

交联化和双酶法改性小米糠膳食纤维的结构及性质变化

刘丹虹, 赫晨龙, 龙佩瑶, 宋昕凌, 刘杰, 魏智慧, 郑亚军*

(山西师范大学食品科学学院, 山西太原 030092)

摘要: 小米糠是小米脱粒所产生, 富含膳食纤维且低廉易得, 但多被用作动物饲料或直接丢弃, 利用率低。为了提高小米糠膳食纤维的功能特性与利用率, 该文分别用双酶法和交联化对小米糠膳食纤维进行改性, 研究了改性后小米糠膳食纤维在成分、理化性质及功能活性方面的变化。结果表明, 两种方法改性后的小米糠膳食纤维有碎片化、多孔的微观结构, 更高的可溶性膳食纤维含量、黏度、持水力、 NO_2^- 吸附力、胆固醇吸附力以及阳离子交换能力。经交联化和双酶法改性后的小米糠膳食纤维中可溶性膳食纤维含量分别从 1.04 g/100 g 增加至 10.72 g/100 g 和 6.11 g/100 g; NO_2^- 吸附能力从 62.40 $\mu\text{g/g}$ 分别增加至 92.63 $\mu\text{g/g}$ 和 82.47 $\mu\text{g/g}$; 持水力从 2.26 g/g 增加至 3.39 g/g 和 4.74 g/g。双酶法改性后葡萄糖扩散阻滞系数有所降低, 但其吸水膨胀性从 0.35 mL/g 提高至 0.84 mL/g。由此可见, 交联化和双酶法改性均可以有效提高小米糠膳食纤维中的可溶性纤维含量和功能性质, 该研究为提高小米糠膳食纤维在食品领域的应用提供了理论根据。

关键词: 小米糠膳食纤维; 交联化; 纤维素酶; 木聚糖酶; 可溶性膳食纤维; 理化性质; 吸附活性

文章编号: 1673-9078(2025)10-43-52

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.0216

Structural and Property Changes of Millet Bran Dietary Fiber Modified via Cross-linking and Dual-enzymatic Hydrolysis

LIU Danhong, HE Chenlong, LONG Peiyao, SONG Xinling, LIU Jie, WEI Zhihui, ZHENG Yajun*

(School of Food Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030092, China)

Abstract: Millet bran is produced by millet threshing. It is rich in dietary fiber and is inexpensive and easy to obtain but is mostly used as animal feed or directly discarded, resulting in a low utilization rate. To improve its functional characteristics and utilization, millet bran dietary fiber (MBDF) was modified via dual-enzymatic hydrolysis and cross-linking, respectively, and changes in the composition, physicochemical properties, and functional properties of the modified MBDF were studied. The results showed that the modified MBDF had a more fragmented and porous microstructure; higher soluble dietary fiber content; and greater viscosity, water-holding capacity, NO_2^- adsorption capacity, cholesterol adsorption capacity, and cation exchange capacity. After cross-linking and dual-enzyme modifications, the content of soluble dietary fiber in MBDF increased from 1.04 g/100 g to 10.72 g/100 g and 6.11 g/100 g, respectively; the NO_2^- adsorption capacity increased from 62.40 to 92.63 and 82.47 $\mu\text{g/g}$, respectively; and the water-holding capacity increased from 2.26 to 3.39 and 4.74 g/g, respectively. The glucose diffusion retardation coefficient decreased after

引文格式:

刘丹虹,赫晨龙,龙佩瑶,等.交联化和双酶法改性小米糠膳食纤维的结构及性质变化[J].现代食品科技,2025,41(10):43-52.

LIU Danhong, HE Chenlong, LONG Peiyao, et al. Structural and property changes of millet bran dietary fiber modified via cross-linking and dual-enzymatic hydrolysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(10): 43-52.

收稿日期: 2025-02-19; 修回日期: 2025-04-09; 接受日期: 2025-04-11

基金项目: 山西省自然科学基金面上项目(202203021221139); 山西师范大学研究生教育教学改革项目(2023XJG012); 山西师范大学 2024 年研究生实践创新项目(2024XSY77); 山西师范大学 2024 年研究生实践创新项目(2024XSY79)

作者简介: 刘丹虹(2004-), 女, 在读本科生, 研究方向: 功能性食品的研究与开发; E-mail: ldh20041104@163.com

通讯作者: 郑亚军(1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 功能性食品的研究与开发; E-mail: zhengyajun200705@163.com

dual-enzyme modification, but its water absorption and swelling capacity increased from 0.35 to 0.84 mL/g. Therefore, the soluble fiber content and functional properties of MBDF can be improved by cross-linking and dual-enzyme modifications. This study provides a theoretical basis for improving the application of MBDF in the food industry.

Key words: millet bran dietary fiber; cross-linking; cellulase; xylanase; soluble dietary fiber; physicochemical property; adsorption activity

膳食纤维 (Dietary Fiber, DF) 是一种不能被小肠吸收、但能被大肠中微生物部分转化为短链脂肪酸, 对维持身体健康有重要作用的碳水化合物, 被称为第七营养素^[1]。DF 分为可溶性膳食纤维 (Soluble Dietary Fiber, SDF) 和不溶性膳食纤维 (Insoluble Dietary Fiber, IDF)^[2]。研究表明, 非洲国家居民在肥胖症、糖尿病、高血压等疾病的发病率远低于欧美国家居民, 主要原因是非洲国家居民的 DF 摄入量远高于欧美国家居民^[3]。我国营养专家建议, 每日应摄入 25~35 g 膳食纤维以保持健康, 但中国疾病预防控制中心有数据表明, 我国居民日均膳食纤维摄入量仅为 10.9 g, 远低于推荐摄入量。近年来, 因 DF 摄入不足导致的肠道菌群失衡、高血脂、高血糖等患者的数量急剧增加, 因此增加膳食纤维的摄入刻不容缓^[4,5]。研究表明, DF 的降血糖和降血脂作用取决于其化学成分、结构和理化性质, 尤其是水合性质 (包括黏度、持水力和吸水膨胀能力等) 和吸附能力 (对胆固醇、胆汁酸、葡萄糖、亚硝酸根的吸附力等)。然而, 来源于谷物、蔬菜中的大部分 DF 可溶性较差, 水合性质与吸附能力较低, 限制了其功能活性与利用率。采用物理、生物或化学方法进行改性, 可提高 DF 的水合性质和吸附能力, 能够改善其功能活性并拓宽其应用范围^[6]。这些性质充分表明, 改性膳食纤维有望作为降血脂和降血糖药物的成分, 具有潜在的应用价值。

小米糠是小米加工过程中的副产物, 多用于畜禽饲料^[6]。小米糠含丰富的膳食纤维 (30%~41%), 是一种经济且易获取的膳食纤维来源^[7]。然而, 受限于其较低的可溶性膳食纤维含量 (1.14 g/100 g), 小米糠膳食纤维 (Millet Bran Dietary Fibre, MBDF) 在持水力、膨胀性、胆固醇吸附及阳离子交换等方面表现不佳, 限制了其应用范围^[8], 因此提高小米糠中 SDF 的含量及其生物学活性对于提高小米糠产业价值具有重要意义。膳食纤维改性方法主要有物理改性、化学改性、生物改性和联合改性法。常用的化学改性方法有羟丙基化、乙酰化、交联化和羧甲基化等^[9,10], 具有能耗低, 生产周期短的优点, 契合工业化生产的需要, 但因其存在化学污染等相关问题, 在食品领域中的实际应用层面存在诸多限制因素。生物改性法主要有发酵法以

及酶法, 具有反应条件温和、改性效果显著以及产物得率高的优势。但是由于在改性过程中, 因涉及微生物培养及复杂的反应体系调控, 致使其成本相较其他方法偏高。有研究表明, 纤维素酶和木聚糖酶的水解作用可以改变膳食纤维的空间结构; 交联化改性可以提高膳食纤维分子链之间的相互作用, 促进分子间网状结构的形成并提高可溶性膳食纤维的含量^[9,11]。目前复合酶改性膳食纤维与交联淀粉已在食品工业领域内广泛应用。方东亚^[12]将经纤维素酶和木聚糖酶改性后的笋头膳食纤维添加剂入酸奶中, 显著改善了酸奶的口感并提高了益生元活性。王沙沙等^[13]采用交联化多糖为膜基材的增强剂有效阻隔了奶茶中奶油和茶汤的融合。近年来, 有学者采用超微粉碎、蒸汽爆破、超声-微波法等物理改性方法对 MBDF 进行改性^[14-16], 然而, 还未见到双酶以及交联化改性方法应用于 MBDF 的报道。

鉴于此, 本试验以小米糠为原料使用复合酶法制备膳食纤维并分别采用交联化和双酶法对其进行改性, 重点研究其结构和性质的改善, 为提高 MBDF 在食品领域的应用提供新的思路和理论根据。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

小米糠: 购于山西省榆社县箕城镇农业合作社, 2024 年产小米脱粒产生。

试剂: α -淀粉酶、风味蛋白酶, 郑州百利化工产品有限公司; 碱性蛋白酶、糖化酶, 济南风之华化工有限公司; 浓硫酸、浓硝酸, 镇江市恒瑞化工有限公司; 三偏磷酸钠, 山东维尚进出口有限公司; 氯化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠, 分析纯, 上海源叶生物科技有限公司; 无水乙醇、一氯乙酸、冰乙酸、盐酸、酚酞、对氨基苯磺酸, 分析纯, 天津科贸有限公司。

1.2 仪器与设备

FA124TC 电子天平, 上海净信实业发展有限公司; TGL-15B 离心机, 湖南凯达科学仪器有限公司; 101-3AB 干燥箱, 吴江德顺电热设备厂; HH-5L 恒温水浴

锅,江苏新春兰科学仪器有限公司;快速粘度分析仪,上海保盛实业发展有限公司;C21-SDHCB 11T 电磁炉,绍兴苏泊尔生活电器有限公司;SHA-C 水浴恒温振荡器,青岛路博建业环保科技有限公司;SZ-2000B-3 超高速多功能粉碎机,深圳尚族机电有限公司;JSM-7500F 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社。

1.3 实验方法

1.3.1 膳食纤维的提取制备

参照燕文胜等^[17]的方法,并稍加改动。称取 30 g 已经过 100 目筛的小米糠粉末,与 pH 值为 7.4 的磷酸缓冲溶液(600 mL、0.1 mol/L)制得料液比为 1:20 (*m/V*) 的混合液,加入 0.2 g α -淀粉酶,在 90 °C 的条件下酶解 2 h 以除去淀粉。室温静置 1 h 使反应液的温度将至室温,调体系 pH 值至 8.0,然后加入 0.4 g 蛋白酶(碱性蛋白酶:风味蛋白酶=1:1),在 50 °C 的条件下酶解 3 h 以除去蛋白质。调体系 pH 值至 2.0,加入糖化酶 0.2 g,在 60 °C 的条件下酶解 2 h,然后将混合液放入沸水浴中加热 15 min 以灭酶。经过滤后收集滤渣,45 °C 烘干至恒重,得到 MBDF。

1.3.2 交联化改性

参照田海龙的^[9]的方法。称取 10 g MBDF 于锥形瓶中,加入交联改性剂(三偏磷酸钠/三聚磷酸钠=99:1, *m/m*) 9.6 g 与 100 mL 蒸馏水(Distilled Water, dH₂O),调节体系 pH 值至 11.0,在 45 °C 的条件下震荡反应 3 h。经过滤后收集滤渣,45 °C 烘干至恒重,得到交联化改性小米糠膳食纤维(Crosslinked Modified Millet Bran Dietary Fiber, MBDF-C)。

1.3.3 双酶改性

参照田海龙^[9]的方法。称取 20 g MBDF,加入 dH₂O 300 mL,摇匀,调节溶液 pH 值至 5.0,然后添加 0.3 g 复合酶(木聚糖酶:纤维素酶=1:2),在 50 °C 的条件下,水浴恒温震荡 3 h,然后将锥形瓶放入沸水浴中加热 15 min 以灭酶。经过滤后收集滤渣,45 °C 烘干至恒重后得到双酶改性小米糠膳食纤维(Dual Enzyme Modified Millet Bran Dietary Fiber, MBDF-E)。

1.3.4 MBDF的化学成分测定

水分:干燥衡重法,依据国标 GB5009.4-2016 进行;
蛋白质:凯氏定氮法,依据国标 GB5009.4-2016 进行;

灰分:马弗炉法,依据国标 GB5009.4-2016 进行;

脂肪:连续提取法,依据国标 GB5009.4-2016 进行;

膳食纤维:酶-重量法,依据美国分析化学家协会 AOAC 2022.01 进行。

1.3.5 表面微观结构的观察

将制备好的 MBDF、MBDF-C 和 MBDF-E 固定在金属板上,喷金后用电子扫描显微镜,在 5 000 倍放大下观察其表面微观结构。

1.3.6 傅里叶红外光谱扫描

参照 Yang 等^[15]的方法进行。将约 0.2 g 干燥 KBr 与 2 mg MBDF 充分混合后,压制成 1~2 mm 厚的薄片。随后,利用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行扫描,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,并记录其红外光谱。

1.3.7 X-射线衍射

参照 Zheng 等^[18]的方法进行。准确称取 0.1 g 样品,将其小心放置在特定样品版的凹槽内,确保样品均匀分布于凹槽中。用干净的玻璃板覆盖在样品上,并适当施加压力,使样品在凹槽内被压紧。随后放入衍射仪扫描。扫描范围为 2 θ : 5°~70°,扫描速度为 5°/min。依据公式(1)计算样品结晶度:

$$Q = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

Q ——结晶度, %;

I_{002} ——约 22° (2 θ) 处峰值的最大强度;

I_{am} ——约 18° (2 θ) 处峰值的最低强度。

1.3.8 持水力的测定

参照曹家玮等^[19]的方法,并稍加改动。在一个干燥洁净的 50 mL 离心管(质量为 X_1)中,向其中加入 0.500 g 纤维样品(X_2),缓慢加入 30 mL 蒸馏水,300 r/min 旋涡搅拌 15 min,用保鲜膜密封后在 37 °C 的条件下放置 1 h,4 000×g 离心 25 min 后,去除上清液,称量湿沉淀和离心管的总质量(X_3)。依据公式(2)计算持水力:

$$B_1 = \frac{X_3 - X_2 - X_1}{X_1} \quad (2)$$

式中:

B_1 ——持水力(WHC), g/g;

X_1 ——50 mL 离心管的质量, g;

X_2 ——干样品的质量, g;

X_3 ——去除上清液后,样品和离心管的总质量, g。

1.3.9 膨胀力的测定

参照 Zheng 等^[8]的方法,并稍加改动。称取 0.250 g 纤维样品(M)于 10 mL 量筒中,摇匀,读取此时纤维干样体积(V_a)^[17]。然后加入 dH₂O 至量筒 5 mL 刻度线处,振荡均匀,室温下浸泡 24 h 后量取样品膨胀

后的体积 (V_b)^[18]。依据公式 (3) 计算膨胀力:

$$B_2 = \frac{V_a - V_b}{M} \quad (3)$$

式中:

B_2 ——膨胀力 (WSC), mL/g;

V_a ——干样品的体积, mL;

V_b ——膨胀后样品的体积, mL;

M ——纤维样品的质量, g。

1.3.10 持油力的测定

参照 Wang 等^[14]的方法, 并稍加改动。在一个干燥洁净的 50 mL 离心管 (质量为 X_1) 中, 向其中加入 0.500 g 纤维样品 (X_2), 缓慢加入 10 mL 豆油, 300 r/min 旋涡搅拌 15 min, 用保鲜膜密封后在 37 °C 的条件下放置 1 h, 4 000×g 离心 25 min, 去除油相, 称量得到样品和离心管的总质量 (X_3)。依据公式 (4) 计算持油力:

$$B_3 = \frac{X_3 - X_2 - X_1}{X_1} \quad (4)$$

式中:

B_3 ——持油力 (OHC), g/g;

X_1 ——50 mL 离心管的质量, g;

X_2 ——干样品的质量, g;

X_3 ——去除油相后, 样品和离心管的总质量, g。

1.3.11 黏度的测定

参考王雪莹^[10]的方法, 以 dH₂O 为溶剂, 将纤维样品配制成质量分数 1.2% 的悬浮液并装入样品罐中。然后将样品罐插入 RVA 黏度计中, 记录 15 min 内测试温度由室温上升至 95 °C 再下降至 50 °C 期间的黏度变化。

1.3.12 胆固醇吸附能力的测定

参照 Lei 等^[16]的方法, 并稍做修改。将蛋黄与 9 倍质量的 dH₂O 搅打混合均匀成乳液备用, 取 1 g 纤维样品于 100 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 上述乳液, 充分混匀后用冰乙酸调 pH 值至 7.0, 用保鲜膜密封后置于 37 °C 水浴振荡器中反应 2 h, 然后迅速取出, 4 000 ×g 离心 20 min, 得到上清液。胆固醇含量采用邻苯二甲醛法测得。依据公式 (5) 计算胆固醇吸附能力:

$$A = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \quad (5)$$

式中:

A ——胆固醇吸附率, %;

C_1 ——吸附前体系中胆固醇的质量浓度, mg/g;

C_2 ——吸附后体系上清液中胆固醇的质量浓度, mg/g。

1.3.13 亚硝酸根吸附能力的测定

参照田海龙^[9]的方法, 并稍做修改。称取 1 g 纤维样品于 200 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL NaNO₂ 溶液 (2 μg/mL), 调节 pH 值至 7.0, 在 37 °C 的条件下恒温振荡 2 h, 然后迅速取出, 3 000×g 离心 10 min, 得到上清液。亚硝酸根含量采用格里斯试剂比色法测得。依据公式 (6) 计算亚硝酸根吸附能力:

$$N = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \quad (6)$$

式中:

N ——亚硝酸根吸附率, %;

C_1 ——吸附前上清液中 NO₂⁻ 的质量浓度, μg/g;

C_2 ——吸附后上清液中 NO₂⁻ 的质量浓度, μg/g。

1.3.14 阳离子交换能力的测定

参照丁彩云^[6]的方法, 并稍做修改。量取一定量的 0.1 mol/L HCl 与纤维样品充分混合 (100:1, V/m), 室温下 300 r/min 旋涡搅拌 5 min, 用保鲜膜密封后静置 24 h, 过滤并用 dH₂O 反复冲洗样品, 直到滤液检测不出 Cl⁻ 为止 (用 20 wt.% AgNO₃ 溶液)。将滤渣置于 45 °C 干燥箱中干燥直至恒重。称取 0.2 g 酸化后的纤维样品于装有 100 mL 氯化钠 (1 wt.%) 溶液的锥形瓶中, 300 r/min 磁搅拌 30 min, 滴入 2~3 滴酚酞指示剂, 用 0.01 mol/L NaOH 溶液滴定到溶液颜色变为淡红色为止, 空白组用 dH₂O 代替 HCl 进行。依据公式 (7) 计算阳离子交换能力:

$$S = \frac{(V - V_0) \times 0.01}{W} \quad (7)$$

式中:

S ——阳离子交换能力, mmol/g;

V ——NaOH 用量, mL;

W ——样品质量, g;

V_0 ——不加样品时 NaOH 的用量, mL。

1.3.15 抑制葡萄糖扩散能力的测定

参考闫宇轩等^[20]的方法, 并稍作修改。取一定量纤维样品, 用体积分数 80% 甲醇溶液冲洗 3 遍以除去样品中的可溶性糖, 将样品干燥至恒重后得到去糖化的纤维样品。称取 0.5 g 上述样品与 15 mL 葡萄糖溶液 (0.2 wt.%) 混匀后装入透析袋中, 透析液为 200 mL dH₂O, 在 37 °C 的条件下振荡 2 h 后吸取 2 mL 透析液, 葡萄糖质量浓度采用 DNS 法测得。将不添加纤维样品的体系作为对照组。依据公式 (8) 计算葡萄糖扩散阻滞系数:

$$F = \left(1 - \frac{C_1 - C_2}{C_3}\right) \times 100\% \quad (8)$$

式中：
 F ——葡萄糖扩散阻滞系数，%；
 C_1 ——样品组透析液中葡萄糖的质量浓度，mg/mL；
 C_2 ——对照组透析液中葡萄糖的质量浓度，mg/mL；
 C_3 ——空白组透析液中葡萄糖的质量浓度，mg/mL。

1.4 数据处理

本研究中，所有试验均经过三次重复测定，以平均值 ± 标准偏差表示试验结果。以 SPSS 26.0 软件进行数据处理，以 Duncan 新复极差法进行多重比较和方差分析 (ANOVA)，显著水平 $P<0.05$ 。采用 Origin 2025 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 改性前后MBDF化学组成与结构分析

2.1.1 化学组成分析

如表 1 所示，未改性 MBDF 中 SDF 的含量相对较低，而通过交联化和双酶法分别改性后，MBDF 中 SDF 的含量显著提高，从 1.04 g/100 g 分别增加至 10.72 g/100 g、6.11 g/100 g，这表明交联化与双酶水解均能有效提升 MBDF 中 SDF 的含量。有研究表明，复合酶在降解底物细胞壁时表现出协同效应，因此双酶法改性后 SDF 含量较高^[7]；而交联化处理则增强了 MBDF 中分子链间的相互作用，促使分子间网络状结构的形成，从而提升了 SDF 的含量。此外，MBDF 在酶解、酸和碱处理的作用下，纤维结构进一步扩展；同时改性过程中的水提、加热、过滤等，使脂肪和蛋白质被进一步清除，含量显著下降，纤维纯度得到了一定的提升^[9]。经过交联化与双酶水解改性后，MBDF 中总纤维的含量从 85.76 g/100 g 分别提升至 86.06 g/100 g 和 90.01 g/100 g。

田心怡^[21]采用蒸汽爆破法对膳食纤维进行改性，将 SDF 含量由 3.52 g/100 g 提高至 5.45 g/100 g；苏玉^[22]采用蒸汽爆破-超微粉碎法对膳食纤维进行改性，将 SDF 含量由 3.92 g/100 g 提高至 6.54 g/100 g；姜龙

波等^[7]利用纤维素酶对 MBDF 进行改性，结果表明，改性处理后，小米糠中 SDF 含量提高至 3.29 g/100 g。而本实验结果表明，双酶法与交联化比上述改性方法更能有效地提高 MBDF 中 SDF 含量。

2.1.2 表面微观结构分析

由图 1 可知，MBDF 的表面相对光滑平整，MBDF-C、MBDF-E 呈现碎片化、多孔的结构。可能是由于在交联化改性过程中，强碱处理破坏了 MBDF 的晶体结构，使纤维素与半纤维素之间的化学键断裂，从而呈现出碎片化的微观结构，Li 等^[11]发现经交联化改性处理后，膳食纤维显示出大量的蜂窝状微观结构，与本试验结果相似。双酶法改性处理使得 MBDF 中的部分糖苷键在纤维素酶的作用下发生断裂，减小了分子间的聚合，从而使其微观结构变得凹凸不平。刘鸿铨等^[23]发现经酶解改性处理后，绿豆皮膳食纤维表面褶皱、空隙增多，与本试验结果相似。此外，由于在改性过程中 MBDF 中蛋白质、淀粉等被进一步除去，使其空间结构变得更加疏松多孔。

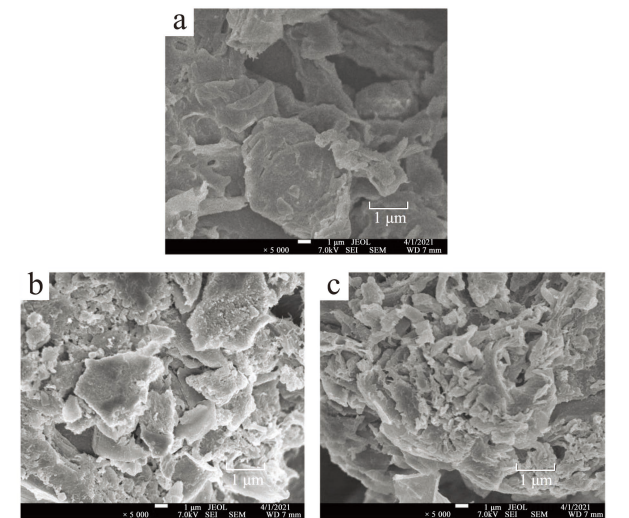


图 1 改性前后小米糠膳食纤维微观结构
Fig.1 Microstructure of dietary fiber from millet bran before and after modification

注：a 为 MBDF，b 为 MBDF-C，c 为 MBDF-E。

表 1 改性前后小米糠膳食纤维化学组成 (g/100 g)

Table 1 Chemical composition of dietary fiber from millet bran before and after modification (g/100 g)							
项目	水分	脂肪	蛋白质	灰分	总膳食纤维	可溶性膳食纤维	不溶性膳食纤维
MBDF	2.45 ± 0.07 ^c	4.49 ± 0.37 ^a	2.81 ± 0.08 ^a	4.49 ± 0.37 ^a	85.76 ± 2.34 ^a	1.04 ± 0.43 ^c	87.10 ± 1.97 ^a
MBDF-C	3.83 ± 0.06 ^a	3.84 ± 1.33 ^a	1.23 ± 0.07 ^c	5.04 ± 0.34 ^a	86.06 ± 2.80 ^a	10.72 ± 1.94 ^a	74.26 ± 1.47 ^c
MBDF-E	3.04 ± 0.08 ^b	0.84 ± 0.06 ^b	1.82 ± 0.06 ^b	4.29 ± 0.64 ^a	90.01 ± 1.24 ^a	6.11 ± 1.00 ^b	82.77 ± 0.33 ^b

注：同一行中不同小写字母表示有统计学意义， $P<0.05$ 。

2.1.3 傅里叶红外光谱分析

如图2所示, MBDF与两种改性MBDF均显示出多糖的傅里叶红外光谱图, 在 $3\ 420$ 、 $2\ 920$ 、 $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ 处均有特征峰。MBDF在其中 $3\ 434\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰(代表 $-\text{OH}$ 的伸缩振动), 经交联化和双酶水解, 分别偏移至 $3\ 426\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 416\text{ cm}^{-1}$, 这表明MBDF中的一些氢键在改性中被破坏而释放出了更多的羟基。对于MBDF-E来说, 在 890 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这对应于 $\beta\text{-C-H}$ 的振动, 这是由于MBDF在双酶水解的作用下, 导致 $\beta\text{-糖苷键}$ 断裂, 证实了双酶水解对纤维素链的破坏作用^[24]; 而MBDF-C在 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于磷酸基团的振动, 这说明交联化改性后, 磷酸基团被引入到了MBDF中。上述结果表明, 交联化和双酶水解均改变了MBDF的结构。

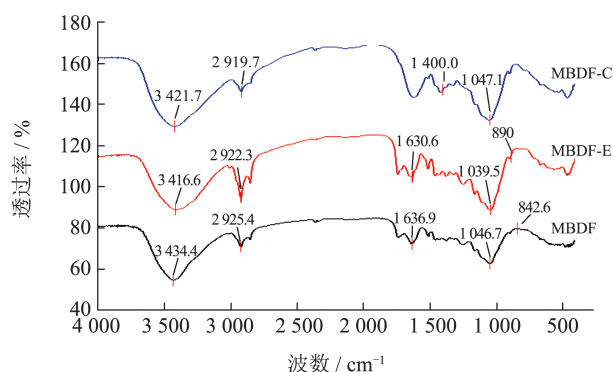


图2 改性前后小米糠膳食纤维傅里叶红外光谱

Fig.2 Fourier transform infrared spectra of dietary fiber from millet bran before and after modification

2.1.4 X-射线衍射图谱分析

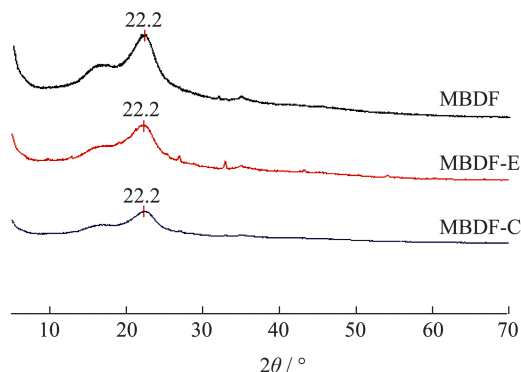


图3 改性前后小米糠膳食纤维 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of millet bran dietary fiber before and after modification

如图3所示, MBDF在 2θ 为 16° 和 22.2° 上有两个衍射峰, 对应的晶体类型为纤维素I型和II型, 表明MBDF处于结晶区和非结晶区共存的状态之中^[25]。

与MBDF相比, MBDF-C和MBDF-E的衍射峰并没有差异, 说明交联化和双酶水解均未改变MBDF的晶体类型。然而, MBDF-C的结晶度为 39.33% , 明显大于MBDF的结晶度(36.06%), 表明交联化改性提高了MBDF的晶体结构, 其原因是交联改性使大量的磷酸基团加入MBDF中, 利于纤维链之间的链接, 从而提高其结晶度^[10]; 与之相反, 双酶水解后, MBDF-E显示出较低的结晶度值(34.85%), 主要是因为纤维素酶和木聚糖酶分别使纤维素和半纤维素中糖苷键断裂, 破坏了MBDF中的晶体结构, 导致结晶度下降^[18]。

2.2 改性前后MBDF理化性质分析

2.2.1 持水力分析

膳食纤维的保水性、成膜性、质构改良性等诸多功能特性及其在食品中的应用与其持水能力密切相关^[26]。如图4a所示, 经交联化和双酶法处理后, MBDF的持水力显著提升, 从 2.26 g/g 分别增加至 3.39 和 4.47 g/g , 张海芳等^[27]采用纤维素酶对马铃薯渣DF进行改性, 其持水力从 2.93 g/g 提升至 3.46 g/g , 这与本试验的结果一致。纤维素酶和木聚糖酶水解后, MBDF中的纤维素和半纤维素被分解为更小的分子, 并释放出更多的羟基和羧基等极性官能团, MBDF的极性增强, 进而增强了其持水力^[28]。交联化改性后, MBDF中引入了大量的磷酸基团。磷酸基团为极性分子, 能够增强MBDF与水分子之间的相互作用力, 使MBDF-C表现出更高的持水性^[19]。相较于MBDF-C, MBDF-E的持水力更大, 可见双酶法改性能够更有效提升MBDF的持水力, 这可能是因为双酶水解后暴露出的大量的极性基团的极性大于交联化反应后引入的磷酸基团^[29]。

2.2.2 吸水膨胀力分析

由图4b可知, 双酶法处理后, MBDF-E的吸水膨胀力从 0.35 mL/g 增加至 0.84 mL/g , 主要原因是纤维素酶和半纤维素酶的水解作用使纤维素和半纤维素分子链部分降解, 增加了MBDF与水的结合能力, 使得MBDF可以吸收更多水分而提高了膨胀力。反之, 交联化改性后, MBDF-C膨胀力降低至 0.22 mL/g 。燕文胜等^[17]对连翘IDF进行交联化改性, 结果也表明, 改性处理后的IDF吸水膨胀力从 1.14 mL/g 降低至 0.87 mL/g , 这与本文试验结果一致。除了持水力以外, 纤维的吸水膨胀力还与其结构疏松度密切相关^[9]。交联化改性虽然提高了MBDF的持水力, 但其促进了MBDF间

网络结构的形成,使纤维结构更加紧凑,最终降低了MBDF的吸水膨胀力^[29]。

2.2.3 持油力分析

膳食纤维的持油力直接影响其体内吸附胆固醇、甘油三酯、预防胆结石等功能活性^[10]。如图4c所示,相较于MBDF的持油力(2.08 mg/g),MBDF-C的持油力(3.29 mg/g)更高,但MBDF-E的持油力(2.02 mg/g)较低。这是因为MBDF持油力既取决于纤维的疏水能力,也取决于其微观结构对油分子的物理吸附^[10],MBDF-E虽然表现出疏松多孔的微观结构(图1c),但其亲水性较高,疏水性较低,因此持油力比改性前有所降低。而交联化改性可以促进纤维素链之间形成网络结构,利于对油分子的保留^[11]。本试验结果与前人的研究结果相符^[9]。

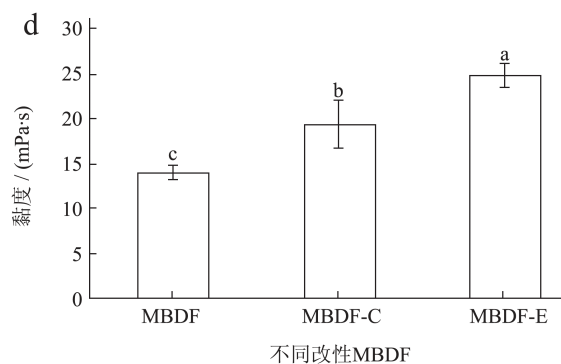
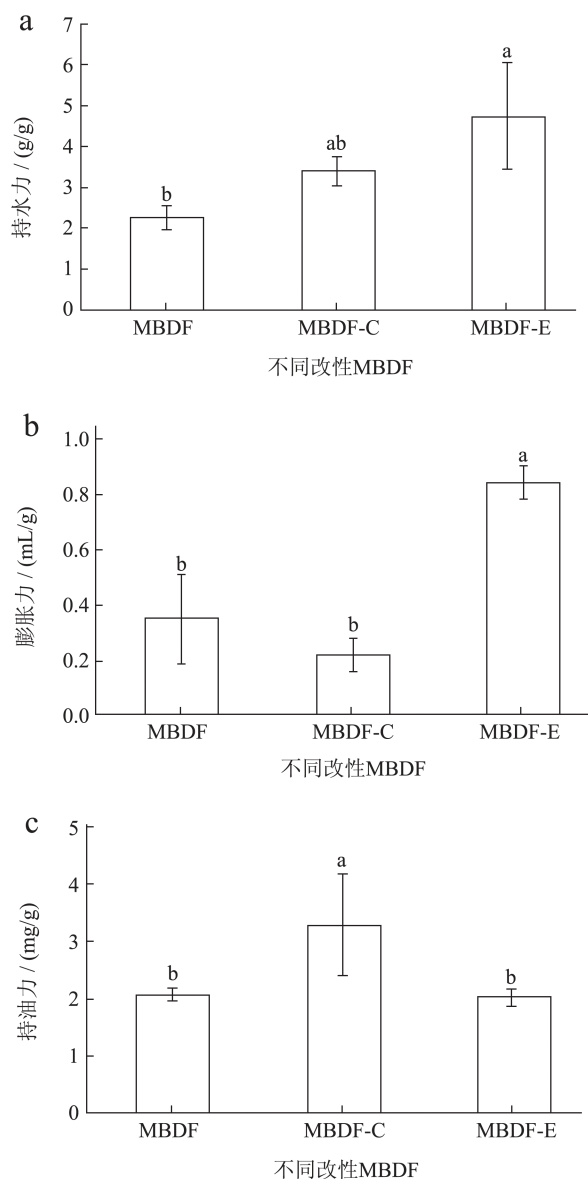


图4 改性对小米糠膳食纤维持水力(a)、膨胀力(b)、持油力(c)和黏度(d)的影响

Fig.4 The effect of modification on the water holding capacity (a), swelling capacity (b), oil holding capacity (c), and viscosity (d) of millet bran dietary fiber

注: 图中不同小写字母表示有统计学意义 ($P < 0.05$), 下同。

2.2.4 黏度分析

高黏度的膳食纤维可以增加消化液黏度和减缓胃排空速度,从而影响消化速度并降低进食后的血糖水平。膳食纤维的黏度与其SDF含量、粒径和接触面积呈正相关^[30]。由图4d可知,MBDF-C与MBDF-E的黏度(19.33 mPa·s和24.73 mPa·s)明显高于MBDF(14.00 mPa·s),这主要是因为双酶水解和交联化显著提升了MBDF的SDF含量。同时,两种改性后MBDF持水力的提升也有利于增加其黏度。此外,交联化改性后引入的磷酸基团可以增强纤维素链之间的相互作用力,促进了分子间网状结构的形成,利于MBDF黏度的增加^[9]。MBDF-E表现出比MBDF-C更高的黏度,这与其更高的持水力和吸水膨胀力相关。

2.3 改性前后MBDF功能性质分析

2.3.1 胆固醇吸附能力分析

如图5a所示,MBDF-E与MBDF-C对胆固醇的吸附能力明显高于MBDF($P < 0.05$),从9.36 mg/g分别增加至10.2 mg/g和11.43 mg/g。有研究表明,胆固醇更易被疏松多孔的空间结构所吸附;交联化可以使纤维素分子链之间形成类似于网状的结构,这种结构利于纤维对胆固醇的吸附^[31]。而双酶水解使得膳食纤维内部的糖苷键部分发生断裂,进而使更多的游离羧基得以显露,在一定环境条件下,羧基能够解离并转化为羧基阴离子,进一步强化了膳食纤维吸附胆固醇的能力^[20]。Zhang等^[32]的研究结果表明,膳食纤维对胆固醇的吸附能力与其表面结构有关,本试验结果与其一致。MBDF-E比MBDF-C的胆固

醇吸附能力低,这是因为胆固醇为一种脂溶性物质,因此DF对其的吸附能力与其持油力成正比,同时更加疏松多孔的结构也利于胆固醇的吸附^[31],因此,交联化改性能够更显著地提高MBDF对胆固醇的吸附能力。

2.3.2 阻碍葡萄糖扩散能力分析

膳食纤维对葡萄糖扩散的阻碍作用主要由以下三个途径实现,其一是膳食纤维的空间结构或其分子链上成分对葡萄糖的物理或化学吸附作用;其二是不可溶性膳食纤维颗粒会形成物理屏障以阻碍葡萄糖的扩散^[10];其三是SDF能增加消化液的黏度,减缓葡萄糖的扩散。如图5b所示,交联化改性提升了MBDF对葡萄糖扩散的抑制作用。主要原因是经过交联化改性后,MBDF的空间结构发生改变,孔隙率和接触面积增大,从而增强了对葡萄糖的粘滞作用;同时,交联化显著提高了MBDF的黏度(图4d),利于提高消化液的黏度,从而增加了MBDF对葡萄糖扩散的阻力。与之相反,MBDF-E表现出最低的葡萄糖扩散阻滞能力,这可能是因为,虽然其黏度较高,但双酶水解使MBDF的粒度变小,对葡萄糖的物理屏障阻碍作用减少,最终导致其阻碍葡萄糖扩散的能力降低^[10]。

2.3.3 亚硝酸根离子吸附能力分析

体内缺乏足够Vc时,过量的亚硝酸根能在胃部转化为亚硝胺等有害物质,而膳食纤维可以通过吸附亚硝酸根离子来促进机体健康^[33]。如图5c所示,相较于MBDF(62.40 $\mu\text{g/g}$),MBDF-C(92.63 $\mu\text{g/g}$)和MBDF-E(82.47 $\mu\text{g/g}$)展现出更高的亚硝酸根离子吸附活性($P < 0.05$),表明两种改性均显著提升了MBDF对亚硝酸根离子的吸附能力。崔潇文等^[34]研究发现,采用蒸汽爆破处理可以使番茄皮纤维对 NO_2^- 的吸附力提高17%,而本试验中双酶水解和交联化分别使MBDF对 NO_2^- 的吸附力提高了32.3%和48.45%,这表明双酶水解与交联化均比蒸汽爆破更有效。双酶水解与交联化使得MBDF的微观结构变得更加疏松多孔,为 NO_2^- 提供了更多的吸附位点。同时,交联改性后引入MBDF中的磷酸基团,也对 NO_2^- 具有较好的结合能力^[10]。其次,在纤维素酶和半纤维素酶的水解作用下,MBDF中的糖苷键断裂,暴露出更多的酚酸基团,而酚酸基团可以有效吸附 NO_2^- 。相较于双酶改性,交联化改性能够更有效提高MBDF对 NO_2^- 的吸附力,这可能是由于交联化引入的磷酸根离子与亚硝酸根离子具有更强的亲和能力。

2.3.4 阳离子交换能力分析

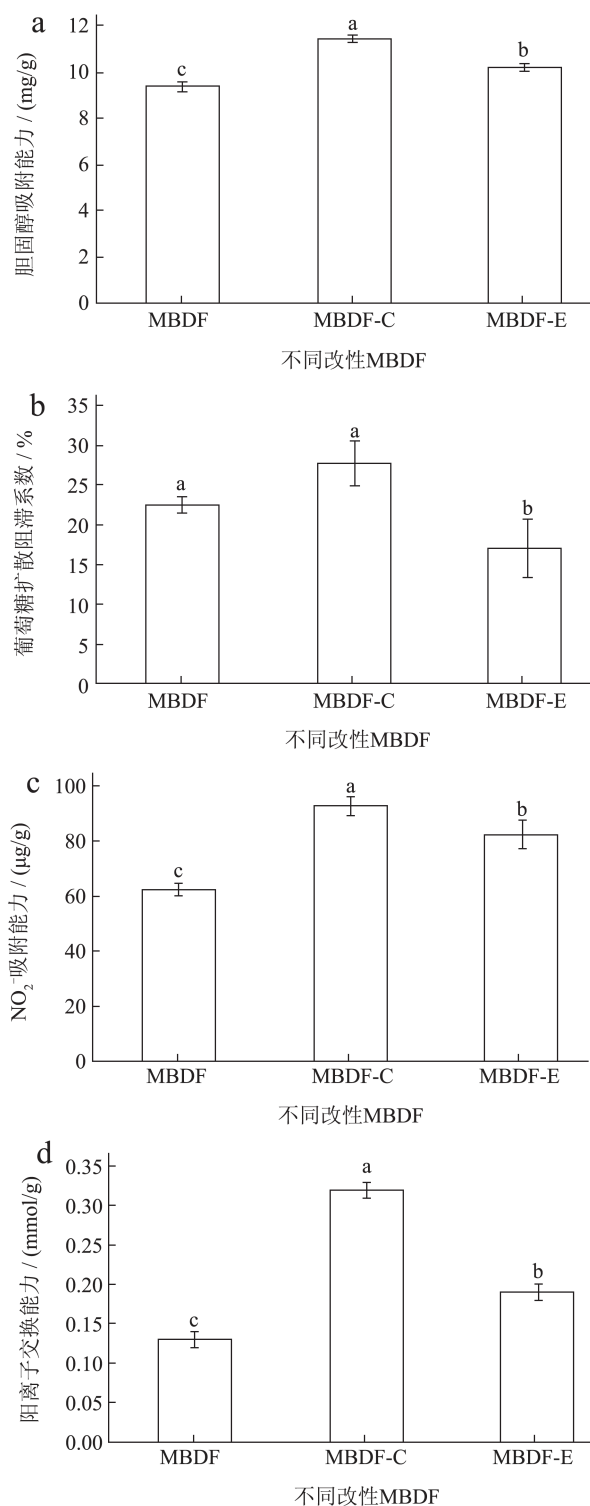


图5 改性对小米糠膳食纤维胆固醇吸附力(a)、葡萄糖扩散阻滞能力(b)、 NO_2^- 吸附力(c)和阳离子交换能力(d)的影响

Fig.5 The effect of modification on the cholesterol adsorption capacity (a), glucose diffusion blocking capacity (b), NO_2^- adsorption capacity (c), and cation exchange capacity (d) of millet bran dietary fiber

膳食纤维含有羟基、羧基、酚酸等基团,可与 Na^+ 、 K^+ 或重金属离子交换,降低其在体内的含量。如图5d所示,MBDF-C(0.32 mmol/g)与MBDF-E(0.19 mmol/g)的阳离子交换能力分别是MBDF(0.13 mmol/g)的2.46倍和1.46倍。主要原因是交联化改性引入了极性较强的磷酸基团,增强了其电负性,从而增强了对阳离子的结合能力。而经过双酶处理的MBDF可以释放出更多的功能性官能团,包括游离羟基、酚酸基团、羧基等^[35],使纤维素与阳离子之间的吸附位点增多,进而提升了对阳离子的结合能力。此外,改性后MBDF的比表面积增大,与金属离子的接触机会增多,导致交换能力变强。相较于双酶改性,交联化改性能更有效提高MBDF的阳离子交换能力,这主要是因为交联化改性引入的磷酸根离子呈负电荷,能够更好的结合阳离子^[10]。

3 结论

为改善MBDF的功能特性,本试验分别采用双酶水解和交联化对其进行改性。结果表明经交联化与双酶法改性后,MBDF的SDF含量分别提高了10倍和6倍,其持水力与黏度也有显著提升。与双酶水解改性相比,交联化改性在提高MBDF的胆固醇吸附、葡萄糖扩散阻滞、 NO_2^- 吸附以及阳离子交换能力方面更加有效。而对于MBDF的吸水膨胀性、持水力以及黏度,双酶水解的改善效果最好;因此,双酶水解和交联化改性均可以有效改善MBDF部分理化性质与功能活性,本试验的研究结果也为提高其它膳食纤维性质与应用范围提供了新的思路和借鉴。

相对比蒸汽爆破、超微粉碎等物理改性方法,双酶法与交联化改性提高小米糠中SDF含量的作用更为显著,进而使其功能性质得到一定的提升;此外,与单一酶改性法相比,同时采用纤维素酶和半纤维素酶对MBDF进行改性,可以同时降低纤维素和半纤维素含量,并能够充分发挥不同酶之间的协同作用,暴露更多的亲水基团,从而提高其持水力以及膨胀力等功能性质。双酶法改性相较于交联化改性反应条件更为温和,对环境友好,但是成本较高;而交联化改性效果较好,成本也低,但其安全性有待进一步验证。如果将二者结合对膳食纤维进行改性,可能取得更好的效果。此外,这两种改性方法对MBDF其它功能特性的影响,还需要进一步研究。

参考文献

- [1] SHAIKH R J, CHAKRABORTY S, ODANETH A, et al. A sequential approach of alkali enzymatic extraction of dietary fiber from rice bran: Effects on structural, thermal, crystalline properties, and food application [J]. Food Research International, 2024, 1931: 114847.
- [2] ZHANG W, LI D, LIU L, et al. The effects of dietary fiber level on nutrient digestibility in growing pigs [J]. Journal of Animal Science and Biotechnology, 2013, 4(4): 309-315.
- [3] 周颖,朱玉杰,贾俊强,等.米糠膳食纤维的制备、改性及应用研究进展[J].现代面粉工业,2020,34(6):32-37.
- [4] 程音.膳食纤维的物理作用及其生理功能[J].安阳工学院学报,2020,19(2):33-35.
- [5] 朱仁威,黄亮,谭沙,等.米糠膳食纤维提取和改性及功能性质的研究进展[J].粮食与油脂,2022,35(5):12-16.
- [6] 丁彩云.小米糠膳食纤维的改性及其在酸奶中的应用[D].银川:宁夏大学,2022.
- [7] 姜龙波,吕静,张喜文,等.小米糠膳食纤维复合酶法改性工艺优化[J].轻工学报,2017,32(5):16-23.
- [8] ZHENG Y J, LI Y, XU J G, et al. Adsorption activity of coconut (*Cocos nucifera* L.) cake dietary fibers: effect of acidic treatment, cellulase hydrolysis, particle size and pH [J]. RSC Advances, 2018, 8(6): 2844-2850.
- [9] 田海龙.四种改性方法对小米糠膳食纤维理化性质和功能活性的影响[D].太原:山西师范大学,2021.
- [10] 王雪莹.不同复合改性方法小米糠膳食纤维结构、活性分析及其在蛋清凝胶中的应用[D].太原:山西师范大学,2023.
- [11] LI Y, FENG C, WANG X, et al. Millet bran dietary fibers modified by heating and enzymolysis combined with carboxymethylation, acetylation, or crosslinking: influences on properties of heat-induced egg white protein gel [J]. Foods, 2024, 13(17): 2827.
- [12] 方东亚.改性笋头膳食纤维的结构、功能性质及在酸奶中的应用研究[D].福州:福建农林大学,2019.
- [13] 王沙沙,罗理勇,唐千惠,等.用于阻隔奶油和茶汤快速融合的玉米醇溶蛋白纳米颗粒-柠檬酸交联淀粉复合可食薄膜的制备[J].食品与发酵工业,2024,50(22):9-18.
- [14] WANG Y, TONG J, WANG T, et al. Combined use of steam explosion, alkali, and microbial methods improving the yield, structure and properties of soluble dietary fiber from bamboo shoot shells [J]. Food Chemistry, 2025, 471: 142754.
- [15] YANG R, SONG X, WANG T, et al. Superfine grinding combined with enzymatic modification of pea dietary fibre: Structures, physicochemical properties, hypoglycaemic functional properties, and antioxidant activities [J]. LWT, 2024, 207: 116651.
- [16] LEI H, ZHANG Y, GUAN T, et al. Modification of black soybean (*Glycine max*(L.) merr.) residue insoluble dietary fiber with ultrasonic, microwave, high temperature and high-pressure, and extrusion [J]. Food Chemistry, 2025, 473: 143020.
- [17] 燕文胜,张亮亮,李焕洋,等.化学改性对连翘不溶性膳食纤维理化性质、结构及乳化稳定性的影响[J].食品工业科技,2022, 43(19):61-68.
- [18] ZHENG Y J, TIAN H L, LI Y, et al. Effects of carboxymethylation, hydroxypropylation and dual enzyme hydrolysis combination with heating on physicochemical and functional properties and antioxidant activity of coconut cake dietary fibre [J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127688.
- [19] 曹家玮,郭益孜,李艳,等.羧甲基化与接枝化改性对小米糠膳食纤维

- 纤维结构与理化性质的影响[J].食品研究与开发,2023,44(15): 43-49.
- [20] 闫宇轩,吴伟杰,陈惠,等.蜗牛酶改性金针菇不溶性膳食纤维工艺优化及其对理化性质的影响[J].食用菌学报,2024,31(5):64-76.
- [21] 田心怡.蒸汽爆破对米糠膳食纤维的影响及其在米线中的应用研究[D].天津:天津商业大学,2023.
- [22] 苏玉.蒸汽爆破-超微粉碎技术对米糠膳食纤维的改性及功能性质的研究[D].长沙:中南林业科技大学,2019.
- [23] 刘鸿铖,樊红秀,赵鑫,等.酶解-挤出复合法改性绿豆皮膳食纤维及其结构表征与理化性能[J].中国粮油学报,2023,38(9):80-88.
- [24] 刘映萍.复合酶法改性甘薯膳食纤维及产物功能特性研究[D].昆明:昆明医科大学,2021.
- [25] WANG Y, XIE Z, WU Q, et al. Preparation and characterization of carboxymethyl starch from cadmium-contaminated rice [J]. Food Chemistry, 2020, 308: 125674.
- [26] DONG R H, LIAO W, XIE J H, et al. Enrichment of yogurt with carrot soluble dietary fiber prepared by three physical modified treatments: Microstructure, rheology and storage stability [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 75: 102901.
- [27] 张海芳,李艳,韩育梅,等.酶法改性对马铃薯渣膳食纤维单糖组分及理化性质的影响[J].食品研究与开发,2020,41(1):60-66.
- [28] SHAIKH M, HAIDER S, ALI M T, et al. Physical, thermal, mechanical and barrier properties of pearl millet starch films as affected by levels of acetylation and hydroxypropylation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 124(4): 209-219.
- [29] ZHENG Y J, XU B F, SHI P Q, et al. The influences of acetylation, hydroxypropylation, enzymatic hydrolysis and crosslinking on improved adsorption capacities and *in vitro* hypoglycemic properties of millet bran dietary fibre [J]. Food Chemistry, 2021, 368(3): 130883.
- [30] YUN M Z, MEI A L, KIRAN T, et al. Modification of wheat bran insoluble dietary fiber with carboxymethylation, complex enzymatic hydrolysis and ultrafine comminution [J]. Food Chemistry, 2018, 297: 124983.
- [31] KANWAR P, YADAV R, YADAV B S. Cross-linking, carboxymethylation and hydroxypropylation treatment to sorghum dietary fiber: Effect on physicochemical, micro structural and thermal properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123638.
- [32] ZHANG F, YI W, CAO J, et al. Microstructure characteristics of tea seed dietary fibre and its effect on cholesterol, glucose and nitrite ion adsorption capacities *in vitro*: a comparison study among different modifications [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(4): 1781-1791.
- [33] MICHAEL H, ANGELIKA R, SABINE G, et al. Nitrate and nitrite in the diet: how to assess their benefit and risk for human health [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2015, 59(1): 106-128.
- [34] 崔潇文,袁茂翼,叶发银,等.蒸汽爆破预处理对番茄皮渣膳食纤维组成及理化特性的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(21):170-177.
- [35] ZHENG Y J, TIAN H L, LI Y, et al. Effects of carboxymethylation, hydroxypropylation and dual enzyme hydrolysis combination with heating on physicochemical and functional properties and antioxidant activity of coconut cake dietary fibre [J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127688.