

交联羧甲基复合变性木薯淀粉的制备及性质

王布强¹, 陈祥贵¹, 袁怀波², 王 君¹

(1.西华大学生物工程学院, 四川 成都 610039; 2.合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 本实验以木薯淀粉为原料, 用环氧氯丙烷作交联剂, 氯乙酸作羧甲基化试剂, 合成了交联-羧甲基复合变性淀粉。采用铜盐沉淀法测其取代度, 筛选出了交联-羧甲基复合变性淀粉合成工艺的最佳条件为: 反应温度 55℃, 反应时间 4h, 配料质量比淀粉:氯乙酸:氢氧化钠=1.00:0.44:0.44; 在此条件下合成的产品取代度(DC)为 0.79。与原木薯淀粉相比, 交联-羧甲基反应后产物黏度增大, 膨胀凝固性、热稳定性、透明度得到改善, 具有较强的环境适应性和良好的应用性能。红外光谱分析发现, 在 1008~1164cm⁻¹ 的吸收峰强度加强, 证实了在淀粉中引入了羧甲基。DSC 分析表明, 交联-羧甲基淀粉有较高的糊化温度, 且更易糊化。

关键词: 木薯淀粉; 交联-羧甲基; 复合变性; 理化性质; 结构表征

Preparation and Properties of Crosslinked Carboxymethyl Cassava Starch

WANG Bu-qiang¹, CHEN Xiang-gui¹, YUAN Huai-bo², WANG Jun¹

(1.College of Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2.College of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The crosslinked carboxymethyl double modified starch (CCMS) was made from cassava starch with epichlorohydrin as crosslinking agent and chloroacetic acid as carboxymethylating agent. The degree of substitution of product was determined by the precipitation method of copper salt. The optimal conditions are as follows: reaction temperature 55 °C, reaction time 4 h and ratio of starch:ClCH₂COOH:NaOH 1.00:0.44:0.44. The DS is about 0.79 under these conditions. Compared with native starch, CCMS shows higher viscosity, paste transparency and thermostability. CCMS possess the stronger environment adaptability with good application performance. The FTIR results showed that the peak at 1008~1164 cm⁻¹ is enhanced, indicating the group of carboxymethyl has been introduced in starch molecule. The DSC results indicated that cross-linked carboxymethyl starch has a higher gelation temperature and can be gelled more easily.

Key words: cassava starch; cross linked carboxymethyl; double modification; property; structure characterization

中图分类号: TS235.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)10-0178-05

我国木薯种植面积 700 万公顷, 年产鲜薯 1 亿多吨, 占世界总产量的 80% 以上, 具有显著的资源优势, 但由于薯块中含果胶、纤维等杂质多, 且在加工过程中易产生褐变, 不能适应食品加工和其它工业部门的需要。木薯资源优势没有得到充分发挥, 实属可惜。而单一的羧甲基变性或交联变性淀粉又存在很多不足, 我们研究的新技术, 获得了木薯交联-羧甲基淀粉, 其方法简单易行, 投资少。通过变性提高该淀粉的档次, 其应用价值也随之提高, 因而具有显著的经济效益和社会效益。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与设备

木薯淀粉(优级品) 安徽丰原股份有限公司; 环氧氯丙烷、氯乙酸、PAN 指示剂、氢氧化钠、盐酸、95% 乙醇、五水硫酸铜、EDTA 标准溶液、硝酸银等均均为国产分析纯。

JJ- 增力电动搅拌机 江苏国胜试验仪器厂; NDJ-4 旋转黏度计 上海天平仪器厂; 冷冻离心机 上海实验仪器厂有限公司; 752 型光栅分光光度计 上海精密科学仪器有限公司; DSC-60 差示扫描量热仪 日本岛津(SHIMADZU) 公司; 红外衍射仪 日本分光株式会社。

1.2 方法

1.2.1 交联-羧甲基淀粉的制备^[1]

经查阅相关资料及预实验, 将 25.0g 木薯淀粉和 48ml 95% 乙醇置于 500ml 三口瓶中, 装上回流冷凝管,

收稿日期: 2007-08-03

作者简介: 王布强(1980-), 男, 硕士研究生, 主要从事食品生物技术研究。E-mail: wangbuqiang0551@126.com

充分搅拌均匀,制成淀粉乳液。然后用5%氢氧化钠溶液调节至pH11,水浴加热,控温55℃后,加入0.09g环氧氯丙烷,反应1h得交联淀粉。把上述交联淀粉冷至25℃后,加入一定质量的氢氧化钠固体预处理30min。然后在预处理液中加入一定质量的氯乙酸,控温55~75℃,反应时间1~5h。反应完毕后用盐酸中和至近中性(pH6~7)。把此中性溶液趁热过滤,所得滤饼用95%乙醇洗涤至滤液无白色絮状沉淀(用2%硝酸银检验)。然后在50℃下真空干燥,干饼粉碎后得白色粉末。取样在105℃恒重后,用铜盐沉淀法测其取代度^[2]。

1.2.2 用NDJ-4旋转黏度计测黏度^[3]

将样品配成3%浓度的乳液,在沸水浴中搅拌30min,使其充分糊化,取出冷却至室温,用四号转子以60r/min测得的糊液黏度即为冷黏度。

1.2.3 淀粉膨胀度和溶解度的测定^[4]

称取0.6g淀粉,倒入离心管中,加乙醇1ml,边用玻璃棒搅拌边加25℃蒸馏水,定容至40ml。摇匀后,在100℃下放置3min。离心分离后(25℃,20min,3000r/min),糊下沉部分为膨胀淀粉,将上清液分离、蒸发、干固后,在110℃下,减压干燥3h,称量即得水溶淀粉的量,计算出溶解度。通过膨胀淀粉重及溶解度,计算得出膨胀度。

$$\text{溶解度}(\%) = \frac{\text{水溶淀粉重}}{\text{淀粉样品重(干)}} \times 100$$

$$\text{膨胀度}(\%) = \frac{\text{膨胀淀粉重}}{\text{淀粉样品重} \times (100 - \text{溶解度})} \times 100$$

1.2.4 淀粉透光率的测定^[5]

分别将1%木薯原淀粉(CS)、最佳条件交联-羧甲基淀粉(CCMS)、交联淀粉(CLS)、羧甲基淀粉(CMS)样品乳液,在沸水浴中加热30min至充分糊化,冷却至室温,调整体积(稀释10倍),转移到1cm比色皿中,用蒸馏水作空白,设蒸馏水的透光率为100%在650nm下测透光率。

1.2.5 交联对CMS耐高温性能的改善

取取代度分别为0.5、0.6、0.7的CMS及CCMS,并配制成2%的水溶液,水浴煮沸30min,在25℃下以60r/min的转速下用四号转子测糊液黏度。

1.2.6 淀粉的DSC(差示扫描量热仪)的测定^[6]

原木薯淀粉和改性淀粉的热量特征是通过DSC(差示扫描量热仪)来测定的。分别取CS、CMS、最佳条件CCMS量为(3.0±1mg),并加入10μl的蒸馏水混合均匀,在铝坩埚中室温下平衡30min,以空皿为参比,然后以10℃/min的速率升温,温度范围为30~100℃,分别测

定To(起始温度)、Tp(峰值温度)、Tc(终止温度)及焓值(ΔH)的变化情况。

1.2.7 淀粉的红外光谱分析^[7]

为了考察参加反应的羧甲基是否已接枝到淀粉链上,取2mg交联CCMS样品放入玛瑙研钵中,加入干燥的光谱纯KBr 200mg,混合研磨均匀(在红外灯下),装入压片模具,抽气加压,可得一透明的KBr样品片,利用红外分光光度计进行定性分析。

2 结果与分析

2.1 各种因素对淀粉制备的影响

2.1.1 反应时间对CCMS的影响

在反应温度55℃,淀粉25.0g,氯乙酸11.0g,氢氧化钠用量11.0g的条件下,考察了反应时间与CCMS的取代度的关系,所得结果见图1。

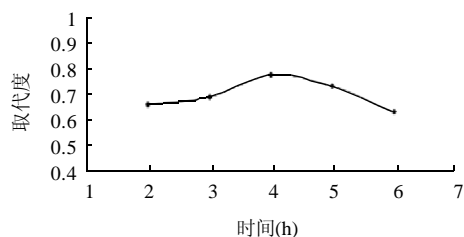


图1 时间对CCMS取代度的影响

Fig.1 Effects of reaction time on ccms' degree of substitution of ccms

由图1可以看出,4h为最佳反应时间,通过分析可知:在4h之前随着反应时间的增加,交联淀粉和氯乙酸在碱催化下能充分反应,所以随着时间的增加取代度逐渐增大。在4h时反应基本达到平衡状态,4h以后可能因氯乙酸碱性水解副反应的发生即: $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COONa} + \text{HCl}$ 而使取代度下降。

2.1.2 氯乙酸对CCMS的影响

在淀粉用量25.0g,反应时间4h,反应温度55℃,氢氧化钠用量11.0g的条件下,不同氯乙酸用量对CCMS取代度的影响见图2。

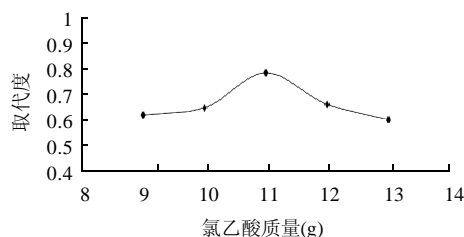


图2 氯乙酸对CCMS取代度的影响

Fig.2 Effects of amount of chloroacetic acid on degree of substitution of CCMS

由图2可看出, 11.0g 是氯乙酸的最佳用量。通过分析可知: 随着氯乙酸用量的增加, 它与 CLS 在氢氧化钠催化下生成复合变性淀粉产品的反应效率和取代度持续升高。当氯乙酸用量达到最大值 11.0g 以后取代度有下降的趋势, 这是由于淀粉分子链上能被取代的羟基数量是一定的, 当羧甲基化浓度超过一定值以后, 可供取代的羟基数量相对减少; 另一方面, 由于反应的空间位阻增大, 进一步取代比较困难, 故导致取代度下降。

2.1.3 氢氧化钠对 CCMS 的影响

在反应温度 55℃, 反应时间 4h, 淀粉用量 25.0g, 氯乙酸用量 11.0g 的条件下, 催化剂氢氧化钠的用量对产品取代度的影响见图 3。

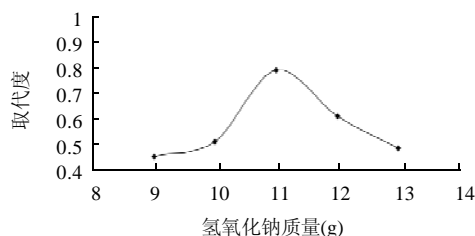


图3 氢氧化钠对 CCMS 取代度的影响

Fig.3 Effects of amount of natrium hydroxydatum on degree of substitution of CCMS

实验结果表明, 当其它条件一定时, 氢氧化钠的用量在 11.0g 时产品的取代度最高, 这是因为氢氧化钠能与淀粉分子链上的羟基键合, 形成反应的活性中心。当氢氧化钠的用量在一定范围内增加时, 生成的活性中心会不断增多, 因而使氯乙酸的反应效率大大增加, CLS 的取代度也随之提高。但当氢氧化钠的用量超过一定极限值后, 由于过量碱的存在会促使羧甲基化试剂氯乙酸的水解加剧, 副反应增多如: $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COONa} + \text{HCl}$, 因此取代度下降。

2.1.4 温度对 CCMS 的影响

在反应时间 4h, 氯乙酸用量 11.0g, 氢氧化钠用量 11.0g, 淀粉用量 25.0g 的条件下, 反应温度对产品取代度的影响见图 4。

由图 4 可知, 最佳反应温度为 55℃, 开始随反应

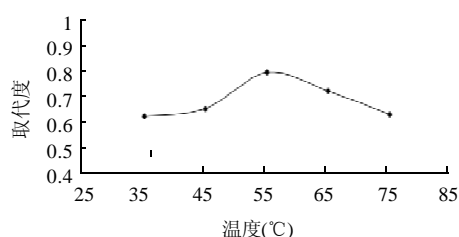


图4 温度对 CCMS 取代度的影响

Fig.4 Effects of temperature on degree of substitution of CCMS

温度升高产品的取代度呈增加趋势, 其原因是反应温度的升高有利于淀粉颗粒的膨胀, 增大了反应分子的活性, 提高了分子的平均能量, 使反应试剂和催化剂能更容易地渗透到膨胀的淀粉颗粒之中, 因而产品的取代度呈增大趋势。但升高到一定温度后, 由于温度过高引起氯乙酸和 CCMS 的分解, 同时 CLS 自身的糊化也阻碍了羧甲基化反应的进程, 使得产品取代度下降。

2.2 淀粉的黏度

3% 浓度的 CS、CLS、CMS 与 CCMS 的黏度在 25℃ 时变化情况, 见图 5。

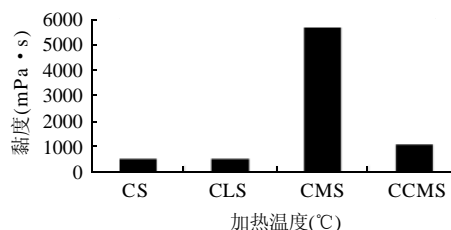


图5 不同淀粉的黏度

Fig.5 Viscosities of different starches

由图 5 可以看出, 单 CLS 糊黏度比较低, 这是因为淀粉颗粒中分子间的作用力主要是氢键, 淀粉分子间经过化学键交联后, 引入的交联化学键取代了部分氢键, 故增强了淀粉颗粒结构的强度, 抑制颗粒膨胀、破裂, 因而交联淀粉不易糊化, 黏度较低。CMS 分子链中含有一定数目的羧基, 亲水性强, 而且由于其大量 Na^+ 的水化作用使其具有增稠性, 而且羧基本身在水溶液中主要是靠氢键的束缚作用形成一个巨大的立体网状结构, 分子链间相互缠结, 因而具有较高的黏度。加入交联剂, CMS 溶胀作用就会受到抑制, 黏度下降。因而 CCMS 的黏度比羧甲基淀粉低, 但高于 CLS 和 CS。

2.3 淀粉的膨胀度和溶胀度

CM、CLS、CCMS 的溶解度及膨胀率的结果如表 1 所示。

表1 不同淀粉的溶解度及膨胀度

Table 1 Solubilities and turgidities of different starches

| | 淀粉干重(g) | 水溶淀粉(g) | 膨胀淀粉(g) | 溶解度(%) | 膨胀度(%) |
|------|---------|---------|---------|--------|--------|
| CS | 0.6 | 0.0975 | 15.52 | 16.25 | 30.89 |
| CLS | 0.6 | 0.0179 | 3.68 | 2.98 | 6.32 |
| CCMS | 0.6 | 0.0443 | 7.83 | 7.38 | 14.09 |

由表 1 可以看出, CLS 的膨胀度和溶解度较原淀粉的下降。这是因为交联剂的加入促进了淀粉分子间的交联反应, 从而使直链型或支链型淀粉分子形成立体型网状结构, 大大增强了淀粉颗粒的强度, 降低了溶解度, 抑制了颗粒膨胀。而 CLS 再经变性处理引入羧甲基的交联 - 羧甲基淀粉, 由于羧甲基基团空间位阻较大, 使一

部分不溶性大分子降解成可溶性小分子,故极性增强、亲水能力增大,溶解度、膨胀度较交联的淀粉要高,但还是没有原淀粉的高。

2.4 淀粉的透光率

测得四种不同木薯淀粉的透光率如图6所示。

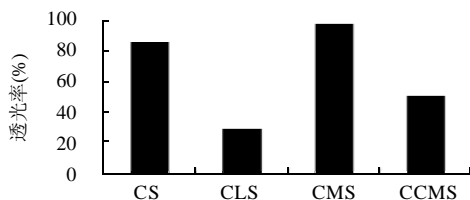


图6 各淀粉的透光率

Fig.6 Transmittancies of different starches

透光率的高低反映的是透明度的高低,透光率高则透明度高。由图6可见,羧甲基化克服了CLS糊透光率低的缺点。

2.5 交联对CMS耐高温性能的改善

25℃时测得2%淀粉水溶液在完全溶解后煮沸30min前后的黏度见表2。

表2 CMS和CCMS的热稳定性
Table 2 Thermal stabilities of CMS and CCMS

| 样品 | 黏度(mPa·s) | |
|-------------|-----------|------|
| | 加热前 | 加热后 |
| CMS(0.5DS) | 360 | 30 |
| CCMS(0.5DS) | 480 | 440 |
| CMS(0.6DS) | 560 | 40 |
| CCMS(0.6DS) | 820 | 750 |
| CMS(0.7DS) | 780 | 120 |
| CCMS(0.7DS) | 1300 | 1140 |

从表2可以看出,100℃高温加热30min,单一变性的CMS的黏度降低很多,而CCMS的黏度几乎无变化。这种耐高温性特别适合在食品加工工业中需要高温蒸煮消毒的条件下使用。

2.6 淀粉的DSC(差示扫描量热仪)测定结果

淀粉及其变性淀粉的DSC的特征参数见表3。

表3 不同淀粉的DSC的热力学特征参数值
Table 3 DSC characteristic parameters of different starches

| | 初始温度(℃) | 峰值温度(℃) | 最终温度(℃) | 焓值(J/g) |
|------|---------|---------|---------|---------|
| CS | 47.98 | 96.65 | 161.12 | 483.08 |
| CMS | 65.70 | 112.29 | 154.19 | 161.98 |
| CCMS | 91.86 | 145.10 | 199.91 | 51.00 |

淀粉的DSC分析,可以看做是淀粉在过量水分条件下的糊化过程,在此过程中,相变的起始温度可以看作是糊化的初始温度,而相变的终止温度可以看作是

糊化的终止温度。从三种淀粉的初始温度可以看出:CS、CMS及CCMS的初始温度、峰值温度及最终温度依次增加。这是因为羧甲基的加入使得原淀粉分子间形成一个巨大的空间网状结构,增大了淀粉的分子量。而交联剂的加入使淀粉分子间形成交联-羧甲基键,提高淀粉的相对分子质量,增强分子间的氢键强度,使淀粉颗粒的结构更坚固,受热难膨胀,糊化变难,说明淀粉羧甲基的存在阻碍了交联大分子链的有序堆砌,形成较不完善的结晶结构,导致熔点下降。

相变过程的焓值可以看作是糊化过程所需的能量,焓值低也就是糊化过程所吸收的热量少,意味着淀粉易吸水膨胀。淀粉粒的膨胀能力可以反映水化膨胀后的淀粉粒强度,膨胀能力越大,则淀粉粒强度越小。前面实验结果表明,羧甲基化反应打断淀粉链之间氢键的缔合,破坏淀粉致密的结晶结构,使淀粉颗粒强度变小,因此淀粉颗粒易水化膨胀。另外,由于羧甲基基团的亲水性使淀粉颗粒与极性水分子之间的亲和能力大大增加,从而使糊化容易进行,因此焓值减小。交联-羧甲基淀粉由于导入了较多的羧基基团,不需加热,淀粉颗粒即能与水高度结合而糊化。

2.7 淀粉的红外光谱分析

取样品用KBr压片法进行红外测定,得红外光谱图见下图7。

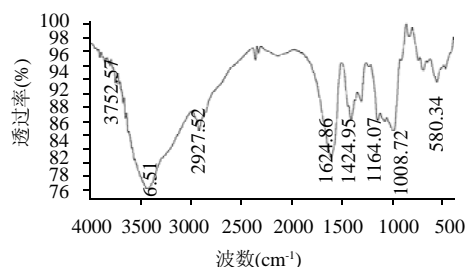


图7 交联羧甲基淀粉的红外光谱图

Fig.7 Infrared spectrum of CCMS

从红外光谱图可以看出羧甲基化产物除了在750、850和920cm⁻¹处有淀粉和纤维素的特征吸收峰外,在1008~1164cm⁻¹处发现有醚键的吸收峰,在1300~1600cm⁻¹处出现-COO⁻盐的特征吸收峰,证明产物为木薯淀粉发生了羧甲基化反应^[7]。

3 结论

3.1 CCMS合成工艺的最佳条件为:反应温度55℃,反应时间4h,配料质量比淀粉:氯乙酸:氢氧化钠=1.00:0.44:0.44;在此条件下合成的产品的取代度在0.79。

3.2 CCMS具有了CMS的高的黏度、透明度、以及溶胀度,同时还具有了CLS的热稳定性。

3.3 通过对 CCMS 的红外衍射光谱结构表征分析知: CCMS 确实有羧甲基结合到了淀粉上, 具体表现有羧甲基的特征红外衍射峰。DSC 分析表明, CCMS 有较高的糊化温度, 且更易糊化。

参考文献:

- [1] 刘泽民. 交联-羧甲基复合变性淀粉的合成[J]. 郑州工程学院学报, 2004(3): 36-39.
- [2] 卢艳芬, 卢桂琴. 几种变性淀粉的基团分析测定[J]. 湖南化工, 1999(4): 40-42.
- [3] 杨玉玲, 周凤娟, 李新华. 交联-羧甲基复合变性淀粉的制备及性能研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(6): 47-50.
- [4] 杨铭铎, 曲敏, 李元瑞. 氧化玉米淀粉磷酸值得研究(II)-基本性质的探讨[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(5): 50-54.
- [5] 张燕萍, 周世英. 食用羟丙基二淀粉磷酸酯的制备及应用[J]. 粮食与饲料工业, 1998(12): 40-42.
- [6] PHAM V H, NAOFUMI M. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59: 239-246.
- [7] 徐忠, 张亚丽. 马铃薯羧甲基淀粉的理化性质及结构分析研究[J]. 黑龙江商学院学报: 自然科学版, 2000(4): 7-13.