

32  
33  
TS23/501  
88040  
分类号

密级

# 硕士学位论文

题目: 乙酰化二淀粉磷酸酯

的制备及其特性的研究

英文并列题目: A STUDY ON THE PREPARATION OF

ACETYLATED DISTARCH PHOSPHATE AND ITS PROPERTIES

研究生: 顾正彪 专业: 粮食化学

研究方向: 食品资源的开发和利用

导师: 周世英副教授

学位授予日期:

一九八八年十二月六日

无锡轻工业学院

地址: 无锡市青山湾

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

## 摘要

本文研究了玉米淀粉在碱性条件下用多偏磷酸钠交联,再用乙酸酐酯化以制备乙酰化二淀粉磷酸酯;并对此工艺进行了实验室放大样试验和工厂中试。利用 Brabender 糊化仪、差示扫描量热法(DSC)、X-衍射、扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR spectrum)以及淀粉-碘复合物等方法对所得产品乙酰化淀粉(AS)、二淀粉磷酸酯(DSP)和乙酰化二淀粉磷酸酯(ADSP)的物理特性和结构进行了测定。结果表明:交联反应主要发生在淀粉粒的表面而不影响直链淀粉的含量,而酯化反应不但发生在颗粒表面而且渗透到了颗粒内部并使直链淀粉含量降低约1.5%。乙酰化二淀粉磷酸酯既具备了二淀粉磷酸酯的耐热、耐酸稳定性,又有乙酰化淀粉的抗老化性能、透明性和冷冻稳定性;同时,它的溶胀度和膨润力较原淀粉(CS)都大大增加。另外,淀粉结构特征研究还说明:交联、酯化反应主要发生在淀粉颗粒的无定形区。

这样制备的乙酰化二淀粉磷酸酯可用于制作豆沙馅和午餐肉,能改进产品的质量,降低生产成本。

关键词: 变性淀粉 交联 酯化

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

## ABSTRACT

This paper reported that corn starch in an aqueous slurry was cross-linked with sodium polymetaphosphate or phosphorus oxychloride and then esterified with acetic anhydride under alkaline condition to obtain an acetylated distarch phosphate (ADSP). This reaction was scaled up in the laboratory and a trial production was carried out in a pilot plant. Some physical properties and structural characteristics of acetylated starch (AS), distarch phosphate (DSP) and ADSP were studied by means of Brabender Viscograph, DSC, X-ray diffraction, SEM, IR spectrum, Iodine-staining etc. The results showed: in the case of cross-linking, the sites of reaction were in the surface of the starch granules and amylose content was not affected. On the other hand, with esterification, the reaction occurred in the interior parts of the starch granules as well as on the surface, while the amylose content was decreased by 1.5%. Furthermore, the ADSP had the advantages of DSP in thermostability and acid-stability and of AS in resistance to retrogradation, past clarity and low-temperature stability. Compared with native starch, the solubility and swelling power of ADSP, AS and DSP were increased significantly. In addition, the studies of structural characteristics showed that the reaction of cross-linking and esterification mainly occurred in the amorphous regions of the starch granule.

The ADSP thus prepared could be used in sweetened adzuki bean paste and canned meats to improve their quality and lower their cost.

KEYWORDS: modified starch      cross-linking      esterification

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

## 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 一、前言                    | 1  |
| 二、实验材料及方法               | 7  |
| 2.1 原料、试剂及仪器设备          | 7  |
| 2.2 交联-酯化复合变性淀粉的制备      | 8  |
| 2.2.1 交联淀粉的制备           | 8  |
| 2.2.2 交联-酯化淀粉的制备        | 11 |
| 2.3 常规成分分析              | 15 |
| 2.4 变性淀粉得率的测定           | 15 |
| 2.5 取代度测定               | 15 |
| 2.5.1 乙酰基含量的测定          | 15 |
| 2.5.2 磷含量的测定            | 15 |
| 2.6 交联-酯化淀粉物理特性及结构的研究   | 16 |
| 2.6.1 物理特性的研究           | 16 |
| 2.6.2 结构研究              | 18 |
| 三、结果与讨论                 | 19 |
| 3.1 交联-酯化淀粉的制备          | 19 |
| 3.1.1 制备交联淀粉的正交试验分析     | 19 |
| 3.1.2 不同反应时间对交联度的影响     | 23 |
| 3.1.3 制备交联-酯化淀粉的正交试验分析  | 24 |
| 3.1.4 不同反应时间对酯化反应取代度的影响 | 28 |

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 3.1.5 氯化钾用量对酯化反应取代度的影响    | 29 |
| 3.1.6 交联-酯化工艺流程的确定        | 30 |
| 3.2 得率的测定                 | 32 |
| 3.3 变性淀粉物理特性的研究           | 33 |
| 3.3.1 糊的沉降体积、透明度、冷冻稳定性的测定 | 33 |
| 3.3.2 糊化特性曲线的测定           | 35 |
| 3.3.3 溶胀度、膨润力的测定          | 37 |
| 3.3.4 差示扫描量热分析            | 38 |
| 3.4 结构分析                  | 40 |
| 3.4.1 淀粉粒形貌观察             | 40 |
| 3.4.2 X-衍射分析              | 41 |
| 3.4.3 淀粉与碘复合物测定           | 43 |
| 3.4.4 红外光谱分析              | 44 |
| 四. 工厂中试                   | 46 |
| 4.1 用三聚磷酸代替多偏磷酸钠作交联剂的试验摸索 | 46 |
| 4.2 实验室放大样试验及工厂中试生产       | 47 |
| 五. 应用试验                   | 52 |
| 5.1 用变性淀粉生产豆沙馅的试验         | 52 |
| 5.2 用变性淀粉代替部分原淀粉生产牛肉试验    | 55 |
| 六 结论和今后工作方向               | 57 |
| 七 致谢                      | 60 |

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

---

八 参考资料 ————— 61

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

---

## 一. 前言

由于天然淀粉的成糊性,即在适当的条件下,能吸水膨胀而糊化,糊化后的淀粉糊具有一定的粘性和粘着力,使得它在工业中有着广泛的应用。如纺织中的浆料成份,造纸中的纸张涂料,食品工业中的增稠剂、粘结剂、稳定剂、填充料等都可使用淀粉。但随着科学技术的发展,人民生活水平的提高,对产品的质量要求越来越苛刻,因而,对应用于工业中的淀粉质量要求也越来越高。如在食品工业中,主要利用的是淀粉糊化后糊的粘度、糊的稳定性和透明性以及糊的冷冻稳定性,以便于得到理想的食品组织结构 and 口感;同时使食品耐于保存。而本身就已力不从心的天然淀粉,由于其性质上存在这样那样的缺陷,不能完全满足上述要求。具体地说,大量的食品加工中因采用了高温加热,剧烈搅拌或低温冷冻等工艺条件,影响了淀粉糊的粘度稳定性和凝胶性。例如,高温加热杀菌的罐头食品需要淀粉糊粘度具有较高的热稳定性;酸性食品要求淀粉糊粘度具有抗酸稳定性。

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

冷冻食品要求淀粉糊粘度具有冷冻稳定性。另外,象果冻、软糖等食品还需要透明性好;淀粉用于豆沙馅制作中,则保持豆沙馅的细腻感,又要求淀粉糊抗老化性好等。显然,这些都是原淀粉难以做到的。这便要对原淀粉加以变性,即通过物理、化学或生物学方法对淀粉结构性能加以改变,使其适应这些食品(或其它工业)加工和质量的要求,同时利用它取代一些价格昂贵的食用胶,可降低产品成本。由此可见,变性淀粉的开发研究是很有价值和前途的。

在国外,变性淀粉已有很久的历史。自1804年,在西欧出现糊精开始,随后相继出现了淀粉的酸糖化、氧化淀粉、 $\alpha$ -淀粉、甲醛交联淀粉等<sup>[27]</sup>,这些促进了变性淀粉的研究和淀粉工业的发展。如荷兰、美国,1940年就开始了淀粉衍生物的研究和生产<sup>[27]</sup>,生产的种类繁多,用途甚广。其中有磷酸淀粉、醋酸淀粉、聚合链淀粉等二千余种,而且每种淀粉衍生物又有多种品种,它们被广泛地应用于造纸、纺织和医药工业上。同时,用于质量要求比较严格的食品工业中的变性淀粉

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

也达二十余种<sup>[13]</sup>。又如日本在近30年,变性淀粉工业发展也是非常迅速的。1983年,日本的变性淀粉年产量达24万吨之多,近来仍有强大的发展势头<sup>[30][28]</sup>。而我国,变性淀粉的研究起步较晚,只是在最近几年才有所研究并引起重视。如我国南方一带生产的木薯交联淀粉,上海等地生产的磷酸淀粉以及医药工业的羟乙基淀粉已在临床上应用<sup>[29]</sup>。其它尚有:如华南工学院何小维等研究的淀粉黄原酸酯已用于废水处理;广西大学叶国桢等对多种变性淀粉进行了开发研究,同时研究了用固相反应法生产变性淀粉的生产工艺,并相应地试制出固相反应器<sup>[28]</sup>。我院82年也开始了对变性淀粉的研究,代替干酪素用于铜板纸生产的变性淀粉已开始工业化生产和应用。1984年又对酸解淀粉、醋酸淀粉<sup>\*</sup>等开始研究和试产。但总的来说,国内变性淀粉发展还不够迅速,主要表现在变性淀粉品种少,质量差,投入实际生产和应用的还不多,这便为从事变性淀粉研究者指明了方向和任务。

作为变性淀粉的原料可以有:玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉等。玉米在世界上播种面

<sup>\*</sup>本文中,"乙酸"均用其俗名"醋酸"。

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

和,仅次于小麦,在我国的种植面积,又居世界第三,其种植面积大,范围广,产量大,这样就必须对其寻找最佳用途。目前,大批玉米用于生产淀粉,且国内现有的淀粉厂大多是以玉米为原料,因此,用它作为变性淀粉的原料,便不愁其原料来源问题,而薯类淀粉在国内还不普及,生产它的厂家少,同时,由于薯类中多酚类物质和多酚氧化酶的作用,使其色泽暗淡,并且薯类淀粉生产受季节影响,显然用它作为变性淀粉的原料不如玉米淀粉。因此,本课题的原料选用玉米淀粉。

天然玉米淀粉糊粘度稳定性不理想,也不耐酸,长时间剪切力的作用会使其变稀;另外,它的透明性不好,又不能抗冷冻,而交联淀粉(cross-linked starch)能使淀粉糊耐热、耐酸、耐剪切稳定性显著提高,酯化淀粉(starch esters)能使淀粉糊的透明性增加和抗冷冻稳定性提高。这样,在一定条件下,通过交联、酯化反应的复合变性,便能得到比较理想和实用的变性淀粉。

早在1898年,克拉森报告了不溶于甲醛的交联淀粉,随后陆续出现了许多交联剂,如三偏磷酸钠、三氯氧磷、丙烯醛,表氯醇等<sup>[27]</sup>,但能用于制备食用变性淀粉

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

的交联剂只有三聚氰磷和三偏磷酸钠。前者的特点是反应用量少、速度快,但该试剂腐蚀性强,对人刺激性大,且反应控制较难;而后者特点在于反应温和,容易控制。但三偏磷酸钠国内尚无生产,不过,有资料介绍,国内已有大量生产且价格便宜的多偏磷酸钠来代替三偏磷酸钠,能达到同样的目的。因此,本论文着重对用多偏磷酸钠作交联剂的工艺条件及产品性能加以研究。同时对三聚氰磷作交联淀粉进行了摸索。

一般情况下,醋酸酯淀粉的性能已能够满足食品用透明性及冷冻稳定性需要,且生产工艺简单,试剂来源广,成本不高,实用性大。因此,本实验利用制备醋酸酯淀粉来达到淀粉透明性及冷冻稳定性的要求。

据报道:1907年,Traguir首先对醋酸用于制备醋酸淀粉酯进行了研究<sup>[34]</sup>;1960年,Smith和Tuschhoff等人相继对醋酸乙酯用于制备醋酸淀粉酯进行了探讨<sup>[35]</sup>。同时,Wurzburg又开始对醋酸用于制造醋酸淀粉进行了研究<sup>[36]</sup><sup>[37]</sup>。这些促进了国外醋酸酯淀粉的研究和应用。在国内,广西大学叶国桢等人在1985年也对这几种

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

试剂制备醋酸淀粉酯的方法进行了探索<sup>[28]</sup>, 我院1984年也曾对醋酸淀粉酯工艺有过试验。但总起来看, 在国内还没有理想的醋酸淀粉酯方面的论文和成熟的工艺。值此, 本人查阅了大量资料, 对常用于制备醋酸淀粉酯的酯化剂进行了比较, 确定用醋酐作酯化剂进行变性淀粉的研制和生产。

由于用多偏磷酸钠交联反应和用醋酐酯化反应是在两个不同环境下进行的, 两者最终产品性能各有长处和不足, 而本实验是要达到使它们的性能相互取长补短的目的, 便需将它们的反应工艺有机地结合起来, 因而出现了交联-酯化复合变性的产品。因此, 本课题的任务就是研制开发适合于新的食品加工工艺要求的交联-酯化复合变性淀粉的产品, 分析其性能和加以相应的应用, 从而为变性淀粉在食品工业中的应用打下基础。

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

## 二. 实验材料及方法

### 2.1 原料、试剂及仪器设备

#### 2.1.1 原料

玉米淀粉 (下文中简称“CS”)：华北制药厂淀粉车间提供。(下文中, 凡未说明的产品原料均指定), 其基本化学组成如表1:

表1: 华北制药厂玉米淀粉的基本化学组成

| 成分    | 水分    | 粗蛋白  | 粗脂肪  | 灰分   | 直链淀粉  |
|-------|-------|------|------|------|-------|
| 含量(%) | 13.43 | 0.46 | 0.15 | 0.08 | 31.33 |

#### 2.1.2 主要化学试剂

| 名称    | 分子式                     | 级别 | 产地        |
|-------|-------------------------|----|-----------|
| 多偏磷酸钠 | $(NaPO_3)_n (n \geq 3)$ |    | 上海试剂二厂    |
| 氯化钠   | $NaCl$                  | CP | 淮安县化工二厂   |
| 醋酐    | $(CH_3CO)_2O$           | AR | 无锡县化学试剂厂  |
| 氢氧化钠  | $NaOH$                  | CP | 宜兴洋溪第七化工厂 |
| 盐酸    | $HCl$                   | CP | 宜兴洋溪第七化工厂 |
| 三氯氧磷  | $POCl_3$                |    | 上海亭东新化工厂  |

#### 2.1.3 主要仪器设备

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

| 名 称                         | 产 地       |
|-----------------------------|-----------|
| 60无级调速电动搅拌机                 | 江阴科研器械厂   |
| WMZK-01型湿度控制仪(0-100%)       | 上海医用仪表厂   |
| 25型酸度计                      | 上海甘泉五金厂   |
| LD4-2离心机                    | 北京医用离心机厂  |
| S <sub>s</sub> -300BN离心机    | 武进化工机械厂   |
| 101-1型干燥箱                   | 上海实验仪器总厂  |
| NDJ-79型旋转式粘度计               | 上海同济大学机械厂 |
| 721分光光度计                    | 上海第三分析仪器厂 |
| UV-240紫外可见光光度计              | 日 本       |
| Brabender Visco/Amylo/Graph | 西 德       |
| Dmax-III B型X-衍射仪            | 日 本       |
| Thermaflec 差示扫描量热仪          | 日 本       |
| 5DXCFT-IR傅立叶变换红外光谱仪         | 美 国       |
| SEM501B扫描电子显微镜              | 菲利浦       |

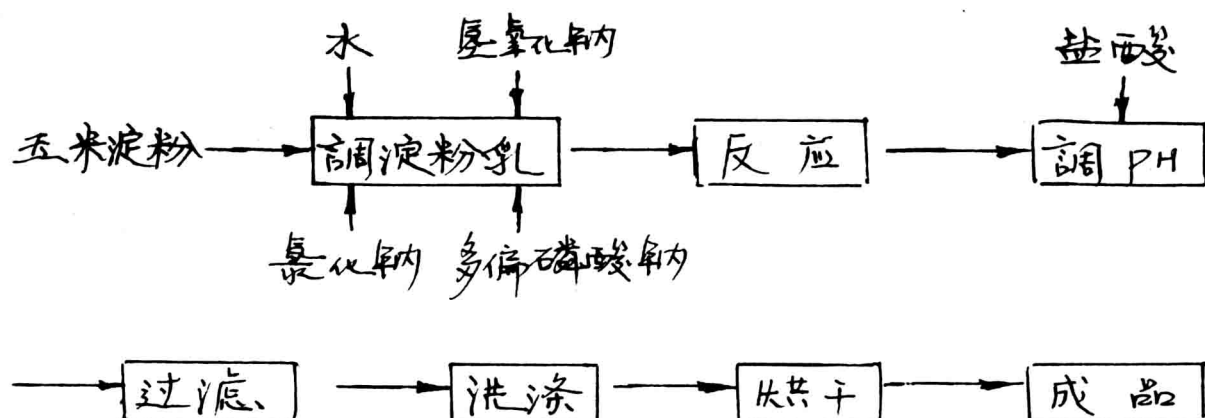
## 2.2 交联-酯化复合变性淀粉的制备

### 2.2.1 交联淀粉—二淀粉磷酸酯(DSP)的制备

二淀粉磷酸酯是用淀粉与交联剂多偏磷酸钠

在适当的条件下,在水相中反应而制得,其工艺流程如下:

# 无锡轻工业学院研究生论文纸



其反应装置见图1

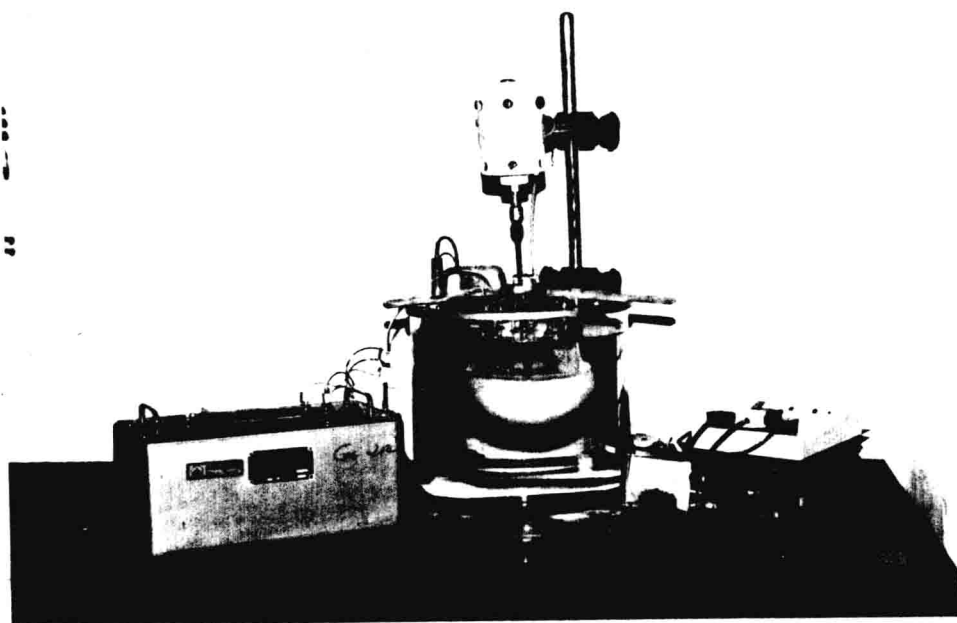


图1：制备二淀粉磷酸酯的反应装置

采用正交试验法对制取二淀粉磷酸酯进行最佳工艺条件的确定。

通过多次试验发现：影响最终产品交联程度的因素

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

很多,如交联剂多偏磷酸钠与催化剂氯化钠的用量,反应体系浓度、温度、PH值、搅拌速度以及反应时间等。但多偏磷酸钠与氯化钠用量、温度和PH值以及反应时间等五个因素是影响交联度的主要因素。因各因素之间无交互作用,故本实验在排列正交试验时,固定交联反应时间为3小时,采用四因素三水平( $L_9(3^4)$ )正交表<sup>[18][19]</sup>排列正交试验方案,而将时间作为单因素列出,单独进行试验,确定其对交联度的影响。

经过多次摸索,列出下列正交试验方案见表2和表3。

表2: 制取二淀粉磷酸酯的水平因素

| 因素<br>水平 | A<br>多偏磷酸钠% | B<br>温度(℃) | C<br>氯化钠% | D<br>PH |
|----------|-------------|------------|-----------|---------|
| 1        | 1           | 30         | 5         | 10.5    |
| 2        | 1.5         | 40         | 10        | 11.0    |
| 3        | 2.0         | 50         | 15        | 11.5    |

注: ① 反应中淀粉浓度为36% (以干基计), 下文中凡未经指出的淀粉浓度均以干基计, 制备反应中的淀粉浓度为36%。

② 多偏磷酸钠和氯化钠的用量是指它们占淀粉干基的百分数。在下文中, 试剂用量均为它占淀粉干基的百分数。

③ 搅拌速度为60 rpm左右

# 无锡轻工业学院研究生论文纸

表3: 制取二淀粉磷酸酯反应的正交试验表

| 因素<br>序号 | A<br>磷酸钠/% | B<br>温度/℃ | C<br>氯化钠/% | D<br>PH |
|----------|------------|-----------|------------|---------|
| 1        | 1          | 30        | 15         | 11.0    |
| 2        | 1.5        | 30        | 5          | 10.5    |
| 3        | 2.0        | 30        | 10         | 11.5    |
| 4        | 1          | 40        | 10         | 10.5    |
| 5        | 1.5        | 40        | 15         | 11.5    |
| 6        | 2.0        | 40        | 5          | 11.0    |
| 7        | 1          | 50        | 5          | 11.5    |
| 8        | 1.5        | 50        | 10         | 11.0    |
| 9        | 2.0        | 50        | 15         | 10.5    |

采用由正交试验得出的最佳工艺条件进行反应时间分别为1, 3, 5小时试验, 确定时间对交联度影响的程度。

## 2.2.2 交联-酯化淀粉—醋酸二淀粉磷酸酯(ADSP)的制备

醋酸二淀粉磷酸酯是用经交联后所得的二淀粉磷酸酯与醋酸酐在适当的环境下反应制得, 其工艺流程如下: