

饲料含水率对淀粉糊化及 蛋白变性温度的影响

谷文英

(粮油科学与工程系)

摘要 在过量水的条件下,用DSC测定了小麦淀粉、小麦面粉、大豆粕、鱼粉,以及用这些组分配合而成的对虾饲料等试样加热时的吸热曲线,并以此辨认了这些原料中所含淀粉及蛋白质的吸热峰值。在不同的水分含量条件下,测定了这些峰值的变化,其结果被引用于解释常用制粒条件(水分17%,温度93℃)下所得颗粒饲料的糊化度仅为35%左右的原因。

主题词 差动扫描测热法(DSC); 颗粒饲料; 淀粉糊化

0 前言

近年来,为了研究水产饲料的耐水性能,我们曾对不同的制粒工艺、以及不同制粒条件下所制得的成品颗粒中淀粉的糊化情况进行了广泛的调查。调查发现:在硬颗粒饲料的制粒过程中,虽然在制粒机出口处的实际料温超过了淀粉一般的糊化温度,但是,成品的糊化度仍不很高。例如上海某饲料厂制粒机的出口料温一般高达90—93℃;制粒后,一般均直接进入冷却机的喂料段,即:在相当高的料温下将持续一段时间,设想应可取得基本糊化的效果,但实测所得的糊化率仅为35%左右,这究竟是什么原因?如何才能有效地提高制粒过程中淀粉的糊化程度?有效地提高糊化度的原理对饲料制粒新工艺有些什么启示?用什么方法可以有效地研究这些问题?为此,作者作了一些探讨,希望能引起有关单位和同行的关注、支持和合作。

1 淀粉糊化的基本概念

淀粉是由 α -D-吡喃葡萄糖基单元以(1→4)苷键联结而成直链部分,由(1→6)苷键组成支链部分的高分子聚合物。淀粉是人类食品的主要构成部分,也是动物饲料中不可缺少的组成成分。在饲料中,它既是能量的主要资源,又是制作面团饲料和颗粒饲料的重要粘结剂或填充剂。

在谷物原料中,淀粉分子是以包容在淀粉颗粒(Starch Granul)中的形式存在的。淀粉粒的大小及形状是随淀粉来源的不同而各不相同,例如马铃薯淀粉呈30—40 μ 的卵形或贝壳

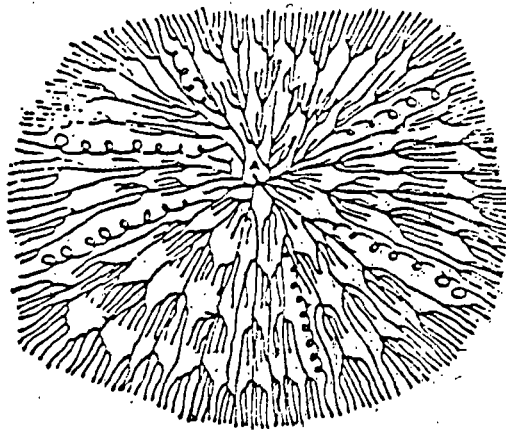
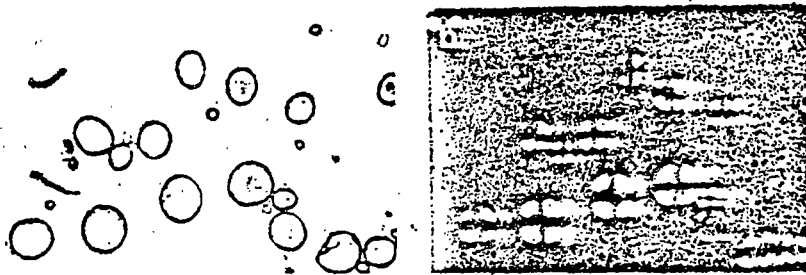


图1 淀粉分子结构示意图



(1) 透光显微镜

(2) 偏光显微镜

图2 淀粉的显微照相图

形,而大米淀粉则为2—10 μ 的多角形。从近年来的研究结果可知:淀粉颗粒的内部结构并不是一个均匀的质体,而是由二种质体交替而成;一种是密度高、折光指数大、结晶程度高、以及对化合物或酶的敏感程度较差的质体,另一种则是与此相反的质体。也可以讲:一是由高度规律排列的晶体部分,二是尤似胶体状的非晶体部分,二者交替组成。不少科学家根据各种实验的结果,对淀粉粒中的具体结构曾提出许多假说。他们认为:在淀粉颗粒的中心部位是一个淀粉核(脐)(hilum),淀粉粒中的淀粉分子都是由此核心开始,无论是直链淀粉,还是支链淀粉,都是由核心逐层放射状向外扩展,其中部分分枝是以相互平行的型式、整齐而紧密地排列成环,而另一部分则是以较为稀疏的结构相间于中而成疏、密相间的排列,如图1所示。这种疏密相间的结构也就是我们在光学显微镜下观看马铃薯淀粉时可以看到淀粉粒上存在着一圈圈同心纹理的实际原因。正是由于部分分枝的整齐而紧密的排列结构,因此原淀粉具有部分的晶体性质:双折光性,(即:在偏光显微镜下观察时能看到带有典型的暗十字影象,如图2所示),和能产生X光衍射的性能。

在整齐排列的紧密部分之间充满着无定向排列的胶状间质。水分以及水溶性物质则是由这些间质部分进入淀粉颗粒内部而与淀粉分子发生各种物化反应。

众所周知:在室温条件下,原淀粉不能吸收大量的水分,根据实测,此时所吸之水一般仅占淀粉自重的30%—50%,这部分水主要都是吸着在排列疏松的间质部分,而在结构紧密的晶体部分,淀粉链之间的排列相当紧密,在淀粉链的吡喃葡萄糖基环上,各个基团之间容易形成

氢键而相互连系、牵制,因此,这些淀粉分子中的大部分基团已没有余力用以吸住其他外来的水分子,在常温条件下的淀粉只能吸收少量的水分,作少量的膨胀。这种条件下的膨胀,我们称之为“膨化”(Swelling)。当温度增高时,淀粉分子中各个基团的能势提高,分子运动加剧。亦即:各基团之间相互的亲和能力降低,从而提高了抓住外来水分子的趋势。当温度继续提高到“糊化温度”时,淀粉中各基团之间的结合键(一般为氢键)脱开,吡喃葡萄糖基环中的OH基得到释放而具备了吸住水分子的能力。在这种条件下,如果周围存在着充足的水分,则淀粉分子中大量基团就有能力吸住水分子而大大膨胀,这时,淀粉就失去了原来的结构状态而形成水化淀粉。这种淀粉水化的变化,通常就称之为糊化(Gelatinization)。由于淀粉分子内部产生了不可逆的氢键变化,因此,淀粉糊化是一个不可逆的过程。

由上可知,淀粉膨化并不改变淀粉的分子结构,所以,膨化后的淀粉如经干燥仍保持着晶体的物理化学性质。但是,当淀粉糊化之后,淀粉颗粒内部即失去了紧密的、有规律的晶体结构,也就失去了晶体的物理化学特性:在偏光显微镜观察时失去了双折光性,在x光衍射仪照射时显示不出典型的图谱。为将糊化后的淀粉再度冷却、干燥,可能部分地形成再度规律的排列,这种再度规律化的现象,我们称之为“回生”。回生后再度规律排列的程度及规律均已不同于原淀粉的状况。

由上可知,淀粉糊化实际上就是在外界热能的作用下,打开原淀粉颗粒内部相互作用的氢键而使亲水基团(-OH基)外露、并与水分子亲和的过程,这个过程也可以看成是淀粉微晶的熔融过程,这是一个吸热的过程,所吸之热直接用于分子之间键能的变化,换言之,在淀粉糊化时的吸热现象也就是淀粉颗粒中晶体部分吸水糊化过程的直接表现。蛋白变性,也与淀粉糊化相似,是一个从有序到无序的变化,也是一个吸热的过程,也可由吸热情况来反应蛋白变性情况。根据这一原理,我们就有可能利用特定的仪器来测定不同温度对淀粉的单位吸热量的变化(焓),据此可以分析而知,所测样品在什么温度下开始糊化,糊化吸水的特性及其速率情况。目前国际上用于这种测量的仪器有:差示热分析仪(DTA)和差动扫描测热仪(Differential Scanning Calorimetry)等,其中尤以DSC应用较广。

当然,淀粉的糊化作用也可以使用备有正交偏振镜和加热载物台组合的光学显微镜、偏振的激光散射法及核磁共振等方法进行研究。

2 差动扫描测热仪(DSC)

目前,差动扫描测热仪已经成为研究物质胶质化的常用仪器,它的主要工作部件是两只与外界绝热的“加热炉”,其中一只用于放置被测定的样品,而另一只则是作为对照。在没有物相转变的情况下,测试样与对照样所吸的热量都是仅仅用于提高样品的温度,二者可处于一个平衡的状态,测定时就以此状态作为基准而在记录纸上绘出基线。基线的位置及其斜率均可通过电位的调节而进行控制,其位置一般希望控制在记录纸的中部,而其斜率则希望控制成为一条水平的直线。当测试过量水分的淀粉样品时,样品从0℃开始逐渐加热升温,当样品达到糊化温度时,外界所加之热除了供给样品正常升温之外,还要供给淀粉分子中打开各基团间氢键之用,亦即用于打开氢键,使有规则排列的晶体逐渐转变成无规则排列状态的吸热之用,因此,在正常的基线之外就出现了一个吸热的峰形。在测定时,我们可以根据吸热峰出现的始末温度(T_s 与 T_f)来求得各种测试物糊化(变性)的始、终温度及糊化过程的持续情况,并由

单位试样在升温时所需的热量(Δ 焓, 以J/s示之)来示明各种试样的吸热性能。在测定时, 为了减少测试系统的滞后作用, 因此, 测定样品的总量不得太大, 而且加热的速率亦不宜过快。实际上, 该仪器中所使用的样品总量仅为10mg左右, 而温升的速率一般控制在10 $^{\circ}$ C/min。而且全部试样(包括水)均必须紧紧地密封在一只极小的金属小盒之中, 以防止由于水分蒸发而伴随着产生的汽化吸热反应。因此, 这是一项相当精细的测定工作, 也是一种相当有效的实验方法。

3 饲料含水率对淀粉、蛋白胶化温度的影响

从动物消化吸收的角度来讲, 由于糊化淀粉中淀粉分子吸水充分, 结构排列松散, 所以容易受酶消化而有利于饲料的有效利用。特别是对于鸡、鸭、鱼类以及各种幼龄家畜, 这一效果则尤为显著, 因此, “提高淀粉糊化度”、“产生特有的熟化风味”等都是颗粒饲料的重要优点。但是, 在常用的制粒条件之下, 粒料温度虽已高达85—93 $^{\circ}$ C, 但成品的糊化率尚仅35%左右。作者在美国进修之机, 借用了美国堪萨斯(Kansas)州立大学谷物科学系的差动扫描测热仪(DSC)对不同水分下的对虾模拟配方饲料进行了热值测量试验, 现介绍如下:

3.1 在过量水分条件下的吸热曲线

3.1.1 测试材料

小麦面粉 用美国堪萨斯州于1988年生产的冬、红、硬麦在堪萨斯州立大学谷物科学系实验制粉厂中生产而得的“Straight Flour”(统粉);

小麦淀粉 用上述面粉分离而得的淀粉;

大豆粕 美国市销的带皮豆粕; 规定蛋白质含量不低于44%;

对虾饲料 参照常用的对虾饲料配方经简化而得的模拟配方, 其具体配比如表1。

表1 对虾饲料配方

组 分	配 比 率 (%)	资 源
小麦淀粉	45	美国Kansas冬、红、硬麦Straight Flour
大豆粕	45	美国市购, 44%蛋白
鱼 粉	10	美国市购

3.1.2 仪器及测定方法

差动扫描测热仪(DSC) 使用了自动冷却的Perkio Elmer- II型DSC。仪器的最低初始温度为0 $^{\circ}$ C, 最高的终止温度为123 $^{\circ}$ C(400 $^{\circ}$ K)。已知含水率的测试样品在秤量为200mg, 感量为万分之一mg的特制专用天平上, 以增量法直接秤入 ϕ 2.5mm的带盖铝盒, 外加水也以增量法直接秤入, 并以自然挥发减量来控制预设的加水比率。加水后, 立即用专用的封盖器将盖封严, 然后再次准确秤量、计算而得实际的加水比率。在本文的各次试验中, DSC的加热速率为10 $^{\circ}$ C/min, 测热器的灵敏度为0.5微卡/s。用同类铝盒装以热稳定性物料的对照样作为对照。用计算机自动计算各个峰形所反应的单位试样吸热量(cal), 自动打印其计算结果及其吸热起始温度(T_s)、终止温度(T_f)以及根据吸热曲线的斜率推算而得的吸热起始温度。并自动绘出热值变化曲线(吸热速率—温度曲线)。本文所用的曲线绘制速率为20mm/min。

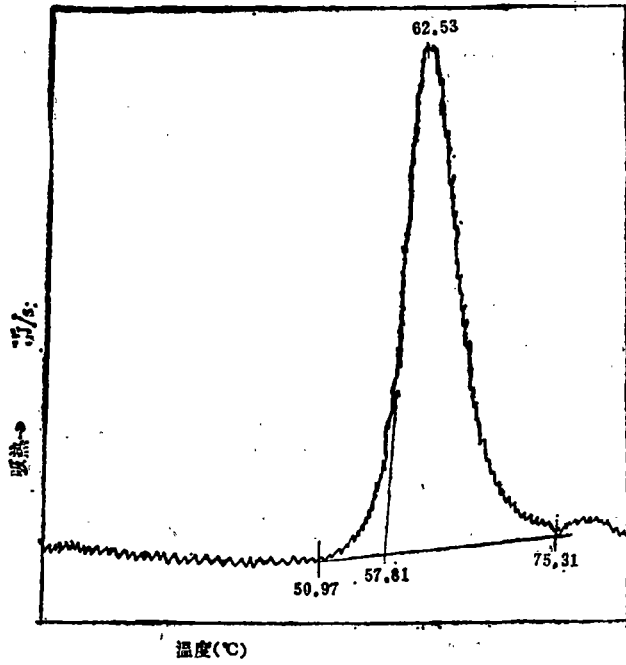


图 3-(1) 小麦淀粉吸热值变化曲线

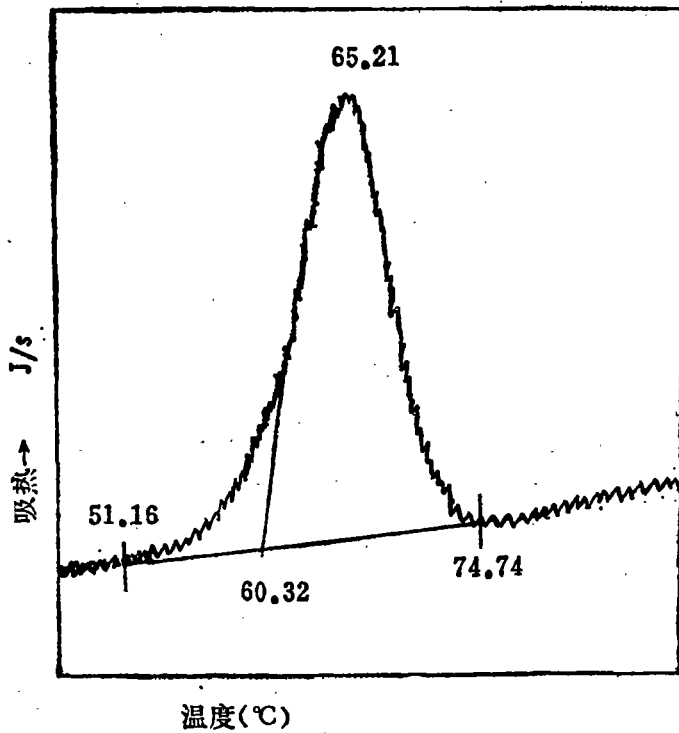


图 3-(2) 小麦面粉吸热值变化曲线

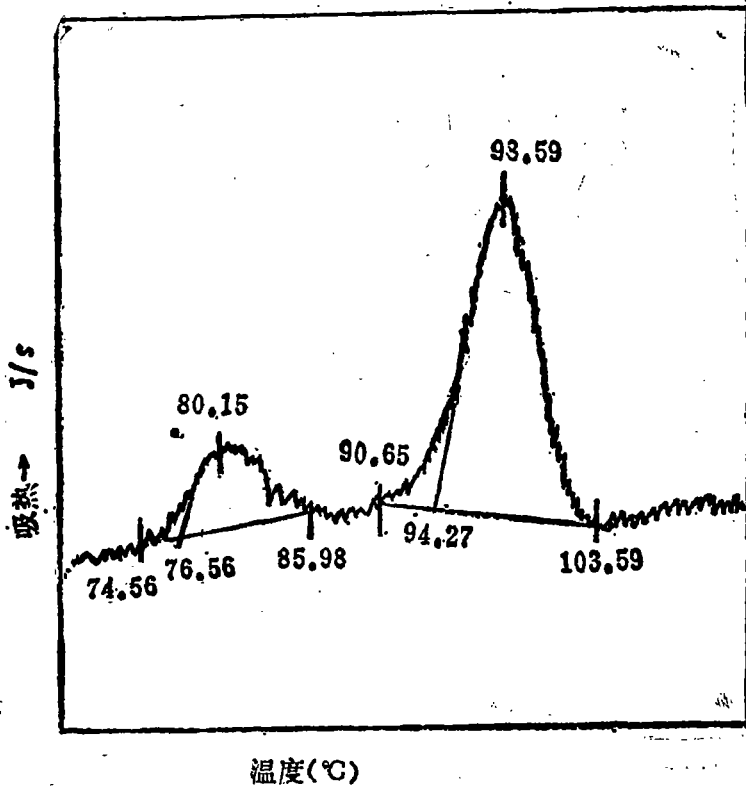


图 3-(3) 豆粕吸热值变化曲线

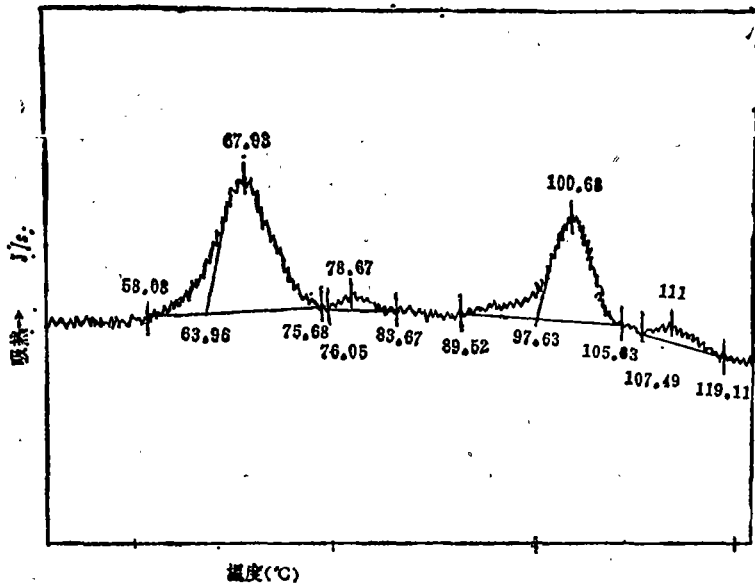


图 3-(4) 对虾饲料吸热值变化曲线

1.2.3 结果与讨论 在过量水分条件下,小麦淀粉、小麦面粉、大豆粕及对虾饲料的热值变化曲线如图3-a b、c及d所示,为了便于观察现将各峰的具体数据摘录如表2。

表2 过量水分条件下物料的胶化吸热温度

物 料	测试水分 (%)	出峰数	峰号	T _s (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)
小麦淀粉	74.98	1		50.97	75.31	62.53
小麦面粉	74.83	1		51.16	74.75	65.21
44%大豆粕	74.99	2	1	74.56	85.98	80.15
			2	90.65	103.57	98.99
对虾饲料	74.71	4	1	58.08	76.68	6.793
			3	76.05	83.17	78.67
			2	89.52	105.63	100.86
			4	107.4	116.11	110.00

从图3及表2可以分析而知:

(1) 小麦面粉与小麦淀粉的热值变化曲线基本相同,因此,小麦面粉中所出现的吸热峰形应该基本就是小麦面粉中所含淀粉的吸热峰形。

(2) 对虾饲料中的第一个峰形基本也与小麦淀粉中的吸热峰形相同,所以也可以肯定:此峰基本也就是饲料中小麦淀粉的糊化吸热峰形。

(3) 估计:豆粕试验中的二个峰形一为大豆蛋白变性时的吸热峰,而另一个则是豆粕中的脂质淀粉。但是,二峰分别各属何物则必须配合其他分析才能确定。

(4) 对虾饲料中的第二个峰形(图3-d中的3*峰)的位置尤如淀粉峰形的延续,根据同期测得的未脱脂小麦的淀粉糊化曲线(未列于本文之内)及Kugimiy等人(1980年)的论述,并对照豆粕的吸热曲线(图3-c),可以确定:对虾饲料中的第二个峰形(3*峰)主要是脂质淀粉的糊化峰形。据估计,其中可能同时包容了小麦及豆粕两者的脂质淀粉。

(5) 由于确定了脂质淀粉的吸热位置,因此可以确定大豆吸热曲线的2*峰形是表示了大豆蛋白的吸热情况。

(6) 对比图3-c的第二个峰形与图3-d中的第二个峰形(即2*峰)可知:该峰应该就是对虾饲料中大豆蛋白的变性吸热峰形。

(7) 对对虾饲料中的第四个峰形,这次测试中探索不够,因此,尚未能确定应为何物之峰。

(8) 在所有的(成败共55次)测定中,一次也没有抓到过小麦蛋白的峰形,但这也符合一般报告的情况。

根据上述分析可知,在水分为75%左右(过量水)的条件下,不同的淀粉、蛋白等成分均要显示出有规律的吸热曲线,尽管所示的成分与峰形尚未经可靠的确定,各峰所表示的成分亦尚可能有误,但是这均不致影响利用这些峰形给进一步的研究作出有效的指导。

3.2 在不同水分条件下对虾饲料中各主要成分的吸热性能

3.2.1 测试材料 对虾饲料 配方同试验一(表1)。

试样含水率: 料:水=1:4(含水80%), 1:3(~75%), 1:1(-15%), 4(44%), 2:1(33%), 以及: 28.5%, 21.7%, 17.0%等8个水平。

3.2.2 仪器及试样含水率测定方法 基本与试验一相同。但是,当测试低水样品时,封盖后的加水试样必须放置1h以上,以保证盒内样品的各个部分都润湿均匀。为了观察低水分试样胶化温度有所提高的全部情况,本试验在保证试样样盒不被爆破的前提下,尽量提高测定的最后终止温度。

3.2.3 结果与讨论 在基本搞清了各种成分的胶化吸热曲线之后,我用同一台DSC对 不同水分条件下的对虾饲料的胶化情况进行了系统的测试。由于所测的曲线图形较多,现暂将对虾饲料中二个主要的峰形——小麦淀粉糊化峰(1°峰)以及大豆蛋白的胶化峰(2°峰)的胶化起始温度(T_s)、终止温度(T_f)及最高峰值所在温度(T_{max})归总于图4。

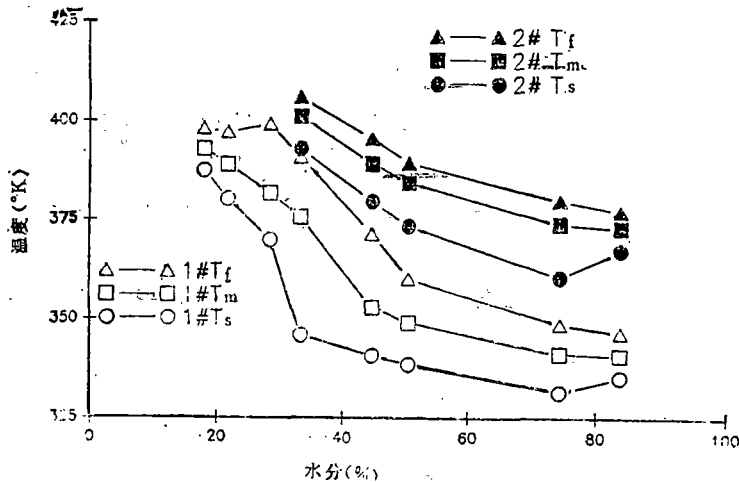


图4 水分-吸热温度相关图

由图可知 随着试样水分的降低,小麦淀粉的糊化温度以及大豆蛋白的变性温度均随之而有明显的提高。特别是在水分低于50%之后,胶化温度的提高速率又显著加快,当样品水分在17%左右时,小麦淀粉的糊化温度升高到了115—126°C。由于本试验所用的DSC的仪器特性,以及所用试验铝盒的实际情况,当终止温度高于120°C以上时,由于水分气化,盒内压力增高,铝盒很容易爆裂破损,所以,在低水分试样的终止温度附近的峰值往往不易准确测得。特别是低水分样品中大豆蛋白的胶化温度,可能已远远超过127°C(400°K),而仪器的最高测试温度仅限制在400°K以下,因此,在多次试验中无一能取得这一数据。

参看上述测定结果,可使我们不难理解本文开始时所述的客观现象:在实际生产中,虽然选用了料温高达85—93°C的制粒条件,但因物料水分一般只有17%左右,因此,确未达到淀粉在该条件下的糊化温度(115—126°C)。亦即:经此加工后的成品糊化程度必然很低。在一般制粒条件下,是什么原因致使颗粒饲料还产生了35%左右的糊化淀粉?对此,可以设想如下:首先,在制粒前的调理阶段,蒸汽直接喷凝在物料的粉粒表面,以致在短时间内,粉粒表面的温湿度远大于粉粒内部,因此,应该存在着粉粒表面局部糊化的现状,而这些粉粒

表面的局部糊化应是促使颗粒饲料整粒粘结强度得到均匀提高的重要因素。其次,当物料在受压通过制粒机压模模孔时,物料与模孔孔壁之间则因摩擦生热,因此,颗粒饲料的表面温度可能相当高(有时甚至可使颗粒表面产生焦化的现象)。这种颗粒表层局部糊(焦)化的结果,将导致颗粒表层的结构强度得以显著的提高。再则,物料受压时,其中的淀粉颗粒结构容易受压破裂,这也必将促进了淀粉的糊化。因此,在生产条件下制得的颗粒饲料能具有一定的糊化度的现状同样也是可以理解的。

4 结束语

DSC用于饲料加工方面的研究,这在国内尚无先例,在国际上也尚未查到成熟的报道,本文初步引用测得的结果作为解释现用制粒工艺中某些现象的依据,希望今后的实践能证明这是一个成功的引证。原还想把这些结果用于解释并指导“鲜湿蛋白直接配料制粒”新工艺的具体效果及改进办法,但由于某些方面尚需作一些补充试验,容待后续。所有这一切,都希望国内有条件的单位及有关专家能更广泛地把DSC用于我国的饲料工业之中。

参 考 文 献

- 1 Ghiasi K, Hosney R C and Varriano-Marston. Gelatinization of wheat Starch. III. Comparison by Differential Scanning Calorimetry and Light Microscopy. *Cereal Chem*, 1982; 59(4): 258—262
- 2 Hosney R C. Differential Scanning Calorimetry of starch. *J Food Quality*, 1984; 6: 1691—82.
- 3 Lineback D R. Structure and Its Impact on properties. *J Jpn Soc Starch Sci*, 1986; 33(1): 80—88
- 5 Whistler R L, Bemiller J N, Paschl. 淀粉的化学和工艺学(中译本). 中国食品出版社, 1987.

The Effects of Feed Moisture Content on the Temperatures of Starch Gelatinization and Protein Denaturation

Gu Wenying

(Dept. of Cereal and Oel Sci. Eng.)

Abstract The endotherm curves of wheat starch, wheat flour, soybean meal, fish meal and shrimp feed which were mixed by those ingredients were determined by DSC under the presence of an excess of water. According to these curves, the endotherm peak value of starch and protein contained in previous ingredients were distinguished. Then alterations of peak value gained at different moisture content were determined. The results were introduced to explain, why the gelatinized starch ratio was only about 35% and when general pellet process (M.C. = 17%, t = 93°C) was used.

Subjectwords DSC (Differential Scanning Calorimetry), Pelleted feed, Starch gelatinization.