

稻米淀粉品质研究与利用

吴殿星 舒小丽 吴 伟 编著

中国农业出版社

稻米淀粉的组成、结构与性质

水稻是我国第一大粮食作物，常年稻谷产量约占粮食总产量的 40%，稻米生产对确保我国粮食安全具有举足轻重的作用。稻谷籽粒主要以淀粉的形式储藏能量，淀粉占其重量的 75%~85%，居所有粮食作物的首位。

淀粉为白色粉末状物质，比重为 1.5 左右，不溶于水，在水中沉淀，故名淀粉。稻米淀粉通常被俗称为大米淀粉。作为我国传统主食，稻米一般只在部分产量集中的地区才用于淀粉生产及其深加工产品的开发。因此，与玉米和薯类的淀粉相比，稻米淀粉的生产及其深加工相对落后。然而，随着对稻米淀粉的结构和性质上的独特性和优越性的了解不断深入，稻米淀粉不仅能更好地满足一些特殊应用行业的要求，而且还具有许多潜在的新颖用途。

稻米的性质主要取决于其淀粉的特性，而淀粉的结构和性质因稻米的种类、品种、种植环境的不同而存在较大差异，其加工特性、食用品质、稻谷适用性等也明显不同。稻米淀粉也并不完全由直、支链淀粉这两种极端的多糖类结构构成，还有一些性质处于两者之间的多糖类存在，同时淀粉的分子链也是连续地从一种状态过渡到另一种状态的，故稻米淀粉品质还与支链淀粉的状态（分支度、链长）及中间成分（轻度分支的直链、轻度分支的支链和链长极短的直链淀粉）、非淀粉成分的含量密切相关。

本章在概述稻米淀粉的化学组成、颗粒与晶体结构的基础上，重点介绍了稻米淀粉的理化性质。

1.1 淀粉的化学组成

碳水化合物是最重要的能量供给来源，占摄入食物总能量的 40%~80%。淀粉是高等植物体中养分（碳水化合物）的重要储存形式，主要聚集在植物的种子和块茎中，属贮藏淀粉（Storage starch）。各类植物中的淀粉含量都较高，稻米中含淀粉 62%~86%，麦子中含淀粉 57%~75%，玉蜀黍中含淀粉 65%~72%，马铃薯中则含淀粉 12%~14%。

淀粉是食物的重要组成部分，咀嚼米饭时会感到有些甜味，这是因为唾液中的淀粉酶将淀粉水解成了二糖——麦芽糖。淀粉进入胃肠后，还能被胰脏分泌出来的淀粉酶水解，形成的葡萄糖被小肠壁吸收，成为人体组织的营养物。支链淀粉部分水解可产生称为糊精的混合物。糊精主要用作食品添加剂、胶水、糰糊，以及用于纸张和纺织品

的制造等。

淀粉是高分子碳水化合物，其基本构成单位为 D-葡萄糖 (Glucose)，葡萄糖脱去水分子之后经由糖苷键连结在一起所形成的共价聚合物就是淀粉分子。因此，淀粉属于多聚葡萄糖，游离葡萄糖的分子式以 $C_6H_{12}O_6$ 表示，脱水后的葡萄糖单位则为 $C_6H_{10}O_5$ ，淀粉分子式可写成 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ， n 为不定数。组成淀粉分子的结构体 (脱水葡萄糖单位) 的数量称为聚合度，一般用 DP (Degree of polymerization) 表示。

淀粉主要由直链淀粉 (Amylose) 和支链淀粉 (Amylopectin) 两类葡聚糖组成，还有一些分子量介于直链淀粉和支链淀粉之间、分支度较少、链长较长的中间级分。不同植物中的淀粉含量、直链淀粉和支链淀粉的比例、大小以及支链淀粉的分支长短均不相同，甚至同一作物不同品种之间也存在很大差异。

Denyer 等 (2001) 研究报道，在天然淀粉中直链淀粉约占 22%~26%，它是可溶性的，其余的则为支链淀粉。研究普遍认为，两类淀粉的含量、分子量、空间结构及相互关系是决定稻米食用品质的重要因素。稻米直链淀粉和支链淀粉的结构差异明显，其理化性质也迥然有异，见表 1-1 所示。

表 1-1 稻米直链淀粉和支链淀粉的物化特性比较
(王领军等, 2004)

特 性	直链淀粉	支链淀粉	
		糯米	非糯性米
碘结合能力 (%)	1.54~20.2	0.07~0.86	0.37~3.30
碘蓝值 (A 680nm)	0.8~1.06	0.01~0.07	0.04~0.29
30℃固 (1mol/L KOH ml/g)	5.5~202	47~158	8~168
黏度 (0.15mol/L KOH ml/g)	94~242	—	172~221
(S°20, W)	3.5~5.8	28~500	300~1 400
沉降系数 (S°20 DMSO)	2.0, 5.4, 5.9	—	111~170
估计分子量 (MW 10 ⁶)	1.4~1.4	—	200~410
淀粉酶水解率 (%)	83~99	49~50	49~58
链长葡萄糖单位	—	20~28	20~29

1.1.1 直链淀粉

1.1.1.1 直链淀粉的组成与结构

直链淀粉主要由脱水葡萄糖苷元通过 α -D-1,4 糖苷键形成线性长链，存在极少量的 β -1,6-分支，见图 1-1。

Buléon 等 (1998) 研究表明，直链淀粉一般由 200~20 000 个脱水葡萄糖单元形成，每 6 个葡萄糖单元一圈形成左手单螺旋结构或双螺旋结合区，单螺旋直链淀粉内部的极性水分子易被疏水性脂肪取代。光散射法测定获得的直链淀粉重均分子量通常在几万到上百

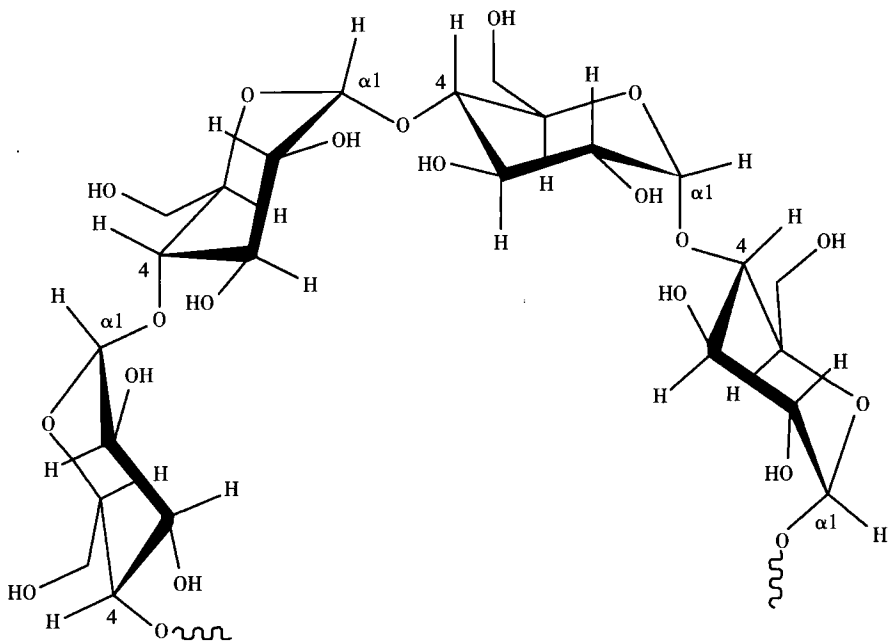


图 1-1 直链淀粉的分子结构

万之间，平均聚合度介于 800~4 920 之间，平均链长为 250~670，73%~95%的可水解为 β -淀粉糊精。

水稻直链淀粉的数均聚合度 DP_n 为 920~1 100，重均聚合度 DP_w 为 2 750~3 800，平均分子量 M_n 为 $1.5 \times 10^5 \sim 3.8 \times 10^5$ ，平均分子链长为 250~320。台湾学者黄瑞美等研究发现，各种水稻直链淀粉的 β -淀粉酶水解率仅为 76.3%~84.4%，说明水稻直链淀粉带有少量的分支，且每个分支直链淀粉分子中有 2.3~4.5 个分支，每个分支链长约为 17.3~20.9 个葡萄糖单位。

不同类型稻米直链淀粉的结构特征见表 1-2。籼米与粳米淀粉的数均聚合度相仿，但每分子的平均链数、平均分子链长、 β -淀粉酶水解率和含支链分子的比例存在显著差异，其中籼米含支链分子的比例显著高于粳米，其 β -淀粉酶水解率也明显比粳米低，表现为耐消化。

表 1-2 稻米直链淀粉的结构特征
(李兆丰等，2004)

淀粉来源	平均聚合度 DP_n	每分子的 平均链数	平均分子 链长	β -淀粉酶水解率 (%)	含支链分子的比例 (%)
籼米淀粉	1 000	4.0	250	73	49
粳米淀粉	1 100	3.4	320	81	31

直链淀粉在水溶液中有三种结构：无规则线圈形结构、部分松开螺旋形结构和变形螺

旋形结构。淀粉中直链淀粉是无规则线圈和螺旋形结构，相互之间由氢键来固定，所以不溶于水而沉淀。因此，若能够将氢键破坏，则直链淀粉能溶于水中，研究认为以在二甲基亚砷（Dimethylsulfoxide, DMSO）溶解性最好。在稀的 DMSO 溶液之中，直链淀粉呈刚性、有缺陷的蠕虫状，而在水溶液中则为无规则线圈。

1.1.1.2 直链淀粉的含量及其特性

根据直链淀粉含量（Amylose content, AC），可将水稻分为 5 大类：糯（0~2%）、极低（5%~12%）、低（12%~20%）、中等（20%~25%）和高（≥25%，一般为 25%~33%）。Juliano（1992）测定水稻 1 个直链淀粉增加（Amylose extender, ae）突变体中的直链淀粉含量达到 35%~40%。与玉米淀粉、豆类淀粉相比，稻米淀粉的直链淀粉含量相对较低，尚未发现直链淀粉含量高达 40%~80% 的稻米淀粉。

稻米淀粉中的直链淀粉和支链淀粉含量因植物来源不同而有所差异，且受水稻生长过程中气候环境和土壤条件的影响。稻米的类型和品种对直链淀粉含量的影响十分显著，如籼米的直链淀粉含量一般为 $25.4\% \pm 2.05\%$ ，粳米为 $18.4\% \pm 2.7\%$ ，而糯米的直链淀粉含量几乎为零（ $0.98\% \pm 1.51\%$ ）。

直链淀粉在水中不膨胀因而不能溶解，但与热水可形成典型的糊，冷却时与碘呈蓝色反应，所以碘比色法成为测定直链淀粉含量的经典方法。直链淀粉可从溶于温水或稀酸的可溶淀粉部分加酒精沉淀而提取，在麦芽中的 α -淀粉酶和 β -淀粉酶（切断 α -1,4 键）以及异淀粉酶的共同作用下，可完全水解至麦芽糖。

稻米直链淀粉溶液不稳定，凝沉性强。稻米直链淀粉分子与脂肪易形成螺旋状结构，表现出遇热稳定的性质，并能截留脂肪酸和烃类物质。在脂肪存在的情况下，稻米直链淀粉溶液是不透明的，原因是溶液中存在脂肪酸复合物，脱脂的直链淀粉溶液具有良好的透明度。

Buléon 等（1998）研究认为，直链淀粉中存在的少量分支对直链淀粉的溶解性并没有显著影响，与完全没有分支的线性淀粉基本相似。在一个直径 $20\mu\text{m}$ 大小的淀粉颗粒中，假设含有 25% 的直链淀粉，颗粒密度为 1.5，则大约有 1.8×10^9 条分子量为 500 000 的直链淀粉。

熊善柏等（2003）对不同类型稻米直链淀粉的理化特性研究表明：稻米直链淀粉与碘复合物的可见光最大吸收波长为 600~620nm，与碘结合力为 19.99~20.31mg I_2 /g 淀粉，碘蓝值为 0.20~0.25OD/0.1g 淀粉，以籼稻直链淀粉的碘蓝值较大；直链淀粉的特性黏度为 50~150mL/g，以粳稻较大。分离纯化后的直链淀粉结晶度为 23%~25%，分子量为 0.44×10^6 （籼稻）~ 1.62×10^6 （粳稻）。

直链淀粉具有以下五方面的基本特性：

- （1）直链淀粉具有抗膨胀性，水溶性较差，不溶于脂肪；
- （2）直链淀粉不产生胰岛素抗性；
- （3）直链淀粉糊化温度较高，糯性淀粉为 73°C ，而非糯淀粉为 81.35°C ；
- （4）直链淀粉的成膜性和强度很好，黏附性和稳定性较支链淀粉差；
- （5）直链淀粉具有近似纤维的性能，用直链淀粉制成的薄膜，具有良好的透明度、柔

韧性、抗张强度和水不溶性，可应用于密封材料、包装材料和耐水耐压材料的生产。

1.1.1.3 直链淀粉与品质的关系

直链淀粉含量直接影响稻米在蒸煮过程中水分的吸收、体积的扩张及饭粒的散裂性等。一般直链淀粉含量过高，米饭质地硬，黏性小，饭粒干燥蓬松且缺乏香味，色泽较暗；反之，米饭软，黏性大，黏而腻，弹性差。但是，值得特别注意的是，若直链淀粉含量过分偏低，米饭则表现为虽软但过黏的特性。Juliano (1985) 和闵绍楷 (1985) 研究发现，米饭的硬度和黏性与直链淀粉含量分别呈显著正相关和负相关。因此，米饭软而不黏的直链淀粉含量适中的品种普遍受消费者欢迎，一级优质米的直链淀粉含量为 17%~22%。

以往大量的研究表明，直链淀粉含量直接影响稻米的蒸煮食用品质。直到 20 世纪 80 年代中期，直链淀粉和支链淀粉比例才被大多数人认为是决定稻米蒸煮食用品质的主要因素，因此国内外一直将直链淀粉含量作为衡量稻米品质的一个主要指标。但近来的研究发现，直链淀粉含量相近的品种之间（尤其是中等和高直链淀粉含量品种）米饭质地表现出明显的差异，直链淀粉含量并非对米饭质地具有完全的决定作用。如 Juliano (1990)、Blakery 等 (1997)、舒庆尧等 (1998a) 研究表明，直链淀粉含量相仿的水稻品种间米质（尤其是口感）存在显著差异，该特点在直链淀粉含量相仿的早籼稻和晚籼稻品种间表现得尤为明显。稻米的食味品质还与蛋白质、水分、脂肪酸的含量有关。稻米的食味品质在一定范围内与直链淀粉含量、蛋白质含量成反比，而与水分含量成正比。因为，直链淀粉的特性使结晶坚固，影响米饭的黏性，直链淀粉含量低，米饭的黏性好、味道佳；蛋白质含量低，米饭柔软好吃；在一定范围内水分含量越高，脂肪酸的氧化程度越低，米饭的味道越好。

不同直链淀粉含量稻米的胶稠度和糊化温度见表 1-3。

表 1-3 不同直链淀粉含量稻米的胶稠度和糊化温度

(赵思明等, 2002)

直链淀粉含量		胶稠度		糊化温度		
类别	含量 (%)	类别	长度 (mm)	类别	温度 (°C)	碱消值 (级)
高	>25	硬	<40	高	>75	1~3
中	20~25	中	40~60	中	70~75	4~5
低	<20, ≥10	软	>60	低	<70	6~7

1.1.1.4 直链淀粉含量概念的演化

Juliano 等 (1964) 研究发现，碘比色法仅适用于中等或高直链淀粉含量的水稻品种，而在其他品种之中蓝染值与直链淀粉含量之间并不存在比例关系。Bhattacharya 等 (1978) 研究发现，一些直链淀粉含量相似的品种间米饭质地差异显著。Takeda 等 (1989) 研究表明，低直链淀粉含量品种的支链淀粉与碘的亲合性都很小，然而高直链淀

粉含量品种之间支链淀粉与碘的亲合性也存在明显的差别。该结果说明,采用碘比色法测得的直链淀粉含量实际上是由两部分组成:真正的直链淀粉和支链淀粉的长链 B。基于此,提出了“表观直链淀粉含量”(Apparent amylose content, AAC)的概念,认为碘比色法测定的直链淀粉含量就是现在的表观直链淀粉含量。

Bauttachorya 等(1982)研究发现,稻米中的直链淀粉由于其组成和结构的不同,使得溶解性存在明显的差异,据此将碘比色法测出的总直链淀粉分为两部分:热水可溶性直链淀粉(Hot-water soluble amylose content, HASAC)和热水不溶性直链淀粉(Hot-water insoluble amylose content, HISAC),并认为表观直链淀粉含量中不溶的部分是米饭质地的主要决定因素。

Chinnaswamy 和 Bhattacharya (1986)采用凝胶渗透色谱技术(Gel permeation chromatography, GPC)分离水稻淀粉,分离出直链淀粉 FrII 与支链淀粉 FrI 两种成分,其中 FrI 脱支又得到 Fr1、Fr2、Fr3 三种组分,分别代表支链淀粉的长链 B、中间链 B、A 链和短链 B,其中分子量大的有分支的 Fr1 部分与水稻不溶性的直链淀粉关系密切,而分子量小的 FrII 部分与直链淀粉的可溶部分关系密切,从而证实热水不溶性直链淀粉就是支链淀粉的长链 B。

随后 Reddy 等(1993)采用凝胶渗透色谱技术分离 FrI 也证实了这一点,并认为热水不溶的直链淀粉实质是支链淀粉分支链中的长链 B 部分,正是由于这些长链 B 分子间的相互作用,使得淀粉颗粒强硬和有弹力,从而导致米饭质地硬,而短链部分越多,米饭就越软。Ong 和 Blanshard (1995)研究表明,支链淀粉中长链越多且短链少的水稻品种,其米饭质地就越硬,反之,支链淀粉中长链越少且短链越多的水稻品种,其米饭质地就越软。而 Ramesh 等(1999)研究认为,淀粉中所有的线性长链包括直链淀粉控制着米饭的质地。

目前,表观直链淀粉含量的概念已比较清晰,即表观直链淀粉含量实际由真正的直链淀粉和支链淀粉的长链 B 组成,或由 HSAC 和 HISAC 两部分组成。

1.1.2 支链淀粉

1.1.2.1 支链淀粉的组成与结构

支链淀粉除了有 α -D-1,4 葡聚糖苷键外,每 20~30 个脱水葡萄糖苷元就有一个 α -D-1,6 键而形成分支结构,见图 1-2。

支链淀粉的基本分子结构为树枝状,或认为是穗状模型,见图 1-3。相对直链淀粉而言,支链淀粉是一个多分支结构的分子,分子量较大,一般由 1 300 个以上的葡萄糖残基组成,分子有 50 个以上的支链,主链中每隔 6~9 个葡萄糖残基就有一个分支,每一支链平均含有约 15~18 个葡萄糖残基,平均每 24~30 个葡萄糖残基中就有一个非还原末端。光散射法测得的支链淀粉分子量为几百万到 5 亿左右,平均聚合度为 4 700~12 800,链长 17~24, β -淀粉糊精水解率 55%~60%,单个链聚合度 10~100 不等。在水稻中,支链淀粉平均聚合度 8 200~12 800,链长 19~23, β -淀粉糊精水解率 49%~59%,外部链平均链长 11.3~15.8,内部链平均链长 3.2~5.7。

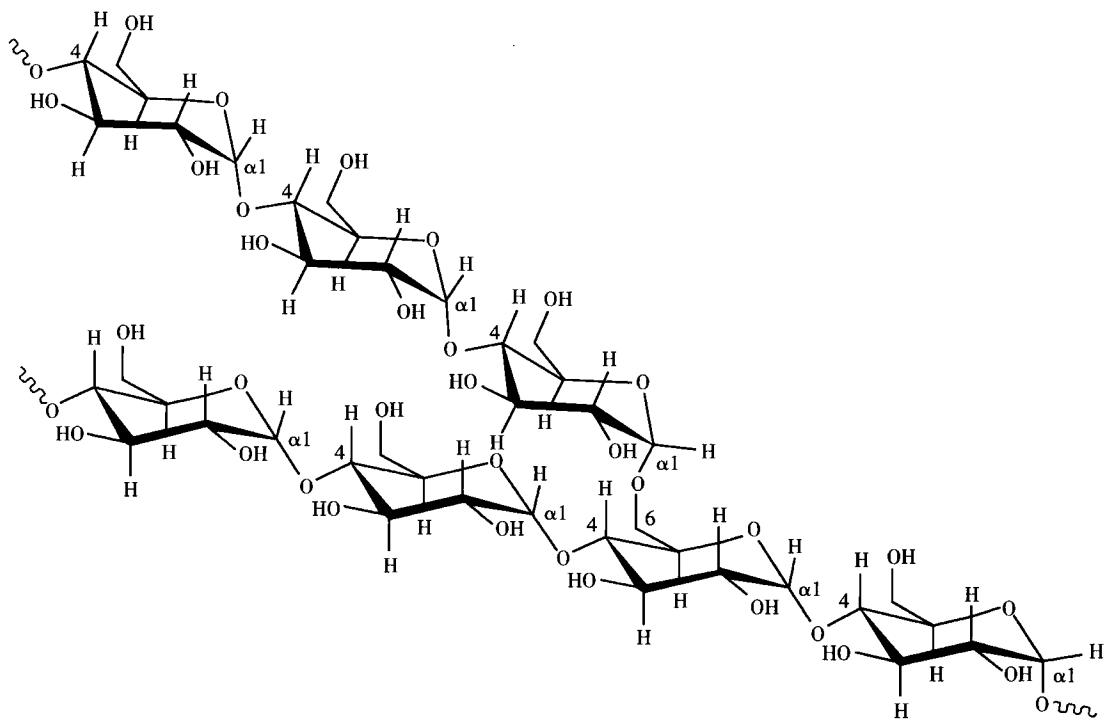


图 1-2 支链淀粉的分子结构

支链淀粉的分支形成有规则的结构簇，通常用链的聚合度（DP），即分子中脱水葡萄糖苷元的平均数目来表示链的长度（Chain length, CL）。在所有支链淀粉中支链结构也不尽相同，根据支链结构差异分为 A、B 和 C 型。

A 型淀粉的支链较分散，连接的支链多；B 型淀粉的支链较集中，连接的支链少；C 型淀粉介于 A、B 两者之间。Jane 等（1997）研究认为，A 型淀粉含较短的 A 链（DP6~12），即位于结构簇外部的不再形成分支而只与内部 B 链连接的链，短的 A 链可以在结晶区的分支点处与 B 链（在簇内与各分支相连且有至少一个分支点的链）结合，而位于簇中心有唯一非结合还原末端的链为 C 链。这种化学结构决定了淀粉的特性，比如 A 型淀粉在酶的作用下可高度水解，而 B 型淀粉却很难酶解。

从图 1-3 可以看出，C 链是主链，A 链和 B 链是侧链。C 链的一端为非还原性末端基，另一端为还原性末端基，A 链和 B 链则只有非还原性末端基。这也说明为什么淀粉不表现出还原性，因其只有一个还原末端。不同来源的淀粉 C 链基本含 10~130 个葡萄糖苷元，大多数是 40 个葡萄糖苷元。

Parker 和 Ring（2001）研究发现，支链淀粉的分支并不是随机的，而是呈二元分布，每 7~10nm 之间形成一簇，主要集中在 DP12~14 和 DP45 左右，许多支链淀粉的短链也会在 DP18~20 形成一个峰。

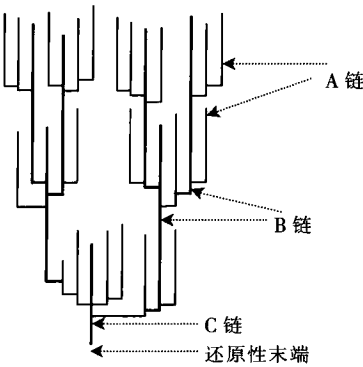


图 1-3 支链淀粉结构示意图

Vandeputte 等 (2004) 研究表明, A 链 (CL12~16) 与 B₁ 链 (CL20~24) 形成一个簇, 而 B₂ 链 (CL42~48), B₃ 链 (CL69~75) 和 B₄ 链 (CL104~140) 则聚集成 2, 3 或 4 个更多的簇。支链淀粉分子平均长度 200~400nm (20~40 个簇), 宽度大约 15nm。

支链淀粉经异淀粉酶脱分支后, 不同的淀粉具有不同的链长分布, 通常划分到 2~5 个级分, 即除主链外的 2~5 级分支, 分别对应于 A 链和 B (B₁, B₂ 等) 链。

图 1-4 是水稻支链淀粉的链长分布图。从图可以看出, 支链淀粉的支链可以分为三个部分。FrI 对应的聚合度大于 100, 是支链淀粉中较长的 B 链部分; FrII 的平均聚合度约为 47, 是支链淀粉中连接 3~4 个簇的中等 B 链部分, 而 FrIII 的平均聚合度为 17, 包括 A 链和 B₁ 链。A 链与 B 链的比例取决于淀粉的来源, 大多介于 1:1 至 2:1 (摩尔比) 或 0.5:1 至 1:1 (重量比) 之间。稻米支链淀粉的 A 链与 B 链的比值约为 1.1~1.5。

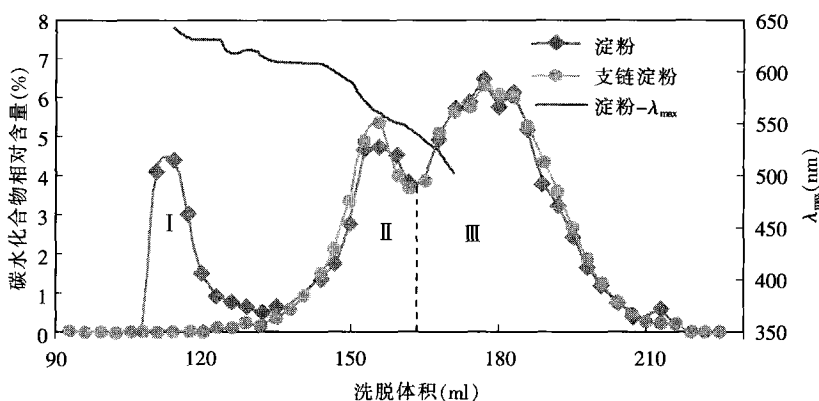


图 1-4 脱分支淀粉和纯支链淀粉的凝胶色谱洗脱峰
(Fujita 等, 2007)

根据淀粉-碘的吸光值划为: I: $\lambda_{\max} \geq 620\text{nm}$; II: $540\text{nm} \leq \lambda_{\max} < 620\text{nm}$; III: $\lambda_{\max} < 540\text{nm}$ 。

不同来源、品种的支链淀粉结构的 A 链和 B 链数量相关不大, 但 A 链和 B 链的重量比与支链淀粉的来源有关。Gabriela 等 (1997) 用光散射法分析马铃薯淀粉, 认为支链淀粉每个分支约有 4.5 个结点, A 链平均聚合度为 9~11。

目前, 对支链淀粉的结构、理化特性研究主要有黏度法、凝胶过滤法、高效排阻液相色谱法 (Size-exclusion high performance liquid chromatography, SHPELC)、凝胶渗透色谱法 (Gel permeation chromatography, GPC)、光散射法 (Light scattering, SL) 和超速离心法。

1.1.2.2 支链淀粉的含量及其特性

支链淀粉在淀粉组分中占相当的比例, 蜡状淀粉中支链淀粉含量在 91%~100% 之间; 普通淀粉中的支链淀粉含量约为 70%~80%; 即使在高直链淀粉含量的淀粉中, 支链淀粉也占有 20%~50% 的比例。因此, 支链淀粉是淀粉的主要组分, 其本身的性能特

征决定着淀粉的特性，了解支链淀粉的结构和特性，对更好地加工和应用淀粉具有重要的指导作用。

在支链淀粉中，因为 $\alpha-1,4$ -葡萄糖链外侧分支平行排列，并由氢键固定，所以不溶于水而形成沉淀。支链淀粉具有遇碘显棕红色，与乳化剂（单甘酯）作用明显等特征。熊善柏等（2002）对不同类型稻米支链淀粉的理化特性研究表明，稻米支链淀粉与碘复合物的可见光最大吸收波长为 520~540nm，与碘结合力为 0.06~0.095mg I_2 /g 淀粉，碘蓝值为 0.3~1.0 OD/g 淀粉；支链淀粉的特性黏度 500~950mL/g，以糯稻最大，籼稻最小；分离纯化后支链淀粉则无晶体结构，分子量为 47×10^6 （籼稻）~ 235×10^6 （糯稻）。

不同稻米支链淀粉的结构特征见表 1-4。

表 1-4 稻米支链淀粉的结构特征

（李兆丰等，2004）

淀粉来源	平均聚合度	每分子的平均链数	平均分子链长	平均外链长度	平均内链长度
籼米淀粉	4 700	21	220	14	6
粳米淀粉	12 800	19	670	13	5
糯米淀粉	18 500	18	1 000	12	5

蔡一霞等（2006）以不同类型水稻代表性品种为材料，测定支链淀粉的蓝值和最大吸收波长，采用 Sephadex G75 柱层析分析支链淀粉分支链的链长分布，结果表明：籼型品种稻米支链淀粉的蓝值和最大吸收波长要高于粳型（巴西陆稻除外），非糯性品种支链淀粉的蓝值和最大吸收波长极显著线性相关（ $r=0.995$ ）。分离的 FrI 部分链长的平均 $DP>100$ ，FrII 部分链长的平均 $DP44\sim47$ ，FrIII 部分链长的平均 $DP10\sim17$ ；不同类型代表品种支链淀粉中的长分支链与短分支链的比率存在明显差异，在供试糯性品种中，籼糯含长分支链比粳糯多；非糯性品种中，籼稻比除粳型偏籼的巴西陆稻以外的粳稻含有更多的长分支链；在同一类型品种中，供试籼型杂交稻的支链淀粉中含有的长分支链要比常规稻多，陆稻品种含有的长分支链要高于水稻品种。

支链淀粉的化学结构决定了淀粉的特性，特别是淀粉的糊化和凝胶特性。支链淀粉加热糊化后，分子链松散程度高，表现为具有较高的黏度；在淀粉糊冷却时，支链淀粉由于其分支结构的作用，减弱了淀粉分子链重新缔合的紧密程度，表现出良好的抗老化能力。但支链淀粉也有不足之处，比如耐剪切的稳定性差，在受到外界剪切力作用下，淀粉链易被破坏，表现为黏度下降，保水力减弱。在这种情况下，往往就需要通过其他方法来提高其稳定性。

变性淀粉正是这样一种取长补短的产物，通过交联变性使淀粉颗粒结构增强，能够很好地抵御外界剪切破坏力的作用，达到提高稳定性的目的。变性不仅仅是用来弥补淀粉的缺陷，还可以用于强化淀粉的优势，比如支链淀粉保水性好、抗老化，如果在分子链中引入一些亲水基团，那么淀粉的保水、抗老化性能将大幅度地提高。

支链淀粉应用于酱类、低温食品表现出较好的应用性能，比如交联酯化蜡质玉米淀粉应用于蚝油、沙司等酱类制品，可提高酱体的细腻度、保水性和稳定性；引入亲水基团能

强化支链淀粉的抗老化性,应用于低温贮存食品,可长时间保持制品的糯性,不变硬。

1.1.2.3 支链淀粉与品质的关系

Nakamura 等(2002)对 129 种亚洲稻米中的支链淀粉进行研究,根据支链淀粉链长比(Amylopectin chains ratio, ACR),将不同水稻品种的支链淀粉结构大体分为两种类型:L-型和 S-型。L-型支链淀粉和 S-型支链淀粉在结构上的差异主要在于单元簇中 A 链和短 B 链(B_1 链)长度的不同,而 B_2 链和其他长链所占的比例几乎无差异;和 L-型相比,S-型支链淀粉中 A 链和 B_1 链的链长较短,且含有较多的 $DP \leq 10$ 的短链。L 型主要分布在籼稻中,其 $DP \leq 10/DP \leq 24$ 的比例在 0.2 以下,比主要分布在粳稻中的 S 型支链淀粉($ACR \geq 0.24$)要低。糯米支链淀粉的组成为 A (CL13)、 B_1 (CL22)、 B_2 (CL42)、 B_3 (CL69)、 B_4 (CL101)。也有极少数的支链淀粉的结构介于 L-型和 S-型之间,一般称这种中间型为 M-型。

同直链淀粉一样,支链淀粉的结构和特性也与其来源有关。研究表明,水稻中共 7 种支链组成支链淀粉,即 $DP_{92} \sim 98$, $DP_{67} \sim 68$, $DP_{43} \sim 45$, $DP_{22} \sim 25$, DP_{18} , $DP_{14} \sim 16$ 和 $DP_{10} \sim 11$,其分子大小及链长分布与蒸煮食味品质密切相关。质地硬的稻米的支链淀粉含较多 $DP_{92} \sim 98$ 的支链,但不含有 DP_{18} 的支链,而质地软的含有 DP_{18} 的支链,但不含有 $DP_{92} \sim 98$ 的支链,且含有比 $DP_{92} \sim 98$ 支链质地硬得多的 $DP_{22} \sim 25$ 和 $DP_{10} \sim 11$ 的支链,不过含 $DP_{14} \sim 16$ 的支链较少。

另外,Masako 等(1998)发现,高温能增加支链淀粉长 B 链含量,相应减少短 B 链的含量,A 链也有较少程度的减少。稻米支链淀粉的 β -淀粉酶水解率为 56%~59%,链长为 18~21,外链长为 5~8,其 DP 值和直链链长分布值的变化范围较大。籼米具有较小的平均 DP 值,约为 4 700,而粳米和糯米的 DP 值则要大得多,分别为 12 800 和 18 500。

Bhattacharya 等(1978)研究认为,直链淀粉较高的水稻品种中,热水不溶性直链淀粉含量(HISAC)与米饭质地存在显著的相关性,是米饭质地真正的决定因子。Manner(1989)研究发现,热水不溶性直链淀粉就是支链淀粉的长链。Takeda 等(1989)也认为支链淀粉长链 B 的长度和数量与米饭的质地显著相关,而与真正的直链淀粉含量无关。Reddy 等(1994)研究表明,热水不溶性直链淀粉含量越高的稻米,分布在淀粉粒外部的长链 B 就越多,该特点有助于长链与淀粉粒内外的其他成分相互作用,形成坚硬的质地。这些结果已被 Ong 和 Blanshard(1995)所证实,即支链淀粉上最长与最短的支链的比例与米饭质地呈显著相关,直链淀粉越高,支链淀粉长链越多,短链越少,米饭就越硬。孙平(1998)研究认为,支链淀粉能增加甜味和黏性,可提高米饭的适口性。

1.1.3 非淀粉组分

即使经多次精制,从稻米中所分离出的淀粉一般仍含有少量非淀粉组分,与淀粉结合的微量成分,如脂质、蛋白质、磷以及一些微量元素。主要有几大类型:与淀粉结合的物质;组成细胞壁的特殊物质;可通过提取方式除去的一些表面成分。大约 10%的蛋白和

10%~15%的脂肪为淀粉表面成分。

1.1.3.1 脂质

脂质是与淀粉颗粒结合的最主要成分。与薯类淀粉相比，稻米淀粉中的脂质含量较高，而且不同来源的稻米淀粉中脂质的含量相差较大。丁文平等（2002）对我国的三类稻米淀粉进行研究发现，直链淀粉含量越高，淀粉中脂质的质量分数也越高，籼米淀粉中脂质的质量分数在 0.65%~0.80% 之间，粳米淀粉中脂质的质量分数在 0.55%~0.66% 之间，而糯米淀粉中脂质含量最少，仅为 0.21%。

脂质包括脂肪和类脂，稻米淀粉中脂肪的主要成分是脂肪酸，类脂物质主要是蜡和磷脂。脂肪又分为淀粉结合脂肪和非淀粉结合脂肪，其中与淀粉结合的脂质为极性脂质。Zhou 等（2002）研究表明，甘油三酸酯是小麦和玉米中非淀粉脂的主要成分，水稻中的非淀粉脂肪主要为亚油酸和棕榈酸，淀粉脂肪主要是自由脂肪酸和溶血磷脂。

Morrison 等（1984）、South 等（1991）、Taira 等（1988）、Tester 和 Morrison（1992）均研究发现，水稻中脂肪的含量与直链淀粉含量呈正相关，从而证实了直链淀粉—脂肪复合物的存在，见图 1-5。

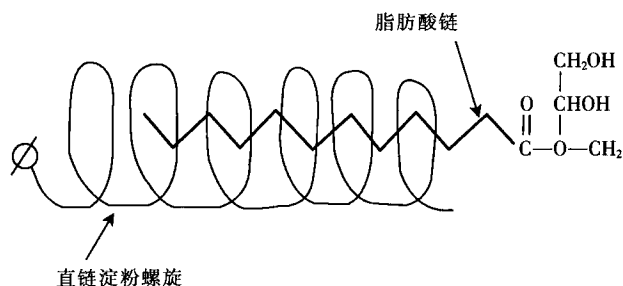


图 1-5 淀粉和脂肪复合物

采用 X-射线衍射法和差示扫描量热法，Manigat 和 Juliano（1980）研究发现，稻米淀粉糊化后，直链淀粉与脂质形成复合物，且晶体结构类型为 V 型，这些复合物对酶具有抗性且在冷水中不溶。被直链淀粉吸附的脂质阻止水分的渗入，使稻米淀粉颗粒的膨胀和溶解受抑制，因此，若用甲醇将脂质除去，则稻米淀粉的糊化温度和凝胶黏度降低，并能增加凝胶的稠度。另外，脂质还能抑制稻米淀粉的回生。

Morrison 等（1982）发现脂质与稻米淀粉颗粒的连接方式通常有三种：

（1）在淀粉颗粒的外部，游离脂质一般与结合在颗粒表面的蛋白质形成复合物，这些脂质可以通过适当的方法除去；

（2）在淀粉颗粒内部的脂质一般是单甘油酯和真正的淀粉结合脂质。单甘油酯通常是在浸泡和湿磨等淀粉的分离过程中进入淀粉颗粒的；

（3）结合脂质一般与淀粉结合紧密，且含量与淀粉的类型有关。籼米和粳米淀粉中结合脂质含量为 0.3%~0.4%，而糯米淀粉中结合脂质的含量相对较少，仅为 0.03%。

Kitahara 等（1997）研究发现，游离脂肪酸在复合物中结合比较松散，脂类与直链淀粉结合不均一，容易被葡萄糖 α-淀粉酶水解。Escarpa（1997）研究表明，在谷类食物中

加入棕榈油可使其中的抗性淀粉含量降低。

在谷类淀粉中，自由脂肪酸和溶血磷脂的含量与直链淀粉含量成正比，在大麦、小麦及燕麦等麦类淀粉中，主要是溶血磷脂，而其他谷类作物则是自由脂肪酸类。非糯性稻米淀粉中淀粉结合脂质的组成相对比较稳定，通常含有 32% 的游离脂肪酸和 68% 的溶血卵磷脂。主要的脂肪酸包括亚油酸、棕榈酸、油酸和肉豆蔻酸等。淀粉中大部分磷以溶血卵磷脂的形式存在。在糯性谷类淀粉中，脂肪含量基本可忽略不计。自由脂肪酸有利于糊化过程中淀粉—脂肪复合体的形成，从而影响着淀粉的膨胀、分散及直链淀粉的溶解性。

尽管稻米中脂肪的含量较低，但多数为优质不饱和脂肪酸。由于不饱和脂肪酸容易被氧化，易产生陈米变质，其在一定程度上影响了米饭的光泽、滋味与适口性。刘奕等（2005）研究认为，稻米中脂肪的存在会使得淀粉黏滞性特征值中的消减值升高，而对其他特征参数无显著影响。

1.1.3.2 蛋白质

稻米中存在的蛋白质聚集成颗粒状的蛋白体（Protein Body，PB）。通过显微镜可以观察到两类蛋白体，即蛋白体-I（PB-I）和蛋白体-II（PB-II）。两者的形状、结构、特性、对蛋白酶抵抗力及其所含蛋白质的种类和多肽链都有明显差异，见表 1-5。

表 1-5 稻米蛋白体 PB-I 和 PB-II 的特性
(于泓鹏等, 2004)

蛋白体	PB-I	PB-II
形状	球形	椭圆形
结构	同心片层结构	没有片层结构
性能	物理性能强	物理性能弱
易消化性	对蛋白酶有较强抵抗力	对蛋白酶抵抗力弱
蛋白质种类	醇溶蛋白	主要是谷蛋白和球蛋白
占胚乳蛋白质总量 (%)	20	60

PB-II 占总蛋白质的绝大部分，且多为碱溶性的谷蛋白，它不溶于水，单用水磨、水洗等方法不能将其除去。因此，要制造高纯度的稻米淀粉，需要通过碱、表面活性剂甚至酶来除去蛋白质。由于淀粉与蛋白质结合非常紧密，与玉米和大麦淀粉相比，要想制备得到蛋白质含量低于 0.5% 的稻米淀粉比较困难。

蛋白质一般存在于淀粉颗粒的外表面或填充在淀粉颗粒中。淀粉与蛋白质所形成的复合物主要包括直链淀粉和蜡质基因蛋白或者是与颗粒结合在一起的淀粉合成酶。研究发现，不同来源的稻米淀粉结合蛋白的含量相差很大。淀粉颗粒结合了大约 0.7% 的蛋白，主要是蜡质基因蛋白，直链淀粉含量越高，蜡质基因蛋白越多。一般籼米淀粉中结合蛋白的含量要比粳米和糯米淀粉大得多。

Hamaker（1994）研究指出，稻米蛋白对稻米淀粉的物理化学性质有一定的影响。如

果用酶法去除稻米淀粉中的结合蛋白，能加速稻米淀粉的糊化，其峰值黏度、表观黏度、屈服应力和稠度指数也相应增大。

Lim 等（1999）研究指出，减少稻米粉中蛋白质含量，会显著提高淀粉黏滞性的最高黏度。Lyon 等（2000）研究发现，蛋白质含量和米饭黏度呈负相关，谷蛋白和 60kDa 淀粉合成蛋白酶对稻米淀粉黏滞性和其他质构特性是相关的。谢黎虹等（2006）除去稻米中蛋白质后，发现稻米最高黏度、冷胶黏度等淀粉黏滞性特征值升高，他们认为蛋白质通过二硫键结合形成网络结构，减少淀粉水合的有效水量，提高糊化多相体系的浓度从而增强分散相与黏稠相之间的互作。谢新华等（2007）采用淀粉黏度速测仪和质构仪测定了添加醇溶蛋白的稻米淀粉、3 个稻米品种米粉和去除醇溶蛋白后米粉的黏滞性和质构特性，结果表明，醇溶蛋白与淀粉形成凝胶后，淀粉的硬度、黏度及黏附性都显著减小。陈能等（2007）利用二硫苏糖醇（DTT）对 11 个稻米米粉处理后，对其黏滞性进行研究，发现稻米粉的最高黏度和糊化温度大都显著下降，崩解值大都显著上升，且淀粉黏滞性上升阶段的线性部分的低利率大都减小。

1.1.3.3 微量元素

在稻米淀粉中，还含有很少量的矿物元素。这些微成分尽管含量很少，却可以且确实影响淀粉的特性。

淀粉中的磷大多以磷酸酯的形式存在。谷物的贮藏淀粉中基本检测不出磷酸化淀粉，但从马铃薯块茎淀粉中可检测到少量酯化磷酸基团，在马铃薯的支链淀粉上，每 200~300 个葡萄糖单元就有 1 个葡萄糖残基被磷酸基团取代，磷酸基团与葡萄糖分子与共价键结合，大约 60%~70% 的磷酸基团结合在葡萄糖残基的 C6 上，30%~40% 结合在 C3 上，仅 1% 的结合在 C2 上。淀粉磷酸化作用使得淀粉的水合作用加强、黏度增加、凝胶性能提高、成膜性增强。稻米淀粉中磷含量较薯类淀粉要少得多，而且与淀粉的类型和提纯方法有关。糯米淀粉中磷含量远小于籼米淀粉和粳米淀粉。

对蛋白质进行重复抽提后，稻米淀粉中仍含有少量的残余氮。稻米淀粉中的氮含量较低，一部分源自脂质，一部分可能源自蛋白质或是淀粉合成过程中各种酶的残余。残余氮量与稻米淀粉中的直链淀粉含量有密切关系。在非糯性稻米淀粉中残余氮干基含量大约为 0.02%~0.12%，而糯性稻米淀粉仅为 0.02%。

Rivai 等（1990）研究报道，稻米中含多种与气味相关的挥发性物质和钾、镁、钙、锰、锌、铁、铜、磷、硅、氯等无机质。Kubo（1959）发现食味品质好的稻米含有大量的镁。Horino 等（1994）和 Okamoto（1994）研究发现，稻米中镁、钾的含量与米饭的黏度相关。另外，也有研究表明钙含量的增加可提高米饭的筋道。

1.2 淀粉的颗粒结构

1.2.1 淀粉颗粒的形态

对不同来源的淀粉颗粒进行扫描电镜（Scanning electron micrograph, SEM）观察发

现，淀粉颗粒的形态多种多样，有卵圆（Oval）、球状（Global）、五角形（Pentagonal）、三棱形（Cubodal）、碟形（Disk-like）、多角形（Angular）等，见图 1-6。水稻淀粉颗粒因品种不同而异，几乎具有以上所有的形状，但以多面体形和球形居多，多数呈不规则的多角形，且棱角显著。

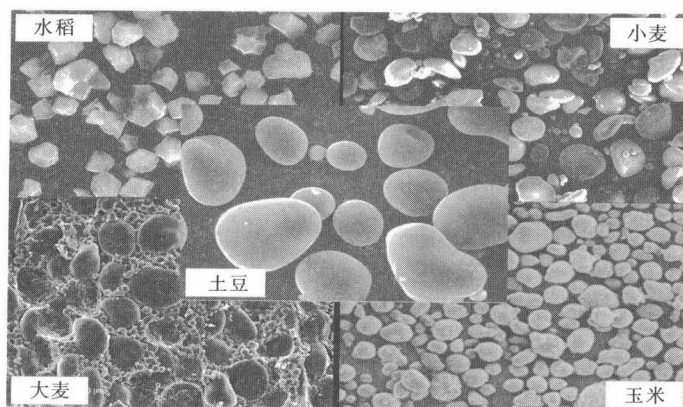


图 1-6 五种作物淀粉颗粒的电镜扫描图

吴殿星等（2001）对不同直链淀粉含量早籼稻的淀粉颗粒扫描电镜观察表明，中等和低直链淀粉含量品种间胚乳内的淀粉颗粒形态与结构存在显著差异，见图 1-7。中等直链淀粉含量水稻品种浙 852 的淀粉颗粒一部分呈多面体且棱角不明显，一部分呈圆球形且粒径大小不均匀，这与其本身为劣质特性是相符的；低直链淀粉含量水稻品种嘉育 948 胚乳内的淀粉粒尚未形成明显的晶体结构，颗粒堆积似蜂窝状。

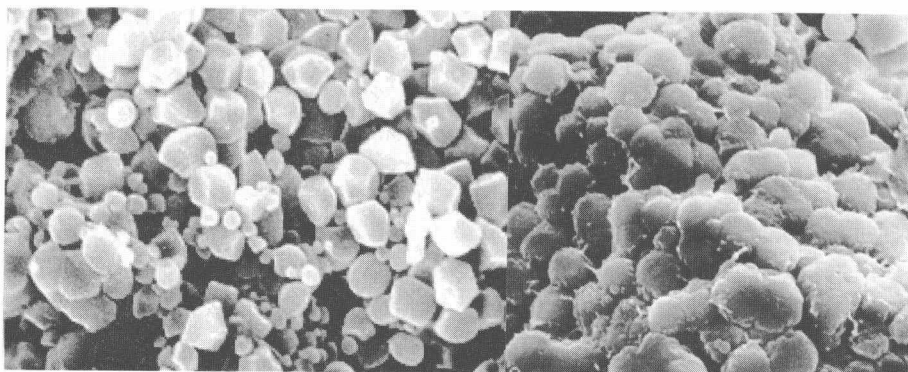


图 1-7 中等直链淀粉（左）和低直链淀粉水稻品种（右）的淀粉颗粒形态差异

1.2.2 淀粉颗粒的大小

不同作物来源的淀粉颗粒大小不一，见表 1-6。淀粉颗粒的直径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，马铃薯 $1\sim 45\mu\text{m}$ 、玉米 $1\sim 20\mu\text{m}$ 、小麦 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、大麦 $1\sim 45\mu\text{m}$ 。与其他谷物淀粉颗粒相比，水稻的淀粉颗粒较小，颗粒度均一，变异范围窄，大小粒径介于 $3\sim 8\mu\text{m}$ 之间。

表 1-6 几种作物淀粉特性比较

(李长河, 2004)

作物来源	水稻	马铃薯	玉米	小麦	大麦
晶体类型	A	B	A B (高直链)	A	A
颗粒大小 (μm)	3~8	1~20 20~100	2~30	1~10 10~35	2~3 10~32
颗粒形状	正六面体形 不规则多角形	卵圆形 不规则形	多角形 圆形	碟形或棱形 椭圆形 多角形	不规则棱形
分子量 (D)	1.3×10^8	50×10^{12}	10×10^{12}	5×10^{12}	2.2×10^{12}
直链淀粉 (% , 总淀粉)	5~28.4	20.1~30	22~33	18~30	21~24
自由脂肪酸 (% , 干重)	0.22~0.5	—	0.3~0.53	0.78~1.19	0.03~0.05
溶血磷脂 (% , 干物质)	0.41~0.86	—	0.16~0.35	0.78~1.19	0.47~1.14
蛋白质 (% , 干物质)	6.3~7.8	0.06	0.35	0.4	—
膨胀力 (g/g) ($^{\circ}\text{C}$)*	20~30 (95)	1 159 (95)	22 (95)	18.3~26.6 (100)	—
溶解性 (g/g) ($^{\circ}\text{C}$)*	11~18 (95)	82 (95)	22 (95)	1.55 (100)	—
糊化温度 ($^{\circ}\text{C}$)*	55~79	60~65	75~80	80~85	56~62
结晶度 (%)	38~39	25~40	38~43	36~39	20~40

* 指在特定温度条件下测得的数值。

稻米类型不同, 其淀粉颗粒大小也有明显的差异。赵思明等 (2002) 对我国的籼米、粳米和糯米淀粉研究发现, 三类稻米淀粉的颗粒特征相似, 粒形为多面体, 粒径介于 $1.90 \sim 2.53 \mu\text{m}$ 之间, 三种稻米淀粉中以糯米的粒径稍大, 粳米最小。

淀粉颗粒大小的分布决定了淀粉的膨胀特性, 一般而言, 颗粒较小的 A 型淀粉膨胀性较大, 而 B 型淀粉则相对膨胀性较小。具相同直链淀粉含量的小麦 A 型和 B 型淀粉, 淀粉糊化时的焓变具有较大差异, A 型淀粉直链淀粉含量多, 最高糊化温度和终了糊化温度较低。

1.2.3 淀粉粒的结构

淀粉分子以淀粉粒形式存在, 可分为单粒淀粉、复粒淀粉和半复粒淀粉三种。稻米每一淀粉体内含有许多颗粒淀粉粒, 稻米淀粉粒系复合淀粉颗粒, 呈球形或椭圆形, 直径为 $7 \sim 39 \mu\text{m}$, 其内包含有 $20 \sim 60$ 个小淀粉颗粒, 每粒稻米中在约有 $35\,000\,000$ 个淀粉颗粒。用电镜观察, 可看到复合淀粉粒表面有许多小洞。这些小洞形成是因为胚乳细胞内淀粉粒与蛋白体紧密结合, 当其分离时造成的。

稻米淀粉粒是个空心的球状结构, 壁厚 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$, 空腔直径约为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 。刘海虹等 (2001) 先后采用共焦激光扫描显微镜和扫描电镜对水稻胚乳的淀粉粒作光学断层和半薄层切片的扫描电镜观察, 发现水稻淀粉粒的这种空心结构, 并分析认为, 淀粉粒空腔的形成可能是在乳熟期以后淀粉颗粒数量和外形定型并充满胚乳细胞后向黄熟期过渡中逐渐

失水所致。Daniel 等 (1997) 也发现在淀粉粒内存在着短的呈辐射状的空腔和由支链淀粉片层有效组织形成的球状区域, 这种球状区域和无定型空腔在抵御淀粉酶的攻击和半晶结构的形成中起重要作用。

稻米淀粉粒具有渗透性, 水和溶液能够自由地渗入颗粒内部。工业上应用化学方法生产变性淀粉, 就是添加试剂于淀粉悬浮液中, 充分利用淀粉颗粒的可渗透性, 水起载体作用。淀粉颗粒内部有结晶和无定形区域, 后者有较高渗透性, 化学反应主要发生在此区域。

淀粉粒结构与稻米品质有很密切的关系, 不同品质的稻米在胚乳淀粉结构上表现出一定的差异。优质稻米的淀粉粒多以复合淀粉粒的形式存在, 而且复合淀粉粒中的单淀粉粒呈现棱角分明的多面体, 粒间排列紧密; 劣质稻米中可见大量松散的单个淀粉粒, 且多数单淀粉粒形状为近圆形, 棱角较钝, 淀粉粒间的间隙较为明显。

据符文英等 (1997) 研究报道, 淀粉粒的半径也与稻米的一些品质指标具有显著的相关性, 淀粉粒的粒径变异系数与综合米质指标存在极显著负相关, 淀粉粒的大小不均匀是导致米质性状下降的一个主要原因, 并提出淀粉粒的粒径变异系数可作为衡量米质优劣的间接指标。

稻米中垩白的出现是因为在灌浆过程中由于淀粉颗粒之间有间隙而使气体进入, 经光折射而形成的, 表现为胚乳内的淀粉体发育不良、排列疏松。不同水稻品种的垩白变化与其胚乳内部淀粉体的大小、形状、排列结构等关系密切。同一胚乳中, 非垩白处的淀粉粒结构表现为大小一致的多面体, 且排列紧密; 垩白处的淀粉粒则棱角不明显或呈圆球形, 且大小参差不齐, 排列疏松。胚乳淀粉颗粒的形态影响淀粉粒在胚乳细胞中的排列, 进而影响垩白的大小。当淀粉颗粒呈棱角多面体、大小一致且粒径较小且与蛋白颗粒紧密结合成复合淀粉粒, 淀粉粒间无间隙, 表现为没有垩白, 具有此种类型淀粉粒的稻米为优质米; 当淀粉粒为其他形状, 结合疏松, 复合淀粉粒间留有间隙, 气体进入表现为垩白较大, 此为劣质米的特征。

1.3 淀粉的晶体结构

1.3.1 淀粉“束簇”模型结构

在植物体中, 淀粉大都是以淀粉颗粒形式存在, 直链淀粉和支链淀粉共同构成了不溶性淀粉颗粒晶体, 其中支链淀粉构成了晶体颗粒的骨架, 而直链淀粉对其进行填充。直链淀粉分子和支链淀粉分子的侧链都是直链, 趋向平行排列, 相邻羟基间经氢键结合成散射状结晶性的“束 (Micelles)”结构, 见图 1-8。淀粉颗粒呈现一定的 X 射线衍射图样和偏光十字便是由于这种结晶性束结构的缘故。

从图 1-8 可见, 淀粉颗粒由半结晶的生长环和无定形的生长环交替排列形成, 半结晶的生长环由半结晶层与不定形层交替排列, 每个生长环约有 120~400nm 厚, 每 400nm 就会形成一个半结晶生长环。簇状的短支链淀粉形成双螺旋组成半结晶层 (Semi-crystalline growing ring), 这些半结晶层进一步排列形成结晶结构 (Crystalline region)。在淀粉粒中每 9nm 形成一个结晶层, 中间由不规则的支链淀粉和直链淀粉组成无定形层 (Amorphous region)。在淀粉颗粒内呈双层结构的支链淀粉的分支形成晶体结构, 直链淀粉呈无定型态。