

文章编号:1009-038X(2003)02-0088-05

次氯酸钠、过硫酸钾氧化淀粉效果的比较

克奥, 顾正彪*

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 对次氯酸钠与过硫酸钾分别作为氧化剂生产氧化淀粉进行了比较研究. 结果表明, 在制备粉状氧化淀粉时用次氯酸钠作氧化剂的效果比过硫酸钾好, 且次氯酸钠以滴加方式加入淀粉中效果更好.

关键词: 淀粉; 氧化; 比较

中图分类号: TS 236.9

文献标识码: A

The Comparison Study on the Oxidation of Starch by Sodium Hypochlorite and Kalium Hypersulphate

KEO Douangsavanh, GU Zheng-biao

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The comparison between the oxidation of starch by sodium hypochlorite and kalium hypersulphate was reported in this paper. The results showed that sodium hypochlorite was better than kalium hypersulphate as the oxidative catalyst for preparing granular oxidized starch. Better result could be further obtained when sodium hypochlorite was added by means of instillation.

Key words: starch; oxidation; comparison

淀粉是天然的高分子碳水化合物, 因其价格低廉和易于获得, 已成为一种丰富的再生性工业原料. 作为一种多糖类物质, 组成淀粉颗粒的淀粉分子上有许多羟基, 在适当温度条件下, 能吸水膨胀而糊化. 糊化的淀粉具有一定的粘性和粘着力, 在工业上有较广泛的应用. 然而, 天然原淀粉因其结构和性能上的缺陷影响它的应用效果. 因此, 国内外对淀粉变性及深加工的研究十分活跃. 氧化淀粉是变性淀粉主要品种之一, 其生产原理是利用淀粉分子中 α -1,4、 α -1,6 糖苷键和羟基, 前者能被氧化剂氧化而断裂, 使淀粉分子降解, 后者则能被氧化

剂氧化成羰基、醛基或羧基, 从而使淀粉的性质发生变化.

大量研究表明: 氧化淀粉和天然淀粉相比, 具有流动性好、粘度稳定性高、渗透性强、粘接力好等优点. 而且生产工艺简单, 成本低. 在纺织、造纸、食品工业中有着广泛的用途^[1-9].

可以用于生产氧化淀粉的氧化剂有次氯酸钠、过硫酸盐、过氧化氢、高锰酸钾等, 这些氧化剂各有特点. 作者以玉米淀粉为原料, 对过硫酸钾、次氯酸钠两种氧化剂对淀粉的氧化效果进行了对比研究.

收稿日期: 2002-10-25; 修回日期: 2002-11-25.

作者简介: 克奥(1975-), 老挝万象人, 食品科学与工程硕士研究生; * 为责任作者.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与试剂 玉米淀粉, 枣庄市东方变性淀粉有限公司提供; 次氯酸钠(CP), 中国医药(集团)上海化学试剂公司提供; 过硫酸钾(AR), 上海试剂二厂。

1.1.2 仪器 PHS-3B型精密酸度计: 上海精密科学仪器有限公司产品; WMZK-01型温度指示控制仪, 上海医用仪表厂产品; 501型超级恒温仪, 上海市实验仪器厂产品; 101A-型干燥箱, 上海市实验仪器总厂产品; 6511型电动搅拌机, 上海标本模型厂产品; 721分光光度计, 上海第三分析仪器厂产品; NC101-2A型电热鼓风干燥箱, 南京市长江电器仪器厂产品; 电子天平, 瑞士 Tectator 公司产品; NDJ-79型旋转式粘度计, 同济大学机械厂产品; XA-1型微型高速粉碎机, 江苏江堰市银河仪器厂产品; JJ-1型定时电动搅拌器, 江苏金坛金华仪器厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化淀粉制备

氧化淀粉生产工艺流程见图1。

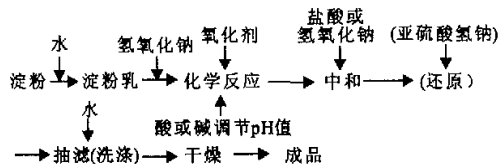


图1 粉状氧化淀粉生产工艺流程

Fig.1 The process of preparing granular oxidized starch

用次氯酸钠作氧化剂, 玉米淀粉与水调制成质量分数为40%的淀粉乳, 温度控制在30℃下进行反应; 用氢氧化钠或盐酸溶液调节pH至一定值, 加入氧化剂后进行搅拌, 反应时间2.5或3.0h; 用亚硫酸氢钠还原剩余的氧化剂, 用盐酸或氢氧化钠中和至pH=6.5~7.0, 抽滤(用水洗涤), 干燥得成品。

用过硫酸钾作为氧化剂, 重复上述步骤。

1.2.2 粘度测定

按固形物质量分数6%计算, 称取折算成干基质量为24g的淀粉样品, 置于500mL的三颈瓶内, 加入蒸馏水, 使水与所称取的淀粉质量之和为400g。将三颈瓶放在超级恒温槽上, 装上搅拌器和温度计, 密封。打开升温装置和搅拌器, 慢慢加热并不断搅拌(搅拌转速120r/min)。按粘度计所规定的操作方法进行校正调零。将粘度计测定器放在粘度计托架上, 并与保温装置相连, 打开保温装置。当装有淀

粉乳液的三颈瓶内温度达到95℃时开始计时, 并在95℃下准确保温1h。从三颈瓶中吸取淀粉乳液加入到温度控制在95℃的测定器内, 在95℃下测定其粘度。测定时将转筒上的钢丝挂到转轴的挂钩上, 这时转筒上端不应露出浆液面, 下端不应碰到底部。启动电机, 转筒转动稳定后, 用手左右移动测定器, 使转筒逐渐处于测定器的中心位置, 待指针稳定后即可读数。

淀粉样品的粘度为95℃下保温1h所得的粘度值, 以mPa·s表示^[1]。

粘度波动率为样品升到95℃, 保温60, 90, 120, 150, 180min测定的各粘度值(共5次)的极差, 与95℃保温1h测定的粘度值的比值。

$$\text{粘度波动率}(\%) = \frac{\max|\eta - \eta'|}{\eta_1}$$

粘度热稳定性(%) = 100 - 粘度波动率

式中: η_1 ——在95℃保温1h测得的粘度值, mPa·s;

$\max|\eta - \eta'|$ ——分别在95℃下保温60, 90, 120, 150, 180min测定的粘度值(共5次)的极差。

1.2.3 沉降体积测定 取100mL质量分数为1.0%的淀粉乳在沸水浴中加热搅拌5min, 冷却后, 加水调节至总体积为100mL(搅拌均匀)。沉降体积为100mL淀粉糊在静置16h后, 沉降物所占的体积(mL/dL)^[2]。

1.2.4 透明度测定 配制100mL质量分数为1.0%的淀粉乳, 在沸水浴中加热搅拌30min, 立刻转移至100mL容量瓶中, 冷却至室温(25℃), 加水定容, 摇匀后, 在650nm下测定其透光率^[2]。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸钾在酸性或碱性下氧化对淀粉粘度热稳定性、沉降体积、透光率的影响

由表1可知, 过硫酸钾用量相同时, 不管在碱性还是酸性条件下进行反应得到的氧化淀粉其粘度比原淀粉粘度都降低, 而在碱性条件下氧化比在酸性条件下氧化所得淀粉的粘度降低得更多, 且在碱性的粘度热稳定性比在酸性的粘度热稳定性提高, 但在碱性氧化时淀粉糊的沉降体积与在酸性下所得氧化淀粉糊的沉降体积相差不大; 碱性条件下的透光率比在酸性条件下的透光率下降。所以以粘度为指标时, 过硫酸钾在碱性条件下氧化淀粉比在酸性条件下优; 若以透光率为指标, 则在酸性条件下稍优。

表 1 过硫酸钾氧化淀粉时的酸碱环境对粘度热稳定性、沉降体积、透光率的影响

Tab.1 The effect of the pH of reaction system on the viscosity stability to heat, precipitating and transparence when oxidizing starch by kalium hypersulphate

K ₂ S ₂ O ₈ 质量分 数/%	粘度/(mPa·s)					粘度热 稳定 性/%	沉降 体积/ (mL/dL)	透光 率/ %
	60	90	120	150	180			
酸性	17	15	15	14	13	76.47	23.00	43.50
10 碱性	11	9	9	9	9	81.82	22.00	38.00
0 (原淀粉)	34	30	32	31.5	31	91.18	43.00	47.00

注:淀粉质量 200 g,时间 3 h,温度 30 ℃ (碱性 pH=8.5 ~9.0,酸性 pH=2~3)

2.2 次氯酸钠在酸性或碱性下氧化对淀粉粘度热稳定性、沉降体积、透光率的影响

从表 2 可知:次氯酸钠质量分数(以有效氯计)相同时,不管在酸性还是碱性条件下反应得到的氧化淀粉粘度都比原淀粉粘度低,而在碱性条件下氧化比在酸性条件下氧化所得淀粉的粘度更低;在碱性条件下氧化所得的淀粉,其粘度热稳定性比在酸性条件下有所提高,在碱性条件下氧化所得淀粉糊的沉降体积比在酸性下氧化所得淀粉糊的沉降体积增加,且在碱性条件下氧化所得淀粉糊的透光率比在酸性下氧化所得淀粉糊透光率增加.所以次氯酸钠在碱性条件下氧化淀粉比在酸性条件下氧化为优.

表 2 次氯酸钠氧化淀粉时的酸碱环境对粘度热稳定性、沉降体积、透光率的影响

Tab.2 The effect of the pH of reaction system on the viscosity stability to heat, precipitating volume, and transparency when oxidizing starch by sodium hypochlorite

NaClO 质量分 数/%	粘度/(mPa·s)					粘度热 稳定 性/%	沉降 体积/ (mL/dL)	透光 率/ %
	60	90	120	150	180			
酸性	13	10	9	8	7	53.85	24.00	44.00
1.12 碱性	3.5	2.5	2.0	2.0	2.0	57.14	45.00	77.00
0 (原淀粉)	34	30	32	31.5	31	91.18	43.00	47.00

注:淀粉质量 200 g,时间 3 h,温度 30 ℃ (碱性 pH=8.5 ~9.0,酸性 pH=2~3),NaClO 的用量是指有效氯在淀粉中的质量分数.

从表 1 和表 2 可知,用次氯酸钠比过硫酸钾作为氧化剂好,因为次氯酸钠氧化淀粉时,淀粉的粘度比过硫酸钾氧化淀粉所得淀粉的粘度低;在碱性条件下,次氯酸钠氧化所得淀粉糊的沉降体积比过硫酸钾氧化所得淀粉糊的沉降体积低,且次氯酸钠氧化所得淀粉糊的透光率比过硫酸钾氧化所得淀粉糊的透光率好.

2.3 不同次氯酸钠、过硫酸钾用量对产品粘度、沉降体积、透光率的影响

由表 3 和图 2 可知,随着次氯酸钠质量分数的增加,产品的粘度下降.其原因是次氯酸钠对糖苷键也有一定的氧化作用,使糖苷键氧化断裂,产品的聚合度有一定程度的降低,因此表现为粘度下降.

表 3 次氯酸钠质量分数与产品粘度、沉降体积、透光率的关系

Tab.3 The relationship between the quantity of effective chlorite used in reaction and the viscosity, precipitating volume and transparency of starch

NaClO 质量分数/%	粘度/ (mPa·s)	沉降体积/ (mL/dL)	透光率/%
0.49	150	26	28
0.74	100	30	39
0.98	55	43	55
1.23	3.0	96	98
1.47	2.8	97	99
1.72	2.5	99	100

注:淀粉质量 100 g,时间 2.5 h,温度 30 ℃,pH=8.5(次氯酸钠质量分数为 0.49%,0.74%,0.98% 的样品测粘度时用 2#号转筒,次氯酸钠质量分数为 1.23%,1.47%,1.72% 的样品测粘度时用 1#号转筒)

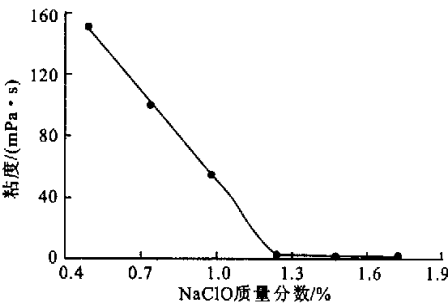


图 2 次氯酸钠质量分数对产品粘度的影响

Fig.2 The effect of hypo chlorite content in reaction on the viscosity of starch

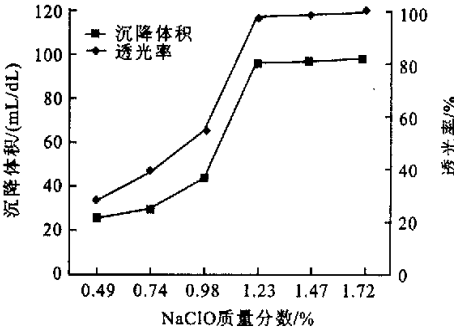


图 3 次氯酸钠质量分数对沉降体积、透光率的影响

Fig.3 The effect of hypo chlorite content in reaction on the precipitating volume and transparency of starch

从表3和图3可知,随着有效氯用量的增加,氧化淀粉糊的透光率随之增高。同时,随着次氯酸钠用量的增加,氧化淀粉糊的沉降体积也增加,说明氧化深度增加,淀粉亲和力增加,凝沉性减弱,这是因为淀粉分子被氧化成羧基和羰基的原因。由此可见,有效氯用量对产品特性的影响起重要作用。

由表4和图4可知,随着过硫酸钾质量分数的增加,氧化淀粉的粘度降低,这是因为淀粉分子中的糖苷键被过硫酸钾氧化断裂,产品的聚合度有一定程度的降低。

表4 过硫酸钾质量分数与淀粉粘度、沉降体积、透光率的关系

Tab.4 The relationship between the quantity of kalium hypsulphate and the viscosity, precipitating volume and transparency of starch

$K_2S_2O_8$ 质量分数/%	粘度/ ($mPa \cdot s$)	沉降体积/ (mL/dL)	透光率 /%
0.2	25	44	49
0.5	25	40	48
1.0	23	41	50
2.0	23	44	49
3.0	21	45	44
4.0	18	40	45

注:淀粉质量 100 g, 时间 2.5 h, 温度 30 $^{\circ}C$, pH=8.5.

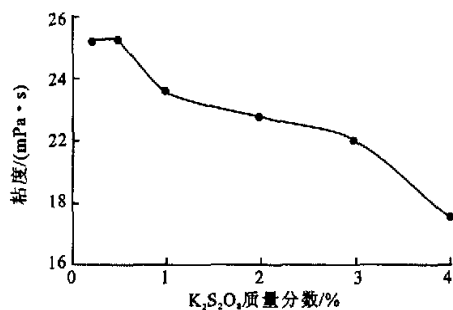


图4 过硫酸钾质量分数对产品粘度的影响

Fig. 4 The effect of kalium hypsulphate content on the viscosity of starch

从表4和图5可知,过硫酸钾质量分数增加,氧化淀粉糊的沉降体积和透光率变化规律不明显。实验结果还可看出,过硫酸钾质量分数对产品粘度影响不大($K_2S_2O_8$ 质量分数由 0.2% 增加到 4.0% 时,粘度仅从 25 $mPa \cdot s$ 降低到 18 $mPa \cdot s$),对沉降体积和透光率影响不明显,说明过硫酸钾与淀粉反应效果在此条件下不够理想。

实验中,还将过硫酸钾直接加入淀粉中,使仅用的 0.722 1 g 过硫酸钾全部与淀粉一起加热至 95

$^{\circ}C$, 让其反应,并测定粘度值及稳定性,结果见表5。

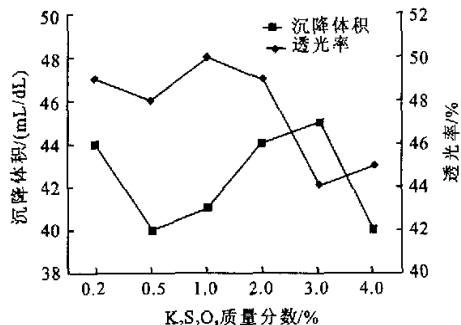


图5 过硫酸钾质量分数对沉降体积、透光率的影响

Fig.5 The effect of kalium hypsulphate content on the precipitating volume and transparency of starch

由表5可知,少量过硫酸钾与淀粉在高温下直接混合反应,可使得淀粉粘度大为降低。表4与之相比说明,在低温下,过硫酸钾与淀粉反应效果差,经水洗涤后,未反应的过硫酸钾全部被洗去,不能被充分利用,从而导致淀粉粘度下降不明显。而过硫酸钾与淀粉在高温下反应,虽氧化效果较好,但因淀粉糊化,脱水干燥困难,不适合用于生产粉状氧化淀粉产品。

由此可见,用次氯酸钠作氧化剂生产氧化淀粉远过硫酸钾好。

表5 过硫酸钾与玉米淀粉混合物对淀粉的粘度影响

Tab.5 The effect of the mixture of starch with kalium hypsulphate on the viscosity of starch

时间/min	粘度/($mPa \cdot s$)	原淀粉粘度/($mPa \cdot s$)
60	1.4	34.0
90	1.4	30.0
120	1.4	32.0
150	1.4	31.5
180	1.4	31.0

注:淀粉 24 g, 水 376 mL, pH=6.80, $K_2S_2O_8$ 0.7221 g.

2.4 次氯酸钠加入方式对氧化淀粉质量的影响

从表6可知,滴加次氯酸钠得到的氧化淀粉,粘度热稳定性比一次性加次氯酸钠所得淀粉的粘度热稳定性高;滴加次氯酸钠制备的氧化淀粉糊,沉降体积比一次性加次氯酸钠所得淀粉糊的沉降体积大,且透光率也比一次性加次氯酸钠所得淀粉糊透光率好。这是因为一次性将次氯酸钠加入淀粉中,次氯酸钠浓度较高,部分有效氯首先与淀粉中所含的水作用,失去其强氧化作用;而滴加次氯酸钠方式,则使次氯酸钠中的有效氯能得到有效的利用。

表 6 次氯酸钠加入方式对氧化淀粉质量的影响
Tab.6 The effect of sodium hypochlorite adding method on the quality of oxidized starches

时间/ min	滴加 NaClO 溶液				一次性加 NaClO 溶液			
	粘度/ (mPa·s)	粘度热稳 定性/%	沉降体积/ (mL/dL)	透光率/ %	粘度/ (mPa·s)	粘度热稳 定性/%	沉降体积/ (mL/dL)	透光率/ %
60	4.9				3.5			
90	4.0				2.5			
120	3.0	61.22	95	93	2.0	57.14	45	77
150	3.0				2.0			
180	3.0				2.0			

注:淀粉质量 200 g,时间 3 h,温度 30 ℃,pH=8.0~9.0,NaClO 质量分数 1.12%.

3 结 论

对生产粉状氧化淀粉而言,通过以上实验比较

可得出以下结论:用次氯酸钠作为氧化剂的效果比
用过硫酸钾好,且次氯酸钠以滴加方式加入淀粉中
更为理想.

参考文献:

[1] 中国棉纺织行业协会浆料生产应用部.常用纺织浆料质量与检测[M].无锡:无锡轻工大学,1997.
[2] 顾正彪.乙酰化二淀粉磷酸酯的制备及其性质的研究[D].无锡:无锡轻工大学,1988.
[3] 魏文珑,李和平,王晓曦.新型复合变性淀粉的合成与结构表征[J].中国粮油学报,2000,(15):14-17.
[4] 张友松.变性淀粉生产与应用手册[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
[5] 王彦斌,苏琼.玉米淀粉氧化方法及高效催化剂表征研究[J].化学世界,2000,(6):306-308.
[6] 赵艳茹,王淑敏.氧化还原体系引发淀粉-丙烯酸接枝共聚的研究[J].河南化工,1996,(5):16-18.
[7] 吴自强,吴昱,李冰梅. NaClO 氧化淀粉的制备与应用[J].适用技术市场,1996,(8):17-19.
[8] (美)R.J 惠斯特勒.淀粉的化学与工艺学[M].杨家顺,高天舜,张陆等译.北京:中国食品出版社,1987.
[9] 曹炳明,王春林,宋荣剑,等.高锰酸钾氧化木薯淀粉制备的研究[J].淀粉与淀粉糖,1991,(3):36-39.

(责任编辑:朱 明)