微波辅助干法制备高吸水率柠檬酸淀粉酯

周 美[1]， 路 军[2]， 牛黎莉[1]， 王婷婷[1]， 张盛贵[*1]
（1. 甘肃农业大学 食品科学与工程学院，甘肃 兰州 730070；2. 甘肃农业大学 理学院，甘肃 兰州 730070）

摘要：以马铃薯淀粉为原料，吸水率为评价指标，采用微波辅助方法，研究不同因素对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响，单因素实验显示，pH 值、反应温度、反应时间、酯化剂添加量、微波功率和微波时间均对柠檬酸淀粉酯的吸水率产生影响。在单因素实验的基础上选取 4 个主要因素进行响应面实验，结果表明：当 pH 值为 3.48、反应温度 126 ℃、反应时间 6.0 h、微波时间 7 min、酯化剂添加量 15%、微波功率 640 W 时，制得的柠檬酸淀粉酯吸水率为 760.83%，与预测值 764.771% 的相对误差为 0.518%，差异不显著，回归模型拟合良好。

关键词：马铃薯淀粉；微波；酯化；吸水率
中图分类号：TS 236.9　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2015)07—0756—08

Optimized Production of the Highly Moisture-Absorbing Citrate Starch by the Utilization of Microwave-Ass

ZHOU Mei[1]， *LU Jun*[2]， *NIU Lili*[1]， *WANG Tingting*[1]， *ZHANG SHenggui*[*1]
（1. College of Food Science and Engineering，Gansu Agricultural University，Lanzhou 730070，China；2. College of Physics，Gansu Agricultural University，Lanzhou 730070，China）

Abstract：It is known from single factor test that reaction temperature，reaction time，pH value，concentration of citric acid，microwave time and microwave power all affect the water absorption ratio of the citrate starch. Four main factors was selected to carry out the response surface methodology analysis baesd on the single factor test. The results show that at the following conditions：pH 3.48，reaction temperature 126 ℃，reaction time 6.0 h，microwave reaction time 7min，addition amount of citric acid 15% and reaction of microwave power 640 W，the water absorption ratio of the prepared citrate starch reaches 760.83%. The relative error is 0.518% compared with predicted value 764.771%. There is no significant deference between the predicted and the experiment value，which indicates that the degree of fitting was good.

Keywords：potato starch，microwave，esterification，water absorption ratio

酯化淀粉是化学变性中很重要的一种变性方法，醋酸、柠檬酸、蚁酸都有用于制备酯化淀粉[1-4]。对比许多其他的酯化剂，柠檬酸天然无毒[5]。柠檬酸淀粉酯是利用柠檬酸酐与淀粉内葡萄糖羟基作用，

收稿日期：2014-09-07
基金项目：甘肃省农业科技创新项目(GNCX-2012-43)。
* **通信作者**：张盛贵(1970—)，男，甘肃景泰人，农学博士，教授，主要从事食品科学研究。E-mai：zhangshenggui@gsau.edu.cn

发生酯化反应而生成的淀粉衍生物,是一种具有抗老化作用的酯化变性淀粉,在国外广泛应用于面包、饼干及其他食品中,以改善食品品质[6]。

柠檬酸淀粉酯制备的辅助技术主要是微波辅助和螺旋挤压技术辅助。其中微波技术已经成为一个有效的辅助技术,可以使制备工艺过程更加简单、快速、有效。而且微波技术已被证明能有效的减少处理时间、提高反应速率。与传统方法相比,能得到的纯度更高,品质更好的产品[7-10]。基于其诸多优点,有关微波辅助制备柠檬酸淀粉酯受到一些研究者的关注[11],但其对吸水性影响的研究甚少。作者以吸水率为评价指标,采用 Box-Behnken 实验设计,研究 pH 值、微波时间、反应温度、反应时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响,并通过响应曲面法(RSM)优化工艺参数,以期为柠檬酸淀粉酯在食品工业中的应用提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

原淀粉:甘肃腾胜农产品集团淀粉公司提供;柠檬酸、氢氧化钠、盐酸等均为分析纯试剂。

DHG-9055A 电热鼓风干燥箱:上海-恒科学仪器有限公司产品;ML-2080EGC 美的微波炉:美的集团产品;DD-5M 湘仪离心机:湘仪离心机仪器有限公司产品;SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵:郑州长城科工贸有限公司产品;PHS-3C 型 pH 计:上海仪电科学仪器股份有限公司产品;WK-200B 小型高速中药粉碎机:青州市富尔康制药机械有限公司产品;JSM-5600LV 低真空扫描电子显微镜:日本电子光学公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 柠檬酸淀粉酯的制备 取柠檬酸约 5.0 g 溶解于 15 mL 水中,用 NaOH 溶液调节 pH 至 3.0 左右,加水定容至 30 mL,与 25 g 马铃薯淀粉(绝干淀粉)充分混合,并在室温下静置 16 h;然后将混合物放入 50 ℃烘箱中干燥 48 h,使脱水至水分质量分数 5%~10%。用一定功率微波处理一定时间。再放入反应容器中,置于设定温度的烘箱中加热一定时间,以使试剂与淀粉能充分反应。取出并用蒸馏水洗涤以除去未反应柠檬酸和反应产生的盐。洗后淀粉经两次抽滤后,在 40~50 ℃烘箱中干燥 48 h,粉碎并过 200 目筛即得样品。

1.2.2 单因素实验设计

1)反应时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响 反应温度 130 ℃、pH 3、酯化剂添加量 20%、微波功率 640 W、微波时间 5 min,分别测定反应时间为 5、6、7、8、9 h 时的吸水率。

2)反应温度对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响 pH 3、酯化剂添加量 20%、微波功率 640 W、微波时间 5 min 和前一步做出的最佳反应时间,分别测定反应温度为 115、120、125、130、135 ℃时的吸水率。

3)酯化剂添加量对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响 pH 3、微波功率 640 W、微波时间 5 min 和前一步做出的最佳反应时间和反应温度,分别测定酯化剂添加量(以淀粉干基质量分数计算)为 5%、10%、15%、20%和 25%时的吸水率。

4)反应 pH 值对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响 微波功率 640 W、微波时间 5 min 和前一步做出的最佳反应时间、反应温度和酯化剂添加量,测定 pH 为 2.5、3.0、3.5、4.0 和 4.5 时的吸水率。

5)微波时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响 微波功率 640 W 和前一步做出的最佳反应时间、最佳反应温度、最佳 pH 和酯化剂添加量,分别测定微波时间为 1、3、5、7、9 min 时的吸水率。

6)微波功率对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响 在前一步做出的最佳反应时间、最佳反应温度、最佳 pH 值、最佳酯化剂添加量和微波时间,分别测定微波功率为 213、373、480、640、800 W 时的吸水率。

1.2.3 吸水率的测定 称取 2 g 淀粉样品于 100 mL 小烧杯中,加水 40 mL,搅拌均匀后将其混浊液倒入离心管中,以 3 600 r/min,离心 5 min,弃去上清液,称取沉淀物的质量。

吸水率计算公式如下:吸水率(%)=淀粉样品吸水前后的质量差/淀粉样品原来干基质量×100%。

1.2.4 响应面实验设计 在单因素实验基础上,采用通用旋转中心组合设计,选择反应时间(h)、反应温度(℃)、pH 值和微波时间(min)为自变量(X_i),吸水率为响应值(Y),运用Box-Behnken 模型设计四因素三水平二次回归方程,拟合自变量与复配体系吸水率之间的函数关系。实验因素水平见表 1。

在单因素的实验基础上,微波功率对柠檬酸淀粉酯的吸水率是成正比的,微波功率越大,柠檬酸淀粉酯吸水率就越大,但是当微波功率超过 640 W 时,淀粉因受太大瞬时功率的影响而发生糊化甚至

褐变。综合考虑微波功率在响应面设计时直接去可行性最大值 640 W。酯化剂的添加量对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响没有显著性的差异,所以直接选择 pH、微波时间、反应时间和反应温度 4 个因素进行响应面设计。

表 1　响应面设计因素与水平

Table 1　Independent variables and their corresponding levels by Box-Behnken design

水平	pH	微波时间/min	反应温度/℃
-1	3.0	5	115
0	3.5	7	125
1	4.0	9	135

1.2.5　模型验证　通过响应面分析法优化微波辅助生产高吸水率柠檬酸淀粉酯的工艺条件。在优化条件下测定复配体系的吸水率,比较预测值和实验值,验证模型的有效性。

2 结果与分析

2.1　反应时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

在温度 125 ℃,pH 为 3,酯化剂添加量 20%,微波时间 5 min,微波功率 640 W 的条件下,研究反应时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响，由图 1 可看出,反应时间对吸水率有显著的影响,随着反应时间的延长,越来越多的柠檬酸酐与淀粉中的羟基反应,生成大量的柠檬酸淀粉酯,从而使淀粉的吸水率显著增加。当反应时间 6 h 时,吸水率达到最大值 432.83%，与原淀粉 88.5%相比提高了 344.33%,随着反应时间的延长,吸水率逐步降低,合成的柠檬酸酯又有一部分的分解。因此时间为 6 h 时吸水率较好。

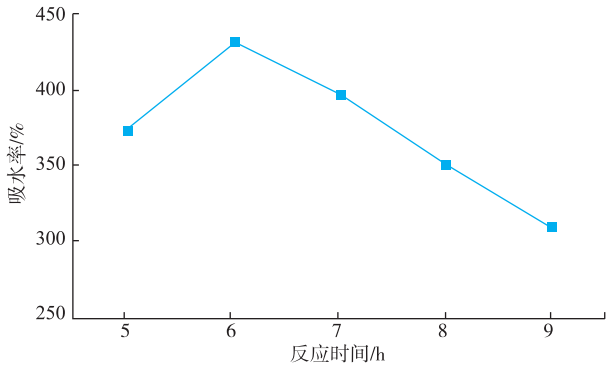


图 1　反应时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

Fig. 1　Effection of time on water absorption of citrate starch

2.2　反应温度对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

采用干法反应,反应温度对柠檬酸淀粉酯的吸水率存在一定的影响(见图 2),随着温度的升高,柠檬酸淀粉酯的吸水率呈显著上升的趋势，且在 125 ℃时，达到最大 470%，之后随着温度的升高而降低。这可能是由于温度过低时柠檬酸酐与淀粉中的羟基很难脱水,没有达到反应的动力学需求,柠檬酸淀粉酯生成量较低,吸水率较低;而温度过高则会造成柠檬酸淀粉酯的降解或者异构化,而导致吸水率的降低。

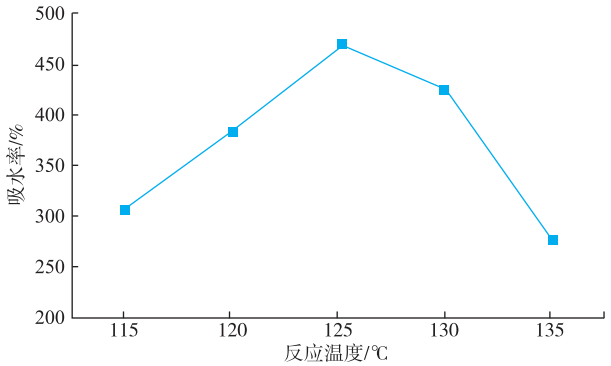


图 2　温度对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

Fig. 2　Effection of temperature on water absorption of citrate starch

2.3　酯化剂添加量对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

酯化剂添加量对柠檬酸淀粉酯吸水率也存在一定的影响,由图 3 可以看到,随着酯化剂添加量的增加,柠檬酸淀粉酯的吸水率略有提高,在酯化剂添加量（质量分数）为 15%时，达到最大值 523.5%,随后,吸水率降低,不利于柠檬酸淀粉酯的合成。因此,酯化剂的添加量为 15%为宜。

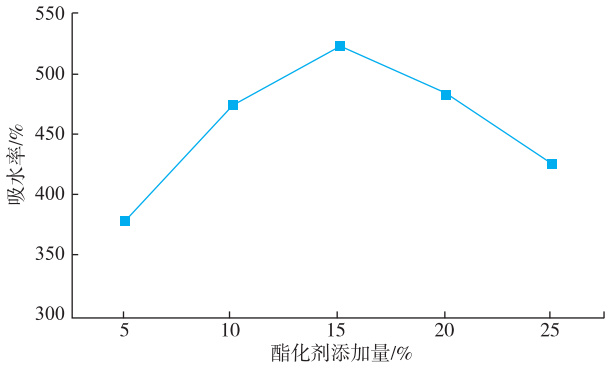


图 3　酯化剂添加量对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

Fig. 3　Effection of concentration of citric acid on water absorption of citrate starch

2.4 pH 值对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

如图 4 所示,随着 pH 的增加,柠檬酸淀粉酯的吸水率显著升高,在 pH 为 3.5 时,达到最大值 643.67%,这是因为随着 pH 的增加,柠檬酸形成酸酐的条件就越有利,从而有更多的酸酐形成,而获得更高的吸水率。随后,吸水率显著降低,不利于柠檬酸淀粉酯的合成,因为过高的 pH 值会直接中和掉柠檬酸,而生成杂质柠檬酸钠。因此,反应 pH 值应该控制在 3.5 左右。

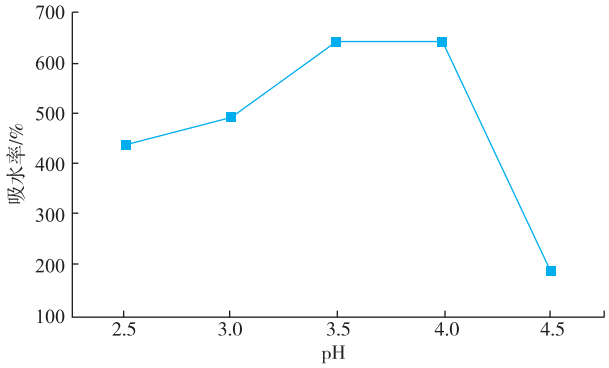


图 4 pH 值对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

Fig. 4 Effection of pH on water absorption of citrate starch

2.5 微波时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

由图 5 可以看出,微波处理时间对柠檬酸淀粉酯的吸水率有着显著的影响,主要原因可以分析是由于两方面的,一是因为微波处理的时候,微波的能量能够将淀粉颗粒打出小孔,甚至是让淀粉形成断面,从而使淀粉的吸水率增加;二是因为微波的作用让淀粉的羟基暴露出来,从而使酸酐与淀粉更容易反应,而使淀粉的吸水率增加。由于这两个因素,随着微波时间的延长,柠檬酸淀粉酯的吸水率显著增加,在 7 min 的时候达到最大值 662.5%。而随着时间的继续延长,由于微博作用时间太长,会导致淀粉颗粒的彻底崩溃,而使吸水率显著降低。

2.6 微波功率对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

由图 6 可以看出,微波功率对柠檬酸淀粉酯的吸水率有着显著的影响,主要原因是因为随着微波功率的增加,淀粉颗粒的小孔会随之增加,使淀粉的比表面积增大,让更多的羟基暴露出来,而且微波有分子活化的作用,从而使酸酐与淀粉更容易反应,而使淀粉的吸水率增加。由于这两个因素,随着微波功率的增加,柠檬酸淀粉酯的吸水率显著增加,在 640 W 的时候达到最大值 690.67%。而随着微波功率的增加,淀粉颗粒会彻底崩溃,而且由于微波功率过高,淀粉会出现糊化的现象,而使吸水率降低。

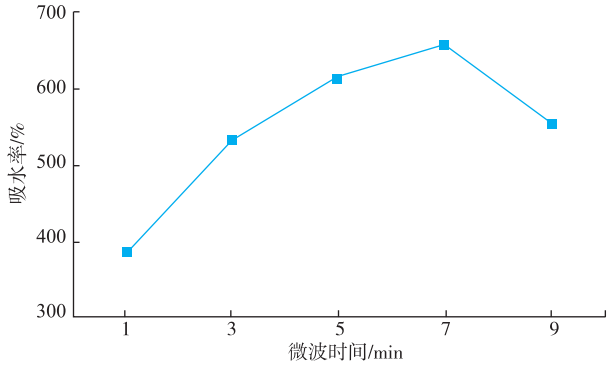


图 5 微波时间对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

Fig. 5 Effection of microwave time on water absorption of citrate starch

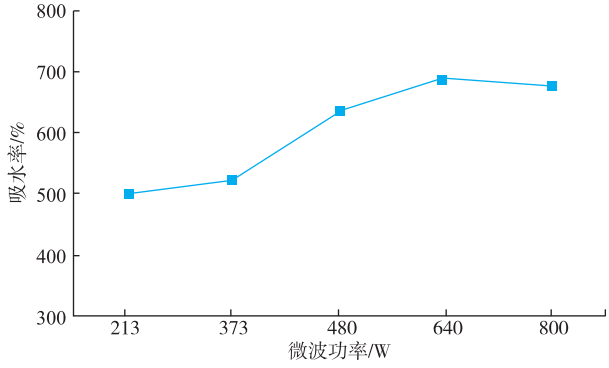


图 6 微波功率对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响

Fig. 6 Effection of microwave power on water absorption of citrate starch

2.7 响应面实验结果及模型的建立

在单因素实验的基础上,利用响应面法确定复配体系最佳工艺条件,实验结果见表 2。采用 Design Expert 软件对表 2 实验数据进行回归分析,得二次多元回归模型:

$$Y = 761.21 + 5.11X_1 - 25.54X_2 + 24.60X_3 + 8.26X_4 + 39.49X_1X_2 - 53.34X_1X_3 - 7.54X_1X_4 + 37.58X_2X_3 - 33.72X_2X_4 + 22.15X_3X_4 - 105.45X_1^2 - 103.86X_2^2 - 101.52X_3^2 - 60.67X_4^2$$

由回归模型的方差分析(表 3)可以看出:模型 $P<0.000\ 1$,模型极显著;失拟项 $P=0.076\ 7>0.05$,失拟项不显著;决定系数 R^2 为 0.945 9,校正系数 Adj R^2 为 0.891 9,该模型能解释 89.19%响应值的变化,

表 2　响应面实验设计及结果

Table 2　Result and condition of response surface experiment

实验号	因素				复配体系吸水率 Y/%
	X_1	X_2	X_3	X_4	
1	−1	−1	0	0	598.50
2	1	−1	0	0	559.50
3	−1	1	0	0	484.53
4	1	1	0	0	603.50
5	0	0	−1	−1	598.55
6	0	0	1	−1	585.67
7	0	0	−1	1	587.27
8	0	0	1	1	663.00
9	−1	0	0	−1	613.50
10	1	0	0	−1	622.30
11	−1	0	0	1	580.83
12	1	0	0	1	559.45
13	0	−1	−1	0	588.53
14	0	1	−1	0	450.85
15	0	−1	1	0	583.50
16	0	1	1	0	596.15
17	−1	0	−1	0	470.87
18	1	0	−1	0	574.50
19	−1	0	1	0	623.58
20	1	0	1	0	513.83
21	0	−1	0	−1	550.15
22	0	1	0	−1	561.83
23	0	−1	0	1	681.87
24	0	1	0	1	558.67
25	0	0	0	0	768.17
26	0	0	0	0	758.83
27	0	0	0	0	736.17
28	0	0	0	0	768.20
29	0	0	0	0	774.67

因而该模型拟合程度良好,实验误差小。且该回归模型一次项、二次项及交互项中的 X_1X_2、X_1X_3、X_2X_4、X_3X_4 均表现出显著水平。各因素对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响依次为微波时间>反应时间>反应温度>pH。

2.8　响应面分析

根据回归方程,获得反应时间、反应温度、溶液 pH 和微波时间两两相互作用对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响,结果见图 7。

根据回归方程预测 4 个因素对柠檬酸淀粉酯吸水率的响应曲面图 7 直观地反映了各因素对响应值的影响,由响应曲面和等高线图以及回归方程分析可知,响应面的坡度越陡说明单因素的交互作用对类柠檬酸淀粉酯吸水率的影响越显著[12]。反应时间和 pH(图 7(a))的交互作用对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响极显著(p<0.01),微波时间和 pH(图 7(c))、微波时间和反应时间(图 7(e))、微波时间和反应温度(图 7(f))交互作用对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响显著(p<0.05),反应温度和反应时间(图 7(d))、pH 和反应温度(图 7(b))、交互作用对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响不显著(p>0.05)。

表 3　回归模型方差分析

Table 3　Variance analysis for regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	*F* 值	Prob>*F*	显著性
模型	2.001E+005	14	14 295.00	17.50	<0.000 1	**
pH *A*	312.83	1	312.83	0.38	0.546 0	–
微波时间 *B*	7 829.54	1	7 829.54	9.58	0.007 9	**
反应时间 *C*	7 259.95	1	7 259.95	8.89	0.009 9	**
反应温度 *D*	818.24	1	818.24	1.00	0.334 0	–
AB	6 238.63	1	6 238.63	7.64	0.015 2	*
AC	1 1382.76	1	11 382.76	13.93	0.002 2	**
AD	227.71	1	227.71	0.28	0.605 8	–
BC	5 649.78	1	5 649.78	6.91	0.019 8	*
BD	4 548.15	1	4 548.15	5.57	0.033 4	*
CD	1 962.93	1	1 962.93	2.40	0.143 5	–
A^2	72 125.29	1	72 125.29	88.27	<0.000 1	**
B^2	69 971.66	1	69 971.66	85.64	<0.000 1	**
C^2	66 854.27	1	66 854.27	81.82	<0.000 1	**
D^2	23 878.27	1	23 878.27	29.22	<0.000 1	**
残差	11 439.14	14	817.08			
失拟项	10 528.00	10	1 052.80	4.62	0.076 7	–
纯误差	911.14	4	227.78			
总回归	2.116E+005	28				
R^2=0.945 9　　R_{Adj}^2=0.891 9						

注：*P*<0.01 极显著(**)；*P*<0.05 显著(*)；*P*>0.05 不显著(–)

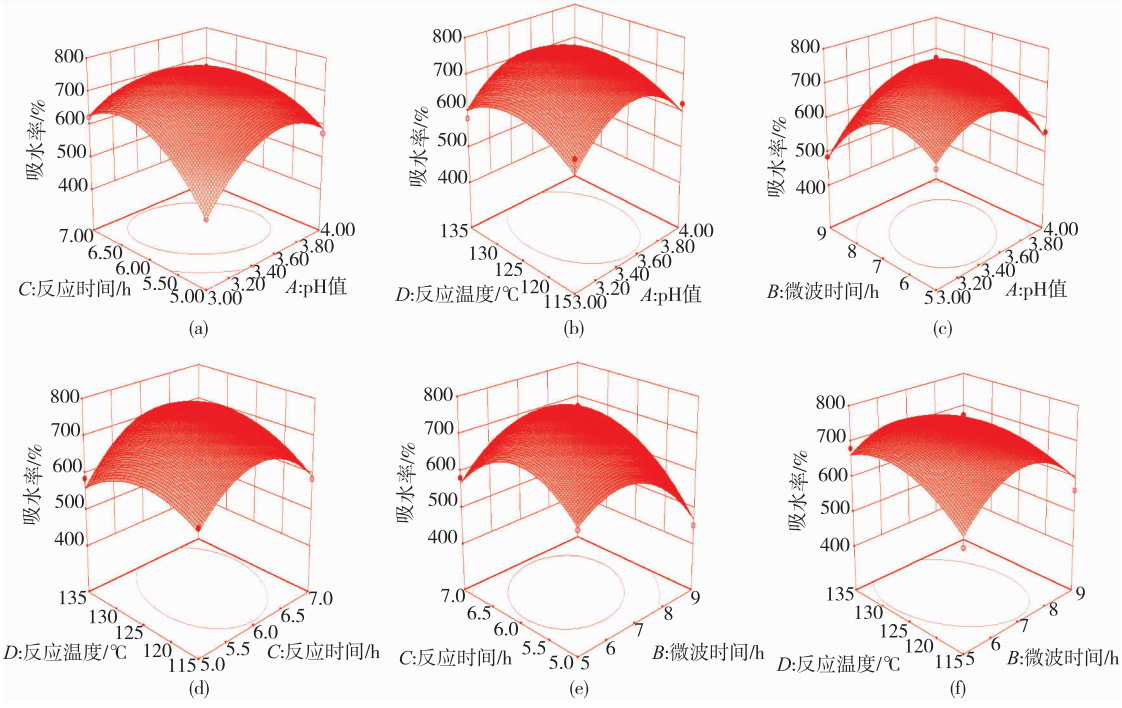
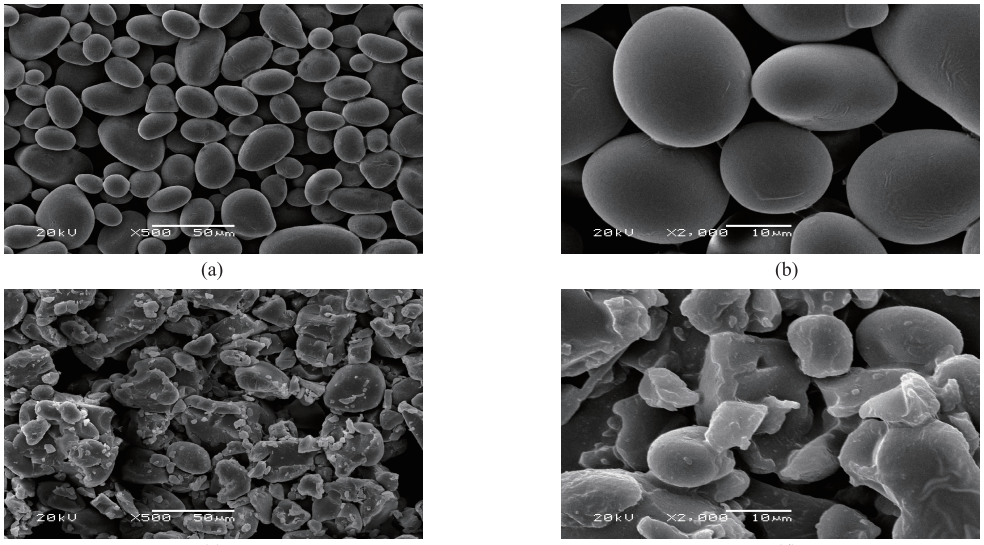


图 7　响应面图

Fig. 7　Response surface

2.9 扫描电镜观察结构

图 8(a)和(b)所展示的结构特征是原淀粉在放大 500 倍和放大 2 000 倍的条件下所拍摄到的,(c)和(d)的结构特征是柠檬酸淀粉酯在放大 500 倍和放大 2 000 倍的条件下所拍摄到的。由图 8(b)可以看出, 马铃薯原淀粉颗粒基本上呈圆形或者椭圆形,表面光滑平整、结构紧密、轮廓清晰。图 8 所展示的结构特征是样品在放大 2 000 倍的条件下所拍摄到的。由图 8(d)可以看出微波辅助制备的柠檬酸淀粉酯表面被破损的很严重,已经没有了光滑的颗粒,并且大部分的颗粒已经完全破损解体了。这说明微波、酯化变性以及高温反应条件会破坏淀粉的颗粒结构,表面变得粗糙,从而增加淀粉颗粒表面的比表面积,提高淀粉吸水率。



(a) (b) (c) (d)

图 8 原淀粉与柠檬酸淀粉酯的扫描电镜图

Fig. 8 SEM images of starch and citrate starch

3 结 语

微波功率与柠檬酸淀粉酯的吸水率成正比,但微波功率超过 640 W 时, 淀粉发生糊化甚至变褐;酯化剂的添加量对柠檬酸淀粉酯吸水率的影响不显著,但 pH 值、微波时间、反应时间和反应温度对其均有一定影响;实验得到制备高吸水性柠檬酸淀粉酯最优工艺参数为反应时间 6.12 h (调整为 6.0 h),反应温度为 126.28 ℃(调整为 126 ℃),反应 pH 为 3.48,微波时间为 6.74 min(调整为 7 min)酯化剂添加量为 15%,微波功率为 640 W,在该条件下柠檬酸淀粉酯吸水率为 764.771% , 实际获取的柠檬酸淀粉酯吸水率为 760.83%, 通过扫描电镜可以看出淀粉的表面结构发生了改变。试验结果表明,采用微波辅助干法制备高吸水率柠檬酸淀粉酯是可行的。

参考文献:

[1] Knight J W. In cassava processing and storage[J]. **Ottawa**,1974,76:30-33.

[2] Osunsami A T,Akingbala J O,Oguntimein G B. Effect of storage on starch content and modification of cassava [J]. **Starch**, 1989,41:54-57.

[3] Kruger L H,Rutenberg M W. Production and Uses of Starch Acetates,in Starch:Chemistry and Technology [M]. **New York: Academic Press**,1967.

[4] Klaushofer H,Berghofer E,Steyner W. Die Neuentwicklung modifizierter Starcken am Beispiel von Citratstarke [J]. **Ernahrung/ Nutrition**,1978,2:51-55.

[5] Klaushofer H,Berghofer E and Steyner W,StarkecitrateProduktion und anwendungstechnische Eigenschaften [J]. **Starch**, 1978,30:47-55.

[6] 王恺,刘亚伟,田树田,等. 高取代度柠檬酸淀粉酯制备研究[J]. 粮食与油脂,2007(3):23-26.
WANG Kai,LIU Yawei,TIAN Shutian,et al. Study on preparation of carboxymethyl starch with high degree of substitution[J]. **Cereals & Oils**,2007(3):23-26.(in Chinese)
[7] Loupy A. Microwaves in Organic Synthesis[M]. **Weinheim Wiley-VCH**,2006.
[8] Larhed M,Olofsson K. Microwave Methods in Organic Synthesis[M]. **Berlin Springer**,2006.
[9] Martínez-Palou,R. Química en Microondas[M]. **Mattews:CEM Publishing**,2006.
[10] Leadbeater N E. Microwave Heating as a Toolfor Sustainable Chemistry[M]. **Boca Raton:CRC Press**,2011.
[11] Jyothi A N,Rajasekharan K N,Moorthy S N,et al. Microwave assisted synthesis and characterization of succinate derivatives of cassava[J]. **Starch Starch**,2005,57:556-563.
[12] 徐向宏,何明珠. 实验设计与应用[M]. 北京:科学出版社,2010.

会 议 信 息

会议名称(中文):2015 智慧农业国际学术会议

所属学科: 农林基础,计算机应用技术,计算机网络,人工智能
开始日期: 2015-09-27 结束日期: 2015-09-30
所在城市: 北京市 东城区
主办单位: 国家农业信息化工程技术研究中心 中国农业大学 国家农业智能装备工程技术研究中心 国际信息处理联合会 中国农业工程学会 中国农业机械学会 中国人工智能学会 中国农业技术推广协会信息技术专业委员会 农业物联网产业技术创新战略联盟 北京农业信息化学会 农业部农业信息技术重点实验室 中美农业航空联合技术中心 Club of Ossiach PROGIS Software GmbH
联系人: 李霞 15001036851 联系电话: (86) 10-62737994
传真: (86) 10-62737741 E-MAIL: icia2015@vip.126.com
会议网站: http://www.nercita.org.cn/icia2015/

会议名称(中文): 第十届全国食品冷藏链大会

所属学科: 农作物、林木果实产品贮藏、保鲜与安全,工程热物理
开始日期: 2015-09-11 结束日期: 2015-09-13
所在城市: 浙江省 宁波市
主办单位: 中国制冷学会、国内贸易工程设计研究院、浙江省制冷学会
协办单位: 宁波市制冷学会、舟山市制冷空调工程技术协会
承办单位: 中国制冷学会冷链工作委员会 中国制冷学会冷藏冻结专业委员会 浙江省制冷学会冷冻、冷藏、冷食品加工和运输专业委员会
联系人: 吕 唱、朱 杭
联系电话: 0571-85891580、0571-86052092
E-MAIL: zjzl1979@126.com
会议网站: http://www.car.org.cn/index.php?s=/articles_743.html