

甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯物化性质的研究

李光磊, 庞玲玲, 李一卓, 孙俊良

(河南科技学院食品学院, 河南新乡 453003)

摘要: 以甘薯淀粉为参照, 采用扫描电镜分析、红外光谱、差示扫描量热分析、快速粘度分析等现代仪器分析方法对甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯的颗粒形貌、结构特征、热力学特性、黏度特性等物化性质进行了测定和研究。结果表明, 甘薯淀粉经辛烯基琥珀酸酐酯化后, 其颗粒表面出现不同程度的凹陷和破裂, 说明酯化反应发生在淀粉颗粒表面; 产品的红外光谱在 1718 cm^{-1} 和 1554 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 其中 1718 cm^{-1} 处的吸收峰表明酯羰基的存在, 说明分子中引入了新的官能团, 1554 cm^{-1} 处出现的特征峰是源于 RCOO^- 不对称的伸缩振动; 产品的起始糊化温度、峰值糊化温度、糊化结束温度和糊化热焓值降低, 说明淀粉结晶结构的致密程度下降; 随着产品取代度的增加, 淀粉糊峰值粘度升高, 出峰时间提前, 糊化温度降低。

关键词: 甘薯淀粉; 淀粉辛烯基琥珀酸酯; 结构; 理化特性

文章编号: 1673-9078(2014)2-37-41

Characterization of Octenyl Succinate Anhydride Modified Sweet Potato Starch

LI Guang-lei, PANG Ling-ling, LI Yi-zhuo, SUN Jun-liang

(School of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: The granule morphology, structure, thermal property, and viscosity property of octenyl succinate anhydride (OSA) modified sweet potato starch were investigated by modern instrument analytical methods including scanning electron microscope (SEM), fourier transforms infrared (FTIR), differential scanning calorimeter (DSC), and rapid viscosity analyzer (RAV) with the comparison of the native sweet potato starch. Results showed that a certain dents and splits were observed on the surface of OSA sweet potato starch, indicating that the esterification occurred on the surface of starch granule. New absorption peaks were detected at 1718 cm^{-1} and 1554 cm^{-1} by FT-IR spectrum, the peak that at 1718 cm^{-1} suggested the formation of ester carbonyl groups, and another new peak appeared at 1554 cm^{-1} ascribed to the asymmetric stretching vibration of carboxylate (RCOO^-). The onset transition temperature (T_o), peak transition temperature (T_p), completion transition temperature (T_c) and gelatinization enthalpy of OSA sweet potato starch were decreased, indicating that the crystallinity of starch was decreased. With the increased degree of substitution (DS), the peak viscosity of starch paste was increased, peak time was advanced, and pasting temperature was decreased.

Key words: sweet potato starch; octenyl succinate anhydride modified starch; structure; physico-chemical property

淀粉辛烯基琥珀酸酯 (Octenyl succinic anhydride modified starch, 简称 OSAS) 是在弱碱性条件下由淀粉与辛烯基琥珀酸酐 (Octenyl succinic anhydride, OSA) 进行酯化反应而制得的淀粉衍生物, 通常以淀粉酯钠盐的形式出现^[1]。淀粉经 OSA 酯化后, 在淀粉多糖的长链上引入了亲水和疏水基团, 在油/水乳液体系中在油/水界面上可形成一层很厚的界面膜, 阻止乳化液油滴的重新聚集, 可以稳定水包油型乳液, 另外还具有增稠和增加乳液光泽度的特殊作用^[2]。作为一种

收稿日期: 2013-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31101232)

作者简介: 李光磊 (1970-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为淀粉科学与技术

性能优良的乳化增稠剂, 已被美国、欧洲和亚太地区的主要国家批准使用, 我国在 1997 年批准作为食品添加剂, 2001 年又批准扩大了该产品在食品中使用范围, 用量可根据需求添加。OSAS 除了在食品工业上用于饮料乳浊液、乳化香精、微胶囊粉末、调味色拉油等制品外, 在制药业、化妆品工业、纺织工业和造纸工业中也有广泛的用途^[3]。因此淀粉辛烯基琥珀酸酯已成为变性淀粉研究领域的热点课题^[4]。

甘薯是我国重要的粮食、饲料和工业原料, 据 FAO 统计, 2011 年中国甘薯种植面积 3481820 Ha。在我国 20 世纪 50~60 年代, 甘薯曾被作为主要粮食作物, 在解决粮食短缺, 抵御自然灾害等方面发挥了重要作用。但是, 随着人们生活水平提高, 甘薯作为

单一的粮食作物已成为历史,进入21世纪后,甘薯用途向多样化和专用型发展,已经成为重要的粮食、饲料、工业原料及新型能源作物。但目前我国甘薯资源的开发利用仍只停留在初级阶段,精加工和深加工的产品较少,资源浪费严重^[5]。

本文对甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯进行了红外光谱结构表征以及热力学特性、黏度特性等物化性质的研究,为其在食品工业中的应用提供一定依据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甘薯淀粉:河南省和寨村农业发展有限公司;辛烯基琥珀酸酐(OA):杭州中香化学有限公司;盐酸、氢氧化钠等均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

Q200 差示扫描量热仪,美国TA公司;Quanta 200 电子扫描显微镜,美国FEI公司;X-650 红外扫描分析仪,日本日立公司;TecMaster 快速粘度分析仪,澳大利亚新港科学仪器有限公司;BS124S 电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;SHA-B 恒温振荡器,常州国华电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯的制备

准确称量一定量的甘薯淀粉,与适量蒸馏水混合,配成30%的淀粉乳,用恒温磁力搅拌器控制搅拌速度,控制反应温度35℃,于1.5 h内缓慢滴加淀粉干基质量3%的OA(用无水乙醇稀释OA,稀释比例为5:1),3%的NaOH溶液调节体系维持在pH 8.5。反应6 h后,用3%的HCl溶液将体系调至pH 6.5左右,分别用蒸馏水和70%乙醇洗涤2次,然后将产品置于45℃烘箱内烘干,粉碎过100目筛,即得甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯产品^[6]。

1.3.2 取代度的测定

取代度的测定采用滴定法^[7]。准确称取1.5 g样品置于250 mL烧杯中,用10 mL异丙醇润湿后,加入15 mL浓度2.5 mol/L HCl-异丙醇,磁力搅拌30 min,然后加入50 mL 90%异丙醇溶液,继续搅拌10 min。将样品移入布氏漏斗,用90%异丙醇洗涤至无Cl⁻(用0.1 mol/L AgNO₃检验)。再将样品移入500 mL的烧杯中,加蒸馏水至300 mL,沸水浴20 min,加2滴酚酞,趁热用0.1 mol/L NaOH滴定至粉红色。取代度计算如式(1)。

$$\text{取代度}(DS) = \frac{0.1624A}{1-0.210A} \quad (1)$$

注:A为每1 g淀粉辛烯基琥珀酸酯所耗用0.1 mol/L NaOH标准溶液的物质的量/mmol。

1.3.3 扫描电镜结构分析

将样品置于110℃烘箱内干燥3~4 h备用,在红外灯下用双面胶将样品固定在样品台上,然后喷金(厚约100 Å),测试时将样品置于扫描电子显微镜中,加速电压为20 kV,然后观察并拍摄具有代表性的淀粉颗粒样貌^[8]。

1.3.4 淀粉红外扫描图谱分析

红外扫描图谱采用KBr压片法,具体过程为:称取约2 mg样品,在红外灯的照射下,置于玛瑙研钵中研磨4~10 min,再与150 mg左右干燥的KBr粉末充分混合,继续研磨2~5 min。将研磨好的混合物粉末倒在硫酸纸上灌注于压模中,抽真空,缓慢除去压力,放入样品架上,置于红外谱仪内全波段扫描,绘出红外光谱图^[8]。

1.3.5 差示扫描量热分析

准确称取一定量的淀粉试样于铝坩埚中,用微量进样器加入一定量的纯水,混匀,使淀粉乳的浓度达到30%左右。坩埚加盖密封后,于室温下平衡24 h,以空坩埚为参比,从30℃升温至190℃,升温速率为10℃/min^[9]。

1.3.6 淀粉红外扫描图谱分析

用RVA测定其黏度特性,测定方法参考American Association of Cereal Chemistry (AACC)标准方法^[10]:称取2.50 g样品置于铝盒内,然后加入25.00 mL蒸馏水,用RVA快速粘度分析仪测定淀粉的黏度特性,并用ThermoLine for Windows配套软件分析。测定程序如下:50℃下保温1 min,然后以12℃/min的速度上升至95℃,在95℃下保温2.5 min,之后温度下降到50℃。搅拌开始10 s内转动速度为960 r/min,之后一直维持在160 r/min。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜结构分析

甘薯淀粉与甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯的扫描电镜图如图1所示。

由图1可以看出甘薯淀粉颗粒形状多为圆形,此外还有多边形,表面光滑,无裂纹。经酯化反应后甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯颗粒表面出现不同程度的凹陷和破裂,失去了光滑规则的表面结构,变得比较粗糙。这些颗粒的表面都形成了许多孔洞,而且,随着DS

的增加, 淀粉颗粒表面的损伤也增加, 这可能是因为辛烯基琥珀酸酐与淀粉发生作用时, 首先攻击淀粉颗粒的表面, 在其表面形成孔洞。

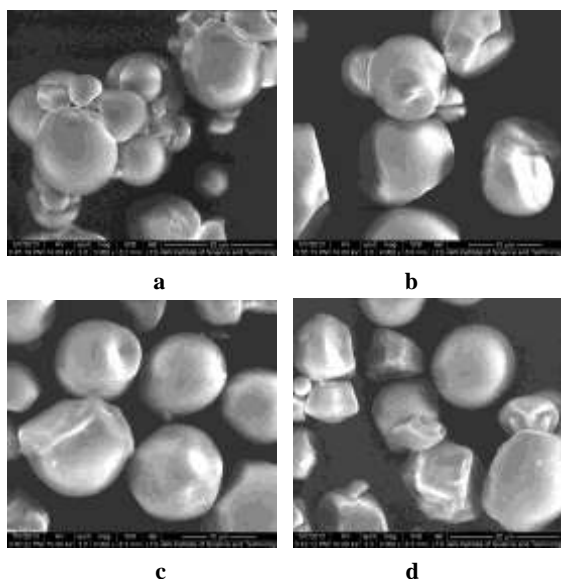


图1 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯扫描电镜图

Fig.1 SEM micrographs of OSA sweet potato starch

注: a 甘薯淀粉; b 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS 9.7×10^{-3}); c 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS 1.37×10^{-2}); d 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS 1.62×10^{-2})。

2.2 红外扫描图谱分析

甘薯淀粉和酯化后的甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯红外光谱图见图2。

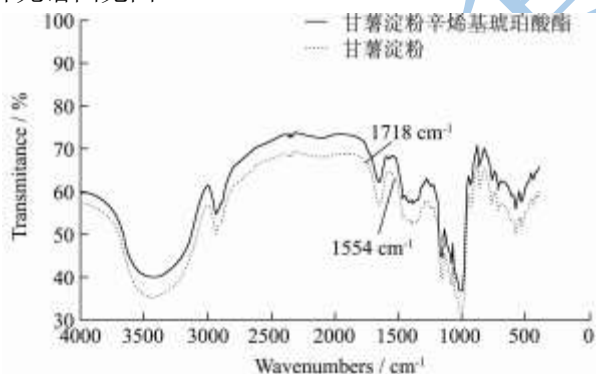


图2 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯红外扫描图谱

Fig.2 FTIR spectrum of OSA sweet potato starch

比较甘薯淀粉与甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯的扫描图谱可以发现, 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯扫描曲线除保持原淀粉的红外吸收特征外, 在 1718 cm^{-1} 处出现一个新的特征峰, 证明检测到了酯羰基的存在, 表明经变性处理的淀粉引入了新的官能团, 说明辛烯基琥珀酸酐与淀粉发生了酯化反应, 并以酯键的形式与淀粉葡萄糖上羟基相连。由于合成是在碱性环境下进行, 所以淀粉辛烯基琥珀酸酯是以辛烯基琥珀酸淀粉钠的形式存在, 因此在 1554 cm^{-1} 处出现一个特征峰, 这是由于 RCOO^- 的不对称的伸缩振动产生的^[4]。因此, 可以确定原淀粉和辛烯基琥珀酸酐发生了取代反应, 生成辛烯基琥珀酸淀粉酯, 除波数 1718 cm^{-1} 和 1554 cm^{-1} 外, 原淀粉与变性淀粉的红外吸收光谱基本相同, 这说明除引入辛烯基琥珀酸酐外, 变性处理未引入其他物质, 符合产品质量要求, 且吸收峰较小, 说明甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯取代度较低。

2.3 差示扫描量热分析

按 1.3.5 方法分别测定甘薯淀粉、甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯热力学特性, 结果见图3和表1。

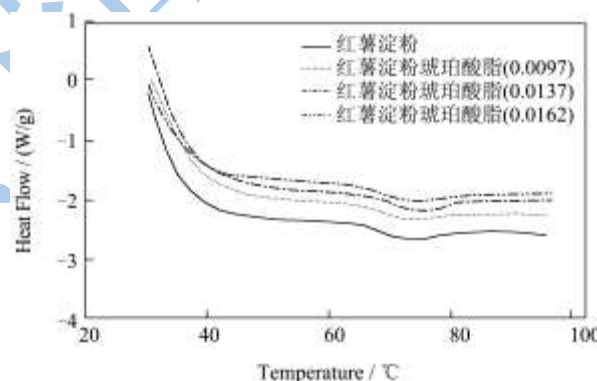


图3 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 DSC 扫描曲线

Fig.3 DSC scanning curves from OSA sweet potato starch

由图3可知, 甘薯淀粉样品的吸热峰峰值均在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前, 没有任何吸热峰, 表明没有糊化。甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 DSC 曲线和原淀粉相比基本一致, 表明甘薯淀粉经 OSA 酯化后其结晶结构没有明显变化。

表1 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 DSC 测定结果

Table 1 Parameters tested by DSC from OSA sweet potato starch

样品	热焓值 $\Delta H/(\text{J/g})$	起始糊化温度 $T_o/^\circ\text{C}$	峰值糊化温度 $T_p/^\circ\text{C}$	糊化结束温度 $T_c/^\circ\text{C}$
甘薯淀粉	12.35 ± 0.03	68.45 ± 0.05	74.78 ± 0.05	85.50 ± 0.08
甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS 0.0097)	11.68 ± 0.03	64.53 ± 0.05	71.54 ± 0.05	84.42 ± 0.08
甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS 0.0137)	11.52 ± 0.03	61.68 ± 0.05	70.51 ± 0.05	72.80 ± 0.06
甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS 0.0162)	10.26 ± 0.02	60.55 ± 0.04	69.72 ± 0.05	72.03 ± 0.06

由表 1 可以看出, 甘薯淀粉经 OSA 酯化后, 样品的起始糊化温度 T_0 、峰值糊化温度 T_p 、糊化结束温度 T_c 和热焓值 ΔH 都有所降低, 这说明酯化之后淀粉颗粒虽然保持原有的晶体结构, 但是颗粒有所膨胀, 结晶结构的致密程度有所下降, 结果使甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯更易于发生糊化。

2.4 RVA 谱特性分析

甘薯淀粉和甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯的 RVA 黏度曲线如图 4 所示, RVA 的主要参数, 如峰值粘度 (Peak Viscosity)、谷值粘度 (Trough Viscosity)、最终粘度 (Final Viscosity)、破损值 (Breakdown)、回生值 (Setback)、出峰时间 (Peak Time) 及成糊温度 (Peak Temperature) 均在表 2 中列出。

由图 4 和表 2 可以看出, 甘薯淀粉经辛烯基琥珀酸酐酯化后, 其黏度升高, 糊化温度降低, 且随着酯化取代度的增加, 峰值粘度增加, 成糊温度降低。这是因为辛烯基琥珀酸酐这样的大基团引入, 破坏了淀粉分子的规则结构, 使淀粉分子变得脆弱, 所以辛烯

基琥珀酸酐与原淀粉相比, 能够在较低的温度下, 用较短的时间糊化完全^[12]。与之相比较, 原淀粉的峰值粘度最低, 糊化需要的时间却最长, 这反应了原淀粉整齐的组织结构对糊化有阻力。

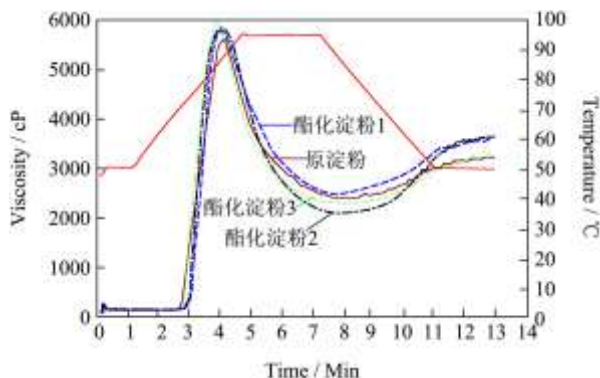


图 4 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 RVA 图谱

Fig.4 RVA viscosity curves of OSA sweet potato starch

注: 原淀粉-甘薯淀粉; 酯化淀粉 1-甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS0.0097); 酯化淀粉 2-甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS0.0137); 酯化淀粉 3-甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS0.0162)。

表 2 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 RVA 特征参数

Table 1 Characteristic values tested by RVA from OSA sweet potato starch

样品	峰值粘度/cp	谷值粘度/cp	破损值/cp	最终粘度/cp	回生值/cp	出峰时间/min	成糊温度/°C
原淀粉	5720±10	2448±6	3272±6	3287±6	839±4	4.13±0.06	72.85±0.16
酯化淀粉 1	5910±10	2530±6	3380±6	3696±7	1166±4	4.07±0.06	72.75±0.16
酯化淀粉 2	5967±10	2139±6	3828±7	3692±7	1553±4	4.00±0.06	70.45±0.16
酯化淀粉 3	6088±10	2334±6	3754±7	3334±6	1000±4	3.87±0.06	69.5±0.14

注: 原淀粉-甘薯淀粉; 酯化淀粉 1-甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS0.0097); 酯化淀粉 2-甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS0.0137); 酯化淀粉 3-甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯 (DS0.0162)。

3 结论

3.1 扫描电镜观察到甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯颗粒表面出现不同程度的凹陷和破裂, 说明酯化反应对颗粒表面造成一定的侵蚀和损害。

3.2 经过对比甘薯淀粉和甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯红外扫描图谱, 证明甘薯淀粉经酯化改性后在淀粉的葡萄糖单元上引入了辛烯基琥珀酸基团。

3.3 经 DSC 检测分析, 说明 OSA 酯化之后甘薯淀粉颗粒虽然保持原有的晶体结构, 但是结晶结构的致密程度有所下降, 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯更易于糊化。

3.4 RVA 分析说明甘薯淀粉经辛烯基琥珀酸酐酯化后, 其粘度升高, 糊化温度降低。

参考文献

[1] Ljubica Dokić, Veljko Krstonošić, Ivana Nikolić.

Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 185-192

[2] Randal L Shogren, Arvind Viswanathan, Frederick Felker, et al. Distribution of Octenyl Succinate Groups in Octenyl Succinic Anhydride Modified Waxy Maize Starch [J]. Starch - Stärke, 2000, 52(6-7): 196-204

[3] 肖珊, 黄立新. 低粘度辛烯基琥珀酸淀粉酯的物化性质研究 [J]. 现代食品科技, 2012, 28(10): 1290-1293, 1318

XIAO Shan, HUANG Li-xin. Characterization of Octenyl Succinic Anhydride Starch Hydrolysate [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(10): 1290-1293, 1318

[4] 石颖, 刘兆丽, 李沅. 非晶态玉米淀粉的辛烯基琥珀酸酐酯化 [J]. 大连工业大学学报, 2013, 32(1): 39-42

SHI Ying, LIU Zhao-li, LI Yuan. Octenyl Succinic Anhydride modification of non-crystal granular com starch [J]. Journal

- of Dalian Polytechnic University, 2013, 32(1): 39-42
- [5] 邓福明,木泰华,陈井旺,等.甘薯淀粉的结构、成分及其特性研究进展[J].食品工业科技,2012,33(13):373-377
DENG Fu-ming, MU Tai-hua, CHEN Jing-wang, et al. Research progress in the structure, chemical composition, and characteristics of sweet potato starches [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(13): 373-377
- [6] Chan Wang, Xiao-Wei He, Qiang Huang, et al. The mechanism of starch granule reacted with OSA by phase transition catalyst in aqueous medium [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3381-3385
- [7] 卢海凤.辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备、性质及应用研究[D].广州:华南理工大学,2010
LU Hai-feng. The Preparation、 Properties and Application of Starch Sodium Octenyl Succinate [D].Guangzhou: South China University of Technology, 2010
- [8] Man Jianmin, Cai Jinwen, Cai Canhui, et al. Physicochemical properties of rhizome starch from a traditional Chinese medicinal plant of *Anemone altaica* [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2): 571-577
- [9] Fengwei Xie, Wei-Chen Liu, Peng Liu, et al. Starch thermal transitions comparatively studied by DSC and MTDSC [J]. Starch - Stärke, 2010, 62(7): 350-357
- [10] American Association of Cereal Chemistry. Approved Methods of the AACC, 9th ed. Method 61-02. Determination of the pasting properties of rice with the Rapid Visco Analyser [S]. AACC International: St. Paul, MN, 1995
- [11] 周雪,张本山.西米辛烯基琥珀酸淀粉酯的结构表征及性质研究[J].食品工业科技,2012,3(4):128-131
ZHOU Xue, ZHANG Ben-shan. Study on the structure characterization and properties of octenyl succinate anhydride-modified sago starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 3(4): 128-131
- [12] ZHU Wei, XIE Huiling, SONG Xiaoyan, et al. Production and physicochemical properties of 2-octen-1-ylsuccinic derivatives from waxy corn starch [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(3): 362-367