

玉米淀粉的挤压研究

——淀粉在挤压过程中降解机理的研究(Ⅱ_b)

汤 坚 丁霄霖

(食品科学与工程系)

摘要 利用 Sephadex G-200 凝胶过滤层析,碘吸附值,碘络合物吸收光谱,X-射线衍射光谱等方法对挤压淀粉进行了研究。结果表明,玉米淀粉在挤压过程中,其直链级分未发生显著变化,支链级分的降解位置位于其分子内部,挤压施加于淀粉聚合物的剪应力是挤压淀粉中直链淀粉脂肪络合物的V型结构向E型结构转换的根本原因。依据淀粉的聚集态结构,从理论上阐述了淀粉在挤压过程中降解的力化学过程,并提出淀粉降解可能为自由基过程的机理。

关键词 玉米淀粉;挤压蒸煮;力化学降解

挤压蒸煮技术广泛地应用于制造谷物小吃食品,在挤压谷物食品的原料中,一般都有很高含量的淀粉。淀粉在挤压过程中的变化直接影响到小吃食品的质构^[1],碳水化合物在体内的消化程度^[2],所制造的挤压食品在贮存过程中的变化^[3]等方面的性质,引起了许多研究工作者的兴趣并进行了广泛地研究,如淀粉微结构的变化^[3],分子的变化^[4~9],流变性质的变化^[10~11]等等。许多研究结果表明,淀粉在挤压过程中大分子结构的变化是其它性质变化的基础,一般认为玉米淀粉或其它支链淀粉含量较高的淀粉在挤压过程中的降解,发生在支链级分的几率显著地高于直链级分,挤压对支链淀粉的降解具有类似于普鲁兰酶的作用^[6,9]。但是淀粉在挤压过程中是如何降解的,其与大分子的结构,聚集态结构的关系如何,对于这些问题都没有进行深入地研究,纵使从唯象的角度出发,也未见文献报道。随着挤压技术在生物聚合物加工上的广泛应用,例如利用挤压法生产水溶性食用纤维,挤压纤维素用于发酵工业等,愈来愈需要在分子水平上对生物聚合物在挤压过程中的变化进行研究。

作者将利用力化学反应的一般规律和一些唯象方法,力图在分子水平上对玉米淀粉在挤压过程中的变化以及降解机理进行探讨。

收稿日期:1993-11-12

1 实验方法与仪器

1.1 药品

Sephadex G-200 由 Pharmacia 公司生产。其余药品均为分析纯。

1.2 样品

分析用淀粉样品以及挤压样品的制备见参考文献[8]。

1.3 葡聚糖凝胶 Sephadex G-200 过滤层析

挤压和未经挤压的淀粉样品的普鲁兰酶水解见参考文献[9]。取普鲁兰酶水解液 2~3ml, 上柱, 柱长 76cm, 直径 1.6cm, 用 0.2mol/L pH7.3 磷酸盐缓冲液洗脱, 自动部分收集器收集, 苯酚硫酸法测定每根收集管中总碳水化合物量。以收集的级份为横坐标, 每根收集管中碳水化合物量为纵坐标, 绘制洗脱场。

1.4 碘吸附值的测定

按文献^[12]提供的方法进行测定, 结果表为碘吸附值, 以下式计算:

$$\text{碘吸附值}(\%) = \frac{\text{结合碘的毫克数}}{\text{样品重量毫克数(绝干)}} \times 100$$

1.5 挤压和未经挤压淀粉样品的粉末 X-衍射

仪器 D/max- III B 型自动 X-衍射分析仪。

制样 粉末压片法。

1.6 可见区的淀粉碘络合物吸收光谱

仪器 岛津 UV-250 紫外分光光度仪。

样品制备 取相当量的淀粉溶解于去离子水中, 用苯酚硫酸法测定其中总碳水化合物的量, 然后将待测样品溶液, 用去离子水稀释, 统一到每毫升待测样品溶液中含有 $60\mu\text{g}$ 的总碳水化合物量, 取此溶液 10ml, 加入 0.1mol/L 盐酸 0.1ml, KI-I(3:1)溶液 0.3ml 在 400~720nm 波长范围内进行扫描。

2 结果和讨论

2.1 挤压对玉米淀粉直链部分的影响

图 1~4 是挤压和未经挤压淀粉经普鲁兰酶脱支后 Sephadex G-200 典型层析图, 对于多糖 G-200 全排阻分子量为 2×10^5 ^[13,14], 玉米淀粉中直链淀粉的分子量范围是 $1.6 \times 10^5 \sim 7.1 \times 10^5$, 约 1000~4000 聚合度。G-200 的色谱图有两个主要的峰, 第一个峰是直链淀粉部分, 第二个峰是脱支后支链淀粉部分, 从图中可以看出, 这两个峰已基本分开, 如果直链淀粉被降解, 其降解物在 G-200 层析图中将得到反映, 比较在不同降解程度下的挤压和未经挤压的色谱图可见, 彼此之间在分布上几乎没有差异, 这说明直链淀粉在挤压实验过程中基本上没有变化。

表 1 是挤压和未经挤压淀粉碘吸附值测定结果, 如将挤压样品的测定值当作样本, 而未经挤压淀粉的测定值作为总体的数学期望, 经统计分析可以发现, 挤压前后的碘吸附值没有显著性差异, Whilster 等发现可以用碘吸附值的方法来研究淀粉的水解程度或热裂解情况^[15], 支链淀粉一般不吸附碘^[16], 由此可知直链淀粉纵使被降解聚合度也大于 200, 否则碘

结合量将发生显著性变化^[17]。

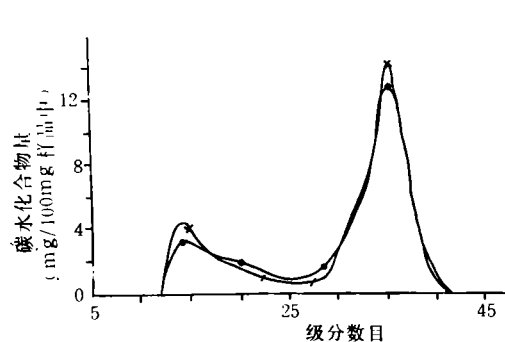


图1 挤压和未经挤压淀粉经普鲁兰酶脱支后 Sephadex G-200 层析图

● 未经挤压淀粉
× 挤压淀粉(挤压条件为 $r/\text{min}=100$
 $T=120^\circ\text{C}$ $M=30\%$) 降解程度 = 41.91

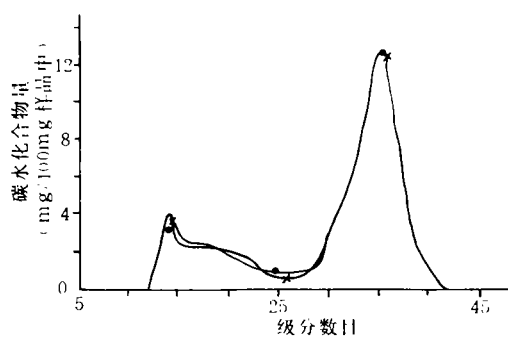


图2 挤压和未经挤压淀粉经普鲁兰酶脱支后 Sephadex G-200 层析图

● 未经挤压淀粉
× 挤压淀粉(挤压条件为 $r/\text{min}=150$
 $T=160^\circ\text{C}$ $M=30\%$) 降解程度 = 31.48

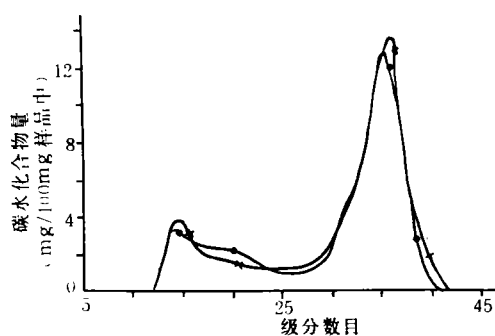


图3 挤压和未经挤压淀粉经普鲁兰酶脱支后 Sephadex G-200 层析图

● 未经挤压淀粉
× 挤压淀粉(挤压条件为 $r/\text{min}=120$
 $T=96^\circ\text{C}$ $M=36\%$) 降解程度 = 20.99

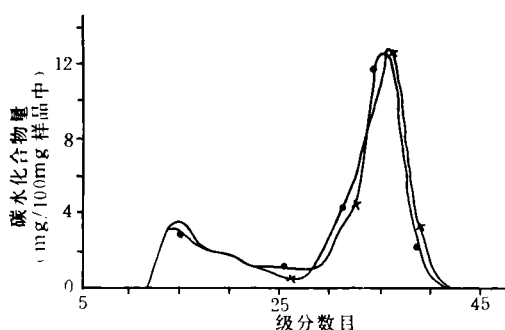


图4 挤压和未经挤压淀粉经普鲁兰酶脱支后 Sephadex G-200 层析图

● 未经挤压淀粉
× 挤压淀粉(挤压条件为 $r/\text{min}=150$
 $T=120^\circ\text{C}$ $M=30\%$) 降解程度 = 47.76

表1 碘吸附值测定结果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	玉米淀粉
碘吸附值(%)	4.84	4.98	4.81	5.00	4.91	4.97	4.91	4.73	4.78	5.02	5.13	5.01	4.80	4.89	4.96

表中的编号同参考文献[8]

图5和图6是挤压和未经挤压样品于可见区的吸收光谱叠加图,从图中可见,淀粉碘络合物在可见区的最大吸收峰波长在610nm左右,这符合一般的直链淀粉碘吸收光谱特性^[18]。Lampit^[19]等在对淀粉被球磨力化学降解中发现,淀粉聚合物在聚合度方面的变化能导致淀粉-碘络合物的最大吸收波长从610nm位移到570nm,这一位移将主要归结于支链淀粉部分的边链的裂解(如在支链淀粉外部的A链)以及直链部分的裂解,但在本实验的吸收光谱图中没有发生向紫位移。综合G-200层析,碘吸附值等方面的结果^[8,9],由吸收光谱可知玉米淀粉的直链部分在挤压过程中几乎未发生裂解;支链淀粉的裂解在分子的内部而不在外部。

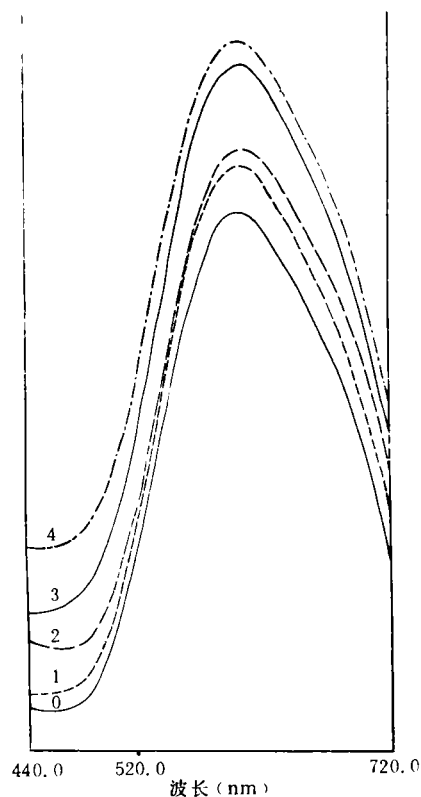


图5 挤压和未经挤压淀粉碘络合物在可见区的吸收光谱

图中0代表未经挤压淀粉,1,2,3,4代表挤压淀粉
 挤压条件1 $r/\text{min}=120$ $T=143^\circ\text{C}$ $M=24\%$
 挤压条件2 $r/\text{min}=180$ $T=143^\circ\text{C}$ $M=44\%$
 挤压条件3 $r/\text{min}=150$ $T=160^\circ\text{C}$ $M=30\%$
 挤压条件4 $r/\text{min}=200$ $T=120^\circ\text{C}$ $M=30\%$

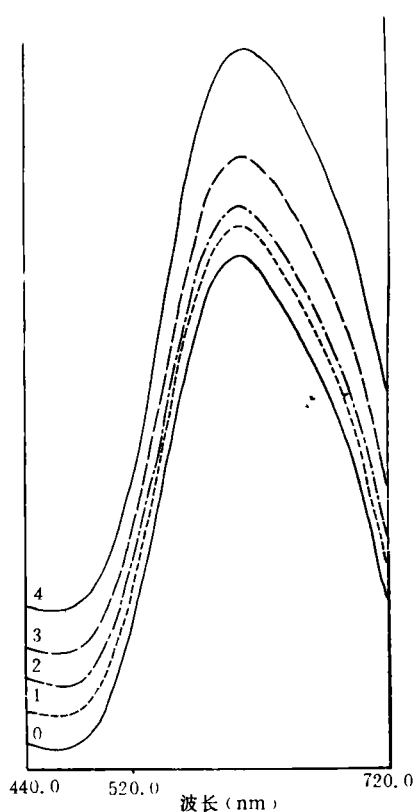


图6 挤压和未经挤压淀粉碘络合物在可见区的吸收光谱

图中0代表未经挤压淀粉,1,2,3,4代表挤压淀粉
 挤压条件1 $r/\text{min}=150$ $T=120^\circ\text{C}$ $M=20\%$
 挤压条件2 $r/\text{min}=150$ $T=120^\circ\text{C}$ $M=40\%$
 挤压条件3 $r/\text{min}=120$ $T=143^\circ\text{C}$ $M=36\%$
 挤压条件4 $r/\text{min}=180$ $T=143^\circ\text{C}$ $M=36\%$

2.2 挤压和淀粉的聚集态结构和分子结构

由前述可知,经过挤压支链淀粉得到了较为严厉的降解,而直链部分在本实验范围内几

乎没有影响,这说明挤压对这两种多糖的影响是不同的。

为了能够充分探讨这一问题,这里首先从唯象的角度出发。

我们单从两种组分所占的比例不同来讨论这一问题。玉米淀粉中支链部分占 70% 左右,直链占 30% 左右,假设它们受剪的几率以及降解的几率是均等的,那么直链淀粉中将有 30% 部分将要被降解,这显然与实验结果不符,因此不能以简单的等几率降解观点来讨论这一问题。

根据 Colonna^[20]利用可以拆除夹套装置的双螺杆挤压来研究淀粉的挤压结果 1) 在 C 腔中有剪应力和温度梯度存在;2) 分子降解过程在模板通道前基本完成;3) 淀粉物料发生形态变化后才能被降解。但是作者并没有考虑淀粉颗粒相转变的微观过程,两种多糖组分的状态,水在其中的作用和时间因素等,综合考虑这些因素,可以提出以下两种假设

1) 假设在热的作用下,在微小的时间间隔内,发生相转变的物料达到热平衡,与此同时水分子可渗透到两种多糖分子中并均一分布,也就是说“塑化”的物料均一地被剪切,所谓均一是指在“塑化”的物料中,任何一个微体元中水分的含量以及物理状态(如分子间无缠结等)是相同的,这一假设的前提是应变速率远远低于热传导和水分子的扩散分布速率。

2) 假设物料处于非均一的状态被剪切,所谓非均一是指淀粉的颗粒中无定形相和结晶区的转变相不是处于同一物理状态,分子间有无缠结并不相同,例如可能无定形相与结晶相转变后水分含量并不相同。

根据丁霄霖等研究结果^[8]剪应力是降解的主要原因。众所周知剪应力引起分子降解的一般过程是剪应力施加于聚合物的第一个结果是超分子结构有序状态的破坏,这是通过被去形的聚合物对分子单个链节施加拖曳作用。在聚合物链发生断裂之前,机械能导致分子处于下列三种状态:键角的扭曲;分子内部原子间距离的提高;势能的提高。被去形的键处于高能状态;因此更为活泼。当足够的能量集中在分子链的某一部分,由于内部应力不均匀分布,则机械应力导致大分子链断裂的情况便发生,从而通过裂解的碎片释放出应力。Porter^[21]认为局部分子拓扑的破坏以及分子链去形的难易程度,主要取决于分子间的缠结程度和粘度(包括溶液和熔体的粘度)。又据第一种假设分子间的缠结应不存在,否则将产生非均一的物理状态。又据高分子流变学理论,在特性粘度相同时,支化高聚物的分子量较线型高聚物大,且熔体的切粘度显著升高,但是支链淀粉的特性粘度一般均小于直链淀粉的特性粘度,甚至比中等的直链淀粉还要低,因此难以预见在剪切流中,两种多糖组分相对切粘度的大小,但根据假设,无论那种多糖都是处于单个流体动力学体积,所以有理由认为,直链部分的切粘度大于支链部分。由于最初的切粘度直接与分子形变相关即与降解反应有关。因此,如果上述过程成立则可以推得直链将优于支链裂解,这与实验结果不符,从而第一种假设不存在。

淀粉颗粒由无定形区和部分结晶区组成^[22],直链淀粉绝大部分位于无定形区,支链部分一部分位于无定形区,一部分位于结晶区(就一个支链淀粉分子而言),玉米淀粉中两种多糖组分不仅在分子量,单体聚合形式上有很大差别,而且在聚集态结构中所处的位置也是不同的,水的体积分数在 $0.14 < V_1 < 0.30$ 之间(V_1 代表水的体积分数,按下式计算^[23])

$$V_1 = \frac{\text{水的重量}}{\text{水的重量} + \left(\frac{\text{淀粉重量(绝干)}}{\text{密度}} \right)}$$

(玉米淀粉的密度为 0.6452)

根据 Donnova^[24]的研究结果,在本实验范围内淀粉颗粒中的结晶相必须进行熔融(在体积分数 <0.4 时结晶相的转换,不可能通过糊化过程发生)。在挤压蒸煮过程中,淀粉的相转换完全不同于一般的糊化现象^[25],由于低水分,温度等关系,它是一个非平衡态过程,糊化和熔融将同时进行,又据 Bhuigan^[26]表述淀粉颗粒双折射失去的时间依赖性的双指数方程

$$I(t) = A\exp(-t/\tau_A) + B\exp(-t/\tau_B)$$

$A\exp(-t/\tau_A)$ 表快速部分,在起初 20% 的糊化过程中占优势, $B\exp(-t/\tau_B)$ 表慢速部分,该反映结晶区分子团的情况,依此 Bhuigan^[27]又定义了一个时间响应函数(SRI)

$$SRI = \sum_i [B_i \exp(-t/\tau_{B_i})]$$

Bhuigan^[27]发现利用一系列的从玉米粉中分离的玉米淀粉,进行挤压,直链淀粉含量较高的显示出较低的 SRI。

综上所述,前述的第二个假设是存在的,依此,玉米淀粉在挤压过程中的物理化学过程可表述为,淀粉颗粒在 L-BC45 型同向旋转双螺杆挤压机中的喂料入口处,经过输送螺杆与输进的水分相混合,沿着螺杆的前进方向被逐渐加热,淀粉颗粒与水发生相互作用,首先淀粉颗粒的无定形区发生水合和肿胀,而结晶区则有较低程度的水合或由于无定形区的影响而扭曲变形,在热的作用下,发生熔融,由于直链部分在颗粒中基本不参与结晶,水合程度比处于结晶相的支链部分大,在剪应力的作用下,其易流动的程度相应也大,即在力场中,沿着力的方向排列相对容易,而支链部分由于其参与结晶的部分处于熔融态,其相转换,如对水的分布而言,具有时间的依赖性,究其部分的粘度尚是本体粘度。考虑在已发生相对转变的“塑化”面团中的一个微小体元,如果其中是无定形部分,则其中的直链淀粉将在剪应力的作用下,分子被拉直,沿流动方向排列,其中支链部分将与另一个含有熔融态的微小体元相连,在力的作用下它将首先去缠结从而发生流动。

图 7 和图 8 是挤压和未经挤压淀粉的 X 射线-衍射图,在本实验中所用的淀粉中的脂肪含量为 0.68%,大于 0.3% 可以在挤压过程中形成直链淀粉脂络合物的又结晶结构。根据 Colonna^[20]的研究结果,在挤压过程中谷物淀粉的结构可以重组以致于直链淀粉的级分能转换成 V-直链淀粉脂螺旋络合物成 E 型(称之为挤压型)螺旋络合物的结构, E 型的能量高于 V 型。

图 7 和图 8 具有代表性的峰,强度,衍射角,面间距等数据见表 2。由表中的数据可知具有 V 型挤压淀粉结构的降解程度普遍小于 E 型结构的降解程度,综合 E 型的能量高于 V 型,降解程度随着剪应力增大而增大的实验结果^[8],很难想象直链淀粉在不沿着力场方向,可以形成这种新的排列结构,另外我们还可以看到剪应力是 V-E 转换之关键,而不象 Mericer^[4]所说温度是 V-E 转换的根本原因。

其次由于分子间有缠结存在,分子不再能够在剪应力作用下旋转和伸长,交缠也能提高处于分子中心位置的张力,而分子的边链在剪应力作用下可以发生滑动,这时断键的几率与剪应力成正比,这与我们报道的实验结果^[8]相符。此外,依据淀粉的结晶模型, α -1,6 键处于结晶周期的边缘上,这类似于分子间的缠结的结点,因此支链淀粉不在边缘上发生裂解,这与本文碘络合物吸收光谱以及挤压后的淀粉仍然是大分子的实验结果^[9]是相符的。

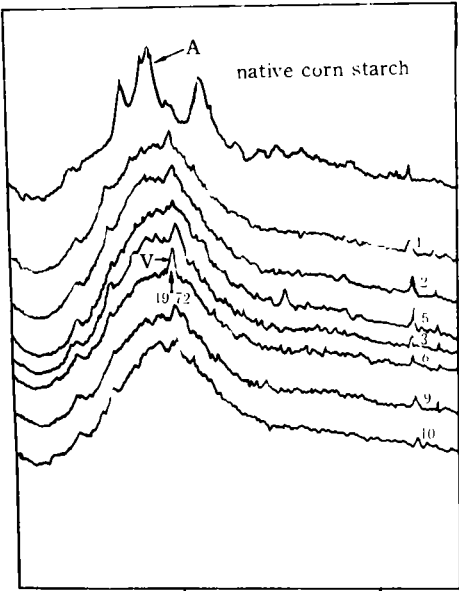


图 7 挤压和未经挤压淀粉的 X 射线-衍射光谱
图中的编号同参考文献[8]

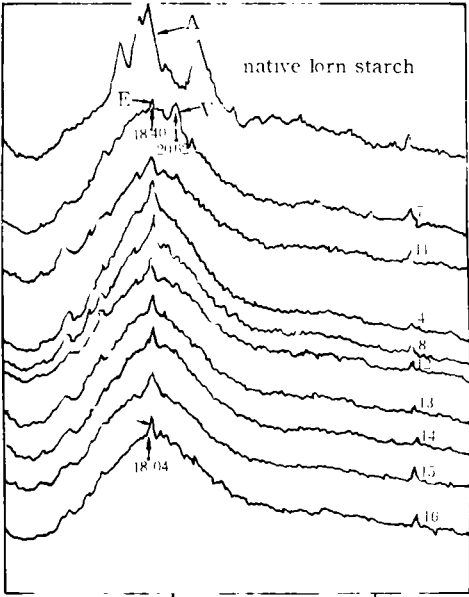


图 8 挤压和未经挤压淀粉的 X 射线-衍射光谱
图中的编号同参考文献[8]

表 2 图 7 和图 8 中一些特征峰的 X-衍射光谱数据

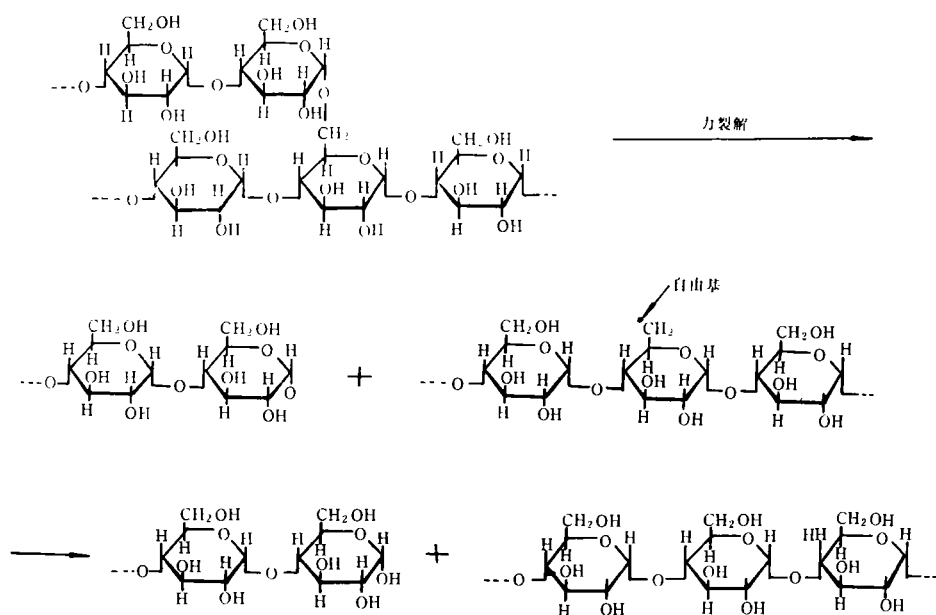
编号	衍射角	面间距	强度	强度比	衍射角	面间距	强度	强度比	降解程度
1	9.03	4.908	1085	92	9.91	4.476	1182	100	26.47
2	8.9	4.979	1190	95	9.97	4.6449	1247	100	20.99
3	9.19	4.823	1148	96	10.2	4.350	1190	100	31.76
5	8.79	5.041	1040	98	9.91	4.476	1064	100	37.12
6	9.17	4.834	965	84	9.86	4.498	1148	100	41.91
9	9.11	4.865	969	96	9.96	4.454	1012	100	22.01
10	9.22	4.808	1028	100	9.90	4.48	1028	100	27.94
11	9.11	4.865	1020	100	9.88	4.489	942	92	38.19
4	9.19	4.823	1346	100	9.91	4.476	1110	82	45.77
7	9.20	4.818	1085	100	9.92	4.471	984	91	47.76
8	9.16	4.839	1269	100	9.91	4.476	1056	83	62.24
12	9.07	4.886	1056	100	9.87	4.494	893	84	62.24
13	9.11	4.865	1085	100	9.99	4.440	896	83	59.32
14	9.09	4.876	1106	100	9.88	4.489	965	87	31.48
15	9.04	4.902	977	100	9.78	4.535	863	88	54.65
16	9.02	4.913	1036	100	9.74	4.553	923	89	90.28

表中的编号同参考文献[8]

本文描述的淀粉在挤压过程中的降解过程,很容易解释 Mericer^[4,22]所报道的马铃薯淀粉的挤压结果不同于谷类淀粉,马铃薯淀粉降解后的级分主要来自于马铃薯淀粉中的直链淀粉,马铃薯淀粉具有强烈的双折射但没有二向色性^[22],因此马铃薯淀粉中直链定向并参

与结晶的形成,马铃薯淀粉的聚集态结构不同于各类淀粉,从而挤压将产生不同的结果。

淀粉的挤压是一个极其复杂的过程,以上我们仅从单体的不同聚合形式,聚集态结构角



度,较为圆满地解释了实验结果,分子聚合度的大小也可能是其中原因之一。总而言之,淀粉在挤压过程中的化学变化是力化学反应的结果,因此可以提出,玉米淀粉中支链淀粉的裂解可能是按上列方式进行的,其自由基的检出尚有待进一步研究。

致 谢

在研究过程中曾得到本院食品工程教研室高维道,杨方琪,于秋生等老师的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Blenford D. Grack-a-snack. Food, 1988, 21(1):10
- 2 Dahin K M. Cereal Chem, 1993, 70(3):329
- 3 Chinnaswamy R, et al. Cereal Food World, 1989, 34(5):415
- 4 Mericer C. Polysaccharides in Food, 1979. 152
- 5 Diosady L L, et al. J Food Sci, 1985, 50:1697
- 6 Davidson V J, et al. J Food Sci, 1984, 49:453
- 7 Gomez M H, et al. J Food Sci, 1984, 49:321
- 8 丁霄霖等. 无锡轻工业学院学报, 1990, 9(3):1

- 9 汤坚等. 无锡轻工业学院学报, 1992;11(2) 95
- 10 Launay B, et al. J Food Eng, 1983,2:259
- 11 Chinnaswang E, et al. Starch, 1985,31:99
- 12 Whistler B L. Methods of Carbohydrate Compounds, 1964,4:64
- 13 林卓坤编. 色谱法(一). 1982
- 14 Churms S C. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 1970. 25
- 15 Whistler B L. Chemistry and Technology of Starch, 1972,1
- 16 吴东儒主编. 糖类的生物化学. 1987
- 17 Banks W G. Carbohydrate Research, 1971. 17
- 18 Colonna P, et al. Carbohydrate Polymer, 1983,3:87
- 19 Lampitt L H. J S C I, 1948,67:97
- 20 Colonna P, et al. J of Cereal Science, 1981,1:115
- 21 Porter R S. Polymer Stress Reaction, 1978,1,2
- 22 Colonna P, et al. Physical Modified of Starches in Starch-Properties and Potential, 1987
- 23 Colonna P. Phytochemistry, 1985,8:1667
- 24 Donovan J W. Biopolymers, 1979,18:263
- 25 Vergnes B. Rheologica Acta, 1987,26:570
- 26 Bhuigan Z H. Starch, 1984. 234
- 27 Bhuigan Z H. Cereal Chem, 1980,57:262

Studies on the Extrusion of Corn Starches —— The Degradation Mechanism of Corn Starches during Extrusion(Ⅱ_b)

Tang Jian Ding Xiaolin
(Dept. of Food Sci. and Eng.)

Abstract The extruded corn starch samples were analysed by Sephadex G-200 gel filtration chromatography, Iodine affinity value, Iodine absorption spectrum, X-ray diffraction. The results showed that there were almost no changes of the amylose during extrusion, the branch point of the amylopectin ruptured by extrusion was within the gross structure of the amylopectin, the transformation from the *V* amylose structure to the *E* amylose structure depended on the shearing stress imposed by the extrusion. From the view of the aggregated structure of the amylose and amylopectin in corn starch granules, the physicochemical process and degradation mechanism of corn starches during extrusion were elaborated. The free radical activated intermediate might exist during extrusion.

Key-words Corn starches; Extrusion cooking; Mechanochemical degradation