

文章编号 :1009 - 038X(2002)04 - 0327 - 05

# 非晶颗粒态马铃薯淀粉的制备方法

梁 勇 , 张本山 , 杨连生 , 高大维

(华南理工大学 轻化工研究所, 广东 广州 510641)

**摘 要 :**报道了水分散体系高温溶胀、常温碱分散体系强碱溶胀作用非晶颗粒态马铃薯淀粉的制备方法。采用偏光显微镜对多晶态向非晶态的变化进行了确认,提出在一定条件下,高交联马铃薯淀粉,可以由原淀粉多晶颗粒态制备成只含无定形结构的非晶颗粒态淀粉。

**关键词 :**马铃薯淀粉;非晶颗粒态淀粉;制备

中图分类号 :TS 235.2

文献标识码 :A

## Study on the Preparation of Noncrystallized Granules of Potato Starch

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 :** Preparation methods of noncrystallized granules of starch were systemically reported. They were high temperature swelling in water dispersing system and alkali swelling in NaOH solution. Changes from polycrystallization to noncrystallization were affirmed by polarized microscope. It was suggested that noncrystallized granule state starch with amorphous structure could be prepared from native starch of polycrystallized granule state.

**Key words :** Potato starch ; noncrystallization granule state starch ; preparation

大量研究工作表明,淀粉颗粒是多晶体系。20 世纪 60 年代美国科学家提出了淀粉结晶结构的三种类型及相对结晶度的测定方法;1974 年, Lelievre J 提出了淀粉糊化过程的微晶熔融理论;20 世纪 80 年代, Zebel H F 和 Donovan J W 报道了在无溶剂存在时的淀粉晶体的理论熔点<sup>[1]</sup>。随着对淀粉结晶研究的深入,人们发现了淀粉颗粒在某些条件下具有非晶化现象。1995 年荷兰的 Veelaert 教授等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<sup>[2]</sup>;1996 年德国的 Stute 博士等报道了小麦、玉米及豆类淀粉颗粒在高压下的非晶化现象<sup>[3]</sup>;1997 年法国的 Veronique Carcia 博士

等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<sup>[4]</sup>。可见淀粉颗粒的非晶化现象,或者说如何获得一种完全非晶化的淀粉颗粒,已经成为当前国内淀粉科学基础研究领域中的一个前沿课题。作者关注到这一研究热点,在高交联非糊化淀粉制备过程中,发现了高交联导致的淀粉非晶化现象,对此现象进行了相关研究与报道<sup>[5,6]</sup>,提出了淀粉非晶颗粒态理论,在此基础上,利用三偏磷酸钠与马铃薯淀粉进行交联反应,系统深入地研究了非晶颗粒态淀粉不同的制备原理及方法,为非晶颗粒态结构性质的进一步研究奠定基础。

收稿日期 2001 - 12 - 28 ; 修订日期 2002 - 04 - 02.

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,华南师范大学化学系讲师.

## 1 实验器材

### 1.1 仪器

CS501 型超级恒温水浴仪,南通科学仪器厂生产;JB90-D 型强力电动搅拌器,上海标本模型厂生产;752 型分光光度计,上海分析仪器厂生产;OLYMPUS VANOX BHS-2 型多功能显微镜,日本制造。

### 1.2 材料及药品

马铃薯淀粉(工业优级),荷兰米拉尼公司产品;三偏磷酸钠、氢氧化钠、硫酸、抗坏血酸、磷钼酸铵、无水碳酸钠、六偏磷酸钠,以上试剂均为分析纯。

## 2 实验方法

### 2.1 交联淀粉的制备方法

在恒温于 50 °C 的超级恒温水浴反应池中,将 100 g 马铃薯(含水 12%)原淀粉,分散到 130 mL 蒸馏水中,其中溶有一定量的三偏磷酸钠;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;用质量分数 3% 的 NaOH 溶液调淀粉乳 pH 至 11.20,保持淀粉的温度为 50 °C,同时加入适量 3% 的 NaOH 以保持体系的 pH 不变,连续反应 24 h;用 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中和到 pH 为 5~6.5,过滤并用约 50 °C 的蒸馏水洗到水中检测不出游离的磷存在为止;粉碎滤饼,在 45 °C 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。

### 2.2 反应取代度的测定

采用标准分析方法中的分光光度法<sup>[7]</sup>。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。

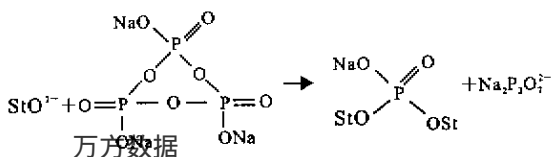
### 2.3 颗粒形貌与偏光十字方法

将被测样品配制成适当质量分数的淀粉乳,滴于载玻片上,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 200 倍。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应取代度

三偏磷酸钠与淀粉的反应产物主要是淀粉磷酸双酯。其反应式如下:  $\text{St-OH} + \text{OH}^- = \text{St-O}^-$



已有的研究表明,酯化交联反应受 pH 值影响较大, pH 值降低对酯化反应有较强的抑制作用。例如将 180 g 玉米淀粉加入到 325 mL 水中,其中溶有 1 g 三偏磷酸钠,调不同的 pH 值,在 50 °C 加热不同时间,取样品测定粘度。结果粘度达到最高值。所需时间, pH 11 为 5 min, pH 10 为 80 min, pH 8 则需要 24 h。本研究意在取得高交联、高取代度的交联淀粉产品,故在保证淀粉不糊化的情况下,反应的 pH 值选为 11.2。结果见图 1。

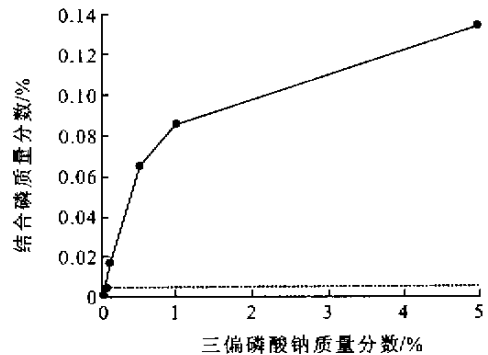


图 1 结合磷随三偏磷酸钠用量增加的变化曲线

Fig. 1 Change calibration of combined phosphorus with increase in  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  content

结果表明,随着三偏磷酸钠加入量的增加,交联淀粉中的结合磷质量分数和反应的取代度均表现出增加的趋势。图 1 中的虚线表明,原马铃薯淀粉中也含有少量的结合磷,在计算反应取代度时应予扣除,见图 2。

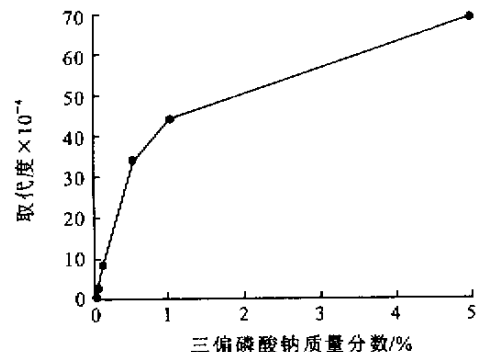


图 2 反应取代度随三偏磷酸钠用量增加的变化曲线

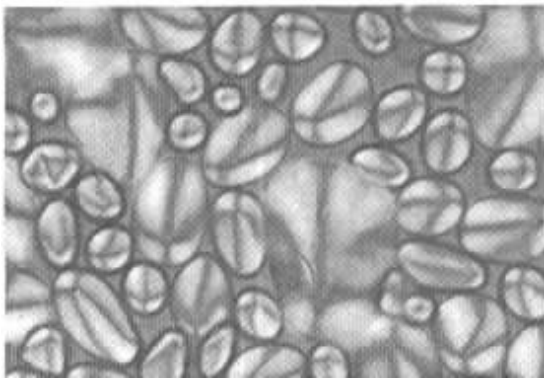
Fig. 2 Change calibration of DS with increase in  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  content

### 3.2 非晶颗粒态淀粉的制备

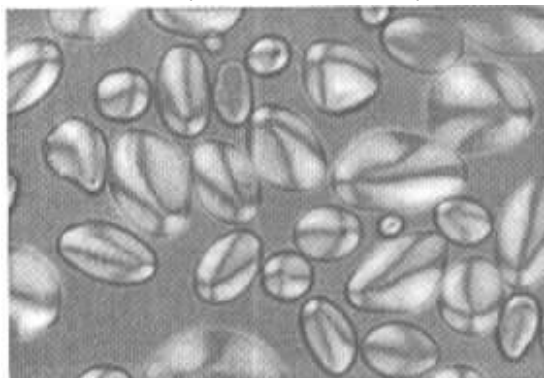
3.2.1 水分散体系高温溶胀 在 pH 值 11.2 的强碱性条件下,三偏磷酸钠与马铃薯淀粉按照上述方法进行交联反应,三偏磷酸钠为干淀粉用量的 5% (质量分数),得高交联马铃薯淀粉。将制得的样品按  $w(\text{淀粉}) = 5\%$  调成均匀的淀粉乳,在水浴中缓慢加热,按实验要求取不同温度的样品进行偏光观

测.结果见图 3.

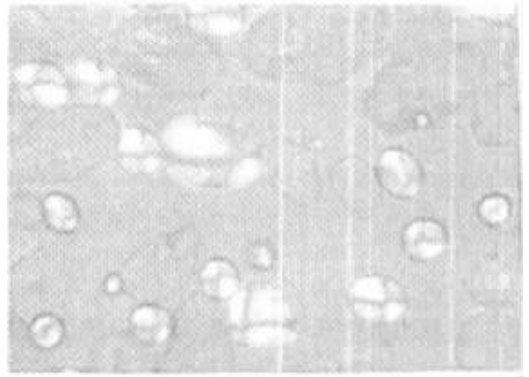
图 3a~f 分别对应着该淀粉分散于水中,加热温度为 50 ℃、55 ℃、60 ℃、65 ℃、70 ℃、75 ℃ 的偏光十字.在 60 ℃ 以下(见图 3a 和 b),没有发生向非晶颗粒态转化的迹象,与在常温水分散系中的情况接近.当加热到 60 ℃ 时,开始出现向非晶颗粒态转化的趋势,较大的淀粉颗粒首先失去偏光十字(见图 3c);从 65 ℃ 加热到 70 ℃ 时大量的高交联马铃薯淀粉颗粒失去了偏光十字,发生了由多晶颗粒态向非晶颗粒态的转化(见图 3d、e).加热到 75 ℃ 时,全部淀粉颗粒的偏光十字都已消失(见图 3f),此时实际上已经完成了由多晶颗粒态向非晶颗粒态的转化.因此,高交联马铃薯淀粉颗粒由多晶颗粒态向非晶颗粒态的物态转化温度应该在 55 ~ 70 ℃ 之间.需要指出的是,这一温度范围与原马铃薯淀粉颗粒的糊化温度范围(55 ~ 66 ℃)接近,这说明对原淀粉的高度交联改性并不影响淀粉颗粒由原来的多晶态向非晶态的转化,甚至不会涉及发生这一物态转化的温度.高交联非糊化马铃薯淀粉由多晶颗粒态向非晶颗粒态的物态转化温度范围与原马铃薯淀粉的糊化温度范围接近.这也从另一方面揭示,对原马铃薯淀粉的高交联作用及淀粉分子链之间的交联化学键所起到的作用,只是限制了淀粉颗粒的糊化或溶胀的程度,并未从根本上改变淀粉颗粒的糊化机理.



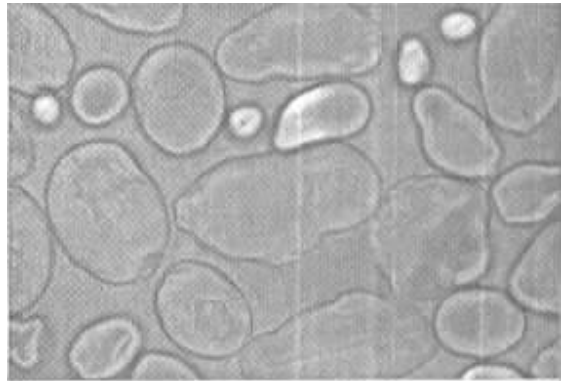
a( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,50 ℃ )



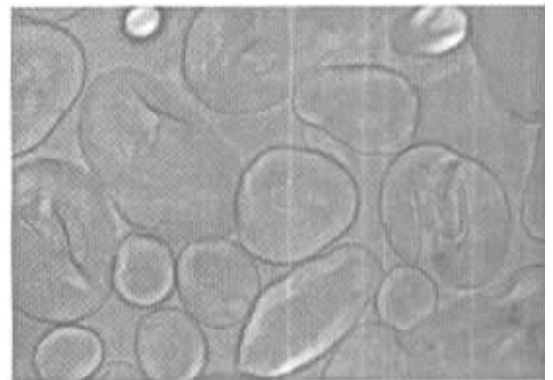
b( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,55 ℃ )



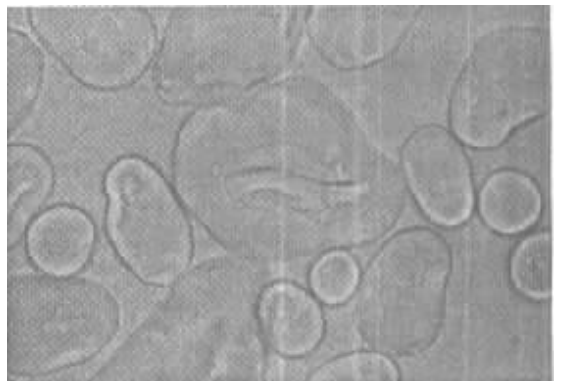
c( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,60 ℃ )



d( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,65 ℃ )



e( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,70 ℃ )



f( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,75 ℃ )

图 3 交联马铃薯淀粉

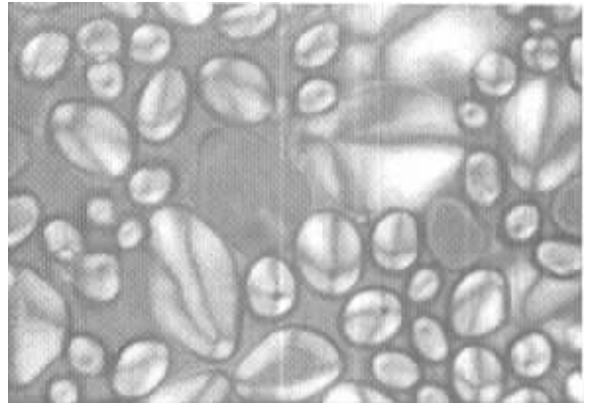
Fig.3 Cross-linked potato starch

### 3.2.2 常温强碱分散体系强碱溶胀

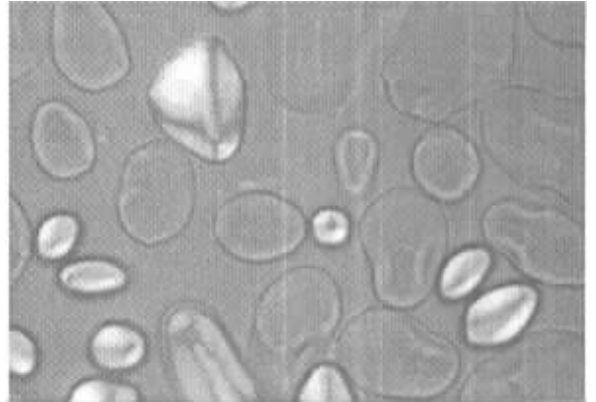
将三偏磷酸钠为干淀粉用量 5% (质量分数) 的高交联马铃薯淀粉按  $w(\text{淀粉}) = 5\%$  调成均匀淀粉乳, 然后用碱式滴定管逐滴加入质量分数为 4% 的氢氧化钠, 边加边搅拌, 一定时间后, 取样在常温下进行偏光测试, 同时记录每次滴入氢氧化钠的体积。

马铃薯淀粉在常温下分散于氢氧化钠溶液中就有可能发生碱溶胀糊化, 其溶胀的程度主要取决于氢氧化钠溶液的质量分数和淀粉颗粒所吸附碱量的多少。当马铃薯淀粉颗粒所吸附的氢氧化钠量达到碱糊化的下限, 即每克马铃薯淀粉吸附 14 mg 氢氧化钠时, 就会引起马铃薯淀粉颗粒的溶胀糊化。由此可见, 氢氧化钠溶液对淀粉颗粒具有较强的糊化作用。作者以使高交联淀粉颗粒充分溶胀为原则, 选择质量分数为 4% 的氢氧化钠溶液, 作为制备非晶颗粒态淀粉的强碱溶胀溶剂。

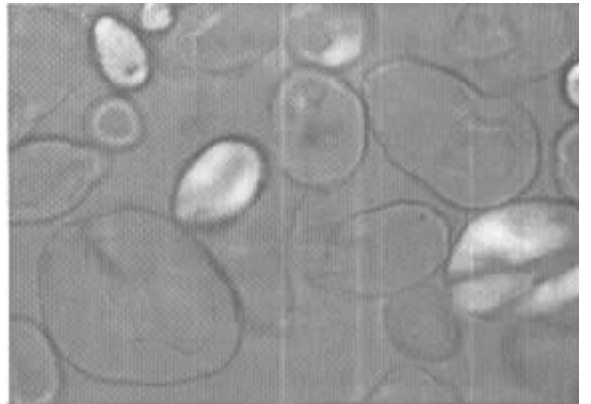
图 4a~f 分别对应着该淀粉分散于 1 L 水中, 加入不同体积 4% 的 NaOH 的偏光十字。从图中可以看出, 在加入 11.5 mL 4% NaOH 时淀粉颗粒没有发生向非晶颗粒态转化的迹象, 与在常温水分散系中的情况基本相同(见图 4a); 当加入 11.9 mL 4% NaOH 时, 开始出现向非晶颗粒态转化的趋势, 图中只有极个别淀粉颗粒失去偏光十字(见图 4b); 当加入 12.3 mL 4% NaOH 时, 失去偏光十字的淀粉颗粒数量开始大量增加(见图 4c); 当加入 12.7~13.1 mL 4% NaOH 时, 大多数交联马铃薯淀粉逐步失去偏光十字, 只有极个别颗粒仍然保持着(见图 4d,e), 大部分颗粒发生了由多晶颗粒态向非晶颗粒态的转化; 当加入 13.5 mL 4% NaOH 时, 全部的淀粉颗粒的偏光十字都已消失了(见图 4f), 实际上此时已经完成了由多晶颗粒态向非晶颗粒态的转化。



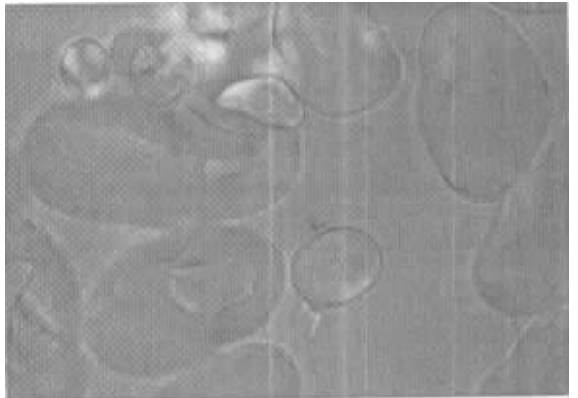
b (DS :13.62  $\times 10^{-3}$  ,11.9 mL 4% NaOH)



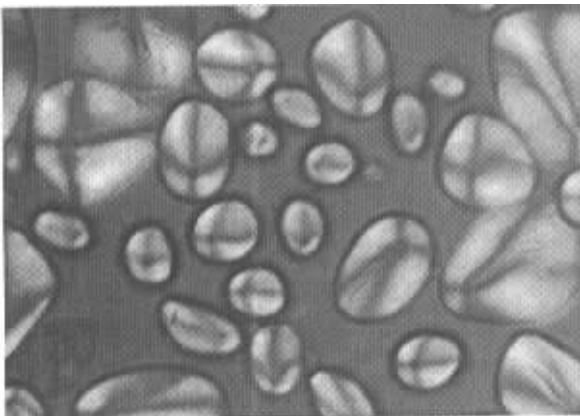
c (DS :13.62  $\times 10^{-3}$  ,12.3 mL 4% NaOH)



d (DS :13.62  $\times 10^{-3}$  ,12.7 mL 4% NaOH)

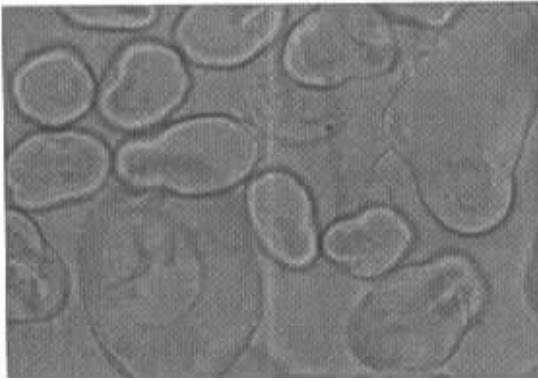


e (DS :13.62  $\times 10^{-3}$  ,13.1 mL 4% NaOH)



a (DS :13.62  $\times 10^{-3}$  ,11.5 mL 4% NaOH)

万方数据



f( DS :13.62 × 10<sup>-3</sup> ,13.5 mL 4% NaOH )

图4 交联马铃薯淀粉

Fig.4 Cross-linked potato starch

## 4 结 论

在三偏磷酸钠为交联剂的高交联马铃薯淀粉制备的基础上,可以通过水分散体系高温溶胀、常温碱分散体系强碱溶胀作用的方法,制备高活性非晶颗粒态马铃薯淀粉.与常温强碱溶胀作用方法相比,水分散体系高温溶胀作用不需洗涤,不需加入强碱,只需简单的加热即可,故此制备方法更简单、快速和实用.

## 参考文献:

- [1] ZEBEL H F, DONOVAN W, MAPES C J. Multiple phase transitions of starches and Nägeli amyloextrins[J]. *Starch*, 1980, 3(6):190-193.
- [2] WHISTLER R L, BEMILLER J N, PASCHALL E F. *Starch Chemistry and Technology*( Second edition ) [ M ]. New York and London : Academic Press Inc. 1984.324-332.
- [3] VEELAERT S, POLLING M, WIT D D. Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation [ J ]. *Starth*, 1995, 4(7):263-268.
- [4] STUTE R, KLINGLER R W, BOGUSLAWSKI S. Effect of high pressures treatment on starches[ J ]. *Starch*, 1996, 48(11/12)399-408.
- [5] GARCIA V, COLONNA R, BOUCHET B. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water content[ J ]. *Starch*, 1997, 49(5):171-179.
- [6] 张本山,高大维,林勤保等.高交联马铃薯淀粉的非晶化特征研究[J].*中国粮油学报*, 1999, 14(1):19-22.
- [7] 张本山,高大维,林勤保等.高交联木薯淀粉的非晶化特征研究[J].*食品科技*, 1999, (1):13-15.
- [8] 上海淀粉技术研究所. GBL 2092-89 淀粉及其衍生物磷总含量的测定方法[S].北京:中国标准出版社, 1993.488-490.

(责任编辑:秦和平)