

# 玉米淀粉高压糊化动力学的初步探讨\*

左春桢 张守勤 马成林 王丽红  
(吉林工业大学)

**提 要** 通过计算玉米淀粉高压糊化的动力学参数认为, 作为能独立改变物质状态的两种因素—压力和热, 它们使淀粉糊化的反应同属一级反应, 由此根据已有的热糊化动力学理论提出了保压时间与淀粉糊化度的动力学关系式, 解释了高压淀粉糊化机理和影响糊化速度的因素。  
**关键词** 高压 玉米淀粉 糊化动力学

## Preliminary Approach About Maize Starch Gelatinization Dynamics Under High Pressure

Zuo Chun-cheng Zhang Shou-qin Ma Cheng-lin Wang Li-hong  
(Jilin University of Technology, Changchun)

**Abstract** The dynamics parameter of gelatinization of maize starch under high pressure was calculated. The results show that the reactions, produced by high pressure and by heating are belong to first stage reaction. According to this result and the heating gelatinization dynamics, the gelatinization dynamics equation of maize starch under high pressure was achieved. The mechanism of maize starch gelatinization and the factor of gelatinization rate under high pressure was also explained.

**Key words** High pressure Maize starch Gelatinization dynamics

### 1 引 言

玉米淀粉在高压作用下的糊化是一个动态过程, 糊化速率也是高压食品加工中重要的工艺参数, 但限于试验条件不能实现玉米淀粉高压糊化的动态测试。动态DSC法测定淀粉的热糊化动力学参数已经有许多报道<sup>[1]</sup>, 其主要根据是淀粉溶液的加热速度 $\beta$ 与糊化吸热的峰值温度 $T_p$ 之间有如下关系

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{K_0R}{E_a}\right)$$

式中  $R$ ——气体常数,  $\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$ ;  $E_a$ ——糊化活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $K_0$ ——指前因子,  $1/\text{s}$ ;  $T_p$ ——峰值温度,  $\text{K}$ 。

由此式可见,  $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 成线性关系。由于DSC法的升温速度可按程序控制, 因此改

收稿日期: 1996-12-09

\* 吉林省科学技术委员会应用基础研究项目

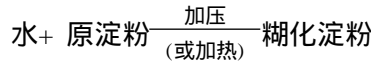
左春桢, 副教授, 长春市人民大街142号 吉林工业大学农机工程学院, 130025

变  $\beta$  值可作出两者的关系直线, 从直线的斜率可以计算出糊化活化能  $E_a$ , 而指前因子  $K_0$  可由直线的截距得出, 此过程即为动态 DSC 法<sup>[2]</sup>。

采用 DSC 法所进行的玉米淀粉高压糊化特性的研究相当于热加工时的等温法, 我们称之为等压法<sup>[3]</sup>。本文根据文献[3]的测试结果, 对玉米淀粉糊化动力学作了初步分析。

### 2 淀粉高压糊化的速率方程

高压糊化是一个复杂的过程, 但可根据淀粉热糊化理论, 用如下简单反应式表示<sup>[1,4]</sup>:



此反应式是不可逆的, 与热加工相似, 在等压条件下, 我们假定反应的速率表达式为

$$r = \frac{dA}{dt} = - K [\text{H}_2\text{O}]^m [A]^n \tag{1}$$

式中  $A$  —— 未糊化淀粉的量, g;  $\frac{dA}{dt}$  —— 淀粉糊化速率, g/s;  $m + n$  —— 水和淀粉糊化反应的级数;  $K$  —— 糊化反应速率常数;  $[ ]$  —— 表示浓度。

本研究实验是在淀粉 水 = 1 2 的条件下进行的, 水分含量高, 因此  $K [\text{H}_2\text{O}]^m$  可用表观速率常数  $K_a$  来表示<sup>[1]</sup>, 那么(1)式变为

$$r = \frac{dA}{dt} = - K_a [A]^n \tag{2}$$

对于一级反应,  $n = 1$ , 则糊化速率方程的积分式为

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = - K_a t \tag{3}$$

$A_0, A_t$  分别是糊化开始时和糊化时间为  $t$  时刻的未糊化淀粉量。

从文献[2]的研究知道, 高压淀粉糊化在一定压力下可以 100 % 完成, 此时(3)式仍应成立。故(3)式应加以修正。实际上, 试验研究表明<sup>[2]</sup>: 玉米淀粉高压糊化程度取决于所加压力, 低于某一压力时玉米淀粉不能糊化或不能完全糊化, 故(3)式可以修正为

$$\ln \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_f} = - K_a t \tag{4}$$

式中  $A_f$  —— 在一定压力下最终未糊化的淀粉量;

而糊化度可以表示为:  $\alpha = (A_0 - A_t) / (A_0 - A_f)$

将上式代入(4)式, 得  $\ln(1 - \alpha) = - K_a t$

表 1  $\ln(1 - \alpha)$  在不同压力及保压时间的值

压力 /MPa	保压时间/min		
	2	5	10
300	- 0.301	- 0.425	- 0.541
500	- 0.695	- 0.899	- 0.978
700	- 2.025	...	...

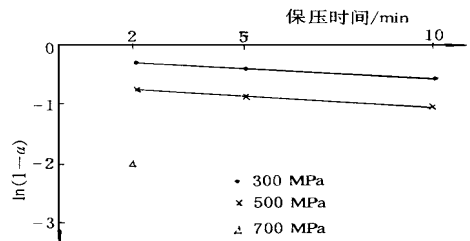


图 1 高压淀粉糊化的反应速率

这就是说, 在恒压下, 以  $\ln(1 - \alpha)$  为纵坐标, 时间  $t$  为横坐标作图, 可得一直线。这一结论也被用来验证反应是否属于一级的<sup>[1, 4]</sup>。已经研究证明, 淀粉的热糊化过程是一级反应。表 1 是等压 DSC 测试结果换算为  $\ln(1 - \alpha)$  的值, 根据表 1 作图 1。于是可以看出高压玉米淀粉糊化过程也属一级反应。

### 3 压力对糊化速率的影响

决定高压淀粉糊化的主要因素是压力。由动力学方程 (2) 可知, 糊化速率取决于速率常数  $K_a$  和未糊化淀粉的量。而压力又影响糊化速率常数  $K_a$  和未糊化淀粉的量。可见,  $K_a$  是高压淀粉糊化特性常数之一。由文献 [3] 知, 在高压糊化淀粉中, 压力的作用与温度相同。因此糊化速率常数  $K_a$  与压力的关系可用阿仑尼乌斯方程来表示<sup>[1]</sup>, 即

$$K_a = K_0 \exp \left[ - \frac{E_a}{R P} \right] \text{ 或 } \ln K_a = - \frac{E_a}{R P} + \ln K_0$$

以  $\ln K_a$  对  $\frac{1}{P}$  作图, 得一直线, 其斜率为:  $- E_a/R$  (图 2)。由此, 可求得糊化的活化能。活化能的大小反映了压力对糊化速率常数  $K_a$  的影响,  $E_a$  增加后 (图 2 中  $\theta_1 > \theta_2$ ), 随压力增加, 会使  $K_a$  改变更显著 (图 2 中  $\Delta_1 > \Delta_2$ )。

根据实验结果, 压力低于 100 MPa 时, 保压时间无论多长也不可能使淀粉完全糊化, 而在 600 MPa 压力时, 在一定的保压时间内, 可达到玉米淀粉完全糊化 (如图 3 所示, DSC 图中峰值曲线完全消失)。因此压力在 500~ 600 MPa 之间存在一个活化能转变区间。淀粉糊化取决于压力可以这样解释: 淀粉颗粒由结晶区和无定形区组成, 糊化首先从稳定性较差的无定形区开始, 无定形区的润胀可以促使结晶区不稳定。在较低压力下, 所提供的能量仅仅使淀粉在无定形区发生润胀和水合作用, 引起无定形区的不稳定, 但却难以影响高稳定性的结晶区, 这样尽管延长保压时间可以提高淀粉的糊化度, 但要完全糊化仍是不可能的。压力足够高时, 提供给淀粉水溶液的能量使无定形区高度润胀、水合, 淀粉分子在切应力作用下产生的扭曲变形足以破坏高稳定性的结晶区内淀粉分子间的氢键而使淀粉达到完全糊化。非结晶区的糊化可以认为是结晶区糊化的促进剂。不同压力区间糊化能的不同将在后续文章中论述。

### 4 压力糊化淀粉的化学解释

根据过渡态理论<sup>[4]</sup>, 具有足够能量的分子彼此以适当的空间取向靠近到一定程度时 (不一定发生碰撞) 会引起分子或原子内部结构的连续变化, 使原来以化学键结合的原子间距离变长, 而没有结合的原子间的距离变短, 反应物分子的部分动能暂时转变为势能, 形成过渡

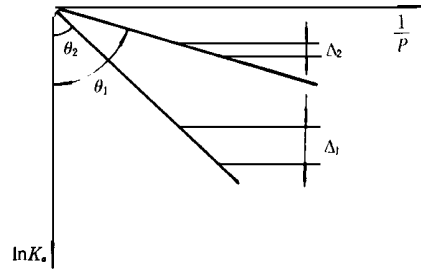


图 2  $K_a$  与  $P$  的关系曲线

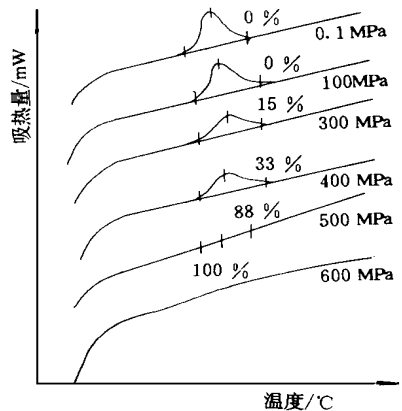


图 3 高压淀粉糊化的 DSC 曲线

态的构型,称为活化络合物。这一过渡态很不稳定,会很快分解为生成物分子,也可能转变成反应物分子。这种具有足够的能量,发生有效碰撞或彼此接近时能形成过渡态构型(活化络合物)的分子叫做活化分子。它比一般分子的能量高的多。要形成活化络合物,总有一最低的能量要求。由此可知,低于某一压力时,由于水分子和淀粉分子没有足够的能量而无法形成活化络合物,即无法实现水合作用,因此淀粉不发生糊化。活化能  $E_a$  可用过渡态或活化络合物能量  $E_2$  与反应物分子的平均能量  $E_1$  之差来表示<sup>[5]</sup>:  $E_a = E_2 - E_1$ 。

上述阿伦尼乌斯方程中,  $E_a$  是以负指数形式出现的,表明其大小与反应速度关系很大。在一定压力下,  $E_a$  增加则反应速率  $V$  减小。从活化分子和活化能的观点来看,增加单位体积内活化分子总数可加快反应速率,而活化分子总数=活化分子百分数×分子总数。由此可见,加快反应速率的方法有:1) 增大浓度:在给定压力下,活化分子百分数一定,故增大浓度可增大分子总数,因而可加快反应速率。但其效率低,反应速率增加的程度有限。因为增加反应物(淀粉)的浓度显然是有条件的,淀粉在含水量低于 30% 的条件下,糊化不均,只有增加含水量才有利于淀粉颗粒水合而糊化;2) 升压:分子总数不变,升压能使更多的分子因获得能量而成为活化分子,故活化分子比例明显增加,从而提高反应速率;3) 降低活化能:使用催化剂,是降低活化能的重要途径。淀粉在加工过程中,具有天然淀粉( $\beta$  淀粉),糊化淀粉( $\alpha$  淀粉)和老化淀粉( $\beta$  淀粉)三种淀粉形态的转换关系。在高压糊化过程中,可加入某种催化剂,降低糊化的活化能  $E_a$ ,以提高淀粉的糊化度。催化剂的作用有:促进淀粉聚合度的降低,或能与直链淀粉的螺旋环嵌合而抑制淀粉的老化,从而提高高压淀粉的糊化度。

上述方法中,方法 2) 最显著,得到了试验结果的证实。与热加工相比,在较高压力下有较低的糊化活化能,且保压期间不需要能源补充,使糊化产品达到 100%,较热加工淀粉相比具有明显的节约能源优势。方法 3) 还有待于今后进一步进行深入研究以证实上述推论。

## 5 结 论

- 1) 高压玉米淀粉糊化与热加工淀粉糊化同属一级反应;
- 2) 压力升高可使活化分子数量明显增加,从而提高反应速度。

### 参 考 文 献

- 1 Chinnaswam g R. Kinetics of starch gelatinization during extrusion cooking. J Food Sci. 1987, 52 (3): 1699~ 1674
- 2 李余增 热分析 北京:清华大学出版社,1987. 8~ 395
- 3 马成林,左春桢,张守勤等 高压对玉米淀粉糊化度影响的研究 农业工程学报,1997. 13(1): 172~ 176
- 4 胡慰望,谢均 食品化学 北京:科学出版社,1992. 12~ 345
- 5 浙江大学编 普通化学 北京:高等教育出版社,1995. 431~ 441