

紫薯淀粉结构与理化性质研究

昌 超¹, 朱银洁², 谭小燕^{2*}

(1. 长沙商贸旅游职业技术学院湘菜学院, 长沙 410116; 2. 南京工业大学食品与轻工学院, 南京 211816)

摘 要: **目的** 了解紫薯淀粉的结构和理化性质。**方法** 利用碱提取法从紫薯中提取淀粉, 与普通玉米淀粉进行对比, 分别对淀粉结构(分子链结构、结晶结构等)和理化性质(透明度、凝沉性、冻融稳定性、热稳定性)进行研究。**结果** 紫薯淀粉直链含量(24.5%)比玉米淀粉(26.7%)低, 两者均为 A 型结晶结构, 但紫薯淀粉的结晶度和分子有序程度比玉米淀粉高; 紫薯淀粉糊的透明度高于玉米淀粉糊, 且随时间延长其透明度下降程度比玉米淀粉糊低; 紫薯淀粉糊不易发生凝沉现象, 但其析水率(21.4%)比玉米淀粉糊高, 即冻融稳定性弱于玉米淀粉糊; 此外, 紫薯淀粉部分结构的热稳定性大于玉米淀粉。**结论** 紫薯淀粉在分子链结构和结晶结构上与玉米淀粉有较小差异, 但在理化性质上与玉米淀粉差别较大, 可为其工业应用提供指导基础。

关键词: 紫薯淀粉; 结构; 理化性质

Structure and physicochemical features of starch from purple potato

CHANG Chao¹, ZHU Yin-Jie², TAN Xiao-Yan^{2*}

(1. Hunan Cuisine College, Changsha Commerce and Tourism College, Changsha 410116, China;
2. College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

ABSTRACT: Objective To study the structure and physicochemical properties of purple potato starch. **Methods** Purple potato starch was extracted by alkali extraction method. With the comparison of common maize starch, the structure (molecular chain structure, crystalline structure) and physicochemical features (transparency, retrogradation, freeze-thaw stability and thermal stability) of starch were determined. **Results** The amylose content of purple potato starch (24.5%) was lower than that of maize starch (26.7%). Both starches showed A-type crystalline structure, but the relative crystallinity and short-range orders of purple potato starch was higher. The transparency of purple potato starch paste was higher than that of corn starch paste, and its transparency decreased with time to be lower than corn starch paste. The purple potato starch paste was not easy to be coagulated, but its water precipitation rate (21.4%) was higher than that of corn starch paste, which indicated that the freeze-thaw stability was weaker than corn starch paste. And purple potato starch had better thermal stability than maize starch. **Conclusion** The purple potato starch has a small difference in molecular chain structure and crystal structure from corn starch, but it has a large difference in physical and chemical properties from corn starch, which can provide a guiding basis for its industrial application.

KEY WORDS: purple potato starch; structure; physicochemical features

基金项目: 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室开放基金项目(KL-2018-20)

Fund: Supported by the Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety (KL-2018-20)

*通讯作者: 谭小燕, 博士, 主要研究方向为食品营养与多糖高分子材料构建。E-mail: tanxiaoyan81212@163.com

*Corresponding author: TAN Xiao-Yan, Ph.D, College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China. E-mail: tanxiaoyan81212@163.com

1 引言

甘薯 [*Ipomoea batatas* (L.) Lam.] 是世界上栽培广泛且产量高的一种经济作物。根据皮肉颜色不同可分为白甘薯、黄甘薯和紫甘薯。紫甘薯简称紫薯, 是一类富含淀粉、膳食纤维、花青素和矿物质的甘薯品种^[1]。目前, 对紫薯的研究主要集中在花青素的提取、食品研发等方面^[2]。

淀粉是紫薯的主要成分, 作为花青素提取的副产物具有广阔的应用前景^[3]。淀粉的结构和理化特性决定了其在食品和非食品工业的加工品质和应用^[4], 不同直链淀粉含量、结晶结构的淀粉在加工过程表现出不同稳定性; 透明度性质直接关系淀粉产品的外观和可接受性; 凝沉性能影响其感官特性和加工特性等。因此, 对提取的紫薯淀粉进行结构与理化性质研究很有必要。Guo 等^[5]和 Xu 等^[6]对白、黄、紫甘薯淀粉颗粒、结晶结构等结构和膨胀度、溶解度、热性能等性质进行了对比研究, 结果表明不同颜色甘薯淀粉结构和性质有所不同。目前, 工业应用最广泛的淀粉为普通玉米淀粉, 关于对紫薯淀粉与玉米淀粉结构与理化性质的差异研究鲜有报道。因此, 本研究对所提紫薯淀粉的结构和理化性质进行研究, 讨论其结构与特性之间的关系, 并与普通玉米淀粉进行对比分析, 以了解紫薯淀粉的性质和应用价值, 为紫薯淀粉的综合利用提供科学指导依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Nicolet 8700 衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司); MiniFlex600 X 射线衍射仪(日本理学株式会社); STA 409 PC 热重分析仪(德国耐驰仪器公司); TDL-5-A 离心机(上海安亭科学仪器厂)。

紫薯: 采购于南京苏果超市; 普通玉米淀粉(食品级, 购于秦皇岛骊骅淀粉有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 紫薯淀粉提取与直链淀粉含量测定

紫薯经洗净、削皮、切小片, 搅拌成浆后多次过 200 目筛, 于 4 °C 静置弃上层液。用 0.2%(*m*:*V*) NaOH 溶液洗涤除去表面蛋白和花青素^[7,8], 直至上层液透明。再用蒸馏水洗涤数次至中性, 将淀粉于 40 °C 干燥、粉碎备用。直链淀粉含量根据 AACC61-03(10) 标准方法经适当改进进行测定^[9]。于 620 nm 波长处测得吸光值, 根据标曲计算得到直链淀粉含量, 测量 3 次取平均值。紫薯淀粉(purple potato starch)标记为 PPS, 玉米淀粉(common maize starch)标记为 CMS。

2.2.2 傅里叶变换衰减全反射红外光谱(attenuated total reflectance Fourier-transform infrared, ATR-FTIR)分析

将样品放置于 ATR 附件的晶体表面, 以空气为背景, 从 4000~400 cm^{-1} 范围以分辨率为 4 cm^{-1} 扫描 64 次取平均

值。对淀粉 1200~800 cm^{-1} 范围的红外光谱基线调整, 设置合适的增强因子和半峰宽, 进行去卷积处理。采用 PeakFit 对去卷积波谱的特征峰进行分峰, 并计算(1045/1022) cm^{-1} 峰强度比值^[10]。

2.2.3 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析

XRD 测试条件为: 波长 0.1542 nm 的单色 Cu-K α 射线, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描区域 2θ 为 4 °~60 °, 步长 0.035 °, 扫描速度 10 °/min。根据结晶区和无定形区面积计算相对结晶度 X_c (%)^[11]。

2.2.4 透明度分析

配制 1%(*m*:*V*) 的淀粉乳, 沸水浴 30 min 充分糊化。糊温度降至 25 °C, 分别储存 0 h 和 3 h, 采用紫外分光光度法, 于 650 nm 波长测得淀粉糊的透光率^[12]。

2.2.5 凝沉性分析

配制 100 mL 1%(*m*:*V*) 的淀粉乳, 沸水浴 30 min 充分糊化。糊温度降至室温后倒入量筒中, 静置, 每隔 2 h 记录糊沉降体积^[13]。

2.2.6 冻融稳定性分析

将 10 mL 6%(*m*:*V*) 的淀粉乳在沸水浴中糊化, 降至室温, 放置-15 °C 的冰箱中冷冻 24 h, 室温下解冻离心, 弃去上清液, 称取沉淀物质量, 计算析水率^[13]。

2.2.7 热性质分析

称取适量的淀粉均匀分散于氧化铝坩埚, 以 10 °C/min 的速率升温, 以 20 mL/min 速度吹扫氮气, 考察淀粉样品在 35~750 °C 范围内的热失重情况^[1]。

3 结果与分析

3.1 淀粉分子链结构

紫薯淀粉和玉米淀粉的直链含量分别为(24.5±0.3)% 和(26.7±0.2)%, 紫薯淀粉的直链含量略低于玉米淀粉。从图 1(a) 的 FTIR 光谱图可见, 紫薯淀粉和玉米淀粉分子基团特征峰都相同。通过对 FTIR 光谱进行分峰处理, 计算(1045/1022) cm^{-1} 峰强度比值用于分析淀粉的短程有序分子结构信息。1045 cm^{-1} 的吸收峰与淀粉结晶结构或有序结构有关; 1022 cm^{-1} 处对应淀粉的非晶区(无定形)结构。经计算, 紫薯淀粉和玉米淀粉(1045/1022) cm^{-1} 峰强度比分别为(0.641±0.006)和(0.595±0.002)。可见, 紫薯淀粉分子的有序程度比玉米淀粉要高。

3.2 淀粉结晶结构

图 1(b) 为紫薯淀粉和玉米淀粉的广角 X 射线衍射(XRD) 曲线。由图可见, 红薯淀粉和玉米淀粉分别在 11.2 °、15.1 °、17 °、18 °、23.2 ° 表现出强衍射峰, 两者均表现为 A 型结晶结构^[14]。通过对特征峰进行拟合计算, 获得紫薯淀粉和玉米淀粉的结晶度分别为(25.5±0.5)%和(22.1±0.8)%, 紫薯淀粉的结晶度高于玉米淀粉, 这与上述淀粉分子有序结构分析结果一致。

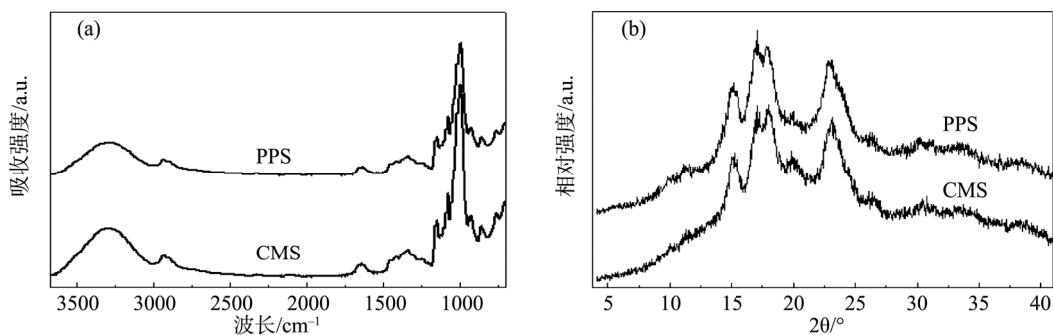


图 1 紫薯淀粉和玉米淀粉的红外光谱图(a)及 XRD 曲线(b)

Fig.1 FTIR spectras (a) and X-ray diffraction patterns (b) of PPS and CMS

3.3 透明度分析

淀粉糊透明度关系到淀粉类产品的外观和用途,受淀粉种类、直链淀粉含量^[15]、糊老化程度等因素影响。紫薯淀粉和玉米淀粉糊在 650 nm 处测得的透光率如图 2(a)所示,0 h 时紫薯淀粉糊透光率为 19.0%,玉米淀粉

透光率(9.5%)相对较低。随着放置时间延长至 3 h,紫薯淀粉糊透光率降低 1.1%,玉米淀粉糊透光率下降

2.4%。这可能归因于淀粉糊化后分子链相互作用,淀粉糊老化发生凝沉从而使糊的透明度降低。玉米淀粉直链含量比紫薯淀粉高,糊化后直链分子更容易相互作用形成交联网络,因此玉米淀粉糊透明度下降更明显。

3.4 凝沉性分析

淀粉糊化后分子间形成氢键,分子链发生重排聚集形成不溶性淀粉分子微晶束^[12],即凝沉现象。图 2(b)为紫薯淀粉和玉米淀粉糊在静置过程中上层清液占糊体积的百分比随时间变化的关系图。紫薯淀粉糊的凝沉速度比玉米淀粉糊缓慢,其在 16 h 后上层析出的清液体积不再变化,说明糊液不再继续凝沉,而玉米淀粉糊在 0~6 h 内析出的上清液体积迅速增大,约 8 h 达到沉降平衡。紫薯淀粉糊上清液体积(46 mL)明显小于玉米淀粉糊上清液体积(80 mL),可见紫薯淀粉糊凝沉性弱于玉米淀粉糊,这可能与紫薯淀粉直链含量低,淀粉分子重排和聚集相对较弱有关。

3.5 冻融稳定性

淀粉糊在冻结和融化交替变化后的析水率为糊冻融稳定性的评判指标,能直接影响速冻食品的品质。紫薯淀粉糊析水率为(21.4±0.6)%,玉米淀粉糊析水率为(5.0±0.4)%,表明紫薯淀粉糊的冻融稳定性比玉米淀粉糊弱。这与何晋浙等^[13]对 10 种不同品种淀粉糊的一次和二次析水率研究,发现玉米淀粉的冻融稳定性最好的结果一致。冷藏冷冻食品通常要求糊化后的淀粉不易发生回生凝沉,具有较好的亲水性。可见,紫薯淀粉不适合做冷冻食品。

3.6 热稳定性分析

图 3(a)和(b)分别为淀粉在升温状态下的质量损失曲线和质量损失一阶导数曲线。紫薯淀粉和玉米淀粉在 40~110℃都有一定失重,这是因为样品中残留一定水分挥发而造成的。随着温度不断升高,淀粉发生热降解。如图所示,紫薯淀粉和玉米淀粉皆在 287℃开始降解。紫薯淀粉的降解峰值温度为 317℃,即在 317℃达到最大失重率;而玉米淀粉的降解峰值温度为 309℃,表明紫薯淀粉部分结构的热稳定性大于玉米淀粉,这与紫薯淀粉较高的分子有序结构域和较高的结晶度有关。

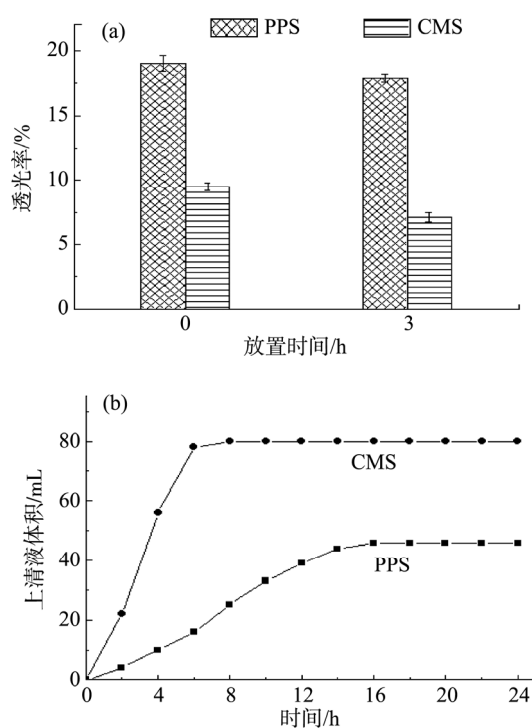


图 2 紫薯淀粉和玉米淀粉糊的透明度(a)及凝沉性(b)

Fig. 2 The transparency (a) and retrogradation (b) of starch paste

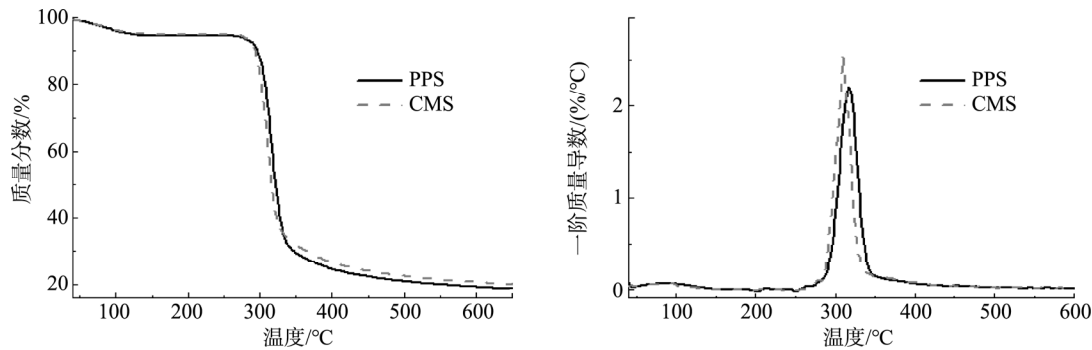


图3 紫薯淀粉和玉米淀粉的热重曲线(a)和热重一阶倒数曲线(b)

Fig.3 TGA (a) and DTG (b) curves of starch

4 结论

本文对紫薯淀粉玉米淀粉结构和理化性质进行对比分析。研究发现紫薯淀粉的直链含量为 24.5%，比玉米淀粉(26.7%)低，两者都呈 A 型结晶结构，但紫薯淀粉的结晶度和分子有序程度都比玉米淀粉高。相比玉米淀粉，紫薯淀粉糊具有较好的透明度，且其糊不易发生凝沉现象，这可能与紫薯淀粉直链含量低有关。冻融稳定性结果表明，紫薯淀粉糊析水率为 21.4%，玉米淀粉糊析水率为 5.0%，可见，紫薯淀粉的冻融稳定性明显弱于玉米淀粉糊，不适合做冷藏食品。而紫薯淀粉部分结构的热稳定性大于玉米淀粉，这与紫薯淀粉较高的分子有序结构域和较高的结晶度有关。

参考文献

- [1] Yong H, Wang X, Sun J, *et al.* Comparison of the structural characterization and physicochemical properties of starches from seven purplesweet potato varieties cultivated in China [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, (120): 1632–1638.
- [2] 刘蒙, 曲智雅, 李小定, 等. 紫薯淀粉理化性质的研究[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(5): 24–30.
Liu M, Qu ZY, Li XD, *et al.* Study on the physicochemical properties of purple sweet potato starch [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2013, 28(5): 24–30.
- [3] Zheng Y, Wang Q, Li B, *et al.* Characterization and prebiotic effect of the resistant starch from purple sweet potato [J]. *Molecules*, 2016, 21(7): 932.
- [4] Vamadevan V, Bertoft E. Structure-function relationships of starch components [J]. *Starch-Stärke*, 2015, 67(1–2): 55–68.
- [5] Guo K, Liu T, Xu A, *et al.* Structural and functional properties of starches from root tubers of white, yellow, and purple sweet potatoes [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, (89): 829–836.
- [6] Xu A, Guo K, Liu T, *et al.* Effects of different isolation media on structural and functional properties of starches from root tubers of purple, yellow and white sweet potatoes [J]. *Molecules*, 2018, 23(9): 2135–2152.
- [7] Zhang L, Zhao L, Bian X, *et al.* Characterization and comparative study of starches from seven purple sweet potatoes [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, (80): 168–176.
- [8] Lee BH, Lee YT. Physicochemical and structural properties of different colored sweet potato starches [J]. *Starch-Stärke*, 2016, (68): 1–9.
- [9] Tan X, Li X, Chen L, *et al.* Effect of heat-moisture treatment on

multi-scale structures and physicochemical properties of breadfruit starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, (161): 286–294.

- [10] Chi C, Li X, Zhang Y, *et al.* Digestibility and supramolecular structural changes of maize starch by non-covalent interactions with gallic acid [J]. *Food Funct*, 2017, 8(2): 720–730.
- [11] Zhang L, Xie W, Zhao X, *et al.* Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution [J]. *Thermochim Acta*, 2009, 495(1–2): 57–62.
- [12] 李鑫, 赵燕, 廖斌, 等. 甘薯淀粉糊透明度及凝沉性初探[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(3): 34–37.
Li X, Zhao Y, Liao B, *et al.* Preliminary research on clarity and retrogradation of sweet potato starch paste [J]. *Food Res Dev*, 2011, 32(3): 34–37.
- [13] 何晋浙, 张安强, 丁玉庭. 10 种淀粉的理化特性研究[J]. *中国粮油学报*, 2011, 26(4): 37–41.
He JZ, Zhang AQ, Ding YT. Physicochemical properties of 10 plant starch pastes [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2011, 26(4): 37–41.
- [14] Trung PTB, Ngoc LBB, Hoa PN, *et al.* Impact of heat-moisture and annealing treatments on physicochemical properties and digestibility of starches from different colored sweet potato varieties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, (105): 1071–1078.
- [15] Chang R, Liu SZ, Zhu LJ, *et al.* Morphological structure, physicochemical properties analysis and application in processing vermicelli of the kidney bean starch grown in Qianjiang, China [J]. *J Food Eng Technol*, 2018, 7(2): 77.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



昌超, 硕士, 主要研究方向为食品加工与检测。
E-mail: csc2811@163.com



谭小燕, 博士, 主要研究方向为食品营养与多糖高分子材料构建。
E-mail: tanxiaoyan81212@163.com