

蜡质玉米淀粉在 AMIMCl / 水二元共混体系中的形态及结构研究

赵丹东, 王卓昕, 扶雄, 刘宏生, 陈昊欣, 刘佳骥

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 研究了离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 AMIMCl 及 AMIMCl/水二元共混体系对蜡质玉米淀粉的颗粒形态、热行为及结晶结构等相关特性的影响。采用热台偏光显微镜在线监控了室温及升温过程中, 淀粉颗粒在离子液体/水二元共混体系中的形态演变, 同时采用差示扫描量热仪和 X 射线衍射仪对离子液体处理后的淀粉样品的热行为和结晶性质进行表征。研究发现: AMIMCl/水共混溶液体系对淀粉的颗粒形态及结晶结构影响显著, 且与溶液中 AMIMCl 的含量密切相关。当共混溶液中 AMIMCl/水的比例低于 50/50 时, 淀粉偏光十字消失的温度区间随着体系中 AMIMCl 含量的增加而升高, 与 DSC 吸热峰向高温区迁移的现象相吻合, 糊化温度可提高至 84 °C, 此时淀粉分子内和分子间的主要作用键有所增强; 当 AMIMCl/水比例大于 50% 时, 糊化温度和焓值可减少至 62 °C 和 12.45 J/g, 此时淀粉链间结构被破坏, 淀粉分子的稳定性降低, 糊化和溶解同时发生。在纯离子液体中, 由于没有水分子的参与, 只有溶解现象发生, 且随着贮存时间的延长, 溶解现象愈发明显。

关键词: 蜡质玉米淀粉; AMIMCl; 颗粒形态; 糊化; 结晶性

文章编号: 1673-9078(2015)2-52-56

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.010

Morphologies and Structures of Waxy Corn Starch Dispersed in a 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride/Water Binary Blend System

ZHAO Dan-dong, WANG Zhuo-xin, FU Xiong, LIU Hong-sheng, CHEN Hao-xin, LIU Jia-ji

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

Abstract: In this study, the effect of the ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AMIMCl) and a AMIMCl/water binary blend system on the morphologies, thermal properties, crystalline structures, and related properties of waxy corn starch granules were systematically studied. A hot-stage microscope was used to monitor the morphological changes of starch granules in the ionic liquid/water binary blend system at room temperature and during the heating process. The thermal behavior and crystallinity of the ionic liquid-treated starch sample were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction. The results showed that the AMIMCl/water blend system had a significant impact on the morphology and crystalline structure of starch granules; these properties were closely related to the AMIMCl content. When the AMIMCl content in the solution was less than 50%, the temperature range for the disappearance of the cross-polarization of starch increased with increasing AMIMCl content, consistent with the observation that the endothermic peak in DSC was shifted to the high-temperature side. When the gelatinization temperature was increased to 84 °C, the strengths of the intramolecular and intermolecular forces of starch increased. When the AMIMCl content in solution was more than 50%, the gelatinization temperature and enthalpy decreased to 62 °C and 12.45 J/g, respectively. At the same time, the interchain structures of starch were destroyed, the stability of starch molecules decreased, and starch dissolution and gelatinization occurred simultaneously. In pure AMIMCl, because of the absence of water, only starch dissolution occurred and became more apparent with increasing storage time.

Key words: waxy corn starch; 1-allyl-3-methylimidazolium chloride; granule morphology; gelatinization; crystallinity

收稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金 (21174043, 31130042); 广州市科技计划项目 (2013J4500036)

作者简介: 赵丹东 (1990-), 女, 硕士, 主要从事淀粉科学研究

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

淀粉是自然界的第二大天然高分子化合物, 经植物光合作用形成, 其来源广泛、价格低廉、具有无毒安全等特点, 已广泛应用于食品、纺织、造纸、建筑等行业^[1]。然而原淀粉具有不溶于冷水、抗剪切性差、耐水性差、缺乏熔融流动性等缺点, 通常需要对其进行化学或物理改性, 以提高其使用和加工特性。

近年来,离子液体作为一类新颖的绿色溶剂,已逐步应用在淀粉科学的研究中^[2]。与传统有机溶剂,如二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)相比,离子液体作为反应介质具有不挥发、抗氧化、对淀粉有良好的溶解性和对绝大部分试剂稳定等优良特性,被认为是代替易挥发化学溶剂的绿色溶剂,逐步应用在淀粉及其衍生产品的改性修饰和反应催化中^[3-4]。目前国内外已有一些研究报道将烯丙基甲基咪唑氯盐^[5]、丁基甲基咪唑氯盐^[6]、乙基甲基咪唑醋酸盐^[7]等离子液体应用在淀粉的化学改性,然而,针对淀粉在离子液体体系中的结构变化、相变机理等方面的报道较少。

天然淀粉通常主要由两类淀粉组成:直链淀粉(链淀粉)和支链淀粉(支淀粉),直链淀粉和支链淀粉具有不同的分子结构特征和特性。本文为了从分子水平探讨离子液体对淀粉结构和性质的影响,以结构相对简单的蜡质玉米淀粉(支链淀粉含量达99%以上)和常用的离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 AMIMCl(化学结构如图1)为研究对象,采用热台光学显微镜、差示扫描量热仪(DSC)、X射线衍射仪等,系统分析了不同比例的 AMIMCl/水二元共混体系对蜡质玉米淀粉的形态结构、热行为、结晶性质的影响,并探讨其作用机理,以期对淀粉的改性和深加工提供理论参考。

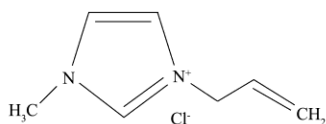


图1 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 (AMIMCl) 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AMIMCl)

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:蜡质玉米淀粉,澳大利亚 Penford 公司;离子液体 AMIMCl,中国兰州奥力科化工有限公司;其他化学试剂均为分析纯。

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;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 淀粉/AMIMCl/水混合样品的制备

配置 AMIMCl/水重量比例分别为 0:100、20:80、

50:50、80:20、100:0 (m/m) 的共混溶液,待用。称取一定量的蜡质玉米淀粉,置于 30 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h 后,过筛收集。将过筛后的淀粉加入到不同比例的共混溶液中,配置成淀粉质量分数为 5% 的样品待用。

1.2.2 显微镜观察

试验采用日本 Olympus 公司的光学显微镜 (BHS-2) 进行颗粒形态观察,同时,连接热台设备和温度控制操作系统 (Linkam Scientific Instruments 公司 THMS600),进行实时观察。

常温观察中,将处理好的淀粉样品滴于载玻片上,盖上盖玻片,放入显微镜载物台上,选择 10×50 的放大倍数,控制曝光时间在 0.01 s 内。在正常光及偏振光下,在线记录并拍摄贮存过程中淀粉颗粒形态及偏光十字的变化情况。

在升温观察中,将处理好的淀粉样品密封于热台专用的玻片中,并放入载物台中加热。试验中,以 30 °C 为起始温度加热至淀粉颗粒完全消失,加热速率 2 °C/min。此过程中,每隔 30 s 用数码相机在线记录拍摄淀粉颗粒的形态及偏光十字变化。

1.2.3 DSC

测试中使用 Perkin-Elmer 公司的 DSC 设备 (Diamond-8000) 研究淀粉的热行为,该设备带有自动制冷装置和气体(氮气)净化系统。测试前,使用铟和锌的熔解温度和熔解焓对仪器进行温度、热容及焓值标定。试验过程中的载气为氮气,流速为 20 mL/min。

DSC 样品制备:首先将 5 mg 左右的淀粉(干基)装入高压不锈钢盘中,接着用带刻度的微型注射器添加不同比例的 AMIMCl/水混合液(淀粉质量分数为 30%),然后将样品密封,室温下平衡 24 h 后,再进行 DSC 测试。试验采用 5 °C/min 低升温扫描速率,降低由于不锈钢样品盘质量较大而产生的温度滞后现象的影响,升温区间为 20~110 °C。每个样品进行三次平行测试并取平均值,以保证结果的准确性。

1.2.4 X-射线衍射仪

将制备的淀粉样品在常温下避光放置 2 d,用乙醇洗涤、沉淀得到淀粉,干燥(30 °C)、过筛(120 目)。

X 射线衍射仪测试条件:铜靶辐射,管压 40 kV,镍滤波片,入射线波长 0.1548 nm,扫描范围 2~50°,扫描步长 0.02°,扫描速率 0.1 s/步,防反射狭缝 0.1°,接受狭缝 8 mm。分别对处理得到的样品进行分析。

相对结晶度测定:利用 MDI Jade 软件根据 Amparo Lopez Rubio 等^[8]提出的测定相对结晶度的方

法计算淀粉样品的相对结晶度。

1.2.5 数据分析

试验数据用 SPSS 19 处理并进行差异显著性分析 ($P < 0.05$), 采用 Origin 8.0 绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 淀粉颗粒形态结构变化

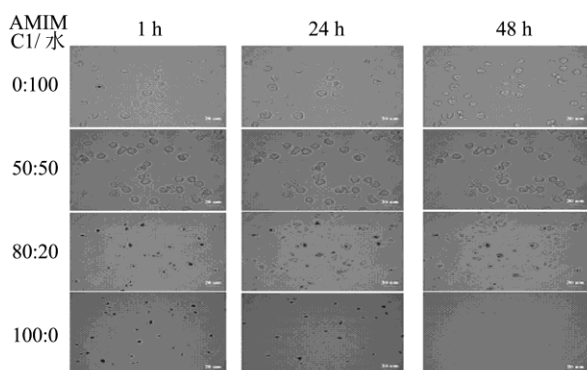


图2 正常光下, 淀粉在 AMIMCl/水共混溶液体系中的形态变化 (观察时间为 1 h, 24 h, 48 h)

Fig.2 Morphological changes of waxy corn starch with different ratios of the AMIMCl/water blend system under normal light (Observation times: 1 h, 24 h, and 48 h)

图 2 显示的是正常光下, 淀粉颗粒在不同比例的 AMIMCl/水共混溶液中, 随时间变化的形态对比图。可以看出, 当共混溶液中 AMIMCl 比例低于 50% 时, 淀粉颗粒略有溶胀 (t -检验, $P < 0.05$), 但形态无明显变化, 且与时间变化无关。而当体系中的 AMIMCl 高于 50% 时, 显微镜下淀粉颗粒脐点周围的区域较黑, 外层透明, 且随着放置时间的延长, 脐点周围的黑斑会随着颗粒的破碎逐渐减小直至消失。此时, 随着 AMIMCl 浓度的增加, 淀粉颗粒的破碎速度和数量均显著提高。纯离子液体中, 在 48 h 内, 几乎所有淀粉的颗粒结构均被破坏, 表明淀粉可在室温下溶解于离子液体。

由于淀粉具有球晶结构, 在偏振光下可以观察到明显的偏光十字, 通过观察淀粉颗粒中偏光十字的变化可以反映出其晶体结构的改变历程^[9]。图 3 显示的是偏振光下, 淀粉颗粒在不同比例的 AMIMCl/水共混溶液中的偏光十字变化。可以看出, 共混溶液中 AMIMCl 的含量显著影响淀粉颗粒的偏光十字变化: 当体系中的 AMIMCl 低于 50% 时, 淀粉颗粒的偏光十字没有变化, 且与时间变化无关, 表明淀粉晶体的主体结构没有遭到明显破坏; 而在 80% AMIMCl/20% 水共混溶液中, 经 24 h 贮存后, 有少量淀粉颗粒偏光十字消失, 且偏光十字消失的数目随着贮存时间的延长

而增多; 在纯离子液体中, 淀粉颗粒偏光十字的消失速度和数量均显著提高, 经贮存 48 h 后观察, 视野中已无明显的偏光十字, 表明淀粉的晶体结构已被彻底破坏。

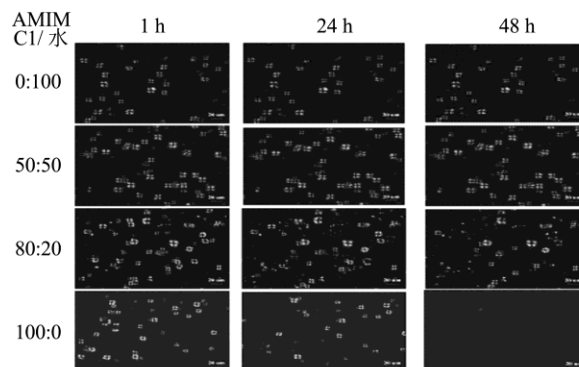


图3 偏振光下, 淀粉在 AMIMCl/水共混溶液体系中的偏光十字变化 (观察时间 1 h, 24 h, 48 h)

Fig.3 Changes in the cross-polarization of waxy corn starch with different ratios of the AMIMCl/water blend system under polarized light (Observation times: 1 h, 24 h, and 48 h)

2.2 淀粉糊化和溶解

差示扫描量热仪 (DSC) 是检测淀粉热行为的有效工具, 可在线监控淀粉在相变过程中的温度及热焓等特征值变化。图 4 显示的是淀粉在不同比例 AMIMCl/水共混溶液中的 DSC 热流曲线。曲线 a 是典型的蜡质玉米淀粉在水溶液中的糊化曲线, 该吸热峰主要反映的是淀粉糊化过程中因结构转变 (淀粉双螺旋结构的解体) 导致的能量变化^[10]。

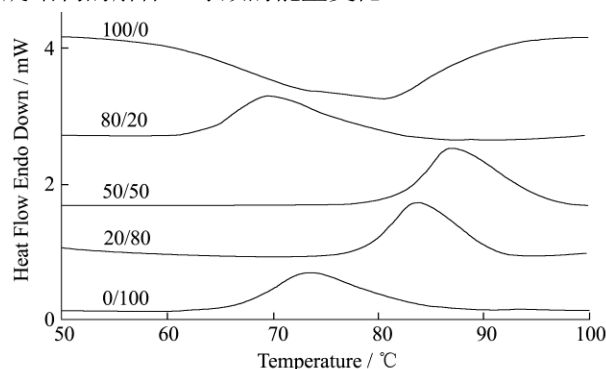


图4 淀粉在不同比例 AMIMCl/水共混溶液中的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of starch with different ratios of the AMIMCl/water blend system

当共混溶液中 AMIMCl/水的比例不高于 50/50 时, 随着 AMIMCl 含量的增加, 淀粉的吸热峰向高温区迁移, T_o 、 T_p 、 T_c 均显著升高 (如表 1), 且焓值在比例为 50/50 时最大, 表明在该环境中, 淀粉的分子链和双螺旋结构变得更加稳定, 因而糊化温度升高。继续提高混合液中 AMIMCl 的比例 (>50%), 淀粉的

糊化区间向低温区迁移,且焓值显著降低;在纯离子液体 AMIMCl 中,由于没有水分子的参与,因此在 DSC 曲线中只观测到一个放热峰而无吸热峰出现;当 AMIMCl/水共混溶液的比例为 80/20 时,淀粉的糊化温度和焓值均显著降低,这是由于淀粉在升温过程中糊化和溶解同时发生,吸热和放热效应叠加,使淀粉糊化现象减弱。

表 1 蜡质玉米淀粉在不同比例混合液中糊化的 DSC 参数

Table 1 DSC gelatinization parameters of waxy corn starch with different ratios of the AMIMCl/water blend system

AMIMCl/水 (g/g)	T _o /°C	T _p /°C	T _c /°C	ΔH/(J/g)
0/100	64.55±0.23	73.16±0.20	85.39±0.16	14.63±0.33
20/80	76.25±0.31	84.39±0.27	92.41±0.29	13.34±0.38
50/50	84.82±0.30	86.86±0.28	95.86±0.32	15.25±0.17
80/20	62.42±0.30	69.59±0.29	80.20±0.35	12.45±0.22
100/0	52.70±0.30	78.55±0.34	95.87±0.28	-48.36±0.40

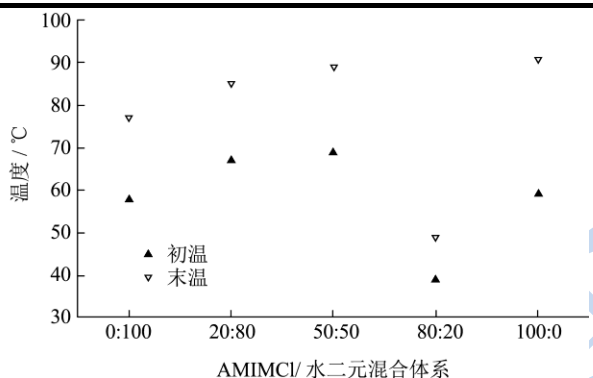


图 5 AMIMCl/水共混溶液中淀粉颗粒升温过程中偏光十字的变化

Fig.5 Variations in the cross-polarization of corn starch with different ratios of the AMIMCl/water blend system

上述的 DSC 研究结果与显微镜在线监控淀粉颗粒在升温过程中偏光十字变化现象是一致的,从图 5 可以看出,当共混溶液中 AMIMCl/水的比例低于 50/50 时,淀粉偏光十字消失的温度区间随着体系中 AMIMCl 含量的增加而升高,这与 DSC 吸热峰向高温区迁移的现象相吻合;而当 AMIMCl/水共混溶液的比例为 80/20 时,淀粉的偏光十字消失的起始温度最低(39 °C),温度变化范围最小(39~49 °C);不过需要指出的是,淀粉在纯离子液体中的 DSC 曲线呈现的是放热状态,并无吸热峰出现,但是其在图 5 中却有明显的温度变化。这现象主要是由于在纯离子液体中,淀粉发生溶解放热现象,在溶解过程中,淀粉的晶体结构逐步被破坏,而升温可以加速该过程的进程。

2.3 淀粉晶体

偏光十字的变化可反映淀粉中结晶结构的改变。在前文的研究结果中指出,共混溶液中 AMIMCl 的浓度对淀粉颗粒中的偏光十字有显著影响。为了进一步探讨淀粉结晶结构的变化,研究中采用 X 射线衍射仪定量分析了 AMIMCl 含量对淀粉结晶性的影响。图 6 显示的是淀粉经过不同比例 AMIMCl/水共混溶液处理后的 X 射线衍射图。由图可见,蜡质玉米淀粉呈现的是典型的 A 型结构,在 15°、17°、23° 处均有强衍射峰出现^[11]。随着共混溶液中 AMIMCl 含量的增加,淀粉的晶型结构并没有发生变化,但强度有所减弱。

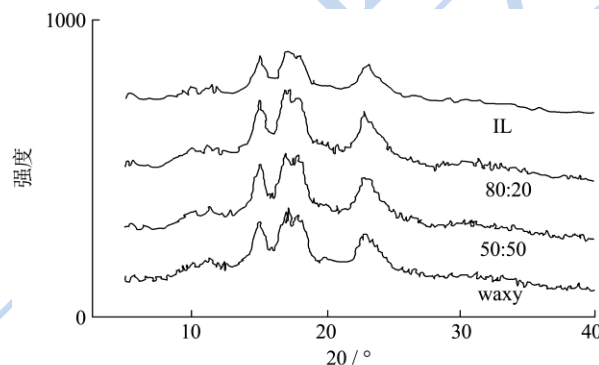


图 6 蜡质玉米淀粉经不同比例 AMIMCl/水混合液处理后的 X 射线衍射图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of waxy corn starches treated with different ratios of the AMIMCl/water blend system

表 2 淀粉经不同比例 AMIMCl/水混合液处理后的相对结晶度 (RC)

Table 2 Relative crystallinity (RC) of starches treated with different ratios of the AMIMCl/water blend system				
AMIMCl/水	waxy	50:50	80:20	100:0
相对结晶度/%	36.8	33.8	28.5	25.7

根据 Amparo Lopez Rubio 等^[12]提出的测定淀粉相对结晶度的方法,可计算得到不同共混溶液处理后淀粉的相对结晶度(表 2)。可以看出,原淀粉的相对结晶度(RC)为 36.8,而随着共混溶液中离子液体 AMIMCl 含量的增加,RC 呈现逐步减小的趋势。而经纯离子液体处理的淀粉样品的 RC 值最低,仅为 25.7。研究结果表明,AMIMCl/水混合液处理后的淀粉颗粒的结晶结构部分受到破坏,从而 RC 值有所降低,RC 值随着混合液中 AMIMCl 含量的增加而呈现下降的趋势。

2.4 机理讨论

根据上述的研究结果。论文对 AMIMCl/水共混溶液对淀粉的作用机理进行了探讨。图 7 显示的是离子液体对淀粉分子作用机制的示意图。在室温下,离子

液体 AMIMCl 中的阴阳离子对 (Cl^- 和 $[\text{AMIM}]^+$)，可分别与淀粉分子和水分子的羟基基团相互作用。当混合体系中 AMIMCl/水的比例不超过 50/50 时，淀粉中的羟基基团主要与水分子作用，而少量的 Cl^- 和 $[\text{AMIM}]^+$ 可分别与淀粉不同羟基上的 H 和 O 原子发生微弱的相互作用，此时淀粉分子内和分子间的主要作用键并没有因此而断裂且有所增强，此时，淀粉颗粒仍保持完整的颗粒形态和结晶结构，糊化温度有所提高。当体系 AMIMCl/水的比例大于 50/50 时，随着 AMIMCl 含量的增加，大量的 Cl^- 和 $[\text{AMIM}]^+$ 进入到淀粉分子内和分子间，淀粉上的同一羟基基团可以分别与阴阳离子相互作用： $[\text{AMIM}]^+$ 与淀粉羟基氧原子通过非键或 π 电子相互作用， Cl^- 和羟基氢形成强烈氢键，从而导致淀粉链间结构被破坏，淀粉分子的稳定性降低，从而糊化温度逐步降低^[12-14]。在纯离子液体中，由于没有水分子的参与，只有溶解现象发生，且随着贮存时间的延长，溶解现象愈发明显。

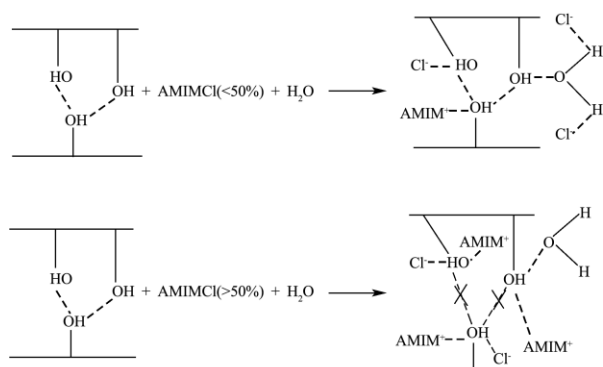


图 7 AMIMCl/水共混溶液与淀粉分子的作用机理

Fig.7 Mechanism of action of the AMIMCl/water blend system on starch molecules

3 结论

3.1 研究结果显示，离子液体 AMIMCl/水二元混合体系对淀粉的颗粒形态及结晶结构影响显著，与溶液中 AMIMCl 的含量密切相关。当共混溶液中 AMIMCl 含量不超过 50% 时，在常温贮存过程中，淀粉颗粒的形态结构及偏光十字无明显变化，但其糊化温度有所提高；当共混溶液中 AMIMCl 含量大于 50% 时，淀粉颗粒在常温下易溶胀破碎和失去偏光十字，而在升温过程中，淀粉的糊化和溶解可同时发生，糊化焓值有所降低；在纯离子液体中，只有淀粉的溶解现象发生，是一个放热过程。

3.2 将蜡质玉米淀粉经不同比例的 AMIMCl/水混合溶液处理后，其晶型没有发生变化，但相对结晶度有所降低，且相对结晶度随着共混溶液中 AMIMCl 含量的增加而呈现下降趋势。

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
ZHANG Li-tian. Modified starches [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1992
- [2] Sainimili Mateyawa, David Fengwei Xie, Rowan W. Truss, et al. Effect of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate on the phase transition of starch: dissolution or gelatinization? [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 520-530
- [3] Zhigang Luo, Xuanxuan Lu, Xiangli Kong, et al. Physicochemical properties of starch dispersed in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 46: 197-204
- [4] 罗志刚, 周刚, 周子丹. 蜡质玉米淀粉在 BMIMCl 介质中的均相乙酰化[J]. 华南理工大学学报, 2012, 40(8): 133-137
LUO Zhi-gang, ZHOU Gang, ZHOU Zi-dan. Homogeneous acetylation of waxy corn starch in ionic liquid BMIMCl [J]. Journal of South China University of Technology, 2012, 40(8): 133-137
- [5] 任强, 武进, 张军, 等. 1-烯丙基-3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究[J]. 高分子学报, 2003, 3: 448-451
REN Qiang, WU Jin, ZHANG Jun, et al. Synthesis of 1-allyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids and preliminary study of its dissolving cellulose [J]. Acta Polymerica Sinica, 2003, 3: 448-451
- [6] David G Stevenson, Atanu Biswas, Jay-lin Jane, et al. Changes in structure and properties of starch of four botanical sources dispersed in the ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67: 21-31
- [7] Richard P Swatloski, Scott K Spear, John D Holbrey, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975
- [8] Amparo Lopez Rubio, Bernadine M Flanagan, Elliot P Gilbert. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: a combined XRD and NMR study [J]. Biopolymers, 2008, 89(9): 761-768
- [9] D Cooke, M J Gidley. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition [J]. Carbohydrate Research, 1992, 227: 103-112

- [10] Hongsheng Liu, Long Yu, Fengwei Xie, et al. Gelatinization of cornstarch with different amylase/amylopectin content [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3): 357-363
- [11] Norman W H Cheetham, Leping Tao. Variation in crystalline type with amylase content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(4): 277-284
- [12] 李昌志,王爱琴,张涛. 离子液体介质中纤维素资源转化研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 182-197
LI Chang-zhi, WANG Ai-qin, ZHANG Tao. Progress of conversion of cellulose resource in ionic liquids [J]. Chemical Journal, 2013, 64(1): 182-197
- [13] Wang Ning, Zhang Xingxiang, Liu Haihui, et al. 1-allyl-3-methylimidazolium chloride plasticized-corn starch as solid biopolymer electrolytes [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(3): 482-484
- [14] Abdulkader Sankri, Abdellah Arhaliass, Isabelle Dez, et al. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 256-263

现代食品科技