

不同直链淀粉含量对羟丙基氧化玉米淀粉性质的影响

李航¹, 高群玉¹, 吴磊²

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 河南恒瑞淀粉科技股份有限公司, 河南漯河 462300)

摘要: 本文采用蜡质玉米、普通玉米和高直链玉米淀粉为原料, 改变有效氯添加量, 制备羟丙基氧化淀粉, 通过 XRD、DSC、Brabender 粘度仪等测定手段, 研究不同直链淀粉含量对羟丙基氧化淀粉理化性质的影响。实验表明, 直链淀粉含量对羟丙基化和氧化程度影响显著, 其中直链淀粉含量高有利于羟丙基化, 而不利氧化; X-射线衍射分析发现, 改性淀粉没有改变晶型, 随氧化程度增加, 淀粉分子结晶度下降, 直链淀粉含量越高, 下降趋势越缓; DSC 测试和 Brabender 粘度分析表明, 直链淀粉含量直接影响到羟丙基氧化淀粉糊化特性, 糊化温度: 高直链>普通>蜡质, 糊粘度: 蜡质>普通>高直链, 糊化焓: 蜡质>普通>高直链; 通过观察淀粉的偏光特性和颗粒表面形态, 发现直链淀粉含量越高, 羟丙基氧化淀粉的偏光十字越弱, 颗粒越不易破碎。

关键词: 羟丙基氧化淀粉; 高直链玉米淀粉; 粘度; 糊化特性; 结晶结构

文章编号: 1673-9078(2016)6-85-92

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.014

Effect of Amylose Content on the Physicochemical Properties of Hydroxypropyl-Oxidized Corn Starches

LI Hang¹, GAO Qun-yu¹, WU Lei²

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

(2. HeNan HengRui Starch Technology Co., Ltd, LuoHe 462300, China)

Abstract: Waxy corn (WC), common corn (CC), and high-amylose cornstarches (AMC) were used as the raw materials in this study, and different amounts of chlorine were used to prepare hydroxypropyl-oxidized starches. The effect of amylose content on the physicochemical properties of hydroxypropyl-oxidized starches was investigated by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and Brabender viscosity analysis. The results indicated that high amylose content favored hydroxypropylation, but was not conducive to oxidation. The XRD observations showed that the crystal type was not changed in the modified starches. With increasing degrees of oxidation, the crystallinity of starch molecules decreased, and the decreasing tendency slowed down with increasing amylose content. DSC and Brabender viscosity analysis indicated that amylose content directly affected the gelatinization and paste properties of hydroxypropyl-oxidized starches. The gelatinization temperatures, viscosities, and gelatinization enthalpies of the three starches were in the following orders: gelatinization temperature: AMC > CC > WC, viscosity: WC > CC > AMC, and gelatinization enthalpy: WC > CC > AMC. Observation of the starch properties under polarized light and the surface morphology of starch granules showed that a high amylose content led to a weak polarization intensity for hydroxypropyl-oxidized starches, and starch granules that were not easily cracked.

Key words: hydroxypropyl oxidized starches; high-amylose cornstarches; viscosity; gelatinization properties; crystal structure

羟丙基淀粉是工业中常见的醚化改性淀粉, 由于其醚键稳定性高, 在氧化等反应中不易脱落, 常被用作淀粉复合改性的基础原料^[1]。次氯酸钠氧化淀粉在

收稿日期: 2015-06-08

基金项目: 广东省部产学研项目 (2012B091100291); 东莞市产学研合作项目 (2014509111106)

作者简介: 李航 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能性碳水化合物
通讯作者: 高群玉 (1965-), 女, 博士, 教授, 主要从事谷物科学、淀粉改性及碳水化合物科学的教学与科研工作

造纸、纺织、食品等工业有广泛应用^[2]。将羟丙基淀粉进行氧化处理, 通过调整反应条件可以得到糊化温度低、粘度低、稳定性高、膜柔性较高的淀粉产品, 在造纸表面施胶剂和涂布粘合剂等方面有良好应用^[3]。

氧化主要发生区域主要是支链淀粉分子链段^[4], 而直链淀粉比支链淀粉具有更好的力学性能, 更有利于形成强韧的淀粉膜^[5], 因此, 淀粉颗粒的直链淀粉含量将会对此种改性淀粉的理化性质有重要影响。

Benxi Wei^[6]等研究发现,次氯酸钠氧化使淀粉微晶降解的活化能下降,对于防止其高温热降解有良好效果。Daris Kuakpetoon 等^[7]研究了不同直链淀粉含量的氧化玉米淀粉的理化性质,发现直链淀粉含量对氧化淀粉的理化性质有较大影响。Jianhua Liu 等^[8]研究制备的交联氧化淀粉冻融稳定性增强,并证明交联和氧化最先发生位点都在淀粉分子的无定形区。罗发兴等^[9]研究发现,发现轻度氧化淀粉峰值粘度和最终粘度都较原淀粉高,并证明在轻度氧化过程中,醛基与邻近淀粉分子的羟基发生了交联反应。王永利等^[3]研究制备了羟丙基氧化淀粉,发现其具有粘度稳定性好,糊液粘度低,粘结力强,保水性能良好等性能,可应用于造纸工业。

综上,羟丙基淀粉经氧化后,有较多工业应用优势,而淀粉原料中直链淀粉含量对其性质有较大影响,本文通过采用不同直链淀粉含量的玉米淀粉作为原料,研究羟丙基氧化复合改性淀粉的理化性质,以期对改性淀粉的研究和发展做一定贡献。

1 材料与方法

1.1 原料

高直链玉米淀粉(山东华农特种玉米开发有限公司,直链淀粉含量为61%);普通玉米淀粉(秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司,直链淀粉含量为26%);蜡质玉米淀粉(秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司,直链淀粉含量为0.5%);试验中用到的其他试剂或药品均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

三口烧瓶;FE20型酸度计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);HH-2数显恒温水浴锅(江苏金坛市富华仪器有限公司);BX51多功能光学显微镜(日本Olympus公司);Brabender快速(微型)粘度仪(德国Brabender公司);TM3000扫描电子显微镜(HITACHI公司);DSC8000差式扫描量热仪(PerkinElmer公司);D8 ADVANCE型X-射线衍射仪(德国Bruker公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 羟丙基氧化淀粉的制备

在硫酸钠溶液中,将淀粉配成35%淀粉乳,硫酸钠质量占淀粉干基的10%。缓慢滴加1%的氢氧化钠溶液,调节乳液pH至9.90。加入一定量环氧丙烷,通氮气,密封容器。反应时间为24 h。用1%盐酸溶

液调节pH至9.30,加入一定量次氯酸钠(有效氯含量为10%),过程中滴加盐酸保持pH在9.30±0.20范围。反应时间为6 h,期间用1%氢氧化钠溶液保持反应体系pH在9.30±0.20范围。反应结束时,加入适量亚硫酸钠溶液消耗过量次氯酸钠,用碘化钾试纸控制终点,并调节pH至6.50。将淀粉经水洗、醇洗、干燥、过筛得羟丙基氧化淀粉。

1.3.2 羟丙基含量的测定

1.3.2.1 标准溶液的配制

制备1.00 mg/mL的1,2-丙二醇标准溶液,分别吸取1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL此标准溶液于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,得到浓度分别为10 μg/mL、20 μg/mL、30 μg/mL、40 μg/mL和50 μg/mL的标准溶液。

1.3.2.2 试样溶液的配制

称取50 mg~100 mg试样,精确至0.1 mg,置于100 mL容量瓶中,加入硫酸溶液25 mL。于沸水浴中加热至试样溶解,冷却后用水稀释至100 mL。必要时可进一步稀释,以保证每100 mL中所含的羟丙基不超过4 mg,然后按相同比例稀释空白淀粉。

1.3.2.3 测定

取5种标准溶液各1 mL,分别移入25 mL具塞刻度试管内,将试管置于冷水中,分别滴加硫酸8 mL,混匀后将试管置于沸水浴内准确加热3 min,立即将试管移入冷水浴降温。沿试管壁小心加入茚三酮溶液0.6 mL,立即摇匀,于25℃水浴中保持100 min。用硫酸调整各试管内的体积至25 mL,倒转试管数次以混匀(不得摇动)。立即将部分溶液移入分光光度计1 cm比色池内,静置5 min后,在590 nm处测定吸光值,绘制标准曲线,并得到回归方程。

吸取试样溶液1 mL,移入25 mL具塞刻度试管内,按照标准溶液的测定过程进行后续操作,以淀粉空白液作为参比,测定吸光值。

1.3.2.4 结果计算

羟丙基的质量分数 w_0 ,按公式(1)计算:

$$w_0 = \frac{c \times 0.7763 \times f}{m \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c -从标准曲线中读取的试样溶液中丙二醇含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);0.7763-丙二醇含量转化为羟丙基含量的转化系数; f -试样稀释后的最终体积,单位为毫升(mL); m -待测样品的质量,单位为毫克(mg);1000-换算因子。

1.3.3 羧基含量的测定

称取约5 g(精确到0.0001 g)待测样品,置于100 mL烧杯中,加入25 mL 0.1 mol/L的盐酸溶液,磁力搅拌30 min,用布氏漏斗过滤,然后用蒸馏水洗涤直

至滤液中无氯离子存在(用 0.1 mol/L 硝酸银检验)。将洗好的样品移入 600 mL 烧杯中,加入 300 mL 蒸馏水,在沸水浴中加热并机械搅拌 30 min 使之完全糊化;加入酚酞指示剂,趁热用 0.1000 mol/L 的标准氢氧化钠溶液进行滴定,记录所用氢氧化钠的体积。用原淀粉进行空白实验。

总的羧基含量 w_c (以干淀粉计),数值以%表示,

按式(2)计算:

$$w_c = \frac{c(V - V_0)M_c \times 100}{m} \times \frac{100}{100 - w_m} \quad (2)$$

式中: c -滴定用的氢氧化钠溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升 (mol/L); V -滴定待测样品消耗的氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升 (mL); V_0 -滴定原淀粉消耗的氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升 (mL); M_c -羧基的毫摩尔质量, $M_c = 0.045 \text{ g/mol}$; m -待测样品的质量,单位为克 (g); w_m -待测样品的水分质量分数, %。

1.3.4 羧基含量测定

羟胺试剂的配制:将 25.00 g 分析纯羟胺盐酸盐溶于蒸馏水中,加入 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液 100 mL,用蒸馏水稀释到 500 mL (此试剂不稳定,超过两天应重配)。

取样品 5.000 g (绝干)移入 250 mL 的烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,搅拌,在沸水浴中加热 30 min 使之完全糊化,冷却至 40 °C,调 pH 至 3.20,将淀粉糊移入 500 mL 带玻璃塞的三角瓶中,精确加入 60 mL 羟胺试剂,于 40 °C 恒温 4 h,用 0.1000 mol/L 标准盐酸溶液快速滴定到 pH 至 3.20,记录盐酸用量。用原淀粉进行空白实验。

总的羧基含量 w_{c1} (以干淀粉计),数值以%表示,

按式(3)计算:

$$w_{c1} = \frac{c(V - V_0)M_{HCl} \times 100}{m} \times \frac{100}{100 - w_m} \quad (3)$$

式中: c -滴定用的盐酸溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升 (mol/L); V -滴定待测样品消耗的盐酸溶液的体积,单位为毫升 (mL); V_0 -滴定原淀粉消耗的盐酸溶液的体积,单位为毫升 (mL); M_{HCl} -羧基的毫摩尔质量, $M_c = 0.028 \text{ g/mmol}$; m -待测样品的质量,单位为克 (g); w_m -待测样品的水分质量分数, %。

1.3.5 X-射线衍射 (XRD) 分析测试方法及条件

X-射线衍射分析采用粉末衍射法。

测试条件:采用步进扫描法,铜靶,入射线波长 0.15418 nm, Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 40 mA,测量角度 5~50°,扫描步长 0.04°,扫描速度 38.4 秒/

步。

1.3.6 差式扫描量热 (DSC) 分析测试方法及条件

测试条件:加热范围为 30 °C~120 °C,升温速率为 10 °C/min。以空盘做参照。

测试方法:配置 3%浓度的淀粉乳液,在室温下平衡水分 24 h 后,吸取混匀的乳液 10 mg 于铝盘中,压紧铝盘,进行扫描分析。

1.3.7 Brabender 粘度分析测试方法及条件

测试条件:测量扭矩为 700 cm g;转子转速为 250 r/min;升(降)温速率为 7.5 °C/min。

测试方法:准确称取样品 6 g (以干基算),加入一定量的蒸馏水使淀粉乳总质量为 100 g,混合均匀后移入 Brabender 粘度仪测量杯中,从 30 °C 开始升温,以 7.5 °C/min 的升温速率升温到 95 °C 后保温 5 min,再以 7.5 °C/min 的速率冷却到 50 °C 后保温 5 min,得到一条粘度随时间和温度而连续变化的 Brabender 粘度曲线。

1.3.8 偏光特性分析

将少量不同取代度的样品置于载玻片上,滴加 1~2 乙醇-甘油混合液(质量比为 1:1),压上盖玻片后,在 500 倍条件下观察淀粉的偏光特性

1.3.9 扫描电子显微镜分析

用导电双面胶将淀粉粉末固定在金属样品平台上,在真空中喷金后,置于 SEM 中,拍摄有代表性的淀粉颗粒的形貌照片。测试条件:测试电压为 10 kV,工作距离为 9.5 mm,放大倍数为 5000 倍。

1.3.10 数据统计分析

本论文实验数据均重复三次,用 SPSS17.0 软件进行显著性分析,并以 $\bar{x} \pm s$ 表示。文中均采用 Origin9.0 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 淀粉的羟丙基含量分析

表 1 和 2 展示的是,在环氧丙烷与淀粉摩尔比为 0.43 条件下,不同有效氯添加量对三种原料改性淀粉羟丙基含量(%, m/m)的影响。

由表 1 可看出,在相同有效氯添加量条件下,改性淀粉的羟丙基含量(%, m/m)随直链淀粉含量的增加而增加。环氧丙烷与淀粉的反应是在碱性条件下进行的 SN2 亲核取代反应,碱起着润胀淀粉和催化环氧丙烷开环反应的作用。碱化时可以破坏淀粉颗粒的结晶区,使淀粉颗粒充分溶胀,并且氢氧化钠与淀粉中羟基键合形成活性中心,活性中心与渗入的环氧

丙烷结合,生成羟丙基淀粉。C2、C3、C6 各碳原子羟基的反应常数比为 33:5:6^[1]。由于直链淀粉与环氧丙烷反应的位点更多,反应几率更大,三种改性玉米

淀粉随直链淀粉含量的增加,其羟丙基含量也呈增加趋势。

表 1 羟丙基氧化淀粉的羟丙基含量 (% , m/m)

Table 1 Hydroxypropyl content of hydroxypropyl-oxidized starches (% , m/m)

淀粉	羟丙基含量 (% , m/m)			
	0%NaOCl	0.8%NaOCl	2%NaOCl	4%NaOCl
蜡质玉米淀粉	4.88±0.10 ^c	4.53±0.11 ^b	4.14±0.08 ^b	3.89±0.06 ^c
普通玉米淀粉	5.17±0.13 ^b	5.04±0.20 ^a	4.89±0.14 ^a	4.64±0.12 ^b
高直链玉米淀粉	5.42±0.12 ^a	5.21±0.16 ^a	5.02±0.09 ^a	4.90±0.11 ^a

注:同一有效氯添加量不同淀粉间的显著性分析,%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

表 2 羟丙基氧化淀粉的羟丙基含量 (% , m/m)

Table 2 Hydroxypropyl content of hydroxypropyl-oxidized starches (% , m/m)

淀粉	羟丙基含量 (% , m/m)			
	0%NaOCl	0.8%NaOC	2%NaOCl	4%NaOCl
蜡质玉米淀粉	4.88±0.10 ^c	4.53±0.11 ^d	4.14±0.08 ^b	3.89±0.06 ^a
普通玉米淀粉	5.17±0.13 ^c	5.04±0.20 ^{bc}	4.89±0.14 ^{ab}	4.64±0.12 ^a
高直链玉米淀粉	5.42±0.12 ^c	5.21±0.16 ^{bc}	5.02±0.09 ^{ab}	4.90±0.11 ^a

注:同一淀粉不同有效氯添加量间的显著性分析,%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

由表 2 可以发现,对于同一种玉米淀粉原料,氧化反应中,随有效氯添加量的增加,改性淀粉的羟丙基含量有减少趋势。次氯酸钠对淀粉的氧化,不仅使得糖苷键断裂,引入羰基和羧基,也使淀粉分子部分解聚。在氧化过程中,由于淀粉分子部分糖苷键的断裂和部分解聚,淀粉分子原本的羟丙基取代基团将会

部分脱落。因此,随着氧化剂有效氯添加量的增加,氧化程度相应增加,改性淀粉的羟丙基含量呈下降趋势。

2.2 淀粉的羰基和羧基含量分析

表 3 羟丙基氧化淀粉的羰基和羧基含量 (% , m/m)

Table 3 Carbonyl and carboxyl content of hydroxypropyl-oxidized starches (% , m/m)

淀粉	0.8%NaOCl		2%NaOCl		4%NaOCl	
	羰基	羧基	羰基	羧基	羰基	羧基
蜡质玉米淀粉	0.02±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	0.06±0.02 ^a	0.19±0.01 ^a	0.11±0.02 ^a	0.41±0.10 ^a
普通玉米淀粉	0.03±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a	0.13±0.03 ^b	0.07±0.02 ^b	0.24±0.11 ^{ab}
高直链玉米淀粉	0.02±0.01 ^a	0.02±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a	0.06±0.01 ^c	0.06±0.01 ^b	0.13±0.05 ^b

注:同一有效氯添加量不同淀粉间的显著性分析,%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

表 4 羟丙基氧化淀粉的羰基和羧基含量 (% , m/m)

Table 4 Carbonyl and carboxyl content of hydroxypropyl-oxidized starches (% , m/m)

淀粉	0.8%NaOCl		2%NaOCl		4%NaOCl	
	羰基	羧基	羰基	羧基	羰基	羧基
蜡质玉米淀粉	0.02±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	0.06±0.02 ^b	0.19±0.01 ^b	0.11±0.02 ^c	0.41±0.10 ^c
普通玉米淀粉	0.03±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a	0.13±0.03 ^{ab}	0.07±0.02 ^b	0.24±0.11 ^b
高直链玉米淀粉	0.02±0.01 ^a	0.02±0.01 ^a	0.04±0.01 ^b	0.06±0.01 ^a	0.06±0.01 ^c	0.13±0.05 ^b

注:同一淀粉不同有效氯添加量间的羰基和羧基分别显著性分析,%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

表 3 和 4 展示的是,在环氧丙烷与淀粉摩尔比为 0.43 条件下,不同有效氯添加量对三种原料变性淀粉羰基和羧基含量(m/m)的影响。

可以发现,在有效氯添加量为淀粉干基质量 0.8%

时,原料的直链淀粉含量对改性淀粉的羰基和羧基含量影响不大;在有效氯添加量增加到 4%时,可以看出,随直链淀粉含量的减少,改性淀粉的羰基和羧基含量呈增加趋势。淀粉的氧化主要发生在低结晶区和

非结晶区,这部分区域主要是支链淀粉分子和低直链淀粉分子链段,因此,支链淀粉含量占优的蜡质玉米淀粉在羟丙基氧化改性后,其羰基和羧基含量较普通

玉米淀粉和高直链玉米淀粉更多。

2.3 淀粉的 X-射线衍射结果分析

表 5 原淀粉和羟丙基氧化淀粉结晶度

Table 5 X-ray crystallinity of native and hydroxypropyl-oxidized starches (%)

淀粉	相对结晶度/%			
	原淀粉	0.8%NaOCl	2%NaOCl	4%NaOCl
蜡质玉米淀粉	42.91±1.02 ^b	38.50±0.76 ^a	37.62±1.11 ^a	36.09±1.88 ^a
普通玉米淀粉	31.10±1.21 ^c	27.31±0.97 ^b	25.84±0.57 ^b	24.12±1.34 ^b
高直链玉米淀粉	49.62±0.82 ^a	39.93±1.32 ^a	36.10±0.72 ^a	35.80±1.26 ^a

注:同一有效氯添加量不同淀粉间的显著性分析,%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

表 6 原淀粉和羟丙基氧化淀粉结晶度

Table 6 X-ray crystallinity of native and hydroxypropyl-oxidized starches (%)

淀粉	相对结晶度/%			
	原淀粉	0.8%NaOCl	2%NaOCl	4%NaOCl
蜡质玉米淀粉	42.91±1.02 ^c	38.50±0.76 ^b	37.62±1.11 ^{ab}	36.09±1.88 ^a
普通玉米淀粉	31.10±1.21 ^c	27.31±0.97 ^b	25.84±0.57 ^{ab}	24.12±1.34 ^a
高直链玉米淀粉	49.62±0.82 ^c	39.93±1.32 ^b	36.10±0.72 ^a	35.80±1.26 ^a

注:同一淀粉不同有效氯添加量间的显著性分析,%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

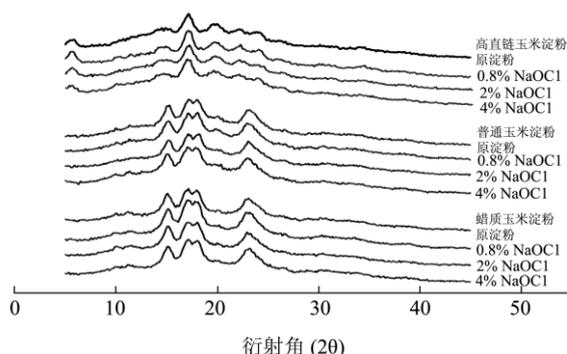


图 1 原淀粉和羟丙基氧化淀粉的 X-射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction spectra of native and hydroxypropyl oxidized starches

注:%NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

表 5 和 6 展示是三种原淀粉和羟丙基氧化淀粉的结晶度。数据表明,三种原料中,高直链玉米淀粉结晶度最高,蜡质玉米淀粉次之,普通玉米淀粉最低。这与前人研究结论相符^[10],高直链玉米淀粉由于直链含量高,容易形成排列整齐的螺旋结构,从而具有较高结晶度;蜡质玉米由于其支链中 B1 链较多,是形成结晶区的主要成分,所以具有次高的结晶度。

随有效氯添加量的增加,羟丙基氧化淀粉结晶度减小。羟丙基化和氧化反应都对淀粉分子的结晶区会产生一定程度破坏,羟丙基反应主要位点在 C2 上的羟基,对直链乃至结晶区都有影响;氧化从无定形区开始,所以在低氧化程度时,对结晶区影响不大,综

合两方面效果结晶度总体下降。

图 1 是三种原淀粉和羟丙基氧化淀粉的 X-射线衍射图谱。从图谱中看出,蜡质玉米和普通玉米淀粉的晶型是 A 型,高直链玉米淀粉是 B 型,改性后,淀粉晶型基本无变化。羟丙基氧化改性并未令淀粉的晶型发生转变,说明此种复合改性在此种程度并未对淀粉的晶型造成影响。

2.4 淀粉的差式扫描量热 (DSC) 分析

表 7 和 8 展示的是不同有效氯添加量对三种原料改性淀粉糊化温度和糊化焓的影响。

可以发现,三种改性淀粉相比于原淀粉,糊化温度和糊化焓随有效氯添加量的增加而呈下降趋势。

通过前人研究,我们知道,淀粉支链分子中 B1 链段越多,A 链越少,结晶结构越好,淀粉糊化温度越高^[11]。对于高直链淀粉,虽然它的 B1 链相比于普通和蜡质淀粉较少,但却拥有更高的糊化温度。原因在于玻璃化转变温度 T_g 对糊化温度 T_0 的相关性:无定形区包围在结晶区周围,更易与水接触,随温度升高,最先溶解于水;那么,无定形区的玻璃化转变温度 T_g 越高,淀粉分子的糊化温度也越高^[12]。Biliaderis 等^[13]研究发现,高直链淀粉分子的支链大部分集中在无定形区,集结程度较高,使得其无定形区的可移动性变差,溶于水的能力变差,导致玻璃化转变温度升高,从而使糊化温度升高。

表7 原淀粉和羟丙基氧化淀粉的糊化温度和糊化焓测定结果

Table 7 Gelatinization temperatures and gelatinization enthalpies of native and hydroxypropyl-oxidized starches

淀粉	有效氯添加量/%	糊化特性温度/°C			糊化焓/(J/g)
		T _o	T _p	T _c	
蜡质玉米淀粉	原淀粉	68.40±0.10 ^a	74.30±0.11 ^b	81.60±0.13 ^b	16.05±0.06 ^c
	0.8	67.95±0.12 ^b	73.88±0.09 ^b	83.57±0.18 ^b	13.89±0.11 ^c
	2	64.56±0.21 ^b	71.13±0.12 ^b	86.52±0.30 ^b	12.75±0.14 ^b
	4	63.85±0.13 ^b	70.23±0.22 ^b	83.50±0.17 ^b	9.46±0.14 ^b
普通玉米淀粉	原淀粉	69.40±0.16 ^a	73.20±0.12 ^a	78.40±0.13 ^a	13.83±0.14 ^b
	0.8	60.17±0.12 ^a	63.93±0.15 ^a	71.11±0.13 ^a	11.13±0.12 ^b
	2	60.48±0.11 ^a	65.03±0.12 ^a	71.35±0.24 ^a	16.25±0.12 ^c
	4	61.92±0.10 ^a	65.89±0.23 ^a	73.38±0.09 ^a	8.35±0.24 ^a
高直链玉米淀粉	原淀粉	69.80±0.32 ^b	97.14±0.46 ^c	107.50±0.38 ^c	9.94±0.67 ^a
	0.8	69.25±0.18 ^c	94.30±0.19 ^c	106.82±0.20 ^c	9.47±0.27 ^a
	2	72.16±0.21 ^c	93.28±0.13 ^c	104.99±0.67 ^c	8.11±0.21 ^a
	4	66.70±0.18 ^c	77.87±0.27 ^c	103.81±0.46 ^c	8.00±0.40 ^a

注：同一淀粉不同有效氯添加量间的显著性分析。

表8 原淀粉和羟丙基氧化淀粉的糊化温度和糊化焓测定结果

Table 8 Gelatinization temperatures and gelatinization enthalpies of native and hydroxypropyl-oxidized starches

淀粉	有效氯添加量/%	糊化特性温度/°C			糊化焓/(J/g)
		T _o	T _p	T _c	
蜡质玉米淀粉	原淀粉	68.40±0.10 ^a	74.30±0.11 ^a	81.60±0.13 ^c	16.05±0.06 ^a
	0.8	67.95±0.12 ^b	73.88±0.09 ^b	83.57±0.18 ^b	13.89±0.11 ^b
	2	64.56±0.21 ^c	71.13±0.12 ^c	86.52±0.30 ^a	12.75±0.14 ^c
	4	63.85±0.13 ^d	70.23±0.22 ^d	83.50±0.17 ^b	9.46±0.14 ^d
普通玉米淀粉	原淀粉	69.40±0.16 ^b	73.20±0.12 ^a	78.40±0.13 ^a	13.83±0.14 ^b
	0.8	60.17±0.12 ^d	63.93±0.15 ^d	71.11±0.13 ^c	11.13±0.12 ^c
	2	60.48±0.11 ^c	65.03±0.12 ^c	71.35±0.24 ^c	16.25±0.12 ^a
	4	61.92±0.10 ^b	65.89±0.23 ^b	73.38±0.09 ^b	8.35±0.24 ^d
高直链玉米淀粉	原淀粉	69.80±0.32 ^b	97.14±0.46 ^a	107.50±0.38 ^a	9.94±0.67 ^a
	0.8	69.25±0.18 ^c	94.30±0.19 ^b	106.82±0.20 ^a	9.47±0.27 ^a
	2	72.16±0.21 ^a	93.28±0.13 ^c	104.99±0.67 ^b	8.11±0.21 ^b
	4	66.70±0.18 ^d	77.87±0.27 ^d	103.81±0.46 ^c	8.00±0.40 ^b

注：同一有效氯添加量不同淀粉间的显著性分析。

羟丙基团的引入，增加了淀粉分子的亲水性，使之更容易与水结合，从而使糊化温度降低；氧化导致淀粉分子的无定形区链段部分降解，使得玻璃化转变温度降低，从而使淀粉糊化温度下降；氧化还导致淀粉分子的双螺旋结构部分解聚，糊化焓与双螺旋结构相关，因此淀粉在氧化后糊化焓也降低了。

氧化程度较低时，淀粉结晶区的降解较少，因此糊化焓变化不显著。当有效氯添加量为4%时，与原淀粉相比，改性淀粉的糊化温度和糊化焓都明显降低，这与前人对于氧化发生位点主要在于无定形区的结论相符。

2.5 淀粉的 Brabender 粘度分析

由图1、2、3分别是蜡质玉米，普通玉米和高直链玉米原淀粉和羟丙基氧化改性淀粉的 brabender 粘度对比图。对比三张图，有以下发现：第一，整体来看，改性淀粉的峰值粘度都随着氧化剂有效氯添加量的增加而降低，说明氧化改性降低淀粉糊粘度的作用显著，与前面 DSC 分析结果相对应。第二，三种淀粉在有效氯添加量分别为0.8%和2%时的起糊温度变化甚微，在 DSC 热焓分析中，我们知道，氧化程度较低时，淀粉结晶区被破坏程度低，因此起糊温度基本不

变。第三,三种淀粉粘度的变化范围受直链淀粉含量的影响较大,蜡质玉米淀粉由于直链含量最少,支链大分子的集结效果显著,起糊温度较低导致其粘度最大;高直链玉米淀粉表现出的糊特性与之相反,起糊温度最高,峰值粘度最低,原因在于高直链含量使淀粉分子结晶区比例上升,糊化难度加大;普通玉米的糊特性介于其间。

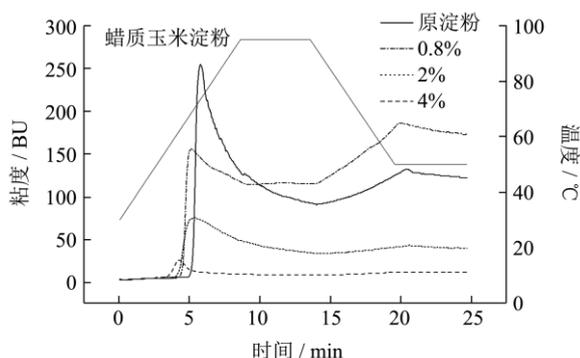


图1 蜡质玉米淀粉原淀粉和改性淀粉 Brabender 粘度图

Fig.1 Brabender viscosity curves of unmodified and hydroxypropyl-oxidized waxy cornstarches

注: %表示有效氯占淀粉干基质量比。

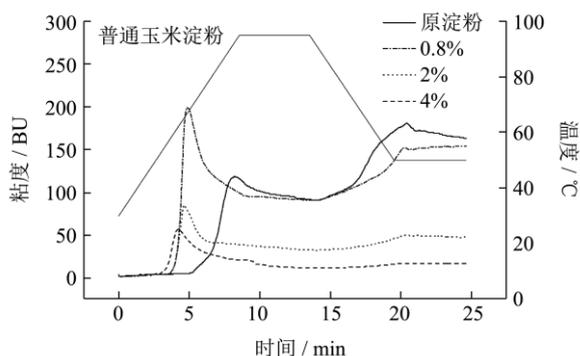


图2 普通玉米淀粉原淀粉和改性淀粉 Brabender 粘度图谱

Fig.2 Brabender viscosity curves of unmodified and hydroxypropyl-oxidized common cornstarches

注: %表示有效氯占淀粉干基质量比。

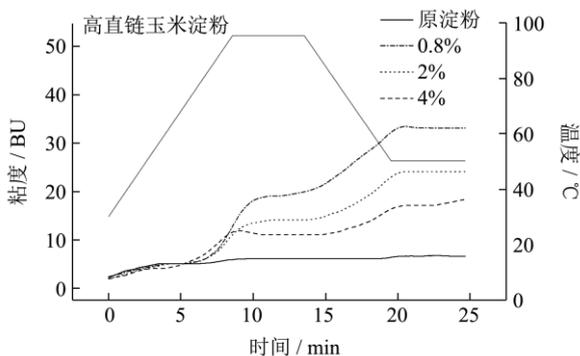


图3 高直链玉米淀粉原淀粉和改性淀粉 Brabender 粘度图谱

Fig.3 Brabender viscosity curves of unmodified and hydroxypropyl-oxidized amylose cornstarches

注: %表示有效氯占淀粉干基质量比。

从图1分析,对比原淀粉,改性后的蜡质玉米淀粉粘度随有效氯添加量的增加而减小。从前面羟丙基含量分析,我们知道,蜡质玉米淀粉接受羟丙基取代的能力较低,因为其直链含量低,所以,羟丙基增大淀粉糊粘度的作用较小,由氧化降低糊粘度的作用占主导。

从图2分析,对比原淀粉,改性后的普通玉米淀粉粘度随有效氯添加量的增加先增大后减小。由于羟丙基的空间位阻和亲水特性,加大了糊分子间相对运动的难度,在氧化程度较低时,此影响占主导,因此,在0.8%的有效氯添加量时,普通玉米的改性淀粉糊粘度较原淀粉增大了。随着氧化剂添加量的增加,氧化对淀粉分子的降解作用占主导,分子量减小后的淀粉糊粘度随之下降,并低于原淀粉糊粘度。

从图3分析,对比原淀粉,改性后的高直链玉米淀粉粘度随有效氯添加量的增加先增大后减小,但始终高于原淀粉。由之前的分析,羟丙基取代更多存在于直链链段,增加了淀粉分子的亲水性,有利于增大糊粘度。随氧化剂添加量增加,氧化程度增加,糊粘度降低。由于高直链淀粉支链很少,氧化降解对于其影响较小,因此,在4%的氧化剂量时,改性高直链玉米淀粉糊粘度也较原淀粉要高。

2.6 淀粉的偏光特性分析

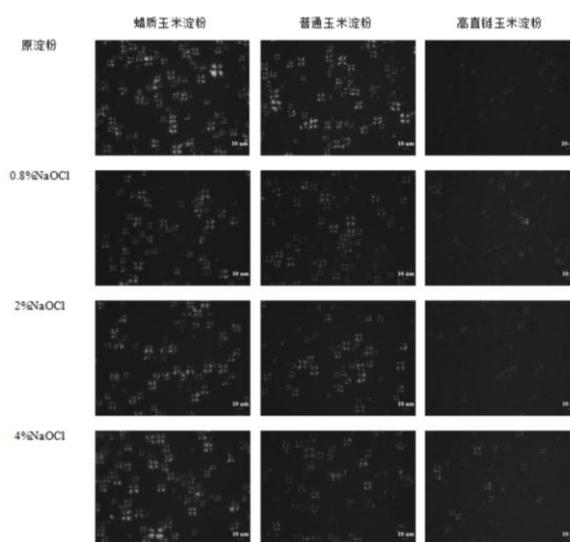


图4 原淀粉和羟丙基氧化淀粉的偏光显微镜照片

Fig.4 Polarized light microscopy images of native and hydroxypropyl-oxidized starches

注: %NaOCl 表示有效氯占淀粉干基质量比。

图4展示的是,在同一条件下,拍摄三种原料的原淀粉和羟丙基氧化改性淀粉的偏光十字照片。

由图4可以看出,在同一拍摄亮度下,改性淀粉

的偏光十字,对比原淀粉发生了不同程度的变化。第一,淀粉的偏光十字亮度随氧化剂添加量增加而变弱;第二,淀粉的偏光十字面积呈增大趋势;第三,体积较小的淀粉颗粒的十字变弱变小趋势更明显。

由以上几点说明,羟丙基氧化改性使淀粉分子无定形区部分降解,使得偏光十字出现弱化趋势;羟丙基团的空间位阻增大了淀粉分子间的空隙,使水分更易进入,导致在水环境下拍摄的偏光十字体积变大;对于体积较小的淀粉颗粒,复合改性对其影响更明显。

2.7 淀粉的颗粒表面形态分析

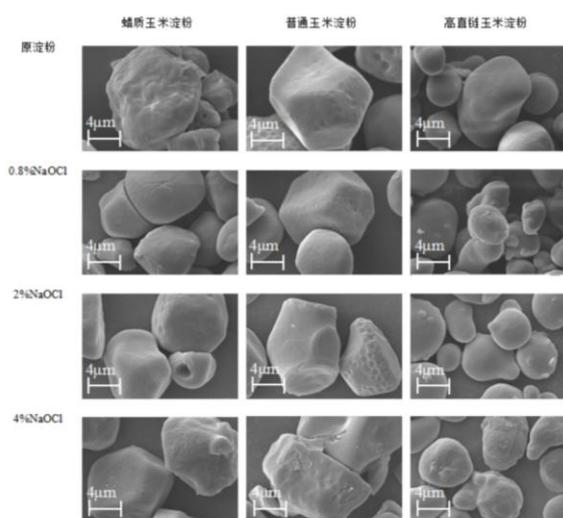


图5 原淀粉和羟丙基氧化淀粉的扫描电子显微镜拍摄图

Fig.5 Scanning electron micrographs of native and hydroxypropyl-oxidized starches

注:放大倍数:2000倍; %NaOCl表示有效氯占淀粉干基质量比。

如图5,经羟丙基氧化改性的淀粉颗粒表面形态对于原淀粉有不同程度改变:第一,淀粉颗粒体积随氧化剂有效氯添加量增加而增大;第二,淀粉颗粒表面出现孔洞,孔洞数量随之增加;第三,淀粉改性后,淀粉碎片增加量随直链含量增加而减少:蜡质>普通>高直链。

由以上几点表明,氧化反应不仅发生在淀粉颗粒表面,也会随着无定形区的不断降解,深入到颗粒内部。颗粒破碎原因可能为,氧化使淀粉颗粒内部结构变得疏松,遇到外力时会崩解,产生碎片。氧化主要发生在支链部分,因此,随直链含量的增加,碎片数量减少。

3 结论

研究发现,不同直链淀粉含量对羟丙基氧化玉米淀粉的理化性质有如下影响:

3.1 直链淀粉含量高会减缓氧化带来的复合改性淀粉羟丙基含量的下降趋势。

3.2 直链淀粉含量高会减缓氧化带来的复合改性淀粉羰基和羧基含量的上升趋势。

3.3 改性后,三种淀粉糊化温度和糊化焓均下降,直链淀粉含量高的淀粉下降少。

3.4 直链淀粉含量决定了改性淀粉粘度的变化范围,高直链玉米淀粉峰值粘度最低,蜡质玉米淀粉最高。蜡质玉米淀粉粘度受氧化改性影响最大,高直链玉米淀粉最小。

参考文献

- [1] 张友松.变性淀粉生产与应用手册[M].北京:中国轻工业出版社,1999
ZHANG You-song. Modified starch production and application manual [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999
- [2] WANG Ya-Jane, WANG Lin-feng. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52: 207-217
- [3] 王永利,孙敬善.羟丙基氧化淀粉的制备及在造纸中的应用[J].甘肃科技,2009,25(17):65-66
WANG Yong-li, SUN Jin-shan. Preparation of hydroxypropyl-oxidized starch and its application in paper making [J]. Gansu Science and Technology, 2009, 25(17): 65-66
- [4] 李丽娜.氧化淀粉的合成及其在可食性膜中的应用[D].天津:天津大学,2007
LI Li-na. Synthesis of oxidized starch and application in the edible film [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007
- [5] 牟春博,张慧,于福明.淀粉胶膜增韧方法及其增塑剂[J].化学与粘合,1997,2:103-105
MOU Chun-bo, ZHANG Hui, YU Fu-ming. Plasticizer for toughening the starch adhesive film [J]. Chemistry and Adhesion, 1997, 2: 103-105
- [6] WEI Ben-xi, LI Hong-yan, TIAN Yao-qi. Thermal degradation behavior of hypochlorite-oxidized starch nanocrystals under different oxidized levels [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 124: 124-130
- [7] Kuakpetoon Daris, WANG Ya-Jane. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content [J]. Carbohydrate Research, 2006, 341: 1896-1915
- [8] LIU Jian-hua, WANG Bin, LIN Long. Functional,

- physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36: 45-52
- [9] 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, 34(8): 79-83
- LUO Fa-xing, FU Xiong, HUANG Qiang, et al. Properties and cross linking mechanism of starches oxidized by sodium hypochlorite at low level [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2006, 34(8): 79-83
- [10] Singh, Vasudeva. X-ray analysis of different starch granules [J]. *Bulletin of Materials Science*, 1995, 18(9): 549.
- [11] ZHANG Yu-rong, WANG Xiu-li, ZHAO Guo-Ming. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96: 358-364
- [12] Sangseethong Kunruedee, Termvejsayanon Niti, Sriroth Klanarong. Characterization of physicochemical properties of hypochlorite- and peroxide-oxidized cassava starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82: 446-453