

单糖对莲子淀粉回生特性的影响

Effect of monosaccharide on the retrogradation of lotus seed starch

陈悦宇^{1,2} 欧雨嘉^{1,2} 曾红亮^{1,2} 张怡^{1,2} 郑宝东

CHEN Yue-yu^{1,2} OU Yu-jia^{1,2} ZENG Hong-liang^{1,2} ZHANG Yi^{1,2} ZHENG Bao-dong^{1,2}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002;

2. 福建省特种淀粉品质科学与加工技术重点实验室, 福建 福州 350002)

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Quality Science and Processing Technology in Special Starch, Fuzhou, Fujian 350002, China)

摘要:从晶体结构、分子结构以及分子量等方面研究单糖(葡萄糖和果糖)对莲子淀粉回生特性的影响。X-射线衍射、核磁共振与红外光谱研究结果表明,葡萄糖和果糖能够抑制莲子淀粉重结晶,复合体系中结晶度、双螺旋结构和短程有序结构减少、无定型区占比增加,说明葡萄糖和果糖抑制淀粉回生。葡萄糖抑制淀粉回生的作用更为显著,可能与葡萄糖—水分子间相互作用增强有关。凝胶渗透色谱分析结果显示,与单一莲子淀粉相比,葡萄糖与莲子淀粉复合体系的分子量 M_n 和 M_w 显著增加,而果糖体系的 M_n 和 M_w 明显降低;提示葡萄糖促进淀粉分子量的增加是其影响体系回生的关键因素。

关键词:莲子淀粉;葡萄糖;果糖;结构;回生

Abstract: Effects of monosaccharide (glucose and fructose) on the retrogradation of lotus seed starch were studied from the aspects of crystal structure, molecular structure and molecular weight. The results of X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance and infrared spectrum showed that glucose and fructose could inhibit the recrystallization of lotus seed starch. The crystallinity, double helix structure and short-range ordered structure decreased, and the proportion of amorphous area increased in the composite system, indicating that glucose and fructose might inhibit the retrogradation of starch. The inhibition of glucose on starch retrogradation was more significant than fructose, which might be related to the enhancement of glucose-water interaction. Gel permeation

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:31701552);福建省高校领军人才资助计划项目(编号:660160190);福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助(编号:KLA18058A);福建省自然科学基金杰出青年项目(编号:2019J06012)

作者简介:陈悦宇,男,福建农林大学在读硕士研究生。

通信作者:郑宝东(1967—),男,福建农林大学教授,博士。

E-mail: zbdfst@163.com

收稿日期:2020-02-15

chromatography analysis showed that the molecular weight M_n and M_w of glucose and lotus seed starch composite system increased significantly when compared with lotus seed starch alone, while the M_n and M_w of fructose system decreased significantly.

Keywords: lotus seed starch; glucose; fructose; structure; retrogradation

单糖主要包括葡萄糖和果糖等,葡萄糖和果糖对淀粉回生的影响已有众多报道,但结论不一。大部分的研究^[1-2]显示葡萄糖和果糖具有抑制淀粉回生的作用,能够表现出良好的抗剪切能力和抗老化能力。然而,亦有研究报道葡萄糖和果糖能够促进淀粉回生,如 Babic 等^[3]的研究,以热焓特性为指标,葡萄糖对 4 °C 冷藏至 14 d 玉米淀粉回生的影响不显著,而果糖则具有促进作用;对木薯淀粉的回生,葡萄糖和果糖均显示明显的促进作用。由上可见,葡萄糖和果糖对淀粉回生的影响取决于糖的种类、淀粉类型和贮藏时间等因素。

莲子是中国的特产经济作物,淀粉含量高达 50% (干基),尤其直链淀粉含量高,易于老化回生,严重影响莲子产品的持水性、质构等品质特性^[4-5]。林鸳鸯^[6]研究葡萄糖和果糖等对莲子淀粉糊化特性的影响,结果表明,与果糖相比,葡萄糖—淀粉体系的回生值更低,冷稳定性更好。然而,目前葡萄糖和果糖对莲子淀粉回生特性影响的研究鲜见报道。另外,淀粉回生的研究方法包括流变法、热分析法、X 射线以及光谱分析(如红外光谱、核磁共振)等^{[7]29}。其中,X 射线、红外光谱以及核磁共振技术能够从结构特性方面表征淀粉的回生程度,但是,这类技术很少应用于糖类对淀粉回生影响的研究中。

试验拟以莲子淀粉为研究对象,采用 X-射线衍射、核磁共振以及傅里叶红外光谱研究单糖(葡萄糖和果糖)对莲子淀粉晶体结构、双螺旋结构以及短程有序结构等结

构特性的影响,以探讨葡萄糖和果糖对莲子淀粉回生特性的影响,进一步通过凝胶渗透色谱分析不同复合体系分子量的差异性,以期对糖类影响淀粉回生及其作用机理的研究提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

新鲜冻莲:绿田(福建)食品有限公司,用于提取莲子淀粉(参照 Zhang 等^[8]的方法);

葡萄糖、果糖:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验仪器

高压灭菌器:SYQ-DSX-280B 型,上海申安医疗器械厂;

数显电热鼓风干燥箱:101-0ES 型,济南金光仪器设备有限公司;

单室真空包装机:DZQ400/2D 型,温州市新达包装机械有限公司;

摇摆式粉碎机:BZFS-04C 型,西安宝正实业公司;

X-射线衍射仪:X' Pert Pro MPD X 型,荷兰 Philips 仪器有限公司;

核磁共振光谱仪:AVIII 400 MHz WB 型,德国 Bruker 公司;

傅里叶红外光谱仪:Nicolet 360 型,美国 Thermo Nicolet 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 以蒸馏水为溶剂,分别配制 5 g/100 mL 葡萄糖和果糖水溶液,随后添加 10 g/100 mL 莲子淀粉,并在室温下混合搅拌 30 min。以不添加单糖的莲子淀粉为对照,搅拌均匀后装于真空袋中,进一步将莲子淀粉及其单糖混合溶液置于沸水浴加热预糊化处理 2 min,随即采用 121 °C 压热处理溶液 15 min,冷却至室温后,分别在 4 °C 下贮藏 0, 1, 7 d,所制备的回生样品经冷冻干燥、粉碎、过 100 目筛后,置于干燥器皿中待用。

样品编号:RLS、RLS1、RLS7 分别表示压热处理后未回生、回生 1 d 和 7 d 的莲子淀粉;RLS+Glu0、RLS+Glu1、RLS+Glu7 分别表示葡萄糖存在下压热处理后未回生、回生 1 d 和 7 d 的莲子淀粉;RLS+Fru0、RLS+Fru1、RLS+Fru7 分别表示果糖存在下压热处理后未回生、回生 1 d 和 7 d 的莲子淀粉。

1.3.2 X 射线衍射图谱测定 所制备的莲子淀粉回生样品采用 X-射线衍射仪进行测定,参照 Zeng 等^[9]的方法。测定条件:X-射线发生器管压 40 kV,电流 30 mA,发射狭缝 0.25 nm,铜 K α 射线,扫描角度 2θ 5°~45°,扫描速度 0.02°/min,扫描方式为连续扫描。数据采用 Jade 5.0 进行处理,参照赵本山等^[10]的研究方法分析结晶区、亚结晶区和结晶度,计算公式:

$$P_{S_1} = \frac{S_1}{S_a + S_1 + S_2} \times 100\%, \quad (1)$$

$$P_{S_2} = \frac{S_2}{S_a + S_1 + S_2} \times 100\%, \quad (2)$$

$$C = \frac{S_1 + S_2}{S_a + S_1 + S_2} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

P_{S_1} ——结晶区, %;

P_{S_2} ——亚结晶区, %;

C ——结晶度, %;

S_1 ——结晶区面积;

S_2 ——亚结晶区面积;

S_a ——无定形区面积。

1.3.3 ^{13}C CP/MAS 固体核磁共振测定 取 200~300 mg 淀粉样品采用 ^{13}C CP/MAS 固体核磁共振技术扫描,参照陈钊杰^[11]的方法略作修改,试验条件: ^{13}C 共振频率 100.63 MHz,采集时间 0.025 s,接触时间 1.8 ms,魔角旋转转速 6 kHz。数据采用 MestReNova 软件进行处理。其中,淀粉无定形区的特征峰 C4 峰相对占比的计算公式:

$$P_{C_4} = \frac{S_{C_4}}{S_{C_1} + S_{C_4} + S_{C_{2,3,5}} + S_{C_6}} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

P_{C_4} ——C4 峰相对占比, %;

S_{C_i} —— C_i 峰拟合的相对面积。

1.3.4 红外光谱测定 采用傅立叶红外光谱仪对所制备的莲子淀粉回生样品进行扫描测定。将淀粉样品和溴化钾于 105 °C 烘箱中干燥至衡重后,称取 20 mg 淀粉样品和 1 000 mg 溴化钾置于玛瑙研钵中,在红外灯下研磨均匀,压片后红外光谱扫描。测定条件:扫描波长 400~4 000 cm^{-1} 、扫描次数 32、分辨率 4 cm^{-1} ^[12]。

1.3.5 凝胶渗透色谱分析 采用凝胶渗透色谱分析样品的分子量。精确称取 0.05 g 样品于 50 mmol/L DMSO (LiBr) 溶液中,定容至 25 mL;将溶液 90 °C 加热并磁力搅拌 2 h,随后 25 °C 搅拌 24 h 至样品完全溶解,12 000 \times g 离心 20 min 后取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜即得进样样品。测定条件:Shodex P851-806 色谱柱,柱温 50 °C; Water WISH-01 进样器,进样量 1 mL;Shodex RI-101 示差检测器,温度 38 °C,波长 664.1 nm;流动相含有 50 mmol/L DMSO (LiBr) 溶液,流速 0.35 mL/min;折光指数增量 $dn/dc = 0.066$ ^[13]。数据分析采用 ASTRA 6.1 软件。

1.4 数据处理

试验结果以平均值 \pm 标准差表示,采用 DPS 9.50 数据分析软件单因素方差分析 LSD 法分析数据差异,显著性水平 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 单糖对莲子淀粉 X 射线衍射图谱的影响

无序的淀粉分子重结晶形成有序结构的现象称为淀粉回生,其重结晶过程可以通过 X 射线衍射进行表征^[14-15]。单糖(葡萄糖和果糖)对莲子淀粉 X 射线衍射图谱的影响如图 1 所示。结果表明,未回生的莲子淀粉在 2θ 为 $15.01^\circ, 17.04^\circ, 22.76^\circ$ 时出现强衍射峰,回生 1 d 和 7 d 时,莲子淀粉在 2θ 为 15.01° 处的衍射峰迁移至 14.71° ,并且在 2θ 为 $19.68^\circ, 23.82^\circ$ 处均出现新增的弱衍射峰,表明回生的莲子淀粉为 B 型晶体结构^[8]。添加葡萄糖和果糖后,未回生的莲子淀粉主要衍射峰为 2θ 16.82° 和 19.52° ;回生 1 d 和 7 d 时,复合物的衍射图谱与单一的莲子淀粉相似,其中葡萄糖与淀粉复合体系的衍

射峰 2θ 23.86° 在回生 7 d 时才出现,可能是因葡萄糖能够抑制莲子淀粉 B 型晶体结构的形成导致的。

单糖对莲子淀粉结晶度的影响,如表 1 所示。结果表明,莲子淀粉的结晶度随着回生时间的增加而增加 ($P<0.05$),回生 0~1 d 莲子的淀粉结晶度增加幅度远大于回生 1~7 d 莲子的。这可能是由淀粉短期回生和长期回生的速率的快慢引起的,其短期回生主要由直链淀粉的快速重结晶引起的,回生速率较快,通常十几小时内即可完成;而淀粉长期回生则是由支链淀粉的长期重结晶所致,回生速率较慢,回生时间以天计,甚至长达几周以上^[16]。

添加葡萄糖后,莲子淀粉的结晶度显著低于单一的莲子淀粉,回生 1 d 后莲子淀粉的重结晶速度便显著降低,回生 1 d 和 7 d 样品间结晶度的差异不显著 ($P>0.05$)。

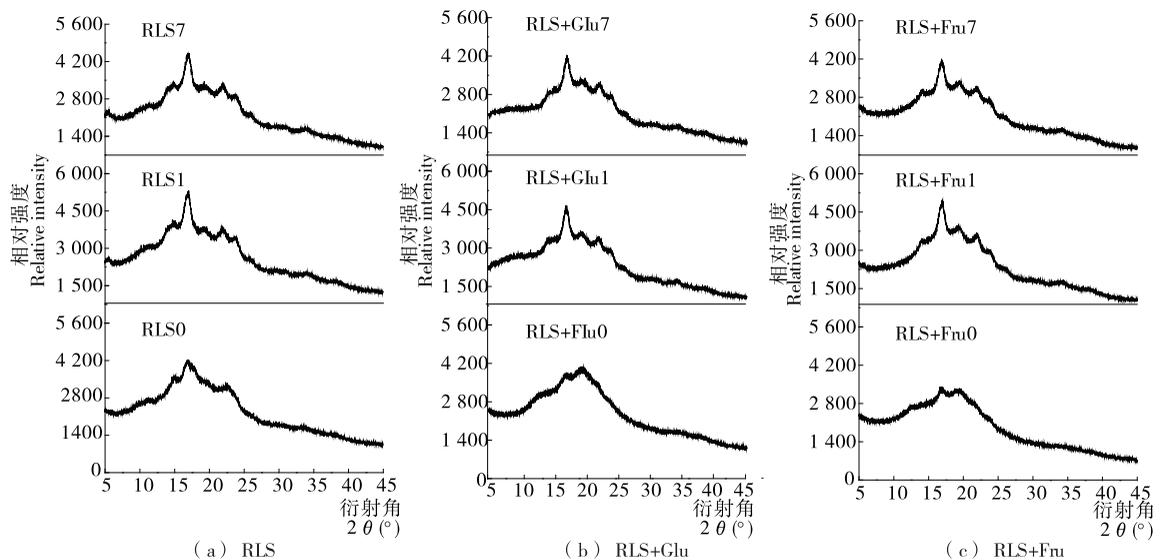


图 1 单糖对莲子淀粉 X 射线衍射图谱的影响

Figure 1 Effects monosaccharide on the XRD spectrum of lotus seed starch

表 1 单糖对莲子淀粉结晶度的影响[†]

Table 1 Effects monosaccharide on the crystallinity of lotus seed starch

样品	衍射峰 $2\theta / (^\circ)$	结晶区 / %	亚结晶区 / %	相对结晶度 / %
RLS0	15.01, 17.04, 22.76	7.05 ± 0.11^{aC}	14.62 ± 0.15^{aC}	21.66 ± 0.04^{aC}
RLS1	14.71, 17.04, 19.68, 22.01, 23.82	10.89 ± 0.02^{aB}	19.35 ± 0.06^{aB}	30.24 ± 0.04^{aB}
RLS7	14.71, 17.04, 19.22, 22.01, 23.97	11.39 ± 0.02^{aA}	20.61 ± 0.24^{aA}	32.00 ± 0.25^{aA}
RLS+Glu0	16.82, 19.52	6.44 ± 0.45^{bB}	11.66 ± 0.48^{cB}	18.10 ± 0.20^{cB}
RLS+Glu1	14.27, 17.02, 19.54, 22.40	8.35 ± 0.73^{cA}	14.76 ± 1.16^{bA}	23.11 ± 0.46^{cA}
RLS+Glu7	14.27, 17.25, 19.65, 22.34, 23.86	8.67 ± 0.42^{bA}	16.05 ± 1.12^{bA}	24.72 ± 1.19^{cA}
RLS+Fru0	16.85, 19.48	5.68 ± 0.19^{cC}	13.32 ± 0.10^{bC}	19.00 ± 0.16^{bC}
RLS+Fru1	14.04, 17.03, 19.59, 22.05, 23.57	9.87 ± 0.05^{bB}	16.13 ± 0.36^{bB}	26.00 ± 0.34^{bB}
RLS+Fru7	14.04, 17.02, 19.59, 21.99, 23.57	11.29 ± 0.10^{aA}	17.25 ± 0.17^{bA}	28.54 ± 0.07^{bA}

[†] 小写字母不同代表不同样品同一贮藏时间的相关指标数据差异显著, $P<0.05$; 大写字母不同代表同一样品不同贮藏时间的相关指标数据差异显著, $P<0.05$ 。

同样,添加果糖后,莲子淀粉的结晶度显著低于单一的莲子淀粉,但其作用效果弱于葡萄糖,回生 1 d 和 7 d 样品间结晶度的差异显著($P < 0.05$)。由此说明,葡萄糖和果糖均能抑制莲子淀粉重结晶从而延缓淀粉回生,葡萄糖抑制淀粉回生作用的效果高于果糖。该结果与马红静^[17]的研究报道相似,从糊化和质构特性分析,小分子糖对糯米淀粉凝胶老化的抑制效果为海藻糖>蔗糖>葡萄糖>果糖。目前普遍认为,糖类对淀粉回生的抑制作用可能在于:①糖分子与淀粉分子链的相互作用能够稳定淀粉基质,延缓淀粉重结晶;②糖分子与水分子之间的相互作用,影响淀粉重结晶所需的水分子,从而抑制淀粉回生^[1,18]。葡萄糖对莲子淀粉结晶区(由结晶线度较高级的高级微晶构成)和亚结晶区(结晶线度较小的初级微晶)均有显著的抑制效果($P < 0.05$),而果糖对莲子淀粉结晶区形成的抑制作用较弱,甚至对长期回生莲子淀粉的结晶区形成影响不显著($P > 0.05$),可能是葡萄糖和果糖影响莲子淀粉回生差异的原因之一。另外,葡萄糖和果糖影响莲子淀粉回生差异也可能是由不同类型糖分子与水分子间相互作用引起的。葡萄糖和果糖分子上平伏羟基可以与相邻的水分子形成氢键作用,其平伏羟基数目分别为 4.56 和 2.62^[19-20]。这使得葡萄糖与水分子间相互作用高于果糖与水分子间的,阻碍水分子的运动,可能导致葡萄糖-淀粉体系中重结晶所需的水分减少,引起体系中淀粉回生程度较低。此外,研究^[6]表明,葡萄糖和果糖引起莲子淀粉体系黏度增加,葡萄糖的增黏作用较小,显示了更好的稳定性。由此可见,体系黏度的变化也可能是影响淀粉回生的关键因素。

2.2 单糖对莲子淀粉固体核磁共振波谱的影响

采用¹³C CP/MAS 固体核磁共振波谱分析单糖对莲子淀粉分子结构的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,莲子淀粉及其单糖复合物的核磁共振波谱相似,回

生时间对莲子淀粉核磁共振波谱的影响主要在于 C1 区 106~96 的化学位移(详见表 2)。淀粉核磁共振波谱 C1 区可以反映其晶体类型,A-型晶体在 102,101,100 处出现 3 个峰;B-型晶体在 101,100 处出现 2 个峰;C-型晶体结构由 A-型和 B-型晶体构成,可表现为双峰或者三峰,取决于不同类型晶体含量的高低^[21-22]。对于 C 型晶体结构的莲子原淀粉而言,其 C1 振动区在 101.60,100.35,99.60 处出现 3 个峰^[23]。压热法处理后未回生的莲子淀粉在 C1 区 3 重结晶峰结构消失,在 103.09 出现振动峰,而 104~102 出现 C1 的多样性峰可能与晶体区的单螺旋结构或无定型区的分布有关^[24-25]。说明压热处理严重破坏了莲子淀粉的晶体结构,具有单螺旋结构的直链淀粉分子浸出,淀粉分子处于无序态。回生时间的增加至 1 d,莲子淀粉在 C1 区的振动峰 103.09 偏移至 102.95 处,在 101.22,100.02 处出现新增的 B-型晶体的特征振动峰,说明在冷藏过程中莲子淀粉分子重结晶(回生)形成 B-型晶体结构。回生 7 d 时,C1 区峰位发生一定的偏移但无新增振动峰,分别为 102.78,101.11,100.05,说明回生时间并未影响莲子淀粉的晶体结构类型。

与单一的莲子淀粉相比,添加葡萄糖和果糖时未回生的莲子淀粉在 C1 区除了新增 103.10 附近振动峰,还分别保留了 B 型晶体结构在 100.33 和 99.69 处的振动峰。说明葡萄糖和果糖可在一定程度上保护莲子淀粉晶体结构不被高温破坏。张珊等^[2]在小分子糖对木薯淀粉晶体结构和糊化特性影响的研究中也发现,葡萄糖和果糖能够稳定淀粉的结晶区,引起淀粉糊化温度和糊化焓提高。淀粉的 C4 区可以反映其无定型区含量的高低,对比不同单糖对莲子淀粉 C4 峰相对占比 P_{C4} 的影响,如表 2 所示,随着回生时间的增加,莲子淀粉的 P_{C4} 增加显著降低($P < 0.05$),表明随着淀粉回生其结晶度增加,无定型区占比减少。与单一的莲子淀粉相比,葡萄糖和果糖导致莲子淀粉

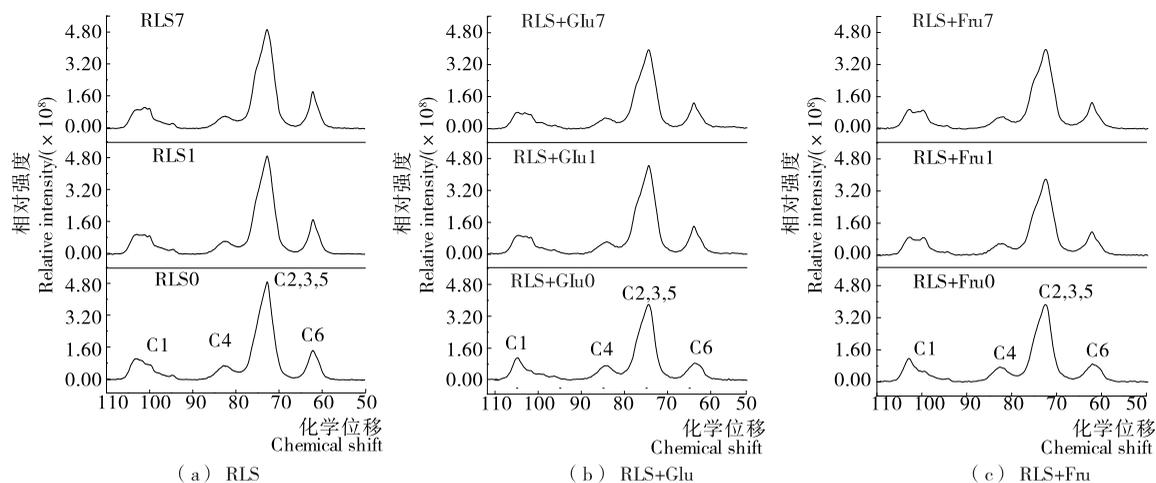


图 2 单糖对莲子淀粉¹³C CP/MAS 固体核磁共振波谱的影响

Figure 2 Effects of monosaccharide on the ¹³C CP/MAS NMR spectrum of lotus seed starch

表 2 单糖对莲子淀粉化学位移与 C4 峰相对占比的影响[†]

Table 2 Effects monosaccharide on the chemical shifts and relative proportions of the C4 peaks of lotus seed starch

样品	化学位移				$P_{C4}/\%$
	C1	C4	C2,3,5	C6	
RLS0	103.09	82.80	72.69	62.09	8.54 ± 0.63^{cA}
RLS1	102.95,101.22,100.02	82.68	72.71	62.07	6.90 ± 0.08^{cB}
RLS7	102.78,101.11,100.05	82.48	72.74	61.12	6.65 ± 0.08^{cC}
RLS+Glu0	103.14,100.33	82.33	72.76	62.00	10.67 ± 0.08^{aA}
RLS+Glu1	102.92,101.30,100.12	82.46	72.71	62.23	7.49 ± 0.08^{aB}
RLS+Glu7	103.08,101.47,100.23	82.83	72.73	62.24	7.13 ± 0.14^{aB}
RLS+Fru0	103.11,99.69	82.85	72.72	62.26	10.07 ± 0.15^{bA}
RLS+Fru1	102.87,101.03,99.92	82.34	72.66	62.36	7.25 ± 0.09^{bB}
RLS+Fru7	102.99,101.03,100.05	82.12	72.65	62.36	6.93 ± 0.10^{bC}

[†] 小写字母不同代表不同样品同一贮藏时间的数据差异显著, $P < 0.05$; 大写字母不同代表同一样品不同贮藏时间的数据差异显著, $P < 0.05$ 。

的 P_{C4} 增加 ($P < 0.05$), 且葡萄糖的作用效果高于果糖; 说明葡萄糖和果糖添加尤其是葡萄糖能够使得莲子淀粉无定形区含量增加, 与其结晶区和亚结晶区占比减少有关, 与 X 射线衍射测定的结果相一致。

2.3 单糖对莲子淀粉红外光谱的影响

采用傅里叶红外光谱研究单糖对莲子淀粉分子结构的影响, 结果如图 3 所示。结果表明, 葡萄糖和果糖添加后莲子淀粉红外光谱与单一莲子淀粉的相似, 没有发现差异性特征峰, 说明葡萄糖和果糖对莲子淀粉的改性属于物理改变。

对于淀粉的红外光谱, 波谱带 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰对

淀粉的晶体结构十分敏感, $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰与淀粉的无定形结构密切相关, $1\ 047, 1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰强度的比值 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 能够反映淀粉的晶体结构(短程有序结构), 被认为与淀粉老化程度密切相关^[26-27]。单糖对莲子淀粉 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 值影响的结果如表 3 所示, 结果显示: 随着回生时间的增加, 莲子淀粉及其单糖复合物的 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 值显著提高 ($P < 0.05$), 是由于淀粉回生引起体系短程有序结构的增加。添加葡萄糖和果糖后, 莲子淀粉复合体系的 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 值显著降低 ($P < 0.05$), 葡萄糖-莲子淀粉体系的 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 值相较于果糖-莲子淀粉体系更低。该结果与 X 射线衍射测定的结晶度和核磁共振测定的 P_{C4} 结果

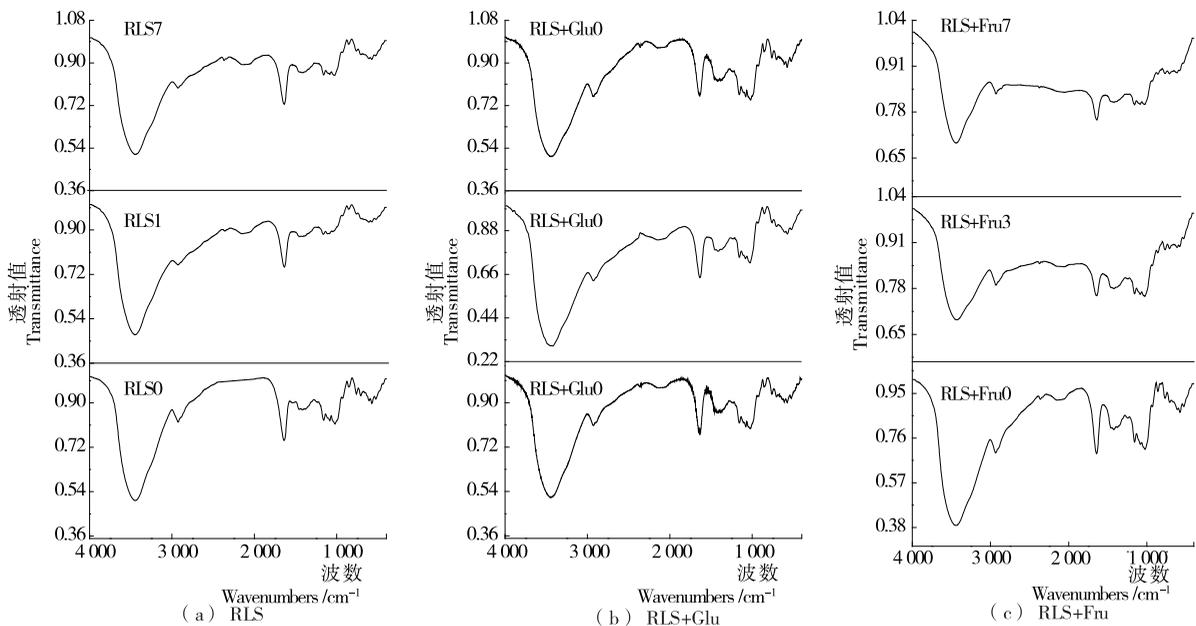


图 3 单糖对莲子淀粉红外光谱的影响

Figure 3 Effects monosaccharide on the FTIR spectrum of lotus seed starch

表 3 单糖对莲子淀粉分子有序结构 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 与 $R_{995/1\ 022}$ 值的影响[†]

Table 3 Effects monosaccharide on the ordered structure of $R_{1\ 047/1\ 022}$ and $R_{995/1\ 022}$ values of lotus seed starch

样品	$R_{1\ 047/1\ 022}$	$R_{995/1\ 022}$
RLS0	0.987±0.001 ^{aC}	0.978±0.003 ^{aC}
RLS1	0.997±0.003 ^{aB}	0.982±0.003 ^{aB}
RLS7	1.013±0.001 ^{aA}	0.991±0.003 ^{aA}
RLS+Glu0	0.961±0.001 ^{cC}	0.911±0.011 ^{cC}
RLS+Glu1	0.985±0.003 ^{cB}	0.943±0.010 ^{cB}
RLS+Glu7	0.994±0.002 ^{cA}	0.951±0.007 ^{bA}
RLS+Fru0	0.973±0.004 ^{bC}	0.959±0.007 ^{bC}
RLS+Fru1	0.991±0.001 ^{bB}	0.977±0.001 ^{bB}
RLS+Fru7	1.003±0.001 ^{bA}	0.985±0.003 ^{aA}

[†] 小写字母不同代表不同样品同一贮藏时间的相关指标数据差异显著, $P < 0.05$; 大写字母不同代表同一样品不同贮藏时间的相关指标数据差异显著, $P < 0.05$ 。

相一致,表明葡萄糖和果糖能够抑制莲子淀粉短程有序结构的形成,延缓淀粉老化程度,相比之下葡萄糖的抑制作用更佳。正如 2.1 中所论述的,葡萄糖和果糖对淀粉回生抑制作用的强弱的原因与其和水分子间相互作用的差异有关。张晓宇^{[7]35}对于小分子糖(海藻糖、蔗糖和葡萄糖)影响木薯淀粉红外光谱的研究结果显示,同样冷藏条件下的 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 值大小顺序如下:不含糖淀粉胶 > 含葡萄糖淀粉胶 > 含蔗糖淀粉胶 > 含海藻糖淀粉胶,表明海藻糖、蔗糖和葡萄糖均能抑制木薯淀粉的老化,且抑制能力依次减小,与三者所带的平伏羟基数目不同(海藻糖 8.00 个,蔗糖 6.30 个,葡萄糖 4.56 个)有关。

波谱带 995 cm^{-1} 则与 C-6 处羟基的分子内氢键有关,能够反映水合晶体的吸收振动^[26]。相较于 $R_{1\ 047/1\ 022}$, $995, 1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度的比值 $R_{995/1\ 022}$ 值更能够反映淀粉的螺旋结构^[8, 28]。单糖对莲子淀粉 $R_{995/1\ 022}$ 值影响的结果与 $R_{1\ 047/1\ 022}$ 值相似(详见表 3),莲子淀粉 $R_{995/1\ 022}$ 值随着回生时间的增加而增加 ($P < 0.05$),表明体系中淀粉分子链回生过程中重组形成双螺旋结构。除了回生 7 d 的莲子淀粉与果糖复合体系,莲子淀粉与葡萄糖、果糖复合体系的 $R_{995/1\ 022}$ 值均低于单一的莲子淀粉 ($P < 0.05$)。说明葡萄糖和果糖能够抑制莲子淀粉双螺旋结构的形成,果糖对长期回生过程中莲子淀粉双螺旋结构的形成无明显的抑制作用,与其对淀粉回生程度的影响高度一致。

2.4 单糖对莲子淀粉分子量的影响

采用凝胶渗透色谱分析单糖对莲子淀粉分子量的影响,结果如表 4 所示。添加葡萄糖后,莲子淀粉复合物的分子量 M_w 、 M_n 以及分散系数 M_w / M_n 均高于单一的莲

子淀粉。一般地,高分子量淀粉链在空间上重聚成双螺旋状结构的难度高于低分子量淀粉链,使得低分子量淀粉链比高分子量淀粉链更易于回生^[29]。基于此,推测葡萄糖与水分子的相互作用,葡萄糖添加引起莲子淀粉分子量的增大也是其抑制回生的关键因素。添加果糖后,莲子淀粉复合物的分子量 M_w 、 M_n 以及分散系数 M_w / M_n 均低于单一的莲子淀粉,可能是上述红外 $R_{995/1\ 022}$ 值结果中果糖对长期回生过程中莲子淀粉双螺旋结构的形成无明显的抑制作用的因素之一。理论上,莲子淀粉—果糖复合体系中低分子链淀粉链相比于单一的莲子淀粉更易于回生。然而,试验结果显示,这种低分子量特性对于该体系淀粉回生的影响并不占主导作用,具体的原因有待进一步研究。

表 4 单糖对莲子淀粉分子量的影响[†]

Table 4 Effects monosaccharide on the molecular weight of lotus seed starch

样品	M_n / Da	M_w / Da	M_w / M_n
RLS0	6.001×10^6	1.485×10^7	2.475
RLS1	1.034×10^7	2.139×10^7	2.069
RLS7	1.152×10^7	2.883×10^7	2.502
RLS+Glu0	9.781×10^6	2.477×10^7	2.532
RLS+Glu1	9.656×10^6	3.106×10^7	3.217
RLS+Glu7	1.249×10^7	3.285×10^7	2.630
RLS+Fru0	4.748×10^6	1.031×10^7	2.171
RLS+Fru1	7.459×10^6	1.438×10^7	1.928
RLS+Fru7	9.029×10^6	2.104×10^7	2.330

[†] M_n 数均分子量, M_w 重均分子量, M_w / M_n 分子的多分散指数。

3 结论

基于结构特性的分析结果表明葡萄糖和果糖对压热处理下莲子淀粉的晶体结构具有保护作用,同时能够抑制回生过程中莲子淀粉重结晶、分子双螺旋结构和短程有序结构的形成,表现出良好的抗老化能力。葡萄糖和果糖抑制淀粉回生的效果为葡萄糖 > 果糖,可能不同类型糖分子与水分子间相互作用的差异以及葡萄糖促进淀粉分子量增加等因素有关。在老化过程中单糖与莲子淀粉相互作用的机制尚未明确,未来可以通过分子模拟技术开展相关的研究。

参考文献

[1] DOROTA G. Effect of saccharides on gelatinization and retrogradation of modified potato starch[J]. Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, 2011, 11(1): 19.
 [2] 张珊, 倪春蕾, 张高鹏, 等. 小分子糖对马铃薯淀粉晶体结构、糊化特性和冻融稳定性的影响[J]. 中国食品学报, 2019,

- 19(8): 49-59.
- [3] BABIĆ J, ŠUBARIĆ D, MILICEVIĆ B, et al. Influence of trehalose, glucose, fructose, and sucrose on gelatinisation and retrogradation of corn and tapioca starches[J]. *Czech J Food Sci*, 2009, 27: 151-157.
- [4] GUO Ze-bin, ZENG Shao-xiao, LU Xu, et al. Structural and physicochemical properties of lotus seed starch treated with ultra-high pressure[J]. *Food Chemistry*, 2015, 186(1): 223-230.
- [5] ZHENG Ming-jing, SU Han, LUO Meng-lin, et al. Effect of hydrocolloids on the retrogradation of lotus seed starch undergoing an autoclaving-cooling treatment[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(3): 466-474.
- [6] 林驾缘. 莲子淀粉糊特性的研究与应用[D]. 福州: 福建农林大学, 2011: 27.
- [7] 张晓宇. 小分子糖对木薯淀粉性质的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [8] ZHANG Yi, ZENG Hong-liang, WANG Yi, et al. Structural characteristics and crystalline properties of lotus seed resistant starch and its prebiotic effects[J]. *Food Chemistry*, 2014, 155: 311-318.
- [9] ZENG Shao-xiao, CHEN Bing-yan, ZENG Hong-liang, et al. Effect of microwave irradiation on the physicochemical and digestive properties of lotus seed starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(12): 2 442-2 449.
- [10] 张本山, 张友全, 杨连生, 等. 淀粉多晶体系的亚微晶结构研究[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2001, 29(6): 27-30.
- [11] 陈钊杰. 莲子抗性淀粉形成动力学及体外益生作用的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2019: 17.
- [12] 张可, 修琳, 赵城彬, 等. 预糊化处理对荞麦淀粉理化特性的影响[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2019, 47(2): 67-74.
- [13] 陈秉彦. 莲子淀粉微波效应研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2015: 25.
- [14] SHENG Long, LI Pei-shan, WU Hui-qing, et al. Tapioca starch-pullulan interaction during gelation and retrogradation[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2018, 96: 432-438.
- [15] AMBIGAIPALAN P, HOOVER R, DONNER E, et al. Retrogradation characteristics of pulse starches[J]. *Food Research International*, 2013, 54(1): 203-212.
- [16] MATIGNON A, TECANTE A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 43-52.
- [17] 马红静. 小分子糖对糯米淀粉糊化特性和质构特性的影响研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2015: 18-20.
- [18] KOHYAMA K, NISHINARI A. Effects of soluble sugars on gelatinization and retrogradation on sweet potato starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39: 1 406-1 410.
- [19] BAKER L A, RAYASDUARTE P. Freeze-thaw stability of amaranth starch and the effects of salt and sugars[J]. *Cereal Chemistry*, 1998, 75(3): 301-307.
- [20] UEDAIRA H, UEDAIRA H. Sugar-water interaction from diffusion measurements[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1985, 14(1): 27-34.
- [21] VEREGIN R P, FYFE C A, MARCHESSAULT R H, et al. Characterization of the crystalline A and B starch polymorphs and investigation of starch crystallization by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR[J]. *Macromolecules*, 1986, 19: 873-880.
- [22] 满建民, 蔡金文, 徐斌, 等. 作物淀粉晶体结构的波谱分析[J]. *作物学报*, 2012, 38(4): 691-698.
- [23] ZHENG Ming-jing, SU Han, YOU Qing-jiang, et al. An insight into the retrogradation behaviors and molecular structures of lotus seed starch-hydrocolloid blends[J]. *Food Chemistry*, 2019, 295: 548-555.
- [24] FLORES-MORALES A, JIMÉNEZ-ESTRADA M, MORA-ESCOBEDO R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 61-68.
- [25] LIN Jheng-hua, WANG Shu-wen, CHANG Yung-ho. Effect of molecular size on gelatinization thermal properties before and after annealing of rice starch with different amylose contents[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(1): 156-163.
- [26] VAN SOEST J J G, TOURNOIS H, WIT D. D, et al. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 279: 201-214.
- [27] VAN SOEST J J G, WIT D D, TOURNOIS H, et al. Retrogradation of potato starch as studied by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Starch/Stärke*, 1994, 46: 453-457.
- [28] 刘培玲. 高静压致淀粉糊化及重结晶过程微观结构的变化及机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2012: 17-25.
- [29] VAMADEVAN V, BERTOFT E. Impact of different structural types of amylopectin on retrogradation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 88-96.