

# 玉米淀粉的挤出研究(I) —淀粉聚合物的降解及其表征

丁霄霖 汤 坚

(食品科学与工程系)

**摘要** 用Creusot-Loire BC-45型同向旋转双螺杆挤出机加工玉米淀粉。通过特性粘度; Sepharose CL-2B琼脂糖凝胶过滤层析, 铁氰化钾数测定等方法, 对挤出产物进行了研究。结果表明, 经过挤压, 玉米淀粉被降解, 其平均分子大小降低, 支链淀粉级分显著减小, 淀粉聚合物中的部分糖苷键被裂解, 应力是淀粉聚合物降解的主要原因。

**主题词** 挤压蒸煮; 玉米淀粉; 力化学

## 0 前言

食品的挤压加工是一种新兴的加工工艺<sup>[1]</sup>。近年来, 挤压技术不但在食品加工中得到广泛应用, 而且由于挤出物具有很多的功能性质, 在发酵工业上的应用也愈来愈受到重视<sup>[2,3,4]</sup>。但是挤压加工毕竟是一门新技术, 人们对此过程的本质了解还很不够<sup>[5]</sup>, 为了进一步开发挤压技术的应用, 必须加强挤压过程的基础研究。

淀粉材料的挤压加工是挤压技术应用的一个主要组成部分。对淀粉在挤压过程中所发生的一系列物理化学变化国内外有许多研究报道<sup>[1,2,6,7,8,9]</sup>。Mericer<sup>[7]</sup>等分析了挤压后淀粉的水-醇溶性以及水溶性化合物的结构, 结果表明, 经过挤压没有形成单糖和寡糖。Colonna<sup>[10]</sup>等报道了挤压木薯淀粉大分子改性的研究结果, 指出经过挤出, 淀粉聚合物仍以大分子的形式存在。但是, 对于淀粉聚合物在挤压过程中所发生的行为以及挤压所带来的变化没有做出根本性的解释。为了更好地控制挤压加工过程, 必须对淀粉聚合物的变化做出确定性的表征, 以便能够调整加工工艺使挤压产品适合需要。本文是玉米淀粉挤出与应用的研究系列之一, 报道了各种加工条件(夹套温度, 螺杆旋转速度, 喂料水分), 对淀粉聚合物结构的影响, 同时对变化了的结构进行表征, 并指出此发生变化的原因。

## 1 材料与方 法

### 1.1 药品

Sepharose CL-2B 琼脂糖凝胶由瑞典Pharmacia公司生产。其余药品均为分析级。

### 1.2 玉米淀粉

无锡山北淀粉厂生产。未经预处理, 直接用于挤压蒸煮。

本文1989年10月31日收到。

### 1.3 挤出机

法国CLEXTRAL公司生产的半生产型Creusot-Loire BC-45型同向旋转双螺杆挤出机,实验过程中所使用的螺杆组成见表1

表1 螺杆组成

元件螺杆长度(mm)	200	100	50	100	100	50
螺距(mm)	50	35	25	15	15	-15*

\*负号表示反向螺杆

模孔直径为6mm

夹套温度,螺杆旋转速度,进水量,喂料量均为自动控制。进料的水分含量以下式计算:

$$\text{进料水分含量}(\%) = \frac{\text{单位时间进料量} \times \text{原料水分含量} + \text{单位时间进水量}}{\text{单位时间进料量} + \text{单位时间进水量}} \times 100$$

### 1.4 水分含量的测定

采用烘箱干燥法。

### 1.5 总碳水化合物的测定<sup>[11]</sup>

采用苯酚硫酸法。

### 1.6 样品的制备

挤出后的样品于80℃烘箱中干燥2h后,冷却,丙酮中浸泡过夜,风干、粉碎,60目过筛。这些制备过程对挤出样品的影响,通过测定特性粘度来比较,结果表明,粉碎过程并不改变特性粘度。

### 1.7 特性粘度的测定

采用乌氏粘度计,毛细管直径为0.73mm。测定样品的配制 精密称取0.5000g的淀粉,悬浮于20ml的蒸馏水中,搅拌下加入5mol的KOH10ml,待溶解后定量转移至250ml的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。分别吸取此溶液5、10、10、15、20ml,再加入0.2mol的KOH15、15、10、5、0ml则得到5个待测定的样品。于30℃测定流动时间,电子秒表计时,每个样品测定5次,取5次平均值作为该样品的流动时间,用Hugginis经验方程回归得截距表为特性粘度。

Hugginis经验方程为:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C$$

式中

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

其中

t是溶液的流动时间, t<sub>0</sub>为溶剂的流动时间

C——淀粉的浓度

$$[\eta](\text{特性粘度}) = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dL/g})$$

对于原料淀粉要先糊化后再加碱。

### 1.8 淀粉的溶解

取约1g淀粉,加入二甲基亚砷8ml,水1ml,于70℃水浴保温48h,冷却至室温,加入无水乙醇析出沉淀,过滤,用正丁醇洗涤,再用无水乙醇洗涤,干燥,这样制得的淀粉(回收率96—99%)加到沸水中煮沸3—5min,将形成溶液,如发现有不溶物,上述过程将重新进行。

### 1.9 琼脂糖凝胶(Sephacrose CL-2B)柱层析

取上述自制的淀粉样品40mg左右溶于15—20ml的蒸馏水中,取此溶液3ml(约6—8mg左右的总碳水化合物量)上柱,洗脱剂为0.2mlpH7.3磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液,柱床96cm,柱直径1.6cm,流速12—14ml/h(回收率90—98%)。洗脱场的表示方法:以分配系数 $k_a$ 为横座标,碳水化合物的百分含量为纵座标(每根收集管中碳水化合物量与整个柱中回收的碳水化合物总量之比),绘出洗脱曲线。

$$K_a = \frac{V_t - V_0}{V_e - V_0}$$

其中

$v_t$ ——洗脱体积;  $v_0$ ——全排阻体积(空体积);  $V_e$ ——柱床体积。

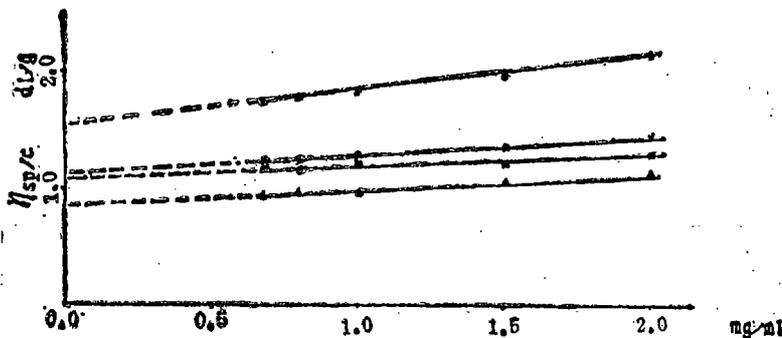
### 1.10 铁氰化钾数的测定

按文献[12]进行测定,但改用电位滴定,二次微分法确定终点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 特性粘度

图1是几个样品的特性粘度,在各种挤出条件下挤出样品的特性粘度见表2。



○——玉米淀粉; ×——挤压样品(2); ◆——挤压样品(1); ▲——挤压样品(11)

图1 玉米淀粉和几个挤出样品的特性粘度

从图1、表2的数据可以明显地看出,淀粉经挤压后,特性粘度均小于原料淀粉。

我们知道,在一定的溶剂中特性粘度能反映聚合物单个分子的特性<sup>[13]</sup>, (由Hugginis方程可知,特性粘度与 $K$ 值无关,而 $K$ 值是表征溶液中聚合物分子间以及聚合物与溶剂之间相互作用的一个常数)它是聚合物所占有流体动力学体积的度量,特性粘度主要取决于聚合物的分子量。链的刚性程度以及溶剂的特性等。对于直链聚合物,特性粘度可以用来反映平均分子量的大小,但对于支化聚合物则不行。淀粉是链化和支化葡聚糖的混合物,因此不能用

表2 一些挤出样品的特性粘度

样品 编号	挤出参数			特性粘度 ( $\text{dLg}^{-1}$ )	相关系数
	$r.p.m$	$T$	$M$		
1	150	80	30	1.009	0.9620
2	120	96	36	1.165	0.9940
3	120	96	24	0.994	0.9778
4	180	96	24	0.9428	0.8500
5	180	96	36	0.9851	0.9555
6	100	120	30	1.043	0.9998
7	150	120	30	0.856	0.9639
8	150	120	20	0.8436	0.9170
9	150	120	40	0.9159	0.9556
10	120	143	36	0.9156	0.9784
11	180	143	36	0.8359	0.9687
12	180	143	24	0.7359	0.8600
13	120	143	24	0.8190	0.9215
14	150	160	30		
15	200	120	30		
玉米淀粉				1.529	0.9823

表2中： $r.p.m$ ——螺杆旋转速度( $r/min$ )

$T$ ——夹套温度( $^{\circ}C$ )

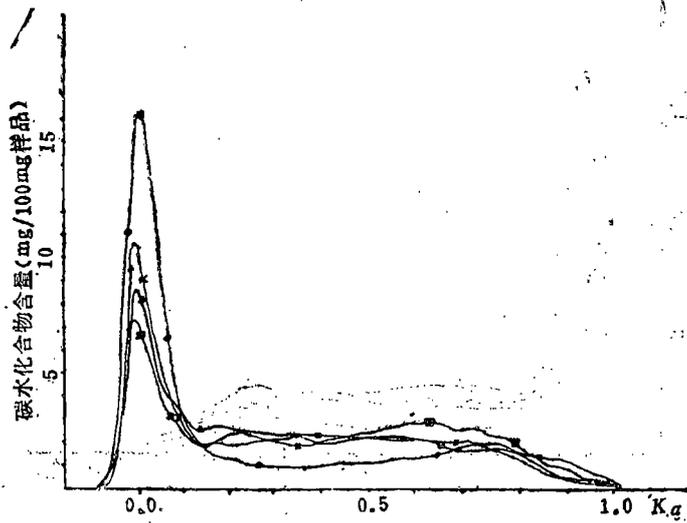
$M$ ——进料水分含量(%)

喂料速度为每小时12kg

特性粘度来估计淀粉挤出前后平均分子量的变化。但是，特性粘度可以用来表征淀粉分子的平均大小。因此表2的数据说明，经过挤出淀粉的平均分子变小，即淀粉聚合物被降解。

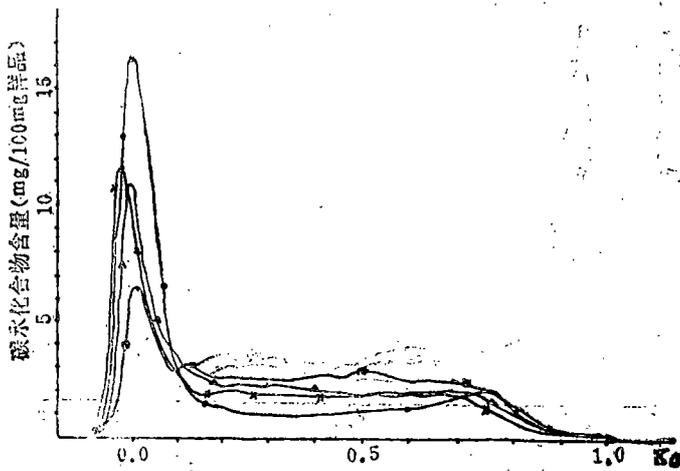
## 2.2 琼脂糖凝胶(Sephrose CL-2B)柱层析

淀粉和经济出以后的淀粉被溶解在0.2M的磷酸盐缓冲液中，经琼脂糖凝胶柱层析，通过层析分布图的比较，能够获得淀粉经过挤出后在分子水平上所发生变化的一些重要信息。图2—6是挤出和未经挤出样品的琼脂糖凝胶层析图。从这些图中碳水化合物的分布可以明显地看出彼此区别较大，这些分布图的最显著特点是所有经过挤出的样品在空体积处碳水化合物的量均小于未经挤出的样品。(对于多糖Sephrose CL-2B的分子量分级范围为 $10^5-20 \times 10^6$ ，它应能排阻大于 $20-30 \times 10^6$ 分子量的支链淀粉级分<sup>[14]</sup>。玉米淀粉中支链淀粉级分的分子量范围是 $10^7-10^9$ ，直链淀粉级分是 $10^5-10^6$ <sup>[15]</sup>，因此支链淀粉级分中很大一部分在空体积处流出，这与直链淀粉在色谱图中的位置不会发生重叠，为我们研究支链淀粉挤出前后的变化提供了依据)。为了能够定量的比较各种挤出条件对支链淀粉部分的影响，我们设在分配系数 $Ka=0.05$ 之前由柱中所流出的碳水化合物量占整个由柱中回收的碳水化合物



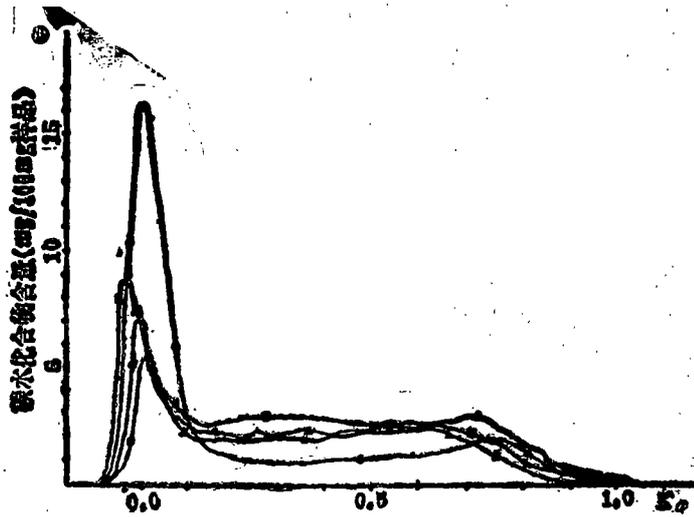
○——未经挤出的玉米淀粉      ◆——200r.P.m 30% $H_2O$  120°C  
 ▲——150r.P.m 30% $H_2O$  120°C      ×——100r.P.m 30% $H_2O$  120°C

图2 挤出与未经挤出样品的琼脂糖凝胶层析图



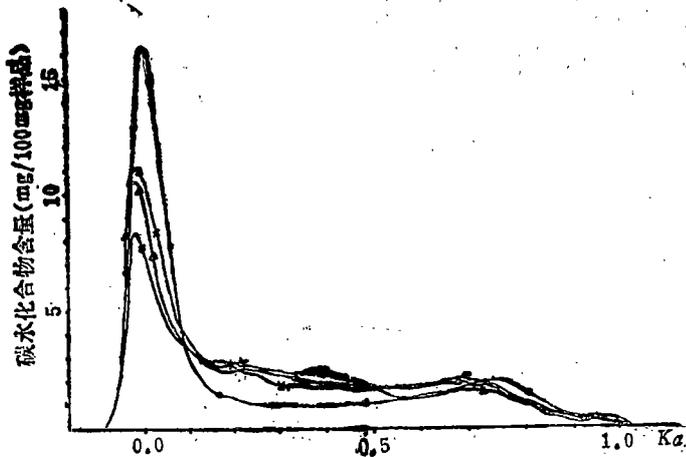
○——未经挤出的玉米淀粉      ◆——150r.P.m 20% $H_2O$  120°C  
 ▲——180r.P.m 36% $H_2O$  96°C      ×——150r.P.m 40% $H_2O$  120°C

图3 挤出与未经挤出样品的琼脂糖凝胶层析图



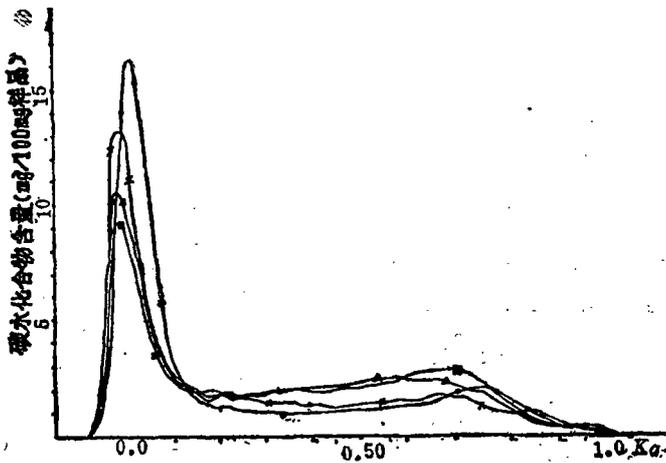
○——未经挤出的玉米淀粉      ◆——180r.P.m 24% $H_2O$  143°C  
 ▲——120r.P.m 24% $H_2O$  143°C      ×——150r.P.m 30% $H_2O$  160°C

图4 挤出与未经挤出样品的琼脂糖凝胶层析图



○——未经挤出的玉米淀粉      ◆——180r.p.m 24% $H_2O$  96°C  
 ▲——120r.p.m 24% $H_2O$  96°C      ×——150r.p.m 30% $H_2O$  80°C

图5 挤出与未经挤出样品的琼脂糖凝胶层析图



○——未挤出玉米淀粉    ◆——180r.p.m 36% $H_2O$  143°C  
 ▲——120r.p.m 36% $H_2O$  143°C    ×——120r.p.m 36% $H_2O$  96°C

图6 挤出与未挤出样品的琼脂糖凝胶层析图

表3 挤出和未挤出样品的P和α值

样品编号	P	α	样品编号	P	α
1	37.91	26.47	9	40.21	22.01
2	40.74	20.99	10	37.15	27.94
3	35.18	31.76	11	31.87	38.19
4	27.96	45.77	12	16.79	67.43
5	32.42	37.12	13	20.97	59.32
6	29.95	41.91	14	35.33	31.48
7	26.93	47.76	15	23.38	54.65
8	19.47	62.24	玉米淀粉	51.56	0

量的百分数(以P表示)来代表玉米淀粉中的支链淀粉部分, 这个百分数的变化直接与淀粉中支链淀粉部分的变化相关。因此所用降解度α来表征支链淀粉部分受挤压条件影响的结果。α定义如下:

$$\alpha(\text{降解度}) = \frac{P(\text{未挤出样品}) - P(\text{挤出样品})}{P(\text{未挤出样品})} \times 100$$

由上述定义可知未挤出样品的降解度为零。上述设定作为以下讨论问题的出发点。整个计算结果见表3。(由前面的叙述可知, 被降解的支链淀粉部分在色谱中与直链淀粉部分发生重叠, 因此直链淀粉部分的变化从图中不能看出, 这有待于进一步研究。)

首先在水分含量和夹套温度一定的情况下比较螺杆转速对α的影响。比较样品③、④、⑩、⑪、⑦、⑥、⑮的数据可以看出, 随着螺杆转速的升高α值增大。其次在螺杆转速和夹套温度一定的情况下比较④、⑤、⑦、⑧、⑪、⑫的数据看水分含量的变化对α值的影响, 结果表明, 随着水分含量的减少α值增大。最后在螺杆转速和水分含量一定的情况下比

较样品⑤、⑪；①、⑭；②、⑩；所给出的数据可知随着温度的升高 $\alpha$ 值增大。由此可见，支链淀粉的降解程度与螺杆的转速和夹套温度成正比，与进料的水分含量成反比。为了阐明这一结果特作如下讨论。

整个挤出机的职能有固体输送，熔融，熔体输送及混合泵出。挤出加工的突出特点是在挤出过程中完成聚合物的相转变过程即聚合物由固体转变为熔体的过程<sup>[16]</sup>。虽然生物聚合物在挤出过程中的熔融机理与合成聚合物不同，但它们具有共同的特点，即由熔融而产生了稳定的流动<sup>[5]</sup>。淀粉聚合物在挤出过程中属于假塑性流体<sup>[5]</sup>。在本实验的剪切范围内，流体所受到的剪切应力和剪切率的关系可用幂函数模型来表述<sup>[5]</sup>：

$$\tau = m \dot{\gamma}^n$$

粘度指数( $m$ )对于在一定的温度和浓度下的流体来说是一常数<sup>[16]</sup>，同向旋转自洁式双螺杆挤出机的剪切率在熔融段定义为<sup>[17]</sup>：

$$\dot{\gamma}_m = N \sqrt{\frac{C_{1p}}{V_p}}$$

在反向螺杆和模板通道处的剪切率分别定义为<sup>[17]</sup>：

$$\dot{\gamma}_r = \frac{QD(1 - m_1BG/\pi Dh)}{h^4 t_{an}\theta_r}$$

$$\dot{\gamma}_d = \frac{32Q}{\pi d^3}$$

由上面叙述可知在夹套温度和水分含量一定的情况下，(忽略粘滞消耗所产生的热)流体所受到的剪切应力随着螺杆的转速上升而上升(见“玉米淀粉的挤出研究(Ⅲ)”)，由此可知支链淀粉的降解度随着应力的增大而增大。

现再讨论在一定的剪切率下应力与水分夹套温度的关系。已知表观粘度与应力的关系可表为<sup>[5]</sup>：

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

如果 $\dot{\gamma}$ 一定则 $\tau$ 正比于 $\eta$ ，根据Happer所推荐的表观粘度模型<sup>[5]</sup>

$$\eta = 78.5 (\dot{\gamma})^{-0.49} \exp(2500/T) \exp(-0.079M)$$

如温度和 $\dot{\gamma}$ 一定， $\eta$ 随水分含量的降低而增大，则应力也随着增大，根据实验结果得知，支链淀粉的降解度随着应力的增大而增大。

温度对淀粉聚合物在挤压过程中的影响很复杂，由表观粘度模型得知，温度升高表观粘度下降，剪切应力降低，但物料在熔融区的滞留时间增加，(在一定的温度变化范围内，升高温度增加熔融区的长度<sup>[16]</sup>)。延长了物料的剪切历程。因此研究温度变化对降解度的影响，必须综合考虑剪切应力和滞留时间分布。另外，温度升高也有利于化学反应。

综上所述，应力对淀粉聚合物在挤出过程中的降解起着主导作用，淀粉的降解过程是一力化学过程<sup>[18]</sup>。

### 2.3 铁氰化钾数

在淀粉或淀粉有关产物中，为了能够测定这些产物的末端醛基，有很多种方法，但当中

有些方法都是在热的碱性介质中进行的,这个过程会导致淀粉降解,生成一些具有还原性的物质如丙酮醛等,这些方法提供的结果使还原值往往偏高,但铁氰化钾测定方法没有这个缺点,而且不受样品容量的大小、消化时间以及氧化剂量的影响。

表4 一些样品的铁氰化钾数测定结果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	玉米淀粉
测定结果	1.08	1.01	1.20	1.4	1.29	1.09	1.32	1.44	1.26	1.30	1.41	1.50	0.69

由表4的结果可知,经过挤出的淀粉铁氰化钾值高于未经挤出的淀粉,这说明经过挤出,还原性端基(醛基)增加,因此在挤出过程中淀粉聚合物发生裂解的位置可能在糖苷键上。Porter<sup>[19]</sup>曾指出处于主链联结的四级碳原子较弱的键是应力反应的活泼位置,因此上述结果符合一般的应力反应规律。淀粉聚合物在挤出过程中的降解是一个非常复杂的过程,可能涉及到淀粉的远程结构,机械力导致大分子自由基产生等问题,这些尚待进一步研究。

## 致 谢

本文在实验过程中曾得到本院食品工程教研室高维道、林金资、葛文光、于秋生等老师以及胡如国同志的帮助,特此致谢。

附:符号使用说明(除正文中指明外)

B: 反向螺杆处的横向沟槽宽度

$$C_{1p} = \frac{\pi^4 D_c^3 D \tan \theta_p}{2h} + m \left( \frac{\pi^2 D_c^2 C_e}{\alpha} + \frac{8\pi^2 I^3}{\epsilon} + \frac{\pi^2 I^2 h \sqrt{D^2 - I^2}}{2\sigma} \right)$$

$$C_e = 2(\pi D - \sqrt{2Dh})$$

d: 模板通道直径

D: 螺杆直径

$$D_e = \frac{2}{\pi} (\pi D - \sqrt{2Dh})$$

h: 螺纹沟槽深度

I: 两个螺杆中心之间的距离

m: 螺杆的螺纹数

m<sub>r</sub>: 反向螺杆处的横向沟槽数

M: 水分含量

n: 幂函数指数

N: 螺杆转速

T: 开尔文温度

Q: 体积流量

α: 螺杆顶部到夹套内部表面的距离

ε: 一个螺杆螺纹的顶部到另一个螺杆沟槽底部的距离

σ: 两个螺杆彼此平行相对应的两个螺杆间的距离

$\tau$ : 剪切应力

$\gamma$ : 剪切率

$\theta$ : 螺旋角

$\eta$ : 表观粘度

下标:

$p$ : 融熔段       $d$ : 模板通道处       $r$ : 反向螺杆处

### 参 考 文 献

- 1 Linko P et al. High-Temperature, Short-Time Extrusion Cooking. *Advances in Cereal Science and Technology*, 1981; 4:145.
- 2 杨铭铎. 谷物膨化 $\alpha$ 化的研究. *中国粮油学报*, 1988; 3(1): 53
- 3 Linko P et al. Extrusion Cooking and Bioconversions. *Extrusion Cooking Technology*, 1983; 143
- 4 Meuser F et al. The Use of High Temperature Short Time Extrusion Cooking of Malt in Beer Production. *Thermal Processing and Quality of Foods*, 1984; 127
- 5 Harper J M. *Extrusion of Foods*, 1981; 1—2
- 6 Charboniere R et al. Changes in Various Starches By Extrusion Cooking (2), Physical Structure of Extruded Starches (Abstr). *Cereal Science Today*, 1973; 18; 286
- 7 Kin J C et al. Modification of Aestival Wheat Semolina by Extusion. *Cereal Foods world*, 1980; 24:62
- 8 Andetson R A et al. Gelatinization of Corn Grits by Roll and Extrusion. *Cereal Science Today*, 1969; 14; 4
- 9 Mercier C et al. Modification of Carbohydrate Components by Extrusion-Cooking of Cerea Products. *Cereal Chem*, 1975; 52; 285
- 10 Colonna P et al. Macromolecular Modifications of Manioc Starch Components by Extrusion-cooking with and Without Lipids. *Carbohydrate Polymers*, 1983; 3:87
- 11 日本食品工业学会; 郑州粮食学院译. *食品分析法*, 1986; 136
- 12 Thomas J S. Determination of Reducing Value Ferricyanide Number. *Methods of Carcohydrate Componds*, 1964; 4; 64
- 13 Launay B et al. Flow Properties of Aqueous Solution and Dispersion of Polysaccharides. *Functional Properties of Food Macromolecules*, 1986; 1
- 14 惠斯特勒等著; 王维文等译. *淀粉的化学与工艺学*. 1987:301
- 15 *Starch Properties and Potential. Critical Reports on Applied Chemistry*, 1987; 13:66

- 16 金日光.高聚物流变学及其在加工中的应用.1986:556
- 17 Yacu W A. Modeling a Twin Screw Co-rotating Extruder. Journal of Food Engineering,1985; 8:1
- 18 朱复华. 螺杆设计及其理论基础.1984, 134
- 19 Porrer R S.Recent Studies of Polymer Reactions Caused by Stress.Polymer Engineering and Science, 1985; 25(3); 129

## Studies on the Extrusion of Corn Starches (I)

### Degradation of Corn Starches in a Twin Screw Extruder and Characteristics of Extruded Starches

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

**Abstract** Corn starches were processed in Creusot-Loire BC-45 co-rotating twin screw extruder. Macromolecular structure of extruded corn starches was studied, using Sepharose CL-2B agarose gel filtration chromatography (AG-FC), intrinsic Viscosity and determination of ferricyanide number. Both intrinsic viscosity and AGFC results showed that the average molecular size significantly decreased as a result of extrusion processing, the amount of carbohydrate excluded by Sepharose CL-2B lower for extruded sample than for unprocessed corn starches and this result was contributed to mechanical stress. Ferricyanide number results showed that some of the glucoside bonds of starches polymer was broken apart.

**Subjectwords** Extrusion cooking; Corn starches; Mechanochemistry