

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.02.014

靳凤芳, 牛丽亚, 曾子聪, 等. 不同种类淀粉与黑米粉复配体系的理化性质和分子结构特性研究[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(2): 106-115.

JIN F F, NIU L Y, ZENG Z C, et al. Research on physicochemical properties and molecular structure of black rice flour mixed with different starches[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(2): 106-115.

不同种类淀粉与黑米粉复配体系的理化性质和分子结构特性研究

靳凤芳, 牛丽亚, 曾子聪, 涂 瑾, 余莉莉, 肖建辉✉

(江西农业大学 食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

摘 要: 为了改善黑米粉的凝胶特性, 分别将绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉与黑米粉进行复配。对复配体系的糊化特性及凝胶质构特性进行测定, 并结合低场核磁共振分析仪、傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射仪进一步分析复配体系的分子结构特性。结果表明: 随着淀粉浓度的增加, 淀粉-黑米粉复配体系的峰值黏度均显著增加, 糊化时间和温度降低。绿豆淀粉和马铃薯淀粉显著增强了复配体系的持水力和膨润力, 马铃薯淀粉和玉米淀粉显著降低了复配体系的溶解度。三种淀粉均可以促进复配体系凝胶网络结构的形成, 改善凝胶的质构特性, 包括凝胶的硬度、弹性、咀嚼性和回复性。此外, 三种淀粉增强了复配体系淀粉链间的氢键相互作用, 降低了凝胶的持水性, 增强了体系的分子短程结构有序性和相对结晶度。上述研究表明, 三种淀粉都可以改善黑米粉凝胶的品质, 且绿豆淀粉的改善效果更佳。

关键词: 淀粉; 黑米粉; 糊化特性; 质构特性; 分子结构

中图分类号: TS213 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)02-0106-10

Research on Physicochemical Properties and Molecular Structure of Black Rice Flour Mixed with Different Starches

JIN Feng-fang, NIU Li-ya, ZENG Zi-cong, TU Jin, YU Li-li, XIAO Jian-hui✉

(School of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China)

Abstract: In order to improve the gel properties of black rice, mung bean starch, potato starch and corn starch were mixed with black rice flour. The pasting properties and texture properties of compounded system, and the molecular structure characteristics of the complex system were tested, and further analyzed by low-field NMR analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results showed that with the increase of starch concentration, the pasting viscosity of the starch-black rice flour complex system increased significantly, while the pasting time and temperature were reduced. Mung bean starch and potato starch significantly enhanced the water holding capacity and swelling capacity of the compound

收稿日期: 2022-09-29

基金项目: 江西省现代农业产业技术体系建设专项 (JXARS-19-4)

Supported by: Earmarked Fund for Jiangxi Agriculture Research System (No. JXARS-19-4)

作者简介: 靳凤芳, 女, 1998 年出生, 硕士, 研究方向为粮油加工研究。E-mail: 2833928410@qq.com.

通讯作者: 肖建辉, 男, 1983 年出生, 博士, 教授, 研究方向为农产品精深加工。E-mail: xiaojh666666@126.com.

system, while potato starch and corn starch significantly reduced the solubility. All three starches promoted the formation of the gel network structure and improved the texture properties of the gel, including the hardness, elasticity, chewiness and resilience of the gel. In addition, the three starches enhanced the hydrogen bond interaction between the starch chains of the compound system, reduced the water holding capacity of the gel, and enhanced the molecular short-range structure order and relative crystallinity of the system. The above research showed that three kinds of starch improved the quality of black rice gel, and mung bean starch had the best improvement effect.

Key words: starch; black rice flour; pasting property; texture; molecular structure characteristic

黑米是一种种植历史悠久的有色稻米,营养成分比普通稻米更丰富且全面^[1-3]。但是,由于其表皮含有大量的果胶和纤维素,质地坚硬,不易于加工和消化吸收,很大程度上限制了黑米资源的开发利用。在实际生产中,为了改善黑米的加工性能,食品加工者通常会对其进行粉碎,并选用适宜的食品添加剂与其复配^[4-5]。

凝胶特性是影响米粉等食品品质的重要因素,常用淀粉的添加是改善食品凝胶特性的重要方法。杨岩等研究发现,大米回生抗性淀粉添加到大米粉中可以改善大米粉凝胶网络结构,提高凝胶的硬度和咀嚼性,从而改善米粉的口感^[6]。Wu 等研究发现,绿豆淀粉与大米粉复配后制作的米粉弹性、硬度和表面光滑度均显著提高^[7]。Jiao 等的研究表明在大米粉中加入适量比例的豌豆淀粉可以改善米粉的质构,降低米粉的蒸煮损失^[8]。因此,将淀粉与黑米粉复配,以改善其加工性能,尤其是凝胶特性,对于扩宽黑米食品的开发利用范围,将是一种有效的途径。但目前尚未见相关研究报道。

不同种类淀粉,由于结构不同,其性能也不同。马铃薯淀粉黏度高、易糊化,淀粉糊稳定性及透明度高,被广泛应用于各类凝胶制品的加工中。玉米淀粉黏度低、颗粒较小、颗粒内部结构紧密,相比于马铃薯淀粉更容易糊化^[9]。与马铃薯淀粉和玉米淀粉相比,绿豆淀粉具有较高的直链淀粉含量,易老化,成膜性强,是制作粉丝、粉条、粉皮的优良原料^[10]。基于此,为改善黑米粉凝胶特性,开发黑米米粉或者黑米粉丝,本研究以黑米粉和绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉为原料,主要探究了不同复配比例下淀粉与黑米

粉的糊化特性、持水性等基本理化性质以及复配凝胶的质构特性和水分分布的变化,采用傅里叶红外光谱和 X 衍射分析技术进一步分析了其影响机理,为淀粉-黑米粉凝胶食品的加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

黑米(总淀粉含量 69.50%,直链淀粉 18.21%,蛋白质含量 7.20%,脂肪含量 2.50%):辽宁省沈阳市信昌粮食贸易有限公司;绿豆淀粉(直链淀粉含量为 26.04%):北京好丽宇工贸有限公司;马铃薯淀粉(直链淀粉含量为 22.49%):内蒙古蒙森农业科技股份有限公司;玉米淀粉(直链淀粉含量为 24.10%):山东恒仁工贸有限公司。

1.2 仪器与设备

圣顺磨粉机:武义海纳电器有限公司;快速黏度分析仪(RVA):瑞典波通仪器公司;TA-XT 质构仪:英国 SMS 有限公司;Micro MIR-25 低场核磁共振分析仪:上海纽迈电子科技有限公司;真空冷冻干燥机:上海田枫实业有限公司;FTIR7000 傅里叶红外变化光谱:美国瓦里安公司;X-射线衍射仪:德国布鲁克 AXS 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 淀粉与黑米粉复配

黑米用磨粉机磨碎并过 100 目筛,得到黑米粉。绿豆淀粉、马铃薯淀粉以及玉米淀粉分别与黑米粉以 0:1、3:10、1:1、10:3 和 1:0 的质量比进行复配,用于后续实验。

1.3.2 糊化特性测定

准确称取 2.3 g 复配粉于样品筒中,并量取

25 mL 蒸馏水, 用搅拌器混合均匀后固定在 RVA 连接器上进行测试。测试程序按照《大米及米粉糊化特性测定 快速粘度仪法》GB/T 24852—2010 进行。

1.3.3 持水力、溶解度和膨润力测定

用 20 mL 蒸馏水配制质量浓度为 5% (w/v) 的复配粉乳液, 在沸水浴中保持 10 min, 以 4 000 ×g 的离心力下离心 10 min。用预先称重的铝盒收集上清液并在 105 °C 的烘箱中干燥至恒重后称重, 沉淀物的质量也被记录。分别按照以下公式计算样品的持水力、溶解度和膨润力^[11]:

$$\text{持水力 } g/g = \frac{\text{糊化后的沉淀物质量} - \text{样品质量}}{\text{样品质量}} \quad (1)$$

$$\text{溶解度 } \% = \frac{\text{上清液烘干后的残留物质量}}{\text{样品质量}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{膨润力 } g/g = \frac{\text{糊化后的沉淀物质量}}{[\text{样品质量} \times 100 - \text{溶解度}]} \times 100 \quad (3)$$

1.3.4 凝胶质构特性测定

用 100 mL 蒸馏水配制质量浓度为 16% (w/v) 的复配粉乳液, 沸水浴保温 20 min 后分装在圆形模具 (直径为 2 cm, 高为 1 cm) 中, 在 4 °C 条件下储藏 24 h。选用配有 P/50 探头的质构分析仪进行测试, 测试条件参考马霞等的方法, 压缩形变为 50%^[12]。

1.3.5 低场核磁共振水分分布测定

凝胶样品采用 21 MHz 低场核磁共振仪进行分析, 淀粉糊样品 (3 g) 移入带螺纹盖的透明玻璃瓶中, 在 4 °C 保存 24 h 后置于 32 °C 环境下进行测试^[13]。

1.3.6 傅里叶红外光谱测定

将 1.3.4 中制备的凝胶样品用真空冷冻干燥机干燥 48 h 后磨碎至 100 目, 用傅里叶红外光谱仪测定, 以 4 cm⁻¹ 的步长在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内进行扫描, 并分析 1 045 cm⁻¹ 和 1 022 cm⁻¹ 处的吸光度比值^[14]。

1.3.7 X-射线衍射测定

取 2 g 1.3.6 中制备的粉末样品用 X-射线衍射图谱测定, 以 2°/min 的速率在 4~40° 范围内扫描, 采用 MDI jade 6.5 软件进行结晶度计算^[15]。

1.4 数据分析

数据结果用平均值±标准差表示, 每个样品测试 3 次。采用 IBM SPSS 22 软件进行单因素实验统计分析, 使用 Duncan 新复极差法进行多重比较分析 ($P < 0.05$), 采用 Origin 2018 进行数据绘图。

2 结果与分析

2.1 糊化特性

淀粉-黑米复配粉的糊化特性可以表征复配体系在温度变化下颗粒的溶胀以及与水分子的相互作用。不同淀粉与黑米粉混合粉的糊化特性参数如表 1 所示。可知, 不同淀粉与黑米粉复配后糊化特性均发生了不同的变化。随着淀粉浓度的增加, 三种淀粉-黑米粉复配体系的峰值黏度均显著增大 ($P < 0.05$)。当绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉与黑米粉的复配比从 0:1 增加至 1:0 时, 复配体系的峰值黏度分别从 744.00 mPa·s 增加到 1 357.33 mPa·s、7 656.33 mPa·s 和 1 550.67 mPa·s。其中, 马铃薯淀粉的峰值黏度最大。研究表明, 马铃薯淀粉中的淀粉链含有较多分支和带电磷酸基团, 糊化过程中淀粉链间会形成无序缠绕以及较强的分子间氢键作用^[9,16]。峰值黏度可以反映亲水性物质在水中溶解的程度, 淀粉-黑米粉复配体系的峰值黏度主要受淀粉颗粒、纤维素溶胀程度的影响。黑米皮层的不溶性纤维素对淀粉颗粒的溶胀有抑制作用, 随着黑米粉浓度的降低, 复配体系的淀粉颗粒越来越容易解体并释放出直链淀粉和支链淀粉, 从而增加体系的黏度^[17]。

衰减值的大小用于表征淀粉在达到峰值黏度后持续加热剪切时黏度的降低程度。由表 1 还可知, 与纯黑米粉相比, 添加绿豆淀粉对复配体系的衰减值无显著影响。当马铃薯淀粉和黑米粉复配比达到 1:1 后, 复配体系的衰减值显著增加。玉米淀粉的衰减值显著大于黑米粉, 但与黑米粉复配后, 复配体系的衰减值与纯黑米粉无显著差异。这说明绿豆淀粉和玉米淀粉对黑米粉的热糊稳定性无显著影响, 而马铃薯淀粉会降低黑米粉的热糊稳定性。与纯黑米粉相比, 马铃薯淀粉-

黑米粉复配比为 3 : 10 的回生值显著增加, 除此之外, 其它淀粉-黑米粉复配体系的回生值均显著降低。这可能是因为低添加量的马铃薯淀粉与黑米粉中的酚类、纤维素等亲水物质结合形成分子间氢键作用, 随着马铃薯添加量的增加, 其链间磷酸基团的排斥力增大, 逐渐抑制淀粉链的重排^[18]。当

所有淀粉-黑米粉复配比达到 1 : 1 时, 糊化时间和糊化温度均显著性降低。这可能是因为黑米粉中的纤维素会提高淀粉的热稳定性, 从而抑制淀粉的糊化, 随着黑米粉浓度的降低, 复配体系的热稳定性逐渐降低^[19]。这说明添加淀粉可以促进淀粉-黑米粉复配体系的糊化。

表 1 不同淀粉与黑米粉复配粉的糊化特性

Table 1 Pasting properties of compound powders with different starches and black rice flours

样品	复配比例	峰值黏度/(mPa·s)	衰减值/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	糊化时间/min	糊化温度/°C
淀粉 : 黑米粉	0 : 1	744.00±12.00 ⁱ	209.00±2.65 ^{ef}	1 076.67±10.50 ^b	5.82±0.10 ^{ab}	91.68±0.28 ^a
	3 : 10	888.33±11.93 ^h	219.67±4.51 ^{def}	928.33±15.04 ^c	5.91±0.03 ^{ab}	90.57±0.24 ^b
绿豆淀粉 : 黑米粉	1 : 1	1 183.33±70.87 ^e	229.00±13.53 ^{def}	772.67±35.08 ^e	5.78±0.04 ^c	83.43±0.55 ^d
	10 : 3	1 250.00±16.09 ^f	238.00±9.00 ^{def}	490.67±11.68 ^h	5.33±0.00 ^c	76.60±0.44 ^e
马铃薯淀粉 : 黑米粉	1 : 0	1 357.33±11.72 ^c	185.33±13.05 ^f	604.33±11.59 ^e	5.05±0.11 ^f	76.48±0.14 ^e
	3 : 10	1 237.33±21.83 ^f	258.67±11.24 ^{def}	1 324.33±24.03 ^a	5.93±0.07 ^a	73.60±0.43 ^f
	1 : 1	2 062.33±44.46 ^c	399.67±35.22 ^c	950.67±9.24 ^c	5.64±0.2 ^{cd}	69.33±0.03 ^e
	10 : 3	3 317.67±17.50 ^b	1 342.67±3.06 ^b	438.67±10.69 ⁱ	4.78±0.04 ^e	68.35±0.00 ^h
玉米淀粉 : 黑米粉	1 : 0	7 656.33±19.14 ^a	5 443.67±168.29 ^a	352.33±17.47 ^k	3.09±0.03 ^h	67.27±0.45 ⁱ
	3 : 10	910.00±16.82 ^h	174.33±8.50 ^f	846.33±34.67 ^d	5.89±0.08 ^{ab}	91.58±0.66 ^a
	1 : 1	1 247.33±4.04 ^f	178.00±8.66 ^f	660.00±31.18 ^f	5.78±0.08 ^{bc}	90.45±0.09 ^b
	10 : 3	1 328.00±10.15 ^c	281.67±7.64 ^{de}	383.00±12.17 ^{jk}	5.62±0.08 ^d	85.83±0.11 ^c
	1 : 0	1 550.67±22.03 ^d	307.67±5.69 ^d	405.67±30.73 ^{ij}	5.60±0.00 ^d	83.38±0.21 ^d

注: 表中数据为平均值±标准差, 测试重复三次。同一列数值肩上的不同小写字母代表数值有显著性差异 ($P < 0.05$)。

Note: The data in the table were mean ± standard deviation, and the test was repeated three times. Different letters in the same column indicated significant differences ($P < 0.05$).

2.2 持水力、溶解度和膨润力

持水力可以表示体系对水分子束缚作用的强弱。由图 1A 可知, 绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉改变了黑米粉的持水力。随着淀粉浓度的增加, 绿豆淀粉-黑米粉体系的持水力缓慢增加, 马铃薯淀粉-黑米粉体系的持水力增长幅度最大, 而玉米淀粉-黑米粉体系的持水力先降低后增加。在加热过程中, 淀粉、蛋白质等颗粒的溶胀有利于水分子进入分子内部, 形成更多的氢键。马铃薯淀粉的支链淀粉侧链含有许多相互排斥的磷酸基团, 这使得马铃薯淀粉在水中的溶胀程度和交联作用比绿豆淀粉和玉米淀粉强, 形成的三维网状空间可以更多地将水分子包裹在内^[16]。

溶解度代表了一定温度下直链淀粉和低分子量支链淀粉从体系中迁入到水中的质量分数^[20]。由图 1B 可以看出, 绿豆淀粉的溶解度高于黑米粉, 且复配体系的溶解度与绿豆淀粉的浓度呈正

相关, 而马铃薯淀粉-黑米粉复配体系的溶解度与马铃薯淀粉的含量呈负相关。一方面, 糊化的淀粉体积膨胀, 对外层糊化淀粉的氢键作用减弱, 并且为内部的小颗粒淀粉提供通道, 从而增大体系的溶解度; 另一方面, 支链淀粉的膨胀度高于直链淀粉, 支链淀粉簇状分支相互交联形成的庞大网络结构会包裹小分子的物质, 使其在水中的溶解度减小^[21]。

如图 1C 所示, 随淀粉-黑米粉复配比例的增加, 膨润力的变化趋势与持水力的变化趋势基本一致。膨润力代表的是淀粉-黑米粉复配体系中每克物质糊化后的吸水质量, 反映了复配体系中的淀粉、纤维素、蛋白质等物质与水的结合能力。马铃薯淀粉的膨润力是最大的 (19.35 g/g), 马铃薯淀粉-黑米粉复配体系的膨润力主要依赖于马铃薯淀粉颗粒的膨胀和吸水。马铃薯淀粉属于大颗粒, 粒径平均在 100 μm 以上, 而绿豆淀粉和玉

米淀粉的颗粒紧密，粒径较小，一般分布在 1~35 μm^[22]。马铃薯淀粉的粒径大，支链淀粉含量较高，与水共热时的接触面积大，能充分吸水膨胀，

而绿豆淀粉和玉米淀粉的直链淀粉会抑制淀粉颗粒的膨胀，阻碍水分子进入内部，因此膨润力小于马铃薯淀粉，这与侯蕾的研究结果一致^[23]。

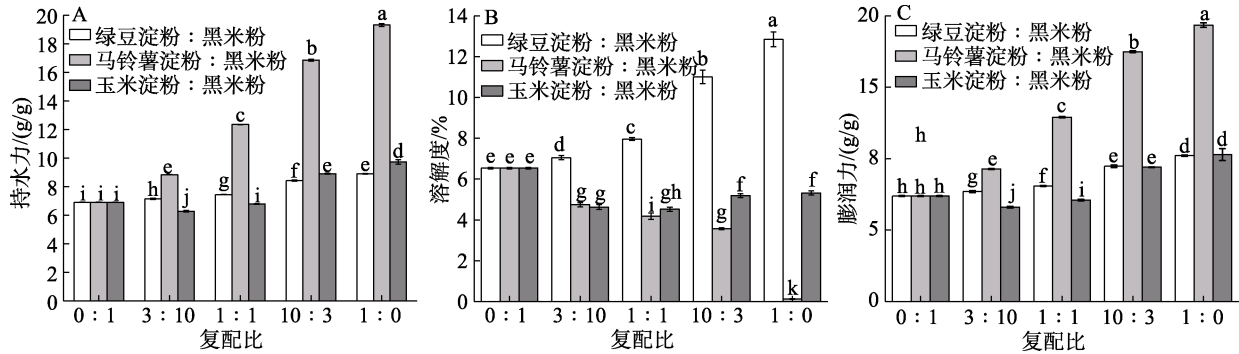


图 1 不同淀粉-黑米粉复配后持水力 (A)、溶解度 (B) 和膨润力 (C) 的变化

Fig.1 Changes of water-holding (A), solubility (B) and swelling power (C) of different starch-black rice flour mixtures

2.3 凝胶质构特性测定

由表 2 可知，纯黑米粉经过糊化和老化后不能形成具有固定形态的凝胶，因此不能对其凝胶的质构特性进行测定。这可能是由于直链淀粉是形成凝胶的最基本骨架，黑米粉中的直链淀粉含量较低，而且皮层中的不溶性纤维素也会抑制淀粉链的溶胀和交联。邢燕等的研究发现糯米粉的直链淀粉含量低，导致其无法形成凝胶^[24]。随着淀粉浓度的增加，淀粉-黑米粉复配凝胶的硬度、弹性、咀嚼性和回复性均逐渐增加，这说明三种淀粉可以改善复配体系的凝胶品质，进一步改善凝胶制品的质构。一般地，体系中直链淀粉越多，

糊化后的淀粉更容易快速进行重排，链间急剧收缩从而增强凝胶硬度，这是淀粉制品特有的性质^[25]。由表 2 分析得出，对于纯淀粉而言，三种淀粉中绿豆淀粉的硬度最大，为 7 320.48 g，其次是玉米淀粉(2 127.62 g)，最后是马铃薯淀粉(1 576.15 g)。然而，当三种淀粉与黑米粉按照不同比例复配后，淀粉-黑米粉复配体系的凝胶硬度的变化规律不符合直链淀粉越多，凝胶硬度越大的结论。这说明，淀粉与黑米粉复配后改变了单独组分的性质，两者在共热后发生了氢键、范德华力等相互作用，改变了这一规律，因此不能单纯地依靠直链淀粉的浓度来判断凝胶强度。

表 2 不同淀粉与黑米粉复配的凝胶质构特性

Table 2 Gel texture properties of different starches and black rice flour combinations

样品	复配比例	硬度/g	弹性	咀嚼性	回复性
淀粉:黑米粉	0:1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
绿豆淀粉: 黑米粉	3:10	187.71±8.95 ^e	0.59±0.04 ^e	38.43±2.83 ^f	0.05±0.00 ⁱ
	1:1	522.42±32.73 ^f	0.60±0.01 ^e	104.30±3.41 ^f	0.06±0.01 ⁱ
	10:3	1 323.32±7.88 ^d	0.65±0.02 ^f	160.98±5.00 ^{ef}	0.06±0.00 ^{hi}
	1:0	7 320.48±466.54 ^a	0.90±0.02 ^a	5 014.01±329.57 ^a	0.53±0.01 ^a
马铃薯淀粉: 黑米粉	3:10	243.19±19.17 ^e	0.69±0.03 ^c	72.49±1.69 ^f	0.13±0.01 ^g
	1:1	927.20±55.34 ^c	0.77±0.01 ^d	333.29±12.52 ^{de}	0.20±0.01 ^{ef}
	10:3	1 028.10±15.60 ^c	0.84±0.03 ^b	451.00±42.61 ^d	0.23±0.02 ^{de}
	1:0	1 576.15±193.56 ^c	0.88±0.01 ^a	997.82±106.44 ^c	0.45±0.04 ^b
玉米淀粉: 黑米粉	3:10	173.98±0.96 ^e	0.79±0.01 ^d	58.32±2.75 ^f	0.09±0.00 ^h
	1:1	378.32±20.32 ^{fe}	0.82±0.00 ^{bc}	173.96±7.45 ^{ef}	0.20±0.01 ^f
	10:3	992.20±32.21 ^c	0.79±0.02 ^{cd}	425.41±41.23 ^d	0.26±0.03 ^d
	1:0	2 127.62±32.61 ^b	0.91±0.02 ^a	1 201.43±30.44 ^b	0.41±0.04 ^c

注：表中数据为平均值±标准差，测试重复三次。同一列数值肩上的不同小写字母代表数值有显著性差异 (P<0.05)。N.D. 表示未检测到结果。

Note: The data in the table were mean ± standard deviation, and the test was repeated three times. Different letters in the same column indicated significant differences (P<0.05). N.D. represents that data were not detected.

2.4 低场核磁共振水分分布

淀粉的糊化和老化会促进淀粉分子内氢键的断裂和分子间氢键的形成, 淀粉与水分子相互作用后各质子进行重新分布, 这一过程会改变淀粉的溶解性、糊化性、胶凝性和持水性等性质, 进而影响淀粉食品的品质。表 3 展示了不同淀粉-黑米粉复配体系糊化后形成的凝胶的水分分布状态和流动性的变化。研究表明, 总弛豫时间 T_2 值与体系总体的水分流动性呈正相关, T_2 越大表明亲水性物质对水的吸引力越弱, 水分更容易流动^[26]。分析可知, 与黑米粉相比, 三种淀粉-黑米粉复配比为 3:10 时, 体系的 T_2 值无显著变化; 继续增大淀粉的添加量会导致复配凝胶的流动性显著增加 (绿豆淀粉:黑米粉复配比为 1:0 除外)。淀粉与黑米粉之间存在着以氢键作用为主的相互作用力, 这会削弱体系对水的束缚作用。纯绿豆淀粉凝胶的 T_2 值为 49.18 ms, 比黑米粉低

17.61 ms, 即水分流动性最小, 而且其出现了第三种状态的自由水^[27]。这可能是因为绿豆淀粉的高直链淀粉会促进体系的回生速率, 相同的贮藏时间内, 绿豆淀粉的直链淀粉链有序重排, 形成紧密的凝胶网络结构, 凝胶孔洞的收缩可以将一小部分水挤出体系转化成游离水, 将大部分水紧紧包裹在结构中, 从而降低结合水的流动性^[28]。当淀粉-黑米粉复配比达到 1:1 后, 马铃薯-黑米粉复配凝胶的 T_{21} 值逐渐增加, 而绿豆淀粉-黑米粉和玉米淀粉-黑米粉复配凝胶的 T_{21} 值逐渐减小。进一步分析发现, 随着三种淀粉的添加量增加, 复配体系的 T_{22} 值的变化趋势与总 T_2 值的变化趋势一致。这说明添加淀粉会增加黑米粉凝胶体系中的水分流动性, 而且主要由弱结合水的流动性所影响。总体来说, 增加淀粉的浓度可以增加淀粉链间的氢键相互作用, 降低淀粉与水之间的吸引力, 从而增加淀粉-黑米粉复配体系中水的流动性。

表 3 不同淀粉与黑米粉复配凝胶水分分布特性

Table 3 Moisture distribution characteristics of gels mixed with different starches and black rice flours

样品	复配比例	总弛豫时间/ms		分段弛豫时间/ms	
		T_2	T_{21}	T_{22}	T_{23}
淀粉:黑米粉	0:1	66.79±2.42 ⁱ	8.03±0.92 ^{def}	120.41±6.32 ^{gh}	N.D.
	3:10	70.10±1.14 ^{hi}	7.52±0.20 ^f	122.20±3.23 ^{gh}	N.D.
	10:3	110.12±1.05 ^d	8.38±0.22 ^e	179.55±0.00 ^d	N.D.
绿豆淀粉: 黑米粉	1:1	79.23±2.83 ^e	8.51±0.00 ^d	142.51±0.00 ^f	N.D.
	1:0	49.18±1.79 ^j	2.48±0.13 ^e	74.63±0.00 ⁱ	1 754.89±47.17 ^a
	3:10	69.76±2.04 ^{hi}	7.41±0.34 ^f	116.68±3.09 ^h	N.D.
马铃薯淀粉: 黑米粉	1:1	89.61±1.67 ^f	11.44±1.26 ^b	161.24±4.27 ^c	N.D.
	10:3	144.77±0.73 ^b	11.94±0.32 ^{ab}	248.11±0.00 ^b	N.D.
	1:0	244.98±7.92 ^a	12.70±0.34 ^a	425.77±23.06 ^a	N.D.
玉米淀粉: 黑米粉	3:10	66.83±0.47 ⁱ	7.41±0.00 ^f	111.41±2.95 ^h	N.D.
	1:1	74.46±1.15 ^h	11.23±0.00 ^b	131.98±3.55 ^{fg}	N.D.
	10:3	102.56±1.20 ^c	9.93±0.27 ^c	174.14±4.68 ^d	N.D.
1:0	128.01±2.81 ^c	8.38±0.22 ^d	212.75±5.63 ^c	N.D.	

注:表中数据为平均值±标准差,测试重复三次。同一列数值肩上的不同小写字母代表数值有显著性差异 ($P<0.05$)。N.D. 表示未检测到结果。

Note: The data in the table were mean ± standard deviation, and the test was repeated three times. Different letters in the same column indicated significant differences ($P<0.05$). N.D. represents that data were not detected.

2.5 淀粉-黑米粉凝胶的短程有序结构

图 2 和表 4 所示的红外光谱图和数据结果表征了研究不同淀粉与黑米粉形成凝胶后的分子间相互作用。由图可以观察到,所有淀粉-黑米粉复

配凝胶的红外光谱图有相同的特征,并且 3 000~3 700 cm^{-1} 之间产生了一个宽且强度大的 O—H 键振动引起的频带,不同复配体系在此处的峰也有不同的位移和强度变化。万芊的研究表明,峰

值位移变化是因为淀粉与多酚之间相互作用引起的 O 和 H 周围的电子云密度的变化, 静电作用偏向于其中一方, 这种不平衡性使 O—H 发生振动^[29]。与黑米粉相比, 绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉的添加导致 3 428 cm⁻¹ 处的峰位置向更高或更低的方向偏移, 并且强度均降低, 说明体系中的氢键发生变化, 重新组合。随着淀粉浓度的增加, 羟基引起的振动幅度越小, 这可能是因为淀粉对黑米粉的取代作用, 减少了黑米粉中多酚类化合物与淀粉的氢键作用, 使淀粉间的相容性和体系

的平衡性增加。

1 045/1 022 cm⁻¹ 的比值通常用来描述淀粉的短程有序结构, 比值越大, 分子结构越有序。如表 4 可知, 黑米粉的 1 045/1 022 cm⁻¹ 比值为 1.17, 添加淀粉后, 复配体系的 1 045/1 022 cm⁻¹ 比值与淀粉浓度呈正比关系, 这说明三种淀粉在形成凝胶的过程中可以增强体系的结构有序性。研究发现, 多酚在淀粉回生过程中也发挥了重要作用, 多酚可能通过疏水作用进入淀粉的疏水腔中, 影响淀粉的重排, 降低淀粉的有序结构^[30]。

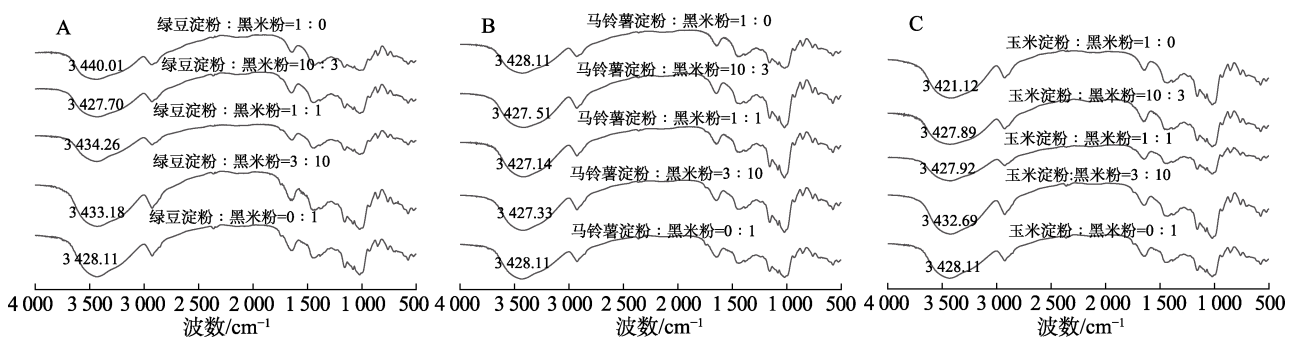


图 2 绿豆淀粉-黑米粉 (A)、马铃薯淀粉-黑米粉 (B)、玉米淀粉-黑米粉 (C) 复配凝胶的傅里叶红外光谱图

Fig.2 Fourier transform infrared spectra of MBS-BRF (A), PS-BRF (B) and CS-BRF (C) gels

表 4 绿豆淀粉-黑米粉 (A)、马铃薯淀粉-黑米粉 (B)、玉米淀粉-黑米粉 (C) 复配凝胶的 1 045/1 022cm⁻¹ 的比值

Table 4 The ratio of 1 045/1 022cm⁻¹ of different starch-black rice flour compound gels

复配比	绿豆淀粉-黑米粉	马铃薯淀粉-黑米粉	玉米淀粉-黑米粉
0 : 1	1.17±0.05 ^c	1.17±0.05 ^c	1.17±0.05 ^d
3 : 10	1.38±0.03 ^b	1.22±0.02 ^{bc}	1.20±0.01 ^{cd}
1 : 1	1.41±0.03 ^{ab}	1.22±0.02 ^{bc}	1.22±0.02 ^c
10 : 3	1.45±0.04 ^a	1.31±0.02 ^b	1.28±0.01 ^b
1 : 0	1.46±0.02 ^a	1.63±0.10 ^a	1.34±0.01 ^a

注: 表中数据为平均值±标准差, 测试重复三次。同一列数值肩上的不同小写字母代表数值有显著性差异 ($P<0.05$)。

Note: The data in the table were mean ± standard deviation, and the test was repeated three times. Different letters in the same column indicated significant differences ($P<0.05$).

2.6 淀粉-黑米粉凝胶的长程有序结构

X-射线衍射图可以用来表征淀粉的晶体结构特征和结晶度^[31]。如图 3A 所示, 未经热处理的黑米粉和三种天然淀粉颗粒存在许多尖锐的结晶峰。黑米粉的衍射峰分布在 15.26°、17.22°、17.98°、20.08°、23.08°和 26.58°; 绿豆淀粉的 X 射线衍射谱图的衍射峰主要分布在 14.98°、17.24°、18.08°

和 22.96°; 马铃薯淀粉的衍射峰主要位于 5.8°、14.78°、17.04°、19.52°、21.96°和 24.12°; 玉米淀粉的衍射特征峰在 15.1°、17.08°、17.88°、20.14°、22.98°和 26.34°, 这些淀粉的晶型特征与 Pozo 等的报道基本一致, 其中, 黑米粉和玉米淀粉属于 A 型晶体结构, 马铃薯淀粉属于 B 型晶体结构, 绿豆淀粉属于 C 型晶体结构^[32]。

由图 3B, 3C 和 3D 分析可知, 与未处理的样品比较, 黑米粉凝胶和三种淀粉凝胶的晶体峰的数量和结晶度明显减小, 峰型和位置发生了明显的改变, 并且淀粉与黑米粉复配比不同, 形成的凝胶结晶峰也有不同。淀粉无定形区和结晶区的构造发生改变, 淀粉与黑米粉的组分之间发生相互作用, 冷却加速了淀粉链的重排, 从而使体系具有不同的衍射特征^[33]。分析发现, 黑米粉凝胶的结晶峰主要分布在衍射角为 12.9°和 20°处, 且结晶度相比黑米粉降低了 16.64%。混合粉与水共热会破坏原淀粉的晶体结构, 因此结晶度显著低于原淀粉。可以观察到, 绿豆淀粉和马铃薯淀粉的添加会增强凝胶体系在 17.18°的衍射峰, 降低

20°的衍射峰;玉米淀粉的添加促进了凝胶体系在 17.18°的衍射峰强度,对 20°的衍射峰无显著影响。研究表明,对于淀粉体系而言,在衍射角为 17°附近的结晶峰主要是支链淀粉的重结晶产生的,而在 20°附近的结晶峰是直链淀粉与脂质形

成的复合物产生的^[34-35]。随着绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉的增加,淀粉-黑米粉复配凝胶的结晶度分别从 1.40%增加至 5.88%、2.22%和 3.27%,而且绿豆淀粉的效果最强,这可能有利于食品维持低消化水平。

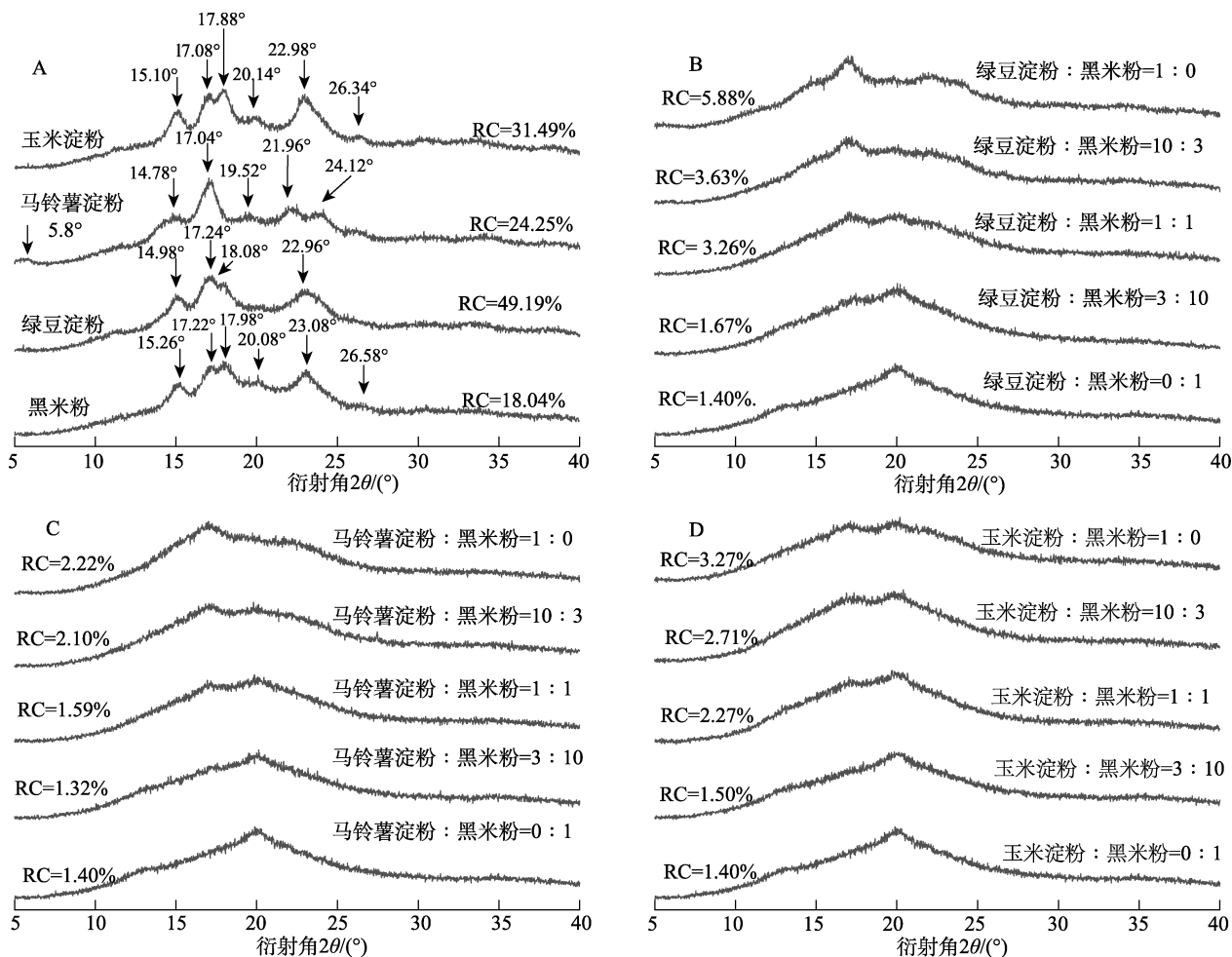


图 3 原淀粉 (A)、绿豆淀粉-黑米粉 (B)、马铃薯淀粉-黑米粉 (C)、玉米淀粉-黑米粉 (D) 复配凝胶的 X-射线衍射图谱, RC (Relative crystallinity) 为相对结晶度

Fig.3 X-ray diffraction pattern of raw starch (A), MBS-BRF (B), PS-BRF (C), CS-BRF (D) compound gels, and RC is relative crystallinity

3 结论

绿豆淀粉、马铃薯淀粉和玉米淀粉与黑米粉复配后可以促进复配体系的糊化,具体表现为复配体系的峰值黏度均显著增加,而回生值、糊化时间和糊化温度降低。三种淀粉-黑米粉复配粉的持水力与膨润力的变化趋势一致,其中,绿豆淀粉、马铃薯淀粉与黑米粉复配后的持水力和膨润力均增加,马铃薯淀粉和玉米淀粉均降低了复配体系的溶解度。三种淀粉可以促进体系形成完整的凝胶结构,而且淀粉浓度越大,凝胶的硬度、弹性、

咀嚼性等越大,凝胶结构越稳定。低场核磁共振水分分布、FTIR 和 XRD 的结果证明了添加淀粉可以增强复配体系的分子结构有序度和结晶度,增强淀粉链间的氢键相互作用,促进凝胶的回生,从而形成稳定的凝胶结构,增强凝胶中水分的流动性。总的来说,不同的淀粉与黑米粉复配可以改善体系的糊化特性、质构特性和分子结构。因此,可以根据实际加工需求将淀粉与黑米粉进行复配,这有利于促进黑米粉的糊化以及黑米凝胶的形成,从而改善米粉等食品的品质。

参考文献:

- [1] MOIRANGTHEM K, JENKINS D, RAMAKRISHNA P, et al. Indian black rice: A brewing raw material with novel functionality[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2020, 126(1): 35-45.
- [2] PROMMACHART R, BELEM T S, URIYAPONGSON S, et al. The effect of black rice water extract on surface color, lipid oxidation, microbial growth, and antioxidant activity of beef patties during chilled storage[J]. *Meat Science*, 2020, 164: 108091.
- [3] PRASAD B J, SHARAVANAN P S, SIVARAJ R. RETRACTED: Health benefits of black rice – A review[J]. *Grain & Oil Science and Technology*, 2019, 2(4): 109-113.
- [4] 冯文娟, 马森, 孙冰华, 等. 粒度对黑米粉及其淀粉特性的影响[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(2): 1-8.
- FENG W J, MA S, SUN B H, et al. Effects of different particle sizes on the starch properties of black rice flour[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 43(2): 1-8.
- [5] 李小伟, 李才明, 顾正彪, 等. 黑米品种特性对鲜湿黑米粉品质的影响[J/OL]. *中国粮油学报*: 1-10[2022-09-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20220324.1817.019.html>
- LI X W, LI C M, GU Z B, et al. Effect of variety characteristics of black rice on the quality of fresh rice noodle[J/OL]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*: 1-10[2022-09-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20220324.1817.019.html>
- [6] 杨岩, 张艳荣, 刘婷婷, 等. 大米回生抗性淀粉对大米粉加工特性及微观结构的影响[J/OL]. *吉林农业大学学报*: 1-10 [2022-10-22]. DOI: 10.13327/j.jjlau.2021.1493.
- YANG Y, ZHANG Y R, LIU T T, et al. Effects of rice retrogrowing resistant starch on processing characteristics and microstructure of rice flour[J/OL]. *Journal of Jilin Agricultural University*: 1-10 [2022-10-22]. DOI: 10.13327/j.jjlau.2021.1493.
- [7] WU F F, MENG Y P, YANG N, et al. Effects of mung bean starch on quality of rice noodles made by direct dry flour extrusion[J]. *LWT - Food Science and Technology Volume*, 2015, 63(2): 1199-1205.
- [8] JIAO A Q, YANG Y Y, LI Y, et al. Structural properties of rice flour as affected by the addition of pea starch and its effects on textural properties of extruded rice noodles[J]. *International Journal of Food Properties*, 2020, 23(1): 809-819.
- [9] 郭佳欣, 张慧君, 刘鑫宇, 等. 玉米淀粉和马铃薯淀粉糊化后的流变性及热力学性质比较[J]. *中国果菜*, 2022, 42(3): 1-5+39.
- GUO J X, ZHANG H J, LIU X Y, et al. Comparison of rheological and thermodynamic properties of gelatinized corn starch and potato starch[J]. *China Fruit & Vegetable*, 2022, 42(3): 1-5+39.
- [10] 周淑蓝, 叶发银, 赵国华. 绿豆淀粉的性质、改性及其应用[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(4): 450-461.
- ZHOU S L, YE F Y, ZHAO G H. The properties, modification and application of mung bean (*Vigna radiata* L. Wilczek) starch[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(4): 450-461.
- [11] 何海霞. 脚板薯淀粉与亲水胶体复配体系的性质研究及其副产物的开发利用[D]. 江西农业大学, 2021.
- HE H X. Study on the properties of the compound system of dioscorea alata L. starch and hydrocolloid and the development and utilization of by-products[D]. Jiangxi Agricultural University, 2021.
- [12] 马霞, 李路遥, 何艳, 等. 发酵鲜湿米粉的优良菌种选育及品质研究[J]. *食品科学*, 2017, 38: 98-103.
- MA X, LI L Y, HE Y, et al. Strain screening and quality evaluation of fermented fresh rice noodles[J]. *Food Science*, 2017, 38: 98-103.
- [13] KRAITHONG S, LEE S, RAWDKUEN S. The influence of hydrocolloids on the properties organic red jasmine rice noodles, namely on antioxidant activity, cooking, texture, and sensory properties[J]. *Starch/Stärke*, 2019, 71(1-2): 1800145.
- [14] FU T, NIU L, LI Y, et al. Effects of tea products on in vitro starch digestibility and eating quality of cooked rice using domestic cooking method[J]. *Food Function*, 2020, 11(11): 9881-9891.
- [15] 钱鑫, 李良怡, 周文化, 等. 银杏粉对小麦面团流变学特性和水分分布及迁移规律的影响[J/OL]. *食品科学*: 1-10 [2022-06-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210817.1343.007.html>
- QIAN X, LI L Y, ZHOU W H, et al. Effects of ginkgo powder on rheological properties, water distribution and migration of wheat dough[J/OL]. *Food Science*: 1-10 [2022-06-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210817.1343.007.html>
- [16] 杨丽萍. 三种马铃薯淀粉物化性质、精细结构及其酸改性研究[D]. 安徽农业大学, 2019.
- YANG L P. Study on the physicochemical properties, fine structure and acid modification of three types of potato starch[D]. Anhui Agricultural University, 2019.
- [17] ZHANG X, WANG L, CHENG M, et al. Influence of ultrasonic enzyme treatment on the cooking and eating quality of brown rice[J]. *Journal of Cereal Science*, 2015, 63: 140-146.
- [18] 陈南, 高浩祥, 何强, 曾维才. 植物多酚与淀粉的分子相互作用研究进展[J/OL]. *食品工业科技*: 1-12 [2022-10-22]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040140.
- CHEN N, GAO H X, HE Q, et al. A review of the molecular interaction between plant polyphenols and starch[J/OL]. *Science and Technology of Food Industry*: 1-12 [2022-10-22]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040140
- [19] 高焱茹. 纳米纤维素对小麦淀粉理化性质及速冻水饺品质的影响[D]. 广西大学, 2020.
- GAO J R. Effects of nano cellulose on the physicochemical

- properties of wheat starch and quality of quick frozen dumplings[D]. Guangxi University, 2020.
- [20] 杨金凤. 江西不同品种葛粉的营养特性及理化性质的比较研究[D]. 江西中医药大学, 2020.
- YANG J F. A comparative study on nutritional characteristics and physicochemical properties of different varieties of pueraria powder in jiangxi[D]. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, 2020.
- [21] WŁODARCZYK-STASIAK M, MAZUREK A, JAMROZ J, et al. Physicochemical properties and structure of hydrothermally modified starches[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 88-97.
- [22] 张杰. 黑米淀粉的理化性质及湿热处理研究[D]. 广西大学, 2019.
- ZHANG J. Physicochemical properties and heat-moisture treatment of black rice starch[D]. Guangxi University, 2019.
- [23] 侯蕾, 韩小贤, 郑学玲, 等. 土豆淀粉和绿豆淀粉理化性质的比较研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 1-4.
- HOU L, HAN X X, ZHENG X L, et al. Comparative study on physicochemical properties of potato starch and mung bean starch[J]. Food Research And Development, 2013, 34(24): 1-4.
- [24] 邢燕, 熊柳, 孙庆杰, 等. 绿豆淀粉和糯米粉复配体系的理化性质与粉皮质构性质的关系研究[J]. 食品科学, 2013, 34(13): 122-126.
- XING Y, XIONG L, SUN Q J, et al. Physico-chemical properties of mung bean starch and glutinous rice flour and textural properties of sheet jelly[J]. Food Science, 2013, 34(13): 122-126.
- [25] ZHANG H, SUN B, ZHANG S, et al. Inhibition of wheat starch retrogradation by tea derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 413-7.
- [26] OZEL B, DAG D, KILERCIOGLU M, et al. NMR relaxometry as a tool to understand the effect of microwave heating on starch-water interactions and gelatinization behavior[J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 83: 10-17.
- [27] LUYTS A, WILDERJANS E, WATERSCHOOT J, et al. Low resolution 1H NMR assignment of proton populations in pound cake and its polymeric ingredients[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1-4): 120-8.
- [28] 陶雨辰, 丁燕燕, 何李晔紫, 等. 淀粉凝胶冷藏过程中水分分布、流变性、热焓值和晶体结构的变化[J]. 安徽农业大学学报, 2019, 46(4): 570-575.
- TAO Y C, DING Y Y, HE L Y Z, et al. Changes in water distribution, rheology, thermal enthalpy and crystal structure during starch gel freezing[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2019, 46(4): 570-575.
- [29] 万芊. 多酚与玉米淀粉的相互作用及其对淀粉消化和加工特性的影响[D]. 江南大学, 2018.
- WAN Q. Interaction between polyphenol and corn starch and its effects on digestibility and processing properties of starch[D]. Jiangnan University, 2018.
- [30] 韩雪琴. 大米淀粉与食源性多酚相互作用的研究[D]. 华南理工大学, 2020.
- HAN X Q. Study on the interaction between rice starch and food derived polyphenols[D]. South China University of Technology, 2020.
- [31] 敖志超, 马玉琦, 张立然, 等. 不同晶体类型药用食用植物淀粉粒结构及体外消化研究[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(15): 200-206.
- AO Z C, MA Y Q, ZHANG L R, et al. Study on starch granules structure and digestion in vitro of different crystal types of medicinal and edible plants[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(15): 200-206.
- [32] POZO C, RODRÍGUEZ-LLAMAZARES S, BOUZA R, et al. Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(12): 266.
- [33] 陈秉彦. 莲子淀粉微波效应的研究[D]. 福建农林大学, 2015.
- CHEN B Y. Effects of microwave irradiation on lotus seed starch[D]. Fujian Agriculture and Forestry University, 2015.
- [34] OSELLA C A, SÁNCHEZ H D, CARRARA C R, et al. Water Redistribution and Structural Changes of Starch During Storage of a Gluten-free Bread[J]. Starch - Stärke, 2005, 57(5): 208-216.
- [35] WAN J, ZHOU G, LUO S, ET AL. A study of the effect of amino acids on pasting and short-term retrogradation properties of rice starch based on molecular dynamics simulation[J]. Starch/Stärke, 2017, 69(9-10):1600238. 