

# 戊二酸木薯淀粉酯的制备及理化性质研究

张本山, 梁逸超, 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:** 本文分别制备水相戊二酸木薯淀粉酯 (AGAC) 和醇相戊二酸木薯淀粉酯 (EGAC), 使用 FT-IR、XRD 和 SEM 进行微观表征, 研究两种酯化淀粉的粘度、透明度、流变性、冻融稳定性和抗盐性等理化性质。微观表征的结果显示两种酯化淀粉分子中成功接入了戊二酸基团, 两者的晶型均没有发生变化, 其整体结构没有受到很大影响, 布拉班德粘度仪分析结果表明 AGAC 的峰值粘度有所提高, 同时糊化温度明显降低, EGAC 的糊化温度降低, 峰值粘度大幅度提高, 但粘度稳定性没有提高。AGAC 糊液和 EGAC 糊液的透明度、冻融稳定性和抗剪切力均强于原淀粉, 而 AGAC 和 EGAC 抗盐性均低于原淀粉, 即其热糊稳定性和抗盐性未得到改善。EGAC 的透明度高于原淀粉, 但低于 AGAC; 而冻融稳定性、抗剪切能力均略优于 AGAC 和原木薯淀粉, 引入戊二酸基团后, 木薯淀粉的透明度、冻融稳定性和抗剪切能力有一定程度的提高。

**关键词:** 木薯淀粉; 戊二酸; 理化性质; 淀粉酯

文章编号: 1673-9078(2019)02-109-117

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.2.016

## Preparation and Physicochemical Properties of Glutaric Acid-cassava Starch Esters

ZHANG Ben-shan, LIANG Yi-chao, MA Xi-chun

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

**Abstract:** In this paper, aqueous glutaric acid cassava starch esters (AGAC) and ethanolic glutaric acid cassava starch esters (EGAC) were prepared and characterized by FTIR, XRD and SEM. The viscosity, transparency, rheological properties, freeze-thaw stability, salt resistance and other physicochemical properties of AGAC and EGAC were studied. The results of microscopic characterization showed that the glutaric acid groups were successfully incorporated into the two esterified starch molecules, with their crystal structures remaining unchanged and the overall structure not greatly affected. Analysis with the Brabender viscometer revealed that the peak viscosity of AGAC increased, while the gelatinization temperature is significantly lowered. The gelatinization temperature of EGAC decreased along with greatly increased peak viscosity, although the viscosity stability was not improved. The transparency, freeze-thaw stability and shear resistance of AGAC paste and EGAC paste were greater than those of the original starch, with AGAC and EGAC having lower salt resistance than the original starch, that is, their thermal paste stability and salt resistance had not been improved. EGAC had greater transparency than the original starch but smaller than AGAC, with the freeze-thaw stability and shear resistance slightly better than that of AGAC and original cassava starch. After the introduction of glutaric acid group, the transparency, freeze-thaw stability, stability and shear resistance of cassava starch have been improved to some extent.

**Key words:** cassava starch; glutaric acid; physicochemical properties; starch ester

我国有着丰富的木薯淀粉资源, 相对于其他淀粉其具有一些特有的性质, 如粘度比较高、渗透力强、成膜性好, 蛋白质、灰分含量较低。但木薯淀粉糊液仍存在着对高温、酸性环境耐受性弱等问题, 因此需要对木薯淀粉进行改性研究<sup>[1]</sup>。酯化反应为可逆的化学反应, 是酯化淀粉的性质受酯化剂和制备条件的影响较大。例如在淀粉分子中引入长碳链的脂肪酸, 所

收稿日期: 2018-05-23

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

得的酯化淀粉就表现出良好的热塑性和疏水性。目前, 有关该类二元羧酸淀粉酯水想法的研究逐渐增多。Zhu 等<sup>[2]</sup>研究指出, 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, 冻融稳定性得到改善。Subaric 等<sup>[3]</sup>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, 而且峰值粘度, 热糊粘度和冷糊粘度得到了很大的提升。Tay 等<sup>[4]</sup>在水相体系中, 以顺丁烯二酸酐为酯化剂, 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、可生物相同的药物输送载体。张本山

等<sup>[5]</sup>采用在水相中制备玉米淀粉戊二酸淀粉酯, 确定最佳制备工艺条件, 淀粉酯峰值粘度较原玉米淀粉提高4倍, 达到马铃薯淀粉的0.88倍。郑艳娜等<sup>[6]</sup>采用溶剂法制备玉米戊二酸淀粉酯, 确定了最佳制备的工艺条件, 并观察到戊二酸淀粉酯具有低糊化温度、低温粘度稳定性等优良性能。综合以上文献发现, 研究中未涉及薯类淀粉的研究, 实验结果表明: 不同的原料在相同的酯化剂和反应介质中存在着不同的反应机理, 反应得到的产物的各种理化性质受到反应不同程度的改变和影响。本文以木薯淀粉为原料, 使用95%的乙醇和蒸馏水作为反应介质, 以戊二酸酐为酯化剂制备两种戊二酸淀粉酯, 对两种淀粉酯的结构表征并测定两者的理化性质, 为实际生产提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与主要仪器设备

木薯淀粉(食品级), 越南食品与投资集团有限公司; 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; 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。

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 水相戊二酸木薯淀粉酯(AGAC)的制备工艺

AGAC 的制备方法参考文献<sup>[5]</sup>。

#### 1.2.2 醇相戊二酸木薯淀粉酯(EGAC)的制备工艺

EGAC 的制备方法参考文献<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.3 红外光谱分析

测试方法见参考文献<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.4 戊二酸淀粉酯取代度(DS)和反应效率(RE)的测定

戊二酸淀粉酯取代度和反应效率的测试方法参考文献<sup>[8]</sup>。

#### 1.2.5 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4~5h, 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<sup>[9]</sup>。

#### 1.2.6 X射线衍射分析

分别取原木薯淀粉、AGAC 和 EGAC 样品放置在载玻片上压制成薄片, Ni 片用于滤波, Cu-K $\alpha$  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>[10]</sup>。本文淀粉结晶度的计算方法是采用 MDI Jade 软件分析法, 具有快速准确的优点。

#### 1.2.7 透明度的测定

准确称取 1.0 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<sup>[11]</sup>。

#### 1.2.8 Brabender 粘度测定<sup>[12]</sup>

准确称取 6.0 g 淀粉样品, 加入一定量的去离子水配制成质量分数为 6.0% 的淀粉乳 100 g, 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 5 min, 再以 7.5℃/min 的速率冷却到 50℃, 保温 5 min, 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。

#### 1.2.9 流变性的测定

准确称取 3.0 g 原木薯淀粉、不同取代度的 AGAC 和 EGAC 样品加入去离子水至总质量为 100.0 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。

#### 1.2.10 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。

$$\text{析水率}(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $m_1$ -离心管的质量, g;  $m_2$ -冷冻前,离心管和糊的总质量, g;  $m_3$ -弃去上清液后,离心管和糊的总质量, g。

### 1.2.11 抗盐性的测定

准确称取6.0 g的待测淀粉样品(干基),分别用质量分数为0%、0.5%、1.0%、1.5%和2.0%的盐溶液中配制成3.0% (质量分数)的淀粉乳,边搅拌边在沸水浴中加热糊化20 min,然后在冷水浴中冷却至25 ℃。采用美国BROOKFIELD旋转粘度计测定样品的表现粘度,并绘制表现粘度同氯化钠浓度之间的关系曲线。

### 1.2.12 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 不同酸酐用量与取代度之间的关系

按照 1.2.1 和 1.2.2 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 1 所示。从左至右依次为 AGAC 和 EGAC。

表 1 戊二酸淀粉酯的取代度及反应效率

Table 1 DS and RE of glutaric acid starchesters

样品	取代度 DS	反应效率 RE/%
C0	0	0
C1	0.0060	42.25
C2	0.0102	35.86
C3	0.0179	31.51
C4	0.0285	25.19
C5	0.0368	21.67
C6	0.0071	49.95
C7	0.0142	49.09
C8	0.0275	48.42
C9	0.0382	33.68
C10	0.0462	27.11

注: C0 是原木薯淀粉, C1~C5 是 AGAC 系列样品, C6~C10 是 EGAC 系列样品, 下同。

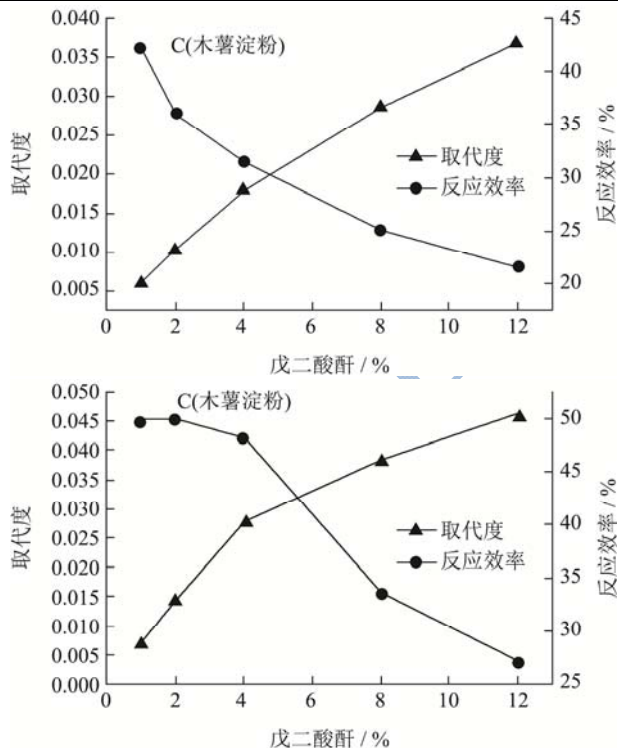


图 1 戊二酸酐用量对产品取代度和反应效率的影响

Fig.1 The effect of GA content on DS and RE

注: 左图为戊二酸酐用量对 AGAC 取代度和反应效率的影响; 右图为戊二酸酐用量对 EGAC 取代度和反应效率的影响。

由图1所示, AGAC和EGAC的样品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,体系达到平衡时反应进行得较为彻底,反应效率较高;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,故不利于酯化反应的进行。所以反应中取代度呈增大趋势,反应效率却不断降低<sup>[13]</sup>。当戊二酸酐添加量相同时,EGAC的DS和RE均高于AGAC。

### 2.2 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。原木薯淀粉、AGAC 和 EGAC 的红外分析图谱如图 2 所示。

观察原淀粉的红外谱图可知,图2中位于500~950  $\text{cm}^{-1}$ 的峰归属为糖环的伸缩振动,在 1013  $\text{cm}^{-1}$ 处是 C-O-H 的对称振动吸收峰,1158  $\text{cm}^{-1}$ 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  $1646\text{ cm}^{-1}$  附近有吸收峰,  $2922\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{-CH}_2$  的非对称伸缩振动吸收峰,  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{-OH}$  的伸缩振动吸收峰。由原淀粉制备的 AGAC 和 EGAC 的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, AGAC 和 EGAC 的红外谱图在  $1732\text{ cm}^{-1}$  处和  $1557\text{ cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰, 同原木薯淀粉有一定的不同。随着取代度的提高, 在  $1557\text{ cm}^{-1}$  和  $1732\text{ cm}^{-1}$  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离子水抽提除去, 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, 即水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。这与郑艳娜<sup>[12]</sup>研究结果是对应一致的。

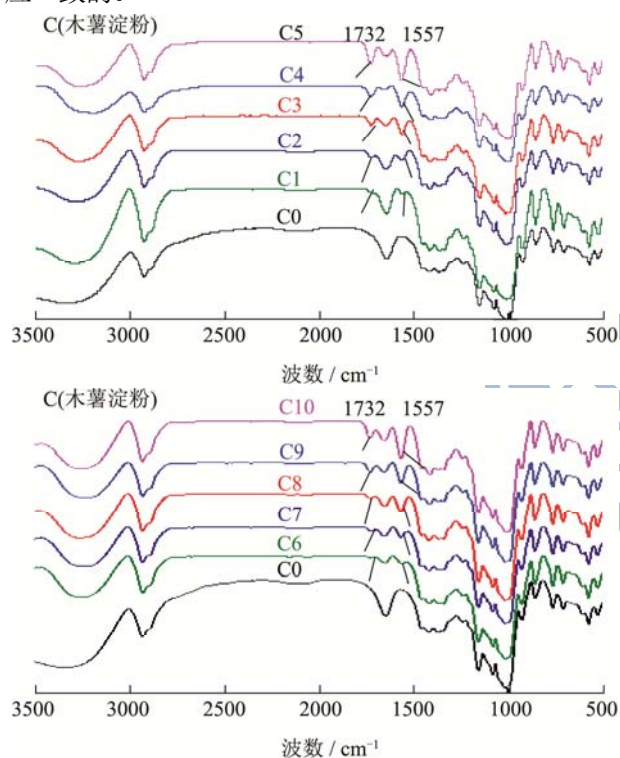


图2 戊二酸淀粉酯与原木薯淀粉红外谱图对比

Fig.2 The comparison of infrared spectrogram between glutaric acid starch ester and native cassava starch

### 2.3 样品形貌变化分析

对原木薯淀粉、AGAC 和 EGAC 采用在 1500 倍扫描电子显微镜下进行颗粒形貌的观察分析, 结果如图 3 所示。

观察图 3 中 SEM 照片, 木薯原淀粉颗粒呈现出典型的有尾部缺口的大半球形体, 表面光滑, 颗粒无脐点, 形状规则性差, 无裂缝, 无孔洞<sup>[14]</sup>。同原木薯淀粉图片 C0 对比发现, 水相酯化改性后样品的图片

C1、C2、C3、C4 和 C5 中颗粒表面仍然保持了原淀粉的颗粒形态, 淀粉颗粒表面的棱角发生变化, 变得模糊, 形状开始不规则, 但无裂痕出现。经醇相酯化改性后样品的图片 C6、C7、C8、C9 和 C10, 与原木薯淀粉图片 C0 相比, 颗粒外观棱角变得模糊, 颗粒表面出现凹陷和孔洞, 部分颗粒表面出现小粒, 随着酯化反应的加深, 淀粉颗粒表面变得十分粗糙, 伴随有粘连现象, 颗粒的大体形状未发生变化。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。

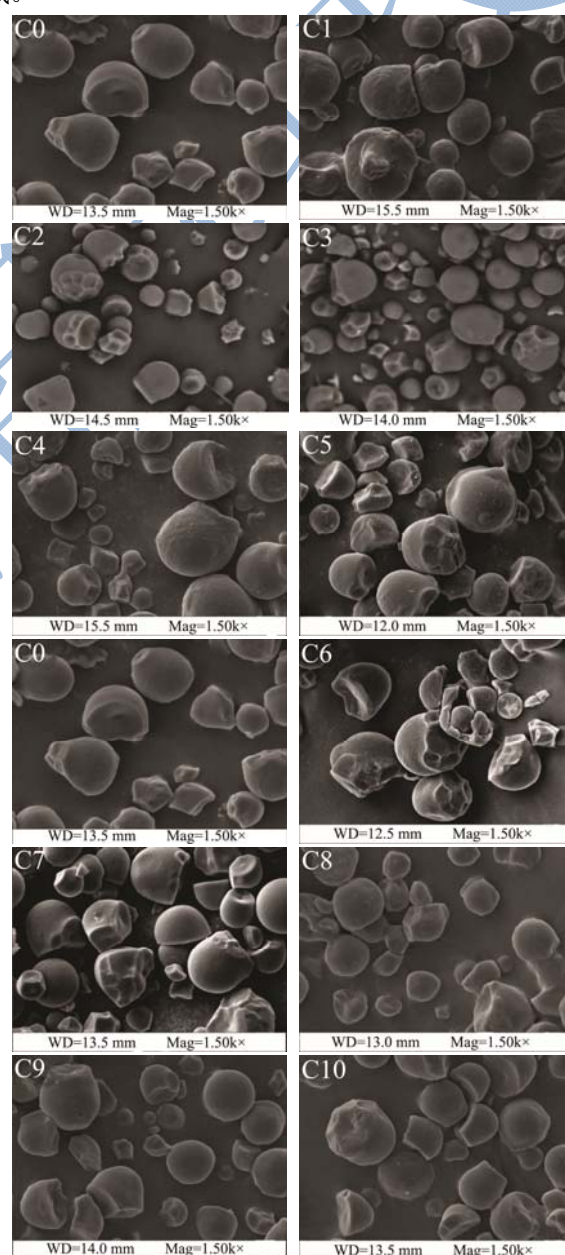


图3 戊二酸淀粉酯扫描电镜图片

Fig.3 SEM pictures of aqueous-based and ethanol-based glutaric acid cassava starch esters

## 2.4 X-射线衍射分析

运用上述测定方法，原木薯淀粉及其酯化改性淀粉样品的 X-射线衍射图和结晶度数据如图 4 所示。

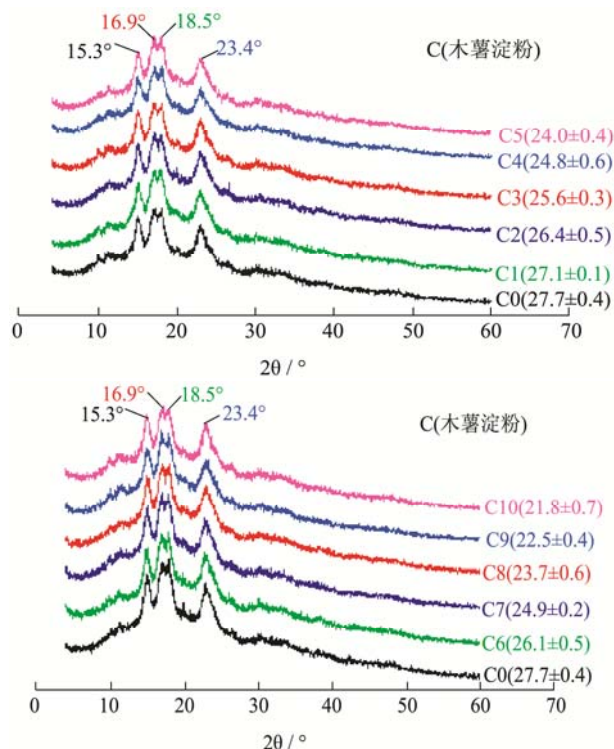


图4 戊二酸淀粉酯X-射线衍射图谱和相对结晶度

Fig.4 X-Ray diffractograms patterns and relative crystallinity of aqueous-based and ethanol-based glutaric acid cassava starch esters

从图 4 中可以发现，原木薯淀粉、一系列不同取代度的 AGAC 和 EGAC 的 X 射线衍射图谱均分别在衍射角为 15.3°、16.9°、18.5°和 23.4°处出现了衍射峰，符合 A 型晶体结构的图谱特征<sup>[15]</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>[16]</sup>。图中由 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。同时比较 AGAC 和 EGAC 样品发现，在戊二酸酐用量相同情况下，EGAC 的结晶度要低于 AGAC。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。

## 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>[17]</sup>。透明度是淀粉糊所表现出的重要外在特征之一，直接影响淀粉产品的外观和用途。原木薯淀粉、不同取代度 AGAC 和 EGAC 的透光率如图 5 所示。

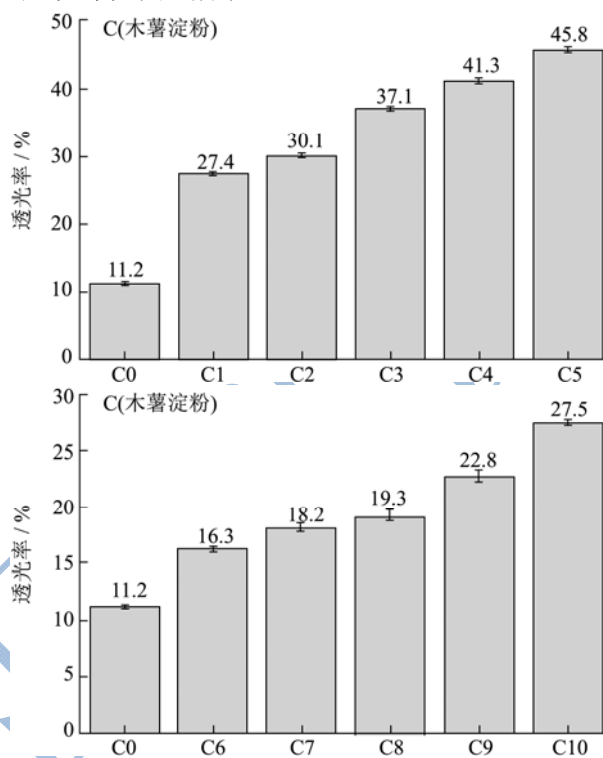


图5 淀粉样品透光率

Fig.5 Transparency of modified starch

由图 5 可知，经戊二酸酯化反应后，AGAC 和 EGAC 的透明度均高于原木薯淀粉。随着取代度的增大，AGAC 样品的透光率呈递增趋势，最大为 45.8%，是原淀粉的 4.09 倍。EGAC 样品的透光率呈递增趋势，最大为 27.5%，是原淀粉的 2.46 倍。这是由于淀粉糊的透明度与淀粉的含磷量、直链淀粉含量及糊化过程中添加的其他物质等因素有关<sup>[18]</sup>。戊二酸基团中有亲水基团羧基的引入，与直链淀粉分子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，作用力的减弱使光线更易穿过淀粉糊。在水相中制备戊二酸淀粉酯时，反应过程中以形成单酯结构为主，透明度的增加幅度较大，而在醇相中制备戊二酸淀粉酯时，反应过程中不仅形成单酯结构，而且形成了双酯结构，淀粉分子链间的作用力增强，增大了分子量，因此透明度的增加幅度受到一定程度的限制。

表2 戊二酸木薯淀粉酯糊粘度曲线特征值

Table 2 Characteristic viscosity values of queous-based and ethanol-based glutaric acid cassava starch esters with different DS

样品	a/°C	b/(BU)	c/(BU)	d/(BU)	e/(BU)	f/(BU)	b-d/(BU)	[(b-d)×100/b]/%	e-d/(BU)
C0	64.4	279	178	134	259	262	145	52.0	125
C1	63.7	325	180	155	236	279	170	52.3	81
C2	59.7	362	209	180	270	290	183	50.6	88
C3	58.7	368	205	197	281	304	214	58.2	127
C4	49.1	461	253	219	345	321	242	52.5	126
C5	42.4	529	272	244	370	351	285	53.9	126
C6	63.7	339	190	165	245	282	174	51.3	80
C7	63.2	346	202	183	274	310	163	47.1	91
C8	62.6	436	249	206	367	344	230	52.8	161
C9	59.3	473	261	218	354	334	255	53.9	136
C10	55.9	500	300	258	402	382	242	48.4	144

注：a 为起糊温度；b 为淀粉糊的峰值粘度；c 为温度上升至 95 °C 时的粘度值；d 为在 95 °C 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 为冷却至 50 °C 时的粘度值；f 为在 50 °C 保温 5 min 后的粘度值；e-d 为粘度回生值。

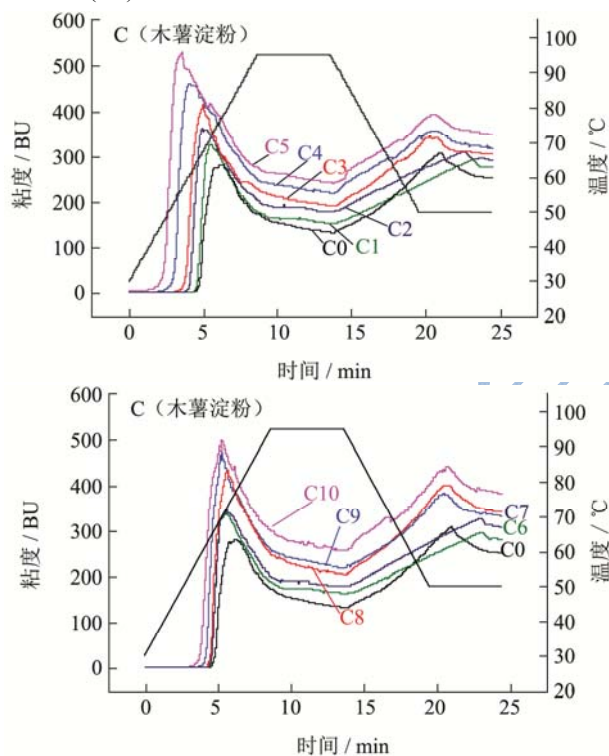


图6 戊二酸木薯淀粉酯糊化粘度曲线

Fig.6 Viscosity curves of aqueous-based and ethanol-based glutaric acid cassava starch esters with different DS

## 2.6 布拉班德粘度分析

原木薯淀粉、不同取代度的AGAC和EGAC的布拉班德曲线及其特征参数分别如图6、表2所示。

由图6可知，相比于原木薯淀粉而言，AGAC和EGAC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0.0368的AGAC，其峰值粘度比原木

薯淀粉提高了1.90倍，糊化温度最大降低22 °C；取代度为0.0462的EGAC，其峰值粘度比原木薯淀粉提高了1.79倍，糊化温度最大降低8.5 °C。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>[12]</sup>。由表2可知，AGAC和EGAC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，糊化温度也降低。观察表2中，(b-d)×100/b是指在95 °C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。通过比较木薯淀粉、不同取代度的AGAC和不同取代度的EGAC的粘度衰减百分比可知，木薯淀粉酯化后的热糊稳定性提高不明显。对比AGAC和EGAC的结果发现，EGAC的峰值粘度较原木薯淀粉增加幅度小于AGAC，但是其热糊稳定性较好。综上可知木薯淀粉在水相以形成单酯为主，糊化温度的降低和峰值粘度的提高较为显著，木薯淀粉在醇相不仅发生了形成单酯的戊二酸酯化反应，同时发生了形成双酯的戊二酸酯化反应，使淀粉酯的稳定性有所加强。

## 2.7 流变性分析

室温下原木薯淀粉、AGAC和EGAC的淀粉糊液表观粘度随剪切速率变化的曲线如图7所示。

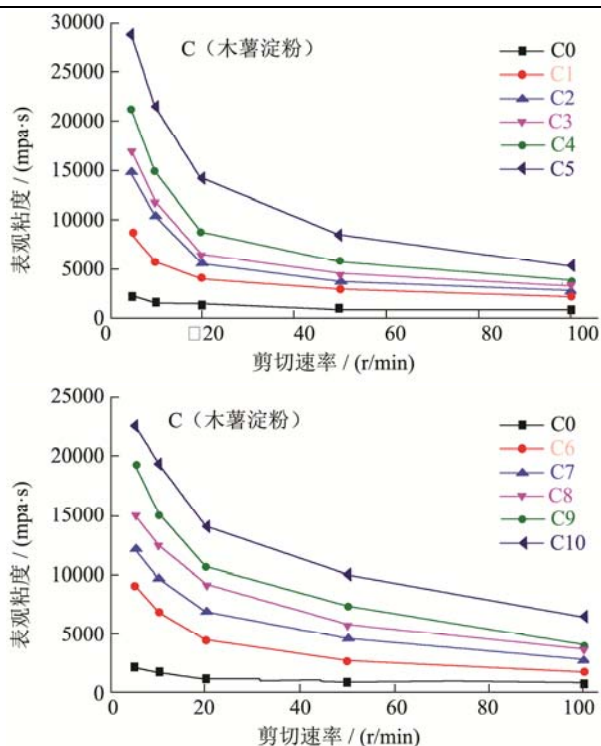


图7 改性样品的流变曲线

Fig.7 Flow curves of modified starch

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AGAC和EGAC的表观粘度均高于原木薯淀粉,这是因为木薯原淀粉的糊液在强烈的机械搅拌下,使脆弱溶胀淀粉粒子破裂造成粘度明显下降。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,引入少量的戊二酸基团后,阻止或减少了直链分子间氢键缔合有关,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>[10]</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,淀粉的冻融稳定性反映了淀粉糊在冷冻条件下的稳定性,淀粉冻融稳定性的好坏直接影响淀粉的加工和应用<sup>[19]</sup>。析水率的高低反映了淀粉冻融稳定性的好坏,析水率低表示冻融稳定性好。原木薯淀粉、不同取代度的AGAC和EGAC的析水率如表3、表4所示。

由表3、表4可知,只经过一次冷冻和融化后,原木薯淀粉的析水率就达到了33.21%,经过一次的冷冻,变成海绵状,凝胶结构受到破坏,原淀粉和水的结合不够紧密,在冷冻和解冻过程中,表面和内部温度的差异使淀粉糊受到不同的作用力,出现不同的冻融状态,容易出现淀粉与水的两相分离,说明其冻融稳定性极差。改性后水相和醇相淀粉酯随着取代度的增加,析水率依次减少,经过一次冻融过程,C5和C10的析水率分别为4.13%和0%,这结果表明AGAC和EGAC的析水率明显低于原木薯淀粉,表明样品的冻融稳定性增强,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。当环境温度逐渐降低时,由于凝沉作用,溶液中的淀粉分子运动减弱,分子链趋向于平行排列。直链淀粉分子间相互生成氢键,重新排列和缔合成结晶度较高的结构发生沉淀,或是相互形成局部密集聚状的不溶于水的非结晶状凝胶,破坏了溶液的胶体性质。冻融稳定性主要与直链淀粉含量有关,淀粉颗粒大小及直链淀粉、支链淀粉的长度也有一定的影响。

表3 AGAC的冻融稳定性

Table 3 The syneresis rate of aqueous-based glutaric acid starch ester

样品	析水率/%				
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次
C0	33.21±0.68 <sup>a</sup>	41.36±0.49 <sup>a</sup>	52.71±0.64 <sup>a</sup>	58.51±0.88 <sup>a</sup>	61.43±0.90 <sup>a</sup>
C1	29.70±0.49 <sup>b</sup>	37.69±0.65 <sup>b</sup>	40.93±0.78 <sup>b</sup>	46.51±0.63 <sup>b</sup>	50.22±0.58 <sup>b</sup>
C2	21.75±0.58 <sup>c</sup>	30.31±0.75 <sup>c</sup>	36.87±0.61 <sup>c</sup>	41.57±0.89 <sup>c</sup>	43.58±0.76 <sup>c</sup>
C3	19.03±0.42 <sup>d</sup>	25.13±0.56 <sup>d</sup>	31.27±0.38 <sup>d</sup>	35.65±0.72 <sup>d</sup>	38.35±0.01 <sup>d</sup>
C4	12.10±0.58 <sup>e</sup>	17.88±0.73 <sup>e</sup>	23.84±0.66 <sup>e</sup>	28.59±0.82 <sup>e</sup>	30.89±0.92 <sup>e</sup>
C5	4.13±0.76 <sup>f</sup>	10.61±0.93 <sup>f</sup>	17.86±0.66 <sup>f</sup>	20.59±0.87 <sup>f</sup>	22.44±0.63 <sup>f</sup>

注:用Duncan法进行多重比较。同列标有不同小写字母者表示组间差异显著( $p < 0.05$ )。下表同。

表4 EGAC的冻融稳定性

Table 4 The syneresis rate of ethanol-based glutaric acid starch ester

样品	析水率/%				
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次
C0	33.21±0.68 <sup>a</sup>	41.36±0.49 <sup>a</sup>	52.71±0.64 <sup>a</sup>	58.51±0.88 <sup>a</sup>	61.43±0.90 <sup>a</sup>
C6	24.71±0.64 <sup>b</sup>	30.10±0.46 <sup>b</sup>	36.74±1.01 <sup>b</sup>	40.93±0.72 <sup>b</sup>	45.98±0.62 <sup>b</sup>
C7	17.03±0.55 <sup>c</sup>	25.06±0.61 <sup>c</sup>	30.39±0.59 <sup>c</sup>	34.14±0.73 <sup>c</sup>	38.39±0.58 <sup>c</sup>
C8	9.13±0.35 <sup>d</sup>	17.97±0.63 <sup>d</sup>	23.59±0.42 <sup>d</sup>	29.28±0.64 <sup>d</sup>	33.68±0.56 <sup>d</sup>
C9	5.78±0.45 <sup>e</sup>	11.76±0.36 <sup>e</sup>	19.72±0.55 <sup>e</sup>	24.74±0.41 <sup>e</sup>	26.31±0.60 <sup>e</sup>
C10	-	4.18±0.49 <sup>f</sup>	9.28±0.85 <sup>f</sup>	13.76±0.56 <sup>f</sup>	15.21±0.32 <sup>f</sup>

### 2.9 抗盐性分析

原淀粉及不同取代度的AGAC和EGAC的抗盐性的数据曲线分别如图8所示。

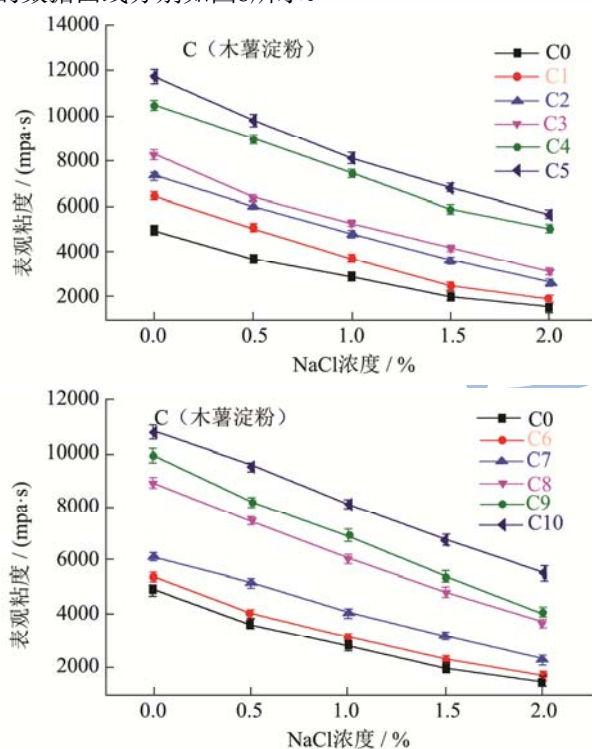


图8 不同取代度的水相和醇相戊二酸木薯淀粉酯粘度随盐浓度的变化曲线

Fig.8 Viscosity of aqueous-based and ethanol-based glutaric acid cassava starch esters with different DS at different salt concentrations

原木薯淀粉及其对应的一系列不同取代度的AGAC和EGAC的淀粉糊液表观粘度随NaCl浓度变化的曲线分别如图8所示。由图可知,原木薯淀粉及其相应不同取代度的AGAC和EGAC,随NaCl含量的升高其粘度均下降,这是由于盐作为一种电解质,加入到淀粉糊中会产生两方面的作用:一是增加体系的极性,影响分子间或分子内的疏水缔合作用;另一方面抑制了淀粉颗粒的膨胀,盐含量越高,抑制作用力越强,

因此溶液粘度持续下降<sup>[20]</sup>。在相同的盐浓度下,不同取代度的AGAC和EGAC的表观粘度均高于原淀粉,且随着取代度的增大,表观粘度为增加的趋势。这与淀粉分子发生酯化反应,引入亲水性的戊二酸基团,引起淀粉的分子量增加有直接的关系。对比原木薯淀粉与AGAC和EGAC样品粘度降低幅度可知,它们的粘度降低幅度均较原淀粉的大,即戊二酸木薯淀粉酯抗盐性比原淀粉差。

### 3 结论

通过对AGAC和EGAC样品的红外光谱结构表征和对比,表明在两种制备方法中,淀粉分子中都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的AGAC(DS=0.0368)峰值粘度提高了1.89倍,同时糊化温度明显降低,EGAC也仅以形成单酯为主,糊化温度降低,峰值粘度大幅度提高,但粘度稳定性没有提高。AGAC糊的透明度、冻融稳定性和抗剪切力均强于原淀粉,而AGAC和EGAC抗盐性均低于原淀粉,即其热糊稳定性和抗盐性未得到改善。比较AGAC和EGAC的性质可知,EGAC糊的透明度、冻融稳定性和抗剪切力均强于原淀粉,EGAC的透明度高于原淀粉,但低于AGAC;而冻融稳定性、抗剪切能力均略优于AGAC和原木薯淀粉。

### 参考文献

[1] 孙慧敏,马晓军.木薯淀粉及木薯变性淀粉性质比较研究[J].食品工业科技,2008,6:82-84  
SUN Hui-min, MA Xiao-jun. Comparative study on properties of cassava starch and cassava starch modified [J]. Food Industry Science and Technology, 2008, 6: 82-84  
[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] Soon Hiang Tay. Facile synthesis of starch-maleate monoesters from native sago starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1195-1200
- [5] 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 aqueous-based glutaric acid starch ester [J]. *Modern Food Science & Technology*, 2016, 3: 204-210
- [6] 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
- [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] Iuliana Spiridon. 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] Michael C. Sweedman. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92 (1): 905-920
- [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]. Guangzhou: 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): 1587-94
- [14] 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
- [15] Liu PeiLing. Preparation and structure analysis of noncrystalline granular starch [J]. *International Journal of Food Engineering*, 2010, 6(4): 61-64
- [16] Kittipongpatana O S, Kittipongpatana N. Preparation and physicochemical properties of modified jackfruit starches [J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2011, 44(8): 1766-1773
- [17] Betancur A D, Chel G L, Canizares H E. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(2): 378-382
- [18] Mishra S, Rai T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(5): 557-566
- [19] 侯汉学,董海洲,宋晓庆,等.不同品种玉米淀粉的理化性质及相关性研究[J].中国粮油学报,2009,24(1):60-64  
HOU Han-xue, DONG Hai-zhou, SONG Xiao-qing, et al. Physical and chemical properties of different varieties of corn starch and its correlation [J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2009, 24(1): 60-64
- [20] Chuanrong Zhong. Characterization, solution properties, and morphologies of a hydrophobically associating cationic terpolymer [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2007, 45(7): 826-839