

文章编号 :1009 - 038X(2001)03 - 0233 - 05

高交联玉米淀粉的非晶化特性

张本山, 徐立宏, 高大维, 王杰

(华南理工大学轻化所, 广东广州 510641)

摘要:研究了以三氯氧磷为交联剂的高交联玉米淀粉的制备方法,报道了高交联玉米淀粉颗粒随反应取代度增加而逐渐非晶化的现象。采用偏光显微镜和广角 X-射线衍射对其由多晶态向非晶态的渐变过程进行了研究,提出高交联玉米淀粉中存在不同于原淀粉多晶颗粒态的只含无定形结构的非晶颗粒态。对非晶颗粒态高交联玉米淀粉颗粒的粒度分布的进一步研究结果还表明,此时的淀粉颗粒发生了轻度的膨胀。

关键词:淀粉 交联 非晶化;淀粉颗粒

中图分类号:TS236.9

文献标识码:A

Effect of High Cross-Linking on Noncrystallization of Corn Starches

ZHANG Ben-shan, XU Li-hong, GAO Da-wei, WANG Jie

(Light and Chemical Industry Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: With phosphorus oxychloride the high cross-linking corn starches were prepared. The non-crystallization of the starches with the increase of the degree of substitution was reported. The polarisation microscopy and X-ray diffraction data suggested that high cross-linking caused the starches changed from polycrystalline granules to noncrystalline granules gradually. Furthermore, the distribution of particle size of the noncrystallization corn starch was studied in the paper.

Key words: starch; cross-linking; noncrystallization; starch granule

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变性淀粉的应用研究都有很多报道^[1,2]。以往关于淀粉颗粒非晶化研究多以淀粉在球磨机中长时间研磨的结晶性研究为主,其目的是获得用于测定相对结晶度指数的非晶标准。然而,近几年来淀粉颗粒的非晶化研究已成为淀粉科学研究领域的一个前沿课题。1994 年,荷兰的 Vee-

laert 教授报道了马铃薯淀粉颗粒在用高碘酸氧化制备双醛淀粉过程中的非晶化现象^[3];1996 年,德国的 Stute 博士报道了小麦、玉米及豆类淀粉颗粒在高压下的非晶化现象^[4];1997 年,法国的 Veronique Carcia 博士报道了在中等水分含量下加热而使木薯淀粉颗粒非晶化的现象^[5]。作者研究并报道了三氯氧磷高交联玉米淀粉随反应取代度的增高而使玉米淀粉颗粒逐渐非晶化的现象。

收稿日期 2000 - 10 - 19,修订日期 2001 - 03 - 01。

基金项目 国家自然科学基金项目(29706005)资助课题。

作者简介 张本山(1964 -),男,黑龙江尚志人,工学博士,讲师。

1 实验方法

1.1 交联淀粉的制备方法

在 30 ℃ 的超级恒温水浴反应池中,保持连续搅拌,把玉米淀粉(广东顺峰淀粉厂生产)用蒸馏水调成质量分数为 40% 的均匀淀粉乳,调乳前在水中溶解相当于绝干淀粉质量 2% 的无水硫酸钠(分析纯),用质量分数为 3% 的氢氧化钠(分析纯)溶液调淀粉乳 pH 值为 12.2.保持淀粉乳温度为 30 ℃,连续搅拌,缓慢加入一定量的三氯氧磷(化学纯),同时滴加 3% 的氢氧化钠溶液保持体系 pH 值不变.当三氯氧磷的加入量超过 2% 时,为了防止因保持 pH 值而加入大量的稀碱冲稀反应体系,则采用分批加入三氯氧磷的方法,即先加入 2% 的三氯氧磷并反应 0.5 h 后再加入其余部分,同时改用 40% 的 NaOH 来保持体系的 pH 值.全部三氯氧磷加完后反应 1 h,最后用 1 mol/L 硫酸(分析纯)中和到 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 ℃ 烘箱中干燥到水分低于 14%,粉碎并过 120 目筛得产品.

1.2 反应取代度的测定

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,用分光光度计测定其吸光度^[11].

1.3 X 射线结晶度的测定

样品处理 淀粉样品保持在平衡水分含量并过 120 目筛.测量仪器:日本理学 Rigaku D/max-1200 X 射线衍射仪.实验条件:CuK α 射线, Ni 片滤波, $\lambda = 1.5405 \times 10^{-10}$ m,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 4^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$.

测定方法:X 射线衍射法测定结晶度的依据是在粉末状多晶混合物中,某相的衍射强度与其在有机物中的含量成对应关系,含量越高衍射强度越大.通过测定结晶部分和非结晶部分的累积衍射强度 I_c 和 I_a ,根据公式 $X_c = I_c / (I_c + KI_a)$ 即可算出 X 射线结晶度.须要说明的是,常数 K 在忽略吸收作用及实验条件等对测定结果的影响时可近似取值为 1.

1.4 颗粒形貌与偏光十字

仪器:日本奥林巴斯(OLYMPUS VANOX) BHS-2 型多功能显微镜.

方法 将被测样品配制成适当浓度的淀粉乳,滴于载波片上,盖上盖玻片,放入显微镜样品台,观

察并拍摄淀粉颗粒形貌及偏光十字(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,测定滤饼密度.淀粉沉降分散剂为 0.2% 的六偏磷酸钠水溶液.样品(滤饼)的加入量应使溶液显示的吸收强度在透光率在 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:在降低 pH 值条件下,产物以单酯为主.在较高 pH 值条件下,产物以交联的双酯为主,要制备交联为主的淀粉则 pH 值应大于 10 以上^[16].本研究意在取得高交联度和高取代度的交联淀粉产品并研究其非晶化变化规律,故反应 pH 值选为淀粉碱糊化的临界 pH 值 12.2,反应取代度见图 1,随着三氯氧磷加入量的增加,取代度逐渐增加.实验还证实,当三氯氧磷的加入量达到 0.1% 以上时,反应得到的交联淀粉即失去了在沸水中糊化的特性,所以,作者研究的高交联玉米淀粉均为非糊化的淀粉颗粒.

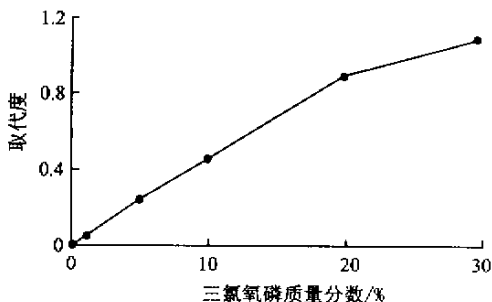


图 1 取代度随三氯氧磷加入量的变化曲线

Fig.1 Effect of DS on amount of POCl₃

2.2 X 射线结晶度

广角 X-射线衍射是研究和测定淀粉多晶体系结晶性质和结晶度的一种有效手段.在衍射曲线中结晶结构对应着尖峰衍射特征而非晶结构对应着弥散衍射特征,通过对比和研究衍射曲线图中尖峰衍射特征和弥散衍射特征的比例及变化规律可以确定淀粉颗粒的结晶性质.图 2 中曲线 A 是原玉米淀粉的衍射曲线,它由尖峰衍射特征和弥散衍射特征两部分组成是典型的多晶体系的衍射曲线,说明原玉米淀粉颗粒是由结晶和非晶两部分组成的,其

结晶度为 14.73%。图 2 中曲线 B 到曲线 F 对应着三氯氧磷加入量从 1% 到 30% 的不同交联度的淀粉,从其变化规律可见随着三氯氧磷加入量的逐渐增加,曲线中的尖峰衍射特征逐渐减弱。最后,当三氯氧磷加入量达到 30% 时完全消失,曲线 F 中只包含着一种弥散衍射特征是典型的无定形结构的衍射特征。上述变化规律说明,随着三氯氧磷加入量和反应取代度的逐渐增加,玉米淀粉颗粒逐渐由多晶颗粒结构转变为非晶颗粒结构,即由多晶颗粒态转变为非晶颗粒态。对应此过程的结晶度及最大衍射强度的变化见表 1。

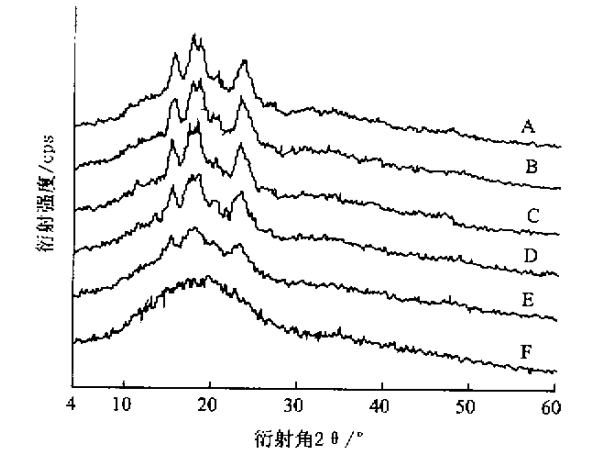


图 2 不同三氯氧磷加入量的 X 射线衍射图

Fig.2 The X-ray diffraction patterns of corn starches crosslinked with POCl₃ at A-Native, B-1%, C-5%, D-10%, E-20%, F-30%

表 1 不同三氯氧磷加入量的交联淀粉的结晶度

Tab.1 Crystallinity of corn starches crosslinked with POCl₃

样品 编号	三氯氧磷 添加量/%	最大衍射 强度/cps	总衍射区 质量/g	非晶衍射区 质量/g	结晶度/ %
A	0	1476	0.3143	0.2680	14.73
B	1	1457	0.3233	0.2795	13.55
C	5	1464	0.3194	0.2758	13.65
D	10	1339	0.3107	0.2717	12.55
E	20	1216	0.2999	0.2754	8.17
F	30	969	0.3424	0.3424	0

2.3 淀粉颗粒形貌及偏光十字的变化

淀粉颗粒在偏光显微镜下表现出球晶结构所特有的偏光十字,淀粉颗粒偏光十字的变化在一定程度上反应了淀粉颗粒结晶结构的变化。通过光学显微镜可以直接观察到淀粉颗粒形貌及偏光十字因交联作用而发生的变化。图 3 ~ 8 为原淀粉及不同交联度的交联淀粉的颗粒形貌及偏光十字,其中可见原玉米淀粉的偏光十字及多角形的颗粒形貌保持完好,是典型的球晶结构;交联玉米淀粉的偏



图 3 原玉米淀粉的偏光十字显微照片(400 倍)

Fig.3 Polarized light microphoto of native corn starch (400 倍)



图 4 加入 1% 三氯氧磷交联后的交联淀粉的偏光十字显微照片(400 倍)

Fig. 4 Polarized light microphoto of corn starch crosslinked with 1% POCl₃ (× 400 倍)



图 5 加入 5% 三氯氧磷交联后的交联淀粉的偏光十字显微照片(400 倍)

Fig. 5 Polarized light microphoto of corn Starch crosslinked with 5% POCl₃ (400 倍)

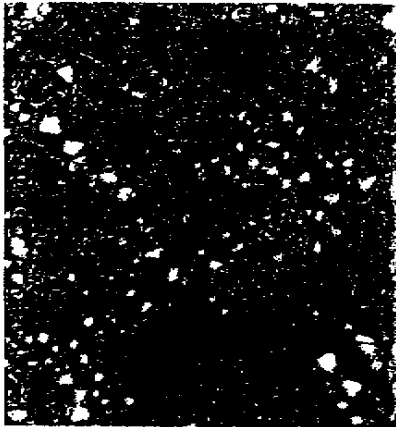


图 6 加入 10% 三氯氧磷交联后的交联淀粉的偏光十字显微照片(400 倍)

Fig. 6 Polarized light microphoto of corn starch crosslinked with 10% POCl₃ (400 倍)



图 7 加入 20% 三氯氧磷交联后的交联淀粉的偏光十字显微照片(400 倍)

Fig. 7 Polarized light microphoto of corn starch crosslinked with 20% POCl₃ (400 倍)

光十字和颗粒形貌则随着三氯氧磷加入量的增加而发生明显变化,表现在淀粉颗粒的偏光十字逐渐减少并最后消失,同时颗粒本身发生了一定程度的膨胀并出现明显的裂纹(见图 8). 作者认为此时的淀粉颗粒在高交联的作用下已经处于一种不同于原淀粉球晶颗粒的非糊化、非晶化的颗粒态,两者的物态性质是有很大差别的.

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,对原淀粉颗粒和非晶化颗粒态淀粉颗粒的平均粒径和粒度分布进行了研究,结果如图 9 所示. 曲线 A 为原淀粉的颗粒分布曲线,其平均粒径为 17.44 μm. 曲线 B



图 8 加入 30% 三氯氧磷交联后的交联淀粉 的偏光十字显微照片(400 倍)

Fig. 8 Polarized light microphoto of corn starch crosslinked with 30% POCl₃ (400 倍)

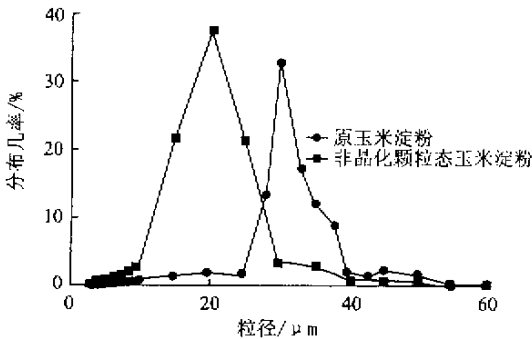


图 9 淀粉颗粒的粒度分布曲线

Fig.9 Particle size distribution of corn

为经 30% 三氯氧磷交联后的非晶化颗粒态交联淀粉的粒度分布曲线,其平均粒径为 22.32 μm,略大于原淀粉颗粒,而且多数颗粒分布于粒径较大的区域.这说明处于非晶化颗粒态的交联淀粉与多晶颗粒态相比较发生了轻度的膨胀. 高交联淀粉的非晶化颗粒态对研究淀粉的颗粒结构、糊化机理、变性反应机理以及变性淀粉产品的开发与应用都是非常重要的.

3 结 论

玉米淀粉经过三氯氧磷较高度度的交联后,逐渐失去其原有的结晶结构,转变成不同于原淀粉多晶颗粒态的只含有无定形结构的非晶颗粒态. 非晶颗粒态玉米淀粉基本保持了原玉米淀粉颗粒的多角形颗粒形貌但发生了轻度膨胀.

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.

[2] WHISTLER R L ,PASCHALL E F . Starch Chemistry and Technology [M] .New York and Lodon :Academic Press,1967.

[3] VEELAERT S, POLLING M ,De WIT D.Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation [J] . Starch, 1994,46(7) :263 ~ 268.

[4] STUTE R ,KLINGER R W ,ESHTIAGHI M N. Effects of high pressures treatment on starches[J] . Starch, 1996,48(11/12) :399 ~ 408.

[5] VERONIQUE G, PAUL C, BRIGITTE B. Strucrural changes of cassava starch granules after heating at intermediate-watercontents[J] . Starch, 1997,49(5) :171 ~ 179.

[6] RUBENS R W .Foodstuffs containig croslinked starches using STMP[P] . USP :4183969, 1980-01-15.

[7] RUBENS R W.Process for preparing crosslinded starches using STMP[P] . USP :4219646, 1980-08-26.

[8] HOOVER R, SOSULSKI F.Effect of cross-linking on functional propertied of legume starches[J] . Starch, 1986,38(5) :149 ~ 155.

[9] AN-I Yeh, JENG-YUNE Li. Kinetics of phase transition of native,crosslinked,and hydroxypropylated rice starches [J] . Starch, 1996,48(1)17 ~ 21.

[10] QUAN Y, KWEON M R, SOSULSKI F W.Effect of cross linking on functional properties of cationic corn starch[J] . Starch, 1997,49(11) :458 ~ 464.

[11] 淀粉及其衍生产品——磷总含量的测定[S] .ISO 3946,1982.

[12] WAKELIN J H, VIRGIN H S, CRYSTAL E. Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose[J] . Journal of applied physics, 1959,30 :1654 ~ 1662.

[13] 裴光文,钟维烈,岳书彬.单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M] .济南·山东大学出版社,1985.

[14] 张本山.淀粉微晶性质的研究[D] .广州·华南理工大学学位论文,1994.

[15] 何曼君,陈维孝,懂西侠.高分子物理[M] .上海·复旦大学出版社,1990.

[16] 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.

(责任编辑 朱 明)