

# 无水有机醇介质中盐酸对蜡质玉米淀粉性质的影响

林华山<sup>1</sup>, 黄伟<sup>1</sup>, 罗志刚<sup>2</sup>

(1. 东莞出入境检验检疫局, 广东东莞 523072) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 以无水甲醇、无水乙醇、异丙醇及正丁醇作溶剂, 用盐酸对蜡质玉米淀粉进行改性。研究了蜡质玉米淀粉在有机醇溶液中酸改性前后的物化性质。结果表明经酸处理的蜡质玉米淀粉随有机醇介质(从甲醇到正丁醇)碳原子数量的增加, 颗粒表面逐步出现小孔直到产生裂纹, 冻融稳定性依次减弱, 溶解度逐渐增大, 膨胀度逐渐降低; 淀粉的晶型基本没有变化, 但对衍射峰强度减弱。以上结果表明酸在不同有机醇介质中对淀粉的作用程度不同, 从甲醇到丁醇依次增强。

**关键词:** 蜡质玉米淀粉; 有机醇; 性质

文章篇号: 1673-9078(2013)5-945-947

## Properties of Waxy Corn Starch Treated in Different Anhydrous Alcohols with Hydrochloric Acid

LIN Hua-shan<sup>1</sup>, HUANG Wei<sup>1</sup>, LUO Zhi-gang<sup>2</sup>

(1. Dongguan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China, Dongguan 523072, China)

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

**Abstract:** The physicochemical properties of waxy corn starch was studied before and after treated in anhydrous alcohols with acid. Waxy corn starch was treated in anhydrous methanol, ethanol, 2-propanol and 1-butanol with hydrochloric acid. The results showed that the surface was porous after starch acid-alcohol treated, and the fissure on the surface of granules could be observed with the increasing of carbon number of alcohol. Acid-alcohol treatment decreased syneresis and the swelling power and increased the solubility as the increasing of carbon number of alcohol from ethanol to 1-butanol. The X-diffraction pattern did not changed, but the intensities of the major d-spacings decreased after acid-alcohol treatment. The foregoing data showed starch could be made more susceptible to acid hydrolysis in different alcohols from methanol to 1-butanol.

**Key words:** waxy corn starch; alcohol; properties

淀粉作为一种广泛存在的天然资源, 已成为重要的工业原料。为了提高淀粉的工业利用价值, 需要改性淀粉以改善淀粉的性能。酸改性淀粉作为一种可溶性淀粉, 由于具有黏度低、宜配制高浓度糊液等特点, 已广泛应用于食品、纺织及造纸工业。

传统工业上用稀盐酸或硫酸在 25~55 °C 下与淀粉反应一定时间生产酸改性淀粉。在水相中酸改性淀粉的产率随酸浓度和水解时间的增加而降低。为了提高酸改性淀粉产率, 使改性淀粉溶于水后具有最小量的低分子糊精, Small<sup>[1]</sup>提出在含质量浓度 0.2~1.6% 盐

收稿日期: 2013-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(21004023); 广东省产学研项目(2012B091100443, 2012B091100047)

作者简介: 林华山(1976-), 男, 工程师, 研究方向食品、纺织品有毒有害物质检测

通讯作者: 罗志刚(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向功能碳水化合物化学与工程

酸的 95% 乙醇溶液中将淀粉颗粒回流 6~15 min, 结果表明这种产物达到了预期的效果。Ma 等<sup>[2]</sup>研究了四种不同有机醇介质中质量百分比为 0.36% 的盐酸对淀粉作用产生的酸改性淀粉, 发现改性淀粉产率达到了 88~100%。

国外对这方面的研究主要集中在有机醇介质对酸改性淀粉聚合度的影响、淀粉颗粒大小和形态的变化、分子量及分子链的分布情况、糊的热稳定性等<sup>[3-4]</sup>, 对这类淀粉的物化性质如透明度、膨胀度等研究很少。国内对淀粉在有机醇介质中酸改性的研究还是空白。在综合国外研究的基础上, 本文对蜡质玉米淀粉在无水甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇介质中经酸处理后的性质(颗粒形状、结晶结构、冻融稳定性、溶解度和膨胀度)进行了系统研究, 以为淀粉在有机醇介质中酸改性的工业化应用提供理论支持。

### 1 材料和方法

### 1.1 材料和仪器

蜡质玉米淀粉, 美国国民淀粉(化学)有限公司广州办事处; 离心机, TuL 5A 型, 上海菲恰尔分析仪器有限公司; 扫描电子显微镜, LEO1530VP, 德国 LEO 公司; 721 可见分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司; X-射线衍射仪, D/Max-III A, 日本 Rigaku 公司; 布拉本德粘度计, Brabender Viscograph-E, 德国 Brabender 公司。

### 1.2 酸改性淀粉的制备

将淀粉(干基)分散于无水甲醇、无水乙醇、异丙醇和正丁醇, 然后加入适量浓盐酸, 在常温下的密封容器中反应并间隔搅拌。反应 5 d 后用适量碳酸氢钠中和、过滤、洗涤几次后于烘箱中干燥。

### 1.3 淀粉的扫描电子显微结构研究

将一定量的待测样品充分分散于无水乙醇中, 取适量涂于玻璃片上, 晾干后用导电双面胶将附有样品玻片固定在载物台上, 在真空条件下进行镀金处理, 然后将处理好的样品台放入扫描电子显微镜中观察, 并拍摄具有代表性的样品颗粒形貌。

### 1.4 淀粉的 X-射线衍射研究

采用连续扫描法, 扫描速率为  $12^\circ (2\theta) / \text{min}$ , 扫描范围为  $4\sim 60^\circ$ , 步长为 0.08, 管压管流分别为 30 kV 和 30 mA。

### 1.5 淀粉的膨胀度和溶解度<sup>[5]</sup>

配制质量百分比浓度为 2% 淀粉乳, 取 50 mL 在一定温度下搅拌加热 30 min, 置于离心管中以 3000 r/min 离心 20 min, 将上层清液置于烘箱中蒸干至恒重, 称量, 记为 A; 离心管中膨胀淀粉重量记为 P, 淀粉样品的干重记为 W。按下列公式计算其溶解度 S(%) 和膨胀度 B(g/g)。

$$S = A/W \times 100\%$$

$$B = P/W(1-S)$$

### 1.6 淀粉的冻融稳定性<sup>[6]</sup>

一定浓度的淀粉乳在  $95^\circ\text{C}$  糊化 30 min 再冷却到室温, 将其放在  $4^\circ\text{C}$  冷藏 16 h 在  $-16^\circ\text{C}$  冷冻 24 h, 取出凝胶在  $25^\circ\text{C}$  下解冻 6 h 再放入  $-16^\circ\text{C}$  下冷冻 24 h, 如此反复 5 次, 最后离心测定冻融稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉的扫描电子显微结构

蜡质玉米原淀粉及在不同有机醇介质中经酸改性的蜡质玉米淀粉的 SEM 分析结果如图 1 所示。由图 1 知, 蜡质玉米淀粉呈多角形, 经酸处理后其颗粒形状基本没有发生变化, 但经酸处理后部分淀粉颗粒表面出现小孔, 且随有机醇介质中碳原子数的增加, 出现

的小孔越多、越密集, 甚至在正丁醇介质中酸处理后部分淀粉表面产生了裂纹。从甲醇到正丁醇随有机醇碳原子数量的增加淀粉颗粒表面变化逐步明显, 这说明酸在不同有机醇溶液中对淀粉的降解程度不同。随有机醇碳原子数量的增加, 进入淀粉内作用的酸的量也增加, 对淀粉颗粒降解的程度增加。

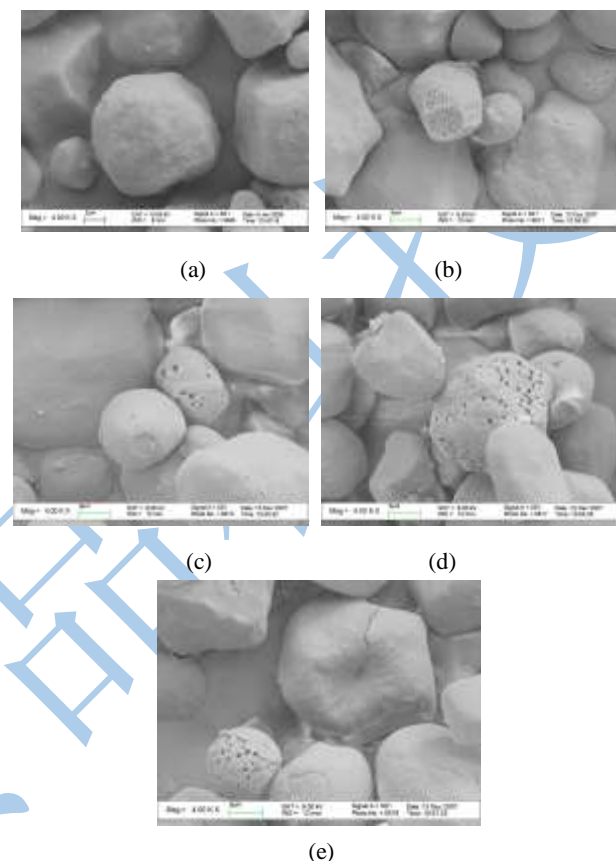


图 1 蜡质玉米淀粉的扫描电子显微照片

Fig.1 Scanning Electron Micrographs (SEM) of waxy corn starch granules

注: (a) 原淀粉, (b) 甲醇介质中处理的淀粉, (c) 乙醇介质中处理的淀粉, (d) 丙醇介质中处理的淀粉, (e) 丁醇介质中处理的淀粉。

### 2.2 淀粉的 X-射线衍射

淀粉的 X-射线衍射见图 2。由图 2 可知, 蜡质玉米原淀粉的晶型为 A 型。在有机醇介质中经盐酸水解处理后, 淀粉的晶型基本没有变化, 但对应衍射峰强度减弱。由图还可知, 从甲醇到丁醇, 其衍射峰强度减弱趋势越来越明显, 结晶度越来越低。可见, 盐酸渗入淀粉颗粒内部的程度或对淀粉颗粒的作用程度受有机醇种类的影响。随有机醇碳原子数量的增加, 进入淀粉内作用的酸的量增加, 从而使酸在不同有机醇介质中对淀粉的降解程度不同。由于酸能渗入螺旋内部水解糖苷链, 从而使淀粉颗粒结构发生变化, 结晶区降低。

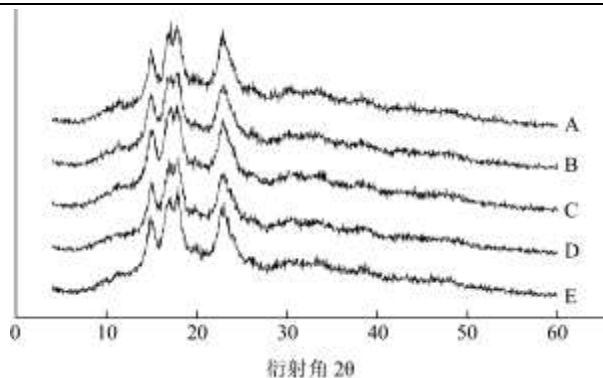


图2 淀粉的X-射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of starches

注：A、B、C、D 和 E 分别代表原淀粉、在甲醇中水解的蜡质玉米淀粉、在乙醇中水解的蜡质玉米淀粉、在丙醇中水解的蜡质玉米淀粉和在丁醇中水解的蜡质玉米淀粉的衍射图。

### 2.3 淀粉的膨胀度和溶解度

表 1 淀粉在不同温度的膨胀度

Table 1 Swelling power of starches at different temperatures

淀粉样品	膨胀度/(g/g)				
	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
原淀粉	4.9	18.7	29.2	43.2	49.9
甲醇介质中处理的淀粉	4.5	18.2	22.2	38.5	46.1
乙醇介质中处理的淀粉	4.4	17.3	21.0	32.1	39.8
丙醇介质中处理的淀粉	4.3	16.0	18.2	29.8	36.7
丁醇介质中处理的淀粉	4.1	14.6	17.5	25.3	32.7

表 2 淀粉在不同温度的溶解度

Table 2 Solubility of starches at different temperatures

淀粉样品	溶解度/%				
	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
原淀粉	3.6	6.6	11.2	18.5	22.3
甲醇介质中处理的淀粉	5.8	7.7	67.5	89.4	95.3
乙醇介质中处理的淀粉	6.4	8.5	76.5	90.5	98.0
丙醇介质中处理的淀粉	7.8	10.3	80.1	95.6	99.6
丁醇介质中处理的淀粉	8.9	16.5	89.7	96.8	99.7

淀粉的膨胀度和溶解度为颗粒内键的结合程度提供了有力证据，高含量直链以及较强或者大量的中等分子结合会降低膨胀度<sup>[8]</sup>。蜡质玉米原淀粉及在不同有机醇介质中经酸改性的蜡质玉米淀粉的膨胀度和溶

解度分析结果如表 1 和表 2 所示。由表 1 和表 2 可知，随着温度的升高，淀粉的膨胀度和溶解度都增大，且经酸处理后的淀粉在不同温度下的溶解度显著比原淀粉高，但膨胀度却比原淀粉低。这是由于酸处理使淀粉颗粒结构变得疏松，使得淀粉在受热时淀粉分子容易从颗粒内渗出，从而使溶解度增加。从表 1 和表 2 还可以发现在相同温度下从甲醇到正丁醇随碳原子数量的增加，淀粉的溶解度逐渐增加，膨胀度逐渐降低。这是由于不同的有机醇不仅影响酸在淀粉颗粒内的浓度，而且还影响着颗粒内各种  $\alpha$ -(1,4)、 $\alpha$ -(1,6)糖苷键对酸的敏感性和适应性。从甲醇到正丁醇，酸渗入淀粉颗粒内的量越来越多， $\alpha$ -(1,4)、 $\alpha$ -(1,6)糖苷键对酸的敏感性和适应性越来越强。

### 2.4 淀粉的冻融稳定性

表 3 淀粉的冻融稳定性

Table 3 Freeze-thaw stability of starches

淀粉样品	析水率/%
原淀粉	42.8
甲醇介质中处理的淀粉	54.5
乙醇介质中处理的淀粉	57.7
丙醇介质中处理的淀粉	67.4
丁醇介质中处理的淀粉	70.2

淀粉的析水率反应其冻融稳定性，析水率越大冻融稳定性越差。蜡质玉米原淀粉及在不同有机醇介质中经酸改性的蜡质玉米淀粉的冻融稳定性分析结果如表 3 所示。由表 3 可知，淀粉经酸处理后其析水率与原淀粉相比明显增加，从甲醇到正丁醇随碳原子数量的增加其冻融稳定性逐渐减弱，由此可推测酸渗入淀粉颗粒内部的程度或对淀粉颗粒的作用程度受有机醇的影响，有机醇破坏了淀粉颗粒内连接双螺旋结构的疏水键和氢键，从而破坏了结晶束，解开了双螺旋结构，酸能渗入螺旋体内部水解糖苷键，从而使淀粉颗粒结构发生变化，其持水能力也降低；另外由 2.3 中溶解度实验可知，酸水解造成支链淀粉和直链淀粉的降解，不仅使淀粉结构变得疏松，而且产生更多的直链淀粉，由于直链淀粉引起淀粉分子重结晶，从而造成冻融稳定性降低。随着有机醇碳原子数的增加，淀粉水解程度越来越大，造成直链淀粉分子数量增多，进而使冻融稳定性越来越差。

### 3 结论

在有机醇（甲醇到正丁醇）介质中经酸处理的蜡质玉米淀粉随有机醇碳原子数量的增加颗粒表面变化逐渐明显、冻融稳定性依次减弱；淀粉的晶型基本没有变化，但对应衍射峰强度减弱；在不同温度下溶解

度逐渐增加, 膨胀度逐渐降低。以上结果表明酸在不同有机醇溶液中对淀粉的作用程度不同, 从甲醇到丁醇依次增强。

#### 参考文献

- [1] Small J C. A method for the preparation of soluble starch [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1919,41: 113-120
- [2] Ma W P , Robyt J F. Preparation and characterization of soluble starches having different molecular sizes and composition, by acid hydrolysis in different alcohols [J]. *Carbohydrate Research*, 1987,166: 283-297
- [3] Lin J H, Lee S Y, Chang Y H. Effect of acid-alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003,53:475-482
- [4] Robyt J F, Choe J Y, Fox J D, et al. Acid modification of starch granules in alcohols: reactions in mixtures of two alcohols combined in different ratios [J]. *Carbohydrate Research*, 1996, 283: 141-150
- [5] Shinji T, Makoto H, et al. Structural change of potato starch granules by ball-mill treatment [J]. *Starch*, 1997, 49 : 431-438
- [6] 罗志刚,扶雄,罗发兴,等.微波辐射下蜡质玉米淀粉性质的变化[J].华南理工大学学报(自然科学版),2007,35:35-38
- [7] 罗志刚,扶雄,罗发兴,等.超声处理下水相介质中高链玉米淀粉糊的性质[J].华南理工大学学报(自然科学版),2008,36: 745-78
- [8] Delpuech F, Favier J C. Characteristics of starches from typical food plants: alpha amylase hydrolysis swelling and solubility patterns [J]. *Annual Technology of Agriculture*, 1980,29: 53-67