

无回生性的低直链淀粉水稻淀粉理化特性分析

黄菊媛^{1,2}, 王棚¹, 顾雪^{1,2}, 张国忠¹, 罗娟¹, 普世皇¹, 李丹丹^{1,2}, 文建成^{1,2*}

(1. 云南农业大学稻作研究所, 云南昆明 650201) (2. 云南农业大学农学与生物技术学院, 云南昆明 650201)

摘要: 淀粉回生性对稻米食味品质有影响。回生性水稻淀粉的理化特性已有大量报道, 但对于不具有回生性的低直链淀粉含量的水稻淀粉理化特性尚缺乏研究。该研究选取了4个水稻品系, 分别是具有回生性的NCIR198, 弱回生性的NPDC93112以及2个不具有回生性的PSBG4和PSBG41, 分析其胚乳淀粉的理化特性。结果表明: 4个水稻品系的直链淀粉含量、短A链占比、1 047/1 022 cm⁻¹比值、结晶度、糊化焓分别介于在12.43%~13.54%、25.25%~31.59%、0.754~0.919、6.72~13.42 J/g之间。NCIR198淀粉颗粒表面相对紧实光滑, 而NPDC93112、PSBG4和PSBG41淀粉颗粒表面相对粗糙松散, 有细微针孔; PSBG4和PSBG41短A链的占比显著高于NPDC93112和NCIR198; PSBG4和PSBG41的1 047/1 022 cm⁻¹比值显著低于NCIR198; PSBG4和PSBG41的结晶度显著低于NPDC93112和NCIR198; PSBG4和PSBG41的糊化焓显著低于NCIR198。此外, 不具有回生性的低直链淀粉水稻淀粉糊化焓值小, 淀粉糊回复值小, 不容易发生重结晶。该研究结果可为培育直链淀粉含量低而没有回生性的水稻品种提供理论依据。

关键词: 水稻; 淀粉; 低直链淀粉含量; 回生性; 理化特性

文章编号: 1673-9078(2025)04-196-204

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.0255

Physicochemical Characterization of Low-amylose Rice Starch Without Retrogradation

HUANG Juyuan^{1,2}, WANG Peng¹, GU Xue^{1,2}, ZHANG Guozhong¹, LUO Juan¹, PU Shihuang¹,
LI Dandan^{1,2}, WEN Jiancheng^{1,2*}

(1. Rice Research Institute, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

(2. College of Agronomy and Biotechnology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: Starch retrogradation influences the taste quality of rice. The physicochemical properties of retrogradable rice starch have been extensively reported, but there is still a lack of research on the physicochemical properties of non-retrogradable rice starch with a low amylose content. In this study, four rice lines, NCIR198 with retrogradation, NPDC93112 with weak retrogradation, and two non-retrogradable PSBG4 and PSBG41, were selected to analyze the physicochemical properties of their endosperm starches. The results showed that, the amylopectin content, short A chain ratio, 1 047/1 022 cm⁻¹ ratio, crystallinity and gelatinization enthalpy of the four rice lines were 12.43%~13.54%, 25.25%~31.59%, 0.754~0.919

引文格式:

黄菊媛,王棚,顾雪,等.无回生性的低直链淀粉水稻淀粉理化特性分析[J].现代食品科技,2025,41(4):196-204.

HUANG Juyuan, WANG Peng, GU Xue, et al. Physicochemical characterization of low-amylose rice starch without retrogradation [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 196-204.

收稿日期: 2024-03-03

基金项目: 昆明市院士自由探索项目(KJHZC-2022YS02); 云南省重大科技专项(202102AE090017)

作者简介: 黄菊媛(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 作物种质资源发掘与利用, E-mail: huangjuyuan1015@163.com; 共同第一作者:

王棚(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 作物种质资源发掘与利用, E-mail: 15775967086@139.com

通讯作者: 文建成(1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水稻遗传育种, E-mail: jcwen1117@163.com

and 6.72~13.42 J/g, respectively. The surfaces of NCIR198 starch granules were relatively compact and smooth, whilst the surfaces of NPDC93112, PSBG4 and PSBG41 starch granules were relatively rough and loose, with fine pinholes. The proportion of short A chains in PSBG4 and PSBG41 was significantly higher than those in NPDC93112 and NCIR198. The ratios of 1 047/1 022 cm^{-1} of PSBG4 and PSBG41 were significantly lower than that of NCIR198. The crystallinity of PSBG4 or PSBG41 was significantly lower than that of NPDC93112 or NCIR198. The gelatinization enthalpy of PSBG4 or PSBG41 was significantly lower than that of NCIR198. In addition, the gelatinization enthalpy of the low-amylose rice starch without regeneration was small, and the recovery value of the paste of this starch was small and not easy to recrystallize. The results of this study can provide a theoretical basis for cultivating of low-amylose rice varieties without regeneration.

Key words: rice; starch; low amylose content; retrogradation; physicochemical properties

水稻是世界一半以上人口的主粮, 其胚乳主要成分是淀粉^[1]。淀粉是由 D-葡萄糖组成的高分子碳水化合物, 分为直链淀粉和支链淀粉, 对稻米品质起重要作用^[2]。回生是淀粉的一个重要特性, 在淀粉糊化后的降温过程中, 分子发生由无序到有序的重排过程, 其本质是淀粉的重结晶过程, 先是直链淀粉外侧支链形成双螺旋结, 而后在此基础上叠加形成结晶, 导致米饭变脆、变硬^[3]。具有回生性的水稻品种, 其米饭热时是软的, 冷后出现回生淀粉颗粒, 食味品质变差^[4]。相反, 不具有回生性的品种, 由于米饭冷后没有出现回生淀粉颗粒, 其热米饭和冷米饭都是软的。冷米饭因适口性较好、不用加热也可以直接食用的优点, 而备受热带地区人民的喜爱。

已有研究表明, 米饭回生性与稻米直链淀粉含量呈显著正相关^[5]。根据直链淀粉含量差异进行分类, 直链淀粉含量小于 2% 是糯稻品种, 3%~9% 是极低含量品种, 10%~19% 是低含量品种, 20%~25% 是中等含量品种, 高于 25% 是高含量品种^[6]。中等含量和高含量直链淀粉的水稻品种, 其米饭回生性强, 低于 10% 的极低含量和糯稻品种, 其米饭没有回生性^[7]。直链淀粉微晶作为支链淀粉重结晶的核心, 影响米饭的整个回生过程, 直链淀粉含量低的米饭在储存过程中不容易变硬^[8]。对于直链淀粉含量高的水稻品种, 其胚乳淀粉回生性已经有大量报道^[9]。然而, 10%~19% 之间的低直链淀粉含量品种, 有的具有回生性, 有的不具有回生性。对于不具有回生性的低直链淀粉含量水稻胚乳淀粉理化特性尚缺乏研究。

据报道, 差示扫描量热法、X-射线衍射法等许多技术已被用于确定淀粉的回生程度, 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 在 1 047 cm^{-1} 处的谱带与回生过程相关^[10]。直链淀粉的存在是支链淀粉重结晶的根本原因并且加速了重结晶过程, 但不影响支链淀粉

的最终相对结晶度, 支链淀粉的超长链含量会阻碍淀粉重结晶^[11]。相对量的支链淀粉链的聚合度小于 6 和聚合度大于 25 可以降低淀粉的回生结束温度和焓, 而聚合度为 12~22 的淀粉链观察到相反的结果^[12]。水稻胚乳淀粉的糊化和回生性决定了其米粉制品的感官特性和食用品质, 米粉的峰值粘度、最终粘度、崩解值、回复值和糊化温度等 RVA 参数能较好地反映米饭糊化特性和短期回生特性的变化^[13]。

本研究选取直链淀粉含量低且含量相近, 但回生性不同的 4 个水稻品系, 进行胚乳淀粉理化特性分析。主要目的是探究低直链淀粉含量的水稻品系胚乳淀粉回生性与其理化特性的关系, 为培育直链淀粉含量低而没有回生性的品种提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料

4 个籼稻品系分别为 NCIR198、NPDC93112、PSBG4 和 PSBG41, 其中 NCIR198 具有回生性, NPDC93112 具有弱回生性, PSBG4 和 PSBG41 不具有回生性, 均由云南农业大学稻作研究所提供。种植于云南省勐海县水稻育种基地, 成熟收获, 稻谷自然晾干, 含水量 14%。称取各品系稻谷 2 000 g, 用小型精米机碾米 15 s 磨出精米。称取精米 100 g 放入粉碎机磨成粉, 过 100 目筛备用。直链淀粉和支链淀粉标准品购买自 Sigma 公司。

1.2 主要仪器设备

LTJM-2099 精米机, 北京佳航博创科技有限公司; LG-02 高速粉碎万能机, 浙江红光电气集团有限公司; Centrifuge 5420 微量离心机, 德国 Eppendorf 公司; MB-WYN161 普通电饭锅, 广东美的生活电器制造有限公司; Merlin Compact 扫描电子显微镜, 德国 Carl Zeiss AG 公司; ISC 5000+

脉冲安培检测仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Nicolet iZ-10 傅里叶红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Empyrean X-射线衍射仪, 荷兰 PANalytical 公司; DSC Q2000 差示扫描量热仪, 上海沃特世科技有限公司; RVA-TecMaster 快速粘度分析仪, 瑞典 Perten 公司。

1.3 方法

1.3.1 直链淀粉含量测定

采用中国国家标准 GB/T 15682-2008《大米直链淀粉含量的测定》, 在 720 nm 处测定吸光值, 以马铃薯直链淀粉标准品得到标准曲线, 计算得到稻米直链淀粉含量。

1.3.2 米饭回生性鉴定

称取精米样品 150 g, 用纯净水淘洗 3 次后倒入 1.2 L 无压力普通电饭锅, 米和水的质量比例为 1:1.2 (m/m), 浸泡 0.5 h 后蒸煮, 每个品系 3 个平行重复, 用软米品种滇屯 502 作对照。蒸煮完成, 保温 30 min 后开盖。每锅米饭样品分为三份, 一份用于咀嚼鉴定热米饭的软硬程度; 一份放置于电饭锅中冷却至室温咀嚼鉴定冷饭回生性, 米饭出现淀粉颗粒为回生, 每个样品经过 3 人咀嚼鉴定, 如遇到有争议的样品, 反复蒸煮鉴定; 一份放置于 40 °C 的恒温烘箱中 24 h, 烘干取出, 粉碎后过 125 μm 筛, 密封备用。

采用差示扫描热量法来定量测定淀粉的回生度趋势^[14], 通常采用淀粉重结晶晶体回生焓变与原淀粉晶体熔化焓变的比值来计算回生度, 一般采用下式进行计算:

$$X(t) = (\Delta H_t - \Delta H_0) / \Delta H_n \quad (1)$$

式中:

$X(t)$ —储藏 t 时刻淀粉样品的回生度;

ΔH_0 —糊化淀粉样品的回生焓变, 一般取值为 0;

ΔH_n —原淀粉晶体熔化焓变。

本研究采用常温储存 28 d 的淀粉进行回生度测定, 以保证回生度不再变化。

1.3.3 淀粉提取

用 Syahariza 等^[15]的方法, 取适量大米加入等量蒸馏水浸泡, 常温过夜。用榨汁机破碎处理, 汁液过 4 层纱布, 用蒸馏水将榨汁机上残留的汁液一并清洗下来。离心, 弃上清, 加入无水乙醇, 搅拌均匀, 摇床震荡 10 min, 过 200 目筛 (用无水乙醇

冲洗), 离心, 弃上清, 再用蒸馏水清洗 3 次。加入适量木瓜蛋白酶水溶液 (1.6 g/L), 搅拌均匀, 摇床悬摇 1 h, 离心, 弃上清。加入适量 0.25% (V/V) 氢氧化钠溶液, 搅拌均匀, 摇床悬摇 10 min, 过 200 目筛 (用水冲洗), 离心, 弃上清, 再用蒸馏水清洗 3 次。离心, 弃上清, 将底部淀粉取出, 放在 40 °C 烘干。将烘干后的淀粉过 200 目筛, 密封保存备用。

1.3.4 扫描电子显微镜

用扫描电子显微镜观察淀粉颗粒形态^[16]。称取淀粉样品 100 mg 倒入 2 mL 旋口管中, 加入 1 mL 4% (V/V) SDS-wash buffer 涡旋混匀, 10 000 r/min 离心 1 min, 弃上清, 重复 2 次。然后, 加入 1 mL 去离子水, 涡旋混匀, 10 000 r/min 离心 1 min, 弃上清, 重复 5 次。加入 1 mL 无水乙醇, 涡旋混匀, 用 200 μL 移液枪吸取少量制备好的淀粉悬浮液, 滴在铜台导电胶上, 尽量铺匀, 放置 37 °C 过夜。用离子溅射仪喷金后, 入镜观察。

1.3.5 支链淀粉链长分布

采用高效阴离子交换色谱法 (HPAEC-PAD), 称取淀粉样品 5 mg, 在脉冲安培检测仪上分析淀粉样品链长分布。支链淀粉分为 4 个链长的组分, 包括 A 链 (DP6~12)、B₁ 链 (DP13~24)、B₂ 链 (DP25~36) 和 B₃ 链 (DP \geq 37)。利用赛默飞变色龙 (Thermo Fisher Chromeleon) 软件 7.2 对样品 DP6~DP76 峰面积进行求和, 获得总面积, 并用各自峰面积除以总面积, 求得不同链长长度占比^[17]。

1.3.6 傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱法检测^[18]。将淀粉样品与溴化钾以 1:60 (m/V) 的比率混合, 并且将混合物通过设备压缩成薄片, 用傅里叶红外光谱仪进行扫描, 设定光谱扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} , 仪器分辨率为 4.00 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 并利用 OMNIC 分析软件对样品结果进行傅里叶自去卷积处理, 分析大米淀粉的短程有序性变化。

1.3.7 X-射线衍射测量

用 X-射线衍射仪测量强度, 2θ 衍射角扫描范围为 5~60°, 步长为 0.02°, 扫描速率为 4°/min。使用 MDI Jade 5.0 软件计算出样品相对结晶度 (%)、结晶形态、 2θ 衍射角特征参数, 并用 MDI Jade 6 软件进行数据分析^[19]。

1.3.8 热力学性质

采用差示扫描量热仪分析样品热焓变化^[20]。称取淀粉样品 10 mg, 于 30 μ L 无菌水中分散。将悬浮液密封于氧化铝锅中, 室温下保温 24 h, 置于差示扫描量热计中, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度, 由 30 $^{\circ}$ C 升温至 95 $^{\circ}$ C, 使用 Universal Analysis 软件扫描热量变化, 进行数据分析。计算出样品相变过程的起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、终止温度 (T_c) 和糊化焓 (ΔT), 进而表征样品的相变过程。

1.3.9 粘度特性

采用快速粘度分析仪测定淀粉糊化特性^[21]。测定依据 AACC61-02.01 记载的流程进行, 根据开展实验所在地昆明市的海拔高度略有修改。具体流程为: 将 3.0 g 淀粉与 25 mL 蒸馏水混合至 RVA 罐中, 按照标准的 RVA 程序分析。整个过程的桨叶转速设定为 160 r/min。用配套的 Thermocline for Windows-3 (TCW-3) 软件分析, 并导出峰值粘度、低谷粘度、最终粘度、崩解值、回复值、峰值时间和糊化温度参数。

1.4 数据统计

在软件 Excel 2016 上完成平均值和标准差分析, 在软件 SPSS 20.0 上完成 Pearson 相关分析和方差分析 (ANOVA), 在软件 Origin Pro 2021 和 GraphPad Prism 8 上完成图形制作。

2 结果与讨论

2.1 米饭回生性鉴定

直链淀粉含量很大程度上影响大米淀粉的回生性。在回生过程中, 直链淀粉分子随着分子运动达到平行排布, 使得羟基被束缚在一定范围内, 再通过氢键的吸引作用构成聚合体, 从而影响回生速率^[22]。Kong 等^[23]研究了 14 个水稻品种其直链淀粉含量在 0.1%~28.7% 之间。本研究中 4 个水稻品系胚乳直链淀粉含量分别为 12.43%、12.47%、12.77%、13.54%, 他们的直链淀粉含量相近, 且都属于低直链淀粉含量水稻。但, 其米饭回生性却不同 (表 1), 品系 NCIR198 米饭明显回生, NPDC93112 米饭弱回生, PSBG4 和 PSBG41 没有回生性。米饭回生性与淀粉回生度变化趋势一致, 回生品系 NCIR198 的淀粉回生度最高为 33.92, 显著高于弱回生和不回生的品系, 弱回生品系 NPDC93112 的淀粉回生度较高为 19.25, 也显著高

于不回生的 2 个品系 PSBG4 和 PSBG41 的回生度 7.80 和 7.15。这结果表明回生性除了受直链淀粉含量的影响, 还受到淀粉结构和组成的影响^[22]。

表 1 低直链淀粉水稻胚乳直链淀粉含量及其回生性

Table 1 Amylose content and extent of retrogradation of low content amylose endosperm

品系	直链淀粉含量/%	回生性	回生度
NCIR198	12.43 \pm 0.09 ^b	回生	33.92 \pm 0.42 ^a
NPDC93112	12.47 \pm 0.10 ^b	回生弱	19.25 \pm 0.84 ^b
PSBG4	12.77 \pm 0.09 ^b	不回生	7.80 \pm 0.50 ^c
PSBG41	13.54 \pm 0.15 ^a	不回生	7.15 \pm 0.09 ^c

注: 数值为平均值 \pm 标准差。同一列中不同字母的值在 $P < 0.05$ 时具有显著差异。

2.2 淀粉扫描电镜

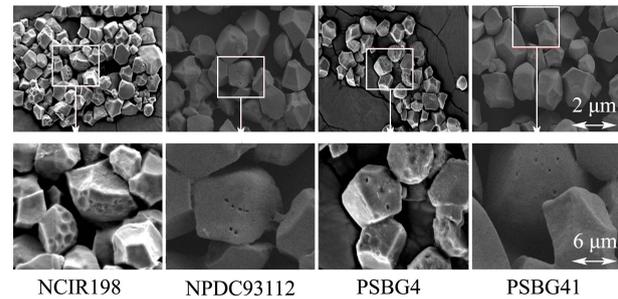


图 1 低直链淀粉水稻胚乳淀粉颗粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of rice endosperm starch granule with low amylose content

水稻淀粉颗粒是谷类作物中最小的颗粒, 大米淀粉颗粒直径较小, 均匀紧密, 有利于抑制淀粉的回生特性^[24]。Cai 等^[25]观察了 10 个直链淀粉含量不同的普通水稻品种的淀粉, 均显示多面体和不规则形状, 且具有尖锐的角度和边缘。王丽爽等^[26]研究发现大米淀粉呈现小颗粒形状, 大小在 1.7~6.9 μ m 范围, 淀粉表面紧密有利于抑制淀粉回生。如图 1 所示, 4 个水稻品系淀粉颗粒直径大小均在 2~10 μ m 之间, 淀粉颗粒表面粗糙松散, 颗粒较大几乎没有小颗粒, 但, 在细微结构上存在一定差异, 回生性品系 NCIR198 淀粉颗粒表面相对紧实光滑, 没有细微针孔, 而其它 3 个不具有回生性或回生性很弱品系, 他们淀粉颗粒表面相对粗糙松散, 有细微针孔, 且不具有回生性的品系针孔数量高于弱回生品系。Ouyang 等^[27]观察到两个低直链淀粉水稻品种 QR 和 BR58 淀粉颗粒表面有一些可见的针孔。推测出现针孔可能使得淀粉间相互作用减少, 抑制淀粉回生。

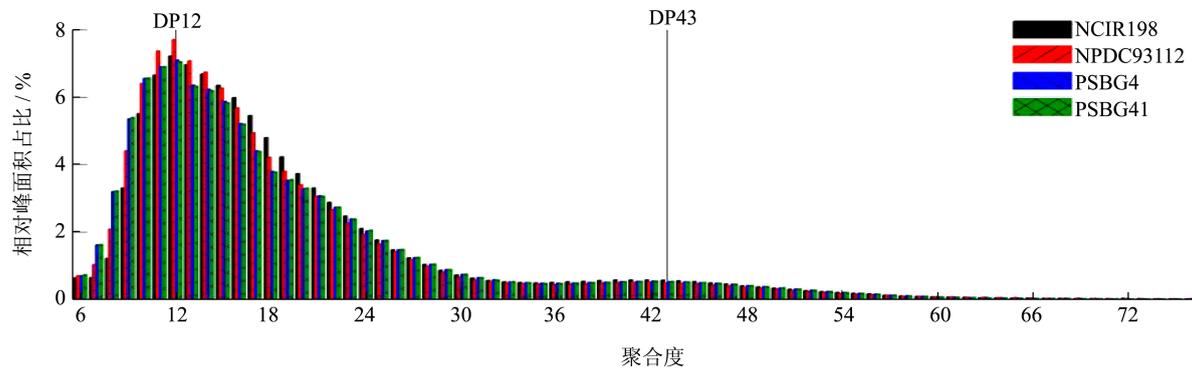


图2 低直链淀粉水稻胚乳淀粉支链淀粉链长分布

Fig.2 Branch chain length distribution of amylopectin in rice endosperm starch with low amylose content

表2 低直链淀粉水稻胚乳淀粉支链淀粉链长分布

Table 2 Branch chain length distribution of amylopectin in rice endosperm starch with low amylose content

品系	支链链长分布/%			
	DP6~12 (A)	DP13~24 (B ₁)	DP25~36 (B ₂)	DP≥37 (B ₃)
NCIR198	25.25 ± 0.07 ^c	55.03 ± 0.11 ^a	10.34 ± 0.08 ^a	9.40 ± 0.05 ^a
NPDC93112	29.71 ± 0.17 ^b	52.05 ± 0.20 ^b	9.69 ± 0.08 ^b	8.46 ± 0.09 ^a
PSB4	31.46 ± 0.14 ^a	49.01 ± 0.11 ^c	10.33 ± 0.20 ^a	9.10 ± 0.11 ^a
PSBG41	31.59 ± 0.06 ^a	48.85 ± 0.20 ^c	10.34 ± 0.20 ^a	9.08 ± 0.18 ^a

注: 数值为平均值 ± 标准差。同一列中不同字母的值在 $P < 0.05$ 时具有显著差异。下同。

2.3 支链淀粉链长分布

支链淀粉对淀粉颗粒的结构和理化性质影响很大^[11]。如图2所示, 4个品系支链淀粉链长分布变化曲线基本一致, 均出现相似的双峰特征, 第一个峰的位置出现在DP12左右, 第二个峰的位置在DP43左右。但4个品系的峰值有所不同, 支链淀粉聚合度所占比率在A链(DP6~12)、中等长B₁链(DP13~24)和B₂链(DP25~36)上存在明显差异, 在B₃链(DP≥37)上没有差异(表2)。短A链的占比变化是不具有回生性2个品系PSBG4和PSBG41的最高, 分别为31.46%和31.59%, 明显高于弱回生性品系NPDC93112(29.71%)和回生性品系NCIR198(25.25%)。中等长链B₁的占比变化是回生性品系NCIR198的最高为55.03%, 明显高于不回生品系PSBG4(49.01%)和PSBG41(48.85%)。长链B₂的占比是弱回生性品系NPDC93112(9.69%)的明显低于其他3个品系。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, 中等长B₁链(DP13~24)占比高时, 淀粉容易形成较稳定的结晶结构利于回生^[18]。B₃链易与直链淀粉相互缠绕, 限制水分迁移和热膨胀, 容

易使淀粉回生^[24]。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。

本研究中品系PSBG4和PSBG41的短A链占比大, 中长链B₁占比较低, 形成的双螺旋稳定性较差, 其颗粒表面有序度较低, 不容易发生回生现象, 其米饭具有软不回生的口感, A链成分较多有利于形成较软的口感^[28]。品系NCIR198的中等长B₁链占比大, 米饭具有回生特征, 品系NPDC93112的A链和B₁链占比都介于前两者间, 米饭回生程度低。Zhu等^[29]研究也指出B₁链占比大有利于回生。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, 易发生重结晶, 而较短的支链形成的双螺旋结构不稳定, 不易重结晶^[11]。淀粉链长分布对淀粉的蒸煮食味品质具有重要影响, 较多的A链及较少的B₁链是作为选择适口性较好大米的重要参考。

2.4 短程有序性

FT-IR光谱对淀粉颗粒的短程有序性很敏感, 1047 cm⁻¹处的吸收峰对应于淀粉聚集体的结晶结构, 1022 cm⁻¹处的吸收峰对应于淀粉大分子的不规则堆积即非晶区, 995 cm⁻¹处的吸收峰对应于淀粉链上羟基的弯曲振动, 这与淀粉和水之间的氢键作

用有关,用以表示碳水化合物的螺旋结构特征^[30]。如图3所示,回生性品系 NCIR198 的红外共振峰表现与其他3个不一致,尤其在 1 022 cm⁻¹ 处的峰位最明显,表明其淀粉颗粒外部的有序堆积较多。1 047/1 022 cm⁻¹ 吸光度比值和 1 022/995 cm⁻¹ 吸光度比值表征淀粉颗粒外部短程有序程度和无序程度^[30]。1 047/1 022 cm⁻¹ 处的比值越大或 1 022/995 cm⁻¹ 的比值越小,表明淀粉颗粒表面有序度越高。Cai 等^[25]研究发现 10 种大米淀粉的 1 045/1 022 cm⁻¹ 比值与支链淀粉短支链和相对结晶度显著正相关,与直链淀粉显著负相关。刘秀丽等^[31]研究证明 1 047/1 020 cm⁻¹ 波段下的峰高比值越大,回生程度越大。从表3可知,回生性品系 NCIR198 淀粉的 1 047/1 022 cm⁻¹ 比值最大为 0.919, 1 022/995 cm⁻¹ 比值最小为 0.996,都与2个不具有回生性品系 PSBG4 和 PSBG41 存在明显差异。这结果表明品系 NCIR198 淀粉颗粒表面有序度最高,容易发生重结晶,出现回生现象。然而, PSBG4 和 PSBG41 的实验结果则相反,淀粉颗粒表面有序度低,不容易发生重结晶,不出现回生现象。Amparo 等^[32]也曾报道直链淀粉含量与结晶度呈负相关。

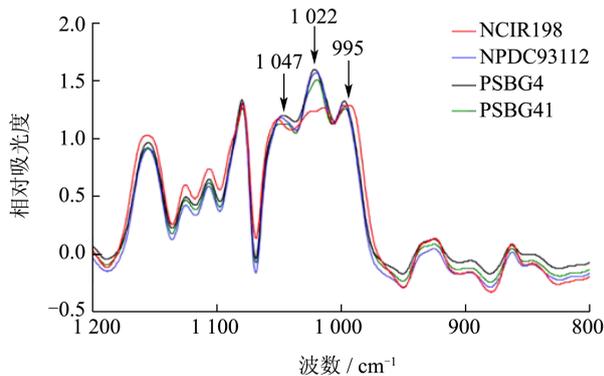


图3 低直链淀粉水稻胚乳淀粉傅里叶变换红外光谱图 (1 200~800 cm⁻¹)

Fig.3 FT-IR results of rice endosperm starch with low amylose content (1 200~800 cm⁻¹)

表3 低直链淀粉水稻胚乳淀粉红外光谱共振峰比值
Table 3 Ratios of FT-IR peak areas in rice endosperm starch with low amylose content

品系	(1 047/1 022) cm ⁻¹	(1 022/995) cm ⁻¹
NCIR198	0.919 ± 0.004 ^a	0.966 ± 0.001 ^c
NPDC93112	0.762 ± 0.004 ^b	1.229 ± 0.012 ^a
PSBG4	0.754 ± 0.002 ^b	1.218 ± 0.012 ^a
PSBG41	0.765 ± 0.003 ^b	1.174 ± 0.008 ^b

2.5 结晶结构

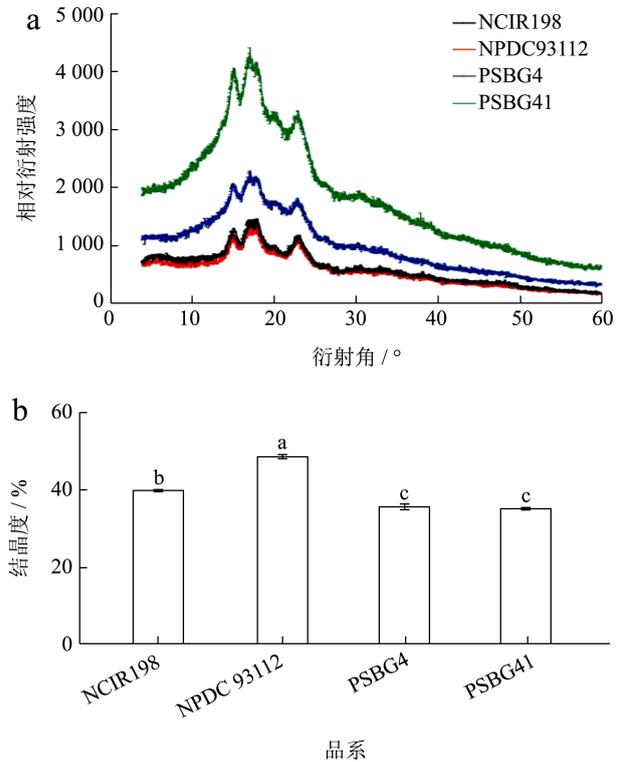


图4 低直链淀粉水稻胚乳淀粉 X-射线衍射图 (a) 和结晶度 (b)

Fig.4 X-ray diffraction results (a) and crystallinity (b) of rice endosperm starch with low amylose content

水稻淀粉的结晶度与支链淀粉和直链淀粉在颗粒中的分布有关^[11]。从 X-射线衍射图谱 (图 4a) 看出,4 个水稻品系淀粉显示出相似的图谱特征,在 15°、17°、18° 及 23° 附近有明显的衍射峰,是典型的 A 型晶体特征^[1]。X-射线衍射峰面积和衍射图谱总面积的比值可以表示为样品淀粉的相对结晶度^[32]。Cai 等^[25]通过研究 10 个大米淀粉发现 X-射线衍射图谱均为 A 型,相对结晶度与直链淀粉含量呈显著负相关,与支链淀粉短支链呈显著正相关。由图 4b 看出,4 个品系的相对结晶度在 34.87%~48.56% 之间,Kong 等^[23]研究了 14 个水稻品种,其结晶度范围从 32.3%~45.5%。弱回生品系 NPDC93112 的相对结晶度最高为 48.56%,其次是回生品系 NCIR198 的较高为 39.72%,不回生的 2 个品系 PSBG4 和 PSBG41 的最低分别为 35.80% 和 34.87%。

2.6 热力学性质

DSC 法测定低直链稻米淀粉储藏 28 天后的热力学参数变化,如图 5 所示的 DSC 热力学性质曲线,4 个品系糊化淀粉表现出不同的回生趋势,回

生品系 NCIR198 峰明显, 峰值偏向高温方向; 不回生品系 PSBG4 和 PSBG41 曲线峰较弱, 峰值偏向较低温方向; 弱回生品系 NPDC93112 曲线峰基于前两者间, 峰值偏向高温方向。淀粉晶体融化之前曲线保持平直, 淀粉此时不吸收热量。当淀粉开始吸收热量时, 支链淀粉外侧链晶体结构中双螺旋开始解开^[28]。如表 4 所示, 4 个水稻品系起始温度在 60.57~73.32 °C 之间, 峰值温度在 66.49~77.56 °C 之间、糊化温度在 71.72~82.33 °C 之间, 糊化焓在 6.72~13.42 J/g 之间。不回生的两个品系 PSBG4 和 PSBG41 淀粉颗粒在温度 60 °C 左右时开始糊化, 在 66 °C 左右表现出吸收峰, 达到峰值温度, 随后淀粉的吸热速率减慢, 至 71 °C 左右糊化完全。回生品系 NCIR198 和弱回生品系 NPDC93112 淀粉颗粒在温度 71 °C 左右时开始糊化, 在 75 °C 左右达到峰值温度, 至 80 °C 左右糊化完全。峰值温度反映了淀粉颗粒结构在破坏过程中吸热最快时的温度, 峰值温度越高, 表征破坏其晶体结构所需要的温度越高^[11]。糊化焓代表了淀粉颗粒在整个糊化过程中所吸收的能量, 反映了淀粉结晶的程度, 糊化焓越高, 糊化时破坏其淀粉颗粒所需要的能量越大^[20]。回生品系 NCIR198 的糊化焓值最大为 13.42 J/g, 明显高于其他品系, 说明其糊化过程解开双螺旋所需要的能量更多^[22]。Gani 等^[33]报道了 14 个水稻品种起始温度在 58.25~72.49 °C 之间, 峰值温度在 69.93~93.26 °C 之间、糊化温度在 89.28~112.16 °C 之间, 糊化焓在 14.29~29.63 J/g 之间, 发现低直链稻米淀粉具有高的糊化温度, 不同水稻品种淀粉中起始温度、峰值温度和糊化温度的差异可能是由于直链淀粉含量、支链淀粉精细结构、分子量分布和颗粒结构的差异。

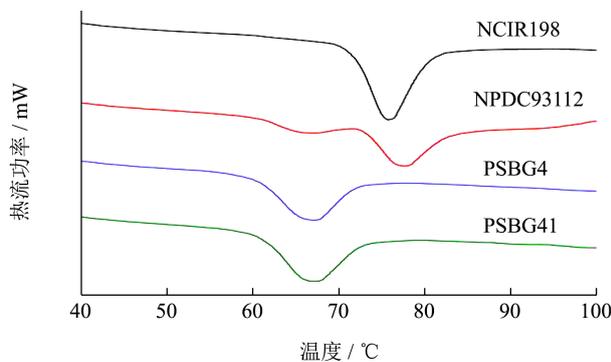


图 5 低直链淀粉水稻胚乳淀粉的 DSC 热力学性质曲线
Fig.5 DSC curve of amylopectin in rice endosperm starch with low amylose content

2.7 糊化特性

通过观察 RVA 曲线 (图 6) 发现 4 个品系淀粉粉 RVA 曲线变化趋势基本一致, 但他们淀粉颗粒 RVA 图谱的各峰值黏度存在明显差异 (表 5)。4 个水稻品系峰值黏度在 2 513.7~3 052.7 cp 之间, 品系 NCIR198 显著高于另外 3 个品系。Bhat 等^[34]研究也发现低直链淀粉具有更高的峰值粘度。4 个水稻品系崩解值在 973.3~1 434.3 cp 之间, 崩解值反映了复原米粉糊在高温和高剪切力下的耐受性, 它表明了重组米糊的稳定性和糊化过程中颗粒的破坏程度^[35]。最终粘度是体系温度降低后, 淀粉分子开始交互相连, 此时淀粉糊的黏度为最终粘度, 最终粘度较小, 短期内淀粉分子聚集能力较差, 回生速率较慢^[36]。4 个水稻品系最终粘度在 2 976.7~3 662.3 cp 之间, 品系 NCIR198 和 NPDC93112 显著高于品系 PSBG4 和 PSBG41。Zhou 等^[37]曾指出直链淀粉含量高, 溶胀性质被抑制, 从而使得最终粘度低。回复值为最终粘度和低谷粘度的差值, 能够反映淀粉糊冷却后的稳定性和回生性, 通常作为评价淀粉糊化程度的指标, 淀粉糊的回复值越大, 表明淀粉冷粘度的稳定性越低, 越容易发生回生, 导致其硬度和韧性相应增大^[38]。4 个水稻品系回复值在 1 592.0~1 870.0 cp 之间, 品系 NCIR198 和 NPDC93112 显著高于品系 PSBG4 和 PSBG41, 表明品系 NCIR198 和 NPDC93112 更容易发生回生, 与回生性结果一致。Wang 等^[28]研究了软米、粳米和糯米淀粉发现直链淀粉含量低, 回复值高。

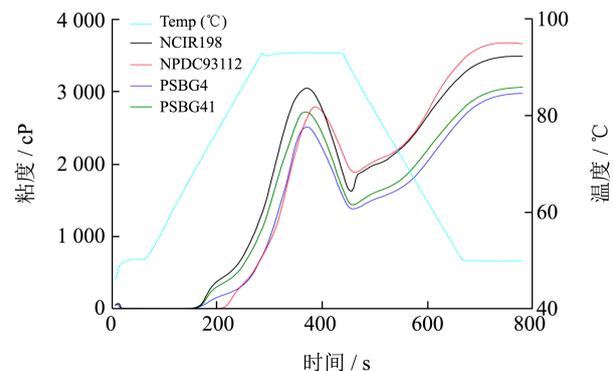


图 6 低直链淀粉水稻胚乳淀粉的 RVA 曲线变化
Fig.6 Changes in RVA curves in rice endosperm starch with low amylose content

表 4 低直链淀粉水稻胚乳淀粉DSC特征值

Table 4 DSC properties of rice endosperm starch with low amylose content

品系	起始温度 $T_o/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_p/^\circ\text{C}$	糊化温度 $T_c/^\circ\text{C}$	糊化温度范围 $\Delta T/^\circ\text{C}$	糊化焓 $\Delta H/(\text{J/g})$
NCIR198	71.77 ± 0.03^b	75.68 ± 0.12^b	80.61 ± 0.15^b	8.85 ± 0.14^c	13.42 ± 0.10^a
NPDC93112	73.32 ± 0.13^a	77.56 ± 0.04^a	82.33 ± 0.14^a	9.01 ± 0.22^b	6.72 ± 0.05^d
PSBG4	60.57 ± 0.13^d	66.55 ± 0.09^c	71.72 ± 0.03^d	11.14 ± 0.13^a	9.49 ± 0.16^c
PSBG41	61.15 ± 0.14^c	66.49 ± 0.06^c	72.32 ± 0.12^c	11.17 ± 0.13^a	10.36 ± 0.10^b

表 5 低直链淀粉水稻胚乳淀粉RVA特征值

Table 5 RVA parameters of rice endosperm starch with low amylose content

品系	峰值粘度/cp	低谷粘度/cp	崩解值/cp	最终粘度/cp	回复值/cp	峰值时间/s	糊化温度/ $^\circ\text{C}$
NCIR198	$3\ 052.7 \pm 22.0^a$	$1\ 618.3 \pm 17.9^b$	$1\ 434.3 \pm 9.6^a$	$3\ 488.3 \pm 12.4^b$	$1\ 870.0 \pm 14.7^a$	372.0 ± 4.0^b	70.3 ± 0.4^c
NPDC93112	$2\ 862.0 \pm 98.9^b$	$1\ 888.7 \pm 66.0^a$	973.3 ± 34.5^d	$3\ 662.3 \pm 27.6^a$	$1\ 773.7 \pm 69.2^a$	386.7 ± 2.3^a	79.2 ± 0.4^a
PSBG4	$2\ 513.7 \pm 69.0^c$	$1\ 384.7 \pm 19.4^c$	$1\ 129.0 \pm 60.1^c$	$2\ 976.7 \pm 27.5^d$	$1\ 592.0 \pm 27.6^b$	372.0 ± 0.0^b	72.4 ± 0.4^b
PSBG41	$2\ 724.0 \pm 19.0^b$	$1\ 439.3 \pm 22.1^c$	$1\ 284.7 \pm 8.5^b$	$3\ 061.0 \pm 24.2^c$	$1\ 621.7 \pm 3.8^b$	370.7 ± 4.6^b	70.5 ± 0.0^c

3 结论

通过对不具有回生性和具有回生性的低直链淀粉水稻的比较分析,结果表明不具有回生性的低直链淀粉水稻品系的淀粉理化特性,主要有淀粉颗粒表面相对粗糙松散,有细微针孔,短A链(DP6~12)占比大,中链B₁(DP13~24)占比较低,较短的支链形成的双螺旋结构不稳定,1 047/1 022 cm⁻¹比值最小,1 022/995 cm⁻¹比值最大;X-射线衍射图谱是典型的A型晶体,相对结晶度低;DSC热力学性质显示,峰值温度较低;RVA特征值显示,淀粉糊的回复值小,淀粉冷粘度的稳定性低,不容易发生回生。

参考文献

- [1] FAROOQ A M, DHITAL S, LI C, et al. Effects of palm oil on structural and *in vitro* digestion properties of cooked rice starches [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1080-1085.
- [2] ZHONG Y Y, QU J Z, LI Z H, et al. Rice starch multi-level structure and functional relationships [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 275: 118777.
- [3] YAO Y, ZHANG J M, DING X L. Partial β -amylolysis retards starch retrogradation in rice products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51 (14): 4066-4071.
- [4] 陈轩,马晓灵,向莉,等.军用方便米饭的回生特性研究[J].食品科技,2018,43(8):158-163.
- [5] YU S F, MA Y, SUN D W. Impact of on starch retrogradation and texture of cooked milled rice during storage [J]. Journal of Cereal Science, 2009, 50: 139-144.
- [6] GANI A, ASHWAR B A, AKHTER G, et al. Physico-chemical, structural, pasting and thermal properties of starches of fourteen Himalayan rice cultivars [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 95: 1101-1107.
- [7] JOBLING S. Improving starch for food and industrial applications [J]. Current Opinion in Plant Biology, 2004, 7 (2): 210-218.
- [8] ZHANG M, SUN C, WANG X, et al. Effect of rice protein hydrolysates on the short-term and long-term retrogradation of wheat starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 1169-1175.
- [9] ZHANG W, CHENG B, ZENG X F, et al. Physicochemical and digestible properties of parboiled black rice with different amylose contents [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 934209.
- [10] MORALES A F, ESTRADA M J, ESCOBEDO R M. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (1): 61-68.
- [11] ZHONG Y Y, LI Z H, QU J Z, et al. Relationship between molecular structure and lamellar and crystalline structure of rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 258 (15): 117616.
- [12] HARINDER S, LIN J H, HUANG W H, et al. Influence of amylopectin structure on rheological and retrogradation properties of waxy rice starches [J]. Journal of Cereal Science, 2012, 56 (2): 367-373.
- [13] ZHAO Y T, DAI X G, MACKON E, et al. Impacts of protein from high-protein rice on gelatinization and retrogradation properties in high- and low-amylose reconstituted rice flour [J]. Agronomy, 2022, 12 (6): 1431.

- [14] BAIK M Y, KIM K J, CHEON K C, et al. Recrystallization kinetics and glass transition of rice starch gel system [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45 (11): 4242-4248.
- [15] SYAHARIZA Z A, LI E, HASJIM J. Extraction and dissolution of starch from rice and sorghum grains for accurate structural analysis [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82 (1): 14-20.
- [16] 李祥栋, 陆秀娟, 潘虹, 等. 薏米淀粉的结构表征与糊化特性研究[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(7): 86-93.
- [17] HANASHIRO I, ABE J I, HIZUKURI S. Periodic distribution of the chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography [J]. Carbohydrate Research, 1996, 283 (22): 151-159.
- [18] ZHENG Z Z, HUANG Q L, LING C Q. Water-soluble yeast β -glucan fractions with different molecular weights: Extraction and separation by acidolysis assisted-size exclusion chromatography and their association with proliferative activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 12: 269-279.
- [19] CHEETHAM W H C, TAO L P. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36 (4): 277-284.
- [20] YAO D P, WU J, LUO Q H, et al. Influence of high natural field temperature during grain filling stage on the morphological structure and physicochemical properties of rice (*Oryza sativa* L.) starch [J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125817.
- [21] DING Y, SHEN M, WEI D, et al. Study on compatible characteristics of wheat and purple sweet potato starches [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107 (2): 105961.
- [22] 刘妍, 孙圣麟, 洪雁, 等. 不同米淀粉精细结构对其回生特性的影响[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(1): 117-124.
- [23] KONG X L, ZHU P, SUI Z Q, et al. Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations [J]. Food Chemistry, 2015, 172 (1): 433-440.
- [24] ZHOU H J, WANG L J, LIU G F, et al. Critical roles of soluble starch synthase SSIIIa and granule-bound starch synthase Waxy in synthesizing resistant starch in rice [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113 (45): 12844-12849.
- [25] CAI J W, MAN J M, HUANG J, et al. Relationship between structure and functional properties of normal rice starches with different amylose contents [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 125 (10): 35-44.
- [26] 王丽爽, 王可心, 岳喜庆, 等. 挤压处理对淀粉-米谷蛋白复合体系回生特性及流变特性的影响[J]. 食品科学, 2023, 44 (19): 35-42.
- [27] OUYANG J, WANG C, HUANG Q, et al. Correlation between *in vitro* starch digestibility and starch structure/physicochemical properties in rice [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 263: 130316.
- [28] WANG L L, GONG Y, LI Y X, et al. Structure and properties of soft rice starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 15: 710-716.
- [29] ZHU D W, FANG C Y, QIAN Z H, et al. Differences in starch structure, physicochemical properties and texture characteristics in superior and inferior grains of rice varieties with different amylose contents [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106170.
- [30] LI M, PERNELL C, FERRUZZI M G. Complexation with phenolic acids affect rheological properties and digestibility of potato starch and maize amylopectin [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 843-852.
- [31] 刘秀丽, 李贞景, 周庆礼. 光量子对馒头保鲜作用的研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(3): 229-236.
- [32] AMPARO L R, FLANAGAN B M, GILBERT E P, et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: a combined XRD and NMR study [J]. Biopolymers, 2008, 89 (9): 761-768.
- [33] GANI A, ASHWAR B A, AKHTER G, et al. Physicochemical, structural, pasting and thermal properties of starches of fourteen Himalayan rice cultivars [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 95: 1101-1107.
- [34] 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.
- [35] WANG L F, ZHANG L, WANG H L, et al. Insight into protein-starch ratio on the gelatinization and retrogradation characteristics of reconstituted rice flour [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 24-529.
- [36] ZHOU Z K, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Composition and functional properties of rice [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2002, 37 (8): 849-868.
- [37] ZHOU X, YING Y, HU B, et al. Physicochemical properties and digestibility of endosperm starches in four indica rice mutants [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 195 (1): 1-8.
- [38] WANG J, GUO K, FAN X X, et al. Physicochemical properties of C-type starch from root tuber of *Apios fortunei* in comparison with maize, potato, and peastarches [J]. Molecules, 2018, 23 (9): 2132.