

交联-羧甲基红薯淀粉的制备及性质研究*

袁怀波¹ 马 嫒² 焦 浩¹ 陈宗道³

1(合肥工业大学生物与食品学院,合肥,230009) 2(西华大学生物工程学院,成都,610039)

3(西南大学食品科学学院,重庆,400716)

摘 要 以红薯淀粉为原料,用环氧氯丙烷作交联剂,氯乙酸作羧甲基化试剂,合成交联-羧甲基复合变性淀粉。确定了交联-羧甲基复合变性红薯淀粉合成工艺的最佳条件——反应温度 55℃,反应时间 4 h,配料比 $m(\text{淀粉}):m(\text{氯乙酸}):m(\text{NaOH})=1:0.48:0.44$ 。交联-羧甲基复合变性红薯淀粉的粘度增大,糊化温度降低、糊化时间缩短、糊透明度得到改善。红外光谱分析证实在淀粉中引入了羧甲基。

关键词 红薯淀粉,交联-羧甲基,理化性质,结构表征

淀粉分子结构中的糖苷及羟基能与许多化学试剂作用生成性质不同的变性淀粉产品,从而改善天然淀粉的性能,扩大淀粉的应用范围。目前市场上已有单一变性淀粉出售,但用一种化学试剂处理淀粉制得的单一变性淀粉虽然改进了天然淀粉的某些缺陷,其本身仍存在着不足之处。复合变性淀粉兼有 2 种单一变性淀粉的优良性质,这些产品具有更实际的应用价值^[1,2]。

本研究以红薯淀粉为原料,针对羧甲基淀粉(CMS)耐热稳定性较差的情况,在合成过程中加入了交联剂,获得轻度交联-羧甲基化的复合变性淀粉(CCMS)。文中还研究了产品的性能,为其应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

红薯淀粉,安徽丰原股份有限公司(优级品);醋酸酐、NaOH、HCl、无水 Na_2CO_3 ,均为分析纯。

pHS-2C 型精密酸度计,上海精密科学仪器有限公司;723 型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;超级冷冻离心机,上海实验仪器厂有限公司;JJ-1 增力电动搅拌器:江苏国胜实验仪器厂;Thermo Nicolet FTIR 200 红外光谱仪,美国热电尼高力公司。

1.2 实验方法

1.2.1 交联羧甲基淀粉的制备

将 25.0 g 红薯淀粉和 48 mL 体积分数为 95% 的乙醇置于 500 mL 三口瓶中,装上回流冷凝管,充分搅拌均匀,制成淀粉乳液,然后用质量分数 5% NaOH 溶液调节至 pH 11,水浴 55℃,加入 0.09 g 环氧氯丙烷,反应 1 h 得交联淀粉产品。

把上述交联淀粉冷却 25℃ 后,加入一定质量的 NaOH 预处理 30 min,然后在预处理液中加入一定质量的氯乙酸,控温 55~75℃,反应时间 1~5 h,反应完毕后用 HCl 中和至近中性(pH 6~7)。把此中性溶液趁热进行过滤,所得滤饼用体积分数 95% 乙醇洗涤至滤液无白色絮状沉淀(用质量分数 2% AgNO_3 检验),然后在 50℃ 下真空干燥,干饼粉碎后得白色粉末。取样品在 105℃ 恒重后,用铜盐沉淀法^[1]测其取代度。

1.2.2 用 NDJ-4 旋转粘度计测粘度^[1]

1.2.3 淀粉膨胀度和溶解度的测定^[3]

1.2.4 淀粉透光率的测定^[4]

1.2.5 交联对 CMS 耐高温性能的改善

取取代度分别为 0.5DS、0.6DS、0.7DS 的羧甲基淀粉(CMS)及交联-羧甲基淀粉,并配制成 20 g/L 的水溶液,用水浴煮沸 30 min 前后于 25℃ 用 NDJ-4 型粘度计在以 60 r/min 转速的条件下用四号转子测糊液粘度。

1.2.6 淀粉的红外分析^[5]

2 结果与分析

2.1 交联-羧甲基红薯淀粉生产工艺的确定

2.1.1 NaOH 用量对交联-羧甲基淀粉的影响

在反应温度 55℃,反应时间 4h,淀粉用量 25.0 g,氯乙酸用量 12.0 g 的条件下,催化剂 NaOH 的用

第一作者:博士,讲师。

* 安徽省高等学校青年教师科研资助计划项目(No. 2006iq1023)

收稿日期:2006-09-05,改回日期:2006-11-16

量对产品取代度 DS 的影响见图 1。

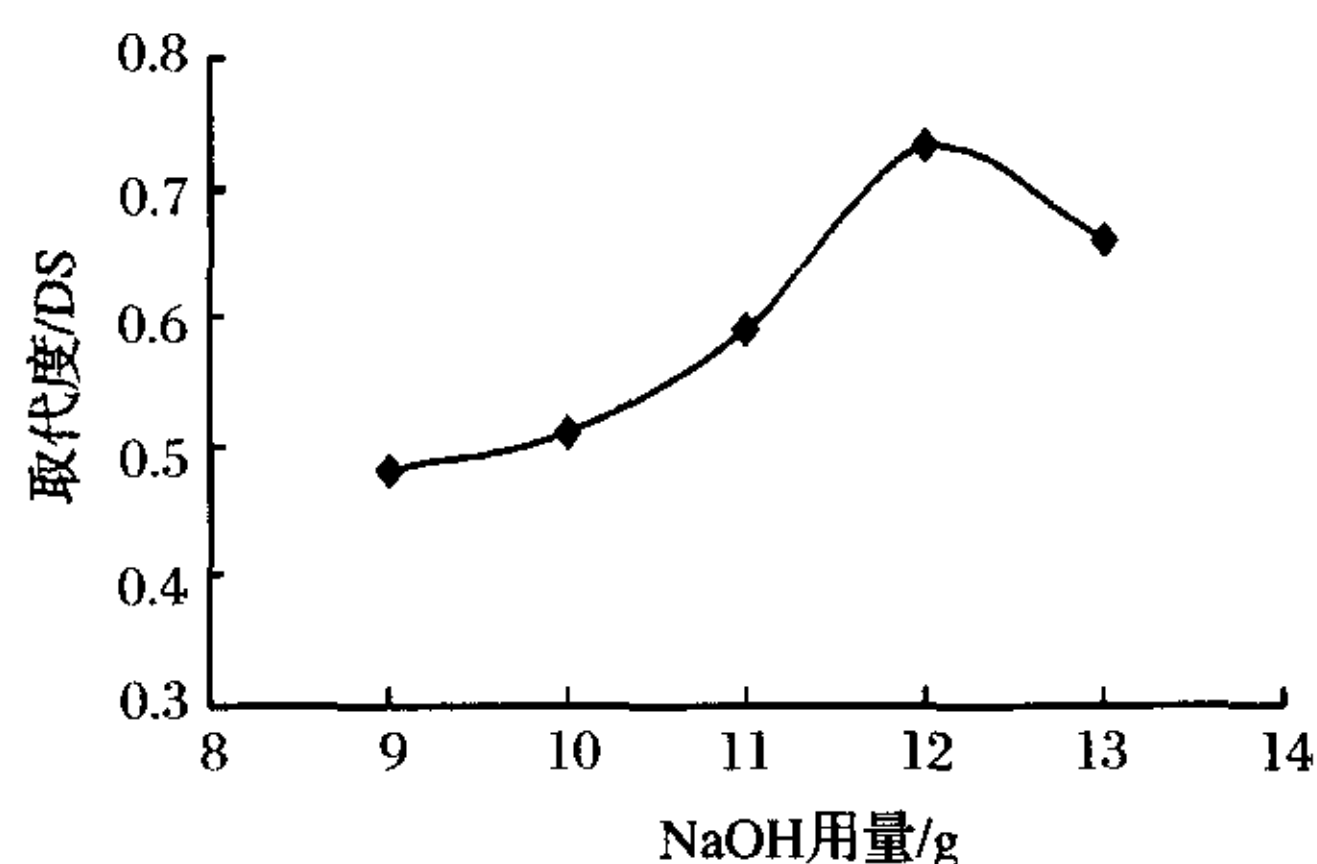


图 1 NaOH 对交联-羧甲基淀粉 DS 的影响

从图 1 可以看出, NaOH 的用量在 12.0 g 时产品的 DS 最高, 由此得出 NaOH 与淀粉反应的最佳质量比为 $m(\text{NaOH}) : m(\text{淀粉}) = 0.44 : 1.00$ 。随着 NaOH 反应量的增加, 产品的 DS 不断提高, 但当超过 12.0 g 之后, 则开始下降。这可能是因为 NaOH 能与淀粉分子链上的羟基键合, 形成反应的活性中心。当 NaOH 的用量在一定范围内增加时, 碱处理淀粉所生成的活性中心会不断增多, 因而使 NaOH 的反应效率大大增加, 交联淀粉的 DS 也随之提高。但当 NaOH 的用量超过一定量后, 过量的碱则会使反应的 DS 降低, 主要原因是过量碱的存在会促使羧甲基化试剂氯乙酸钠的水解加剧, 副反应增多。

2.1.2 氯乙酸用量对羧甲基反应的影响

在淀粉用量 25.0 g, 反应时间 4 h, 反应温度 55℃, NaOH 12.0 g 的条件下, 氯乙酸用量对产物取代度的影响见图 2。

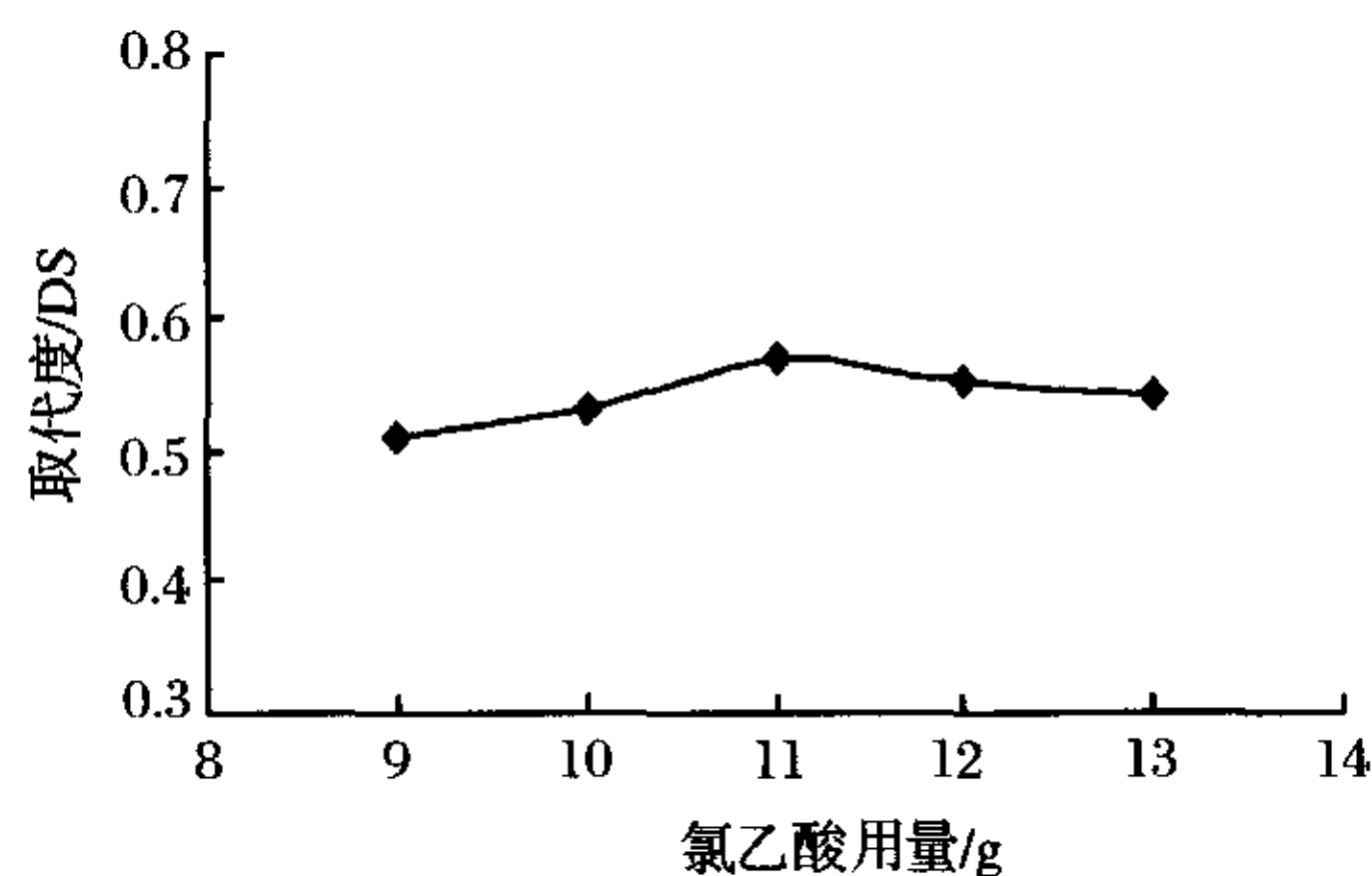


图 2 氯乙酸对交联-羧甲基淀粉 DS 的影响

从图 2 可以看出, 氯乙酸在 9.0~11.0 g 时变性淀粉的 DS 随氯乙酸用量的增加而增大, 氯乙酸用量在 11.0 g 时产品的 DS 最大, 随后 DS 随氯乙酸用量的增加而减少, 可确定氯乙酸的最佳用量是 11.0 g。当氯乙酸用量超过 11.0 g 后, 一方面可能是由于淀粉分子链上能被取代的羟基数量是一定的, 当羧甲基化试剂的浓度超过一定值后, 可供取代的羟基数量相对减少; 另一方面, 由于反应的空间位阻增大, 进一步

取代比较困难, 故导致 DS 下降。

2.1.3 反应温度对交联-羧甲基淀粉的影响

在反应时间 4 h, 氯乙酸用量 11.0 g, NaOH 用量 12.0 g, 淀粉用量 25.0 g 的条件下, 反应温度对产品取代度的影响见图 3。

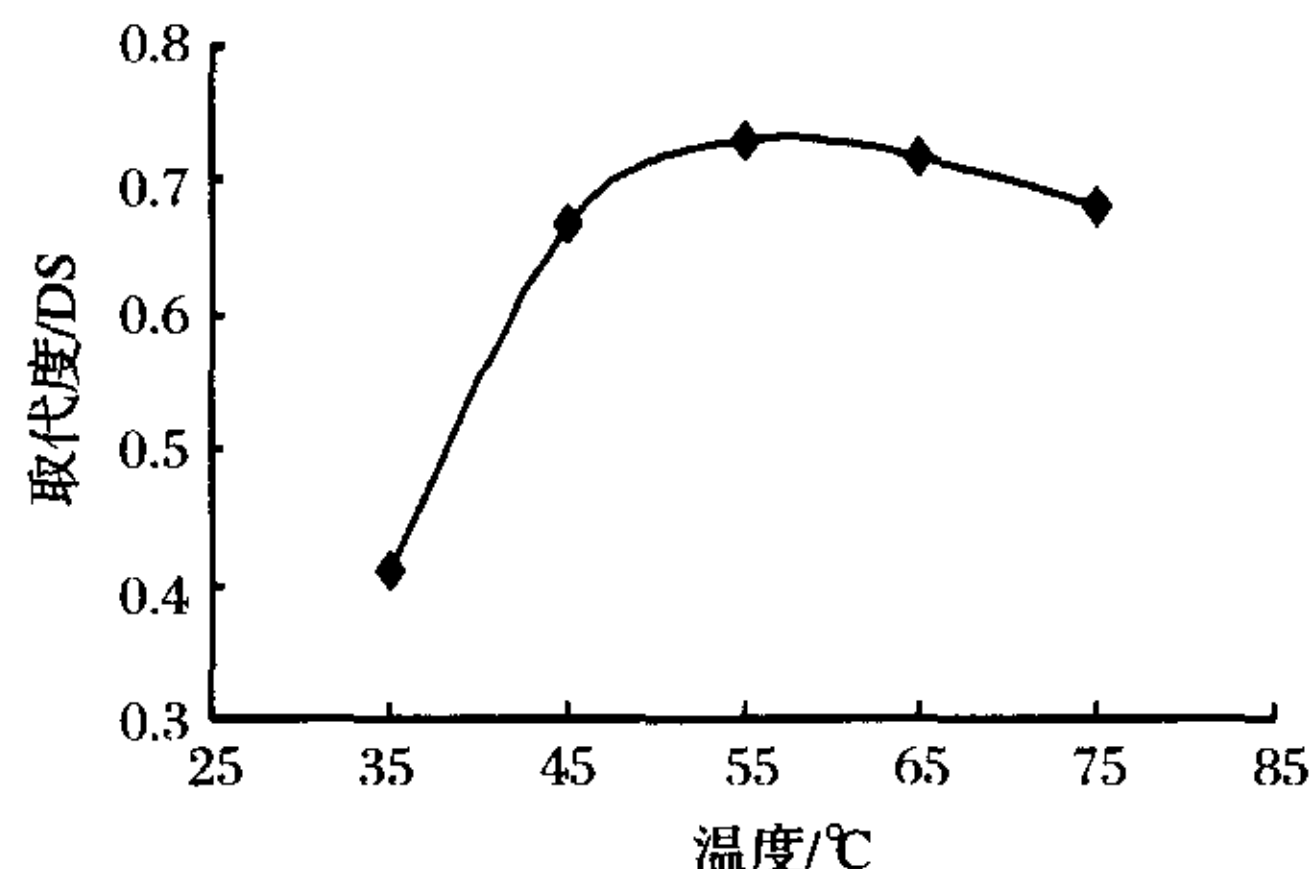


图 3 温度对交联-羧甲基淀粉 DS 的影响

由图 3 可知, 制备交联-羧甲基复合变性淀粉的反应温度以 55℃ 为宜。在低于 55℃ 反应时, 反应温度升高可以相对缩短反应时间, 提高反应效率, 使产品的 DS 呈增加趋势, 其原因主要是反应温度的升高有利于淀粉颗粒的膨胀, 增大了反应分子的活性, 提高了分子的平均能量, 增加了反应物分子的碰撞机会, 使反应试剂和催化剂能更容易地渗透到膨胀的淀粉颗粒之中, 使反应效率和产品的 DS 增大。但升到一定温度后, 由于温度过高, 反而会引起氯乙酸和交联-羧甲基淀粉的分解, 同时也会出现交联淀粉自身的糊化现象, 使产品的 DS 出现下降。

2.1.4 反应时间羧甲基化的影响

在反应温度 55℃, 淀粉 25.0 g, 氯乙酸 12.0 g, NaOH 11.0 g 的条件下, 考察反应时间 T 与产物取代度 DS 的关系, 结果如图所 4 示。

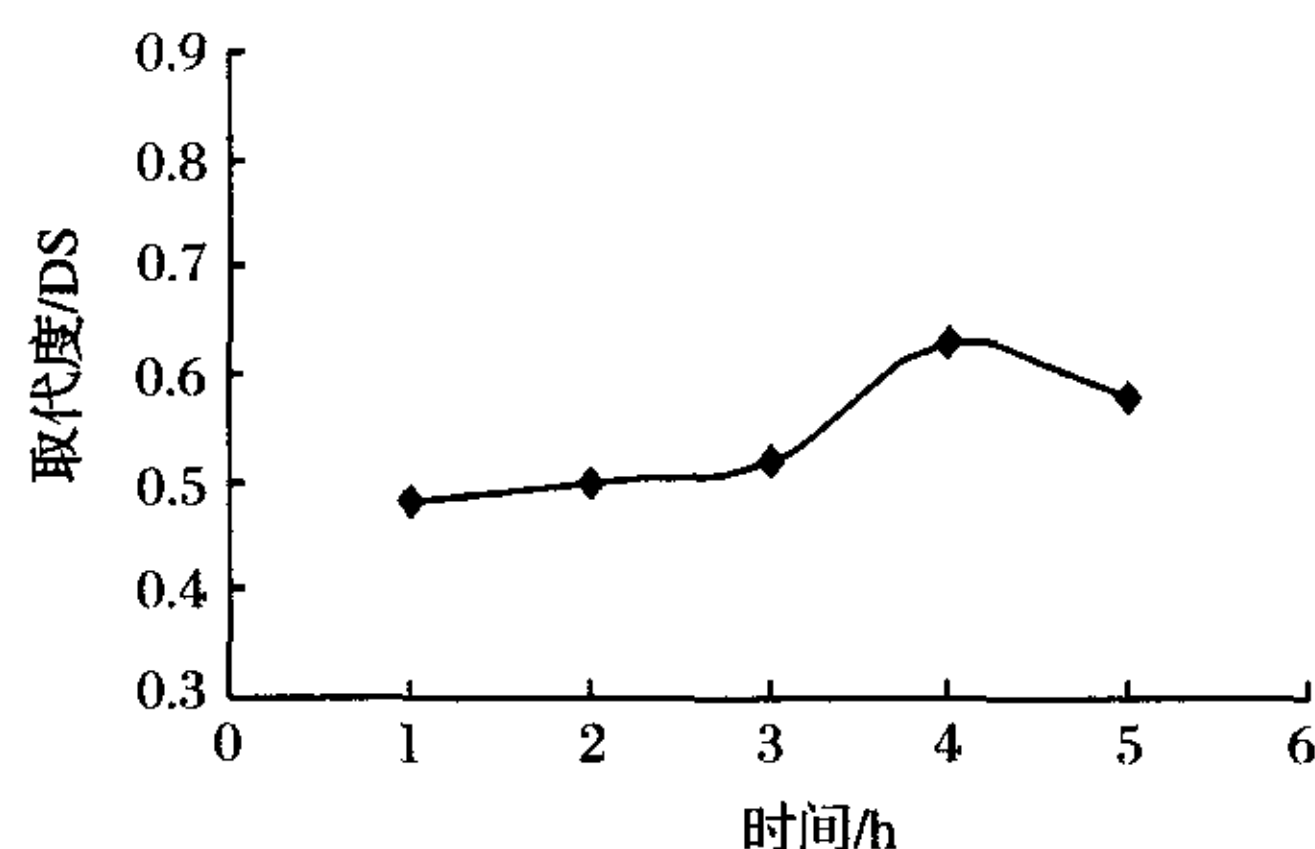


图 4 时间对交联-羧甲基淀粉 DS 的影响

由图 4 可看出, 反应时间从 1~4 h, DS 递增趋势显著, 在 4h 达到最大值后平缓减小, 所以选 4h 为最佳反应时间。通过分析可知, 在 4h 之前随着反应时间的增加, 交联淀粉和氯乙酸在碱催化下能充分反应, 所以随着时间的增加 DS 逐渐增大。在 4 h 时反

应基本达到平衡状态,4 h 以后可能因氯乙酸碱碱性水解副反应的发生而使 DS 下降。

2.2 红薯淀粉的理化性质

2.2.1 淀粉的粘度

各淀粉糊粘度在 25℃ 时的变化情况如图 5。

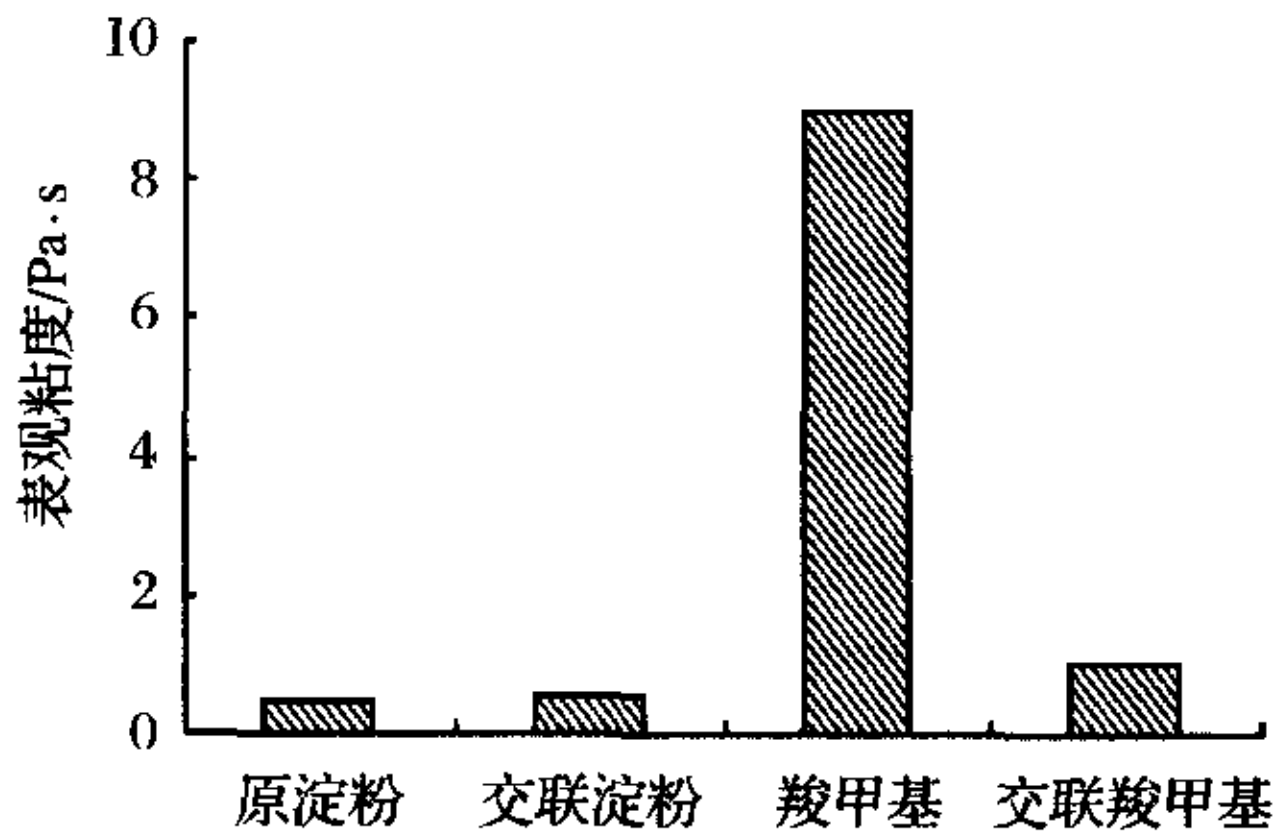


图 5 淀粉糊粘度(25℃)

由图 5 可看出,单交联淀粉糊粘度比较低,这是因为淀粉颗粒中分子间的部分氢键被引入的高强度交联化学键所取代,增强了淀粉颗粒结构的强度,抑制颗粒膨胀、破裂,因而交联淀粉不易糊化,粘度较低。羧甲基淀粉本身在水溶液中主要靠氢键的束缚作用形成一个巨大的立体网状结构,分子链间相互缠结,因而具有较高的粘度。加入交联剂,羧甲基红薯淀粉的溶胀作用就会受到抑制,甚至使其不能完全膨胀吸水,使得粘度下降。因而交联-羧甲基红薯淀粉的粘度比羧甲基淀粉低,但高于交联淀粉和原淀粉。

2.2.2 淀粉的溶解度与膨胀度

各淀粉糊化后,其溶解度及膨胀度如表 1 所示。

表 1 不同淀粉的溶解度及膨胀度

	淀粉干重	水溶淀粉	膨胀淀粉	溶解度膨胀度	
	/g	/g	/g	/%	/%
原淀粉	0.60	0.1167	10.67	19.45	22.08
交联淀粉	0.60	0.0274	3.89	4.56	6.79
羧甲基淀粉	0.60	0.1537	13.04	25.62	29.21
交联-羧甲基淀粉	0.60	0.1272	11.44	21.20	24.20

从表 1 可以看出,交联淀粉的膨胀度和溶解度较原淀粉下降,交联作用对淀粉的晶体结构并未造成破坏,而交联化学键抑制膨润,降低淀粉溶解度。羧甲基淀粉的溶解度和膨胀度都高于原淀粉。而交联淀粉再经变性处理引入羧甲基得交联-羧甲基淀粉,由于羧甲基基团空间位阻较大,使一部分不溶性大分子降解为可溶性小分子,故极性增强,亲水能力增大,溶解度、膨胀率比交联淀粉和原淀粉高。

2.2.3 淀粉的透光率

各淀粉糊化后,在 25℃ 时测定其透光率,所得结果如图 6 所示。

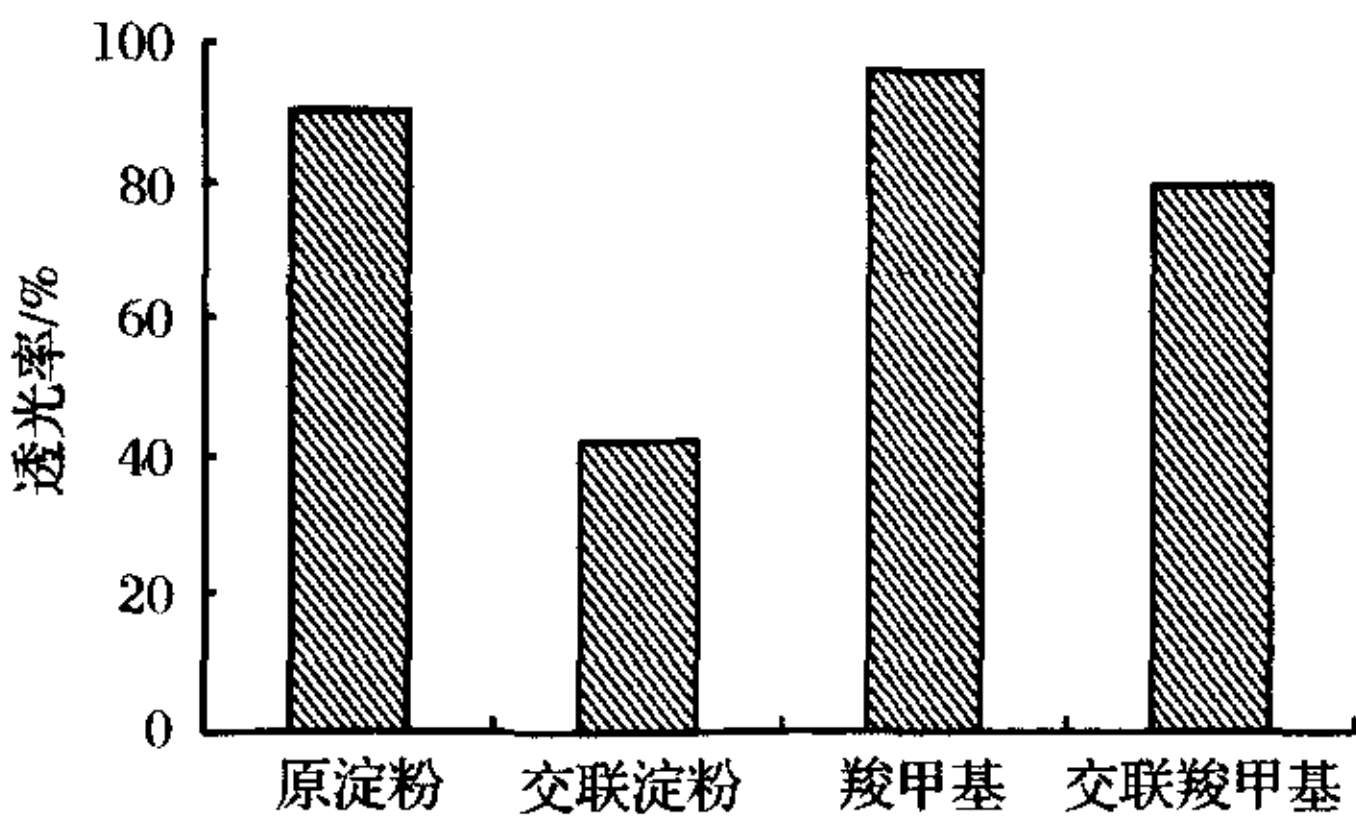


图 6 淀粉糊透光率(25℃)

由图 6 可见,单交联淀粉糊透光率比较低,这主要是因为交联淀粉引入的交联化学键增强了淀粉颗粒结构的强度,降低了亲水性。交联-羧甲基复合变性淀粉的透光率高于单交联淀粉,且羧甲基淀粉的透光率在 4 种淀粉中最高。主要是由于羧甲基基团的引入降低了淀粉糊的凝沉性,同时说明羧甲基化克服了交联淀粉糊透光率低的缺点。

2.2.4 交联对 CMS 耐高温性能的改善

20 g/L 淀粉水溶液在完全溶解后用水浴煮沸 30 min 后于 25℃ 测得粘度见表 2。

表 2 羧甲基淀粉(CMS)和交联-羧甲基淀粉(CCMS)的热稳定性(20 g/L 的水溶液,25℃)

样 品	粘度/mPa·s	
	加热前	加热后
CMS(0.5DS)	380	40
CCMS(0.5DS)	500	450
CMS(0.6DS)	580	50
CCMS(0.6DS)	840	770
CMS(0.7DS)	800	120
CCMS(0.7DS)	1 340	1 200

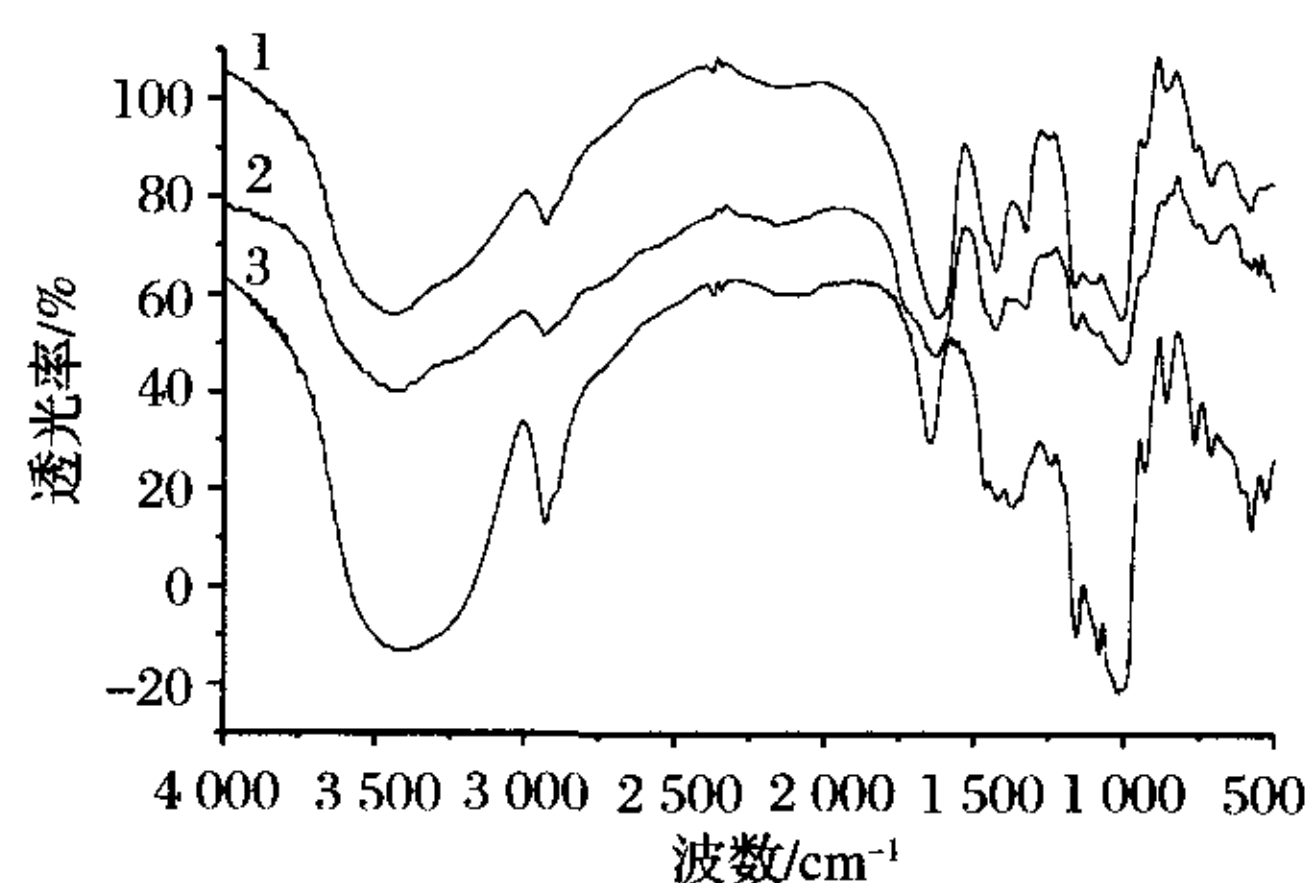
从表 2 可以看出,经过 100℃ 高温加热 30 min,单一变性的羧甲基淀粉的粘度降低很多,而交联-羧甲基淀粉的粘度几乎无变化。

羧甲基淀粉的颗粒中,分子间力主要是氢键,溶于水后其在溶液中形成一个巨大的立体网状结构,因而具有较高的粘度和一定的稳定性,但在较高温度时,氢键将受到破坏,立体网状结构部分或全部解体,其中分子质量较小的分子发生凝沉,整个溶液体系受到破坏,粘度急剧降低。在交联-羧甲基淀粉中分子间氢键部分被化学键所取代,化学键的强度远高于氢键,在同样受热情况下不易被破坏,因此,适度交联的交联-羧甲基淀粉应具有较好的耐高温性。

2.2.5 淀粉的红外分析

取淀粉样品用 KBr 压片法进行红外光谱测定(见图 7)。从红外光谱图可以看出,红薯淀粉在

764.34 cm^{-1} 和 929 cm^{-1} 处分别出现淀粉和纤维素的特征吸收峰,羧甲基化产物除了在 764.34、859.19 和 929 cm^{-1} 处有淀粉和纤维素的特征吸收峰外,在 1 020~1 160 cm^{-1} 处发现有醚键的吸收峰,在 1720 cm^{-1} 处出现 $-\text{COO}^{-1}$ 盐的特征吸收峰证明红薯淀粉中被引入了羧甲基基团。



1—原淀粉;2—羧甲基淀粉;3—交联-羧甲基淀粉

图7 红薯淀粉红外光谱

因环氧氯丙烷的 $\text{C}=\text{O}$ 键断开,以键桥的形式和淀粉分子连接在一起,醚键形成羧基,因淀粉分子上也有羟基,故在红外光谱图上显示不出特征峰。可以从交联淀粉对原淀粉的黏度、透明度变化以及复合变性淀粉的稳定性分析出,确定发生了交联反应。

3 结 论

(1)交联-羧甲基复合变性淀粉合成工艺的最佳条件为:反应温度 55 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 4 h,配料比 $m(\text{淀粉}):m(\text{氯乙酸}):m(\text{NaOH})=1:0.48:0.44$ 。在此条件下合成的产品的取代度在 0.75 左右。

(2)红外衍射光谱结构表征显示了羧甲基淀粉以及交联-羧甲基淀粉确实有羧甲基结合到了淀粉上。交联-羧甲基淀粉具有了羧甲基淀粉高的粘度、透明度、以及溶胀度,同时还具有交联淀粉的热稳定性。

参 考 文 献

- 1 杨玉玲,周凤娟,李新华. 交联-羧甲基复合变性淀粉的制备及性能研究[J]. 中国粮油学报,2001(6):47~50
- 2 刘泽民,黄新辉,吕本莲,等. 交联-羧甲基复合变性淀粉的合成[J]. 郑州工程学院学报,2004(3):36~39
- 3 杨铭铎,曲 敏,李元瑞. 氧化玉米淀粉磷酸值得研究(II)-基本性质的探讨[J]. 中国粮油学报,2001,16(5):50~54
- 4 Abd Karim A, Norziah M H, Seow C C. Methods for the study of starch retrogradation[J]. Food Chemistry, 2000 (71):9~36
- 5 林 丽. 木薯淀粉磷酸酯的结构表征及理化性质研究[D]. 南宁:广西大学硕士学位论文,2005.28~49

The Preparation and Property of Crosslinked Carboxymethyl Starch from Sweet Potato

Yuan Huaibo¹ Ma Yuan² Jiao Hao¹ Chen Zongdao³

1(College of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

2(College of Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

3(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

ABSTRACT The cross-linking carboxymethyl modified starch was prepared by sweet potato starch and 2-chloroacetic acid 3-chlorolol, 2-epoxypropare eatalyzing with alkaline. The optimum conditions were determined. Compared with native starch, CCMS showed higher viscosity, better paste transparency and phycial-chemical behavior. CCMS possess the stronger environment adaptability with good and applied function. The FTIR results showed the group of carboxymethyl had been induced in starch molecule.

Key words Sweet potato starch, cross-linking carboxymethyl, property, structure characterization

行业动态

国家分析仪器质量监督检验中心在长春成立

2006年12月10日,吉林省计量科学研究院成立五十周年庆典暨国家分析仪器质量监督检验中心(吉林)揭牌仪式在长春举行。

吉林省计量科学研究院是省政府计量行政部门依法设置、经国家质检总局授权的吉林省最高法定计量技术机构,经过50年的建设,目前,已基本形成集检定校准、检验检测、科研开发等功能于一体的多元化格局,多年来为吉林省的计量单位制统一、量值的准确可靠、计量监督行政执法及促进吉林经济发展提供了保证,并逐步确立了吉林省计量技术的权威地位。

刚刚成立的国家分析仪器质量监督检验中心(吉林)是国家质监系统唯一从事仪器质量监督检验和研究的技术机构,2006年12月,中心通过了中国合格评定国家认可委员会的检测/校准实验室认可(NoCNASL1423),能够对光谱类、电化学类、色谱类等38项分析仪器进行一般性检查、标准与额定条件下的计量特性评定和安全性、可靠性与寿命试验,以及电磁干扰、模拟贮存、运输等环境下的适应性试验等全性能试验。其主要职责是代表国家对国内外分析仪器产(商)品开展监督抽查、型式评估、质量仲裁、行业技术指导等工作。该中心的成立将对吉林省开展标准物质的研制和检验方法、新技术研究工作,推动相关科技成果转化,及加快分析仪器国产化进程和提高分析仪器整体水平、促进地方经济发展作出突出贡献。