

顾正彪教授主持“结构调控下的淀粉性能及其新资源探讨”特约专栏文章之四

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.02.004

许鑫, 高伟, 康雪敏, 等. 双螺杆挤压温度对玉米淀粉结构和理化性质的影响[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(2): 30-36.

XU X, GAO W, KANG X M, et al. Effects of twin-screw extrusion temperatures on structure and physicochemical properties of corn starch[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(2): 30-36.

# 双螺杆挤压温度对玉米淀粉结构和理化性质的影响

许鑫, 高伟, 康雪敏, 崔波✉

- 齐鲁工业大学(山东省科学院)生物材料及绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353;
- 齐鲁工业大学(山东省科学院)食品科学与工程学院, 山东 济南 250353)

**摘要:** 淀粉在挤压机内的熔融行为变化影响着挤出物的物理性质, 探究淀粉挤压过程中熔融行为对于生产理想的热塑性淀粉基材料具有重要意义。本文探究不同挤压温度(60、70、80、90和100℃)对玉米淀粉结构和理化性质的影响。结果表明, 在高温和机械剪切作用下, 淀粉颗粒发生破碎, 颗粒尺寸减小。淀粉分子内氢键被破坏, 使淀粉更易与水分子结合, 从而提高了热塑性淀粉(TPS)的水合特性。随着温度升高, 直链淀粉含量增加, 相对结晶度(RC)和双螺旋有序度(DO)减小, 表明玉米淀粉在受热过程中长程和短程有序结构被破坏。挤压机的高温处理降低了TPS的焓值, 破坏了淀粉糊形成凝胶网络的能力, 样品存在弱凝胶行为, 但刚性和弹性减弱。综上所述, 双螺杆挤压温度使淀粉颗粒结构、晶体结构、水合特性和流变特性发生了不同程度的变化, 为挤压优质热塑性淀粉材料提供新思路。

**关键词:** 双螺杆挤压; 热塑性淀粉; 结构; 理化性质

中图分类号: TS231; S-3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)02-0030-07

网络首发时间: 2024-03-06 15:55:06

网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/11.3863.ts.20240304.1059.005>

## Effects of Twin-screw Extrusion Temperatures on Structure and Physicochemical Properties of Corn Starch

XU Xin, GAO Wei, KANG Xue-min, CUI Bo✉

- State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan, Shandong 250353, China;
- College of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan, Shandong 250353, China)

**Abstract:** As changes in the melting behavior of starch in the extruder affect the physical properties of the

收稿日期: 2023-10-13

基金项目: 山东省重点研发计划(2021CXGC010807; 2021CXGC010808)

Supported by: National Key Research and Development Project of Shandong Province (No. 2021CXGC010807; 2021CXGC010808)

作者简介: 许鑫, 女, 1998年出生, 在读硕士生, 研究方向为食品工程。E-mail: annesean1005@163.com

通讯作者: 崔波, 男, 1971年出生, 博士, 教授, 院长, 研究方向为淀粉深加工。E-mail: cuiborr@163.com. 本专栏背景及作者详细介绍 PC7-10

extrudate. exploring the melting behavior during starch extrusion is of great significant for the production of ideal thermoplastic starch-based materials. Effects of different extrusion temperatures (60, 70, 80, 90 and 100 °C) on the structure and physicochemical properties of corn starch were investigated. The results showed that under high temperature and mechanical shear, the starch granules were fragmented and the granule size was reduced. The hydrogen bonds within starch molecules were broken, which made starch easier to bind with water molecules, to improve the hydration properties of thermoplastic starch (TPS). As the temperature increased, the content of amylose increased, and the relative crystallinity (RC) and double-helix order (DO) decreased, indicating that the long-range and short-range ordered structures of corn starch were destroyed during heating. The high temperature treatment of the extruder reduced the enthalpy of TPS and destroyed the ability of starch paste to form a gel network. The samples had a weak gelation behavior, and the rigidity and elasticity were weakened. In conclusion, the temperature of twin-screw extrusion changed the starch particle structure, crystalline structure, hydration and rheological properties to different degrees. This study has provided theoretical basis and new ideas for extruding high quality thermoplastic starch materials.

**Key words:** twin-screw extrusion; thermoplastic starch; structure; physicochemical properties

传统塑料生产原料来自于石油，全球塑料使用量逐年增长，使得不可再生的石化资源需求量不断增加。由于石化资源材料对各种物理、化学和生物因素具有强耐受性而不可生物降解，因此引发了全球环境污染问题，危害海洋生物和人体健康<sup>[1]</sup>。然而，生物聚合物自身成分能被酶分解或被土壤中的水、二氧化碳和微生物分解，因而具有生物可降解性<sup>[2]</sup>。年产量丰富的淀粉生物聚合物具有成本低、生物可降解性和可再生性等优点，将其应用于淀粉基材料的制备将会有效缓解资源紧缺和塑料污染问题<sup>[3]</sup>。由于淀粉的分解温度接近于玻璃化转变温度，自身不具备塑化性能。因此，热塑性淀粉 (thermoplastic starch, TPS) 的制备需要加入塑化剂 (如水、甘油、山梨糖醇、尿素和离子液体等) 并结合热、高压和剪切力的作用<sup>[4]</sup>。

挤压是一种绿色环保的物理加工方法，广泛应用于聚合物加工，为大多数塑料成型提供了熔融和混合塑化手段<sup>[5]</sup>。现阶段研究者们主要集中于探究不同生物聚合物、塑化剂或填充剂的种类和比例对功能性薄膜性能的影响<sup>[3, 6]</sup>。此外，挤压机的参数，如温度、压力以及螺杆转速等也会影响淀粉的结构和性能。此前已有研究者探究不同水分含量<sup>[7]</sup>、不同螺杆转速<sup>[8]</sup>对淀粉结构的影响。然而，探究温度对淀粉的影响同样具有重要的研

究意义。天然生物聚合物淀粉结构复杂，在挤压过程中颗粒形态、尺寸、结构都发生了变化，这将会影响 TPS 的理化特性和功能特性，并且与添加物发生不同的相互作用。因此，了解在挤压过程中温度对淀粉的熔融行为和性能影响对于建立加工-结构-性能关系至关重要。

有研究者曾采用机器骤停拆机并分别收集挤压机各区样品的方法对样品性能进行探究<sup>[9]</sup>，但取样过程过于繁琐，难免发生样品形态破坏以及淀粉回生导致结构变化。因此，本研究控制挤压机前两区温度为 40 °C，其余各区设置为同一种温度，依据样品不同进行温度调整，以达到样品只受温度影响的实验目的。本文旨在探究玉米淀粉在不同挤压温度处理下的熔融行为变化，为研究具有特定性能的热塑性淀粉基材料提供理论基础和新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

玉米淀粉 (直链淀粉含量 23.84%，水分含量 13.2%)：山东滨州；直链淀粉含量检测试剂盒：北京 Solarbio 科技有限公司。

AHT36-32D 双螺杆挤压机：真诺智能设备有限公司；NanoBrook 90plus PALS 激光粒度分析仪：美国 Brookhaven 公司；差示扫描量热仪

(differential scanning calorimeter, DSC): 德国耐驰公司; 紫外分光光度计: 上海元析仪器有限公司; X-射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD): 德国 Bruker AXS 有限公司; 衰减全反射傅里叶红外光谱仪 (attenuated total reflection - fourier infrared spectrometer, ATR-FTIR): NICOLET iS10 赛默飞世尔科技公司; MCR-302 应力控制流变仪: 奥地利安东帕公司。

## 1.2 TPS 的制备

向玉米淀粉中添加 35% 的去离子水并用混料机混合均匀, 然后密封在自封袋内置于阴暗处平衡 24 h。AHT36-32D 双螺杆挤压机共有 8 个温控区, 每个样品挤出时设置前两个温控区温度为 40 °C, 其余各区均设置为同一温度值。收集分别在 60、70、80、90 和 100 °C 温度条件下挤出的淀粉样品并切粒。然后, 将淀粉粒用液氮浸泡后置于 -80 °C 冰箱中冷冻。冷冻样品使用真空冷冻干燥机冻干后研磨并过 80 目筛, 装于自封袋中用于测试分析。挤压过程中控制螺杆转速为 15 Hz, 喂料速度为 40 Hz, 模头孔径为 2.5 mm。挤出样品分别命名为 ECS-60、ECS-70、ECS-80、ECS-90 和 ECS-100, 原玉米淀粉作为对照命名为 CS。

## 1.3 TPS 的结构特征

### 1.3.1 直链淀粉含量测定

样品的直链淀粉含量是采用直链淀粉含量检测试剂盒的方法。测定仪器为紫外可见分光光度计。

### 1.3.2 XRD 分析

使用 XRD 测定不同温度条件下挤压样品的 X 射线衍射图, 得到 2 $\theta$  范围为 5~40° 的衍射图谱。设定仪器的扫描速度为 20°/min, 步间间隔为 0.02, 电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。样品相对结晶度 (relative crystallinity, RC) 使用 Jade 6.5 软件计算。

### 1.3.3 ATR-FTIR 分析

使用 Nicolet iS10 FTIR 光谱仪的衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 模式测定样品的红外光谱。以空气作为背景, 光谱范围为 600~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。其中, 设置扫描次数为 32 次, 分辨

率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 1.4 TPS 的理化性质

### 1.4.1 TPS 平均颗粒尺寸

样品中添加去离子水配置浓度为 1 mg/mL 的淀粉悬浮液, 在超声清洗机中处理 3 min。使用激光粒度仪测定不同挤压温度条件下的平均颗粒尺寸。

### 1.4.2 水合特性

样品水合性能参照 Zhang 等<sup>[10]</sup>的测定方法并稍加修改。称取 0.1 g 样品于离心管中并量取 10 mL 去离子水与之充分混匀。将离心管置于 30 °C 水浴中振荡 30 min 后以 6 000  $\times$ g 离心 25 min。样品的吸水指数 (water absorption index, WAI)、水溶性 (water solubility index, WSI) 和溶胀力 (swelling power, SP) 计算方法如下:

$$\text{吸水指数} = \frac{\text{湿沉淀物质量}}{\text{样品初始质量}} \times 100$$

$$\text{溶解度} = \frac{\text{上清液干燥固体质量}}{\text{样品初始质量}} \times 100$$

$$\text{溶胀度} = \frac{\text{湿沉淀物质量}}{\text{样品初始质量} \times (1 - \text{溶解度})} \times 100$$

### 1.4.3 热性能

准确称取 2 mg 样品于铝坩埚中并量取 6  $\mu\text{L}$  去离子水与样品混合均匀。将坩埚密封后置于干燥器中平衡 12 h。使用 DSC 测定样品的热性能。程序设定为: 铝锅以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升温到 120 °C。

### 1.4.4 动态剪切流变特性

样品动态流变特性参照 Ma 等<sup>[11]</sup>的测试方法并稍作修改。用去离子水将样品均匀混合, 配置成浓度为 10% 的悬浮液。选用 CC27 同心圆筒测量系统并设置间隙为零间隙。首先, 样品先根据设定好的升温-恒温-降温-恒温的温度程序进行温度扫描。然后, 在 25 °C 下静置 5 min 后进行频率扫描, 扫描频率范围为 0.1~100 Hz。

## 1.5 数据处理

每组实验重复至少 3 次。采用 SPSS 23.0 软件对数据进行方差分析和 Duncan 检验, Origin 2021 软件进行绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 直链淀粉含量

为探究挤压温度对淀粉结构的影响, 首先研究了样品直链淀粉含量的变化。如图 1 所示, 与原玉米淀粉相比, TPS 直链淀粉含量呈现先减少后增加的趋势。随着挤压温度的升高, TPS 样品直链淀粉含量从 18.12% 逐渐增加到 25.05%, 这一现象可能是由于直链淀粉受热和剪切作用后  $\alpha$ -1,4 糖苷键形成短线性链, 但支链淀粉相较于直链淀粉更具有热敏感性, 随着挤压温度升高, 部分支链淀粉被降解从而形成新的双螺旋片段, 产生更多的直链淀粉。这与之前的研究相一致<sup>[12]</sup>。

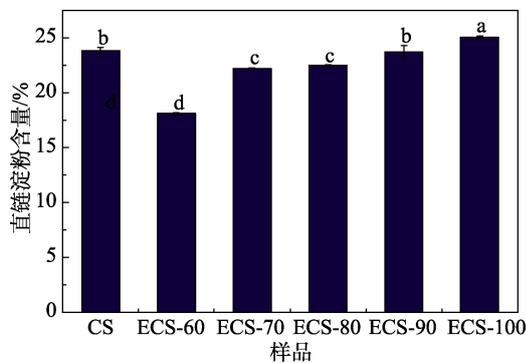


图 1 不同挤压温度的 TPS 直链淀粉含量

Fig.1 Amylose content of TPS at different extrusion temperatures

### 2.2 长程有序结构

进一步研究了样品的晶体结构变化, 如图 2 和表 1 所示。原玉米淀粉在  $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$  和  $23^\circ$  ( $2\theta$ ) 处出现较强的衍射峰, 属于典型的 A 型结晶。在 60、70 和  $80^\circ\text{C}$  的挤压条件下, TPS 样品

的 X-射线谱图  $2\theta$  在  $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$ 、 $19.8^\circ$  和  $23^\circ$  存在结晶峰, 属于 A+V 杂化晶体类型。随着挤压温度升高, A 型结晶峰消失, 衍射图  $2\theta$  在  $12.9^\circ$  和  $19.8^\circ$  处依然存在结晶峰。这一点归因于热机械处理可能导致双螺旋展开为单螺旋以及直链淀粉与淀粉颗粒内源性脂质之间的络合<sup>[13]</sup>。原玉米淀粉 RC 值为 16.80%, 随着挤压温度升高, 样品结晶度逐渐降低。表明挤压机热机械作用破坏了淀粉的晶体结构, 且温度越高, 淀粉结晶破坏程度越大。Singh 等曾报道淀粉晶体结构能够抗形变, 影响着淀粉的流变特性<sup>[14]</sup>。

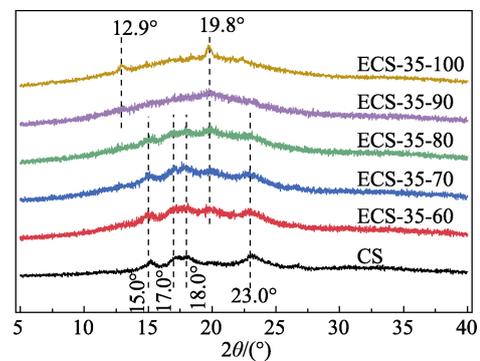
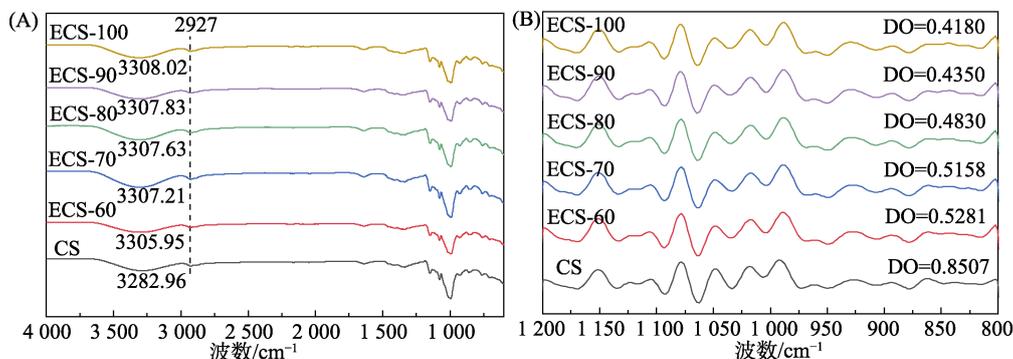


图 2 不同挤压温度的 TPS 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TPS at different extrusion temperatures

### 2.3 短程有序结构

图 3A 显示了原玉米淀粉和不同温度挤出样品的 FTIR 光谱, 挤压处理并没有改变淀粉的特征峰。在  $2927\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰与 C—H 的拉伸振动有关。特征峰在  $3300\text{ cm}^{-1}$  左右归因于 O—H 的拉伸振动, 这些振动与淀粉分子内和分子间氢键有关。由图可知, 原玉米淀粉的吸收峰峰值在



注: (A) TPS 红外光谱图; (B) TPS 傅里叶去卷积后  $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  范围光谱。

Note: (A) infrared spectra of TPS; (B) spectra of  $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  range after Fourier deconvolution of TPS.

图 3 不同挤压温度的 TPS 的 ATR-FTIR 图

Fig.3 ATR-FTIR diagrams of TPS at different extrusion temperatures

3 282.96  $\text{cm}^{-1}$  处, 随着挤压温度从 60  $^{\circ}\text{C}$  升高到 100  $^{\circ}\text{C}$ , 约 3 300  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰发生蓝移, 表明氢键振动频率降低, 更高的温度处理对淀粉链的氢键破坏更严重<sup>[6]</sup>。

样品的反褶积谱图如图 3B 所示, 1 049/1 018  $\text{cm}^{-1}$  的吸光度比表示 TPS 样品的双螺旋有序度 (double-helix order, DO)。与原淀粉相比, 挤压处理显著降低了淀粉 DO 值, 表明淀粉双螺旋有序度被严重破坏。随着淀粉在挤压过程中所受热机械作用越强, 半结晶结构破坏越严重, 从而短程有序度降低, 表现为 DO 值逐渐降低。

## 2.4 平均颗粒尺寸

不同挤压温度下的 TPS 平均颗粒尺寸大小见表 1。由表 1 可知, 原玉米淀粉平均颗粒尺寸为 12.18  $\mu\text{m}$ , 与挤压处理后的样品存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )。随着挤压温度从 60  $^{\circ}\text{C}$  升高到 100  $^{\circ}\text{C}$ , TPS 平均颗粒尺寸逐渐减小。这一现象可能是由于淀粉颗粒在与水分子平衡 24 h 之后发生膨胀, 而后挤压机的热机械作用破坏了淀粉颗粒结构, 样品平均链长缩短。混料在挤压机内经历高压、

高温和剪切作用越强, 分子链发生松散、剪切和降解越显著<sup>[15]</sup>。因此, 挤出后的 TPS 样品颗粒破碎严重, 平均颗粒尺寸呈现逐渐减小的趋势。

## 2.5 水合特性

玉米淀粉和不同挤压温度样品的 WAI、WSI 和 SP 均在表 1 中显示。由表可知, 未经挤压处理的玉米淀粉的 WAI、WSI 和 SP 分别为 54.09%、0.07% 和 30.51%, 均低于 TPS 样品相应的值。随着挤压温度从 60  $^{\circ}\text{C}$  升高到 100  $^{\circ}\text{C}$ , TPS 的 WAI 从 78.68% 增加到 93.49%, SP 从 45.57% 增加到 121.81%, 这可能是由于挤压机内严峻的热机械处理环境破坏了淀粉分子内与分子间的氢键相互作用, 更多的氢键暴露并与水分子结合, 从而增加了样品的 WAI 和 SP。此外, 随着挤压温度的升高, TPS 的 WSI 从 11.45% 递增到 33.15%。产生这一现象的可能原因是淀粉在挤压过程中产生了小分子物质。随着温度越高, 淀粉分子链断裂后产生更多的单糖, 导致更多的可溶性物质溶于水中, 溶解度增大。这与 Qadir 等<sup>[16]</sup>的研究结果相一致。

表 1 不同挤压温度的 TPS 的物理性质

Table 1 Physical properties of TPS at different extrusion temperatures

样品	结晶度/%	颗粒尺寸/ $\mu\text{m}$	吸水指数/%	溶解度/%	溶胀度/%
CS	16.80 $\pm$ 0.80 <sup>a</sup>	12.18 $\pm$ 3.66 <sup>a</sup>	54.09 $\pm$ 0.47 <sup>f</sup>	0.07 $\pm$ 0.04 <sup>c</sup>	30.51 $\pm$ 0.71 <sup>c</sup>
ECS-60	9.87 $\pm$ 0.64 <sup>b</sup>	3.86 $\pm$ 1.27 <sup>b</sup>	78.68 $\pm$ 0.06 <sup>e</sup>	11.45 $\pm$ 0.64 <sup>d</sup>	45.57 $\pm$ 0.18 <sup>d</sup>
ECS-70	8.78 $\pm$ 0.28 <sup>b</sup>	3.74 $\pm$ 1.45 <sup>b</sup>	83.10 $\pm$ 0.83 <sup>d</sup>	11.75 $\pm$ 0.49 <sup>d</sup>	56.89 $\pm$ 0.96 <sup>c</sup>
ECS-80	7.22 $\pm$ 0.36 <sup>c</sup>	3.56 $\pm$ 1.16 <sup>b</sup>	87.91 $\pm$ 0.19 <sup>c</sup>	16.05 $\pm$ 0.49 <sup>c</sup>	84.63 $\pm$ 2.52 <sup>b</sup>
ECS-90	5.01 $\pm$ 0.07 <sup>d</sup>	3.25 $\pm$ 0.72 <sup>b</sup>	91.74 $\pm$ 0.44 <sup>b</sup>	18.50 $\pm$ 0.99 <sup>b</sup>	119.52 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>
ECS-100	4.97 $\pm$ 0.25 <sup>d</sup>	2.68 $\pm$ 0.71 <sup>b</sup>	93.49 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	33.15 $\pm$ 1.20 <sup>a</sup>	121.81 $\pm$ 5.78 <sup>a</sup>

注: 同一列不同小写字母上标表示样品显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

Note: Different lowercase superscripts in the same column indicate significant differences between samples ( $P < 0.05$ ).

## 2.6 热性能

不同挤压温度挤出的 TPS 的热行为测试结果如表 2 所示。 $\Delta H$  值越高, 表明淀粉具有更相对有序的晶体结构<sup>[17]</sup>。由表 2 可知, 玉米淀粉  $\Delta H$  值为 11.47 J/g, 经挤压处理后的样品  $\Delta H$  值降低。随着挤压温度升高, TPS 的  $\Delta H$  值逐渐降低, 即有序分子结构逐渐被破坏, 这与测定样品的 RC 值变化相一致<sup>[18]</sup>。在 100  $^{\circ}\text{C}$  下挤出的样品没有检测到糊化峰和焓值。挤压温度对淀粉的热性能有显著影响。玉米淀粉糊化起始温度 ( $T_o$ )、峰值温度

表 2 不同挤压温度的 TPS 的热性能

Table 2 Thermal properties of TPS at different extrusion temperatures

样品	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
CS	66.60 $\pm$ 0.14 <sup>c</sup>	71.60 $\pm$ 0.00 <sup>d</sup>	77.00 $\pm$ 0.14 <sup>c</sup>	11.47 $\pm$ 0.40 <sup>a</sup>
ECS-60	68.75 $\pm$ 0.21 <sup>d</sup>	73.05 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup>	77.35 $\pm$ 0.92 <sup>c</sup>	4.766 $\pm$ 0.04 <sup>b</sup>
ECS-70	69.45 $\pm$ 0.21 <sup>c</sup>	73.10 $\pm$ 0.00 <sup>c</sup>	77.95 $\pm$ 0.35 <sup>c</sup>	4.670 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>
ECS-80	72.35 $\pm$ 0.35 <sup>b</sup>	75.85 $\pm$ 0.21 <sup>b</sup>	79.90 $\pm$ 0.57 <sup>b</sup>	1.926 $\pm$ 0.12 <sup>c</sup>
ECS-90	74.30 $\pm$ 0.28 <sup>a</sup>	77.80 $\pm$ 0.14 <sup>a</sup>	80.95 $\pm$ 0.21 <sup>a</sup>	0.481 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>
ECS-100	-	-	-	-

注: 同一列不同小写字母上标表示样品显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

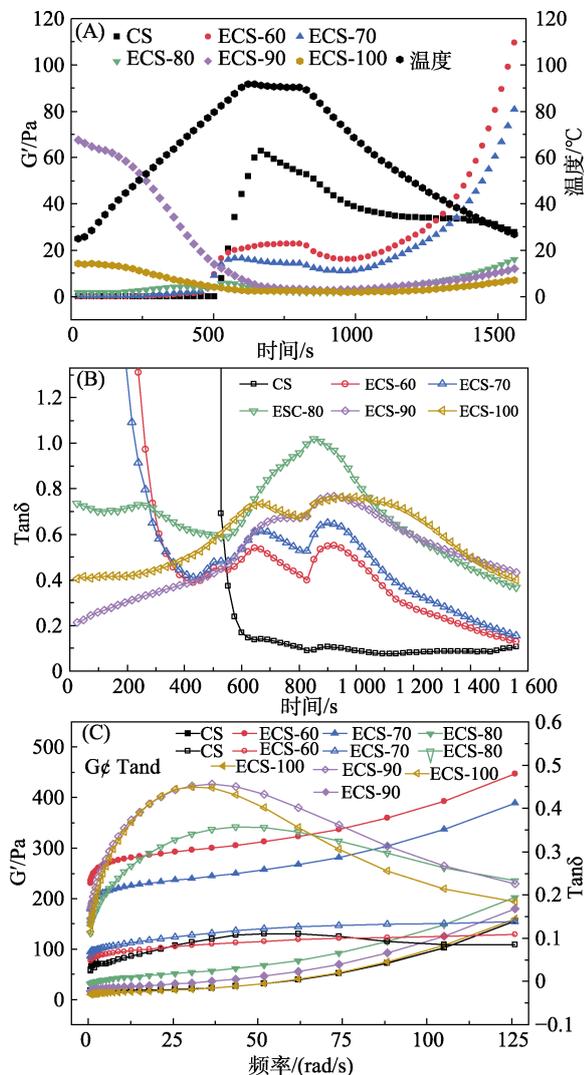
Note: Different lowercase superscripts in the same column indicate significant differences between samples ( $P < 0.05$ ).

( $T_p$ )和终止温度( $T_c$ )分别为 66.60、71.6 和 77 °C, 低于 TPS 相应的值, 表明原玉米淀粉的热稳定性较低。随着热机械处理温度从 60 °C 升高到 90 °C, TPS 的  $T_o$ 、 $T_p$  和  $T_c$  均明显升高, 这可能与高温挤出样品具有更高的直链淀粉含量以及冷却处理过程中淀粉分子链发生重排有关。

## 2.7 动态流变特性

### 2.7.1 温度扫描测试

在温度扫描测试程序下, 原玉米淀粉以及所有挤压样品呈现出不同的动态流变特性。由图 4A 所示, 在升温程序中, CS、ECS-60 和 ECS-70



注: (A) 温度扫描测试: 储能模量, (B) 温度扫描测试: 损耗系数和 (C) 频率扫描测试。

Note: (A) temperature sweep test: energy storage modulus, (B) temperature sweep test: loss coefficient and (C) frequency sweep test.

图 4 TPS 的动态流变特性

Fig.4 Dynamic rheological properties of TPS

的  $G'$  先是相对平稳而后升高, ECS-90 与 ECS-100 的  $G'$  逐渐下降。恒温阶段样品  $G'$  比较平稳。降温阶段, ECS-60 和 ECS-70 的  $G'$  持续增大, 表明降温过程样品变硬, 这一现象与淀粉的短期回生有关, 表现出较低温度挤压样品对温度的依耐性<sup>[19]</sup>。

由图 4B 显示, 原玉米淀粉在最初升温阶段  $\tan\delta$  大于 1, 表现出明显的粘性性质, 随后急剧下降并恒定在 0.1 左右, 表现为弹性主导行为。在 80、90 和 100 °C 的高温下挤出的样品在整个升温程序中  $\tan\delta$  值大于 0.1, 几乎保持弱凝胶状态。表明高温挤压处理破坏淀粉分子结构, 分子尺寸减小, 降解严重, 形成凝胶网络结构的能力降低。ECS-60 和 ECS-70 在程序最后  $\tan\delta$  值小于 0.1, 具有“真凝胶性质”, 表现出比高温挤出样品更好的刚性和弹性<sup>[10]</sup>。

### 2.7.2 频率扫描测试

玉米淀粉以及所有挤压样品的  $G'$  都随着频率的增加而增加, 这表明样品存在弱凝胶行为且呈现出频率依耐性<sup>[19]</sup>。从图 4C 可知,  $\tan\delta$  均小于 1, 且在 60 °C 和 70 °C 挤出的样品的  $\tan\delta$  小于较高温度挤出的样品, 表明高温挤压使得 TPS 体系糊化后刚性和弹性减弱。高温挤压处理破坏了淀粉的晶体结构, 分子双螺旋有序度降低, 分子降解, 分子重排能力和分子间缠结作用不如 ECS-60 和 ECS-70。这一现象与测定的 XRD 和 FTIR 的结果相一致。

## 3 结论

双螺杆挤压温度对玉米淀粉的结构和理化性质具有显著影响。温度越高, 淀粉颗粒破碎越严重, 直链淀粉含量逐渐增加。淀粉结晶与半结晶结构破坏, 相对结晶度和双螺旋有序度降低。淀粉分子链发生解离、断裂和降解, 氢键暴露更易于与水分子结合, 吸水性、溶解度和溶胀指数提高。此外, 挤压温度越高, 样品表现出更低的焓值。淀粉糊呈现弱凝胶行为, 高温使样品刚性和弹性减弱。下一步, 将开展玉米淀粉在双螺杆挤压机中的熔融行为变化研究。通过挤压处理能够调节淀粉的多尺度结构, 进而改变淀粉的功能特性, 对研究特定性能的 TPS 有重要意义, 为推动特定性能淀粉基材料的发展提供了新思路。

参考文献:

- [1] RAHARDIYAN D, MOKO E M, TAN J S, et al. Thermoplastic starch (TPS) bioplastic, the green solution for single-use petroleum plastic food packaging-A review[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2023, 168: 110260.
- [2] NAKAMOTO M M, ASSIS M, de OLIVEIRA FILHO J G, et al. Spirulina application in food packaging : Gaps of knowledge and future trends[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 133: 138-147.
- [3] 许鑫, 王斌, 崔波. 可生物降解改性淀粉基薄膜的特性及应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(15): 474-481.  
XU X, WANG B, CUI B. Research on properties and applications of biodegradable modified starch-based films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(15): 474-481.
- [4] KOH A Y M, NOR F M, RAMESH S, et al. Plasticisers for edible packaging made of thermoplastic sago starch[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [5] LIU W, HALLEY P J, GILBERT R G. Mechanism of degradation of starch, a highly branched polymer, during extrusion[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 2855-2864.
- [6] GAO W, ZHU J, KANG X M, et al. Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 148: 111820.
- [7] WANG B, DONG Y Q, FANG Y S, et al. Effects of different moisture contents on the structure and properties of corn starch during extrusion[J]. *Food Chemistry*, 2022, 368: 130804.
- [8] DONG Y Q, WANG B, FANG Y S, et al. Effect of different rotational speeds of the extruder on the structure of corn starch [J]. *Starch-Starke*, 2022, 74(3-4).
- [9] YU X S, ZHANG J J, WANG L S, et al. Changes in physicochemical properties and structural characteristics of rice starch during extrusion processing : The role of glutelin and different extrusion zones[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2022, 82: 103163.
- [10] ZHANG Y Y, WU F Y, WANG J R, et al. Impacts of ethanol-plasticization and extrusion on development of zein network and structure of zein-starch dough[J]. *Food Chemistry*, 2024, 433: 137351.
- [11] MA M T, ZHU H X, LIU Z Y, et al. Removal of starch granule - associated proteins alters the physicochemical properties of diverse small granule starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107318.
- [12] ZHU J C, ZHENG B, RAO C L, et al. Effect of extrusion with hydrocolloid-starch molecular interactions on retrogradation and in vitro digestibility of chestnut starch and processing properties of chestnut flour[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 140: 108633.
- [13] HE H, CHI C D, XIE F W, et al. Improving the in vitro digestibility of rice starch by thermomechanically assisted complexation with guar gum[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 105637.
- [14] SINGH N, SINGH J, KAUR L, et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources[J]. *Food Chemistry*, 2003, 81(2): 219-231.
- [15] 董宇晴. 挤压对几种淀粉多尺度结构和理化性质影响的研究[D]. 齐鲁工业大学, 2021.  
DONG Y Q. Effect of extrusion on multi-scale structure and physicochemical properties of several starches[D]. Qilu University of Technology, 2021.
- [16] QADIR N, WANI I A. Extrusion assisted interaction of rice starch with rice protein and fibre: Effect on physicochemical, thermal and in-vitro digestibility characteristics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 237: 124205.
- [17] KANG X M, GAO W, CHENG Y, et al. Investigating structural and property modifications in starch from waxy, stick, and H37 sorghum varieties: Advancing starch structure understanding and applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 203: 117239.
- [18] JIA B, DEVKOTA L, SISSONS M, et al. Degradation of starch in pasta induced by extrusion below gelatinization temperature [J]. *Food Chemistry*, 2023, 426: 136524.
- [19] RANATHUNGA A, SUWANNAPORN P, KIATPONGLARP W, et al. Molecular structure and linear-non linear rheology relation of rice starch during milky, dough, and mature stages[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 312: 120812. 完

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。