高静压酯化木薯淀粉结构及其理化性质的研究

周海宇，任瑞林，包亚莉，李利军，于海英，王晓兰，刘培玲
（内蒙古工业大学化工学院，内蒙古呼和浩特 010061）

摘要：研究将淀粉的酯化改性在高静压的协同作用下进行。选择木薯淀粉为原料，压力水平 300、450 及 600 MPa，以醋酸酐为酯化剂，合成高静压酯化木薯淀粉。借助偏光显微镜、傅里叶红外光谱仪、粘度计、可见光分光光度计等分析手段，对其结构及理化性质进行系统研究。结果表明，红外光谱显示在 1700 cm^{-1}左右形成酯键，随着压力的升高偏光十字并没有明显的变化，说明形成的酯键使淀粉颗粒的晶体结构更加稳定，即使在 600 MPa 的高压下，淀粉颗粒的结构也不会明显的破裂。高静压协同酯化木薯淀粉的稳定性降低，抗酸性增强，变性淀粉相对原木薯淀粉而言抗老化性明显。450 MPa 较 300、600 MPa 压力水平的冷、热粘度差值最大，其差值为 27.56 mPa s。以上说明变性淀粉可以在造纸、纺织和化工等领域拥有更广阔的应用前景。

关键词： 淀粉；高静压；理化性质；木薯；酯化

文章篇号：1673-9078(2016)2-107-112 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.017

Structural and Physicochemical Properties of Tapioca Starch Modified by Esterification under High Hydrostatic Pressure

ZHOU Hai-yu, REN Rui-lin, BAO Ya-li, LI Li-jun, YU Hai-ying, WANG Xiao-lan, LIU Pei-ling
(Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010061, China)

Abstract: The modification of starch by the high hydrostatic pressure (HHP)-assisted esterification reaction was studied herein. Tapioca was selected as the raw material and the esterified tapioca samples were synthesized using HHP-assisted reactions with acetic anhydride at 300, 450, and 600 MPa. The physicochemical and structural properties were systematically studied via a polarized light microscope, Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, viscometer, visible spectrophotometer, and others. The FT-IR spectra showed an absorbance peak attributable to the ester group at approximately 1700 cm^{-1} and no significant changes in the birefringence were observed with increasing pressure. This demonstrated that the crystal structure of the starch granules was markedly stabilized by the formed ester linkage, and no apparent ruptures occurred in starch granules even at the high-pressure treatment of 600 MPa. The HHP-assisted esterified tapioca starch showed reduced stability, enhanced acid resistance, and obvious aging resistance compared with the original tapioca. The esterified tapioca prepared at 450 MPa exhibited the largest difference (27.56 mPa s) between cold and hot viscosities compared with those prepared at 300 and 600 MPa. The above results demonstrated that the modified starch has broad prospects for application in papermaking, textile, and chemical industries.

Key words: starch; high hydrostatic pressure; physicochemical properties; esterification; tapioca

高静压（high hydrostatic pressure, HHP）技术是指在常温或较低温度条件下利用 100~2000 MPa 的压力处理材料，达到蛋白质失活或加工原材料的目的[1~2]。在 HHP 的作用下，压力改变材料的原子间距和分子间距，使材料的空间结构发生变化，但是 HHP 仅作用于对生物大分子有贡献的氢键、离子键和疏水键等非共价键，对维生素、色素等小分子化合物没有明显的影响[3]。HHP 处理对于淀粉的理化特性如晶体结构、糊化性质、水分子的存在方式等都有不同程度的影响。其主要原因是 HHP 能使长链的淀粉分子断裂，使淀粉颗粒的结构改变从而导致其理化性质的改变。压力作为一种能量传递给水分子和淀粉分子，从而淀粉颗粒的非结晶区发生膨胀及结晶区变形，并导致晶体结构发生变化，最终使淀粉颗粒结构完全破坏[4]。

以木薯淀粉为原料加工得到的产品涉及生产生活的多个领域，例如在火腿肠、饮料、罐头等领域都有广泛的应用。在食品中，以木薯淀粉为原料的甜味剂与其它类型的甜味剂相比，更能充分满足消费者的需求。而且，木薯淀粉拥有独特的理化性质，使其在

收稿日期：2015-02-08
基金项目：国家自然科学基金资助项目（21006043）
作者简介：周海宇（1990-），男，硕士研究生，淀粉的改性及高静压协同淀粉酶解
通讯作者：刘培玲（1980-），女，博士研究生，讲师，主要从事食品非热处理、淀粉精细结构、变性淀粉产品及应用的研究

食品加工方面拥有不可替代的作用。

目前大多数关于淀粉改性的研究都致力于物理改性或者化学改性，同时应用物理和化学两种方法的报道并不多。因此本文采用了物理和化学相结合的方法合成了高静压酯化木薯淀粉。经过不同压力处理的酯化木薯淀粉具有特殊的理化性质，包括晶体结构、透明度、抗酸性、稳定性、抗老化性及冷、热粘度的变化情况。使改性木薯淀粉在食品、化工、造纸、生物等领域拥有更高的应用价值。变性木薯淀粉具有高附加值，从而提升木薯淀粉的竞争力，并逐渐突破我国木薯淀粉的现状和瓶颈。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

木薯淀粉，广西南宁市武鸣县安宁淀粉，湿基含水量 9.33%；醋酸酐，北京化工厂；氢氧化钠，天津化工厂；盐酸，松江余中化工厂。以上均为分析纯。

NEXUS670 型傅里叶红外光谱仪，美国 Nicolet 公司；XPV-900 型偏光显微镜，上海比目仪器有限公司；NDJ-8S 型旋转式粘度计，上海仪器厂；T6 型可见光分光光度仪，北京普析通用仪器有限公司；SHZ-III 型循环水真空泵，上海亚荣生化仪器厂；ALB-224 型电子分析天平，赛多利斯科学仪器有限公司；HHP–750 型高静压设备，包头科发高压科技有限公司；DZKW-C 型电子恒温水浴锅，北京永光明医疗仪器厂；101A 型电热鼓风干燥箱，上海实验仪器有限公司。

1.2 木薯淀粉酯化的实验方法

配置 40%的淀粉乳，加入 6%醋酸酐，调节 pH 值至 8，搅拌均匀后迅速装入聚乙烯袋中，真空封口，移入高静压装置中反应，待反应结束，调节 pH 至 6~7 之间，抽滤，充分洗涤滤饼，真空冷冻干燥，粉碎，过筛，即得产品。

空白样品的制备方法：除了高静压装置处理步骤外，重复上述步骤，使酯化反应在常压下进行。

1.2.1 淀粉水分的测定

1.2.1.1 称量瓶恒质

取空称量瓶，放在 130 ℃烘箱内烘 30 min～60 min，放置于干燥器内冷却至室温，取出称量。

1.2.1.2 样品及称量瓶称量

准确称量 5 g±0.25 g 试样，放入称量瓶内，立即称量称量瓶和试样的总质量。

1.2.1.3 测定

将盛有试样的称量瓶放入 130 ℃的恒温烘箱内，样品在 130 ℃~133 ℃的条件下烘干 90 min，放入干燥器中，冷却至室温。然后在 2 min 内称量出样品和称量瓶的总质量。

1.2.1.4 结果计算

$$X=\frac{m_1-m_2}{m_1-m_0}\times 100\%$$

注：X 试样水分含量；m_0 恒质后的总质量；m_1 干燥前总质量；m_2 干燥后总质量。

1.2.2 红外结构表征

将待测样品干燥后，采用 KBr 压片法，扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1}，分辨率是 4 cm^{-1}，以 KBr 为空白，扫描得到样品的红外光谱图。

1.2.3 偏光十字

取少许淀粉置于载物片上，以蒸馏水为分散剂，用 500 倍数的偏光显微镜进行观察，并照相，观察淀粉的偏光性。

1.2.4 改性木薯淀粉理化性质的测定

1.2.4.1 冷、热粘度的测定

配置 3%的淀粉乳，调 pH 值为 6，在水浴锅中加热至 93 ℃，测其粘度；然后，保持 93 ℃持续搅拌，冷却至 30 ℃，测其粘度。

1.2.4.2 抗老化性的测定

配置 1% 的淀粉乳，加热搅拌使淀粉乳糊化，然后将淀粉糊移入量筒中，室温静置 24 h，记录 24 h 后沉降物所占的体积即为沉降积。

1.2.4.3 透明度的测定

配置 1%的淀粉乳，取 50 mL 淀粉乳放入烧杯中，置于沸水浴中加热搅拌 15 min。冷却至室温，在 620 nm 波长下测定淀粉糊的透光率。

1.2.4.4 抗酸性的测定

配置 1%的淀粉乳，将淀粉乳置于水浴锅中加热至完全糊化，冷却至 22 ℃，测其粘度，再用盐酸调节冷糊液 pH 值至 3，并用玻璃棒搅拌 5 min 后，测其粘度。

1.2.4.5 稳定性的测定

配置 3%的淀粉乳，调节 pH 值至 6。然后将淀粉乳置于水浴锅中加热至 95 ℃，一份搅拌 30 min，一份不搅拌 30 min，置于冷水浴中，冷却到 22 ℃，分别测其粘度。

1.3 数据处理

按以上实验方法平行三次，取平均值得出实验数据，作图分析。

2 结果与讨论

2.1 不同压力对酯化木薯淀粉偏光十字的影响

淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉通过有序排列形成的高分子聚集体，葡萄糖链以脐点为中心垂直于淀粉颗粒表面排列，并向着淀粉颗粒的表面呈放射状排列，使淀粉颗粒存在晶体结构，具有在偏光显微镜下双折射的特性，在淀粉颗粒脐点处会有交叉的偏光十字[5]。观察淀粉颗粒偏光十字的形状和消失是测定淀粉糊化的常用的方法之一。淀粉结晶区是规则排列的，所以大多数淀粉颗粒呈现一定程度的双折射性，由于 HHP 处理造成的有限膨胀，且直链淀粉溶出很少，因此淀粉的重结晶发生在颗粒的内部[6]，淀粉颗粒的结晶结构受到破坏，双折射消失，偏光十字也就随之消失。

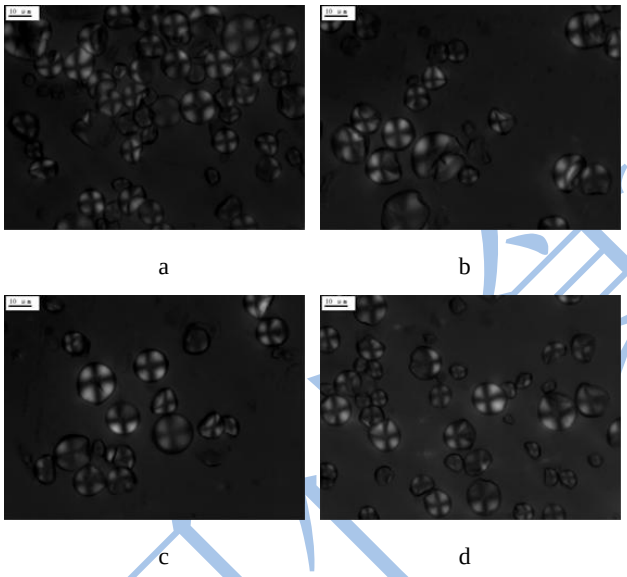


图 1 不同压力下酯化木薯淀粉的偏光十字

Fig.1 Birefringence of esterified tapioca at different high hydrostatic pressures

注：放大倍数：500×；a-常压、b-300 MPa、c-450 MPa、d-600 MPa。

图 1 为不同压力条件下酯化木薯淀粉颗粒在 500 倍下的偏光十字的情况。由图可见，四个样品的偏光十字没有明显变化。说明常压酯化反应不会破坏淀粉颗粒的晶体结构（如图 1a），高静压协同酯化反应，也不会破坏淀粉颗粒结晶结构，即使压力水平至 600 MPa，颗粒的大小及形状也没有特别明显的变化（如图 1b、c、d）。

这与之前高静压对原木薯淀粉的研究有非常明显的差异，根据以前的研究结果表明，淀粉颗粒能够非热糊化而失去偏光十字，不同来源、不同结晶方式的淀粉的糊化压力不同。而当淀粉颗粒充分膨胀、压碎或受热干燥时，晶体结构将会消失，分子排列变为无定形，就观察不到偏光十字[7]。但是，在 600 MPa 时消失的偏光十字又重新出现，说明处理后的颗粒在结晶融化后，膨胀的无定形区发生重结晶，即压力可以破坏原木薯淀粉的颗粒结构。从以上实验结果得出，HHP 协同酯化木薯淀粉其颗粒结构更为稳定，不易被破坏这可能是由于酯健的作用，使其结晶结构更加的稳定，使得其在 HHP 的作用下具有更好的耐受性。

2.2 不同压力对酯化木薯淀粉结构的影响

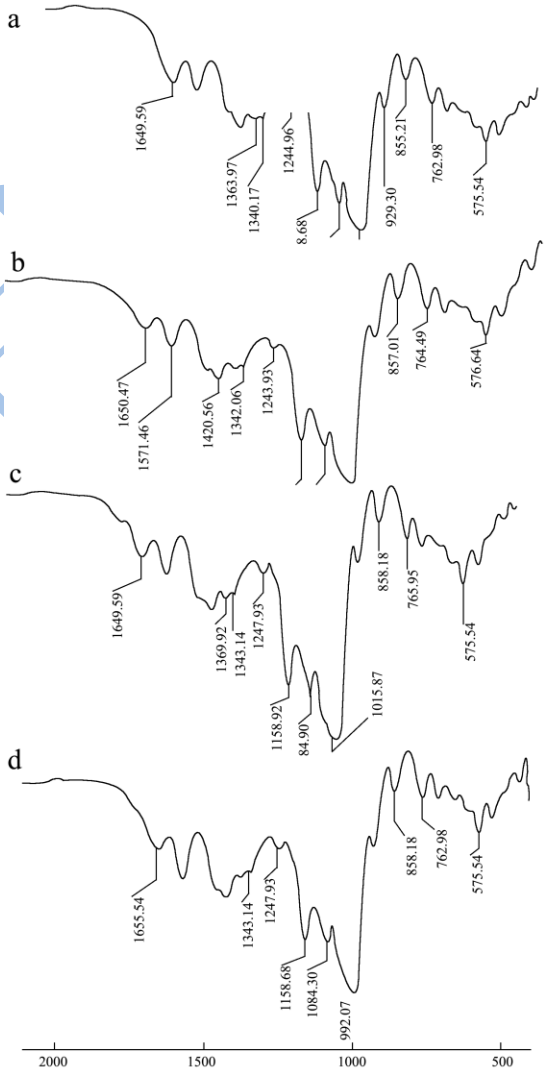


图 2 不同压力条件下酯化木薯淀粉的红外吸收光谱

Fig.2 Infrared absorption spectra of esterified tapioca samples under different high hydrostatic pressures

注：a-常压、b-300 MPa、c-450 MPa、d- 600 MPa。

图 2a 为常压下进行的酯化木薯淀粉红外吸收光谱。1081.32 cm^{-1} 糖苷键中-C-O-键的伸缩振动峰、

1158.68 cm^{-1}处的峰是叔、仲、伯醇的-C-O-伸缩振动峰；855.21 cm^{-1}、762.98 cm^{-1}、575.54 cm^{-1}处的峰是C-H的弯曲振动峰[8]。

图2（b、c、d）为不同压力条件对酯化木薯淀粉红外吸收光谱的影响情况，将常压处理的酯化木薯淀粉与经不同高压处理的酯化木薯淀粉的红外光谱图比较发现，高静压协同酯化木薯淀粉的红外光谱并未出现新的吸收峰，或发生某个特征峰的消失，只是某些峰的强度发生变化，表明经高压处理后的酯化木薯淀粉没有形成新的基团，由此说明高静压协同作用不会破坏淀粉的二级结构。由以上图谱可知，在1700 cm^{-1}附近有C=O键的吸收峰，且在1084 cm^{-1}附近有C-O-C的伸缩振动峰，由此可以证明有酯键的存在，即合成了酯化木薯淀粉。

2.3 不同压力对酯化木薯淀粉冷、热粘度的影响

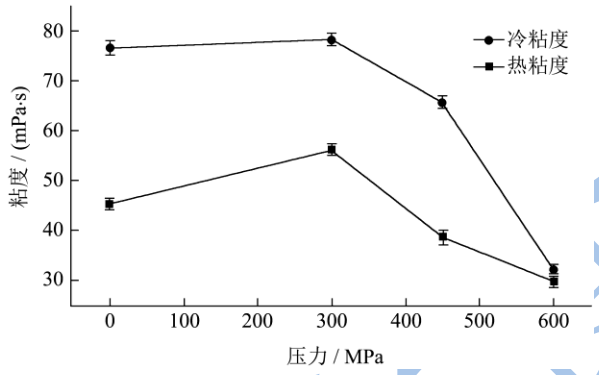


图3 不同压力下木薯酯化淀粉的冷、热粘度

Fig.3 Cold and hot viscosities of esterified tapioca starch under different pressures

图3为酯化木薯淀粉在不同压力的条件下冷、热粘度的变化。由图可知在不同压力下冷粘度均高于热粘度，300 MPa时冷、热粘度达到最大值，而且随着压力的增大冷、热粘度均下降，而且600 MPa粘度值相当接近[10]。糊化后淀粉的冷粘度高于热粘度，是因为加热糊化的过程中淀粉颗粒被破坏，粘度下降，而在降温的过程中，由于淀粉分子的重结晶作用，淀粉分子间通过氢键作用重排，导致淀粉糊粘度升高。经过0.1至600 MPa高压处理的酯化木薯淀粉的冷、热粘度随压力的增大先增大后减小，压力为300 MPa时粘度最高600 MPa时粘度降至最低，Mishra等也有类似的结果[9]。由此可以推测继续增大压力，酯化木薯淀粉的粘度将降低。这可能是由于酯化木薯淀粉随着压力的升高导致直链淀粉的断裂，糊化后直链淀粉在溶液中不易通过氢键形成较稳定的双螺旋结构，导致粘度下降。

2.4 不同压力对酯化木薯淀粉透光率的影响

淀粉糊化后，淀粉颗粒被破坏，直链淀粉大量溶出，淀粉糊液中就没有残存的淀粉颗粒和老化后所形成的凝胶束，淀粉糊就非常透明；反之，淀粉糊中存在没有发生膨胀的淀粉颗粒或没有发生完全破裂的淀粉颗粒的数量越多，则透明度越差[10]。

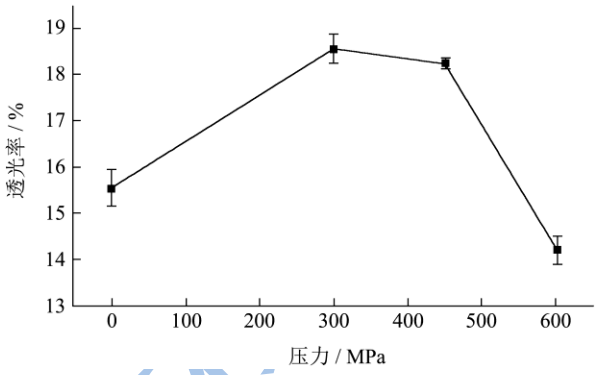


图4 不同压力对酯化木薯淀粉透光率的影响

Fig.4 Effect of different pressures on the transmission rate of esterified tapioca starch

图4为不同压力对酯化木薯淀粉透光率的影响。300 MPa至450 MPa条件下木薯酯化淀粉的透光率较常压下酯化木薯淀粉的透光率增加，300 MPa至600 MPa条件下，酯化木薯淀粉的透光率随压力的增大而减小。300 MPa条件下酯化木薯淀粉的透光率较450、600 MPa条件下的是最大的，原因是经300 MPa的压力处理后，淀粉颗粒破碎的数目较少，支链淀粉分子的数量较多，而在450 MPa至600 MPa条件下的淀粉颗粒由于压力的增大，被破坏的淀粉颗粒的数目增加，支链淀粉分子被破坏，导致光投射量减少，透光率降低。常压下的酯化木薯淀粉透光率比300、450 MPa的小，说明经300、450 MPa高压处理后使淀粉的颗粒结构相对稳定，链淀粉的溶出量相对于常压条件下酯化木薯淀粉较少，导致透光率增加。600 MPa条件下淀粉的透光率最低，是由于压力过大导致导致结晶区淀粉分子双螺旋结构破坏，使支链淀粉的含量降低，从而淀粉的透明度下降，这之前的研究也相吻合[11]。

2.5 不同压力对酯化木薯淀粉稳定性的影响

图5为不同压力条件对酯化木薯淀粉稳定性的影响规律，直链淀粉含量的比例影响淀粉的稳定性[11]。由图可知不搅拌的酯化木薯淀粉的粘度要低于搅拌酯化木薯淀粉的粘度，原因是淀粉颗粒经搅拌糊化后淀粉颗粒结构被破坏，直链淀粉分子的数量增加，大量淀粉通过分子间或分子内的氢键与水分子结合，使粘

度增加。在不搅拌的条件下，经高压处理过的酯化木薯淀粉的粘度均高于常压下酯化木薯淀粉的粘度，说明酯化木薯淀粉的稳定性降低。

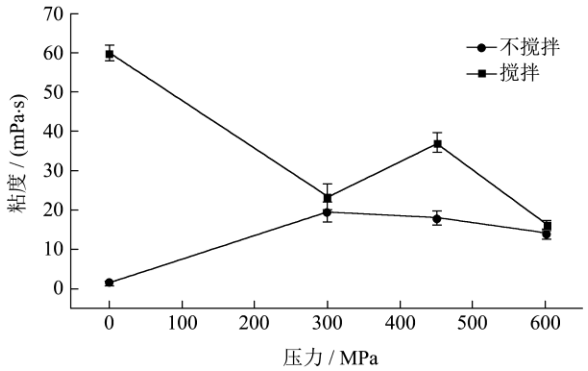


图 5 不同压力对酯化木薯淀粉稳定性的影响

Fig.5 Effects of different pressures on the stability of esterified tapioca starch

2.6 不同压力对酯化木薯淀粉抗酸性的影响

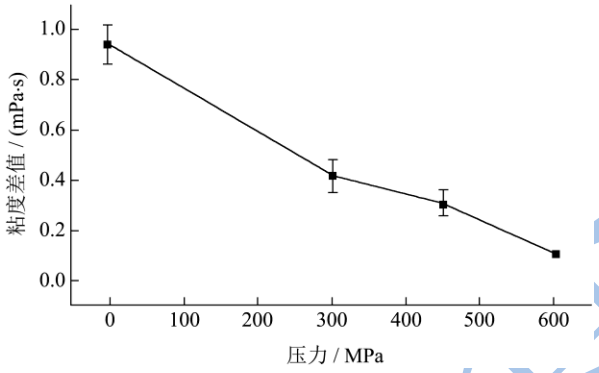


图 6 不同压力对酯化木薯淀粉抗酸性的影响

Fig.6 Effects of different pressures on the acid resistance of esterified tapioca starch

图 6 为酯化木薯淀粉在不同压力下的抗酸性。调酸前酯化木薯淀粉的粘度在 300 MPa 至 600 MPa 条件下随压力的增大而减小；调酸后酯化木薯淀粉的粘度在 300 MPa 至 600 MPa 条件下随压力的增大而减小；调酸前后酯化木薯淀粉的粘度差值随压力的增大而减小。调酸前后的粘度的差值说明了淀粉抗酸性能力的强弱，差值越大抗酸能力越弱，反之则越强。图中的粘度差值随压力的升高而减小，说明木薯淀粉的抗酸性在常压至 600 MPa 的范围内随压力的增大而增大。

2.7 不同压力对酯化木薯淀粉抗老化性的影响

淀粉的凝沉是一种与糊化相反的现象，是已糊化的淀粉分子从无序到有序重排并凝结沉降的过程。凝沉是一个较为复杂的过程，受很多因素的影响，主要包括淀粉分子的大小和支链淀粉含量，淀粉分子越大，支链淀粉含量越多，凝沉时所受到的阻碍就越大，淀粉就越不易凝沉[11]。也与淀粉的直链淀粉/支链淀粉比例及其连接聚集方式有关，直链淀粉含量越高，淀粉凝沉性越强，聚合度较小的淀粉分子由于在溶液中所受的空间阻力较小，也易发生凝沉。

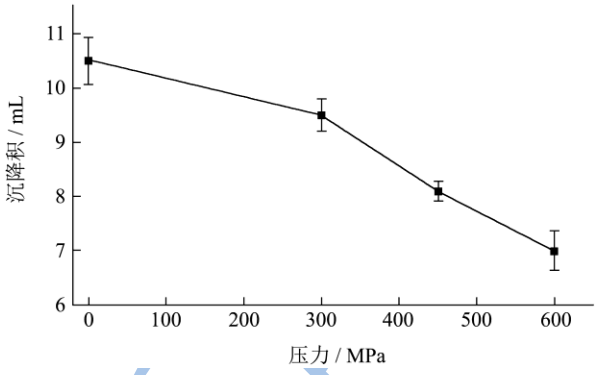


图 7 不同压力对酯化木薯淀粉沉降积的影响

Fig.7 Effects of different pressures on the sedimentation volume of esterified tapioca starch

图 7 为酯化的木薯淀粉在不同压力条件下的沉降积随高静压的变化规律。其中温度、淀粉乳浓度、添加剂等是影响淀粉的凝沉速率与凝沉速度的因素[12]。由图可知，常压、300 至 600 MPa 条件下，随着压力的增大酯化木薯淀粉的沉降积降低，600 MPa 条件下的沉降积达到最小值。凝沉的过程主要受淀粉分子的大小和支链淀粉含量的影响，淀粉分子越大，支链淀粉含量越多，凝沉时所受到的溶液中的阻碍作用就越大，淀粉就越不易凝沉[12]。相反直链淀粉含量越高，淀粉凝沉性越强。随着压力的增大沉降体积减小，这是因为高压处理改变了酯化木薯淀粉的颗粒结构，加热糊化时，淀粉颗粒的膨胀受到阻碍，直链淀粉较难溶出，直链淀粉含量减少，而支链淀粉分子结构相比于直链淀粉结构稳定、不易破坏，所以沉降积下降，抗老化性明显。

3 结论

3.1 在 HHP 的作用下的变性淀粉具有更好的耐受性。HHP 协同酯化木薯淀粉其颗粒结构更为稳定，不易被破坏，所以偏光十字没有明显的变化。常压下酯化木薯淀粉与经不同高压处理的酯化木薯淀粉的红外光谱图比较发现，高压处理后的酯化木薯淀粉的红外光谱并未出现新的吸收峰，或发生某个特征峰的消失，只是某些峰的强度发生变化，表明经高压处理后的酯化木薯淀粉没有形成新的基团。

3.2 高静压处理后酯化木薯淀粉的稳定性降低、透明度先增大后降低；抗酸性、抗老化性增强，表现出限

制性膨胀的特点，变性木薯淀粉相对原木薯淀粉而言抗老化性明显，其冷粘度高于热粘度。表明其理化性质发生改变，使其具有更高的应用价值。

3.3 目前对酯化淀粉的晶体结构变化和具体应用方面可以进行更深入的探究。

参考文献

[1] Farr D. High pressure technology in the food industry [J]. Trends in Food Science & Technology, 1990, 1: 14-17

[2] Mertens B, Knorr D. Development of non-thermal processes for food preservation [J]. Food Technology, 1992, 46(5): 124-133

[3] Aertsen A, Merrsman F, Hendrickx M E G, et al. Biotechnology under high pressure: applications and implications [J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(7): 434

[4] Mertens B, Knorr D. Development of non-thermal processes for food preservation [J]. Food Technology, 1992, 46(5): 124-133

[5] Blanshard J, Bates D, Muhr A, et al. Small-angle Neutron Scattering Studies of Starch Granule Structure [J]. Carbohydrate Polymers, 1984, 4: 427-442

[6] Stute R, Klingler R, Boguslawski S, et al. Effects of high pressures treatment on starches [J]. Starch/Starke, 1996, 48: 399-408

[7] WEI C X, ZHANG J, ZHOU W D. Development of small starch granule in barley endosperm [J]. Acta Agronomica Sinica, 2008, 34:1788-1796

[8] Sevenou O, Hill S E, Farhat I A. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2002, 31: 79-85

[9] Mishra S, Rai T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20: 557-566

[10] 李鑫,赵燕,廖斌,等.甘薯淀粉糊透明度及凝沉性初探[J].食品研究与开发, 2011, 32(3): 34-37
LI Xin, ZHAO Yan, LIAO Bing, et al. Preliminary research on clarity and retrogradation of sweet potato starch paste [J]. Food Research and Development, 2011, 32(3): 34-37

[11] 任瑞林,刘培玲,包亚莉,等.高静压物理变性法对木薯淀粉理化性质的影响[J].现代食品科技,2014,30(3): 150- 156
REN Rui-lin., LIU Pei-ling, BAO Ya-li, et al. The influence of high hydrostatic pressure on physicochemical properties of tapioca starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(3): 150-156

[12] 刘培玲,胡小松,沈群.高静压对淀粉结构及糊化性质的影响[J].高压物理学报,2010,24(6): 472-480
LIU Pei-ling, HU Xiao-song, SHEN Qun. Effect of high hydrostatic pressure on starch Structure and Gelatinization [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(6): 472-480