

# 淀粉在 DMSO / 水溶剂体系中的形态结构及相变研究

王春艳, 蒋天宇, 刘宏生

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 通过热台偏光显微镜、差示扫描热量仪 (DSC)、布拉班德粘度仪、扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD), 系统研究了不同比例的二甲基亚砜 (DMSO) / 水混合液体系 (质量比: 0/100, 50/50, 80/20, 100/0) 对蜡质玉米淀粉的形态、结晶结构及相变变化 (溶解和糊化) 的影响。结果表明: 随着 DMSO 浓度的增加, 淀粉的颗粒形态和结晶结构破坏程度逐渐增大, 经纯 DMSO 溶液处理后的淀粉, 其颗粒呈不规则块状形态及无序结构, 无偏光十字存在, 可直接溶解在水溶液中。同时淀粉的糊化温度呈现先升高后降低的趋势: 当混合液体系中 DMSO/水的比例为 50/50 时, 淀粉糊化温度最高 (温度区间为 76.44 °C~91.37 °C); 吸热峰强度逐渐减弱, 焓值  $\Delta H$  逐渐减小, 在纯 DMSO 溶液中, 无明显相变峰出现。淀粉糊在 DMSO 混合溶液中的峰值粘度均高于水中的峰值粘度, DMSO/水比例为 80/20 时达到最大值。

**关键词:** 蜡质玉米淀粉; DMSO; 颗粒形态; 糊化; 粘度

文章编号: 1673-9078(2016)6-98-103

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.016

## Morphology and Phase Transition of Corn Starch in a DMSO/Water Solvent System

WANG Chun-yan, JIANG Tian-yu, LIU Hong-sheng

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

**Abstract:** The effect of dimethyl sulfoxide (DMSO)/water mixtures at various ratios (weight ratio: 0/100, 50/50, 80/20, and 100/0) on the morphology and phase-transition (dissolution and gelatinization) of waxy corn starch was systematically studied using a polarized microscope with a hot stage, a differential scanning calorimeter (DSC), a Brabender Viscograph, a scanning electron microscope (SEM), and an X-ray diffractometer (XRD). As DMSO concentration increased, the extent of damage in morphology and crystalline structure of starch granules also increased. After treatment with pure DMSO, the granules showed an irregular shape and a disordered structure with an absence of polarization cross, and they could be dissolved in water. Moreover, gelatinization temperatures showed a downward trend after the initial increase. When the ratio of DMSO/water was 50/50, the highest gelatinization temperature was obtained (range: 76.44 °C~91.37 °C); then, the endothermic peak intensity and the enthalpy  $\Delta H$  value gradually decreased. In pure DMSO, no apparent phase transition peak occurred. The peak viscosity of starch pastes in DMSO was higher than that in water, and the maximum viscosity was reached when the ratio of DMSO/water was 80:20.

**Key words:** waxy corn starch; dimethyl sulfoxide; morphology; gelatinization; viscosity

淀粉是自然界中最丰富的生物聚合物之一, 以半晶状的颗粒形式存在于植物组织如叶、茎、种子、根茎和块茎, 及某些藻类和细菌中。淀粉通常是由两类淀粉组成: 线型或轻度分支的直链淀粉 (链淀粉) 和高度分支的支链淀粉<sup>[1]</sup>, 淀粉中直链淀粉/支链淀粉的比例因植物来源不同而有所差异。由于淀粉安全无毒、来源广泛、价格低廉, 已广泛应用于造纸、纺织、食

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (31571789); 广东省科技计划项目 (B090600054, B010404002)

作者简介: 王春艳 (1992-), 女, 硕士, 主要从事淀粉科学研究

通讯作者: 刘宏生 (1977-), 男, 副教授, 硕导, 主要从事天然高分子改性研究和加工的研究

品、建筑等行业<sup>[2]</sup>, 但原淀粉具有不溶于冷水, 熔融流动性差, 耐水性差等缺点, 通常需要在适当的溶剂体系中进行物理或化学改性, 以提高其使用及加工性能。系统研究淀粉在溶剂体系中的结构演变及性质变化, 对新型淀粉反应体系的设计和开发具有重要的科学理论和应用价值。

二甲基亚砜 (DMSO), 分子式为  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , 由于具有一个亲水的亚硫酰基和两个疏水的甲基, 它既可溶于水溶液也可溶于有机溶剂, 是疏水化合物的高效溶剂及氢键结构的破坏剂<sup>[3]</sup>, 在淀粉纳米颗粒的制备<sup>[4]</sup>及淀粉静电纺丝中均有广泛应用<sup>[5]</sup>。二甲基亚砜是一个强大的氢键受体, 能与淀粉分子中的羟基形成较强的氢键, 破坏淀粉分子内和分子间氢键, 从而实现淀

粉的溶解<sup>[6]</sup>。与其他溶解淀粉的溶剂（如碱、尿素）相比，DMSO 可使淀粉完全溶解而不发生解聚<sup>[7]</sup>，特别是 DMSO 水溶液，被广泛用于溶解淀粉颗粒，由于淀粉颗粒膨胀形成的表面凝胶层会抑制 DMSO 溶液渗透到颗粒中，而少量的水能够暂时阻止淀粉颗粒的快速膨胀，因此少量的水有助于淀粉的溶解<sup>[8-9]</sup>。然而，目前国内外针对淀粉在 DMSO/水混合溶液体系中的结构变化、相变机理等方面的报道较少。

为了从分子水平探讨共混溶液体系对淀粉结晶结构和性质的影响及作用机制，本文以结构相对简单的蜡质玉米淀粉为研究对象，采用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、布拉班德粘度仪、热台偏光显微镜及 X 射线衍射仪，系统研究不同比例的 DMSO/水混合液对蜡质玉米淀粉的颗粒表现形态和结构及相变过程的影响，并探讨其作用机理，以期为淀粉的改性和深加工提供理论参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与样品

#### 1.1.1 试剂

蜡质玉米淀粉（澳大利亚 Penford 公司，支链淀粉含量为 99.3%）；二甲基亚砷（DMSO）（上海凌峰化学试剂有限公司）；其他化学试剂均为分析纯。

#### 1.1.2 样品的制备

为了观察不同比例 DMSO/水对淀粉颗粒的破坏程度，配制 DMSO/水（*m/m*）分别为 0:100、50:50、80:20、100:0 的四种混合溶液待用；称取一定量的蜡质玉米淀粉分别加入至上述四种不同比例的溶液中，搅拌均匀，得到质量浓度为 9.1% 的淀粉乳，置于密封玻璃瓶中在无光状态下保存四天，使溶液与淀粉充分作用；用无水乙醇洗涤、沉淀样品，在 45 °C 恒温干燥箱中放置 24 h，过筛（100 目）备用。

### 1.2 仪器

BHS-2 型偏光显微镜（日本 Olympus 公司）；THMS600 型热台（美国 Linkam 公司）；差示扫描量热仪 DSC8000（美国 Perkin-Elmer 公司，带有氮气净化系统和自动制冷装置）；布拉班德粘度仪（德国 803202 型）；EVO18 扫描电子显微镜（德国 ZEISS 公司）；D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪（德国 Bruker 公司）。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 热台偏光显微镜观察

称取一定量的蜡质玉米淀粉分别置于不同比例的 DMSO/水混合溶液中配成 2% 的淀粉乳待用（浓度为 2% 显微镜下淀粉颗粒不重叠便于观察）；滴 1-2 滴淀粉溶液于玻片上，用专用的热台试验胶密封，放入热台中加热；加热温度从 30 °C 开始，至淀粉颗粒偏光十字完全消失停止加热；加热过程中，升温速率为 2 °C/min，每隔 30 s 分别拍摄淀粉颗粒的普通光和偏光图片。

#### 1.3.2 DSC 测试

测试前，使用铟和锌的熔融温度和溶解焓对仪器进行温度、热容及焓值标定<sup>[10]</sup>。试验中使用的不锈钢样品盘可承受样品在液态下高温和高压，由于不锈钢样品盘质量较大大会造成样品测试温度的滞后，因此试验采用 5 °C/min 升温速率以减小温度滞后对结果的影响。试验中氮气流速为 20 mL/min，扫描区间为 30 °C~150 °C，为了减小误差确保实验结果的准确性，每个样品重复测试三次取其平均值。

称取约 5 mg 的蜡质玉米淀粉置于高压不锈钢盘中，用 10 μL 的微量注射器分别注入混合溶液，使溶液体系中淀粉的质量分数为 30%。将样品密封后于室温下放置 24 h，进行 DSC 测试。

#### 1.3.3 布拉班德粘度测试

准确称取一定量的蜡质玉米淀粉，将其置于不同比例的 DMSO/水（*m/m*）（0/100, 50/50, 80/20, 100/0）混合液中配成 6% 的淀粉乳，置于不锈钢测量杯中；测试温度范围为 30 °C~95 °C~50 °C（分别在 95 °C、50 °C 保温 5 min）；升温速率为 7.50 °C/min，转子速度为 250 r/min。

#### 1.3.4 扫描电镜观察

在样品台上粘一条导电胶，粘取少许淀粉粉末（1.1.2 处理后的淀粉样品），用洗耳球轻吹，吹掉粘结不牢固的粉末<sup>[11]</sup>，以防止粉末在检测中对仪器的损坏；将样品托放入真空镀膜仪中进行镀金；用扫描电子显微镜在 10 kV 加速电压下，放大 2000 倍观察。

#### 1.3.5 XRD 测试

测试条件：铜靶辐射，入射线波长 0.15 nm，Ni 滤波片，管压 40 kV，管流 40 mA，扫描范围 4°~60°，扫描步长 0.04°，扫描速度 38.40 秒/步，防反射狭缝（DS）为 1°，接收狭缝（RS）为 8 mm。淀粉样品为 1.1.2 处理后的样品。

根据 Amparo Lopez Rubio 等<sup>[12]</sup>提出的计算相对结晶度的方法，采用 MDI Jade 软件计算得到淀粉样品的相对结晶度。

#### 1.3.6 试验数据分析

数据采用 SPSS 19 处理并对差异显著性进行分析

( $p < 0.05$ ), 使用 Origin8.0 绘制图表。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉的糊化与溶解

表 1 显微镜观察下蜡质玉米淀粉在不同比例 DMSO/水混合液体系中的糊化温度

**Table 1 Gelatinization temperatures of waxy corn starch in solutions of DMSO/water at various ratios observed with microscopy**

|                          | 水     | 50%DMSO /50%水 | 80%DMSO /20%水 | DMSO  |
|--------------------------|-------|---------------|---------------|-------|
| 糊化初温/ $^{\circ}\text{C}$ | 60.15 | 76.44         | 58.12         | 35.38 |
| 糊化末温/ $^{\circ}\text{C}$ | 77.23 | 91.37         | 76.29         | 67.56 |

图 1、2 为蜡质玉米淀粉在加热过程中, 其颗粒在普通光和偏光条件下的变化情况。可以看出, 在不同溶液中淀粉的糊化呈现不同的变化趋势, 且糊化温度区间差异显著; 在纯 DMSO 体系中, 淀粉颗粒结构变化明显。根据表 1 的结果显示: 随着溶液中 DMSO 比例的增加, 淀粉颗粒的糊化温度呈现先升高后降低的趋势, 当 DMSO/水的比例为 50/50 时, 淀粉糊化出现在最高温度区间 ( $76.44\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 91.37\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。而在纯 DMSO 溶液中, 当温度达到  $67.56\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 淀粉颗粒完全被破坏, 偏光十字完全消失, 糊化过程已结束。

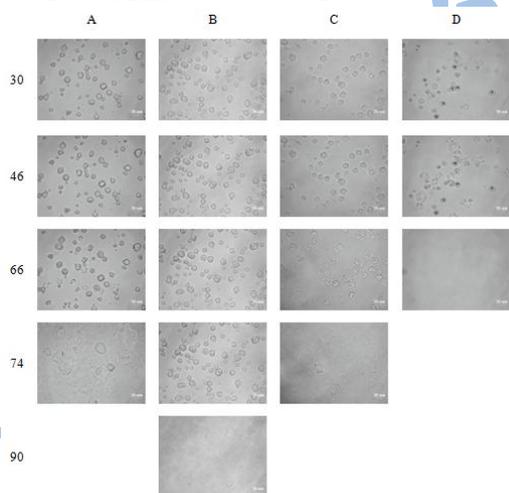


图 1 普通光下, 蜡质玉米淀粉在水(A), 50% DMSO/50%水(B), 80% DMSO/20%水(C), DMSO(D) 溶液体系中的不同温度下的颗粒图片

**Fig.1 Images of waxy corn starch in water (A), 50% DMSO/50% water (B), 80% DMSO/20% water (C), and DMSO (D) at different temperatures with normal light observation**

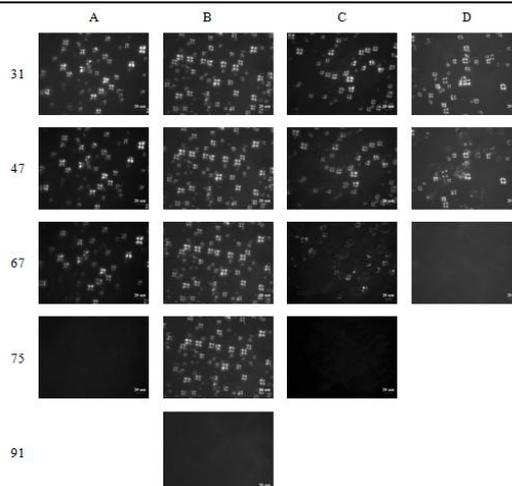


图 2 不同温度下, 蜡质玉米淀粉在水(A), 50%DMSO/50%水(B), 80%DMSO/20%水(C), DMSO(D) 溶液体系中的偏光十字变化

**Fig.2 Images of waxy corn starch in water (A), 50% DMSO/50% water (B), 80% DMSO/20% water (C), and DMSO (D) at different temperatures observed with polarized light**

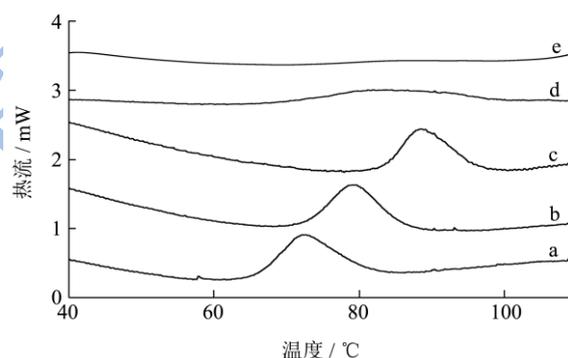


图 3 蜡质玉米淀粉在不同比例 DMSO/水混合体系中的 DSC 曲线

**Fig.3 DSC curves of waxy corn starch in solutions of DMSO/water at various ratios**

注: a: 水 b: 20%DMSO/80%水 c: 50%DMSO/50%水 d: 80%DMSO/20%水 e: DMSO。

表 2 蜡质玉米淀粉在不同比例 DMSO/水混合液中的 DSC 参数

**Table 2 DSC parameters of waxy corn starch in solutions of DMSO/water at various ratios**

| DMSO/水 (m/m) | To / $^{\circ}\text{C}$ | Tp / $^{\circ}\text{C}$ | Tc / $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta\text{H}$ /(J/g) |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0/100        | $63.58 \pm 0.31$        | $72.63 \pm 0.22$        | $85.21 \pm 0.27$        | $14.59 \pm 0.17$        |
| 20/80        | $69.11 \pm 0.27$        | $79.62 \pm 0.25$        | $89.77 \pm 0.30$        | $14.05 \pm 0.32$        |
| 50/50        | $80.09 \pm 0.30$        | $88.57 \pm 0.29$        | $99.64 \pm 0.16$        | $12.76 \pm 0.35$        |
| 80/20        | $67.59 \pm 0.31$        | $82.08 \pm 0.18$        | $98.88 \pm 0.34$        | $8.44 \pm 0.24$         |
| 100/0        | -                       | -                       | -                       | -                       |

图 3 为淀粉在不同比例 DMSO/水混合液中的热焓变曲线。在不同的溶液中, 淀粉糊化的起始温度  $T_0$ 、峰值温度  $T_p$  及吸热峰强度均呈现不同的变化趋势; 在纯 DMSO 溶液中, 既无吸热峰也无放热峰出现。根据表 2 可知: 随着溶液中 DMSO 比例的增加, 淀粉糊化的起始温度及峰值温度均呈现先升高后降低的趋势, 当 DMSO/水的比例为 50/50 时,  $T_0$ 、 $T_p$  值达到最大; 而随着 DMSO 比例的增加焓值  $\Delta H$  逐渐减小。原因可能在于: 随着 DMSO 比例的增加, 溶液中自由水的比例降低、粘度增加, 阻碍了溶液扩散到淀粉颗粒中从而减少了颗粒中的水分含量, 使糊化过程延迟, 起始温度和峰值温度升高; 当 DMSO 比例进一步增加, DMSO 通过与淀粉分子中的羟基形成较强的氢键, 破坏淀粉分子内和分子间的氢键使淀粉溶解, 促进了淀粉的糊化过程, 因此糊化峰值温度  $T_p$  降低。而随着淀粉颗粒的逐渐溶解, 淀粉糊化过程中的吸热峰强度逐渐减弱, 在纯 DMSO 溶液中, 既无吸热峰也

无放热峰存在。

## 2.2 淀粉的粘度变化

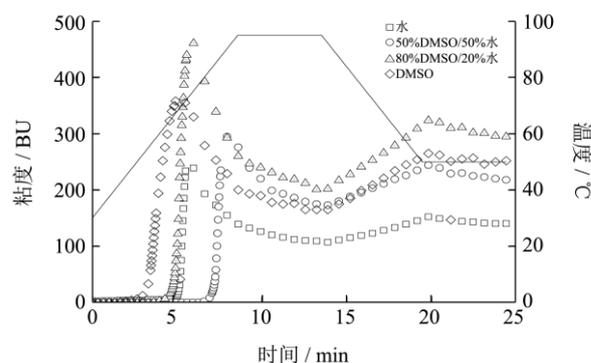


图 4 蜡质玉米淀粉在不同比例 DMSO/水混合液中的布拉班德粘度曲线

Fig.4 Brabender viscosity curve of waxy corn starch in solutions of DMSO/water at various ratios

表 3 蜡质玉米淀粉在不同比例 DMSO/水混合液中的布拉班德粘度曲线特征点参数

Table 3 Brabender viscosity parameters of waxy corn starch in solutions of DMSO/water at various ratios

| 样品           | A/°C  | B/BU   | C/BU   | D/BU   | E/BU   | F/BU   | C-D/BU | E-D/BU |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 水            | 68.50 | 260.45 | 140.20 | 107.14 | 148.39 | 140.62 | 33.06  | 41.25  |
| 50%DMSO/50%水 | 82.11 | 298.13 | 277.43 | 172.93 | 239.37 | 218.28 | 104.50 | 66.44  |
| 80%DMSO/20%水 | 63.57 | 478.32 | 262.27 | 199.16 | 316.59 | 295.39 | 63.11  | 117.43 |
| DMSO         | 51.49 | 363.21 | 201.56 | 165.13 | 259.43 | 252.43 | 36.43  | 94.30  |

布拉班德粘度仪通常被用来研究淀粉乳加热过程中的粘度变化。加热时淀粉颗粒开始吸收溶剂而膨胀, 粘度开始增加, 此时的温度称为起糊温度; 当膨胀的完整淀粉颗粒数量达到最大时淀粉糊粘度达到最大, 即峰值粘度; 随着温度增加淀粉颗粒吸收足够多的溶剂发生破碎, 粘度降到最小值; 随着温度降低, 直链淀粉重新结晶(回生)粘度再次增加, 最终形成凝胶。图 4 为蜡质玉米淀粉在不同比例 DMSO/水溶液条件下的布拉班德粘度曲线。该曲线有 A、B、C、D、E、F 六个特征点。其中 A 点: 起糊温度; B 点: 峰值粘度, 表示结合溶剂的能力; C 点: 升温至 95 °C 时的粘度值; D 点: 95 °C 保温终点的粘度值; E 点: 降温至 50 °C 时的粘度值; F 点: 50 °C 保温终点的粘度值; C-D: C 点与 D 点的粘度值差, 表示热糊稳定性, 差值越小, 热稳定性越高; E-D: 表示 E 点与 D 点的粘度值差, 表示淀粉糊发生凝沉的趋势, 差值越大, 淀粉糊的凝沉性越强。

从表 3 可知, 与水相比, DMSO/水混合溶液使淀粉糊的峰值粘度、热稳定性及凝沉性发生显著变化。在纯 DMSO 体系中, 由于 DMSO 粘度大于水分子, 且淀粉颗粒全部溶解, 与纯水体系相比, 峰值粘度增

大, 热稳定性略有降低, 凝沉性增强; 当 DMSO/水比例为 80/20 时, 少量的水可使淀粉颗粒膨胀, DMSO 更加容易进入颗粒内部, 溶解作用增强, 糊化过程减弱, 峰值粘度达到最大, 凝沉性最强; 当 DMSO 的比例为 50% 时, 此时淀粉颗粒中的水分含量足以使其发生糊化, 而 DMSO 对淀粉颗粒的作用有限, 溶解现象微弱, 峰值粘度和凝沉性呈现降低的趋势, 热稳定性最弱。产生这种差异的主要原因在于: 一、DMSO 和水分子的粘度差异及淀粉在 DMSO/水溶液中的溶解, 使淀粉糊的峰值粘度增大; 二、DMSO 会抑制淀粉颗粒的溶胀, 相对减少淀粉糊膨胀糊化的水分, 与水竞争和淀粉分子形成氢键, 阻碍淀粉分子与水分子的作用, 降低淀粉的糊化程度, 破坏淀粉糊的均一稳定状态, 从而导致淀粉糊的热稳定性降低, 凝沉性增强。

## 2.3 淀粉的颗粒形态变化

图 5 为蜡质玉米淀粉经不同比例的 DMSO/水混合液处理后的 SEM 图片。结果表明, 当 DMSO 的比例为 0, 即 100% 为水时, 淀粉的颗粒结构没有发生明显的变化; 随着 DMSO 比例增加, 淀粉颗粒结构的破坏程度逐渐增大, 当 DMSO 比例为 80% 时, 淀

粉颗粒部分被破坏并聚集在一起,而在纯 DMSO 条件下,淀粉颗粒结构完全被破坏,为块状的不规则形态及无序结构。

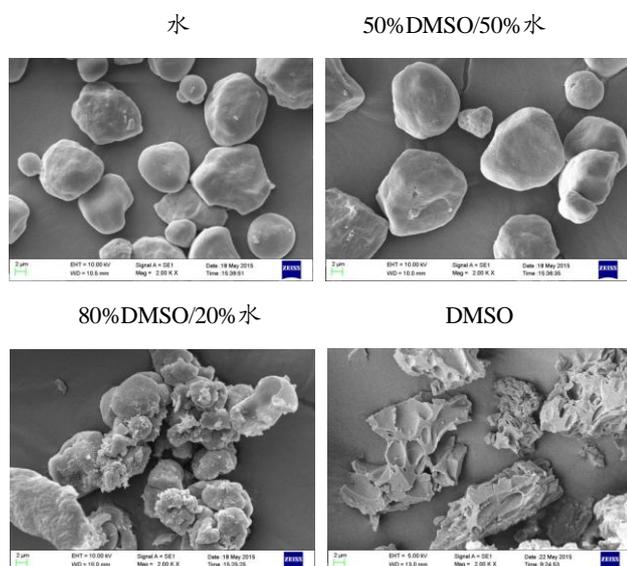


图 5 经不同比例 DMSO/水混合液处理后蜡质玉米淀粉的 SEM 图片

Fig.5 SEM micrographs of waxy corn starch treated with solutions of DMSO/water at various ratios

### 2.4 淀粉的结晶结构变化

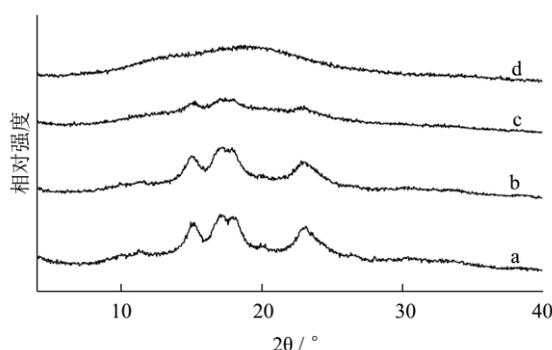


图 6 经不同比例 DMSO/水混合液处理后蜡质玉米淀粉的 X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of waxy corn starch treated with solutions of DMSO/water at various ratios

注: a:水, b:50%DMSO/50%水, c:80%DMSO/20%水, d:DMSO。

表 4 蜡质玉米淀粉经不同比例 DMSO/水溶液处理后的相对结晶度

Table 4 Relative crystallinity (RC) of waxy corn starch treated with solutions of DMSO/water at various ratios

| DMSO/水  | 水     | 50%DMSO /50%水 | 80%DMSO /20%水 | DMSO |
|---------|-------|---------------|---------------|------|
| 相对结晶度/% | 29.12 | 26.51         | 14.47         | 0    |

X 射线衍射图谱是淀粉内部晶体结构状况的“指纹”<sup>[13]</sup>。玉米淀粉在衍射角  $2\theta$  为  $15.04^\circ$ 、 $17.27^\circ$ 、 $17.85^\circ$  和  $22.90^\circ$  时出现较强的特征衍射峰,同时在  $2\theta$  为  $19.83^\circ$ 、 $26.56^\circ$  和  $30.28^\circ$  时出现弱的衍射峰,这属于典型的 A 型淀粉的衍射图谱<sup>[14]</sup>。图 6 为经不同比例 DMSO/水混合液处理后的蜡质玉米淀粉的 X 射线衍射图。曲线 a 为蜡质玉米淀粉经纯水处理后的衍射曲线,随着 DMSO 比例的增加,衍射强度逐渐减弱,淀粉的相对结晶度逐渐减小(如表 4);当 DMSO 的比例为 50%时,衍射强度变化不明显;当 DMSO 的比例大于 50%时,衍射强度明显减弱,淀粉的相对结晶度显著降低,纯 DMSO 条件下相对结晶度最小,这主要是因为 DMSO 渗入到淀粉分子中,破坏了淀粉分子间(内)的氢键,同时增大分子链间的距离,促进淀粉分子链的活动,有效地破坏淀粉颗粒的结晶结构和颗粒结构<sup>[6]</sup>。此结果与扫描电镜观察的结果相一致。

### 3 结论

综上所述,不同质量比例的 DMSO/水溶剂体系对蜡质玉米淀粉的颗粒形态和结构、相变行为都会造成不同程度的影响。

3.1 随着 DMSO 比例的增加,淀粉的颗粒形态和结晶结构破坏程度逐渐增大,在纯 DMSO 条件下淀粉颗粒呈块状不规则形态及无序结构,无偏光十字存在;同时淀粉的糊化温度呈现先升高后降低的趋势,当体系中 DMSO/水的比例为 50/50 时,淀粉糊化出现在最高温度区间 ( $76.44^\circ\text{C} \sim 91.37^\circ\text{C}$ )。

3.2 随着 DMSO 比例的增加,淀粉糊化时的吸热峰强度逐渐减弱,焓值  $\Delta H$  逐渐减小,在纯 DMSO 条件下,无明显的相变峰出现。

3.3 淀粉糊在 DMSO 混合溶液中的峰值粘度均高于水中的峰值粘度, DMSO/水比例为 80/20 时达到最大值。

### 参考文献

[1] E K Chamberlain, M A Rao. Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90% DMSO/10% water [J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 40: 251-260

[2] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1992

ZHANG Li-tian. Modified Starches [M]. Guangzhou. South China University of Technology Press, 1992

[3] 方志聪,戚智.二甲亚砜对生物膜的作用机理[J].生物物理学报,2012,28(08):638-643

FANG Zhi-chong, QI Zhi. Mechanism of dimethyl sulfoxide

- for biofilm [J]. *Acta Biophysica Sinica*, 2012, 28(08): 638-643
- [4] Yan Dong, Yanjiao Chang, Qian Wang, et al. Effect of operating conditions on size and morphology of amylose nanoparticles prepared by precipitation [J]. *Starch - Stärke*, 2015, 67(3-4): 365-372
- [5] Kong L, G R Ziegler. Fabrication of pure starch fibers by electrospinning [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36: 20-25
- [6] 张坤玉,冉祥海,吴航,等.新型热塑性淀粉的制备和性能[J].*高等学校化学学报*,2009,30(8):1662-1667  
ZHANG Kun-yu, RAN Xiang-hai, WU Hang, et al. The preparation and properties of new type thermoplastic starch [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(8): 1662-1667
- [7] Jung-Ah Han, Seung-Taik Lim. Structural changes of corn starches by heating and stirring in DMSO measured by SEC-MALLS-RI system [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55(3): 265-272
- [8] Juhun Lee, Sangguan You, Dong-keon Kweon, et al. Dissolution behaviors of waxy maize amylopectin in aqueous-DMSO solutions containing NaCl and CaCl<sub>2</sub> [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 115-121
- [9] F L Cooreman, H van Rensburg, J A Delcour. Pasting profiles and solubility of native and cross-linked corn starch in dimethylsulfoxide-water mixtures [J]. *Journal of Cereal Science*, 1995, 22: 251-257
- [10] 赵丹东,王卓昕,扶雄,等.蜡质玉米淀粉在 AMIMCl/水二元共混体系中的形态及结构研究[J].*现代食品科技*, 2015, 31(2): 52-56  
ZHAO Dan-dong, WANG Zhuo-xin, FU Xiong, et al. Morphologies and structures of waxy corn starch dispersed in the mixtures of amimcl/water [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(2): 52-56
- [11] 苗壮,刘竞艳,常璐,等.扫描电镜粉末样品的制备方法[J].*钛工业进展*,2008,25(4):31-34  
MIAO Zhuang, LIU Jing-yan, CHANG Lu, et al. The preparation method of scanning electron microscopy powder samples [J]. *Titanium Industry Progress*, 2008, 25(4): 31-34
- [12] Jay-lin Jane, Kit-sum Wong, Andrew E. McPherson. Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their naegeli dextrans [J]. *Carbohydrate Research*, 1997, 300(03): 219-227
- [13] 刘培玲,沈群,胡小松,等.X 射线衍射法研究不同类型淀粉高静压处理后晶体结构的变化[J].*光谱学与光谱分析*, 2012,32(9): 2579-2582  
LIU Pei-ling, SHEN Qun, HU Xiao-song, et al. X-ray Diffraction study of different types of starch crystal structure changes after high hydrostatic pressure processing [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(9): 2579-2582
- [14] Lopez-Rubio Amparo, Flanagan Bernadine M, Gilbert Elliot P, et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: a combined XRD and NMR study [J]. *Biopolymers*, 2008, 89(09): 761-768