

微晶淀粉

刘延奇, 于九皋

(天津大学理学院, 天津 300072)

摘要:综述了微晶淀粉的用途和制备方法。微晶淀粉的制备方法按生成微晶的主要步骤可划分为回生法、水解法和结晶法三类。在以晶型(如 A、B、C 和 V 型)对微晶淀粉进行分类的基础上, 本文按制备方法的不同将微晶淀粉分为回生微晶淀粉、原微晶淀粉和结晶微晶淀粉。文章对微晶淀粉的含义进行了界定, 认为微晶淀粉是具有较高结晶度的淀粉微晶束、片晶或其它晶形的聚集体, 并对微晶淀粉的晶型及晶型之间的转化进行了详细论述。

关键词:淀粉; 微晶淀粉; 结晶度; 微晶束; 晶型

淀粉是碳水化合物在绿色植物中的储藏形式, 是一种重要的可再生的和可生物降解的天然资源, 在食品工业上和其它各种实际应用中非常重要。直链淀粉和支链淀粉是淀粉颗粒的两种主要组分。直链淀粉相当于一个链形分子, 其中包含有数百个 α -1, 4 连接的 D-吡喃葡萄糖单元。支链淀粉与直链淀粉不同, 它是一种高度支化的由短链多糖(10~50 残基)通过 1~6 支化点(5%~6% 的总链段)连接到一起的分子, 是一种树形结构^[1~4], 图 1 中表示了淀粉的链构象以及 α -1, 4 和 α -1, 6 糖苷键的连接方式。在室温条件下, 大多数淀粉形态(颗粒、凝胶)是不溶于水的, 直链淀粉和支链淀粉能够形成三维的半结晶状凝胶网状结构。由于天然淀粉颗粒的结晶度一般在 15% 到 45% 之间, 从各种文献中的微晶淀粉的结构模型来看, 多数研究者都认为淀粉颗粒中的微晶区域是由直链淀粉和支链淀粉共同组成的, 而不是仅由直链淀粉或支链淀粉形成的, 所以淀粉又是直链淀粉和支链淀粉的半结晶聚合物^[5~9](见图 2 的微晶区域结构示意图), 它可以用微晶区域和无定型区域两种结构来描述。应用电子显微镜和原子力显微镜^[10~13], 可以观测到淀粉颗粒有着明显的生长环结构, 颗粒是由结晶壳层和无定型壳层交替构成的。淀粉的微晶区域就处在颗粒的生长环片层中^[14~16]。Tako 和 Hizukuri^[21]认为, 在天然淀粉的微晶区域中, 直链和支链淀粉共同形成了微晶结构。二者之间是以氢键紧密结合的(如图 3 所示)。天然淀粉中的微晶区域如图 2 所示的三列微晶片层结构, 因此, 微晶区域多数是由支链淀粉形成的。如果用酸或酶将天然淀粉颗粒中的无定型区域除去, 或者把淀粉糖链变短后进行结晶化或提高结晶度的处理, 得到的就是微晶淀粉。

目前, 人们已经开发并逐渐认识了微晶淀粉的许多用途, 但是对其结晶结构却了解的很少。本文通过对微晶淀粉的产生和发展动态的追踪和研究, 总结和论述了微晶淀粉的应用前景、制备方法和性质特征, 并通过对微晶淀粉概念的总结和对其实制备方法的合理分类, 作者试图对微晶淀粉作一次较全面的评述。

1 微晶淀粉的用途

微晶淀粉是指具有较高结晶度的淀粉微晶束、片晶或其它晶形的聚集体。通常所涉及到的如

作者简介:刘延奇(1964—), 男, 副教授。1992 年毕业于天津大学, 获硕士学位, 后到郑州粮食学院任教, 2001 年进入天津大学理学院攻读博士学位。主要从事天然高分子的结构与改性等方面的研究工作。

抗温和酸解淀粉(lintners)、回生的抗酶解淀粉(抗消化淀粉 RS3)、淀粉球晶和球粒、葡聚糖微晶、抗酶解糊精等^[1, 17~27]都属于微晶淀粉的范畴。从晶体结构方面看,微晶淀粉是淀粉链之间按照某种方式紧密结合在一起的,由于淀粉链的长短不一样,所形成的晶格也很不完整,而且存在许多缺陷,因而许多微晶都无一定的结晶形态。如抗温和酸解淀粉、回生的抗酶解淀粉和抗酶解糊精等的外观都是无定型的,而淀粉球晶和球粒以及葡聚糖微晶则具有一定的结晶形态(图 4 表示的是 A 型淀粉球晶的扫描电镜照片)。不论微晶淀粉的外观如何,它们都是以淀粉为原料通过一定的方法制备出来的,在其主要结构中都含有短链直链淀粉的微晶结构。

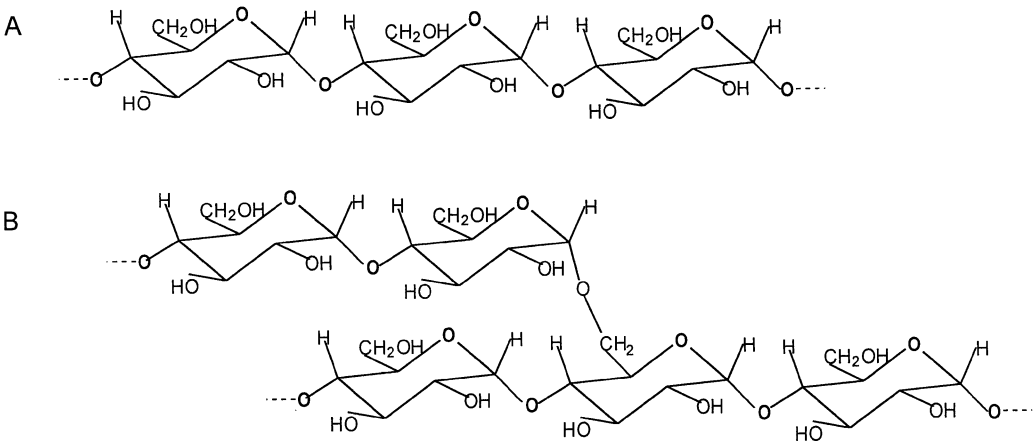


图 1 直链淀粉(A)和支链淀粉(B)的糖链排列及构象

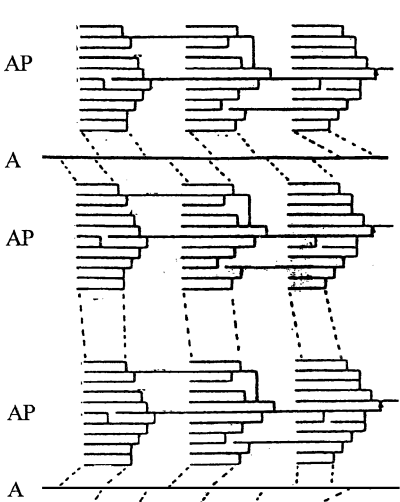


图 2 淀粉的层状微晶区域结构模型
(A 为直链, AP 为支链)^[21]

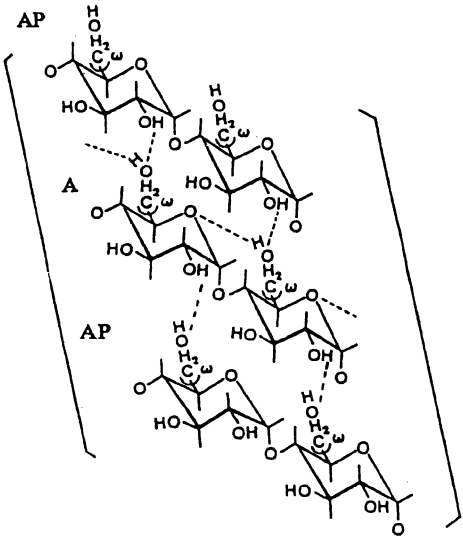


图 3 淀粉微晶中链之间的氢键连接
(A 为直链淀粉, AP 为支链淀粉)^[21]

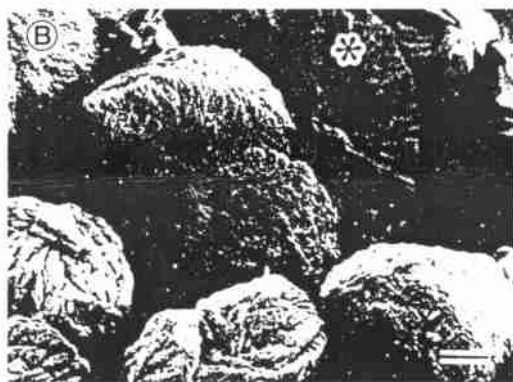


图 4 A-型淀粉球晶的扫描电镜照片^[26] (标记长 2 μ m)

此,研究微晶淀粉的合成和结构有利于进一步研究淀粉的天然结构。除此之外,由于微晶淀粉独特的性能和功能,它还是一种非常有价值的产品,广泛应用于医药、食品、化妆品、轻化工、农业等各个领域。

1.1 在食品中的应用^[18,22,28]

微晶淀粉和微晶纤维素相比,由于原料来源就是可食用的天然产物,因而更加受到消费者的青睐。在食品工业中,微晶淀粉作为食品添加剂因其天然纯净,无毒无味,不影响色、味、形,而具有独特的优势。

微晶淀粉可以用作高温稳定剂、非营养性填充物、增稠剂、悬浮剂、保形剂和控制冰晶形成剂等添加到食品中。例如,它作为普通的稳定剂组分用于冰淇淋和其他冷冻食品,在加工过程中微晶淀粉可以防止冰晶在频繁冻融过程中增大的现象;作为乳化剂,它在高温下仍能保持优良的稳定性,因而应用于无菌食品的高温加工过程;作为膨胀剂它可以增加食品的脆度、膨胀性等;微晶淀粉经过交联、酯化或醚化可以具有亲脂类性质,从而可用作脂肪的替代物;作为食品添加剂,微晶淀粉也可以应用于制作色拉油、乳脂和糊精调味等。总之许多食品和饮料都可以添加微晶淀粉或与微晶淀粉进行调配。

1.2 微晶淀粉的生理生化功能和保健作用^[17,18,22]

微晶淀粉除了应用于食品之外,它还对人体产生较有效的健康调节作用。这是由于微晶淀粉都有一定的抗酶解功能,它在食品中的作用类似于抗消化淀粉和食用纤维素,因此,微晶淀粉也具有抗消化淀粉和食用纤维素的大多数特性。微晶淀粉的这一性能,从理论上来说,主要是其在小肠中不分解或缓慢分解,而在大肠中被缓慢分解时,产生较少的热量和较多的排泄物,以及生成大量的短链脂肪酸(SCFAS)的结果。

首先,微晶淀粉可减少动物体对热、能的吸收。它可增加脂肪排除,减少热量摄入,因而应用于制作减肥食品;其次,微晶淀粉的摄入可防止肠道疾病的发生。由于微晶淀粉多数不能被消化,因此可增加粪便体积,对于便秘、盲肠炎、肛门直肠疾病、肠癌等有良好的预防效果;第三,微晶淀粉有明显的降血糖作用。微晶淀粉在消化过程中,缓慢地释放出葡萄糖和寡糖。这种特性使得微晶淀粉能够作为葡萄糖的缓慢释放剂,能够降低糖尿病患者饭后的血糖值,从而有效控制糖尿病病情;第四,微晶淀粉可有效增加胆固醇与胆酸的排除,降低胆固醇合成。另外 Ranhotra^[29]也研究发现抗酶解微晶淀粉可有效降低血中及肝脏内脂质含量;第五,微晶淀粉能在回肠中经肠内微生物发酵生

成 SCFAS 而降低 pH 值,促使镁、钙等矿物质溶解,形成可溶性钙镁,可增进人体对维生素、矿物质的吸收。经扩散与主动吸收作用而易通过上皮细胞为人体所吸收。

从以上两个方面的应用就可以看出,微晶淀粉有着巨大的应用潜力,因而合成和利用微晶淀粉的研究工作也具有极其重要的意义。

2 微晶淀粉的制备方法

根据制备微晶淀粉过程中产生微晶的主要步骤和方式的不同,可以把制备方法分为以下几类。

2.1 回生法制备微晶淀粉^[18~22,30~32]

回生法制备微晶淀粉一般包括以下 5 个步骤。

(1)淀粉的水合和回生 淀粉的水合一般是在 90℃~160℃的弱酸性溶液中进行的,其目的是为了增加分子链的运动,使之形成更多的双螺旋结构。回生一般是水合后的淀粉溶液迅速冷却并在低温下长时间恒温,或者以极其缓慢的速度冷却而完成的。回生是让双螺旋聚集成微晶的必要步骤。

(2)脱支化反应 在回生化过程中或在此之前,用酶法对淀粉进行完全或不完全脱支处理,目的是为了在一定程度上脱去枝杈结构,形成链形分子,从而增进回生化过程;

(3)退火和回生 退火是在一定的温度范围内重复若干次热-冷循环的处理过程。在最后一次冷却时,要以极慢的速度冷却,然后恒温保温较长时间进行回生。等温培养可以增进回生的程度,而在高温和低温之间循环可以提升形成微晶的速度^[33];

(4)水解无定型区域 经过以上处理的淀粉,再用酸或酶进行消化处理,目的是把无定型区域水解成葡萄糖和短链低聚糖,只留下抗酶解的微晶区域;

(5)微晶淀粉的洗涤纯化和干燥。

在以上回生法制备微晶淀粉的 5 个步骤中,淀粉也可以不进行脱支处理,因此第(2)步是可以选择性地进行的。同时依据第(1)步中的回生程度的不同,第(3)步的退火和回生也可以省略或简化。另外如果制备的微晶产品是用作食品添加剂,对含量的要求又不高时,产品也可以不进行纯化而直接干燥。

2.2 水解法制备微晶淀粉^[1,23~26,34~36]

脱脂和脱蛋白质的天然淀粉在室温或稍高于室温的条件下,用盐酸或硫酸长时间温和水解后,残余的固体沉淀物用蒸馏水洗涤至中性(离心分离),然后干燥,所得固体残余物称作“Lintners 或 Lintnerized 淀粉”。或者采用脱脂和脱蛋白质的天然淀粉用淀粉酶温和水解 50%以后,剩余的物质。这两种方法所得固体物质与原淀粉相比都有较高的结晶度,也称为微晶淀粉。

一般认为该固体由平均聚合度为 15 的材料构成^[35],也称为葡聚糖聚集体,或称为短链的 α -1,4-葡聚糖。

2.3 结晶法制备微晶淀粉^[1,24~26,36]

微晶球粒的制备:把葡聚糖的 10%(w/v)的热水溶液以每小时 5℃的速度从 95℃冷却到 5℃,就可以得到微晶球粒。

直链淀粉球晶的制备:将葡聚糖配成 10%(w/v)的水溶液,在 120℃加热 15min,随后冷却到 95℃,用 Millipore 过滤器(0.45 μ m)进行热过滤。随后以 5℃/h 的速度把水溶液从 95℃冷却到 5℃,进行结晶化,即生成 B 型球晶。如果在冷却到 78℃时在直链淀粉溶液中加入等体积的热乙醇,过夜结晶后就得到了 A 型球晶。

3 微晶淀粉的晶型及晶型转化

3.1 微晶淀粉的分类与晶型

根据天然淀粉的 X 射线衍射图形的不同,淀粉可被分为 A 型、B 型和 C 型淀粉^[37~39]。这三种衍射图形分别与不同的淀粉植物来源相联系,A 型主要来源于谷类淀粉,B 型来源于块茎淀粉,C 型包含有 A、B 型两种晶型,如香蕉中的淀粉^[3]。V 型结构是由直链淀粉和脂肪酸、乳化剂、丁醇和碘等物质混合得到的,在天然淀粉中很少发现^[37,40]。图 5 给出了不同(晶型)种类淀粉的 X 射线衍射图形。

根据以上对淀粉的分类,也可以对微晶淀粉进行类似的分类。根据微晶的晶型,微晶淀粉可以分为以下几类^[36,41,42]。

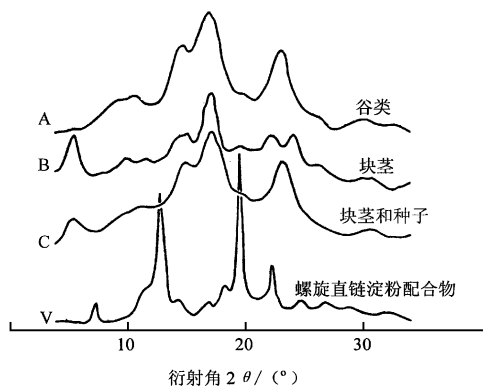


图 5 不同晶型淀粉的 X 射线衍射图^[37]

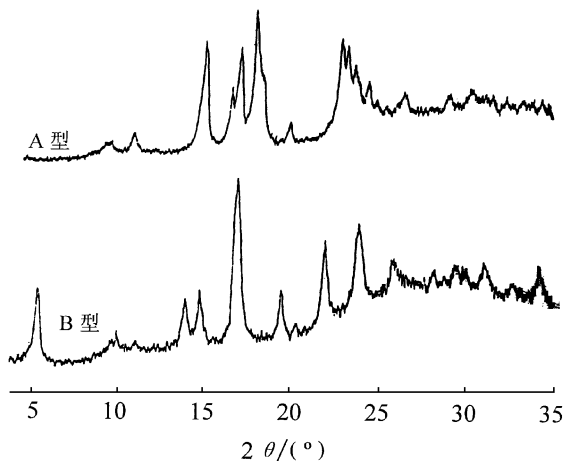


图 6 A、B 型微晶的 X 射线衍射图^[36]

(1) A 型微晶淀粉 A 型微晶淀粉通常可以从 A 型淀粉的 Lintnerization 来制备,也可以用短链

葡聚糖的结晶化来得到。用 X 射线衍射对其分析,其最强的衍射峰所对应的 2θ 角分别为(见图 6 中的衍射图形) 9.9° 、 11.2° 、 15° 、 17° 、 18.1° 和 23.3°

(2)B 型微晶淀粉 B 型微晶淀粉一般可以通过 B 型淀粉的 Lintnerization 来制备,也可以用短链葡聚糖的结晶化来得到,或通过凝沉回生方法得到。用 X 射线衍射对其结构进行分析发现,其最强的衍射峰所对应的 2θ 角分别为: 5.6° 、 15° 、 17° 、 22° 和 24° (见图 6 中的衍射图形)。与 A 型微晶相比,其在 5.6° 的峰是 B 型微晶的标记,同时在 15° 的峰强度相应地降低了。

(3)C 型微晶淀粉 C 型微晶淀粉可由 C 型淀粉 Lintnerization 来制备,但在制备过程中,有向 B 型转化的趋势。其 X 射线的图形是 A 型和 B 型晶型的综合。

(4)V 型微晶淀粉 V 型是由直链淀粉和化合物(如碘、醇、或脂肪)的络合所形成的。其 X 射线散射峰在 $2\theta=7.4^\circ$ 、 13.0° 和 20.5° ^[40,43]。

根据制备微晶的方法的不同,微晶淀粉还可以分为如下几类。

(1)原微晶淀粉 把淀粉颗粒的结晶区用盐酸或硫酸温和水解而分离出来,或者用酶代替酸作用于淀粉颗粒的无定型区域,所剩余的部分,这些残余物含有高的结晶度^[34],代表了天然淀粉颗粒内部的结晶区域,称为原微晶淀粉(酸解产物称为 Lintners)。微晶的晶型一般与原淀粉的晶型一致,但天然小麦淀粉经酸解后,从最初的 A 型转变为 C 型,文献[25]给出了 A、B 型混合的 X 射线衍射特征图形。

(2)回生微晶淀粉 回生微晶淀粉是天然淀粉经过水合、回生、脱支和水解等步骤制备得到的。该方法一般得到 B 型微晶,但是在高温下进行回生时也可得到 A 型微晶。通常所说的抗消化淀粉(RS3)就是回生微晶淀粉^[44,45]。

(3)结晶微晶淀粉:通过 Lintners、酶解淀粉或其它直链淀粉的重结晶得到的微晶称为结晶微晶淀粉。根据结晶的条件不同,微晶淀粉产品可以是 A、B 和 C 型。

3.2 微晶淀粉的晶型转化

淀粉中的微晶区域和制备得到的微晶淀粉受到外界因素的影响时,其结构和晶型也会发生相应的变化。主要的影响因素包括水合、热冷作用、碘化作用和微晶的水解等。

3.2.1 水合作用^[46] 水合作用一般不改变微晶淀粉的晶型,但对淀粉颗粒的结晶度有一定的影响。一般认为水合会导致颗粒结晶度的增加,衍射图形变得尖锐,但晶型没有改变^[39]。相反,如果对淀粉进行充分干燥脱水,会对 B 型淀粉的晶型有影响。Waigh 等人^[47]报道了在脱水/水合的循环中能观测到 B 型和 A 型之间的转换,并对这种现象进行了解释,认为, B 型淀粉具有较小的流动间隔, A 型淀粉有较大的流动间隔,淀粉必须保持最低 $8\%\sim 10\%$ (w/w)的湿润度才能给出清晰的衍射图案。对于 B 型淀粉,当材料在干燥情况下,刚性单元就被紧紧地连接在聚合物骨架上,对 B 型晶体结构产生破坏作用^[5]。当水存在下发生塑化作用时,这种连接作用被降低了,允许增进双螺旋结构的堆积作用。这与小角 X 射线散射图谱中明显的相应两个峰一致。作为对比, A 型淀粉有着较长的流动性间隔和在水合时有较低的再构建过程,因为这种连接作用的差异,就导致了这样的结果,即 B 型与 A 型相比,干的和水合的样品的广角 X 射线散射图形峰的差异为 4 倍。不管晶型如何,水合和浸渍作用可以提高凝胶化温度,同时也能使凝胶化温度范围变窄。

虽然水合使结晶度提高了,但 Bogracheva 等人^[5]用 ^{13}C CP/MAS NMR 测定结晶结构比例时,发现淀粉中的有序结构(双螺旋结构)不依赖于水的含量而变化,而是一个固定值,结晶度的提高只是现有的未进入晶格的双螺旋排列到了晶体结构中去了。

3.2.2 水解作用^[25,26] 对淀粉颗粒进行水解,可以得出其水解速度是 A 型淀粉 > C 型淀粉 > B 型

淀粉。对微晶淀粉也有相同的结果。不管最初的形态如何,具有 A 型结晶的颗粒比 B 型颗粒更容易受到淀粉酶水解的影响。对高直链淀粉 lintners(B 型),当经过 30h 后的水解比例低于 10%,C 型土豆淀粉 lintners 的水解比例为 20%~37%,纯的 A 型 lintners 的水解比例高于 62%。对 C 型 lintners 来说,随着用 X 射线衍射测得的 A 型结晶比例的提高,其最终的水解比例也提高了。

酶催化下的水解会对 A 型微晶和淀粉产生较大的影响。对原微晶淀粉,经酶催化水解后,A 型和 C 型微晶均向 B 型转化。C 型 Lintners 酶解后向 B 型转化,相应的衍射图中(2 θ)5.6°,15°,17°和 22°的峰或多或少地增强了,A 型 Lintners 经酶解给出纯的 B 型衍射图特征。当 Lintners 进一步酶解,未观测到结晶度增加。

对于球晶,经酶水解后,B 型球晶仍显示出双折射,而 A 型的起始形态完全消失了,只留下少量的针状结构。而天然小麦淀粉经酸解后,从最初的 A 型转变为 C 型,文献[26]给出 A、B 型混合的 X 射线衍射特征图形。

3.2.3 加热和冷冻^[48~53] 当水含量较低时,在不超过融化温度下对微晶和淀粉加热不会破坏晶型,冷冻也对结晶结构无影响。

当水含量较高时,加热会导致颗粒中 B 型微晶优先融化,随后才是 A 型微晶被融化,在 DSC 图上会给出不同位置的吸热峰^[48],如图 7 所示,玉米淀粉为 A 型,马铃薯淀粉为 B 型,豌豆淀粉是 C 型,分别给出不同的吸热曲线。冷冻时,由于含水较多的无定型区域膨胀较大,会使结晶片层受到损伤,甚至被严重破坏。

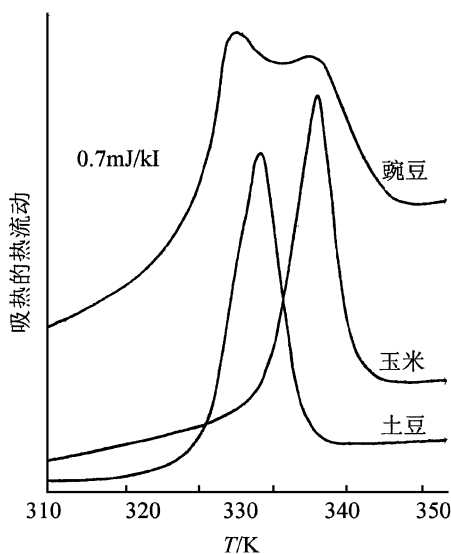


图 7 不同种类淀粉的 DSC 图^[48]

3.2.4 碘化作用^[54] 碘化作用的影响随直链淀粉含量的增高而加大。碘化后,所有的 A 型淀粉仍表现出同样的衍射图形,B 型淀粉的晶型会依赖于碘化的程度有所改变,会向 B+V 型转变。同时碘化后结晶度或多或少都会有所下降,碘化作用对 B 型淀粉的影响较大。直链淀粉-碘配合物能明显地破坏颗粒内的结晶。结晶度的降低是由于部分碘分子结合在了微晶区域,破坏了双螺旋结构,导致了微晶区域的重组,从而使结晶向无定型转变。

4 微晶淀粉制备及应用展望

酸解法制备微晶淀粉早已被人们所应用,但酶解法制备微晶还没有见文献报道,只是研究者根据酸解的结果进行的类似的结果推测。酸和酶结合起来进行微晶制备,是一种制备途径。在结晶化方法制备微晶的研究中,以后的发展方向是尽快得到单一链长的具有一定晶型的结晶物,从而制备淀粉微晶的单晶,有了好的单晶,就可以对淀粉的结晶结构,包括双螺旋结构及其排列方式进行更加详细和确切的研究和推测。

微晶淀粉已经在许多领域得到了广泛的应用,但是,在我国还只是处于开始研究阶段。随着我国人民生活水平的不断提高,微晶淀粉作为有生理活性功能的、天然的保健食品和医药辅助物,也将在今后的若干年内得到快速的发展。

参考文献:

- [1] Leloup V M, Colonna P, Ring S G. *Biotecnol. Bioeng.*, 1991, 38(2): 127~134.
- [2] Imberty A, Perez S. *Biopolymers*, 1988, 27: 1205~1221.
- [3] Elsenhaber F, Schulz W. *Biopolymers*, 1992, 32: 1643~1664.
- [4] Miles M J, Morris V J, Orford P D, Ring S G. *Carbohydr Res.*, 1985, 135: 271~281.
- [5] Bogracheva T Y, Wang Y L, Hedley C L. *Biopolymers*, 2001, 58(3): 247~259.
- [6] Waigh T A, Donald A M, Florian Heidebach, et al. *Biopolymers*, 1999, 49: 91~105.
- [7] Paris M, Bizot H, Emery J, et al. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 39(4): 327~339.
- [8] Heidi Jacobs, Nicolay Mischenko, Michel H. J. Koch, et al. *Carbohydr Res.*, 1998, 306: 1~10.
- [9] Morgan K R, Furneaux R H, Larsen N G. *Carbohydr Res.*, 1995, 276: 387~399.
- [10] Andrew A Baker, Mervyn J Miles, William Helbert. *Carbohydr Res.*, 2001, 330: 249~256.
- [11] William Helbert, Henri Chanzy. *Starch/Stärke*, 1996, 48(5): 185~188.
- [12] Shinji Tamaki, Katsunori Teranishi, Makoto Hisamatsu, et al. *Starch/Stärke*, 1997, 49(10): 387~390.
- [13] Ohtani T, Yoshino T, Hagiwara S, et al. *Starch/Stärke*, 2000, 52(5): 150~153.
- [14] Waigh T A, Kato K L, Donald A M, et al. *Starch/Stärke*, 2000, 52: 450~460.
- [15] Tang H, Ando H, Watanabe K, Takeda Y, Mitsunaga T. *Cereal Chem.*, 2001, 78(2): 111~115.
- [16] Waigh T A, Gidley M J, Komanshek B U, Donald A M. *Carbohydr Res.*, 2000, 328: 165~176.
- [17] Bullock N R, Norton G. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 38(3): 225~230.
- [18] Haralampu S G. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 41(3): 285~292.
- [19] Vasanathan T, Bhatti R S. *Starch/Stärke*, 1998, 50(7): 286~291.
- [20] Hameet S Guraya, Charles James, Elaine T Champagne. *Starch/Stärke*, 2001, 53: 64~74.
- [21] Tako M, Hizukuri S. *Cereal Chem.*, 2000, 77(4): 473~477.
- [22] Gross, Akiva, Haralampu, Stephen G. US, 5962047, 1996.
- [23] Schmiedl D, Bäuerlein M, Bengs H, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 43(2): 183~193.
- [24] Leloup V M, Colonna P, Guy Marchis-Mouren. *Carbohydr Res.*, 1992, 232(2): 367~374.
- [25] Planchot V, Colonna P, Buleon A. *Carbohydr Res.*, 1997, 298(4): 319~326.
- [26] Helbert W, Chanzy H, Planchot V, et al. *Int J Biol Macromol*, 1993, 15: 183~187.
- [27] Wang Y-J, Kozlowski R, Delgado G A. *Starch/Stärke*, 2001, 53(1): 21~26.
- [28] Whistler, Roy L. US, 5445678, 1995.
- [29] Ranhotra G S, Gelroth J A, Glaser B K. *Journal of Food Science*, 1996, 58(3): 642~643.
- [30] Sievert D, Pomeranz Y. *Cereal Chem.*, 1989, 66(4): 342~347.
- [31] Sievert D, Czuchajowska Z, Pomeranz Y. *Cereal Chem.*, 1991, 68(1): 86~91.

- [32] Jagannath J H, Nanjappa C, Das Gupta D K, Arya S S, Food Chemistry, 2001, 75, 281~286.
- [33] Silverio J, Fredriksson H, Andersson R, et al. Carbohydrate Polymers, 2000, 42(2), 183~193.
- [34] Robin J P, Mercier C, Charbonniere R, et al. Cereal Chem, 1974, 51, 389~406.
- [35] Ring S G, Colonna P, I'Anson K J, et al. Carbohydr Res, 1987, 162, 277~293.
- [36] Gidley M J, Bulpin P V. Carbohydrate Research, 1987, 161, 291~300.
- [37] Zobel H F. Starch/Stärke, 1988, 40(1), 1~7.
- [38] Hizukuri S. Carbohydr Res, 1985, 141, 295~306.
- [39] Cheetham N W H, Leping Tao. Carbohydrate Polymers, 1998, 36, 277~284.
- [40] Christine Gernat, Sylvia Radosta, Horst Anger, et al. Starch/Stärke, 1993, 45(9), 309~314.
- [41] Bogracheva T Y, Cairns P, Noel T R, et al. Carbohydrate Polymers, 1999, 39, 303~314.
- [42] Gidley M J, Bociek S M. J Am Chem Soc, 1985, 107, 7040~7044.
- [43] Tufvesson F, Eliasson A-C. Carbohydrate Polymers, 2000, 43, 359~365.
- [44] Eerlingen R C, Crombez M, Delcour J A. Cereal Chem, 1993, 70(3), 339~344.
- [45] Eerlingen R C, Deceuninck M, Delcour J A. Cereal Chem, 1993, 70(3), 345~350.
- [46] Sekine M, Otake K, Sugiyama J, et al. Starch/Stärke, 2000, 52(11), 398~405.
- [47] Waigh T A, Perry P, Riekel C, et al. Macromolecules, 1998, 31(22), 7980~7984.
- [48] Bogracheva T Y, Morris V J, Ring S G, Hedley C L. Biopolymers, 1998, 45(4), 323~332.
- [49] Barron C, Buleon A, Colonna P, et al. Carbohydrate Polymers, 2000, 43(1), 171~181.
- [50] Jenkins P J, Donald A M. Carbohydr Res, 1998, 308, 133~147.
- [51] Perera C, Hoover R, Martin A M. Food Research International, 1997, 30(3-4), 235~247.
- [52] Perry P A, Donald A M. Polymer, 2000, 41, 6361~6373.
- [53] Lim S-T, Chang E-H, Chung H-J. Carbohydrate Polymers, 2001, 46, 107~115.
- [54] Cheetham N W H, Leping Tao. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(4), 285~292.

Microcrystalline Starch

LIU Yan-qi, YU Jiu-gao

(School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The application and preparation methods of microcrystalline starch were reviewed in this paper. According to the primary procedure of the formation of microcrystalline starch, the preparation methods were classified as retrogradation, hydrolyzation and crystallization. On the basis of classification by the crystal type (A-, B-, C- and V-type), microcrystalline starch can be classified into retrograde, original and crystal microcrystalline starch by the difference of the preparation methods. The meaning of microcrystalline starch was defined in the article which was proposed that, microcrystalline starch is a kind of aggregate of microcrystal strand, crystalline lamellae or other crystal form with high crystallinity. The crystal type and the crystal type transform of microcrystalline starch were also described in detail.

Key words: Starch; Microcrystalline starch; Crystallinity; Microcrystal strand; Crystal type