82 2015, Vol.36, No.06 **食品科学** ※工艺技术

发芽糙米的富硒及其微波干燥与挤压膨化工艺优化

何 荣,李 倩,刘俊飞,袁 建,鞠兴荣 (南京财经大学食品科学与工程学院,江苏 南京 210023)

摘 要:以普通粳稻为原料,探讨了发芽糙米的富硒效果和微波干燥、挤压膨化对富硒发芽糙米营养品质的影响。结果发现,硒质量浓度为10 mg/L时,可以获得较高质量的富硒发芽糙米,此条件下糙米的发芽率为97.9%,有机硒含量为977.6 μg/kg(质量分数98.5%),γ-氨基丁酸含量为445.9 mg/kg;40 ℃的低温微波干燥有利于保持发芽糙米的硒和γ-氨基丁酸含量;挤压膨化产品中有机硒和γ-氨基丁酸的含量与原糙米相比,分别提高到其29 倍和5 倍。研究认为,亚硒酸钠可以作为富硒试剂实现发芽糙米的有效富硒,富硒发芽糙米可以用于开发相关的营养膨化食品。关键词:发芽糙米;富硒;γ-氨基丁酸;微波干燥;挤压膨化

Selenium Enrichment, Microwave Drying and Extrusion Puffing of Germinated Brown Rice

HE Rong, LI Qian, LIU Junfei, YUAN Jian, JU Xingrong

(College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance & Economics, Nanjing 210023, China)

Abstract: The efficiency of selenium (Se) enrichment in germinated brown rice from the japonica cultivar 'Wu Yun Jing' was investigated as well as and the effects of microwave drying and extrusion puffing on the nutritional quality of Se-enriched brown rice. Satisfactory results were obtained when brown rice was soaked in 10 mg/L sodium selenite and then allowed to germinate. Under this condition, the germination rate of brown rice was 97.9%, and the contents of organic selenium and γ-aminobutyric acid (GABA) were 977.6 μg/kg (the proportion of organic selenium was 98.5%) and 445.9 mg/kg, respectively. Low temperature microwave drying at 40 °C had a positive effect on maintaining the contents of selenium and GABA in germinated brown rice. The contents of organic selenium and GABA in germinated brown rice were increased by 29 and 5 times, respectively, after extrusion when compared to those of the ungerminated brown rice. This study suggested that sodium selenite could enable selenium accumulation in germinated brown rice, and that Se-rich germinated brown rice might be used to develop some relevant nutritious puffed foods.

Key words: germinated brown rice; selenium enrichment; γ-aminobutyric acid; microwave drying; extrusion 中图分类号: TS201.1 文献标志码: A 文章编号: 1002-6630(2015)06-0082-04 doi:10.7506/spkx1002-6630-201506015

硒是人体必需的微量元素,具有抗氧化、保护视器官、解毒和排毒、防治肝病等生物功能^[1-2]。硒缺乏会导致肝癌、肿瘤、心脑血管、克山病等疾病的发生^[3-4]。另外,由于体内不存在长期贮藏硒的器官或组织,必须从饮食中不断的获取才能满足机体对硒的需求^[5]。同时由于我国大部分地区土壤缺乏硒元素,以营养强化的方式富硒可以保证缺硒地区对硒元素的摄入量。

糙米在一定的工艺条件下发芽,会激活相关生物酶,将无机硒转化为有机硒^[6],同时也会提高营养因子 γ -氨基丁酸(γ -aminobutyric acid,GABA)的含量^[7]。目前,关于发芽糙米的研究主要通过工艺优化实现单独的硒或者GABA的有效富集^[8-9]。本研究在前期研究的基础上,充分考虑开发糙米产品须经过干燥和膨化工艺,着

重探讨了干燥和膨化工艺对富硒发芽糙米的营养品质影响,为营养糙米产品的开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

稻谷(武运粳) 南京远望富硒农产品有限公司; GABA标准品、4-氯-3,5-二硝基三氟甲苯 美国Sigma 公司; 硒标准溶液 国家有色金属及电子材料分析 测试中心; 亚硒酸钠 西亚试剂公司; $XBridge\ C_{18}$ 反相柱 美国Waters公司; 乙腈、甲醇(均为色谱纯)、硝酸、盐酸(均为优级纯)、其他均为分析纯 国药集 团化学试剂公司。

收稿日期: 2014-10-16

基金项目: 江苏省产学研联合创新资金——前瞻性联合研究项目(BY2012037); 江苏省技术创新项目(CX(12)3086)

作者简介:何荣(1983一),男,讲师,博士,研究方向为植物油脂、蛋白质工程。E-mail: rong.he@njue.edu.cn

1.2 仪器与设备

JLGJ4.5型检验垄谷机 台州市粮仪厂; PQX型多 段可编程人工气候箱 宁波东南仪器有限公司; 101-3AS型电热鼓风干燥箱 上海苏进仪器设备厂; MCR-3 微波化学反应器 西安予辉仪器有限公司: FW100型 高速万能粉碎机 天津泰斯特仪器有限公司; THZ-D台 式恒温振荡器 太仓市强乐实验设备有限公司; TDL-上海安亭科学仪器厂; Dionex Ultimate 5-A飞鸽离心机 3000高效液相色谱仪 美国Thermo Fisher公司: EXCEL 上海屹尧有限公司; AFS-933原子荧光光 微波消解仪 度计 北京吉天仪器有限公司; DSE20/40D双螺杆挤压 膨化机 德国Brabender仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 糙米发芽工艺

稻谷→脱壳→糙米→筛选(去除碎米、杂色米、未成熟米等)→蒸馏水洗3次→消毒(1%次氯酸钠溶液浸泡15 min)→蒸馏水洗4次→浸泡→发芽(将糙米均匀置于铺有一层滤纸的培养皿中,恒定温度条件下发芽)→冲洗沥干→干燥→置于4℃冰箱保存。

1.3.2 发芽糙米的富硒处理

在高GABA含量发芽糙米优化工艺[10]基础上进行富硒。发芽条件: 30 $^{\circ}$ $^{\circ}$

1.3.3 富硒发芽糙米的微波干燥

选取微波干燥温度为40、45、50、55、60 ℃,间隔一定时间取样,测定总硒、GABA含量和水分含量变化情况,绘制干燥速率曲线,探讨微波干燥对糙米中总硒和GABA含量的影响。

1.3.4 富硒发芽糙米的挤压膨化

将富硒发芽糙米粉碎过80 目筛,调节水分含量至17%,采用双螺杆挤压膨化机进行膨化,测定挤压膨化对发芽糙米中总硒和GABA含量的影响。挤压膨化参数:螺杆转速150 r/min,喂料速率16 r/min,膨化温度 $\mathbb{I} \boxtimes 60 \mathbb{C}$ 、 $\mathbb{I} \boxtimes 90 \mathbb{C}$ 、 $\mathbb{I} \boxtimes 130 \mathbb{C}$ 、 $\mathbb{I} \boxtimes 130 \mathbb{C}$

1.3.5 硒含量的测定

参照GB 5009.93—2010《食品中硒的测定》[11]和DB 3301/T 117—2007《稻米中有机硒和无机硒含量的测定:原子荧光光谱法》[12]方法分别测定样品总硒和有机硒的含量。以有机硒含量和总硒含量的比值表示有机硒质量分数。

1.3.6 GABA含量的测定

参照蒋旭玲[13]的方法测定GABA含量,略有改进。

色谱柱: Waters XBridge C_{18} (4.6 mm×250 mm, 5 μ m); 流动相: A,乙腈-水(1:1,VVV),B,0.05 mol/L的醋酸 盐缓冲液(pH 6.8);检测波长: 238 nm;柱温: 30 °C;进样量: 20 μ L。梯度洗脱程序见表1。

表 1 梯度洗脱程序表 Table 1 Gradient elution program

时间/min	流速/(mL/min)-	流动相体积分数/%	
	が成まり(mL/mm)	A	В
0	1.0	50	50
10	1.0	80	20
10	1.0	95	5
15	1.0	95	5
17	1.0	50	50
20	1.0	50	50

1.4 数据处理

采用SAS对数据进行单因素方差分析、Duncan多重比较,显著差异选用P<0.05。每组实验重复3次,结果均采用平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 富硒对糙米发芽及有机硒和GABA含量的影响

表 2 Na₂SeO₃对機米发芽以及GABA和硒含量的影响
Table 2 Effect of Na₂SeO₃ concentration on germination rate and the contents of GABA and selenium in brown rice

硒质量浓度/ (mg/L)	平均芽 长/mm	发芽率/%	总硒含量/ (μg/kg)	有机硒含量/ (μg/kg)	有机硒 质量分数/%	GABA含量/ (mg/kg)
糙米			47.3 ± 0.1^a	38.7 ± 0.1^a	$81.9 \pm 1.1^{\circ}$	61.9 ± 1.3^a
0	$1.5 \sim 2.0$	95.7 ± 0.6^{b}	52.4 ± 1.5^a	45.9 ± 1.1^a	87.6 ± 2.3^d	416.3 ± 2.8^{b}
2.5	$1.5 \sim 2.0$	97.4 ± 0.3^{cd}	$241.9\!\pm\!24.7^{b}$	234.9 ± 21.0^{b}	97.1 ± 3.4^e	422.8 ± 4.1^{b}
5.0	$1.5 \sim 2.0$	96.6 ± 0.4^{bc}	$576.5 \pm 43.3^{\circ}$	$568.6 \pm 30.3^{\circ}$	98.6 ± 1.0^g	$439.6 \pm 4.5^{\circ}$
10	$1.5 \sim 2.0$	97.9 ± 0.4^{cd}	$991.8\!\pm\!169.5^d$	977.6 ± 91.1^d	98.5 ± 3.1^g	445.9 ± 0.6^{c}
20	$1.5 \sim 2.0$	98.1 ± 0.6^d	$1608.8\pm201.7^{\circ}$	1572.1 ± 142.7^e	97.7 ± 4.2^{f}	455.6 ± 3.2^d
40	$1.0 \sim 1.5$	$96.9\!\pm\!0.7^{bc}$	$3188.3\!\pm\!98.3^f$	$2560.6\!\pm\!121.1^{^f}$	80.3 ± 5.0^{b}	438.1 ± 3.9^{c}
80	≈1.0	$94.1\!\pm\!0.8^a$	$6192.3\!\pm\!213.5^g$	$4165.2\!\pm\!106.3^g$	67.2 ± 5.3^a	424.7 ± 5.4^b

注: 同列不同小写字母表示差异显著, P<0.05。

由表2可见,在0~20 mg/L的低质量浓度范围内,随着硒质量浓度的增加,发芽率有升高趋势,平均芽长及发芽糙米表面无明显变化; 20 mg/L的硒质量浓度条件下,糙米的发芽率到达最高值(98.1%)。硒质量浓度为40 mg/L时,胚芽部位有轻微红染现象出现,姜云等[14]的研究也观察到了这种现象。当硒质量浓度达到80 mg/L时,大部分米粒胚芽会出现红染、米粒表面斑点增多等现象,致使发芽率显著降低(P<0.05),平均芽长缩短,严重影响其食用品质。这种现象可能是由于硒在植物体内积累过量引起的毒害作用造成的[15]。

硒是机体必需的微量矿物质营养素,机体对于无 机态的硒吸收利用率较低,对有机态的硒吸收利用率 可高达70%以上[16]。所以有机硒转化率是富硒效果的 一个重要评价指标。由表2可以看出, 糙米中的总硒 和有机硒含量与富硒质量浓度具有显著的正相关性, 在硒质量浓度达80 mg/L条件下, 富硒后糙米中的总 硒和有机硒含量分别高达(6 192.3±213.5) μg/kg 和(4165.2±106.3) μg/kg, 是原糙米130倍和107 倍;有机硒质量分数从(81.9±1.1)%最高增加到了 (98.6±1.0)%(硒质量浓度5.0 mg/L),富硒效果较为 显著,同时也说明了发芽促进了糙米中的硒从无机态向 有机态的转化[17]。当硒质量浓度超过20 mg/L时,虽然总 硒和有机硒的含量仍然较高,但是有机硒质量分数却明 显下降(P<0.05), 甚至低于原糙米中的有机硒含量, 原因可能是过高质量浓度的亚硒酸钠会对糙米产生毒害 作用,抑制了糙米的发芽。姜云等[14]的研究结果也表明 当硒质量浓度低于20 mg/L时,有机化程度都高达90%以 上,但是当质量浓度超过20 mg/L时,有机化程度就明显 下降,而且胚芽出现红染现象。

另一方面,随着硒质量浓度的升高,GABA含量呈 现出先升高后降低的趋势(表2)。硒质量浓度为20 mg/L 时,GABA含量达到最高值,为455.6 mg/kg(是原糙米 的7.3 倍),随后逐渐降低,原因可能是低质量浓度的亚 硒酸钠溶液促进了糙米的发芽, 而当质量浓度过高时, 抑 制了糙米的发芽以及相关的酶促反应[18]。王传梁等[19]将富 硒发芽糙米的GABA含量提高了1.5倍,而本研究硒质量 浓度为10 mg/L时发芽糙米中GABA含量为糙米的7.2 倍, 由此看出,本研究中的富硒工艺不仅可以实现硒的富集, 还可以提高糙米GABA含量。糙米虽然在一定的质量浓 度条件下对环境硒具有很强的富集能力,但是根据《中 国居民膳食营养素参考摄入量速查手册》标准, 机体的 最高可耐受硒摄入量为450 µg/d^[20],因此,综合考虑硒的 安全摄入量、有机硒的比例、发芽情况和GABA含量, 认为硒质量浓度为10 mg/L时,可以获得较高质量的富硒 发芽糙米,此条件下糙米发芽率为(97.9±0.4)%,总硒 含量为991.8 μg/kg, 有机硒含量为977.6 μg/kg (质量分数 (98.5±3.1)%), GABA含量为445.9 mg/kg。

2.2 微波干燥对富硒发芽糙米的影响

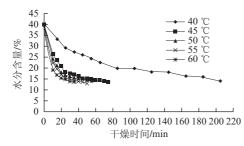
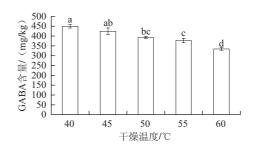


图 1 微波干燥对富硒发芽糙米水分含量的影响 Fig.1 Effect of microwave drying on moisture content in germinated brown rice

富硒糙米发芽后,水分含量相对较高,需进行干燥使其含水量达到安全贮存标准(14±0.5)%^[21]。图1显示了微波干燥温度对发芽糙米含水量的影响。干燥前期,随着微波温度的升高,糙米失水速率较大,之后失水逐渐缓慢;同时随着干燥温度的升高,所需干燥时间急剧缩短,40、45、50、55、60℃的微波干燥将糙米水分含量降至(14±0.5)%所需的时间分别为205、75、55、40 min和30 min。杨靖东等^[22]研究发现,最佳热风干燥温度为50℃时,干燥需要170 min,但是本研究在同等温度条件下微波干燥只需55 min即可,说明微波干燥与热风干燥相比具有明显优势。



不同小写字母表示差异显著, P<0.05。下同。

图 2 微波干燥对宫硒发芽糙米GABA含量的影响

Fig.2 Effect of microwave drying on the content of GABA in germinated brown rice

在上述干燥时间条件下,干燥后发芽糙米中的GABA含量变化如图2所示。随着干燥温度的升高,GABA含量呈现下降趋势,干燥温度从40℃升高到60℃导致GABA含量从(449.7±10.4)mg/kg下降到了(334.26±5.6)mg/kg,降低了约25%,原因是高温使GABA发生了降解或者与还原糖发生了美拉德反应^[23]。杨靖东等^[22]研究发现,热风干燥温度从50℃上升至60℃时,GABA含量降低了约30%,而本研究微波干燥从50℃上升至60℃时仅降低约15%,说明微波干燥对发芽糙米中GABA含量影响较小。

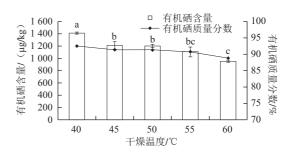


图 3 微波干燥对富硒发芽糙米有机硒含量的影响

Fig.3 Effect of microwave drying on the content of organic selenium in germinated brown rice

高温微波干燥也导致了糙米中有机硒含量及其质量分数的下降,有机硒含量及其质量分数与微波干

燥温度具有负相关性(图3)。40℃条件下干燥后, 糙米中有机硒含量及其质量分数下降不大,分别为 (1411.4 \pm 14.9) μ g/kg和 (92.5 \pm 1.2) %,而60 $^{\circ}$ C 条件下干燥后,该值降低到(953.1±14.1) μg/kg和 (88.9±2.5)%,原因可能是高温导致了硒有机物的变 性、分解或部分蒸发[24-25],例如,高温条件下硒代氨基 酸受裂解酶的作用而降解,形成挥发性物质[26]。因此, 研究认为,40℃的低温微波干燥有利于保持富硒发芽糙 米的GABA和有机硒含量,而实际生产中也可参考采用 45 ℃的微波干燥工艺(干燥时间相对较短,并且糙米营 养损失较少)。

挤压膨化对富硒发芽糙米的影响 2.3

挤压膨化是开发糙米相关产品重要加工技术,而 挤压膨化也可能会改变糙米的营养品质。在高温、高 压、高剪切力条件下,挤压确实造成了富硒发芽糙米 的营养损失,膨化后富硒发芽糙米中的GABA和有机硒 含量以及有机硒质量分数分别下降了约30%、20%和4% (表3)。韩永斌等[27]研究发现发芽糙米经膨化后, GABA含量由360 mg/kg增加至390 mg/kg,而本研究 结果显示,挤压后GABA含量明显降低,其原因可能 是不同原料与加工条件所致。虽然微波干燥和挤压膨 化工艺造成了富硒发芽糙米的营养损失, 但是终产 品的GABA、有机硒含量以及有机硒质量分数仍然高 达 (311.87±9.8) mg/kg、 (1129.1±11.8) μg/kg和 (88.4±1.7)%,分别是原糙米的5、29倍和1.1倍,充 分说明了富硒的有效性和富硒发芽糙米的营养价值。

挤压膨化对糙米中GABA和硒的影响 organic selenium in germinated brown rice

样品		A含量/ 有 g/kg)	有机硒含量/ (μg/kg)	有机硒 质量分数/%
糙米	61.9	±1.3 ^a	38.7±0.1 ^a	81.9 ± 1.1^a
富硒发芽	造米 449.7	$\pm 10.4^{\circ}$ 1	$411.4 \pm 14.9^{\circ}$	92.5 ± 1.2^{c}
膨化发芽	造米 311.8	7 ± 9.8^{b} 1	129.1 ± 11.8^{b}	88.4 ± 1.7^{b}

注: 同列不同小写字母表示差异显著, P<0.05。

3 结论

本研究以普通粳稻为原料, 充分探讨了发芽糙米的 富硒效果,以及微波干燥、挤压膨化对富硒发芽糙米的 影响,研究发现硒质量浓度10~20 mg/L范围内,富硒效 果较好;考虑硒的安全摄入量及GABA含量等因素,认 为硒质量浓度为10 mg/L时,可以获得较高质量的富硒发 芽糙米,此条件下糙米发芽率为(97.9±0.4)%,总硒 含量为991.8 μg/kg, 有机硒含量为977.6 μg/kg(质量分数 (98.5±3.1)%), GABA含量为445.9 mg/kg。此外,高 温微波干燥和挤压膨化都会造成发芽糙米中硒和GABA 含量的减少,但是研究发现40℃的低温微波干燥有利于 保持发芽糙米的硒和GABA含量: 尽管干燥和膨化工艺 造成了富硒发芽糙米的营养损失,但是糙米经发芽、富 硒、干燥和膨化等工艺处理后,产品中有机硒和GABA 的含量仍然提高到了原料糙米的29倍和5倍,富硒效果 良好。因此,亚硒酸钠可以作为富硒试剂实现发芽糙米 的有效富硒, 富硒发芽糙米可以用于开发相关的营养糙 米产品。

参考文献:

- TSUJI P A, DAVIS C D, MILNER J A, et al. Selenium: dietary sources and human requirements[M]. New York: Springer, 2012: 517-529.
- HOU Jie, WANG Tong, LIU Mingfa, et al. Suboptimal selenium supply: a continuing problem in Keshan disease areas in Heilongjiang province[J]. Biological Trace Element Research, 2011, 143(3): 1255-1263
- YANG Jingyuan, WANG Tong, WU Changjun, et al. Selenium level surveillance for the year 2007 of Keshan disease in endemic areas and analysis on surveillance results between 2003 and 2007[J]. Biological Trace Element Research, 2010, 138(1): 53-59.
- XIA Yiming, HILL K E, BYRNE D W, et al. Effectiveness of selenium supplements in a low-selenium area of China[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2005, 81(4): 829-834.
- SEAN M H, KRISTIN M, ANDY N, et al. Biomonitoring equivalents for selenium[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2014, 70(1): 333-339.
- 徐辉碧, 孙恩杰, 杨祥良, 等. 硒的生物效应的活性氧自由基机理[J]. 华中理工大学学报, 1991, 19(5): 33-37.
- OKADA T, SUGISHITA T, MURAKAMI T, et al. Effect of the defatted rice germ enriched with GABA for sleeplessness, depression, and autonomic disorder by oral administration[J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 2000, 47(8): 596-603.
- 江湖, 付金衡, 苏虎, 等. 富硒发芽糙米生产工艺的优化[J]. 食品科 学, 2010, 31(4): 90-94.
- 郭晓娜,朱永义.响应面法在发芽糙米研究中的应用[J].粮食与饲 料工业, 2003(11): 11-12.
- 袁建,李倩,朱贞映,等. 高y-氨基丁酸发芽糙米工艺条件的优化研究[J]. 粮食与饲料工业, 2014(12): 32-39. [10]
- T111 卫生部. GB 5009. 93-2010 食品中硒的测定[S]. 北京: 中国标准出版 社, 2010.
- 农业部稻米及制品质量监督检验测试中心, 中国水稻研究所, 浙江 [12] 大地农作物产品质量安全检测中心. DB 3301/T 117-2007 稻米中 有机硒和无机硒含量的测定: 原子荧光光谱法[S].
- 蒋旭玲. 大米中硒形态分析方法的建立[D]. 南京: 南京财经大学, 2012.
- 姜云, 王盛良, 祝白春, 等 硒对稻谷发芽及富集效果影响的研究[J]. 现代预防医学, 2007, 34(3): 509-513. 张茂玉. 膳食纤维在人体结肠中的作用[J]. 国外医学: 卫生学分册, [14]
- [15] 1989, 16(3): 145-148.
- UMESH C G, SUBHAS C G. Selenium in soils and crops, its deficiencies in livestock and humans: implications for management[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31(11/12/13/14): 1791-1807.
- BROWN T A, SHRIFT A. Selenium: toxicity and tolerance in higher plants[J]. Biological Reviews, 1982, 57(1): 59-84.
- ZHANG Tao, GAO Yuxi, LI Bai, et al. Study of selenium speciation in selenized rice using high-performance liquid chromatographyinductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(2): 206-210.
- Analytical Chemistry, 2008, 36(2): 200-210. 王传梁, 陈坤杰. 富硒发芽糙米加工工艺的研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2006(7): 62-68. 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量速查手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014. 贾富国, 韩珊, 曹银平, 等. 发芽糙米的干燥特性研究[J]. 东北农业大学学报, 2013, 44(2): 142-145.
- [20]
- [21]
- 杨靖东,姜雯翔,史晓媛,等.不同热风干燥温度对发芽糙米品质的 影响[J]. 粮食储藏, 2013, 42(3): 30-34.
- 郑艺梅,郑琳,华平,等.不同干燥方式对发芽糙米品质的影响[J]. 食品工业科技, 2005, 26(12): 55-56. 张心敏, 丁宵霖, 李春丽, 等. 几种富硒蔬菜在多种脱水方式下硒保
- 存规律研究[J]. 农业机械学报, 1997, 28(增刊1): 60-65. 杨颗, 杜先锋. 富硒发芽糙米滚筒干燥工艺的研究[J]. 安徽农业大
- 学学报, 2012, 39(4): 590-596. 程安玮, 徐同成, 刘丽娜, 等. 不同干燥方式对章丘富硒大葱硒的影 [26]
- 响[J]. 粮油加工, 2010(10): 91-93. 韩永斌, 刘桂玲, 史晓媛, 等. 挤压膨化对发芽糙米理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(12): 1-5.