



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150066

玛咖淀粉的结构特征与糊化特性

刘娜¹, 郝利民¹, 刘雪涵¹, 张黎明¹, 倪丽琴², 戴玉杰¹

(1. 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457;

2. 天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 以云南丽江玛咖(*Lepidium meyenii* Walp.)根为原料提取玛咖淀粉, 采用偏光显微镜、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)、红外光谱等现代分析手段分析研究玛咖淀粉的结构特征及糊化性质。结果表明: 玛咖淀粉的蛋白质、直链淀粉含量均较高; 颗粒粒径范围为 3.57~14.28 μm, 平均粒径约为 8.57 μm, 其表面光滑, 形状呈棒状和圆形; 有可见的呈“+”的偏光十字; 玛咖淀粉为C型晶体结构, 结晶度为 49.22%。玛咖淀粉含有伯、仲醇羟基的 α -D-吡喃环等结构特征。玛咖淀粉的成糊温度为 90.45 °C, 峰值黏度为 4.353 Pa·s。

关键词: 玛咖; 玛咖淀粉; 结构特征; 糊化特性

中图分类号: TS231

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2016)02-0026-05

Structural Characteristics and Gelatinization Properties of Starch from Maca (*Lepidium meyenii* Walp.)

LIU Na¹, HAO Limin¹, LIU Xuehan¹, ZHANG Liming¹, NI Liqin², DAI Yujie¹

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) root from Lijiang, Yunnan Province was used to extract maca starch. The structure characteristics, and paste properties of the starch from maca were investigated by polarizing microscopy, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectrum and other modern analytical methods. The results indicated that maca starch contained more protein and amylose. The size of maca starch granules ranged between 3.57 and 14.28 μm. The mean particle size was 8.57 μm. Its surface was smooth, with the majority of maca starch granules in rodlike or circular shapes. The visible structure of “+” was observed for the polarization cross of maca starch. The starch was attributed to C-type crystal structure and the crystallinity was 49.22%. It has α -D-pyranose ring structure with the hydroxyl groups of primary alcohol and secondary alcohol. The peak gelatinization temperature of maca starch was 90.45 °C, with the peak viscosity at 4.353 Pa·s.

Key words: *Lepidium meyenii* Walp.; maca starch; structural characteristics; gelatinization properties

玛咖 (*Lepidium meyenii* Walp., Maca) 是一种药食兼用原产于秘鲁安第斯山区的十字花科植物, 主要生长在 4 000 m 以上海拔的高寒、强光、强风的恶劣环境, 有“秘鲁人参”和“南美人参”的美称^[1-2]。杜萍等^[2]的研究表明玛咖含有丰富的营养成分, 富含碳水化合物、蛋白质、基本氨基酸、矿物质元素和有益于健康的脂肪酸等。此外, 很多研究^[3-5]都表明玛咖

中还含有多种活性成分, 主要包括玛咖烯、玛咖酰胺、生物碱、芥子油苷、黄酮和多酚等。同时, 玛咖具有提高性功能、抗氧化、抗疲劳、缓解更年期综合症等功效, 且没有任何的毒副作用。这使得近几年玛咖成为国内外功能食品的研究热点之一。

目前, 国内外对玛咖的研究主要集中于玛咖基础营养成分含量、活性成分含量测定、分离提取及生物

收稿日期: 2015-05-26; 修回日期: 2015-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31271809); 天津科技大学大学生创新创业训练计划资助项目(201410057110)

作者简介: 刘娜(1990—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 郝利民, 教授, hlm2005@163.com.

活性的研究,有关玛咖中的淀粉性质研究很少,而余龙江等^[6]的研究中提到通过酶水解法测定出玛咖中的淀粉含量为34.74%,由此可以看出玛咖是少见的高淀粉独行菜属植物。因此,本文通过研究玛咖淀粉的颗粒形态、结构特征及糊化性质,以期对玛咖淀粉资源的开发利用提供一定的理论依据,同时能够有效地延长玛咖产业链。

1 材料与方法

1.1 材料

玛咖产自云南丽江;无水乙醇、氢氧化钠、冰乙酸、甘油等均为分析纯试剂。

FW100型高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司产品;LD4-2A型离心机,北京医用离心机厂;SU1510型扫描电镜,日立高新技术公司;DYP-990型研究型偏光显微镜,上海点应光学仪器有限公司;DZKW-4型电子恒温水浴锅,南昌市恒顺化验设备制造有限公司;X射线衍射分析仪,德国布鲁克仪器公司;DSC822^o型差示扫描量热仪,梅特勒-托利多股份有限公司;Vector 22型红外光谱仪,Bruker公司;RVA型快速黏度仪,瑞典波通瑞华仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 玛咖淀粉的提取

将玛咖切片洗涤浸泡,加适量的去离子水打浆,用滤布过滤,收集滤液,再加适量去离子水到滤渣中重复打浆并收集滤液,离心10 min,弃去上清液,收集沉淀物。反复水洗沉淀物,收集浆液并离心,得下层白色沉淀物,在40℃恒温烘箱里烘干,将烘干后的沉淀物研磨即得玛咖淀粉。

1.2.2 淀粉主要组成的测定

水分测定采用直接干燥法,具体方法参照GB 5009.3—2010《食品安全国家标准·食品中水分的测定》^[7];粗蛋白的测定采用燃烧法,具体方法参照GB 5009.5—2010《食品安全国家标准·食品中蛋白质的测定》^[8];灰分的测定参照GB/T 22427.1—2008《淀粉灰分测定》^[9];脂肪测定采用索氏脂肪抽提法,具体方法参照GB/T 22427.3—2008《淀粉总脂肪测定》^[10];直链淀粉测定采用混合标准曲线法,具体方法参见贾玉涛^[11]及国家标准GB/T 15683—2008《大米·直链淀粉含量的测定》^[12],直链淀粉含量(干基)为横坐标,吸光度为纵坐标,可得标准曲线的回归方程为 $y = 0.008x + 0.3017$, $R^2 = 0.9994$ 。

1.2.3 扫描电镜观察

取少量玛咖淀粉用无水乙醇分散处理并涂于硅片上,50℃下干燥后进行镀金固定,用扫描电子显微镜放大1000倍和2000倍观察淀粉颗粒形态。

1.2.4 偏光十字观察

参考杜双奎等^[13]的方法,用甘油、水的体积比为1:1作为溶剂,取适量淀粉制备成淀粉乳,滴于载玻片上,盖上盖玻片,于偏光显微镜(DMBA 400)下观察玛咖淀粉的偏光十字形态。

1.2.5 X射线衍射分析

采用自动X射线衍射仪测定。测定条件为管压为40 kV,电流为100 mA,测量角度 2θ 的范围是 $3^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° 。所得衍射峰根据峰的强度分解为结晶和非结晶两部分,结晶度则可用结晶峰面积与总面积的比值表示。使用Origin 7.5对衍射峰进行峰面积的积分计算,并最终计算得到玛咖淀粉的相对结晶度^[14-15]。

1.2.6 DSC差示扫描量热分析

参考文献^[16]的方法并稍作修改,取适量样品,用去离子水配制成质量分数为30%(干基)的淀粉乳,密封于铝坩埚中,室温平衡1 h后进行扫描。空白盘为对照,以 $5^\circ/\text{min}$ 的升温速率在 $25 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内进行扫描,气氛为 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 的高纯氮。记录样品的特征值起始糊化温度 T_0 、峰值糊化温度 T_p 、终止糊化温度 T_c 、糊化热焓 ΔH 。

1.2.7 红外光谱分析

在红外灯的照射下,将2 mg左右的玛咖淀粉放在玛瑙研钵中进行研磨处理,再加入150 mg的干燥溴化钾粉末充分混合后压成薄片,然后置于红外光谱仪内进行扫描。

1.2.8 快速黏度仪(RVA)测淀粉糊化性质

参考崔婷^[17]的实验方法,称取3 g玛咖淀粉样品(干基),与25 mL蒸馏水在30 s内充分混匀,使用RVA型快速黏度仪进行测定,在标准1模式下进行测定,其测定程序为:开始10 s内将转速由960 r/min迅速降至160 r/min,然后保持恒定,50℃保温1 min,以 $12^\circ/\text{min}$ 在3.75 min内从50℃升温至95℃,保温2.5 min,再以 $12^\circ/\text{min}$ 从95℃降温至50℃,保温1 min。

2 结果与讨论

2.1 玛咖淀粉的组成成分分析

玛咖淀粉的基本组成成分测定结果见表1。其中

蛋白质含量大于马铃薯淀粉(0.27%)和玉米淀粉(0.37%);脂肪含量介于马铃薯和玉米淀粉之间;直链淀粉含量与马铃薯淀粉接近^[18].直链淀粉含量对淀粉的溶解性、糊化特性和抗消化作用等均有显著影响^[19].

表 1 玛咖淀粉主要成分的含量

Tab.1 The contents of the basic-components of maca starch

成分	水分	蛋白质	灰分	脂肪	直链淀粉
含量/%	10.09	0.49	0.13	0.26	21.08

注:水分以湿基计算,蛋白质、灰分、脂肪和直链淀粉均以干基计算,直链淀粉与支链淀粉总和为 100%.

2.2 玛咖淀粉的颗粒大小和形貌

玛咖淀粉的扫描电镜照片结果如图 1 所示.

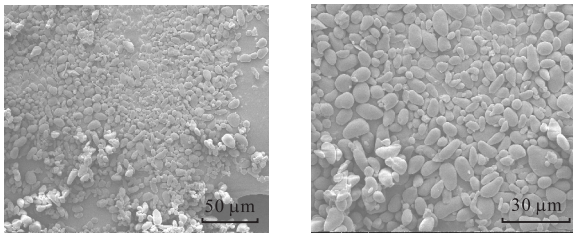


图 1 玛咖淀粉颗粒的扫描电镜照片

Fig.1 Scanning electron micrographs of maca starch

玛咖淀粉颗粒多呈棒状和圆形,淀粉颗粒较为完整,表面光滑,无明显层状结构.利用电镜标尺测得玛咖淀粉颗粒的粒径范围为 3.57 ~ 14.28 μm,平均粒径大致为 8.57 μm,比马铃薯淀粉(30.5 μm)、玉米淀粉(12.2 μm)、木薯淀粉(15.0 μm)的平均粒径都要小,属于小颗粒淀粉^[20].玛咖淀粉的小颗粒特性是由其遗传因素决定的,此外,与其恶劣的生长环境也有关系^[1].

2.3 玛咖淀粉的偏光十字

在偏光显微镜下放大 400 倍观察玛咖淀粉颗粒,其偏光十字的特征结果如图 2 所示.

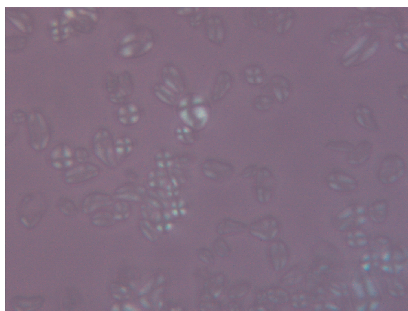


图 2 玛咖淀粉的偏光观察图片

Fig.2 Polarization cross of maca starch

由图 2 可知,玛咖淀粉颗粒有可见的偏光十字,且位于颗粒中央,呈“+”,与玉米淀粉颗粒的偏光十字相似^[21].这种偏光十字的视强度与淀粉颗粒的大小、结晶度和微晶取向相关^[22].可以用来鉴别淀粉品种,例如,马铃薯淀粉偏光十字的视强度最高,玉米、高粱和木薯淀粉视强度次之,小麦淀粉偏光十字不明显.

2.4 玛咖淀粉的 XRD 分析

图 3 为玛咖淀粉的 XRD 图谱.根据淀粉的 XRD 谱图的 2θ 角位置和强度特征,可将其分为 3 种结晶型式,即 A 型、B 型和 C 型. A 型模式是衍射角(2θ)在 15°、17°~18°和 23°的附近有衍射峰;B 型模式 2θ 在 5.6°、17.0°、22°和 24°处有衍射峰;而 C 型模式则是在 5.6°、15°、17°、18°和 23°处出现衍射峰,且衍射图谱表现为 A、B 型混合物^[23].

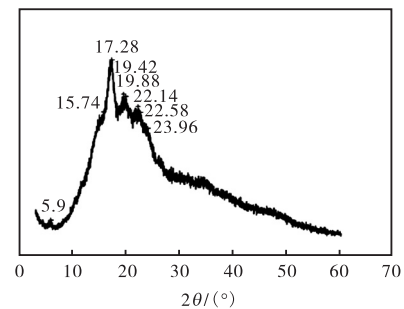


图 3 玛咖淀粉的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of maca starch

由图 3 可以看出,玛咖淀粉在衍射角 2θ 为 5.9°、15.74°、17.28°、19.42°、22.14°、22.58°和 23.96°处呈现强的衍射峰,属于 C 型淀粉.通过对衍射峰进行峰面积的积分计算,最终计算得到玛咖淀粉的结晶度为 49.22%.此外,玛咖淀粉在衍射角 19.88°(2θ)附近有吸收峰,这可能对应淀粉中的直链淀粉-脂类复合物^[24].

玛咖淀粉的结晶类型不同于玉米淀粉和马铃薯淀粉,玉米淀粉属于谷物类淀粉,呈现 A 型,而马铃薯淀粉属于块茎类淀粉,呈现 B 型^[20].淀粉的晶体类型和结晶度与其颗粒内部结晶区中的晶粒大小形状有关,晶粒越大,衍射峰越高,半峰宽越小.

2.5 玛咖淀粉的热焓特性

玛咖淀粉的 DSC 曲线如图 4 所示.由图 4 可知,玛咖淀粉的 T_0 为 46.9 °C, T_p 为 50.4 °C, T_c 为 54.8 °C,通过对峰面积的积分可以得出玛咖淀粉糊化过程的热焓值 ΔH 为 7.4 J/g.糊化温度范围较宽,为 7.9 °C,表明玛咖淀粉颗粒的分布较为分散,淀粉的

结晶度均一。相对于文献报道的玉米淀粉和马铃薯淀粉而言^[25],玛咖淀粉的糊化温度较低。而淀粉的糊化温度会受到淀粉的颗粒形态、结晶度、直链淀粉和支链淀粉的含量以及支链淀粉的链长等多种因素的影响^[26]。

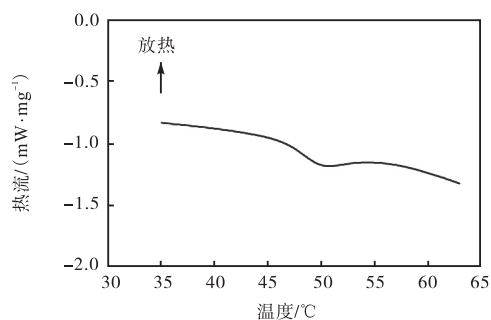


图4 玛咖淀粉的DSC曲线
Fig. 4 DSC curve of maca starch

2.6 玛咖淀粉的红外图谱分析

图5为玛咖淀粉的红外吸收光谱图。

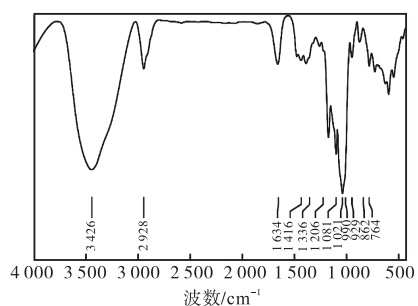


图5 玛咖淀粉的红外图谱
Fig. 5 The FT-IR spectrum of maca starch

由图5可知,玛咖淀粉在官能团区 3426 cm^{-1} 附近有一个强而宽的氢键缔合的O—H伸缩振动吸收峰; 2928 cm^{-1} 处有一个亚甲基的C—H不对称伸缩振动吸收峰; 1634 cm^{-1} 处为 H_2O 的弯曲振动吸收峰;而在指纹区 $1380\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为亚甲基的弯曲振动; 1081 cm^{-1} 处是与仲醇羟基相连的C—O的伸缩振动吸收峰; $1050\sim 970\text{ cm}^{-1}$ 处则为玛咖淀粉各羟基的C—O伸缩振动吸收峰和环醚C—O—C的吸收峰; 929 cm^{-1} 处是D-吡喃葡萄糖的环振动D型峰; 862 cm^{-1} 处为D-吡喃葡萄糖的 $\text{C}_1\text{—H}$ 弯曲振动(平展型)2a型峰; 764 cm^{-1} 处为D-吡喃葡萄糖的3型峰^[27]。玛咖淀粉的红外光谱结果表明,玛咖淀粉分子中含有伯、仲醇羟基的 $\alpha\text{-D}$ -吡喃环等特征结构。通过对红外光谱图 $1300\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波数段的淀粉特征峰进行解卷积处理,可得到 995 、 1022 和

1045 cm^{-1} 处的峰面积,其中 1045 cm^{-1} 与 1022 cm^{-1} 、 1022 cm^{-1} 与 995 cm^{-1} 的峰面积比值被看作是淀粉颗粒有序结构的指标, 1045 cm^{-1} 与 1022 cm^{-1} 的峰面积比值越大,有序度越高^[28]。

2.7 玛咖淀粉的黏度特性分析

图6为玛咖淀粉的RVA黏度曲线。由图6可知,当温度高于玛咖淀粉的起始糊化温度 $50.20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,淀粉颗粒开始溶胀,黏度开始突然升高,并不断上升,达到峰值,此时的峰值温度为 $90.45\text{ }^\circ\text{C}$,峰值黏度为 $4.353\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。在保温期,淀粉颗粒变软,在高温和搅拌的作用下破碎,黏度下降,当其降至最低值时的黏度称为谷值黏度。当温度开始下降时,淀粉分子又重新聚合,溶液又从溶胶态变为凝胶态,黏度开始有所回升,直至样品测定结束,此时的黏度称为最后黏度。峰值黏度和谷值黏度差值即为淀粉的崩解值,该值反映了淀粉的热糊稳定性;最后黏度与谷值黏度的差值为淀粉的回生值,该值反映了淀粉的冷糊稳定性和老化趋势^[17,29]。与张晓等^[30]中马铃薯淀粉的黏度特征值相比,玛咖淀粉的崩解值为 $2.618\text{ Pa}\cdot\text{s}$,小于马铃薯淀粉,表明玛咖淀粉具有较好的热糊稳定性;而玛咖淀粉的回生值为 $1.189\text{ Pa}\cdot\text{s}$,也小于马铃薯淀粉,说明玛咖淀粉具有较好的冷糊稳定性,不易老化。

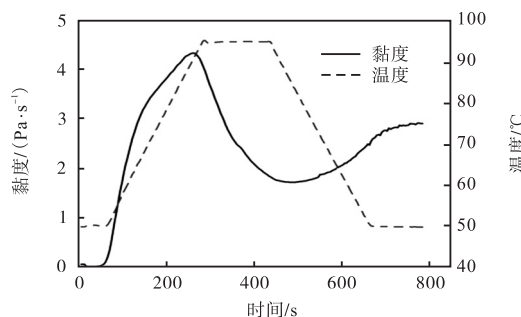


图6 玛咖淀粉的RVA黏度曲线图
Fig. 6 RVA viscosity curve of maca starch

3 结论

玛咖淀粉的蛋白质、直链淀粉均含量较高;玛咖淀粉颗粒粒径范围为 $3.57\sim 14.28\text{ }\mu\text{m}$,平均粒径约为 $8.57\text{ }\mu\text{m}$,其表面光滑,形状多呈棒状和圆形;有可见的呈“+”的偏光十字;玛咖淀粉为C型晶体结构,结晶度为 49.22% ;玛咖淀粉的热焓值为 7.366 J/g ;玛咖淀粉分子中含有伯、仲醇羟基的 $\alpha\text{-D}$ -吡喃环等特征结构;玛咖淀粉成糊温度为 $90.45\text{ }^\circ\text{C}$,峰值黏度为 $4.353\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。通过对玛咖淀粉的基本组成、结构特性、

热焓特性以及糊化性质的研究,为将来进一步开发新型的玛咖产品提供理论支持和帮助。

参考文献:

- [1] Gonzales G F, Gonzales C, Gonzales-Castaedn C. *Lepidium meyenii* (Maca): A plant from the highlands of Peru from tradition to science[J]. *Forsch Komplement-med*, 2009, 16(6): 373-380.
- [2] 杜萍,单云,孙卉,等. 云南玛咖营养成分分析[J]. *食品科学*, 2010, 31(24): 345-347.
- [3] 李磊,周昇昇. 玛咖的食品营养与安全评价及开发前景[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(5): 376-379.
- [4] 郝利民,鲁吉珂,巴建明,等. 云南栽培玛咖芥子油苷提取工艺的优化[J]. *食品与发酵工业*, 2013, 39(3): 202-205.
- [5] 周晓明,闫鹏,马凯,等. 响应面法优化超声波辅助提取玛咖总黄酮的工艺研究[J]. *新疆农业科学*, 2012, 49(8): 1414-1420.
- [6] 余龙江,金文闻. 玛咖干粉的营养成分及抗疲劳作用研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(1): 164-166.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.3—2010 食品安全国家标准·食品中水分的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [8] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.5—2010 食品安全国家标准·食品中蛋白质的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 22427.1—2008 淀粉灰分测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 22427.3—2008 淀粉总脂肪测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [11] 贾玉涛. 不同来源淀粉的提取及糊化性质研究[D]. 山东:山东农业大学, 2007.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 15683—2008 大米·直链淀粉含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [13] 杜双奎,赵佳,周丽卿,等. 蕨根淀粉颗粒形貌与糊化黏度特性[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(1): 69-72.
- [14] 陈翠兰,张本山,陈福泉. 淀粉结晶度计算的新方法[J]. *食品科学*, 2011, 32(9): 68-71.
- [15] 陈福泉,张本山,卢海风,等. X射线衍射在淀粉颗粒结晶度研究中的应用[J]. *食品科学*, 2010, 31(3): 284-287.
- [16] Rondán-Sanabria G G, Finardi-Filho F. Physical-chemical and functional properties of maca root starch (*Lepidium meyenii* Walpers) [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(2): 492-498.
- [17] 崔婷. 粟米淀粉特性及其化学改性研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2013.
- [18] 张根生,孙静,岳晓霞,等. 马铃薯淀粉的物化性质研究[J]. *食品与机械*, 2010, 26(5): 22-25.
- [19] 郭星,温其标. 测定直链淀粉含量的几种新方法[J]. *粮油加工与食品机械*, 2006(4): 87-89.
- [20] Mishr S, Rai T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(5): 557-566.
- [21] 郭神旺,王充,单玉琳,等. 甘肃主要杂豆淀粉理化特性分析[J]. *食品科学*, 2012, 33(15): 127-132.
- [22] 钟耕,李天真. 葛根淀粉颗粒性质的研究[J]. *中国粮油学报*, 2004, 19(5): 33-37.
- [23] 高嘉安. 淀粉与淀粉制品工艺学[M]. 北京:中国农业出版社, 2001.
- [24] Manek R V, Kunle O O, Emeje M O, et al. Physical, thermal and sorption profile of starch obtained from *Tacca leontopetaloides* [J]. *Starch-Stärke*, 2005, 57(2): 55-61.
- [25] 乔星,许凤,汤月昌,等. 奉化芋艿淀粉特性的研究[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(11): 182-187.
- [26] Singh J, Mccarthy O J, Singh H, et al. Morphological, thermal and rheological characterization of starch isolated from New Zealand Kamo Kamo (*Cucurbita pepo*) fruit: A novel source[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(2): 233-244.
- [27] 缪铭,江波,张涛. Kabuli 与 Desi 品种鹰嘴豆淀粉结构及功能性质的研究[J]. *吉林大学学报:工学版*, 2009, 38(6): 1495-1600.
- [28] Sevenou O, Hill S E, Farhat I A, et al. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2002, 31(1/2/3): 79-85.
- [29] 马亚君,姜欢,缪铭,等. 白果淀粉结构特征与糊化特性研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(3): 476-478.
- [30] 张晓,高德荣,吕国锋,等. 糯小麦与其它作物淀粉特性的比较研究[J]. *中国农业科学*, 2013, 46(11): 2183-2190.

责任编辑: 郎婧