



## 双醛马铃薯淀粉的理化性质及抗氧化性

张晓变<sup>1</sup>, 邢连华<sup>2</sup>, 李正君<sup>1</sup>, 张黎明<sup>1</sup>

(1. 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457;

2. 天津市一轻集团(控股)有限公司, 天津 300200)

**摘要:** 以马铃薯淀粉为原料, 采用高碘酸钠为氧化剂, 通过控制高碘酸钠的浓度, 分别制备了醛基含量为 56.87% 和 90.66% 的双醛马铃薯淀粉 DAS-56.87 和 DAS-90.66. 通过碱消耗法测定制备的化合物的醛基含量, 考察了其溶解度、溶胀度及透光率. 运用扫描电镜, 对其外貌形态进行观察, 通过红外吸收光谱证实了醛基的存在, 进而考察了热失重, 对其热稳定性进行研究. 通过 1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH) 实验, 表明双醛马铃薯淀粉具有较好的抗氧化性, 当样品的质量浓度为 3.0 mg/mL 时, DAS-56.87 和 DAS-90.66 对 DPPH 自由基的清除率分别为 42.64% 和 62.71%.

**关键词:** 双醛马铃薯淀粉; 高碘酸钠; DPPH

中图分类号: R932

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)03-0001-05

## Physicochemical Properties and Antioxidating Activities of Dialdehyde Potato Starch

ZHANG Xiaobian<sup>1</sup>, XING Lianhua<sup>2</sup>, LI Zhengjun<sup>1</sup>, ZHANG Liming<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Yiqing Group (Holding Share) Co., Ltd, Tianjin 300200, China)

**Abstract:** Using potato starch as a raw material and sodium periodate as an oxidant, dialdehyde potato starches (DAS) 56.87% and 90.66% were prepared by controlling the concentration of sodium periodate. The aldehyde content of the samples was determined by alkali consumption, and their solubility, swelling degree, and transmittance were also investigated. The shape was observed with electronic scanning microscopy (SEM), the aldehyde groups were confirmed by FT-IR, and its thermal stability was examined through thermogravimetric (TG) analysis. The results of DPPH test indicated that dialdehyde potato starch has high antioxidant effect, and when the concentration was 3.0 mg/mL, the aldehyde content 56.87% or 90.66% in the sample, the clearance rates of DPPH radical were 42.64% and 62.71% respectively.

**Key words:** dialdehyde potato starch; sodium periodate; DPPH

双醛淀粉是一种变性淀粉, 也是一种重要的化工原料<sup>[1]</sup>. 高碘酸钠与淀粉反应时, 由于高碘酸根具有专一性, 可以选择性氧化邻二醇, 从而使葡萄糖环的 C2—C3 键断裂形成双醛结构, 高碘酸盐氧化淀粉获得双醛淀粉.

由于它的分子结构中有许多活泼的醛基基团, 因而具有优异的物理化学性质, 如碱溶性、容易糊化、低毒性、不易发霉、不溶于冷水、溶于热水、水溶液干

燥后生成透明薄膜等<sup>[2]</sup>. 双醛淀粉能与酸或亚硫酸盐离子、醇类、胺类、肼类、酰胺类等物质进行反应<sup>[3]</sup>, 被广泛应用于造纸、建材、纺织、皮革、医药卫生感光材料、黏合剂以及塑料树脂等行业<sup>[4-6]</sup>, 例如: 可用作纸张添加剂, 从而大大提高纸张湿强度; 与其他添加剂比较, 它低毒性, 可用于生产冷冻包装纸袋; 用作水泥缓凝剂, 能增强水泥压缩强度; 双醛淀粉能交联棉纤维, 从而提高纺织品的抗皱缩性、耐磨性和拉伸

收稿日期: 2012-12-09; 修回日期: 2013-02-25

基金项目: 天津市科委应用基础及前沿技术研究计划项目(08JCZDJ15300)

作者简介: 张晓变(1986—), 女, 山西人, 硕士研究生; 通信作者: 张黎明, 教授, zhlm@tust.edu.cn.

强度<sup>[7-9]</sup>. 此外,在医学上,证实了双醛淀粉可以用于治疗慢性肾衰,其对于尿毒症患者也是良好的口服剂<sup>[10]</sup>. 虽然双醛淀粉的制备条件及理化性质已多见报道,但是关于双醛淀粉的抗氧化性尚未见报道. 考虑到分子结构中醛基官能团的存在,本文旨在探讨双醛淀粉的抗氧化性.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

马铃薯淀粉,食品级,河北省廊坊市淀粉厂;高碘酸钠,分析纯,天津市元立化工有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH),美国 Sigma 公司;其余试剂均为分析纯.

电热恒温水浴锅,北京市长风仪器仪表公司;真空干燥箱,天津市天宇实验仪器有限公司;pH 计、GB2004 型分析天平,上海精科仪器厂;LD5-10 型低速离心机,北京京立离心机厂;SHB-B95 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;Philips XL-30 型环境扫描电子显微镜,荷兰 Philips 公司;Bruker Vector 22 型傅里叶红外扫描仪,德国 Bruker 公司;TGA Q50 型热重分析仪,美国 TA 仪器.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 双醛马铃薯淀粉的制备方法

称取 8 g 淀粉,加入 50 mL 水,配制成淀粉浆液. 分别称取 4.28 g 和 10.69 g 的 NaIO<sub>4</sub> 溶于 150 mL 水中,用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 为 4,不断搅拌,将 NaIO<sub>4</sub> 溶液在 30 min 内加入到淀粉乳中. 40 °C 反应 4.5 h 后抽滤,用水洗涤,并用 AgNO<sub>3</sub> 溶液对滤液进行检验,没有白色沉淀,证明没有 Cl<sup>-</sup> 存在为止,再用无水乙醇洗涤脱水. 40 °C 真空干燥 24 h,获得产品<sup>[11]</sup>.

#### 1.2.2 水分含量的测定

用分析天平分别称出称量瓶和瓶盖的质量,称取 2 g 样品倒入称量瓶,并均匀地分布在称量瓶内,盖上瓶盖,迅速称取称量瓶及样品的质量,将盛有样品的称量瓶和瓶盖一起放入已预热到 130 °C 的干燥箱内,在 130 °C 下干燥 90 min,至恒质量<sup>[12]</sup>. 淀粉的水分含量按式(1)计算.

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $X$  为样品的水分含量,%;  $m_0$  为干燥后称量瓶和瓶盖的质量, g;  $m_1$  为干燥前带有样品的称量瓶和瓶盖的质量, g;  $m_2$  为干燥后带有样品的称量瓶和瓶盖

的质量, g.

#### 1.2.3 醛基含量的测定

准确称取 0.20 g 干燥的样品于 100 mL 锥形瓶中,加入 0.239 8 mol/L 的 NaOH 滴定标准溶液 10 mL,振荡使样品溶解,70 °C 水浴加热 2 min,迅速冷却至室温,然后加入 15 mL 标定的 0.130 7 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,再加 30 mL 的蒸馏水,滴加 5 滴酚酞指示剂. 最后用 0.239 8 mol/L 的 NaOH 滴定至红色,30 s 不褪色为止<sup>[13]</sup>. 双醛含量按式(2)计算.

$$A = \frac{c_1 V_1 - 2c_2 V_2}{1000 \times m(1-X)/161} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $A$  为醛基含量,%;  $c_1$  是 NaOH 的浓度, mol/L;  $c_2$  为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度, mol/L;  $V_1$  为 NaOH 的总体积, mL;  $V_2$  为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的体积, mL;  $m$  为样品的质量, g; 161 为淀粉中有一半转化为双醛淀粉的平均相对分子质量.

#### 1.2.4 膨胀力和溶解度的测定

准确称取 2.000 g 双醛淀粉后,加入 100 mL 蒸馏水,摇匀. 45 °C 加热 30 min,并且不断搅拌以防淀粉沉淀,然后将此悬浊液放入离心管中,3 000 r/min 离心 30 min,取上清液,105 °C 烘至恒质量<sup>[14]</sup>.

膨胀力是指每克干淀粉在一定温度下吸水的质量分数,按式(3)计算;溶解度指在一定温度下,淀粉样品分子的溶解质量分数,按式(4)计算<sup>[1]</sup>.

$$\text{膨胀力} = \frac{m_2}{m_0(1-S)} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{溶解度} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $m_0$  为准确称取双醛淀粉质量, g;  $m_1$  为上清液蒸干恒质量后的质量, g;  $m_2$  为离心后沉淀的质量, g;  $S$  为淀粉的溶解度, %.

#### 1.2.5 透光率的测定

称取不同醛基量的淀粉于试管中,分别配制 1.0% 的淀粉乳,于沸水浴中加热 15 min (搅拌,保持淀粉乳体积不变),冷却至室温,以蒸馏水作为参照,用 1 cm 比色皿在 620 nm 波长下测定透光率<sup>[15]</sup>.

#### 1.2.6 双醛马铃薯淀粉的表面形貌分析

将淀粉颗粒用导电双面胶将淀粉粉末固定在金属样品平台上,在真空中喷金后,置于扫描电子显微镜(SEM)中以 20 kV 电子束观察,拍摄有代表性的淀粉颗粒的形貌照片.

#### 1.2.7 双醛马铃薯淀粉的红外光谱分析

采用压片法:称取 150 mg 的 KBr 和 1 mg 淀粉样品在红外灯下充分混合、研磨,压片后放入样品室

置于红外光谱仪上测试. 扫描波数范围为  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4\ \text{cm}^{-1}$ , 采用 DTGS 检测器, 以空气为空白, 扫描 16 次后取平均值得到样品的红外光谱图. 通过红外光谱图进行分析.

### 1.2.8 双醛马铃薯淀粉的热重分析

采用热重分析仪进行 TG 测试. 取约 10 mg 的样品盛入样品皿中, 由  $30\ ^\circ\text{C}$  加热至  $800\ ^\circ\text{C}$ , 升温速率  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气流量为  $20\ \text{mL}/\text{min}$ , 对样品进行热谱扫描.

### 1.2.9 DPPH 法测定双醛淀粉抗氧化性的方法

采用改进连喜军等<sup>[16]</sup>测定抗性淀粉抗氧化性的方法: 取 2 mL 不同浓度的双醛淀粉溶液, 然后加入 1 mL 的 DPPH 溶液, 室温下放置 30 min,  $715\ \text{nm}$  下测定其吸光度  $A_i$ ; 取 2 mL 的不同浓度的双醛淀粉溶液, 加入 1 mL 的乙醇, 室温下放置 30 min,  $715\ \text{nm}$  下测定其吸光度  $A_j$ ; 取 2 mL 水, 加入 1 mL 的 DPPH, 室温下放置 30 min,  $715\ \text{nm}$  下测定其吸光度  $A_0$ .

$$\text{清除率} = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_0}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $A_i$  为样品与 DPPH 反应后的吸光度;  $A_0$  为 DPPH 与 2 mL 乙醇混合后的吸光度;  $A_j$  为样品与乙醇混合液的吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 双醛马铃薯淀粉的基本理化性质

马铃薯淀粉及双醛马铃薯淀粉的基本理化性质

见表 1. 由表 1 可以看出: 随着高碘酸钠在反应中质量的增加, 醛基含量增高; 含水量由于和环境的湿度以及样品与水结合的能力有关, 双醛淀粉与水的结合能力优于普通马铃薯淀粉, 可能由于醛基的极性大于羟基, 与水容易结合; 双醛淀粉的溶解度和溶胀度, 都明显高于普通马铃薯淀粉. 双醛淀粉可以溶于热水, 呈现出比较澄清的溶液, 所以透明度明显增大.

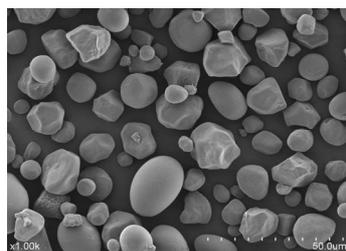
表 1 马铃薯淀粉和双醛马铃薯淀粉的基本理化性质  
Tab. 1 Basic physical and chemical properties of native starch and DASs

淀粉样品	马铃薯淀粉	DAS-56.87	DAS-90.66
含水量/%	$13.08 \pm 0.08$	$13.57 \pm 0.07$	$14.31 \pm 0.08$
醛基含量/%	0	$56.87 \pm 1.36$	$90.66 \pm 1.74$
溶解度/%	$1.89 \pm 0.04$	$84.73 \pm 1.89$	$45.16 \pm 1.56$
膨胀力/%	$2.58 \pm 0.09$	$2.61 \pm 0.08$	$4.75 \pm 0.11$
透明度/%	$16.5 \pm 1.32$	$83.67 \pm 2.24$	$96.40 \pm 2.67$

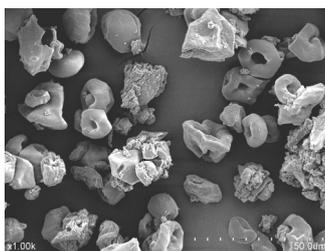
### 2.2 双醛马铃薯淀粉的表面形貌分析

马铃薯淀粉、DAS-56.87 和 DAS-90.66 的扫描电镜图如图 1 所示.

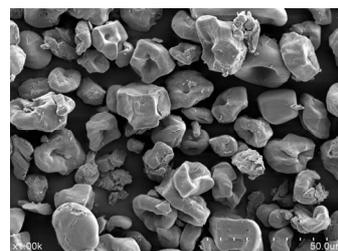
从图 1 中可观察到马铃薯淀粉颗粒比较大, 直径  $5 \sim 100\ \mu\text{m}$ , 多为卵形, 表面光滑, 颗粒完整, 此外还有多角形. 与马铃薯淀粉相比, 双醛马铃薯淀粉的外表面出现粗糙和塌陷, 随着醛基含量的增高, 淀粉颗粒的形态受到严重的破坏. 大部分的淀粉颗粒表面出现凹陷, 部分颗粒结构被完全破坏, 形成小的碎片. 同时由于分子内以及分子间的不稳定缩醛交联结构导致淀粉颗粒间彼此连接成团.



(a) 马铃薯淀粉



(b) DAS-56.87



(c) DAS-90.66

图 1 马铃薯淀粉和双醛马铃薯淀粉的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of native starch, DAS-56.87 and DAS-90.66

### 2.3 双醛马铃薯淀粉的红外光谱分析

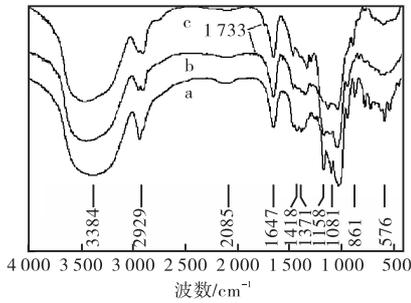
马铃薯淀粉及双醛淀粉的红外谱图如图 2 所示. 从图 2 可以发现: 与马铃薯淀粉相比, 双醛马铃薯淀粉在  $1\ 733\ \text{cm}^{-1}$  出现了新的吸收峰, 对应着羰基中碳氧键的伸缩振动, 是醛基的特征峰, 说明淀粉的

部分羟基被氧化成醛基; 但是比较小, 因为在反应中, 醛基发生半缩醛反应, 吸收峰的强度并不是很大<sup>[17]</sup>.

### 2.4 双醛马铃薯淀粉的热重分析

马铃薯淀粉与双醛马铃薯淀粉的热重 (TG) 曲线图如图 3 所示. 在  $150\ ^\circ\text{C}$  之前, 淀粉试样由于含一些

水分引起轻微的失重, 约占总量的 20%; 在 150 ~ 370 °C 之间, 热解明显, 产物失重率高达 80% 以上. 试样在失水后呈现一步剧烈的失重阶段, 之后质量趋于恒定.



a. 马铃薯淀粉; b. DAS-56.87; c. DAS-90.66

图2 马铃薯淀粉和双醛马铃薯淀粉的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of native starch, DAS-56.87 and DAS-90.66

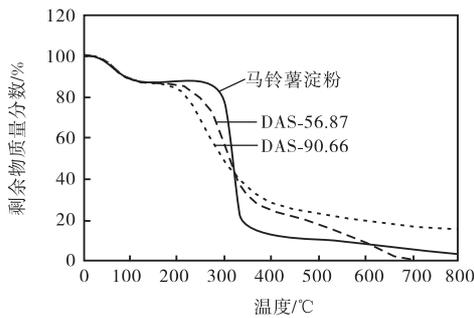


图3 马铃薯淀粉和双醛马铃薯淀粉的热重分析

Fig. 3 TG of native starch, DAS-56.87 and DAS-90.66

图 4 为马铃薯淀粉和双醛马铃薯淀粉的微商热重(DTG)曲线. 从图 4 可以看出, 马铃薯淀粉的热分解起始温度为 278 °C, 而低取代度 DAS-56.87 的热分解起始温度降低到 265 °C, 高取代度 DAS-90.66 的热分解起始温度降低到 236 °C.

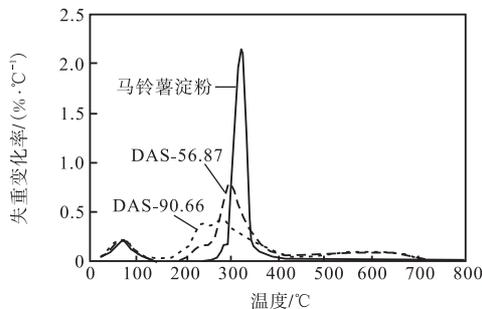


图4 马铃薯淀粉和双醛马铃薯淀粉的微商热重图

Fig. 4 DTG curves of native starch, DAS-56.87 and DAS-90.66

热重分析曲线用来考察马铃薯淀粉被氧化后其

热稳定性, 热学-物理参数为淀粉等高分子聚合物材料的应用提供非常重要的热稳定性信息. 综合图 3 和图 4 可以得出淀粉被氧化后其热稳定性变差, 可能原因是分子内随着醛基数目的增加, 晶体结构被破坏的越严重, 导致淀粉热分解温度越低, 热稳定性降低<sup>[11,17]</sup>.

Elomaa 等<sup>[18]</sup>和 Rudnik 等<sup>[19]</sup>也得到同样的结论, 认为淀粉受热时的分解机理主要是分子间和分子内的脱水反应, 通常温度上升到 300 °C 以上时的失重与淀粉结构中葡萄糖单元链间的 1,6 糖苷键的断裂或者分子间脱水有关, 还与一些挥发性物质的分解有关, 如二氧化碳、低分子醛类、甲醛味喃.

### 2.5 双醛马铃薯淀粉的抗氧化性分析

DAS-56.87、DAS-90.66 对 DPPH 的清除率的结果如图 5 所示. 两种双醛马铃薯淀粉对 DPPH 具有不同的清除效果, 当加入一定质量浓度的双醛马铃薯淀粉溶液后, DPPH 自由基信号明显减弱, 当双醛淀粉的质量浓度为 3.0 mg/mL 时, DAS-56.87 和 DAS-90.66 对 DPPH 自由基的清除率分别为 42.64% 和 62.71%, 且清除率随着质量浓度的增加而提高.

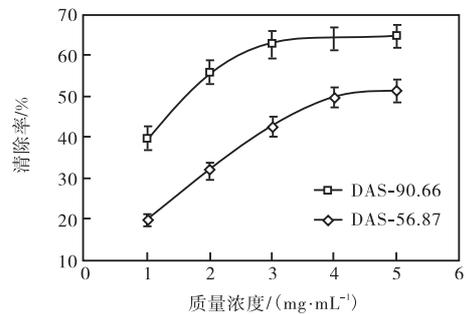


图5 双醛马铃薯淀粉对 DPPH 的清除率

Fig. 5 Clearance rates of DPPH with DAS-56.87 and DAS-90.66

双醛马铃薯淀粉随着醛基含量的增加, 清除率明显增大, 其原理可能为醛基含量越高, 在强的氧化剂或者自由基中, 就会被氧化成为羧基而具有抗氧化性. 此外, 由于淀粉在双醛化过程中被降解, 相对平均分子量降低, 稳定性降低(图 3 和图 4), 表面积增大(图 1), 膨胀力和溶解度增加(表 1), 增加了双醛淀粉与 DPPH 的有效碰撞, 这都有利于其抗氧化活性的提高<sup>[11,17]</sup>.

### 3 结论

马铃薯淀粉被氧化后的物理化学性质表明, 双醛

淀粉可以溶于热水,红外光谱分析结果表明,随着取代度的提高,双醛淀粉的特征峰强度越强,证明高碘酸钠成功氧化原淀粉葡萄糖单元的2,3位羟基。从SEM结果可知,原淀粉颗粒结构被破坏,颗粒表面出现凹槽。热重分析结果表明,原淀粉被氧化后,热稳定性降低。通过DPPH实验,表明双醛马铃薯淀粉具有较好的抗氧化性,当样品的质量浓度为3.0 mg/mL时,DAS-56.87和DAS-90.66对DPPH自由基的清除率分别为42.64%和62.71%。这些性质的变化都有利于其抗氧化能力的提高。双醛淀粉的抗氧化性能增加了其在食品工业及其他工业的应用范围。

#### 参考文献:

- [1] 张艳萍. 变性淀粉的制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007:209-215.
- [2] 刘永,黄志明. 双醛淀粉的应用进展[J]. 四川化工,2005,8(1):32-34.
- [3] Zheng Jumeng, Ma Jianzhong. Modification of starch and its application in leather making[J]. Society of Leather Technologists and Chemists,2002,86(3):93-95.
- [4] Zhao Ping, Jiang Jian, Zhang Fengwei, et al. Adsorption separation of Ni(II) ions by dialdehyde o-phenylenediamine starch from aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers,2010,81(4):751-757.
- [5] 周民杰,梁柏林,黄华. 双醛淀粉改性聚醋酸乙烯酯乳液胶粘剂的制备[J]. 中国胶粘剂,2006,15(9):32-34.
- [6] 戴红旗,徐文娟,覃学江. 双醛淀粉的性质及其提高纸张湿强度的效果[J]. 纸和造纸,2002(6):42-44.
- [7] 胡磊,高群玉. 双醛蜡质玉米淀粉的制备与特性研究[J]. 食品工业科技,2012,33(3):195-198.
- [8] Andrzej Para. Complexation of metal ions with dioxime of dialdehyde starch[J]. Carbohydrate Polymer,2004,57(3):277-283.
- [9] Langmaier F, Mládek M, Mokrejš P, et al. Biodegradable packing materials based on waste collagen hydrolysate cured with dialdehyde starch[J]. Thermal Analysis and Calorimetry,2008,93(2):547-552.
- [10] 林黎明,周冰心,王俭堂. 氧化淀粉体内外实验的相关性及对尿毒症的疗效[J]. 新药与临床,1988,7(6):360-362.
- [11] Yu Jiugao, Chang P R, Ma Xiaofei. The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch[J]. Carbohydrate Polymers,2010,79(2):296-300.
- [12] Helrich K. Official Methods of Analysis of the AOAC[M]. USA: Association of Official Analytical Chemists,1990:1298.
- [13] Calvini P, Conio G, Princi E, et al. Viscometric determination of dialdehyde content in periodate oxycellulose Part II: Topochemistry of oxidation[J]. Cellulose,2006,13(5):571-579.
- [14] Leach H W, Mccowen L D, Schoch T J. Structure of the starch granule I: Swelling and solubility patterns of various starches[J]. Cereal Chemistry,1959,36(6):534-544.
- [15] Malinowski K C, Ramus J. Growth of the green alga *Codium fragile* in a connecticut testuary[J]. Journal of Phycology,1973,9(1):102-110.
- [16] 连喜军,王亮,王呖,等. DPPH法研究不同品种甘薯抗性淀粉抗氧化性[J]. 粮食与油脂,2009(6):26-28.
- [17] Zhang Liming, Liu Peng, Wang Yugao, et al. Study on physico-chemical properties of dialdehyde yam starch with different aldehyde group contents [J]. Thermochemica Acta,2011,512(1/2):196-201.
- [18] Elomaa M, Asplund T, Soininen P, et al. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, <sup>1</sup>H NMR and TGA/IR [J]. Carbohydrate Polymers,2004,57(3):261-267.
- [19] Rudnik E, Matuschek G, Milanov N, et al. Thermal properties of starch succinates[J]. Thermochemica Acta,2005,427(1/2):163-166.

责任编辑:郎婧