

# 复合交联剂对微波辅助制备马铃薯 交联淀粉性质的影响

The effect of complex crosslinker on the properties of potato  
crosslinked starch by microwave

张佳艳 熊建文 秦战军 赵萍

ZHANG Jia-yan XIONG Jian-wen QIN Zhan-jun ZHAO Pin

(广西科技大学鹿山学院食品与化学工程系, 广西 柳州 545616)

(Department of Food and Chemical Engineering, Lushan College of Guangxi University of  
Science and Technology, Liuzhou, Guangxi 545616, China)

**摘要:**以三偏磷酸钠、三聚磷酸钠为复合交联剂,采用微波辅助法制备马铃薯交联淀粉,对交联淀粉的理化性质进行测定,并将其结果与复合交联剂水浴法、单一交联剂微波辅助法制备得到的交联淀粉的性质进行比较,探讨复合交联剂与微波技术对马铃薯淀粉性质的影响。结果表明,采用复合交联剂、微波辅助制备的交联淀粉的结合磷含量与抗性淀粉含量高、膨胀度和溶解度低、热稳定性与抗剪切稳定性好、更容易回生老化。扫描电镜结果显示,采用3种方式制备得到的马铃薯交联淀粉颗粒表面均变得粗糙、出现凹槽,而复合交联剂微波辅助法制备得到的交联淀粉颗粒还出现了断裂、聚集的现象。

**关键词:**复合交联剂;微波;马铃薯;淀粉;性质

**Abstract:** The potato cross-linked starch was prepared by using microwave-assisted method equipment, combining the compound crosslinking agents, sodium trimetaphosphate and sodium triphosphate. The physical and chemical properties of the crosslinked starch were measured and the effects of compound crosslinking agent and microwave-assisted method effect on the properties of potato starch were studied. The results showed that the content of combined phosphorus and resistant starch obtained by compound crosslinking agent and microwave-assisted method were high, and the swelling degree and the solubility were low, with the better thermal and the shear stabilities and the easier re-trogradation. The results of scanning electron microscopy showed that the surface of

the potato cross-linked starch granules prepared in three ways became rough with the appearance of grooves, and the fracture and aggregation of the crosslinked starch granules prepared by the microwave-assisted method were also observed.

**Keywords:** compound crosslinking agent; microwave; potato; starch; properties

相较于其他类型的粮食作物,马铃薯淀粉具有糊化温度低、糊透明度、黏度高、黏度高等优点,然而马铃薯淀粉的抗酸、抗热与抗剪切等加工特性较差,限制了其在食品工业中的应用,因此近年来常采用物理、化学方法对马铃薯淀粉进行改性,以提高其加工稳定性。交联改性是常用的一种化学改性方法,通过使用交联剂引入新的化学键使淀粉的稳定性增强<sup>[1]</sup>。常用的交联剂有环氧丙烷<sup>[2]</sup>、环氧氯丙烷<sup>[3]</sup>、三偏磷酸钠<sup>[4]</sup>、六偏磷酸钠<sup>[5]</sup>等。目前中国多采用单一交联剂对马铃薯淀粉进行改性,鲜有复合交联剂对马铃薯淀粉进行改性的研究报道,而采用复合交联剂并以微波辅助法制备马铃薯交联淀粉的研究则尚未有报道。本研究拟采用三偏磷酸钠、三聚磷酸钠为复合交联剂,采用微波辅助法制备马铃薯交联淀粉,并将其性质与复合交联剂水浴法、单一交联剂微波辅助法制备得到的交联淀粉的性质进行比较,探讨复合交联剂及微波效应对马铃薯淀粉性质的影响,以为马铃薯交联淀粉产品的开发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉:干基含量为87.5%,直链淀粉:支链淀粉为23:77,西亚试剂有限公司;

胰 $\alpha$ -淀粉酶(50 U/mg)、糖化酶(400 U/mg):美国

**基金项目:**广西壮族自治区高等学校科学研究项目(编号:KY2015YB519)

**作者简介:**张佳艳,女,广西科技大学鹿山学院讲师,硕士。

**通信作者:**熊建文(1981—),男,广西科技大学鹿山学院副教授,硕士。E-mail: 43725922@qq.com

**收稿日期:**2017-09-21

Sigma 公司；

三偏磷酸钠、三聚磷酸钠、3,5-二硝基水杨酸：阿拉丁生化科技有限公司；

其他试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器设备

微波合成反应工作站：MAS-IIPLUS 型，上海新仪微波化学科技有限公司；

紫外可见分光光度计：UV-5100 型，上海元析仪器有限公司；

快速黏度仪：Techmaster RVA 型，瑞典波通仪器公司；

场发射扫描电镜：Su8010 型，日本日立高新技术公司；

差示扫描量热分析仪：DSC8500 型，美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 马铃薯交联淀粉制备

(1) 复合交联剂微波法：准确称取 25 g 马铃薯淀粉(干基)与双蒸水混合，制备得到浓度为 40% 的淀粉乳浊液，将 12% 三聚磷酸钠/三偏磷酸钠(质量比 20：80)复合交联剂与 10% 无水硫酸钠加入淀粉乳中(均以淀粉干基计)<sup>[6]</sup>，搅拌均匀，放置微波合成反应工作站中，设置功率为 450 W，在 45℃ 下反应 2 min，微波反应过程中，同时进行磁力搅拌以保证加热的均匀性。微波反应后，采用 1 mol/L 的 HCl 溶液调整淀粉乳液的 pH 至 6.0~6.5，以终止交联反应，采用 4 000 r/min 离心 5 min，真空抽滤，用双蒸水洗涤 7 次，50℃ 下烘干过夜，粉碎后过 80 目筛，得到白色粉末状物质即为马铃薯交联淀粉。

(2) 单一交联剂微波法：采用 12% 的三偏磷酸钠(以淀粉干基计)代替复合交联剂，其他反应条件同 1.2.1(1)。

(3) 复合交联剂水浴法：采用水浴设备代替微波设备进行交联，交联条件为 70℃、3 h<sup>[7]</sup>，其他反应条件同 1.2.1(1)。

1.2.2 结合磷含量测定 按 GB/T 22427—2008《淀粉及其衍生物磷总含量测定》执行。

1.2.3 抗性淀粉含量测定 参考文献[8]对马铃薯淀粉的抗性淀粉进行酶解，酶解后采用 3,5-二硝基水杨酸法<sup>[9]</sup>对葡萄糖含量进行测定。

1.2.4 溶解度与膨胀度测定 准确称取 0.5 g 淀粉放入预先称重好的离心管中，加入 40 mL 蒸馏水，加热至 85℃ 并保持 30 min，期间持续搅拌以防止块状物生成。加热结束冷却至室温，以 4 000 r/min 离心 15 min。上清液转移至预先称重好的培养皿中并置于 130℃ 下干燥 2 h，称重。按式(1)、(2)计算溶解度与膨胀度<sup>[6]</sup>。

$$S = \frac{A}{W} \times 100\% , \tag{1}$$

$$T = \frac{P \times 100}{W \times (100 - S)} , \tag{2}$$

式中：

S——溶解度，%；

A——上清液干燥后的质量，g；

W——淀粉样品的质量，g；

T——膨胀度，g/g；

P——离心沉淀物的质量，g；

S——溶解度，%。

1.2.5 淀粉热力特性测定 采用差式热量扫描仪测定马铃薯淀粉及交联淀粉的热力特性。将淀粉样品与双蒸水以 1：3(质量比)的比例混合，倒入铝盒中密封，室温下平衡 1 h，然后将铝盒以 4℃/min 的速度加热至 120℃，以密封空铝盒作为参照，用钢对热量仪的温度进行校准<sup>[10]</sup>。记录起始温度(*T*<sub>o</sub>)、最高温度(*T*<sub>p</sub>)、结束温度(*T*<sub>e</sub>)与糊化焓( $\Delta H$ )。

1.2.6 糊化性质测定 采用快速黏度测定仪(Rapid Visco Analyzer, RVA)对马铃薯淀粉及交联淀粉的糊化特性进行测定。用蒸馏水配制得到 10% 的淀粉乳，将淀粉乳充分搅拌后放置入快速黏度测定仪中，由室温升至 50℃ 并保持 1 min，3.67 min 内上升到 95℃，保持 2.5 min，然后下降到 50℃ 并保持 2 min<sup>[11]</sup>，记录这一过程的糊化温度、峰值黏度、最低黏度、消减值、最终黏度与回生值。

1.2.7 淀粉颗粒形态测定 采用扫描电镜对马铃薯淀粉及交联淀粉的颗粒形态进行测定。淀粉样品在 105℃ 下干燥 4~5 h 后，固定在载物台上，在真空条件下喷金<sup>[12]</sup>，放入扫描电镜中观察，拍摄具有代表性的淀粉颗粒形貌图像，加速电压为 3 kV，放大倍数为 1 000 倍。

1.3 数据分析

交联淀粉性质测定试验均重复 3 次，用 SPSS 软件中的方差分析对数据进行显著性分析，显著性水平为 *P*<0.05。

2 结果与分析

2.1 结合磷与抗性淀粉含量分析

结合磷含量反映交联程度，结合磷含量越高，交联程度越高。由表 1 可知，当其他反应条件相同时，微波辅助制备的交联淀粉的结合磷含量与抗性淀粉含量要高于水浴法所制备的，表明采用微波设备对马铃薯淀粉进行交联，具有快速、高效的优势。同样在微波条件下，采用复合交联剂的结果要高于单一交联剂，表明在用量相同时，相较于单一交联剂，复合交联剂能够提高反应速率与抗性淀粉含量，与 Yangsheng 等<sup>[13]</sup>的报道结果类似。

表 1 马铃薯淀粉与交联淀粉的结合磷含量与抗性淀粉含量<sup>†</sup>

Table 1 Phosphorus and resistant starch content of potato starch and potato cross-linked starch %

| 交联方法       | 结合磷含量                      | 抗性淀粉含量                 |
|------------|----------------------------|------------------------|
| 原淀粉        | 0.008 0±0.002 <sup>d</sup> | 8.9±0.54 <sup>d</sup>  |
| 复合交联剂水浴法   | 0.022 3±0.003 <sup>c</sup> | 65.5±0.67 <sup>c</sup> |
| 单一交联剂微波辅助法 | 0.026 9±0.002 <sup>b</sup> | 67.1±0.15 <sup>b</sup> |
| 复合交联剂微波辅助法 | 0.034 1±0.004 <sup>a</sup> | 84.2±0.27 <sup>a</sup> |

<sup>†</sup> 同列上标字母不同表明数据间具有显著性差异(*P*<0.05)。

2.2 膨胀度与溶解度分析

由表 2 可知，3 种方法交联后，交联淀粉的膨胀度均低于原淀粉，复合交联剂微波辅助法制备的交联淀粉的膨胀度下

降得最为显著。推测交联后淀粉的膨胀度受交联程度的影响,交联程度越高,膨胀度越低<sup>[14]</sup>。另外,复合交联剂微波辅助法的膨胀度低于单一交联剂微波辅助法的,也可能是由于交联剂的交联速度不同造成,交联速度越快对膨胀度的抑制作用越强,表明复合交联剂的交联速度要高于单一交联剂,与文献<sup>[15]</sup>研究结果一致。

溶解度结果显示,无论采用何种方法进行交联,交联后马铃薯淀粉的溶解度均低于原淀粉的。以复合交联剂微波辅助法制备的交联淀粉溶解度最小。这是因为交联淀粉的溶解度受膨胀度的影响,膨胀度越低,溶解度越低<sup>[12]</sup>。

表 2 马铃薯淀粉与交联淀粉的溶解度与膨胀度<sup>†</sup>

Table 2 Solubility and swelling power of potato starch and potato cross-linked starch %

| 交联方法       | 膨胀度                    | 溶解度                    |
|------------|------------------------|------------------------|
| 原淀粉        | 7.42±1.08 <sup>a</sup> | 3.61±0.95 <sup>a</sup> |
| 复合交联剂水浴法   | 6.92±0.37 <sup>b</sup> | 2.61±0.09 <sup>b</sup> |
| 单一交联剂微波辅助法 | 6.25±0.26 <sup>c</sup> | 2.07±0.08 <sup>c</sup> |
| 复合交联剂微波辅助法 | 5.51±0.19 <sup>d</sup> | 1.58±0.04 <sup>d</sup> |

† 同列上标字母不同表明数据间具有显著性差异(P<0.05)。

2.3 淀粉热力特性分析

糊化焓( $\Delta H$ )可作为淀粉颗粒内由氢键断裂引起的淀粉分子失序的指标,能一定程度上反映淀粉糊化所需要的能量。 $\Delta H$ 越高表明淀粉糊化所需的能量越高,淀粉分子的热稳定性越好。由表 3 可知, $\Delta H$ 随着结合磷含量的增加而提高,与 Liu 等<sup>[16]</sup>报道的结果一致。说明将复合交联剂与微波技术结合对马铃薯淀粉进行交联改性可以有效改善马铃薯原淀粉热稳定性差的问题。

交联后糊化温度升高,以复合交联剂微波辅助法制备的交联淀粉上升得最为显著,而单一交联剂微波辅助法的除了

$T_p$ 略有上升,其他糊化温度与原淀粉无显著性差异,而复合交联剂水浴法得到的交联淀粉的  $T_p$ 略低于原淀粉的,推测是交联程度不同引起的。Yoneya 等<sup>[17]</sup>的报道与之类似:与极低浓度与高浓度的交联剂相比,采用 0.01%的  $POCl_3$ 交联得到的交联淀粉的  $T_o$ 、 $T_p$ 与  $\Delta H$ 值均小于马铃薯原淀粉与其他浓度的交联淀粉。说明在某一特定交联剂浓度条件下制备的交联淀粉的热稳定性甚至会低于原淀粉,可能是较低水平的交联降低了可糊化淀粉的比例,从而导致糊化焓值较低。

2.4 RVA 结果分析

消减值为峰值黏度与最低黏度的差值。由表 4 可知,3 种方法制备的交联淀粉的消减值均低于原淀粉的,是由于交联反应过程中淀粉之间形成的交联键能够使淀粉颗粒在高温与高剪切条件下尽量保持完整,降低黏度的损失,因此较低的消减值意味着较好的热稳定性与剪切稳定性。复合交联剂微波法制备的交联淀粉的热稳定性与剪切稳定性要优于其他 2 种方法制备的。

回升值是最终黏度与最低黏度的差值,由表 4 还可知,相较于原淀粉,交联淀粉的回升值均明显提高,表明交联反应使淀粉更容易发生老化,而单一交联剂微波辅助法制备的交联淀粉的回升值最低,复合交联剂微波辅助法制备的交联淀粉的回升值最高,表明单一交联剂微波法制备的交联淀粉较不容易发生老化,而复合交联剂微波法制备得到的交联淀粉较容易发生老化,实际生产可以结合该特性对淀粉进行特异性改性以制备所需性质的改性淀粉。

2.5 扫描电镜结果分析

由图 1 可知,马铃薯原淀粉颗粒呈椭圆状,表面光滑。交联后复合交联剂水浴法与单一交联剂微波辅助法制备的交联淀粉颗粒部分被破坏,表面变得粗糙,出现凹槽,而复合交联剂微波辅助法制备的交联淀粉除了表面粗糙、出现凹槽之外,还出现了淀粉颗粒聚集、断裂现象。

表 3 马铃薯原淀粉与交联淀粉的糊化特性<sup>†</sup>

Table 3 Gelatinization properties of potato starch and potato cross-linked starch

| 交联方法       | $T_o/^\circ C$         | $T_p/^\circ C$         | $T_c/^\circ C$         | $\Delta H/(J \cdot g^{-1})$ | 结合磷含量/%                    |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 原淀粉        | 62.01±0.0 <sup>b</sup> | 68.02±0.3 <sup>c</sup> | 75.70±0.5 <sup>b</sup> | 16.94±0.4 <sup>c</sup>      | 0.008 0±0.002 <sup>d</sup> |
| 复合交联剂水浴法   | 59.84±0.2 <sup>c</sup> | 66.91±0.1 <sup>d</sup> | 70.80±0.4 <sup>c</sup> | 14.23±0.3 <sup>d</sup>      | 0.022 3±0.003 <sup>c</sup> |
| 单一交联剂微波辅助法 | 61.69±0.1 <sup>b</sup> | 69.78±0.5 <sup>b</sup> | 75.39±0.2 <sup>b</sup> | 18.19±0.2 <sup>b</sup>      | 0.026 9±0.002 <sup>b</sup> |
| 复合交联剂微波辅助法 | 63.91±0.3 <sup>a</sup> | 71.42±0.4 <sup>a</sup> | 76.62±0.3 <sup>a</sup> | 19.54±0.4 <sup>a</sup>      | 0.034 1±0.004 <sup>a</sup> |

† 同列上标字母不同表明数据间具有显著性差异(P<0.05)。

表 4 马铃薯原淀粉与交联淀粉的黏度特性<sup>†</sup>

Table 4 Pasting properties of potato starch and potato cross-linked starch

| 交联方法       | 糊化温度/ $^\circ C$       | 峰值黏度/cP                 | 最低黏度/cP                 | 最终黏度 /cP                | 消减值/cP                  | 回生值/cP                  |
|------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 原淀粉        | 67.8±0.77 <sup>a</sup> | 4 941±2.31 <sup>d</sup> | 1 999±1.59 <sup>d</sup> | 2 432±0.42 <sup>d</sup> | 2 942±4.33 <sup>a</sup> | 433±3.67 <sup>d</sup>   |
| 复合交联剂水浴法   | 67.8±0.65 <sup>a</sup> | 6 600±5.74 <sup>c</sup> | 5 132±4.87 <sup>c</sup> | 6 978±5.68 <sup>c</sup> | 1 468±2.75 <sup>b</sup> | 1 846±2.95 <sup>b</sup> |
| 单一交联剂微波辅助法 | 67.8±0.43 <sup>a</sup> | 7 886±2.06 <sup>a</sup> | 6 565±2.98 <sup>a</sup> | 8 286±4.55 <sup>b</sup> | 1 321±3.62 <sup>c</sup> | 1 721±2.37 <sup>c</sup> |
| 复合交联剂微波辅助法 | 67.8±0.58 <sup>a</sup> | 6 998±3.48 <sup>b</sup> | 6 471±2.54 <sup>b</sup> | 8 396±5.41 <sup>a</sup> | 527±2.91 <sup>d</sup>   | 1 925±2.39 <sup>a</sup> |

† 同列上标字母不同表明数据间具有显著性差异(P<0.05)。

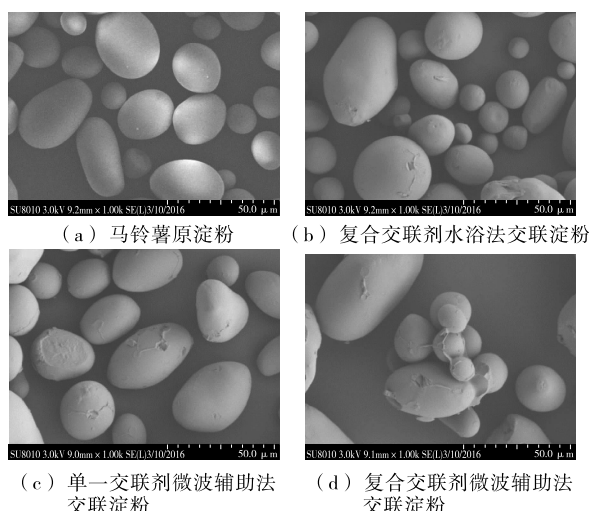


图1 马铃薯原淀粉与交联淀粉的扫描电镜图

Figure 1 The SEM image of potato starch and potato cross-linked starch ( $\times 1\ 000$ )

### 3 结论

将微波技术与复合交联剂结合制备交联淀粉,不仅能够增强淀粉的热稳定性与抗剪切稳定性,还能够显著提高交联淀粉的抗性淀粉含量,抗性淀粉含量的增加使交联淀粉的保健功能显著增强。同时,该制备方法快速、高效,具有良好的应用前景,可为马铃薯交联淀粉产品的工业化开发提供理论依据。为更好地采用复合交联剂微波辅助法制备指定性质的交联淀粉,需对该法对淀粉骨架上的交联位置和程度的影响进行进一步的研究,而准确定位淀粉磷酸化的水平和位置是相当复杂的,因此,在后续研究中,将借助核磁共振技术探讨交联的位置及程度。

#### 参考文献

- [1] KAPELKO M, ZIEBA T, MICHALSKI A, et al. Effect of cross-linking degree on selected properties of retrograded starch adipate[J]. Food Chem, 2015, 167: 124-130.
- [2] 曹余,何绍凯,田映良,等.玉米交联羟丙基复合变性淀粉性能研究[J].食品与机械,2015,31(2):16-18.
- [3] 谭义秋.木薯淀粉交联羧甲基化改性及工艺优化[J].食品与机械,2013,29(1):9-12.
- [4] ZHAO Jian-wei, CHEN Zheng-hong, JIN Zheng-yu, et al. Level and position of substituents in cross-linked and hydroxypropylated sweet potato starches using nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Carbohydr Polym, 2015, 131: 424-431.
- [5] 张佳艳,梁舒颖,熊建文,等.响应面优化微波法制备马铃薯交联淀粉工艺[J].中国食品添加剂,2016(10):135-141.
- [6] SUKHIJA S, SINGH S, RIAR C S. Effect of oxidation, cross-linking and dual modification on physicochemical, crystallinity, morphological, pasting and thermal characteristics of elephant foot yam (*Amorphophallus paeoniifolius*) starch [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 55: 56-64.
- [7] KAHRAMAN K, KOKSEL H, NG P K. Optimisation of the reaction conditions for the production of cross-linked starch with high resistant starch content [J]. Food Chem, 2015, 174: 173-179.
- [8] Association of Official Analytical Chemists. 2002.02 Enzymatic digestion resistant starch in starch and plant materials[S]. Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 2002: 1-3.
- [9] 薛慧.木薯抗性淀粉的制备与性质研究[D].郑州:河南工业大学,2013:13-15.
- [10] HUANG Ting-ting, ZHOU Da-nian, JIN Zheng-yu, et al. Effect of debranching and heat-moisture treatments on structural characteristics and digestibility of sweet potato starch [J]. Food Chem, 2015, 187: 218-224.
- [11] DUNDAR A N, GOCMEN D. Effects of autoclaving temperature and storing time on resistant starch formation and its functional and physicochemical properties [J]. Carbohydr Polym, 2013, 97(2): 764-771.
- [12] KOO S H, LEE K Y, LEE H G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch [J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(6/7): 619-625.
- [13] YANGSHENG W, SEIB A. Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley paste properties and freeze-thaw stability [J]. Cereal Chem, 1990, 67(2): 202-208.
- [14] INAGAKI T, SEIB P A. Firming of bread crumb with cross-linked waxy barley starch substituted for wheat starch [J]. Cereal Chemistry, 1992, 69(3): 321-325.
- [15] HIRSCH J B, KOKINI J L. Understanding the mechanism of cross-linking agents ( $\text{POCl}_3$ , STMP, and EPI) through swelling behavior and pasting properties of cross-linked waxy maize starches [J]. Cereal Chemistry, 2002, 79(1): 102-107.
- [16] LIU Qiang, WEBER E, CURRIE V, et al. Physicochemical properties of starches during potato growth [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51(2): 213-221.
- [17] YONEYA T, ISHIBASHI K, HIRONAKA K, et al. Influence of cross-linked potato starch treated with  $\text{POCl}_3$  on DSC, rheological properties and granule size [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53(4): 447-457.