

交联氧化乙酰化蜡质玉米淀粉性质的研究

Study on properties of cross-linked oxidized acetylated waxy corn starch

黄秀锦

童群义

HUANG Xiu-jin TONG Qun-yi

(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:以蜡质玉米淀粉为原料、三偏磷酸钠为交联剂、次氯酸钠为氧化剂、醋酸酐为乙酰化试剂,采用湿法工艺制备交联氧化乙酰化复合变性淀粉,并利用扫描电镜(SEM)及红外光谱仪(FT-IR)分析其淀粉颗粒的形貌及结构。结果显示:复合变性处理后的淀粉白度升高至97.2,糊透光率升高至71.0%,耐酸及抗剪切性能也有所改善。扫描电镜图表现了淀粉颗粒形貌的变化,红外光谱图中展现的各基团的特征吸收峰表明其分子结构发生了改变。蜡质玉米淀粉采用复合变性的处理手段,有益于增强其在食品加工领域的应用价值。

关键词:蜡质玉米淀粉;交联;氧化;乙酰化;性能

Abstract: The cross-linked oxidized acetylated compound modified starch was prepared by using waxy corn starch as raw material, sodium trimetaphosphate as cross-linking agent, sodium hypochlorite as oxidant and acetic anhydride as acetylation reagent. The morphology and structure of the starch granules were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The whiteness, transparency, gelatinization characteristics, acid and shear resistance of the compound modified starch were measured. The results showed that the whiteness of the modified starch was increased to 97.2, the light transmittance of the paste was up to 71.0% as well as the acid and shear resistance were also improved. The picture of SEM showed the changes about the starch particle morphology. The infrared spectrum manifested the characteristic absorption peak of each group, confirming the change of its molecular structure. The preparation of compound modified starch is beneficial to improve the application value of waxy corn starch in the food industry.

Keywords: waxy corn starch; cross-linking; oxidation; acetylation; performance

蜡质玉米含有约100%的支链淀粉,具有以下特性:糊液稳定性较好,不易老化,透明度较高,成膜性能较好^[1]。蜡质玉米淀粉具有诸多优良的特性,但仍存在不耐剪切,对酸碱的抵抗力较弱等缺点,因而限制了其在食品加工中的应用。为了改善产品的加工性能,扩大淀粉的用途,可以通过各种变性手段,使淀粉的分子结构发生变化,进而改变淀粉的一些性质^[2]使其更好地适应食品加工领域的需要。

淀粉经过交联处理后,分子中引入交联键,淀粉颗粒间包裹得更加紧密,酸、碱、热等条件对其的影响作用较小^[3-4]。常用的交联剂有环氧氯丙烷、三偏磷酸钠、三氯氧磷等^[5]。氧化淀粉易于糊化,糊黏度低,具有成膜性能强、膜的透明度好和强度高等优点^[6]。常用的氧化剂有次氯酸钠、双氧水、过硫酸铵等。乙酰化淀粉是一种淀粉乙酰基类产品,在食品中经常用来作为增稠剂、稳定剂。淀粉分子中引入乙酰基能增加淀粉的黏度,降低糊化温度以及提高淀粉糊的透明度^[7]。目前关于变性淀粉的研究关注较多的是二元变性淀粉,对三元复合变性淀粉的研究较少。本研究对蜡质玉米淀粉进行交联、氧化和乙酰化三元复合变性,以期获得具有更强的抗剪切和耐酸碱能力、良好透明度及抗老化性的变性淀粉,可用于替代一些乳化稳定剂^[8],从而扩大变性淀粉在食品领域的应用范围。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

蜡质玉米淀粉:食品级,上海宜瑞安配料有限公司;
三偏磷酸钠:食品级,江阴市兴欣生物科技有限公司;
其他试剂:AR级,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

电热鼓风干燥箱:GZX-9140MBE型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;
电子天平:FB224型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;
循环水式真空泵:SHZ-D型,巩义市英峪予华仪器厂;

作者简介:黄秀锦,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:童群义(1963—),男,江南大学教授,博士。

E-mail: tqyn@163.com

收稿日期:2017-12-18

数显恒温振荡器:SHZ-88型,金坛市岸头林丰实验仪器厂;

数字白度计:DSBD-1型,温州鹿东仪器厂;

快速黏度分析仪:RVA 4500型,波通澳大利亚公司;

紫外可见分光光度计:D-8型,南京菲勒仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱仪:IS10型,美国 Nicolet 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 交联氧化乙酰化淀粉的制备 称取 100 g(干基)淀粉加入蒸馏水配成 40% 的淀粉乳,加 1.5 g 三偏磷酸钠并搅匀,用质量分数为 3% 的氢氧化钠溶液调 pH 值至 10.5,置于恒温振荡水浴锅中反应 2.5 h,结束后用稀 HCl 调 pH 到 6.5 左右,抽滤、洗涤、干燥、研碎得沉降积为 3.20 mL 的交联淀粉^[9]。

称取 60 g 交联淀粉配制成 40% 的淀粉乳,用质量分数 3% 的 NaOH 和质量分数 10% 的 HCl 溶液调节并维持 pH 在 10.0。匀速滴加次氯酸钠溶液,在 35 °C 下反应 2 h,反应结束后用酸调溶液 pH 到 6.5 并滴加 30% 的亚硫酸氢钠溶液,用淀粉碘化钾试纸检测其不变蓝为终点,洗涤、抽滤、烘干、粉碎,得羧基含量为 0.15% 的交联氧化淀粉^[8]。

称取 30 g 的交联氧化淀粉配制成 40% 的淀粉乳,用质量分数 3% 的 NaOH 和质量分数 10% 的 HCl 溶液调节淀粉乳液的 pH 在 8.5。均匀缓慢地滴加占淀粉干基质量 8% 的乙酸酐溶液,加完后在 25 °C 下反应 2 h,用质量分数 10% 的盐酸调节溶液至中性,洗涤、抽滤,将滤饼置于 40 °C 电热鼓风干燥箱中干燥后粉碎,得乙酰基含量为 2.36% 的交联氧化乙酰化淀粉。

1.2.2 样品白度 仪器先用标准白板和黑筒校准之后,再取一定量的样品放入压样器中,压制成表面平整光滑且无裂缝的样品白板,然后将其放到仪器上,显示的数值即为样品白度^[10]。

1.2.3 糊化特性 采用快速黏度分析仪测定分析淀粉的糊化特性。操作步骤:先称 25 g 蒸馏水于专用铝盒中,然后加入称好的一定量样品混合均匀配制成浓度 6% 的淀粉乳液,将铝盒放置在仪器中,打开 23 min 的标准程序运行^[10-11]。

1.2.4 透明度 称取 0.5 g(干基)淀粉加入蒸馏水制成 1% 浓度的乳液,将样品置于 95 °C 的水浴锅中加热保温并持续搅拌 20 min,然后冷却至室温,以蒸馏水作空白,在 650 nm 处测定淀粉糊的透光率^[11]。

1.2.5 抗酸性 淀粉的抗酸性通常用淀粉糊加酸前后黏度的变化来表示^[12-13]。将淀粉配制成质量分数为 3% 的淀粉乳液于沸水浴中加热,匀速搅拌并保持 30 min,待样品充分糊化后冷却至室温,测其黏度,然后加盐酸调 pH 至 3.0,搅拌 5 min 再测其黏度,二者黏度的差值越小,说明淀粉的耐酸性能越强^[12]。测定 3 次,求平均值。

1.2.6 抗剪切性 淀粉的抗剪切性通常用淀粉糊加酸前后黏度变化率来表示^[14]。将淀粉配制成质量分数为 3% 的淀粉乳,放置于水浴锅中并不断搅拌,升温至 95 °C,保持 30 min 使其完全糊化后,冷却至室温 25 °C,测其黏度。然后用 200 r/min 搅拌机搅拌 5 min,再测其黏度^[15]。平均测定

3 次,求平均值。按式(1)计算黏度变化率。

$$R = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

R ——黏度变化率,%;

V_1 ——样品加酸前的黏度,Pa·s;

V_2 ——样品加酸后的黏度,Pa·s。

1.2.7 颗粒形貌 将经过处理后的淀粉样品于扫描电镜下观察,选择表现出一定代表性的淀粉颗粒形貌特征的图片进行拍摄分析。

1.2.8 红外光谱分析 称取样品放入玛瑙研钵中并加入适量的干燥光谱纯 KBr,在红外灯下研磨混匀,压片制得透明的 KBr 样品片,然后置于红外光谱仪中开始检测,扫描范围在 4 000~500 cm^{-1} 。

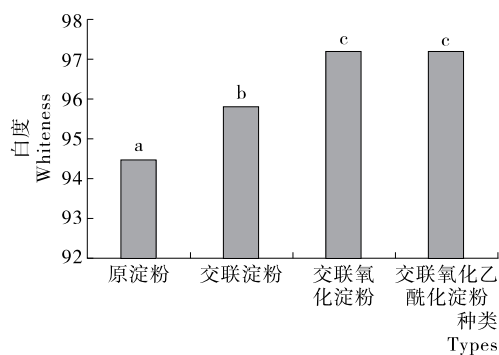
1.3 数据处理与分析

采用 Excel 2013、Spss19.0 软件对试验数据进行处理,对数据之间的显著性进行分析,当 $P < 0.05$ 表示差异性显著。试验结果取 3 次的平均值。

2 结果与分析

2.1 变性处理对淀粉白度的影响

由图 1 可知,经过三重复合变性后的淀粉白度最高,为 97.2。淀粉经交联后白度(96.0)比原淀粉(94.6)明显($P < 0.05$)上升,这是因为交联后淀粉分子结构变得致密,对光的反射率增加。而氧化后淀粉的白度(97.0)比原淀粉的(94.6)显著($P < 0.05$)增加,则是由于氧化剂有漂白作用,一些杂质被氧化后洗涤除去^[16]。



不同字母表示差异显著($P < 0.05$)

图 1 不同淀粉的白度

Figure 1 The whiteness of different starch

2.2 变性处理对淀粉糊化特性的影响

由表 1 可以看出,淀粉经轻度交联后,峰值黏度高于原淀粉,表现出单酯的性质,并且其终了黏度大于峰值黏度,糊化温度有所上升,崩解值由 702 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 降到 114 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,热稳定性较原淀粉显著($P < 0.05$)增加。交联淀粉经次氯酸钠溶液氧化后,与原淀粉相比,峰值黏度迅速下降,终了黏度相对降低,糊化温度相较于交联淀粉略有下降。交联氧化淀粉经乙酰化反应后,淀粉出峰时间缩短即淀粉更易糊化,热稳定性相较于原淀粉有所提高,糊化温度表现出明显降低。

表 1 不同淀粉的糊化曲线数据分析[†]
Table 1 Analysis of gelatinization curve of starch

样品	峰值黏度/ (mPa·s)	终了黏度/ (mPa·s)	崩解值/ (mPa·s)	回生值/ (mPa·s)	出峰时间/ min	糊化温度/ ℃
原淀粉	1 431±6.51 ^a	821±5.591 ^a	702±8.89 ^a	101±4.06 ^a	3.93±0.03 ^a	72.65±0.08 ^a
交联淀粉	1 635±6.48 ^b	2032±6.50 ^b	114±4.06 ^b	582±5.58 ^b	4.53±0.02 ^b	75.15±0.03 ^b
交联氧化淀粉	676±6.58 ^c	674±7.09 ^c	141±5.00 ^c	139±7.09 ^c	4.07±0.03 ^c	74.65±0.10 ^c
交联氧化乙酰化淀粉	1 023±6.16 ^d	767±6.71 ^d	408±7.02 ^d	152±5.51 ^c	3.40±0.03 ^d	69.45±0.06 ^d

[†] 同列不同字母表示差异显著(P<0.05)。

2.3 变性处理对淀粉透光率的影响

由表 2 可知,淀粉经过交联后,透光率由 46.8%下降到 4.5%,其值显著(P<0.05)减小。这主要因为淀粉交联后形成的交联化学键的作用力大于氢键,淀粉颗粒结合紧密,增强了淀粉颗粒的强度,从而形成紧密的网状结构,导致光线较难穿透,造成淀粉糊液的透明度下降^[17]。交联后的淀粉经过氧化后透光率明显(P<0.05)增加,由 4.5%增加到了 60.9%。原因是氧化过程使淀粉的分子量下降,增强了淀粉颗粒的溶解性,生成的羧基增大了空间位阻,降低了淀粉分子间氢键的作用力^[18]。交联氧化淀粉经乙酰化反应后透光率进一步增大,主要是由于分子中引入了乙酰基,分子间结合合力减弱,与水之间的结合力增强,使得淀粉分子周围吸附大量的水分子形成一个均匀的体系,进而有效增强了淀粉糊的透光率^[19]。

表 2 不同淀粉糊的透光率[†]
Table 2 The transmittance of different starch paste

样品	透光率/%
原淀粉	46.8±0.15 ^a
交联淀粉	4.5±0.06 ^b
交联氧化淀粉	60.9±0.06 ^c
交联氧化乙酰化淀粉	71.0±0.10 ^d

[†] 同列不同字母表示差异显著(P<0.05)。

2.4 变性处理对淀粉抗酸及抗剪切性能的影响

由图 2 可以看出,蜡质玉米原淀粉的糊液不耐酸,加酸处理后黏度降低较明显。交联淀粉由于分子中交联键的存在,分子结构强度增加,与原淀粉相比,交联淀粉糊液耐酸及抗剪切性能明显(P<0.05)增强。原淀粉的糊液在加酸搅拌 5 min 后黏度大幅下降,黏度变化率为 34.74%。而经过三重复合变性的淀粉糊液在加酸处理 5 min 后,黏度稳定性有效提高,黏度变化率为 9.74%。原淀粉糊液在高速搅拌后,黏度明显下降,黏度变化率为 17.90%,复合变性后的淀粉糊液经高速剪切后,黏度变化率为 6.69%,黏度变化率越小,淀粉糊越抗剪切^[14]。结果表明,经过复合变性的淀粉,其耐酸性能力及抗剪力性能有一定程度的改善。

2.5 不同淀粉的颗粒形貌特征

由图 3 可知,蜡质玉米淀粉颗粒形状呈现为圆形或多角形,表面稍微有些粗糙,无裂纹。淀粉经交联反应后,颗粒黏结在一块成较大的团状结构,并有轻微的凹陷。交联淀粉经

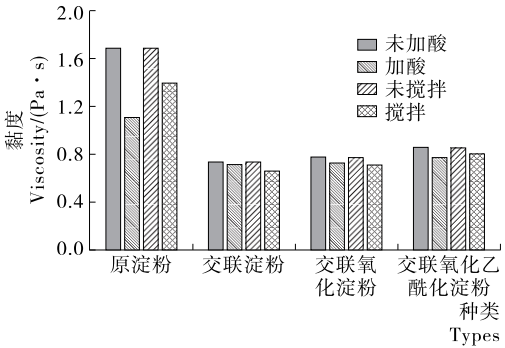


图 2 不同处理对淀粉黏度变化的影响

Figure 2 Effect of different treatment on the viscosity changes of starch

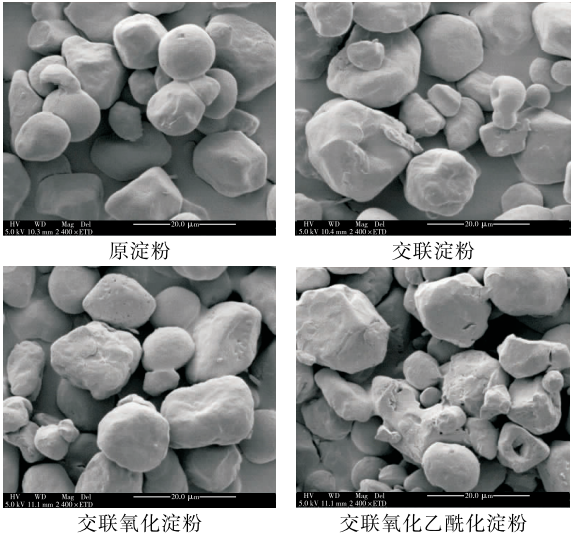


图 3 不同淀粉的 SEM

Figure 3 SEM of different starches(×2 400)

过氧化处理,淀粉颗粒表面出现了较浅的坑洼及一些较小的空洞。淀粉经过三重复合变性后,颗粒表面变得更加粗糙,空洞变大加深,并有凹陷和较大的裂缝出现,破损较严重。

2.6 不同淀粉的红外光谱分析

由图 4 可以看出,各曲线除了保持原淀粉的红外吸收特征外,与蜡质玉米原淀粉相比,交联淀粉的红外光谱图变化甚微,主要表现在 1 017.28 cm⁻¹ 附近吸收峰的强度有略微增加。原因是淀粉与三偏磷酸钠发生交联反应后,在淀粉的葡萄糖分子单元上引入了 P—O—C 基团^[20]。氧化淀粉中由于氧化程度较低,羧基含量较少,其在 1 730 cm⁻¹ 附近并

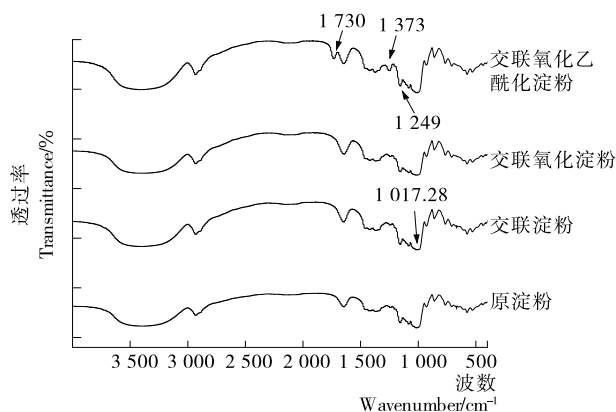


图4 不同淀粉的红外光谱图

Figure 4 Infrared spectrum of different starch

没有表现出C—O的特征吸收峰。淀粉经乙酰化反应后,谱图在1 373,1 249 cm^{-1} 处出现的是醋酸酯的特征吸收峰,在1 730 cm^{-1} 处有羰基的特征吸收峰,表明醋酸酯基团被成功地接入到淀粉分子上。

3 结论

经过对蜡质玉米淀粉进行交联氧化乙酰化三重复合变性后,淀粉的白度由94.6增加到97.2,糊透明度有明显($P < 0.05$)提高(由46.8%升高到71.0%),糊热稳定性得到增强,崩解值由702 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 降到408 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,同时耐酸及抗剪切性能得到一定程度的改善。经红外光谱图也证实了其分子结构的变化。因此,此复合变性处理能有效扩大蜡质玉米淀粉在食品领域的应用。

参考文献

- [1] 洪雁, 顾正彪, 李兆丰. 蜡质玉米淀粉的性质及其在食品加工中的应用[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(3): 30-34.
- [2] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2007: 70-71.
- [3] 曹咏梅, 曹志刚, 曹志强, 等. 交联淀粉的性质、应用及市场前景[J]. 大众科技, 2016, 18(5): 26-29.

- [4] KAUR B, ARIFFIN F, BHAT R, et al. Progress in starch modification in the last decade[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26(2): 398-404.
- [5] 张佳艳, 熊建文, 赵萍, 等. 交联变性对淀粉性质影响的研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(4): 195-199.
- [6] 宋小琳, 姚丽丽, 陆利霞, 等. 氧化淀粉在食品工业中的应用[J]. 食品研究与开发, 2014(1): 124-127.
- [7] 高群玉, 王凯, 吴磊. 交联和乙酰化改性对甘薯淀粉性质的影响[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 38(12): 90-94.
- [8] 方芳, 杨英, 顾正彪, 等. 氧化-乙酰化复合变性淀粉的乳化性能[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(3): 32-37.
- [9] 季佳佳. 三偏磷酸钠交联玉米淀粉的理化性质研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010: 16-17.
- [10] 郭庆兴, 童群义. 交联羟丙基羧甲基木薯淀粉性质的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(23): 122-124.
- [11] CRAIG S A S. Starch paste clarity[J]. Cereal Chemistry, 1989, 66(14): 173-182.
- [12] 邹建, 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): 79-83.
- [13] 徐忠, 周美琴, 杨雪欣, 等. 复合交联玉米淀粉的制备工艺及特性研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(5): 40-43.
- [14] 孙吉. 马铃薯酯化交联淀粉的合成及其在搅拌型酸奶中的应用[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2009: 24-25.
- [15] 李长彪, 刘长江, 刘春萍, 等. 玉米交联-氧化复合变性淀粉的制备及性能研究[J]. 食品科学, 2005, 26(4): 111-114.
- [16] 金征宇. 碳水化合物化学: 原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 332.
- [17] 何绍凯, 田映良, 曹余, 等. 交联和羟丙基改性对蜡质玉米淀粉糊性能的影响[J]. 中国食品添加剂, 2014(2): 75-79.
- [18] 韩立鹏, 刘国琴, 李琳, 等. 双氧水氧化马铃薯淀粉最佳工艺条件及其特性的研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2008, 29(1): 27-31.
- [19] 何绍凯, 刘文娟, 曹余, 等. 蜡质玉米乙酰化二淀粉磷酸酯的制备及性能研究[J]. 中国食品添加剂, 2013(6): 99-103.
- [20] 许晖, 孙兰萍, 赵大庆, 等. 甘薯交联淀粉的制备与结构表征[J]. 包装与食品机械, 2007, 25(2): 29-33.

信息窗

阿根廷可能禁止敌敌畏和敌百虫的使用

近日, 阿根廷国家食品卫生和质量局(SENASA)初步通过了一项决议, 禁止在作物采后、堆装、设备加工、运输及仓储阶段以及烟草的仓储阶段使用敌敌畏(2,2-氯乙基-磷酸二甲酯)和敌百虫。

SENASA指出, 日本曾针对进口高粱和玉米中使用了过量的敌敌畏提出过投诉, 巴西也针对小麦提出过相同的投诉。实际上, 欧盟对敌敌畏的限制也导致了阿根廷向其出口葵花油的数量减少。

决议中关于敌敌畏和敌百虫为何被禁止的原因叙述得十分严谨, 事实上, 出口商和各行业协会一直以来都在要求

政府采取相应的措施。其中最值得注意的是, 这两种产品需要120 d的降解时间才能达到进口商所能接受的农残水平, 而谷物船运只需35 d左右, 没有足够的降解时间。

一旦该决议中的标准正式执行, 阿根廷将禁止敌敌畏/DDVP和敌百虫有效成分的进口、销售和使用, 并禁止含有该类成分的制剂用于谷物的种植、采后加工、运输、堆装和仓储阶段, 并禁止在谷物及烟草储存设施中使用。

按照惯例, 商家应于产品完全退出流通之前, 或在政府官方公告发布后的180 d内完成库存申报。

(来源: <http://news.foodmate.net>)