酸湿热处理对米粉性质的影响研究

李源，张欣欣，黄立新
（华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510640）

摘要：本文在实验室条件下采用酸湿热处理米粉样品，测定处理前后米粉的化学组成变化、颗粒形貌、结晶性质、红外图谱、热力学性质、糊化性质和消化特性。研究表明，经过酸湿热处理后的米粉蛋白质含量减少较多，其它的粗脂肪、还原糖变化不大。显微结构分析得出米粉保持原有的团粒结构，但偏光十字稍微变得模糊，颗粒的有序结构遭到一定破坏，少数淀粉脐点处出现凹坑。红外图谱变化不大，结晶度变小。处理后米粉的起糊温度升高，糊的峰值粘度降低，吸收焓减小。酸湿热处理可以一定程度下提高米粉中慢速消化淀粉(SDS)的含量。

关键词：米粉；酸湿热处理；性质；慢消化淀粉

文章篇号：1673-9078(2012)7-772-775

Effect of Acid and Heat-moisture Treatment on the Properties of Rice Flour

LI Yuan, ZHANG Xin-xin, HUANG Li-xin
(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The rice flour was modified by acid and heat-moisture treatment in the experimental condition in this paper. Polarization microscope, scanning electron micrograph, infrared spectrometer, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) instrument, Brabender viscosity instrument were used to study the properties of rice flour before and after the treatment. The results indicated that its protein content was reduced, while other components kept constant. The processed rice flour granules were damaged lightly by acid and heat-moisture. X-ray diffraction analysis showed that the acid and heat-moisture treatment made crystalline structure of starch reduced. No clear change was observed in infrared spectrometer. DSC showed that the endothermic peak of rice starch moved backward, and the absorption enthalpy (ΔH) decreased. Brabender paste viscosity curve showed that the samples had low viscosity. The in-vitro classification of nutritional segments of modified rice flour showed that its slowly digestible starch (SDS) content increased to some extent.

Key words: rice flour, acid & heat-moisture treatment, properties, slowly digestible starch (SDS)

大米是中国南部地区乃至东（南）亚最重要的食物，对大米中淀粉、蛋白组分及其结构、性质的研究，多数是将大米中的蛋白和淀粉分离，再分别对淀粉和蛋白进行研究。已有的研究报道表明蛋白质和淀粉可以形成特定的复合物，蛋白质-淀粉复合物的功能特性较单独的蛋白质或淀粉都有所改变[1~5]。天然米粉中的蛋白和淀粉就有部分以复合物的形式存在[6]，本研究变化，初步探究酸湿热处理对米粉这一混合物体系性质的影响。

收稿日期：2012-04-01

基金项目：广东省教育部产学研结合项目（2007B090200010；2011A090200062）；广州市科技计划项目（12A62581538）

作者简介：李源(1987-)，男，硕士研究生，主要从事碳水化合物功能化研究

通讯作者：黄立新(1967-)，男，博士，副教授，从事碳水化合物功能化和蛋白质改性技术的研究

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

市售早籼米；猪胰α-淀粉酶（Sigma 公司）；糖化酶（诺维信制剂公司），其他分析纯化学试剂。

1.2 仪器和设备

烘箱，分析天平，精密 pH 计，电导率仪，FW100 型高速万能粉碎机。

BH2 型多功能光学显微镜：日本 OLYMPUS 公司；AVATAR360 型红外光谱仪：美国 NICOLET 公司；Micro Visco-Amylo-Graph Brabender 粘度仪：德国 Brabender 公司；DSC Q100 型差示扫描量热仪：美国 TA 公司；D/max2200VPC 型 X-射线衍射光谱仪：日本 Rigaku 公司；S3700N 扫描电镜：日本 Hitachi 公司。

1.3 样品的制备

将大米干法粉碎过 100 目筛，为米粉试样材料。

取一定量该米粉材料，按 1:2 的料液比加水调乳，滴加稀盐酸溶液调 pH 至 2.5，搅拌 2 h，放入烘箱低温下干燥至水分约 10%，粉碎，用 pH 2.5 的盐酸溶液调节水分含量在约 25%，置于湿热反应釜中，密封 24 h 平衡水分。将反应釜置于 120±2 ℃反应 2 h，冷却至室温，用去离子水洗涤至洗液电导率在 100 μs/cm 以下，将滤饼烘干，粉碎，过 100 目筛，室温下平衡水分 12 h，得到酸湿热处理的米粉产物。

1.4 测定方法

1.4.1 基本成分的研究

水分按 GB5009.2-1985 方法，蛋白按照 GB/T 5009.5-2003 凯氏定氮法(换算系数 5.95)，粗脂肪按照 GB 5512-1985 索氏抽提法，还原糖按 GB 5009.7-2003 中直接滴定法测定。

1.4.2 微观性质

1.4.2.1 光学显微形貌

将样品用水分散，盖上载玻片，置于显微镜下，在不同放大倍数下观察并拍摄样品颗粒形状及偏光十字情况。

1.4.2.2 扫描电镜

将样品用导电胶将固定在样品台上，真空喷金处理，放入电镜中，观察拍摄的样品颗粒形貌。

1.4.3 结晶结构

采用连续扫描法，测定条件如下：铜靶；管压管流 40 kV/30 mA；步长 0.02°；扫描速度 10 °/min；积分时间 0.1 s；2θ 扫描范围 4°~60°，得到 XRD 图谱。参照张本山等人的方法，将样品的 X 射线衍射图谱划分为微晶区、亚微晶区和非晶区，用软件计算结晶度[7]。

1.4.4 红外光谱

采用溴化钾压片法在 4000~400 cm^{-1} 范围内对样品进行扫描测量。

1.4.5 糊化性质

1.4.5.1 热分析(DSC)

测定的样品乳浓度为 20% (*m/V*)，称样量约 5 mg，以空白的样品池做参比物，扫描温度范围 30~110 ℃，速率为 10 ℃/min，氮气流量 40 mL/min。

1.4.5.2 Brabender 粘度曲线

温度程序：

30 ℃→(7.5 ℃/min→95 ℃→(5min)→ 95℃→(-7.5 ℃/min)→50 ℃→(5 min)→50 ℃

测量盒扭矩：350 cmg，测定转速：250 rpm，测定浓度为 8.0%（*m/m*）。记录粘度曲线的特征值。

1.4.6 体外消化营养片段分析

参考 Englyst 等人[8]的方法，将 Jenkin 模型进行改进，利用渗析袋模拟人体肠道，在 37 ℃下用胰-α 淀粉酶和糖化酶的混合酶系水解原米粉和处理后米粉中的淀粉。在不同作用时间，从烧杯中取一定体积的渗析液，采用 3,5-二硝基水杨酸法(DNS)测定其中的葡萄糖含量，进行营养片段分析。随后将原料米粉和处理后的米粉用磷酸缓冲溶液配成 8%浓度的乳液，分别在 100 ℃的沸水浴中糊化 30 min，再按上述方法进行二者糊化后的营养片段分析[9]。

2 结果与讨论

2.1 米粉的基本组分

表 1 处理前后基本成分的比较（%）

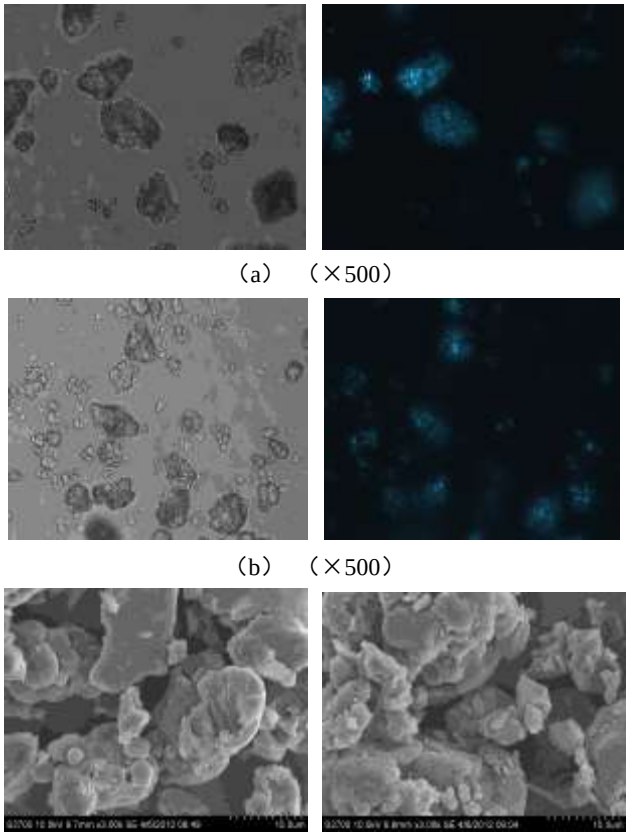
Table 1 The contents of main components in the rice flour samples before and after acid and heat-moisture treatment

项目	未处理米粉	处理后米粉
水分	12.65±1.1	11.88±0.7
蛋白质	7.36±0.12	4.29±0.53
粗脂肪	0.93±0.07	0.86±0.19
还原糖	0.56±0.13	0.12±0.05

酸湿热处理前后的试样的基本成分，其测定结果列于表 1，在试验条件下产物的得率为 85.91%。从表 1 可见，米粉经过酸湿热处理和多次洗涤过后，样品吸水性稍微降低；蛋白在酸湿热条件下部分水解成小分子肽或氨基酸，这些小分子溶于水在洗涤时被弃去，而使得蛋白含量减少；粗脂肪含量略微减少；米粉中的淀粉经过湿热处理，也有降解生成糊精等水溶性的小分子物质，均在洗涤过程中弃除，故酸湿热处理后米粉中还原糖含量反而有所降低。

2.2 颗粒显微形貌

从图 1(a)和(b)中的光学显微图片可见，米粉以团粒形式存在，团粒表面有一层膜，膜内包裹许多的淀粉颗粒，团粒周围有零星淀粉颗粒，这些淀粉颗粒是在粉碎的过程中被释放出来的。从偏光照片中可以看到被包裹住的淀粉颗粒偏光折射现象明显。酸湿热处理过后团粒结构依然存在，其中部分淀粉颗粒偏光十字变得有些许模糊，少量淀粉颗粒的脐点处出现了凹坑，表明淀粉原有的规则结构遭到一定破坏。在脐点产生凹坑的原因是作为淀粉颗粒生长起始点的脐点部位结合的水分相对较多，比较柔软，易于受热水汽的侵蚀[10]。根据扫描电镜照片分析来看，酸湿热处理之前的米粉团粒表面比较光滑，经过酸湿热处理的团粒结构没被破坏，但是团粒表面在酸湿热条件下被部分侵蚀而变得粗糙甚至出现浅层裂痕。



（a） （×500）

（b） （×500）

（c） （×3K） （d） （×3K）

图 1 米粉样品酸湿热处理前后的光学显微和扫描电镜照片

Fig.1 The optical and scanning electron micrograph of the rice flour sample before and after acid and heat-moisture treatment

注：a-未处理米粉光学显微照片；b-酸湿热处理后米粉光学显微照片；c-未处理米粉的扫描电镜图片；d-处理后米粉的扫描电镜图片（×3K）。

2.3 结晶结构

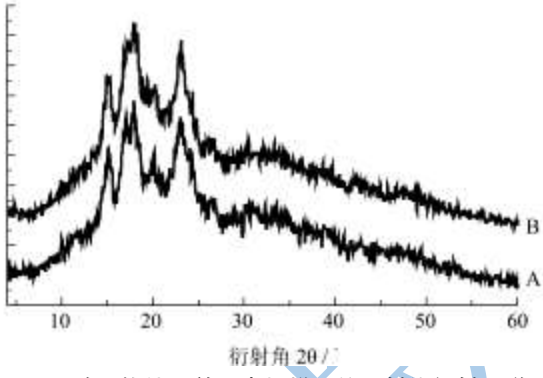


图 2 酸湿热处理前后米粉样品的 X 射线衍射图谱

Fig.2 The X-ray diffraction pattern of rice flour before and after acid & heat-moisture treatment

注：A：未处理米粉；B：处理后米粉。

图 2 为大米粉酸湿热处理前后样品的 X 射线衍射图谱，从图谱中看不出明显的区别，利用 MDI Jade5.0 软件[11]寻找图中的主要衍射峰并读出相应的峰强度，以及分析样品的微晶区、亚微晶区和非晶区所占百分比，计算出结晶度值列于表 2 中。

由图 2 和表 2 可知，处理前后的米粉中淀粉的特征峰值(2θ)在 15°、17°、23°中出现，属于典型的 A 型晶体结构[12]，酸湿热处理米粉并没有改变淀粉的晶型。酸湿热处理过后，米粉样品的微晶区变少，而亚微晶区略微增加，结晶度稍微有所降低，应是酸渗入到淀粉颗粒内部，破坏了淀粉的部分结晶区。

表 2 酸湿热处理前后米粉样品的主要衍射峰强度和结晶度

Table 2 X-ray diffraction intensities of the major peaks and crystallinity of rice flour before and after acid and heat-moisture treatment

样品	衍射特征值 2θ/°(强度/cps)	结晶度/%	微晶区/%	亚微晶区/%	非晶区/%
未处理米粉	15.14(107),17.8(131) ,23.02(126)	45.7	18.4	27.3	54.3
酸湿热处理后米粉	15.35(112),17.92(149),23.08(126)	41.8	13.3	28.5	58.2

2.4 红外光谱

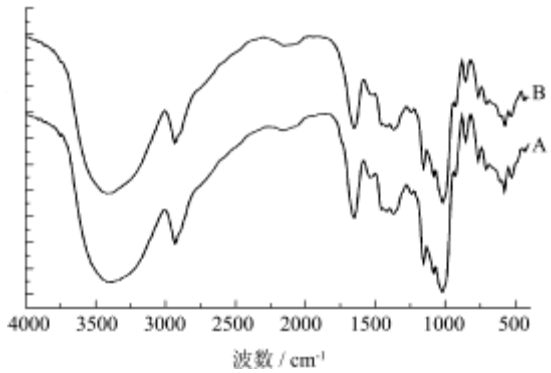


图 3 酸湿热处理前后米粉样品的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of rice flour samples before and after acid and heat-moisture treatment

注：A：未处理米粉；B：酸湿热处理后米粉。

分子特定的结构会在红外光谱图中出现特征吸收峰，可以通过特征峰反映米粉中分子基团的信息。米粉酸湿热处理前后样品的红外光谱图见图 3，对比图中的两条曲线，不难看出两者吸收峰的位置几乎重叠。除了淀粉的吸收峰以外，米粉在 1532 cm^{-1} 处也有强峰，应为蛋白质的酰胺 II 峰。从红外图谱分析来看，在实验条件下的酸湿热处理，并没有使产物形成多量的新的化学键或基团。

2.5 米粉糊化性质的研究

2.5.1 热分析(DSC)

相变初始温度 To、吸热高峰温度 Tp、相变最终温度 Tc 的大小主要取决于结晶区的构造[13]。从 DSC 曲线（图 4）和热力学特征参数（表 3）来看，酸湿热处理过得米粉样品的 To、Tp、Tc 都增加了，说明由

于酸热的作用，样品中淀粉的结晶区的分子构造发生了变化。半峰宽度 Tp-To 与微晶的形状与大小相关[14]，经过酸湿热处理过的米粉样品的 Tp-To 变小，说明微晶的形状和大小发生了改变，从上述 XRD 分析中可知微晶区的比例变小了。微晶区比例的减少，体现为 ΔH 变小，只需要更少的能量就能发生相变。

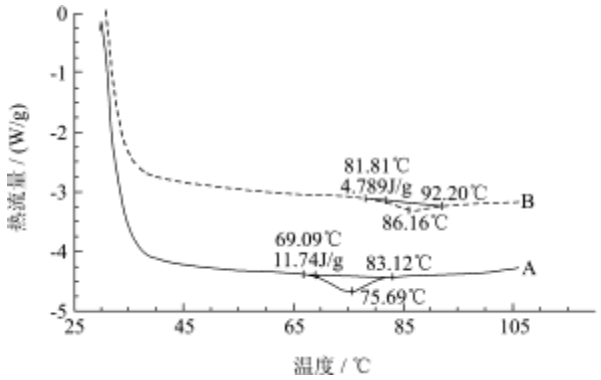


图 4 酸湿热处理前后米粉样品的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of rice flour samples before and after acid and heat-moisture treatment

注：A：未处理米粉；B：酸湿热处理后米粉。

表 3 酸湿热处理前后米粉样品的热力学性质参数

Table 3 DSC parameters of rice flour samples before and after acid and heat-moisture treatment

样品	To/℃	Tp/℃	Tc/℃	Tp-To/℃	ΔH/(J/g)
未处理米粉	69.09	75.69	83.12	14.03	11.74
酸湿热处理后米粉	81.81	86.16	92.20	10.39	4.789

注：To：相变初始温度；Tp：吸热高峰温度；Tc：相变最终温度；Tp-To：半峰宽度；ΔH：吸热焓。

2.5.2 粘度曲线

表 4 酸湿热处理前后米粉样品的粘度曲线的特征值

Table 4 Charcteristic values of Brabender viscosity curve of f rice flour samples before and after acid and heat-moisture

样品	A/℃	B/BU	C/BU	D/BU	E/BU	F/BU
未处理米粉	79.6	435	412	326.	665	553
酸湿热处理后米粉	82.6	107	106	64	149	142

注：A：起糊温度(℃)；B：升温过程的峰值粘度(BU)；C：恒温阶段开始时粘度(BU)；D：冷却阶段开始时的糊粘度(BU)；E：冷却阶段结束时的糊粘度(BU)；F：50℃恒温阶段结束时的糊粘度(BU)。

米粉处理前后样品的粘度曲线的特征值结果见表 4。从表 4 可见，经过酸湿热处理的米粉的起糊温度由 79.6 ℃增加到了 82.6 ℃，升温过程的峰值粘度由 435 BU 降到了 107 BU。布拉班德粘度曲线受两个因素的影响，一是米粉团粒的膨胀程度，二是膨胀颗粒抵抗热和剪切力的能力。由特征值数据可以看出，经过酸湿热处理后的米粉，起糊温度值升高，这与 DSC 曲线的结果一致。处理后米粉的粘度值降低，产生此现象的原因主要是酸和热使得淀粉发生降解，淀粉分子链变小[15]。

2.6 体外消化片段分析[17]

表 5 大米粉酸湿热处理前后的营养片段分析 (%)

Table 5 The in-vitro classification of nutritional segments of rice flour samples before and after acid and heat-moisture treatment

淀粉种类	颗粒			糊化后		
	RDS	SDS	RS	RDS	SDS	RS
未处理米粉	4.95	24.28	70.77	13.17	46.27	40.56
酸湿热处理后米粉	3.79	34.30	61.91	12.27	53.42	34.31

注：RDS: 20min 酶解淀粉片段，SDS: 20-120min 酶解淀粉片段，RS: 120min 后剩余淀粉片段。

从表 5 中的营养片段分类结果分析，可得：1.试样在受热糊化后的消化性均有所提高，糊化过程中使得米粉中的 β 型淀粉向易于消化的 α 淀粉转变。2.经过酸湿热处理的米粉，无论是颗粒状态还是糊状态下，其 RDS 含量均有所减少，SDS 含量都有较明显的增加，RS 含量下降。分析原因可能有：①易于消化的淀粉部分被酸作用后已经被水解，而在水洗过程中离开了体系，等于是酸和热的环境对淀粉进行了筛选，剩下的淀粉即使在酸和热的环境下都较不易水解和消化的部分；②在酸和湿热条件下，米粉中发生了美拉德反应，淀粉酶很难作用于这些美拉德产物而增加了消化难度；③蛋白以一种特殊的作用包裹在部分淀粉周围，使得淀粉酶难于靠近结合位点。

3 结论

米粉通过酸湿热处理，其蛋白质含量减少较多，其它的粗脂肪、还原糖变化不大。显微结构分析得出米粉主要以团粒形式存在，处理过后团粒结构依然存在，其中的淀粉颗粒的偏光十字稍微变得模糊，颗粒的有序结构遭到一定破坏，少数淀粉脐点处出现凹坑。处理后米粉红外图谱变化不大，结晶度变小，微晶区受到一定的破坏。DSC 表明糊化过程中相变开始温度增大，ΔH 变小。Brabender 粘度曲线表明酸湿热处理后的米粉起糊温度增大，糊的粘度变小。通过体外消化营养片段测定，酸湿热处理可以一定程度下提高米粉中 SDS 淀粉的含量。

参考文献

[1] 赵凯,江连洲,缪铭.淀粉-蛋白质复合物制备、性质及应用研究[J].现代化工,2007,27(1),67-70

[2] de Kruif C G, Tuinier R. Polysaccharide protein interactions

[J]. Food hydrocolloids, 2001, 15: 555-563

[3] 琚长霄,黄立新,许世枫,等.木薯淀粉与胶原蛋白作用物的结构形态研究[J].食品工业科技,2011,32(8):168-171

[4] 庄海宁,冯涛.Maillard反应合成蛋白质-多糖复合物及其应用[J].中国食品添加剂,2007:136-141

[5] 钟芳,麻建国,王璋,等蛋白质-多糖共价复合物[J].食品科技,2000,5:12-15

[6] CP Villareal, BO Juliano. Waxy Gene Factor and Residual Protein of Rice Starch Granules [J]. Starch/Starke, 1986, 38: 118

[7] 张本山,张友全,杨连生,等.淀粉多晶体系结晶度测定方法研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),2001,29(5):55-58

[8] Englyst H N, Kingman S M, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46: S33-S50

[9] 琚长霄,黄立新,李源,等.木薯淀粉与胶原蛋白作用物理化及其体外消化性质研究[J].食品工业科技,2011,32(10):103-106

[10] 高群玉,武俊超,李素玲.湿热处理对不同直链含量的玉米淀粉性质的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版),2011,39(9):1-6

[11] 陈福泉.非晶颗粒态玉米淀粉半干法制备及机理[D].广州:华南理工大学,2010

[12] 高嘉安.淀粉与淀粉制品工艺学[M].北京:中国农业出版社,2001

[13] 缪铭.慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D].无锡:江南大学,2009

[14] Z Maache-Rezzoug, I Zarguili, C Loisel, et al. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 802-812

[15] Abraham T E. Stabilization of paste viscosity of cassava starch by heat-moisture treatment [J]. Starch, 1993, 45: 131-135

现代食品科技