

羧甲基甘薯淀粉钠的理化特性研究

郑桂富, 吴玲玲, 王永斌

(蚌埠学院生物与食品工程系, 安徽蚌埠 233030)

摘要:通过与甘薯淀粉相比较,研究了不同取代度羧甲基甘薯淀粉钠的理化特性,包括:粘度的测定;不同温度、不同pH及电解质(NaCl)和非电解质(蔗糖)存在下的粘度曲线及冻融稳定性;颗粒形貌和X-射线分析。结果表明:羧甲基甘薯淀粉钠比天然淀粉具有较高的粘度,电解质(NaCl)和非电解质(蔗糖)的存在,影响其水溶液的粘度,羧甲基甘薯淀粉钠几乎没有凝胶性能,颗粒形貌及晶体结构与甘薯淀粉相比均发生较大变化。

关键词:甘薯,淀粉,羧甲基淀粉钠

Study on physico-chemical characteristics of carboxymethyl starch sodium

ZHENG Gui-fu, WU Ling-ling, WANG Yong-bin

(Department of Food and Bioengineering Bengbu College, Bengbu 233030, China)

Abstract: By comparison with original sweet potato starch, the physico-chemical characteristics of sodium carboxymethyl sweet potato starch (CMS-Na) with different degrees of substitution were studied in this paper. Studies and analysis included the followings: the viscosity determination, viscosity curves for different temperature and pH, and with the existence of different concentration of electrolyte (NaCl) and non-electrolyte (sucrose), the freezing stability, the grain shape and X-ray analysis. The results indicated that the viscosity of CMS-Na was higher than original sweet potato starch, the existence of electrolyte (NaCl) and non-electrolyte (sucrose) influenced the viscosity of CMS-Na greatly, the gel intensity of CMS-Na was weak and great changes had taken place in the shape and crystal structure of CMS-Na.

Key words: sweet potato; starch; CMS-Na

中图分类号: TS235.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)07-0123-04

羧甲基淀粉钠是一种淀粉的羧甲基衍生物,被广泛应用于食品和医药等行业^[1]。国外发达国家对羧甲基淀粉钠的研究较为深入,已根据不同使用场合开发了多种羧甲基淀粉钠产品^[2];国内对羧甲基淀粉钠的研究还较为粗浅,所生产产品的品种还比较少^[3]。据有关资料表明,我国每年都要从国外进口高取代度的羧甲基淀粉钠^[4]。

甘薯在我国栽培广、产量大,但其工业应用价值较低。甘薯的主要成分是淀粉^[5]。甘薯淀粉直接用于食品和制药等行业存在较多的缺点。研究表明,甘薯淀粉颗粒在水溶液中加热糊化,可以形成具有较高粘度的淀粉糊,但其淀粉糊相当脆弱;甘薯淀粉所形成的淀粉糊经连续加热或搅拌就会解体;在酸性或碱性条件下淀粉糊粘度较低;电解质和非电解质的存在对淀粉糊粘度影响较大^[6]。

将甘薯淀粉与氯乙酸钠在碱性条件醚化而制得

的羧甲基甘薯淀粉钠,由于羧甲基基团的引入,使羧甲基淀粉钠具有强水溶性,取代度达0.1和以上的产品能溶于冷水形成澄清透明的粘稠溶液^[7]。羧甲基甘薯淀粉钠溶液同甘薯淀粉糊相比具有更广的应用领域。

本研究通过与甘薯淀粉相比较,研究了不同取代度羧甲基甘薯淀粉钠的理化特性。通过对不同温度、不同pH及电解质(NaCl)和非电解质(蔗糖)存在下的粘度及冻融稳定性的研究,为羧甲基甘薯淀粉钠在食品和医药行业中的应用提供了理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

甘薯淀粉 徐州市绿然食品有限公司(食用级);羧甲基甘薯淀粉钠 蚌埠学院食品与生物工程系与蚌埠丰原医药科技有限公司协作中试产品;NaCl 天津市北方天医化学试剂厂(分析纯);蔗糖 天津市瑞金特化学品有限公司(分析纯);柠檬酸 天津市永大化学试剂有限公司(分析纯);磷酸 青岛佳盟化学品有限公司(分析纯);硼酸 国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠 天津市永大化学试剂有限公司(分析纯)。

NV-2 型数字式粘度仪 上海尼润智能科技有

收稿日期:2013-08-12

作者简介:郑桂富(1962-),男,博士,教授,研究方向:食品学科与工程。

基金项目:安徽省高校自然科学基金项目(KJ2012A194);蚌埠学院工程研究中心项目(BBXG2011A01)。

限公司;HH-1 型数显恒温水溶锅 金坛市晨阳电子仪器厂;821 型 pH 计 上海精密科学仪器有限公司;可控温冰柜 北京福意电器有限公司;LEO-1530VP 扫描电子显微镜 德国里奥公司;TD-3500X-衍射仪 丹东通达科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 粘度测定 分别称取一定质量的样品于烧杯中,加去离子水配成质量百分比浓度为 8% 的淀粉乳,水浴加热,搅拌使之完全溶解(羧甲基甘薯淀粉钠)或糊化(甘薯淀粉)成淀粉糊,然后温度分别控制在 15、35、55 和 75℃ 条件下,测量其粘度^[8]。

1.2.2 不同 pH 条件下的淀粉糊粘度测定 配制不同 pH 的柠檬酸-磷酸缓冲体系^[9],用 0.1mol/L HCl 溶液调制淀粉糊并用 pH 计测定其 pH,其余步骤同“粘度测定”。

1.2.3 不同浓度电解质条件下的淀粉糊粘度测定 配制质量百分比浓度分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00% 的 NaCl 溶液,以其代替去离子水配制质量百分比浓度为 8% 的淀粉乳,其余步骤同“粘度测定”。

1.2.4 不同浓度非电解质条件下的淀粉糊粘度测定 配制质量百分比浓度分别为 3%、6%、9%、12% 的蔗糖溶液,以其代替去离子水配制质量百分比浓度为 8% 的淀粉乳,其余步骤同“粘度测定”。

1.2.5 凝胶性能测定 称取一定质量样品于烧杯中,加无离子水配成质量百分比浓度为 8% 的淀粉乳,水浴加热,搅拌使之完全溶解(羧甲基甘薯淀粉钠)或糊化(甘薯原淀粉)成淀粉糊,然后冷却至室温,12h 后取出凝胶体,用边长 2cm 的正方形玻璃作底板,逐步添加砝码,凝胶体溃裂时的压强为凝胶强度^[10]。

1.2.6 颗粒形貌变化的观察 利用扫描电子显微镜对样品进行观察,拍摄具有代表性的试样形貌照片。

1.2.7 颗粒内部结晶结构测试 利用 X 射线衍射仪对样品进行 X 衍射分析。

2 结果与分析

2.1 温度对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

质量百分比浓度为 8%,甘薯淀粉(DS=0)及取代度(DS)分别为 0.15、0.25、0.35 和 0.45 的羧甲基甘薯淀粉钠水溶液在 pH7.10 条件下的粘度与温度的关系见表 1。

表 1 温度对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

Table 1 Effect of temperature on the viscosity of CMS-Na

温度 (℃)	粘度(MPa·s)				
	DS=0	DS=0.15	DS=0.25	DS=0.35	DS=0.45
15	71.12	80.55	91.46	161.72	203.45
35	60.08	71.44	80.42	151.64	190.16
55	50.35	62.50	70.12	128.31	171.29
75	45.43	50.12	52.46	105.43	150.40

根据表 1 可知,在其他情况相同条件下,羧甲基

甘薯淀粉钠水溶液的粘度高于甘薯淀粉糊的粘度。对于羧甲基甘薯淀粉钠水溶液,在相同取代度条件下,温度越高,其粘度越低;在相同温度条件下,其粘度随取代度的提高而增加。

出现上述现象的原因是因为甘薯淀粉经羧甲基化后,颗粒的原来结构被破坏,产物具有强水溶性,从而使溶液的粘度较甘薯淀粉糊的粘度高;羧甲基甘薯淀粉钠为阴离子型高分子电解质,其水溶液与其他高分子电解质水溶液的性质相似,粘度随温度升高而降低;随着羧甲基甘薯淀粉钠取代度的提高,引入到甘薯淀粉分子中的羧甲基增多,因而使其在水中形成高分子溶液的能力增强,从而导致粘度随取代度的提高而增加^[11]。

2.2 pH 对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

在温度为 35℃ 条件下,质量百分比浓度为 8%,甘薯淀粉(DS=0)及取代度(DS)分别为 0.15、0.25、0.35 和 0.45 的羧甲基甘薯淀粉钠水溶液在不同 pH 条件下的粘度曲线见图 1。

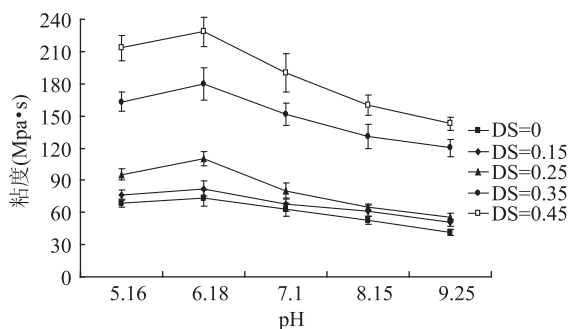


图 1 pH 对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

Fig.1 Effect of pH value on the viscosity of CMS-Na

从图 1 可以看出,在其他情况相同条件下,羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度高于甘薯淀粉糊的粘度。对于羧甲基甘薯淀粉钠水溶液,在同一 pH 条件下,羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度随取代度的提高而提高。出现上述现象的原因与温度对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响相同。

从图 1 还可看出,在同一取代度条件下,羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度与溶液 pH(5.16~9.25)的变化关系为:当 pH 由小变大时,溶液粘度呈先增大后减小的趋势。出现上述现象的原因是因为在酸性条件下,羧甲基甘薯淀粉钠能部分转化为游离酸型,发生沉淀,从而使羧甲基甘薯淀粉钠水溶液在 pH 较小时,粘度较低;但在碱性条件下,羧甲基甘薯淀粉钠分子中未发生羧基化的葡萄糖残基则可能转变为盐,从而使羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度随 pH 的增大而变小^[11]。

由于一般食品或饮料大都呈中性或弱酸性,在此 pH 范围内羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度具有最大值。因此,羧甲基甘薯淀粉钠比较适合应用在食品工业中。

2.3 电解质或非电解质对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

图 2 为质量百分比浓度为 8%,甘薯淀粉(DS=

0)及取代度(DS)分别为0.15、0.25、0.35和0.45的羧甲基甘薯淀粉钠水溶液在35℃、pH7.10,有电解质(NaCl)存在条件下的粘度曲线。从图2可以看出,在甘薯淀粉和羧甲基甘薯淀粉钠水溶液中加入电解质(NaCl)后,溶液粘度均下降。对不同取代度羧甲基甘薯淀粉钠水溶液其下降的幅度有所区别。

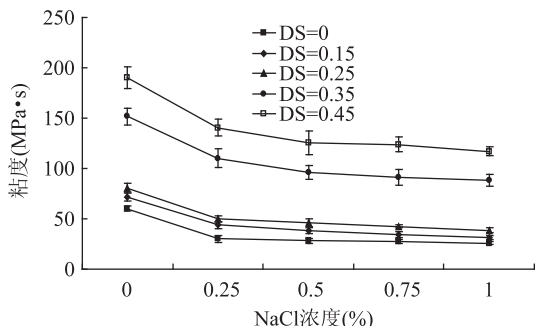


图2 电解质(NaCl)对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

Fig.2 Effect of electrolyte(NaCl) on the viscosity of CMS-Na

出现上述现象的原因可能是NaCl的加入降低了水分子的活度,影响了水分子与羧甲基甘薯淀粉钠分子的相互作用,因而降低了羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度。

图3为质量百分比浓度为8%,甘薯淀粉(DS=0)及取代度(DS)分别为0.15、0.25、0.35和0.45的羧甲基甘薯淀粉钠水溶液在35℃、pH7.10,有非电解质(蔗糖)存在条件下的粘度曲线。从图3可以看出,在甘薯淀粉和羧甲基甘薯淀粉钠水溶液中加入蔗糖后,溶液粘度均增加。对不同取代度羧甲基甘薯淀粉钠水溶液,所增加的幅度基本相同。

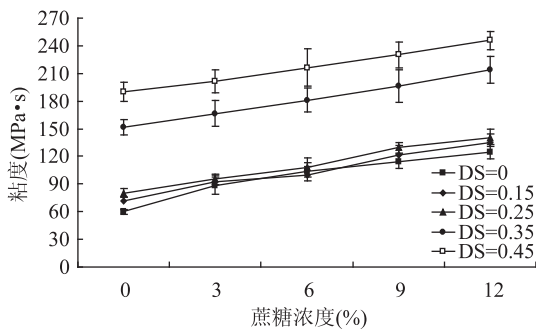


图3 非电解质(蔗糖)对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响

Fig.3 Effect of non-electrolyte(sucrose) on the viscosity of CMS-Na

出现上述现象,说明蔗糖对甘薯淀粉和羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度的影响主要是由于蔗糖本身的增稠作用而造成的^[10]。

2.4 羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的凝胶性能

原淀粉的糊化液和一些变性淀粉的水溶液,经冷却后会形成具有一定强度的凝胶。实验表明,羧甲基甘薯淀粉钠水溶液在温度较低时只是形成了具有一定粘度的溶液,没有形成凝胶。

出现这一现象的原因是因为原淀粉经过高温糊

化后,在冷却过程中,淀粉分子通过氢键重新结合,形成了网状结构,从而体现出一定的凝胶强度,而羧甲基甘薯淀粉钠分子中由于引入了羧甲基,使空间位阻增大,阻碍了氢键的结合,从而使羧甲基甘薯淀粉钠水溶液无法形成凝胶。

2.5 淀粉颗粒形貌

图4为在不同颗粒密度下所观察到的甘薯淀粉的电子显微镜照片。从图4可以看出,甘薯淀粉为表面光滑、大致为球形的实心颗粒。

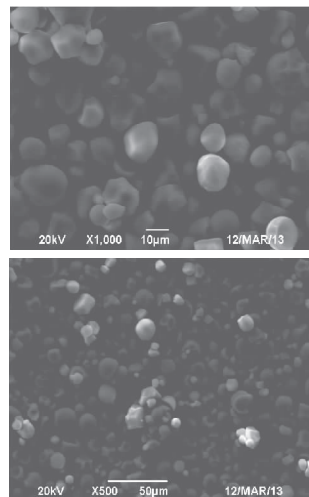


图4 甘薯淀粉的扫描电镜图(SEM)

Fig.4 SEM of the grain of sweet potato starch

研究表明,不同取代度羧甲基甘薯淀粉钠的颗粒形貌与甘薯淀粉相比变化不同,变化趋势为取代度越高,颗粒形貌变化越大。图5为DS=0.35的羧甲基甘薯淀粉钠在不同颗粒密度下的电子显微镜照片。从图5可以看出,甘薯淀粉经过羧甲基化生成羧甲基甘薯淀粉钠后,颗粒形状发生了明显变化。

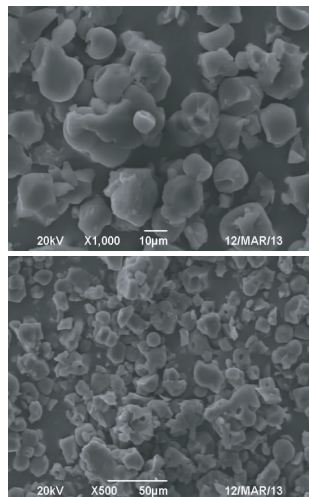


图5 羧甲基甘薯淀粉钠(DS=0.35)的扫描电镜图(SEM)

Fig.5 SEM of the grain of CMS-Na(DS=0.35)

羧甲基甘薯淀粉钠颗粒形状发生变化的原因,是由于水分子的作用,使淀粉钠颗粒溶胀变形,其部分晶体结构的完整性遭到破坏。羧甲基甘薯淀粉钠颗粒形状的变化也表明,在甘薯淀粉醚化反应中,氯

(下转第177页)

Alfred, FL.enhancing microbiological safety of fresh orange juice by fruit immersion in hot water and chemical sanitizers[J].J Food Protect, 1999,62(7):756-760.

[13]徐怀德,王云阳.食品杀菌新技术[M].北京:科学技术文献出版社,2005:16(17):218-229.

[14] Winniczuk PP, Parish ME. Minimum inhibitory concentrations of antimicrobials against micro-organisms related to citrus juice[J].J Food Microbiol,1997,14:373-381.

[15]吴玉华.饮用水中二氧化氯的毒性及对策[J].环境与健康,1999,16(1):57-58.

康,1999,16(1):57-58.

[16]吴明松,黄君礼,李绍峰,等.亚硝酸盐对三代鼠的胚胎毒性[J].中国环境科学,2011,31(11):1900-1903.

[17]王丽,段忠涛.ClO₂消毒涉及毒性问题的探讨[J].青岛建筑工程学院学报,2002,23(1):1-3.

[18]吴玉华.饮用水中二氧化氯的毒性及对策[J].环境与健康,1999,16(1):57-58.

[19]王丽,黄君礼,李百祥.水中二氧化氯及其副产物的一般毒性研究[J].中国给排水,2001,17(8):66-68.

(上接第125页)

乙酸钠与淀粉的醚化反应既发生在颗粒的表面也发生在颗粒的内部。

2.6 淀粉颗粒内部结晶结构

图6和图7分别为甘薯淀粉和羧甲基甘薯淀粉钠(DS=0.35)的X-射线衍射谱图。从图6和图7可以看出甘薯淀粉和羧甲基甘薯淀粉钠的X-射线衍射谱图明显不同,羧甲基甘薯淀粉钠的特征峰不明显,衍射强度峰值明显降低。

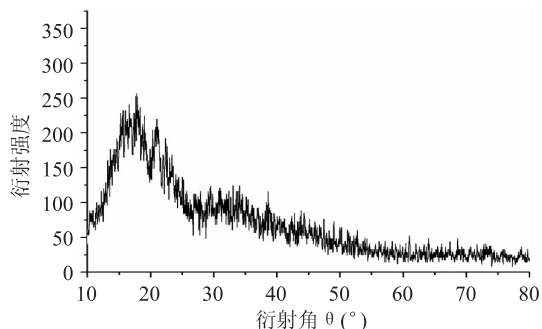


图6 甘薯淀粉的X-射线衍射谱图

Fig.6 XRD patterns of sweet potato starch

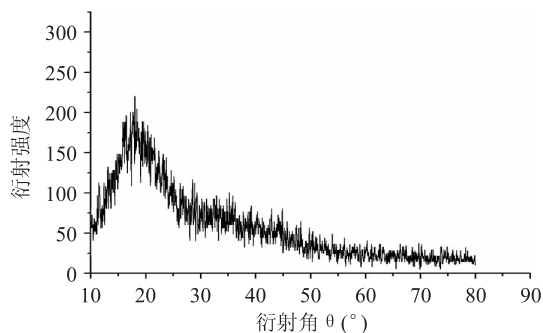


图7 羧甲基甘薯淀粉钠的X-射线衍射谱图

Fig.7 XRD patterns of CMS-Na(DS=0.35)

出现上述现象的原因是由于甘薯淀粉颗粒的溶胀和醚化反应的发生破坏了淀粉颗粒原有的晶体结构,这与电镜所观察的结果一致。

3 结论

羧甲基甘薯淀粉钠的理化特性与甘薯淀粉相比发生了较大变化。在其他情况相同条件下,羧甲基

甘薯淀粉钠水溶液的粘度高于甘薯淀粉的粘度,温度提高,粘度降低,取代度提高,粘度增加。溶液pH影响羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度,在pH=5.16~9.25范围内,pH由小变大时,溶液粘度呈现先增加后减小的趋势。电解质和非电解质的存在对羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度影响较大,NaCl的存在使羧甲基甘薯淀粉钠水溶液的粘度下降,蔗糖的存在使羧甲基甘薯淀粉钠水溶液粘度增加。羧甲基甘薯淀粉钠凝胶性较差。羧甲基甘薯淀粉钠颗粒同甘薯淀粉相比,其形貌发生了较大变化,X-射线衍射强度降低。对羧甲基甘薯淀粉钠理化特性的研究为其在食品和医药行业的应用提供了理论指导。

参考文献

[1]郑桂富,王永斌,汪洪湖,等.羧甲基甘薯淀粉钠的制备及动力学研究[J].食品工业科技,2013,34(6):262-264.

[2] Kittipongpatanan O S, Sirithunyalug J, Laenger R. Preparation and physico-chemical properties of sodium carboxymethyl mungbean starches [J]. Carbohydrates Polymers, 2006, 63: 105-112.

[3]杨道华,赵传山,于冬梅.羧甲基淀粉钠的应用研究[J].纸和造纸,2010,29(4):36-39.

[4]江雄知,崔丽丽,李和平.羧甲基淀粉钠的合成与应用研究进展[J].精细与专用化学品,2008,16(17):23-26.

[5]杜连起.甘薯综合加工新技术[M].北京:金盾出版社,2001.

[6]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.

[7]李元丽,刘亚伟,刘洁,等.羧甲基淀粉钠与凝胶性多糖的应用及发展[J].中国食品添加剂,2011(5):181-187.

[8]胡昊,王鲁峰,魏鹏娟,等.旋转黏度计测量马铃薯羧甲基淀粉钠的流变性[J].食品科学,2011,32(5):148-152.

[9]郑桂富,徐振相,周彬,等.油莎豆凝胶淀粉的理化特性研究[J].中国粮油学报,2002,17(6):59-62.

[10]郑桂富,徐振相,周彬,等.马铃薯凝胶淀粉的理化特性研究[J].食品科学,2002,23(8):77-80.

[11]张力田.变性淀粉[M].第二版.广州:华南理工大学出版社,1999.