文章编号:1000-5773(2012)06-0639-06

动态高压微射流作用对膳食纤维结晶结构的影响*

万 婕[1],刘成梅[1,2],李 俶[1,2],刘 伟[1,2]

(1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室,江西南昌 330047;
2.南昌大学中德食品工程中心,江西南昌 330047)

摘要:利用 N_2 吸附法、X 射线衍射、傅立叶红外光谱仪(FTIR)等手段,对动态高压微射流技术(Dynamic High Pressure Microfluidization,DHPM)处理前后膳食纤维的比表面积和结晶结构的变化进行表征,研究 DHPM 对膳食纤维结晶结构的影响。结果表明,经 DHPM 处理后,膳食纤维的比表面积显著高于未处理的原料膳食纤维($p<0.05$)。在 40～140 MPa 压力区间,样品的比表面积随 DHPM 处理压力的升高而增加,处理压力为 140 MPa 时,达到最大值为 2.8875 m^2/g。压力继续增大,微小颗粒间的重新聚集,使其对 N_2 的可及度减小,比表面积下降。X 射线衍射结果显示,DHPM 处理并没有使膳食纤维的晶型发生改变,为纤维素Ⅰ型。经 DHPM 处理后,样品表观结晶度显著减小,内部的有序度下降。处理压力越大样品的表观结晶度越小。FTIR 光谱分析表明,DHPM 处理会破坏膳食纤维内的部分氢键,处理压力越大,作用效果越明显。

关键词:动态高压微射流技术;膳食纤维;结晶结构
中图分类号:TS205.9;O521.9 **文献标识码**:A

1 引 言

膳食纤维的生物结构及其各组分的化学组成和结构,在一定程度上决定了膳食纤维的功能特性。植物细胞壁中,纤维素和半纤维素中含有大量的游离羟基,可在分子内和分子间形成氢键。这些氢键作用力非常巨大,可以决定物料的多种反应特性,如结晶性、吸水性、可及性和化学活性等[1-2]。纤维素酶解速率的限制性原因并不是糖苷键的构型,而是其超分子结构,特别是结晶区结构[3]。纤维类物料的大部分反应性羟基被封闭在晶区内,导致物料反应的不均一性,直接影响反应产物的性能。各种机械物理方法被引入纤维物料的改性及预处理中,以提高纤维对各种化学反应和酶水解的可及度和反应性,如高压蒸汽闪爆技术[4]、超声波技术[5]、微波技术[6]等。动态高压微射流技术(Dynamic High Pressure Microfluidization,DHPM)是一种新兴的高压加工手段,能对流体混合物料进行强烈剪切、高速撞击、压力瞬时释放、高频振荡、膨爆和气穴等一系列的综合作用,从而起到很好的超微化、微乳化和均一化效果。目前该技术在食品领域内的应用包括物料乳化[7]、改性[8]、杀菌[9]、灭酶[10]、营养物纳米粒制备[11]等方面。

前期就动态高压微射流作用对膳食纤维酶解速度的影响进行了研究[12],发现 DHPM 改性膳食纤维对纤维素酶的敏感性增加,酶解速度较改性前增大。且膳食纤维酶解速度的变化与处理后膳食纤维

* **收稿日期**:2012-08-25;**修回日期**:2012-11-12
基金项目:食品科学与技术国家重点实验室青年骨干研究基金(SKLF-QN-201116)
作者简介:万 婕(1983—),女,博士,助理研究员,主要从事食物资源的开发与利用研究. E-mail:jwl0421jx@yahoo.com.cn
通讯作者:李 俶(1971—),女,博士,副教授,主要从事天然产物化学研究. E-mail:liti@ncu.edu.cn

物料的破碎和膨化有关。为了进一步弄清 DHPM 引起膳食纤维酶解速度增加的原因，本研究利用 N_2 吸附、X 射线衍射、傅立叶红外光谱仪(FTIR)等手段，对 DHPM 处理前后膳食纤维的比表面积和结晶度的变化进行表征，研究DHPM对膳食纤维结晶结构的影响。

2 实验材料与方法

2.1 材料与试剂

材料：新鲜豆渣。试剂：标准碳黑 G5 N990(比表面积为 9.1 m^2/g)，木瓜蛋白酶(酶活单位大于或等于 6 000 u/mg)(上海国药进口分装)，次氯酸钠、冰乙酸、乙醇等均为国产分析纯。

2.2 主要仪器与设备

GYS-200 高压均质机(上海申鹿均质机有限公司)，NCJJ-0.2/150 纳米级超高压均质机(廊坊通用机械有限公司)，Microfluidizer Processor M-700 和 M-100 微射流仪(美国 Microfluidics 公司)，3H-2000Ⅲ全自动氮气吸附比表面仪(北京汇海宏纳米科技仪器有限公司)，Bruker AXS D8 广角 X 射线衍射仪(德国 Bruker)，Nicolet 5700 智能傅里叶红外拉曼光谱仪(美国 Nexus 仪器公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 膳食纤维样品的制备[13]

原料→预处理→碱液处理→离心→取滤渣，漂洗至中性→蛋白酶水解→离心，去除水分→清水洗涤滤渣→膳食纤维(Raw Dietary Fiber，RDF)→均质处理→动态高压微射流(DHPM)不同条件处理→冻干→DHPM-膳食纤维样品。

2.3.2 DHPM 处理

物料经 DHPM 80、120、180 MPa 处理分别命名为 80 MPa-DF、120 MPa-DF、180 MPa-DF。

2.3.3 膳食纤维和纤维素比表面积测定方法

采用全自动氮吸附比表面仪测定样品的比表面积(Specific Surface Area，SSA)。准确称量一定量(150 mg)的干样品，测试前经 80 ℃氮气吹扫 2 h，以除去吸附在样品表面的水分。吸附用混合气：氮气与氦气之比为 4∶1，其中氦气为载气。样品吸附峰面积与已知比表面积的标准碳黑吸附峰的面积进行对比，从而计算样品的比表面积。

2.3.4 广角 X 射线射线衍射分析方法

采用 Bruker AXS D8 广角 X 射线衍射仪，对经 DHPM 不同条件处理后得到的冻干样品进行结晶结构分析。测试条件如下：Cu 靶，K_α 射线，Ni 片滤波，$\lambda=0.1542$ nm，管压 40 kV，电流 35 mA，扫描范围 10°～40°，步宽 0.1°/s。以分峰法计算结晶度(X_C)。

2.3.5 红外分析方法

2 mg 冻干后的粉末样品与 200 mg KBr 混合，压片后，采用 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪扫描(扫描范围 4 000～400 cm^{-1})，对样品的官能团进行分析。

3 结果与讨论

3.1 DHPM 处理对膳食纤维比表面积的影响

采用 N_2 吸附法对 DHPM 不同条件处理后膳食纤维和纤维素样品的比表面积进行了测定，其结果见图 1。

纤维类物料是一种具有多孔性结构的聚合物，其自身复杂的层次结构和聚集态结构使得纤维类物料的可及度各有不同。经 DHPM 处理后膳食纤维的比表面积显著高于未处理的原料膳食纤维($p<0.05$)。

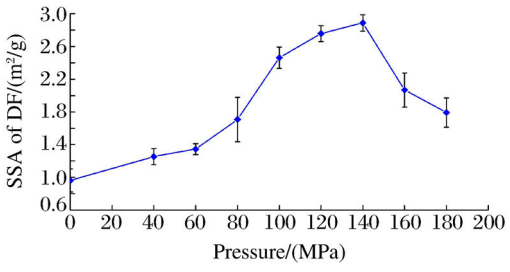


图 1 DHPM 处理压力对膳食纤维比表面积的影响

Fig. 1 Effect of DHPM pressure on the specific surface area of DF

样品的比表面积随 DHPM 处理压力的升高呈先增大后减小的趋势,处理压力为 140 MPa 时,达到最大值为 2.8875 m^2/g。当处理压力在 100～140 MPa 之间时,样品的比表面积随压力的变化曲线呈突增趋势。样品的粒度减小和结构蓬松都可使样品与 N_2 接触的暴露面增多。物料在动态高压微射流均质机的撞击腔内被分散成多股细流,并在极小的空间内进行强烈的高速撞击,撞击过程中瞬间转化其大部分的能量,从而产生巨大的压力差作用,使物料颗粒发生细化膨化作用,导致可及度增加;当作用压力大于 140 MPa 时,微小颗粒间的碰撞作用加剧,细小分子间的范德华力或使体系的总表面极小化的驱动力,会促使细小颗粒重新聚集[14],N_2 可及度减小。

3.2　DHPM 处理膳食纤维的 X 射线衍射分析

X 射线衍射是目前最有效的一种分析样品结晶结构的手段。采用 X 射线衍射技术对经 DHPM 处理的膳食纤维的结晶结构进行研究,结果见图 2。

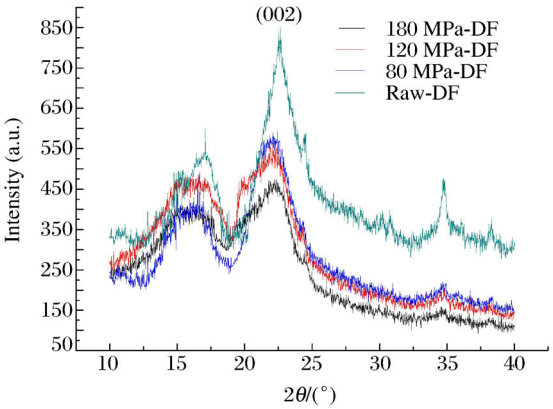


图 2　膳食纤维的 X 射线衍射图

Fig. 2　XRD patterns of RDF and DFs treated with DHPM

如图 2 所示,原料膳食纤维具有一定的晶体结构,其主衍射峰出现在 $2\theta=22.24°$位置,呈纤维素Ⅰ晶型。DHPM 处理并没有使膳食纤维的晶型发生改变,说明 DHPM 处理没有促使样品间发生其它的化学反应,或 DHPM 处理的强度不至于使样品的晶体结构发生变化。经 DHPM 处理后,样品的(002)面衍射峰的峰型变宽,高度下降,样品内部的有序度下降。纤维类样品中同时存在结晶区与非结晶区(无定形区域):结晶区内纤维素分子间的结合力较强,分子链取向良好、结构致密、密度较大;非结晶区内纤维素分子间氢键结合量少,分子链取向度较差、分子排列无序、因而分子间距离较大,密度较低。结晶度是指样品中结晶区所占的百分比,进而对经 DHMP 处理后的膳食纤维由 X 射线衍射测得的表观结晶度进行分析,取 3 次测定的平均值,其结果见表 1。

表 1　DHPM 处理后膳食纤维的表观结晶度

Table 1　The crystallinity of raw and processed DF

Sample	Apparent crystallinity/(%)	Sample	Apparent crystallinity/(%)
Raw-DF	27.68 ± 2.21^a	120 MPa-DF	12.90 ± 1.07^b
80 MPa-DF	14.58 ± 1.21^b	180 MPa-DF	9.83 ± 0.31^c

Means with different superscript letter are significantly different($p<0.05$).

结果表明,经 DHPM 处理后,X 射线衍射测得的膳食纤维表观结晶度显著减小,处理压力越大样品的表观结晶度越小,即结晶区所占的比例越小。这可能是 DHPM 瞬间巨大的压力差作用,使物料发生细化、膨化,物料内部结构变得松散。值得注意的是,即使当处理压力高达 180 MPa 时,物料的粒度增大、密度升高、比表面积下降,但其经 X 射线衍射测得的表观结晶度仍低于 80 MPa 和 120 MPa 处理的样品,推测此时膳食纤维的粒度、密度及比表面积的变化是由膨化后高度细化的颗粒再次团聚所导致的,样品松散的晶体结构并没有发生改变。随着样品结晶度的减小,纤维类物料的伸长率、吸湿性、润胀度、柔软性和化学反应性等性质增加[15],有利于膳食纤维生理功能的改善。

3.3　DHPM 处理膳食纤维的 FTIR 分析

红外光谱是灵敏测定物质化学成分及其变化的有力工具,红外光谱法在对物质进行定性鉴别时具有优势。IHP 处理前后膳食纤维的红外谱图如图 3 所示。红外吸收峰强度的变化,以该吸收峰与谱图中最大吸收峰的比值作为其相对强度进行考察。

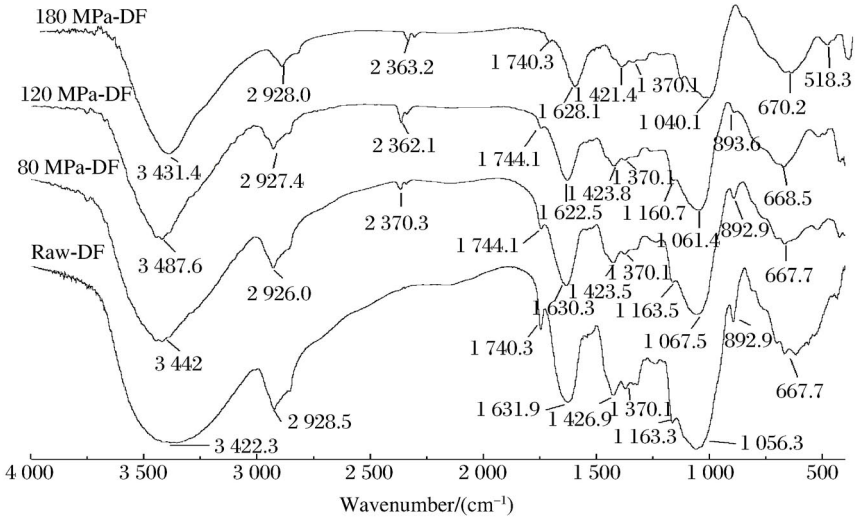


图 3 膳食纤维的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra (4 000～400 cm^{-1}) of RDF and DFs treated with DHPM

根据 DHPM 处理前后膳食纤维红外光谱图中的特征吸收峰，可对其存在的化学键类型和官能团变化情况进行判断。膳食纤维原料在 3 422.3、1 631.9 和 1 056.3 cm^{-1} 处具有较强的吸收谱带，它们分别是由 O—H 伸缩振动、H—O—H 伸缩振动、环状 C—O—C 不对称伸缩振动和 C—O 伸缩振动所导致。2 928、1 426、1 370 cm^{-1} 处的峰则是由 C—H 伸缩振动、C—H 弯曲振动和 O—H 弯曲振动所产生。891 cm^{-1} 处为 β-D 葡萄糖基的特征吸收峰，668 cm^{-1} 处为 O—H 面外弯曲振动导致[16-17]。

DHPM 处理前后膳食纤维的红外光谱中没有新的吸收峰产生。随 DHMP 处理压力的增加，样品在 3 422 cm^{-1} 处的吸收谱带明显变得更窄，且向高波数方向移动，说明膳食纤维样品中的氢键作用减弱；样品在 1 631 cm^{-1} 处吸收峰的相对强弱与样品中吸收的水分有关，经 DHPM 处理后该处吸收峰的相对强度随处理压力的增大而明显增大，其原因可能是 DHPM 处理后膳食纤维样品的结晶度减小，结构变得更加松散和无序，样品与水分的可及度增加，吸附水的能力增加；随动态高压微射流作用压力的增大，样品在 891 cm^{-1} 处 β-D 葡萄糖苷键的特征吸收峰相对强度减弱。膳食纤维物料通过动态高压微射流撞击腔时，流体层间及流体与管道间的剪切作用、多股流体间的高速碰撞，及由压力瞬时释放带来的空穴爆炸等巨大的作用力[18]，会导致物料分子发生剧烈的破碎，从而使其分子内氢键的断裂程度增加、物料发生解聚。处理压力越大，作用效果越明显。

4 结 论

膳食纤维中由于纤维素的存在表现出弱的结晶性，呈纤维素Ⅰ晶型。经 DHPM 处理后，膳食纤维的晶型没有发生改变，但 DHPM 处理可减弱膳食纤维样品分子内的氢键作用，破坏样品结构的有序性，使其表观结晶度降低，比表面积增大。这些变化有利于提高膳食纤维样品的化学可及度，增强样品的反应性能。动态高压微射流改性后膳食纤维的酶解速度增加，对重金属、胆酸钠等的吸附能力增强，都可能与其结晶区结构的变化有关。因此，动态高压微射流技术可作为一种绿色、安全的物理预处理手段，用以改善膳食纤维等纤维类物料的产品性能，增加物料的反应活性。

References:

[1] Yoshiharu N, Paul L, Henri C. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Iβ from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 9074- 9082.

[2] Qian X H,Ding S Y,Nimlos M R,et al. Atomic and electronic structures of molecular crystalline cellulose Iβ:A first-principles investigation [J]. Macromolecules,2005,38(25):10580- 10589.

[3] Gao P J,Pang S J. Changes in the supermolecular structure of native cellulose during biodegradation [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China,1998,1:35-37. (in Chinese)
高培基,庞世瑾. 天然纤维素在生物降解过程中超分子结构的变化 [J]. 中国科学基金,1998,1:35-37.

[4] Lü B F,Shao Z Q,Yan L F. Study on the structure of cellulose treated by the high-pressure steam explosion method [J]. Journal of North China Institute of Technology,2002,23(4):253-256. (in Chinese)
吕秉峰,邵自强,严利芳. 纤维素高压蒸气闪爆改性前后结构表征研究 [J]. 华北工学院学报,2002,23(4):253-256.

[5] Tang A M. The structure and properties of cellulose fibers treated with ultrasonic wave [D]. Guangzhou:South China University of Technology,2000. (in Chinese)
唐爱民. 超声波作用下纤维素纤维结构与性质研究 [D]. 广州:华南理工大学,2000.

[6] Hou A,Wang X,Wu L. Effect of microwave irradiation on the physical properties and morphological structures of cotton cellulose [J]. Carbohydrate Polymers,2008,74(4):934-937.

[7] Håkansson A,Trägårdh C,Bergenståhl B. Dynamic simulation of emulsion formation in a high pressure homogenizer [J]. Chem Eng Sci,2009,64(12):2915-2925.

[8] Cruz N S,Capellas M,Jaramillo D P,et al. Soymilk treated by ultra-high-pressure homogenization:Acid coagulation properties and characteristics of a soy-yogurt product [J]. Food Hydrocolloids,2009,23:490-496.

[9] Clemencia C L,Rosalba L,Annalisa S,et al. Effect of high pressure homogenization applied individually or in combination with other mild physical or chemical stresses on *Bacillus cereus* and *Bacillus subtilis* spore viability [J]. Food Control,2009,20(8):691-695.

[10] Liu W,Liu J,Liu C,et al. Activation and conformational changes of mushroom polyphenoloxidase by high pressure microfluidization treatment [J]. Innov Food Sc Emerg,2009,10(2):142-147.

[11] Liu W,Liu W L,Liu C M,et al. Preparation of medium-chain fatty acids (MCFA) nano-liposome by means of high pressure microfluidization (HPM) [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(4): 293-299. (in Chinese)
刘　伟,刘玮琳,刘成梅,等. 高压微射流制备纳米中链脂肪酸脂质体的研究 [J]. 高压物理学报,2010,24(4):293-299.

[12] Wan J,Liu C M,Lan H J,et al. Effects of dynamic instantaneous high pressure treatment on the enzymolysis rate of dietary fiber [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(4):439-444. (in Chinese)
万　婕,刘成梅,蓝海军,等. 动态瞬时高压作用对膳食纤维酶解速度的影响 [J]. 高压物理学报,2008,22(4):439-444.

[13] Cheng X,Yang X J,Xu Y H,et al. The research of conditions for extraction of soybean dregs natural cellulose [J]. Soybean Science,2001,20(2):128-132. (in Chinese)
陈　霞,杨香久,徐永华,等. 豆渣膳食纤维制备工艺的研究 [J]. 大豆科学,2001,20(2):128-132.

[14] Ma W Y,Ding M Y,Yang H J,et al. Particle size analysis of micro-nano dispersion system [J]. Science and Technology of Lcic,2001,(4):213-216. (in Chinese)
马万云,丁明玉,洋海军,等. 微纳颗粒分散体系的粒度分析 [J]. 石化技术与应用,2001,(4):213-216.

[15] Pan Y,Zhu P. Physicochemical properties of bacterial cellulose and its application [J]. Synthetic Fiber in China, 2007,(9):6-10. (in Chinese)
潘　颖,朱　平. 细菌纤维素的理化特性及其应用开发 [J]. 合成纤维,2007,(9):6-10.

[16] Sowbhagya H B,Suma P F,Mahadevamma S,et al. Spent residue from cumin—A potential source of dietary fiber [J]. Food Chem,2007,104(3):1220-1225.

[17] Mathlonthi M,Koenig J L. Vibrational spectra of carbohydrates [J]. Adv Carbohyd Chem B,1986,44:7-89.

[18] Liu W,Li H K,Liu C M,et al. Numerical simulation of microchannel of dynamic high-pressure microfluidization

based on fluent [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(1): 113-120. (in Chinese)
刘 伟, 李火坤, 刘成梅, 等. 基于 FLUENT 的动态高压微射流内部孔道流场的数值模拟 [J]. 高压物理学报, 2012, 26(1): 113-120.

Effect of Dynamic High Pressure Microfluidization on the Crystal Structure of Dietary Fiber

WAN Jie[1], LIU Cheng-Mei[1,2], LI Ti[1,2], LIU Wei[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang* 330047, *China*;
2. *Sino-German Food Engineering Center, Nanchang University, Nanchang* 330047, *China*)

Abstract: Differences in specific surface area and crystal structure between raw dietary fiber (DF) obtained from soybean and DF modified with dynamic high pressure microfluidization (DHPM) were analysis by nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicated that the specific surface area of DF was enlarged significantly ($p<0.05$) by DHPM treatment. The specific surface area of DF increased with the increase of pressure in the range of 40-140 MPa, and the maximum specific surface area of DF was 2.887 5 m^2/g. When the pressure went on increasing, the accessibility to N_2 tended to decrease because of the aggregation of micro particles. XRD confirmed that both raw DF and modified DF had cellulose Ⅰ crystal structure. After DHPM treatment the crystal form of DF was not changed, whereas the apparent crystallinity of DF was reduced. The higher the pressure was, the less the apparent crystallinity was. FTIR spectra showed that DHPM led to 2-OH … O-6 intramolecular hydrogen bond and β glycosidic linkage decreased, and as the pressure increased the effect became more obvious.

Key words: dynamic high pressure microfluidization; dietary fiber; crystal structure