

文章编号:1673-1689(2006)04-0020-04

三种交联酯化冷水可溶淀粉性质的比较

顾正彪, 秦海丽, 李兆丰

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 通过不同工艺路线制备了相应的交联酯化冷水可溶淀粉, 分别称为 a、b、c 淀粉, 对它们的性质作了对比研究, 结果发现, 不同的工艺路线制备出的淀粉性质存在差异。a 淀粉交联度最高, 酯化取代度最低, 在冷水中容易分散, 形成的糊的粘度热稳定性好, 但透明度差, 容易凝沉; c 淀粉交联度最低, 酯化取代度最高, 在冷水中不易分散, 形成的糊的粘度热稳定性差, 但透明度好, 不易凝沉; b 淀粉性质居于两者之间。

关键词: 交联; 酯化; 冷水可溶淀粉; 性质

中图分类号: TS 201.1

文献标识码: A

Studies on the Properties of Granular Cold-Water Swelling Cassava Starches with Cross-Linking and Esterification

GU Zheng-biao, QIN Hai-li, LI Zhao-feng

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

Abstract: In this paper, three methods including: I. modified- α and cross-linked, then esterified; II. modified- α , then cross-linked and then esterified; III. modified- α , then cross-linked and esterified were used to prepare the granular cold-water swelling starches which had been cross-linked and esterified, and the properties differences among three samples were compared. The results showed that different technology induced different property of starches. The starch prepared by method I has maximal degree of cross-linking and lowest degree of ester substitute, the dispersing property of starch in cold water and the viscosity stability of its paste could be improved, but decreased the transparency and resisting retrogradation were reduced; on the contrary, the starch prepared by method III has maximal degree of ester substitute and lowest degree of cross-linking, improving the transparency and resisting retrogradation of its paste could be improved, but the dispersing property of starch in cold water and the viscosity stability of its paste were worsened.

Key words: cross-linking; esterified; granular cold-water swelling starches; properties

复合变性淀粉是指采用两种或两种以上的变性方法处理而获得的淀粉衍生物, 可广泛应用于造

纸、食品、纺织、洗涤剂、化妆品及环保等领域。复合变性处理过程远比单一变性复杂, 它并不是各单

收稿日期: 2005-02-20; 修回日期: 2005-05-20.

基金项目: 教育部跨世纪优秀人才支持计划资助项目.

作者简介: 顾正彪(1965-), 男, 江苏阜宁人, 教授, 工学博士.

一变性简单的组合,因一种变性方法往往影响另一种变性的结果。因此对复合变性淀粉来说,相同的方法采用不同的工艺路线将对产品的性质产生很大的影响,要得到符合期望要求的产品,必须合理安排各变性反应的先后顺序,同时既要尽可能不影响前一阶段的反应结果,还要保证后一阶段反应的顺利进行。作者采用木薯淀粉为原料,三偏磷酸钠作为交联剂,乙酸酐作为酯化剂,用乙醇碱法 α 化处理,采用不同工艺路线制备了 3 种交联酯化冷水可溶淀粉,对比研究了 3 种产品的性质。

1 材料与方法

1.1 主要原料和仪器

木薯淀粉,东台市食品机械厂提供;三偏磷酸钠,食用级;乙醇、乙酸酐,分析纯。

恒温水浴锅,上海精密科学仪器有限公司产品;离心沉淀机,上海医用仪器厂产品;721 型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司产品;NDJ-1 型粘度计,上海精科天平仪器厂产品;Brabender 粘度计,德国 Brabender 公司产品。

1.2 实验与分析方法

1.2.1 3 种交联酯化 GCWS 淀粉的制备 将 100 g 木薯原淀粉加入到体积分数 50% 的乙醇溶液中,然后在 35 ℃ 的恒温条件下,分别采用下面 3 条工艺路线,所得的淀粉分别为 a 淀粉, b 淀粉和 c 淀粉:

1) 加入质量分数 0.02% 三偏磷酸钠,边搅拌边滴加一定浓度的 NaOH 乙醇溶液,同时进行 α 化交联反应,滴加完后,继续反应 15 min;用盐酸乙醇溶液中和到 pH 8.5,加入质量分数 11% 的乙酸酐进行酯化,反应 90 min。中和,洗涤,干燥,得到的淀粉称为 a 淀粉(α 化交联-酯化淀粉)。

2) 边搅拌边滴加一定浓度的 NaOH 乙醇溶液,对淀粉进行 α 化变性,滴加完成后,继续反应 15 min,中和到 pH 10.5,加入质量分数 0.02% 三偏磷酸钠进行交联处理,反应 60 min,然后中和到 pH 8.5,加入 11% 的乙酸酐进行酯化,反应 90 min。中和,洗涤,烘干得到的淀粉称为 b 淀粉(α 化交联-酯化淀粉)。

3) 边搅拌边滴加一定浓度的 NaOH 乙醇溶液进行 α 化变性,滴加完后,继续反应 15 min,中和到 pH 8.5,加入质量分数 11% 的乙酸酐和质量分数 0.02% 三偏磷酸钠同时进行交联酯化处理,反应 90 min。中和,洗涤,烘干得到的淀粉称为 c 淀粉(α 化交联酯化淀粉)。

1.2.2 淀粉酯化取代度的测定 称取折合成干基质量为 5.0 g 的样品,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,混匀,加 3 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定至粉红色不消失,再加入 25 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,强烈搅拌 60 min 后,用 0.5 mol/L 标准盐酸溶液滴定至粉红色消失为止。同时用原木薯淀粉做空白试验。

计算公式如下:

$$\omega = ((V_2/m_2) - (V_1/m_1)) \times c \times 0.043 \times 100$$

$$DS = 162\omega / (4300 - 42\omega)$$

式中 ω 为样品的乙酰基质量分数,%; DS 为取代度; V_1 为样品所消耗标准盐酸溶液体积, mL; V_2 为空白所消耗体积, mL; c 为盐酸标准溶液浓度, mol/L; m_1 为样品质量, g; m_2 为空白样品质量, g。

1.2.3 淀粉糊的沉降体积 100 mL 质量分数为 1.0% 的淀粉糊,常温下稳定 15 min,移入 100 mL 具塞量筒中,摇匀静置,24 h 后记录下层沉降物的体积,用沉降物的体积来表示糊的凝沉性质。大多数交联淀粉的交联度比较低,直接测定有一定难度,可用沉降体积间接的表征交联程度,沉降体积越小,说明交联度越高^[2]。

1.2.4 淀粉糊的透明度 将淀粉调成质量分数 1.0% 的淀粉糊,以蒸馏水为空白,在 620 nm 处测定透光率。

1.2.5 淀粉的分散性 恒定搅拌速度下将 4.0 g 淀粉通过玻璃漏斗(D 40 mm)加入 100 mL 水中,用秒表计时,搅拌 1 min,然后 20 目筛子过筛,筛下物先在 90 ℃ 下把水分烘干,然后在 130 ℃ 烘至恒重,记录烘干物的质量为 m ,则

$$\text{分散性}(\%) = \frac{m}{4.0} \times 100\%$$

1.2.6 淀粉糊的流变学性质 配制质量分数为 5% 的淀粉糊,常温下稳定 15 min,用 NDJ-1 型转子粘度计,从转速 6~60 r/min,测定淀粉糊的粘度,绘出粘度随转子速度的变化曲线。

1.2.7 淀粉糊特性粘度曲线的测定 采用 Brabender 粘度仪,转速为 250 r/min。准确称取一定量的淀粉,加入 100 mL 蒸馏水制成质量分数为 5% 的淀粉糊,将其加入回转杯,从 30 ℃ 开始升温,升温速率为 3 ℃/min,待温度升至 95 ℃ 后恒温 30 min,然后开始冷却,冷却速率为 3 ℃/min,冷却到 50 ℃,再恒温 30 min,即可得到一条随时间和温度变化的淀粉粘度曲线,单位为 BU。PK,峰值粘度,糊在升温 and 保温过程中所达到的最大粘度值, BU; A,升温到 95 ℃ 时糊的粘度, BU; B,95 ℃ 保温 30 min 后糊的粘度, BU; 降落值(PK-B)越小,表示

糊的耐热能力越强;C,从95℃降至50℃时糊的粘度, BU;D,50℃保温30 min后糊的粘度, BU。

2 结果与讨论

2.1 淀粉的酯化取代度

从表1可以看出,c淀粉的酯化取代度最高。实验中淀粉与交联剂发生交联作用后,两个或两个以上的淀粉分子连在一起,位阻增大,对后面的反应造成很大影响,交联度越大,影响就越大。路线1)和2)中交联反应发生在酯化反应之前,活化能量小的羟基先被交联取代^[3],两个或两个以上的淀粉分子通过交联键连在一起,在接下来酯化时由于空间位阻效应,淀粉的酯化取代度就比较小;而路线III是交联和酯化同时进行,反应pH值8.5,在3条路线中碱性最弱,相比较而言不利于交联反应,却有利于酯化反应,因而c淀粉酯化取代度最高;路线1)中交联时体系为强碱性,路线2)中交联时的pH值为10.5比前者低,碱性越强越有利于交联,但会造成部分酯化淀粉水解,后面酯化反应的活性稍弱,故a淀粉的酯化取代度最小。

需要指出的是,作者所用交联剂三偏磷酸钠是以酯键交联的,交联键在碱性条件下会有部分水解,所以实验中在测量酯化取代度时会引起结果偏大,但因为交联剂的量很少,而且也只是部分交联键水解,对结果影响不大,在此可忽略不计。

表1 3种淀粉的酯化取代度

Tab. 1 Degree of ester substitute of starches

淀粉类型	酯化取代度
a 淀粉	0.064 90
b 淀粉	0.088 86
c 淀粉	0.090 38

2.2 淀粉糊的沉降体积和透明度

淀粉与三偏磷酸钠在碱性条件下进行交联反应时,pH值越大,StO⁻的浓度就越高,越有利于亲核取代反应的进行^[4]。由表2可以看出,a淀粉最容易沉降,这是由于发生交联反应时其所处体系的碱性最强,对交联取代有利,故a淀粉交联度最大,c淀粉最不易凝沉,因其主要发生的是酯化反应,酯化增强淀粉糊的抗凝沉性,这与其酯化度最高一致。酯化反应在淀粉链间引入了乙酰基,阻止或减少了直链淀粉分子间的氢键缔合,增加了淀粉分子与水分子形成氢键的机会,从而提高了淀粉糊的透明度,酯化取代度越大,透明度越高^[5],而交联度大,导致糊透明度差,故c淀粉糊的透明度最高,而

a淀粉糊的透明度最低。

表2 淀粉糊的沉降体积和透明度

Tab. 2 Degree of retrogradation and transparency of starch pastes

淀粉类型	沉降体积/mL	透明度/%
a 淀粉	35.8	10.2
b 淀粉	37.9	15.0
c 淀粉	56.5	25.9

2.3 淀粉的分散性

当冷水可溶淀粉应用于食品中时,要特别考虑淀粉的分散性。而增强分散性,必须尽量减小结块程度和减缓水化速度。优质的冷水可溶淀粉应当可以控制吸收水分的量和速度,从而在冷或热液体中都有极佳的分散性。淀粉发生交联反应后,形成了新的化学交联键,有利于增强保持淀粉颗粒结构的氢键,使颗粒更加紧密,这样颗粒与水之间的结合力就相对减弱,淀粉水化速度减缓,不容易结块,从而有利于分散。交联度越大,淀粉越容易分散,a淀粉的交联度最大,分散性最好。3种淀粉的分散性见图1。

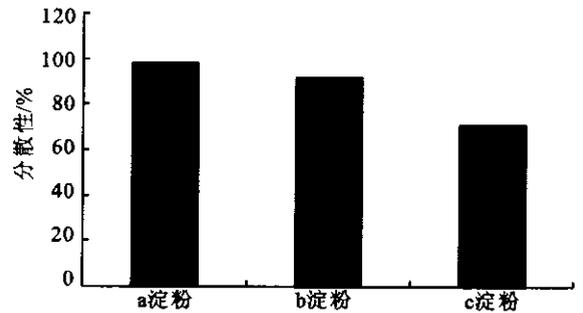


图1 3种淀粉的分散性

Fig. 1 Dispersing properties of starches

2.4 淀粉糊的流变学性质

表观粘度是液体的流变特性指标之一,可以表明液体的物理特性。在静止的淀粉高分子溶液中,大分子链彼此相互缠绕在一起,所以会对流动产生很大的粘性阻力,受剪切力作用时,卷曲缠绕的分子结构被拉直取向,缠结点减少,从而使表观粘度降低,当剪切速率增大至某一数值后,分子间排列完毕,表观粘度则趋于稳定^[6]。由图2可看出随着剪切力的增大,3种淀粉糊的粘度值都下降。这说明它们都存在“剪切稀化”现象,属于非牛顿型假塑性流体。3种淀粉所用原料相同,但由于工艺路线不同,在不同的剪切速率下,淀粉分子的伸展程度不同,流体内部结构也不一样,就表现出不同的表观粘度值。c淀粉糊在各个转速下的粘度最高,a淀粉糊次之,b淀粉糊的粘度最低。

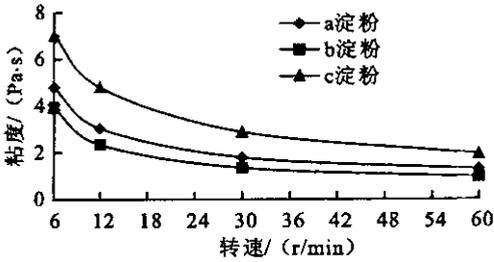


图 2 淀粉糊的流变学性质

Fig. 2 The rheological properties of starch pastes

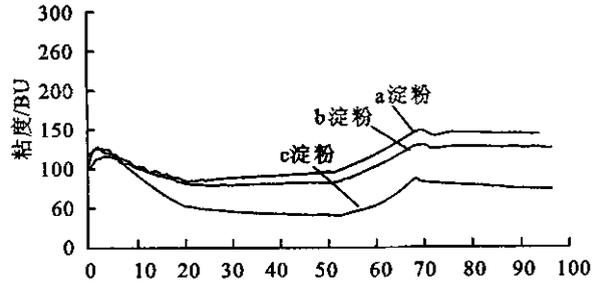


图 3 淀粉糊的粘度曲线

Fig. 3 The brabender viscosity curves of starch pastes

2.5 淀粉糊的粘度特性曲线

淀粉在水中加热时,交联化学键可增强淀粉颗粒结构的强度,抑制颗粒膨胀、破裂,使淀粉糊粘度损失降低到最小,随着交联程度的提高,这种作用越明显^[7]。表 3 中 a 淀粉糊、b 淀粉糊和 c 淀粉糊的降落值分别为 34、43、77,很明显 c 淀粉糊的粘度下降最大,耐热性最差。从图 3 可看出,前两种处理方式得到的淀粉糊曲线的发展趋势基本相同,且 a 淀粉糊的粘度在三者当中始终最大,这与它们的交联度有关。a 淀粉和 b 淀粉的交联度较高,糊热稳定性好,而 c 淀粉交联度较低,故稳定性要差。

表 3 3 种淀粉粘度曲线的特征值

Tab. 3 Eigenvalues of the brabender viscosity curve

特征值	a 淀粉	b 淀粉	c 淀粉
PK	129	125	116
A	84	79	51
B	95	82	39
C	142	125	80
D	143	126	73
PK-B	34	43	77

3 结 论

通过 3 条工艺路线制备交联酯化冷水可溶淀粉,对它们的性质进行分析研究发现。

1) a 淀粉的交联度最高,酯化取代度最低,在冷水中容易分散,形成的糊的粘度热稳定性好,但透明度差,容易凝沉;而 c 淀粉交联度最低,酯化取代度最高,在冷水中不易分散,形成的糊的粘度热稳定性差,但透明度好,不易凝沉。

2) 变性淀粉的交联度和酯化度是影响其性质的内在因素,淀粉的分散性和糊粘度稳定性、抗凝沉性、透明度等性质都受取代度的影响。

3) 不同的工艺路线制备出的淀粉性质存在差异,实际应用中,应根据淀粉不同的使用条件和应用要求来选用合理的工艺路线。

参考文献:

[1] Chen J, Jane J. Preparation of granular cold-water-soluble starches by alcoholic-alkaline treatment[J]. *Cereal Chemistry*, 1994, 71 (6): 618-622.

[2] 高嘉安. 淀粉与淀粉制品工艺学[M]. 北京:中国农业出版社,2001.

[3] 古碧,叶国桢. 简论复合变性淀粉的反应与应用机理[J]. *淀粉与淀粉糖*, 2002, (4): 16-19.

[4] 黄立新,周俊侠,张力田. 酯化交联淀粉反应及性质的研究(I)——反应历程[J]. *食品与发酵工业*, 2000, 26(5): 5-8.

[5] 王良东,顾正彪. 小麦 B 淀粉的性质[J]. *无锡轻工大学学报*, 2003, 22(6): 5-8.

[6] 陈克复,卢晓江. 食品流变学及其测量[M]. 北京:轻工业出版社, 1989.

[7] 黄立新,周俊侠,张力田. 酯化交联淀粉反应及性质的研究(II)——糊粘度曲线[J]. *食品与发酵工业*, 2000, 27(1): 27-30.

(责任编辑:朱 明)