

超声场对马铃薯淀粉颗粒形貌与结晶结构的影响

李坚斌, 温雪馨, 李琳*, 李冰, 陈玲, 黄国兴

(华南理工大学轻化工研究所, 广州 510640)

摘要: 为了深入了解超声场中食品组分结构的变化, 采用偏光显微镜、x-射线衍射等现代仪器分析技术研究了超声场中马铃薯淀粉颗粒形貌和结晶结构的变化规律。结果表明: 超声场中马铃薯淀粉颗粒形貌受到不同程度的破坏, 随着超声波作用时间的延长, 淀粉颗粒表面出现的蜂窝状凹陷, 小孔的数量增加, 部分淀粉颗粒变形甚至消失; 偏光十字和 x-射线衍射显示马铃薯淀粉的结晶结构没有变化, 超声场主要作用在马铃薯淀粉的非结晶区。

关键词: 超声场; 马铃薯淀粉; 颗粒形貌; 结晶结构

中图分类号: TS201.7

文献标识码: B

文章编号: 1002-6819(2008)-4-0284-03

李坚斌, 温雪馨, 李琳, 等. 超声场对马铃薯淀粉颗粒形貌与结晶结构的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 284-286.

Li Jianbin, Wen Xuexin, Li Lin, et al. Effects of ultrasonic field on the granular appearance and crystallian structure of potato starch[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(4): 284-286. (in Chinese with English abstract)

0 引言

超声波与声波一样, 是物质介质中的一种弹性机械波, 其频率范围为 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^9$ Hz^[1]。超声处理技术在食品工业辅助提取、干燥、过滤与分离等领域的开发和应用已经十分广泛, 国外已经形成了一个巨大的应用市场。其设备结构简单, 参数容易控制, 操作方便, 运行成本低, 不会造成环境污染, 而且易于实现自动化、连续化, 具有极大的应用潜力^[2]。基于超声食品加工技术的诸多优点, 超声处理被认为是食品加工过程中最有潜力和发展前途的一种新技术^[3]。中国对超声处理技术的研究虽然起步较晚, 但目前也已将其列为食品工业的重点开发技术之一。超声处理技术在应用于食品加工的过程中, 会影响食品组分的结构, 改变分子间和分子内的非共价作用力, 从而使其功能特性发生变化。食品中的淀粉、蛋白质、脂质是食品的典型营养组分, 具有独特的化学与物理性质以及营养功能^[2]。在食品加工过程中, 食品组分的变化会影响到食品体系风味、色泽、营养、质构和安全等^[4]。目前在超声场中食品组分如何发生变化鲜有文献报道。李坚斌等^[5]研究了超声场中马铃薯淀粉糊流变学特性变化规律。本研究采用马铃薯淀粉作为食品组分的研究对象, 探讨不同超声处理时间对马铃薯淀粉颗粒形貌, 晶体结构的影响规律, 以探明超声场中食品组分结构的变化规律, 为进一步开发超声处理技术在食品工业加工领域的应用提供基础数据和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验原料与设备

马铃薯淀粉: 优级, 水分含量为 14.4%, 纯度为 99.5%,

收稿日期: 2006-12-04 修订日期: 2008-04-02

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20436020); 广东省自然科学基金重点项目(04105934); 广东省自然科学基金研究团队项目(05200617)

作者简介: 李坚斌(1970-), 女, 副教授, 博士。主要从事糖类物质生物利用及污染控制研究。广州 华南理工大学轻工与食品学院, 510640

*通讯作者: 李琳(1962-), 教授, 博士生导师, 主要从事糖类物质及其药物制备与生物利用研究。广州 华南理工大学轻工与食品学院, 510640. Email: :felinli@scut.edu.cn

由美国国民淀粉化学有限公司提供。

UP400S 型超声波设备(德国 dr.hielscher 公司); 热台偏光显微镜(德国 Zeiss 公司); D/max-III A 型 x 光衍射分析仪(日本理学公司); HH-2 数显型超级恒温水浴锅(江苏金坛市富华电器有限公司); DZF-6050X 型真空干燥箱(上海博讯实业有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 超声场中马铃薯淀粉的制备

以 20%乙醇为分散剂配制 0.5 g/mL 淀粉悬浮液 40 mL, 在冰水浴下置于功率密度 85 W/cm², 频率 25 kHz 超声场中, 超声场作用淀粉悬浮液 0, 15, 30, 45 min, 作用的脉冲方式均为工作 30 s, 间歇 30 s。在作用过程中采用冰水浴的方法以防止淀粉糊化和保护超声波设备变幅杆, 反应体系温度(38±2)℃。超声场作用后的淀粉用蒸馏水洗涤, 4000 r/min 离心分离, 弃去上清液, 湿淀粉在 38℃下真空干燥后保存, 用于测试。

1.2.2 颗粒形貌分析

分别将超声场作用前后的马铃薯淀粉样品调成一定浓度的淀粉乳, 滴适当量在玻璃分析片上, 放入偏光显微镜载物台观察它们颗粒形貌的变化。

1.2.3 结晶结构分析

偏光显微分析: 分别将超声场作用前后淀粉样品配成一定浓度的淀粉乳, 滴适当量在玻璃分析片上, 放入偏光显微镜载物台观察颗粒偏光十字的变化情况。

x-射线衍射分析: 采用粉末衍射法, 测试条件为: 采用波长为 1.542 Å (=1.527 nm)的 Cu-Kα 射线, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描区域 $2\theta = 4^\circ \sim 40^\circ$, 步长为 0.03°, 扫描时间 30 s, 连续扫描。

2 结果与分析

2.1 超声场中马铃薯淀粉的颗粒形貌变化规律

用光学显微镜观察不同的超声场作用时间马铃薯淀粉颗粒形貌, 其结果如图 1 所示。

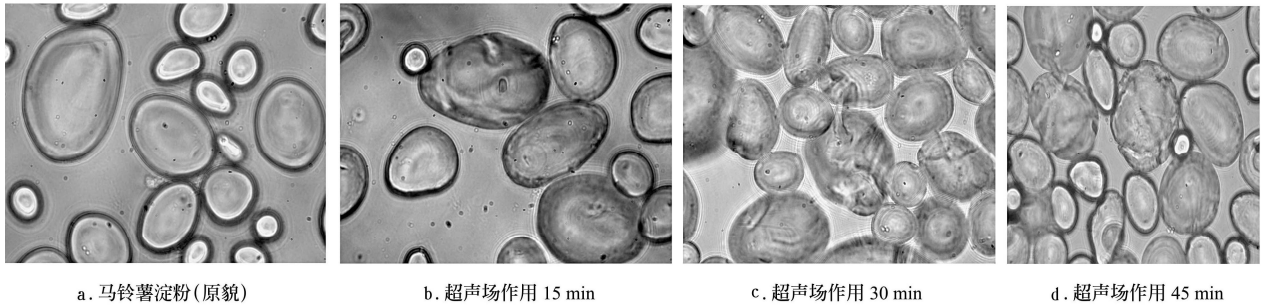


图1 不同超声作用时间马铃薯淀粉的颗粒形貌

Fig.1 Granular appearance of potato starch with different periods of ultrasonic time

从图1a可知,马铃薯原淀粉颗粒呈椭球形,颗粒表面相对平滑,颗粒完整。图1b、c、d显示,随着超声场作用时间增加,马铃薯淀粉的颗粒形貌变得越来越粗糙,颗粒的表面出现裂纹,蜂窝状凹陷,有些颗粒甚至破碎。而且破碎颗粒的比例逐步增加。可见,在超声场中,超声场改变了马铃薯淀粉的颗粒形貌,使其发生破损甚至裂解。超声场产生的机械作用、热作用和空化作用使马铃薯淀粉体系内的强烈的搅拌、剪切作用^[6],强化了淀粉分子与水分子的相互作用,使得马铃薯淀粉颗粒发生破裂,而且超声场所产生的强烈程度与超声场作用时间呈正相关关系,即超声场作用时间越长,其空化作用越强,搅拌、剪切效果越明显。因为超声场作用时间的增加即意味着能量的累积。因此,超声场作用时间的增加,马铃薯淀粉颗粒破损程度加大,甚至出现裂解^[7],长时间的超声场作用使得颗粒表面出现凹陷,如在图1c、d中明显可见到颗粒表面出现蜂窝状凹陷。

2.2 超声场中马铃薯淀粉颗粒偏光十字变化规律

淀粉颗粒内部存在着结晶区和非结晶区两种不同的结

构:在结晶区淀粉分子链是有序排列的,而在非结晶区淀粉分子链是无序排列的。这两种结构在密度和折射率上存在差别,即产生各向异性现象,从而在偏振光通过淀粉颗粒时形成了偏光十字^[8]。用偏光显微镜观察了不同超声场作用时间马铃薯淀粉颗粒的偏光十字,其结果如图2所示。从图2a可看到,马铃薯淀粉颗粒呈现很强的双折射性,其颗粒都有偏光十字。图2b、c、d显示,超声场作用15~45 min后,马铃薯淀粉颗粒形貌虽然出现裂纹,但马铃薯淀粉颗粒的偏光十字依然保持完好。马铃薯淀粉被超声场作用而破碎的颗粒,其偏光十字也没有被破坏(如图2d),这说明在超声场中,马铃薯淀粉颗粒的偏光十字变化不明显,其结晶结构受到破坏的程度小。这是由马铃薯淀粉颗粒本身的结构所决定的,马铃薯淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉两种高分子有秩序集合而成的致密整体,淀粉颗粒中结晶区为颗粒体积的25%~50%,其余为非结晶区。超声场产生的机械作用、热作用和空化作用不会影响马铃薯淀粉颗粒的结晶结构,但马铃薯淀粉颗粒的非结晶区在超声场的强烈搅拌、剪切作用下有可能受到一定的破坏^[9]。

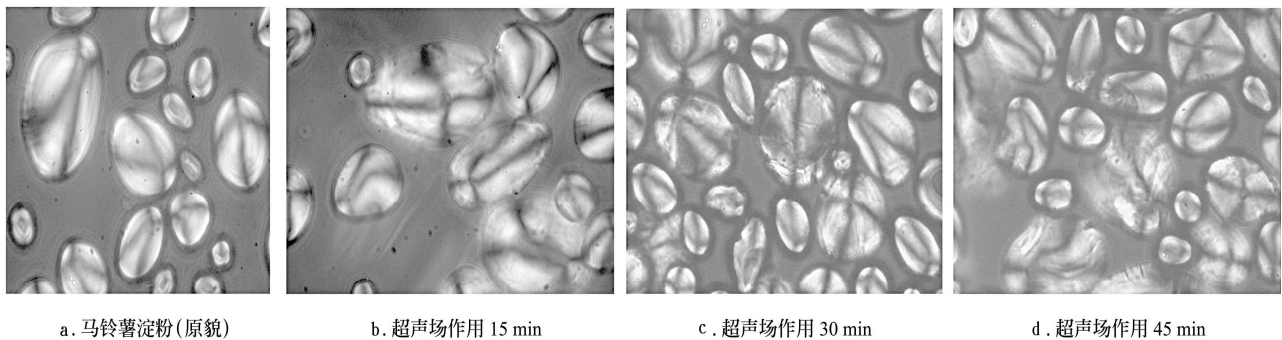


图2 不同超声场作用时间马铃薯淀粉的偏光十字结构

Fig.2 Polarized light cross microphotos of potato starch with different periods of ultrasonic time

2.3 超声场中马铃薯淀粉的x-射线衍射分析

为了进一步验证超声场中马铃薯淀粉的结晶结构变化规律,采用粉末衍射法对超声场作用前后的马铃薯淀粉进行x-射线衍射分析,其结果如图3所示。

由图3可知,马铃薯淀粉在 $2\theta = 16.720, 16.980, 16.460, 17.080$ 处出现尖峰。图中的各条x-射线衍射曲线都明显包括尖峰衍射和弥散衍射两部分^[10],是典型的多晶衍射曲线。曲线b、c、d的曲线形状与马铃薯原淀粉的曲线形状相同。这表明

随着超声场作用时间的增加,衍射曲线中的尖峰衍射特征不变,晶体的有序化程度和无定形化程度基本一致^[11]。可见,x-射线衍射分析与偏光十字所展示的结果相吻合,超声场作用不影响马铃薯淀粉的结晶结构^[12]。结晶区主要由支链淀粉分子以双螺旋结构形成,结构较为致密,不易被外力和化学试剂作用;非结晶区主要由直链淀粉分子以松散的结构形成,容易受外力和化学试剂作用^[13]。因此,超声场产生的机械作用、

热作用和空化作用主要作用在马铃薯淀粉颗粒的非结晶区域。

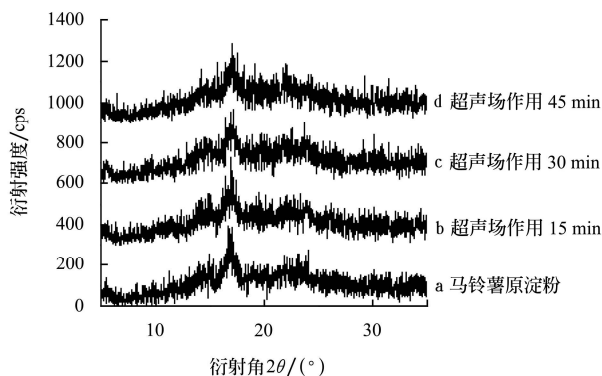


图3 不同超声作用时间马铃薯淀粉的 x-衍射曲线

Fig.3 X-ray diffraction pattern of potato starch with different periods of ultrasonic time

3 结论

超声场中马铃薯淀粉颗粒形貌发生了改变。随着超声时间增加, 淀粉颗粒由表面平滑完整不断变为有蜂窝状凹陷和裂纹。而马铃薯淀粉颗粒的偏光十字, x-射线衍射曲线结果表明超声场中马铃薯淀粉结晶结构没有发生变化, 说明超声场主要作用在马铃薯淀粉的非结晶区。因此, 在食品加工过程中淀粉颗粒表面发生变化便于提高淀粉与其它基团的反应性能^[14]; 而且淀粉颗粒的结晶结构不被破坏, 可以始终保持颗粒状态, 产品易于后处理。超声技术作为一种物理场新技术, 不引入任何化学基团, 工艺简单, 开发成本低, 便于进行工业化生产^[15]。

[参 考 文 献]

[1] Cavalieri F, El Hamassi A, Chiessi E, et al. Tethering functional ligands onto shell of ultrasound active polymeric microbubbles[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(2): 604-611.

[2] Bartsch M, Schmidt-Naake G. Application of nitroxide-terminated polymers prepared by sonochemical degradation in the synthesis of block copolymers[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(2): 209-215.

[3] Prakash M N K, Ramana K V R. Ultrasound and its application in the food industry [J]. *Journal of Food Science and Technology-mysore*, 2003, 40(6): 563-570.

[4] 冯凤琴, 叶立扬. 食品化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[5] 李坚斌, 李琳, 陈玲, 等. 超声波处理下马铃薯淀粉糊的流变学特性[J]. *华南理工大学学报*, 2006, 34(3): 90-94.

[6] Renata Czecowska-Biskup, Bozena Rokita, Salah Lotfy, et al. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60: 175-184.

[7] 黄强, 杨连生, 罗发兴, 等. 高粘度十二烷基琥珀酸淀粉钠理化性质的研究(II)——颗粒形貌和乳化性质[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2002, 30(2): 60-63.

[8] 二国二郎. 淀粉科学手册[M]. 王薇青译. 北京: 中国轻工业出版社, 1990.

[9] Błaszczak W, Valverde S, Fornal J. Effect of high pressure on the structure of potato starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 59(3): 377-383.

[10] 陈玲, 庞艳生, 李晓玺, 等. 球磨对绿豆淀粉结晶结构及糊流变特性的影响[J]. *食品科学*, 2005, 26(6): 126-130.

[11] Kenven S, Havazelet B, Eyal S. Polymorphism of resistant starch type III [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54: 363-369.

[12] 左春桢, 张守勤, 马成林, 等. 高压处理玉米淀粉的 X 射线衍射图谱分析[J]. *农业工程学报*, 1997, 26(6): 206-210.

[13] 赵永青, 何小维, 黄强, 等. 淀粉颗粒的结晶性及非晶化方法[J]. *现代化工*, 2007, 27(11): 67-69.

[14] Prakash M N K, Ramana K V R. Ultrasound and its application in the food industry [J]. *Journal of Food Science and Technology-mysore*, 2003, 40(6): 563-570.

[15] Miyasaka E, Kato Y, Hagiwara M, et al. Effect of ultrasonic irradiation on the number of acetylsalicylic acid crystals produced under the supersaturated condition and the ability of controlling the final crystal size via primary nucleation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289(1): 324-330.

Effects of ultrasonic field on the granular appearance and crystallian structure of potato starch

Li Jianbin, Wen Xuexin, Li Lin*, Li Bing, Chen Ling, Huang Guoxing

(Research Institute of Light Industry and Chemistry Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to study the structure change of food components in the ultrasonic field, the changes of granular appearance and crystallian structure of potato starch after treated by ultrasonic field were investigated with the polarized light microscope and the x-ray diffraction. Results show that the granular appearance of potato starch is destroyed to some extent in the ultrasonic field. The starch granular appeared alveolate shape, and the more ultrasonic time the potato treated the more holes appeared. With the increase of the ultrasonic time, the partial starch granular deformed or vanished evenly. Polarized light cross microphotos and x-ray diffraction patterns show that the crystallian structure of potato starch does not change, and the non-crystallization areas of potato starch are the main areas affected by the ultrasonic field field.

Key words: ultrasonic field; potato starch; granular appearance; crystallian structure