# 戊二酸蜡质玉米淀粉酯的制备及理化性质研究

#### 张本山, 马喜春

#### (华南理工大学食品科学与工程学院,广东广州 510640)

摘要:以原蜡质玉米淀粉为原料,戊二酸酐为酯化剂,乙醇为反应溶剂制备戊二酸淀粉酯(EGAS)。采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)及布拉班德粘度仪等对样品进行表征及理化性能分析。结果表明:FT-IR 显示戊二酸淀粉酯在1730 cm<sup>-1</sup>处和1565 cm<sup>-1</sup>处出现了新的吸收峰,其中1730 cm<sup>-1</sup>处为 C=O 的伸缩振动吸收峰,1565 cm<sup>-1</sup>处为游离 的-COO 的反对称伸缩振动吸收峰,表明了淀粉分子中成功接入了戊二酸基团;改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;XRD 分析显示改性后的淀粉仍属于 A 型结晶结构,表明了反应主要发生在无定形区;布 拉班德粘度分析则表明了改性后的淀粉(DS=0.0450)峰值粘度提高了 2.33 倍; EGAS 的冻融稳定性和抗剪切力均强于原淀粉,糊的 透明度得到改善。

关键词: 蜡质玉米淀粉; 戊二酸酐; 性质 文章篇号: 1673-9078(2017)7-192-198

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.7.028

# Preparation and Physicochemical Properties of Glutaric Acid Waxy Corn

# **Starch Ester**

#### ZHANG Ben-shan, MA Xi-chun

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

**Abstract:** Native waxy corn starch was used as the raw material to prepare glutaric acid starch ester (EGAS), with glutaric anhydride (GA) as the esterifying agent and ethanol as the solvent. The structural characteristics and physicochemical properties of the samples were determined by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy), Brabender viscoamylography, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that two new absorption peaks of EGAS appeared at 1730 cm<sup>-1</sup> and 1565 cm<sup>-1</sup>, which were attributed to the stretching vibration of C=O and antisymmetric stretching vibration of free -COO<sup>-</sup>, respectively. The findings above indicated that the ester carbonyl group was successfully introduced into starch molecules. Changes in the surface morphology of starch granules before and after modification demonstrated that the reaction occurred not only on the surface of starch granules, but also within the granules. XRD revealed that the modified starch still exhibited an A-type diffraction pattern, confirming that the reaction mainly occurred in the amorphous region. Brabender viscoamylography indicated that the peak viscosity of the modified starch (degree of substitution [DS]=0.0450) was increased by 2.33 times compared with that of native starch. The freeze-thaw stability and shear force of EGAS were higher than those of native starch, and paste transparency was improved.

Key words: waxy corn starch; glutaric anhydride; properties

蜡质玉米淀粉支链淀粉含量几乎达到 100%,与 普通玉米淀粉相比,其具备透明度高,膨胀力强和粘 滞性好等优良品质<sup>[1]</sup>。酯化淀粉是淀粉分子葡萄糖单 元上活跃的羟基与酸(无机酸或有机酸)发生酯化反 应而生成的淀粉衍生物,具有广泛的应用范围。Zhu<sup>[2]</sup> 等人研究指出,原蜡质玉米淀粉经辛烯基琥珀酸酯化 改性后,辛烯基琥珀酸淀粉酯糊液的峰值粘度升高,

收稿日期: 2016-11-14

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

冻融稳定性得到改善。Subaric<sup>[3]</sup>等利用丁二酸酐和醋酸酐处理不同品种的小麦淀粉,得到相应的淀粉酯,发现改性后均降低了淀粉的糊化温度,峰值粘度、热糊粘度和冷糊粘度均得到很大的提升。张本山<sup>[4]</sup>等采用溶剂法制备玉米戊二酸淀粉酯,确定了制备的工艺条件,并观察到戊二酸淀粉酯具有低糊化温度、低温粘度稳定等优良性能。Tay<sup>[5]</sup>等在水相体系中,以木薯淀粉和顺丁烯二酸酐为原料,所得样品吸水率相对于原淀粉有很大提升,有望在生物医药领域作为廉价、无毒、可生物相容的药物输送载体。张本山<sup>[6]</sup>等采用在水相中制备玉米戊二酸淀粉酯,确定了制备的工艺

条件,淀粉酯峰值粘度较原玉米淀粉提高4倍,达到 了原马铃薯淀粉的0.88倍。

淀粉与二元羧酸酐酯化可在淀粉上引入一个阴离 子基团,很大程度地提高了其亲水性能,又由于二元 酸淀粉酯本身具有交联结构,所以使其具有很强的开 发价值: 戊二酸酐便是属于此类的二元羧酸酐, 可用 于制备淀粉半酯改性产品,淀粉的戊二酸酯衍生物是 阴离子型高分子电解质,具有低糊化温度、高增稠力、 低温粘度稳定性及烧煮物的透明性等优良性能,可用 于食品工业作为汤料、快餐、罐头类食品及冷藏食品 的增稠剂;也可用于造纸工业作表面施胶剂和涂布粘 合剂以及纺织工业的上浆剂。淀粉原料易得、价格低 廉,用变性淀粉代替天然增稠剂,对食品添加剂工业 及其它工业领域必将是一个有益的补充[7,8]。由于戊二 酸酐对湿度比较敏感,遇水迅速水解为戊二酸,为减 少戊二酸酐的水解, 避免原料的浪费, 同时又要保障 反应均匀有效的进行。针对上述情况,本文以蜡质玉 米淀粉为原材料,选取常见的有机溶剂乙醇作介质, 以戊二酸酐为酯化剂,制备戊二酸淀粉酯,以期拓宽 蜡质玉米淀粉的变性种类和应用领域。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 原料

蜡质玉米淀粉,食品级,山东华农特种玉米开发 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。

# 1.2 主要仪器设备

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。 1.3 实验方法

## 1.3.1 EGAS 的制备工艺

参照郑艳娜<sup>[4]</sup>的制备方法,并略作改动。准确称 取 100 g 原蜡质玉米淀粉(干基,下同),缓慢加入到 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,下同)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 ℃,保温反应 3 h,待反应完成后,用 3%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 ℃烘 箱内干燥 24 h,粉碎后过 100 目筛,得到一系列不同 取代度的样品。

## 1.3.2 红外光谱分析<sup>[9]</sup>

将待分析的原蜡质玉米淀粉和EGAS样品及分析 纯溴化钾置于鼓风干燥箱内,在120 ℃下干燥4~5 h 后,放入干燥器中冷却。称取2~3 mg样品,在红外 灯的照射下,置于玛瑙研钵研磨8 min左右,最后加 入150 mg干燥的溴化钾粉末混合均匀,继续研磨3~5 min。进行压片处理,样品压片后,放入样品架上, 用红外光谱仪对样品进行结构测定,选择扫描范围波 长宽度为500~3500 cm<sup>-1</sup>,绘制不同样品红外光谱图。 1.3.3 戊二酸淀粉酯取代度(DS)和反应效率 (RE)的测定<sup>[10]</sup>

准确称取1.00g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:

$$DS = \frac{0.1624A}{1 - 0.114A} \tag{1}$$

$$RE = \frac{DS}{n(GA)/n(AGU)} \times 100\%$$
(2)

式中: DS-戊二酸淀粉酯的取代度; A-每1g戊二酸淀粉 酯所消耗的 0.1 mol/L NaOH 的物质的量, mmol; n(GA)-戊二 酸酐的物质的量, mol; n(AGU)-淀粉葡萄糖残基的物质的量, mol。

#### 1.3.4 扫描电镜法

测试方法:将少量已提纯待测的样品置于 105 ℃ 鼓风干燥箱中干燥 4~5 h,置于干燥器中自然冷却至 室温,以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,镀金完成后,将样品放入扫描电镜样品槽中固 定好,然后抽真空,选择放大倍数为 1500 倍进行观察, 选取合适的图像。

#### 1.3.5 X射线衍射分析

分别取原蜡质玉米淀粉和 EGAS 样品放置在载玻 片上压制成薄片, Ni 片用于滤波, Cu-Ka 射线, 波长 为 0.1541 nm, 工作电压: 40 kV, 电流: 40 mA, 扫 描范围: 2 $\theta$  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)的条件下进行 X-射线衍 射测试分析,得到每个样品的 X-衍射图谱<sup>[11]</sup>。本文淀 粉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,具有快速准确的优点。 1.3.6 透明度的测定

准确称取 1.000 g 淀粉样品,加一定量的蒸馏水配 制成 1.0%的淀粉乳,沸水浴中糊化 20 min,快速冷却 至 25 ℃,并保持淀粉糊总质量不变。以蒸馏水作空 白(透光率为 100%),将淀粉糊倒入 1 cm 的石英比 色皿中,选择波长为 620 nm 处测定样品透光率。

# 1.3.7 Brabender 粘度测定<sup>[12]</sup>

准确称取6g淀粉样品,加入一定量的去离子水 配制成质量分数为6%的淀粉乳100g,用玻璃棒搅拌 均匀后置于粘度仪的测量杯中,打开软件,从30℃ 开始升温,升温速率为7.5℃/min,持续升温到95℃ 后保温5min,再以7.5℃/min的速率冷却到50℃, 保温5min,测定结束。得到一条样品粘度随时间和 温度关系的曲线,粘度单位为BU。

1.3.8 流变性的测定

准确称取 3.0 g 原蜡质玉米淀粉和一系列不同取 代度的EGAS样品加入去离子水至总质量为100.00 g, 配制成 3%的淀粉乳,淀粉乳在恒温水浴锅中加热糊 化 20 min,并冷却至 25 ℃,利用 Brookfield 旋转粘 度计,选择合适的转子,测定样品糊的表观粘度,绘 出表观粘度随转子速度的变化曲线,同时分析样品糊 的流变性。

#### 1.3.9 冻融稳定性的测定

准确称取 1.0 g 淀粉样品于 200 mL 的烧杯中,加入蒸馏水配制成 3%的淀粉乳,边搅拌边在沸水浴

中煮沸 20 min,使其完全糊化后并冷却至室温。将淀粉糊移入离心管中,放置于-20 ℃的冰箱,冷冻一周后在室温下自然解冻,设定离心机的转速为 6000 r/min,离心时间为 20 min,离心结束后倒出上清液,称重。最后将倒出的上清液倒回至离心管中,再次进行冷冻、解冻的循环操作。

析水率(%) = 
$$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$
 (3)

式中: m<sub>1</sub>-离心管的质量, g; m<sub>2</sub>-冷冻前, 离心管和糊的 总质量, g; m<sub>3</sub>-弃去上清液后, 离心管和糊的总质量, g。 1.3.10 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 结果与分析

## 2.1 戊二酸淀粉酯的红外图谱分析

红外光谱分析法是对淀粉等有机高分子物质进行 分析的重要工具,它利用有机化合物官能团在中红外 区的选择性吸收,出现不同程度吸收峰,进而可对有 机化合物,特别是官能团进行定性的分析。原蜡质玉 米淀粉及不同取代度的 EGAS 的红外分析图谱如图 1 所示。



#### 图 1 戊二酸淀粉酯与原蜡玉米淀粉红外谱图对比

#### Fig.1 Comparison of infrared spectra between glutaric acid

#### starch ester and native waxy corn starch

注: A 为原蜡质玉米淀粉; B、C、D、E 和 F 均为醇相蜡 玉米淀粉酯,取代度分别为 0.0069、0.0134、0.0259、0.0372 和 0.0450。下同。

观察原淀粉的红外谱图可知,图1中位于500~950 cm<sup>-1</sup> 的峰归属为糖环的伸缩振动,在1013 cm<sup>-1</sup> 处是 C-O-H 的对称振动吸收峰,1158 cm<sup>-1</sup> 处是 C-O-C 的非 对称伸缩振动峰,淀粉所吸收的水分子的两个-OH(即 剪式振动)在1646 cm<sup>-1</sup> 附近有吸收峰,2922 cm<sup>-1</sup> 处 是-CH<sub>2</sub> 的非对称伸缩振动吸收峰,3200~3400 cm<sup>-1</sup> 处 是-OH 的伸缩振动吸收峰。由原淀粉制备的 EGAS 的

#### 现代食品科技

#### Modern Food Science and Technology

红外谱图与原淀粉的红外谱图相比较,可以明显看出, 大多数峰的位置基本相同。但更应该关注的是,EGAS 的红外谱图在1730 cm<sup>-1</sup>处和1565 cm<sup>-1</sup>处出现新的吸 收峰,同原蜡质玉米淀粉有一定的不同,其中,1730 cm<sup>-1</sup> 左右处出现的是羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰, 1565 cm<sup>-1</sup> 左右处是游离的羧基(-COO)的反对称伸缩 振动吸收峰<sup>[4]</sup>。随着取代度的提高,在1565 cm<sup>-1</sup>和 1730 cm<sup>-1</sup>处吸收峰的强度随之增强。由于工艺中未反 应的戊二酸酐已被大量的去乙醇抽提除去,所以可以 断定该溶剂的改性淀粉分子中均成功接入了戊二酸基 团,即溶剂相中酯化反应的成功进行,同时其它官能 团的特征吸收峰并没有明显的变化,反应只是在原淀 粉的分子链上引入了新的酯基团。这与张本山<sup>[4]</sup>研究 结果是对应一致的。

## 2.2 不同酸酐用量与取代度之间的关系

按照 1.2.1 的制备方法,控制其他反应条件不变,酸酐的加入量分别为 1%、2%、4%、8%和 12%,戊 二酸酐用量与取代度的关系如图 2 所示。





由图 2 所示,随着戊二酸酐的加入量从 1%增大 到 12%时,戊二酸淀粉酯的 DS 呈现上升的趋势,但 RE 整体上呈现不断下降的趋势。这是因为当戊二酸 酐作为一种反应物,随着戊二酸酐的量增大时,反应 程度加深,反应物的取代度增大,而反应效率降低的 原因主要是由于 GA 与淀粉分子羟基酯化后生成的支 链较大,对邻近位置有一定的空间位阻作用,阻碍了 戊二酸酐进一步与淀粉分子中-OH 接近<sup>[13]</sup>,不利于酯 化反应的进行。故反应中取代度呈增大趋势,反应效 率却不断减小。

#### 2.3 样品形貌变化分析

对原蜡质玉米淀粉及改性后的淀粉采用在 1500 倍扫描电子显微镜下进行颗粒形貌的观察分析,结果





starch esters

观察图3中SEM照片,由原蜡质玉米淀粉的SEM 照片(照片 a)可看出,原淀粉颗粒形态轮廓清晰完 整,大小不一,呈不规则多角形,颗粒表面光滑。同 原蜡质玉米淀粉图片 a 对比发现,图片 b、c、d、e 和 f 改性后样品的颗粒表面仍然保持了原淀粉的颗粒形 态,只是随着取代度的增加,淀粉颗粒表面变得略微 粗糙,表层出现一定凹陷和小孔,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。尤其是图片 f (取代度为 0.0450),一 些颗粒表面变得粗糙,轮廓变得模糊,说明改性主要 发生在淀粉颗粒表面和内部结构的无定型区。这主要 是由于淀粉本身的球形结构中结晶区对化学试剂有足 够的抵抗力和酯化反应样品的取代度较低,同时也说 明了该反应主要发生在淀粉颗粒中结构松散的非结晶 区域。

## 2.4 X-射线衍射分析

运用上述测定方法,原蜡质玉米淀粉及其改性淀粉的 X-射线衍射图和结晶度数据分别如图4 和表1 所示。

从图 4 中可以发现, 蜡质玉米淀粉和一系列的 EGAS 的 X 射线衍射图谱均分别在衍射角为 15.3 °、

17.1°、18.2°和23.5°处出现了衍射峰,符合A型晶体结构的图谱特征<sup>[14]</sup>。经戊二酸酐改性后的淀粉,其衍射图谱与原淀粉相比并没太大的差别,由上述样品表面形貌分析,尽管改性后的颗粒表面已经遭到一定程度的损伤,但仍不能改变淀粉颗粒的晶型,表明该酯化改性并没有改变淀粉的晶体类型,可能是由于酯化反应主要发生在淀粉结构中的无定形区<sup>[15]</sup>。表1中由JADE 5.0软件计算出的结晶度也可以看出,随着取代度的增大,结晶度略有降低。这是因为取代度越大,淀粉中的羟基被戊二酸酐取代的就越多,从而形成了较多的分支,使得淀粉的结构越来越疏散。





Fig.4 X-Ray diffraction patterns of ethanol-based glutaric acid

waxy corn starch esters

表 1 醇相戊二酸淀粉酯的相对结晶度

Table 1 Relative crystallinity of ethanol-based glutaric acid

waxy corn starch esters							
试样	DS	相对结晶度/%					
А	0	27.6±0.4 <sup>a</sup>					
В	0.0069	25.8±0.6 <sup>b</sup>					
С	0.0134	24.2±0.3 <sup>c</sup>					
D	0.0259	22.8±0.7 <sup>d</sup>					
Е	0.0372	20.5±0.2 <sup>e</sup>					
F	0.0450	19.8±0.4 <sup>f</sup>					

注: 不同字母表示差异性显著, p<0.05。

# 2.5 样品透明度的测定

淀粉样品透明度的高低通常由淀粉糊的透光率来 表示,二者呈正相关的关系<sup>[16]</sup>。原蜡质玉米淀粉和不 同取代度 EGAS 的透光率如图 5 所示。

由图 5 可知,经戊二酸酯化反应后,EGAS 的透明度均高于原蜡质玉米淀粉。随着取代度的增大,样品的透光率呈递增趋势,最大为 32.1,是原淀粉的 2.5 倍。这是由于戊二酸基团中有亲水基团羧基的引入,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,作用力的减弱是光线更易穿过淀 粉糊。同时由 brabender 结果可看出,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,淀粉颗粒的膨胀受到一定限制。



Fig.5 Transparency of modified starch

#### 2.6 布拉班德粘度分析

原蜡质玉米淀粉、不同取代度的 EGAS 的布拉班 德曲线及其特征参数如图 6 和表 2 所示。



Fig.6 Viscosity curves of ethanol-based glutaric acid waxy corn starch esters with different DS

由图 6 可知,相比于原淀粉而言,EGAS 的成糊 时间缩短,峰值粘度提升,并且随着取代度的增大, 起糊时间依次缩短,峰值粘度持续升高。其中,取代 度为 0.0450 的 EGAS,其峰值粘度比原蜡质玉米淀粉 提高了 2.33 倍。这是由于戊二酸酐同淀粉分子发生反 应时,五元环环状结构打开,一端以酯基同淀粉相连, 酯基的引入减弱了淀粉分子之间的结合力,水分子易 于进入淀粉分子内部;另一端形成了游离的羧基,羧 基的形成能够显著改善淀粉分子的亲水性,二者共同 作用显著提高了峰值粘度和降低糊化温度<sup>[10]</sup>。由表 2 可知,EGAS 的糊化温度低于原淀粉,且随取代度的 增大依次降低。原因是由于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,糊化时间缩短,

#### Modern Food Science and Technology

#### 2017, Vol.33, No.7

糊化温度也降低。观察表 2 中,(b-d)×100/b 是指在 95 ℃保温 5 min 后,淀粉糊的粘度相对于峰值粘度的 衰减百分比,百分比越小,表明粘度的变化越小,热 糊的稳定性越高。通过比较不同取代度的 EGAS 的粘 度衰减百分比可知,改性后的淀粉粘度衰减百分比由 原淀粉的 58.4%逐渐降低到 37.5%,说明其热糊稳定 性增强,回升值降低。对比醇相戊二酸玉米淀粉酯的 结果发现,蜡质玉米淀粉酯的峰值粘度较原淀粉增加 幅度大于玉米淀粉酯,但是其峰值粘度稳定性不如玉 米淀粉酯稳定。综上可知淀粉和戊二酸酐在醇相体系 中不仅发生了酯化反应还伴随着一部分交联反应<sup>[12]</sup>。

Table 2 Characteristic viscosity values of ethanol-based glutaric acid waxy corn starch esters with different DS									
样品	a/°C	b/BU	c/BU	d/BU	e/BU	f/BU	b-d/BU	$\frac{b\text{-}d}{b} \times 100 \%$	e-d/BU
А	68.8	262	145	109	155	148	153	58.4	46
В	68.1	269	144	123	144	149	146	54.3	21
С	66.1	393	248	213	239	243	180	45.8	26
D	58.7	508	313	268	326	303	240	47.2	58
Е	55.5	569	336	294	363	334	275	48.3	69
F	53.8	611	386	382	435	404	229	37.5	53

表 2 醇相蜡玉米戊二酸淀粉酯糊粘度曲线特征值

注: a, 起糊温度; b, 淀粉糊的峰值粘度; c, 温度上升至 95 ℃时的粘度值; d, 在 95 ℃保温 5 min 后的粘度值; b-d 为粘度衰 减值; (b-d)×100/b 为衰减百分比; e, 冷却至 50 ℃时的粘度值; f, 在 50 ℃保温 5 min 后的粘度值; e-d 为粘度回生值。

#### 2.7 流变性分析

室温下原蜡质玉米淀粉及 EGAS 的淀粉糊液表观 粘度随剪切速率变化的曲线如图 7 所示。





由图7可知,在淀粉糊液浓度不变的情况下,随

着剪切速率的升高淀粉糊液的表观粘度呈现下降的趋势,曲线凸向原点,即淀粉糊液属于剪切稀化体系。 在相同的剪切速率下,不同取代度的 EGAS 的表观粘 度均高于原蜡质玉米淀粉,且随着取代度的增大,表 观粘度持续升高。原因可能是一方面亲水性基团的引 入使其在水溶液中形成巨大的立体网状结构,分子链 间相互缠结,样品粘度增大,淀粉分子的抗剪切能力 增强;另一方面,在醇相体系中,淀粉分子与戊二酸 酐发生酯化反应的同时又形成了部分交联结构,交联 键加强了淀粉分子间的相互作用力,因此对机械搅拌 力的敏感程度下降,抗剪切性得到很大改善<sup>[11]</sup>。

#### 2.8 冻融稳定性的分析

析水率的大小可以有效反应淀粉糊液的冻融稳定 性高低,冻融稳定性与析水率呈负相关。原蜡质玉米 淀粉和不同取代度的 EGAS 的析水率如表 3 所示。

		- ~ J ~	8				
扶口	析水率/%						
1700	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次		
原蜡质玉米淀粉	52.63±1.11 <sup>a</sup>	68.39±0.54 <sup>a</sup>	75.38±0.92 <sup>a</sup>	79.43±1.11 <sup>a</sup>	81.28±0.58 <sup>a</sup>		
DS=0.0069	44.09±0.71 <sup>b</sup>	$63.21 \pm 0.53^{b}$	69.40±1.12 <sup>b</sup>	$72.51 \pm 0.67^{b}$	$74.02 \pm 0.43^{b}$		
DS=0.0134	34.69±0.75°	53.32±0.40 <sup>c</sup>	$58.34{\pm}0.46^{b}$	63.25±0.41 <sup>c</sup>	66.20±0.54 <sup>c</sup>		
DS=0.0259	$16.90 \pm 0.22^{d}$	$42.37 \pm 0.52^{d}$	53.28±0.32 <sup>c</sup>	$57.76 \pm 0.45^{d}$	$60.85 \pm 0.25^{d}$		
DS=0.0372	5.58±0.42 <sup>e</sup>	29.14±0.28 <sup>e</sup>	$40.28{\pm}0.53^{d}$	48.34±0.37 <sup>e</sup>	51.29±0.44 <sup>e</sup>		
DS=0.0450	-	$12.82{\pm}0.54^{\rm f}$	$25.32{\pm}0.78^{f}$	$31.32{\pm}0.46^{f}$	$35.65 \pm 0.27^{f}$		

表 3 戊二酸淀粉酯的冻融稳定性 Table 3 Syneresis rate of glutaric acid starch ester

注: 不同字母表示差异性显著, p<0.05。

由表3可知,只经过一次冻融,原蜡质玉米淀粉的析水率就达到了52.63%,说明其冻融稳定性极差。 EGAS的析水率明显低于原玉米淀粉,且随着取代度的增加,析水率依次减少,表明样品的冻融增强,其中,取代度为0.0450的EGAS冻融1次后,解冻后无水分析出,显示其凝胶结构未被破坏。这说明酯化改性对提高原蜡质玉米的冻融稳定性有极显著的效果。 这可能是因为新基团的引入一方面增强了亲水性,使得淀粉分子的水合能力提高,另一方面是因为分支结构的形成导致位阻增大,阻止了淀粉分子间的聚合老化,能够经受冷冻与解冻过程而不析出水分。

#### 3 结论

通过对样品的红外光谱结构表征和对比,表明淀 粉分子中成功接入了戊二酸基团,显示酯化反应成功 的进行;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,但是峰的强度减弱,结晶 变小,反应主要发生在无定形区。布拉班德粘度分析 则表明了改性后(DS=0.0450)的淀粉峰值粘度提高 了 2.33 倍,同时糊化温度明显降低,热糊稳定性得到 改善。当浓度和剪切速率一定时,戊二酸酯化淀粉的 表观粘度则远远大于原淀粉,说明戊二酸酐酯化反应 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。EGAS 糊的 透明度和冻融稳定性均强于原淀粉。

## 参考文献

- Nguyen Q D, Jensen C T B, Kristensen P G. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 165-171
- [2] Zhu W, Xie H L, Song X Y, et al. Production and physico-chemical properties of 2-octen-1-ylsuccinic derivatives from waxy corn starch [J]. Journey of Food Science, 2011, 76(3): 362-367
- [3] Subarić D, Ačkar D, Babić J, et al. Modification of wheat starch with succinic acid/acetic anhydride and azelaic acid/acetic anhydride mixtures I. thermophysical and pasting properties [J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(10): 2616-2623
- [4] 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

- [5] Tay S H, Pang S C, Chin S F. Facile synthesis of starch-maleate monoesters from native sago starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1195-1200
- [6] 张本山,马喜春,郑艳娜.戊二酸淀粉酯的水相法制备及其 理化性质研究[J].现代食品科技,2016,3:204-210
  ZHANG Ben-shan, MA Xi-chun, ZHENG Yan-na.
  Preparation and physical-chemical properties of aqueousbased glutaric acid starch ester [J]. Modern Food Science & Technology, 2016, 3: 204-210
- [7] 惠斯特勒.淀粉的化学与工艺学[M].北京:中国食品出版 社,1988

Whistler. Starch chemistry and technology [M]. Beijing: China's Food Publishing House, 1988

- [8] Osundahunsi O F, Mueller R. Functional and dynamic rheological properties of acetylated starches from two cultivars of cassava [J]. Starch-Starke, 2011, 63(63): 3-10
- [9] Spiridon I, Teaca C A, Bodirlau R. 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] Sweedman M C, Tizzotti M J, Schäfer C, et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 905-20
- [11] 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
- [12] 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]. South China University of Technology, 2014
- [13] Zhang B, Dhital S, Haque E, et al. Preparation and characterization of gelatinized granular starches from aqueous ethanol treatments [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1587-1594
- [14] Liu P L, Zhang B S, Shen Q, et al. Preparation and structure analysis of noncrystalline granular starch [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6(4): 61-64

(下转第171页)