

胡椒淀粉结构和理化性质研究

赵康云^{1,3,4}, 朴春红², 徐 飞^{1,3,4}, 陈小爱^{1,3,4}, 张彦军^{1,3,4,*}

1. 中国热带农业科学院香料饮料研究所,海南万宁 571533; 2. 梧州学院食品与制药工程学院(六堡茶现代产业学院), 广西梧州 543002; 3. 国家重要热带作物工程技术研究中心,海南万宁 571533; 4. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室,海南万宁 571533

摘要: 胡椒 (*Piper nigrum* L.) 作为世界上最重要的香辛料之一,因其香气和口感而广受欢迎。现有研究主要聚焦于胡椒中胡椒碱的开发,但是淀粉作为胡椒颗粒中的主要组成成分,迄今为止,很少有人进行研究,人们对这种淀粉了解甚少,而胡椒淀粉可能与胡椒中的活性成分发生相互作用,对于胡椒的生产和产业的发展具有重要作用。为探究不同加工方式生产的胡椒中(黑胡椒和白胡椒)淀粉的特性,本研究采用硫代硫酸钠法分离了黑胡椒和白胡椒中的淀粉,并通过多种表征方法对 2 种胡椒淀粉的结构和理化特性进行分析。结果表明:黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉的纯度分别为 96.38%和 97.70%,蛋白质、脂肪和灰分含量均较低,属于高纯度淀粉;SEM 和粒径分布结果分析可知,黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉均具有极小的淀粉颗粒(体积加权平均直径:3.44 μm 和 4.83 μm),但黑胡椒淀粉的粒径分布较广,呈不规则多边形,2 种胡椒淀粉均为 A 型结构;与黑胡椒淀粉相比白胡椒淀粉具有较高的直链淀粉含量(24.21%)、相对结晶度(34.21%)、糊化温度(90.42 $^{\circ}\text{C}$)、凝胶强度(1466.72 g)、胶黏性(157.53)、咀嚼性(87.55)、凝胶熔(15.80 J/g)和回生值(1294.00 cP),但是白胡椒淀粉分子短程有序性(0.67)、峰值粘度(3074.00 cP)、谷值粘度(2615.67 cP)、崩解值(458.33 cP)和最终粘度(3909.67 cP)显著小于黑胡椒淀粉($P<0.05$),表明不同加工方式生产的胡椒在结构和理化特性方面存在差异。综上所述,2 种胡椒颗粒形貌相似,白胡椒淀粉具有更高的直链淀粉含量和分子短程有序性,同时有较好的凝胶性能和回生特性,白胡椒与黑胡椒主要区别在于有无外果皮,因此产生差异的可能是黑胡椒外果皮中少量淀粉影响。本研究结果对胡椒淀粉作为一种新的非常规作物小颗粒淀粉在食品和非食品工业的应用提供理论依据,并促进胡椒产业的可持续开发。

关键词: 香辛料; 胡椒淀粉; 淀粉结构; 红外分析; 小颗粒淀粉

中图分类号: TS235.4; S573.9 文献标识码: A

Structure and Physicochemical Characteristics of Pepper Starch

ZHAO Kangyun^{1,3,4}, PIAO Chunhong², XU Fei^{1,3,4}, CHEN Xiaoi^{1,3,4}, ZHANG Yanjun^{1,3,4,*}

1. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning, Hainan 571533, China; 2. School of Food and Pharmaceutical Engineering (Guangxi Liubao Tea Modern Industry College), Wuzhou University, Wuzhou, Guangxi 543002, China; 3. National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Wanning, Hainan 571533, China; 4. Key Laboratory of Processing Suitability and Quality Control of the Special Tropical Crops of Hainan Province, Wanning, Hainan 571533, China

Abstract: As one of the most prominent spices in the world, pepper (*Piper nigrum* L.) is extremely popular due to its aroma and flavor. Current study focuses mostly on the production of piperine in pepper, although starch, the primary component of pepper granules, has been researched infrequently and nothing is known about it. The potential for pepper starch to interact with pepper's active components is crucial to pepper production and industrial development. This study separated the starch in black pepper and white pepper using the sodium thiosulfate method and analyzed the two types of pepper starch using various characterization techniques to investigate the characteristics of starch in pepper

收稿日期 2022-06-07; 修回日期 2022-09-20

基金项目 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(No. 1630142022007);海南省重点研发计划项目(No. ZDYF2022SHFZ122)。

作者简介 赵康云(1997—),男,硕士研究生,研究方向:农产品贮藏与加工。*通信作者(Corresponding author):张彦军(ZHANG Yanjun),E-mail: zhangyanjun0305@163.com。

(black pepper and white pepper) produced by different processing methods. The results indicated that the purity of black pepper starch and white pepper starch was 96.38 and 97.70%, respectively, with low protein, fat, and ash content, and that they belonged to the high-purity starch; SEM and particle size distribution analyses revealed that both black pepper starch and white pepper starch contained exceptionally small starch granules (volume-weighted average diameters of 3.44 μm and 4.80 μm , respectively), although the particle size distribution of black pepper starch was more irregular and broader. Both types of pepper starch had an A-shaped structure; White pepper starch contained more amylose (24.21%), relative crystallinity (34.21%), gelatinization temperature (90.42 $^{\circ}\text{C}$), gel strength (1466.72 g), tackiness (157.53), chewiness (87.55), gel enthalpy (15.80 J/g), and retrogradation value (1294.00 cP) when compared to black pepper starch. However, white pepper starch's molecular short-range order (0.67), peak viscosity (3074.00 cP), trough viscosity (2615.67 cP), breakdown viscosity (458.33 cP), and final viscosity (3909.67 cP) were significantly lower than those of black pepper starch ($P < 0.05$), indicating that there are variations in the structure and physicochemical properties of pepper produced by various processing methods. In conclusion, the morphologies of the two types of pepper granules are comparable, and white pepper starch has more amylose concentration and molecular short-range order, as well as better gel qualities and retrogradation characteristics. The primary distinction between white pepper and black pepper is the presence or absence of exocarp; this distinction may be attributable to the presence of a small amount of starch in the exocarp of black pepper. The results of this study would lay a theoretical foundation for the application of pepper starch as a novel unconventional crop small-granular starch in the food and non-food industries and promote the sustainable growth of the pepper business.

Keywords: spices; pepper starch; starch structure; infrared analysis; small granule starch

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2023.10.019

胡椒 (*Piper nigrum* L.) 作为一种重要的香料因其独特的风味广受欢迎, 主要生长于热带地区, 原产于东南亚, 在我国, 胡椒主要分布在海南省、台湾省、云南省和广东省。胡椒果实采摘后经不同加工方式得到黑胡椒和白胡椒, 黑胡椒是由成熟的鲜果在热水中加热, 使果实中的微生物灭活, 由于酶促褐变表皮呈黑色, 烘干得到。白胡椒是将成熟的果实浸水去外果皮得到^[1]。胡椒中含有蛋白 (25.5%)、脂肪 (5.3%)、粗纤维 (23.6%), 水分 (4.7%) 和碳水化合物 (61.0%)^[1]。关于胡椒的研究主要集中在胡椒碱、精油和挥发性风味化合物方面, OKUMURA 等^[2]发现胡椒及其辛辣成分胡椒碱对小鼠有减脂作用, BISWAS 等^[3]研究了关于胡椒碱-磷脂复合物提高生物利用度和保肝活性, JEENA 等^[4]报道黑胡椒精油具有抗氧化、抗炎和镇痛特性, VAN RUTH 等^[5]通过比较黑胡椒和白胡椒中的挥发性化合物对胡椒品质进行分级。但是, 胡椒提取精油和胡椒碱之后还有大量高价值的淀粉资源被浪费, 作为胡椒中的主要成分, 它可能有助于胡椒的烹调 and 营养品质, 然而, 对胡椒这种非常规作物淀粉还缺乏系统的研究, 尤其是淀粉理化性质与结构方面的认知。

淀粉是重要的营养素之一, 主要来源于植物的果实, 种子和块茎, 是一种由 α -葡聚糖分子聚合而成的半晶结构, 即包括由支链淀粉组成的结

晶区域和直链淀粉与支链淀粉分支点组成的无定形区^[6]。按照淀粉来源和晶型的不同, 每种淀粉都有其独特的结构和性质, 可作为不同的用途。目前关于胡椒淀粉仅存在少量报道, ZHU 等^[7]研究了黑胡椒淀粉的结构特性, 侧重于分析直链淀粉含量与链长分布的关系, 以及支链淀粉内部分子结构对性质得到影响, 但是缺乏直链淀粉含量、短程有序结构与糊化特性和热特性的研究。因此, 本文综合前人的研究, 将胡椒淀粉与小麦、大米、玉米、马铃薯、菠萝蜜种子淀粉和木薯淀粉等大宗作物淀粉^[8]进行比较, 进一步探究胡椒淀粉的结构与理化特性的关系。

因此, 本研究选取黑胡椒和白胡椒为研究对象, 通过多种分析方法对 2 种胡椒淀粉样品的结构和理化特性进行研究。所报道的内容包括用扫描电镜观察胡椒淀粉的颗粒形态, 快速糊化粘度分析仪 (RVA) 测定淀粉的糊化特性, 粒径分析仪分析淀粉的粒径分布, 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析淀粉结构-分子短程有序性, X 射线衍射 (XRD) 分析淀粉结构-长程有序性, 质构仪分析淀粉的质构特性, 差示扫描量热仪 (DSC) 测定了淀粉的凝胶特性。通过参考前人报道的淀粉基础数据, 尝试将黑胡椒和白胡椒淀粉试验结果与其他大宗作物淀粉结果进行比较, 以期试验结果可为有待开发的胡椒淀粉资源应用提供更好的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

黑胡椒和白胡椒原料由海南兴科热带作物工程技术有限公司提供; 硫代硫酸钠, 西陇化工股份有限公司; 乙醇等其余试剂均为国产分析纯。

80 胶体磨, 上海科劳机械厂; 高速冷冻离心机, 美国 Beckman Coulter 公司; UV-2700 紫外分光光度计, 岛津仪器(苏州)有限公司; TechMaster 快速黏度分析仪, 瑞典 Perten 仪器公司; Phenom ProX 台式显微能谱一体机, 荷兰 Phenom-World 科学仪器有限公司; Nicolet 6700 衰减全反射傅立叶变换近红外光谱, 美国 Thermo 公司; SmartLab 3KW X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; Mastersizer 3000 激光粒度分析仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; TA. XT plus 质构分析仪, 英国 Stable Micro System 公司; TA Q2000 差示扫描量热仪, 美国 TA 仪器有限公司。

1.2 方 法

1.2.1 提取胡椒淀粉 胡椒淀粉的提取根据 ZHANG 等^[9]的方法, 进行了一些修改。胡椒(1.0 kg, 干基)在硫代硫酸钠溶液(6.0 L, 0.5%)中浸泡 24 h 后倒掉上清液。浸泡过的样品重新悬浮于冰水中, 用胶体磨打浆, 得到的浆液用纱布过滤, 重复 2 次。将浆液以 10 000 g 离心 10 min, 弃去上清液, 刮掉表面棕色物质, 剩余沉淀用蒸馏水溶解, 重复多次, 最后用盐酸(1.0 mol/L)调整溶液 pH 为 7.0, 再次以 10 000 g 离心 10 min。淀粉真空冷冻干燥至水分含量<5%, 用研钵磨碎, 过 100 目筛网, 密封在干燥器中保存备用。

1.2.2 胡椒淀粉的组成 提取的胡椒淀粉中总淀粉含量用酶水解法测定, 蛋白质含量用杜马斯定氮仪测定(氮含量% $\times 6.25$), 水分含量用快速水分测定仪测定, 脂肪含量用索氏抽提法测定, 灰分含量用灼烧法测定, 直链淀粉含量用碘染色法测定^[10]。

1.2.3 颗粒形貌 使用 SEM 观察淀粉颗粒的表面形态, 将少量样品用双面导电胶固定在样品台上, 喷金, 然后在 10 kV 的加速电压下观察样品, 样品在放大倍数为 5000 \times 和 10 000 \times 下进行观察。

1.2.4 粒度分布 按照张雨桐^[11]的方法进行修改, 采用湿法对淀粉粒径分析, 加入样品的量根据遮光度数值来定, 分散均匀后开始测定, 粒径分布按照体积加权平均(D[4, 3])来计。

1.2.5 胡椒淀粉短程有序结构 2 种胡椒淀粉样品与溴化钾粉末按照 1:100 混合, 200 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 3 min 后在研钵中研磨, 进行压片。置于红外光谱仪中分析, 用溴化钾作为背景, 波长范围选择 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 64 次。在 1200~800 cm^{-1} 范围内傅里叶自去卷积, 半峰宽 26, 增强因子 2.4, 并计算在 1047 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度比值。

1.2.6 胡椒淀粉长程有序性和相对结晶度 用 XRD 测定淀粉分子长程有序性和相对结晶度。将样品先进行水分平衡, 用 Cu-K α 铜靶(40 kV, 20 mA)对淀粉进行了测定, 扫描范围是 4~40 $^{\circ}$, 扫描速度是 5 $^{\circ}/\text{min}$, 步长为 0.02 $^{\circ}$ 。得到的结果用 MDI Jade 6.5 软件进行处理, 通过比较结晶峰下的面积与结晶区和非晶区的总面积来定量估算淀粉的相对结晶度。

1.2.7 糊化特性 按照先前的方法^[12], 利用 RVA 对胡椒淀粉的糊化特性进行了分析。称取 3.0 g 样品加入铝罐与 25.0 mL 蒸馏水混合, 前 10 s 以转速 960 r/min 分散样品, 之后整个实验保持 160 r/min。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 1 min 后, 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 95 $^{\circ}\text{C}$, 保持此温度糊化 5 min, 再以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。

1.2.8 凝胶质构测定 将 RVA 糊化后的 2 种胡椒淀粉样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存 24 h, 用质构仪 TPA 模式分析。探头选择 P/36 R 圆柱形探头, 数据采集率 200 pps, 测试前速度 3.0 mm/s, 测试速度 2.0 mm/s, 测试后速度 5.0 mm/s, 模式选择下压, 测试类型为 50%形变量, 触发点载荷 5.0 g。

1.2.9 胡椒淀粉热特性 用 DSC 测定胡椒淀粉的热特性, 准确称取 3.00 mg 胡椒淀粉样品和 6 μL 蒸馏水置于铝坩埚中, 压片密封, 用空坩埚作为对照。温度范围 25 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气流速 100 mL/min, 记录升温曲线。

1.3 数 据 处 理

每组实验重复 3 次, 使用 Origin 2021 软件对数据处理绘图, IBM SPSS 26 软件进行统计分析, 选择独立样本 t 检验, 显著水平为 $P < 0.05$ 。

2 结 果 与 分 析

2.1 成 分 分 析

如表 1 所示, 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉的水分含量、蛋白质含量、脂肪含量、灰分含量分别为 9.42%和 8.92%、2.81%和 1.73%、0.24%和

0.18%、0.56%和 0.39%，蛋白质、脂肪和灰分含量均较低，淀粉含量分别为 96.38%和 97.70%（干基）。根据课题组前期试验结果^[13]，表明用硫代硫酸钠提取胡椒淀粉的纯度达到高纯度淀粉标准。

白胡椒淀粉直链淀粉含量（24.21%）显著高于黑胡椒淀粉（19.78%）（ $P<0.05$ ），这可能是由于 2 种胡椒的加工方式不同，胡椒外果皮中的淀粉可能支链淀粉含量更高，白胡椒去皮后导致直

链淀粉含量比黑胡椒更高。但是，2 种胡椒淀粉的直链淀粉含量均高于 BHAT 等^[14]报道的黑胡椒直链淀粉含量（17.2%），产生差异的原因可以归因于产地、品种、成熟度和处理条件等。根据 JULIANO^[15]的分类，2 种胡椒淀粉都具有典型的直链淀粉含量，与高直链淀粉（ $\geq 25\%$ ）相比，正常直链淀粉（ $<25\%$ ）通常具有更好的人体消化率，表明黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉是一种优质的新型食用和非食用淀粉来源^[16]。

表 1 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉组成分析

Tab. 1 Composition analysis of black and white pepper starches

样品 Sample	水分 Moisture/%	总淀粉 Total starch/(%, db)	蛋白质 Protein/(%, db)	脂肪 Fat/(%, db)	灰分 Ash/(%, db)	直链淀粉含量 Amylose content/(%, db)
黑胡椒淀粉	9.42±0.17 ^a	96.38±1.34 ^a	2.81±0.20 ^a	0.24±0.03 ^a	0.56±0.07 ^a	19.78±0.23 ^a
白胡椒淀粉	8.92±0.07 ^b	97.70±2.75 ^a	1.73±0.04 ^b	0.18±0.03 ^a	0.39±0.11 ^a	24.21±0.21 ^b

注：db 表示除去水分的干基；同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著（ $P<0.05$ ）。

Note: db represents the dry basis after removed moisture; different lowercase letters after the same column of data indicate significant difference ($P<0.05$).

2.2 胡椒淀粉的颗粒形态

黑胡椒和白胡椒淀粉的 SEM 如图 1A~D 所示，观察到 2 种淀粉结构较为相似，颗粒均呈现形状不规则，多面体，表面无孔隙。2 种淀粉形态与 JAN 等^[17]报道的藜麦淀粉颗粒多边形结构类似，淀粉颗粒形态的不同主要是生物来源、直链淀粉、支链淀粉及其结构的差异。

胡椒淀粉粒度分布结果如表 2 所示，其中黑胡椒淀粉粒径分布较宽，白胡椒淀粉的粒径分布 [D(0.9)=4.83 μm]显著小于黑胡椒淀粉 [D(0.9)=51.20 μm] ($P<0.05$)，这可能是加工方式的不同，外果皮的淀粉粒径会更大，导致黑胡椒淀粉颗粒出现了粒度分布范围较大的现象。白胡椒淀粉的体积加权平均直径 D [4, 3]和表面积加权平均直径 D [3, 2]（4.83、3.70 μm ）均显著高于黑胡椒淀粉（3.44、2.24 μm ） ($P<0.05$)，与大宗作物淀粉相比，2 种胡椒淀粉的粒径远小于 JAN 等^[17]报道的玉米淀粉（9.76 μm ）。根据 FALADE 等^[18]对淀粉颗粒大小的分类，胡椒淀粉属于小颗粒淀粉，比已知谷物中最小颗粒的大米淀粉平均粒径更小^[8]，这种非常规作物小颗粒淀粉可以作为药物载体、可降解薄膜、化妆品辅料等，在食品和非食品领域具有

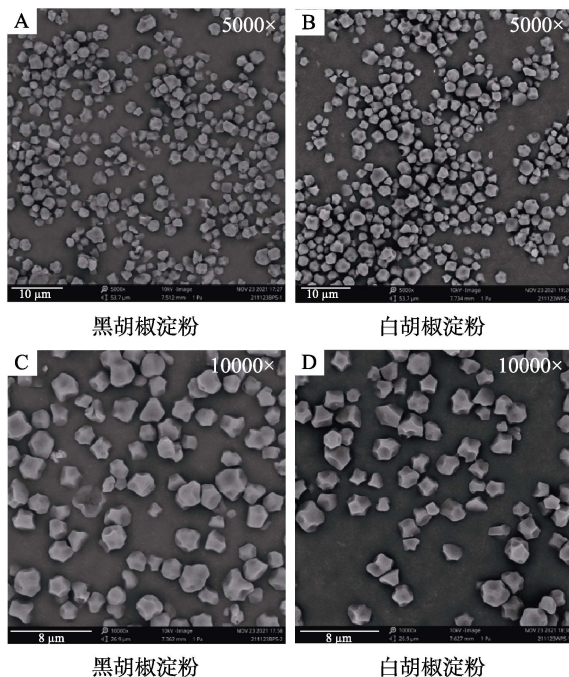


图 1 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉颗粒形态

Fig. 1 Scanning electron microscope morphology of black and white pepper starches

表 2 黑胡椒和白胡椒淀粉粒径分布

Tab. 2 Particles size distribution of black and white pepper starches

样品 Sample	D [4, 3]/ μm	D [3, 2]/ μm	D (0.5)/ μm	D (0.9)/ μm
黑胡椒淀粉	3.44±0.04 ^a	2.24±0.06 ^a	4.99±0.15 ^a	51.20±1.02 ^a
白胡椒淀粉	4.83±0.04 ^b	3.70±0.19 ^b	2.43±0.27 ^b	4.83±0.09 ^b

注：D [4, 3]为体积加权平均直径；D [3, 2]为表面加权平均直径；D (0.5)为体积中值直径；D (0.9)为 90%的颗粒小于此直径。

Note: D [4, 3] is the volume-weighted average diameter; D [3, 2] is the surface-weighted average diameter; D (0.5) is the volume median diameter; D (0.9) is 90% of the particles smaller than this diameter.

广泛潜在应用前景。

2.3 胡椒淀粉的短程分子有序性

FTIR 光谱常用来分析官能团的伸缩和弯曲振动,描述淀粉分子短程有序性。在图 2 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉的 FTIR 光谱中,2 种淀粉都显示出几乎相似的条带,因为条带的出现主要是由于直链淀粉和支链淀粉的振动模式。A 图是淀粉在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱。本研究中胡椒淀粉在 $3900\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 范围内表现出强的吸收峰,根据 KONG 等^[19]报道 $3900\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽带与氢键的存在以及羟基的分子内和分子间张力有关。2 种胡椒淀粉在 2930 cm^{-1} 处的峰值是 C-H 基团的对称伸展结果, 1660 cm^{-1} 左右的吸收峰归因于胡椒淀粉的吸湿性, H-O-H 弯曲振动代表水和无定形淀粉的分子间和分子内氢键(吸附或结合水)。特别在 1155 、 1080 和 998 cm^{-1} 处,2 种胡椒淀粉均表现出较强的 C-O 和 C-C 拉伸,并有一定的 C-OH 振动,这表明 A 型淀粉中存在较高密度的强氢键相互作用。

图 2B 是 $1200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内去卷积的图, 1047 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度分别对应淀粉的结晶区和无定形区,2 种胡椒淀粉在 1022 cm^{-1} 处有强的吸收峰,说明 2 种胡椒淀粉中无定形区比例高。直链淀粉存在于无定形区,这结果与前面胡椒淀粉直链淀粉含量结果(表 1)相一致。根据 ZHANG 等^[20]的报道, $R_{1047/1022}$ 已被广泛用于研究淀粉样品的短程有序性,无定形部分的螺旋组织程度越高,半结晶片层中的晶体越有序,淀粉颗粒中的分子有序性就越高。本研究中黑胡椒的短程有序性(0.74)显著高于白胡椒淀粉(0.67),因此白胡椒淀粉比黑胡椒淀粉有更高的无定型区组织程度。2 种胡椒淀粉的 $R_{1047/1022}$ 结果比 WAN 等^[21]研究大米淀粉(0.92)小,与 LI 等^[22]面包果种子淀粉(0.74)相似,表明 2 种胡椒淀粉具有较高的无定形区结构。此外,还计算了 2 种胡椒淀粉在 998 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度之比 $R_{998/1022}$ 以表示其双螺旋程度,之前的研究表明支链淀粉中间链的比例与淀粉颗粒有序结构中的双螺旋数量之间存在相关性^[23],本研究中黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉的双螺旋程度($R_{998/1022}=1.45$ 和 1.48)与 WANG 等^[24]报道的玉米淀粉($R_{998/1022}=1.01$)相比更高,表明 2 种胡椒淀粉双螺旋程度更高。

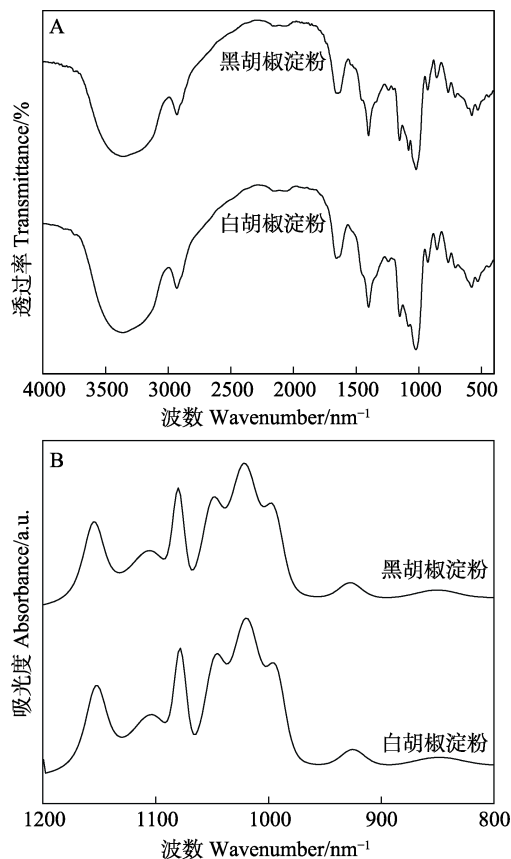


图 2 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉 FTIR 红外光谱
Fig. 2 FTIR spectroscopy of black and white pepper starch

2.4 胡椒淀粉的长程有序结构

用 XRD 分析了长程有序性和相对结晶度,淀粉颗粒的结晶结构是由双螺旋堆积决定,如图 3 所示,观察到黑胡椒和白胡椒淀粉的特征衍射峰在 $2\theta=15.3^\circ$ 和 23.0° 处有单峰,在 $2\theta=17.2^\circ$ 和 18.0° 处有双峰,这些值表明黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉为典型的 A 型淀粉结构。如表 3 所示,黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉的相对结晶度分别为 30.11% 和 34.21%,这与 FTIR 得到的短程有序性结果一致,说明不同的加工方式对胡椒淀粉中直链和支链淀粉含量有影响,进而对淀粉分子长程有序性和相对结晶度产生影响。本研究中 2 种胡椒淀粉的相对结晶度高于先前报道的藜麦淀粉、面包果淀粉、玉米淀粉(20.01%、17.20%、30.00%)^[22, 24-25],这种差异可能是胡椒淀粉通过紧密堆积直链淀粉双螺旋来提高位于结晶层的双螺旋取向有序度,从而获得更高的相对结晶度。

2.5 胡椒淀粉的糊化特性

用 RVA 分析了 2 种胡椒淀粉的糊化曲线如图 4 所示,淀粉的组成结构决定了其糊化特性,包括直链淀粉和支链淀粉的比例、淀粉颗粒的形态、

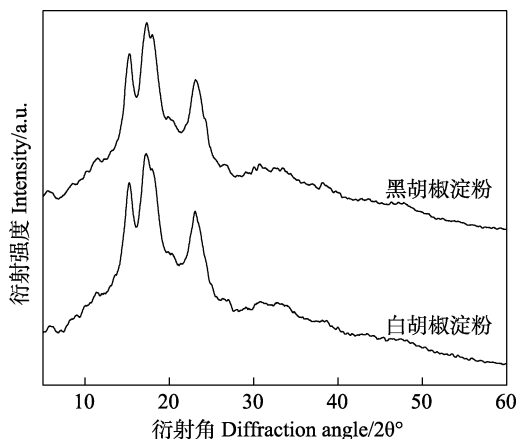


图 3 黑胡椒和白胡椒淀粉的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of black and white pepper starches

表 3 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉分子短程有序性和相对结晶度

Tab. 3 Molecular short-range order and relative crystallinity of black and white pepper starches

样品 Sample	$R_{1047/1022}$	$R_{998/1022}$	相对结晶度 Relative crystallinity/%	结晶类型 Crystal type
黑胡椒淀粉	0.75 ± 0.03^a	1.45 ± 0.07^a	30.11 ± 1.40^a	A
白胡椒淀粉	0.67 ± 0.03^b	1.48 ± 0.02^a	34.21 ± 1.49^b	A

注： $R_{1047/1022}$ 表示在 1047 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度值之比， $R_{998/1022}$ 表示在 998 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度值之比。

Note: $R_{1047/1022}$ represents the ratio of absorbance values at 1047 cm^{-1} and 1022 cm^{-1} , and $R_{998/1022}$ represents the ratio of absorbance values at 998 cm^{-1} and 1022 cm^{-1} .

表 4 黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉的糊化特性

Tab. 4 Pasting properties of black and white pepper starches

样品 Sample	峰值粘度 Peak viscosity/cP	谷值粘度 Trough viscosity/cP	崩解值 Breakdown viscosity/cP	最终粘度 Final viscosity/cP	回生值 Setback viscosity/cP	糊化时间 Peak time/min	糊化温度 Pasting temperature/ $^{\circ}\text{C}$
黑胡椒淀粉	3596.00 ± 34.70^a	3151.67 ± 47.06^a	477.67 ± 56.54^a	4051.00 ± 57.97^a	899.33 ± 82.11^b	5.43 ± 0.09^a	89.09 ± 0.64^a
白胡椒淀粉	3074.00 ± 62.22^b	2615.67 ± 52.81^b	458.33 ± 10.79^a	3909.67 ± 95.31^b	1294.00 ± 47.70^a	5.61 ± 0.08^a	90.41 ± 0.40^b

注：同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: Different lowercase letters after the same column of data indicate significant difference ($P < 0.05$).

2.6 胡椒淀粉的质构特性

质构特性对于淀粉在食品和非食品应用密切相关。由于质构分析容易且快速执行，测试结果可以使用糊化和凝胶质构来预测其他理化特性，TPA 试验用来模拟口腔咀嚼过程。表 5 通过计算得到凝胶硬度、粘附性、胶粘性、内聚性和咀嚼性，白胡椒淀粉的硬度 (1466.72 g) 显著高于黑胡椒淀粉 (1047.90 g)。ZHANG 等^[26]报道，直链淀粉双螺旋的结晶速度显著影响凝胶硬度。因此，较硬的白胡椒淀粉凝胶可能是由于其直链淀粉的

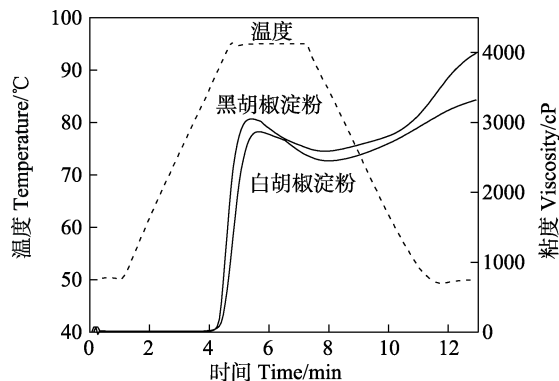


图 4 黑胡椒和白胡椒淀粉糊化曲线

Fig. 4 Pasting properties of black and white pepper starches

大小和溶胀特性等方面的影响。由表 4 可知，白胡椒淀粉的峰值粘度 (3074.00 cP)、谷值粘度 (2615.67 cP) 和最终粘度 (3909.67 cP) 均显著低于黑胡椒淀粉的峰值粘度 (3596.00 cP)、谷值粘度 (3151.67 cP) 和最终粘度 (4051.00 cP) ($P < 0.05$)。根据 SINGH 的说法^[25]，当达到糊化温度时，直链淀粉开始从无定型区域渗出，说明糊化过程中直链淀粉沉淀速率对峰值粘度、最终粘度和回生值有显著影响。与黑胡椒淀粉相比，白胡椒淀粉中非晶区直链淀粉含量高渗出更快，从而有较低的最终粘度和较高的回生值。本研究中直链淀粉含量高的白胡椒淀粉其水结合能力较低，具有抗膨胀、抗热断裂的能力。

回生速率高于黑胡椒淀粉所致。LI 等^[10]研究的面包果淀粉中也得到凝胶硬度更高的样品双螺旋结晶速度快。白胡椒淀粉的粘附性 ($-58.37\text{ g}\cdot\text{sec}$) 显著小于黑胡椒淀粉的粘附性 ($-5.08\text{ g}\cdot\text{sec}$)，归因于非晶区直链淀粉的快速回生导致晶片和非晶片之间的密度较高，从而降低了凝胶的粘附性。WU 等^[27]研究发现直链淀粉含量与凝胶质构高度相关，本试验结果也表明短期回生主要由直链淀粉含量决定，这与前面结果中白胡椒淀粉的直链淀粉含量高和糊化特性温度高相吻合。

表 5 黑胡椒和白胡椒淀粉的凝胶质构分析
Tab. 5 Textural and thermal analysis of black and white pepper starches

样品 Sample	硬度 Hardness/g	粘附性 Adhesiveness/(g·s ⁻¹)	胶黏性 Cohesiveness	内聚性 Cohesiveness	咀嚼性 Chewiness
黑胡椒淀粉	1047.90±30.58 ^a	-5.08±0.84 ^a	126.22±10.52 ^a	0.14±0.01 ^a	82.52±3.58 ^a
白胡椒淀粉	1466.72±53.19 ^b	-58.37±8.00 ^b	157.53±13.94 ^b	0.15±0.02 ^a	87.55±2.17 ^a

注：同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters after the same column of data indicate significant difference ($P<0.05$).

2.7 胡椒淀粉的热特性

用 DSC 测定了淀粉凝胶的 T_0 、 T_p 、 T_c 和 ΔH 的值，以研究淀粉微晶从有序到无序状态或熔化的转变程度^[28]。如图 5 和表 6 所示，黑胡椒和白胡椒淀粉 T_0 、 T_p 、 T_c 和 ΔH 分别为 78.43 和 77.35 °C、82.57 和 85.03 °C、90.99 和 92.05 °C、12.26 和 15.80 J/g。淀粉玻璃化转变温度的变化代表了多种因素的相互作用，包括直链淀粉和支链淀粉的比例、淀粉颗粒的结构、结晶度以及长和短分子有序性，其中直链淀粉对淀粉的凝胶峰值温度 (T_p) 有显著影响^[29]。本研究中由于白胡椒直链淀粉含量显著高于黑胡椒淀粉，因此白胡椒淀粉峰值温度 (85.03 °C) 显著高于黑胡椒淀粉 (82.57 °C)，直链淀粉抑制了淀粉的糊化。淀粉凝胶焓值高，结晶度越明显，有序双螺旋数目越多，需要更多的能量打破淀粉分子间的键，本研究中白胡椒淀粉的凝胶焓值 (12.26 J/g) 显著小

于黑胡椒淀粉 (15.80 J/g)，因此表明白胡椒淀粉具有更多的双螺旋数量。本研究中胡椒淀粉的凝胶温度与 GOVINDARAJU 等^[30]报道的大米淀粉凝胶峰值温度 (79.41 °C) 的结果类似。

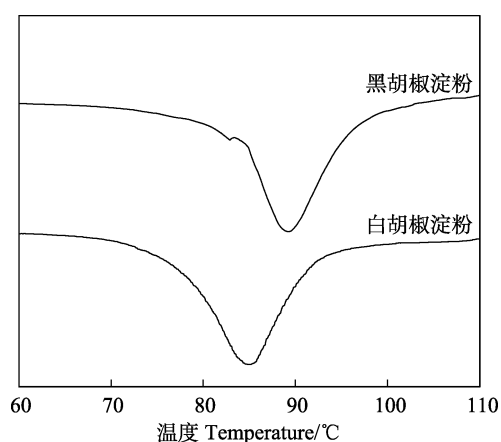


图 5 黑胡椒和白胡椒淀粉 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curve of black and white pepper starches

表 6 黑胡椒和白胡椒淀粉的热特性分析
Tab. 6 Textural and thermal analysis of black and white pepper starches

样品 Sample	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_c-T_0/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
黑胡椒淀粉	78.43±0.41 ^a	82.57±0.62 ^a	90.99±0.70 ^a	12.56±0.33 ^a	12.26±0.87 ^a
白胡椒淀粉	77.35±0.17 ^b	85.03±0.09 ^b	92.05±0.07 ^a	14.70±0.14 ^b	15.80±0.49 ^b

注： T_0 表示起始温度， T_p 表示峰值温度， T_c 表示终止温度， T_c-T_0 表示糊化温度范围， ΔH 为凝胶焓；同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

Note: T_0 is the starting temperature, T_p is the peak temperature, T_c is the end temperature, T_c-T_0 is the gelatinization temperature range, ΔH is the gel enthalpy; different lowercase letters after the same column of data indicate significant difference ($P<0.05$).

3 讨论

由于胡椒中含有大量淀粉，在胡椒果实干重中占比 20%~50%，作为胡椒中的主要成分，有助于提升胡椒中胡椒碱等活性成分的食用营养品质。本研究采用硫代硫酸钠法提取了 2 种加工方式生产的胡椒淀粉，因为胡椒淀粉颗粒小，酶法提取会导致水解的部分杂质与淀粉难以分离，影响胡椒淀粉的得率和纯度，综合选用了弱碱性的硫代硫酸钠，并对胡椒淀粉结构和理化特性进行

了探究。

结果发现，硫代硫酸钠法提取的胡椒淀粉中干基总淀粉达到 96.38%~97.70%，其余杂质少，达到高纯度淀粉。在粒径方面，2 种胡椒淀粉体积加权平均直径为 3.44~4.83 μm ，属于小颗粒淀粉，形状为不规则多边形，黑胡椒淀粉和白胡椒淀粉均为 A 型淀粉。白胡椒淀粉的直链淀粉含量、粒度分布、回生值、凝胶硬度和凝胶焓值均显著高于黑胡椒淀粉，而峰值粘度、终值粘度、崩解值和粘附性显著小于黑胡椒淀粉 ($P<0.05$)。以上

结果表明, 白胡椒淀粉具有更高的直链淀粉含量和短程有序性, 结构对淀粉的糊化和凝胶质构特性至关重要, 因此白胡椒淀粉具有较强的分子间相互作用力和凝胶性能, 有利于糊化淀粉短期回生时的再结晶, 从而获得更高的回生值。

这些研究结果可为胡椒淀粉作为一种非常规作物小颗粒淀粉在食品和非食品领域的潜在利用价值提供理论依据。本研究中 2 种加工方式得到的胡椒淀粉主要在于有无外果皮, 发现去皮前后胡椒淀粉中直链淀粉含量有显著区别, 接下来我们将在此基础上继续探究胡椒颗粒外表皮中淀粉的性质与结构, 以期为胡椒的深加工和综合利用提供技术支撑。

参考文献

- [1] AL-JASASS F M, AL-JASSER M S, YASMIN S, CHANG H W, CHUANG L Y. Chemical composition and fatty acid content of some spices and herbs under saudi arabia conditions[J]. *The Scientific World Journal*, 2012, 2012: 859892.
- [2] OKUMURA Y, NARUKAWA M, WATANABE T. Adiposity suppression effect in mice due to black pepper and its main pungent component, piperine[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2014, 74(8): 1545-1549.
- [3] BISWAS S, MUKHERJEE P K, KAR A, BANNERJEE S, CHAROENSUB R, DUANGYOD T. Optimized piperine-phospholipid complex with enhanced bioavailability and hepatoprotective activity[J]. *Pharmaceutical development and technology*, 2021, 26(1): 69-80.
- [4] JEENA K, LIJU V B, UMADEVI N P, KUTTAN R. Antioxidant, anti-inflammatory and antinociceptive properties of black pepper essential oil (*Piper nigrum* Linn)[J]. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2014, 17(1): 1-12.
- [5] VAN RUTH S M, SILVIS I C J, RAMOS M E, LUNING P A, JANSEN M, ELLIOTT C T, ALEWIJN M. A cool comparison of black and white pepper grades[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 106: 122-127.
- [6] DONALD A M. Plasticization and self assembly in the starch granule[J]. *Cereal Chemistry Journal*, 2001, 78(3): 307-314.
- [7] ZHU F, MOJEL R, LI G. Physicochemical properties of black pepper (*Piper nigrum*) starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 986-993.
- [8] ZHANG Y T, LI B, XU F, HE S Z, ZHANG Y J, SUN L J, ZHU K X, LI S Z, WU G, TAN L H. Jackfruit starch: composition, structure, functional properties, modifications and applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 107: 268-283.
- [9] ZHANG Y, ZHANG Y, XU F, LI S, TAN L. Structural characterization of starches from Chinese jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* Lam)[J]. *Food hydrocolloids*, 2018, 80: 141-148.
- [10] LI B, WANG Y, ZHU L, HUANG C, ZHANG Y, ZHAO Y, WU G, TAN L. Starch characterizations of two kinds of seedless *Artocarpus altilis* (Parkinson) Fosberg originated from China[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107145.
- [11] 张雨桐. 支链聚合度对菠萝蜜淀粉凝胶化和老化特性的影响研究[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2019: 16-17.
- [12] ZHANG Y T. Effect of the degree of amylopectin polymerization on the gelatinization and retrogradation properties of jackfruit starch[D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2019: 16-17. (in Chinese)
- [13] ZHANG Y, ZHANG Y, XU F, WU G, TAN L. Molecular structure of starch isolated from jackfruit and its relationship with physicochemical properties[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 13423.
- [14] ZHANG Y, ZHU K, HE S, TAN L, KONG X. Characterizations of high purity starches isolated from five different jackfruit cultivars[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 785-794.
- [15] BHAT U R, THARANATHAN R N. Physico-chemical properties of black pepper starch[J]. *Starch - Stärke*, 1983, 35(6): 189-192.
- [16] JULIANO B O. Rice is life: scientific perspective for the 21st century[J]. *Proceedings of the World Rice Research Conference*, 2005: 268-270.
- [17] LOPEZ-RUBIO A, FLANAGAN B M, SHRESTHA A K, GIDLEY M J, GILBERT E P. Molecular rearrangement of starch during in vitro digestion: toward a better understanding of enzyme resistant starch formation in processed starches[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1951-1958.
- [18] JAN K N, PANESAR P S, SINGH S. Process standardization for isolation of quinoa starch and its characterization in comparison with other starches[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2017, 11(4): 1919-1927.
- [19] FALADE K O, CHRISTOPHER A S. Physical, functional, pasting and thermal properties of flours and starches of six Nigerian rice cultivars[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 44: 478-490.
- [20] KONG L, LEE C, KIM S H, ZIEGLER G R. Characterization of starch polymorphic structures using vibrational sum frequency generation spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(7): 1775-1783.
- [21] ZHANG Y, ZUO H, XU F, ZHU K, TAN L, DONG W, WU G. The digestion mechanism of jackfruit seed starch using

- improved extrusion cooking technology[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106154.
- [21] WAN J, ZHOU G, LUO S, WANG R, LIU C, ZHANG X, LIU F. A study of the effect of amino acids on pasting and short-term retrogradation properties of rice starch based on molecular dynamics simulation[J]. Starch - Stärke, 2017, 69(9-10): 1600238.
- [22] LI B, ZHANG Y, ZHANG Y, ZHANG Y, XU F, ZHU K, HUANG C. A novel underutilized starch resource—*Lucuma nervosa* A. DC seed and fruit[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106934.
- [23] ZHANG Y, GUO Q, FENG N, WANG J, WANG S, HE Z. Characterization of A- and B-type starch granules in Chinese wheat cultivars[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2016, 15(10): 2203-2214.
- [24] WANG B, GAO W, KANG X, DONG Y, LIU P, YAN S, YU B, GUO L, CUI B, ABD EL-ATY A M. Structural changes in corn starch granules treated at different temperatures[J]. Food hydrocolloids, 2021, 118: 106760.
- [25] SINGH R, SINGH S, SAXENA D C. Studies on standardization of alcohol aided starch extraction process from *Chenopodium album* and its characterization[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15(6): 5379-5391.
- [26] ZHANG Y, HU M, ZHU K, WU G, TAN L. 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.
- [27] WU G, MORRIS C F, MURPHY K M. Quinoa starch characteristics and their correlations with the texture profile analysis (TPA) of cooked quinoa[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(10): 2387-2395.
- [28] MADRUGA M S, DE ALBUQUERQUE F S M, SILVA I R A, DO AMARAL D S, MAGNANI M, QUEIROGA NETO V. Chemical, morphological and functional properties of Brazilian jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) seeds starch[J]. Food Chemistry, 2014, 143: 440-445.
- [29] LI C. Recent progress in understanding starch gelatinization -An important property determining food quality[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 293: 119735.
- [30] GOVINDARAJU I, ZHUO G, CHAKRABORTY I, MELANTHOTA S K, MAL S S, SARMAH B, BARUAH V J, MAHATO K K, MAZUMDER N. Investigation of structural and physico-chemical properties of rice starch with varied amylose content: a combined microscopy, spectroscopy, and thermal study[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107093.