

稻米及其副产品深加工技术研究进展

陈正行, 王韧, 王莉, 黄星, 罗小虎, 陈中伟

(江南大学 粮食发酵工艺与技术国家工程实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 综述了国内外碎米、米糠和稻壳等加工副产品综合利用领域的最新研究进展, 以期通过精深加工提高稻米资源的利用率和食用率, 增强我国粮食安全。

关键词: 大米蛋白质; 大米淀粉; 米糠; 发芽糙米; 稻壳; 深加工技术

中图分类号: TS 210 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)04-0355-10

Development in Deep Processing Technology of Rice and by-Products

CHEN Zheng-xing, WANG Ren, WANG Li, HUANG Xing, LUO Xiao-hu, CHEN Zhong-wei

(National Engineering Laboratory of Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The by-products of rice milling, such as the broken rice, rice bran, and rice husk etc., have not been fully utilized in China. In this manuscript, we reviewed the progress in the comprehensive utilization of rice milling by-products worldwide. This article may help people to improve the utilization and edible rates of the rice grain, and to enhance China's food security by the deep processing of rice.

Key words: rice protein, rice starch, rice bran, germinated brown rice, rice husk, deep processing technology

粮食是全世界各国的重要战略物资, 确保粮食安全是世界各国头等重要的发展战略。随着世界人口的迅速增长, 可用耕地日益减少, 环境资源破坏不断加剧, 粮食需求矛盾变得更加突出。因此, 提高粮食的深加工利用率就成为了国家粮食战略中的重要部分, 是国家中长期规划和“十二五”计划的重要议题。目前, 日美等国的粮食加工产值比为 3:1 以上, 其粮食产品加工程度都在 90% 以上, 而我国粮食加工产值比只有 0.5:1, 粮食产品加工程度也只有 20%~30%, 远远落后于日美等发达国家。稻米是世界上产量最大的谷物, 2011 年产量多达 7 亿 t, 其中我国年产量已达 2 亿 t, 居世界首位。

在我国, 稻米主要作为主食口粮资源, 而每年稻米加工所产生的 4000 万 t 稻壳、3000 多万 t 碎米、1400 多万 t 米糠等有价值的副产品尚未得到很好的开发利用。因此, 利用各种深加工技术提高稻米及其副产品的利用率, 使其增值, 变相节粮, 赶超发达国家水平, 成为了我国稻米加工产业亟需解决的瓶颈问题。目前, 国内外稻米深加工的主要方向包括大米淀粉、大米蛋白、米糠、发芽糙米和稻壳的高效、绿色增值深加工。

1 大米变性淀粉

淀粉是大米的主要成分, 其含量约为 80%。大

收稿日期: 2011-02-15

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项资金项目(200903043)。

作者简介: 陈正行(1960-), 男, 江苏无锡人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事粮食精深加工研究。

E-mail: zxchen2007@126.com

米淀粉是一种低过敏性淀粉,是现存谷物淀粉中颗粒最小的($3\sim 8\ \mu\text{m}$),颗粒度均一,表面光滑呈多角形,糊化后吸水快,质构柔滑似奶油,具有脂肪的口感,且容易涂抹开。此外,蜡质米淀粉还具有很好的冷冻—解冻稳定性,可防止冷冻过程中的脱水收缩。因此,大米淀粉被广泛运用于食品、医药、纺织、日化及造纸工业中。而通过物理、化学或酶法处理可以改变大米淀粉的性质,增加大米淀粉的某些功能性或引进新的特性,从而使其更符合工业应用的要求。目前研究最多的大米变性淀粉主要有抗性淀粉、多孔淀粉、慢速消化淀粉、新脂肪替代物等。

1.1 大米抗性淀粉

抗性淀粉是指不被健康人体小肠所吸收的淀粉及其降解产物的总称。抗性淀粉具有与膳食纤维类似的作用,无能量,具有预防糖尿病、保护肠道、改善血脂、控制体重等生理功能。抗性淀粉主要应用在中等水分和低水分食品中,颗粒抗性淀粉可提供比传统纤维更好的外观、质地和口感,改善食品的膨胀性和脆性。抗性淀粉主要是由直链淀粉老化形成的,因此可在高温湿热的条件下破坏淀粉颗粒的结构,使淀粉充分糊化,然后采取能使淀粉最大程度老化的措施来制备抗性淀粉。目前,制备大米抗性淀粉的方法主要有酸变性沸水浴法^[1]和压热处理法^[2]。

1.2 大米多孔淀粉

多孔淀粉是将天然淀粉经过酶解处理后,形成蜂窝状多孔性淀粉载体。多孔淀粉由于其表面具有很多伸向淀粉粒中心的小孔,淀粉颗粒中心是中空的,因而具有良好的吸附性能,可用作功能性物质的吸附载体。大米淀粉颗粒小,比表面积大,因此所制备的多孔淀粉比其它种类淀粉具有更强的吸附力。目前,大米多孔淀粉的制备方法有单一酶解或酶解与交联、酯化结合等方法。交联可提高多孔淀粉的机械强度和抗溶胀性,而酯化可提高多孔淀粉的疏水性,进而提高其吸附非极性和弱极性物质的能力。盛志佳等人^[3]采用 α -淀粉酶制备了粳米多孔淀粉,提高了粳米淀粉吸附液体的能力;金照等人^[4]采用 α -淀粉酶和糖化酶(酶配比为1:12)制备了大米多孔淀粉,其吸水率和吸油率分别是125.8%和163.2%;张甲奇^[5]通过三氯氧磷交联,复合酶水解,辛烯基琥珀酸酯化制备了交联酯化多

孔大米淀粉,并就其对次亚甲基蓝的吸附能力与交联多孔大米淀粉和多孔大米淀粉进行了比较。结果表明,交联酯化多孔大米淀粉的吸附能力最强,交联多孔大米淀粉次之,多孔大米淀粉最弱。

1.3 大米缓慢消化淀粉

缓慢消化淀粉是一种可以被酶缓慢并且完全降解的淀粉,它在人体小肠中的缓慢消化对人体健康非常有益,不但可以有效改善糖负荷做为糖尿病患者新食品,还能为运动员在运动过程中提供稳定持久的能量释放来保持耐力,因此越来越受人们的关注。目前,大米缓慢消化淀粉的制备主要有酶法和物理方法。陈磊^[6]分别采用普鲁兰酶脱支处理和热处理两种方法制备大米缓慢消化淀粉。结果表明:在最优条件下普鲁兰酶脱支处理获得的缓慢消化淀粉含量为50.1%,明显高于热处理制备的缓慢消化大米淀粉(含量为7.9%)。Zhang等人^[7]将蜡质大米淀粉沸水浴30 min,然后冷却至25℃,密封,在4℃贮藏24 h,然后在25℃贮藏24 h,这样交替贮藏7 d后,蜡质大米淀粉中的缓慢消化淀粉含量可达到51.62%。

1.4 大米淀粉脂肪替代物

淀粉脂肪替代物能够模拟脂肪的质构和口感,其机理在于内部直链淀粉和支链淀粉共同作用水合形成凝胶,凝胶的三维网络结构可以截留一部分水,被截留的水具有一定的流动性,在口腔的作用下能够产生类似于奶油般的润滑感和粘稠感。以大米淀粉为基质的脂肪替代物具有不同于其它淀粉原料的优良性质,这是因为大米粉颗粒小,与均质后的脂肪球大小接近,适于用作脂肪替代品,同时大米淀粉水合形成的体系,组织更为柔软、细腻,能够很好的模拟脂肪的口感。大米淀粉脂肪替代物主要包括修饰或改性的大米淀粉、超微粉体以及低DE值的麦芽糊精等。刘丽^[8]和Mun等人^[9]分别采用滚筒法硬脂酸酯化和4- α -葡聚糖转移酶制备大米淀粉脂肪替代物,并将产品应用于低脂蛋黄酱中;Limberger等人^[10]以碎米淀粉为原料,采用挤压和磷酸化的方法制备了脂肪替代物,并应用在香肠中;涂宗财等人^[11]用超高压均质和超微粉碎的方法制备了可用做脂肪替代物的纳米级大米淀粉;孙沛然等人^[12]则采用高温 α -淀粉酶酶解大米淀粉的方法制备了DE值为3左右的脂肪替代物。

2 大米蛋白改性技术

大米中的蛋白质含量约为8%,而利用早籼稻或碎米为原料生产淀粉糖的副产品——米渣中蛋白质含量高达50%(干基),是提取大米蛋白的优质原料。大米蛋白是一种优质蛋白,具体表现在以下三方面:1)大米蛋白的氨基酸组成合理,与WHO/FAO推荐的理想模式非常接近,其生物价为77,高于其它的粮食作物;2)大米蛋白是一种低过敏性蛋白,与其它粮食作物的蛋白质相比更为安全可靠,可用作开发婴幼儿食品的基料;3)大米分离蛋白具有调节血压^[13]、降低胆固醇^[14]、降低动脉粥样硬化^[15]等保健功能。目前大米蛋白已被开发成多种产品,如食品添加剂、营养补充剂、生物活性肽、可食用膜等。但是,由于占大米蛋白80%左右的谷蛋白具有高疏水性,导致大米蛋白的溶解性差,进而造成其乳化性、胶凝性、发泡性等功能特性不理想,限制了其在食品领域中的应用。因此,大米蛋白改性成为了目前研究的热点,通过改性可以提高大米蛋白的功能特性,从而拓展其在食品及其它领域中的应用。大米蛋白的改性方法有物理法、酶法和化学法。

2.1 大米蛋白物理改性

物理改性是指通过加热、冷冻、加压、磁场、电场、声场、超滤、低剂量辐射或添加小分子双亲物质等方法来改善蛋白质的功能特性,提高营养价值。物理法改性费用低,无毒副作用,对产品营养价值影响小,但目前采用物理法改性的相关报道比较少,改性效果也不显著。因此,物理方法常与酶法或化学法联合使用。郭建伟^[16]采用微波加热和湿法加热的方法制备米蛋白-麦芽糊精接枝物,结果表明,微波接枝反应的工艺条件明显优于湿法接枝反应。

2.2 大米蛋白酶法改性

大米蛋白酶法改性主要是指大米蛋白在蛋白酶的作用下发生特定的水解,如碱性蛋白酶^[17]、酸性蛋白酶^[18]、碱性蛋白酶和复合蛋白酶共同作用^[19],产生区别于母体蛋白的相对较小的分子,并伴有重要结构的重排,导致一些原来包埋在蛋白分子内部的疏水区暴露在溶剂中,从而产生新的营养

功能及功能特性的大米蛋白或各种生物活性肽。此外,转谷氨酰胺酶也是大米蛋白改性中常用的酶,该酶可催化蛋白质及肽键中谷氨酰胺残基的C2羧酰胺基和赖氨酸残基的E2氨基相连,形成谷氨酰基-赖氨酸共价键,从而赋予大米蛋白质特有的流变特性及口感。Renzetti等人^[20]利用转谷氨酰胺酶对糙米粉进行改性。结果表明,酶处理后谷蛋白发生聚合作用,形成更大的蛋白质聚合物,用改性后的糙米粉做的面包因为蛋白质之间具有更强的疏水作用,其结构性质也得到改善。目前酶法改性因反应速度快、条件温和、专一性强而受到广泛关注,但选择合适的酶及如何控制反应条件比较困难,而且常用的动物蛋白酶价格较贵。

2.3 大米蛋白化学改性

化学改性是通过化学手段在蛋白质中引入各种功能基团,利用蛋白质侧链基团的化学活性改善蛋白质的结构、静电荷和疏水性,从而改进蛋白质功能性质。大米蛋白化学改性主要集中在脱酰胺^[21]、酰基化^[22]、磷酸化^[22]、糖基化^[16, 23-24]改性方面。脱酰胺改性是通过羰基中的氧与氢离子发生质子化作用,导致氨释放。酰基化改性是指蛋白分子的亲核基团(如氨基)与酰化试剂相互作用,接入具有新功能基团的过程。磷酸化改性是指蛋白质分子引进亲水性的磷酸根基团,其改性效果与磷酸化试剂的选择有关。张凯^[22]采用酰基化和磷酸化两种方法对酶碱结合法提取的大米蛋白进行改性。结果表明:改性后的大米蛋白的乳化性、起泡性、吸油性和持水性等功能特性都有较好改善,只有起泡稳定性比未改性蛋白质稍差,磷酸化改性大米蛋白的各项理化性质均优于酰基化改性大米蛋白。糖基化改性是指蛋白质分子中氨基酸侧链的自由氨基和糖分子还原末端的羰基之间的羰氨反应,即美拉德反应。目前的研究结果表明:糖基化改性是一种效果不错的方法,这是因为糖链的引入,多羟基的亲水特性使蛋白质-糖接枝物的溶解性显著提高,因此糖基化改性正成为食品科学领域的一个研究热点。大米蛋白糖基化改性的方法有很多,其反应的大米蛋白有未酶解和有限水解的大米蛋白,其反应的糖有葡萄糖、乳糖、麦芽糖糊精、葡聚糖等,其加热方式有干法、湿法、微波加热等。化学法改性大米蛋白方法简单,通过选择合适的方式及反应条件就可以使大米蛋白的功能性质得到有效改善。

其缺点是有时会破坏蛋白质原有的营养功效,产生一些副反应,有的副反应甚至是有毒的,同时还必须考虑所使用化学试剂的毒性和残留问题。

3 米糠的综合利用

米糠是稻谷脱壳后依附在糙米上的表面层,由果皮、种皮、外胚乳及糊粉层组成。米糠是稻谷的精华所在,它虽然只占稻谷质量的6%~8%,但却含有稻谷中60%~70%的生理活性成分,包括丰富和优质的脂肪、蛋白质、多糖、维生素、矿物质等营养素和生育酚、生育三烯酚、谷维素、二十八碳烷醇、 α -硫辛酸、角鲨烯、神经酰胺等天然抗氧化剂和生理活性物质。米糠作为稻谷加工中重要的一类副产物,长期以来主要用作动物饲料,未对其进行充分利用,造成严重的资源浪费。米糠资源的综合利用是增加稻谷加工企业经济效益的有效手段,已经成为了近年来的研究热点,具体内容主要包括米糠油、米糠蛋白、米糠多糖、米糠膳食纤维等高附加值产品的开发。

3.1 米糠油

米糠油是一种营养丰富的植物油,其中饱和脂肪酸占15%~20%,不饱和脂肪酸含量达80%以上,亚油酸含量约38%,油酸含量约42%,符合国际卫生组织推荐的油酸和亚油酸的1:1.1的最佳比例。米糠油不仅脂肪酸组成完全、合理,而且还含有丰富的VE、谷维素、植物甾醇、角鲨烯等多种生理活性成分。这些物质可有效降低血液中低密度胆固醇浓度,使高密度胆固醇浓度上升,达到预防心血管疾病、调节血糖、改善动脉粥样硬化等功能。目前,米糠油的提取主要有压榨法^[25]、微波辅助法^[26]、浸提法^[27],其中以压榨法最为常用,但得到的米糠毛油含有较多杂质,仍需进一步的精炼。米糠油精炼主要包括脱胶、脱蜡、脱酸、脱色和脱臭等过程。Worasith等人^[28]利用改性高岭土对米糠油进行脱色,达到良好的脱色效果。De等人^[29]使用氢氧化钙对米糠毛油进行脱蜡、脱色处理,并对精炼后的米糠油进行色泽、过氧化值、不饱和脂肪酸值等测定,结果表明该方法效果良好。

3.2 米糠蛋白

米糠提取油脂后,得到脱脂米糠(米糠粕),它含有50%以上的膳食纤维、20%左右的蛋白质以及

10%左右的植酸钙,是开发其它高附加值产品的优质原料。米糠蛋白是一种公认的优质植物蛋白,必需氨基酸组成平衡合理,接近FAO/WHO的建议模式。米糠蛋白主要由清蛋白、球蛋白、醇溶蛋白和谷蛋白组成,这4种蛋白质的比例大致为37:36:5:22,与大豆蛋白接近,且具有低过敏性,是已知谷物蛋白中过敏性最低的蛋白质,可作为婴儿食品的主要蛋白原料。米糠蛋白经过酶改性,其溶解性显著增加,乳化性及稳定性也得到提高,可作为食品风味增强剂,应用于肉制品、快餐食品、焙烤制品、酱料以及其他调味品中。目前提取米糠蛋白主要采用碱法^[30]、酶法^[31]和物理法^[32]。碱法提取简单易行、工艺成本较低,提取较为完全,但碱法存在pH值高、制备的米糠蛋白容易变性和水解等缺点;酶法提取米糠蛋白反应条件较温和,蛋白提取率较高,且更多地保留了蛋白的营养价值,同时也避免碱法提取米糠蛋白所带来的负面效应,但与碱法相比,其工艺成本提高;物理法提取米糠蛋白具有提取效率低,设备投资较高等缺点。

3.3 米糠膳食纤维

膳食纤维是指不被人体消化的碳水化合物的总称,能够平衡人体营养、调节机体功能,与传统的六大营养素并列为第七大营养素。米糠膳食纤维具有膳食纤维的独特生理功能和营养保健作用。因此,研制开发米糠膳食纤维食品具有良好的市场潜力。目前,米糠膳食纤维被添加在焙烤食品、乳制品、肉制品、饮料、早餐和休闲食品中,用来改善食品的质构、口感和营养。此外,Wan等人^[38]利用鱼油微胶囊技术对可溶性膳食纤维进行包埋,并将该产品制成冲剂、咀嚼片等,这样不仅方便食用也更有利于人体吸收。米糠膳食纤维的提取制备方法主要有粗分离法^[39]、化学分离法^[40]和酶分离法^[41]等。粗分离法的主要特点是仅提取出原料中的可溶性膳食纤维,而未涉及到含量较多的不溶性膳食纤维。化学法的提取条件较剧烈、产品色泽深、碱味浓,而且对膳食纤维中的半纤维素有一定程度的破坏。

3.4 米糠多糖

米糠多糖主要存在于稻谷颖果皮层里,与纤维素、半纤维素等成分复杂结合。它是一种结构复杂的杂聚糖,不同于淀粉多糖,米糠多糖主要由木糖、甘露糖、鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖和葡萄糖等组

成。目前,米糠多糖的提取工艺国内外已有很多研究,主要包括热水提取法^[33]、微波辅助^[34]、超声波^[35]和酶法^[36]等。采用不同的提取工艺可以得到不同的米糠多糖,如RBS、RBF-P、RBF-PM、MDP、RON、MGEN-3等。米糠多糖粗品中杂质含量较高,要得到均一多糖还需要采用分级沉淀、透析、超滤、电泳、色谱等技术进一步的分离、纯化。经过多年的研究,米糠多糖的生理功能特性已被逐渐认识,它具有增强免疫活性、抗肿瘤、降血糖、降血脂、抗辐射、抗氧化和清除自由基等功能,因此被作为功能性食品配料和营养强化剂而广泛应用于食品、医药等行业中。此外,米糠多糖改性也是近年来研究的一个新思路,因为通过改性可以产生新的或提高原有的生理活性。王莉等人^[37]利用硫酸酯化对米糠多糖改性,得到的改性米糠多糖具有很好的抗肿瘤活性。

4 发芽糙米

稻谷中60%~70%的生理活性成分集中在米糠中,但由于人们通常食用精白米,因此,稻谷中的绝大部分生理活性成分不能进入人们膳食当中。糙米因保留了生理活性成分丰富的米糠,所以其营养价值远高于精白米。但是糙米一直未能成为人类主食,其所含的营养成分也未得到充分的开发利用,这主要是因为:糙米中含有较高的粗纤维,糠层和蜡质层,在烹炊过程中会阻止水分进入淀粉粒,膨胀性和吸水性较差,从而导致淀粉的糊化温度较高,所需炊煮时间较长,咀嚼困难;糙米在烹制过程中含有糠味,且食用时有“渣感”,摄入以后消化吸收性也较差;糙米中所含的植酸具有抗营养性,易与钙、铁、镁等矿物质结合,从而大大降低了矿物质的生物利用率。

糙米发芽后,淀粉被降解成糖类,因此增加了香甜味,解决了糙米的不可口性问题,同时糙米中的生理活性成分,如膳食纤维、总酚酸、维生素、还原糖、氨基酸、微量元素和 γ -氨基丁酸(GABA)都较未发芽之前显著增加^[42],尤其是神经递质GABA,它具有降血压、改善脑机能、精神安定、促进长期记忆、促进生长激素分泌、肾功能活化、肝功能活化、美容、醒酒等卓越的生理功能^[43]。因此,通过发芽工艺提高糙米的利用价值,不仅能提高稻米资源

的利用效率,而且还能改善人们的营养膳食水平。据统计,市场上发芽糙米的价格较普通大米高约10倍。

糙米通过发芽来富集GABA一直是研究的热点。Moongnarm等人^[44]比较了发芽糙米、发芽大米与未发芽前的生理活性物质的含量,发现发芽后GABA的含量明显增大。Komatsuzaki等人^[45]利用气调和水浸泡结合的方法,使得糙米中的GABA由10.1 mg/100 g增加至24.9 mg/100 g,加热杀菌后GABA的质量分数并未损失。江湖等人^[46]优化的糙米发芽工艺条件为:浸泡时间9.5 h、浸泡温度28℃、培养时间16.7 h和培养温度36℃;在此工艺条件下培养的发芽糙米,其GABA质量分数提高了4倍(34 mg/100 g),而影响营养吸收的植酸含量却降低了。除了单纯发芽工艺外,利用特殊培养液来生产富含微量元素的发芽糙米,也受到了广大学者的重视。郑艺梅^[47]和江湖^[48]分别采用含三氯化铬和硫酸亚铁的浸泡液来培养发芽糙米,从而得到富含铬和铁的发芽糙米。这种发芽糙米可为某种微量元素缺失的居民提供一种可靠的膳食补充,充分发挥糙米作为主食的优势。

发芽糙米作为主食的商品化始于日本,早在1999年,由日本农林水产省食品综合研究所和日本农林省中国农业实验场等共同研制的发芽糙米就已在日本产业商品化。2002年日本佐竹公司分别建成了日产20 t和80 t的干式发芽糙米成套加工设备。2003年Hiromichi等^[49]利用发芽工艺发明一种易于烹食而且货架期长的主食发芽糙米,通过烹制干燥,糙米的水分质量分数可在10%~18%,糊化率可达5%~50%。我国发芽糙米的产业化实施较为缓慢。2006年湖南胜达农业科技开发公司引进瑞士布勒全套先进的大米加工生产线,可以年生产高GABA发芽糙米3万t。除主食商品外,发芽糙米已被开发成多种饮料制品。黄迪芳^[50]利用富含GABA的发芽糙米进行酶解处理,制备出GABA质量分数高于普通糙米饮料4倍的米饮料。日本以发芽糙米为原料,制成酒精体积分数在17%以上,香味醇厚,氨基酸和酸度较高的清淡爽快型清酒和有独特风味的蒸馏酒。此外,发芽糙米还可作为制作休闲食品的原料,如米饼、寿司、米粉、面包和粽子等。吴凤凤等人^[51]利用发芽糙米色泽上的优势与粽子制作工艺相结合,既掩盖了糙米的糠

味,又节约了粽子上色的成本,制作成了色泽诱人、成本低廉且营养价值高的发芽糙米粽。

5 稻壳的综合利用

稻壳是稻谷加工的主要副产品,约占稻谷籽粒质量的20%。稻壳富含纤维素、半纤维素、木质素和二氧化硅,但是蛋白质、脂肪和维生素等营养成分的含量极低,且其表面坚硬耐腐,难以被动物消化和被微生物降解,因此既不适合用作饲料也不适用于直接掩埋还田处理。同时,稻壳的自然堆积密度小($112\sim 144\text{ kg/m}^3$)^[52],不利于运输和存放,处理不当(例如野外焚烧)还会造成严重的环境污染。针对上述情况,国内外专家学者就稻壳资源的综合开发利用进行了广泛而深入的研究,在取得了大量研究成果的同时,也随之诞生了许多新的产业模式。

5.1 稻壳发电

稻壳的可燃成分达70%以上,发热量为 $12\,560\sim 14\,600\text{ kJ/kg}$,约为标准煤的一半^[53]。与常规能源相比,稻壳是一种廉价的生物质燃料,利用稻壳燃烧所产生的热量进行发电不但可以提高企业的经济效益,还可以有效地解决环境污染问题。目前大米加工企业常用的稻壳发电技术可以分为直接燃烧发电和气化发电两种。

直接燃烧发电技术是将稻壳直接送到锅炉中燃料,产生过热蒸汽推动蒸汽轮机做功,从而带动发电机产生电能。通常情况下,燃烧1 kg稻壳可以产生 $2.4\sim 2.7\text{ kg}$ 的蒸汽, $2\sim 3\text{ kg}$ 稻壳可发电 $1\text{ kW}\cdot\text{h}$ ^[54]。目前,具有代表性的锅炉炉型有丹麦BWE公司的水冷振动炉排炉和Foster wheler公司的循环流化床锅炉,主要适用于建设大型生物质发电项目,优点是规模大,效率高,尤其在实现热电联产时,系统综合效率最高甚至可达80%以上;缺点是投资高、不适于小规模大米加工企业使用。1990年,我国首个利用稻壳直接燃烧技术发电并上网的发电厂在湖南岳阳建成,装机容量为1.5 MW。进入21世纪后,我国政府对生物质能源的利用极为重视,相应法律的实施以及配套措施的出台大大加快了我国生物质发电的进程。江粮集团金佳谷物、佳木斯益海、北大荒等大中型稻谷加工企业纷纷建设稻壳直燃发电项目,炉型主要采用丹麦BWE公

司的水冷振动炉排炉或国内锅炉厂家开发的类似锅炉,装机容量扩大到6 MW,部分达到12 MW^[55]。

气化发电技术的基本原理是在一定的热力学条件下将稻壳中的碳氢化合物转化为含有一氧化碳、氢气等气体的可燃气体,可燃气体经除尘、除焦净化后进入燃气轮机或内燃机的燃烧室燃烧从而驱动发电机发电,或者在锅炉内燃烧产生高温高压蒸汽从而驱动蒸汽轮机发电^[56]。常用的气化炉有固定床气化炉和流化床气化炉两种。固定床是一种传统的气化反应炉,结构简单,坚固耐用,启动时加热比较缓慢,需较长时间才能达到反应温度,并且床内温度不均匀,气化产物主要是低热值可燃气体。固定床气化炉多应用于中小企业的自备发电机组,单台装机功率小于200 kW。流化床气化炉是一种先进的气化反应炉,结构较复杂,安装后不易移动,比固定床气化炉的容量要大,加热迅速,床温均匀,具有良好的混合特性和较高的气固反应速率,多用于大中型企业的自备电站或小型上网电站,单台装机功率可以达到800 kW^[57]。与直接燃烧发电相比,气化发电的主要优点是投资少,建设周期短,在小规模利用时可以实现高效运行,因此发展迅速。我国的科研机构在20世纪60年代初就开始对稻壳气化发电进行研究,研制出样机后进行了初步推广,还曾经出口到发展中国家,后因系统热效率低下等问题一度被放弃。1987年,气化发电重新受到关注,并被列为国家科技部“七五”重点攻关项目。经过20多年的发展,我国的气化发电技术取得了长足的进步,但与欧美发达国家相比还有较大的差距。目前国内主要采用以空气为气化剂的常压固定床气化技术,与欧美先进的循环流化床气化技术相比,该技术具有燃气热值低且质量不稳定、设备使用寿命短、燃气净化处理技术落后等缺点。近年来,生物质整体气化联合循环发电技术(BIGCC)逐步成为欧美发达国家的研究热点^[58],由于高压气化技术和燃气高温净化技术的使用,该系统的发电效率可以高达40%。

5.2 制备白炭黑

白炭黑,化学名称为水合二氧化硅,是一种高度分散的白色无定型粉末,具有质轻、多孔性、化学稳定性好、耐高温、不燃烧和电绝缘性好等特点,是一种重要的无机精细化工原料,主要作为补强剂和

填充剂用于橡胶行业,此外在塑料、造纸、农药、油漆、制药等多个领域也有着广泛的用途。稻壳灰是稻壳发电的残留物,一般占稻壳质量的20%,主要成分为二氧化硅,比例高达60%~95%,其余为碳,根据稻壳燃烧的程度不同,其含碳量也不同^[59]。稻壳灰中的二氧化硅主要以非晶态的形式存在,同时其他矿物杂质很少,尤其是放射性元素U和Th的含量特别低,是制备白炭黑的理想原料。目前研究最多的是传统沉淀法,即首先将稻壳灰与碱液反应制备水玻璃,然后再酸化,经沉淀、洗涤、干燥后得白炭黑产品。丁开宇等人^[60]的研究表明影响二氧化硅溶出率及水玻璃模数的主要因素是碱液浓度、反应时间、搅拌转速和料液比;螯合剂的添加既可以与水玻璃中的杂质金属离子反应生成可溶性的大分子络合物从而提高白炭黑的纯度,还可以调节二氧化硅粒子周围的双电层从而减小粒子的粒径。李晓瑄等人^[61]用1.5 mol/L NaOH溶液碱熔稻壳灰,随后采用10%硫酸溶液作沉淀剂,制备了多孔结构的稻壳基白炭黑,铁、铜、锰等重金属离子杂质含量极低,二氧化硅纯度可以达到99.8%以上。目前,稻壳灰制备白炭黑项目的最先进技术集中在美国农机系统公司,但其生产工艺对稻壳灰原材料的质量要求很高,只有特定的锅炉才能满足,限制了该技术的推广应用。国内,佳木斯益海的稻壳发电项目配备了白炭黑生产线,获得了一定的经济效益,但其产品属中端产品,尚达不到国际要求。

参考文献(References):

- [1] 阮少兰,刘亚伟. 大米抗性淀粉制备工艺条件优化的研究[J]. 河南工业大学学报, 2006, 27(6): 43-47.
RUAN Shao-lan, LIU Ya-wei. The optimization of the preparation techniques of rice resistant starch[J]. *Journal of Henan University of Technology*, 2006, 27(6): 43-47. (in Chinese)
- [2] 李翠莲,方北曙,黄小玲. 大米抗性淀粉压热处理制备工艺的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(5): 30-34.
LI Cui-lian, FANG Bei-shu, HUANG Xiao-ling. Preparation of rice resistant starch by pressure-heating treatment[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(5): 30-34. (in Chinese)
- [3] 盛志佳,林亲禄,肖华西. 籼米多孔淀粉的研制[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(4): 4-8.
SHENG Zhi-jia, LIN Qing-lu, XIAO Hua-xi. Preparation of milled long-grain nonglutinous rice porous starch[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2011, 19(4): 4-8. (in Chinese)
- [4] 金照,石晓华,周彩荣,等. 多孔淀粉制备工艺优化[J]. 现代化工, 2011, 31(5): 49-43.
JIN Zhao, SHI Xiao-hua, ZHOU Cai-rong, et al. Process optimization of preparation of porous starch[J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(5): 49-43. (in Chinese)
- [5] 张甲奇. 交联酯化多孔大米淀粉的制备、性质及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- [6] 陈磊. 大米缓慢消化淀粉的制备[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.

5.3 其他应用

随着稻壳资源的深度开发,其应用领域也不断扩大。利用稻壳灰中的硅可以合成沸石、多孔或介孔材料用于吸附重金属、染料等^[62];利用稻壳为原料合成的碳化硅陶瓷,具有硬度高、耐高温、耐冲刷、耐腐蚀等诸多优点,在石油、化工、机械、航天等领域得到广泛应用^[63-64];稻壳在炭化炉中经控制燃烧条件处理可以制得碳化稻壳,碳化稻壳具有良好的吸热特性和绝缘特性,因此可以大量应用在冶金和铸造业中^[65];在建筑业中,稻壳灰还被用来生产水泥和混凝土,提高其强度和耐用性^[66]。此外,稻壳中含有丰富的半纤维素、纤维素、木质素等有机物,将这些有机组分进行转化与利用,可以制备出各种高附加值的产品,例如利用稻壳中的纤维素制备葡萄糖、燃料乙醇^[67],利用半纤维素制备糠醛、木糖和低聚木糖^[68]。

6 展望

大力发展和推广稻米及其副产品深加工技术的意义在于:1) 延长水稻产业链,大幅度提高稻米的附加值;2) 充分利用资源,补充优质食用油、蛋白、淀粉等产品的短缺;3) 节能减排,资源再生,变废为宝。通过高科技手段把每粒水稻完全“吃干榨尽”,最大限度地开发稻米资源的利用价值,不仅能减少环境污染,带来巨大的经济效益,还对中国稻米加工业的发展和国家粮食安全战略的实施有着十分重大的意义。

- [7] ZHANG L L, HU X T, XU X M, et al. Slowly digestible starch prepared from rice starches by temperature-cycled retrogradation[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(3): 970—974.
- [8] 刘丽. 滚筒法硬脂酸大米淀粉的制备、性质及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- [9] MUNA S, KIMA Y L, KANG C G, et al. Development of reduced-fat mayonnaise using 4 α GTase-modified rice starch and xanthan gum[J]. *Int J Biol Macromol*, 2009, 44: 400—407.
- [10] LIMBERGER V M, BRUM F B, PATIAS L D, et al. Modified broken rice starch as fat substitute in sausages[J]. *Ciencia E Tecnologia De Alimentos*, 2011, 31(3): 789—792.
- [11] 涂宗财, 任维, 刘成梅, 等. 纳米级大米淀粉的制备及性[J]. 农业工程学报, 2008, 24(1): 250—254.
TU Zong-cai, REN Wei, LIU Cheng-mei, et al. Preparation and properties of nanometer rice starch[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(1): 250—254. (in Chinese)
- [12] 孙沛然, 易翠平. 淀粉酶酶解大米淀粉制备低 DE 值脂肪替代物[J]. 食品机械, 2011, 27(2): 133—138.
SUN Pei-ran, YI Cui-ping. Preparation of low DE fat substitute by amylases on rice starch[J]. *Food & Machinery*, 2011, 27(2): 133—138. (in Chinese)
- [13] RONIS M J, DAHL C, BADGER T M. Effects of a rice protein isolate (RPI) diet on CYP4A and CYP2C expression in rat kidney at weaning may alter arachidonic acid metabolism in favor of anti-hypertensive products[J]. *Faseb J*, 2004, 18(5): A870.
- [14] YANG L, CHEN J H, XU T, et al. Rice protein extracted by different methods affects cholesterol metabolism in rats due to its lower digestibility[J]. *Int J Biol Macromol*, 2011, 12(11): 7594—7608.
- [15] NAGARAJAN S, STEWART B W, FERGUSON M E, et al. Rice protein isolates (RPI) inhibit the onset of atherogenesis in a genetically pre-disposed hypercholesterolemic mouse model[J]. *Faseb J*, 2006, 20(5): A1000.
- [16] 郭建伟. 大米蛋白-麦芽糊精接枝物制备及功能性质研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2010.
- [17] 刘骥, 唐俊妮. 大米浓缩蛋白酶法改性与功能性质评价[J]. 食品工业科技, 2011, 8: 206—209.
LIU Ji, TANG Jun-ni. Enzymatic modification of rice protein concentrate and functional properties of the hydrolysates[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 8: 206—209. (in Chinese)
- [18] 葛娜, 易翠萍, 姚惠源. 酸性蛋白酶提取大米水解蛋白的研究[J]. 食品与机械, 2006, 21(1): 53—58.
GE Na, YI Cui-ping, YAO Hui-yuan. Study on the extraction method of rice protein hydrolysate with acidic protease[J]. *Food & Machinery*, 2006, 21(1): 53—58. (in Chinese)
- [19] 王章存, 刘卫东, 王雷. 大米水解蛋白的物化性质研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(5): 13—15.
WANG Zhang-cun, LIU Wei-dong, WANG Lei. Physicochemical properties of hydrolyzed rice protein[J]. *Food & Machinery*, 2006, 22(5): 13—15. (in Chinese)
- [20] RENZETTI S, BEHR J, VOGEL R F, et al. Transglutaminase treatment of brown rice flour: a chromatographic, electrophoretic and spectroscopic study of protein modifications[J]. *Food Chem*, 2012, 131: 1076—1085.
- [21] LI X H, LIU Y L, YI C P, et al. Microstructure and rheological properties of mixtures of acid-deamidated rice protein and dextran[J]. *J Cereal Sci*, 2010, 51(1): 7—12.
- [22] 张凯. 大米蛋白提取工艺优化、改性及理化性质的研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
- [23] 华静娴. 米蛋白-葡聚糖微波加热接枝耦联反应的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [24] LI Y, LU F, LUO C R, et al. Functional properties of the Maillard reaction products of rice protein with sugar[J]. *Food Chem*, 2009, 117: 69—74.
- [25] 王高林, 马传国, 王德志. 米糠油生产应用技术[J]. 中国油脂, 2008, 3: 17—21.
WANG Gao-lin, MA Chuan-guo, WANG De-zhi. Production and application of rice bran oil[J]. *China Oils and Fats*, 2008, 3: 17—21.
- [26] TERIGAR B G, BALASUBRAMANIAN S, SABLIOV C M, et al. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale[J]. *J Food Eng*, 2011, 104(2): 208—217.
- [27] 赵旭, 董殿文, 林琳, 等. 米糠油的功能特性及膨化浸出工艺[J]. 农业科技与装备, 2010, 3: 38—40.
ZHAO Xu, DONG Dian-wen, LIN Lin, et al. On the functional characteristics of rice bran oil and its extraction techniques[J]. *Agricultural Science & Technology and Equipment*, 2010, 3: 38—40. (in Chinese)

- [28] WORASITH N, GOODMAN B A, JEYASHOKE N, et al. Decolorization of rice bran oil using modified kaolin[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2011, 88(12): 2005—2014.
- [29] DE B K, PATEL J D. Refining of rice bran oil by neutralization with calcium hydroxide[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2011, 113(9): 1161—1167.
- [30] APINUNJARUPONG S, LAPNIRUN S, THEERAKULKAIT C. Preparation and some functional properties of rice bran protein concentrate at different degree of hydrolysis using bromelain and alkaline extraction[J]. *Prep Biochem Biotech*, 2009, 39(2): 183—193.
- [31] FABIAN C, JU Y H. A review on rice bran protein: Its properties and extraction methods[J]. *Crit Rev Food Sci*, 2011, 51(9): 816—827.
- [32] KHAN S H, BUTT M S, SHARIF M K, et al. Functional properties of protein isolates extracted from stabilized rice bran by microwave, dry heat, and parboiling[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(6): 2416—2420.
- [33] ZHA X Q, LUO J P, ZHANG L, et al. Antioxidant properties of different polysaccharides extracted with water and sodium hydroxide from rice bran[J]. *Food Sci Biotechnol*, 2009, 18(2): 449—455.
- [34] 王莉, 陈正行, 张潇艳. 微波辅助提取米糠多糖的工艺[J]. 江苏大学学报:自然科学版, 2007, 3: 193—196.
WANG Li, CHEN Zheng-xing, ZHANG Xiao-yan. Microwave-assisted technology for extracting rice bran polysaccharide [J]. *Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2007, 3: 193—196.
- [35] 陈正行. 米糠多糖超声波提取方法[J]. 技术与市场, 2008, 9: 16.
CHEN Zheng-xing. Microwave-assisted technology for extracting rice bran polysaccharide[J]. *Technology & Market*, 2008, 9: 16.
- [36] KIM H Y, KIM J H, YANG S B, et al. A polysaccharide extracted from rice bran fermented with *lentinus edodes* enhances natural killer cell activity and exhibits anticancer effects[J]. *J Med Food*, 2007, 10(1): 25—31.
- [37] WANG L, HUANG H Y, WEI Y Y, et al. Characterization and anti-tumor activities of sulfated polysaccharide srbps2a obtained from defatted rice bran[J]. *Int J Biol Macromol*, 2009, 45(4): 427—431.
- [38] WAN Y T, BANKSTON J D, BECHTEL P J, et al. Microencapsulation of menhaden fish oil containing soluble rice bran fiber using spray drying technology[J]. *J Food Sci*, 2011, 76(4): 348—356.
- [39] CHOI Y S, CHOI J H, HAN D J, et al. Effects of rice bran fiber on heat-induced gel prepared with pork salt-soluble meat proteins in model system[J]. *Meat Sci*, 2011, 88(1): 59—66.
- [40] SALEHIFAR M, FADAEI V. Comparison of some functional properties and chemical constituents of dietary fibers of Iranian rice bran extracted by chemical and enzymatic methods[J]. *Afr J Biotechnol*, 2011, 10(80): 18528—18531.
- [41] 许晖, 孙兰萍, 张斌. 酶解法制备米糠膳食纤维[J]. 中国粮油学报, 2007, 4: 117—120.
Xu Hui, Sun Lan-ping, Zhang Bin. Preparation of dietary fiber from rice bran by enzymatic hydrolysis[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2007, 4: 117—120.
- [42] VELUPPILLAI S, NITHYANANTHARAJAH K, VASANTHARUBA S, et al. Biochemical changes associated with germinating rice grains and germination improvement[J]. *Rice Sci*, 2009, 16(3): 240—242.
- [43] WU F, YANG N, CHEN H, et al. Effect of germination on flavor volatiles of cooked brown rice[J]. *Cereal Chem J*, 2011, 88(5): 497—503.
- [44] MOONGNGARM A, SAETUNG N. Comparison of chemical compositions and bioactive compounds of germinated rough rice and brown rice[J]. *Food Chem*, 2010, 122(3): 782—788.
- [45] KOMATSUZAKI N, TSUKAHARA K, TOYOSHIMA H, et al. Effect of soaking and gaseous treatment on GABA content in germinated brown rice[J]. *J Food Eng*, 2007, 78(2): 556—560.
- [46] 江湖, 付金衡, 余勃, 等. 富含 γ -氨基丁酸发芽糙米生产工艺的研究[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(8): 106—110.
JIANG Hu, FU Jin-heng, YU Bo, et al. Study on production process of the γ -aminobutyric acid enriched germinated brown rice[J]. *Food Research and Development*, 2009, 30(8): 106—110. (in Chinese)
- [47] 郑艺梅, 郑琳, 魏晓燕, 等. 富铬发芽糙米的研制[J]. 粮食与饲料工业, 2004, 8: 9—10.
ZHENG Yi-mei, ZHENG Lin, WEI Xiao-yan, et al. Study on the chromium-enriched sprouted brown rice[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2004, 8: 9—10 (in Chinese).

- [48] 江湖, 付金衡, 苏虎, 等. 富铁发芽糙米生产工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(26): 12703—12704.
JIANG Hu, Fu Jing-hen, Su Hu, et al. Study on the production process of iron-enriched germinated brown rice[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(26): 12703—12704. (in Chinese)
- [49] Aoto H, Sugino T, Shinmura H, et al. Germinated brown rice[P]. Google Patents, 2003-10-07.
- [50] 黄迪芳. 糙米萌发工艺及发芽糙米功能饮料的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2005.
- [51] 吴凤凤, 徐学明, 杨娜, 等. 一种糙米或发芽糙米粽子及其加工方法[P]. 中国专利: 201010182473. X, 2010-05-21.
- [52] 刘晓军. 稻壳的开发利用[J]. 农产品加工, 2007, 5: 14—15.
LIU Xiao-jun. The development and utilization of rice husk[J]. *Products Processing*, 2007, 5: 14—15.
- [53] 王圣保, 杨立新. 我国稻壳生物质能源发电技术应用与产业发展规划研究[J]. 农机化研究, 2011, 9: 10—14.
WANG Sheng-bao, YANG Li-xin. Research on the application of power generation technology with rice husk bmf and the planning of industrial development in China[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2011, 9: 10—14. (in Chinese)
- [54] 田娟娟, 王哲, 王丹. 稻壳综合利用研究进展与经济效益对比分析[J]. 粮油加工, 2010, 12: 147—149.
TIAN Juan-juan, WANG Zhe, WANG Dan. Comprehensive utilization of rice hull research progress and economic benefit comparative analysis[J]. *Cereals and Oils Processing*, 2010, 12: 147—149. (in Chinese)
- [55] WU C Z, YIN X L, YUAN Z H, et al. The development of bioenergy technology in China[J]. *Energy*, 2010, 35(11): 4445—4450.
- [56] BRIDGWATER T. Biomass for energy[J]. *J Sci Food Agr*, 2006, 86(12): 1755—1768.
- [57] 刘化. 大米加工企业稻壳发电发展现状[J]. 粮食与饲料工业, 2010, 2: 1—3.
LIU Hua. Rice husk power generation status of rice processing enterprises[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2010, 2: 1—3. (in Chinese)
- [58] TSAKOMAKAS N G, PILAVACHI P A, POLYZAKIS A L. An economic comparison assessment of lignite and biomass igcc power plants[J]. *Appl Therm Eng*, 2012, 38: 26—30.
- [59] 安冬敏. 稻壳生物质资源的综合利用[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [60] 丁开宇, 张彦军, 刘成梅, 等. 稻壳灰制备高纯度白炭黑联产水玻璃影响因素研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 5: 1—6.
DING Kai-yu, ZHANG Yan-jun, LIU Cheng-mei, et al. Influencing factors for preparation of high purity silica with joint production of sodium silicate from rice husk ash[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2009, 5: 1—6. (in Chinese)
- [61] 李晓瑄, 陈正行, 周蕴宇. 高纯度多孔稻壳基白炭黑的制备及性质[J]. 粮食加工, 2010, 1: 51—53.
LI Xiao-xuan, CHEN Zheng-xing, ZHOU Yun-yu. Synthesis and properties of high purity porous silica white from rice husk ash[J]. *Grain Processing*, 2010, 1: 51—53. (in Chinese)
- [62] ALI I O, HASSAN A M, SHAABAN S M, et al. Synthesis and characterization of zsm-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 83: 38—44.
- [63] CHIEW Y L, CHEONG K Y. A review on the synthesis of sic from plant-based biomasses[J]. *Mater Sci Eng: B*, 2011, 176(13): 951—964.
- [64] DUGARJAV T, YAMAGUCHI T, SHIBATA K, et al. Friction and wear properties of rice husk ceramics under dry condition[J]. *J Mech Sci Technol*, 2010, 24(1): 85—88.
- [65] 陈伯平. 稻米加工副产品综合利用[J]. 粮食加工, 2010, 5: 50—51.
CHEN Bo-ping. Comprehensive utilization of by-products of rice processing[J]. *Grain Processing*, 2010, 5: 50—51. (in Chinese)
- [66] ISMAIL M S., WALIUDDIN A M. Effect of rice husk ash on high strength concrete[J]. *Constr Build Mater*, 1996, 10(7): 521—526.
- [67] ABBAS A, ANSUMALI S. Global potential of rice husk as a renewable feedstock for ethanol biofuel production[J]. *Bioenerg Res*, 2010, 3(4): 328—334.
- [68] ZHANG H, ZHAO X, DING X, et al. A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk[J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(4): 1263—1267.