

微波法制备交联玉米淀粉工艺

赵 晔¹, 张焕容², 彭何花¹, 刘 雄^{1,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.西南民族大学生命科学与技术学院, 四川 成都 610041)

摘 要: 为了提高交联淀粉的生产效率, 选用玉米淀粉为原料, 以三偏磷酸钠为交联剂, 研究反应的 pH 值、交联剂的用量、微波加热功率和加热时间 4 个因素对微波干法制备交联淀粉工艺的影响, 通过单因素和正交试验, 获得微波干法制备交联玉米淀粉的最佳工艺参数: pH10.5、三偏磷酸钠用量为淀粉质量的 2.5%、微波功率 350W、时间 5min。微波加热技术应用在交联淀粉制备中, 大大缩短了反应时间, 对工业干法制备交联淀粉具有重要意义。
关键字: 玉米淀粉; 干法; 交联淀粉; 微波

Preparation of Cross-linked Corn Starch under Microwave Irradiation

ZHAO Ye¹, ZHANG Huan-rong², PENG He-hua¹, LIU Xiong^{1,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. College of Life Science and Technology, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: Sodium tripolyphosphate was used as cross-linking reagent to prepare cross-linked corn starch under microwave irradiation. The effects of preparation process parameters such as pH, sodium tripolyphosphate amount and microwave power and irradiation time on sedimentation volume of cross-linked corn starch were investigated by single factor and orthogonal array methods. Results showed that the optimal values of these parameters for reaching the highest sedimentation volume of cross-linked corn starch were pH 10.5, sodium tripolyphosphate amount accounting for corn starch 2.5%, and microwave power 350 W for an irradiation duration of 5 min. Our investigation demonstrates that time consumption for cross-linking reaction of corn starch is largely shortened by using microwave irradiation technique. Therefore, this technique has a promising potential for industrial dry preparation of cross-linked corn starch

Key words: corn starch; dry preparation; cross-linked starch; microwave irradiation

中图分类号: TS235.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)06-0118-04

交联淀粉是通过淀粉的醇羟基与交联剂的多元官能团形成二醚键或二酯键, 使两个或两个以上的淀粉分子之间“架桥”在一起, 生成具有多维空间网络结构的淀粉衍生物^[1]。交联后的淀粉一般都具有较强的糊化稳定性、对热、对酸的耐受力 and 较强的耐剪切性, 因此在食品工业中具有广泛的应用^[2-4]。

目前生产交联淀粉的主要方法有湿法和干法, 工业制备通常采用湿法。但是湿法反应时间长、有废水产生、得率较低。相对而言, 干法制备工艺简单、反应时间短、得率高且无污染, 目前越来越受到人们的重视。但干法制备交联淀粉要求的反应温度较高(140~180℃), 传统的加热法存在升温慢、物料受热不均、交联反应不均匀等缺点^[1]。

微波是一种频率在 300~3 × 10⁵ MHz 的电磁波, 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^[6]。近年来, 微波辐射逐渐应用到聚合反应中。由于微波频率与化学基团的旋转振动频率接近, 可以使分子构相发生改变, 活化某些基团, 大大加快反应速度, 所以用微波辐射代替一般加热方法来加速聚合反应, 可得到结构和性能都很优异的高分子聚合物, 其优势正被研究人员所认识^[7]。

近年来, 有关微波法合成高吸水性淀粉树脂^[8-10]、羧甲基淀粉^[11]、羟丙基淀粉^[12]的研究非常活跃, 并取得了一些进展, 但对交联淀粉的微波合成方面的研究, 目前报道较少。因此, 本研究以玉米淀粉为原料, 三偏磷酸钠为交联剂, 研究微波干法制备交联淀粉的工艺技

收稿日期: 2009-06-11

作者简介: 赵晔(1981—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: zhaoye-88@163.com

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

术, 探索一种清洁高效的交联淀粉生产技术。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

玉米淀粉 重庆大新药业公司。

三偏磷酸钠(食品级); 氢氧化钠、盐酸等(均为分析纯)。

101-2AS 电热鼓风干燥箱 北京市永光明医疗仪器厂; 微波炉 WP700SL17 中国顺德格兰仕电器厂有限公司; HH-6 数显恒温水浴锅 常州澳华仪器有限公司; TDZ5-WS 多管架离心机 长沙湘仪离心机仪器有限公司; CDE-220E 料理机 佛山市顺德区欧科电器有限公司; JY1002 型电子天平 上海精天电子仪器有限公司; SHZ-D(III)循环水式真空泵 长城科工贸有限公司; PHS-25 型数显 pH 计 成都易创美信仪器仪表公司。

1.2 方法

1.2.1 交联玉米淀粉的制备

交联剂选用三偏磷酸钠将质量为淀粉质量(干基)的 1%~3% 的三偏磷酸钠溶解于 100mL 水中, 加入 100g 淀粉搅拌, 并用质量浓度为 5g/100mL 的氢氧化钠溶液调节 pH9~11, 搅拌均匀后, 放入干燥箱中干燥, 温度控制在 40~45℃, 干燥至其水分质量分数为 8%~10%, 在粉碎机中稍加粉碎, 也起到混合各物质的作用。然后将其放入微波炉中加热, 使其进行交联反应, 最后将反应后的淀粉调成一定比例的浆, 对其进行中和、抽滤、水洗、干燥, 所得的白色粉末即为产品。其工艺流程为:

交联剂溶液 +5g/100mL NaOH 溶液

↓

淀粉 → 搅拌均匀 → 预干燥 → 粉碎搅拌 → 微波加热 → 调浆 → 中和 → 抽滤、水洗 → 干燥 → 粉碎过筛 → 产品 → 检验

1.2.2 单因素试验设计

选用三偏磷酸钠的用量、反应 pH 值和加热时间 3 个因素分别进行单因素试验。反应条件如下: 反应 pH 值: 三偏磷酸钠的用量 1.5%、加热功率 350W、加热时间 2min, pH 值选定范围为 9.0、9.5、10.0、10.5、11.0; 三偏磷酸钠用量: pH10.0、加热功率 350W、加热时间 2min, 三偏磷酸钠用量选定范围为 1%、1.5%、2%、2.5%、3%; 加热时间: 三偏磷酸钠的用量为 1.5%、pH10.0、加热功率 350W, 加热时间选定范围为 1、2、3、4、5 min。

另外, 反应温度也是影响交联反应极为重要的因素, 本实验用微波加热控制功率在大(700W)、中(350W)、小(200W)3 个条件下, 因此, 在单因素试验

中不予设计。

1.2.3 正交试验设计

在单因素试验的基础上, 通过对比分析, 选取各因素范围, 并考虑微波加热火力, 进行 L₉(3⁴) 正交试验。因素水平设计见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels in orthogonal array design for optimization of cross-linked corn starch under microwave irradiation

水平	A pH	B 加热时间/min	C 加热功率/W	D 三偏磷酸钠用量/%
1	9.5	3	200	1.5
2	10.0	4	350	2.0
3	10.5	5	700	2.5

1.2.4 交联度(沉降积)的测定^[5]

根据交联淀粉交联度与沉降积呈线性负相关, 即沉降积越小, 交联度越大。采用沉降积来表示交联度的大小。具体方法: 准确称取 0.5g 绝干样品于 100mL 烧杯中, 用移液管加 25mL 蒸馏水制成 2g/100mL 的淀粉溶液。将烧杯置于 82~85℃ 水浴中, 稍加搅拌, 保温 2min, 取出冷却至室温。将两支刻度离心管分别倒入 10mL 糊液, 对称装入离心沉降机内, 开动沉降机, 缓慢加速至 4000r/min。用秒表计时, 运转 2min, 停转。取出离心管, 将上层清液分别倒入另两支同样体积的离心管中, 读出体积值, 即为沉降积。对同一样品进行两次平行测定。

$$\text{沉降积/mL} = 10 - V$$

式中: V 为上层清液的体积/mL。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 反应 pH 值对交联度的影响

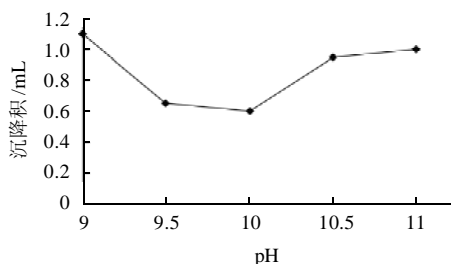


图 1 反应 pH 值对交联度的影响

Fig.1 Effect of reaction pH on sedimentation volume of cross-linked corn starch

由图 1 可知, 反应 pH 值是影响交联反应的主要因素之一。在 pH10.0 以下, 随着反应 pH 值的增加, 交联淀粉的沉降积不断减小, 说明交联淀粉的交联性能越好, 这是因为在碱性强的条件下, 淀粉分子的羟基活

化性能增强,使交联反应的效率增强^[1];当 $\text{pH} > 10$ 时,交联度又随 pH 值的增大而降低,这是因为过碱性条件使淀粉容易发生凝胶和糊化,或多或少影响交联反应的进行,也影响产品质量。综合考虑,选定 pH 值的范围为 9.5~10.5。

2.1.2 交联剂(三偏磷酸钠)用量对交联度的影响

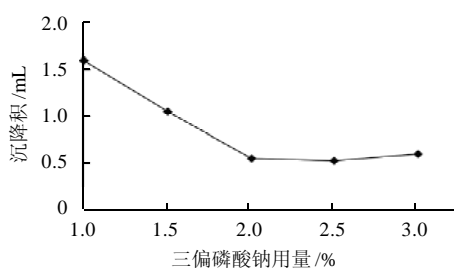


图2 三偏磷酸钠对交联度的影响

Fig.2 Effect of sodium tripolyphosphate amount on sedimentation volume of cross-linked corn starch

由图2可知,在三偏磷酸钠用量低于2%时,交联淀粉的沉降积随着三偏磷酸钠用量的增加而不断减小,说明其交联度不断提高,这是因为在淀粉量一定时,提高三偏磷酸钠用量的比例有益于加强淀粉网络结构的化学键的联结;但当三偏磷酸钠用量超过2%时,交联度变化明显减弱,可能的原因是淀粉分子的醇羟基大部分已经与交联剂的二元官能团结合后,即使再增加三偏磷酸钠用量也无醇羟基与之反应。因此,综合考虑,三偏磷酸钠的用量可以控制在1.5%~2.5%。

2.1.3 加热时间对交联度的影响

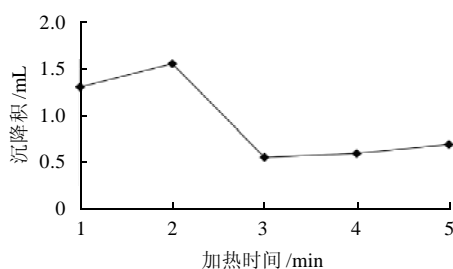


图3 加热时间对交联反应的影响

Fig.3 Effect of heating time on sedimentation volume of cross-linked corn starch

从图3可以看出,在一定时间范围内(小于3min),反应时间的延长,可以使得更多的三偏磷酸钠与淀粉分子反应,提高了反应效率和淀粉的交联度。但随反应时间进一步延长,会加速淀粉分子的热裂解,降低淀粉交联度。特别是在较高的温度条件下,裂解速度更快,反应效率随之下降。综合考虑,加热时间的范围可以确定在3~5min。

2.2 交联淀粉制备的正交试验

表2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

Table 2 Arrangement and experimental results of orthogonal array design for optimization of cross-linked corn starch under microwave irradiation

试验号	A	B	C	D	沉降积/mL
1	1	1	1	1	2.50
2	1	2	2	2	1.80
3	1	3	3	3	1.05
4	2	1	2	3	0.90
5	2	2	3	1	1.70
6	2	3	1	2	2.20
7	3	1	3	2	0.65
8	3	2	1	3	1.25
9	3	3	2	1	0.45
k_1	1.78	1.35	1.98	1.55	
k_2	1.60	1.58	1.05	1.55	
k_3	0.78	1.23	1.13	1.07	
R	1.00	0.35	0.93	0.48	

从表2可以看出:影响交联反应所得样品交联度的几个因素中,反应 pH 值的影响最大,当 pH 值较大时,沉降积较低,所得交联淀粉的交联度也越高;相反,沉降积较高,所得交联淀粉的交联度也较低。

从极差分析中可以知道,微波条件下用三偏磷酸钠干法制备交联淀粉的工艺中,影响交联度的4个因素重要性大小顺序为反应 pH 值>加热功率>三偏磷酸钠用量>加热时间。最佳制备条件为反应 $\text{pH} 10.5$ 、加热功率 350W、三偏磷酸钠用量 2.5%、加热时间为 5min。

在最佳制备条件进行了验证实验,制备的交联淀粉沉降积为 0.42mL,说明在此条件下可获得交联度较高的淀粉。

3 结论

3.1 通过正交试验确定了采用微波加热技术用干法制备交联淀粉的工艺条件,影响交联度的4个因素重要性大小顺序为反应 pH 值>加热功率>三偏磷酸钠用量>加热时间。最佳工艺参数: $\text{pH} 10.5$ 、三偏磷酸钠用量 2.5% (以淀粉质量为基准)、微波炉功率 350W、加热时间 5min,制备的交联淀粉沉降值为 0.42mL。

3.2 采用微波加热技术,大大提高了干法制备交联淀粉的时间,传统工艺要在 140~180℃条件下 1~4h 完成交联反应,而微波加热只需几分钟就可达到一定的效果,大大提高了交联淀粉的生产效率。因此,微波加热技术生产交联淀粉具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 93-96.
- [2] CHUNG H J. Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked

- corn starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(1): 9-15.
- [3] KLAUS K. Comparative study about commercially available starches for high shear and high temperature applications in food[J]. Starch, 1994, 46(6): 208-218.
- [4] 徐忠, 周美琴, 杨成. 交联淀粉的制备工艺研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 194-196.
- [5] 王占忠, 刘钟栋, 陈肇铤, 等. 小麦交联淀粉的制备工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(1): 26-30.
- [6] 史苏佳, 曹栋. 微波原理及其食品上的应用[J]. 山西食品工业, 2002, 9(3): 8; 12.
- [7] 丽君. 微波干法制备变性淀粉设备的研究[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1992, 15(3): 26-30.
- [8] 修妍, 马涛, 韩立宏, 等. 微波合成淀粉-丙烯酸-聚乙二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.
- [9] 王锦涛, 姚春才, 付强善. 微波辐射下淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的合成[J]. 应用化工, 2008, 37(7): 729-732.
- [10] 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.
- [11] 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, 37(7): 773-776.
- [12] 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.