

玉米、木薯及马铃薯 淀粉颗粒微晶结构及性质的研究

张本山 张友全 杨连生 华南理工大学轻化所 广州 510640

陈杰 广州市美味源食品有限公司 广州 511400

摘要 运用广角X射线衍射分析方法对玉米、木薯及马铃薯淀粉颗粒结晶结构及常温下水的溶胀作用对淀粉颗粒不同微晶结构的影响进行了系统研究,提出在淀粉颗粒中存在着大量的介于微晶和非晶之间的亚微晶结构,并提供了在一条X射线衍射曲线图中确定微晶、亚微晶和非晶区域的方法。

关键词 淀粉 微晶 亚微晶 非晶

Abstract In this paper the crystallinity of starch granules and the effect of swelling in water at normal temperature on starch granules were studied by means of X-ray diffraction examination. The results indicated that there existed a kind of sub-crystal in corn, cassava or potato Starch Granules, and that there were two different types of crystalline structure in native starch granules. It was pointed out that the inner structure of native starch granules could include non-crystal, sub-crystal and crystal, and that the inner structure of any starch granules could be determined to include either one or two, or three of the three types.

Key words Starch Crystal Sub-crystal Non-crystal

目前对淀粉及其衍生物微晶结构的研究已成为国内外淀粉科技工作者非常重视的前沿课题之一^[1~8]。对于淀粉微晶而言,由于微晶粒度大小的不同在X衍射曲线上会表现出不同的衍射特征,因此根据在X衍射曲线上所表现出的不同衍射特征来划分淀粉微晶结构,那些晶粒线度大、晶形完整及长程有序的区域在X衍射曲线上表现出明显的尖峰衍射特征,称为结晶区,而那些处于短程有序,长程无序状态的区域在X衍射曲线上表现出明显的弥散衍射特征,称为无定形区^[9]。作者曾^[10]报道了在预糊化玉米淀粉中存在一种介于微晶和非晶之间的结晶结构,这种结晶结构由于晶粒线度小、晶形不完整不会表现出尖峰衍射特征,因此只表现出类似非晶结构的弥散衍射特征,这种结晶结构即是亚微晶结构^[11]。预糊化玉米淀粉中的这种亚微晶结构是在淀粉糊的干燥过程中随着水分含量的减少,淀粉分子链间距离的缩小而形成的。因此,为了更准确地描述淀粉微晶结构,研究淀粉微晶在不同过程中的变化规律和准确划分淀粉广角X射线衍射图中的不同区域,作者对不同水分含量的玉米原淀粉、木薯原淀粉及马铃薯原淀粉进行了X射线衍射研究,提出在玉米、木薯及马铃薯原淀粉中也存在一种介于微晶和非晶之间的晶粒线度小、晶形不完整的亚结晶结构。由此作者提出把淀粉微晶按其广角X射线衍射特征的不同,划分为亚微晶和微晶两大类,这两种结构在晶体粒度大小和晶形完整的程度上存在着一定的差

别。

1 实验部分

实验原料: 玉米原淀粉,木薯原淀粉,马铃薯原淀粉

实验仪器: 日本理学(Rigaku)公司D/Max-III A自动X射线衍射装置。

实验方法: 玉米原淀粉悬浮在蒸馏水中,常温搅拌30min,过滤,对样品(水分含量40%)直接进行X射线衍射分析,然后在45℃的恒温烘箱中干燥至水分含量为12.8%的样品,在同样条件下进行X射线衍射分析。同时对水分含量分别为12.6%、12.2%和12.7%的玉米原淀粉、木薯原淀粉和马铃薯原淀粉在同样条件下也进行X射线衍射分析。

测试条件: 电压30kV,电流30mA,扫描速度8°/min,纸速度4cm/min,时间常数1s,满标量程2000,超始角度60°,终止角度4°。

2 结果与讨论

图1中曲线I为玉米原淀粉在充分糊化作用下形成凝胶时水分含量为50%的X射线衍射曲线,曲线II、III、IV分别是水分含量为12.6%未经处理的玉米原淀粉和经处理的水分含量为40%、12.8%的玉米原淀粉X射线衍射曲线,曲线V、VI分别是水分含量为12.2%、12.7%未经处理的木薯原淀粉和马铃薯原淀粉的X射线

国家自然科学基金资助项目(批准号:29706005)

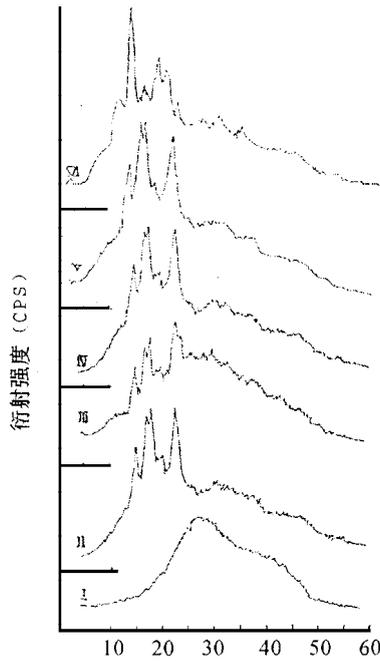


图1 几种淀粉的广角X射线衍射曲线(2θ)

衍射曲线。

已有的研究工作表明^[10],由于曲线I的样品已经经过充分糊化,原淀粉的颗粒结构与结晶结构完全被破坏,样品本身呈凝胶状态,可以认为是标准的非晶结构,其衍射曲线只包含一个形状近似对称的非晶衍射峰。注意至图1中曲线II、曲线III及曲线IV的分解

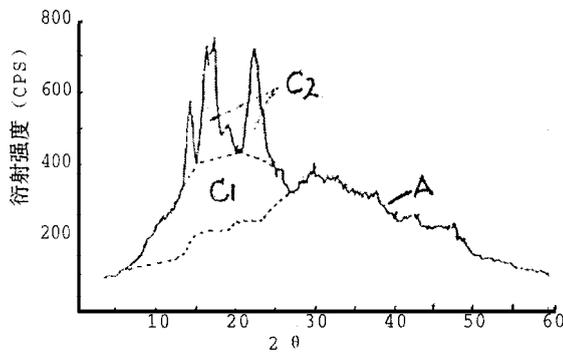


图2 玉米淀粉的广角X射线衍射曲线

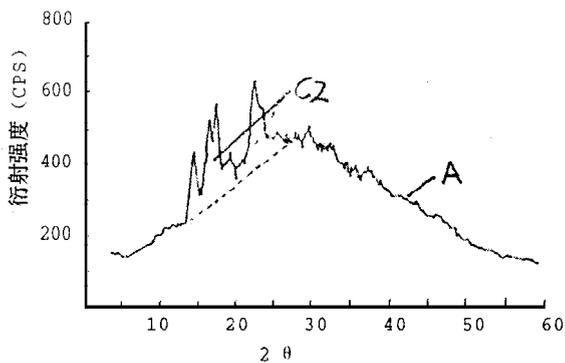


图3 玉米淀粉的广角X射线衍射曲线

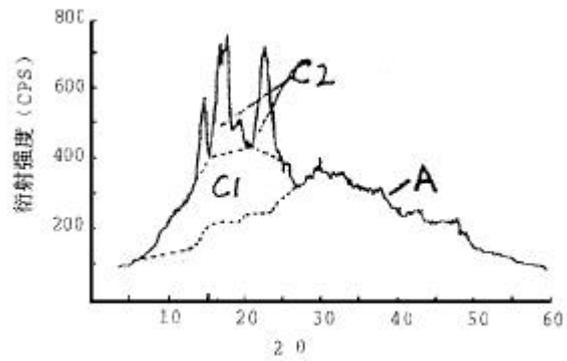


图4 玉米淀粉的广角X射线衍射曲线

图图2、图3及图4,这些分解图中的A曲线(左边为虚线)与图1中的曲线I在形状上基本上是一致的,因此A曲线所对应的区域是玉米原淀粉颗粒结构的非晶区^[12]。

从图2和图3看出,图2中由虚线围成的C1区域在图3中已经基本消失,这说明常温时由于大量水分存在,水对淀粉颗粒的溶胀作用已使得这部分结构受到严重破坏。然而,从图4知道,当重新干燥处理样品,样品水分含量降低到与图2样品水分含量相当时,这部分结构基本上又恢复到原来的状态。这种现象与作者报道的预糊化淀粉亚微晶结构的形成过程是一致的,即当水分含量较高的淀粉颗粒在干燥过程中,由于水分的失去淀粉分子链之间的距离缩小,一种介于微晶和非晶之间的晶粒线度小、晶形不完整的结晶结构将会形成,但常温下当水分含量增大时,这部分结晶结构会由于水的溶胀作用受到严重破坏甚至完全消失^[10]。因此,图2和图4中C1区域所对应的结构即是一种介于微晶和非晶之间的晶粒线度小、晶形不完整的亚微晶结构。这种结晶结构在X射线衍射曲线中不会表现出明显的X衍射的尖峰衍射峰,而是表现出类似于非晶的弥散衍射峰^[13]。

另外,从图2、图3和图4的C2区域看出,这部分曲线表现出明显的尖峰特征,它对应的淀粉颗粒的结构是典型的结晶结构区域^[14]。这部分结晶结构在常温下当水分含量增高时也会受到一定程度的破坏,但相对亚微晶结构来说,只是部分受到破坏。与亚微晶结构一样,当水分含量降低时,被破坏的结晶结构也会重新恢复。

因此玉米原淀粉颗粒结构可以划分为非晶结构、亚微晶结构和微晶结构。它们在X射线衍射曲线上表现出不同的衍射特征,非晶结构表现出明显的非晶弥散衍射特征,亚微晶表现出类似于非晶结构的弥散衍射特征,微晶结构则表现出明显的尖峰衍射特征。非

晶结构只有短程有序而无长程有序, 微晶结构则具有长程有序、晶面间距大及晶形完整和晶粒线度大的特点, 而亚微晶的结构却具有晶粒线度小、晶形不完整的特点。由于水的溶胀作用它们会表现出不同的性质, 表 1 列出了这三种结构在不同水分含量下的 X 射线衍射的累积衍射强度。

表 1 淀粉颗粒不同结晶结构的 X 射线衍射累积衍射强度

样品	II	III	IV
水分含量%	12.6	40.0	12.8
亚微晶累积衍射程度 Cps	28	3	28
微晶累积衍射强度 Cps	14	10	14
非晶累积衍射强度 Cps	66	83	66

从表 1 所列出的数据可更清楚地看出, 水分含量对淀粉颗粒的不同结构有不同程度的影响。当水分含量从 12.6% 左右增加到 40.0% 时, 亚微晶结构的累积衍射强度从 28Cps 降低到 3Cps, 降低了约 90%, 微晶结构的累积衍射强度从 14Cps 降低至 10Cps, 仅降低约 30%, 而非晶结构由于亚微晶结构和微晶结构被破坏, 其累积衍射强度从 66Cps 增大到 83Cps, 增大了约 26%。这些数据说明, 由于常温下水对淀粉颗粒的溶胀作用, 亚微晶结构遭到极其严重破坏, 而微晶结构仅受到较小程度的破坏, 这与亚微晶结构本身由于晶粒线度小、晶体残缺及晶体稳定性较差有关。然而, 当在干燥过程中, 由于水分含量的减小, 随着淀粉分子链间距离的缩短, 亚微晶结构又将重新形成, 微晶结构也将恢复。

将图 1 中木薯及马铃薯原淀粉的曲线 V 和 VI 的曲线分解图图 5 和图 6 与图 2 相对比, 可以发现在木薯原淀粉和马铃薯原淀粉中同样存在类似于玉米原淀粉的亚微晶结构, 它们的淀粉颗粒结构也可以划分为非晶结构、亚微晶结构和微晶结构三种结构。

因此, 各种淀粉的物态组成都可以看成是由亚微

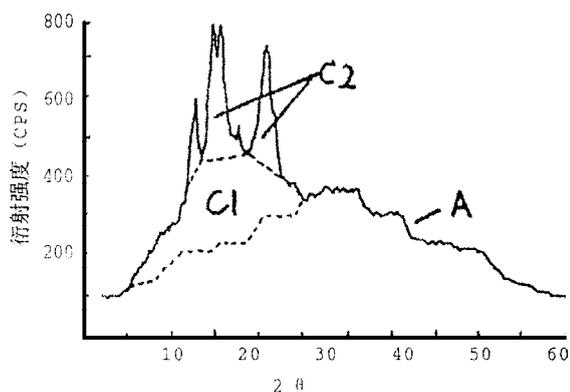


图 5 木薯淀粉的广角 X 射线衍射曲线

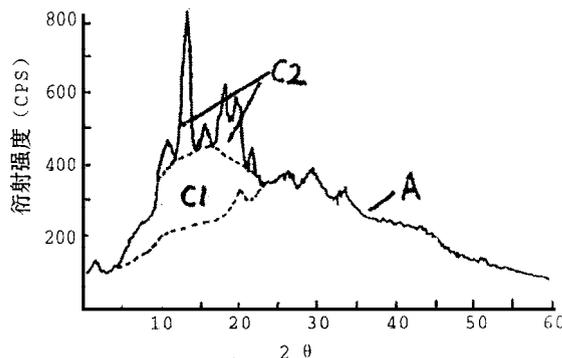


图 6 马铃薯淀粉的广角 X 射线衍射曲线
晶、微晶和非晶态三者中的一种、两种或三种成分组合而成, 并且各种成分具有各自不同的衍射特征, 在 X 射线衍射曲线图上对应着各自不同的区域。

3 结论

3.1 在玉米、木薯和马铃薯原淀粉颗粒中存在大量的介于微晶和非晶之间的晶粒线度小、晶形不完整的亚微晶结构。

3.2 原淀粉颗粒结构可以划分为非晶结构、亚微晶结构和微晶结构三种结构, 它们具有不同的 X 射线衍射特征及性质。任何淀粉颗粒的物态组成都可以看成是由亚微晶、微晶和非晶态三者中的一种、两种或三种成分组合而成。

3.3 常温下水的溶胀作用对原淀粉颗粒中的亚微晶结构和微晶结构有不同的影响, 亚微晶结构受到严重破坏, 微晶结构只受到一定程度的破坏。当样品重新干燥至平衡水分含量时, 受破坏的亚微晶结构和微晶结构都会恢复到原来的状态。

参考文献

- 1 Korimoto, Kagoshima. Molecular Structures of some Wheat Starches. Carbohydrate Polymers, 1994, 25(2): 111~116.
- 2 Shi, YC, Seib, PA. Fine Structure of Maize Starches from four Wx-containing Genotypes of the W64A Inbred Line in Relation to Gelatinization and Retrogradation. Carbohydrate Polymers, 1995, 26(2): 141~147.
- 3 Schulman, AH, Tomooda, S, Suzuki, A, Structural Analysis of Starch from Normal and Shx (shrunken endosperm) Barley (Hordeum vulgare L.) Carbohydrate Research, 1995, 275 (2): 361~369.
- 4 Mua, JP, Jackson, DS. Fine Structure of Corn Amylose and Amylopectin Fractions with Various Molecular Weights. Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(10): 3840~3847.
- 5 S. Taraki, K. Teranishi, T. Yanaha. Inner structure of Potato Starch Granules. Starch, 1997, 49(9): 387~389.

操作参数对双螺杆 挤压机挤压效果影响的研究

杨绮云 李德溥 徐克非 黑龙江商学院 哈尔滨 150076

摘要 通过实验研究了荞麦、黑米、薏米三种谷物的混合物料为原料时,双螺杆挤压机的螺杆转速、物料湿度、机筒温度三种操作参数对双螺杆挤压机的挤压膨化效果(以糊化度衡量)的影响。依据可旋转中心组合实验设计及实验数据建立了相关的统计模型,通过对响应面和等高线的分析,得出了三种操作参数的最佳取值范围。本实验研究对于开发谷物膨化食品、探索双螺杆挤压机加工谷物原料的挤压机理具有重要的现实意义。

关键词 双螺杆挤压机 系统分析模型 响应面分析法

Abstract The effects of varying screw speed, barrel temperature and moisture content on extrusion quality (expressed as degree of dextrinization) of materials comprised of buckwheat, melan-rice and coix were studied by using a co-rotating twin-screw extruder. The statistical model was established by using a rotate central composite design and response surface methodology. The operation parameters were conducted by triaxial contour map and isohypsic analysis. The experiment results showed great significance of exploitation of grist extrudate and the mechanism of the twin-screw extruder.

Key words Twin-screw extruder Systemic model Response surface methodology

双螺杆挤压机是食品挤压加工的重要设备,由于其具有生产效率高、能耗低、产品质量好等诸多优点而大受欢迎,目前正在逐步取代单螺杆挤压机在食品挤压加工领域中的地位,成为食品挤压与成型加工的理想设备。

食品的挤压加工过程十分复杂,目前有关双螺杆挤压机加工食品原料的挤压理论还不完善,还没有应用于双螺杆食品挤压机的精确的数学模型,很难从物料特性、挤压机的结构参数和加工条件来预测挤压机的工作情况和加工结果,试验研究在双螺杆食品挤压机研究中仍占有重要地位。本文通过实验研究了物料湿度、螺杆转速、机筒温度这三个操作参数对反映双螺杆食品挤压机挤压加工效果的重要参数-糊化度的影响,目的在于探索双螺杆食品挤压机的挤压原理,促进挤压膨化食品的开发。本实验的结果对生产实践

具有指导意义。

1 试验研究

1.1 双螺杆挤压机系统分析模型

在双螺杆挤压机的研究中,Measer等人提出的系统分析模型(表1)起着重要作用,在这个模型中,将挤压机的参数分为过程参数(x)、系统参数(y)和目

表1 系统分析模型

过程参数(X)	系统参数(Y)	目的参数(Z)
螺杆几何参数	物料停留时间	膨化指数
模孔尺寸	模头压力	产品外观
喂料速度	单位质量产品	口感
物料湿度	消耗热能、机械能等	淀粉糊化度
螺杆转速		水溶性指数等
机筒温度		
物料组分		

黑龙江省自然科学基金资助项目(项目编号: C9901)

6 V. Garcia, P. Colonna, B. Bouchet. Structure Changes of Cassava Starch Granules after Heating at Intermediate Water Content. *Starch*, 1997, 49(5): 171~179.
7 Jian Ya Qian, Yang Zhou, Manfred Kuhn, Stuttgart. Characterization of Amaranthus Cruentus and Chenopodium Quinoa Starch. *Starch*, 1999, 51(4): 116~120.
8 Y. E. M. Vander Burgt, J. Bergsma, I. P. Bleeber. Structural Studies on Methylated Starch Granules. *Starch*, 2000, 52(2~3): 40~43.

9 张力田. 碳水化合物化学. 北京: 中国轻工业出版社, 1988, 314~322.
10 张本山, 杨连生. 玉米预糊化淀粉结晶性质的研究. *华南理工大学学报*, 1997, 25(2): 107~111.
11 王煜明. 非晶体及晶体缺陷的X射线衍射. 北京: 科学出版社, 1988, 69.
12 裴光文, 钟维烈, 岳书彬. 单晶、多晶和非晶物质的X射线衍射. 济南: 山东大学出版社, 1985, 446.
13 李树棠. 晶体X射线衍射学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 169~171.
14 丛秋滋. 多晶二维X射线衍射. 北京: 科学出版社, 1997, 37~41.