

冷冻处理对糙米水分迁移以及微观结构的影响

张言秋, 杜先锋*

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

摘要: 以糙米为原料, 采用低场核磁和扫描电镜研究冷冻处理对糙米水分迁移和微观结构的影响。低场核磁结果表明, 冷冻处理后, 糙米结合水横向弛豫时间和质子密度达到稳定时的时间为未冷冻处理糙米的 1/3; 扫描电镜实验结果证实冷冻后糙米表面有裂痕产生且糙米内部淀粉颗粒之间缝隙增大, 说明冷冻处理增加了糙米的吸水速率。

关键词: 糙米; 冷冻处理; 水分迁移; 微观结构

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2017)04-0563-04

The effect of freezing treatment on moisture migration and microstructure in brown rice

ZHANG Yanqiu, DU Xianfeng

(School of Tea and Food Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: The effect of freezing treatment on moisture migration in brown rice was studied using low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and the microstructure was also observed under a scanning electron microscope (SEM). After freezing, cracks appeared on the surface of brown rice with the increasing space of the starch granule. In addition, it took one-third of the time to reach the stable stage of proton density for frozen brown rice compared to the regular brown rice. Correspondingly, transverse relaxation time of bound water (T_{21}) was in the same ratio of the regular brown rice. The result indicated freezing treatment could increase the water absorption rate of brown rice.

Key words: brown rice; freezing treatment; moisture migration; microstructure

糙米是稻谷仅经过脱壳工序生成的米粒, 与精白米相比, 糙米含有丰富的营养物质, 其中粗纤维、磷、钾和维生素 B1 等营养素是精白米的 2~3 倍, 但是由于麸皮层的存在, 其口感粗糙, 蒸煮时间长, 长时间储存还易劣变, 这是糙米作为主食的不足之处^[1-2]。因此在改善糙米口感方面前人做了大量的研究: 如姚人勇通过纤维素酶部分酶解糙米表面纤维结构来提高糙米的食用品质^[1]; 崔璐研究了不同方式的超声波处理对糙米蒸煮时间的影响, 确立最佳参数^[3]; 詹耀发现超高压处理可以缩短糙米蒸煮时间并降低其硬度^[4]; 郑理则对糙米发芽动力学进行了研究^[5]。糙米发芽和使用纤维素酶酶解这 2 种方法本质上都是通过酶分解糙米的纤维皮层来改善糙米口感, 但是酶解和发芽过程复杂且难以控制, 得到的产品质量可能参差不齐, 而使用超声波和超高

压处理糙米的成本较高, 因此如何在改善糙米口感的同时降低生产成本和控制产品质量是亟需解决的问题。

近年来, 低场核磁共振技术以快速、无损和成本低等特点而受到食品研究领域的欢迎^[6]。低场核磁能够反应出氢质子所处的微观环境及其分布和迁移情况, 所以低场核磁也被用于研究食品原料的微观结构。低场核磁共振技术已经被应用于测定肉的持水性、豆腐的水分迁移变化和淀粉的水分分布等领域。

严娟对米淀粉在冻融过程中热力学性质的研究发现, 冻融后米淀粉的糊化起始温度、峰值温度、终止温度和焓变都比原淀粉小^[7]; 宋敏等人在冻融法改善糙米食味品质中也提出冻融后糙米的吸水率增加^[8]。根据上述研究, 本实验提出一种相比于其

收稿日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(31471700)资助。

作者简介: 张言秋, 硕士研究生。E-mail: 460111076@qq.com

* 通信作者: 杜先锋, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: dxf@ahau.edu.cn

他方法更为简便的改善糙米食用品质的方法——冷冻技术，并且采用低场核磁、扫描电镜技术探究其对糙米水分迁移以及微观结构的影响，为冷冻技术改善糙米食用品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

糙米：购自安徽燕之坊，初始含水率为 $(6.8 \pm 0.4)\%$ （含水率），实验前去除病虫害颗粒、不完整颗粒以及异物后，作为原料进行实验。

S-4800 扫描电镜：日本日立公司；DK-8D 三孔电热恒温水槽：上海一恒科学仪器有限公司；NMI20 核磁共振仪：上海纽迈电子科技有限公司；Q/SGYM 1009 电子天平：奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品的制备及处理 称取 100 g 糙米在 35 °C 水浴条件下浸泡至水分含量为 25%，过滤，将过滤后的糙米放入 -21 °C 环境中冷冻 10 h，解冻后鼓风机干燥至水分含量 7% 左右。

1.2.2 低场核磁共振检测 分别称取 1 g 经冷冻处理的糙米 7 份，将这 7 份糙米至于 40 °C 水浴锅中浸泡 0~180 min，每 30 min 取一次样，利用多脉冲回波序列（CPMG）进行横向弛豫时间（ T_2 ）的测定。检测参数：测量温度 36 °C，主频 $SF=18$ MHz，偏移频率 $O1=398\ 495.46$ Hz，90°脉冲时间 $P90=7.00$ μ s，180°脉冲时间 $P180=15.00$ μ s，采样点数 $TD=199\ 978$ ，弛豫衰减时间 $TW=1\ 000.000$ ms，累加次数 $NS=8$ ，回波时间 $TE=0.400$ ms。

未经过冷冻处理的糙米也按照上述方法进行弛豫时间（ T_2 ）的测定。

1.2.3 扫描电镜测定 将样品在低压下完全干燥，进行固定和表面喷金然后在电镜下进行观察。

2 结果与分析

2.1 冷冻处理对糙米水分迁移的影响

采用 T_2 反演软件得到未经过冷冻处理和经过冷冻处理的糙米的 T_2 随浸泡时间的变化。从结果（图 1 和图 2）可以看出，糙米 T_2 弛豫谱的波峰主要以 10 ms 为分界线。因此根据宋平对低场核磁弛豫时间的划分方法^[9]，将 10 ms 作为结合水和不易流动水的分界，即弛豫时间在 0.01~10 ms（包括 10 ms）为结合水横向弛豫时间（ T_{21} ），弛豫时间在 10~100 ms 的为不易流动水横向弛豫时间（ T_{22} ）。如图 3 所示，无论是经过冷冻处理还是未经过冷冻处理的糙米 T_{21} 值都随着浸泡时间的增加而增加，

且质子密度 A_{21} 也呈现增加趋势。根据李东对稻谷干燥过程水分状态变化的研究结果显示：稻谷在干燥过程中自由水逐渐被脱去，导致其流动性变差，不易流动性增强， T_{21} 值降低^[10]。反推可知糙米在浸泡过程中，糙米内部淀粉颗粒吸水膨胀，水分子可以在移动的空间增加，同时水分子被糙米中的淀粉、蛋白质和糖等大分子捕获^[11-12]。自由水逐步转变为结合水，结合强度趋于减弱，因此结合水弛豫时间 T_{21} 和质子密度 A_{21} 增加。

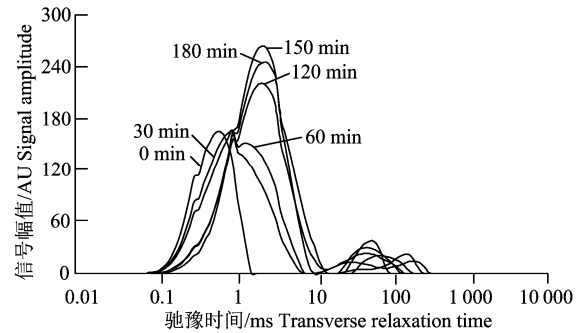


图 1 不同浸泡时间未经冷冻处理的糙米横向弛豫时间 T_2 反演谱

Figure 1 Transverse relaxation time T_2 spectrum inversion of regular brown rice with different soaking time

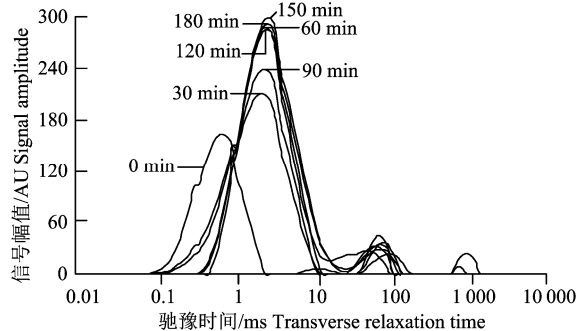


图 2 不同浸泡时间经冷冻处理的糙米横向弛豫时间 T_2 反演谱

Figure 2 Transverse relaxation time T_2 spectrum inversion of frozen brown rice with different soaking time

图 3A 反映了糙米在浸泡过程中 T_{21} 的变化规律。由图 3A 可知经过冷冻处理的糙米在浸泡 60 min 时 T_{21} 值就已经达到最大 2.65 ms，且随着浸泡时间的延长基本无变化，未经冷冻处理的糙米 T_{21} 值在整个浸泡过程不断增加，在 180 min 时和经过冷冻处理糙米的 T_{21} 值基本持平。冷冻处理过的糙米 T_{21} 值达到 2.65 ms 所需时间为未经过冷冻处理糙米时间的 1/3。由于 T_{21} 值达到平衡的时间越短，则糙米吸水速率越快^[13]。因此可以推测经过冷冻处理的糙米吸水速率比未经过冷冻处理的要快。

从图 3B 可知，经过冷冻处理的糙米质子密度

在 60 min 时达到稳定值, 与 T_{21} 值达到稳定所需要的时间基本一致, 未经过冷冻处理的糙米则是在 150 min 时达到稳定。因为质子密度同样品氢原子

数量呈正比, 其变化在一定程度上可以反应出样品水分含量的变化^[14]。所以可以得出和 T_{21} 值相同的结论, 即冷冻处理后, 糙米吸水速率增加。

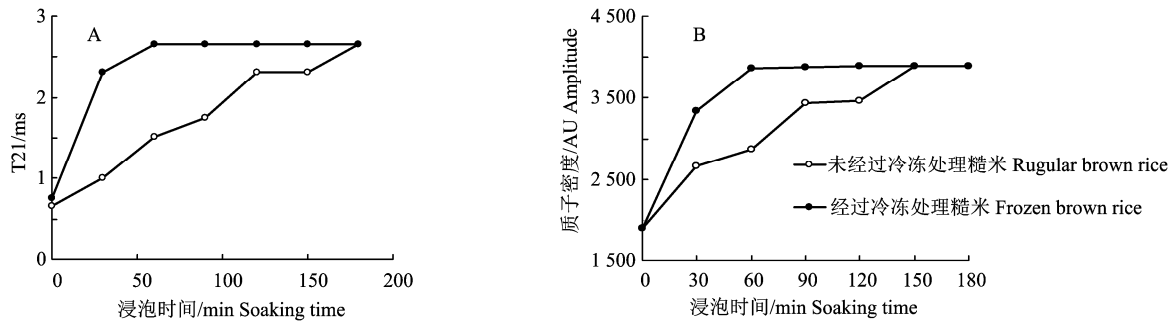
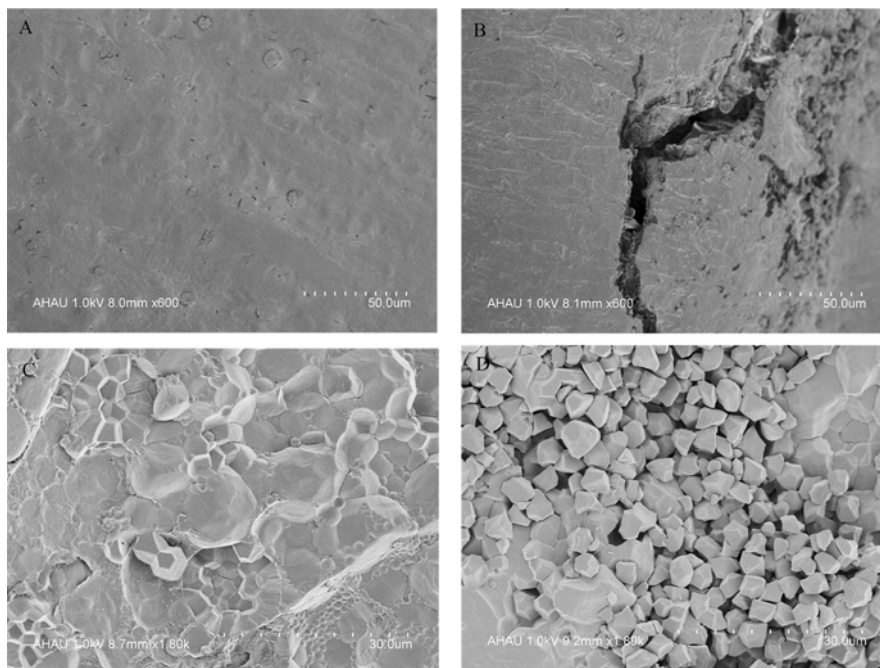


图 3 横向弛豫时间 T_{21} (A)、质子密度(B)随浸泡时间变化曲线

Figure 3 Changes of transverse relaxation time T_{21} (A) and amplitude (B) with soaking time



A、C 分别为未经过冷冻处理糙米的表面微观结构和横截面图; B、D 为经过冷冻处理的糙米表面微观结构和横截面图
SEM photos of brown rice surface: A, untreated brown rice; B, frozen brown rice. SEM photos of brown rice cross section: C, untreated brown rice; D, frozen brown rice

图 4 冷冻处理前后糙米的微观结构

Figure 4 Microstructure of brown rice before and after freezing treatment

2.2 冷冻处理对糙米微观结构的影响

未经过冷冻处理的糙米表面比较光滑、结构紧密(图 4A), 经过冷冻处理的糙米表面有明显的裂痕, 裂痕宽度约为 100 μm 左右, 且与 A 相比, 糙米表面呈现出类似皱褶的纹路, 比较粗糙。这些裂痕的形成可能是由于糙米在冷冻时其内部水分在形成冰晶的过程中体积增大, 糙米内部对其麸皮层造成的压力大于麸皮层的承受力, 从而产生了裂痕, 糙米表面的褶皱应当是其在承受一定的挤压后形成的纹路。但是这种压力在糙米表面致密的结构被破

坏时也就随之消失, 因而冷冻处理后糙米表面的裂痕较少,

图 4C 和图 4D 分别为冷冻处理前后糙米的横截面图。从图 4C 中可以看到很明显的糙米淀粉颗粒, 这些淀粉颗粒呈现多面体结构, 表面较为光滑, 排列紧密, 因此水分需要花费较长时间才能渗透进糙米中心部分; 同图 4C 相比, 图 4D 中的糙米淀粉颗粒粒径较小、棱角显著且结构疏松。因为淀粉在冷冻过程中伴随着冰晶的生成, 这些冰晶产生的微机械力扩大了淀粉颗粒之间的通道, 造成淀粉颗粒结

构疏松的现象^[7,15]。

无论是在糙米表面还是内部,冷冻处理都在一定程度上破坏了糙米致密的麸皮结构和内部淀粉结构,使得水分更易完全渗透糙米颗粒,这也解释了低场核磁实验中,经过冷冻处理的糙米吸水速率更快的原因。

3 结论

利用低场核磁对冷冻处理过的糙米水分迁移变化进行测定,实验结果表明冷冻处理对糙米的水分迁移变化产生了明显的影响,尤其是对结合水横向弛豫时间(T_{21} 值)变化的影响。在浸泡过程中水分子不断渗透进糙米内部,这期间生物大分子和水分子相结合,且结合强度总体减弱,因此 T_{21} 值随着浸泡时间的延长而增长,当结合达到饱和时 T_{21} 值也趋于稳定。冷冻处理缩短了糙米 T_{21} 值和质子密度达到稳定的时间意味着糙米的吸水速率得到提高。

扫描电镜对糙米的微观结构进行观察发现糙米表面有裂痕形成,部分原因是由于糙米在冷冻过程中,其内部的水分形成冰晶时所产生的微机械力在糙米表面造成裂痕,且在糙米内部扩宽了淀粉颗粒内部通道,加速了水分子渗透进入糙米内部,因此糙米吸水率增加。本实验结果为冷冻处理改善糙米食用品质提供理论依据。

参考文献:

- [1] 姚人勇. 糙米食用品质改良的研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2009.
[2] 肖军荣. 发芽处理对糙米中 GABA 含量影响及其蒸煮

食用品质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.

- [3] 崔璐. 超声波处理对糙米理化特性的影响及其作用机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
[4] 詹耀. 超高压处理对糙米物性品质的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
[5] 郑理. 糙米发芽工艺与发芽动力学研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2005.
[6] 张绪坤, 祝树森, 黄俭花, 等. 用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 282-287.
[7] 严娟. 米淀粉在冻融过程中的性质变化及其控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
[8] 宋敏, 杨志明, 王兆刚, 等. 冻融法改善糙米食味品质的研究[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(3): 45-47.
[9] 宋平, 杨涛, 王成, 等. 利用低场核磁共振分析水稻种子浸泡过程中的水分变化[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 279-284.
[10] 李东, 谭书明, 陈昌勇, 等. LF-NMR 对稻谷干燥过程中水分状态变化的研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(7): 1-4.
[11] 周国燕, 胡琦玮, 李红卫, 等. 水分含量对淀粉糊化和老化特性影响的差示扫描量热法研究[J]. 食品科学, 2009, 30(19): 19-89.
[12] LI T, TU C, RUI X, et al. Study of water dynamics in the soaking, steaming, and solid-state fermentation of glutinous rice by LF-NMR: a novel monitoring approach[J]. J Agr Food Chem, 2015, 63(12): 3261-3270.
[13] 余瑞鑫, 顾振宇, 韩剑众. 大米浸泡过程水分状态变化的低场核磁共振研究[J]. 食品工业, 2010(1): 12-15.
[14] 李娜, 李瑜. 利用低场核磁共振技术分析冬瓜真空干燥过程中的内部水分变化[J]. 食品科学, 2016, 37(23): 84-88.
[15] 张永春, 俞世锋, 郑喜群. 低温冻融处理对糯性玉米淀粉颗粒结构特性影响[J]. 食品科技, 2014, 39(10): 178-183.