

黄变对大米流变特性以及内部结构的影响

肖悦¹, 刘敏¹, 刘金光¹, 孙辉², 张志平³, 周中凯^{1,*}

(1.天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 2.国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037;

3.广东环境保护工程职业学院食品工程系, 广东 佛山 528216)

摘要: 本实验通过测定黄变前后大米的流变性能以及热特性、黏度和结构, 研究黄变前后大米内部结构的差异性。结果表明, 黄变米的总色差降低, 直链淀粉质量分数升高, 支链淀粉质量分数、蛋白质量分数以及脂肪质量分数降低, 糊化温度升高, 黏度及崩解值降低, 流变学特性分析结果表明黄变后大米的储能模量和损耗模量相应降低, 颗粒分子间缔合、排列紧密, 流动性和耐剪切性增强, 触变环面积减小, 表现出明显的非牛顿流体特征。大米的傅里叶变换红外光谱无明显差异, 但黄变米在 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,022\text{ cm}^{-1}$ 处峰强度比值增加, 说明黄变会使大米内部短程有序结构含量增加。通过研究黄变前后大米内部结构的差异性, 有助于建立黄变预警机制以及黄变米的工业应用。

关键词: 大米; 黄变; 流变特性; 分子结构; 淀粉

Effect of Postharvest Yellowing on Rheological Properties and Internal Structure of Rice

XIAO Yue¹, LIU Min¹, LIU Jinguang¹, SUN Hui², ZHANG Zhiping³, ZHOU Zhongkai^{1,*}

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China;

3. Department of Food Engineering, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China)

Abstract: In the present study, postharvest yellowing rice (PHY) and normal rice flours were evaluated by measuring their rheological, thermal, viscosity and structure properties and the differences in their internal structure were investigated. The results showed that a decrease in total color difference, increase in the content of amylopectin, decrease in the contents of amylopectin, protein and lipid, elevation in gelatinization temperature, and reduction in viscosity and breakdown value were found in PHY as compared to normal rice flour. The rheological properties indicated that the storage modulus and loss modulus of PHY decreased relative to the control, and the molecules were closely arranged, along with enhanced fluidity and shear resistance, and reduced thixotropic loop area, suggesting that PHY had distinct non-Newtonian fluid characteristics. There was no significant difference between the infrared spectra of PHY and normal rice except that the peak intensity of PHY at $1\,047$ and $1\,022\text{ cm}^{-1}$ was increased when compared with normal rice, which indicated that postharvest yellowing will increase the short-range ordered structure of rice. Exploring the differences in internal structure and rheological properties between PHY and normal rice will be helpful to establish a rice yellowing early warning system and extend the application of postharvest yellowing rice.

Keywords: rice; postharvest yellowing; rheological properties; molecular structure; starch

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190611-118

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 11-0022-06

引文格式:

肖悦, 刘敏, 刘金光, 等. 黄变对大米流变特性以及内部结构的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 22-27. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190611-118. <http://www.spkx.net.cn>

XIAO Yue, LIU Min, LIU Jinguang, et al. Effect of postharvest yellowing on rheological properties and internal structure of rice[J]. Food Science, 2020, 41(11): 22-27. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190611-118. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2019-06-11

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2016YFD0400104-4)

第一作者简介: 肖悦 (1995—) (ORCID: 0000-0002-0760-2704), 女, 硕士研究生, 研究方向为粮油科学与工程。

E-mail: 18763826631@163.com

*通信作者简介: 周中凯 (1964—) (ORCID: 0000-0002-1595-0039), 男, 教授, 博士, 研究方向为谷物科学与营养。

E-mail: zkzhou@tust.edu.cn

稻谷在世界范围内被广泛种植,有超过60%的人口以稻谷作为主粮^[1],稻谷也是我国第一大粮食作物,是口粮中最主要的消费品种;我国稻谷每年生产量很大,在谷物中占30%以上。稻谷在高温高湿的环境中储藏时,其籽粒容易局部或整体变为黄色、浅黄色或灰橙色,将该现象称为稻谷采后黄变。稻谷黄变是一个世界范围的问题,它会导致稻米的品质和营养功能下降,从而降低稻米的经济价值^[2]。影响稻谷黄变的因素很多,其中,水分和温度是主要因素,而氧气和二氧化碳浓度对黄变几乎没有影响^[3],当水稻处于高温高湿环境时容易发生黄变^[4],真菌一般不直接引起黄变;然而,在潮湿条件下的真菌(和其他微生物)呼吸作用可以导致温度升高,从而间接导致大米黄变^[5];稻谷黄变之后,与正常米相比,黄变米的水分和蛋白质含量变化不明显,表观直链淀粉含量提高,在糊化过程中峰值黏度及峰值凝胶化温度上升^[6];宋永令等^[6]建立了黄变速率预测的数学模型,并针对不同地区和季节提出了相应的稻谷黄变预防措施。目前,国外学者已经研究了低黄变率大米育种的诱导以及胚乳黄变的突变基因,但从食品凝胶角度解释黄变米特性的研究较少。流变学是力学的一个分支,了解流体的流动类型可以进一步明确食品的组分、内部结构和分子形态等方面性能^[7],本实验选用两个品种的正常米以及黄变米,通过热力学性质和流变特性的分析,研究黄变米与正常米之间的结构差异,进一步揭示稻谷黄变的机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本实验选用2个品种的稻谷(太湖糯米、嘉花粳米),每个品种包括黄变米和正常米,均由江苏省无锡市国家粮食储备库提供。

直链淀粉、支链淀粉 上海阿拉丁试剂有限公司;氯化钠、石油醚 天津江天化工有限公司;碘化钾、碘 天津泰进有限公司。

1.2 仪器与设备

高速多功能磨粉粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司;DSC 3差示扫描量热仪 瑞士梅特勒托利多公司;快速黏度分析仪 澳大利亚Newport Scientific公司;哈克红外流变联用仪 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;CS-580A分光测色仪 上海坤舆实业有限公司;紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

正常米以及黄变米处理:用高速多功能磨粉粉碎机打磨成粉,每个样品打磨30 s,每10 s暂停一次,每次暂停后待粉碎机外壁降到室温再进行打磨,以防温度过高导

致大米中的淀粉糊化;打磨之后的大米粉不过筛,放入密封袋中标号储藏,保存并备用。

1.3.2 基本化学成分测定

水分质量分数测定:参照GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》中常压恒温烘干法。蛋白质量分数测定:参照GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》中分光光度法。脂肪质量分数测定:参照GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》中索氏抽提法。直链淀粉质量分数测定:参照NY/T 2639—2014《稻米直链淀粉的测定 分光光度法》。支链淀粉质量分数测定:参照DB32/T 2265—2012《鲜食玉米中直链淀粉和支链淀粉含量的测定 双波长分光光度法》。

1.3.3 差示扫描量热分析

参考张秀^[8]的方法并略作调整,准确称取4 mg样品,置于差示扫描量热仪铝质坩埚中,使用移液枪加10 μ L蒸馏水并混合均匀,加盖后使用压片机压片,之后密封保存,放置于室温下进行平衡(8 h)。将平衡好的样品置于差示扫描量热仪内置盘中,以空坩埚为空白对照,由25 $^{\circ}$ C加热至120 $^{\circ}$ C,加热速率为10 $^{\circ}$ C/min。测试结束后,通过差示扫描量热仪自带处理软件对曲线进行分析处理,得到焓变值 ΔH 、起始温度 T_0 、峰值温度 T_p 和终止温度 T_c 。

1.3.4 快速黏度分析

采用郑排云^[9]的方法进行操作,准确称取3 g样品置于铝质瓶中,加入25 mL蒸馏水,使其混合均匀,添加搅拌机后置于快速黏度分析仪中进行测定,测定结束后得到峰值黏度、谷值黏度、崩解值、最终黏度、回生值、峰值时间和糊化温度共7个指标。

1.3.5 流变特性的测定

利用快速黏度分析仪制样,所得的样品待降到室温后立即进行动态与静态流变特性的测定。

1.3.5.1 动态黏弹性测定

取少量大米淀粉糊放置于测试平台上,选择直径为35 mm的平板磨具,扫描程序选择扫描幅度,刮去多余样品,涂上硅油以防止样品中的水分流失,加盖。设定红外流变联用仪温度为25 $^{\circ}$ C,角频率为10 rad/s,进行振幅扫描,确定样品的线性黏弹区^[10];在线性黏弹区内设定扫描应变为0.5%,间隙为0.1 mm,设置测量温度25 $^{\circ}$ C,测定频率范围1~1 000 rad/s,测量样品储能模量(G')、损耗模量(G'')随振荡频率增加的变化情况。

1.3.5.2 静态流变特性测定(触变性)

按照1.3.5.1节的步骤加样品。设置红外流变联用仪测定温度25 $^{\circ}$ C,测定剪切速率分别在3 min从0~300 s^{-1} 递增,再从300~0 s^{-1} 递减,过程中样品剪切应力随着剪切速率的变化而变化的情况,设置程序为连续,中间不间断^[11]。

1.3.5.3 剪切稀化分析

按照1.3.5.1节的步骤加样品, 设置红外流变联用仪温度恒定25℃不变, 测定表观黏度随剪切速率从0~120 s⁻¹过程中的变化。采用Herschel-Bulkley模型^[12]对流变模型进行拟合分析: 上行线和下行线围成的滞后回路进行模型拟合分析, 相关系数 R^2 表示方程的拟合精度, 方程如下式所示。

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$$

式中: τ 为剪切应力/Pa; τ_0 为屈服应力/Pa; K 为稠度系数/(Pa·sⁿ); $\dot{\gamma}$ 为剪切速率/s⁻¹; n 为流动特征指数, 表示液体偏离牛顿流体的程度。

1.3.6 傅里叶变换红外光谱分析

准确称取1 mg样品于玛瑙研钵中, 加入120~150 mg固体溴化钾, 在短时间内研磨至样品紧贴研钵内侧壁, 随后立刻压片(30 s), 放入仪器中进行扫描分析^[13], 扫描范围是4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为4 cm⁻¹, 扫描次数为16。测试得到不同样品的红外光谱, 采用Nicolet Omnic红外光谱软件进行分析。对波数在1 200~800 cm⁻¹区域的谱图进行傅里叶去卷积处理, 得到不同样品之间羰基官能团的变化以及波数在1 047、1 022、995 cm⁻¹峰的强度。

1.3.7 色差分析

目前最常用表示颜色的方法是 $L^*a^*b^*$ 色空间法, L^* 值代表明暗程度, 在0~100之间, 值越小表示样品越暗, a^* 值为-80~100之间, a^* 值为正表示颜色偏红, 为负表示颜色偏绿, b^* 值在-80~70之间变化, b^* 值为正代表颜色略偏黄, 为负代表颜色略偏蓝^[14]。

色差仪不仅可以用来测试可流动粉状样品的白度, 更能对面制成品的表面白度、亮度以及内部结构的白度、光泽性等给予客观的量化评价, 通过综合分析 L^* 、 a^* 、 b^* 值, 能全面反映出面条、馒头、面包、面片等食品表面色度或内部组织所存在的偏差, 从而更精确地比较不同样品之间的色差^[15]。总色差 ΔE 的计算采用孙向东等^[16]的方法。

1.4 数据处理与分析

实验数据采用SPSS 19.0软件进行计算, 以平均值±标准差表示。采用Origin 9.0软件作图。

2 结果与分析

2.1 样品的色差分析结果

由表1可以看出, 所有样品偏黄色、绿色, 黄变米相对于正常米来讲, 4项指标均降低, 黄变米的亮度显然比正常米低, 即黄变米色度比较暗, 且总色差值相对正常

米较低, 从感官上分析, 正常米白中透黄, 绿度适中, 比黄变米颜色好。

表1 4个样品的色差分析
Table 1 Color differences of four rice samples

| 指标 | 糯米 | 糯米黄变米 | 粳米 | 粳米黄变米 |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| L^* | 68.82±1.30 | 64.42±1.06 | 76.90±0.66 | 71.63±2.06 |
| a^* | -3.78±0.90 | -0.15±0.06 | -0.94±0.12 | -0.42±0.09 |
| b^* | 9.65±0.85 | 9.31±0.86 | 9.74±0.47 | 9.57±0.79 |
| ΔE | 69.59±1.29 | 65.09±0.81 | 77.51±1.26 | 72.29±1.18 |

2.2 基本化学成分分析结果

表2 4个样品的基本化学成分
Table 2 Chemical composition of four rice samples

| 指标 | 糯米 | 糯米黄变米 | 粳米 | 粳米黄变米 |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| 水分质量分数/% | 10.86±0.96 | 11.43±0.87 | 11.43±0.92 | 11.46±0.67 |
| 蛋白质量分数/% | 7.86±0.35 | 6.43±0.48 | 7.32±1.25 | 6.10±0.08 |
| 脂肪质量分数/% | 0.30±0.07 | 0.16±0.03 | 0.79±0.03 | 0.63±0.09 |
| 直链淀粉质量分数/% | 2.85±0.34 | 3.57±0.24 | 25.13±2.81 | 33.72±1.34 |
| 支链淀粉质量分数/% | 67.15±1.47 | 56.43±1.29 | 43.02±3.57 | 21.28±0.92 |

由表2可知, 与正常米相比, 黄变米的水分质量分数较高, 蛋白质与脂肪质量分数较低, 直链淀粉质量分数较高, 支链淀粉质量分数较低, 粳米黄变米与正常粳米的水分质量分数相当; 黄变是在稻谷储藏过程中产生的, 在此过程中, 脱支酶的活性不会衰减^[17], α -淀粉酶、 β -淀粉酶也会一直作用于淀粉中, 从而导致支链淀粉含量下降; 当脱支酶作用于 α -1,6-糖苷键时, 使得支链淀粉脱支, 从而导致直链淀粉含量上升。蛋白质与脂肪黄变后含量有降低趋势, 推测这些变化可能由于黄变导致蛋白质与脂肪内部的结构性质发生改变, 在储藏过程中, 蛋白质中的二硫键与其他活性基团形成更大的蛋白质分子, 导致蛋白含量降低, 而脂肪被氧化导致含量降低。

2.3 差示扫描量热分析结果

表3 不同品种正常大米与黄变米的热力学性质变化
Table 3 Thermodynamic properties of normal rice and PHY

| 样品 | ΔH (J/g) | T_g /℃ | T_p /℃ | T_c /℃ |
|-------|------------------|------------|------------|------------|
| 糯米 | 10.64±1.29 | 61.28±0.34 | 68.83±0.25 | 77.94±0.44 |
| 糯米黄变米 | 9.00±0.71 | 62.30±0.47 | 69.70±0.39 | 78.76±0.62 |
| 粳米 | 7.84±1.37 | 57.97±0.36 | 64.79±0.09 | 71.96±0.41 |
| 粳米黄变米 | 8.16±0.68 | 59.54±0.31 | 67.54±0.31 | 74.63±0.44 |

由表3可知, 稻谷的黄变过程会导致正常米 T_g 、 T_p 和 T_c 升高, 糯米 ΔH 降低, 粳米黄变米与正常米间 ΔH 差异不明显, 黄变米的 T_p 相对于各自正常米 T_p 均出现偏移现象; Chung等^[18]提出, 糊化温度和水溶性与直链淀粉含量呈显著正相关, 与支链淀粉短支链呈显著负相关, 由2.2节结果可知, 与正常米相比, 黄变米直链淀粉含量增加, 支链淀粉含量下降。邱明发^[19]、王毅^[20]等研究了大米陈化过程中理化性质的变化, 结果表明陈米的总淀粉含量

降低,直链淀粉含量增加,支链淀粉含量下降,这与本研究结果相似,但不能说明两者为同一过程。

2.4 快速黏度分析结果

表4 不同品种正常米与黄变米的黏度变化

Table 4 Viscosity of different varieties of normal rice and PHY

| 样品 | 峰值黏度/cP | 谷值黏度/cP | 崩解值/cP | 最终黏度/cP | 回生值/cP |
|-------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 糯米 | 2 123.00±29.70 | 1 183.00±29.70 | 940.00±59.40 | 1 500.00±99.70 | 517.00±153.44 |
| 糯米黄变米 | 1 339.00±9.19 | 617.00±36.06 | 721.00±45.25 | 795.00±26.87 | 118.00±9.19 |
| 粳米 | 2 976.00±85.56 | 1 906.00±185.97 | 1 069.00±271.53 | 1 069.00±44.55 | 1 324.00±141.42 |
| 粳米黄变米 | 2 806.00±6.36 | 1 770.00±115.26 | 1 035.00±108.89 | 1 035.00±41.72 | 1 406.00±73.54 |

峰值黏度是指样品充分吸水膨胀,内部淀粉粒相互摩擦而使样品黏度增加到最高黏度,最终黏度是指环境温度下降后,样品外部被直链淀粉和支链淀粉所包围,其自身水分运动变化而使样品黏度再次上升所达到的黏度;峰值黏度、最终黏度较高说明颗粒分子间缔合、交联程度较高,排列紧密,抗剪切力较强^[21-22],崩解值是峰值黏度和谷值黏度之差,反映了淀粉颗粒结构在加热过程中的稳定性,表征淀粉的耐剪切性能,崩解值越大耐剪切性越差;由表4可知,黄变米的峰值黏度、谷值黏度、最终黏度以及崩解值相对于各自的正常米均降低,糯米黄变米回生值比正常米低,粳米黄变米回生值比正常米高,表明黄变米有较高的抵抗膨胀和破裂能力^[23]。回生值是指最终黏度与谷值黏度之间的差值,它表示淀粉糊在冷却过程中,在淀粉分子之间,特别是直链淀粉分子之间发生一些重聚所引起的黏度增加值,该过程中发生了淀粉分子的回生或重排,也称为淀粉的老化^[24]。大米淀粉的回生值不仅取决于直链淀粉含量,还取决于长直链淀粉链含量和整个支链淀粉分子的大小,长直链淀粉链和大支链淀粉分子是峰值黏度和谷值黏度较低的原因^[25];对于未黄变的大米来说,糯米回生值比粳米回生值低很多,这说明糯米本身淀粉内部分子结构不易退化与聚集;黄变之后糯米的回生值比正常米低,粳米比正常米高,说明黄变过程改变了大米的抗剪切性与内部分子结构,使糯米不易聚集,粳米之间易聚集,同时,黄变也降低了大米的长直链淀粉链和大支链淀粉分子含量。

2.5 流变特性分析结果

2.5.1 动态黏弹性分析结果

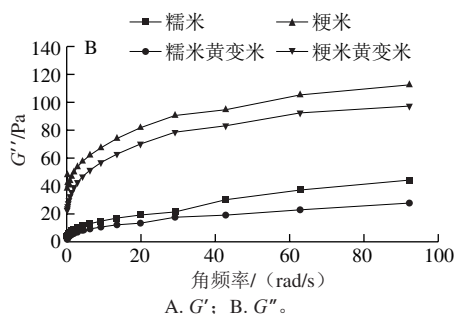
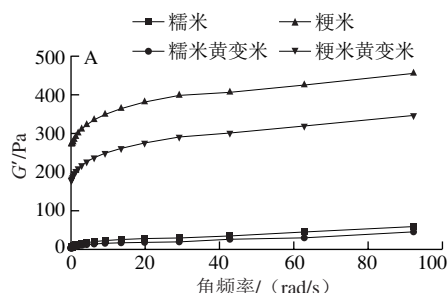


图1 正常大米和黄变米动态流变学变化趋势

Fig. 1 Dynamic rheological curves of normal rice and PHY

储能模量和损耗模量都随着角频率的增加而增加,表现出弱凝胶动态流变学特性^[21],储能模量用于表征大米淀粉糊在变形过程中由于弹性变形引起的能量储存,它反映了淀粉糊在变形后恢复其原始形状的能力^[26-27],对应着凝胶体的刚度和弹性,储能模量的增加与特定淀粉类型的糊化程度成反比^[28-29];损耗模量用于表征大米淀粉糊由于黏性变形(不可逆)而形变时的能量损失,反映了淀粉糊抵抗流动的能力,对应凝胶体的黏度和流动。由图1可见,糯米和粳米黄变米的储能模量和损耗模量均比对应的正常米低,在相同的角频率下,每个样品的储能模量都比损耗模量大,这说明两个品种黄变米的凝胶强度变弱,恢复其原始形状的能力增强,抵抗流动的能力增强,黏度降低,这与大米结构的改变密不可分;丁文平等^[30]提出淀粉中过高的脂类含量会使淀粉凝胶强度降低,黄变过程中大米的脂肪含量降低,减少了与直链淀粉形成配合物的比例,从而在降低大米的柔韧性、强度和硬度的同时,抑制了由于储藏期间米粒结构的变化而形成连续的网络结构,从而减弱了淀粉形成的凝胶网络。

2.5.2 静态流变特性(触变性)分析结果

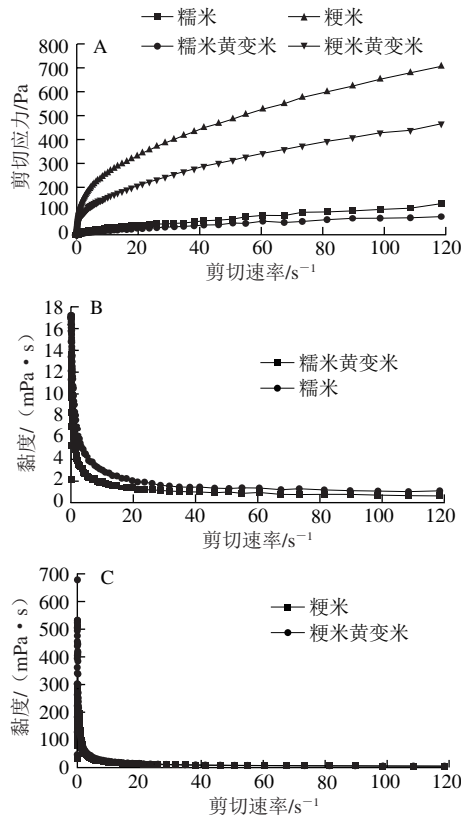
表5 正常大米和黄变米的触变性环状面积

Table 5 Thixotropic loop areas of normal rice and PHY

| 样品 | 上行线面积/(Pa/s) | 下行线面积/(Pa/s) | 触变环面积/(Pa/s) |
|-------|--------------|--------------|--------------|
| 糯米 | 59 280 | 51 910 | 7 376 |
| 糯米黄变米 | 30 630 | 29 510 | 1 118 |
| 粳米 | 128 700 | 84 180 | 44 570 |
| 粳米黄变米 | 116 100 | 79 260 | 36 790 |

大米淀粉糊的剪切应力随着剪切速率从0提升至 300 s^{-1} 以及从 300 s^{-1} 降低至0这两个过程形成一个“滞后环”,剪切速率从0提升至 300 s^{-1} 所经历的流变曲线叫上行线,从 300 s^{-1} 降低至0所经历的流变曲线叫下行线,环的面积大小代表淀粉糊受破坏的程度。触变性的不同表现为黏度恢复的快慢和程度,“滞后面积”越大,说明受到的破坏程度越大,同时较难恢复到原来的状态^[31-32]。由表5可知,黄变大幅削弱了大米的触变性能,使黄变后的大米易被剪切,易恢复。这与2.4节黏度特性和2.5.1节动态流变特性的结果一致。

2.5.3 剪切稀化分析结果



A.大米剪切应力随剪切速率变化; B.糯米黏度随剪切速率变化; C.粳米黏度随剪切速率变化。

图2 正常大米和黄变米的静态流变特性

Fig. 2 Rheological properties of normal rice and PHY

表6 正常大米与黄变米淀粉糊流变曲线的Herschel-Bulkley模型拟合参数
Table 6 Herschel-Bulkley parameters for rheological curves of normal rice and PHY starch pastes

| 样品 | 屈服应力 τ_0 /Pa | 稠度系数 K /($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$) | 流动特征指数 n | 相关系数 R^2 |
|-------|-------------------|--|------------|------------|
| 糯米 | 0.795 2 | 6.87 | 0.597 5 | 0.996 5 |
| 糯米黄变米 | 0.247 2 | 4.778 | 0.584 1 | 0.998 3 |
| 粳米 | -11.58 | 118.1 | 0.371 2 | 0.998 3 |
| 粳米黄变米 | -2.863 | 66.31 | 0.402 0 | 0.998 4 |

从图2A可以看出,所有样品的流变曲线均经过原点且不同程度地凸向剪切应力轴,由此可以判断其均属于非牛顿流体,随着剪切速率的逐渐增加,淀粉凝胶的剪切应力逐渐增加,表明大米淀粉凝胶具有假塑性^[10],且均呈现剪切稀化,这是因为大米淀粉中的分子链相互缠绕,当受到剪切应力作用时,缠绕的分子链被拉长或切断,分子或质点沿流动方向排列成线,流层间的剪切应力减小。当剪切速率增大到某一数值后,淀粉分子来不及取向或已经充分取向,表观黏度就达到常数^[12](图2B、C)。从图中还可以观察到,黄变米随着剪切速率的增加,其所需要的剪切应力相比正常米小,且粳

米尤为明显,这是由于黄变导致淀粉糊形成了较弱的网络结构,随着剪切速率的增加,其凝胶结构的韧性增加,淀粉分子呈有序化排列,故所需要的剪切应力相比于正常米呈降低趋势。

由表6可知,流变曲线经过Herschel-Bulkley模型的拟合之后,样品的决定系数 R^2 在0.996 5~0.998 4之间,表明拟合方程与曲线有较好的相关性。屈服应力 τ_0 表示当流体发生流变时所需要的力,稠度系数 K 表示凝胶的黏稠程度,黄变导致大米的屈服应力和黏稠度降低,即黄变米淀粉糊的流动性比正常米强,这可能是由于大米在黄变过程中,其内部直链淀粉的不稳定性使非结晶区以及结晶区重新排列,同时,直链淀粉的浸出受到抑制;或者是在储藏过程中大米内部形成了一些淀粉-脂肪复合物,使得大米结构更加稳定,不易收到外力的破坏,所以在受到持续剪切力时,表现出规律而稳定的流动性。

2.6 傅里叶变换红外光谱分析结果

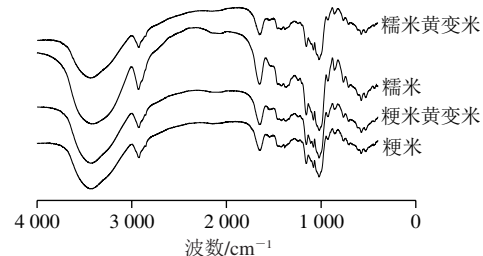


图3 不同大米样品的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra of different rice samples

表7 不同大米样品的傅里叶变换红外光谱吸收峰强度
Table 7 Fourier transform infrared spectral absorption peak intensity of different rice samples

| 样品 | $I_{995\text{ cm}^{-1}}$ | $I_{1022\text{ cm}^{-1}}$ | $I_{1047\text{ cm}^{-1}}$ | $I_{1047\text{ cm}^{-1}}/I_{1022\text{ cm}^{-1}}$ | $I_{1022\text{ cm}^{-1}}/I_{995\text{ cm}^{-1}}$ |
|-------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---|--|
| 糯米 | 1.72 | 2.79 | 0.40 | 0.14 | 1.62 |
| 糯米黄变米 | 2.73 | 0.16 | 3.69 | 23.67 | 0.06 |
| 粳米 | 0.64 | 1.09 | 0.16 | 0.15 | 1.71 |
| 粳米黄变米 | 0.78 | 1.43 | 0.09 | 0.06 | 1.83 |

傅里叶变换红外光谱变化可分为吸收峰变窄和特定波段吸收峰强度的变化。吸收峰变窄是由于聚合物的有序化和构象数减少;特定波段吸收峰强度变化是特定构象变化所致,可以此对样品进行定量分析。傅里叶变换红外光谱中不同吸收峰的位置对应着特定的官能团,可定性分析样品中的官能团或化学键^[30]。图3中黄变米与正常米之间的傅里叶变换红外谱图没有明显差异,在3 385 cm⁻¹处的宽吸收峰归因于—OH的伸缩振动,1 250 cm⁻¹处的吸收峰对应—OH的弯曲振动^[19],1 640~1 820 cm⁻¹处为羰基强烈的吸收峰,1 047 cm⁻¹处的吸收峰是淀粉在结晶区的特征吸收峰,1 022 cm⁻¹处的吸收峰是淀粉无定形区的结构特征吸收峰,因此 $I_{1047\text{ cm}^{-1}}/I_{1022\text{ cm}^{-1}}$ 峰强度比值常用来分析不同淀粉样品的结

构以及构象,该比值愈大说明淀粉有序排列程度愈高,微晶的长程有序性强^[33-34]。 $I_{1\ 022\text{ cm}^{-1}}/I_{995\text{ cm}^{-1}}$ 表示双螺旋的短程有序结构,表7中黄变米 $I_{1\ 047\text{ cm}^{-1}}/I_{1\ 022\text{ cm}^{-1}}$ 比正常米高, $I_{1\ 022\text{ cm}^{-1}}/I_{995\text{ cm}^{-1}}$ 差异不明显,说明黄变使大米内部分子结构的微晶有序性提高,这与2.5.3节剪切稀化分析结果一致。大米在黄变之后,内部直链淀粉含量升高,由于直链淀粉的不稳定性、游动性较强,所以导致无定形区以及结晶区重排,使大米内部的短程有序性升高。

3 结 论

大米黄变后颜色变暗,偏绿、黄色方向,总色差值比正常大米低;其内部的蛋白质、脂肪质量分数降低,直链淀粉质量分数升高,支链淀粉质量分数降低。差示扫描量热分析结果显示黄变米的起始温度、峰值温度以及终止温度升高,即黄变之后的大米较难糊化;同时,黄变米黏度性质降低,崩解值降低,颗粒分子间缔合、交联程度较大,排列紧密,耐剪切性增加;黄变米的流变特性明显不同,其储能模量与损耗模量明显降低,触变面积明显减小,表现出明显的非牛顿流体的特征,且黄变米具有较强的恢复能力与抵抗外力破坏的能力。

通过傅里叶变换红外光谱可观察到,大米在黄变之后的官能团无明显变化,但 $I_{1\ 047\text{ cm}^{-1}}/I_{1\ 022\text{ cm}^{-1}}$ 升高,表明黄变之后大米内部的结晶区与无定形区的排列与比例相应改变,大米内部的有序性提高,结晶区增多。大米在储藏过程中,由于外界环境的温度、湿度过高,微生物的作用和大米内部的美拉德反应导致大米黄变,黄变后内部分子结构发生变化,直链淀粉含量上升是导致结构变化的主要原因之一,有部分分子在分子之间以及分子内部发生了结晶区的重排,使其凝胶的韧性增强;虽然黄变米外观上与陈化米的形态相似,但内部结构与成分不一定发生劣变,且大米黄变与陈化不一定是相同过程,很有可能是协同过程。黄变米虽然不可食用,但在工业应用上并非毫无用处,在此方面的应用研究应加以重视。

参考文献:

- [1] PARK C E, KIM Y S, PARK K J, et al. Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperature[J]. Journal of Stored Products Research, 2012, 48: 25-29. DOI:10.1016/j.jspr.2011.08.005.
- [2] BELEFANT-MILLER H. Induced postharvest yellowing in Southern U.S. rice cultivars[J]. Cereal Chemistry, 2009, 86(1): 67-69. DOI:10.1094/CHEM-86-1-0067.
- [3] BELEFANT-MILLER H, KAY M, LEE F, et al. Small-scale induction of postharvest yellowing of rice endosperm[J]. Cereal Chemistry, 2005, 82(6): 721-726. DOI:10.1094/cc-82-0721.
- [4] PHILLIPS S, WIDJAJA S, WALLBRIDGE A, et al. Rice yellowing during post-harvest drying by aeration and during storage[J]. Journal of Stored Products Research, 1988, 24(3): 173-181.
- [5] ROLFE J, KATHLEEN M, BELEFANT-MILLER H. The effect of induced yellowing on the physicochemical properties of specialty rice[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 93(2): 271-275. DOI:10.1002/jsfa.5751.
- [6] 宋永令,孔晨晨,王若兰,等.稻谷黄变研究现状[J].食品工业,2017,38(11): 283-286.
- [7] 李坚斌,李琳,陈玲,等.淀粉糊流变特性研究新进展[J].食品科学,2008,29(11): 689-691. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.11.161.
- [8] 张秀.淀粉DSC热转变过程中分子变化机理[D].天津:天津科技大学,2017: 58-60.
- [9] 郑排云.壳聚糖与淀粉干热交联对复合物性质影响研究[D].天津:天津科技大学,2015: 36-37.
- [10] 郭泽镇,陈洁,曾绍校,等.超高压处理对莲子淀粉糊流变特性的影响[J].中国粮油学报,2014,29(5): 29-35. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2014.05.007.
- [11] 李浩,张浩,赵城彬,等.纤维素和聚葡萄糖对玉米淀粉凝胶糊化及流变特性的影响[J].食品工业,2018,39(8): 59-64.
- [12] 聂卉,张云飞,李坚斌.超声场中马铃薯淀粉糊剪切稀化及触变规律研究[J].食品工业,2019,40(1): 142-146.
- [13] 周中凯,申晓钰,杨蕊.超高压处理对抗性淀粉消化性的影响研究[J].粮食与油脂,2018,31(1): 7-11. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2018.01.003.
- [14] 刘敏,谭书明,张洪礼,等.基于模糊感官评价对大米感官品质分析[J].食品工业科技,2017,38(21): 247-251.
- [15] 师萱,陈娅,符宜道,等.色差计在食品品质检测中的应用[J].食品工业科技,2009,30(5): 373-375.
- [16] 孙向东,王乐凯,任红波,等.色彩色差计在面粉色泽测定上的应用[J].粮油食品科技,2002(2): 31-33. DOI:10.3969/j.issn.1007-7561.2002.02.015.
- [17] 吴伟都,朱慧,王雅琼,等.储存对大米糊化特性的影响研究[J].粮食与食品工业,2015,22(4): 15-18; 22. DOI:10.3969/j.issn.1672-5026.2015.04.003.
- [18] CHUNG H J, LIU Q, LEE L, et al. Relationship between the structure, physicochemical properties and *in vitro* digestibility of rice starches with different amylose contents[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 968-975. DOI:10.1016/j.foodhyd.2010.09.011.
- [19] 邱明发,金铁成,周瑞芳,等.米谷蛋白与淀粉组分在大米陈化过程中的变化[J].中国粮油学报,1998,13(1): 12-15.
- [20] 王毅,罗自生.糙米储藏过程中品质变化研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(3): 767-772. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2010.04.001.
- [21] 曹川,申明玉,许莉,等.3种大米淀粉脱支前后结构及流变特性[J].食品科学,2019,40(21): 88-93. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20181103-034.
- [22] 徐忠,徐巧姣,王胜男,等.不同品种马铃薯淀粉微观结构和热力学性质比较[J].食品工业科技,2017,38(6): 132-136. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2017.06.017.
- [23] SERPIL O, HAMIT K, KEYSER K, et al. Effect of debranching and heat treatments on formation and functional properties of resistant starch from high-amylose corn starches[J]. European Food Research and Technology, 2009, 229(1): 115-125. DOI:10.1007/s00217-009-1032-1.
- [24] COZZOLINO D. The use of the rapid visco analyser (RVA) in breeding and selection of cereals[J]. Journal of Cereal Science, 2016, 70: 282-290. DOI:10.1016/j.jcs.2016.07.003.
- [25] TAO K Y, LI C, YU W W, et al. How amylose molecular fine structure of rice starch affects functional properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 204: 24-31.
- [26] 陈洁,郭泽镇,刘贵珍,等.超声波处理木薯淀粉对其流变特性的影响[J].福建农林大学学报(自然科学版),2013,42(1): 86-92. DOI:10.3969/j.issn.1671-5470.2013.01.017.
- [27] 周显青,彭超,张玉荣,等.压榨型鲜湿米粉条凝胶质构特性及食用品质影响因素的研究[J].食品科学,2017,38(21): 93-99. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201721015.
- [28] WU M, WANG J, GE Q, et al. Rheology and microstructure of myofibrillar protein-starch composite gels: comparison of native and modified starches[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 988-996.
- [29] FAN M C, HU T, ZHAO S M, et al. Gel characteristics and microstructure of fish myofibrillar protein/cassava starch composites[J]. Food Chemistry, 2018, 218: 221-230.
- [30] 丁文平,丁霄霖.大米品种对其淀粉凝胶特性的影响[J].中国粮油学报,2003(3): 17-20. DOI:10.3321/j.issn:1003-0174.2003.03.006.
- [31] SUTHSIRI P, SANTHANEE P, YUREE W, et al. Physicochemical properties of partially debranched waxy rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 71-80. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.12.014.
- [32] EUN H, SU J, JOO Y, et al. Correlation between physicochemical properties of japonica and indica rice starches[J]. Food Science and Technology, 2016, 66: 530-537. DOI:10.1016/j.lwt.2015.11.001.
- [33] WANG S J, WANG J R, ZHANG W, et al. Molecular order and functional properties of starches from three waxy wheat varieties grown in China[J]. Food Chemistry, 2015, 181: 43-50. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.02.065.
- [34] WANG S J, LI C L, YU J L, et al. Phase transition and swelling behavior of different starch granules over a wide range of water content[J]. LWT-Food Science & Technology, 2014, 59(2): 597-604. DOI:10.1016/j.lwt.2014.06.028.