

提取方法对大米淀粉结构与理化性质的影响

靳宇丹^{1,2}, 王涛^{1,2}, 冯伟^{1,2}, 张昊^{1,2}, 周星², 王韧^{*1,2}

(1. 江南大学 粮食发酵与食品生物制造国家工程研究中心, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 大米淀粉具有颗粒小、白度高、致敏性低等优点,但其提取难、价格高,限制了大米淀粉在食品工业中的广泛应用。作者以3种大米为原料,优化了碱法和酶法提取的工艺条件,研究不同提取工艺对淀粉结构和理化性质的影响。结果表明,在碱液质量分数0.20%、料液比1 g:5 mL、反应时间4 h的条件下,碱提大米淀粉的蛋白质残留率为0.65%~1.35%;在蛋白酶添加质量分数0.50%、温度45 °C、pH 4.0、反应时间4 h条件下,酶提大米淀粉蛋白质残留率为0.58%~0.82%。大米淀粉呈不规则的多面体状,粒径为4~8 μm;与碱提大米淀粉相比,酶提大米淀粉颗粒多角形结构更明显。碱提大米淀粉的相对结晶度为22.93%~43.58%,略低于酶提大米淀粉(28.00%~43.81%)。大米淀粉的溶解度(温度为90 °C时)比大米粉高3%~15%,膨润力高8%~20%,表明酶提大米淀粉有更高的溶解度和膨润力。此外,与大米粉相比,大米淀粉还具备更强的凝胶特性,大米粉凝胶的硬度为-7.16~275.96 g,碱提大米淀粉凝胶的硬度为55.09~368.43 g,酶提大米淀粉凝胶的硬度为62.37~373.45 g。

关键词: 大米淀粉;提取方法;淀粉结构;理化性质

中图分类号:TS 210.93 文章编号:1673-1689(2024)06-0031-09 DOI:10.12441/spyswjs.20230604001

Effects of Extraction Methods on Structural and Physicochemical Properties of Rice Starches

JIN Yudan^{1,2}, WANG Tao^{1,2}, FENG Wei^{1,2}, ZHANG Hao^{1,2}, ZHOU Xing², WANG Ren^{*1,2}

(1. National Engineering Research Center for Cereal Fermentation and Food Biomanufacturing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Rice starch has the advantages of small particles, high whiteness, and low allergenicity, but the difficulty in extraction, as well as its high cost, limits the wide application of rice starch in the food industry. The authors used three varieties of rice as raw materials and optimized the extraction conditions of alkali and protease to investigate the effects of different extraction processes on the structural and physicochemical properties of rice starches. The results showed that the protein residual rate in the alkali-extracted rice starches ranged within 0.65%~1.35% under the conditions of 0.20% alkali mass concentration, solid-liquid ratio of 1 g:5 mL, and reaction duration of 4 h. The

收稿日期: 2023-06-04 修回日期: 2023-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072140)。

* 通信作者: 王韧(1980—),男,博士,教授,博士研究生导师,主要从事粮食精深加工工程与技术研究。E-mail:nedved_wr@jiangnan.edu.cn

protein residual amount in the protease-extracted rice starches ranged from 0.58% to 0.82% with protease of 0.50% (mass fraction) at 45 °C under pH 4.0 for 4 h. The rice starches displayed irregularly polyhedral granules with a diameter ranging from 4 to 8 μm. Compared to the alkali-extracted rice starches, the protease-extracted rice starches had a more prominent polyhedral structure. The relative crystallinity of alkali-extracted rice starch was 22.93%~43.58%, slightly lower than that of protease-extracted rice starch (28.00%~43.81%). The solubility of rice starch (at the temperature of 90 °C) was 3%~15% higher than that of rice flour, and the swelling power was 8%~20% higher. Meanwhile, protease-extracted rice starch exhibited higher solubility and swelling power. Furthermore, compared to rice flour, rice starch showed stronger gel properties. The hardness of rice flour gels, alkali-extracted rice starch gels, and protease-extracted rice starch gels were in the range of -7.16~275.96 g, 55.09~368.43 g, and 62.37~373.45 g, respectively.

Keywords: rice starch, extraction methods, starch structure, physicochemical properties

大米淀粉具有颗粒小、白度高、消化性好等优点,可广泛应用于食品、医药、化工等领域,具有良好的市场前景^[1-2]。在大米胚乳中,淀粉复粒被包裹在蛋白质网络结构中,形成了连接紧密的淀粉-蛋白质复合物,导致大米淀粉的提取难度较大^[3-4]。目前,大米淀粉的提取方法主要有碱法和酶法,其中,碱法是利用碱液降低蛋白质与淀粉间的结合能力,破坏蛋白质高级结构间的次级键,从而达到蛋白质与淀粉分离的目的^[5]。该方法具有工艺简单、效率高、成本低等优点^[6],但在处理过程中需要使用大量碱液,还需进行水洗,容易造成水资源浪费、环境污染等问题。酶法提取大米淀粉是借助蛋白酶逐步水解大米粉中的蛋白质,使淀粉颗粒逐渐暴露释放^[7]。与碱法相比,酶法提取反应条件温和,对淀粉的破坏程度小^[8],但不同蛋白酶所需最适反应条件差异巨大,且对不同大米的效果也不尽相同。

作者选取3种不同大米(糯米、粳米、籼米)为原料,通过优化碱法、酶法脱蛋白质工艺,分别制备碱提、酶提大米淀粉,明确提取工艺对大米淀粉结构和理化性质的影响,以期为大米淀粉加工的多样化、专用化、标准化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

皖垦糯(糯米)、稻花香(粳米)、特级桂朝(籼米):无锡当地超市及网络平台;酸性蛋白酶(酶活50 U/mg):无锡雪梅酶制剂公司;直链淀粉试剂盒:爱尔兰 Megazyme 公司;二甲亚砜(DMSO):阿拉丁试剂(上海)有限公司;石油醚、无水乙醇等试剂:国

药集团化学试剂有限公司;所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Beta 2-8L Dplu 型冻干机:德国 Marin Christ 公司;ML-200T 型高速多功能粉碎机:武汉海纳电气有限公司;UV-3200 紫外分光光度计:上海美谱达仪器有限公司;BT-9300S 激光粒度分布仪:丹东百特仪器有限公司;Quanta 2000 型扫描电子显微镜(SEM):美国 FEI 公司;D2 Phaser 型 X 射线衍射仪(XRD):德国布鲁克 AXS 有限公司;Agilent 1260 高效液相色谱仪:美国 Agilent 公司;TA.XT Plus 质构分析仪:英国 Stable Micro System 公司。

1.3 研究方法

1.3.1 大米粉制备及基本成分测定 称取 200 g 精白米,将大米进行间歇式粉碎,过 100 目筛,所得大米粉置于 PE 袋中保存备用。大米粉水分质量分数的测定参照 GB/T 5009.3—2016;蛋白质质量分数的测定参照 GB 5009.5—2016;脂肪质量分数的测定参照 GB 5009.6—2016;灰分质量分数的测定参照 GB/T 5009.4—2016。

1.3.2 大米粉碱法、酶法脱蛋白质工艺条件优化 大米粉经石油醚(沸程 60~90 °C)浸泡 4 h 后完成脱脂处理。首先对碱法制备工艺优化,以样品中蛋白质残留率为指标进行单因素实验。单因素实验方法如下:反应条件为料液比 1 g:4 mL,提取时间 3 h,测定最适碱液质量分数;设置反应条件为碱液质量分数 0.15%,提取时间 3 h,测定最适料液比;设置反应条件为碱液质量分数 0.2%,料液比 1 g:5 mL,测定最适反应时间。其次对酶法制备工艺优化,选取样品中蛋白质残留率为指标进行单因素实验,确定

最适体系 pH、温度、反应时间。单因素实验方法如下:设备反应温度 40 ℃,料液比 1 g:5 mL,反应时间 3 h,测定最适体系 pH;设置反应条件为体系 pH 4.5,料液比 1 g:5 mL,反应时间 3 h,测定最适温度;设置反应条件为 pH 4.5,温度 45 ℃,料液比 1 g:5 mL,测定最适反应时间。

1.3.3 大米淀粉提取及直链淀粉质量分数测定 使用优化后的反应条件提取大米淀粉。大米淀粉碱法提取:脱脂大米粉与质量分数 0.2% 的 NaOH 溶液以质量比 1:5 混匀,磁力搅拌反应 4 h;反应结束后,4 000 r/min 离心 10 min,弃去上清液,反复水洗离心,所得沉淀物冷冻干燥后过 100 目筛备用。大米淀粉酶法提取:脱脂大米粉与去离子水以质量比 1:4 混匀,用 0.5 mol/L 的乳酸溶液调节混合体系 pH 至 4.0,设定反应温度为 45 ℃,加入质量分数 0.5% 的酸性蛋白酶后,磁力搅拌反应 4 h;反应结束后,分离、洗涤、干燥步骤同上。大米淀粉中蛋白质残留率的测定参照 GB 5009.5—2016,直链淀粉质量分数的测定参照 GB/T 15683—2008。

1.3.4 淀粉破损率测定 参照 GB/T 9826—2008 方法进行测定。

1.3.5 大米粉及大米淀粉颗粒形貌测定 采用 SEM 表征样品颗粒形貌。取适量样品用双面胶带固定于铝片上并喷金,随后在 5.0 kV 加速电压下拍摄图像。

1.3.6 大米粉及大米淀粉粒径分布测定 采用激光衍射粒度仪测定样品的粒径分布。将样品与去离子水混合,配制质量分数 10% 的混合乳液,加入仪器中,设定折射率为 10%~15%,超声 2 min 后采用连续测试模式测定。

1.3.7 大米粉及大米淀粉的结晶结构表征 利用 XRD 分析大米粉或大米淀粉的结晶结构。XRD 的扫描范围为 5°~40°,加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速度为 2(°)/min,步长为 0.02°。利用 JADE 6.0 和 Origin 2018 软件分析并计算大米粉和 大米淀粉相对结晶度。

1.3.8 大米粉及大米淀粉溶解度和膨润力测定 配制质量分数 2%(干基)的大米粉乳或大米淀粉乳,混匀后于不同温度(50、70、90 ℃)水浴加热 30 min。样品冷却至室温后,8 000 r/min 离心 15 min,分离上层液体和下层沉淀,将上层液体倒入铝盒,在 105 ℃烘箱中干燥至质量恒定,记录质量,同时称量

离心管中沉淀物的质量。根据式(1)和式(2)计算样品的溶解度(L_s)和膨润力(P_s):

$$L_s = \frac{m_i}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中: L_s 为溶解度,%; m_i 为样品干基质量,g; m_s 为上层液体烘干后质量,g。

$$P_s = \frac{m_p}{m_s \times (1.0 - L_s)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: P_s 为膨润力,%; m_p 为离心管中沉淀物的质量,g; m_s 为上层液体烘干后质量,g; L_s 为溶解度,%。

1.3.9 大米粉及大米淀粉的凝胶特性测定 准确称取 3 g 大米粉或大米淀粉分散于 25 mL 去离子水中,加热至充分糊化,所得大米粉糊或大米淀粉糊置于 4 ℃冰箱中平衡过夜,得到大米粉或大米淀粉凝胶,借助质构仪测定大米粉或大米淀粉凝胶的质构特性。选用 P/25 探头,测试条件为:测前速度 2 mm/s,测试速度和测后速度 1 mm/s,压缩比例 50%,两次压缩之间停留时间 5 s。

1.3.10 数据处理与统计分析 各组试验均进行 3 次重复,数据使用 Origin 2018 处理,并以“均值±标准差”表示。采用 SPSS 26.0 统计软件进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 大米粉基本理化成分分析

由于品种及种植产地等条件的区别,不同大米的基本成分会有差异^[9]。如表 1 所示,大米粉中最主要的两种成分为淀粉(质量分数 74.56%~77.64%)和蛋白质(质量分数 6.75%~8.57%),其中,特级桂朝(籼米)的蛋白质质量分数最高,达 8.57%。大米粉中还有少量的脂肪和灰分,与其他品种相比,特级桂朝表现出了最高的脂肪和灰分质量分数。

2.2 大米淀粉碱法、酶法提取工艺

在碱法提取工艺中,碱液质量分数、料液比及反应时间会显著影响大米蛋白质的脱除效果。如图 1(a)所示,当碱液质量分数为 0.2% 时,大米粉中蛋白质残留率最低,因此碱液最适质量分数为 0.2%。当料液比大于 1 g:4 mL 时,大米粉中蛋白质残留率变化平稳,为保证提取效果并节约水资源,选择最适料液比为 1 g:5 mL,见图 1(b)。由图 1(c)可知,随着反应时间的增加,大米粉中蛋白质残留率逐渐降低,当反应时间为 4 h 时,蛋白质残留率最低,因此

表 1 大米粉的基本成分

Table 1 Contents of basic components in rice flour

质量分数: %

样品	淀粉	蛋白质	脂肪	灰分
皖垦糯	74.56±0.15 ^b	8.29±0.03 ^b	0.60±0.01 ^c	0.38±0.08 ^b
稻花香	77.64±1.58 ^a	6.75±0.01 ^c	0.70±0.07 ^b	0.31±0.07 ^b
特级桂朝	75.31±0.94 ^b	8.57±0.08 ^a	1.54±0.09 ^a	0.64±0.07 ^a

注:同一列数字中上标的不同字母表示数据有显著性差异($P<0.05$)。

最优反应时间为 4 h。

影响酸性蛋白酶催化效率的重要因素有体系 pH、反应温度及反应时间。如图 2(a)所示,随着 pH 由 3.0 升至 5.0,大米粉中的蛋白质残留率先降低后升高,当 pH 为 4.0 时,蛋白质残留率最低,表明该酸性蛋白酶水解大米粉中蛋白质的最适反应 pH 为

4.0。此外,随着反应温度的升高,大米粉中的蛋白质中的残留率先下降后上升(见图 2(b)),反应温度为 45 °C 时,蛋白质残留率最低。由图 2(c)可知,初始 2 h 内蛋白质残留率均呈现较快的下降趋势;随着酶解时间延长,蛋白质残留率的降低逐渐趋于平缓,因此可得酶法最适反应时间为 4 h。

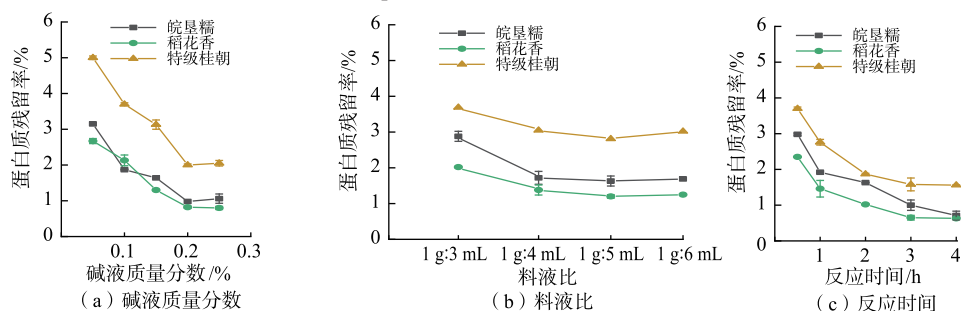


图 1 碱法反应条件对样品中蛋白质残留率的影响

Fig. 1 Influence of alkali extraction conditions on the protein residual rate of samples

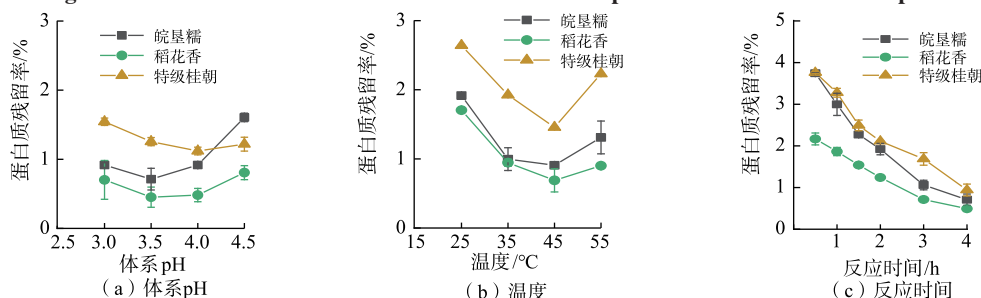


图 2 酶法反应条件对样品中蛋白质残留率的影响

Fig. 2 Influence of protease extraction conditions on the protein residual rate of samples

2.3 大米淀粉的蛋白质残留率及直链淀粉质量分数

经过最佳碱法、酶法脱除工艺处理后,不同大米淀粉的蛋白质残留率及直链淀粉质量分数见表 2。与糯米和粳米相比,籼米中的蛋白质与淀粉间结合更为紧密,更加难去除。除特级桂朝-碱外,其余大米淀粉的蛋白质残留率均下降至 1% 以下。由碱法制备所得特级桂朝-碱的蛋白质残留率较高,脱除

效果较差。使用酶法制备所得的特级桂朝-酶的蛋白质残留率可低至 0.82%。由此可知,对于皖垦糯和稻花香,两种脱除蛋白质方法的效果差别不大,而对于较难脱除蛋白质的特级桂朝,酶法对蛋白质脱除的作用效果比碱法的好。不同来源大米淀粉的直链淀粉质量分数差异显著($P<0.05$),其中皖垦糯大米淀粉直链淀粉质量分数最低,特级桂朝大米淀粉直链淀粉质量分数最高。

表 2 大米淀粉中蛋白质残留率及直链淀粉质量分数

Table 2 Protein residue rate and amylose mass fraction in the rice starch

样品	蛋白质残留率/%	直链淀粉质量分数/%
皖垦糯-碱	0.69±0.19 ^b	0.18±0.08 ^d
皖垦糯-酶	0.74±0.12 ^b	0.40±0.25 ^d
稻花香-碱	0.65±0.03 ^b	17.70±0.86 ^e
稻花香-酶	0.58±0.01 ^b	20.32±1.86 ^b
特级桂朝-碱	1.35±0.04 ^a	27.09±0.43 ^a
特级桂朝-酶	0.82±0.04 ^b	25.37±0.14 ^a

注:同一列数字中上标的不同字母表示数据间有显著性差异($P<0.05$)。

2.4 大米粉及大米淀粉的颗粒破损率

淀粉的颗粒破损率可反映制备过程中淀粉颗粒的破损程度。由表 3 可知,同品种间大米粉与大米淀粉的颗粒破损率有显著性差异($P<0.05$),大米粉的颗粒破损率较大(8.33%~12.69%),大米淀粉的颗粒破损率较小(2.09%~5.93%)。大米粉的颗粒破

表 3 大米粉及大米淀粉的颗粒破损率

Table 3 Particle breakage rate of rice flour and rice starches

大米粉	颗粒破损率/%	碱提淀粉	颗粒破损率/%	酶提淀粉	颗粒破损率/%
皖垦糯	10.96±0.05 ^{Ab}	皖垦糯-碱	1.98±0.00 ^{Cc}	皖垦糯-酶	5.93±0.06 ^{Ba}
稻花香	12.69±0.36 ^{Aa}	稻花香-碱	5.36±0.06 ^{Ba}	稻花香-酶	2.09±0.06 ^{Cc}
特级桂朝	8.33±0.00 ^{Ac}	特级桂朝-碱	2.80±0.22 ^{Bb}	特级桂朝-酶	2.32±0.03 ^{Cb}

注:同一行数字中上标的不同大写字母表示数据间有显著性差异($P<0.05$);同一列数字中上标的不同小写字母表示数据间有显著性差异($P<0.05$)。

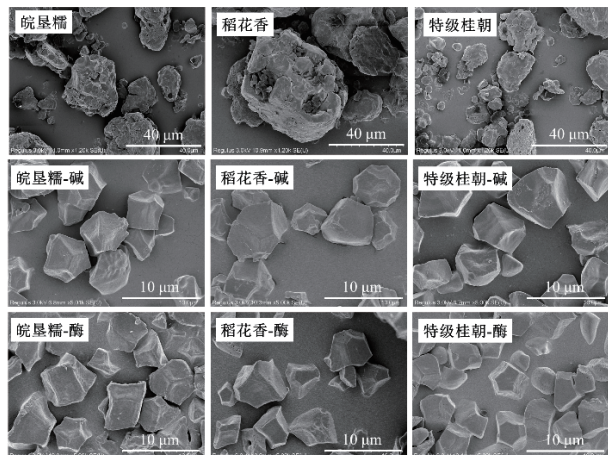


图 3 大米粉及大米淀粉的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of rice flour and rice starches

2.6 大米粉及大米淀粉的粒径分布

图 4 为大米粉及大米淀粉的粒径分布图。可以

看出,大米粉与大米淀粉的颗粒分布有明显差异。大米粉的粒径分布图中出现了两个峰,第 1 个粒径分布峰位于 7 μm 左右,是大米粉中少部分散落的大米淀粉所形成的峰;第 2 个粒径分布峰则位于 100 μm 处,是大米粉中普遍存在的被蛋白质网络包裹起来的淀粉复粒,特级桂朝的 100 μm 粒径分布峰占比最高,说明在特级桂朝中蛋白质-淀粉复合物数量最多,蛋白质与淀粉的结合最为紧密,最难去除,与本研究 2.3 的结果一致。碱提和酶提大米淀粉也呈现双峰型,两个峰分别出现在 2 μm 和 7 μm 处,这与蔡沙等研究结果一致^[13]。

2.5 大米粉及大米淀粉的颗粒形貌

如图 3 所示,大米粉颗粒为不规则的大颗粒块状或椭圆形样品,有较明显的团聚现象。团聚颗粒是由于大米淀粉复粒紧密镶嵌在大米蛋白质网络结构中,形成了淀粉-蛋白质复合物。经过脱脂、脱蛋白质处理后,大米淀粉从蛋白质网络结构中暴露出来,聚集减少,以单个淀粉颗粒的形式存在。大米淀粉表面光滑,主要呈不规则的多面体状,棱角分明,粒径为 4~8 μm,不同品种间差异不明显,这与前人研究结果一致^[11]。少部分大米淀粉表面有少许凹陷,是由于在大米淀粉的提取过程中,淀粉颗粒有轻微损伤^[12]。此外,与碱提大米淀粉相比,酶提大米淀粉颗粒粒径较小,转角较锋利,多角形结构更明显。

大米粉和大米淀粉间粒径差异明显,粒径分布参数分别如表 4 和表 5 所示。大米粉不同品种间粒径分布差异较小,大型淀粉颗粒为主要成分。其中,特级桂朝的大颗粒淀粉分布比例最大,为 80.99%;

面积平均径 $D_{(3,2)}$ 最大,为 11.11 μm ,说明特级桂朝的淀粉颗粒粒径最大,与图 4 中粒径分布峰表现一致。由表 5 可知,在大米淀粉中,粒径在 2~10 μm 的中型淀粉颗粒分布比例最大,均在 75%以上,小型淀粉颗粒分布比例为 15%~20%,大型淀粉颗粒最少。

2.7 大米粉及大米淀粉结晶结构分析

如图 5 所示,所有样品的 XRD 图谱无显著性差异,均在 15.1°、17.1°、18.2°和 23.1°处出现衍射

峰,属于 A 型结晶结构^[14],说明大米粉经脱脂、脱蛋白质处理后,其淀粉的晶体结构没有改变,两种提取方法均不会破坏淀粉颗粒内部的结晶结构。此外,大米粉在 20.1°处还出现了一个微弱的衍射峰,这个峰与大米粉中的淀粉-脂质复合物有关^[15],而经过脱脂、脱蛋白质处理后的大米淀粉没有出现这个特征峰。

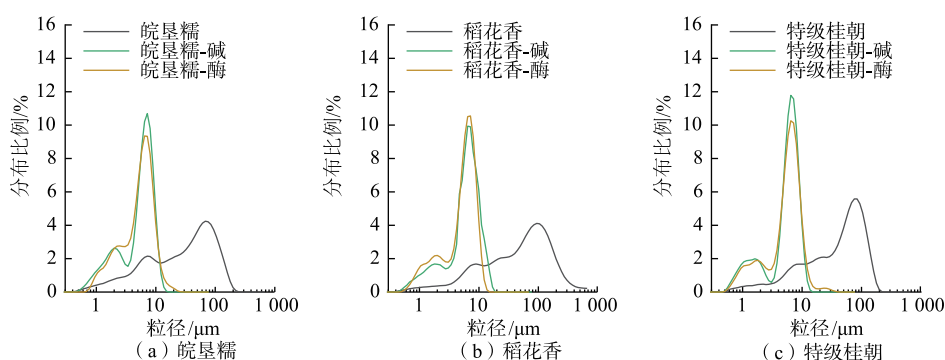


图 4 大米粉及大米淀粉的粒径分布图

Fig. 4 Particle size distributions of rice flour and rice starches

表 4 大米粉的粒径分布参数

Table 4 Particle size distribution parameters of rice flour

样品	小颗粒(<2 μm) 分布比例/%	中颗粒(2~10 μm) 分布比例/%	大颗粒(>10 μm) 分布比例/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{(3,2)}/\mu\text{m}$
皖垦糯	5.87±0.54 ^a	21.64±1.70 ^a	72.50±2.24 ^b	3.35±0.32 ^b	32.69±4.32 ^b	103.20±10.90 ^a	8.18±0.63 ^b
稻花香	6.30±0.25 ^a	24.74±3.40 ^a	68.97±3.65 ^b	3.33±0.07 ^b	30.09±4.30 ^b	84.21±3.65 ^a	8.70±1.17 ^{ab}
特级桂朝	4.07±0.34 ^b	14.94±1.24 ^b	80.99±1.59 ^a	5.30±0.39 ^a	45.90±4.17 ^a	108.15±9.40 ^a	11.11±0.76 ^a

注:同一列数字中上标的不同字母表示数据间有显著性差异($P<0.05$)。

表 5 碱提大米淀粉与酶提大米淀粉的粒径分布参数

Table 5 Particle size distribution parameters of alkali-extracted and protease-extracted rice starches

样品	小颗粒(<2 μm) 分布比例/%	中颗粒(2~10 μm) 分布比例/%	大颗粒(>10 μm) 分布比例/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{(3,2)}/\mu\text{m}$
皖垦糯-碱	19.00±0.01 ^b	78.72±0.11 ^b	2.29±0.09 ^c	1.35±0.00 ^b	5.40±0.02 ^b	8.41±0.04 ^c	3.11±0.00 ^c
皖垦糯-酶	15.36±0.11 ^d	79.48±0.64 ^b	5.17±0.75 ^b	1.60±0.00 ^a	5.18±0.07 ^c	8.70±0.16 ^b	3.44±0.03 ^b
稻花香-碱	15.47±0.43 ^c	78.26±0.60 ^b	6.31±1.01 ^a	1.61±0.03 ^a	6.90±0.18 ^a	10.82±0.01 ^a	3.86±0.04 ^a
稻花香-酶	18.14±0.14 ^c	80.43±0.05 ^a	1.39±0.08 ^c	1.33±0.00 ^b	5.21±0.03 ^{bc}	8.00±0.03 ^d	3.12±0.01 ^c
特级桂朝-碱	19.65±0.05 ^a	79.04±0.06 ^b	1.32±0.01 ^c	1.15±0.00 ^d	5.40±0.00 ^b	8.01±0.01 ^d	3.00±0.00 ^d
特级桂朝-酶	18.22±0.01 ^c	80.43±0.03 ^a	1.35±0.04 ^c	1.26±0.00 ^c	5.21±0.02 ^{bc}	7.90±0.15 ^d	3.07±0.00 ^c

注:同一列数字中上标的不同字母表示数据间有显著性差异($P<0.05$)。

由表 6 可知,通过两种方法提取得到的大米淀粉的结晶度具有显著性差异($P<0.05$),且有相似的变化趋势。淀粉的相对结晶度与其直链淀粉质量分数有关,大米淀粉中直链淀粉质量分数越高,相对结晶度越低,这与 Chung 等的研究结论一致^[6]。在所有大米淀粉样品中,皖垦糯-碱、皖垦糯-酶的直链

淀粉质量分数最低,与此对应的是最高的相对结晶度 43.58%和 43.81%;特级桂朝-碱的直链淀粉质量分数最高,为 27.39%,其相对结晶度仅为 22.93%。此外,与大米粉相比,大米淀粉的相对结晶度均提高,这说明大米淀粉颗粒结构更加稳定,淀粉分子排列更加紧密,长程有序性更高^[17]。

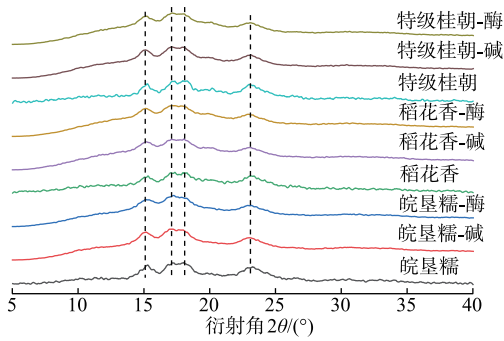


图5 大米粉及大米淀粉的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of rice flour and rice starches

表6 大米粉及大米淀粉的相对结晶度

Table 6 Relative crystallinity of rice flour and rice starches

样品	相对结晶度/%
皖垦糯	32.78±1.62 ^b
皖垦糯-碱	43.58±1.84 ^a
皖垦糯-酶	43.81±1.02 ^a
稻花香	19.62±0.84 ^f
稻花香-碱	27.54±0.15 ^d
稻花香-酶	30.03±0.09 ^e
特级桂朝	17.67±0.26 ^f
特级桂朝-碱	22.93±1.21 ^e
特级桂朝-酶	28.00±0.15 ^{cd}

注:同一列数字中上标的不同字母表示数据有显著性差异($P<0.05$)。

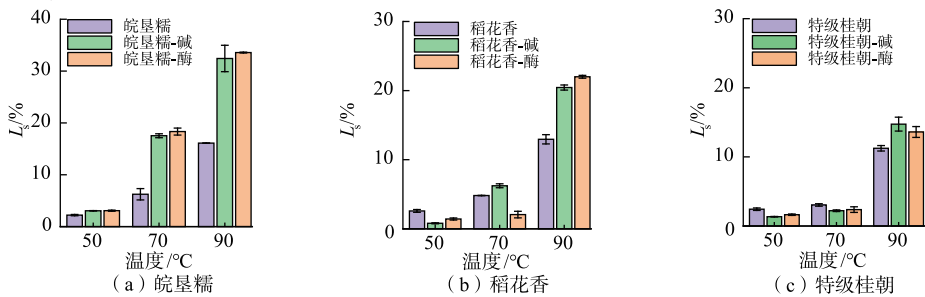


图6 大米粉及大米淀粉的溶解度

Fig. 6 Solubility of rice flour and rice starches

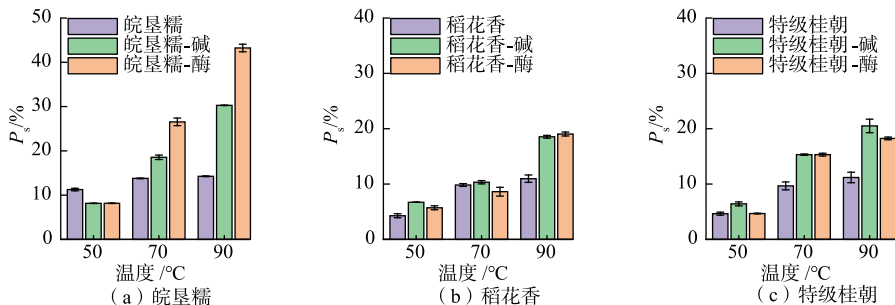


图7 大米粉及大米淀粉的膨润力

Fig. 7 Swelling power of rice flour and rice starches

2.8 大米粉及大米淀粉 L_s 和 P_s 分析

如图6和图7所示,随温度的升高,大米粉以及大米淀粉的 L_s 和 P_s 均呈现稳定增加的趋势。以稻花香为例,温度由 50 °C 升至 90 °C 时,其 L_s 值由 2.59% 升至 12.95%, 这可能是温度升高减弱了淀粉颗粒内部作用力,与文献[18]的研究结果一致。此外,糯米淀粉的 L_s 、 P_s 比粳米、籼米淀粉大,这主要是由于糯米淀粉中直链淀粉质量分数低,支链淀粉质量分数高,而在淀粉的溶解膨胀过程中,支链淀粉起主导作用,支链淀粉质量分数的增加增强了淀粉的溶胀性能。

与大米粉相比,大米淀粉的 L_s 明显增大,这是由于镶嵌在大米淀粉表面的脂肪和形成网络结构包裹大米淀粉的蛋白质均被去除,淀粉与水分子接触面积增大,更易与水分子形成氢键,从而吸水膨胀。这说明大米粉中存在的脂肪和蛋白质组分会阻碍水分子进入脂肪-蛋白质-淀粉复合颗粒内部与淀粉作用,会抑制淀粉在水中的溶解。而 P_s 的变化趋势也与 L_s 相似,说明脂肪与蛋白质脱除后,脂肪、蛋白质和淀粉三者间所形成的相互作用结构被破坏,水分子进入颗粒内部与淀粉结合的难度降低,使得淀粉更易溶胀。

2.9 大米粉及大米淀粉的凝胶特性分析

淀粉糊冷却后会形成网状凝胶结构,可以通过

物性分析仪来测定其相关特征值。如表 7 所示,大米粉经脱脂、脱蛋白质处理后,形成的淀粉凝胶硬度、胶着性和咀嚼性均升高,形成凝胶的能力增强。这是由于大米粉中脂肪和蛋白质会影响淀粉分子间的氢键键合,进而抑制淀粉回生,使形成的凝胶体相对软糯。当脂肪和蛋白质去除后,淀粉分子间的交联程度增大,更易与水分产生相互作用力形成更加稳固的淀粉三维网状结构。Tao 等发现去除大麦淀粉表面的蛋白质能够获得硬度更大的凝胶体^[9],该结果从侧面佐证了这一规律。

弹性反映了凝胶受到外力挤压后恢复形变的

能力,凝胶中淀粉分子交联点数量和密度越大,凝胶弹性越大^[20]。由表 7 可知,不同品种大米粉及大米淀粉间弹性差异较小。淀粉凝胶的硬度与其直链淀粉质量分数相关,特级桂朝-碱和特级桂朝-酶具有最大的凝胶硬度,分别为 368.43 g 和 373.25 g,这是由于直链淀粉是参与形成网状结构的基本物质,直链淀粉分子间交联程度大,形成的凝胶硬度、胶着性和咀嚼性高。采用酶法提取所得的大米淀粉比碱法提取所得大米淀粉形成凝胶的能力强,这可能是由于酶法提取的大米淀粉具有更高的直链淀粉质量分数以及更低的蛋白质残留率。

表 7 大米粉及大米淀粉的凝胶质构特征值

Table 7 Gel texture characteristics for rice flour and rice starches

样品	硬度/g	弹性	内聚性	胶着性	咀嚼性/g
皖垦糯	-7.16±0.60 ^f	0.96±0.01 ^{bc}	0.76±0.03 ^{bc}	-5.40±0.21 ^g	-5.19±0.17 ^g
皖垦糯-碱	55.09±3.19 ^e	0.94±0.00 ^{bcd}	0.72±0.05 ^{cd}	40.86±1.03 ^f	38.36±0.82 ^f
皖垦糯-酶	62.37±1.97 ^e	0.99±0.01 ^b	0.72±0.01 ^{cd}	45.11±2.26 ^f	44.70±2.80 ^f
稻花香	154.69±4.38 ^d	0.89±0.00 ^d	0.63±0.00 ^e	98.10±2.72 ^e	87.28±2.65 ^e
稻花香-碱	159.05±7.04 ^d	0.98±0.04 ^b	0.79±0.02 ^b	113.63±13.61 ^{de}	121.96±6.34 ^d
稻花香-酶	230.29±6.57 ^c	0.91±0.01 ^{cd}	0.72±0.02 ^{cd}	164.70±0.21 ^c	149.87±1.27 ^c
特级桂朝	275.96±16.22 ^b	0.89±0.01 ^d	0.54±0.00 ^f	139.01±4.87 ^{cd}	120.16±6.98 ^d
特级桂朝-碱	368.43±8.19 ^a	0.96±0.01 ^{bc}	0.68±0.01 ^{de}	249.85±0.97 ^b	230.15±17.79 ^b
特级桂朝-酶	373.25±33.65 ^a	1.31±0.06 ^a	0.86±0.00 ^a	321.88±29.31 ^a	422.37±20.66 ^a

注:同一列数字中上标的不同字母表示数据间有显著性差异($P<0.05$)。

3 结 语

通过研究碱法、酶法脱蛋白质对大米粉提取大米淀粉结构和理化性质的影响,得到以下结论:两种提取方法均可有效去除大米粉中的蛋白质,且对大米淀粉的破坏程度较小,酶法对特级桂朝中蛋白质脱除的效果比碱法好。碱提大米淀粉的直链淀粉

含量及相对结晶度略低于酶提大米淀粉。与碱提大米淀粉相比,酶提大米淀粉颗粒粒径较小,转角较锋利,多角形结构更明显。去除蛋白质之后,大米淀粉的溶解度、膨润力以及凝胶硬度和咀嚼性与大米粉相比显著增大。总体而言,酶提大米淀粉具备更高的溶解度、膨润力以及凝胶特性。

参考文献:

- [1] AMAGLIANI L, O'REGAN J, KELLY A L, et al. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 70:291-300.
- [2] 刘惠惠, 廖卢艳. 糊化处理对大米淀粉性质的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2023, 42(3):74-82.
LIU H H, LIAO L Y. Effect of annealing on physicochemical properties of rice starch[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2023, 42(3):74-82. (in Chinese)
- [3] JULIANO B O. Structure, chemistry, and function of the rice grain and its fractions[J]. *Cereal Foods World*, 1992, 37(10):772-779.
- [4] 马申嫣, 范大明, 王丽云, 等. 大米淀粉制备工艺对其糊化特性和粒度分布的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2012, 31(11):1173-1179.
MA S Y, FAN D M, WANG L Y, et al. Impact of isolation process on pasting properties and particle size distribution of rice

- starch[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(11):1173-1179. (in Chinese)
- [5] 袁江兰,常静,李传雯,等. 大米谷蛋白的碱致变性和结构表征[J]. 食品科学, 2017, 38(21):43-48.
YUAN J L, CHANG J, LI C W, et al. Alkali denaturation and structural characterizations of rice glutelin[J]. **Food Science**, 2017, 38(21):43-48. (in Chinese)
- [6] 于泓鹏,高群玉,曾庆孝. 大米淀粉制备及其综合利用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2004, 17(4):14-16.
YU H P, GAO Q Y, ZENG Q X. Development of preparation and utilization of rice starch[J]. **Journal of Cereals & Oils**, 2004, 17(4):14-16. (in Chinese)
- [7] 张华博,刘敬科,张玉宗,等. 稻米淀粉提取工艺研究进展[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(6):1241-1243.
ZHANG H B, LIU J K, ZHANG Y Z, et al. The research progress of rice starch extraction process[J]. **Hubei Agricultural Sciences**, 2013, 52(6):1241-1243. (in Chinese)
- [8] PUCHONGKAVARIN H, VARAVINIT S, BERGTHALLER W. Comparative study of pilot scale rice starch production by an alkaline and an enzymatic process[J]. **Starch – Stärke**, 2005, 57(3/4):134-144.
- [9] 于果,钱丽丽,张东杰,等. 不同品种大米理化指标的差异研究[J]. 农产品加工, 2017(7):41-43.
YU G, QIAN L L, ZHANG D J, et al. Study on the differences of physical and chemical indexes in variety rice[J]. **Farm Products Processing**, 2017(7):41-43. (in Chinese)
- [10] 张玉荣,高佳敏,周显青,等. 干法制粉工艺对糯米粉破损淀粉及糊化特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2016, 37(1):49-54.
ZHANG Y R, GAO J M, ZHOU X Q, et al. Effect of dry-milling process on damaged starch content and gelatinization properties of glutinous rice flour[J]. **Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)**, 2016, 37(1):49-54. (in Chinese)
- [11] 李玥,牟伯中,罗昌荣,等. 不同分离方法对大米淀粉理化性质的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(25):15796-15798.
LI Y, MOU B Z, LUO C R, et al. Effect of different effect of different preparation methods of rice starch on its physicochemical property[J]. **Journal of Anhui Agricultural Sciences**, 2011, 39(25):15796-15798. (in Chinese)
- [12] 王怡杰,洪雁,顾正彪,等. 储藏时间对大米淀粉精细结构的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2021, 40(5):45-52.
WANG Y J, HONG Y, GU Z B, et al. Effect of storage time on rice starch fine structure[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2021, 40(5):45-52. (in Chinese)
- [13] 蔡沙,何建军,徐瑾,等. 不同类型大米淀粉物化特性的研究[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(22):5897-5902.
CAI S, HE J J, XU J, et al. Study on the physicochemical properties from different types of rice starches[J]. **Hubei Agricultural Sciences**, 2016, 55(22):5897-5902. (in Chinese)
- [14] SHI M M, LU W Q, YU S J, et al. Effect of acid-ethanol treatment on physicochemical properties and *in vitro* digestibility of maize starches varying in AM content[J]. **Starch – Stärke**, 2014, 66(5/6):429-435.
- [15] SOONG Y Y, GOH H J, HENRY C J. The influence of saturated fatty acids on complex index and *in vitro* digestibility of rice starch[J]. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, 2013, 64(5):641-647.
- [16] CHUNG H J, LIU Q, LEE L, et al. Relationship between the structure, physicochemical properties and *in vitro* digestibility of rice starches with different amylose contents[J]. **Food Hydrocolloids**, 2011, 25(5):968-975.
- [17] 薛薇,张聪男,王莉,等. 不同品种大米理化性质及其淀粉结构对米饭食用品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(9):37-45.
XUE W, ZHANG C N, WANG L, et al. Effects of physicochemical properties and starch structure of different rice varieties on rice eating quality[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2022, 41(9):37-45. (in Chinese)
- [18] BHAT F M, RIAR C S. Effect of amylose, particle size & morphology on the functionality of starches of traditional rice cultivars [J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2016, 92:637-644.
- [19] TAO H, LU F, ZHU X F, et al. Removing surface proteins promote the retrogradation of wheat starch[J]. **Food Hydrocolloids**, 2021, 113:106437.
- [20] 廖卢艳,吴卫国. 不同淀粉糊化及凝胶特性与粉条品质的关系[J]. 农业工程学报, 2014, 30(15):332-338.
LIAO L Y, WU W G. Relationship between gelatinization and gel properties of different starch and their noodles [J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2014, 30(15):332-338. (in Chinese)

(责任编辑:张馨文)