

支链聚合度对菠萝蜜种子淀粉凝胶化特性的影响

张雨桐^{1,2}, 张彦军^{1,*}, 朱科学¹, 徐飞¹, 李士泽², 谭乐和^{1,*}, 董文江¹

(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)

摘要:采用5种菠萝蜜种子淀粉(jackfruit seed starch, JFSS)分离直链淀粉和支链淀粉, 马来西亚1号(M1)直链淀粉分别和M1、马来西亚5号(M5)、马来西亚6号(M6)、马来西亚11号(M11)、本地品种(BD)的支链淀粉进行1:1的混合, 制备具有不同支链聚合度的凝胶化JFSS(GJFSS: M1'、M5'、M6'、M11'和BD')。以颗粒形貌、冻融稳定性、热力学性质、糊化特性和短程分子有序度为考察指标, 研究不同支链聚合度对JFSS凝胶化过程的影响。结果表明, BD的支链聚合度最高, 其次是M11、M6、M5、M1的支链聚合度最低。5种GJFSS样品的微观结构明显从致密(M1')变到疏松(BD')。冻融稳定性结果与微观结构结果一致, 高脱水收缩形成致密结构(M1'), 低脱水收缩形成松散结构(BD')。随着支链聚合度的增加, 凝胶化焓、峰值黏度、谷值黏度、崩解值、最终黏度、回生值和吸光度比降低, 但转变温度和糊化温度升高。热力学性质、糊化特性和短程分子序列与微观结构和脱水收缩结果一致, 支链聚合度是影响淀粉凝胶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, 凝胶化特性

Effect of the Degree of Amylopectin Polymerization on the Gelatinization Properties of Jackfruit Seed Starch

ZHANG Yu-tong^{1,2}, ZHANG Yan-jun^{1,*}, ZHU Ke-xue¹, XU Fei¹, LI Shi-ze², TAN Le-he^{1,*}, DONG Wen-jiang¹

(1. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Spice and Beverage Research Institute, Wanning 571533, China;

2. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: The amylose and amylopectin were separated from jackfruit seed starch (JFSS). Malaysia (M1) amylose was mixed 1:1 with amylopectin of M1, Malaysia (M5), Malaysia (M6), Malaysia (M11) and Xinglongbendi (BD), respectively, to prepare gelatinized JFSS (GJFSS: M1', M5', M6', M11' and BD') with different degree of amylopectin polymerization. The effects of different degree of amylopectin polymerization on the gelatinization process of JFSS were investigated by particle morphology, freeze-thaw stability, thermal properties, gelatinization properties and short-range molecular order. The results showed that BD' had the highest degree of amylopectin polymerization, followed by M11, M6, and M5 while the lowest degree of amylopectin polymerization for the M1. The five GJFSS samples showed significant variations in microstructure varying from a compact structure (M1') to a loose structure (BD'). The microstructure results showed that freeze-thaw stability was consistent. High syneresis formed a compact structure (M1'), and low syneresis formed a loose structure (BD'). As the degree of amylopectin polymerization increased, the gelatinization enthalpy, peak viscosity, trough viscosity, breakdown, final viscosity, setback, and absorbance ratios decreased while the transition temperatures and pasting temperature increased. The microstructure and syneresis results showed that thermal, pasting properties and short-range molecular order were consistent. All the results indicated that the degree of amylopectin polymerization was an important structural factor that it could significantly affect the gelatinization properties of starch.

Key words: jackfruit seed starch; amylopectin; degree of polymerization; gelatinization properties

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)16-0007-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.16.002

引文格式: 张雨桐, 张彦军, 朱科学, 等. 支链聚合度对菠萝蜜种子淀粉凝胶化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(16): 7-13.

收稿日期: 2018-11-29

作者简介: 张雨桐(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 18945953395@163.com。

*** 通讯作者:** 张彦军(1982-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 热带作物加工, E-mail: zhangyanjun0305@163.com。

谭乐和(1968-), 男, 本科, 研究员, 研究方向: 热带作物加工, E-mail: tlh3687@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671816); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项基金(1630142018004)。

淀粉凝胶化在食品科学领域已得到广泛研究,因为淀粉质食品适中的糊化度是获得期望质量的必要条件。凝胶化影响淀粉质食品的功能特性,例如质构、黏度和货架期等^[1]。淀粉在过量水中加热,半结晶颗粒经历从有序到无序的结构改变,这一过程被称为凝胶化^[2]。大量文献报道,淀粉凝胶化受到支链淀粉分子结构(分子量和链长分布)、淀粉组成和结晶结构等影响^[3-4]。然而,支链聚合度对淀粉凝胶化特性的影响尚未见报道。

菠萝蜜 (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) 为桑科 (Moraceae) 热带地区典型的果树之一^[5]。种植品种主要为马来西亚 1~6 号和 11 号等^[6]。菠萝蜜由外皮、黄色果肉、鳞茎和种子组成,其中种子富含大量淀粉,占干物质的 60%~80%^[7]。在菠萝蜜加工过程中种子通常被作为副产物丢弃,这不仅造成环境污染,更导致淀粉资源浪费。随着传统淀粉供应压力的不断增加,菠萝蜜种子淀粉 (jackfruit seed starch, JFSS) 作为非传统来源的淀粉不断显示出巨大的潜力,其具有与其他来源淀粉相比不同的功能性质,主要包括高直链淀粉含量、高糊化温度、高凝胶化熔^[8]和分支链长分布中高比例的 A 链((聚合度, degree of polymerization) 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^[7], 因此 JFSS 可作为研究支链聚合度对淀粉凝胶化特性影响的优质材料。

本研究采用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM)、差式扫描量热仪 (Differential scanning calorimetry, DSC)、快速黏度分析仪 (Rapid viscoanalyser, RVA) 和衰减全反射傅里叶变化红外光谱 (Attenuated total reflectance - Fouriertransformed infrared, ATR-FTIR) 探究不同支链聚合度对 JFSS 凝胶化特性的影响。分析不同支链聚合度与 JFSS 凝胶化特性之间的相关性,并基于不同支链聚合度,研究冻融稳定性、热特性、糊化特性和短程分子有序度之间的相关性,以期为进一步探究淀粉结构提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

菠萝蜜种子 海南兴隆本地品种 (BD); 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提供; 二甲基亚砩 (色谱纯) 德国 Meker 公司; 葡聚糖标准品 T40 美国 Sigma 公司; 硫代硫酸钠、盐酸、无水乙醇、甲醇 汕头西陇科学股份有限公司。

HPSEC-MALLS-RI 型高效液相色谱 美国 Waters 公司; S-4800 型扫描电子显微镜 日本 Hitachi 公司; Q2000 型差式扫描量热仪 美国 TA 公司; TechMaster 型快速黏度分析仪 澳大利亚 Perten 公司; Nicolet 6700 型衰减全反射傅里叶变换近红外光谱 美国 Thermo 公司; LXJ-IIB 型离心机 上海安亭科学仪器厂; Scientz-18ND 型冷冻干燥机 宁波新芝生物科技股份有限公司; SHZ-C 型水浴恒温

振荡器 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; Blue pard 型电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; HH-SJ2CD 型数显恒温磁力搅拌油浴锅 常州市金坛友谊仪器研究所; SY-100C 型脱壳机 台州市鲨鱼食品机械有限公司; HX-PB908 型多功能磨浆机 佛山市海迅电器有限公司; 80 型胶体磨 上海科劳机械厂。

1.2 实验方法

1.2.1 菠萝蜜种子淀粉的提取 种子置于 50 ℃ 干燥箱, 外壳略干、内种衣湿润时用脱壳机去壳。种仁加少量蒸馏水于磨浆机中粗粉碎后, 按质量比 1:3 与蒸馏水混合, 置于胶体磨中细粉碎。过 200 目筛, 三次大量水洗去除可溶性糖, 5000 × g 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, 刮去沉淀物上层褐色皮, 并多次水洗, 用 1.0 mol/L 盐酸中和至 pH7.0, 离心, 沉淀用质量分数大量 50% 无水乙醇洗涤三次。沉淀物冷冻干燥至水分含量小于 13%, 得到 JFSS^[9]。

1.2.2 直链淀粉和支链淀粉的分离 JFSS 加蒸馏水配制成质量分数 3%, 100 ℃ 水浴摇床加热 1 h, 5000 × g 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, 沉淀为湿直链淀粉。

上述离心后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, 5000 × g 离心 10 min, 所得沉淀加入甲醇配制成质量分数 80%, 涡旋 5 min, 离心, 沉淀即为湿支链淀粉。所得湿直链淀粉和支链淀粉 50 ℃ 冷冻干燥至水分含量小于 13%, 即得到直链淀粉和支链淀粉^[7]。

1.2.3 支链聚合度的测定 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)^[7]。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) 按下式计算。其中 162 g/mol 为无水葡萄糖分子量^[10]。

$$DP_w/DP_n = \frac{M_w/M_n}{162}$$

$$D(g/mol) = \frac{DP_w}{DP_n}$$

1.2.4 凝胶化菠萝蜜种子淀粉的制备 将 M1 的直链淀粉和不同来源支链淀粉 (M1、M5、M6、M11 和 BD) 按质量比 1:1 混合。5 种样品加蒸馏水配制成水分含量 60%, 180 ℃ 油浴磁力搅拌器中完全凝胶化 (10 min), 冷冻干燥至水分含量小于 13%, 即为凝胶化 JFSS (gelatinized JFSS, GJFSS)。5 种 GJFSS 分别称为 M1'、M5'、M6'、M11' 和 BD'。

1.2.5 扫描电子显微镜分析 取少量 GJFSS 样品用导电双面胶固定在圆形样品台上, 并喷金粉 (10 nm), 然后使用 20 kV 的加速电压测定样品。样品放大倍数为 5000^[8]。

1.2.6 冻融稳定性测定 将 GJFSS 样品加蒸馏水配制成质量分数 6% 的溶液, 100 ℃ 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℃下冷冻24 h,30℃解冻6 h进行交替冷冻和解冻。然后5000×g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^[11]。

脱水收缩(%) = $\frac{\text{凝胶分离出的液体重量(g)}}{\text{离心前凝胶总重量(g)}} \times 100$

1.2.7 差式扫描量热仪分析 2 mg 的 GJFSS 样品与 4 μL 蒸馏水按质量比 1:2 混合,置于铝坩埚中密封,室温平衡 24 h。以 10℃/min 的速率从 10℃加热至 100℃。测定起始温度(onset temperature, To)、峰值温度(peak temperature, Tp)和终止温度(conclusion temperature, Tc),通过对峰面积积分计算样品凝胶化焓(gelatinization enthalpy, ΔHg)^[4]。

1.2.8 快速黏度分析仪分析 3 g 的 GJFSS 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,整个实验的剩余时间浆速保持在 160 r/min。浆液 50℃平衡 1 min 后,以 6℃/min 的速率加热至 95℃,保持 5 min,再以 6℃/min 的速率冷却至 50℃,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^[6]。

1.2.9 衰减全反射傅里叶变化红外光谱分析 取少量 GJFSS 样品,放置在 ATR 检测台上。分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 64 次,空气为背景。800~1200 cm⁻¹区域自去卷积。半带宽 26 cm⁻¹,增强因子 2.4,计算 1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹吸光度高度比^[12]。

1.3 数据处理

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 软件进行绘图处理。

2 结果与分析

2.1 支链聚合度

5 种支链淀粉 DPw、DPn 和 D 的结果见表 1,其范围分别为 189506~431481、120370~344444 和 1.144~1.574。5 种支链淀粉的 DPw 和 DPn 存在显著差异(p<0.05)。M1 支链淀粉的 DPw 和 DPn 最低,BD 支链淀粉的 DPw 和 DPn 最高。菠萝蜜支链淀粉与前人报道大宗作物淀粉的 DPw 结果相比,蜡质大米淀粉的 DPw 较高(442154~928000)^[13],小麦支链淀粉的 DPw 较低(4101~6463)^[14]。同时,与 DPn 的研究结果对比,蜡质大米淀粉(47483)^[15]和大麦支链淀粉(5726~8000)^[16]的 DPn 较低。产生上述差异的原因可能是由于不同的淀粉来源、种植环境和淀粉组成等^[4]。D 表明分子大小差异范围,M1 支链淀粉的 D 最高,M5 支链淀粉的 D 最低,这表明 M1 分子大小差异最大,M5 分子大小差异最小。

2.2 颗粒形貌

5 种 GJFSS 样品的微观结构如图 1。5 种 GJFSS 颗粒受到显著破坏,表面出现大量连续的孔洞。这是由于淀粉颗粒在水中加热时发生膨胀,氢键断裂导致颗粒结构崩塌^[17]。Zhang 等^[8]报道天然 JFSS 颗

表 1 5 种 JFSS 样品的支链聚合度
Table 1 Degree of amylopectin polymerization of five JFSS samples

支链淀粉	DPw	DPn	D(DPw/DPn)
M1	189506 ± 572 ^e	120370 ± 240 ^e	1.574 ± 0.02 ^a
M5	322840 ± 476 ^d	282099 ± 273 ^d	1.144 ± 0.02 ^e
M6	378395 ± 429 ^c	303704 ± 401 ^c	1.246 ± 0.01 ^b
M11	408024 ± 632 ^b	330864 ± 357 ^b	1.233 ± 0.03 ^{bc}
BD	431481 ± 381 ^a	344444 ± 439 ^a	1.253 ± 0.04 ^b

注:DPw 为重均聚合度,DPn 为数均聚合度,D 为分散度。同一列特征参数,不同字母表示差异性显著(p<0.05);表 2~表 5 同。

粒呈圆形、三角形和椭圆形等,与天然 JFSS 相比,5 种 GJFSS 样品的颗粒形貌发生明显改变,这是由于淀粉结晶区和无定形区的相互作用所导致^[18]。

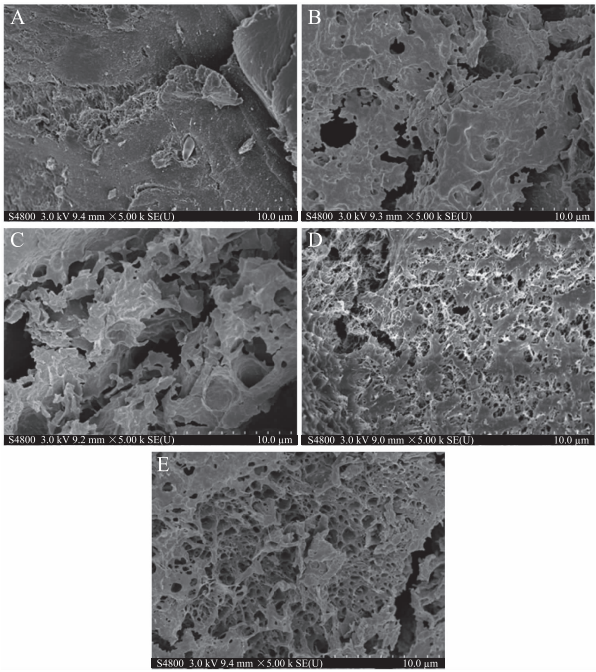


图 1 5 种 GJFSS 样品的形态(5000×)

Fig.1 Morphological of five GJFSS samples(5000×)

注:A:M1';B:M5';C:M6';D:M11';E:BD'。

5 种不同支链聚合度 GJFSS 样品的微观结构存在明显差异。M1'到 BD'样品逐渐显示出更多的多孔结构。M1'样品的支链聚合度最低,形成了相对致密的海绵状结构。随着支链聚合度增加,海绵状结构和孔洞逐渐增加,因此 BD'样品的表面结构十分松散。上述结果表明,支链聚合度越小,颗粒孔洞越少,颗粒结构越致密;相反,支链聚合度越大,颗粒孔洞越多,颗粒结构越松散。因此,推测支链聚合度是影响 GJFSS 微观结构的重要因素。

2.3 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,可用于评估淀粉的冻融稳定性。5 种 GJFSS 样品 5 次冻融循环的结果见表 2。5 种 GJFSS 样品的脱水收缩分别为 24.56%~47.03% (M1')、22.37%~45.76% (M5')、21.62%~44.39% (M6')、20.29%~

表2 5次冻融循环期间的脱水收缩
Table 2 Syneresis during five freeze-thaw cycles

JFSS	1次	2次	3次	4次	5次
M1'	24.56 ± 0.14 ^a	28.63 ± 0.33 ^a	34.56 ± 0.28 ^a	40.22 ± 0.31 ^a	47.03 ± 0.23 ^a
M5'	22.37 ± 0.17 ^b	27.51 ± 0.27 ^{ab}	33.29 ± 0.15 ^{ab}	39.71 ± 0.23 ^{ab}	45.76 ± 0.17 ^b
M6'	21.62 ± 0.23 ^{bc}	26.27 ± 0.26 ^b	32.19 ± 0.21 ^b	38.56 ± 0.18 ^b	44.39 ± 0.34 ^{bc}
M11'	20.29 ± 0.31 ^c	24.48 ± 0.30 ^c	30.56 ± 0.19 ^c	36.98 ± 0.37 ^c	43.21 ± 0.28 ^c
BD'	19.34 ± 0.26 ^d	22.17 ± 0.18 ^d	29.77 ± 0.26 ^d	34.73 ± 0.16 ^d	41.50 ± 0.19 ^d

表3 不同支链聚合度的5种GJFSS样品的热力学性质
Table 3 Thermal properties of five GJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

GJFSS	To(℃)	Tp(℃)	Tc(℃)	ΔHg(J/g)	R(℃)
M1'	52.15 ± 0.23 ^d	60.22 ± 0.26 ^c	69.53 ± 0.16 ^d	3.17 ± 0.16 ^a	17.38 ± 0.22 ^a
M5'	53.32 ± 0.15 ^c	61.14 ± 0.28 ^{bc}	69.91 ± 0.10 ^{cd}	2.78 ± 0.24 ^{ab}	16.59 ± 0.16 ^b
M6'	54.39 ± 0.19 ^b	61.89 ± 0.16 ^b	70.42 ± 0.27 ^c	2.26 ± 0.18 ^b	16.03 ± 0.21 ^{bc}
M11'	55.26 ± 0.24 ^a	62.56 ± 0.13 ^{ab}	71.23 ± 0.22 ^b	1.84 ± 0.26 ^{bc}	15.97 ± 0.12 ^c
BD'	56.08 ± 0.17 ^a	63.03 ± 0.19 ^a	72.01 ± 0.28 ^a	1.05 ± 0.18 ^c	15.93 ± 0.24 ^c

注:To:起始温度;Tp:峰值温度;Tc:终止温度;ΔHg:凝胶化焓;R:凝胶化温度范围。

43.21% (M11') 和 19.34%~41.50% (BD')。以 M1' 为例,1 到第 5 次循环脱水收缩从 24.56% 增加到 47.03%。Katekhong 等^[19]报道,反复冻融循环能够促进相分离和冰晶生长产生海绵状质地,并且释放大量的水,脱水收缩取决于冻融循环的次数。在本研究中,1 到 5 次循环的脱水收缩结果表明脱水收缩随着冻融循环增加,并在其它 4 种 GJFSS 中也观察到了相同的现象。

5 种 GJFSS 样品 5 次脱水收缩分别为 19.34%~24.56% (1 次)、22.17%~28.63% (2 次)、29.77%~34.56% (3 次)、34.73%~40.22% (4 次) 和 41.50%~47.03% (5 次)。5 种不同支链聚合度 GJFSS 样品的脱水收缩存在显著差异($p < 0.05$)。以第 1 次循环为例,M1' 的脱水收缩最高(24.56%),BD' 的脱水收缩最低(19.34%),其他 4 次循环也存在相同趋势。因此,随着支链聚合度降低,脱水收缩逐渐增加。Meng 等^[20]报道,高脱水收缩能够促进海绵状结构发展,但本研究却得到了不同的结果。Wu 等^[21]表明,淀粉老化期间脱水收缩导致淀粉链结合,形成淀粉的致密结构。可以猜测本研究中高脱水收缩阻止了海绵状结构发展,可能是由于 5 种 GJFSS 样品在干燥过程中发生了部分老化。因此,高脱水收缩形成了淀粉的致密结构,这也证实了在 SEM 中的假设。

已知具有最低支链聚合度的 M1' 显示出最高的脱水收缩,形成致密的结构。具有最高支链聚合度的 BD' 显示最低的脱水收缩,形成松散的结构。为了更好的解析支链聚合度对 GJFSS 凝胶化特性的影响,通过 DSC、RVA 和 FTIR 进一步分析 GJFSS 的凝胶化特性。

2.4 热力学性质

5 种 GJFSS 样品的热力学性质见表 3 和图 2,其 To、Tp、Tc 和 ΔHg 分别为 52.15~56.08 ℃、60.22~63.03 ℃、69.53~72.01 ℃ 和 1.05~3.17 J/g。5 种不同支链聚合度 GJFSS 样品的热力学性质存在显著差异($p < 0.05$)。天然 JFSS 的 To、Tp、Tc 和 ΔHg 分别为

72.61~84.88 ℃、76.25~87.97 ℃、88.47~96.56 ℃ 和 7.88~16.57 J/g^[6]。与天然 JFSS 相比,5 种 GJFSS 样品的 To、Tp、Tc 和 ΔHg 较低,这可能是由于 GJFSS 在过量水中加热时晶体被破坏,形成了不规则和松散的结构。凝胶化大米淀粉的 To、Tp、Tc 和 ΔHg 分别为 45.76、55.91、65.54 ℃ 和 0.49 J/g^[12],GJFSS 样品的 To、Tp、Tc 和 ΔHg 高于大米淀粉,差异是由于不同的淀粉来源和淀粉组成所导致^[22]。

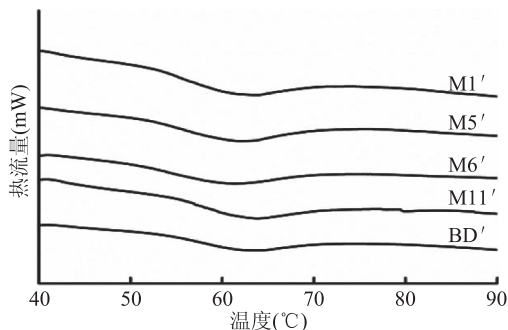


图2 不同支链聚合度的5种GJFSS样品的DSC热谱图

Fig.2 DSC thermographs of five GJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

5 种 GJFSS 样品的 To、Tp 和 Tc 随支链聚合度增加,但 ΔHg 则降低。具有最低 To、Tp 和 Tc 的 M1' 样品显示最高的 ΔHg, BD' 样品显示相反的趋势。Zhang 等^[6]报道,JFSS 可在 88.47~96.56 ℃ 之间发生凝胶化,因此本研究 GJFSS 的加热条件可以完全凝胶化,但仍然检测到凝胶化峰和 ΔHg,这是由于 GJFSS 在干燥过程中发生了部分老化。此外,这与脱水收缩的结果一致,即高 ΔHg 和高脱水收缩相关并形成紧密的结构。Zhang 等^[6]表明,具有较低 To、Tp 和 Tc 的 JFSS 显示出较高的 ΔHg,归因于 JFSS 形成更多支链微晶,但顺序较少,因此形式不完美。根据上述报道可知,M1' 样品形成的结晶不完美,而 BD' 显示相反的结果。Zhang 等^[12]报道,老化焓增加表明形成了更多结晶,需要更多能量熔化它们,因此熔化

表4 不同支链聚合度的5种 GJFSS 样品的糊化特性

GJFSS	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 (℃)	峰值时间 (min)
M1'	2781 ± 11.57 ^a	1675 ± 9.73 ^a	1106 ± 8.93 ^a	3180 ± 12.58 ^a	1505 ± 9.18 ^a	52.10 ± 0.37 ^d	7.80 ± 0.17 ^a
M5'	2522 ± 9.48 ^b	1509 ± 11.26 ^b	1013 ± 10.27 ^{ab}	2706 ± 8.62 ^b	1197 ± 12.93 ^b	53.15 ± 0.16 ^c	6.60 ± 0.05 ^b
M6'	2264 ± 12.86 ^c	1429 ± 10.94 ^c	835 ± 11.73 ^b	2618 ± 11.56 ^c	1189 ± 10.32 ^b	53.75 ± 0.28 ^c	6.40 ± 0.12 ^b
M11'	1880 ± 10.69 ^d	1401 ± 12.58 ^c	479 ± 9.82 ^c	2335 ± 9.29 ^d	934 ± 8.73 ^c	54.25 ± 0.23 ^b	5.73 ± 0.08 ^c
BD'	1717 ± 8.92 ^d	1347 ± 13.08 ^d	370 ± 8.43 ^d	2153 ± 10.73 ^d	806 ± 10.27 ^d	55.20 ± 0.31 ^a	8.00 ± 0.15 ^a

M1'样品形成的支链淀粉微晶需要更多的能量。凝胶化温度范围(gelatinization temperature range, R)反映凝胶化过程中双螺旋数量和淀粉微晶不均匀性^[8]。M1'样品的R最高(17.38℃),BD'样品的R最低(15.93℃)。所以,M1'样品具有最多的双螺旋结构但淀粉微晶不均匀,BD'样品结果相反。DSC结果与微观结构和脱水收缩的结果一致。

2.5 糊化特性

5种GJFSS样品的糊化特性总结在表4和图3,其峰值黏度(PV)、谷值黏度(TV)、崩解值、最终黏度(FV)、回生值和糊化温度(PT)分别为1717~2781、1347~1675、370~1106、2153~3180、806~1505 cP和52.10~55.20℃。天然JFSS的PV、TV、崩解值、FV、回生值和PT分别为2210~3940、2043~3097、167~1079、3055~4665、979~1878 cP和82.30~91.42℃^[4]。与天然JFSS相比,GJFSS的PV、TV、FV、回生值和PT均低,这可能是由于GJFSS在过量水中加热时理化特性发生改变。已经报道大米和木薯淀粉的PV、TV、崩解值、FV、回生值和PT分别为147.58~209.17、123.83~157.08、23.75~65.75、182.67~273.50、58.83~122.42 cP、85.65~87.22℃^[23]和577~890、329~456、249~490、416~580、-161~-400 cP、65.4~68.3℃^[24]。本研究结果与大米淀粉和木薯淀粉明显不同,产生差异的原因可能是粒径、溶胀力、直链和支链淀粉比例以及支链结构所导致^[6,25]。此外,M11'样品的峰值时间(5.73 min)显著($p < 0.05$)低于其他4种GJFSS样品(8.00、7.80、6.60和6.40 min)。

具有较高PV、TV、崩解值、FV和回生值的M1'样品显示较低的PT,BD'样品观察到相反的结果。糊化温度与DSC检测到的转变温度趋势一致。低PV归因于淀粉颗粒的低刚性^[13],本研究结果表明BD'样品的刚性低于其他样品。TV和淀粉膨胀力显著相关^[26],表明BD'样品的膨胀力低于其他样品。崩解值与淀粉在高温期间承受加热和剪切力的能力相关,并且较高的FV表示加热冷却淀粉糊的稳定性较高^[8]。因此,M1'样品在高温和机械搅拌下会显示较低的稳定性,但加热冷却淀粉糊的稳定性高于其他样品。回生值与淀粉老化正相关,这取决于淀粉冷却过程中支链淀粉链的重新结合^[13],因此M1'样品具有比其它样品更高的老化趋势。此外,与其他样品相比,BD'样品的糊化温度更高(表4)。本研究发现随着支链聚合度增加,5种GJFSS样品的PV、TV、崩解值、FV和回生值降低,但PT增加,这表明支链

聚合度影响淀粉的糊化特性。RVA结果(图3)与DSC数据获得的结果一致。

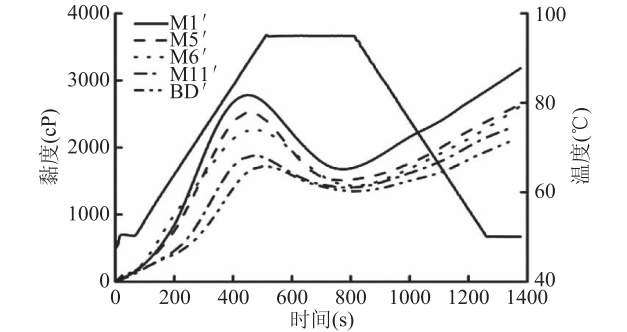


图3 不同支链聚合度的5种 GJFSS 样品的糊化剖面图
Fig.3 Pasting profiles of five GJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

2.6 短程分子序列结构

5种GJFSS样品的吸光度比(1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹)和FTIR光谱总结在表5和图4。5种GJFSS样品的吸光度比范围为0.32~0.37。5种不同支链聚合度GJFSS样品的吸光度比存在显著差异($p < 0.05$)。凝胶化大米淀粉的吸光度比(1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹)为0.32^[12],GJFSS样品的吸光度比高于凝胶化大米淀粉的吸光度比。1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹的吸光度比可以探测淀粉短程分子有序度^[27],因此GJFSS的有序淀粉量高于凝胶化大米淀粉。本研究中,M1'样品显示最高的吸光度比,其次是M5'、M6'和M11',而BD'的吸光度比最低。吸光度比随支链聚合度的降低而增加,这与DSC和RVA的结果一致。

表5 不同支链淀粉聚合度的5种 GJFSS 样品吸光度比(1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹)
Table 5 Absorbance ratios(1047 cm⁻¹/1022 cm⁻¹) of five GJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

GJFSS	吸光度比(1047 cm ⁻¹ /1022 cm ⁻¹)
M1'	0.37 ± 0.02 ^a
M5'	0.36 ± 0.01 ^a
M6'	0.34 ± 0.02 ^b
M11'	0.33 ± 0.03 ^c
BD'	0.32 ± 0.02 ^c

2.7 相关性分析

使用 Pearson 双变量相关系数分析不同支链聚

表6 不同支链聚合度的5种GJFSS样品和理化特性之间的Pearson相关系数
Table 6 Pearson correlation coefficients between the five GJFSS samples
with different degree of polymerization and their physicochemical properties

参数	DPw	脱水收缩	To	Tp	Tc	ΔHg	PV	崩解	FV	回生	PT	吸光度比
DPw	1											
脱水收缩	-0.92 [*]	1										
To	0.96 [*]	-0.99 ^{**}	1									
Tp	0.97 ^{**}	-0.99 ^{**}	0.99 ^{**}	1								
Tc	0.87	-0.99 ^{**}	0.97 ^{**}	0.97 ^{**}	1							
ΔHg	-0.89 [*]	0.99 ^{**}	-0.98 ^{**}	-0.97 ^{**}	-0.99 ^{**}	1						
PV	-0.93 [*]	0.99 ^{**}	-0.99 ^{**}	-0.99 ^{**}	-0.98 ^{**}	0.97 ^{**}	1					
崩解	-0.87	0.97 ^{**}	-0.97 ^{**}	-0.97 ^{**}	-0.99 ^{**}	0.97 ^{**}	0.99 ^{**}	1				
FV	-0.97 ^{**}	0.97 ^{**}	-0.98 ^{**}	-0.99 ^{**}	-0.95 [*]	0.95 [*]	0.97 ^{**}	0.94 [*]	1			
回生	-0.94 [*]	0.97 ^{**}	-0.97 ^{**}	-0.97 ^{**}	-0.96 [*]	0.95 [*]	0.97 ^{**}	0.95 [*]	0.99 ^{**}	1		
PT	0.95 [*]	-0.99 ^{**}	0.99 ^{**}	0.99 ^{**}	0.97 ^{**}	-0.99 ^{**}	-0.98 ^{**}	-0.95 [*]	-0.99 ^{**}	-0.98 ^{**}	1	
吸光度比	-0.94 [*]	0.99 ^{**}	-0.99 ^{**}	-0.99 ^{**}	-0.97 ^{**}	0.98 ^{**}	0.99 ^{**}	0.97 ^{**}	0.96 [*]	0.95 [*]	-0.98 ^{**}	1

注：* 在 0.05 水平上显著相关；** 在 0.01 水平上显著相关；DPw 为重均聚合度；To：起始温度；Tp：峰值温度；Tc：终止温度；ΔHg：凝胶化焓；PV：峰值黏度；FV：最终黏度；PT：糊化温度。

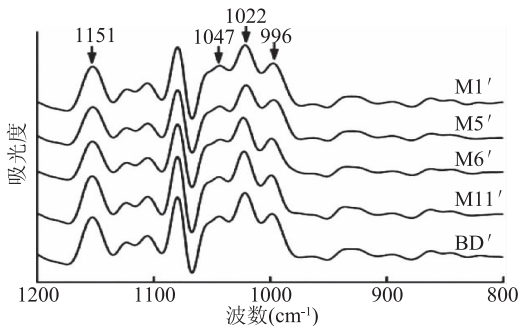


图4 不同支链聚合度的5种GJFSS样品的FTIR光谱图

Fig.4 FTIR spectra of five GJFSS samples

with different degree of amylopectin polymerization

合度和GJFSS样品凝胶化特性之间的关系(表6)。DPw和To、PT显著正相关($r = 0.96$ 和 $0.95, p < 0.05$)。DPw和脱水收缩、ΔHg、PV、FV、回生值、吸光度比显著负相关($r = -0.92、-0.89、-0.93、-0.97、-0.94$ 和 $-0.94, p < 0.05$)。上述结果表明不同支链聚合度与GJFSS样品凝胶化特性之间存在显著相关性。

5种不同支链聚合度GJFSS样品凝胶化特性间的相关性如表6所示。脱水收缩和To、PT极显著负相关($r = -0.99$ 和 $-0.99, p < 0.01$)，但和ΔHg、PV、崩解值、FV、回生值、吸光度比极显著正相关($r = 0.99、0.99、0.97、0.97、0.97$ 和 $0.99, p < 0.01$)。To和ΔHg、PV、崩解值、FV、回生值、吸光度比极显著负相关($r = -0.98、-0.99、-0.97、-0.98、-0.97$ 和 $-0.99, p < 0.01$)。To和PT极显著正相关($r = 0.99, p < 0.01$)。ΔHg和PV、崩解值、FV、回生值显著正相关($r = 0.97、0.97、0.95$ 和 $0.95, p < 0.05$)。PV和崩解值、FV、回生值极显著正相关($r = 0.99、0.97$ 和 $0.97, p < 0.01$)。崩解值和FV、回生值显著正相关($r = 0.94$ 和 $0.95, p < 0.05$)。FV和回生值极显著正相关($r = 0.99, p < 0.01$)。PT和ΔHg、PV、崩解值、FV、回生值显著负相关($r = -0.99、-0.98、-0.95、-0.99$ 和 $-0.98, p < 0.05$)。

吸光度比和ΔHg、PV、崩解值、FV、回生值显著正相关($r = 0.98、0.99、0.97、0.96$ 和 $0.95, p < 0.05$)，但和PT极显著负相关($r = -0.98, p < 0.01$)。基于不同支链聚合度,5种GJFSS样品显示出冻融稳定性、热力学性质、糊化特性和短程分子有序度之间的显著相关性。

3 结论

通过颗粒形貌、脱水收缩、热力学性质、糊化特性和吸光度比评估了5种不同支链聚合度GJFSS样品的凝胶化特性。结果表明,高支链聚合度与多孔、疏松的颗粒结构相关。降低支链聚合度可以导致脱水收缩增加。低支链聚合度具有高ΔHg、PV、TV、崩解值、FV和回生值,以及低To、Tp、Tc和PT。随着支链聚合度减小,短程分子有序度逐渐增加。Pearson相关分析表明,5种不同支链聚合度的GJFSS样品与其凝胶化特性之间存在显著相关性。基于不同支链聚合度的研究发现,凝胶化特性间也存在显著相关性。以上结果证实支链聚合度影响GJFSS凝胶化特性,本实验结果可为淀粉凝胶化特性提供新的研究方向和理论参考。

参考文献

[1]刘瑞,冯佰利,晁桂梅,等.苦荞淀粉颗粒及淀粉糊性质研究[J].中国粮油学报,2014,29(12):31-36.
[2]徐建国,张森旺,徐刚,等.莲子热风干燥过程对其淀粉热特性及凝胶化的影响[J].农业工程学报,2017,33(17):298-303.
[3]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.
[4]Zhang Y,Zhang Y,Xu F,et al.Molecular structure of starch isolated from jackfruit and its relationship with physicochemical properties[J].Scientific Reports,2017,7(1):13423.
[5]初众,胡美杰,徐飞,等.响应面法优化酶法提取菠萝蜜种子淀粉工艺[J].食品工业科技,2016,37(20):189-193.
[6]Zhang Y,Zhu K,He S,et al.Characterizations of high purity

starches isolated from five different Jackfruit cultivars [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 785–794.

[7] Zhang Y, Zhang Y, Xu F, et al. Structural characterization of starches from Chinese jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* Lam) [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 141–148.

[8] Zhang Y, Hu M, Zhu K, 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: 1395–1405.

[9] 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): 1218–1223.

[10] 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.

[11] Charoenrein S, Tatirat O, Muadklay J. Use of centrifugation–filtration for determination of syneresis in freeze–thaw starch gels [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(1): 143–147.

[12] Zhang Y, Liu W, Liu C, et al. Retrogradation behaviour of high – amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology [J]. Food Chemistry, 2014, 158(11): 255–261.

[13] Lin J H, Singh H, Cio 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): 1858–1864.

[14] 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.

[15] 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.

[16] Tang H, 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.

(上接第6页)

Ethnopharmacology, 2013(147): 277–285.

[33] Yang B, Kortseniemi M, Liu P, et al. Analysis of hydrolyzable tannins and other phenolic compounds in emblic leafflower (*Phyllanthus emblica* L.) fruits by high liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012(60): 8672–8683.

[34] Lee W J, Moon J S, Kim S I, et al. Inhibition of the calcineurin pathway by two tannins, chebulagic acid and chebulanin, isolated from *Harrisonia abyssinica* Oliv [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2014, 24(10): 1377–1381.

[17] Niu L, Wu L, Xiao J. Inhibition of gelatinized rice starch retrogradation by rice bran protein hydrolysates [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 311–319.

[18] Hu X P, Zhang B, Jin Z Y, et al. Effect of high hydrostatic pressure and retrogradation treatments on structural and physicochemical properties of waxy wheat starch [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 560–565.

[19] 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.

[20] Meng Y C, Sun M H, Fang S, et al. Effect of sucrose fatty acid esters on pasting, rheological properties and freeze – thaw stability of rice flour [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40: 64–70.

[21] Wu Y, Chen Z, Li X, et al. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification [J]. LWT–Food Science and Technology, 2010, 43(3): 492–497.

[22] 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.

[23] Olayides L, Romano L, Barbara B, et al. Rheology and functional properties of starches isolated from five improved rice varieties from West Africa [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(7): 1785–1792.

[24] Ceballos H, Sánchez T, Morante N, et al. Discovery of an amylose–free starch mutant in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(18): 7469–7476.

[25] 洪静, 郑学玲, 刘翀, 等. 小麦总淀粉、A–淀粉及 B–淀粉的热损伤与其糊化度、糊化特性的关系 [J]. 食品科学, 2014, 35(15): 38–42.

[26] 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): 1180–1188.

[27] 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.

[35] Ji H F, Zhang H Y. Proton dissociation is important to understanding structure activity relationships of gallic acid antioxidants [J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 2016(16): 4095–4098.

[36] Chernonosova A A, Karpova E A, Lyakh E M, et al. Identification of phenolic compounds in *Myricaria bracteata* leaves by high–performance liquid chromatography with a diode array detector and liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Brazilian Journal of Pharmacognosy, 2017(17): 576–579.