

路志芳,袁超,陈现臣,等.小麦交联淀粉制备及淀粉性质研究[J].江苏农业科学,2016,44(5):343-346.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.05.100

小麦交联淀粉制备及淀粉性质研究

路志芳,袁超,陈现臣,乔晨阳,郭瑞林

(安阳工学院生物与食品工程学院,河南安阳 455000)

摘要:以小麦淀粉为原料,环氧氯丙烷为交联剂,制备小麦交联淀粉。选取环氧氯丙烷用量、反应时间和反应温度作为影响产品交联度的 3 个因素,通过单因素及正交试验来探究小麦交联淀粉的优化工艺。小麦交联淀粉交联度的 3 个因素影响主次顺序为环氧氯丙烷用量、反应温度、反应时间。优选工艺组合为 $A_3B_3C_2$,即环氧氯丙烷用量 0.6 mL,反应温度为 50 ℃,反应时间为 6 h,交联淀粉的沉降积为 0.790 mL。性能测定结果表明:与小麦原淀粉相比,交联淀粉的抗老化性能显著增强,低、中度交联淀粉的冻融稳定性能也显著增强。

关键词:小麦淀粉;交联度;抗老化性能;冻融稳定性能

中图分类号: TS235.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)05-0343-03

交联淀粉是一种重要的化学变性淀粉,是淀粉的醇羟基与交联剂的多元官能团形成的二醚键或酯键^[1]。在交联淀粉的合成研究中,最早使用的多官能团试剂是甲醛,后来出现了环氧氯丙烷、三氯氧磷、混合酸酐等。环氧氯丙烷分子中具有活泼的环氧基和氯基,是一种效果极好的交联剂。环氧氯丙烷交联为醚键,化学稳定性高,所得交联淀粉抗酸、碱、剪切和酶作用的稳定性高。三偏磷酸钠和三氯氧磷交联为无机酯键,对酸作用的稳定性高,对碱作用的稳定性低,中等碱度能被水解^[2-3]。目前白色污染比较严重,基于小麦淀粉的特性及其交联淀粉的优良性状,小麦交联淀粉可降解膜将会冲击传统的不可降解或半降解产品(聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯),成为未来膜产品的发展主流^[4]。此外,小麦交联淀粉适用于汤品罐头、肉汤、沙司、婴儿食品、水果馅料、布丁和油炸食品等,还适用于纤维浆料、瓦楞纸粘合剂、油井泥浆、干电池的电解质吸附剂等^[5-7]。

本研究以小麦淀粉为原料,环氧氯丙烷为交联剂,制备小麦交联淀粉,运用正交试验对小麦交联淀粉制备工艺进行优化,确定出制备小麦交联淀粉的优选工艺组合,最后对小麦淀粉及其交联淀粉的抗老化性能、吸光度和冻融稳定性性能进行检测,力求为小麦淀粉的复合变性处理提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验原料及试剂

小麦淀粉:北京今日一鸣商贸有限公司(食品级)生产。环氧氯丙烷,氢氧化钠,盐酸,氯化钠均为分析纯。

1.2 试验设备

JJ-1 精密电动搅拌机(深圳国华仪器厂),DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),HH-6

数显恒温水浴锅(常州国华仪器有限公司),I420 台式低速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),FE20K pH 计(上海梅特勒-托利多仪器公司),TU-1810DASPC 紫外可见分光光度计(北京普希通用仪器有限公司),SHA-B 水浴恒温振荡器(常州国华仪器有限公司),BT-1600 图像颗粒分析系统(丹东百特科技有限公司),NDJ-8S 黏度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 小麦交联淀粉的制备 取 25 g 小麦淀粉于锥形瓶中,取 1.5 g NaCl、0.4 g NaOH 溶解在 50 mL 蒸馏水中,搅拌。加 37.5 mL 碱性氯化钠溶液于锥形瓶中,将其置于 35 ℃ 的水浴中,搅拌。取适量的环氧氯丙烷于剩余碱性氯化钠溶液中,在 3~5 min 内滴入锥形瓶中,将锥形瓶移至恒温振荡器内,设定温度、时间。反应完毕后,取出冷却至室温,用盐酸溶液调节 pH 值至 6~7,加蒸馏水,以 3 000 r/min 离心 10 min,共 4 次。将沉淀物放入培养皿中,置于 50 ℃ 恒温干燥箱中,24 h 后取出研磨,过 80 目筛,即得小麦交联淀粉^[3,8]。

1.3.2 交联度的测定 由于交联淀粉的交联度较低,很难直接测定,但是交联度与沉降积呈负相关关系,所以用测定沉降积的方法测定产品的交联度。准确称取 0.5 g 干淀粉样品于烧杯中,取 25 mL 蒸馏水于烧杯中。将烧杯置于 95 ℃ 左右的水浴中,稍加搅拌,保温 2 min,取出冷却至室温。分别取 10 mL 淀粉溶液放入 2 支离心管,以 4 000 r/min 离心 5 min。取出离心管,迅速倒出上清液,称量上清液的质量,计算上清液体积,取平均值,计算沉降积。

$$\text{沉降积 (mL)} = 10 - V。$$

式中:V 为上清液的体积^[3,8]。

1.3.3 小麦原淀粉及不同交联度淀粉抗老化性能的测定 准确称取一定量的不同淀粉样品配制成质量分数为 5% 的淀粉乳,调节 pH 值至 6,测定 25 ℃ 时的黏度,在恒温水浴中加热至 95 ℃,测其黏度,在该温度下保持 30 min,冷却至室温,再测其黏度。计算黏度差值,差值越小表明样品抗老化性能越好^[3,8]。

1.3.4 小麦原淀粉及不同交联度淀粉吸光度的测定 准确称取一定量的不同淀粉样品配制成 1% 的淀粉乳(淀粉干

收稿日期:2015-11-10

基金项目:国家自然科学基金(编号:31201315);河南省重点科技攻关项目(编号:112102110001)。

作者简介:路志芳(1976—),女,河南林州人,实验师,研究方向为食品资源开发与利用。E-mail:erzhigao@sina.com。

基),调 pH 值至 6.5,置沸水浴中加热搅拌 30 min,并保持淀粉乳的体积不变(前 5 min 不断搅拌以防止淀粉结块),冷却至 25 ℃,以蒸馏水作空白,在 650 nm 波长处测定淀粉糊的吸光度,每个样品测 3 次,取平均值。吸光度越高,淀粉糊透明度越低^[3,8]。

1.3.5 小麦原淀粉及不同交联度淀粉冻融稳定性的测定准确称取一定量的不同淀粉样品配制成质量分数为 6.25% 的淀粉乳,调节 pH 值至 6,水浴加热至 95 ℃,在该温度下保持 30 min,然后从 95 ℃冷却至 50 ℃并连续搅拌,再冷却至室温。取 10 mL 糊液于 2 支离心管内,并用橡胶塞塞紧,将离心管置于 -18 ℃冰箱内,24 h 后取出自然解冻,以 3 000 r/min 离心 15 min,迅速将上清液倒出,称量 2 支离心管的质量,计算平均值,即得析水率。

析水率 = $\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$ 。

式中: m_1 为离心管的质量,g; m_2 为离心管加淀粉糊的质量,g; m_3 为离心后离心管加沉淀物的质量,g^[3,8]。

2 结果与分析

2.1 反应各因素对小麦交联淀粉交联度的影响

2.1.1 环氧氯丙烷用量对交联度的影响 用 25 g 淀粉,加入 1.5 g NaCl、0.4 g NaOH,反应温度为 40 ℃,反应时间为 4 h,当环氧氯丙烷用量分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 mL 时,小麦交联淀粉的沉降积测定结果如图 1 所示。交联反应使颗粒间网状结构更加紧密,结合水分子愈少,交联度与沉降积呈

负相关关系,即交联度越大,沉降积越小。由图 1 可知,随着环氧氯丙烷用量增加,沉降积下降,产品交联度增加。当环氧氯丙烷用量在 0.1~0.2 mL 之间时,产品交联度增加的速度最快,当环氧氯丙烷用量超过 0.6 mL 时,随着用量的增加,产品交联度变化甚微。因此选 0.2、0.4、0.6 mL 为正交试验的 3 个水平。

2.1.2 反应温度对交联度的影响 用 25 g 淀粉,加 1.5 g NaCl、0.4 g NaOH、0.2 mL 环氧氯丙烷,反应时间为 4 h,当温度分别为 20、30、40、50、60 ℃时,小麦交联淀粉的沉降积测定结果如图 2 所示。由图 2 可知,在 57 ℃温度范围内,随着温度升高,产品交联度呈现增加的趋势。在较低温度时交联度增加的速度缓慢,在 40~50 ℃之间时增加的速度最快。这可能是因为温度升高,增大了 Na⁺ 向淀粉颗粒内部扩散的速率和活性中心淀粉钠盐与环氧氯丙烷的有效碰撞概率,引起交联度的增加。当温度超过 57 ℃时,小麦淀粉乳由于溶胀作用成了黏稠的半固体状态,糊化严重,反应难于进行。因此选 30、40、50 ℃为正交试验的 3 个水平。

2.1.3 反应时间对交联度的影响 用 25 g 淀粉,加入 1.5 g NaCl、0.4 g NaOH、0.2 mL 环氧氯丙烷,反应温度为 40 ℃,当反应时间分别为 2、4、6、8 h 时,小麦交联淀粉的沉降积测定结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着反应时间的增加,交联度呈现先增加后减小的趋势。当反应时间为 6 h 时,交联度最大。超过 6 h 交联度反而减小,因为环氧氯丙烷与水发生水解反应,生成了甘油,反应时间过长会促进副产品的形成。因此选 4、6、8 h 为正交试验的 3 个水平。

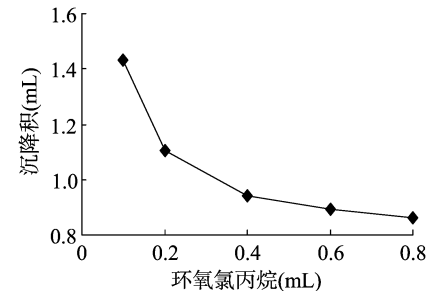


图1 环氧氯丙烷用量对小麦交联淀粉沉降积的影响

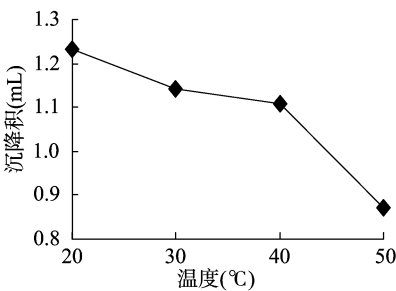


图2 反应温度对小麦交联淀粉沉降积的影响

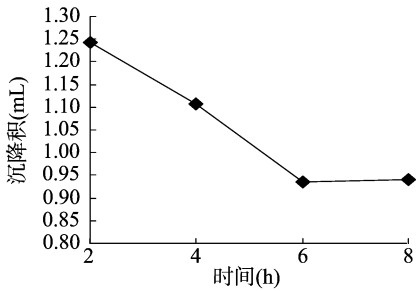


图3 反应时间对小麦交联淀粉沉降积的影响

2.2 正交试验结果与分析

根据单因素试验,设计正交试验因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	A:环氧氯丙烷用量(mL)	B:反应温度(℃)	C:反应时间(h)
1	0.2	30	4
2	0.4	40	6
3	0.6	50	8

正交试验设计方案及结果见表 2。

正交试验设计结果表明:(1)经过极差分析得出小麦交联淀粉交联度的 3 个因素影响主次顺序为环氧氯丙烷用量、反应温度、反应时间。(2)环氧氯丙烷用量、反应温度、反应时间的优选工艺组合为 A₃B₃C₂,即环氧氯丙烷用量 0.6 mL,反应温度 50 ℃,反应时间 6 h,交联淀粉的沉降积为 0.790 mL。(3)正交试验结果的优选工艺组合与试验组中的优选组合一致,因此无需进行验证试验。

表 2 正交试验设计方案及结果

试验号	A(mL)	B(℃)	C(h)	沉降积(mL)
1	0.2	30	4	1.141
2	0.2	40	6	0.935
3	0.2	50	8	0.948
4	0.4	30	6	1.005
5	0.4	40	8	0.940
6	0.4	50	4	0.919
7	0.6	30	8	0.880
8	0.6	40	4	0.892
9	0.6	50	6	0.790
k ₁	1.008	1.009	0.980	
k ₂	0.955	0.922	0.910	
k ₃	0.854	0.886	0.916	
R	0.154	0.123	0.070	
因素主次			A>B>C	
优选工艺组合			A ₃ B ₃ C ₂	

注:原淀粉沉降积为 1.632 mL。

2.3 淀粉的结构分析

在实验室应用 BT1600 图像颗粒分析系统,在 10 倍目镜下观察小麦原淀粉和小麦交联淀粉的颗粒图像见图 4、图 5。

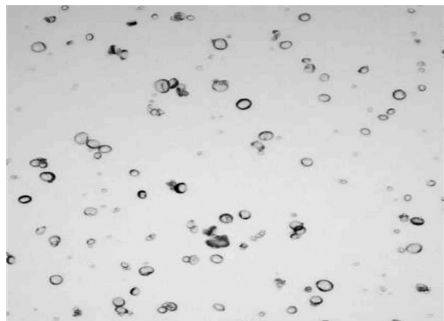


图4 小麦淀粉

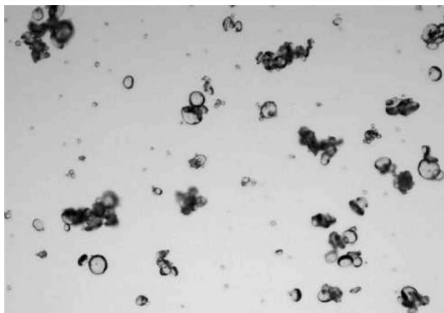


图5 小麦交联淀粉

从图 4、图 5 看出,小麦淀粉颗粒均匀分散在视野内,淀粉平均粒径为 $19.74\ \mu\text{m}$,平均长径比 1.33,平均圆形度 0.859。小麦交联淀粉颗粒呈现分子聚集的现象,淀粉平均粒径为 $20.32\ \mu\text{m}$,平均长径比 1.31,平均圆形度 0.860。说明交联反应主要发生在淀粉分子内,增大了淀粉分子直径,使淀粉颗粒间特别是分子内形成了交联键。

2.4 淀粉的性质分析

测定原淀粉的抗老化性能、吸光度和冻融稳定性能,编号为 0 号。选取沉降积为 0.790、1.141、1.432 mL 的交联淀粉,代表高、中、低交联度的产品,编号分别为 1 号、2 号、3 号。测定抗老化性能、吸光度和冻融稳定性能。1 号和 2 号交联淀粉分别是正交试验的 1 号和 9 号产品,3 号是第 1 组单因素试验中环氧氯丙烷用量取 0.1 mL、反应温度 $40\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间 4 h 的产品。

2.4.1 抗老化性能测定 $25\ ^\circ\text{C}$ 时 0 号产品黏度为 $4.4\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,不断加热时,淀粉之间的氢键减弱,颗粒吸水膨胀从而黏度上升,在 $95\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $17.7\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,在该温度下保温 30 min 过程中,黏度上升至最大值,冷却至室温测定黏

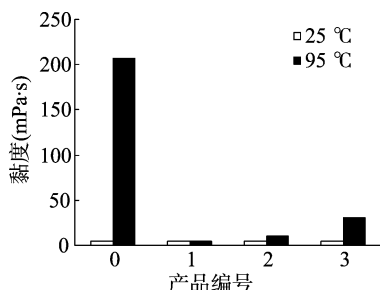


图6 原淀粉及不同交联度淀粉的抗老化性能测定

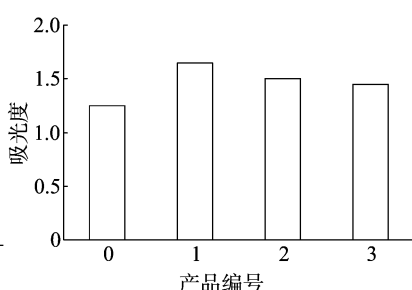


图7 原淀粉及不同交联度淀粉的吸光度测定

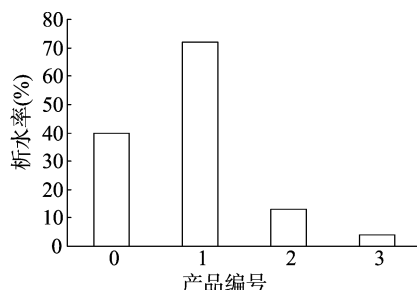


图8 原淀粉及不同交联度淀粉的冻融稳定性能测定

度为 $207.0\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。1 号产品 $25\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $4.1\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, $95\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $2.4\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,该温度下保温 30 min 冷却至室温,测得黏度为 $4.5\ \text{mPa}\cdot\text{s}$;2 号产品 $25\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $4.2\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, $95\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $5.5\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,该温度下保温 30 min 冷却至室温,测得黏度为 $10.0\ \text{mPa}\cdot\text{s}$;3 号产品 $25\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $4.3\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, $95\ ^\circ\text{C}$ 时黏度为 $6.9\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,该温度下保温 30 min 冷却至室温,测得黏度为 $30.0\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ (图 6)。图中柱形表示的差值越小,表示淀粉的抗老化能力越好。交联键使分子间网状结构更加牢固,稳定性增强,黏度降低。因此低度的交联淀粉已经具有很好的抗老化能力。与 0 号产品相比,3 号、2 号、1 号交联淀粉抗老化性能依次增大。

2.4.2 吸光度测定 当光线穿过淀粉溶液时,光线会发生折射、散射的现象。溶液吸光度和透光率相反。交联剂通过交联键使淀粉颗粒相互连接,原本松散的结构又变得紧密,抑制淀粉分子运动及水分子扩散渗入,使淀粉溶解度迅速降低。交联度越大,交联键在淀粉颗粒之间起的缔合作用越大,使破坏分子之间需要的键能增大,加热时淀粉颗粒难于溶胀,水合作用减弱,溶解度变小,反应为吸光度变大。与 0 号产品相比 3 号、2 号、1 号交联淀粉吸光度依次增大(图 7)。

2.4.3 冻融稳定性能测定 0 号产品在 $95\ ^\circ\text{C}$ 保温 30 min 后呈糊化黏稠状态,经过冷冻、解冻后,析水率为 40%。保温时,淀粉溶液糊化,但在冷却过程中,分子又自动聚集并形成与原来结构不同的聚合物而沉淀。交联淀粉使淀粉颗粒网状结构更加牢固,分子之间键能强度增强,随着温度升高淀粉颗粒吸水溶胀程度减弱,淀粉糊化温度升高,由于交联键能够保持已溶胀颗粒的完整性,所以冷却后不会重新沉淀。1 号产品的交联度很大,糊化的温度超过 $98\ ^\circ\text{C}$,即使在 $95\ ^\circ\text{C}$ 保温 30 min,淀粉也基本没有糊化,所以溶液呈现基本澄清状态,析水率为 72%;2 号产品交联度为中等,在 $95\ ^\circ\text{C}$ 保温 30 min 过程中,淀粉部分糊化成胶状,冷冻 24 h,自然解冻后离心,析水率为 13%;3 号产品交联度很低,在 $95\ ^\circ\text{C}$ 保温 30 min 过程中,分子间网状结构在高温时破裂,淀粉糊化成胶状,达到基本完全糊化状态,冷冻 24 h,自然解冻后离心得析水率 4%,表现较好的冻融稳定性(图 8)。与 0 号产品相比 2 号和 3 号交联淀粉冻融稳定性增强,1 号交联淀粉冻融稳定性减弱。低、中度交联淀粉适用于冷冻食品的生产,高度交联淀粉冻融稳定性很差。

3 结论

单因素试验表明:小麦交联淀粉的交联度随着环氧氯丙烷用量的增加而增大;在温度小于 $57\ ^\circ\text{C}$ 范围内,交联度随着温度的升高而增大,超过 $57\ ^\circ\text{C}$ 淀粉糊化,反应终止;随着反应

张 嫒,万国福,张 兰. 响应面法优化牛蒡菊糖超声波提取工艺[J]. 江苏农业科学,2016,44(5):346-348.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.05.101

响应面法优化牛蒡菊糖超声波提取工艺

张 嫒,万国福,张 兰

(江苏食品药品职业技术学院,江苏淮安 223003)

摘要:以牛蒡为原料,研究影响超声波提取的因素,包括液料比、作用时间、间歇时间、功率、温度、浸提次数6个因素。通过PB试验和最陡爬坡试验,找出影响牛蒡菊糖提取率的最重要因素,即液料比、超声时间和功率,并确定Box-Behnken试验的因素和水平。对Box-Behnken试验结果进行统计分析,在模型预测的最佳条件下,即液料比、温度、超声功率分别为:14.39 mL:1 g、76.73 °C、600 W;作用时间、间歇时间、提取次数为:10 min、2 s、1次,所得牛蒡菊糖的提取率为16.89%,与预测值的提取率17.053 5%比较接近,证明该模型对优化牛蒡菊糖的提取工艺可行。

关键词:牛蒡菊糖;超声提取;响应面;优化;提取工艺

中图分类号:TS201.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)05-0346-03

菊糖(*inulin*)是呋喃构型D-果糖经 β -(2,1)-糖苷键脱水聚合而成果聚糖的混合物,聚合度一般为2~60,分子量在3 500~5 500之间^[1],为水溶性膳食纤维,具有柔滑凝胶特性,可作为食品与营养增补剂,广泛应用于食品、药品和保健品中^[2]。富含菊糖的目标物及其分离提取技术引起了人们极大的关注。

采用传统热水浸提方法提取菊糖存在能耗高、提取率低,细胞内释放困难等缺点。超声波法具有分散破坏植物组织、加速溶剂穿透组织作用、解聚大分子、缩短浸提时间、无物料损失、无副反应、提高菊糖提取率等优点。与酶法提取相比,大大缩短提取时间,相比于超高压萃取和超临界CO₂萃取,设备简单、安全性高、易于工业化^[3]。

本研究以两年生新鲜黄牛蒡为原料,在20~25 kHz频率

下,探讨超声波提取的影响因素,包括液料比、作用时间、间歇时间、功率、温度、浸提次数6个因素^[4]。通过PB试验和最陡爬坡试验,找出其中最重要因素和确定Box-Behnken试验因素水平。对Box-Behnken试验结果进行统计分析,求得回归方程,并求得模型的极大值,以及最重要因素的两两交互作用。在模型预测的最佳条件下进行平行试验,以验证预测结果^[5]。所有试验设计、数据处理及模型建立均采用Design-Expert 8.0 Trial 软件进行处理^[6]。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

两年生新鲜黄牛蒡为原料,产自江苏省徐州市丰县。

仪器:7230G型可见分光光度计,AL204万分之一电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;PC-1000数显式电热恒温水浴锅,GZX-DH-600电热恒温干燥箱,上海跃进医疗器械厂;FW100高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;GY92-IIN型超声波细胞粉碎机,浙江省宁波新芝生物科技股份有限公司。

收稿日期:2015-11-27

基金项目:江苏省淮安市农业科技支撑计划(编号:SN13087)。

作者简介:张 嫒(1975—),女,山东莱州人,硕士,副教授,从事食品安全与质量控制研究。E-mail:50628636@qq.com。

时间的延长,交联度呈现先增大后减小的趋势。

正交试验结果得出影响小麦交联淀粉的3个因素主次顺序为环氧氯丙烷用量、反应温度、反应时间。其中环氧氯丙烷用量和反应温度对交联度的影响极其显著。优选工艺组合为A₃B₃C₂,即环氧氯丙烷用量0.6 mL,反应温度50 °C,反应时间6 h,交联淀粉的沉降积为0.790 mL。

交联反应使小麦淀粉分子间特别是分子内形成交联键,颗粒间网状结构更加牢固,缔合作用增强。低、中度交联淀粉冻融稳定性较好,适用于冷冻食品的生产;高交联度的产品糊化温度高,适用于医药卫生工业。一般地,交联淀粉溶解度小,糊化温度高,抗老化性能好,适用于食品、制膜、纺织、机械施胶等工业。

参考文献:

[1] 罗勤贵. 变性淀粉的生产与应用现状[J]. 粮食加工,2006,31

(6):50-53.

[2] Woo K, Seib P A. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate[J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 33(4):263-271.

[3] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:162.

[4] 二国二郎. 淀粉科学手册[M]. 北京:轻工业出版社,1980:471-472.

[5] 田 龙. 酯化交联淀粉磷酸酯干法制备工艺优化研究[J]. 粮食与油脂,2006(12):23-25.

[6] 唐雪蓉,李 明,唐振岩. 交联淀粉的制备与性能研究[J]. 郑州粮食学院学报,1994,15(4):68-74.

[7] 葛 杰,张功超,白立丰,等. 变性淀粉在我国的应用及发展趋势[J]. 黑龙江八一农垦大学学报,2005,17(1):69-73.

[8] 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,1999:193.