

玉米淀粉的挤压研究(Ⅲ) ——淀粉在挤压过程中的降解动力学

汤 坚 丁霄霖

(食品学院)

摘要 用四碘萤光素作为示踪物质测定了玉米淀粉在挤压过程中(在各种挤压条件下)的停留时间分布,建立了玉米淀粉中支链部分在挤压过程中的降解动力学模型并加以实验验证。

主题词 玉米淀粉;挤压蒸煮;力化学降解

中图分类号 TS234.1

0 前 言

所有的物料在挤压机中均受到同样的时间、温度、剪切处理^[1],但实际情况并非如此。例如在同向自洁式双螺杆挤压机中,物料在螺杆中的不同部位所受剪切的状况并不相同,如果在挤压机中同时存在反向螺杆元件,就更增加了物料流动的复杂性。此外在各种不同的挤压条件下,例如水分含量或温度的不同,即使在其它实验条件相同的情况下,其流动性也是不同的^[2]。这些影响均综合表现在物料在挤压过程中的停留时间分布上。本文以玉米淀粉在挤压过程中支链淀粉部分降解程度为指标,研究它在挤压过程中的降解动力学。

1 材料和方法

1.1 材料

药品 四碘萤光素(示踪物)(默克产品),其余均为分析级。

1.2 方法

1.2.1 挤压过程及分子结构特性测定 见参考文献[3][4]。

1.2.2 停留时间分布的测定^[5] 称取 0.5g 四碘萤光素,待挤压过程稳定后, $t = 0$ 时,放入挤压机的进料口,直至出口处无可见的颜色时,停止收集产品,记下时间。将成型的产品依次按出口先后顺序分割、磨碎、称重,以总质量代表时间,则(待测样品重/总重)×收集时间为示踪物量的时间间隔。

1.2.3 示踪物量的测定 称取 1g 磨碎的样品悬浮于 40ml 的去离子水中,悬浮液放置于手提式高压灭菌锅中(120~140kPa),维持 1h,取出放冷,加入 5mol/L 的 KOH 20ml,搅拌 5min,定量转移到 100ml 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,于 527nm 处测定其 OD 值。

收稿日期:1995-04-12

2 结果和讨论

2.1 淀粉在挤压过程中的降解动力学模型

2.1.1 基本假设 淀粉在挤压过程中的降解很可能同时存在剪切降解、热降解和热氧化降解。依据本文的实验条件和 Porter 和 Booy 的研究结果^[2],提出有以下基本假设:

1) 剪切降解是本文讨论的主要降解途径,其余两种途径忽略。

2) 假在挤压过程中玉米淀粉中支链部分降解速度仅与能被降解物的浓度成正比。

3) 在整个挤压过程中流动是稳定的处于完全展开的层流状态,可以一维流动的牛顿模型处理,物料处于熔融态温度设为筒壁的温度即控制台上显示的温度,物料处于熔体的整个过程是等温的,熔体的表观粘度仅依赖于切变速率、温度以及喂料的水分含量,物料的重力和惯性力将忽略不计,熔体是不可压缩的。

参照[3][4]的数据,由柱中流出的碳水化合物量占整个由柱中回收的碳水化合物量之比(P)能代表未被降解的支链淀粉,设这个百分数与原料淀粉的百分数比为能被降解物的程度,则 $\beta = \text{挤压淀粉}(P)/\text{原淀粉}(P)$ 。显然, $1 - \beta = \text{降解程度}(D)$ 。

挤出过程由于停留时间分布不能作为间歇操作的反应器处理,因此其降解反应的时间就不很直观,要表示在这连续操作的流动体系中降解反应速度,必须有其相当于反应时间的物理量。为此,设想在挤压机的流动体系里

(如图1),在操作条件下物料的起始总体积流量是 F_{v0} ,单位体积中所含能被降解的支链淀粉量为 a_0 ,若支链淀粉的降解变化情况用降解程度 D 的变化来表示,淀粉经过螺杆沟槽中的体积由 $V \rightarrow V + dV$ 时,其支链淀粉的降解程度由 $D \rightarrow D + dD$,根据假设3),

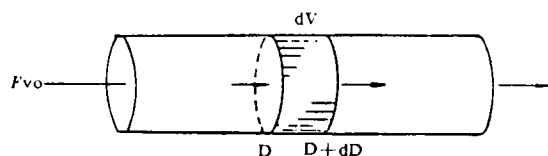


图1 物料在挤压机中流动示意图

则在 dV 中对支链淀粉部分进行物料衡算,单位时间进入 dV 的支链淀粉部分 $[F_{v0}a_0(1 - D)]$ 应当等于单位时间离开 dV 的支链淀粉部分 $[F_{v0}a_0(1 - D - dD)]$ 再加上在 dV 中已被降解的支链淀粉部分 $(v_D dV)$ (v_D 为降解反应的速度),可得

$$F_{v0}a_0(1 - D) = F_{v0}a_0(1 - D - dD) + v_D dV$$

$$\text{则 } v_D = \frac{a_0 dD}{dV/F_{v0}}. \text{ 因 } D = 1 - \beta \text{ 故 } dD = -d\beta, \text{ 因而得 } v_D = -a_0 d\beta / (dV/F_{v0}) \quad (1)$$

dV/F_{v0} 是物料在连续流动的反应器中的空间时间,定为 dt ,因而 v_D 是在单位空间时间内,单位降解反应体积内,未被降解支链淀粉部分的减少量。根据前面的假设,得知

$$v_D = K'\beta \quad (2)$$

式中 K' 为降解反应速度常数。假设在系统中的机械能呈玻尔兹曼分布,速率常数 K_1 ,可表达为

$$K_1 = C e^{-\frac{E_r}{V_r}} \quad (3)$$

式(3)中的 C 是常量, τ 是剪应力, E_r 是活化能, V_r 是受剪系统的活化体积。Besedow 指出, E_r/V_r 仅是最初材料分子量的函数。假定本实验中使用的同一批原料的分子量无显著差异,则可认为 E_r/V_r 为一常量,对式(3)作变动

$$\left(\frac{V_r}{E_r}\right) = -K \left(\ln\left(\frac{K_1}{C}\right)\right)^{-1} \quad \text{令 } \frac{V_r}{E_r} = C_1 \quad -\left(\ln\left(\frac{K_1}{C}\right)\right)^{-1} = K_2$$

$$\text{则} \quad K_2 = C_1 \tau \quad (4)$$

由式(4)可以看出, K_2 与剪应力存在线性关系, 设式(4)中的 τ 为在挤压过程中的剪应力, 并与空间时间无关, 为了与式(2)中的 K' 关联, 将式(4)乘以一个常量 K_3 , 令式(2)中的 $K' = K_3 C_1 \tau$, 再将此式和式(2)代入到式(1)中得

$$K_3 C_1 \tau \beta = -a_0 \frac{d\beta}{dt}$$

合并 $K_3 C_1 / a_0$, 再令此等于 K , 则得

$$K \tau \beta = -\frac{d\beta}{dt} \quad (5)$$

对式(5)积分可得(利用初始条件, 当 $t_0 = 0$ 时 $\beta_0 = 1$)

$$\ln \beta = -K \tau t \quad \text{或} \quad \beta = e^{-K \tau t} \quad (6)$$

式(6)中的 t 为挤压过程中的平均停留时间, K 为降解动力学常数。

2.1.2 物料在挤压螺杆中的流动及剪应力计算 为了计算剪应力和切变速率, 必须模拟物料在挤压过程中的流动状态, 在本实验中, 物料反向螺杆处所受的剪应力与正向螺杆的几何因素等密切相关, 物料经过正反向螺杆的流动必须同时描述。本实验使用的螺杆几何参数见表1。

同向双螺杆挤压机与异向双螺杆挤压机不同, 不存在密闭的 C 腔, 从一个 C 腔到另一个 C 腔可以产生流动, 同向双螺杆挤出机在齿合区的流动情况比较复杂, 存在各种各样的漏流, 如一个螺杆螺纹齿的顶部到另一个螺杆螺齿底部间隙的流动等, 物料处于这些不同区域的流动所受的切变速率不尽相同。

物料在反向螺杆区不同区域的流动速度相差很大, 由流动守恒方程可知, 物料经过反向螺杆处的总的流动速度是受喂料速度控制的, 只要喂料速度不变, 进出口的流动速度不变, 仅是在各个区域的速度分布发生变化, 因而其空间时间也发生变化。

2.1.3 剪应力的计算 根据假设3), 设在螺杆沟槽中的流动是一维的, 按牛顿模型来处理剪应力可表示为 $\tau = \mu \gamma$ 。在正向螺杆处, 由于各种各样漏流的存在, 所以物料总体的变化假定为一个平均切变速率的变化所引起, 参考 Yacu^[6] 对此段的能量衡算得出的关系式, 平均切变速率定义为

$$\gamma_p = N \left(\frac{C_{1P}}{v_p} \right)^{1/2} \quad (7)$$

式(7)中 C_{1P} 和 V_P 分别为

$$C_{1P} = \frac{\pi^4 D_e^2 D \tan \theta_p}{2h} + m \left(\frac{\pi^2 D_e^2 C_e}{a} + \frac{8\pi^2 I_e^3}{\epsilon} + \frac{\pi^2 I^2 h (D^2 - I^2)^{1/2}}{2\sigma} \right) \quad (8)$$

$$v_p = \frac{\pi}{2} D \cdot D_e h \tan \theta_p \quad (9)$$

式(8)中的 m 是正向螺杆处的 C 腔充满数目, 这里约定为1, 类似地物料处于反向螺杆

表1 螺杆几何参数

符号	数 值	单位
B	0.01	(m)
C_e	0.2776	(m)
D	0.055	(m)
D_e	0.08836	(m)
G	0.045	(m)
h	0.0105	(m)
I	0.045	(m)
θ	0.08659	(rad)
a	0.0004	(m)
ϵ	0.0005	(m)
σ	0.01	(m)
m_1	3	
m	1	

B 反向螺杆轴向沟槽宽度

C_e 相当于双螺杆的圆周线

D 螺杆直径

D_e 双螺杆的当量直径

G 反向螺杆轴向沟槽深度

h 正反向螺杆螺纹沟槽深度

I 两个螺杆中心轴之间的距离

K 降解动力学常数

m_1 反向螺杆轴向沟槽的数目

a 螺纹顶部到夹套内表面的距离

ϵ 螺纹根部的间隙

σ 一个螺杆的螺纹侧面到所对应的另一个螺杆螺纹侧面的间隙

θ 螺旋角

处的平均切变速率定义为

$$\gamma_r = \frac{QD(1 - (m_1 BG/\pi Dh))}{h^4 \tan \theta_r} \quad (10)$$

式中 Q 为熔融态淀粉体积流量, 处于反向螺杆处的剪应力为 $\tau_r = \mu_r \gamma_r$.

从式(6) 可以看出 β 值的变化是由于 τ 在 t 上的累积过程(假设降解速度数在整个空间时间上近似地一致), 如果将 t 分成若干个间隔 $\tau_i = \Sigma \tau_i \Delta t_i$, 则 $\tau = \Sigma \tau_i \Delta t_i / t$, 则可设正反两个螺杆区构成的平均剪应力应为两段 τ 的加权平均, 其权数为时间, 即

$$\tau = (\tau_p t_p + \tau_r t_r) / t \quad (11)$$

式(11) 中的 t_p 和 t_r 分别为熔体处于正反两段的平均停留时间 $t_p + t_r = t$, t_p 和 t_r 可以通过计算和实验测定。

物料处于正反两个螺杆区域的熔体表观粘度分别定义为 $\tau_p = \mu_p \gamma_p^{-n_1}$ (12)

$$\mu_r = \mu_0 \gamma_p^{-n_2} \gamma_r^{-n_3} \quad (13)$$

式(12) 和(13) 中的 μ_0 为最初的零剪切粘度或初始粘度, 仅跟物料的温度、水分和脂肪含量有关。从式(13) 可以明显地看出处于反向螺杆处的表观粘度是螺杆转速和喂料速度的函数, 这与前面关于反向螺杆的流动模型的讨论是一致的。

综上所述, 可以得出平均剪应力的计算公式

$$\tau = (\mu_p \gamma_p t_p + \mu_r \gamma_r t_r) / t \quad (14)$$

μ_p 和 μ_r 的求算引用 Yacu 推荐的表观粘度模型

$$\mu = \mu^0 e^{[a_1(MC - MC_0) - a_2 F - bT]} \gamma^{-n} \quad (15)$$

在设有更合适的模型使用的情况下, 式(15) 合适与否主要看与实验结果是否拟合。

至此, 已建立了玉米淀粉在挤压过程中其支链部分的降解动力学模型。

$$\ln \beta = -K(\mu_p \gamma_p t_p + \mu_r \gamma_r t_r) \quad (16)$$

$$\text{或} \quad \ln(1 - D) = -K(\mu_p \gamma_p t_p + \mu_r \gamma_r t_r) \quad (17)$$

式(16) 也可以在式(12) 积分时分段积分而得。整个动力学模型计算过程中所需的流变参数见表 2。

2.1.4 物料处于固体输送段以及在正向螺杆充满熔融物料段的停留时间计算 物料通过不相等螺距间的停留时间要分别计算, 其和即是物料通过输送段的停留时间

$$t_i = L_i / (n B_i) \quad t_0 = \sum t_i \quad (18)$$

式(18) 中 L_i 为螺杆 i 部分的长度, B_i 为螺杆 i 部分的螺距, n 为螺杆旋转速度(r/s)。

当螺杆的沟槽中充满了熔体, 物料便在沟槽中进行流动, 如忽略反向螺杆的影响, 则可采用 Martelli^[7] 推荐的方法计算物料经过这段的停留时间

$$t = [m(2D - 0.9(Dh)^{1/2})] / n D \cos^2 \theta \quad (19)$$

式(19) 中的 m 为正向螺杆处腔室的充满个数, 显然 t 就是动力学方程中正向螺杆平均剪应力的权数。根据实验测定的结果, 通过离散性数据处理方法, 计算可得物料通过反向螺杆的平均停留时间。典型的平均停留时间计算见表 3。由此可见, 物料在本实验中的停留时间分布, 主要是由反向螺杆的存在所引起的。

表 2 流变参数

符号	数值
$\mu_0 (N/m^2)$	1.2×10^5
$MC_0 (\%)$	6
a_1	0.07
a_2	0.1
b	0.005
n_1	0.7
n_2	0.4
n_3	0.3

b 温度系数

MC_0 进料水分含量 (% 湿基)

n_1, n_2, n_3 幂律指数

表 3 物料在反向螺杆区平均停留时间的计算(挤压条件 n 150r/min; T 160℃; M 30%)

NO	t_i (s)	Δt (s)	$C_E(\text{tracer})$ mg/sample g)	$C_E \Delta t$	$E_{(i)}$	$E_{(i)} \Delta t$	$t_i E_{(i)} \Delta t$
1	9.24	9.24	0	0	0	0	0
2	26.34	17.10	0.2678	4.5794	0.003002	0.05134	1.3522
3	35.54	9.20	1.2646	11.6343	0.014176	0.13042	4.6352
4	41.74	6.20	1.5205	9.4271	0.017045	0.10568	4.4110
5	50.39	8.56	1.4656	12.6774	0.016429	0.14211	7.1612
6	58.46	8.07	1.4291	11.5328	0.016020	0.12928	7.5579
7	66.26	7.80	1.0201	7.9568	0.011435	0.08920	5.9100
8	74.06	7.80	0.8380	6.5364	0.009394	0.07327	5.4266
9	82.26	8.20	0.6990	5.7318	0.007836	0.06425	5.2855
10	89.46	7.20	0.5383	3.8758	0.006034	0.04345	3.8868
11	90.06	6.60	0.4711	3.1093	0.005281	0.03485	3.3482
12	103.36	7.30	0.3482	2.5419	0.003900	0.02849	2.9450
13	111.06	7.70	0.2971	2.2877	0.003330	0.02564	2.8480
14	117.36	6.30	0.2240	1.4112	0.002511	0.01582	1.8566
15	123.83	6.47	0.1962	1.2694	0.002200	0.01423	1.7260
16	130.33	6.50	0.1406	0.9139	0.001576	0.01024	1.3352
17	137.38	7.05	0.1129	0.7959	0.001267	0.00892	1.2258
18	143.95	6.57	0.1026	0.6741	0.001150	0.00756	1.0878
19	149.65	5.70	0.0734	0.4184	0.000823	0.00469	0.7019
20	155.40	5.75	0.0851	0.4893	0.000954	0.00549	0.8523
21	161.54	6.14	0.0763	0.4685	0.000856	0.00525	0.8486
22	168.39	6.85	0.0442	0.3204	0.000495	0.00339	0.5709
23	173.89	5.50	0.0529	0.2910	0.000593	0.00326	0.5674
24	180.96	7.07	0.0397	0.2807	0.000445	0.00315	0.5695
Σ				89.2057		0.99997	66.1460

$$E_{(i)} = C_E / (\sum C_E \Delta t) \quad \text{平均停留时间}(\bar{t}) = \sum t_i E_{(i)} \Delta t / (\sum E_{(i)} \Delta t)$$

图 2 是在不同温度下的两个停留时间分布密度函数 $E_{(i)}$ 曲线(以下简称分布曲线),根据计算,温度升高平均停留时间增加,由图可见,无论从物料的出口时间,还是分布情况都说明了这一点。图 3,4,5 是在相同的温度和螺杆转速的情况下,仅水分含量不同时的停留时间分布曲线的比较。从物料的出口时间上看,在 120℃ 时(图 3)两者相差不大,但分布曲线的差别较大,水分含量较低的平均停留时间增加,图 4 也说明了这一点。但在图 5 中,水分含量对平均停留时间的影响则与上述两者相反。说明水分含量对物料的出口时间的影响向螺杆转速和温度的变化所引起的差异较小,但停留时间分布差异较大。图 6 是在水分含量和温度相同的情况下

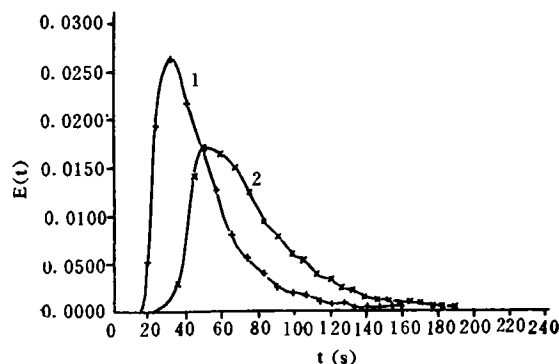


图 2 物料在挤压机中的停留时间分布曲线

1 ■ 150r/min T 80℃ M 30%2 ● 150r/min T 160℃ M 30%

比较螺杆转速的影响。从图 6 可见转速较低时延长出口时间,但转速也影响分布曲线,在高转速的情况下分布较宽这显然是由于反向螺杆的存在而引起的,因为如果没有反向螺杆,转速越高,平均停留时间越短。因此,升高温度有利于平均停留时间的增加,水分含量的变化也

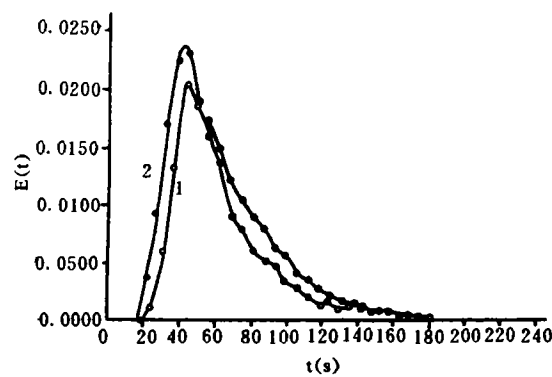


图 3 物料在挤压机中的停留时间分布曲线

1 ■ 150r/min T 120℃ M 20%
2 ■ 150r/min T 120℃ M 40%

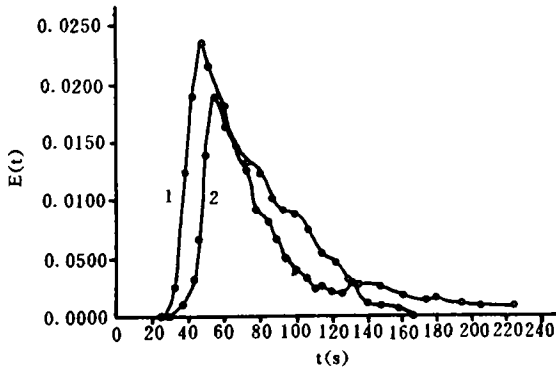


图 4 物料在挤压机中的停留时间分布曲线

1 ■ 120r/min T 143℃ M 36%
2 ■ 120r/min T 143℃ M 24%

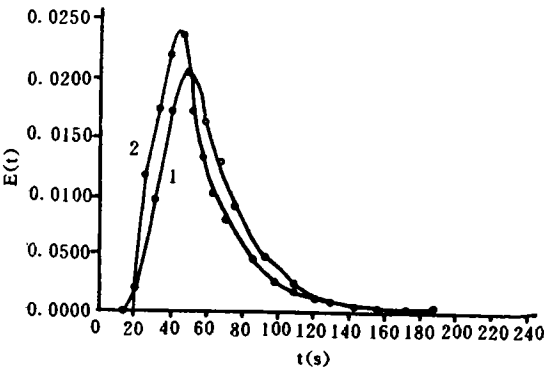


图 5 物料在挤压机中的停留时间分布曲线

1 ■ 180r/min T 96℃ M 36%
2 ■ 180r/min T 96℃ M 24%

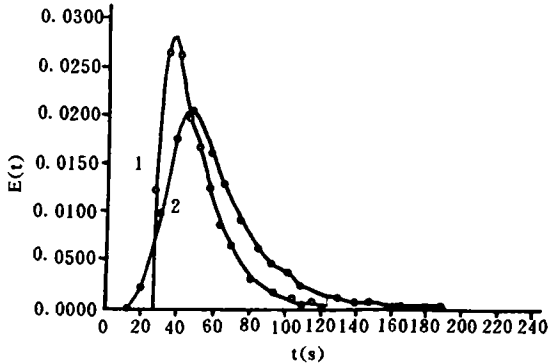


图 6 物料在挤压机中的停留时间分布曲线

1 120r/min T 96℃ M 36%
2 180r/min T 96℃ M 36%

影响平均停留时间,平均停留时间的增加或减少要视转速和温度而定。提高螺杆转速缩短物料的出口时间,对分布的影响也要视温度和水分含量而定。

2.1.5 降解动力学方程 数据计算见表 4.

表 4 降解动力学方程的计算结果

挤压参数	转速(r/s)	2.5	2.0	3.0	3.0	1.67	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5
T		80	96	96	96	120	120	120	143	143	160
M		30	36	24	36	30	20	40	36	24	30
$\mu^0 \exp [a_1(MC - MC_0) - a_2 F - bT]$ ($10^4 \text{NS}^n/\text{m}^2$)		1.41	0.85	1.98	0.85	1.15	2.32	0.57	0.67	1.56	0.94
$\gamma_P (\text{S}^{-1})$		188.2	150.6	225.9	225.9	125.5	188.2	188.2	150.6	150.6	188.2
$\mu^0 \gamma_P^{-n_1}$ (NS/m^2)		359.89	255.20	445.10	192.10	394.41	593.36	146.32	201.76	467.36	241.27
$\tau_P (10^4 \text{N}/\text{m}^2)$		6.77	3.84	10.50	4.34	4.91	1.12	2.75	3.04	7.04	4.54
$t_P (\text{S})$		0.65	0.81	0.54	0.45	0.97	0.65	0.65	0.81	0.81	0.65
$\tau_P t_P$ ($10^4 \text{NS}/\text{m}^2$)		4.39	3.11	5.43	2.34	4.77	7.24	1.78	2.46	5.70	2.94

续表 4

挤压参数	转速(r/s)	2.5	2.0	3.0	3.0	1.67	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5
T	80	96	96	96	120	120	120	143	143	160	
M	30	36	24	36	30	20	40	36	24	30	
$\mu^0 \gamma_F^{-n_2} \gamma_r^{-n_3}$ (10^4NS/m^2)	440.88	292.34	575.84	248.59	424.52	726.88	179.25	231.14	535.40	295.53	
τ_r (10^4NS/m^2)	4.22	2.80	5.51	2.38	4.06	6.96	1.72	2.21	5.12	2.83	
$\tau_p \tau_r$ (10^6NS/m^2)	1.77	0.99	2.66	1.30	2.86	4.10	0.87	1.30	4.03	1.87	
$\tau_p \tau_r + \tau_r \tau_r$ (10^4NS/m^2)	1.81	1.02	2.70	1.32	2.91	4.17	0.89	1.33	4.09	1.90	
$\ln(1-D)$	-0.3075	-0.2355	-0.6120	-0.4640	-0.5423	-0.9739	-0.2486	-0.3278	-0.8997	-0.3780	

计算过程中: $(C_{1P}/v_F)^{1/2} = 75.29$ $\gamma_r = 95.72$ α_1 水分含量系数 α_2 脂肪含量系数

根据表中的数据回归得直线方程

$$\ln(1-D) = -K(\tau_p \tau_r + \tau_r \tau_r) + b \quad (20)$$

式中 $K = 2.07 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{NS})$ $b = -0.04$

由 F 表查得 $F_{0.01}(1.8) = 11.26$, 检验结果表明 $(\tau_p \tau_r + \tau_r \tau_r)$ 与 $\ln(1-D)$ 之间存在十分显著的线性相关关系。

致 谢

在实验过程曾得到本校食品工程教研室高维道、杨方琪、于秋生等老师的大力支持,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Harper J M. Extrusion of Foods. 1981, 1~2
- 2 Porter R S. Polymer Stress Reaction. 1978, 1~2
- 3 汤 坚等. 无锡轻工业学院学报, 1992, 11(2): 95
- 4 汤 坚等. 无锡轻工业学院学报, 1994, 13(1): 1
- 5 Colonna P. J. of Cereal Science. 1988, 1: 115
- 6 Yacu W A. J. of Food Eng. 1985, 8: 1
- 7 Martell F G. Twin Screw Extruder. A Basic Understanding. 1983

Studies on Extrusion of Corn Starches

—— The Degradation Dynamics of Corn Starch During Extrusion

Tang Jian Ding Xiaolin

(School of Food Science & Technology)

Abstract The residence time distributions of extrusion cooking corn starch were measured under varying operating parameters using tetraiodofluorescein as a tracer. A mathematical model which relates to the residence time of corn starch during twin-screw and extrusion, the nominal shear stress acting on the extent of mechanical degradation of the amylopectin component was established.

Subject-words Extrusion cooking; Corn starch; Mechanochemical degradation