

小米各级蛋白组分对淀粉糊化特性的影响

张 凡^{1,2}, 付永霞^{2,3}, 曾 鸣^{1,4,5}, 宋 昊¹, 沈 群^{2*}

¹北京一轻研究院有限公司 北京 101111

²中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083

³山西农业大学 山西功能食品研究院 太原 030024

⁴北京北冰洋食品有限公司 北京 100162

⁵北冰洋(北京)饮料食品有限公司 北京 100162)

摘要 根据溶解度的不同,将 4 种蛋白组分从小米全粉体系中逐步去除,利用扫描电镜(SEM)、低场核磁共振(LF-NMR)、傅里叶变换红外光谱、快速黏度分析仪(RVA)探究样品结构及糊化特性的变化,并构建蛋白组分-淀粉重组体系进行反向验证。结果表明:整体而言,醇溶蛋白对淀粉糊化特性的影响最为显著,其次为谷蛋白;清、球蛋白的影响程度较小。SEM 结果显示,醇溶蛋白对复粒淀粉无连接、包裹作用,对淀粉糊化不构成物理屏障,而谷蛋白则明显包围连接了淀粉颗粒。结合蛋白组分特性及 RVA、LF-NMR 试验结果,可知醇溶蛋白的高疏水性引发了憎水效应,增加了体系内水分子移动性,促进淀粉颗粒吸水溶胀,提高淀粉各项糊化特性值;谷蛋白降低淀粉糊化的峰值黏度及崩解值,延长糊化峰值时间,限制糊化进程。

关键词 小米; 蛋白组分; 淀粉; 糊化特性

文章编号 1009-7848(2024)08-0072-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.08.007

小米(*Setaria italica* (L.) P. Beauv.)属一年生禾本科狗尾草属植物,起源于我国黄河流域,距今已约有 8 700 年的栽培历史,是我国传统粮食作物之一。小米质地温和,营养丰富均衡,同时还具有多种生理功效,如健胃安神,助消化,降低血糖和胆固醇等^[1]。随着生活水平的提高,消费者在兼顾营养价值的同时,对小米的食用品质有更高要求,这随即成为小米育种及加工领域的研究热点。一般多以淀粉的组成及结构来衡量谷物的食用品质,如直链淀粉含量、支链淀粉链长度分布及精细结构等^[2]。然而,不少研究表明,除淀粉外,蛋白质作为谷物中第 2 大组成成分,同样是影响谷物食用品质的重要因素,主要通过影响淀粉糊化过程,进而影响谷物熟化后的适口性^[3-5]。

小米蛋白质平均含量约为 11%,根据溶解度的不同,可将其分为清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白、谷蛋白 4 种组分^[6]。各蛋白组分结构特征、理化性质、相对含量及在籽粒中分布位置不同,使得其对淀粉糊化特性的效应方向及效应大小有所区别。

以大米为例,大米醇溶蛋白、谷蛋白含量与其淀粉糊化特性、米饭感官得分呈不同程度的负相关关系,而谷蛋白含量最高的优势决定了其在 4 种蛋白组分中起到主要作用^[7]。Baxter 等^[8-10]先后将大米清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白及谷蛋白加入大米淀粉中,发现各组分对淀粉吸水速率、吸水量及糊化特性的影响均不相同。Lian 等^[11]从面粉中分离 4 种蛋白组分,并制备单一蛋白组分/淀粉混合体系进行糊化,发现清蛋白、球蛋白及麦醇溶蛋白促进了淀粉的短期回生,而麦谷蛋白因多带正电荷,可通过静电作用限制直链淀粉的聚集,抑制淀粉回生。周显青等^[12]通过逐级去除粳糯米粉中的蛋白,改变其蛋白组成,发现谷蛋白对淀粉糊化特性的影响最大。研究对象及方法的不同,使得目前尚未形成有关蛋白组分与谷物糊化特性关系的一致结论。现阶段,有关谷物蛋白组分对淀粉糊化特性的影响研究以大米体系居多,小米各级蛋白组分对淀粉糊化的影响效应方向及程度有待研究。

本研究利用蛋白质溶解度的不同,从小米全粉体系中逐步去除各个蛋白组分,分析小米内部结构及淀粉理化性质的变化。考虑到全粉体系的复杂性,构建各级蛋白组分-淀粉重组体系对上述

收稿日期: 2023-08-23

第一作者: 张凡,女,博士

通信作者: 沈群 E-mail: shenqun@163.com

试验结果加以验证,定性、定量探讨各蛋白组分对小米淀粉糊化特性的影响,以期进一步启发有关小米食用品质影响因素及机制的探究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

中谷 2 号小米:由中国农业科学院作物科学研究所提供。使用万能粉碎机将小米磨成粉并过 60 目筛以备后用。

正己烷、氯化钠、浓硫酸、硫酸铜、硫酸钾、无水乙醇、氢氧化钠等,均为试剂纯级,北京化学试剂公司;BCA 蛋白浓度试剂盒,北京索莱宝科技有限公司。

1.2 仪器与设备

万能粉碎机,南京科益机械设备有限公司;热

风循环箱,德国 Binder 公司;低场核磁共振仪,苏州纽迈分析仪器有限公司;快速粘度分析仪,澳大利亚 Newport scientific 仪器公司;酶标仪,美国 Thermo Fisher 科技公司;高速冷冻离心机、扫描电子显微镜,日本日立公司;傅里叶红外光谱分析仪,德国布鲁克仪器公司。

1.3 试验方法

1.3.1 不同蛋白组分样品的制备 首先利用正己烷对小米粉进行脱脂处理。以传统 Osborn 法略作修改设计逐步分离方案,小米蛋白组分的提取与去蛋白组分样品的制备同步进行。具体制备流程见图 1,其中各蛋白组分浸提步骤重复 2 次。残渣多次水洗去除试剂残留,烘干并过 60 目筛得到各级去蛋白组分样品 II~V。冻干后的 4 种蛋白组分于 4 °C 下放置备用。

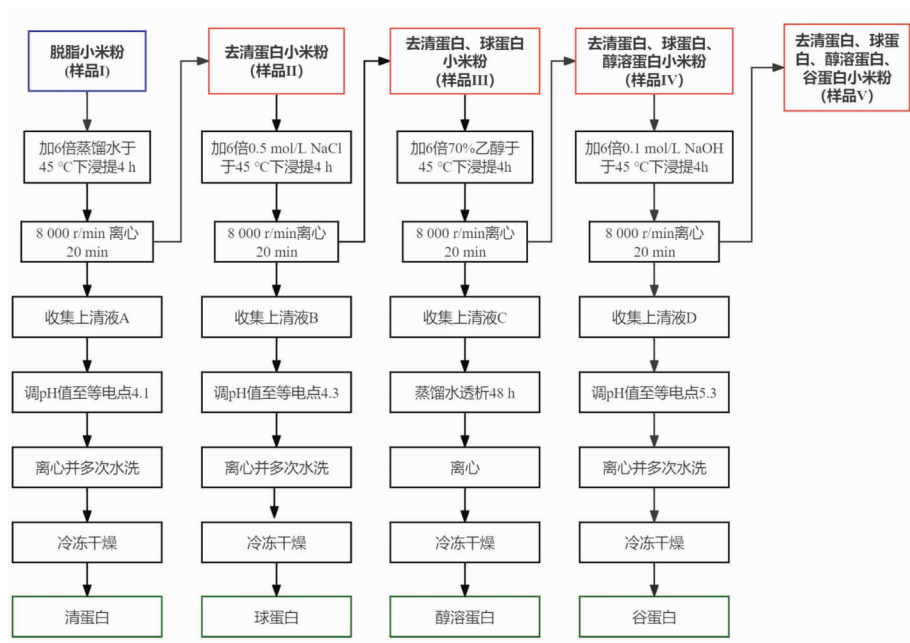


图 1 小米蛋白组分及各级去蛋白样品制备流程图

Fig.1 Flow chart of the preparation of foxtail millet protein fractions and partial deproteinized samples at different levels

1.3.2 小米淀粉的提取 称取 1.0 kg 小米,淘洗后加 4.0 L 蒸馏水浸泡过夜,使用小型破碎机进行打浆,浆液分别经 100 目及 200 目筛网过滤后,于 4 °C 下过夜沉降。倒掉上层可流动的黄色杂质层,多次水洗沉降物直至上层液体澄清。下层沉降物烘干后过 100 目筛,得到小米淀粉^[13]。

1.3.3 糊化特性的测定 利用快速黏度分析仪

(RVA),对脱脂小米粉(样品 I)以及去蛋白组分样品(II~V)的糊化特性进行测定^[14]。各样品水分含量按 12%进行矫正。取 3.0 g 样品及 25 mL 蒸馏水于 RVA 样品筒中,放入仪器后选择“Standard 1”标准方法进行测定,具体参数为:以 960 r/min 速度搅拌 10 s,随后以 160 r/min 搅拌直至试验结束;初始温度设置为 50 °C并保持 1 min,以 12 °C/

min 的升温速率升温至 95 ℃,并在 95 ℃下保持 2.5 min,随后以 12 ℃/min 的降温速率降温至 50 ℃,并在 50 ℃保持 2 min。整个过程用时 13 min,读数间隔 4 s。利用配套软件 TCW 进行数据分析。

对蛋白组分-淀粉重组体系的糊化特性进行测定。首先确定原小米粉中 4 种蛋白组分含量与淀粉含量的比例。通过预试验,选取国内 10 种主栽小米进行组分分析,结果显示小米中粗淀粉含量为 84.00%~87.78%,粗蛋白质含量为 9.41%~12.72%,其中清蛋白占总蛋白含量的 4.65%~9.09%,球蛋白占总蛋白含量的 4.88%~7.12%,醇溶蛋白占总蛋白含量的 41.97%~52.70%,谷蛋白占总蛋白含量的 15.00%~18.21%;相应地,小米清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白、谷蛋白与淀粉的质量分数范围分别为 0.68%~1.35%,0.62%~1.05%,4.50%~7.81%及 1.29%~1.83%。

结合各试验组的可对比性,最终确定清蛋白、球蛋白的添加量为 2%(以淀粉质量计算),醇溶蛋白、谷蛋白的添加量为 2%及 4%(以淀粉质量计算)。试验时称取小米淀粉 3.0 g,如上所述添加 4 种蛋白组分,并加入 25 mL 蒸馏水充分混匀后待测。

1.3.4 去蛋白组分样品微观结构的测定 将双面胶置于金属样品台上,利用牙签粘取少量粉末状样品并在双面胶上均匀涂抹。随后经离子溅射镀膜仪喷金处理,在 10 kV 加速电压条件下进行观察^[12]。

1.3.5 去蛋白组分样品横向弛豫时间的测定 用低场核磁共振分析仪测定糊化后样品的横向弛豫时间^[15]。将 1.3.3 节中 RVA 试验所得样品糊定量转移至 5 mL 小烧杯中,用保鲜膜封口以防水分散失。室温下平衡 30 min 后将小烧杯放入直径为 40 mm 核磁检测管中,选择 CPMG 序列进行测试,回波时间为 0.3 ms,回波个数为 6 000,等待时间 1 500 ms,累加次数为 4。测试时环境温度(25±0.2)℃。利用仪器自带软件进行多组分反演分析。

1.3.6 去蛋白组分样品结构特征的测定 利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)测定样品的结构特征。谱采集范围为 4 000~600 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64 次。使用 OPUS 软

件对图谱进行二氧化碳补偿和基线校正^[12]。

1.3.7 数据分析 各试验重复 3 次及以上,试验数据以平均值±标准偏差表示。利用 Origin 2021 软件进行绘图。采用 SPSS Statistics 25 软件对实验数据进行 ANOVA 方差分析、Duncan 多重比较检验以及 Student's t 检验,显著水平为 $P<0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 逐步去除蛋白组分后样品微观结构的变化

图 2 展示了逐步去除蛋白组分后小米粉微观结构的变化。对照样品为小米脱脂粉,因此微观结构的差异主要体现了蛋白与淀粉结合状态的改变。天然状态下,小米粉中的淀粉颗粒与内源蛋白紧密结合,多个淀粉颗粒通过蛋白的连接以复合体形式存在(图 2a)。整体而言,随着蛋白组分的逐步去除,淀粉复粒由团聚变为松散,单个淀粉颗粒逐步析出。这侧面证明了小米内源蛋白对淀粉糊化的空间屏障作用,以及对溶胀淀粉粒的刚性支撑作用^[16]。

去除清蛋白和球蛋白后,小米粉结构由团聚变为疏松,少量淀粉粒脱落析出(图 2b、2c)。去除醇溶蛋白对样品微观结构的影响不大,淀粉粒的分散程度有所增加(图 2d),这与文献中脱除大米醇溶蛋白后的现象一致^[12]。去谷蛋白后,团状颗粒溃散,淀粉几乎完全从蛋白质的包裹中析出,淀粉多面体结构清晰可见(图 2e)。已知醇溶蛋白含量约占小米总蛋白含量的 50%,且以蛋白体的形式嵌合在淀粉粒间隙中^[17],当脱去大体量的醇溶蛋白后,淀粉粒分散程度几乎无变化,而脱除胚乳基质蛋白-即谷蛋白后,团状结构溃散,说明相较于醇溶蛋白,谷蛋白起到了连接、包裹淀粉粒的作用。

根据本团队前期研究结果可知,小米胚乳中的贮藏蛋白紧密嵌合在淀粉粒周围,从空间角度而言,内源总蛋白由此构成屏障效应,限制了淀粉粒的吸水溶胀^[18]。然而,进一步剖析醇溶蛋白和谷蛋白的分布特征可知:小米淀粉粒的直径约为 15~20 μm,醇溶蛋白体的直径则小许多,约为 2~5 μm,且均镶嵌在淀粉粒棱角的间隙中^[19];而谷蛋白多以基质的形式存在,连接淀粉粒和醇溶蛋白体^[20]。因此,虽然醇溶蛋白是构成小米蛋白的主要

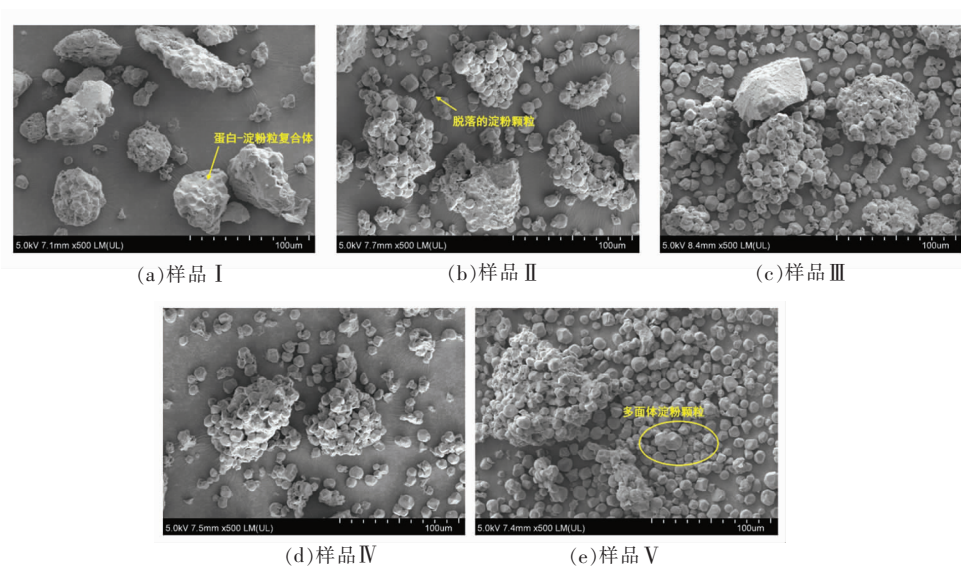


图 2 不同去蛋白组分样品的微观形貌图

Fig.2 The microstructure of different deproteinized residues in foxtail millet flour

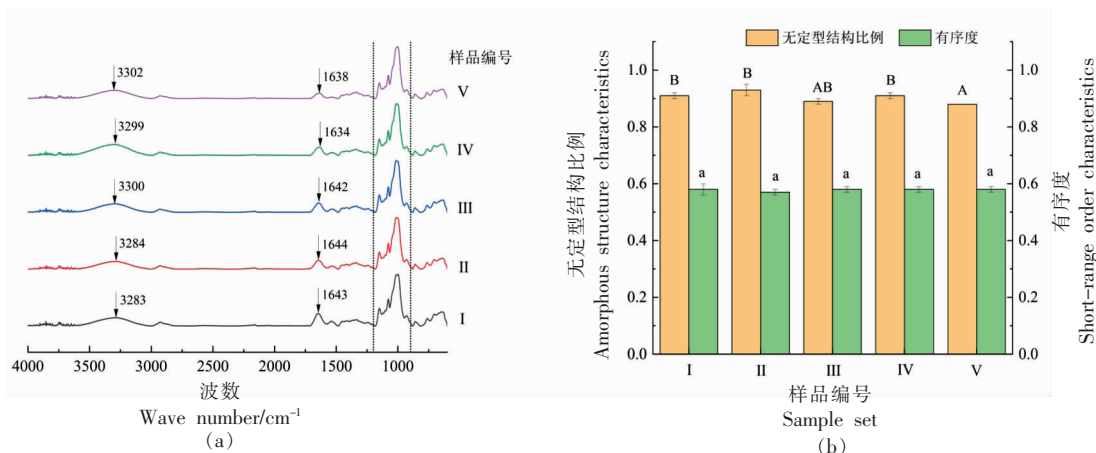
组分, 但根据试验结果推测出小米内源总蛋白质对淀粉糊化的空间屏障效应可能主要与谷蛋白有关。

2.2 逐步去除蛋白组分后样品内部作用力的变化

利用 ATR-FTIR 研究去除蛋白组分对淀粉结构及样品内部作用力的影响(图 3a)。天然淀粉是一种多羟基的高分子聚合物, 淀粉分子链内和链间存在大量氢键, 这些氢键维持了淀粉结构稳定性并进一步影响其糊化特性^[21]。红外光谱中 3 200~3 700 cm^{-1} 的吸收峰与 O-H 键伸缩振动有

关,反映了样品内氢键的强弱。整体而言,随着各蛋白组分逐步去除,3 300 cm^{-1} 附近的特征吸收峰逐渐蓝移, 且峰宽变窄, 表明体系内氢键数量减少, 蛋白-淀粉间氢键相互作用破坏^[12]。

脱除醇溶蛋白前、后, 样品内 O-H 伸缩振动峰的振动频率无明显变化, 说明相较于其余 3 种蛋白组分, 小米醇溶蛋白-淀粉间的氢键相互作用较弱。1 600~1 700 cm^{-1} 处为蛋白酰胺 I 带特征吸收峰, 主要由 C=O 以及较弱的 C-N 伸缩和 N-H 弯曲引起^[22]。去除各蛋白组分, 残渣中蛋白含量逐



注:大小写字母分别表示各样品无定型结构比例及有序度差异的显著性($P < 0.05$)。

图 3 不同去蛋白组分样品的傅里叶变换红外光谱图(a)及其淀粉有序结构(b)

Fig.3 ATR-FTIR spectra of different deproteinized residues in foxtail millet flour (a) and short-range order structure of starch (b)

渐减少,此时酰胺 I 带峰强度随之降低,峰型由尖锐变为平缓。与此同时,分析去蛋白组分操作对淀粉有序结构的影响。对淀粉指纹图谱区 900~1 200 cm^{-1} 谱段去卷积,以 1 022/995 cm^{-1} 和 1 047/1 022 cm^{-1} 的峰强度比值分别表示淀粉中的无定形结构比例和有序度^[23](图 3b)。在脱球蛋白及脱谷蛋白前、后,小米淀粉的无定型比例下降,这是由盐、碱试剂渗透淀粉颗粒外层的无定型区并破坏氢键造成的^[24]。淀粉无定型区部分破坏后,其糊化特性将随之变化^[25]。多数学者利用去蛋白组分法分析其对淀粉性质影响时,均忽略了化学试剂可能引起的误差^[8,10,12]。本研究结果表明有必要利用重组回添法同步分析、验证各蛋白组分对淀粉糊化特性的影响效应。

2.3 逐步去除蛋白组分后糊化体系横向弛豫时间的变化

去蛋白组分后,淀粉颗粒逐渐暴露,蛋白-淀粉间氢键相互作用破坏,这将导致淀粉水合能力发生变化。利用 LF-NMR 分析各级去蛋白样品糊化后体系内水分分布及结合状态,横向弛豫时间 T_2 的单指数模型结果如表 1 所示。逐步去除清蛋白、球蛋白以及谷蛋白后, T_2 值均显著下降,此时体系内水分子整体移动性减弱^[26],说明上述 3 种

蛋白组分影响了淀粉颗粒与水分子的结合,去除蛋白组分后,淀粉粒暴露出更多能与水形成氢键的位点,有利于糊化的发生。然而,去醇溶蛋白后,样品 T_2 值显著上升,表明此时体系内水分子移动性增强,样品糊化程度低,这暗示当醇溶蛋白存在时,或将促进淀粉颗粒的溶胀糊化。

进一步地,对 T_2 图谱进行反演,分析各样品中 T_{21} (代表结合水)、 T_{22} (代表弱结合水)弛豫时间及其峰面积比例 A_{21} 、 A_{22} 的变化情况(表 1)。逐步去除蛋白、球蛋白及谷蛋白后,体系内 T_{21} 结合水、 T_{22} 弱结合水移动性均降低;去除醇溶蛋白后, T_{21} 和 T_{22} 显著上升,即水分子与淀粉紧密结合程度降低、糊化后弱凝胶网络结构强度弱,水分子移动性强。去除清蛋白、球蛋白及醇溶蛋白对糊化样品内水分子分布情况无影响,而去除谷蛋白后, A_{21} 降低、 A_{22} 增加,表明此时体系内与淀粉、蛋白大分子紧密结合的水减少,受困于弱凝胶网络结构中的水分子增多。据报道可知,小米谷蛋白的持水性高达 6 g/g,显著高于其它 3 种蛋白组分^[27]。由此可以推断,去除谷蛋白后,样品内结合水的显著减少与谷蛋白自身的水合特性有关。各样品 T_{22} 、 A_{22} 的变化与其糊化特性密切相关,接下来将结合 RVA 试验结果继续讨论。

表 1 蛋白组分对小米糊 T_2 、 T_{21} 、 T_{22} 弛豫时间及其峰面积比例的影响

Table 1 The effects of protein fractions on transverse relaxation time T_2 , T_{21} , T_{22} and peak area ratio of foxtail millet paste

样品名称	T_2/ms	T_{21}/ms	T_{22}/ms	$A_{21}/\%$	$A_{22}/\%$
I	221.64 ± 0.69 ^d	1.14 ± 0.08 ^c	223.19 ± 0.00 ^d	7.28 ± 0.34 ^b	92.72 ± 0.34 ^a
II	172.67 ± 1.74 ^c	0.92 ± 0.03 ^b	173.21 ± 0.00 ^c	7.32 ± 0.27 ^b	92.68 ± 0.27 ^a
III	164.63 ± 0.91 ^b	0.93 ± 0.03 ^b	162.58 ± 0.00 ^b	7.08 ± 0.09 ^b	92.92 ± 0.08 ^a
IV	278.75 ± 2.34 ^e	1.57 ± 0.10 ^d	287.58 ± 0.00 ^e	7.52 ± 0.37 ^b	92.49 ± 0.37 ^a
V	98.55 ± 8.65 ^a	0.71 ± 0.15 ^a	98.05 ± 6.21 ^a	6.20 ± 0.28 ^a	93.80 ± 0.28 ^b

注:同一列不同小写字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。

2.4 蛋白组分对小米粉糊化特性的影响(逐步去除法)

图 4 展示了蛋白组分脱除前、后 RVA 参数值的变化情况。整体而言,各蛋白组分对小米粉糊化特性的影响程度明显不同。去除谷蛋白及醇溶蛋白前、后,体系糊化特性变化程度最大,再次是去清蛋白;去球蛋白前、后样品的糊化特性变化不大。

具体来讲,去除清蛋白后,样品的峰值黏度

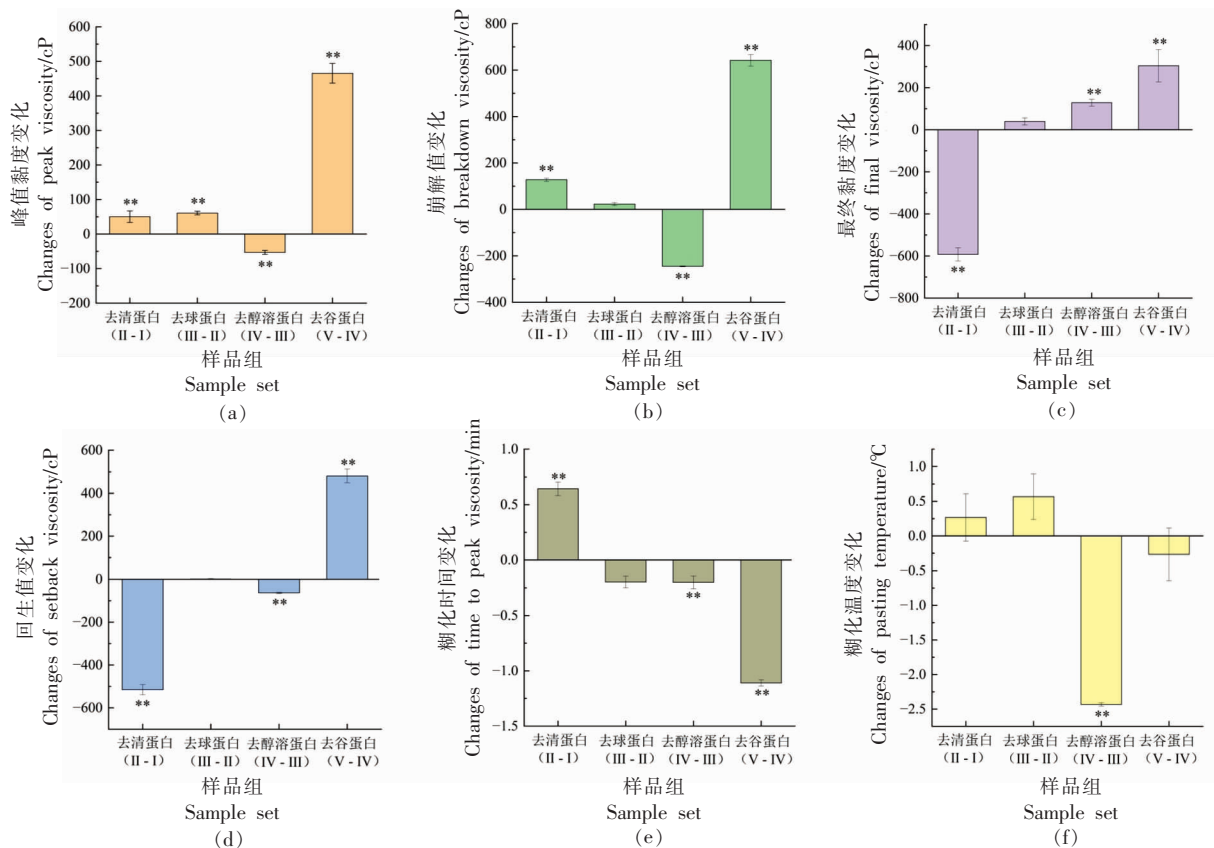
(PV)、崩解值(BV)、糊化温度(PT)以及糊化时间(TTPV)升高,最终黏度(FV)和回生值(SB)显著降低。这表明当清蛋白存在时,由于其亲水性强,可以通过氢键作用结合水分子,从而限制淀粉的吸水溶胀,并进一步降低淀粉粒剪切后的破裂程度;随着淀粉粒崩解、直链淀粉溶出后,清蛋白可以与游离的水分子结合,避免其稀释淀粉弱凝胶基质的浓度,此时淀粉链周围的水分子变少,链的移动

性降低,这将有利于淀粉链的聚集以及回生^[1]。有研究报道,小麦清蛋白同样会促进淀粉回生;然而 Ghuman 等^[28]发现,扁豆清蛋白显著降低了淀粉的回生程度。试验结果的不同与研究对象的具体特性有关。相较于 PT,清蛋白对 TTPV 的影响程度更大。这是因为清蛋白的存在虽然使淀粉溶胀程度降低,但水溶性蛋白质加热后,其本身会产生一定黏性,这使得体系可以更快的达到 PV。

去除球蛋白后,除 PV 外,其余糊化特性变化程度均低于去清蛋白。去球蛋白后,体系 PV 显著升高,表明球蛋白同样会限制淀粉粒的溶胀。郭玉宝^[29]对陈米中的蛋白组分进行逐步去除,发现大米清蛋白、球蛋白均抑制了 PV 的升高,且球蛋白比清蛋白的抑制作用更大,这与本试验结果相符。去球蛋白后样品的 FV 和 SB 无明显变化,但有研究表明,大米球蛋白存在时会弱化大米淀粉凝胶基质的强度^[10],这可能与蛋白质、淀粉来源及其精

细结构不同有关,有待进一步探究。

去除醇溶蛋白后,PV、BV、SB、PT 及 TTPV 显著降低,表明当醇溶蛋白存在时,体系整体黏度值较高。然而,预试验结果表明,醇溶蛋白作为疏水性极强的水不溶性蛋白,其本身在水热作用下产生的黏性极低。因此,体系黏度值的增加仅与淀粉溶胀程度的增大有关^[30]。特别地,醇溶蛋白含有大量的疏水性氨基酸,水合特性显著区别于其它蛋白组分。国内多位学者指出,小米中 4 种蛋白组分的表面疏水性依次为醇溶蛋白>球蛋白>谷蛋白>清蛋白^[20,27]。且醇溶蛋白受热后,其二级结构舒展,内部疏水基团大量暴露并促进聚集体的形成,此时蛋白结构趋向紧密^[31],这使得水分子在醇溶蛋白-蛋白强疏水作用下移动性增加,被排挤出去的水分子更容易与淀粉颗粒接触,促进淀粉粒的溶胀^[32]。低场核磁 T_2 结果也可印证此观点,去除醇溶蛋白后, T_2 值显著增加(表 1),即小米糊中的水分



注:各参数变化为去蛋白后残渣糊化特性值与去蛋白前小米粉糊化特性值差值;蛋白组分脱除后残渣糊化特性与脱除前小米粉特性相比具有显著性差异,*, $P < 0.05$, **, $P < 0.01$ 。

图 4 不同蛋白组分去除前、后小米粉糊化特性的变化

Fig.4 Changes in the pasting properties of foxtail millet flour before and after the removal of different protein fractions

子移动性整体增加、水分子-淀粉结合力减弱。朱玲^[3]同样提出,熟化过程中大米蛋白引发憎水现象,周围水分子趋于更高的自由度。综上可知,醇溶蛋白特性(即强疏水性)相较于其空间分布而言,更为影响淀粉的糊化。另外,醇溶蛋白对PT的影响程度远高于其余3种蛋白,这是因为醇溶蛋白相对含量高,胚乳中分布体量大,影响了热量对淀粉的传递,去除醇溶蛋白后,淀粉PT显著降低。

去除谷蛋白后,PV、BV、FV以及SB显著升高,TTPV显著降低,PT降幅较小。谷蛋白作为基质蛋白,糊化时阻碍水分子与淀粉颗粒的接触,对溶胀淀粉粒有支撑保护作用;当去除谷蛋白后,体系PV、BV增加,同时淀粉崩解程度大、分子溢出量增多,使得FV、SB增加。相较于其它蛋白组分,谷蛋白对TTPV的影响程度最大,表明谷蛋白对淀粉溶胀进程有较大限制。

2.5 蛋白组分对小米淀粉糊化特性的影响(回添重组法)

参照原小米粉中各蛋白组分与淀粉含量的比例,将4种蛋白组分回添至对应来源的纯淀粉中,构建蛋白组分-淀粉重组体系,继续探讨蛋白组分对淀粉糊化特性的影响。由表2可以看出,不同蛋白组分在相同添加量下,对淀粉糊化特性的影响程度不同:醇溶蛋白的影响程度最大,各项糊化特

性参数发生显著变化,其次为谷蛋白;清蛋白、球蛋白的影响程度较小。这表明除含量外,蛋白组分的具体特性也将对淀粉的糊化过程发挥重要影响。

当回添清蛋白后,重组体系的各项糊化特性参数与去除清蛋白相比,发生反向变化,这与文献报道结果一致^[8]。回添球蛋白后,重组体系糊化特性无显著变化,说明球蛋白对淀粉糊化特性影响不大。

与去除谷蛋白相比,回添谷蛋白后,重组体系糊化特性发生相反变化,PV、BV、FV、SB降低,PT和TTPV增加。已知小米谷蛋白的持水性显著高于其它3种蛋白组分^[27]。谷蛋白的高持水性及空间屏障作用,共同限制了淀粉吸水溶胀,进而导致PT和TTPV的增加。有报道称,小麦谷蛋白可通过静电作用阻碍淀粉链间吸引聚集,进而降低淀粉老化程度^[11]。本试验中,小米谷蛋白同样表现延缓淀粉老化的趋势。

反向添加醇溶蛋白后,重组体系的各项糊化特性值显著增加,包括FV。然而,如图4c中所示,去除醇溶蛋白后,FV同样升高。这可能是由于样品Ⅲ体系中仍然存在有醇溶蛋白-谷蛋白的相互作用,从而影响了去除醇溶蛋白后FV的变化。有报道指出,醇溶蛋白/醇溶蛋白+谷蛋白的比值与

表2 蛋白组分-淀粉重组体系糊化特性参数

Table 2 The pasting properties of protein fraction-starch blends

	PV/cP	TV/cP	BV/cP	FV/cP	SB/cP	TTPV/min	PT/°C
小米纯淀粉 S	3 302.33 ± 59.87 ^b	1 978.33 ± 46.70 ^{bc}	1 324.00 ± 19.97 ^b	3 812.00 ± 46.51 ^{bc}	1 833.67 ± 54.15 ^b	5.40 ± 0.01 ^b	77.70 ± 0.05 ^a
S+2%清蛋白	3 258.67 ± 44.74 ^{ab}	1 939.33 ± 42.67 ^{ab}	1 319.33 ± 11.93 ^b	3 841.00 ± 42.00 ^c	1 901.67 ± 19.66 ^c	5.33 ± 0.06 ^a	77.65 ± 0.05 ^a
S+2%球蛋白	3 212.67 ± 23.63 ^a	1 904.00 ± 6.56 ^a	1 308.67 ± 29.69 ^b	3 746.33 ± 23.46 ^{ab}	1 842.33 ± 28.04 ^{bc}	5.43 ± 0.02 ^b	77.72 ± 0.03 ^a
S+2%醇溶蛋白	3 631.33 ± 71.91 ^c	1 930.33 ± 22.68 ^{ab}	1 701.00 ± 53.51 ^c	3 987.67 ± 14.50 ^d	2 057.33 ± 15.50 ^d	5.54 ± 0.01 ^d	78.45 ± 0.04 ^c
S+2%谷蛋白	3 305.67 ± 25.11 ^b	1 998.33 ± 13.08 ^c	1 307.67 ± 30.60 ^b	3 759.00 ± 33.72 ^{ab}	1 761.00 ± 43.51 ^a	5.42 ± 0.03 ^b	77.72 ± 0.06 ^a
S+4%醇溶蛋白	3 787.33 ± 18.15 ^d	1 901.33 ± 26.35 ^a	1 886.00 ± 8.66 ^d	3 990.67 ± 54.24 ^d	2 089.33 ± 28.10 ^d	5.57 ± 0.04 ^d	79.03 ± 0.18 ^d
S+4%谷蛋白	3 202.67 ± 65.58 ^a	1 999.33 ± 20.21 ^c	1 203.33 ± 62.01 ^a	3 718.33 ± 29.50 ^a	1 719.00 ± 45.74 ^a	5.49 ± 0.02 ^c	77.90 ± 0.05 ^b

注:同一列不同小写字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。

大米各项糊化特性参数显著相关^[3]。Li等^[34]探究了不同麦醇溶蛋白/麦谷蛋白比例对小麦淀粉糊化特性的影响,认为该比例与小麦加工后产品的质地有关,提示并非某单一蛋白组分影响小米糊化特性,而是多组分共同作用的结果。

3 结论

小米4种蛋白组分中,醇溶蛋白对淀粉糊化特性的影响最为显著,其次为谷蛋白;清蛋白、球蛋白的影响程度较小。醇溶蛋白对淀粉团状颗粒无连接、包裹作用,对淀粉糊化不构成空间屏障效应,相反,醇溶蛋白提高了淀粉的各项糊化特性参数,其蛋白高表面疏水性增加了体系内水分子移动性,使淀粉颗粒更易吸水溶胀糊化。谷蛋白是对淀粉糊化起到屏障作用的主要因素,因此,谷蛋白降低了淀粉糊化的峰值黏度及崩解值,较大程度地延长糊化峰值时间,限制淀粉糊化进程。清蛋白、球蛋白可通过竞争性吸水限制淀粉溶胀崩解,同时清蛋白显著增加了淀粉最终黏度及回生值。上述结论有效完善了蛋白影响小米食味品质机制,为优质谷子选育提供了理论支撑。

参 考 文 献

- [1] SAMTIYA M, ALUKO R E, DHAKA N, et al. Nutritional and health-promoting attributes of millet: Current and future perspectives [J]. *Nutrition Reviews*, 2023, 81(6): 684-704.
- [2] LI H, PRAKASH S, NICHOLSON T M, et al. The importance of amylose and amylopectin fine structure for textural properties of cooked rice grains[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 702-711.
- [3] BALINDONG J L, WARD R M, LIU L, et al. Rice grain protein composition influences instrumental measures of rice cooking and eating quality[J]. *Journal of Cereal Science*, 2018, 79(1): 35-42.
- [4] ZHU L, WU G C, ZHANG H, et al. Influence of spatial structure on properties of rice kernel as compared with its flour and starch in limited water [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 110(3): 85-93.
- [5] SALEH M I, MEULLENET J F. Effect of protein disruption using proteolytic treatment on cooked rice texture properties [J]. *Journal of Texture Studies*, 2007, 38(4): 423-437.
- [6] 付永霞, 刘振宇, 张凡, 等. 蒸煮前、后小米中醇溶蛋白的结构和功能性质[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(11): 96-104.
FU Y X, LIU Z Y, ZHANG F, et al. Structural and functional properties of prolamins in foxtail millet before and after cooking[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(11): 96-104.
- [7] 王鹏跃, 沈庆霞, 路兴花, 等. 米蛋白及其组分与米饭物性及感官的关联特征研究[J]. *食品与机械*, 2016, 32(3): 24-27.
WANG Y P, SHEN Q X, LU X H, et al. Relevance features of rice protein and its components to physical and sensory properties of cooked rice [J]. *Food and Machinery*, 2016, 32(3): 24-27.
- [8] BAXTER G, ZHAO J, BLANCHARD C. Albumin significantly affects pasting and textural characteristics of rice flour[J]. *Cereal Chemistry*, 2010, 87(3): 250-255.
- [9] BAXTER G, BLANCHARD C, ZHAO J. Effects of prolamins on the textural and pasting properties of rice flour and starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 2004, 40(3): 205-211.
- [10] BAXTER G, BLANCHARD C, ZHAO J. Effects of glutelin and globulin on the physicochemical properties of rice starch and flour[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 60(2): 414-420.
- [11] LIAN X J, GUO J J, WANG D L, et al. Effects of protein in wheat flour on retrogradation of wheat starch[J]. *Journal of Food Science*, 2014, 79(8): 1505-1511.
- [12] 周显青, 于子越. 粳糯米的蛋白组分对其糊化特性的影响及机制研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(6): 1-9.
ZHOU X Q, YU Z Y. Study on the effect and mechanism of the protein of indica glutinous rice on its pasting properties[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 42(6): 1-9.
- [13] WANG H, FU Y X, ZHAO Q Y, et al. Effects of heat-treated starch and protein from foxtail millet (*Setaria italica*) on type 2 diabetic mice[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134735.
- [14] ZHANG F, LARAIB Y, CHAI X J, et al. The ef-

- fect of reducing agent DTT on pasting, hydration and microstructure properties of foxtail millet [J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 95(1): 103044.
- [15] ZHU L, WU G C, CHENG L L, et al. Investigation on molecular and morphology changes of protein and starch in rice kernel during cooking [J]. *Food Chemistry*, 2020, 316(2): 126262.
- [16] MARTIN M, FITZGERALD M A. Proteins in rice grains influence cooking properties! [J]. *Journal of Cereal Science*, 2002, 36(3): 285–294.
- [17] KUMAR K K, PARAMESWARAN K P. Characterisation of storage protein from selected varieties of foxtail millet (*Setaria italica* (L.) Beauv) [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, 77(4): 535–542.
- [18] ZHANG F, SHEN Q. The impact of endogenous proteins on hydration, pasting, thermal and rheology attributes of foxtail millet [J]. *Journal of Cereal Science*, 2021, 100(4): 103255.
- [19] 刘丹, 朱铭, 王建贺, 等. 谷子、小麦籽粒蛋白、淀粉构成及结构差异分析 [J]. *华北农学报*, 2020, 35(2): 72–78.
- LIU D, ZHU M, WANG J H, et al. Analysis on protein and starch composition and structure of foxtail millet and wheat [J]. *Acta Agriculture Boreali-Sinica*, 2020, 35(2): 72–78.
- [20] 侯超凡, 陈振家, 郝利平. 小米中四种蛋白的分级提取及结构表征 [J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(2): 97–103.
- HOU C F, CHEN Z J, HAO L P. Fractional extraction and structural characterization of four proteins from millet [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2022, 37(2): 97–103.
- [21] WANG X, JIN Y Z, CHENG L, et al. Pasting properties and multi-scale structures of *Spirodela* starch and its comparison with normal corn and rice starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 132: 107865.
- [22] ZHANG F, FU Y X, LIU Z Y, et al. Comparison of the characteristics of prolamins among foxtail millet varieties with different palatability: Structural, morphological, and physicochemical properties [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14: 3299–3309.
- [23] MOO-HUCHIN V M, AC-CHIM D M, CHIM-CHI Y A, et al. Huaya (*Melicoccus bijugatus*) seed flour as a new source of starch: Physicochemical, morphological, thermal and functional characterization [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(6): 3299–3309.
- [24] SINGH J, SINGH N. Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 63–72.
- [25] LI E, DHITAL S, HASJIM J. Effects of grain milling on starch structures and flour/starch properties [J]. *Starch-Stärke*, 2014, 66(1/2): 15–27.
- [26] LUO H B, GUO C X, LU S, et al. Combined use of rheology, LF-NMR, and MRI for characterizing the gel properties of hairtail surimi with potato starch [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(4): 637–647.
- [27] 郭莲东. 挤压对小米蛋白结构的影响 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2019.
- GUO L D. Effect of extrusion on the structure of millet protein [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019.
- [28] GHUMMAN A, KAUR A, SINGH N. Functionality and digestibility of albumins and globulins from lentil and horse gram and their effect on starch rheology [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 843–850.
- [29] 郭玉宝. 大米储藏陈化中蛋白质对其糊化特性的影响及其相关陈化机制研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- GUO Y B. The effects of protein on pasting properties of rice during storage ageing and its related ageing mechanism [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [30] ERKAN Y. Effect of partial removal of prolamins on some chemical and functional properties of barley flours [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2010, 19(3): 735–742.
- [31] PARIDHI G, AIXIA L, DAVID H, et al. Heating reduces proso millet protein digestibility via formation of hydrophobic aggregates [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(9): 1952–1959.
- [32] 符珍, 贾燕君, 林莹, 等. 玉米醇溶蛋白对木薯淀粉理化性质的影响 [J]. *粮食与饲料工业*, 2018(10): 26–29.
- FU Z, JIA Y J, LIN Y, et al. Influence of zein on physicochemical properties of tapioca starch [J]. *Cereal & Feed Industry*, 2018(10): 26–29.
- [33] 朱玲. 基于结构剖析和实时监测研究大米食味品质

的影响机制[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
ZHU L. Study on the influence mechanism of the eating quality of rice based on structural analysis and real-time monitoring[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.

[34] LI M F, YUE Q H, LIU C, et al. Effect of gliadin/glutenin ratio on pasting, thermal, and structural properties of wheat starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 93(2): 102973.

Effects of Different Protein Fractions of Foxtail Millet on the Pasting Properties of Starch

Zhang Fan^{1,2}, Fu Yongxia^{2,3}, Zeng Ming^{1,4,5}, Song Hao¹, Shen Qun^{2*}

(¹Beijing Industrial Technology Research Institute Ltd., Beijing 101111

²College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083

³Shanxi Institute for Functional Food, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030024

⁴Beijing Arctic Ocean Food Co., Ltd., Beijing 100162

⁵Arctic Ocean Food (Beijing) Beverage and Food Co., Ltd., Beijing 100162)

Abstract Four protein fractions of foxtail millet were gradually removed from the whole flour system according to their solubility, and the changes in the structure and pasting properties of the residues were investigated by scanning electron microscopy (SEM), low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), Fourier infrared spectroscopy and rapid viscosity analyzer (RVA). The protein fraction-starch blends were also constructed for reverse validation. Overall, prolamin greatly affected the pasting properties of starch, followed by glutelin, while albumin and globulin showed less impact on it. SEM results showed that prolamin did not connect or encapsulate the starch granules, suggesting that it did not constitute a physical barrier to the pasting of starch; while, glutelin tightly surrounded and connected the starch granules. Combining the results of RVA and LF-NMR, as well as the characteristics of protein fractions, it was believed that prolamin induced a hydrophobic effect which further increased the mobility of water molecules, thus promoting the water absorption, swelling and pasting properties of starch. However, glutelin decreased the peak viscosity and breakdown value, and increased the pasting time of starch, indicating that it had a limiting effect on starch pasting.

Keywords foxtail millet; protein fractions; starch; pasting properties