第10卷 第1期 无锡轻工业学院学报 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY Vol.10 1991 No.1

醚化、交联对玉米淀粉功能性质的影响

周世英 张燕萍 樊文洵

（粮油科学与工程系） （化学与化学工程系）

摘要 本文研究了醚化和交联反应对玉米淀粉物理性质和结构的影响。实验结果表明：醚化明显地改善了淀粉糊的透明度和低温稳定性，降低了糊化温度；醚化淀粉再经交联后，可改善淀粉糊的粘度稳定性。醚化及交联反应主要在淀粉的非结晶区进行，反应并未破坏淀粉颗粒。醚化影响直链淀粉的构象并在颗粒表面形成空穴，交联则使淀粉颗粒在蒸煮后仍保持完整并抑制了直链淀粉的渗出。

关键词 玉米淀粉；醚化；交联；透明度；稳定性

0 前 言

淀粉因其价廉和易于获得，因而是一种极好的工业原辅料。然而天然淀粉因其性能上的缺陷大大地限制了它的应用范围。因此自40年代起，人们着手对淀粉进行改性处理以获得性能良好的变性淀粉，目前变性淀粉的种类已达2000种。羟丙基二淀粉磷酸酯就是对天然淀粉进行羟丙基化(醚化)和交联处理得到的淀粉，其糊化温度较低，糊的透明度较好，具有良好的持水能力和低温稳定性，并对电解质不敏感，又有一定的耐酸、耐剪切和耐高温的能力，因而在应用方面具有更广阔的前景。

本文着重研究了醚化和交联对玉米淀粉的功能性质影响。

1 材料和方法

1.1 原料

玉米淀粉(CS)(无锡市山北淀粉厂生产，过80目筛)，基本化学成分如表1。

表1 山北玉米淀粉的基本化学组成

成分	水分 (%)	灰分 (wb) (%)	粗蛋白 (d.b) (%)	粗脂肪 (d.b) (%)	直链淀粉 (%)	pH值
含量	15.6	0.14	0.56	0.079	30.9	6.3

本文1990年6月9日收到。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 羟丙基二淀粉磷酸酯的生产工艺流程

淀粉乳→醚化反应→醚化、交联反应→冷却、中和→洗涤→干燥→磨粉→成品

↑ ↑ ↑ ↑

环氧丙烷 六偏磷酸钠 稀盐酸 水

(PPO) (SHMP)

1.3 分析方法

1.3.1 糊透明度[1] 配制1%的淀粉悬浮液，沸水浴中加热搅拌20min，冷却至25℃，调整淀粉糊的体积到原来的量，搅拌，转移到1cm的比色皿中，用蒸馏水作空白，在波长650nm处测其透光率。

1.3.2 Brabender粘度曲线[2] 配制6%的淀粉乳，在25—95℃的温度范围内测定样品的Brabender粘度曲线，转速为75r/min，升温及降温速率为1.5℃/min。

1.3.3 表观粘度[3,4] 配制一定浓度的淀粉乳，沸水浴中搅拌20min，冷却至25℃，用NDJ-79型粘度计测其粘度。

1.3.4 低温稳定性[5] 利用1.3.2所得的淀粉糊，置于4个具塞塑料离心管中，冷却至室温后，于－15——25℃下冷冻，隔24h取出一管待升至室温时，在3000r/min下离心20min，倒去上清液，称重，计算出水率。

1.3.5 差热分析[6] 采用Thermofler DSC仪，升温速率为10℃/min，参比物为Al_2O_3，介质是空气，DSC量程为±16×4.1868mJ/s，样品重量为22.0±2mg，样品密闭于铝盒中进行测定。

1.3.6 扫描电子显微镜(SEM)观察淀粉的形貌[7] 配制1%的淀粉乳，分别在40℃、80℃及沸水浴中搅拌20min，取少量样品于样品台上，迅速置于液氮中速冻，然后转入冷冻干燥机中在－20℃下干燥12h，然后用导电胶固定在样品台上，镀金，在电镜下观察，并拍照。

1.3.7 X-射线衍射[7] 分析条件：Cu靶，Ni滤波

功率：40kv，20mA

扫描速度：4°/min

量程：24K/eps

扫描范围：10—35°

样品：粉状样品过80目筛，然后在烘箱中用105℃干燥3h。

1.3.8 淀粉-碘复合物的吸收谱[8] 配制2%的淀粉乳，沸水浴中搅拌20min，冷却，调整淀粉糊的体积到原来的量，取出10ml加适量水，用HCl调pH至3，加入碘试剂，定容至100ml混匀，在uv-240紫外可见分光光度计上作全波长扫描。

2 结果与讨论

2.1 醚化、交联对玉米淀粉物理性质的影响

2.1.1 糊的透明度

a.羟丙基含量对透明度的影响 对不同羟丙基含量的羟丙基淀粉(HPS)进行调糊试验，比较其透明度，结果如图1所示。从图中可以看出，随羟丙基含量的增加，糊的透明度增

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

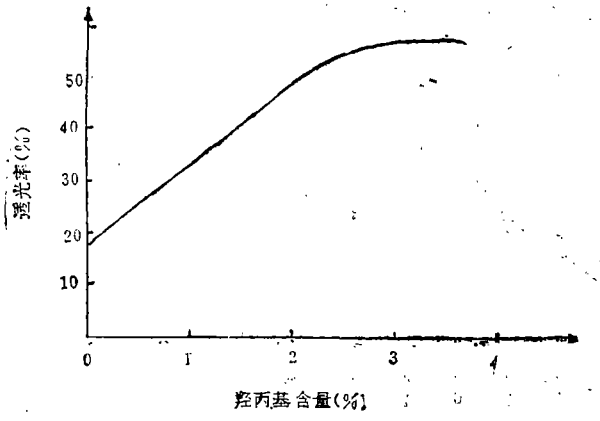


图 1　羟丙基含量对糊的透明度影响

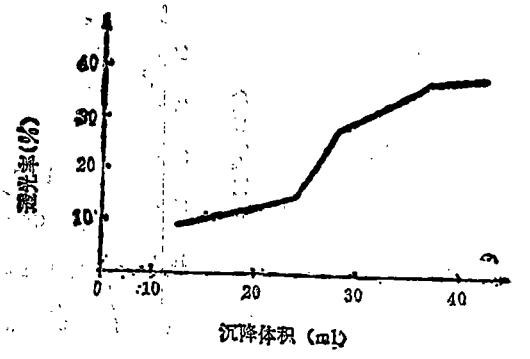


图 2　交联度对糊透明度的影响

加。当羟丙基含量达一定值后，继续提高羟丙基含量，则糊的透明度不再变化。羟丙基含量对糊的透明度的影响实质上是羟丙基含量影响淀粉分子的亲水性所致。

b.交联度对糊的透明度的影响　不同交联度(以沉降体积表示)的羟丙基二淀粉磷酸酯(HPDSP)调糊试验比较透明度，结果如图 2 所示。从图中可以看出，随交联度的增加，糊的透明度降低，因交联限制了淀粉的吸水膨胀，从而导致糊的透明度降低。

2.1.2　流变性质

a.浓度与表观粘度的关系　三种淀粉(CS.HPS.HPDSP)的浓度与表观粘度的关系如图 3 所示

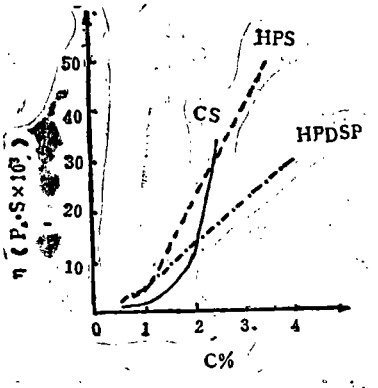


图 3　浓度表观粘度的影响

从图中可以看出，醚化、交联使粘度随浓度增加的速率降低。可能因为羟丙基引入使分子的带电基团增加，分子间斥力增加，分子间缔合不易发生；而交联类似增加了分子的分支，对分子的有序排列不利，从而影响了分子间的缔合作用。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

b.pH对淀粉糊粘度的影响 pH对三种淀粉(CS、HPS、HPDSP)糊的粘度的影响如图4所示。

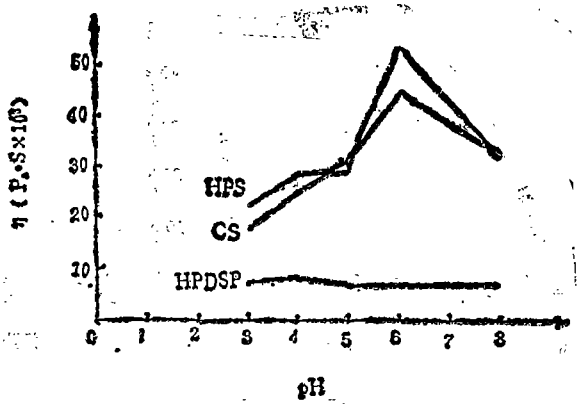


图4 pH对淀粉糊表观粘度的影响

从图中可以看出，原淀粉和羟丙基淀粉对pH的变化是敏感的，而交联可以减小淀粉对pH的敏感性。

c.剪切速率对淀粉糊表观粘度的影响在25℃和中性介质条件下，测定不同剪切速率下5%的淀粉糊的表观粘度，结果如图5所示。

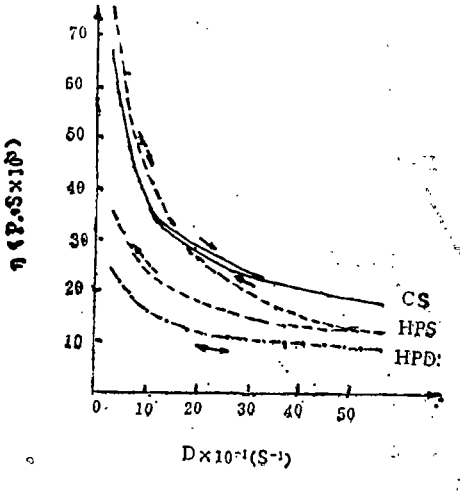


图5 剪切速率与粘度的关系

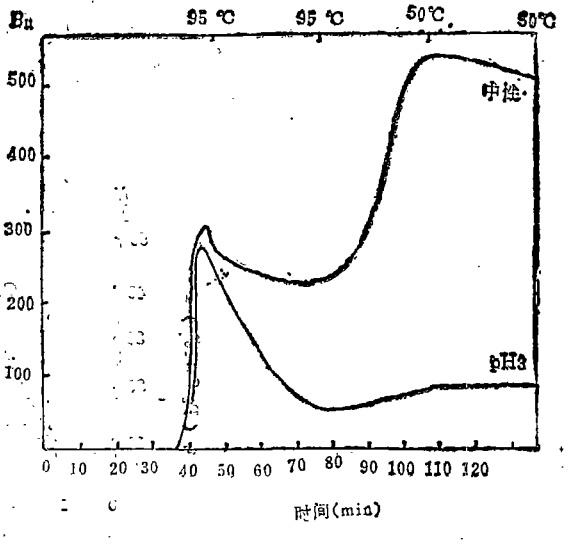


图6 玉米淀粉Brabender粘度曲线

图5中可以看出，醚化使淀粉糊成为更典型的触变体系；交联则使淀粉成为典型的假塑性体系而不存在触变性；无论是醚化还是交联都不会改变淀粉糊的剪切变稀的性质。

d.Brabender粘度曲线 在中性及酸性(pH 3)时6%淀粉乳的Arabender粘度曲线如图6、7、8所示。从图中可以看出，在中性时，醚化使淀粉的糊化温度降低，老化速度减慢，但却使淀粉糊的热稳定性下降。若在醚化的基础上进行适度的交联可以在不明显影响糊化和老

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化情况的基础上增加淀粉的热稳定性和pH稳定性。

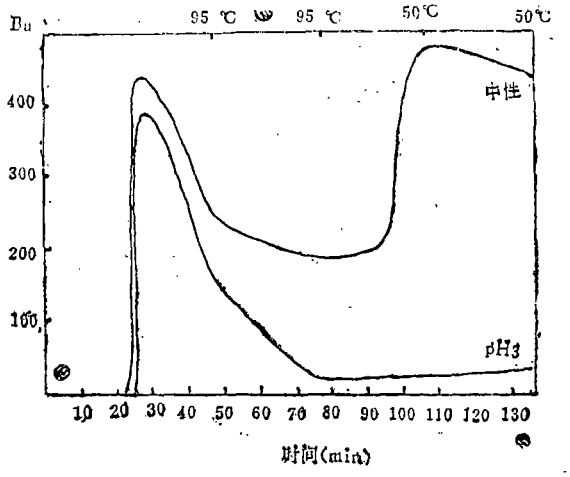


图 7　羟丙基淀粉Brabender粘度曲线

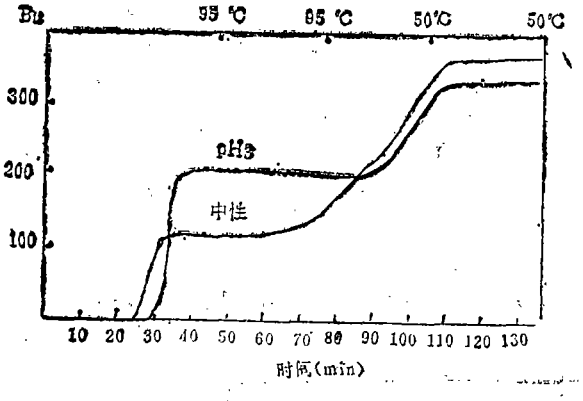


图 8　羟丙基二淀粉磷酸酯Brabender粘度曲线

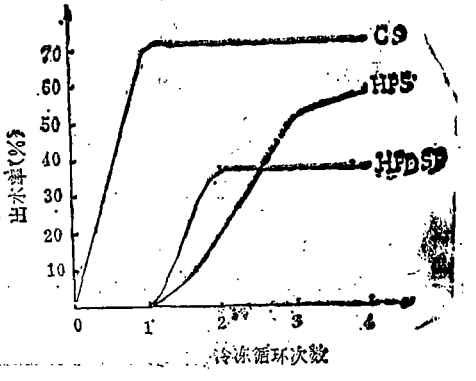


图 9　冷冻循环试验

2.1.3　低温稳定性　三种淀粉(CS.HPS.HPDSP)低温稳定性试验结果如图 9 所示从图中可以看出，羟丙基淀粉和羟丙基二淀粉磷酸酯的低温稳定性较之原淀粉有很大的改善，因为羟丙基的引入，提高了淀粉结合水的能力。

2.1.4　差热分析(DSC)　对三种淀粉(CS.HPS.HPDSP)进行差热分析，所得的DSC曲线如图10所示。据图将特征参数列于表 2。从图和表中可以看出，醚化可使淀粉相变温度降低，而交联则使相变温度升高，这与Brabender粘度曲线一致。在醚化的基础上进行适度的交联仍可以得到相变温度低于原淀粉的产品。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

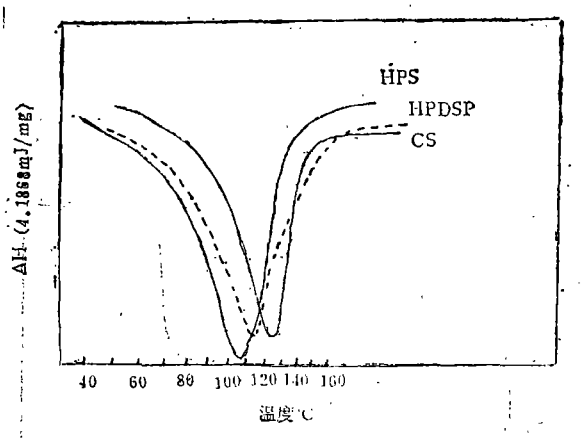


图10 差热分析图

表 2 差热分析数据

淀 粉	T_0 (℃)	T_P (℃)	T_C (℃)	T_{C-O} (℃)	ΔH (4.1868mJ/mg)
CS	84.0	118.0	136.0	52.0	195.76
HPS	64.5	98.0	125.0	60.5	289.12
HPDSP	65.0	100.0	134.6	69.6	299.09

注：T_0——相变起始温度 T_P——相变高峰温度
T_C——相变终了温度 ΔH——热焓

2.2 结构分析

2.2.1 X-射线衍射 三种淀粉(CS.HPS.HPDSP)的X-射线衍射如图11及表3所示

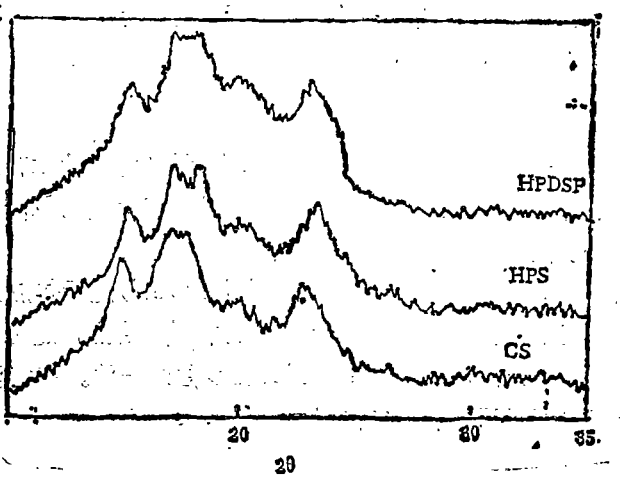


图11 X-射线衍射图

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3　X-射线衍射峰位置参数

CS			HPS			HPDSP		
2θ	间距 (*d*)	强度 A°	2θ	间距 (*d*)	强度 A°	2θ	间距 (*d*)	强度 A°
14.92	5.933	1406	15.12	5.855	1387	15.16	5.839	1392
17.10	5.181	1600	17.10	5.181	1696	16.94	5.229	1743
17.74	4.995	1570	18.14	4.886	1701	17.8	4.979	1743
19.40	4.572	1172	19.78	4.485	1359	18.12	4.891	1727
22.92	3.877	1203	23.28	3.818	1401	22.92	3.877	1410

图11和表3中可以看出，醚化及交联没有引起峰形的改变，说明醚化及交联没有使淀粉的晶型发生改变，仍为*A*—型，由此推测，变性反应发生在无定形区。此外，从表中还可看出，醚化及交联对直链淀粉的微晶的晶格结构的间距*d*没任何大的影响但衍射角增大，说明功能基团的引入并未引起晶型变化，但使淀粉微晶增大。

2.2.2　淀粉与碘结合能力分析　三种淀粉(CS、HPS、DSP)的淀粉-碘复合物作全波长扫描得吸收谱图，如图12所示。

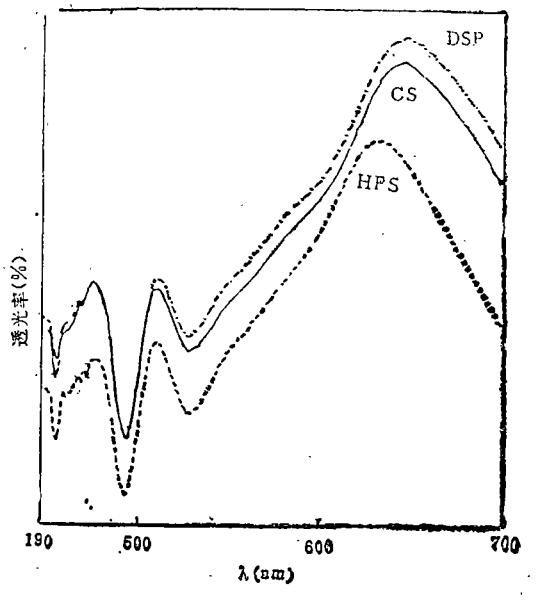


图12　淀粉-碘复合物吸收谱图

从图12可知，羟丙基的引入使最大吸收波长向紫外区移动而交联则对最大吸收波长无影响，说明交联对淀粉的螺旋结构无影响，而羟丙基基团的引入对螺旋结构有影响，即醚化反应发生在直链淀粉上。

2.2.3　扫描电子显微镜(SEM)观察淀粉形貌　用SEM观察淀粉的形貌如图13—15所示。从图上可以看出，羟丙基淀粉未经蒸煮时，颗粒虽存，但已不具原淀粉的形状而变成球形，大部分颗粒的中央出现空穴，而且颗粒表面不如原淀粉光滑，说明醚化反应可能在颗粒表面

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

进行。羟丙基二淀粉磷酸酯不经蒸煮时，颗粒形状完全与羟丙基淀粉相同，但颗粒表面较羟丙基淀粉光滑，说明羟丙基淀粉经交联后限制了直链淀粉的渗出，也进一步说明交联在直链淀粉之间进行。40℃处理的淀粉照片表明，醚化使淀粉易于肿胀；80℃和沸水浴处理的淀粉照片显示，交联后的淀粉仍保留有淀粉颗粒。说明醚化提高了淀粉与水的亲合能力，而交联限制了淀粉颗粒的破裂。

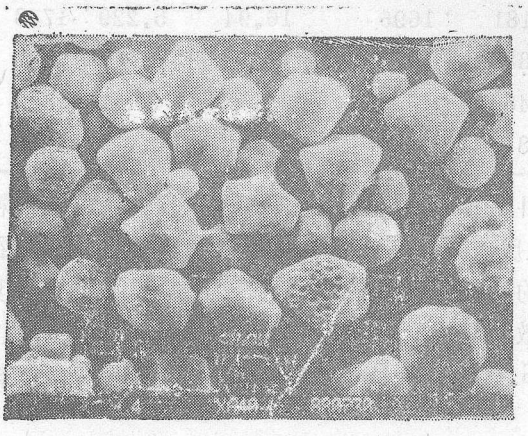


图13 玉米淀粉(粉末)

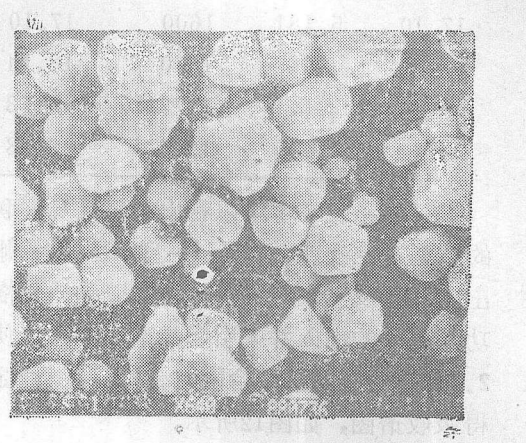


图14 玉米淀粉(40℃)

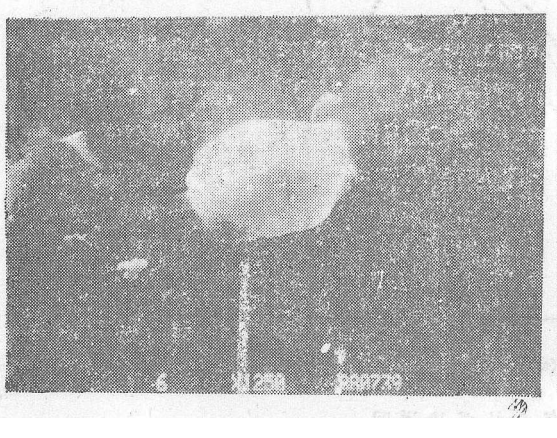


图15 玉米淀粉(80℃)



图16 玉米淀粉(沸水浴)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

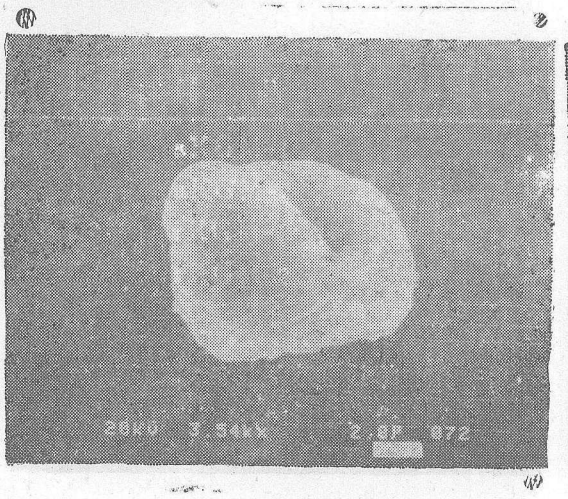


图17　羟丙基淀粉(粉末)

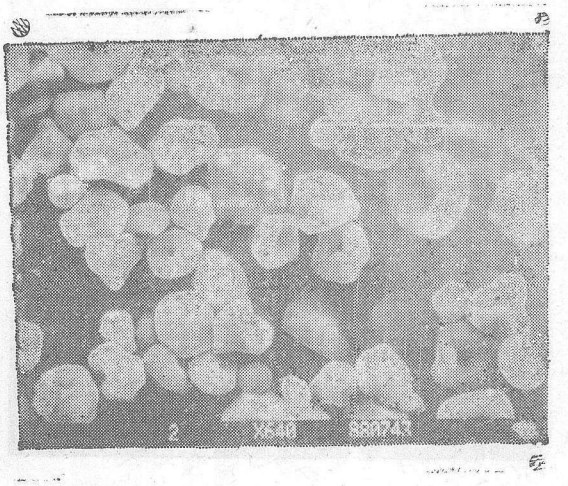


图18　羟丙基淀粉(40℃)

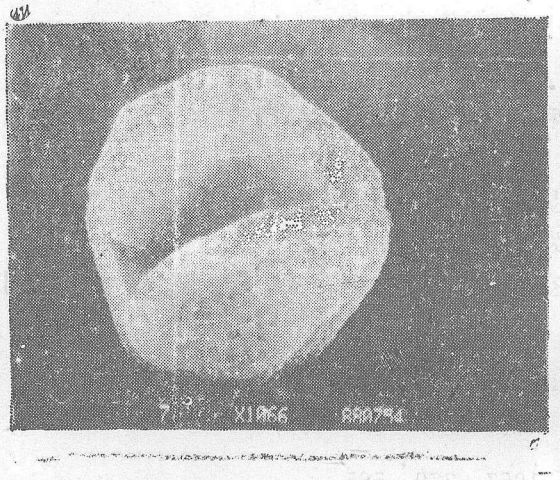


图19　羟丙基淀粉(80℃)

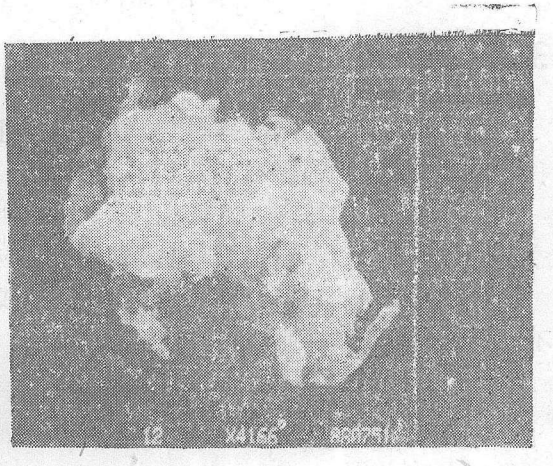


图20　羟丙基淀粉(沸水浴)



图21　羟丙基二淀粉磷酸酯(粉末)

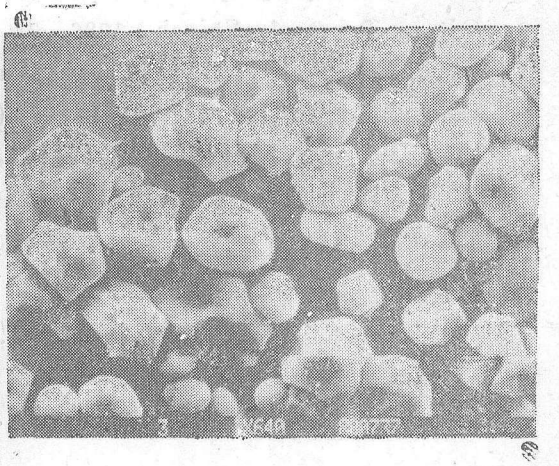


图22　羟丙基二淀粉磷酸酯(40℃)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

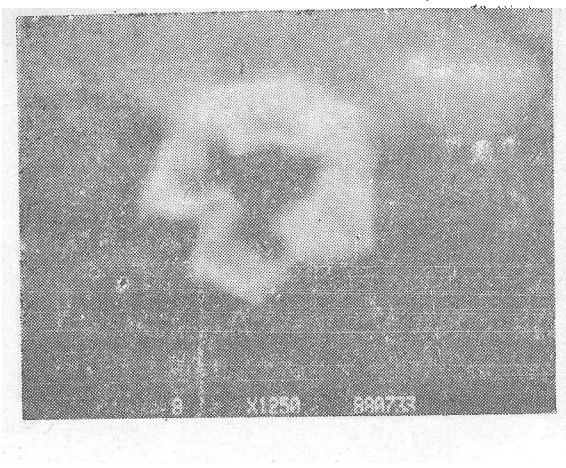


图23 羟丙基二淀粉磷酸酯(80℃)

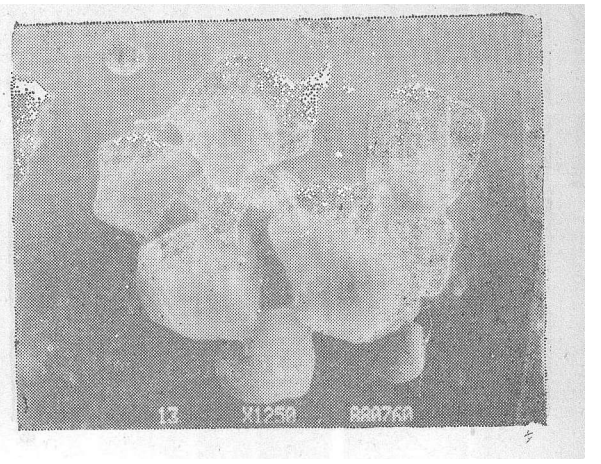


图24 羟丙基二淀粉磷酸酯(沸水浴)

3 结 论

醚化可改善淀粉糊的透明度、低温稳定性和老化性能，但对淀粉糊的pH稳定性、高温稳定性及剪切稳定性影响不大。

交联对改善淀粉糊的透明度不利，但可明显改善淀粉糊的pH稳定性和高温稳定性。

醚化和交联不影响淀粉的晶形结构，反应发生在非结晶区。

醚化可能在淀粉颗粒的表面进行，并形成空穴；醚化使淀粉颗粒易肿胀破裂，而交联则不利于淀粉颗粒的肿胀破裂。

参 考 文 献

1 Parry S. H, et al. British Patent. 1957: 770, 565
2 AACC, Amylograph Hand Book, 1980
3 Ojima T, et al. Starch, 1986; 38, 297
4 Unnikrishnan K R, et al. J Texture Studies, 1983; 14, 24
5 Jonason M.British Patent, 1975; 409, 769
6 Biliaderis C G, et al.J. Food Sci, 1980; 45, 669
7 Ontario R H, et al. Starch, 1986; 38, 149
8 Hood L F, et al. Carbhydrate Research, 1978; 61, 53

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

The Effect of Etherifying and Cross-linking on Functional Properties of Corn

Zhou Siying Zhang Yianping Fan Wenxun

(Dept. of Cereal and Oil Sci. Eng.)

Abstract The effect of etherifying and cross-linking on starch is studied in this paper. The results obtained are as follows: By the reaction of corn starch with propylene oxide(PPO), its paste clarity, low-temperature stability are significantly improved, and pasting temperature is decreased. By the reaction of hydroypropyl corn starch with sodium hexameta phosphate(SHMP), its viscosity stability can be improved. Etherifying and cross-lining occurred mainly in the amorphous region of the starch granule, and they do not disrupt the starch granule. But the etherifying affected the con formation of amylose molecules, and holes appeared at the surface of the granule. Some intact granules are still present after the cooking and amyl ose exudation is hindered after the reaction of hydroxypropyl corn starch with SHMP.

Keywords Corn starch; Etherifying; Cross-linking; Functional proderties

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net