

# 丁二酸淀粉酯的制备及其性质的研究

(陕西科技大学化学化工学院, 咸阳 712081) 陈均志 银 鹏

**摘 要** 阐述了用丁二酸酐对淀粉进行改性, 制备淀粉丁二酸单酯的工艺过程, 重点研究了改性后淀粉的糊性质, 包括其流变性、冻融稳定性、透光率以及 pH、介质(蔗糖、NaCl 等)对其粘度的影响, 并与原玉米淀粉的糊性质作了对比。结果表明, 丁二酸酐改性淀粉较原淀粉在许多性质上有了较大改善, 具有粘度大, 冻融稳定性好, 透光率高等优良性质。

**关键词** 丁二酸酐 改性淀粉 淀粉糊

**Abstract** This paper studies the processing conditions of producing succinic starch ester. It mainly studies the properties of the starch paste, including the fluidity, freeze-thaw stability and clarity, and the effect of pH and medium (including cane sugar and sodium chloride) on the viscosity of the modified starch. It also compares these properties with that of the original cornstarch. As a result, we found that many properties of the modified starch were superior to the original starch. The former had higher viscosity, stronger freeze-thaw stability and higher clarity.

**Key words** succinic anhydride; modified starch; starch paste

中图分类号: TS236.9 文献标识码: A  
文章编号: 1002-0306(2002)12-0016-04

目前, 有关淀粉的改性方法有很多。淀粉通过改性可使其性质得到改善, 或者获得新的性能。淀粉与二元羧酸酐酯化可在淀粉上引入一个阴离子基团, 很大程度地提高了其亲水性能, 又由于二元羧酸淀粉酯本身具有交联结构, 所以使淀粉获得了许多优良性能<sup>[1]</sup>。本文选用丁二酸酐与淀粉进行酯化反应, 得到丁二酸淀粉单酯, 它具有很强的增稠能力, 很好的低温粘度稳定性以及很高的透明度等, 这些性质特别适合于现代食品工业的要求。

在淀粉的实际应用过程中, 各种因素对它的糊性质又具有很大的影响, 比如剪切速率、pH、介质(蔗糖、NaCl 等)。所以, 本文在研究淀粉丁二酸酯的糊透光率、冻融稳定性、凝沉性的同时, 研究了 pH、介质对糊性质的影响规律, 从而为其获得更广泛的应用提供一定的理论依据。

## 1 材料与方

收稿日期: 2002-06-22

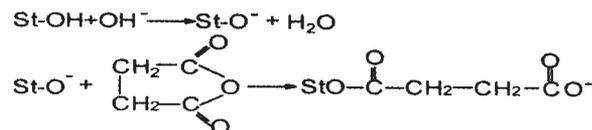
作者简介: 陈均志(1948-)男, 教授, 研究方向: 食品化工, 轻工化工助剂。

### 1.1 实验材料

玉米淀粉 食品级; 丁二酸酐、氢氧化钠、盐酸、乙醇 均为试剂级。

### 1.2 淀粉丁二酸酯的制备

1.2.1 反应机理 在碱性条件下, 淀粉上的羟基与丁二酸酐发生酯化反应生成淀粉丁二酸单酯:



1.2.2 制备工艺 同其它淀粉变性工艺类似, 淀粉丁二酸酯的制备工艺有水相法、溶剂法和干法等, 经常采用水相法。其制备过程是: 将玉米淀粉与水混合, 配成浓度为 30% 左右的乳液, 用恒温水浴锅控温在 30℃ 左右, 开动搅拌进行反应, 分批加入丁二酸酐, 控制在 2h 内加完<sup>[2]</sup>。用 3% 的 NaOH 溶液调节体系 pH, 使体系 pH 保持在 8.5~9.0 之间, 反应进行 5~6h 后即可结束。反应结束后, 用 3% 的 HCl 溶液将反应液 pH 调至中性, 过滤, 用 70% 的乙醇洗涤三次, 以洗去脂肪类物质和残留的丁二酸盐, 然后将产物置于 40℃ 左右的烘箱内烘干 12h, 烘干后粉碎, 即得白色的淀粉丁二酸酯产品, 乙醇经回收可反复利用。产品取代度用酸洗法<sup>[3]</sup>测定。

### 1.3 糊性质的测定

1.3.1 糊透明度的测定 称取一定量的淀粉样品, 配成浓度为 1.0% 的淀粉乳液, 在沸水浴中加热 10~15min 使其充分糊化, 冷却至室温, 以蒸馏水为空白, 在 650nm 波长下测定其透光率, 然后将淀粉糊在室温下放置 24h, 再次测定其透光率<sup>[4]</sup>。

1.3.2 糊的冻融稳定性的测定 将淀粉样品制成浓度为 6.0% 的淀粉糊(方法同 1.3.1), 置于塑料容器中, 放入 -15℃ 的冰箱内静置一昼夜, 取出后在室温下自然解冻, 观察上层有无水析出。重复此项操作并逐次观察。

1.3.3 糊流变曲线的测定 将淀粉样品制成浓度为 3.0% 左右的淀粉糊(方法同 1.3.1), 冷却至 20℃ 左右恒温, 用 NDJ-4 型旋转粘度计测定其粘度。转子的转速从 0.3r/min 逐渐增至 60r/min, 记录粘度变化, 绘制  $\eta$ - $\dot{\gamma}$  流变曲线<sup>[4]</sup>。

1.3.4 pH对糊性质的影响 用0.1mol/L的HCl和0.1mol/L的NaOH将150ml蒸馏水调成pH从2.0~10.0范围内的一系列溶液,然后分别制成浓度为2.0%的淀粉糊,包括原玉米淀粉和改性后的玉米淀粉,在室温下测定其粘度,作粘度与pH的关系曲线。

1.3.5 介质对糊性质的影响 以食品加工工业为例,影响淀粉粘度的因素除了温度和剪切力外,浆料中的介质(如糖和盐的存在)对其粘度也有较大影响。本文分别用蔗糖和氯化钠配成一系列不同浓度的溶液,然后按1.3.1所述方法将这些溶液制成浓度为2.0%的淀粉糊,冷却至室温并逐一测定其粘度,分别绘制蔗糖、NaCl和粘度的关系曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

理论上丁二酸酐与淀粉反应后生成淀粉单酯,为了考察丁二酸基团是否接到淀粉分子上,本实验采用傅立叶红外光谱仪分别对原玉米淀粉和酯化后的玉米淀粉进行了红外光谱分析,谱图如图1和图2所示。

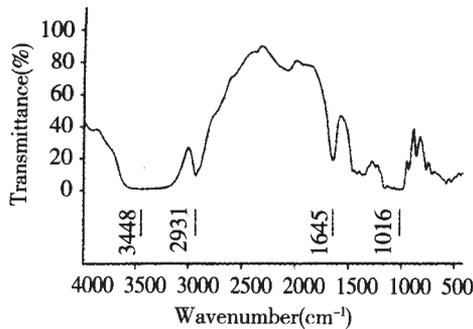


图1 玉米淀粉的红外图谱

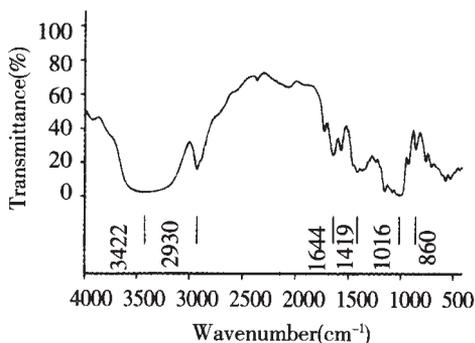


图2 变性淀粉的红外图谱

从图1可以看出,原玉米淀粉在3100~3600 $\text{cm}^{-1}$ 之间出现较强的-OH伸缩振动吸收峰,在1645 $\text{cm}^{-1}$ 处是烯醇式的C-O键伸缩振动吸收峰,1160 $\text{cm}^{-1}$ 、1085 $\text{cm}^{-1}$ 、1025 $\text{cm}^{-1}$ 处是非对称的C-O-C伸缩振动、C-O伸缩和骨架振动吸收峰<sup>[5]</sup>。谱图2除了以上特征吸收外,在1710~1740 $\text{cm}^{-1}$ 之间出现了酯羰基( $\text{C}=\text{O}$ )伸缩振动吸收,在1550~1610 $\text{cm}^{-1}$ 是RCOO的特征吸收,由于工艺中未反应的丁二酸盐已被乙醇抽提出去,所以可初步断定丁二酸基团已经接到淀粉

分子上,产物为淀粉丁二酸单酯。

### 2.2 糊的透明度

对于食品而言,其光泽和透明度是评定其优劣的重要标准之一。实验中测定了原玉米淀粉和取代度(DS)为0.3145的淀粉丁二酸酯的透光率,测定结果列于表1。

表1 原玉米淀粉和改性玉米淀粉的透光率(%)

| 试样    | 0h   | 24h  | 透光减小率 |
|-------|------|------|-------|
| 原玉米淀粉 | 14.7 | -    | -     |
| 变性淀粉  | 90.2 | 88.6 | 1.8   |

由表1可以看出,通过丁二酸酯化以后,糊的透光率有了很大程度的提高,随着时间的延长稍有降低。而原玉米淀粉透光率很小,而且糊液不稳定,因很快分层而失去测定透光率的意义。这是因为原淀粉亲水性不强,不能很好地结合水分子,而酯化以后的淀粉由于接上了亲水性基团,在制备成糊时,淀粉分子周围吸附大量水分,成为质构均匀的溶胶,用于食品中能使食品具有很好的透明度和诱人的光泽。

### 2.3 糊的冻融稳定性

表2 不同样品的冻融稳定性

| 试样    | 冻融次数 | 结果分析 |
|-------|------|------|
| 原玉米淀粉 | 1    | 有水析出 |
| 变性淀粉  | 30   | 无水析出 |

仍然选原玉米淀粉与取代度(DS)为0.3145的变性淀粉为研究对象,测定其冻融稳定性,结果列于表2。由表2可以看出,通过酯化反应,玉米淀粉的冻融稳定性发生了很大的变化。原玉米淀粉对低温根本没有耐受力,而丁二酸淀粉酯的糊液却能经反复冻融而保持原貌。这种优越性就决定了其在食品工业中的适用性,尤其是那些需要冷藏的食品。从分子角度来讲,淀粉糊化时颗粒吸水膨胀,达到一定温度,高度膨胀淀粉间互相接触变成透明的粘稠糊状,所以淀粉糊并不是真正的溶液,而是高度膨胀淀粉颗粒所形成的不溶性胶体<sup>[6]</sup>。原玉米淀粉糊分子间主要靠氢键连接,低温下分子间氢键结合成束状结构而发生凝沉。经丁二酸酯化后的玉米淀粉,一方面淀粉分子能很好地跟水分子结合;另一方面丁二酸基团的接入使得淀粉分子间的氢键减弱,因而在低温下也不容易析水分层。

### 2.4 淀粉糊的流粘曲线

在食品生产中,我们所使用的增稠剂有许多种类。从分子结构的角度来说,每一种增稠剂都有它独特的分子结构。同一种增稠剂,分子量不同,流变特性也不一样。就淀粉类物质而言,它是由碳水化合物单体组成的聚合物。丁二酸淀粉酯是在淀粉分子上引入了亲水性基团,使它对水有很强的亲和力。其分子的构型一般具有螺旋或折叠的长链结构,这些特点显著地影响它的流变特性。本实验通过测定不同

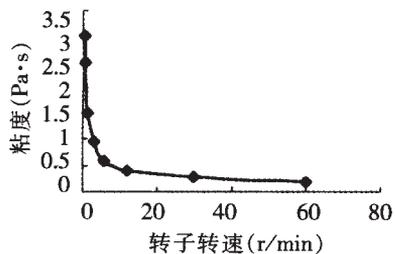


图3 3%的原玉米淀粉糊流变曲线

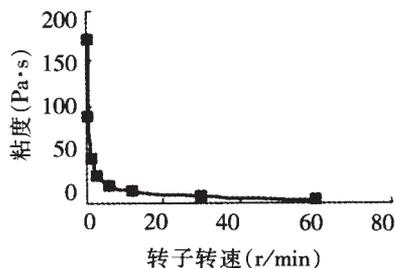


图4 3%的变性淀粉糊流变曲线

剪切速率下原淀粉和变性淀粉的粘度变化，分别绘制出了它们的流粘曲线，如图3和图4所示。

从图中可以看出，在较低的剪切速率下，丁二酸淀粉酯的粘度远远高于同浓度的原玉米淀粉，这说明改性后的淀粉有极强的增稠能力。但无论是原玉米淀粉还是改性后的玉米淀粉，其粘度都随着剪切速率的增大而迅速降低，显示出极强的假塑性。这是因为在低剪切速率下，淀粉分子的布朗运动占主导优势，使得淀粉分子链处于无规则的运动状态，占据较大的流体力学体积，在受到剪切时就会遇到较大的阻碍作用。随着剪切速率的提高，淀粉分子来不及取向或者已经充分取向，布朗运动可以忽略，分子按照流线方向排列得很整齐，因此表现出较小的阻力，表现粘度迅速下降<sup>[7]</sup>。

### 2.5 pH对糊粘度的影响

在变性淀粉的实际应用过程中，介质的pH对其粘度的影响较大，试验测定了不同pH下淀粉糊的粘度，绘制粘度与pH的关系曲线，结果如图5所示。可见，在pH接近中性的环境中丁二酸变性淀粉糊的粘度较高，介质酸性越大粘度下降也越大，这可能是由于酸性环境促使丁二酸淀粉酯发生降解的缘故<sup>[8]</sup>。所

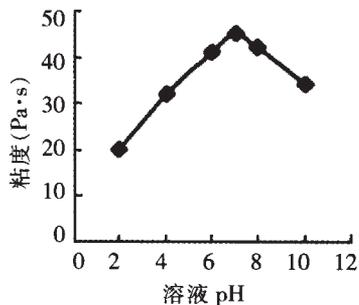


图5 pH和糊粘度的关系曲线

以在实际应用中应控制溶液pH，而不宜在较酸或较碱的环境下应用。

### 2.6 介质对丁二酸淀粉酯的糊粘度影响

根据淀粉在食品中的应用情况，本实验选择NaCl和蔗糖作为介质，分别绘出了NaCl、蔗糖与丁二酸淀粉糊粘度的关系曲线，如图6和图7所示。

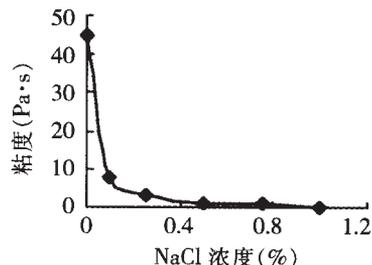


图6 NaCl浓度和糊粘度的关系曲线

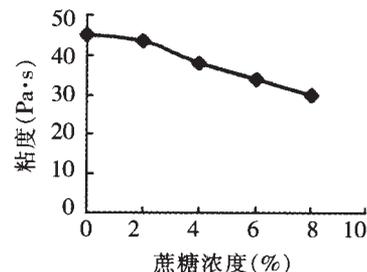


图7 蔗糖浓度和糊粘度的关系曲线

由图6和图7可以看出，盐的存在对丁二酸淀粉糊的粘度影响很大，浓度为0.1%的时候就会使淀粉糊粘度急剧下降，随着盐浓度的增大粘度继续下降，已经完全失去增稠能力。原因是由于丁二酸淀粉酯是阴离子型高分子电解质，盐的存在破坏了淀粉糊的胶体性质。因此在使用过程中应严格控制介质的含盐量，即只适用于含盐量小或不含盐的甜品中。糖的存在也会使变性淀粉糊的粘度有所下降，但影响不是很显著。

### 3 结论

玉米淀粉经丁二酸酐酯化后，生成淀粉丁二酸单酯。与原玉米淀粉相比，变性后的淀粉糊性质有了很大变化：透光率明显增大，凝沉性降低，冻融稳定性增强；在较低的剪切速率下有较大的表现粘度，即具有很强的增稠能力；在pH接近中性的介质中有较大的粘度，强酸性环境中发生降解；盐的存在对它的表现粘度有较大影响，可使其失去增稠作用。总的来说，丁二酸改性淀粉用于食品工业具有许多优良性质，可部分或全部地代替天然食品增稠剂，以弥补一些天然食品增稠剂（如阿拉伯胶）的市场供应不足的缺点。至于耐盐性较差等问题，可选择交联剂（如表氯醇等）对其进行轻度交联，以增强其粘度稳定性<sup>[8]</sup>，有关工作将在今后继续进行。

### 参考文献

1 [美]R.L惠斯特勒,J.N贝密勒,E.F帕 (下转第15页)

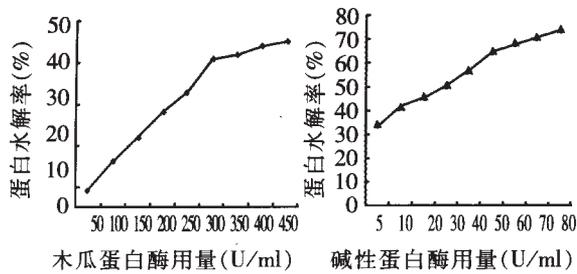


图2 酶用量对酶促降解的影响

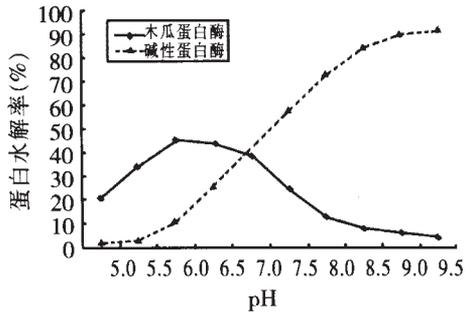


图3 溶液 pH 对酶解效果的影响

2.4 水解时溶液 pH 的确定

如图3所示,酶解时溶液酸碱度明显影响酶促反应效率。木瓜蛋白酶水解米渣蛋白的最适 pH 为 6.0,而碱性蛋白酶水解米渣蛋白的最适 pH 为 8.5。pH 越大,越有利于碱性蛋白酶对底物的水解,但若溶液碱性太强,不仅会引起酶解液颜色变褐,同时会导致氨基酸的变旋现象。

2.5 酶解温度与酶促降解的关系

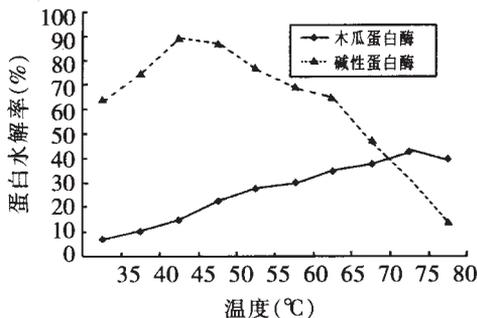


图4 酶解温度对酶解的影响

图4表明,酶解温度对酶解效果有直接的影响。碱性蛋白酶在 40~60°C,木瓜蛋白酶在 70~80°C 的范

围内,酶解产物最多,说明该区间酶促反应速率是较大的。而在该区间两端范围的温度下,酶解产物增加速度变小。故而碱性蛋白酶的最适温度选择为 45°C,木瓜蛋白酶的最适温度为 70°C。

2.6 最适酶解时间的选定

试验所得数据表明,两种蛋白酶酶解时间对酶解效果影响基本上是一致的,即在酶解时间从 4~10h 范围内,酶解产物随时间的增加而明显增加;但在小于 2h 或大于 10h 时,降解产物随处理时间的延长只呈略微上升趋势,这表明酶促反应速度变小,尤其在处理时间超过 10h 以后。由此在选定酶解最适时间时,均选定为 4h。

3 结论

利用乙醇沉淀方法,可从米渣中提取蛋白质,提取率可达 79.22%。两种蛋白酶均可水解米渣蛋白,但碱性蛋白酶酶解效率明显优于木瓜蛋白酶。通过试验分析底物浓度、酶用量、溶液 pH、酶解温度和时间对酶促降解米渣蛋白效率的影响,可得出碱性蛋白酶和木瓜蛋白酶水解米渣蛋白的最适条件,即碱性蛋白酶作用底物浓度、酶用量、溶液 pH、酶解温度和时间分别为 0.6%、50U/ml、8.5、45°C 和 4h;木瓜蛋白酶则依次为 0.9%、300U/ml、6.0、70°C 和 4h。采用此酶法水解米渣蛋白,不仅可避免酸、碱法水解蛋白质时破坏部分氨基酸的不足之处,又可克服发酵法周期长的缺点。

参考文献

- 1 American Association of Cereal Chemists. 1983. Approved methods of the AACC. Method 46-11; AACC 44-15A, The Association: St. Paul, MN
- 2 朱斌昕.大米蛋白——大米中的含量、品质及分布.无锡轻工业学院学报,1986(3):67-72
- 3 张燕平.味精厂下脚料米渣的开发利用.杭州食品科技,1994(3):22~26
- 4 杜善民,文德.一种快速测定调味品中氨态氮的新方法.中国调味品,1998(1):32~36
- 5 邱雁临,王金华,曾莹,李世杰.发酵米渣制备复合氨基酸液扩大试验.湖北工学院学报,1999,14(1):45~48

(上接第 18 页)

斯卡尔.王雒文,闵大铨,杨家顺等译.淀粉的化学与工艺学.北京:中国食品工业出版社,1987.119

- 2 Fitton, Michael G. USpatent .5505783,1993
- 3 张友松主编.变性淀粉生产与应用手册.北京:轻工业出版社,1999.349~350
- 4 黄立新,高群玉,周俊侠,等.酯化交联淀粉反应及性质的研究(III).食品与发酵工业,2001,27(6):1~5

- 5 董庆年.红外光谱分析.北京:石油工业出版社,1980
- 6 张力田编著.变性淀粉.广州:华南理工大学出版社,1999.11
- 7 陈克复,卢晓江,金醇哲等编译.食品流变学及其测量.北京:轻工业出版社,1989.293~295
- 8 [美]O.B 沃兹堡主编.沈言行,周永元译.变性淀粉的性能与应用.北京:纺织工业出版社,1989.108~109