富含 γ-氨基丁酸结球甘蓝超微粉碎及其粉体特性研究

丁玉勇[1], 李丽倩[2], 何 娜[2], 苏丽娟[2], 韩永斌[2]
(1.江苏食品药品职业技术学院, 江苏 淮安 223003; 2.南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095)

摘 要:以富集 γ-氨基丁酸(GABA)的结球甘蓝为原料,采用球磨法进行超微粉碎,研究不同粉碎时间(3、6、9、11 h)对结球甘蓝粉粒径、休止角、滑角、GABA、水分活度与色泽等理化特性的影响。结果表明,随着粉碎时间的延长,结球甘蓝粉粒径不断减小,在粉碎至 3 h 时已基本达到超微粉级别,且分布逐渐均匀,较小粒径粉末比例迅速上升;休止角与滑角均显著增大;GABA、硫苷、可溶性蛋白、可溶性糖与水分含量等均有不同程度的增加;异硫氰酸盐呈显著下降趋势;色泽也有所变化。可见,超微粉碎在一定程度上大大促进结球甘蓝粉有效成分的溶出,且改善其粉体特征。

关键词:超微粉碎; γ-氨基丁酸; 结球甘蓝; 粉体特性
中图分类号:TS255.52 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-874X(2013)24-0035-05

Ultrafine grinding and micropowder property of cabbage rich in γ-aminobutyric acid

DING Yu-yong[1], LI Li-qian[2], HE Na[2], SU Li-juan[2], HAN Yong-bin[2]
(1.Jiangsu Food & Pharmaceutical Science College, Huaian 223003, China;
2.College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Taking the dried cabbage rich in γ-aminobutyric acid (GABA) as testing material, with ball mill the influence of different ultrafine grinding time (3, 6, 9 and 11 hours) on the physical charecteristics the content of GABA and other nutritional substances in the dried cabbage was investigated. The results showed that the longer the grinding time, the smaller the particles size of the dried cabbage. Meantime, the proportion of smaller particles and the angle of repose significantly increased. The content of GABA, glucosinolate, soluble protein, soluble sugar and water activity (a_w) all increased, but compared with control group, these values had no significant differences.

Key words: ultrafine grinding; γ-aminobutyric acid; cabbage; physicochemical properties

超微粉碎技术一般是指利用各种外在机械力将物料的粒径粉碎至 100 μm 以下的技术。作为一种新型的粉碎手段,因其可使物料绝大多数的细胞壁破碎,从而改善物料口感、增大营养物质以及功能性成分溶出量而成为研究热点。将超微粉碎技术应用到蔬菜水果中,制成各种蔬菜水果粉,再将其添加到糕点、挂面、肉糜[1]、香肠[2]等食品中,不仅可增加食品的花色品种,还可改善的营养价值和质感风味。目前,已有对番茄粉[3]、胡萝卜皮粉[4]、芒果粉[5-6]等超微蔬菜水果粉的一些研究。

收稿日期:2013-10-17
基金项目:江苏淮安市科技平台项目(HAP201209);江苏省教育厅高校"青蓝工程"中青年学术带头人资金(2012)
作者简介:丁玉勇(1968-),男,硕士,副教授,E-mail:dingyuyong@sina.com
通讯作者:韩永斌(1963-),男,博士,教授, E-mail:hanyongbin@njau.edu.cn

结球甘蓝(Brassica oleracea L.var.capitata L.),又称洋白菜、莲花白等,其营养丰富,是世界上公认的保健蔬菜之一,也是我国东北、西北、华北等地区重要的蔬菜品种。因甘蓝粉含有很高的膳食纤维素[7],可以帮助消化酶更好地与食物混合,改善肠蠕动,防止便秘[8],还可替代脂肪,改善结构从而减少成本[9]。Lee 等[10]将 2%泡菜干粉加到香肠中开发风味早餐香肠;Silva 等[11]在面条加入 20%(V/V)青花菜干粉,改善面条淀粉的流变和结构同时增加面条的营养价值。因此,将超微粉碎技术应用到结球甘蓝中, 制成甘蓝粉将会提高结球甘蓝的利用率与附加值。基于此应用,本试验将富含 γ-氨基丁酸(GABA)的结球甘蓝经脱水干制后经粗粉碎,再经低温球磨机进行不同时间的超微粉碎, 研究超微粉碎时间对结球甘蓝粉的粒径、休止角和滑角、GABA、水分活度与色泽等理化特性的影响, 从而确定较为合理的超微粉碎时间,为结球甘蓝超微粉产业化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜结球甘蓝：汤山翠谷现代农业园区蔬菜基地提供,采摘后,用减震塑料泡沫包装,60 min 内运至南京农业大学食品学院实验室,去除破损叶,取可食内叶(全部包裹的叶片)，经自来水冲洗后再用去离子水清洗、晾干后备用。

味精(谷氨酸钠含量>99%),食品级;无水氯化钙、茚三酮,上海三爱试剂有限公司;冰乙酸,上海试剂一厂;乙醇和硫酸铜:上海振兴厂;吡啶:上海光华科技有限公司;γ-氨基丁酸标准品,Sigma 公司。所用试剂均为分析纯。

仪器设备:722S 型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;DYY-6B 稳压稳流电泳仪，北京市六一仪器厂；HHS 型电热恒温水浴锅，北京试验仪器厂；DHG-9030A 型电热恒温干燥箱,上海恒科技公司;微量进样器,上海医用激光仪器厂;电热吹风,广州雅达科技电子有限公司;WBZL03S-1 型组合微波炉:南京钰双微波设备有限公司;LSC(Ⅲ)型激光粒度分析仪：珠江欧美克有限公司；水分活度测定仪：瑞士 NOVASINA 公司;低温球磨机:秦皇岛市太极环纳米制品有限公司;包装机:浙江玉环县华大机器有限公司。

1.2 超微结球甘蓝粉加工

结球甘蓝→GABA 富集(置于 4℃冰箱贮藏降温1.5 h,切成 0.5 cm × 3 cm,先经 100 μmol/L Ca^{2+}浸泡 4 h,后经 pH 5.6 的 1%谷氨酸钠溶液浸泡 2 h 进行 GABA 富集,经富集后的 GABA 含量约为 2.45 mg/g)[12]→干燥(微波-热风联合干燥:2.5W/g 微波,70℃热风，转换水分 40%)→粗粉碎过筛成粒径 250μm 的结球甘蓝原粉→球磨机超微粉碎

将上述结球甘蓝粉，置于球磨超微粉碎机中分别粉碎 0、3、6、9、11 h,获得超微甘蓝粉,分别取样,密封保存于-20℃,备用。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 *粒径测定* 激光粒度仪法：各取不同超微粉碎时间下的一定量的结球甘蓝粉,采用干法进样,用激光粒度仪分析,重复两次取平均值。

1.3.2 *休止角和滑角的测定* 准确称取 3 g 不同超微粉碎时间的甘蓝粉，经玻璃漏斗漏至水平光滑的玻璃板(漏斗下端与玻璃板的垂直距离为 3 cm)上形成的圆锥体,测定圆锥体表面和水平面的夹角则为休止角。称取 3 g 不同超微粉碎时间的甘蓝粉置于水平光滑的玻璃板平板上,将平板倾斜至 90%的甘蓝粉移动,测定此时玻璃板与水平面的夹角即为滑角[13]。

1.3.3 **GABA 及其他化学成分测定** GABA 含量(以结球甘蓝干重质量计)参照文献[14]的方法测定;硫代葡萄糖苷含量的测定参照文献[15];异硫氰酸盐含量的测定参考 NY/T 1596-2008；可溶性蛋白含量采用考马斯亮蓝 G-250 染色法测定[16];游离氨基酸采用水合茚三酮显色法测定[16]。

1.3.4 *水分活度的测定* 用水分活度仪，在恒温 25℃下测定。

1.3.5 *色泽的测定* 采用 CIELAB 表色系统对颜色变化进行定量,L* 为明度指数,L*=0，表示黑色,L*=100 表示白色,中间有 100 个等级;a*、b* 为彩度指数,形成直角坐标。+a 方向越向圆周,颜色越接近纯红色,-a 方向越向外,颜色越接近纯绿色;+b 方向黄色增加,-b 方向蓝色增加,以标准白板为对照,测定脱水后产品的色泽,每个样品重复测定 3 次,取平均值[17]。

1.4 数据统计与分析

试验设 3 次重复,每次 3 个平行样,结果以 x(±s)表示,除特殊说明外,均以干重表示。采用 SPSS16.0 软件处理试验数据,进行方差分析和显著性检验。

2 结果与分析

2.1 粉碎时间对结球甘蓝粉粒径的影响

通过激光粒度分析仪，测得不同粉碎时间下的结球甘蓝粉的粒度特征参数(表 1)与粒度分布情况(图 1)。由表 1 可知,原粉中大部分粒径集中在 233 μm 左右,随着粉碎时间的延长,在 0~11 h 之间,其甘蓝粉的统计范围粒径呈逐渐下降的趋势，其比表面积呈上升趋势,且在粉碎 3 h 后其中位径 D_{50} 由 115.44 μm 下降到 33.05 μm,达到超微粉级别。继续粉碎其粒径变化较为缓慢,粉碎至 11 h 时粒径参数无显著性差异。可能的是原因结球甘蓝超微粉碎过程中，随着粉体颗粒的减少,比表面积显著增加,同时表面能也随之增大,粉体颗粒重新聚集导致该现象的发生。由此说明,考虑加工特性及经济性两方面，超微粉碎时间应当控制在 11 h 以下。

表 1 不同超微粉碎时间的粒度特征参数

粉碎时间(h)	D_{10}(μm)	D_{25}(μm)	D_{50}(μm)	D_{75}(μm)	D_{90}(μm)	比表面积(m^2/g)
0	17.34	37.44	115.44	196.50	233.69	55
3	9.43	18.40	33.05	54.42	73.48	115
6	9.17	16.91	28.09	44.09	60.07	121
9	7.96	14.82	25.52	39.18	53.62	138
11	8.80	15.32	24.91	36.54	48.33	385

注:表中 D_{10}、D_{25}、D_{50}、D_{75}、D_{90} 分别表示累计百分比(筛下物含量)达到 10、25、50、75、90 时的粒径。

从图 1 可以看出,随着粉碎时间的延长,结球甘蓝粉的粒径的平均粒径逐渐变小,且分布区域变窄,粒径小于 3 μm 的比例不断上升,但变化不显著。粒径在 3~32 μm 之间的比例呈先下降后上升的趋势, 但都显著高于对照。粉碎时间为 9 h 时,粉体粒径 95 %以上的小于 30 μm,继续粉碎,粒径反常呈上升趋势,可能是超微粉颗粒重新聚合;超微粉碎 6、9、11 h 的粒径分布没有显著差异。

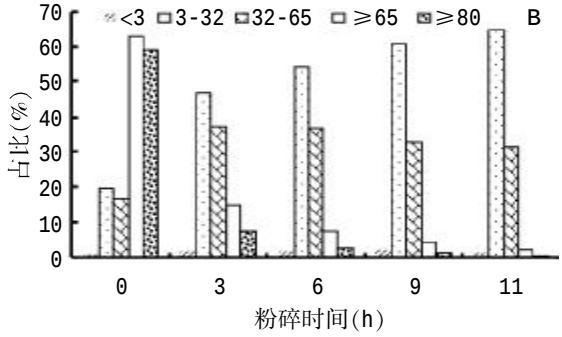


图 1 粉碎时间对结球甘蓝粉粒度分布的影响

2.2 超微结球甘蓝粉滑角和休止角的变化

通常,休止角和滑角是判断粉体流动性变化的重要指标,其值小代表其具有良好的流动性。从图 2 可以看出,随着粉碎时间的延长,结球甘蓝粉休止角与滑角均有所上升, 其中休止角从 38.33°(>233 μm)到 45.57°(<30 μm),变化显著,相比于颗粒较大的结球甘蓝原粉,经粉碎后达到超微粉级别的甘蓝粉休止角显著变大;其滑角也呈上升趋势,可能是由于结球甘蓝粉颗粒的比表面积迅速增大,导致结球甘蓝粉表面聚合力变强,颗粒间的引力和粘着力增加,颗粒能更紧密的聚集;同时随着结球甘蓝粉的粒径减小,微粉与光滑玻璃板之间的摩擦力相对增大,也使得粉体的滑角增大[18]。

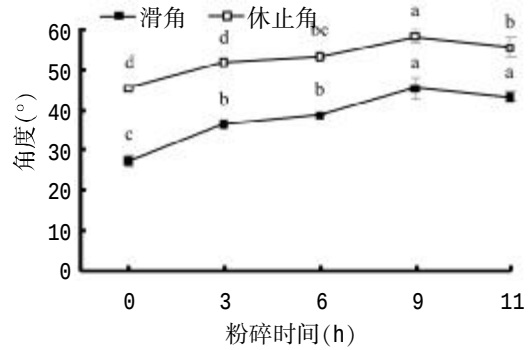


图 2 粉碎时间对结球甘蓝粉休止角和滑角的影响

2.3 超微结球甘蓝粉各成分的变化

2.3.1 *超微结球甘蓝粉中 γ-氨基丁酸的变化* 经富集后的甘蓝原粉中 GABA 含量为 2.45 mg/g。由图 3 可知,随着粉碎时间的延长,在 0~11 h 之间,结球甘蓝粉中 GABA 的含量分别增加 5.31%(3 h)、8.98%(6 h)、6.53%(9 h)、13.88%(11 h)呈缓慢上升趋势。继续粉碎至 9 h,其含量出现降低的现象但变化不显著,可能的原因是,剧烈的粉碎过程对细胞膜和细胞结构的破坏作用, 使细胞中的成分溶出率增高,出现上升趋势,结球甘蓝粉进一步被粉碎时颗粒粒径持续减小,使得表面吸附能力增强而团聚,影响其溶出。

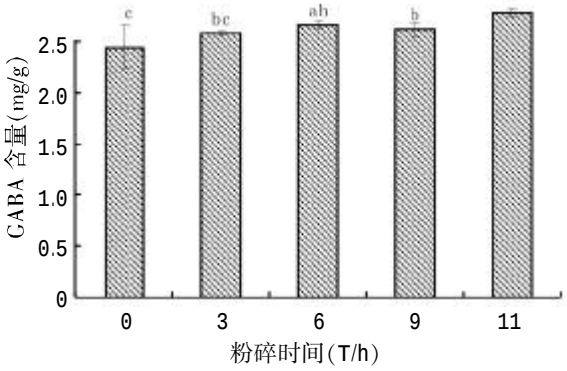


图 3 超微粉碎时间对结球甘蓝粉中 GABA 含量的影响

2.3.2 *超微结球甘蓝粉中硫苷与异硫氰酸盐的变化* 由图 4 可以看出,随着超微粉碎时间的延长,硫苷含量呈上升趋势, 且在超微 3 h 与 9 h 时其含量显著升高,其可能原因是,粉碎初期粉体的细化,促进硫苷成分溶出,使其含量增高;继续粉碎后,剧烈的粉碎过程破坏细胞的细胞膜结构,使硫苷进一步溶出,含量显著升高。从图 4 可知,异硫氰酸盐含量在粉碎 3 h 时,显著降低,并随着超微时间的延长呈先增加后降低的趋势,可能的原因是,异硫氰酸盐很不稳定,容易挥发,剧烈的球磨成为其被破坏的因素,对于异硫氰酸盐而言,可能加速破坏的作用要强于增加溶出率的作用,因此,其含量随着超微粉碎时间的延长而有所下降。

2.3.3 *超微结球甘蓝粉中可溶性蛋白和可溶性糖的变化* 由图 5A 可知,超微粉碎对结球甘蓝粉中的可溶性蛋白含量有一定的影响。随着超微粉碎时间的延长,其可溶性蛋白呈上升趋势。当粉碎时间为 3、6、9 h 时增量不显著,随着超微粉碎进一步的延长至 11 h,可溶性蛋白含量增加显著。

由图 5B 可知, 超微粉碎对结球甘蓝粉中的可溶性糖也有一定的影响。随着超微粉碎时间的延长呈大

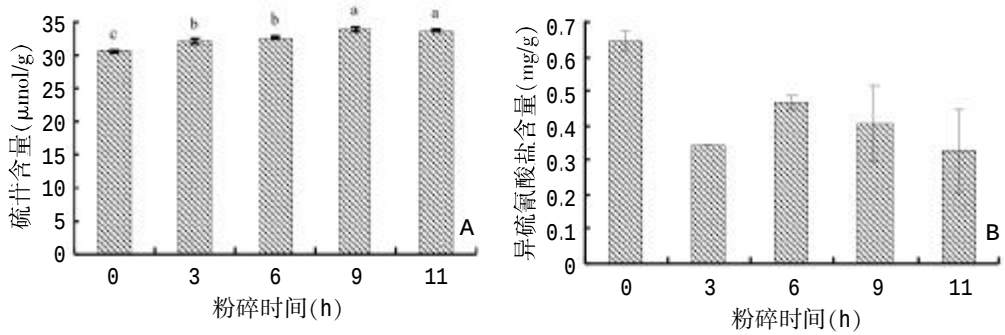


图 4　粉碎时间对结球甘蓝粉中硫苷(A)和异硫氰酸盐(B)的影响

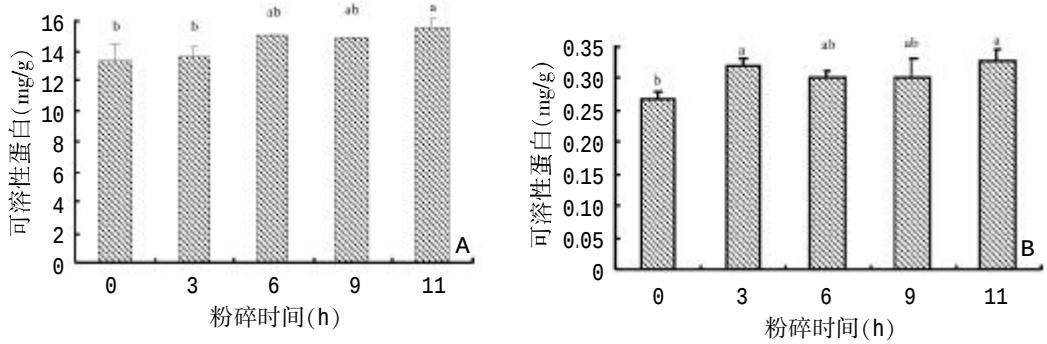


图 5　超微粉碎时间对甘蓝粉中可溶性蛋白(A)和可溶性糖(B)的影响

致增加趋势,但无显著性变化。可能是由于超微粉碎时间越长,使细胞壁破裂的程度越大,从结球甘蓝粉中营养成分溶出速度和溶出量增大引起的。

2.3.4　超微结球甘蓝粉含水量的变化　从图 6 可以看出,随着粉碎时间的延长,含水量呈缓慢上升的趋势,这与陈培啸等[19]的研究结果不一致,可能原因是,随着超微粉碎时间的延长,结球甘蓝粉的粒径不断减少,结球甘蓝细胞遭到破碎,细胞中的亲水性物质暴露出来,容易吸附周围环境中的水分,使得结球甘蓝粉中的含水量增多。其次,本试验采用的是低温球磨粉碎机,在粉碎过程中结球甘蓝粉的温度持续保持低温,水分散失少,而吸附周围环境水分的能力强,因此,呈现出不显著的上升现象。

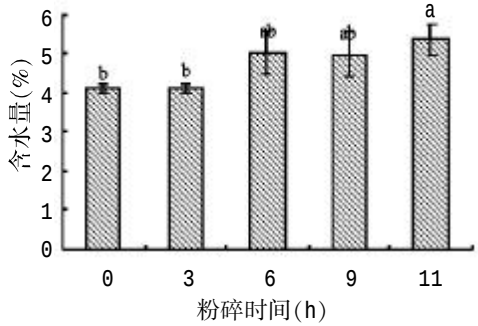


图 6　粉碎时间对超微结球甘蓝粉中含水量的影响

2.4　超微结球甘蓝粉色泽的变化

色泽是干制品重要的评价指标之一[20],本试验分别测定不同粉碎时间下的结球甘蓝粉的色泽,结果如表 2 所示。结球甘蓝粗粉经过超微粉碎后,结球甘蓝粉色泽参数 L* 值随着粉碎时间的延长呈上升趋势,即结球甘蓝粉经超微粉碎后亮度增大;超微粉碎后,a* 与 b* 值上升 均变化显著,但各粉碎时间组间差异不明显,说明超微粉与原粉在色调上变化是明显的,但不同超微时间的超微粉在色调上变化不明显。

3　结语

目前,超微粉碎技术已逐步应用于生物和食品行业。研究表明,超微粉碎使粉体表面积明显增大,因而具有高持水力、高流动性等工艺性性;同时在一定程度上增加了结球甘蓝超微粉的 GABA、硫苷、可溶性蛋白、可溶性糖等有效成分的溶出;超微粉的休止角、滑角与色泽等均有所改善。可见,超微粉碎在一定程度上可改善结球甘蓝粉体特性,尤其使其 GABA 溶出得到了进一步提高。本研究与已有研究中果蔬超微粉有效成分的溶出[21-22],改善人体对营养成分的消化吸收[23-24]的结论一致。

但本研究发现,结球甘蓝超微粉碎至一定程度时,由于其表面吸附能力显著增强,导致粉体团聚,会影响有效成分的溶出;同时,剧烈的粉碎对细胞膜和细胞结

表 2　超微粉碎时间对结球甘蓝粉色泽的影响

色差指标	0 h	3 h	6 h	9 h	11 h
L*	84.12±0.43a	81.69±0.37b	82.25±0.56b	83.6±70.27b	83.44±0.54b
a*	-6.99±0.14a	-7.19±0.10b	-7.38±0.11b	-7.12±0.04b	-7.31±0.12b
b*	16.22±0.33a	18.11±0.20b	18.38±0.16b	17.48±0.17b	17.65±0.30b
ΔEα	58.83±0.24a	64.22±0.32b	64.86±0.48b	65.59±0.51b	65.76±0.42b

构产生一定的破坏作用，以及粉碎过程由于机械本身温度上升也会对实验有所影响。因此，如何在生产中控制超微粉碎的工艺，保证果蔬超微粉的质量，提高其工艺特性和营养价值还有待进一步探讨与研究。

参考文献：

[1] 王娜,田静宇,田彦,等.不同蔬菜粉添加比例对鲶鱼肉饼品质的影响[J].食品科学,2012,33(15):113-117.

[2] 汪学荣,彭顺清.芹菜风味灌肠加工工艺[J].肉类工业,2002(4):14-15.

[3] Liu F X, Cao X M, Wang H Y, et al. Changes of tomato powder qualities storage[J].Powder Technology, 2004, 204(1): 159-166.

[4] Chantaro P, Davahastin S, Chiewchan N. Production of antioxidant high dietary fiber from carrot peels [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1987-1994.

[5] Chauhan A K, Patil V. Effect of packaging material on storage ability of mango milk powder and the quality of reconstituted mango milk drink[J]. Powder Technology, 2013, 239: 86-93.

[6] Capario O A, Tang J, Nindo C I, et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine "Carabao" var.) powder[J].Journal of Food Engineering, 2012,111(1):135-148.

[7] Park K Y, Ha J O, Rhee S H. A study on the contents dietary fibers and crude fiber in kimchi ingredients and kimchi[J]. Journal of Korean Society and Food Nutrition, 1996, 25(1):69-75.

[8] Trock B, Lanza E, Greenwald P. Dietary Fiber, Vegetables, and Colon Cancer: Critical Review and Meta -analyses of the Epidemiologic Evidence[J].Journal of the National Cancer Institute,1990,82(8):650-661.

[9] Fernandez-Gines J M, Fernandez-Lopez J, Sayas-Barrera E, et al. Meat products as functional foods: A review[J].Journal of Food Science 2005,70(2):37-43.

[10] Lee M A, Han D J, Jeong J H, et al. Effect of kimchi powder level and drying methods on quality characteristics of breakfast sausage[J]. Meat Science.2008, 80: 708-714.

[11] Silva E, Birkenhake M, Scholten E, et al. Controlling rheology and structure of sweet potato starch noodles with high broccoli powder content by hydrocolloids [J]. Food Hydrocolloids. 2013, 30: 42-52.

[12] 何娜,叶晓枫,李丽倩等.不同胁迫处理方法对结球甘蓝GABA含量的影响.南京农业大学学报,2013,36(6):111-116

[13] 潘思轶,王可兴,刘强.不同粒度超微粉碎米粉理化特性研究[J].中国粮油学报,2003,18(5):1-4.

[14] 张辉,徐勇,姚惠员.纸层析法定量测定米胚芽中的γ-氨基丁酸[J].无锡轻工大学学报,2004,32(2):101-103.

[15] 王宁惠.油菜籽(饼粕)中硫代葡萄糖甙总量速测方法-氯化钯法[J].青海农林科技,2009:58-59.

[16] 李合生.植物生理生化实验原理和技术[M].北京:高等教育出版社,2000.

[17] Akyldz A, Aksay S, Benli H, et al. Determination of changes in some characteristics of persimmon during dehydration at different temperature[J].Journal of Food Engineering,2004(65):95-99.

[18] 郑慧,王敏,吴丹.超微处理对苦荞理化及功能特性影响的研究[J].食品与发酵工业,2006,32(8):5-8.

[19] 陈培啸,卞科.超微粉碎对小麦粉次粉理化特性影响的研究[J].农业机械,2012:58-61.

[20] Guine R P F, Barroca M J. Effect of drying treatments on texture and color of vegetables (pumpkin and green pepper)[J]. Food and Bioproducts Processing, 2012, 90(1):58-63.

[21] Zhao X Y, Du F L, Zhu Q, et al. Effect of superfine pulverization on properties of Astragalus membranaceous powder[J]. Powder Technology, 2010, 203(3): 620-625.

[22] Zhao X Y, Yang Z B, Gai G S, et al. Effect of superfine grinding on properties of ginger powder [J]. Food Engineering. 2009,91(2):217-222.

[23] 盖国胜.超微粉碎技术[M].北京:化学工业出版社,2005,2-10.

[24] 陈存社,刘玉峰.超微粉对小麦胚芽膳食纤维化性质的影响[J].食品科技,2004(9):88-90.

(责任编辑　白雪娜)