

# 利用核磁共振技术研究大米的 浸泡蒸煮过程

钱菲<sup>1</sup>, 张锦胜<sup>1</sup>, 金志强<sup>1</sup>, 刘玉环<sup>1</sup>, 林向阳<sup>1,2</sup>, 阮榕生<sup>1,\*</sup>

(1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047;

2.福州大学生物科学与工程学院, 福建福州 350002)

**摘要:** 稻米的蒸煮是指将含水 14%~15% 的大米加水加热成为含水 65% 左右的米饭的过程。水分作为重要的组成部分, 其在米饭中的含量、分布和存在状态的差异会显示出不同的色香味形等特征, 对大米的蒸煮食味品质具有显著影响。本文应用核磁共振技术(NMR)研究大米在不同时间的浸泡过程和蒸煮过程中水分的含量及其存在状态, 结果表明: 在浸泡过程中, 大米中结合水与有机物的结合程度有所减弱, 以游离态存在的自由水开始出现, 而在蒸煮过程中随着糊化过程的进行, 自由水的游离程度趋于减弱, 各种状态的水分与有机物的结合渐渐趋于一致。

**关键词:** 核磁共振, 弛豫时间, 大米, 浸泡, 蒸煮

## Study on the soaking and cooking process of rice by nuclear magnetic resonance technology

QIAN Fei<sup>1</sup>, ZHANG Jin-sheng<sup>1</sup>, JIN Zhi-qiang<sup>1</sup>, LIU Yu-huan<sup>1</sup>, LIN Xiang-yang<sup>1,2</sup>, RUAN Rong-sheng<sup>1,\*</sup>

(1.State Key Laboratory of food science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2.College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Rice cooking is a process of turning rice (14% of moisture content) to meal (65% of water content) with adding water and heating. Water as an important part of meal, the differences of its content, distribution and existence will make great differences in color-flavor characteristics and influence the edible qualities of the rice. This paper studied on the contents and existent states of water in the process of rice soaking and cooking with NMR technology. The experiment results indicated that the bonding degree of the joints between bound water and organic compounds were declined in the rice-soaking process, while free water was turning up. However the free degree of dissociated water tended to decreased and the binding extent among waters in different kinds of states and organic compounds tended to uniform with the rice starch gelatinized in cooking process.

**Key words:** NMR; relaxation time; rice; soak; cook

中图分类号: TS213.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)03-0119-04

我国是稻谷生产大国, 稻谷产量位于世界之首, 且品种繁多。我国也是大米消费大国, 约有 70% 以上的人口常年食用大米, 全国每年大米口粮消费总量约为 1.196 亿 t<sup>[1]</sup>。随着经济的发展和社会的进步, 我国稻米生产和消费正在从满足人们能量供应, 解决温饱问题向美味、健康和营养等嗜好与功能需要的转变。这种转变对大米品质, 特别是对蒸煮食用品质提出了越来越高的要求。大米的蒸煮是指将含水 14%~15% 的米加水加热成为含水 65% 左右的饭的过程, 其实质是让米中含有的淀粉(75%)充分

糊化, 成为人体易于消化吸收的过程<sup>[2]</sup>。有研究指出, 当本身含水量低(小于 14%)的米粒蒸煮时易产生龟裂, 米粒淀粉粒从龟裂处涌出, 使米饭失去应有弹性, 而水分含量为 15% 以上大米蒸煮米饭弹性较好<sup>[3]</sup>。故浸泡大米是为了使其吸收适当的水分, 为淀粉在蒸煮过程中全部糊化创造必要的条件。大米的蒸煮过程亦是一个水分与热量的传递过程<sup>[4]</sup>。在热力作用下, 伴随淀粉的糊化和蛋白质的变性, 水分的含量及水分与有机物结合的程度也在随时发生着变化。大米中水分的含量、分布和存在状态的差异将在很大程度上影响着米饭的粘度、硬度和品味。核磁共振技术(NMR)和磁共振成像技术(MRI)可直观地显示食品中水分活性状态分布和水分的分布与迁移, 可用来研究食品的物理及化学特性以及相关的加工过程, 如食品冷冻、干燥、胶凝、浸泡、储藏等。

收稿日期: 2009-03-19 \* 通讯联系人

作者简介: 钱菲(1986-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品质量与安全。

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT0540)。

与其他方法相比,由于其不具侵略性、不损坏样品及对样品限制较小等优点在食品水分的研究中具有明显的优势<sup>[5-8]</sup>。本文利用核磁共振(NMR)中的 FID 序列和 IR 序列测定在浸泡蒸煮过程中大米的自旋-自旋弛豫时间  $T_2^*$  和自旋-晶格弛豫时间  $T_1$ , 由此分析此过程中大米水分含量、分布和存在状态的变化趋势,并初步探讨其对大米食味品质的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

散装东北大米 新米,超市购。

0.3T(12.7MHZ) YUMINGMRI IMAGING 型核磁共振成像仪 宁波建信磁共振设备有限公司;全自动水分测定仪 METTLER TOLEDO HR83;恒温水浴锅 YLE-1000 上海贺德实验有限公司;SL2002N 型电子天平。

### 1.2 实验方法

大米的浸泡实验:在室温(25℃)下,将重约 20g 的东北大米以 1:1.5 的比例浸渍于蒸馏水中,分七组进行,浸渍时间分别为 0、30、60、90、120、150、180min。然后将大米滤干,等米粒表面水分风干后进行水分含量及 NMR 测定。

大米的蒸煮实验:分 7 组实验,每组大米样品的浸泡时间同上。以第一组,浸泡时间为 0min 为例,称取等量 20g 的东北大米 5 份,依次编号,再分别加入 30g 水,用保鲜膜封口并插上温度计。立即放入水浴锅中加热蒸煮。1 号加热至 50℃,然后取出沥干水分,利用全自动水分测量仪测定大米的水分含量,利用核磁共振系统测定大米的弛豫参数。2 号加热至 65℃,3 号至 75℃,4 号 95℃,5 号则煮熟,然后进行水分含量及弛豫参数的测定。其余 6 组比照上述步骤进行实验,只是在蒸煮前进行不同时间的浸泡。

### 1.3 NMR 实验参数

利用 Free-induction decay(FID)序列(又称自由感应衰减脉冲序列)测定样品的自旋-自旋弛豫时间  $T_2^*$ 。样品分别置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心,进行 FID 脉冲序列实验。FID 实验采用的参数:采样点数 TD = 1024、重复扫描次数 NS = 1、弛豫衰减时间  $D_0 = 2000ms$ 。利用  $T_2^*$ \_FID 拟和程序计算出  $T_2^*$  值。

利用 inversion recovery(IR)序列(又称为反转恢复脉冲序列)测定样品的自旋-晶格弛豫时间  $T_1$ 。样品分别置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心,进行 IR 脉冲序列实验。IR 实验采用的参数:采样点数 TD = 1024、重复扫描次数 NS = 1、弛豫衰减时间  $D_0 = 2000ms$ 。利用  $T_1$ \_IR 拟和程序计算出  $T_1$  值。

## 2 结果与分析

### 2.1 大米浸泡过程

大米的浸泡过程中吸收水分,水分主要通过淀粉细胞间隙进入米粒内部,而米粒腹部和背部细胞间隙不同,腹部细胞间隙较大,是米粒吸收水的主要渗透路线。当米粒本身含水量低(小于 14%)浸渍时,米粒腹部急速吸水与背部产生水分差,两部分体积产生偏差瞬间引起龟裂,即开花现象。若米粒蒸

煮时才产生龟裂,米粒淀粉粒将从龟裂处涌出,使米饭失去应有弹性。本实验所用东北大米的本身含水量为 12.41%,小于 14%,说明在其蒸煮以前进行浸泡是必须的。

通过核磁共振的 FID 序列,得到自旋-自旋弛豫时间  $T_2^*$  和质子密度,是体系中总的质子的体现。如图 2 所示,大米的  $T_2^*$  随浸泡时间的延长而增大,浸泡前 30min,  $T_2^*$  急速增加,大约在 2.3~2.5ms 之间,而在这之后,  $T_2^*$  的增长趋于缓慢,在 2.5~3.3ms 之间。这说明在浸泡的前 30min,米粒大量吸收水分,含水量急速增加,此后,随浸泡时间的加长米粒的吸水速率逐渐变小,含水量增长缓慢。这一趋势与图 1 中所示的由全自动水分含量测定仪所测的米粒水分含量随浸泡时间的延长的增加趋势相同。

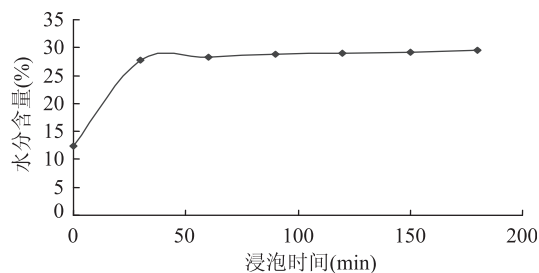


图 1 大米水分含量随浸泡时间的变化曲线

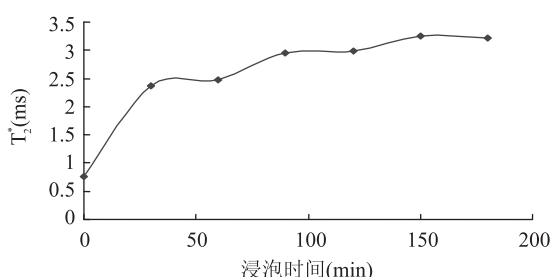


图 2 自旋-自旋弛豫时间  $T_2^*$  随浸泡时间的变化曲线

利用磁共振 IR 序列得到两个组分的拟合数据,即  $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 。 $T_{11}$ 代表米粒中与大分子物质结合的那部分水分,  $T_{12}$ 则代表米粒中游离的那部分水分。如图 3、图 4 所示,在整个浸泡过程中,自旋-晶格弛豫时间  $T_{11}$  和  $T_{12}$  均呈上升趋势,但两者又有所不同。大米  $T_{11}$  的值在浸泡前 90min 变化不大,90min 以后开始大幅度增长,而  $T_{12}$  的值则在浸泡的前 90min 急剧增大,之后则变化不大,趋于稳定。这可能是因为在浸泡的前 90min,米粒吸收大量的水分,且这些水分大部分以游离态的形式存在,故使得其  $T_{12}$  的值由原本的 23.56ms 急速升高至 195.53ms,而  $T_{11}$  则仅从原先的 1.18ms 升至 2.13ms;之后随着浸泡时间的延长,这部分游离水开始与米粒中的淀粉、蛋白质等结合,故体

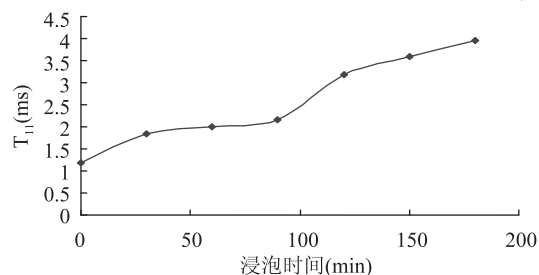


图 3 自旋-晶格弛豫时间  $T_{11}$  随浸泡时间的变化曲线

系中结合水含量开始升高,  $T_{11}$  逐渐增大至 3.92ms。

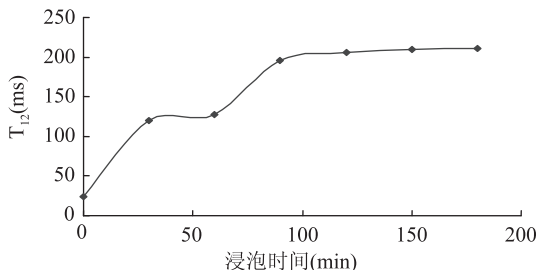


图4 自旋-晶格弛豫时间  $T_{12}$  随浸泡时间的变化曲线

## 2.2 大米的浸泡蒸煮全过程

在整个浸泡蒸煮过程中,米粒中的总水分含量持续增加,说明米饭的煮熟过程需要吸收大量的水分,如图5、图6所示。大米在浸泡之前,其所含水分是以结合状态存在于米粒中的,这是因为大米中的游离水在收获后的干燥处理中已被排出体外,以满足安全贮藏的需求<sup>[9]</sup>。图中可以明显看出,浸泡过和未经浸泡处理的大米在蒸煮过程中水分含量及自旋-自旋弛豫时间  $T_2^*$  有着明显的差别。未经浸泡处理的大米在蒸煮过程中吸收的水分要明显低于浸泡过的大米。而且由图7和图8可以看出在蒸煮温度达到 65℃之前,其自旋-晶格弛豫时间  $T_{11}$  和  $T_{12}$  均增长缓慢,过了 65℃之后,  $T_{12}$  才开始大幅度的增大,而  $T_{11}$  则在 75℃后才出现明显的增大趋势。而且,在 95℃之后,浸泡时间大于 60min 的大米的  $T_{11}$  和  $T_{12}$  已经趋于稳定,直到蒸煮终了亦未有明显改变,说明此时大米淀粉已经完全糊化,体系中水分已基本达到饱和,结合水与游离水的比例亦趋近平衡状态。而未经浸泡及浸泡时间仅为 30min 的大米在 95℃之后,其  $T_{11}$ 、 $T_{12}$  的值还在大幅度增大,这说明其淀粉的糊化时间较晚,蒸煮终了时,大米淀粉还没有糊化完全,使米饭失去了应有的弹性,降低了食味品质。

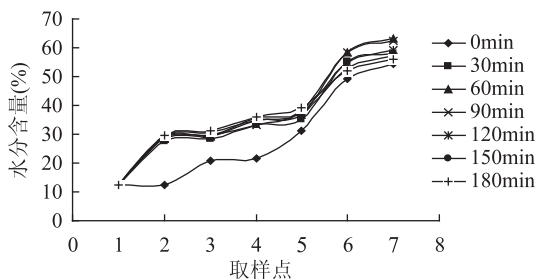


图5 大米浸泡蒸煮过程中水分含量的变化曲线

注:1-浸泡前;2-浸泡后;

3-蒸煮温度达到 50℃;4-蒸煮温度达到 65℃;

5-蒸煮温度达到 75℃;6-蒸煮温度达到 95℃;

7-大米完全煮熟;图6~图8同。

而且,大米浸泡前后自旋-晶格弛豫时间  $T_{11}$  增长幅度不大,而  $T_{12}$  则急剧增长,蒸煮开始后,随着温度的升高,米粒持续吸收水分,但在温度达到 50℃之前,  $T_{11}$  变化不大,但  $T_{12}$  却有一个小幅度的下降过程,而且浸泡时间越长,其下降幅度越短,这是因为长时间的浸泡已经使米粒内的水分含量达到一个饱和水平,当温度未有太大改变之前,其饱和度改变不大,故体系吸水量较少,而体系中的游离水随着温度的升高与米粒中的淀粉、蛋白质等大分子物质结合,故

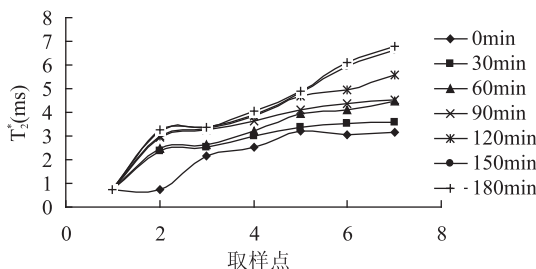


图6 大米浸泡蒸煮过程中自旋-自旋弛豫时间  $T_2^*$  的变化曲线

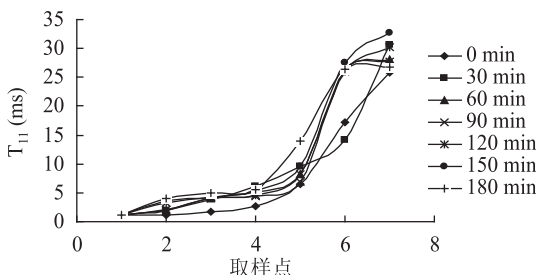


图7 大米浸泡蒸煮过程中自旋-晶格弛豫时间  $T_{11}$  的变化曲线

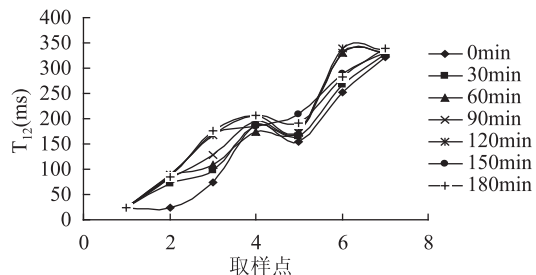


图8 大米浸泡蒸煮过程中自旋-晶格弛豫时间  $T_{12}$  的变化曲线

使得体系中游离水含量有所下降。之后,随着温度的持续升高,体系中的淀粉开始糊化,米粒继续吸收水分,故  $T_{11}$  和  $T_{12}$  开始急剧增大。这是因为此时蒸煮温度已达到淀粉的糊化温度,米粒中的游离水与大米淀粉反应,使其发生糊化。所谓糊化作用,实质上就是水分子进入微晶束结构,拆散淀粉分子间的缔合状态,使淀粉分子或其集聚体经高度水化形成胶体体系的过程<sup>[10]</sup>。这种作用的产生,是由于以固-固溶液形式分散在支链淀粉所构成的连续有序的立体网络中的直链淀粉分子,在受热条件下,从原本处于无序的亚稳态的螺旋线形伸展为直线,开始从网络中逸出,分散于水中的缘故。在更高的温度下,由于更多的淀粉分子溶解于水中,淀粉粒逐渐失去原形,微晶束也相应解体,直到全部溶解。因此,各种水分与淀粉的结合应趋于一致。

## 3 总结

NMR 可以通过质子核磁共振谱(<sup>1</sup>H-NMR)中弛豫时间的测定,以无损检测的方式来描述水分子的运动情况及其存在的状态,显示了该项技术独特的优势。利用磁共振中 FID 和 IR 序列拟合不同的组分,进而分析大米体系中水分的分布和在浸泡、蒸煮过程中的分布和迁移,得到以下结论:

3.1 就本实验所选用的东北大米而言,其最佳的浸 (下转第 124 页)

这一点上,解离的蛋白亚基突然展开。这种现象也可见于花生球蛋白<sup>[7]</sup>、向日葵蛋白<sup>[8]</sup>、油菜籽蛋白<sup>[9]</sup>和豌豆球蛋白<sup>[10]</sup>的琥珀酰化研究中。研究发现豌豆球蛋白轻微的琥珀酰化不足以使蛋白质解离,豌豆球蛋白45%的赖氨酸残基琥珀酰化时,仅有20%的蛋白质解离。对向日葵蛋白的琥珀酰化研究发现,11S和7S蛋白随酰化程度的增加而消失,取而代之的是2.5S蛋白的增加。

### 3 结论

DSC 图谱显示,琥珀酰化三个程度的吸热峰都大于100℃,说明大豆蛋白经琥珀酰化处理后热稳定性得到显著改善。乙酰化三个改性程度的吸热峰主要是水峰(50~70℃)的贡献,与未改性SPI相比没有明显变化,说明乙酰化处理对SPI的热稳定性影响不大。SDS-PAGE电泳结果显示,改性后蛋白的11S酸性亚基和7S含量大大减少,说明SPI经酰化处理后亚基发生了降解。随着酸酐添加量的增大,11S球蛋白分子逐步分解为小分子量的亚基。其中乙酰化对蛋白质分子结构的破坏剧烈,琥珀酰化则温和许多。此外可能存在一个琥珀酰化的临界点,在这一点上,解离的蛋白亚基突然展开。

### 参考文献

- [1] 姚玉静,杨晓泉.乙酰化大豆分离蛋白的功能特性研究[J].中国调味品,2001(9):16-19.  
[2] 姚玉静,杨晓泉,等.酰化对大豆分离蛋白水合性质的影响[J].食品与机械,2005,22(4):19-21.

- [3] 姚玉静,杨晓泉,等.酰化对大豆分离蛋白乳化性能的影响[J].食品与机械,2008,24(2):12-14.  
[4] Tarek A El-Adawy. Functional properties and nutritional quality of acetylated and succinylated mung bean protein isolate [J]. Food Chem, 2000, 70(1): 83-91.  
[5] WK Paik, Kim S. Effect of methylation on susceptibility of protein to proteolytic enzymes [J]. Biochemistry, 1972, 11(14): 2589-2593.  
[6] Laemmli U K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 [J]. Nature, 1970, 227: 680-685.  
[7] KJ Shetty, MSN Rao. Effect of Succinylation on the oligomeric structure of arachin [J]. International Journal of Peptide and Protein Research, 1978, 11(4): 305-313.  
[8] KD Schwenke, E Rauschal, D Zirwer, et al. Structural changes of the 11 S globulin from sunflower seed (*Helianthus annuus L.*) after succinylation [J]. International Journal of Peptide and Protein Research, 1985, 25(4): 347-354.  
[9] KD Schwenke, KJ Linow, D Zirwer. Modification of the oligomeric structure of 11 S globulin from sunflower (*Helianthus annuus L.*) and rape (*Brassica napus L.*) seeds by succinylation [J]. Food/Nahrung, 1986, 30(3): 263-270.  
[10] KD Schwenke, D Zirwer, et al. Changes of the oligomeric structure of legumin from pea (*Pisum sativum L.*) after succinylation [J]. European Journal of Biochemistry, 1990, 194(2): 621-627.

(上接第121页)

泡时间应为60~90min,由于产地、新陈程度等差异都可能造成大米质量及风味的差别,所以其最佳浸泡时间也会有所不同,具体的比较还有待进一步研究。

3.2 在浸泡过程中,结合水与有机物的结合程度有所减弱,以游离态存在的自由水开始出现。而在蒸煮过程中随着糊化过程的进行,自由水的游离程度趋于减弱。

3.3 蒸煮过程中,各种状态的水分与有机物的结合渐渐趋于一致。

3.4 在蒸煮过程中,大米淀粉糊化是大米中水分的状态变化的主要原因,但如蛋白质等其他有机物质对其造成的影响还有待进一步的研究。

### 参考文献

- [1] 周惠明,张奕.大米品质改良的现状思路[J].粮食与饲料工业,1998(4):10-11.  
[2] 马晓娟.关于稻米的蒸煮及食味评价的研究[D].扬州大学.  
[3] 马涛,毛闯,赵锐.大米水分与食味品质和储存关系的研究

- 究[J].粮食与饲料工业,2007(5):3-4.  
[4] 周世英,等.粮食学与粮食化学[M].北京:中国商业出版社,1988.  
[5] Bertram, Schafer A, Rosenfold k, et al. Physical changes of significance for early post mortem water distribution in porcine [J]. Meat Science, 2004, 66(4): 915-924.  
[6] Esselink, Aalst, Maliepaard, et al. Impact of industrial dough processing on structure: a rheology, nuclear magnetic resonance, and electron microscopy study [J]. Cereal Chemistry, 2003, 80(4): 419-423.  
[7] Mahawanich, Schmidt. Molecular mobility and the perceived sweetness of sucrose, fructose, and glucose solutions [J]. Food Chemistry, 2004, 84(2): 169-179.  
[8] Pitombo, Lima. Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 58(1): 59-66.  
[9] 潘巨忠.不同含水量大米储藏效果研究[J].烟台大学学报:自然科学与工程版,2006(1):36.  
[10] 刘邻渭.食品化学[M].北京:中国农业出版社.2000.