

## 知识介绍

# 淀粉颗粒的结晶性及非晶化方法

赵永青, 何小维, 黄 强, 张本山

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 淀粉颗粒的结晶性质及其非晶化处理对淀粉的化学改性具有十分重要的理论和实际意义。从淀粉颗粒的结晶结构和非结晶结构出发, 介绍了淀粉颗粒的结晶性、X 射线衍射图样和非晶化处理方法。并对提高淀粉反应活性的非晶化方法及其存在的问题进行展望。

**关键词:** 淀粉; 结晶; 非晶化

**中图分类号:** O636.12

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2007)11-0067-03

## Crystallinity properties of starch granule and non-crystallization methods for it

ZHAO Yong-qing, HE Xiao-wei, HUANG Qiang, ZHANG Ben-shan

(College of Light Industry and South in China University of Technology, Guangzhou 510410, China)

**Abstract:** Crystallinity properties and non-crystallization processing of starch granule mean importance to starch modification. According to crystalline and amorphous structures of starch granule, the crystalline properties, X-ray diffraction patterns and non-crystallization processing methods of starch granule are introduced in this paper. And non-crystallization methods to improve starch's reacting ability are reviewed with some problems pointed out.

**Key words:** starch; crystallization; non-crystallization

淀粉是绿色植物由二氧化碳和水经光合作用的合成的天然植物多糖<sup>[1-3]</sup>, 淀粉颗粒包含结晶区和无定形区, 结晶区主要由支链淀粉分子以双螺旋结构形成, 结构较为致密, 不易被外力和化学试剂作用; 无定形区主要由链淀粉分子以松散的结构形成, 容易受外力和化学试剂作用。由于淀粉颗粒的结晶结构关系到淀粉的化学反应活性和取代基团的分布, 因此近年来对于淀粉的非晶化处理成为淀粉化学改性领域的研究热点。淀粉的非晶化可破坏淀粉的结晶结构, 使其易于其他试剂作用, 提高了淀粉的化学、物理和生物反应活性。对淀粉颗粒的结晶性质的研究, 涉及到淀粉颗粒及淀粉分子的组成与结构、淀粉颗粒的天然合成与机理、淀粉糊化过程和机理、淀粉的化学反应活性与反应机理、淀粉及变性淀粉产品的性质和应用<sup>[4-6]</sup>。

## 1 淀粉颗粒结晶区与无定形区

一般淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉 2 种成分组成的, 存在着结晶区和无定形区。直链淀粉分子和支链淀粉分子的侧链为直链, 趋向于平行排列,

相邻羟基间经氢键结合成放射状结晶性的“簇”形结构, 这些“簇”形结构构成了结晶区<sup>[7]</sup>。结晶性“簇”形结构间的区域分子排列没有平行规律性, 较为杂乱, 为无定形区。支链淀粉分子庞大, 穿越多个结晶区和无定形区。为淀粉颗粒结构起到骨架作用。淀粉颗粒中结晶区为颗粒体积的 25% ~ 50%, 其余为无定形区。结晶区和无定形区并没有明显的界线, 变化是渐进的<sup>[2-3]</sup>。

目前一般认为淀粉颗粒的结晶区不是在直链淀粉之内, 而是存在于支链淀粉之内, 主要是支链淀粉的外链。这主要是基于以下原因: 用温水处理淀粉颗粒, 把直链淀粉浸出后仍未丧失其结晶性; 几乎不含直链淀粉的蜡质品种淀粉, 与含 20% ~ 35% 直链淀粉的梗性品种淀粉的 X 射线衍射图样相同; 直链淀粉含量高的高直链玉米淀粉和皱皮豌豆淀粉的结晶度反而较小<sup>[5]</sup>。

## 2 淀粉的结晶类型与 X 射线衍射图样

淀粉颗粒包括结晶性结构和非结晶(无定形)性结构 2 个部分。因淀粉颗粒具有结晶结构即具有结

收稿日期: 2007-06-27

基金项目: 广东省部产学研合作项目(2006D90504011)

作者简介: 赵永青(1982-), 男, 硕士生; 张本山(1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事淀粉材料及污水处理方面的研究, 通讯联系人, zbs968@vip.sina.com。

晶性,所以其呈现出一定的 X 射线衍射图样,即结晶性结构呈尖峰衍射峰特征,而非晶性结构呈弥散衍射峰特征<sup>[8]</sup>。

淀粉的颗粒为多晶体系。P. Scherrer 早就证明了淀粉具有结晶性,但是没有引起广泛关注,1920 年 H. O. Katz 等<sup>[6-9]</sup>利用 X 射线衍射技术证实了 Scherrer 的实验结果。1941 年 J. R. Katz 在研究面包的变质问题时建立了现在仍在使用的淀粉结晶结构的一些概念,即天然的淀粉颗粒主要产生 2 种类型的各具特色的 X 射线衍射图样,即 A-型和 B-型,并发现某些淀粉颗粒的 X 射线衍射图样呈 C-型<sup>[6]</sup>。1977 年 A. D. Fench<sup>[10]</sup>在研究直链淀粉络合物的结晶性时发现了另一种典型的 X 射线衍射图样即 V-型。1984 年 N. Inouchi 发现某些遗传培育的淀粉显示出 A + V、B + V 和 C + V 类型<sup>[9]</sup>。研究认为淀粉颗粒结晶性的差异是由植物固有的生理条件和环境因素(温度、光照等)二者所决定的<sup>[2]</sup>。

一般的观点认为谷类淀粉产生 A-型 X 射线衍射图样,块茎类和高直链淀粉产生 B-型 X 射线衍射图样,豆类、块根类、一些水果和茎产生 C-型 X 射线衍射图样<sup>[2,6-7,11-13]</sup>。淀粉每一类型的 X 射线衍射图样都具有明显的特征:A-型分别在 0.58、0.52、0.38 nm 处有 3 个强峰;B-型在 1.58 ~ 1.60 nm 有 1 个强峰,大约在 0.59 nm 有 1 个较宽的中强峰,在 0.52 nm 有 1 个强峰,在 0.40、0.37 nm 有 1 个中等的重叠峰;除在 1.60 nm 处有 1 个中强峰外,C-型基本上与 A-型相同,而且 1.60 nm 峰的出现依赖于水分而存在,如果在干燥或部分干燥的样品中此峰也可能会消失;V-型分别在 1.20、0.68、0.44 nm 处出现了强峰。同样,这些类型的 X 射线衍射图样都具有一个相同的特征,即呈现出宽广而模糊的背景衍射线,这些衍射线可反映出淀粉颗粒具有非晶性<sup>[2,6,14]</sup>。

### 3 淀粉的非晶化研究

由于淀粉颗粒包括结晶结构和非晶结构(无定形结构)。在淀粉改性处理过程中,若其结晶结构被破坏,与其他试剂作用时会更加容易,其化学反应活性和物理反应活性明显增强,这是淀粉领域中一个新的研究热点。当淀粉的结晶破坏时,即非晶化后,其 X 射线衍射图样呈现弥散峰,结晶结构的尖峰消失,并且其在偏光显微镜下观察时,偏光十字消失。

1960 年 Zobel 等采用 X 射线衍射分析技术报道,淀粉的标准非晶样品是将淀粉颗粒在球磨机内研磨 24 h 后制备的样品<sup>[6,14]</sup>。

1995 年荷兰的 Veelaert 等报道了马铃薯淀粉颗粒用高碘酸氧化制备双醛淀粉过程中的非晶化现象<sup>[9-15]</sup>。用高碘酸氧化马铃薯淀粉制备双醛淀粉时,在偏光显微镜下观察不同氧化度的淀粉时,发现当氧化度大于 30% 时,淀粉颗粒内的有序排列被破坏;氧化度大于 40% 时,颗粒的偏光十字完全消失,结晶结构被破坏,只存在无定形结构,且颗粒表面变得粗糙,颗粒体积增大,但还保持颗粒形态<sup>[16]</sup>。

1996 年德国的 Stute 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<sup>[17]</sup>。超高压时淀粉非晶化的过程中,淀粉的湿度是一个很重要的影响因素。淀粉的最小湿度应控制到 50%,因为在压力最高达到 900 MPa 时,需要的湿度为 50%。超高压诱导非晶化仅仅使淀粉颗粒由非常轻微的膨胀,压力非晶化淀粉的膨胀程度要比加热非晶淀粉小的多。

1997 年法国的 V. Carcia 等报道了中等水分含量加热而使木薯淀粉颗粒非晶化的现象<sup>[18]</sup>。温度和湿度增加时,淀粉失去偏光十字的数目也会增加。这表明颗粒对水分有竞争的优势。而且偏光十字首先在颗粒的脐点处消失,这与颗粒中心区域的空洞结构有关系<sup>[6,14]</sup>。淀粉含有中等水分时(35% ~ 60% 的湿基质量),晶体结构的破坏发生在较大的温度范围内。

1998 年,日本的 S. Tamaki 等报道了他们采用球磨机对玉米淀粉进行长达 320 h 的研磨得到非晶化淀粉<sup>[11]</sup>。后来有人用球磨机对蜡质玉米和普通玉米淀粉进行研磨,发现在 20 h 之后结晶结构的尖峰完全消失,呈现完全的非晶弥散峰<sup>[11]</sup>。

1999 年张本山<sup>[4,15]</sup>专门针对非晶颗粒态淀粉作了详细的研究,发现了三氯氧磷与原淀粉与原淀粉高交联化学改性制备非晶化淀粉,并系统地研究了各种不同条件对淀粉非晶化作用的影响,提出了三氯氧磷高交联淀粉的二次交联浓碱中和制备工艺,发现了三氯氧磷高交联改性对淀粉颗粒的非晶化作用。梁勇<sup>[5]</sup>研究了三偏磷酸钠高交联玉米、木薯和马铃薯淀粉,使其非晶化,并对非晶颗粒态淀粉的结构特征及反应活作了深入研究,发现非晶化后的淀粉的生物和化学反应活性大大提高,从而证明了结晶结构破坏有利于淀粉改性反应的进行。

刘培玲<sup>[6,14]</sup>研究利用了其他交联剂制备非晶颗粒态淀粉,如甲醛、环氧氯丙烷、混合酸等。但高交联会使淀粉失去糊化性质,限制了其的应用范围。同样尝试了微波辐射、控制中等水分、醇及盐溶液保

护的方法,研究了非交联方法制备非晶颗粒态淀粉。

2007年王斌利用乙醇溶剂法和中等水分湿热处理法制备了不含交联化学键非晶颗粒态淀粉,仍然保持原淀粉可糊化特性的非晶颗粒态产品,将该领域的科学研究工作和进展向前推进了一步;成功地解决了其在干燥过程中出现的糊化、结块和成膜的问题,对非晶颗粒态理化性质与机理、吸附特性及羧甲基化改性等进行了系统的研究<sup>[19]</sup>。

虽然现在可以通过以上方法制备非晶化淀粉,但制备方法还存在一些问题。如球磨法只局限于实验条件下制备少量的非晶化淀粉,它需要长时间的对淀粉进行研磨,能量消耗大,制备困难且周期长;高碘酸氧化法需要较高的氧化度才可以实现非晶化,对设备条件要求高,氧化度不易控制,成本较高;中等水分湿热处理虽可以实验非晶化,但非晶化后淀粉颗粒破坏较大,条件控制困难;高交联法制备的非晶颗粒淀粉,由于交联化学键的存在,使淀粉失去了糊化性,限制了其应用;盐溶液保护法制备的非晶颗粒态淀粉,需洗脱除去淀粉颗粒表面盐分,但洗脱效果不理想;乙醇溶剂法是最理想的制备方法,淀粉颗粒没有发生任何化学反应,只是物理反应,乙醇易洗脱且可重复利用等优点,但其生产成本低,对设备安全要求高。

因此对淀粉的非晶化还需进一步的研究,重点是找出一种更理想的制备方法,实现非晶颗粒态淀粉的产业化。总之,淀粉的非晶化处理作为一种新型的变性方法,具有全新的发展空间和诱人的应用前景。

#### 4 结语

淀粉结晶性与非晶性对淀粉理化性质的影响很大,所反映的信息也较多。淀粉的组成结构、天然合成、糊化过程、化学反应活性以及变性淀粉的性质应用等都与淀粉的结晶结构密切相关。淀粉的非晶化处理作为一种新型的提高淀粉反应活性的方法,使淀粉的结晶结构破坏和淀粉颗粒内部呈无序排列,从而使淀粉易与化学试剂作用、反应速率加快、产品均一性提高和发现了一些新的性质。

然而淀粉的结晶区与无定形区在淀粉颗粒中的分布情况、结晶区与无定形区内的链结构是如何排

列、链分布对淀粉结晶类型影响、支链淀粉的分支对结晶性的影响和淀粉结晶度准确测定方法等问题还有待研究;淀粉的非晶化处理方法、非晶化淀粉的性质等还需进一步研究与探索。

#### 参考文献

- [1] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1992:161-166.
- [2] 何小维.碳水化合物功能材料[M].北京:中国轻工业出版社,2007:12-30.
- [3] 张燕萍.变性淀粉的制造与应用[M].北京:化学工业出版社,2001:70-71.
- [4] 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.
- [5] 梁勇.非晶颗粒态淀粉及其生物与化学反应活性研究[D].广州:华南理工大学,2002.
- [6] 刘培玲.非晶颗粒态淀粉的制备及机理研究[M].广州:华南理工大学,2006:11-56.
- [7] Tester R F, Karkalas J, Xin Qi. Starch-composition, fine structure and architecture[J]. *Journal of Cereal Science*, 2004(39): 151-165.
- [8] Gernat C, Tadosta S, Damaschun G. Supra-molecular structure of legume starches revealed by X-ray scattering[J]. *Starch*, 1990, 42(5): 175-178.
- [9] Samec M, Blinc M. Die Neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stdrke[M]. Steinkopf: Dresden and Ldipzihg, 1941: 477.
- [10] Leloup V M, Colonna P, Ring S G.  $\alpha$ -Amylose adsorption on starch crystallinities[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1981, 38: 127-134.
- [11] Tamaki S, Hisamatsu M, Teranishi K. Structural change of maize starch granules by baomill treatment[J]. *Starch*, 1998, 50(8): 342-348.
- [12] Muhrbeck P. On crystallinity in cereal and tuber starches[J]. *Starch*, 1991, 43(9): 347-348.
- [13] Allah M A, Foda Y H, Mahmoud R M. X-ray diffraction of starches isolated from yellow corn, sorghum, sordan and pearl millet[J]. *Starch*, 1987, 39(2): 40-42.
- [14] 刘培玲,张本山.非晶颗粒态淀粉[J].中国粮油学报,2006,21(2):18-22.
- [15] 张本山,张友全,曾新安,等.水分含量对玉米淀粉颗粒微晶结构影响的研究[J].郑州工程学院学报,2000,21(2):21-23.
- [16] Jane J, Craig S A S, Seib P A. Characterization of granular cold water soluble starch[J]. *Starch*, 1986(38): 258-263.
- [17] Stute R, Klingler R W, Boguslawski S. Effects of high pressures treatment on starches[J]. *Starch*, 1996, 48(11/12): 399-408.
- [18] Garcia V, Colonna R, Bouchet B. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate watercontents[J]. *Starch*, 1975, 27(1): 2-3.
- [19] 王斌.非晶颗粒态淀粉的制备及性质研究[D].广州:华南理工大学,2007. ■