

文章编号 :1009 - 038X(2001)01 - 0006 - 05

## 酯化交联淀粉反应及性质的研究

黄立新, 周家华, 周俊侠, 张力田  
(华南理工大学碳水化合物研究室, 广东广州 510640)

**摘要:**由三氯氧磷变性木薯淀粉所得的酯化交联淀粉,颗粒完整,形貌和偏光十字形态保持不变,反应主要发生在淀粉颗粒的无定形区内,经红外光谱等检测,发现产物分子中存在P—O—C和P=O基团,表明淀粉分子中的羟基置换出三氯氧磷分子中的氯原子而发生酯化和交联,极小取代度的变性淀粉,其碘复合物的可见光吸收光谱与原淀粉相似,三氯氧磷最先和支淀粉作用。

**关键词:**淀粉;三氯氧磷;酯化;交联;颗粒形态

中图分类号:TS 236

文献标识码:A

## Reaction and Properties of Esterified and Cross-Linked Starches

HUANG Li-xin, ZHOU Jia-hua, ZHOU Jun-xia, ZHANG Li-tian

(Carbohydrate Laboratory, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Tapioca starch was modified with phosphorus oxychloride, whose morphology and hilum were same as those of native starch granules, and the reaction mainly took place in the amorphous size of starch granules. The groups of P—O—C and P=O in the products were discovered with IR and Laser Raman Spectrometers and proved the hydroxyl groups of starch molecular substituted for the chloride atoms of POCl<sub>3</sub>, Therefore, esterification and cross-link could exist. POCl<sub>3</sub> first reacted with amylopectin. The absorption spectrum of starch-iodine complex was same as those of modified starches with little DS.

**Key words:** starch; phosphorus oxychloride; esterification; cross-link; morphology of granules

多数淀粉变性反应是液固的非均相反应,淀粉颗粒的形貌、偏光十字形态和结晶结构都可能出现变化,它们是研究淀粉变性反应的重要内容.红外光谱、激光拉曼光谱等已经广泛地用于有机化合物的结构和基团的定性分析,作者利用这些先进的分析仪器对三氯氧磷(POCl<sub>3</sub>)变性木薯淀粉所得的酯化交联淀粉进行研究,加深了对变性淀粉反应机理的认识.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

木薯淀粉为广东东莞淀粉厂的优级鲜木薯淀粉,其余试剂均为分析纯产品.酯化交联淀粉的制备、取代度和交联程度的测定参见文献[1].

#### 1.2 淀粉颗粒的显微形貌

用双面胶把样品颗粒固定在样品台上,经真空镀膜后,放入HITACHI S-550型扫描电镜中,进行

收稿日期 2000-06-10,修订日期 2000-12-06.

基金项目 国家自然科学基金项目资助课题(29676018).

作者简介 黄立新(1967-),男,福建漳州人,工学博士,副研究员.

观察和拍摄.工作电压 15 kV.

### 1.3 淀粉颗粒的偏光十字形态

将淀粉乳滴于载玻台,放上盖玻片,再放入 OLYMPUS VANOX BH-2 型多功能光学显微镜的样品台.在普通光和偏振光下,观察、拍摄样品颗粒的形态,了解在变性前后淀粉颗粒偏光十字形态的变化.

### 1.4 淀粉颗粒的 X-光衍射分析

1.4.1 仪器 Rigaku D/max-III A 型 X-光衍射仪

1.4.2 测定条件 特征射线  $\text{CuK}\alpha$ ,石墨单色器,管压 40 kV,电流 30 mA,发射狭缝  $1^\circ$ ,防散射狭缝  $1^\circ$ ,接收狭缝 0.3 mm,步宽  $0.02^\circ$ ,预置时间 0.1 s.用粉末法测定样品的衍射图.

### 1.5 变性淀粉的红外光谱

1.5.1 仪器 HITACHI 270-30 型红外光谱仪

1.5.2 方法 将干燥的样品与溴化钾混合压片,置于红外光谱仪上全波段扫描,绘出红外光谱图.

### 1.6 变性淀粉的激光拉曼光谱

1.6.1 仪器 SPEX-1403 型激光拉曼光谱仪

1.6.2 测定条件 输出功率 500 mV,照射到样品约 400 mV,激光波长 514.5 nm,狭缝宽度 600 nm,扫描范围  $200 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ ,步长  $2 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描 3 次,积分时间 0.5 s.

### 1.7 变性淀粉碘复合物的可见光吸收光谱

1.7.1 仪器 722 型光栅分光光度计

1.7.2 方法 称取淀粉样品 0.1000 g,放入 100 mL 的容量瓶中,加入约 80 mL 蒸馏水,摇匀,在沸水浴中加热糊化 20 min,不时摇动.冷却到室温,加入 4.0 mL 碘液 ( $\text{I}_2$  2.0 mg/mL, KI 20 mg/mL),定容摇匀.静置 10 min,以 1 cm 的比色皿在可见光波长下,测定淀粉碘复合物的吸光度.

## 2 结果和讨论

### 2.1 淀粉颗粒的显微形貌

木薯淀粉和不同取代度的变性淀粉颗粒的电镜照片见图 1~4.由电镜照片可见,木薯淀粉经三氯氧磷变性后,颗粒保持完整.较高取代度的样品,颗粒表面略显细微的粗糙,表明变性反应主要发生于颗粒表面,对淀粉颗粒形貌影响极小.

### 2.2 淀粉颗粒的偏光十字

图 5 和图 6 为  $\text{DS } 3.25 \times 10^{-4}$  的酯化交联淀粉颗粒的光学和偏光十字形态的显微照片,木薯淀粉和其它 DS 的变性淀粉样品的照片略.从照片和显微镜的观察可见,酯化交联淀粉同原淀粉一样,也有木薯淀粉特有的头盔形状的颗粒存在,偏光十字

明显,交叉点位于颗粒的中央,结果表明在变性过程中淀粉颗粒的有序结构保持不变<sup>[2]</sup>.因此,可根据颗粒偏光十字受热的变化,测定酯化交联淀粉的糊化温度.

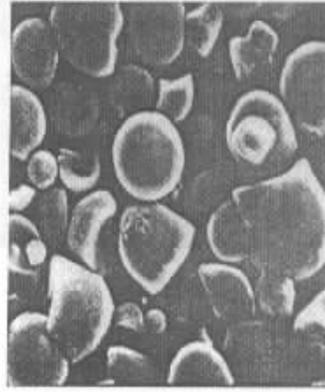


图 1 木薯淀粉颗粒的形貌

Fig.1 The morphology of tapioca starch granules

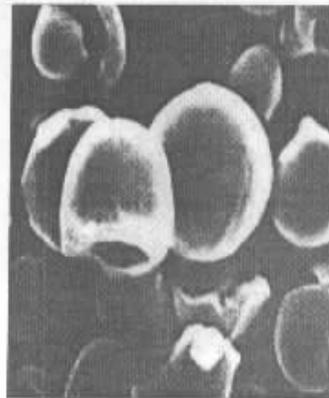


图 2  $\text{DS } 1.73 \times 10^{-4}$  的变性淀粉颗粒形貌

Fig.2 The morphology of granules of  $\text{DS } 1.73 \times 10^{-4}$  modified starch

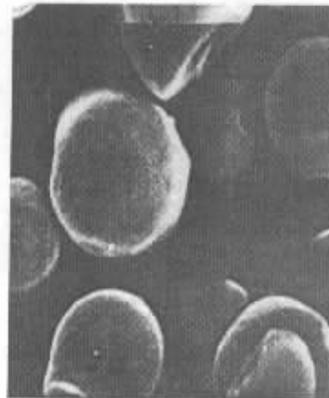


图 3  $\text{DS } 2.04 \times 10^{-3}$  的变性淀粉颗粒形貌

Fig.3 The morphology of granules of  $\text{DS } 2.04 \times 10^{-3}$  modified starch

### 2.3 淀粉颗粒的 X-光衍射图样

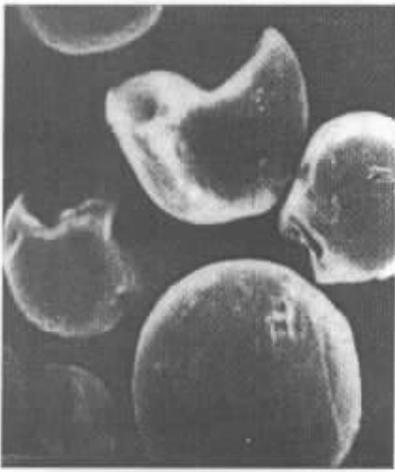


图 4 DS  $1.05 \times 10^{-2}$  的变性淀粉颗粒形貌  
Fig.4 The morphology of granules of DS  $1.05 \times 10^{-2}$  modified starch

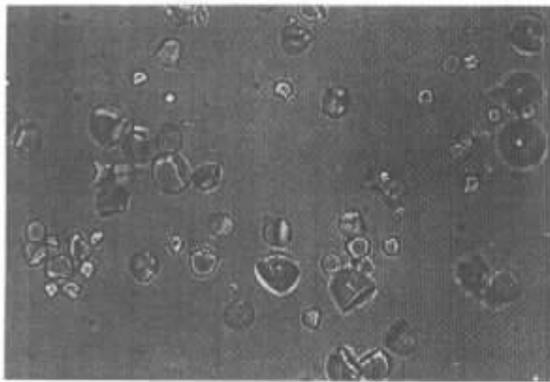


图 5 DS  $2.25 \times 10^{-4}$  的变性淀粉颗粒的光学照片  
Fig.5 The light microscopical photograph of granules of DS  $2.25 \times 10^{-4}$  modified starch

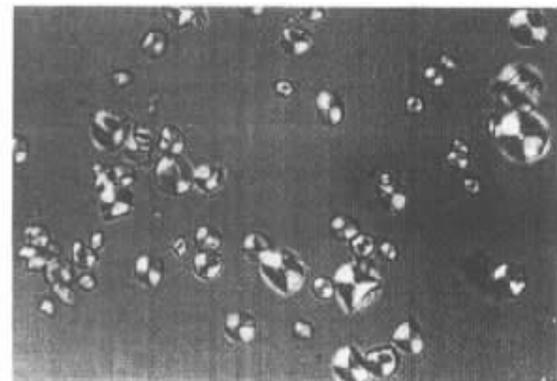
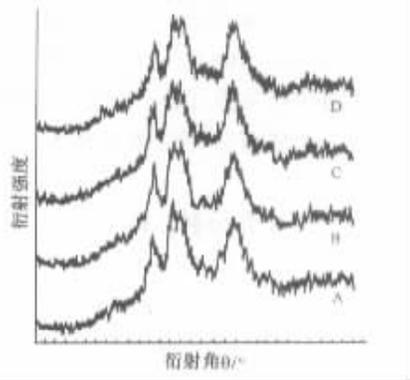


图 6 DS  $3.25 \times 10^{-4}$  的变性淀粉颗粒的偏光十字形态  
Fig.6 The polarising microscopical photograph of granules of DS  $3.25 \times 10^{-4}$  modified starch

图 7 为木薯淀粉和不同 DS 的酯化交联淀粉的 X-光衍射图样. 如图所示, 变性淀粉的 X-光衍射图样同木薯淀粉相比, 基本保持不变, 表明木薯淀粉经三氯氧磷变性后, 颗粒依然保持原淀粉的结晶结构,

反应发生在淀粉颗粒的无定形区. 这与淀粉颗粒的无定形区较易受碱作用和反应试剂较易渗入有关.

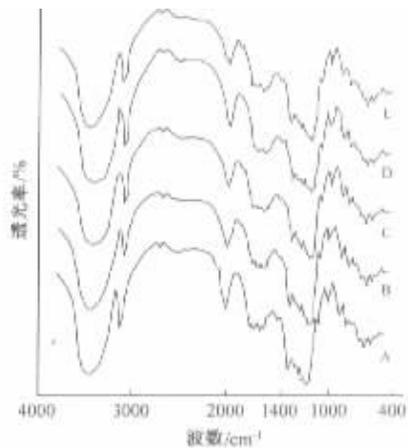


A. 木薯淀粉; B. DS  $1.73 \times 10^{-4}$ ; C. DS  $2.53 \times 10^{-3}$ ; D. DS  $1.05 \times 10^{-2}$ ;  
图 7 样品的 X-光衍射图样

Fig.7 The X-ray diffraction patterns of starch samples

2.4 样品的红外光谱分析

图 8 为木薯淀粉和变性淀粉的红外光谱图. 从图谱和仪器自动绘出的峰的位置和透光率可知, 所有样品均出现  $1080 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰, 为仲醇的 C—O 伸缩振动所致; A、B、C 样均在  $1018 \text{ cm}^{-1}$  左右出现吸收峰, 其波数分别是  $1020$ 、 $1018$  和  $1016 \text{ cm}^{-1}$ ; 属伯醇的 C—O 伸缩振动. D、E 样无此吸收峰, 它们却在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  附近出现新的吸收峰(峰的波数分别为  $1002 \text{ cm}^{-1}$  和  $998 \text{ cm}^{-1}$ ), 属 P—O—C 基团的振动吸收区<sup>[3]</sup>, 而样品 B、C 无此峰, 其取代度较小, 仪器可能难以检测到其中 P—O—C 的存在.



A. 木薯淀粉; B. DS  $3.25 \times 10^{-4}$ ; C. DS  $1.66 \times 10^{-3}$ ;  
D. DS  $2.10 \times 10^{-3}$ ; E. DS  $1.05 \times 10^{-2}$

图 8 淀粉样品的红外光谱图

Fig.8 The infra-red spectrograms of starch samples

因此, 在较高的反应程度下, 淀粉分子中的脱水葡萄糖单元  $C_6$  的羟基可能较多地发生了反应, 形成 P—O—C 连接键, 才出现  $1000 \text{ cm}^{-1}$  处新的吸收峰, 而使伯醇的 C—O 键伸缩振动在  $1018 \text{ cm}^{-1}$  处的峰消失. 淀粉分子中仲醇羟基数量是伯醇羟基的 2

倍,即使部分被取代,1018  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰依然存在。 $\text{C}_6$ 的伯醇羟基易与  $\text{POCl}_3$  反应,可能同其空间阻碍较小有关。

### 2.5 样品的激光拉曼光谱分析

激光的单色性好,激光拉曼光谱的分辨率高,可直接测定含水的固体生物样品。图 9~12 为木薯淀粉和酯化交联淀粉的激光拉曼光谱。如图可见,拉曼光谱多数峰尖而窄,木薯淀粉变性后,如图中箭头所示,在 1300  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现新的吸收峰,DS 越大,峰越明显。由于  $\text{P}=\text{O}$  键伸缩拉曼峰在 1200~1350  $\text{cm}^{-1}$ 之间, $\text{POCl}_3$  分子的拉曼光谱数据中, $\text{P}=\text{O}$  振动出现于 1295  $\text{cm}^{-1}$  [4,5]。因此,推断产物分子中有  $\text{P}=\text{O}$ 。 $\text{POCl}_3$  与淀粉的反应,其  $\text{P}=\text{O}$  保持不变, $\text{Cl}$  被取代形成了  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  键,其存在已由红外光谱分析得到证实,两种光谱的测定结果一致,为文献 [1] 所揭示的反应历程提供了依据。

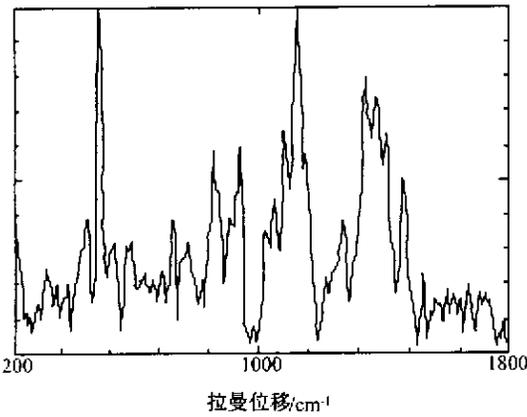


图 9 木薯淀粉的激光拉曼光谱

Fig.9 The laser Raman spectrogram of tapioca starch

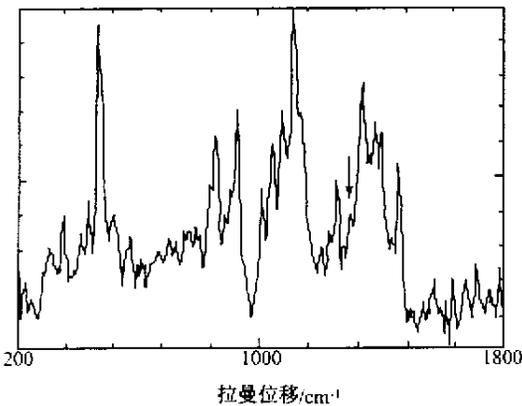


图 10 DS  $3.25 \times 10^{-4}$  变性淀粉的激光拉曼光谱

Fig.10 The laser Raman spectrogram of  $DS 3.25 \times 10^{-4}$  modified starch

万方数据

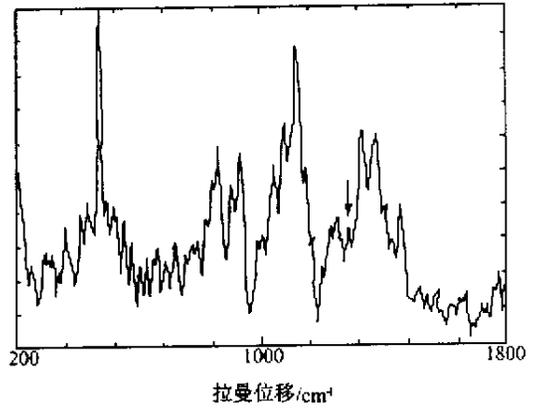


图 11 DS  $1.66 \times 10^{-3}$  变性淀粉的激光拉曼光谱

Fig.11 The laser Raman spectrogram of  $DS 1.66 \times 10^{-3}$  modified starch

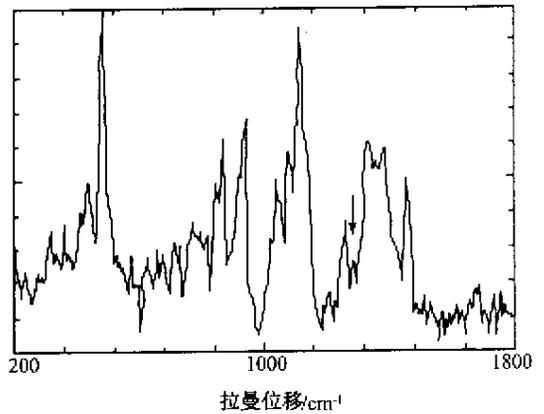


图 12 DS  $1.05 \times 10^{-2}$  的变性淀粉的激光拉曼光谱

Fig.12 The laser Raman spectrogram of  $DS 1.05 \times 10^{-2}$  modified starch

### 2.6 淀粉碘复合物的可见光吸收光谱

淀粉遇碘产生的蓝色反应是链淀粉分子与碘形成络合结构导致的颜色反应,如果淀粉分子的大小和形状发生了变化,吸附碘的颜色反应也会发生变化,吸收光谱发生变化。实验测定了木薯淀粉以及 DS 为  $0.84 \times 10^{-4}$ 、 $1.58 \times 10^{-4}$ 、 $2.15 \times 10^{-4}$  和  $3.25 \times 10^{-4}$  等变性淀粉的碘复合物在不同波长下的吸光度,结果列于表 1。

表 1 淀粉碘复合物在不同波长的吸光度

Tab.1 The absorbance of starch-iodine complexes in different spectrawavelengths

波长/nm	木薯淀粉	DS $\times 10^{-4}$ 的变性淀粉			
		0.84	1.58	2.15	3.25
440	0.276	0.280	0.275	0.064	0.044
480	0.396	0.404	0.393	0.210	0.163
520	0.472	0.480	0.469	0.282	0.218
540	0.556	0.564	0.550	0.337	0.292
560	0.708	0.715	0.700	0.516	0.372

续表 1

波长/nm	木薯淀粉	DS × 10 <sup>-4</sup> 的变性淀粉			
		0.84	1.58	2.15	3.25
580	0.871	0.878	0.842	0.640	0.475
600	1.005	1.010	0.986	0.742	0.628
610	1.044	1.053	0.990	0.892	0.705
615	1.050	1.060	0.994	0.906	0.715
620	1.054	1.060	0.979	0.882	0.700
640	1.039	1.040	0.944	0.860	0.670
680	0.987	0.990	0.900	0.798	0.561
720	0.882	0.887	0.795	0.696	0.471

由表 1 可见,变性淀粉样品的碘复合物的可见光吸收光谱,同木薯淀粉比较相似,吸光度值 A 在低波长段较小,随着波长的增加而上升,在 610 ~ 620 nm 的范围内达到最高值,测定波长再增大,吸光度以较缓的速度下降。

最小 DS 的酯化交联淀粉的碘复合物可见吸收光谱,同原淀粉几乎一样。随着 DS 的增加,最大吸

收波长  $\lambda_{\max}$  稍为下降,相差的范围小于 10 nm。玉米淀粉用环氧氯丙烷交联后,其碘复合物的  $\lambda_{\max}$  移至 555 ~ 570 nm,比玉米原淀粉减少了 25 nm,可能是反应影响了链淀粉在长的分子链段形成螺旋体<sup>[6]</sup>。而本实验样品的  $\lambda_{\max}$  向低波长转移的现象不明显,可能是反应程度较小,变性主要在支淀粉分子间发生,未影响链淀粉在空间的形态。

### 3 结 论

酯经交联淀粉的反应主要发生在淀粉颗粒的无定形区,颗粒形貌和偏光十字保持不变。反应过程中 POCl<sub>3</sub> 分子的 P=O 不变,Cl 被取代形成 P—O—C 键,并由两种光谱分析得到证实。很小取代度的变性淀粉碘复合物的可见光吸收光谱与原淀粉极相似,支淀粉最先起反应。

致谢 华南理工大学测试中心张大同教授等帮助完成了 SEM 和 X-光衍射分析等实验,借此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] 黄立新,周俊侠,张力田. 酯化交联淀粉反应和性质的研究(一)——反应历程[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(5): 5~8.
- [2] WHISTLER R L, BEMILLER J N, PASCHALL E F. STARCH: Chemistry and Technology (2nd ed) [M]. Orlando: Academic Press, 1984.
- [3] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1989.
- [4] 潘家来. 激光拉曼光谱在有机化学上的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [5] BELLAMY L J. 复杂分子的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 1975.
- [6] 王平郎. 次氯酸钠氧化与交联、醚化、酯化复合变性淀粉的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1987.

(责任编辑 朱 明)