

文章编号 :1009-038X(2001)06-0564-04

三偏磷酸钠交联玉米淀粉颗粒膨胀历程及结构特征

梁勇, 张本山, 杨连生, 高大维
(华南理工大学轻化所, 广东广州510641)

摘要:利用淀粉与三偏磷酸钠的交联反应,通过控制交联反应程度,成功地控制了交联淀粉颗粒膨胀程度并使其停留在不同的溶胀阶段,详细研究了处在不同溶胀阶段交联淀粉颗粒的结构特征和变化趋势,揭示了三偏磷酸钠交联玉米淀粉颗粒的膨胀历程及结构特征,即随着淀粉颗粒交联程度的降低,颗粒的膨胀历程由中心脐点处爆裂膨胀方式转化为颗粒整体向外的均匀膨胀方式。

关键词:三偏磷酸钠;淀粉;交联;溶胀

中图分类号:TS 236.9

文献标识码:A

Swelling Process and Structure Characteristic of Corn Starch Granules Cross-Linked by Sodium Trimetaphosphate

LIANG Yong, ZHANG Ben-shan, YANG Lian-sheng, GAO Da-wei

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

Abstract: With the reaction of starches and sodium trimetaphosphate, swelling of cross-linked starch granules was controlled successfully through different degree of substitution. In the different swelling process, structure characteristics and changing tendency of starch granules were discussed. Swelling process and structure characteristics of cross-linked starch granules showed that with decreasing degree of cross-linking, starch granules swelled from blowing out at hilum to swelling uniformly in all directions.

Key words: sodium trimetaphosphate; starch; cross-linked; swelling

交联淀粉是一种应用非常广泛的变性淀粉,目前国内外对交联淀粉的改性研究已经开展得比较深入和广泛,关于交联反应的性质、机理以及应用研究都有相关报道^[1~3]。研究发现,随着交联反应取代度的提高,交联淀粉逐渐失去原有的糊化性,具有非糊化性的高交联淀粉即使在沸水或强碱分散体系中,始终保持着颗粒状态^[4~6]。由于对交联淀粉的研究工作,大部分只停留在低交联度可糊化的淀粉方面,而对于高交联非糊化的颗粒态交联淀

粉的研究尚未深入,作者利用淀粉与三偏磷酸钠的高交联反应,获得了完全非糊化的淀粉颗粒,对其制备方法、性质进行了系统地研究。

1 实验部分

1.1 实验材料和设备

玉米淀粉 吉林新源玉米开发有限公司提供;
超级恒温水浴 CS501型,南通科学仪器厂产品;强

收稿日期 2001-09-26; 修订日期 2001-10-12.

基金项目 国家自然科学基金项目(29976016)资助课题.

作者简介 梁勇(1964-),男,山东菏泽人,制糖工程博士研究生,讲师.

力电动搅拌器 JB90-D型,上海标本模型厂产品;酸度计 PHC-2型,上海莱士生化仪器公司产品;752紫外分光光度计,上海分析仪器厂产品;VANOX BH-2多功能显微镜 日本 OLYMPUS 产品.

1.2 交联淀粉的样品制备

将100 g玉米原淀粉(含水12%),分散到130 mL蒸馏水中,然后置于在超级恒温水浴的250 mL三颈烧瓶中,其中溶有一定量三偏磷酸钠,然后加入3.0 g无水碳酸钠,保持连续搅拌,形成均匀的淀粉乳,用3%的NaOH溶液调淀粉乳pH值为11.2,保持淀粉的温度为50℃,保持体系的pH值不变,连续反应24 h,用1 mol/L H₂SO₄溶液中和到pH值为5.0~6.5,过滤并用约50℃的蒸馏水洗到水中检测不出游离磷的存在为止,粉碎滤饼,在45℃的烘箱中干燥到淀粉平衡水分以下,粉碎滤饼并过120目筛得样品.

分别将不同交联度的交联淀粉样品与蒸馏水混合,调制成为5%的均匀淀粉乳,淀粉乳的浓度以保证淀粉颗粒能够在沸水中充分溶胀且便于显微镜观察为宜,将调好的淀粉乳加热至沸腾,然后降到室温进行显微镜拍摄.

1.3 反应取代度的测定

采用国际标准方法中的分光光度法,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,生成的钼蓝在室温下极稳定,可用分光光度计测定^[7].

1.4 颗粒形貌的观测

将处理好的待测淀粉样品,滴于载玻片上,盖上盖玻片,放入显微镜样品台,曝光时间控制在0.01 s以内,淀粉的颗粒形貌在普通光线下观察和拍摄,放大倍数为400倍.

2 结果与讨论

2.1 玉米淀粉的颗粒形貌与结构

如图1、2所示,玉米淀粉的颗粒外形为多角形,具有多个平面和棱角,与木薯、马铃薯淀粉颗粒有较大区别.图中还可以比较清楚地观察到,多数玉米淀粉颗粒的中心处都有一个黑色斑点,是其脐点所在,即玉米淀粉颗粒也具有脐点,而且位于淀粉颗粒的中心处.不仅如此,正如图中所观察到的那样,在个别玉米淀粉颗粒上还观察到存在的轮纹,而且是以颗粒脐点为中心向颗粒的四周逐渐扩散.

万方数据

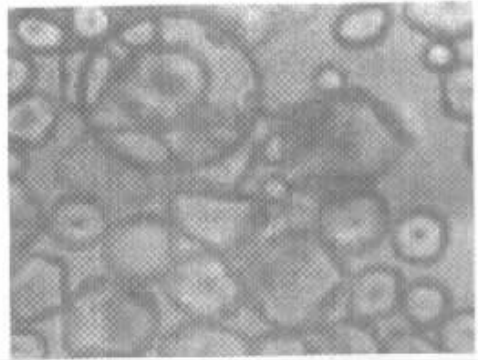


图1 玉米淀粉的颗粒结构

Fig.1 Microphoto of native corn starch

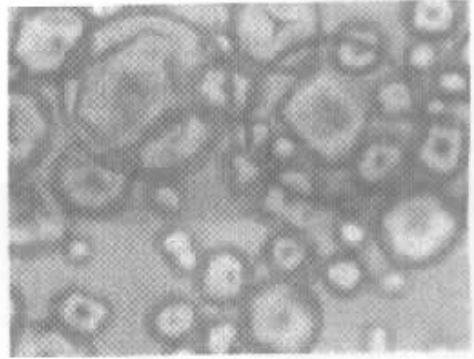


图2 玉米淀粉的颗粒结构

Fig.2 Microphoto of native corn starch

2.2 交联淀粉的溶胀过程及结构特征

影响交联淀粉颗粒膨胀方式主要因素来自两个方面,其一为淀粉颗粒本身的结构特征,包括颗粒的形状、淀粉分子链排列的紧密程度、首端与尾端的差别以及脐点的位置等;其二是淀粉颗粒被交联改性的程度,交联淀粉颗粒内的渗透能力、反应速度及交联反应的均匀程度等.与原淀粉的糊化程度比较难控制不同,在研究交联淀粉的膨胀方式和结构特征的过程中,可以采用控制交联反应程度,来控制交联淀粉颗粒的膨胀程度并使其停留在不同的溶胀阶段,这样就可以详细地研究处在不同溶胀阶段的交联淀粉颗粒的结构特征和变化趋势,从而得出交联淀粉颗粒由高交联非糊化到低交联溶胀糊化全过程的膨胀历程和颗粒结构特征.作者主要研究处于沸水分散系中不同交联度的交联淀粉的膨胀过程,对交联玉米淀粉的膨胀方式和颗粒结构特征进行详细地讨论.

图3至图6为处于不同溶胀阶段的典型的玉米交联淀粉的形貌特性,它们基本上反映了玉米交联淀粉颗粒溶胀的整个过程.

图3中的淀粉颗粒处于高交联的非糊化颗粒态,与处于常温水分散系的原玉米淀粉颗粒相比,

交联淀粉颗粒发生了有限程度地膨胀,颗粒比原淀粉略有膨胀,而且,膨胀的方式主要表现为在颗粒中心脐点处由内向外的爆裂式膨胀.玉米淀粉颗粒为多角形,有多个平面和棱角,无法确定和区分颗粒的首端和尾端,因此也无法准确判断和确定发生爆裂的方向,只能确定爆裂发生的位置,即位于颗粒中心的脐点处.这种在淀粉颗粒脐点处由内向外的爆裂式膨胀会在淀粉颗粒上形成一个大而深的孔洞,该孔洞被可称为爆裂孔.淀粉颗粒在沸水中以爆裂的方式向外膨胀的主要原因是高交联对淀粉颗粒束缚作用和沸水分散系对颗粒的溶胀作用两者相互作用的结果.沸水的溶胀作用在颗粒内部产生了由内向外的膨胀,这种膨胀作用表明颗粒受到了因高交联而产生的膨胀抑制作用,两种作用最终在颗粒中心脐点处由内向外爆裂开的方式取得平衡.

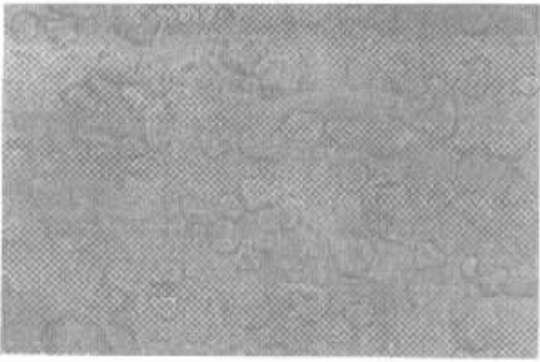


图3 交联玉米淀粉颗粒形貌($\times 400$, DS 70.32×10^{-4} 沸水分散体系)

Fig.3 Microphoto of corn starch cross-linking with 5% sodium trimetaphosphate($\times 400$)

图4中同时出现了在颗粒中心脐点处由内向外的爆裂和颗粒整体向外均匀膨胀的两种膨胀方式,这主要是因为反应交联度的降低,使因高交联而形成的对淀粉颗粒的整体膨胀抑制作用有所减弱.交联淀粉颗粒也因此可以产生整体向外的均匀膨胀.由于颗粒之间结构、反应程度等的差异性,出现了同时存在两种膨胀方式的过渡状态.随着淀粉颗粒交联程度的降低,对颗粒整体膨胀的束缚将逐渐减弱,颗粒的膨胀方式也将由在中心脐点处的爆裂方式转化成颗粒的整体向外的均匀膨胀方式.

图5中交联淀粉的交联程度进一步降低,在中心脐点处发生爆裂的膨胀方式已经消失,也观察不到爆裂孔的存在.图中的交联玉米淀粉颗粒向外发生了较大程度的均匀膨胀,但仍然可以观察到玉米淀粉多角形的颗粒外形.此时的交联淀粉是处于由颗粒态向糊化的过渡状态,但更倾向于颗粒状态.

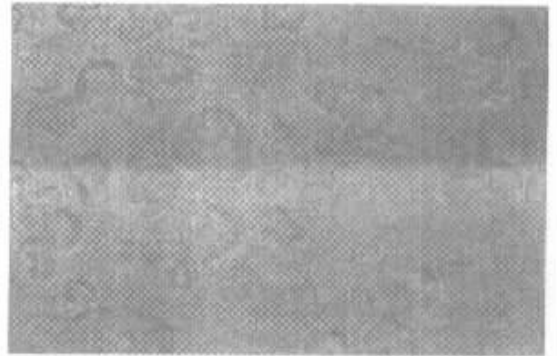


图4 交联玉米淀粉颗粒形貌($\times 400$, DS 44.98×10^{-4} 沸水分散体系)

Fig.4 Microphoto of corn starch cross-linking with 1% sodium trimetaphosphate($\times 400$)

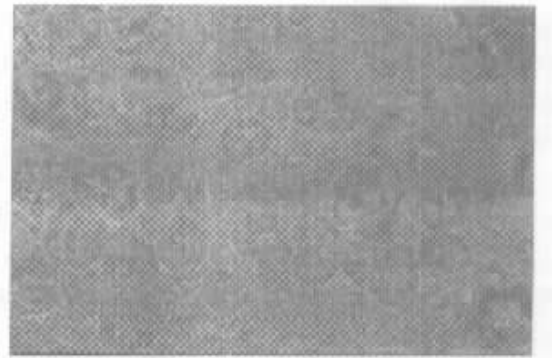


图5 交联玉米淀粉颗粒形貌($\times 400$, DS 34.24×10^{-4} 沸水分散体系)

Fig.5 Microphoto of corn starch cross-linking with 0.5% sodium trimetaphosphate($\times 400$)

图6中淀粉的交联程度进一步降低,在中心脐点处发生爆裂的膨胀方式已经消失,也观察不到爆裂孔的存在,图中的交联玉米淀粉颗粒向四周发生了较大程度的均匀膨胀,但仍然可以观察到玉米淀粉的多角形的颗粒外形.此时的交联淀粉是处于由颗粒态向糊化的过渡状态,但更倾向于颗粒状态.

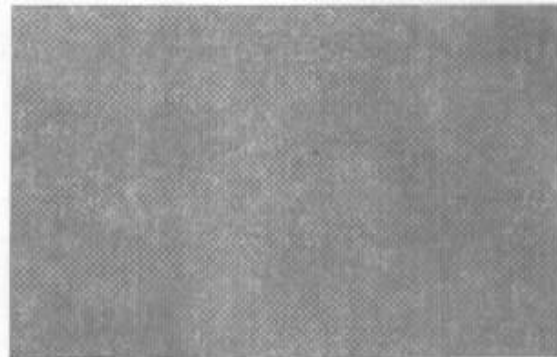


图6 交联玉米淀粉颗粒形貌($\times 400$, DS 8.71×10^{-4} 沸水分散体系)

Fig.6 Microphoto of corn starch cross-linking with 0.1% sodium trimetaphosphate($\times 400$)

随着淀粉的交联程度继续降低,颗粒的膨胀程度也继续加大,但其膨胀方式仍然保持着向外均匀膨胀方式。此时虽然可以观察到颗粒膨胀的边缘,但已经观察不到原玉米淀粉颗粒的多角形颗粒形貌,淀粉处于由颗粒态向糊化态的过渡状态,但更倾向于糊化状态。

3 结 论

由于玉米淀粉多角形颗粒形貌和脐点位于颗粒中心的结构特点,随着交联程度的降低,在分散体系中的膨胀方式逐渐由在颗粒中心脐点处的爆裂膨胀方式转化为由颗粒整体向外的均匀膨胀方式,并最终完成了从颗粒态到糊化态的转化。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] YEH A I, LI J Y. Kinetics of phase transition of native, cross-linked, and hydroxypropylated rice starches[J]. *Starch*, 1996, 48(1): 17~21.
- [3] HOOVER R, SOSULSKI F. Effect of cross-linking on functional properties of legume starches[J]. *Starch*, 1986, 38(5): 149~155.
- [4] HUANG Li-xin, ZHOU Jun-xia, ZHANG Li-tian. Studies on the modification of tapioca starch with phosphorors oxychloride [A]. International symposium on cassava, starch and starch derivatives[C]. Nanning: 1996.
- [5] 张本山, 高大维, 耿玉欢等. 高交联玉米淀粉非糊化特征研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1998, 19(4): 37~42.
- [6] 张本山, 高大维, 耿玉欢等. 高交联木薯淀粉非糊化特征研究[J]. 无锡轻工大学学报, 1999, 18(2): 13~17.
- [7] 王春林, 曾梅珍, 宋荣剑. 分光光度法测定有机磷的研究[J]. 淀粉与淀粉糖, 1992, 1: 35~37.
- [8] 铃木繁男, 中村道德. 淀粉科学实验法[M]. 东京: 食品出版社, 1979.

(责任编辑 朱明)

更 名 启 事

经教育部批准,2001年1月4日,无锡轻工大学、江南学院、无锡教育学院合并组建江南大学。为适应江南大学“211工程”建设和发展重点学科、特色学科的新形势,2002年1月始,《无锡轻工大学学报》拟更名为《食品与生物技术》,更名后仍为自然科学与工程技术融合的专业性学术刊物(双月刊),旨在反映自然科学领域中生物科学与化学的最新研究成果及其在食品工业、发酵工业、粮油工业的应用,主要发表食品科学与工程、发酵工程、微生物学、粮油科学与工程、环境生物工程、生物化工等学科的科技论文,兼发动物营养与饲料科学专业的科技论文,其他学科专业的学术论文另编入新版《江南大学学报(自然科学版)》。刊物入选“全国期刊方阵”,为全国食品工业类中文核心期刊。欢迎全国各地高等院校相关专业的师生,以及有关科研院所和企业的研究人员、工程技术人员踊跃投稿,积极订阅。

《食品与生物技术》编辑室

2001年11月30日