

摘要

即食米糕口感软糯、香甜可口,但因其水分含量较高,极易出现质地变硬、滋生细菌等现象,导致米糕的货架期较短。米糕的主要成分是淀粉,其加工特质很大程度上取决于淀粉的性质,延缓米糕回生,提高米糕口感,首先要解决的就是淀粉回生问题。目前淀粉的精细结构对其回生特性的影响规律已被广泛报道,但即食米糕中不同种类米淀粉精细结构与其回生特性之间的关系尚未得到深入系统研究,同时对米糕食用品质的影响还未阐明。因此,本文选择米糕产品中具有代表性的四种原料米粉(小米、黑米、糯米和粳米),从中提取淀粉作为研究对象,系统探究了淀粉精细结构及环境条件对米淀粉回生的影响与机制,并通过调整米粉复配比例,寻找延缓即食米糕老化回生和延长保质期的最优配方,以期对即食米制品的质量控制提供技术支撑和理论指导。本文的主要研究内容如下:

首先,本文研究了四种不同米淀粉的多尺度结构对回生特性的影响。研究结果表明,小米、黑米、糯米和粳米淀粉的直链淀粉含量分别为 15.55%、11.22%、4.66%和 8.87%;相对分子质量结果表明,与糯米、粳米淀粉相比,小米、黑米淀粉的相对分子量较大,分别为 2.12×10^7 和 2.25×10^7 g/mol;小角 X 射线衍射结果显示小米和黑米淀粉的片层厚度 d 较厚,分别为 6.9784 和 6.6986 nm;小米和黑米淀粉具有直链淀粉含量高、相对分子质量较大、片层厚度较厚的特点,分子间容易聚集重排而更易发生回生现象。粳米淀粉直链淀粉含量较低,短链占比较高,为 39.77%,相对结晶度为 25.92%,与小米、黑米淀粉相比不容易回生;糯米淀粉中直链淀粉含量最低,储藏后的回生值为 162 mP·s、热焓值为 0.74 J/g、硬度从 22.7 g 增长到 33.93 g,表现出最低的回生值、热焓值和硬度增长率,具有良好的抗回生性能。相关性分析结果显示,淀粉回生程度与直链淀粉含量、支链淀粉峰 M_w 、B1 链含量、相对结晶度和 d 值呈正相关。

其次,系统探究了水分含量和储藏温度对淀粉回生程度的影响。研究结果表明:随着水分含量的减小,四种淀粉热焓值逐渐变大、凝胶强度增大、相对结晶度增大。在储藏 7 d 内,糯米淀粉随着水分含量的降低,糯米淀粉热焓值由 0 J/g 增大到 3.65 J/g;相对结晶度由 5.07%增大到 22.63%;淀粉颗粒的龟裂、褶皱现象更加明显;水分子最初以自由水形式存在,当水分含量降低到 50%时,自由水转变为结合水。小米淀粉水分子运动性较为不同,在 14 d 储藏期内,水分含量为 70%的小米淀粉的横向弛豫时间 T_2 从 29.05 ms 减小到 15.59 ms 再增加到 34.59 ms,呈现先减小后增大的趋势,这表示随着储藏时间的延长,水分子与淀粉分子的结合能力先增强后减弱。相较于 25℃和 35℃处理条件,淀粉在 4℃储藏时回生程度最大,在该温度下黑米淀粉的 T_2 由 24.77 ms 持续降低至 7.06 ms,与其他两种温度相比,降低趋势较大;在 4℃下,回生黑米淀粉储藏 7 d 的相对结晶度为 13.71%,14 d 为 17.95%,较其他储藏温度大。

最后,综合以上研究,糯米淀粉抗回生性能最好,因此本文以糯米粉为基础,通过复配制备了三种米糕,以米糕质构特性和感官为评价依据,结果表明小米糕口感较粗糙,黑米糕回味较苦,故选择糯米粉和粳米粉进行复配,研究其比例对米糕回生的影响。随

着糯米粉添加量增加，米糕硬度、咀嚼性持续增大。其中，糯米粉添加量为 25% 的米糕硬度从第 1 d 的 711.696 g 增加到第 7 d 的 5099.296 g；咀嚼性从 76.045 增加到 517.584。感官评价数据显示，糯米粉添加量 45% 时，米糕整体接受度最高。

关键词：精细结构；水分含量；储藏温度；米粉复配

Abstract

Ready-to-eat rice cakes have a soft, sweet and good taste. However, due to its high moisture content, rice cakes are easy to harden and breed bacteria, which lead to a short shelf life. The main ingredient of rice cake is starch, and its processing characteristics largely depend on the properties of starch. In order to delay the regeneration of rice cake and improve the taste of it, we should to reduce the regeneration of starch. At present, the effect of fine structure of starch on its regenerative properties has been widely reported, while the relationship between fine structure of different kinds of rice starch and its regenerative properties in ready-to-eat rice cakes has not been thoroughly and systematically studied, what more, the effect on the quality of rice cakes has not been clarified. Therefore, this paper selects four representative raw materials of rice flour (millet, black rice, glutinous rice and japonica rice) in rice cake products, extracted starch from them and systematically explored the influence and mechanism of fine structure of starch and environmental conditions on the regeneration of rice starch, and sought the optimal compounding to reduce the regeneration of rice cake and extend shelf life of ready-to-eat rice cake. Hoping to provide technical support and theoretical guidance for the quality control of ready-to-eat rice products. The main research contents of this paper are as follows:

Firstly, the effects of the multi-scale structure of four different rice starches on regenerative properties were studied. The results showed that the amylose content of millet, black rice, glutinous rice and japonica rice was 15.55%, 11.22%, 4.66% and 8.87%, respectively. Compared with glutinous rice and japonica rice starch, the relative molecular weight of millet and black rice starch was larger, 2.12×10^7 and 2.25×10^7 g/mol, respectively. The results of small Angle X-ray diffraction showed that the thickness of millet and black rice starch was lamellar, 6.9784 nm and 6.6986 nm, respectively. Millet starch and black rice starch have the characteristics of high amylose content, relatively large molecular weight, thick lamellar thickness, and easy to aggregation and rearrangement between molecules. The content of amylose in japonica rice starch was lower, the short chain was higher (39.77%), and the relative crystallinity was 25.92%. Compared with millet and black rice starch, it was not easy to regenerate. Glutinous rice starch has the lowest amylose content, and its breakdown is 162 mP·s, enthalpy value is 0.74 J/g, hardness increases from 22.7 g to 33.93 g after storage, which showing the lowest regeneration value, enthalpy value and hardness growth rate, and has good anti-regenerate performance. Correlation analysis showed that the degree of starch recovery was positively correlated with amylose content, Mw of amylopectin, B1 chain content, relative crystallinity and *d* value.

Secondly, the influence of moisture content and storage temperature on the degree of starch regeneration was systematically investigated. The results showed that the enthalpy value, gel strength and relative crystallinity of the four starches increased with the decrease of water content. After 7 days of storage, the enthalpy of glutinous rice starch increased from 0 J/g to 3.65 J/g with the decrease of moisture content. The relative crystallinity increased from 5.07% to 22.63%. The cracking and folding of starch particles are more obvious. Water

molecules initially exist as free water and change to bound water when the water content reducing 50%. The water molecular motility of millet starch is different. During the 14-day storage period, the transverse relaxation time T_2 of millet starch with 70% water content decreases from 29.05 ms to 15.59 ms and then increases to 34.59 ms, which indicating that with the extension of storage time, the ability of water molecules to bond with starch molecules first increases and then decreases. Compared with 25°C and 35°C, the retrogradation degree of starch at 4°C was the highest. At this temperature, T_2 of black rice starch continuously decreased from 24.77 ms to 7.06 ms, which showing a larger decreasing trend compared with the other two temperatures. The relative crystallinity of reclaimed black rice starch was 13.71% and 17.95% for 7 d and 14 d at 4 °C, which were higher than other storage temperatures.

Finally, based on the above studies, glutinous rice starch has the best anti-retrogradation capacity, therefore, this paper prepared three kinds of rice cakes through reformulation based on glutinous rice flour. The texture and sensory characteristics of rice cakes were used as the evaluation basis. With the increase of the amount of glutinous rice flour, the hardness and chewiness of the rice cake increase as well. The hardness of the rice cake with 25% glutinous rice flour increased from 711.696 g at the 1st day to 5099.296 g at the 7th day. Chewiness increased from 76.045 to 517.584. The sensory evaluation data showed that the overall acceptability of rice cakes was the highest when the amount of glutinous rice flour was 45%.

Keywords: Fine structure; Water content; Storage temperature; Rice noodle mix

缩写符号说明

CPMG	Carre-Pricelle-Meiboom-Gill	横向豫驰时间测定序列
DP	Degree of Polymerization	聚合度
DSC	Differential Scanning Calorimeter	差示扫描量热仪
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spectrometer	傅里叶红外光谱仪
GPC	Gel Permeation Chromatography	凝胶渗透色谱
HPAEC-PAD	High Performance Anion Exchange Chromatography-Pulsed Amperometric Detector	高效阴离子色谱- 脉冲安培检测器
LF-NMR	Low Field-Nuclear Magnetic Resonance	低场核磁共振技术
M _w	Weight-average Molecular Weight	重均相对分子质量
RVA	Rapidly Viscosity Analyzer	快速黏度分析仪
SAXS	Small Angle X-ray Scattering	小角 X 射线散射
SEM	Electron Scanning Microscope	扫描电子显微镜
XRD	X-ray Diffraction	X 射线衍射

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 即食米糕现状.....	1
1.1.1 即食米糕老化问题.....	1
1.1.2 改善米糕食用品质现状.....	1
1.2 延缓米糕回生的研究进展	2
1.3 淀粉回生.....	3
1.3.1 淀粉回生概述.....	3
1.3.2 淀粉回生的影响因素.....	4
1.4 立题依据和意义.....	5
1.5 主要研究内容.....	6
第二章 不同米淀粉回生特性的研究	7
2.1 引言.....	7
2.2 实验材料与仪器.....	7
2.2.1 实验材料.....	7
2.2.2 实验仪器.....	7
2.3 实验方法.....	7
2.3.1 米淀粉的提取.....	7
2.3.2 米淀粉的基本组成.....	8
2.3.3 米淀粉回生性质测定.....	8
2.3.4 相对分子质量测定.....	8
2.3.5 支链链长分布测定.....	8
2.3.6 短程有序性测定.....	9
2.3.7 结晶结构测定.....	9
2.3.8 半结晶层状结构测定.....	9
2.3.9 颗粒形貌观察.....	9
2.3.10 米淀粉精细结构与回生特性之间的相关性	9
2.3.11 数据分析.....	9
2.4 结果与讨论.....	10
2.4.1 米淀粉基本组成.....	10
2.4.2 米淀粉回生性质分析.....	10
2.4.3 相对分子质量分布.....	13
2.4.4 链长分布.....	14
2.4.5 短程有序性.....	15
2.4.6 结晶结构.....	15

2.4.7 半结晶层状结构.....	16
2.4.8 颗粒形貌观察.....	17
2.4.9 米淀粉精细结构与回生特性之间的相关性分析	18
2.5 本章小结.....	19
第三章 水分条件及储藏温度对米淀粉回生的影响	20
3.1 引言.....	20
3.2 实验材料与仪器.....	20
3.2.1 实验材料.....	20
3.2.2 实验仪器.....	20
3.3 实验方法.....	20
3.3.1 回生淀粉的制备.....	20
3.3.2 糊化度测定.....	20
3.3.3 热力学性质测定.....	20
3.3.4 水分子运动性变化.....	21
3.3.5 动态流变学特性测定.....	21
3.3.6 质构特性测定.....	21
3.3.7 相对结晶度测定.....	21
3.3.8 回生淀粉颗粒形貌观察.....	21
3.3.9 数据分析.....	21
3.4 结果与讨论.....	21
3.4.1 糊化度.....	21
3.4.2 热力学性质.....	22
3.4.3 水分子运动性分析.....	26
3.4.4 动态流变学特性.....	32
3.4.5 质构特性.....	33
3.4.6 相对结晶度.....	34
3.4.7 回生淀粉微观形貌观察.....	36
3.5 本章小结.....	41
第四章 复配对米淀粉回生的影响及在米糕中的应用	42
4.1 引言.....	42
4.2 实验材料与仪器.....	42
4.2.1 实验材料.....	42
4.2.2 实验仪器.....	42
4.3 实验方法.....	42
4.3.1 三种复配粉米糕的制作.....	42
4.3.2 全质构特性的测定.....	42
4.3.3 米糕感官评定.....	42
4.3.4 不同米粉比例米糕的制作.....	43

4.3.5 水分活度测定.....	43
4.3.6 米糕感官评定.....	43
4.4 结果与讨论.....	43
4.4.1 三种复配粉米糕全质构分析.....	43
4.4.2 感官评定.....	44
4.4.3 不同米粉比例米糕的全质构分析.....	45
4.4.4 水分活度.....	46
4.4.5 不同比例米粉的米糕感官评定.....	46
4.4.6 米粉比例对米糕回生程度影响的机理探讨	47
4.5 本章小结.....	48
主要结论与展望	49
主要结论.....	49
展望.....	49
参考文献.....	50

第一章 绪论

1.1 即食米糕现状

1.1.1 即食米糕老化问题

即食米糕口感软糯、香甜可口^[1]，但因其水分含量较高，极易出现质地变硬、滋生细菌等现象，导致米糕的货架期较短，销售区域较窄，发展前景受到限制。米糕的主要成分是淀粉，其加工特质很大程度上取决于淀粉的性质，延缓米糕回生，提高米糕口感，首先要解决的就是淀粉回生问题。中国粮食全产业链每年约损失 7210 万吨粮食，约占粮食产量的 11.9%^[2]，而很大一部分粮食的浪费是淀粉回生导致的。延缓淀粉回生现象和延长米糕的货架期，从根本减少粮食的浪费，是我们近些年来研发的热点和重中之重，这有利于提升淀粉质农产品的附加值和应用领域的产品质量，推动相关产业转型升级，助力健康中国的建设和发展。

米糕的食用品质受到多种因素的影响，内在因素如米粉种类、基因，外在因素如工艺配方、储藏温度等。制作米糕常用的原料主要有糯米、粳米、籼米、薏米、紫米、小米、黑米等，糯米粉制作出的米糕口感细腻，紫米、小米和黑米等粗粮米为米糕增加了风味。基因也会影响大米或杂粮米的品质，这导致米粉中淀粉含量、直/支链淀粉比例、蛋白质含量等存在差异，进而影响制成米糕的品质差异^[3]。

1.1.2 改善米糕食用品质现状

由于米糕易变质、保质期短，工厂在生产制作和储藏米糕时，会采取一些措施来改善米糕的食用品质^[4-5]。米糕在制作过程中，工艺配方对成品米糕的气味、外观产生一定的影响。白亚丁^[6]通过调节加糖量和加水量来调控米糕品质，感官评价结果显示，当加糖量多时，黏性评分降低，风味评分降低；随着水分含量的增加，米糕硬度先升高后降低，最终确定加水量为 65%，加糖量为 20%，得到的米糕表面光滑且口感细腻，组织结构良好。仰思颖^[7]研究酵母添加量对发酵糙米糕质构品质的影响，酵母添加量在 0.5%-3% 内，添加量越多，发酵糙米糕呈现出硬度和粘附性先减小后增大、弹性和凝聚力先增大后减小的趋势，当酵母添加量为 2% 时，米糕气孔均匀，不塌陷。储藏环境可能也会加速米糕成品的老化变质，有相关文献表明，米制品的储藏温度为 4℃ 时老化速度最快^[8]。杨韵^[9]将发酵米糕储藏在 4℃ 温度储藏，米糕出现掉渣、气孔变大、酒精味道较浓等现象，感官得分随着储藏时间的延长逐渐降低。米糕在制作和储藏过程中受到内在和外在因素影响，而出现食用品质裂变的现象，如水分流失、风味、口感、色泽和组织结构的变化，主要是米糕中的淀粉回生导致的，淀粉结构发生重排，进而使得米糕的食用品质降低。

1.2 延缓米糕回生的研究进展

即食米糕因其方便携带、香甜可口等优点受到了消费者好评，但因货架期较短，易老化变质，使米糕的工业化生产和销售范围受到限制，为扩大米糕消费市场，延长其货架期，在米糕的制作及储藏过程中，常采取添加抗老化剂、添加酶、调整制备工艺、选择合适的储藏温度等手段。

添加抗老化剂可以改善品质和外观、延长保质期、提高产品稳定性、防止回生等，因此被广泛的应用在食品工业中。抗老化剂主要分为亲水胶体、小分子乳化剂、变性淀粉这三类，亲水胶体包括瓜尔豆胶^[10]、魔芋胶^[11]、卡拉胶^[12]、黄原胶等；乳化剂包括单甘酯^[13]、硬脂酰乳酸钠^[14]等；变性淀粉包括交联淀粉、醋酸酯淀粉、羟丙基淀粉等^[15]。Kavita 等^[16]将瓜尔豆胶加入到香芋淀粉中，发现瓜尔豆胶可以提高淀粉凝胶的稳定性，同时能够延缓淀粉的老化趋势。王勇^[17]将魔芋胶加入到玉米淀粉，发现魔芋胶玉米淀粉糊化混合物黏弹特性显著提高。唐敏敏^[18]改变米糕中黄原胶的添加量，考察放置不同天数米糕的感官指标和质构特性，结果表明随着黄原胶比例的增加，米糕的感官评价和质构都有一定的改善。小分子乳化剂能够有效延缓淀粉的老化，兼具稳定剂和表面活性剂的特性，从而达到改善产品品质的作用。张文雅^[19]发现，与空白组对比，添加硬脂酰乳酸钠的甜甜圈内部孔隙均一致密，表面光滑，色泽均一，无斑点产生。Jia 等^[20]在米粉中加入羟丙基淀粉，使米粉品质得到了改善，羟丙基淀粉可以与水形成具有良好的拉伸性能和结合能力的软凝胶，从而降低了米粉样品破裂。

常作为抗老化剂的酶制剂包括 α -淀粉酶、 β -淀粉酶和脂肪酶等。制作面包过程中加入适当的 α -淀粉酶，能降低面团的降落数值，减少面团发黏的现象，显著改善面团特性，有效抑制面包的老化，延长其货架期^[21]。Chen 等^[22]发现麦芽淀粉酶可以改变马铃薯淀粉中直/支链淀粉比例，酶处理过的淀粉颗粒表面具有明显气孔，添加麦芽淀粉酶后的淀粉回生速率降低。Hardeep 等^[23]将 α -淀粉酶加到印度面饼中，24 h 后差示扫描量热仪结果显示热焓值较空白对照组相比较低，回生速率较慢。而 β -淀粉酶通过降低直/支链淀粉相对分子量和支链淀粉链长，使淀粉之间的重结晶数量降低，进而达到延缓淀粉回生和提高米制品食用品质的目的^[24]。有研究表明，添加 β -淀粉酶的面制品样品与不添加酶的样品相比，硬度降低了 74.52%^[25]，可见 β -淀粉酶对延缓面制品老化有一定的作用。

制备米制品的工艺条件对产品的色泽、气味、口感等有一定的影响。当米制食品的水分含量达到 10% 以下或 70% 以上时，可有效地抑制其回生；若对食品原料进行膨化处理，能够使食品中的水分含量下降，淀粉分子的结构也有可能被改变；因此，与未经膨化处理的食品相比，膨化处理的食品老化速度明显降低。有研究在糯米粉挤压膨化过程中填充 CO_2 ，从而提高其米制品的膨化度，淀粉与蛋白以及美拉德反应对米制品品质以及风味产生很大影响^[26-27]。除糯米粉外，对绿豆粉、蛋清蛋白粉、苹果渣、胡萝卜、苋菜、大豆粉、芋头、豌豆等进行挤压处理后，与大米粉或糙米粉复配，进而改善产品的风味、食用品质、功能与营养^[28-33]。沈伊亮等^[34]对米发糕的汽蒸工艺条件进行了优化，同时通过建立数学模型验证其有效性，得出汽蒸条件为 101 kPa、15 min 时米发糕黏性最小，内聚性、弹性最大，综合评分最优。汪名春等^[35]对菊糖米糕的制作工艺条件进行

了优化研究，确定了最佳工艺参数为加水量为 57.5%、糯米粉和粳米粉的比例为 3:2，以及菊糖添加量为 3%。在此工艺条件下，制作的菊糖米糕既香甜适口，口感也软硬适中，同时还具备菊糖所具有的功能特性。

新鲜米糕柔软有弹性，具有淡淡的米香味，但随着储藏时间的延长，米糕开始出现水分流失、口感变差等问题。淀粉是米糕的主要成分之一，淀粉的回生现象也是引起米糕食用品质下降的主要原因。因此，解决米糕货架期短、回生情况严重的问题，关键在于如何控制和延缓淀粉的回生。

1.3 淀粉回生

1.3.1 淀粉回生概述

在食品工业中，天然淀粉通常被用作胶凝剂和增稠剂，然而它不溶于冷水，这是由于淀粉分子结构中的氢键作用使得淀粉链紧密结合。但是当温度升高到 55℃以上时，淀粉会糊化（在充足的水中加热溶解），导致淀粉颗粒膨胀、支链淀粉结构破裂、直链淀粉渗出以及淀粉黏度增加，从而形成淀粉凝胶。当温度下降时，淀粉分子会再次从无序状态重新组装成有序状态，即为回生现象^[36]，回生后的淀粉称为回生淀粉。淀粉回生的过程可以按照以下两种方式分类：

淀粉回生按照回生时间分类，可以将其分为短期回生和长期回生。短期回生是指淀粉经过糊化后，在数小时内直链淀粉发生重结晶的过程，此时颗粒外的直链淀粉开始迅速定向迁移，通过氢键重新形成双螺旋结构和三维凝胶网络。而长期回生的时间范围更长，通常以支链淀粉分子的重结晶为主，由于支链淀粉分子的分支较多，所以回生过程中迁移和聚合受到的阻力更大，回生的速度相对较慢^[37]，具有热可逆性，食物的老化变质多是由长期回生引起的^[38]。同时短期回生和长期回生存在一定的联系，直链淀粉重结晶形成的有序结构能够给支链淀粉分子提供晶核，支链淀粉分子再以此为中心缓慢增长形成晶体^[39]。

按照淀粉分子链和回生淀粉的构效关系分类，可以分为四个阶段：（I）单纯淀粉链构象变化：淀粉分子中的支链淀粉形成双螺旋并重新排布，为下一步晶核的形成做铺垫；

（II）晶核诱导形成阶段：经历初次成核和二次成核后，分子链经过简单整理后被排列进晶格中，形成“亚稳态”晶核；（III）晶体增长过程：晶核诱导附近分子链有序排列，晶体逐渐长大，同时伴随着晶核的不断形成；（IV）完美晶体形成阶段：体系中晶核形成和晶体生长同步进行，形成完美晶体后体系趋于稳定^[40]。在淀粉质食品的回生过程中，相比于支链淀粉分子，直链淀粉分子的链结构更加简单，因而能够更快速地进行重新排列。淀粉的回生是决定其品质的主要因素之一。在回生过程中，淀粉会出现黏度、糊浊度的增加、胶体的形成、水分的溢出以及结晶度的增加等一系列物理变化^[41]。支链淀粉分子在重新排列形成 B 型晶体聚合物时，需要较长的时间，而其中大多数的短侧链重组和排列都需要满足一定长度要求（即链长最适合的范围在 14 到 24 之间），过长或过短都会影响淀粉的回生效果^[42]。通过差示扫描量热仪（Differential Scanning Calorimeter, DSC）测定的热力学参数，可发现早期的重结晶（成核）融化顶点温度 T_p 高于后期，这

表明晶核的组成存在差别。直链淀粉并非以晶种的形式影响支链淀粉的重结晶，而是参与支链淀粉晶核的形成。通过淀粉重结晶动力学 Avrami 方程，可以计算不同时间段的淀粉回生程度，从而获得淀粉重结晶的成核指数和等温结晶速率常数，成核指数 n 的不同取值则直接反映淀粉重结晶晶核或晶体成长模式。淀粉回生过程复杂，导致国内外关于淀粉回生机理研究进展缓慢。

1.3.2 淀粉回生的影响因素

淀粉回生过程的影响因素众多，如淀粉种类、淀粉组成、分子结构、水分含量、储藏温度、外源添加剂^[43]、溶液 pH 等。目前文献多为研究淀粉的精细结构对其回生特性的影响，但不同种类米淀粉的精细结构与其回生特性之间的关系尚未得到深入系统的研究，同时对米制品食用品质的影响还未明确。水分含量及储藏温度的变化如何调控淀粉回生程度，也有待探寻。因此本文着重分析淀粉精细结构、水分含量和储藏温度对淀粉回生程度的影响，进一步了解淀粉回生与上述因素的关系，以期为米制品的质量控制提供技术支撑和理论指导。

1.3.2.1 淀粉的多层次结构

淀粉的结构可以分为六个层次^[44]：（I）组成淀粉分子的独立短链：这些独立的短链由多个葡萄糖组成，平均链长在 17-25 的短链构成了支链淀粉，而直链淀粉由较长的淀粉链构成，支链淀粉侧链聚合度（degree of polymerization, DP）大约在 102-104 之间。Vandeputte 等^[45]研究发现 DP 在 6-9 或者大于 25，淀粉不容易回生，DP 值在 12-22 之间则会促进回生。Zhang 等^[46]表明香蕉淀粉因具有含量较高的支链淀粉超长链（DP > 36）导致其回生速度较快；（II）独立短链组成的直/支链淀粉分子：直链淀粉由葡萄糖单体通过 α -1,4 糖苷键连接，支链淀粉通过 α -1,6 糖苷键连接在直链状分子上，具有分支多，链长短的特点。不同来源淀粉的直链淀粉含量有明显差别，玉米、小麦、小米等作物所含直链淀粉含量较高，糯米的较少，直链淀粉含量于淀粉回生有着紧密的联系，一般来说直链含量越高，淀粉越容易回生^[47]。Fan 等^[48]研究发现大米粉中直链淀粉含量与淀粉回生速率成正比；（III）淀粉分子聚齐在一起形成的双螺旋结构、结晶结构：淀粉链形成的螺旋结构决定了结晶度的大小；（IV）生长环结构；（V）淀粉颗粒结构：淀粉来源和组织决定了淀粉颗粒形貌，主要有圆形、椭圆形、多边形等；（VI）谷物、块茎、豆类结构^[49]。目前国内外关于淀粉的多层次结构对回生特性影响，主要的研究层次为第一、二和三层次。

1.3.2.2 环境条件

影响淀粉回生的环境条件包括水分含量、储藏温度和湿度等，其中最重要的是水分含量和储藏温度。水分含量主要影响淀粉回生的程度和速率。淀粉糊水分含量低时，水分子作为一种塑化剂会影响部分聚合物晶体的玻璃态转变温度（ T_g ），进而影响淀粉凝胶化后的分子链迁移，由此影响分子链在后期回生过程中的重新聚合^[50]。淀粉糊水分含量高时，增加了淀粉分子链的移动性，但同时也会降低淀粉分子链的浓度，淀粉分子交联缠绕和重新聚合的机会减少，因此样品中水分含量过高和过低都会抑制淀粉分子回生^[51]。牟汝华^[52]研究发现随着水分含量的升高，回生焓值先增大后降低，水分含量为 50%

的回生样品出现最大回生焓。水分含量在 27%-50%的小麦淀粉溶液,回生速率与水分含量呈正相关,当水分含量大于 50%时,回生速率与水分含量呈负相关^[53]。丁文平等^[54]研究发现水分含量越低,大米淀粉短期回生速度越慢。Jang 等^[55]研究指出淀粉体系中最容易回生的水分含量和所处储藏温度密切相关,不同储藏温度下淀粉体系最容易回生的水分含量也不尽相同。例如,在 4℃下,小麦淀粉体系的水分含量在 60%左右时回生度最大;而在 25℃环境下,淀粉体系的支链淀粉分子重结晶程度最大,此时水分含量大约为 50%。

淀粉回生受储藏温度的影响也十分显著。Lu 等^[56]研究了温度对直链淀粉晶体结构及回生速率的影响,发现不同温度下直链淀粉的回生组织形态也各异,4℃温度有利于淀粉回生晶体成核速率的提高,25℃温度下易于淀粉重结晶晶体的增长。研究表明储藏温度(4℃和 25℃)对大米淀粉回生的影响不同。结果显示,4℃下支链淀粉重结晶速度更快且成核方式为一次成核,而 25℃则为不断成核^[57]。Kim 等^[58]则比较了大米淀粉在低温冷藏、室温储藏和冷冻放置 1、3 和 6 d 后的回生程度。研究结果表明,淀粉糊的回生程度在不同储藏条件下变化为:冷藏>室温>冷冻。

1.4 立题依据和意义

即食米制品具有种类多样、营养丰富、食用方便等优点,米糕的生产也经历多个发展过程,最初的原料只有大米,随着米糕种类不断多元化,制作米糕常用的原料有糯米、粳米和籼米,还有薏米、紫米、小米和黑米等,同时引入不同的加工工艺,逐渐形成了较为稳定的米糕制作体系。但因其水分含量较高,极易出现质地变硬、滋生细菌等现象,导致米糕的货架期较短,销售区域较窄,发展前景受到限制。米糕的主要成分是淀粉,其加工特质很大程度上取决于淀粉的性质,因此控制淀粉的回生是解决米糕变质的有效手段之一。

影响淀粉回生的因素主要有淀粉种类、淀粉精细结构、添加剂、环境条件、溶液 pH 值及无机离子等。尽管淀粉的精细结构对其回生特性的影响规律已被广泛报道,但即食米糕中不同种类淀粉的精细结构与其回生特性之间的关系尚未得到深入系统的研究。此前有大量文献研究水分含量和储藏温度如何影响大米淀粉回生特性,但对于粗粮米的报道鲜少。即食米糕是以糯米为基础,再添加其他米类如小米或黑米,这样复配得到的米糕不仅会提高其口感,延缓米糕回生,还可以为米糕增加一些风味。小米不仅是一种营养品,而且具有优秀的药用价值,可用于调养身体,具有滋润阴性、除湿、健胃、开胃、镇静安眠和养肝生血等功效;黑米中花色苷类物质和微量元素尤为丰富。黑米的色、香、味俱全,具有丰富的营养价值,并具有药用及保健功能,《本草纲目》中记载,黑米具有“暖肝强脾、补肾滋阴、活血养目、强身健体”等功能。随着人们生活水平的提高和保健意识的增强,小杂粮类谷物食品受到了更大的欢迎,因此不管是为了调整农业产业结构还是改善人们的饮食结构,满足消费者的需求,小米和黑米资源的开发利用都具有极其重要的意义。

因此，本文选择米糕产品中四种具有代表性的米粉（小米、黑米、糯米和粳米）作为研究对象，分别从四种米粉中提取淀粉，再对其精细结构、环境条件和回生特性进行研究，明确精细结构、环境条件对其回生特性的影响规律，以期为即食米制品的质量控制提供技术支撑和理论指导。

1.5 主要研究内容

本文以两种粗粮米粉（小米粉、黑米粉）和两种大米粉（糯米粉、粳米粉）为主要研究对象，从四种米粉中提取淀粉，研究即食米糕中不同米淀粉的精细结构、水分含量和储藏温度对回生特性的影响，最后将四种不同米粉进行复配，制作成米糕，再从四种米糕中选择效果最好的一组研究米粉复配比例对淀粉回生的影响规律。

本文的主要研究内容如下图所示：

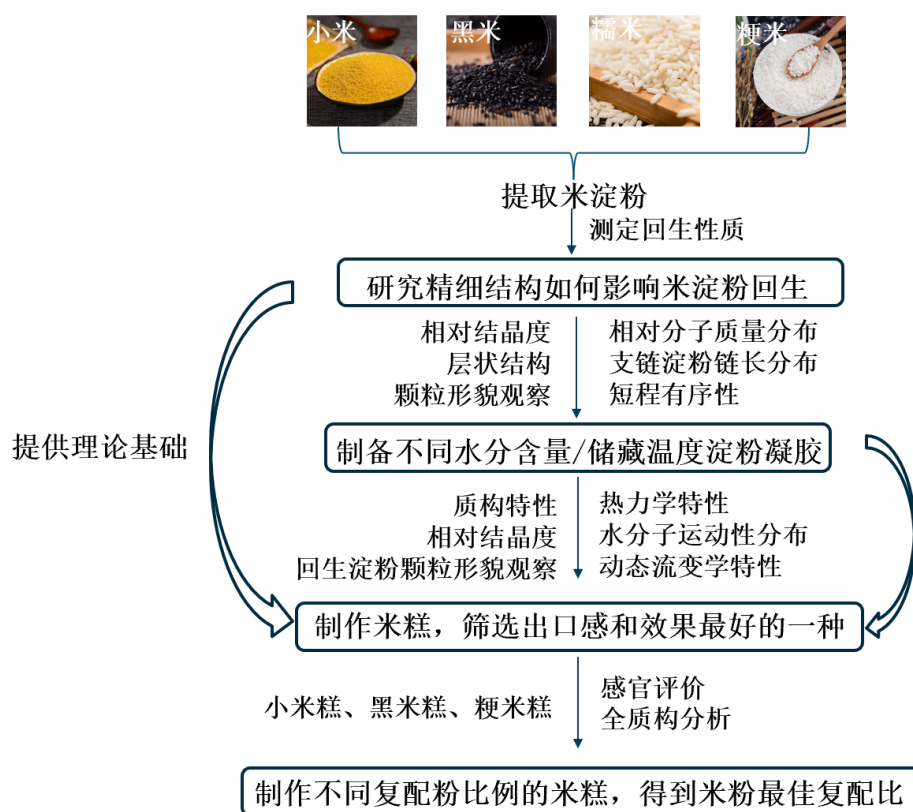


图 1-1 本文技术路线图

Fig. 1-1 Technical roadmap of this document

第二章 不同米淀粉回生特性的研究

2.1 引言

影响淀粉回生的因素主要有淀粉种类、淀粉精细结构、外源添加剂、环境条件、体系 pH 值及无机离子等。淀粉的相对分子质量分布、链长分布、直/支链淀粉含量、短/长程有序性及半结晶层状结构等都会对回生产生一定的影响,目前淀粉的精细结构对其回生特性的影响规律已被广泛报道,但即食米糕中不同种类米淀粉的精细结构与其回生特性之间的关系尚未得到深入系统的研究,同时对米制品食用品质的影响还未明确;因此本文选择即食米糕产品中四种具有代表性的米粉(小米、黑米、糯米和粳米)作为研究对象,分别从四种米粉中提取淀粉,再对其精细结构和回生特性进行研究,明确精细结构对其回生特性的影响规律。

2.2 实验材料与仪器

2.2.1 实验材料

小米粉、黑米粉、糯米粉及粳米粉(米粉细度为 150 μm),浙江五芳斋实业股份有限公司提供;异淀粉酶(酶活 10000 U/mL,酶学编号 3.2.1.68),购于美国 Sigma 公司;直链淀粉试剂盒,购于爱尔兰 Megazyme 公司;其他试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2.2 实验仪器

RJ-LD-50G 低速大容量离心机,无锡市瑞江分析仪器有限公司;StarchMaster2 快速黏度分析仪,瑞典 Perten 有限公司;IS10 傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;TA.XT plus 物性分析仪,英国 SMS 公司;D2 PHASER X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;MS-H-S10 多通道磁力搅拌器,大龙兴创实验仪器股份公司;DISCOVERY DSC25 差示扫描量热仪,美国 TA 公司;SAXSpoint2.0 小角 X 射线散射仪,奥地利安东帕公司;1260 Infinity II 凝胶渗透色谱,安捷伦科技有限公司;ICS-5000A Plus 高效阴离子交换色谱,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;SU8100 冷场发射扫描电子显微镜,日本株式会社日立高新技术公司。

2.3 实验方法

2.3.1 米淀粉的提取

参考张杰^[59]的方法并略有改动:称取一定质量米粉分散在 0.03% (m/m) NaOH 溶液中,以 1:5 (m/v) 的比例混合,磁力搅拌浸泡 24 h。浸泡后多次离心(3900 r/min, 5 min),弃去上清液并刮去最上层和下层沉淀物质,用去离子水洗涤中间淀粉层数次后将沉淀放入 40℃烘箱中干燥 24 h,粉碎机粉碎,过 150 μm 筛得到米淀粉,密封置于干燥器中备用。

2.3.2 米淀粉的基本组成

水分含量测定参照 GB 5009.3-2016 中直接干燥法；淀粉含量测定采用 Megazyme 的总淀粉测定试剂盒；灰分含量测定参照 GB 5009.4-2016 中总灰分的测定方法；直链淀粉含量测定采用 Megazyme 的直链淀粉试剂盒蛋白质含量测定参照 GB 5009.5-2016 中凯氏定氮法；脂肪含量测定参照 GB 5009.6-2016 中索式抽提法。

2.3.3 米淀粉回生性质测定

2.3.3.1 糊化特性测定

采用快速黏度分析仪（Rapidly Viscosity Analyzer, RVA）测定样品的糊化特性，将淀粉与去离子水在 RVA 铝盒中混合均匀，配制成质量分数为 6%（m/w，干基）的悬浮液，以测试程序中的标准 2 开始测定。标准程序 2：在 960 r/min 搅拌 10 s 后，转速为 160 r/min，50℃保温 1 min，50℃到 95℃升温所用时间为 7.5 min，保温 5 min，再降温到 50℃所用时间为 7.5 min，在 50℃保温 2 min。通过糊化曲线中的终值黏度和谷值黏度之间差值判定各种淀粉的回生趋势。

2.3.3.2 质构特性测定

用物性分析仪对淀粉乳进行全质构分析。配制 6%（w/w）的淀粉乳，完全糊化后移入铝盒中，于 4℃环境下储藏，测定第 0 天和第 5 天样品的质构参数。测定条件：使用 P/25 探头，测前速度为 1 mm/s，测试速度为 5 mm/s，测后速度为 5 mm/s，触发力为 2 g，下压距离 10 mm。

2.3.3.3 热力学特性测定

称取 2.5-3 mg 淀粉于坩埚中，按照样品：去离子水=1:3（m/m，以湿基计）的比例加入去离子水，放入 4℃冰箱平衡 24 h，以空坩埚为空白对照，使用 DSC 对样品进行糊化，测试条件：温度扫描范围为 30-100℃，升温速率 10 °C/min，氮气流速为 50 mL/min。糊化后的样品在 4℃下储藏 14 d 后测定其回生性质，测定条件同糊化测定条件。

2.3.4 相对分子质量测定

准备称取 10 mg 样品于 10 mL 样品瓶中，然后放入转子并加入 2.0 mL 流动相（99.5%DMSO+0.5%LiBr，m/m），拧紧瓶盖并密封。将样品置于沸水浴中持续搅拌，并保持微沸状态，平衡至少 12 h。进样前，样品须过 0.22 μm 有机滤膜，确保样品无浑浊。采用 1260 Infinity II 凝胶色谱系统测定，测试条件参考梁尚云^[60]的报道并略有改动：柱温：50℃，流速：0.6 mL/min，dn/dc 值为 0.066 mL/g。

2.3.5 支链链长分布测定

将 10 mg 淀粉分散于 2.0 mL 醋酸钠缓冲液（50 mmol/L，pH3.5）中，沸水浴加热并持续搅拌 30 min，将样品置于 40℃水浴摇床中保持 15 min，然后加入 100 μL 异淀粉酶反应 24 h，使淀粉完全脱支；沸水浴 30 min 终止反应；冷却至室温后，将样品全部

转移至 5 mL 离心管中, 10000 r/min 条件下离心 10 min, 取适当量上清液过 0.22 μm 滤膜后采用高效阴离子交换色谱(High Performance Anion Exchange Chromatography-Pulsed Amperometric Detector, HPSEC-PAD)进行淀粉链长分布测定, 测试条件参考 Ren 等^[61]的方法。

2.3.6 短程有序性测定

参考 Pourfarzad 等^[62]的方法采用傅立叶变换红外光谱仪(Fourier Transform-Infrared Spectrometer, FT-IR)测试样品红外光谱, 利用 OMNIC 软件对 800-1200 cm^{-1} 进行傅里叶自去卷积处理, 设置条件: 半峰宽: 20.5 cm^{-1} , 增强因子: 2, 短程有序性为 1045 cm^{-1} /1022 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} /995 cm^{-1} 的峰强度比值。

2.3.7 结晶结构测定

参考焦雪艳等^[63]的方法采用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)测定淀粉结晶结构并修改如下: 铜靶, 管压 30 kV, 电流 10 mA, 步长 0.05, 扫描速度 30 $^{\circ}/\text{min}$, 衍射角(2θ)扫描范围为 4 $^{\circ}$ - 40 $^{\circ}$ 。应用 MDI Jade 6 软件进行数据分析。

2.3.8 半结晶层状结构测定

配制浓度为 50% (m/m) 的淀粉乳, 混合均匀, 室温下平衡 24 h, 空白为纯水样品, 用于小角 X 散射衍射仪(Small Angle X-ray Scattering, SAXA)分析。测试条件参考 Zhang 等^[64]的报道, 波长 $\lambda=0.1540$ nm 的单色 Cu-K α 射线, 工作电压 50 kV, 功率为 30 W, 测试时间 20 min, 测试过程中光学元件及样品室均要处于真空状态。

2.3.9 颗粒形貌观察

采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察并拍摄样品的微观形貌。取少量样品固定于带有特殊的导电双面胶的样品台上, 经离子溅射仪喷金后进行拍摄, 加速电压设为 3 kV。

2.3.10 米淀粉精细结构与回生特性之间的相关性

为研究结构和回生特性之间的相关性, 对此前测出的实验数据进行相关性分析。通过单因素方差分析(ANOVA), p 值低于 0.05 和 0.01 分别表示显著和相当显著的差异; 采用皮尔逊相关和聚类分析。

2.3.11 数据分析

数据处理所有实验均设置 3 个平行, 实验数据用平均值和标准偏差表示。数据作图用软件 Origin 8.5(美国 OriginLab 公司), 数据显著性分析和相关性分析用软件 SPSS 17.0(美国 IBM 公司)。

2.4 结果与讨论

2.4.1 米淀粉基本组成

四种米淀粉的基本组分如表 2-1 所示。四种米淀粉的淀粉含量虽然没有显著性差异，但米淀粉纯度较高的是粳米淀粉，总淀粉含量可达 90.59%，较低的是黑米淀粉，总淀粉含量为 79.61%，这与黑米中富含大量花青素有关系，在浸泡、反复洗涤的过程中，掺杂在淀粉层的色素导致部分淀粉流失^[65]，同时黑米淀粉的脂肪含量和灰分含量均较高。小米淀粉的蛋白含量最高，可达 0.60%。直链淀粉含量相差较大，小米淀粉的直链淀粉含量是最高的，比糯米淀粉的直链淀粉含量高出 10.89%，这与杨梦恬^[66]的研究结果一致。直链淀粉的含量很大程度上影响米淀粉的回生特性，在回生的过程中，直链淀粉分子的迁移运动使得分子可以平行排列并且彼此羟基会受到相近的有效约束。除此以外，它们也能够通过氢键的吸引作用来构成聚合体。直链淀粉含量高，回生速率可能就越大^[67]。

表 2-1 不同米淀粉基本组分 (g/100 g, 干基)

Tab. 2-1 Basic components of different rice starches(g/100 g, dry base)

样品	淀粉含量	直链淀粉含量 (占淀粉)	蛋白质含量	脂肪含量	灰分含量
小米 淀粉	87.28±0.79 ^a	15.55±1.47 ^a	0.60±0.05 ^a	0.03±0.02 ^d	0.30±0.00 ^b
黑米 淀粉	79.61±7.73 ^a	11.22±1.46 ^{ab}	0.12±0.03 ^b	0.44±0.03 ^a	0.71±0.02 ^a
糯米 淀粉	84.35±3.36 ^a	4.66±2.48 ^c	0.11±0.04 ^b	0.33±0.00 ^b	0.20±0.00 ^b
粳米 淀粉	90.59±4.02 ^a	8.87±0.55 ^{bc}	0.20±0.07 ^b	0.15±0.02 ^c	0.22±0.02 ^b

注：同列小写字母不同表示显著性差异 $p < 0.05$

2.4.2 米淀粉回生性质分析

2.4.2.1 糊化特性

回生值为终值黏度和谷值黏度的差值，能够反映淀粉糊冷却后的稳定性和回生特性，通常作为评价淀粉糊老化程度的指标，淀粉糊的回生值越大，说明其越容易发生回生，导致其硬度和韧性相应增大。由表 2-2 可以看出，四种淀粉的回生值具有较大差异，糯米淀粉的回生值最小，仅有 162 mPa·s，而黑米淀粉具有最大的回生值（1007 mPa·s），这说明黑米淀粉最容易老化、凝胶能力最强，但根据 2.1 基本组分中直链含量来看，黑米淀粉的直链含量低于小米淀粉，这可能因为淀粉回生能力的强弱不仅受直链淀粉含量的影响，还会受到淀粉精细结构的影响。终值黏度指的是体系温度降低后，淀粉分子开始交互相连，此时淀粉糊的黏度为终值黏度^[68]。观察四种米淀粉的糊化曲线（图 2-1），与小米、黑米和粳米淀粉相比，糯米淀粉的终值黏度较小（737 mPa·s），说明短期内糯米淀粉分子聚集能力较差，回生速率较慢。

表 2-2 不同米淀粉糊化特性参数

Tab. 2-2 Gelatinization characteristics of different rice starch

样品	糊化温度 (°C)	峰值黏度 (mPa·s)	谷值黏度 (mPa·s)	终值黏度 (mPa·s)	崩解值 (mPa·s)	回生值 (mPa·s)
小米淀粉	71.45±0.21 ^a	1130.5±4.95 ^b	632±2.83 ^a	1403.5±0.71 ^a	498.5±2.12 ^b	771.5±3.54 ^b
黑米淀粉	70.35±0.21 ^a	887±33.94 ^c	391±1.41 ^d	1398±65.05 ^a	496±32.53 ^b	1007±63.64 ^a
糯米淀粉	68.8±0.42 ^b	1188±19.80 ^a	575±5.66 ^b	737±22.63 ^b	613±14.14 ^a	162±16.97 ^c
粳米淀粉	68.8±0.85 ^b	1109±5.66 ^b	477±0.00 ^c	1310±24.04 ^a	632±5.66 ^a	833±24.04 ^b

注：同列小写字母不同表示显著性差异 $p<0.05$

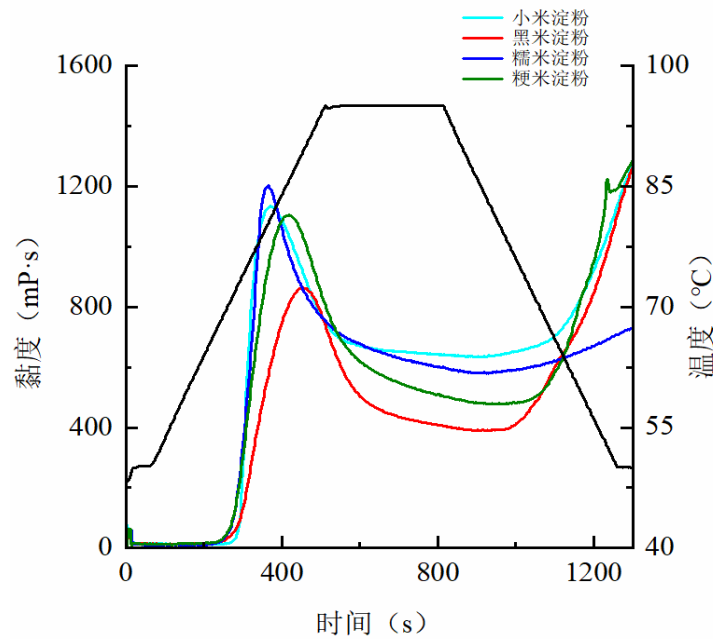


图 2-1 米淀粉糊化特性曲线

Fig. 2-1 Pasting curves of rice starch

2.4.2.2 质构特性

随着储藏时间的延长，淀粉凝胶的硬度、黏性等指标会发生变化，因此，可以通过测定淀粉凝胶的质构参数来反映其回生特性，结果如表 2-3 所示。与储藏 0 d 的小米淀粉、黑米淀粉、糯米淀粉和粳米淀粉凝胶相比，储藏 5 d 后相应米淀粉凝胶的硬度分别增加了 42.77%、32.55%、57.46%和 80.78%。尽管糯米淀粉凝胶和粳米淀粉凝胶的硬度增长幅度较大，但由于这两种米淀粉凝胶初始硬度较小，导致其储藏 5 d 后的凝胶硬度较小。小米淀粉、黑米淀粉和粳米淀粉凝胶储藏后黏性分别降低了 13.15%、33.40%和 23.79%，糯米淀粉凝胶的黏性提高了 208.07%，糯米淀粉凝胶的黏性增长显著，且与其他米淀粉相比，糯米淀粉储藏前后的凝胶硬度均较小，说明其凝胶的质地最为柔软。这与 2.4.2.1 中米粉终值黏度的变化趋势一致。因此，与其他米淀粉相比，小米淀粉更容易发生回生，而糯米淀粉的抗回生性能较好。

表 2-3 不同米淀粉凝胶储藏 5 d 后质构参数
Tab. 2-3 Texture parameters of different rice starch gels after 5 days of storage

样品储藏时间		硬度(g)	弹性	黏性(g s)	黏聚性	咀嚼性	回复值
0d	小米淀粉	182.55±13.97 ^a	-102.49±6.08 ^d	0.05±0.00 ^a	0.04±0.00 ^b	0.03±0.02 ^a	0.01±0.00 ^a
	黑米淀粉	161.64±5.62 ^a	-84.86±1.17 ^c	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^b	0.26±0.02 ^a	0.01±0.00 ^a
	糯米淀粉	22.70±0.35 ^c	-15.62±5.29 ^a	0.05±0.000 ^a	0.06±0.01 ^a	-0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^a
	粳米淀粉	74.81±6.19 ^b	-57.64±8.20 ^b	0.05±0.01 ^a	0.05±0.01 ^a	0.19±0.08 ^a	0.01±0.00 ^a
5d	小米淀粉	260.62±1.29 ^a	-89.01±15.33 ^b	0.05±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.51±0.01 ^a	0.01±0.00 ^a
	黑米淀粉	214.26±0.35 ^b	-56.52±5.72 ^{ab}	0.05±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.44±0.04 ^b	0.01±0.00 ^a
	糯米淀粉	33.93±2.02 ^d	-48.12±4.37 ^a	0.04±0.00 ^b	0.04±0.00 ^a	-0.01±0.00 ^d	0.01±0.00 ^a
	粳米淀粉	135.24±10.47 ^c	-43.93±19.09 ^a	0.05±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.25±0.00 ^c	0.01±0.00 ^a

注：同列小写字母不同表示显著性差异 $p<0.05$

2.4.2.3 热力学性质

DSC 图谱中吸热峰面积表示晶体融化的热焓焓变,与淀粉老化程度成正相关,因此可以用来表征淀粉回生的趋势^[69]。不同米淀粉储藏 14 d 后的热力学参数如表 2-4 所示。经过 14 d 储藏后,四种已经糊化的米淀粉表现出不同的回生趋势,热焓值从大到小为:小米淀粉>黑米淀粉>粳米淀粉>糯米淀粉,热焓值与淀粉回生程度呈正相关,所以小米淀粉的回生程度最大;糯米淀粉的热焓值为 0.74 J/g,远低于其他三种米淀粉的热焓值,说明糯米淀粉回生程度较低,在相转变的过程中所需要的能量较小,这与 2.4.2.1 和 2.4.2.2 的研究结果一致。

表 2-4 不同米淀粉储藏 14 d 后的热力学参数

Tab. 2-4 Thermodynamic parameters of different rice starch after 14 days of storage

样品	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$
小米淀粉	41.44±1.15 ^c	53.36±0.64 ^b	62.99±1.10 ^a	5.25±0.34 ^a
黑米淀粉	46.14±0.64 ^b	54.90±0.74 ^a	59.15±0.13 ^b	3.38±0.29 ^b
糯米淀粉	49.30±0.89 ^a	55.83±0.35 ^a	60.71±0.81 ^b	0.74±0.02 ^c
粳米淀粉	45.06±0.86 ^b	54.41±0.25 ^{ab}	61.27±0.70 ^{ab}	2.82±0.03 ^b

注: 同列小写字母不同表示显著性差异 $p<0.05$

2.4.3 相对分子质量分布

不同米淀粉的重均相对分子质量 (Weight-Average Molecular Weight, M_w) 如表 2-5 所示。四种米淀粉中粳米淀粉的支链淀粉 M_w 最大 (2.33×10^7 g/mol), 最小的是糯米淀粉的支链淀粉 M_w (1.61×10^7 g/mol)。直链淀粉含量对相对分子质量有一定的影响。直链含量的高低影响着淀粉回生的程度, 大部分研究显示两者呈正相关趋势, 如 Iturriaga 等^[70]究发现直链淀粉含量高可以加速淀粉回生的速率。根据表 2-1 来看, 四种米淀粉中小米淀粉直链含量最高, 结合相对分子质量分布结果来看, 小米淀粉的 M_w 不是最大的, 这说明回生不仅受到相对分子质量的影响, 还会受到其他精细结构的影响。

表 2-5 不同米淀粉的重均相对分子质量

Tab. 2-5 Weight average relative molecular weight of different rice starches

样品	支链淀粉峰	直链淀粉峰
	$M_w(\times 10^7 \text{ g/mol})$	$M_w(\times 10^5 \text{ g/mol})$
小米淀粉	2.12±0.07 ^b	3.33±0.61 ^b
黑米淀粉	2.25±0.05 ^{ab}	5.53±0.58 ^{ab}
糯米淀粉	1.61±0.09 ^c	-
粳米淀粉	2.33±0.06 ^a	4.92±1.03 ^a

注: “-”表示未能测定出相应参数; 同列小写字母不同表示显著性差异 $p<0.05$

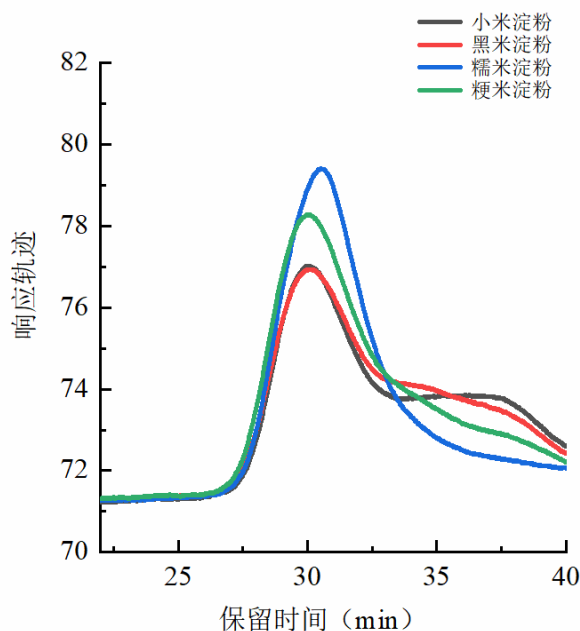


图 2-2 不同米淀粉的分子质量分布

Fig. 2-2 Molecular weight distribution of different rice starch

2.4.4 链长分布

表 2-6 为不同米淀粉的支链淀粉链长分布信息。按照链长的不同，将支链淀粉侧链分为四个部分，分别是 A 链 ($6 < DP \leq 12$)，B1 链 ($13 < DP \leq 24$)，B2 链 ($25 < DP \leq 36$) 和 B3 链 ($DP > 36$)。由表 2-6 可知，所有样品的 A 链和 B1 链含量较高，在小米淀粉中，B1 链占比最高为 40.91%。黑米、糯米和粳米淀粉的 A 链比例显著高于小米淀粉的 A 链比例。之前的研究表明，当支链淀粉所含的 A 链较多时，无法形成稳定的双螺旋结构，分子间松散程度较高且性质不稳定，淀粉分子链重排的程度较低，导致其回生程度较低^[71]。因此，与小米淀粉相比，黑米、糯米和粳米淀粉的回生程度较低，这与本文的研究结果一致。此外，有文献指出较长的分子链会导致其空间位阻增大，中等链长分子链 ($DP13 - 24$) 占比高时会利于回生。同时 B3 链易于直链淀粉相互缠绕，限制水分迁移和热膨胀，容易使淀粉糊老化回生^[72]。Shen 等^[73]认为内链之间的相互作用，可以促进双螺旋的产生继而促进回生。综上，A 链和 B 链含量都会影响淀粉回生程度，当淀粉中 A 链占比较小，B1 链和 B3 链占比较大时，淀粉的回生速率会更大。

表 2-6 不同米淀粉的链长分布

Tab. 2-6 Distribution of chain length of different rice starch

样品	链长分布 (%)			
	DP3-12	DP13-24	DP25-36	DP>36
小米淀粉	35.56±0.36 ^b	40.91±2.38 ^a	10.98±0.59 ^a	5.40±0.06 ^a
黑米淀粉	39.15±0.22 ^a	36.01±0.14 ^b	10.10±0.02 ^b	5.09±0.05 ^b
糯米淀粉	40.17±0.54 ^a	36.65±0.14 ^b	10.63±0.04 ^{ab}	5.23±0.01 ^{ab}
粳米淀粉	39.77±0.28 ^a	36.70±1.31 ^b	10.49±0.16 ^{ab}	5.27±0.16 ^{ab}

注：同列小写字母不同表示显著性差异 $p < 0.05$

2.4.5 短程有序性

红外光谱中 $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 和 $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ 的峰强度比值能够反映淀粉颗粒的短程有序性，结果如表 2-7 所示。 $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 的比值越大或 $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ 的比值越小，表明淀粉颗粒表面有序度越高。从表 2-7 可知，小米淀粉的 $1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ 比值最大，且 $1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$ 比值最小，说明小米淀粉的表面有序度最高。有研究认为，支链淀粉分子中长链会形成较长的螺旋结构，同时会使链之间的氢键结合更牢固，易发生重新结晶，而较短的支链形成的双螺旋结构不稳定，不易重新结晶^[74]。黑米、糯米和粳米淀粉的中长链占比较低，因此，这三种米淀粉形成的双螺旋稳定性较差，其颗粒表面有序度较低，导致其不容易发生回生现象。

表 2-7 不同米淀粉短程分子有序度及相对结晶度

Tab. 2-7 Short-range molecular order and relative crystallinity of different rice starch

样品	$1045\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$	$1022\text{ cm}^{-1}/995\text{ cm}^{-1}$	相对结晶度 (%)
小米淀粉	0.76 ± 0.00^a	0.95 ± 0.00^b	29.12
黑米淀粉	0.70 ± 0.03^b	1.22 ± 0.06^a	23.41
糯米淀粉	0.72 ± 0.01^{ab}	1.27 ± 0.03^a	24.13
粳米淀粉	0.70 ± 0.02^b	1.30 ± 0.01^a	25.92

注：同列小写字母不同表示显著性差异 $p<0.05$

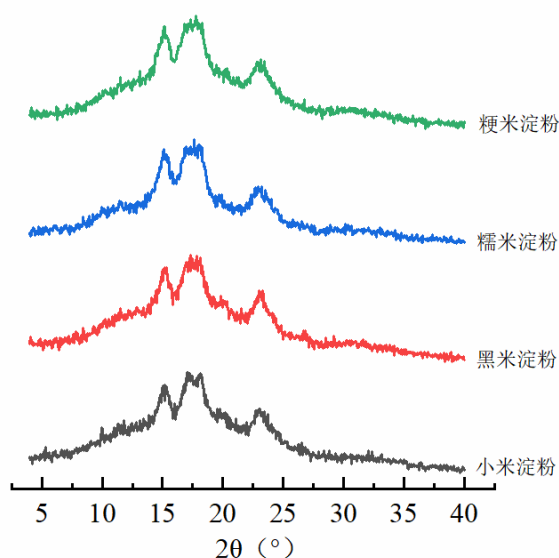


图 2-3 不同米淀粉的 X-射线衍射图谱

Fig. 2-3 X-ray diffraction patterns of different rice starch

2.4.6 结晶结构

不同米淀粉的 X-射线衍射图谱如图 2-3 所示，从图中可以看出，四种米淀粉均表现出典型的 A 型衍射峰，分别在 15° 、 17° 、 18° 和 23° (2θ) 处有明显的衍射峰。由表 2-7

可以看出,小米淀粉的相对结晶度最大(29.12%),黑米淀粉的相对结晶度最小(23.41%)。通过比较发现,本实验所用四种米淀粉测得的直链淀粉含量与相对结晶度没有明显的线性关系,但有文献报道认为,淀粉的相对结晶度随着直链淀粉含量的增加而减小,这说明淀粉的相对结晶度除了受其直/支比的影响,还可能受到其它结构特性的影响。有研究发现,链长分布对结晶度大小也会产生一定的影响。Shevkani 等^[75]认为 $DP > 13$ 的链占比大时,淀粉容易形成较稳定的结晶结构。根据支链淀粉链长分布的分析结果(表 2-6),当淀粉分子中的中长链占比高时($DP > 13$),淀粉容易发生回生现象,所以我们推断当淀粉的中长链占比较高时,形成的双螺旋结构更稳定,淀粉分子的表面有序性和相对结晶度更高;反之,当淀粉的中长链占比较低时,表面有序度和相对结晶度高的淀粉分子也易发生回生。

2.4.7 半结晶层状结构

表 2-8 和图 2-4 分别为不同米淀粉的 SAXS 参数和散射曲线。分形聚集体的小角 X 射线散射强度和分形之间的关系一般遵循 Power Law 公式 $I \sim q^{-\alpha}$,通过做出 I 与 q 的双对数曲线,求得斜率 α 值,从而得出象征半结晶结构(质量/表面分形)紧密度的 D 值^[76],当 $1 < \alpha < 3$ 时,聚集体表现为质量分形结构,相对较松散,此时分形维数 $D_m = \alpha$, D_m 值越接近 3,结构密度越高;当 $3 < \alpha < 4$ 时,聚集体表现为表面分形结构,相对较为致密,此时分形维数 $D_s = 6 - \alpha$,当 α 值越大时,表明聚集体的有序程度越高。将四种米淀粉的 SAXS 双对数曲线中低角度散射矢量区进行回归拟合,得到的 α 值如表 2-8 所示,小米淀粉为质量分形,黑米、糯米和粳米淀粉为表面分形,且糯米和粳米淀粉的 α 值更大。表面分形的半结晶结构比质量分形的半结晶结构更紧密,有序化程度更高,因此黑米、糯米和粳米的半结晶结构比小米淀粉的更加紧密有序,紧实有序的结构可能不容易发生回生。散射峰形状与半结晶结构有关,峰形越尖锐,半结晶结构越明显;散射峰强度与双螺旋结构排列有关,强度越大,双螺旋排列的一致性越好^[77]。根据图 2-4 来看,四种米淀粉的峰尖锐程度相似,说明半结晶结构的完整性相似;糯米和粳米淀粉的峰强度更大,表示二者的双螺旋结构一致性更好,双螺旋一致性好的淀粉抗回生性能较好。

淀粉颗粒是由结晶区和无定型区交替排列组成的半结晶聚合物,SAXS 技术便可用来分析其半结晶结构特征。根据 Woolf-Bragg 公式: $d = 2\pi/q$,可以得到淀粉颗粒的半结晶层厚度 d ,根据上表可知,小米淀粉半结晶层厚度 d 最大,达到 6.9784 nm,黑米淀粉其次,糯米淀粉和粳米淀粉的差距不明显。薛薇^[78]表明直链淀粉含量对半结晶层厚度有一定影响,随着直链淀粉含量的增加,半结晶层厚度也呈增加的趋势,表 2-1 和表 2-8 的结果显示出,本实验选取的四种米淀粉符合以上的规律,结合以上研究,本文推测,淀粉的半结晶层厚度增加,淀粉易发生回生现象。

表 2-8 不同米淀粉的 SAXS 参数
Tab. 2-8 SAXS parameters of different rice starch

样品	$q(\text{nm}^{-1})$	$d(\text{nm})$	α	D_m	D_s
小米淀粉	2.8805	6.9784	2.8805	2.8805	-
黑米淀粉	3.0415	6.6986	3.0415	-	2.9585
糯米淀粉	3.3781	6.5389	3.3781	-	2.6219
粳米淀粉	3.3899	6.5047	3.3899	-	2.6101

注：“-”表示未能拟合出相应参数，同列小写字母不同表示显著性差异 $p < 0.05$

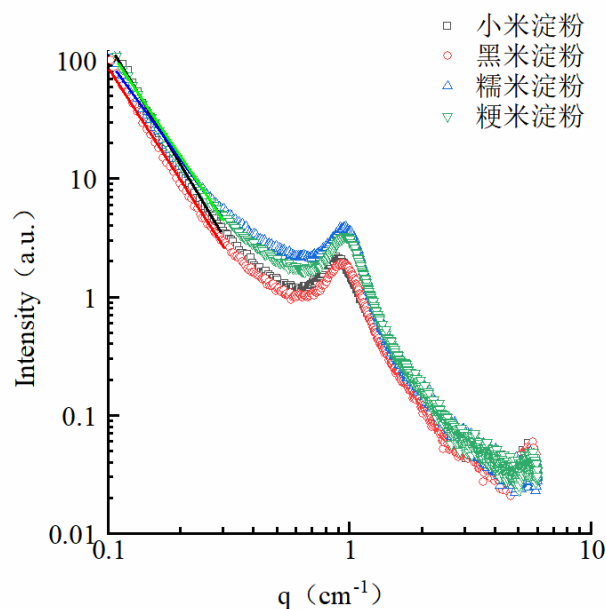


图 2-4 不同米淀粉的 SAXS 曲线

Fig. 2-4 SAXS curves of different rice starch

2.4.8 颗粒形貌观察

如图 2-5 所示，小米淀粉与其余三种淀粉在颗粒形貌上也有明显区别。小米淀粉大部分为多角形，小部分为球形，颗粒表面有类似针孔结构的存在。有研究表明，谷物生长发育过程中产生的内源酶相互作用会导致针孔出现，而不是在提取淀粉、制备样品或使用扫描电子显微镜观察样品时产生。这些针孔的存在有助于淀粉水解酶进入淀粉颗粒，从而加快淀粉水解速率。黑米淀粉、糯米淀粉和粳米淀粉的颗粒结构均呈现不规则的多角形，有明显棱角，这三种米类属于大米一类，所以形貌特征十分相似。在淀粉颗粒的表面会出现不同程度的凹坑，可能是因为淀粉被紧密包裹在蛋白质网络中，二者之间的结合非常紧密，当我们采用碱浸泡法将淀粉颗粒从蛋白质网络中释放出来时，淀粉颗粒就会受到不同程度的破损，导致表面出现凹坑。

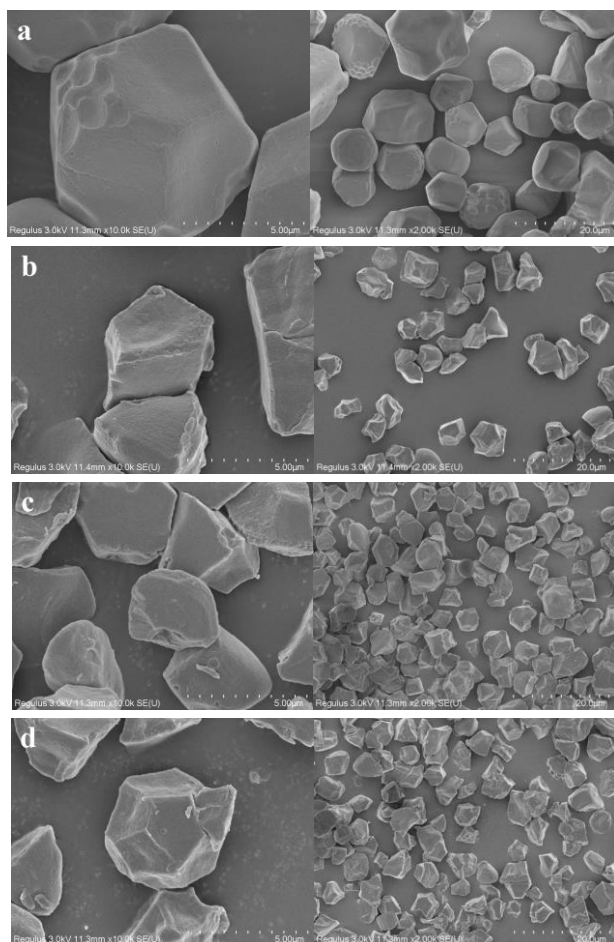


图 2-5 不同米淀粉的颗粒形貌

(a: 小米淀粉, b: 黑米淀粉, c: 糯米淀粉, d: 粳米淀粉)

Fig. 2-5 Granular morphology of different rice starch

(a: millet starch, b: black rice starch, c: glutinous rice starch, d: japonica rice starch)

2.4.9 米淀粉精细结构与回生特性之间的相关性分析

本部分对淀粉回生及其结构指标进行了相关性分析, 结果如图 2-6 所示, 米淀粉的各个指标之间存在着不同程度的相关性, 红色表示指标之间呈正相关, 蓝色表示呈负相关, 色块越小颜色越淡表示相关性越小。本实验将回生值、终值黏度和热焓值作为回生性质的评定指标, 根据图 2-6 可以看出, 回生值、终值黏度和热焓值与直链淀粉含量、支链淀粉峰 M_w 、B1 链含量、相对结晶度、 d 值呈正相关, 与 A 链含量、 q 值、 α 值呈负相关, 表明当淀粉中直链淀粉含量高、支链淀粉峰 M_w 数值大、B1 链含量高、相对结晶度大、 d 值较大时, 淀粉会更容易发生回生现象, 且热焓值与直链淀粉含量的相关性系数为 0.995, 直链淀粉含量对淀粉回生的影响较大。依据本实验分析的相关性, 在后续的实验以及产品开发中, 可以根据淀粉精细结构的特征来推测淀粉回生程度的大小, 并通过重组淀粉结构, 调控米淀粉及米制品的回生现象。

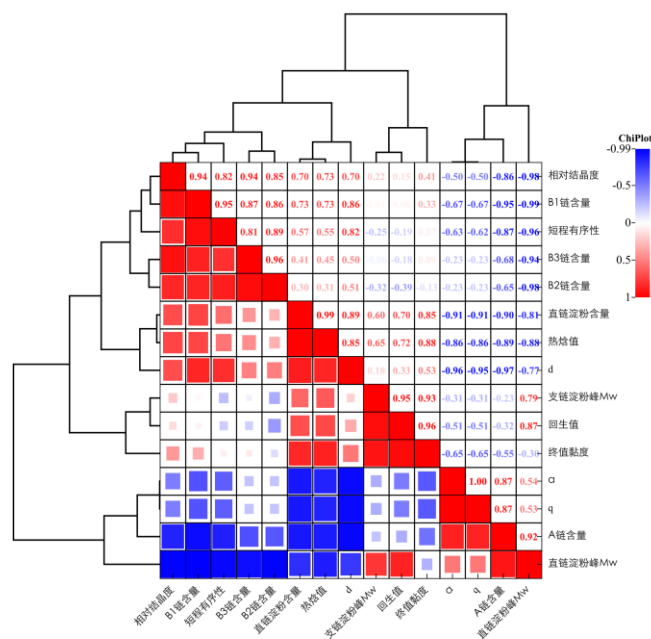


图 2-6 各指标间相关性分析热图

Fig. 2-6 Heat map of correlation analysis among indicators

2.5 本章小结

通过测定米淀粉回生性质，研究相对分子质量、链长分布、短程有序性、结晶结构和半结晶层状结构如何影响米淀粉回生特性，结果表明：回生值大小顺序为黑米淀粉最易回生，糯米淀粉具有较好的抗老化性，储藏 5 d 后硬度和储藏 14 d 后淀粉回生热焓值大小顺序均为小米淀粉>黑米淀粉>粳米淀粉>糯米淀粉。米淀粉精细结构与回生性质联系紧密。研究结果表明，小米、黑米、糯米和粳米淀粉的直链淀粉含量分别为 15.55%、11.22%、4.66%和 8.87%；相对分子质量结果表明，与糯米、粳米淀粉相比，小米、黑米淀粉的相对分子量较大，分别为 2.12×10^7 g/mol 和 2.25×10^7 g/mol；小角 X 射线衍射结果显示小米和黑米淀粉的片层厚度 d 较厚，分别为 6.9784 nm 和 6.6986 nm；小米和黑米淀粉具有直链淀粉含量高、相对分子质量较大、片层厚度较厚的特点，分子间容易聚集重排而更易发生回生现象。粳米淀粉直链淀粉含量较低，短链占比较高，为 39.77%，相对结晶度为 25.92%，与小米、黑米淀粉相比不容易回生；糯米淀粉中直链淀粉含量最低，储藏后的回生值为 162 mP·s、热焓值为 0.74 J/g、硬度从 22.7 g 增长到 33.93 g，表现出最低的回生值、热焓值和硬度增长率，具有良好的抗回生性能。相关性分析结果显示，淀粉回生程度与直链淀粉含量、支链淀粉峰 M_w 、B1 链含量、相对结晶度和 d 值呈正相关。

第三章 水分条件及储藏温度对米淀粉回生的影响

3.1 引言

水分含量和储藏温度等环境条件对米淀粉回生有一定的影响。水分含量的不同可以对淀粉分子链的运动产生影响，从而影响其回生速率。当体系中水分含量高时，淀粉分子会有较少的碰撞机会，不利于其聚集。相反，水分含量低时，淀粉分子更容易聚集。本章选择不同的水分含量梯度（50%、55%、60%、65%和 70%），以及冷藏、常温和高温环境下的温度（4℃、25℃和 35℃），研究二者对淀粉回生过程中性质的变化及回生机理等。

3.2 实验材料与仪器

3.2.1 实验材料

按照 2.3.1 方法提取四种米淀粉；化学试剂均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。其他材料同 2.2.1。

3.2.2 实验仪器

MesoMR23-060V-I 低场核磁共振成像分析仪，上海纽迈电子科技有限公司；DISCOVERY HR-3 流变仪，美国 TA 仪器公司；其余仪器同 2.2.2。

3.3 实验方法

3.3.1 回生淀粉的制备

不同水分含量回生淀粉的制备：将淀粉与去离子水混合，使得水分含量为 70%、65%、60%、55%和 50%（m/m），糊化后冷却到室温，于 25℃恒温箱中储藏 7 d 及 14 d 进行性质的测定，将储藏 7 d 及 14 d 的淀粉凝胶烘干后磨粉，进行后续性质测定。

不同储藏温度回生淀粉的制备：将淀粉与去离子水混合后，使得水分含量为 65%，糊化后冷却到室温，于 4℃、25℃和 35℃环境下储藏 0 d、7 d 和 14 d 后进行性质的测定，将储藏 7 d 和 14 d 的淀粉样品烘干后磨粉，进行后续性质测定。

3.3.2 糊化度测定

参考 GB/T 38573-2020 所述的方法，测定回生样品糊化度。

3.3.3 热力学性质测定

不同水分含量：用 TA 液体坩埚称取 2.5 mg-3 mg 的米淀粉，按照水分含量占总体系的 70%、65%、60%、55%和 50%，用微量注射器分别加入不同量的纯净水，密封后置于 4℃冰箱内平衡 12 h。平衡后的样品用 DSC 将其糊化，糊化条件：30℃-100℃升温糊化，升温速率 10 °C/min，载气为氮气，流速为 50 mL/min。糊化后的样品于 25℃恒

温箱中储藏，于 7 d 和 14 d 拿出测试其热力学参数，测试条件：30℃-100℃升温程序，升温速率 10 °C/min，载气为氮气，流速为 50 mL/min。

不同储藏温度：糊化条件及测试条件同上。将糊化后的样品放入 4℃及 35℃恒温箱中储藏 7 d 和 14 d 后拿出测试其热力学参数。

3.3.4 水分子运动性变化

将储藏 0 d、7 d 和 14 d 的不同水分含量和储藏温度的各淀粉样品，分别取出约 5 g 进行低场核磁共振试验。将淀粉移取到低场核磁共振分析仪（Low field-nuclear magnetic resonance, LF-NMR）的专用试管中，将管置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心，用 Carre-Pricelle-Meiboom-Gill（CPMG）脉冲序列测量样品的自旋-自旋弛豫时间 T_2 。CPMG 实验采用的参数：主频 SF=21 MHz，偏移频率 O1=397568.48 Hz，采样点数 TD=200002，弛豫衰减时间 TW=2000 ms，累加次数 NS=4，回波时间 TE=0.5 ms，NECH=4000。反演参数：滤波档位：3，迭代次数：1000000。

3.3.5 动态流变学特性测定

将储藏 0 d、7 d 和 14 d 的不同水分含量的淀粉样品，分别取出进行动态流变学特性试验。选取直径为 40 mm 的平行板，测试参数为：应变力为 2%、频率为 1 Hz，在 25℃下平衡 1 min，然后从 0.01 Hz-10 Hz 做频率扫描，每个十进制取十个点。得到储能模量（ G' ）、损耗模量（ G'' ）并记录下来。水分含量为 50%的淀粉样品和不同储藏温度的淀粉样品因质地较硬，所以没有进行动态流变学特性的测定。

3.3.6 质构特性测定

用物性分析仪对淀粉进行穿刺实验。测定条件：使用 P/5 探头，测前速度为 1 mm/s，测试为速度 4.17 mm/s，测后速度为 10 mm/s，触发力为 5 g，应力程度 50%。

3.3.7 相对结晶度测定

测试条件与 2.3.7 一致。

3.3.8 回生淀粉颗粒形貌观察

取 3.3.1 烘干后的淀粉样品，进行回生淀粉颗粒形貌观察，测试条件与 2.3.9 一致。

3.3.9 数据分析

同 2.3.11。

3.4 结果与讨论

3.4.1 糊化度

表 3-1 为不同水分含量淀粉糊化度。随着水分含量的降低，小米淀粉糊化度降低显著，水分含量 50%的小米淀粉糊化度只有 23.81%，由于体系内水分含量低，大部分淀粉没有完全糊化。当水分含量较低时，淀粉颗粒外部的淀粉与水分子发生水合作用，内

部的淀粉晶体接触不到水分子, 淀粉颗粒中连接晶体的氢键没有被破坏, 糊化不彻底且速度较慢^[79]; 水分含量较高时, 淀粉分子与水分子充分水合, 继续加热引起淀粉颗粒进一步吸水膨胀, 大量氢键断裂, 糊化速度较快^[80]。而黑米、糯米和粳米淀粉的糊化程度比小米淀粉更大一些, 水分含量 50% 的黑米淀粉糊化度也有 45.37%, 四种米淀粉中糯米淀粉糊化程度最大, 糊化最完全, 最小的糊化度也有 77.77%。

表 3-1 不同水分含量淀粉糊化度

Tab. 3-1 Gelatinization degree of starch with different moisture content

样品	70%	65%	60%	55%	50%
小米淀粉	72.30±1.83 ^c	65.05±1.99 ^d	39.83±1.53 ^d	30.95±1.53 ^d	23.81±0.92 ^d
黑米淀粉	93.60±3.07 ^b	88.80±0.48 ^b	85.71±0.00 ^b	61.03±4.20 ^c	45.37±1.45 ^c
糯米淀粉	99.57±0.16 ^a	98.28±1.06 ^a	95.39±2.13 ^a	94.42±0.76 ^a	77.77±0.61 ^a
粳米淀粉	89.60±0.00 ^b	81.67±3.93 ^c	78.48±1.46 ^c	72.09±1.46 ^b	66.94±2.33 ^b

注: “-”表示未能测定出相应参数; 同列小写字母不同表示显著性差异 $p < 0.05$

3.4.2 热力学性质

不同水分含量对四种米淀粉回生特性的热力学参数如表 3-2 至表 3-5 所示。随着水分含量的降低, 小米淀粉的起始温度降低, 终值温度升高, 重结晶的热焓值也逐渐变大, 如水分含量为 70% 小米淀粉储藏 7 d 后的起始温度 T_0 (55.16°C)、终止温度 T_c (70.56°C)、热焓值 ΔH (1.39 J/g), 均小于水分含量为 50% 小米淀粉储藏 7 d 后的起始温度 T_0 (52.99°C)、终止温度 T_c (72.13°C)、热焓值 ΔH (5.18 J/g), 其余三种米淀粉在储藏期内的热力学参数几乎符合这个规律。

表 3-2 不同水分含量下小米淀粉凝胶的热力学参数

Tab. 3-2 Thermodynamic parameters of millet starch gel under different moisture content

储藏条件		起始温度 $T_o(^{\circ}\text{C})$	峰值温度 $T_P(^{\circ}\text{C})$	终止温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$	热焓 $\Delta H(\text{J/g})$
7d	70%	55.16±1.36 ^a	64.13±0.40 ^a	70.56±0.23 ^c	1.39±0.33 ^d
	65%	53.93±0.18 ^{ab}	63.47±0.11 ^{ab}	71.17±0.04 ^{bc}	2.52±0.24 ^c
	60%	54.13±0.78 ^{ab}	63.24±0.24 ^{ab}	70.86±0.24 ^c	2.96±0.05 ^c
	55%	53.84±0.24 ^{ab}	63.42±0.59 ^{ab}	71.97±0.45 ^{ab}	4.01±0.12 ^b
	50%	52.99±0.27 ^b	62.99±0.23 ^b	72.13±0.45 ^a	5.18±0.24 ^a
14d	70%	55.48±0.13 ^a	64.52±0.47 ^a	71.56±0.76 ^a	2.55±0.31 ^e
	65%	55.67±0.21 ^a	64.22±0.08 ^{ab}	71.76±0.28 ^a	3.14±0.06 ^d
	60%	54.99±0.01 ^b	63.82±0.17 ^{bc}	71.37±0.35 ^a	4.10±0.11 ^c
	55%	54.37±0.01 ^c	63.69±0.12 ^{bc}	71.73±0.35 ^a	5.37±0.02 ^b
	50%	53.50±0.08 ^d	63.44±0.24 ^c	72.06±0.16 ^a	6.44±0.16 ^a

注: “-”表示未能测定出相应参数; 同列小写字母不同表示显著性差异 $p < 0.05$

这说明水分含量的降低使得淀粉浓度升高, 淀粉分子之间交联的机会变多, 形成的晶体数量增加导致热焓值增加, 回生程度也就逐渐增加^[81]。有研究也发现, 糊化程度越

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/117026066030006046>