

微波辐射对淀粉结构及性质的影响

邱 怡¹, 叶 君^{1*}, 熊 犍²

(1 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

2 华南理工大学轻工与食品学院, 广州 510640)

摘要: 简单地介绍了微波对淀粉的辐射作用, 并综述了微波辐射对淀粉形态结构和结晶结构以及淀粉凝胶化性质、热性质等影响的国内外研究进展, 如微波辐射可改变淀粉颗粒形状、结晶结构及其结晶度。微波辐射时间及辐射能等技术参数能够改变淀粉的凝胶化性质, 而淀粉的含水量也是重要的影响因素。淀粉的溶解性、润胀性和吸水性都会因微波辐射而较原淀粉下降。

关键词: 微波辐射; 淀粉结构; 淀粉性质

淀粉存在于许多植物的种子、茎或块根中, 是一种可再生和可生物降解的水溶性天然高分子物质, 它不仅是人类和其它生物所需的碳源、能源的重要来源^[1], 同时由于它优异的粘合、凝胶、成膜等性能, 而广泛应用于食品、医药、化工、造纸、纺织等行业中。淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成, 直链淀粉通常称为链淀粉, 链淀粉结构是失水葡萄糖单元间经 α -1, 4糖苷键连接; 支链淀粉结构是脱水葡萄糖单元间经 α -1, 6糖苷键和 α -1, 4糖苷键连接, 其支叉位置为 α -1, 6糖苷键(如图1所示)。

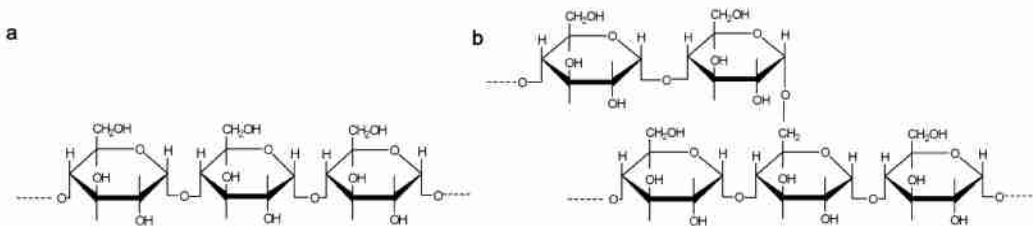


图1 淀粉的化学结构

(a: 直链淀粉; b: 支链淀粉)

Figure 1 The structure of starch (a: amylose; b: amylopectin)

微波作为高效节能的加热能源广泛应用于化工领域中。与传统方法相比较, 微波技术表现出节省能源和时间、减少有机溶剂使用、简化操作程序, 并具有提高加热速率和显著降低化学反应生产的废弃物给环境造成的危害等优点^[2,3]。微波技术不仅广泛地用于淀粉食品加工过程, 如食品加热、灭酶、焙烤、解冻、膨化和杀菌消毒等, 而且利用微波辐射对淀粉进行化学改性的研究也逐渐成为热点, 如在微波炉中进行淀粉的酯化、水解、氧化和亲和反应, 速度较传统的方法有数倍、数十倍甚至数百倍的增加^[4~9]。

本文从微波辐射对淀粉的作用机理着手, 综述了微波辐射对淀粉结构及其性质影响的国内外研究成果。

1 微波及其对淀粉的辐射作用

微波是一种频率从 300MHz 至 300GHz 的电磁波。微波在电场下对带电粒子产生作用, 导致了带电

基金项目: 国家自然科学基金项目(50573025 和 20436020);

作者简介: 邱怡(1981—), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事淀粉结构及改性的研究。

* 通讯联系人. Email: jye@scut.edu.cn.

粒子的转动或移动,从而使极性分子进一步极化。在电磁波的作用下,带电粒子的转动或移动速度很快(2.4×10^9 s),而分子集聚体,如液体、半固态不能即时响应这种速度造成摩擦,使其温度升高而成为热体。

微波介电加热意味着将微波的电磁能转变为热能。转变的过程与物质中分子等微观粒子的运动有关。物质吸收微波能的程度可用介质损耗角正切 $\tan \delta$ 来描述, $\tan \delta$ 与介电常数(ϵ')和介电损耗因子(ϵ'')之间的关系如式(1)所示:

$$\tan \delta = \epsilon' / \epsilon'' \quad (1)$$

物质吸收微波能的能力随 $\tan \delta$ 增大而增大。介电加热速率与 $\tan \delta$ 有关,并且微波入射辐射的穿透深度也与 $\tan \delta$ 有关。传统加热方法是利用外部热源通过热辐射由外到内逐渐传导加热,而微波介电加热可同时加热样品内外^[7],因此这种加热方式又称“体加热”或“无温度梯度”的加热方式^[8]。微波给化学研究注入了新思维,现在微波技术已应用到化学学科的各个分支。

微波也广泛地用于淀粉加工和改性中,干淀粉是否吸收微波辐射仍是一个争论的问题,但对淀粉介电常数影响最大的因素是淀粉的含水量,从而影响到其对微波吸收的性能。在一般情况下,物质的含水量越大,其介电损耗也越大,有利于加大微波的加热效率^[9,10]。

2 微波辐射对淀粉结构的影响

2.1 微波辐射对淀粉形态结构的影响

淀粉的形态结构随其来源不同而产生差异,其形状和大小均各具特征,如小麦淀粉有两种不同形状和大小的淀粉颗粒:大的颗粒 $25 \sim 40 \mu\text{m}$,扁豆形形状;小颗粒 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,呈球形。玉米淀粉和高粱淀粉的平均直径都为 $15 \mu\text{m}$,且形状都为多角形和圆形。在微波辐射过程中,它们的形态结构在一定程度上均发生了转变。Lewandowicz 等^[11]的研究表明,在微波辐射含水量为 2% 马铃薯淀粉和含水量为 1% 木薯淀粉后,其颗粒表面出现裂缝,当含水量达到 35% 时,整个颗粒发生变形。同时 Blaszcak 等^[12]也证明马铃薯淀粉经微波辐射后,其胞间破裂,细胞分裂使淀粉颗粒细胞内的结合水蒸发,使淀粉的凝胶化受到限制。图 2 显示了 Gonzalez 等^[13]的研究,他们将含水量为 25% 的扁豆淀粉颗粒经微波辐射后,扫描电镜图片中的船形淀粉颗粒表面出现粗糙,而椭圆形和肾脏形淀粉形态结构保持不变。

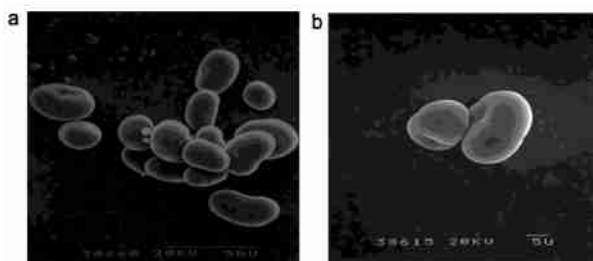


图 2 原扁豆淀粉颗粒 (Bar= $50 \mu\text{m}$, a) 和微波辐射扁豆淀粉颗粒 (Bar= $5 \mu\text{m}$, b) 的 SEM 图

Figure 2 Scanning electron micrography of native lentil starch (Bar= $50 \mu\text{m}$, a) and microwave irradiated lentil starch (Bar= $5 \mu\text{m}$, b)

2.2 微波辐射对淀粉结晶结构的影响

淀粉颗粒的结晶结构随不同来源的植物而异。按淀粉颗粒的 X 射线衍射图出峰位置(2θ)及相对强度(cps)不同分为 A 型、B 型两种,在 A 型、B 型之间的称为 C 型[$C = xA + (1-x)B$, $0 < x < 1$, 即 C 型是 A 型和 B 型的混合型]。谷物淀粉大多数属 A 型,根茎和球根茎类的淀粉大多数属 B 型,根和豆类的淀粉则属 C 型者居多。同一植物的淀粉受到淀粉生成时环境温度的影响可具有多种的结晶结构,通过物理或化学的方法处理淀粉颗粒也可以得到不同的 C 型结晶结构的淀粉颗粒^[14]。

在微波辐射淀粉的过程中,不仅淀粉的结晶结构发生改变,而且淀粉的结晶度也发生了一定程度的改变。Lewandowicz 等^[11]的研究表明在薯类淀粉经微波辐射前后的 X 射线衍射图中可以观察到,其结晶结构由薯类淀粉的 B 型衍射图转变为谷类淀粉的 A 型衍射图,如图 3 所示,另外, Lewandowicz 等^[15]还研

究了含水量为 30% 的小麦、玉米和蜡质玉米淀粉的结构在微波辐射过程中的改变, 结果表明, 小麦淀粉和玉米淀粉的 X 射线衍射图谱显示仍为 A 型, 但其结晶度下降, 而蜡质玉米淀粉没有变化。又有实验证明大米经微波辐射后总淀粉的含量变化不大, 但不溶性直链淀粉的含量则表现出不同程度的下降, 使其结晶度产生变化^[16]。这些变化的机理均尚不清楚。

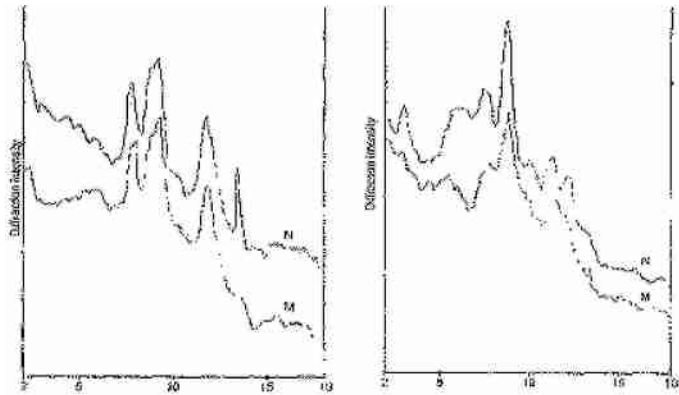


图 3 含水量为 35% 的马铃薯淀粉(左图) 和木薯淀粉(右图) 在密封条件下经微波辐射前后的 X 射线衍射图

N—原淀粉; M—微波辐射淀粉

Figure 3 X-ray diffraction patterns of potato starch(left) and tapioca starch(right) of moisture content 35% irradiated in sealed beaker as compared to native starch

N= native starch; M= microwaved starch

3 微波辐射对淀粉性质的影响

淀粉颗粒的形态结构及结晶结构影响着淀粉的性质, 如淀粉的凝胶化性质、热性质等, 因此微波辐射对淀粉结构的影响, 将直接导致淀粉性质的转变。

3.1 微波辐射对淀粉凝胶化性质的影响

将淀粉悬浮液加热到一定的温度, 水分子进入到淀粉粒的非结晶部分, 与一部分淀粉分子相结合, 破坏氢键并水化它们, 失去双折射性。随着温度的增加, 淀粉粒内结晶区的氢键被破坏, 淀粉粒不可逆地迅速吸收大量的水分, 突然膨胀为原来体积的 50~100 倍, 原来的悬浮液迅速变成粘性很强的淀粉凝胶, 透明度也增高。这种粘稠的糊状物称为淀粉凝胶, 这种现象称为凝胶化作用, 发生此凝胶化现象所需温度为凝胶化温度^[19]。

Zylema 等^[17] 的研究表明, 小麦淀粉经微波辐射处理的过程中, 随着其含水量的增加, 表现出不同的凝胶化性质。在含水量较低(淀粉水比例为 1:1) 时, 将小麦淀粉微波加热到 85℃, 从外观上表现为两个区域: 凝胶区(gel region) 和白垩区(chalky region)。凝胶区呈透明和均匀的凝胶状, 白垩区呈白色, 并有少许干燥, 白垩区产生于样品的边缘。随着含水量的增加, 白垩区减少, 当淀粉水比例增加到 1:2 时, 白垩区消失, 当含水量进一步增加时, 产生液态区(watery region), 液态区随含水量的增加而不断增大。Ndife 等^[18] 在对小麦、玉米及大米淀粉的微波辐射的研究中也观察到该现象, 当淀粉和水的比例为 1:1 时, 产生凝胶区和白垩区, 当淀粉和水的比例为 1:1.5 及 1:2 时只产生凝胶区。这些研究表明, 淀粉的含水量对微波辐射淀粉有重要的影响。淀粉含水量越高, 吸收微波的能力越强, 淀粉加热时其中的水分蒸发就越剧烈。这是因为水分子是一种极性分子, 在高频电磁场作用下, 每个水分子也发生高频取向振动, 分子间产生剧烈摩擦, 宏观表现为温度上升, 从而完成了高频电磁场能向热能的转换。在薯类淀粉中, 干淀粉经微波辐射后, 粘度急剧降低, 凝胶化温度不变; 当含水量为 20%~35% 之间时, 粘度下降程度降低, 且凝胶化温度上升^[11]。

在微波辐射淀粉的过程中, 加热时间以及微波能量也对淀粉的凝胶化性质有较大的影响。Ndife 等^[18] 的研究表明, 在淀粉与水的比例为 1:2 和 1:1.5 时, 随着加热时间的延长, 淀粉的凝胶化程度(gelatinization) 相应增大, 在微波加热 15~25s 后, 玉米淀粉的凝胶化速率明显较小麦和大米淀粉的慢, 加

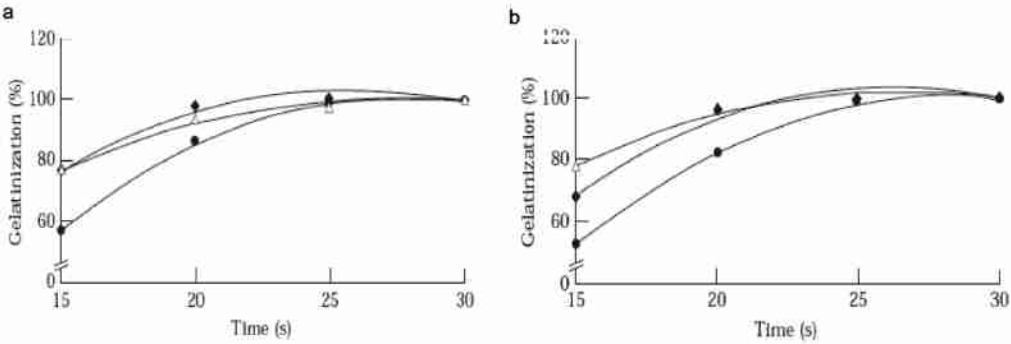


图 4 不同淀粉在淀粉水比例为 1 :2(a)和淀粉水比例为 1 :1. 5(b)时随微波加热时间的凝胶化程度变化曲线 (◆: 小麦;● : 玉米; △大米)

Figure 4 Gelatinization of different starches with starch-water ratio of 1 :2 (a) and 1 :1. 5 (b) (◆: wheat;● : corn; △ rice)

热时间超过 25s, 凝胶化速率无明显差别, 如图 4 所示。Stevenson 等^[19] 还提出, 微波能量对微波加热淀粉也有较大的影响, 当微波能达到 1. 67W /g 和 2. 00W /g 时, 在加热玉米淀粉到 50min 和 20min 时, 发生焦化 (见表 1)。

表 1 含水量为 30% 的玉米淀粉在不同微波能辐射下的温度
Table 1 Temperature / °C of corn starch with 30% moisture microwaved at various power levels

微波能(W /g)	时间 /min					
	0	10	20	30	40	50
0. 50	24. 4	63. 5	78. 5	88. 8	96. 8	103. 6
0. 63	21. 4	75. 3	89. 7	97. 8	104. 2	109. 8
1. 00	21. 6	89. 7	112. 2	127. 4	137. 0	141. 8
1. 67	21. 6	125. 0	144. 1	158. 7	173. 1	182. 7 *
2. 00	22. 8	144. 6	187. 1 *			

* 代表淀粉发生焦化

3. 2 微波辐射对淀粉热性质的影响

凝胶化过程中的焓变反映淀粉单位质量的吸热能力, 焓变越大, 即该淀粉凝胶化所需能量越高, 结构越稳定, 结晶度越高, 凝胶化温度也越高。因此在实验中研究淀粉的热性质有很高的实用价值。表 2 为 Stevenson 等^[9] 固定微波加热时间为 1h, 微波能为 0. 17W /g 时, 测出玉米淀粉的热性质随水分含量的增加的变化情况。当含水量为 20% ~ 35% 时, 其热性质与原玉米淀粉的热性质相似, 但当含水量为 15% 和 40% 时, 初始凝胶化温度 T_0 增加, 凝胶焓变 ΔH 降低, 特别地当含水量为 40% 时, 其 T_0 和峰值凝胶化温度 T_P 明显较含水量为 20% ~ 35% 时高。将微波能提高到 0. 5W /g 时, 其热性质转变程度增加, 特别是在含水量较大时, 如含水量为 35% 和 40% 时, 其 T_0 和 T_P 明显增加, 且 ΔH 急剧下降, 如表 3 所示。Lewandowicz 等^[15] 的研究中也提到, 小麦、普通玉米及糯玉米淀粉经微波辐射后, 其凝胶化过程中的焓变顺序为: 小麦 < 普通玉米 < 糯玉米。

表 2 不同含水量的玉米淀粉在 0. 17W /g 微波能下辐射 1h^a 后的热性质
Table 2 Thermal properties of corn starch with varying moisture content microwaved at 0. 17W /g for 1h^a

含水量	淀粉的热转化 ^b		
	T_0 / °C	T_P / °C	ΔH (J · g ⁻¹)
15%	69. 1	74. 4	11. 6
20%	68. 6	74. 0	11. 4
25%	69. 2	74. 6	13. 8
30%	69. 2	74. 5	11. 4
35%	71. 6	77. 9	9. 0
40%	75. 8	81. 3	4. 1

a 将 4. 0mg 绝干玉米淀粉加入 12. 0mg 蒸馏水中用于分析; T_0 、 T_P 及 ΔH 分别为始凝胶化温度、峰值凝胶化温度及凝胶化焓变;

b 原玉米淀粉的 T_0 、 T_P 及 ΔH 分别为 67. 9 °C、74. 0 °C 及 13. 2 J /g。

表 3 不同含水量的玉米淀粉在 0.5W/g 微波能下辐射 1h^a 后的热性质

含水量	淀粉的热转化 ^b		
	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H(\text{J}^\circ\text{g}^{-1})$
15%	69.4	74.4	11.4
20%	67.7	73.3	13.0
25%	67.9	73.3	13.0
30%	68.8	74.0	12.7
35%	68.1	73.3	13.2
40%	70.1	75.4	10.9

a and b same as Table 2

3.3 其它性质

在微波辐射过程中, 淀粉的其它性质, 如淀粉的溶解性、润胀性以及吸水性等都发生了变化。如表 4 所示, 扁豆淀粉经微波辐射后, 淀粉颗粒内大分子链发生重排, 导致无定形区的可及度降低, 淀粉的吸水性、微粒的溶胀性及溶解性均下降^[13]。Abraham 等^[20]的研究也表明木薯淀粉经微波辐射后与水的结合能力及其溶解性降低。Lewandowicz 等^[8]的报道也证实, 木薯淀粉和马铃薯淀粉经微波辐射后其淀粉大分子链与链之间的结合力增强, 使其溶解性、润胀性和吸水性降低。

表 4 扁豆淀粉的吸水性(WA), 溶解性(S) 及润胀性(SP)

Temperature/ $^\circ\text{C}$	WA (g water/g starch)		S /%		SP	
	A	B	A	B	A	B
65	4.49	1.53	1.84	2.17	5.49	2.53
70	5.87	3.31	4.40	3.10	6.87	4.31
75	7.65	4.93	8.90	6.75	8.65	5.93
80	9.77	7.57	11.23	7.65	10.77	8.57
85	9.93	9.26	11.64	10.21	10.93	10.26
90	10.38	ND	13.35	11.97	11.38	ND

A 原扁豆淀粉; B 微波辐射扁豆淀粉; ND 没有测量

4 结 语

综上所述, 由于淀粉涉及到人类食品安全, 而微波技术也已在全世界内得到广泛的应用, 因此国内外科学家对微波技术在用于淀粉的加工和改性过程中的机理、淀粉的结构和性质的影响得到了广泛而较深刻的研究, 取得了一些成果, 但仍有一些科学问题有待进一步研究, 如微波辐射对淀粉这样的极性大分子的作用机理; 微波辐射对淀粉流变学性质的影响等问题仍需做更深刻的研究。而且, 微波设备在制作工艺和成本上的局限, 使其在实际生产应用中有待进一步的研究。相信微波技术作为化工领域中高效、节能的新兴工艺, 随着其理论的不完善和应用, 发展应用前景将十分广阔。

参考文献:

[1] Alavi S. Food Research International, 2003, 36: 307~308.
[2] Ramaswamy H, Voort F R. Can Inst Food Sci Technol, 1990, 23(1): 17~21.
[3] Sair L. Cereal Chemistry, 1967, 40: 8~25.
[4] Bello-Pérez L A, Colonna P, Roger P, et al. Starch, 1998, 50: 137~141.
[5] Satge C, Vemeuil B, Branland P, et al. Carbohydr Polym, 2002, 49: 373~376.
[6] Lewandowicz G, Fomal J, Walkowski T. Industrial Crops and Products, 2000, 11: 249~257.
[7] Galema S A. Chem Soci Rev, 1997, 26: 223~238.
[8] Ryyanen S, Risnan P O, Ohlsson T. J Microwave Power, 1996, 31(1): 50~53.
[9] 熊健, 叶君, 王茜. 化工学报, 2006, (5): 1204~1208.
[10] 刘钟编著. 微波技术在食品工业中的应用. 北京: 轻工出版社, 1998. 184.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [11] Lewandowicz G, Fomal J, Walkowski T. Carbohydr Polym, 1997, 34: 213~220.
- [12] Błaszczyk W, Sadowska J, Fomal J, et al. Food, 2004, 48(3): 169~176.
- [13] González Z, Pérez F. Food Research International, 2002, 35:415~420.
- [14] 二国二郎 主编. 淀粉科学手册. 王薇青, 高寿青, 任课达 等. 北京: 轻工业出版社, 1990, 31~34.
- [15] Lewandowicz G, Fomal J, Walkowski T. Carbohydr Polym, 2000, 42: 193~199.
- [16] 刘亚伟 编著. 玉米淀粉生产及转化技术. 北京: 化学化工出版社. 2003, 160~161.
- [17] Zylema B J, Grider J A, Gordon J, et al. Cereal Chemistry. 1985, 62: 447~453.
- [18] Ndife M, Sumnu G, Bayindir L. Lebensm Wiss, 1998, 31:484~488.
- [19] Stevenson D G, Biswas A, Inglett G E. Starch, 2005, 57: 347~353.
- [20] Abraham T E. Starch, 1993, 45(4): 131~135.

Effect of Microwave Radiation on Structure and Properties of Starch

QIU Yi¹, YE Jun¹, XIONG Jian²

(1 State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2 Collage of Light Chemistry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper introduced the principle of microwave irradiation on starch briefly. It is generalized that the investigation progress at home and abroad about the effect of microwave radiation on morphological structure and crystalline structure and gel property and thermal property of the starch. For example, the microwave radiation could change the morphologic structure, the crystal structure and the crystallinity of starch. The parameters of the microwave irradiation, such as irradiation time and wave power etc, could change the gel properties of starch. Solubility, swelling ability and water absorption of starch were lower than that of the native starch.

Key words: Microwave irradiation; Starch structure; Starch properties