

# 含水量对机械活化大米淀粉理化特性的影响

张正茂<sup>1,2</sup>, 赵思明<sup>2</sup>, 熊善柏<sup>2</sup>

(1. 湖北工程学院生命科学技术学院, 湖北孝感 432000) (2. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)

**摘要:** 采用籼米、粳米和糯米三种类型大米淀粉为原料, 研究淀粉含水量对机械活化大米淀粉理化特性的影响, 得到利于机械活化的淀粉含水量范围, 从而提高机械活化效果, 缩短机械活化时间。研究表明, 随着机械活化时间的延长, 三种大米淀粉的糊化度、冷水溶解率、糊透明度和还原力均增大, 而碘兰值 (BV) 均减小。籼米淀粉在含水量为 6.02% 时最易发生分子链断裂, 粳米淀粉和糯米淀粉均在含水量为 8.50% 左右时最易断链。对糊化度和冷水溶解率而言, 籼米淀粉以含水量为 6.02% 时最大, 粳米淀粉和糯米淀粉以含水量为 8.50% 左右最大; 对糊透明度而言, 三种大米淀粉均在含水量为 8.50% 左右时最大; 而对于还原力和 BV 而言, 籼米淀粉含水量为 3.50% 时变化最快; 对粳米淀粉和糯米淀粉均以含水量为 6.00% 左右时变化最快。由此可知, 淀粉含水量对大米淀粉的机械活化具有一定影响, 得到适宜的机械活化大米淀粉的含水量范围为 6.00%-8.50% 左右。

**关键词:** 机械活化; 大米淀粉; 含水量; 理化特性

文章编号: 1673-9078(2015)6-190-197

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.6.030

## Influence of Moisture Content on the Physicochemical Properties of Mechanically Activated Rice Starch

ZHANG Zheng-mao<sup>1,2</sup>, ZHAO Si-ming<sup>2</sup>, XIONG Shan-bai<sup>2</sup>

(1. College of Life Science and Technology, Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China)

(2 College of Food Science and Technology of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In order to obtain a suitable moisture content of starch for mechanical activation and to improve the mechanical activation effect for reducing the duration of mechanical activation, the influence of the moisture content on the physicochemical properties of mechanically activated rice starch isolated from three rice cultivars was investigated. The results indicated that when the duration of mechanical activation was prolonged, the gelatinization degree, cold-water solubility, transparency, and reducing power of rice starch increased, while the blue value (BV) decreased. Indica rice starch was easily decomposed by mechanical force when the moisture content was 6.02%, while the moisture content of Japonica rice starch and glutinous rice starch was about 8.50%. In terms of the gelatinization degree and cold-water solubility, Indica rice starch reached the maximum value at a moisture content of 6.02%, while Japonica rice starch and glutinous rice starch reached the maximum at about 8.50%. For transparency, all three rice starches reached the maximum value at a moisture content of about 8.50%. Regarding the reducing power and the BV, Indica rice starch exhibited the most rapid change at a moisture content of 3.50%, while that of Japonica rice starch and glutinous rice starch was determined at about 6.00%. It was concluded that the moisture content had some influence on the mechanical activation of rice starch, and moisture contents of 6.00%~8.50% were determined as the optimum for mechanical activation.

**Key words:** mechanical activation; rice starch; moisture content; physicochemical properties

1897 年, Brown 和 Heron 首先发现机械力能改变淀粉的结构, 可作为一种新的手段制备改性淀粉。机械活化作为一种物理改性方法可制备微细化淀粉 (Micronized starch) 和破损淀粉 (Damaged starch), 这些颗粒具有奶油口感, 可作为脂肪代用品用于低脂

收稿日期: 2014-09-24

作者简介: 张正茂 (1979-), 男, 博士, 讲师, 主要从事淀粉改性及粮食加工方面研究

通讯作者: 熊善柏 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, 现主要研究方向为食品大分子结构与功能特性、食品品质控制、食品酶学

肪或无脂肪的食品中。

机械活化淀粉目前主要采用球磨法制备。球磨过程中, 淀粉颗粒在机械力的作用下发生破碎, 使粒径减小, 达到一定程度后, 由于颗粒间的范德华力和静电力使粒径又有所增大<sup>[1]</sup>, 因此淀粉颗粒粒径的变化与球磨时间并不呈比例关系。机械活化淀粉的研究主要集中在形貌、晶体结构、晶体特性和糊特性等方面。在机械力的作用下, 淀粉的颗粒形貌<sup>[1-5]</sup>、晶体结构<sup>[1-6]</sup>、热特性<sup>[1, 7]</sup>、分子量分布<sup>[1, 3]</sup>和糊特性<sup>[1, 7]</sup>等会发生较大变化, 发现机械力作用可使淀粉的晶体结构破

坏、分子链断裂、糊化热焓减小、酶敏感性、水结合能力增强、溶解度和糊透明度增大,表现黏度减小。另外,淀粉经机械活化后反应活性增强,可用于各种化学改性,例如疏水改性、醋酸酯化、辛烯基琥珀酸酯化、乙酰化、交联酯化<sup>[8-12]</sup>等。

在机械活化淀粉的颗粒形貌及粒径研究方面,不同的研究者得到的淀粉颗粒形貌和粒径变化不一致,有些研究者<sup>[4]</sup>认为球磨机械力使淀粉粒径减小,而有的研究者<sup>[2-3]</sup>则发现淀粉在球磨机械活化过程中淀粉颗粒先减小后增大的趋势,造成这些差异的原因可能是淀粉含水量影响了机械活化效果。而含水量对淀粉机械活化影响方面的研究还未见报道,需进一步的探讨。

本文以三种类型的大米淀粉为原料,调节 5 个不同含水量,研究在不同含水量下制备的机械活化大米淀粉的分子量分布、糊化度、冷水溶解率、糊透明度、还原性和碘兰值等理化特性,揭示含水量对球磨法制备的机械活化淀粉理化性质的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 实验材料

籼米,市售(昌隆米业(武汉)有限公司,鄂宝大米);粳米,市售(湖南金健米业股份有限公司,金健贡米);糯米,市售(湖北红安县农贸市场)。

大米淀粉的提取与纯化采用碱法制备<sup>[11]</sup>。测定淀粉的基本组成如表 1。

表 1 大米淀粉的基本化学组成(%)

Table 1 Chemical compositions of rice starch samples

	淀粉	蛋白质	水	脂肪	灰分
籼米淀粉	86.35±0.98	0.56±0.02	12.51±0.06	ND	0.48±0.04
粳米淀粉	87.45±0.44	0.58±0.03	11.84±0.02	ND	0.72±0.08
糯米淀粉	87.63±0.89	0.62±0.02	11.26±0.10	ND	0.38±0.04

注: ND-未检出。

#### 1.1.2 主要试剂及仪器

QM-1SP2 型行星式球磨机,南京大学仪器厂; 722 可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司; TGL-5-A 离心机,上海安亭科学仪器厂; BS-100A 型自动部分收集器,上海沪西分析仪器厂有限公司; HL-2 型恒流泵,上海沪西分析仪器厂有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 机械活化大米淀粉的制备

将含水量为 12.51% 籼米淀粉、11.84% 的粳米淀粉

和 11.26% 的糯米淀粉放入 55 °C 烘箱中烘至含水量为 11.00%、8.50% 和 6.00% 左右,再将 6.00% 左右的淀粉放于 105 °C 烘箱中烘至 3.50% 和绝干,将上述淀粉测定含水量,即得籼米淀粉 11.05%, 籼米淀粉 8.41%, 籼米淀粉 6.02%, 籼米淀粉 3.50%, 籼米淀粉 1.05%; 粳米淀粉 10.90%, 粳米淀粉 8.56%, 粳米淀粉 6.16%, 粳米淀粉 3.51%, 粳米淀粉 0.95%; 糯米淀粉 11.22%, 糯米淀粉 8.51%, 糯米淀粉 6.11%, 糯米淀粉 3.45% 和糯米淀粉 1.20% 等样品。样品调节好水分后装入密封袋备用。

在干燥器中,向球磨机的研磨罐中加入大米淀粉 30 G,磨球 100 G(其中 Φ10 MM 70 G, Φ6MM 30 G),迅速盖上罐盖(罐盖与罐身加密封圈,防止球磨过程中淀粉样品和外界发生水分交换),球磨机转速 450 R/MIN,机械活化 1 h、5 h、10 h、25 h、50 h 和 100 h。

#### 1.2.2 凝胶渗透色谱(GPC)

参考 Zhang et al<sup>[2]</sup>的方法。取 100 mg 淀粉,加入 5 mL 的 0.25 mol/L KOH,边加边振荡均匀,于沸水浴中加热 10 min,至样品完全溶解,用盐酸中和至 PH 7.0,再用蒸馏水定容至 50 mL,用 0.25 μm 的微孔滤膜过滤,取滤液 4 mL 上柱(层析柱: 1.7×75 cm,装有 SEPHAROSE CL-2B-300),用 50 mmol/L 的 NaCl 洗脱液(含 0.02% 的迭氮钠)洗脱,洗脱流速为 16 mL/h。用自动部分收集器进行收集,每管收集 4 mL。取 1 mL 洗脱液用硫酸-苯酚法于 490 nm 波长下测定总糖含量。

#### 1.2.3 糊化度的测定

参考付中华等<sup>[13]</sup>的方法,将 100 mg 淀粉放入磨砂配合的玻璃均质器中,加 8 mL 蒸馏水,振动摇匀后,将均质器上下反复几次使之均匀。取悬浮液 2 mL 注入 2 支 20 mL 的试管中,1 支为被检液,1 支为完全糊化检液。向被检液试管加 2 mol/L 醋酸缓冲液(pH 4.8) 1.6 mL 和水 0.4 mL; 而向完全糊化样品试管添加 3 mol/L NaOH 溶液 0.6 mL,在证实已于室温下完全溶解之后,加 2 mol/L 醋酸 1.4 mL。将 2 只试管放在 37 °C 的恒温槽中预保温数分钟后,添加酶液 1 mL (2.63 u),每隔 15 min 振荡一次,共反应 60 min。反应完毕后取反应液 0.5 mL 加入预先放有 9.5 mL 0.025 mol/L 盐酸终止反应,3000×g 离心 10 min 后,取上层清液 2 mL,用蒸馏水稀释 5 倍,再取 1 mL 稀释液用 somogyi-nelson 法测定还原糖含量,通过下列公式求出糊化度:

$$\text{糊化度} = \frac{\text{被检液的吸光度}}{\text{完全糊化检液的吸光度}} \times 100\%$$

#### 1.2.4 冷水溶解率

冷水溶解率的测定参考 Huang et al.<sup>[2]</sup>的方法。精确称取  $w$  (g) 淀粉样品 (1.0 g 左右) 于 50mL 离心管中, 加 25g 蒸馏水摇匀, 于 25 °C 下保温 30 min, 然后于 2000×g 离心 20 min。吸取 10 g 上清液置于已 105 °C 下达到恒重的平皿  $w_0$  (g) 中, 然后在 105 °C 烘箱中干燥 4 h, 称重  $w_1$  (g)。冷水溶解率 (s) 的计算公式如下:

$$S(\%) = \frac{(w_1 - w_0) \times 2.5}{w} \times 100$$

### 1.2.5 糊透明度的测定

糊透明度的测定参考 Bhosale and singhal<sup>[14]</sup>的方法, 并作了相应的修改。将淀粉样品用蒸馏水配成浓度为 1% (m/V) 的淀粉乳, 沸水浴中加热搅拌 20 min 并保持淀粉乳的体积不变。冷却到室温, 立即以蒸馏水作空白, 用 1 cm 比色皿在 650 nm 波长处测定其透光率, 以透光率的大小表示糊透明度。

### 1.2.6 还原性的测定

还原力的测定: 取 0.5 g (干基) 淀粉样品于 50mL 比色管中, 先加少量蒸馏水摇匀, 后用蒸馏水定容到 25mL, 在沸水浴中保温 20 min, 2000×g 离心 10 min, 上清液采用 3,5-二硝基水杨酸比色法 (DNS) 测定还原糖, 具体如下: 吸取 1 mL 上清液于试管中, 加入 0.5 mL DNS 试剂混匀 (以 1 mL 蒸馏水、0.5 mL DNS 作空白) 沸水浴加热 5min 后, 加入 3.5 mL 蒸馏水在 540 nm 处测定吸光值, 然后根据标准曲线将吸光值换算成还原糖含量, 还原力计算公式如下:

$$H(\%) = \text{还原糖} / \text{淀粉} \times 100$$

### 1.2.7 碘兰值 (BV) 的测定

碘兰值的测定采用 Zhang et al.<sup>[2]</sup>的方法。

### 1.2.8 数据分析

采用 SASV 8.1 软件进行分析, 用 Anova 进行方差分析, 显著性检验方法为 Duncan, 检测限为 0.05。有关数据为 3 次以上平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 含水量对机械活化大米淀粉分子量分布的影响

采用 3 种类型的天然淀粉为原料, 调节 5 个不同含水量, 分别机械活化 50h 后测定分子量分布, 结果如图 1 所示, 主要级分的面积百分比如表 2 所示。

由图 1 可知, 不同机械活化时间大米淀粉均可分为 3 个主要级分, 大分子级分 F1, 中间级分 F2 和小分子级分 F3。级分 F1 (管数为 10~16 左右) 主要由

分子量较大的支链淀粉组成, 级分 F3 (管数为 26~40 左右) 主要由分子量较小的直链淀粉或带有小分枝的支链淀粉组成<sup>[2]</sup>, 对于级分 F2 (管数为 17~25 左右) 的研究报道较少, 这部分淀粉分子的结构和分子量介于级分 F1 和级分 F3 之间。

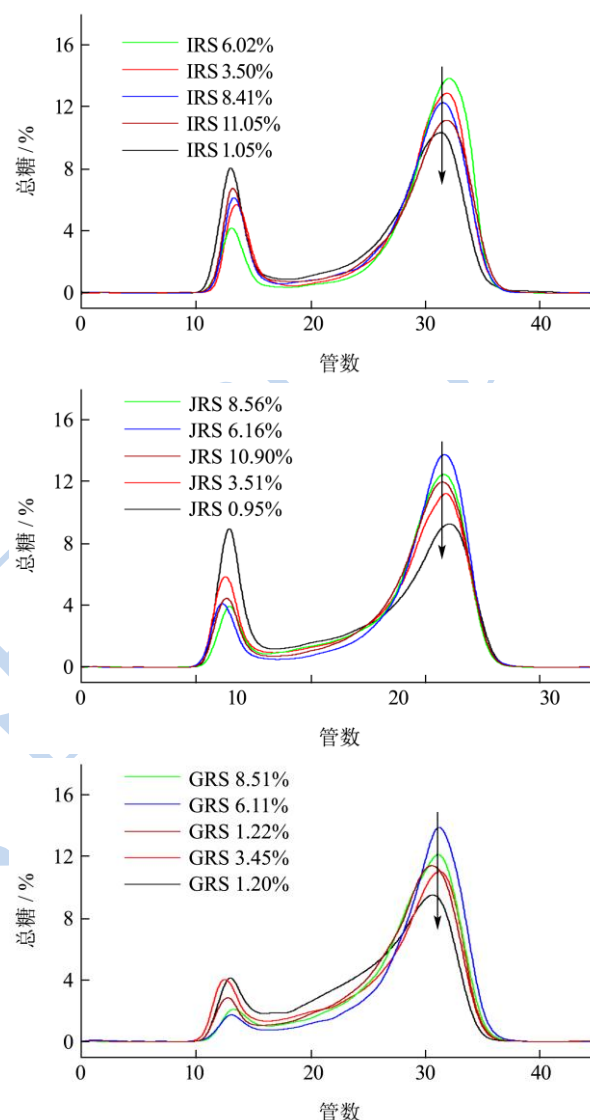


图 1 淀粉含水量对机械活化 50 h 大米淀粉的分子量分布的影响

Fig.1 Effect of moisture content on the molecular weight distributions of mechanical activated rice starch for 50h

注: IRS: 籼米淀粉; JRS: 粳米淀粉; GRS: 糯米淀粉。

本文采用机械活化 50H 的样品为研究对象, 其结果如表 2 所示, 由表 2 可知, 机械活化 50H 时, 含水量为 6.02% 的籼米淀粉级分 F1 的面积百分比最小, 为 11.09%, 而糯米淀粉和粳米淀粉均在含水量为 8.50% 左右时级分 F1 面积百分比最小, 分别为 10.08% 和 5.29%。因此说明, 籼米淀粉在含水量为 6.02% 时最易断链, 粳米淀粉和糯米淀粉均以含水量为 8.50% 左右时最易断链, 分子链的断裂情况可以反映机械活化的

程度，含水量较低即 1.00%左右时最不利于淀粉分子链的断裂。淀粉含水量对机械活化的影响可以解释为：淀粉含水量过高，淀粉颗粒会直接粘附到球磨罐和球磨介质（磨球）上，并形成缓冲层，从而降低机械活化效果；而含水量过低，淀粉硬度加大，在球磨机内

的活动速度加快，不易与球磨介质发生研磨作用，影响机械活化效果。因此，三种大米淀粉存在最适含水量范围，但存在一定的差异（籼米淀粉 6.02%，粳米淀粉和糯米淀粉为 8.5%左右），其原因有待进一步的研究。

表 2 不同含水量的淀粉机械活化 50h 时主要级分的面积百分比 (%)

Table 2 Area percent of main fractions of mechanical activated rice starch (%)

淀粉类型	级分	含水量				
		1.00%	3.50%	6.00%	8.50%	11.00%
籼米淀粉	F1	22.01±0.76 <sup>a</sup>	14.56±0.85 <sup>c</sup>	11.09±1.20 <sup>d</sup>	15.22±0.82 <sup>c</sup>	18.35±0.43 <sup>b</sup>
	F2	13.10±1.21 <sup>a</sup>	8.57b±0.22 <sup>c</sup>	6.67±0.62 <sup>d</sup>	8.47b±1.27 <sup>c</sup>	10.28±0.03 <sup>ab</sup>
	F3	64.89±2.25 <sup>c</sup>	76.87±0.64 <sup>ab</sup>	82.23±0.58 <sup>a</sup>	76.31±2.09 <sup>ab</sup>	71.37±0.40 <sup>b</sup>
粳米淀粉	F1	23.76±1.37 <sup>a</sup>	16.82±0.70 <sup>b</sup>	11.06±0.23 <sup>cd</sup>	10.08±0.25 <sup>d</sup>	12.75±0.03 <sup>c</sup>
	F2	15.84±0.34 <sup>a</sup>	13.84±0.19 <sup>b</sup>	14.08±0.44 <sup>b</sup>	9.88±0.17 <sup>d</sup>	12.52±0.32 <sup>c</sup>
	F3	60.40±1.03 <sup>d</sup>	69.34±0.51 <sup>c</sup>	74.85±0.22 <sup>b</sup>	80.03±0.43 <sup>a</sup>	74.74±0.29 <sup>b</sup>
糯米淀粉	F1	12.03±0.53 <sup>a</sup>	12.03±0.59 <sup>a</sup>	6.13±0.14 <sup>c</sup>	5.29±0.47 <sup>c</sup>	8.11±0.95 <sup>b</sup>
	F2	33.76±0.73 <sup>a</sup>	25.10±0.37 <sup>bc</sup>	23.19±0.12 <sup>c</sup>	17.65±0.23 <sup>d</sup>	25.93±0.82 <sup>b</sup>
	F3	54.20±1.26 <sup>c</sup>	62.87±0.96 <sup>d</sup>	70.68±0.02 <sup>b</sup>	77.06±0.24 <sup>a</sup>	65.96±0.13 <sup>c</sup>

注：三种淀粉的精确含水量为籼米淀粉1.05%、3.50%、6.02%、8.41%、11.05%；粳米淀粉0.95%、3.51%、6.16%、8.56%、10.9%和糯米淀粉1.20%、3.45%、6.11%、8.51%、11.22%；同一行不同的小写字母表示差异显著 (P<0.05)。

## 2.2 机械活化过程中含水量对大米淀粉糊化度的影响

图 2 显示了机械活化时间和淀粉含水量对机械活化淀粉糊化度的影响。

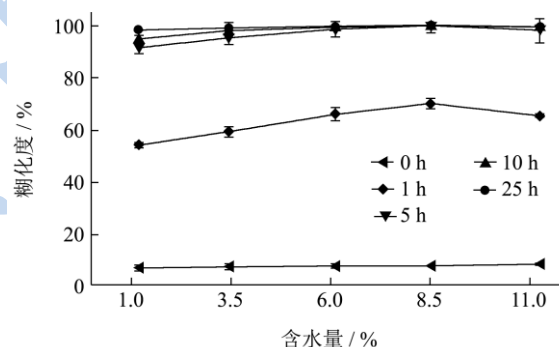
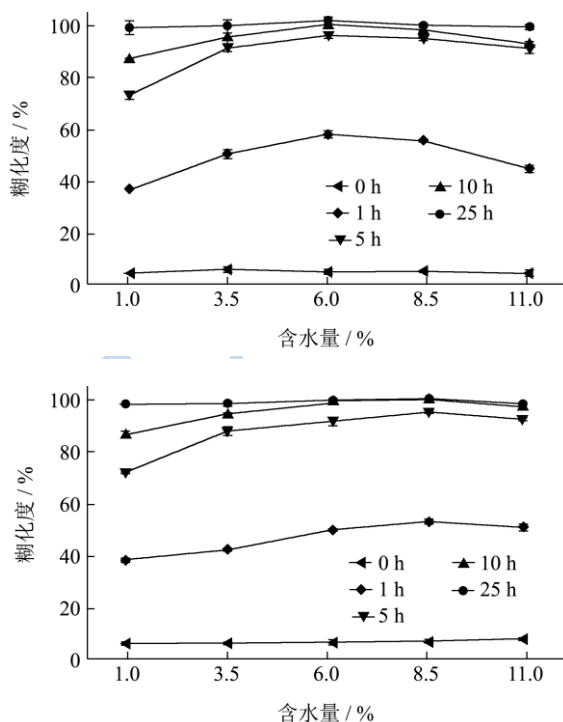


图 2 机械活化大米淀粉的糊化度 (%)

Fig.2 Gelatinization degree of mechanical activated rice starch

随着机械活化时间的延长，三种大米淀粉的糊化度均明显增大，到 5h 后增大速度变慢。在三种类型的淀粉中，机械活化糯米淀粉的糊化度增大最快，籼米淀粉的次之，而粳米淀粉的最慢。由图 2 可知，机械活化 1 h 即可使淀粉的糊化度增大到 37.25% 以上，随着机械活化时间的延长，淀粉的糊化度增大，当机械活化时间增大到 25 h 时，所有淀粉的糊化度均大于 97.94%。

在机械活化时间相同的情况下，籼米淀粉以含水量为 6.02% 的糊化度最大，但与含水量为 8.41% 的差异不显著；粳米淀粉以含水量为 8.56% 的最大，机械活化时间大于 10 h 时的糊化度与含水量为 6.16% 的差异不显著；而糯米淀粉以含水量为 8.51% 时糊化度最

大, 机械活化时间大于 5 h 时粳米淀粉糊化度与含水量为 3.45% 和 6.11% 时的差异不显著。

糊化度可用来表征在 37 °C 时淀粉分子在水中溶解、伸展的情况。天然大米淀粉的糊化温度一般在 60~80 °C, 因此天然淀粉分子在低于糊化温度时, 在水中无法溶解、伸展, 因而糊化度较小, 而淀粉在机械力的作用下, 晶体结构破坏, 分子链断裂, 使淀粉分子在低于糊化温度下可在水中充分伸展, 易与淀粉酶发生作用, 使糊化度增大。由分子量分布结果可知, 粳米淀粉在含水量为 6.02% 时机械活化, 分子链最易发生断裂, 而粳米淀粉和糯米淀粉均在含水量为 8.50% 时最易断链, 从而导致机械活化粳米淀粉的糊化度在含水量为 6.02% 时最大, 而机械活化粳米淀粉和糯米淀粉的糊化度在对含水量为 8.50% 时最大。

### 2.3 机械活化过程中含水量对大米淀粉冷水溶解率的影响

机械力作用一方面破坏了淀粉的晶体结构, 使更多的水进入淀粉颗粒<sup>[1-2]</sup>; 另一方面使分子链断裂, 小分子淀粉溶于冷水而使冷水溶解性增大。图 3 显示了机械活化时间和淀粉含水量对机械活化淀粉冷水溶解率的影响。

由图 3 可知, 随着机械活化时间的延长, 三种淀粉在冷水 (25 °C) 中的溶解率均明显增大, 到 100 h 时冷水溶解率增大到 74.12%~96.55% 之间。三种类型的淀粉中, 以糯米淀粉的冷水溶解率随机械活化时间的延长增大最快、粳米淀粉次之、粳米淀粉最慢。

由图 3 可知, 机械活化 100 h 后, 粳米淀粉、粳米淀粉和糯米淀粉的冷水溶解率由机械活化前的 0.54%~0.62%、0.37%~0.60% 和 0.33%~0.45% 增大到 74.12%~91.00%、64.40%~81.18% 和 84.02%~96.55%。含水量为 6.02% 时的粳米淀粉机械活化后的冷水溶解率最大, 其次为含水量为 3.50% 和 8.41% 的, 最小为含水量为 1.05% 的。粳米淀粉以含水量为 10.90% 时的冷水溶解率最大, 含水量为 3.51% 的次之, 含水量为 0.95% 的最小, 且含水量为 8.56%、6.16% 和 10.90% 时冷水溶解率的差异不显著 ( $p>0.05$ ); 糯米淀粉以含水量为 8.51% 时冷水溶解率最大, 其次为含水量为 6.11% 和 11.22% 的, 25h 后差异不显著 ( $p>0.05$ ), 而含水量为 1.20% 的最小。

淀粉经机械活化后, 晶体结构破坏, 分子链发生断裂, 使冷水溶解率增大。由分子量分可知, 粳米淀粉在含水量为 6.02% 时最易断链, 粳米淀粉和糯米淀粉在 8.50 左右时最易断裂, 从而导致在此水分下, 冷

水溶解率最大, 结果与糊化度相同。

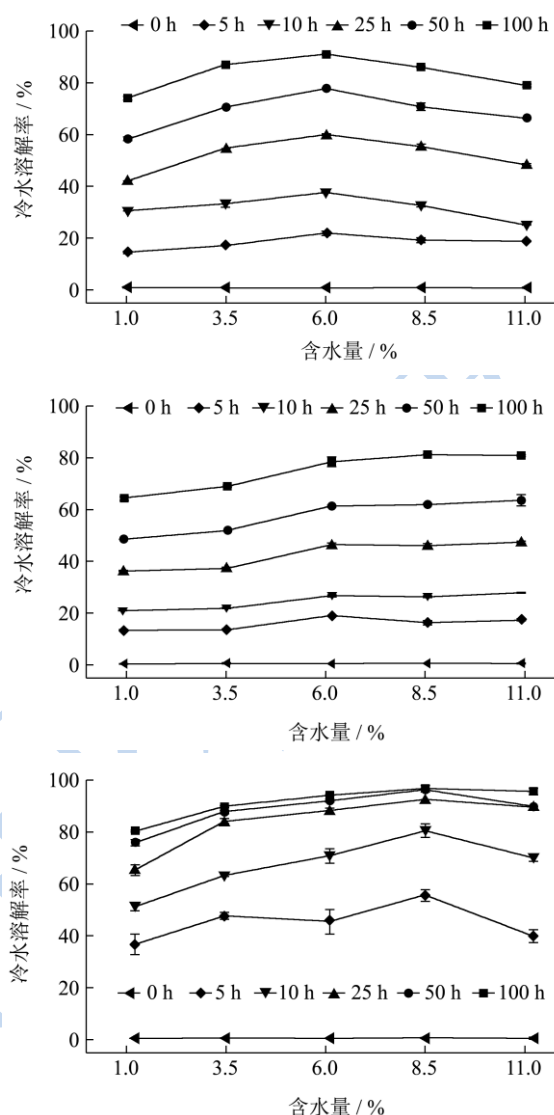


图 3 机械活化大米淀粉的冷水溶解率 (%)

Fig.3 Cold-water solubility of mechanical activated rice starch (%)

天然淀粉不溶于冷水, 生产应用时需要加热糊化后使用, 因此人们通过各种途径来制备冷水可溶性淀粉, 以减少加热过程中的能耗。机械活化是制备冷水可溶性淀粉较理想的方法, 具有工艺简单、操作简便、安全、环保等特点。

### 2.4 机械活化过程中含水量对大米淀粉糊透明度的影响

淀粉糊透明度可反映淀粉颗粒吸水膨润程度和分子重新排列相互缔合程度。对天然淀粉而言, 直链淀粉含量增大会使透明度降低, 因此天然淀粉以糯米淀粉糊化透明度最大, 粳米淀粉的次之, 粳米淀粉的最小。而机械活化作用导致淀粉晶体结构的破坏、分子

链的断裂,使淀粉在水中能较好的润胀分散,小分子淀粉易溶于水,残存的未膨润的淀粉减少,且小分子在水溶液中不易发生分子重排和缔合,使光的散射和折射减少,致使淀粉糊透明度增大。

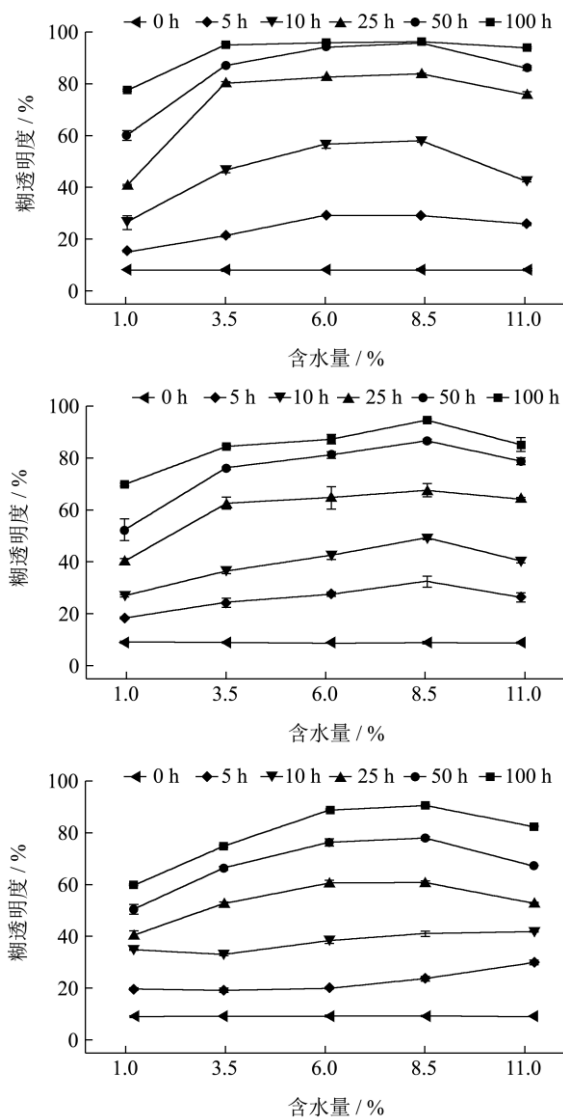


图4 机械活化大米淀粉糊透明度 (%)

Fig.4 Transparency of mechanical activated rice starch paste

由图4可知,三种大米淀粉均在含水量为8.50%时糊透明度最大,其中含水量为6.02%籼米淀粉的糊透明度与含水量为8.41%的糊透明度差异不明显( $p>0.05$ )。这也和分子量分布的结果是一致的。比较三种大米淀粉可知,籼米淀粉糊透明度随机械活化时间的延长而增大的速度最大、粳米淀粉的次之,而糯米淀粉的最小。机械活化100h后,籼米淀粉、粳米淀粉和糯米淀粉的糊透明度最大值分别增大到96.13%、94.49%和90.42%。

### 2.5 机械活化过程中含水量对大米淀粉还原

### 力的影响

淀粉是由葡萄糖以A1-4糖苷键组成直链、以A1-6糖苷键组成支链的多糖分子。在形成淀粉分子的过程中,葡萄糖糖中的半缩醛羟基被结合在分子内形成糖苷键,仅有还原性末端保留少量的半缩醛羟基。由淀粉的结构式可知,无论是直链淀粉还是支链淀粉,一个淀粉分子仅有一个还原性末端,由于淀粉分子量较大,因此还原性末端数量少且大多难暴露出来,因此采用DNS法测不出还原力。然而随着分子量的减小,还原性末端的增多,淀粉的还原力就会增大。

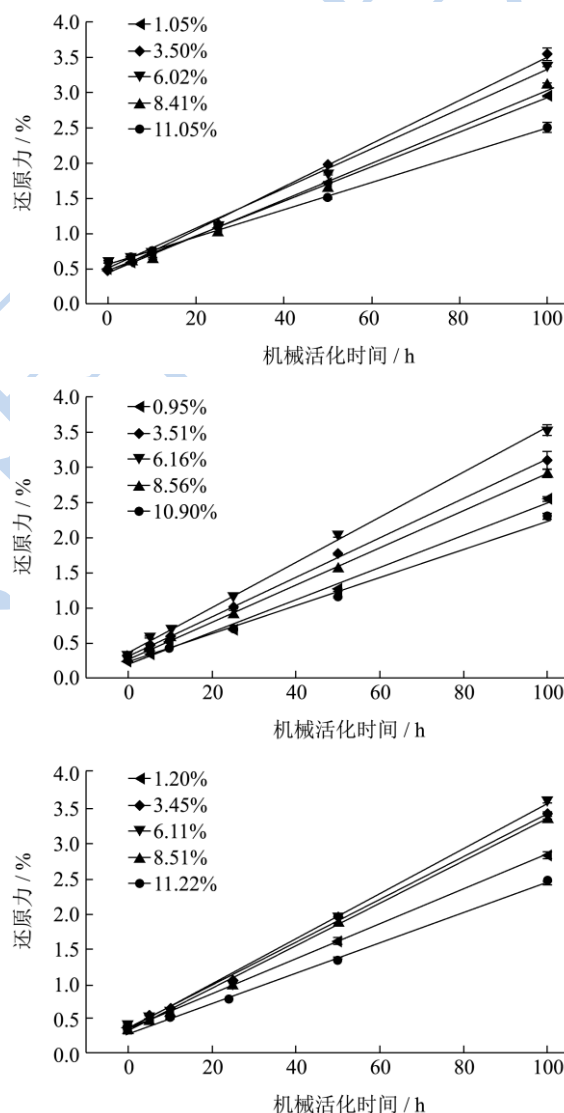


图5 机械活化大米淀粉的还原力 (%)

Fig.5 Reducing power of mechanical activated rice starch

由图5可知,随着机械活化时间的延长,大米淀粉的还原力几乎呈直线上升,采用线性方程 $Y=AX+B$ ( $Y$ 表示还原力; $X$ 表示机械活化时间)进行模拟, $R^2$ 值均大于0.992得到,其拟合方程见表3所示。由

表 3 中各拟合方程的斜率可知, 籼米淀粉含水量为 3.50% 时还原力增大最快 (方程斜率最大为 0.031), 到 100H 时还原力达 3.54%; 对粳米淀粉和糯米淀粉而言, 均以含水量为 6.00% 左右时增大最快 (方程斜率分别为 0.032 和 0.026), 到 100H 时分别为 3.78% 和 3.16%。

表 3 拟合方程参数

Table 3 Parameters of fitting equation				
y=ax+b				
	含水量/%	直线斜率 a	截距 b	R <sup>2</sup>
籼米淀粉	1.05	0.025	0.471	0.997
	3.50	0.031	0.444	0.998
	6.02	0.028	0.503	0.994
	8.41	0.026	0.432	0.992
	11.05	0.019	0.552	0.997
粳米淀粉	0.95	0.023	0.445	0.994
	3.51	0.028	0.567	0.999
	6.16	0.032	0.628	0.998
	8.56	0.026	0.538	0.999
糯米淀粉	10.90	0.020	0.504	0.992
	1.20	0.020	0.537	0.999
	3.45	0.025	0.523	0.998
	6.11	0.026	0.516	0.995
	8.51	0.025	0.492	0.997
	11.22	0.017	0.483	0.993

注: y 表示机械活化大米淀粉的还原力; x 表示机械活化时间。

## 2.6 机械活化过程中含水量对大米淀粉 BV 的影响

BV 可用来反映淀粉分子与碘的结合能力。直链淀粉的双螺旋结构与碘的结合能力强, 呈现蓝色; 支链淀粉的外链也呈现双螺旋结构, 但其双螺旋结构的链长较直链淀粉短的多, 与碘结合能力弱, 呈现紫色。当双螺旋链中葡萄糖单元小于 10 后, 即淀粉不与碘结合, BV 为 0。

由图 6 可知, 随着机械活化时间的延长, 籼米淀粉和粳米淀粉的 BV 几乎呈直线下降趋势, 采用线性方程  $Y=AX+B$  ( $Y$  表示 BV;  $X$  表示机械活化时间) 模拟, 得到模拟方程分别为: 籼米淀粉 1.05%:  $Y=-3.139 \times 10^{-3}X+0.656$ ,  $R^2=0.993$ ; 籼米淀粉 3.50%:  $Y=-3.931 \times 10^{-3}X+0.644$ ,  $R^2=0.987$ ; 籼米淀粉 6.02%:  $Y=-3.803 \times 10^{-3}X+0.667$ ,  $R^2=0.997$ ; 籼米淀粉 8.41%:  $Y=-3.781 \times 10^{-3}X+0.673$ ,  $R^2=0.999$ ; 籼米淀粉 11.05%:  $Y=-2.976 \times 10^{-3}X+0.671$ ,  $R^2=0.998$ ; 粳米淀粉 0.95%:

$Y=-1.592 \times 10^{-3}X+0.598$ ,  $R^2=0.988$ ; 粳米淀粉 3.51%:  $Y=-2.588 \times 10^{-3}X+0.598$ ,  $R^2=0.998$ ; 粳米淀粉 6.16%:  $Y=-3.076 \times 10^{-3}X+0.587$ ,  $R^2=0.989$ ; 粳米淀粉 8.56%:  $Y=-2.592 \times 10^{-3}X+0.596$ ,  $R^2=0.994$ ; 粳米淀粉 10.90%:  $Y=-2.412 \times 10^{-3}X+0.599$ ,  $R^2=0.997$ 。相对下降速率 (直线斜率的绝对值与 0H 的 BV 的比值) 以糯米淀粉的 BV 较快, 原因是糯米淀粉几乎是全支链淀粉, 分子量较大, 在研磨过程中易断裂。籼米淀粉和粳米淀粉中含有 20% 左右的直链淀粉, 与碘结合显示蓝色, 掩盖了支链淀粉的紫色, 因此籼米淀粉和粳米淀粉的 BV 主要反映的是直链淀粉与碘的结合情况。

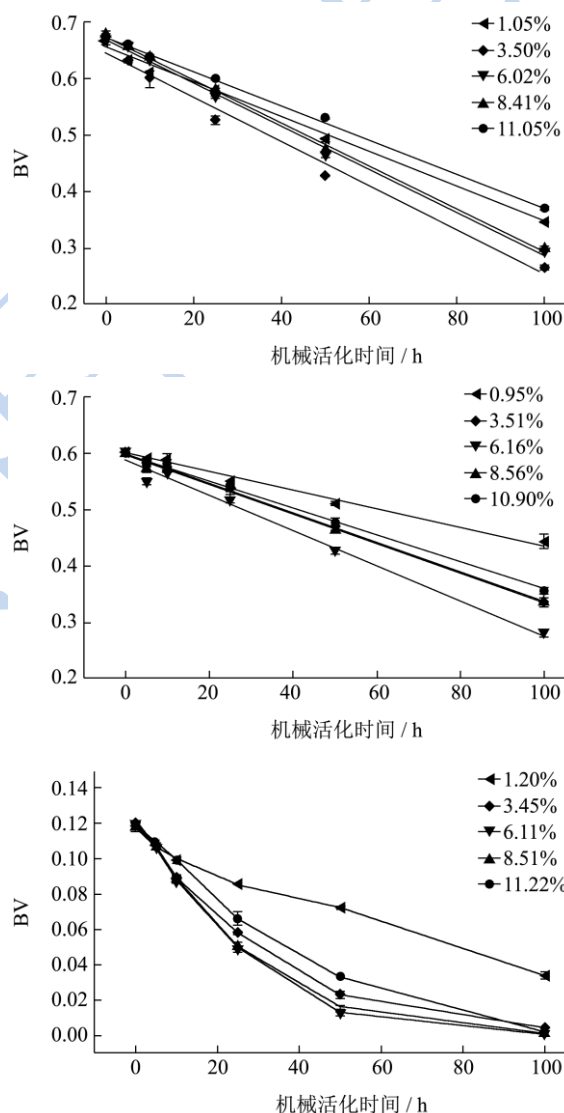


图 6 机械活化大米淀粉的 BV

Fig. 6 BV of mechanical activated rice starch

由图 6 可知, 籼米淀粉的 BV 在含水量为 3.50% 左右时随机械活化时间的延长下降最快, 粳米淀粉和糯米淀粉的 BV 以含水量为 6.00% 左右时下降最快, 其中含水量为 8.51% 和 6.11% 时糯米淀粉的 BV 的差异不显著 ( $P>0.05$ ), 三种类型的大米淀粉均在含水量

1.00%左右时 BV 减小最慢。对糯米淀粉,当研磨 100H 后含水量 11.00%和 6.00%左右的淀粉 BV 接近于 0,说明,此时支链淀粉的具有螺旋结构的外链基本消失。

由于还原力和 BV 除了与淀粉的断裂以外,还与断裂后淀粉的分子结构有关,因此其含水量的影响与其它理化性质有些差异,这一方面有待进一步的研究。

### 3 结论

随着机械活化时间的延长,淀粉的糊化度、冷水溶解率、糊透明度、还原力增大, BV 减小。当淀粉含水量为 6.0%~8.5%左右时,大米淀粉易受机械力的影响,导致大米淀粉的糊化度、冷水溶解率、糊透明度、还原力和 BV 的变化也较大(除籼米淀粉的还原力和 BV 在含水量 3.50%时变化最大以外)。这是由于含水量在 6.0%~8.5%左右时,淀粉颗粒易受机械力的影响,淀粉的分子量的减小速度较快。大米淀粉在含水量为 6.0%~8.5%左右时最易受机械力的影响。因此,大米淀粉机械活化时存在最适的含水量范围。当淀粉含水量为 6.0%~8.5%左右时,其结构特性和理化特性受机械力的影响最大,活化效果最好,此范围为机械活化大米淀粉最适含水量范围。

### 参考文献

- [1] Huang Zu-qiang, Lu Jian-ping, Li Xuan-Hai, et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 128-135
- [2] Zhang Zheng-mao, Zhao Si-ming, Xiong Shan-bai. Morphology and physicochemical properties of mechanically activated rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(2): 341-348
- [3] Tamaki S, Hisamatsu M, Teranishi K, et al Structural change of potato starch granules by ball-mill treatment [J]. Starch/Stärke, 1997, 49(11): 342-348
- [4] Sanguanpong V, Chotineerant S, Piyachomkwan K, et al. Preparation and structural properties of small-particle cassava starch [J]. Journal of Science of Food And Agriculture, 2003, 83(8), 760-768
- [5] Jane J, Shen L, Wang L, et al. Preparation and properties of small-particle corn starch [J]. Cereal Chemistry, 1992, 69 (3): 280-283
- [6] 胡飞,陈玲,李琳.马铃薯淀粉颗粒在微细化过程中结晶结构的变化[J].精细化工,2002,19(2):114-117  
HU Fei, CHEN Ling, LI Lin. Konjac variation of crystal structure of potato starch in the process of micronization milling [J]. Fine Chemicals. 2002, 19(2): 114-117
- [7] Devi A F, Fibrianto K, Torley P J, et al. Physical properties of cryomilled rice starch [J]. Journal of Cereal Science, 2009, 49(2): 278-284
- [8] Che Li-ming, Li Dong, Wang Li-jun, et al. Micronization and hydrophobic modification of cassava starch [J]. International Journal of Food Properties, 2007, 10(3): 527-536
- [9] 陈渊,黄祖强,谢祖芳,等.机械活化醋酸酯淀粉的制备及其生物降解塑料膜性能[J].农业工程学报,2011,27(5):298-304  
CHEN Yuan, HUANG Zu-qiang, XIE Zu-fang, et al. Preparation of mechanical activated starch acetate and performance research of the biodegradable plastic films [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(5): 298-304
- [10] Zhang Zheng-mao, Zhao Si-ming, Xiong Shan-bai. Molecular properties of octenyl succinic esters of mechanically activated indica rice starch [J]. Starch/Stärke, 2013, 65(5/6): 453-460
- [11] Zhang Zheng-mao, Zhao Si-ming, Xiong Shan-bai. Synthesis of octenyl succinic derivative of mechanically activated indica rice starch [J]. Starch/Stärke, 2010, 62(2): 78-85
- [12] 杨家添,陈渊,朱万仁,等.交联酯化机械活化玉米复合变性淀粉的制备及其性能研究[J].食品与发酵工业, 2012, 38(6): 80-86  
YANG Jia-tian, CHEN Yuan. ZHU Wang-ren, et al. Preparation and properties of cross-linking and esterifying pregelatinization starch of mechanical activated maize starch [J]. Food and Fermentation Industries, 2012, 38(6): 80-86
- [13] 付中华,薛晓金,田素芳.糊化度的测定方法[J].粮食流通技术,2004,3:27-29  
Fu Zhong-hua, Xue Xiao-jin, Tian Su-fang. Determination method of gelatinization degree [J]. Grain Distribution Technology, 2004, 3: 27-29
- [14] Kowittaya C, Lumdubwong N. Molecular weight, chain profile of rice amylopectin and starch pasting properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 108(8): 216-223