

淀粉的结晶性与非晶性研究进展

梁 勇* 张本山 高大雄 杨连生

(华南理工大学轻化所 广州 510640)

摘 要 本文从淀粉结晶的类型、结晶度的测定、结晶的熔融及影响因素等方面着重介绍了淀粉结晶的研究和发展状况,与此同时,对淀粉的非晶性的研究现状、今后的发展进行了展望。

关键词 淀粉 结晶 非结晶

Progress of Research on the Crystallinity and Non-crystallinity of Starch

Liang Yong, Zhang Benshan, Gao Daxiong, Yang Liansheng

Abstract This paper mainly introduces the research and development of the crystallinity of starch, including the types of starch crystal, determination of the crystallinity, the melting of crystal and their influencing factors. In the mean time, the present status of the research on the noncrystallinity of starch, and its future development are also prospected.

Key words Starch, Crystallinity, Non-crystallinity

淀粉是一种天然高聚物,在淀粉颗粒的结构中包含结晶相与非结晶相两大部分组成。对淀粉颗粒结晶的研究,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、淀粉糊化过程和糊化机理、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。因此,淀粉微晶性质和理论的基础研究,一直是与对淀粉颗粒的分子结构研究、对淀粉糊化机理的研究并列的三大基础淀粉理论的前沿课题之一。下面以淀粉微晶的研究手段结合研究的具体内容,谈一谈淀粉结晶性与非晶性的研究进展。

大约在 80 年以前, P. Scherrer 就证明淀粉具有结晶性,但由于他的研究内容出版在一本教科书中,他的发现没有引起广泛的关注。1920 年, Herzog 等用 X 射线衍射证实了 Scherrer 的实验结果^[1]。Katz 在研究面包的变质问题时,建立了目前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两种类型的各具特色的 X 射线粉末衍射图^[2],一类是谷类如玉米、小麦、稻米淀粉为特征的 A 型模式; B 型模式,另一类则是以块茎、果实和茎淀粉如马铃薯、西米和香蕉淀粉为特征的;还有一种 C 型模式,如某些根和种子淀粉属于 C 型。如图 1 所示。

每一类型的淀粉都有其明显的特征, A 型分别在 0.58nm、0.52nm 和 0.38nm 处有三个强峰; B 型在 1.58~1.60nm 有一个强峰,大约在 0.59nm 有一个较宽的中强峰,在 0.52nm 有一个强峰,

梁 勇 男, 37 岁, 讲师, 博士生, 从事淀粉结晶性研究。 E-mail: liangy@scnu.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(29976016)

2001-01-15 收稿, 2001-05-21 修回

在 0.4nm 和 0.37nm 有一个中等的重叠峰；除在 1.60nm 有一个中强峰外，C 型基本上与 A 型相同，而且，1.60nm 峰的出现依赖于水分的存在，如果是在干燥或部分干燥的样品中，此峰也可能消失。研究发现，C 型具有非常独特的结构，而不是 A 型与 B 型的混合体，根据是 C 型可以在某些特殊或预定的条件下，由 A 型或 B 型转化而来，进一步来说，还有足够的转化自由度。这些类型的另一个特征是具有宽而模糊的背景散射线，这些散射线反映了淀粉颗粒的非晶性质。图 1 的最下一条线是直链淀粉形成络合物的典型图形即水合 V 型，在 1.2nm、0.68nm 和 0.44nm 出现峰，其中 0.44nm 的出现说明 V 型络合物的形成。络合剂包括脂肪醇、脂肪酸以及某些表面活性剂（乳化剂）和碘，后者是形成蓝色的络合物。水合 V 型在 1.13nm、0.65nm 和 0.43nm 出峰空间减少了很多^[2]，其它有机物如二甲亚砜、链烃和支链醇也可以与直链淀粉络合，不过与上述 V 型的结构稍有不同。有些淀粉显示出 A+V、B+V 和 C+V 类型，如图 2 所示。这些类型的淀粉不是一般淀粉的类型而是从某些遗传培育的淀粉中得到的，所有这些淀粉，直链淀粉的含量都超过 30% 或更多。研究还发现，只有遗传培育淀粉、高直链淀粉才有商业用途^[4]。

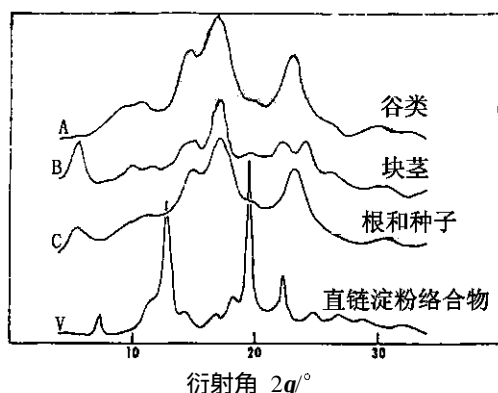


图 1 淀粉的 X 射线衍射类型图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of starch

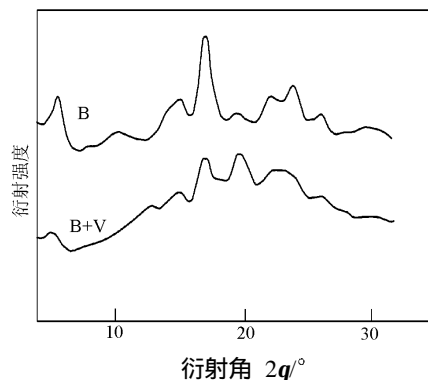


图 2 混合类型淀粉的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of starch mixed types

把 V 型结构引入淀粉颗粒的另一个途径是通过热/湿处理。从前，对谷类淀粉处理时，人们很少考虑到这种方法，部分因为不像马铃薯淀粉，谷类淀粉的转化阻力较大，然而，从 X 射线衍射可以看出，对玉米、小麦和米淀粉进行处理，可以产生 V 型结构^[5]，对这些淀粉来说，颗粒内部存在的脂肪酸和类脂能够同直链淀粉部分络合。其它附加的影响是，在加工处理淀粉时对形成 V 型淀粉有利的成分被带入淀粉颗粒中。最佳处理的条件为：湿度 18%~45%、温度 90~130℃、保持时间 1~16h。一般来说，被处理的淀粉具有较高的糊化温度，热水中的分散度有所改进，颗粒的溶胀度较低，糊剪切度较小。

Gernat 等^[6]用 X 射线衍射研究了不同含量直链淀粉的谷类和豆类淀粉，发现高直链淀粉含有 74.6%~84.6% B 型和 15.4%~22.6% V 型。高直链淀粉的结晶度在 0.154~0.17 之间。

玉米淀粉熔融过程中直链淀粉与类酯形成不同类型的络合物，Lebail 等^[7]发现，水份和温度对结晶类型有决定性作用，在高水份含量情况下，络合物形成 V 型结构，中等水份则形成 A+V 型（对高直链淀粉形式 B+V）。

Tufvesson 等^[8]研究了直链淀粉-棕榈酸甘油酯的结晶结构,发现随温度和预处理时间不同形成 I、II 两种不同类型,其中 II 可以形成 V 型,而 I 没有,且 I 比 II 形成更多结晶,通过加热可以完成从 I 型到 II 型的转变。

以丙三醇、水、淀粉三者依一定比例混合形成热塑性淀粉,研究其结晶及重结晶性质也是淀粉结晶研究的一个热点。

丙三醇马铃薯淀粉形成的 B 型热塑性淀粉,淀粉的结晶受马铃薯的结构及加工过程影响,Hulleman 等^[9]研究发现,马铃薯的直链及支链淀粉的含量以及成模加工过程中的水份及温度对结晶量的大小都产生一定的影响,最终形成的丙三醇热塑性马铃薯淀粉的结晶总量应考虑剩余支链淀粉的结晶量及支链淀粉与直链淀粉的重结晶量,后者主要依靠加工条件,且支链淀粉与直链淀粉的重结晶主要发生在高温条件下。

热塑性淀粉在储存过程中的老化问题也是受到关注的问题之一,Forssell 等^[10]研究了弹性热塑性大麦、燕麦淀粉的老化问题,他们将丙三醇热塑性淀粉在 20℃、浓度 50%,储存 8 个月,发现初始结晶度依淀粉的结构不同而不同,但最终两种淀粉的结晶度和吸热熔融转变是相同的,机理是缓慢的支链结晶形成。

丙三醇浓度为 14%、20%、29%、39%,水份含量为 1~28%,将大麦、丙三醇和水混合挤压,Forssell 等^[11]研究了热塑性大麦相和玻璃态转变行为,如果低于 20%水份,支链淀粉在一周储藏期内不会结晶,这是由于丙三醇与淀粉的相互作用阻止了支链淀粉结晶的形成。

将淀粉配制成 60%、70%、80% 浓度的淀粉乳,以不同的温度储藏一定时间,Jouppila 等^[12]研究了无定形玉米淀粉影响结晶和结晶动力学因素,结果发现,淀粉形成相同的结晶形式,而不依赖于淀粉所含水份和储藏温度,该结论对预测淀粉储藏的稳定性有一定的作用。

另外,Gerard 等^[13]研究了 A、B 型遗传变性玉米淀粉支链密度和结晶结构的关系,他们将 A、B 型遗传变性玉米淀粉用 α 、 β 酶连续水解,分离得到酶解淀粉和酶解支链淀粉,A 型酶解淀粉比 B 型酶解淀粉大且含有更多的短链,A 型酶解支链淀粉更大且比 B 型支链酶解淀粉分枝点距离更短,原因是 A 型遗传变性淀粉具有致密的结晶结构,而 B 型遗传变性淀粉结构比较松散。

在无机酸的作用下,淀粉颗粒结晶的变化情况也是淀粉结晶研究的一个热点,Komiya 等^[14]在这方面做了很多工作,使马铃薯在 0.5mol/L H_2SO_4 /30% 乙醇水溶液中 45℃ 下水解 14d,结果发现,相对结晶度随着水解时间的增加而呈线性增加。

X 射线衍射除能提供有关淀粉颗粒中微晶的晶体结构方面的信息以外,还能提供晶相及非晶相的相对的量信息,如果考查典型的衍射图形,可见表示晶体的峰迹和表示非晶或凝胶相的背景线。对峰迹和背景线的 X 射线散射强度分别积分可以得到一些可称为“X 射线结晶度”数值^[15]。另一种方法是所得衍射图形与“最高度结晶”或“最高度无定形”样品所得图形相比较^[16]。1960 年 Zobel 等采用了这种 X 射线衍射分析技术,不过这种计算方法必需依赖于相对结晶度的测定。按照 Stering 的实验方法,淀粉的标准非晶是将淀粉颗粒在球磨机内研磨 24h 后制备的样品。此时的淀粉样品 X 射线衍射曲线呈弥散状态,因此,被认为是标准的非晶结构。绝对结晶度的数值,则是在相对结晶度的指数的基础上,通过标准结晶样品的结晶度确定的。

总之, 无论测定淀粉绝对结晶度和相对结晶度都必须依赖于结晶和非晶标准, 因为淀粉颗粒中的微晶非常细小 (10~15nm), 其结晶结构的复杂性, 要获得这两个标准无疑是很困难的, 所以对结晶度的估计还不能精确进行。

淀粉结晶还有另一个方面就是熔融。淀粉应用的第一步就是通过糊化, 熔融淀粉的结晶结构被破坏。当非结晶的糊被冷却或老化时, 淀粉分子渐渐结合成结晶, 其结晶可以用 X 射线衍射表示出来。通过物理的而不是化学的交联形成的淀粉结晶结合成糊的网状结构, 如图 3 所示。图中窄线部分表示淀粉的结晶区。网状结构的强度取决于分子结合的程度和进行结晶的分子成分。例如, 加热到 55~95℃时, 在非晶区有结晶支淀粉生成。淀粉的糊化和老化过程还可以用热分析仪 (DSC) 加以描述, 这已经成为实验室常用的一种检测技术。例如, 热扫描即通过设定的加热温度变化, 可以显示淀粉的一级吸热曲线, 这些对淀粉结晶熔融是相当典型的^[17~20]。图 4 表示过量水的淀粉悬浊液的热扫描曲线。

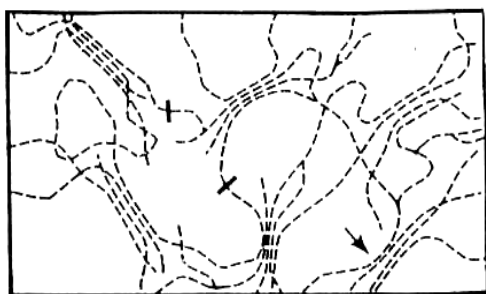


图 3 淀粉结晶的网状 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of network of starch crystallization

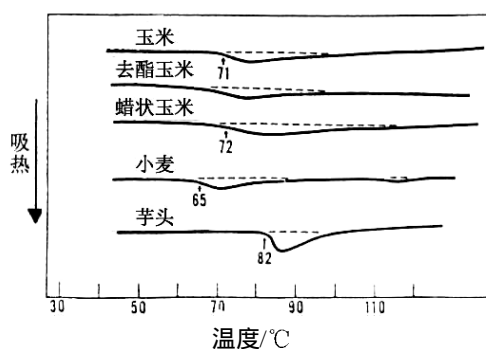


图 4 A 型淀粉的 DSC 图,

Fig.4 DSC of A-type starch

例如, A 型淀粉, 玉米的干燥理论熔融温度大约是 160℃, 而在非晶区由于受稀释水份影响, 熔融温度是 71℃。淀粉熔融的概念被 Zobel 等在关于热塑剂对聚合物熔融影响中使用。A 型小麦淀粉右边的小峰是由于脂肪酸络合物的形成的结果。

由于结晶的程度不同, 形成的峰也各不相同。通过热扫描还显示, 重结晶和熔融在有限水和非平衡的熔融状态下同时发生, 而早期的 X 射线衍射在 A 型和 B 型熔融过程中没有显示重结晶^[21]。关于淀粉颗粒中微晶熔融性质的研究与报道很多, Lelievregf 于 1973 年就提出了淀粉糊化过程的微晶熔融理论^[22], 指出淀粉的糊化过程是一个一级相变过程, 淀粉与水份之比和熔融温度之间存在着一定的依赖关系。Donovan 等还报道了在无溶剂存在时淀粉晶体的理论熔点^[23]。

张本山采用广角 X 射线衍射技术和差热扫描热分析技术研究了玉米淀粉、玉米糊化淀粉微晶的组成、性质及其变化规律, 研究表明: 淀粉颗粒内存在着两种组成成分不同的结晶结构, 在 X 射线衍射曲线上对应着不同的衍射峰即链晶峰和水晶峰。对玉米预糊化淀粉结晶性质的研究表明, 预糊化淀粉并非是无定形结构, 而是含有大量的亚微晶结构。

淀粉结晶因其衍射特征的不同被分为亚微晶和微晶, 淀粉的 X 射线衍射图也相应地被划分为亚微晶区、微晶区和无定形区。用未知样品的 X 射线衍射直接计算淀粉绝对结晶度的方法的

研究表明,在准确划分亚微晶区、微晶区和无定形区的基础上,可以只利用一条 X 射线衍射曲线直接计算淀粉的绝对结晶度^[24~28]。

随着对淀粉结晶研究的深入,人们发现淀粉颗粒在某些条件下具有非晶化现象。Garcia 早期曾对淀粉非晶性进行研究,其目的是为了获得用于淀粉相对结晶度指数测定的非晶标准,具体方法是在球磨机内将淀粉颗粒研磨 24h 以上,从而用机械外力来破坏淀粉颗粒原有的结晶结构。

近几年来随着相关科学与理论的不断发展与完善,对淀粉的非晶化现象的研究不断增加,逐渐成为了淀粉科学基础研究领域中的一个新的研究热点。1994 年 Veelaert 等^[29]报道在高碘酸氧化马铃薯淀粉制备双醛淀粉时发现马铃薯淀粉颗粒偏光十字逐渐消失的非晶化现象。1996 年 Stute 等^[30]发现在高静压力处理分散于水中的玉米、稻米和豆类淀粉时淀粉颗粒偏光十字消失的非晶化现象。1997 年 Garcia 等^[31]报道了在中等水分含量时加热木薯淀粉所引起的淀粉颗粒的非晶化和偏光十字消失的现象。1998 年 Tamaki 等^[32]采用球磨机对玉米淀粉颗粒进行长达 320h 研磨后,淀粉颗粒在机械外力作用下逐渐发生非晶化现象。可见淀粉颗粒的非晶化现象,或者说如何获得一种完全非晶化的淀粉颗粒,已经成为当前淀粉基础研究领域中的一个前沿课题。张本山首次关注到这一研究热点,利用三氯氧磷与淀粉进行高交联反应,发现了三氯氧磷高交联改性对淀粉颗粒的非晶化作用,并系统地研究了常温水分散体系、沸水分散体系、不同温度水分散体系、常温强碱分散体系、高交联反应取代度和强碱与高交联协同作用对淀粉非晶化作用的影响,提出了高交联非糊化淀粉的非晶颗粒态的理论观点^[33~35]:高交联淀粉可以以两种不同颗粒态存在,即多晶颗粒态和非晶颗粒态,高交联淀粉的非晶颗粒态具有三个主要特征,颗粒性、非晶性和非糊化性,非晶颗粒态是介于淀粉多晶颗粒态和淀粉糊化之间的一种过渡状态,它具有非晶性,但不具有糊化性,具有颗粒性但不具有结晶性。上述理论观点的提出,为进一步研究和开拓淀粉非晶性的研究奠定了初步的理论基础。

淀粉的非晶化研究仍有很多研究工作有待于下一步深入开展,主要是:

- (1) 在各种条件下淀粉非晶化的制备工艺;
- (2) 对非晶淀粉颗粒的生物及化学反应活性的系统研究;
- (3) 将淀粉的功能性与非晶化结合起来,制备功能化的非晶淀粉颗粒,并对其功能性质和反应活性进行研究。

综上所述,淀粉的结晶性与非晶性与淀粉的结构和性质密切相关,所以淀粉的结晶性特别是非晶性的研究是淀粉研究的一个全新的研究领域,有待于进一步深入开展。

参考文献

- [1] Herzog H O, Jancke W. A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. Ed. Walton R P. Reinhold, New York:1928:68.
- [2] Samec M, Blinc M. Die Neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stdrke. Steinkopf, Dresden and Ldipzihg, 1941:477.
- [3] Fench A D, Murphy V G. Cereal Foods World, 1977, 22:61.
- [4] Inouchi N, Glover D V, Sugimoto Y et al. Starch, 1984, 36:8.
- [5] Dudacek W E, Kochan D A, Zobel H F. USP:4,491,483:1985.
- [6] Christine Gernat, Berlin, Sylvia Radosta, Teltow-Seehof. Starch, 1993, 45(9):309~314.
- [7] Lebail P, Bizot H, Ollivon M et al. Biopolymers, 1999 50(7) : 99~110.
- [8] Tufvesson F, Eliasson A C. Carbohydrate Polymers, 2000,43 (12): 359~365.
- [9] Hulleman S, Kalisvaart M, Janssen F et al. Carbohydrate Polymers, 2000,39(8): 351~360.

- [10] Forssell P, Hulleman S, Myllarinen P et al. Carbohydrate Polymers, 1999, 39(3):43~51.
- [11] Forssell P, Mikkila J, Moates G et al. Carbohydrate Polymers, 1997, 34(12):275~282.
- [12] Jouppila K, Kansikas J, Roos Y. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(7):143~149.
- [13] Gerard C, Planchot V, Colonna P. Carbohydrate Research, 2000, 326(6):130~144 .
- [14] Komiya T, Yamada T, Nara S. Starch, 1987,39(9):308~311.
- [15] Nara S, Mori A, Komiya T. Starch ,1978,30:111~114.
- [16] Ahmed M, Lilievre J. Starch, 1978,30:78.
- [17] Eberstein K, Hopcke R, Konieczny G et al, Starch, 1980,32:397.
- [18] Biliaderis C, Maurice T, Vose J. J. Food Sci., 1980, 45:1669.
- [19] Biliaderis C, Page C, Maurice T et al. J.Agric. Food Chem., 1986, 34:6.
- [20] Zobel H, Senti F, Brown D. Program 50th Annual Meeting of American Association of Cereal Chemists, 1965:77.
- [21] Zobel H F, Young S, Rocca L A. Cereal Foods World, 1986, 31: 58.
- [22] Lelievre J. J.Appl. Polymer Sci., 1973, 18:293.
- [23] Donovan W, Mapes C J. Starch Multiple phase transitions of starches and Nageli amyloextrins 1980, 32(6):190~193.
- [24] 张本山, 张友全, 杨连生 等. 食品科学, 2001,22(2):11~14.
- [25] 张本山, 张友全, 杨连生 等. 华南理工大学学报(自然科学版),2001:29(6):27~30.
- [26] 张本山, 张友全, 曾新安 等. 郑州工程学院学报, 2001, 21(4):23~26.
- [27] 张本山, 张友全, 曾新安 等. 郑州工程学院学报, 2001, 21(2):21~23.
- [28] 张本山, 张友全, 杨连生 等. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001:29(5):55~58.
- [29] Veelaert S, Polling M, Wit D D. Starth, 1995,46(7):263~268.
- [30] Stute R, Klingler R W,Boguslawski S. Starch. 1996,48(11/12):399~408.
- [31] Garcia V, Colonna R, Bouchet B. Starch.1997,49(5):171~179.
- [32] Tamaki S,Hisamatsu M,Teranishi K. Starch. 1998,50(8):342~348.
- [33] 张本山, 高大维, 林勤保 等. 中国粮油学报, 1999, 1:19~22.
- [34] 张本山, 高大维, 林勤保 等. 食品科技, 1999, 1:13~15.
- [35] 张本山, 徐立宏, 高大维. 无锡轻工大学学报, 2001,20(3):233~237.