

乙酰化二淀粉磷酸酯性质的研究

周世英 顾正彪

(粮油科学与工程系)

摘要 本文研究了交联—酯化复合变性淀粉——乙酰化二淀粉磷酸酯的结构和物理化学特性。结果表明：由于乙酰基取代了淀粉分子的部分羟基而使淀粉与碘的结合能力下降，表现为直链淀粉含量降低；淀粉的溶解度和膨润力增加；淀粉糊的透明度和冻融稳定性有所改善，交联反应还提高了淀粉的耐热、耐酸稳定性。

关键词 玉米淀粉；乙酰化二淀粉磷酸酯

0 引言

天然淀粉在工业中已有很广泛的用途，但其固有的性质不能满足各种应用的要求。因而对淀粉进行变性、改善其适应性能，成了淀粉科研和生产中的重要课题。淀粉分子是由若干个葡萄糖残基通过糖苷键连接而成的多糖，葡萄糖残基上的羟基(分别在 C_2 、 C_3 和 C_6 上)直接影响淀粉的物理化学特性。如果用某些单官能团试剂取代部分这种羟基，或用多官能团试剂使淀粉分子间或分子内架桥，势必要改变淀粉的组成和结构，从而使它的物理化学性质发生变化。目前常用于取代淀粉分子中羟基的官能团有乙酰基、磷酸根、羟烷基等，随着取代度的变化，均不同程度地影响着淀粉的分子结构。同时，由于它们的亲水性与淀粉分子中羟基亲水性的差别，改变了淀粉的理化特性。同样，用交联剂三氯氧磷、表氯醇、甲醛等使分子相互架桥，也会改变淀粉的结构和理化特性。因此，本工业中可选择不同反应试剂、对淀粉进行适当的变性，使其能适应工业的生产需要。

本文对经磷酸交联、乙酸酐酯化的乙酰化二淀粉磷酸酯的结构和特性进行了研究，从理论上初步探索淀粉分子结构与性质的关系，为更深入地进行变性淀粉的研究和推广其应用范围打下基础。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米淀粉(简称“CS”)华北制药厂淀粉分厂提供
玉米乙酰化二淀粉磷酸酯(简称“ADSP”)自制

1.2 分析方法

a. 磷含量 用分光光度法^[1]测定

b. 乙酰基含量 酸碱滴定法^[1,2]

c. 直链淀粉含量 比色法^[3]

d. 淀粉-碘复合物吸收谱^[4] 用经糊化并与碘显色的样品直接在uv-240紫外可见光光度计上, 在400—700nm下进行扫描

e. 透明度 配制1.0%淀粉乳, 在沸水浴中加热搅拌30min, 冷却至室温(25℃), 用水调整体积至原浓度, 以蒸馏水作参比, 在650nm波长下测定其透光率

f. 冻融稳定性 配制7.0%淀粉乳, 在沸水浴中搅拌20min, 用水调整体积至原浓度, 称取一定量淀粉糊于-15℃—-20℃冰箱内放置24h, 取出自然解冻后, 在3000r/min下离心20min, 称取沉淀物重量, 计算析水率

$$\text{析水率(\%)} = \frac{\text{糊重} - \text{离心管中沉淀物重}}{\text{糊重}} \times 100$$

g. 溶解度和膨润力^[5,6] 配制2%淀粉乳, 在一定温度下搅拌30min, 然后在3000r/min下离心20min, 取上清液于100℃下蒸干, 105℃烘干至恒重, 按下式计算溶解度S和膨润力B:

$$S(\%) = (A/W) \times 100 \quad B = P \times 100 / W(100 - S)$$

A——上清液烘干至恒重后的重量(g)

W——样品干基重量(g)

P——沉淀物重量(g)

h. 淀粉糊粘度曲线用Brabender淀粉粘度仪按照AACC方法^[2,8]进行

i. 红外光谱分析^[9] 将淀粉干燥并制成KBr样品块, 用美国5 DXCFT—IR 傅立叶变换红外光谱仪进行测定

2 结果与讨论

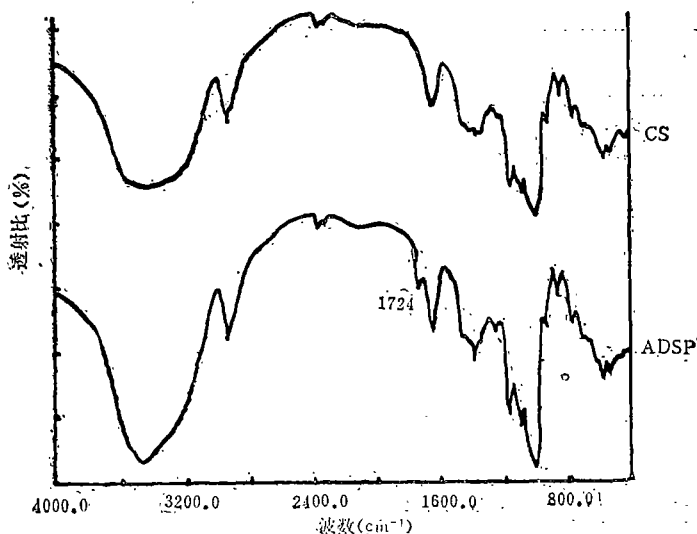


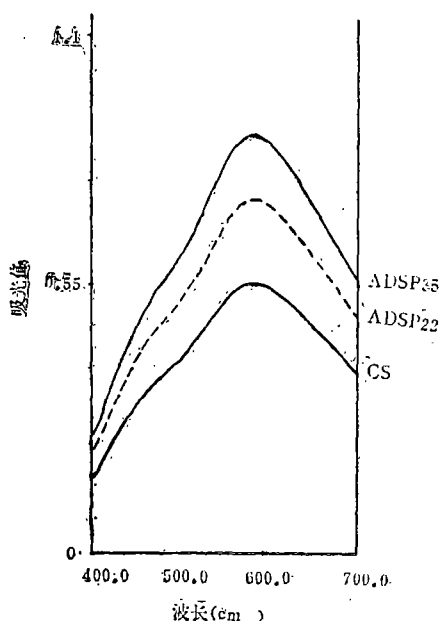
图1 淀粉的红外光谱图

2.1 淀粉的结构特性

2.1.1 由红外光谱图(图1)中看出:与原淀粉(CS)的红外吸收谱图相比,乙酰化二淀粉磷酸酯(ADSP)在波数为 1724cm^{-1} 处出现了一个新峰。这是 $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ 中羰基的伸缩振动所形成的吸收峰。另外,在波数为 3381cm^{-1} 处谱图峰变尖,这是由于酯化反应使淀粉分子中有部分羟基被乙酰基取代,使羟基的伸缩振动吸收峰略变。同时,微弱的交联反应也会使淀粉的红外吸收峰强度有所变化。

表1 各种淀粉中直链淀粉含量

样 品	CS	ADSP35	ADSP22
乙酰基(%)	—	2.39	2.53
直链淀粉(%)	31.33	30.14	29.81



2.1.2 由直链淀粉含量(表1)和淀粉-碘复合物在可见光范围内扫描(图2)可见:与原淀粉(CS)相比,乙酰化二淀粉磷酸酯(ADSP35和ADSP22)的直链淀粉含量均比原淀粉少,且随着乙酰基含量的增加直链淀粉的含量降低,说明变性反应中,由于乙酰基的产生,破坏了直链淀粉的螺旋结构,淀粉与碘的结合能力降低,因而直链淀粉含量减少。

另外,交联与酯化反应不同程度改变了淀粉的分子结构和组成,使它们与碘的复合物在可见光范围内的吸收峰略有变化。

2.2 淀粉的理化特性分析

由于上述淀粉分子组成和结构的变化,引起了淀粉的理化特性的变化。

图2 淀粉-碘复合物在可见光范围内扫描

2.2.1 由淀粉的理化性质(见表2)和溶解

表2 淀粉的理化性质

样 品	透光率(%)	析水率(%)	乙酰基(%)	磷(%)
CS	8.0	68.64	—	—
ADSP	10.1	46.68	2.41	0.0062

度及膨润力曲线(见图3和图4)可以看出:乙酰化二淀粉磷酸酯(ADSP)的溶解度和膨润力均大于原淀粉,且随着温度的增高而增大,淀粉糊的透光率也有增加,而冷冻后的析水率则降低。这是因为在酯化反应中,淀粉分子中的部分羟基被乙酰基取代,而乙酰基的吸水性和保水性均较羟基为大。因此,乙酰化二淀粉磷酸酯的溶解度和膨润力均增大,淀粉糊的透光率增加,冷冻后的析水率降低。

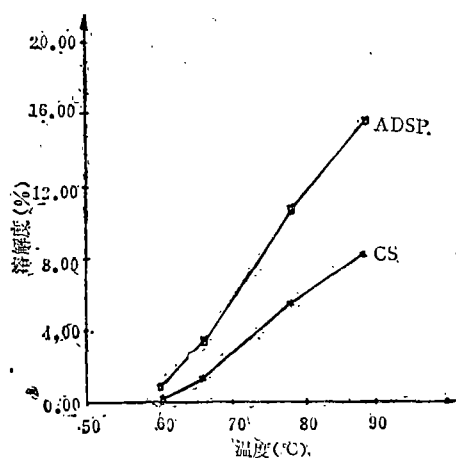


图3 淀粉样品的溶解度曲线

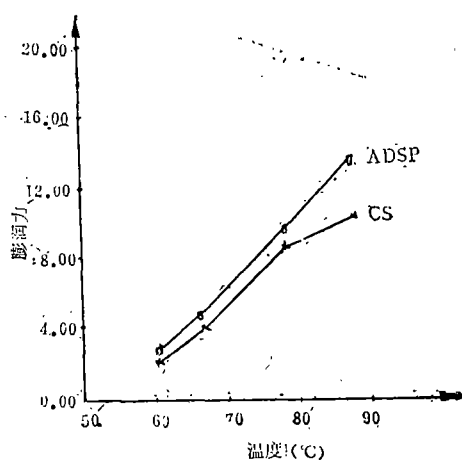


图4 淀粉样品的膨润力曲线

2.2.2 由淀粉糊的Brabender粘度曲线(见图5和图6)和特征点参数(见表3和表4)可见,与原淀粉(CS)相比,乙酰化二淀粉磷酸酯(ADSP)的成糊温度(PT)降低,峰粘度(PV)消

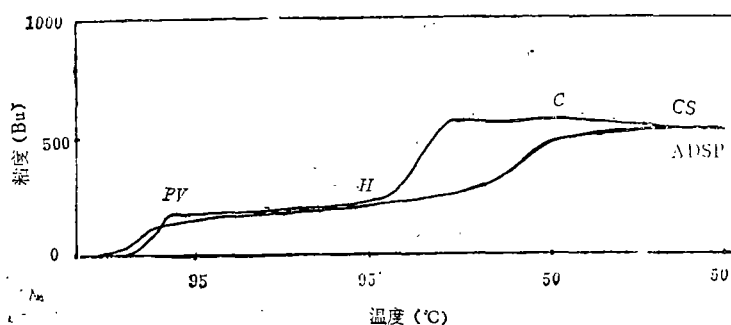


图5 淀粉样品的Brabender粘度曲线(pH6.5)

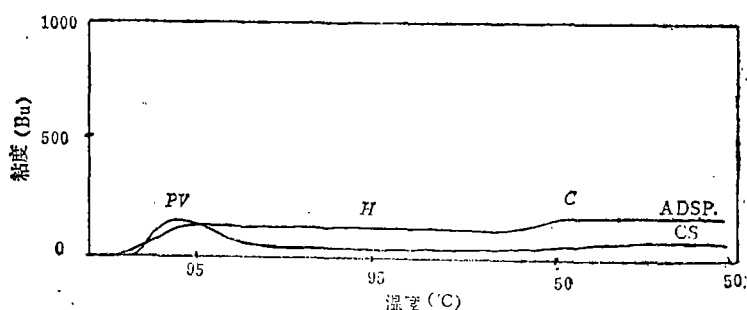


图6 淀粉样品的Brabender粘度曲线(pH3.0)

失,糊的耐热、耐酸稳定性提高,回生程度降低。这是由于:一方面,亲水性强、保水性好的乙酰基取代了淀粉分子中的部分羟基,使淀粉易于吸水膨胀,故成糊温度降低,且糊不易

表3 Brabender粘度曲线上的特征点参数(pH6.5)

样品	PT(°C)	PV(Bu)	95°C粘度(Bu)	95°C保持30min(Bu)	50°C粘度(Bu)
CS	82	183	180	202	580
ADSP	79	—	155	215	520

表4 Brabender粘度曲线上的特征点参数(pH3.0)

样品	PT(°C)	PV(Bu)	95°C粘度(Bu)	95°C保持30min(Bu)	50°C粘度(Bu)
CS	79	140	125	23	50
ADSP	76	—	125	83	157

回生。另一方面,在交联反应中,淀粉分子通过磷酸基团架桥,使得淀粉颗粒具有一定的坚韧性,能够抵抗外界热和酸的影响,从而使交联后的淀粉耐热和耐酸稳定性变好。

由于经交联-酯化复合变性后的乙酰化二淀粉磷酸酯具有上述这些优点,无疑扩大了淀粉在工业中的适应性和应用范围,为淀粉工业的发展开辟了广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 Food Chemicals Codex. 3rd ed., 1981
- 2 淀粉与淀粉糖 1988; 2: 34
- 3 何照范.粮油籽粒品质及其分析技术.农业出版社, 1985
- 4 Hood R F et al. Carbohydrate Research, 1978; 61, 53
- 5 Whistler R L. Methods in Carbohydrate Chemistry JV Starch. 1964
- 6 铃木繁男等编.淀粉科学实验法. 1979
- 7 AACC. Approved Methods of the AACC. 1983
- 8 Shwey W C et al. Amylograph Handbook. 1980
- 6 沈德言.红外光谱法在分子研究中的应用.科学出版社, 1982

A Study on the Properties of Acetylated Distarch Phosphate

Zhou Shiying Gu Zheng Biao

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

Abstract In this paper, the structures and physical-chemical properties of acetylated distarch phosphate(ADSP), Which was compound-modified starch with cross-linking and esterification, were reported. The results showed, the capacity that starch molecules absorbed iodines were decreased because some hydroxy groups of starch molecules were substituted by acetyl groups. This was found by amylose content of ADSP being decreased. Furthermore, the solubility and swelling power of ADSP were increased and the paste clarity and low-temperature stability of ADSP were improved. In addition, the thermostability and acidstability of ADSP were improved by cross-linking.

Keywords Corn starch, Acetylated distarch phosphate