.菰米的营养成分及其健康功效[J].食品与机械,2023,39(1):179-185.
- [4] HOOVER R, SAILAJA Y, SOSULSKI F W. Characterization of starches from wild and long grain brown rice [J]. Food Research International, 1996, 29(2): 99-107.
- [5] WANG L F, WANG Y J, PORTER R. Structures and physicochemical properties of six wild rice starches [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(9): 2695-2699.
- [6] ZHANG H F, SU J M, WANG Q Y, et al. Structure, gelatinization, and digestion characteristics of starch from Chinese wild rice [J]. International Journal of Food Properties, 2022, 25(1): 2589-2603.
- [7] 武云娇,王飞,魏明智,等.微波复合酶解改性对小米淀粉结构表征及其理化特性的影响[J].中国粮油学报,2023,38(11):44-51.
- [8] 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.
- [9] 王雨生,梅轩玮,陈海华,等.湿热协同海藻酸钠处理对普通玉米淀粉物化性质的影响(英文)[J].食品科学,2019,40(23):34-43.
- [10] SURIYA M, REDDY C K, HARIPRIYA S. Functional and thermal behaviors of heat-moisture treated elephant foot yam starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 783-789.
- [11] 李红梅,陈文文,黄璐,等.复合湿热处理对苦荞全粉理化特性及体外消化性的影响[J].食品科学技术学报,2021,39(5):39-48.
- [12] AHMAD M, GANI A, MASOODI F A, et al. Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 85-91.
- [13] ASRANUDIN, HOLILAH, SYARIFIN A N K, et al. The effect of heat moisture treatment on crystallinity and physicochemical-digestibility properties of purple yam flour [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106889.
- [14] ZHANG Y, ZHAO X T, BAO X Y, et al. Effects of pectin and heat-moisture treatment on structural characteristics and physicochemical properties of corn starch [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106664.
- [15] HU X P, ZHANG B, JIN Z Y, et al. Effect of high hydrostatic pressure and retrogradation treatments on structural and physicochemical properties of waxy wheat starch [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 560-565.
- [16] LEE I, KANG T. Heat-moisture-treated rice starches with different amylose and moisture contents as stabilizers for nonfat yogurt [J]. Food Chemistry, 2024, 436: 137746.
- [17] 刘成梅,杨晓会,钟业俊,等.韧化及湿热处理对大米淀粉理化特性和微观结构的影响[J].食品工业科技,2016,37(5):49-53.
- [18] WANG Y M, LI M, SHEN C Y. Effect of constrained annealing on the microstructures of extrusion cast polylactic acid films [J]. Materials Letters, 2011, 65(23-24): 3525-3528.
- [19] MOLAVI H, RAZAVI S M A, 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.
- [20] 曹旭,辛明航,刘婷婷,等.湿热处理对油莎豆淀粉理化性质、结构及体外消化特性的影响[J].中国粮油学报,2022,37(10):131-137.
- [21] YANG X, CHI C, LIU X, et al. Understanding the structural and digestion changes of starch in heat-moisture treated polished rice grains with varying amylose content [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 785-792.
- [22] MIAO L, ZHAO S, ZHANG B, et al. Understanding the supramolecular structures and pasting features of adlay seed starches [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 411-418.
- [23] 朱偲端,陈瑾,何大伟,等.湿热-蒸煮处理对板栗淀粉-多酚复合物消化和回生性能的影响[J].现代食品科技,2023,39(11):143-150.
- [24] KRISHNAN V, MONDAL D, THOMAS B, et al. Starch-lipid interaction alters the molecular structure and ultimate starch bioavailability: A comprehensive review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 626-638.
- [25] JI X L, YIN M S, HAO L R, et al. Effect of inulin on pasting, thermal, rheological properties and *in vitro* digestibility of pea starch gel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 1669-1675.
- [26] MATHOBO V M, ONIPE O O, SILUNGWE H, et al.

- Optimisation of the techno-functional and thermal properties of heat moisture treated Bambara groundnut starch using response surface methodology [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 2261.
- [27] MA S P, ZHU P L, WANG M C. Effects of konjac glucomannan on pasting and rheological properties of corn starch [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 234-240.
- [28] ZHOU R, WANG Y, WANG Z, et al. Effects of Auricularia auricula-judae polysaccharide on pasting, gelatinization, rheology, structural properties and *in vitro* digestibility of kidney bean starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 1105-1113.
- [29] 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.
- [30] SILVA W M F, BIDUSKI B, LIMA K O, et al. Starch digestibility and molecular weight distribution of proteins in rice grains subjected to heat-moisture treatment [J]. Food Chemistry, 2017, 219: 260-267.
- [31] CHAKRABORTY I, GOVINDARAJU I, RONGPIPI S, et al. Effects of hydrothermal treatments on physicochemical properties and *in vitro* digestion of starch [J]. Food Biophysics, 2021, 16(4): 544-554.
- [32] SHANG L C, WU C L, WANG S S, et al. The influence of amylose and amylopectin on water retention capacity and texture properties of frozen-thawed konjac glucomannan gel [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106521.
- [33] LIU J H, WANG B, LIN L, et al. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 45-52.
- [34] XIE F, YUAN C M, ZHANG H, et al. Structure-function relationship between galactomannans and their effects on freeze-thaw stability, retrogradation, and texture of corn starch gels during cold storage [J]. Food Chemistry, 2023, 398: 133915.
- [35] WU Y, NIU M, XU H L. Pasting behaviors, gel rheological properties, and freeze-thaw stability of rice flour and starch modified by green tea polyphenols [J]. Lwt-Food Science and Technology, 2020, 118: 108796.
- [36] QIAO D L, TU W Y, LIAO A P, et al. Multi-scale structure and pasting/digestion features of yam bean tuber starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 213: 199-207.
- [37] HUANG T T, ZHOU D N, JIN Z Y, et al. Effect of repeated heat-moisture treatments on digestibility, physicochemical and structural properties of sweet potato starch [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 54: 202-210.
- [38] XIANG G Y, LI J T, LIN Q L, et al. The effect of heat-moisture treatment changed the binding of starch, protein and lipid in rice flour to affect its hierarchical structure and physicochemical properties [J]. Food Chemistry-X, 2023, 19: 100785.
- [39] ZHONG Y X, YIN X X, YUAN Y, et al. Changes in physicochemical properties and *in vitro* digestion of corn starch prepared with heat-moisture treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 248: 125912.
- [40] LIU K, ZHANG B, CHEN L, et al. Hierarchical structure and physicochemical properties of highland barley starch following heat moisture treatment [J]. Food Chemistry, 2019, 271: 102-108.
- [41] FAN C, YIKAI R, D W T, et al. Heat-moisture treatment to modify structure and functionality and reduce digestibility of wrinkled and round pea starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 324: 121506-121506.
- [42] 靳志强,陈艳彬,王玺.湿热处理和发酵对小米营养素生物可给性及淀粉消化性的影响[J].中国食品学报,2019, 19(12):177-186.
- [43] WANG J, HUANG J, LIANG Q, et al. Effects of heat-moisture treatment on structural characteristics and *in vitro* digestibility of A- and B-type wheat starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 256: 128012.