

交联复合改性对马铃薯淀粉糊黏度性质的影响

黄强, 罗发兴, 张嘉诚

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

摘要: 本文系统研究了以环氧丙烷羟丙基化以及羟丙基和三偏磷酸钠交联复合改性对马铃薯淀粉糊黏度性质的影响。采用 Brabender 连续黏度测定仪测定, 结果表明, 马铃薯淀粉经羟丙基改性后, 起糊温度下降, 峰值温度显著上升, 但峰值黏度有所下降, 糊的破裂强度和冻融稳定性得到明显改善, 但糊的黏度稳定性(热糊稳定性和冷糊稳定性)改善不明显; 羟丙基、交联复合改性也降低了马铃薯淀粉的起糊温度, 同时也改善了淀粉破裂强度和冻融稳定性等, 但较单一羟丙基改性对淀粉糊黏度性质的改善不明显。

关键词: 马铃薯淀粉; 交联; 羟丙基; 淀粉糊; 稳定性

中图分类号: TS236; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)08-0026-03

Effects of Hydroxypropyl and Crosslinking Modification on the Viscous Stability of Potato Starch

HUANG Qiang, LUO Fa-xing, ZHANG Jia-cheng

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The paste stability of potato starch modified by single or dual sodium trimetaphosphate and propylene oxide was investigated by Brabender viscosgrapher. The initial temperatures of gelatinization and the value of viscosity peak of hydroxypropylated potato starch (HP) decreased but the related temperature for the viscosity peak increased. Furthermore, its breakdown strength and the freeze-thaw stability improved and the stability of paste viscosity showed little change. The beginning temperature of gelatinization of potato starch, dual-modified by propylene oxide and sodium trimetaphosphat, was decreased and both the breakdown strength and freeze-thaw stability were improved. However, no obvious improvement in its viscous stability was found as compared with that by single hydroxypropyl modification.

Key words: potato starch; crosslinking; hydroxypropyl; starch paste; stability

淀粉的应用主要是利用其淀粉糊的性质, 淀粉糊的黏度稳定性对于淀粉的应用尤为重要。马铃薯淀粉糊的透明度高、黏度大和凝沉性弱等优点, 在食品、医药、纺织、造纸、精细化工和包装材料等工业有着广泛的应用。但未改性的马铃薯淀粉黏度稳定性和冻融稳定性等方面仍存在一定的不足, 因此对其进行改性成为马铃薯淀粉深加工的重要课题。

交联和羟丙基改性常用于改善淀粉的稳定性, 交联改性淀粉通常具有在高温和低 pH 值下的黏度稳定性和抗剪切稳定性, 但冻融稳定性存在不足; 而羟丙基改性淀粉具有糊化温度低, 糊透明度高, 冻融稳定性好等特点, 但热稳定性和抗剪切稳定性等性能不足^[1]。因此, 如果结合两种改性方法的优点, 得到的复

合改性淀粉可能有更高的稳定性。目前, 国内外对单一的交联和羟丙基改性淀粉的研究较多, 国内研究主要集中于交联和羟丙基改性淀粉的最佳工艺条件的探索; 国外在两种改性淀粉结构和功能关系的研究较多^[2-5]。而对于两者的复合改性对淀粉糊黏度性质的影响研究报道很少。本文研究了不同羟丙基和交联的改性方法对马铃薯淀粉进行改性, 研究改性后糊黏度性质的变化, 为其在工业中的应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与实验设备

食用级马铃薯淀粉(宁夏瑞丰马铃薯淀粉制品有限公司); CS501 型超级恒温水浴器(上海实验仪器厂); pH-25 型酸度计(上海虹益仪器厂); JB90-D 型强力电动搅拌器(杭州仪表电机厂); 电子分析天平(德国 Startorius 公司); Viscograph-“E” Brabender

收稿日期: 2007-03-31

作者简介: 黄强, 男, (1976-), 博士, 讲师, 主要从事淀粉科学与工程技术研究

黏度仪（德国美时洋行）。

1.2 羟丙基淀粉（HP）的制备

马铃薯淀粉（PS）300 g 用 500 mL 蒸馏水调成淀粉乳，保持不断搅拌，反应罐置于超级恒温水浴器中，控制反应温度；以 3%（质量分数，下同）的氢氧化钠水溶液控制 pH，2 h 内缓慢滴入 35 mL 环氧丙烷，反应 24 h，最后以 6% 的盐酸调 pH 值至中性，洗涤、干燥、粉碎、过筛得羟丙基淀粉。

1.3 羟丙基交联淀粉（HP-CL）的制备

马铃薯淀粉 300 g 用 500 mL 蒸馏水调成淀粉乳，保持不断搅拌，反应罐置于超级恒温水浴器中控制反应温度；以 3% 的氢氧化钠水溶液控制反应 pH，2 h 内缓慢滴入 35 mL 环氧丙烷，反应 24 h 后；缓慢滴加 50 mL 12% 的三偏磷酸钠水溶液，反应 6 h，最后以 6% 的盐酸调 pH 值至中性，洗涤、干燥、粉碎、过筛得羟丙基交联淀粉。

1.4 羟丙基和交联淀粉取代度的测定

羟丙基淀粉取代度的测定采用分光光度法，交联度以含磷量来计算，扣除原淀粉中的磷，具体测定方法见文献^[6]。

1.5 淀粉糊黏度性质的测定

测定条件：测量盒扭矩为 700 cm·g；转子转速为 75 r/min；升（降）温速率 1.5 °C/min。

测定步骤：准确称取样品 27.60 g，加入一定量的蒸馏水使淀粉乳总质量为 460 g，混合均匀后移入 Brabender 黏度仪测量杯中，从 30 °C 开始升温，以 1.5 °C/min 的升温速率升温到 95 °C 后保温 30 min，再以 1.5 °C/min 的速率冷却到 50 °C 后保温 30 min，得到一条黏度随时间和温度而连续变化的 Brabender 黏度曲线。

1.6 淀粉糊冻融稳定性的测定

称取淀粉样品 6 g，加入蒸馏水配成 6% 的淀粉乳，充分糊化后倒入塑料杯中，加盖后放入 -10 °C 到 -20 °C 之间的冰箱冷冻室内，冷冻 24 h，取出于室温下自然解冻，观察完全解冻后糊的稳定状况。然后放入冰箱，反复冷冻、解冻直到有清水析出或变成海绵状为止，记录淀粉糊冷冻和解冻的次数^[7]。

2 结果与讨论

2.1 羟丙基淀粉糊的性质

实验所制备的羟丙基马铃薯淀粉取代度为 0.045，淀粉糊的 Brabender 黏度曲线如图 1 所示，曲线的 7 个关键点数据见表 1，分析结果见表 2，糊的冻融稳定性见表 3。

表 1 羟丙基和交联改性淀粉糊黏度曲线关键点值

Table 1 The key point values of hydroxypropyl and crosslinking modification of starch pastes

样品	关键点/单位						
	A/°C	B/°C	C/BU	D/BU	E/BU	F/BU	G/BU
PS	64.3	70.6	1965	677	479	704	658
HP	62.4	94.8	1540	1542	659	1072	952
HP-CL	63.2	93.6	1838	1832	854	1219	1049

表 2 羟丙基和交联改性淀粉糊的性质

Table 2 The paste properties of hydroxypropyl and crosslinking modification of starch

样品	性质							
	破裂强度 C-E/%	热糊稳定 性 D-E/%	凝沉性 F-E/%	冷糊稳定性 F-G/%				
PS	1486	75.6	198	29.2	225	31.9	46	6.5
HP	881	57.2	883	57.3	413	38.5	120	11.2
HP	984	53.5	978	53.4	365	29.9	170	13.9

表 3 羟丙基和交联改性淀粉糊的冻融稳定性

Table 3 Freeze-thaw stability of crosslinking and hydroxypropyl modification of starch

样品	冻融次数				
	1	2	3	4	5
PS	明显出水	-	-	-	-
HP	未出水	少量出水	明显出水	-	-
HP-CL	未出水	未出水	少量出水	明显出水	-

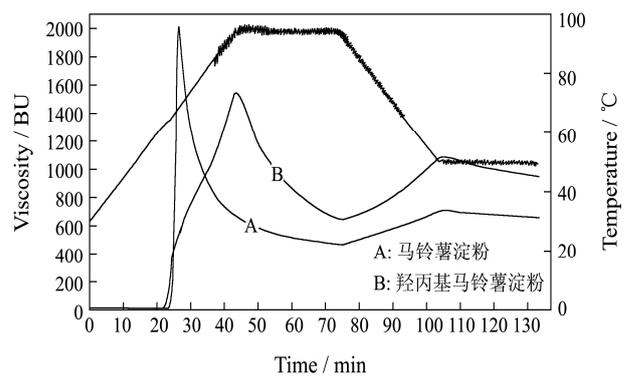


图 1 羟丙基马铃薯淀粉糊的黏度曲线

Fig.1 Viscosity curve of hydroxypropylated potato starches

从图 1 和表 1 中可以看出，马铃薯淀粉经羟丙基改性后，糊的黏度曲线有明显变化，起糊温度从 64.3 °C 下降至 62.4 °C，峰值黏度有所降低，从 1965 BU 降低至 1540 BU，但糊的峰值温度从 70.6 °C 提高

至 94.8 ℃，平均黏度也大大提高；糊的破裂强度和冻融稳定性提高明显，但糊的热稳定性和冷糊稳定性没有得到明显改善。以上变化说明马铃薯淀粉羟丙基改性后，糊的耐煮性增强，冻融稳定性有明显的提高，其它性质较原淀粉改善不明显。

2.2 羟丙基交联淀粉糊的性质

羟丙基交联马铃薯淀粉糊的 Brabender 黏度曲线如图 2 所示，交联度为 0.095，曲线的 7 个关键点数据见表 1，分析结果见表 2，糊的冻融稳定性见表 3。从图 2 和表 2 中可以看出，马铃薯淀粉经羟丙基后交联改性后，淀粉糊的起糊温度由 64.3 ℃降至 63.2 ℃，峰值黏度从 1965 BU 降至 1838 BU，糊的峰值温度也大大增加，从 70.6 ℃提高至 93.6 ℃，糊的平均黏度大大提高。糊的破裂强度、冻融稳定性和凝沉性明显改善，但糊的热稳定性、冷糊稳定性没有明显变化。

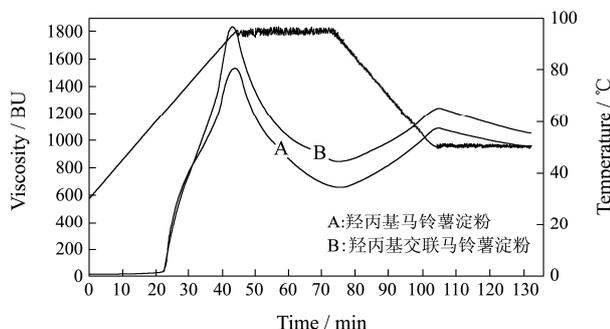


图 2 羟丙基交联马铃薯淀粉糊的黏度曲线

Fig.2 Viscosity curve of hydroxypropylated crosslinked potato starches

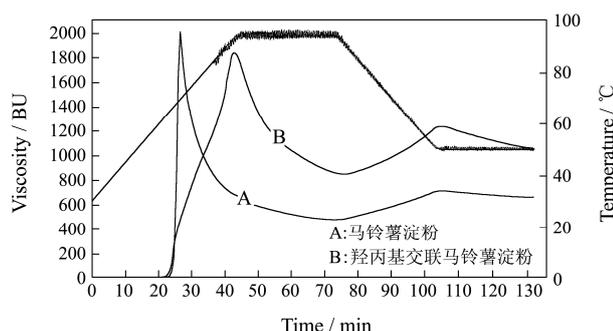


图 3 羟丙基交联马铃薯淀粉的黏度曲线

Fig.3 Viscosity curve of HP-CL

羟丙基单一改性和羟丙基交联复合改性马铃薯淀粉的黏度曲线比较见图 3 所示，相关性见表 1 至表 3，从表 3 和图 3 可以看出，羟丙基马铃薯淀粉经三偏磷酸钠交联后，淀粉糊的糊化温度和峰值黏度有所提高，峰值温度有所下降，淀粉糊的破裂强度有所改善，糊的热稳定性和凝沉性有所改善，但冷糊稳定性没有得到明显改善，这些变化都是淀粉经交联后的一般变化规律。从图 3 中两条曲线的对比来看，羟

丙基淀粉经交联改性后只是总体黏度有所上升，其他性质变化不明显，这些变化从马铃薯淀粉的低交联度可推断出来。从马铃薯淀粉的化学改性机理来看，取代基团一般分布在淀粉颗粒表层的无定形区，而在淀粉颗粒内部和结晶区的取代十分困难^[7]，因此在马铃薯淀粉进行羟丙基改性时，基团首先在容易发生反应的无定形区反应，而未发生羟丙基反应的位置都是不易反应的结晶区和试剂无法涉及的淀粉颗粒的内部，故在后续的二偏磷酸钠酯化交联反应时，由于温度、pH 和淀粉颗粒反应位点的限制，反应便很难进行。

3 结论

交联和羟丙基改性是淀粉化学改性的重要方法，交联改性能提高淀粉的黏度稳定性，但冻融稳定性没有明显改善；羟丙基改性能提高淀粉的冻融稳定性，但黏度稳定性没有明显改善。结合两种改性方法的复合变性能从一定程度解决上述问题。但由于淀粉属于高分子物质，其颗粒结构十分复杂，反应具有不均匀性和随机性，同时淀粉反应过程处于固液非均相体系中，因此从分子微观层面的尺度研究淀粉固液非均相的复合反应过程是本课题今后的研究重点，相关研究成果对淀粉的改性理论具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Kavitha R., BeMiller J. N. Characterization of hydroxypropylated potato starch [J]. Carbohydrate Polymers. 1998, 37: 115-121
- [2] Wang Y.J., Wang L.F. effects of modification sequence on structures and properties of hydroxypropylated and crosslinked waxy maize starch [J]. Starch, 2000, 52:406-412
- [3] Waltraud V., Jan D., Johannes B., et al. Film Properties of Hydroxypropyl Starch[J].Starch, 2004(56): 297-306
- [4] Dubois I., Picton L., Muller G., et al. Structure/Rheological Properties Relations of Crosslinked Potato Starch Suspensions[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001 (81): 2480 - 2489
- [5] Kavitha R., Bemiller J.N. Characterization of hydroxypropylated potato starch[J]. Carbohydrate polymers, 1998(37): 115-121
- [6] 张友松主编. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 中国轻工业出版社,999
- [7] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州:华南理工大学出版社, 1992: 57-75