

# 乙酰化酸解复合变性淀粉的制备及性能研究

唐洪波, 马冰洁

(沈阳工业大学理学院 辽宁 沈阳

110023)

**摘要:**本文以玉米淀粉为原料,以盐酸为酸解剂,醋酸酐为乙酰化试剂,氢氧化钠为酰化催化剂对酸解乙酰基复合变性淀粉合成工艺进行了研究。考察了反应时间、反应温度、pH 值、酸含量对酸解淀粉流度、乙酰化淀粉取代度及产品性能的影响。实验结果表明,升高酸解温度、增加酸解时间和酸含量将加速淀粉的降解。采用流度法测定酸解淀粉的粘度,采用酸碱滴定法测定了乙酰化酸解淀粉的取代度。

**关键词:**淀粉;乙酰化;酸解淀粉;制备;性能

Study on Preparation and Properties of Acetylated Acid Hydrolysis Modified Starch

TANG Hong-bo, MA Bing-jie

(Science School, Shenyang University of Technology, Shenyang

110023, China)

**Abstract:** The preparation and properties of acetylated acid hydrolysis modified starch by using corn starch as raw materials, hydrochloric acid as acid hydrolysis reagent, acetic anhydride as acetylation reagent and sodium hydroxide as catalyst, were introduced in this paper. The effect of some factors such as acid hydrolysis time, acid hydrolysis temperature, concentration of hydrochloric acid and pH on fluidity and substitution degree of modified starch was discussed. The results showed that the increase of acid hydrolysis temperature, time and concentration of hydrochloric acid speeds the starch hydrolysis. The viscosity of acid modified starch was determined by fluidity method. The substitution degree of compound modified starch was determined by acid and alkali titration method.

**Key words:** starch; acetylation; acid modified starch; preparation; property

中图分类号: TS235.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0047-04

醋酸酯淀粉是变性淀粉中的一个重要品种,主要应用于食品、纺织、造纸等领域<sup>[1-2]</sup>。淀粉复合变性是指将淀粉采用两种或两种以上的变性方法,使淀粉获得更好的性能,而开辟淀粉的新用途,扩大应用范围,以适应各种工业应用要求。目前淀粉复合变性主要有交联氧化、交联酯化、交联醚化等<sup>[3-7]</sup>。本文以淀粉为起始原料,经酸解、乙酰化制备了一种新型复合变性淀粉。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

玉米淀粉、氢氧化钠(AR)、盐酸(AR)、无水硫酸钠(AR)、醋酸酐(AR)。

### 1.2 仪器设备

PHS-25 酸度计、冰箱、烘箱、真空泵、721W 分光光度计、恒温水浴、电子天平、YG020 型电子拉力仪。

### 1.3 酸解乙酰化复合变性淀粉的制备方法<sup>[8-9]</sup>

准确称取一定量玉米淀粉,用蒸馏水将其配制成一定浓度的淀粉乳(为保持淀粉乳浓度恒定,蒸馏水的加入量视加入盐酸量而定),倒入三口烧瓶中,搅拌,水浴加热至一定温度,加入一定量浓度为 8mol/L 盐酸进行酸解。酸解结束后,加入 5% 氢氧化钠溶液,将乳液 pH 中和至 7,再经过滤、洗涤、干燥得酸解淀粉。

准确称取一定量酸解淀粉,用蒸馏水将其配制一定浓度的淀粉乳,倒入三口烧瓶中,加入一定量无水硫酸钠,搅拌,水浴加热至一定温度。10min 后,用 5% 氢氧化钠水溶液将淀粉乳 pH 值调至碱性,然后开始向淀粉乳中滴加醋酸酐,同时滴加 5% 氢氧化钠溶液以保持乳液 pH 值恒定。反应结束后,用盐酸将反应混合物中和至 pH 值为 6~7,再经过脱水、洗涤、干燥、粉碎、筛分即得产品。

### 1.4 酸解程度的测定<sup>[10-11]</sup>

取绝干样品 0.9g,加入 10ml 蒸馏水搅拌均匀后,边搅拌边逐渐加入 90ml 的 1% 的氢氧化钠溶液,3min 内

收稿日期: 2005-10-25

作者简介: 唐洪波(1964-),男,副教授,主要从事精细化工产品、天然高分子及其制品方向的研究。

加完。在 25℃ 下水浴保温 30min 后, 倒入具有恒温装置的流度仪中, 快速测出糊液在同样体积蒸馏水从毛细管流出的时间, 即为待测样品的流度(100ml 蒸馏水的流出时间为 56s)。酸解程度大, 流度大, 流出时间小。对同一样品进行 2 次平行测定。

### 1.5 取代度的测定<sup>[10-11]</sup>

准确称取 2g(绝干)样品于 250ml 碘量瓶中, 加入 40ml 蒸馏水搅拌, 加入 3 滴酚酞指示剂, 用 0.1mol/L NaOH 溶液滴定至微红色刚好不消失, 再用 25ml 移液管移加 0.5mol/L NaOH 溶液 25ml 于碘量瓶中, 用塞子塞紧瓶口, 机械振荡 30min 进行皂化。最后用 0.25mol/L HCl 标准溶液滴定样品中过量的碱液至红色刚好消失即为终点, 同时用原料马铃薯淀粉做空白实验。乙酰基含量和取代度计算公式如下。

$$W_{AC} = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{HCl} \times 0.043 \times 100}{W(1 - H)}$$

$$DS = \frac{162 \times W_{AC}}{4300 - 42W_{AC}}$$

式中,  $W_{AC}$  为样品乙酰基含量, %;  $V_2$  为空白样消耗盐酸标准溶液的体积, ml;  $V_1$  为样品消耗盐酸标准溶液的体积, ml;  $W$  为样品质量, g;  $H$  为样品水分;  $C_{HCl}$  为盐酸标准溶液浓度, mol/L;  $DS$  为样品的取代度。

### 1.6 冻融稳定性的测定<sup>[10]</sup>

将样品加水配成 6% 的淀粉乳, 在沸水浴中加热 20min, 然后冷却至室温, 置于 -20 ~ -15℃ 的冰箱中冷冻, 24h 后取出, 自然解冻。重复上述步骤 5 次后, 在离心机中(3000r/min)离心 20min, 弃去上清液, 称取沉淀物重量, 计算析水率(析水率低, 冻融稳定性好)。

### 1.7 糊透明度的测定<sup>[10]</sup>

把样品配成 1% 的淀粉乳, 取 50ml 放入 100ml 的烧杯中, 置于沸水浴中加热搅拌 10min, 并保持原有体积。然后冷却至 25℃, 用 1cm 比色皿在 620nm 波长下测定糊的透光率, 以蒸馏水为空白(设蒸馏水的透光率为 100%)。以透光率表示淀粉糊的透明度, 透光率越高, 糊的透明度也越高。

### 1.8 膜的拉伸强度的测定<sup>[12]</sup>

将 80mm × 15mm 的长方形试样, 在电子万能试验机上, 以 5mm/min 速度拉伸试样至断裂, 重复 5 次取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 酸含量对淀粉酸解程度的影响

酸含量对淀粉酸解程度的影响如图 1 所示。酸解条

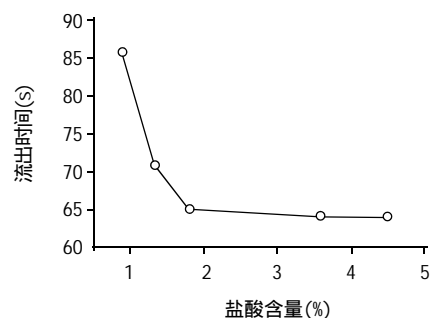


图 1 酸含量对淀粉酸解程度的影响

Fig.1 Effects of acid content on acid hydrolysis degree of starch

件: 淀粉 120g, 酸解时间 5h, 温度 50℃。

由图 1 可以看出, 流出时间随着盐酸的含量增加而降低, 当酸含量大于 1.8% 时, 酸解淀粉糊液流出时间随盐酸含量的增加逐渐趋于平缓。

### 2.2 温度对淀粉酸解程度的影响

温度对流出时间的影响如图 2 所示。酸解条件: 淀粉 120g, 盐酸(8mol/L) 18ml, 酸解时间 5h。

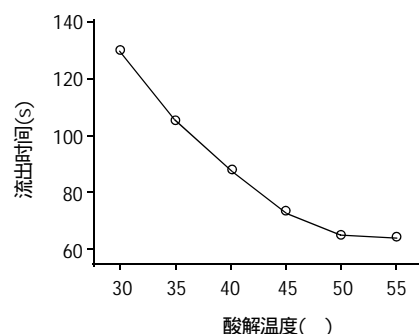


图 2 酸解温度对淀粉酸解程度的影响

Fig.2 Effects of acid hydrolysis temperature on acid hydrolysis degree of starch

由图 2 可以看出, 流出时间随着酸解温度的升高而降低, 当酸解温度大于 50℃ 时, 酸解淀粉糊液流出时间的变化逐渐趋于平缓, 这说明适宜的酸解温度应为 50 ~ 55℃。

### 2.3 时间对淀粉酸解程度的影响

酸解时间对淀粉酸解程度的影响如图 3 所示。酸解条件: 淀粉 120g, 盐酸(8mol/L) 18ml, 温度 50℃。

由图 3 可以看出, 流出时间随着酸解时间的增加而降低, 当酸解时间在 4h 以下时, 酸解淀粉糊液的流出时间下降比较快; 当酸解时间在 5h 以上时, 酸解淀粉糊液流出时间随酸解时间的增加而趋于平缓。

### 2.4 乙酰化反应温度对取代度的影响

乙酰化反应所用淀粉为经酸解变性后的淀粉, 酸解条件为: 温度 50℃, 酸含量 1.8%, 酸解时间 5h, 以下类同。乙酰化反应温度对取代度的影响如图 4 所示。反应条件: 酸解淀粉 20g(含水量 13.2%), 淀粉乳浓度

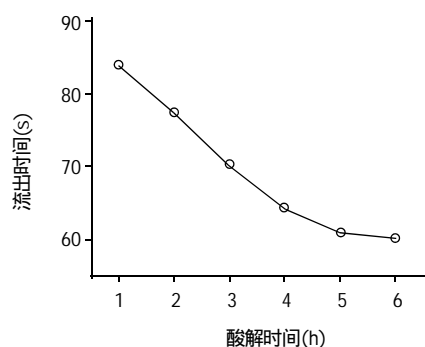


图3 酸解时间对酸解程度的影响

Fig.3 Effects of acid hydrolysis time on acid hydrolysis degree of starch

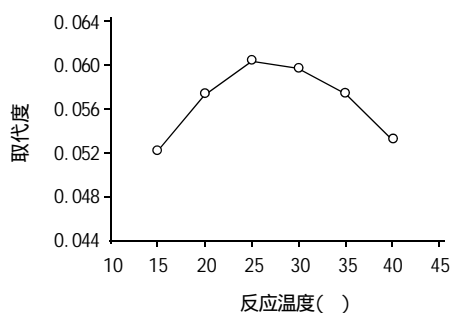


图4 反应温度对取代度的影响

Fig.4 Effects of reaction temperature on substitution degree of compound modified starch

35%，反应时间50min，醋酸酐用量6%（占绝干淀粉，以下类同），硫酸钠用量1.5%，pH值8.5。

由图4可以看出，反应温度对复合变性淀粉取代度的影响呈抛物线形状，存在较佳反应温度值。但温度对复合变性淀粉取代度的影响较小，取代度的变化范围仅有0.05~0.06。

## 2.5 pH对取代度的影响

pH对取代度的影响如图5所示。实验条件：酸解淀粉20g，淀粉乳浓度35%，反应时间50min，醋酸酐用量6%，反应温度25℃，硫酸钠用量1.5%。

由图5可以看出，在pH值对复合变性淀粉取代度

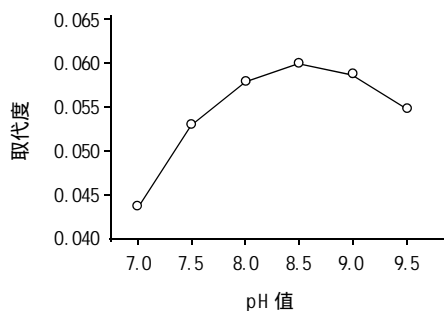


图5 pH对取代度的影响

Fig.5 Effects of pH value on substitution degree of compound modified starch

的影响也呈抛物线趋势。当pH等于8.5时，产品取代度达到最大。

## 2.6 乙酰化反应时间对产品取代度的影响

乙酰化反应时间对取代度的影响如图6所示。实验条件：酸解淀粉20g，淀粉乳浓度35%，pH值8.5，醋酸酐用量6%，反应温度25℃，硫酸钠用量1.5%。

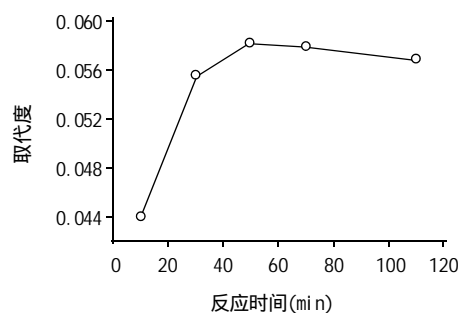


图6 反应时间对取代度的影响

Fig.6 Effects of reaction time on substitution degree of compound modified starch

由图6可以看出，在反应时间小于50min时，产品取代度随着反应时间的增加而升高，当反应时间大于50min后，产品取代度随着反应时间的增加而略有降低。

## 2.7 理化性能比较

酸解淀粉、乙酰化酸解淀粉与原淀粉理化性能比较如表1所示。其中制备乙酰化酸解淀粉所用原料酸解淀粉与表1中的酸解淀粉相同。

表1 理化性能比较表

Table 1 Comparison of physical and chemical properties

试样	析水率(%)	透光率(%)	膜拉伸强度(kg/mm <sup>2</sup> )
玉米淀粉	90	0.9	4.42
酸解淀粉	79	2.7	4.78
乙酰化酸解淀粉	72	9.4	4.93

注：酸解淀粉的流出时间为62s，乙酰化酸解淀粉的取代度为0.0631。

由表1可见，玉米淀粉经改性后，其冻融稳定性、糊液透光率和膜拉伸强度均有所提高。

## 3 结论

盐酸含量高，酸解反应快。淀粉酸解适宜条件为：盐酸含量1.8%，酸解温度50~55℃，酸解时间大于5h；乙酰化适宜反应条件为：反应温度25℃，反应时间50min，反应pH值8.5。酸解淀粉经乙酰化后，其糊液透明度、冻融稳定性和膜拉伸强度有很大的提高。

## 参考文献：

- [1] 卢桂琴, 黄新民. 醋酸淀粉酯的生产和应用[J]. 湖南化工, 1993(4): 15-17.
- [2] 陶开举, 曾勇. 醋酸酯淀粉的性能及其应用[J]. 棉纺织技术, 1997,

# 鸡胸肉盐溶蛋白热诱导凝胶保水性和超微结构的研究

亢春雨<sup>1</sup>, 赵春青<sup>2</sup>

(1. 河北农业大学食品科技学院, 河北 保定 071001; 2. 保定广播电视大学, 河北 保定 071000)

**摘 要:** 本文以鸡胸肉为材料, 采用  $L_9(3^4)$  正交设计及混料回归分析研究了鸡胸肉盐溶蛋白热诱导凝胶保水性和凝胶超微结构。结果表明, 鸡胸肉最佳提取条件为  $MgCl_2$  浓度  $0.01 \text{ mol/L}$ 、 $NaCl$  浓度  $0.6 \text{ mol/L}$ 、提取液  $pH 7.0$ , 其凝胶的保水性为  $96.92\%$ 。扫描电镜观察显示, 保水性不同的凝胶其超微结构表现出很大的差异, 保水性为  $96.92\%$ , 其凝胶的网络结构比较均匀、细致, 蛋白束平滑; 保水性为  $52.19\%$  其凝胶的网状结构粗糙、疏松、不均匀。磷酸盐的最佳组合为:  $DSPP 0.04 \text{ g}$ 、 $STPP 0.05 \text{ g}$ 、 $HMP 0.03 \text{ g}$ 。

**关键词:** 保水性; 超微结构; 凝胶; 鸡胸肉

Study on WHC and Ultrastructure of Heat-induced Gelation of Chicken Breast Salt-soluble Protein

KANG Chun-yu<sup>1</sup>, ZHAO Chun-qing<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China;  
2. Baoding Radio and TV University, Baoding 071000, China)

**Abstract:** The salt soluble protein of chicken breast was extracted with buffer that contained different levels of  $DSPP$ ,  $HMP$ ,  $STPP$  by orthogonal design  $L_9(3^4)$ . Thus the heat induced gels of the salt soluble proteins were prepared and the water-holding capacity and the ultrastructure of the gels were investigated. The results showed that the optimal conditions are:  $NaCl 0.6 \text{ mol/L}$ ,  $MgCl_2 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $pH 7.0$  and WHC  $96.92\%$ . The analysis of electric scan microscopy showed that gels with different WHC ultrastructures showing homogeneity, smoothness and fineness in the gel reach  $96.92\%$  WHC better than those in the gel of  $52.19\%$  WHC. The optimum levels of polyphosphates are  $DSPP 0.04 \text{ g}$ ,  $STPP 0.05 \text{ g}$ ,  $HMP 0.03 \text{ g}$  respectively.

**Key words:** WHC (water-holding capacity); ultrastructure; gel; chicken breast

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0050-04

近年来, 随着经济的发展, 生活水平提高, 人们的健康意识及保健意识的加强, 对肉类的需求逐渐转移到既经济可口又具有低脂肪、低胆固醇、低钠、低热

量及高蛋白等优点的健康肉制品。鸡肉以高蛋白、低脂肪、低胆固醇、高营养而著称。但由于鸡肉蛋白质的理论特性和加工特性尚未研究清楚, 致使目前禽肉制

收稿日期: 2005-10-24

作者简介: 亢春雨(1972-), 男, 助教, 硕士, 研究方向为生物化学与分子生物学。

25(7): 400-404.

- [3] 赵伟良. 交联—氧化复合变性淀粉的研制[J]. 造纸化学品, 1995, 7(2): 35-37.
- [4] 杨玉玲, 周凤娟, 李新华. 交联—羧甲基复合变性淀粉的制备及性能研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(6): 47-50.
- [5] 莫尊理, 陈红, 弓巧娟. 交联酯化双重变性淀粉的合成与性能研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 1998, 34(1): 55-58.
- [6] 何贤用, 孙立基, 刘俊发. 复合变性淀粉的生产工艺与应用开发[J]. 食品科技, 2003(6): 3-4.
- [7] 黄少斌, 张居光, 詹怀宇. 两性或多元变性淀粉在造纸中的特殊应

用[J]. 造纸科学与技术, 2003, 22(2): 10-13.

- [8] 刘大胜, 黄文. 交联羧甲基复合变性淀粉的制备[J]. 广西轻工业, 2003(1): 14-16.
- [9] 魏文珑, 李和平, 王晓曦. 新型复合变性淀粉的合成与结构表征[J]. 中国粮油学报, 2000, 15(1): 14-17.
- [10] 张艳萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [11] WHISTLER R L, BEMILLER J N, PASCHALL E F. Starch chemistry and technology[M]. New York: Academic Press, 1984.
- [12] 唐汝培, 杜予民, 樊李红. 魔芋葡甘聚糖/羧甲基淀粉共混膜及其阻水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 181-183.