

第一章 绪 论

1.1 淀粉化学品在国民经济中的作用

淀粉化学品的原料——淀粉是绿色植物进行光合作用的最终产物；是由生物合成的最丰富的可再生资源，是取之不尽、用之不竭的廉价有机原料。它的可再生性是现代人关注的焦点，同时也成为现代有机化工和高分子化工的主要原料之一。淀粉及淀粉化学品与不可再生资源石油和煤相比，已再次由于环境保护及资源的可持续利用与发展的战略，使人们的目光转向可再生资源，对它的开发和利用，已引起许多国家的重视。

淀粉及淀粉化学品具有毒性低、易生物降解、同环境适应性好等特点。同时随着人们生活水平的提高，对化工产品在品种和质量上提出了更高的要求，向着低毒、天然产品方向发展。由此，目前淀粉及淀粉化学品已广泛用于造纸工业、日用化工、纺织工业、石油工业、食品、建材、印染、皮革、水处理、水土保持等国民经济的众多领域。淀粉化学品在发达国家已发展成完整的工业体系。我国淀粉深加工也开始起步，研究开发工作近年来呈迅速发展之势，已逐步形成一类独特的具有行业和技术特点的门类体系。

1.2 淀粉化学品的发展趋势

尽管以淀粉为原料的化学工业近年来有了相当的发展。尤其是在与人民生活密切相关的方面：食品、医药、日用化学品、生物降解材料等方面，淀粉化学品有逐渐代替石油化工产品的趋势。但在燃料和基本化工原料方面，石油产品仍占据主导地位。而在功能化学品领域，两者处于既相互竞争又相互补充的局面。就目前而言，淀粉化学品化工必须与石油化工相结合才能顺利发展。

淀粉化学品今后的发展趋势总体上有 4 方面：其一是对于原有的传统产品需做到高品质、高附加值，即重在提高质量、降低成本，并使产品用途多样化；其二是向复合与交联型转化，复合型淀粉衍生物的优点综合了两种或两种以上衍生物的性质，由此可以起到取长补短的作用，从而提高淀粉衍生物的使用性能；其三是淀粉化学品趋向功能材料的开发研究，近 30 年以来发展尤为迅速；其四是利用生物酶技术从淀粉中制取基本有机化工原料。

1.3 淀粉的结构及性质

淀粉广泛存在于许多植物的种子、根、茎等组织中，尤其是谷类如稻米、小麦、玉米等；马铃薯、木薯、甘薯等薯类的组织中大量贮存。由于淀粉原料来源广泛，种类多，产量丰富，特别是我国以农产品为主，资源极为丰富，而且价廉。因此研究和开发淀粉化学品是极有价值的。淀粉的主要成分见表 1-1。

表 1-1 淀粉的主要成分

组 成	玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米粉
淀 粉	85.73	80.29	85.44	86.69	86.44
水分(20℃,65%相对湿度)	13	19	13	13	13
类脂物(干基)/%	0.8	0.1	0.9	0.1	0.2
蛋白质(干基)/%	0.35	0.1	0.4	0.1	0.25
灰分(干基)/%	0.1	0.35	0.2	0.1	0.1
磷(干基)/%	0.02	0.08	0.06	0.01	0.01
淀粉结合磷(干基)/%	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00

1.3.1 淀粉的结构

大多数天然淀粉是由两种多糖型的混合物组成，它的结构有直链淀粉与支链淀粉两种（表 1-2）。

(1) 直链淀粉 直链淀粉是 D-葡萄糖残基以 α -1,4-苷键连接的多苷键。用不同的方法测得直链淀粉的相对分子质量为 $3.2 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5$ ，甚至更大。此值相当于分子中有 200~980 个葡萄糖残基。天然直链淀粉分子是卷曲成螺旋形状态，每一圈含有 6 个

葡萄糖残基。

直链淀粉链上只有一个还原性端基和一个非还原性端基。对把直链淀粉转化成麦芽糖的 β -淀粉酶的研究指出，在直链淀粉中也有微量的支链。淀粉中的直链淀粉比例表明分子大小的分布，平均聚合度随取得淀粉的不同植物而变化。根据不同淀粉类型，其平均聚合度变化范围约为 250~4 000 AGU，每个直链淀粉相对分子质量约为 40 000~650 000。土豆淀粉和木薯淀粉的直链淀粉，其分子量比玉米的直链淀粉高。从植物分离出淀粉及从淀粉中分级分离出直链淀粉的处理方法的严格性将会影响直链淀粉和支链淀粉的分子大小。

表 1-2 天然淀粉的直链与支链含量及聚合度

含量及聚合度		玉米淀粉	马铃薯淀粉	小麦淀粉	木薯淀粉	蜡质玉米粉
直链淀粉	含量(干基)/%	28	21	28	17	
	平均聚合度	930	4 900	1 300	2 600	
	平均聚合度质量	2 400	6400		6 700	
	表观的聚合度分布	400~15 000	840~22 000	250~1 300	580~2 200	
支链淀粉	含量(干基)/%	72	79	72	83	99
	聚合度(范围)/10 ⁶	0.3~2	0.3~3	0.3~3	0.3~3	0.3~3

(2) 支链淀粉 支链淀粉具有高度分支结构，由线型直链淀粉短链组成，支链淀粉的分子较直链淀粉大，相对分子质量在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 之间，相当于聚合度为 600~6 000 个葡萄糖残基。支链淀粉分子形状如高粱穗，小分子极多，估计至少在 50 个以上，每一分支平均约含 20~30 个葡萄糖残基，各分支也都是 D-葡萄糖以 α -1,4-苷键成链，卷曲成螺旋，但分子接点上则为 α -1,6-苷键，分支与分支之间间距为 11~12 个葡萄糖残基。

用酶分析法测得外侧链到分支点的平均长度约为 12 个 AGU，而内侧链则为 18 个 AGU。一般公认支链淀粉为 K. H. Meyer 1940 年提出的树丛或树形结构。近期有关酶的研究工作说明这些分支的很大一部分相隔不到一个葡萄糖单位的距离，这说明有分支

密集区存在。根据这些结果，French 认为支链淀粉是长形簇状组成物，因为支链淀粉有高粘度，这就需有不对称结构，在淀粉粒中有高结晶度，这就需要有高比例的能互相平行排列的分支。

1.3.2 淀粉的主要性质

淀粉的基本性质是由 5 种基本因素所决定的：淀粉是葡萄糖的聚合物；淀粉聚合物有两种类型，直链型和支链型；直链型高分子能互相缔合，而对水有不溶性；高聚物的分子可以形成和压成不溶于水的粒状物；需要破坏淀粉的粒状结构，使它能扩散于水。淀粉改性需要这些因素。

由于淀粉分子有大量的羟基，使淀粉具有亲水性。除亲水外，这些羟基会互相吸引形成氢键。由于直链淀粉是含羟基的直链聚合物，在分散或溶于水时呈现一些特殊性质。线型直链淀粉分子很容易互相并排，用羟基形成链之间的氢键。当有足够多的链间氢键生成时，各个直链淀粉分子就缔合形成分子聚集体，其水合能力降低，从而也降低了溶解度。

在稀溶液中，直链淀粉会被沉淀出来。在较浓的悬浮液中，聚集的直链淀粉会把液体包含在部分缔合直链淀粉网中，形成凝胶体。这种排列、缔合和沉淀的过程主要是结晶过程（退减作用），这一过程在室温下发生。退减速度取决于直链淀粉的分子大小和其浓度、温度和 pH 值。温度越低退减速度越快。干扰分子并排或干扰分子间生成氢键的任何过程，或添加剂均将防止或逆转退减作用。

一价阴离子和阳离子的盐能阻滞退减作用，阻滞作用从大到小的次序如下：碘 > 氰酸盐 > 硝酸盐 > 溴化物 > 氯化物 > 氟化物；钾 > 铵 > 钠 > 锂。硝酸钙对退减作用有很强的阻滞效应。能阻滞退减作用的其他化合物还有甲醛、尿素和二甲基亚砷。

直链淀粉的最主要性质是其在水分散液中的胶凝趋向，在特定的用途中能否使用某一种淀粉取决于这种趋势。淀粉的很多改性体是按抑制或消除直链淀粉的退减趋势的要求而制备的。

检测在淀粉中是否含直链淀粉和直链淀粉含量时，可利用在碘

离子存在下与碘作用生成碘包合物成蓝色的性质。与极性和非极性有机化合物形成包合物的性质，可用来把淀粉分离成直链淀粉和支链淀粉。

直链淀粉是缔合性很强的线型分子，它能形成与纤维素类似的强度大、无需支撑的薄膜。

因为支链淀粉是高度分支的，它不像直链淀粉那么容易发生退减作用或结晶现象。因此，与直链淀粉相反，支链淀粉很容易扩散在水中，而不易凝胶。但是当支链淀粉悬浮液存在于冰箱温度下，或在结冰条件下，它的透明度下降，含水能力下降，有凝胶趋势。这些影响是由支链淀粉分子外侧链的缔合造成的。还要注意到支链淀粉不能形成不用支撑的坚固薄膜，因为高度分支的分子与其他支链淀粉分子不易相互平行排列起来造成大量具有缔合性的氢键而得到坚固的薄膜。

(1) 主要物理性质 淀粉为白色粉末，淀粉颗粒不溶于一般的有机溶剂，能溶于二甲基亚砷 $[(CH_3)_2SO]$ 和 N,N' -二甲基甲酰胺 $[HCON(CH_3)_2]$ 。淀粉吸湿性很强。它的颗粒具有渗透性，水和水渗液能自由渗入颗粒内部（淀粉与稀碘液接触很快变为蓝色）。表 1-3 为淀粉粒的各种性质。纯支链淀粉溶于冷水（均匀分散于水

表 1-3 淀粉粒的各种性质

淀粉	类型	大小(直径)/ μm	形 状	胶凝温度/ $^{\circ}C$	直链淀粉含量/%
玉米	谷物	5~26(15)	圆形,多角形	62~72	22~28
含蜡玉米	谷物	5~26(15)	圆形,多角形	63~72	<1
木薯	块根	5~25(20)	截切形,圆形,椭圆形	62~73	17~22
马铃薯	块根	15~100(33)	椭圆形,球形	59~68	23
高粱	谷物	6~30(15)	圆形,多角形	68~78	23~28
小麦	谷物	2~35(2~35)	圆形,扁圆形	58~64	17~27
米	谷物	3~8(5)	多角形,角形	68~78	16~17
西米	木髓	15~65	截切形,椭圆形		26
直链玉米	谷物	3~24(12)	圆形,长形,扁形	63~92	50~80

中)，而直链淀粉则不溶于冷水。天然淀粉也完全不溶于冷水。天然淀粉于适当温度下（随淀粉的来源而变），一般为 $60\sim 80^{\circ}C$ ，在

水中发生溶胀、分裂，形成均匀的糊状溶液，这种作用被称为糊化作用。其本质是淀粉粒中有序与无序（晶质与非晶质）态的淀粉分子间氢键断裂，分散在水中成为胶体溶液。不同淀粉的糊化温度不同（表 1-4），糊化后糊的性质也不同（表 1-5）。

表 1-4 几种食物淀粉的糊化温度

淀粉来源	糊化温度/℃	淀粉来源	糊化温度/℃
大米	68~78	马铃薯	58~68
小麦	59.5~64	甘 薯	82~83
玉米	62~70		

表 1-5 淀粉糊的性质

性 质	玉米	马铃薯	小麦	木薯	蜡质玉米
糊的粘性	中等	很高	低	高	高
糊丝的特性	短	长	短	长	长
糊的透明度	不透明	非常透明	模糊不透明	十分透明	颇透明
剪切强度	中等	低	中低	低	低
老化性能	高	中	高	低	很低

在糊化温度以下淀粉粒子虽不溶于水，当粒子受潮或曝露在高湿度环境中它能吸收少量水。其结果使粒子略有溶胀，但在干燥时可以回复过来。考虑到粒子是由结晶区和非结晶区或糊化状区组成，有人认为在可逆溶胀时水进入粒子的非结晶区，使这部分溶胀，而结晶区则保持不变。干燥时，水分放出而对粒子性质没有大的影响。当淀粉粒子在水中加热到糊化温度以上时，水分也进入了结晶区，从而破坏了结晶区。曝露于大气中的淀粉随大气的温度和相对湿度建立吸水 and 脱水平衡，在正常的大气条件下，大多数淀粉含水 10%~17%。

淀粉在水中可煮成浆糊是它的最重要性质之一。因此当淀粉水悬浮体加热时测量其粘度或稠度变化对估计某一种淀粉或淀粉改性物的有用性质是具有实际意义的。可以用直链淀粉测定仪或直链淀粉粘度仪测定这些变化。未达到糊化或胶凝温度之前，淀粉悬浮体开始加热时对粘度没有影响。达到胶凝温度后，粘度明显快速上

升。应该注意用粘度开始增大时测得的糊化温度高于用双折射效果消失方法测得的胶凝温度。一般在粒子溶胀到产生足够的粘度，使 Brabender 粘度-温度曲线可觉察出来之前粒子的双折射效果已经消失。糊化温度与水悬浮液中的淀粉浓度有关。浓度越高糊化温度越低，因为在较低的温度时，根据可觉察的粘度增大，每单位体积有更多粒子溶胀会更快被看出来。

不同类型淀粉粒子的胶凝温度各不相同。但是对于某一个淀粉来说，不是所有粒子在同一温度都开始溶胀，而有一温度范围。因为粒子是由分子间的氢键结合起来的，这些键被减弱或破坏造成胶凝现象，所以胶凝温度和溶胀速率可认为是这些缔合键的强度和性质的度量。当淀粉粒子溶胀时，相应的透明度、淀粉溶解度和粘度也增大。各类品种的淀粉具有各自的溶胀和溶解度特征。

淀粉糊化液经慢慢冷却或淀粉凝胶长时间放置，会变成不透明甚至产生沉淀的现象，这就是淀粉的“退减”作用（凝沉或称老化）。其本质是糊化的淀粉分子又自动排列成序，形成紧密、高度结晶化的不溶性淀粉分子微束。退减作用与淀粉含水量有关，含水量为 30%~60% 的淀粉易退减。在此范围之外的不易退减。温度大于 60℃ 或小于 -20℃ 的淀粉液都不易退减。不同来源的淀粉，退减难易不同。直链淀粉易退减，支链淀粉几乎不会退减。

(2) 淀粉的主要化学性质 淀粉 ($C_6H_{10}O_5$)_n 属于碳水化合物。也可以把它看成是葡萄糖的缩聚物，用酸或酶类水解淀粉生成葡萄糖。电分中的葡萄糖单元以脱水葡萄糖残基 (AGU) 的形式存在，在 AGU 之间的苷键好像缩聚脱水而形成的。因为淀粉是在植物中经生物合成过程形成的，其缩聚过程是涉及酶的复杂过程。这些 AGU 用氧原子联接形成长链或 AGU 互相联接的缩聚物。在其中氧原子与一个葡萄糖残基 (AGU) 上的第一个碳原子和另一个葡萄糖残基上的第 4 个碳原子相连接而形成 1,4-葡萄糖苷键。

正是由于淀粉是由 α -D 葡萄糖通过 α -1,4 和 α -1,6-苷键连接成的高分子化合物。因此，从化学改性的观点看，淀粉的主要结构特征是 AGU 之间具有 1,4-苷键，几乎每一个 AGU 都有 C_6 伯羟基

和 C_2 、 C_3 的两个仲羟基。1,4-苷键是半缩醛羟基 C_1OH 和醇羟基 C_4OH 缩水的产物，它在碱性条件下是稳定的，而在酸性条件下水解。它在热、氧化剂、酸、碱、酶等的作用下发生分解，得到多种分解产物，如淀粉糊精、氧化淀粉、酸处理淀粉、麦芽糖、葡萄糖等。淀粉分子含有大量的羟基，淀粉分子中的羟基可发生：酯化反应，由此可用来生产硫酸酯、磷酸酯、乙酸酯、淀粉黄原酸酯等；醚化反应，可以生产羧甲基淀粉、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、淀粉丙烯醚等。故可以利用羟基的各种反应制造多种淀粉衍生物，淀粉还可以用多官能团化合物做交联剂发生交联反应；此外，淀粉还能与许多单体接枝共聚生产接枝化合物。这些都是通过化学处理淀粉使其性质发生改变，故称为淀粉衍生物，也属于变性淀粉。淀粉的另一主要化学反应是水解反应，也称糖化反应，工业上用来制淀粉糖浆（无色透明，甜味温和，糖分组成为葡萄糖、麦芽糖、三糖、四糖和糊精）。制备时通常使用盐酸为催化剂，也有使用硫酸作催化剂的，但效果不如盐酸。

（3）淀粉的其他主要性质 其他主要性质包括：①颗粒性质，包括凝聚状态的吸附性、凝聚性、吸湿性、再湿性等；②糊或浆液性质，加热或冷却时的粘度变化，包括低温贮藏和冻融过程中糊粘度的稳定性、保水性、凝沉性、保护胶体或乳化作用的性能等；③干淀粉膜性质，包括冷水或热水的溶解性、吸湿性、透气性、可塑性、弹性及坚韧性等。一般地讲，直链淀粉具有优良的成膜性和膜强度，支链淀粉有较好的粘结性。

大多数天然淀粉都不具备有效地充分利用的性能。因此，根据淀粉结构、理化性质及应用要求，开发了淀粉的变性技术，其产品称为变性淀粉或淀粉衍生物。

1.4 淀粉的分析

1.4.1 淀粉水分的测定

淀粉水分是指淀粉样品干燥后损失的质量，以样品损失质量对样品原质量的百分比表示。其测试原理是将样品放在 $130 \sim 133\text{ }^{\circ}\text{C}$

的电热烘箱内干燥 90 min，得到样品的损失质量。

(1) 操作 金属碟（或称量瓶）在 130℃ 下干燥并在干燥器内冷却后，精确称取碟和盖子的质量，把 (5 ± 0.25) g 经充分混合的样品倒入碟内并均匀分布在碟表面上（样品中不能含有硬块和团状物，碟内部尽量最小暴露于外界），盖上盖子迅速精确称取碟和测试物的质量，将盛有样品的碟放入已预热到 130℃ 的干燥箱内（盖靠在碟子旁），在 130~133℃ 下干燥 90 min，然后迅速盖上盖子放入干燥器内，经 30~45 min 后，碟在干燥器内冷却至室温。将碟从干燥器内取出，2 min 内精确称重。

(2) 计算 淀粉的水分按下式计算：

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

式中 X ——样品的水分含量，%；

m_1 ——干燥前带有样品的碟和盖的质量，g；

m_0 ——干燥后空碟和盖的质量，g；

m_2 ——干燥后带有样品的碟和盖的质量，g。

1.4.2 淀粉灰分的测定

淀粉灰分是淀粉样品灰化后得到的剩余物质量，以样品剩余物质量对样品干基质量的百分比表示。其测试原理是将样品在 900℃ 高温下灰化，直到灰化样品的碳完全消失，得到样品的剩余物质量。

(1) 操作 坩埚先用沸腾的稀盐酸（1:4 盐酸）洗涤，再用大量自来水洗涤，最后用蒸馏水漂洗。将洗净的坩埚置于高温电阻炉内，在 (900 ± 25) ℃ 下加热 30 min，取出在干燥器内冷却至室温后，精确称重。根据对样品灰分量的估计，迅速精确称取经充分混合的样品 2~10 g，均匀分布在坩埚内，不要压紧。将坩埚置于灰化炉口或电热板、电炉上小心加热，直至样品完全炭化至无烟。加热时要避免自燃，因为自燃会使样品从坩埚中溅出而导致损失。烟一旦消失，即刻将坩埚放入高温电阻炉内，将温度升高至 (900 ± 25) ℃，并保持此温度直至剩余的碳全部消失或无黑色炭粒为止，

残渣呈白色或灰白色粉末（一般 0.5~1 h 已足够）。然后关闭电源，待温度降至 200℃ 时，将坩埚取出放入干燥器内，加盖，使之冷却至室温，并精确称重。

(2) 计算 淀粉的灰分按下式计算：

$$X = \frac{m_1 \times 100}{m_0(100 - H)} \times 100$$

式中 X ——样品的灰分含量，%；

m_0 ——样品的质量，g；

m_1 ——灰化后剩余物的质量，g；

H ——样品的水分，%。

1.4.3 淀粉斑点的测定

淀粉斑点是在规定条件下，用肉眼观察到的淀粉中杂色斑点的数量，以样品每平方厘米的斑点个数来表示。其测试原理是通过肉眼观察样品，读出斑点的数量。

(1) 操作 称取 10 g 经充分混合的样品，均匀分布在平板上。将刻有 10 个方形格（1 cm×1 cm）的无色透明板盖到已均匀分布的待测样品上，并轻轻压平。在较好的光线下，眼与透明板的距离保持 30 cm，用肉眼观察样品中的斑点，并进行计数，记下 10 个空格内淀粉中斑点的总数量，注意不要重复计数。

(2) 计算 淀粉的斑点以下式计算：

$$X = C/10$$

式中 X ——样品斑点数，个/cm²；

C ——10 个空格内样品斑点的总数，个。

1.4.4 淀粉细度的测定

淀粉细度是用分样筛筛分淀粉样品得到的样品通过分样筛的质量，以样品通过分样筛的质量对样品原质量的百分比表示。

(1) 操作 称取充分混合好的样品 50 g，精确至 0.1 g，均匀倒入 100 目的分样筛内，均匀摇动分样筛，直至筛分不下为止。小心倒出分样筛上的剩余物称重，精确至 0.1 g。

(2) 计算 淀粉细度按下式计算：

$$X = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

式中 X ——样品细度, %;

m_0 ——样品的原质量, g;

m_1 ——样品未过筛的筛上剩余物质量, g。

1.4.5 淀粉白度的测定

淀粉白度是在规定条件下, 淀粉样品表面光反射率与标准白板表面光反射率的比值, 以白度仪测得的样品白度值来表示。其测试原理是通过样品对蓝光的反射率与标准白板对蓝光的反射率进行对比, 得到样品的白度。

操作方法: 样品进行充分混合, 按白度仪所提供的样品盒装样, 并根据白度仪所规定的方法制作样品白板; 按白度仪所规定的操作方法进行操作, 将标有白度的陶瓷白板或优级氧化镁制成的标准白板进行校正; 然后用白度仪对样品白板进行测定, 记下白度值即为样品白度。

1.4.6 淀粉酸度的测定

淀粉酸度是中和淀粉样品乳液所耗用氢氧化钠标准溶液的体积, 以中和 100 g 绝干样品所耗用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的毫升数表示。

(1) 操作 称取淀粉样品 10 g (精确至 0.01 g), 置于三角瓶或烧杯中, 加入预先煮沸放冷的无二氧化碳蒸馏水 100 ml 及 5~8 滴酚酞指示剂, 摇匀, 以 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定, 将近终点时, 再加 3~5 滴酚酞指示剂, 继续滴定至溶液呈微粉红色, 且保持 30 s 不褪色为终点, 记下耗用氢氧化钠标准溶液的毫升数。同时作空白试验。

(2) 计算 淀粉的酸度按下式计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_0)C}{m(1 - X_1) \times 0.1} \times 10$$

式中 X ——样品酸度, ml;

C ——氢氧化钠标准溶液浓度, mol/L;

V_0 ——空白试验消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积，
ml；

V_1 ——滴定时消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

m ——样品的质量，g；

X_1 ——样品的水分。

1.4.7 淀粉中粗蛋白质含量的测定

蛋白质是复杂的含氮有机化合物。淀粉中的粗蛋白质含量是根据淀粉样品的氮含量按照蛋白质系数折算而成的，以样品蛋白质质量对样品干基质量的百分比表示。其测试原理是在催化剂存在下，用硫酸分解淀粉，然后碱化反应产物，并进行蒸馏使氮释放。同时用硼酸溶液收集，再用硫酸标准溶液滴定，根据硫酸标准溶液的消耗体积计算出淀粉中的蛋白质含量。

(1) 操作 精确称取 10 g 左右经充分混合的淀粉样品，倒入干燥凯氏烧瓶，注意不要将样品沾在瓶颈内壁上。加入由 97% 硫酸钾和 3% 无水硫酸铜组成的催化剂 10 g，并用量筒加入体积为 4 倍样品质量的 96% 以上的浓硫酸。轻轻摆动烧瓶，混合瓶内样品，直至团块消失，样品完全湿透，加入防沸物（如玻璃珠）。然后在通风橱内将凯氏烧瓶以 45°角斜放于支架上，瓶口盖以玻璃漏斗，用电炉开始缓缓加热，当泡沫消失后，强热至沸。待瓶壁不附有炭化物，且瓶内液体为澄清浅绿色后，继续加热 30 min，使其完全分解。

将烧瓶内液体冷却，通过漏斗定量移入定氮蒸馏装置的蒸馏瓶内，并用水冲洗几次，直至蒸馏瓶内溶液总体积约 200 ml。注意蒸馏器应预先蒸馏，将氨洗净。调节定氮蒸馏装置的冷凝管下端，使之恰好碰到 300 ml 锥形瓶的底部，该瓶内已有 2% 的硼酸溶液 25~50 ml 和 2~3 滴由 2 份在 50%（体积）乙醇溶液中的中性甲基红冷饱和溶液与 1 份在 50%（体积）乙醇溶液中浓度为 0.25 g/L 亚甲基蓝溶液混合而成的指示剂。在通过漏斗加入 100~150 ml 40% 的氢氧化钠溶液，使裂解后的溶液碱化。注意漏斗颈部不能被排空，保证有液封。打开冷凝管的冷凝水，开始蒸馏。在

此过程中，保证产生的蒸汽量恒定。用 20~30 min 收集到锥形瓶内液体约有 200 ml 时即可停止蒸馏。降下锥形瓶使冷凝管离开液面，让多余的冷凝水滴入瓶内，再用水漂洗冷凝管末端，水也滴入瓶内。保证释放氮定量进入锥形瓶，瓶内液体已呈绿色。用 10 ml 的滴定管和已标定的约 0.02 mol/L 或 0.1 mol/L 硫酸标准溶液滴定瓶内液体，直到变为紫红色，记下用酸标准溶液的毫升数。同时用试剂作空白测定。

(2) 计算 淀粉样品中的蛋白质含量按下式计算：

$$X = \frac{0.028C(V_1 - V_0)K}{m(1-H)} \times 100$$

式中 X ——样品蛋白质含量，%；

C ——用于滴定的硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——空白测定所用硫酸标准溶液的体积，ml；

V_1 ——样品测定所用硫酸标准溶液的体积，ml；

m ——样品的质量，g；

H ——样品的水分，%；

K ——氮换算为蛋白质的系数，对于玉米淀粉， $K = 6.25$ ；

对于小麦淀粉， $K = 5.70$ ；

0.028——1 ml 1 mol/L 硫酸标准溶液相当于氮的质量，g。

1.4.8 淀粉粘度和粘度热稳定性的测定

淀粉粘度是淀粉样品糊化后的抗流动性，可用旋转式粘度计测定，以 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 表示。其测试原理是，在一定温度范围内，淀粉样品随着温度的升高而逐渐糊化，升到 95 ℃ 并保温 1 h，用旋转式粘度计测定的粘度值即为该样品的粘度。淀粉糊在 95 ℃ 下，粘度会随着时间的变化而变化，测定淀粉糊在 95 ℃ 下保温不同时间的粘度值即可得到淀粉的粘度热稳定性。

(1) 操作 按浓度 6% 计算，用天平称取折算成干基质量为 24 g 的经充分混合的淀粉样品置于 500 ml 三颈瓶内，加入蒸馏水或纯度相当的水，使水的质量与所称取的淀粉质量之和为 400 g。将三颈瓶置于超级恒温槽中，装上冷凝器和搅拌器，并密封。打开

升温装置、搅拌器和冷凝器，慢慢加热并不断搅拌（搅拌速度 120 r/min）。

按粘度计所规定的操作方法进行校正调零。将粘度计测定器放在粘度计托架上，并与保温装置相连，打开保温装置。当装有淀粉乳液的三颈瓶内的温度达到 95℃ 时开始计时，并在 95℃ 下准确保温 1 h 从三颈瓶中吸取淀粉乳液加入到温度也准确控制在 95℃ 的粘度计的测定器内，在 95℃ 下测定其粘度。测定时将转筒上的钢丝挂到转轴的挂钩上，这时转筒上端不应露出浆液面，下端不应碰到底部，启动电机，转筒转动稳定后，用手左右移动测定器，使转筒逐渐处于测定器的中心位置，待指针稳定后，即可读数，重复两次，计算算术平均值。

(2) 计算 淀粉样品的粘度为在 95℃ 下保温 1 h 所测得的粘度值，以 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 表示。

粘度热稳定性 (%) = $100 - \text{粘度波动率}(\%)$

粘度波动率是淀粉样品从升到 95℃ 保温开始计时，分别在 95℃ 下保温 60 min、90 min、120 min、150 min、180 min 测定的粘度值（在 95℃ 下共保温 3 h、测定 5 次粘度）的极差与 95℃ 保温 1 h 测定的粘度值的比值。

$$\text{粘度波动率}(\%) = \frac{\max|\eta - \eta'|}{\eta_1} \times 100$$

式中 $\max|\eta - \eta'|$ ——分别在 95℃ 下保温 60 min、90 min、120 min、150 min、180 min 5 次测定的粘度值的极差；

η_1 ——在 95℃ 保温 1 h 测得样品的粘度值， $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

1.4.9 淀粉特性粘度的测定

研究淀粉及其组成成分直链淀粉和支链淀粉的分子大小，需要测定其特性粘度。一般来说，高分子溶液的粘度 η 是随其浓度 C 的增加而增加的。将溶剂的粘度设作 η_0 ，则溶液的增比粘度 $\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1$ 为浓度的函数而 η_{sp}/C 也会随溶液浓度 C 的变化而变化，在低浓度时它的变化基本上与浓度成比例。由低浓度测得的 η_{sp}/C 值外推至 $C \rightarrow 0$ 时求得的值叫特性粘度 $[\eta]$ ，即：

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

(1) 操作 准确称取 0.4 g 绝干的淀粉样品于烧杯中，加入 60 ml 二甲基亚砷 (DMSO) 溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，用二甲基亚砷定容至刻度，摇匀。过滤后放在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温槽中恒温，备用。将乌氏粘度计洗净后吹干，垂直放置于已恒温至 (25 ± 1) 的恒温槽中，水面应超过缓冲球 2 cm，并在粘度计管的管口接上乳胶管。用移液管吸取 10 ml 试样溶液，加入到粘度计中。用夹子夹紧管上的乳胶管，使其不通气。将带有缓冲球的管 (管 2) 的乳胶管连上注射器抽气，至溶液上升至缓冲球一半时，移去注射器，打开旁边的细管 (管 3) 上乳胶管的夹子，使管 2、管 3 通大气，此时缓冲球中的液面逐渐下降。当液面降至定量球的上刻度线时，按下秒表，开始计时。当液面降至定量球的下刻度线时，停止秒表，记录时间。重复操作 3 次，每次流经时间相差不应超过 0.2 s 取 3 次平均值为初始浓度 (C_0) 的试样溶液的流出时间 t_1 。

用移液管吸取 5 ml 已恒温的二甲基亚砷，由粘度计最粗的管 (管 1) 加入粘度计。紧闭管 3 上的乳胶管，用注射器从管 2 打气鼓泡 3~5 次，使之与原来的 10 ml 溶液混合均匀，并将溶液吸上压下 3 次以上，此时溶液的浓度为 $2/3 C_0$ ，按上述步骤测得溶液的流经时间 t_2 。再分别逐次加入 5 ml、10 ml、10 ml 二甲基亚砷，分别测得浓度为 $1/2 C_0$ 、 $1/3 C_0$ 、 $1/4 C_0$ 的流经时间 t_3 、 t_4 、 t_5 。

倒出溶液先用水洗净粘度计，干燥后用二甲基亚砷冲洗几次，加入约 10~15 ml 二甲基亚砷，按上述步骤测定溶剂流出时间 t_0 。

(2) 计算 $\eta_r = t/t_0$

式中 η_r ——相对粘度；

t ——试样溶液的流经时间，s；

t_0 ——溶剂二甲基亚砷的流经时间，s。

再按下式计算试样溶液的增比粘度 η_{sp} ：

$$\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0 = \eta_r - 1$$

计算出 t_0 、 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 和 t_5 时的 η_r 和 η_{sp} 。以 C_r 值（各点的实际浓度与初始浓度 C_0 的比值）为横坐标，分别以 η_{sp}/C_r 和 $\ln \eta_r/C_r$ 为纵坐标作图。通过两组点各作直线，外推至 $C_r = 0$ ，求得截距 H ，若图上的两条直线不能在纵轴上交于一点，则取两截距的平均值为 H ，按下式计算特性粘度 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = H/C_0$$

式中， $[\eta]$ 为特性粘度，ml/g； C_0 为试样溶液的初始浓度，g/ml。

1.4.10 布拉班德粘度曲线的测定

布拉班德（Brabender）粘度计是一种与同心双层圆筒型旋转式粘度计相似的仪器，能连续跟踪淀粉糊化过程中粘度的变化。其测试原理是，使仪器的外筒以一定速度（75 r/min）旋转，在带动内筒的圆板上装有 8 根支杆，与此相对应，在外筒底部也装有 8 根支杆，使外筒在试样中旋转时产生的扭矩与弹簧的扭转相平衡，将弹簧偏转的角度记录在记录纸上。温度是通过安装在温度计上的水银触点，以一定的速度往上升高，它与时间成正比，每隔 1 min 升高 1.5℃。另外，通过往冷却管中输送冷水可以一定速度进行冷却。记录下的粘度-温度曲线称为布拉班德粘度曲线。

操作方法按规定的操作规程检查 Brabender 粘度计。称取一定量的淀粉样品，加入 450 ml 蒸馏水，使淀粉乳的浓度在 3%~8% 之间（按干基计），具体浓度视淀粉样品的粘度大小而定。将配好的淀粉乳倒入 Brabender 粘度计的粘度杯中，按规定装好仪器。在 30℃ 开始升温，升温速率是 1.5℃/min，待温度升到 95℃ 后保温 0.5 h，然后开始冷却，冷却速率是 1.5℃/min，待冷却至 50℃ 再保温 0.5 h 即可得到 Brabender 粘度曲线。

Brabender 粘度曲线上有 5 个关键点：最高热粘度，升温期间淀粉糊所达到的最高粘度值；95℃ 粘度，升温达到 95℃ 时淀粉糊的粘度值；95℃ 保温 0.5 h 的粘度，这个粘度与最高粘度变化百分率的绝对值表示淀粉糊的粘度热稳定性，变化小则粘度热稳定性高；50℃ 粘度，热糊冷却至 50℃ 时的粘度，与 95℃ 保温 0.5 h 的粘度变化的百分率表示淀粉糊形成凝胶性质的强弱，变化大则凝胶

性强，与最高热粘度变化的百分率表示淀粉糊的凝沉性质的强弱，变化为正值时，越大则表示凝沉性越强，变化为负值时，越大则表示凝沉性越弱；50℃保温0.5 h后的粘度，这个粘度与50℃粘度变化的百分率的绝对值表示淀粉糊的冷稳定性，变化越小则表示冷稳定性越好。

1.4.11 直链淀粉与支链淀粉的测定

淀粉与碘形成螺旋状结构的淀粉-碘络合物，具有特效的颜色反应，其色泽主要依赖于淀粉的结构和成分。直链淀粉与碘生成纯蓝色，支链淀粉与碘作用显紫红色。因此两种淀粉与碘作用有着不同的光学特性，表现出特定的吸收光谱及吸收峰。如果将两种淀粉（总量不变）按不同比例配成溶液，分别与碘作用，其颜色深浅与其含量（质量分数）成正比关系。

（1）直链淀粉、支链淀粉混合标准曲线的制备 精确称取直链淀粉及支链淀粉各50 mg，分别置于50 ml容量瓶中，加入几滴无水乙醇润湿，再加入10 ml 0.5 mol/L的NaOH溶液，在沸水浴中加热溶解、冷却。用蒸馏水定容，混匀，即得到1 mg/ml的直链淀粉、支链淀粉标准溶液。

按表1-6吸取直链淀粉、支链淀粉标准溶液于50 ml容量瓶中，各加入20 ml蒸馏水，用0.1 mol/L HCl溶液将pH调至3左右，加入0.5 ml碘试剂（2 g KI溶于少量蒸馏水中，再加0.2 g碘，溶解后定容至100 ml），定容后放置10 min。在620 nm波长处，用1 cm比色皿测定其光密度，以混合液中直链淀粉的质量分数为横坐标，光密度值为纵坐标，绘制标准曲线。

表 1-6 总淀粉中直链淀粉含量表

容量瓶编号	1	2	3	4	5	6	7
2.5 ml 混合液中直链淀粉量/ml	0.2	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
2.5 ml 混合液中支链淀粉量/ml	2.30	2.20	2.10	2.00	1.90	1.8	1.70
在总淀粉中直链淀粉量/%	8	12	16	20	24	28	32

（2）样品中直链淀粉和支链淀粉含量的测定 样品经粉碎过