

微细化马铃薯淀粉颗粒的表观形态及分子链变化的研究

胡 飞 陈 玲

(华南理工大学食品与生物工程学院 广州 510640)

摘 要 采用扫描电镜、凝胶色谱及化学分析技术等测试手段,探讨了马铃薯淀粉颗粒在用机械球磨微细粉碎过程中的粉碎模型及分子链变化的规律。结果表明,马铃薯淀粉的粉碎模型是体积粉碎模型和表面粉碎模型的叠加,但以体积粉碎模型为主。随着球磨时间的延长,机械力化学效应使淀粉中大分子数量不断减少,小分子数量不断增加,同时链淀粉含量不断增加。

关键词 马铃薯淀粉 微细化 分子链 机械力化学效应

The Study on the Change of Micrograph and Molecular Chain of Micronized Potato Starch Particle

Hu Fei, Chen Ling

(College of Food and Biology Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Potato starch was mechanically ground by ball milling. The pulverization model and variation rules of molecular chain of starch in the process of ball milling were studied by SEM, GPC and chemical analysis technology, respectively. The results showed that the pulverized model of potato starch was a mixture of surface pulverized model and volume pulverized model, but mainly showed by the latter. The amount of large molecule decreased, small molecule increased with the lengthening of milled-time, amylase content also increased under mechanochemical effect.

Key words Potato starch, Micronization, Molecular chain, mechanochemical effect

用机械方式破碎淀粉可导致淀粉颗粒结构发生改变,而变得易于酶解,这一现象在 1879 年首先被 Brown 和 Heron 发现^[1]。此后,在淀粉的各种应用中,淀粉颗粒大小的性质越来越受重视,微粉碎和超微粉碎也成为近四、五十年来新兴的粉体工业项目。淀粉在机械力技术作用下,随着大小,形貌和均匀度的改变,淀粉的颗粒结构也发生变化,从而导致理化性质等相应发生变化,这种因机械作用而导致的现象称之为机械力化学效应^[2]。

Rosin-Rammler 等学者认为,在机械力的作用下,材料颗粒的破坏过程不是由连续单一的一种破坏形式所构成,而是两种以上不同破坏形式的组合。由此导致粉碎产物的粒度分布具有二成分性(严格地说是多成分性)。所谓二成分性是指整个粒度分布包含粗粒和微粒两部分的分布。Hutting 等^[2]提出粉碎的三种破坏模型:体积粉碎模型、表面粉碎模型和均一粉碎模型。

本文采用机械球磨方法处理马铃薯淀粉颗粒,选择适当的球磨条件,使淀粉颗粒成功微细

胡 飞 男, 30 岁, 博士, 讲师, 主要从事碳水化合物化学与技术研究。E-mail: g95216@21cn.com

国防科技预研基金资助项目(97J12.1.1.JW1602)

2001-12-10 收稿, 2002-08-01 修回

化, 通过控制不同的球磨时间制得粒度大小分布不同的马铃薯淀粉微细化样品, 并对样品进行显微结构的分析, 探讨马铃薯淀粉颗粒的粉碎模型, 并讨论伴随着粉碎的进行, 淀粉颗粒分子链的变化特征, 为利用粉体机械力化学效应使淀粉改性提供理论依据^[3]。

1 能性实验仪器和方法

1.1 实验材料和仪器

马铃薯淀粉(荷兰), 微细化马铃薯淀粉(自制); XL30 FEG 扫描电子显微镜(荷兰 Philips 公司); 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司); 经典碘量滴定法全套试剂组。

1.2 实验方法

1.2.1 显微结构 采用高分辨率扫描电子显微镜, 观察马铃薯淀粉微细化前后的形貌变化。

1.2.2 分子量分布 采用凝胶渗透色谱, 称取适量的马铃薯淀粉及球磨时间为 10h、25h、50h、100h、200h 微细化产物样品, 用分析纯的 DMSO 溶解, 其中球磨时间为 100h 和 200h 用纯水溶解, 取上层清液, 然后用 G3 玻璃烧结砂芯漏斗过滤。色谱仪使用 Ultrahydrogel 柱、PEG+PEO 标样、纯水流动相、2410 示差折光检测器、运行时间 60min, 待色谱仪运转稳定后, 注射入 100 μ L 滤过液, 在上述操作条件下进行测定。测定颗粒微细化前后分子链变化情况^[4]。

1.2.3 链淀粉含量 采用经 Schoch 修改过的 Bates 等的经典碘量法(电位滴定法)测定马铃薯淀粉及其微细化产物的链淀粉含量, 以此研究微细化前后淀粉样品链淀粉含量的变化规律^[5]。

2 结果及讨论

2.1 马铃薯淀粉的球磨粉碎模型

图 1~图 4 是单个颗粒在球磨不同阶段的形貌, 以此观察马铃薯淀粉颗粒在粉碎过程中形貌变化。



图 1 马铃薯淀粉颗粒形貌(1000 倍)

Fig.1 SEM-micrograph of native potato starch

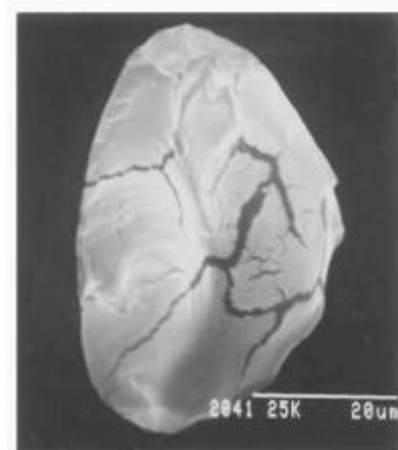


图 2 球磨 5h 样品颗粒形貌(2000 倍)

Fig.2 SEM-micrograph of 5h milled potato starch

从 Hutting 等提出的粉碎模型来看, 马铃薯淀粉的破碎无疑是体积粉碎模型和表面粉碎模型的叠加。马铃薯原淀粉颗粒呈椭圆形, 颗粒表面相对平滑, 仅具有细微的裂纹, 可能是测试

仪器电子束冲击所致。球磨初期, 机械力破坏的主要是马铃薯淀粉颗粒的表面, 表面由细微的裂痕、轻微破损演变为裂痕增大和边角的剥落, 进而蔓延到整个颗粒表面, 但并未涉及到颗粒的内部, 颗粒的主体基本保持其完整性。这一阶段符合表面粉碎模型的典型特征。球磨中期, 机械力施加的作用在继续对表面进行深度的破坏之外, 颗粒整体也表现出碎裂的迹象, 此时的粉碎被认为是体积粉碎和表面粉碎的混合。随着时间的进一步延长, 几乎全部马铃薯淀粉颗粒彻底消失了其完整性和原始形状, 单一的颗粒破碎成众多的小颗粒, 此后的阶段以体积粉碎为主。可见, 在整个粉碎过程中, 马铃薯淀粉在持续机械力的作用下是体积粉碎和表面粉碎的交替混合模型, 但以体积粉碎为主。

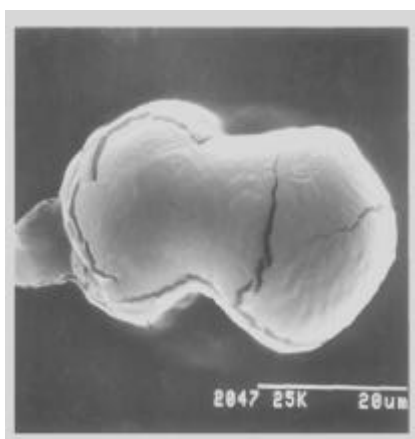


图 3 球磨 10h 样品颗粒形貌(2000 倍)

Fig.3 SEM-micrograph of 10h milled potato starch

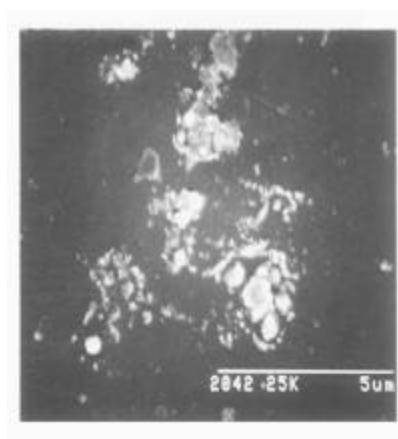


图 4 球磨 50h 样品颗粒形貌(10000 倍)

Fig.4 SEM-micrograph of 50h milled potato starch

2.2 微细化马铃薯淀粉的分子量分布

不同球磨时间的微细化马铃薯淀粉的分子量分布如图 5 所示。

从图 5 可以看到, 马铃薯原淀粉存在两个峰, 分别为大分子量峰(保留时间 RT 为 18.53min)和较小分子量峰(RT 为 31.11min)。经球磨处理后, 随着球磨时间的延长, 马铃薯淀粉的两个色谱峰都逐渐向 RT 大的方向偏移, 球磨至 200h 的样品, 大分子量峰的 RT 值为 22.37min, 较小分子量峰的 RT 值为 34.52min, 并且在 RT 为 28.58min 处还新生成了一个峰, 说明在球磨的渐进过程中, 马铃薯淀粉中大分子数量逐渐减少, 而小分子数量逐渐增多。

马铃薯淀粉是由链淀粉和支淀粉组成, 链淀粉的分子量比支淀粉小, 支淀粉聚合度平均在 100 万以上, 是天然高分子中最大的。支淀粉是立体高分子, 侧链长度约 20~25 个脱水葡萄糖单位, 支淀粉分子中侧链的分布并不均匀, 有的相隔一到几个葡萄糖单位, 有的相隔 40 个葡萄糖单位以上。在球磨过程中机械力的作用下, 淀粉分子中部分侧链会被切断, 不同的球磨时间会引起庞大分子不同程度的降解, 因此, 马铃薯淀粉在球磨过程中, 大分子的比例减小, 小分子数量增加。

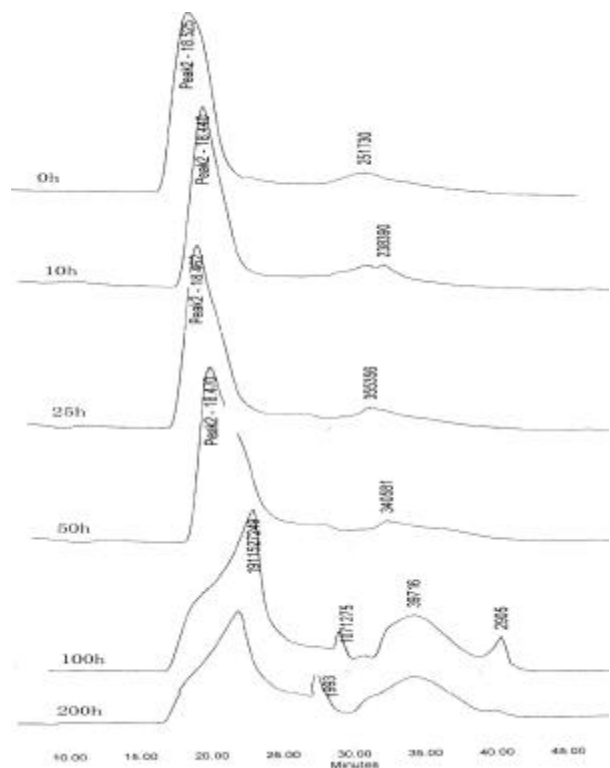


图 5 微细化马铃薯淀粉的分子量分布图

Fig.5 Molecular-weight distribution chromatogram of micronized potato starch

2.3 微细化马铃薯淀粉中链淀粉含量的变化

以玉米淀粉为对比，微细化马铃薯淀粉的链淀粉含量如表 1 所示。

表 1 微细化马铃薯淀粉链淀粉含量

Tab.1 Amylose content of micronized potato starch

项目	球磨时间/h								
	玉米粉	0	5	10	25	50	75	100	200
碘亲和力/%	26.9	15.8	16.6	16.9	17.3	17.1	17.9	18.3	24.8
直链淀粉含量/%	26	17.3	18.1	18.5	18.9	19.6	19.7	20.8	27.2

表 1 的数据表明，经过球磨处理后的马铃薯淀粉的链淀粉含量上升。淀粉是由链淀粉和支淀粉组成的，前者是脱水葡萄糖单位经 α -1,4 糖甙键连接，后者支叉位置是 α -1,6 糖甙键连接，在球磨过程中，机械力作用使得数量众多的通过 α -1,6 糖甙键连接主链的支淀粉侧链断裂，支淀粉比例相应减少，链淀粉含量增加。

3 结论

本文采用高分辨率电子扫描显微、凝胶色谱和化学分析等方法考察了马铃薯淀粉颗粒在机械粉磨微细化过程中表观形态及分子链的变化，探讨了机械力化学效应对淀粉分子结构的影响规律。结果表明：

- (1) 马铃薯淀粉颗粒的粉碎首先从表面和四周边缘开始，随后出现表面凹陷和形状的拉伸，

最后被粉碎成无数个不规则的片状小颗粒。随着球磨时间的延长,颗粒内部和表面能量的集聚,又生成粒径稍大的圆球状颗粒,证明,粉碎过程中存在着动态平衡;也表明,马铃薯淀粉的粉碎模型是体积粉碎模型和表面粉碎模型的叠加,但以体积粉碎模型为主。

(2) 随着球磨时间的延长及马铃薯淀粉微细化程度的提高,凝胶色谱峰的保留时间不断增大,尤其球磨 100h 和 200h 的样品,在较大保留时间区域有新的峰出现,说明马铃薯淀粉中大分子数量不断减少,小分子数量不断增加;同时与碘的结合能力也不断增强,链淀粉含量不断增加。表明在球磨过程中,马铃薯淀粉的分子链也发生变化,部分长链和支叉链发生断裂。

参考文献

- [1] Jane J. Cereal Chem., 1992,(3): 280~283.
- [2] 盖国胜 主编. 超细粉碎分级技术. 北京:轻工业出版社,2000.
- [3] 胡 飞, 陈 玲, 李 琳 等. 化学工程,2001,(4): 22~24.
- [4] H H 威拉德 著. 李树田 译. 仪器分析法. 北京:机械工业出版社,1982.
- [5] 马红彦. 华南理工大学硕士学位论文.广州,1996.
- [6] 陈 玲, 叶建东, 温其标. 粮食与饲料工业,1999,(12): 41~43.
- [7] 盖国胜. 粉体工业,1997,(6): 13~19.
- [8] Tamaki S. Starch, 1988, (50): 342~348.
- [9] 二国二郎 主编.(王薇青 等译). 淀粉科学手册. 北京:轻工业出版社,1990.