

文章编号 :1009 - 038X(2003)03 - 0001 - 06

高温水分散体系交联玉米淀粉的非晶化现象研究

梁 勇¹, 张本山², 杨连生², 高大维²

(1. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 2. 华南理工大学 轻工工程研究所, 广东 广州 510641)

摘 要: 研究了用三偏磷酸钠为交联剂制备高交联玉米淀粉的方法, 采用偏光显微镜和广角 X-射线衍射对交联玉米淀粉由多晶态向非晶态的渐变过程进行了详细报道, 发现了随着温度的升高交联玉米淀粉逐渐非晶化现象, 提出在高温条件下交联玉米淀粉存在着只含无定型结构的非晶颗粒态, 并用扫描电镜对非晶颗粒态玉米淀粉的结构进行了详细研究.

关键词: 玉米淀粉; 高温; 水分散体系; 非晶化

中图分类号: TS 231

文献标识码: A

Study on the Noncrystallization of Cross-Linked Corn Starches in Water Separating System with High Temperature

LIANG Yong¹, ZHANG Ben-shan², YANG Lian-sheng², GAO Da-wei²

(1. Department of chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; 2. Light and Chemical Industry Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: With sodium trimetaphosphate as cross-linking agent, the highly cross-linked corn starches was prepared. Using the polarized light microscope and X-ray analytical method, the process gradually changing from polycrystallization to noncrystallization was investigated in details. Noncrystallization of cross-linked corn starches was found with increasing of temperature. The polarization microscopy and X-ray diffraction data suggested that cross-linking corn in form of the non-crystallized granules state only, existed at high temperature. A furthermore study on the structure characteristics of corn starch in forma of non-crystallized granule state was conducted by using USE.

Key words: corn starch; high temperature; water separating system; noncrystallization

淀粉是一种天然高聚物,大量研究工作表明淀粉颗粒是多晶体系,在淀粉颗粒的结构中包含结晶相与非结晶相两大部分.20世纪60年代,美国科学家即提出了淀粉结晶结构的3种类型及相对结晶度的测定方法.1974年,LeLievref. J提出了淀粉糊化过程的晶体熔融理论.20世纪80年代, H. F. Zebel和 J. W. Donovan报道了在无溶剂存在时,淀粉晶体的理论熔点^[1].随着淀粉结晶研究的深入,人们发

现了淀粉颗粒在某些条件下具有非晶化现象.1995年荷兰的 Veelaert 教授等报道了马铃薯淀粉颗粒在用高碘酸氧化制备双醛淀粉过程中的非晶化现象^[2];1996年德国的 Stute 博士等报道了小麦、玉米及豆类淀粉颗粒在高压下的非晶化现象^[3];1997年法国的 Veronique Carcia 博士等报道了在中等水分含量下加热而使木薯淀粉颗粒非晶化的现象^[4].2002年日本的 Jackowski 报道了在低温、一定压力条

收稿日期 2003-01-16; 修回日期 2003-03-16.

基金项目 国家自然科学基金项目(编号 29976016)资助课题.

作者简介 梁勇(1964-),男,山东菏泽人,副教授,工学博士.

件下,用液氮作用鹰嘴豆产生的淀粉非晶化现象^[5],可见淀粉颗粒的非晶化现象,已经成为当前淀粉科学基础研究领域中的一个前沿课题.作者在高交联非糊化淀粉制备过程中,发现了高交联导致的淀粉非晶化现象,对此现象进行了相关报道^[6-8],提出了高交联淀粉的非晶颗粒态理论观点,即高交联淀粉可以以两种不同的颗粒态存在:多晶颗粒态和非晶颗粒态,非晶颗粒态是介于淀粉颗粒和糊化态的一种过渡状态,但这方面研究还远远不够,只有对某些具有较强交联作用的交联剂(如三氯氧磷),在高交联条件下才能够发生,因而不具有普遍意义.作者将淀粉进行一定程度的交联,在水分散体系中将淀粉颗粒进行高温溶胀,同样发现了淀粉的非晶化现象,采用偏光显微镜和广角X-射线衍射对交联玉米淀粉由多晶态向非晶态的渐变过程进行报道,在此基础上,用扫描电镜描述了非晶化后淀粉颗粒的结构特征.

1 实验材料

1.1 原料与试剂

玉米淀粉,广东顺德淀粉厂产品;三偏磷酸钠,氢氧化钠,硫酸,抗坏血酸,磷钼酸铵,无水碳酸钠均为分析纯试剂.

1.2 仪器

752型分光光度计,上海分析仪器厂产品;VANOX BHS-2型多功能显微镜,日本OLYMPUS公司产品;Rigaku D/max-1200X-射线衍射仪,日本产品;LEO-1530VP型扫描电子显微镜,德国产品.

2 实验方法

2.1 交联淀粉的制备

在恒温于50℃的超级恒温水浴反应池中,将100g玉米原淀粉(水分质量分数为12%),分散到130mL蒸馏水中,其中溶有一定量的三偏磷酸钠;然后加入3.0g无水碳酸钠,保持连续搅拌,形成均匀的淀粉乳,用质量浓度3g/dL的NaOH溶液调淀粉乳pH值为11.2,保持淀粉乳的温度为50℃,同时加入适量的3g/dL的NaOH溶液以保持体系的pH值不变,连续反应24h,用1mol/L的H₂SO₄溶液中和到pH值为5.0~6.5,过滤并用约50℃的蒸馏水洗到水中检测不出游离磷的存在;粉碎滤饼,在45℃的烘箱中干燥到淀粉平衡水分以下,粉碎滤饼并过120目筛得样品.

2.2 反应取代度的测定

采用国际标方法中的分光光度法.淀粉样品

经消化后,用抗坏血酸还原磷钼酸铵,在沸水浴中快速完成显色,转变成的钼蓝在室温下稳定,可用分光光度计测定^[9].

2.3 颗粒结晶性的测定

2.3.1 偏光显微镜测试条件 曝光时间控制在0.01s以内,将玉米淀粉放大400倍,采用紫色滤光片.淀粉的颗粒形貌在普通光线下观察和拍摄,颗粒的偏光十字在偏振光线下观察和拍摄.具体方法:将不同工艺处理好的待测淀粉样品,滴于载波片上,盖上盖玻片,放入显微镜样品台,选择适当的目镜和物镜以实现要求的放大倍数,选择滤光片,调整光源电压使曝光时间小于0.01s,先在普通光线下观察并拍摄淀粉的颗粒形貌,然后选择偏振光线,再次调整光源电压使曝光时间小于0.01s,观察和拍摄淀粉颗粒的偏光十字.

2.3.2 X-射线测定方法

1) 样品处理 对于原淀粉和非晶颗粒态淀粉经干燥、粉碎,然后进行测试,淀粉样品应保持在平衡水分含量并过120目筛.

2) 实验条件 CuK α 射线 Ni片滤波 = 1.5405 $\times 10^{-10}$ m, 电压 40 kV, 电流 30 mA.

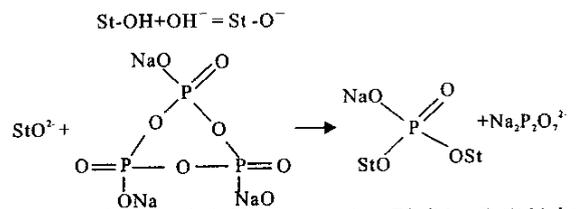
2.4 非晶化后淀粉颗粒结构观察

扫描电子显微镜测试方法:把待测淀粉样品置于105℃烘箱中干燥4~5h,在红外灯下用双面胶将样品固定在样品台上,然后喷金并将处理后的样品保存于干燥器中.测试时将样品置于扫描电子显微镜中并观察、拍摄具有代表性的淀粉颗粒形貌.

3 结果与讨论

3.1 反应取代度

三偏磷酸钠与淀粉的反应产物主要是淀粉磷酸双酯,其反应式如下:



pH值较高对淀粉氧负离子的形成以及淀粉与三偏磷酸钠的交联反应有利,但当体系的温度升高到50℃时,pH值达到11.2以上时就会引起部分淀粉颗粒的糊化,故制备高交联淀粉应以pH值小于11.2为宜.这样既可以获得高交联的产品,又可以防止淀粉颗粒的碱糊化,在此条件下,只要适当增加交联剂三偏磷酸钠的用量,提高反应的取代度,就可以得到高交联淀粉产品.反应结果见图1、图2.

图 1 中的虚线表明原玉米淀粉中也含有少量的结合磷,在计算反应取代度时应给予扣除(见图 2)。

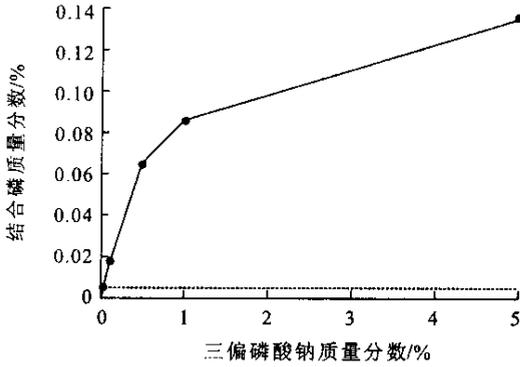


图 1 结合磷随三偏磷酸钠用量增加的变化曲线

Fig.1 Changes of combined phosphor as a function of the sodium trimetaphosphate amount

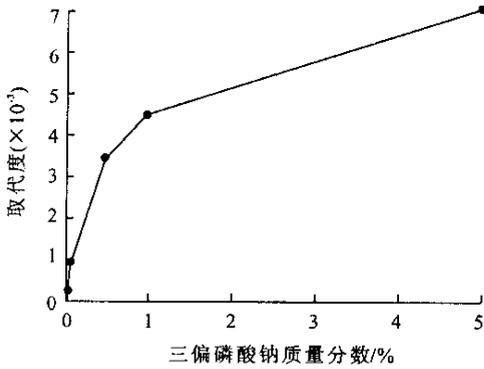


图 2 取代度随三偏磷酸钠用量增加的变化曲线

Fig.2 Changes of DS as a function of the of sodium trimetaphosphate amount

结果表明,随着三偏磷酸钠加入量的增加,交联淀粉中的结合磷含量和反应的取代度均表现出增加的趋势。

3.2 淀粉颗粒形貌及偏光十字的变化

图 3 ~ 图 8 为淀粉颗粒形貌及偏光十字的变化。

淀粉颗粒在偏光显微镜下表现出球晶结构所特有的偏光十字,淀粉颗粒偏光十字的变化在一定程度上反映了淀粉颗粒结晶结构的变化。通过光学显微镜可以直接观察到交联淀粉颗粒形貌及偏光十字高温溶胀作用而发生的变化。图 3 ~ 图 8 分别对应着交联玉米淀粉分散于水中,加热温度为 50, 55, 60, 65, 70, 75 °C 时的偏光十字。在 60 °C 以下没有发生向非晶颗粒态转化的迹象,与原玉米淀粉颗粒结构相似,偏光十字及圆形的颗粒形貌保持完好,是典型的球晶结构(见图 3 和图 4);随着温度的增加,交联玉米淀粉的偏光十字和颗粒形貌则发生明显变化,当加热到 60 °C 时,开始出现向非晶颗粒态

转化的趋势,较大的淀粉颗粒首先失去偏光十字(见图 5),加热到 70 °C 时大量的高交联玉米淀粉颗粒失去了偏光十字,发生了由多晶颗粒态向非晶颗粒态的转化(见图 7);加热到 75 °C 时,全部的淀粉颗粒的偏光十字都已消失,此时实际上已经完成了由多晶颗粒态向非晶颗粒态的转化(见图 8)。

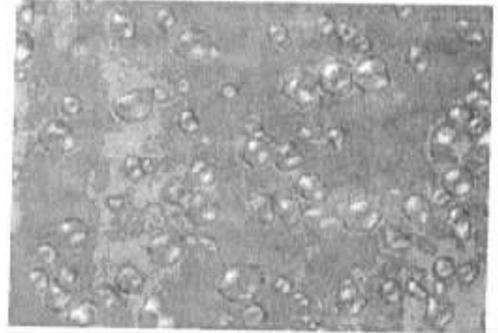


图 3 交联玉米淀粉偏光十字 (DS 7.032 × 10⁻³ 50 °C)
Fig.3 Polarized light microphoto of corn starch cross-linked with 5% Na₃(PO₃)₃ (× 400 , 50 °C)

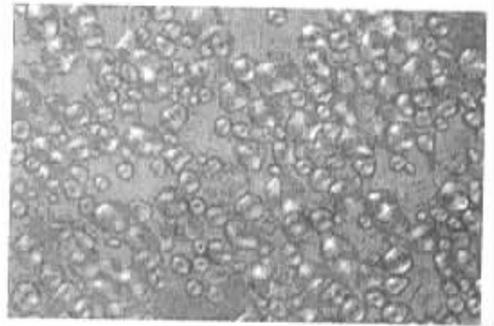


图 4 交联玉米淀粉偏光十字 (DS 7.032 × 10⁻³ 55 °C)
Fig.4 Polarized light microphoto of corn starch cross-linked with 5% Na₃(PO₃)₃ (× 400 , 55 °C)

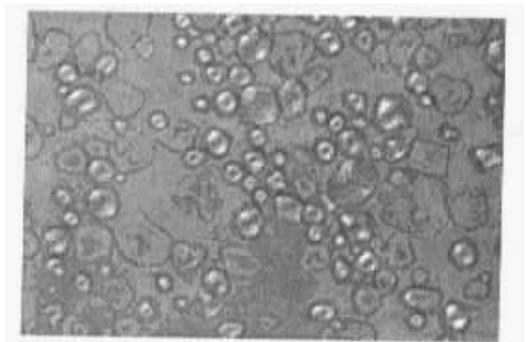


图 5 交联玉米淀粉偏光十字 (DS 7.032 × 10⁻³ 60 °C)
Fig.5 Polarized light microphoto of corn starch cross-linked with 5% Na₃(PO₃)₃ (× 400 , 60 °C)

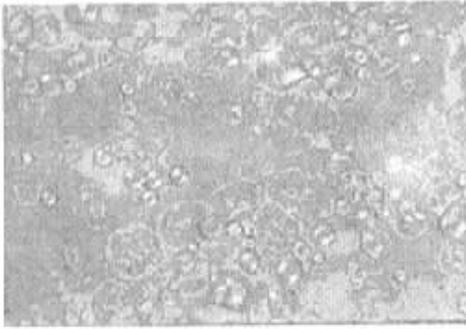


图6 交联玉米淀粉偏光十字 (DS 7.032×10^{-3} , 65 °C)

Fig.6 Polarized light microphoto of corn starch cross-linked with 5% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ($\times 400$, 65 °C)

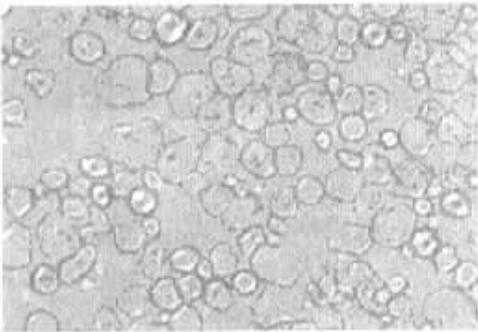


图7 交联玉米淀粉偏光十字 (DS 7.032×10^{-3} , 70 °C)

Fig.7 Polarized light microphoto of corn starch cross-linked with 5% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ($\times 400$, 70 °C)

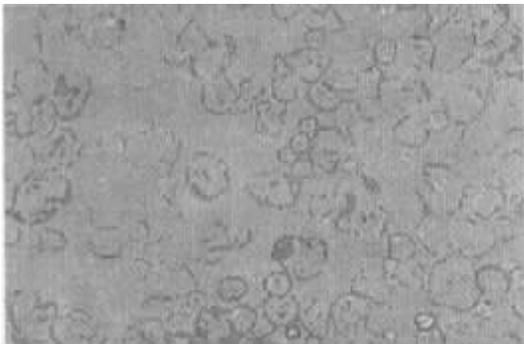


图8 交联玉米淀粉偏光十字 (DS 7.032×10^{-3} , 75 °C)

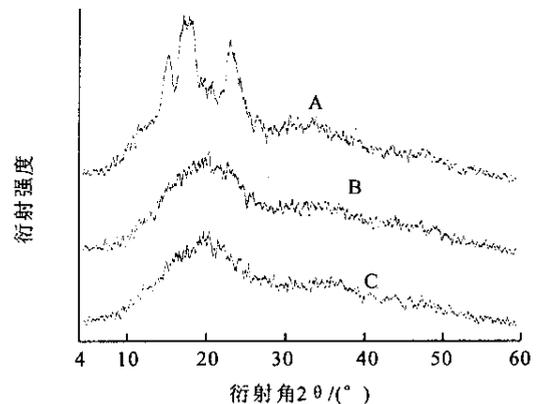
Fig.8 Polarized light microphoto of corn starch cross-linked with 5% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ($\times 400$, 75 °C)

总之,随着温度的不断升高,淀粉颗粒的偏光十字逐渐减少并最后消失,同时颗粒本身发生了一定程度的膨胀,作者认为此时的交联淀粉颗粒在溶胀作用下已经处于一种不同于原淀粉球晶颗粒的非糊化、非晶化的颗粒态,称之为非晶颗粒态,与原淀粉的多晶颗粒态相比,两者的结构特征和物态性质是有很大差别的。

3.3 非晶化过程的 X-射线观察

广角 X-射线衍射是研究和测定淀粉多晶体系

结晶性质和结晶度的一种有效手段,在衍射曲线中结晶结构对应着尖峰衍射特征而非晶结构对应着弥散衍射特征。通过对比和研究衍射曲线图中尖峰衍射特征和弥散衍射特征的比例及变化规律,可以确定淀粉颗粒的结晶性质。为了进一步说明上述交联淀粉颗粒由多晶颗粒态向非晶颗粒态转化的情况,作者用 X-射线作为分析手段,考察淀粉非晶化过程中的非晶化 X-射线衍射曲线变化。图 9 中曲线 A 是原玉米淀粉的衍射曲线,它由尖峰衍射特征和弥散衍射特征两部分组成,是典型的多晶体系的衍射曲线。说明原玉米淀粉颗粒是由结晶和非晶两部分组成的。图 9 中曲线 B 和曲线 C 对应着体系的温度由从 65 °C 及 75 °C 下高温溶胀的 X-射线衍射曲线,随着温度的逐渐增加,曲线中的尖峰衍射特征逐渐减弱,最后,当温度达到 75 °C 时完全消失,曲线 C 中只包含着一种弥散衍射特征是典型的无定形结构的衍射特征。上述变化规律说明,随着温度逐渐增加,交联玉米淀粉颗粒逐渐由多晶颗粒结构转变为非晶颗粒结构,即由多晶颗粒态转变为非晶颗粒态。这一研究结果与上述采用偏光显微镜对不同温度下高交联玉米高温溶胀的非晶化研究结果是一致的,从而进一步证实了采用高温溶胀的方法可以导致交联淀粉的非晶化现象发生。



A 原淀粉; B 交联玉米淀粉 (DS 7.032×10^{-3} , 65 °C); C, 交联玉米淀粉 (DS 7.032×10^{-3} , 75 °C)。

图9 高交联玉米淀粉不同温度下高温溶胀 X-射线照片

Fig.9 Fig.9. X-ray diffraction patterns of corn starches with 5% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ at : A-native, B-65 °C, C-75 °C

3.4 非晶颗粒态玉米淀粉的颗粒结构特征

作者曾利用显微镜对玉米淀粉的颗粒形貌和结构进行过详细的研究^[10],可知玉米淀粉颗粒呈多角形,在颗粒上有明显脐点和轮纹。为了进一步研究淀粉颗粒表面的精细结构,并同非晶颗粒态淀粉彼此相互比较,作者将两个不同的淀粉颗粒在扫描

电子显微镜下放大5 000倍,其结构如图10和图11所示。

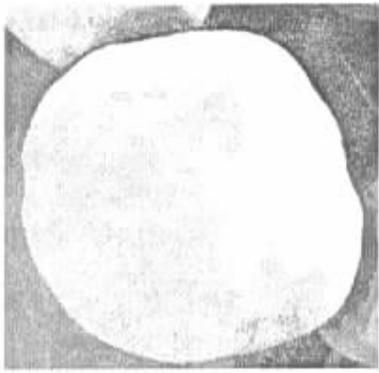


图10 原玉米淀粉扫描电镜图($\times 5000$)

Fig.10 SEM-micrograph of native corn starch ($\times 5000$)

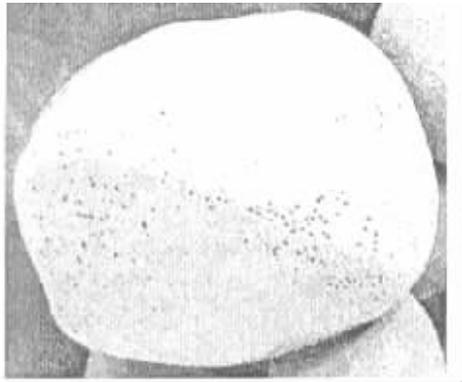


图11 原玉米淀粉扫描电镜图($\times 5000$)

Fig.11 SEM-micrograph of native corn starch ($\times 5000$)

原玉米淀粉颗粒的形状为多角形,颗粒表面有许多大小不同的小孔,不同的颗粒其孔的大小、分布各不相同。图10中淀粉颗粒的孔少而浅,而图11中淀粉颗粒的孔大小、深浅不一,且分布区域极不均匀。

图12和图13为非晶颗粒态玉米淀粉的颗粒形貌。由于三偏磷酸钠的高度交联作用,尽管进行了高温加热处理非晶淀粉仍然保持着颗粒状态,但与原淀粉相比,颗粒仍然发生了明显的变化。一方面,非晶颗粒态淀粉颗粒的表面更加圆滑,原淀粉多角形特征已被溶胀破坏,颗粒表面的大小、深浅且区域分布小孔也已经消失,这可能归因于高交联淀粉颗粒在非晶化处理过程中颗粒本身会发生一定程度的膨胀,溶胀作用会使得小孔被挤压而消失,使淀粉颗粒表面更加圆滑;另一方面,在非晶颗粒的表面上形成了一个大而深的孔洞,这是高交联淀粉颗粒所特有的结构特征,它是高交联淀粉颗粒在高温分散系中加热非晶化处理时发生了由内向外爆裂式膨胀而形成的,爆裂膨胀的裂口在淀粉颗粒干燥以后发生了收缩,就形成了所观察到的爆裂

孔。从图中不同侧面观察可知,由于淀粉交联及溶胀程度不同,非晶颗粒在形态上存在较大的差别。有的颗粒的孔洞大而深,在颗粒上还能观察到因高温溶胀颗粒表面的表皮被胀破的现象,而有的颗粒表面的孔洞大而浅,但表面较为光滑,只有较浅的凹痕,进一步说明此时的淀粉颗粒已经变成不含有结晶结构的非晶颗粒态淀粉颗粒,它在物态性质方面与原淀粉颗粒存在着本质上的差别。



图12 非晶玉米淀粉扫描电镜图($\times 5500$)

Fig.12 SEM-micrograph of non-crystallized corn starch ($\times 5500$)



图13 非晶玉米淀粉扫描电镜图($\times 5500$)

Fig.13 SEM-micrograph of non-crystallized corn starch ($\times 5500$)

从颗粒的形貌特征上看,非晶玉米淀粉除了具有颗粒本身表面比较圆滑和在颗粒上出现了大而深浅不同的爆裂孔外,还可以观察到有少量的淀粉颗粒碎片粘附在颗粒的表面,这种现象在光学显微镜下是观察不到的,说明过高的取代反应及高温溶胀可能在一定程度上引起了淀粉颗粒不同程度的碎裂。大量的淀粉颗粒碎片的产生,一方面说明在非晶化过程中淀粉颗粒的确受到了很大程度的破坏,另一方面这些碎片粘附在颗粒的表面上也直接影响到对颗粒表面精细形貌特征的观察。

总之,高交联非晶颗粒态玉米淀粉颗粒有着与原玉米淀粉颗粒不同的结构特征,非晶颗粒态淀粉

基本上保持了淀粉的颗粒形态,但由于经过一系列变性处理,结构发生了一定程度的变化.从图上可知,颗粒表面细小的孔洞消失了,取而代之的是颗粒表面有明显爆裂孔,生物及化学反应大多以此为突破口来进行下一步反应.

4 结 论

在水分散体系中,随着温度的升高,交联玉米

淀粉偏光十字逐渐消失,且X-射线衍射曲线中的尖峰衍射特征逐渐减弱.上述现象说明淀粉颗粒逐渐由多晶颗粒态向非晶颗粒态转化,非晶化后的淀粉颗粒与原淀粉相比,基本保持了淀粉的颗粒形态,但颗粒表面细小孔洞已被颗粒表面的明显爆裂孔所取代.

参考文献:

- [1] Zebel H F, Donovan W, Mapes C J. Multiple phase transitions of starches and Nägeli amyloextrin[J]. *Starch*, 1980, 32(6): 190 - 193.
- [2] Veelaert S, Polling M, Wit D. Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation[J]. *Starch*, 1995, 46(7): 263 - 268.
- [3] Stute R, Klingler R W, Boguslawski S. Effect of high pressures treatment on starches[J]. *Starch*, 1996, 48(11/12): 399 - 408.
- [4] Garcia V, Colonna R, Bouchet B. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water content[J]. *Starch*, 1997, 49(5): 171 - 179.
- [5] Jackowski R, Czuchajowska Z, Baik B. Granular cold water gelling starch prepared from chickpea starch using liquid ammonia and ethano[J]. *Starch* 2002, 79(1): 125 - 128.
- [6] 张本山, 高大维, 林勤保, 等. 高交联马铃薯淀粉的非晶化特征研究[J]. 中国粮油学报, 1999, 14(1): 19 - 22.
- [7] 张本山, 高大维, 林勤保, 等. 高交联木薯淀粉的非晶化特征研究[J]. 食品科技, 1999, (1): 13 - 15.
- [8] 张本山, 徐立宏, 高大维, 等. 高交联玉米淀粉的非晶化特征研究[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 22(3): 233 - 237.
- [9] 上海淀粉技术研究所. 淀粉及其衍生物磷总含量的测定方法[M]. 北京: 中国标准出版社, 1993. 488 - 490.
- [10] 张本山, 梁勇, 高大维, 等. 淀粉颗粒形貌与结构特征的研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(3): 47 - 50.

(责任编辑 朱 明)

《冷饮与速冻食品工业》征集广告启事

《冷饮与速冻食品工业》是经国家新闻出版总署批准出版,国家教育部主管的面向国内外公开发行(邮发代号 28 - 190)的国家级专业性技术指导类刊物。《冷饮与速冻食品工业》通过中国邮政在全国各地发行,影响广泛,是冷饮与速冻食品行业广大基层决策者、科研人员、生产者、经营者研究开发新品、寻求商业机会、开拓产品市场的良师益友。内容涉及冷饮与速冻食品行业的新产品、机械设备、食品添加剂等。《冷饮与速冻食品工业》及时报道国内外冷饮与速冻食品领域的科研成果、生产技术及市场动态,竭诚为我国冷饮与速冻食品行业的广大企业提供广告服务,广告费用合理,连续刊登优惠 10% - 20%, 敬请来电商洽。

联系电话 0510 - 5512561 5517448 ; 图文传真 0510 - 5512561 ; E - mail : csbf@sytu.edu.cn