羟丁基化水平对玉米淀粉理化性质的影响

张本山[1]，余欢[1]，汪建平[2]，屈哲辉[2]
（1. 华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510640）（2. 广州市高士实业有限公司，广东广州 510640）

摘要：以玉米淀粉为原料，1,2-环氧丁烷为醚化剂，氢氧化钠为催化剂，乙醇为分散剂，制备出不同取代度的羟丁基淀粉。采用傅里叶变换红外仪、X 射线衍衍射仪和扫描电镜等对不同取代度的羟丁基淀粉的微观结构进行表征。红外分析表明羟丁基淀粉在 1371 cm^{-1} 出现羟丁基的吸收峰，证明已经接上了羟丁基基团。X 射线衍射分析羟丁基淀粉仍属于 A 型衍射图，证实了该反应主要发生在无定形区。通过扫描电子显微镜分析变性前后的表面形貌变化，表明该反应发生在淀粉颗粒表面。布拉班德粘度仪测试结果表明，淀粉糊化温度降低，回复值降低，糊峰值黏度升高，且随着取代度的提高，变化越明显，当取代度达到一定程度时，羟丁基淀粉冷水可溶。随着羟丁基取代度的增大，淀粉糊的透明度及冻融稳定性都有显著的提高。

关键词：玉米淀粉；羟丁基；取代度；理化性质

文章篇号：1673-9078(2014)12-85-91 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.015

Effects of the Degree of Substitution (DS) during Hydroxybutylation on the Physicochemical Characteristics of Maize Starch

ZHANG Ben-shan[1], YU Huan[1], WANG Jian-ping[2], QU Zhe-hui[2]
(1.College of Light Industry and Food Sciences, SouthChinaUniversity of Technology, Guangzhou 510640, China)
(2.Guangzhou Glorystar Chemical Co., Ltd, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hydroxybutylated maize starches with different degrees of substitution (DSs) were prepared using 1,2-epoxybutane, NaOH, and ethanol as the esterifying agent, catalyst, and dispersing agent, respectively. The microstructures of hydroxybutylated starch with different DSs were characterized by Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). A new absorption peak, ascribable to the hydroxybutyl group, was found at 1370 cm^{-1} in the IR spectrum of hydroxybutylated starch, confirming that hydroxybutyl groups were attached to native starch. XRD analysis revealed that hydroxybutylated starch still had an A-type X-ray diffraction pattern, confirming that the reaction mainly occurred in the amorphous region. Changes in the surface morphology of the starch granules before and after modification were observed via SEM, indicating that the reaction occurred on the surface of the starch granules. The result from the Brabender viscometer showed that the pasting temperature and set back values of the modified starches decreased significantly, whereas the peak viscosities increased. Moreover, these changes became more significant with increasing DS. When the DS reached a certain level, the hydroxybutylated starch was soluble in cold water. Thus, on increasing the DS, the transparency and freeze-thaw stability of the starch paste were substantially improved.

Key words: maize starch; hydroxybutyl group; degree of substitution; physicochemical property

淀粉是植物经光合作用而形成的碳水化合物，其来源广泛、价格低廉、降解后仍以二氧化碳和水的形式回到大自然，被认为是完全没有污染的天然可再生的材料，在非食用领域得到了广泛的研究和开发。由于淀粉具有不溶于冷水、抗剪切性差、耐水性差以及缺乏熔融流动性等缺点，使得它难以单独作为一种高分子材料使用，需要对其进行化学物理改性来增强某些机能或形成新的物化特性。

羟烷基淀粉属于非离子淀粉醚，取代醚键的稳定性高，在水解、氧化、糊精化、交联等化学反应过程中不会断裂，取代基团不会脱落，并受电解质和 pH 的影响小，能在较宽的 pH 条件下使用。羟烷基淀粉具有亲水性，减弱了淀粉颗粒结构内部氢键的强度。高取代度产品能在冷水中膨胀，能溶于甲醇或乙醇。羟烷基淀粉糊化容易，糊液透明度高，流动性好，凝沉性弱，稳定性高，可在低温存放或冷冻再融化，重

收稿日期：2014-06-13
基金项目：广东省国际合作项目（2011B050800004）
作者简介：余欢（1988-），男，研究生，硕士，研究方向：功能碳水化合物化学材料理论与技术
通讯作者：张本山（1964-），男，博士，副教授，研究方向：功能碳水化合物化学材料理论与技术

复多次仍能保持原有胶体结构。另外，糊的成膜性好，膜的透明度高，柔韧平滑，耐折性好，且没有微孔，改善了抗油脂性[1]。

目前国内外对经烷基淀粉的性质研究主要是对不同作物、不同类型、不同取代度的羟烷基化淀粉的性质研究，如羟丙基基木薯淀粉、羟丙基玉米淀粉、羟丙基糯玉米淀粉的相关研究。但对于取代基团更长、粘度更高的羟丁基淀粉(hydroxybutyl starch，简称 HBS)的研究鲜有报道。目前制备羟烷基淀粉大多是采用水相法，但水相法制备醚化淀粉往往只能制取颗粒态的低摩尔取代度的产品，而水溶性的淀粉降解产物及醚化产物易被弃去。随着淀粉颗粒醚化的进行，不断有反应产物溶于水，颗粒状的羟烷基淀粉只能保持较低的摩尔取代度水平，所以摩尔取代度大于 0.3 的羟烷基淀粉大都由溶剂法制备[2]。本实验采用乙醇溶剂法，对玉米淀粉进行羟丁基醚化改性，得到不同取代度的羟丁基淀粉，通过研究不同取代度对羟丁基淀粉的理化性质的影响，为羟烷基淀粉的进一步开发利用提供新思路和实验理论依据，从而对提高淀粉的高附加值具有实际意义。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米淀粉食品级，长春黄龙食品工业有限公司；1,2 环氧丁烷化学纯，东京化成工业株式会社；氢氧化钠化学纯，国药集团化学试剂有限公司；苯并戊三酮分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；其余药品分析纯，天津市富裕精细化工有限公司。

1.2 主要仪器设备

VECTOR-33型傅里叶变换红外谱仪德国Bruker公司；D/max-1200 X射线衍射仪日本Rigaku公司；D&ADVANCE型扫描电子显微镜德国Bruker公司；TU-1810紫外可见分光光度计北京普析通用仪器有限责任公司；Micro-Brabender黏度仪，德国Brabender公司；数显恒温水浴锅HH-2，金坛市富华仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 羟丁基淀粉的制备

称取一定量的玉米淀粉，按分散剂/淀粉=5.0:1.0(*m/m*)的比例加入浓度为 95%的乙醇作为有机溶剂，带搅拌均匀后，边搅拌边加入质量分数为 40%的氢氧化钠溶液，其中氢氧化钠为淀粉干基重量的 3%，搅拌 15 分钟后，加入不同量的 1,2-环氧丁烷，同时冲入氮气保护，在恒温水浴锅中加热升温至 75 ℃，保温反应 10 h。醚化反应后采用质量分数为 10%的盐酸调 pH 至 6.5~7.0，将反应产物用 90%的乙醇洗涤，乳液经过滤，洗涤，干燥，粉碎，筛分后得到不同取代度的羟丁基淀粉，其反应机理如图 1 所示。

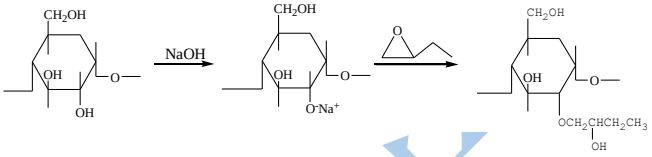


图 1 羟丁基淀粉反应机理

Fig.1 Reaction mechanism for the preparation of hydroxybutylated starch

1.3.2 羟丁基取代度的测定

采用分光光度法测定羟丁基摩尔取代度[3]，并稍作修改，具体的方法与步骤如下：测定中用正丁醛做标准溶液。含有羟丁基醚化基团的羟丁基淀粉和丁醛在浓硫酸中生成丁醛的烯醇式和烯醛式脱水重排混合物，此混合物在浓硫酸介质中与茚三酮生成红色络合物，在 470 nm 处测其吸光度，可推导出羟丁基含量。

在 100 mL 容量瓶中称取经充分混合的淀粉样品 0.05~0.10 g，加入 1.0 mol/L 的硫酸溶液 25 mL，于超声波清洗器中超声至试样完全溶解，然后置于室温放置一段时间使硫酸与羟丁基基团充分作用后用蒸馏水稀释至 100 mL。必要时可进一步稀释，以保证每 100 mL 溶液中所含的羟丁基不超过 4mg。吸取该溶液 1 mL 放入具有玻璃塞的 25 mL 玻璃刻度试管中，将试管浸入冷水中，滴加浓硫酸 8 mL。混匀后置试管于 100 ℃沸水浴中准确加热 3 min，立即将试管移入冰浴急冷。沿试管壁小心加入 3%的茚三酮溶液 0.6 mL，立即摇匀，于 25 ℃水浴中保持 100 min。用浓硫酸调整试管内体积至 25 mL，倒转试管若干次以混匀（不得摇动）。立即将部分溶液移入分光光度计的 1 cm 比色皿内，准确静置 5 min 后，以试剂空白作参比，在 470 nm 处测定其吸光度，在标准曲线上查出相应正丁醛的含量。

羟丁基淀粉的摩尔取代度（MS）按下式计算：

$$H = F \times \left(\frac{M_{样}}{W_{样}} - \frac{M_{原}}{W_{原}}\right) \times 25 \times 1.00 \times 100 \quad (1)$$

$$MS = \frac{2.25H}{100 - H} \quad (2)$$

式中 H-羟丁基的百分含量,%;F-试样或空白样稀释倍数；M 样-在标准工作曲线上查得的试样中的正丁醛浓度，g/mL；M 原-在标准工作曲线上查得的原玉米淀粉中正丁醛浓度，g/mL；W 样-试样质量，g；W 原-原玉米淀粉质量，g。

1.3.3 红外光谱结构表征

玉米原淀粉和羟丁基淀粉样品经提纯后，和溴化钾置于烘箱中，在 180 ℃下干燥 48 h，除去淀粉中的水分。称取少许样品在红外灯照射下，置于研钵中研磨 4~10 min，再与 150 mg 左右的溴化钾粉末充分混合，继续研磨 2~5 min，在 1000 MPa 压力下抽真空 5 min，然后压成透明薄片，置于红外光谱仪中进行扫描，扫描波长宽度设定为 400~4000 cm^{-1}，绘制红外光谱图。

1.3.4 X 射线衍射分析

将玉米原淀粉和羟丁基淀粉烘干，去除水分对其结晶性质的影响，然后进行 X-射线衍射分析。测定条件为：Cu-Kα 射线，Ni 滤波，波长为 0.1541 mm；起始角：4°；终止角：60°；步长：0.03°；扫描速度：5°/min；工作电压：40 kV；电流：40 mA。相对结晶度的计算是根据陈福全的方法，将衍射角 30°以后的“弥散”峰去除，主要考虑衍射角为 4°~60°范围内的峰值，得到的结晶度为相对结晶度[4]。相对结晶度可理解为淀粉颗粒中的微晶区面积与微晶区和亚微晶区面积之和的比值。

1.3.5 扫描电镜分析

将羟丁基淀粉和原淀粉进行扫描电镜分析：将待测样品置于 105 ℃的烘箱中干燥 4~5 h，在红外灯下用双面胶将淀粉样品固定在样品台上，然后进行喷金处理并保存于干燥器中，将样品置于扫描电子显微镜中观察，观测并拍摄原淀粉和羟丁基淀粉的颗粒形貌，比较不同样品间淀粉颗粒的表面形貌的变化。

1.3.6 Brabender 粘度特性分析

测定条件：测量盒扭矩为 100 cm·g，转子转速为 250 rpm，升降温速率为 5.0 ℃/min。测定步骤：配制 6%的淀粉乳浓度 100 mL，混匀后移入 Brabender 粘度仪测量杯中，从 30 ℃开始升温，以 5.0 ℃/min 的速率升温到 95 ℃后保温 5 min 后再以 5.0 ℃/min 的速率降温到 50 ℃后保温 5 min，得到 Brabender 粘度曲线，粘度单位为 BU。

1.3.7 透明度的测定

把样品配成质量分数为 1%(*m*/*m*)的乳液，取 50 mL 放入 100 mL 的烧杯中，置于沸水浴中加热搅拌 20 min，并保持原有体积。然后冷却至 25 ℃，用 1 cm 比色皿在 620 nm 波长下测定糊液的透光率，以蒸馏水为空白。

1.3.8 冻融稳定性的测定

称取一定量的样品，配成 2%(*m*/*m*)的淀粉悬浮液，在沸水浴中加热 20 min，冷却至室温，然后将淀粉糊分别倒入五支离心管中，加盖，将盛有淀粉糊的离心管放置于-18 ℃的冰箱内，冷冻一周后后取出，在室温下自然解冻 6 h，然后在 3000 r/min 条件下离心 20 min，弃去上层清液（若无水析出则反复冻融，直至有水析出），称取沉淀物质量，按下式计算析水率：

析水率=(糊重－沉淀物重)/糊重×100%

1.4 数据处理

采用 Origin 8.5，Excel 2010 对试验数据进行分析、处理。

2 结果与讨论

2.1 不同取代度羟丁基淀粉的制备

将玉米淀粉进行碱化处理，使其充分溶胀活化，再与 1,2-环氧丁烷发生亲核取代反应制得羟丁基淀粉，反应机理如图 1 所示。

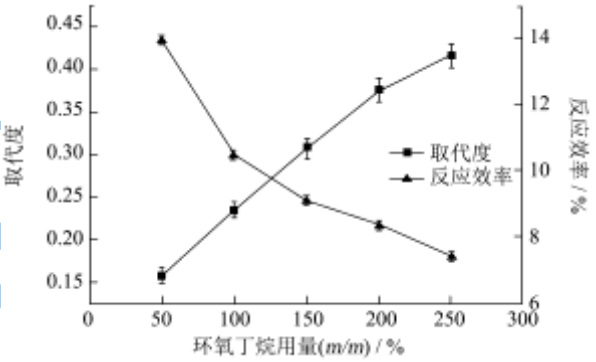


图 2 环氧丁烷的添加量对取代度的影响

Fig.2 Effect of 1,2-epoxybutane concentration on the degree of substitution

如图 2 所示，通过改变 1,2-环氧丁烷的添加量，制备不同取代度的羟丁基玉米淀粉。随着环氧丁烷用量的增加，可显著提高反应的醚化程度，产品的取代度随之增加，但是其反应效率逐渐下降，这是因为当环氧丁烷用量较低时，淀粉分子与环氧丁烷分子在单位时间内的碰撞次数虽然相对较低，但是有效碰撞几率相对较高，所以，当环氧丁烷用量为淀粉质量的 50%时，取代度最小，反应效率最大。当环氧丁烷用量增大时，淀粉分子与环氧丁烷分子之间的碰撞几率增大，羟丁基的含量也会逐渐增大；但同时，环氧丁烷的水解几率也增大，从而导致反应效率的下降，所以取代度不断增大，反应效率不断减少。

2.2 红外光谱结构表征

由图 3 可知，六种淀粉都在 3200 cm^{-1}~3400 cm^{-1} 出现了强而宽的-OH 的伸缩振动吸收峰，在 2931 cm^{-1} 处出现了-CH_2 的伸缩振动吸收峰、在 1440 cm^{-1}~1385 cm^{-1} 出现了-OH 面内弯曲和-CH 面外弯曲振动吸收

峰，在 928 cm^{-1}、860 cm^{-1}、766 cm^{-1}附近出现淀粉糖环的特征伸缩振动吸收峰，说明玉米淀粉及其改性淀粉均含有伯、仲醇羟基的α-D-吡喃环结构特征。同时可以看出，与玉米原淀粉相比，在 1362 cm^{-1}出现的吸收峰移到 1371 cm^{-1}附近，这是由于淀粉上的羟基被环氧丁烷取代后，引入了新的基团 -O-CH$_2$-CH(OH)-CH$_2$-CH$_3$，使得 C-O-H 键发生移位，使其面内弯曲振动减弱造成。同时，随着取代度的增加，吸收峰有微弱的增强趋势。

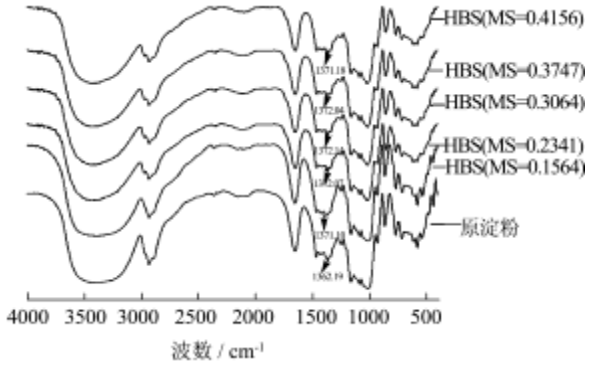


图 3 玉米原淀粉及羟丁基玉米淀粉的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of native and hydroxybutylated maize starches

2.3 X 射线衍射

由表 1 可以看出，原玉米淀粉在 15.05°、17.05°、18.02°、23.12°有峰值较高的衍射尖峰，可以证实玉米淀粉的晶体结构为 A 型，属于谷物类型。玉米淀粉经过羟丁基醚化后，样品仍在 15.05°、17.05°、18.02°、23.12°附近出现衍射尖峰，位置与原淀粉基本一样，晶型没有发生变化，说明玉米淀粉的羟丁基醚化作用发生在淀粉颗粒的无定形区。从图 4 可以看出，淀粉醚化后，衍射峰高度升高，同时，由表 1 得出，随着取代度的升高，淀粉结晶度有微小的降低趋势，这说明发生醚化反应对结晶区也有一定的破坏作用，但破坏程度较小，不足以破坏淀粉颗粒的晶体结构，这可能是与淀粉颗粒无定形区的分子排列有关，在无定形区，淀粉分子排列松散，无规律，水分易渗入导致淀粉颗粒膨胀，而使淀粉颗粒的无定形区易受到反应试剂的攻击，因此，对淀粉颗粒的化学改性就很容易发生在无定形区[5]。Ratnayake[6]的研究表明，原玉米淀粉经羟丙基化后，仍具有同原淀粉相似的衍射图形，且结晶度基本无变化，这说明羟丙基化对玉米淀粉的晶体破坏程度不大。由此可见，羟烷基化对玉米淀粉的晶型和结晶度的影响很小。

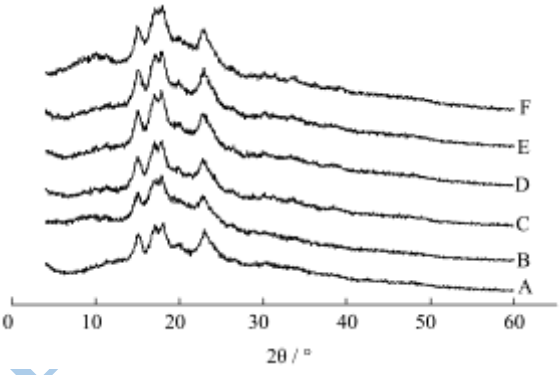


图 4 玉米原淀粉及羟丁基玉米淀粉的 X-衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of native and hydroxybutylated maize starches

注：A-玉米原淀粉；B-HBS(MS=0.1564)；C-HBS(MS=0.2341)；D-HBS(MS=0.3064)；E-HBS(MS=0.3747)；F-HBS(MS=0.4156)。

表 1 玉米原淀粉及羟丁基玉米淀粉的 X-衍射角及结晶度

Table 1 X-ray diffraction data of native and hydroxybutylated maize starches

样品	衍射峰的 2θ/°				结晶度/%
	15	17	18	23	
玉米原淀粉	15.06±0.04	17.05±0.02	18.02±0.06	23.12±0.04	28.82±0.25
MS=0.1564	14.98±0.03	16.98±0.02	17.91±0.06	22.88±0.08	28.32±0.17
MS=0.2341	15.06±0.04	17.05±0.04	17.88±0.03	22.96±0.07	27.73±0.23
MS=0.3064	15.06±0.05	17.01±0.08	17.83±0.02	22.80±0.03	27.38±0.19
MS=0.3747	14.98±0.03	17.10±0.03	17.96±0.06	22.80±0.04	27.04±0.26
MS=0.4156	15.03±0.07	16.98±0.06	17.84±0.06	22.84±0.05	26.57±0.12

2.4 扫描电镜分析

图 5(a、b、c、d、e、f)分别是玉米原淀粉及不同取代度的羟丁基玉米淀粉在 SEM 下的颗粒形貌。玉米淀粉颗粒呈多面体形，颗粒大小范围在 5~25 μm 之间，平均大小为 15 μm。玉米原淀粉的颗粒呈多角形，其表面有多个平面和棱角,表面结构紧密,棱角光滑、清晰。b 图和 c 图，可以看到颗粒表面出现凹陷，表面结构变得松散。d 图中大部分颗粒的表面都出现了凹陷，且表面出现被化学试剂攻击过后留下的痕迹。与上述两种变性程度相比较，e 和 f 的淀颗粒表面凹陷程度更大，被化学试剂攻击过的痕迹也越加明显，棱

角也不及原淀粉清晰。扫描电镜结果与 XRD 的结果一致，再次说明羟丁基化仅发生在玉米淀粉的表面。H.Liu[7]等对玉米淀粉进行羟丙基化，结果发现：与原淀粉相比，MS 在 0.01~0.11 之间的淀粉颗粒仍保持完整的颗粒形状，且无碎片，而 MS 大于 0.11 的羟丙基淀粉出现了明显的碎片。由此可见，羟烷基化是否破坏淀粉颗粒，不但与变性的程度有关，还受到醚化剂种类的影响。

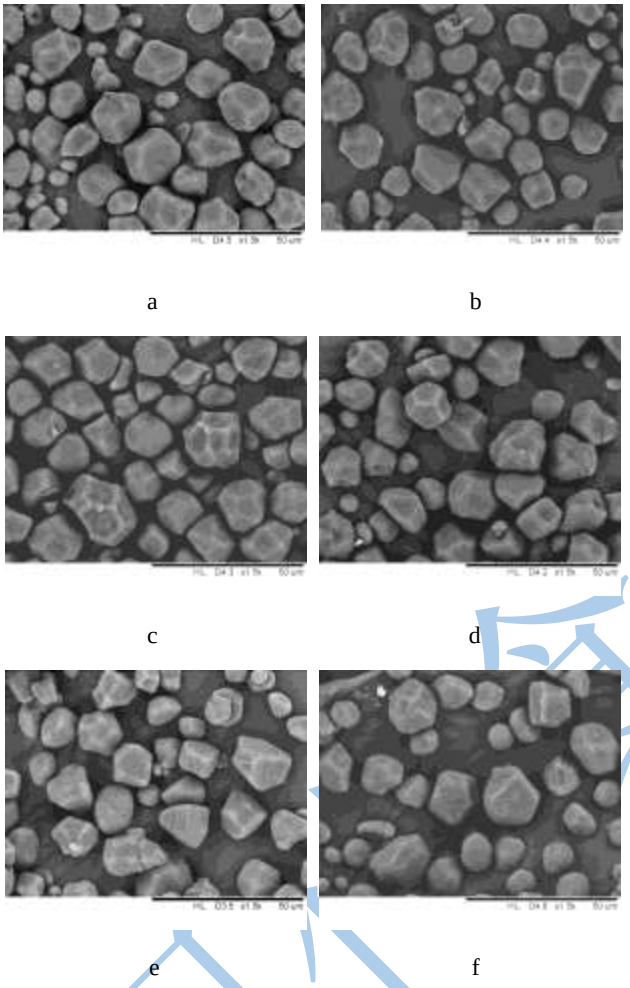


图 5 玉米原淀粉与不同取代度的羟丁基玉米淀粉的扫描电子显微图像（×1500）

Fig.5 Scanning electron microscope images (×1500) of native and hydroxybutylated maize starches

注：a-原玉米，b-HBS(MS=0.1564)，c-HBS(MS=0.2341)，d-HBS(MS=0.3064)，e-HBS(MS=0.3747)，5-HBS(MS=0.4156)。

2.5 Brabender 粘度特性分析

从图 6 及表 2 可以看出，原淀粉经羟丁基取代后，淀粉糊的峰值黏度增高，糊化温度及冷糊黏度降低。与原淀粉相比，羟丁基淀粉糊化温度明显降低，当取代度达到 0.4156 时，甚至常温可溶。同时，峰值黏度提高了 20%~160%。糊化温度降低、糊黏度升高反映了玉米淀粉颗粒之间的结合力的降低，这与羟丁基的亲水作用及空间位阻效应有关[8]。

羟丁基的引入促进了淀粉分子的渗透和吸水作用，提高了颗粒非结晶区增塑比例，而羟丁基含量的增大使淀粉分子的空间位阻增大，致使淀粉分子内部结构空间随之增大，从而吸收大量的水分，表现出了更高的粘度。Pal[9]的研究表明，玉米淀粉经羟丙基化后，糊化温度显著下降，粘度明显提高。与羟丙基淀粉相比，羟丁基淀粉的粘度变化更加明显，这可能是淀粉糊溶液中呈淀粉分子呈无规则线团结构，相互缠结，由于羟丁基比羟丙基的链长，使得这种作用更加明显，从而粘度显著提高。崩解值是峰值黏度与热浆黏度的差值，反映了淀粉糊在高温下耐剪切的能力，是影响含淀粉食品加工的因素之一。改性后淀粉的崩解值升高显著，说明热糊稳定性下降。回复值是冷胶黏度与热浆黏度的差值，表示糊化淀粉在冷却过程中重结晶的能力，反映了淀粉的老化程度。糊化后的淀粉分子在温度降低时由于分子运动减慢，此时直链淀粉分子和支链淀粉分子都回头趋向于平行排列，互相靠拢，彼此以氢键结合，重新组合成混合微晶束。改性后的玉米淀粉回复值大大降低，不但证明了玉米淀粉中直链淀粉的较高存在，更说明了羟丁基化对其直链淀粉抗老化作用的有效性[10]。

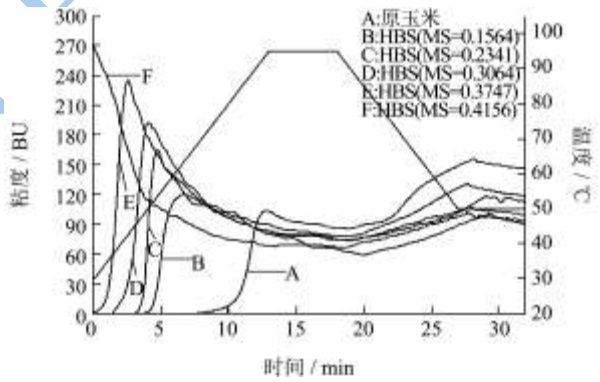


图 6 玉米原淀粉及羟丁基玉米淀粉的 Brabender 糊化曲线

Fig.6 Pasting profiles of native and hydroxybutylated maize starches measured using a Brabender viscometer

2.6 羟丁基化水平对玉米淀粉透明度的影响

淀粉糊透明度反映淀粉颗粒在水中的溶胀、分散程度。分散程度越大越均匀，透明度就越大；透明度的大小还可以反映出淀粉的凝沉性质，淀粉的凝沉性越大，则淀粉在水中的分散程度就越低，透明度就越小。因此研究淀粉的透明度对于理解淀粉颗粒在水中的分散程度、凝沉性以及淀粉在食品中的应用均具有重要意义。

表 3 列出 6d 中淀粉糊透明度的变化情况。如继续

放置并测定，发现除原淀粉和 MS=0.1564 有显著分层现象以外，随放置时间的延长，其他羟丁基淀粉糊的透明度仍在提高，当达到一定时间后，糊液中出现肉眼可见的微小絮状物，说明已出现凝沉现象。由表 4 可以看出，随着时间的延长玉米原淀粉及羟丁基淀粉的透明度都有所提高，且随着取代度的升高糊的透明度有明显的提高。这是由于水分子与淀粉分子羟基充分形成氢键，羟丁基为亲水基，提高了淀粉分子和水的结合能力，淀粉颗粒结构的内部氢键强度减弱，使淀粉颗粒较充分分散于水中，并且能够保持稳定[11]。这与羟丙基化对淀粉的透明度的作用效果类似[9]，但与羟丙基淀粉相比，羟丁基淀粉的透明度随取代度变化的幅度较小，这是因为羟丁基与羟丙基的结构相似，但由于羟丁基多了一个亲油性基团烷基，所以亲水性比羟丙基差。

表 2 玉米原淀粉及羟丁基玉米淀粉糊化特征值

Table 2 Pasting properties of native and hydroxybutylated maize starches

样品	糊化温度/℃	峰值粘度/BU	热浆粘度/BU	崩解值/BU	冷浆粘度/BU	回复值/BU
玉米原淀粉	80.71±0.56	104±1.11	87±0.65	17±0.14	149±1.17	62±0.51
MS=0.1564	51.7±0.45	121±1.24	75±0.69	45±0.43	103±1.14	28±0.16
MS=0.2341	45.3±0.44	165±1.63	76±0.76	89±0.86	102±0.98	26±0.14
MS=0.3064	39.6±0.38	192±1.87	76±0.75	116±1.14	97±0.86	21±0.19
MS=0.3747	33.1±0.33	235±1.89	79±78	156±1.53	106±0.94	29±0.18
MS=0.4156	常温可溶	269±2.45	71±0.61	198±1.76	100±0.81	29±0.21

表 3 玉米原淀粉及羟丁基玉米淀粉糊的透明度

Table 3 Transparency of native and hydroxybutylated maize starches

淀粉糊	透明度/%					
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
玉米原淀粉	9.27±0.13	11.15±0.25	11.95±0.17	13.01±0.45	-	-
MS=0.1564	14.17±0.23	17.28±0.27	18.46±0.36	20.76±0.34	22.16±0.26	-
MS=0.2341	21.56±0.36	24.17±0.33	25.76±0.45	27.11±0.31	29.34±0.44	31.98±0.31
MS=0.3064	25.73±0.25	28.11±0.41	29.87±0.31	31.76±0.36	33.08±0.54	36.21±0.43
MS=0.3747	29.18±0.15	33.31±0.54	35.01±0.43	37.25±0.48	39.82±0.55	41.56±0.67
MS=0.4156	33.76±0.58	37.12±0.43	40.23±0.51	43.63±0.48	46.64±0.56	49.89±0.57

注：“-”表示出现分层现象，有水析出。

2.7 羟丁基化水平对玉米淀粉冻融稳定性的影响

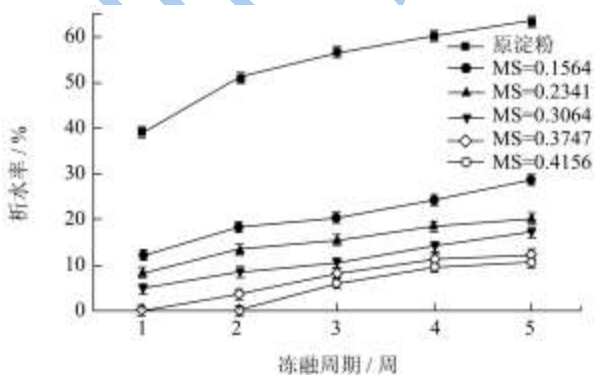


图 7 原玉米淀粉及羟丁基玉米淀粉糊的冻融稳定性

Fig.7 Freeze-thaw stability of native and hydroxybutylmaize starches

淀粉颗粒的冻融稳定性是通过测定在冻融循环过程中淀粉糊的析水率来表示。图 7 给出了各个样品在经过一定冻融周期的析水率。图 7 为玉米原淀粉及羟丁基淀粉的冻融稳定性测定，从图 7 中可以看到，原玉米淀粉的冻融稳定性最差，经过 1 周就析出大量清水，这可能是由于原淀粉糊分子间主要靠氢键连接，低温下分子间易于取向排列形成氢键，把淀粉分子结合的水分排挤出来，氢键结合成胶状结构而发生凝沉。羟丁基化明显改善了淀粉的冻融稳定性，当 MS 达到 0.3747 时，第一周的析水率为零。这表明随着羟丁基取代度的提高，冻融稳定性也逐渐提高。淀粉在低温环境下分子链间的作用增强，挤压水分将其排出[12]，羟丁基含量的增大减少了脱水缩合作用，且羟丁基可以很好地保持水分，维持良好的淀粉糊状态，使得体系不易分散，而分子间斥力使得淀粉分子羟基的氢键作用减弱，抑制淀粉的凝沉[13]。与羟丙基化改善淀粉的冻融稳定性的原理相似[14]，由于羟丁基基团的亲水

作用，大大改善了淀粉的持水性，使其更利于受温度波动影响较大的冷冻及冷藏食品的应用。

3 结论

通过红外光谱结构表征和对比，证明了玉米淀粉经羟丁基化改性后在淀粉的葡萄糖单元上引入了羟丁基基团。改性淀粉仍属 A 型衍射图，但是峰的强度减弱，结晶变小，反应主要发生在无定形区。随着羟丁基化水平的提高，颗粒表面的凹陷程度变大，并出现刻痕，证实其反应仅发生在淀粉颗粒表面。与原玉米淀粉相比，羟丁基淀粉糊化温度降低、糊峰值粘度显著提高，热糊稳定性下降，因此采取复合变性，提高稳定性，扩大其应用范围，成为进一步研究的目标。经羟丁基化后，随着取代度的升高，淀粉糊的透明度和冻融稳定性均得到明显提高。

参考文献

[1] 林莹,辛志平,古碧,等.不同变性淀粉对冷冻面团热力学特性的影响[J].食品工业科技,2012,33(5):59-62
LIN Ying,XIN Zhi-ping1,GU Bi, et al. Effect of different kinds of modified starch on calorimetric parameters of frozen dough [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(5): 59-62

[2] Kaur B, Ariffin F, Bhat R, et al. Progress in starch modification in the last decade [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26(2): 398-404

[3] Harry-O'Kuru R E, Moser K B, Gordon S H. Colorimetric determination of the molar substitution of 2-hydroxybutyl and related starch ethers [J]. Carbohydrate Polymers, 1992, 17(4): 313-318

[4] 陈福泉,刘环裕,张本山,等.醇水相湿热处理对玉米淀粉颗粒性质的影响[J].现代食品科技,2013,29(10):2388-2394
CHEN Fu-quan, LIU Huan-yu, ZHANG Ben-shan, et al. Effects of heat-moisture treatment with water-ethanol mixtures on properties of corn starch granule [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2388-2394

[5] Kittipongpatana O S, Kittipongpatana N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches [J]. Lwt-Food Science and Technology, 2011, 44(8): 1766-1773

[6] Ratnayake W S, Jackson D S. Phase transition of cross-linked and hydroxypropylated corn (Zea mays L.) starches [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(2): 346-358

[7] H. Liu, L. Ramsden,H. Corke. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylatedae, wx, and normal maize starch[J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 40(3):175-182

[8] Wei Y N, Wang Q Q, Gao T T, et al. 3-D culture of human umbilical vein endothelial cells with reversible thermosensitivehydroxybutyl chitosan hydrogel [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013, 24(7): 1781-1787

[9] Pal J, Singhal R S, Kulkarni P R. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48(1): 49-53

[10] SHI X, BEMILLER J N. Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 43(4): 333-336

[11] Zhang K, Qian Y, Wang H, et al. Electrospun silk fibroin–hydroxybutyl chitosan nanofibrous scaffolds to biomimic extracellular matrix [J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2011, 22(8): 1069-1082

[12] N Khayata, W Abdelwahed, M F Chehna, C. Charcosset, H. Fessi. Preparation of vitamin E loaded nanocapsules by the nanoprecipitation method: from laboratoiy scale to large scale using a membrane contactor [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2012, 423: 419-427

[13] M R Kulterer, M Reischl, V E Reichel, et al. Nanoprecipitation of cellulose acetate using solvent/nonsolvent mixtures asdispersive media [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 375: 24-29

[14] Chuenkamol B, Puttanlek C, Rungsardthong V, et al. Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(7): 1123-1132