孙美红,赵雅,高振峰,等.山西不同中晚熟粳糯高粱淀粉结构及糊化特性差异分析[J].山西农业大学学报(自然科学版),2024,44(6):116-128.
Sun M H, Zhao Y, Gao Z F, et al. Analysis of differences in starch structure and gelatinization characteristics among different mid to late maturing glutinous sorghum varieties in Shanxi Province[J]. Journal of Shanxi Agricultural University(Natural Science Edition), 2024,44(6):116-128.
doi: 10.13842/j.cnki.issn1671-8151.202406019

山西不同中晚熟粳糯高粱淀粉结构及糊化特性差异分析

孙美红[1],赵雅[2],高振峰[2],白文斌[3*]

(1.山西农业大学 科研管理部,山西 太原 030031;2.山西农业大学 食品科学与工程学院,山西 太原 030031;
3.山西农业大学 高粱研究所,山西 晋中 030600)

摘　要:[目的]探究山西优势高粱品种资源淀粉结构及其与糊化特性之间的互作关系,并在此基础上明确影响淀粉糊化特性的主要结构特征,可为山西优质高粱品种选育和加工利用提供参考依据。[方法]选取6个山西不同中晚熟粳糯高粱品种(粳高粱:晋杂22(JZ22)、黑粱120(HL120)、晋杂2001(JZ2001)、晋杂12(JZ12);糯高粱:晋糯3(JN3)、晋白糯1(BN1)),研究其淀粉的分子量、磷酸化水平、分支度、链长分布、粒度、X-射线衍射图谱、核磁共振图谱、微观结构、糊化特性,并分析不同高粱品种淀粉结构和糊化特性差异以及导致这些差异的可能原因。[结果]6个品种中以HL120淀粉糊化焓最小(1.71 J•g^{-1}),且糯高粱淀粉糊化焓高于粳高粱,其相变峰值温度大于70 ℃;高粱淀粉的磷酸化主要发生在葡萄糖第3号碳位(C3)上,并以BN1、JN3和JZ12在C3处的磷酸化水平最高,显著高于其它品种;2个糯高粱品种的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、z均分子量(Mz)峰值分子量(Mp)、分支度均高于粳高粱,但多分散性指数(Mw/Mn)却较低,说明依据Mw/Mn可明显区分开粳糯高粱,且糯高粱淀粉分子质量分布较为均匀;不同品种淀粉粒径普遍分布在5.92~35.3 μm,但JN3的所有粒径表征参数值均明显大于其它品种;X射线衍射图谱和核磁共振波谱均表明高粱淀粉属于A型淀粉;高粱淀粉糊化特性与淀粉分子量特征、分支度及23.5°衍射角强度显著相关。[结论]不同粳糯高粱品种淀粉结构存在一定差异,且淀粉分子量特征、分支度和结晶度与其糊化特性密切相关,生产中需根据不同品种淀粉结构和糊化特性来选择其适宜的加工用途,进而促进产品品质的提升和推动加工品种专用化。

关键词:高粱; 淀粉结构; 糊化特性; 相关分析
中图分类号:S514;S377　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1671-8151(2024)06-0116-13

高粱作为重要的C4作物,因其耐盐碱、抗旱、耐贫瘠能力突出,具有不与主粮争地、争水的突出特点,在我国边际农田、中下等农田和盐碱地开发利用方面发挥着重要作用[1-3]。同时高粱富含多种营养元素及功能成分,有降血糖、降低胆固醇、抗癌和延缓衰老等诸多生理功能[4-6],且粮食短缺的年代还曾是我国的主粮作物,在保障我国粮食安全和《"健康中国"2030规划纲要》实施方面具有重要作用。

淀粉作为高粱籽粒的重要组成成分,不同品种中其含量约为50%~81%[7-8],大量研究表明高粱淀粉结构和理化特性在影响高粱加工特性和产品品质的同时,还存在明显的品种差异[9-12],因此,为使不同品种的高粱淀粉得到具体应用和推动特定加工领域的品种专用化进程,对其进行深入的研究是非常必要的。

近年来研究者已从高粱淀粉含量、淀粉直/支比、抗性淀粉含量、热力学性质、理化特性、消化特性、微观结构、定向调控和发酵/热加工过程中的特性变化等方面进行了大量研究[13-17],明确了一些高粱品种淀粉特性与白酒、黄酒、食醋及食品品质之间的关系,且发现不同高粱的淀粉颗粒形态、结晶度以及糊化热焓值有显著差异[18-20],说明淀粉的结构特性很大程度上决定了淀粉的理化特性,但

收稿日期:2024-06-09　　**修回日期**:2024-09-01
基金项目:国家谷子高粱产业技术体系高粱产品加工岗(CARS-06-14.5-A30);山西省现代农业杂粮产业技术体系项目(2024CYJSTX03-16);中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX20231C012)
作者简介:孙美红(ORCID:0009-0009-8665-9984),副研究员,E-mail: 445621658@qq.com
*通信作者:白文斌(ORCID:0009-0006-8616-2669),副研究员,研究方向:高粱栽培与产品加工,E-mail: baiwenbin1983@126.com

已明确淀粉结构的高粱品种数量同登记品种数量相比还存在较大差距[1],特别是山西依据本省产区气候特点选育的多数中晚熟粳糯高粱品种淀粉结构还不清楚,在一定程度上限制了其在不同加工领域的品种专用化进程。

因此,本研究选择了目前山西主推品种(晋杂22、晋糯3号)和团队前期发现的极具推广潜力的品种(晋白糯1号、黑粱120、晋杂2001、晋杂12),研究不同品系籽粒中淀粉分子量、链长分布、分支度、支直比、磷酸化水平、结晶度、微观结构、糊化特性差异,旨在揭示山西中晚熟粳糯高粱品种淀粉结构和糊化特性差异,为后期高粱新品种选育和不同品种淀粉特定深加工利用提供参考依据。

1　材料与方法

1.1　供试材料与主要试剂

6个不同高粱品系晋杂22号(JZ22)、晋糯3号(JN3)、晋白糯1号(BN1)、黑粱120(HL120)、晋杂2001(JZ2001)、晋杂12(JZ12),均于2022年9月28日收获于山西农业大学高粱研究所东白试验基地。氢氧化钠、盐酸、氢氧化钾、无水乙醇、醋酸钠、异淀粉酶、硼氢化钠均为分析纯;葡萄糖-6-磷酸、普鲁兰DXT混合标品为色谱级。

1.2　主要仪器和设备

Thermo ICS5000(Dionex, Thermo Scientific, Waltham, US)离子色谱仪;差示热值扫描仪(TA Instruments Q2000);X射线衍射仪(Rigaku Corporation,日本);高分辨场发射扫描电子显微镜(蔡司,Zeiss Merlin Compact);马尔文激光粒度仪Matersizer 3000(Malvern Instruments Ltd, 英国);核磁共振仪(Bruker BioSpin GmbH);液相系统为U3000(Thermo,美国)。

1.3　试验方法

1.3.1　高粱淀粉的提取

不同高粱品种经脱皮后,参照高菲等[21]描述的碱法提取法提取不同高粱品种淀粉,并用于后续分析。

1.3.2　不同品种高粱淀粉的糊化特性测定

取1.3.1中提取好的淀粉样品3.0 mg(精确至0.01 mg)于样品盘中,参照李祥栋等[22]描述的糊化温度测定方法进行测定,并通过Universal Analysis/Proteus Thermal Analysis软件分别计算出样品相变过程的起始温度(To)、峰值温度(Tp)、终止温度(Tc)和糊化焓(ΔH)。

1.3.3　不同品种高粱淀粉的磷酸化水平测定

(1)样品前处理

取1.3.1中淀粉样品50 mg置于装有300 μL 0.7 mol·L^{-1} HCl的2.0 mL离心管中,95 ℃、120 r·min^{-1}震荡2 h冷却后,加入300 μL 0.7 mol·L^{-1} KOH中和10 min;并在中和结束后于12 000 r·min^{-1}室温离心5 min,收集上清液转移到新的离心管中,备用。

(2)色谱系统

采用Thermo ICS5000(Dionex, Thermo Scientific,英国)离子色谱系统中的电化学检测器对淀粉磷酸化水平进行分析检测。

(3)色谱条件

固定相:CarboPac™ PA1(250×4.0 mm);流动相为A:H_2O,B:100 mmol·L^{-1}NaOH;进样量为10 μL,流速为1.0 mL·min^{-1},柱温为30 ℃。洗脱梯度:0 minA相/B相(95∶5V/V),9 minA相/B相(95∶5V/V),20 minA相/B相(0∶100 V/V),30 minA相/B相(0∶100 V/V),30.1 min A相/B相(95∶5 V/V),45 minA相/B相(95∶5 V/V)。

1.3.4　不同品种高粱淀粉的分子量大小测定

(1)　样品测定

称取已纯化淀粉样品5 mg,加入5 mL二甲基亚砜(DMSO),于90 ℃加热溶解3 h后,使用凝胶色谱-示差系统(液相系统为U3000(Thermo, 美国),示差检测器为OPTILAB T-rex(Wyatt technology, 美国),λ=663.7 nm)对不同样品淀粉分子量进行检测分析,其中固定相为凝胶排阻色谱柱(Ohpak SB-805 HQ(300×8 mm));柱温60 ℃;进样量200 μL;流动相为0.5%LiBr,DMSO;流速0.3 mL·min^{-1};洗脱梯度:等度120 min;DMSO溶液:dn/dc值0.07 mL·g^{-1}

(2)　标准曲线绘制

称取不同分子量标准品2.5 mg(表1),加入1 mL流动相(0.5%LiBr,DMSO)溶解后,使用凝胶色谱-示差系统,在与样品测定相同色谱条件下进行检测分析,并绘制标准曲线。

1.3.5　不同品种高粱淀粉的链长分布分析

参照郑发英等[23]描述的方法进行样品前处理和色谱分析,其中色谱分析中的柱温、流速和洗脱梯度分别调整为80 ℃、0.8 mL·min^{-1}和等度

60 min。

表1 不同分子量标准品信息

Table1 Information on standards with different molecular weights

序号 Number	名称 Name	MW/Da
1	普鲁兰 DXT350	342
2	普鲁兰 DXT3K	3 650
3	普鲁兰 DXT21K	21 000
4	普鲁兰 DXT130K	131 400
5	普鲁兰 DXT600K	610 500
6	普鲁兰 DXT820K	821 700
7	普鲁兰 DXT3755K	3 755 000

注:标准品来自APSC

Note: standard products purchased from APSC

1.3.6 不同品种高粱淀粉的聚合度分析

参照李祥栋等[22]链长检测中描述的样品前处理和色谱条件进行聚合度分析。

1.3.7 不同品种高粱淀粉的分支度测定

称取已纯化淀粉5 mg于装有1 mL D6-DMSO的EP管中,80 ℃加热过夜后于室温12 000 r·min^{-1}离心10 min,收集取上清液后加入到核磁管中,采用1H核磁共振分析方法对样品分支度进行检测,扫描次数为32,共振射频为500.23 MHz,核磁谱为1 H。

1.3.8 不同品种高粱淀粉的粒径差异测定

参照李祥栋等[22]描述的粒度检测方法测定不同品种高粱淀粉粒径差异。

1.3.9 不同品种高粱淀粉微观结构分析

参照李祥栋等[22]描述的淀粉扫描电镜观察方法对不同高粱品种淀粉微观结构进行观测。

1.3.10 不同品种高粱淀粉晶体特性分析

参照李祥栋等[22]描述的淀粉XRD衍射分析方法分析不同高粱品种淀粉晶体特性差异。

1.4 数据分析

采用SPSS 17.0软件中Duncan's法进行多组样本间差异显著性分析;采用Origin 2018绘制柱形图、柱形堆积图和折线图。

2 结果与分析

2.1 不同中晚熟粳糯高粱品种淀粉糊化特性差异

由表2可知:不同品种淀粉相变发生过程中的起始温度、最高温度以及相变终止温度均存在一定差异,其中以粳、糯高粱间差异最大;糯高粱淀粉(JN3和BN1)从悬浮态向凝胶态转化所需的能量(糊化焓△H)显著高于粳高粱(JZ22、JZ2001、JZ12、HL120),且以BN1糊化焓最高为5.695 J·g^{-1};不同粳高粱中以HL120的糊化焓最小(1.71 J·g^{-1}),显著低于其它品种,但其淀粉相变的起始温度、峰值温度和终止温度同JZ22相比无显著差异,且HL120淀粉相变的峰值温度和终止温度显著高于JZ2001和JZ12;糯高粱JN3和BN1相比,虽然二者淀粉的相变起始温度和终止温度差异不显著,但BN1淀粉的相变峰值温度(78.40 ℃)显著高于JN3,说明同JN3相比BN1淀粉开始快速糊化时需要较高温度。因此,推荐6个品种糊化时采用相变峰值温度来进行快速糊化。

表2 山西不同中晚熟粳糯高粱品种糊化温度差异

Table 2 Differences in gelatinization temperature among different mid to late maturing glutinous sorghum varieties in Shanxi Province

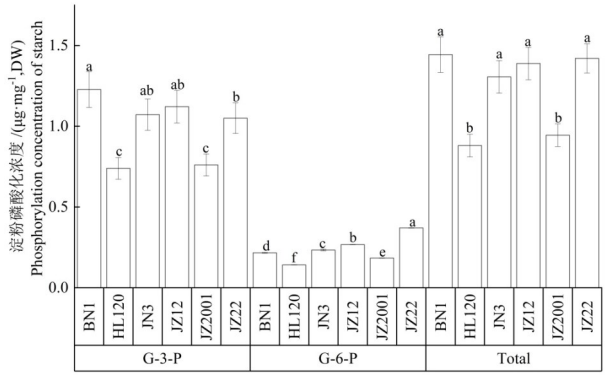
高粱 Sorghum	糊化焓△H/(J·g^{-1}) Gelatinization enthalpy	相变峰值温度Tp/℃ Temperature peak of phase transition	相变起始温度To/℃ Start temperature of phase transition	相变终止温度Tc/℃ Final temperature of phase transition
JZ22	2.73±0.03f	73.23±0.15c	65.10±1.95bc	79.40±0.79b
HL120	1.71±0.01e	72.97±0.40c	62.10±1.86cd	78.40±0.78b
JZ2001	2.91±0.00d	70.47±0.35d	61.60±1.85cd	76.50±0.77c
JZ12	2.47±0.01c	70.50±0.30d	59.10±1.77d	76.90±0.77c
JN3	5.24±0.00b	74.97±0.40b	67.70±2.03ab	82.50±0.83a
BN1	5.70±0.01a	78.40±0.36a	70.60±2.12a	83.90±0.84a

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)

Note: Different lower case letters show significant difference at the 0.05 level in the same column

2.2　不同中晚熟粳糯高粱品种淀粉磷酸化水平差异

淀粉磷酸化可对其黏度、渗透性、凝胶性和吸水性等理化性能产生影响,且其经磷酸酯化形成的变性淀粉在食品、医药等领域具有较好的应用潜力[24]。6个不同高粱品种淀粉的磷酸化主要发生在葡萄糖第3号碳位(C3)上,且以BN1品种C3上的磷酸化水平最高,其次为JZ12;6个品种中以HL120的磷酸化水平较低,虽然其在C3上的磷酸化水平显著低于其它品种,但在葡萄糖第6号碳位(C6)上的磷酸化水平却高于JZ2001;JZ22品种淀粉在C6上的磷酸化水平显著高于其它品种,但其在C3上的磷酸化水平却显著低于BN1和JZ12,说明不同品种淀粉在C6上的磷酸化水平差异较大,但其磷酸化发生主要以C3为主(图1)。另外,从整体磷酸化水平来看,6个品种中以JZ2001和HL120的磷酸化水平较低,显著低于其余4个品种,但4个品种(BN1、JN3、JZ22和JZ12)间的总体磷酸水平差异不显著(图1)。



G−3−P和G−6−P表示磷酸基团结合在葡萄糖残基的C3和C6上

G−3−P and G−6−P represent phosphate groups binding to C3 and C6 of glucose residues, respectively

图1　山西不同中晚熟粳糯高粱品种淀粉磷酸化水平差异

Fig.1　Differences in starch phosphorylation levels among different mid to late maturing glutinous sorghum varieties in Shanxi Province

2.3　不同中晚熟粳糯高粱品种淀粉分子量差异

由表3可知,糯高粱(BN1和JN3)淀粉的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和z均分子量(Mz)均显著高于粳高粱,且2个糯高粱品种间除多散性指数差异不显著外,其余分子结构参数均呈现显著差异;4个粳高粱品种中,以JZ2001的Mn、Mw、Mz最小,但其峰值分子量(Mp)显著高于其余品种;依据Mw/Mn可明显区分开粳糯高粱,且粳高粱的Mw/Mn显著高于糯高粱,说明糯高粱淀粉的分子量大小较为集中,分子质量分布较为均匀;从z均旋转半径来看,6品种中同样以糯高粱的Rz值显著高于粳高粱,且以JN3的z均旋转半径为最大,其次为BN1,间接反映出糯高粱淀粉具有较高的分支度;4个粳高粱中则以JZ22的Rz最大(238.144 nm),其次为JZ12(237.943 nm),JZ2001最小(230.899 nm),说明JZ22淀粉的分支度高于其它品种。

另外,从分子构型(图2)上来看,虽然粳糯高粱品种淀粉分子构型均为球形,但仍存在一定差异;糯高粱品种(BN1和JN3)分子构型图中的斜率分别为0.17和0.15,高于粳高粱,说明其球型程度弱于粳高粱;4个粳高粱品种中JZ22、JZ2001、HL120品种的斜率接近分别为0.07、0.08和0.08,但JZ12的斜率为0.10,高于其它3个品种,说明其淀粉的球形程度较弱。

2.4　不同中晚熟粳糯高粱品种淀粉链长分布及聚合度差异

不同粳高粱品种以JZ2001淀粉支/直比最大为3.13,其次为JZ12(2.96),而JZ22(2.89)则和HL120(2.81)接近,说明4个粳高粱品种中以JZ2001支链淀粉含量最高(表4)。

对4个粳高粱品种淀粉中的支链淀粉短链(DP≤40)、支链淀粉中长链(40<DP≤200)及直链淀粉(DP>200)的分布情况进行统计(表4),发现不同品种支链淀粉链长均以短链居多,其次为直链,而支链淀粉中中长链分布数量则最少;在DP≤40范围(即分子量≤6 633.60),JZ2001和JZ12的分布数量较多,其峰面积分别为55.40%和54.83%,显著高于JZ22(53.90%)和HL120(53.05%);在40<DP≤200范围内JZ22、HL120和JZ2001支链淀粉中的中长链数量无显著差异,但均显著高于JZ12;4品种淀粉平均聚合度大小为JZ12>JZ22>HL120>JZ2001,说明JZ12淀粉的粘度较大,具有较强的水合能力。

对6个高粱品种的支链淀粉链长分布进行分析(图3),发现不同高粱品种支链淀粉链长分布可在DP 6~35和DP 36~60范围内形成2个峰,且均在DP 6~35范围峰最大,链长均集中在DP 10~17;相同聚合度(DP)下糯高粱(BN1和JN3)支链

表3 山西不同中晚熟粳糯高粱品种淀粉的分子结构参数

Table 3 Molecular structural parameters of starch in different mid to late maturing glutinous sorghum varieties in Shanxi Province

高粱 Sorghum	Mn/kDa	Mp/kDa	Mw/kDa	Mz/kDa	Polydispersity (Mw/Mn)	Rz/nm
JZ22	44 594.466±0.171d	245 083.670±0.233d	160 016.078±0.310c	470 737.176±0.877c	3.588±0.354a	238.144±0.079c
HL120	36 604.883±0.189e	236 182.810±0.239f	135 331.265±0.319e	392 975.506±0.883e	3.697±0.370a	233.768±0.084e
JZ2001	31 127.822±0.179f	250 213.550±0.253a	125 642.798±0.320f	388 153.593±0.888f	4.036±0.367a	230.899±0.087f
JZ12	45 872.993±0.187c	245 986.214±0.248c	159 579.158±0.343d	424 254.851±0.958d	3.479±0.391a	237.943±0.088d
JN3	131 773.440±0.199a	248 867.179±0.238b	270 378.588±0.382a	550 936.398±1.077a	2.052±0.431b	248.385±0.091a
BN1	102 356.909±0.183b	240 212.083±0.231e	234 456.390±0.363b	519 033.629±1.021b	2.291±0.407b	247.321±0.087b

注:Mn:数均分子量;Mw:重均分子量;Mz:z均分子量;Mp:峰值分子量,是指含量最多的组份片段的分子量;Mw/Mn:多分散指数;Rz为z均旋转半径。1 kDa=10^3 g•mol^{-1}。同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)

Note:Mn: Number average molecular weight; Mw: Weight average molecular weight; Mz: average molecular weight of z; Mp: Peak molecular weight, refers to the molecular weight of the component fragment with the highest content; Mw/Mn: Polydispersity index; Rz is the average rotation radius of z. Different lower case letters show significant difference at the 0.05 level in the same column

淀粉对应链长峰面积均高于粳高粱,但其平均聚合与JZ22和HL120差异不显著;6个品种中同样以JZ2001支链淀粉的平均聚合度最小为19.45(图3)。

2.5 不同品种高粱淀粉的分支度差异

由图4可见:淀粉α-1,4-糖苷键和α-1,6-糖苷键的峰分别出现在δ=5.12 ppm附近和δ=4.78 ppm附近;不同品种淀粉α-1,4-糖苷键的吸收峰均较为明显,且以JZ12峰面积最大,其次为BN1,说明6个不同高粱品种中支链淀粉分支度存在明显差异;糯高粱JN3与BN1相比,JN3淀粉α-1,4-糖苷键吸收峰峰面积降低了5.29%,但α-1,6糖苷键吸收峰的峰面积却提高了1.75%,说明JN3支链淀粉具有较高的分支度,其支链淀粉由更多分支链组成(表5)。

2.6 不同品种高粱淀粉的粒度及微观结构差异

不同品种淀粉粒径普遍分布在5.92~35.30 μm,且粒度分布图均呈现出单一峰(图5);6个品种除JZ12淀粉最大颗粒粒径为9.86 μm外,其余品种均为11.20 μm;粒度分布数达到50%对应的粒径值Dx(50)以JN3最大(18.00 μm),其次为JZ2001(16.70 μm)和BN1(16.50 μm),以JZ12最小(15.40 μm)(图6);不同品种间的体积平均径D(4,3)、表面积平均径D(3,2)、数量平均径D(1,0)及粒径值Dx10、Dx50和Dx90均存在较大差异,且均以JN3最大,其次为JZ2001、BN1;4个粳高粱品种中以JZ2001粒径最大,其次为JZ22,以JZ12粒径最小,说明不同品种在直链或支链淀粉含量无显著差异的情况下,淀粉其它精细结构差异亦可导致其粒径上存在显著差异(图6)。

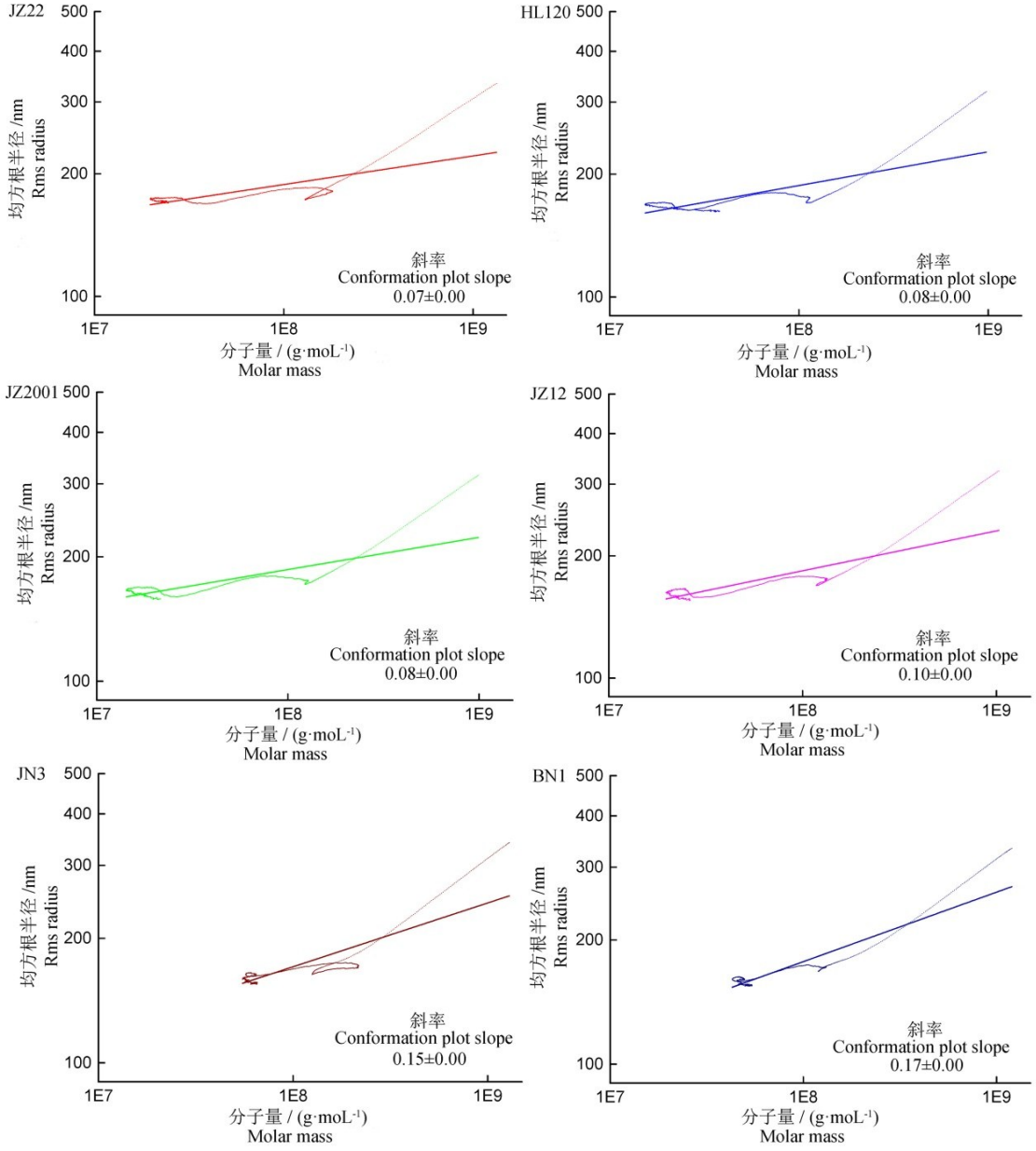
表4 不同粳高粱品种淀粉链长分布及聚合度差异

Table 4 Differences in starch chain length distribution and polymerization degree among different varieties of non-glutinous sorghum

粳高粱 Non-glutinous Sorghum	Peak1_area/% DP<40	Peak2_area/% 40<DP<200	Peak3_area/% DP>200	支/直链比 Amylopectin to amylose ratio	平均聚合度 Average degree of polymerization
JZ22	53.90±0.40b	20.43±0.20a	25.69±0.51a	2.89	941.86±8.48b
HL120	53.05±0.40c	20.74±0.21a	26.23±0.52a	2.81	650.93±5.86d
JZ2001	55.40±0.42a	20.43±0.20a	24.19±0.48b	3.13	754.22±6.79c
JZ12	54.83±0.41a	19.94±0.19b	25.26±0.50a	2.96	994.90±8.95a

注:Peak1:支链淀粉中的短链;Peak2:支链淀粉中的中长链;Peak3:直链淀粉含量;同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)

Note:Peak1: short chain in branched starch; Peak2: Medium to long chains in branched starch; Peak3: Amylose content. Different lower case letters show significant difference at the 0.05 level in the same column



以分子量为横坐标,以均方根半径为纵坐标,其斜率可以作为分子构型的参考,斜率=1表示分子为棒状,斜率为0.5~0.6表示无规则线团,斜率<1/3表示球形

Using molar mass as the horizontal axis and R M. S. radius was the y-axis, and its slope served as a reference for molecular configuration. A slope of 1 indicated that the molecule was rod-shaped; a slope of 0.5~0.6 indicated irregular clusters, and a slope of<1/3 indicated spherical shape

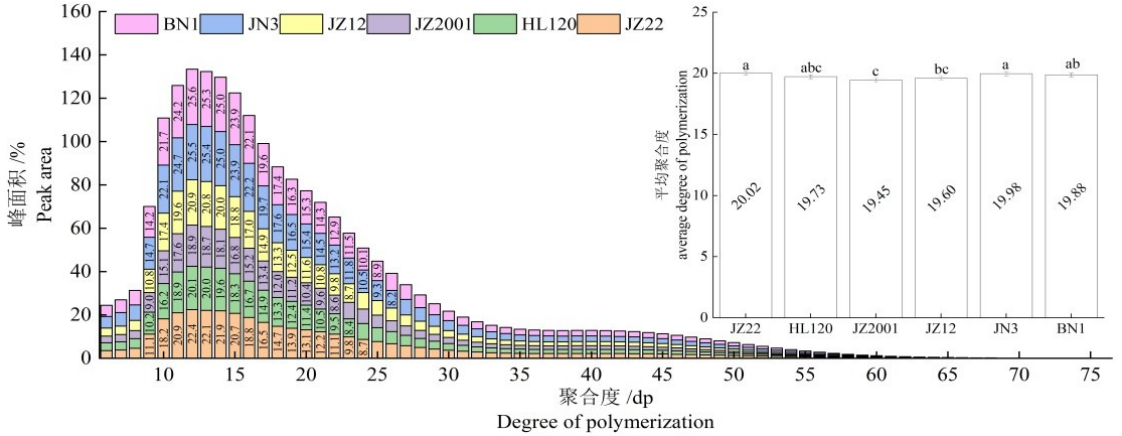
图2　不同高粱品种淀粉分子构型图

Fig.2　Starch molecular configuration diagram for different sorghum varieties

SEM扫描结果显示,不同品种淀粉颗粒大小不一,形貌无明显差别,多为不规则和多面性,棱角较为明显,表面凹陷,单粒,部分颗粒表面呈蜂窝状,且糯高粱蜂窝眼数量较多,这些孔洞有利于水分子进入淀粉内部从而促进淀粉的吸水膨胀(图7)。

2.7　不同品种高粱淀粉的XRD衍射分析

由表6和图8可知,6个高粱品种均在衍射角(2θ)15°、17°、18°和23.5°有强特征衍射峰,说明其晶体类型均为A型;6个品种虽然以JN3、JZ22和HL120淀粉结晶度最高,且无显著差异,但3个品种在不同衍射角下的信号强度存在一定差异;品种JN3在15°和23.5°下的峰面积显著JZ22和



不同小写字母表示表示差异显著($P<0.05$)

Different lower case letters show significant difference at the 0.05 level

图3 不同高粱品种支链淀粉链长分布及平均聚合度

Fig.3 Distribution of branched starch chain length and average degree of polymerization in different sorghum varieties

表5 不同粳糯高粱中支链淀粉分支度差异

Table 5 Differences in branching degree of branched starch in different glutinous sorghum varieties

高粱 Sorghum	峰面积 Peak area		归一化 Normalization		分支度/% Branched degree
	α-1,4-糖苷键 1,4-linkage	α-1,6-糖苷键 1,6-linkage	α-1,4-糖苷键 1,4-linkage	α-1,6-糖苷键 1,6-linkage	
JZ22	274 054.17±3014.60e	15 602.09±31.20e	1.00	0.06	5.39±0.02c
HL120	306 784.54±3374.63c	13 977.46±27.95f	1.00	0.05	4.36±0.01f
JZ2001	299 962.10±3299.58d	16 330.92±32.66d	1.00	0.05	5.16±0.02d
JZ12	352 977.19±3882.75a	18 484.09±36.97c	1.00	0.05	4.98±0.01e
JN3	298 606.34±3284.67d	22 670.60±45.34a	1.00	0.07	6.94±0.02a
BN1	314 415.23±3458.57b	22 281.69±44.56b	1.00	0.07	6.73±0.02b

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)

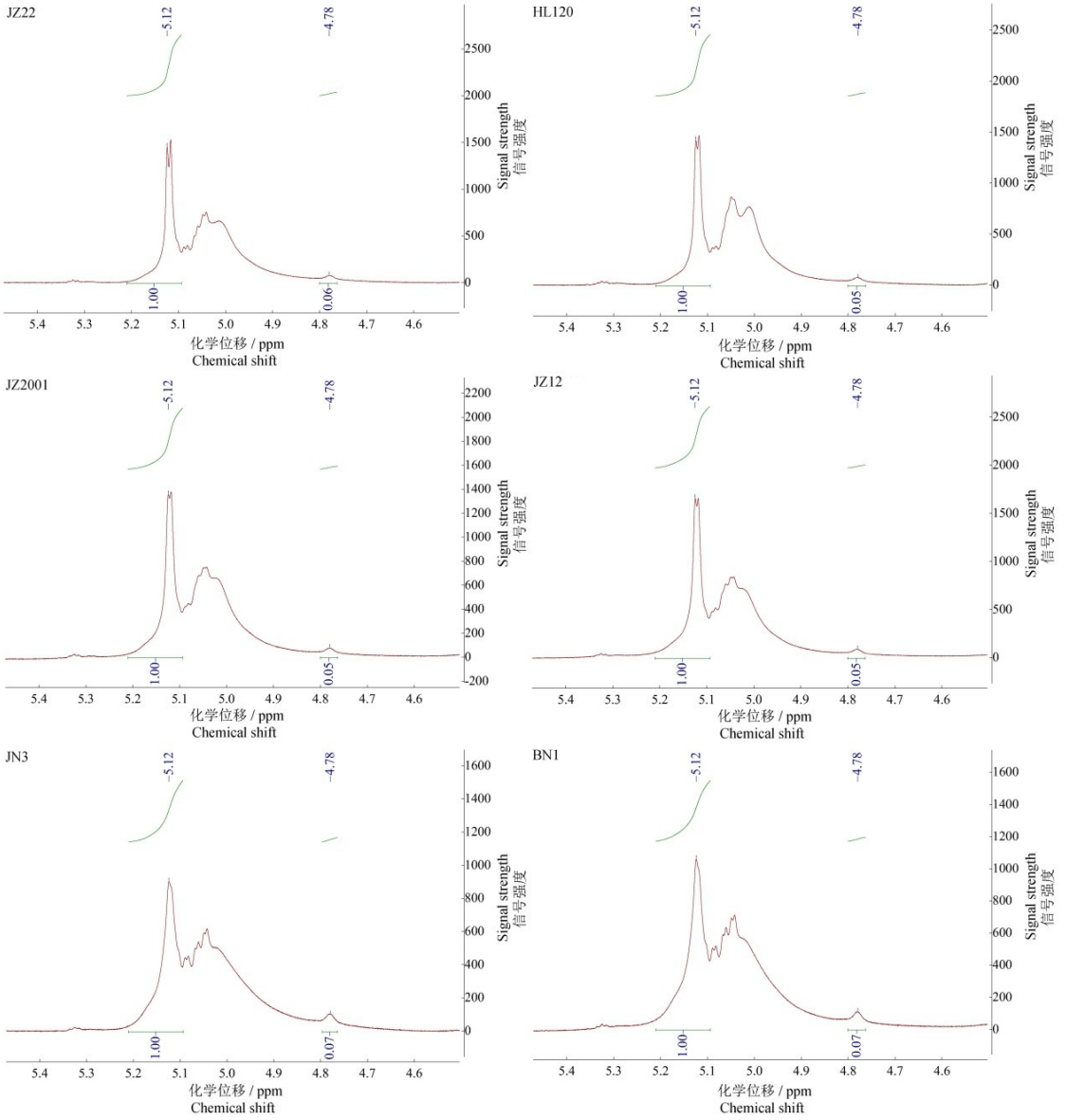
Note: Different lower case letters show significant difference at the 0.05 level in the same column

HL120,而HL120则在17°下最高;BN1与JN3相似均在15°和23.5°下表现出较强信号,但差异不显著,推断15°和23.5°可能为区别粳糯高粱淀粉的X射线特征衍射角。另外,发现不同高粱品种还在20°下有明显特征峰,而该峰为B型淀粉特征峰,说明不同高粱品种中还含有一定的B型淀粉,且6个品种中粳高粱淀粉此处的信号强度明显高于糯高粱淀粉,并以HL120为最强(表6)。

表6 不同粳糯高粱品种淀粉的X射线衍射结果

Table 6 X-ray diffraction results of starch in different glutinous sorghum varieties

高粱 Sorghum	衍射强度/% Diffraction intensity					结晶度/% Degree of crystallinity	淀粉类型 Crystal pattern
	15°	17°	18°	20°	23.5°		
JZ22	3.50±0.07c	5.10±0.15e	7.90±0.08b	1.60±0.00b	6.60±0.26b	19.80±0.59ab	A
HL120	4.30±0.09b	11.30±0.34a	1.90±0.02f	2.10±0.01a	6.70±0.27b	20.85±0.63a	A
JZ2001	2.70±0.05d	2.80±0.08f	9.30±0.09a	0.60±0.00e	6.90±0.28b	18.19±0.55c	A
JZ12	2.70±0.05d	7.40±0.22c	3.00±0.03e	1.30±0.00c	6.10±0.24c	17.00±0.51d	A
JN3	4.40±0.09a	6.20±0.19d	6.60±0.07c	0.70±0.00d	7.90±0.32a	20.44±0.61ab	A
BN1	4.20±0.08ab	7.80±0.23b	4.20±0.04d	0.20±0.00f	7.70±0.31a	19.40±0.58b	A



δ=5.12 ppm为α-1,4-糖苷键出峰位移,δ=4.78 ppm为α-1,6-糖苷键出峰位移

δ=5.12 ppm represents the α-1,4-glycosidic bond displacement, and δ=4.78 ppm represents the α-1,6-glycosidic bond displacement

图4　不同粳糯高粱品种支链淀粉1H核磁共振化学位移峰图

Fig.4　1H nuclear magnetic resonance chemical shift peaks of branched starch in different non-glutinous sorghum varieties

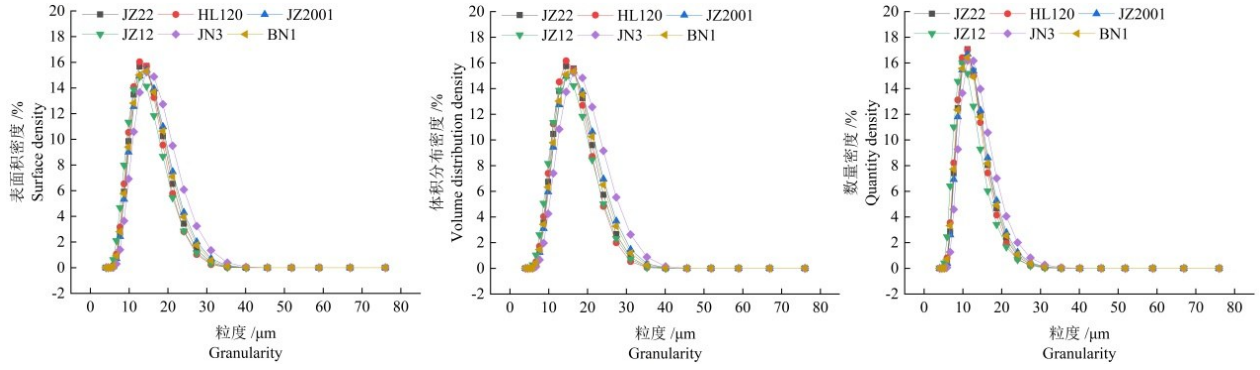
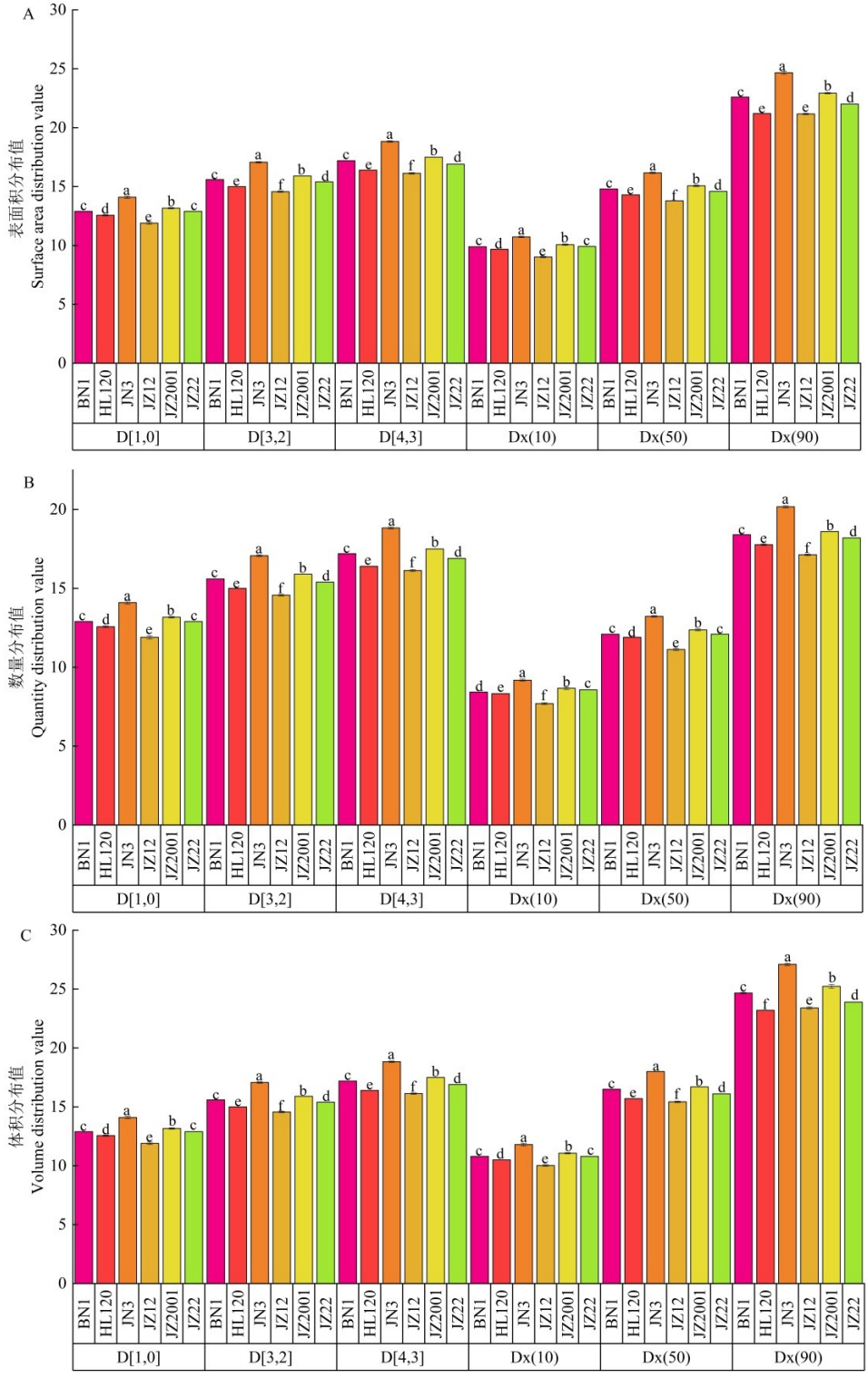


图5　不同高粱品种淀粉粒度分布

Fig.5　Starch particle size distribution of different sorghum varieties



Dx(10),Dx(50),Dx(90)粒径的体积分布/表面积分布/数量分布下累计值,即样品中小于该值的颗粒占了样品总体积分布/表面积分布/数量分布的10%,50%或90%。D[4,3],D[3,2],D[1,0]分别代表体积加权平均值(Volume weighted mean)、表面积加权平均值(Surface weighted mean)和数量加权平均值(Quantity weighted mean)

Dx(10), Dx(50), Dx(90) indicate that particles smaller than this value in the sample account for 10%, 50%, or 90% of the total volume distribution/surface area distribution/quantity distribution of the sample. D[4,3], D[3,2], D[1,0] represent volume weighted mean, surface weighted mean, and quantity weighted mean, respectively

图6 不同高粱品种粒径分布差异

Fig.6 Differences in particle size distribution among different sorghum varieties

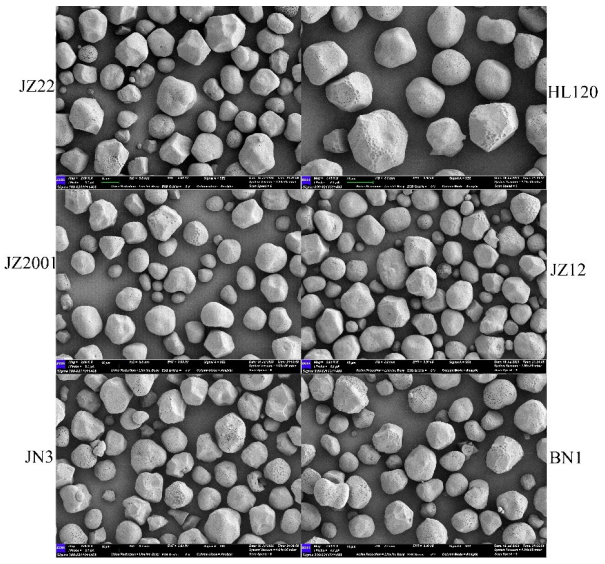


图7　不同高粱品种淀粉颗粒扫描电镜结构

Fig.7　Scanning electron microscopy structure of starch granules in different sorghum varieties

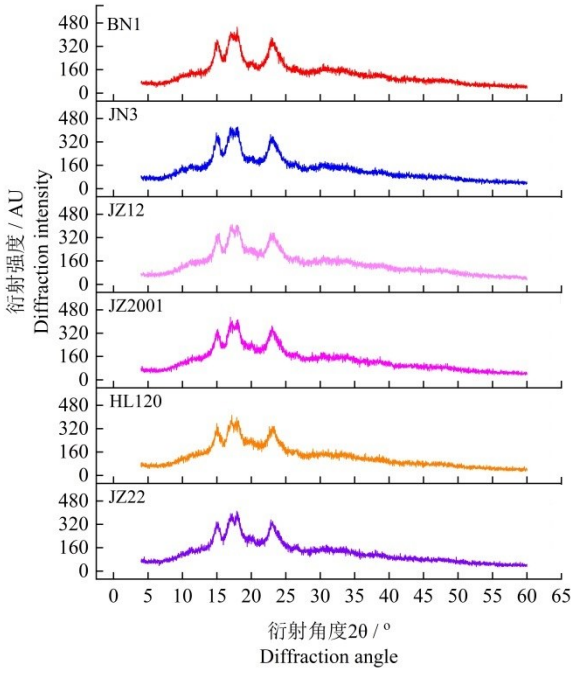


图8　不同粳糯高粱品种淀粉的X射线衍射图谱

Fig.8　X-ray diffraction patterns of starch in different varieties of glutinous sorghum

2.8　糊化温度与淀粉结构特征之间的相关性

通过以$P<0.05$为阈值的相关显著性分析(图9)可知,糊化焓ΔH和糊化终止温度Tc均与Mn、Mw、Mz、Rz、分支度(Branched degree)、23.5°衍射角强度显著正相关;糊化起始温度To与Mz、分支度、23.5°衍射角强度表现出显著正相关;ΔH、Tp、Tc、To除与Mw/Mn呈现显著负相关外,ΔH还与20°衍射角强度呈现显著负相关,说明淀粉结构中的分子量特征、分支度和XRD衍射与淀粉糊化密切相关。

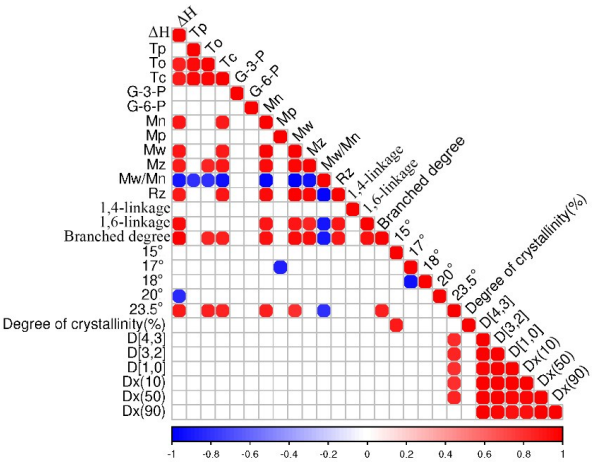


图9　糊化温度参数与淀粉结构特征之间的相关性

Fig.9　The correlation between gelatinization temperature parameters and starch structural characteristics

3　讨论

本研究通过糊化温度分析发现糯高粱淀粉的糊化温度高于粳高粱淀粉(4粳高粱品种糊化焓范围为1.70～2.91 J·g^{-1};2糯高粱品种糊化焓＞5.0 J·g^{-1}),且6个品种淀粉的相变起始温度、峰值温度均分别大于60 ℃和70 ℃,相变终止温度除糯高粱BN1和JN3大于80 ℃外,其余品种均在76～80 ℃。相关研究结果与高菲等[21](龙米粮1号、龙杂13号、红糯1号、红糯5号的相变起始温度大于60 ℃、峰值温度大于70 ℃、终止温度大于80 ℃、糊化焓大于12.0 J·g^{-1})、柯福来等[8](19个2381与LNR-4亲本杂交后代淀粉的相变峰值温度均大于70 ℃)、Htet等[11](6个高粱品系淀粉的相变起始温度大于68 ℃、峰值温度大于70 ℃、终止温度大于77 ℃、糊化焓除品种JZ-127为5.94 J·g^{-1}外其余品种均大于7.0 J·g^{-1})、陈科等[25](B类糯高粱淀具有较高的起始糊化温度73.60～74.33 ℃、终止温度84.07～84.37 ℃和热焓值14.42～15.34 J·g^{-1})相比不同高粱品种淀粉在相变起始、峰值温度、终止温度上,特别是糊化焓上差异较大。另外,本研究供试的6个高粱品种的糊化焓显著低于其它品种,说明不同品种间的糊化特性差异较大,且供试的6个高粱品种因糊化焓较低,在需经历糊化过程的

加工领域应用潜力较为突出。

6个供试品种的淀粉结构特性同目前已报道的其它品种相比异同并存,如:供试品种中粳高粱淀粉的支/直比、结晶度明显小于龙米粮1号、龙杂13号、红糯1号[21],但淀粉类型均为A型;沈舒民等[12]发现来自四川、山东、贵州的17个不同高粱品系淀粉的结晶度范围为17.32~29.67,与本研究品种(17.0~20.85)结晶度范围重叠,且支链淀粉链长分布虽亦同样出现双峰,但17个品系淀粉的峰值DP(14)、强衍射峰位置(15.2°,17.2°,17.8°,22.9°)与本研究结果存在差异;杨传天等[13]发现5个冀酿品系和2个红缨子品系淀粉的结晶度范围为18.86~23.87、糊化焓范围为4.1~9.7 J·g^{-1}、相变峰值温度73~77 ℃、相变起始温度大于69 ℃,相关结果与本研究供试品种除结晶度、相变峰值温度差异较小外,其余特性均存在较大差异;沈舒民等[12]通过相关分析得出糊化起始温度,糊化峰值温度,糊化终止温度,糊化热焓值均与直链淀粉含量以及支链淀粉链长分布相关,而本研究结果却与杨传天等[13]相同(淀粉分子大小与糊化起始温度和峰值糊化温度呈正相关)。此外,本研究结果中的测得的JN3高粱品种淀粉的糊化焓、结晶度、XRD强衍射峰位置等指标还与琚魏波等[18](糊化焓7.34 J·g^{-1}、结晶度27.86、15°和23°左右有较强的衍射峰,在17°和18°左右有未分解的双峰)、赵冠等[26](糊化焓13.38 J·g^{-1}、15.0°、17.1°、17.9°及23.0°有吸收峰)已报道的结果存在一定异同,造成这种差异的原因可能与所用JN3样品的产地、仓储时间及淀粉提取方式存在差异有关,且经课题团队多年调研发现同一品种在不同产区、不同仓储条件下的籽粒品质存在明显差异,因此,在后续研究中还需进一步收集不同产区、不同仓储时间下的样品,并采用相同淀粉提取方式来探究推论的正确性。

最后,虽然本研究详细分析了山西近年来选育的6个不同中晚熟粳糯高粱品种的淀粉结构及糊化特性,并通过相关分析发现淀粉分子量、分支度和结晶特性与其糊化特性密切相关,但淀粉结构与其酿造品质、食用品质及加工特性之间的互作关系以及栽培技术、生态环境对其结构的影响等还需进一步探究。

4 结论

糯高粱品种(JN3和BN1)淀粉的糊化温度高于粳高粱品种(JZ22、HL120、JZ2001、JZ12),且这种差异与糯高粱品种淀粉结构参数Mn、Mw、Mz、Rz、分支度及23.5°衍射角强度显著相关,可推荐使用上述参数作为评价不同品种糊化特性的特征参数。

参考文献

[1]柳青山.山西杂交高粱育种的研究历程及展望[J].山西农业科学,2023,51(10):1115-1120.
Liu Q S. Research course and prospects of Shanxi hybrid sorghum breeding[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2023, 51(10): 1115-1120.

[2]李顺国,刘猛,刘斐,等.中国高粱产业和种业发展现状与未来展望[J].中国农业科学,2021,54(3):471-482.
Li S G, Liu M, Liu F, et al. Current status and future prospective of sorghum production and seed industry in China [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2021,54(3):471-482.

[3]Ren P X, Sun A Q, Jiao X Y, et al. National-scale investigation reveals the dominant role of phyllosphere fungal pathogens in sorghum yield loss[J]. Environment International, 2024, 185: 108511.

[4]Singh P, Singh R, Bhadauria V, et al. The functionality and extraction of protein from sorghum, finger millet, and Kodo millet: a review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2024, 59(1): 512-521.

[5]Kayisoglu C, Altikardes E, Guzel N, et al. Germination: a powerful way to improve the nutritional, functional, and molecular properties of white- and red-colored sorghum grains [J]. Foods,2024,13(5):662.

[6]Miyazaki H, Nagae M, Uchida H, et al. Effect of sorghum intake on postprandial blood glucose levels: A randomized, double-blind, crossover study[J]. Functional Foods in Health and Disease, 2024, 14(1): 87-96.

[7]雷晶,罗安梅,罗婷婷,等. 3种高粱淀粉理化性质的比较分析[J]. 中国食品添加剂,2022,33(12):249-254.
Lei J, Luo A M, Luo T T, et al. Comparison and analysis of the physicochemical properties of three kinds of sorghum starch[J]. China Food Additives, 2022, 33(12): 249-254.

[8]柯福来,张旷野,朱凯,等.不同高粱品系籽粒淀粉的构成与糊化特性相关性分析[J].山西农业大学学报(自然科学版),2023,43(6):44-51.
Ke F L, Zhang K Y, Zhu K, et al. Correlation analysis of the composition and gelatinization properties of starch in grains of different sorghum varieties[J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2023, 43(6): 44-51.

[9]Liang W, Lin Q, Zeng J, et al. Understanding the improvement of sorghum starch acid hydrolysis modification by E-beam irradiation: a supramolecular structure perspective[J]. Food

Chemistry,2024,437(Pt 1):137820.

[10]Yang C T,Lü P,Han H X,et al. Investigation of changes in the fine structure of sorghum starch in the Baijiu fermentation process[J]. Food Hydrocolloids,2024,152:109905.

[11]Htet S N M.高粱籽粒营养品质、淀粉理化性质及发酵特性研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2023.
Htet S N M. Study on nutritional quality, starch physicochemical properties and fermentation characteristics of sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) grains[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2023.

[12]沈舒民.高粱淀粉结构与功能特性研究及相关性分析[D].杭州:浙江大学,2020.
Shen S M. Study on structure and functional characteristics of sorghum starch and correlation analysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.

[13]杨传天.高粱淀粉精细结构对其酿造特性的影响[D].扬州:扬州大学,2022.
Yang C T. sorghum starch fine structure affect its brewing characteristics[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.

[14]Lin Q,Liang W,Yan M T,et al. Investigating the influence of E-beam irradiated sorghum flour on the structure, physicochemical properties, and processing suitability of sorghum/wheat mixed flour-dough-bread:A related mechanism [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2024,94:103676.

[15]Salvati D,Paschoalinotto B H,Mandim F,et al. Exploring the impacts of Sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) germination on the flour's nutritional, chemical, bioactive, and technological properties[J]. Foods,2024,13(3):491.

[16]王志伟,闫凤霞,徐嘉良,等.3种高粱品种淀粉特性和酿造黄酒的风味品质分析[J].食品科学,2019,40(13):45-51.
Wang Z W, Yan F X, Xu J L, et al. Analysis of starch properties and Huangjiu flavor from three sorghum varieties [J]. Food Science, 2019, 40(13): 45-51.

[17]康雪敏.高粱淀粉的结构性质及定向调控[D].泰安:山东农业大学,2023.
Kang X M. Structural properties and directional regulation of sorghum starch[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2023.

[18]琚魏波,柳青山,白文斌,等.山西不同品种高粱淀粉特性[J].中国粮油学报,2024,39(6):103-110.
Ju W B, Liu Q S, Bai W B, et al. Starch characteristics of different varieties of sorghum in shanxi [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, ,2024,39(6):103-110.

[19]李欣.高粱淀粉及其多酚复合物结构与性质的比较研究[D].大庆:黑龙江八一农垦大学,2022.
Li X. Comparative study on structure and properties of sorghum starch and its polyphenol complex [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2022.

[20]田晓红,谭斌,谭洪卓,等.20种高粱淀粉特性[J].食品科学,2010,31(15):13-20.
Tian X H, Tan B, Tan H Z, et al. Properties of sorghum starches from twenty varieties in China [J]. Food Science, 2010,31(15):13-20.

[21]高菲,李欣,刘紫薇,等. 4种高粱淀粉理化性质的比较分析[J]. 中国粮油学报,2023,38(1):71-79.
Gao F,Li X,Liu Z W,et al. Comparison and analysis of the physicochemical properties of four kinds of *Sorghum* starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association,2023,38(1):71-79.

[22]李祥栋,陆秀娟,潘虹,等.薏米淀粉的结构表征与糊化特性研究[J].中国粮油学报,2024,39(7):86-93.
Li X D, Lu X J, Pan H, et al. Structural characterization and gelatinization properties of starch in coix seed [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024,39(7):86-93.

[23]郑发英,曾姗姗,刘思曼,等.黑苦荞淀粉与普通荞麦淀粉理化和结构性质的比较分析[J].食品与发酵工业,2024,50(10):160-168.
Zheng F Y, Zeng S S, Liu S M, et al. Comparison and analysis of physicochemical and structural properties of black tartary buckwheat starch and common buckwheat starch [J]. Food and Fermentation Industries, 2024,50(10):160-168.

[24]谢淑蓉,浦跃武.植物体内淀粉磷酸化的生物学研究进展[J].生物技术通报,2005,(6):22-24.
Xie S R, Pu Y W. Progresses in the studies of biological bases of starch phosphorylation in planta[J]. Biotechnology Bulletin, 2005(6):22-24.

[25]陈科,赵雅欣,龚利娟,等.不同品种糯高粱的品质分析[J].中国酿造,2023,42(10):167-171.
Cheng K, Zhao Y X, Gong L J, et al. Quality analysis of different varieties of glutinous sorghum [J]. China Brewing, 2023,42(10):167-171.

[26]赵冠,党科,宫香伟,等.粳糯高粱籽粒理化性质及酿酒特性分析[J].中国酿造,2021,40(2):77-82.
Zhao G, Dang K, Gong X W, et al. Analysis on the physicochemical properties and *Baijiu*-making characteristics in grain of japonica sorghum and glutinous sorghum [J]. China Brewing, 2021,40(2):77-82.

Analysis of differences in starch structure and gelatinization characteristics among different mid to late maturing glutinous sorghum varieties in Shanxi Province

Sun Meihong[1], Zhao Ya[2], Gao Zhenfeng[2], Bai Wenbin[3*]

(*1.Office of Research Administration, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030031, China; 2.College of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030031, China; 3.Sorghum Research Institute of Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030600, China*)

Abstract: [Objective] This study aimed to provide insights for breeding high-quality sorghum varieties and for processing and utilizing superior sorghum resources in Shanxi. By investigating the starch structure and its interaction with gelatinization characteristics of prominent sorghum varieties, it aimed to identify key structural characteristics influencing starch gelatinization properties. [Methods] In this study, six sorghum varieties were selected as experimental materials, including non-glutinous sorghum (Jinza 22 (JZ22), Heiliang 120 (HL120), Jinza 2001 (JZ2001) and Jinza 12 (JZ12)) and glutinous types (Jinnuo 3 (JN3) and Jinbai Nuo 1 (BN1)). The study examined starch characteristics, such as molecular weight, phosphorylation level, branching degree, chain length distribution, particle size, X-ray diffraction pattern, nuclear magnetic resonance pattern, microstructure, and gelatinization characteristics. The differences in starch structure and gelatinization characteristics among the six sorghum varieties, along with potential causes of these differences, were analyzed. [Results] The gelatinization enthalpy of HL120 was the lowest among the varieties, at 1.71 $J \cdot g^{-1}$. Glutinous sorghum had higher gelatinization enthalpy and phase transition peak temperatures above 70 ℃ compared to non-glutinous varieties. Phosphorylation of sorghum starch mainly occurred at the C3 position of glucose, with BN1, JN3, and JZ12 showing the highest phosphorylation levels, significantly higher than other varieties. The Mn, Mw, Mz, Mp, and branching degree were higher in the two glutinous sorghum varieties than in the non-glutinous ones, while their Mw/Mn was lower, which indicated that Mw/Mn effectively distinguished glutinous from non-glutinous sorghum, and the molecular weight distribution of glutinous sorghum starch was more uniform. Starch particle size generally ranged from 5.92 to 35.3 μm, with JN3 exhibiting significantly larger particle parameters than other varieties. X-ray diffraction and NMR results confirmed that all six sorghum starches were of the A-type. Sorghum starch gelatinization characteristics were significantly correlated with molecular weight, branching degree, and 23.5° diffraction angle intensity. [Conclusion] Structural differences existed in the starch of various sorghum varieties, and the molecular weight, branching degree, and XRD diffraction were closely linked to gelatinization properties. Selecting suitable processing uses based on the structure and gelatinization characteristics of different varieties can enhance product quality and drive specialization in processing sorghum varieties.

Keywords: Sorghum, Starch structure, Gelatinization characteristics, Correlation analysis

(编辑:韩志强)