

气流超微粉碎对蜡质玉米淀粉结构及理化性质的影响

王立东^{1,2}, 寇 芳¹, 刘婷婷¹

(1. 黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心, 大庆 163319;

2. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘要:为探究气流超微粉碎对蜡质玉米淀粉结构及性质的影响, 采用扫描电镜、激光粒度分析仪、X-射线衍射仪、红外光谱仪、差示扫描量热仪、快速黏度分析仪等分析手段研究经微细化处理后蜡质玉米淀粉颗粒形貌、晶体结构和理化性质。结果表明, 淀粉粒径明显变小, 微细化蜡质玉米淀粉粒度中位径减小到 $6.43\mu\text{m}$, 粉碎后淀粉颗粒仍为 A 型结构, 颗粒结晶结构被破坏, 由多晶态向无定形态转变, 粉碎过程淀粉无新的基团产生; 热焓值、糊化温度均降低, 热糊稳定性好; 持水能力增加, 冻融稳定性好, 微细化蜡质玉米淀粉具有较好的热糊稳定性和冷糊力学稳定性。

关键词:气流粉碎; 蜡质玉米淀粉; 结构; 理化性质

淀粉是碳水化合物在绿色植物中的贮藏形式, 在食品加工、纺织、医药、造纸等工业方面被广泛应用。为了适应不同行业的需求, 不断提高其加工性能, 淀粉的改性越来越受到重视^[1]。超微气流粉碎技术作为淀粉物理改性的有效方法, 其具有产品粒度细、分布窄、精度高、均匀性与分散性好以及生产能力大和自动化程度高等特点, 在食品、医药等领域得到了广泛应用^[2]。经过一个多世纪的发展, 目前工业上用于制备超细粉体的气流粉碎机有靶式、对喷式、扁平式、循环管式和流化床对撞式五种类型^[3]。

当前国内外相关研究大多集中于球磨机超微粉碎处理对玉米淀粉、马铃薯淀粉、大米淀粉、木薯淀粉等性质的影响研究, 超微粉碎处理后淀粉的结构和多孔性发生了明显变化, 颗粒的大小、形貌和均匀度都会发生改变, 形状变得不规则, 淀粉链长发生改变, 从而导致诸如分散性、溶解度、糊化性质和黏度性质等发生改变^[4~9]。而对气流粉碎的研究在食品工业上, 如大米、小麦等的超细粉碎中, 经气流超微粉碎后其有效成分的提取总量和速率均明显提高, 理化性质发生显著变化, 并且能保持其活性成分不会发生改变^[10]。在制备小麦面粉的超细粉体时, Protonotariou 等发现, 与传统粉碎相比, 气流粉碎后的小麦面粉在保持其原有化学成分的同时理化性质明显改变: 颗粒中径低于 $19\mu\text{m}$ 、形状规整、持水量明显增加、色泽光亮、糊化温度低, 很适合于面包烘烤^[11]。此外, 利用气流粉碎得到的脱脂米糠和大米的细粉, 烘烤出的金黄色米糠面包和米粉面包, 香味浓、质地柔软、体积大且口感好^[12,13]。另外, Sotome 等^[14]指出, 通过气流粉碎作用可以明显减少米粉中的细菌数量, 但研究还需深入。超微气流粉碎技术可将原料药粉碎至 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 范围内, 所得药粉粒度细、分布窄且污染小, 这对药物的溶出和肺部给药都极为有利^[15]。Onoue 等^[16,17]通过对老鼠肺部给药考察了气流粉碎下制得胰高血糖素干粉吸入剂的降血糖效果, 表明干粉吸入剂降血糖作用明显提高, 溶出度大大改善。布洛芬颗粒在气流粉碎下能获得 $5\mu\text{m}$ 以下的粉末, 其溶出度优于湿磨法^[18]。

蜡质玉米淀粉食用消化率比普通玉米高 20% 以上, 有较高的粘滞性和适口性, 加温后有较高的膨胀力, 膨胀力是普通淀粉的 2.7 倍^[19]。在美国, 蜡质玉米主要有两大用途。在工业方面, 支链淀粉胶的透明度和稳定性使蜡质玉米特别适合用于商品加稠、制罐和冷冻食物, 因为有较好的黏性和再吸水性能, 也

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.008

收稿: 2016-07-11; 修回: 2016-10-24;

基金项目:2015 国家星火计划项目 (2015GA670008), 黑龙江省科技厅科技特派员项目 (GC15B503), 大庆市指导性科技计划项目 (S2dfy-2015-53), 黑龙江省农垦总局科技攻关项目 (HNK135-05-02-4);

作者简介:王立东 (1978—), 男, 助理研究员, 在读博士研究生, 研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。E-mail: wanglidong-521@163.com.

广泛用于造纸和纺织以及粘着剂工业。蜡质玉米的另一作用是饲料^[20]。淀粉经过物理或化学的方法微细化处理后,其微观结构如颗粒形貌、颗粒大小、结晶程度等发生改变,引起微细化淀粉溶解度、膨胀度、糊化特性及热特性等发生相应的改变^[21]。因此,本研究以蜡质玉米淀粉为原料,利用流化床式气流粉碎设备,制备微细化蜡质玉米淀粉,系统研究微细化处理对蜡质玉米淀粉结构和理化性质的影响,为拓展淀粉资源的研究与应用提供一定的理论与实践指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蜡质玉米淀粉由河南秀仓化工产品有限公司提供,为食品级玉米淀粉,支链淀粉含量为 99.5%;其它试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

主要仪器:LHL 型流化床式气流粉碎机,山东潍坊正远粉体工程设备有限公司。
S-3400N 扫描电镜(SEM),日本 HITACHI 公司;X'Pert PRO X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;TENSOR II 傅里叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;Bettersize 2000 激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司;RVA4500 快速粘度分析仪,瑞典 Perten 公司;DSC1 型差示扫描量热仪,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;AR2140 型分析天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京谱析通用仪器有限责任公司。

1.3 试验方法

1.3.1 气流粉碎微细化蜡质玉米淀粉的制备 称取蜡质玉米淀粉 300g,开启分级机变频器,设定变频器频率为 50Hz,启动引风机,启动供气开关,设定空气压力为 0.8MPa,启动进料变频器,控制进料速度为 3Hz,在此条件下气流粉碎 90min,在收集器中得到制备样品,样品密封保存,并及时分析。

1.3.2 颗粒形貌与粒度分析 扫描电子显微镜(SEM)观察颗粒形貌:取适量的淀粉样品,将其分散于导电双面胶上,将双面胶黏贴于载物台上,在真空条件下对载物台进行镀金处理,加速电压为 15kV。

淀粉颗粒分布:在超声波作用下,以去离子水作为溶剂在粒度分析仪中测定。

1.3.3 X 射线衍射(XRD)分析 测试条件,参照 Wang^[22]的方法:衍射角 2θ , $4^{\circ}\sim 37^{\circ}$;步长;扫描速度, $8^{\circ}/\text{min}$;靶型,Cu;管压、管流,40kV、30mA。

1.3.4 红外光谱(FT-IR)分析 称取 5mg 左右干燥至恒重的淀粉样品,与 500mg 左右溴化钾粉末混合均匀,研磨 10min 后过筛($2\mu\text{m}$),将晒好的混合粉末压成片,参比选用空白溴化钾片,波长的扫描范围为 $400\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ^[23]。

1.3.5 热特性分析(DSC) 称取蜡质淀粉样品 3.0mg(干基)于铝盘中,并以 1:3 的比例加入去离子水,密封后平衡 24h,以水作为参比,加热范围为 $20^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,加热速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,相变参数分别用起始温度(t_0)、峰值温度(t_p)、最终温度(t_c)和焓变(ΔH)表示^[24]。

1.3.6 糊化特性分析(RVA) 测试过程的温度采用 Std 1 升温程序进行,具体步骤参照 Yao 等的方法^[25]。

1.3.7 微细化淀粉特性研究 以未处理蜡质玉米淀粉为对照样品,分别测定气流粉碎微细化蜡质玉米淀粉的持水能力和冻融稳定性等性质。冻融稳定性参照 Kaur 等^[26]的方法;持水能力测定参照 singh 等^[27]的方法。

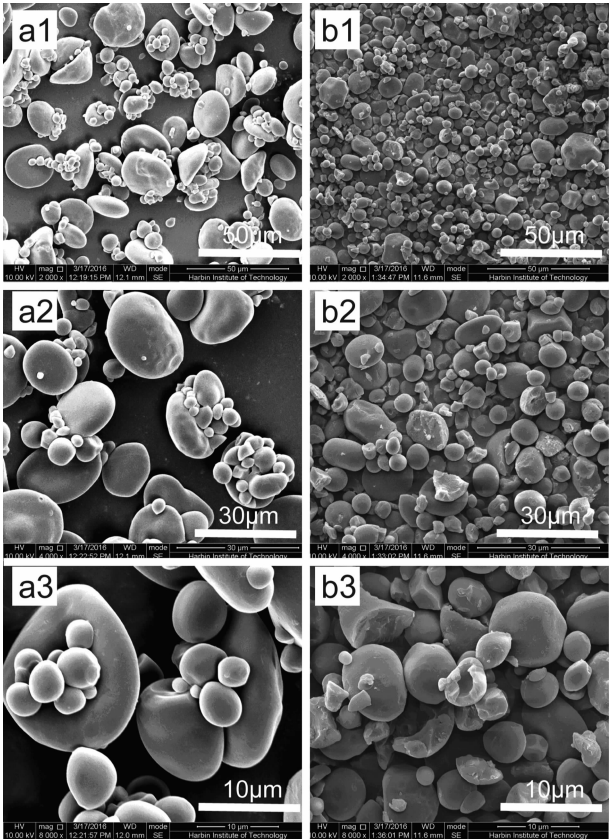
1.3.8 数据处理 每次试验均做三次平行。数据统计分析采用 Graphpad Prism 6.0 软件。

2 结果与分析

2.1 淀粉颗粒形态与粒度分布

气流粉碎前后的颗粒形貌和粒度的变化见图 1 和表 1。由图 1 可见,原料蜡质玉米淀粉的颗粒形状

不规则,多呈椭圆形或球形,少部分颗粒呈三角球形,颗粒带有许多乳状突起,部分颗粒表面有凹陷孔洞。颗粒经气流粉碎处理后,颗粒粒形明显减小,颗粒呈现不规则形状,多为球形,部分颗粒表面出现损伤,乳状突起脱落,呈现小球形颗粒。



a1、a2、a3 为原蜡质玉米淀粉;b1、b2、b3 为微细化蜡质玉米淀粉

图 1 微细化蜡质玉米淀粉 SEM 图谱

Figure 1 SEM of micronized waxy maize starch

微细化蜡质玉米淀粉的中位径(D_{50})和颗粒分布情况如表 1 所示。原高支链玉米淀粉的粒径分布较窄,颗粒比较集中,约 60%主要集中在 $10\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ 范围内,中位径为 $16.57\mu\text{m}$;而微细化高支链玉米淀粉的粒径分布范围变宽($0.2\mu\text{m}\sim45\mu\text{m}$),颗粒从集中分布转向均匀分布,中位径减小到 $6.43\mu\text{m}$ 。这是因为经过气流机械冲击、摩擦和碰撞作用下使淀粉颗粒发生脆性断裂,粒度减小。

表 1 淀粉颗粒粒度分布
Table 1 Size distribution of starch granule

样品	淀粉颗粒的粒度分布/%							$D_{50}/\mu\text{m}$
	0.2~0.5	0.5~1.0	1.0~2.0	2.0~5.0	5.0~10.0	10.0~20.0	20.0~45.0	
原高支链玉米淀粉	0.11	3.02	3.99	8.46	13.22	33.87	36.04	16.57
微细化高支链玉米淀粉	0.32	6.68	8.45	21.56	37.59	21.93	4.37	6.43

2.2 X 射线衍射分析

微细化高支链玉米淀粉的 XRD 曲线如图 2 所示,原料蜡质玉米淀粉分别在 2θ 为 15° 、 17° 、 18° 、和 23° 处有几个特征峰,为“A”型结构。经过处理得到的微细化蜡质玉米淀粉的衍射图谱仍为 A 型结构,但吸收峰的强度有所减弱,说明气流粉碎处理对蜡质玉米淀粉的晶型特征没有明显影响,但强烈的机械作用

使得蜡质玉米淀粉的晶格发生改变,晶体结构受到一定的破坏,使得结晶度有所下降。

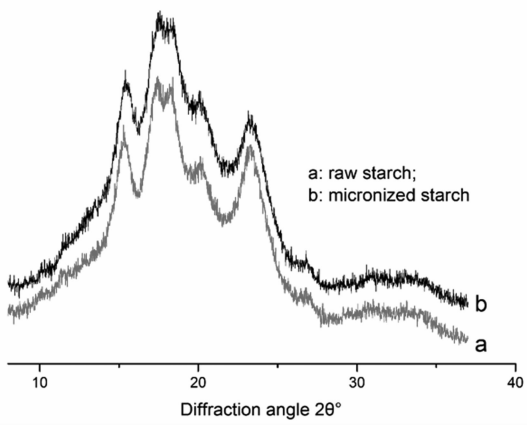


图 2 微细化蜡质玉米淀粉的 XRD 曲线
Figure 2 XRD of micronized waxy maize starch

2.3 红外光谱分析

淀粉颗粒的分子特征的变化可以通过红外光谱进行表征,同时通过谱图可检测淀粉是否有新的化学基团生成。原蜡质玉米淀粉和微细化蜡质玉米淀粉的红外光谱如图 3 所示。

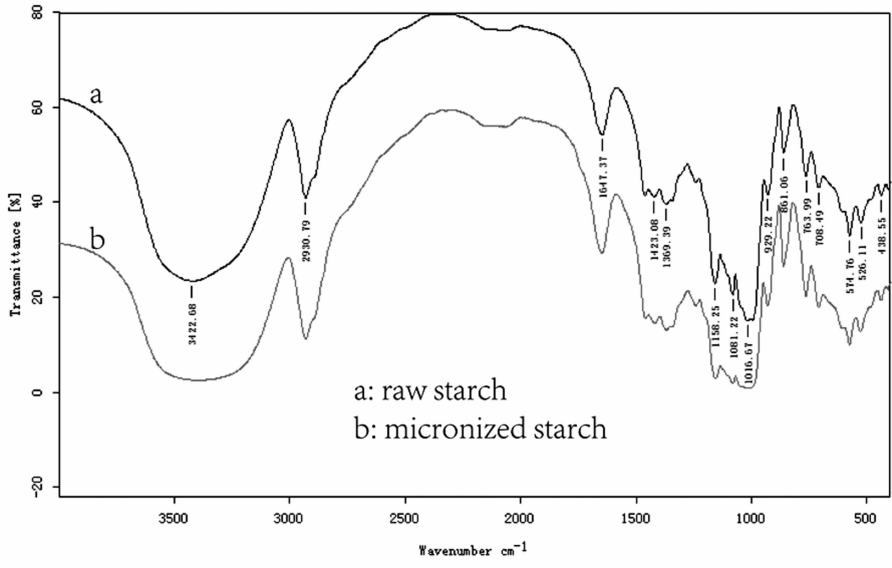


图 3 微细化玉米淀粉的 FT-IR 曲线
Figure 3 FT-IR of micronized maize starch

由图 3 中可以看出,与原蜡质玉米淀粉相比,处理后淀粉无新的特征峰出现,说明气流粉碎处理不能产生新的基团,但红外光谱中出现一些特征峰强度变化的情况。图中在 3422cm^{-1} 处的特征峰表达的是 O—H 缔合氢键后的伸缩振动峰, 2930cm^{-1} 对应的是 C—H 键伸缩振动峰。气流粉碎处理后,在微细化蜡质玉米淀粉在 3422cm^{-1} 和 2930cm^{-1} 两处吸收峰变宽、强度变小。在 1647cm^{-1} 处为淀粉颗粒中结合水的特征吸收峰,此特征峰变化无规律。在 1081cm^{-1} 处对应的是 C—O—H 振动吸收峰, 1158cm^{-1} 处对应的是 C—O—H 中 C—O 振动吸收峰。 1047cm^{-1} 附近的红外吸收是淀粉结晶区的结构特征,对应于淀粉聚集态结构中的有序结构; 1017cm^{-1} 附近的红外吸收则是淀粉无定形区的结构特征,对应于淀粉大分子的无序结构, 929cm^{-1} 附近的吸收峰为葡萄糖环的振动吸收峰^[28,29]。微细化蜡质玉米淀粉的红外光谱

表明,表征有序结构的特征部分 1047cm^{-1} 和 992cm^{-1} 处强度减弱,表征无序结构的 1017cm^{-1} 处强度增加,说明淀粉颗粒部分由结晶区向无定形区变化。

2.4 热特性分析

从图 4 中可以看出,原料蜡质玉米淀粉存在一个明显的吸收峰,该吸收峰的热焓值约为 26.05J/g ,糊化起始温度为 54.74°C ,糊化峰值温度为 59.71°C ,糊化终止点温度为 65.59°C 。而微细化玉米淀粉吸收峰明显减弱,热焓值约为 15.87J/g ,糊化起始温度为 54.01°C ,糊化峰值温度为 59.22°C ,糊化终止点温度为 64.67°C 。相比较可以得出,经过微细化处理后,蜡质玉米淀粉的热焓值、各峰值温度均存在降低现象。蜡质玉米淀粉颗粒主要由结晶区组成,在其发生水合/溶胀的同时伴随着微晶的融化,因而产生了吸收峰^[30,31],而微细化蜡质玉米淀粉在此温度范围内吸收峰明显减弱,说明淀粉晶体结构发生变化。

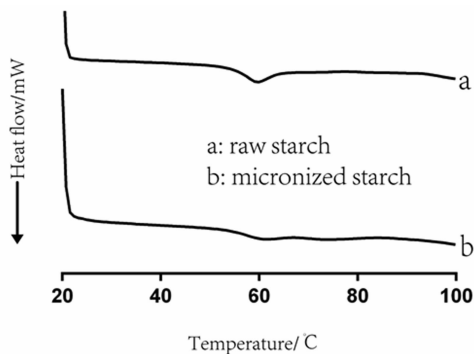


图 4 微细化蜡质玉米淀粉的 DSC 曲线

Figure 4 DSC of micronized waxy maize starch

2.5 糊化特性分析

RVA 曲线是一定质量浓度的淀粉溶液在加热、高温、冷却的过程中,其黏滞性发生一系列变化的过程曲线。 ν_P 代表淀粉溶液在加温过程中因微晶束熔融形成胶体网络时的最高黏度值, ν_T 代表保温过程中淀粉从凝胶状态变为溶胶状态出现稀懈现象时最低黏度值, ν_F 代表淀粉分子重新缔合出现凝胶现象时黏度回升后的最终值, ν_B (衰减度) 为 ν_P 与 ν_T 的差值, ν_S (回生值) 为 ν_F 和 ν_T 的差值^[32,33]。图 5 所示为原蜡质玉米淀粉与微细化蜡质玉米淀粉的 RVA 曲线。从图 5 中可以看出,原蜡质玉米淀粉与微细化蜡质玉米淀粉的 ν_P 值分别为 5350cP 、 3700cP , ν_T 值分别为 4041cP 、 2959cP , ν_F 值分别为 6044cP 、 4925cP ,各黏度值均明显减小,说明微细化处理使得蜡质玉米淀粉热糊黏度降低。原料蜡质玉米淀粉的 ν_B 值为 1309cP ,微细化蜡质玉米淀粉 ν_B 值为 741cP ,为原料淀粉的 0.57 倍,说明微细化蜡质玉米淀粉的热糊稳定性明显优于原淀粉;原料蜡质玉米淀粉的 ν_S 值为 2003cP ,微细化蜡质玉米淀粉 ν_S 值为 1966cP ,为原料淀粉的 0.98 倍,微细化后蜡质玉米淀粉的回生值有所降低,提高淀粉颗粒的冷糊稳定性。经过气流超微粉碎处理后,使得蜡质玉米淀粉具有更好的黏度稳定性,更适用于应用到高黏度的体系中。

2.6 持水能力

持水能力反映了淀粉分子链与水分子间氢键结合的能力。从图 6 中可以看出蜡质玉米淀粉经过微细化处理后,其持水能力明显增加,为原玉米淀粉的 4.2 倍。主要是因为微细化蜡质玉米淀粉的结晶结构受到破坏,结晶度降低,使得淀粉分子链柔性增加,水分子更易与其直链和支链淀粉形成氢键,从而引起淀粉持水能力的提高。

2.7 冻融稳定性

冻融稳定性可以表述淀粉糊在低温冷冻后的凝沉情况,体现了在低温状态下,淀粉颗粒的凝沉情况,其主要与淀粉分子链的长短,支链淀粉含量以及淀粉颗粒中分子链的结构有关^[34]。淀粉的析水率与冻融稳定性成负相关。析水率越高,淀粉的冻融稳定性越差。从图 7 中可以看出,在一定时间内,原料蜡质

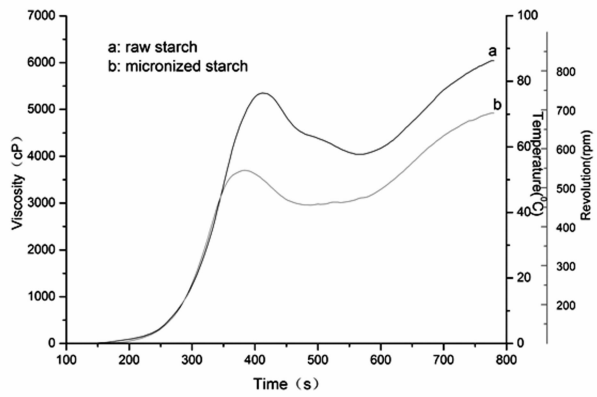


图 5 微细化蜡质玉米淀粉的 RVA 曲线
Figure 5 RVA of micronized waxy maize starch

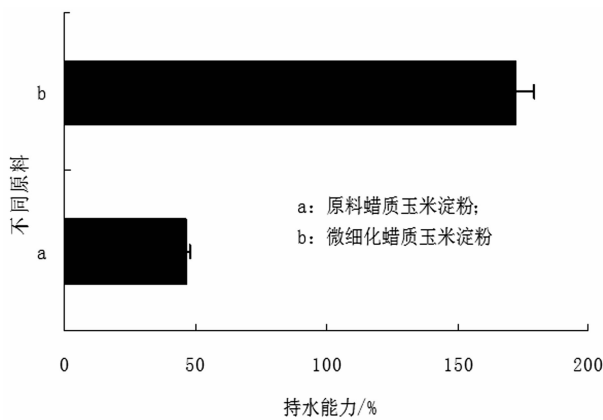


图 6 微细化蜡质玉米淀粉持水能力的变化
Figure 6 Changed moisture holding capacity of micronized waxy maize starch

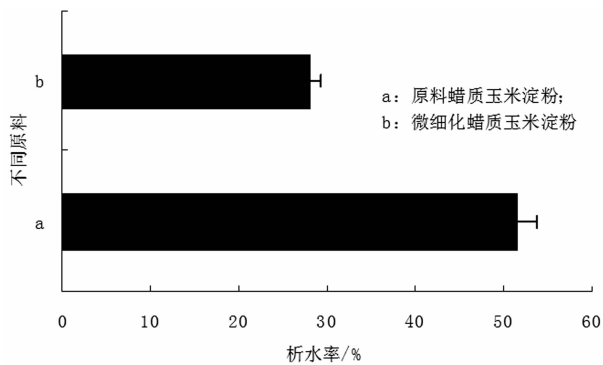


图 7 微细化蜡质玉米淀粉析水率的变化
Figure 7 Changed water absorption of micronized waxy maize starch

玉米淀粉的析水率高于微细化蜡质玉米淀粉,即微细化玉米淀粉具有更好的冻融稳定性。

3 结论

采用气流超微粉碎处理制备微细化蜡质玉米淀粉,得到淀粉颗粒形貌和和粒形受到破坏,颗粒粒形

明显减小,颗粒呈现不规则形状,多为球形,部分颗粒表面出现损伤,乳状突起脱落,呈现小球形颗粒。粒度分布范围为 $0.2\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$,中位径减小到 $6.43\mu\text{m}$ 。微细化蜡质玉米淀粉的衍射特征为典型的 A 型结构,淀粉晶体结构受到破坏;处理后淀粉无新的特征峰出现,淀粉颗粒部分由结晶区向无定形区变化;微细化蜡质玉米淀粉热特性为吸收峰明显减弱,热焓值约为 15.87J/g ,糊化起始温度为 54.01°C ,糊化峰值温度为 59.22°C ,糊化终止点温度为 64.67°C ;微细化蜡质玉米淀粉的糊化特性表现为黏度值降低,淀粉的热糊稳定性优于原淀粉,且此种淀粉不易老化、回生,提高了淀粉颗粒的冷糊力学稳定性,更适用于应用到高黏度的体系中;微细化蜡质玉米淀粉的持水能力明显增加,且具有良好的冻融稳定性。

参考文献:

- [1] 陈佩,赵冰,何君豪,等. 中国粮油学报,2015,30(8):54~58.
- [2] 蔡艳华,马冬梅,彭汝芳,等. 化工进展,2008,27(5):671~674,714.
- [3] 李凤生,刘宏英,陈静,等. 北京:科学出版社,2010.
- [4] Martinz B F, Lopez S M, SanMartin M E, et al. J Food Eng, 2007, 78(4): 1212~1220.
- [5] Zhao X Y, Yang A B, Gai G S, et al. J Food Eng, 2009, 91(2): 217~222.
- [6] Liu T Y, Ma Y, Yu S F, et al. Innov Food Sci Emerg, 2011, 12(4): 586~593.
- [7] 徐中岳,罗志刚,何小维. 中国粉体技术,2009,15(6):26~29.
- [8] 吴俊,文庆珍. 高分子材料科学与工程,2007,23(6):148~151.
- [9] 李雯雯,李才明,顾正彪,等. 食品与机械,2012,28(6):19~22.
- [10] 秦军伟,陈彬,陈岩,等. 食品工业科技,2012,33(10):423~426.
- [11] Protonotariou S, Drakos A, Evageliou V, et al. J Food Eng, 2014, 134: 24~29.
- [12] Araki E, Ikeda T M, Ashida K, et al. Food Sci Technol Res, 2009, 15(4): 439~448.
- [13] Ashida K, Araki E, Iida S, et al. Food Sci Technol Res, 2010, 16(4): 305~312.
- [14] Sotome I, Mei D, Tsuda M, et al. Biocontrol Science, 2011, 16(2): 79~83.
- [15] Saleem I Y, Smyth H D C. AAPS Pharm Sci Tech, 2010, 11(4): 1642~1649.
- [16] Onoue S, Yamamoto K, Kawabata Y, et al. Int J Phytorem, 2009, 382: 144~150.
- [17] Onoue S, Kuriyama K, Uchida A, et al. Pharm Res, 2011, 28: 1157~1166.
- [18] Shariare M H, Blagden N, Dematas M, et al. J Pharm Sci-US, 2012, 101(3): 1108~1119.
- [19] Koroteeva D A, Kiseleva V I, Snroth K, et al. Int J Biol Macromol, 2007,41 (4): 391~403.
- [20] 鲍坚东. 杭州:浙江大学博士学位论文,2011.
- [21] 吴俊,杨文学,李鹏等. 中国粮油学报,2008,23(2):62~66.
- [22] 王立东,刘婷婷,寇芳,等. 中国食品添加剂,2016,149(7):167~172.
- [23] Fang J M, Fowler P A, Tomkinson J, et al. Carbohydr Polym, 2002,47(3): 245~252.
- [24] Huang Z Q, Lu J P, Li X H, et al. Carbohydr Polym, 2007, 68(1): 128~135.
- [25] Yao N, Paez A V, White P J. J Agric Food Chem, 2009,57(5): 2040~2048.
- [26] Singh J, Singh N. Food Chem, 2001, 75(1): 67~77.
- [27] Sinhg N, Singh S K, Kaur M. J Food Eng, 2004, 63(4): 441~449.
- [28] Tester R F, Karkalas J, Qi X. J Cereal Sci, 2004, 39: 151~165.
- [29] 吴航,冉祥海,张坤玉,等. 高等学校化学学报,2006,27(4):775~777.
- [30] Huang Z Q, Lu J P, Li X H,et al. Carbohydr Polym, 2007, 68(1): 128~135.
- [31] 张本山,徐立宏,高大维. 食品科学,2002,23(5):91~93.
- [32] Viturawong Y, Achayuthakan P, Suphantharika M. Food Chem, 2008, 111(1): 106~114.
- [33] Juhsz R, Salg A. Starch, 2008, 60(2): 70~78.
- [34] Takeiti C, Fakhouri F, Ormenese R, et al. Starch-Stärke, 2007, 59(3/4): 156~160.

Structure and Physicochemical Properties of Waxy Maize Starch by Jet Mill

WANG Li-dong^{1,2}, KOU Fang¹, LIU Ting-ting¹

(1. *National Coarse Cereals Engineering Research Center, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China;*

2. *Food Science College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China*)

Abstract: The structure and physicochemical properties of waxy maize starch in a fluidized bed opposed jet mill were studied in this paper. The granular morphology, crystal texture and physicochemical properties of it were further characterized using scanning electron microscopy, laser particle size analyzer, X-ray diffractometry, infrared spectrometer, differential scanning calorimetry, rapid visco analyzer. The results show that micronized waxy maize starch granular median diameter is decreased 6.43 μm , starch granules lose smoothness on surface and become rough. The crystal structure of waxy maize starch is a-type structure and is changed from polycrystalline to amorphous and is no new groups produced. Enthalpy and gelatinization point all is decreased and has a better viscosity stability. Compared with native starch, all other property factors of micronized waxy maize starch, such as the water binding capacity and freeze-thaw stability are significantly increased. Its hot paste stability and mechanical stability are better than those of native waxy maize starch.

Key words: Jet mill; Waxy maize starch; Structure; Physicochemical properties