

# 玉米淀粉退火处理及其性质变化

邬德轩, 杜先锋\*

(安徽农业大学 茶与食品科技学院, 安徽 合肥 230036)

**摘要:** 采用扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度分析仪(LPA)、X射线粉末衍射仪(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)研究退火处理对玉米淀粉颗粒形貌、粒径大小、晶体结构和热力学性质的影响。结果显示:退火处理会改变玉米淀粉颗粒的外貌,使其微孔增多,孔径增大;退火处理会增加玉米淀粉颗粒粒径;退火处理不涉及玉米淀粉晶体结构的变化;退火处理会使玉米淀粉糊化温度显著增高,糊化温度范围变窄;原玉米淀粉(NC)和退火处理玉米淀粉(AC)的溶解度和膨胀率都随着温度的升高而增大,在相同温度条件下,退火处理玉米淀粉(AC)溶解度和膨胀率均小于原玉米淀粉(NC)。

**关键词:** 玉米淀粉;退火;颗粒形貌

中图分类号:TS 231 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2014)09—0924—05

## Effect of Annealing on the Properties of Corn Starch

WU Dexuan, DU Xianfeng\*

(School of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

**Abstract:** Scanning Electron Microscope (SEM) and Laser Particle Size Analyzer (LPA), X-ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used to study the influence on the morphology, the diameter distribution, the crystal and the thermodynamic properties of the annealed corn starch granules. The results showed that annealing changed the surface of corn starch granules and made an increase in its micropores and hollows. Corn starch granules diameters were increased and the crystallites kept unchanged by means of annealing treatment. Annealing leads to elevation of corn starch gelatinisation temperatures and sharpening of the gelatinisation range. The solubility and swelling power of native corn starch and annealed corn starch increase when the temperature rises, however the solubility and swelling power of annealed corn starch (AC) are lower than those of native corn starch (NC) when they are at the same temperature conditions.

**Keywords:** corn starch, annealing, granule morphology

天然淀粉由于抗剪切性、热稳定性和冻融稳定性差等缺点而不能满足现代工艺和设备的需要,因

收稿日期: 2014-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31171655)。

\* 通信作者: 杜先锋(1963—),男,安徽合肥人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事淀粉多糖等食品资源的研究。

E-mail: dxf@ahau.edu.cn

此变性淀粉应运而生<sup>[1]</sup>。常用的变性淀粉制作方法多为化学改性和生物技术改性,可能会引入一些化学试剂或致发生原料基因改变,因此存在一定的安全问题或对环境产生不良影响<sup>[2]</sup>。近年来,淀粉的物理变性技术研究又成为淀粉科研领域的新热点。其中,退火是淀粉在水热作用下的一种物理变性方式,是指将淀粉在过量水分(>60%,质量分数)或适量水分(40%~55%,质量分数)和低于淀粉糊化起始温度( $T_0$ )的条件下保持一段时间所引起的淀粉结构及性质改变<sup>[3-5]</sup>。退火处理可以不同程度地改变淀粉的结构和功能特性,且这种处理方式不会产生有害化学物质及基因改变,因此退火技术的研究与发展对于淀粉在食品及化学工业中的广泛应用起到了非常重要的作用。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料及试剂

**1.1.1 材料** 玉米淀粉,购自美国 Sigma-Aldrich 公司。

**1.1.2 仪器与设备** DSC8000 型差示扫描量热仪,美国 PE 公司制造;TTR-III X 射线粉末衍射仪,日本理学电机公司制造;S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司制造;MS-2000 型激光粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司制造;BSA224S ( $d=0.1$  mg)电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司制造;CHA-S 气浴恒温振荡器,江苏金城国胜实验仪器厂制造;DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司制造。

### 1.2 方法

**1.2.1 玉米淀粉糊化温度的测定** 准确称取 30 mg 玉米淀粉置于 5 mL 的离心管中,加入 120  $\mu$ L 蒸馏水制备成 20 g/dL 的淀粉乳,室温下平衡过夜,取一定量((8.5 $\pm$ 0.5) mg)混匀的待测淀粉乳于液态坩埚中压盖密封,以压盖空液态坩埚作为空白对照,用差示扫描量热仪(DSC)进行测定<sup>[6-7]</sup>。测定条件:氮气体积流量 20 mL/min,升温速率 10  $^{\circ}$ C/min,升温范围 20~100  $^{\circ}$ C。

**1.2.2 退火玉米淀粉样品的制备** 准确称量 3 g 玉米淀粉置于离心管中,加入一定量蒸馏水(质量分数>40%),密封后在 50  $^{\circ}$ C 条件下振荡保温 3 d,过滤分离后将淀粉置于鼓风干燥箱中在 25  $^{\circ}$ C 条件下通风干燥,干燥后的玉米淀粉经研磨过 100 目筛<sup>[8]</sup>,得

到干燥退火玉米淀粉样品。

**1.2.3 玉米淀粉颗粒形貌的测定** 将玉米淀粉样品轻轻敷在专用双面胶上,用吸耳球吹散使其分布均匀,将样品放入镀金器中喷金两次,每次 50 s,选择 20 kV 电子枪加速度,用扫描电子显微镜(SEM)进行放大、拍照。

**1.2.4 玉米淀粉粒度分布的测定** 采用湿法进样,取少量玉米淀粉样品置于 1 L 蒸馏水中,调节泵速为 2 200 r/min 进行测定,用激光粒度分析仪(LPA)进行测定。

**1.2.5 玉米淀粉结晶特性的测定** 将玉米淀粉样品倒于样品板上至稍有堆起,用玻璃板紧压,用 X 射线衍射仪(XRD)进行测定。衍射条件<sup>[9]</sup>选择 X-衍射管为铜对阴极,Ni 过滤器,电压 40 kV,电流 200 mA,扫描速率 8  $^{\circ}$ /min,测量范围  $2\theta=3^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。

**1.2.6 玉米淀粉溶解度和膨胀率的测定** 准确称取一定质量( $W$ )的玉米淀粉样品,配制成 1 g/dL 的淀粉乳,分别在 55、65、75、85  $^{\circ}$ C 的恒温水浴中搅拌加热 30 min,冷却至室温后以 3 000 r/min 离心 20 min,取上清液于 110  $^{\circ}$ C 烘箱中烘干至恒质量,称量即得上清液蒸干恒质量后的质量( $A$ ),用于计算溶解度( $S$ );淀粉糊下沉部分为膨胀淀粉,称量即得离心后沉淀物质量( $P$ ),用于计算膨胀率( $B$ )<sup>[10-11]</sup>。计算公式为:

$$\text{溶解度} \quad S = \frac{A}{W} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{膨胀率} \quad B = \frac{P}{W(100-S)} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果分析

### 2.1 退火对玉米淀粉糊化温度的影响

从图 1 可看出,退火处理能够显著提高玉米淀粉的糊化温度,由锐化的糊化峰可知退火处理使玉米淀粉的糊化温度范围变窄。

### 2.2 退火对玉米淀粉颗粒特征的影响

**2.2.1 退火对玉米淀粉颗粒形貌的影响** 由图 2 可看出,原玉米淀粉呈不规则多面体,少数呈球形,颗粒表面稍有凹凸不平,并且有微孔。经退火处理后,退火玉米淀粉颗粒整体形态没有发生显著变化,但表面微孔的数量增多,且孔径增大。

**2.2.2 退火处理对玉米淀粉颗粒粒径的影响** 由图 3 可看出,利用激光粒度分析仪测得原玉米淀粉

和退火玉米淀粉的颗粒粒径基本呈正态分布。

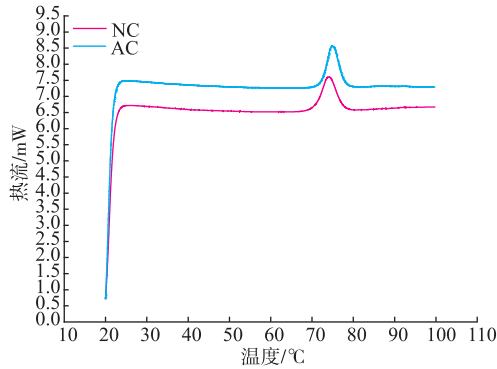


图1 原玉米淀粉和退火玉米淀粉的热分析图

Fig. 1 DSC thermograms of native and annealed corn starch

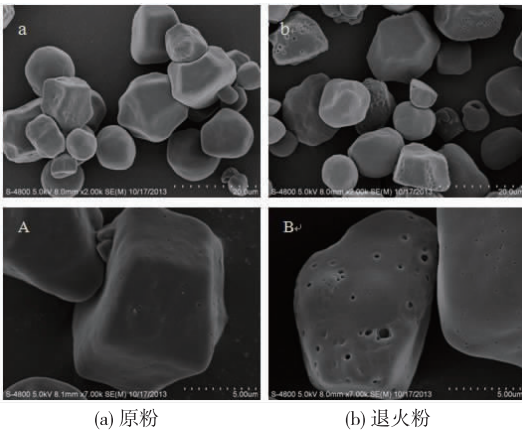


图2 原玉米淀粉和退火玉米淀粉

Fig. 2 SEM pictures of native and annealed corn starch

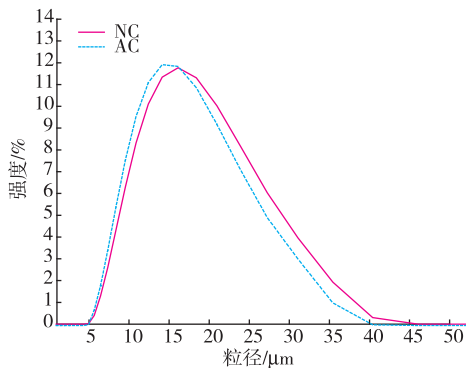


图3 玉米淀粉颗粒粒径分布曲线图

Fig. 3 Diameter distribution of native and annealed corn starch granules

由表1可看出,退火玉米淀粉的中值粒径  $d(0.5)$ 、体积平均粒径都比原玉米淀粉大,这说明退

火处理会使玉米淀粉颗粒的粒径小幅度增大。

表1 玉米淀粉颗粒粒径分布特征

Table 1 Particle size distribution of native and annealed corn starch granules

样品	$d(0.1) / \mu\text{m}$	$d(0.5) / \mu\text{m}$	$d(0.9) / \mu\text{m}$	$D[3,2] / \mu\text{m}$	$D[4,3] / \mu\text{m}$
NC	9.434	16.767	28.462	13.101	17.900
AC	18.693	35.692	62.450	21.162	38.083

注: $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$ 分别为体积分数达到10%、50%和90%的颗粒直径; $D[3,2]$ 为表面积平均粒径; $D[4,3]$ 为体积平均粒径。

**2.2.3 退火对玉米淀粉晶体结构的影响** 从图4可看出,原玉米淀粉的X射线衍射图谱在 $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$ 和 $23^\circ$ 处有明显的衍射峰出现,是典型的A型衍射图;在 $20^\circ$ 处还可以观察到一个不明显的小峰。退火处理后玉米淀粉的X射线衍射图谱与处理前相比无显著变化,在 $15^\circ$ 和 $23^\circ$ 处峰有稍微加强,退火玉米淀粉的结晶度与原玉米淀粉相比更加完善。

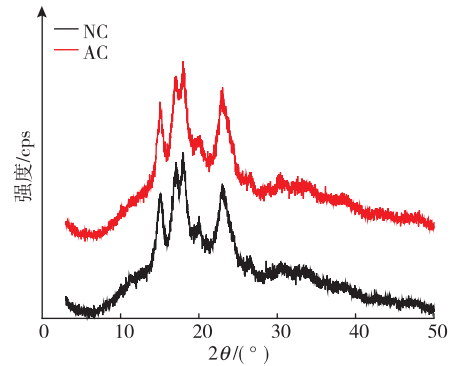


图4 原玉米淀粉和退火玉米淀粉的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD diffractometer of native and annealed corn starch

### 2.3 退火对玉米淀粉溶解度和膨胀率的影响

由图5和图6可看出:原玉米淀粉和退火玉米淀粉的溶解度和膨胀率都随着试验温度的提高呈现增大的趋势,85℃时显著增大;在相同温度条件下,退火玉米淀粉溶解度和膨胀率均小于原玉米淀粉的。

## 3 讨论

分析退火处理使玉米淀粉颗粒形貌特征发生变化的原因是,在退火过程中,玉米淀粉颗粒吸收少量水分,水分子与游离羟基结合,淀粉颗粒产生有限膨胀,但内部仍然保持原来的晶体结构和双折

射性<sup>[1]</sup>。冷却干燥后,淀粉颗粒恢复原状,但退火时进入淀粉颗粒与无定形部分的极性基结合的水分子很难脱除,从而造成淀粉颗粒粒径增加。退火过程中如果条件适宜,淀粉颗粒内源酶就会被激活,会使淀粉颗粒轻微水解,也会使体积膨大并且表面微孔的数量和直径都增大。

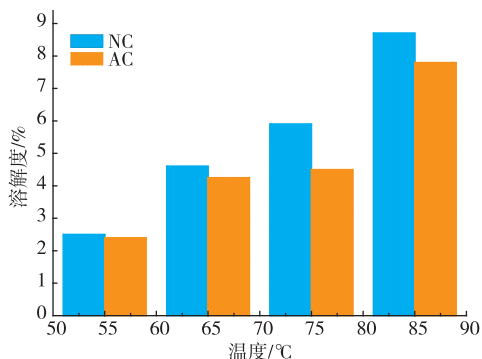


图5 原玉米淀粉和退火玉米淀粉溶解度与温度关系直方图

Fig. 5 Relationship between temperature and solubility of native and annealed corn starch

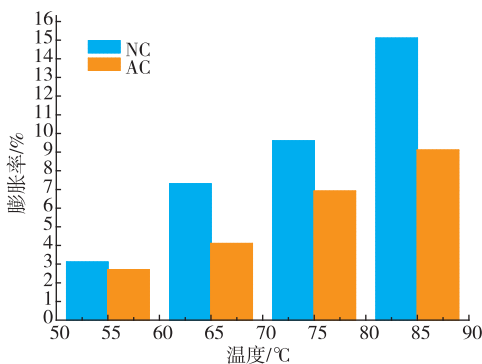


图6 原玉米淀粉和退火玉米淀粉膨胀率与温度关系直方图

Fig. 6 Relationship between temperature and swelling power of native and annealed corn starch

退火处理使玉米淀粉晶体结构发生细微变化的原因是,退火处理时,玉米淀粉在水和热的作用下,无定形区分子流动性提高,导致结晶区和无定形区分子链在径向和切向的摆动增强<sup>[2]</sup>,无定形区的可逆膨胀对支链淀粉的结晶区施加压力,使结晶区也产生一定程度的流动性,过量的水分和在一定范围内升高温度可促进这种葡聚糖链的流动性,使得双螺旋结构实现有限移动,从而完成了从向列相

到近晶相的转变<sup>[3]</sup>,进而提高了无定形区的片层结构和支链淀粉的侧链双螺旋结构的有序性,改善了淀粉颗粒内部的堆积状态,通过晶体的熔融和内部重排使晶体结构更加完善和稳定。

玉米淀粉退火后糊化温度提高,糊化温度范围变窄的原因是退火处理使淀粉颗粒中结晶区双螺旋发生重排优化、分子间结合力增加<sup>[4-16]</sup>,从而增强了无定形区的有序性,导致淀粉颗粒更加稳定,这使得淀粉发生糊化时用于破坏淀粉分子间的氢键以及拆开微晶束所需要的能量增加。

玉米淀粉溶解度和膨胀率随温度升高而增加的原因是,在润胀过程中,水分子进入到淀粉颗粒中,淀粉颗粒吸水膨胀,同时未结晶部分直链淀粉因热作用逐渐溶出,从而使得溶解度和膨胀率随温度的上升呈增长趋势;在淀粉的糊化温度范围内,颗粒内部微晶束结构松动,暴露出来的极性基团与水结合,并急剧吸收周围的水分<sup>[7]</sup>,造成颗粒膨胀率快速增加,随后增长缓慢。而退火处理以后,玉米淀粉溶解度和膨胀率都降低是由于退火处理后淀粉颗粒的结晶度增加,使得润胀过程中支链淀粉微晶束的溶解困难;被优化的双螺旋结构打开及溶解需要更多的热能。

## 4 结语

经 SEM 和 LPA 测定,结果表明,退火处理使玉米淀粉颗粒表面产生不同深浅的凹陷和不同程度的破损,表面微孔的数量增加且孔径增大,并导致其粒径小幅度增大;XRD 测定结果表明,退火处理对玉米淀粉的晶体结构不造成明显影响;DSC 测定结果显示,退火处理会使玉米淀粉糊化温度显著增高,糊化温度范围变窄;原玉米淀粉和退火玉米淀粉的溶解度和膨胀率都随着试验温度的提高呈现增大的趋势,85 °C时显著增大;在相同温度条件下,退火玉米淀粉溶解度和膨胀率均小于原玉米淀粉的。综上,退火处理可以有效改善淀粉颗粒内部的堆积状态,通过晶体的熔融和内部重排使较弱的、不完善的晶体逐渐消失,或者转变为具有更加完善和稳定结构的晶体。

## 参考文献:

[1] 段善海,徐大庆,缪铭. 物理法在淀粉改性中的研究进展[J]. 食品科学,2007,28(3):361-366.

DUAN S H,XU D Q,MIAO M. Review on advance of modified starch based on physical methods [J]. **Food Science**,2007,28

- (3):361–366.(in Chinese)
- [2] 罗发兴,黄强,罗志刚. 淀粉的三大物理改性技术研究进展[J]. 食品研究与开发,2006,27(2):173–175.  
LUO Faxing,HUANG Qiang,LUO Zhigang. Three main technologies of physical modify for starches [J]. **Food Research and Development**,2006,27(2):173–175.(in Chinese)
- [3] Tester R F,Debon S J J. Annealing of starch–A review[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2000,27(1):1–12.
- [4] Dias A R G,Zavareze E R,Spier F,et al. Effects of annealing on the physicochemical properties and enzymatic susceptibility of rice starches with different amylose contents[J]. **Food Chemistry**,2010,12(3):711–719.
- [5] Adebawale K O,Henle T,Schwarzenbolz U,et al. Modification and properties of African yam bean,harms starch I:Heat moisture treatments and annealing [J]. **Food Hydrocolloids**,2009,23(7):1947–1957.
- [6] Kaoru K,Tomoko S. Differential scanning calorimetry and a model calculation of starches annealed at 20 and 50 °C [J]. **Carbohydrate Polymers**,2006,63(1):82–88.
- [7] Anand H J,King J M. Thermal characteristics of ohmically heated rice starch and rice flours [J]. **Journal of Food Science**,2007,72(1):84–88.
- [8] Tester R F,Debon S J J,Sommerville M D. Annealing of maize starch[J]. **Carbohydrate Polymers**,2000,42(3):287–299.
- [9] Du X,MacNaughtan B,Mitchell J R. Quantification of amorphous content in starch granules[J]. **Food Chemistry**,2011,127(1):188–191.
- [10] Dias A R G,Zavareze E R,Spier F,et al. Effects of annealing on the physicochemical properties and enzymatic susceptibility of rice starches with different amylose contents[J]. **Food Chemistry**,2010,123(3):711–719.
- [11] 汪东风. 食品化学[M]. 北京:化学工业出版社,2007:57–60.
- [12] Perry P A,Donald A M. SANS study of the distribution of water within starch granules [J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2000,28:31–39.
- [13] Tester R F,Debon S J J. Annealing of starch–A review [J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2000,27:1–12.
- [14] Hoover R,Vasanthan T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat,oat,potato and lentil starches[J]. **Journal of Food Biochemistry**,1994,17:303–325.
- [15] Lin J H,Wang S W,Chang Y H. Impacts of acid–methanol treatment and annealing on the enzymatic resistance of corn starches [J]. **Food Hydrocolloids**,2009,23(6):1465–1472.
- [16] Tester R F,Debon S J J,Karkalas J. Annealing of wheat starch[J]. **Journal of Cereal Science**,1998,28:259–272.
- [17] Stute R. Hydrothermal modification of starches:The differences between annealing and heat/moisture–treatment[J]. **Starch/Stärke**,1992,44(6):205–214.

## 会 议 信 息

会议名称(中文): 2014 年粮食安全与农村发展国际研讨会

会议名称(英文): 2014 International Conference on Food Security and Rural Development

开始日期: 2014–10–18

结束日期: 2014–10–20

所在城市: 江苏省 南京市

主办单位: Nanjing Agricultural University University of Goettingen

联系人: Funing Zhong

联系电话: cem@njau.edu.cn

通讯地址: College of Economics and Management, Nanjing Agricultural University Nanjing, China, 210095

邮政编码: 210095

会议网站: <http://www.cenet.org.cn/article.asp?articleid=76185>

会议背景介绍: We cordially invite you to participate in the upcoming 2014 International Conference on Food Security and Rural Development to be held 18–20 October, 2014 in Nanjing, China. The conference is jointly organized by Nanjing Agricultural University, International Food Policy Research Institute and Goettingen University. Researchers and practitioners in agricultural economics and rural development are invited to submit papers and participate in the symposium.