

## 微波辐射处理对玉米淀粉颗粒非晶化的影响

刘培玲<sup>1</sup>, 张本山<sup>2</sup>, 刘族安<sup>3</sup>

1(内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古呼和浩特, 010051); 2(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州, 510640)

3(广西武鸣安宁淀粉公司, 广西武鸣, 530000)

**摘 要** 采用微波辐射的手段处理原玉米淀粉, 考察了分散剂种类, 淀粉与分散剂的质量比及微波处理的温度对淀粉非晶化的影响。用偏光显微镜观测处理后淀粉的颗粒结构, 结合 X 射线衍射曲线验证淀粉颗粒结构的变化, 利用扫描电镜观测颗粒保持的状态。结果表明: 当分散剂为水, 淀粉与水分的质量比为 3:4 时, 原玉米淀粉可以均匀的转变为非晶颗粒态淀粉。

**关键词** 玉米淀粉, 淀粉颗粒, 非晶化, 微波处理

非晶颗粒态淀粉是一种特殊的淀粉物态形式, 是介于淀粉的多晶颗粒态和糊化态的中间体系<sup>[1,2]</sup>, 具有颗粒性, 但没有结晶性, 是淀粉的一种新的物态形式。由于非晶颗粒态淀粉的结晶结构被破坏, 与其他试剂作用时会更加容易和均匀, 这极大地提高了其化学反应活性和物理反应活性。因此可以作为一种新型原料, 制备各种变性淀粉和酶降解产物。

国内对非晶颗粒态淀粉研究很少。1999 年之前, 专门针对性的研究几乎没有, 只是在作其他研究的时候发现过非晶化现象<sup>[1,3~5]</sup>。

笔者以微波辐射<sup>[8]</sup>为手段, 通过选用不同的分散系, 改变分散系与原淀粉的质量比例, 研究微波辐射对淀粉颗粒非晶的影响。

## 1 实验试剂和仪器

水为去离子水; 所用淀粉经过 105℃ 烘干处理 24 h; 乙醇, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 二甲基甲酰胺, 分析纯, 广州市化学试剂厂; 其他试剂均为分析纯。

偏光显微镜同, BH-2 Olympus Vano, 日本; 扫描电子显微镜, Leo-1530VP, 德国; X-射线衍射仪, Rigaku D/max-1200X, 日本; LG 数码控温微波炉, MG-5355MV。

## 2 实验步骤

由于淀粉本身具有竞争性吸水的特点。为了使水分在颗粒间分布均匀, 本实验采用配制成淀粉与水分的质量比为 3:7 后, 对淀粉乳烘干, 通过控制减少的样品质量, 即减少的水分质量, 达到实验要求的样

品中淀粉和水分的质量比例, 将不同质量比例的样品进行微波处理。

除了水作为分散剂之外, 本实验还选用了乙醇和二甲基甲酰胺为分散剂。乙醇与淀粉完全不溶, 而二甲基甲酰胺可以溶解淀粉。将绝干淀粉与乙醇和二甲基甲酰胺分别按照一定的质量比例混合, 将混合均匀的样品进行微波处理, 达到预期温度时立刻停止。

### 2.1 偏光显微镜分析

将被测样品滴于载玻片上, 盖上盖玻片, 置于样品台, 观察并拍摄淀粉颗粒形貌及偏光十字<sup>[7]</sup>, 放大倍数为 400 倍。

### 2.2 X-射线测定方法

靶型是 Cu, 电压为 30kV, 电流为 30mA, 起始角为 4, 终止角为 60, 扫描速度为 12, 积分时间为 0.1, 步长是 0.02<sup>[8]</sup>。

### 2.3 扫描电镜分析

将待测淀粉样品置于 105℃ 的烘箱中干燥 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。观测并拍摄具有代表性的淀粉颗粒形貌<sup>[9,10]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 颗粒偏光十字分析

#### 3.1.1 水为分散剂

图 1 是原玉米淀粉的偏光显微镜照片, 所有的颗粒都保持着完好的偏光十字。

图 2 是原淀粉在水分散体系中, 微波 70℃ 处理后的偏光十字的显微镜照片。从图 2a 可以看出, 当淀粉与水分的质量比为 3:2 时, 大约 10% 的颗粒的偏光十字消失, 当淀粉与水分的质量比为 3:3 时, 如图 2b 所示, 仍然有 60% 以上的颗粒表现出结晶结构

第一作者: 硕士研究生, 助教。

收稿日期: 2007-01-31, 改回日期: 2007-05-08

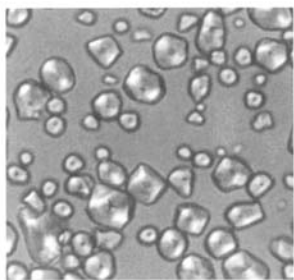


图1 原玉米淀粉的偏光显微镜照片

所具有的偏光十字。继续增加水分,达到淀粉与水分的质量比为 3:4 时,偏光十字进一步减少。当淀粉与水分的质量比增加到 3:5 时,大约有 20% 的颗粒存在偏光十字,即仍然有一些淀粉颗粒的结晶区域存在。这证明当微波处理温度一定时,随着水分的增加,淀粉颗粒内部的结晶结构被破坏的程度增大,表现为偏光十字在数量上减少。同时也证明,70℃ 的微波处理,不能完全破坏颗粒的结晶区域。

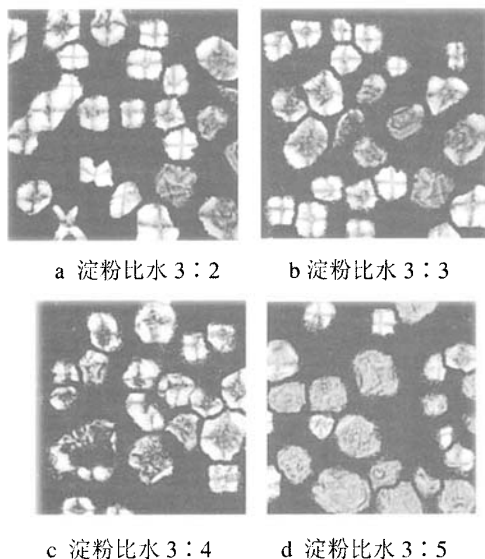


图2 微波 70℃ 处理水分散剂样品

图3是原淀粉在水分散体系中,微波 80℃ 处理样品的偏光十字的显微镜照片。从图 3-a 中可以看出,当淀粉与水质量比为 3:2 时,只有个别颗粒的偏光十字消失了,淀粉颗粒大部分都保持着完好的偏光十字。当淀粉与水质量比为 3:3 时,如图 3b 所示,偏光十字的数目减少了约 50%;当淀粉与水分的质量比为 3:4 时(见图 3c),淀粉颗粒的偏光十字基本消失了,说明淀粉颗粒已经完成了由多晶颗粒态向非晶颗粒态转变的过程。此时的实验条件为微波处理 80℃,水分散剂,淀粉与水分的质量比为 3:4。水分

继续升高时,达到淀粉与水分的质量比为 3:5 时,淀粉颗粒的外型已经不清晰,相互粘到一起(如图 3d 所示)。说明当水分含量按照相同的规律逐渐增加时,微波处理温度是淀粉颗粒结晶结构破坏的关键因素。当微波处理温度为 80℃ 时,颗粒结晶结构在淀粉与水质量比 3:4 时可以被完全破坏。

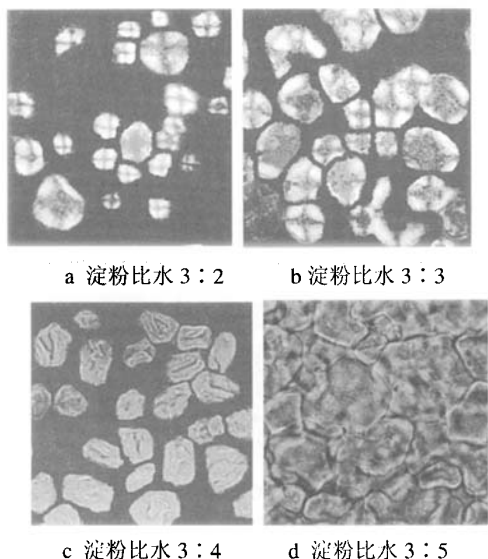
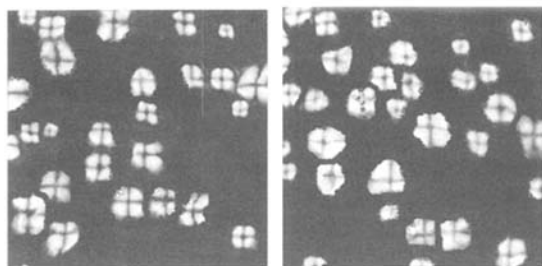


图3 微波 80℃ 处理水分散剂样品

以上的实验结果表明,淀粉颗粒确实存在一种竞争性吸水的机制。当一些淀粉颗粒的水分含量达到一定时,80℃ 热处理,足以破坏其内部的结晶结构。而那些没能吸收足够水分的颗粒,内部的结晶结构仍然完整或部分存在,因此,在偏光显微镜照片中,所以观测到完整的偏光十字或是不完整的偏光十字。但是从宏观的角度看,只要淀粉颗粒内部的淀粉与水质量比达到 3:4,所有淀粉颗粒都可以吸收到能够达到破坏颗粒结晶结构要求的水分含量,因此,微波处理到 80℃ 时,颗粒的结晶结构就会都消失,形成完全的无定形的非晶化的淀粉颗粒。表现在图 3d 中,颗粒的偏光十字完全消失。

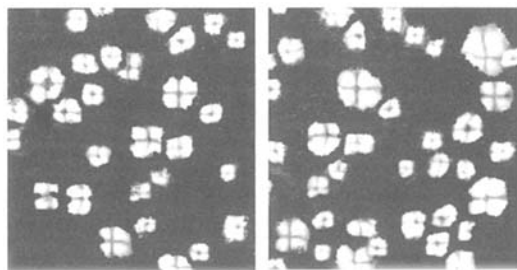
### 3.1.2 无水乙醇为分散剂

由于无水乙醇与淀粉完全不相溶,同样控制温度为 70℃ 和 80℃,将淀粉和分散剂乙醇的质量比控制在 3:2 和 3:5,在偏光显微镜上观察并拍摄。图 4a 是控制微波 70℃ 处理的偏光显微镜照片。从图 4a 看,当淀粉与乙醇的质量比为 3:2 时,颗粒的偏光十字保持的很完好。当淀粉与乙醇的质量比,到达 3:5 时,淀粉颗粒的偏光十字没有消失的迹象。图 5 是原淀粉 80℃ 处理时的偏光十字的显微镜照片。



a 淀粉与乙醇质量比 3:2      b 淀粉与乙醇质量比 3:5

图 4 微波 70℃处理乙醇样品



a 淀粉与乙醇质量比 3:2      b 淀粉与乙醇质量比 3:5

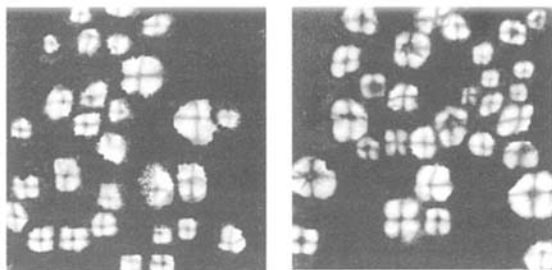
图 5 微波 80℃处理乙醇样品

从图 5 中可以发现,即使增加乙醇的含量,淀粉颗粒的偏光十字仍保持很好。以上的 2 组实验结果表明:当分散剂为乙醇时,微波处理对淀粉颗粒的非晶性质没有影响。原因是乙醇不能与淀粉相溶,微波处理不能使乙醇侵入颗粒内部并破坏颗粒内部的结晶区域。同时也说明,在 80℃以下进行微波处理,单纯的微波对淀粉的内部作用力不能达到破坏淀粉颗粒的结晶结构,因此图 4、图 5 中结晶区域仍然表现出完好的偏光十字。

### 3.1.3 二甲基甲酰胺为分散剂

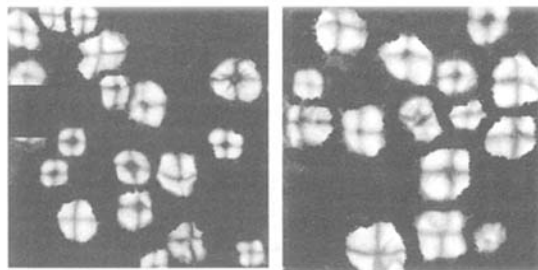
由于二甲基甲酰胺与淀粉完全相溶,在温度为 70℃和 80℃处理时,控制淀粉和分散剂的用量比例为 3:2 和 3:5,在偏光显微镜上观察并拍摄。图 6 和图 7 分别是在分散剂为二甲基甲酰胺时,微波处理控制在样品温度达到 70℃和 80℃,得到淀粉与二甲基甲酰胺不同比例时的偏光十字的显微镜照片。

从图 6 和图 7 的 4 幅图中可知,即使增加二甲基甲酰胺的含量,增大微波处理温度,淀粉颗粒的偏光十字也都保持的很完好。这说明当分散剂为二甲基甲酰胺时,微波处理对淀粉颗粒的非晶性质无影响。二甲基甲酰胺虽然可以与淀粉相溶,但它只是渗透到淀粉的无定型区域。此时,微波和二甲基甲酰胺的作用只能影响淀粉的无定型区域,而不能破坏淀粉颗粒内部的结晶结构;另外,在 80℃以下的处理温度,微



a 淀粉比二甲基甲酰胺 3:2      b 淀粉比二甲基甲酰胺 3:5

图 6 微波 70℃处理二甲基甲酰胺样品



a 淀粉比二甲基甲酰胺 3:2      b 淀粉比二甲基甲酰胺 3:5

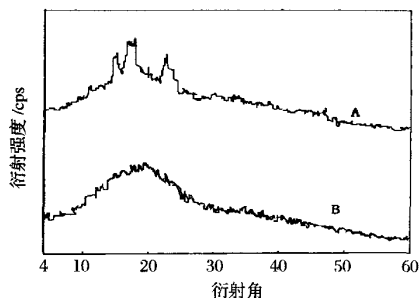
图 7 微波 80℃处理二甲基甲酰胺样品

波单纯对淀粉的内部作用力还不能达到破坏淀粉颗粒的结晶结构能力,因此颗粒依旧保持完整的偏光十字。

### 3.2 X 衍射分析

为了进一步证明内部结晶结构的变化,选用原样品与处理后的样品作 X 衍射分析。图 8 是原玉米淀粉和处理后的淀粉的 X 衍射图。由于处理样品中,只有水为分散剂时,淀粉和水的质量比为 3:4 时效果最好。因此,选择此样品作 X 衍射分析,进一步确定是否其颗粒结晶结构已经消失。

如图 8 所示,原淀粉的 X 衍射曲线 A 有明显的结晶结构表现,尖峰衍射特征,而 B 中的尖峰特征消失,是典型的非晶衍射特征峰,由此进一步验证淀粉



A—原玉米淀粉, B—分散剂为水,微波 80℃处理,淀粉与水分质量比为 3:4

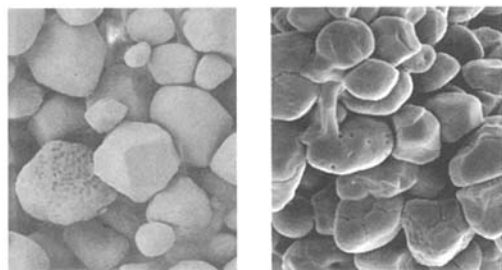
图 8 微波处理的 X 衍射曲线

在保持颗粒结构的前提下,内部的结晶结构已经被破坏了。已经实现了由多晶颗粒体系转变为完全的无定型结构的过程。

### 3.3 颗粒保持情况分析

通过偏光显微镜照片的分析,找到了处理样品的最佳方法,即用水作分散剂,淀粉和水分质量的比3:4,微波处理的温度为80℃。X衍射曲线证明此条件能够把淀粉颗粒内部的结晶结构破坏为无定形区域的。

图9a是原玉米淀粉的扫描电镜照片,从图9a中可以发现,原玉米淀粉的颗粒是多角型的,图9b是利用微波辐射法制备出的非晶颗粒态淀粉的扫描电镜照片。可以看出,样品仍然保持着完好的颗粒状态,且大小均匀,表面光滑,但是棱角结构已不明显。即样品最后的颗粒虽然和原玉米淀粉的样品有所不同,但仍然保持了较完好的颗粒形状。



a 原玉米淀粉样品      b 非晶化的玉米淀粉样品

图9 淀粉的扫描电镜图(×2 000)

## 4 小 结

通过用微波处理的方法,将偏光显微镜,X衍射

和扫描电子显微镜作为实验工具,分析了不同的分散剂,原淀粉与分散剂的不同比例及不同的处理温度对制备的非晶颗粒态淀粉的影响,发现当分散剂为水时,比使用乙醇和二甲基甲酰胺效果好。当淀粉和水分的质量比例控制到3:4,80℃处理时,淀粉可以由多晶颗粒态转变为非晶颗粒态淀粉,进一步从扫描电镜照片来看,处理样品仍然保持着完好的颗粒状态,且大小均匀。因此可以成为制备非晶颗粒态淀粉的参考方法。

### 参 考 文 献

- 1 张本山. 交联非糊化淀粉物态性质与机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1999. 1~6
- 2 Whistler R L, Bemiller J N, Paschall E F. Starch chemistry and technology(zed)[M]. New York and London: Academic Press Inc, 1984. 324~332
- 3 Stute R, Klingler R W, Boguslawski S. Effect of high pressure treatment on starches[J]. Starch, 1996, 48(11/12): 399~408
- 4 Tamaki S, Hisamatsu M, Teramishi K. Structural changes of maize starch granules by ball-mill treatment[J]. Starch, 1998, 50(8): 342~348
- 5 Veelaert S, Polling M, Wit D D. Structural and physico chemical changes of potato starch along periodate oxidation[J]. Starch, 1995, 46(7): 263~268
- 6 张宏梅, 陈玲, 李琳. 微波在淀粉改性中的应用[J]. 现代化工, 2001, 21(5): 60~62
- 7 张本山, 梁勇, 高大维, 等. 淀粉颗粒形貌与结构的研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(3): 47~50
- 8 梁勇, 张本山, 杨连生. 非晶颗粒态马铃薯淀粉结构特征[J]. 精细化工, 2003, 20(1): 47~49
- 9 Garcia V, Colonna R, Bouchet B. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents[J]. Starch, 1997, 49(5): 171~179
- 10 张本山, 刘培玲. 几种淀粉颗粒的形貌与结构特征[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(6): 68~73

## Non-crystallization of Corn Starch Granules by Microwave Treatment

Liu Peiling<sup>1</sup>, Zhang Benshan<sup>2</sup>, Liu Zuan<sup>3</sup>

1(College of Chemistry and Engineering in Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2(College of Light Industry and Food, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

3(Anning Starch Company, Wuming 530000, China)

**ABSTRACT** Corn starch were treated with different dispersant agents including water, alcohol and dimethyl formamide by microwave at different temperatures. The structure and appearance of the treated samples were observed by micropolariscope and scanning electron microscopy. Combining the X-diffraction spectrum, the change from crystal to non-crystal was confirmed. The results indicated that when water used as a dispersant agent, the proportion of starch and water at 3:4, the non-crystal granular corn starch can be obtained.

**Key words** corn starch, starch granule, non-crystallization, microwave treatment