

文章编号: 1003-9015(2011)06-1033-06 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/33.1141.TQ.20111104.1406.001.html>

小麦 A、B 淀粉凝胶质构特性与分子结构的关系

刘 佳, 陈 玲, 李 琳, 李晓玺, 苏健裕

(华南理工大学 轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 利用凝胶质构分析技术对小麦 A、B 型淀粉的凝胶质构特性进行了研究, 结果显示, B 型淀粉凝胶较 A 型淀粉表现出较高的弹性和较强的内聚性, 小麦全淀粉凝胶的弹性和内聚性主要受 B 型淀粉的影响。为了揭示小麦 A、B 型淀粉分子结构与其凝胶质构特性的关系, 通过凝胶渗透色谱-多角度激光光散射技术和旋转流变技术, 对小麦 A、B 型淀粉的分子量分布、构象以及分子的支叉结构进行了测定。研究结果表明 A 型淀粉重均分子量、数均分子量均大于 B 型淀粉, 但 B 型淀粉分子量分布更广。并通过对小麦 A、B 型淀粉的均方根旋转半径和分子量之间的关系进行拟合, 分别得到了二者的分子构象。结果显示, A 型淀粉分子构象为棒状, 有利于分子紧密排列, 使 A 型淀粉凝胶硬度较大, B 型淀粉分子构象为无规则卷曲状, 且分子中含有较多的支叉结构使凝胶更易形成网状结构, 使凝胶的弹性及内聚性增强。

关键词: A、B 型小麦淀粉; 分子量; 构象; 凝胶质构特性

中图分类号: O636.12

文献标识码: A

DOI: CNKI:33-1141/TQ.20111104.1406.001

Relationship Between Texture Properties and Molecular Structure of A,B-Type Wheat Starch

LIU Jia, CHEN Ling, LI Lin, LI Xiao-xi, SU Jian-yu

(Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The gel texture properties of wheat A-, B-type starch were investigated by using TA-XT2i texture analyzer. The results show that the B-type starch gel has higher springiness and cohesiveness than that of A-type starch gel, and the springiness and cohesiveness of the whole wheat starch is mainly influenced by B-type starch. In order to reveal the relationship between molecular structure and gel texture properties of A-, B-type wheat starch, the molecular weight distribution and the conformation and structure of A- and B-type wheat starch were investigated by method of gel permeation chromatography coupled with multiangle light scattering (GPC-MALS) and method of rotary rheology. The results show that the weight-average molecular mass (M_w) and number-average molecular mass (M_n) of A-type starch are both larger than that of B-type starch, and B-type starch has broader molecular weight distribution. Furthermore, the molecular conformations of A- and B-type were obtained by the slopes of the curves of $\log R_g - \log M_w$. It was found that the molecular conformation of B-type starch is random coil-like and has more branch structure, which tends to form network structure and causes the B-type starch to have a higher springiness and cohesiveness.

Key words: A, B-type wheat starch; molecular mass; molecular conformation; texture properties

1 前 言

淀粉是食品中重要的生物大分子物质, 其凝胶质构特性直接关系到淀粉质食品的加工品质。在小麦品质的研究中, 淀粉的研究远远落后于蛋白质, 近年来发现, 小麦淀粉对小麦粉食品, 特别是对面条等

收稿日期: 2010-12-18; 修订日期: 2011-04-21。网络出版版式时间: 2011-11-04 14:06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071503); 农业科技成果转化资金项目(2009GB23600523); 中央高校基本科研业务费专项资金(2009ZZ0021)。

作者简介: 刘佳(1987-), 女, 河北唐山人, 华南理工大学硕士生。通讯联系人: 李晓玺, E-mail: xxlee@scut.edu.cn

东方食品的品质影响极大^[1]。

小麦淀粉颗粒有两种类型,被人们称之为A型和B型淀粉^[2]。其理化性质差异明显^[3~5]。在小麦淀粉凝胶质构性能的研究方面,李俊超、梁灵等人^[6,7]对小麦全淀粉的凝胶质构性能和流变性能进行了研究,发现不同品种小麦淀粉凝胶性能不同,且与淀粉链结构呈现相关性。Rudi Vermeylen等^[8]研究了小麦A、B淀粉糊化温度与其结构的关系,提出了在较小的小麦淀粉颗粒中双螺旋长链通过短的单链连接到支链淀粉骨架上的设想。而对小麦A、B淀粉凝胶质构性能的区别及其分子结构与凝胶质构性能之间关系的研究则鲜有报道。

淀粉的级分组成、分子结构、分子量分布等对其凝胶特性等有很大的影响。小麦A、B淀粉结构上的不同将导致小麦淀粉的凝胶质构特性的差异,进而影响小麦淀粉的加工品质和食用品质。因此,本论文旨在从分子水平上揭示小麦A、B淀粉的分子结构特征与其凝胶质构性能之间的关系,以期改善小麦淀粉食品品质和开发新型小麦淀粉食品提供基础数据和奠定基础。

2 材料与方法

2.1 主要材料与设备

小麦淀粉(佛山市南海穗扬食品原料有限公司,食品级);无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂,分析纯);二甲亚砜(DMSO)(天津市科密欧化学试剂有限公司,色谱纯)

光学显微镜(Axioskop 32, ZEISS, 德国);凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用系统(Waters1515 色谱泵、Waters 717 自动进样器,美国 Waters 公司;DAWN HELEOS 十八角度激光光散射检测器、OPTILAB rEx 示差检测器和 Astra V 激光光散射数据采集及处理软件,美国 Wyatt 公司);旋转流变仪(R/S-SST, 美国 Brookfield 公司);TA-XT2i 型质构仪(德国 SMS 公司)

2.2 实验方法

2.2.1 小麦淀粉 A、B 颗粒类型的分离

参考 Takeda^[9]沉降法,将 100 g 小麦全淀粉悬浮于 800 mL 去离子水中,静置 1 h 后,收集上层 500 mL 悬浮液,加去离子水至原刻度,重新悬浮,重复上述步骤 8~9 次,直至悬浮液上层澄清。将收集的上层悬浮液汇集,20℃下 3500 g 离心分离 10 min,沉淀即为 B 型淀粉颗粒,烧杯中剩余部分以 3500 g 离心分离 10 min,沉淀即为 A 型淀粉颗粒,光学显微镜观察分离情况。

2.2.2 小麦淀粉凝胶质构性能测定

准确称取小麦原淀粉, A 型淀粉, B 型淀粉, 糊化后经过冷藏后形成凝胶。其凝胶质构性能通过凝胶质构仪的 TPA 模式测定。压缩变形为样品高度的 50%, 探头为 P/25SS(直径 25 mm), 探头下行速度模式为: 测前速度 2.0 mm·s⁻¹, 测定速度 1.0 mm·s⁻¹, 测后速度 1.0 mm·s⁻¹。检测温度为室温。观察凝胶硬度、弹性、内聚性、胶黏性的变化。将测定过程重复 5 次的平均值作为测定结果。

2.2.3 小麦 A、B 淀粉分子量及分子构象测定

采用多角度激光光散射-凝胶渗透色谱联用方法测定小麦 A、B 淀粉分子量及分子构象。优化 Jung-Ah Han 等人^[10]淀粉分子量测定前处理方法得到待测样品, 多角度激光光散射-凝胶色谱联用分析条件为: 色谱柱: Styagel R HMW 6E GPC 柱; 检测波长: 658.0 nm; 流动相: DMSO; 流速: 0.7 mL·min⁻¹; 进样量: 100 μL; 测试温度: 25℃; dn/dc 值: 0.074 mL·g⁻¹。利用 Astra V 激光光散射数据采集及处理软件对激光光散射数据进行采集和分析, 计算得出小麦 A、B 淀粉绝对分子量及其分布和分子构象。

2.2.4 A、B 型小麦淀粉糊粘度测定

浓度为 10%(w/w)淀粉溶液于 90℃水浴锅中充分糊化后, 用旋转流变仪测定, 测试时间为 60 s, 剪切速率变化区间为 0.1~100 s⁻¹, 数据采集数为 120 个, 温度设定为 25℃。

3 结果与讨论

3.1 小麦 A、B 型淀粉形貌

由图 1 可以看出小麦淀粉中淀粉粒大小差异很明显, 能明显区分为 A 型和 B 型两类淀粉粒, 其中 A-型淀粉粒粒度较大, 被大量小颗粒的 B-型淀粉粒所包围。沉降法能够很好将 A、B 型淀粉粒分开。且 A 型颗粒较易分散, B 型颗粒则由于颗粒尺寸较小而易团聚。

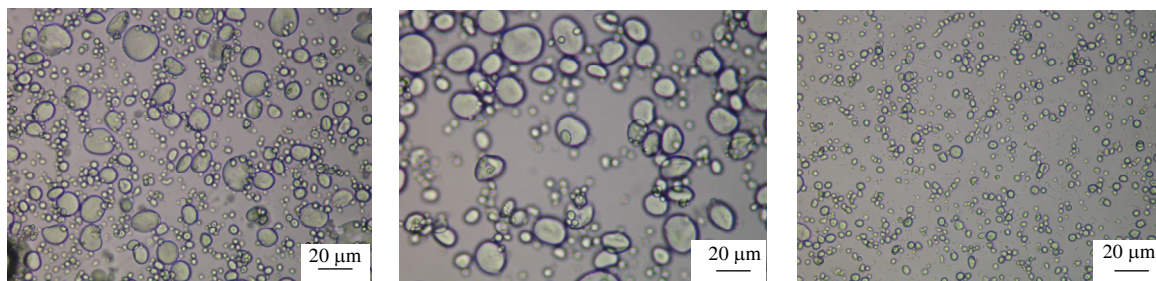


图 1 小麦全淀粉、A 型颗粒、B 型颗粒光学显微镜图($\times 500$)

Fig.1 Granular microscope of wheat starch and fractionated A and B types starch($\times 500$)

3.2 小麦 A、B 淀粉凝胶质构性能

TPA 凝胶质构测试主要是通过模拟人口腔的咀嚼运动, 对样品进行两次压缩, 通过获得的质构测试曲线, 从中分析凝胶硬度(Hardness)、胶黏性(Gumminess)、弹性(Springiness)和内聚性(Cohesiveness)等质构特性参数。

图 2 分别显示了小麦全淀粉、A 型小麦淀粉和 B 型小麦淀粉凝胶的硬度与胶黏性。由图 2 可知, A 型小麦淀粉的硬度、胶黏性均比 B 型小麦淀粉的大, 小麦全淀粉的硬度和胶黏性主要受 A 型淀粉凝胶性能的制约。

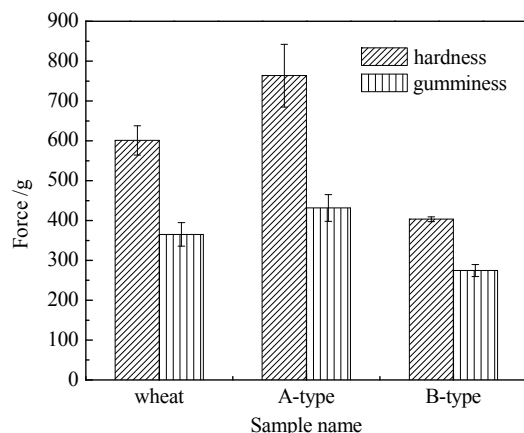


图 2 小麦全淀粉与 A、B 型淀粉凝胶硬度、胶黏性对比图

Fig.2 The compared hardness and gumminess of the gel of wheat starch and fractionated A and B types starch

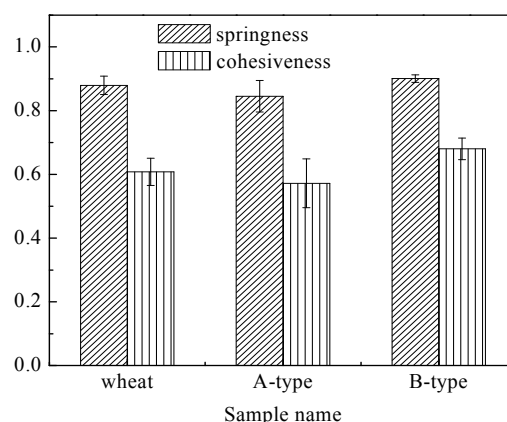


图 3 小麦全淀粉与 A、B 型淀粉凝胶弹性、内聚性对比图

Fig.3 The compared springiness and cohesiveness of the gel of wheat starch and fractionated A and B types starch

在 TPA 模式下压挤样品, 淀粉凝胶的结构被破坏成极少量的大碎片时, 凝胶表现为高弹性, 表征数值越大则弹性越大^[11]。由图 3 可以看出 A 型淀粉凝胶的弹性数值为 0.845, B 型淀粉凝胶的弹性数值为 0.900。A 型淀粉凝胶的内聚性仅为 0.572, 而 B 型淀粉凝胶则为 0.680。B 型淀粉凝胶表现了极高的弹性和较强的内聚性, 抵抗外界破坏的能力较强。小麦全淀粉的弹性和内聚性主要受 B 型淀粉凝胶性能的影响。

3.3 分子量与分子构象对小麦 A、B 淀粉凝胶质构的影响

淀粉凝胶质构性能与多种因素有关, 包括淀粉颗粒的可形变性、流变学特性、形成凝胶后淀粉分子的体积与刚性以及凝胶分散结构与连续结构之间的相互作用^[12]。在分子结构上, 凝胶弹性和内聚性与淀粉凝胶样品形成的网状结构有关, 另外内聚性还受淀粉-淀粉分子之间的相互作用的影响, 与直链淀粉含

表1 小麦A型颗粒、B型颗粒分子量分布特征

Table 1 Molecular weight distribution of fractionated A and B types starch

Sample name	$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Polydispersity(M_w/M_n)
A-type	7.931×10^6	4.700×10^6	1.688
B-type	6.850×10^6	3.273×10^6	2.093

量、支链淀粉结构有关^[13]。

为了考察A、B不同类型小麦淀粉分子结构对其凝胶质构性能的影响,采用多角度激光光散射-凝胶渗透色谱联用技术对小麦A、B淀粉分子量及其分布和分子构象进行了分析,结果如表1和图4、图5所示。由表1和图4可以看出,A型小麦淀粉的重均分子量和数均分子量均大于B型小麦淀粉,A型小麦淀粉的分散系数为1.688,小于B型小麦淀粉,显示B型小麦淀粉的分子量分布更广。

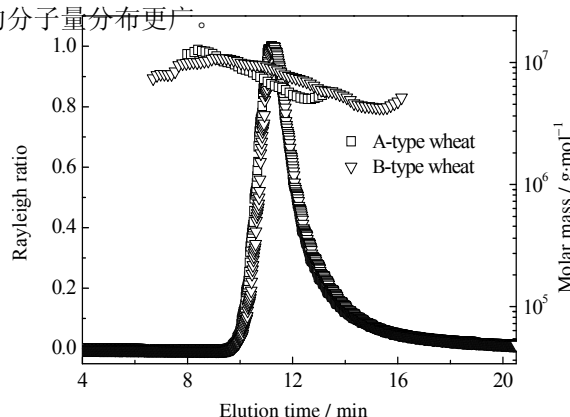
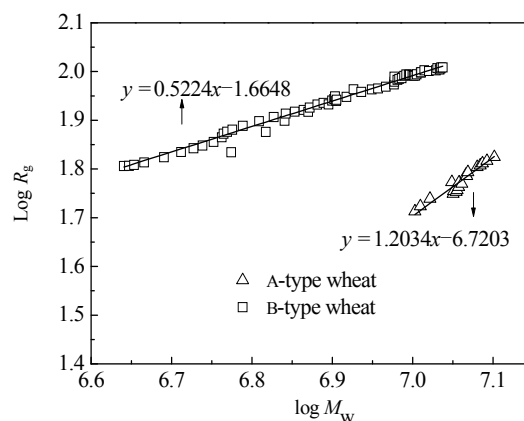


图4 小麦A、B淀粉分子量分布图

Fig.4 Molecular weight distribution of A and B type starch

图5 小麦A、B淀粉 $\log R_g$ 与 $\log M_w$ 之间的关系Fig.5 The relationship between $\log R_g$ and $\log M_w$ of A and B types starch

淀粉凝胶的形成是由于淀粉的重聚集,在淀粉重聚集过程中,因淀粉分子具有大量的羟基,伸展开来的淀粉分子链在靠近末端区域相互缠绕,通过分子间的氢键、范德华力等分子间的相互作用而自发的形成双螺旋结构,随着进一步的聚集,双螺旋结构之间的分子间相互作用不断增强而聚集成结构更加致密有序的超分子聚集体。分子量分布的不同反映了分子链聚集行为的差异,进而导致了分子构象不同。

用均方根旋转半径(R_g)对重均分子量(M_w)取对数后作分子构象图,当斜率为1左右,表示这个聚合物的聚集态为棒状,0.5~0.6则表示是无规线团,0.3左右则表示为球状^[14]。由图5可以看出,A型淀粉分子聚集态结构为棒状,B型淀粉分子聚集态结构为无规线团。所以,A型淀粉更易在重结晶过程中形成有序的结构,形成凝胶后分子链排布更紧密,进而表现为硬度较大,而B型淀粉在重结晶过程中,无规线团不易充分伸展分离、趋向有序,而更易形成网状结构,进而导致淀粉凝胶弹性与内聚性增强。

3.4 淀粉分子链支叉结构对凝胶质构性能的影响

淀粉分子链的支叉结构不同,其在凝胶形成过程中的聚集行为也不同。而淀粉糊的流变性质间接反映了淀粉分子链的支叉结构情况。因此,通过测定淀粉糊流变性质,进一步揭示A、B型小麦淀粉分子链支叉结构对其凝胶质构特性的影响规律。淀粉糊为非牛顿流体,具有假塑性^[15]。其剪切应力与剪切速率之间的关系可用下列经验公式表示:

$$\sigma = K \cdot \varepsilon^n$$

式中 σ 为剪切应力, ε 为剪切速率, K 为稠度指数, n 为流变行为指数。

研究表明, K 值越小,支叉结构越多, n 值越小,流体的假塑性越强^[16]。所以根据不同淀粉糊的流变性能的不同可推测其分子链支叉结构的差异。三种淀粉样品的应力-应变曲线见图6,根据上述方程进行曲线回归,得到应力回归参数值见表2。A型淀粉颗粒 K 值为109.66远大于B型淀粉颗粒 K 值。根据上述理论可知其直链结构含

表2 不同淀粉糊状液的应力回归参数值

Table 2 Stress regression parameter of different starch paste

Sample name	K	n	R ²
Wheat	25.12	0.434	0.9794
A-type	109.66	0.218	0.9911
B-type	23.47	0.364	0.9798

量高, 分支结构少, 流变行为指数小, 使得形成的凝胶硬度大。

随着剪切速率的增加, 表观黏度减少, 存在剪切稀化现象。研究表明, 剪切稀化的程度与分子链的长短和线性有关, 直链分子构成的液体比多支结构分子的液体剪切稀化程度大^[16]。由图 7 可以看出 B 型淀粉糊的剪切稀化程度明显小于 A 型淀粉糊, 从而进一步证明了 B 型淀粉中含有较多的分支结构, 在淀粉重结晶过程中有序化相对较低, 而更容易形成网状结构, 使其凝胶硬度较小而弹性和内聚性则较大。

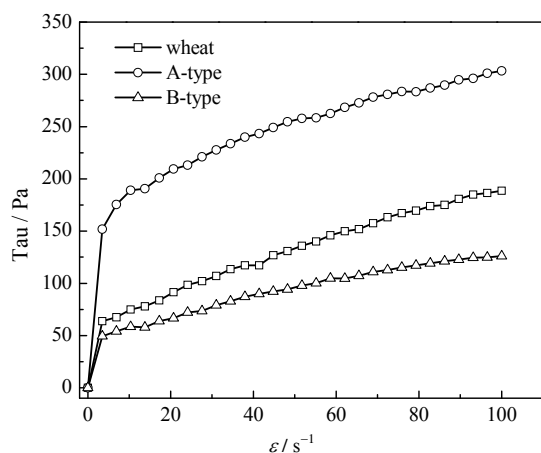


图 6 小麦、A 型、B 型淀粉糊应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curve of wheat, type-A, type-B starch paste

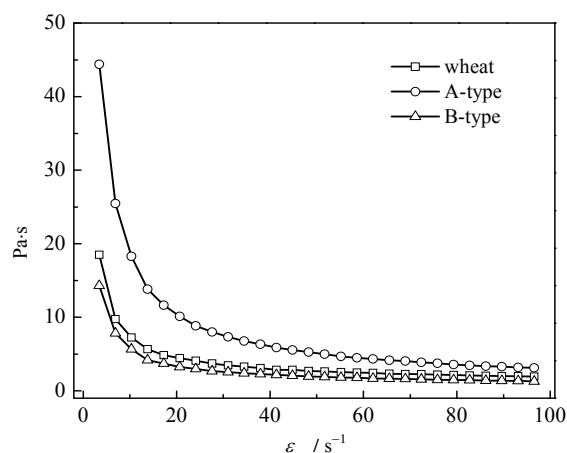


图 7 小麦、A 型、B 型淀粉糊黏度-应变曲线

Fig.7 Viscosity-strain curve of wheat, type-A, type-B starch paste

4 结 论

通过沉降法分离得到小麦 A、B 型淀粉, 利用 TA-XT2i 型质构仪研究了 A、B 不同淀粉的凝胶质构特性差异。在此基础上, 利用多角度激光光散射-凝胶渗透色谱联用系统, 旋转流变仪研究了分子量分布, 分子构象及分子链结构, 揭示了淀粉分子结构与凝胶质构特性之间的联系, 主要结论如下:

(1) 通过光学显微镜观察, 沉降法能较好的分离小麦 A、B 淀粉, 小麦全淀粉中 A、B 淀粉颗粒形态差异显著。

(2) 质构仪测试结果显示小麦 A、B 淀粉的凝胶质构性能存在较大差异, 小麦全淀粉凝胶的硬度与 A 型淀粉关系较大, 弹性与内聚性主要受 B 型淀粉影响。

(3) 通过多角度激光光散射-凝胶渗透色谱联用系统检测得出, A 型淀粉重均分子量和数均分子量均较大, 分子构象为棒状, 更易形成有序结构, 使其凝胶硬度增强, B 型淀粉分子构象为无规则卷曲状, 更易形成网状结构, 有利于凝胶的弹性及内聚性增强。

(4) 旋转流变仪测试结果表明, 淀粉糊流变学特征与假塑性流体经验模型呈现较好的拟合性, 并通过曲线回归得出 B 型淀粉中含有较多的支叉结构, 分子链容易缠结形成网状结构, 使凝胶弹性和内聚性增强。

符号说明:

Eta — 表观黏度, Pa·s
 M_n — 数均分子量 Da
 M_w — 重均分子量, Da

R_g — 均方根旋转半径, nm
 Tau — 应力, Pa
 $\dot{\epsilon}$ — 剪切速率, s^{-1}

参考文献:

- [1] CHEN Hai-feng(陈海峰), ZHENG Xue-ling(郑学玲), WANG Feng-cheng(王凤成). Relationship between basic characteristics of wheat starch and its noodle quality(小麦淀粉基本特性及其与面条品质之间的关系) [J]. *Machinery for Cereals Oil and Food Processing*(粮油加工与食品机械), 2005, 29(5): 57-59.
- [2] Ao Zh, Jay-lin J. Characterization and modeling of the A-and B-granule starches of wheat, triticale, and barley [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(1): 46-55.

- [3] Hyun-Seok K, Kerry C H. Physicochemical properties and amylopectin fine structures of A-and B-type granules of waxy and normal soft wheat starch [J]. **Journal of Cereal Science**, 2010, 51(3): 256-264.
- [4] YIN Yong-an(银永安), QI Jun-cang(齐军仓), LI Wei-hua(李卫华), *et al.* Physico-Chemical characteristics of A,B type starch granule in wheat endosperm(小麦胚乳 A、B 型淀粉粒理化特性研究) [J]. **Scientia Agricultura Sinica**(中国农业科学), 2010, 43(11): 2372-2379.
- [5] Hyun-Seok Kim, Kerry C H. Channels within soft wheat starch A-and B-type granules [J]. **Journal of Cereal Science**, 2008, 48(1): 159-172.
- [6] LI Jun-chao(李俊超), LIU Zhong-dong(刘钟栋), CEN Tao(岑涛), *et al.* Effect of different starch in wheat on the rheology properties of starch paste(小麦淀粉中不同性状淀粉对流变学性质的影响) [J]. **Science and Technology of Food Industry**(食品工业科技), 2008, 29(07): 63-65.
- [7] LIANG Ling(梁灵), WEI Yi-min(魏益民), ZHANG Guo-quan(张国权), *et al.* Study on the texture properties of wheat starch gels(小麦淀粉凝胶质构特性研究) [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**(中国食品学报), 2004, 4(3): 33-38.
- [8] Rudi V, Bart G, Harry R, *et al.* Gelatinisation related structural aspects of small and large wheat starch granules [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2005, 62(2): 170-181.
- [9] Takeda Y, Takeda C, Mizukami H, *et al.* Structures of large, medium and small starch granules of barley grain [J]. **Carbohydrate Polymers**, 1999, 38(2): 109-114.
- [10] Han J-A, Lim S-T. Structural changes of corn starches by heating and stirring in DMSO measured by SEC-MALLS-RI system [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2004, 55(3): 265-272.
- [11] Takeiti C, Fakhouri F, Ormenese R. Freeze-thaw stability of gels prepared from starches of non-conventional sources [J]. **Starch**, 2007, 59(3): 156-160.
- [12] Eliasson A. Visco elastic behavior during the gelatinization of starch [J]. **Journal of Texture Studies**, 1986, 17(2): 253-265.
- [13] Matalanis A M, Campanella O H, Hamaker B R. Storage retrogradation behavior of sorghum, maize and rice starch pastes related to amylopectin fine structure [J]. **Journal of Cereal Science**, 2009, 50(1): 74-81.
- [14] Wen J, Arakawa T, Philo J S. Size-exclusion chromatography with on-line-light-scattering, absorbance, and refractive index detectors for studying proteins and their interactions [J]. **Anal Biochem**, 1996, 240(2): 155-166.
- [15] HUANG Zu-qiang(黄祖强), TONG Zhang-fa(童张法), LI Xuan-hai(黎铨海), *et al.* Effect of mechanical activation on cold-water-solubility and rheological properties of cassava starch(机械活化对木薯淀粉的溶解度及流变学特性的影响) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报), 2006, 20(3): 449-454.
- [16] LI Yun-fei(李云飞), YIN Yong-guang(殷涌光), JIN Wan-gao(金万镐). **Physical Properties of Food**(食品物性学) [M]. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2005.