

文章编号: 1001-7453(1999)02-0013-05

高交联木薯淀粉的非糊化特性

张本山, 高大维, 耿予欢, 王 杰

(华南理工大学轻化研究所, 广东广州 510641)

摘要: 以三氯氧磷为交联剂制备非糊化的高交联木薯淀粉, 并测定了反应的取代度和布拉班德粘度曲线, 研究了在沸水中受热后非糊化淀粉的颗粒形貌及粒度分布等特性. 提出高交联非糊化木薯淀粉存在着不同于原淀粉颗粒的在沸水中只发生轻度有限溶胀的非糊化颗粒态.

关键词: 木薯淀粉; 交联; 非糊化淀粉颗粒

中图分类号: TS23 文献标识码: A

交联淀粉是一种应用非常广泛的变性淀粉, 目前国内外关于淀粉的交联改性研究已经开展得比较深入和广泛, 其中关于交联剂的选择、交联反应的机理研究以及交联性淀粉的应用研究, 都有很多报道^[1-2]. 然而, 这些研究的一个共同特点是只研究了在低交联度的情况下交联淀粉糊的性质, 交联的目的也是改变淀粉糊的性质. 关于高交联度的非糊化的交联淀粉的机理、特性与应用的研究则报道甚少. 以往这方面的主要研究报道是, 国外采用三偏磷酸钠为交联剂制备受热不糊化的交联淀粉, 产品可用作橡胶制品的润滑剂, 也适用于外科手术使用的橡胶手套. 作者用三氯氧磷为交联剂, 研究了制备非糊化的高交联木薯淀粉的方法, 测定了淀粉的取代度和布拉班德粘度曲线, 研究了在沸水中受热后非糊化木薯淀粉的颗粒形貌、粒度大小及粒度分布等特性.

1 实验方法

1.1 交联淀粉的制备方法

在恒温于 30℃ 的超级恒温水浴反应池中, 保持连续搅拌, 把木薯原淀粉 (广西明阳淀粉厂制) 用蒸馏水调成 40% 的均匀淀粉乳, 调乳前在水中溶解绝干淀粉称重 2% 的无水硫酸钠 (分析纯), 用 3% 的氢氧化钠 (分析纯) 溶液调淀粉乳至 pH 为 11.5. 保持淀粉乳温度为 30℃ 且连续搅拌, 缓慢加入一定量的三氯氧磷 (化学纯), 同时流加 3% 的氢氧化钠溶液, 保持体系 pH 值不变. 反应 1 h 后用浓度为 1 mol/L 的硫酸 (分析纯) 中和至 pH 值为 6.3~6.5, 过滤并用约 50℃ 的蒸馏水水洗到洗出水中检测不出游离磷的存在. 粉碎滤饼, 在 45℃ 烘箱

收稿日期: 1998-09-30; 修订日期: 1999-01-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29706005)

作者简介: 张本山 (1964 年 2 月生), 男, 黑龙江尚志人, 博士研究生.

中干燥到水分低于 14%,粉碎并过 120 目筛得产品^[3-5]。

1.2 反应取代度的测定

采用标准分析方法中的分光光度法^[6]。淀粉样品经消化后,用抗坏血酸还原磷钼酸铵,在沸水浴中快速完成显色,转变成的钼蓝色在室温下极稳定,用 752 紫外分光光度计(上海分析仪器厂制)测定。

1.3 布拉班德粘度曲线

测量仪器为德国布拉班德粘度仪 (Brabender Viskograph-E)。测量参数为测量合 700 cmg,转速为 75 r/min,升温速率为 1.5℃ /min。测定方法为:准确称取绝干样品 27.00 g,加蒸馏水使淀粉乳总量为 450 g(质量分数 6%),混合均匀后置于粘度计测量杯中,从 25℃ 开始以 1.5℃ /min 的速率加热到 95℃,保温 30 min,再以 1.5℃ /min 的速率冷却到 50℃,保温 30 min,得到一布拉班德粘度曲线^[7]。

1.4 颗粒形貌

仪器:日本奥林巴斯 (OLYMPUS VANOX) BHS-2 型多功能新显微镜。
方法:将被测样品配制成淀粉乳,滴于载波片上,盖上盖玻片,放于显微镜样品台观察并拍摄淀粉颗粒形貌。放大倍数为 400 倍。

1.5 粒度分布

仪器:日本岛津 SA-CP3 离心沉降式粒度分布测定仪
方法:被测淀粉样品经水调乳后抽滤,滤饼用比重瓶法测其比重(换算成密度)。淀粉沉降分散剂为 0.2% 的六偏磷酸钠水溶液。样品(滤饼)的加入量应控制在使溶液显示的吸收强度在透光率为 80%~120% 之间。样品的沉降方式为离心式或离心与自由沉降混合式。

2 结果与讨论

2.1 反应取代度

三氯氧磷与淀粉的反应产物主要是单酯和双酯。已有的研究报道表明,反应在降低 pH 值时进行,产物以单酯为主;在较高 pH 值时进行则以交联的双酯为主。要制备交联为主的淀粉则 pH 值应在 10 以上^[8]。本研究意在取得高交联度的交联双酯淀粉产品,尽量抑制单酯的生成,故应选取较高的反应 pH 值;但另一方面考虑到反应 pH 值超过 12 会引起淀粉颗粒的碱糊化,故在本研究中反应 pH 值采用 11.5,反应结果见图 1 和图 2。

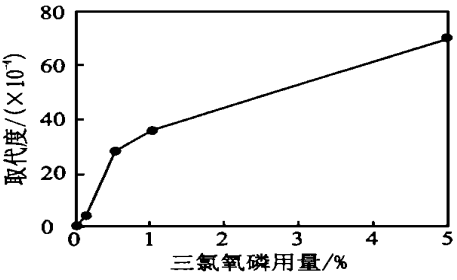
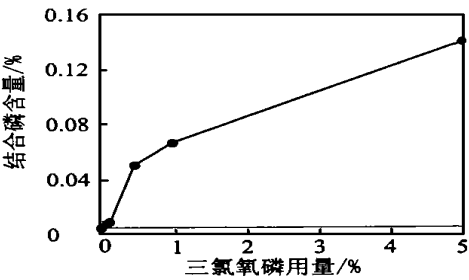


图 1 结合磷随三氯氧磷用量增轫的变化曲线

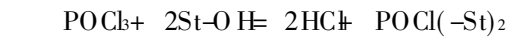
图 2 取代度随三氯氧磷用增加的变化曲线

结果表明,随着三氯氧磷加入量的增加,交联淀粉中的结合磷含量和反应的取代度均表现出增加的趋势。图 1 中的虚线表明原玉米淀粉中也含有少量的结合磷,在计算反应取代度

时应予扣除 (见图 2).

2.2 布拉班德粘度曲线

淀粉与三氯氧磷的化学反应过程可以简单地用以下反应式表示:



在碱性条件下,淀粉分子中的羟基与三氯氧磷分子发生反应生成磷酸二淀粉酯,淀粉分子链之间形成交联键,犹如分子之间搭“桥”,增大了分子,提高了平均分子量,以强的化学键代替了淀粉分子链之间弱的氢键,使淀粉颗粒结构更强,受热时难膨胀和糊化,当交联度较高时,淀粉颗粒甚至在沸水中也不糊化,仍然保持颗粒结构.

布拉班德粘度曲线可以清晰地反映淀粉在升温糊化、热保温、降温和冷保温过程中的粘度连续变化规律.图 3 中的不同取代度交联淀粉的布拉班德粘度曲线直观地反映了交联与淀粉糊化之间的关系与规律.图 3 中曲线 A 为空白原木薯淀粉,即将原木薯淀粉按本文 1.1 所述的交联淀粉制备工艺进行处理,但不加交联剂.与曲线 A 相比,在较低交联度时(曲线 B)交联可以提高原淀粉的粘度.但随着交联度的升高,淀粉颗粒的糊化因交联受到了限制,表现为淀粉糊的粘度曲线的峰值粘度消失,粘度下降和起糊温度升高(见曲线 C).当淀粉的交联度进一步升高,则淀粉颗粒因高交联而变成非糊化,即在沸水中加热时仍保持颗粒状态而不成糊,其粘度曲线与 X 轴重合(曲线 D).

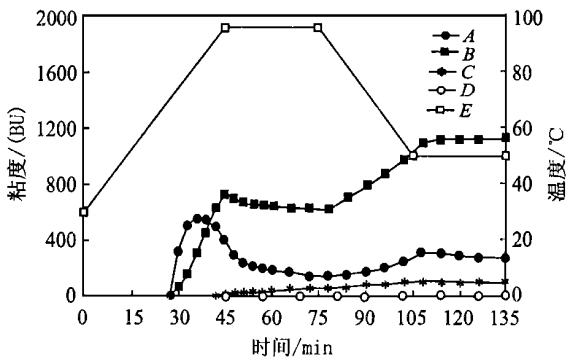


图 3 不同三氯氧磷加入量的木薯淀粉布拉班德粘度曲线

2.3 淀粉颗粒形貌的变化

通过光学显微镜可以直接观察到淀粉颗粒形貌因交联和沸水加热作用而发生的变化.图 4~ 10 为经沸水煮沸后的不同交联度的木薯淀粉颗粒溶胀后的形貌.原淀粉(图 4)经在水中煮沸后颗粒完全消失成为均匀糊状,而交联淀粉颗粒的溶胀程度则与其交联度的高低有着直接的关系,交联度越高溶胀程度越小(见图 5~ 10),在三氯氧磷加入量达到 5% 的高交联情况下,虽经在水中煮沸但仍保持着基本完好的颗粒形状,作者认为此时的淀粉颗粒在高交联和沸水加热的共同作用下已经处于一种不同于原淀粉颗粒的非糊化颗粒态,两者的物态性质有很大差别.

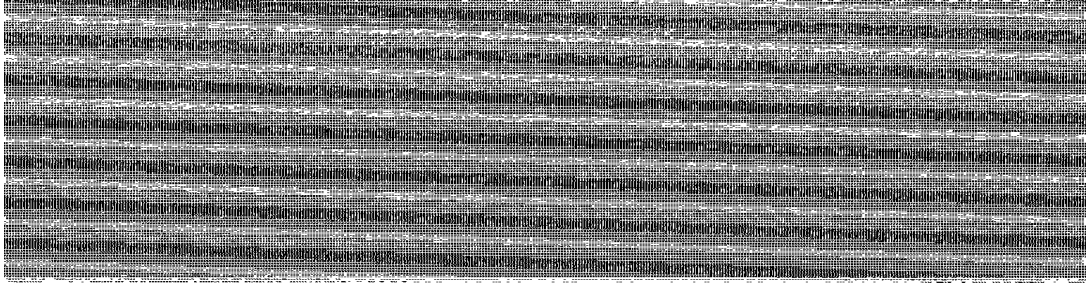


图 4 原淀粉沸水糊化后的显微照片 (× 400倍)

图 5 加入 0.01% 三氯氧磷交联后的交联淀粉煮沸后的显微照片 (× 400倍)



图 6 加入 0.05% 三氯氧磷交联后的交联淀粉煮沸后的显微照片 ($\times 400$ 倍)

图 7 加入 0.1% 三氯氧磷交联后的交联淀粉煮沸后的显微照片 ($\times 400$ 倍)

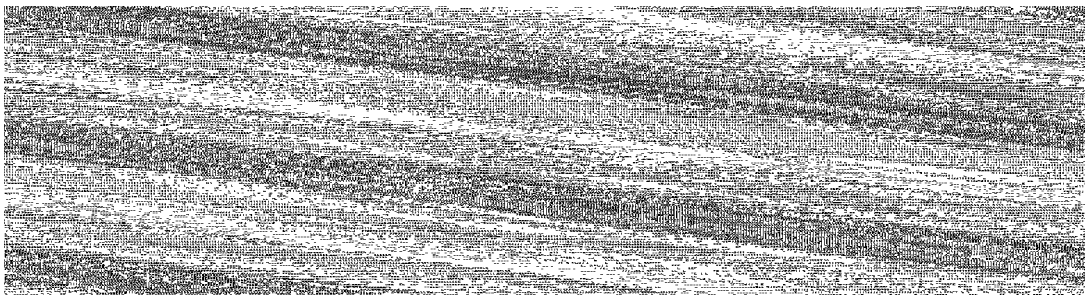
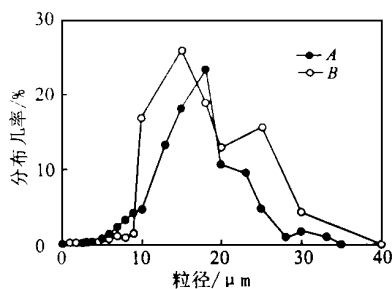


图 8 加入 0.5% 三氯氧磷交联后的交联淀粉煮沸后的显微照片 ($\times 400$ 倍)

图 9 加入 1% 三氯氧磷交联后的交联淀粉煮沸后的显微照片 ($\times 400$ 倍)

2.4 平均粒径和粒度分布

采用离心沉降式粒度分布测定仪,对原淀粉颗粒和非糊化颗粒态淀粉颗粒的平均粒径和粒度分布进行研究,结果如图 11 所示.曲线 A 为原淀粉的颗粒分布曲线,其平均粒径为 $15.24\mu\text{m}$.曲线 B 为经煮沸后的非糊化颗粒态交联淀粉粒度分布曲线,其平均粒径为 $18.19\mu\text{m}$,略大于原淀粉颗粒,而且两者的颗粒分布区域基本相同.



A-原木薯淀粉;B-非糊化颗粒态木薯淀粉

图 11 淀粉颗粒的粒度分布曲线

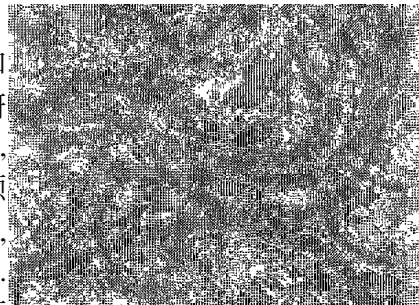


图 10 加入 5% 三氯氧磷交联后的交联淀粉煮沸后的显微照片 ($\times 400$ 倍)

这说明处于非糊化颗粒态的交联淀粉虽然是非糊化的,但并不是非溶胀的,而是在沸水作用下发生轻度有限的溶胀.

高交联淀粉的非糊化颗粒态具有非常重要的理论和应用价值,一方面为研究淀粉的颗粒结构、淀粉的糊化机理、淀粉变性反应机理提供了有效的依据;另一方面,高交联非糊化颗粒态淀粉本身就是一种变性淀粉产品,因其具有低粘度、流动性高、耐高温和非糊化的特性而在食品、化工、制药等领域具有非常重要的应用前景.同时三

氯氧磷与三偏磷酸钠等交联剂相比具有反应速度快、用量少等优点.

3 结 论

木薯淀粉经较高程度交联后,将失去可糊化性,并且在水中煮沸后处于不同于原淀粉颗粒的非糊化颗粒态.非糊化颗粒态木薯淀粉具有在沸水中不起糊,基本保持原木薯淀粉近似形的颗粒形貌和发生轻度溶胀的特性.

参考文献:

- [1] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1992.82~ 101
- [2] WHISTLER R L,BEMILLER J N,PASCHALL E F. Starch Chemistry and Technology[M]. **Second edition**. New York and London: Academic Press Inc. 1984. 324~ 332
- [3] HOOVER R, SO SULKSI F. Effect of cross-linking on functional properties of legume starches[J]. **Starch**, 1986, 38(5): 149~ 155
- [4] YEH A I, LI J K. Kinetics of phase transition of native, cross-linked, and hydroxypropylated rice starches[J]. **Starch**, 1996, 48(1): 17~ 21
- [5] QUAN Y, KWEON M R, SOSULSKE F. Effect of cross linking on functional properties of cationic corn starch [J]. **Starch**, 1997, 49(11): 458~ 464
- [6] 上海淀粉技术研究所. GB12092-89淀粉及其衍生物磷总含量的测定方法 [S].北京: 中国标准出版社, 1993. 488~ 490
- [7] SMITH R L. Viscosity of Starch Pastes. In: Whistler R L, Smith R L, Benillet J N. **Methods in Carbohydrate Chemistry**[C]. London: Academic Press Inc, 1964. 114~ 123
- [8] 黄立新.三氯氧磷变性木薯淀粉反应机理和产品性质研究 [D].广州: 华南理工大学, 1995. 18~ 22

Study on the Non-Gelatinization Properties of High Cross-Linked Tapioca Starch

ZHANG Ben-shan, GAO Da-wei, GENG Yu-huan, WANG Jie

(Chemical Engineering Institute, South China University of Science and Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The preparation of non-gelatinized starch by cross-linking native tapioca starch with phosphorus oxychloride is presented. The degree of substitution, the curve of Brabender viscosity, the morphology of the cross-linked tapioca starch in boiling water and the distribution of particle size were determined. Results revealed the existence of the non-gelatinized tapioca starch granules, which showed the limited swelling of these granules in boiling water, compared with the tapioca starch granules.

Key words tapioca starch; cross-linking; non-gelatinized starch granule