

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.03.004

支链聚合度对菠萝蜜种子淀粉理化特性的影响

Effect of the degree of amylopectin polymerization on physicochemical properties of jackfruit seed starch

张雨桐^{1,2} 张彦军¹ 朱科学¹ 徐飞¹ZHANG Yu-tong^{1,2} ZHANG Yan-jun¹ ZHU Ke-xue¹ XU Fei¹李士泽² 吴刚¹ 谭乐和¹LI Shi-ze² WU Gang¹ TAN Le-he¹

(1. 中国热带农业科学院香料饮料研究所,海南 万宁 571533;

2. 黑龙江八一农垦大学食品学院,黑龙江 大庆 163319)

(1. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Spice and Beverage Research Institute, Wanning, Hainan 571533, China; 2. Heilongjiang Bayi Agricultural University, College of Food Science, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

摘要:从菠萝蜜种子淀粉(jackfruit seed starch, JFSS)分离直链淀粉和支链淀粉,将相同直链淀粉(50%)混合 5 种不同支链淀粉,制备具有不同支链聚合度的 JFSS (M1', M5', M6', M11' 和 BD'),探究支链聚合度对 JFSS 理化特性的影响。结果显示: M1' 具有最低的支链聚合度(189 506), BD' 具有最高的支链聚合度(431 481)。随着支链聚合度增加, 5 种 JFSS 样品的脱水收缩、凝胶化焓、峰值黏度、谷值黏度、崩解值、最终黏度、回生值、相对结晶度和吸光度比分别从 72.87%、15.59 J/g、4 755 cP、3 548 cP、1 207 cP、5 751 cP、2 203 cP、33.22%、1.56 (M1') 降低至 66.79%、13.84 J/g、2 717 cP、1 971 cP、746 cP、3 158 cP、1 187 cP、27.94%、1.45 (BD')。然而转变温度和糊化温度分别从 48.19、60.39、75.32、77.55 °C (M1') 升高到 52.39、64.54、78.47、81.60 °C (BD')。冻融稳定性、热特性、结晶结构、短程分子序列的结果表明,支链聚合度是影响淀粉理化特性的重要结构因素。

关键词:菠萝蜜;种子;淀粉;支链淀粉;聚合度;理化特性

Abstract: The amylose and amylopectin were separated by jack-

fruit seed starch (JFSS), and the same amylose (50%) was mixed with five different types of amylopectin to prepare JFSS (M1', M5', M6', M11', and BD') with different degree of amylopectin polymerization. The effect of the degree of amylopectin polymerization on physicochemical properties of JFSS was investigated. M1' had the lowest degree of amylopectin polymerization (189 506), while BD' had the highest (431 481). As the degree of amylopectin polymerization increased, the syneresis, gelatinization enthalpy, peak viscosity, trough viscosity, breakdown, final viscosity, setback, relative crystallinity, and absorbance ratios of the five JFSS samples decreased from 72.87%, 16.59 J/g, 4 755 cP, 3 548 cP, 1 207 cP, 5 751 cP, 2 203 cP, 33.22%, and 1.56 (M1') to 66.79%, 11.04 J/g, 2 717 cP, 1 971 cP, 746 cP, 3 158 cP, 1 187 cP, 27.94%, and 1.45 (BD'), respectively. However, the transition temperatures and pasting temperature increased from 48.19, 60.39, 75.32 °C and 77.55 °C (M1') to 52.39, 64.54, 78.47, and 81.60 °C (BD'), respectively. The results of the freeze-thaw stability, thermal properties, crystalline structure, and short-range molecular order indicated that the degree of amylopectin polymerization is an important structural factor that can affect the physicochemical properties of starch.

Keywords: jackfruit; seed; starch; amylopectin; degree of polymerization; physicochemical properties

菠萝蜜 (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) 为桑科 (*Moraceae*), 起源于印度, 目前在中国海南、广东和广西等地均有种植, 主栽品种主要是马来西亚 1~6 号和 11 号等。菠萝蜜由外皮、黄色果肉、鳞茎和种子组成, 种子

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31671816);海南省自然科学基金创新研究团队项目(编号:2017CXTD018)

作者简介:张雨桐,女,黑龙江八一农垦大学在读硕士研究生。

通信作者:张彦军(1982—),男,中国热带农业科学院香料饮料研究所副研究员,博士。

E-mail: zhangyanjun0305@163.com

谭乐和(1968—),男,中国热带农业科学院香料饮料研究所研究员,本科。E-mail: tlh3687@163.com

收稿日期:2018-10-09

富含大量淀粉,占干物质的60%~80%^[1]。前期研究发现菠萝蜜种子淀粉(jackfruit seed starch,JFSS)具有特殊的功能特性,例如低黏性、小粒径、高溶解度、强吸水和吸油能力等;并且具有独特的结构,包括高比例的A链(DP 6~12)、低比例的B2链(DP 13~24)和B3链(DP≥37)以及较短的平均链长^[2-3]。也有研究^[4]报道JFSS是一种包埋微胶囊的新型壁材。因此,JFSS可作为研究淀粉精细结构的优质材料之一。

淀粉作为一种天然高分子物质,广泛应用于食品加工领域,其理化特性直接关系到淀粉质食品的食品品质及贮藏稳定性等,因此受到食品科研人员的广泛关注^[5]。近年来研究^[6-7]发现,淀粉理化特性受淀粉组成(直链淀粉和支链淀粉的比例、脂质复合物的量)、分子结构(直链淀粉和支链淀粉分子量、支链淀粉链长分布)和结晶结构(结晶类型、结晶区和无定形区的比)等影响。然而,支链聚合度对淀粉理化特性影响的研究未见报道。

本课题组^[1]前期研究JFSS性质时发现,分离的支链淀粉具有不同聚合度,且不同品种JFSS的理化特性存在显著差异。本研究拟以不同聚合度的支链淀粉和不同品种JFSS直链淀粉混合成的菠萝蜜淀粉为研究对象,采用差式扫描量热仪(Differential scanning calorimetry,DSC)、快速黏度分析仪(Rapid visco analyser,RVA)、X-射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)和衰减全反射傅里叶变化红外光谱(Attenuated total reflectance-Fourier transformed infrared,ATR-FTIR)比较支链聚合度对JFSS理化特性影响的差异性,为解析JFSS分子结构提供理论借鉴;探究不同支链聚合度与JFSS理化特性间的相关性,并基于不同支链聚合度,分析冻融稳定性、热特性、糊化特性、结晶结构和短程分子有序度间的相关性,为解析支链聚合度对JFSS理化特性的影响机理提供参考,为进一步探究淀粉结构提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

菠萝蜜种子:海南兴隆本地品种(BD)和异国引进品种马来西亚1号(M1)、马来西亚5号(M5)、马来西亚6号(M6)、马来西亚11号(M11),中国热带农业科学院香料饮料研究所;

硫代硫酸钠、盐酸、无水乙醇、甲醇:分析纯,西陇科学股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

差式扫描量热仪:Q2000型,美国TA公司;

快速黏度分析仪:TechMaster型,澳大利亚Perten公司;

多功能X-射线衍射仪:D1-system型,英国Bede

公司;

衰减全反射傅里叶变换近红外光谱:Nicolet 6700型,美国Thermo公司;

离心机:LXJ-IIB型,上海安亭科学仪器厂;

冷冻干燥机:Scientz-18ND型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

水浴恒温振荡器:SHZ-C型,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

电热恒温鼓风干燥箱:Blue pard型,上海一恒科学仪器有限公司;

脱壳机:SY-100C型,台州市鲨鱼食品机械有限公司;

多功能磨浆机:HX-PB908型,佛山市海迅电器有限公司;

胶体磨:80型,上海科劳机械厂。

1.2 方 法

1.2.1 菠萝蜜种子淀粉的提取 根据文献^[8]修改如下:使用脱壳机将种子去壳,用磨浆机粗粉碎,再于胶体磨细粉碎。过200目筛后,水洗去除可溶性糖。5 000 g/min离心10 min,沉淀与0.5 mol/L硫代硫酸钠按质量比1:1混合搅拌36 h。再次离心(5 000 g/min,10 min),刮去沉淀物上层褐色皮,多次水洗后用1.0 mol/L盐酸中和至pH 7.0。离心(5 000 g/min,10 min),沉淀用质量分数50%无水乙醇进一步洗涤。沉淀物冷冻干燥至水分含量低于13%,得到JFSS。

1.2.2 直链淀粉和支链淀粉的分离 根据文献^[2]修改如下:JFSS加蒸馏水配制成质量分数3%,100℃水浴摇床加热1 h,5 000 g/min离心10 min,沉淀物保存备用,上清液加入1/2体积无水乙醇,静置12 h后,再次离心(5 000 g/min,10 min),沉淀为湿直链淀粉。上述保存的沉淀物加蒸馏水配制成质量分数3%,100℃水浴摇床加热1 h,离心(5 000 g/min,10 min),所得沉淀加入甲醇配制成质量分数80%,涡旋5 min,离心(5 000 g/min,10 min),沉淀即为湿支链淀粉。湿直链淀粉和支链淀粉冷冻干燥至水分含量<13%,即得到直链淀粉和支链淀粉。

1.2.3 支链聚合度的测定 根据文献^[2]修改如下:使用高效尺寸排阻色谱—多角度激光光散射—示差折光联用技术测定支链淀粉的重均分子量(weight-average molar mass, M_w)和数均分子量(number-average molar mass, M_n)。重均聚合度(weight-average degree of polymerization,DP_w)、数均聚合度(number-average degree of polymerization,DP_n)和分散度(dispersity,D)按式(1)、(2)计算。

$$DP_w/DP_n = \frac{M_w/M_n}{162}, \quad (1)$$

$$D = \frac{DP_w}{DP_n}, \quad (2)$$

式中:

DP_w ——重均聚合度, g/mol;

DP_n ——数均聚合度, g/mol;

M_w ——重均分子量, g/mol;

M_n ——数均分子量, g/mol;

162——无水葡萄糖分子量^[9], g/mol;

D ——分散度, g/mol。

1.2.4 重组菠萝蜜种子淀粉的制备 M1 直链淀粉和不同聚合度支链淀粉(M1、M5、M6、M11 和 BD)按质量比 1:1 混合。5 种重组 JFSS 样品分别命名为 M1'、M5'、M6'、M11' 和 BD'。

1.2.5 冻融稳定性测定 根据文献[10]修改如下:样品加蒸馏水配制成质量分数 6%, 100 °C 水浴摇床加热 30 min, 将糊状物装入称重后的离心管中密封。-18 °C 下冷冻 24 h, 30 °C 解冻 6 h 进行交替冷冻和解冻。5 000 g/min 离心 10 min, 沉淀物称重, 此冻融循环重复 5 次。将每个循环后分离水的重量作为脱水收缩的程度。

$$c = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

c ——脱水收缩, %;

m_1 ——凝胶分离出的液体重量, g;

m_2 ——离心前凝胶总重量, g。

1.2.6 差式扫描量热仪分析 根据文献[1]修改如下: 2 mg 样品与 4 μ L 蒸馏水按质量比 1:2 混合, 铝坩埚密封, 室温平衡 24 h。以 10 °C/min 从 10 °C 加热至 100 °C。测定起始温度(T_o)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_c), 通过对峰面积积分计算样品凝胶化焓(ΔH_g)。

1.2.7 快速黏度分析仪分析 根据文献[7]修改如下: 3 g 样品加入铝筒, 再加 25 mL 蒸馏水。前 10 s 浆速 960 r/min 分散样品, 整个试验的剩余时间浆速保持在 160 r/min。浆液 50 °C 平衡 1 min 后, 以 6 °C/min 加热至 95 °C, 保持 5 min, 再以 6 °C/min 冷却至 50 °C, 保持 2 min。记录峰值黏度(peak viscosity, PV)、谷值黏度(trough viscosity, TV)、崩解值、最终黏度(final viscosity, FV)、回生值、糊化温度(pasting temperature, PT)和峰值时间。

1.2.8 X-射线衍射仪分析 根据文献[7]修改如下:分析前, 样品 50 °C 平衡至水分恒定 9%。衍射条件为铜靶, 电压 40 kV, 电流 200 mA, Cu-K α 辐射波长 0.154 nm。起始角度 4°, 终止角度 40°, 发散狭缝 1°, 防发散狭缝 1°, 接受狭缝 0.2 mm, 扫描速度 4°/min。相对结晶度按式(4)计算。

$$RC = \frac{m_1}{m_2}, \quad (4)$$

式中:

c ——相对结晶度, %;

m_1 ——结晶峰面积;

m_2 ——总面积。

1.2.9 衰减全反射傅里叶变化红外光谱分析 根据文献[10]修改如下:分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 64 次, 空气为背景。800~1 200 cm⁻¹ 区域自去卷积。半带宽 26 cm⁻¹, 增强因子 2.4, 计算 1 047/1 022 cm⁻¹ 吸光度高度比。

1.3 统计分析

采用 SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析, 统计学上 $P < 0.05$ 为显著, $P < 0.01$ 为极显著; Origin 8.5 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 支链聚合度

5 种支链淀粉的 DP_w 、 DP_n 和 D 结果见表 1, 其范围分别为 189 506~431 481, 120 370~344 444 和 1.144~1.574, 5 种支链淀粉的 DP_w 、 DP_n 和 D 存在显著差异 ($P < 0.05$)。M1 支链淀粉的 DP_w 和 DP_n 最低, 而 BD 支链淀粉的 DP_w 和 DP_n 最高。菠萝蜜支链淀粉与前人^[11]报道大宗作物淀粉的 DP_w 结果相比, 蜡质大米淀粉的 DP_w (442 154~928 000) 较高, 而小麦支链淀粉的 DP_w (4 101~6 463) 较低^[12]。同时, 与 DP_n 的研究结果相比, 蜡质大米淀粉(47 483)^[13] 和大麦支链淀粉(5 726~8 000)^[14] 的 DP_n 较低。产生上述差异的原因可能是不同的淀粉来源、种植环境和淀粉组成等^[15]。 D 表示分子大小差异范围, M1 支链淀粉的 D 最高, M5 支链淀粉样品的 D 最低, 这表明 M1 分子大小差异最大, M5 分子大小差异最小。

表 1 5 种 JFSS 样品的支链聚合度[†]

Table 1 Degree of amylopectin polymerization of five JFSS samples ($n=3$)

样品	DP_w	DP_n	D
M1	189 506 \pm 572 ^e	120 370 \pm 240 ^e	1.574 \pm 0.02 ^a
M5	322 840 \pm 476 ^d	282 099 \pm 273 ^d	1.144 \pm 0.02 ^c
M6	378 395 \pm 429 ^c	303 704 \pm 401 ^c	1.246 \pm 0.01 ^b
M11	408 024 \pm 632 ^b	330 864 \pm 357 ^b	1.233 \pm 0.03 ^{bc}
BD	431 481 \pm 381 ^a	344 444 \pm 439 ^a	1.253 \pm 0.04 ^b

[†] 同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 冻融稳定性

脱水收缩是反复冻融时水与淀粉凝胶分离的一种现象, 可以用于评估淀粉的冻融稳定性^[16]。5 种 JFSS 样品的脱水收缩结果见表 2, 其脱水收缩范围分别为 62.47%~72.87% (M1'), 61.53%~71.51% (M5'), 58.71%~69.69% (M6'), 57.23%~68.61% (M11'), 56.36%~66.79% (BD')。以 M1' 样品为例, 冻融循环从

表 2 5次冻融循环的脱水收缩[†]Table 2 Syneresis during five freeze-thaw cycles ($n=3$)

样品	1次	2次	3次	4次	5次
M1'	62.47±0.34 ^a	65.36±0.37 ^a	68.54±0.49 ^a	70.46±0.65 ^a	72.87±0.52 ^a
M5'	61.53±0.29 ^a	64.28±0.56 ^a	67.73±0.32 ^a	68.38±0.67 ^b	71.51±0.48 ^a
M6'	58.71±0.42 ^b	62.77±0.46 ^b	65.29±0.29 ^b	66.73±0.42 ^c	69.69±0.61 ^b
M11'	57.23±0.33 ^{bc}	60.16±0.27 ^c	63.37±0.28 ^c	65.54±0.61 ^c	68.61±0.66 ^{bc}
BD'	56.36±0.27 ^c	59.83±0.31 ^c	61.28±0.26 ^d	62.64±0.59 ^d	66.79±0.50 ^c

† 同列不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

第1次到第5次,脱水收缩从62.47%增加到72.87%。根据 Katekhong 等^[17]报道,淀粉凝胶的脱水收缩取决于冻融循环的次数,与本研究结果相同,表明脱水收缩随着冻融循环次数的增加而增加。

5次冻融循环 JFSS 样品的脱水收缩范围分别为 56.36%~62.47% (1次), 59.83%~65.36% (2次), 61.28%~68.54% (3次), 62.64%~70.46% (4次), 66.79%~72.87% (5次)。5种不同支链聚合度的 JFSS 样品的脱水收缩存在显著差异($P<0.05$)。以1次循环为例, M1'的脱水收缩最高(62.47%), BD'的脱水收缩最低(56.36%),其他4次循环中也发现相同的趋势。根据上述研究结果可知,随着支链聚合度降低,脱水收缩逐渐升高。为了更好地解析支链聚合度对 JFSS 理化特性的影响,本研究通过 DSC、RVA、XRD 和 FTIF 进一步分析 JFSS 的理化特性。

2.3 热特性

5种 JFSS 样品的热特性见表3和图1,其 T_o 、 T_p 、 T_c 和 ΔH_g 的范围分别为 48.19~52.39, 60.39~64.54, 75.32~78.47 °C 和 13.84~15.59 J/g。5种不同支链聚合度的 JFSS 样品的热特性存在显著差异($P<0.05$)。Zhang 等^[3]报道,天然 JFSS 的 T_o 、 T_p 、 T_c 和 ΔH_g 分别为 70.49~84.91, 76.01~87.83, 88.31~96.58 °C 和 8.66~16.78 J/g。与上述结果对比,本研究中5种 JFSS 样品的 T_o 、 T_p 和 T_c 较低,但 ΔH_g 与天然 JFSS 相似,可能是由于直链和支链淀粉的比例不同所导致的。已经报道大米^[18]和小麦^[19]淀粉的 T_o 、 T_p 、 T_c 和 ΔH_g 分别为 55.6~

64.4 °C、63.0~74.0 °C、70.9~79.6 °C、9.0~13.0 J/g 和 55.2~54.1 °C、59.7~61.0 °C、74.7~82.7 °C、16.3~20.9 J/g, JFSS 的 T_o 、 T_p 和 T_c 与大米和小麦淀粉相似,但 ΔH_g 高于大米淀粉、低于小麦淀粉,上述差异可能是不同的种植环境、淀粉来源和淀粉组成所导致^[20-21]。

5种 JFSS 样品的 T_o 、 T_p 和 T_c 随着支链聚合度增加而增加, ΔH_g 随着支链聚合度增加而降低。M1'的 T_o 、 T_p 和 T_c 最低,但 ΔH_g 最高,而 BD'的 T_o 、 T_p 和 T_c 最高,但 ΔH_g 最低。正如 Zhang 等^[1]报道,较低转变温度的 JFSS 显示较高 ΔH_g , 归因于 JFSS 形成更多支链微晶,但较为无序,形成的结晶并不完美和稳定。因此, M1'形成的晶体不完美,稳定性不均匀,而 BD'显示相反结果。Zhang 等^[10]表明, ΔH_g 增加是由于淀粉形成了更多的晶体,因此需要更多能量才能将其熔化。本研究 ΔH_g 的结果表明,与 BD'样品相比,需要更多能量破坏 M1'样品分子间键实现凝胶化。凝胶化温度范围(R)可以反映凝胶化过程中双螺旋数量和淀粉微晶不均匀性^[1]。M1'样品的 R 最高(27.13 °C), BD'样品的 R 最低(26.08 °C)。因此, M1'样品的双螺旋结构最多但淀粉微晶不均匀,而 BD'样品呈现相反结果。

2.4 糊化特性

如表4和图2所示,5种 JFSS 样品的峰值黏度(PV)、谷值黏度(TV)、崩解值、最终黏度(FV)、回生值和糊化温度(PT)范围分别为 2 717~4 755, 1 971~3 548, 746~1 207, 3 158~5 751, 1 187~2 203 cP 和 77.55~81.60 °C。5种不同支链聚合度的 JFSS 样品的糊化特性

表 3 不同支链聚合度 JFSS 样品的热性质[†]Table 3 Thermal properties of five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization ($n=3$)

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_g/(J \cdot g^{-1})$	$R/^\circ\text{C}$
M1'	48.19±0.30 ^d	60.39±0.14 ^d	75.32±0.16 ^d	15.59±0.17 ^a	27.13±0.15 ^a
M5'	49.23±0.21 ^c	62.25±0.18 ^c	75.94±0.18 ^d	15.17±0.14 ^b	26.71±0.16 ^b
M6'	49.86±0.26 ^{bc}	63.17±0.22 ^b	76.25±0.22 ^c	14.58±0.18 ^{bc}	26.39±0.18 ^b
M11'	50.84±0.16 ^b	63.88±0.26 ^b	77.10±0.26 ^b	14.29±0.28 ^c	26.26±0.12 ^{bc}
BD'	52.39±0.17 ^a	64.54±0.17 ^a	78.47±0.17 ^a	13.84±0.24 ^d	26.08±0.16 ^c

† 同列不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

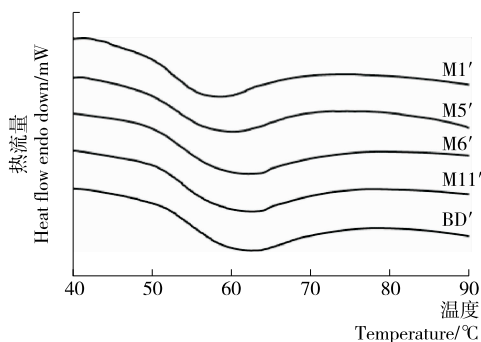


图 1 不同支链聚合度 JFSS 样品的 DSC 热谱图
Figure 1 DSC thermographs of five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

存在显著差异 ($P < 0.05$)。天然 JFSS 的 PV、TV、崩解值、FV、回生值和 PT 分别为 $2\ 539 \sim 3\ 233$, $2\ 252 \sim 2\ 365$, $174 \sim 981$, $3\ 001 \sim 4\ 230$, $749 \sim 1\ 865$ cP 和 $80.15 \sim 91.29$ °C^[1]。本研究 5 种 JFSS 样品的 PV、TV、崩解值、FV、回生值高于天然 JFSS, 但 PT 低于天然 JFSS, 这也是由于直链和支链淀粉的比例不同所导致。前人报道小麦^[22]和蜡质大米^[11]淀粉的 PV、TV、崩解值、FV、回生值和 PT 分别为 $2\ 380.5$ cP、 $1\ 567.3$ cP、 813.3 cP、 $3\ 354.5$ cP、

$1\ 787.5$ cP、 70.2 °C 和 $1\ 535 \sim 2\ 079$ cP、 $583 \sim 769$ cP、 $922 \sim 1\ 351$ cP、 $1\ 168 \sim 1\ 443$ cP、 $585 \sim 787$ cP、 $65.5 \sim 71.2$ °C。本研究结果高于小麦和蜡质大米淀粉, 原因可能是不同的粒径、膨胀力、直链和支链淀粉组成以及支链淀粉结构等^[7, 23]。此外, BD' 样品的峰值时间 (7.81 min) 显著低于其他 4 种样品的。

M1' 样品的 PV、TV、崩解值、FV 和回生值最高, PT 最低, BD' 样品的 PV、TV、崩解值、FV 和回生值最低, 但 PT 最高。糊化温度与 DSC 检测的转变温度趋势一致。PV 低表明淀粉颗粒的硬度较低^[11], 因此 BD' 样品比其他样品的硬度更低。TV 与膨胀力显著正相关^[24], 说明 BD' 样品的膨胀力低于其他样品。崩解值越高, 淀粉承受加热和剪切力的能力越低^[3], FV 高表明加热冷却淀粉糊的稳定性高。因此, BD' 样品在高温和机械搅拌下显示比其他样品高的稳定性, 但 BD' 样品加热冷却淀粉糊的稳定性低于其他样品。回生值与淀粉老化显著相关^[11], 说明 BD' 样品比其他样品的老化倾向低。BD' 样品的糊化温度高于其他样品 (表 4)。根据上述研究结果发现, 5 种 JFSS 样品的支链聚合度增加, PV、TV、崩解值、FV 和回生值减小, PT 增加, 这意味着支链聚合度影响淀粉的糊化特性。RVA 结果与 DSC 获得的结果一致。

表 4 不同支链聚合度 JFSS 样品的糊化特性[†]

Table 4 Pasting properties of five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization ($n = 3$)

样品	峰值黏度/cP	谷值黏度/cP	崩解值/cP	最终黏度/cP	回生值/cP	糊化温度/°C	峰值时间/min
M1'	$4\ 755 \pm 13.24^a$	$3\ 548 \pm 10.25^a$	$1\ 207 \pm 9.25^a$	$5\ 751 \pm 11.43^a$	$2\ 203 \pm 11.34^a$	77.55 ± 0.53^d	8.00 ± 0.09^c
M5'	$3\ 994 \pm 12.15^b$	$3\ 034 \pm 9.74^b$	960 ± 10.66^b	$5\ 232 \pm 12.75^{ab}$	$2\ 198 \pm 13.56^a$	78.40 ± 0.28^c	8.13 ± 0.16^b
M6'	$3\ 663 \pm 13.67^{bc}$	$2\ 783 \pm 13.83^c$	880 ± 11.83^c	$4\ 808 \pm 9.26^b$	$2\ 025 \pm 12.77^b$	79.00 ± 0.43^c	8.20 ± 0.27^a
M11'	$3\ 406 \pm 10.56^d$	$2\ 623 \pm 12.56^c$	783 ± 9.56^d	$3\ 821 \pm 8.93^c$	$1\ 198 \pm 10.10^c$	80.05 ± 0.18^b	8.03 ± 0.35^c
BD'	$2\ 717 \pm 9.73^e$	$1\ 971 \pm 10.49^d$	746 ± 10.35^d	$3\ 158 \pm 9.54^d$	$1\ 187 \pm 10.67^c$	81.60 ± 0.29^a	7.81 ± 0.13^d

† 同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

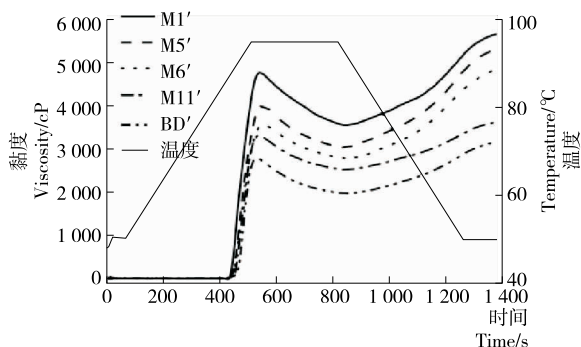


图 2 不同支链聚合度 JFSS 样品的糊化剖面图
Figure 2 Pasting profiles of five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization ($n = 3$)

2.5 结晶结构

5 种 JFSS 样品的结晶结构见表 5 和图 3。Chen

等^[25]研究表明, 2θ 角在约 15° 和 23° 处显示强衍射峰, 并在 17° 和 18° 附近显示双重峰, 代表典型的 A 型结晶结构。因此, 5 种 JFSS 样品均为 A 型结晶结构, 相对结晶度为 $27.94\% \sim 33.22\%$ 。5 种不同支链聚合度的 JFSS 的相对结晶度存在显著差异 ($P < 0.05$)。天然 JFSS 的相对结晶度为 $24.48\% \sim 36.89\%$, 呈现 A 型结晶结构^[1], 本研究 5 种 JFSS 样品的相对结晶度低于天然 JFSS, 但结晶结构相同。Zhang 等^[10]报道, 大米淀粉相对结晶度为 31.63% , 呈现 A 型结晶结构, 这与本研究 5 种 JFSS 样品的相对结晶度相似, 结晶结构相同。大量文献^[26-27]报道支链链长影响淀粉结晶结构, 但本研究发现随着支链淀粉聚合度降低, 相对结晶度增加。M1' 样品相对结晶度最高, BD' 样品相对结晶度最低, 这意味着支链聚合度也影响淀粉相对结晶度。XRD 结果与 DSC 和 RVA 的结论一致。

2.6 短程分子序列结构

5 种 JFSS 样品的短程分子序列结构见表 5 和图 4 所示。5 种 JFSS 样品的吸光度比值(1 047/1 022 cm⁻¹)为

表 5 不同支链聚合度 JFSS 样品的相对结晶度和吸光度比值[†]

Table 5 Relative crystallinity and absorbance ratios of five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization (n=3)

样品	相对结晶度/%	吸光度比(1 047/1 022 cm ⁻¹)
M1'	33.22±0.22 ^a	1.56±0.02 ^a
M5'	31.78±0.17 ^b	1.53±0.03 ^b
M6'	30.37±0.26 ^{bc}	1.51±0.02 ^c
M11'	29.11±0.23 ^c	1.49±0.03 ^d
BD'	27.94±0.18 ^d	1.45±0.02 ^e

† 同列不同字母表示差异显著(P<0.05)。

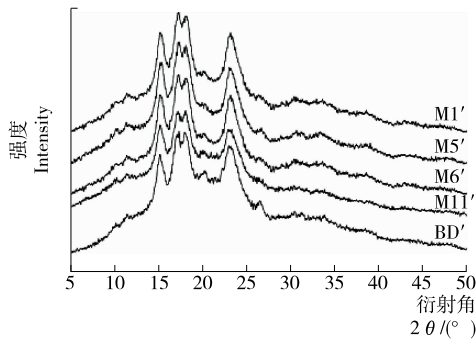


图 3 不同支链聚合度的 5 种 JFSS 样品的 XRD 图谱
Figure 3 XRD patterns of the five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

表 6 不同支链聚合度的 5 种 JFSS 样品和理化特性之间的 Pearson 相关系数[†]

Table 6 Pearson correlation coefficients between the five JFSS samples with different degree of polymerization and their physicochemical properties

参数	DPw	脱水收缩	T ₀	T _p	T _c	ΔH _g	PV	崩解	FV	回生	PT	结晶度	吸光度比值
DPw	1.00												
脱水收缩	-0.88*	1.00											
T ₀	0.90*	-0.98**	1.00										
T _p	0.99**	-0.94*	0.95*	1.00									
T _c	0.84	-0.97**	0.99**	0.90*	1.00								
ΔH _g	-0.94*	0.99**	-0.98**	-0.98**	-0.95*	1.00							
PV	-0.95*	0.96*	-0.98**	-0.98**	-0.96**	0.99**	1.00						
崩解	-0.99**	0.90*	-0.91*	-0.99**	-0.87	0.98**	0.96*	1.00					
FV	-0.88*	0.99**	-0.99**	-0.94*	-0.98**	0.96*	0.96**	0.91*	1.00				
回生	-0.76	0.93*	-0.90*	-0.83	-0.90*	0.84	0.83	0.81	0.95*	1.00			
PT	0.87	-0.98**	0.99**	0.93*	0.99**	-0.96**	-0.97**	-0.90*	-0.99**	-0.91*	1.00		
结晶度	-0.95*	0.99**	-0.98**	-0.98**	-0.96*	0.99**	0.98**	0.96**	0.98**	0.91*	-0.98**	1.00	
吸光度比值	-0.92*	0.98**	-0.99**	-0.96**	-0.99**	0.98**	0.99**	0.93*	0.98**	0.88*	-0.99**	0.99**	1.00

† *. 在 0.05 水平上显著相关; **, 在 0.01 水平上显著相关。

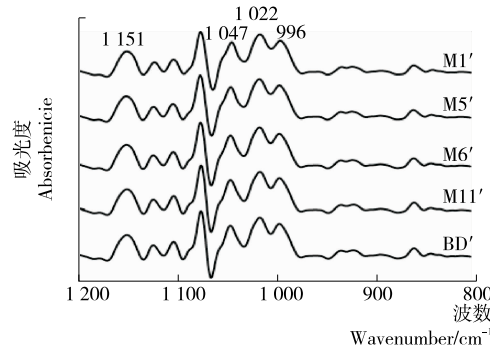


图 4 不同支链聚合度 JFSS 样品的 FTIR 光谱图
Figure 4 FTIR spectra of five JFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

1.45~1.56。5 种不同支链聚合度的 JFSS 样品的吸光度的比值存在显著差异(P<0.05)。Zhang 等^[10]报道,大米淀粉吸光度比值(1 047/1 022 cm⁻¹)为 1.42,5 种 JFSS 样品的吸光度比值高于大米淀粉。根据 Wilson 等^[28]报道,1 047/1 022 cm⁻¹的吸光度比值可用来探测淀粉短程分子序列的有序度,因此 JFSS 有序淀粉量高于大米淀粉。M1' 的吸光度比值最高,BD' 的吸光度比值最低,吸光度比值随支链聚合度降低而增加,与 DSC、RVA 和 XRD 的结果一致。

2.7 相关性分析

由表 6 可知,DPw 和 T₀、T_p 显著正相关(P<0.05)。DPw 和脱水收缩、ΔH_g、PV、崩解值、FV、相对结晶度、吸光度比值显著负相关(P<0.05)。上述结果表明,支链聚合度与 JFSS 理化特性存在显著相关性。

由表 6 还可以得出,脱水收缩和 T_o 、PT 显著负相关 ($P < 0.01$); T_o 和 ΔH_g 、PV、崩解值、FV、回生值、相对结晶度、吸光度比值显著负相关 ($P < 0.05$); PT 和 ΔH_g 、PV、崩解值、FV、回生值显著负相关 ($P < 0.05$); 相对结晶度、吸光度比值和 PT 显著负相关 ($P < 0.01$); 脱水收缩和 ΔH_g 、PV、崩解值、FV、回生值、相对结晶度、吸光度比值显著正相关 ($P < 0.05$); T_o 和 PT 显著正相关 ($P < 0.01$); ΔH_g 和 PV、崩解值、FV 显著正相关 ($P < 0.05$)。PV 和崩解值、FV 显著正相关 ($P < 0.05$); 崩解值和 FV 显著正相关 ($P < 0.05$); FV 和回生值显著正相关 ($P < 0.05$); 相对结晶度和 ΔH_g 、PV、崩解值、FV、回生值显著正相关 ($P < 0.05$); 吸光度比值和 ΔH_g 、PV、崩解值、FV、回生值、相对结晶度显著正相关 ($P < 0.05$)。基于不同支链聚合度,5 种 JFSS 样品冻融稳定性、热特性、糊化特性、结晶结构和短程分子有序度之间显示出显著的相关性,同时证实了不同支链聚合度影响 JFSS 的理化特性。

3 结论

通过冻融稳定性、热特性、糊化特性、相对结晶度和吸光度比值评估了 5 种不同支链聚合度的菠萝蜜淀粉样品的理化特性。得出结论:随着支链聚合度降低,脱水收缩增加;低支链聚合度的 JFSS 样品具有高 ΔH_g 、PV、TV、崩解值、FV、回生值和低 T_o 、 T_p 、 T_c 、PT; 支链聚合度逐渐降低,相对结晶度和短程分子有序度增加。Pearson 相关分析表明,支链聚合度与 JFSS 样品理化特性存在显著相关性,理化特性之间存在显著相关性。由于淀粉的使用关键主要在于其糊状物的行为,因此支链聚合度影响淀粉糊化性质还需进一步研究,关于不同来源淀粉理化性质和结构之间的关系也有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] ZHANG Yan-jun, ZHU Ke-xue, HE Shu-zhen, et al. Characterizations of high purity starches isolated from five different Jackfruit cultivars[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 785-794.
- [2] ZHANG Yan-jun, ZHANG Yu-tong, XU Fei, et al. Structural characterization of starches from Chinese jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* Lam)[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 141-148.
- [3] ZHANG Yan-jun, HU Mei-jie, ZHU Ke-xue, et al. Functional properties and utilization of *Artocarpus heterophyllus* Lam seed starch from new species in China[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1 395-1 405.
- [4] ZHU Hong-mei, ZHANG Yan-jun, TIAN Jian-wen, et al. Effect of a new shell material-Jackfruit seed starch on novel flavor microcapsules containing vanilla oil [J]. Industrial Crops & Products, 2018, 112: 47-52.
- [5] 冷雪, 曹龙奎. 利用差示扫描量热仪研究小米淀粉及小米粉的糊化特性[J]. 食品科学, 2015, 36(19): 60-66.
- [6] 韩文芳, 熊善柏, 李江涛, 等. 糯米淀粉的晶体性质和糊化特性[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(8): 48-53.
- [7] ZHANG Yan-jun, ZHANG Yu-tong, XU Fei, et al. Molecular structure of starch isolated from jackfruit and its relationship with physicochemical properties[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 13 423.
- [8] 胡美杰, 张彦军, 初众, 等. 不同提取方法对菠萝蜜种子淀粉性质的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(6): 1 218-1 223.
- [9] CHEN M H, BERGMAN C J. Method for determining the amylose content, molecular weights, and weight-and molar-based distributions of degree of polymerization of amylose and fine-structure of amylopectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(3): 562-578.
- [10] ZHANG Yan-jun, LIU Wei, LIU Cheng-mei, et al. Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology [J]. Food Chemistry, 2014, 158(11): 255-261.
- [11] LIN J H, SINGH H, CIAO J Y, et al. Genotype diversity in structure of amylopectin of waxy rice and its influence on gelatinization properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 1 858-1 864.
- [12] YOSHIO N, MAEDA I, HISAMATSU M. Relationship between fine structure and properties of gelatinization and retrogradation of starches from wheat harvested in Japan and Canada[J]. Journal of Applied Glycoscience, 2011, 59(1): 1-9.
- [13] CHANG Y H, LIN J H. Effects of molecular size and structure of amylopectin on the retrogradation thermal properties of waxy rice and waxy cornstarches [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(4): 645-653.
- [14] TANG Han-jun, WATANABE K, MITSUNAGA T. Structure and functionality of large, medium and small granule starches in normal and waxy barley endosperms[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(2): 217-224.
- [15] ALI A, WANI T A, WANI I A, et al. Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate[J]. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 2016, 15(1): 75-82.
- [16] HOOVER R, RATNAYAKE W S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada[J]. Food Chemistry, 2002, 78(4): 489-498.
- [17] KATEKHONG W, CHAROENREIN S. The effect of rice aging on the freeze-thaw stability of rice flour gels[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(3): 777-782.

(下转第 51 页)

激素水平的影响,未深入探讨这一现象出现的机制,下一步将采用分子生物学的方法结合高通量测序技术进行研究。

参考文献

- [1] 林文毅, 杨亚南. 血睾酮与运动能力[J]. 中国体育教练员, 2017, 25(1): 15-17.
- [2] 余亚信, 李学军. 雄性激素与男性 2 型糖尿病的发病关系研究进展[J]. 中国临床医学, 2010, 17(1): 86-88.
- [3] GIACCO R, CLEMENTE G, CIPRIANO D. Effects of the regular consumption of wholemeal wheat foods on cardiovascular risk factors in healthy people [J]. *Nutr Metab Cardiovasc Dis*, 2010, 20(3): 186-94.
- [4] 朱晓月, 黄志远, 马记红, 等. 全麦粉营养及生产工艺探讨[J]. 粮食加工, 2014, 39(1): 12-14.
- [5] 李丹. 新型蛋白质饮品对运动员雄性激素的调节作用[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(17): 150-153.
- [6] 刘方苇, 申旭波, 熊世敏, 等. 男性雄性激素缺乏对生命质量影响的初步分析[J]. 中国现代医学, 2017, 27(24): 109-114.
- [7] 王凡, 梁军, 张忠民, 等. 中西医结合治疗中老年男子部分雄性激素缺乏综合征的临床观察[J]. 湖北中医, 2013, 35(5): 37-38.
- [8] 范亮, 谢柏梅, 张彦海, 等. 老年男性糖尿病患者血清雄性激素水平与认知功能的关系[J]. 中国老年学, 2010, 30(1): 36-37.
- [9] 张艺耀, 郭蕾, 丁海琴, 等. 中老年男性雌、雄激素水平与血脂代谢的关系[J]. 中国老年学, 2011, 31(22): 4 338-4 339.
- [10] 高珊珊, 闫旋飞, 高海宁, 等. 不同负荷运动对雄性肥胖模型小鼠性激素和精子质量的影响[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(5): 729-735.
- [11] 文安. 摄入糖一蛋白质饮料对男性力量项目运动员抗阻运动后雄激素代谢的影响[D]. 上海: 上海体育学院, 2012: 33-67.
- [12] 郭一俊, 汤海, 丁满棠, 等. 社区老年男性血清总睾酮、游离睾酮和黄体生成素水平与年龄的相关性研究[J]. 中国男科学, 2018(1): 46-49.
- [13] 徐国琴, 翁锡全, 彭燕群, 等. 枸杞汁对成年男性血清睾酮及性功能的影响[J]. 转化医学电子杂志, 2016, 3(4): 66-69.
- [14] 刘方苇, 申旭波, 熊世敏, 等. 男性雄性激素缺乏对生命质量影响的初步分析[J]. 中国现代医学, 2017, 27(24): 109-114.
- [15] 潘虹. 超高效液相色谱一串联四极杆飞行时间质谱法测定人体尿液中 14 种内源性甾体激素含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2017, 53(7): 832-837.
- [16] 刘慧燕. 固相萃取一气质联用仪检测尿液中多种内源性类固醇[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 310-314.
- (上接第 26 页)
- [18] CAI Jin-wen, MAN Jian-min, HUANG Jun, et al. Relationship between structure and functional properties of normal rice starches with different amylose contents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 35-44.
- [19] YOSHIO N, MAEDA I, HISAMATSU M. Relationship between fine structure and properties of gelatinization and retrogradation of starches from wheat harvested in Japan and Canada[J]. *Journal of Applied Glycoscience*, 2011, 59(1): 1-9.
- [20] NIU Li-ya, WU Lei-yan, XIAO Jian-hui. Inhibition of gelatinized rice starch retrogradation by rice bran protein hydrolysates [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 311-319.
- [21] 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.
- [22] GUO Peng, YU Jing-lin, COPELAND L, et al. Mechanisms of starch gelatinization during heating of wheat flour and its effect on in vitro starch digestibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 370-378.
- [23] 姜小苓, 李小军, 冯素伟, 等. 蛋白质和淀粉对面团流变学特性和淀粉糊化特性的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 44-49.
- [24] SINGH S, SINGH N, ISONO N, et al. Relationship of granule size distribution and amylopectin structure with pasting, thermal, and retrogradation properties in wheat starch[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(2): 1 180-1 188.
- [25] CHEN Long, REN Fei, ZHANG Zi-pei, et al. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 415-421.
- [26] AMBIGAIPALAN P, HOOVER R, DONNER E, et al. Retrogradation characteristics of pulse starches[J]. *Food Research International*, 2013, 54(1): 203-212.
- [27] WANG Li-li, XU Jin, FAN Xue-rong, et al. The effect of branched limit dextrin on corn and waxy corn gelatinization and retrogradation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106: 116-122.
- [28] WILSON R H, GOODFELLOW B J, BELTON P S, et al. Comparison of fourier transform mid infrared spectroscopy and near infrared reflectance spectroscopy with differential scanning calorimetry for the study of the staling of bread[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 1991, 54(3): 471-483.