

加水量对小麦调质过程水分状态变化的影响

陈 成, 王晓曦, 马 森, 王 瑞, 范 玲

(河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州, 450001)

摘 要:以优质小麦郑麦366为原料,通过低场核磁共振技术(NMR)研究调质过程中在不同加水量梯度下的水分弛豫特性。结果表明: T_{21} 、 A_{21} 与加水量梯度呈正相关性,且调质过程呈一直上升趋势; T_{22} 、 T_{23} 与 A_{22} 、 A_{23} 均呈先上升后下降的趋势,各参数变化和 T_{22} 、 A_{22} 终值与水分梯度呈正相关性,而 T_{23} 、 A_{23} 与水分梯度无明显相关性。小麦调质过程加水量高低对各状态水分活度和含量变化具有显著影响,且不同加水量梯度对各状态水分自由度变化的影响小于各组分水总含量变化的影响。
关键词:小麦调质;水分状态;弛豫特性;加水量;组分变化

中图分类号:TS 210.4 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2016)01-0001-05

Effects of water addition on the change of moisture state in tempering process

CHEN Cheng, WANG Xiao-Xi, MA Sen, WANG Rui, FAN Ling

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001)

Abstract: Low field nuclear magnetic resonance (NMR) technology was used to research water relaxation characteristic under different water content gradient in tempering process, the high quality wheat zhengmai 366 as raw material in this paper. The results show that: T_{21} , A_{21} was positively correlation with water content gradient and showed a trend of rising in tempering process; T_{22} , T_{23} , A_{22} and A_{23} are present a trend of first raising and falling after, variety parameters change have a positive correlation with moisture gradient, while T_{23} , A_{23} have no significant correlation between moisture gradient. Water addition amounts had a significant effect on the state of water activity and content in wheat tempering process. Moreover, compared with the influence of water addition amounts to each component water total content, the influence of water addition amounts to each state moisture degree of freedom was greater.

Key words: wheat tempering; moisture state; relaxation behavior; water addition; component change

小麦调质过程是一道十分重要的工序,对于提高小麦的制粉性能有积极作用^[1]。通过加水来调节和重新分布小麦籽粒内部水分的分布情况,使皮层韧性增加,胚乳部分强度降低,麦皮和胚乳易于分离,同时改善小麦的食用品质和营养品质^[2]。目前,对于小麦调质过程水分的研究有一定进展,如水分对制粉效果和面粉流变学特性的影响,但对于调质过程中水分迁移的研究还有待突破和发现。

近几年,随着科学技术的发展,磁场强度的提高、高灵敏探头的出现、谱仪与实验方法的改进^[3],核磁共振技术被越来越多应用到科学研究中。核磁

共振可以通过对低场质子核磁共振($^1\text{H-NMR}$)中的弛豫时间的测定,用来研究食品的化学及物理结构,食品的胶凝、水化、冷冻、干燥等过程^[4],可以描述水分子的运动情况及其存在状态,广泛应用于生物、医学、化学和食品等诸多领域^[5-6]。其原理为具有非零自旋量子数($I \neq 0$)的任何核子放在磁场中,都能以电磁波的形式吸收或释放能量,发生原子核的跃迁,同时产生核磁共振谱。

本实验通过改变加水量和在恒温条件下测量不同调质时间小麦的自旋—自旋弛豫时间(T_2)及平均质子信号幅度(A_2),探究润麦过程中小麦水分状态的变化以及水分迁移方向,指导生产实际过程中一些变量的控制。

1 材料与方法

1.1 材料

郑麦366:2013年6月收获,容重794 g/L,硬度

收稿日期:2015-06-29

资助项目:国家自然科学基金项目(31271815, 31301594);现代农业产业技术体系建设专项(CARS-14);“十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAD34B01)

作者简介:陈成,1990年出生,男,在读硕士。

通讯作者:王晓曦,1963年出生,男,教授。

70,粗蛋白和湿面筋含量分别为12.92%和42.8%;调质用水:蒸馏水。

1.2 仪器与设备

变温型核磁共振食品农业成像分析仪:上海纽迈科技有限公司;单籽粒谷物测定仪;JE3002精密电子称量天平:上海浦春计量仪器有限公司;微型恒温箱:德国婷微数控冷暖恒温箱。

1.3 方法

1.3.1 小麦样品处理

先将小麦过筛清理杂质,再取适量小麦籽粒,放入托盘中,用镊子仔细检出全部虫蚀粒、病斑粒、破损粒及瘪麦粒。

1.3.2 小麦调质方法

准确称取150 g小麦样品,放入自封袋中,根据小麦籽粒含水量和水分梯度加入25℃的水,加水量梯度为15%、16.5%、18%、19.5%。封口混合,充分摇匀3 min,确保每粒小麦均被润湿,然后放置于恒温箱中进行调质。设定总的调质时间24 h,调质温度25℃。加水量计算公式为:

$$\text{加水量/mL} = \frac{W(M_1 - M_0)}{1 - M_1},$$

式中:W为调质样品重,g; M_1 为目标水分,%; M_0 为原始水分,%。

1.3.3 T_2 谱值的测量

1.3.3.1 取样:每次取大约1 g小麦放于核磁测试管中,高度控制在2.2~2.5 cm。

测样:鉴于调质过程前期水分变化状况较快,后期放缓,设置不同的间隔时间测定,时间梯度为:1/6、1/3、2/3、1、1.5、2、3、4、6、8、12、16、24 h,总的调质时间24 h。

1.3.3.2 核磁参数

采用CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列测量自由诱导指数衰减曲线,对曲线进行反演操作,利用 $T_2\text{-FitFrm}$ 软件调用CPMG序列拟合得到 T_2 ,获得水的不同组态、弛豫时间、相对含量等信息。将小麦样品放于永磁场中心位置的射频线圈的中心进行横向弛豫时间 T_2 采集。核磁共振软件采集自旋回波串峰值并自动生成.pea文件保存,重复采集4次生成4个.pea文件。测试条件:序列参数设置:采样点数TD=249 612,主频SW=200 kHz,累加次数NS=8,回波时间Echo Time=100 μ s,回波数Echo Count=5 000。运算参数:参与反演点数200,弛豫时间点数100,迭代次数1 000 000。运用Excele和Origin软件处理和分析数据。

1.3.3.3 质子信号幅度

采用用多组分模型拟和质子弛豫过程,如下方程:

$$A = A_1 \exp\left(-\frac{t}{T_{21}}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{T_{22}}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{T_{23}}\right)$$

式中 A_1 、 A_2 、 A_3 分别代表 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 的质子信号幅度。

2 结果与分析

2.1 小麦的自旋—自旋弛豫特性

用CPMG序列扫描小麦样品时,小麦中的信号主要来源于体系中的水质子,质子信号变化表现出样品中水分状态的变化,弛豫时间长短表示水分的活性大小。由图1可知拟合得到三个不同的自旋—自旋弛豫时间 T_2 ,说明小麦中存在三种不同流动性(状态)的水。结合水弛豫时间(T_{21})组分是与其他非水组分如淀粉、蛋白质或其他大分子物质通过水—离子、水—偶极缔合作用紧密结合的组分,如葡萄糖、乳糖、柠檬酸等晶体中的结晶水或明胶、果胶所形成冻胶中的结合水,流动性较差, T_{21} 的范围是0.48~1.79 ms;中间状态水弛豫时间(T_{22})是指组织中显微和亚显微结构与膜所阻留住的水流动性指标, T_{22} 的范围是3.18~16.83 ms;自由水弛豫时间(T_{23})是指以游离状态存在的自由水的横向弛豫时间 T_{23} 的范围是41.21~135.96 ms。

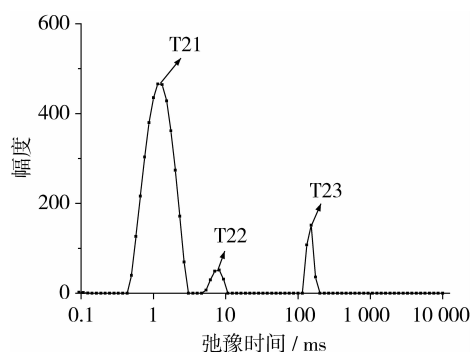


图1 小麦水分 T_2 谱图

2.2 调质加水量对小麦自旋—自旋弛豫时间特性的影响

调质水分的高低可以影响制粉工艺的效果和能耗,对小麦粉的灰分和蛋白质含量、面筋指数以及面团的流变学性质均有影响,因此研究调质过程水分迁移和变化是很有必要。

2.2.1 不同加水量对 T_{21} 的影响

由图2可知,加水之后对小麦进行调质,不同加水量的小麦 T_{21} 均出现上升的趋势,加水调质至20 min增加的趋势稍显平缓,调质加水量16.5%与18%基本一致,其后 T_{21} 值呈直线上升的趋势,至调质时间为8 h时趋于平缓,在实际制粉调质工艺中,应着重注意调质初期的生产环境与条件,加强润麦前期生产机械的监测与管理维护,对于保证安全生产与质量生产有重要现实意义。以上表明调质过程会使小麦中的结合水流动性增强,弛豫时间上升,结

合水与蛋白质、多糖、磷脂等固体物质相结合的能力减弱。原因是小麦是一种多细胞的有机胶体,内部分布着多孔性的毛细管。数以万计的毛细管交叉纵横,使得小麦内壁具有吸附和扩散各种气体和水蒸气以及水分的能力。当加水调质时,水分会渗透到细胞内部与胶体微粒结合,造成结合水总体含量上升,可能随着结合水含量的上升造成一些晶体结构或大分子结构被破坏,弱化蛋白质基质与淀粉颗粒的结合强度,此外两种物质与水分子之间形成的氢键的数量与结合强度也不相同,从而降低小麦籽粒硬度。同时造成结合水的流动性提高,此推论相反于食品老化过程大的晶体包含水分子,导致水分流动性降低^[7]。

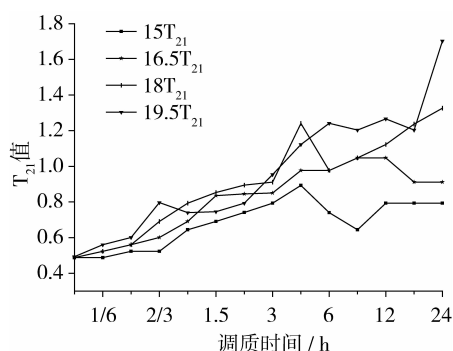


图2 水分梯度对 T_{21} 值的影响

不同加水量调质 T_{21} 的趋于稳定的时间明显不一致,随着加水量的增加,稳定时间也呈现逐渐上升的趋势,对比加水量为 15% 与 19.5% 时,前者在调质时间 8 h 时已趋于稳定,后者在整个调质过程均表现出上升的趋势,表明加水量对结合水结合强度的稳定时间影响比较大。 T_{21} 增加的斜率与加水量呈正相关性,原因是随着水分的增加,麦粒内部与外部水分梯度增加,内外水分分压差增加,水分的自由能比较高,使得水分扩散系数增大,水分渗透速率增高。 T_{21} 终值与加水量呈正相关性,加水量为 15% 时 T_{21} 为 0.793 ms,加水量为 19.5% 时 T_{21} 可达到 1.703 ms,加水量梯度高的样品结合水的自由度更高,是因为随着加水量的提高,虽然水分子与大组分分子的结合机会上升,但是组分之间的结合强度却在下降,组分间作用力减弱,造成自由度上升^[8]。由于水分子与大分子物质的结合强度会影响小麦硬度,提高调质水分增大 T_{21} 值,皮层韧性会随着调质水分的升高而升高,胚乳强度在调质过程逐渐减小^[9]。改变小麦的结构力学特性,会使皮磨系统生产的粗粒和粗粉数量增加,而在制粉过程中心磨系统是通过磨辊将皮磨、渣磨及清粉系统提取的胚乳颗粒磨细成粉。胚乳颗粒的硬度是决定磨粉机功耗的重要因素,随着调质水分的增加, T_{21} 值逐渐增大,降低胚乳强度。因此,在保证面粉质量的前提下,适当增加

调质水分含量,提高 T_{21} 值,以达到降低生产功耗和提高出粉率以及增加企业生产效益的目的。

2.2.2 不同加水量对 T_{22} 的影响

在小麦籽粒中,因为蛋白质、多糖或晶体等大分子周围的水分子存在的形式是极性多层的方式,所以水分子与包围的大分子极性基团之间产生的引力会因为距离的增加而减小,水分子的运行性与水分子与大分子的距离呈正相关性。远离大分子的多层水分子具有较高的流动性,也就是中间状态水。由图 3 可知,除了加水量为 15% 的其他样品,在调质开始 10 min 之后曲线均达到峰值,中间状态水的流动性迅速提高,原因可能是加水调质时水分通过皮层微毛细管进入籽粒内部,水分与大分子物质结合还未达到紧密程度,水分子与大分子结合不太牢固^[10]。且达到峰值的速率与加水量呈正相关性,表明加水量可以很大程度上决定水分自旋—自旋弛豫时间,含水量的多少是弛豫速度变化的基本原因。在调质 1 h 时,加水量为 16.5% 时的横向弛豫时间大于其他样品,达到 8.407 ms,可能是因为调质 1 h 阶段加水量为 16.5 使 T_{22} 值上升到最大,此条件下麦粒内部毛细管和亚显微结构对中间状态水的传导和渗透能力最强,对质子的束缚能力较弱。 T_{22} 值整个调质过程呈现波浪式下降的趋势,调质时间为 5.5 h 和 15.5 h 时均出现较大的上升幅度,可能是因为随着调质过程的进行,水分逐渐向籽粒内部渗透,糊粉层的吸水能力较弱和胚乳中大分子对水分的结合能力下降,造成相对结合水的横向弛豫时间变长。

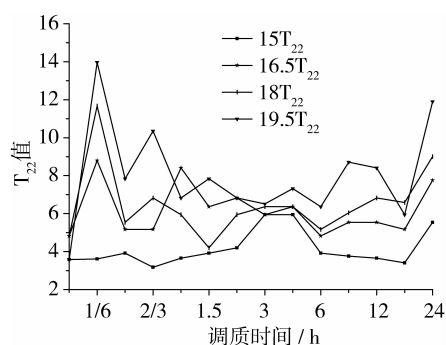


图3 水分梯度对 T_{22} 值的影响

2.2.3 不同加水量对 T_{23} 的影响

加水调质时,小麦内水分分压小于平衡含水率分压,水分的扩散总是由水分高的部位向水分低的部位转移,就会出现吸湿的过程^[11]。水分会先通过胚部和皮层向麦粒扩散,由于胚部和皮层纤维含量高,结构疏松,吸水速度快且水分含量高。因此出现图 4 中加水调质至 10 min 时, T_{23} 值迅速增大,自由水的自由度迅速升高,且与麦粒组分结合松散。随着调质过程继续进行,水分在麦粒内部的毛细管向

细胞间隙中扩散或细胞中扩散,水分依次渗透中果皮、横细胞、管细胞到达种皮。在面粉厂生产过程中,可以观察到着水绞龙内壁和麦粒表面以及输送带带面上有少量麦皮存在。原因就是调质初期水分接触麦粒表面外表皮(即果皮)首先膨胀,随着水分的不断渗透, T_{23} 值迅速增大,在果皮和内层皮层接触面形成一个表面张力,如果此时施加一外部机械力,外层表皮可以轻易除去。以此类推,内部其他表层之间亦符合此理论,从图4可以得到润麦初期 T_{23} 值几乎成倍增长,应在调质时间为10 min之前进行剥皮处理或碾削清理以达到缩短润麦时间、粉路和降低成品小麦粉灰分的工艺效果。由于麦粒中大分子组分与自由水的连接逐渐增强,如亲水物质中的蛋白质和糖类,易于水分子以氢键结合,降低自由水分子的移动能力,导致调质10 min之后 T_{23} 曲线逐渐下降。调质进行1 h时,水分开始渗入胚乳,胚乳主要有淀粉颗粒组成,颗粒间歇被蛋白质镶嵌和填充。由于二者的吸水能力和速度不同,吸水后膨胀的先后和程度不同,组分结合的应力发生改变,两者之间产生位移。据有关研究报道,大分子物质会由于分子结构变化而排出一些水分子,导致 T_{23} 值逐渐增大。

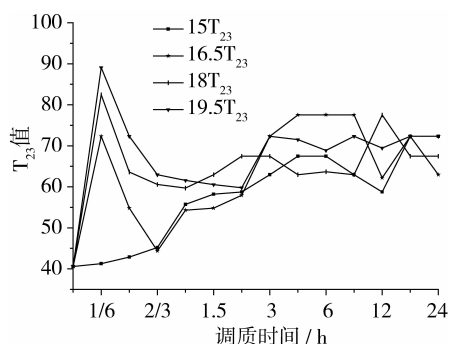


图4 水分梯度对 T_{23} 值的影响

调质初期(10 min) T_{23} 曲线的增长率与调质加水量呈正相关性,即加水量越多, T_{23} 值增长越快,自由水的自由度越大,加水量15%时为41.289,加水量19.5%时达到89.074。其后 T_{23} 值得大小与加水量无明显关系, T_{23} 的稳定时间各加水量梯度基本一致,且最终 T_{23} 状态水的水分自由度也相差不大,最明显的趋势是加水量为15%和19.5%的曲线基本一致,原因可能是水分进入麦粒组织内部,被大分子组分和晶体束缚,大部分水分成为不易流动的结合水或半结合水,少量为中间状态水和自由水。

2.2.4 不同加水量对 A_{21} 的影响

小麦籽粒内部大分子物质(亲水性物质)含有亲水性基团,如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 等,这些大分子物质可以通过氢键与水分结合,根据结合的牢固程度,改变麦粒中水分子的流动性,实现不同自由度水分间的迁移和转变。由图可知随着调质时间的增加,以 T_{21}

状态存在的这部分水质子信号幅度 A_{21} 在各加水量梯度均曲折上升,表明水分子与大分子物质结合的比例在上升或者自由水、半结合水被包在淀粉基质中, A_{21} 在调质过程表现为迁入状态。实验结果显示前期加水量为15%、16.5%的梯度反而比加水量为18%、19.5%的梯度 A_{21} 值增加速率快,直至调质时间为8 h时,加水量高的梯度 A_{21} 增长速率高于加水量低的梯度。调质最终 A_{21} 值与加水梯度呈正相关性,加水量15%时为1 064.166,加水量19.5%时为1 340.696,表明调质水分越高, A_{21} 终值越大,以 T_{21} 形式存在的水分含量越高。

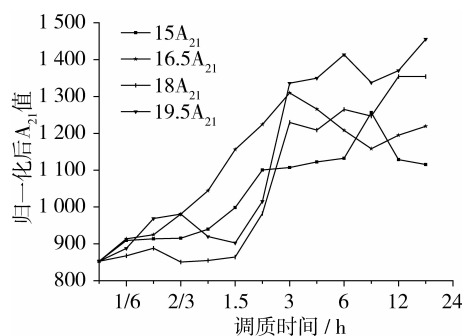
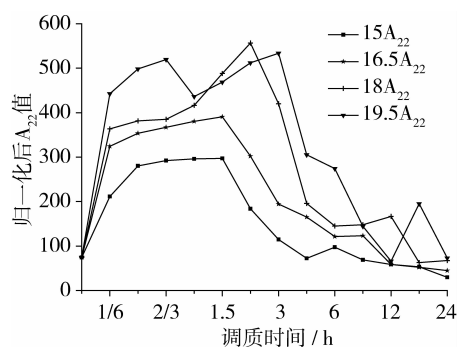


图5 水分梯度对 A_{21} 值的影响

当固形物组分一定时,水分含量与水分活度有直接关系,但水含量与水活性之间的关系也是复杂的^[12],水分活度的增量与水含量的增量几乎总是伴随,但是呈非线性。以上理论可以验证本研究关于随着麦粒内部 T_{21} 的值与 A_{21} 值呈正相关性的结论,即结合水的水分活度随着结合水含量的增加而增加。有关研究表明,在水分还在麦粒中渗透时,提高小麦调质水分,小麦粉的水分不会显著升高,而图5中加水量为16.5%的 A_{21} 终值水分稳定时间明显短于加水量为15%,因此实际生产中可以在合适的调质水分基础上适当提高加水量,已达到缩短润麦时间的目的,提高水分的具体值有待进一步研究。

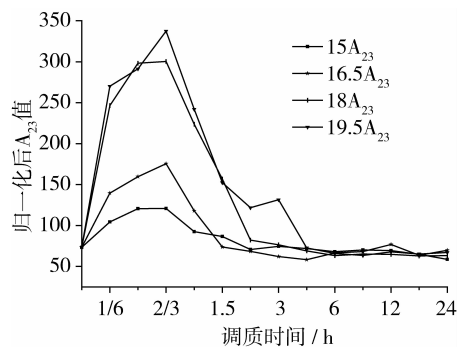
2.2.5 不同加水量对 A_{22} 的影响

以 T_{22} 状态存在的这部分水分的质子信号幅度 A_{22} 调质时间内,四个加水量梯度均呈波浪式下降趋势,这很可能是 A_{22} 介于 A_{21} 和 A_{23} 之间,在麦粒调质过程中 A_{21} 表现为迁入状态而 A_{23} 表现为迁出状态, A_{22} 值的变化依据 A_{21} 和 A_{23} 的幅度差。不同加水量梯度下 A_{22} 值先呈上升后下降趋势,随调质时间推移各梯度逐渐拉开距离;调质时间为1.5 h时,各加水量梯度 A_{22} 值的差值达到最大为372.739。调质各阶段 A_{22} 值、峰值形成时间与加水量梯度均呈正比例关系,且峰值与终值之差随加水量增加而升高。各加水量梯度与 A_{22} 终值大小无明显比例关系,表明加水量梯度对 A_{22} 终值影响不大(如图6)。

图6 水分梯度对 A_{22} 值的影响

2.2.6 不同加水量对 A_{23} 的影响

由图7可知,以 T_{23} 状态存在的这部分水分的质子信号幅度 A_{23} 调质前期时间内,各加水量梯度均呈迅速上升后迅速下降趋势,可能是调质前期随着水分渗透和扩散,皮层内生生化酶活性提高致生化活动速率和频率增加,碱基、氨基等亲水基团个数增加使大分子物质与水分结合机会增加但结合松散,导致 T_{23} 下降和 A_{23} 值迅速升高,水分含量增加反过来促进生化反应进行,相互促进,此时两者为协同关系;调质中后期,水分继续升高且向 A_{22} 转变,自由水过高导致酶活性降低,加上水分向麦粒内部与 A_{22} 组分迁移的影响因素导致 T_{23} 和 A_{23} 值迅速下降。随着加水量的增加, T_{23} 值在调质前期增加的幅度越大,加水量为15%调质时间为40 min时 T_{23} 值从73.456增加到120.739,相同时间内加水量为19.5%时 T_{23} 值从73.456增加到337.323,这表明加水量对 A_{23} 峰值的影响是明显的。调质中后期各加水量梯度 A_{23} 值相互交错,且终值各梯度相差不大,集中在60~70之间,原因可能是水分大部分进入麦粒内部,大致均匀分布在除皮层以外的其他组织中,少量自由水保留在皮层中。以上分析可支持小麦入1B磨之前需喷雾着水,增加皮层韧性而又不使胚乳水分过高,提高小麦粉品质和降低灰分的工艺^[12]。

图7 水分梯度对 A_{23} 值的影响

3 结论

小麦调质 NMR 实验表明,不同加水量对 T_2 值的影响明显,随着水分迁移进入小麦内部造成一些晶体结构被破坏,各状态水的弛豫时间均明显上升,

提高调质加水量会增加结合水与中间状态水的水分活度,降低生物大分子与水分的结合强度。 T_{21} 、 T_{22} 趋于稳定时间与终值大小与加水量呈正相关性, T_{23} 终值大小与水分梯度无相关性。可知,水分梯度对束缚水的水分活度影响较大。

各状态水的含量变化有明显差别,结合水含量在整个调质阶段呈连续增加趋势,其增长速率和终值大小与水分梯度为正相关性,稳定时间与加水量为负相关性; A_{22} 、 A_{23} 均先增加后下降,变化幅度与水分梯度为正相关性,各梯度间无明显差异,其终值与初始值相比均有所减小,表现为自由水与中间状态水向结合水迁移转化的特征。对于影响小麦水分迁移的复杂微观机理有待进一步研究,从而提高制粉工艺整体水平提供理论参考。

参考文献:

- [1] 王晓曦,王绍文. 润麦水分对中筋小麦品质特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2012,33(1):11-16.
- [2] 王晓曦,于磊,韩燕飞. 三种国产中筋小麦润麦条件优化初探[J]. 中国粮油学报,2009,24(12):21-26.
- [3] Li X, Ma L Z, Tao Y, et al. Low field - NMR in measuring water mobility and distribution in beef granules during drying process[J]. Advanced Materials Research,2012(550):3406-3410.
- [4] Shyh - Shin Hwang, Yu - Che Cheng, Chen Chang, Huu - Sheng Lur, Ta - Te Lin. Magnetic resonance imaging and analyses of tempering processes in rice kernels[J]. Journal of Cereal Science. 2009(50):36-42.
- [5] 李然,李振川,等. 应用低场核磁共振研究绿豆浸泡过程[J]. 食品科学,2009,30(15):137-141.
- [6] 侯彩云,等. 蒸煮过程中稻米水分状态的质子核磁共振谱测定[J]. 农业工程学报,2001,17(2):126-131.
- [7] Kweon M, Slade L, Levine H. Solvent Retention Capacity (SRC) Testing of Wheat Flour: Principles and value in predicting flour functionality in different wheat - based food processes and in wheat breeding - A review[J]. Cereal Chemistry,2011,88(6):537-552.
- [8] Ghosh P K, Jayas D S, Smith E A, et al. Mathematical modelling of wheat kernel drying with input from moisture movement studies using magnetic resonance imaging (MRI), Part I: Model development and comparison with MRI observations [J]. Biosystems Engineering, 2008,100(3):389-400.
- [9] R 卡尔. 霍斯尼. 谷物科学与工艺学原理[M]. 北京:中国食品出版社,1989.
- [10] Shyh - Shin Hwang, Yu - Che Cheng, Chen Chang, Huu - Sheng Lur, Ta - Te Lin. Magnetic resonance imaging and analyses of tempering processes in rice kernels[J]. Journal of Cereal Science. 2009(50):36-42.
- [11] Ghosh P K, Jayas D S, Gruwel M L H. Measurement of water diffusivities in barley components using diffusion weighted imaging and validation with a drying model[J]. Drying Technology, 2009, 27(3):382-392.
- [12] CHIRIFE J, BUERA P M D. Water Activity, Glass Transition and Microbial Stability in Concentrated/Semimoist Food Systems[J]. Journal of Food Science,1994,59(5):921-927.
- [13] 王绍文,王晓曦,贾爱霞,等. 小麦调质方法的研究现状[J]. 粮食流通技术,2010(2):32-34.