

# 即食方便米饭的老化机理及影响因素研究\*

马晓军<sup>1</sup>, 王 睿<sup>2</sup>, 耿 敏<sup>3</sup>, 姜培彦<sup>1</sup>

1(江南大学食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡, 214122)

2(中央储备粮上海直属库, 上海, 200241) 3(山东潍坊市坊子区监督大队, 山东 潍坊, 261200)

**摘 要** 针对即食方便米饭在贮存过程中易老化的问题, 以糊化度为实验指标, 研究水分含量、贮存时间、淀粉外支链链长分布对其老化的影响。结果显示: 水分含量对糊化度的影响是跳跃性的, 水分含量 63%~65% 时, 4℃ 保藏后糊化度会有明显变化, 而这种变化在 3w 内已经基本完成; 随着贮存时间的延长, 糊化度不断降低; 降低淀粉外支链链长, 能够在一定程度上抑制淀粉的老化。

**关键词** 即食方便米饭, 糊化度, 外支链链长分布, 老化

方便米饭大致可以分为 2 大类, 即脱水米饭和不脱水米饭, 不脱水米饭又叫软米饭或即食米饭<sup>[1,2]</sup>, 即食米饭根据包装及贮藏方式的不同, 又可分为罐装米饭、冷冻米饭、蒸煮袋米饭、冷藏米饭和无菌灌装米饭等几种。

即食米饭在储藏过程中极易发生淀粉的老化, 老化淀粉晶体强度比生淀粉低, 比熟淀粉高, 不易消化, 使食品的质构与消化性劣化, 降低产品的食用品质。米制品老化的主要原因是淀粉的老化结晶, 其中, 支链淀粉的外侧支链首先形成双螺旋结构, 再由此为基本单位叠加形成晶粒, 并导致淀粉颗粒刚性的增加及宏观体系力学性能向脆硬方向的转化。此外, 食品体系中的其他成分也会不同程度的影响淀粉的老化。

因此, 了解老化现象的机理, 无论对于淀粉理论的发展, 还是在实际食品体系品质改良方面, 都具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

Taka 淀粉酶, Fluka Co. Ltd (135 U/mg); 麦芽糖淀粉酶, Novozymes Biotechnology Co. Ltd; 青鲁兰酶, 无锡市酶制剂厂 (4 300 U/mL); 市售“乐惠”牌方便米饭, 上海市乐惠食品有限公司。

### 1.2 主要实验仪器

水浴振荡器 (HZS-H), 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司; 721 可见分光光度计, 北京瑞利科学仪器有限公司; RE-旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; 高效液相色谱仪 (Waters600/2410), 美国 Waters

公司。

## 2 实验方法

### 2.1 生产工艺

方法(1): 洗米→浸泡→沥干→常压蒸煮→加水→二次常压蒸煮→封口→杀菌

方法(2): 洗米→浸泡→沥干→常压蒸煮→酶液浸泡→沥干→酶解→酸浸→包装→封口→杀菌

### 2.2 操作要点

方法(1): ①浸泡采用常温, 浸泡时间 2 h; ②常压蒸煮和二次常压蒸煮时间均为 30 min; ③杀菌温度为 116℃, 时间为 5 min。

方法(2): ①浸泡采用常温, 浸泡时间 2 h, 常压蒸煮时间为 30 min; ②取第一次蒸煮后的米饭 50 g, 加酶液 100 mL 进行浸泡, 酶液浓度为 0.2 g/L, 浸泡时间 1 h; ③酶解温度 50℃, 酶解时间 1 h; ④酸浸采用  $\delta$ -葡萄糖酸内酯溶液, 酸浸 pH 2~3, 酸浸时间 5 min; ⑤杀菌温度为 116℃, 时间为 5 min。

### 2.3 糊化度测定

无水乙醇脱水干燥<sup>[3]</sup>, 然后测定糊化度<sup>[4,5]</sup>。

### 2.4 外支链分布测定

准确称取样品(样品均为实验室自制, 经无水乙醇脱水, 粉碎备用) 1 g, 精确到 0.001 g, 加无水乙醇 2 min 浸润, 然后再加蒸馏水 10~15 mL, 再加 2 mL 0.5 mol/L NaCl 溶液, 充分振荡, 70~80℃ 热水浴, 振荡至完全溶解。HCl 中和至 pH 6.5~7.0, 冷却后加入 30 mL 无水乙醇, 混匀后冰水浴 30 min, 待支链淀粉沉淀后离心 (3 000 r/min, 5 min), 轻轻倒出上清液, 在沉淀中加入 4 mL 醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 4.0), 混合后沸水浴 5 min。冷却后加入 2 mL 普鲁兰酶, 60℃ 水浴保温 18 h, 在此条件下可将支链淀粉

第一作者: 硕士, 副教授。

\* 国家“十一五”科技支撑计划专项经费支持项目 (2006BAD05A10-1)

收稿日期: 2008-03-04, 改回日期: 2008-06-12

完全脱支。离心(3 000 r/min、5 min)取上清液,加入18 mL无水乙醇,使聚合度(DP) $>10$ 的淀粉支链沉淀,60℃旋转蒸发2 min,使样品中的待测组分富集,再离心(3 000 r/min、5 min)取上清,HPLC分析支链淀粉外支链分布(DP1-10)情况<sup>[6-8]</sup>。

色谱柱:Waters spherisorb NH25 $\mu$ m 4.6mm $\times$ 250mm;流动相:V(乙腈):V(水)=70:30;柱温:30℃;流速:1mL/min;进样量:10 $\mu$ L;检测器:示差折光检测器。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 保藏时间对老化的影响

大米淀粉的老化分为短期老化和长期老化,短期老化主要由直链淀粉所引起,而支链淀粉在保藏过程中的变化决定了长期老化。糊化后的淀粉体系在降温冷却过程中,85~75℃左右,直链淀粉与脂质的复合物开始形成,同时直链淀粉之间也开始大量交联缠绕,使得凝胶体系强度和弹性显著提高;降温至25℃后,支链淀粉的交联缠绕和有序排列仍在缓慢进行,淀粉体系强度和弹性继续缓慢上升;150 min左右后,交联缠绕基本结束,即直链淀粉的老化基本完成,也就是说,在即食米饭生产出来后的不到3 h内,淀粉的短期老化就完成了。随着保藏时间的延长,支链淀粉的重结晶逐步增大,此时,淀粉的长期老化开始,而其最终的老化程度决定了米饭的最终老化度。

很明显,随着保藏时间的延长,米饭的老化度逐渐升高,但在实验过程中需要知道样品老化完成所用时间,以便以此为依据安排试验周期,为此测定糊化度随保藏时间的变化曲线。样品按照方法(1)制备,然后在4℃下分别保藏1、2、3、4、5、6、7、9、11、14、17、21 d后,测定其糊化度,结果见图1。

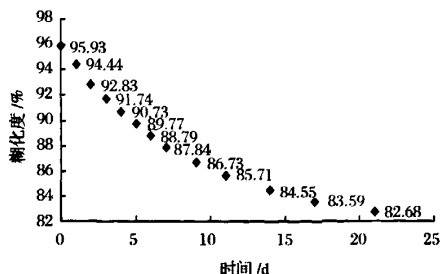


图1 糊化度随保藏时间的变化曲线图

从图1可以看出,第1周内,样品的糊化度降低比较快,尤其是第1天和第2天;此后,这种降低变缓,在最后的4 d里,糊化度变化不大,说明样品的老

化在2周内已经基本完成。

以此为据,样品制作完成后,放置2周就能显现出老化程度上的差异,但为保证以后的实验中样品能够充分的老化,仍将保藏期定为21 d。

#### 3.2 水分对老化的影响

水分对淀粉的老化有一定的影响,而且对于即食米饭来说,不仅影响产品的质构和口感,同时也与产品的保质期有很大关系。当水分含量高于80%,其含量越高淀粉老化越缓慢,但水分高于65%米饭就会变软、口感变差,同时易霉变。文中研究了水分对老化的影响,从中找到最佳点,以便为工艺改进提供依据。

样品采用方法(1)制得,一次蒸煮后每份取样20 g,精确到0.1 g,分别加入15、20、25、30、35、40、45 mL水,其他如前所述。同时,用家庭普通方法制作的样品作为参比。所有样品4℃保藏21 d后测定水分含量和糊化度,结果见图2。

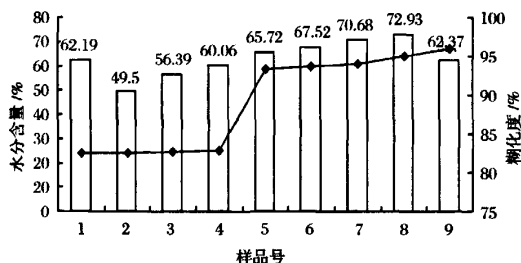


图2 水分含量对糊化度影响图

(注:样1为用家庭普通方法蒸煮,4℃保藏21 d后的米饭;样2~8为不同水分含量的样品;样9为用家庭普通方法蒸煮的热米饭。)

从图2可以看出,样品2~8的糊化度相差较大,这主要是由于样品本身水分含量的不同,故在保藏过程中样品表现出的老化程度也有所不同。

水分含量低于样1时,样品的糊化度比较低,且基本保持一致,与样1的也很接近,说明:当样品的水分在63%以下时,样品保藏后,老化现象较严重,水分的变化对老化的影响较小;水分含量高于样1时,样品的糊化度突然增大,仅比新鲜熟米饭(样9)略低,且随着样品水分的增高有逐渐增大的趋势,但这种增大很缓慢。当样品的水分含量高于65%时,在保藏过程中基本不发生老化,此时,水分的变化对老化影响不大,但样品明显变软、咬劲差。即在这阶段水分对米饭的口感影响较大。

综上所述,水分对糊化度的影响是跳跃性的,在63%~65%时,糊化度会有明显变化,而这恰好也是产品

的质构和口感发生明显变化的区间。因此,产品的水分最好能控制在此区间内,这样既保证产品在保藏期间不会过分老化,又能满足质构和口感的要求。

3.3 外支链链长分布对老化的影响

对支链淀粉分子结构的认识经历了一个较长的阶段,现在被普遍接受的是 Hizukuri 的支链淀粉分子局部结构模型<sup>[9]</sup>(见图 3)。

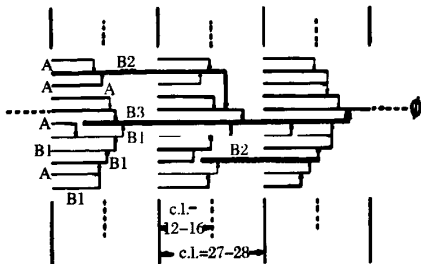


图 3 Hizukuri 支链淀粉分子结构模型

有资料显示,支链淀粉分子晶体的形成及其稳定性与其外侧支链长度有关系。Hizukuri 的支链淀粉分子局部结构模型见图 3,外支链中的短链部分(A 链与 B1 链)易相互结合并固定在同一晶体中,是支链淀粉分子结晶的主体,较多的外侧短支链将导致较高的最终回生度。同时,Gidey 与 Bulpin 又指出,A 链与 B 链间形成双螺旋结构的基本前提是其链长不少于 10DP<sup>[10]</sup>。但与此相关的实验却不多见,为此文中进行了以下实验,为用淀粉酶抑制老化提供更多的实验依据。

采用方法(2)制备样品,样 1~7 为麦芽糖淀粉酶 5 因素 7 水平均匀试验中的样品,均匀实验设计见表 1,同时测定生大米粉(粉碎后过 70 目筛)的分布与其做比较,样品外支链链长分布和糊化度测定结果见表 2。

表 1 U<sub>7</sub>(7<sup>5</sup>)实验设计及结果表

	(A)蒸煮时间/min	(B)酶液浓度/mg · L <sup>-1</sup>	(C)酶浸时间/min	(D)酶解时间/min	(E)酸浸时间/min	糊化度/%
1	1(15)	2(10)	3(15)	4(75)	6(30)	96.17
2	2(20)	4(30)	6(30)	1(30)	5(25)	84.35
3	3(25)	6(50)	2(10)	5(90)	4(20)	97.12
4	4(30)	1(0)	5(25)	2(45)	3(15)	82.61
5	5(35)	3(20)	1(5)	6(105)	2(10)	95.05
6	6(40)	5(40)	4(20)	3(60)	1(5)	96.67
7	7(45)	7(60)	7(35)	7(120)	7(35)	97.57

表 2 样品外支链链长分布和糊化度测定结果

	峰面积百分比/%										糊化度/%
	单糖	二糖	三糖	四糖	五糖	六糖	七糖	八糖	九糖	十糖	
1	84.54	7.88	2.30	0.78	1.30	0.99	0.70	0.59	0.54	0.37	96.17
2	85.03	7.69	2.33	0.73	1.07	0.81	0.75	0.64	0.55	0.41	84.35
3	85.43	7.75	2.26	0.76	1.20	0.82	0.60	0.49	0.41	0.25	97.12
4	83.36	7.41	2.39	0.85	1.27	1.08	0.98	0.99	0.90	0.76	82.61
5	84.16	8.03	2.34	0.83	1.32	0.93	0.77	0.64	0.59	0.39	95.05
6	85.31	7.70	2.37	0.81	1.08	0.71	0.69	0.54	0.44	0.34	96.67
7	87.34	7.63	1.94	0.58	0.84	0.53	0.39	0.31	0.24	0.20	97.57
8	81.61	7.65	3.22	0.99	1.86	1.32	0.86	0.90	0.85	0.73	

表 2 中样 4 为没有经过酶解的样品,但工艺与样 2~7 相同,样 8 为生大米样品,其他样品均经过酶处理,但水解程度不同。可以看出,与生大米相比,样 4 的外支链链长分布与生大米的基本相近,说明链长分布的变化不是由于工艺造成的。同时,由于酶的作用程度不同,不同样品的外支链分布情况也有所变化,为了使这种变化更清晰,采用更形象的折线图(图 4)来表示。

从图 4 可以清楚地看出,样 8 的各个组分含量几乎都是最高的,而样 4 的折线在后半部分几乎与其重

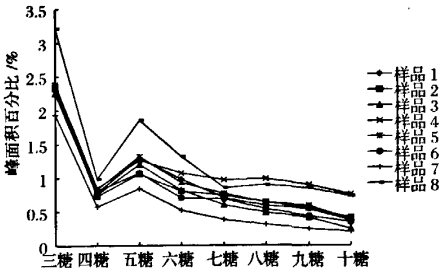


图 4 峰面积百分比变化折线图

合,说明没有经过酶处理的样品的外支链链长分布相似,DP 在 7~10 的外支链比较多;从实验条件看,样

7 的水解程度最大,图 4 中显示其各个组分含量都是最低的,尤其是 DP 为 9、10 的支链含量非常低,说明经过酶解样品的外支链链长变短了;其他样品各个组分含量变化不大,但是整体来看,各组分含量都有所降低,这也说明经过酶解样品的外支链链长变短了。由于文献指出 DP 不少于 10 的外支链间能够通过氢键形成双螺旋结构,使得淀粉的老化程度变大,因此将各样品的十糖和糊化度数据单独作图,以便更清楚地看其两者的关系(见图 5)。

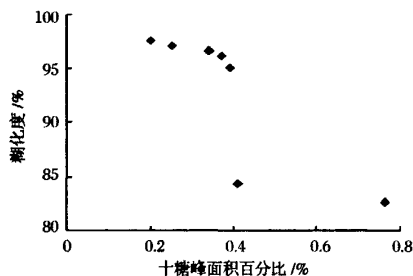


图 5 糊化度随十糖峰面积百分比变化趋势图

图 5 显示,样品糊化度的变化趋势和十糖峰面积百分比刚好相反,十糖含量高的样品糊化度就低,反之,十糖含量低的样品糊化度就高。从图 5 可以清楚地看出,随着峰面积百分比的增高样品的糊化度降低,虽然峰面积百分比降到 0.4% 以下后这种降低趋势不是非常明显,但是当其百分比 > 0.4% 时,这种降低趋势非常显著。也就是说,DP 为 10 的外支链含量的确会影响淀粉的老化,这一组分的含量降低后,样品的糊化度升高,老化程度降低了。延伸来说,降低外支链中 DP 不少于 10 的支链能抑制淀粉的老化。当然,降低这一组分的含量也不可能无限制的提高样品的抗老化效果,当其峰面积百分比降低到 0.4% 以下时,抗老化效果变化就不大了。

## 4 结 论

第 1 周内,样品的老化速度较快,2 周内老化就已经基本完成了,以后老化度变化不大。水分在 63%~65% 之间时,对糊化度的影响较大,4℃ 保藏后会有明显变化。降低淀粉外支链链长,的确能够在一定程度上抑制淀粉的老化,用淀粉酶对淀粉进行分子修饰以达到抑制老化的目的,不仅在理论上是可以解释的,在实际中也是可以实现的。

## 参 考 文 献

- 1 刘 英,肖安红. 浅析谷物淀粉的特性及其与主食方便食品质量的关系[J]. 武汉工业学院学报,2000,(3):16~18
- 2 王显伦,许 红,顾 芯. 方便米饭回生抑制研究[J]. 郑州工程学院学报,2002,(1):43~47
- 3 附中华,薛晓金,田素芳. 糊化度的测定方法[J]. 食品工业,2004,(3):27~29
- 4 王春娜,龚院生. 方便面糊化度测定方法的研究[J]. 郑州粮食学院学报,1999,(2):31~34,43
- 5 熊易强. 饲料淀粉糊化度(熟化度)的测定[J]. 饲料工业,2000,(3):30,31
- 6 Sang S K, Oui W K, Dong C K. Physicochemical characteristics of chalky kernels and their effects on sensory quality of cooked rice[J]. Cereal Chem, 2000, 77(3):376~379
- 7 Zhang L, Yang L. Properties of auricularia auricular-judae  $\beta$ -D-Glucan in dilute solution[J]. Biopolymers, 1995, 36: 695~700
- 8 Allan G W, Bradbury E. Determination of molecular distribution of starch and debranched starch by a single procedure using high-performance size-exclusion chromatography[J]. Cereal Chem, 1993, 70(5):543~547
- 9 Hizukuri S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectin and its significance[J]. Carbohydr Res, 1986, 147:342~347
- 10 刘 敏,汪芳安. 方便米饭生产中若干技术问题的探讨[J]. 武汉工业学院学报,2000,(2):28~31

## Study on Retrogradation Mechanism and Influencing Factors of Instant Rice

Ma Xiaojun<sup>1</sup>, Wang Rui<sup>2</sup>, Geng Min<sup>3</sup>, Jiang Peiyan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

<sup>2</sup>(State Grain Reserves Shanghai Depot, Shanghai 200241, China) <sup>3</sup>(Supervision Group of FangZi District, Weifang 261200, China)

**ABSTRACT** In order to control retrogradation of instant rice during storage, the degree of gelatinization was used to investigate the effects of water content, time, distributions of the chain lengths and amylases on retrogradation of instant rice. The results showed that the degree of gelatinization of sample with 60% water content had an obvious change after storage at 4℃ for three weeks, the degree of gelatinization of sample decreased as time, and shortened the chain lengths of amylopectins can restrain retrogradation.

**Key words** instant rice, degree of gelatinization, distributions of the chain lengths, retrogradation