

交联羟丙基羧甲基复合改性玉米淀粉的性能研究

张本山¹, 邓丹丹¹, 卢海凤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, 利用乙醇溶剂法进行羟丙基醚化改性, 再采用环氧氯丙烷交联剂和一氯乙酸进行处理而制得复合改性淀粉。采用傅里叶变换红外谱仪、X射线衍射仪和扫描电镜等对玉米原淀粉、羟丙基淀粉、交联羟丙基淀粉、羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉的微观结构进行了表征。红外分析表明改性淀粉在 1287 cm⁻¹ 处出现羟丙基的吸收峰, 同时在 1328~1603 cm⁻¹ 处出现了-COO-吸收峰, 说明原淀粉已接入了羟丙基和羧甲基基团。利用 X-射线衍射分析改性淀粉仍属 A 型衍射图, 证实了反应主要发生在无定形区。复合变性前后淀粉的表现形貌变化, 证实了淀粉其反应不仅发生在淀粉颗粒表面, 也发生在淀粉颗粒内部。讨论了改性淀粉的理化性质, 结果表明交联羟丙基羧甲基淀粉具有良好的透明性、冻融稳定性、流变性。

关键词: 玉米淀粉; 羟丙基; 交联; 羧甲基; 性能

文章编号: 1673-9078(2014)4-118-123

Properties of Corn Starch Modified by Cross-linked Hydroxypropyl Carboxymethyl Compound

ZHANG Ben-shan¹, DENG Dan-dan¹, LU Hai-feng²

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

(2. Guangzhou Glorystar Chemical Co., Ltd, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Corn starch was used to prepare hydroxypropyl starch by ethanol solvent, and then hydroxypropyl starch was modified using epichlorohydrin as cross-linked agent and chloroacetic acid as etherification agent. The microstructures of corn starch, hydroxypropyl starch, cross-linked hydroxypropyl starch, hydroxypropyl carboxymethyl starch, cross-linked hydroxypropyl carboxymethyl starch were analyzed by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Modified corn starch showed new absorption peaks at 1287 cm⁻¹ and 1328~1603 cm⁻¹, which indicated that carboxymethyl and hydroxypropyl groups were attached to the native starch. A type X-ray spectra was assigned to modified starch, which confirmed the reaction mainly occurred in the amorphous region. The surface transformation change of starch granules before and after modification was observed, showing that the reaction occurred both inside and outside starch granules. Physical and chemical characteristics of modified corn starch showed that cross-linked hydroxypropyl carboxymethyl starch had good properties of transparency, freeze-thaw stability and rheology.

Key words: corn starch; hydroxypropyl; cross-linked; carboxymethyl; property

羟丙基淀粉是目前工业化应用最广的变性淀粉之一, 普通原淀粉经羟丙基化改性后, 许多性质会得到显著改变, 如糊的流动性、透明度、成膜性、冻融稳定性、保水性和储藏稳定性方面都大大优于原淀粉。而目前广泛应用的羧甲基淀粉具有冷水可溶性、糊黏度高且稳定、凝沉性好、冻融稳定性好等优点^[1]。另外, 交联淀粉具有糊液黏度高、耐酸、耐碱、耐热和

收稿日期: 2013-11-12

基金项目: 广东省国际合作项目 (2011B050800004)

作者简介: 邓丹丹 (1989-), 女, 硕士研究生, 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

抗剪切力强等特点^[2]。单一变性淀粉虽然改进了原淀粉的某些缺陷, 但羟丙基淀粉的抗剪切稳定性差、羧甲基淀粉的不耐酸、不耐盐以及交联淀粉的溶胀性差、透明度低等特点已远远不能满足现在行业快速发展的需要^[3-4]。为了改变和提升产品的性能指标, 可以采用两种或两种以上试剂对原淀粉进行处理而制得复合变性淀粉。将淀粉羟丙基化和羧甲基化复合改性后, 其抗电解质的能力和淀粉糊抗盐的性能能够得到明显的提高, 同时, 通过与交联剂的交联复合改性作用, 可以大大提高复合改性淀粉糊的粘结强度, 抗剪切性, 淀粉糊的成膜性和流动性^[5-7]。复合变性淀粉其优点集交联淀粉、羟丙基淀粉、羧甲基淀粉的优点于一身, 综合性能得到更大的提高,

弥补了单一变性淀粉使用范围狭窄的不足,扩大了变性淀粉应用范围^[8]。

目前,国内外以水相法制备羟丙基复合改性淀粉的研究报道较多,而以玉米淀粉为原料,溶剂法制备羟丙基复合改性淀粉的研究鲜有报道。水相法制备羟丙基淀粉往往只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被弃去。随着淀粉颗粒羟丙基化的进行,不断有反应产物溶于水,颗粒状的羟丙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的羟丙基淀粉大都由溶剂法制备。本实验利用乙醇溶剂法对玉米淀粉进行羟丙基醚化改性,采用环氧氯丙烷交联剂和一氯乙酸进行处理制得高取代度的交联羟丙基淀粉以及高粘度的羟丙基羧甲基淀粉、交联羟丙基羧甲基复合改性淀粉。通过对玉米原淀粉、羟丙基淀粉、交联羟丙基淀粉、羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉理化性能的比较,探讨交联-羟丙基-羧甲基复合变性淀粉比单一变性淀粉更适合食品工业方面的重要理化特性,结果将为进一步开发应用提供一定的依据,进而对提高淀粉的附加值有较高的实用价值。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

玉米淀粉,水分含量12.39% (质量分数),长春黄龙食品工业有限公司;环氧丙烷(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;环氧氯丙烷(化学纯),上海凌锋化学试剂有限公司;一氯乙酸(化学纯),天津福晨化学试剂厂;其余药品(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司。

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;DV-I Prime旋转粘度仪,美国Brookfield公司。

1.2 实验方法

1.2.1 羟丙基淀粉的制备

称取一定量的玉米淀粉,按分散剂/淀粉=3.0:1.0 (m/m)比例加入有机溶剂乙醇,乙醇浓度为95%,待搅拌分散均匀后,边搅拌边慢慢加入3% (占淀粉干基)的氢氧化钠,滴加完毕充入氮气10 min,最后按环氧丙烷/淀粉=3.0:1.0 (m/m)比例加入环氧丙烷,在恒温油

浴中加热升温至65 °C,保温反应20 h。醚化反应完成后用10%的盐酸调pH至6.5~7.0,将反应产物用乙醇与水的混合液(乙醇:水=9:1)洗涤3~4次除去中和反应产生杂质而达到纯化的目的,乳液经过滤、洗涤、干燥、粉碎、筛分即得到摩尔取代度为0.34的羟丙基淀粉。

1.2.2 交联羟丙基淀粉的制备

称取一定量的羟丙基淀粉,按分散剂/淀粉=3.0:1.0 (m/m)比例加入有机溶剂乙醇,乙醇浓度为95%,待搅拌分散均匀后,边搅拌边慢慢加入1% (占淀粉干基)的氢氧化钠,最后加入0.05% (占淀粉干基)的环氧氯丙烷,在恒温油浴中加热升温至50 °C,保温反应3 h。醚化反应完成后用10%的盐酸调pH至6.5~7.0,乳液经过滤、洗涤、干燥、粉碎、筛分得沉降积为2.53 mL的交联羟丙基淀粉。

1.2.3 羟丙基羧甲基淀粉的制备

称取一定量的玉米淀粉,按分散剂/淀粉=3.0:1.0 (m/m)比例加入有机溶剂乙醇,乙醇浓度为95%,再加入25% (占淀粉干基)的一氯乙酸,待搅拌分散均匀后,边搅拌边慢慢加入21% (占淀粉干基)的氢氧化钠,滴加完毕充入氮气10 min,最后按环氧丙烷/淀粉=1.5:1.0 (m/m)比例加入环氧丙烷,在恒温油浴中加热升温至60 °C,保温反应10 h。醚化反应完成后用10%的盐酸调pH至6.5~7.0,将反应产物用乙醇与水的混合液(乙醇:水=9:1)洗涤3~4次除去中和反应产生的杂质而达到纯化的目的,乳液经过滤、洗涤、干燥、粉碎、筛分即得到羟丙基摩尔取代度为0.11和羧甲基摩尔取代度为0.14的羟丙基羧甲基淀粉。

1.2.4 交联羟丙基羧甲基淀粉的制备

以1.2.3制备的羟丙基羧甲基淀粉为原料,对其进行交联改性处理,具体制备操作同1.2.2,即得沉降积为2.11 mL的交联羟丙基羧甲基淀粉。

1.3 取代度的测定

1.3.1 羟丙基摩尔取代度的测定

采用分光光度法测定羟丙基摩尔取代度^[9]。

1.3.2 交联度的测定

采用沉降积来表示交联度的大小。具体方法是:准确称量0.50 g绝干样品,用移液管加25 mL蒸馏水配成2%浓度的溶液,于82 °C~85 °C水浴中稍加搅拌,保温2 min,取出冷却到室温,用2支离心管分别倒入10 mL的糊液,对称装入离心机内,开动离心机,缓慢加速至4000 r/min,2 min停转,取出离心管,将上层清液倒入另一支同样体积的离心管中,读出毫升数,计算沉降积,对同一样品进行2次平行测试。

$$\mu=10-V$$

式中： μ 为沉降积； V 为上清液体积，mL。

1.3.3 羧甲基取代度的测定

采用硫酸铜沉淀-络合滴定法测定羧甲基取代度^[10]。

1.4 改性样品的性能检测

1.4.1 红外光谱结构表征

将待分析的玉米原淀粉、羟丙基淀粉、交联羟丙基淀粉、羟丙基羧甲基淀粉、交联羟丙基羧甲基淀粉经提纯后，除去样品中的游离水或结晶水，和分析纯溴化钾一起置于烘箱内，在120℃下干燥48h后，保存于干燥器中。取1.5mg样品用玛瑙乳钵研细后，加入150mg干燥溴化钾粉末，继续研细，在1000MPa压力下抽真空5min，压成透明薄片，用傅立叶红外光谱仪进行结构测定，红外光谱仪的波长宽度设定为400~4000 cm^{-1} 。

1.4.2 X射线衍射分析

分别将玉米原淀粉、羟丙基淀粉、交联羟丙基淀粉、羟丙基羧甲基淀粉、交联羟丙基羧甲基淀粉样品在测试条件：Cu-K α 射线，Ni片滤波，波长为0.1541nm，工作电压：40KV，电流：40mA；扫描范围：2 θ 为4~60°，扫描速度：10°/min，步长：0.03度，积分时间：0.1min，狭缝：DS=0.5°，RS=8mm下，得到这五种样品的X-光衍射图谱^[11]。

1.4.3 扫描电镜法

把待测定淀粉样品置于105℃烘箱中干燥4~5h，在红外灯下用双面胶将样品固定在样品台上，然后喷金并将处理后的样品保存于干燥器中，将样品置于扫描电子显微镜中观察，通过与原淀粉颗粒表面照片对比分析，观察比较羟丙基淀粉、交联羟丙基淀粉、羟丙基羧甲基淀粉、交联羟丙基羧甲基淀粉的颗粒表面是否光滑，是否有裂痕、洞穴或凹凸不平，并与原淀粉比较。

1.4.4 透明度的测定

准确称取样品调成1% (m/m) 的淀粉乳，取50ml放入100mL烧杯中，沸水浴加热20min，不断搅拌，并保持淀粉乳的体积不变，使样品充分糊化在冷水浴中冷却至25℃。以蒸馏水作空白（100%透光率），用1cm比色皿在620nm处测定透光率，测定三次取平均值。

1.4.5 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20min，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℃~20℃的冰箱内，冷冻一周后后

取出，在室温下自然解冻6h，然后在3000r/min条件下离心20min，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：

$$\text{析水率} = (\text{糊重} - \text{沉淀物重}) / \text{糊重} \times 100\%$$

1.4.6 流变性的测定

将淀粉配置成浓度为2% (m/m) 的淀粉糊，在沸水浴中糊化20min，并不停的搅拌，自然冷却至室温。利用美国Brookfield旋转粘度计，选择合适的转子，转速从5r/min开始增加到100r/min，依次测定糊的表现粘度，绘出表现粘度随转子速度的变化曲线，分析淀粉糊的流变性。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱结构表征

红外光谱分析是淀粉等有机高分子物质分析的重要工具，它利用有机化合物官能团在中红外区的选择性吸收，可对有机化合物，特别是官能团进行对应的定性分析。红外分析图谱如图1所示。

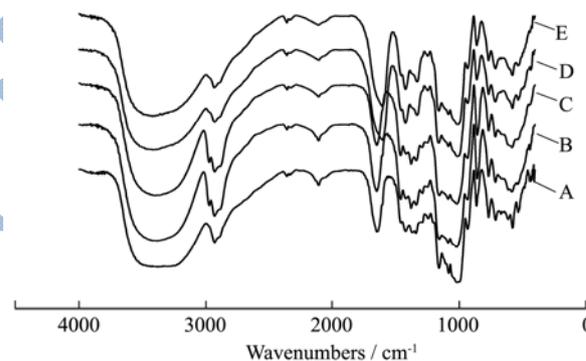


图1 红外图谱

Fig.1 Infrared spectrograms

注：A-玉米原淀粉；B-羟丙基淀粉；C-交联羟丙基淀粉；D-羟丙基羧甲基淀粉；E-交联羟丙基羧甲基淀粉。

五种淀粉在3200~3400 cm^{-1} 处均出现了宽而强的-OH的伸缩振动吸收峰，在2929 cm^{-1} 处出现了-CH₂-的伸缩振动吸收峰，在1441~1385 cm^{-1} 出现了-OH面内弯曲和-CH-面外弯曲振动吸收峰，在930、855、766 cm^{-1} 出现了淀粉糖环的特征吸收峰。羟丙基玉米淀粉由于引入了羟丙基，在2970、1287 cm^{-1} 处出现了羟丙基淀粉醚的特征吸收峰。羟丙基羧甲基产物谱图具有原淀粉特有的特征吸收峰，同时在1112 cm^{-1} 处出现了C-O-C键吸收峰，在1603、1421、1328 cm^{-1} 出现了-COO-吸收峰。通过交联反应引入淀粉中交联剂的量很少，且本文选用的交联剂为环氧氯丙烷，它是由于环氧基的断裂，以键桥的形式与淀粉分子的醇羟基形

成 C-O-C 醚键, 而原淀粉中本身也存在着此类键, 故在红外光谱图上显示不出交联淀粉的特征峰, 基本没什么变化, 因此对交联反应我们也只能通过特殊理化性质来进行分析判断^[12]。

2.2 X射线衍射分析

X-射线衍射法是研究和测定淀粉晶体结构的有效手段, 主要用于研究淀粉的聚集状态, 天然淀粉颗粒一般都具有结晶性结构, 内部结构主要分为结晶区与非结晶区(无定形区)两个组成部分。采用 X-射线衍射分析, 在衍射曲线中结晶区对应着尖峰衍射特征, 而无定形区对应着弥散衍射特征。玉米淀粉及其改性淀粉的 X-射线衍射图如图 2 所示。

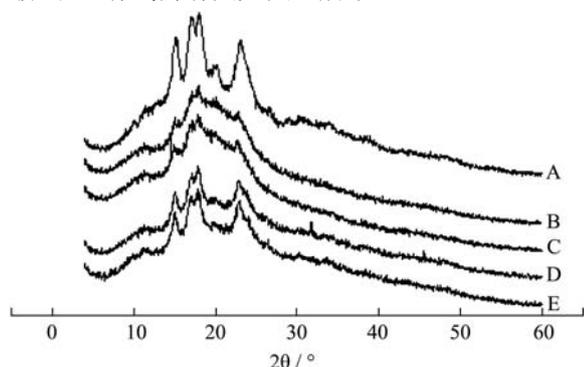


图 2 X-射线衍射图谱

Fig.2 X-Ray diffractograms patterns

注: A-玉米原淀粉; B-羟丙基淀粉; C-交联羟丙基淀粉; D-羟丙基羧甲基淀粉; E-交联羟丙基羧甲基淀粉。

原淀粉样品在衍射角为 15.3°、17.1°、18.2°和 23.5°处均有四个特征峰, 为典型的 A 型结晶性结构。原淀粉经羟丙基和羧甲基改性后仍属 A 型衍射图, 羟丙基淀粉的峰强度明显减弱, 羟丙基羧甲基淀粉 X-射线衍射图与原淀粉相似, 但是峰强度也有所减弱。说明淀粉的结晶结构没有受到破坏, 只是结晶变小, 反应主要发生在无定形区。交联羟丙基淀粉、交联羟丙基羧甲基淀粉图谱分别与羟丙基淀粉、羟丙基羧甲基淀粉衍射图谱相比, 无明显变化, 这表明改性淀粉经环氧氯丙烷交联剂交联变性后, 晶体结构并未受到破坏, 交联反应主要发生在淀粉颗粒表面的无定形区^[13]。

2.3 扫描电镜法

本实验采用扫描电子显微镜在 1500 倍下对玉米原淀粉及改性后的淀粉进行了颗粒形貌的观察分析, 具体分析图像如图 3 所示。

玉米淀粉颗粒大小不一, 为圆形或多角形, 表面较光滑、规整。但羟丙基淀粉颗粒表面凹凸不平, 界

面轮廓粗糙, 有明显的孔洞, 颗粒破碎多。淀粉颗粒形貌的变化表明羟丙基化是从淀粉颗粒表面结构较弱部分的局部开始向核心发展, 而不是从整个颗粒表面开始层层向里深入, 这种结构薄弱部分很可能是淀粉颗粒的非结晶区。交联羟丙基淀粉表面与羟丙基淀粉形态结构类似, 表明交联并没有引起颗粒形貌显著改变。羟丙基羧甲基淀粉表面粗糙呈凹凸形状又有明显的裂纹, 小部分淀粉颗粒已经破碎。交联羟丙基羧甲基淀粉与羟丙基羧甲基淀粉形态结构类似^[14-15]。

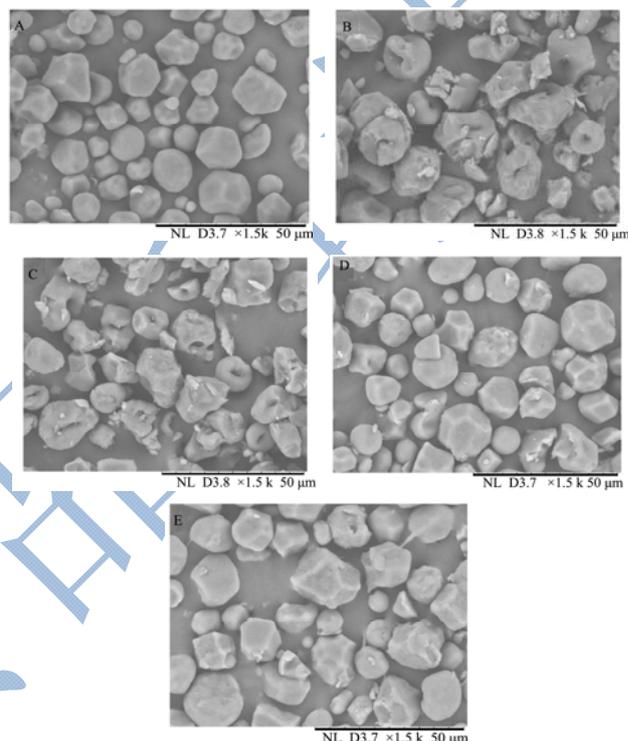


图 3 改性淀粉扫描电镜图片

Fig.3 SEM pictures of modified corn starch

注: A-玉米原淀粉; B-羟丙基淀粉; C-交联羟丙基淀粉; D-羟丙基羧甲基淀粉; E-交联羟丙基羧甲基淀粉。

2.4 透明度的测定

表 1 蜡质玉米复合改性淀粉透光率

Table 1 Transparency of modified corn starch

样品	透光率/%
玉米原淀粉	7.80±0.46
羟丙基淀粉	48.10±1.16
交联羟丙基淀粉	24.74±0.93
羟丙基羧甲基淀粉	73.59±2.27
交联羟丙基羧甲基淀粉	59.12±1.11

淀粉糊透明度与淀粉糊的流变性、包水性、抗稀释性和凝沉性等都有关系, 是一个重要的感官指标。常利用透光率表示淀粉糊透明度高低, 透光率愈大, 淀粉糊的透明度愈大。

由表 1 可以看出, 羟丙基淀粉透明度比玉米原淀粉高, 交联羟丙基淀粉透明度比羟丙基淀粉低, 羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉的透明度比羟丙基淀粉高, 说明羟丙基和羧甲基变性能提高玉米淀粉的透光率, 交联变性会使玉米淀粉透光率降低, 其中羧甲基基团的引入对复合淀粉透明度起主要作用。淀粉糊的透光率直接和淀粉分子在糊液中的存在状态有关, 淀粉分子中引入的交联键使其分子结合紧密, 不容易在水中分散舒展, 因而光不容易透过, 羟丙基的引入增加了淀粉分子的亲水性和膨胀率, 有利于分子的伸展, 而羧甲基化反应以后, 淀粉颗粒被破坏, 大量引入的羧甲基属于阴离子电解质, 可以直接溶于冷水, 使分子带负电而互相排斥, 分子链之间空隙增大, 因而透光率大增。

2.5 冻融稳定性的测定

析水率反映的是淀粉样品冻融稳定性的好坏, 冻

融稳定性好的淀粉析水率就低。玉米淀粉及其改性样品的冻融稳定性测定如表 2 所示。

原淀粉冻融稳定性最差, 只经冻融 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, 氢键结合成束状结构而发生凝沉。改性淀粉都具有比玉米淀粉优秀的冻融稳定性。其中稳定性最好的是羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉, 在反复的冻融过程中析出的水分很少, 表现出了优秀的冻融稳定性。淀粉引入了羟丙基基团, 羟丙基本身具有较强的亲水性, 起到了保护淀粉糊中水分作用。进一步交联改性处理后, 淀粉分子通过共价键联系在一起, 促使淀粉分子形成了三维空间网络结构, 基团的接入也使得淀粉分子间的氢键变弱, 不易将水分排挤出来。羧甲基基团能够与直链淀粉脱水葡萄糖羟基形成分子内氢键, 阻碍了淀粉分子间重排和缔合, 糊液分散体系稳定, 结构不易破坏^[8]。

表 2 冻融稳定性的测定

Table 2 Determination of freeze-thaw stability

样品	吸水率/%				
	冻融 1 周	冻融 2 周	冻融 3 周	冻融 4 周	冻融 5 周
玉米原淀粉	42.07±1.43	54.35±0.59	59.71±0.63	64.99±1.23	68.21±2.31
羟丙基淀粉	0	7.80±0.34	10.37±0.76	15.26±0.61	23.11±1.04
交联羟丙基淀粉	0	4.16±0.11	6.92±0.27	11.40±0.46	17.76±0.78
羟丙基羧甲基淀粉	0	0	0	3.61±0.18	6.58±0.23
交联羟丙基羧甲基淀粉	0	0	0	0	2.42±0.09

2.6 流变性分析

室温下玉米原淀粉及其改性后的淀粉糊液表观粘度随剪切速率变化的曲线如图 4 所示。

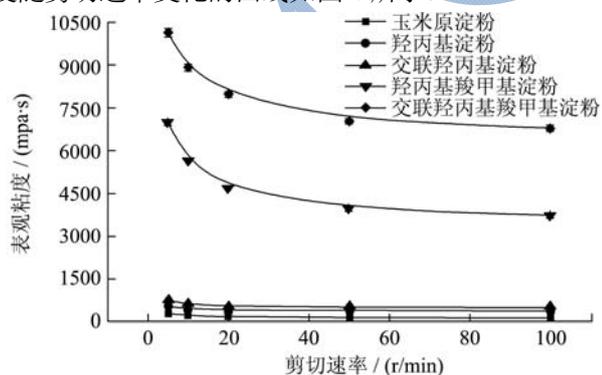


图 4 改性样品的流变曲线

Fig.4 Flow curves of modified corn starch

在浓度一定的条件下, 各淀粉的表观粘度均随着剪切速率的增加而下降, 呈现出剪切稀化现象, 表明各淀粉糊液均属于剪切稀化体系。这主要是因为淀粉在成糊过程中, 由于淀粉颗粒的膨胀、溶解、水合等

作用, 使淀粉分子链呈充分舒展状态, 施加剪切力后, 剧烈的剪切作用使淀粉分子间作用力减弱, 相互缠绕的淀粉分子在剪切作用下定向排列, 聚集程度下降, 从而导致淀粉糊的表观粘度下降。

由图 4 可知, 玉米原淀粉、羟丙基淀粉和交联羟丙基淀粉的粘度很低, 随着剪切速率的增加表观粘度变化不大, 羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉的表观粘度随着剪切速率的增加而下降, 但是下降幅度减弱, 表现出了良好的流变性。当浓度和剪切速率一定时, 交联羟丙基淀粉、羟丙基淀粉与玉米原淀粉的表观粘度相近, 而羟丙基羧甲基淀粉、交联羟丙基羧甲基淀粉的表观粘度则远远大于原淀粉, 且交联羟丙基羧甲基淀粉的表观粘度大于羟丙基羧甲基淀粉。说明羟丙基变性的影响不大, 交联和羧甲基变性均能提高改性淀粉的表观粘度, 其中羧甲基基团的引入起主要作用。原因可能是引入的强亲水极性羧甲基基团于水溶液中形成一个巨大的立体网状结构, 分子链间相互缠结, 黏度上升, 另外, 交联键有助于致密稳固的交联网络结构不易被破坏, 淀粉颗粒

的结构更坚固^[16]。

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丙基化羧甲基化改性后在淀粉的葡萄糖单元上引入了羟丙基和羧甲基基团。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。羟丙基淀粉颗粒表面凹凸不平,界面轮廓粗糙,有明显的孔洞,颗粒破碎多,其反应不仅发生在淀粉颗粒表面,也发生在淀粉颗粒内部。羟丙基和羧甲基变性能提高玉米淀粉的透光率,交联变性会使玉米淀粉透光率降低,其中羧甲基基团的引入对复合淀粉透明度起主要作用。改性淀粉都具有比玉米淀粉优秀的冻融稳定性,稳定性最好的是羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉。当浓度和剪切速率一定时,交联羟丙基淀粉、羟丙基淀粉与玉米原淀粉的表观粘度相近,而羟丙基羧甲基淀粉、交联羟丙基羧甲基淀粉的表观粘度则远远大于原淀粉,说明交联反应和羧甲基反应均能提高淀粉的表观粘度。羟丙基羧甲基淀粉和交联羟丙基羧甲基淀粉的表观粘度下降幅度减弱,表现出了良好的流变性。

参考文献

- [1] 刘松青,杨婉身,张祖民,等.马铃薯羟丙基羧甲基淀粉的理化性能研究[J].食品工业科技,2009,30(11):136-139
LIU Song-qing, YANG Wan-shen, ZHANG Zu-min, et al. Study on the Properties of Potato Hydroxypropyl Carboxymethylation Starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(11): 136-139
- [2] 于海莲.玉米交联淀粉的制备研究[J].安徽农业科学,2011,39(4):2308-2426
YU Hai-lian. Study on Preparation of Cross-linked Corn Starch [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(4): 2308-2426
- [3] 钟振声,钟艳萍,孙昂.马铃薯交联-羧甲基淀粉的结构与性能[J].华南理工大学学报,2011,39(3):22-27
ZHONG Zhen-sheng, ZHONG Yan-ping, SUN Ang. Structure and Properties of Cross-linked Potato Carboxymethyl Starch [J]. Journal of South China University of Technology, 2011, 39(3): 22-27
- [4] Kittipongpatana O S, Chaitep W, Kittipongpatana N. Physicochemical and Pharmaceutical Properties of Cross-linked Carboxymethyl Rice Starch Prepared by a Simultaneous Dual Reaction [J]. Cereal Chemistry, 2010, 87(3): 214-220
- [5] Christian S, Kulicke W M, Christoph H, et al. Synthesis and Characterization of Cross-linked Carboxymethyl Potato Starch Ether Gels [J]. Starch/Stroke, 2004, 56(5): 157-166
- [6] ZHAO J W, Schols H A, CHEN Z H, et al. Substituent Distribution within Cross-linked and Hydroxypropylated Sweet Potato Starch and Potato Starch [J]. Food Chemistry, 2012, 133(4): 1333-1340
- [7] Van Hung P, Morita N. Physicochemical Properties of Hydroxypropylated and Cross-linked Starches from A-type and B-type Wheat Starch Granules [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(2): 239-246
- [8] 郭庆兴,童群义.交联羟丙基羧甲基木薯淀粉性质的研究[J].食品工业科技,2012,23:122-128
GUO Qing-xing, TONG Qun-yi. Study on Properties of Cross-linking Hydroxypropyl Carboxymethyl Starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 23: 122-128
- [9] 赵凯,刘丽艳,刘婧婷.分光光度法测定羟丙基淀粉取代度[J].食品科学,2011,32(22):201-203
ZHAO Kai, LIU Li-yan, LIU Jing-ting. Spectrophotometric Determination of Degree of Substitution of Hydroxypropyl Starch [J]. Food Science, 2011, 32(22): 201-203
- [10] 黄静,潘丽军,郑志等.一种快速准确测定羧甲基淀粉取代度的方法[J].食品工业科技,2003,24(3):82-83
HUANG Jing, PAN Li-jun, ZHENG Zhi, et al. A Fast and Accurate Method of Determinating Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2003, 24(3): 82-83
- [11] 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
- [12] 刘松青,杨婉身,张祖民,等.马铃薯羟丙基羧甲基淀粉颗粒及分子结构变化[J].中国粮油学报,2010,25(1):43-46
LIU Song-qing, YANG Wan-shen, ZHANG Zu-min, et al. Granule and Molecular Structure Changes in Potato Hydroxypropyl Carboxymethyl Starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2010, 25(1): 43-46
- [13] Kittipongpatana O S, Kittipongpatana N. Preparation and Physicochemical Properties of Modified Jackfruit Starches [J]. Lwt-Food Science and Technology, 2011, 44(8): 1766-1773
- [14] LIU Pei-ling, ZHANG Ben-shan, SHEN Qun, et al. Preparation and Structure Analysis of Noncrystalline Granular Starch [J]. International Journal of Food

- Engineering, 2010, 6: 16
- [15] ZHANG Ben-shan, Dhital Sushi, Haque Enamul, et al. Preparation and Characterization of Gelatinized Granular Starches from Aqueous Ethanol Treatments [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 4: 1587-1594
- [16] 黄少蕾.高取代度羟丙基淀粉的合成与性质研究[D].南宁: 广西大学,2003
- HUANG Shao-lei. Study on the Synthesis and Properties of Hydroxypropyl Tapioca Starch with High Molar Substitution [D]. Nanning: Guangxi University, 2003

现代食品科技