

## 羟丙基马铃薯淀粉的羧甲基化影响因素研究

蔡 华<sup>1</sup>, 刘松青<sup>1,2</sup>, 张祖民<sup>1</sup>, 杨婉身<sup>1</sup>

1(四川农业大学生命科学与理学院, 四川 雅安, 625014) 2(四川农业大学水产学院, 四川 成都, 611730)

**摘 要** 在环氧丙烷制备羟丙基马铃薯淀粉的基础上, 再利用乙醇溶剂法对羟丙基马铃薯淀粉进行二次变性制得羟丙基羧甲基马铃薯淀粉。文中讨论氯乙酸用量、NaOH 用量、反应时间、反应温度对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的取代度(DS)的影响, 结果表明: 羟丙基马铃薯淀粉羧甲基化的最佳条件为反应温度 60℃, 反应时间 4 h, NaOH 用量 75%, 氯乙酸用量 65%。

**关键词** 羟丙基马铃薯淀粉, 羧甲基化, 取代度

马铃薯淀粉与玉米淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉在物理性能上有许多不同, 主要表现为淀粉颗粒大, 支链淀粉含量高, 糊化温度低, 糊透明, 膨胀力大, 黏度高, 临界浓度低, 不易老化等, 因此在直接应用上大大优于其他 3 种淀粉<sup>[1]</sup>。但由于马铃薯原淀粉的许多固有性质, 如冷水不溶性, 糊液在酸、热、剪切作用下不稳定等, 限制了其在食品工业以及其他工业生产中的应用<sup>[2]</sup>。人们根据淀粉的结构和理化性质开发了淀粉的变性技术, 即运用物理、化学或酶的方法, 对原淀粉进行处理, 使其具有适合某种特殊用途的性质, 这一过程称为淀粉的变性, 其产品称为变性淀粉<sup>[3]</sup>。淀粉复合变性是指将淀粉采用 2 种或 2 种以上的变性方法, 使淀粉获得更好的性能, 以适应各种工业应用要求<sup>[4]</sup>。

羟丙基淀粉(hydroxypropyl starch, HPS)属非离子型淀粉衍生物, 具亲水性、良好的黏度稳定性, 悬浮性及流动性等优点<sup>[5,6]</sup>。在食品工业上用于肉汁、酱油、肉馅、冷食、布丁及冰淇淋、汤料、果冻和午餐肉等, 可使表面光滑浓稠, 无颗粒状结构<sup>[7]</sup>。羧甲基淀粉(carboxymethyl starch, CMS)可直接溶于冷水, 溶液黏度高, 黏着力大, 乳化性、稳定性和透明性好<sup>[6]</sup>, 是一种重要的淀粉衍生物, 在医药、食品、纺织、印染、洗涤剂、印刷、造纸、冶金、石油钻井和铸造工业中有广泛的应用<sup>[8]</sup>。在食品工业上可用作冰淇淋的乳化稳定剂、面包的防老化剂等<sup>[7]</sup>。采用复合变性的方法, 可使淀粉具有两种变性淀粉的作用<sup>[3]</sup>。基于这条思路, 本实验在马铃薯羟丙基淀粉的基础上进行二次复合变性, 以期得到同时具有羟丙基淀粉和羧甲基淀粉性质的马铃薯羟丙基羧甲基淀粉, 为扩大马铃薯淀粉在食品工业中的利用价值以及马铃薯淀粉的深加

工提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料与设备

## 1.1.1 实验材料

马铃薯淀粉: 一级品, 凉山州中泽新技术开发有限责任公司提供。马铃薯羟丙基淀粉: 采用环氧丙烷丙基淀粉的分子取代度(MS)为 0.211 6<sup>[9]</sup>。

## 1.1.2 实验试剂

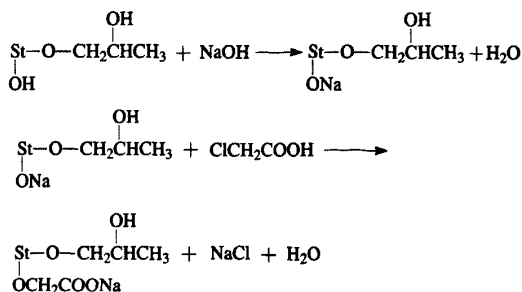
95%乙醇(AR), 氯化钠(AR), 氯乙酸(AR), 硝酸银(AR), 0.05mol/L EDTA, 0.05mol/L CaCl<sub>2</sub>, PAN 指示剂(1-2-吡啶偶氮-2-萘酚), 钙指示剂, 五水硫酸铜(AR)。

## 1.1.3 实验仪器

Sartorius BT124S 电子分析天平, 北京赛多利斯仪器有限公司; DGB120-002 台式真空干燥箱, 重庆试验仪器厂; zy1-30 型 30 升旋片式真空泵, 北京宣武医疗设备厂; HH-S 恒温水浴锅, 江苏省医疗器械厂。

## 1.2 实验原理

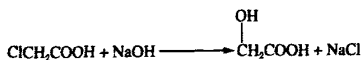
制备羧甲基淀粉的醚化反应过程中, 羟丙基马铃薯淀粉先与氢氧化钠作用生成淀粉氧负离子, 再进攻-氯醋酸(C-Cl)极性键, 发生 Sn<sub>2</sub> 亲核取代反应, C-Cl 极性键断裂, 将羧甲基基团引入淀粉分子中, 反应方程如下:



第一作者: 本科生(刘松青讲师为通讯作者)。

收稿日期: 2008-03-10, 改回日期: 2008-06-02

副反应:



环氧丙烷

95%乙醇和 NaOH 氯乙酸

原淀粉 → 羟丙基化 → 干燥 → 羟丙基淀粉 → 碱化 30 min → 羧甲基化 → 粗产品 → 洗涤 → 过滤 → 干燥 → 产品

#### 1.4 样品取代度(DS)的测定

羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度指平均每个脱水葡萄糖单位中羟基被羧甲基取代的数量,即羟丙基马铃薯淀粉分子中每个 D-吡喃葡萄糖单元上羟基被取代的程度,也即每个 D-吡喃葡萄糖单元上含有一  $-\text{CH}_2\text{COONa}$  官能团的平均数目。羧甲基淀粉的样品取代度的测定方法有灰化法,铜盐沉淀法,本研究采用改良铜盐沉淀法<sup>[11]</sup>。取代度计算:

$$B = \frac{C_{(\text{EDTA})} \times (V_{(\text{空白})} - V_{(\text{试样})}) \times 2 \times \frac{250}{150} \times 0.081}{m} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{DS} = \frac{162B}{8100 - 80B} \quad (2)$$

式中: B, 乙酸钠基含量(%); m, 称样量(g);  $C_{(\text{EDTA})}$ , EDTA 标准溶液浓度(mol/dm);  $V_{(\text{空白})}$ , 作空白时消耗 EDTA 的体积(mL);  $V_{(\text{试样})}$ : 作试样时消耗 EDTA 的体积(mL)。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素实验

#### 2.1.1 氯乙酸用量对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

把 5 g 羟丙基马铃薯淀粉分散于 20 mL 95% 乙醇中,搅拌均匀后,加入淀粉质量 60% 的 NaOH 固体恒温 35℃ 以下,预处理 30 min。然后在预处理液中加入氯乙酸,用量控制在淀粉质量的 40%、50%、60%、70%、80%,控制反应温度 55℃,反应时间 1 h。把此溶液趁热进行过滤,所得滤饼用 95% 乙醇洗涤至滤液无白色絮状沉淀(用质量分数 2% 硝酸银检验)。在 50℃ 下干燥,干饼粉碎后得白色粉末。制得样品后对样品的取代度进行分析,所得结果如表 1 所示。

表 1 氯乙酸用量对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

氯乙酸/%	40	50	60	70	80
DS	0.106 3	0.161 8	0.212 7	0.148 0	0.134 1

### 1.3 实验方法

CMS 的合成方法主要有有机溶剂法、水媒法、半固法和固法等,其中有机溶剂法可使反应物料始终为颗粒状态,避免淀粉发黏结块,可使醚化反应进行充分且比较均匀,所得产品含杂质较少<sup>[10]</sup>。本文采用有机溶剂法,工艺流程如下:

从表 1 可以看出,氯乙酸的用量低于 60% 时,随着氯乙酸用量的增加,所制备出的样品取代度不断增加,而后随着氯乙酸量的继续增加,产品的取代度反而下降。究其原因,氯乙酸是羟丙基马铃薯淀粉羧甲基化的醚化剂,适当增加氯乙酸量能够促进与淀粉氧负离子的接触,更有利于进攻一氯醋酸 C-Cl 极性键,从而使样品的取代度增加。当氯乙酸的量过高时,大量的氯乙酸与 NaOH 反应,副反应增加,  $\text{HOCH}_2\text{COONa}$  大量生成,使淀粉与 NaOH 反应减少,导致生成的淀粉氧负离子减少。此外,大量的  $\text{HOCICH}_2\text{COONa}$  消耗了部分  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ,也不利于羧甲基化反应的进行。

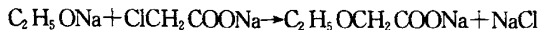
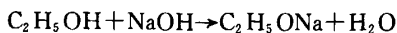
#### 2.1.2 NaOH 用量对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

控制氯乙酸用量为淀粉质量的 60%,控制反应温度为 55℃,反应时间为 1 h,控制 NaOH 用量为淀粉质量的 40%、50%、60%、70%、80%、90%,制得的样品取代度如表 2 所示。

表 2 NaOH 用量对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

NaOH/%	40	50	60	70	80	90
DS	0.067 3	0.097 2	0.142 0	0.209 3	0.388 9	0.193 6

从表 2 可以看出,在 NaOH 用量控制在 80% 范围内,随着 NaOH 用量的增加,羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的取代度不断增加,而后取代度下降。究其原因,NaOH 在该反应中既是氯乙酸的中和剂和醚化反应的催化剂。适当增加 NaOH 量,使羟丙基马铃薯淀粉氧负离子和  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的增加,从而更有利于取代反应的进行。当 NaOH 的量过大时,副反应增加,过量的 NaOH 与  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  反应生成羧基乙酸钠。此外,据相关文献报道,碱和乙醇反应生成乙醇钠,会产生另一种副产物醚<sup>[12]</sup>,反应方程式如下:



根据本实验的实验结果,羟丙基马铃薯淀粉的羧甲基化的最适 NaOH 量为 80%。

### 2.1.3 反应时间对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

把氯乙酸的用量控制在淀粉质量的 60%, NaOH 的用量控制在淀粉质量的 60%, 反应温度为 55℃, 分别控制反应时间为 1、2、3、4、5h。反应后制得的羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的取代度为如表 3 所示。

表 3 反应时间对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

反应时间/h	1	2	3	4	5
DS	0.190 5	0.210 5	0.325 6	0.396 2	0.363 7

从表 3 可以看出,反应时间低于 4 h 时,随着反应时间的增加,所制得的羟丙基羧甲基淀粉的取代度不断增加。当反应时间超过 4 h 后,取代度反而随着时间的增长而降低。这是因为 4 h 的反应时间让羟丙基马铃薯淀粉充分醚化,形成的羟丙基马铃薯淀粉氧负离子能够充分进攻  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ , 从而使羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的取代度增加。之后,随着时间的延长,副反应增加,从而使亲核取代反应减少,从而使制得的马铃薯羟丙基淀粉的取代度减小。

### 2.1.4 反应温度对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

把羟丙基淀粉的用量控制在 5 g, NaOH 的用量为淀粉质量的 60%, 反应时间为 1 h, 选择温度为 35、45、55、65、75℃, 所制得的羟丙基马铃薯淀粉为如表 4 所示。

表 4 反应温度对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度的影响

反应温度/℃	35	45	55	65	75
DS	0.048 1	0.124 8	0.175 5	0.310 1	0.251 0

从表 4 可以看出,在 65℃ 以前,随着反应温度的升高,所制得的羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度不断增加,在 65℃ 达到最大,之后温度升高,淀粉的取代度减小。究其原因,提高反应温度增大了  $\text{Na}^+$  向颗粒内部的扩散速率,以及  $\text{Starch-O-Na}^+$  和  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  的有效碰撞几率,加快了羧甲基反应速率,使取代度升高<sup>[13]</sup>。若温度过高,由于马铃薯羟丙基淀粉的碱化反应为放热的可逆反应<sup>[14]</sup>,温度过高不利于羟丙基马铃薯淀粉的碱化,是马铃薯羟丙基马铃薯淀粉氧负离子减少,从而使碰撞  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$

Na 几率减小,进而使制得的羟丙基羧甲基马铃薯淀粉取代度减小。

## 2.2 正交试验

在单因素实验的基础上,依据统计学正交试验设计,以取代度(DS)为考察指标,以反应温度(A)、反应时间(B)、NaOH 用量(C)、氯乙酸用量(D)为考察因子,每因素取三个水平,用正交表  $L_9(3^4)$  进行实验设计,考察各因素对取代度的影响,因素水平见表 5,正交实验结果如表 6 所示。

表 5  $L_9(3^4)$  因素水平

水平	因素			
	(A) 反应温度/℃	(B) 反应时间/h	(C) NaOH/%	(D) 氯乙酸/%
1	60	3	75	55
2	65	4	80	60
3	70	5	85	65

表 6  $L_9(3^4)$  表头设计及正交实验结果分析

试验号	A	B	C	D	取代度
1	1	1	1	1	0.208 2
2	1	2	2	2	0.318 0
3	1	3	3	3	0.270 0
4	2	1	2	3	0.303 6
5	2	2	3	1	0.150 9
6	2	3	1	2	0.302 2
7	3	1	3	2	0.185 2
8	3	2	1	3	0.347 9
9	3	3	2	1	0.189 2
K1	0.796 2	0.697 0	0.858 3	0.548 3	
K2	0.756 7	0.816 8	0.810 8	0.805 4	
K3	0.722 3	0.761 4	0.606 1	0.921 5	
k1	0.265 4	0.232 3	0.286 1	0.182 8	
k2	0.252 2	0.272 3	0.270 3	0.268 5	
k3	0.240 8	0.253 8	0.202 0	0.307 2	
R	0.024 6	0.039 9	0.084 1	0.124 4	

从表 6 可以得出,4 个因素对羟丙基羧甲基化马铃薯淀粉取代度的影响主次顺序依次为:氯乙酸用量 > NaOH 用量 > 反应温度 > 反应时间。羟丙基马铃薯淀粉羧甲基化的最佳条件为  $A_1B_2C_1D_3$ , 即反应温度为 60℃、反应时间为 4h、NaOH 的用量为淀粉质量的 75%、氯乙酸的用量为淀粉质量的 65%。测定最佳条件下的羟丙基羧甲基马铃薯淀粉为 0.4349。

## 3 讨论

(1) 实验中测定淀粉取代度(DS)采用较新的改良铜盐沉淀法,克服了一般铜盐沉淀法的羧甲基铜沉

淀速度慢,终点颜色转变慢等特点,增大了灵敏度,减小了误差。

(2)对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的取代度(DS)影响最大的是NaOH的用量,所以实验操作中要保证加入的NaOH固体要均匀分散于反应混和液中。实验中可用手触摸反应器,利用NaOH溶于水放热来确定NaOH的分散情况。

(3)羧甲基淀粉具有较强的水溶性,遇到冷水即可糊化。所以本实验在羟丙基淀粉的基础上进行羧甲基化反应,而不是选用羧甲基淀粉进行羟丙基化来制备二次复合变性淀粉。

(4)实验得到的羟丙基羧甲基淀粉理论上同时具有直接溶于冷水,溶液黏度高,良好的黏度稳定性,黏着力大,乳化性、稳定性和透明性好,悬浮性及流动性好等特征,从而在食品中可直接只添加该种淀粉,不必同时使用多种添加剂,减少食品检测的麻烦,也降低生产成本。本实验仅仅是在实验室条件下成功合成了羟丙基羧甲基淀粉,要想将其应用于食品或其他领域,还需要进一步对其性能进行测定。

#### 4 结 论

(1)通过单因素实验,正交试验及统计分析,确定了制备羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的最佳工艺条件为:为 $A_1B_2C_1D_3$ ,反应时间 $60^{\circ}\text{C}$ 、反应时间4h、NaOH用量为淀粉质量的75%、氯乙酸用量为淀粉质量的65%。

(2)根据正交试验设计方法,讨论了氯乙酸用量、氢氧化钠用量、反应时间、反应温度4个因素对羟丙基羧甲基马铃薯淀粉的取代度(DS)的影响。结果表明:四个因素对羟丙基羧甲基化马铃薯淀粉取代度

的影响主次顺序依次为:NaOH(C)>反应时间(B)>反应温度(A)>氯乙酸(D)。

#### 参 考 文 献

- 1 张洪微,韩玉洁,冯传威.马铃薯淀粉的综合开发利用[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2003,19(6):708~710
- 2 刘东亚,金征宇.变性淀粉在我国应用、研究现状及发展趋势分析[J]. 粮食与油脂,2005,(10):7~10
- 3 梁慧光.新型羟烷基马铃薯淀粉的合成及性能研究[D]. 甘肃:甘肃农业大学,2003
- 4 唐洪波,马冰洁.乙酸化酸解复合变性淀粉的制备及性能研究[J]. 食品科学,2007,28(1):47
- 5 强 涛,石玉贺,艳 姿.高取代度马铃薯羟丙基淀粉的制备[J]. 西安工业学院学报,2006,6(3):264
- 6 徐晓斌.变性淀粉在食品工业中的应用及展望[J]. 中国科技信息,2006(12):104
- 7 张燕萍.变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001
- 8 陈广德.崩解剂羧甲基淀粉的固相合成及性能[J]. 西北师太大学学报(自然科学版),2001,37(3):48~52
- 9 刘松青.马铃薯原淀粉制备羟丙基羧甲基淀粉新型片剂辅料的研究[D]. 雅安:四川农业大学,2007
- 10 徐文烈,梁 晖,卢 江,等.淀粉的羧甲基化研究[J]. 中国胶黏剂,2000,10(5):25~28
- 11 张炯亮,李芝藩.羧甲基淀粉取代度测定方法的改进[J]. 石油化工应用,2006,25(6):30~32
- 12 张来新,杨 琼.羧甲基淀粉钠的制备[J]. 应用化工,2001,30(4):25~28
- 13 杨丽莉.羧甲基淀粉钠的合成工艺及其结构表征[J]. 河北化工,2007,30(1):3~5
- 14 范庆松,具本植,张淑芬,等.干法制备高取代度羧甲基淀粉[J]. 精细化工,2005,22(增刊):112~114

### Studies on the Factors in Carboxymethylation of Potato Hydroxypropyl Starch

Cai Hua<sup>1</sup>, Liu Songqing<sup>1,2</sup>, Zhang Zumin<sup>2</sup>, Yang Wanshen<sup>1</sup>

1( College of Biology and Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

2( College of Fishery, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611730, China)

**ABSTRACT** On the basis of preparation of hydroxypropyl potato starch, the carboxymethylation of Potato hydroxypropyl starch was studied in this study. We emphasized on the factors of  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ , NaOH, reaction temperature, and reaction time on the degree of substitution (DS). The results showed that the optimal reaction condition for the carboxymethylation of potato hydroxypropyl are 75% NaOH and 65%  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  at  $60^{\circ}\text{C}$  for 4h.

**Key words** hydroxypropyl potato starch, carboxymethyl, degree of substitution (DS)