

傅金凤, 王娟. 波谱技术在香蕉淀粉及抗性淀粉研究中的应用 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 425-434. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120103

FU Jinfeng, WANG Juan. Applications of Spectrum Analysis in Banana Starch and Resistant Starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 425-434. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120103

波谱技术在香蕉淀粉及抗性淀粉研究中的应用

傅金凤^{1,2,*}, 王娟^{1,2,*}

(1.华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510641;

2.广东省香蕉精深加工与综合利用工程技术研究中心, 广东广州 510641)

摘要:淀粉是由葡萄糖分子聚合而形成的天然高分子化合物, 不同来源的淀粉其结构也不尽相同。波谱技术具有检测灵敏度和准确度高、分析特征性强、非破坏性等特性, 因此在研究淀粉结构方面得到广泛应用。目前利用波谱分析技术对抗性淀粉结构和性质等方面的研究鲜有综述报道, 因此本文以富含抗性淀粉的香蕉为对象, 概述了紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振、质谱以及 X-射线衍射这些波谱技术的应用情况。首先对这些波谱技术的基本原理和应用特点进行了归纳, 其次阐述了其在香蕉淀粉及抗性淀粉的直链淀粉含量、分子结构、晶型、结晶度等方面的应用。期望为应用波谱技术研究淀粉及抗性淀粉提供参考。

关键词:香蕉抗性淀粉, 波谱分析, 紫外-可见吸收光谱, 红外吸收光谱, 核磁共振, 质谱, X-射线衍射

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)01-0425-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120103



本文网刊:

Applications of Spectrum Analysis in Banana Starch and Resistant Starch

FU Jinfeng^{1,2,*}, WANG Juan^{1,2,*}

(1.School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2.Engineering Research Center of Deep Processing and Comprehensive Utilization on Banana of Guangdong Province, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Starch, a natural polymer compound, is formed by glucose molecules. The structure of starch from different sources is not same. Spectral technology has been widely used in the researches of starch structure because of its high sensitivity and accuracy, strong characteristic and non-destructive properties. Currently, the reviews on structure and properties of resistant starch (RS) by spectrum analysis are rarely reported. Therefore, the objective of this review is to summarize the applications of ultraviolet-visible absorption spectra, infrared absorption spectra, nuclear magnetic resonance, mass spectrometry and X-ray diffraction in banana resistant starch (BRS). Firstly, the principles and characteristics of each spectrum analysis technique are outlined. Then, their applications in the researches of amylose content, molecular structure, crystal type and crystallinity of banana starch and resistant starch are described. It is hoped that this review will provide a reference for the applications of spectrum analysis in the investigations of starch and resistant starch.

Key words: banana resistant starch; spectrum analysis; ultraviolet-visible absorption spectra; infrared absorption spectra; nuclear magnetic resonance; mass spectrometry; X-ray diffraction

淀粉是一种天然高分子化合物, 由直链淀粉和支链淀粉组成^[1]。1991 年, 欧洲抗性淀粉研究协会

(EURESTA)将抗性淀粉定义为一类不被健康人体小肠所吸收的淀粉及其降解产物的总和^[2]。根据淀

收稿日期: 2020-12-14

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2018A030313026); 广东省农业厅现代种业提升项目“香蕉良种重大科研联合攻关”; 广东省乡村振兴战略专项。

作者简介: 傅金凤(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 964466183@qq.com。

* 通信作者: 王娟(1981-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: wangjuan@scut.edu.cn。

粉来源的不同,目前可将抗性淀粉分为 5 种类型(表 1)。未成熟的青香蕉中含有大量的淀粉,其中天然抗酶解的淀粉即为香蕉抗性淀粉(Banana resistant starch, BRS),属于 RS₂ 型抗性淀粉^[3]。香蕉抗性淀粉与香蕉品种、成熟度、加工方式以及改性方法有着十分密切的联系,且是一种极具生理功能潜力和良好食品加工特性的可用于健康食品领域的植物成分,在食品工业中具有良好的应用前景^[4]。

紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet-visible absorption spectra, UV/Vis)、傅里叶红外变换光谱(Fourier transform infrared, FTIR)、核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)、X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、质谱(Mass spectrometry, MS)这些波谱分析技术在香蕉淀粉及抗性淀粉的颗粒结构及物理特性等方面的应用十分广泛。其中 UV/Vis 主要用于分析淀粉及抗性淀粉中直链淀粉含量的变化;FTIR 主要用于分析淀粉及抗性淀粉结晶区、无定形区、分子链的构象以及化学键的变化;NMR 主要用于研究淀粉及抗性淀粉的短程有序结构的变化以及淀粉颗粒中的水分子动力学;XRD 主要用于研究淀粉及抗性淀粉的结晶类型;MS 多与色谱联用用于研究淀粉及抗性淀粉降解过程中的代谢物质以及功能性研究。

香蕉淀粉及抗性淀粉是极具发展潜力的植物成分,但目前利用波谱分析技术对香蕉淀粉及抗性淀粉结构和性质等方面的研究尚无综述报道,因此本文就紫外-可见吸收光谱、傅里叶红外变换光谱、核磁共振、X-射线衍射、质谱等波谱分析技术在不同来源香蕉淀粉及抗性淀粉的成分、结构及代谢物分析方面的应用和研究进行概述,以期对香蕉淀粉及抗性淀粉结构、特性及功能等方面的相关研究提供参考和借鉴。同时,本文也可以作为其他植物淀粉及抗性淀粉研究的参考。

1 香蕉淀粉及抗性淀粉概况

1.1 香蕉概况

香蕉(*Musa* spp.)属芭蕉科(Musaceae)芭蕉属(*Musa*),是典型的呼吸跃变型水果^[8]。香蕉是“世界四大水果”之一^[9],联合国粮食及农业组织(FAO)统计数据表明,全球生产香蕉的国家和地区约有 135 个,主要集中在亚洲、南美洲和非洲,2019 年香蕉全球产量约为 1.584 亿吨^[10]。我国为香蕉第二大

生产国,其产量仅次于苹果、梨和柑橘^[9],与菠萝、龙眼、荔枝并称为“南国四大果品”^[11]。

1.2 香蕉淀粉及抗性淀粉

香蕉淀粉是青香蕉果肉中的主要成分,香蕉淀粉中的抗性淀粉含量约占青香蕉果肉干重的 50%,香蕉抗性淀粉属于 RS₂ 类型,含量与香蕉品种、成熟度等密切相关^[3]。在水果中,青香蕉是 RS₂ 型抗性淀粉最广泛的来源,香蕉抗性淀粉由直链和支链淀粉共同组成^[12],颗粒大小在 7.0~60 μm 左右,多数为大小不一的不规则形状,其溶解度低,但透明度、持水性较好^[13]。香蕉抗性淀粉是低升糖指数食物^[14],拥有作为益生元成分的潜力,能被肠道菌群利用发酵产生短链脂肪酸,具有预防或治疗慢性疾病(糖尿病^[15]、肥胖症^[16]和炎症性肠病^[17]),调节肠道菌群^[18],稳定血糖稳态^[19]等生理功能。在加工方面,香蕉抗性淀粉不耐热,在加热条件下淀粉颗粒会不断发生溶胀现象从而被进一步糊化转化为可消化淀粉^[20],而且随着香蕉成熟度的增加其抗性淀粉含量也会骤减^[21],其生理功能和加工特性亦不复存在。由于天然的香蕉抗性淀粉(RS₂ 型)不耐高温,导致在其食品加工应用方面有一定局限,所以部分学者利用不同的改性方法将其改性加工成为 RS₃^[22]或 RS₄^[23]型抗性淀粉,即香蕉改性淀粉。

2 波谱分析技术简介

2.1 波谱分析原理

波谱分析技术主要是以光学为理论,基于物质分子与电磁辐射之间的相互作用关系,使物质分子体系发生能量变化(能级跃迁产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度),从而进行物质分子结构分析和鉴定的一种分析技术^[24]。不同能量电磁波的照射会引起物质运动状态的变化,在连续电磁波谱上出现信号并被相应仪器捕捉从而得到对应的能谱图,从不同角度反映出物质分子的结构信息(表 2)。

2.2 波谱分析技术分类

2.2.1 紫外-可见吸收光谱 紫外-可见吸收光谱是利用生色基团吸收紫外-可见光区(200~800 nm)的电磁波产生价电子引起能级跃迁而产生的吸收光谱^[24]。

含有共轭烯烃和芳香族基团的化合物在紫外区有强吸收,所以紫外-可见吸收光谱是根据淀粉分子中不饱和结构对紫外光的吸收进行淀粉分子结构鉴定^[26]。由于食物来源、加工方式、改性手段的不同导

表 1 抗性淀粉类型、食物来源以及影响因素^[5-7]

Table 1 Types, food sources and affecting factors of resistant starch^[5-7]

类型	抗酶解作用机制	食物来源	影响因素
RS ₁	紧密分子结构使得消化酶难以与淀粉颗粒接触,从而形成物理保护	全部或部分碾碎的谷物、种子、豆类和面食	咀嚼、研磨
RS ₂	淀粉颗粒本身的结构(结晶性)可以防止消化酶分解	青香蕉、高直链淀粉玉米、生土豆等	食品加工和烹饪条件
RS ₃	老化淀粉,糊化淀粉冷却形成的抗消化的淀粉晶体	煮熟后冷却的土豆、面包、玉米片等	加工条件
RS ₄	改性淀粉,通过改性(化学和生物)使淀粉抗酶解	交联淀粉、酶改性淀粉等	不同的改性处理
RS ₅	直链淀粉与脂质复合形成抗酶解淀粉	含有淀粉和脂质的食品加工	脂肪酸的碳链的长短

表 2 电磁波波长范围^[25]
Table 2 The range of electromagnetic wave wavelength^[25]

辐射类型	波长范围	分子运动	光谱类型
X射线	0.1~10 nm	内层电子跃迁	X射线谱
紫外	200~400 nm	外层电子跃迁	电子光谱
可见	400~800 nm	外层电子跃迁	电子光谱
红外	0.8~1000 μm	振动与转动跃迁	红外光谱
微波	0.1~100 cm	转动跃迁、自动跃迁	微波谱、顺核磁共振谱
无线电波	1~1000 m	核自旋跃迁	核磁共振谱

致淀粉分子不饱和程度有一定差异,加上光谱是淀粉各组成部分特征吸收的叠加,因此吸收光谱的形状、峰强度以及峰位置也有一定程度上的差异,从而产生不同的吸收光谱,在一定程度上能反映该淀粉的特征性,达到结构鉴定的目的。

2.2.2 红外吸收光谱 红外吸收光谱是依据物质分子对红外光区辐射的选择性吸收程度来进行结构鉴定的分子吸收光谱。物质分子在红外光的照射下会被激发发生振动能级跃迁同时伴随转动能级跃迁,不同的物质分子有不同的内部结构,能对红外光区的辐射进行选择吸收,即只吸收与其分子振动、转动频率一致的红外光,导致分子振动-转动能级各不相同从而产生不一样的红外吸收图谱,因此可从红外吸收光谱的波形,峰的特征(强度、位置及数目)等方面进行物质的结构鉴定^[27]。

2.2.3 核磁共振技术 核磁共振技术是源于原子核的磁性而发展起来的一种波谱技术^[28]。静磁场中带正电的原子核具有不同能级在外磁场的干预下发生磁化作用,从而产生拉莫尔进动,即原子核自身磁矩与外磁场方向不同而在外磁场的作用下发生旋转。当外加的能量与原子核振动频率相一致时,原子核就会吸收电磁能从而发生能级跃迁,产生共振信号。原子核振动的频率由其自身的性质所决定,在外磁场中特定原子核只吸收与之频率一致的电磁波能量,因此核磁共振波谱图中共振峰位置、强度以及各种参数(纵向弛豫时间 T_1 、横向弛豫时间 T_2 、扩散系数 D)等可以用来反映物质分子的化学结构和内在性质^[29]。

2.2.4 质谱 质谱分析是一种通过测量离子质荷比(质量-电荷比)来研究有机物结构的分析方法,其基本原理是在离子源中物质分子受到高速电子的撞击后发生裂解后离子化从而形成不同质荷比的带正电荷的离子,这些离子经过加速电场的作用形成离子束并进入质量分析器,然后通过质荷比的不同对其进行分离并按照质荷比的大小顺序进行收集、记录,从而根据质谱峰的位置和峰的强度对物质分子进行结构以及定性定量分析^[30]。

2.2.5 X-射线衍射技术 X-射线衍射是基于 X 射线在晶体、非晶体中的衍射和散射效应从而进行物质物相分析、结构鉴定和不完整性分析的一种分析方法^[25]。在 X 射线的照射下晶体会产生多种效应,其

中最主要的是衍射效应现象,即入射的 X 射线和周期性的晶体发生作用,存在于各原子中的电子受到激发产生振动,放射出与原 X 射线相同波长的次生 X 射线并在空间某些方向上发生干涉增强的现象,其中最大程度加强的方向则为衍射方向^[31]。衍射方向和强度随着晶体结构的不同而发生变化,基于晶体物质内部结构周期性的重复,即晶胞的大小、形状以及取向,不同淀粉颗粒的结晶区会有一定差异,因此可以通过 X 射线与淀粉颗粒的相互作用测定淀粉的结构。

3 波谱分析技术在香蕉淀粉及抗性淀粉中的应用

3.1 紫外-可见光谱分析的应用

在一定条件下淀粉和碘会发生络合反应生成各种有色络合物,不同颜色的络合物分别对应不同的最大吸收波长,因此紫外-可见吸收光谱在一定程度上反应了淀粉的某些结构特征。目前有关于直链淀粉的测定中使用最广泛的方法便是分光光度法^[32],碘与直链淀粉结合产生蓝紫色最大吸收峰出现在 600~640 nm 之间,碘与支链淀粉结合产生紫红色最大吸收峰出现在 520~560 nm 之间^[33],可通过紫外-可见吸收光谱图的最大吸收波长、吸收峰的范围的变化来研究不同来源、不同成熟度以及不同加工方式的淀粉颗粒中直/支链淀粉的比例^[34]、直链淀粉含量(碘吸收曲线)^[35]、支链淀粉链长(用可溶性总糖与还原值的比值来表示)^[36]以及分子量分布(凝胶色谱结合紫外可见光谱法)^[37]。另一方面在淀粉水解反应中,谱图中最大吸收波长的变化还可以用来判断淀粉的水解程度,进而控制淀粉水解反应得到特定的水解产物^[38]。该分析方法具有波长区域宽,检测速度快,成本低,操作简便等优点。但精度低,对于在紫外区吸收光谱相似的物质并不能完全鉴定结构,需要与其他方法结合^[39]。

3.1.1 紫外-可见光谱在测定香蕉直链淀粉含量方面的应用 Lemos 等^[40]利用碘吸收曲线来评估不同来源(马铃薯、香蕉、玉米和木薯)果蔬中分离直链淀粉和支链淀粉的分离方法的效率,通过对商业化的直链淀粉和支链淀粉标准品和从不同来源的淀粉中提取的直链淀粉和支链淀粉的组分进行对比,表明相同来源的直链淀粉吸光度值(0.525~0.764)均大于支链淀

粉吸光度值(0.068~0.168)且从马铃薯中提取的直链淀粉或者支链淀粉的吸光度值亦大于市售的标准品,这种差异归因于淀粉分离方法,其主要与温度、离心速度和沉淀剂有关。因此可通过紫外-可见吸收光谱来评价从淀粉中分离直链和支链的方法的有效性。

紫外-可见光谱技术在测定直链淀粉含量方面的应用较为广泛,已有学者利用其测定不同来源(成熟度、加工方式、部位)的香蕉淀粉及抗性淀粉含量的变化。Bi等^[41]通过对处于不同成熟度 plantain 类型香蕉(基因组 ABB)的研究发现香蕉皮完全绿色(第一阶段)的香蕉的直链淀粉含量最高,成熟度处于第三阶段和第五阶段的香蕉的直链淀粉含量几乎没有变化,处于成熟第七阶段的香蕉的直链淀粉含量显著降低,而且抗性淀粉含量呈现同步下降的现象。不同加工方式对同一品种同一成熟度的香蕉抗性淀粉也会有不同影响^[42], Izidoro等^[43]研究表明与常规热风干燥的香蕉淀粉相比,经过喷雾干燥和超声预处理的香蕉淀粉中的直链淀粉含量和抗性淀粉含量均明显降低。Reddy等^[44]用 γ 射线对香蕉淀粉进行辐照改性再对其分子结构和理化特性进行表征发现辐照能使淀粉中的直链淀粉断裂,辐照后香蕉淀粉中的直链淀粉含量降低且呈一定量效关系。Li等^[45]通过比较青香蕉果皮和果肉的淀粉,发现果皮淀粉(586.5 nm)的最大吸收波长高于果肉淀粉(584.5 nm),果肉的表观直链淀粉含量(21.3%)明显低于果皮(25.7%)。

3.1.2 紫外-可见光谱在香蕉品种鉴定方面的应用

由于基因组类型的差异 plantain 类型香蕉淀粉的表观直链淀粉含量通常高于其他香蕉类型。因此,紫外-可见光谱分析还可根据直链淀粉含量来鉴定香蕉品种。Coulibaly等^[46]将已知的 plantain 类型 Orishele 品种香蕉(基因组 AAB)作为对照,然后和四个新的香蕉杂交品种(CRBP 14(基因组未知),CRBP 39(基因组 AAAB), FHIA 17(基因组 AAAA)和 FHIA

21(基因组 AAAB))的最大碘吸收值进行比较,表明杂交品种 CRBP 14、CRBP 39 和 FHIA 21 与 Orishele 更为相似,属于 plantain 类型。Wang等^[47]通过比较从香芽蕉(基因组 AAA)、大蕉(基因组 ABB)、粉蕉(基因组 ABB)和皇帝蕉(基因组 AA)品种中提取的香蕉抗性淀粉发现大蕉和粉蕉品种的香蕉抗性淀粉以直链淀粉为主,而香芽蕉和皇帝蕉品种的香蕉抗性淀粉以支链淀粉为主,由于四个香蕉品种的抗性淀粉主要成分不同,它们可以用于不同的食品类型中。

3.2 红外吸收光谱的应用

红外光谱主要用于淀粉颗粒分子结构的研究,在 1300~800 cm^{-1} 区域内有淀粉特征吸收峰,1047 cm^{-1} 周围的吸收峰是淀粉结晶层典型的结构特征,表示淀粉聚集态分子结构中的短程有序结构;1022 cm^{-1} 周围的吸收峰是淀粉非结晶层的结构特征,表示淀粉分子中的无定形区;994 cm^{-1} 周围的吸收峰则表示淀粉分子羟基所形成的氢键结构,主要由 C-OH 的弯曲振动引起^[48]。不同的淀粉吸收峰强度会存在差异,(1047/1022) cm^{-1} 和(1022/994) cm^{-1} 吸收峰强度的比值被认为是判断淀粉颗粒有序程度的有效指标,(1047/1022) cm^{-1} 反应在短程范围内的结晶程度,即表示淀粉在短程范围内分子结构中的有序淀粉量 and 无定形淀粉的比例关系,比值越大表明淀粉颗粒结晶度越大^[49]。红外吸收光谱在应用中具有灵敏度高、用样少、分析速度快、无损检测以及分析特征性强等优点^[50]。

不同来源的香蕉淀粉的红外光谱特征峰变化如表 3 所示,改性方法、加工方式以及不同品种和成熟度对香蕉淀粉颗粒的分子结构都有一定程度的影响。

由此可以总结出红外吸收光谱在香蕉淀粉及抗性淀粉研究中的应用主要集中在以下几个方面:a.关于香蕉改性淀粉的研究:改性淀粉是指通过物理、化学或者生物的方法改变原淀粉的结构和理化性质从

表 3 不同来源的香蕉淀粉及抗性淀粉的红外光谱特征峰

Table 3 Characteristic peaks for infrared spectra of banana starch and resistant starch from different sources

香蕉抗性淀粉来源	处理方式	特征吸收峰	结论及意义	文献参考
Morado品种	湿热处理	(1047/1022) cm^{-1} 、 (1022/995) cm^{-1}	抗性淀粉颗粒中的双螺旋结构增加	[51]
Nanica品种	冷冻干燥、热风干燥	1630 cm^{-1}	冷冻干燥的淀粉颗粒的结构更稳定	[52]
Kluai Namwa品种	高压-冷却(RS ₃ 型)	3282 cm^{-1} (-OH)	抗性淀粉结构得到修饰,晶体区域增加	[22]
Nendran品种	交联改性(POCl ₃)+微波处理	1150 cm^{-1} (-P=O)	双重修饰的香蕉淀粉冻融稳定性变小	[53]
Nendran品种	柠檬酸改性(RS ₄ 型)	1705 cm^{-1} (-C=O)、 1150 cm^{-1} (C-O-C)	原淀粉中抗性淀粉和慢消化淀粉的含量提高	[23]
Plantain类型; DH 和FHIA 21品种	辛烯基琥珀酸酐改性	1566 cm^{-1} (CO不对称拉伸 振动)、1738 cm^{-1} (酯基拉伸 振动)	对plantain类型两种香蕉品种改性后的结构进行鉴定,为其今后的工业应用奠定基础	[54]
Morado品种	不同生长期	(1047/1022) cm^{-1}	淀粉粒丝状结构的有序性随着生长时间的增加而增加,这与同心环的形成有关	[55]
大种高把品种	介质阻挡放电等离子体改性	(1047/1022) cm^{-1}	淀粉颗粒表面短程有序性的增加	[56]
香芽蕉、大蕉、粉蕉、皇帝蕉	不同香蕉品种	(1047/1022) cm^{-1}	四个品种香蕉抗性淀粉具有相同的官能团	[49]
西贡蕉	不同成熟度(1-3-5-7成熟度)	(1045/1022) cm^{-1}	香蕉完全成熟时淀粉分子短程有序性和相对结晶度显著下降	[57]

而改善其加工性能并拓宽其应用领域的淀粉衍生物^[58]。由于香蕉抗性淀粉不耐高温导致在其食品加工应用方面有一定局限,越来越多的学者利用不同的改性方法对其进行改性以期扩大应用范围,香蕉改性淀粉种类繁多,红外吸收光谱对物质分子构象、螺旋结构以及淀粉结晶的变化非常灵敏。因此可以利用红外光谱辨别抗性淀粉结晶结构是否发生变化,判断不同改性方法引入的官能团是否取代成功,从而分析原淀粉与改性淀粉的区别^[59]。b.关于香蕉淀粉及抗性淀粉不同加工过程的研究:香蕉抗性淀粉在食品加工过程中应用广泛,因此研究不同加工处理方式对淀粉的影响显得尤为重要^[60]。由于淀粉的红外特征峰对淀粉分子结构的改变异常敏感,因此红外光谱可用于分析不同加工过程对淀粉结构的影响,例如冻干、高压、冷却等加工方式对香蕉淀粉及抗性淀粉结构的影响可通过红外光谱做初步判断。c.关于淀粉生长/降解过程的研究:香蕉品种以及成熟度的不同也会影响香蕉淀粉及抗性淀粉在生长和降解过程中的结晶结构,因此红外光谱有利于确定香蕉淀粉及抗性淀粉生长/降解过程中无定形结构和有序结构降解的优先顺序以及形成的淀粉糖分子的构型^[61]。

3.3 X-射线衍射

目前 X-射线衍射技术主要用来分析淀粉颗粒的长程有序结构即对淀粉晶体进行研究。天然淀粉颗粒在生物合成的过程中由于昼夜交替,白天光合作用较强,葡萄糖转移至细胞的速率加快造成了白天合成淀粉的密度较大,导致淀粉颗粒内部的密度不同从而形成环状层结构,这种由于在周期性光合作用下形成的结构称为“生长环”,由交替出现的无定形区和结晶区构成,其中淀粉颗粒的结晶区主要由支链淀粉侧链以双螺旋形式紧密堆积构成,无定形区的主要组成是直链淀粉以及部分支链淀粉的分支^[1]。根据 X 射线衍射图谱的不同可将植物淀粉结晶结构分为三种:

A、B 和 C 型,其中 C 型结晶是 A 和 B 型结晶的结合^[62]。A 型以禾谷类淀粉为主,B 型以块茎淀粉为主,C 型以豆类淀粉为主^[63]。X 射线衍射技术在香蕉淀粉及抗性淀粉的研究中一方面主要集中于不同品种及不同成熟度香蕉淀粉及抗性淀粉结晶类型的判断,另一方面集中于不同处理过程中淀粉晶型的变化。X 射线衍射技术具有专属性即研究淀粉的结晶性,同时它也是最有效的能直接“看”到物质微观结构的分析方法,但在结晶度定量计算方面存在一定困难^[64]。

X-射线衍射在香蕉淀粉及抗性淀粉结晶类型鉴定方面应用广泛,如表 4 所示,不同品种香蕉具有不同结晶类型,不同的处理方式会改变香蕉淀粉及抗性淀粉的结晶类型,同一品种香蕉的结晶类型不随成熟度变化而变化,但结晶度会随着成熟度的增加而降低。香蕉淀粉及抗性淀粉的结晶模式取决于香蕉品种的类型、产地气候、成熟度、不同的加工方式以及香蕉淀粉及抗性淀粉的分离提取技术^[65]。关于 X-射线衍射在香蕉淀粉和抗性淀粉中的应用情况可大致总结出以下规律:一是香蕉淀粉及抗性淀粉晶体类型虽不能完全确定,但 B 和 C 型结晶占主导地位;二是不同香蕉品种的结晶类型不同,可能是因为香蕉淀粉及抗性淀粉结晶类型受品种的影响较大。

3.4 核磁共振的应用

核磁共振技术主要应用于淀粉及抗性淀粉的结构、淀粉颗粒中水分子动力学、淀粉老化、淀粉糖以及改性淀粉(取代度、取代位置)等方面的分析^[29]。其中,¹H-NMR 可以检测不同分子移动状态下的纵向(T₁)和横向(T₂)弛豫时间常数,通过弛豫时间的长短以及差值可以区分淀粉分子的状态^[29]。¹³C-NMR 能够测定淀粉分子短程有序结构,研究晶体类型并计算结晶度和双螺旋含量^[74]。该方法具有独特的优势:一是具有非破坏性,能够保证样品的完整;二是定量测

表 4 不同来源香蕉淀粉及抗性淀粉结晶类型
Table 4 Crystal types of banana starch and resistant starch from different sources

产地:香蕉品种	处理方式	结晶类型	结论及意义	文献参考
墨西哥: Macho和Criollo品种	不同香蕉品种	A型	首次报道香蕉淀粉的A型结晶,可能是由于淀粉中存在高比例的短链支链淀粉	[66]
印度: Karpuravalli、Poovan、Sevvazhai和Thenvazhai品种; 巴西: Nanicao、Grand Naine、Prata Ana、Maca和FHIA 18品种	不同香蕉品种	B型	B型结晶对胰淀粉酶更有抵抗力	[65,67]
厄尔瓜多: Cavendish品种	不同成熟度(1~4成熟度)	B型	在1~2成熟阶段,结晶度显著降低,推测在成熟初期支链淀粉比直链淀粉降解更严重	[68]
尼日利亚: Cooking banana和Plantain品种	湿热改性	B型→C型	湿热处理导致结晶度百分比增加从而改变晶型	[69]
印度尼西亚: Colla品种	湿热改性	B型→A型	热能和水分导致无定形区和结晶区内淀粉链相互作用的破坏和重塑	[70]
哥伦比亚: Dominico Harton、FHIA20、Gros Michel品种	不同香蕉品种	C型	Dominico Harton和FHIA20品种的结晶度高于Gros Michel品种,可能与较高的抗性淀粉含量有关	[71]
巴西: Nanicao	采后不同贮藏时间(采后0 d和18 d)	C型	结晶度随贮藏时间的延长而下降	[72]
墨西哥: Macho	酸水解处理	C型→A型	水解时间过长会降低结晶度,酸水解主要降解直链淀粉和长支链淀粉,导致无定形短链比例增加	[73]

定时不需要标品;三是检测结果精确度高、重复性好^[75]。但是操作复杂繁琐,检测成本昂贵。

3.4.1 核磁共振技术在香蕉淀粉及抗性淀粉降解方面的应用 Raffa 等^[76]利用¹H-NMR技术研究后熟期间香蕉果实细胞中水分子的分布、运转,通过弛豫时间(T_2)和分子扩散系数(D)监测与水动力学有关的香蕉淀粉的变化过程,确定了不同成熟阶段香蕉淀粉降解得到不同可溶性糖的相对浓度(蔗糖:果糖:葡萄糖=4.5:1.7:1)。Yuan 等^[77]利用¹H-NMR技术研究了香蕉采后衰老期间的代谢物并进行相关性分析,从成熟的第一阶段到第五阶段,香蕉淀粉不断被水解, α -D-葡萄糖、 β -D-葡萄糖、果糖和蔗糖的含量显著增加,并根据淀粉糖的含量确定香蕉果实用于鲜食的最佳成熟度(第三和第四阶段)。为了研究冷链运输过程中香蕉果实的品质变化,Peroni-Okita 等^[78]模拟冷链运输环境将香蕉贮藏在低温(13℃)条件下并设置对照组(19℃),探究香蕉淀粉在低温环境下的降解过程并使用NMR技术研究其结构特征。结果表明,淀粉降解过程中,对照组弛豫时间(T_2)从0.8 ms增加到48.8 ms,低温组显示出相似的趋势,从53.8 ms增加到54.7 ms,水流动性的增加促进 α -淀粉酶与淀粉颗粒的相互作用,从而加快淀粉降解。

3.4.2 核磁共振技术在香蕉改性淀粉(酶改性)方面的应用 Casarrubias-Castillo 等^[79]利用¹H-NMR技术分析两种酶(β 淀粉酶、 β 葡萄糖苷酶)改性修饰的香蕉和芒果淀粉的结构差异。 β 淀粉酶修饰的淀粉均具有较高的 α -(1 $\rightarrow$ 4)键含量(香蕉90.80%、芒果90.41%), α -(1 $\rightarrow$ 6)键的含量却较低(香蕉9.19%、芒果9.59%);与之相反, β 葡萄糖苷酶修饰的淀粉的 α -(1 $\rightarrow$ 4)键含量减少(香蕉71.76%、芒果88.75%), α -(1 $\rightarrow$ 6)键含量显著增加(香蕉28.23%、芒果11.24%)。由于 α -(1 $\rightarrow$ 6)键是淀粉水解限速步骤,因此 β 葡萄糖苷酶改性后香蕉和芒果淀粉的抗性淀粉含量增加与高 α -(1 $\rightarrow$ 6)键含量相关。

3.5 色谱-质谱联用的应用

国内外利用单独的质谱技术对抗性淀粉研究较少,基本都是通过色谱质谱联用对其进一步分析,例如利用气相色谱质谱联用(GC-MS)判断不同植物来源的抗性淀粉的糖苷键连接方式^[80]。该方法具有以下优势^[81],一是应用范围广泛;二是灵敏度高,样品用量少;三是分析快速,广泛应用于混合物的定性和定量测定。但是仪器结构复杂,维护较困难且价格昂贵,对样品有破坏性。

色谱-质谱联用技术可通过检测香蕉抗性淀粉降解物来鉴定糖类的累积以及最佳食用期。Chandra 等^[82]利用GC-MS对不同成熟阶段的香蕉淀粉的降解产物进行表征,研究表明蔗糖、麦芽糖、果糖和葡萄糖为主要的淀粉代谢物且各成分在不同成熟阶段的比率也有很大差异。其中蔗糖是第一阶段的主要

代谢产物,麦芽糖、果糖和葡萄糖从第三阶段开始积累,总糖含量在第五阶段达到峰值,第七阶段以葡萄糖为主,同时阿卓糖、甘露糖和来苏糖也开始累积。Zhu 等^[83]利用GC-MS测定香蕉果实成熟过程中的挥发性化合物并分析其与香蕉淀粉含量的相关性,发现两者之间存在显著负相关($y=26.024-0.1173x$, $R=0.743$)。

4 结语与展望

现代波谱分析技术在香蕉淀粉及抗性淀粉的含量变化、分子结构、晶型、结晶度、糖苷键链接方式以及代谢物等方面应用广泛,通过波谱图不仅能对香蕉淀粉及抗性淀粉结构进行鉴定而且在定性定量分析方面也展现出优势。不同波谱技术在香蕉淀粉及抗性淀粉研究中的应用总结如下(图1)。

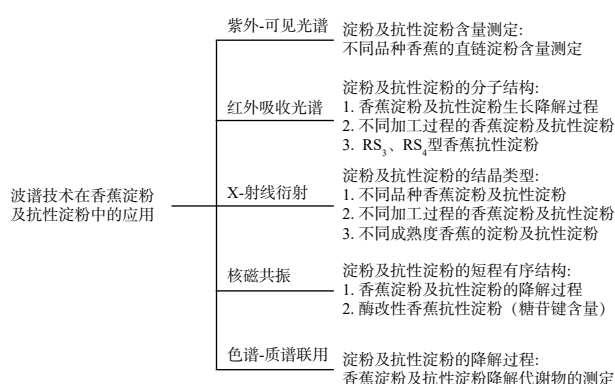


图1 不同波谱技术在香蕉淀粉及抗性淀粉研究中的应用
Fig.1 Applications of spectrum analysis in banana starch and resistant starch

波谱分析技术在香蕉淀粉及抗性淀粉中的应用研究目前较多的是停留在结构鉴定和结晶类型的阶段,对香蕉淀粉及抗性淀粉的降解产物的研究仍有待开展。对于今后波谱技术的利用可从以下几方面进行考虑:可结合核磁共振和质谱技术分析香蕉不同成熟期的淀粉或抗性淀粉代谢产物,进一步揭示香蕉淀粉或抗性淀粉的变化机制。通过波谱技术联用,发现不同品种、不同成熟度香蕉淀粉或抗性淀粉的变化规律并利用相关性分析建立品种、成熟度和香蕉淀粉或抗性淀粉(含量、结构、晶体类型、结晶度)的相关关系,以扩大对香蕉品种资源的利用以及加快香蕉新品种的培育。

参考文献

- [1] 翟一潭,柏玉香,李晓晓,等.酶法改性淀粉颗粒的研究进展[J/OL].食品科学:1-14 [2021-02-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200601.1241.014.html>. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200306-094. [ZHA I Y T, BAI Y X, LI X X, et al. Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of enzyme-modified starch: A review[J/OL]. Food Science: 1-14 [2021-02-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200601.1241.014.html>. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200306-094]
- [2] ANONYMOUS. Resistant starch[C]//. Proceedings for the 2nd

plenary meeting of EURESTA: European FLAIR concerted action No. 11 on physiological implications of the consumption of resistant starch in man. Crete, Greece: 1991: S1-148.

[3] WANG J, TANG X J, CHEN P S, et al. Changes in resistant starch from two banana cultivars during postharvest storage[J]. *Food Chemistry*, 2014, 156: 319-325.

[4] 黄明, 黄宏明, 熊威, 等. 香蕉抗性淀粉的研究进展[J]. 轻工科技, 2020, 36(9): 17-19, 51. [HUANG M, HUANG H M, XIONG W, et al. Research progress of banana resistant starch[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2020, 36(9): 17-19, 51.]

[5] MANINDER M, BAOJUN X. A critical review on anti-diabetic and anti-obesity effects of dietary resistant starch[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019, 59(18): 3019-3031.

[6] NUGENT A P. Health properties of resistant starch[J]. *Nutrition Bulletin*, 2005, 30(1): 27-55.

[7] FUENTES Z E, RIQUELME N M J, SANCHEZ Z E, et al. Resistant starch as functional ingredient: A review[J]. *Food Research International*, 2010, 43(4): 931-942.

[8] 祁文彩, 吴宁, 张亮, 等. 香蕉采后生理及贮藏保鲜研究进展[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(3): 99-105. [QI W C, WU N, ZHANG L, et al. Research progress of physiology, storage and preservation for postharvest banana fruit[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2019, 47(3): 99-105.]

[9] 李玉萍, 方佳, 董定超, 等. 世界香蕉产业的发展现状与发展趋势分析[J]. 广东农业科学, 2008(2): 115-119. [LI Y P, FANG J, DONG D C, et al. Analysis of the current situation and development trend of the world banana industry[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2008(2): 115-119.]

[10] FAO. Crop statistics. Available online at: <http://www.fao.org/faostat/zh/#data/QC>. [Accessed January 31, 2021].

[11] 李本波. 智慧之果——香蕉[J]. 中国果菜, 2015, 34(7): 38-44. [LI B B. Fruit of Wisdom-banana[J]. *Chinese Fruit & Vegetable*, 2015, 34(7): 38-44.]

[12] 谭思敏, 王娟, 陈平生, 等. 香蕉成熟度对抗性淀粉理化性能的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(23): 23-28. [TAN S M, WANG J, CHENG P S, et al. Effects of banana maturity on the physicochemical properties of resistant starch[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(23): 23-28.]

[13] 李丽, 邓海燕, 游向荣, 等. 香蕉抗性淀粉的制备及理化特性研究[J]. 中国食品添加剂, 2011(6): 148-152. [LI L, DENG H Y, YOU X R, et al. Preparation and physicochemical property of persistent banana starch[J]. *China Food Additives*, 2011(6): 148-152.]

[14] LOTFOLLAHI Z, MELLO A P D, COSTA E S, et al. Green-banana biomass consumption by diabetic patients improves plasma low-density lipoprotein particle functionality[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 999-1004.

[15] REDDY C K, SURIYA M, VIDYA P V, et al. Synthesis and physico-chemical characterization of modified starches from banana (*Musa AAB*) and its biological activities in diabetic rats[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 94: 500-507.

[16] ALVARADO J G M, CAMACHO D B H, OCAMPO M L

A, et al. Prebiotic effects of a mixture of agavins and green banana flour in a mouse model of obesity[J]. *Journal of Functional Foods*, 2020, 64: 1-7.

[17] ALMEIDA L D, CURIMBABA T F S, CHAGAS A S, et al. Dietary intervention with green dwarf banana flour (*Musa* sp. AAA) modulates oxidative stress and colonic SCFAs production in the TNBS model of intestinal inflammation[J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 38: 497-504.

[18] WU T Y, TSAI S J, SUN N N. Enhanced thermal stability of green banana starch by heat-moisture treatment and its ability to reduce body fat accumulation and modulate gut microbiota[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 915-924.

[19] OLADELE E O, WILLIAMSON N G. Impact of resistant starch in three plantain (*Musa AAB*) products on glycaemic response of healthy volunteers[J]. *European Journal of Nutrition*, 2016, 55(1): 75-81.

[20] 杜冰, 程燕锋, 杨公明. 不同干燥工艺对香蕉抗性淀粉的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(12): 31-34. [DU B, CHENG Y F, YANG G M. Effects of different drying processes on the physicochemical and functional properties of banana resistance starch[J]. *Food Science*, 2009, 30(12): 31-34.]

[21] 傅金凤, 王娟, 王琳, 等. 特色香蕉类型‘美食蕉’品种果肉中淀粉与矿物质在后熟期的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(1): 86-92. [FU J F, WANG J, WANG L, et al. Changes of starch and minerals in pulp of plantain cultivars (*Musa* spp. AAB) during postharvest ripening[J]. *Food Science*, 2021, 42(1): 86-92.]

[22] SHRESTHA S, SADIQ M B, ANAL A K. Culled banana resistant starch-soy protein isolate conjugate based emulsion enriched with astaxanthin to enhance its stability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 449-459.

[23] REMYA R, JYOTHI A N, SREEKUMAR J. Effect of chemical modification with citric acid on the physicochemical properties and resistant starch formation in different starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 29-38.

[24] 吕维华, 夏德强, 张海亮, 等. 现代波谱分析技术在高分子材料结构表征中的应用[J]. 化学工程与装备, 2017(6): 216-218.

[LV W H, XIA D Q, ZHANG H L, et al. Application of modern spectroscopic analysis technology in the structural characterization of polymer materials[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2017(6): 216-218.]

[25] 黄继红. 抗性淀粉生产技术及其应用[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2017: 223-224. [HUANG J H. Resistant starch production technology and its application[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 2017: 223-224.]

[26] 赵凯, 高惠梅, 丁文明. 波谱分析技术在淀粉研究中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(1): 122-125. [ZHAO K, GAO H M, DING W M. The application of spectrum analysis in starch research[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2010, 36(1): 122-125.]

[27] 刘嘉俊. 红外及近红外光谱技术在食品分析检验中的应用进展[J]. 食品工程, 2009(2): 57-59. [LIU J J. Progress of infrared spectroscopy and near-infrared spectroscopy applied to food analysis[J]. *Food Engineering*, 2009(2): 57-59.]

- [28] 刘威, 刘伟丽, 魏晓晓, 等. 核磁共振波谱技术在食品掺假鉴别中的应用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4358–4363. [LIU W, LIU W L, WEI X X, et al. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in the detection of food adulteration[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(11): 4358–4363.]
- [29] 吴磊, 何小维, 黄强, 等. 核磁共振(NMR)技术在淀粉研究中的应用[J]. 食品工业科技, 2008(4): 317–320. [WU L, HE X W, HUANG Q, et al. Review on application of nuclear magnetic resonance (NMR) to starch research[J]. Science and Technology of Food Industry, 2008(4): 317–320.]
- [30] 莫凡. 蛋白质组学质谱数据分析的新方法研究开发[D]. 杭州: 浙江大学, 2011. [MO F. Studying and development of new methods for mass spectrometry data analysis in proteomics[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.]
- [31] 黄峻榕. X射线衍射在测定淀粉颗粒结构中的应用[J]. 陕西科技大学学报, 2003, 21(4): 90–93. [HUANG J R. Analysis of the structure of starch granules with X-ray diffraction[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2003, 21(4): 90–93.]
- [32] NAKAMURA S, YAMAGUCHI H, BENITANI Y, et al. Development of a novel formula for estimating the amylose content of starch using japonica milled rice flours based on the iodine absorption curve[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2020, 84(11): 1–13.
- [33] ZHANG P Y, WHISTLER R L, BEMILLER J N, et al. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 59(4): 443–458.
- [34] 王娟, 刘泽翰, 张凯, 等. 小麦抗性淀粉的理化性质研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(4): 374–377, 472. [WANG J, LIU Z H, ZHANG K, et al. Study on the properties of wheat resistant starch[J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(4): 374–377, 472.]
- [35] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准, GB/T 15683-2008 大米 直链淀粉含量的测定[S]. 2008. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. The National Standard of the People's Republic of China, GB/T 15683-2008 Rice-Determination of amylose content[S]. 2008.]
- [36] 蔡一霞, 王维, 朱智伟, 等. 不同类型水稻支链淀粉理化特性及其与米粉糊化特征的关系[J]. 中国农业科学, 2006(6): 1122–1129. [CAI Y X, WANG W, ZHU Z W, et al. The physicochemical characteristics of amylopectin and their relationships to pasting properties of rice flour in different varieties[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006(6): 1122–1129.]
- [37] 程科. 大米淀粉物化特性、分子结构及其相关性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006. [CHENG K. Physicochemical characteristics and molecular structure and their correlation in rice starch[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2006.]
- [38] KHAN A, RAHMAN U U, SIDDIQUI S, et al. Preparation and characterization of resistant starch type III from enzymatically hydrolyzed maize flour[J]. Molecular Biology Reports, 2019, 46(4): 4565–4580.
- [39] 陈思媛, 李姝彦, 陈春红, 等. 光谱技术发展现状及趋势[J]. 应用化工, 2017, 46(12): 2441–2446. [CHEN S Y, LI S Y, CHEN C H, et al. Development actuality and trend of spectroscopy technique[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(12): 2441–2446.]
- [40] LEMOS P V F, BARBOSA L S, RAMOS I G, et al. Characterization of amylose and amylopectin fractions separated from potato, banana, corn, and cassava starches[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 32–42.
- [41] BI Y, ZHANG Y Y, GU Z B, et al. Effect of ripening on *in vitro* digestibility and structural characteristics of plantain (*Musa ABB*) starch[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 93: 235–241.
- [42] 陈平生, 黄智君, 王娟. 不同热处理方式对大蕉抗性淀粉理化性质的影响[J]. 现代食品科技, 2012, 28(1): 9–13, 51. [CHEN P S, HUANG Z J, WANG J. Effects of different heat treatments on the physicochemical properties of plantain resistant starch[J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(1): 9–13, 51.]
- [43] IZIDORO D R, SIERAKOWSKI M R, HAMINIUK C W I, et al. Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried green banana (*Musa cavendish*) starch[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(4): 639–648.
- [44] REDDY C K, VIDYA P V, VIJINA K, et al. Modification of poovan banana (*Musa AAB*) starch by γ -irradiation: effect on *in vitro* digestibility, molecular structure and physico-chemical properties[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2015, 50(8): 1778–1784.
- [45] LI Z, GUO K, LIN L S, et al. Comparison of physicochemical properties of starches from flesh and peel of green banana fruit[J]. Molecules, 2018, 23(9): 1–15.
- [46] COULIBALY S, NEMLIN J G, AMANI G N. Isolation and partial characterisation of native starches of new banana and plantain hybrids (*Musa* spp.) in comparison with that of plantain variety orishele[J]. Starch/Stärke, 2006, 58(7): 360–370.
- [47] WANG J, HUANG H H, CHEN P S. Structural and physicochemical properties of banana resistant starch from four cultivars[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(6): 1338–1347.
- [48] JEROEN J G, HUBERTUS T, DICK W, et al. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 1995, 279: 201–214.
- [49] 陈平生. 四个品种香蕉抗性淀粉的特性及其在后熟期间变化规律的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012. [CHEN P S. Characteristics of resistant starches from four banana cultivar and their changes during post ripening[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.]
- [50] 任静, 刘刚, 欧全宏, 等. 淀粉的红外光谱及其二维相关红外光谱的分析鉴定[J]. 中国农学通报, 2015, 31(17): 58–64. [REN J, LIU G, OU Q H, et al. Starch discrimination with fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR)[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(17): 58–64.]
- [51] HOYOS-LEYVA J D, BELLO-PEREZ L A, AGAMA-ACEVEDO E, et al. Optimising the heat moisture treatment of Mor-

- ado banana starch by response surface analysis[J]. *Starch/Stärke*, 2015, 67(11-12): 1026–1034.
- [52] KHOZANI A A, BIRCH J, BEKHIT A E D A. Textural properties and characteristics of whole green banana flour produced by air-oven and freeze-drying processing[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(3): 1533–1542.
- [53] BABU A S, NAIK G N M, JAMES J, et al. A comparative study on dual modification of banana (*Musa paradisiaca*) starch by microwave irradiation and cross-linking[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2018, 12(3): 2209–2217.
- [54] QUINTERO-CASTANO V D, CASTELLANOS-GALEANO F J, ALVAREZ-BARRETO C I, et al. Starch from two unripe plantains and esterified with octenyl succinic anhydride (OSA): Partial characterization[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 1–7.
- [55] REYES-ATRIZCO J N, AGAMA-ACEVEDO E, BELLO-PÉREZ L A, et al. Morphological, molecular evolution and *in vitro* digestibility of filamentous granules of banana starch during fruit development[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 119–125.
- [56] 闫斯亮. 低温等离子处理对香蕉淀粉理化性质的影响[D]. 天津: 天津科技大学, 2019. [YAN S L. Effects of cold plasma treatment on physicochemical properties of banana starch[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2019.]
- [57] 毕玉. 成熟度对香蕉粉理化性质及其淀粉消化性和精细结构的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2018. [BI Y. Effect of ripening on physicochemical properties starch digestibility and starch fine structure of banana flour[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.]
- [58] 李真, 安阳, 艾志录, 等. 不同类型变性淀粉的理化特性比较[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(4): 280–286. [LI Z, AN Y, AI Z L, et al. Studies on physico-chemical properties of different types modified starches[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(4): 280–286.]
- [59] 陈玲, 黄嫣然, 李晓玺, 等. 红外光谱在研究改性淀粉结晶结构中的应用[J]. *中国农业科学*, 2007(12): 2821–2826. [CHEN L, HUANG Y R, LI X X, et al. Infrared spectroscopy study on the crystal structure of modified starch[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007(12): 2821–2826.]
- [60] ANYASI T A, JIDEANI A I O, MCHAU G R A. Functional properties and postharvest utilization of commercial and noncommercial banana cultivars[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*, 2013, 12(5): 509–522.
- [61] 满建民, 蔡灿辉, 严秋香, 等. 红外光谱技术在淀粉粒有序结构分析中的应用[J]. *作物学报*, 2012, 38(3): 505–513. [MAN J M, CAI C H, YAN Q X, et al. Applications of infrared spectroscopy in the analysis of ordered structure of starch grain[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2012, 38(3): 505–513.]
- [62] MICHAEL J G. Factors affecting the crystalline type (A-C) of native starches and model compounds: A rationalisation of observed effects in terms of polymorphic structures[J]. *Carbohydrate Research*, 1987, 161(2): 301–304.
- [63] 徐斌, 满建民, 韦存虚. 粉末 X 射线衍射图谱计算植物淀粉结晶度方法的探讨[J]. *植物学报*, 2012, 47(3): 278–285. [XU B, MAN J M, WEI C X. Methods for determining relative crystallinity of plant starch x-ray powder diffraction spectra[J]. *Chinese Bulletin of Botany*, 2012, 47(3): 278–285.]
- [64] 赵凯, 张守文, 杨春华, 等. 现代分析技术在淀粉研究中的应用[J]. *粮油食品科技*, 2004, 12(6): 49–50. [ZHAO K, ZHANG S W, YANG C H, et al. Application of modern analytical technology in starch research[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2004, 12(6): 49–50.]
- [65] REDDY C K, HARIPRIYA S, VIDYA P V. Morphology, physico-chemical and functional characteristics of starches from different banana cultivars[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(11): 7289–7296.
- [66] BELLO-PÉREZ L A, AGAMA-ACEVEDO E, SÁYAGO-AYERDI S G, et al. Some structural, physicochemical and functional studies of banana starches isolated from two varieties growing in guerrero, méxico[J]. *Starch/Stärke*, 2000, 52(2–3): 68–73.
- [67] MESQUITA C D, LEONEL M, FRANCO C M L, et al. Characterization of banana starches obtained from cultivars grown in Brazil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 89: 632–639.
- [68] CAMPUZANO A, ROSELL C M, CORNEJO F. Physico-chemical and nutritional characteristics of banana flour during ripening[J]. *Food Chemistry*, 2018, 256: 11–17.
- [69] ALIMIB A, WORKNEH T S, OKE M O. Effect of hydrothermal modifications on the functional, pasting and morphological properties of South African cooking banana and plantain[J]. *CYT—Journal of Food*, 2016, 14(3): 489–495.
- [70] CAHYANA Y, WIJAYA E, HALIMAH T S, et al. The effect of different thermal modifications on slowly digestible starch and physicochemical properties of green banana flour (*Musa acuminata* colla)[J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 274–280.
- [71] CHÁVEZ-SALAZAR A, BELLO-PÉREZ L A, AGAMA-ACEVEDO E, et al. Isolation and partial characterization of starch from banana cultivars grown in Colombia[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 98: 240–246.
- [72] PERONI-OKITA F H G, SIMAO R A, CARDOSO M B, et al. *In vivo* degradation of banana starch: Structural characterization of the degradation process[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(2): 291–299.
- [73] HERNÁNDEZ-JAÍMES C, BELLO-PÉREZ L A, VERNON-CARTER E J, et al. Plantain starch granules morphology, crystallinity, structure transition, and size evolution upon acid hydrolysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(1): 207–213.
- [74] 满建民, 蔡金文, 徐斌, 等. 作物淀粉晶体结构的波谱分析[J]. *作物学报*, 2012, 38(4): 691–698. [MAN J M, CAI J W, XU B, et al. Spectrum analysis of crystalline structure of crop starches[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2012, 38(4): 691–698.]
- [75] 周凝, 刘宝林, 王欣. 核磁共振技术在食品分析检测中的应用[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(1): 325–329. [ZHOU N, LIU B L, WANG X. Application of nuclear magnetic resonance technology in food analysis and detection[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(1): 325–329.]
- [76] RAFFO A, GIANFERRI R, BARBIERI R, et al. Ripening of banana fruit monitored by water relaxation and diffusion 1H-NMR

measurements[J]. *Food Chemistry*, 2004, 89(1): 149–158.

[77] YUAN Y F, ZHAO Y P, YANG J L, et al. Metabolomic analyses of banana during postharvest senescence by H-1-high resolution-NMR[J]. *Food Chemistry*, 2017, 218: 406–412.

[78] PERONI-OKITA F H G, CARDOSO M B, AGOPIAN R G D, et al. The cold storage of green bananas affects the starch degradation during ripening at higher temperature[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(1): 137–147.

[79] CASARRUBIAS-CASTILLO M G, HAMAKER B R, RODRIGUEZ-AMBRIZ S L, et al. Physicochemical, structural, and digestibility properties of enzymatic modified plantain and mango starches[J]. *Starch/Stärke*, 2012, 64(4): 304–312.

[80] MA Z, BOYE J I. Research advances on structural characterization of resistant starch and its structure-physiological function relationship: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nu-*

trition, 2018, 58(7): 1059–1083.

[81] 王新竹. 浅析仪器分析在食品分析中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2018(9): 54–55. [WANG X Z. Analysis on the application of instrumental analysis in food analysis[J]. *China Food Safety Magazine*, 2018(9): 54–55.]

[82] CHANDRA R D, SISWANTI C A, PRIHASTYANTI M N U, et al. Evaluating Provitamin A carotenoids and polar metabolite compositions during the ripening stages of the Agung Semeru banana (*Musa paradisiaca* L. AAB)[J]. *International Journal of Food Science*, 2020, 2020(1): 1–9.

[83] ZHU H, LI X P, YUAN R C, et al. Changes in volatile compounds and associated relationships with other ripening events in banana fruit[J]. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 2010, 85(4): 283–288.