

超声辅助冻融处理对绿豆淀粉吸油率和结构特性的影响

刘欣¹, 苗雪¹, 陈洪生¹, 刁静静^{2*}, 李美麒¹

(¹黑龙江八一农垦大学食品学院 黑龙江大庆 163319)

(²黑龙江八一农垦大学 国家杂粮工程技术研究中心 黑龙江大庆 163319)

摘要 以绿豆淀粉(MBS)为原料,在保持油炸食品酥脆特征的基础上,降低其吸油率,探究冻融(FT)和超声辅助冻融(U-FT)处理对绿豆淀粉吸油特性及结构特性的影响。采用吸油率为评价指标,结合吸附特性、粒径分布、接触角、官能团、结晶性质、热特性和微观结构等分析方法,评价 U-FT 处理对绿豆淀粉吸油性和结构特性变化的影响。结果表明:FT-MBS 和 U-FT-MBS 均会降低淀粉的吸油率,其中超声功率为 180 W,冻融循环 2 次,得到的 MBS 吸油率显著降低($P<0.05$),淀粉的吸水率显著增加 ($P<0.05$)。2 种处理手段得到的 MBS 在淀粉-油模拟油炸体系中的总油吸附率与原淀粉相比降低 5.51% 和 10.25%。结构特性研究结果表明,FT-MBS 表面粗糙,结构更致密,U-FT-MBS 颗粒更大,形状不规则,且基团和粗糙表面的变化与疏油性有关。2 种方法处理的 MBS 颗粒比表面积均降低,平均粒径增大,使淀粉颗粒疏油性增加。另外,2 种处理方法得到的 MBS 结晶度分别降低了 3.61% 和 6.54%。综上,不同改性手段均可以降低绿豆淀粉在油炸前、后的吸油率,U-FT-MBS 的吸油率显著降低,这是由于 U-FT 处理增强了 MBS 和水分子间的相互作用,改变了淀粉的短程有序结构,延迟了糊化过程,减少了油炸过程中淀粉结构的分解,从而抑制油的渗透。

关键词 绿豆淀粉; 冻融处理; 超声辅助冻融; 吸油率; 结构特性

文章编号 1009-7848(2025)01-0252-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2025.01.024

油炸是常用的食品加工方式之一,可以给食物带来独特的质地、口感和外观,油炸食品备受消费者喜爱。油炸过程是一种快速的传热和传质过程,即油炸过程中,制品中的水相快速向表面移动、蒸发,油相则通过凝固或毛细作用快速进入制品中^[1]。油炸过程的热传质作用直接影响挂浆糊(淀粉)的结构和性质,油炸过程中淀粉性质的变化会对食品的品质产生重要影响^[2]。现有研究证实,过量食用油炸制品或者摄入过多脂肪会引起诸如高血压、高血脂症、心脑血管疾病和肥胖等各种健康问题,因此减少油炸食品的含油量成为研究热点^[3]。现有研究发现,淀粉可以通过糊化作用在食品的外表面形成致密的保护膜,从而影响油炸产品中水分的蒸发和对油的吸收^[4]。Shih 等^[5]发现在油炸鸡腿面糊配方中使用预糊化淀粉、磷酸化淀粉和预糊化乙酰化淀粉均可提高面糊的黏

度,并减少油炸过程的油脂吸收。翟金玲等^[6]研究表明,糊中添加适量的玉米淀粉可改善油炸外裹糊鱼块的持水能力,降低油脂含量,提高挂糊率,使油炸外裹糊鱼块富有弹性和咀嚼性。

绿豆在我国是药食兼用的重要食用豆资源,绿豆淀粉(Mung bean starch, MBS)占全籽粒干重的 25%~60%,其直链淀粉含量较高,成膜性强,是制作粉丝、粉条、粉皮的优良原料^[7],具有溶胀度小、热糊黏度稳定等优良性能^[8]。用绿豆淀粉还可制备抗性淀粉,作为活性成分载体、胶囊壁材、可食膜^[9]。另外,肖金玲^[10]研究发现食用绿豆淀粉还可预防某些癌症的发生,降低体内有害物质的含量。而绿豆淀粉相较于玉米淀粉、小麦淀粉而言,其工业化利用程度并不高,应用领域还有待拓展^[11]。先前的研究发现采用超声、冻融等物理改性淀粉,可能会降低淀粉基油炸食品的油含量^[12]。Zhang 等^[13]研究发现低功率超声处理显著降低了薯片的油含量。Tao 等^[14]研究发现,冻融会改变淀粉样品间的间隙与孔径,使淀粉表面变得粗糙,甚至出现裂缝。Kaur 等^[15]研究证实冻融处理不会改变淀粉晶体类型,而是改变淀粉的结晶度。这些淀粉结构的改变可能会导致其吸油率的改变。如

收稿日期: 2024-01-27

基金项目: 黑龙江省“百千万”工程科技重大专项(2021ZX12 B05); 黑龙江省自然科学基金项目(SS2022 C002)

第一作者: 刘欣,女,硕士生

通信作者: 刁静静 E-mail: diaojing62@163.com

Wang^[16]也发现冻融处理会改变玉米淀粉的吸油率。前期研究结果表明绿豆淀粉可提高油炸酥肉的脆性,然而其吸油率高于红薯淀粉,通过超声冻融方法是否可以在保证产品酥脆度的基础上,改善其吸油率,有待进一步研究^[2]。本研究以绿豆淀粉为原料,以吸油率为评价指标,分析处理前、后绿豆淀粉的吸油率、吸水率等吸附特性,以及粒径分布、接触角、官能团、结晶性质、热特性和微观结构等结构特性,旨在探究冻融(Freeze-thawed, FT)和超声辅助冻融(Ultrasonic-Freeze thawed, U-FT)处理手段对MBS吸油特性及结构特性的影响,为生产低脂淀粉基油炸食品提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿豆淀粉(直链淀粉含量56.31%;支链淀粉含量16.95%;总淀粉含量73.26%),天衢农家美妙食材店;其它试剂均为国产分析纯级。

1.2 仪器与设备

电子天平FB124,上海恒平科学仪器有限公司;SOX500全自动脂肪测定仪,海能未来技术集团股份有限公司;BRUCKER D8 ADVANCE X射线衍射仪,德国布鲁克公司;Discovery X3 DSC差示扫描量热仪,美国TA公司;OCA50接触角测量仪,德国德飞dataphysics公司;Mastersizer 2000激光粒度仪,英国马尔文公司;FEI Prisma E环境扫描电子显微镜,美国FEI公司;CookeBene-yyz001可控温日式油炸锅,嘉兴英吉奥家居用品有限公司;H2050R-1型离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 绿豆淀粉的预处理

1.3.1.1 冻融处理 淀粉样品根据Liu等^[17]的方法进行冻融处理,并稍作修改。将绿豆淀粉(10 g)和去离子水(15 mL)在离心管中以(25±0.5)℃的温度混合,然后在-20℃下冷冻22 h,并在(30±0.5)℃下解冻2 h。该冻融循环1~4次。

1.3.1.2 超声辅助冻融处理 将绿豆淀粉以1:9(g/L)的比例分散在蒸馏水中,并在磁力搅拌下充分混合10 min。使用1 800 W超声波破碎机制备样品。将振动钛尖端探头间歇性地浸入淀粉溶液

中(重复超声循环2 s,不超声2 s)20 min。在此过程中,将淀粉样品浸入恒温(25±0.5)℃的水浴中。使用60,120,180,240,300 W的超声功率^[17],超声处理后进行冻融处理。将所有样品在45℃下干燥12 h,过100目筛,并以密封状态储存以供进一步研究。以未处理的绿豆淀粉为对照组。

1.3.2 绿豆淀粉的吸附能力

1.3.2.1 吸油/吸水率 淀粉吸油/吸水率的测定基于Yousif^[18]的方法,略有修改。称取淀粉样品(2 g)放入30 mL离心管中,与油/水(20 mL)混合,摇匀10 min。然后将混合物以4 000 r/min离心20 min。将上清液丢弃并倒置,直到油/水不再流出。然后称量试管和混合物。吸油/吸水率用公式(1)计算:

$$\text{吸收率}(\%) = \frac{m-m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_0 为吸收前淀粉样品的质量,g; m 为吸收后混合物的质量,g。

1.3.2.2 基质吸油率 根据Adil等^[19]描述的方法测定淀粉样品对油的基质吸附率。将淀粉与油以1:10混合后,过滤样品,直到不再有液滴。然后用少量石油醚洗涤样品并在室温(25±1)℃下储存24 h。所有样品根据《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》(GB 5009.6-2016)中的索氏抽提法测定样品的基质油吸附率。

1.3.2.3 总油吸附率 根据Chen等^[20]的方法制备淀粉-油模拟油炸体系,略有修改。将淀粉样品(5 g)和大豆油(10 mL)在100 mL烧杯中磁力搅拌10 min,然后置于180℃预热的油浴中20 min,以模拟油炸过程。然后用真空过滤法过滤样品,以除去未结合的油,并用少量石油醚冲洗样品。待石油醚自然挥发完全后,将所得固体样品过100目筛,并保存在棕色真空袋中,以便进一步分析。所有样品根据《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》(GB 5009.6-2016)中的索氏抽提法测定样品的总油吸附率。

1.3.3 绿豆淀粉的结构特性分析

1.3.3.1 粒径测定 参考段春月^[21]的方法,采用激光粒度分析仪对淀粉进行粒度分析,分散介质为无水乙醇,配制淀粉液,超声波振荡滴入分散槽,遮光率低于25%,测定粒径大小。

1.3.3.2 接触角测定 参考王玫玫^[12]的方法,使用接触角测定仪观察淀粉表面对油的亲脂性。使用4 μL 油滴对淀粉样品进行测量,并记录油滴与淀粉样品表面接触的形状与接触角数值。

1.3.3.3 傅里叶变换红外光谱分析 根据 Correia 等^[22]的方法略微调整,将淀粉样品与干燥的溴化钾(KBr)晶体(样品2 mg与KBr 0.2 g)置于研钵中,充分研磨至均匀精细,并在模具中压制得到压片。使用KBr作为空白进行校准,对样品薄片进行测定,扫描范围为500~4 000 cm^{-1} ,重复扫描64次,分辨率4 cm^{-1} 。

1.3.3.4 X射线衍射 根据 Hao 等^[23]的方法稍作修改,淀粉样品在进行X射线衍射之前,在饱和NaCl溶液上平衡了3 d。然后再进行X射线衍射。测定条件:电压为40.0 kV,电流为40.0 mA,以2°/min的扫描速度和0.02°的步长从5°~45°(2 θ)的范围获得图案。获得的图案使用PeakFit软件(4.12版)计算相对结晶度(RC,%)。

$$\text{结晶度}(\%) = \frac{\text{衍射峰面积}}{\text{总吸收面积}} \times 100 \quad (2)$$

1.3.3.5 差示扫描量热法 参考 Zhang 等^[24]的方法,将淀粉样品(3 mg)和去离子水(9 μL)在铝锅中混合平衡4 h。1个空的铝锅被用作对照。以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将温度从10 $^{\circ}\text{C}$ 提高到120 $^{\circ}\text{C}$,氮气流速为50 mL/min 。起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、结束温度(T_c),并记录该过程的糊化焓(ΔH)。

1.3.3.6 微观结构 根据郝赫男^[25]的方法稍作修改,采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察淀粉样品的表面形态。在红外

灯下将干燥的淀粉样品用导电双面胶带固定在载物台上,将未黏附在双面胶带上的淀粉颗粒用洗耳球吹掉,然后在真空条件下进行喷金处理,使待测样品具有一定的导电能力,在10 kV的加速电压下对样品进行检测,测定时仔细观察淀粉表面结构,拍摄具有代表性的照片。

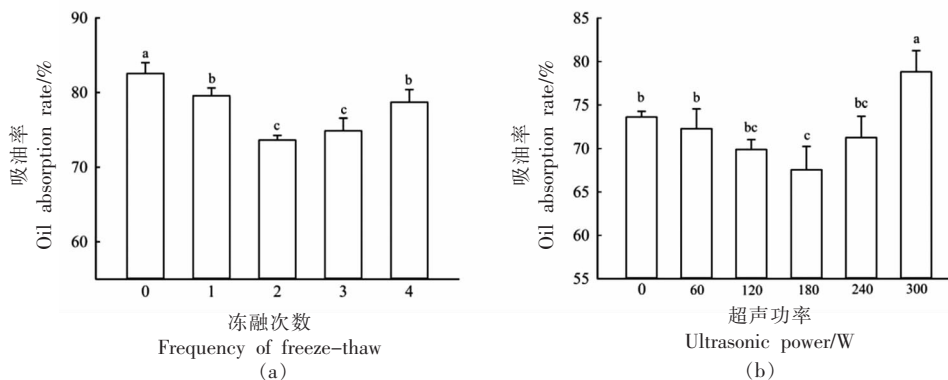
1.4 数据处理

每组试验指标的测定均采取至少3次重复。试验数据采用软件SPSS 24.0进行统计分析,方差分析采用ANOVA分析,多重比较采用Duncan法, $P < 0.05$ 表示差异显著。试验数据以“平均值 \pm 标准差(Mean \pm SD)”表示,并采用Sigma Plot 13.0作图。

2 结果与分析

2.1 不同改性方法对绿豆淀粉吸油率的影响

图1反映的是冻融处理和超声辅助冻融处理绿豆淀粉吸油率的变化。由图1a可以看出,不同冻融循环次数对绿豆淀粉的吸油率影响显著($P < 0.05$),总体呈先降低后升高的趋势。冻融循环2次得到的MBS吸油率最低,从82.5%下降到73.6%。当冻融循环次数 >2 次,其吸油率又发生了显著增加,而始终低于未处理绿豆淀粉,这是由于在反复冻融过程中,冰晶聚集和增大,更易于产生较大的膨胀压力和渗透压力^[26],使淀粉颗粒表面微孔数量增加,故而吸油率略有增加。王玫玫^[12]对木薯淀粉进行反复冻融后也得出了类似结论,2次冻融循环处理后,木薯淀粉的吸油能力最低,相较于原木薯淀粉降低了5.85%。因此,选取冻融循



注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),图2同。

图1 不同冻融循环次数和不同超声功率下吸油率的变化

Fig.1 Changes in oil absorption rate under different freeze-thaw cycles and ultrasonic power

环 2 次的绿豆淀粉进行后续研究。

根据图 1a 的结论,考察了不同超声功率处理的绿豆淀粉,分别经冻融循环 2 次,考察不同超声功率结合冻融对绿豆淀粉吸油率的影响(图 1b)。不同超声功率条件下,FT-MBS 和 U-FT-MBS 的吸油率总体呈降低趋势,与未处理 MBS 相比,随着超声功率的增加,MBS 吸油性发生了显著改变,在超声功率为 180 W 时,经冻融循环 2 次后,绿豆淀粉的吸油率从 73%左右降低到约 66%,这可能是 U-FT 处理对 MBS 结构的影响更大,超声处理会使淀粉颗粒结构变得松散,在冻融过程中,会使水分子进入到淀粉颗粒间,然后淀粉颗粒形成较大的聚合物^[27]。随着超声功率的继续增加(>180 W),U-FT-MBS 的吸油率又开始升高,在 300 W 时,绿豆淀粉的吸油率接近 80%,而仍低于未处理的 MBS。这是由于淀粉分子在超声波产生的机械效应下受到剪切、分散等作用力^[28],在高超声功率下,淀粉颗粒受到更多损坏,导致其形成较多、较大的孔隙,进而增加了吸油率。因此,选取超声功率 180 W,冻融循环 2 次为最适处理参数。

2.2 不同改性方法对绿豆淀粉吸附特性的影响

图 2 反映的是不同改性方法对绿豆淀粉基质吸油率、吸水率和总油吸附率的影响。基质吸油率反映了淀粉颗粒的间隙及空腔的毛细管对油的吸附力。由图 2a 可以看出,改性淀粉基质油吸附率略有增加,与原淀粉相比分别增加 0.03%和 0.08%。这种增加可能是因为冻融处理将水相转化为冰晶并渗透到淀粉颗粒中。然而冰晶比液态水占据更多的空间,这会从淀粉颗粒内部施加更多的压力。这种压力使淀粉颗粒的结构松动,形成了微小的孔洞,从而使油更容易渗透^[12]。总体而言,淀粉基质吸油量增加并不显著($P>0.05$)。FT-MBS 和 U-FT-MBS 吸水率的变化趋势与基质吸油率相似(图 2b),处理后 MBS 的吸水率显著增加($P<0.05$)。与原淀粉相比,FT-MBS 和 U-FT-MBS 的吸水率分别增加了 4.74%和 7.31%。通过淀粉-油模拟油炸体系测定淀粉的总油吸附率如图 2c 所示。MBS 总油吸附率为 33.60%,FT-MBS 和 U-FT-MBS 分别降低至 28.09%和 23.35%,下降显著($P<0.05$),这可能由于在冷冻过程中形成冰晶,对凝胶结构产生物理破坏,羟基裸露,结合水的能力

增强^[29],还有超声的空穴效应使淀粉分子链变短,产生自由基,氢键减少,淀粉分子间相互作用力减弱,直链淀粉间的距离增大,并且反复冻融形成的海绵状结构也可以吸收更多的水,造成吸水率增加^[30]。亲水能力的增强使其在热传递过程中的亲脂性降低,油在淀粉基质中的渗透性降低^[1],即淀粉基质的结构发生了变化。综合以上结果,U-FT-MBS 在油炸制品中具有更低的吸油率。

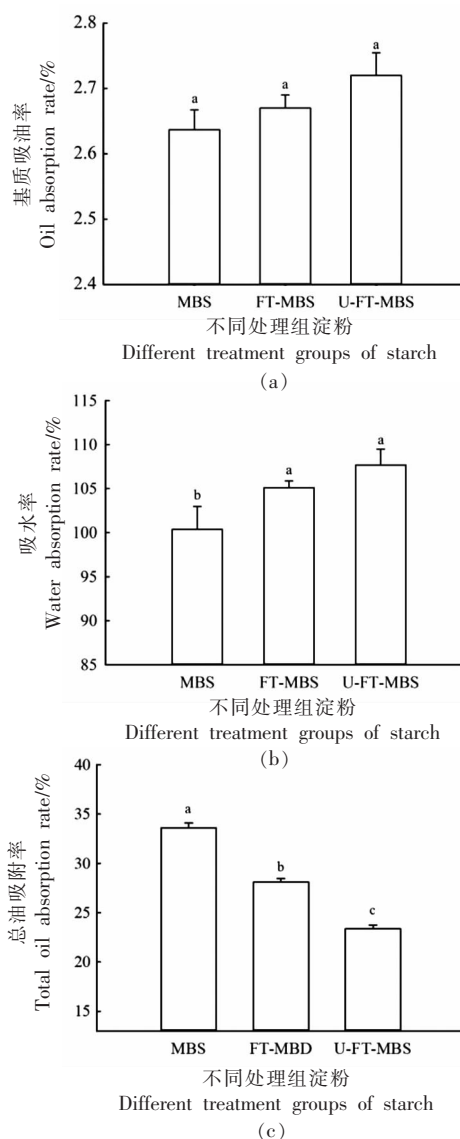


图 2 不同处理组淀粉基质吸油率(a)、吸水率(b)与总油吸附率(c)

Fig.2 Oil absorption rate (a), water absorption rate (b), and total oil adsorption rate (c) of starch matrix in different treatment groups

2.3 不同改性方法对绿豆淀粉结构特性的影响

2.3.1 不同改性方法对绿豆淀粉粒径的影响

表1显示不同改性方法处理的绿豆淀粉的粒径结果。比表面积表示物体每单位质量的总面积,它是评价吸附能力的重要指标。粒径在吸油过程中起着主导作用,粒径越小,淀粉颗粒的吸油率越高,反之越低。也就是比表面积越小,油的吸附能力就越低^[31]。由表1结果表明,U-FT处理MBS比表面积与原淀粉相比显著下降($P<0.05$)。结合图2可以得出,改性淀粉总油吸附率降低可能是由于冻融处理改变了淀粉的粒径,降低了淀粉比表面积。尤其是U-FT-MBS的粒径较FT处理MBS发生了较大改变, D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和 $D_{4.3}$ 均高于MBS和FT-MBS,这可能是因为超声处理会通过空化作用粉

碎淀粉分子,增加淀粉中小颗粒的数量,而且使颗粒表面破裂,从而增加了水分子的渗透,更多的小分子颗粒在冻融循环过程中吸收水分并膨胀成大分子,较大粒径淀粉颗粒的数量也随之增加。与U-FT-MBS相比,MBS的粒径较小,有较大的比表面积,这增加了与油的接触面积,进而增加了持油能力^[32]。而且小淀粉颗粒的膨胀特性更强,这可能会产生更大的空隙,从而在油炸过程中吸收更多的油。Zhang等^[27]利用超声结合冻融处理制备低吸油性玉米淀粉,其淀粉颗粒膨胀,体积增加,结构更致密,与本研究一致。因此,U-FT-MBS吸油率的降低可能由于改性处理增加了其粒径,降低了淀粉颗粒的比表面积。

表1 不同改性方法对绿豆淀粉粒径的影响

Table 1 Effect of different modification methods on the particle size of mung bean starch

淀粉类型	比表面积/(m ² /kg)	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{4.3}/\mu\text{m}$
MBS	213.60 ± 0.57 ^a	10.28 ± 0.04 ^b	18.78 ± 0.15 ^b	29.64 ± 0.37 ^c	20.79 ± 0.17 ^b
FT-MBS	197.13 ± 0.45 ^{ab}	12.89 ± 0.02 ^{ab}	24.81 ± 0.24 ^{ab}	48.14 ± 0.26 ^b	27.86 ± 0.24 ^{ab}
U-FT-MBS	178.01 ± 0.29 ^b	14.48 ± 0.03 ^a	28.96 ± 0.08 ^a	65.27 ± 0.35 ^a	33.05 ± 0.19 ^a

注:不同小写字母表示同列数据差异显著($P<0.05$)。

2.3.2 不同改性方法对绿豆淀粉接触角的影响

接触角反映了液体在固体表面上扩散的湿度,是分析淀粉表面吸附特性的重要直观参数^[31]。接触角的大小直接反映了油相与淀粉样品之间的相互作用。油滴与淀粉表面的接触角如图3所示。所有角度均为 $<90^\circ$,表明淀粉具有天然亲脂性。未处理MBS接触角为 18.3° ,而改性淀粉的接触角增加到 21.3° (FT-MBS)和 27.5° (U-FT-MBS)。Zhu等^[33]研究发现粗糙度的增加可能不利于油滴的扩散。研究结果显示U-FT-MBS有相对高的接触角,这可能是由于组合处理后MBS的表面粗糙度相对较大,抑制了油脂在淀粉表面的扩散。接触角的增加证明处理淀粉的亲脂性降低。

2.3.3 不同改性方法对绿豆淀粉结构的影响

傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FT-IR)光谱是一种用于快速确定淀粉结构的分析方法。FT-MBS和U-FT-MBS结构变化如图4所示。与天然MBS相比,FT-MBS和U-FT-MBS的吸收峰没有出现明显的偏移,也没有新的吸收峰出现或某个特征吸收峰消失,表明冻融和超声辅助冻融

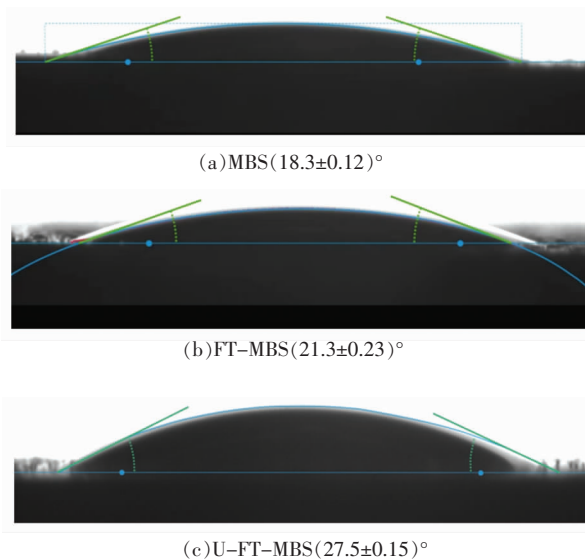


图3 不同处理组绿豆淀粉与油的接触角

Fig.3 Contact angle between mung bean starch and oil in different treatment groups

处理不会改变绿豆淀粉的总体结构,没有引起官能团的产生与消失。然而,与未处理的MBS相比,处理后的MBS吸收峰发生了显著变化,FT-MBS

和 U-FT-MBS 在吸收峰 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 处强度降低, $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 对应于多糖亚甲基的拉伸振动 (CH_2), 这与淀粉的亲脂性有关^[34]。说明 FT-MBS 和 U-FT-MBS 的亲脂性降低。 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰高度之比 ($R_{1047/1022}$) 表示淀粉中短程有序结构的相对含量^[35]。相较于 MBS, U-FT-MBS 的 $R_{1047/1022}$ 的值从 1.139 增加到 1.170, 这可能是由于短链的重结晶增加了有序结构, 或者超声处理主要影响无定形区域, 而对结晶区域影响不大。该结果表明, U-FT 处理改变了 MBS 的短程有序结构。 $995\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰值的强度表示分子中氢键的数量。吸收峰的高度比在 $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 和 $995\ \text{cm}^{-1}$ 处 ($R_{1022/995}$) 代表淀粉和水分子之间的相互作用^[20]。 U-FT-MBS (1.174) $R_{1022/995}$ 的值高于 MBS (1.164), 说明 U-FT 处理的 MBS 与水分子间的作用力增强, 吸水能力增加, 这与图 2 分析结果一致。 综上, U-FT 处理改变了 CH_2 的吸收峰强度, 增强了 MBS 和水分子之间的相互作用, 改变了淀粉的短程有序结构, 从而降低了 MBS 的吸油性。

2.3.4 不同改性方法对绿豆淀粉结晶性质的影响 图 5 反映的是绿豆淀粉长程有序结构的变化情况。原淀粉和改性淀粉在 15° 和 23° 左右均显示单个峰, 在 17° 和 18° 处显示相邻肩峰, 这是 A 型晶体的特征^[25]。 FT 和 U-FT 处理均没有改变淀粉的晶型, 仍保持 A 型结构。然而淀粉的结晶度 (Relative crystallinity, RC) 发生了显著变化, FT-MBS 和 U-FT-MBS 的相对结晶度分别为 30.81% 和 27.88%, 低于 MBS (34.42%)。结晶度的降低主要与晶体有序性的破坏有关, 这是导致淀粉基质吸附率增加的原因之一。 FT-MBS 的 RC 降低, 是由于水进入淀粉颗粒并在冷冻过程中形成冰晶, 颗粒随着冰晶的形成而膨胀, 导致分子间的氢键断裂和晶体排列丢失, 结晶区转变为无定形区, 使得淀粉的结晶度下降^[36]。与 FT 处理结果相比, U-FT-MBS 的 RC 值最小, 这与超声预处理导致更多的水分子进入淀粉颗粒有关, 导致不可逆的结晶序列变化, 从而改变了 MBS 的基质吸附率。

2.3.5 不同改性方法对绿豆淀粉热特性的影响 为了验证改性处理对绿豆淀粉热性能的影响, 对样品 MBS、FT-MBS 和 U-FT-MBS 的热特性进行分析 (见图 6)。淀粉在高温下膨胀和分裂形成糊

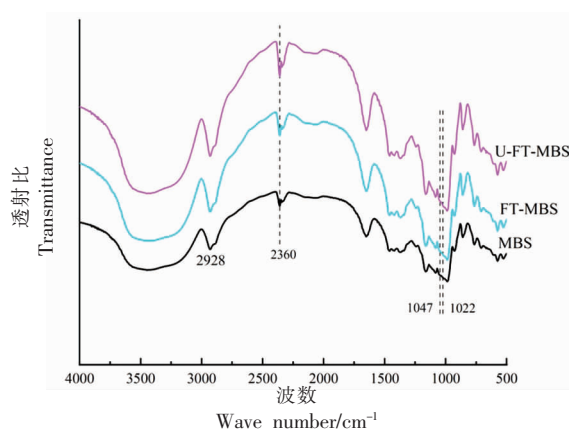


图 4 不同处理组绿豆淀粉的变换红外图谱

Fig.4 Transform infrared spectroscopy of mung bean starch with different treatment groups

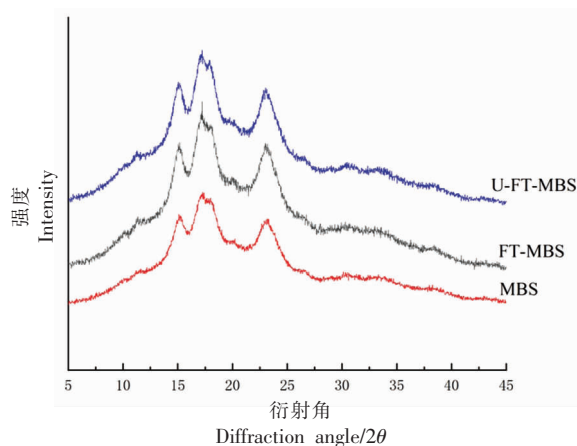


图 5 不同处理组绿豆淀粉的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of mung bean starch from different treatment groups

状溶液, 这个过程称为淀粉糊化^[29]。起始温度 (T_0) 表示淀粉糊化程度。与 FT-MBS 相比, U-FT-MBS 的 T_0 显著升高, 表明糊化过程延迟。 U-FT-MBS 需要更高的温度才能糊化, 这可能会减少 U-FT-MBS 在模拟油炸过程中的吸油量, 从而导致油炸过程中的油含量降低, 这与淀粉颗粒中结晶有序度被破坏有关。糊化焓 (ΔH) 反映解离淀粉晶体区域中双螺旋结构所需的能量^[37]。 ΔH 降低表明破坏双螺旋结构所需的能量较少, 证明淀粉结晶区的双螺旋结构在超声和冻融处理后丢失。该结果与 XRD 的结果一致, DSC 结果再次证实, U-FT 处理减少了油炸过程中淀粉结构的分解, 从而抑制了油的渗透。

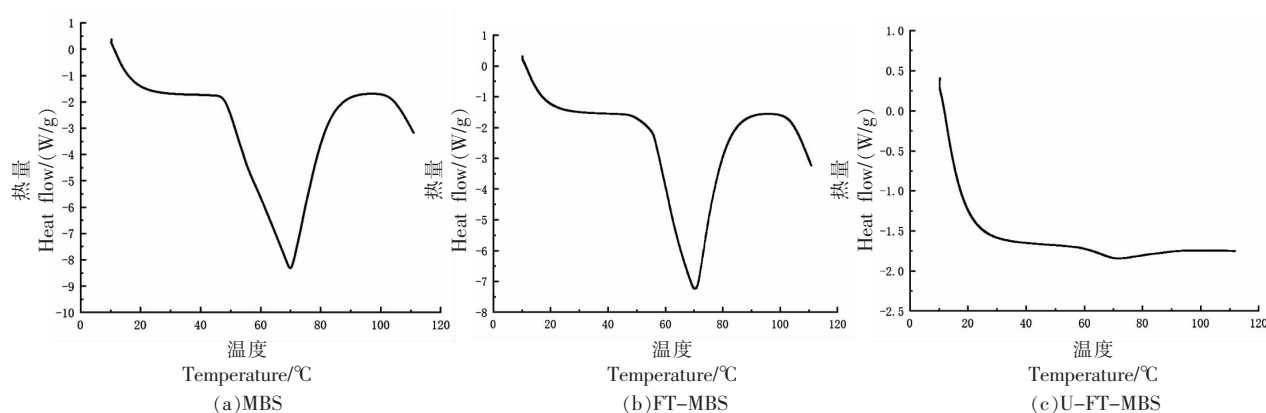


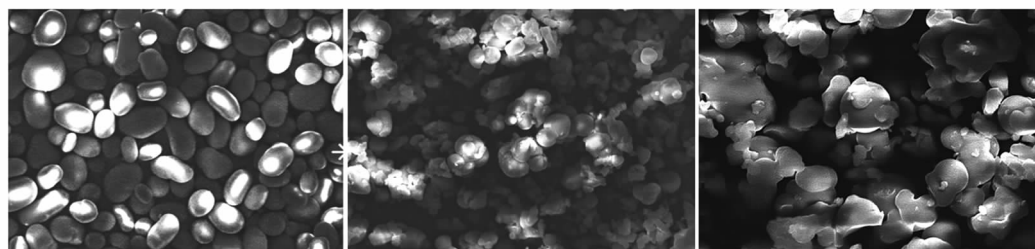
图6 不同处理组绿豆淀粉的DSC图谱

Fig.6 DSC spectra of mung bean starch from different treatment groups

2.3.6 不同改性方法对绿豆淀粉微观结构的影响

淀粉样品的扫描电子显微镜 (SEM) 如图 7 所示。未经处理的 MBS 颗粒表面光滑,呈肾形或椭圆形,这与周淑蓝等^[11]的结论一致。改性处理显著改变了 MBS 的微观结构,FT-MBS 的表面粗糙,结构更致密;U-FT-MBS 的颗粒更大,形状不规则。Zhao 等^[38]研究发现,表面粗糙度的增加抑制了油的吸收。冻融处理可以使淀粉表面粗糙化,淀粉颗粒表面能降低,因此总吸油量降低。这与接触角结果一致。在冻融过程中,水通过淀粉颗粒之间的间隙流入样品内部。当水在冷冻过程中形成冰晶时,

对附近的颗粒施加压力,形成致密结构,有效减少了与油的接触面积。当冰晶在解冻过程中融化成水时,颗粒表面会形成凹痕。通过 U-FT 处理后的淀粉颗粒,在超声作用下形成表面空腔,淀粉颗粒破碎成小颗粒,有利于水分子的渗透,结合冻融处理后,更多的水分子作用于淀粉颗粒,显著影响淀粉颗粒的表面和结构,而且与粒径结果一致,U-FT 处理后 MBS 形成了大的聚集颗粒,比表面积下降,这可能是 U-FT-MBS 吸油率降低的主要原因。



(a)原绿豆淀粉 (b)2次冻融循环处理绿豆淀粉 (c)超声 180 W 后冻融循环 2 次处理绿豆淀粉

图7 不同处理组淀粉的扫描电镜图像

Fig.7 Scanning electron microscopy images of starch from different treatment groups

3 结论

本研究探讨了 FT 和 U-FT 处理对 MBS 吸油特性及结构特性的影响。U-FT 处理方法显著降低了绿豆淀粉的吸油率。其改性处理参数为超声 180 W,冻融循环 2 次,此时,MBS 吸油率较原绿豆淀粉下降了 14.94%;在淀粉-油模拟油炸体系中总油吸附率最低,为 23.35%。结构分析结果得

出,U-FT-MBS 形成了颗粒较大、更为致密的淀粉结构,表面粗糙,减少了与油的接触,这使淀粉在油炸过程中的吸油能力受到抑制。U-FT 处理的 MBS 虽然不会改变淀粉的晶型结构和官能团,但是增加了淀粉的有序结构,降低了淀粉的结晶度;增加了糊化起始温度(T_0),使 ΔH 降低,这些结果均说明 U-FT 处理减少了油炸过程中淀粉结构的

分解,从而抑制了油的渗透。综上,超声辅助冻融会显著降低绿豆淀粉的吸油率,这为淀粉基食品的开发和绿豆淀粉应用领域的拓展提供了研究思路。

参 考 文 献

- [1] 王静, 刘远晓, 温纪平. 淀粉基油炸制品吸油率调控方法的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(11): 252-259.
WANG J, LIU Y X, WEN J P. Research progress on the regulation method of oil absorption rate of starch-based fried products[J]. Food Science, 2023, 44(11): 252-259.
- [2] 刘欣, 曹荣安, 陈洪生, 等. 不同淀粉对低脂羊肉酥肉品质的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(19): 32-38.
LIU X, CAO R A, CHEN H S, et al. Effect of different starches on the quality of low fat lamb pastry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(19): 32-38.
- [3] ÁLVAREZ C, KOOLMAN L, WHELAN M, et al. Effect of pre-slaughter practises and early post-mortem interventions on sheep meat tenderness and its impact on microbial status[J]. Foods, 2022, 11(2): 181.
- [4] 张宇, 陆宁, 蒲顺昌. 不同类型淀粉对油炸挂糊猪肉品质的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2022, 49(4): 675-680.
ZHANG Y, LU N, PU S C. Effects of different starches on the quality of deep-fried battered pork slices[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2022, 49(4): 675-680.
- [5] SHIH F, DAIGLE K. Oil uptake properties of fried batters from rice flour[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1999, 47(4): 1611-1615.
- [6] 翟金玲, 陈季旺, 肖佳妍, 等. 玉米淀粉对油炸外裹糊鱼块品质的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(21): 20-25.
ZHAI J L, CHEN J W, XIAO J Y, et al. Effect of corn starch in batters on quality of deep-fried, battered and breaded fish nuggets[J]. Food Science, 2015, 36(21): 20-25.
- [7] 任顺成, 李翠翠, 邓颖颖. 鹰嘴豆、饭豆、绿豆淀粉性质的比较[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(1): 61-64.
REN S C, LI C C, DENG Y Y. Comparison of starch properties of chickpea mung bean and rice bean[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011, 26(1): 61-64.
- [8] 温沐潮. 绿豆淀粉及其衍生物制备脂肪替代物工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2021.
WEN M C. Study on preparation technology of fat substitute from mung bean starch and its derivatives [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2021.
- [9] 侯蕾, 韩小贤, 郑学玲, 等. 土豆淀粉和绿豆淀粉理化性质的比较研究 [J]. 食品研究与开发, 2013(24): 1-4.
HOU L, HAN X X, ZHENG X L, et al. Comparative study on physicochemical properties of potato starch and mung bean starch[J]. Food Research and Development, 2013(24): 1-4.
- [10] 肖金玲. 绿豆荳草苷对肝癌的抑制作用及加工方式对其活性的影响[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2020.
XIAO J L. The inhibitory effect of orientin in mung bean on liver cancer and the effect of processing mode on its activity[D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2020.
- [11] 周淑蓝, 叶发银, 赵国华. 绿豆淀粉的性质、改性及其应用[J]. 中国食品学报, 2022, 22(4): 450-461.
ZHOU S L, YE F Y, ZHAO G H. The properties, modification and application of mung bean (*Vigna radiata* L. Wilczek) starch[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(4): 450-461.
- [12] 王玫玫. 冻融处理对淀粉吸油特性及模拟油炸对冻融淀粉吸油特性的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2019.
WANG M M. Effects of freeze-thawing on starches oil absorption characteristics of freeze-thawing starches[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2019.
- [13] ZHANG J, YU P B, FAN L P, et al. Effects of ultrasound treatment on the starch properties and oil absorption of potato chips[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105347.
- [14] TAO H, WANG P, ALI B, et al. Structural and functional properties of wheat starch affected by multiple freezing/thawing cycles [J]. Starch -Stärke, 2015, 67(7/8): 683-691.
- [15] KAUR B, ARIFFIN F, BHAT R, et al. Progress in

- starch modification in the last decade[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 26(2): 398–404.
- [16] WANG M M, LIU C, SONG S X, et al. Effect of frying on total oil adsorption of freeze-thawed and raw starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107621.
- [17] LIU Y, GAO J M, WU H, et al. Molecular, crystal and physicochemical properties of granular waxy corn starch after repeated freeze-thaw cycles at different freezing temperatures[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 133 (15): 346–353.
- [18] YOUSIF E I, GADALLAH M G E, AFAF M, et al. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality[J]. *Annals of Agricultural Sciences*, 2012, 57 (1): 19–27.
- [19] ADIL M F, SUSHIL D, CHAO L, et al. Effects of palm oil on structural and *in vitro* digestion properties of cooked rice starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1080–1085.
- [20] CHEN L, TIAN Y Q, BAI Y X, et al. Effect of frying on the pasting and rheological properties of normal maize starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 85–95.
- [21] 段春月. 板栗淀粉理化特性及老化机理研究[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2021.
- DUAN C Y. Study on physicochemical properties and aging mechanism of chestnut starch [D]. Qinhuangdao: Hebei Normal University of Science & Technology, 2021.
- [22] CORREIA P, CRUZ-LOPES L, BEIRAO-DA-COSTA L. Morphology and structure of chestnut starch isolated by alkali and enzymatic methods[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(2): 313–319.
- [23] HAO H A, LI Q, BAO W J, et al. Relationship between physicochemical characteristics and *in vitro* digestibility of chestnut (*Castanea mollissima*) starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 193–199.
- [24] ZHANG X T, ZHANG M, ADHIKARI B. Recent developments in frying technologies applied to fresh foods [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 98: 68–81.
- [25] 郝赫男. 不同热处理对大米及糯米淀粉理化性质和体外消化性的影响研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- HAO H N. Effect of different heat treatment on the physicochemical properties and *in vitro* digestibility of starches from normal rice and waxy rice[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- [26] QIAN D, CHANG P R, MA X. Preparation of controllable porous starch with different starch concentrations by the single or dual freezing process [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1181–1186.
- [27] ZHANG S Y, LI Q, ZHAO Y, et al. Preparation and characterization of low oil absorption corn starch by ultrasonic combined with freeze-thaw treatment[J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 15: 100410.
- [28] KARWASRA B L, KAUR M, GILL B S. Impact of ultrasonication on functional and structural properties of Indian wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivar starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 1858–1866.
- [29] 韩蕊, 许秀颖, 侯景瑶, 等. 冻融循环次数对超声改性玉米淀粉凝胶特性和结构的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(2): 9–17.
- HAN R, XU X Y, HOU J Y, et al. Effect of number of freeze-thaw cycles on the properties and structure of ultrasonically modified corn starch gel[J]. *Food Science*, 2023, 44(2): 9–17.
- [30] 吴立夏, 林景兰. 超声波对淀粉性质影响的研究[J]. *现代食品*, 2017(13): 122–125.
- WU L X, LIN J L. Study on the effect of ultrasonic on the properties of starch[J]. *Modern Food*, 2017(13): 122–125.
- [31] GUO P, YU J L, WANG S J, et al. Effects of particle size and water content during cooking on the physicochemical properties and *in vitro* starch digestibility of milled durum wheat grains[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 445–453.
- [32] 陈龙. 油炸过程中淀粉结构变化与吸油特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- CHEN L. Investigation on the structural changes and oil absorption of starch during frying [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.
- [33] ZHU C Y, LI G S, XING Y W, et al. Adhesion forces for water/oil droplet and bubble on coking coal surfaces with different roughness[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 31(4): 681–687.
- [34] SANTHA N, SUDHA K G, VIJAYAKUMARI K P,

- et al. Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 1990, 102(5): 705–712.
- [35] SEVENOU O, HILL S, FARHAT I, et al. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2002, 31(1): 79–85.
- [36] 赵安琪, 于雷, 杨末, 等. 冻融处理对淀粉颗粒结构和性质影响的研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2017(7): 203–208.
- ZHAO A Q, YU L, YANG M, et al. Research progress in the effect of freeze–thawing treatment on starch granules[J]. *China Food Additives*, 2017(7): 203–208.
- [37] LUO Y, HAN X Y, SHEN M Y, et al. Mesona chinensis polysaccharide on the thermal, structural and digestibility properties of waxy and normal maize starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112(3): 106317.
- [38] ZHAO H, LOCK–YEE L, VARUN S. Fabrication, surface properties, and origin of superoleophobicity for a model textured surface[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27(10): 5927.

Effect of Ultrasound–Assisted Freeze–Thaw Treatment on the Oil Absorption Rate and Structural Characteristics of Mung Bean Starch

LIU Xin¹, MIAO Xue¹, CHEN Hongsheng¹, DIAO Jingjing^{2*}, LI Meiqi¹

¹College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, Heilongjiang

²National Coarse Cereals Engineering Research Center, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, Heilongjiang)

Abstract In order to reduce the oil absorption of mung bean starch (MBS) on the basis of maintaining its crispy characteristics, this paper used mung bean starch (MBS) as raw material to investigate the effects of freeze–thawed (FT) and ultrasonically–assisted freeze–thawed (U–FT) treatments on the effects of freeze–thawed (FT) and ultrasonic–assisted freeze–thawed (U–FT) treatments on the oil–absorption characteristics and structural properties of mung bean starch. The influence of ultrasound–assisted freeze–thawed treatment on the changes of oil absorption and structural properties of MBS was evaluated by analyzing the oil absorption rate, adsorption properties, particle size distribution, contact angle, functional groups, crystalline properties, thermal properties and microstructure. The results showed that both FT–MBS and U–FT–MBS decreased the oil absorption of starch, in which ultrasonic power of 180 W and two freeze–thaw cycles resulted in a significant decrease in the oil absorption of MBS ($P<0.05$) and a remarkable increase in the water absorption of starch ($P<0.05$). And the total oil adsorption rate of MBS obtained from both treatments reduced by 5.51% and 10.25% respectively in starch–oil simulated frying system compared to the original starch. The results of structural characterization revealed that FT–MBS had a rough surface and a denser structure; U–FT–MBS particles had larger and irregular shapes, and the changes in the moiety and rough surface altered the starch’s oleophobicity. The two treatments resulted in a decrease in the specific surface area of the MBS particles and an enlarged average particle size, which resulted in an increase in the oleophobicity of the starch granules and a decrease in the degree of crystallinity by 3.61% and 6.54%, respectively. Taken together, the modified treatments reduced the oil absorption of MBS before and after frying. A significant reduction in oil absorption was observed for U–FT–MBS, which was attributed to the fact that this treatment enhanced the interaction between MBS and water molecules, altered the short–range ordered structure of starch, delayed the pasting process, and reduced the decomposition of the starch structure during deep–frying, which in turn inhibited the penetration of oil.

Keywords mung bean starch; freeze–thaw treatment; ultrasonic assisted freeze–thaw treatment; oil absorption rate; structural characteristics