

橡子壳提取物成分分析及对小麦淀粉特性的影响

屈佳林, 梁宗瑶, 刘婧, 韩子轩, 刘小娟, 林楠, 段旭昌*
(西北农林科技大学食品科学与工程学院 陕西杨凌 712100)

摘要 为开发低消化率面制食品,研究栓皮栎橡子壳提取物对小麦淀粉特性的影响,以栓皮栎橡子壳为试材,采用超声辅助乙醇提取,高分辨离子淌度-液质联用分析,对比试验和模拟消化试验,研究栓皮栎橡子壳乙醇提取物的制备,功能成分及其对小麦淀粉的糊化特性、凝胶特性及消化特性的影响。结果表明:栓皮栎橡子壳的乙醇提取物得率为 2.40%,其总酚含量 102.87 mg GAE/g、总黄酮含量 41.72 mg RE/g,共鉴定出 34 种成分,主要为多酚、黄酮、萜、有机酸等活性成分。栓皮栎橡子壳乙醇提取物能明显降低小麦淀粉的糊化黏度及热稳定性,降低小麦淀粉凝胶的弹性、硬度、咀嚼性、胶黏性,使小麦淀粉凝胶表面变得更粗糙,组织结构更疏松,抑制了小麦淀粉凝胶的老化。当添加栓皮栎橡子壳乙醇提取物 15%时,消化 20 min,可降低消化率 38.16%。结论:栓皮栎橡子壳乙醇提取物含有丰富的功能性成分,可改变小麦淀粉糊化特性和凝胶组织结构,降低小麦淀粉的消化率,可与小麦淀粉联合制备低消化率的面制食品。

关键词 栓皮栎橡子壳; 功能成分; 淀粉理化特性; 消化特性

文章编号 1009-7848(2024)08-0082-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.08.008

我国橡子资源丰富,约有 6 属 300 余种,年产量达 1 000 万 t 以上,陕西省橡子产量约占全国的 50%,其中以栓皮栎为主,年产干橡子仁约 16 万 t,橡子壳 4 万 t(以干重计)^[1]。橡子壳是橡子加工过程中的副产物,在加工过程中常被作为废弃物处理,没有得到合理利用。目前有关于橡子壳的研究应用主要集中于橡子壳色素、抑菌材料、食品添加剂等^[2]。橡子壳无毒无害,其粗纤维含量 53.97%,灰分 2.54%^[3]。在中医中,橡子壳常用于涩肠止泻、止带、止血、敛疮的治疗,是一种重要的中药材^[4]。现代药理研究表明,橡子壳含有丰富的多酚、黄酮、萜类、 β -胡萝卜素、番茄红素、矿物质等功能成分^[5-7],具有抗氧化^[8]、抑菌^[9]、降脂及抗肿瘤等生物活性功能^[10-11],因此,橡子壳为功能性食品开发的良好原料。

小麦淀粉是面制食品的主要成分和主要能量来源^[12]。小麦淀粉的理化特性直接影响面制食品的品质特性,也影响面制食品的消化吸收,最终影响以面制食品为主的人体健康^[13-14]。近年来,人们研究了不同处理对淀粉理化特性的影响,以提高面制食品慢消化淀粉或抗性淀粉含量,降低淀粉

消化率,以期达到缓解血糖水平升高的目的。

Li 等^[15]研究发现青苹果多酚会改变淀粉凝胶结构,抑制淀粉的消化。何婷^[16]的研究表明添加 10%的龙眼核多酚能显著抑制玉米淀粉的体外消化,且抑制效果与添加量成正比。目前关于橡子壳提取物对小麦淀粉特性影响的报道甚少。为探索橡子壳提取物对小麦淀粉特性的影响,开发低消化率面制食品,提高橡子综合利用,本研究以栓皮栎橡子壳(*Quercus variabilis* Bl. acorn shell)为对象,采用超声辅助乙醇提取方法,研究栓皮栎橡子壳乙醇提取物的功能组分及对小麦淀粉的理化特性、消化特性的影响,为采用栓皮栎橡子壳提取物和小麦面粉制备低消化率面制食品提供一定理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

栓皮栎橡子采摘于陕西省杨凌区西北农林科技大学北校区,采摘后运回实验室。

小麦淀粉,昆山臻乐门食品有限公司; KH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、冰醋酸、醋酸钠,均为分析纯级,广东光华科技股份有限公司; DNS 显色剂、 α -葡萄糖苷酶 (1 kU/13.4 mg)、 α -淀粉酶 (3 700 U/g),北京索莱宝科技有限公司; 甲醇、乙腈,均为色谱纯级,天津市科密欧化学试剂

收稿日期: 2023-08-26

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2020ZDLNY05-02)

第一作者: 屈佳林,男,硕士生

通信作者: 段旭昌 E-mail: duanxc1965@163.com

有限公司。

1.2 仪器与设备

FLBP-350型高速多功能粉碎机,上海菲力博实业公司;Y1-050ST型超声清洗机,河北德科机械科技有限公司;DZF-6020型真空干燥箱,上海森信试验仪器有限公司;LC-30A+TripleTOF5600+型高分辨离子淌度液质联用仪,AB SCIEX;TA.XT Plus物性测定仪,英国 Stable Micro systems公司;RVA-Tec Master快速粘度测定仪,瑞典波通仪器公司;S-4800场发射电子扫描显微镜,日本日立公司;victorX3型多功能酶标仪,珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 栓皮栎橡子壳乙醇提取物的制备 参照魏圆圆等^[17]的方法,稍作修改。选取干净的栓皮栎橡子壳在鼓风干燥箱中55℃热风烘干,用粉碎机粉碎过50目筛,备用。取橡子壳粉,按料液比1:5将橡子壳粉用体积分数为95%乙醇在40℃下超声提取60min(超声功率300W),静置减压过滤,滤渣以同样方式重复提取2次,合并滤液,然后在45℃、0.09MPa下旋转蒸发回收乙醇,真空干燥至恒重,粉碎过120目筛,即得橡子壳乙醇提取物,于4℃下低温保藏备用。

1.3.2 栓皮栎橡子壳乙醇提取物中总酚、总黄酮的测定 总酚的测定参照夏宏义等^[18]的方法,以没食子酸(GAE)做为标准品,采用福林-酚法对提取物中的总酚含量进行测定;总黄酮的测定以芦丁(RE)为对照品,采用 $\text{NaNO}_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ 比色法测定^[19]。

1.3.3 栓皮栎橡子壳乙醇提取物的成分分析 栓皮栎橡子壳乙醇提取物的组分分析采用Pereira等^[20]的方法鉴定。将栓皮栎橡子壳乙醇提取物用色谱纯级甲醇溶解,配置成1mg/mL溶液,过0.45 μm 有机滤膜后,用高分辨离子淌度液质联用仪(HRLC-MS)进行成分定性分析。

色谱条件:超高效液相色谱仪:LC-30AD;流动相A为0.1%甲酸水溶液,流动相B为甲醇;流速0.4mL/min;进样体积2 μL ;梯度洗脱程序:0~4min,5% B;4~7min,60% B;7~10min,70% B;10~11min,100% B;11~15min,5% B。

质谱条件:高分辨四极杆飞行时间质谱

(TOF),电喷雾离子源(ESI),负离子扫描模式, m/z 扫描范围:50~1200u,毛细管电压:3.5kV;热块温度:300℃;脱溶剂温度:250℃;干燥气流(N_2)流速:20L/min;雾化气流(N_2)流速:3L/min;碰撞诱导离解气体压力(Ar):224kPa。

专用高通量操作软件:Analyst TF 1.7.1kit,检测数据库:中药天然产物库。

1.3.4 栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉糊化特性影响试验 参考范逸超等^[21]的方法。以小麦淀粉质量为基数,分别添加0%,5%,10%,15%的栓皮栎橡子壳乙醇提取物,混合均匀。准确称取2.5g混合样品于RVA专用铝盒中,加入25.0mL去离子水(按14%水分补偿),螺旋桨充分搅拌,将铝盒卡入RVA旋转塔中,按下塔帽,启动,测定样品糊化特性。测定程序设置以AACC Approved Method 61-02(2000)标准方法为根据,螺旋桨转速960r/min旋转10s,减速至160r/min,均匀旋转至测试结束;测试初始温度50℃保持1min,之后以12℃/min升至95℃,保持2.5min后,再以相同速度降温至50℃保持2min。

1.3.5 栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉凝胶特性影响试验 参考吕元娣等^[22]的方法进行测定。以小麦淀粉质量为基数,分别添加0,5%,10%,15%栓皮栎橡子壳乙醇提取物,混合均匀,加入去离子水制成10%淀粉浆,于沸水浴糊化20min,冷却至室温,于4℃自然老化24h和72h后,对淀粉凝胶进行全质构测定,测定前所有样品于25℃室温保持30min以上,以便样品温度保持一致。测试条件:探头p/0.5R,测试前、中、后探头运动速度均为1mm/s,触及压力5.0g,压缩比40%,间隔时间5s。

1.3.6 栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉凝胶结构影响试验 参考王宏伟等^[23]的方法稍作修改。以小麦淀粉质量为基数,分别添加0,5%,10%,15%橡子壳醇提物,混合均匀,加入去离子水制成10%淀粉浆,沸水浴中糊化20min,冷却至室温后,于4℃自然老化7d和14d。将凝胶切片冻干后破碎,制得添加栓皮栎橡子壳乙醇提取物的小麦淀粉凝胶干样品,将其粘在样品座上,洗耳球吹去未黏附颗粒,真空喷金处理后用扫描电镜(SEM)放大5000倍观察样品颗粒,以探索栓皮栎

橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉凝胶结构的影响。

1.3.7 栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉消化率影响试验 参考姚芬^[24]的方法并稍作修改。以小麦淀粉质量为基数,分别添加0%,5%,10%,15%的栓皮栎橡子壳乙醇提取物,混合均匀,用醋酸-醋酸钠缓冲液(0.2 mol/L, pH=5.2)制成2%的淀粉浆。将 α -淀粉酶醋酸缓冲溶液(40 μ g/mL)和 α -葡萄糖苷酶醋酸缓冲溶液(20 μ g/mL),按体积比4:1混合,制成混合酶液。取2%淀粉浆6 mL,沸水浴糊化30 min后冷却至37 $^{\circ}$ C并保持恒温,加入1 mL预热恒温至37 $^{\circ}$ C的混合酶液,于37 $^{\circ}$ C振荡酶消解120 min,分别于0,20,40,60,90,120 min取消解液,置于冰水浴中终止消化,用3 500 \times g离心10 min,取上清液用于测定消化液中葡萄糖含量,按下式计算淀粉消化率。

$$\text{淀粉消化率}(\%) = \frac{\text{葡萄糖质量}}{\text{淀粉质量}} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 栓皮栎橡子壳乙醇提取物成分分析

500 g 橡子壳粉末经超声辅助乙醇提取,真空浓缩干燥后,得提取物 11.9925 g,得率为 2.40%,提取物总酚含量为 102.87 mg GAE/g,总黄酮含量为 41.72 mg RE/g。

提取物成分定性分析结果见表 1,由表 1 可知,栓皮栎橡子壳乙醇提取物中共鉴定出 34 种化学物质。其中多酚类化合物有 14 种,包括酚酸类化合物 7 种,分别是鞣花酸、没食子酸、丹参素、原儿茶醛、对香豆酸、丹皮酚、茴香醛,黄酮类化合物 7 种,分别是染料木苷、根皮苷、秦皮苷、龙血素 B、杜鹃素、大豆苷元、毛蕊异黄酮;萜类化合物有 8 种,分别是积雪草酸、京尼平、香紫苏二醇、雷公藤内酯醇、黄独素 B、广藿香酮、三白草酮、香紫苏内酯;氨基酸类有 4 种,分别是 L-色氨酸、谷氨酸、苏氨酸、丝氨酸;有机酸类有 4 种,分别是亚油酸、奎宁酸、苹果酸、富马酸。

表 1 栓皮栎橡子壳乙醇提取物成分定性分析结果

Table 1 Qualitative analysis results of ethanol extract of *Quercus variabilis* Bl. acorn shell

| 定性化合物 | 分子式 | 相对分子质量 | 质核比[M-H]/ (m/z) | 离子强度 | 保留时间/min |
|------------|---|--------|--------------------|---------|----------|
| 鞣花酸 | C ₁₄ H ₆ O ₈ | 302.19 | 300.9987 | 623 416 | 5.29 |
| 积雪草酸 | C ₃₀ H ₄₈ O ₅ | 488.70 | 487.3417 | 333 303 | 9.65 |
| 亚油酸 | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280.44 | 279.2330 | 262 502 | 11.73 |
| 奎宁酸 | C ₇ H ₁₂ O ₆ | 192.17 | 191.0559 | 91 475 | 0.79 |
| 原儿茶醛 | C ₇ H ₆ O ₃ | 138.12 | 137.0244 | 36 844 | 4.04 |
| 没食子酸 | C ₇ H ₆ O ₅ | 170.12 | 169.0143 | 26 845 | 2.44 |
| 香紫苏二醇 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 254.41 | 253.2173 | 24 806 | 11.59 |
| 雷公藤内酯醇 | C ₂₀ H ₂₄ O ₆ | 360.40 | 359.1492 | 21 064 | 5.28 |
| 丹参素 | C ₉ H ₁₀ O ₅ | 198.17 | 197.0456 | 16 176 | 4.79 |
| 对香豆酸 | C ₉ H ₁₀ O ₅ | 164.16 | 163.0401 | 9 102 | 4.89 |
| 三白草酮 | C ₂₀ H ₂₀ O ₆ | 356.37 | 355.1187 | 7 433 | 5.05 |
| 染料木苷 | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀ | 432.38 | 431.0971 | 6 286 | 5.00 |
| 根皮苷 | C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀ | 436.41 | 435.1288 | 5 831 | 5.07 |
| 龙血素 B | C ₁₈ H ₂₀ O ₅ | 316.35 | 315.1230 | 5 486 | 4.83 |
| L(+)-阿拉伯糖 | C ₅ H ₁₀ O ₅ | 150.13 | 149.0453 | 4 423 | 0.79 |
| 京尼平 | C ₁₁ H ₁₄ O ₅ | 226.23 | 225.0765 | 3 753 | 5.12 |
| 丹皮酚 | C ₉ H ₁₀ O ₃ | 166.17 | 165.0556 | 3 062 | 4.93 |
| 黄独素 B | C ₁₉ H ₂₀ O ₆ | 344.36 | 343.1195 | 3 019 | 0.77 |
| 秦皮苷 | C ₁₆ H ₁₈ O ₁₀ | 370.31 | 369.0821 | 2 602 | 4.97 |
| 西伯利亚志远糖 A6 | C ₂₃ H ₃₂ O ₁₅ | 548.49 | 547.1660 | 2 472 | 0.75 |
| 木糖醇 | C ₅ H ₁₂ O ₅ | 152.15 | 151.0612 | 2 245 | 0.75 |
| 杜鹃素 | C ₁₇ H ₁₆ O ₅ | 300.31 | 299.0927 | 2 023 | 5.26 |

(续表 1)

| 定性化合物 | 分子式 | 相对分子质量 | 质核比[M-H] (m/z) | 离子强度 | 保留时间/min |
|-------|---|--------|-------------------|-------|----------|
| 大豆苷元 | C ₁₅ H ₁₀ O ₄ | 254.24 | 253.0509 | 1 867 | 8.10 |
| 茴香醛 | C ₈ H ₈ O ₂ | 136.15 | 135.0509 | 1 665 | 4.77 |
| 苹果酸 | C ₄ H ₆ O ₅ | 134.09 | 133.0140 | 1 264 | 0.95 |
| 香紫苏内酯 | C ₁₆ H ₂₆ O ₂ | 250.38 | 249.1859 | 988 | 10.91 |
| 丁香苷 | C ₁₇ H ₂₄ O ₉ | 372.37 | 372.1399 | 790 | 4.63 |
| 广藿香酮 | C ₁₂ H ₁₆ O ₄ | 224.25 | 223.0980 | 665 | 4.79 |
| 谷氨酸 | C ₅ H ₉ NO ₄ | 147.13 | 146.0460 | 583 | 0.71 |
| 毛蕊异黄酮 | C ₁₆ H ₁₂ O ₅ | 284.26 | 283.0610 | 453 | 8.66 |
| 富马酸 | C ₄ H ₄ O ₄ | 116.07 | 115.0030 | 362 | 0.93 |
| L-色氨酸 | C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ | 204.23 | 203.0820 | 321 | 3.70 |
| 苏氨酸 | C ₄ H ₇ NO ₃ | 119.12 | 118.0510 | 189 | 0.72 |
| 丝氨酸 | C ₃ H ₇ NO ₃ | 105.09 | 104.0350 | 115 | 0.69 |

2.2 栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉糊化特性的影响

栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉糊化特性影响试验结果见图 1 和表 2。由图 1 和表 2 可知,随着提取物添加量的升高,小麦淀粉的糊化时间提前,热稳定性降低,峰值黏度、谷值黏度、最终黏度和回生值均显著降低($P < 0.05$)。与添加 15% 提取物相比,淀粉糊化时间从 372 s 提前到 320 s,时间缩短了 13.98%;小麦淀粉的糊化峰值黏度从 1 189 cP 降低至 857 cP,降低了 27.92%,谷值黏度从 876 cP 降低至 465 cP,降低了 46.92%,最终黏度从 1 619 cP 降低至 855 cP,降低了 47.19%;回生值由 743 cP 降低为 390 cP,降低了 47.51%;淀粉颗粒崩解值先升高后降低,整体呈上升趋势;糊化温度稍有降低,表明栓皮栎橡子壳乙醇提取物的添加可降低小麦淀粉糊化黏度和回生值,提高崩解值。糊化黏度反映淀粉分子间作用力,回生值衡量淀粉的稳定性和老化趋势,回生值越高,衰

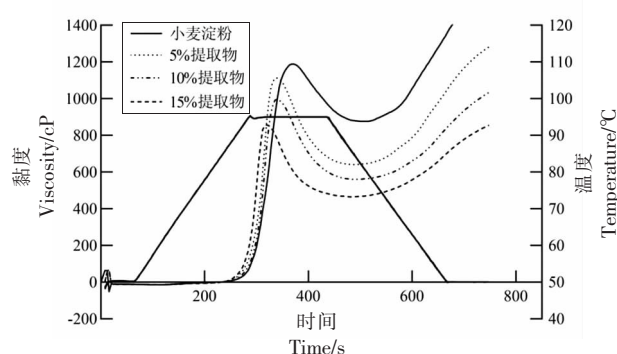


图 1 橡子壳提取物-小麦淀粉的糊化曲线

Fig.1 Gelatinization curve of acorn shell extract-wheat starch

老更容易发生^[25],小麦淀粉糊化黏度和回生值降低可能是因为栓皮栎橡子壳乙醇提取物降低了小麦淀粉分子间的作用力,降低了小麦淀粉稳定性,抑制淀粉短期老化。崩解值是峰值黏度和谷值黏度之间的差值,崩解值越高,热稳定性越低^[26],小麦淀粉崩解值整体呈上升趋势,表明小麦淀粉的

表 2 橡子壳提取物对小麦淀粉糊化特性的影响

Table 2 Effect of acorn shell extract on pasting properties of wheat starch

| 样品 | 峰值黏度/ mPa·s | 谷值黏度/ mPa·s | 崩解值/ mPa·s | 最终黏度/ mPa·s | 回生值/ mPa·s | 峰值时间/ min | 糊化温度/ °C |
|-----------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| 纯小麦淀粉 | 1 189 ± 21 ^a | 876 ± 14 ^a | 313 ± 3 ^a | 1 619 ± 14 ^a | 743 ± 19 ^a | 6.20 ± 0.04 ^a | 94.85 ± 0.03 ^a |
| 添加 5%提取物 | 1 113 ± 8 ^b | 641 ± 16 ^b | 472 ± 7 ^b | 1 282 ± 21 ^b | 641 ± 12 ^b | 5.67 ± 0.11 ^b | 94.80 ± 0.01 ^a |
| 添加 10%提取物 | 996 ± 9 ^c | 560 ± 11 ^c | 436 ± 8 ^c | 1 034 ± 32 ^c | 474 ± 7 ^c | 5.67 ± 0.03 ^b | 94.75 ± 0.04 ^a |
| 添加 15%提取物 | 857 ± 13 ^d | 465 ± 6 ^d | 392 ± 7 ^d | 855 ± 23 ^d | 390 ± 9 ^d | 5.33 ± 0.02 ^c | 93.85 ± 0.03 ^b |

注:同列不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

热稳定性降低,这可能是由于淀粉颗粒容易变形和损坏^[27],小麦淀粉与橡子壳醇提取物中的物质结合复合黏度增加,作用在淀粉颗粒上的剪切力更高,导致热稳定性降低。

2.3 栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉凝胶特性的影响

栓皮栎橡子壳乙醇提取物对小麦淀粉凝胶特性影响试验结果见表3。由表3可知,老化24 h时,与纯小麦淀粉凝胶相比,加入5%提取物,小麦淀粉凝胶的弹性和咀嚼性分别降低47.22%和46.78%,黏性增大为原来的1.93倍;加入15%提取物,小麦淀粉凝胶的咀嚼性、弹性、硬度、胶黏性、黏性分别降低了62.29%,50.00%,35.01%,28.83%和19.81%,而回弹性、黏聚性分别增加了14.29%和11.32%。老化72 h,与纯小麦淀粉凝胶相比,加入5%提取物,小麦淀粉凝胶的弹性和咀嚼性分别降低32.62%和35.29%,黏性变为原来5.39倍;加入15%提取物,小麦淀粉凝胶的咀嚼性、弹性、硬度、胶黏性、黏聚性分别降

低了55.27%,32.62%,10.21%,17.25%和6.00%,而回弹性增加了27.27%,表明栓皮栎橡子壳乙醇提取物的添加会使小麦淀粉凝胶咀嚼性、弹性、硬度、胶黏性降低,回弹性增强,使得小麦淀粉凝胶口感更加柔软,易于咀嚼。小麦淀粉硬度降低,则淀粉凝胶紧密程度降低,可能是因为橡子壳乙醇提取物降低了淀粉分子间的相互作用力,破坏了淀粉分子凝胶结构的连续性。其次,提取物中酚类物质的羟基可与淀粉羟基形成氢键,阻碍直链淀粉的重排,抑制淀粉老化^[28-29]。

比较不同老化时间的小麦淀粉凝胶发现,随着老化时间的延长,小麦淀粉凝胶硬度稍有升高,弹性基本保持不变,黏聚性、胶黏性、咀嚼性、回弹性均呈下降趋势。小麦淀粉凝胶硬度增大可能是小麦淀粉中支链淀粉分子外部短链缓慢结晶引起淀粉长期回生,淀粉分子回生会形成有序结构,导致吸水能力下降,凝胶结构破坏,水分散失,从而使小麦淀粉凝胶硬化^[30]。

表3 橡子壳提取物对小麦淀粉凝胶老化特性影响试验结果(4℃老化24 h和72 h)

| 样品 | 硬度 | | 黏性 | | 弹性 | | 黏聚性 | | 胶黏性 | | 咀嚼性 | | 回弹性 | |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 24 h | 72 h | 24 h | 72 h | 24 h | 72 h | 24 h | 72 h | 24 h | 72 h | 24 h | 72 h | 24 h | 72 h |
| 纯小麦淀粉 | 205.63 ± 9.27 ^a | 206.78 ± 2.84 ^a | 47.35 ± 5.66 ^{bc} | 15.00 ± 1.96 ^c | 1.80 ± 0.13 ^a | 1.41 ± 0.48 ^b | 0.53 ± 0.09 ^a | 0.50 ± 0.02 ^a | 111.68 ± 12.82 ^a | 99.81 ± 6.70 ^{ab} | 201.60 ± 29.85 ^a | 175.25 ± 3.13 ^a | 0.28 ± 0.09 ^a | 0.22 ± 0.04 ^a |
| 添加5%提取物 | 202.91 ± 10.68 ^a | 203.83 ± 30.70 ^a | 91.48 ± 4.04 ^a | 80.81 ± 5.29 ^b | 0.95 ± 0.01 ^b | 0.95 ± 0.01 ^b | 0.54 ± 0.02 ^a | 0.50 ± 0.01 ^a | 115.85 ± 5.84 ^a | 114.64 ± 12.17 ^a | 107.29 ± 6.84 ^b | 113.40 ± 7.47 ^b | 0.27 ± 0.02 ^a | 0.28 ± 0.04 ^a |
| 添加10%提取物 | 179.09 ± 2.95 ^b | 185.01 ± 1.46 ^c | 57.30 ± 5.58 ^b | 101.72 ± 3.50 ^c | 0.95 ± 0.01 ^b | 0.94 ± 0.01 ^b | 0.52 ± 0.04 ^a | 0.48 ± 0.03 ^a | 101.88 ± 2.06 ^a | 92.34 ± 3.44 ^b | 97.87 ± 1.19 ^b | 85.93 ± 2.90 ^c | 0.30 ± 0.03 ^a | 0.20 ± 0.02 ^a |
| 添加15%提取物 | 133.64 ± 5.85 ^c | 185.67 ± 17.32 ^a | 37.97 ± 5.01 ^c | 54.24 ± 2.58 ^d | 0.90 ± 0.02 ^b | 0.95 ± 0.01 ^b | 0.59 ± 0.03 ^a | 0.47 ± 0.02 ^a | 79.48 ± 3.71 ^b | 82.59 ± 0.01 ^b | 76.03 ± 3.28 ^b | 78.38 ± 0.20 ^c | 0.32 ± 0.02 ^a | 0.28 ± 0.04 ^a |

注:同列不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

2.4 栓皮栎椴子壳乙醇提取物对小麦淀粉凝胶结构的影响

小麦淀粉、栓皮栎椴子壳乙醇提取物、添加不同比例提取物的小麦淀粉老化凝胶冻干粉微观结构结果见图 2。从图中可以看出,小麦淀粉颗粒的微观结构较为完整,表现为规则的圆球或椭球,表面光滑;栓皮栎椴子壳乙醇提取物的微观呈现为大小不一的不规则结晶或片状结晶的结构,表面粗糙;糊化后的淀粉微观表现为颗粒破裂,表面变粗糙,呈碎片状结构,这可能是淀粉凝胶在冻干过

程中,水分升华,从而在原来位置留下空隙造成^[31]。添加栓皮栎椴子壳乙醇提取物之后,小麦淀粉凝胶颗粒空隙增多,结构疏松,表面变得更粗糙,且随着提取物添加比例的增大,这种现象越明显,可能是因为提取物中的多酚类物质与淀粉相互作用,破坏淀粉分子完整性^[32]。老化 7 d 和 14 d 相比,老化 14 d 的小麦淀粉凝胶表面裂缝增多,结构变得更加疏松,这可能是由于淀粉老化时间的增加,淀粉分子重排导致持水能力变差所致^[33]。

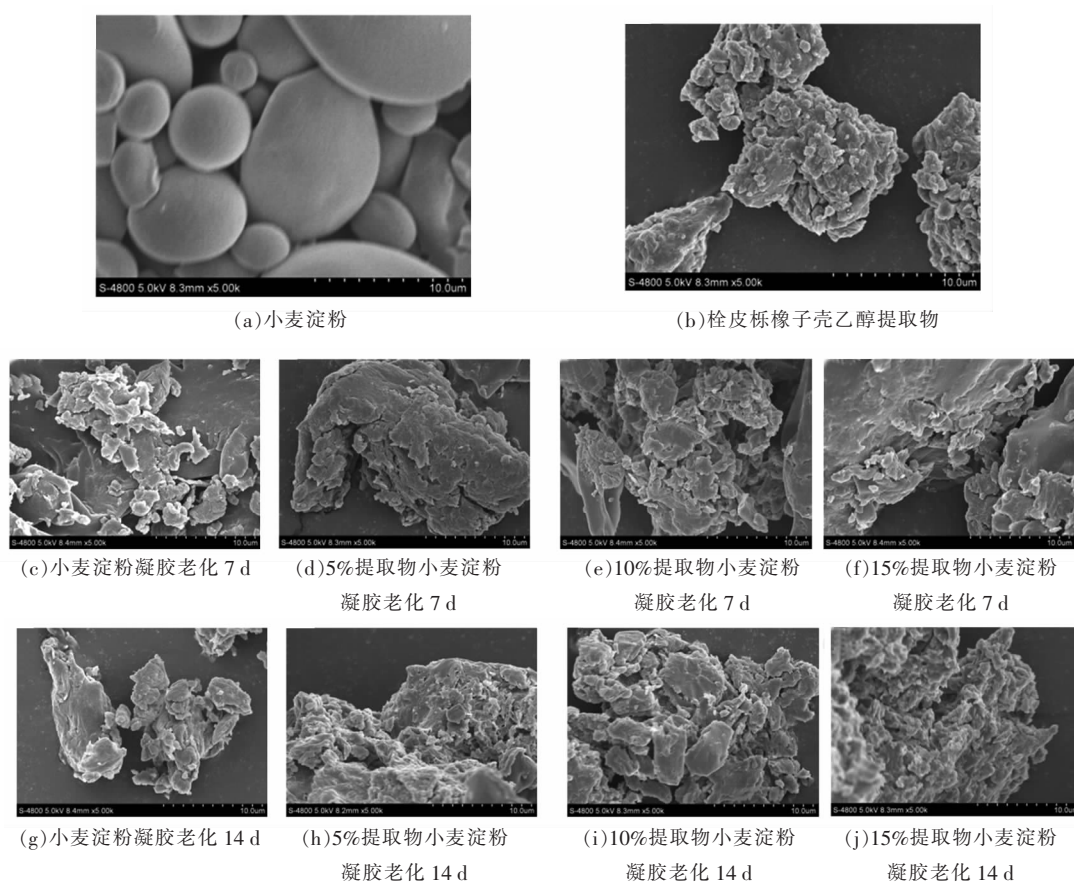


图 2 不同处理的小麦淀粉 SEM 图像

Fig.2 SEM images of wheat starch with different treatments

2.5 栓皮栎椴子壳乙醇提取物对小麦淀粉消化率的影响

栓皮栎椴子壳乙醇提取物对小麦淀粉消化率影响试验结果见图 3。由图 3 可知,相同消化时间下,添加不同比例提取物小麦淀粉的消化率明显不同,随着提取物比例的增加,小麦淀粉消化率明显降低。消化 20 min 时,与纯小麦淀粉相比,添加

5%提取物小麦淀粉消化率降低 14.96%,10%提取物小麦淀粉消化率降低 27.62%,15%提取物小麦淀粉消化率降低 38.16%且消化 120 min 才表现出与纯小麦淀粉相同的消化率,说明栓皮栎椴子壳乙醇提取物能明显降低小麦淀粉的消化率,延缓小麦淀粉消化,增加淀粉的消化难度。引起小麦淀粉体外消化率降低的原因可能是栓皮栎椴子壳乙

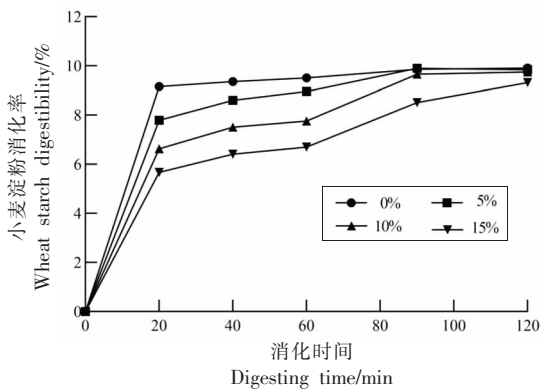


图3 橡子壳提取物对小麦淀粉体外消化率的影响

Fig.3 Effects of acorn shell extract on *in vitro* digestibility of wheat starch

醇提取物中的酚类物质与小麦淀粉分子在糊化过程发生相互作用,改变淀粉分子糊化特性和凝胶结构,进而改变其消化特性^[34],同时可能提取物中酚类物质抑制了淀粉消化酶的活性,降低小麦淀粉体外消化率^[35]。

3 结论

1) 栓皮栎橡子壳乙醇提取物中共鉴定出 34 种物质,主要为多酚类、黄酮类、萜类、蒽醌类、氨基酸类、有机酸类等;

2) 栓皮栎橡子壳乙醇提取物的添加可降低小麦淀粉糊化黏度,提高淀粉颗粒崩解值,降低回生值,抑制了淀粉的短期老化,且随橡子壳醇提物添加量增加,变化呈正相关性;

3) 栓皮栎橡子壳乙醇提取物的添加破坏了淀粉分子凝胶结构的连续性,可使小麦淀粉凝胶硬度、弹性、咀嚼性、胶黏性降低,凝胶紧密程度降低,使得小麦淀粉凝胶口感更加柔软,易于咀嚼;

4) 通过 SEM 对淀粉凝胶微观结构的分析,发现栓皮栎橡子壳乙醇提取物的添加可使小麦淀粉凝胶颗粒表面变得更粗糙,空隙变多,结构疏松,随着添加比例的增大,这种现象越明显;

5) 通过小麦淀粉的体外模拟消化得知,栓皮栎橡子壳乙醇提取物可抑制小麦淀粉的消化,从而降低小麦淀粉消化率。本研究可为橡子壳乙醇提取物和小麦淀粉结合开发低消化率的食物提供一定理论支持,为开发利用橡子壳资源提供参考。

参 考 文 献

- [1] 罗强, 杨雪果, 施宝珠, 等. 栓皮栎橡子壳色素理化性质和抗氧化活性[J]. 食品科学, 2017, 38(11): 128-134.
LUO Q, YANG X G, SHI B Z, et al. Physicochemical properties and antioxidant activity of *Quercus variabilis* acorn shell pigment[J]. Food Science, 2017, 38(11): 128-134.
- [2] 张志健, 王勇. 我国橡子资源开发利用现状与对策[J]. 氨基酸和生物资源, 2009, 31(3): 10-14.
ZHANG Z J, WANG Y. Exploitation and utilization of acorn resources in China[J]. Biotic Resources, 2009, 31(3): 10-14.
- [3] 吴云汉, 姚占芳, 马向东. 橡子壳开放式栽培香菇试验[J]. 食用菌, 1994(6): 12-13.
WU Y H, YAO Z F, MA X D. Open cultivation mushroom test of acorn shell[J]. Edible Fungi, 1994 (6): 12-13.
- [4] 任云, 朱晓敏, 李明清, 等. 橡子壳斗提取工艺及其抗氧化性研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(21): 132-138.
REN Y, ZHU X M, LI M Q, et al. Study on extraction and antioxidant activity of acorn shell[J]. Food Research and Development, 2019, 40(21): 132-138.
- [5] YASUYUKI I, TETSUYA H, SHIHO S, et al. Discriminative analysis of free and esterified gallic acids in acorn shells by thermochemolysis-gas chromatography/mass spectrometry in the presence of organic alkalis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 116: 114-119.
- [6] GEZICI S, SEKEROGLU N. Neuroprotective potential and phytochemical composition of acorn fruits[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 128: 13-17.
- [7] VINHA A F, BARREIRA J, COSTA A, 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.
- [8] ŞENOL F S, ŞEKEROĞLU N, GEZICI S, et al. Neuroprotective potential of the fruit (acorn) from *Quercus coccifera* L.[J]. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 2018, 42(2): 82-87.

- [9] 侯盼盼. 橡子壳多酚的提取分离及功能性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
HOU P P. Extration and separation and function of acorn shell polyphenols[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [10] 宋海昭, 汪芳, 沈新春. 植物多酚干预肥胖发生作用机制的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7721-7728.
SONG H Z, WANG F, SHEN X C. Research progress on the anti-obesity effect and mechanism of plant poly phenols[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(21): 7721-7728.
- [11] 张博, 李德海, 王泽童, 等. 橡子壳主要成分的生理功能及开发利用研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(7): 393-399.
ZHANG B, LI D H, WANG Z T, et al. Physiological function and utilization of main components of acorn shell[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(7): 393-399.
- [12] 项丰娟, 苏磊, 张秀南, 等. 小麦淀粉的研究现状[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(16): 212-219.
XIANG F J, SU L, ZHANG X N, et al. Research status of wheat starch[J]. Food Research and Development, 2021, 42(16): 212-219.
- [13] 董弘旭. 球磨处理对小麦淀粉特性及面条品质的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.
DONG H X. Effect of ball-milling treatment on wheat starch properties and noodle quality [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.
- [14] 王晨, 谢岩黎, 南永远. 阿魏酸对小麦淀粉理化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(18): 12-16, 21.
WANG C, XIE Y L, NAN Y Y. Effect of ferulic acid on physicochemical properties of wheat starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(18): 12-16, 21.
- [15] LI D, YANG Y L, YANG X, et al. Modulation of gelatinized wheat starch digestion and fermentation profiles by young apple polyphenols *in vitro*[J]. Food & Function, 2021, 12(5): 1983-1995.
- [16] 何婷. 龙眼核多酚对玉米淀粉消化特性的影响及机理的研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2019.
HE T. Effects and mechanism of polyphenols extracted from longan seeds on the digestibility of maize starch[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2019.
- [17] 魏园园, 侯盼盼, 梁宗瑶, 等. 栓皮栎橡子壳多酚的体外抗氧化与抑菌活性研究[J]. 现代食品科技, 2019, 35(9): 190-197, 73.
WEI Y Y, HOU P P, LIANG Z Y, et al. *In vitro* antioxidative and antibacterial activities of polyphenols in *Quercus variabilis* BI. acorn shell[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(9): 190-197, 73
- [18] 夏宏义, 杨勇, 夏乐哈, 等. 柿果成熟过程中总酚和缩合单宁含量的变化[J]. 食品科学, 2014, 35(19): 66-71.
XIA H Y, YANG Y, XIA L H, et al. Variations in total phenols and condensed tannins contents in persimmon fruits from different varieties during ripening[J]. Food Science, 2014, 35(19): 66-71.
- [19] BEI W J, PENG W L, MA Y, et al. Flavonoids from the leaves of *Diospyros kaki* reduce hydrogen peroxide-induced injury of NG108-15 cells[J]. Life Sciences, 2005, 6(17): 1975-1988.
- [20] PEREIRA G A, ARRUDA H S, MORAIS D R, et al. Mutamba (*Guazuma ulmifolia* Lam.) fruit as a novel source of dietary fibre and phenolic compounds[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125857.
- [21] 范逸超, 谢新华, 沈玥, 等. γ -聚谷氨酸对小麦淀粉糊化及流变学特性的影响[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(5): 33-37.
FAN Y C, XIE X H, SHEN Y, et al. Effect of poly- γ -glutamic acid on the pasting and rheological properties of wheat starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(5): 33-37.
- [22] 吕元娣, 常雅宁, 戴伟, 等. 青稞淀粉的糊化特性及凝胶性能[J]. 食品与机械, 2016, 32(3): 33-38.
LÜ Y D, CHANG Y N, DAI W, et al. Pasting and gel properties of hullless barley starch[J]. Food & Machinery, 2016, 32(3): 33-38.
- [23] 王宏伟, 王新天, 肖乃勇, 等. 预糊化淀粉对糯米粉糊化、流变性能及微观结构的影响[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(4): 57-62.
WANG H W, WANG X T, XIAO N Y, et al. Effect of pre-gelatinized starch on pasting, rheological properties and microstructures of glutinous rice flour [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(4): 57-62.
- [24] 姚芬. 柿单宁对淀粉消化特性的影响及其机制研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
YAO F. Study on the effects of persimmon tannin on

- starch digestibility and its mechanism[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [25] 廖卢艳, 吴卫国. 不同淀粉糊化及凝胶特性与粉条品质的关系[J]. 农业工程学报, 2014, 30(15): 332-338.
- LIAO L Y, WU W G. Relationship between gelatinization and gel properties of different starch and their noodles[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(15): 332-338.
- [26] QIU C, LI X J, JI N, et al. Rheological properties and microstructure characterization of normal and waxy corn starch dry heated with soy protein isolate[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 48: 1-7.
- [27] ACHAYUTHAKAN P, SUPHANTHARIKA M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 9-17.
- [28] 何财安, 张珍, 刘航, 等. 苦荞多酚对苦荞淀粉和小麦淀粉理化性质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(9): 66-71.
- HE C A, ZHANG Z, LIU H, et al. Effect of tartary buckwheat polyphenols on physicochemical properties of tartary buckwheat starch and wheat starch[J]. Food Science, 2017, 38(9): 66-71.
- [29] WANG S J, LI C L, COPELAND L, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(5): 568-585.
- [30] 张春媛, 张海华, 张士康, 等. 茶多糖对小麦淀粉老化影响研究[J]. 食品工业, 2014, 35(10): 1-4.
- ZHANG C Y, ZHANG H H, ZHANG S K, et al. Effect of tea polysaccharides on retrogradation of wheat starch[J]. The Food Industry, 2014, 35(10): 1-4.
- [31] 汪兰, 程薇, 乔宇, 等. 冻融循环处理对淀粉凝胶结构和性质的影响[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 177-182.
- WANG L, CHENG W, QIAO Y, et al. The effect of repeated freeze-thaw treatments on microstructure and physicochemical properties of various starch gels[J]. Food Science and Technology, 2010, 35(2): 177-182.
- [32] ABERLE D C T, BURCHARD W, VORWERG W, et al. Conformational contributions of amylose and amylopectin to the structural properties of starches from various sources[J]. Starch, 1994, 46(9): 329-335.
- [33] JIANG J K, ZENG J, GAO H Y, et al. Effect of low temperature on the aging characteristics of a potato starch gel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 519-527.
- [34] 何俊成, 曾丽荣, 刘雄, 等. 单宁酸对小麦淀粉消化特性的影响[J]. 食品科技, 2021, 46(5): 205-212.
- HE J C, ZENG L R, LIU X, et al. Influence of tannic acid on the digestion properties of wheat starch[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(5): 205-212.
- [35] MKANDAWIRE N L, KAUFMAN R C, BEAN S R, et al. Effects of sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) tannins on α -amylase activity and *in vitro* digestibility of starch in raw and processed flours[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(18): 4448-4454.

Composition Analysis of Extract from Acorn Shell and Its Effect on Properties of Wheat Starch

Qu Jialin, Liang Zongyao, Liu Jing, Han Zixuan, Liu Xiaojuan, Lin Nan, Duan Xuchang*
(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi)

Abstract In order to develop flour food with low digestibility and study the effect of *Quercus variabilis* Bl. acorn shell extract on wheat starch properties. *Quercus variabilis* Bl. acorn shell was taken as raw materials in this study, and extracted by ultrasonic assisted ethanol extraction. Subsequently, the functional components of the ethanol extract were analyzed by HRLC-MS, and its effects were determined on the gelatinization properties, gel properties and digestion properties of wheat starch by comparative test and *in vitro* simulated digestion test. The results showed that the yield of ethanol extract was 2.40%, *Quercus variabilis* Bl. acorn shell, in which the total phenol content was 102.87 mg GAE/g and the total flavonoid content was 41.72 mg RE/g. By HRLC-MS, 34 components were detected, including polyphenols,

flavonoids, terpenes, organic acids and other active components. The ethanol extract could significantly reduce the gelatinization viscosity and thermal stability of wheat starch, as well as some gel properties (i.e. elasticity, hardness, chewiness, and viscosity), made surface rougher and the organizational structure looser, and inhibit the aging of wheat starch gel. After the addition of 15% ethanol extract of *Quercus variabilis* Bl. acorn shell, the digestibility reduced by 38.16% by 20 min of *in vitro* simulated digestion. Conclusion: The ethanol extract of *Quercus variabilis* Bl. acorn shell contains abundant functional components, which could change the gelatinization properties and gel structure of wheat starch, reduce the digestibility of wheat starch, and could be combined with wheat starch to develop low-digestibility flour products.

Keywords *Quercus variabilis* Bl. acorn shell; functional components; starch physicochemical properties; digestive properties