

# 交联淀粉的检测

孙平, 张骅骞, 安娜, 张清卿

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:** 本实验运用检测抗降解性质和单双酯的含量的方法, 初步检测出自制交联淀粉的理化性质的变化, 并进一步通过绘制红外谱图和 DSC 曲线, 分析了交联淀粉与原淀粉相比结构上的变化和结晶性质的改变, 提供了一种对于化学法制备的交联淀粉的各个特性参数检测的新的研究模式。

**关键词:** 交联淀粉; 检测; 抗降解; 单双酯含量; 红外; DSC

## Determination Methods for Self-made High Degree Cross-linking Starch

SUN Ping, ZHANG Hua-qian, AN Na, ZHANG Qing-qing

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** This invention used the two methods of starch degraded by  $\alpha$ -amylase and firstly determined by pH-titration, at the changes of physic-chemical characteritics in self-made high degree cross-linking starch, and secondly determinated with the infrared reflectance spectroscopy and differential scanning calorimeter. The differenes of particulate structure and crystal property between original starch and high degree cross-linking starch were then determined. It provided a new mode to research the parameters of chemically high degree cross-linking starch.

**Key words** high degree cross-linking starch; determination; resistant degraded by  $\alpha$ -amylase; pH-titration; infrared reflectance spectroscopy; differential scanning calorimetry

中图分类号: TS237

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)12-0088-04

交联淀粉是淀粉与具有两个或多个官能团的化学试剂反应, 淀粉分子的羟基间形成醚化或酯化键而交联起来的一种衍生物。本实验采用三偏磷酸钠作为交联剂, 将淀粉经磷酸化处理, 生成淀粉磷酸酯。有关交联淀粉检测的研究, 尚未出现相宜的分析与检验方法, 更无相关产品的质量标准。目前被广泛采用的检测手段就是测淀粉的粘度、交联度、沉降基等指标来确定淀粉的交联程度。但这些指标只是间接测定淀粉的某些物理性质, 并不能准确地反映出交联淀粉性质的变化和化学结构的改变, 因此需要研究出一套有效的检验方法对试验产品进行综合评价。本实验研究一套对淀粉的结构剖析、物性分析及化学验证相结合的方法, 通过测定交联淀粉的抗降解性质、单双酯的含量、红外谱图和 DSC 曲线, 分析交联淀粉与原淀粉相比理化性质的变化、结构上的变化以及结晶性质的改变, 提供一种对于化学法制备的交联淀粉的各个特性参数检测的新的研究模式。

淀粉分子交联上酯基团以后, 由于空间位阻的作用, 从而表现出交联淀粉的抗降解性质, 抗降解性质

的强弱也从另一方面反映出淀粉的交联程度。pH 滴定法简单易行, 不仅可以测定结合磷的含量, 还可以分别测定出单酯和双酯的含量。红外光谱(NIR)技术是根据样品中的有机成份对近红外光在特定波长处有特定吸收来测定有机成份的含量<sup>[1]</sup>。差示扫描量热分析技术(DSC)是一种热分析技术, 在程序升温或降温的过程中连续地测定物质发生物态转化过程中热效应, 根据所获得的 DSC 曲线来确定和研究物质发生相转化的起始和终止温度、吸热和放热的热效应以及整个过程中的物态变化规律, 具有高灵敏度的优点<sup>[2]</sup>。本实验参照 Lelivere 提出的淀粉糊化过程的微晶熔融理论, 和 Donovan 测出的无溶剂时淀粉晶体的理论熔点, 采用 DSC 法对交联淀粉的糊化焓进行测试。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与设备

玉米原淀粉 顶峰公司; 交联淀粉 实验室制备。  
耐高温  $\alpha$ -淀粉酶 诺维信进口分装; 交联剂 山东淄川亚龙化工厂; 其它试剂均为分析纯。

收稿日期: 2007-03-19

作者简介: 孙平(1955-), 男, 教授, 研究方向为农产品加工与贮藏、变性淀粉与制糖技术及食品质量控制。

恒温水浴锅 天津中环实验电炉有限公司; SHZ-82A型恒温水浴振荡器 常州国华电器有限公司; PHS-3C 雷磁精密 pH 计 上海精密仪器有限公司; 752 型分光光度计 上海实验仪器厂; FA1640S 型电子天平 上海天平仪器厂。

## 1.2 交联淀粉的制备

### 1.2.1 低交联淀粉的制备工艺流程

水 NaOH、交联剂、调 pH9  
↓ ↓  
淀粉→调浆→交联反应→中和→过滤→洗涤→干燥→成品

### 1.2.2 高交联淀粉的制备工艺流程

控制 pH9 总反应时间 3h 以上  
↓ ↓  
淀粉→调淀粉乳→加入交联剂(3%)→程序升温(升温速度 10℃/h)→中和→过滤→洗涤→干燥→成品

## 1.3 样品分析

### 1.3.1 抗酶解性的测定

本实验采用 TSA 模型<sup>[3-4]</sup>, 并稍加调整, 用耐高温  $\alpha$ -淀粉酶, 在 95℃ 的条件下, 使交联淀粉尽可能降解, 再通过测定上清液中糖的含量, 来确定样品的抗降解性能。

### 1.3.2 单双酯的测定

本实验参考文献<sup>[5]</sup>的方法, 用 pH 滴定来测定单双酯的含量, 即先将磷酸淀粉酯盐转变成 H-淀粉酯, 再用标准碱滴定。

### 1.3.3 红外谱图的测定

它根据样品中的有机成分对近红外光在特定波长处有特定吸收来测定有机成分的含量<sup>[1]</sup>。按照规定的操作步骤, 对样品进行粉碎, 然后压片, 放入红外光谱仪中检测。

### 1.3.4 DSC 谱图的测定

取适量淀粉, 放入已称好重的铝质样品池, 立即将样品池压紧密封, 放入仪器的样品座, 用空的参比池作参比, 开动仪器进行测定。试样含水分 17%, 升温速率 20℃/min, 从 30~300℃。用原淀粉和未加交联剂制得的样品为对照, 测得样品 DSC 曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 抗降解检测和单双酯含量的检测结果分析

以原淀粉为对照, 在程序升温条件下, 检测抗降解性和单双酯。按文献<sup>[6~8]</sup>中介绍的计算方法, 将测得的含糖量转换成抗性淀粉的含量, 消耗的 NaOH 体积转换成单双酯和磷的含量, 检测结果如表 1 所示。

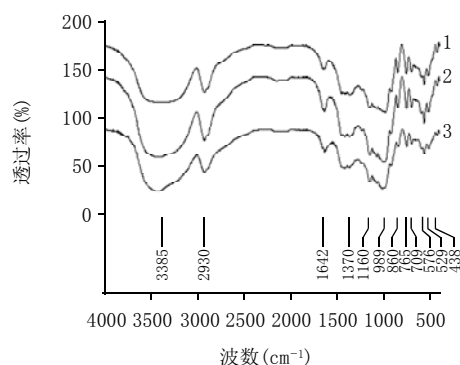
表 1 原淀粉和自制交联淀粉的比较

Table 1	Comparison of original starch and cross-linking starch	
	原淀粉	自制高交联玉米淀粉
抗酶解淀粉含量(%)	22.26	32.85
含磷量(%)	0.0618	0.6798
单酯含量(%)	0.0618	0.3090
双酯含量(%)	—	0.3708
双酯/单酯	—	6/5

如表 1 所示, 原淀粉与高交联淀粉相比, 抗酶解性、含磷量和单酯、双酯的含量都有较大程度的提高。淀粉经过交联反应之后, 淀粉分子中活泼的伯醇羟基上交联上磷酸盐基团, 因此空间位阻增加, 抗降解性质提高。磷酸盐分子中的一个官能团与淀粉分子中的羟基酯化, 称为单酯。若一个磷酸盐分子中的两个或多个官能团同时与羟基酯化, 成为双酯。原淀粉中只检测出单酯, 没有双酯。而高交联淀粉中单酯含量明显增加, 双酯含量的增加更加突出, 双酯与单酯的比例明显上升。这表明高交联淀粉的分子内主要发生的是交联反应, 少部分发生了酯化反应。因此, 单酯与双酯的比例可直接反应出酯化反应和交联反应发生的比例。

### 2.2 红外谱图的检测结果分析

以原淀粉为对照, 将自制的玉米高交联淀粉进行粉碎, 然后压片, 放入红外光谱仪中检测。所得结果如图 1 所示。



1. 原淀粉; 2. 低度交联淀粉; 3. 高度交联淀粉。

图 1 原淀粉、自制交联淀粉的红外图谱  
Fig.1 IR spectrum of original starch and cross-linking starch

经 IR 分析可见, 由于未改性淀粉和交联淀粉的化学键基本相同, 所以在吸收峰波数方面差别不大, 但在波数为 3394 $\text{cm}^{-1}$  的 -OH 伸缩振动, 1642 $\text{cm}^{-1}$  的分子内氢键, 1047、1022 $\text{cm}^{-1}$  处伯醇的 C-O 弯曲振动, 1160 $\text{cm}^{-1}$  的开链醚键的 C-O 伸展振动, 吸收峰峰形或峰强度却有很大不同, 表现为随着交联度的改变呈现某种变化趋势, 现分别讨论如下。

(1) 如图所示, 在原淀粉中, 2、3、5 位上的羟基都可以产生伸缩振动, 由于羟基位置的不同, 在谱图

上表现为  $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$  范围内的平缓宽峰。随着交联程度的增加,  $-OH$  伸缩振动产生的峰越来越窄, 而且越来越不对称。这说明  $-OH$  振动的种类减少, 振动更趋向于某种特定类型。 $-OH$  键发生了缔合, 5 位上的淀粉颗粒的羟基伸缩振动减少, 发生了交联反应。

(2)  $1642\text{cm}^{-1}$  的峰是由分子内氢键形成的。在原淀粉和交联程度较低的样品中, 此处的峰比较尖锐突出, 强度较大。在反应程度较大的样品中, 峰较平缓。淀粉颗粒交联, 本身就是一个不断破坏氢键, 以交联键取代氢键的过程, 这表明随着交联程度的不断增高, 交联键增多分子内氢键逐渐减少。因此, 峰强度减弱, 宽度增加。

(3)  $1160\text{cm}^{-1}$  处的峰为开链醚键的  $C-O$  伸展振动形成的。随着交联反应的发生, 峰强度有所增加, 这表明分子内发生了交联酯化反应, 生成了部分的单酯, 在图中表现为开链的醚键。所以  $1160\text{cm}^{-1}$  处的峰强度增加。

(4)  $1021\text{cm}^{-1}$  处的峰对淀粉内无定形态淀粉颗粒的含量十分敏感, 因此可以用此处的峰高来判断淀粉分子中有序形态和无定形态之间的相互转化。在原淀粉中, 淀粉颗粒分子间的作用力主要是氢键。在交联程度较低的时候, 颗粒中有序分子迅速减少, 无定形分子增多。随着交联程度的增高, 交联键逐步取代氢键, 成为淀粉颗粒主要联接方式。而由于交联键之间存在空间位阻, 阻止了交联键进一步取代氢键, 破坏淀粉颗粒的有序性,  $1021\text{cm}^{-1}$  处的峰强度增加。因此, 在原淀粉的红外谱图中,  $1021\text{cm}^{-1}$  处的峰值较小, 在程序升温至  $70^\circ\text{C}$  的样品中,  $1021\text{cm}^{-1}$  处的峰值突然增强, 而程序升温至  $90^\circ\text{C}$  的样品中,  $1021\text{cm}^{-1}$  处的峰进一步增强, 达到高度交联。在图中表现为峰值向左偏移。

### 2.3 DSC 谱图的检测结果分析

淀粉是一种天然高聚物, 其颗粒结构中包含着结晶相和非结晶相两大部分<sup>[9]</sup>。在淀粉微晶的熔融过程中, 伴随着淀粉的焦化分解现象出现。在  $30\sim 300^\circ\text{C}$  的程序升温过程中, 主要表现出三个吸热过程。第一, 在  $71\sim 73^\circ\text{C}$  附近范围内的糊化吸热过程。当样品的水分含量达到一定程度时, 在升温过程中, 淀粉开始出现糊化现象, 并随着水分的增加, 糊化吸热现象变得明显。糊化温度不随水分含量的变化而改变。第二,  $120\sim 190^\circ\text{C}$  附近范围的链水结晶熔融吸热过程。由于水分与淀粉分子链之间形成了一种链水结晶结构, 在 DSC 分析中明显出现了链水结晶结构的吸热峰, 吸热温度随着水分的增加而降低, 吸热效应却明显增加, 最终因糊化而导致链水结晶结构的破坏。第三,  $255\sim 260^\circ\text{C}$  附近范围的链链结晶熔融吸热过程。淀粉链链结晶吸热的过程不随水分含量的改变而变化, 但当水分含量增加到一定程度

时, 链链结晶吸热效应逐渐减弱, 最终因糊化而完全消失。在不断升温的过程中, 当颗粒熔体在其构型熵达到某一特征值的温度便固化。该玻璃固化温度定义为玻璃化转变温度。在玻璃化时, 基线向吸热方向(热容提高方向)偏离。通过对温度和吸热焓变作图, 表现为曲线斜率的变化, 对温度和吸热焓变的倒数作图, 表现为峰值。

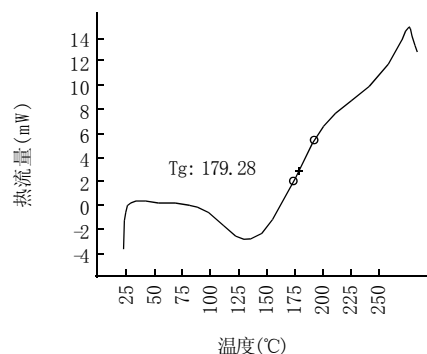


图2 原淀粉的DSC图谱

Fig.2 DSC graph of original starch

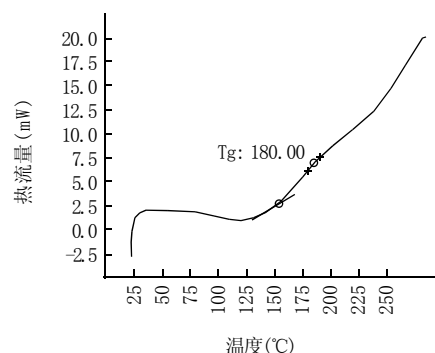


图3 普通交联玉米淀粉的DSC图谱

Fig.3 DSC graph of common cross-linking corn starch

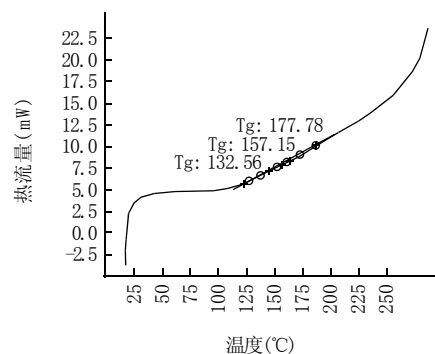


图4 自制高交联玉米淀粉的DSC图谱

Fig.4 DSC graph of high degree cross-linking corn starch

采用差示扫描量热分析技术对原淀粉及交联淀粉样品的糊化温度及糊化热效应进行测试和研究, 得出不同的 DSC 吸热曲线。如上图曲线显示, 经交联处理过的

样品晶体完全不同于原淀粉晶体和未加交联剂的样品。原淀粉和未加交联剂的样品,吸热曲线只在 179~180℃ 之间出现一个吸热峰,而交联玉米淀粉样品在 120~180℃ 之间出现三个玻璃化转变的小峰。

在 130℃ 附近的峰表示分子中结晶水的吸热峰,在原淀粉中有明显的峰值,表明淀粉分子之间的羟基外露,加热导致结晶水的析出。在未加交联剂的样品中虽然峰值有所减弱,但也有此峰的存在。在高交联淀粉的 DSC 图谱上已经完全没有此峰的存在,这表明通过交联的化学反应,封锁了淀粉分子链上外露的羟基,使游离水无法析出,进一步证明了淀粉达到了高度交联。

### 3 结 论

淀粉经过交联反应之后,淀粉分子中活泼的伯醇羟基上交联上磷酸盐基团,因此空间位阻增加,抗降解性质提高。交联淀粉与原淀粉相比,单酯含量明显增加,双酯含量的增加更加突出。这表明高交联淀粉的分子内主要发生的是交联反应,少部分发生了酯化反应,单酯与双酯的比例可直接反应出酯化反应和交联反应发生的比例。

交联淀粉的红外谱图上,3200~3600 $\text{cm}^{-1}$  范围内的峰,随着交联程度的增加逐渐变窄且不对称。1642 $\text{cm}^{-1}$  处的峰随着交联程度的增高强度减弱,宽度增加。1021 $\text{cm}^{-1}$  和 1160 $\text{cm}^{-1}$  处的峰强度都有所增加。

在 DSC 图谱上,原淀粉和未加交联剂的样品,吸热曲线只在 179~180℃ 之间出现一个吸热峰,而交联玉米淀粉样品在 120~180℃ 之间出现三个玻璃化转变的小峰。而且在 130℃ 附近完全没有结晶水的吸热峰存在,表明通过交联的化学反应,封锁了淀粉分子链上外露的羟基,使游离水无法析出,进一步证明了淀粉达到了高度交联。

### 参考文献:

- [1] 张光军. 近红外透射式谷物蛋白质含量在线检测系统[J]. 光电工程, 2001, 28(2): 19-22.
- [2] CATALA S. Thermal analysis, differential scanningcalorimetry and thermogravimetric analysis[J]. Ing Quim, 1998, 30: 171-176.
- [3] SEIB P S, WOO K, KANS M. Field of search: United States Patent, 5855946[P]. 1999-01-05.
- [4] 杨光. 抗性学分的理化性质、制备和应用的研究[D]. 无锡: 无锡轻工大学, 2002: 37-48.
- [5] 郭良文. 含酸性H淀粉衍生物的容量法测定[J]. 四川造纸, 1998(12): 158.
- [6] 杨光, 丁霄霖. 抗性淀粉定量测定方法的研究[J]. 中国粮油学报, 2002(3): 59-62.
- [7] 卢全杰, 郭良文, 杨能安. 淀粉磷酸酯中磷的分析[J]. 四川造纸, 1991(2): 80-83.
- [8] 大连轻工业学院, 等. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 190.
- [9] 杨兆禧, 张本山, 杨连生. 淀粉结晶的DSC研究[J]. 化学世界, 1996, 1(1): 290.



### 信 息

## 日本研制出一系列食品机械

日本一家公司研制出高压低温杀菌机,该机可在 60℃ 时,使用高压对食品进行杀菌处理,把霉菌和芽孢杆菌的数量减少到原先的十万分之一,且不破坏食品组织的状态。而一般杀菌方法,需把食品加温到 120℃,并至少持续 30 min,不仅使食品原有结构受损,而且降低其营养价值。

黄瓜自动挑选机是日本利用模糊计算机图像处理技术,成功开发了判断力极佳的黄瓜自动挑选机。由于黄瓜的长短、粗细不定,弯曲形状多变,长期以来依靠人工挑选。其工作程序是:用摄像机观测整齐地排列在托架上传送过来的黄瓜,通过图像处理进行挑选。将市场挑选基准按 1~3 等级的判断标准程序化,由模糊处理机进行判断识别。

自动制作面包机是日本松下公司生产出的,其外观很像家用双缸洗衣机。使用时先用量杯、量匙等量器把原料按比例量好投入机内,盖上盖子,定好时间启动电机开关,底部叶片旋转,搅匀原料,20 min 后自动停转。开始醒面,再搅拌,再醒面,最后发酵成型。开始烘烤,熟后即可自动推出面包成品,全过程用智能电脑控制。

远红外蔬果干燥机是日本上士幌食品公司研制出的新型远红外设备。这种设备专门对胡萝卜、南瓜等蔬果进行干燥加工,当装有蔬菜的传送带进入机器后,首先远红外线照射,再鼓入热风,保持温度在 50~100℃ 之间,从而使蔬果迅速干燥。

土豆制醋反应机是日本长崎三浦工业所开发出应用生物反应机的土豆制醋设备,其工艺是将土豆液化和糖化,经离心分离机制成原料液,采用这种设备其酶和醋酸菌可长时间连续使用,质量稳定,造醋时间减少 3/4,与米醋相比,土豆含有更多的钙和人体必需的氨基酸。