

储藏时间对大米淀粉精细结构的影响

王怡杰^{1,2,3}, 洪雁^{*1,2,3}, 顾正彪^{1,2,3}, 程力^{1,2,3}, 李兆丰^{1,2,3}, 李才明^{1,2,3}

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122;

3. 江南大学 食品营养与安全协同创新中心, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为研究大米储藏期间淀粉精细结构的变化, 选用 5 种不同产地大米置于 35℃、相对湿度 75% 条件下加速储藏, 定时提取淀粉, 并考察颗粒结构、粒径分布、晶体结构、短程有序性及支链淀粉链长分布。结果表明: 随着储藏时间(30、60、90 d)延长, 5 种大米淀粉精细结构发生变化。淀粉相对结晶度不同程度增加, 晶型呈 A 型且未发生转变; 短程有序性不断增加; 支链淀粉聚合度(DP)6~12 链段所占比例呈现增加趋势, DP 25~36 及 DP≥37 链段所占比例呈现下降趋势; 颗粒结构及粒径分布未发生明显变化。

关键词: 大米; 淀粉; 储藏时间; 精细结构

中图分类号: TS 231 文章编号: 1673-1689(2021)05-0045-08 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.05.006

Effect of Storage Time on Rice Starch Fine Structure

WANG Yijie^{1,2,3}, HONG Yan^{*1,2,3}, GU Zhengbiao^{1,2,3}, CHENG Li^{1,2,3}, LI Zhaofeng^{1,2,3}, LI Caiming^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: To investigate starch fine structure changes during rice storage, five rice cultivars collected from different regions were stored at 35℃ under relative humidity 75% for accelerated storage observation. After rice starch extraction, microstructure, particle size distribution, crystal structure, short-range ordered structure and amylopectin chain length distributions of starch were measured. The results showed that the starch fine structure of five rice cultivars changed with storage time (30, 60 and 90 d). Relative crystallinity of rice starch presented an increasing tendency to different degrees, and rice starch displayed typical A-type crystallization without transformation during storage. The short-ranged ordered structure of rice starch became tighter and more ordered. The percentage of short amylopectin chains (DP 6~12) increased, while the medium and long amylopectin chains (DP 25~36 and DP ≥37) decreased over time. The particle size and size distribution of rice starch insignificantly changed during storage.

Keywords: rice, starch, storage time, fine structure

收稿日期: 2020-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(31571794)。

* 通信作者: 洪雁(1974—), 女, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事淀粉资源开发与利用研究。E-mail: hongyan@jiangnan.edu.cn

稻谷是我国最重要的粮食作物之一,年产量达2亿吨^[1]。为调节粮食供求总量、应对重大自然灾害及其他突发事件,国家每年会将大量稻谷作为储备粮^[2]。此外,作为米线、米糕等米制品加工原料及日常主食,生活中人们会习惯性储藏成品粮大米。

由于稻谷加工过程去除了稻壳和糊粉层,胚乳直接暴露在外,在储藏过程中,大米极易受外界温度、湿度等影响^[3]。目前国内外研究主要集中于储藏对大米化学组成、理化特性及蒸煮品质的影响^[4-9]。李潮鹏等^[6]研究发现,大米峰值黏度和衰减值随着储藏时间延长及温湿度增高显著增加;Zhou等^[7]研究显示,大米储藏期间起始糊化温度 T_0 、峰值糊化温度 T_p 、终值糊化温度 T_c 、糊化焓 ΔH 逐渐增加,储藏温度越高趋势越明显;张杰等^[2]研究表明,大米凝聚性、胶黏性、咀嚼性、米汤干物质随储藏时间延长显著增加,大米吸水率、膨胀率显著降低。

大米储藏是淀粉、蛋白质、脂类、细胞壁、酶等相互作用、相互影响的一个复杂过程,具体变化机理尚不明确^[10]。储藏期间大米淀粉精细结构变化的研究相对较少。Huang等^[11]、Wu等^[12]发现,随着储藏时间延长,大米中的短链支链淀粉(聚合度6~15)所占比例增加,中长链支链淀粉(聚合度16~50)所占比例降低。Gu等^[13]研究显示,大米储藏过程中发生在短直链淀粉和支链淀粉分子的分支点上的淀粉降解,导致淀粉结晶结构发生变化。以颗粒形式存在的大米淀粉是大米的主要组成部分,淀粉精细结构变化可能与大米储藏过程中性质及品质变化有着密切关联^[14-15]。因此,本研究选用5种不同产地的当年新产大米,人工加速储藏后提取其中淀粉,系统探究储藏时间对大米淀粉精细结构的影响,拟为大米储藏过程中性质及品质变化机理提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

不同产地5种当年新产粳米:1-兴化米(江苏泰州)、2-武育粳(江苏射阳)、3-长粒香(黑龙江哈尔滨)、4-秋田小町(吉林榆树)、5-稻花香(黑龙江五常),均购于无锡米市。石油醚(30~60℃)、石油醚(60~90℃)、乙酸铅、硫酸钠、浓硫酸、氢氧化钠、甲基红等,均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司;异淀粉酶:酶活10 000 U/mL,购于Sigma Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

BXS-400S 恒温恒湿箱:购于上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;RJ-LD-50G 低速离心机:购于无锡瑞江分析仪器有限公司;JHF 1000A 快速多功能粉碎机:购于昆明铁申商贸有限公司;Quanta 200 扫描电子显微镜:购于荷兰FEI公司;Mastersizer 2000 激光粒度仪:购于英国Malvern公司;D8 Advance X-射线衍射仪:购于德国Bruker公司;IS10 傅立叶红外光谱仪:购于美国Nicolet公司;HPAEC 检测系统 DIONEX ICS-5000+ SP 色谱柱、DIONEX ICS-5000+ DC 输送泵、DIONEX AS-AP 自动进样器:均购于美国Thermo Scientific公司。

1.3 实验方法

1.3.1 大米加速储藏 参照姜平^[3]的报道并略有改动:称取1 kg新产大米置于不锈钢方盘(36 cm×27 cm×4.8 cm)中,后将若干不锈钢方盘置于35℃、相对湿度(RH)75%的恒温恒湿箱中并定时翻动大米,每隔30 d取样进行后续测定。

1.3.2 大米及大米淀粉制备 大米经磨粉机粉碎,过150 μm筛得大米粉,密封于干燥器中备用。大米淀粉用碱法提取,参照Takeda等^[16]的报道并略有改动。称取一定质量的大米粉与质量浓度0.002 g/mL的NaOH溶液以质量体积比1 g:5 mL混合,磁力搅拌浸泡24 h。3 500 r/min离心10 min,弃去上清液并刮去表层暗黄色软物质。用浓度为1 mol/L的HCl溶液将浆液pH调至中性后再次离心(3 500 r/min,10 min),弃去上清液并用去离子水清洗沉淀多次。将沉淀置于45℃烘箱中干燥24 h,粉碎,过150 μm筛得到大米淀粉,密封置于干燥器中备用。

1.3.3 组分测定 水分测定:参照GB 5009.3中直接干燥法^[17];灰分测定:参照GB 5009.4中总灰分的测定方法^[18];蛋白质测定:参照GB 5009.5中凯氏定氮法^[19];脂肪测定:参照GB 5009.6中索式抽提法^[20];淀粉测定:参照GB 5009.9中酸水解法^[21];直链淀粉测定:参照AACC 61-03方法^[22];脂肪酸值测定:参照GB/T 20569中乙醇提取法^[23]。

1.3.4 颗粒结构观察 取少量样品固定于专用导电双面胶,经离子溅射仪喷金固定,置于扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)下观察样品微观形貌,加速电压为5 000 V^[24]。

1.3.5 粒径分布测定 样品处理及测试条件参照李玥^[25]报道。

1.3.6 晶体结构测定 取少量样品置于样品板上压片,采用X-射线衍射仪(X-ray Diffraction,XRD)测定大米淀粉结晶结构。测试条件:铜靶射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描范围 $4\sim 40^\circ(2\theta)$,步长 0.05° ,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,管电流 $10\ \text{mA}$,管电压 $40\ 000\ \text{V}$ 。通过MDI Jade 6.0软件对衍射图谱进行分析处理,参照徐斌等^[26]曲线作图法计算相对结晶度。

1.3.7 短程有序性测定 称取一定质量样品与KBr以质量比1:60(以干基计)比例混合并研磨压片,采用傅立叶红外光谱仪(Fourier Transform-Infrared Spectrometer,FT-IR)透射模式扫描。扣除空气背景,测量范围 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。参照Anugrahati等^[27]报道用Omic软件对 $800\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 进行傅立叶自去卷积处理,设置半峰宽和增强因子分别为 $19\ \text{cm}^{-1}$ 和1.9,计算 $1\ 045\ \text{cm}^{-1}/1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 的峰强度比值。

1.3.8 支链淀粉链长分布测定 样品前处理参照Jane等^[28]报道并略有改动:称取 $10\ \text{mg}$ 淀粉样品(以干基计)溶于 $2\ \text{mL}$ 醋酸钠缓冲液($\text{pH}\ 3.5$)并于沸水浴中糊化 $30\ \text{min}$,冷却后置于 $37\ ^\circ\text{C}$ 水浴振荡器中,加入 $100\ \mu\text{L}$ 异淀粉酶,反应 $24\ \text{h}$,沸水浴 $30\ \text{min}$ 终止反应。样品于 $8\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 下离心 $30\ \text{min}$,取上清液过 $0.22\ \mu\text{m}$ 纤维素微孔膜后采用高效阴离子色谱-脉冲安培检测器(High Performance Anion Exchange Chromatography-Pulsed Amperometric Detector,HPAEC-PAD)进行测定。流动相条件和测试条件参照Ren等^[29]报道。

1.3.9 数据处理 所有实验均进行3次独立重复操作,实验数据以平均值及标准偏差表示。利用软件Origin 8.5(美国OriginLab公司)对数据作图,软件SPSS 17.0(美国IBM公司)对数据进行显著性分析和相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 组分分析

不同储藏时间5种大米组分如表1所示。随储藏时间延长,5种大米灰分及蛋白质质量分数变化未呈现明显规律。大米中脂肪质量分数不高,却是影响大米储藏品质的重要因素^[3]。在脂肪氧化酶和脂肪水解酶的作用下,大米中的脂类氧化水解生成羰基化合物、甘油和游离脂肪酸。脂肪酸又经一系列反应生成小分子的醛酮,产生刺激性气味,最终

影响大米食味品质^[4]。随储藏时间延长,5种大米脂肪质量分数逐渐降低,脂肪酸值逐渐增加。这与王立群等^[30]的研究结果一致,且储藏温度越高,脂肪氧化水解速度越快,脂肪酸值增加速度越快。5种大米储藏期间淀粉质量分数均呈下降趋势,推测与内源淀粉酶水解淀粉生成糊精与麦芽糖,麦芽糖进一步水解成小分子葡萄糖等还原糖有关^[3]。直链淀粉质量分数常被用作评定大米蒸煮品质的重要指标,随储藏时间延长,5种大米直链淀粉质量分数未呈现显著变化规律,这与先前报道中受脱支酶影响直链淀粉质量分数逐渐增加的结果不一致,可能由不同品种大米内源淀粉酶活性差异导致^[31]。

2.2 颗粒结构

不同储藏时间5种大米淀粉颗粒扫描电镜图如图1所示。大米淀粉颗粒呈现出典型的多角形。由于大米淀粉在大米中被蛋白网络紧紧包裹和结合,化学提取可能会对淀粉颗粒造成不同程度的损伤,导致淀粉颗粒表面出现凹坑^[32]。随储藏时间延长,5种大米淀粉颗粒结构未呈现出明显变化,这与Gu等^[13]的报道结果一致。推测大米储藏期间内源性淀粉酶通过淀粉颗粒表面孔隙进入内部,淀粉精细结构变化主要发生在淀粉颗粒内部。

2.3 粒径分布

不同储藏时间5种大米淀粉粒径分布如表2所示。 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别表示样品累积通过率为10%、50%、90%时的粒径值^[25]。5种大米淀粉的平均粒径 D_{50} 为 $5.21\sim 6.16\ \mu\text{m}$ 。随储藏时间延长,5种大米淀粉的粒径分布未呈现显著差异。结合SEM结果,储藏时间对大米淀粉颗粒结构影响较小,淀粉精细结构变化可能发生在双螺旋结构、晶体结构、分子结构等层面。

2.4 晶体结构

淀粉双螺旋通过分子间作用力形成晶体,称为淀粉的晶体结构或长程有序结构^[32]。5种大米淀粉不同储藏时间的X-射线衍射图谱如图2所示。大米淀粉在 2θ 角为 15° 、 17.5° 、 18.7° 及 23.3° 出现衍射峰,为典型的A型结晶峰;部分样品在 20° 附近的衍射峰可能与直链淀粉-脂质复合物形成有关^[15]。随储藏时间延长,5种大米淀粉的衍射峰强度均逐渐增强,相对结晶度不同程度增加,淀粉晶型未发生转变。徐晋^[31]认为,大米储藏过程中淀粉微晶束结构增强可能与可溶性直链淀粉所占比例降低、不溶性直

链淀粉所占比例增加有关。Gu 等^[13]研究表明,A 型淀粉的分支点分散在无定型区和结晶区,在大米储藏过程中,在短直链淀粉分子和支链淀粉分子的分支点上会发生淀粉降解,导致淀粉结晶结构发生变

化,进而影响双螺旋间和螺旋内氢键打断所需的热能(即热力学焓值)。

2.5 短程有序性

淀粉分子中直链淀粉及短链支链淀粉形成的

表 1 不同储藏时间大米组分(干基)
Table 1 Composition of rice during storage(dry basis)

样品	灰分质量分数/%	脂肪质量分数/%	蛋白质质量分数/%	淀粉质量分数/%	直链淀粉质量分数/%	脂肪酸值(以 KOH 计)/(mg/100 g)
1-0	0.28±0.08 ^a	1.27±0.08 ^a	7.52±0.22 ^{ab}	76.32±1.53 ^{cd}	14.12±0.75 ^{fg}	9.50±0.60 ^{hi}
1-30	0.25±0.07 ^a	0.95±0.04 ^e	7.71±0.27 ^{ab}	75.78±1.49 ^d	15.56±0.34 ^{cd}	12.73±0.98 ^g
1-60	0.27±0.03 ^a	0.80±0.06 ^f	7.42±0.44 ^{ab}	75.02±1.78 ^{de}	15.71±0.66 ^{bc}	17.02±0.83 ^d
1-90	0.30±0.04 ^a	0.72±0.04 ^{gh}	7.69±0.38 ^{ab}	73.58±1.50 ^f	13.27±0.96 ^g	24.81±0.56 ^a
2-0	0.32±0.12 ^a	1.16±0.07 ^b	8.07±0.35 ^a	78.76±0.92 ^a	14.08±0.46 ^{bc}	9.75±0.91 ^{hi}
2-30	0.30±0.05 ^a	0.92±0.08 ^{ef}	7.92±0.42 ^{ab}	77.51±1.76 ^{bc}	15.20±1.10 ^e	14.54±0.49 ^f
2-60	0.28±0.07 ^a	0.71±0.04 ^{gh}	7.72±0.24 ^{ab}	74.98±1.03 ^{de}	14.06±0.88 ^{fg}	18.71±0.62 ^e
2-90	0.27±0.03 ^a	0.65±0.03 ^{ij}	7.89±0.31 ^{ab}	74.19±1.35 ^e	15.48±0.54 ^{abc}	25.35±0.74 ^a
3-0	0.25±0.10 ^a	1.23±0.05 ^{ab}	7.46±0.28 ^{ab}	78.41±1.68 ^{ab}	15.39±0.31 ^e	8.52±0.53 ^{ij}
3-30	0.27±0.08 ^a	0.99±0.03 ^d	7.61±0.25 ^{ab}	76.37±0.97 ^c	14.96±0.28 ^{ef}	13.38±0.88 ^{fg}
3-60	0.30±0.04 ^a	0.75±0.07 ^g	7.35±0.27 ^b	75.61±1.52 ^d	14.50±1.05 ^{efg}	18.52±0.90 ^{cd}
3-90	0.28±0.03 ^a	0.63±0.06 ^{jk}	7.73±0.33 ^{ab}	73.25±1.38 ^{fg}	15.11±0.63 ^f	24.70±0.76 ^a
4-0	0.30±0.05 ^a	1.06±0.03 ^{cd}	7.89±0.25 ^{ab}	77.74±1.42 ^b	14.58±0.85 ^{efg}	9.93±0.41 ⁱ
4-30	0.28±0.10 ^a	0.80±0.06 ^{fg}	7.98±0.31 ^a	75.83±1.21 ^{cd}	13.24±0.70 ^g	12.79±0.53 ^{fg}
4-60	0.23±0.06 ^a	0.68±0.05 ^{ij}	7.40±0.28 ^{ab}	74.47±1.66 ^{de}	15.70±0.99 ^c	16.93±0.86 ^d
4-90	0.26±0.05 ^a	0.60±0.04 ^k	7.62±0.26 ^{ab}	72.91±1.39 ^{gh}	14.01±0.42 ^{fg}	24.80±0.69 ^b
5-0	0.32±0.08 ^a	1.14±0.07 ^c	7.73±0.31 ^{ab}	77.63±1.52 ^b	15.82±0.39 ^{cd}	8.00±0.84 ^j
5-30	0.29±0.04 ^a	0.87±0.05 ^f	7.67±0.35 ^{ab}	77.16±1.73 ^c	16.70±0.64 ^{ab}	11.58±0.61 ^h
5-60	0.31±0.03 ^a	0.72±0.03 ^g	7.89±0.34 ^{ab}	74.21±1.46 ^{de}	17.34±0.33 ^a	16.09±0.57 ^e
5-90	0.27±0.05 ^a	0.63±0.06 ^{jk}	7.54±0.29 ^{ab}	72.88±1.30 ^h	16.55±0.50 ^{abc}	24.38±0.33 ^b

注:样品命名为“大米品种-储藏时间”,“1-30”即为 1 号大米(兴化米)储藏 30 d,以此类推;同列数值后标注不同小写字母表示两组数据间存在显著性差异($P\leq 0.05$)。

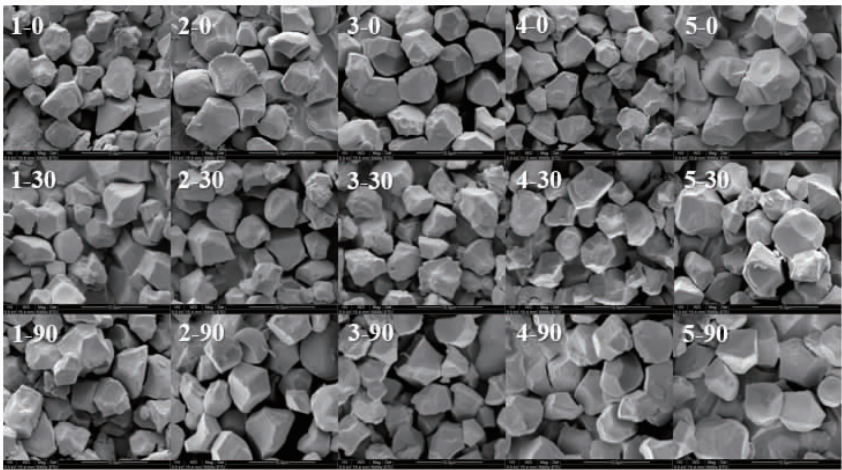


图 1 不同储藏时间大米淀粉扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron micrographs of rice starch during storage

表 2 不同储藏时间大米淀粉粒径分布

Table 2 Particle size distribution of rice starch during storage

样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
1-0	3.82 ± 0.35^a	6.06 ± 0.22^a	9.84 ± 0.36^a
1-30	3.97 ± 0.32^a	5.83 ± 0.28^{ab}	9.75 ± 0.25^a
1-60	3.80 ± 0.45^a	5.97 ± 0.30^a	9.90 ± 0.34^a
1-90	3.66 ± 0.35^a	6.18 ± 0.30^a	9.81 ± 0.29^a
2-0	3.72 ± 0.22^a	5.95 ± 0.21^a	9.65 ± 0.27^a
2-30	3.60 ± 0.28^a	6.12 ± 0.29^a	9.70 ± 0.36^a
2-60	3.54 ± 0.38^a	6.06 ± 0.33^a	9.88 ± 0.25^a
2-90	3.89 ± 0.41^a	5.88 ± 0.36^b	10.11 ± 0.28^a
3-0	3.93 ± 0.30^a	5.97 ± 0.38^a	10.02 ± 0.23^a
3-30	3.68 ± 0.26^a	6.15 ± 0.27^a	9.89 ± 0.40^a
3-60	3.79 ± 0.31^a	6.01 ± 0.40^a	9.95 ± 0.31^a
3-90	3.92 ± 0.37^a	5.90 ± 0.35^a	9.83 ± 0.36^a
4-0	4.01 ± 0.45^a	5.81 ± 0.31^{ab}	9.71 ± 0.42^a
4-30	3.85 ± 0.29^a	5.77 ± 0.20^{ab}	9.90 ± 0.33^a
4-60	3.76 ± 0.35^a	5.90 ± 0.20^a	9.83 ± 0.28^a
4-90	3.91 ± 0.38^a	6.04 ± 0.33^a	10.08 ± 0.25^a

注:样品命名为“大米品种-储藏时间”,“1-30”即为1号大米(兴化米)储藏30 d,以此类推;同列数值后标注不同小写字母表示两组数据间存在显著性差异($P\leq0.05$); D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别表示样品累积通过率为10%、50%、90%时的粒径值。

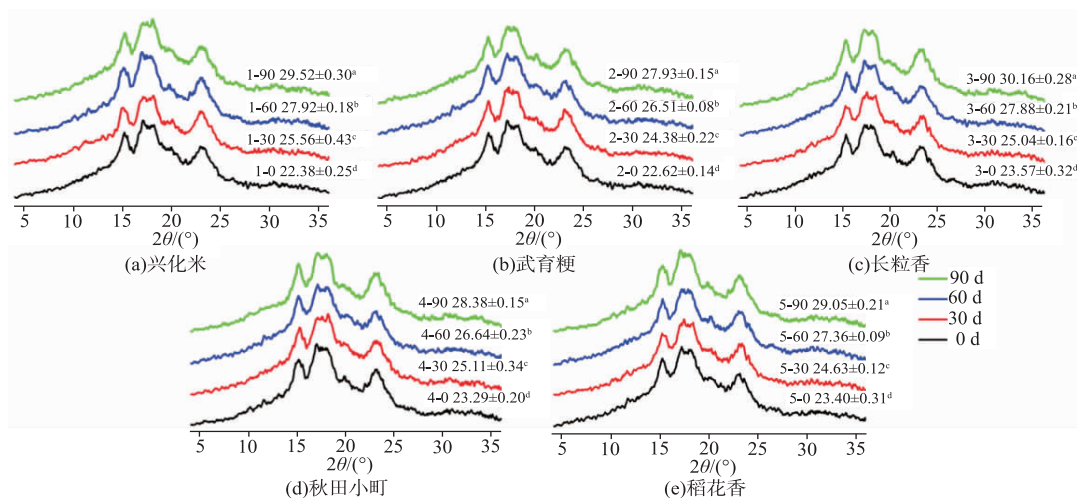


图 2 不同储藏时间大米淀粉 X-射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffractograms of rice starch during storage

双螺旋结构称为淀粉短程有序结构^[32]。FT-IR 分析淀粉颗粒信息有衰减全反射和透射两种模式,前者仅分析颗粒表面 2 μm 厚度的结构信息,后者则可分析整个淀粉颗粒结构信息^[33]。本文采用透射模式。红外光谱中 1 045 cm^{-1} 附近吸收峰是结晶区的结构特征,对应淀粉分子中有序结构;1 022 cm^{-1} 附近吸收峰是无定型区的结构特征,对应淀粉分子中无规则线团结构。因此,1 045 cm^{-1} 与 1 022 cm^{-1} 处峰的

强度比值可反映淀粉分子的短程有序性,比值越大,短程有序性越高^[26]。

不同储藏时间的 5 种大米淀粉,其红外光谱中 1 045 cm^{-1} 与 1 022 cm^{-1} 处峰的强度的比值如图 3 所示。随储藏时间延长,5 种大米淀粉 1 045 cm^{-1} 与 1 022 cm^{-1} 处峰的强度比值均逐渐增加,短程有序性增加,推测可能与大米储藏过程中支链淀粉短链比例增加有关。但也有研究认为支链淀粉中长链可

以形成较长的双螺旋以及增强链段间氢键作用力,使结构更加稳定;聚合度(DP)6~12 链段所占比例较高时会干扰结晶结构的形成,过短的支链形成的双螺旋结构可能并不稳定^[34-35]。

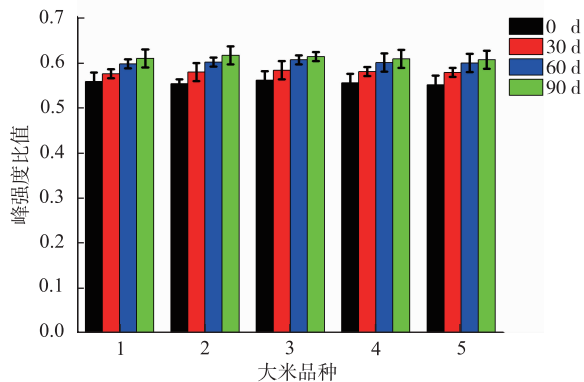


图 3 不同储藏时间大米淀粉 1 045 cm⁻¹ 与 1 022 cm⁻¹ 处峰的强度比值

Fig. 3 Peak intensity ratio (1045 cm⁻¹/1022 cm⁻¹) of rice starch during storage

2.6 支链淀粉链长分布

淀粉经异淀粉酶脱支后,支链淀粉酶解成一系列 DP 不同的线性短链,应用 HPAEC-PAD 即可测定支链淀粉链长分布情况。支链淀粉链段可分为 4 部分:fa, DP 6~12;fb₁, DP 13~24;fb₂, DP 25~36 和 fb₃, DP ≥ 37^[34]。Jane 等^[28]指出,相比于 B 型淀粉, A 型淀粉中含有更高比例的 fa 链段和更低比例的 fb₃ 链段。直链淀粉几乎不含分支结构,因而不与脱支酶作用,由于其本身 DP 更大,与柱子的亲和能力非常强,在测定时间内不出峰,因此不会干扰支链淀粉链长分布的测定^[36-37]。不同储藏时间 5 种大米淀粉支链淀粉链长分布如表 3 所示。随储藏时间延长,5 种大米淀粉的支链淀粉中 fa 链段增加,fb₂ 和 fb₃ 链段减少,这一结果与 Huang 等^[11]、Wu 等^[12]报道一致。推测大米储藏过程中,内源性 α-淀粉酶水解无定形区中的长链支链淀粉,产生许多短链淀粉小团簇^[11],支链淀粉链长分布发生变化,进而影响淀粉的双螺旋结构和结晶结构。

表 3 不同储藏时间大米淀粉支链淀粉链长分布

Table 3 Amylopectin chain length distributions of rice starch during storage

样品	DP 6~12	DP 13~24	DP 25~36	DP ≥ 37
1-0	42.06±0.20 ^k	45.40±0.29 ^{ab}	9.44±0.19 ^{ad}	3.09±0.32 ^{cd}
1-30	43.47±0.15 ^{hi}	45.26±0.25 ^c	8.81±0.17 ^{fg}	2.75±0.11 ^{cd}
1-60	45.37±0.26 ^c	44.73±0.19 ^{dhi}	8.29±0.20 ^h	2.08±0.25 ^f
1-90	47.09±0.10 ^b	45.51±0.24 ^d	7.38±0.15 ^{ij}	1.54±0.33 ^{dhi}
2-0	42.36±0.16 ^{jk}	45.18±0.39 ^{gh}	9.32±0.08 ^{cd}	3.13±0.41 ^{bc}
2-30	43.52±0.18 ^{hi}	44.94±0.33 ^g	9.01±0.26 ^{cd}	2.64±0.31 ^d
2-60	46.65±0.28 ^c	44.21±0.21 ^{ij}	8.37±0.21 ^h	1.56±0.13 ^{dhi}
2-90	47.48±0.23 ^a	45.37±0.18 ^{de}	6.80±0.13 ^k	1.21±0.30 ⁱ
3-0	42.68±0.17 ^j	45.17±0.30 ^f	9.63±0.14 ^{bc}	2.82±0.25 ^{cd}
3-30	43.72±0.22 ^{gh}	44.12±0.26 ^j	9.01±0.32 ^{cd}	2.57±0.27 ^{de}
3-60	45.21±0.14 ^{cd}	45.55±0.27 ^{bc}	8.31±0.35 ^h	1.94±0.20 ^{fg}
3-90	46.94±0.26 ^c	45.89±0.15 ^a	7.64±0.22 ⁱ	1.26±0.24 ⁱ
4-0	41.36±0.19 ^j	45.26±0.26 ^{cd}	10.09±0.26 ^a	3.47±0.31 ^{ab}
4-30	43.46±0.25 ^{hi}	44.45±0.17 ⁱ	9.57±0.37 ^{bc}	2.54±0.15 ^{de}
4-60	44.00±0.16 ^g	44.38±0.23 ⁱ	8.46±0.13 ^{gh}	2.14±0.10 ^{cd}
4-90	46.23±0.18 ^d	45.74±0.19 ^{abc}	7.31±0.20 ^{ij}	1.78±0.22 ^{dhi}
5-0	41.11±0.24 ^j	45.18±0.21 ^{cd}	9.81±0.17 ^{ab}	3.60±0.29 ^a
5-30	43.26±0.19 ⁱ	44.33±0.15 ^{ij}	9.04±0.26 ^{cd}	2.58±0.18 ^{de}
5-60	44.87±0.20 ^f	45.66±0.15 ^{bc}	8.61±0.09 ^{dhi}	1.72±0.08 ^{dhi}
5-90	46.18±0.22 ^d	45.85±0.27 ^{ab}	7.01±0.15 ^{jk}	1.35±0.16 ^{hi}

注:样品命名为“大米品种-储藏时间”,“1-30”即为 1 号大米(兴化米)储藏 30 d,以此类推;同列数值后标注不同小写字母表示两组数据间存在显著性差异($P \leq 0.05$)。

3 结 语

5种大米加速储藏过程中,储藏时间对大米淀粉精细结构的影响具体表现为:短链支链淀粉(DP 6~12)所占比例增加,中长链支链淀粉(DP 25~36, DP $\geq$ 37)所占比例降低;直链淀粉及短链支链淀粉

形成的双螺旋结构有序性增加;双螺旋通过分子间作用力形成的淀粉微晶束结构增强。大米储藏是一个多组分相互作用的复杂过程,未来可深入探讨淀粉精细结构变化的原因及其对大米加工性能和食味品质的影响,为大米储藏的机理研究提供更多理论依据。

参考文献:

- [1] 张玉荣,梁彦伟,刘敬婉. 高温高湿储藏条件对梗稻淀粉微观结构及挥发性物质的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2018,39(6):8-15.
- [2] 张杰,李潮鹏,郑学玲,等. 储藏条件对成品粮大米蒸煮品质的影响[J]. 粮食与油脂,2019,32(9):57-60.
- [3] 姜平. 储藏方式对小包装大米品质变化的影响[D]. 无锡:江南大学,2012.
- [4] SAIKRISHNA A,DUTTAS,SUNRAMANIAN V,et al. Ageing of rice:a review[J]. **Journal of Cereal Science**,2018,81:161-170.
- [5] KEAWPENG I,VENKATACHALAM K. Effect of aging on changes in rice physical qualities[J]. **International Food Research Journal**,2015,22(6):2180-2187.
- [6] 李潮鹏,郑学玲,张杰,等. 储藏条件对成品粮大米基本理化特性影响[J]. 食品科技,2018,43(12):186-190.
- [7] ZHOU Z K,ROBARDS K,HELLIWELL S,et al. Effect of storage temperature on rice thermal properties[J]. **Food Research International**,2010,43(3):709-715.
- [8] 黄亚伟,徐晋,王若兰. 不同品种五常大米储藏期间蒸煮品质与质构变化规律及相关性研究[J]. 粮食与油脂,2016,29(8):33-38.
- [9] 周显青,刘敬婉. 加速陈化对梗稻米饭蒸煮、食味品质及质构特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2017,38(6):8-15.
- [10] ZHOU Z K,WANG X F,SI X,et al. The ageing mechanism of stored rice:a concept model from the past to the present[J]. **Journal of Stored Products Research**,2015,64:80-87.
- [11] HUANG Y C,LAI H M. Characteristics of the starch fine structure and pasting properties of waxy rice during storage[J]. **Food Chemistry**,2014,152:432-439.
- [12] WU P,LI C F,BAI Y M,et al. A starch molecular basis for aging-induced changes in pasting and textural properties of waxy rice [J]. **Food Chemistry**,2019,284:270-278.
- [13] GU F T,GONG B,GILBERT R G,et al. Relations between changes in starch molecular fine structure and in thermal properties during rice grain storage[J]. **Food Chemistry**,2019,295:484-492.
- [14] 朱平. 稻米淀粉功能特征研究及相关性分析[D]. 杭州:浙江大学,2015.
- [15] WANG L,XIE B J,SHI J. Physicochemical properties and structure of starches from Chinese rice cultivars[J]. **Food Hydrocolloids**,2010,24(23):208-216.
- [16] TAKEDA Y,HIZUKURI S,JULIANO B O. Purification and structure of amylose from rice starch[J]. **Carbohydrate Research**,1986,148(2):299-308.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定:GB 5009.3-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中灰分的测定:GB 5009.4-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [19] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定:GB 5009.5-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [20] 国家食品药品监督管理总局,国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定:GB 5009.6-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [21] 国家食品药品监督管理总局,国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中淀粉的测定:GB 5009.9-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [22] AACC 61-03, Amylose Content of Milled Rice[S]. 2009.

- [23] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 稻谷储存品质判定规则: GB/T 20569-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [24] 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.
- [25] 李玥. 大米淀粉的制备方法及物理化学特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [26] 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.
- [27] ANUGRAHATI N A, PRANOTO Y, MARSONO Y. Physicochemical properties of rice (*Oryza sativa* L.) flour and starch of two Indonesian rice varieties differing in amylose content[J]. **International Food Research Journal**, 2017, 24(2): 108-113.
- [28] JANE J L, CHEN J F. Effect of amylose molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch[J]. **Cereal Chemistry**, 1992, 69(1): 60-65.
- [29] REN J Y, LI Y, LI C M, et al. Pasting and thermal properties of waxy corn starch modified by 1,4- α -glucan branching enzyme[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017, 97: 679-687.
- [30] 王立峰, 陈超, 杨精华, 等. 大米小包装储藏过程中脂类及微观结构的变化[J]. 中国农业科学, 2015, 48(9): 1807-1817.
- [31] 徐晋. 五常大米储藏期间品质变化研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- [32] POZO C, RODRIGUEZ L S, BOUZA R, et al. Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis[J]. **Journal of Polymer Research**, 2018, 25: 266-274.
- [33] 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.
- [34] SRICHUWONG S, SUNARTI T C, MISHIMA T, et al. Starches from different botanical sources I: contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2005, 60(4): 529-538.
- [35] JANE J, CHEN Y Y, LEE L F, et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch[J]. **Cereal Chemistry**, 1999, 76(5): 629-637.
- [36] SANDERSON J S, DANIELS R D, DONALD A M, et al. Exploratory SAXS and HPAEC-PAD studies of starches from diverse plant genotypes[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2006, 64(3): 433-443.
- [37] 于轩, 李才明, 顾正彪, 等. 淀粉分子结构与 α -淀粉酶酶解性能的相关性[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(6): 1-6.

科 技 信 息

欧盟批准甲硫醇作为饲料添加剂

2021 年 3 月 23 日, 欧盟发布条例(EU) 2021/506, 批准甲硫醇(Methanethiol)作为饲料添加剂用于所有动物, 本条例自发布之日起第 20 天生效。

该添加剂所属类别为“感官添加剂”, 功能组别为“风味化合物”; 识别号为 2b12003; 批准期限至 2031 年 4 月 13 日。

[信息来源] 江苏省技术性贸易措施信息平台. 欧盟批准甲硫醇作为饲料添加剂[EB/OL]. (2021-3-24). http://www.tbttguide.com/xwdt/gwxw/202103/t20210324_1540502.html