

# 支链聚合度对菠萝蜜种子淀粉老化特性的影响

张雨桐<sup>1,2</sup>, 张彦军<sup>1</sup>, 徐飞<sup>1</sup>, 朱科学<sup>1</sup>, 谭乐和<sup>1</sup>, 李士泽<sup>2</sup>

(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:** 本研究以菠萝蜜种子淀粉 (jackfruit seed starch, JFSS) 为原材料, 将其分离成直链淀粉和支链淀粉。将直链淀粉与五种不同支链聚合度的支链淀粉以 1:1 质量比进行混合, 并进行糊化/老化处理, 制备具有不同支链聚合度的老化 JFSS (retrograded JFSS, RJFSS: M1', M5', M6', M11' 和 BD')。M1 的支链聚合度最低, BD 的支链聚合度最高。5 种 RJFSS 样品显示出从致密到松散结构的显著变化。高脱水收缩形成致密结构, 低脱水收缩相反。支链聚合度增加, 5 种 RJFSS 样品的 Avrami 指数和转变温度升高, 重结晶速率、老化焓、老化度、相对结晶度、吸光度比降低。热力学特性、结晶结构和短程分子有序度的结果证实了不同支链聚合度 RJFSS 的老化特性。结果表明, 支链聚合度是影响淀粉在贮藏过程中老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; 老化特性

文章编号: 1673-9078(2019)05-59-67

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.5.009

## Effect of the Degree of Polymerization of Amylopectin on the Retrogradation Properties of Jackfruit Seed Starch

ZHANG Yu-tong<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan-jun<sup>1</sup>, XU Fei<sup>1</sup>, ZHU Ke-xue<sup>1</sup>, TAN Le-he<sup>1</sup>, LI Shi-ze<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** In this study, jackfruit seed starch (JFSS) was used as the raw material and subjected to separation into amylose and amylopectin. The obtained amylose was mixed, at a mass ratio of 1:1, with five types of amylopectin with different degrees of polymerization, and the resultant mixtures were subjected to gelatinization / retrogradation to prepare retrograded JFSS with different degrees of polymerization of amylopectin (RJFSS: M1', M5', M6', M11', and BD'). M1' had the lowest degree of polymerization of amylopectin, while BD' had the highest. The five RJFSS samples varied significantly: from a compact structure to a loose structure. High syneresis led to the formation of a compact structure, whilst low syneresis had the opposite effect. Increasing the degree of polymerization of amylopectin raised the Avrami exponent and transition temperature, while decreasing the recrystallization rate, retrogradation enthalpy, degree of retrogradation, relative crystallinity, absorbance ratio of the five RJFSS samples. The results of the thermodynamic properties, crystalline structure, and short-range molecular order confirmed the retrogradation behaviors of RJFSS with different degrees of polymerization of amylopectin. All the obtained results indicated that the degree of polymerization of amylopectin is an important structural factor affecting the retrogradation behaviors of starch during storage.

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

老化是淀粉凝胶化后在储存期间发生重结晶的过程, 淀粉分子从无序状态转变为有序状态<sup>[1]</sup>。老化影响淀粉或淀粉质食品的质量、可接受性和货架期, 因

收稿日期: 2018-11-28

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

作者简介: 张雨桐 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学

通信作者: 张彦军 (1982-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 热带作物加工; 共同通讯作者: 谭乐和 (1968-), 男, 本科, 研究员, 研究方向: 热带作物加工

此在食品科学行业受到极大的关注<sup>[2]</sup>。大量文献报道老化受淀粉组成、储存温度、储存时间和分子结构等影响<sup>[3]</sup>, 但支链聚合度对淀粉老化的影响尚未见报道。

菠萝蜜 (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) 为桑科 (*Moraceae*)<sup>[4]</sup>, 目前在中国海南、广东、广西和云南等地种植。种植品种主要包括马来西亚 1-6 号、马来西亚 11 号和海南兴隆本地品种<sup>[5]</sup>。菠萝蜜是世界上最大的可食用水果, 由外皮、黄色果肉、鳞茎和种子组成。种子中富含大量淀粉, 占干物质的 60%~80%, 其通常作为废物丢弃, 这代表了潜在淀粉资源的显著

损失<sup>[6]</sup>。在我们先前的研究中发现, 菠萝蜜种子淀粉(jackfruit seed starch, JFSS)具有一定的功能特性, 例如高直链淀粉含量、高凝胶化温度和高凝胶化焓<sup>[7]</sup>。JFSS 还具有独特的结构, 例如高比例的 A 链(DP 6-12)、低比例的 B2 链(DP 13-24)和 B3 链(DP≥37), 以及短平均链长<sup>[6]</sup>。因此, JFSS 可作为探究淀粉精细结构的优质材料之一。

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)、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)研究不同支链聚合度对 JFSS 老化特性的影响。根据 Avrami 方程的数学模型来预测 JFSS 在储存过程中的老化行为。研究不同支链聚合度与 JFSS 老化特性之间的相关性。基于不同支链聚合度, 探究老化动力学、冻融稳定性、热力学特性、结晶结构和短程分子有序度之间的相关性。这些结果可为进一步探究淀粉结构提供理论依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 原料

菠萝蜜种子由中国热带农业科学院香料饮料研究所提供, 包括海南兴隆本地品种(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)。

所有有机溶剂均为国产分析纯。

### 1.2 主要仪器设备

S-4800 扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Q2000 差式扫描量热仪, 美国 TA 公司; D1-system 多功能 X-射线衍射仪, 英国 Bede 公司; Nicolet 6700 衰减全反射傅里叶变换近红外光谱, 美国 Thermo 公司; LXJ-IIB 离心机, 上海安亭科学仪器厂; Scientz-18ND 冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; SHZ-C 水浴恒温振荡器, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; Blue pard 电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; HH-SJ2CD 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 脱壳机, 台州市鲨鱼食品机械有限公司; HX-PB908 多功能磨浆机, 佛山市海迅电器有限公司; 80 胶体磨, 上海科劳机械厂。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 菠萝蜜种子淀粉的提取

种子置于 50 °C 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, 水洗去除可溶性糖, 5000 r/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, 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 pH 7.0, 离心, 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小于 13%, 得到 JFSS<sup>[8]</sup>。

#### 1.3.2 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 °C 水浴摇床加热 1 h, 5000 r/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, 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 °C 水浴摇床加热 1 h, 离心, 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冷冻干燥至水分含量小于 13%, 即得到直链淀粉和支链淀粉<sup>[6]</sup>。

#### 1.3.3 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,  $M_n$ )<sup>[6]</sup>。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<sup>[9]</sup>。

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

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

#### 1.3.4 老化菠萝蜜种子淀粉的制备

将 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, 加入蒸馏水, 使水分含量达到 60%。样品置于 180 °C 油浴锅使其完全凝胶化(10 min), 密封后, 4 °C 下储存 35 d, 然后冷冻干燥, 即为老化 JFSS (retrograded JFSS, RJFSS)。5 种 RJFSS 分别称为 M1'、M5'、M6'、M11' 和 BD'<sup>[10]</sup>。

#### 1.3.5 扫描电子显微镜分析

取少量 RJFSS 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×<sup>[7]</sup>。

#### 1.3.6 冻融稳定性测定

RJFSS 样品加蒸馏水配制质量分数 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。然后 5000 r/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<sup>[11]</sup>。

$$\text{脱水收缩} / \% = \frac{\text{凝胶分离出的液体重量} / \text{g}}{\text{离心前凝胶总重量} / \text{g}} \times 100\% \quad (3)$$

### 1.3.7 差式扫描量热仪分析

2 mg RJFSS 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 °C/min 的速率从 10 °C 加热至 100 °C。测定起始温度 (onset temperature,  $T_o$ )、峰值温度 (peak temperature,  $T_p$ ) 和终止温度 (conclusion temperature,  $T_c$ )，通过对峰面积积分计算样品老化焓 (retrogradation enthalpy,  $\Delta Hr$ )。淀粉老化度 (degree of retrogradation,  $RD$ ) 计算如下<sup>[10]</sup>，(凝胶化焓为样品完全凝胶化 (1.3.4) 后采用与  $\Delta Hr$  相同的计算方法所得)：

$$RD(\%) = \frac{\text{老化焓} \Delta Hr}{\text{凝胶化焓}} \times 100\% \quad (4)$$

根据储存不同天数样品的  $\Delta Hr$  变可以建立 Avrami 方程，用于计算淀粉的重结晶速率常数 ( $k$ ) 和 Avrami 指数 ( $n$ )：

$$\ln \left\{ -\ln \left[ 1 - \frac{x(t) - x_0}{x_\infty - x_0} \right] \right\} = \ln k + n \ln t \quad (5)$$

式中： $t$  为结晶时间 (d)； $x(t)$  代表  $t$  时间的测量值 (样品分别储存 0、1、3、5、7、14、21、28 和 35 d)； $x_0$  和  $x_\infty$  分别为时间 0 和时间  $\infty$  的  $\Delta Hr$  变。

计算出各  $t$  时刻的 (5) 式值后，对  $\ln t$  进行线性回归，由曲线斜率确定 Avrami 指数  $n$ ，曲线截距确定重结晶速率常数  $k$ <sup>[10]</sup>。

### 1.3.8 X-射线衍射仪分析

分析前，RJFSS 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 $\alpha$  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。相对结晶度按下式计算<sup>[12]</sup>。

$$\text{相对结晶度} / \% = \frac{\text{结晶峰面积}}{\text{总面积}} \times 100\% \quad (6)$$

### 1.3.9 衰减全反射傅里叶变化红外光谱分析

取少量 RJFSS 样品放置于 ATR 样品台上，分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 64 次，空气为背景。800~1200  $\text{cm}^{-1}$  区域自去卷积。半带宽 26  $\text{cm}^{-1}$ ，增强因子 2.4。吸光高度比按下式计算<sup>[10]</sup>。

$$\text{吸光度比} = \frac{A_{107} \text{ cm}^{-1}}{A_{1022} \text{ cm}^{-1}} \quad (7)$$

## 1.4 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 软件进行绘图处理。

## 2 结果和讨论

### 2.1 支链聚合度

5 种支链淀粉  $DP_w$ 、 $DP_n$  和  $D$  的结果总结在表 1，其范围分别为 189506~431481、120370~344444 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，BD 支链淀粉  $DP_w$  和  $DP_n$  最高。与大宗作物淀粉的  $DP_w$  研究结果相比，蜡质大米淀粉的  $DP_w$  较高 (442154~928000)<sup>[13]</sup>，小麦支链淀粉的  $DP_w$  较低 (4101~6463)<sup>[14]</sup>。同时，与  $DP_n$  的研究相比，蜡质大米淀粉 (47483)<sup>[15]</sup> 和大麦支链淀粉 (5726~8000)<sup>[16]</sup> 的  $DP_n$  较低。产生这种差异的原因可能是淀粉来源、种植环境和淀粉组成等<sup>[12]</sup>。 $D$  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

Amylopectin	$DP_w$	$DP_n$	$D (DP_w/DP_n)$
M1	189506±572 <sup>c</sup>	120370±240 <sup>c</sup>	1.574±0.02 <sup>a</sup>
M5	322840±476 <sup>d</sup>	282099±273 <sup>d</sup>	1.144±0.02 <sup>c</sup>
M6	378395±429 <sup>c</sup>	303704±401 <sup>c</sup>	1.246±0.01 <sup>b</sup>
M11	408024±632 <sup>b</sup>	330864±357 <sup>b</sup>	1.233±0.03 <sup>bc</sup>
BD	431481±381 <sup>a</sup>	344444±439 <sup>a</sup>	1.253±0.04 <sup>b</sup>

注： $DP_w$  为重均聚合度， $DP_n$  为数均聚合度， $D$  为分散度。同一特征参数，不同字母表示差异性显著 ( $p < 0.05$ )。

### 2.2 微观形貌

5 种 RJFSS 样品的微观形貌总结在图 1。RJFSS 样品的微观形态十分致密，表面存在少量的孔。Hu 等<sup>[17]</sup>发现，低温储存后老化淀粉形成的孔归因于凝胶网络中释放的水，支链淀粉中的双螺旋链重新排列形成致密的结构，导致孔的数量减少。天然 JFSS 的颗粒形貌主要有三角形、圆形和椭圆形等<sup>[7]</sup>。与天然 JFSS 相比，RJFSS 样品的微观形貌发生显著变化。根据 Hu 等<sup>[18]</sup>报道，老化淀粉的微观形貌发生改变是由于淀粉

的结晶区和不定型区之间的相互作用。

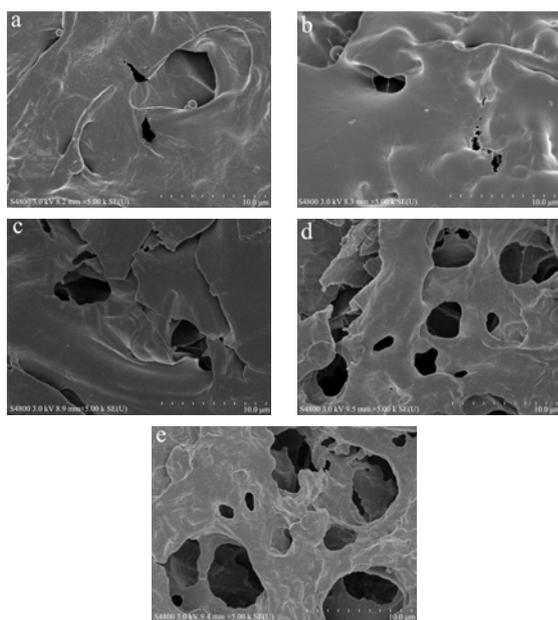


图1 5种RJFSS样品的形态

Fig.1 Morphological of five RJFSS samples

注: a: M1', b: M5', c: M6', d: M11'和 e: BD'。

M1'样品到 BD'样品逐渐出现更多的孔洞结构。M1'样品的支链聚合度最低,形成的孔洞最少,孔洞周围出现最大面积的平滑区域。BD'样品的支链聚合度最高,形成的孔洞最多,类似与“细胞壁”结构。结果表明,支链聚合度越小,样品形成的孔洞越少,结构越致密。相反,支链聚合度越大,样品越松散,形成的孔洞越多。因此,推测支链聚合度可能是影响RJFSS样品微观结构的重要因素。

### 2.3 Avrami 老化动力学

表2总结了储存0~35 d的5种RJFSS样品的 $\Delta Hr$ 和Avrami老化动力学参数。储存时间从0 d增加到35 d,5种RJFSS样品的 $\Delta Hr$ 也逐渐增加,分别为0.89~10.88 J/g(M1'),0.81~10.24 J/g(M5'),0.74~9.83 J/g(M6'),0.67~9.61 J/g(M11')和0.59~9.12 J/g(BD')。大米淀粉储存0~28 d, $\Delta Hr$ 从2.06 J/g增加到6.88 J/g<sup>[19]</sup>、玉米淀粉储存0~30 d, $\Delta Hr$ 从0 J/g增加到4.99 J/g<sup>[20]</sup>。与前人研究相比,本研究也呈现相同的趋势,即 $\Delta Hr$ 随着储存时间增加。

采用Avrami方程计算5种RJFSS样品的 $n$ 和 $k$ 。5种RJFSS样品的相关系数( $R^2$ :0.97~0.99)接近1,表明实验数据与Avrami模型吻合良好。5种RJFSS样品的 $n$ 为0.77~0.90, $k$ 为0.08~0.13,5种RJFSS的 $n$ 和 $k$ 存在显著差异( $p<0.05$ )。M1'样品的 $n$ 最低,BD'样品的 $n$ 最高。较高的 $n$ 与较低的 $RD$ 相关<sup>[21]</sup>,因此BD'样品具有比M1'样品更低的老化趋势。5种RJFSS样品的 $n$ 均小于1,表明重结晶中所有的成核模式均遵循瞬时机制<sup>[22]</sup>。据Nobile M A D等报道<sup>[23]</sup>, $k$ 值越大,重结晶速率越快,M1'样品的 $k$ 最高,BD'样品 $k$ 最低,因此M1'样品重结晶速率最快,BD'样品重结晶速率最慢,并且M1'样品重结晶速率比BD'快1.63倍。随着支链聚合度增加, $n$ 逐渐增加, $k$ 逐渐减小,这表明低支链聚合度可以增加 $RD$ 和淀粉的重结晶速率,高支链聚合度可以降低 $RD$ 和淀粉的重结晶速率。

表2 不同支链聚合度的5种RJFSS样品的 $\Delta Hr$ 和Avrami老化动力学参数变化

Table 2 Change in  $\Delta Hr$  and Avrami retrogradation kinetic parameters of five RJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

RJFSS	$\Delta Hr/(J/g)$					
	0 d	1 d	3 d	5 d	7 d	14 d
M1'	0.89±0.08 <sup>a</sup>	2.13±0.14 <sup>a</sup>	3.28±0.21 <sup>a</sup>	4.78±0.25 <sup>a</sup>	5.23±0.31 <sup>a</sup>	6.83±0.21 <sup>a</sup>
M5'	0.81±0.12 <sup>b</sup>	1.83±0.18 <sup>b</sup>	3.04±0.24 <sup>a</sup>	4.02±0.21 <sup>ab</sup>	5.06±0.26 <sup>a</sup>	6.57±0.26 <sup>a</sup>
M6'	0.74±0.04 <sup>b</sup>	1.76±0.16 <sup>b</sup>	2.83±0.17 <sup>b</sup>	3.94±0.19 <sup>b</sup>	4.83±0.28 <sup>b</sup>	6.24±0.19 <sup>b</sup>
M11'	0.67±0.09 <sup>c</sup>	1.65±0.09 <sup>c</sup>	2.19±0.16 <sup>c</sup>	3.27±0.24 <sup>c</sup>	4.02±0.20 <sup>c</sup>	6.02±0.21 <sup>bc</sup>
BD'	0.59±0.11 <sup>d</sup>	1.39±0.18 <sup>d</sup>	2.01±0.22 <sup>d</sup>	2.98±0.18 <sup>d</sup>	3.81±0.15 <sup>d</sup>	5.73±0.18 <sup>c</sup>

RJFSS	$\Delta Hr/(J/g)$			Avrami 参数		
	21 d	28 d	35 d	$n$	$k$	$R^2$
M1'	7.85±0.31 <sup>a</sup>	9.26±0.17 <sup>a</sup>	10.88±0.13 <sup>a</sup>	0.77±0.034 <sup>d</sup>	0.13±0.077 <sup>a</sup>	0.99
M5'	7.61±0.24 <sup>ab</sup>	8.76±0.24 <sup>b</sup>	10.24±0.25 <sup>b</sup>	0.80±0.021 <sup>c</sup>	0.12±0.046 <sup>a</sup>	0.99
M6'	7.32±0.29 <sup>b</sup>	8.50±0.18 <sup>b</sup>	9.83±0.27 <sup>c</sup>	0.81±0.027 <sup>b</sup>	0.11±0.059 <sup>b</sup>	0.99
M11'	6.83±0.33 <sup>c</sup>	7.93±0.25 <sup>c</sup>	9.61±0.18 <sup>cd</sup>	0.82±0.055 <sup>b</sup>	0.10±0.123 <sup>b</sup>	0.97
BD'	6.39±0.28 <sup>d</sup>	7.71±0.27 <sup>d</sup>	9.12±0.26 <sup>d</sup>	0.90±0.035 <sup>a</sup>	0.08±0.079 <sup>c</sup>	0.99

注:  $\Delta Hr$ 为老化焓; $n$ 为Avrami指数; $k$ 为重结晶速率常数; $R^2$ 为相关系数。同一特征参数,不同字母表示差异性显著( $p<0.05$ )。

表3 5次冻融循环期间的脱水收缩

Table 3 Syneresis during five freeze-thaw cycles

RJFSS	1次/%	2次/%	3次/%	4次/%	5次/%
M1'	55.72±0.28 <sup>a</sup>	63.58±0.32 <sup>a</sup>	68.29±0.27 <sup>a</sup>	74.56±0.38 <sup>a</sup>	79.82±0.35 <sup>a</sup>
M5'	54.58±0.31 <sup>b</sup>	62.10±0.14 <sup>b</sup>	67.55±0.19 <sup>b</sup>	74.09±0.29 <sup>a</sup>	78.26±0.41 <sup>b</sup>
M6'	52.83±0.27 <sup>c</sup>	60.84±0.27 <sup>c</sup>	66.96±0.23 <sup>c</sup>	72.82±0.32 <sup>b</sup>	77.53±0.39 <sup>c</sup>
M11'	51.29±0.31 <sup>d</sup>	59.28±0.18 <sup>c</sup>	66.12±0.16 <sup>c</sup>	71.76±0.24 <sup>c</sup>	76.86±0.53 <sup>d</sup>
BD'	50.14±0.19 <sup>d</sup>	58.13±0.36 <sup>d</sup>	64.24±0.25 <sup>d</sup>	70.12±0.42 <sup>d</sup>	76.17±0.46 <sup>d</sup>

注: 数据表示为平均值±标准差; 同一特征参数, 不同字母表示差异性显著 ( $p<0.05$ )。

## 2.4 冻融稳定性 (脱水收缩%)

脱水收缩是凝胶在静置时渗出液体发生收缩的过程, 可以用来评估淀粉的冻融稳定性。5种RJFSS样品重复5次冻融循环的结果总结在表3。5种RJFSS样品的脱水收缩分别为55.72%~79.82% (M1')、54.58%~78.26% (M5')、52.83%~77.53% (M6')、51.29%~76.86% (M11')和50.14%~76.17% (BD')。以M1'样品为例, 从第1次到第5次循环, 脱水收缩从55.72%增加到79.82%。根据上述结果发现, 脱水收缩随着冻融循环次数增加, 在其他4种样品中也观察到相同的现象, 这表明随着冻融循环增加, 淀粉糊中分离出了更多的水。Lan等<sup>[24]</sup>也报道, 低温下淀粉链之间的分子缔合增加, 导致从糊状物中释放出大量的水。

RJFSS样品5次冻融循环的范围分别是50.14%~55.72% (1次)、58.13%~63.58% (2次)、64.24%~68.29% (3次)、70.12%~74.56% (4次)和76.17%~79.82% (5次)。5种不同支链聚合度RJFSS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'样品具有最高的脱水收缩(55.72%), BD'样品具有最低的脱水收缩(50.14%), 在其他4次循环中也发现了相同的趋势。因此, 随着支链聚合度降低, 脱水收缩逐渐增加。Wu等<sup>[25]</sup>表明, 淀粉老化增加使得其脱水收缩增加并形成致密的结构。根据上述报道可知, 高度老化与高脱水收缩有关, 并形成致密的结构, 这也证实了本研究中SEM的假设。综上所述, 具有高支链聚合度的BD'样品显示出低老化倾向并形成松散的结构, 相反低支链聚合度的M1'样品显示出高老化倾向并形成致密的结构。

## 2.5 热力学特性

5种RJFSS样品的热力学特性总结在表4和图2。5种RJFSS样品的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$ 和 $\Delta Hr$ 分别为51.35~54.39℃、61.72~64.55℃、70.21~72.01℃和9.12~10.88 J/g。5种不同支链聚合度RJFSS样品的热

力学特性存在显著差异 ( $p<0.05$ )。天然JFSS的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$ 和焓值分别为70.49~84.91℃、77.26~87.43℃、88.32~96.58℃和9.14~16.78 J/g<sup>[12]</sup>。与天然JFSS相比, 5种RJFSS样品的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$ 和 $\Delta Hr$ 较低。Wang等<sup>[26]</sup>发现, 老化淀粉的解聚淀粉链逐渐逆行成与天然淀粉颗粒不同的部分有序结构, 因此RJFSS样品的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$ 和 $\Delta Hr$ 较低可能是因为在低温储存期间通过氢键再次形成稳定的三维结构, 但仍然比天然JFSS的完美结构松散和不规则。已经报道小麦淀粉的 $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$ 和 $\Delta Hr$ 分别为44.2~50.5℃、50.5~55.6℃、51.7~59.8℃和0.7~3.0 J/g<sup>[27]</sup>。本研究中获得的价值高于小麦淀粉, 这些差异由颗粒大小、结晶度、直链淀粉和支链淀粉的比例以及支链淀粉的结构决定<sup>[12,28]</sup>。

5种RJFSS样品的 $T_o$ 、 $T_p$ 和 $T_c$ 随支链聚合度增加,  $\Delta Hr$ 则降低。具有最低 $T_o$ 、 $T_p$ 和 $T_c$  (51.35℃, 61.72℃和70.21℃)的M1'样品显示出最高的 $\Delta Hr$ , 其值为10.88 J/g。相反, 具有最高 $T_o$ 、 $T_p$ 和 $T_c$  (54.39℃, 64.55℃和72.01℃)的BD'样品显示出最低的 $\Delta Hr$ , 其值为9.12 J/g。Zhang等<sup>[5]</sup>表明, 具有较低转变温度的JFSS显示较高的焓值, 这归因于JFSS形成更多的支链淀粉微晶, 但是顺序较少, 因此不太完美或稳定。因此, M1'样品重结晶后形成的晶体不完美, 稳定性不均匀, 而BD'样品显示相反的结果。Zhang等<sup>[10]</sup>报道, 焓增加表明形成了更多晶体, 因此需要更多的能量去熔化它们。本研究中 $\Delta Hr$ 的结果表明, 与BD'样品相比, 熔化M1'样品储存期间形成的大量支链淀粉微晶需要更多的能量。

5种RJFSS样品的RD分别为65.90%~69.79%。5种RJFSS样品的RD存在显著差异 ( $p<0.05$ )。M1'样品的RD最高, BD'样品的RD最低, 这表明M1'样品容易老化, BD'样品不容易老化。已经报道大麦和玉米淀粉的RD分别为24.52%~44.22%和46.19%~56.56%<sup>[29,30]</sup>, RJFSS的值高于大麦和玉米淀粉, 差异可能是由于不同的种植环境, 淀粉来源和淀粉组成所引起<sup>[31,32]</sup>。由于M1'样品的支链聚合度最低, BD'样品的支链聚合度最高, 所以低支链聚合度可以加速淀

粉老化, 高支链聚合度可以延缓淀粉老化。本研究结果与上述微观结构和脱水收缩实验的结论一致。

表 4 不同支链聚合度的 5 种 RJFSS 样品的热性质

**Table 4 Thermal properties of five RJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization**

RJFSS	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_r/(\text{J/g})$	$RD/\%$
M1'	51.35±0.23 <sup>c</sup>	61.72±0.15 <sup>d</sup>	70.21±0.12 <sup>c</sup>	10.88±0.13 <sup>a</sup>	69.79±0.12 <sup>a</sup>
M5'	53.26±0.15 <sup>b</sup>	62.34±0.26 <sup>c</sup>	70.82±0.25 <sup>c</sup>	10.24±0.25 <sup>b</sup>	67.50±0.19 <sup>b</sup>
M6'	53.78±0.28 <sup>b</sup>	63.28±0.19 <sup>b</sup>	71.37±0.27 <sup>b</sup>	9.83±0.27 <sup>c</sup>	67.42±0.26 <sup>b</sup>
M11'	54.14±0.33 <sup>a</sup>	63.67±0.30 <sup>b</sup>	71.62±0.19 <sup>b</sup>	9.61±0.18 <sup>cd</sup>	67.25±0.24 <sup>b</sup>
BD'	54.39±0.24 <sup>a</sup>	64.55±0.28 <sup>a</sup>	72.01±0.32 <sup>a</sup>	9.12±0.26 <sup>d</sup>	65.90±0.27 <sup>c</sup>

注:  $T_o$ : 起始温度;  $T_p$ : 峰值温度;  $T_c$ : 终止温度;  $\Delta H_r$ : 老化焓;  $RD$ : 老化度; 数据表示为平均值±标准差; 同一特征参数, 不同字母表示差异性显著 ( $p<0.05$ )。

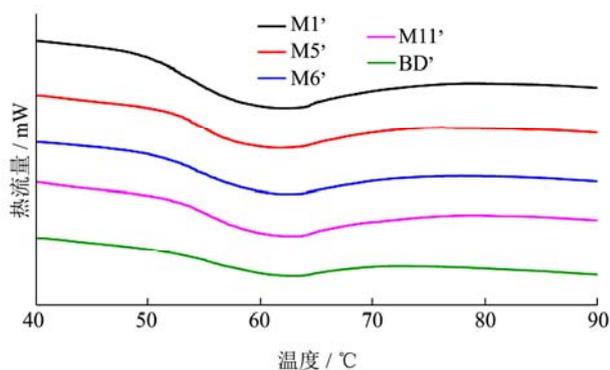


图 2 不同支链聚合度的 5 种 RJFSS 样品的 DSC 热谱图

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

## 2.6 结晶结构

表 5 不同支链淀粉聚合度的 5 种 RJFSS 样品的相对结晶度和吸光度比 ( $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ )

Table 5 Relative crystallinity and absorbance ratios ( $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ ) of five RJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

RJFSS	相对结晶度/%	吸光度比( $A_{1047}\text{ cm}^{-1}/A_{1022}\text{ cm}^{-1}$ )
M1'	9.56±0.17 <sup>a</sup>	0.56±0.02 <sup>a</sup>
M5'	8.72±0.13 <sup>b</sup>	0.55±0.04 <sup>a</sup>
M6'	8.36±0.19 <sup>b</sup>	0.53±0.02 <sup>b</sup>
M11'	8.11±0.20 <sup>bc</sup>	0.52±0.01 <sup>b</sup>
BD'	7.53±0.15 <sup>c</sup>	0.50±0.03 <sup>c</sup>

注: 数据表示为平均值±标准差; 同一特征参数, 不同字母表示差异性显著 ( $p<0.05$ )。

5 种 RJFSS 样品的晶体结构总结在表 5 和图 3。2  $\theta$  值为  $17^{\circ}$  和  $22^{\circ}$  时的反射强度可归因于老化淀粉中的晶体, 代表 B 型结晶模式的典型衍射峰<sup>[33]</sup>。5 种 RJFSS 样品都显示出 B 型结晶模式的典型衍射峰, 相对结晶度为 7.53%~9.56%。5 种不同支链聚合度 RJFSS 样品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 27.34%~35.21%, 显示 A 型结晶模式<sup>[12]</sup>。

与天然 JFSS 相比, RJFSS 样品的相对结晶度显著降低, 并且老化后结晶模式从原来的 A 型变为 B 型。Hoover 等<sup>[34]</sup>报道, 多数情况下老化淀粉呈现典型的 B 型结晶模式。Niu 等<sup>[35]</sup>报道, 老化大米淀粉显示 B 型结晶模式, 相对结晶度为 15.41%, 5 种 RJFSS 样品的相对结晶度低于老化大米淀粉的相对结晶度, 但 RJFSS 样品的结晶模式与老化大米淀粉的结晶模式相同。随着支链聚合度降低, 相对结晶度增加。M1' 样品的相对结晶度最高 (9.56%), 而 BD' 样品的相对结晶度最低 (7.53%)。这意味着支链聚合度也影响淀粉的相对结晶度, 该结果与上述 SEM 和 DSC 实验的结论一致。

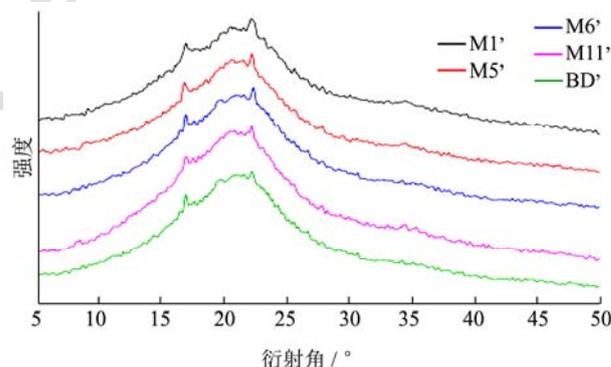


图 3 不同支链聚合度的 5 种 RJFSS 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the five RJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

## 2.7 短程分子序列结构

5 种 RJFSS 样品的短程分子序列结构总结在表 5 和图 4, 其吸光度比 ( $A_{1047}\text{ cm}^{-1}/A_{1022}\text{ cm}^{-1}$ ) 为 0.50~0.56。5 种不同支链聚合度 RJFSS 样品的吸光度比存在显著差异 ( $p<0.05$ )。Wilson 等<sup>[36]</sup>报道吸光度比 ( $A_{1047}\text{ cm}^{-1}/A_{1022}\text{ cm}^{-1}$ ) 可以探究淀粉短程分子有序度。老化大米淀粉的吸光度比 ( $A_{1047}\text{ cm}^{-1}/A_{1022}\text{ cm}^{-1}$ ) 为 0.63<sup>[10]</sup>, 5 种 RJFSS 的吸光度比低于老化大米淀粉的吸光度比。因此, 5 种 RJFSS 样品的有序淀

粉量低于老化大米淀粉。

本研究中, M1'样品的吸光度比最高(0.56), BD'样品的吸光度比最低(0.50)。吸光度比随着支链聚合度的降低而增加,这与XRD和DSC中的结果一致。可以得出结论,支链聚合度也影响淀粉的短程分子有序度。根据Van等<sup>[37]</sup>的研究,吸光度比越大,淀粉老化程度越高,因此,本研究吸光度比的结果表明M1'样品容易老化,但BD'样品不容易老化。

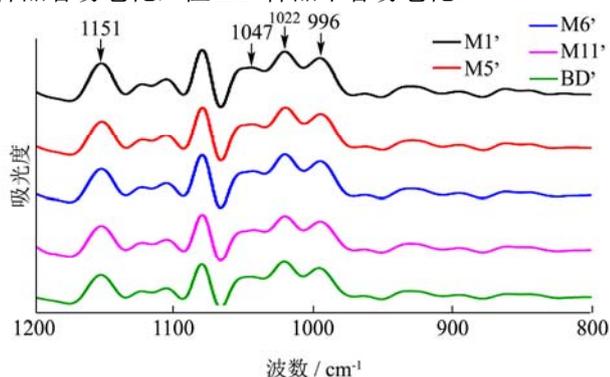


图4 不同支链聚合度的5种RJFSS样品的FTIR光谱图  
Fig.4 FT-IR spectra of five RJFSS samples with different degree of amylopectin polymerization

### 2.8 相关性分析

使用 Pearson 双变量相关系数分析不同支链聚合

度和 RJFSS 老化特性之间的关系(表6)。DP<sub>w</sub>和T<sub>o</sub>显著正相关(r=0.99, p<0.01)。DP<sub>w</sub>和k、脱水收缩、ΔHr、RD、相对结晶度、吸光度比显著负相关(r=-0.88、-0.98、-0.97、-0.95、-0.97和-0.91, p<0.05)。这些结果表明不同支链淀粉聚合度和RJFSS老化特性之间存在显著相关性。

不同支链聚合度的5种JFSS样品老化特性间的相关性如表6所示。n和k、ΔHr、RD、相对结晶度、吸光度比显著负相关(r=-0.97、-0.91、-0.89、-0.91和-0.93, p<0.05)。k和脱水收缩、ΔHr、RD、相对结晶度、吸光度比显著正相关(r=0.95、0.97、0.90、0.96和0.99, p<0.05)。脱水收缩和ΔHr、RD、相对结晶度、吸光度比显著正相关(r=0.99、0.96、0.99和0.96, p<0.05)。脱水收缩和T<sub>o</sub>显著负相关(r=-0.97, p<0.01)。T<sub>o</sub>和ΔHr、RD、相对结晶度显著负相关(r=-0.95、-0.95和-0.96, p<0.05)。ΔHr和RD、相对结晶度、吸光度比显著正相关(r=0.96、0.99和0.98, p<0.05)。RD和相对结晶度、吸光度比显著正相关(r=0.97和0.89, p<0.05)。相对结晶度和吸光度比显著正相关(r=0.97, p<0.01)。基于不同支链聚合度,5种RJFSS样品显示出老化动力学、冻融稳定性、热力学特性、结晶结构和短程分子有序度之间的显著相关性,同时证实了不同支链聚合度影响RJFSS的老化特性。

表6 不同支链聚合度的5种RJFSS样品和老化特性之间的Pearson相关系数

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

Parameters	DP <sub>w</sub>	n	k	脱水收缩	T <sub>o</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>c</sub>	ΔHr	RD	结晶度	吸光度比
DP <sub>w</sub>	1.00										
n	0.79	1.00									
k	-0.88*	-0.97**	1.00								
脱水收缩	-0.98**	-0.87	0.95*	1.00							
T <sub>o</sub>	0.99**	0.79	-0.85	-0.97**	1.00						
T <sub>p</sub>	0.93*	0.92*	-0.99**	-0.98**	0.90*	1.00					
T <sub>c</sub>	0.97**	0.88*	-0.96**	-0.99**	0.95*	0.99**	1.00				
ΔHr	-0.97**	-0.91*	0.97**	0.99**	-0.95*	-0.99**	-0.99**	1.00			
RD	-0.95*	-0.89*	0.90*	0.96*	-0.95*	-0.91*	-0.93*	0.96*	1.00		
结晶度	-0.97**	-0.91*	0.96**	0.99**	-0.96*	-0.98**	-0.99**	0.99**	0.97**	1.00	
吸光度比	-0.91*	-0.93*	0.99**	0.96**	-0.87	-0.99**	-0.98**	0.98**	0.89*	0.97**	1.00

注: \*在0.05水平上显著相关; \*\*在0.01水平上显著相关。DP<sub>w</sub>为重均聚合度; n为Avrami指数; k为重结晶速率常数; T<sub>o</sub>: 起始温度; T<sub>p</sub>: 峰值温度; T<sub>c</sub>: 终止温度; ΔHr: 老化焓; RD: 老化度。

### 3 结论

通过颗粒形貌、老化动力学、脱水收缩、热力学特性、相对结晶度和吸光度比探究了不同支链聚合度的5种RJFSS样品的老化特性。结果表明,支链聚合

度越大,颗粒越松散形成的孔越多。5种RJFSS样品的成核模式均遵循瞬间成核机制。支链聚合度增加,n增加但k降低。降低支链聚合度导致脱水的收缩增加。低支链聚合度导致T<sub>o</sub>、T<sub>p</sub>、T<sub>c</sub>降低和ΔHr升高,并加速淀粉的回生。5种RJFSS样品均为B型结晶结构。

支链聚合度降低,相对结晶度和短程分子有序度增加。Pearson 相关分析表明,5种不同支链聚合度的RJFSS样品与其老化特性之间存在显著相关性,老化特性之间的相关性也证实了不同支链聚合度影响RJFSS样品老化特性。本实验结果可为淀粉老化研究提供新的方向和理论参考。

### 参考文献

- [1] 赵凯,李君,刘宁,等.小麦淀粉老化动力学及玻璃化转变温度[J].食品科学,2017,38(23):100-105  
ZHAO Kai, LI Jun, LIU Ning, et al. Retrogradation kinetics and glass transition temperature of wheat starch [J]. Food Science, 2017, 38(23): 100-105
- [2] 闫喜梅,胡新中,李俊俊,等.水分含量对燕麦淀粉糊化老化特性影响的研究[J].中国粮油学报,2015,30(4):27-32  
YAN Xi-mei, HU Xin-zhong, LI Jun-jun, et al. Effects of moisture content on the gelatinization and retrogradation of oat starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(4): 27-32
- [3] 李雨露,刘小如,李红艳,等.水分含量对莲子淀粉回生影响及分子动力学模拟分析[J].食品科学,2015,36(17):83-87  
LI Yu-lu, LIU Xiao-ru, LI Hong-yan, et al. Effect of water content on the retrogradation of lotus seed starch and molecular dynamics simulation analysis [J]. Food Science, 2015, 36(17): 83-87
- [4] 李博,王雪飞,徐飞,等.菠萝蜜种子淀粉体外消化酶解动力学及血糖值分析[J].热带作物学报,2018,39(4):774-779  
LI Bo, WANG Xue-fei, XU Fei, et al. Enzymatic hydrolysis kinetics of jackfruit seeds starch [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2018, 39(4): 774-779
- [5] 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
- [6] 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
- [7] 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
- [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):1218-1223  
HU Mei-jie, ZHANG Yan-jun, CHU Zhong, et al. Effect of different extraction methods on the properties of jackfruit seeds starch [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2016, 37(6): 1218-1223
- [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 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
- [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, 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
- [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
- [17] Hu X P, Xie Y Y, Jin Z Y, et al. Effect of single-, dual-, and triple-retrogradation treatments on in vitro digestibility and structural characteristics of waxy wheat starch [J]. Food Chemistry, 2014, 157(12): 373-379
- [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] Long C, Fei R, Zhang Z, et al. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch [J].

- Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 415-421
- [20] Fu Z Q, Wang L J, Li D, et al. The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2): 512-517
- [21] Mua J P, Jackson D S. Retrogradation and gel textural attributes of corn starch amylose and amylopectin fractions [J]. J Cereal Sci, 1998, 27(2): 157-166
- [22] Liu Q, Thompson D B. Retrogradation of du wx and su2 wx maize starches after different gelatinization heat treatments [J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(6): 868-874
- [23] Nobile M A D, Martoriello T, Mocci G, et al. Modeling the starch retrogradation kinetic of durum wheat bread [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 59(2): 123-128
- [24] Lan X, Liu X, Yang Y, et al. The effect of lamellar structure ordering on the retrogradation properties of canna starch subjected to thermal and enzymatic degradation [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 185-192
- [25] 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
- [26] Wang S, Li C, Copeland L, et al. Starch retrogradation: A comprehensive review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2015, 14(5): 568-585
- [27] 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
- [28] 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  
HAN Wen-fang, XIONG Shan-bai, LI Jiang-tao, et al. Crystallinity and pasting properties of glutinous rice starches [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(8): 48-53
- [29] Ji N, Liu C, Zhang S, et al. Effects of chitin nano-whiskers on the gelatinization and retrogradation of maize and potato starches [J]. Food Chemistry, 2017, 214: 543-549
- [30] Pycia K, Gałkowska D, Juszczak L, et al. Physicochemical, thermal and rheological properties of starches isolated from malting barley varieties [J]. Journal of Food Science & Technology, 2015, 52(8): 4797-4807
- [31] 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  
LIAO Lu-yan, WU Wei-guo. Relationship between gelatinization and gel properties of different starch and their noodles [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(15): 332-338
- [32] 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  
HONG Jing, ZHENG Xue-ling, LIU Chong, et al. Relationship of thermally damaged starches of total starch, type-a starch and type-b starch from wheat flour with gelatinization degree and gelatinization characteristics [J]. Food Science, 2014, 35(15): 38-42
- [33] Nishiyama Y, Putaux J L, Montesanti N, et al. B->A allomorphic transition in native starch and amylose spherocrystals monitored by in situ synchrotron X-ray diffraction [J]. Biomacromolecules, 2010, 11(1): 76-87
- [34] Hoover R, Hughes T, Chung H J, et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review [J]. Food Research International, 2010, 43(2): 399-413
- [35] Niu L, Wu L, Xiao J. Inhibition of gelatinized rice starch retrogradation by rice bran protein hydrolysates [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 311-319
- [36] 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
- [37] Van Soest J, De Wit D, Tournois H, et al. Retrogradation of potato starch as studied by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Starch - Stärke, 1994, 46(12): 453-457

(上接第 205 页)

- [27] 李延辉.微胶囊化榛仁油的制备技术及工艺研究[D].长春:吉林农业大学,2005  
LI Yan-hui. Study on the technology of microencapsulated hazelnut oil [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2005
- [28] 徐文秀,吴彩娥,李强,等.丁香油喷雾干燥微胶囊技术研究[J].食品科学,2006,1:278-281  
XU Wen-xiu, WU Cai-e, LI Qiang, et al. Study on processing technology of clove essential oil microencapsulation by spray-drying method [J]. Food Science, 2006, 1: 278-281