

文章编号:1000-8551(2019)09-1749-06

# 气氛条件对玉米淀粉辐射改性的影响

钟志君<sup>1</sup> 周培国<sup>1</sup> 赵永富<sup>2,3,\*</sup> 汪敏<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>南京林业大学环境工程学院,江苏 南京 210037; <sup>2</sup>江苏省农业科学院农业设施与装备研究所,江苏 南京 210014; <sup>3</sup>农业农村部长江中下游设施农业工程重点实验室,江苏 南京 210014)

**摘要:**为提高玉米淀粉的使用性能,采用<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线在氧气、空气和氮气条件下对玉米淀粉进行辐照处理,辐照剂量分别为1、3、5、7、10 kGy,测定玉米淀粉的粘度、羧基含量,并采用傅里叶红外(FTIR)和扫描电镜(SEM)进行表征分析。结果表明,随着辐照剂量的增加,玉米淀粉粘度逐渐下降,而羧基含量逐渐升高,其中,辐照剂量为1~5 kGy时,粘度下降较快,最大达到70%以上;辐照剂量为5~10 kGy时,粘度降低减缓。不同气氛条件辐照对玉米淀粉粘度的降低速度和羧基含量的增加速度有明显影响,且其影响程度按照氮气、空气和氧气次序逐渐增强,辐照为5 kGy时,与充氮辐照组相比,充氧辐照组玉米淀粉粘度值降低12.0%,而羧基含量相对增加比率达到107.7%;与原淀粉相比,在3种气氛条件下经5、10 kGy剂量辐照处理后,玉米淀粉分子结构和表面颗粒形貌皆无可见变化,但表征淀粉有序结构的FTIR量化指标1 047 cm<sup>-1</sup>/1 022 cm<sup>-1</sup>比值总体上呈下降趋势。综合考虑,辐照引起淀粉分子结构的变化主要发生在无定型区域,而氧气对此有促进作用,氧含量的增加有利于增强该区域内淀粉大分子的辐射裂解与氧化。通过调节辐射剂量和气氛条件,可以节约辐照加工成本,制备性能优良的变性淀粉,从而促进辐照技术在淀粉改性上的推广应用。

**关键词:**辐照;淀粉;改性;粘度;羧基

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2019.09.1749

淀粉改性技术是在天然淀粉固有特性的基础上,利用物理、化学或生物方法在淀粉分子上引入新的官能团或改变淀粉分子大小和淀粉颗粒性质,从而改善淀粉天然特性,扩大其应用范围<sup>[1]</sup>。其中,物理处理方法,如高能射线辐射淀粉改性技术,不需要升温,不添加化学试剂和催化剂,具有节约能源、无污染排放的优点<sup>[2-3]</sup>。淀粉辐射改性在纺织品上浆、造纸废液处理<sup>[3]</sup>、食品加工<sup>[4]</sup>、可降解材料<sup>[5]</sup>等方面具有较好的应用前景。玉米淀粉是我国主要农副产品,对其进行辐射改性研究和开发利用具有重要的意义。

研究表明,淀粉辐射过程中大分子链会发生断裂、聚合度下降,引发一系列淀粉特性的改变<sup>[6]</sup>。刘勤生等<sup>[7]</sup>采用<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线对玉米淀粉进行辐照降解处理,发现淀粉的透光度先增大后下降,在2 kGy时达到最大值,而淀粉粘度却逐渐降低。武宗文<sup>[8]</sup>研究不同剂

量下玉米淀粉 $\gamma$ 辐照效应,发现在5~15 kGy范围内,随着辐照剂量增加淀粉粘度迅速降低而羧基含量相应上升。王晓广等<sup>[9]</sup>采用2~18 kGy剂量辐照玉米淀粉,发现其数均分子量随着吸收剂量增加显著下降。

在淀粉辐射改性的实际应用中发现,仅通过辐照剂量来控制玉米淀粉粘度、透光度、羧基含量等性能,不能很好解决淀粉辐照改性后的产品性能不稳定、辐照费用较高等问题,从而限制了辐照技术在淀粉改性上的推广应用。研究表明氧气对聚四氟乙烯、纤维素等高分子辐射裂解具有活化作用<sup>[10]</sup>,但在淀粉改性中作用的研究还很欠缺。为此,本研究通过改变玉米淀粉包装的气氛环境,研究 $\gamma$ 射线辐照处理后玉米淀粉糊化粘度、羧基含量、有序结构和形貌的变化,并探讨其机理,旨在为淀粉辐射改性的生产应用提供技术支撑。

收稿日期:2018-05-31 接受日期:2018-11-20

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(14)2136]

作者简介:钟志君,男,主要从事环境科学与工程研究。E-mail:782647606@qq.com

\* 通讯作者:赵永富,男,研究员,主要从事核技术、新材料应用与环境科学研究。E-mail:zyfzyf2002@163.com

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 主要试剂与amp;仪器

玉米淀粉,山东恒仁工贸有限公司,含水率7.8%~8.1%,使用前40℃烘干12 h;硝酸银、氢氧化钠、盐酸羟胺、36%浓盐酸、酚酞指示剂,国药集团化学试剂有限公司。

BZF-50型真空干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;S20型梅特勒-托利多pH计,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;HHS-24型电热恒温水浴锅,上海东星建材实验设备有限公司;DV-79型粘度计,上海尼润智能科技有限公司;JJ-1型强力搅拌机,常州市亿能实验仪器厂;Nicolet iS-50型傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Scientific公司。

### 1.2 淀粉辐照改性试验

取玉米淀粉100 g,装入可充气自封袋中。装有玉米淀粉的自封袋先抽真空,然后分别充入纯氮气、空气和纯氧气,至0.12 MPa,并密封严实。辐照处理在南京航空航天大学<sup>60</sup>Co-γ辐照装置上进行,放射源强度为 $7.40 \times 10^{15}$  Bq,辐照剂量设置为0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 kGy,用自制的重铬酸盐剂量计测定样品的吸收剂量。

### 1.3 测定项目amp;方法

**1.3.1 淀粉粘度的测定** 参照文献[1,11]的方法。称取24 g干淀粉样品(精确至0.001 g)置于500 mL三颈瓶内,加入蒸馏水,水的质量与所称取的淀粉质量之和为400 g。将三颈瓶置于电热恒温水浴锅中,装搅拌机,密封。打开升温装置、搅拌机,慢慢加热并不断搅拌(搅拌速度 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),当温度达到95℃时开始计时,并于95℃准确保温1 h,然后吸取淀粉乳液至温度已稳定在95℃的粘度计的测定器内,测定其粘度。测定时将转筒上的钢丝挂到转轴的挂钩上,调节位置使转筒处于测定器的中心位置,且转筒上端不应露出浆液面,下端不应碰到底部,启动电机,待指针稳定后即可读数,重复2次,取平均值(以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 表示)。

**1.3.2 羧基含量的测定** 参照GB/T 20374-2006/ISO 11214:1996<sup>[12]</sup>的方法测定。

**1.3.3 红外光谱分析** 参考文献[13-14]的方法。采用傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectrometer, FTIR)仪测定玉米淀粉样品的红外吸收光谱,分析玉米淀粉大分子所含功能团、分子结构、构象等信息。测试条件:光谱范围 $525 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数32,分辨率4 000。

**1.3.4 扫描电镜分析** 参考Abu等<sup>[13]</sup>的方法。利用导电胶将适量玉米淀粉样品粘至样品台,用离子溅射仪给样品镀10 nm金膜,然后放入扫描电镜样品腔室中扫描,观察样品的微观形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同气氛条件下辐照处理对玉米淀粉粘度的影响

辐照处理前淀粉的粘度值为 $2\,393.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。由图1可知,随着辐照剂量的增加,3种气氛条件下玉米淀粉辐照后的粘度均呈现降低的趋势,其中,辐照剂量为1~5 kGy时,淀粉粘度下降较快,与未辐照淀粉相比最高下降了75.5%;辐照剂量为5~10 kGy时,玉米淀粉粘度下降有所减缓。不同气氛条件下辐照处理对玉米淀粉粘度的降低速度不同,同样采用5和10 kGy辐照剂量处理,充氧状态下玉米淀粉的粘度与空气状态下相比分别低了5.8%和21.3%,与充氮状态下相比分别低了12.0%和28.4%。由此可见,氧含量的增加有利于淀粉大分子的辐照分解。

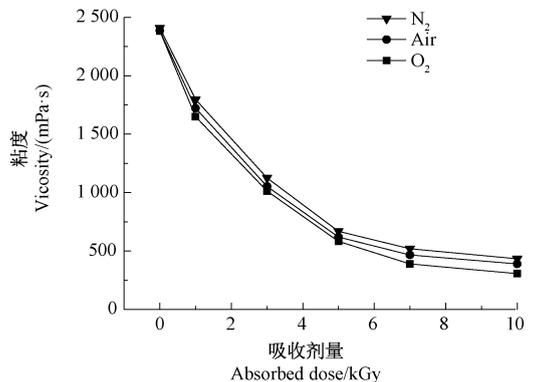


图1 不同气氛条件下辐照后玉米淀粉粘度的变化

Fig.1 Viscosity changes of corn starch irradiated under three kinds of atmosphere

### 2.2 不同气氛条件下辐照处理对玉米淀粉羧基含量的影响

由图2可知,3种气氛条件下,随着辐照剂量的增加,玉米淀粉羧基含量均呈增加趋势。包装中氧含量(充氧>空气>充氮)对玉米淀粉辐照后羧基含量的增加有加速作用。采用5、10 kGy辐照剂量处理后,充氧状态下比空气状态下和充氮状态下的玉米淀粉羧基含量相对增加比率分别达到42.1%、71.1%和107.7%和161.7%。这进一步说明氧气参与了淀粉的辐照氧化过程。

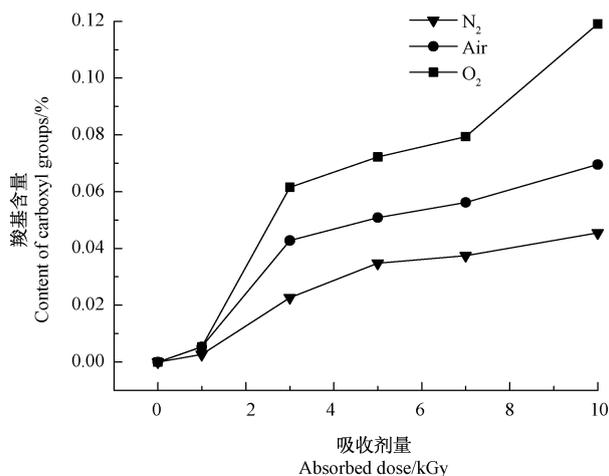


图2 不同气氛条件下辐照后玉米淀粉羧基含量的变化

Fig.2 Carboxyl group changes of corn starch irradiated under different atmosphere conditions

羧基含量对改性淀粉的成膜性、粘附力及抗凝胶性等都具有重要影响<sup>[15-16]</sup>。纺织常用变性淀粉浆料技术标准(FZ/T 15001-2008)规定,一级氧化淀粉的羧基含量应 $\geq 0.05\%$ <sup>[17]</sup>。在充氧条件下玉米淀粉经3 kGy 剂量辐照,其羧基含量即达到氧化淀粉标准一级要求;而在空气条件下,辐照剂量需提高到5 kGy 以上才能达到同样要求(图2)。因此,采用充氧辐照比空气辐照降低了辐照剂量。

### 2.3 不同气氛条件下辐照处理对玉米淀粉结构的影响

玉米淀粉辐照前后的典型特征吸收峰:3 000~3 700  $\text{cm}^{-1}$ 有一个极强且宽的吸收峰,主要是O-H键伸缩振动吸收;2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰为 $\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动;1 550~1 780  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰为淀粉吸附水的弯曲模式振动;800~1 550  $\text{cm}^{-1}$ 为指纹区;800  $\text{cm}^{-1}$ 以下为淀粉糖苷键的吡喃糖环吸收区。由图3可知,3种气氛条件下,采用0、5、10 kGy 辐照剂量处理时玉米淀粉的特征吸收峰类似,表明玉米淀粉辐照处理后,其功能基团没有显著变化。

1 047  $\text{cm}^{-1}$ 和1 022  $\text{cm}^{-1}$ 吸收带分别对淀粉结晶区和无定型区的变化极为敏感。参考 Abu 等<sup>[13]</sup>的方法,以1 047  $\text{cm}^{-1}$ /1 022  $\text{cm}^{-1}$ 的红外吸收比作为淀粉有序结构的量化指标<sup>[14]</sup>。由表1可知,充氮、空气和充氧条件下,辐照处理后玉米淀粉在1 047  $\text{cm}^{-1}$ /1 022  $\text{cm}^{-1}$ 处的红外吸收比均在0.659~0.679范围内,总体呈现下降趋势。表明在本试验所选剂量范围内,辐照处理对玉米淀粉结晶区和无定型区的影响较小。

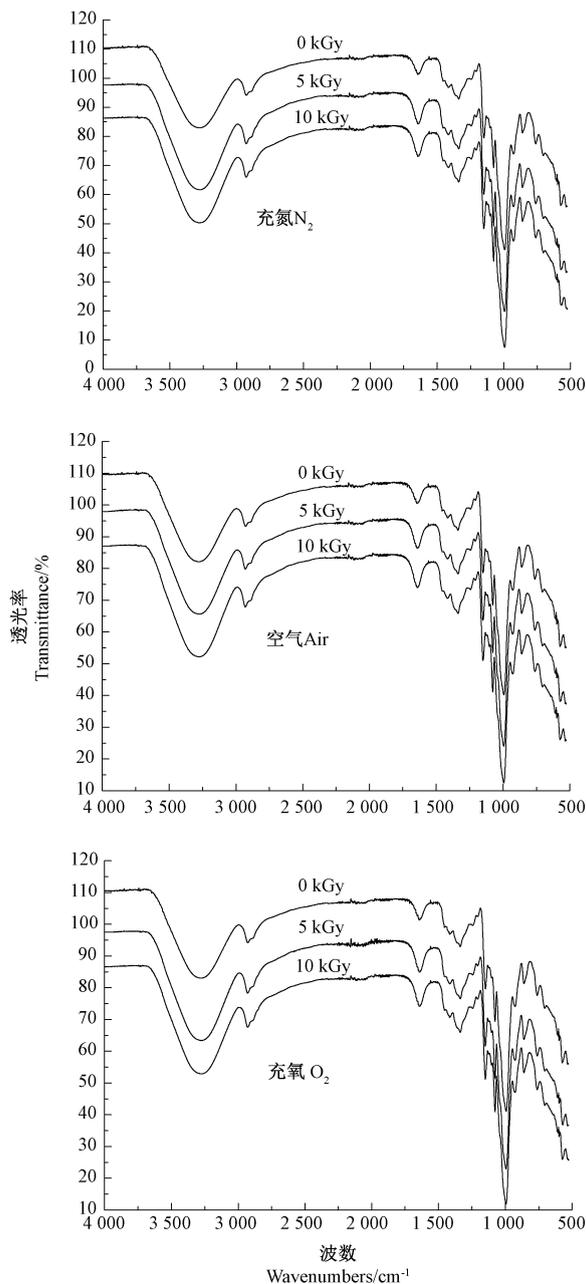


图3 不同气氛条件下辐照后玉米淀粉的红外图谱

Fig.3 Infrared spectrum of corn starch irradiated under different atmosphere conditions

表1 不同气氛条件下辐照前后玉米淀粉在1 047  $\text{cm}^{-1}$ /1 022  $\text{cm}^{-1}$ 处的红外吸收比变化

Table 1 Infrared absorption ratio changes of irradiated starch at 1 047  $\text{cm}^{-1}$ /1 022  $\text{cm}^{-1}$

气氛条件 Atmosphere condition	吸收剂量 Absorbed dose/kGy					
	0	1	3	5	7	10
氮气 N <sub>2</sub>	0.679	0.675	0.672	0.671	0.667	0.664
空气 Air	0.679	0.676	0.670	0.670	0.666	0.660
氧气 O <sub>2</sub>	0.679	0.675	0.670	0.660	0.662	0.659

## 2.4 不同气氛条件下辐照处理对玉米淀粉微观形貌的影响

由图4可知,未辐照(0 kGy)的玉米淀粉颗粒为多角型、边角圆滑,形似鹅卵石,表面有微孔和塌陷,大小不一,直径范围为6~20  $\mu\text{m}$ 。采用5、10 kGy 辐照剂量

处理后玉米淀粉颗粒形态未发生改变,表面仍呈现小孔和凹陷,淀粉颗粒大小也未见明显变化。综上可知,不同气氛条件下各辐照处理后玉米淀粉的微观形貌无明显差异,表明10 kGy 以下剂量辐照不足以破坏玉米淀粉颗粒形貌。

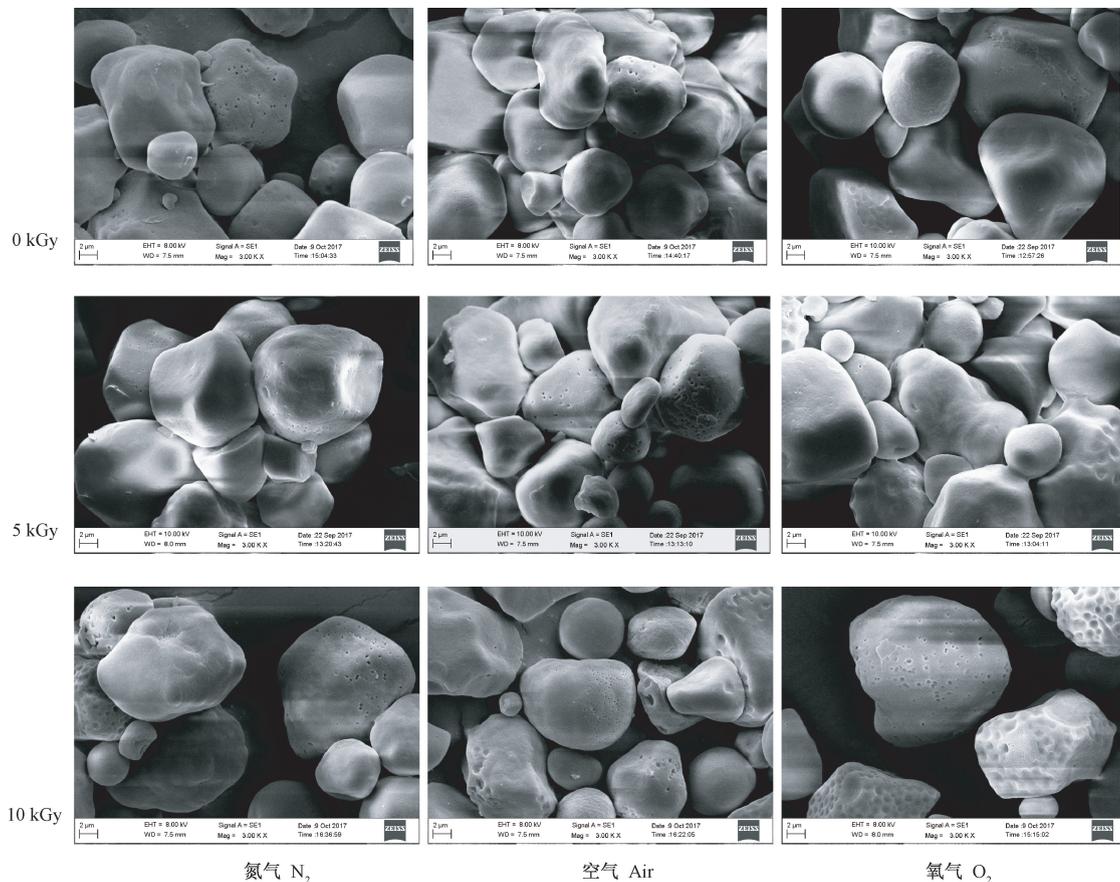


图4 不同气氛条件下辐照后玉米淀粉的扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron micrographs of irradiated corn starch under different atmosphere conditions

## 3 讨论

辐照处理将淀粉大分子中的C-C键、C-O键和C-H键打断,产生自由基,引发淀粉分子链中 $\alpha$ -1,4糖苷键断裂,使得淀粉大分子裂解。前人关于水稻<sup>[18]</sup>、玉米<sup>[19-20]</sup>、木薯<sup>[21]</sup>、马铃薯和豆类<sup>[22]</sup>等淀粉辐照糊化特性和羧基含量的大量试验均证明,淀粉粘度随着辐照剂量的增加而逐渐降低,而羧基含量随着辐照剂量的增加而逐渐增高。本研究在充氮、空气和充氧3种气氛条件下进行玉米淀粉辐照试验,均得到了与前人一致的结论。

本研究结果表明,不同气氛条件对辐照诱导玉米淀粉的粘度、羧基含量的变化有显著影响。随着淀粉

包装内氧含量的增高(纯氮气 $\rightarrow$ 空气 $\rightarrow$ 纯氧气),辐照处理致使淀粉粘度降低和羧基含量增加程度依次增大。比较不同气氛条件下相同辐照剂量对淀粉粘度和羧基含量两个指标的影响程度发现,后者对淀粉包装中的氧含量更加敏感。如5、10 kGy 辐照剂量处理下充氧包装的玉米淀粉粘度较空气包装的分别降低了5.8%、21.3%,而此时羧基含量相对增加比率达到42.1%、71.1%,这是由于高能射线辐照处理后淀粉大分子生成初始自由基,在有氧的条件下,自由基与氧迅速结合,生成室温下较稳定的(氢)过氧化物,且由于固体淀粉的无定形区内分子排列不紧密,氧气能渗入无定形区内与自由基结合生成(氢)过氧化物,切断淀粉大分子链,导致淀粉聚合度减小,表观粘度下降<sup>[9, 23]</sup>。因此,在淀粉改性目标粘度相同的前提下,

通过充氧辐照可以降低辐照剂量。另一方面,从辐射化学反应机制看,淀粉辐照氧化反应过程与淀粉大分子链的断裂过程是同时发生的<sup>[24]</sup>。淀粉分子结构中含有较多羟基,辐射除了将淀粉分子的吡喃葡萄糖环上部分羟基和还原性醛端基氧化成为羧基外,还可切断 C2-C3 之间的化学键并在氧气存在条件下最终氧化成羧基<sup>[2,25]</sup>。综上所述,氧气对淀粉辐照生成羧基的促进作用比对淀粉大分子辐照的降解作用的效率更高。

本试验采用的辐照剂量对淀粉分子有序结构的影响不显著。红外吸收对淀粉结晶、分子链的构象及螺旋结构的改变十分敏感,可用于淀粉颗粒短程有序结构的研究。1 047 cm<sup>-1</sup>/1 022 cm<sup>-1</sup>峰强度比值表示淀粉分子结构中的有序结构和无定形结构的比例关系,其比值越大,颗粒内有序度越高<sup>[26-27]</sup>。Chung 等<sup>[19]</sup>发现辐照剂量在 10 kGy 以内,玉米淀粉的 1 047 cm<sup>-1</sup>/1 022 cm<sup>-1</sup>比值、平均分子链长等变化很小。本研究结果表明,玉米淀粉辐照剂量为 1~10 kGy 时,红外吸收 1 047cm<sup>-1</sup>/1 022 cm<sup>-1</sup>比值未发生显著改变,说明 10 kGy 以下剂量辐照对淀粉有序结构和无定型结构的占比改变很少,间接证明了采用低剂量辐照导致淀粉分子大小、结构的变化主要出现在无定型区域<sup>[28-29]</sup>,即上述充氧辐照对淀粉粘度降低、羧基含量增加的活化反应主要发生在无定型区域内。

实现淀粉颗粒形貌的显著改变可能需要极高的辐照剂量。Abu 等<sup>[13]</sup>采用 50 kGy 剂量辐照豇豆淀粉,电子扫描电镜分析形貌没有可见的变化。Liu 等<sup>[20]</sup>采用  $\gamma$  射线辐照玉米淀粉,即使剂量高达 500 kGy,其颗粒形状和大小与原有淀粉相比仍没有显著区别。本研究中玉米淀粉辐照最高剂量为 10 kGy,在电镜下也未发现辐照淀粉颗粒与原淀粉颗粒表面的明显差异,可推测低剂量辐照处理对玉米淀粉颗粒的破坏主要表现在分子结构层面<sup>[20]</sup>。

## 4 结论

本研究结果表明,<sup>60</sup>Co- $\gamma$  射线辐照处理可以有效地降低玉米淀粉粘度,增加淀粉的羧基含量;不同气氛条件对辐照玉米淀粉粘度的降低和羧基含量的增加有明显的加速作用,影响程度依次为氧气>空气>氮气。因此,可以采用降低辐照剂量和调节气氛的双重手段进行实际生产淀粉改性工艺试验和装置设计,以达到提高淀粉改性产品的稳定性、节约辐照成本的目的。

## 参考文献:

- [1] 邓宇. 淀粉化学品及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [2] 王汝顺,周盼,肖成,夏发明,王晓广. 电子束辐射剂量大小对淀粉结构的影响[J]. 胶体与聚合物, 2018, 36(3): 117-119
- [3] 陈惠元,丁钟敏,彭志刚,李柏开,李荣歧. 辐射变性淀粉的制备及浆液性能的研究[J]. 核农学报, 2007, 21(3): 264-267
- [4] 段智英,吴殿星,沈圣泉,韩娟英,夏英武. 辐照改良水稻淀粉特性的研究[J]. 核农学报, 2003, 17(4): 249-254
- [5] 廖娟,柏宗春. 热塑性辐照玉米淀粉薄膜的制备及表征[J]. 核农学报, 2017, 31(6): 1094-1099
- [6] 汪树生,田植群,苏玉春,王强,高嘉安. 辐射对淀粉作用的研究概况[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(5): 27-28
- [7] 刘勤生,施晓丽,刘彤,阎林,杨鹏. 辐照对淀粉物理性质的影响研究[J]. 粮油加工, 2007(7): 107-109
- [8] 武宗文. 淀粉的辐射降解及应用研究[J]. 核技术, 1998, 21(10): 634-637
- [9] 王晓广,丁钟敏,郭艳彪. 电离辐射对淀粉改性的机理研究[J]. 纺织品技术, 2005, 33(10): 577-580
- [10] 哈鸿飞,吴季兰. 高分子辐射化学:原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002
- [11] Yao X Y, Wang J Y, Liu J, Zhang J, Ren C Y, Ma D R, Xu H, Xu Z J. Mapping quantitative trait loci associated with starch paste viscosity in rice (*Oryza sativa* L.) under different environmental conditions[J]. Plant Breeding, 2017, 136(5): 591-602
- [12] 江南大学食品学院,吉林淀粉批发市场,中国淀粉工业协会变性淀粉专业委员会. GB/T 20374-2006/ISO 11214:1996 变性玉米淀粉 氧化玉米淀粉羧基含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [13] Abu J O, Duodu K G, Minnaar A. Effect of  $\gamma$ -irradiation on some physicochemical and thermal properties of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) starch[J]. Food Chemistry, 2006, 95(3): 386-393
- [14] Van-Soest J J G, Tournois H, De-Wit D, Vliegienthart J F G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy [J]. Carbohydrate Research, 1995, 279(95): 201-214
- [15] Liu J H, Wang B, Lin L, Zhang J Y, Liu W L, Xie J H, Ding Y T. Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 45-52
- [16] Vanier N L, El Halal S L M, Dias A R G, da Rosa Zavareze E. Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1546-1559
- [17] 中国棉纺织行业协会, 东华大学纺织学院. FZ/T 15001-2008 纺织行业标准 纺织常用变性淀粉浆料技术标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [18] Gul K, Singh A K, Sonkawade R G. Physicochemical, thermal and pasting characteristics of gamma irradiated rice starches [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85: 460-466
- [19] Chung H J, Liu Q. Effect of gamma irradiation on molecular structure and physicochemical properties of corn starch[J]. Journal

- of Food Science, 2009, 74(5): C353-C361
- [20] Liu T Y, Ma Y, Xue S, Shi J. Modifications of structure and physicochemical properties of maize starch by  $\gamma$ -irradiation treatments[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 46(1): 156-163
- [21] Bertolini A C, Mestres C, Colonna P, Raffi J. Free radical formation in UV-and gamma-irradiated cassava starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44(3): 269-271
- [22] Chung H J, Liu Q. Molecular structure and physicochemical properties of potato and bean starches as affected by gamma-irradiation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47(2): 214-222
- [23] Chung H J, Liu Q. Effect of gamma irradiation on molecular structure and physicochemical properties of corn starch[J]. Journal of Food Science, 2010, 74(5): C353-C361
- [24] Gani A, Bashir M, Wani S M, Masoodi F A. Modification of bean starch by  $\gamma$ -irradiation; Effect on functional and morphological properties[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 49(1): 162-169
- [25] Polesi L F, Sarmiento S B, Moraes J D, Franco C M, Canniatti-Brazaca S G. Physicochemical and structural characteristics of rice starch modified by irradiation[J]. Food Chemistry, 2016, 191:59-66
- [26] Waigh T A, Perry P, Riekel C, Gidley M J, Donald A M. Chiral side-chain liquid-crystalline polymeric properties of starch[J]. Macromolecules, 1998, 31(22): 7980-7984
- [27] Capron I, Robert P, Colonna P, Brogly M, Planchot V. Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2): 249-259
- [28] Nemțanu M R, Brașoveanu M. Degradation of amylose by ionizing radiation processing[J]. Starch/Stärke, 2017, 69(34):1600027
- [29] Bashir K, Swer T L, Prakash K S, Aggarwal M. Physico-chemical and functional properties of gamma irradiated whole wheat flour and starch[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 76:131-139

## Influence of Atmosphere Conditions on the Radiative Modification of Corn Starch

ZHONG Zhijun<sup>1</sup> ZHOU Peiguo<sup>1</sup> ZHAO Yongfu<sup>2,3,\*</sup> WANG Min<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Environmental Engineering, Nanjing Forestry University, Jiangsu, Nanjing 210037; <sup>2</sup>Institute of Facilities and Equipment in Agriculture, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Jiangsu, Nanjing 210014; <sup>3</sup>Ministry of Agriculture and Rural Affairs in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Agricultural Engineering Key Laboratory Facilities, Jiangsu, Nanjing 210014)

**Abstract:** In order to improve the performance of corn starch, corn starch was irradiated by <sup>60</sup>Co- $\gamma$  rays under oxygen, air and nitrogen conditions. The adopted irradiation doses were 1, 3, 5, 7 and 10 kGy, respectively. The variation of viscosity and carboxyl content of corn starch were investigated. The morphology and crystalline structure changes were analyzed using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the viscosity of corn starch decreased gradually while the content of carboxyl group increased gradually with the increase of irradiation dose. The viscosity decreased rapidly as much as 70% when the irradiation dose in the range of 1~5 kGy. The viscosity decreased much slower in the range of 5~10 kGy. Irradiation under different atmospheric conditions also had a significant effect on the viscosity and the carboxyl content of corn starch, and the influence of atmosphere was increased in the order of nitrogen, air and oxygen. With irradiation at 5 kGy under oxygen, the viscosity was 12.0% lower than that under nitrogen; meanwhile, the carboxyl content of relative increase ratio was 107.7% higher. As compared with the original starch, there were no visible changes in respects of the molecular structure and surface morphology among the three different atmospheres (irradiation dose = 5/10 kGy), but the quantitative index, which characterizes the order of corn starch structure via the FTIR peak ratio of 1 047 cm<sup>-1</sup>/1 022 cm<sup>-1</sup>, was generally decreased. The change of starch molecular structure caused by irradiation mainly occurred within the amorphous region, which can be promoted by the oxygen environment. The increase of oxygen content may enhance the cracking and oxidation of starch macromolecules in the amorphous region via radiation. By optimizing the radiation dose and the atmospheric conditions, it would save the irradiation processing cost and show higher yield of the modified starch. This study will provide technique support for the further practical application of irradiation.

**Keywords:** irradiation, starch, modification, viscosity, carboxyl