

稳定化米糠对营养重组米回生动力学的影响

Effect of stabilized rice bran addition on retrogradation kinetics of restructured rice

王 鹏¹ 杨 柳² 肖志刚¹ 解铁民² 李 哲¹ 解 冰¹

WANG Peng¹ YANG Liu² XIAO Zhi-gang¹ XIE Tie-min² LI Zhe¹ XIE Bing¹

(1. 东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2. 沈阳师范大学粮食学院, 辽宁 沈阳 110034)

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030, China;

2. College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang, Liaoning 110034, China)

摘要:利用差示扫描量热仪(DSC)和 X-射线衍射对营养重组米的回生特性和晶体结构特征进行研究,并分析稳定化米糠对营养重组米回生特性及 Avrami 方程的影响。结果表明:稳定化米糠对营养重组米的回生具有明显抑制作用,添加稳定化米糠的挤压重组米其结晶速率常数 k 明显小于没有添加米糠的营养重组米和天然大米,晶体的成核方式为瞬间成核;X-射线衍射结果表明,经 7 d 贮存期回生后的样品中,添加稳定化米糠的营养重组米会形成 V-型和少量 B-型晶体结构,表明有直链淀粉—脂质复合物形成。

关键词:稳定化米糠;营养重组米;回生特性;Avrami 方程;晶体结构

Abstract: The retrogradation and crystallization characteristics of restructured rice were studied by DSC and XRD, and the effect of stabilized rice bran on Avrami equation and retrogradation behavior of restructured rice were analyzed. The results indicated that stabilized rice bran has a significant inhibition on retrogradation of restructured rice. The rate constant k of restructured rice with stabilized rice bran was the lowest in the test samples, and the development of crystal showed instantaneous nucleation; the V-type diffraction pattern and less B-type diffraction pattern were found in the restructured rice with stabilized rice bran after 7 days storage, which indicated that the formation of amylose-lipid complexes that could retard the retrogradation.

Keywords: stabilized rice bran; restructured rice; retrogradation property; Avrami equation; crystal structure

基金项目:“十二五”农村领域国家科技支撑计划课题(编号:2012BAD34B02);黑龙江省教育厅科学技术研究重点项目(编号:12511z006);哈尔滨市优秀学科带头人基金(编号:2012RFXXN107)

作者简介:王鹏(1989—),男,东北农业大学在读硕士研究生。
E-mail: wpeng_mail@126.com

通讯作者:肖志刚

收稿日期:2015-06-08

碾磨过程是大米加工工艺中重要的一道工序,将稻谷脱壳、碾磨去糠层获得精白大米产品,以满足消费者对产品的柔软性、白度、食味品质、易消化性及获得更短蒸煮时间的需求^[1]。然而,将糙米碾磨成精白大米的过程中,会造成集中在谷粒外表层和胚芽上的营养成分大量损失^[2]。研究^[3]表明,损失的营养成分主要包括维生素 B₁(68%~82%)、维生素 B₂(57%)、烟酸(64%~79%)、泛酸(51%~67%)、叶酸(60%~67%)、维生素 E(82%)、蛋白质(10%~16%)、脂肪(77%~82%)和纤维(63%~78%)等,因此,碾磨程度越高,营养成分损失就越大^[4]。由于挤压技术具有混合、熟化、蒸煮和成型等特点,近年来,利用该技术的粉末强化法被广泛应用于营养重组米的制备和加工中^[4-7]。

大米主要成分是淀粉,淀粉含量占干物质的 90%左右,淀粉的性质在一定程度上会影响大米的理化性质。但以大米粉为主要原料的产品蒸煮后会表现出硬度增加、质构和食味品质下降等特征,这是由于大米中糊化的淀粉分子在冷却期间发生了回生现象,降低了食用价值^[8,9]。米糠是大米加工的副产物,糙米的营养成分主要集中在米糠层,米糠含有丰富的生物活性成分、B 族维生素、膳食纤维和脂多糖等^[10,11]。但由于新鲜米糠中含有脂肪水解酶和过氧化物酶,导致其极易发生酸败变质,大大降低了新鲜米糠的利用价值,若借助挤压技术对新鲜米糠进行稳定化处理,可钝化脂肪水解酶和过氧化物酶的活性^[12,13],并可将获得的稳定化米糠应用到食品加工中。由于营养重组米是借助挤压熟化作用获得的产品,食用方法与天然大米类似,回生特性仍是影响其食用品质的重要因素之一,因此,对营养重组米回生特性展开研究,对此类产品的开发与应用具有重要意义。

本研究拟借助差式扫描量热仪(DSC)和 X-射线衍射考察稳定化米糠对营养重组米回生特性及 Avrami 方程的影响,为有效延缓营养重组米回生现象提供参考。同时,稳定化米糠作为营养成分载体,将明显提高重组米的营养价值。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料

碎米、新鲜米糠:哈尔滨展鹏米业有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

差示扫描量热仪(DSC):TA Q20 型,美国 TA 公司;

X-射线衍射仪:D/Max 2500PC 型,日本理学 Rigaku 公司;

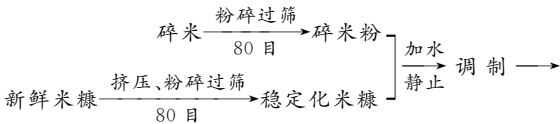
电子分析天平:Secura 型,德国 Sartorius 公司;

食品蒸煮挤压机:DS56-III 型,济南赛信膨化机械有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 稳定化米糠的制备 参照文献[12]和[13]。

1.2.2 营养重组米制备工艺流程



挤压熟化→切割成型→冷却干燥→营养重组米

1.2.3 糊化性质和回生的测定 用分析天平分别称取添加稳定化米糠的营养重组米粉(样品 C)、未添加稳定化米糠的营养重组米粉(样品 B)和天然大米粉(样品 A)各 5 mg(精确到 0.1 mg)于 Tzero 铝制坩埚中,按样品与蒸馏水质量比 1:2 的比例加热去离子水,密封后隔夜放置平衡,用差示扫描量热仪(DSC)进行糊化性质测定。扫描温度从 20 ℃到 100 ℃,然后从 100 ℃冷却到 20 ℃,扫描速度为 10 ℃/min,保护气为氮气,流速为 20 mL/min。回生测定前将上述密封隔夜放置后的样品用开水蒸 40 min,保证彻底糊化,冷却后在 4 ℃下(冰箱中冷藏) 分别存放 1,3,5,7,14,21,28,35 d 后,重新用差示扫描量热仪(DSC)进行回生测定,测定条件与糊化测试相同。

1.2.4 稳定化米糠对营养重组米回生动力学的影响 为进一步揭示营养重组米的老化回生机理,采用 Avrami 方程开展稳定化米糠对营养重组米回生动力学影响的研究。Avrami 方程及其模型见式(1)~(4):

$$1-\theta=\exp(-kt^n) \tag{1}$$

$$\theta=X(t) \tag{2}$$

$$X(t)=\frac{\Delta H_t-\Delta H_0}{\Delta H_\infty-\Delta H_0} \tag{3}$$

$$\ln\{-\ln[1-X(t)]\}=\ln k+n\ln t \tag{4}$$

式中:

k ——结晶速率常数;

n ——Avrami 指数;

t ——回生天数,d;

$X(t)$ ——在时间 t 时,淀粉结晶量所占极限结晶总量的分率;

ΔH_0 ——第 0 天时的回生焓,J/g;

ΔH_t ——第 t 天时的回生焓,J/g;

ΔH_∞ ——回生焓的极限值,J/g。

一般地, $\Delta H_0=0$ 。将 1.2.3 回生测定中不同时间段的

淀粉重结晶热焓值代入到式(3)和(4)中,即可得到结晶速率常数 k 和 Avrami 指数 n ^[8,14]。

1.2.5 重结晶的测定 将添加稳定化米糠的营养重组米粉、不添加稳定化米糠的营养重组米粉和天然大米粉样品置于温度 25 ℃,相对湿度为 100% 的环境下平衡 24 h,采用 X-射线衍射仪(200 mA,40 kV,扫描角度 4°~40°,扫描速率 4°/min,步长 0.02°)进行测定。

1.2.6 数据处理 采用 SPSS 20.0 软件对数据进行处理,用 Origin 8.0 作图。

2 结果与讨论

2.1 稳定化米糠对营养重组米糊化性质的影响

DSC 可以定量测定样品的热变化。样品的糊化温度和焓值测定结果见表 1。由表 1 可知,挤压处理对营养重组米的糊化性质有显著影响,未添加稳定化米糠的营养重组米和添加稳定化米糠的营养重组米的糊化温度参数(起始温度 T_o 、峰值温度 T_p 和终止温度 T_c)均高于天然大米粉的糊化温度参数。这可能是由于淀粉经过挤压的高温、高剪切作用后,淀粉分子发生重排,冷却后形成有序的晶体结构,在 DSC 测定中,样品糊化时需要更多的能量^[7],从而表现出更高的糊化温度。同时,添加稳定化米糠的营养重组米表现出比未添加稳定化米糠的营养重组米更高的糊化温度,这可能是由于稳定化米糠中的膳食纤维与大米淀粉分子在挤压过程中发生结合并形成复合物,在糊化测定时需要输入更多的热能。这与夏文等^[15]、王玮华等^[16] 研究发现米糠中水溶性膳食纤维会抑制淀粉膨胀,从而提高其糊化温度的结果相似。此外,由于样品中的大部分淀粉在挤压处理过程中发生了糊化^[7],因此未添加稳定化米糠的营养重组米和添加稳定化米糠的营养重组米的糊化焓值显著低于天然大米粉的。

表 1 测定样品的糊化温度和焓值[†]

Table 1 The gelatinization temperatures and enthalpy of the testing samples

样品	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_g/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
样品 A	54.68±0.23 ^a	62.32±0.31 ^a	74.59±0.30 ^a	10.18±0.20 ^a
样品 B	61.55±0.30 ^c	66.39±0.17 ^c	75.80±0.26 ^b	1.87±0.16 ^c
样品 C	65.21±0.19 ^b	67.97±0.24 ^b	78.45±0.18 ^a	1.12±0.22 ^b

[†] 同列相同字母表示差异不显著($P>0.05$),不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 稳定化米糠对营养重组米回生动力学的影响

淀粉回生是一个非平衡热可逆再结晶过程,包括成核、传播和扩散 3 个连续步骤^[17]。淀粉糊化后,在冷却与贮藏期间会发生回生现象,在回生过程中,直链淀粉表现出的是快速凝聚并重新结晶,而支链淀粉表现出的则是一个长期的、相对缓慢的凝聚,并形成有序晶体结构的过程^[18,19]。Avrami 方程常用于描述及预测淀粉的回生动力学特征^[19,20]。图 1~3 分别为 4 ℃条件下贮存样品的回生温度参数,表 2 为样品的 Avrami 方程参数。

由图 1~3 可知,在贮存期间所有样品的糊化温度参数都呈下降趋势,贮存期在 0~7 d 时,糊化温度参数随时间的延长呈快速下降趋势,7 d 后糊化温度参数下降趋势变缓,逐

渐趋于稳定。对比天然大米粉和未添加稳定化米糠的营养重组米的糊化温度参数,可以发现稳定化米糠的添加提高了营养重组米的糊化温度参数,使营养重组米的糊化过程延迟,这可能是稳定化米糠与淀粉分子之间形成了某种复合物,从而引起营养重组米糊化性质的改变,延缓了淀粉颗粒的熔融崩解,降低了淀粉颗粒的溶胀程度,有更少的直链淀粉和支链淀粉析出,从而在贮存期间回生程度下降^[19]。

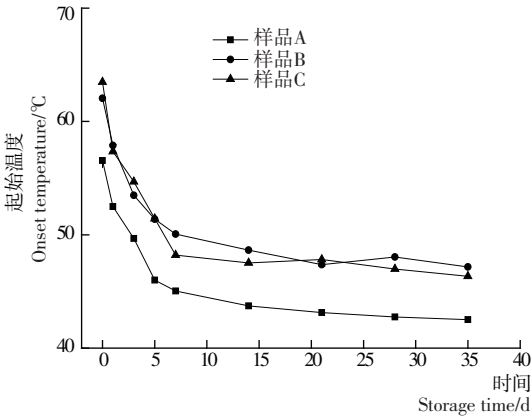


图 1 4 °C 贮存条件下样品 T_o 的变化
Figure 1 The changes of T_o of the testing samples storage in the 4 °C

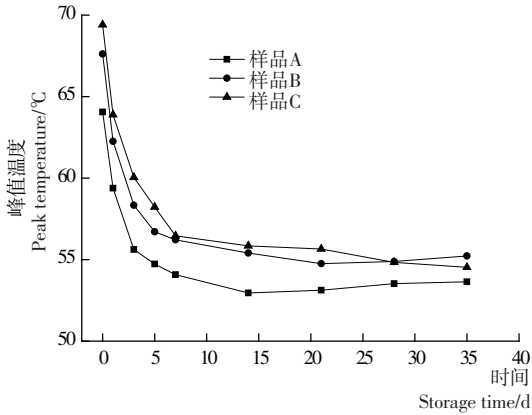


图 2 4 °C 贮存条件下样品 T_p 的变化
Figure 2 The changes of T_p of the testing samples storage in the 4 °C

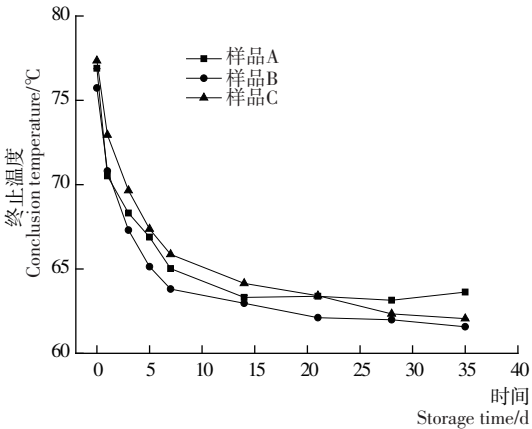


图 3 4 °C 贮存条件下样品 T_c 的变化
Figure 3 The changes of T_c of the testing samples storage in the 4 °C

表 2 测定样品的 Avrami 方程参数

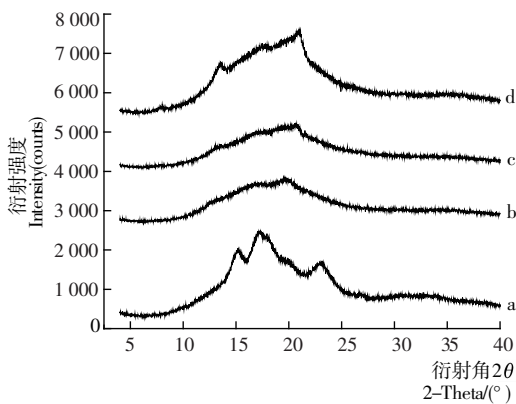
Table 2 Avrami equation parameters of the testing samples

样品	Avrami 方程	R^2	n	$\ln k$	k
样品 A	$y=0.42x-0.160$	0.981 0	0.420	-0.160	0.852
样品 B	$y=0.808x-0.578$	0.986 0	0.808	-0.578	0.561
样品 C	$y=0.956x-0.638$	0.987 5	0.956	-0.638	0.528

由表 2 可知,3 个样品的 Avrami 参数 n 值都小于 1,说明 3 个样品在贮存期内重结晶的成核方式以瞬间成核为主,即每个样品重结晶所需的晶核主要在贮存初期形成,在后期晶核形成的数量则相对较少^[20]。在 Avrami 方程参数中,结晶速率常数 k 受挤压处理影响显著,天然大米粉的晶体生长速率最高,营养重组米的晶体生长速率最低,这表明经挤压方式获得的营养重组米在贮存期具有更低的回生速率。这和 Zhang Yan-jun 等^[8]研究 IECT 对大米淀粉回生动力学的试验结果相类似。添加稳定化米糠的营养重组米晶体生长速率最低,说明稳定化米糠对营养重组米的回生具有抑制作用。由于回生是一个缓慢的过程,淀粉回生与支链淀粉在贮存期的重交联有直接关系,包裹在支链淀粉结构中的水分子分离出来,支链淀粉分子间不断地交联聚集后形成了致密的结构,交联程度越大则分离出的水分子越多,颗粒结构就越致密,重结晶的程度也越大^[10]。稳定化米糠对营养重组米的回生具有抑制作用,可能是在挤压过程中,稳定化米糠中的膳食纤维与淀粉分子形成复合物,降低了淀粉凝胶中水分子的移动性,水分迁移变慢,从而延缓了营养重组米回生现象的发生。 R^2 值越接近于 1,表明 Avrami 方程拟合的效果越好,从表 2 还可以看出,3 个样品 Avrami 方程的 R^2 值均接近于 1,说明这 3 个 Avrami 方程均适用于预测天然大米粉、营养重组米的回生行为。

2.3 稳定化米糠对样品晶体结构的影响

为进一步明确稳定化米糠延缓营养重组米回生现象的原因,利用 X-射线衍射法研究晶体结构的变化,从而揭示稳定化米糠的作用机理。由图 4 可知,天然大米粉在 14.9°, 17°, 18°, 23° 出现衍射峰,为典型的 A-型晶体峰^[21]。天然大米粉、未添加稳定化米糠的营养重组米和添加稳定化米糠的营养重组米经糊化处理后,在 4 °C 条件下放置 7 d 使其出现回生现象,再通过 X-射线衍射观察回生样品的晶体结构可以发现,已经回生的天然大米粉在 17° 和 20° 出现衍射峰,说明完全糊化的天然大米粉在贮存期内形成了典型的 B-型晶体峰^[22]。这是因为凝胶中的支链淀粉在贮存期内发生重结晶,回生程度随时间不断增大,从而形成 B-型晶体峰。而添加稳定化米糠的营养重组米在 7°, 13°, 20° 分别出现了衍射峰,即典型的 V-型晶体峰,此峰的存在表明在体系中形成了直链淀粉—脂质复合物。根据 Lorenz 等^[23]的研究结果,谷物中的直链淀粉与脂质形成复合物后,该复合物会阻碍直链淀粉重排,从而延缓体系回生现象的发生。这表明稳定化米糠中的脂质成分与天然大米粉在挤压过程中形成了直链淀粉—脂质复合物,同时,由于稳定化米糠中的膳食纤维降低了



a. 天然大米粉 b. 4 °C 贮存 7 d 的回生大米粉 c. 4 °C 贮存 7 d 的回生营养重组米 d. 4 °C 贮存 7 d 的添加稳定化米糠的回生营养重组米

图4 测定样品的 X-射线衍射图

Figure 4 X-ray diffraction patterns of the testing samples

淀粉凝胶中水分子的移动性,从而对营养重组米的回生现象具有明显地抑制作用。而在 16.9°附近存在一个微弱的峰,说明在添加稳定化米糠的营养重组米中仅存在少量的B-型晶体结构。

3 结论

本试验研究了稳定化米糠对营养重组米回生特性及 Avrami 方程的影响。结果表明:在相同的处理方法和贮存时间下,添加了稳定化米糠的营养重组米的糊化温度参数(起始温度 T_0 、峰值温度 T_p 和终止温度 T_c)最高,回生动力学模型 Avrami 方程中的回生速率常数 k 最小,指数 n 最大,其次是未添加稳定化米糠的营养重组米。添加稳定化米糠的营养重组米在回生期间有大量 V-型晶体结构的复合物存在,但仅存在少量的 B-型晶体结构,说明稳定化米糠的添加对营养重组米的回生现象具有明显地抑制作用。

参考文献

- Mohapatra Debabandya, Bal Satish. Cooking quality and instrumental textural attributes of cooked rice for different milling fractions[J]. Journal of Food Engineering, 2006,73(3): 253~254.
- A Kyritsi, C Tzia, V T Karathanos. Vitamin fortified rice grain using spraying and soaking methods[J]. Food Science and Technology, 2011,44(1): 312~320.
- B S Luh. Rice utilization[M]. 2nd ed. New York: An AVI Book, 1991:363~365.
- 张彦军,刘成梅,刘伟,等. 热压凝胶法制备营养质构米及其营养性质研究[J]. 农业工程学报,2011,28(5): 282~287.
- 王利民,肖志刚,刘宇欣,等. 响应面优化板栗基营养米挤压加工参数[J]. 吉林大学学报(工学版),2013,43(2): 550~556.
- Liu Cheng-mei, Zhang Yan-jun, Liu Wei, et al. Preparation, physicochemical and texture properties of texturized rice produce by Improved Extrusion Cooking Technology[J]. Journal of Cereal Science, 2011, 54(3):473~480.
- Syed Zameer Hussain, Baljit Singh, Haroon Rashid Naik. Vis-

- cous and thermal behavior of vitamin A and iron-fortified reconstituted rice[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2014,49(5): 1 324~1 329.
- Zhang Yan-jun, Liu Wei, Liu Cheng-mei, et al. Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology[J]. Food Chemistry, 2014, 158: 255~261.
- Wu Yue, Chen Zheng-xing, Li Xiao-xuan, et al. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification[J]. Food Science and Technology, 2010, 43(3): 492~497.
- Emperatriz Pacheco de Delahaye, Paula Jiménez, Elevina Pérez, et al. Effect of enrichment with high content dietary fiber stabilized rice bran flour on chemical and functional properties of storage frozen pizzas[J]. Journal of Food Engineering, 2005,68(1): 1~7.
- Dimitra M Lebesi, Constantina Tzia. Staling of cereal bran enriched cakes and the effect of an endoxylanase enzyme on the physicochemical and sensorial characteristics[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(6): 380~387.
- 杨祎晨,肖志刚,刘海飞,等. 挤压法钝化米糠脂肪水解酶效果研究[J]. 中国食品学报,2014,14(9):90~99.
- 高洋,肖志刚,刘海飞,等. 全脂米糠过氧化物酶挤压钝化参数研究[J]. 中国粮油学报,2014,29(6):79~86.
- Hu Xiu-ting, Xu Xue-ming, Jin Zheng-yu, et, al. Retrogradation properties of rice starch gelatinized by heat and high hydrostatic pressure (HHP)[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(3): 262~266.
- 夏文,付炜瑾,刘成梅,等. 米糠膳食纤维对大米淀粉老化进程的影响[J]. 食品与机械,2013,29(6):19~21.
- 王炜华,黄丽,刘成梅,等. 米糠膳食纤维对强化大米质构的影响[J]. 食品与机械,2011,27(3):16~18.
- Rawiwan Banchathanakij, Manop Supphantharik. Effect of different β -glucans on the gelatinisation and retrogradation of rice starch[J]. Food Chemistry, 2009,114(1): 5~14.
- A Abd Karim, M H Norziah, C C Seow. Methods for the study of starch retrogradation[J]. Food Chemistry, 2000, 71(1): 9~36.
- 郑广钊,肖志刚,王利民,等. L- α -磷脂酰胆碱含量对挤压重组米回生动力学影响[J]. 中国粮油学报,2012,27(3):6~10.
- 郑铁松,李起弘,陶锦鸿. DSC 法研究 6 种莲子淀粉糊化和老化特性[J]. 食品科学,2011,32(7):151~155.
- Alessandra Marti, Koushik Seetharaman, M Ambrogina Pagan. Rice-based pasta: A comparison between conventional pasta-making and extrusion-cooking[J]. Journal of Cereal Science, 2010,52(3):404~409.
- Wu Yue, Chen Zheng-xing, Li Xiao-xuan, et al. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch[J]. Food Research International, 2009,42(2): 221~225.
- K Lorenz, K Kulp. Cereal and root starch modification by heat-moisture treatment: Physico-Chemical Properties[J]. Starch/Stärke, 1982, 34(2): 76~81.