马铃薯淀粉源小分子糖的理化性质研究

郝利民[1]，鲁吉珂[2]，范明[3]，李兆丰[4]，崔燕[1]，张黎明[5]，顾正彪[4]，张友松[6]
（1.总后军需装备研究所，北京 100010）（2.郑州大学生命科学学院，河南郑州 450001）（3.军事医学科学院基础医学研究所，北京 100850）（4.江南大学食品学院,江苏无锡 214122）（5.天津科技大学生物工程学院，天津 300457）（6.天津工业大学材料科学与工程学院，天津 300387）

摘要：采用扫描电镜、凝胶过滤色谱、红外光谱和差示扫描量热仪等仪器手段，对一种可用于运动饮料的新型马铃薯淀粉源小分子糖 Jxsac 4 进行表征，包括基本理化性质、颗粒形貌、分子量分布、糊化性质、热力学特性和体外抗消化性质等。结果表明 Jxsac 4 属淀粉高度水解产物，其平均分子量为 786 D。Jxsac 4 中水分含量为 6.70%，含有一定的灰分(0.84%)，蛋白质和脂肪含量均很低（不超过 0.10%），直链淀粉含量非常低(0.11%)，蓝值为 0，还原糖含量为 29.05 g/100 g。该糖溶解度为 97.00%，为冷水可溶性糖。其透光率为 97.00%，沉降体积为 4.00 mL/100 mL，这表明 Jxsac 4 具有较强的亲水性。红外光谱结果显示有淀粉源糖类的特征吸收峰。该小分子糖中快消化淀粉含量较高，为 94.02%，而慢消化淀粉含量仅为 5.80%。Jxsac 4 有望作为一种可阶梯供能的运动饮料原料。

关键词：寡糖；饮料；分子量；粘度；表征
文章篇号：1673-9078(2015)6-106-110 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.6.017

Physicochemical Properties of a Potato Starch-Derived Oligosaccharide

HAO Li-min[1], LU Ji-ke[2], FAN Ming[3], LI Zhao-feng[4], CUI Yan[1], ZHANG Li-ming[5], GU Zheng-biao[4], ZHANG You-song[6]
(1.The Quartermaster Equipment Institute of General Logistics Department of People's Liberation Army, Beijing 100010, China) (2.School of Life Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China) (3.Institute of Basic Medical Sciences, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China) (4.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (5.College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjing 300457, China) (6.School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Scanning electron microscopy (SEM), gel filtration chromatography (GFC), infrared spectroscopy (IR), and differential scanning calorimetry (DCS) were used to characterize the properties of Jxsac 4, a novel oligosaccharide derived from potato starch, including its physicochemical properties, particle morphology, molecular weight distribution, pasting properties, thermal properties, and *in vitro* digestion-resistance capacity, for use in sports drinks. The results showed that Jxsac 4 was a highly hydrolyzed starch product with an average molecular weight of 786 D. In Jxsac 4, the water content was 6.70%, there was a certain amount of ash (0.84%), while protein and fat contents were relative low (less than 0.10%), amylose content was very low (0.11%), the blue value was zero, and reducing sugar content was 29.05 g/100 g. The solubility of Jxsac 4 was 97.00%, and it was soluble in cold water. Light transmittance and sedimentation volume of this sugar were 97.00% and 4 mL/100 mL, respectively, demonstrating that Jxsac 4 was highly hydrophilic. The FT-IR spectrum of Jxsac 4 showed the characteristic absorption peak for the functional groups derived from starch. The oligosaccharide had a high rapidly digestible starch content (94.02%), while the slowly digestible starch content was 5.80%. Jxsac 4 is a potential ingredient of sports drinks that can provide stepwise energy supply.

Key words: oligosaccharide; beverages; molecular weight; viscosity; characterization

运动人员进行高强度运动训练时，需要及时补充能量。糖类作为运动中能量的供应物质，是运动饮料的主要成分之一，具有供能效率高、耗氧量小等优点，可以提高耐力运动成绩，因此含糖运动饮料一直是运动营养研究的热点[1~2]。糖类主要有单糖和双糖、低聚糖和高聚糖等。不同种类多糖的分子量不同，可以造成饮料的渗透压不同，进而影响饮料的供能效率[3]。理想的含糖运动饮料应当具有高血糖指数和低渗透压特性。与单糖或双糖类运动饮料相比，含有 3~8 个葡萄糖分子的低聚糖类运动饮料不仅能增加饮料中所转运糖的数量，可使人体在长时间运动中保持较高的血糖水平，有利于延长耐力时间，改善运动能量供应；

收稿日期：2014-09-10
基金项目：全军科研项目（AX110C002 和 AWS12J004）
作者简介：郝利民(1969-)，男，博士，教授，研究方向为食品生物技术与军用功能食品

同时，其还可以维持相对较低的渗透压，是目前主流糖类运动饮料市场中的主要成分[4~5]。由于糖制备技术的限制，含糖运动饮料供应非常有限，国内市场此类产品价格昂贵，采用新技术开发新型的糖类运动饮料具有重要的实用意义。

马铃薯淀粉是一种重要的植物食用淀粉，产量仅次于玉米淀粉，在食品工业应用广泛。总后勤部军需装备研究所以马铃薯淀粉为原料，经过双酶降解法将天然淀粉降解，该工艺无需膜过滤处理，过程简单，成本较低，开发出了一系列可适用于运动饮料开发的糖。其中 Jxsac 1 为高分子糖，其分子量为 288.1 kD，Jxsac 2 为中分子糖，其分子量为 9676 D[4, 6]。Jxsac 3 和 Jxsac 4 为小分子低聚糖。本文对 Jxsac 4 进行表征，研究其基本理化性质、颗粒形貌、分子量分布、糊化性质、热力学特性和体外抗消化性质等，以期为开发寡糖类运动饮料奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小分子糖 Jxsac 4 由总后勤部军需装备研究所自制。

主要试剂：马铃薯淀粉，宁夏固原六盘山淀粉有限公司；a-Amylase，美国 Roche 公司；浓盐酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯，所用水均为蒸馏水。

主要仪器：Quanta-200 扫描电子显微镜，荷兰 FEI 公司；α-1101 可见光光度计，上海谱元仪器有限公司；RVA-TecMaster（快速黏度分析仪），NewPort Scientific，Australia；Q2000 型差示扫描量热仪，TA Instrument Company；Nicolet Nexus 470 红外光谱仪，Thermo Electron Corporation；Waters 600 高效液相色谱仪，Waters 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 基本理化性质分析

基本成分分析均采用国家标准方法。水分：淀粉水分测定（烘箱法 GB/T 12087-2008）；灰分：淀粉灰分测定（GB/T 22427.1-2008）；脂肪：淀粉总脂肪测定（GB/T 22427.3-2008）；蛋白质：食品中蛋白质的测定（GB 500952010）。

还原糖：二硝基水杨酸（DNS）法[7]。

直链淀粉：大米直链淀粉含量的测定（GB/T 15683-2008）。

蓝值：分光光度法测定[8]。

1.2.2 颗粒形貌结构

小分子糖样品颗粒形貌结构采用 Quanta-200 扫描电子显微镜观察[8]。

1.2.3 分子量分布

分子量测定采用高效凝胶过滤色谱法（HPGFC）。色谱柱型号：ULtrahydrogeL™Linear 300 mm×7.8 mmid×2，色谱条件：流动相采用 0.1M $NaNO_3$，柱温为 45 ℃，流速 0.9 mL/min[9]。标准曲线所用标准品分别是：M_W 2000000、M_W 133800、M_W 21400、M_W 2500。

1.2.4 红外光谱分析

将小分子糖用 KBr 压片，置于红外光谱仪内全波段扫描（分辨率 4 cm^{-1}，扫描 32 次），得到红外光谱图。

1.2.5 溶解度和膨润力测定

称取 1 g 样品，配成质量分数 2%的溶液，90 ℃保持 10 min（糊化），自然冷却后，称管重；3000 r/min 的转速下离心 30 min，取出，称重（沉淀+管）及干燥的空皿；取上清液于皿中，于 105 ℃烘干恒重。按以下公式计算。

$$溶解度(S/\%)=\frac{A}{W}\times 100$$

注：A-上清液蒸干恒重后的质量，g；W-绝干样品的质量，g。

1.2.6 透光率测定

称取一定量的样品，配成质量分数 1%的溶液。取 50 mL 糖溶液于 100 mL 烧杯中，沸水浴中加热搅拌 15 min，并用水调节保持其体积不变，冷却至 25 ℃，以蒸馏水做参照，在 620 nm 波长处测定糖溶液的透光率[8]。

1.2.7 沉降体积测定

将 100 mL 质量分数 1%的糖溶液在沸水浴中煮沸 10 min，定容至初始体积，静置 24 h 后，测定沉降体积，以下层沉降物所占体积表示（mL/100 mL）。

1.2.8 粘度测定

1.2.8.1 Micro-Brabender 方法

准确称取小分子糖样品，加入 100 mL 水，调成质量分数为 20%的溶液，加入回转杯，运行 Brabender 软件，测定粘度。Micro-Brabender 测定程序如下：起始转速 25 r/min，从 30 ℃开始升温，升温速率 3 ℃/min，最高温度 95 ℃，保持 30 min，降温速率 3 ℃/min，降至 50 ℃，保温 30 min。

1.2.8.2 Brookfield 方法

准确称取样品配制质量分数 20%的溶液。利用 Brookfield (DV-II+Pro)在室温下测定样品的粘度，选用 SC4-29 号转子，转速为 60 r/min，转动 60 s 后读数。

1.2.9 DSC 热力学特性测定

取样品与水以 1:2 的质量比混合均匀，在 4 ℃下放置 24 h 后，准确称重约 10 mg，密封，在铝坩埚中平衡 1 min，以空皿为参比，然后以 5 ℃/min 的速率升温，温度范围为 30~90 ℃。记录 T_0（起始温度）、T_p（峰值温度）和 T_c（结束温度）和相变焓(ΔH)。

1.2.10 体外抗消化性测定

采用 Englyst 方法测定样品中快速消化淀粉(Rapidly digestible starch, RDS)、慢消化淀粉(Slowly digestible starch, SDS)和抗消化淀粉(Resistant starch, RS)的含量[10]。RDS 指在 20 min 内能迅速消化分解的淀粉，SDS 指在 20~120 min 内消化分解的淀粉，RS 是消化分解时间大于 120 min 的淀粉[11~12]。

1.2.11 数据分析

各项指标平行测定 3 次，结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 样品基本理化性质

表 1 Jxsac 4 的理化性质

Table 1 General physico-chemical properties of Jxsac 4

指标	Jxsac 4
水分/%	6.70±0.18
灰分/%	0.84±0.02
蛋白/%	0.10±0.01
脂肪/%	0.09±0.01
还原糖含量(g/100 g)	29.05±0.32
蓝值	0
直链淀粉含量/%	0.11±0.01
溶解度/%	97.00±0.87
透光率/%	97±1.23
沉降体积(mL/100 mL)	4±0.05
粘度/cp	0
RDS/%	94.02±0.93
SDS/%	5.80±0.07
RS/%	0.18±0.01

Jxsac 4 的基本化学成分测定结果见表 1。该糖中水含量为 6.70%，低于马铃薯淀粉中的水含量（15.15%）[8]；样品中含有一定的灰分（0.84%），蛋白质和脂肪含量均很低（不超过 0.10%）。Jxsac 4 是由马铃薯淀粉水解而成的小分子糖，还原糖的含量是衡量淀粉水解程度的一个指标。Jxsac 4 中还原糖含量为 29.05 g/100 g，较高的含量表明淀粉水解程度较大。水解实验结果证实，Jxsac 4 单糖组成为葡萄糖（结果未列出）。

蓝值是表示淀粉结合碘能力的一个重要指标。在水溶液中，淀粉与碘的显色反应，形成螺旋状结构的淀粉-碘络合物，呈现的颜色深浅与淀粉分子中糖苷键的长度（即聚合度）有关。蓝值的变化可反映直链淀粉含量和链长的变化。马铃薯淀粉的蓝值为 0.54[8]，Jxsac 4 的蓝值为 0，说明其与碘的结合力较小。Jxsac 4 中直链淀粉含量与蓝值大小相对应，含量非常低（0.11%），几乎不含有直链淀粉。这些结果均表明 Jxsac 4 为淀粉高度水解产物。

溶解度是指在一定温度下，多糖样品分子的溶解质量百分数。溶解度反映多糖与水之间相互作用的大小。Jxsac 4 的溶解度为 97.00%，南瓜淀粉在 25 ℃的溶解度在 5%左右[13]，燕麦淀粉在 30 ℃的溶解度低于 2%[14]。Jxsac 4 在低浓度下基本全部溶解，其溶解度远高于淀粉，为冷水可溶性小分子糖。这表明 Jxsac 4 经酶解后水溶性大幅提高，有利于开发运动饮料产品。

以透光率表示多糖的透明度，透光率越高，多糖的透明度也越高。透明度的大小显示其与水结合能力的强弱，其值与糖的分子结构、分子链的长短等密切相关。多糖颗粒在水中的分散程度越大，光线透过量就越大，透明度就越大。Jxsac 4 具有很高的透光率（97%），马铃薯淀粉透光率为 69.1%[8]，南瓜淀粉的透光率不超过 15%，该小分子糖较好的透明度对运动饮料产品的色泽和质地是有利的[13]。

多糖在冷却过程中，分子进行重排，分子链之间以氢键结合，使糖分子脱水收缩，发生沉降。沉降体积越大，表示该糖越易凝沉。Jxsac 4 的沉降体积为 4.00 mL，表明该样品的水稳定性较好，可适合于制备运动饮料。

2.2 样品颗粒形貌

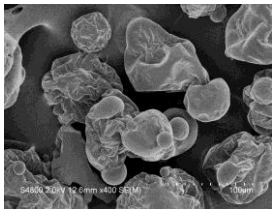


图 1 Jxsac 4 扫描电镜照片（×400）

Fig.1 Scanning electron micrographs of Jxsac 4 (×400)

扫描电镜是揭示微观粒子颗粒形貌的有效方法。Jxsac 4 的 SEM 电镜照片见图 1。在电镜中观察到 Jxsac 4 保持有一定的颗粒形状，几何外形不规则，其球形结构的表面有深浅不一的凹陷，粒径分布不均匀，粒径范围 5~100 μm。马铃薯淀粉多为卵形或球形，表面光滑、颗粒完整[8]，南瓜淀粉颗粒为不规则的椭圆形或卵圆形[13]。经双酶降解制备的 Jxsac 4 颗粒形貌与原料马铃薯淀粉有明显区别。

2.3 分子量分布

凝胶色谱法是一种排阻分离法。糖分子进入凝胶柱后，按分子量大小被洗脱液排出，分子量大的先流出，分子量小的后流出，所以流出峰的先后排布，代表了分子量从大到小的分布。Jxsac 4 的分子量分布见图 2，其洗脱曲线中只有一个峰，经计算其分子量为 786 D。说明淀粉降解程度很大，Jxsac 4 属小分子葡萄糖低聚物。

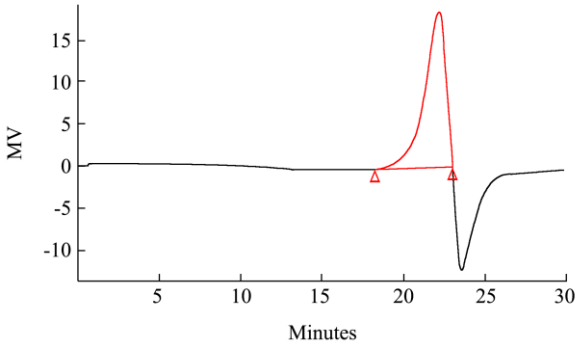


图 2 Jxsac 4 凝胶过滤色谱图

Fig.2 GFC chromatogram of Jxsac 4

2.4 红外光谱分析

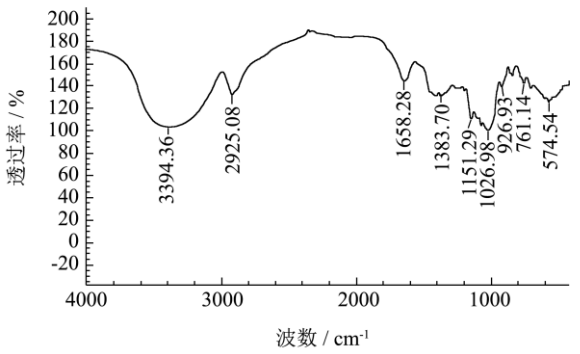


图 3 Jxsac 4 红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of Jxsac 4

红外光谱分析法是利用有机化合物中官能团在中红外区的选择性吸收，对有机化合物结构，特别是官能团进行对应的定性分析具有较大意义。图 3 为 Jxsac 4 的红外光谱图。由图 3 可以看出，Jxsac 4 作为淀粉降解产物，具有淀粉源糖类的特征吸收峰，包括：3394 cm^{-1} 之间的峰是羟基 O-H 的伸缩振动；2924 cm^{-1} 处的峰是-CH_2-的 C-H 伸缩振动；1411 cm^{-1} 处的峰是 O-H 面内弯曲振动；1157 cm^{-1}、1081 cm^{-1} 和 1021 cm^{-1} 处的峰是 C-O-C 的 C-O 伸缩振动[15]。

2.5 糊化特性

2.5.1 Micro-Brabender 方法

采用 Micro-Brabender 粘度分析仪，考察 Jxsac 4 的粘度随加热时间的变化，其糊化特征曲线见图 4。Jxsac 4 本身冷水可溶，粘度值几乎为 0。

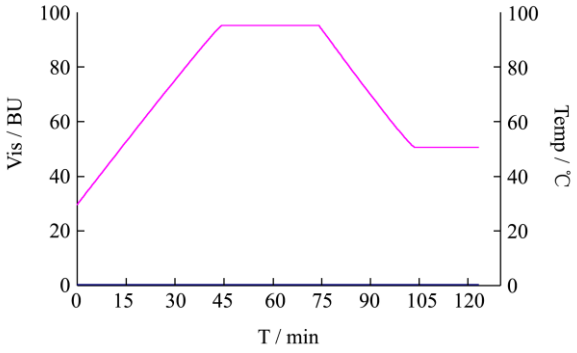


图 4 Jxsac 4 的 Brabender 曲线

Fig.4 Brabender curve of Jxsac 4

2.5.2 Brookfield 方法

利用 Brookfield (DV-II+Pro)在室温下测定浓度为 20%样品的粘度，选用 SC4-29 号转子，转速为 60 r/min。从表 2 可以看出，Jxsac 4 的粘度值均为 0。

综合 Micro-Brabender 方法和 Brookfield 方法，浓度为 20%的 Jxsac 4 溶液粘度为 0，4%的马铃薯淀粉峰值粘度接近 1500 mPa s[8]，经降解制备的 Jxsac 4 不再具备淀粉的糊化性质。

2.6 DSC 热力学特性

差示扫描量热法（DSC）是在程序升温下，保持待测物质与参照物温度差为零，测定由于待测物相变或化学反应等引起的输给它们所需能量差与温度的关系。由图 5 可知，Jxsac 4 的起始温度为 60.39 ℃，峰值温度为 65.99 ℃，结束温度为 72.25 ℃，吸热焓变ΔH 为 4.43 J/g。淀粉的糊化温度和吸热焓变受淀粉颗粒结构的影响[13]。文献报道小麦淀粉Δ H 高于 100 J/g[9]，Jxsac 4 值吸热焓变较小，主要是由于 Jxsac 4 作为淀粉高度降解产物，其淀粉颗粒结构已经破坏。

2.7 体外抗消化性

淀粉源多糖的消化性与其营养价值密切相关。快消化淀粉可快速被人体消化吸收，供能速度较快；慢消化淀粉消化吸收速度较慢，可在长相对较长时间内维持稳定的血糖水平[16]。Jxsac 4 的体外抗消化性速率如表 1 所示。可以看出，该小分子糖中快消化淀粉含量较高，为 94.02%，较高的 RDS 含量有利于快速供能；而少量的慢消化淀粉（5.80%）可供运动中阶梯供能。

表 2 Jxsac 4 的粘度特性

Table 2 Viscosity properties of Jxsac 4

指标	Jxsac 4
成糊温度/℃	30.5
峰值粘度/BU	0
95 ℃时的粘度/BU	0
95 ℃保温半小时粘度/BU	0
50 ℃时的粘度/BU	0
50 ℃保温半小时粘度/BU	0
崩解值/BU	0
回升值/BU	0

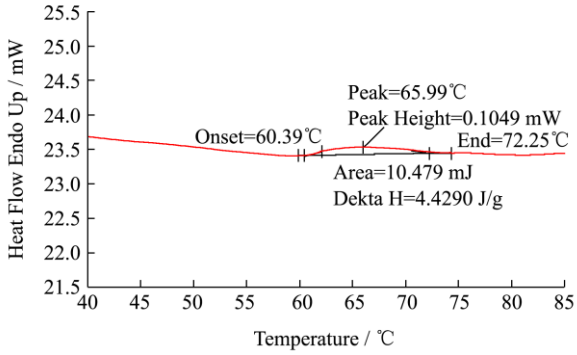


图 5 Jxsac 4 的 DSC 图

Fig.5 DSC curve of Jxsac 4

3 结论

通过对 Jxsac 4 的理化性质进行表征，结果表明该小分子糖属淀粉高度降解产物，分子量为 786 D。Jxsac 4 的基本组成、透明度、溶解度、分子量以及体外消化性结果均表明该小分子糖适合于制备运动饮料。下一步应重点对 Jxsac 4 运动饮料的配方和动物实验进行研究。

参考文献

[1] Hao Limin, Chen Qiang, Lu Jike, et al. A novel hypotonic sports drink containing a high molecular weight polysaccharide [J]. Food & Function, 2014, 5(5): 961-965

[2] 魏冰,张云龙,王文莹,等.运动饮料对运动人体代谢和运动能力的作用[J].中国食品学报,2007,7(3):37-42
WEI Bing, ZHANG Yun-long, WANG Wen-ying, et al. Action of the sports beverage on the metabolism and exercise ability of the sport human body [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2007, 7(3): 37-42

[3] 刘远鹏,张春丽,秦颖.运动饮料:水分、糖和电解质的补充及吸收[J].饮料工业,2006,9(6):14-19
LIU Yuan-peng, ZHANG Chun-li, QIN Ying. Sports drinks: supplementation and absorption of water, carbohydr ate and electrolyte [J]. The Beverage Industry, 2006, 9(6): 14-19

[4] Hao Li-min, Zhang Jian-chun, Lu Ji-ke, et al. Characterization of a new polysaccharide from potato starch [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2013, 38(4): 1409-1415

[5] 陈吉棣,李可基,吴玉珍,等.低聚糖运动饮料的人体饮用效果[J].体育科学,1998,18(1):62-65
CHEN Ji-di, LI Ke-ji, WU Yu-zhen, et al. Effects of glucose polymer beverage on performance of young volunteers [J]. Sports Science, 1998, 18(1): 62-65

[6] Hao Limin, Zhang Jianchun, Lu Jike, et al. Characterization of a new polysaccharide from potato starch [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2014, 38(4): 1409-1415

[7] 贾林,沃兴德,陆金健,等.桔梗多糖的提取与纯化[J].生物学杂志,2011,28(2):21-24
JIA Lin, WO Xing-de, LU Jin-jian, et al. Extraction and purification of polysaccharides from Platycodon grandiflorum A.DC [J]. Journal of Biology, 2011, 28(2): 21-24

[8] 洪雁,顾正彪,顾娟.蜡质马铃薯淀粉的性质研究[J].中国粮油学报,2008,23(6):112-115
HONG Yan, GU Zheng-biao, GU Juan, Properties of waxy potato starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2008, 23(6): 112-115

[9] 顾正彪,王良东.小麦 A 淀粉和 B 淀粉的比较[J].中国粮油学报,2004,19(6):27-30
GU Zheng-biao, WANG Liang-dong, Comparison between A-Starch and B-Starch from Wheat [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2004, 19(6): 27-30

[10] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46 (Suppl 2): S33-50

[11] Chung Hyun-Jung, Shin Dong-Hoon, Lim Seung-Taik. In vitro starch digestibility and estimated glycemic index of chemically modified corn starches [J]. Food Research International, 2008, 41(6): 579-585

[12] 赵凯,谷广烨.缓慢消化淀粉测定过程中的影响因素分析[J].食品科学,2009,30(14):197-199
ZHAO Kai, GU Guang-ye. Factors affecting the determination of slowly digestible starch by the guraya method [J]. Food Science, 2009, 30(14): 197-199

[13] 周爱梅,杨慧,杨磊,等.不同品种南瓜淀粉的理化特性对比研究[J].现代食品科技,2013,29(8):1784-1790
ZHOU Ai-mei, YANG Hui, YANG Lei, et al.

Physicochemical properties of pumpkin starches from different cultivars [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(8): 1784-1790

[14] 刘刚,刘英,陈季旺,等.燕麦淀粉理化性质的研究[J].中国粮油学报,2008,23(3):86-89
LIU Gang, LIU Ying, Chen Ji-wang, et al. Physical/chemical properties of oats starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2013, 29(8): 1784-1790

[15] 肖湘,蔡莽劝,张欣欣,等.酸处理绿豆的粉末结构形态及性质研究[J].现代食品科技,2012,28(6):630-633
XIAO Xiang, CAI Mang-quan, ZHANG Xin-xin, et al. Study on microstructure and pasteviscosity of acid-modified mung bean powder [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(6): 630-633

[16] 张宝月,陈理杰,宋贤良.小麦缓慢消化淀粉的制备工艺研究[J].现代食品科技,2012,28(1):91-95
ZHANG Bao-yue, CHEN Li-jie, SONG Xian-liang. Preparation process of slowly digestible starch from wheat [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(1): 91-95

现代食品科技