

玉米交联羟丙基复合变性淀粉性能研究

Study on properties of cross-linking hydroxypropylated waxy maize starch

曹 余¹ 何绍凯² 田映良² 孙 琛² 郭振福¹

CAO Yu¹ HE Shao-kai² TIAN Ying-liang² SUN Chen² GUO Zhen-fu¹

(1. 甘肃省马铃薯变性淀粉工程技术研究中心, 甘肃 定西 743022;

2. 甘肃圣大方舟马铃薯变性淀粉有限公司, 甘肃 定西 743022)

(1. Gansu Engineering and Technology Research Center of Modified Potato Starch, Dingxi, Gansu 743022, China;

2. GLDARK Modified Potato Starch Co., Ltd, Gansu, Dingxi, Gansu 743022, China)

摘要:以糯玉米淀粉为原料,环氧丙烷为醚化剂、三偏磷酸钠为交联剂、氢氧化钠为催化剂、无水硫酸钠为膨胀抑制剂,采用湿法工艺制备不同取代度和交联度的交联羟丙基复合变性淀粉,并对复合变性淀粉的耐酸性、耐盐性、透明度、冻融稳定性特性指标进行对比研究。结果表明:复合变性淀粉的透光率、耐酸性、耐盐性、冻融稳定性受产品取代度和交联度影响较大,耐酸性、耐盐性、冻融稳定性随着取代度的升高而增强,透光率随着交联度的升高而降低。

关键词:糯玉米;交联;羟丙基淀粉;复合变性

Abstract: Cross-linking hydroxypropylated waxy maize starches with different DS and MS were prepared by using sodium hydroxide as a catalyst, propylene oxide as an ether reagent, sodium sulfate as a swelling inhibitor, and sodium trimetaphosphate (STMP) as a cross-linking reagent. The properties such as acid resistance, salt resistance, transparencies, and freeze-thaw stability were also studied. The result showed that: the anti-acid stability, anti-salt stability, paste transparency and freeze-thaw stability of cross-linking hydroxypropyl compound modified waxy corn starches were effect by the degree of cross-linking and hydroxypropylation. The hydroxypropylation can improve the anti-acid stability, anti-salt stability and freeze-thaw stability of starches, and cross-linking can reduce the paste transparency.

Keywords: waxy maize; cross-linked; hydroxypropylated starch; compound-modified

糯玉米(waxy maize)又称蜡质玉米、粘玉米,是普通玉米淀粉染色体上的基因片段发生突变而形成的玉米的一个亚种^[1]。与普通玉米淀粉相比,糯玉米淀粉中支链淀粉含量可达 100%,因此,其淀粉糊液的黏度、透明度、稳定性、成膜

性均较普通玉米淀粉高^[2]。

羟丙基淀粉是淀粉在碱性条件下与环氧丙烷起醚化反应而得到的一种淀粉衍生物,被广泛应用于食品工业中作为增稠剂和稳定剂^[3,4]。交联羟丙基复合变性淀粉是在淀粉分子中引入了交联键的同时,又进行了醚化反应,得到的复合变性淀粉,具有交联淀粉和羟丙基淀粉的双重优点,弥补了单一变性淀粉的缺陷,使得淀粉的性质更加突出,应用范围更加广泛^[5]。本研究拟对不同工艺所制备的糯玉米交联羟丙基复合变性淀粉的性能进行比较研究。

交联羟丙基复合变性淀粉的制备工艺路线主要为两种:
① 先交联,后醚化。此工艺路线的优点是:淀粉经交联后,糊化温度升高;交联度越大,糊化温度越高。淀粉在醚化反应过程中,淀粉溶胀糊化的几率降低,将有利于制备较高取代度的交联羟丙基淀粉。缺点是:醚化反应过程中,淀粉乳浓度降低,致使后续醚化反应效率降低;
② 先醚化,后交联。此工艺路线的优点是:醚化反应效率高,取代度高。缺点是:淀粉经醚化后,糊化温度降低,取代度越高,糊化温度越低,为使淀粉在后续交联过程中保持淀粉颗粒的完整性,需加入更多的膨胀抑制剂;交联反应是继淀粉醚化反应结束后再进行,其所需 pH 值远远低于醚化反应 pH 值,故需加入大量的酸调节 pH 值,降低了淀粉乳浓度,交联反应效率随之降低,影响交联剂的添加量,且反应时间延长^[6]。目前,研究最多的是将淀粉先进行交联反应或醚化反应,然后通过洗涤、干燥制得交联淀粉或醚化淀粉,再以交联淀粉或醚化淀粉为原料进行醚化反应或交联反应制得交联羟丙基复合变性淀粉^[7]。因醚化反应和交联反应均在碱性条件下进行,因此本研究的制备工艺采用先醚化反应,醚化反应结束后,在淀粉乳中加入交联剂进行交联反应,交联反应结束后通过洗涤、干燥制得交联羟丙基复合变性淀粉,可以缩短反应时间,降低生产成本。

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2012BAD32B01)

作者简介:曹余(1983—),男,甘肃省马铃薯变性淀粉工程技术研究中心工程师,硕士。E-mail: shdfzhey@163.com

收稿日期:2014-12-15

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

糯玉米淀粉(Wc):食品级,甘肃雪晶生化有限责任公司;
氢氧化钠:AR级,天津市永晟精细化工有限公司;
盐酸:AR级,北京化工厂;
无水硫酸钠:AR级,烟台市双双化学化工有限公司;
三偏磷酸钠:CP级,徐州化工三厂;
环氧丙烷:AR级,国药集团化学有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

红外线水分测定仪:DHS16-A型,长沙湘平科技发展有限公司;
酸度计:PHS-3C型,上海大普仪器有限公司;
天平:EPS-3001型,长沙湘平科技发展有限公司;
加热水浴锅:HH-1型,北京科伟永兴仪器有限公司;
搅拌器:JJ-1型,上海梅香仪器有限公司;
鼓风干燥箱:101型,北京科伟永兴仪器有限公司;
离心机:TDL-5A-W型,北京科伟永兴仪器有限公司;
粉碎机:FW400A型,北京科伟永兴仪器有限公司;
分光光度计:722N型,上海欣茂仪器有限公司;
黏度仪:NDJ-79型,上海昌吉地质仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 交联羟丙基复合变性淀粉的制备 将 400 g 去离子水加入到三颈瓶中,加入 34 g 无水硫酸钠搅拌溶解,待无水硫酸钠完全溶解后加入 300 g 糯玉米淀粉,然后用 105 g 氢氧化钠溶液碱化淀粉乳,向三颈瓶中并通入氮气,加入一定体积量的环氧丙烷,计时反应,反应结束后,加入一定量的三偏磷酸钠进行交联,交联反应结束后,调节淀粉乳 pH=6.5,离心、水洗,通过检测洗涤水电导率确定洗涤效果,达到洗涤要求后,将淀粉乳进行抽滤、干燥、检测。通过调整三偏磷酸钠用量和环氧丙烷用量得到不同取代度和不同交联度的交联羟丙基复合变性淀粉。

1.2.2 产品取代度(MS)的测定 采用分光光度比色法^[8]。

1.2.3 产品透光率测定 根据文献[9]。

1.2.4 产品耐酸性能测定 根据文献[10]修改如下:准确称取一定量的样品于 250 mL 干净烧杯中,并将一定量 pH=3.0 的柠檬酸溶液逐渐加入到样品烧杯中,边加入边用玻璃棒搅拌使淀粉样品充分分散,同时通过滴加柠檬酸溶液调节淀粉乳的 pH=3.0,配成 4%(干基)淀粉乳,再转移至沸水浴锅中,充分糊化并保温,用 NDJ-79 黏度计检测高温和低温黏度。

1.2.5 产品耐盐性能测定 根据文献[11]修改如下:准确称取一定量的样品于 250 mL 干净烧杯中,并将一定量的 5% 氯化钠溶液逐渐加入到样品烧杯中,边加入边用玻璃棒搅拌使淀粉样品充分分散均匀,配制成 4%(干基)淀粉乳,

再转移至沸水浴锅中,充分糊化并保温,用 NDJ-79 黏度计检测高温和低温黏度。

1.2.6 产品冻融稳定性测定 根据文献[12]修改如下:将淀粉配制成为 6%(干基)的淀粉乳,于沸水中充分糊化、冷却后,将糊液倒入塑料杯中于-18℃冰箱中冷冻 12 h,然后取出在室温条件下自然解冻 12 h,若没有水析出,则继续放入冰箱中,如此反复冻融,直到有水析出,记录冻融次数。冷冻次数越多,冻融稳定性越好。

2 结果与分析

2.1 产品透光率与交联剂和 MS 的关系

由表 1 可知,在交联剂用量相同条件下,产品的透光率随着产品取代度的升高而增大。而在相同取代度条件下,产品的透光率随着交联剂用量的升高而降低,这主要因为交联作用在淀粉分子中引入了交联键,使得淀粉空间网状结构更加紧密,光线不容易穿透淀粉致密的网状结构,从而导致淀粉糊液的光穿透能力减弱。随着 MS 的升高,淀粉分子中引入的亲水性羟丙基基团数量增多,提高了产品的亲水性,光透射能力提高。这说明产品的透光率是淀粉交联和羟丙基化共同作用的结果。

表 1 淀粉的透光率

Table 1 Transparencies of cross-linking hydroxypropylated starches		
交联剂用量/%	取代度(MS)	透光率/%
0.07	0.041	4.3
0.07	0.058	5.2
0.07	0.071	6.0
0.07	0.090	7.4
0.03	0.074	7.4
0.05	0.072	6.5
0.07	0.071	6.0
0.10	0.073	5.0

2.2 产品耐酸性能与交联剂和 MS 的关系

由表 2 可知,在交联剂用量相同的情况下,糯玉米交联羟丙基淀粉在酸溶液中的黏度随着取代度的升高逐渐增加,凝胶性随着取代度的增加呈先增大后减小的趋势。在相同 pH、相近取代度条件下,产品在 95℃下黏度随着交联度的增加而降低,其中交联剂用量为 0.07% 时,产品的黏度变化率最高,高温(95℃)与低温(25℃)条件下,淀粉乳黏度变化率越高,说明产品的凝胶性最强;交联剂用量为 0.05% 时,产品的黏度变化率最小,黏度最稳定。酸溶液对淀粉黏度的影响主要表现在:酸溶液可以破坏淀粉分子间氢键作用,使得淀粉分子内氢键断裂,黏度降低;在淀粉中引入亲水性的羟丙基基团和交联键后,淀粉分子的致密性增大,空间位阻增强,使得 H⁺ 不容易进入到淀粉分子内部;高的交联键可以使淀粉的溶胀受阻,黏度降低,在 H⁺ 条件下, H⁺ 破坏了部

表 2 淀粉的耐酸性比较

Table 2 Acid resistance of cross-linking hydroxypropylated starches

交联剂 用量/%	取代度 (MS)	95 ℃黏度/ (mPa·s)	25 ℃黏度/ (mPa·s)	黏度变 化率/%
0.07	0.041	75.0	125.0	66.7
0.07	0.058	82.0	233.0	185.0
0.07	0.071	95.0	510.0	436.8
0.07	0.090	105.0	380.0	261.9
0.03	0.074	350.0	900.0	157.1
0.05	0.072	210.0	400.0	90.5
0.07	0.071	95.0	510.0	436.8
0.10	0.073	60.0	135.0	125.0

分交联键,使得淀粉溶胀性增强,黏度升高。从淀粉黏度变化检测结果分析,复合变性淀粉在酸性条件下黏度的变化是H⁺破坏和交联键共同作用的结果。

2.3 产品耐盐性能与交联剂和 MS 的关系

由表 3 可知,在交联剂用量相同的情况下,产品在 5%盐水中的黏度随着产品的羟丙基取代度升高而增大。在相同盐浓度条件下,取代度高的淀粉产品分子中引入的亲水性羟丙基基团越多,淀粉分子中所持有的水分较多,在淀粉分子内部,盐浓度相应降低,盐溶液对产品的氢键破坏作用减弱,加之交联键的作用,交联羟丙基复合变性淀粉的黏度较稳定。淀粉的黏度随着交联度的增大而降低,黏度变化率先升高,后逐渐降低。其中当交联剂用量为 0.07%时,产品的凝胶性最强;当交联剂用量为 0.10%时,产品的黏度变化率最小,黏度最稳定。这可能是因为交联度越高,交联键的作用使得淀粉的溶胀率降低,具体表现为淀粉的黏度越低,在相同盐浓度条件下,黏度高的淀粉容易将盐分子牢牢束缚在淀粉分子内部,在冷却过程中不容易析出;而黏度低的淀粉糊液在冷却过程中,盐的溶解度会逐渐降低,盐会逐渐析出,析

表 3 淀粉的耐盐性比较

Table 3 Salt resistance of cross-linking hydroxypropylated starches

交联剂用 量/%	取代度 (MS)	95 ℃黏度/ (mPa·s)	25 ℃黏度/ (mPa·s)	黏度变 化率/%
0.07	0.041	25.0	56.0	124.0
0.07	0.058	28.0	65.0	132.1
0.07	0.071	30.0	70.0	133.3
0.07	0.090	50.0	110.0	120.0
0.03	0.074	200.0	300.0	50.0
0.05	0.072	90.0	200.0	122.2
0.07	0.071	30.0	70.0	133.3
0.10	0.073	50.0	60.0	20.0

出的盐在溶解过程中需要吸收糊液中部分的游离水分,使得淀粉糊液的浓度间接升高,黏度变化率提高。随着黏度的继续降低,更多的盐分会析出,析出的盐分产生的高渗透压又会破坏充分吸水溶胀的淀粉颗粒,导致黏度变化率降低^[13,14]。

2.4 产品冻融稳定性与交联剂和 MS 的关系

交联羟丙基淀粉的冻融稳定性与交联剂和 MS 关系列于表 4 中。在交联剂用量相同条件下,产品的冻融稳定性随着产品取代度的升高而增强。除了羟丙基基团的亲水性和保水能力强之外,交联作用在一定程度上也对提高产品的冻融稳定性起到了促进作用,这主要因为交联键的引入,增强了淀粉分子间的作用力,使得淀粉在低温条件下分子不容易断裂,水分不易析出;交联键形成的空间网状结构与淀粉固有的氢键作用能将水分保持住,从而冻融稳定性增强。随着产品交联剂用量的增大,冻融稳定性先增大后降低。这主要是由于交联剂作用使得淀粉分子间结合得更加牢固、紧密,分散在淀粉分子内的水分不易析出,加之羟丙基基团的亲水作用能与水分子很好地结合,提高了产品的冻融稳定性。但随着交联剂用量的增大,交联作用破坏了淀粉分子间的氢键作用并削弱了羟丙基基团的亲水作用,使得淀粉糊液的保水能力减弱,水分子更容易析出。因此,一定的交联作用可以提高产品的冻融稳定性,但交联度过高会使产品的冻融稳定性降低。

表 4 淀粉冻融稳定性

Table 4 Freeze-thaw stability of cross-linking hydroxyproplated starches

交联剂用量/%	取代度(MS)	冻融次数
0.07	0.041	4
0.07	0.058	6
0.07	0.071	6
0.07	0.090	8
0.03	0.074	4
0.05	0.072	4
0.07	0.071	6
0.10	0.073	5

3 结论

羟丙基化可以适当降低淀粉的糊化温度和提高产品的透明度,交联作用使得淀粉的糊化温度升高,透明度降低。羟丙基化和交联作用可以提高产品的冻融稳定性及耐高温和低温稳定性。影响产品耐盐性和耐酸性不仅与淀粉的交联度、羟丙基化程度有关,还可能与淀粉乳中 H⁺ 浓度与盐溶液浓度有关,因此交联羟丙基复合变性淀粉的耐酸性和耐盐性能是淀粉交联度、羟丙基化程度、淀粉糊液黏度、高温、

(下转第 55 页)

了木质素屏蔽效应的同时大大增加酶与底物的接触面积,从而有利于棉籽壳的酶法水解。此研究未见到相关的报道。这为探索适合棉籽壳的预处理方法提供了研究基础。

3 结论

本研究以棉籽壳为原料,研究了稀酸、先碱后酸、稀碱和碱性 H₂O₂ 4 种预处理方法对棉籽壳酶解特性和微观结构的影响。试验结果证实,4 种方法预处理棉籽壳在脱除木质素、微观结构和酶解效果方面均有不同程度的影响。其中,碱性 H₂O₂ 预处理棉籽壳酶解糖化效果较为理想。此方法预处理棉籽壳制取低聚木糖尚未见相关的报道。关于碱性 H₂O₂ 预处理棉籽壳最佳工艺条件的研究应作为下一步研究的重点,以便为棉籽壳等廉价农副产品的高附加值转化提供依据。

参考文献

- 翟雪玲,张雯丽,李冉. 未来 10 年中国棉花发展趋势分析[J]. 农业展望,2014(8):8~11.
- 王海,李里特. 用玉米芯酶法制备低聚木糖[J]. 食品科学,2002,23(5):81~83.
- 包怡红,李雪龙. 木聚糖酶在食品中的应用及其发展趋势[J]. 食品与机械,2006,22(4):130~133.
- 魏长庆. 利用农业废弃棉籽壳生物法制备功能性低聚木糖[D]. 石河子:石河子大学,2008.
- 杨培周,姜绍通,郑志. 草坪草糖化及发酵生产燃料乙醇[J]. 农业工程学报,2011,27(1):143~146.
- Saha C,Loren B. Dilute acid pretreatment,enzymatic saccharification,and fermentation of rice hulls to ethanol[J]. Biotechnology Progress, 2005,21(3):816~822.
- 赫桂丹. 高电压脉冲电场白酒快速催陈的研究[D]. 长春:吉林大

- 学,2004.
- 彭长华,张清文. 过氧乙酸测定方法的改进[J]. 中国卫生检验杂志,2000,10(2):205~206.
- 艾志录. 橄榄绿链霉菌 E-86 木聚糖酶的固定化及低聚木糖制备研究[D]. 北京:中国农业大学,2004.
- Gould J M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26: 46~52.
- 李昊力,李家林,张雪飞. 地衣酚——盐酸法测定燕麦 β 葡聚糖中的戊聚糖含量[J]. 广东化工,2014,41(17):179~180.
- Lambert LA, Hines FA, Eppley RM, et al. Lack of initiation and promotion potential of deocynivalenol for skin tumorigenesis in semcar mice[J]. Food Chemistry Toxicology, 2005, 33(3): 217~222.
- Jiang Zheng-qiang, Deng Wei, Zhu Yun-ping, et al. The recombinant xylanase B of Thermotoga maritima is highly xylan specific and produces exclusively xylobiose from xylans, a unique character for industrial applications[J]. Mol Cat B Enzymatic 2004, 27:207~213.
- 中野準三. 木质素的化学—基础与应用[M]. 李忠正,高洁,译. 北京:中国轻工业出版社,1988.
- 刘程. 表面活性剂应用大全[M]. 北京:北京工业大学出版社,1992.
- Lequart C, Nuzillard JM, Kurek B, et al. Hydrolysis of wheat bran and straw by an endoxylanase: production and structural characterization of cinnamoyl-oligosaccharides[J]. Carbohydrate Research, 1999, 319: 102~111.
- Zillox C, Debeire P. Immunolocalization of a purified xylanase during hydrolysis of wheat straw stems[J]. International Journal of Plant sciences, 1997, 158: 769~777.

(上接第 18 页)

低温条件下淀粉乳中盐溶液的溶解度、H⁺ 浓度共同作用的结果。研究不足之处在于未能从不同酸性条件下和不同盐浓度条件下对淀粉的耐酸耐盐性做进一步的研究。

参考文献

- 潘伟明. 糯玉米生产现状及其产品开发进展[J]. 广东农业科学, 2010(6):155~156.
- 高卫帅,张燕萍,徐海娟. 3 种玉米淀粉的性质比较[J]. 食品与发酵工业,2007,33(9):65~66.
- 赵伟,李红利,段莹莹. 羟丙基糯玉米淀粉的制备及其性质的研究[J]. 粮食与饲料工业,2011(9):28.
- 徐忠,赵丹. 羟丙基淀粉制备的影响因素及性能研究[J]. 农产品加工,2011(5):7.
- 张运艳,张晖,姚惠源,等. 冻融稳定型羟丙基—磷酸单酯糯玉米淀粉的制备工艺研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(5):235~240.
- 张继良. 交联羟丙基复合变性淀粉制备及性能研究[D]. 沈阳:沈

- 阳工业大学,2005.
- 羟丙基糯玉米淀粉 POCl₃ 交联复合变性条件的研究[J]. 中国粮油学报,2005,20(2):45~48.
- 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 第一版. 北京:中国轻工业出版社,1999.
- 刘松青,杨婉身,张祖民,等. 马铃薯羟丙基淀粉的制备及理化特性研究[J]. 食品科技,2008(2):133.
- 皱建,刘亚伟,郑岩. 交联羟丙基木薯淀粉性质研究[J]. 食品科学,2006,27(9):80~81.
- 曹余,韩舜愈,吴隆民,等. 小麦羟丙基淀粉的制备及其特性研究[J]. 粮食加工,2012,37(5):49~50.
- 黄强,罗发兴,张嘉诚. 交联复合变性对马铃薯淀粉糊黏度性质的影响[J]. 现代食品科技,2007,23(8):26~28.
- 皱建,刘亚伟,方桂红,等. 交联作用对合成交联羟丙基玉米淀粉的影响[J]. 粮食与饲料工业,2006(2):21~22.
- 张燕萍,周世英,樊文洵. 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):40~41.