

大豆蛋白对不同晶型淀粉理化特性的影响

魏宇君, 肖华西*, 林亲录, 李乐, 杨文杰
(中南林业科技大学 长沙 410000)

摘要 以 3 种晶型的淀粉即大米淀粉(A型)、马铃薯淀粉(B型)、豌豆淀粉(C型)为原料, 探究大豆蛋白对不同晶型淀粉理化特性的影响。采用扫描电镜、傅里叶红外光谱仪、快速黏度分析仪和差示量热扫描仪、模拟体外消化等手段分析处理前、后淀粉的结构、功能及消化特性。结果表明, 大豆蛋白对不同晶型的淀粉作用后,O-H 伸缩振动的吸收峰向更高方向偏移, T_0 、 T_p 的值均增加, 糊化温度均升高。与大豆蛋白作用后, 大米淀粉的 RDS 含量下降至 37.56%, 马铃薯淀粉的 RDS 含量下降至 7.48%, 豌豆淀粉的 RDS 含量下降至 9.23%。整体表现为颗粒聚集程度加强, 热稳定性提高, 结构稳定性增强和消化性降低。不同晶型淀粉间结构的差异性为:A型淀粉表现出结晶区有序性更高, 不易老化的特性;B型淀粉表现出更易糊化, 消化性降低幅度更大的特性;C型淀粉表现为复合后形成类似“丝状”的结构。上述结果说明, 蛋白对不同晶型淀粉作用后对特性的改善起到了作用, 且不同晶型淀粉之间的表现存在差异。

关键词 大豆蛋白; 淀粉; 晶型; 理化特性

文章编号 1009-7848(2024)05-0254-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.05.021

淀粉是一种易于在自然界中获取且可以供能和营养的物质。天然淀粉结晶型的不同可分为 A 型谷物类淀粉,B 型块茎、果实类淀粉,C 型豆类淀粉。C 型可以由 A 型或 B 型在某些特殊或预定的条件下转化而来, 因此也可将 C 型看为 A 和 B 的混合物^[1]。然而, 天然淀粉本身存在淀粉糊易老化, 稳定性差, 易引起人体血糖升高等问题, 使得淀粉的可应用性受到限制, 阻碍了工业化生产, 因此有必要对淀粉进行改性处理。目前有研究证实将淀粉与蛋白质在一定条件下复合, 有利于改善淀粉本身的理化特性。如 Yu 等^[2]将大豆 7S 蛋白、大豆 11S 蛋白和大豆分离蛋白与玉米淀粉复合后发现大豆 7S 和 11S 蛋白能显著提高复合淀粉的起始糊化温度、峰值温度和热焓, 可用于延缓淀粉回生。Yang 等^[3]将乳清蛋白添加至玉米淀粉中, 快速消化淀粉含量降低, 淀粉颗粒在加热时的糊化过程被延缓。张森^[4]在荞麦淀粉中加入不同配比的豆类蛋白, 结果均显示加入蛋白使得淀粉糊化过程

变缓, 短期回生受到抑制, 凝胶质地更加柔软。豆类蛋白是一种优质的植物蛋白质, 具有易获取、价格低、高营养等优点; 同时还具有持水性、持油性、起泡性、乳化性等性质^[5], 其应用范围广。

目前系统研究蛋白对不同晶型淀粉结构、功能性质和消化特性影响报道较少, 且淀粉和蛋白相互作用机制尚不明确。本研究选择大豆蛋白和 3 种晶型的淀粉混合, 探究蛋白对淀粉理化性质的影响, 以期为改善淀粉品质提供新思路。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

14 U/mg 猪胰腺 α -淀粉酶、100 000 U/mL 糖化酶, 上海源叶生物科技有限公司; 葡萄糖测定试剂盒, 上海荣盛生物药业股份有限公司; 其余均为分析纯级。

1.2 仪器与设备

LV-VEPI-N 型偏光显微镜, 尼康仪器(上海)有限公司; 6380LV 型扫描电镜, 上海巴拓仪器有限公司; IRTtracer-100 型傅里叶红外光谱仪, 岛津企业管理(中国)有限公司; Q2000 型差示量热扫描仪, 美国沃特斯集团; RVA-Super4 型快速黏度分析仪, 瑞典波通公司; SpectraMax i3X 型酶标仪, Molecular Devices 公司。

收稿日期: 2023-05-04

基金项目: 湖南省教育厅重点项目(20A532); 食品安全监测与预警湖南省重点实验室开放基金项目(2021KFJJ01); 湖南省科技创新平台与人才工程项目(2017TP1021)

第一作者: 魏宇君, 女, 硕士生

通信作者: 肖华西 E-mail: xiaoxijijingjing@163.com

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备 根据课题组前期对蛋白-淀粉复合最佳条件的探究,采用以下条件对样品进行制备。准确称取一定质量的大米淀粉(RS)、马铃薯淀粉(POS)和豌豆淀粉(PS),并将其配制成5%的淀粉乳,再分别加入大豆蛋白(SP,淀粉干基的15%)。设置磁力搅拌水浴锅温度为30℃,将样品置于其中搅拌,30 min后调节溶液pH值至9.0,再设置磁力搅拌水浴锅温度为55℃,再将样品置于其中搅拌2 h。待样品冷却至室温后于冰箱中冷藏。冷冻干燥48 h,过100目筛于干燥器中保存待测。制成的淀粉-蛋白复合物样品简写为RS+SP、POS+SP、PS+SP。

1.3.2 淀粉的膨胀系数和溶解度测定 参考唐玮泽等^[6]的方法测定。

1.3.3 淀粉的直链淀粉溢出率测定 参考《大米直链淀粉含量的测定》(GB/T 15683-2008)^[7]中的方法测定。

1.3.4 淀粉的偏光十字观察 制备质量分数1%的淀粉乳,缓慢滴于干净的载玻片中央,为防止气泡产生影响试验结果,需小心盖上盖玻片,分别在普通光和偏振光下观察样品颗粒形态,并拍摄照片。

1.3.5 淀粉的颗粒形貌的测定 在贴有双面导电胶的铝制样品台上平铺样品,使用离子溅射镀膜仪镀金,工作电压20 kV,然后置于样品室中观察。

1.3.6 淀粉的短程有序结构测定 准确称取2 mg样品和0.2 g溴化钾(预先在105℃下干燥4~5 h)于玛瑙研钵中。将样品碾磨呈粉末状,然后转至模具中进行压片。制得的透明薄片放入仪器中进行透过率的测定。

1.3.7 淀粉的热力学特性测定 准确称取3.0 mg样品,并添加适量纯水于铝坩埚中。在4℃下密封,24 h后待测。设置对照组为空白坩埚,设置加热范围和扫描速率分别为30~110℃和10℃/min,最终得到淀粉糊化回生的相关参数。

1.3.8 淀粉的糊化特性测定 预先测定样品的水分含量。测定前用仪器自带软件计算得出所需的样品量和水量,并加入铝盒中混匀。测定程序设定为:在50℃保持1 min后,以12℃/min的速度升温至95℃,并在95℃下保持2.5 min,然后降温至

50℃保持2 min。

1.3.9 淀粉消化性能测定 参考Englyst等^[8]的方法并修改测定体外模拟淀粉的消化性能。称取0.2 g样品置于含有6颗玻璃珠的50 mL离心管中,配制pH=5.2的乙酸-乙酸钠缓冲液,取15 mL加入离心管中,振荡摇匀。将离心管和混合酶液(290 U/mL α-淀粉酶、15 U/mL 糖化酶)置于37℃的恒温振荡水浴锅中振荡5 min,取5 mL酶液置于离心管中,然后继续在37℃条件下振荡反应。设计试验在0,5,10,20,40,60,90,120,150,180 min时取样,将4 mL无水乙醇加入1 mL样液中灭酶。之后样品在3 000 r/min下离心10 min,离心后采用葡萄糖测定试剂盒测定葡萄糖浓度。根据20 min和120 min数据计算快消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)含量。

$$\text{快消化淀粉}(\%) = G_{20} \times \frac{0.9}{\text{TG}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{慢消化淀粉}(\%) = (G_{120} - G_{20}) \times \frac{0.9}{\text{TG}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{抗性淀粉}(\%) = [1 - (\text{RDS} + \text{SDS})] \times 100 \quad (3)$$

式中,G₂₀——反应20 min时的葡萄糖含量,mg;G₁₂₀——反应120 min时的葡萄糖含量,mg;TG——样品中的淀粉质量,mg。

使用一阶动力学方程模拟消化过程,公式如下:

$$C_t = C_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

式中,C_t——在取样时刻淀粉的水解率,%;C_∞——该反应的最终水解率,%;k——动力学常数,min⁻¹。

1.3.10 数据统计与分析 使用SPSS 22.0.0.0.和Origin 2018对数据分析处理。

2 结果与分析

2.1 大豆蛋白对不同晶型淀粉溶解度和膨胀力的影响

淀粉的结晶区和非结晶区之间的相互作用可以通过溶解度和膨胀系数变化关系来表征,直链淀粉的浸出程度以溶解度来表达,支链淀粉吸水溶胀的能力以膨胀系数来表达。膨胀系数的变化则受到直链淀粉含量、支链淀粉结构和淀粉链之间的相互作用程度的影响。

如表1所示,不同晶型淀粉与大豆蛋白复合后,溶解度呈增加趋势,而膨胀系数则呈下降趋势。蛋白与淀粉在水热条件下结合,且随着反应过程的进行淀粉或蛋白分子链部分解旋,淀粉颗粒通道可能暴露出了一些羟基基团,使得部分游离的淀粉颗粒更易溶于水^[9],因此与蛋白复合后的样品呈现出溶解度增加的趋势。膨胀系数下降可能是由于淀粉颗粒与蛋白结合后,蛋白阻碍了水分子进入淀粉颗粒内部,同时淀粉分子表面和内部张力也抑制了其膨胀^[10],因此膨胀系数基本呈下降趋势。马铃薯淀粉的膨胀系数较其它2种淀粉明显偏高,这可能是由于其含有较多的磷酸基团的缘故。

2.2 大豆蛋白对不同晶型淀粉直链淀粉溢出率的影响

直链淀粉溢出率对淀粉的很多性质具有显著影响,相关研究表明,直链淀粉溢出率与总直链淀粉含量,与直链淀粉链复合的脂质的多少,直链淀粉链彼此关联和/或与支链淀粉的外分支关联程度有关^[11-12]。

由图1可以看出,与大豆蛋白复合后的3种晶型淀粉的直链淀粉溢出率均表现出下降趋势,具体表现为:大米淀粉的直链淀粉含量由20.07%降低到17.30%;马铃薯淀粉的直链淀粉含量由16.68%降低至14.90%;豌豆淀粉的直链淀粉含量由19.43%降低至17.10%。这是因为蛋白质的存在可以阻止直链淀粉从淀粉颗粒中扩散出来。水热处理的初始阶段,大量的水分子迁移到淀粉颗粒中,导致淀粉充分膨胀和直链淀粉浸出,而蛋白质的加入会降低直链淀粉的浸出量,这是由于分子间氢键或疏水相互作用形成了直链淀粉-蛋白质复合物,进而改善了淀粉的热稳定性^[13]。

2.3 大豆蛋白对不同晶型淀粉颗粒形貌的影响

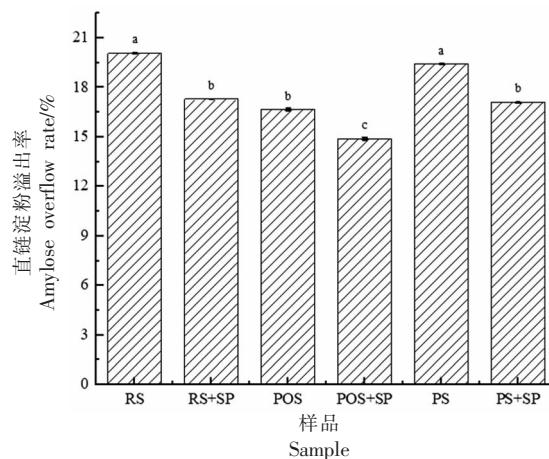
植物蛋白与不同晶型淀粉复合前、后的普通光学显微镜、偏光显微镜和扫描电镜图如图2所示。3种晶型淀粉与不同蛋白复合后均发生了一定变化。经过处理后的大米淀粉出现明显地聚集现象,说明淀粉与蛋白之间发生了相互作用;马铃薯淀粉经过处理后一些颗粒表面出现褶皱和粗糙,纹理变得模糊;而豌豆淀粉与蛋白复合后出现聚集现象,且颗粒表面的破损程度加深,数量增

表1 大豆蛋白对不同晶型淀粉溶解度和膨胀系数的影响

Table 1 Effects of soy protein on the solubility and coefficient of expansion of starch with different crystal forms

样品	溶解度/%	膨胀系数/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
RS	$4.58 \pm 0.65^{\text{d}}$	$11.06 \pm 0.49^{\text{e}}$
RS+SP	$12.17 \pm 0.84^{\text{c}}$	$10.85 \pm 0.25^{\text{c}}$
POS	$12.05 \pm 0.49^{\text{c}}$	$31.72 \pm 0.17^{\text{a}}$
POS+SP	$14.94 \pm 0.05^{\text{b}}$	$19.97 \pm 0.07^{\text{b}}$
PS	$11.41 \pm 0.36^{\text{c}}$	$9.77 \pm 0.03^{\text{e}}$
PS+SP	$16.46 \pm 0.79^{\text{a}}$	$10.30 \pm 0.09^{\text{d}}$

注:数据表示为平均值±标准偏差,同一列中字母不同表示有显著性差异($P<0.05$)。



注:字母不同表示有显著性差异($P<0.05$)。

图1 大豆蛋白对不同晶型淀粉作用的直链淀粉溢出率

Fig.1 Amylose overflow rate of soybean protein on different crystalline starch

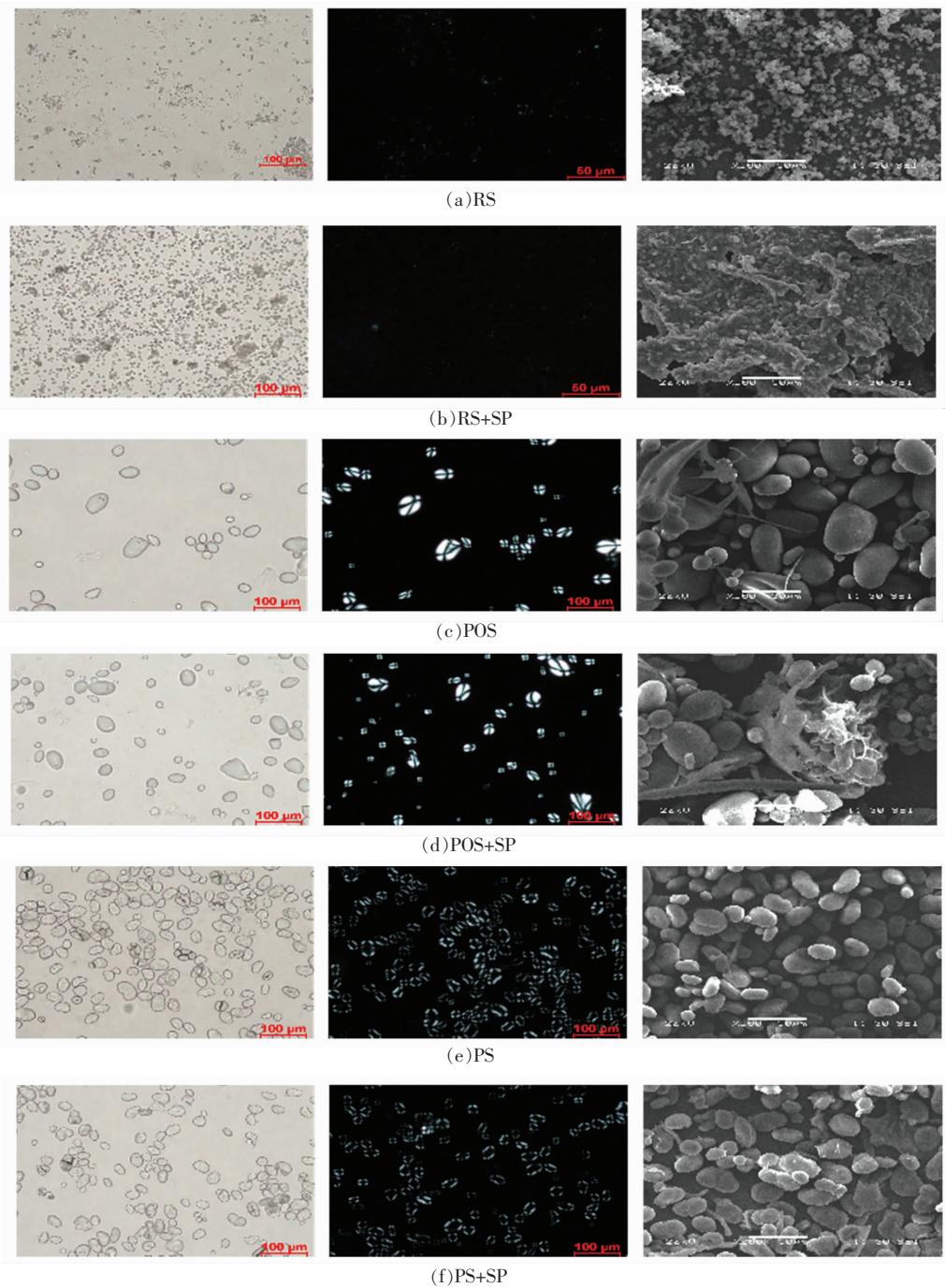
多。

偏光十字现象产生是由于淀粉内部的结晶区和非结晶区淀粉密度和折射率不同。若淀粉的结晶结构遭到破坏会产生偏光十字黯淡或消失的现象。3种未处理的淀粉偏光十字现象均较为明显,大米淀粉的颗粒较小,偏光十字呈“X”型,而马铃薯淀粉的呈“十字”型,豌豆淀粉的偏光十字既存在“X”型又存在“十字”型。由偏光显微镜图可知,经过处理后的淀粉颗粒部分偏光十字变暗甚至消失,聚集处的现象更为明显。这说明部分淀粉颗粒与蛋白之间发生作用,导致淀粉颗粒的结晶区结构产生变化。

大米淀粉颗粒尺寸约为3~8 μm,呈多面体

形,棱角明显,表面稍有凹陷^[14];马铃薯淀粉颗粒比较大约为12~100 μm,且表面光滑,形状相对比较整齐,呈椭圆形^[15];豌豆淀粉颗粒大小为10~36 μm,颗粒表面光滑,呈卵形,表面有多道折痕^[16]。图中原淀粉(图2a)的扫描电镜结果与以上描述一

致。观察植物蛋白作用前后的扫描电镜图可知,大米淀粉处理后颗粒表面棱角变小,聚集现象明显,形成复合体系;马铃薯淀粉处理后一部分蛋白可以附着在淀粉表面,其余蛋白将会进入淀粉颗粒内部,同时形成部分丝状结构;豌豆淀粉处理后也



注:每套分图由左至右依次代表普通光学显微镜、偏光显微镜、扫描电镜。

图2 大豆蛋白对不同晶型淀粉颗粒形貌的影响

Fig.2 Effects of soybean protein on the morphology of starch granules with different crystal forms

与蛋白产生作用,一些颗粒表面变得粗糙,甚至出现破损,部分蛋白作用后也出现了“丝状”结构。以上结果均说明大豆蛋白对不同晶型的淀粉均发生了相互作用,马铃薯淀粉和豌豆淀粉与蛋白的作用程度更为显著,这可能是由于其淀粉颗粒本身具有更松散的结构,更易于蛋白进入颗粒内部发生反应的结果。

2.4 大豆蛋白对不同晶型淀粉短程有序结构的影响

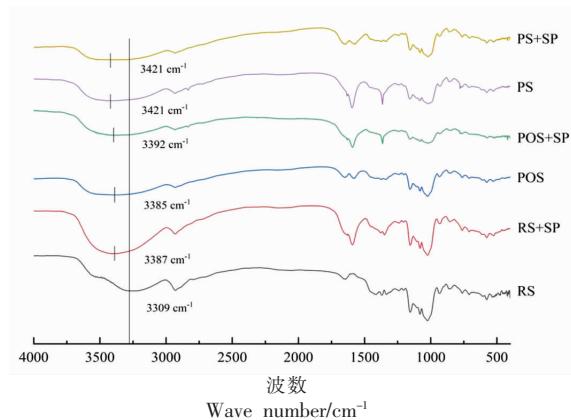
红外光谱图可以反映出淀粉的结晶结构、螺旋结构和分子链结构的变化,大豆蛋白对3种晶型淀粉作用前、后的红外光谱图如图3所示。在 $3\ 000\sim3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处存在O-H伸缩振动的吸收峰^[17]。对比原大米、马铃薯和豌豆淀粉与淀粉-蛋白复合体系的红外光谱图可知,复合形成的共混体系与原淀粉相比没有产生新的特征峰,说明淀粉和蛋白之间的结合并未产生新的共价键,两者之间通过非共价键相互作用。大豆蛋白与不同晶型淀粉复合后,O-H的伸缩振动峰明显向波数更高的方向偏移,大米淀粉由 $3\ 309\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $3\ 387\text{ cm}^{-1}$,马铃薯淀粉由 $3\ 385\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $3\ 392\text{ cm}^{-1}$,豌豆淀粉并未发生明显偏移。光谱的蓝移说明化学键的振动需要吸收更多的能量,O-H的伸缩振动加强^[18],这可能是因为在水热处理的过程中淀粉内部被破坏的部分结构发生了重结晶,官能团变得更加稳定。3种晶型淀粉分别与蛋白复合后,大米淀粉复合物的峰偏移程度相对较高,马铃薯淀粉复合物的峰偏移程度略小,而豌豆淀粉的复合物并未发生峰偏移。有研究表明,淀粉中的羟基可以通过氢键与其它羟基形成结合羟基或游离羟基,当结合羟基转变为游离羟基时,红外吸收峰将会向更高频率迁移^[19]。因此推测大米淀粉结构中所含的游离羟基含量更高,这可能是由于A型淀粉的双螺旋内部水分子相对较少,在水热处理过程中A型淀粉能够与更多的水分子结合。

淀粉晶体的有序性(即淀粉非结晶区和结晶区的变化)可以通过傅里叶红外光谱在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 的值来反映,比值越低,有序性越差^[20],而相对结晶度越大,分子双螺旋的有序性越高,在 $1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 处的比值就越低^[21]。植物蛋白与不同晶型淀粉复合物在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}/1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 处的透过率比值如表2所示。大米淀粉与大豆蛋白的复合物和原大米淀粉相比,在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的比值有一定程度的增加,相应地在 $1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 处的比值均呈下降趋势,说明大米淀粉与蛋白复合后淀粉结晶区结构增多^[22],晶体的有序性均增强,双螺旋有序性提高,氢键强度提高。对于马铃薯淀粉和豌豆淀粉来说,在与大豆蛋白复合后在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的比值则有所减少,相应地在 $1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 处的比值则呈增加趋势,这说明马铃薯淀粉与豌豆淀粉在与植物蛋白复合后淀粉晶体的有序性反而降低,双螺旋结构的有序性下降,氢键强度降低。这可能是由于A型淀粉的结构相对紧密,而B型和C型淀粉在水热处理条件下结晶区的双螺旋结构更易被破坏的缘故。

cm^{-1} 处的透过率比值如表2所示。大米淀粉与大豆蛋白的复合物和原大米淀粉相比,在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的比值有一定程度的增加,相应地在 $1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 处的比值均呈下降趋势,说明大米淀粉与蛋白复合后淀粉结晶区结构增多^[22],晶体的有序性均增强,双螺旋有序性提高,氢键强度提高。对于马铃薯淀粉和豌豆淀粉来说,在与大豆蛋白复合后在 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处的比值则有所减少,相应地在 $1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 处的比值则呈增加趋势,这说明马铃薯淀粉与豌豆淀粉在与植物蛋白复合后淀粉晶体的有序性反而降低,双螺旋结构的有序性下降,氢键强度降低。这可能是由于A型淀粉的结构相对紧密,而B型和C型淀粉在水热处理条件下结晶区的双螺旋结构更易被破坏的缘故。

表2 大豆蛋白对不同晶型淀粉作用的 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}/1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ 透过率比值
Table 2 Ratio of $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ and $1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$ transmissivity of soybean protein on different crystalline starch

样品	$1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$	$1\ 022/995\text{ cm}^{-1}$
RS	$1.087 \pm 0.023^{\text{e}}$	$0.851 \pm 0.034^{\text{d}}$
RS+SP	$1.510 \pm 0.002^{\text{a}}$	$0.475 \pm 0.001^{\text{f}}$
POS	$1.151 \pm 0.001^{\text{c}}$	$0.800 \pm 0.001^{\text{e}}$
POS+SP	$1.033 \pm 0.001^{\text{f}}$	$0.969 \pm 0.001^{\text{a}}$
PS	$1.192 \pm 0.001^{\text{b}}$	$0.894 \pm 0.003^{\text{c}}$
PS+SP	$1.109 \pm 0.001^{\text{d}}$	$0.939 \pm 0.001^{\text{b}}$



注:图中短竖线为O-H的伸缩振动峰处。

图3 大豆蛋白对不同晶型淀粉短程有序结构的影响

Fig.3 Effects of soybean protein on short-term ordered structure of different crystalline starch

2.5 大豆蛋白对不同晶型淀粉热力学特性的影响

表 3 列出了大豆蛋白对不同晶型淀粉作用前、后的起始糊化温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)和焓值(ΔH)，这些参数在一定程度上反映了淀粉的糊化和回生性质。参数值越高，表明淀粉不易糊化；焓值与淀粉非结晶区与结晶区的直链淀粉结构有关，主要是由于非结晶区直链淀粉双螺旋结构被破坏而吸热^[23]。

大米淀粉经过处理后 T_0 、 T_p 增加， T_c 和 ΔH 均呈降低趋势，糊化温度范围最小，焓值最低；马铃薯淀粉与蛋白复合后 T_0 、 T_p 、 T_c 和 ΔH 的值均升高，糊化温度涉及范围最大，糊化起始温度最低，

焓值最大；豌豆淀粉与蛋白结合后温度值均升高，而 ΔH 下降，糊化起始温度最高。起始糊化温度的升高说明 3 种晶型淀粉在与蛋白复合后热稳定性均得到提高，糊化变得困难。水热处理时，淀粉颗粒不断吸水，由于膨胀作用，结晶区间的氢键结构受到破坏，直至淀粉颗粒破裂为止，淀粉的结晶区消失殆尽。以上反应过程最终导致焓值降低，这也与 Falsafi 等^[24]的研究结果一致，焓值降低说明晶体结构强度降低，双螺旋结构堆积紧密程度降低。此外，焓值还与支链淀粉的长度呈正相关关系，支链淀粉的长度越短则 ΔH 值越低^[25-26]，因此 ΔH 的降低说明淀粉颗粒的部分支链淀粉被破坏。

表 3 大豆蛋白对不同晶型淀粉热力学特性的影响

Table 3 Effects of soybean protein on thermodynamic properties of different crystalline starch

样品	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
RS	$60.31 \pm 0.16^{\text{d}}$	$68.35 \pm 0.13^{\text{d}}$	$74.11 \pm 0.18^{\text{e}}$	$3.85 \pm 0.34^{\text{e}}$
RS+SP	$62.12 \pm 0.14^{\text{e}}$	$69.21 \pm 0.08^{\text{e}}$	$73.99 \pm 0.06^{\text{e}}$	$3.76 \pm 0.05^{\text{e}}$
POS	$51.30 \pm 0.10^{\text{f}}$	$58.53 \pm 0.21^{\text{f}}$	$69.23 \pm 0.14^{\text{e}}$	$6.69 \pm 0.24^{\text{b}}$
POS+SP	$53.73 \pm 0.14^{\text{e}}$	$61.01 \pm 0.04^{\text{e}}$	$73.06 \pm 0.02^{\text{d}}$	$9.37 \pm 0.43^{\text{a}}$
PS	$62.43 \pm 0.10^{\text{b}}$	$70.15 \pm 0.08^{\text{b}}$	$76.16 \pm 0.12^{\text{b}}$	$6.07 \pm 0.08^{\text{e}}$
PS+SP	$62.72 \pm 0.11^{\text{a}}$	$71.67 \pm 0.14^{\text{a}}$	$77.40 \pm 0.15^{\text{a}}$	$5.45 \pm 0.21^{\text{d}}$

2.6 大豆蛋白对不同晶型淀粉糊化特性的影响

淀粉糊化是水分进入淀粉中与淀粉颗粒进行相互作用的过程^[27]，淀粉的糊化特性参数主要有峰值黏度(PV)、谷值黏度(TV)、最终黏度(FV)、糊化温度(PT)、崩解值(BD)和回生值(SB)。PV 代表淀粉膨胀的最大值，TV 代表淀粉在糊化完成中所需的最低黏度值，FV 代表淀粉冷糊的稳定性，反映了降温过程中淀粉分子的聚合现象。BD 代表淀粉颗粒的崩解程度，反映淀粉的热稳定性。SB 反应淀粉的老化程度，回生值越大，越容易老化，冷

糊的稳定性越差^[20]。

由表 4 中的数据显示，马铃薯淀粉与大米淀粉和豌豆淀粉相比，PV、TV、FV 和 BD 值升高明显，而 PT 和 SB 值则较低，说明马铃薯淀粉更易发生糊化，且糊化的黏度更高，冷糊稳定性更高，不易老化。经过蛋白作用后的样品与原淀粉相比，糊化温度均显著升高，黏度值、BD 和 SB 值基本呈下降趋势，说明蛋白对淀粉的黏度产生了显著影响。PT 值升高说明糊化所需温度升高，结构稳定性增强。SB 值下降说明淀粉不易发生老化，可能

表 4 大豆蛋白对不同晶型淀粉糊化特性的影响

Table 4 Effects of soybean protein on gelatinization properties of different crystalline starch

样品	$PT/^\circ\text{C}$	PV/cP	TV/cP	BD/cP	FV/cP	SB/cP
RS	$78.30 \pm 0.10^{\text{e}}$	$2 625 \pm 22^{\text{e}}$	$2 097 \pm 26^{\text{d}}$	$528 \pm 24^{\text{e}}$	$3 671 \pm 25^{\text{d}}$	$1 574 \pm 13^{\text{e}}$
RS+SP	$82.40 \pm 0.10^{\text{a}}$	$1 636 \pm 12^{\text{e}}$	$1 234 \pm 12^{\text{f}}$	$401 \pm 14^{\text{d}}$	$2 424 \pm 28^{\text{e}}$	$1 190 \pm 25^{\text{d}}$
POS	$63.42 \pm 0.20^{\text{e}}$	$11 127 \pm 10^{\text{a}}$	$5 005 \pm 7^{\text{a}}$	$6 123 \pm 8^{\text{a}}$	$5 027 \pm 14^{\text{a}}$	$22 \pm 7^{\text{f}}$
POS+SP	$68.05 \pm 0.50^{\text{d}}$	$2 592 \pm 15^{\text{e}}$	$2 544 \pm 12^{\text{e}}$	$48 \pm 23^{\text{e}}$	$4 735 \pm 15^{\text{b}}$	$2 190 \pm 19^{\text{a}}$
PS	$79.18 \pm 0.80^{\text{e}}$	$3 363 \pm 16^{\text{b}}$	$2 720 \pm 19^{\text{b}}$	$643 \pm 11^{\text{b}}$	$4 544 \pm 19^{\text{e}}$	$1 824 \pm 19^{\text{b}}$
PS+SP	$80.58 \pm 0.90^{\text{b}}$	$1 958 \pm 16^{\text{d}}$	$1 916 \pm 18^{\text{e}}$	$42 \pm 6^{\text{e}}$	$2 488 \pm 22^{\text{e}}$	$572 \pm 5^{\text{e}}$

是蛋白的加入抑制了淀粉的短期回生。目前,普遍认为蛋白质影响淀粉糊化主要是由于蛋白的存在阻碍了淀粉糊化过程中对水分子的利用,具体表现在BD下降、PT升高、黏度下降以及糊化焓的改变等方面^[28]。

2.7 大豆蛋白对不同晶型淀粉消化特性的影响

原淀粉、大豆蛋白-淀粉复合物经过酶消化后的快消化淀粉、慢消化淀粉和抗性淀粉的含量分布与拟合后的水解曲线如图4、5所示。与大豆蛋白复合后,大米淀粉的快消化淀粉含量由38.37%下降至37.56%,马铃薯淀粉的快消化淀粉含量由17.82%下降至7.48%,豌豆淀粉的快消化淀粉含量由10.71%下降至9.23%。3种晶型的淀粉在与

大豆蛋白作用后,快消化淀粉含量均呈现出下降的趋势,其中马铃薯淀粉在作用后的变化最为显著。大豆蛋白与淀粉作用后,与原淀粉相比水解率均有明显下降。3种淀粉在第180分钟的水解率分别为由68.37%降低至57.63%,由23.18%降低至20.66%,由21.42%降低至20.92%,依然是马铃薯淀粉的下降趋势最显著。这可能是由于马铃薯淀粉的内部结构相对疏松,易于蛋白进入淀粉内部发生作用。以上数据均表明淀粉与蛋白质复合可能会影响淀粉的消化性,影响机理如下:1)通过物理方式阻碍;2)降低酶活性;3)蛋白质与酶结合,降低酶的催化作用^[28]。

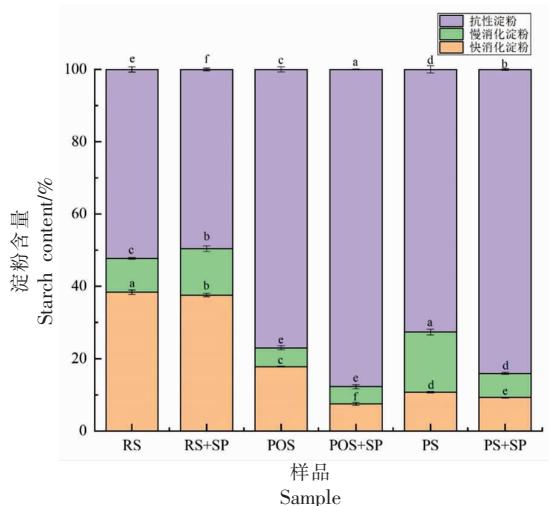


图4 大豆蛋白对不同晶型淀粉消化特性的影响

Fig.4 Effects of soybean protein on digestibility of different crystalline starch

3 结论

本试验以大米淀粉(A型)、马铃薯淀粉(B型)、豌豆淀粉(C型)为原料,研究了大豆蛋白对3种不同晶型淀粉作用前后的溶解度、膨胀系数、直链淀粉溢出率、颗粒形貌、短程有序结构、热力学特性、糊化特性和消化特性的影响。在某些方面,大豆蛋白对不同晶型淀粉展现出特定差异,而总体来说大豆蛋白与淀粉作用后,有效抑制了淀粉颗粒的膨胀,结构的稳定性加强,快消化淀粉含量下降,淀粉消化性显著降低,有利于改善淀粉的特性。马铃薯淀粉和豌豆淀粉与蛋白作用后聚集更

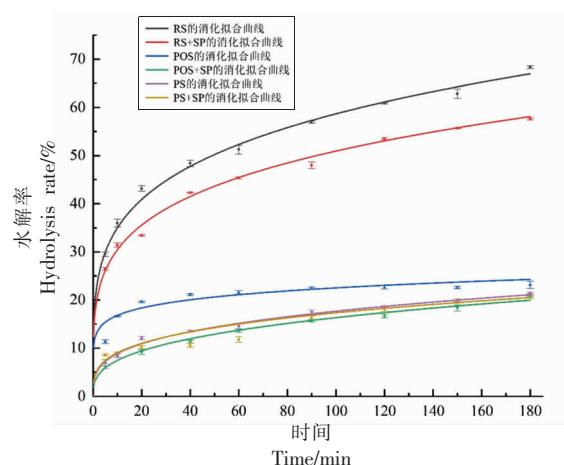


图5 大豆蛋白对不同晶型淀粉水解率的影响

Fig.5 Effects of soybean protein on hydrolysis rate of different crystalline starch

加明显,且形成丝状结构。马铃薯淀粉的黏度值较高,糊化温度和回生值较低,更易发生糊化,冷糊稳定性更高,不易老化。由消化性结果来看马铃薯淀粉的消化性降低最为显著,改善效果最好。研究蛋白与不同晶型淀粉作用后结构、功能特性和消化特性的差异,有利于改善淀粉消化性,提高相关淀粉基食品的品质,有助于深入了解蛋白与淀粉间相互作用的机理,为更好的开发出营养优质的食品提供理论依据和发展方向,为食品领域开发出更广阔前景。

参考文献

- [1] 杨景峰, 罗志刚, 罗发兴. 淀粉晶体结构研究进展[J]. 食品工业科技, 2007, 28(7): 240–243.
- YANG J F, LUO Z G, LUO F X. Research progress of starch crystal structure[J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(7): 240–243.
- [2] YU S F, JIANG L Z, KOPPARAPU N K. Impact of soybean proteins addition on thermal and retrogradation properties of nonwaxy corn starch [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2015, 39(6): 710–718.
- [3] YANG C, ZHONG F, DOUGLAS GOFF H, et al. Study on starch–protein interactions and their effects on physicochemical and digestible properties of the blends[J]. Food Chemistry, 2019, 280(12): 51–58.
- [4] 张森. 豆类蛋白对荞麦淀粉理化性质的影响及应用研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2020.
- ZHANG M. Effects of legume protein on the physicochemical properties of buckwheat starch and its application[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2020.
- [5] 惠君玉, 熊江红, 杨安树, 等. 不同豆类蛋白组成、结构和功能特性[J]. 南昌大学学报(理科版), 2020, 44(6): 562–569.
- HUI J Y, XIONG J H, YANG A S, et al. The composition, structure and functional characteristics of different legume proteins[J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2020, 44(6): 562–569.
- [6] 唐玮泽, 肖华西, 唐倩, 等. 多次湿热处理对大米淀粉结构和性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(10): 77–83.
- TANG W Z, XIAO H X, TANG Q, et al. Effect of multiple heat–moisture treatment on structure and properties of rice starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(10): 77–83.
- [7] 全国信息与文献标准化技术委员会. 大米直链淀粉含量的测定: GB/T 15683–2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1–9.
- National Information and Literature Standardization Technical Committee. Determination of rice amylose content: GB/T 15683–2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2008: 1–9.
- [8] ENGLYST H N, HUDSON G J. The classification and measurement of dietary carbohydrates[J]. Food Chemistry, 1996, 57(1): 15–21.
- [9] WANIA A A, SINGH P, SHAH M A, et al. Rice starch diversity: Effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties – A review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2012, 11(5): 417–436.
- [10] WONGSAGONSUP R, VARAVINIT S, BEMILLER J N. Increasing slowly digestible starch content of normal and waxy maize starches and properties of starch products[J]. Cereal Chemistry, 2008, 85(6): 738–745.
- [11] HOOVE R, VASANTHAN T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches[J]. Journal of Food Biochemistry, 1993, 17(5): 303–325.
- [12] NAKAZAWA Y, WANG Y J. Acid hydrolysis of native and annealed starches and branch-structure of their Naegeli dextrans[J]. Carbohydrate Research, 2003, 338(24): 2871–2882.
- [13] CHI C D, LI X X, ZHANG Y P, et al. Understanding the mechanism of starch digestion mitigation by rice protein and its enzymatic hydrolysates [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84(6): 473–480.
- [14] 郝赫男. 不同热处理对大米及糯米淀粉理化性质和体外消化性的影响研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- HAO H N. Effects of different heat treatment methods on the physicochemical properties and *in vitro* digestibility of starches from normal rice and waxy rice[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- [15] 张燕鹏, 庄坤, 丁文平, 等. 豌豆淀粉与马铃薯淀粉、玉米淀粉理化性质比较[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 183–186.
- ZHANG Y P, ZHUANG K, DING W P, et al. Comparison of physicochemical properties of pea starch, potato starch and corn starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(4): 183–186.
- [16] 聂丹. 多种淀粉颗粒的扫描电子显微镜下的形态分析[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(33): 11863–11865.
- NIE D. Morphology analysis of variety of starch granules by using scanning electron microscope [J]. Journal of Anhui Agriculture, 2014, 42(33): 11863–11865.
- [17] LIAN X J, LIU L Z, GUO J J, et al. Screening of

- seeds prepared from retrograded potato starch to increase retrogradation rate of maize starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 60(5): 181–185.
- [18] 宫冰. 反复/连续湿热处理对不同晶型淀粉结构和理化性质的影响机制[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- GONG B. The effects of repeated/continuous heat-moisture treatments on structural and physicochemical properties of different crystal types of starches [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [19] LIANG J, LUDESCHER R D. Effects of glycerol on the molecular mobility and hydrogen bond network in starch matrix [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115(8): 401–407.
- [20] 吴昊. 反复/连续干热处理对不同晶型淀粉结构及理化特性的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- WU H. The effects of repeated/continuous heat-moisture treatments on structural and physicochemical properties of different crystal types of starches [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2019.
- [21] MAN J M, YANG Y, ZHANG C Q, et al. Structural changes of high-amyllose rice starch residues following *in vitro* and *in vivo* digestion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60 (36): 9332–9341.
- [22] 缪铭. 慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- LIAO M. Characteristic and formation mechanism of slowly digestible starch[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [23] 郭洪梅. 超微粉碎处理对杂粮(豆)淀粉结构及理化特性的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
- GUO H M. Effects of ultrafine grinding on structural and physicochemical properties of coarse cereal and bean starch[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016.
- [24] FALSAFI S R, MAGHSOUDLOU Y, ROSTAM-ABADI H, et al. Preparation of physically modified oat starch with different sonication treatments [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 10: 46–70.
- [25] DHITAL S, BUTARDO V, JOBLING S A, et al. Rice starch granule amyloylation differentiating effects of particle size, morphology, thermal properties and crystalline polymorph[J]. Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2015, 115(2): 305–316.
- [26] YUAN R C, THOMPSON D B, BOYER C D. Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize starches from three wx-containing genotypes in two inbred lines[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(1): 81–89.
- [27] 朱玲, 张雅媛, 洪雁, 等. 木薯淀粉-黄原胶复配体系中淀粉糊化机理[J]. 食品科学, 2011, 32 (3): 81–85.
- ZHU L, ZHANG Y Y, HONG Y, et al. Gelatinization mechanisms of tapioca starch-xanthan gum system[J]. Food Science, 2011, 32(3): 81–85.
- [28] 周梦露, 钱晓洁, 孙冰华, 等. 蛋白质及其水解物对谷物淀粉糊化、回生及消化性的影响研究进展[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(2): 180–187.
- ZHOU M L, QIAN X J, SUN B H, et al. The effect of protein and its hydrolysates on the gelatinization, retrogradation and digestibility of cereal starch: A review[J]. Journal of The Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(2): 180–187.

Effects of Soybean Protein on Physicochemical Properties of Different Crystalline Starch

Wei Yujun, Xiao Huaxi*, Lin Qinlu, Li Le, Yang Wenjie

(Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410000)

Abstract Using three different crystal forms of starch, namely rice starch (type A), potato starch (type B), and pea starch (type C), as raw materials, this study investigates the effect of soybean protein on the physicochemical properties of different crystal forms of starch. Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, rapid viscosity analyzer, differential calorimetry scanner, and simulated *in vitro* digestion were used to analyze the structure, function, and digestion characteristics of starch before and after treatment. The results showed that after the action of soybean protein on starch with different crystal forms, the absorption peak of O-H stretching vibration shifted towards a higher direction, and the values of T_0 and T_p increased, as well as the gelatinization temperature. After interacting with soy pro-

tein, the RDS content of rice starch decreased to 37.56%, potato starch decreased to 7.48%, and pea starch decreased to 9.23%. The overall performance is enhanced particle aggregation, improved thermal stability, enhanced structural stability, and decreased digestibility. The structural differences between different crystal types of starch are as follows: Type A starch exhibits higher ordered crystalline regions and is less prone to aging; B-type starch exhibits the characteristics of easier gelatinization and greater reduction in digestibility; C-type starch exhibits a filamentous structure formed after compounding. The above results indicate that the protein has played a role in improving the properties of starch with different crystal forms, and there are differences in the performance between different crystal forms of starch.

Keywords soybean protein; starch; crystal type; physicochemical properties