

玉米交联—氧化复合变性淀粉的 制备及性能研究

李长彪¹, 刘长江¹, 刘春萍¹, 李新华¹, 陈永胜^{1,2}

(1. 沈阳农业大学, 辽宁 沈阳 110161; 2. 内蒙古民族学院, 内蒙古 通辽 028042)

摘 要: 本文对交联—氧化复合变性淀粉的制备和性质进行了研究, 结果表明: 此产品糊液的稳定性好、透明度高、抗冻性好, 具有良好的成膜性等性能, 在食品领域具有广阔的应用前景。

关键词: 交联; 氧化; 淀粉; 复合变性淀粉

Preparation and Properties of the Corn Cross Linking-Oxidized and Compounded Modified Starch

LI Chang-biao¹, LIU Chang-jiang¹, LIU Chun-ping¹, LI Xin-hua¹, CHEN Yong-sheng^{1,2}

(1. Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China

2. Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028042, China)

Abstract: The preparation and properties of cross linking-oxidized compound modified starch were studied. The result showed that the product after being compounded modified obtained good paste stability, high transparency, anti-retrogradation and anti-freezing properties. So the product would have good application potentiality in food industry.

Key words: cross linking oxidation starch compound modification

中图分类号 TS235

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2005)04-0111-04

淀粉不仅是人类食物的主要成分, 也是食品工业、发酵工业、饲料工业的重要原料, 随着食品技术的不断发展, 食品加工工艺有了很大改变, 新工艺对淀粉性质提出了更高的要求。高温喷射液化和高速搅拌, 或是低温冷冻处理等, 都会引起淀粉粘度降低和胶体性质的破坏, 原淀粉已不能适应这些工艺条件。为适应这

一需要, 必须对原淀粉进行变性处理, 使之符合新工艺、新技术的应用要求^[1,2]。

生产上为了使变性淀粉性质更加丰富, 通常将两种单变性淀粉进行复合, 以使产品更具优良的性质^[3,4]。本实验中将淀粉经环氧氯丙烷交联后, 再与次氯酸钠进行氧化, 制得交联—氧化复合变性淀粉, 目的在于综合两种变性淀粉的优点, 得到适应性广, 应用更为普遍的新型复合变性淀粉^[5]。

本文以交联—氧化复合变性淀粉为研究内容, 并研究了产品的性能, 为其应用提供了理论依据, 使变性

收稿日期: 2004-04-01

作者简介: 李长彪(1974-), 男, 在读博士, 研究方向为食品生物技术。

index to certain chemical, physical and sensory characteristics of bovine longissimus muscle[J]. J of Food Sci, 1978, 43: 1178-1180.

- [3] Pohlman FW, et al. The effect of low-intensity ultrasound treatment on shear properties, color stability and shelf-life of vacuum-packaged beef semi tendinosus and biceps femoris muscles[J]. Meat Sci, 1997, 45(3): 329-337.

- [4] Dolatowski Z, et al. Effect of ultrasound processing of meat before freezing on texture after thawing, <http://www.ejpau.>

mesia.pl/serie/volume3/issue2/engineering/art-02.html

- [5] 郑小平. 超声波在乳品加工中的应用[J]. 食品工业, 2000, (4): 29-30.

- [6] Huff-longergan E, et al. Proteolysis of specific muscle proteins by μ -calpain at low pH and temperature is similar to degradation in postmortem muscle[J]. J Anim Sci, 1996, 74: 993-1008.

- [7] Solomon MB, et al. The hydrodyne: a new process to improve beef tenderness[J]. J Anim Sci, 1997, 75: 1534-1537.

淀粉系列又添一新品种。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

玉米淀粉(市售)。环氧氯丙烷、次氯酸钠、氢氧化钠、亚硫酸钠、氯化钠、盐酸,均为分析纯。

NDJ-1型旋转式粘度计 上海天平仪器厂; UV-120-02型分光光度计 日本岛津 pH-3B型pH计 上海雷磁仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 交联淀粉的制备^[6]

称取 200g 淀粉(干基),加入到 300ml 碱性溶液中调成粉浆。配好的粉浆置于一定温度的恒温水浴锅中,保持搅拌。溶解需要量的环氧氯丙烷于 50ml 碱性溶液中,3~5min 内滴入淀粉乳中,在一定温度下保持搅拌反应至规定时间。反应完毕后,用盐酸溶液调节溶液的 pH 值为 6.0~7.0,静置一段时间,过滤、洗涤、抽滤,置于干燥箱中在 55℃干燥 4h,制得样品。

1.2.2 氧化淀粉的制备^[7,8]

调制浓度为 30% 的淀粉乳,保持不停搅拌,加 3% 氢氧化钠调至所需 pH 值,置于恒温水浴锅中,缓慢加入规定量的次氯酸钠,并加稀盐酸保持要求的反应 pH 值。在氧化过程中,羧基生成影响 pH 下降,应加稀碱液保持 pH 恒定。反应到规定时间后,用 3% 的盐酸中和到 pH6~6.5,再加适量 10% 的亚硫酸氢钠溶液使剩余的氧化剂还原,终止反应。最后经过滤、洗涤、抽滤,置于干燥箱 55℃干燥 4h,制得样品。

1.2.3 交联—氧化复合变性淀粉的制备^[9,10]

从制得的交联淀粉中选取交联度低、中、高的三个样品作为原料,将其进一步氧化,反应过程中保持 pH 值恒定(pH9),制备方法同氧化淀粉制备。

1.2.4 交联—氧化复合变性淀粉试验设计

交联—氧化复合变性淀粉采用一次回归正交试验^[11],以羧基含量、透光率、粘度作指标,其因素、水平、表头设计如表 1。

表1 复合变性淀粉设计因素及水平编码
Table 1 Factors standard of compound modified starch

因素	温度(℃)	交联度	时间(h)	氧化剂添加量(ml)
水平编码	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
上水平(+1)	55	高	6	6
下水平(-1)	35	低	2	2
零水平(CK)	45	中	4	4
变化区间(Δi)	10		2	2

1.3 测定方法

1.3.1 沉降积测定^[12]

配制 1% (干基) 的淀粉乳 100ml, 在沸水浴中搅拌 20min, 冷却至室温, 移入 100ml 带塞量筒内, 加入调至 100ml 并混匀, 静置 24h, 记录沉降部分所占体积。沉降体积越小说明交联度越高。

1.3.2 粘度测定

将样品配成 3% 的乳液, 加热搅拌升温至 95℃左右 30min, 使其充分糊化, 再移入水浴锅中保持恒温取样, 用 NDJ-1 型旋转式粘度计测得的粘度即为该样品的热粘度。取出冷却至室温, 调整体积, 测得的粘度为冷粘度。冷热粘度的差值比较即可说明样品的抗老化性能。

1.3.3 羧基含量测定^[13]

1.3.4 透光率的测定^[13]

1.3.5 成膜性能测定

将 5% 的样品糊倒于平板上自然流延, 在 70~80℃ 下干燥成膜, 观察成膜情况。

1.3.6 耐酸性能

将样品调制为 3% 的淀粉乳, 在水浴中加热 95℃, 完全糊化后, 冷却至室温, 测其粘度, 然后加酸调整 pH 值为 3, 充分搅拌再测定粘度。两者的差值即可说明其耐酸性能。

1.3.7 抗剪力性能测定

将样品调制为 3% 的淀粉乳, 在水浴中加热 95℃, 使其充分糊化后, 冷却至室温, 调整体积, 测其粘度。再用磁力搅拌机搅拌 5min, 测定其粘度。以粘度变化的大小来说明样品的抗剪力性能。

1.3.8 抗相分离和抗冻性测验

将样品调制为 3% 的淀粉乳, 在水浴中加热, 不断搅拌, 完全糊化后, 冷却至室温, 静置观察糊液的变化, 以其说明抗相分离能力。

将样品淀粉乳充分糊化后, 冷却至室温, 然后置于冰箱内冷冻 24h 后取出自然解冻, 静置观察糊液稳定性, 以此进行抗冻性比较。

2 结果与分析

2.1 复合变性淀粉试验结果分析

表 2 为交联—氧化复合变性淀粉一次回归正交试验各项指标测定结果。

2.2 指标与试验因子回归模型与解析

2.2.1 羧基含量与试验因子的回归模型

按一次回归正交设计的统计方法, 将上表结果进行计算机运算, 得到复合变性淀粉的羧基含量与试验处理各因子之间的数学模型为:

$$Y_1 = 0.131 + 0.005X_1 - 0.001X_2 + 0.005X_3 + 0.008X_4 - 0.008X_1X_2 - 0.015X_1X_3 + \dots \quad (1)$$

表2 复合变性淀粉回归正交试验结果

Table 2 Design and result of test

序号	羧基含量(Y_1)	透光率(Y_2)	序号	羧基含量(Y_1)	透光率(Y_2)
1	0.072	20	10	0.159	17
2	0.075	28	11	0.117	26
3	0.135	24	12	0.135	27
4	0.165	25	13	0.105	6
5	0.120	6	14	0.150	9
6	0.141	7	15	0.120	6
7	0.117	6	16	0.130	7
8	0.129	7	17	0.132	14.6
9	0.153	12	18	0.131	14.5

经测验, $F = 9.77 > F_{0.01}(10, 5)$, 说明 Y_1 与 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 之间存在极显著的一次回归关系。经 t 测验, $t = 0.1946 < t_{0.05} = 2.604$, 方程拟合良好, 说明羧基含量与各因子之间的关系可用一次方程描述。

2.2.2 透光率与试验因子的回归模型

求得透光率与试验处理因子之间的数学模型为:

$$Y_2 = 14.84 + 3.56X_1 - 1.25X_2 + 5.875X_3 + 15.25X_4 - 8X_1X_2 - 15X_1X_3 + \dots (2)$$

经 F 测验和 t 测验, 方程(2)拟合良好, 说明透光率与各因子间的关系可用所建立的模型表示。

2.2.3 模型解析

由方程(1)可知, 对于羧基含量(Y_1)来说起显著作用的因子依次为氧化剂添加量(X_4)、反应时间(X_3)、反应温度(X_1), 反应温度与交联度交互作用、温度与反应时间的交互作用也十分明显。交联度(X_2)与羧基含量(Y_1)的关系不显著。

由方程(2)可知, 对于透光率(Y_2)来说起显著作用的因子依次为氧化剂添加量, 反应时间、反应温度、交联度。

由上述方程我们可以得到如下结论: 影响复合变性淀粉羧基含量的主次因素分别为氧化剂添加量、反应时间、反应温度、交联度; 影响复合变性淀粉透光率的主次因素分别为氧化剂添加量、反应时间、反应温度、交联度。

2.3 复合变性淀粉性质比较分析

2.3.1 溶胀性能

交联处理的后的淀粉^[14], 再经氧化处理, 颗粒溶胀糊化性能发生了很大的变化, 如图1。

从图1中可以看出, 具有一定交联度的淀粉再经氧化处理, 随着氧化处理的增大, 溶胀度也相应的增大。所以经交联—氧化复合变性处理的淀粉, 改善了单交联淀粉溶胀速度慢、糊化温度高的特点。

2.3.2 氧化程度

对照羧基含量^[15], 我们发现淀粉经交联后比原淀粉更易氧化, 即达到相同的氧化程度, 交联淀粉比原淀

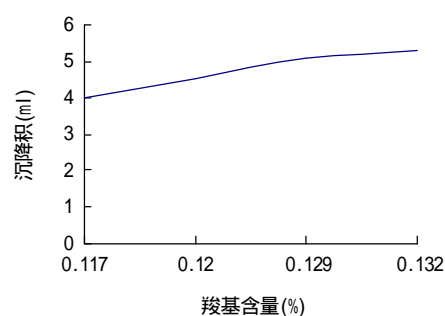


图1 沉降积变化曲线

Fig.1 Change of the sedimentation

粉所需的氧化剂要少一些。这一结论与刘利民等^[10]研究结果一致, 解释为交联阻止了在干燥时分子结构的重新排列, 提供了一种更加敞开的内部扭曲的结构, 使氧化剂小分子更容易进入淀粉内部, 从而增大了氧化程度。

2.3.3 粘度稳定性

从交联—氧化复合变性淀粉样品中选取两个试样, 配成3%的淀粉乳, 在水浴中加热至95℃, 保持搅拌30min, 恒温测定其热粘度; 冷却至室温分别测其冷粘度; 在室温下静置3、5、7d分别测定其粘度, 重新升温后再分别测定其热粘度, 粘度变化见图2。

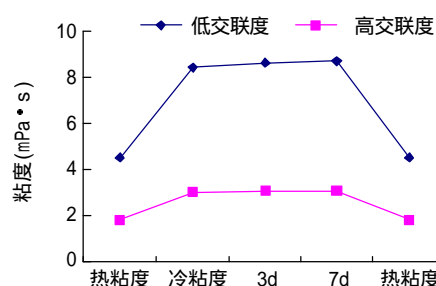


图2 粘度变化曲线

Fig.2 Change of the viscosity

从图2中我们可以看出, 交联—氧化复合变性淀粉粘度稳定性极高, 在室温下静置1周后, 粘度变化很小或基本保持不变, 若再加热仍能恢复原来的热粘度水平。应用这一性质于造纸涂布时, 停工后未用完的涂料可冷却放置, 性质不变, 再开工时再加热使用, 效果仍与新配制的涂料相同。

2.3.4 成膜性能

低交联程度的交联淀粉, 成膜性差, 很脆, 强度小, 不溶于水。若交联程度高, 则成膜困难甚至不能成膜^[14]。而氧化淀粉成膜性好, 可得到强度很高, 透明度亦高的连续薄膜^[15]。轻度交联淀粉经氧化复合变性后, 成膜性得到大大改善, 在适当的条件下, 成膜后, 不开裂, 有一定韧性, 透明度也有明显提高。高交联也能成膜, 但性能较差。由此说, 交联淀粉经氧

化复合变性后,成膜性能得到改善。

2.3.5 抗剪力及耐酸性能

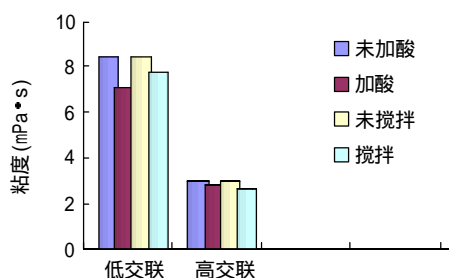


图3 粘度变化柱形图

Fig.3 Change of the Viscosity

按交联淀粉的耐酸性、抗剪力性能的测定方法,对复合变性淀粉进行测定,结果如上图3柱形图所示。据图分析,低交联淀粉经氧化变性后,耐酸性能及抗剪力性能有不同程度的降低,但降低幅度很小,也就是说仍保持较好的耐酸性及抗剪力性能。高交联淀粉经氧化变性后,耐酸性及抗剪力性能变化甚微,说明交联—氧化变性淀粉仍保持交联淀粉的较好的耐酸性及抗剪力性能。

2.3.6 抗相分离

交联淀粉糊化后,久置,易分层,即发生凝沉,而经氧化变性后,久置与水稍分离,说明其稳定性高。

2.3.7 抗冻性能

交联—氧化复合变性淀粉具有冰冻—解冻稳定性。未改性的原淀粉经一次冻结后解冻,得到粗糙的纤维状结构而且可分离出一部分水(即渣水分离)。低交联度的淀粉也有类似性质。而交联—氧化复合变性淀粉冻结后再解冻,不分层,仍然保持较好的粘度,这一点优于交联淀粉,也说明复合变性提高了淀粉粘度稳定性,抗冻稳定性及冷冻食品的增稠保型性能等。

3 结 论

3.1 交联淀粉经进一步氧化后,可以制得交联—氧化复合变性淀粉。经一次回归正交试验分析,影响复合变性淀粉羧基含量的主要因素是氧化剂添加量,其次是反应时间、反应温度,交联度影响最小。这也说明交

联反应与氧化反应作用位置不同。由此可见,对淀粉采取交联和氧化复合变性是完全有效的。

3.2 交联—氧化变性淀粉既克服了单一变性淀粉的弱点,又保留了其优点。应用环氧氯丙烷交联和次氯酸钠氧化淀粉能制得粘度稳定性高的复合变性淀粉。

3.3 交联淀粉经氧化后可以降低糊粘度,增加流动性,成膜性能增强,抗相分离及抗冻性能提高。羧基基团的引入,改善了交联淀粉溶胀速度慢、糊化温度高的特点。同时又保留了交联淀粉耐酸、抗剪切的性能。因此说,交联—氧化复合变性淀粉在食品等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 李新华. 我国玉米深加工产业的现状、存在问题及解决对策[J]. 沈阳农业大学学报, 1999, (4): 5-7.
- [2] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.
- [3] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1999. 33.
- [4] 吴加根, 顾正彪, 周世英. 食用变性淀粉及其发展[M]. 淀粉与淀粉糖, 1996, 1.
- [5] 吴由瑞, 杨林. 食用变性淀粉的性质与用途[J]. 陕西粮油科技, 1996, 20(4): 17.
- [6] 张力田. 交联淀粉[J]. 淀粉与淀粉糖, 1991, (4): 1-3.
- [7] 吴洁. 氧化淀粉粘合剂的研制进展[J]. 化学与粘合, 1998, (3): 7-10.
- [8] 许剑秋. 次氯酸盐氧化淀粉的生产[J]. 粮食与饲料工业, 1998, (10): 10-13.
- [9] 蒲绍辉, 等. 交联—氧化结合变性淀粉的研究[J]. 淀粉与淀粉糖, 1991, (2): 5-8.
- [10] 刘利民, 等. 交联—氧化复合变性淀粉的研制[J]. 淀粉与淀粉糖, 1996, (2): 10-13.
- [11] 莫惠栋. 农业试验统计[M]. 上海科学技术出版社, 1984.
- [12] 张友松. 变性淀粉中几种基团的测定方法[J]. 淀粉与淀粉糖, 1995, (1): 3-5.
- [13] 顾正彪, 等. 常温碱法糊化测定淀粉糊的粘度和透光率[J]. 淀粉与淀粉糖, 1991, (3): 9.
- [14] 陈永胜. 玉米交联淀粉的制备及特性[J]. 哲里木畜牧学院学报, 1999, 9(4): 11-13.
- [15] 陈永胜. 玉米氧化淀粉的制备及特性[J]. 内蒙古民族大学学报, 2003, 9(4): 12-15.

百种中国杰出学术期刊

中国期刊方阵双效期刊