

用DSC方法研究挤压参数对脱胚玉米热性能影响

于双双,马成业*

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院,山东 淄博 255049)

摘要:为研究不同挤压参数对脱胚玉米热性能的影响,以挤压温度(40、50、60、70、80℃)、螺杆转速(70、90、110、130、150 r/min)、水分含量(22%、26%、30%、34%、38%)以及酶添加量(5、10、15、20、25 U/g)为变量,运用单螺杆挤压机对脱胚玉米进行挤压,对不同挤压参数的脱胚玉米运用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)进行热性能分析。DSC测试结果为以挤压温度为变量的处理中,挤压温度为80℃时,脱胚玉米粉的焓变值为267.2 J/g,糊化度高于其他处理;以螺杆转速为变量的处理中,转速为70.0 r/min的脱胚玉米粉焓变值为253.1 J/g,糊化度最高;以水分含量为变量的处理中,水分含量为38.0%的脱胚玉米焓变值为234.4 J/g,糊化度最高;以酶添加量为变量的脱胚玉米中,添加量为15 U/g的脱胚玉米焓变值为284.8 J/g,糊化度高于其他酶添加量的脱胚玉米。说明不同挤压参数对脱胚玉米颗粒的破坏程度不同,能够不同程度地改变脱胚玉米的糊化度,改变脱胚玉米粉的热性能。

关键词:挤压参数;脱胚玉米;热性能;差示扫描量热法;糊化度

The Effects of Extrusion Parameters on Degerminated Corn's Thermal Properties with the Method of DSC

YU Shuang-shuang, MA Cheng-ye*

(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: In order to study the effect of different extrusion parameters on the thermal properties of degerminated corn, the single-screw extruder was used to squeeze corn with the independent variable of different extrusion temperature (40, 50, 60, 70, 80 °C), screw speed (70, 90, 110, 130, 150 r/min), moisture content (22 %, 26 %, 30 %, 34 %, 38 %) and enzyme concentration (5, 10, 15, 20, 25 U/g). The effects of extrusion parameters on degerminated corn's thermal properties were evaluated by method of differential scanning calorimetry. The result of (differential scanning calorimetry, DSC) of different enzyme concentration was the enthalpy change of 15 U/g was 284.8 J/g and the pasting was the highest. The result of DSC of different extrusion temperature was the enthalpy change of 80 °C was 267.2 J/g and the pasting was the highest. The enthalpy change of 70 r/min and 38.0 % were 253.1 J/g and 234.4 J/g. The results showed that extrusion can destroy integrity and crystal structure of degerminated corn. Extrusion can make degermed corn gelatinize, and it can change gelatinization degree.

Key words: extrusion parameters; degerminated corn; thermal properties; differential scanning calorimetry (DSC); degree of gelatinization

基金项目:国家自然科学基金(31471676);山东省高等学校优势学科人才团队培育计划项目;山东理工大学青年教师发展支持计划(4072-112010);山东理工大学大学生创新计划项目(2016032)

作者简介:于双双(1991—),女(汉),硕士研究生,研究方向:农产品贮藏与加工。

*通信作者:马成业(1978—),男(汉),副教授,博士,研究方向:农产品贮藏与加工。

玉米是我国三大主要粮食作物之一,种植面积广,成本低。不仅可以作为粮食和饲料,还是重要的工业可再生原料。以玉米为原料的加工业包括食品加工、饲料加工和深加工。其中玉米深加工是指直接以玉米或者玉米初加工产品为原料,通过生物酶制剂转化技术、微生物发酵技术等现代生物工程技术,并辅以物理或者化学方法,获得所需产品的加工工业。淀

粉糖是玉米深加工的一个重要方向^[1]。

挤压加工技术是一种新型的加工技术,不仅广泛应用于食品加工生产中,还应用于造纸工业、酿造工业和饲料生产等工业中。将挤压技术应用于玉米的加工生产中,利用挤压机的输送、混合、粉碎、剪切、增压和泵出等功能,能够在很大程度上节约时间和空间,并且提高了玉米的利用率。以干法脱胚玉米为原料,将酶联合挤压活化技术应用于淀粉糖浆生产,与采用湿法淀粉为原料生产淀粉糖浆相比较,具有降低设备投资成本,缩短工艺流程,减少污水排放量等优点^[2-3]。酶联合挤压活化技术是淀粉生物和机械降解、加快淀粉酶的水解速度和提高淀粉利用率的一种有效的方法^[4]。挤压过程中淀粉受到水分、热、机械剪切等的联合作用,维持颗粒结构的部分氢键断裂、结晶结构解体,膨胀的淀粉粒破裂。同时淀粉结晶结构消失,分子量降低,使淀粉颗粒和半结晶体系转变成高粘态和塑性态,增加淀粉酶与颗粒形态消失的淀粉的作用面积。通过低温酶法挤压过程中的剪切力、热、酶的作用改变淀粉的结构,使其发生糊化、熔融和裂解,改善淀粉的化学反应活性,利于淀粉酶的作用^[5-7]。

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)是指在程序温度下,测量输入到被测样品和参比物的功率差与温度或者时间的关系。因其具有不破坏试样、无污染、节省样品、操作简单以及结果准确等优点而广泛应用于食品领域。热特性是食品的一个重要特性,DSC技术是研究该特性的重要方法,可用于蛋白质、脂类以及淀粉等物质的研究。郑铁松^[8]等利用DSC技术研究了莲子直链淀粉分子含量以及贮存时间与淀粉老化特性之间的关系;朱帆^[9]等将DSC技术应用于小麦淀粉与面粉糊化和回生特性的研究中,得出直链淀粉含量与糊化焓变值呈显著负相关;蒋苏苏^[10]等运用DSC技术研究不同升温速率、 α -淀粉酶添加量以及膨化玉米比例条件下玉米粉糊化特性的变化,得出升温速率对淀粉糊化起始温度影响不大, α -淀粉酶的添加能够显著地影响淀粉糊化的起始温度、峰面积以及热焓值。

目前关于挤压参数对脱胚玉米粉热特性影响研究较少,多数研究是直接以玉米粉或者淀粉为原料。本文以经过单螺杆挤压机在不同挤压参数条件下挤压所得的脱胚玉米为原料,运用DSC技术测定糊化起始温度、峰值温度、结束温度以及焓变值,比较其差异性,探究不同挤压参数对脱胚玉米热性能的影响,为以后进行脱胚玉米的改性和深加工提供理论和技术支持。

1 材料与方法

1.1 设备、仪器和材料

单螺杆挤压机(图1),山东理工大学农产品精深加工中心自制,由三节套筒和螺杆组成(长径比为16.4:1),螺杆转速为(0~1 200 r/min)无级可调,生产效率为100 kg/h;套筒温度为10℃~300℃连续可调,配有温度数显仪表闭环自控系统,挤压机模孔孔径(6.0 mm~16.0 mm)有级可调。

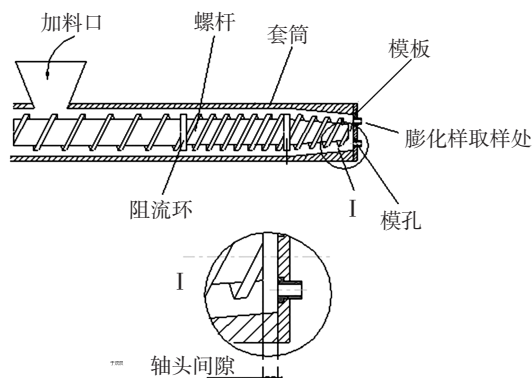


图1 单螺杆挤压机结构简图

Fig.1 Schematic diagram of single extruder

DSC Q2000型同步热分析仪:美国TA公司。

脱胚玉米:购于天津市华津食品有限公司(水分含量为12.58%、淀粉含量74.46%、蛋白质含量7.96%、粗脂肪含量0.96%);葡萄糖淀粉酶:北京奥博星生物技术有限公司,活力20 000 U/g;耐高温淀粉酶:山东隆大生物工程有限公司,酶活力40 000 U/mL;其他化学试剂为分析纯。

1.2 脱胚玉米挤出物制备

将脱胚玉米粉碎,全部过40目筛,设计单因素挤压方案,以挤压温度、螺杆转速、原料水分含量以及原料中耐高温淀粉酶添加量为试验因素,挤出物冷却、粉碎待用。

1.3 脱胚玉米DSC分析

将脱胚玉米挤出物粉碎,过100目筛。进行试验前,通30 min的高纯度氮气或者干燥空气,以去除空气中的氧气或者潮湿气体的影响。取5 mg~10 mg样品,升温速率为5℃/min,升温范围为30℃~700℃,进行试验。

1.4 数据处理

运用origin8处理数据并画图,以不同温度挤出物DSC作图,结果用T表示;以不同螺杆转速挤出物DSC作图,结果用S表示;以不同水分含量和不同酶添加量挤出物分别作表。确定DSC图上相变起始温度、峰值温度、终点温度以及焓变值。

2 结果与讨论

2.1 不同挤压温度下脱胚玉米 DSC 结果

不同挤压温度脱胚玉米 DSC 结果见表 1。

表 1 不同挤压温度脱胚玉米 DSC 结果

Table 1 Data of DSC under different temperature

挤压参数	参数范围	起始温度/°C	峰值温度/°C	终点温度/°C	焓变/(J/g)
温度/°C	40	44.6	95.82	182.52	269.8
	50	43.18	94.03	186.32	268.1
	60	48.18	98.25	188.54	284.8
	70	44.04	95.16	193.75	270.6
	80	44.62	95.91	187.50	267.2

由表 1 可以看出,该挤压温度条件下,脱胚玉米淀粉并没有发生完全糊化。淀粉糊化就是淀粉分子在水中因受热吸水膨胀,分子内和分子间氢键断裂,淀粉分子发生扩散的过程,淀粉糊化过程伴随着能量的变化^[11-12]。在 DSC 曲线上有 3 个特征温度值,相变(或化学反应)的起始温度、峰值温度和终点温度,这些特征温度值反映了所测挤压脱胚玉米粉的热力学性质^[13]。温度是影响脱胚玉米粉糊化的重要因素。挤压温度为 60 °C 的脱胚玉米相变起始温度和峰值温度均最高,分别为 48.18 °C 和 98.25 °C。该挤压温度下的脱胚玉米焓变值为 284.8 J/g,高于其他挤压温度下的焓变值,糊化度低。挤压温度为 80 °C 时,焓变值为 267.2 J/g,低于其他挤压温度下脱胚玉米的焓变值,说明在此温度下挤压,脱胚玉米的糊化度高于其他挤压温度下的糊化度。在挤压过程中,脱胚玉米粉含有的脂类物质能够起到润滑作用,使部分淀粉没有糊化。同时能够与脱胚玉米粉中的淀粉形成淀粉-脂类复合物,阻碍脱胚玉米粉的进一步糊化。马成业^[4]在对原脱胚玉米粉和挤压脱胚玉米粉做 DSC 扫描时,发现原脱胚玉米粉在 70 °C 有吸热峰,而挤压脱胚玉米粉在该温度没有吸热峰,说明该峰是脱胚玉米粉的糊化峰。挤压脱胚玉米在 113 °C 出现了吸热峰,该峰是淀粉-脂类复合物的吸热峰。

2.2 不同螺杆转速下挤压脱胚玉米 DSC 结果

不同螺杆转速挤压脱胚玉米 DSC 结果图见表 2。

由表 2 可以看出,经过螺杆转速由 70.0 r/min~150.0 r/min 挤压过后的脱胚玉米并没有完全糊化,在 DSC 曲线上有吸热峰形成。螺杆转速由 70.0 r/min~110.0 r/min 时,挤压脱胚玉米的相变(或化学反应)起始温度逐渐升高;螺杆转速由 110.0 r/min~150.0 r/min 时,挤压脱胚玉米相变起始温度逐渐降低。螺杆转速为 110.0 r/min 时,挤压脱胚玉米的焓变值最大,为 284.8 J/g,

表 2 不同螺杆转速挤压脱胚玉米 DSC 结果值

Table 2 Data of DSC under different rotate speed

挤压参数	参数范围	起始温度/°C	峰值温度/°C	终点温度/°C	焓变/(J/g)
螺杆转速 (r/min)	70	45.53	97.36	187.98	253.1
	90	45.67	98.25	189.23	259.0
	110	48.18	98.25	188.54	284.8
	130	45.37	97.04	187.67	256.2
	150	44.93	95.22	189.01	267.8

说明该转速条件下,脱胚玉米粉形成了淀粉-脂类复合物,阻碍了脱胚玉米粉的糊化,抑制了淀粉颗粒的膨胀。螺杆转速为 70.0 r/min 时,焓变值最低,为 253.1 J/g,说明此转速条件下的脱胚玉米粉糊化程度高于其他转速条件下脱胚玉米粉的糊化度。该转速条件下,没有形成淀粉-脂类复合物或者复合物的含量较少。

2.3 不同水分条件下脱胚玉米 DSC 结果

不同水分含量 DSC 数据记录见表 3。

表 3 不同水分含量 DSC 数据记录

Table 3 Data of DSC under different moisture content

水分含量/%	起始温度/°C	峰值温度/°C	终点温度/°C	焓变/(J/g)
22.0	44.26	94.39	181.25	270.2
26.0	46.18	97.46	185.31	275.5
30.0	48.18	98.25	188.54	284.8
34.0	42.5	91.77	174.32	238.2
38.0	43.32	93.18	179.24	234.4

从表 3 中可以得到,脱胚玉米粉水分含量 22.0%~30.0%,相变(或化学反应)的起始温度、峰值温度、终点温度以及焓变均随着水分含量的增加而升高。当水分含量继续增大时,相变(或化学反应)的起始温度、峰值温度、终点温度以及焓变值随着水分含量的增加而降低。水分含量为 30.0% 经过挤压的脱胚玉米粉峰值温度最高,脱胚玉米粉在该水分含量条件下,形成的淀粉-脂类复合物较多,复合物融化时需要破坏疏水键,导致了峰值温度偏高;另一方面形成的复合物阻碍了部分脱胚玉米粉的糊化,使糊化度偏低^[14]。水分含量为 38.0% 时,焓变值为 234.4 J/g,低于其他水分含量挤压脱胚玉米的焓变值,说明该水分含量的脱胚玉米粉在挤压过程中糊化度较高。王宝石等在双螺杆挤压机挤压玉米粉研究中发现水分含量为 35% 时,挤压过后玉米粉糊化度最高,水分含量继续增加时,糊化度降低^[15]。

2.4 不同酶添加量条件下脱胚玉米 DSC 结果

不同酶添加量挤压脱胚玉米 DSC 结果值见表 4。

表4 不同酶添加量挤压脱胚玉米 DSC 结果值

Table 4 Data of DSC under different enzyme concentration

酶添加量/ (U/g)	起始温度/ ℃	峰值温度/ ℃	终点温度/ ℃	焓变/ (J/g)
5.0	41.79	90.74	181.23	321.8
10.0	48.98	92.38	185.01	285.7
15.0	48.18	98.25	188.54	284.8
20.0	43.62	94.29	187.23	288.9
25.0	43.82	93.79	187.5	294.2

由表4可以看出,酶添加量从5.0 U/g~15.0 U/g时,挤压脱胚玉米的峰值温度和终点温度逐渐升高,焓变值逐渐降低,糊化度逐渐升高;当酶添加量继续增加时,峰值温度和终点温度逐渐降低,焓变值逐渐增加,糊化度逐渐降低。这是由于在挤压过程中,脱胚玉米粉结晶结构遭到破坏,加入 α -淀粉酶,脱胚玉米粉结晶结构遭到破坏的程度变大。在一定酶添加量范围内,酶添加量越多,酶发挥的作用越明显,糊化程度越高;酶的添加量过高,会使葡萄糖发生复合反应,得率降低,糊化度降低^[16-17]。在酶添加量为15.0 U/g条件下的挤压脱胚玉米焓变值最低,该条件下的脱胚玉米糊化程度最高。

3 结论

通过对不同挤压温度、螺杆转速、脱胚玉米粉水分含量以及不同酶添加量条件下挤压所得的脱胚玉米粉进行DSC试验,得出挤压能够破坏脱胚玉米的结晶结构,使脱胚玉米粉的热性能发生改变,焓变值降低,糊化度增加。挤压温度为80℃,螺杆转速为70.0 r/min,水分含量为38.0%,酶添加量为15 U/g时,脱胚玉米粉的糊化程度较高。另外在挤压过程中,脱胚玉米粉形成了淀粉-脂类复合物,阻碍部分脱胚玉米粉发生糊化,是研究在挤压过程中影响脱胚玉米粉糊化的重要内容。研究不同挤压参数对脱胚玉米粉挤压过后热性能的影响,能够为以后玉米的深加工提供较好的理论基础和试验依据,使玉米得到充分利用成为可能。

参考文献

[1] 申德超,奚可畏,马成业.低温挤压加酶脱胚玉米粉生产糖浆糖化

试验[J].农业机械学报,2010,41(8):141-144

- [2] 马成业.低温挤压添加淀粉酶的脱胚玉米生产糖浆的糖化试验研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2010:2-7
- [3] 申勋宇,申德超.低温挤压酶解干法脱胚玉米取代淀粉生产糖浆技术[J].山东理工大学学报,2014,28(6):56-58
- [4] Zhang S,Keshwani D R,Xu Y,et al. Alkali combined extrusion pretreatment of corn stover to enhance enzyme saccharification [J]. Industrial Crops & Products,2012,37(1):352-357
- [5] Xudong Zhang,Yaofeng Chen,Renhe Zhang, et al. Effects of extrusion treatment on physicochemical properties and in vitro digestion of pregelatinized high amylose maize flour [J]. Journal of Cereal Science,2016,68: 108-115
- [6] Adrian A Perez, Silvina R Drago, Carlos R Carrara, et al. Extrusion cooking of a maize/soybean mixture: Factors affecting expanded product characteristics and flour dispersion viscosity [J]. Journal of Food Engineering,2008,87(3):333-340
- [7] Stephen O'Brien,Ya-Jane Wang,Chris Vervaeet,Jean Paul Remon. Starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent[J].Carbohydrate Polymers ,2009,76(4):557-566
- [8] 郑铁松,李起弘,陶锦鸿. DSC 法研究 6 种莲子淀粉糊化和老化特性[J]. 食品科学,2011(7):151-155
- [9] 朱帆,徐广文,丁文平. DSC 法研究小麦淀粉与面粉糊化和回生特性[J]. 食品科学,2007,28(4):279-282
- [10] 蒋苏苏,段红伟,于锋. DSC 测不同条件下玉米粉糊化特性及建立淀粉糊化度测定方法的探讨 [J]. 中国畜牧杂志,2012,48(21): 74-78
- [11] 张森,张春华. 糊化度测定方法的研究及进展[J]. 粮食与饲料工业,2014(3):52-54
- [12] Rolando J Gonzalez,Dardo M De Greet,Roberto L Torres, et al. Effects of endosperm hardness and extrusion temperature on properties of products obtained with grits from two commercial maize cultivars [J]. LWT-Food Science and Technology,2004,37(2):193-198
- [13] 王良东,顾正彪. DSC、EM、NMR 及 X-射线衍射在淀粉研究中的应用[J]. 西部粮油科技,2003,28(4):39-44
- [14] 武磊. 玉米淀粉热变性与吸水特性的研究[D]. 北京:中国农业科学院,2010
- [15] 王宝石,庞海强,修琳,等. 双螺杆挤压蒸煮对普通玉米粉糊化度的影响[J]. 食品与发酵科技,2012,48(2):13-15
- [16] 冯秋娟,肖志刚,郑广钊等.低温加酶挤压玉米淀粉糊化度的研究 [J].食品工业科技,2011,32(8):287-294
- [17] 张艳荣,矫艳平,樊红秀,等.挤出-酶解复合处理玉米粉糖化工艺优化[J].食品科学,2013,34(20):49-54

收稿日期:2016-11-29