

文章编号 :1003-8701(2013)03-0064-04

蜡质玉米交联淀粉的制备

李欣欣¹,马中苏¹,王楠²,刘杨¹

(1.吉林大学生物与农业工程学院,长春 130022; 2.吉林农业大学农学院,长春 130118)

摘要:本试验以蜡质玉米淀粉为原料,以环氧氯丙烷为交联剂,在碱性条件下制备蜡质玉米交联淀粉。采用二次回归正交组合设计,以交联度为试验指标,利用回归与方差分析,得到最佳工艺条件:氢氧化钠用量 $X_1=0.872\text{g}$,环氧氯丙烷用量 $X_2=0.5\text{ mL}$,反应温度 $X_3=53.6^\circ\text{C}$,反应时间 $X_4=2.64\text{ h}$;建立二次回归方程,并进行验证试验。

关键词:蜡质玉米淀粉;交联淀粉;最佳工艺条件;回归方程

中图分类号:TS234

文献标识码:A

Preparation of Cross-linked Waxy Corn Starch

LI Xin-xin¹, MA Zhong-su¹, WANG Nan², LIU Yang¹

(1. College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022;

2. College of Agronomy, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: In this experiment, cross-linked waxy corn starch were prepared with waxy corn starch as raw material, with epichlorohydrin as cross-linking agent under alkaline conditions using chemically modified method. Quadratic regression orthogonal combination experiments design was applied with cross-linking degree as test indexes, then the data were analyzed by regression and ANOVA based on above-mentioned experimental results and variance analysis to obtain the optimal preparation conditions, i.e., dosage of sodium hydroxide $X_1 = 0.872\text{ g}$, dosage of epoxy chloropropane $X_2 = 0.5\text{ mL}$, reaction temperature $X_3 = 53.6^\circ\text{C}$, the reaction time $X_4 = 2.64\text{ h}$. Optimal regression equations were established, and verification experiments were carried out.

Keywords: Waxy corn starch; Cross-linked starch; Optimal preparation conditions; Regression equations

交联变性是指在一定 pH 环境条件下,用交联剂与淀粉共混发生交联反应而获得一类淀粉衍生物的方法。其交联机理是:由于淀粉分子中的葡萄糖环上的 C_2 和 C_3 上的羟基处于游离状态,且 C_2 上羟基的活跃优于 C_3 上的羟基,因此 C_2 上的羟基更容易与交联剂的多官能团发生反应,形成新的化学键,交叉联接不同的淀粉大分子,获得新结构的变性淀粉。经过交联后的淀粉即交联淀粉具有高凝胶强度。交联淀粉的最大特点是热黏度

稳定,能承受由于 pH 值变化和机械搅拌时黏度的影响。常用于汤料罐头、蚝油和酸奶的增稠剂,粉丝生产助剂、乳胶手套隔离剂、麻织物和牛仔布浆料等^[1-6]。常用的交联剂有环氧氯丙烷、甲醛、三氯氧磷、二羧酸类、丙烯醛、混合酸酐等^[7-11]。

本试验以蜡质玉米淀粉为原料,以环氧氯丙烷为交联剂制备蜡质玉米交联淀粉,其研究成果,对扩大蜡质玉米淀粉的新品种,增加其附加值,提高企业的经济和社会效益具有实际应用意义。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

蜡质玉米淀粉,环氧氯丙烷,氢氧化钠,盐酸,

收稿日期:2013-05-25

作者简介:李欣欣(1964-),女,副教授,在读博士,研究方向:生物降解包装材料研究、变性淀粉的研究、新产品及功能食品的研发。

恒速电动搅拌器 JJ-1 型, 磁力搅拌器 JB-2 型, 旋转式黏度计 NDJ-5S/8S, 数字酸度计 pHs-25, 两用干燥箱 PH070A 型, 低速离心机 LD4-2A, 恒温水浴锅 HH 型。

1.2 方法

1.2.1 交联淀粉的制备工艺

准确称取 20.000 g 的蜡质玉米淀粉, 然后将其加入到试验方案(见表 1)设定的浓度(质量分数%)的氢氧化钠溶液中, 调配成要求浓度的淀粉碱性乳液, 然后将其放置于 20~60℃ 温度的恒温水浴中加热, 并用恒速电动搅拌器不断搅拌。30 min 后, 用移液管定量吸取环氧氯丙烷于碱性溶液中, 用注射器吸取后逐渐滴入淀粉乳中, 要求在 3~5 min 内完成滴加过程。整个过程要在恒定温度下保持搅拌至反应到规定时间。反应完毕后, 用 3%(体积分数%)的稀盐酸溶液调节溶液的 pH 值为 7, 静止 30 min 后用蒸馏水洗涤 2~3 次、倒入离心管中离心、倒出上清液后, 置于干燥箱中在 50℃ 干燥 3~5 h, 即得样品^[12]。

1.2.2 交联度的测定

通常检测淀粉的溶胀度或沉降积来表征交联淀粉的交联度。本试验选择沉降积法表征交联淀粉的交联度。交联度大, 沉降积小^[13]。

称取 0.500 g(已知水分含量)的交联淀粉, 放入 100 mL 的烧杯中, 加入蒸馏水配制成 3%(质量分数%)淀粉乳液, 然后放置于 84~85℃ 的恒温水中加热 2 min, 取出冷却至室温。取 10 mL 糊液置于带刻度的离心管中, 4 000 r/min, 离心 2 min, 将上清液转入 10 mL 的量筒中, 读值, 计算沉降积, 沉降积计算公式:

$$\text{沉降积}(\text{mL}) = 10 - V \dots\dots\dots (1)$$

V- 为离心后上清液的体积, mL。

1.2.3 二次回归正交组合试验设计

以 20 g/100 mL(碱性溶液)蜡质玉米淀粉乳为原料, 选择环氧氯丙烷的用量(A)、氢氧化钠的用量(B)、反应温度(C)和反应时间(D)为试验因素, 以交联度为试验指标, 采用二次回归正交组合设计, 并选取 3 个零水平试验点, 进行 $L_{19}(2^{15})$ 二次回归正交组合试验。试验因素编码表和二次回归正交组合试验方案及其试验结果见表 1 和表 2。

表 1 试验因素水平编码表

X_j	Z_1 氢氧化钠用量(g)	Z_2 环氧氯丙烷用量(mL)	Z_3 反应温度(℃)	Z_4 反应时间(h)
上星号臂(r) 1.4712	1.000	2.000	60.00	6.00
上水平 1	0.872	1.712	53.60	3.36
零水平 0	0.600	1.100	40.00	4.00
下水平 -1	0.328	0.488	26.40	2.64
下星号臂(-r) -1.4712	0.200	0.200	20.00	2.00
$\Delta_j = (Z_j - Z_0) \div r$	0.272	0.612	13.60	1.36
X_j	$X_j = (z_j - z_0) \div \Delta_j$			

表 2 二次回归正交组合试验方案设计与试验结果

序号	X_0	$X_1(z_1)$	$X_2(z_2)$	$X_3(z_3)$	$X_4(z_4)$	沉降积 Y(mL)
1	1	1	1	1	1	1.8
2	1	1	1	-1	-1	2.1
3	1	1	-1	1	-1	1.4
4	1	1	-1	-1	1	5.7
5	1	-1	1	1	1	1.5
6	1	-1	1	-1	-1	5.1
7	1	-1	-1	1	-1	1.7
8	1	-1	-1	-1	1	3.6
9	1	-r	0	0	0	5.5
10	1	r	0	0	0	1.7
11	1	0	-r	0	0	4.3
12	1	0	r	0	0	6.1
13	1	0	0	-r	0	4.8
14	1	0	0	r	0	2.4
15	1	0	0	0	-r	3.3
16	1	0	0	0	r	2.4
17	1	0	0	0	0	2.4
18	1	0	0	0	0	1.8
19	1	0	0	0	0	2.2

2 结果与分析

2.1 二次回归正交组合试验结果与方差分析

对表 2 的二次项需要进行中心化处理, 计算公式如下:

$$X_{ij}=X_{ij}^2-0.649 \dots\dots\dots (2)$$

从表 2 的试验结果可知, 试验 3 号测定的沉降积最小, 交联度最大, 说明在试验 3 的制备条件下, 蜡质玉米淀粉交联效果最好。以沉降积最小值为选优条件, 故确定蜡质玉米交联淀粉的最佳制备工艺条件为: 氢氧化钠用量 $X_1=0.872 \text{ g}$, 环氧氯丙烷用量 $X_2=0.5 \text{ mL}$, 反应温度 $X_3=53.6^\circ\text{C}$, 反应

时间 $X_4=2.64 \text{ h}$ 。

为了寻求最优回归方程, 对表 2 试验数据进行二次回归和方差分析, 获得回归方程; 采用 F 检验法得到的回归方程进行 3 项统计检验。具体检验如下:

(1) 回归系数的显著性检验

回归系数的检验主要是为了考察试验因素对试验指标的显著性影响程度, 从而找到次要因素。设定各因素、交互作用和二次项的统计量 F_x 和显著性水平 α_j 。对表 2 的试验结果进行回归和方差分析, 得到的分析结果见表 3。

由表 3 可以看出, 氢氧化钠用量(即环境 pH

表 3 二次回归正交组合试验结果的方差分析

因素	Dj	Bj	bj	Sj	Fx	α_j	$F_{\alpha_j(1,2)}$	贡献率(%)
X_0	19	59.8	3.147	188.20				
X_1	12.328	-6.49	-0.527	3.420	36.578	0.05		7.495
X_2	12.328	0.748	0.061	0.046	0.492	> 0.25		
X_3	12.328	-13.63	-1.106	15.075	161.23	0.01		33.76
X_4	12.328	0.976	0.079	0.077	0.824	> 0.25	$F_{0.01}=98.49$	
X_1X_2	8	-2.7	-0.338	0.913	9.765	0.10		1.85
X_1X_3	8	0.9	0.113	0.102	1.091	> 0.25		
X_1X_4	8	8.5	1.063	9.036	96.642	0.01	$F_{0.05}=18.51$	20.15
X_2X_3	8	2.3	0.288	0.662	7.080	0.10		1.28
X_2X_4	8	-10.1	-1.263	12.756	136.428	0.01		28.53
X_3X_4	8	-1.90	-0.238	0.452	4.834	0.10	$F_{0.10}=8.53$	0.81
X_1'	9.365	-0.329	-0.0351	0.0115	0.124	> 0.25		
X_2'	9.365	-0.782	-0.0835	0.065	0.695	> 0.25	$F_{0.25}=2.57$	
X_3'	9.365	-0.329	-0.0351	0.0115	0.124	> 0.25		
X_4'	9.365	-3.83	-0.409	1.566	16.75	0.05		3.17

注: 贡献率仅用于在同一显著水平下进行影响因素显著性的比较。贡献率越大, 对反应的影响程度就越大。

值)(Z_1)和反应温度(Z_3)对交联度有极显著的影响, 而且反应温度的影响高于氢氧化钠用量的影响。交联剂用量和交联时间对交联度影响不大。可能是氢氧化钠用量决定了 pH 值的大小, 也决定了交联反应发生前淀粉碱性化程度, 适宜的碱性化程度有利于加速淀粉交联的反应速度。反应温度的变化影响交联反应的速度。较高的温度可以加速交联反应的速度。但是反应温度过高, 导致淀粉糊化, 分子间氢键断裂, 阻碍了交联反应的进行。

根据显著性检验原理, 依据显著性水平越小, 贡献率越大, 对反应影响越显著的原则, 将试验因素对试验指标的影响程度按由大到小排序:

反应温度 $Z_3 >$ 氢氧化钠用量 $Z_1 >$ 反应时间 $Z_4 >$ 环氧氯丙烷的用量 Z_2 。

对交互因素的影响程度进行由大到小排序:

$$Z_2Z_4 > Z_1Z_4 > Z_1Z_2 > Z_2Z_3 > Z_3Z_4。$$

从排序可以看出, 环氧氯丙烷用量和反应时间之间、氢氧化钠用量和反应时间之间的交互作用均极显著, 但是环氧氯丙烷用量和反应时间之间的交互作用更为突出; 氢氧化钠的用量和环氧氯丙烷的用量之间、环氧氯丙烷用量和反应温度之间、反应温度和反应时间之间均有显著的交互作用。

依据寻求最优回归方程的判断条件, 对回归系数进行处理整理后, 得到二次回归方程为:

$$\hat{y}=3.137-0.527X_1-1.106X_3-0.338X_1X_2+1.063X_1X_4+0.288X_2X_3-1.263X_2X_4-0.238X_3X_4-0.409X_4' \dots\dots\dots (3)$$

(2) 二次回归方程显著性检验及失拟检验

对方程(公式 3)进行回归和方差分析, 得到的结果见表 4。

从表 4 可知, 方程(公式 3)的显著性水平是

表 4 二次回归方程的方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度 fj	均方和	F 比	临界值 F α (f ₁ ,f ₂)	显著性水平 α
S _回	43.88	8	5.485	F _回 =109.70	F _{0.01} (8,10)=5.35	0.01
S _R	0.500	10	0.050			
Se	0.187	2	0.0935	F _{ij} =2.931	F _{0.25} (8,2)= 3.34	
S _{ij}	0.313	8	0.0391			
S _总	44.380	18	2.466			

0.01 ,且方程 F_{ij}=2.931 < F_{0.25}=3.34 ,可以证明 :所得的二次回归方程在试验误差范围内完全不失拟。

将中心化公式(公式 2)代入回归方程(公式 3)得到欲求回归方程为 :

$$\hat{y}=3.393-0.527Z_1-1.106Z_3-0.338Z_1Z_2+1.063Z_1Z_4+0.288Z_2Z_3-1.263Z_2Z_4-0.238z3Z_4-0.394Z_4^2 \dots\dots\dots (4)$$

通过上述 3 项显著性检验得出结论 :二次回归方程(公式 4)显著性水平为 0.01 ,且方程拟合的很好 ,满足最优回归方程的条件 ,故可以确定所求

得的二次回归方程(公式 4)是最优回归方程。

2.2 验证试验

利用二次正交组合设计试验得到的蜡质玉米交联淀粉最佳制备工艺条件即为 :Z₁=0.872 g , Z₂=0.5 mL , Z₃=54℃ , Z₄=2.65 h 来制备交联淀粉样品 ,用同一制备条件重复做 3 个平行样 ;然后 ,分别测定其沉降积。得到试验结果见表 5。从表 5 可以看出 ,在最佳制备工艺条件下制备的蜡质玉米交联淀粉从试验指标结果来看 ,试验结果相近 ,可重复性很好 ,结果较稳定。

表 5 蜡质玉米交联淀粉制备优化条件的验证结果

优化值	样品 1	样品 2	样品 3	平均值	计算值
沉降积(mL)	1.5	1.4	1.6	1.5	1.39

3 结 论

(1)以蜡质玉米淀粉为原料 ,环氧氯丙烷为交联剂 ,制备蜡质玉米交联淀粉。通过对试验结果回归和方差分析 ,得到最佳制备工艺条件为 :

氢氧化钠用量 X₁=0.872 g , 环氧氯丙烷用量 X₂=0.5 mL , 反应温度 X₃=53.6℃ , 反应时间 X₄=2.64 h。

(2)通过试验检测结果的显著性检验和贡献率比较 ,得到试验因素对交联反应的影响程度 ,按影响由大到小排序为 :

反应温度 Z₃ > 氢氧化钠用量 Z₁ > 反应时间 Z₄ > 交联剂用量 Z₂。

对交互因素的影响程度进行由大到小排序 : Z₂Z₄ > Z₁Z₄ > Z₁Z₂ > Z₂Z₃ > Z₃Z₄。

并得到了最优回归方程 :

$$\hat{y}=3.393-0.527Z_1-1.106Z_3-0.338Z_1Z_2+1.063Z_1Z_4+0.288Z_2Z_3-1.263z_2Z_4-0.238Z_3Z_4-0.394Z_4^2$$

得到的最优回归方程的显著性水平为 0.01 ,且方程拟合的很好。

(3)通过最佳制备工艺条件的验证结果可知 ,最佳制备工艺条件反应重复性很好 ,试验效果很好 ,结果较稳定。

参考文献 :

[1] 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 .

[2] 程建军 . 淀粉工艺学[M]. 北京 :科学出版社 ,2011 :150-176 .

[3] 李晓晔 ,黄立新 ,温其标 ,等 . 交联淀粉在食品加工中的应用 [J]. 山西食品工业 ,2000(4) :21-23 .

[4] 乔 欣 ,闫丽君 ,张占柱 . 变性淀粉的种类及应用[J]. 染料与染色 ,2010 ,47(5) :44-47 .

[5] Matler A M. Technological properties of highly cross- linked waxymaize starch in aqueous suspensions of skim milk components[J]. Carbohydr. Poly., 1997(3): 132-147 .

[6] Jane J L, Xu A , Radosavljevic M, Seib P A. Location of amylose innormal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents [J]. Cereal. Chem., 1992(69): 405-409 .

[7] 闵玉涛 ,宋彦显 ,马凤青 ,等 . 环氧氯丙烷交联淀粉的制备及其体外消化性能的研究 [J]. 食品工业科技 ,2011 ,32(8) :261-263 ,422 .

[8] 李 山 ,张丽娜 ,樊 君 . 环氧氯丙烷变性花生壳吸附水中次甲基蓝的研究[J]. 染料与染色 ,2008 ,45(2) :49-51 .

[9] 唐洪波 ,马冰洁 . 交联糯玉米淀粉合成工艺性能的研究[J]. 粮食与饲料工业 ,2005(2) :24-26 .

[10] 周 雪 ,陈福泉 ,张本山 . 氧化蜡质玉米淀粉的糊流变特性研究[J]. 粮食与饲料工业 ,2010(9) :27-30 .

[11] 张 钟 ,刘 正 ,蔡治华 ,等 . 糯玉米交联淀粉的制备及性能研究[J]. 中国粮油学报 ,2002 ,17(2) :31-33 .

[12] Jingan Zhao, Michael A, Mads0n, et a1. Cavities in Porous Corn Starch Provide Large Storage Space [J]. Carbohydrate, 1996, 73(3): 379-380 .

[13] 徐 坤 ,马 嫫 ,古 绒 . 交联变性淀粉方法的比较[J]. 中国粮油学报 ,2009 ,24(9) :40-44 .

[14] 何小维 ,黄 强 . 淀粉基生物降解材料[M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,2007 :21-23 .