

3种马铃薯改性淀粉的理化性质及结构分析

方国珊¹, 谭属琼², 陈厚荣¹, 刘 雄^{1,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.福建师范大学闽南科技学院, 福建 泉州 362332)

摘 要: 以马铃薯淀粉为材料, 制备氧化淀粉、醋酸酯淀粉、氧化醋酸酯淀粉, 比较其理化性质, 并通过红外光谱(FT-IR)、电子扫描显微镜(SEM)等对其结构进行分析。结果表明: 氧化淀粉、醋酸酯淀粉、氧化醋酸酯淀粉比原淀粉透明度高、流动性好、附着力强、涂抹性好。FT-IR实验表明氧化淀粉有羧基的特征吸收峰, 而氧化醋酸酯淀粉酯化改性过程中有醋酸酯基团的生成。SEM扫描实验显示氧化淀粉的外形比较规整多为球状或椭球状, 表面较光滑; 醋酸酯淀粉颗粒形状未发生大的改变, 但规整度很差; 氧化醋酸酯淀粉颗粒完整, 表面粗糙, 低取代度的酯化反应仅发生在淀粉颗粒表面。

关键词: 马铃薯淀粉; 氧化; 醋酸酯; 氧化醋酸酯; 理化性质

Physico-chemical Properties and Structural Analysis of Modified Potato Starch

FANG Guo-shan¹, TAN Shu-qiong², CHEN Hou-rong¹, LIU Xiong^{1,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Minnan Science and Technology Institute, Fujian Normal University, Quanzhou 362332, China)

Abstract: Modified starches were prepared from native potato starch through introducing acetic ester groups and their structural characteristics were analyzed by FT-IR and SEM. Oxidized potato starch, potato starch acetate and oxidized potato starch acetate exhibited better transparency, adhesiveness and spreadability when compared to native potato starch. FT-IR analysis revealed the presence of characteristic absorption peak of carboxyl groups in oxidized potato starch and the formation of acetate groups in oxidized potato starch acetate. SEM observation showed the spherical or ellipsoidal shape and smooth surface of oxidized potato starch, no detectable change in the shape of potato starch acetate granules, but with poor regularity, and intact oxidized potato starch acetate granules with a low degree of substitution as a result of esterification on their rough surfaces.

Key words: modified starch; oxidization; acetate; oxidized-acetate; physico-chemical properties

中图分类号: TS235.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)01-0109-05

随着时代的发展和人们生活水平的提高, 内墙涂料将主要朝着健康型、精细型发展。淀粉本身具有成为高分子胶黏剂主要成分的化学基础, 而高性能绿色环保的内墙涂料已成为新的发展趋势。马铃薯淀粉来源广泛, 价格低廉, 具有良好的黏结性和成膜特性等, 经改性后可作内墙涂料的基料(胶黏剂), 而基料是影响涂料性能(柔韧性、耐水性、耐擦洗性、耐候性、耐沾污性等)的首要因素^[1]。单一的变性淀粉往往很难达到内墙涂料各个性能的要求, 如氧化淀粉固含量高、透明度好、流动性好, 但耐磨性、抗凝性较差^[2-3]; 醋酸酯淀粉成膜光泽度好, 耐折度、耐磨度高, 但黏结力较差, 干燥速度慢, 成膜均匀性较差^[4-5]; 淀粉经氧化、醋酸酯化处理后作为基料已被证实^[6-8], 本实验室前期已研究出氧化醋酸酯马铃薯淀粉的制备工艺^[9], 现对其作为内墙涂料胶黏剂的

理化性质作进一步分析。本实验综合两种变性淀粉的优点, 制备出氧化醋酸酯淀粉, 并对其理化性质及分子结构进行详细研究, 旨在为马铃薯变性淀粉在内墙涂料中的进一步开发应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉由西安陇峰淀粉有限公司提供, 在40℃条件下烘干至恒质量备用。

乙酸酐、甲醇、丙酮、盐酸、氢氧化钠 重庆川东化工有限公司化学试剂厂; 次氯酸钠、乙醇、碘、碘化钾 成都市科龙化工试剂厂; 亚硫酸氢钠 天津市瑞金特化学品有限公司; 酚酞 重庆北碚化学试剂厂。

收稿日期: 2011-11-06

基金项目: 重庆市科技攻关计划项目(2010AC4012)

作者简介: 方国珊(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学与营养学。E-mail: f11gs@126.com

*通信作者: 刘雄(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为碳水化合物资源开发与利用。E-mail: liuxiong848@hotmail.com

1.2 仪器与设备

SHB-B88型循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; DHG-9070型电热恒温鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器有限公司; HH-6型数显恒温水浴锅、JJ-1型精密增力电动搅拌器 常州澳华仪器有限公司; PHS-3C型精密酸度计 上海大普仪器有限公司; JA2003A型电子天平、JT1001N型电子天平、NDJ-5S型数字式黏度计 上海精天电子仪器有限公司; Spectrumlab22型可见分光光度计 上海棱光技术有限公司; TDZ5-ws型多管架自动平衡离心机 湘仪离心机仪器有限公司; LND-1型(涂-4)涂料黏度计 上海安德仪器设备有限公司; HY-B型回旋振荡器 上海沪西分析仪器厂有限公司; Spectrun 100型红外光谱分析仪 美国PerkinElmer公司; S-3000N扫描电子显微镜 日本Hitachi公司。

1.3 方法

1.3.1 氧化淀粉的制备^[10-11]

称取马铃薯淀粉30g,用水调制成40g/100mL的淀粉乳,用3g/100mL NaOH调节pH值为8,并不断地搅拌淀粉乳。反应开始后应每隔5min测量1次pH值,随时调整。反应体系的温度维持在40℃范围内。反应4h,在1h内滴加完次氯酸钠溶液,次氯酸钠用量为1.805%,用量以有效氯占绝干淀粉百分率表示。待反应结束时用3%盐酸将体系调至pH 6.5,用10g/100mL的亚硫酸氢钠还原剩余的次氯酸钠,经洗涤除去可溶性副产品,盐以及降解产品,并离心洗涤。蒸馏水洗涤数次后,于40℃干燥,即得氧化淀粉(氧化淀粉的取代度为0.0975)。

1.3.2 氧化醋酸酯淀粉的制备^[9]

称取马铃薯氧化淀粉30g,用蒸馏水调制成40g/100mL的淀粉乳,转入250mL烧杯中,放入水浴锅中,反应温度40℃,在连续中速搅拌下,用3g/100mL NaOH溶液调节反应液到pH8,滴加淀粉-醋酸酐(5:1, m/V)的醋酸酐,混匀后,用3g/100mL氢氧化钠溶液调节pH值,维持pH值恒定。如此反复,反应到规定时间后,停止反应,用0.5mol/L盐酸调节pH值至4.5~6.5。将产品用蒸馏水洗涤至洗涤液不再显酸性,抽滤,40℃干燥。

1.3.3 醋酸酯淀粉的制备方法

方法同1.3.2节,淀粉采用马铃薯淀粉,制备的条件与氧化醋酸酯淀粉的相同。

1.3.4 淀粉糊的制备

称取各种烘干至恒质量的淀粉用蒸馏水配制成2.5g/100mL的淀粉乳,将其均匀分散,在沸水浴上加热30min,充分糊化后,冷却至25℃,备用。

1.3.5 淀粉糊理化性质的测定

1.3.5.1 淀粉糊旋转黏度的测定

按照GB/T 2794—1995《胶黏剂黏度的测定》,取待测的各淀粉糊,将试样恒温至25℃,再因黏度的不同选择不同

的转子和转速,利用旋转黏度计测定其旋转黏度(mPa·s)。

1.3.5.2 淀粉糊运动黏度的测定

按照GB/T 1723—1993《涂料黏度测定法》,取待测的各淀粉糊,将试样冷却至50℃,再用LND-1(涂-4)型涂料黏度计对各淀粉糊的运动黏度 $v(\text{mm}^2/\text{s})$ 进行测试,计算公式如式(1)所示。

$$v=(t-6)/0.223 \quad (1)$$

式中: t 为流出时间/s。

1.3.5.3 淀粉糊透明度的测定^[12]

取待测的各淀粉糊,将各试样稀释10%,以蒸馏水做参比,在420nm波长处测定1cm液层的透光率,即为淀粉糊的透明度。

1.3.5.4 淀粉糊流动性的测定^[13]

取待测的各淀粉糊,利用漏斗法进行测定,将胶液倒入漏斗中,计算其在单位时间内流出的胶液的体积,根据其流速的大小决定其流动性的大小。

1.3.5.5 淀粉糊稳定性的测定^[13]

取待测的各淀粉糊10g,在2500r/min离心10min,计算沉淀百分比,并记录实验结果。

1.3.5.6 淀粉糊凝沉性的测定^[14]

称取一定量的各淀粉配成1g/100mL的淀粉乳,置于沸水浴中加热,搅拌30min并保持原有体积,冷却,取糊化后的淀粉10mL放入带塞的量筒中,在25~30℃静置,每隔一段时间记录上层清液或下层沉淀物的体积,用清液体积占糊总体积的百分比随着时间的变化情况来表示糊的凝沉性质。

1.3.5.7 淀粉糊初黏力的测定

在3cm×3cm的标签纸上均匀涂抹一层薄胶液后,黏贴在干燥洁净的玻璃板上,10min后按180°剥离,观察标签纸的破坏情况,按公式(2)计算初黏力。

$$\text{初黏力}/\% = \frac{\text{玻璃板上流有纸毛的面积}/\text{cm}^2}{\text{纸片总面积}/\text{cm}^2} \times 100 \quad (2)$$

1.3.5.8 附着力的测定

采用画格法进行测定,用专用划格器或美工刀在试片上划11条线(要将涂层划破),横竖交叉,间距1mm,方格100个;然后用专用胶带(CTZ-405型),密实地黏在格子上(须保证无空隙),然后呈45°角用力将胶带撕离;如方格无脱落则判定附着力为100%,1个脱落判定为99%,依此类推。

1.3.5.9 淀粉糊遮盖力的测定

按照国标法GB 1726—1979《涂料遮盖力测定法》进行测定。

1.3.5.10 淀粉糊涂抹性的测定

取糊化后冷却至室温的淀粉糊,用涂料刷蘸取淀粉糊将其涂刷在平板上,待淀粉糊干后,用另外的刷子刷涂碘液,使其呈色(碘与淀粉变蓝)然后观察分析其涂抹的均匀性并拍照记录。

1.3.5.11 淀粉糊贮存期的测定

制备糊液, 然后将其装入密闭容器中, 在室温下存放, 观察其凝胶时间。

1.3.6 变性淀粉红外光谱扫描

利用红外光谱扫描仪进行鉴定。KBr压片法, 将固体样品分散在KBr中压成透明薄片, 在红外光谱仪上进行测定。对改性淀粉进行表征并与原淀粉比较, 定性分析淀粉中羟基被取代的程度。

1.3.7 变性淀粉电镜扫描

利用扫描电子显微镜进行鉴定。

2 结果与分析

2.1 淀粉糊的理化性质

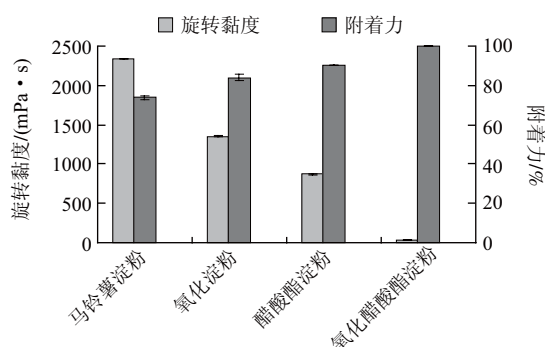


图1 不同淀粉糊的旋转黏度和附着力

Fig.1 Rotational viscosity and adhesiveness of different starch pastes

由图1可知, 马铃薯淀粉、氧化淀粉、醋酸酯淀粉、氧化醋酸酯淀粉的旋转黏度依次降低, 附着力依次升高。对于内墙涂料胶来说, 黏度是一个非常重要的指标, 黏度决定着附着力和剥离强度的大小, 黏度越低, 渗透性越强, 与底材的作用力增强, 附着力增大^[15]。马铃薯淀粉经改性后, 其结晶结构受到一定程度的破坏, 淀粉分子链断裂, 分子质量变小, 聚合度降低, 溶解度增大, 黏度下降, 附着力增大。复合变性淀粉的附着力强于单一的变性淀粉。

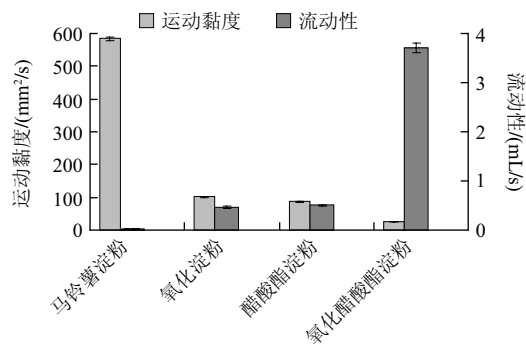


图2 不同淀粉糊的运动黏度和流动性

Fig.2 Kinetic viscosity and fluidity of different starch pastes

由图2可知, 马铃薯淀粉、氧化淀粉、醋酸酯淀粉、氧化醋酸酯淀粉的运动黏度依次降低, 流动性依次增强, 与马铃薯淀粉相比, 氧化醋酸酯淀粉变化极显著。运动黏度的大小就决定了淀粉本身的黏度, 它的大小直接决定着涂料的流动性, 如果流动性较差就会影响施工和涂刷的效果, 而经改性后, 氧化醋酸酯淀粉的流动性明显优于单一的变性淀粉。

表1 不同淀粉糊的凝沉值

Table 1 Degree of retrogradation of different starch pastes

淀粉种类	凝沉值/%					
	12h	24h	36h	48h	60h	72h
马铃薯淀粉	0	0	0	0	0	0
氧化淀粉	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.2
醋酸酯淀粉	0	0	0	0	0	0
氧化醋酸酯淀粉	0	0	0	0	0	0

注: 马铃薯淀粉在凝沉过程中会逐渐老化。

由表1可知, 马铃薯淀粉、醋酸酯淀粉和氧化醋酸酯淀粉的凝沉值为0, 其中随着放置时间的延长, 马铃薯淀粉糊还出现了老化的现象; 氧化淀粉的凝沉值稍微增大, 但增幅不大。淀粉糊的凝沉值小, 说明这些淀粉稳定性好, 抗老化性能强。这是因为直链淀粉成链状结构, 在溶液中空间障碍小, 易于取向, 尤其是中等长度的直链淀粉易回生^[16]。

表2 不同淀粉糊的几种理化性质比较

Table 2 Physicochemical properties of different starch pastes

指标	马铃薯淀粉	氧化淀粉	醋酸酯淀粉	氧化醋酸酯淀粉
透明度/%	71.70±1.10 ^a	75.80±1.93 ^b	66.30±1.76 ^d	99.00±0.26 ^a
稳定性/%	100.00±0.00 ^a	71.00±2.08 ^b	65.00±1.53 ^c	7.00±1.00 ^d
初黏力/%	98.90±0.60 ^a	99.40±0.38 ^a	99.40±0.26 ^a	99.40±0.26 ^a
遮盖力/(g/m²)	204.00±1.00 ^d	213.00±1.00 ^c	229.00±0.58 ^b	248.00±3.46 ^a
贮存期/d	15.00±1.00 ^b	30.00±1.73 ^{ac}	28.00±1.00 ^{ac}	30.00±2.08 ^{ac}

注: 同行字母不同表示差异显著 ($P \leq 0.05$)。

由表2可知, 就透明度而言, 除醋酸酯淀粉降低外, 其他两种变性淀粉的透明度均有显著增加, 其中, 氧化醋酸酯淀粉的透明度接近100%。醋酸酯淀粉透明度降低是由于马铃薯淀粉糊化温度高, 易凝沉, 达到平衡所需时间短, 从而增加了光的透射, 以致透光率较高。醋酸酯淀粉由于引进了乙酰基基团, 增强了淀粉的吸水膨胀能力, 使淀粉粒容易膨胀糊化, 并且由于亲水基团的存在, 阻碍了淀粉分子间的缔合作用, 削弱了糊的凝沉性, 光较难透射, 这是导致淀粉糊透光率降低的主要因素^[4]。氧化醋酸酯淀粉透光率增加是因为淀粉经氧化后, 淀粉上的羟基部分转化为羧基, 引入乙酰基基团, 破坏淀粉分子链内和分子之间的相互作用力, 使淀粉更容易糊化, 增加光的透射, 减少了光的散射和反射, 从而提高了淀粉糊的透明度^[17]。

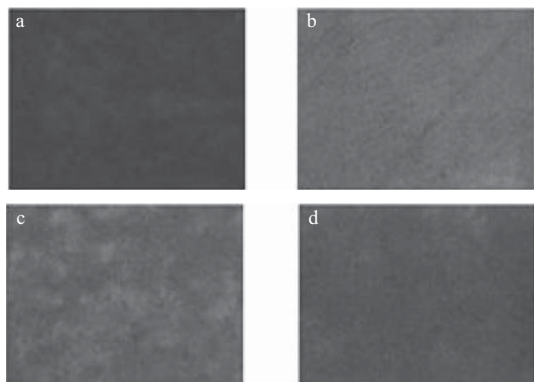
对于稳定性, 马铃薯淀粉显著高于变性淀粉, 氧化

淀粉、醋酸酯淀粉、氧化醋酸酯淀粉依次降低。原因可能是羧基生成阻碍直链淀粉分子有序排列和氢键重新缔合,减少凝沉倾向,其次,羧基、乙酰基有较强亲水性,保水性提高,再者,变性后淀粉大分子降解,大部分淀粉溶于水中,因此离心后沉淀较少,稳定性降低。但对于涂料胶稳定性值5.5%的指标要求,4种淀粉都达标。

与马铃薯淀粉相比,变性淀粉的初黏力都有所提高,但差异不显著。这可能是因为原淀粉初黏力本身较大,经变性后,淀粉分子的结构发生细微的改变,初黏力提升幅度较小。

马铃薯淀粉的遮盖力最强,氧化淀粉、醋酸酯淀粉、氧化醋酸酯淀粉的遮盖力依次减弱,变化显著。这主要是由于淀粉经改性后,淀粉大分子解聚,黏度下降,流动性增强,因此在同等条件下需要较多的漆膜才能达到同等效果的遮盖力,但变性淀粉的遮盖力均符合涂料胶的标准。

马铃薯淀粉的贮存期最短,经改性后的马铃薯淀粉,贮存期都有所提高,氧化醋酸酯淀粉与氧化淀粉,醋酸酯淀粉差别不大,均延长两倍以上。贮藏期延长的原因可能是新生成的基团易与葡萄糖上的羟基形成分子内氢键,阻碍了分子间氢键的生成和分子的聚集。增强了淀粉糊的抗凝沉性,提高了贮存稳定性。对于内墙涂料来说,其贮藏期至少在3个月以上,故还需进一步的改进。



a. 马铃薯淀粉; b. 氧化淀粉; c. 醋酸酯淀粉; d. 氧化醋酸酯淀粉。

图3 不同淀粉糊的涂抹性

Fig.3 Spreadability of different starch pastes

由图3可知,马铃薯淀粉的涂抹性好于其他的变性淀粉,其次是氧化醋酸酯淀粉、醋酸酯淀粉和氧化淀粉。这可能是由于原淀粉经变性后,淀粉分子的结构进行了部分的降解和变化,因此与碘液反应后会呈现不同的效果来反应其分散和涂抹的效果。观察平板可知,4种淀粉糊涂抹后,成膜均平整,光滑,没有刷痕。

2.2 淀粉的红外光谱分析

由图4可知,马铃薯淀粉在 750cm^{-1} 和 920cm^{-1} 处分别出现淀粉和纤维素的特征吸峰,氧化淀粉和氧化醋酸酯淀粉除了含有淀粉和纤维素的特征吸收峰外,氧化淀粉

在 1644cm^{-1} 附近出现了羧基的特征吸收峰,而氧化醋酸酯淀粉在 1750cm^{-1} 附近出现尖锐而明显的酯羰基($\text{C}=\text{O}$)的特征吸收峰,此羰基伸缩振动的吸收峰随着乙酰基的引入而变大,表明淀粉结构中引入了乙酰基^[18];在 1376cm^{-1} 和 1242cm^{-1} 附近对应的醋酸酯的特征峰十分明显,由此可知原淀粉在酯化改性过程中确实引入了醋酸酯基团。马铃薯淀粉经氧化,酯化后,吸收峰发生蓝移现象,这可能是由于新引入的基团对其他基团分子振动和转动产生了影响。

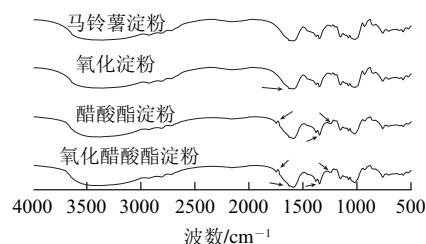
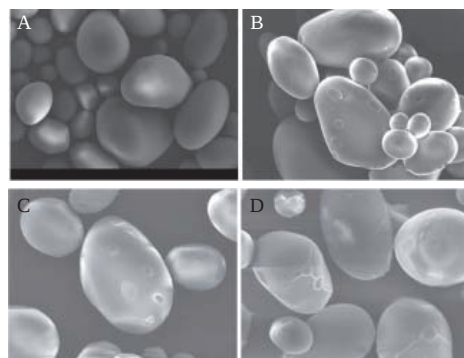


图4 马铃薯淀粉及其变性淀粉红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of different starches

2.3 淀粉的电镜扫描分析



A. 马铃薯淀粉; B. 氧化淀粉; C. 醋酸酯淀粉; D. 氧化醋酸酯淀粉。

图5 不同淀粉颗粒的电镜扫描图

Fig.5 SEM images of different starch granules

由图5可知,马铃薯淀粉颗粒形状较规则,多为球状或椭球状,且表面平滑。氧化淀粉的外形比较规整,表面仅有很少粗糙的不规则片状细小颗粒。醋酸酯淀粉其颗粒形状未发生大的改变,仍为椭圆形,部分颗粒表面凹凸不平,个别颗粒表面有亮点,规整度很差,这说明低取代度的酯化反应发生在淀粉颗粒表面,乙酰化没有破坏淀粉的颗粒结构。氧化醋酸酯淀粉规整度较差,颗粒表面有许多片状的细小颗粒且相互连接。对于低取代度的氧化醋酸酯淀粉,酯化过程仅发生在淀粉表面^[19]。

3 结论

与马铃薯淀粉相比,氧化淀粉和醋酸酯淀粉部分性质均有显著改变,氧化醋酸酯马铃薯淀粉透明度增加,

流动性增强,凝成性增强,初黏力增大,附着力提高,贮存期延长,且优于单一的变性淀粉,这些理化性质的改善均有利于内墙涂料胶黏剂的制造,但还有部分性质达不到内墙涂料胶黏剂的标准,有待进一步的提高。

FT-IR分析结果表明,单一改性马铃薯淀粉都出现了特征吸收峰,复合变性马铃薯淀粉除了保持淀粉的特征吸收峰外,在 1376cm^{-1} 和 1242cm^{-1} 附近出现了醋酸酯的特征吸收峰,表明原马铃薯淀粉在改性过程中确实引入了醋酸酯基团。

SEM扫描形貌说明:氧化淀粉和醋酸酯淀粉颗粒形状均为发生大的改变,仅个别颗粒表面变得粗糙不平整,氧化醋酸酯淀粉颗粒基本保持完整,颗粒表面粗糙,酯化过程仅发生在淀粉颗粒表面。

参考文献:

- [1] IDRIS A, INANE B, HASSAN M N. Overview of waste disposal and landfills/dumps in Asian countries[J]. *Material Cycle and Waste Manage in Asia*, 2004, 6: 104-110.
- [2] 杨秀芳. 造纸工业中的氧化淀粉[J]. *黑龙江造纸*, 2004(4): 43-44.
- [3] 陈永胜, 李新华, 吕晓秀, 等. 玉米氧化淀粉的制备及性能研究[J]. *内蒙古民族大学学报: 自然科学版*, 2003, 18(6): 511-513.
- [4] 钱大均, 杨光. 醋酸酯淀粉的制备及性质研究[J]. *中国粮油学报*, 2007, 27(2): 49-52.
- [5] 李新法, 刘培义, 陈金周, 等. 玉米淀粉醋酸酯的研制[J]. *包装工程*, 2008, 29(5): 18-19.
- [6] 王彦斌. 淀粉基乳胶内墙涂料的可行性研究[J]. *西北民族大学学报: 自然科学版*, 2004, 25(2): 21-23.
- [7] 丽娟, 蓝仁华. 木薯淀粉在建筑涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 2004, 34(8): 52-54.
- [8] 廖文波, 杨欣静, 蓝仁华. 氧化醋酸酯淀粉黏合剂的制备与性能改善[J]. *包装工程*, 2009, 30(1): 58-62.
- [9] 谭属琼, 刘丽平, 陈厚荣, 等. 氧化醋酸酯马铃薯淀粉的制备工艺研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(14): 40-46.
- [10] 张雯, 张盛贵, 张会翔, 等. 马铃薯氧化淀粉的工艺优化[J]. *甘肃农业大学学报*, 2008, 43(4): 131-134.
- [11] NAOTSUGU N, TOSHIKI Y, TAMIKAZU K, et al. Radiation crosslinking of carboxymethyl starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 58: 109-113.
- [12] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [13] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [14] 何传波. 甘薯淀粉磷酸单酯的制备及凝沉性质的研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(9): 108-112.
- [15] 张华东, 赵怡丽. 粉末涂料与附着力[J]. *中国涂料*, 2005, 20(7): 9-11.
- [16] SCHWALL G P, SAFFORD R, WESTCOTT R J, et al. Production of very - high - amylose potato starch by inhibition of SBE A and B[J]. *Nature Biotechnology*, 2002, 18: 551-554.
- [17] FANG J M, FOWLER P A. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 47: 245-252.
- [18] 戴小敏, 左秀锦, 刘袖洞, 等. 醋酸酯淀粉的溶解性能、形貌与 XRD 结构分析[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(1): 61-62.
- [19] 张光华, 王卓妮, 朱军峰. 氧化醋酸酯淀粉的制备及其在表面施胶中的应用[J]. *中国造纸*, 2006, 25(3): 15-18.