

# 浓碱湿法变性淀粉的制备工艺

陈燕芳, 张本山

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 以玉米淀粉为原料, 三偏磷酸钠、次氯酸钠、醋酸酐、环氧丙烷、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为改性剂, 采用质量分数 3%、6% 和 10% 的氢氧化钠溶液在水相中制得变性淀粉, 并研究了其理化性质。根据反应过程碱液消耗量和反应后淀粉乳总容积, 计算出反应罐利用效率和用水量变化, 研究显示, 采用 10% 浓碱制备湿法变性淀粉可以提高反应罐的利用效率和生产能力 5%~22%, 减少工业废水排放量 8%~34%, 其中采用浓碱对于制备高效节水醋酸酯淀粉和阳离子淀粉效果尤为显著。该工艺突破了目前普遍采用低浓度碱液 (质量分数 2%~4%) 制备湿法变性淀粉的瓶颈, 为食品及工业上浓碱湿法变性淀粉的生产提供了理论基础。

**关键词:** 变性淀粉; 浓碱; 节水

文章编号: 1673-9078(2020)02-194-200

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.2.028

## Preparation Modified Starch by Using Concentrated Alkali

CHEN Yan-fang, ZHANG Ben-shan

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Using corn starch as the raw material, sodium trimetaphosphate, sodium hypochlorite, acetic anhydride, propylene oxide, 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride as the modifiers, the modified starch was prepared in the aqueous phase with the mass fractions of the 3%, 6% and 10% sodium hydroxide solutions. The physicochemical properties of the modified starch were studied as well. According to the consumption of sodium hydroxide solution in the reaction process and the total volume of starch milk after the reaction, the utilization efficiency of the reaction tank and the change of water consumption were calculated. The results showed that the preparation of wet modified starch with 10% concentrated alkali can improve the utilization efficiency and production capacity of the reaction tank by 5%~22%, reduce industrial wastewater discharge by 8%~34%, and the use of concentrated alkali was particularly effective in preparing high-efficiency water-saving acetate starch and cationic starch. The process breaks through the bottleneck of preparing low-concentration alkali (mass fraction of 2%~4%) to prepare wet modified starch, which provides a theoretical basis for the production of wet modified starch with concentrated alkali in food and industry.

**Key words:** modified starch; highly concentrated alkali; water saving

天然淀粉是由植物光合作用合成的多糖类化合物, 是高等植物中常见的组分, 在自然界中广泛存在, 具有环境友好, 价格低廉的优点, 但溶解性差、易老化, 极大地限制了淀粉在食品及工业上的应用<sup>[1,2]</sup>。通过对淀粉进行物理、化学、生物及复合改性, 能够显著改善其理化性质, 扩大淀粉的应用范围, 从而适应工业发展的需求<sup>[3]</sup>。而湿法 (水相法) 化学改性, 一般是将淀粉分散于水中, 搅拌条件下调制成一定浓度的均匀淀粉乳, 并在碱性条件下与改性剂反应一段时间, 得到变性淀粉产品<sup>[4]</sup>。目前湿法变性淀粉生产工

收稿日期: 2019-04-26

基金项目: 广州市对外科技合作项目 (201508030020)

作者简介: 陈燕芳 (1994-), 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

艺只采用质量分数 2%~4% 的氢氧化钠溶液进行淀粉的活化与中和, 主要是因为碱液浓度过高时, 淀粉颗粒易膨胀糊化, 不利于后续的过滤、清洗操作。虽然稀碱有利于防止淀粉糊化, 但却大大降低了生产效率, 导致污水排放量急剧增加。采用低浓度碱液湿法变性淀粉制备工艺, 已经不适应目前国家对清洁生产、节能降耗的要求。因此采用浓碱进行淀粉的活化与中和, 同时又要防止淀粉颗粒的局部碱糊化, 一直是变性淀粉工业没有突破和实现的技术瓶颈。

本实验以玉米淀粉为原料, 三偏磷酸钠、次氯酸钠、醋酸酐、环氧丙烷、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为改性剂, 采用不同浓度的氢氧化钠溶液对淀粉进行预活化处理, 并通过高速均质实现碱液快速分散, 分别制备了交联淀粉、氧化淀粉、醋酸酯淀粉、羟丙基淀粉和阳离子淀粉, 比较了三种碱液浓度对制备过程中碱液消耗量、反应后淀粉乳总容积及用水量的影

响,并对变性淀粉的理化性质进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料及设备

玉米淀粉(水分含量 14%,食品级),吉林中粮生化能源有限公司;三偏磷酸钠(分析纯),广州商奇贸易有限公司;次氯酸钠溶液(活性氯有效成分 5%,分析纯),广州化学试剂厂;醋酸酐(分析纯),广州化学试剂厂;1,2-环氧丙烷(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液(质量分数 65%,分析纯),上海麦克林生物有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;盐酸,广东光华化学厂;硫酸,广东光华化学厂;无水碳酸钠,广州化学试剂厂;亚硫酸氢钠,上海润捷化学试剂公司;硝酸银,上海沪试集团有限公司;盐酸羟胺,广州化学试剂厂;酚酞,广州化学试剂厂;硫酸钠,上海润捷化学试剂公司;氯化钠,上海润捷化学试剂公司。

JJ2000B 电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;YZF-6050 真空干燥箱,上海姚氏仪器设备厂;SCG-8 恒温水浴锅,宁波新芝生物科技股份有限公司;TG16-WS 高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;X 射线多晶衍射仪,日本 Rigaku SmartLab SE;液相色谱质谱联用仪,德国 Bruker 公司;高分辨场发射扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;FJ200 高速分散均质机,上海索映仪器设备有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 三偏磷酸钠交联淀粉的制备

称取 100 g 玉米淀粉分散在水中,调制成质量分数 40% 的均匀淀粉乳,加入适量碳酸钠,在高速均质搅拌条件下(转速 10000 r/min,下同),缓慢加入质量分数 3% 的 NaOH 溶液使体系 pH 11,称取占淀粉干基 1.5% 的三偏磷酸钠加入反应釜中,在 45 °C 恒温水浴中反应 2 h,反应结束后用稀盐酸调节至中性,抽滤、水洗、干燥、粉碎、筛分,得到 3% NaOH 溶液条件下的三偏磷酸钠交联淀粉。

在相同条件下,分别使用质量分数 6% 和 10% NaOH 溶液调节反应体系 pH,重复上述操作,制得相应的三偏磷酸钠交联淀粉。

#### 1.2.2 次氯酸钠氧化淀粉的制备

称取 100 g 玉米淀粉分散在水中,搅拌成质量分数 40% 的均匀淀粉乳,在高速均质搅拌条件下,缓慢加入质量分数 3% NaOH 溶液使体系 pH 8.5~9,缓慢

加入 51.6 g 次氯酸钠溶液,在 35 °C 恒温水浴中反应 2 h,反应过程中及时补充碱液以维持反应体系 pH。反应结束后向体系中加入少量酸性亚硫酸氢钠中止反应,用稀盐酸中和至中性,抽滤、水洗烘干、粉碎、筛分,制得 3% NaOH 溶液条件下的次氯酸钠氧化淀粉。

在相同条件下,分别使用质量分数 6% 和 10% NaOH 溶液调节反应体系 pH,重复上述操作,制得相应的次氯酸钠氧化淀粉。

#### 1.2.3 醋酸酯淀粉的制备

称取 100 g 玉米淀粉分散在水中,搅拌成质量分数 40% 的均匀淀粉乳,在高速均质搅拌条件下,缓慢加入质量分数 3% NaOH 溶液调节体系 pH 8,逐滴加入 6 g 醋酸酐,同时保持反应体系 pH 稳定,28 °C 恒温水浴反应 1.5 h,反应结束后用稀盐酸调节至中性,经抽滤、水洗、干燥、粉碎、过筛,得到 3% NaOH 溶液条件下的醋酸酯淀粉。

在相同条件下,分别使用质量分数 6% 和 10% NaOH 溶液调节反应体系 pH,重复上述操作,制得相应的醋酸酯淀粉。

#### 1.2.4 羟丙基淀粉的制备

称取一定量硫酸钠溶解在水中,向其中加入 100 g 玉米淀粉,搅拌均匀调制成质量分数 35% 的均匀淀粉乳,在高速均质搅拌条件下,缓慢加入适量 3% NaOH 溶液,量取 20 mL 环氧丙烷,依次加入反应釜中,在 40 °C 恒温水浴中反应 12 h,反应结束后用稀盐酸调节至中性,经抽滤、水洗、干燥、粉碎、过筛,得到 3% NaOH 溶液条件下的羟丙基淀粉。

在相同条件下,保持氢氧化钠固体的质量不变,分别配制成质量分数 6% 和 10% NaOH 溶液调节反应体系 pH,重复上述操作,制得相应的羟丙基淀粉。

#### 1.2.5 季胺型阳离子淀粉的制备

称取 100 g 玉米淀粉分散在水中,调制成质量分数 40% 的均匀淀粉乳,称取适量氯化钠加入三口烧瓶中,在高速均质搅拌条件下,缓慢加入 3% NaOH 溶液调节体系 pH 11~11.2,加入 6 g 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液,在 48 °C 恒温水浴中反应 12 h,反应过程中及时补充碱液以维持体系 pH。反应结束后用稀盐酸调节至中性,经抽滤、水洗、干燥、粉碎、筛分,制得 3% NaOH 溶液条件下的季胺型阳离子淀粉。

在相同条件下,分别使用质量分数 6% 和 10% NaOH 溶液调节反应体系 pH,重复上述操作,制得相应的阳离子淀粉。

### 1.3 取代度测定

### 1.3.1 三偏磷酸钠交联淀粉沉降积的测定

交联度是表征交联程度的指标,通常表示相邻两个交联点之间链的平均分子量。两个当交联程度太低时难以直接测定交联度,转化为测定沉降积,其中交联度与沉降积呈负相关,即交联度越大,沉降积越小<sup>[5]</sup>。本实验制得的交联淀粉的交联度以沉降积表示<sup>[6]</sup>。

测定方法如下:准确称量 0.5 g 绝干交联淀粉置于烧杯中,用移液管移取 25 mL 蒸馏水加入烧杯中,混合均匀制成 2% 浓度的淀粉液,在 85 °C 水浴中稍加搅拌并保温,准确计时 2 min 后,冷却至室温,分别取 10 mL 糊液于 2 支离心管中,置于离心机内并设置离心速率 4000 r/min,离心 2 min,停转后取出离心管将上层清液倒入另一只相同体积的空离心管中,读取上清液体积,按式(1)计算得三偏磷酸钠交联淀粉沉降积。

$$\text{沉降积}=10-V \quad (1)$$

式中:V 为上清液体积, mL。

### 1.3.2 次氯酸钠氧化淀粉取代度的测定

#### 1.3.2.1 次氯酸钠氧化淀粉羧基含量测定

根据罗发兴等人的方法测定羧基含量<sup>[7]</sup>。精确称取 5.0 g 氧化淀粉样品,转移至 200 mL 烧杯中,加入 25 mL 0.1 mol/L 盐酸,充分搅拌 30 min 后用玻璃砂芯漏斗过滤,用蒸馏水洗涤至不含氯离子。将洗好得样品转移至烧杯中,加入 300 mL 蒸馏水,沸水浴中加热搅拌 30 min 至完全糊化,加入三滴酚酞指示剂,趁热用 0.1000 mol/L 的标准氢氧化钠溶液滴定至微红色,记录消耗氢氧化钠溶液的体积,每个样品平行操作两次。称取原玉米淀粉重复上述操作进行空白实验。羧基含量计算公式如下:

$$\text{羧基含量}(\%) = \left( \frac{V_1}{m_1} - \frac{V_0}{m_0} \right) \times c \times 0.045 \times 100\% \quad (2)$$

式中: $V_1$  为滴定氧化淀粉样品时消耗标准氢氧化钠溶液体积, mL;  $m_1$  为氧化淀粉样品的质量, g;  $V_0$  为空白滴定消耗氢氧化钠溶液体积, mL;  $m_0$  为原玉米淀粉的质量, g;  $c$  为标准氢氧化钠溶液浓度, mol/L; 0.045 为羧基分子质量除以 1000。

#### 1.3.2.2 次氯酸钠氧化淀粉羰基含量测定

根据罗发兴等人的方法测定羰基含量<sup>[7]</sup>。精确称取 5.0 g 淀粉样品于 250 mL 烧杯中,向其中加入 100 mL 蒸馏水,在沸水浴中加热 30 min 至完全糊化,冷却至 40 °C,用 0.1 mol/L 盐酸调节至 pH 3.2,将糊液转移至 250 mL 碘量瓶中,加入 60 mL 新配制的羟胺试剂,在 40 °C 恒温水浴 4 h,用 0.1000 mol/L 的标准盐酸溶液快速滴定至 pH 3.2,记录消耗盐酸的体积,每个样品平行操作两次。称取原玉米淀粉重复上述操作进行空白滴定。羰基含量计算公式为:

$$\text{羰基含量}(\%) = \left( \frac{V_1}{m_1} - \frac{V_0}{m_0} \right) \times c \times 0.028 \times 100\% \quad (3)$$

式中: $V_1$  为滴定氧化淀粉样品时消耗标准盐酸体积, mL;  $m_1$  为氧化淀粉样品的质量, g;  $V_0$  为空白滴定消耗标准盐酸体积, mL;  $m_0$  为原玉米淀粉的质量, g;  $c$  为标准盐酸浓度, mol/L; 0.028 为羰基分子质量除以 1000。

### 1.3.3 醋酸酯淀粉取代度的测定

准确称取 5.0 g 绝干醋酸酯淀粉样品于 250 mL 碘量瓶中,加入 50 mL 蒸馏水混合均匀,滴加 3 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定至微红色不褪色,在磁力搅拌器上搅拌皂化 30 min。用蒸馏水冲洗碘量瓶塞子及瓶壁,再加入 25 mL 0.5000 mol/L 的标准盐酸溶液滴定至无色,记录消耗盐酸的体积,每个样品平行操作两次。称取原玉米淀粉重复上述操作进行空白实验。乙酰含量及取代度计算公式<sup>[8]</sup>分别为:

$$\text{乙酰含量}(\%) = \left( \frac{V_1}{m_1} - \frac{V_0}{m_0} \right) \times c \times 0.043 \times 100\% \quad (4)$$

式中: $V_1$  为滴定醋酸酯淀粉样品时消耗标准盐酸体积, mL;  $m_1$  为醋酸酯淀粉样品的质量, g;  $V_0$  为空白滴定消耗标准盐酸体积, mL;  $m_0$  为原玉米淀粉的质量, g;  $c$  为标准盐酸浓度, mol/L; 0.043 为 1 mL 盐酸标准溶液相当于乙酰质量, g。

$$\text{取代度} = \frac{162 \times \text{乙酰含量}}{4300 - 42 \times \text{乙酰含量}} \quad (5)$$

### 1.3.4 羟丙基淀粉取代度的测定

采用分光光度法测定羟丙基取代度<sup>[9]</sup>。准确称取 0.05~0.10 g 羟丙基淀粉于 100 mL 容量瓶中,加入 25 mL 0.5 mol/L 的硫酸溶液,在沸水浴中加热至淀粉样品完全溶解,冷却至室温后用蒸馏水定容至刻度线。吸取 1 mL 上述样品稀释液于带有玻璃塞的 25 mL 刻度试管中,将试管浸入水中,缓慢滴加 8 mL 浓硫酸,混合均匀后在 100 °C 水浴中准确加热 3 min,立即转入冰水浴中快速冷却,沿试管壁小心加入 3% 的茚三酮溶液 0.6 mL,立即摇匀,在 25 °C 水浴中恒温放置 100 min。用浓硫酸稀释至 25 mL,倒转试管以混合均匀,立即移入 1 cm 比色皿中,准确静置 5 min,以试剂空白为参比,在 595 nm 处测定吸光度值,在标准曲线上查出丙二醇含量。

准确称取 0.05~0.10 g 原玉米淀粉按照上述步骤处理,以试剂空白为参比,在 595 nm 处测定吸光度值,在标准曲线上查出丙二醇含量。

$$\text{羟丙基含量} = \frac{c \times 0.7763}{m \times 100} \quad (6)$$

式中: $c$  为试样中丙二醇含量;  $m$  为取样量, 0.7763 为转换系数。

羟丙基淀粉的摩尔取代度计算公式为:

$$\text{摩尔取代度} = \frac{2.84 \times \text{羟丙基含量}}{100 - \text{羟丙基含量}} \quad (7)$$

### 1.3.5 季铵型阳离子淀粉取代度的测定

阳离子淀粉取代度的测定转化为含氮量的测定。

阳离子淀粉取代度按下式计算：

$$\text{取代度} = \frac{11.57(W_N - W_{N_0})}{100 - 13.44(W_N - W_{N_0})} \quad (8)$$

式中： $W_N$ 为季铵型阳离子淀粉含氮量，%； $W_{N_0}$ 为原玉米淀粉含氮量，%。

## 1.4 XRD 分析测试方法

选择 Ni 片滤波，Cu-K $\alpha$  射线，波长为 0.1541 nm，工作电压为 40 kV，工作电流为 40 mA，扫描范围为 2 $\theta$  为 5°~60°，扫描速度为 10°/min，步长为 0.03°，狭缝 DS 为 0.5°，RS 为 8 mm，积分时间为 0.1 min 的测试条件，对 10% 碱液浓度制备的改性淀粉样品及原淀粉进行 X-射线衍射分析<sup>[10]</sup>。

## 1.5 扫描电镜分析

将样品在 105 °C 烘箱中干燥两小时以除去淀粉中水分，冷却至室温下，均匀涂布到粘有导电胶的样品台上，真空条件下镀金，放入样品槽，在合适的放大倍数下拍摄样品照片<sup>[11]</sup>。

## 1.6 数据分析

采用 Origin 8.6 对实验数据进行处理，所有实验均平行测定三次，结果用平均值±标准偏差显示。

## 1.7 结晶度计算

采用 MDI Jade 6.0 计算淀粉的结晶度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱液浓度对三偏磷酸钠交联淀粉用水量及交联度的影响

淀粉葡萄糖单元上含有三个羟基，其中 C2 和 C3 位为仲醇羟基，C6 为伯醇羟基，所以淀粉分子具有醇羟基基团性质。当淀粉醇羟基与多官能团的试剂反应时，通过酯化、醚化生成新的化学键，并将多个淀粉分子连接起来，形成多维空间网络结构，即为交联反应<sup>[12]</sup>。当淀粉的醇羟基与一个磷酸基团酯化时，得到产物淀粉磷酸单酯；与两个磷酸基团酯化时得到磷酸

二淀粉酯。在碱性条件下利用三偏磷酸钠与淀粉反应是制备交联淀粉的最常用方法之一。在相同条件下，通过使用不同质量分数的碱液来控制三偏磷酸钠与淀粉反应体系 pH 11 恒定。由表 1 可知，提高碱液浓度至 10% 时，碱液消耗量由 14.88 g 降低到 3.94 g；反应后淀粉乳总容积下降，由 195 mL 降低到 185 mL。当碱液浓度由 3% 提高至 10%，反应罐利用效率提高 5.1%，用水量下降 8.4%。在相同 pH 条件下，采用不同质量分数的碱液对淀粉进行活化，淀粉钠的活性应该是相当的，此外，三偏磷酸钠与淀粉的交联反应过程中 pH 变化较小，反应过程需要补加的碱液相对较少，因此不同碱液浓度制备得到的交联淀粉沉降积差异并不十分显著。

表 1 碱液浓度对交联淀粉用水量及交联度的影响

Table 1 Effect of alkali concentration on water consumption and the degree of crosslinking

碱液浓度/%	碱液消耗量/g	反应后淀粉乳总容积/mL	用水量/g	沉降积/(mL/mL)
3	14.88	195.00	129.43	1.60±0.18
6	7.24	190.00	121.81	1.60±0.34
10	3.94	185.00	118.55	1.70±0.12

### 2.2 碱液浓度对次氯酸钠氧化淀粉用水量、羧基含量及羰基含量的影响

在特定的温度及 pH 条件下，淀粉与次氯酸钠反应是工业上制备氧化淀粉的常用方法。淀粉分子中 C2、C3、和 C6 上羟基均可参与反应，其中 C2 上羟基更为活泼，可优先被氧化。淀粉葡萄糖单元上的羟基首先被氧化成羰基，随后羰基再转化成羧基，反应过程中同时伴随着淀粉分子降解，糖苷键断裂<sup>[13,14]</sup>。pH 通过影响次氯酸钠的解离状态进而影响氧化产物中羰基和羧基含量。酸性介质中，次氯酸钠很快转变成氯，反应进程慢；强碱性介质中，次氯酸钠主要以次氯酸根形式存在，负电荷之间相互排斥，也将降低氧化速率；在弱碱性条件下，淀粉分子主要以中性形式存在，反应速度较快。蓝平等<sup>[15]</sup>以木薯淀粉为原料与次氯酸钠反应，研究发现，随 pH 升高，羧基含量增加，当 pH 值达到 9 时羧基含量达到最大，继续增大 pH，羧基含量有所下降。经次氯酸钠氧化后的淀粉白度升高，随着反应程度的升高，羧基、羰基含量增加，粘度较原淀粉有所降低。

表2 碱液浓度对次氯酸钠氧化淀粉用水量、羧基含量及羰基含量的影响

Table 2 Effect of alkali concentration on water consumption, carboxyl content and carbonyl content of oxidized starch

碱液浓度/%	碱液消耗量/g	反应后淀粉乳总容积/mL	用水量/g	羧基含量/%	羰基含量/%	羧基/羰基
3	20.44	246.00	134.83	0.57±0.01	0.34±0.00	0.60
6	10.44	238.00	124.83	0.53±0.00	0.39±0.01	0.74
9	6.30	232.00	120.67	0.48±0.01	0.37±0.01	0.77

表3 碱液浓度对醋酸酯淀粉用水量及取代度的影响

Table 3 Effect of alkali concentration on water consumption and degree of substitution of acetate starch

碱液浓度/%	碱液消耗量/g	反应后淀粉乳总容积/mL	用水量/g	乙酰基含量/%	取代度
3	110.13	290.00	221.83	1.89±0.01	0.07
6	55.16	240.00	166.85	1.66±0.00	0.06
10	35.22	225.00	146.70	1.63±0.01	0.06

表4 碱液浓度对羟丙基淀粉用水量及摩尔取代度的影响

Table 4 Effect of alkali concentration on water consumption and molar substitution of hydroxypropyl starch

碱液浓度/%	碱液消耗量/g	反应后淀粉乳总容积/mL	用水量/g	羟丙基含量/%	摩尔取代度
3	32.00	262.00	176.04	2.79±0.00	0.08
6	15.80	248.00	159.85	2.64±0.02	0.08
10	9.70	240.00	153.73	2.70±0.01	0.08

表5 碱液浓度对季胺型阳离子淀粉用水量及取代度的影响

Table 5 Effect of alkali concentration on water consumption and degree of substitution of quaternary amine cationic starch

碱液浓度/%	碱液消耗量/g	反应后淀粉乳总容积/mL	用水量/g	含氮量/%	取代度
3	77.74	270.00	190.41	0.12±0.01	0.01
6	38.98	232.00	151.64	0.15±0.00	0.02
10	23.30	217.00	135.97	0.14±0.00	0.02

由表2知,碱液浓度升高时配制碱液所消耗的蒸馏水相应减少。碱液浓度由3%提高至10%,反应后淀粉乳总容积下降5.7%,用水量减少10.5%。测定实验制得的氧化淀粉羧基含量及羰基含量发现,随碱液浓度升高,羰基含量有所上升,羧基含量有所下降,可能是碱液浓度影响羰基向羧基转化过程。

### 2.3 碱液浓度对醋酸酯淀粉用水量及取代度的影响

淀粉分子经氢氧化钠活化后,形成淀粉氧负离子,再在低温下与醋酸酐发生酯化反应。刘文娟<sup>[16]</sup>等以木薯淀粉为原料,醋酸酐为酯化剂,研究了木薯醋酸酯淀粉的最佳制备工艺,研究发现最适反应pH值为8.5,当pH继续增大时,醋酸酐和产物醋酸酯淀粉发生部分水解<sup>[17]</sup>造成损失,导致醋酸酯淀粉乙酰基含量将下降,因此本实验制备醋酸酯淀粉时将pH控制在8~8.5。向反应罐中缓慢滴加醋酸酐,造成体系pH迅速减小,所以反应过程中需补充大量碱液以维持反应体系pH恒定。由表3知,碱液浓度由3%增加至10%时,反应后淀粉乳总容积下降22.4%,用水量下降高达

33.9%。因此,提高碱液浓度,很大程度地降低了湿法(水相法)制备醋酸酯淀粉用水量及排污量,降低了污水处理成本,并且显著提高了反应罐的利用效率。

### 2.4 碱液浓度对羟丙基淀粉用水量及摩尔取代度的影响

氢氧化钠与淀粉葡萄糖单元上的羟基结合成活化淀粉分子,同时碱性条件有利于环氧丙烷开环和淀粉分子溶胀,促进醚化反应的进行,反应过程中,活性中心与环氧丙烷发生 $SN_2$ 亲核取代反应<sup>[18]</sup>。水相法制备过程伴随着副反应发生,只能制备低摩尔取代度水平的羟丙基淀粉。由表4知,碱液浓度由3%增加至10%时,碱液浓度提高至10%时,反应后淀粉乳总容积下降8.4%,用水量下降12.7%,节水效果明显。

### 2.5 碱液浓度对季胺型阳离子淀粉用水量及取代度的影响

使用季胺盐醚化剂与淀粉在水相中反应,同时添加膨胀抑制剂抑制淀粉糊化,反应比较均匀,但反应

时间很长,反应效率低,只能得到取代度低的季胺型阳离子淀粉<sup>[19]</sup>。由表 5 可知,碱液浓度由 3% 增加至 10% 时,反应后淀粉乳总容积下降 19.6%,用水量下降 28.6%。因此,提高碱液浓度对于湿法制备高效节水阳离子淀粉效果显著。

## 2.6 质量分数 10% 碱液浓度制备的变性淀粉

### XRD 分析

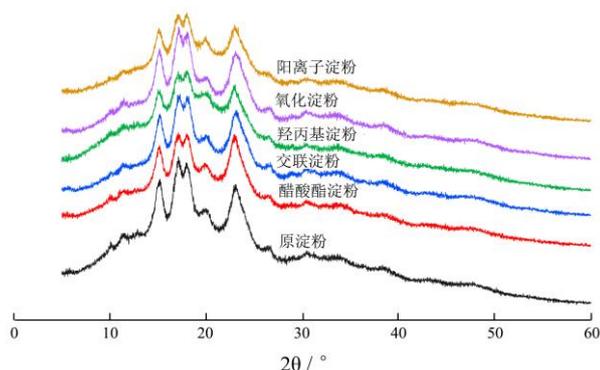


图 1 质量分数 10% 碱液制备的改性淀粉和原淀粉的 X-衍射图谱

Fig.1 X-diffraction pattern of modified starch prepared with 10% sodium hydroxide solution and original starch

通过 X-射线衍射对 10% 碱液制备的五种变性淀粉和原玉米淀粉的晶体结构进行分析,结果如图 1 所示。

原玉米淀粉在 15°、17°、18° 和 23° 附近出现了明显的衍射峰,属于典型的 A 型结构。而五种变性淀粉的 X-衍射图结果显示,在 15°、17°、18° 和 23° 附近仍有较强的吸收峰,表明使用 10% 碱液调节反应体系 pH 并不会对玉米淀粉本身的结晶结构造成显著破坏。由表 6 知,与原玉米淀粉相比,交联淀粉和氧化淀粉衍射峰尖锐,结晶度保持较高,醋酸酯淀粉、羟丙基淀粉和阳离子淀粉结晶度下降显著。

表 6 原淀粉及质量分数 10% 碱液制备的改性淀粉相对结晶度

Table 6 Relative crystallinity of original starch and modified starch prepared with 10% sodium hydroxide solution and original starch

样品	相对结晶度%
原淀粉	29.19±0.24
醋酸酯淀粉	15.82±0.00
交联淀粉	25.60±0.00
羟丙基淀粉	14.41±0.27
氧化淀粉	24.48±0.00
阳离子淀粉	22.36±0.20

## 2.7 变性淀粉和原淀粉的 SEM 分析

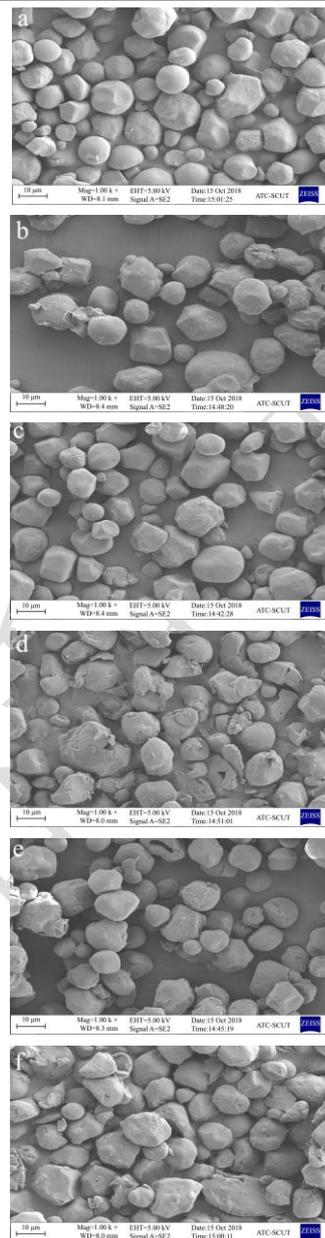


图 2 10% 碱液制备的改性淀粉和原淀粉的 SEM 照片

Fig.2 SEM pictures of modified starch prepared with 10% sodium hydroxide solution and original starch

注:(a) 原玉米淀粉;(b) 醋酸酯淀粉;(c) 交联淀粉;(d) 羟丙基淀粉;(e) 氧化淀粉;(f) 阳离子淀粉。

通过 SEM 对 10% 碱液制备的五种变性淀粉和原玉米淀粉的微观结构进行表征,结果如图 2 所示。原玉米淀粉(图 2a)颗粒呈圆形、椭圆形和多角型,表面平整无腐蚀,有清晰轮廓。与原玉米淀粉比较发现,五种变性淀粉(图 2b~f)颗粒形状基本保留,但表面变得粗糙,出现明显腐蚀痕迹,尤其醋酸酯淀粉、羟丙基淀粉和阳离子淀粉颗粒粘结严重,这与上述 X-射线衍射中醋酸酯淀粉、羟丙基淀粉和阳离子淀粉相对结晶度下降明显结果保持一致。

### 3 结论

使用质量分数 10% 的碱液, 通过高速均质的加碱工艺方法, 解决了浓碱湿法工艺导致淀粉颗粒局部溶胀和糊化的关键技术难题问题, 实现了直接采用浓碱制备高效节水湿法变性淀粉的新工艺方法。该工艺方法不仅可以提高反应罐的利用效率和生产能力 5%~22%, 并减少工业废水排放量 8%~34%, 降低变性淀粉制备过程中化学品的用量和降低生产成本, 该方法可广泛应用于湿法(水相法)食品及工业各种变性淀粉的生产过程中。

### 参考文献

- [1] 王岩. 变性淀粉在食品工业中的应用及展望[J]. 价值工程, 2013, 32(25): 259-260  
WANG Yan. Application and prospect of modified starch in food industry [J]. Value Engineering, 2013, 32(25): 259-260
- [2] 段徐宾, 闫文飞, 李幸, 等. 淀粉的改性及其在皮革中的应用研究进展[J]. 中国皮革, 2017, 46(1): 27-32  
DUAN Xu-bin, YAN Wen-fei, LI Xing, et al. Research progress of starch modification and its application in leather [J]. China Leather, 2017, 46(1): 27-32
- [3] 刘彩芬. 变性淀粉在造纸、食品工业中的应用研究现状[J]. 黑龙江造纸, 2015, 43(1): 24-27  
LIU Cai-fen. Research status of application of modified starch in papermaking and food industry [J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2015, 43(1): 24-27
- [4] 王显蕾. 改性玉米淀粉的制备及其在废水处理中的应用[D]. 咸宁: 西北农林科技大学, 2009  
WANG Xian-lei. Preparation of modified corn starch and its application in wastewater treatment [D]. Xianning: Northwest A&F University, 2009
- [5] 张毅, 刘迪, 张昊. 交联淀粉处理对兔毛纤维性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(5): 21-26  
ZHANG Yi, LIU Di, ZHANG Hao. Effects of cross-linked starch treatment on the performance of rabbit hair fiber [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(5): 21-26
- [6] 梁逸超, 郭陈峰, 张本山. 对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的制备及性质研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(12): 120-128  
LIANG Yi-chao, GUO Chen-feng, ZHANG Ben-shan. Preparation and properties of crosslinked esterified starch of terephthaloyl chloride [J]. Modern Food Science & Technology, 2017, 33(12): 120-128
- [7] 罗发兴, 扶雄, 黄强, 等. 次氯酸钠轻度氧化淀粉的性质及交联机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 8: 79-83  
LUO Fa-xing, FU Xiong, HUANG Qiang, et al. The properties and cross-linking mechanism of sodium hypochlorite with slightly oxidized starch [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 8: 79-83
- [8] 李芬芬. 乙酰化及交联改性麦芽糊精的制备及性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012  
LI Fen-fen. Preparation and properties of acetylated and crosslinked modified maltodextrins [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [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. Determination of hydroxypropyl starch degree by spectrophotometry [J]. Food Science, 2011, 32(22): 201-203
- [10] 邓丹丹. 交联羟丙基羧甲基变性淀粉的制备及其在壁纸胶粘剂的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2014  
DENG dan-dan. Preparation of cross-linked hydroxypropyl carboxymethyl modified starch and its application in wallpaper adhesive [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014
- [11] 张本山, 郭陈锋, 汪建平, 等. 高取代度淀粉苯甲酸酯的水相法制备及其性质[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2018, 46(6): 103-108  
ZHANG Ben-shan, GUO Chen-feng, WANG Jian-ping, et al. Preparation and properties of high substituted starch benzoate [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 46(6): 103-108
- [12] 季佳佳. 三偏磷酸钠交联玉米淀粉的理化性质研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010  
JI Jia-jia. Physicochemical properties of cross-linked corn starch with sodium trimetaphosphate [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2010
- [13] 周凤超, 孔保华, 刘骞, 等. 次氯酸钠氧化马铃薯粉和淀粉的机理及应用探究[J]. 食品工业, 2016, 37(2): 244-247  
ZHOU Feng-chao, KONG Bao-hua, LIU Qian, et al. Mechanism and application of sodium hypochlorite to oxidize potato starch and starch [J]. Food Industry, 2016, 37(2): 244-247
- [14] Wang Y J, Wang L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 207-217

(下转第 223 页)