

超高压改性制备高抗性薏米粉的工艺优化 及其理化特性研究

Optimization on process of high resistant starch of *Coix Lachryma-jobi* flour
modified by ultra-high-pressure and its physicochemical properties

肖志勇

XIAO Zhi-yong

(福建拓天生物科技有限公司, 福建 福州 350008)

(Fujian Tuotian Biotechnology Co., Ltd., Fuzhou, Fujian 350008, China)

摘要:采用超高压技术对薏米粉进行改性制备高抗性薏米粉,并进一步比较改性前后薏米粉的理化特性。在单因素基础上,利用正交试验优化薏米粉乳浓度、pH、压力、保压时间与老化时间对高抗性薏米粉得率的影响。结果表明,超高压改性制备高抗性薏米粉最优工艺为:薏米粉乳浓度20%、压力600 MPa、pH值6.0、保压时间15 min、老化时间36 h,该工艺条件下薏米抗性淀粉含量为17.26%;经超高压处理后薏米粉抗性淀粉含量显著提高,冻融稳定性、凝沉性、溶解性也有所改善,膨润度和透光率略有下降。超高压处理较适宜研制以减肥等保健为主的功能性薏米粉。

关键词: 薏米;抗性淀粉;超高压;改性;理化性质

Abstract: Coix seed powder was modified by ultra-high pressure, and studied the physicochemical properties after modification. Based on single factor tests, the concentration of *Coix Lachryma-jobi* flour, pH, pressure, pressure-holding and aging time were optimized by orthogonal test to improve the yield of *Coix Lachryma-jobi* resistant starch. The optimized conditions were as followed: *Coix Lachryma-jobi* flour content 20%, pressure 600 MPa, pH 6.0, ageing time 36 h, pressure-holding time 15 min, and the yield was 17.26%. The modified Coix seed powder not only improved 90% yield of resistant starch in *Coix Lachryma-jobi*, but also improved the freeze-thaw stability, coagulation and solubility in some certain range, and the swelling capacity and light transmittance declined slightly. So ultra-high-pressure is an ideal treatment to manufacture coix seed powder which is suitable for people to lose weight.

Keywords: *Coix Lachryma-jobi*; resistant starch; ultra-high-pressure; modification; physicochemical properties

薏米又名薏仁、薏苡仁,为1年生或多年生草本植物薏苡的种仁,营养价值高,富含人体必需氨基酸且氨基酸组成比例合理,与人体需求较为接近。

抗性淀粉是指不能在小肠酶解、消化、吸收,但可在结肠被微生物菌群发酵,继而发挥有益生理功效,常被视为溶解性膳食纤维的组分之一^[1]。抗性淀粉具有调节血糖、降胆固醇、预防结肠癌、促进矿物质吸收、瘦身减肥等保健作用^[2]。薏米中淀粉含量较高(40%以上)^[3]。综上,薏米是一种研制抗性淀粉高且兼具减肥、美容等保健功效食品的绝佳原料^[4]。

超高压加工技术是指利用压力媒介(水或油)对置于密封容器中的物料进行加压处理,以达到灭酶、杀菌以及改变食品功能性等目的^[5]。超高压已成功用于小麦谷朊粉、糙米、红薯渣不溶性膳食纤维等物料改性研究;部分学者^[6-7]认为超高压处理能显著提高物料功能特性、降低物料活性功效组分流失。

目前国内外暂无利用超高压技术对薏米粉进行改性制备高抗性淀粉的研究报道。包辰^[8]研究发现,经压热处理后薏米溶解性和膨润性优于超声、微波等处理。本试验在压热法的基础上,拟进一步采用超高压技术对薏米进行改性来制备以减肥为主的功能性薏米粉,并对其制备工艺进行优化,以期提高薏米粉中抗性淀粉含量、改善粉体性能和增强其减肥功效,为超高压技术在提升薏米粉的加工性能和产品研发方面提供一定的理论支撑和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与设备

1.1.1 试验材料

浦城薏米:产自福建省浦城县官路乡;

高峰 α -淀粉酶(1 000 U/g)、葡萄糖淀粉酶(10 万 U/g):

基金项目:福州市科技计划项目(编号:2017-G-100)

作者简介:肖志勇(1979—),男,福建拓天生物科技有限公司高级工程师。E-mail:543149340@qq.com

收稿日期:2017-10-07

美国 Sigma 公司;

95%乙醇、葡萄糖、苯酚、氢氧化钾、氢氧化钠、亚硫酸钠、3,5-二硝基水杨酸、酒石酸钾钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

超高压处理装置:5L-HPP-600MPa 型,包头科发高压科技有限责任公司;

真空包装机:DZ-400-2F 型,温州奔腾机械有限公司;

组织捣碎匀浆机:JJ-2 型,江苏天由有限公司;

低速离心机:TDL-5-A 型,上海安亭科学仪器厂;

水浴恒温振荡器:THZ-82 型,金坛市精达仪器制造有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9000 型,上海精宏试验设备有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-2000 型,上海奥析科学仪器有限公司;

pH 计:Sartorius 普及型,合肥桥斯仪器设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

(1) 薏米粉制备:根据文献[9],修改如下:用蒸馏水将洗净薏米浸泡 24 h 后转移至匀浆机中,加入适量蒸馏水湿磨匀浆,离心(4 000 r/min,10 min)去上清液,重复 3~4 次后将沉淀物转移至培养皿中铺平,于烘箱中 45℃干燥 24 h 后粉碎,过 100 目筛,即得薏米粉。

(2) 超高压改性薏米粉:根据文献[10]¹⁸,修改如下:将薏米粉配制成一定质量浓度薏米粉-水悬浮液,搅拌混匀后装入聚丙烯袋,真空包装(-100 kPa 抽真空)后,根据试验设计进行超高压处理。样品经高压处理后,4℃冷藏回生后于 45℃干燥 24 h 后,粉碎过 100 目筛,即得超高压改性薏米粉。

1.2.2 还原糖测定 采用 3,5-二硝基水杨酸法^[11]。

1.2.3 抗性淀粉得率测定 按式(1)计算抗性淀粉得率。

$$Y = 0.9 \times 100 \times \frac{X_1}{X_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——抗性淀粉得率,%;

0.9——葡萄糖换算成淀粉的系数;

X_1 ——薏米粉中还原糖含量,g;

X_2 ——干薏米粉质量,g。

1.2.4 单因素试验设计

(1) 粉乳浓度:固定粉乳 pH 7.0,压力 500 MPa,保压时间 10 min,老化时间 24 h,考察粉乳浓度(10%,20%,30%,40%,50%,60%)对薏米抗性淀粉得率的影响。

(2) pH:固定粉乳浓度 20%,压力 500 MPa,保压时间 10 min,老化时间 24 h,考察粉乳 pH(4,5,6,7,8,9)对薏米抗性淀粉得率的影响。

(3) 压力:固定粉乳浓度 20%,pH 7.0,保压时间 10 min,老化时间 24 h,考察处理压力(100,200,300,400,500,600 MPa)对薏米抗性淀粉得率的影响。

(4) 保压时间:固定粉乳浓度 20%,pH 7.0,压力 500 MPa,老化时间 24 h,考察处理保压时间(0,3,5,10,15 min)对薏米抗性淀粉得率的影响。

(5) 老化时间:固定粉乳浓度 20%,pH 7.0,压力 500 MPa,保压时间 10 min,考察处理老化时间(0,12,24,36,48,72 h)对薏米抗性淀粉得率的影响。

1.2.5 正交优化试验设计 在单因素试验基础上,以粉乳浓度、pH、压力、保压时间和老化时间为自变量,以薏米抗性淀粉得率为评价指标,进行 $L_{16}(4^5)$ 正交试验来优化超高压对薏米粉改性的工艺参数。

1.2.6 理化指标测定

(1) 膨胀度和溶解度:参照文献[12]。

(2) 透明度:参照文献[13]。

(3) 冻融稳定性:参照文献[14]。

(4) 凝沉性:参照文献[15]。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 粉乳浓度对薏米抗性淀粉得率的影响 由图 1 可知,薏米粉抗性淀粉得率随薏米粉浓度的增加,先增加后降低。当淀粉乳浓度为 20%时,其抗性淀粉含量达到最大值。这是由于薏米粉乳浓度较低时,直链淀粉分子间不易相互接近,糊化现象严重,不利于形成抗性淀粉;而当薏米粉乳浓度较高时,薏米粉乳中水分含量较低,黏度较高,水分不易进入淀粉分子结晶区,淀粉颗粒难以充分糊化,分子间氢键难以破坏,导致直链淀粉缔合程度低,使得抗性淀粉含量降低^[20-21]。

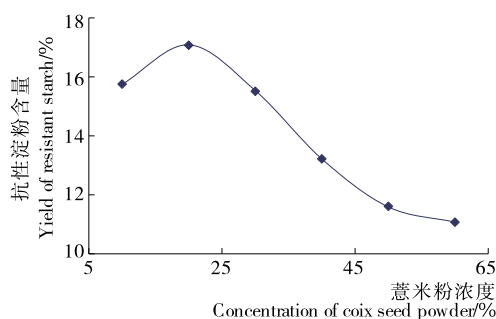


图 1 粉乳浓度对薏米抗性淀粉得率的影响

Figure 1 Effect of concentration on coix seed starch resistant starch yield

2.1.2 pH 值对薏米抗性淀粉得率的影响 由图 2 可知,薏米粉抗性淀粉得率随 pH 值的增大而先增大后减小,当 pH 为 7 时,抗性淀粉含量达到最大值。其原因可能为:淀粉在中性 pH 环境中老化速度快,有利于抗性淀粉的形成,而当 pH 过高或过低,均不利于淀粉分子间氢键和空间结构重组,直链淀粉间难以相互缔合,从而使抗性淀粉含量降低^[16-17]。此结论与阮思莲等^[18]利用热压法制备紫山药抗性淀粉所得结果较为相似。

2.1.3 压力对薏米抗性淀粉得率的影响 由图 3 可知,压力在 100~300 MPa 时,抗性淀粉含量变化不大,薏米粉乳几乎不发生糊化,说明低压对薏米淀粉分子破坏较小;在 300~

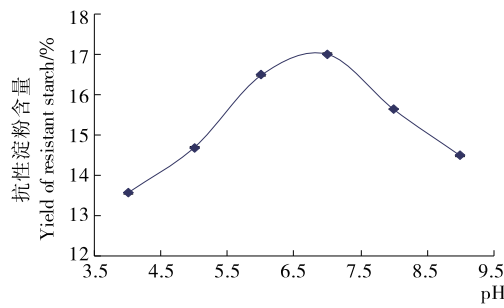


图 2 pH 值对薏米抗性淀粉得率的影响
Figure 2 Effect of different pH value on resistant starch yield

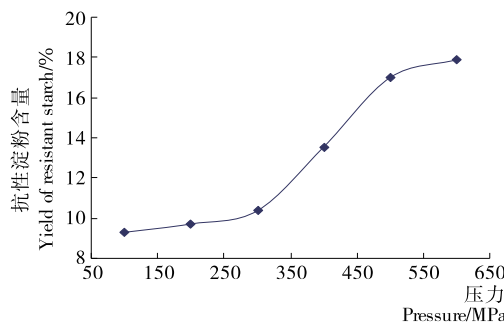


图 3 压力对薏米抗性淀粉得率的影响
Figure 3 Effect of pressure on resistant starch yield

500 MPa 时,薏米抗性淀粉含量先急剧增加,说明薏米淀粉分子逐渐被破坏并发生糊化;当压力>500 MPa 后,抗性淀粉含量趋于稳定,说明此时薏米淀粉分子间氢键基本充分暴露,体系中游离直链淀粉饱和,并相互缔合,结晶区结构完全破坏^[16-17]。

2.1.4 保压时间对薏米抗性淀粉得率的影响 由图 4 可知,随保压时间的延长,薏米抗性淀粉含量先增加(0~5 min)后趋于平缓(5~15 min)。说明高压处理能显著提高薏米粉中抗性淀粉含量;当保压时间较短时,压力不能完全破坏薏米淀粉分子结构,直链淀粉不能从薏米淀粉中释放出来,其间相互接触概率减少,限制了抗性淀粉的形成^[19];随着保压时间的延长,压力能充分破坏淀粉分子结构,直至直链淀粉分子完全释放出来,抗性淀粉含量不再增加^[17]。

2.1.5 老化时间对薏米抗性淀粉得率的影响 由图 5 可知,当老化时间为 0~24 h 时,抗性淀粉含量快速增加;超过 24 h 后,抗性淀粉含量趋于稳定。与对照组相比,老化能显著提

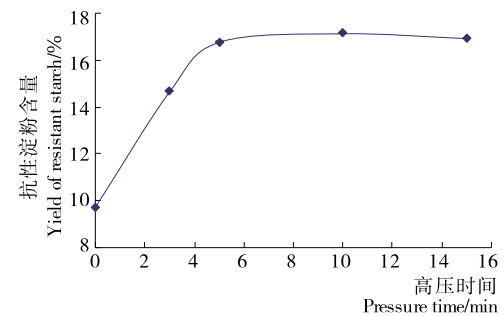


图 4 保压时间对薏米抗性淀粉得率的影响
Figure 4 Effect of holding time on resistant starch yield

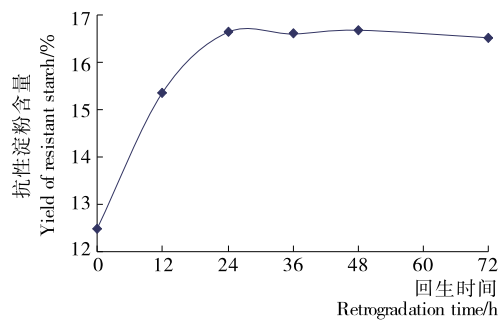


图 5 老化时间对薏米抗性淀粉得率的影响
Figure 5 Effect of retrogradation times on resistant starch yield

高抗性淀粉含量,这是由于在 4 ℃ 环境中老化有利于被破坏的淀粉晶体重新结晶,形成较质密的网络结构,即淀粉分子晶核在开始的 12 h 内快速增长,当形成晶核接近总量的 50% 时,晶核增加速率放缓,与晶核形成理论吻合^[16]。

2.2 正交优化试验

在单因素试验基础上,选取薏米粉乳浓度、压力、pH、保压时间和老化时间 5 个因素,以抗性淀粉含量为评价指标,采用五因素四水平 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计(表 1)优化薏米抗性淀粉的制备工艺。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Levels and factors of orthogonal design					
水平	A 浓度/ %	B 压力/ MPa	C pH	D 保压时间/ min	E 老化时间/ h
1	10	300	5	3	12
2	20	400	6	5	24
3	30	500	7	10	36
4	40	600	8	15	48

由表 2 可知,各试验因子对抗性淀粉得率影响的顺序为: $B>A>C>E>D$;高压改性制备薏米抗性淀粉的优化工艺为: $A_2B_4C_2D_4E_3$,即薏米粉乳浓度 20%、压力 600 MPa、pH 值 6.0、保压时间 15 min、老化时间 36 h。

由表 3 可知,压力、薏米粉乳浓度和 pH 对薏米抗性淀粉得率影响显著,其中压力极显著。由于优化组合不在正交试验序列之中,进行 3 次验证实验,薏米粉抗性淀粉含量均值(17.26%),高于正交试验设计中各组值,说明试验结果合理。

2.3 理化性质

2.3.1 膨胀度和溶解度 由图 6、7 可知,薏米粉和改性薏米粉膨胀度和溶解度均随温度升高而升高,且薏米粉膨胀度大于改性薏米粉;在低温范围($<80\text{ }^{\circ}\text{C}$)改性薏米粉溶解能力较强,当溶解温度高于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,改性薏米粉溶解度反而低于普通薏米粉。这可能是在低温环境下薏米粉中直连淀粉和脂类物质易于形成复合物而抑制淀粉颗粒膨胀,阻碍水分子进入淀粉颗粒内部与其结合;高压处理则能在一定程度上破坏淀粉分子结构,抑制复合物形成;此外,高压处理使蛋白质解聚成更小的亚型,内部极性基团暴露,蛋白水化作用增强

等导致改性薏米粉在低温区溶解性优于普通薏米粉,高温区则刚好相反^[20]。此外,高压处理会抑制直链淀粉溶出,从而改变可溶性直链淀粉和支链淀粉含量来影响淀粉的膨胀度和溶解度^[12,21]。

表 2 正交试验与结果

Table 2 Experiment and results of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	E	抗性淀粉含量/%
1	1	1	1	1	1	9.03
2	1	2	2	2	2	14.35
3	1	3	3	3	3	16.81
4	1	4	4	4	4	16.58
5	2	1	2	3	4	10.99
6	2	2	1	4	3	14.86
7	2	3	4	1	2	16.08
8	2	4	3	2	1	16.58
9	3	1	3	4	2	9.54
10	3	2	4	3	1	13.82
11	3	3	1	2	4	15.32
12	3	4	2	1	3	16.68
13	4	1	4	2	3	9.65
14	4	2	3	1	4	14.07
15	4	3	2	4	1	15.98
16	4	4	1	3	2	14.63
k_1	14.19	9.80	13.46	13.97	13.85	
k_2	14.63	14.28	14.50	13.98	13.65	
k_3	13.84	16.05	14.25	14.06	14.50	
k_4	13.58	16.12	14.03	14.24	14.24	
R	1.05	6.32	1.04	0.27	0.85	

表 3 方差分析[†]

Table 3 Analysis of variance

变异来源	方差平方和	自由度	均方	F 值	显著水平
A	2.46	3	0.82	12.66	*
B	105.42	3	35.14	541.69	**
C	2.36	3	0.79	12.14	*
D	0.19	3	0.06	1.00	
E	1.75	3	0.58	8.98	
误差 e	0.19	3	0.06		
总和	112.19	15	7.48		

[†] $F_{0.05}(3,3)=9.28, F_{0.01}(3,3)=29.50$ 。

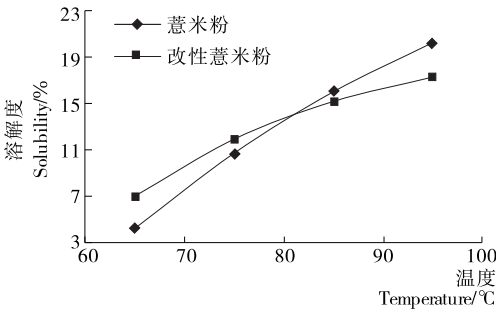


图 6 薏米粉和改性薏米粉溶解度

Figure 6 Solubility of modified coix seed and coix seed

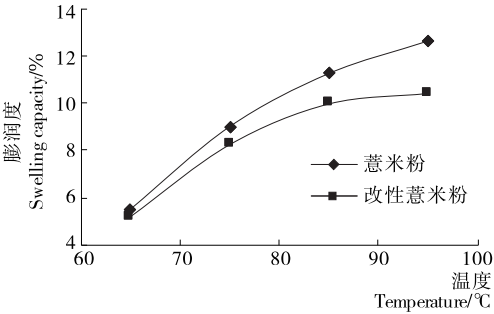


图 7 薏米粉和改性薏米粉膨润度

Figure 7 Swelling capacity of modified coix seed and coix seed

2.3.2 透光率 由图 8 可知,与薏米粉相比,改性薏米粉透光率降低 1.36%。这可能是由于高压处理在一定程度上破坏薏米淀粉颗粒晶体结构,导致加热糊化过程中未膨胀或膨胀未完全的淀粉颗粒较多,光线照射时发生散射所致^[22]。

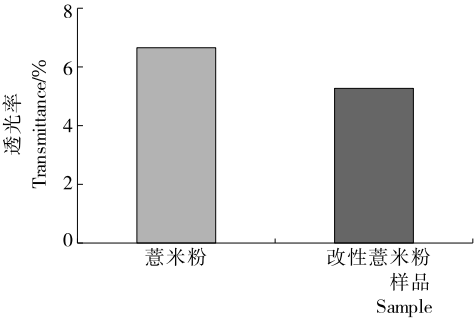


图 8 薏米粉和改性薏米粉的透光率

Figure 8 Transmittance of modified coix seed and coix seed

2.3.3 冻融稳定性 冻融稳定性是指乳液经受冻结和融化交替变化的稳定性,通常用析水率为评价指标,析水率越小,说明冻融稳定性越好^[22]。

由图 9 所示,薏米粉和改性薏米粉糊冻融析水率均随冻融次数增加而逐步增大,且改性薏米粉糊冻融析水率均较小,说明经高压处理后薏米粉冻融稳定性增强。这是由于高压处理导致淀粉分子间氢键作用加强,蛋白质暴露出更多氢键和极性基团,薏米粉亲水作用增强所致^{[10]50}。

2.3.4 凝沉性 凝沉性是指糊化淀粉分子从无序状态到有序重排并凝结沉降的过程,由淀粉回生所致,所以常用于评判淀粉回生情况^[23]。由图 10 可知,薏米粉和改性薏米粉在

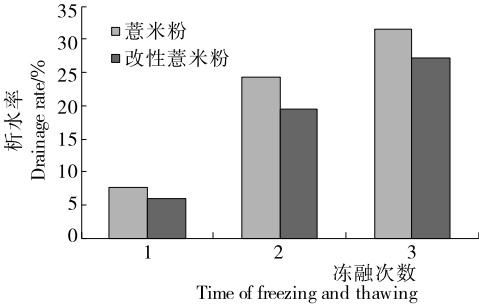


图 9 薏米粉和改性薏米粉的冻融稳定性

Figure 9 Freeze-thaw stability of modified coix seed and coix seed

开始8 h内较为稳定,无上清液析出,基本不发生回生;随着时间的延长,上清液析出量迅速增加直至72 h后达平衡状态,且改性薏米粉上清液体积始终小于薏米粉,说明超高压改性使薏米粉凝聚沉降速率变缓、不易老化。其原因可能为:高压处理使淀粉结晶区域结构受到一定程度的破坏,回生处理后结晶度升高,并转化成更稳定的 β 晶型,直链淀粉含量降低,淀粉颗粒小、结构稳定,不易发生重排、凝沉^[24-25]。

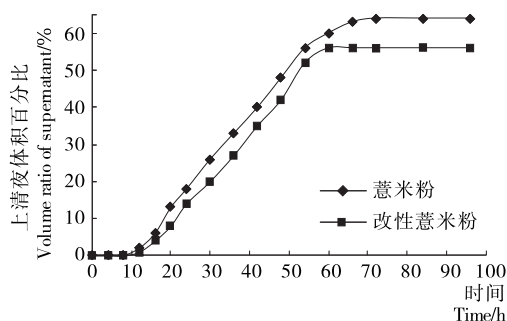


图10 薏米粉和改性薏米粉的沉降曲线

Figure 10 Sedimentation curve of modified coix seed and coix seed

与常见的压热处理相比,超高压处理能使淀粉分子结构变性更为完全,抗性淀粉含量增加,溶解性降低,但膨润性变化较小^[8]。因此,更利于研发以减肥等为目的保健产品。

3 结论

(1) 采用单因素、正交试验设计优化得超高压改性制备抗性薏米粉的最佳工艺为:薏米粉乳浓度20%、压力600 MPa、pH值6.0、保压时间15 min、老化时间36 h,在此条件下,薏米抗性淀粉得率为17.26%,与未处理对照薏米粉(抗性淀粉含量约为9%)相比,抗性淀粉含量提升90%左右。

(2) 经超高压改性后薏米粉析水性、冻融稳定性和凝沉性均得到一定程度改善,且在低温范围内溶解性增强;但膨润力和透光率略有下降;在高温区溶解性降低。所以,接下来可以进一步研究如何规避高压处理对薏米粉理化特性带来的负面影响,如膨润度和透光率等。与压热法相比,超高压处理使薏米淀粉变性更为彻底,抗性淀粉含量更高,溶解性更低。

(3) 就研制以减肥为主的保健薏米粉而言,超高压技术不仅能使薏米粉中抗性淀粉含量增加、膨润度降低,还能使其冻融稳定性、凝沉性和溶解性在一定程度上得到显著改善,因此,具有较好的运用前景。

参考文献

- [1] LEHMANN U, ROBIN F. Slowly digestible starch-its structure and health implications: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(7): 346-355.
- [2] 朱平, 孔祥礼, 包劲松. 抗性淀粉在食品中的应用及功效研究进展[J]. 核农学报, 2015, 29(2): 327-336.
- [3] DE LUNA M D G, FLORES E D, CENIA M C B, et al. Removal of copper ions from aqueous solution by adlai shell (*Coix lacryma-jobi* L.) adsorbents[J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 841-844.
- [4] 解铁民, 高扬, 张英蕾, 等. 挤压参数对薏米挤出产品物理特性的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 18-22.
- [5] 陆怡, 颜惠庚, 沈士明. 超高压生物处理技术及装备研究进展[J]. 食品与机械, 2007, 23(5): 114-116.
- [6] 李雁, 熊明洲, 尹丛林, 等. 红薯渣不溶性膳食纤维超高压改性[J]. 农业工程学报, 2012, 28(19): 270-278.
- [7] 李梦琴, 王跃, 赵杨, 等. 小麦麸皮超高压处理条件优化及其微观结构观察[J]. 食品与机械, 2011, 27(4): 10-14.
- [8] 包辰. 薏苡仁抗性淀粉结构特性及其对肠道菌群调节机制的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017: 30-31.
- [9] 熊柳, 韩忠杰, 孙庆杰. 薏米粉及其淀粉的理化性质和淀粉消化性对比[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(7): 32-37.
- [10] 郭泽铨. 超高压处理对莲子淀粉结构及理化特性影响的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014.
- [11] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化试验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 60-62.
- [12] 田翠华, 严守雷, 李洁, 等. 莲藕淀粉的颗粒特性研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(10): 4 062-4 064.
- [13] 杜先锋, 许时婴, 王璋. 淀粉糊的透明度及其影响因素的研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(1): 129-131.
- [14] 徐明生, 吴磊燕, 吴少福. 葛根淀粉物理特性研究[J]. 江西农业大学学报: 自然科学版, 2002, 8(4): 484-486.
- [15] 高群玉, 吴磊, 刘垚, 等. 甘薯淀粉糊性质的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(8): 153-155.
- [16] LILJEBERG H, AKERBERY A, BJORCK I. Resistant starch formation in bread as influenced by choice of Ingredients of baking conditions[J]. Food Chemistry, 1996, 56(4): 389-394.
- [17] HARALAMPU S G. Resistant starch-a review of the physical properties and biological impact of RS₃[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 41(3): 285-292.
- [18] 阮思莲, 马岁祥, 吴泉琦, 等. 压热法制备紫山药抗性淀粉[J]. 安徽农业科学, 2015(7): 293-295.
- [19] 宋洪波, 张丽芳, 安凤平, 等. 压热法制备淮山药抗性淀粉及其消化性[J]. 中国食品学报, 2014, 14(7): 59-65.
- [20] 李汴生. 超高压处理蛋白质和多糖胶体特性的变化及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1997: 31.
- [21] WIOLETTA Błaszczyk, EWA Bidzińska, KRYSZYNA Dyrek, et al. Effect of phosphorylation and pretreatment with high hydrostatic pressure on radical processes in maize starches with different amylose contents[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(1): 86-96.
- [22] 杜先锋, 许时婴, 王璋. 淀粉凝胶力学性能的研究[J]. 农业工程学报, 2001, 17(2): 16-19.
- [23] 吴磊, 石英, 高群玉. 淀粉凝沉的机理与抑制方法[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(8): 170-174.
- [24] 刘延奇, 郭好薇, 周婧琦, 等. 超高压改性玉米淀粉的回生性研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 76-78.
- [25] 刘少广. 预糊化小麦粉的特性及应用研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012: 32-33.