

# 氧化程度对羧酸型两性淀粉性能的影响

扶 雄,袁立军,王伶俐

(华南理工大学轻工与食品学院,广东广州 510640)

**摘 要:**氧化型两性淀粉是一种新型的两性淀粉,同时包含羧基和阳离子基团。其制备采用两步法,先将淀粉阳离子化,再将阳离子淀粉氧化。阳离子淀粉最佳制备工艺为:淀粉乳浓度 35%,醚化剂的用量为 5%,pH11.6,反应先在 50℃活化 2h,再降温到 45℃反应 8h。通过添加不同量的 NaClO 到阳离子淀粉中制得羧基含量不同的两性淀粉,所得淀粉洁白,糊透明度高,稳定性强,凝沉性弱,热糊粘度也较阳离子淀粉明显下降,且这些性能均随羧基含量的增加而增强。

**关键词:**氧化型两性淀粉,阳离子淀粉,粘度,透明度,凝沉性

## Effect of oxidation extent of starch on the properties of carboxylic amphoteric starches

FU Xiong, YUAN Li-jun, WANG Jun-li

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Oxidation amphoteric starch which contains carboxyl and cationic groups is a new-type amphoteric starch. Its preparation mainly includes two steps: firstly, cationic starch was prepared, then oxidized the cationic starch. The results showed that the typical condition of the production of cationic starch was the following: slurry (35%, w/w), etherifying agent (5%, w/w), pH11.6, 50℃ for 2 hours, then 45℃ for 8 hours. Oxidation amphoteric starch with different content of carboxyl was prepared by adding different content of NaClO. The starch was very white and had low paste viscosity and gel property, high paste transparency and stability and all of these properties were improved when the content of carboxyl was increased.

**Key words:** oxidation amphoteric starch; cationic starch; viscosity; transparency; gel property

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)04-0118-04

随着造纸工业设备的日益更新和人们环保意识的增强,造纸用化学助剂也得到了全速的发展。两性淀粉由于同时含有阴离子和阳离子基团,比仅含有阴离子基团或阳离子基团的单一变性产品具有更优越的使用性能,同时具有阳离子淀粉、阴离子淀粉、天然高分子等多重特性<sup>[1-2]</sup>,在造纸上添加具有广泛的应用,因此越来越受到人们的关注。目前在造纸行业,主要使用磷酸型两性淀粉,但其制备工艺复杂。氧化型两性淀粉是新型两性淀粉,是将阳离子淀粉氧化从而接上具有阴离子性能的羧基,从而使所制备的两性淀粉既具有阳离子淀粉的性能,又具有氧化淀粉的性能,还由此而产生的一些新的性能。氧化型两性淀粉糊化温度和糊化时间下降,同时具有高分散性、抗胶凝性、糊液高透明度等特性,此外阳离子淀粉的氧化增加了淀粉的白度<sup>[3]</sup>,使其更适合于高级纸张的制备。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

玉米淀粉 德峰淀粉糖业有限公司,药用级; 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 三贡化工,固态, 96.0%; NaClO、NaOH 均为分析纯; 95% 乙醇。

超级恒温水浴 CS501 型,上海锦屏仪器仪表有限公司; 增力电动搅拌机 上海标本模型厂; 电热恒温鼓风干燥箱 上海申贤恒温设备厂; 凯式定氮仪 KDN-2C 型,上海纤检仪器有限公司; 布拉班德粘度仪 (Brabender Viscograph-E) 德国产; 722N 可见分光光度计, pH5-25 数显 pH 计。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 氧化型两性淀粉的制备** 制备氧化型两性淀粉采用两步法进行,即先将淀粉阳离子化,再将阳离子淀粉氧化。

阳离子淀粉的制备:具体方法:将称好的 NaOH 加入水中,搅拌使其溶解,与玉米淀粉配成 35% 的淀粉乳,NaOH 的量为淀粉干基的 1%。首先在 50℃活化 2h,再在水浴 40~50℃搅拌的情况下加入 3-氯-2-羟丙基三甲基铵氯,反应 6~10h。反应过程中保持 pH11.2~12.0。反应完毕后中和,水洗两次后酒精洗

收稿日期: 2009-05-18

作者简介:扶雄(1971-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事淀粉资源科学与工程方面的研究。

基金项目:广东省科技计划项目(2008B021100005);广东省粤港关键领域招标项目(2005A20302003)。

涂 2~3 次,干燥,密封保存,待用<sup>[3-4]</sup>。采用  $L_9(3^4)$  正交实验来考察反应体系中阳离子醚化剂的量(淀粉干基的百分比)、淀粉乳 pH、反应时间、反应温度对取代度和反应效率的影响,找出最佳制备工艺。

表 1 正交实验因素表

水平	因素			
	A 醚化剂的量(%)	B 反应时间(h)	C 淀粉乳 pH	D 反应温度(°C)
1	3	8	11.2	40
2	5	10	11.4	45
3	7	12	11.6	50

氧化型两性淀粉的制备:将制备好的阳离子淀粉配成 35% 的淀粉乳,在 45°C 搅拌下缓慢滴加不同量的 NaClO 溶液(有效氯含量为 5.02%),反应过程中保持 pH10.5 左右,反应约 2h,反应终点用 KI 淀粉试纸控制,用 NaHSO<sub>3</sub> 中和游离的氯,反应完毕后中和,水洗,干燥,密封保存,待用。

1.2.2 氧化型两性淀粉阳离子取代度和羧基含量的测定 氧化型两性淀粉的阳离子取代度采用凯氏定氮法测定<sup>[5]</sup>。

羧基含量的分析:将两性淀粉样品浸泡在 0.1mol/L 盐酸中,磁力搅拌 30min,使羧基盐转成游离羧基,用蒸馏水洗涤 3~4 次,洗去过量的阳离子醚化剂和过剩的盐酸,将洗好的样品混入蒸馏水中,加热充分糊化,用标定好的 NaOH 滴定,根据公式计算出羧基分子含量<sup>[6]</sup>。

1.2.3 氧化型两性淀粉性能测定方法

1.2.3.1 布拉班德粘度曲线的测定条件 测量盒为 700cmg,转子转速为 75r/min。测定步骤:准确称取一定质量样品,用蒸馏水配成 6% (淀粉干基百分含量) 的淀粉乳,置于布拉班德粘度仪测量杯中,从 30°C 开始升温,升温速率为 1.5°C/min,温度升到 95°C 后保温 30min,再以 1.5°C/min 速率冷却到 50°C,保温 30min,即得样品 Brabender 粘度曲线。

1.2.3.2 淀粉糊透光率的测定 将阳离子淀粉配制成 0.5% (淀粉干基百分含量) 的淀粉乳,在 90°C 条件下搅拌 30min,充分糊化样品,冷却,放置在 30°C 的水浴中,待用。取部分淀粉糊,用 722N 可见分光光度计,蒸馏水为空白,在波长 620nm 处测定其透光率,同一样品测定三次,取平均值。然后将淀粉糊分别静置不同时间后,再按照同样的方法测定其透光率。

1.2.3.3 淀粉糊凝沉性的测定 将阳离子淀粉配制成 0.5% (淀粉干基) 的淀粉乳,在 90°C 条件下搅拌 30min,充分糊化样品,淀粉糊倒入刻度试管中,糊高度约 15cm,在 25~30°C 下静置,每隔一段时间记录上层清液或下沉物的体积。间隔一定的时间,考察清液体积占糊总容积的百分比随静置时间的变化情况,其所得百分比即为淀粉糊的凝沉率。然后将淀粉糊分别静置不同时间后,再按照同样的方法测定淀粉糊凝沉性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉阳离子化以及阳离子淀粉氧化

阳离子淀粉制备正交实验结果如表 2 所示。

表 2 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	取代度	反应效率(%)
1	1	1	1	1	0.01999	76
2	1	2	2	2	0.02155	82
3	1	3	3	3	0.02299	87
4	2	1	2	3	0.03188	72
5	2	2	3	1	0.03204	73
6	2	3	1	2	0.03275	74
7	3	1	3	2	0.04156	67
8	3	2	1	3	0.03968	64
9	3	3	2	1	0.03792	61

由表 2 可知,醚化剂的用量在 3% 时,醚化剂的反应效率都在 80% 左右,但取代度较低,一般为 0.2~0.23;而用量在 5% 时,反应效率在 73% 左右,取代度在 0.31~0.33 之间;用量为 7%,反应效率在 65% 左右,取代度为 0.38~0.41。在阳离子淀粉生产中,既要反应效率又需要一定的取代度,因此,根据正交实验,制备阳离子淀粉最佳工艺条件为:淀粉乳浓度 35%,醚化剂的用量为 5%,pH11.6,先在 50°C 反应 2h,再在 45°C,反应时间 8h,所制备阳离子淀粉的取代度为 0.0323,反应效率为 75%。

将制备好的阳离子淀粉分别加入不同量的 NaClO 进行氧化,制备氧化型两性淀粉,两性淀粉 1(XAS1,有效氯添加量 0.4%)、两性淀粉 2(XAS2,有效氯添加量 0.5%)、两性淀粉 3(XAS3,有效氯添加量 0.7%)、两性淀粉 4(XAS4,有效氯添加量 0.9%)。经测定 XAS1、XAS2、XAS3 和 XAS4 的羧基分子含量分别为:1.61%、2.50%、2.93%、3.21%。在制备过程中发现,添加同样量 NaClO(有效氯添加量 0.5%),阳离子淀粉氧化所制备的两性淀粉比原淀粉氧化所得的氧化淀粉中的羧基含量增加了 20%,由此可见,阳离子淀粉较原淀粉更易于氧化。

### 2.2 淀粉的颗粒形貌

用扫描电子显微镜对原淀粉和阳离子淀粉的颗粒形貌进行测试,结果如图 1~图 3 所示。



图 1 原淀粉的电子扫描图



图 2 阳离子淀粉的电子扫描图



×6000

图3 两性淀粉的电子扫描图

从图中可以看出,玉米淀粉经阳离子化后,原本在原淀粉上的凹点变深变大,在阳离子淀粉表面形成分布不均的小孔,由表面向中心深入,并具有一定的强度。同时发现,通过阳离子化后,淀粉颗粒尺寸变大,说明引入阳离子基团后,由于同性电荷的相互排斥作用,淀粉分子链间的距离增大,从而使淀粉颗粒比原淀粉的大。氧化型两性淀粉颗粒表面形成了蜂窝状的孔洞,较阳离子淀粉颗粒表面的孔更大更深,同时淀粉颗粒还发生部分破碎的现象,说明阳离子淀粉的氧化已发生在淀粉颗粒的内部。

### 2.3 淀粉的布拉班德粘度曲线

原淀粉与阳离子淀粉及两性淀粉的布拉班德粘度曲线图4所示。

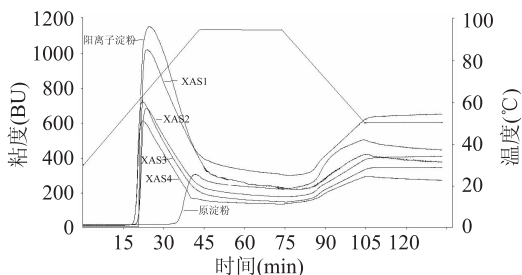


图4 原淀粉与阳离子淀粉及两性淀粉的布拉班德粘度曲线

从图4中可以看出,阳离子淀粉与原淀粉的粘度曲线有很大的不同,起始糊化温度明显降低,达到最高粘度的时间和最高粘度也相差较大。两性淀粉与阳离子淀粉较为相似但不同羧基含量的两性淀粉的粘度曲线也有所不同,其数据分析结果见表3。

在表3中,起始糊化温度为淀粉开始糊化温度,糊化时间为淀粉开始糊化到淀粉糊达到最高粘度的时间,热稳定性为温度升到95℃时淀粉糊的粘度和保温30min后温度开始下降时的淀粉糊粘度的差值,相对热稳定性是热稳定性与温度升到95℃时淀粉糊粘度的比值。淀粉糊凝胶性是淀粉糊冷却到50℃时的粘度与保温30min后淀粉糊粘度的差值。相对凝胶趋势为淀粉糊凝胶性与淀粉糊冷却到50℃时的粘度的比值。

表3 粘度曲线数据分析表

样品名称	原淀粉	阳离子淀粉	XAS1	XAS2	XAS3	XAS4
起始糊化温度(℃)	80.6	60.3	59.1	58.9	56.9	56.9
糊化最高粘度(BU)	305.0	1154.0	1022.0	685.0	722.0	613.0
糊化时间(min)	7.25	3.83	3.67	3.58	3.59	3.55
热稳定性(BU)	71.0	159.0	109.0	64.0	58.0	28.0
相对热稳定性(%)	24.2	40.6	26.1	26.4	28.0	17.2
凝胶性(BU)	280.0	181.0	259.0	202.0	174.0	150.0
相对凝胶趋势(%)	126.2	77.7	84.1	113.5	116.8	111.1

阳离子淀粉与原淀粉相比,起始糊化温度降低20.3℃,糊化最高粘度增加了849.0BU,糊化时间减少了将近一半,但阳离子淀粉的凝胶性下降。其原因是当玉米原淀粉引入阳离子基团时由于阳离子基团的楔入作用和同性电荷的相互排斥作用,使得淀粉链间的距离增大,导致部分反应发生在结晶区,其结果破坏了淀粉的一些结晶结构,淀粉颗粒结晶度降低<sup>[6]</sup>,即阳离子淀粉的结晶度比原淀粉低。阳离子淀粉与原淀粉相比,最高粘度变化较大,耐热性能差,这是因为玉米原淀粉的分子量较小,形成的淀粉糊为短糊,形成短糊的淀粉糊在加热和剪切下比较稳定,在玉米淀粉中引入阳离子基团,虽然没有改变玉米淀粉链的分子量,但引入了亲水性的阳离子基团,同时同电相斥也会使溶液中的淀粉链充分伸展导致粘度比原淀粉高,也会增加淀粉在水相中的溶解度,在保温和剪切作用下加快了胶体溶液向真溶液的转变趋势<sup>[7]</sup>。

NaClO氧化阳离子淀粉上的半缩醛基和酸水解生成半缩醛基得到羧基,使所制得的两性淀粉既具有阳离子基团又具有羧基,阳离子淀粉经过氧化生成两性淀粉,从图3可以看出,淀粉颗粒结构进一步的破坏,形成了蜂窝状的孔洞,较阳离子淀粉颗粒表面的孔更大更深,同时淀粉颗粒还发生部分破碎的现象,同时阴离子基团(羧基),水合能力大于阳离子淀粉,上述的作用使在糊化过程中,两性淀粉颗粒比阳离子淀粉颗粒更早的破裂<sup>[8-9]</sup>。因此,阳离子淀粉被氧化制备的两性淀粉的起始糊化温度、糊化时间比阳离子淀粉都有所降低,且降低程度随着氧化度增强而增大。由于阴、阳离子相互吸引的作用和氧化过程对淀粉颗粒的破坏,使两性淀粉糊的粘度小于阳离子淀粉糊。原淀粉糊的热稳定性高于阳离子淀粉,两性淀粉糊的热稳定性大于阳离子淀粉,而氧化型两性淀粉糊(当羧基含量 $\geq 2.50\%$ )的热稳定性较原淀粉有所增强,且随羧基含量的增加糊稳定性逐渐增强。阳离子淀粉及氧化型两性淀粉糊的凝胶性都低于原淀粉,且氧化型两性淀粉糊的凝胶性随着羧基含量的增加稳定性逐渐降低。氧化型两性淀粉糊非常稳定,这对其在造纸行业的应用提供了更好的应用性能<sup>[10]</sup>。

### 2.4 淀粉的透光率和凝沉率

从表4、表5中可以看出,淀粉经阳离子化和氧化改性后糊的透光率明显增加,两性淀粉(阳离子取代度0.0323,羧基分子含量1.61%)糊的透光率将近原淀粉糊的四倍。两性淀粉(阳离子取代度0.0323)糊的透明度随其羧基含量的增加而增大,但增加幅

度不大。随着放置时间的延长,原淀粉的透光率降低较快,当放置3d时透光率为最初的14.4%。两性淀粉的透光率随时间的延长变化并不明显。

表4 淀粉的透光率(%)

样品	羧基含量 (%)	时间						
		0h	12h	24h	48h	3d	10d	25d
原淀粉		18.8	8.5	5.6	4.8	2.7	2.7	2.7
XAS1	1.61	72.6	72.1	71.4	71.4	71.4	71.0	70.6
XAS2	2.50	78.7	78.9	79.2	79.2	79.0	78.0	78.0
XAS3	2.93	83.7	83.3	83.3	83.1	82.9	82.3	82.1
XAS4	3.21	83.2	82.8	82.5	82.3	82.2	82.3	82.6

表5 淀粉糊的凝沉率(%)

样品	羧基含量 (%)	时间						
		2h	4h	6h	24h	3d	10d	25d
原淀粉		42.0	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0
XAS1	1.61	1.3	1.3	2.7	12.0	26.7	40.0	40.0
XAS2	2.50	0	0	0	4.0	12	16.0	16.0
XAS3	2.93	0	0	0	0	0	0	3.0
XAS4	3.21	0	0	0	0	0	0	2.0

原淀粉糊在4h后已凝沉完全,凝沉率高达84.0%。XAS1糊的凝沉率在2h后为原淀粉糊的3.1%,10d后凝沉率达到最高为原淀粉的47.6%。两性淀粉随着羧基含量的增加,糊的凝沉性逐渐减弱,XAS3、XAS4在25d后才出现凝沉,凝沉率仅为3.0%和2.0%。

原淀粉经阳离子化和氧化后糊透明度增强,稳定性增高,冷却后凝胶倾向减小。

氧化型两性淀粉分子链上同时存在接上具有亲水性阳离子基团和羧基,当淀粉糊化时,淀粉链将向水中高度分散,使得淀粉糊趋向于转化为真溶液。从而氧化型两性淀粉糊的透明度增加,凝沉性降低。

### 3 结论

氧化型两性淀粉具有阳离子淀粉、阴离子淀粉、天然高分子等多重特性;其糊化温度和糊的最高粘

(上接第117页)

研究表明,黄荆叶、果含挥发油,油中含桉烯( $C_{10}H_{16}$ )、少量牧荆碱( $C_{15}H_{21}ON$ )树脂;叶中含对羟基苯甲酸、厚儿茶酸(3,4-二羟基苯甲酸)。另据报道,黄荆子和根均显著有黄酮甙、强心甙、生物碱、氨基酸和中性树脂等物质。黄荆子尚含有少量挥发油、蜡状物<sup>[1]</sup>。但目前对黄荆茎的研究不多,黄荆茎中由什么物质或物质集合起抑菌作用还有待进一步的研究;同时,尽管目前有很多研究着重于具有抑菌活性物质的分离和鉴定,但是植物中组分复杂,单一物质可能难于达到综合效果,具有抑菌活性可能是复合体系的协同作用<sup>[9]</sup>。

### 参考文献

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编(上)[M]. 北京:人民卫生出版社,1997:236.
- [2] 刘振伟,史秀娟. 黄荆种子提取液对大蒜菌核病的防治效果实验[J]. 现代农业科技:植物保护,2007(9):66-67.
- [3] 郑公铭,罗宗铭,陈美达. 黄荆籽抗氧化成分研究[J]. 广

东工业大学学报,1999,16(2):41-47.

度较阳离子淀粉和原淀粉糊有明显的下降,这为氧化型两性淀粉在工业使用时减少了能耗;热糊稳定性增强,糊凝沉性降低,为氧化型两性淀粉应用提供了较好的条件。此外,氧化型两性淀粉增加了淀粉的白度、糊的透明性,为其在高级纸张上的应用提供了特有的性能。氧化型两性淀粉的优良特性,必将使其在许多行业具有广泛的应用价值。

### 参考文献

- [1] 谢来苏,胡芳,邱卫民,等. 从电荷分析研究两性淀粉对新闻纸撕裂度的影响[J]. 造纸科学与技术,2001,20(2):22-28.
- [2] 张友全,张本山,高大维. 两性变性淀粉的制备及应用[J]. 郑州工程学院学报,2001,12(4):61-66.
- [3] Solarek, Daniel B, et al. Amphoteric starches and process for their preparation [P]. US:4964953,1990.
- [4] Tsai, John J, Trzasko, et al. Cationic polysaccharides and reagents for their preparation [P]. US:5227481,1993.
- [5] 张光华,房瑜红,陈维滕. 一种新型两性淀粉的制备方法[J]. 造纸化学品,2005(1):3-5.
- [6] 张力田. 碳水化合物化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1988:63.
- [7] 张燕萍. 变性淀粉的制备与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001,59.
- [8] Suc, Sophie (Oullins, FR) Defaye, Jacques (Saint Ismier, FR) Gadelle, et al. Amphoteric starch containing carboxyl and cationic groups [P]. US:5,417,755,1995.
- [9] Merta J, Stenius P. Interactions between cationic starch and anionic surfactants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999,149(1):367-377.
- [10] Ali Hebeish, Amal Abdel-Rahman, Zeinb El-Hilw, et al. Cationized Starch Derived From Pre-Oxidized Starch For Textile Sizing and Printing [J]. Starch, 2005, 57:616-623.
- [11] 吕源玲,王洪新. 黄荆叶抑菌作用及抑菌成分分析[J]. 中国野生植物资源,2003,22(1):35-37.
- [12] Jeng L M, Chiu P C, Pao C H. Antimicrobial Effect of Extracts from Chinese Chive, Cinnamon, and Corni Fructus [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49:183-188.
- [13] 李建慧,马会勤,陈尚武. 葡萄多酚抑菌效果的研究[J]. 中国食品学报,2008(2):100-106.
- [14] 谭胜兵. 大孔树脂在天然产物提取分离中的应用[J]. 菏泽学院学报,2007(2):81-84.
- [15] 张志清,刘剑,李娟. 中药抑菌作用研究进展[J]. 中药材,2002,25(9):688-690.
- [16] Vuuren S F. Antimicrobial activity of South African medicinal plants [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2008, 119:462-472.
- [17] 李莹,周剑忠,王功. 超声波和微波联合提取银杏叶黄酮的研究[J]. 食品科技,2008(6):153-154.
- [18] 刘庆华,刘彦辰. 实用植物本草[M]. 天津:天津科学技术出版社,1998:69.