

羧甲基玉米多孔淀粉的制备及性能研究

徐忠^{1,2}, 缪铭¹, 王鹏², 张海华¹

(1.哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076;

2.哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 绿色化学与技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:以多孔淀粉为原料, 采用一氯乙酸和乙醇溶剂来制取羧甲基多孔复合变性淀粉, 并探讨了反应温度、反应时间、氢氧化钠用量、一氯乙酸用量、乙醇浓度等对羧甲基多孔淀粉的取代度的影响。以取代度为指标, 通过单因素和正交实验方法确定最佳工艺条件为: 反应温度 45℃、反应时间 6h、氢氧化钠 4.0g、一氯乙酸 4.5g、乙醇浓度 95%。同时对羧甲基多孔淀粉、原玉米淀粉和多孔淀粉的理化性质和糊的流变学性质进行了分析比较, 结果表明羧甲基多孔淀粉的理化性质和糊的流变学性质均有所改善。

关键词:多孔淀粉; 羧甲基化; 复合变性; 理化性质; 糊的流变学性质

Study on Preparation and Properties of Carboxymethyl Corn Porous Starch

XU Zhong^{1,2}, MIAO Ming¹, WANG Peng², ZHANG Hai-hua¹

(1.College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 2.Research Center of Green Chemistry and Technology, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In this paper, carboxymethyl corn porous starch was prepared by adding chlorine acetic acid and ethanol. The effects of the degree of substitution to temperature, time, sodium hydroxide amount, chlorine acetic acid amount and ethanol concentration were also discussed. With the degree of substitution, the optimal conditions for carboxymethyl porous starch were obtained through single factor and orthogonal experiments: reaction temperature 45℃, reaction time 6h, sodium hydroxide amount 4.0g, chlorine acetic acid amount was 4.5g and ethanol concentration 95%. When compared with raw corn starch and porous starch in the physicochemical and paste rheological properties, there were more finer improvements in carboxymethyl porous starch.

Key words: porous starch; carboxymethyl; complex modified starch; physicochemical property; paste rheological property

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)10-0116-05

多孔淀粉是生淀粉酶在低于淀粉糊化温度下水解各种淀粉形成的一种中空的变化性淀粉^[1~3], 与天然淀粉相比具有较大的比孔容、比表面积, 低的堆积密度、颗粒密度及良好的吸水、吸油、分散等优良性能, 可作为微胶囊芯材、吸附剂、包埋剂及脂肪替代物等功能性基料应用到各个工业领域^[4,5]。

羧甲基多孔淀粉是在多孔淀粉分子中引入羧甲基基团得到的多孔淀粉颗粒。它是一种复合改性淀粉, 不仅具有多孔淀粉的强吸附性能, 而且还具有羧甲基淀粉的性能, 如: 淀粉糊的黏度较稳定、冻融稳定性、透明度较好等。目前, 对于多孔淀粉的改性研究报道较少^{[5][7]}, 本文旨在以玉米多孔淀粉为原料探索制备羧甲基多孔复合变性淀粉生产工艺的最佳工艺条件, 作为进一步研究与生产的基础, 为玉米淀粉的深加工开发及应用

提供有效的途径。

1 材料与方法

1.1 材料和设备

1.1.1 实验材料

玉米淀粉 黑龙江龙凤玉米淀粉开发有限公司; 糖化酶(Glucoamylase)、 α -淀粉酶(α -Amylase) 无锡市酶制剂厂; 大豆色拉油 九三油脂有限责任公司。

1.1.2 实验试剂

葡萄糖、磷酸氢二钠、柠檬酸、氯乙酸、乙醇、氢氧化钠等均为分析纯。

1.1.3 实验仪器

WFJ72 系列可见分光光度计、SHZ-A 水浴恒温振

收稿日期: 2005-06-12

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(10541076)

作者简介: 徐忠(1964-), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化工技术。

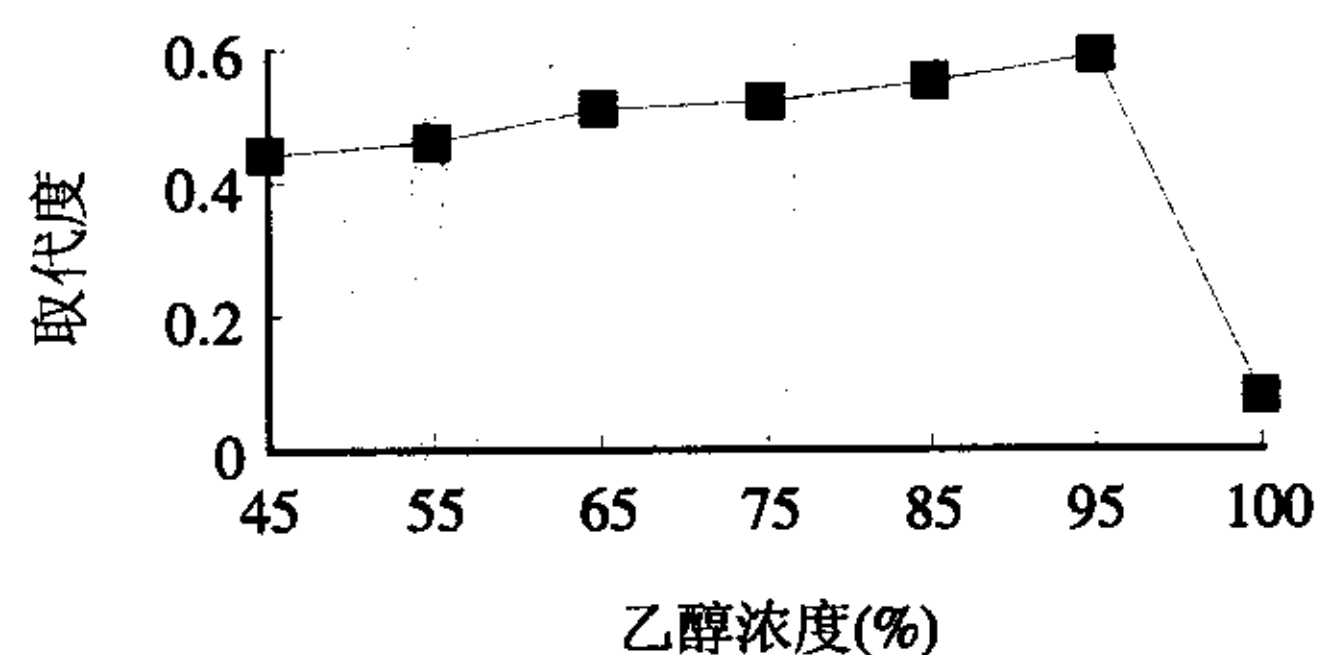


图1 乙醇浓度对羧甲基化的影响

Fig.1 The effect of ethanol concentration to carboxymethyl

乙醇浓度为95%时羧甲基多孔淀粉取代度达峰值。这是由于乙醇抑制了淀粉的溶解,同时氢氧化钠和氯乙酸都是水溶的,只有在水存在的情况下氢氧化钠和氯乙酸才会溶解,氢氧化钠和氯乙酸在水中会发生酸碱中和反应,随着水量的增加副反应加快,所以高浓度的乙醇抑制了氢氧化钠和氯乙酸副反应的发生,使得淀粉和氢氧化钠分子的接触机会增大,因此要得到较高取代度的产品乙醇浓度一定会很高。但当乙醇浓度达到100%时,由于氢氧化钠和氯乙酸的不溶解所以反应发生很难,取代度较低。

2.1.2 氯乙酸用量对多孔淀粉羧甲基化的影响

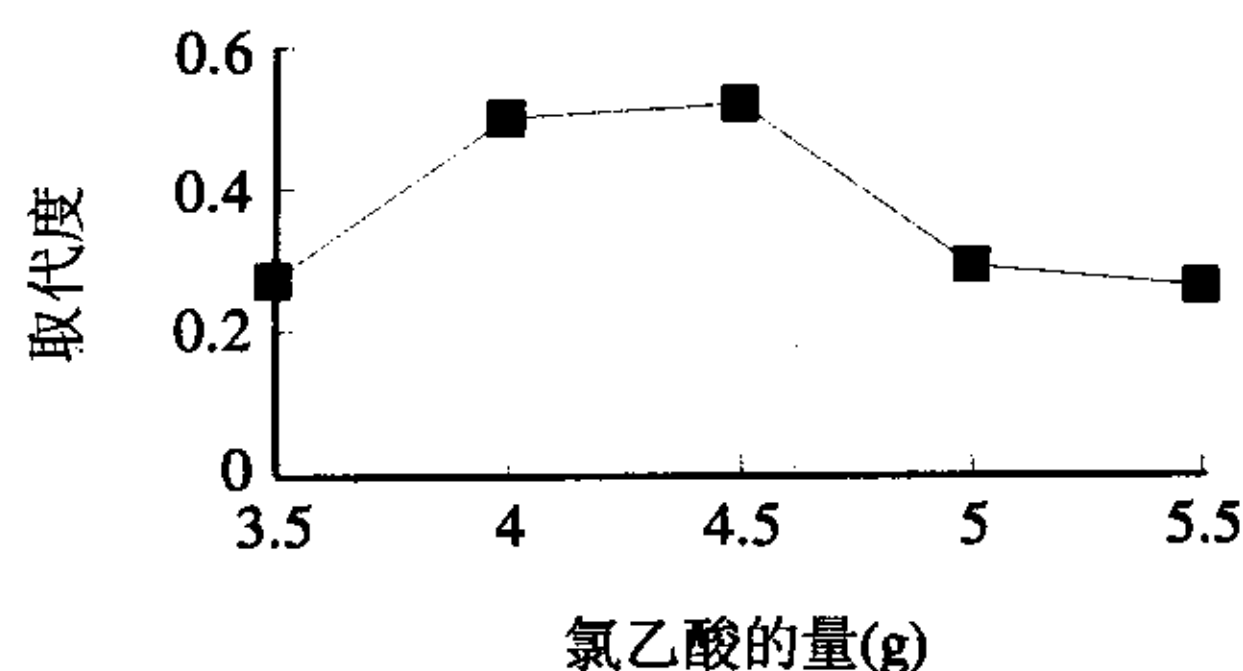


图2 氯乙酸用量对羧甲基化的影响

Fig.2 The effect of chlorine acetic acid amount to carboxymethyl

从图2可以看出,羧甲基多孔淀粉取代度随着氯乙酸的用量的增加先增后减。当氯乙酸的用量为4.5g时,取代度达最大。这是因为随着氯乙酸的用量的增加,增加了氯乙酸分子和淀粉分子的碰撞机率,反应效率较高,但当氯乙酸的用量再继续增加时,氯乙酸和氢氧化钠发生反应减小了反应速率,取代度下降。

2.1.3 氢氧化钠用量对多孔淀粉羧甲基化的影响结果与分析

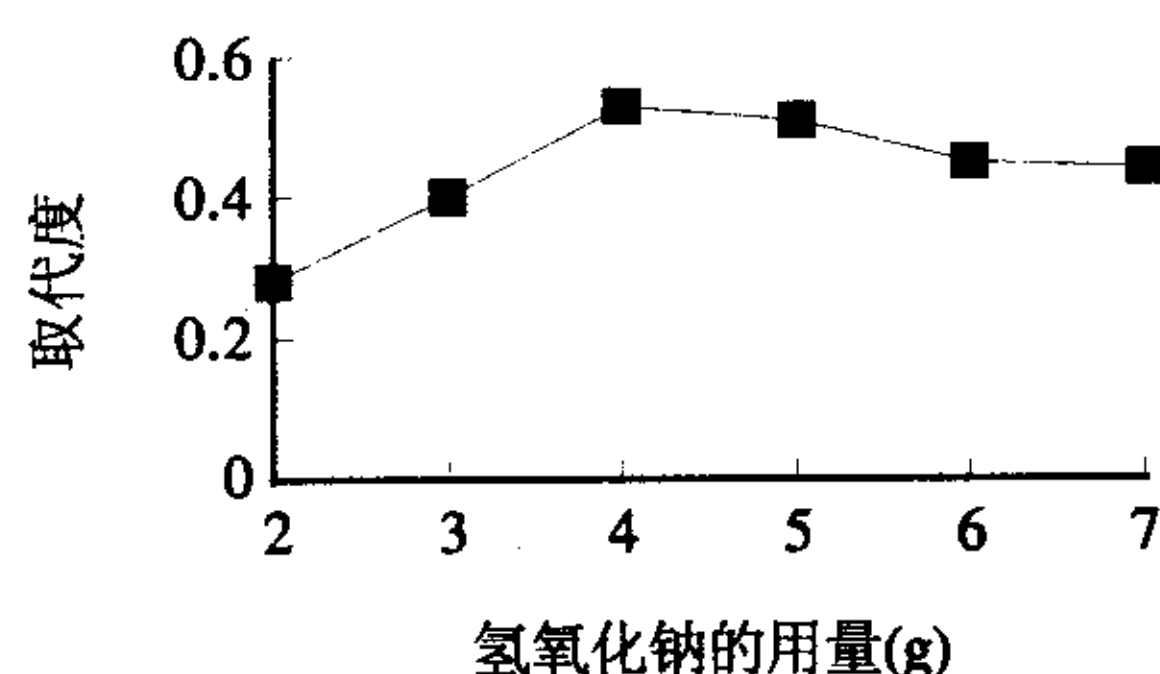


图3 氢氧化钠用量对羧甲基化的影响

Fig.3 The effect of sodium hydroxide amount to carboxymethyl

图3说明羧甲基多孔淀粉取代度随着氢氧化钠的用量的增加逐渐增加。这是因为随着氢氧化钠的用量的增加,增加了氢氧化钠分子和淀粉分子的碰撞机率,反应效率较高,但当氢氧化钠的用量再继续增加时(超过4g),氯乙酸和氢氧化钠会发生反应减小了反应速率,因此取代度下降。

2.1.4 反应时间对多孔淀粉羧甲基化的影响

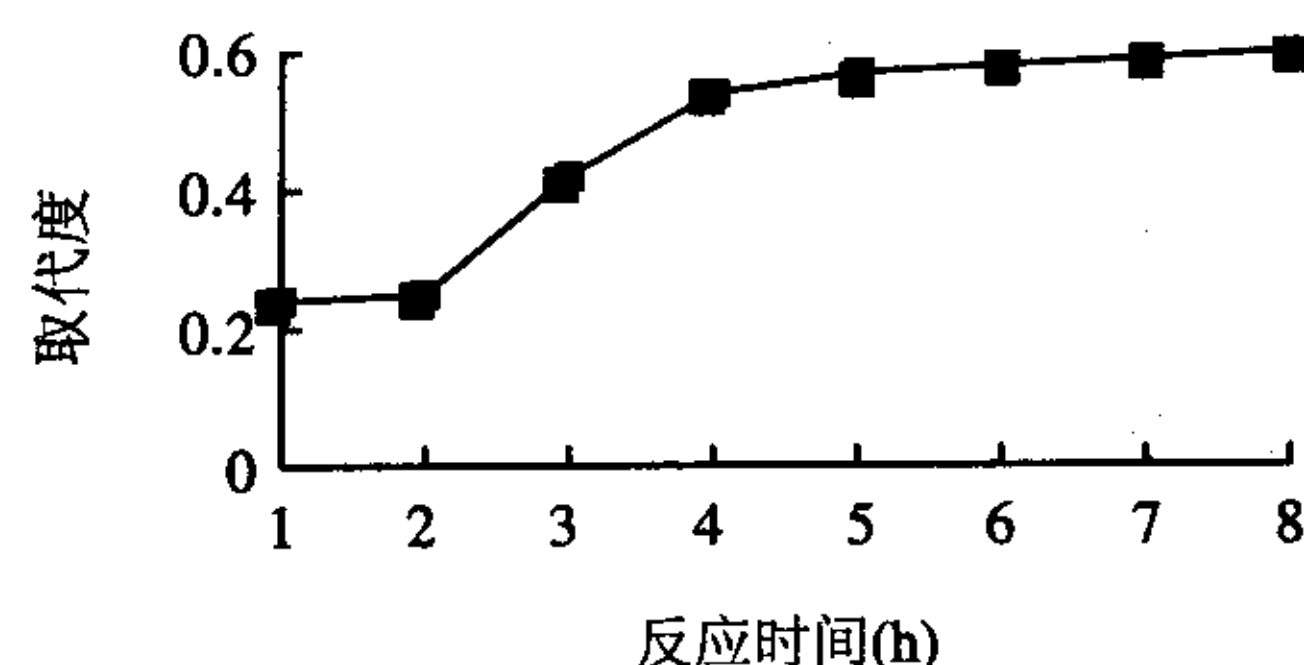


图4 反应时间对羧甲基化的影响

Fig.4 The effect of time to carboxymethyl

从图4可知:反应时间的延长,会导致淀粉充分膨胀,促进反应剂的扩散和吸收,使淀粉与反应剂之间有较好的接触,因而取代度和反应速率随之增加。但是当反应时间到达4h以后,取代度的变化趋势变缓。

2.1.5 反应温度对多孔淀粉羧甲基化的影响

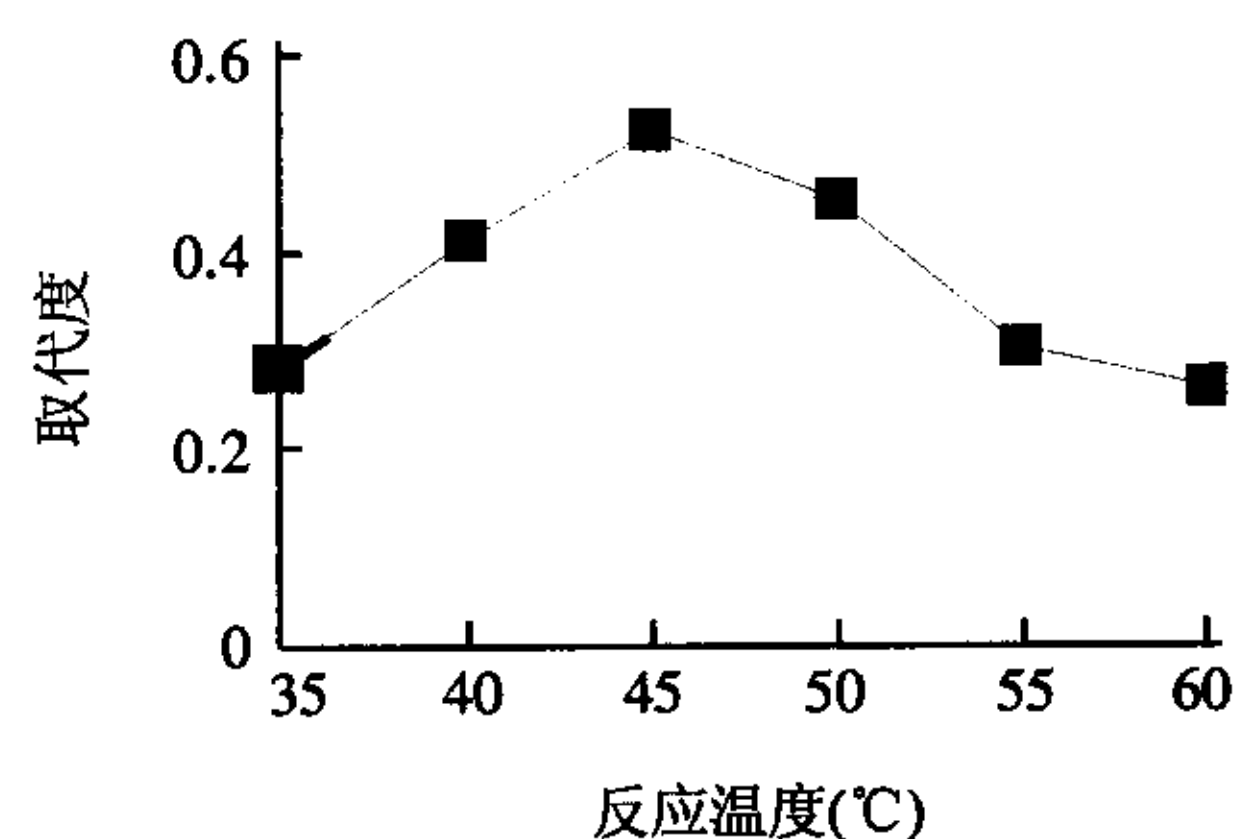


图5 温度对羧甲基化的影响

Fig.5 The effect of temperature to carboxymethyl

由图5可看出随着反应温度的增加,羧甲基多孔淀粉的取代度先增大后减小,当温度升至45°C时羧甲基多孔淀粉的取代度达到最大。这是因为温度升高分子运动加快使得多孔淀粉分子与一氯乙酸分子碰撞机会增大,反应效率增大。但温度过高时,多孔淀粉发生糊化,多孔淀粉分子上的羟基减少,所以羧甲基多孔淀粉的取代度下降。

2.2 多孔淀粉的羧甲基化正交试验

根据前面单因素实验结果,确定乙醇浓度为95%不变,选取氢氧化钠(A)、一氯乙酸(B)、反应时间(C)、温度(D)作为正交实验因素,以取代度为指标,按 $L_9(3^4)$ 四因素三水平进行实验,具体实验结果见表1所示。

由表1和图6得出:四个因素对羧甲基多孔淀粉取

表1 羧甲基多孔淀粉制备工艺的正交设计表及结果分析

Table 1 The orthogonal experiment and result analysis of carboxymethyl porous starch preparation

实验号	A(g)	B(g)	C(h)	D(℃)	取代度
1	1(3.0)	1(3.5)	1(4)	1(35)	0.40
2	1	2(4.5)	2(5)	2(45)	0.52
3	1	3(5.5)	3(6)	3(55)	0.37
4	2(4.0)	1	2	3	0.35
5	2	2	3	1	0.39
6	2	3	1	2	0.33
7	3(5.0)	1	3	2	0.45
8	3	2	1	3	0.49
9	3	3	2	1	0.36
K ₁	1.29	1.20	1.22	1.15	
K ₂	1.30	1.40	1.21	1.30	
K ₃	1.07	1.06	1.23	1.21	
k ₁	0.43	0.40	0.41	0.38	
k ₂	0.43	0.47	0.40	0.43	
k ₃	0.36	0.35	0.41	0.40	
极差 R	0.08	0.11	0.01	0.05	

代度的影响主次顺序依次为：一氯乙酸用量>氢氧化钠用量>反应温度>反应时间。多孔淀粉羧甲基化的最佳条件为 A₂B₂C₃D₂，即氢氧化钠 4.0g、一氯乙酸 4.5g、时间 6h、温度 45℃。测定最佳条件下的羧甲基多孔淀粉取代度为 0.62。

2.3 羧甲基多孔淀粉理化性质研究

2.3.1 吸水率和吸油率测定

表2 不同淀粉吸水率和吸油率测定结果

Table 2 The result of rates of absorbing water and oil of three starches

	玉米淀粉	多孔淀粉	羧甲基多孔淀粉
吸水率(%)	42.92	107.04	189.24
吸油率(%)	33.35	67.86	61.51

由表 2 可以看出羧甲基多孔淀粉的吸水率比多孔淀粉和原淀粉大，而吸油率介于多孔淀粉和原淀粉之间。这是由于与玉米淀粉比较，羧甲基多孔淀粉也具有多孔结构，所以它的吸水率和吸油率要高于玉米淀粉。另外羧甲基多孔淀粉是在多孔淀粉上引入了羧甲基这一亲水基团，这使得羧甲基多孔淀粉的吸水率要大于多孔淀粉，而吸油率低于多孔淀粉。

2.3.2 堆积密度的测定

表3 淀粉堆积密度的测定结果

Table 3 The result of pulp density of three starches

	玉米淀粉	多孔淀粉	羧甲基多孔淀粉
堆积密度(g/ml)	0.79	0.48	0.61

由表 3 可得出玉米淀粉具有最大的堆积密度，其次是羧甲基多孔淀粉，最小的是多孔淀粉。多孔淀粉由

于其多孔性的存在，堆积密度自然比原玉米淀粉小，而羧甲基多孔淀粉是在多孔淀粉的基础上引入了羧甲基，由于分子量的增加使堆积密度介于两者之间。

2.3.3 膨胀率和溶解率的测定

表4 淀粉膨胀率和溶解率的测定结果

Table 4 The result of swelling power and solubility of three starches

温度 (℃)	玉米淀粉(%)		多孔淀粉(%)		羧甲基多孔淀粉(%)	
	膨胀率	溶解率	膨胀率	溶解率	膨胀率	溶解率
65	11.35	7.98	17.89	8.12	18.95	39.80
75	12.32	8.25	21.08	11.16	23.25	72.10
85	19.07	9.40	31.16	13.36	36.76	81.44
95	31.67	26.56	46.97	49.06	49.23	87.47

从表 4 看出同一温度下羧甲基多孔淀粉的膨胀率和溶解率均比玉米淀粉和多孔淀粉高，且随着温度的升高，羧甲基多孔淀粉、玉米淀粉和多孔淀粉的溶解率和膨胀率均增大，这是因为淀粉颗粒在热水中受热时氢键强度减弱，吸水膨胀，并有少量溶解于水中，羧基的吸水性促进羧甲基多孔淀粉的膨胀溶解。

2.4 糊流变学性质研究

2.4.1 冻融稳定性测定

表5 淀粉冻融稳定性测定结果

Table 5 The result of freeze- thaw stability of three starches

	玉米淀粉	多孔淀粉	羧甲基多孔淀粉
冻融次数	1	1	3

玉米淀粉和多孔淀粉的冻融稳定性差，仅冻融一次就析出大量清水，糊变成海绵状，完全失去原来胶体结构，说明淀粉和多孔淀粉的凝沉性强，多孔淀粉经过羧甲基化后，糊的冻融稳定性大大提高，凝沉性大大降低。这是由于羧甲基基团的引入，阻碍了淀粉糊中淀粉分子间氢键的有序排列和缔合，使原来的有序排列变为无序状态，减少或消除了凝沉倾向的原因。

2.4.2 沉降体积测定

表6 淀粉沉降体积测定结果

Table 6 The result of sedimentation volume of three starches

	玉米淀粉	多孔淀粉	羧甲基多孔淀粉
沉降体积(ml)	2.00	1.80	1.60

通过表 6 可知羧甲基多孔淀粉的沉降体积最小，其次是多孔淀粉，最后是玉米淀粉。在多孔淀粉上引入羧甲基后，淀粉的凝沉性下降，溶解性提高，所以羧甲基多孔淀粉的沉降体积最小。

2.4.3 透明度测定结果

表 7 数据表明，透光率愈大，淀粉糊的透明度愈高，淀粉经羧甲基化后，糊透明度显著提高，羧甲基

温差破壁法对油菜蜂花粉中 主要营养素含量的影响

胡筱波¹, 徐明刚², 吴谋成^{1,*}, 姚晓燕¹

(1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070; 2. 上海交通大学农业生物学院, 上海 201101)

摘 要: 本文以鄂产油菜蜂花粉为原料, 分析比较了温差破壁法对油菜蜂花粉中主要营养素含量的影响, 研究结果表明: 同种花粉破壁后的蛋白质含量比破壁前提高了 4%, 脂肪含量比破壁前提高了 2%, 维生素 C 含量略微增加, 还原糖的含量变化不大, 破壁后 Zn、Mg 和 Cd 的含量略高于破壁前, 但 Ca 和 Fe 的含量却明显增加。

关键词: 油菜花粉; 温差破壁; 营养素

Study on the Effect of Temperature Change Wall-broken Method on the Content of the Main Nutrient in Rape Pollen

HU Xiao-bo¹, XU Ming-gang², WU Mou-cheng^{1,*}, YAO Xiao-yan¹

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;
2. College of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201101, China)

Abstract: Rape pollen grown in Hubei province was used, and we compared the content of main nutrient in rape pollen with its content in wall-broken rape pollen through temperature change, we can concluded that the content of protein and fat raised

收稿日期: 2005-06-12

* 通讯作者

基金项目: 国家“十五”科技重点攻关计划(2001BA501A05)

作者简介: 胡筱波(1974-), 女, 讲师, 在读博士, 研究方向为农产品加工及优质植物蛋白的利用。

表 7 淀粉透明度测定结果

Table 7 The result of paste transparency of three starches

	玉米淀粉	多孔淀粉	羧甲基多孔淀粉
透光率	29.67	34.27	72.14

多孔淀粉的透光率高达 72.14, 比多孔淀粉和玉米淀粉高出一倍还多, 这是因为羧甲基化使得淀粉分子凝沉性降低的缘故, 淀粉糊透明度的提高。

3 结 论

3.1 多孔淀粉的羧甲基化改性的最佳工艺条件为: 乙醇浓度 95%、氢氧化钠 4.0g、氯乙酸 4.5g、反应温度 45℃、反应时间 6h。

3.2 通过对羧甲基多孔淀粉、玉米淀粉及多孔淀粉进行理化性质和糊的流变学性质测定, 结果表明羧甲基多孔淀粉具有更好的吸水性、冻融稳定性以及透光性。

参考文献:

- [1] 长谷川信弘. 有孔淀粉の性质とマイクロカプセル化への利用[J]. 食品工业(日), 1998, 18: 42-50.
- [2] 刘雄, 阚建全, 陈宗道, 等. 酸法制备微孔淀粉的技术研究[J]. 食品科学, 2003, 24(10): 81-83.
- [3] Jingan Zhao, Michael A, Madson, et al. Cavities in porous corn starch provide a large storage space[J]. Cereal Chemistry, 1996, 73(3): 379-380.
- [4] 琴海丽, 温怀宇, 顾正标. 淀粉质原料在微胶囊中的应用[J]. 粮食与油脂, 2003, (10): 14-16.
- [5] 刘萍. 微孔淀粉包埋乳酸菌的技术研究[J]. 中国食品添加剂, 2005, (1): 37-39.
- [6] 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): 138-131.
- [7] Rizzi G P. Modified porous starch [P]. U S Patent, 6147028, 2000.