

非晶化玉米淀粉的制备及其结构表征

刘天一¹, 马 莺¹, 陈历水¹, 杨秀春²

(1. 哈尔滨工业大学 食品科学与工程学院, 哈尔滨 150090, ltyone80@gmail.com;

2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 为优化非晶化玉米淀粉制备工艺及表征其结构, 以低温行星式球磨机研磨玉米淀粉, 在单因素试验基础上, 使用 Box – Behnken 中心组合试验和响应面分析法, 对相对结晶度的主要影响因素进行多项式回归模型建立和最优化, 结果表明: 非晶化玉米淀粉制备的最佳工艺条件是球磨时间为 2.35 h, 球磨机转速为 482 r/min, 球料比为 5.68:1, 此时相对结晶度为 1.91%。经傅里叶变换光谱仪分析球磨后的非晶化淀粉并没有新的基团产生, 表征有序结构的 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 特征峰消失, 而表征无序结构的 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的峰形变宽。¹³C 固体核磁共振谱分析结果表明, 原玉米淀粉中有规则的双螺旋结构已解旋为非晶化玉米淀粉中的单螺旋结构。

关键词: 玉米淀粉; 非晶化; 响应面; 球磨; 相对结晶度

中图分类号: TS231

文献标志码: A

文章编号: 0367 – 6234(2010)02 – 0286 – 06

Preparation and structural characterization of non-crystalline maize starch

LIU Tian-yi¹, MA Ying¹, CHEN Li-Shui¹, YANG Xiu-chun²

(1. College of Food Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, ltyone80@gmail.com;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: To optimize the preparation process of non-crystalline maize starch and characterize its structure, the refrigerated planetary ball mill was employed to produce non-crystalline maize starch and the technical conditions of the ball mill were optimized using response surface test. Based on the single-factor test, the mathematical regression model was established through Box – Behnken center composite design and response surface analysis. Then the optimum technical conditions are achieved as the milling time of 2.35 h, the rotating speed of 482 r/min and the ratio of ball to material of 5.68:1. Under these conditions, the relative crystallinity of non-crystalline maize starch reaches 1.91%. No new functional group is found in the non-crystalline maize starch by the analysis of FT – IR spectrogram. The characteristic absorption band of $1\,047\text{ cm}^{-1}$ characterizing the crystalline structure of non-crystalline starch disappears, and that of $1\,018\text{ cm}^{-1}$ characterizing the amorphous structure of the starch is broadened. ¹³C CP/MAS NMR analysis indicates that the regular double helix structure in native maize starch has been uncoiled to the disordered single helix structure in non-crystalline maize starch.

Key words: maize starch; non-crystallization; response surface; ball milling; relative crystallinity

天然淀粉结构致密, 颗粒中包含规则排列的

结晶结构因而不易与其他试剂作用. 而非晶化淀粉是介于淀粉的多晶颗粒态和糊化态的中间体系, 具有非晶性, 但不具有糊化性; 具有颗粒性, 但不具有结晶性^[1]. 非晶化后的淀粉其溶解性、持水能力、膨胀性以及吸附性能等都大大提高, 且具

收稿日期: 2009 – 06 – 12.

基金项目: 黑龙江省“十一五”重大攻关项目(GA06B401 – 4).

作者简介: 刘天一(1980—), 女, 博士研究生;

马 莺(1961—), 女, 教授, 博士生导师.

有较高的反应活性、酶降解性及微生物降解性等特性,可应用到食品、医药、纺织等工业中. 淀粉的非晶化处理也为淀粉的改性和深加工提供了新的选择途径. 非晶化淀粉的制备方法主要有:高碘酸氧化法^[2]、高交联法^[3]、混合酸法^[4]、超静压力法^[5]、中等水分含量法^[6]、乙醇溶剂法^[7]、硫酸盐渗析法^[8]和球磨研磨法^[9-10]等. 其中球磨研磨法不需添加任何试剂,操作便利、环境污染小,但现有工艺如使淀粉达到非晶化状态需研磨 24 h 以上,耗时较长,需对现有工艺进行改进.

响应面分析法(response surface methodology, RSM)是一种优化工艺条件的有效方法,可用于确定各因素及其交互作用在工艺过程中对指标(响应值)的影响,精确地表述因素和响应值之间的关系. 本研究在单因素初步试验的基础上,利用响应面分析法对非晶化淀粉制备的主要工艺条件进行了优化,并采用傅里叶变换光谱仪和固态¹³C 交叉极化魔角旋转核磁共振仪对非晶化玉米淀粉的结构进行了表征.

1 试 验

1.1 试验原料和仪器

原料:食品级玉米淀粉,长春黄龙食品工业有限公司.

仪器:QM-DK2 行星式低温球磨机,南京大学仪器厂;D-max-2500 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;AVATAR 360 傅里叶红外变换光谱,美国 Thermo Nicolet 公司;BRUKER AVANCE-300 MHz核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker BioSpin 公司;DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司.

1.2 试验方法

1.2.1 非晶化淀粉的制备

采用低温行星式球磨机研磨玉米淀粉,控制体系工作温度为 10~20℃,以防止淀粉被研磨时升温糊化. 选用直径分别为 20 mm 和 10 mm 的两种陶瓷研磨球,Φ20 与 Φ10 的球数比为 1:2,将定量的研磨球和不同质量分数的淀粉乳放入到容积为 500 mL 的陶瓷罐内,在一定球磨转速下研磨一定时间,制得样品密封保存,并及时分析.

1.2.2 相对结晶度的测定

采用 X 射线衍射法. X-衍射条件:衍射角 $2\theta = 4^{\circ} \sim 37^{\circ}$;步长为 0.02° ;扫描速度为 $8^{\circ}/\text{min}$;积分时间为 0.2 min;靶型, Cu;管压/管流, 40 kV/30 mA;狭缝 DS/SS, $1^{\circ}/1^{\circ}$;RS 为 0.3 mm;滤波片, Ni. 淀粉相对结

晶度(relative crystallinity, CR)的计算参照 Nara & Komiya 的方法^[11-12]. 衍射数据采用软件 MDI Jade 5.0 拟合处理,对衍射图谱使用 Savitzky-Golay(15 点)滤波平滑,扣除背景后采用非线性高斯(Gaussian)函数对图谱进行拟合.

1.2.3 试验设计

选用球磨机转速、球磨时间、球料比、填料率和淀粉乳质量分数等 5 个因素做单因素试验,确定主要影响因素和各因素的适合范围. 在单因素试验基础上,采用 Box-Behnken 中心组合设计模型,选用球磨时间(X_1)、球磨机转速(X_2)、球料比(X_3)3 个因素为自变量,设计了 3 因素 3 水平共 15 个试验点的响应面分析试验, $C_R(\%)$ 为响应值. 采用 SAS V8.0 对试验结果进行响应面分析,建立数学模型,并应用岭脊分析优化工艺参数. 试验因素与水平编码表见表 1.

表 1 Box-Behnken 中心设计试验因素水平编码表

因素	代码	编码水平		
		-1	0	1
球磨时间/h	X_1	1.5	2.0	2.5
球磨转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	X_2	400	450	500
球料比	X_3	4: 1	5: 1	6: 1

1.2.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

将干燥至恒重的玉米淀粉和非晶化玉米淀粉以溴化钾压片法通过 Avatar 360 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析仪进行测试,参比选用空白溴化钾片,波长的扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[13].

1.2.5 ¹³C 固体核磁共振谱分析

参照文献[14]的方法,选用固态¹³C 交叉极化魔角旋转核磁共振仪(¹³C CP/MAS NMR)测试样品,测试条件:300 MHz,工作温度为 22℃, 4.0 mm 固体核磁探头,转速为 3.5 kHz,采集时间为 18 ms,扫描次数为 1 024.

2 结果与讨论

2.1 单因素试验及其分析

2.1.1 淀粉乳的影响

将定量研磨球和淀粉样品放入球磨罐内,球料比为 5:1,在 450 r/min 下研磨 2 h,同时加入适量无水乙醇配制淀粉乳质量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 和 100%,考察其对 C_R 的影响,二者关系如表 2 所

示. 随着淀粉乳质量分数的增大, C_R 降低,两者呈负相关,但只有当干法研磨时 C_R 才最低,且从生产成本考虑,选择干法研磨为制备非晶化玉米淀粉的主要方式.

表 2 淀粉乳质量分数对 C_R 的影响 %

淀粉乳质量分数	相对结晶度
10	22.35 ± 0.44
20	20.79 ± 0.67
30	18.06 ± 0.30
40	16.18 ± 0.48
50	13.67 ± 0.60
60	11.78 ± 0.24
70	9.44 ± 0.15
80	7.88 ± 0.34
90	5.76 ± 0.38
100	3.68 ± 0.38

2.1.2 填料率和球料比的影响

球料质量比为 5:1,450 r/min 下干法研磨 2 h,球磨罐内填料率分别为 10%,15%,20%,25%,30%,35%,40%,50%,考察其对淀粉 C_R 的影响,二者关系如图 1 所示. 随着填料率的增加,淀粉 C_R 先些许下降后迅速增加,可见填料率过高非常不适于非晶化淀粉制备,由图 1 可知当填料率为 25% 时出现拐点,考虑到实际应用情况,固定填料率为 25% 后考察其他因素对相对结晶度的影响.

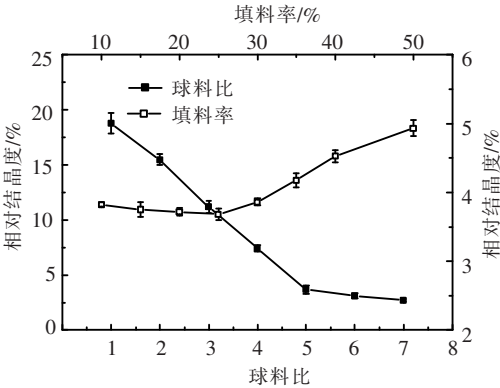


图 1 填料率和球料比对 C_R 的影响

固定填料率为 25%,在 450 r/min 下干法研磨 2 h,考察不同球料质量比 1:1,2:1,3:1,4:1,5:1,6:1,7:1 对淀粉 C_R 的影响,二者关系也如图 1 所示. 随着球料比的增加,淀粉 C_R 降低,球料比增高后淀粉组分则相应降低,单位磨球接触的淀粉组分大大降低,会导致研磨球破损,关键是还起不到研磨的效果,因此,球料质量比选择 5:1 为宜.

2.1.3 球磨时间和转速的影响

固定填料率为 25%,球料质量比为 5:1,分别

在 450 r/min 下干法研磨 0,0.5,1,1.5,2,2.5,3,4 h 考察球磨时间对 C_R 的影响,结果如图 2 所示. 随着研磨时间越长,淀粉的 C_R 越低,当研磨时间超过 2 h 后, C_R 的下降趋势变缓,由于长时间研磨会造成淀粉颗粒破碎或团聚,研磨时间采用 2 h 为宜.

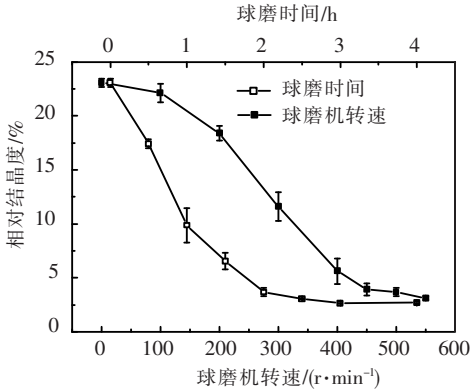


图 2 球磨时间和球磨机转速对 C_R 的影响

固定填料率为 25%,球料质量比为 5:1,分别在 100,200,300,400,450,500,550 r/min 下干法研磨 2 h,考察球磨机转速对淀粉 C_R 的影响. 从图 2 可知,随着球磨机转速的提高,淀粉 C_R 降低速度由快变慢,因过高的球磨转速会严重破坏淀粉颗粒,且从球磨机的工作能力和使用寿命等方面考虑,球磨机转速选择 450 r/min 为宜.

2.2 响应面试验结果与分析

在单因素试验基础上,以对淀粉 C_R 影响效果显著的 3 因素——球磨时间、球磨机转速和球料比为自变量, C_R 为响应值,按 Box - Behnken 模型做 3 因素 3 水平响应面试验,试验结果如表 3 所示.

表 3 响应面分析试验结果

试验号	编码水平			C_R /%
	X_1	X_2	X_3	
1	-1	-1	0	9.58
2	-1	1	0	6.17
3	1	-1	0	5.63
4	1	1	0	2.59
5	0	-1	-1	10.31
6	0	-1	1	5.3
7	0	1	-1	6.89
8	0	1	1	2.68
9	-1	0	-1	10.38
10	1	0	-1	6.93
11	-1	0	1	6.07
12	1	0	1	2.57
13	0	0	0	3.72
14	0	0	0	3.59
15	0	0	0	3.84

注:共有 15 个试验,其中 12 个为析因试验,3 个为中心试验,以估计误差.

以 C_R 为响应值,根据表 3 的实验结果,采用 SAS 统计分析软件进行多元回归分析,结果见表 4. 利用 SAS RSREG 程序对响应值和各因素进行回归拟合后,得到回归方程:

$$Y_1 = 3.716\ 667 - 1.81X_1 - 1.561\ 25X_2 - 2.236\ 25X_3 + 1.234\ 167X_1^2 + 0.092\ 5X_1X_2 - 0.012\ 5X_1X_3 + 1.041\ 667X_2^2 + 0.2X_2X_3 + 1.536\ 667X_3^2.$$

回归方程中各变量对响应值影响的显著性,可由 F 检验来判定,概率 $P(F > F_a)$ 值越小,则相应变量的显著程度越高. 由表 4 可以看出,方程一次项和二次项显著,回归模型达到显著水平 ($P < 0.05$),而误差项不显著,说明回归方程与实际情况吻合得较好,试验误差小,因此,可用该回归方程代替试验真实点对试验结果进行分析.

表 4 回归分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	$P(F > F_a)$	显著性
X_1	1	26.208 8	26.208 8	991.693 3	0.000 1	**
X_2	1	19.500 01	19.500 01	737.845	0.000 1	**
X_3	1	40.006 51	40.006 51	1 513.774	0.000 1	**
X_1^2	1	5.624 003	5.624 003	212.802	0.000 1	**
X_1X_2	1	0.034 225	0.034 225	1.295 012	0.306 7	
X_1X_3	1	0.000 625	0.000 625	0.023 649	0.883 796	
X_2^2	1	4.006 41	4.006 41	151.595 3	0.000 1	**
X_2X_3	1	0.16	0.16	6.054 109	0.057 193	
X_3^2	1	8.718 81	8.718 81	329.903 9	0.000 1	**
模型	9	101.912 5	11.323 61	428.464 6	0.000 1	**
误差	5	0.132 142	0.026 428			
总和	14	102.044 6				

注: * 差异显著 ($P < 0.05$); ** 差异极显著 ($P < 0.01$).

根据上述回归方程做出响应面分析图和等高线图,分别如图 3,4 所示, Y 为 C_R . 通过响应面图和等高线图可以直观地看到各因素的交互情况,圆形表示因素交互作用不显著,而椭圆形则与之相反. 图 3 中球磨时间与球料比交互项的等高线

图最圆,球磨时间与球磨机转速交互作用次之,说明它们之间交互作用对 C_R 的影响较小,球磨机转速与球料比交互的响应面陡峭,说明这两个因素之间交互作用的影响最大.

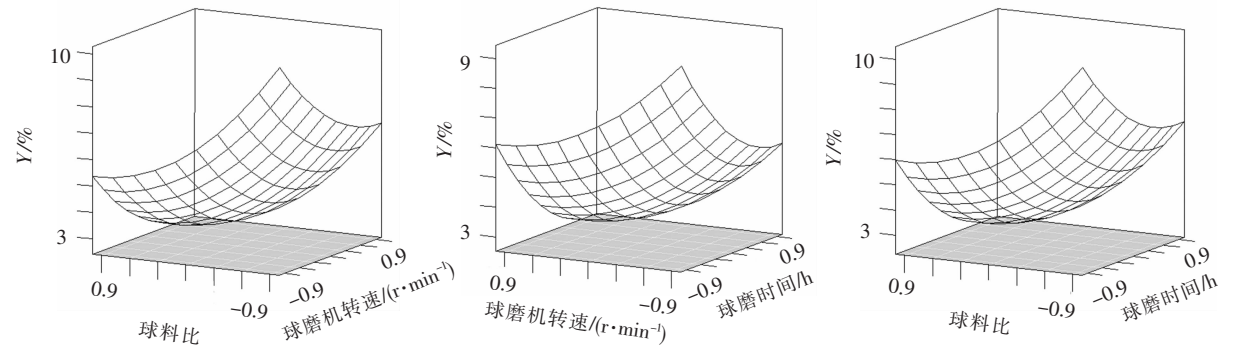


图 3 相对结晶度的响应面图

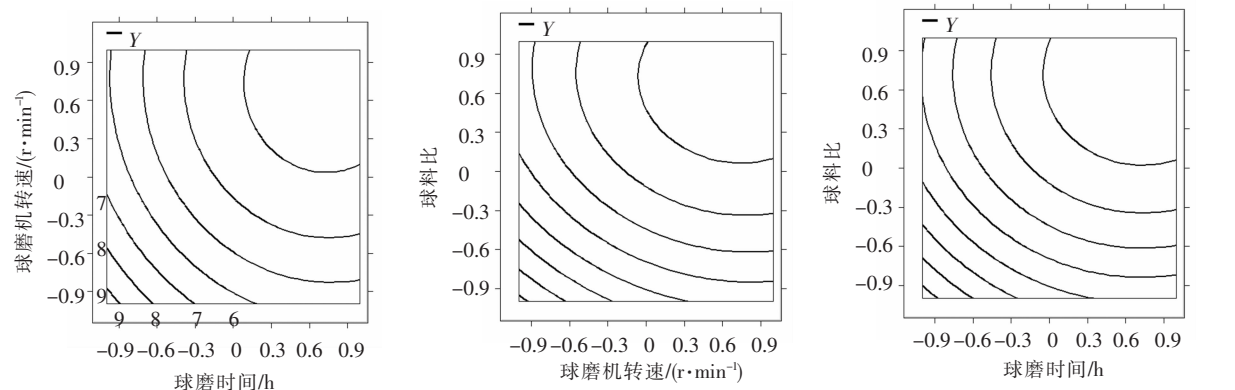


图 4 相对结晶度的等高线图

2.3 最佳工艺参数的确定

为确定各因素的最佳取值,可以利用 SAS 软件进行岭脊分析,得出回归模型存在最小值点, Y 的最小估计值为 1.79%,稳定点(X_1, X_2, X_3)的代码值为(0.71,0.65,0.68). 与之对应的实际值为球磨时间(X_1)为 2.35 h,球磨机转速(X_2)为 482 r/min,球料比(X_3)为 5.68:1,此时 C_R 的最小估计值 $Y = 1.79\%$. 在此优化条件下共进行 3 次平行验证实验,结果见表 5. C_R 为 $1.91\% \pm 0.06\%$ 与理论预测值 1.79% 是非常接近的.

表 5 C_R 验证结果

试验号	$C_R/\%$
1	1.92
2	1.97
3	1.84
平均 $C_R/\%$	1.91 ± 0.06

2.4 FT-IR 分析

图 5 为玉米原淀粉和非晶化玉米淀粉的 FT-IR 图,其中图(b)是图(a)中虚线处放大图. 比较曲线 a 和 b 发现,非晶化玉米淀粉并没有新的吸收峰产生,说明没有产生新的基团. 图中在 $3\,382\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,929\text{ cm}^{-1}$ 附近分别对应的是氢键缔合的 O—H 伸缩振动峰和 C—CH₂—C 的不对称伸缩振动峰,淀粉非晶化后,两峰的强度变大,峰宽变窄,说明淀粉分子中的氢键由复杂向单一转化^[12,14-15]. $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处为 H₂O 表征出的吸收峰,随样品中存在的水分含量不同而呈现无规律变化,而 $1\,083\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,157\text{ cm}^{-1}$ 则是淀粉结构中 C—O—H 的 C—O 振动吸收峰, 994 cm^{-1} 处是淀粉结构 C—O—C 的 C—O 的振动吸收峰, $700 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰为 D-吡喃葡萄糖的吸收带和与羟基相连的 C—O 伸缩振动等^[13]. 在 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 的 C—O—H 弯曲振动分别被认为是淀粉中有序结构和无序结构的特征峰^[16],与图(a)相比,非晶化后玉米淀粉在 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰溶解消失,随之在 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个宽化的特征峰,且 993 cm^{-1} 处特征峰强度变弱,这些现象都表明了淀粉从玉米原淀粉的有序结构向非晶化淀粉的无序结构转变,Rubens 等在研究压力对淀粉糊化的影响时也发现了这一结果^[17]. 经近红外分析表明,非晶化玉米淀粉中并无新的基团产生,而部分特征峰强度下降,吸收峰宽化再次说明了淀粉已由有序的晶体化结构向无定形结构转变,最终形成非晶化淀粉.

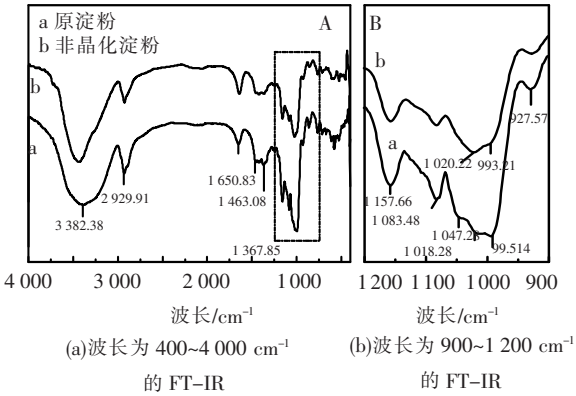


图 5 非晶化玉米淀粉红外图谱

2.5 ^{13}C CP/MAS NMR 分析

图 6 为玉米原淀粉与非晶化玉米淀粉的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图. ^{13}C CP/MAS NMR 通常被用来研究淀粉中短程有序结构即双螺旋结构的变化. 由图 6 可知,淀粉在核磁共振图谱中共有 4 个主要的信号强度区,其中 $99 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$ 的峰归属于淀粉结构中的 C_1 区域, $80 \times 10^{-6} \sim 84 \times 10^{-6}$ 的峰归属于淀粉结构中的 C_4 区域, $68 \times 10^{-6} \sim 72 \times 10^{-6}$ 的峰归属于淀粉结构中的 C_2 、 C_3 和 C_5 的区域,而 $60 \times 10^{-6} \sim 64 \times 10^{-6}$ 的峰归属于淀粉结构中的 C_6 区域^[14]. 在核磁共振谱中 C_1 区域和 C_4 区域分别用来表征淀粉的有序结构和无序结构. 从图 6 中可见,玉米原淀粉是一种典型的 A-型淀粉结构特征,分别在核磁谱 C_1 区域上 100.30×10^{-6} , 101.19×10^{-6} 和 102.12×10^{-6} 处表现为三重峰特征,这主要是淀粉中 3 个葡萄糖残基的螺旋对称排列所致;而非晶化玉米淀粉中的 C_1 区域中在 102.16×10^{-6} 处只有一个平滑的宽峰,这种峰型是一种典型的无序结构,此结果与 Tamaki 等人的研究结果是一致的^[18]. 在 C_4 区域上的特征峰,曲线 a 中 81.64×10^{-6} 和曲线 b 中 81.97×10^{-6} 相比变化不大,是因为这个特征峰代表的是与水分含量相关的无序结构,因被测样品的平衡水分含量相近,在核磁谱图中没有明显变化. C_6 区域比 C_1 和 C_4 区域更能表现淀粉的无序

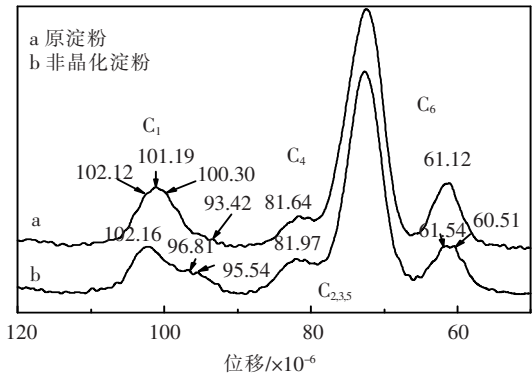


图 6 非晶化玉米淀粉的核磁共振图谱

性,非晶化淀粉在 C_6 区域出现了双峰,这是由于非晶化玉米淀粉中双螺旋结构解旋引起直链淀粉螺旋外的羟甲基流动产生的峰。因此,经 ^{13}C CP/MAS NMR 证实,玉米原淀粉中规则排列双螺旋结构已解旋为非晶化玉米淀粉中无序的单螺旋结构。

3 结 论

1)利用响应面分析法优化了非晶化玉米淀粉制备工艺,得出最佳制备条件是:低温干法研磨玉米淀粉,固定 25% 的填料率,球料比为 5.68:1,在球磨机转速为 482 r/min 时研磨 2.35 h,此时非晶化淀粉的相对结晶度为 1.91%。

2)傅里叶变换红外光谱表明,玉米淀粉非晶化后并没有新的基团产生,只是大部分特征峰强度下降并出现了特征峰宽化现象,表征有序结构的 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 特征峰消失,而表征无序结构的 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的峰形变宽,说明非晶化玉米淀粉已完全呈无定性状态。

3)固态 ^{13}C 交叉极化魔角旋转核磁共振谱表明,非晶化玉米淀粉中在 C_1 区域中表征有规则短程结构的典型三重特征峰完全消失,淀粉中双螺旋结构已解旋为无序的单螺旋; C_6 区域中由于解旋后的淀粉链中亚甲基的流动出现了新的特征峰。

参考文献:

- [1] TANG H, MITSUNAGA T, KAWAMURA Y. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63(4): 555–560.
- [2] VEELAERT S, POLLING M, WIT D D. Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation[J]. Starch, 1995, 47(7): 263–268.
- [3] 张本山,梁勇,高大维,等.高交联非晶颗粒态玉米淀粉制备方法研究[J].精细化工,2002,19(3):173–176.
- [4] 刘培玲,张本山,王斌.混合酸交联高温溶胀制备非晶颗粒态淀粉[J].中国粮油学报,2006,21(3):78–82.
- [5] HEILBRONN S R, KLINGLER R W. Effects of high pressures treatment on starches[J]. Starch, 1996, 48(11/12): 399–408.
- [6] VÉRONIQUE G P C, BOUCHET B, GALLANT D J. Structural changes of cassava starch granules after

- heating at intermediate water contents[J]. Starch, 1997, 49(5): 171–179.
- [7] 王斌,张本山,刘培玲.乙醇溶剂保护法制备非晶颗粒态玉米淀粉[J].食品与发酵工业,2007,33(3):75–77.
- [8] 刘培玲,张本山,刘族安.硫酸盐溶液渗析法制备非晶颗粒态玉米淀粉[J].食品工业科技,2007,28(10):176–178.
- [9] HUANG Z Q, LU J P, LI X H, *et al.* Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 128–135.
- [10] YILDIRIM A, BAYRAM M, ÖNER M D. Bulgur milling using a helical disc mill[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87(4): 564–570.
- [11] NARA S, KOMIYA T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch[J]. Starch, 1983, 35(12): 407–410.
- [12] HUANG Z Q, XIE X L, CHEN Y, *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches[J]. Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(1/2): 73–79.
- [13] FANG J M, FOWLER P A, TOMKINSON J, *et al.* The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47(3): 245–252.
- [14] WANG S, YU J, YU J. Conformation and location of amorphous and semi-crystalline regions in C-type starch granules revealed by SEM, NMR and XRD[J]. Food Chemistry, 2008, 110(1): 39–46.
- [15] LUO F X, HUANG Q, FU X, *et al.* Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch[J]. Food Chemistry, 2009, 115(2): 563–568.
- [16] CAPRONA I, ROBERTA P, COLONNAA P, *et al.* Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2): 249–259.
- [17] RUBENS P, HEREMANS K. Pressure-temperature gelatinization phase diagram of starch: An in situ fourier transform infrared study[J]. Biopolymers, 2000, 54(7): 524–530.
- [18] TAMAKI S, HISAMATSU M, TERANISHI K, *et al.* Structural change of maize starch granules by ball-mill treatment[J]. Starch, 1998, 50(8): 342–348.

(编辑 刘 彤)