

微波法制备羟丙基多孔玉米淀粉工艺优化

谭属琼, 关敬媛, 刘 雄*

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘 要: 采用微波法对玉米多孔淀粉原料进行处理, 经过正交试验优化工艺, 制备具有不同取代度的羟丙基玉米多孔淀粉。研究在微波作用下, 淀粉乳质量分数、微波处理时间、微波功率以及环氧丙烷用量对产品取代度的影响。结果表明, 用微波法制备羟丙基玉米多孔淀粉的最佳反应条件为微波功率 300W、环氧丙烷用量(质量分数) 6.90%、微波时间 3min、淀粉乳质量分数 30%, 在该条件下制备的羟丙基多孔淀粉的摩尔取代度为 0.0103。

关键词: 多孔玉米淀粉; 羟丙基淀粉; 微波; 摩尔取代度

Process Optimization for Preparation of Hydroxypropyl Porous Corn Starch in A Microwave Reactor

TAN Shu-qiong, GUAN Jing-yuan, LIU Xiong*

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The objective of the present study was the optimization of the preparation process for hydroxypropyl porous corn starch in a microwave reactor. The operation conditions starch milk concentration, microwave treatment time, microwave power and propylene oxide amount were optimized by single factor and orthogonal array design methods based on degree of molar substitution, and their optimum levels were found to be 30%, 3 min and 300 W and 6.90%, respectively. Under the optimized conditions, the degree of molar substitution was 0.0103.

Key words: porous corn starch; hydroxypropyl starch; microwave radiation; degree of molar substitution

中图分类号: TS235.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0054-04

变性淀粉在食品和制药行业中扮演着极其重要的角色, 拥有许多原淀粉无法媲美的加工适应性^[1]。多孔淀粉(microporous starch)是指用超声波辐照、喷雾、醇变性、机械撞击、酸解以及酶水解的方法使淀粉颗粒由表面至内部形成孔洞的淀粉^[2-3]。多孔淀粉表面布满直径为 1 μm 左右的小孔, 小孔由表面向中心深入, 孔的容积占颗粒体积的 50% 左右^[4]。与原淀粉相比, 多孔淀粉有许多的优势性能, 但也存在一定的问题, 如多孔淀粉的亲水性差、抗机械强度低、专一吸附性能差等。通过对多孔淀粉交联^[5]、酯化^[6]等改性处理可提高多孔淀粉的抗机械强度和亲脂性等。许多研究已经证明, 淀粉经醚化处理生成的羟丙基淀粉、羟乙基淀粉、羧甲基淀粉等, 可显著提高淀粉溶解性和淀粉糊黏度、稳定性等。目前, 已广泛应用于在食品、制药、纺织、造纸等行业中^[7]。但传统的醚化加工方法, 反应条件要求高, 反应时间长^[8]。

微波是一种频率在 $3 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5 \text{MHz}$ 的电磁波,

作为一种有效热能供应源已得到广泛应用^[9]。用微波辐射代替常规加热方法进行反应, 有着内部加热、清洁、节能和体系易控制等优点^[10]。近年来, 微波辐射逐渐应用到聚合反应中, 它主要是利用微波辐照下介质发生的热效应和电磁效应^[11]。在一定频率的微波辐照下, 一方面介质得以升温; 另一方面还引起介质化学反应动力学变化, 使介质反应速度加快或分子结构发生改变。由于热和湿的作用以及反应动力学的改变, 使淀粉性质有明显的改变^[12]。

近年来, 利用微波技术制备变性淀粉的研究非常活跃, 在合成高吸水性淀粉树脂^[13-14]、羧甲基淀粉^[15]、交联淀粉^[16]、羟丙基淀粉^[17-18]方面取得了一些进展, 但我国将微波技术应用在淀粉加工和合成中, 仍处在实验研究和探索阶段, 尤其是实际的生产, 基本上是空白。故本实验以多孔淀粉为研究对象, 考察微波作用时间和微波功率对羟丙基淀粉取代度的影响, 为进一步开发微波技术在淀粉加工中的运用提供借鉴和参考。

收稿日期: 2010-06-24

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(2008BB4007); 重庆市科技攻关计划项目(2010AC4012)

作者简介: 谭属琼(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为碳水化合物资源开发与利用。E-mail: xt102545@163.com

*通信作者: 刘雄(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为碳水化合物资源开发与利用。E-mail: liuxiong848@hotmail.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米多孔淀粉^[5] 实验室自制; 丙二醇 成都化学试剂厂; 氢氧化钠、浓硫酸、盐酸 重庆川东化工有限公司; 无水硫酸钠 汕头市西陇化工厂有限公司; 环氧丙烷、水合茚三酮 成都市科龙化工试剂厂。所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

MAS- II 可调功率微波反应器 上海新仪微波化学科技有限公司; SHB-B88 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; 101-2AS 鼓风干燥箱 北京市光明医疗仪器厂; HH-6 数显恒温水浴锅 常州澳华仪器有限公司; Spectrumbab 22 分光光度计 上海棱光技术有限公司。

1.3 方法

1.3.1 微波羟丙基淀粉的制备

先用蒸馏水将氢氧化钠和无水硫酸钠溶解, 配成质量分数 0.6% 氢氧化钠溶液和 8% 硫酸钠溶液, 然后边搅拌边加入玉米多孔淀粉, 配成所需质量分数的淀粉乳, 之后再慢慢加入一定量的环氧丙烷, 使之与淀粉乳充分混合均匀, 最后放在微波反应器中进行反应(每处理 15s, 间歇 30s, 以控制反应温度不高于淀粉的糊化温度 70℃)。反应结束后, 用 1mol/L 盐酸中和至 pH5.5~6.0, 经洗涤、抽滤、烘干即可得产品。

1.3.1.1 微波功率对取代度的影响

固定淀粉乳质量分数 20%、环氧丙烷用量 4.2%、反应时间 1min, 微波功率分别为 50、100、200、300、400W 时的取代度。

1.3.1.2 环氧丙烷用量对取代度的影响

固定淀粉乳质量分数 20%、微波功率 100W、反应时间 1min, 环氧丙烷用量分别为 2.85%、4.20%、5.55%、6.90%、8.25% 时的取代度。

1.3.1.3 微波作用时间对取代度的影响

固定淀粉乳质量分数 20%、功率 100W、环氧丙烷用量 4.2%, 反应分别为 1、2、3、4、5min 时的取代度。

1.3.1.4 淀粉乳质量分数对取代度的影响

固定微波功率 100W、环氧丙烷用量 4.2%、反应时间 1min, 考查淀粉乳质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50% 时的取代度。

1.3.1.5 正交试验

表 1 羟丙基多玉米淀粉制备工艺正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels in orthogonal array design

水平	因素			
	A 微波功率/W	B 环氧丙烷用量/%	C 微波作用时间/min	D 淀粉乳质量分数/%
1	100	4.20	1	20
2	200	5.55	2	30
3	300	6.90	3	40

根据不同的淀粉乳质量分数、微波作用时间、微波功率和环氧丙烷用量, 进行 L₉(3⁴) 正交试验, 试验设计如表 1。

1.3.2 羟丙基淀粉取代度的测定^[13]

1.3.2.1 标准曲线的绘制

准确称取 1g 丙二醇溶液于 1000mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容, 然后分别吸取 1、2、3、4、5 mL 于 5 个 100mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容, 配成丙二醇含量分别为 10、20、30、40、50mg/L 系列标准溶液。分别量取上述 5 种丙二醇标液 1mL 于 25mL 具塞比色管中, 将管插入水中, 沿管壁缓慢加入 8mL 浓硫酸混匀, 拧紧管塞, 在沸水浴中准确加热 3min 后立即置于冰水浴使试样冷却至 5℃。准确加入水合茚三酮 0.6mL, 沿管壁小心加入, 摇匀, 放入 25℃ 水浴中恒温 100min, 使之显色, 然后再用浓硫酸定容至 25mL, 反转至均匀, 勿摇动, 静置 5min, 放入比色皿中, 用分光光度计在 595nm 波长处测定溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 得标准曲线 $y=0.0041x-0.0158$, $R^2=0.9998$ 。

1.3.2.2 羟丙基玉米多孔淀粉取代度分析

精确称取 0.08g 样品于 100mL 容量瓶中, 加入 25mL 0.5mol/L 稀硫酸, 置于沸水浴中加热至样品溶解呈透明溶液, 冷却、蒸馏水定容, 用同样的方法处理原多孔淀粉。准确量取上述原淀粉溶液、样品溶液各 1mL 于 25mL 具塞的比色管中, 将管插入水中, 沿管壁缓慢加入 8mL 浓硫酸混匀, 拧紧管塞, 在沸水浴中准确加热 3min 后立即置于冰水浴使试样冷却至 5℃。准确量取水合茚三酮 0.6mL, 小心沿管壁加入, 摇匀, 放入 25℃ 水浴上恒温 100min, 使之显色, 然后再用浓硫酸定容至 25mL, 反转至均匀, 勿摇动, 静置 5min, 放入比色皿中, 用分光光度计在 595nm 波长处测定溶液的吸光度。

以丙二醇质量浓度/(mg/L)和吸光度作标准曲线, 丙二醇转换成羟丙基含量的转换值恒为 0.7763。

$$MS=2.79H/(100-H)$$

$$H=F \times (M_{\text{样}}/W_{\text{样}} - M_{\text{原}}/W_{\text{原}}) \times 0.7763 \times 100$$

式中: MS 为羟丙基淀粉摩尔取代度; H 为羟丙基含量/%; F 为试样或空白样的稀释倍数; $M_{\text{样}}$ 为在标准曲线上查得的试样中的丙二醇质量/g; $W_{\text{样}}$ 为试样的质量/g; $M_{\text{原}}$ 为原淀粉中的丙二醇质量/g; $W_{\text{原}}$ 为原淀粉的质量/g; 0.7763 为丙二醇含量转换成羟丙基含量的转换系数; 2.79 为羟丙基百分含量转换成取代度的转换系数。

2 结果与分析

2.1 微波功率对取代度的影响

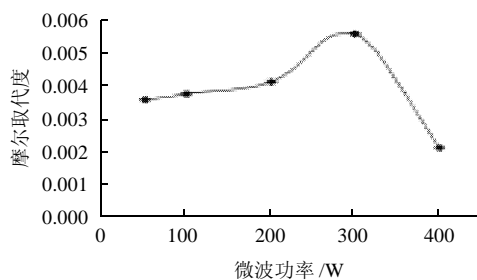


图2 微波功率对摩尔取代度的影响

Fig.2 Effect of microwave power on degree of molar substitution

当淀粉乳质量分数 20%、环氧丙烷用量 4.2% 时, 分别在微波功率 50、100、200、300、400W 反应 1min。由图 2 可以看出, 随着微波反应功率的增加, 取代度先增大后减小, 当微波功率为 300W 时取代度最大, 高于 300W 时取代度降低, 因为反应功率过高, 环氧丙烷汽化损失大且出现部分糊化现象, 造成反应困难, 所以微波功率以不超过 300W 为宜。

2.2 环氧丙烷用量对取代度的影响

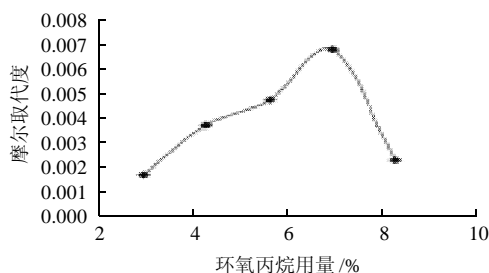


图3 环氧丙烷用量对摩尔取代度的影响

Fig.3 Effect of propylene oxide amount on degree of molar substitution

当淀粉乳质量分数 20%, 环氧丙烷用量分别为 2.85%、4.20%、5.55%、6.90%、8.25% 时, 在微波功率为 100W 反应 1min。由图 3 可以看出, 在一定范围内增加环氧丙烷的用量, 可以提高取代度。因为随着环氧丙烷用量的增加, 淀粉乳液中环氧基的浓度增大, 与溶胀淀粉自由基发生反应的几率增加, 提高了淀粉的醚化程度。环氧丙烷加入量在 2.85%~6.90% 时, 产品取代度逐渐增大; 环氧丙烷用量高于 6.90% 时, 会出现部分糊化现象, 导致搅拌困难, 反应效率下降, 取代度反而下降, 因此环氧丙烷的加入量也不宜过大, 以不超过 6.90% 为宜。

2.3 微波作用时间对取代度的影响

当淀粉乳质量分数 20%、功率 100W、环氧丙烷用量 4.2% 时, 分别反应 1、2、3、4、5min。由图 4 可以看出, 反应时间增加, 产品的取代度先增加后减小。可能由于微波处理时间过长, 破坏淀粉分子结构和已经形成的醚化结构, 宏观上使得羟丙基淀粉取代度下降。因此, 反应时间在 3min 左右为宜。

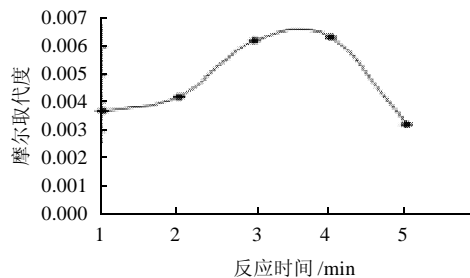


图4 反应时间对摩尔取代度的影响

Fig.4 Effect of microwave treatment time on degree of molar substitution

2.4 淀粉乳质量分数对取代度的影响

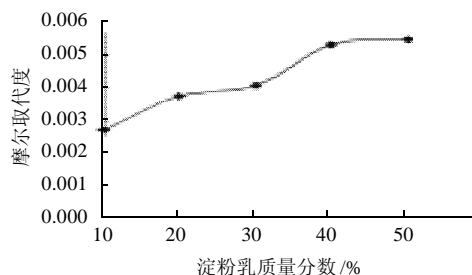


图5 淀粉乳质量分数对摩尔取代度的影响

Fig.5 Effect of starch milk concentration on degree of molar substitution

淀粉乳质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50% 时, 在 100W、环氧丙烷用量 4.2% 的条件下反应 1min。由图 5 可以看出, 随着淀粉乳质量分数的增加取代度也增加, 但当淀粉的质量分数超过 40% 时, 反应体系稠度增大, 此时搅拌发生困难, 影响反应进行。当反应体系中含水量太小时, 碱不能很好的溶解, 影响碱在淀粉中的扩散渗透。水同时又能使生成的羟丙基淀粉分解, 从而使取代度降低。一般所用淀粉乳中淀粉质量分数在 30% 左右时效果较好。

2.5 正交试验结果及分析

表2 羟丙基化玉米淀粉制备工艺正交试验设计及结果

Table 2 Orthogonal array design scheme and corresponding experimental results

试验号	A 微波功率/W	B 环氧丙烷用量/%	C 微波作用时间/min	D 淀粉乳质量分数/%	摩尔取代度($\times 10^{-2}$)	
					I	II
1	1	1	1	1	0.39	0.36
2	2	2	2	1	0.68	0.69
3	3	3	3	1	0.90	0.92
4	2	3	1	2	0.65	0.67
5	3	1	2	2	0.78	0.79
6	1	2	3	2	0.63	0.61
7	3	2	1	3	0.75	0.71
8	1	3	2	3	0.53	0.53
9	2	1	3	3	0.77	0.79
K_1	3.05	3.88	3.53	3.94	T=12.15	
K_2	4.25	4.07	4.00	4.13		
K_3	4.85	4.20	4.62	4.08		
k_1	0.5083	0.6467	0.5883	0.6567		
k_2	0.7083	0.6783	0.6667	0.6883		
k_3	0.8083	0.700	0.7700	0.6800		
R	0.3000	0.0533	0.1817	0.0316		

表3 方差分析

Table 3 Analysis of variance for degree of molar substitution with four operation conditions

因素	平方和	自由度	F比	显著性
微波功率/W	50.8875	2	585.04	**
环氧丙烷用量/%	49.2593	2	18.04	**
微波作用时间/min	49.8053	2	208.17	**
淀粉乳质量分数/%	49.2268	2	6.67	*
误差	0.002154	9	—	

注：*，差异显著， $P < 0.05$ ；**，差异极显著， $P < 0.01$ ； $F_{0.05(2,9)} = 4.26$ ； $F_{0.01(2,9)} = 8.02$ 。

根据不同的淀粉乳质量分数、微波作用时间、微波功率和环氧丙烷用量，进行 $L_9(3^4)$ 正交试验，正交试验结果极差分析见表2，方差分析见表3。

通过正交试验结果极差分析(表2)可知，淀粉乳质量分数、微波作用时间、微波功率和环氧丙烷用量对羟丙基淀粉的取代度均有一定程度的影响，且各个因素对产品取代度影响的大小顺序为微波功率>微波作用时间>环氧丙烷用量>淀粉乳质量分数。各因素的水平最佳组合为微波功率300W、环氧丙烷用量6.90%、微波作用时间3min、淀粉乳质量分数30%。由表3方差分析可知，本试验中的4个因素，即微波功率、环氧丙烷用量、微波作用时间和淀粉乳质量分数均对羟丙基玉米多孔淀粉的制备有显著的影响，但环氧丙烷用量、微波作用时间和微波功率对羟丙基多孔玉米淀粉制备的影响较大，为极显著影响，且影响程度依次增强，而淀粉乳质量分数对羟丙基多孔玉米淀粉的制备的影响程度相对较小一些，为显著影响。在该条件下进行验证实验，经检测，制备的羟丙基多孔淀粉的摩尔取代度为0.0103，大于正交试验结果表2中任一淀粉的取代度。

李光磊等^[7]研究了用普通的方法(即无微波辐射的处理)制备羟丙基玉米淀粉，结果表明，制备取代度为0.02的羟丙基玉米淀粉需要在环氧丙烷质量分数4.8%、反应温度50℃条件下进行4h。

尽管本实验中，在优化的工艺条件下羟丙基淀粉的摩尔取代度为0.0103，小于上述研究中的0.02，但所需要的反应时间仅为3min，远远小于4h。由此可见，用微波法制备羟丙基淀粉，所需要的反应时间明显减少，用此法制备羟丙基淀粉效果显著。

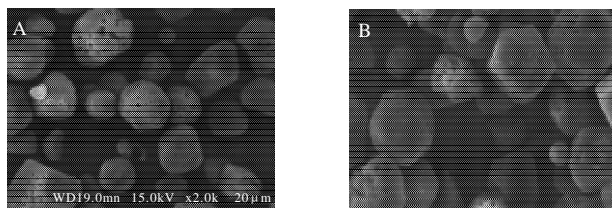


图6 原多孔淀粉(A)和羟丙基多孔淀粉(B)显微图(×2000)

Fig.6 Scanning electron micrograph of original and by droxypropyl porous starch (×2000)

通过电镜扫描可看出，在本实验条件下制备的羟丙

基多孔淀粉仍保持了较好的表面多孔结构(图1、2)，对多孔玉米淀粉的结构没有造成明显的破坏。

3 结 论

3.1 以玉米多孔淀粉为原料，在微波辐射的作用下，用环氧丙烷对其进行醚化改性处理，研究发现：各因素对产品取代度影响的大小顺序为微波功率>微波作用时间>环氧丙烷用量>淀粉乳质量分数。取代度较高的羟丙基玉米多孔淀粉的最佳工艺条件淀粉乳质量分数30%、微波作用时间3min、微波功率300W、环氧丙烷用量6.90%。在此条件下制备的羟丙基多孔淀粉的摩尔取代度为0.0103。

3.2 用微波辅助制备羟丙基多孔淀粉，反应时间仅为3min，远远小于常规法的4h，且无需充氮保护。大大提高了羟丙基多孔淀粉的生产效率，降低生产投资和成本。因此，微波加热技术生产羟丙基多孔淀粉具有很好的应用前景。

参考文献：

- [1] KITTIPONGPATANA O S, SIRITHUNYALUG J, LAENDER R. Preparation and physicochemical properties of sodium carboxymethyl mungbean starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63(1): 105-112.
- [2] WHISTLER R L. Microporous granular starch matrix compositions: US, 4985082[P]. 1991-06-15.
- [3] ISHII T, HASEGAWA N, KATSURO M, et al. Power preparation and a process for preparing the same: US, 5919486 [P]. 1999-07-06.
- [4] 姚卫蓉, 姚惠源. 多孔淀粉研究Ⅱ淀粉开孔后的物性变化[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(1): 20-25.
- [5] 周琼, 刘雄, 周才琼, 等. 交联微孔淀粉的制备[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2): 138-141.
- [6] 刘雄, 周琼, 周才琼, 等. 高吸油性微孔淀粉制备技术研究[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(3): 22-25.
- [7] 李光磊, 王忠诚, 刘继华. 羟丙基玉米淀粉的制备及特性研究[J]. 粮油食品科技, 2001, 9(2): 7-9.
- [8] LAWAL O S, LECHNER M D, KULICKE W M. The synthesis conditions characterizations and thermal degradation studies of an etherified from an unconventional aource[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(8): 1520-1528.
- [9] PALAV T, SEETHARAMAN K. Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3): 364-370.
- [10] 张治, 马涛. 微波辐射技术在淀粉改性中的应用[J]. 农产品加工: 学刊, 2006(1): 33-35.
- [11] 徐丽霞, 扶雄, 冯红伟. 微波改性玉米淀粉的制备及其粘度性质的研究[J]. 食品工业科技, 2009(4): 23-25.
- [12] 修娟, 马涛, 韩立宏, 等. 微波合成淀粉-丙烯酸-聚乙烯醇三元共聚高吸水树脂的研究[J]. 农产品加工: 学刊, 2006(3): 20-23.
- [13] 王锦涛, 姚春才, 付强善. 微波辐射下淀粉-丙烯酸胺接枝共聚物的合成[J]. 应用化工, 2008(7): 729-732.
- [14] 马涛, 张玉龙. 淀粉高吸水剂微波辐射合成研究[J]. 中国农学通报, 2005, 21(9): 91-94.
- [15] 李永锋, 赵光龙, 张志强, 等. 微波法合成羧甲基型木薯两性淀粉[J]. 应用化工, 2008(7): 773-776.
- [16] 赵晔, 张焕容, 彭荷花, 等. 微波法制备交联淀粉工艺[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 118-121.
- [17] 胡爱军, 秦志平. 微波法制备羟丙基玉米淀粉的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2008(7): 15-17.
- [18] 胡爱军, 秦志平, 郑捷, 等. 超声-微波协同作用制备玉米羟丙基淀粉的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2009, 27(1): 25-31.