

羟丙基戊二酸酯复合改性木薯淀粉的性质分析

张本山¹, 马喜春¹, 余欢²

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广州市高士实业有限公司, 广东广州 510640)

摘要: 以木薯淀粉为原料, 利用乙醇溶剂法先进行羟丙基醚化改性, 再采用戊二酸酐作酯化剂进行处理而制得复合改性淀粉。采用傅里叶变换红外谱仪 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM) 和 DV-I Prime 旋转粘度仪等对样品的微观结构进行表征及其性能分析。红外分析表明改性淀粉在 1287 cm^{-1} 处出现羟丙基的吸收峰, 羟丙基戊二酸复合改性淀粉在 1733 cm^{-1} 处和 1555 cm^{-1} 处出现新的酯化吸收峰, 说明原淀粉已接入了羟丙基和戊二酸基团。复合变性前后淀粉的表观形貌变化, 证实了反应不仅发生在淀粉颗粒表面, 也发生在淀粉颗粒内部。旋转粘度仪分析则表明了复合改性后的羟丙基戊二酸酯淀粉的粘度和抗流变性有很大的提升, 当 DS 为 0.0362 时, 淀粉糊的粘度为 12100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 比羟丙基木薯的粘度提高了 6.72 倍 (羟丙基木薯淀粉的粘度为 1800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)。

关键词: 木薯淀粉; 羟丙基; 戊二酸酐; 性能

文章编号: 1673-9078(2017)6-195-201

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.6.029

Analysis of the Properties of Cassava Starch Modified by Hydroxypropylation and Glutaric Anhydride Esterification

ZHANG Ben-shan¹, MA Xi-chun¹, YU Huan²

(1. College of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

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

Abstract: Using cassava starch as the raw material, hydroxypropyl starch was prepared using the ethanol solvent method, and dually modified starch was obtained after the hydroxypropyl starch was treated with glutaric anhydride as an etherification agent. The microstructure and properties of the starch sample were investigated by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), and DV-I Prime rotational viscometer. The FT-IR results showed a new hydroxypropyl absorption peak at 1287 cm^{-1} in the hydroxypropyl starch, and new esterification absorption peaks at 1733 cm^{-1} and 1555 cm^{-1} in the hydroxypropyl-glutaric anhydride dually modified starch, which indicated that glutaric acid functional groups and hydroxypropyl groups were attached to the native starch. The surface morphology changes of starch granules before and after the dual modification indicated that the reaction occurred on both the surface and the interior of the starch granules. The rotational viscometry results indicated that the viscosity and rheological properties of the hydroxypropyl-glutaric anhydride-modified starch were significantly improved after the dual modification. When the degree of substitution (DS) was 0.0362, the paste viscosity increased from the original 1800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ to 12100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, which was 6.72 times that of the hydroxypropyl starch.

Key words: cassava starch; hydroxypropyl; glutaric anhydride; properties

羟丙基醚化淀粉是目前工业化应用最为广泛的变性淀粉之一, 戊二酸酯化淀粉是阴离子型高分子电解质, 在淀粉分子中同时引入了酯基和羧基, 二者均能显著的提高淀粉的粘度。Kim^[1]等人以玉米淀粉和环氧丙烷发生醚化反应, 结果表明, 超高压压力强度明显改善了反应活性, 而超高压维持时间的影响不明显。Van^[2]等将四种直链淀粉与支链淀粉比例不同的马铃薯淀粉羟丙基醚化, 发现直链淀粉的含量越高, 羟丙

基取代度越高。四种羟丙基淀粉在二甲基亚砷(DMSO)中的膨胀力、溶解度以及糊液的透明度均大于原淀粉。张本山^[3]等采用溶剂法制备玉米戊二酸淀粉酯并确定了制备的工艺条件, 发现在醇相中不仅发生了酯化反应同时还存在着双酯交联反应。Wang^[4]等用蜡质玉米淀粉为原料, 三偏磷酸钠为交联剂, 环氧丙烷为醚化剂, 采用湿法工艺制备了羟丙基二淀粉磷酸酯, 分析了醚化和交联改性处理对蜡质玉米淀粉糊性质的影响。Zhao^[5]等用三偏磷酸钠为交联剂, 分别制得羟丙基交联马铃薯淀粉和羟丙基交联木薯淀粉, 发现在同样反应条件下, 木薯淀粉的取代度略微高于马铃薯淀粉。Woo^[6]等人以小麦淀粉、环氧丙烷和三偏磷酸钠

收稿日期: 2016-10-08

基金项目: 广州市对外科技合作项目 (201508030020)

作者简介: 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

为原料,制备了交联羟丙基淀粉,并比较了以原淀粉和羟丙基淀粉为原料进行交联反应的难易程度。

羟丙基淀粉的水相法制备往往得到颗粒态的低摩尔取代度的产品,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,因此制备摩尔取代度大于 0.3 的羟丙基淀粉大都考虑溶剂法。同时由于单一酯化反应取代度非常低,在常温下不能溶于水,限制了酯化淀粉在实际生产中的大规模应用。参照《食品添加剂使用卫生标准》GB2760 中,在食品行业中,醚化淀粉适用于果冻、肉汁、馅料、冷饮和布丁等食品的增稠剂和稳定剂,酯化淀粉如磷酸酯淀粉、醋酸酯淀粉已用作增稠剂、乳化剂和稳定。因此,本文以木薯原淀粉为原料,95%乙醇为反应溶剂,环氧丙烷作为醚化剂,采用一种新型酯化剂戊二酸酐进行复合改性,得到的复合淀粉可以开拓其在食品行业中增稠剂、乳化剂和稳定剂的种类,同时可增加木薯淀粉的附加值。

1 材料与方 法

1.1 材料和主要仪器设备

木薯淀粉食品级,越南食品与投资集团有限公司;环氧丙烷化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;戊二酸酐,95%,阿拉丁化学有限公司;氢氧化钠分析纯,天津市耀华化学试剂有限公司;盐酸分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙醇,95%,广州化学试剂厂;异丙醇试剂级,江苏强盛功能化学股份有限公司;硝酸银试剂级,天津市耀华化学试剂有限公司;酚酞试剂级,北京西四化工原料公司;其余药品分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

IKA RW 20ditigal,搅拌机德国 IKA 公司;SC-30C 数控超级恒温槽,宁波新芝生物科技股份有限公司;SHZ-D(III)型循环式多用真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;pH 计,梅特勒(上海)有限责任公司;CS101-AB 型电热鼓风干燥箱,重庆实验设备厂;CJ78-1 磁力搅拌器,金坛市大地自动化仪器厂;VECTOR-33 型傅里叶变换红外谱仪,德国 Bruker 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

参照周雪^[7]的制备方法,并作改动。准确称取一

定量的 95%乙醇加入到四口烧瓶中,边搅拌边加入定量的木薯淀粉,配制成 35%的淀粉乳,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,使其 pH 值保持在 11.5±0.2,滴加完毕后,按环氧丙烷:淀粉=0.75:1.0(m/m)比例加入环氧丙烷,在恒温油浴中加热升温至 55 °C,保温反应 20 h。待醚化反应结束后用 10%的盐酸将反应体系 pH 值调节至 6.5~7.0,以终止反应的进行,用体积分数为 90%的乙醇洗涤产物 3~4 次(每次洗涤时 90%乙醇的质量为产物的 1.5 倍),抽滤,在 40 °C烘箱内干燥 24 h,粉碎后过 100 目筛,即得到摩尔取代度为 0.439 的羟丙基淀粉。

1.2.2 羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉(HP-EGAS)的制备

在羟丙基淀粉中分别加入 2%、4%、6%、8%和 10% (相对于淀粉干基重量)的戊二酸酐进行酯化反应,具体实验方法如下:

参照郑艳娜^[3]的制备方法,并略作改动。准确称取 100 g 羟丙基淀粉(干基),加入到盛有 225 g 乙醇的圆底四口烧瓶中,配制成 35%的淀粉乳,待淀粉乳液分散均匀后,边搅拌边将适量的用无水乙醇溶解完全的戊二酸酐逐滴加入到反应体系中,同时滴加 3% (质量分数)的氢氧化钠溶液保持体系 pH 值为 8.5±0.1。在恒温水浴锅中升温至 35 °C,保温反应 3.5 h,待反应完成后,用 3% (质量分数)的盐酸溶液调节体系的 pH 至 6.5~7.0,以终止反应,过滤,用体积分数为 90%的乙醇洗涤产物 3 次(每次洗涤时 90%乙醇的质量为产物的 1.5 倍),抽滤,在 40 °C烘箱内干燥 24 h,粉碎后过 100 目筛,得到一系列不同取代度的复合改性淀粉样品。

1.3 取代度的测定

1.3.1 羟丙基摩尔取代度(MS)的测定

采用分光光度法测定羟丙基摩尔取代度^[8]。

用电子分析天平称取淀粉样品 0.0300~0.0600 g 于 100 mL 容量瓶中,加入 25 mL、0.5 mol/L 的硫酸溶液混合均匀,在沸水浴中加热致使样品完全糊化溶解,取出样品放置一段时间,待样品的温度和室温接近时用蒸馏水定容。用移液管吸取 1 mL 溶液放入带有塑料塞子的 25 mL 玻璃试管中,为了防止局部过热而导致脱水重排产物挥发逸出,在加入浓硫酸之前要将玻璃试管浸入冰水中,然后小心缓慢加入 8 mL 浓硫酸。待溶液混匀后将玻璃试管置于 100 °C沸水浴中加热,用秒表严格控制加热分解时间 3 min,反应完毕立即将试管放置在冰水浴中骤冷。待样品接近室温

时沿着试管壁缓慢加入 0.6 mL 3% 的指示剂茚三酮溶液, 上下颠倒摇匀, 放入 25 °C 水浴锅中让溶液静置 100 min, 目的是使反应充分进行。然后加入浓硫酸, 使试管内溶液体积调整至 25 mL, 上下颠倒摇匀 (不得摇动)。以试剂空白作对比, 立即移入 1 cm 比色皿内静置 5 min, 采用紫外分光光度计在 595 nm 处测定吸光度, 根据相应的丙二醇含量计算出羟丙基摩尔取代度。

羟丙基淀粉的摩尔取代度 (MS) 按以下公式计算:

$$H = F \left[\frac{M_1}{W_1} - \frac{M_0}{W_0} \right] \times 0.7763 \times 100 \quad (1)$$

$$MS = \frac{2.79H}{100 - H} \quad (2)$$

式中, H-羟丙基的百分含量, %; F-试样或空白样稀释倍数; M_1 -在标准工作曲线上查得的试样中的丙二醇质量, g; M_0 -在标准工作曲线上查得的原淀粉空白样中丙二醇质量, g; W_1 -试样质量, g; W_0 -原淀粉质量, g; 0.7763-丙二醇含量转换成羟丙基含量的转换系数; 2.79-羟丙基百分含量转换成取代度的转换数。

1.3.2 羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉取代度 (DS) 的测定

采用异丙醇 NaOH 中和滴定法测定戊二酸酯化基团取代度^[3]。

准确称取 1.00 g 样品于 100 mL 小烧杯中, 用 5 mL 的异丙醇润湿并将其放置于磁力搅拌器上。吸取 15 mL、2.5 mol/L 的盐酸异丙醇溶液, 冲洗烧杯内壁, 搅拌 30 min, 然后加入质量分数为 90% 的异丙醇 30 mL, 继续搅拌 10 min 左右, 抽滤多次, 用 90% 的异丙醇洗涤至无氯离子 (用 0.1 mol/L 的硝酸银检验)。将滤渣转入锥形瓶中, 用 90% 的异丙醇反复淋洗漏斗, 连同洗液一并转入瓶中, 用去离子水定容至 150 mL, 不断搅拌使其充分溶解, 加入质量分数为 1% 的酚酞指示剂 3~5 滴, 用 0.1 mol/L 的标准氢氧化钠溶液滴定至粉红色, 30 s 内颜色不褪去, 记录消耗的体积。根据下列公式计算取代度:

$$DS = \frac{0.1624A}{1 - 0.114A} \quad (3)$$

注: DS-戊二酸淀粉酯的取代度; A-每 1 g 戊二酸淀粉酯所消耗的 0.1 mol/L NaOH 的物质的量, mmol。

1.4 改性样品的性能检测

1.4.1 红外光谱结构分析

将待测的木薯原淀粉、羟丙基淀粉、羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉经提纯后, 和分析纯溴化钾一起置于 120 °C 烘箱内干燥, 除去样品中的水分, 4 h 后置于

干燥器中冷却。在红外灯的照射下, 称取 2 mg 样品, 倒入研钵中充分研磨 8 min, 再加入 150 mg 溴化钾粉末混合均匀, 继续研磨 4 min。在 1000 MPa 压力下抽真空 5 min, 压成透明薄片, 将其放入红外光谱仪中, 用红外光谱仪对样品进行结构测定, 选择扫描范围的波长宽度为 500~4000 cm^{-1} , 绘制出不同样品的红外光谱图^[9]。

1.4.2 扫描电镜法 (SEM)

测试方法: 将少量已提纯待测的样品置于 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 5 h, 置于干燥器中自然冷却至室温, 除去样品中的游离水和结晶水, 把样品用牙签均匀分散到粘有导电双面胶的样品台上, 对其真空镀金, 镀金后将样品放入扫描电镜样品槽中固定好, 然后抽真空, 选择合适的放大倍数进行观察。

1.4.3 X-射线衍射分析

分别将木薯原淀粉、羟丙基淀粉、四种不同取代度的 HP-EGAS 样品在测试条件: Cu-K α 射线, Ni 片滤波, 波长为 0.1541 nm, 工作电压: 40 KV, 电流: 40 mA; 扫描范围: 2θ 为 4~60°, 扫描速度: 10°/min, 步长: 0.03°, 积分时间: 0.1 min, 狭缝: DS=0.5°, RS=8 mm (对应 LynxExe 阵列探测器) 下进行 X-射线衍射分析, 得到各样品的 X-衍射图谱^[10]。本文淀粉相对结晶度的计算方法是在张本山法的基础上进行了改进, 采用 MDI Jade 软件分析法, 具有快速准确的特点。

1.4.4 样品粘度的测定

准确称取 2.50 g (干基) 羟丙基淀粉, 不同取代度的 HP-EGAS 加入去离子水至总质量为 100.00 g, 配成 2.50% (质量分数, 下同) 的淀粉糊, 室温下放置一定时间并适当搅拌, 使淀粉完全溶解, 选择合适的转子用 DV-I Prime 旋转粘度仪测定其粘度。

1.4.5 透明度的测定

准确称取 1.00 g (干基) 淀粉样品, 加蒸馏水配制成 1.00% (质量分数) 的淀粉糊, 室温下放置一定时间并适当搅拌, 使淀粉完全溶解成糊并分散均匀。以蒸馏水作空白 (100%透光率), 将溶解好的淀粉糊倒入 1 cm 的石英比色皿中, 选择波长为 620 nm 处测定样品透光率。

1.4.6 流变性的测定

准确称取 3.00 g (干基) 羟丙基淀粉, 不同取代度的 HP-EGAS 加入去离子水至总质量为 100.00 g, 配成 3.00% 的淀粉糊, 室温下放置一定时间并适当搅拌, 原木薯淀粉乳在恒温水浴锅中加热糊化 20 min, 并冷却至室温, 作为对照。利用 Brookfield 旋转粘度计, 选择合适的转子, 测定样品糊的表现粘度, 绘出表现

粘度随转子速度的变化曲线,同时分析样品糊的流变性。

1.4.7 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。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱结构表征

红外光谱分析法是对淀粉等有机高分子物质分析的重要工具,为了验证戊二酸基团是否接到淀粉分子上,本实验采用红外光谱分析仪分别对木薯原淀粉、羟丙基醚化淀粉和一系列羟丙基醚化戊二酸酯化复合改性淀粉样品进行分析,分析图谱如图 1 所示。

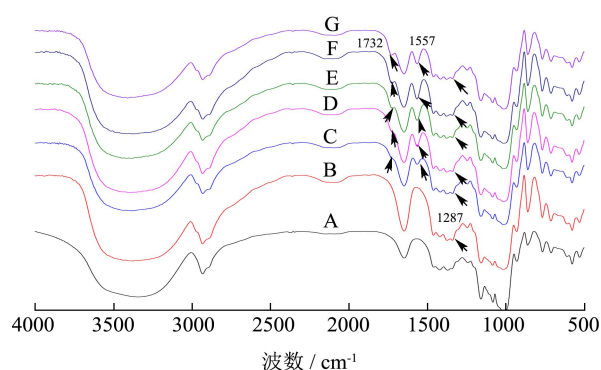


图 1 红外谱图

Fig.1 Infrared spectrograms

注: A 为原木薯淀粉; B 为木薯羟丙基醚化淀粉, MS 为 0.439; C、D、E、F 和 G 均为木薯羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉, DS 分别为 0.0142、0.0196、0.0282、0.0362 和 0.0391。

观察原木薯淀粉的红外谱图可知,图 1 中位于 $500\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 的峰应归属为糖环的伸缩振动峰,在 1013 cm^{-1} 处是 C-O-H 的对称振动峰, 1158 cm^{-1} 处是 C-O-C 的非对称伸缩振动,淀粉所吸收的水分子的两个 -OH (即剪式振动) 在 1646 cm^{-1} 附近有吸收峰, 2922 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2$ 的非对称伸缩振动吸收峰, $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处是 -OH 的伸缩振动吸收峰。将 B 的红外谱图与 A 的红外谱图相比较,可以看出,所有峰的位置基本相同,羟丙基木薯淀粉由于引入了羟丙基,在 1287 cm^{-1} 处出现了羟丙基淀粉醚的特征吸收峰。C、D、E、F 和 G 五种复合改性样品的红外谱图同原淀粉的大多数峰的位置相同,更值得关注的是,它们在 1732 cm^{-1} 处和 1557 cm^{-1} 处同原木薯淀粉有差异。其中, 1732 cm^{-1} 处出现的是羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰, 1557 cm^{-1} 处是游离的羧基(-COO⁻)的反对称伸缩振动吸收峰^[11],同时随着戊二酸酐用量的增加, 1732 cm^{-1} 处峰的吸收作用增强,由于工艺中未反应的戊二酸酐已被

大量的乙醇抽提去除,所以可以断定该改性淀粉分子中成功发生了酯化反应,这与张本山^[3]研究结果是对应一致的。

2.2 扫描电镜分析样品形貌变化

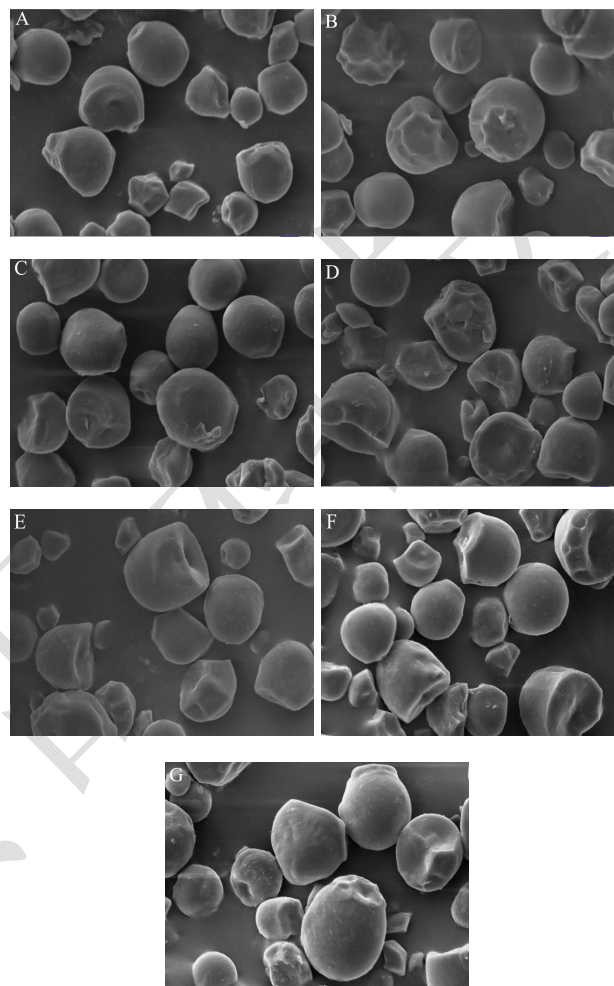


图 2 木薯改性淀粉扫描电镜图片

Fig.2 SEM images of modified cassava starch

注: A 为原木薯淀粉; B 为木薯羟丙基醚化淀粉, MS 为 0.439; C、D、E、F 和 G 均为木薯羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉, DS 分别为 0.0142、0.0196、0.0282、0.0362 和 0.0391。

本实验采用 SEM 在放大倍数 1500 倍的条件下分别拍摄了木薯原淀粉及改性后的羟丙基醚化淀粉和羟丙基醚化戊二酸酐酯化复合改性的淀粉样品的微观颗粒形貌,观察并分析图像如图 2 所示。观察图中的图 2A 可知,木薯原淀粉颗粒呈现出典型的有尾部缺口的大半球体,表面光滑,棱角分明,无裂缝,无孔洞^[7]。与原淀粉相比,单一的羟丙基醚化处理使淀粉颗粒表面的棱角发生变化,变得模糊,部分颗粒尾端凹陷,说明羟丙基醚化改性主要发生在淀粉颗粒表面无定型区。而经过复合改性处理后,将图 2C、D、E、F、G 同图 B 比较发现,只是随着取代度的增加,淀粉颗

粒表面变得颗粒表面粗糙, 表层的褶皱也逐渐增多。淀粉颗粒受损的数目增多, 同时淀粉表面被损伤的程度加强, 形状开始不规则, 形成了更多凹陷, 但无裂痕出现。这可能是因为在第一步的醚化反应中, 醚化剂对淀粉颗粒造成了一定损伤其表面产生的凹陷或孔洞更有利于酯化剂在随后的酯化反应中进行攻击, 无裂纹说明醚化剂和酯化剂都没有破坏淀粉颗粒内部的晶体结构。表面的小粒可能是由于抽滤时溶解的淀粉颗粒, 经干燥后又吸附于大颗粒表面。

2.3 X-射线衍射分析

天然淀粉颗粒为球形结构, 一般都具有结晶性结构, 主要由结晶区与非结晶区两个部分组成。采用 X-射线衍射图谱分析, 在衍射曲线中结晶区和无定形区分别对应着尖峰衍射特征和弥散衍射特征。木薯淀粉及其改性淀粉的 X-射线衍射图如图 3 所示。

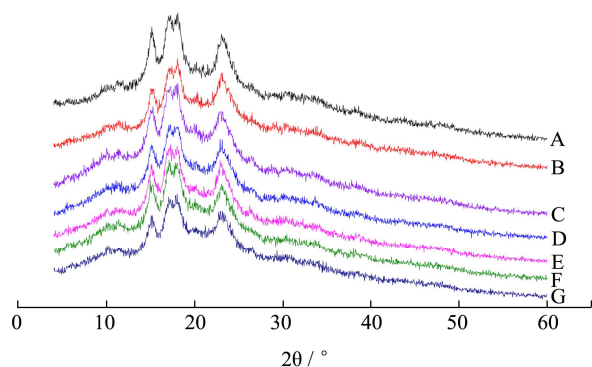


图 3 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns

注: A 为原木薯淀粉; B 为木薯羟丙基醚化淀粉, MS 为 0.439; C、D、E、F、G 均为木薯羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉, DS 分别为 0.0142、0.0196、0.0282、0.0362 和 0.0391。

原木薯淀粉和经过改性的淀粉衍生物样品的 X-射线衍射图谱及结晶度情况分别如图 3 及表 1 所示。由图 3 可知, 原木薯淀粉在衍射角分别为 15.3 °、17.1 °、18.2 °和 23.5 °处出现了明显的衍射结晶特征峰, 为典型的 A 型结晶结构^[12]。观察 B、C、D、E、F 和 G 的衍射图谱, 发现样品改性后位置与原淀粉没太大差别, 结晶类型仍然属于 A 型结晶结构, 羟丙基淀粉的峰的强度减弱趋势较为明显, C、D、E、F 和 G 的衍射图峰的强度也有所减弱。这也从侧面说明了该酯化改性大部分发生在淀粉结构中容易进攻的无定形区, 对结晶区域的影响较小。由表 1 计算出的结晶度看出, 羟丙基戊二酸酯复合改性的结晶度随着取代度的增大, 依次呈现降低的趋势, 并且同原木薯淀粉比较。衍射峰都有所降低。这表明虽然戊二酸酐酯化反应主要发生在非结晶区域, 但是反应仍然在较低水

平上破坏了结晶区的原有紧密结构, 使得淀粉的结构越来越疏散^[13], 导致结晶的致密度有略微下降, 但是仍然未能改变淀粉的晶型。这与扫描电镜的上图 2 中的结果是相互佐证的。

表 1 相对结晶度

Table 1 Relative crystallinity	
试样	相对结晶度/%
A	27.7±0.4a
B	26.3±0.1a
C	25.8±0.2a
D	24.0±0.1b
E	23.2±0.4b
F	22.8±0.2b
G	21.6±0.5c

2.4 样品的粘度分析

对 MS 为 0.434 的羟丙基木薯淀粉与戊二酸酐进行酯化反应, 淀粉酯化取代度、粘度与戊二酸酐添加量之间的关系结果见图 4。

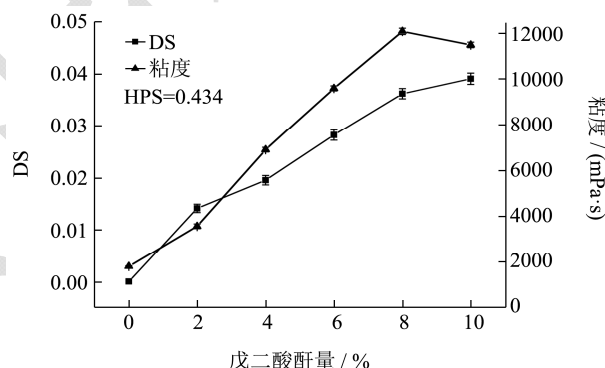


图 4 取代度、粘度与戊二酸酐的关系

Fig.4 Relationship of GA with DS and viscosity

由图 4 可知, 当 GA 用量为 0~10% 时, 羟丙基取代度为 0.434 的复合变性淀粉的酯化取代度随着 GA 用量的增加而逐渐增大, 而且增加的幅度越来越小, 这是因为淀粉分子容易被取代的羟基越来越少, 而且接入羟丙基形成空间阻力较大, 所以酯化反应进行越来越困难。酯化复合变性淀粉的粘度随着 GA 量的增加而升高, 当 GA 添加量到 8% 以后, 粘度呈现减少的趋势, 当 GA 为 8% 时, 糊粘度达到最高, 为 12100 mPa·s, 比羟丙基木薯淀粉粘度提高了 6.72 倍 (羟丙基木薯淀粉粘度为 1800 mPa·s), 此时酯化取代度为 0.0362。这是因为戊二酸酐在醇相中同淀粉发生反应时, 既发生了单酯反应同时又形成了双酯交联结构。戊二酸酐环状结构打开, 一端以酯基同淀粉相连, 酯基的引入使淀粉分子之间的结合力减弱, 颗粒更易吸水膨胀, 另一端会形成游离的羧基, 羧基的存在能够

显著改善淀粉分子的亲水性,同时五个碳原子的支链增加了淀粉的分支结构,使淀粉分子在糊化时易于形成三维网状结构,二者共同作用极大地提高了改性淀粉样品的峰值粘度^[14]。

2.5 透明度的测定

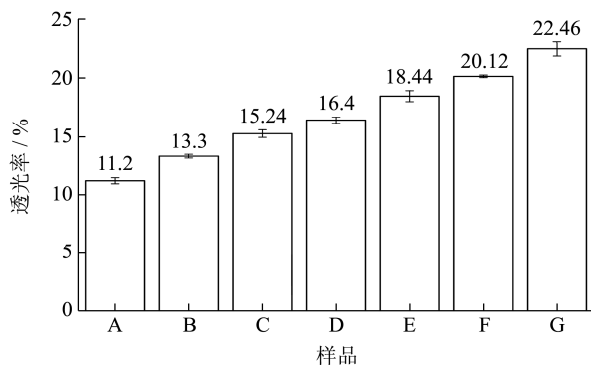


图5 木薯复合改性淀粉透光率

Fig.5 Transparency of modified cassava starch

注: A 为原木薯淀粉; B 为木薯羟丙基醚化淀粉, MS 为 0.439; C、D、E、F、G 均为木薯羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉, DS 分别为 0.0142、0.0196、0.0282、0.0362 和 0.0391。

淀粉糊的透明度由透光率进行表示,透明度与透光率成正相关的关系。透明度反映了淀粉颗粒在水中的溶胀和分散程度。分散程度越大越均匀,透明度就越大;同时透明度与淀粉糊的流变性、包水性凝沉性等息息相关,是一个重要的感官指标。不同种类的淀粉其糊液的状态有很大差异。

由图 5 可知,羟丙基基团的引入使得羟丙基改性木薯淀粉的透明度较木薯原淀粉有提升,说明它的溶胀性能较好;淀粉经戊二酸酯化复合改性后,透明度上升幅度最高增大 1 倍,这是由于羟丙基基团和戊二酸基团中的羧基都是亲水的,它们会与直链淀粉中的羟基形成分子内氢键,使直链淀粉分子的直线性被打乱,并且也会造成支链淀粉分支部分的空间障碍,阻碍了淀粉分子间氢键的形成,使其不易重新排列和缔合。用光线照射不同木薯淀粉糊时就会形成了不同强度比例的光的穿透、折射和反射现象,造成淀粉糊透明度上的差异^[13]。随酯化水平的提高,HP-EGAS 的透明度继续增大但是增大趋势不是十分明显,这是因为在醇相中制备戊二酸淀粉酯时,反应过程中形成了双酯,有交联键的形成,淀粉分子间的键合作用力变大,淀粉颗粒的膨胀受到一定限制^[14]。

2.6 流变性分析

室温下木薯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 6 所示。

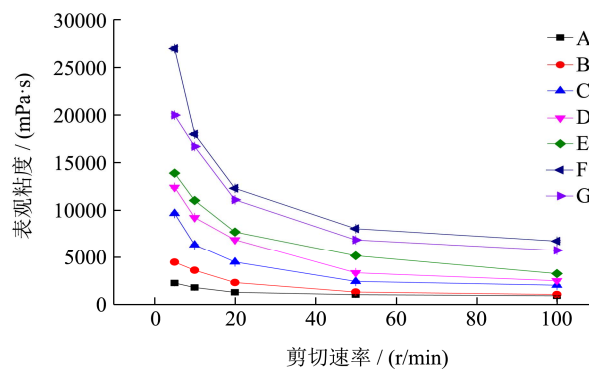


图6 改性样品的流变曲线

Fig.6 Flow curves of modified cassava starch

注: A 为原木薯淀粉; B 为木薯羟丙基醚化淀粉, MS 为 0.439; C、D、E、F、G 均为木薯羟丙基戊二酸酯复合改性淀粉, DS 分别为 0.0142、0.0196、0.0282、0.0362 和 0.0391。

由图 6 可知,在相同剪切速率下,各样品的粘度关系为 F>G>E>D>C>HPS>木薯原淀粉,这是因为由于羟丙基基团的引入,一方面引入了更多的羟基增加了淀粉溶于水分子的作用,同时增大了分子量,从而使得 HPS 的粘度远高于木薯原淀粉。复合改性后,戊二酸酯基团的引入进一步增大了淀粉的分子量,且亲水性羧基的引入提高了淀粉分子与水分子的亲和作用,所以复合改性淀粉的粘度高于 HPS。在浓度一定的条件下,随着剪切速率的增加,木薯淀粉、HPS 和 HP-EGAS 表观粘度均呈现下降趋势,即所谓的剪切稀化现象,表明各淀粉糊液都属于非牛顿流体。这主要是因为淀粉样品在成糊的过程中,会发生淀粉颗粒的膨胀、溶解以及分子氢键的水合等作用,从而使淀粉分子充分的舒展。改变转速,转子在淀粉糊液中旋转时会对糊液施加一定的剪切力,在剪切力作用使淀粉分子间相互作用力减弱,且随着剪切程度的增加,相应的削弱作用加强,从而造成淀粉糊的表观粘度随剪切速率的增大而减小。

3 结论

3.1 样品红外光谱分析表明淀粉经羟丙基化戊二酸酯化复合改性后在淀粉的葡萄糖单元上引入了羟丙基和戊二酸基团,显示出醚化反应和酯化反应的成功进行;淀粉改性前后的表观形貌变化,证实了反应不仅发生在淀粉颗粒表面,也发生在淀粉颗粒内部;改性淀粉仍属 A 型衍射图,但是峰强度减弱,结晶变小,反应主要发生在无定形区。

3.2 粘度分析则表明了复合改性后的淀粉粘度有很大的提升,当 DS 为 0.0362 时,淀粉糊粘度由 1800 mPa·s 增加到 12100 mPa·s,比 HPS 粘度提高了 6.72 倍,说明戊二酸酯化作用可以大大提高羟丙基淀粉

的粘度。

3.3 羟丙基和戊二酸酯化变性能提高木薯淀粉的透光率,当浓度和剪切速率一定时,羟丙基淀粉与木薯原淀粉的表观粘度相近,而羟丙基戊二酸复合改性淀粉的表观粘度则远远大于原淀粉,说明戊二酸酐酯化反应均能提高淀粉的表观粘度。其表观粘度在剪切力作用下下降幅度减弱,表现出了良好的流变性。

参考文献

- [1] Kim H, Choi H, Kim B, et al. Ultra high pressure (UHP)-assisted hydroxypropylation of corn starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 755-761
- [2] 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
- [3] 张本山,郑艳娜.溶剂法制备戊二酸淀粉酯及其性质研究[J].现代食品科技,2014,30(11):112-118
ZHANG Ben-shan, ZHENG Yan-na. Study on the preparation of starch glutaric acid ester [J]. Modern Food Science & Technology, 2014, 30(11): 112-118
- [4] Wang Y J, Wang L F. Effects of modification sequence on structures and properties of hydroxypropylated and crosslinked waxy maize starch [J]. Starch-Stärke, 2000, 52(11): 406-412
- [5] Zhao J, Schols H A, Chen Z, et al. Substituent distribution within cross-linked and hydroxypropylated sweet potato starch and potato starch [J]. Food Chemistry. 2012, 133(4): 1333-1340
- [6] Woo K, Seib P A. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate [J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 33(4): 263-271
- [7] 周雪.羟丙基及辛烯基琥珀酸复合改性淀粉的制备及性质研究[D].广州:华南理工大学,2012
ZHOU Xue. Preparation and characterization of compound modified starches with hydroxypropyl and octenyl succinate anhydride [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [8] 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
- [9] Iuliana Spiridon, Carmen-Alice Teaca, Ruxanda Bodirlau. Preparation and characterization of adipic acid-modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(10): 3241-3251
- [10] 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
- [11] BAI Yan-jie, SHI Yong-cheng. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 520-527
- [12] LIU Pei-ling, ZHANG Ben-shan, SHEN Qun, et al. Preparation and structure analysis of non-crystalline granular starch [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6(4): 16-17
- [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] 郑艳娜.戊二酸淀粉酯及其交联复合改性的研究[D].广州:华南理工大学,2014
ZHENG Yan-na The study of glutaric acid starch ester and its crosslinked composite modification [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014