

冰湖野米粉及其淀粉的精细结构、理化和 消化特性研究

徐美琪^{1,2}, 张昱格^{1,2}, 陈 旭^{2*}, 邹 苑^{1*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广州 510642; 2. 东莞理工学院化学工程与能源技术学院, 中国轻工业健康食品开发与
营养调控重点实验室, 食品营养健康工程与智能化加工研究中心, 东莞 523808)

摘 要: **目的** 探究冰湖野米粉及其淀粉的理化性质、结构特性和消化特性的差异, 同时揭示不同颗粒长度的冰湖野米淀粉的精细结构。**方法** 以 3 种不同颗粒长度的冰湖野米和 1 种早籼米(对照组)为原料, 将其研磨过筛制备米粉样品, 再用焦亚硫酸钠法和甲苯法进行纯化得到对应的淀粉样品。采用体积排阻色谱分析法与荧光辅助毛细管电泳法测定冰湖野米淀粉的精细结构(直链淀粉和支链淀粉的链长分布); 利用扫描电镜、光学显微镜、X-射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪和布拉班德粘度仪等现代分析仪器对冰湖野米粉及其淀粉的理化性质和结构特性进行测定; 采用 Englyst 体外消化法测定冰湖野米粉及其淀粉的体外消化特性。**结果** 不同颗粒长度的冰湖野米粉及其淀粉的颗粒形貌特征、结晶结构及直链淀粉含量无显著差异。与早籼米相比, 冰湖野米粉及其淀粉的起糊温度高, 峰值黏度低, 相对结晶度低, 热稳定性好, 抗性淀粉含量高, 主要归因于冰湖野米的支链淀粉结构及其较高的直链淀粉含量。与冰湖野米淀粉相比, 冰湖野米粉颗粒更大, 结晶度降低, 膨胀度降低, 慢消化性增加, 主要归因于冰湖野米粉中较高的内源蛋白和纤维含量。**结论** 冰湖野米粉及其淀粉在颗粒形貌、结晶度、膨胀度和消化特性方面存在显著差异, 冰湖野米中的内源纤维、蛋白质、直链淀粉含量及支链淀粉结构对其黏度特性、膨胀度、结构特性及消化特性有显著的影响。

关键词: 冰湖野米; 精细结构; 理化特性; 消化特性

Study on the fine structure, physicochemical and digestive characteristics of *Zizania palustris* flour and its starch

XU Mei-Qi^{1,2}, ZHANG Yu-Ge^{1,2}, CHEN Xu^{2*}, ZOU Yuan^{1*}

(1. College of Food Science, South China Agriculture, Guangzhou 510642, China; 2. Engineering Research Center of
Health Food Design & Nutrition Regulation, Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition
Regulation of China National Light Industry, School of Chemical Engineering and Energy Technology,
Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2020A1515011341)、2021 年东莞市社会科技发展重点项目(20211800904672)、东莞理工学院高层次人才(创新团队)科研启动项目(KCYCXPT2017007)、广东省创新强校创新团队项目(2021KCXTD035)

Fund: Supported by the Guangdong Province Natural Science Foundation of China (2020A1515011341), the Dongguan Social Science and Technology Development Key Project in 2021 (20211800904672), the Institute of Science and Technology Innovation of Dongguan University of Technology (KCXCXPT2017007), and the Foundation for Innovation Team in Higher Education of Guangdong Province (2021KCXTD035)

***通信作者:** 陈旭, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能碳水化合物及淀粉功能化修饰与调控。E-mail: chenxu@dgut.edu.cn

邹苑, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品蛋白质化学与工程。E-mail: zouyuan@scau.edu.cn

***Corresponding author:** CHEN Xu, Ph.D, Lecturer, Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation, Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation of China National Light Industry, School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, No.1, Daxue Road, Songshanhu District, Dongguan 523808, China. E-mail: chenxu@dgut.edu.cn

ZOU Yuan, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science, South China agriculture, No.483, Wushan Road, Tianhe District, Guangzhou 510642, China. E-mail: zouyuan@scau.edu.cn

ABSTRACT: Objective To explore the differences in physicochemical properties, structural characteristics and digestive properties of *Zizania palustris* flour and its starch, and reveal the fine structures of *Zizania palustris* starch with different grain lengths. **Methods** Three kinds of *Zizania palustris* with different grain lengths and 1 early indica rice (control group) were used as raw materials to prepare rice flour samples by grinding and screening. Then the rice flour was purified by sodium pyrosulfite method and toluene method to obtain the corresponding starch samples. The fine structure of *Zizania palustris* starch (chain length distribution of amylose and amylopectin) was determined by size exclusion chromatography and fluorescence assisted capillary electrophoresis. The physicochemical properties and structural characteristics of *Zizania palustris* flour and its starch were determined by scanning electron microscope, optical microscope, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectrometer and Brabender viscometer. *In vitro* digestive properties of *Zizania palustris* flour and its starch was determined by Englyst digestion method. **Results** The results showed that there were no significant differences in particle morphology, crystalline structure and amylose content between *Zizania palustris* flour and its starch with different grain lengths. Compared with early indica rice, *Zizania palustris* flour and its starch had higher gelatinization temperature, lower peak viscosity, lower relative crystallinity, better thermal stability, and higher content of resistant-starch, which were mainly attributed to the amylopectin structure and higher amylose content of *Zizania palustris*. Compared with *Zizania palustris* starch, *Zizania palustris* flour had larger particle size, lower crystallinity, lower swelling capacity, and increased slowly digestive rate, which was mainly attributed to the high content of endogenous protein and fiber in *Zizania palustris*. **Conclusion** *Zizania palustris* flour and its starch differs significantly in particle morphology, crystallinity, swelling capacity and digestive characteristics. The endogenous fiber, protein, amylose content and amylopectin structure in *Zizania palustris* has significant effects on the viscosity properties, swelling capacity, structural characteristics and digestive properties of *Zizania palustris*.

KEY WORDS: *Zizania palustris*; fine structure; physicochemical properties; digestive characteristics

0 引言

随着人们生活节奏的加快和饮食习惯的改变,慢性疾病的发病率也随之增加。人们也逐渐意识到均衡营养、合理膳食的重要性,与精制谷物相比,全谷物食物中含有膳食纤维、 β -葡聚糖、抗性淀粉和酚类化合物等抗氧化活性物质^[1],在预防慢性疾病中起着极其重要的作用。许多专家学者明确指出,增加全谷物食物的摄取,可以有效降低糖尿病、心脑血管疾病和恶性肿瘤等慢性疾病的发生风险^[2]。因此,人们在日常膳食中增加摄入全谷物食品是必不可少的。

冰湖野米(*Zizania palustris*),禾本科菰属植物,含有很多优质蛋白质、膳食纤维、矿物质、维生素和多种微量元素,不含胆固醇和麸质^[3]。与传统谷物相比,冰湖野米的膳食纤维含量是白米的 3 倍,叶酸含量约为白米的 5 倍,蛋白质含量为白米的 1 倍^[3],蒸煮后有坚果的风味,耐贮藏。冰湖野米作为一种优质的全谷物食品,有很高的营养学价值,还具有降低胆固醇、改善胰岛素抵抗和抗氧化等作用^[4],是糖尿病、心血管疾病和肥胖者的良好食品^[5]。冰湖野米加工成米粉或淀粉的过程中,其营养成分、结构、消化特性和理化性质等方面发生的变化也是研究的重点。淀粉作为人体能量的主要来源,其消化速率与餐后血糖应答水平密切相关^[6]。ZHAO 等^[7]研究发现野生稻米淀粉中直链淀粉含量高,支链淀粉中短链较少而长链较多,短直

链淀粉较多,体外消化速率较慢,是一种潜在的慢消化淀粉来源。YU 等^[8]对野生稻米的营养成分、植物化学成分、抗氧化活性和功能特性进行了综述,目前野生稻米具有缓解胰岛素抵抗和脂肪毒性,预防动脉粥样硬化,以及抗炎、抗过敏、降压和免疫调节等作用。ZHAO 等^[9]对精制澳大利亚野生稻米和商用大米的感官和淀粉分子精细结构特性及挥发性成分进行了比较,结果表明该野生稻米具有很好的商业潜力。课题组之前研究发现冰湖野米中的内源纤维会与淀粉发生相互作用,抑制淀粉颗粒的膨胀和糊化,降低淀粉的消化酶解速率,从而显著影响冰湖野米的黏度特性、结晶结构和消化特性^[10]。在前期研究基础上,本研究以早籼米作为对照,进一步深入研究蛋白质的去除及其直链和支链淀粉含量与结构对冰湖野米的影响,挖掘冰湖野米粉/淀粉理化性质、结构特性和消化特性的差异性,同时揭示不同颗粒长度的冰湖野米淀粉的精细结构,以期对冰湖野米及其淀粉在我国的进一步开发利用提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

长粒、中粒和短粒的冰湖野米(产自加拿大苏必利尔);早籼米(安徽省白湖农场集团有限责任公司粮油分公司);

氯化钠、无水乙醇、硼酸、氢氧化钠、甲基红、溴甲酚绿、二甲基亚砷、亚硫酸钠、氯化钠、甲苯、无水乙醇(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 焦亚硫酸钠(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 碘化钾、碘(分析纯, 上海银典化工有限公司); 8-氨基苝-1,3,6-三磺酸三钠盐(8-aminopyrene-1,3,6-trisulfonic acid, trisodium salt, APTS)(分析纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 标准普鲁兰多糖(分析纯, 德国 Polymer Standards Service 公司); 总淀粉测定试剂盒(爱尔兰 Megazyme 公司)。

1.2 仪器与设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海予华仪器设备有限公司); FA2104FA-N/JA-N 系列电子天平(感量 0.0001 g, 上海民桥精密科学仪器有限公司); TG16K-II 台式高速离心机(长沙东旺实验仪器有限公司); Spectrumbab 22 可见分光光度计(上海棱光技术有限公司); DHG-9030A 电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司); Ultimal V 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); IS5 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); DVM6M 徕卡显微镜(德国 Leica Microsystems 公司); MICRO VISCO-AMYLOGRAPH 布拉班德粘度计(德国 Brabender 公司); TG20-WSI (I 类 B 型)离心机(湘麓离心机仪器有限公司); TDL-60B 离心机(上海安亭科学仪器厂); MR Hei-Tec 磁力加热搅拌器(德国 Heigolph 公司); KQ-400DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 752N 紫外分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司); FY130 中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); JAI1003 电子精密天平(精度 0.01 g, 湖南力辰仪器科技有限公司); JJ-1 精密增力电动搅拌器(常州澳华仪器有限公司); MA35 水分测定仪(北京赛多利斯仪器系统有限公司); Kjelttec8100 自动凯氏定氮仪(苏州福斯分析仪器有限公司); PA-800 Plus 毛细管电泳制药分析系统(美国 Beckman Coulter 公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪、InfinityLab Poroshell 120 色谱柱(美国安捷伦科技有限公司); ShimadzuRID-10A 示差折光检测器(日本岛津制作所)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

1) 冰湖野米粉

取 3 种不同颗粒长度的冰湖野米 150 g, 用粉碎机研磨 5 min, 过 100 目筛后装袋保存, 得到长粒、中粒和短粒的冰湖野米粉, 分别标记为: LWRF、MWRF 和 SWRF。对照早籼米采用相同的方法进行制备, 标记为 IRF。

2) 冰湖野米淀粉

将冰湖野米颗粒用焦亚硫酸钠溶液浸泡过夜后, 粉碎研磨, 再次浸泡过夜, 研磨、过滤、洗涤、过筛^[10]。加入 2 倍体积的 0.1 mol/L 氯化钠溶液和 100 mL 甲苯, 搅拌 1 h, 静置 3 h 以上, 待样品分层后, 取下层淀粉层, 加入 2 倍体积的氯化钠溶液和 50 mL 甲苯, 搅拌 20 min 后, 以 5000 r/min(离心半径

为 32.5 cm, 下同)离心 10 min, 用氯化钠溶液反复洗涤, 直至上层液体澄清, 下层淀粉呈白色。最后用 3 倍体积的无水乙醇洗去淀粉中的甲苯, 以 4000 r/min 离心 15 min, 重复 3 次, 将得到的样品干燥、研磨、过 100 目筛, 得到长粒、中粒和短粒的冰湖野米淀粉, 分别标记为: LWRS、MWRS 和 SWRS。早籼米颗粒采用相同的方法进行制备, 标记为 IRS。

1.3.2 冰湖野米淀粉的精细结构

1) 直链淀粉链长分布的测定

参考付玲玲^[11]的方法, 采用体积排阻色谱分析法(size exclusion chromatography, SEC)测定直链淀粉链长的分布。

2) 支链淀粉链长分布的测定

采用荧光辅助毛细管电泳法(fluorescence assisted capillary electrophoresis, FACE)测定支链淀粉链长的分布^[13]。

1.3.3 形貌特征

采用普通光学显微镜对样品进行显微观察; 将 4 种米粉及其米淀粉样品分别置于 Leica DVM6 M 3D 数码超景深智能显微镜载物台; 拍摄样品颗粒; 得到其形貌特征; 用导电双面胶将干燥的固体米粉和米淀粉颗粒固定在样品台上; 置于真空条件下喷金; 拍摄淀粉颗粒形貌。

1.3.4 冰湖野米粉及其淀粉的结构特性分析

1) X-射线衍射仪

将 4 种米粉及其淀粉样品在 100%相对湿度下平衡 24 h 后进行 X-射线衍射分析。采用 Rigaku 公司 UltimalV 型 X-射线衍射分析仪; 衍射条件为铜靶; 电压 44 kV; 电流 27 mA; CuK α 辐射。测量角度 $2\theta=4\sim 35^\circ$; 步长 0.05° ; 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。通过 Jade 软件对结晶区域和总面积区间分别进行积分计算; 所得的比值即为相对结晶度(relative crystallinity; RC); 如式(1)所示:

$$\text{RC}/\% = A_c/(A_c + A_a) \times 100\% \quad (1)$$

其中: A_c —结晶区部分面积; A_a —非晶区部分面积。

2) 傅里叶变换红外光谱仪光谱分析

各称取 2 mg 4 种米粉及其淀粉样品; 在红外灯的照射下; 置于玛瑙研钵中研磨; 与 150 mg 干燥的溴化钾粉末充分混合; 继续研磨。将研磨好的混合物粉末倒在硫酸纸上灌注于压模中; 抽真空; 取出样品薄片; 放入样品架上; 置于傅里叶变换红外光谱仪内扫描。光谱范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 分辨率为 4 cm^{-1} ; 扫描次数 64 次。

1.3.5 冰湖野米粉及其淀粉的膨胀度测定

称取一定质量的 4 种米粉及其淀粉样品; 各加入蒸馏水配成 2% 的淀粉乳 30 mL; 在一定温度中(60、70、80、90℃)搅拌溶解 30 min。在 3000 r/min 下离心 10 min; 弃去上清液; 称取离心管和沉淀物总质量^[14], 计算公式如(2)所示。

$$\text{膨胀度}/\% = \frac{\text{膨胀淀粉质量}}{\text{淀粉干基质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.6 冰湖野米粉及其淀粉的黏度特性分析

分别配制 6% (m:m) 的 4 种米粉及其淀粉乳各 100 mL 混合均匀后移入粘度仪测量杯中, 起始温度为 30℃, 以

6℃/min 的速率升温到 95℃后保温 5 min, 再以 7.5℃/min 的速率冷却至 50℃后保温 5 min^[15], 得到布拉班德黏度曲线和对应的黏度特征值。

1.3.7 冰湖野米粉及其淀粉体外消化特性的测定

参考陈旭等^[10]的方法, 并采用葡萄糖氧化酶/过氧化物酶法测定葡萄糖含量, 参考文献[16]计算样品的葡萄糖当量及快消化淀粉、慢消化淀粉和抗性淀粉的含量。

1.3.8 化学组分分析

总淀粉含量按照总淀粉测定试剂盒测定, 蛋白质含量按照 GB/T 5009.5—2010《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》中的凯氏定氮法。

1.4 数据处理

各组实验均至少重复测定 3 次, 使用 Excel 2010 进行数据分析, 利用 SPSS 25 软件对所获得的结构特征和链长分布等参数进行单因素方差分析, 使用 Origin 2021 进行作图。

2 结果与分析

2.1 冰湖野米淀粉的精细结构分析

2.1.1 直链淀粉含量与链长分布

样品淀粉脱支链后的分支链长的数量分布 $N_{dc}(X)$ 如图 1 所示, 图中全部样品以支链淀粉(amylopectin, AP)的最高峰为基准, 校正到同一高度。由数量分布图可以发现, 支链淀粉部分出现了两个峰 AP₁, 记作 AP₁[聚合度(degree of polymerization, DP)<30]和 AP₂ (DP 30~100), 而直链淀粉部分都只出现一个峰直链淀粉(amylose, AM), 记作 AM₁, 均未出现 AM₂。依据直链淀粉每个峰对应的峰下面积占整个脱支链淀粉图的峰下面积的比例, 可计算出直链淀粉的含量^[11]。用于描述其结构的特征参数用各个峰对应的聚合度 DP 来表示, 分别记作 X_{AP1} 、 X_{AP2} 、 X_{AM1} 。用 $h_{AP2/AP1}$ 和 $h_{AM1/AP1}$ 来描述 AP₂ 和 AM₁ 的峰值高度与 AP₁ 之间的相对峰值高度^[17]。

如图 1 和表 1 所示, 冰湖野米淀粉的直链淀粉含量为 27.82%~31.17%, 均显著高于早籼米淀粉的直链淀粉含量, 而 3 种野米中, MWRS>SWRS>LWRS。与早籼米淀粉相比, 3 种野米淀粉的 AM₁ 峰对应的 DP 较小, 而峰高($h_{AM1/AP1}$)均较高, 其中早籼米淀粉的 $h_{AP2/AP1}$ 最大, 说明其长链中直链淀粉占比较多^[17]。没有出现 AM₂ 的原因可能是 4 种样品的直

链淀粉都只有 1 种颗粒结合淀粉合成酶(granule-bound starch synthase,GBSS)控制其合成过程。

2.1.2 支链淀粉链长分布与支链淀粉生物合成模型数据拟合

由 FACE 得到的链长分布如表 2 所示, 相对 SEC 拥有更高的精度, 且不存在谱峰展宽带来的误差, 更适合用于支链淀粉链长分布的测定。一般将支链淀粉的分支结构根据其聚合度大小分为 A 链(DP 6~12)、B₁ 链(DP 13~24)、B₂ 链(DP 25~36)、B₃ 链(DP 37~60), 根据其峰面积计算出各个聚合度范围的含量, 平均链长表示为 CL, 短链与长链的比例为(A+B₁)/(B₂+B₃)。

从上表 2 可以看出, 冰湖野米淀粉的 A 链均较早籼米淀粉含量较高(37.0%~40.4%), 其中 MWRS 的 A 链含量最高。冰湖野米淀粉(LWRS、MWRS)与早籼米淀粉的 B₁ 链含量无显著差异。与早籼米淀粉的 B₂ 链含量相比, LWRS 和 MWRS 含量低, SWRS 的含量最高。B₃ 链含量中, 冰湖野米淀粉较早籼米淀粉均较低, 其中 MWRS 含量最低。整体而言, 冰湖野米淀粉的平均链长均比早籼米淀粉高, 顺序依次为: SWRS>LWRS>MWRS。与早籼米淀粉的(A+B₁)/(B₂+B₃)相比, 冰湖野米淀粉含量较高, 其原因可能是合成支链淀粉较短链的分支酶活性较高^[18]。

2.2 颗粒形貌

4 种米粉及其淀粉在普通光学显微镜和扫描电镜下拍摄的颗粒形貌如图 2 和 3 所示。由图 2 中可以看出, 米粉及其淀粉颗粒都表现为完整的颗粒, 呈不规则多边形, 轮纹较清楚。其中, 不同颗粒长度的冰湖野米粉颗粒表面都

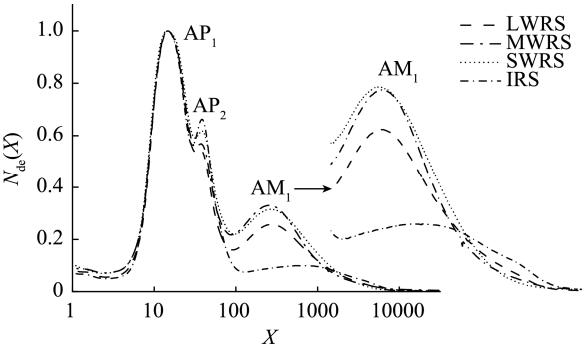


图 1 脱支链淀粉的分支链长的数量分布
Fig.1 Distribution of the number of branch chain lengths of debranched starch

表 1 由 SEC 链长分布得到的淀粉结构特征参数(n=3)
Table 1 Starch structural characteristics parameters obtained from the SEC chain length distribution (n=3)

样品	直链淀粉含量/%	X_{AP1}	X_{AP2}	X_{AM1}	$h_{AP2/AP1}$	$h_{AM1/AP1}$
LWRS	27.82±0.53 ^b	14.38±0.42 ^b	38.68±0.29 ^b	278.25±0.48 ^b	0.55±0.01 ^c	0.26±0.00 ^{ab}
MWRS	31.17±1.17 ^a	14.32±0.14 ^{bc}	38.45±0.04 ^c	267.34±0.11 ^d	0.57±0.04 ^{bc}	0.34±0.02 ^a
SWRS	29.58±0.08 ^{ab}	14.12±0.07 ^c	39.03±0.07 ^a	269.12±0.32 ^c	0.62±0.02 ^{ab}	0.33±0.01 ^a
IRS	16.49±0.93 ^c	14.59±0.31 ^a	38.45±0.14 ^c	579.05±0.18 ^a	0.66±0.05 ^a	0.11±0.00 ^b

注: 同列字母不同代表数据之间有显著性差异($P<0.05$), 下同。

表 2 由 FACE 获得支链淀粉链长分布的相关参数(n=3)						
Table 2 Parameters related to the distribution of branched starch chain lengths obtained from FACE (n=3)						
样品	A (DP 6%~12%)	B ₁ (DP 13%~24%)	B ₂ (DP 25%~36%)	B ₃ (DP 37%~60%)	平均 CL (DP)	(A+B ₁)/(B ₂ +B ₃)
LWRS	39.4±0.3 ^b	27.4±0.1 ^{ab}	7.7±0.1 ^c	8.3±0.2 ^c	15.0±0.1 ^b	4.18±0.12 ^b
MWRS	40.4±0.9 ^a	27.0±1.4 ^c	7.2±2.4 ^d	7.1±0.4 ^d	14.5±0.3 ^c	4.69±0.26 ^a
SWRS	37.0±0.2 ^c	27.5±0.8 ^a	8.1±0.2 ^a	9.6±0.0 ^b	15.8±0.1 ^a	3.62±0.01 ^c
IRS	36.9±0.2 ^c	27.2±0.2 ^{bc}	7.9±0.1 ^b	14.1±0.2 ^a	11.1±0.2 ^d	3.36±0.06 ^d

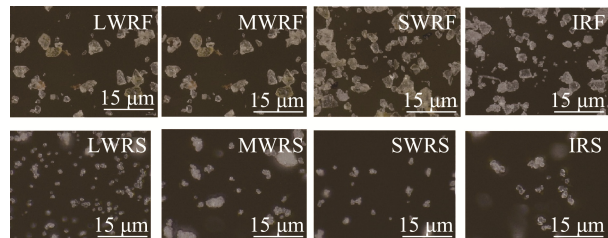


图 2 3 种冰湖野米和早籼米粉及其米淀粉的光学显微镜图
Fig.2 Optical micrographs of 3 kinds of frozen *Zizania palustris* and early glutinous rice flour and their rice starch

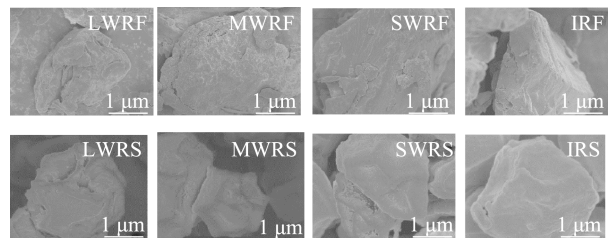
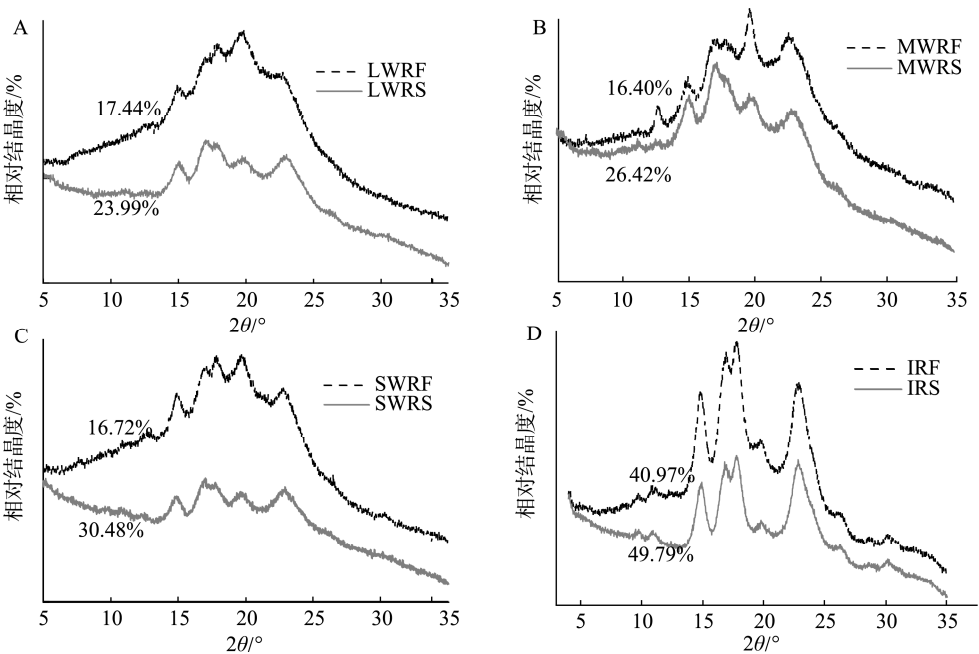


图 3 3 种冰湖野米和早籼米粉及其米淀粉的扫描电子显微镜图
Fig.3 Scanning electron micrographs of 3 kinds of frozen *Zizania palustris* and early glutinous rice flour and their rice starch

被黄色物质和膜状物所包裹, 较去纤维淀粉相比^[10], 该米淀粉颗粒更小, 且表面呈现出晶莹剔透的形貌特征, 这是由于内源纤维和蛋白质的存在均对形貌有影响。从图 3 中可以看出, 经过实验室分离纯化后的冰湖野米淀粉颗粒减小, 粒径为 1~7 μm, 分布较均匀, 呈球形和多角形^[14]。早籼米淀粉颗粒形貌呈现多面体形, 棱角比较突出。

2.3 冰湖野米粉及其淀粉的结构特性分析

本研究采用 X-射线衍射仪和红外光谱仪对 3 种冰湖野米和早籼米粉及其米淀粉结晶结构特性进行表征。图 4 为 3 种冰湖野米和早籼米粉及其米淀粉的 X-射线衍射图谱。从图 4 可知, 4 种米粉和 4 种米淀粉分别在 15°、17°、18°和 23°有强衍射峰, 在 17°和 18°附近的衍射峰为双峰, 呈典型的 A 型晶体结构^[19]。其中, 米淀粉的相对结晶度比米粉大, 与前期研究相比^[10], 米淀粉的结晶度增加, 说明蛋白含量对淀粉的结晶度也有影响。同时, 影响淀粉结晶度的因素还包括: 淀粉的含水量、排列成有序晶体的双螺旋数量、支链淀粉含量、直链淀粉含量等^[20]。与早籼米相比, 冰湖野米相对结晶度要低得多, 这表明直链淀粉含量可能与结晶度成负相关^[21], 同时也说明品种差异对淀粉的结晶特性影响较大。



注: A: 长粒冰湖野米; B: 中粒冰湖野米; C: 短粒冰湖野米; D: 早籼米。
图 4 3 种冰湖野米和早籼米粉及其米淀粉的 X-射线衍射图谱
Fig.4 X-ray diffraction patterns of 3 kinds of frozen *Zizania palustris* and early glutinous rice flour and their rice starch

的直链淀粉含量, 支链淀粉分子受到“束缚”较大较难膨胀而产生较低的黏度^[29]。

2.6 米粉和淀粉样品的体外消化特性分析

3 种不同的冰湖野米和早籼米的米粉和淀粉的淀粉含量及体外消化特性结果见表 3。与早籼米粉相比, 冰湖野米淀粉的快速消化淀粉(rapidly digestible starch, RDS)含量降低, 抗性淀粉(resistant starch, RS)含量显著升高。其中, MWRF 呈现出最高的抗消化性。

淀粉与米粉相比, 去除内源纤维和蛋白质后, 其 RDS 含量显著上升, 慢消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)和 RS 含量显著下降, 归因于冰湖野米内源蛋白和纤维对其消化特性的影响^[10], 其中纤维和蛋白质对其消化特性的影响权重仍需后续进一步探究。其中 LWRS 呈现出最好的慢消化性, 这可能与其 A+B₁ 链含量较多有关, 原因可能是链长较长的淀粉链经过折叠和卷起后形成了结实的结晶结构, 淀粉酶只能作用在淀粉颗粒的无定型区, 而难以与淀粉颗粒的结晶区结合^[30]。即使在足够长的时间后, 淀粉酶水解后结晶区产生的低聚糖会相互聚集, 影响淀粉葡萄糖苷酶的进一步水解^[31], 水解过程的后期速率会减慢, 然后趋于平衡, 因此具有很好地慢消化性。

而 MWRS 中的 RS 含量最高, 这可能是因为 MWRS 的短链最多, B₃ 含量最少, 结合 FACE 结果分析可得, 影响淀

粉消化特性的淀粉精细结构因素中, 支链淀粉中 B₃ 链含量影响较大, B₃ 链含量越大, 淀粉越容易被淀粉酶水解^[32], 而 B₃ 链含量越小, 则淀粉的抗消化性越好。另一个原因可能是其直链淀粉含量最高, 研究表明 RS 含量可能与其淀粉中直链淀粉的比例成正相关^[33], 因为高含量直链淀粉的结晶结构更加稳定, 不仅会形成淀粉-脂肪复合物^[34], 其直链淀粉分子还会互相缠绕形成三维凝胶网络, 使淀粉的结构不易受到破坏, 对淀粉酶的抗性也增大^[35], 从而使其淀粉体系中的 RS 含量增加。

3 结 论

本研究以 3 种不同颗粒长度的冰湖野米和一种早籼米(对照组)作为研究对象, 探究冰湖野米粉及其淀粉的理化性质、结构特性和消化特性差异性, 同时揭示不同颗粒长度的冰湖野米淀粉的精细结构。不同颗粒长度的冰湖野米粉及其淀粉的颗粒形貌特征、结晶结构及直链淀粉含量基本无显著差异($P>0.05$)。冰湖野米中的内源纤维、蛋白质、直链及支链淀粉结构对冰湖野米的黏度特性、膨胀度、结构特性及消化特性有较大的影响。纤维和蛋白的物理包埋及支链和直链淀粉间的相互作用, 抑制了淀粉颗粒的膨胀和糊化, 降低了冰湖野米淀粉的消化酶解速率。冰湖野米淀粉的慢消化性和抗消化性最好。本研究将为冰湖野米粉及其淀粉在功能性食品方面的开发利用提供重要的理论基础。

表 3 3 种冰湖野米和早籼米粉及其米淀粉的总淀粉含量、蛋白含量及体外消化特性($n=3$)
Table 3 Total starch content, protein content and *in vitro* digestibility of 3 kinds of *Zizania palustris* and early glutinous rice flour and their rice starch ($n=3$)

样品	总淀粉含量/%	蛋白/%	RDS/%	SDS/%	RS/%
LWRF	70.41±1.19 ^g	12.78±0.01 ^b	70.38±0.14 ^f	7.79±0.62 ^e	21.82±0.75 ^b
MWRF	68.79±0.62 ^h	15.13±0.14 ^a	62.10±0.80 ^h	13.93±0.08 ^b	23.97±0.88 ^a
SWRF	71.96±0.12 ^f	12.38±0.22 ^c	67.24±0.00 ^g	11.33±0.69 ^c	21.44±0.69 ^c
IRF	83.70±0.93 ^c	8.20±0.05 ^d	77.64±1.14 ^c	18.39±0.39 ^a	3.98±1.53 ^d
LWRS	91.31±0.00 ^c	0.98±0.07 ^c	89.16±0.88 ^c	8.57±0.98 ^d	2.26±0.10 ^g
MWRS	89.48±0.00 ^d	0.81±0.06 ^g	88.61±0.95 ^d	7.79±1.61 ^e	3.60±0.67 ^e
SWRS	94.83±0.00 ^a	0.43±0.04 ^h	90.20±1.48 ^b	6.85±1.77 ^f	2.95±0.29 ^f
IRS	94.64±0.53 ^b	0.94±0.10 ^f	93.23±1.83 ^a	5.76±1.02 ^g	1.01±0.81 ^h

参考文献

[1] 尚珊, 臧梁, 傅宝尚, 等. 全谷物原料的营养特性及食品开发研究进展[J]. 食品工业科技, 2021. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040279

SHANG S, ZANG L, FU BS, *et al*. Nutritional characteristics of whole grain and product development progress [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021040279

[2] 张强. 全谷物食品对人体健康最重要的营养健康因子研究[J]. 食品安

全导刊, 2018, (12): 49–50.

ZHANG Q. Research on the most important nutritional health factors of whole grain foods for human health [J]. *China Food Saf Magaz*, 2018, (12): 49–50.

[3] TIMM DA, SLAVIN JL. Review: Wild rice: Both an ancient grain and a whole grain [J]. *Cere Chem*, 2014, 91(3): 207–210.

[4] SURENDIRAN G, ALSAIF M, KAPOURCHALI FR, *et al*. Nutritional

- constituents and health benefits of wild rice (*Zizania spp.*) [J]. *Nutr Rev*, 2014, 72(4): 227–236.
- [5] 金增辉. 菰米的营养化学与开发利用[J]. *粮食加工*, 2016, 41(1): 58–61.
- JIN ZH. Nutritional chemistry and exploitation of wild rice [J]. *Grain Process*, 2016, 41(1): 58–61.
- [6] 刘容, 孙卫东, 田雯. 淀粉的消化性及膳食纤维对其影响研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(19): 220–224.
- LIU R, SUN WD, TIAN W. Research on the digestibility of starch and affected by dietary fiber [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(19): 220–224.
- [7] ZHAO Y, HENRY RJ, GILBERT RG. Starch structure-property relations in Australian wild rices compared to domesticated rices [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 271: 118412.
- [8] YU X, CHU M, CHU C, *et al.* Wild rice (*Zizania spp.*): A review of its nutritional constituents, phytochemicals, antioxidant activities, and health-promoting effects [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127293.
- [9] ZHAO Y, SMYTH HE, TAO K, *et al.* Starch molecular structural features and volatile compounds affecting the sensory properties of polished Australian wild rice [J]. *Foods*, 2022, 11(4): 511.
- [10] 陈旭, 罗健伟, 付玲玲, 等. 纤维对冰湖野米粉理化与消化特性的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(20): 6797–6803.
- CHEN X, LUO JW, FU LL, *et al.* Effects of fiber on physical and chemical properties and digestion characteristics of wild rice flour [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(20): 6797–6803.
- [11] 付玲玲. 挤出加工对米粉制品结构与品质的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- FU LL. Understanding the structure and quality of rice noodles subjected to extrusion processing conditions [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [12] 杨小雨, 刘正辉, 李刚华, 等. 高效液相体积排阻色谱法测定稻米支链淀粉链长的相对分子质量分布[J]. *中国农业科学*, 2013, 46(16): 3488–3495.
- YANG XY, LIU ZH, LI GH, *et al.* Determination of rice amylopectin chain-length distribution by using high performance size exclusion chromatography [J]. *Sci Agric Sin*, 2013, 46(16): 3488–3495.
- [13] 龚波. 水稻淀粉精细结构决定其热力学性质和消化特性[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- GONG B. Rice starch molecular fine structure determines its thermal and digestive properties [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2020.
- [14] SINGH N, SINGH S, ISONO N, *et al.* Diversity in amylopectin structure, thermal and pasting properties of starches from wheat varieties/lines [J]. *Int J Biol Macromol*, 2009, 45(3): 298–304.
- [15] 黄强, 王婵, 罗发兴, 等. 玉米淀粉的热力学性质与消化性[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(9): 7–11.
- HUANG Q, WANG C, LUO FX, *et al.* Thermodynamic property and digestibility of corn starches [J]. *J South China Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2011, 39(9): 7–11.
- [16] CHEN X, HE X, ZHANG B, *et al.* Effects of adding corn oil and soy protein to corn starch on the physicochemical and digestive properties of the starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 104(A): 481–486.
- [17] 李志航. 典型大米制品的质构与消化性能的物质基础研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- LI ZH. Material and structure basis for typical rice products texture and digestion properties [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2018.
- [18] 韩文芳, 熊善柏, 李江涛, 等. 糯米淀粉的晶体性质和糊化特性[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(8): 48–53.
- HAN WF, XIONG SB, LI JT, *et al.* Crystallinity and pasting properties of glutinous rice starches [J]. *J Cere Oils Ass*, 2015, 30(8): 48–53.
- [19] 缪铭. 慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- MIAO M. Characteristic and formation mechanism of slowly digestible starch [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [20] KONG X, ZHU P, SUI Z, *et al.* Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations [J]. *Food Chem*, 2015, 172: 433–440.
- [21] LI E, WU AC, LI J, *et al.* Improved understanding of rice amylose biosynthesis from advanced starch structural characterization [J]. *Rice*, 2015, 8: 20.
- [22] WONGSASULAK S, TONGSIN P, INTASANTA N, *et al.* Effect of glycerol on solution properties governing morphology, glass transition temperature, and tensile properties of electrospun zein film [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(2): 910–919.
- [23] 张斌. 慢消化淀粉的制备、性质及其形成机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- ZHANG B. Characteristic and formation mechanism of slowly digestible starch [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [24] 张二娟. 慢消化淀粉的制备及性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- ZHANG ERJ. Preparation and properties of slowly digestible starches [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [25] 陈旭. 蛋白和脂质对淀粉消化特性的影响机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- CHEN X. Mechanism for the digestion properties of starch influenced by lipid and protein [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [26] JANE JL. Current understanding on starch granule structures [J]. *J Appl Glycosci*, 2006, 53(3): 205–213.
- [27] 唐玮泽. 多次湿热处理对大米淀粉和米粉消化性的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021.
- TANG WZ. The effect of multiple heat-moisture treatments on digestibility of rice starch and rice noodle [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2021.
- [28] 肖满凤, 徐晓辉, 李宏升, 等. 大米蛋白对大米淀粉糊化特性及鲜湿米粉品质影响的研究[J]. *食品科技*, 2016, 41(4): 168–172.
- XIAO MF, XU XH, LI HS, *et al.* Effect of rice protein content on rice starch gelatinization property and wet rice noodle quality [J]. *Food Sci Technol*, 2016, 41(4): 168–172.
- [29] 卢紫君, 赵时珊, 蔡芳, 等. 陈化前后大米淀粉结构与理化性质分析

- [J]. 现代食品科技, 2022, 38(6): 1–11.
- LU ZJ, ZHAO SS, CAI F, *et al.* Analysis of structure and physicochemical properties of rice starch before and after aging [J]. Mod Food Sci Technol, 2022, 38(6): 1–11.
- [30] SHIN SI, KIM HJ, HA HJ, *et al.* Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch [J]. Starch-Stärke, 2005, 57(9): 421–430.
- [31] ZHANG G, VENKATACHALAM M, HAMAKER BR. Structural basis for the slow digestion property of native cereal starches [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(11): 3259–3266.
- [32] SRICHUWONG S, SUNARTI T, MISHIMA T, *et al.* Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility [J]. Carbohydr Polym, 2005, 60(4): 529–538.
- [33] LI C, WU A, YU W, *et al.* Parameterizing starch chain-length distributions for structure-property relations [J]. Carbohydr Polym, 2020, 241: 116390.
- [34] 任欣, 张一, 方圆, 等. 影响淀粉消化的内外因素[J]. 中国食品学报, 2021, 21(12): 283–292.
- REN X, ZHANG Y, FANG Y, *et al.* Internal and External factor affecting starch digestibility: A review [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2021, 21(12): 283–292.
- [35] 王月慧, 丁文平. 大米淀粉凝胶储藏过程中消化特性的变化[J]. 食品

科学, 2005, (1): 64–66.

WANG YH, DING WP. Study on digestibility changes of rice starch gels during storage [J]. Food Chem, 2005, (1): 64–66.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



徐美琪, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: xumeiqi1232027@163.com



陈 旭, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能碳水化合物及淀粉功能化修饰与调控。
E-mail: chenxu@dgut.edu.cn



邹 苑, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品蛋白质化学与工程。
E-mail: zouyuan@scau.edu.cn