

# 醇水相湿热处理对玉米淀粉颗粒性质的影响

陈福泉<sup>1</sup>, 刘环裕<sup>1</sup>, 张本山<sup>2</sup>, 赵永青<sup>1</sup>, 郑艳娜<sup>2</sup>, 余欢<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广东广州 510640)

(2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 采用醇水相湿热处理对玉米淀粉进行研究, 考察了处理温度范围为 70~90 °C 内淀粉颗粒偏光十字, 形貌, 粒径分布, 结晶结构及糊性质等性质变化。随着湿热处理温度升高, 发现: 淀粉颗粒偏光十字消失增多, 最终颗粒破碎; 颗粒平均粒径由 23.6 μm 持续增加至 50.4 μm, 其中小颗粒 (<10 μm) 数目减少, 中等颗粒 (10~30 μm) 和大颗粒 (30~100 μm) 数目均有不同程度的增加; 淀粉颗粒表面出现小孔和凹坑, 最终颗粒成团, 干燥粉碎之后破碎成片状; 淀粉的 X 射线衍射在衍射角 15°、18° 和 23° 处峰强度逐渐降低, 但在衍射角 20° 处峰强度增加。淀粉的 Brabender 粘度曲线显示, 湿热处理后玉米淀粉糊化起始温度由 80.5 °C 升高至 90.6 °C, 粘度降低, 表明玉米淀粉热糊稳定性和冷糊稳定性增强, 糊凝沉性降低; 测定分析淀粉分子量可知, 淀粉颗粒内部分子链发生了断裂、降解。

**关键词:** 醇水相; 湿热处理; 玉米淀粉; 颗粒; 粘度

文章编号: 1673-9078(2013)10-2388-2394

## Effects of Heat-Moisture Treatment with Water-Ethanol Mixtures on Properties of Corn Starch Granule

CHEN Fu-quan<sup>1</sup>, LIU Huan-yu<sup>1</sup>, ZHANG ben-shan<sup>2</sup>, ZHAO Yong-qing<sup>1</sup>, ZHENG Yan-na<sup>2</sup>, YU Huan<sup>2</sup>

(1. The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (2. School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Nature corn starches treated by heat-moisture with water-ethanol mixtures were investigated in terms of polarization cross, morphology, size distribution, crystal structure and paste properties within the temperature range of 70~90 °C. With the increase of the temperature in the treatment system, some phenomena were found as follows: the disappearance of the granules birefringence increased, and the granules broke in the end. The average radius of the starch granules was augmented from 23.6 μm to 50.4 μm and the amount of the small granules (<10 μm) decreased. Besides, the number of the medium granules (10~30 μm) and large granules (30~100 μm) increased in different degrees. Small holes and pits were observed on the surface of the granule, and the granules conglobated at high temperature in the end. After drying and grinding, the granules broke into flakes. X-ray diffraction intensity gradually reduced at the diffraction angle of 15°, 18° and 23°, but strengthened at 20°. Starting temperature of com starch gelatinization raised from 80.5 °C to 90.6 °C, and viscosity of the starch decreased, which indicated that the stability of both warm and cold paste improved while the retrogradation of the starch reduced. Determination of molecular weight of the starches displayed that molecular chains were ruptured and degraded during the heat-moisture treatment.

**Key words:** ethanol-aqueous phase; heat-moisture treatment; corn starch; granule; viscosity

淀粉在有限水分含量下 (<35%, *m/m*) 通过高温

收稿日期: 2013-06-19

基金项目: 国家自然科学基金-广东联合基金项目 (U1201242), 广东省科技计划项目 (2009A080209002、2010A080403005), 国家科技支撑计划课题 (2009BA184B06、2011BAE15B02)

作者简介: 陈福泉 (1984-), 男, 博士生, 主要研究方向为生物质复合材料以及淀粉资源科学与工程

通讯作者: 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

加热进行物理改性, 即湿热处理<sup>[1]</sup>。淀粉经湿热处理之后, 其颗粒表面形态, 结晶性质, 热力学性质, 分子量, 膨胀度与溶解性, 吸附性, 老化性质, 糊性质和体外消化性等均发生了变化<sup>[2-6]</sup>。最近, 国外研究者将湿热处理淀粉用于食品配料<sup>[2]</sup>。由于湿热处理工艺简单, 易于操作, 无污染, 无需后处理等优点而成为国内外变性淀粉研究的热点。Alfred<sup>[2]</sup>等研究采用微波加热湿热处理对蜡质大米淀粉和非蜡质大米淀粉消化性、糊性质及颗粒形貌影响; Lilia<sup>[3]</sup>等研究不同直链

淀粉含量对甘薯淀粉进行湿热处理后糊性质、膨胀度、热力学性能等变化; Isao<sup>[4]</sup>等研究湿热处理玉米淀粉体系中减压条件下对淀粉酶解性质的影响; 高群玉等<sup>[5]</sup>研究了湿热处理对不同直链玉米淀粉的抗性淀粉含量、直链淀粉含量、热力学性能、膨胀度及消化性等性质的变化; 李源等<sup>[6]</sup>研究采用酸-湿热处理体系对大米米粉的化学组成变化、颗粒形貌、结晶性质、红外图谱、热力学性质、糊化性质和消化特性等影响。以上研究都是在单一水相下进行湿热处理, 而采用醇-水两相(简称: 醇水相)条件下进行湿热处理淀粉, 目前未见相关文献报道。作者开发研究的醇水相湿热处理淀粉, 是一种淀粉在被搅动的同时进行湿热处理的过程, 其湿热处理时间相对于常规静态湿热处理要短, 提高了湿热改性淀粉生产效率, 并且湿热处理淀粉在搅拌作用下改性更均匀等优势。

关于醇水相中加热处理淀粉的研究报道主要在冷水可溶性淀粉以及非晶颗粒态淀粉的研究: Kurakake<sup>[7]</sup>等研究不同浓度的乙醇和水两相溶剂中加热处理淀粉的影响; Rajagopalan<sup>[8]</sup>等研究多元醇和水两相中加热制备冷水可溶性颗粒态淀粉(淀粉:水=1/1.5, *m/V*); 赵永青<sup>[9]</sup>等与 Liu<sup>[10]</sup>等研究乙醇和水两相溶剂中加热处理制备非晶颗粒淀粉性质影响; Zhang<sup>[11]</sup>等研究了不同来源淀粉在低醇含量淀粉水混合液中加热后的性质变化。以上研究都是在固-液形成乳状液条件下加热处理, 非湿热处理。本实验对玉米淀粉在乙醇和水两相条件下进行湿热处理, 研究其物化性质前后变化, 为淀粉的湿热处理改性提供新思路, 以期得到新型物理变性淀粉产品。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

玉米淀粉(11%水分含量), 工业一级, 购于黄龙食品工业有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; HYN-0.25L型实验型精密捏合机, 江苏华宇机械厂; CS101-AB型电热鼓风干燥箱, 重庆试验设备厂制造; OLYMPUS BX51多功能显微镜, 日本; FEI QUANTA 400扫描电镜, 美国; Waters 600高效液相色谱, 美国; Ultrahydrogel Linear葡聚糖色谱柱, 美国; D/max 2200 VPC粉末X射线衍射仪, 日本; Lasentec FBRM D600L聚焦光束发射测量仪, 美国; VSKOGRAPH-E型Brabender粘度计, 德国。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 醇水相湿热处理玉米淀粉

取80 g玉米淀粉置于湿热处理反应槽(见图1)中, 加上盖(盖附有两个带有“开关”进液口), 开机启动搅拌轴。取50 g比例为1:1(*m/m*)的水和乙醇混合溶液, 通过进液口倒入反应槽中, 进液口“开关”关闭。

反应槽中开始加热, 分别加热到70℃、75℃、80℃、85℃、90℃温度, 开始计时。反应20 min之后, 置40℃干燥箱中干燥至平衡水分以下, 产品粉碎, 过100目筛, 留待分析测试用。

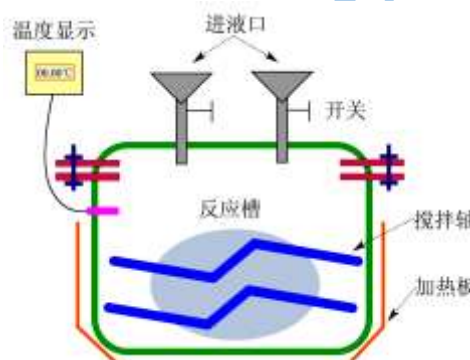


图1 醇水相湿热处理反应装置

Fig.1 Reaction equipment for heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

#### 1.2.2 淀粉的颗粒形貌和偏光十字观察

配制甘油、水的体积比为1:1的溶液, 加适量样品于其中调成淀粉乳, 滴适量到载玻片上, 盖上盖玻片, 置于显微镜样品台, 观察并拍摄淀粉颗粒的形貌及偏光十字, 放大倍数为500倍。

#### 1.2.3 淀粉粒度分析

将淀粉用蒸馏水配成5%淀粉(*m/V*, 干基)乳, 以200 r/min转速开启搅拌器搅动淀粉乳, 用聚焦光束发射测量仪对淀粉颗粒粒度进行分析<sup>[12]</sup>, 每个样品平行测试3次, 各粒径参数取平均值。

#### 1.2.4 淀粉颗粒表面形貌观察

用双面胶将淀粉样品固定在样品台上, 置于扫描电镜下观察, 拍摄具有代表性的淀粉颗粒的形貌特征, 扫描过程加速电压为20 kV。

#### 1.2.5 淀粉分子量变化分析

样品的制备: 称取50 mg(精确至0.1 mg)淀粉样品, 溶解于3 mL 2 mol/L NaOH溶液中, 充分溶解后, 再加3 mL水稀释, 并用1 mol/L HCl溶液中和至pH 7.0±0.2, 加水定容至50 mL, 0.45 μm滤膜过滤。

色谱条件: 柱子: Ultrahydrogel Linear 7.8×300 mm葡聚糖色谱柱; 柱温: 30℃; 流动相: 0.01 mol/L NaCl溶液(使用去离子水配制, 经超声处理半小时); 流速: 0.5 mL/min; 检测器: Waters 2414; 主机: Waters 600; 进样量: 20 μL<sup>[13]</sup>。

### 1.2.6 淀粉颗粒晶体结构分析

在室温下采用 X-射线衍射仪测定淀粉的结晶特性。X-衍射条件：Cu-K $\alpha$  辐射，管压 40 kV，管流 30 mA，发射及防反射狭缝 1°，接受狭缝 0.2 mm，扫描速度 10 °/min，扫描范围 4°~60°，步宽 0.04°<sup>[14]</sup>。

### 1.2.7 淀粉糊粘度分析

用 Brabender 粘度计测定粘度曲线。准确称取一定数量的样品。分散于水中，总重量为 460 g，浓度为 6% 淀粉 (m/V, 干基) 乳置于粘度计的测量杯中，开动仪器 1.5 °C/min 的升温速率由室温升至 95 °C，保温 30 min，再以 1.5 °C/min 的降温速率冷却至 50 °C 保温 30 min，自动获得粘度曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 淀粉颗粒形貌和偏光十字

由偏光显微照片可知，淀粉经过醇水相湿热处理后，随着体系温度的增加，淀粉的偏光十字消失的比例越来越大，表明淀粉颗粒结晶结构已发生变化。淀粉在醇水相中，水分含量低以及醇与水形成氢键，使得水分活度低，抑制了水分子在淀粉内部对淀粉分子链之间氢键的破坏，当达到一定的温度时，水分子运动加快，醇水之间氢键减少，水分活度增强，水分子在淀粉颗粒中破坏淀粉分子链之间的缔合状态，淀粉颗粒内部的结晶区和无定形区链分子之间的氢键断裂，使得淀粉颗粒内部结晶结构被破坏，其偏光十字消失。温度越高，水分活度越强，对淀粉颗粒破坏的越强烈。图 2b 中，20% 淀粉颗粒偏光消失；图 2c 中，60% 淀粉颗粒偏光消失；图 2d 中，95% 淀粉颗粒偏光消失。从图 2b、c、d 表明：大小淀粉颗粒均有非晶化现象，这明显区别于原淀粉糊化过程中-大颗粒优先于小颗粒糊化现象。这是因为在玉米淀粉初始糊化温度时，由于水含量低以及醇与水形成氢键的限制，使得水分活度低，无法发生糊化，而当温度持续升高时，水分活度增强，此时水分子已经有足够的能量去破坏小颗粒的紧密结构，因而，不同大小的颗粒具有同样的非晶化的机会；颗粒偏光十字首先在颗粒的脐点处消失，这是由于脐点部位一般是由直链淀粉构成的无定形结构，分子间排列杂乱，没有规律性，该区的结构较弱，容易受到外界环境的影响。醇水相湿热处理过程中，由于脐点部位的结构比其它部位弱，容易被破坏。图 2e 和图 2f 中，98% 淀粉颗粒偏光消失。从图 2e 易发现，仍有部分颗粒态淀粉的存在，部分颗粒淀粉颗粒多棱角形状消失。从图 2f 中淀粉颗粒已经破碎，淀粉在高温的水分条件下，水分活度大，大部分

颗粒内部分子链之间氢键被破坏而膨胀，在搅拌以及干燥粉碎之后颗粒破碎。

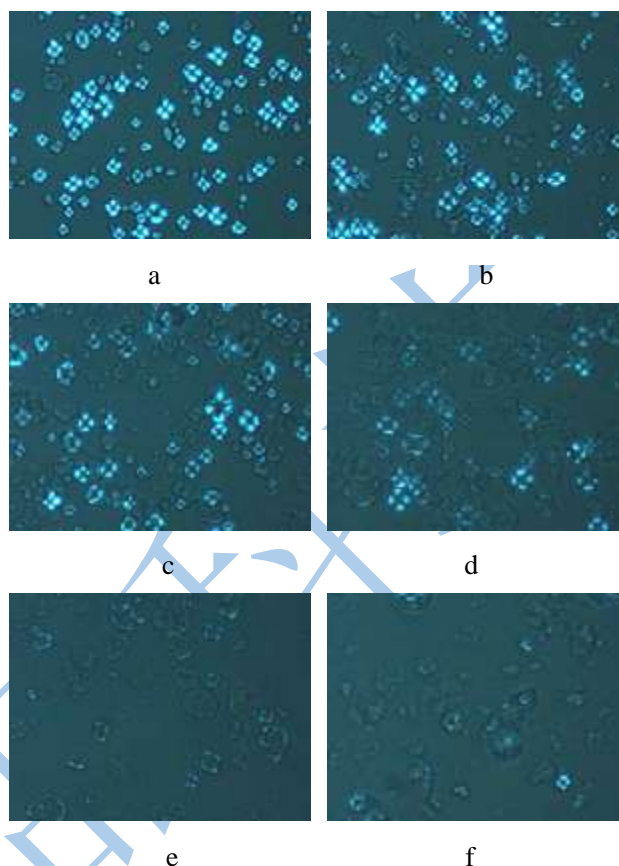


图 2 醇水相湿热处理淀粉的偏光照片

Fig.2 Polarized photos of starch treated after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

注：a：原淀粉，b：70°C，c：75°C，d：80°C，e：85°C，f：90°C。

### 2.2 淀粉颗粒粒径分析

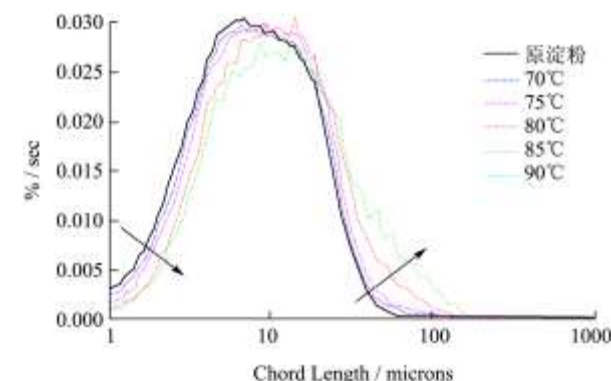


图 3 醇水相湿热处理淀粉颗粒的粒径分布

Fig.3 Starch granule size distribution after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

由表 1 中得知，温度在 70 °C~85 °C 范围内，淀粉颗粒的中间值和等效体积粒径增加，说明淀粉颗粒的非晶化过程中，是伴随着淀粉颗粒的膨胀，这是由于



随着温度提高,水分活度增加,使得淀粉颗粒内部的结晶区和无定形区链分子之间的氢键断裂,颗粒内结晶结构被破坏,颗粒易吸水膨胀,粒径增加。增加到一定程度,水分活度能量跟淀粉内部分子链氢键能持平,粒径稳定不变。当醇湿热处理温度达到 90 °C 时,淀粉颗粒糊化膨胀,颗粒粒径中间值较大,而部分颗粒已破碎成小碎片,根据等效体积粒径计算原理,聚焦光束发射测量仪将小碎片归为“小颗粒”,使得小颗粒数目相对 85 °C 样品增加,根据等效体积粒径计算

原理,90 °C 样品等效体积粒径就比 85 °C 样品小。

从图 3 和表 1 中易知,随着醇湿热处理温度的升高,小淀粉颗粒(<10 μm)减少,中等淀粉颗粒(10~30 μm)和大颗粒(30~100 μm)均有不同程度的增加,说明小颗粒和大颗粒均在非晶化过程中发生膨胀,这进一步验证了偏光显微照片中的观察结果。当温度达到 80 °C,大颗粒粒径分布更多,说明颗粒膨胀更剧烈,大颗粒开始发生糊化。

表 1 醇水相湿热处理淀粉颗粒的粒径特征

Table 1 Starch granule diameter characteristic after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

| 淀粉样品  | 中间值/μm     | 等效(<100)体积粒径/μm | <10 μm 颗粒比例/% | 10~30 μm 颗粒比例/% | 30~100 μm 颗粒比例/% |
|-------|------------|-----------------|---------------|-----------------|------------------|
| 原淀粉   | 7.73±0.12  | 23.61±0.23      | 60.91±0.51    | 36.02±0.46      | 3.14±0.05        |
| 70 °C | 8.07±0.22  | 30.57±0.31      | 58.77±0.44    | 37.01±0.51      | 4.17±0.11        |
| 75 °C | 8.63±0.31  | 33.66±0.46      | 55.69±0.53    | 39.08±0.43      | 5.22±0.07        |
| 80 °C | 10.24±0.34 | 42.60±0.37      | 49.52±0.43    | 40.54±0.65      | 10.03±0.16       |
| 85 °C | 11.48±0.29 | 52.23±0.54      | 45.44±0.38    | 41.43±0.54      | 13.13±0.22       |
| 90 °C | 13.2±0.35  | 50.36±0.61      | 40.01±0.25    | 42.46±0.71      | 17.52±0.17       |

### 2.3 扫描电镜观察

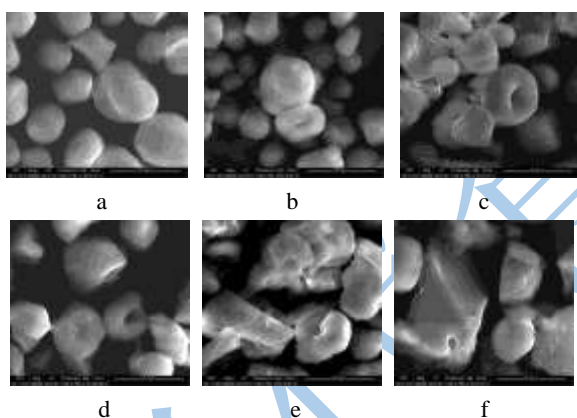


图 4 醇水相湿热处理淀粉颗粒的电子扫描照片(5000X)

Fig.4 SEM of the starch granule after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

注: a: native starch, b: 70 °C, c: 75 °C, d: 80 °C, e: 85 °C, f: 90 °C。

由电子扫描照片(图 4)可知,原玉米淀粉颗粒表面比较光滑,当淀粉经过醇水相湿热处理后,不同温度下,其颗粒形貌和大小发生了变化。随着醇水相湿热处理温度的增高,淀粉颗粒的脐点处开始出现凹坑,数目也随之增多,颗粒表面逐渐变得粗糙,出现小孔,以至于脱落成表面碎片;高温下淀粉颗粒之间相互成团,最终有片状形成。体系温度的提高,由于脐点部位的结构比其它部位弱,容易被破坏而凹陷;在淀粉颗粒表面处,醇与水形成氢键和淀粉膨胀吸水

形成竞争机制,在一定温度时,淀粉吸水膨胀,颗粒表面的水含量减少,醇浓度增加,形成渗透压使得水分又从颗粒表面渗出,而淀粉持续的膨胀吸水,水从颗粒表面进入颗粒内部,如此反复,使得颗粒表面淀粉分子之间断裂脱落,形成小碎片,使其表面变得粗糙,出现小孔。高温下,淀粉成团,在干燥粉碎成片状,形状大小不定,有的呈大块片状,有的断裂成细小的碎片,这与淀粉颗粒粒径分析结果相对应。

### 2.4 淀粉的分子量变化

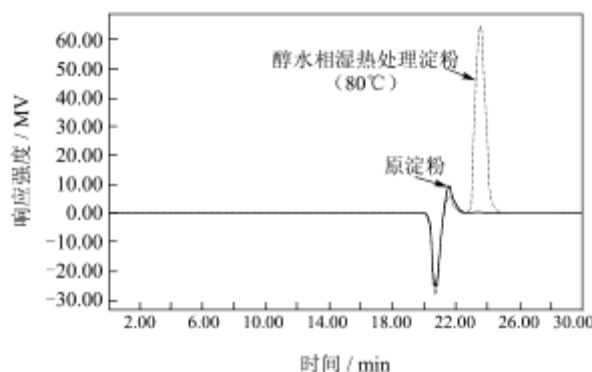


图 5 醇水相湿热处理淀粉分子量分析

Fig.5 Molecular analysis of starch treated after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures.

由图 5 可知,原玉米淀粉在时间 21.5 min 处出现一个出峰,而醇水相湿热处理淀粉分别在时间 21.5 min 和 25.1 min 处出峰,且在时间为 21.5 min 处,前者的出峰高度明显大于后者。说明玉米淀粉经湿热处

理后,出现了明显分子量的变化。根据高效液相色谱法原理可知,时间为21.5 min 处的分子量要大于 25.1 min 处的分子量。上述结果表明原玉米淀粉经湿热处理后,分子量减小,意味着淀粉内部发生了分子链的断裂、降解,因而形成大量的低分子量分子链。实验中原淀粉响应值低,这主要是因为原淀粉经碱处理溶解后形成的糊化淀粉分子量仍然较大,能经过滤膜的分子较少,而醇水相湿热处理淀粉在同样条件下,已发生降解的淀粉再经碱处理后,得到更多的低分子量淀粉经过滤膜所致。

## 2.5 X 射线衍射

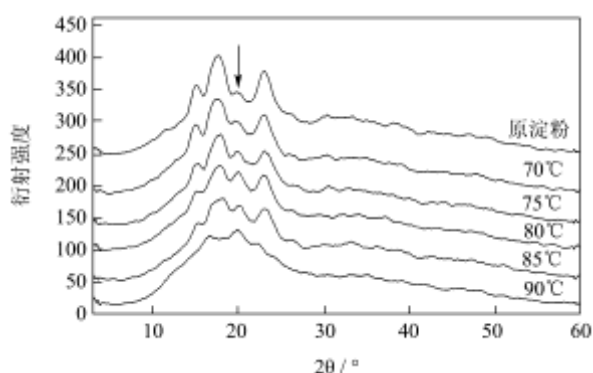


图 6 醇水相湿热处理淀粉 X-射线衍射图

Fig.6 X-ray diffraction pattern of starch after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

原玉米淀粉经醇水相湿热处理前后 X 射线衍射见图 6。从图中衍射峰位可知,原玉米淀粉的晶型为 A 型,醇水相湿热处理后,淀粉的衍射峰位没有发生变化,但衍射峰位上的衍射强度有差异。在衍射角 15°、18°和 23°处,随着醇水相湿热处理温度的升高,淀粉衍射峰强度逐渐降低。这可能是由于淀粉在醇水相湿热处理过程中,热能作用使得颗粒发生有限的膨胀,颗粒内部分子链断裂,结晶区部分淀粉链双螺旋结构被解开,结晶部分被破坏而减少所致;而在衍射角为 20°时,醇水相湿热处理之后的淀粉衍射强度强于原淀粉,这可能由于淀粉颗粒内部分子发生降解的同时,淀粉颗粒内分子在醇水相湿热处理阶段仍处于非常活跃的状态,发生链淀粉与链淀粉、链淀粉与支淀粉、支淀粉与支淀粉之间的交互作用,使得分子链上的羟基相互作用形成氢键,产生新的双螺旋结构,形成新的晶体,因而在 X 射线衍射图中显示为峰位加强。

在图 6 中,温度为 80 °C 和 85 °C 醇水相湿热处理之后,淀粉仍具有一定的衍射强度,而在偏光显微镜下观察(见图 2d 和 e),具有标准偏光十字淀粉颗粒已消失 95%以上,但存在大量偏光十字中间模糊的亚

晶颗粒态淀粉;温度为 75 °C 醇湿热处理样品是结晶颗粒态淀粉(原淀粉),亚晶颗粒态淀粉以及完全非晶的颗粒态淀粉的混合物,其衍射角在 20°位置,也是具有较强的衍射峰;温度为 70 °C 湿热处理样品中,结晶颗粒态淀粉占大部分,在衍射图中,其衍射强度主要显示原淀粉的图谱,因而与原淀粉的图谱相近;在温度为 90 °C 湿热处理样品衍射图中,绝大部分淀粉颗粒被破坏,结晶结构消失,显示较宽的弥散峰。

## 2.6 布拉班德曲线

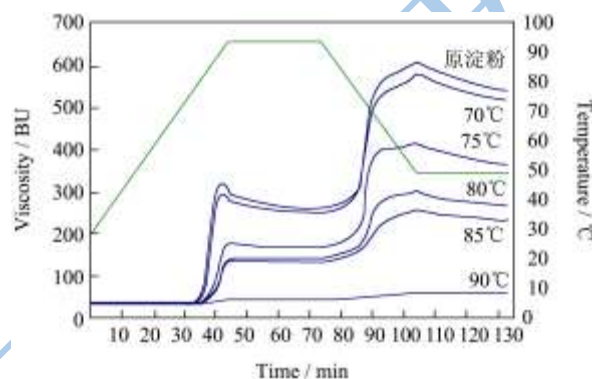


图 7 醇水相湿热处理淀粉的布拉班德曲线

Fig.7 Brabender curves of starch after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

从粘度曲线图 7 和表 2 中易知,随着醇水相湿热处理温度的升高,淀粉样品糊化起始(A)温度升高,峰值粘度(B)降低,属于低粘度淀粉糊,说明温度越高,醇水相湿热处理之后的淀粉越难糊化;(B-A)粘度差值降低,且醇水相湿热处理温度为 75 °C 之后,淀粉糊的(B-A)粘度差值比原淀粉的小得多,说明醇水相湿热处理淀粉难糊化,耐高温能力强;醇水相湿热处理淀粉的(B-D)粘度差值随着温度的升高而减小,说明醇水相湿热处理淀粉糊的热稳定性趋好;醇水相湿热处理淀粉的(E-D)值随着温度的升高而减小,说明其凝沉性趋弱。醇水相湿热处理淀粉的(E-F)值随着温度的升高而减小,说明淀粉冷糊稳定性趋好。随着醇水相湿热处理温度升高,颗粒内部分子链发生断裂,淀粉分子链发生迁移、相互靠近,产生新的双螺旋结构,形成耐高温的新晶体,这在 X 射线衍射图谱中得到证实,致使糊化温升高。该晶体形成,使得醇水相湿热处理淀粉在 95 °C 时,仍未完全糊化,使得淀粉糊中存在大量未降解的支淀粉析出,提升了其糊热稳定性,抑制了链淀粉的凝沉作用。醇水相湿热处理温度越高,形成的晶体越牢固,糊化温度越高,支淀粉降解的越少,因而其凝沉性趋弱,冷糊稳定性趋好。从糊化起始(A)处的粘度看出,醇水相湿热处理淀粉的粘度值相近,这可能是醇水相

湿热处理中,由于流动相限制链淀粉的脱离淀粉颗粒,形成的可溶性淀粉颗粒少等原因造成,这为高浓度糊化淀粉制备高取代度变性淀粉提供了方向。

表 2 醇水相湿热处理淀粉的粘度曲线特征值

Table 2 Characteristic viscosity values of starch after heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures

| 淀粉样品 | 糊化起始点 A (温度/°C) | 糊化起始点 A (粘度) | 糊化峰值点 B (温度/°C) | 糊化峰值点 B (粘度) | 95°C保温起始点 C (粘度) | 95°C保温中止点 D (粘度) | 冷却中止点 E (粘度) |
|------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|--------------|
| 原淀粉  | 80.5            | 43           | 91.4            | 323          | 310              | 259              | 611          |
| 70°C | 81.4            | 42           | 92.5            | 297          | 291              | 250              | 578          |
| 75°C | 83.8            | 41           | 94.4            | 179          | 176              | 171              | 418          |
| 80°C | 86.5            | 43           | 94.5            | 143          | 133              | 143              | 300          |
| 85°C | 87.1            | 43           | 94.6            | 137          | 133              | 136              | 255          |
| 90°C | 90.6            | 41           | 94.5            | 47           | 44               | 47               | 62           |

| 淀粉样品 | 冷却中止点 E (粘度) | 50°C保温终止点 F (粘度) | B-A 粘度差 | B-D 粘度差 | E-D 粘度差 | E-F 粘度差 | 50°C保温终止点 F (粘度) |
|------|--------------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| 原淀粉  | 611          | 543              | 280     | 64      | 352     | 68      | 543              |
| 70°C | 578          | 522              | 255     | 47      | 328     | 56      | 522              |
| 75°C | 418          | 366              | 138     | 8       | 247     | 52      | 366              |
| 80°C | 300          | 269              | 100     | 0       | 157     | 31      | 269              |
| 85°C | 255          | 237              | 94      | 1       | 101     | 18      | 237              |
| 90°C | 62           | 61               | 6       | 0       | 15      | 1       | 61               |

注: 粘度单位为 BU (Brabender Units)。

### 3 结论

醇水相湿热处理后的玉米淀粉颗粒偏光十字, 粒径, 形貌, 结晶结构以及 Brabender 粘度性质发生不同程度的改变。其结果表明: 随着体系湿热处理温度升高, 淀粉具有偏光十字颗粒数目逐渐减少, 颗粒偏光十字首先在颗粒的脐点处消失; 淀粉颗粒的中间值和等效体积粒径增加, 小颗粒和大颗粒均在湿热处理过程中发生膨胀; 颗粒表面出现小孔, 变得粗糙, 脐点处出现凹坑, 最终颗粒成团, 干燥粉碎之后破碎成片状; 淀粉的 X 射线衍射峰值在衍射角 15°、18°和 23°处强度逐渐降低, 但在衍射角 20°处峰强度增加, 产生新的双螺旋结构, 形成新结晶体。Brabender 粘度曲线表明湿热处理后淀粉糊化起始温度升高, 粘度降低, 表明热糊稳定性和冷糊稳定性增强, 糊凝沉性降低, 这是否与新形成的结晶体具有较高的耐热性有关还需要进一步的研究。

### 参考文献

[1] Sir L. Heat-moisture Treatment of Starch [J]. Cereal Chemistry, 1967, 44: 8-26

[2] Alfred K, Anderson, Harmeet S, et al. Effects of microwave heat-moisture treatment on properties of waxy and non-waxy rice starches [J]. Food Chemistry, 2006, 97: 318-323

[3] Lilia S, Collado, Harold Corke. Heat-Moisture Treatment Effects on Sweet Potato Starches Differing in Amylose Content [J]. Food Chemistry, 1999, 65: 339-346

[4] Isao Maruta, Yoshiki Kurahashi, Ryo Takano, et al. Enzymic Digestibility of Reduced-pressure, Heat-moisture Treated Starch [J]. Food Chemistry, 1998, 61: 163-166

[5] 高群玉, 武俊超, 李素玲. 湿热处理对不同直链含量的玉米淀粉性质的影响 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 39(9): 1-6

GAO Qun-yu, WU Jun-chao, LI Su-ling. Effects of heat-moisture treatment on properties of corn starches with different amylose Contents [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2011, 39(9): 1-6

[6] 李源, 张欣欣, 黄立新. 酸湿热处理对米粉性质的影响研究 [J]. 现代食品科技, 2012, 28(7): 772-776

LI Yuan, ZHANG Xin-xin, HUANG Li-xin. Effect of acid and heat-moisture treatment on the properties of rice flour [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(7): 772-776

[7] Kurakake Masahiro, Noguchi Masahiro, Fujioka Kiyofumi, et al. Effects on Maize Starch Properties of Heat-treatment with Water-ethanol Mixtures [J]. Journal of Cereal Science, 1997, 25: 253-260

[8] Rajagopalan S, Seib P A. Granular cold-water-soluble

- starches prepared at atmospheric pressure [J]. Journal of Cereal Science, 1992, 1(16): 13-28
- [9] 赵永青,张本山,陈福泉.热-醇处理对玉米淀粉颗粒结晶性质与颗粒形貌的影响[J].食品工业科技,2009,5(30):76-78  
ZHAO Yong-qing, ZHANG Ben-shan, CHEN Fu-quan. Effecte of heating-ethanol treatment on crystallinity properties and granular structure of corn starch [J]. Science carol technology of Food, 2009, 5(30): 76-78
- [10] LIU Pei-ling, ZHANG Ben-shan, SHEN Qun, et al. Preparation and structure analysis of noncrystalline granular starch [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6: 16
- [11] ZHANG Ben-shan, Dhital Sushi, Haque Enamul. et al. Preparation and characterization of gelatinized granular starches from aqueous ethanol treatments [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 4: 1587-1594
- [12] 张本山,陈福泉,赵永青,等.聚焦光束反射分析仪测定淀粉颗粒粒径分布的研究[J].华南理工大学学报(自然科学版), 2010,4(38):55-60  
Zhang Ben-shan, Chen Fu-quan, Zhao Yong-qing, et al. Investigate on Distribution of Starch Granule Diameter Determined by FBRM [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 4(38): 55-60
- [13] 李光磊,刘秀芳,曾洁.抗性淀粉分子结构特征研究[J].食品工业科技,2008,8:156-158  
LI Guang-lei, LIU Xiu-fang, ZENG Jie. Study on molecular structure of resistant starch [J]. Science and technology of food industry, 2008, 8: 156-158
- [14] 陈福泉,钟碧疆,吴正双,等.西米淀粉颗粒性质的研究[J].食品科技,2009,12(34):193-196  
CHEN Fu-quan, ZHONG Bi-jiang, WU Zheng-shuang, et.al. Properties of sago starch granules [J]. Food Science and Technology, 2009, 12(34): 193-196