

饲料限水糊化动力学及其颗粒结构特性的表征

金楠¹, 李腾飞², 王红英^{1*}, 方鹏¹, 段恩泽¹, 陈计远¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 北京城市学院北京 3D 打印研究院, 北京 100083)

摘要: 饲料的糊化作为一种功能特性广泛存在于饲料的热加工中, 水分、温度和时间是影响饲料糊化的重要工艺参数。为探究饲料在水热处理过程中的糊化动力学参数及饲料颗粒结构的内在变化, 该研究基于均匀板加热法, 将 25% 和 30% 水分的育肥猪配合饲料, 分别在 75、80、85、90 和 95 °C 温度下, 进行 0.5、1、3、5、7 和 10 min 加热时间的热处理, 分析热处理后饲料样品的糊化程度、糊化动力学参数、结晶特性、双折射特性和微观形貌等理化性质。结果显示, 水分是饲料糊化的第一限制性因素, 25% 和 30% 水分饲料的最大糊化度分别为 0.3206 ± 0.0162 和 0.6688 ± 0.0150 , 饲料的糊化过程遵循非线性一级动力学模型, 且在热处理时长达到 3 min 左右时, 糊化度趋向糊化终端的渐进值; 由 Arrhenius 公式回归得到的 25% 和 30% 水分饲料糊化活化能分别为 11 356.58 和 52 705.59 J/mol, 是限制水分条件下的“不完全糊化活化能”。具有不同双折射消失程度的颗粒共存于同一热处理样品体系中, 淀粉颗粒双折射性的消失从颗粒中心开始, 热处理样品微观结构的变化主要表现为颗粒中心无定形区的优先破坏, 中心结构的破坏导致颗粒表面塌陷, 并促进了存在于淀粉颗粒无定形区直链淀粉的浸出; 经过热处理样品的结晶图谱由 A 型转变为 V 型; 晶体结构的破坏和重组同时发生但程度不同, 样品的相对结晶度表现为先降低, 并在特征温度明显回升后再次下降。研究结果为饲料热加工中原料的相互作用及变化机制提供了基础数据, 对饲料调质和膨化工艺的优化具有潜在的应用价值。

关键词: 饲料; 热处理; 糊化动力学; 颗粒结构; 低水分

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.035

中图分类号: S816.9

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-16-0293-07

金楠, 李腾飞, 王红英, 等. 饲料限水糊化动力学及其颗粒结构特性的表征[J]. 农业工程学报, 2020, 36(16): 293-299.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.035 <http://www.tcsae.org>

Jin Nan, Li Tengfei, Wang Hongying, et al. Characterization of gelatinization kinetics and particle structure of feed under limited moisture condition[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(16): 293-299. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.035 <http://www.tcsae.org>

0 引言

饲料是畜牧养殖业的重要物质基础, 随着畜牧业的发展, 饲料成本占到养殖成本的 70% 左右。在家畜日粮配方中寻求利用一些价格较低的副产物是一种降低饲料成本的重要途径, 另一方面, 改善饲料加工工艺也能有效提高目标动物的饲料价值, 从而降低饲料成本^[1]。调质作为饲料加工中最重要的工序之一, 是一种典型的水热处理工艺, 在调质器桨叶的搅拌混合作用下, 饲料在与饱和蒸汽充分进行质热传递的过程中发生糊化^[2], 改善了饲料利用率、畜禽胃肠道健康、制粒流变特性^[3-5]和适口性。然而在实际生产中, 调质的工艺参数往往依靠操作人员的经验设定, 加工参数对产品内在特性的影响尚不明确, 极大限制了配合饲料颗粒的优质生产。

现有饲料调质工艺的研究, 包括对饲料原料^[6]及不同

原料组分配合饲料比热、导热率等热特性的分析^[7-8], 饲料糊化度的测定方法^[9], 饲料糊化过程和糊化阶段的划分等方面^[10]。饲料的糊化主要是指饲料中淀粉源物料在水热作用下, 伴随颗粒吸水溶胀、微晶结构熔融、双折射现象消失等不可逆变化, 淀粉分子结构崩溃的过程^[11], 主要受淀粉的植物来源、加工水分、加热温度和改性时间等因素共同影响^[12-13], 淀粉在过量的水环境中易于糊化, 而在水分不足的环境中即使在高温下也很难糊化^[14], 只有水与淀粉的比例大于 3:1 时, 淀粉在达到糊化温度后才能完全糊化^[15]。事实上, 在饲料加工的实际应用中, 饲料膨化机和调质器中物料的水分是通过饱和蒸汽传热传质方式添加的, 膨化腔中的饲料水分可增加至 20%~30%, 而调质后的饲料水分仅能达到 16%~18%, 且水分分布不均匀, 饲料整体水分含量通常是有限的甚至是稀缺不足的。但对有限水分条件下饲料糊化特性以及由糊化导致的颗粒结构变化的研究并不充分。

糊化动力学参数是工艺师设计和优化加工工艺的必要基础, 用以获取“最适糊化度”产品^[16]。左春桢等^[17]提出了玉米淀粉在高压处理中保压时间与淀粉糊化度的动力学关系式, 指出高压玉米淀粉糊化与热加工淀粉糊化同属一级反应; Sablani 等^[18]对糯玉米淀粉的等压和等温动力学进行了量化, 描述了时间-温度-压力组合对淀粉糊化的影响; Pieliowski 等^[19]采用 n 级反应模型和

收稿日期: 2020-02-19 修订日期: 2020-07-24

基金项目: 国家重点研发计划项目“畜禽养殖绿色安全饲料饲养新技术研发”(2018YFD0500600);

作者简介: 金楠, 博士生, 主要从事饲料加工工艺技术研究。

Email: jinnan2016@163.com

*通信作者: 王红英, 教授, 博士生导师, 主要从事饲料加工工艺及畜禽养殖技术与装备研究。Email: hongyingw@cau.edu.cn

中国农业工程学会会员: 王红英 (E041200500S)

Jander 型三维扩散模型拟合了马铃薯淀粉的双步糊化过程; Spigno 等^[20]通过比较不同的数学模型研究了大米淀粉在不同浓度范围内的糊化动力学, 以优化淀粉提取的最佳工艺。相关学者已对不同植物来源分离淀粉的糊化动力学进行了研究^[21], 但尚未有报道对含有复合组分混合物的配合饲料糊化动力学进行评估。

基于以上分析, 本文研究在限制水分条件下, 温度和时间对配合饲料糊化动力学和颗粒结构特性的影响, 基于均匀板加热法对饲料样品进行热处理, 分析其糊化程度、动力学参数、结晶特性、双折射特性和微观形貌等理化性质, 拟为饲料的热加工提供基础研究数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为取自北京首农畜牧发展有限公司饲料分公司的育肥猪配合饲料(混合后调质前), 其配方组成为: 玉米 66.52%、豆粕 15.15%、麦麸 8.00%、玉米干全酒糟 7.00%、石粉 0.85%、磷酸氢钙 0.48%、复合预混料 2.00%, 是一个淀粉含量超过 50% (干基) 的高能饲料配方, 经高速万能粉碎机粉碎后过 212 μm 筛, 测得饲料初始水分为(10.57 \pm 0.06)%。根据饲料膨化和调质热加工后物料的水分含量及饲料糊化所需的水分要求, 计算饲料水分达到 25% 和 30% 所需的蒸馏水用量, 向饲料中喷洒蒸馏水并充分混合 15 min 后装入聚乙烯密封袋中, 置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱平衡 48 h, 期间每隔 8 h 晃动一次, 每次持续 1 min^[13], 获得水分分别为(25.08 \pm 0.06)%、(30.11 \pm 0.03)% 且均匀的饲料作为热处理样品。

1.2 饲料均匀板加热处理

基于均匀板加热方法^[13], 饲料样品的热处理采用图 1 所示的加热装置进行, 样品达到温度均匀分布所需的时间尺度远小于样品糊化的时间尺度, 可实现对样品热处理时间的准确控制。将(2.0 \pm 0.1) g 预调水分的饲料样品密封于聚乙烯-聚酰胺真空袋中, 夹持于一组平行温度可控的铸铝加热板内加热。根据目前饲料调质器的工作参数, 设定样品热处理的温度梯度为 75、80、85、90 和 95 $^{\circ}\text{C}$, 在目标温度下, 对样品进行 0.5、1、3、5、7 和 10 min 不同时间的加热处理, 并将热处理完成后的样品真空袋立即取出置于冰袋上, 以迅速停止饲料的糊化进程。冷却至室温后将饲料样品在 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥 12 h 至恒重, 以用于后续糊化度和颗粒结构特性的表征分析。

1.3 饲料糊化度的测定

饲料糊化度的测定参照简易酶法^[22]并做适当修改。选用糖化酶 (*Amyloglucosidase*, 上海源叶生物科技有限公司) 配制酶溶液, 孵育最适温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。在紫外可见分光光度计 (TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司) 420 nm 波长下读取吸光值, 糊化度为

$$\alpha = \frac{A_s - A_b}{A_f - A_b} \quad (1)$$

式中 α 为饲料的糊化度; A_s 为待测样品的吸光值; A_b 为空白吸光值; A_f 为全糊化样品的吸光值。

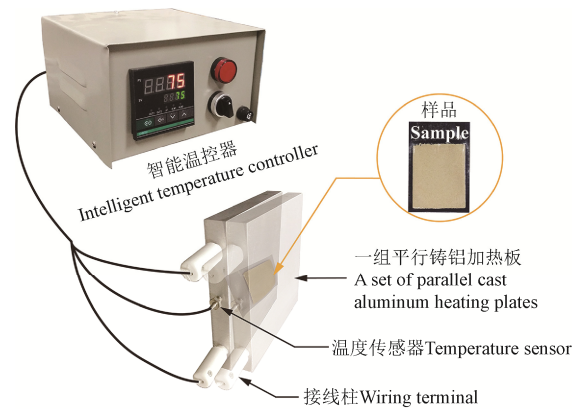


图 1 饲料样品热处理装置

Fig.1 Heat treatment device for feed samples

1.4 非线性一级动力学模型

糊化动力学参数包括活化能、指前因子和模型函数^[23]。基于非线性动力学模型^[11], 建立配合饲料的糊化动力学方程, 该模型引入了一个量化给定温度和水份条件下糊化终端程度的经验参数 α_{∞} ,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\infty} - \alpha)^n \quad (2)$$

式中 t 为加热时间, min; n 为反应级数; k 为速率常数; α_{∞} 为无穷因子, 量化糊化终端程度。

大量研究认为淀粉与水体系的糊化遵循一级动力学模型^[18], 因此, 取 $n=1$ 时, 在给定温度下式 (2) 的解为

$$\alpha(t) = \alpha_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

其中, 速率常数 k 与热处理温度 T 的关系可由 Arrhenius 公式^[11]表示

$$k(T) = Ze^{-E_a/RT} \quad (4)$$

式中 Z 为指前因子; E_a 为活化能, J/mol; T 为热处理温度, K; G 为理想气体常数, 取 8.314 5 J/(mol·K)。

对式 (4) 方程两边取自然对数化简为线性形式

$$\ln k = -\frac{E_a}{GT} + \ln Z \quad (5)$$

由式 (3) 可以获得不同热处理温度下的速率常数 k , 以 $1/GT$ 为横坐标, $\ln k$ 为纵坐标, 绘制饲料糊化的 Arrhenius 图, 即可通过线性回归方程得到饲料糊化的活化能 E_a 。

1.5 偏光显微观察

用配备数码相机 (CKC2000, 上海蔡康光学仪器有限公司) 的三目显微镜 (XPF-550C, 上海蔡康光学仪器有限公司) 在偏振光下观察经过干燥处理的饲料样品双折射特性。以体积比为 1:1 的甘油-水溶液作为分散介质, 将 10 mg 样品分散到 1 mL 分散介质中制成悬浮液, 在 600 倍放大倍数下观察并拍摄图像。

1.6 X-射线衍射分析

通过 X-射线衍射仪 (D8 Advance, 德国布鲁克公司) 测定饲料样品的衍射图谱和相对结晶度。测定条件为: 镍过滤 Cu-K α 靶 (波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 衍射角 (2θ) 扫描范围 $4^{\circ}\sim 40^{\circ}$, 扫描速率 $2.5^{\circ}/\text{min}$, 取值步长 0.02° 。相对结晶度使用 MDI Jade 6.5

软件按照面积法计算^[24]。

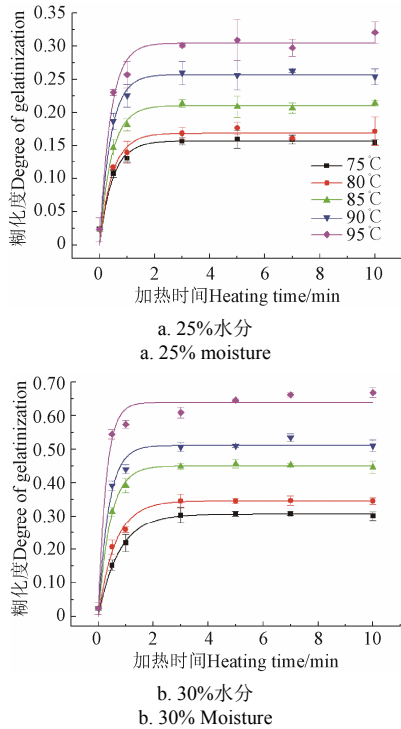
1.7 扫描电镜形貌观察

使用扫描电镜（SU8020，日本日立公司）观察饲料原样品和经过 90℃热处理 3 min 后样品的颗粒形貌。干燥后的样品用双面碳导电胶带固定于样品台后喷金处理，在 10 kV 加速电压下拍摄放大 2 000 倍颗粒微观图像。

2 结果与分析

2.1 饲料糊化动力学及活化能分析

速率常数和活化能等饲料糊化动力学参数可用于设计和优化调质和膨化等工业化饲料热加工工艺。图 2 为不同水分饲料在 75、80、85、90 和 95℃热处理温度下的饲料糊化动力学曲线，饲料原样品的糊化度为 0.023 6±0.017 3；25%水分饲料在不同热处理温度下的糊化度均较低，即使在 95℃的高温下，最大糊化度也仅为 0.320 6±0.016 2，而在 75 和 80℃热处理温度下糊化度尚且不足 0.2；30%水分饲料，分别在 75、95℃下热处理 10 min 后，最大糊化度从 0.308 0±0.007 5 增加到 0.668 8±0.015 0，由此可见，饲料的加工水分是限制饲料糊化的第一因素。值得注意的是，饲料的糊化在加热 1~2 min 内发展迅速，并在加热 3 min 左右时，糊化度趋向渐进值，达到糊化终端程度，且在不同水分、不同热处理温度下表现出相同的变化趋势，这一现象与 Fukuoka 等^[14]对小麦淀粉的研究结果一致。



注：数据点对应试验值，实线对应非线性一级动力学模型的拟合值。
Note: The dots correspond to the experimental values, the solid lines to the fitting values of nonlinear first order kinetics model.

图 2 不同水分饲料在不同热处理温度下的糊化动力学曲线
Fig.2 Gelatinization kinetics curves of feed with different moisture at different heat treatment temperatures

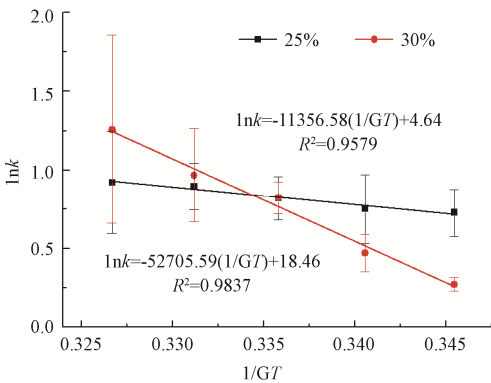
采用一级糊化动力学模型对糊化度数据进行拟合，模型参数拟合结果见表 1。速率常数 k 和无穷因子 α_∞ 表现出明显的温度依赖性，均随热处理温度的升高而增大，

这是因为较高的温度可以提供更多的热能，从而激发饲料中更多的分子活化加快糊化速率。25%和 30%两个有限水体系下，方程拟合结果的决定系数 R^2 分别在 0.984 1~0.996 3 和 0.983 4~0.998 6 之间，表明式（3）对饲料糊化动力学具有良好的拟合度，印证了以淀粉成分为主的饲料糊化过程遵循一级动力学模型。

表 1 一级糊化动力学模型参数拟合
Table1 Fitting values of parameters with the first order gelatinization kinetic model

水分 Moisture /%	热处理温度 Heat treatment temperature $T/^\circ\text{C}$	速率常数 Rate constant k	无穷因子 Infinite factor α_∞	决定系数 Coefficient of determination R^2
25	75	2.071 6±0.151 0	0.157 4±0.002 3	0.993 9
	80	2.120 3±0.220 2	0.168 9±0.003 4	0.987 8
	85	2.276 2±0.138 6	0.210 4±0.002 4	0.996 1
	90	2.449 8±0.149 4	0.257 1±0.002 8	0.996 3
	95	2.515 9±0.325 1	0.304 3±0.007 0	0.984 1
30	75	1.310 6±0.042 6	0.306 3±0.002 3	0.998 6
	80	1.600 0±0.117 4	0.336 2±0.009 0	0.992 9
	85	2.281 0±0.100 2	0.450 2±0.003 7	0.998 0
	90	2.631 1±0.296 6	0.510 9±0.009 9	0.988 5
	95	3.519 1±0.597 9	0.638 9±0.014 6	0.983 4

以 $1/GT$ 为横坐标， $\ln k$ 为纵坐标，绘制饲料糊化的 Arrhenius 图如图 3 所示，由式（5）可知， E_a 为图中直线斜率的绝对值。25%和 30%水分饲料样品糊化的 E_a 值分别为 11 356.58 和 52 705.56 J/mol，远低于天然淀粉糊化活化能 83 000~920 000 J/mol 的范围^[15]。Resio 等^[15]指出只有水与淀粉的比例大于 3：1 时，淀粉在达到糊化温度后才能完全糊化，而本文在限制水分条件下对饲料进行热处理，由于水分不足，饲料中淀粉颗粒未完全糊化，也就是说，在有限水体系中得到的是饲料“不完全糊化活化能”，故其 E_a 值相对较低。30%水分下的糊化活化能高于 25%水分，是由于 30%水分下饲料的糊化程度更高，若继续增加饲料水分，则糊化活化能会随着水分的提高而增大，直至达到饲料完全糊化的活化能值。



注：G 为理想气体常数。
Note: G is the universal gas constant.

图 3 饲料糊化的 Arrhenius 图
Fig.3 Arrhenius plot of the feed gelatinization

活化能是淀粉源饲料在糊化转化过程中必须克服的能量势垒，从活化分子与活化能的关系上来看，增加单位体积内活化分子总数可加快反应速率^[17]，更高的热处

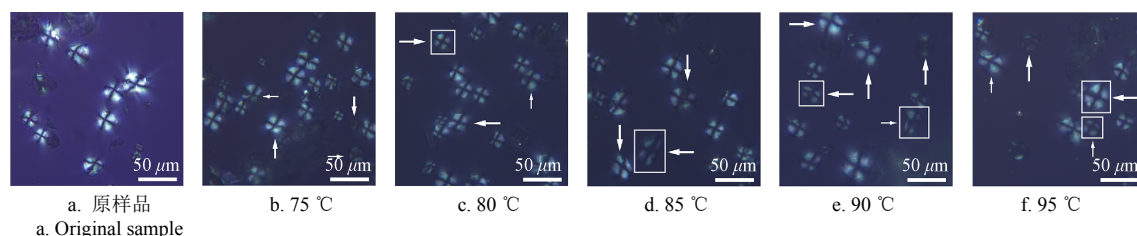
理温度和更持久的加热时间能有效激活更多淀粉分子加快反应,但在有限水体系下,饲料中的淀粉糊化机理很大程度上受水分扩散作用的控制。

2.2 热处理对淀粉颗粒结构的影响

双折射特性是由于淀粉颗粒内部高度有序的分子结构引起的,也是淀粉颗粒为晶体的重要标志^[25]。原样品和经过热处理的 25% 水分饲料样品的偏光显微图像如图 4 所示,饲料中的淀粉颗粒在中心呈现黑色的偏光十字,将颗粒分成四个白色区域,原样品的偏光十字明显,而经过不同温度热处理的样品,其双折射强度不同程度减弱,但即使使热处理温度达到 95 °C,同一热处理样品中仍共存有不同双折射消失程度的颗粒(如图 4 箭头所示),这表明在有限水分条件下,经过热处理饲料中淀粉颗粒的晶体特性仍有保持,颗粒结构未被完全破坏,且不同颗粒对热处理的敏感性不同。Evans 等^[26]也报道了在过量水或糖溶液中,马铃薯淀粉同时存在不稳定和更稳定颗粒的两种熔融状

态。30% 和 25% 水分条件下淀粉颗粒双折射消失程度基本相同,而在较高热处理温度下,由于 30% 水分饲料的糊化度更高,其淀粉颗粒的破坏程度明显高于 25% 水分饲料。

在热处理饲料样品中存在部分颗粒,其中心的双折射消失,而边缘仍保持着清晰的双折射性(如图 4 矩形框所示),这一观察结果与 Xing 等^[27]对玉米淀粉湿热处理和酸解过程中的双折射变化一致。双折射性的损失可能是由于热处理向颗粒输入的热能增加了淀粉分子链的流动性,从而导致结构上的破坏。淀粉颗粒结构的稳定性由低到高依次为无定形区、亚结晶区和结晶区^[28],颗粒中心无定形区淀粉分子链的排列较松弛,而颗粒外围结晶区的排列更为紧密^[29],因此,颗粒外围双折射性的消失就需要更高的能量。这充分解释了上述淀粉颗粒偏光十字从中心区域开始消失的现象,表明在有限水分条件下,饲料热处理过程中淀粉颗粒的结构变化主要集中为颗粒中心无定形区的破坏,仅有少数颗粒结构被完全破坏。



注:箭头和矩形框所示为不同双折射消失程度的淀粉颗粒。

Note: The arrows and rectangles represent starch granules with different disappearance degree of birefringence.

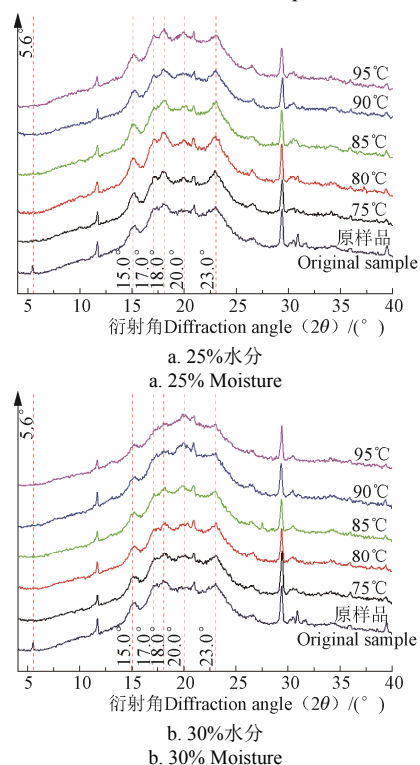
图 4 25% 水分饲料样品加热 3 min 时在不同热处理温度下的偏光显微图像

Fig.4 Polarizing photomicrographs of feed samples with 25% moisture after heat treatment at different temperatures for 3 min

2.3 X-射线衍射图谱与结晶度分析

由饲料糊化动力学的分析可知,样品在加热 3 min 左右糊化度趋于稳定,因此,为了研究热处理温度对饲料样品晶体结构的影响,对加热时间为 3 min 的样品进行 X-射线衍射分析。原样品和热处理饲料样品的 X-射线衍射图谱如图 5 所示,图 6 为这些样品对应的相对结晶度值。由于饲料中的淀粉成分除了玉米淀粉外,还含有少量的豆科淀粉,所以原样品表现为 C 型结晶图谱,分别在衍射角 5.6°、15°、17°、18°和 23°处有较强峰值;而经过热处理的饲料样品,衍射角 5.6°处的峰值消失,转变为典型的 A 型结晶图谱,这表明饲料中的豆科淀粉优先被破坏,相较于玉米淀粉,豆科淀粉的耐热性更差;随着热处理温度的升高,在衍射角 20°处的相对强度有增加趋势,当 25% 水分饲料在热处理温度为 95 °C 时、30% 水分饲料热处理温度高于 85 °C 时,在衍射角 20°处形成较尖锐的峰,转变为 V 型结晶图谱,这归因于直链淀粉-脂质复合物的形成。直链淀粉通常存在于淀粉颗粒的无定形区^[30],上文分析指出有限水分条件下,热处理饲料淀粉颗粒的结构变化主要是无定形区的破坏,这促进了直链淀粉的浸出,易于与饲料配方中的脂质成分形成直链淀粉-脂质复合物。

由图 6 可见,在加热时间 3 min 条件下,热处理会降低饲料原样品的相对结晶度,由于较高水分饲料糊化程度高、饲料晶体结构破坏更大,30% 水分饲料在 75、80、95 °C 相对结晶度较 25% 水分饲料更低。随着热处理温度



注: θ 为掠射角。

Note: θ is grazing angle.

图 5 不同水分饲料样品加热 3 min 时在不同热处理温度下的 X-射线衍射图谱

Fig.5 The X-ray diffraction patterns of feed samples with different moisture after heat treatment at different temperatures for 3 min

的升高样品的相对结晶度先降低, 在 25%水分饲料热处理温度为 90 ℃、30%水分饲料热处理温度为 85 ℃时, 样品的结晶度出现一次明显回升, 但随后再次降低, 这一变化与淀粉晶体结构的转变和再生密切相关。Zavareze 等^[31]指出, 淀粉晶体结构的破坏和重排在湿热处理过程中是同时发生的, 淀粉分子链段在破坏的同时也为链段的重新排序提供了条件, 允许其在有限条件下形成更多的晶体结构^[32], 热处理过程中淀粉链之间的相互作用甚至可以减少或抵消淀粉微晶结构的破坏^[33], 这是饲料样品相对结晶度回升的重要原因。结合不同水分饲料样品在不同热处理温度的相对结晶度变化分析可知, 在有限水分饲料样品的热处理中, 淀粉晶体结构的破坏随着温度升高逐渐增强, 但淀粉晶体结构的重排表现出较强的温度依赖特性, 且 25%和 30%水分饲料晶体结构再生的最适温度分别在 90 和 85 ℃左右, 水分含量升高有利于饲料中淀粉晶体结构的重排。

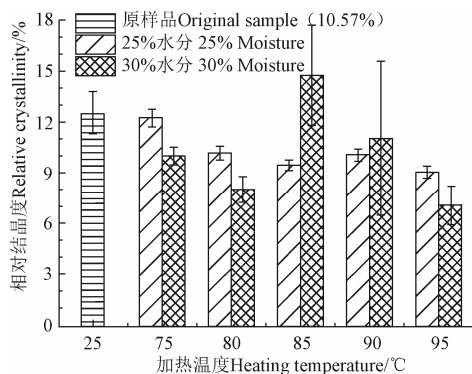


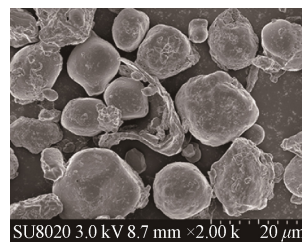
图 6 不同水分饲料样品在不同热处理温度下的相对结晶度

Fig.6 The relative crystallinity of feed samples with different moisture at different heat treatment temperatures

2.4 饲料扫描电镜图像分析

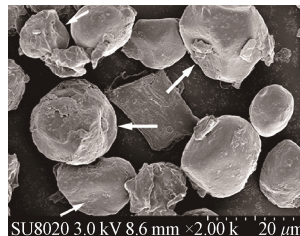
由上文分析可知, 90 ℃加热 3 min 的热处理条件足以满足饲料的糊化要求, 所以对饲料原样品和该条件热处理后的样品进行扫描电镜分析, 以确定糊化对饲料颗粒形貌的影响, 结果如图 7 所示。配合饲料原料的多组分给图像的分析带来了一定难度, 图中球形或近球多角形颗粒是饲料中的淀粉颗粒。原样品中淀粉颗粒由于粉碎作用导致表面粗糙, 存在凸起和微孔, 但颗粒整体结构饱满; 经过 90 ℃热处理 3 min 后的样品中, 淀粉颗粒表面出现明显的塌陷, 30%水分样品颗粒塌陷程度高于 25%水分样品 (如图 7 箭头所示)。

在有限水分条件下, 饲料的糊化未导致其颗粒结构的彻底破坏而发生明显皱缩, 仅有部分颗粒形貌发生变化, 可见水分在饲料糊化中的重要作用。低水分下的热处理, 由于淀粉颗粒以中心无定形区的破坏为主, 颗粒中心结构的破坏导致了颗粒表面塌陷形成凹坑, 并且受热后颗粒表面的熔融改变了其原有的形貌。从营养的角度来看, 饲料颗粒的形貌关系着饲料的消化利用率, 表面不规则的颗粒有利于增加消化酶的附着点, 促进酶的攻击, 从而提高消化率^[34]。但饲料在限制水分条件下的热处理对饲料利用率的影响有待进一步研究。



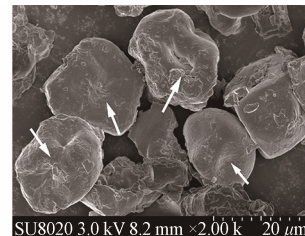
a. 原样品

a. Original sample



b. 25%水分

b. 25% Moisture



c. 30%水分

c. 30% Moisture

注: 箭头所示为表面塌陷的淀粉颗粒。

Note: The arrows show starch granules with surface collapse.

图 7 不同水分饲料样品在 90 ℃热处理 3 min 的扫描电镜图像

Fig.7 Scanning electron microscope of feed samples with different moisture after heat treatment at 90 ℃ for 3 min

3 结论

1) 在有限水分条件下, 25%和 30%水分饲料的最大糊化度分别为 0.3206 ± 0.0162 和 0.6688 ± 0.0150 , 饲料的糊化过程遵循非线性一级动力学模型, 该模型中引入了一个量化糊化终端程度的无穷因子, 且在热处理时间达到 3 min 左右时, 糊化度趋向糊化终端的渐进值, 不同水分和不同热处理温度表现出相同的变化趋势。由 Arrhenius 公式获得的 25%和 30%水分饲料糊化活化能相较于天然淀粉更低, 分别为 11 356.58 和 52 705.59 J/mol。

2) 有限水分条件下的饲料糊化导致其颗粒结构发生变化。经过热处理的饲料样品颗粒形貌未被完全破坏, 仅有部分颗粒表面塌陷形成凹坑; 具有不同双折射消失程度的淀粉颗粒共存于同一热处理样品体系中, 淀粉颗粒双折射性的消失从颗粒中心开始, 表明颗粒中无定形区的结构优先破坏, 并促进了直链淀粉的浸出; 由于直链淀粉-脂质复合物的形成, 经过热处理样品的结晶图谱由 A 型转变为 V 型; 饲料样品的相对结晶度随着热处理温度的升高先降低, 在 25%水分饲料热处理温度为 90 ℃、30%水分饲料热处理温度为 85 ℃时, 样品的结晶度出现一次明显回升, 但随后再次降低, 表明在热处理过程中饲料样品晶体结构的破坏和重排同时发生。

3) 水分是饲料糊化的第一限制性因素, 在饲料调质和膨化参数的设定中适当增加水分有利于提高饲料糊化度和改善颗粒成型特性; 饲料的糊化在加热 1~2 min 内发展迅速, 并在加热 3 min 左右时达到糊化终端程度, 因此应避免过分追求多级调质延长调质时间, 而导致饲料中热敏性组分的损失。

[参 考 文 献]

- [1] Zhao J B, Zhang G, Dong W X, et al. Effects of dietary particle size and fiber source on nutrient digestibility and

- short chain fatty acid production in cannulated growing pigs[J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2019, 258: 1-10.
- [2] Behnke K C. Feed manufacturing technology: current issues and challenges[J]. *Animal Feed Science and Technology*, 1996, 62: 49-57.
- [3] Kamarudin M S, De-Cruz R, Saad C R, et al. Effects of extruder die head temperature and pre-gelatinized taro and broken rice flour level on physical properties of floating fish pellets[J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2018, 236: 122-130.
- [4] Lewis L L, Stark C R, Fahrenholz A C, et al. Evaluation of conditioning time and temperature on gelatinized starch and vitamin retention in a pelleted swine diet[J]. *Journal of Animal Science*, 2015, 93(2): 615-619.
- [5] 陈啸, 孔丹丹, 王红英, 等. 基于本构模型的颗粒饲料成型特性研究[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(23): 267-275. Chen Xiao, Kong Dandan, Wang Hongying, et al. Analysis of forming properties based on pellet feed forming constitutive model[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(23): 267-275. (in Chinese with English abstract)
- [6] 王红英, 李倪薇, 高蕊, 等. 不同前处理对饲料玉米比热的影响[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(14): 269-276. Wang Hongying, Li Niwei, Gao Rui, et al. Effects of different pretreatments on specific heat of forage maize[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(14): 269-276. (in Chinese with English abstract)
- [7] 王红英, 高蕊, 李军国, 等. 不同原料组分的配合饲料比热模型[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(9): 285-292. Wang Hongying, Gao Rui, Li Junguo, et al. Model of formula feed specific heat based on different components of feed ingredients[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(9): 285-292. (in Chinese with English abstract)
- [8] 孔丹丹, 方鹏, 王红英, 等. 高含量乳清粉的仔猪配合饲料热特性及调质温度控制[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(16): 299-307. Kong Dandan, Fang Peng, Wang Hongying, et al. Thermal properties and conditioning temperature control of formula feeds containing high content of whey powder for weanling pigs[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(16): 299-307. (in Chinese with English abstract)
- [9] 王海东, 董致远, 吕小文, 等. 颗粒饲料淀粉糊化度的快速检测方法[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(12): 249-253. Wang Haidong, Dong Zhiyuan, Lü Xiaowen, et al. Rapid quantification of gelatinization degree of pellet feedstuff starch[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2008, 24(12): 249-253. (in Chinese with English abstract)
- [10] 金楠, 段恩泽, 王红英, 等. 梯度恒温水热处理饲料的糊化时间温度特性研究[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(14): 300-307. Jin Nan, Duan Enze, Wang Hongying, et al. Time and temperature characteristics of feed gelatinization by gradient isothermal hydrothermal treatment[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(14): 300-307. (in Chinese with English abstract)
- [11] Perez-Santos D, Velazquez G, Canonico-Franco M, et al. Modeling the limited degree of starch gelatinization[J]. *Starch - Stärke*, 2016, 68(7/8): 727-733.
- [12] Kanmani N, Romano N, Ebrahimi M, et al. Improvement of feed pellet characteristics by dietary pre-gelatinized starch and their subsequent effects on growth and physiology in tilapia[J]. *Food Chemistry*, 2018, 39: 1037-1046.
- [13] 金楠, 方鹏, 王红英, 等. 基于均匀板加热法的饲料糊化参数试验研究[J]. *农业机械学报*, 2019, 50(10): 329-336. Jin Nan, Fang Peng, Wang Hongying, et al. Experiment on feed gelatinization parameters based on homogeneous plate heating method[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, 50(10): 329-336. (in Chinese with English abstract)
- [14] Fukuoka M, Ohta K, Watanabe H. Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 53(1): 39-42.
- [15] Resio A C, Suarez C. Gelatinization kinetics of amaranth starch[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2001, 36(4): 441-448.
- [16] Taghinezhad E, Khoshtaghaza M H, Minaei S, et al. Relationship between degree of starch gelatinization and quality attributes of parboiled rice during steaming[J]. *Rice Science*, 2016, 23(6): 339-344.
- [17] 左春桢, 张守勤, 马成林, 等. 玉米淀粉高压糊化动力学的初步探讨[J]. *农业工程学报*, 1997, 13(1): 183-186. Zuo Chunzheng, Zhang Shouqin, Ma Chenglin, et al. Preliminary approach about maize starch gelatinization dynamics under high pressure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 1997, 13(1): 183-186. (in Chinese with English abstract)
- [18] Sablani S S, Kasapis S, Al-Tarqe Z H, et al. Isobaric and isothermal kinetics of gelatinization of waxy maize starch[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 82(4): 443-449.
- [19] Pielichowski K, Tomasik P, Sikora M. Kinetics of gelatinization of potato starch studied by non-isothermal DSC[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 35(1): 49-54.
- [20] Spigno G, De-Faveri D M. Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: Influence of extraction method, water concentration and heating rate[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 62(4): 337-344.
- [21] Behera G, Sutar P P. A comprehensive review of mathematical modeling of paddy parboiling and drying: Effects of modern techniques on process kinetics and rice quality[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2018, 75: 206-230.
- [22] 熊易强. 饲料淀粉糊化度(熟化度)的测定[J]. *饲料工业*, 2000, 21(3): 30-31.
- [23] 赵学伟. 热分析动力学及其在食品研究中的应用[J]. *粮食加工*, 2007, 32(4): 84-88. Zhao Xuewei. Thermal analysis on kinetics and its applications in food study[J]. *Grain Processing*, 2007, 32(4): 84-88. (in Chinese with English abstract)
- [24] Guo J, Rennhofer H, Yin Y, et al. The influence of thermo-hygro-mechanical treatment on the micro- and nanoscale architecture of wood cell walls using small- and wide-angle X-ray scattering[J]. *Cellulose*, 2016, 23(4): 2325-2340.
- [25] 李贵萧, 牛凯, 侯汉学, 等. 高压均质对玉米淀粉机械力化学效应研究[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(9): 62-68. Li Guixiao, Niu Kai, Hou Hanxue, et al. Mechanochemical effects of high pressure homogenization on corn starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(9): 62-68. (in Chinese with English abstract)
- [26] Evans I D, Haisman D R. The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch[J]. *Starch -*

- Stärke, 1982, 34: 224-231.
- [27] Xing J, Liu Y, Li D, et al. Heat-moisture treatment and acid hydrolysis of corn starch in different sequences[J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 79: 11-20.
- [28] Guo P, Yu J, Copeland L, et al. Mechanisms of starch gelatinization during heating of wheat flour and its effect on in vitro starch digestibility[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 370-378.
- [29] Chung H, Hoover R, Liu Q. The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal corn starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 44(2): 203-210.
- [30] Denchai N, Suwannaporn P, Lin J, et al. Retrogradation and digestibility of rice starch gels: The joint effect of degree of gelatinization and storage[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(6): 1400-1410.
- [31] Zavareze E D R, Dias A R G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 317-328.
- [32] Wang Y, Truong V, Wang L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 327-333.
- [33] Wang S, Chao C, Xiang F, et al. New insights into gelatinization mechanisms of cereal endosperm starches[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1-8.
- [34] Zarkadas L N, Wiseman J. Influence of micronization temperature and pre-conditioning on performance and digestibility in piglets fed barley-based diets[J]. Animal Feed Science and Technology, 2002, 95(1): 73-82.

Characterization of gelatinization kinetics and particle structure of feed under limited moisture condition

Jin Nan¹, Li Tengfei², Wang Hongying^{1*}, Fang Peng¹, Duan Enze¹, Chen Jiyuan¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Beijing 3D Printing Research Institute, Beijing City University, Beijing 100083, China)

Abstract: The gelatinization of starch in feedstuffs as a functional property is applied extensively in feed thermal processing, and the moisture, temperature and time are the important technological parameters affecting the gelatinization of feed. In order to explore the gelatinization kinetic parameters and intraparticle structural changes in formula feed during the process of hydrothermal treatment, the heat treatment of formula feed for finishing pigs (moisture-adjusted to 25% and 30%) was carried out at different temperature, i.e. 75, 80, 85, 90 and 95 °C, for different heating time, i.e. 0.5, 1, 3, 5, 7 and 10 min, respectively, based on the homogeneous plate heating method. The degree of feed gelatinization was quantified by enzymatic method, and polarized light microscopy, X-ray diffractometry, scanning electron microscope were used to characterize the physical and chemical properties of samples after heat treatment, such as, gelatinization kinetic parameters, crystallization characteristics, birefringence and micro morphology. The results showed that full gelatinization did not occur even at high enough temperature under limited moisture condition. The maximum gelatinization degree of feed with 25% and 30% moisture were 0.3206 ± 0.0162 and 0.6688 ± 0.0150 , respectively. The gelatinization process of feed followed nonlinear first order kinetics model. The gelatinization degree tended to the asymptotic value of terminal extent of gelatinization, when the heat time reached about 3 min. Compared with the gelatinization activation energy of natural starch in the previous study, the gelatinization activation energy of feed with 25% and 30% moisture in this research, 11 356.58 and 52 705.59 J/mol, obtained from regression of Arrhenius formula was relatively low, and it could only be regarded as “incomplete gelatinization activation energy” under limited moisture condition. Granules with different disappearance degree of birefringence coexisted in the same heat-treated sample system, and the birefringence lost from the center of some granules, indicating that the main microcosmic change of samples after heating treatment was preferential destruction of the structure of the amorphous regions in the center of starch granules. The destruction of intraparticle structure led to the collapse of the particle surface and promoted the leaching of amylose in the amorphous regions of starch granules. Due to the formation of the amylose-lipid complexes, the crystalline phases of samples changed from A-type to V-type. The relative crystallinity of the samples decreased firstly, and then decreased again after recovering slightly at characteristic temperature, because the destruction and rearrangement of the crystalline structure occurred simultaneously but in different degrees during the heat treatment of formula feed. Moisture was the first limiting factor of feed gelatinization, and proper increase of moisture was beneficial to improve feed gelatinization degree and pellet forming quality. The gelatinization of feed developed rapidly within 1-2 minutes of heating treatment, and reached an upper limit for the extent of gelatinization about 3 minutes. Therefore, it is necessary to avoid excessive pursuit of multi-level conditioning to prolong the conditioning time, which will lead to the loss of thermosensitive components in feed. The results of the present work may provide fundamental knowledge of interaction and change mechanism of raw materials during feed thermal processing, which has a potential application value in the optimization of feed conditioning and extruding process.

Keywords: feed; heat treatment; gelatinization kinetics; particle structure; low moisture