

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.08.029

菊粉吸湿特性与晶体转变规律研究*

罗登林 许威 徐宝成 刘建学 陈红

(河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471003)

【摘要】 为了探索菊粉的贮藏环境及其吸湿后晶体结构变化规律,采用静态吸附法考察菊粉在 25℃、30℃和 45℃条件下的吸湿特性,并利用 X-射线衍射仪分析了菊粉晶体转变过程。实验发现菊粉具有良好的吸湿能力,并随着环境相对湿度和温度的提高而增强。当相对湿度为 98% 时,菊粉在 30℃ 和 45℃ 的吸湿率分别为 40.5% 和 45.0%。菊粉在 25℃、30℃ 和 45℃ 时临界相对湿度分别为 75.73%、87.54% 和 87.78%。X-射线衍射分析发现菊粉无吸湿时为无定形态结构,当吸湿率在 6.50% ~ 11.25% 时,菊粉开始由无定形态结构向半晶体转变,且在 $2\theta = 9.1^\circ$ 时有一个衍射峰,当吸湿率大于 11.25% 时,晶体态的菊粉含量随吸湿率的增大而增加。

关键词: 菊粉 吸湿 晶体态 无定形态

中图分类号: TS245.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)08-0160-04

Moisture Absorption and Crystal Transformation of Inulin

Luo Denglin Xu Wei Xu Baocheng Liu Jianxue Chen Hong

(College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract

To explore the storage environment and crystal structure transformation of inulin after water absorption, the hygroscopicity of inulin at 25℃, 30℃ and 45℃ were studied through static adsorption method. The crystal change was explored by using X-ray diffraction. The results showed that the moisture absorption ability of inulin was relative strong, which increased with increasing humidity and temperature. When the relative humidity of environment was 98%, the moisture absorption of inulin was 40.5% and 45.0% at 30℃ and 45℃, respectively. The values of critical relative humidity were 75.73%, 87.54% and 87.78% at 25℃, 30℃ and 45℃, respectively. The X-ray diffraction results illustrated that inulin power was an amorphous structure in dry state. The change from amorphous state to semi-crystalline state would happen during the sorption content ranged from 6.50% to 11.25% with a peak of 2θ of 9.1° . The crystal inulin increased with increasing humidity when the moisture absorption was higher than 11.25%.

Key words Inulin, Moisture absorption, Crystal structure, Amorphous

引言

菊粉,又称菊糖,聚合度为 2 ~ 60,属于一种植物贮藏性多糖,其结构是由 D-果糖通过 $\beta(1\rightarrow2)$ 糖苷键连结而成的线性直链分子,末端通常含有一个葡萄糖残基^[1-2]。目前,菊粉主要是从菊苣根中提取并采用喷雾干燥工艺获得。

菊粉作为一种可溶性膳食纤维,不仅具有多种生理功能,还具有良好的食品加工特性,可作为脂肪替代品、保湿剂和增稠剂被广泛应用于乳制品、面制品和肉制品等食品中^[3-4]。

目前,国内外在菊粉的凝胶特性和利用其作为原料制备超高纯度果糖浆等方面作了大量研究,取得了一定成果,但在菊粉的吸湿特性及晶体转变规

收稿日期: 2011-11-18 修回日期: 2011-12-08

* 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目(2008B550002)和河南科技大学 S RTP 资助项目(2011230)

作者简介: 罗登林,副教授,主要从事农产品深加工与超声波技术研究, E-mail: luodenglin@sohu.com

律方面的报道很少,而这方面的研究对了解菊粉贮藏条件、在不同环境下物化性质变化规律及对食品品质的影响等具有重要的应用价值^[5-7]。本文研究菊粉在不同温度和相对湿度下的吸湿特性,并借助 X-射线衍射仪对不同吸湿条件下菊粉的晶体状态变化规律进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

菊粉(平均聚合度 10~12),购自昆山拓丰有限公司,在 80℃ 下干燥至恒量;浓硫酸(95%~98%)、氯化钠、氯化钾、氯化锂和无水碳酸钾等均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 不同相对湿度溶液配制

在不同温度下分别配制不同饱和盐溶液和不同质量分数硫酸溶液,获得在密闭环境不同的相对湿度,配制方法如表 1、2 所示^[8-9]。

表 1 在 25℃ 下不同饱和盐溶液和不同质量分数硫酸溶液的相对湿度

Tab. 1 R. H. of different saturated salt solutions and sulfuric acid at 25℃

溶液	氯化 锂	碳酸 钾	硝酸 铵	氯化 钠	20% 硫酸	氯化 钾	10% 硫酸
相对湿度/%	12	43	62	69	75	85	90

表 2 不同质量分数硫酸溶液在 30℃ 和 45℃ 时的相对湿度

Tab. 2 R. H. of different concentrations of sulfuric acid at 30℃ and 45℃

硫酸质量分数/%	温度/℃	
	30	45
5	98	98
20	88	88
30	75	76
40	57	59
50	36	38
60	17	18
70	4.7	5.5

1.2.2 吸湿率的测定

采用静态吸附法进行测定。准确称取 0.8~1.0 g 干燥后菊粉置于康卫扩散皿的内室,外室放置不同饱和溶液或硫酸溶液,密闭,将扩散皿放置于恒温箱中并控制温度上下浮动不超过 2℃。在不同时间取出康卫扩散皿测定菊粉吸湿率,直至达吸湿平衡状态。菊粉吸湿率计算公式为^[10]

$$A_w = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\%$$

式中 A_w ——菊粉的吸湿率, %

m_1 ——吸湿后菊粉及扩散皿的总质量, g

m_2 ——吸湿前菊粉及扩散皿的总质量, g

m_0 ——吸湿前菊粉的质量, g

1.2.3 吸湿曲线的绘制

以时间为横坐标,以相应的吸湿率为纵坐标,绘制不同温度(25℃、30℃、45℃)和相对湿度条件下菊粉的吸湿率曲线。以平衡含水率为纵坐标,以相应温度条件下的相对湿度为横坐标作图,绘制不同温度条件的吸湿平衡曲线。

1.2.4 不同吸湿条件下菊粉的临界相对湿度

临界相对湿度一般应用于水溶性药物上,在相对湿度较低的环境下几乎不吸湿,而当相对湿度增大到一定值时吸湿率急剧增加,吸湿率开始急剧增加的相对湿度称为临界相对湿度。临界相对湿度常作为吸湿物质特征参数及贮藏条件控制的参数。

临界相对湿度可以理解为吸湿平衡曲线开始急剧上升时所对应的相对湿度。当环境相对湿度大于临界相对湿度时,菊粉吸湿迅速增加,所以测定菊粉临界相对湿度对研究菊粉粉体的稳定性十分重要。以吸湿平衡曲线两端的曲线点分别作切线,两切线交点对应的横坐标值即为该条件下菊粉的临界相对湿度^[11]。

1.2.5 吸湿菊粉的 X-射线衍射分析

参照 Sébastien 等对菊粉 X-衍射分析方法^[12],样品使用 D8 ADVANCE 衍射仪(德国 Bruker)对吸湿菊粉样品进行分析。分析参数设置为:工作电流 30 mA,电压 40 kV,使用 Cu 靶, Ni 滤波,扫描波长宽度 $4^\circ < 2\theta < 30^\circ$,扫描速度 $0.5^\circ/\text{s}$ 。

2 结果与分析

2.1 菊粉吸湿性

菊粉的吸湿曲线如图 1 所示。由图 1 可知,菊粉具有良好的吸湿能力。这对菊粉在食品工业中的应用非常重要,因为在评价食品(焙烤制品和火腿肠)品质时保水性是一项重要的参考指标。图 1 还表明,菊粉在不同相对湿度下其吸湿能力不同。相对湿度越高,达到平衡时菊粉的吸湿率也越大。在 25℃ 条件下,当相对湿度为 12% 时达到平衡时菊粉的最大吸湿率为 4.9%,而当相对湿度上升至 90% 时达到平衡的最大吸湿率为 28.8% (图 1a)。这主要是因为相对湿度越大,密封空间内溢出水分子就越多,菊粉接触和吸收水分子的机会就越大,且水分子会由表层菊粉分子向内部分子转移,直到康威氏皿中菊粉全部达到吸湿平衡。

温度对菊粉吸湿性有一定的影响,主要表现在

吸湿速率和吸湿能力的差异,在 24 h 内菊粉均趋向于达到吸湿平衡状态(除 30℃ 和 45℃ 下相对湿度 98% 的例外)。提高温度可促进菊粉的吸湿速率,在 25℃、相对湿度为 12% ~ 62% 时,菊粉达到吸湿平衡仅需 4 h,而相对湿度为 69% ~ 85% 时,达到吸湿平衡需 16 h。而当温度为 45℃、相对湿度为 4.7% ~ 88.0% 时,菊粉达到吸湿平衡仅需 8 h。当相对湿度较低时(低于 75%),提高温度能有效提高吸湿速率。在高的相对湿度条件下,高温有助于增强菊粉的吸湿能力,如在 98% 相对湿度下,30℃ 时菊粉最大吸湿率为 40.5%,而 45℃ 时最大吸湿率升高至 45.0%。

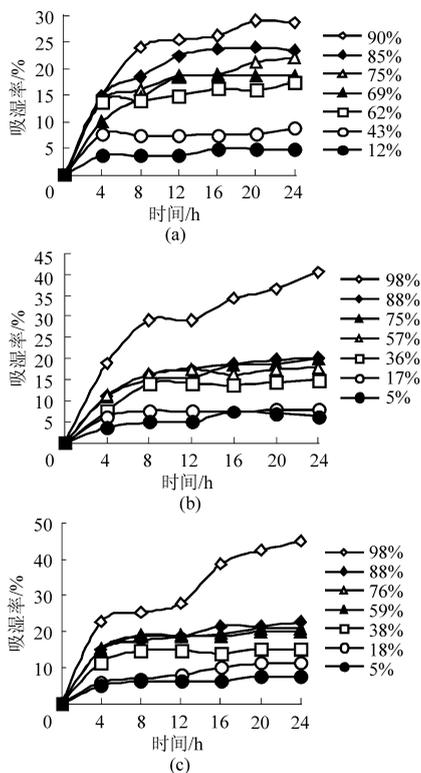


图 1 不同相对湿度下菊粉的吸湿曲线

Fig.1 Absorption curves of inulin at different relative humidity (a) 25℃ (b) 30℃ (c) 45℃

菊粉在不同吸湿条件下,其外观状态也会发生变化。菊粉原料处理前为粉状物质且具有一定的流动性(图 2a)。当菊粉吸收一定水分后,逐渐失去粉状外观而结块(图 2b),这与 Sébastien 研究现象一致。这主要是因为菊粉在一定相对湿度下的不稳定,能通过热熔变化或晶体转变而形成更加稳定的物理状态,例如:在高相对湿度环境下菊粉能形成凝胶状(图 2b)^[12]。这与菊粉在高温/冷却或剪切条件下形成的菊粉凝胶具有相同的外观。

2.2 菊粉的吸附等温线和临界相对湿度

图 3 为菊粉吸附等温曲线。由图 3 可知,升高温度可提高菊粉的吸湿速率和吸湿能力,这与图 1

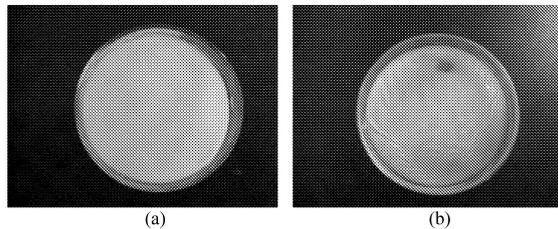


图 2 菊粉吸湿后物态变化

Fig.2 Physical change of inulin after moisture absorption

所述一致。25℃ 时菊粉吸附曲线呈“J”形,而 30℃、45℃ 时虽然也呈“J”形,但中间有一段近似“梯状”。菊粉在 25℃、30℃ 和 45℃ 的临界相对湿度分别为 75.73%、87.54% 和 87.78%,说明温度的变化会影响临界相对湿度。25℃ 下当相对湿度大于 75.9% 时,菊粉吸湿率急剧升高,而在 30℃ 和 45℃ 下菊粉的临界相对湿度相近。因此要保持菊粉粉体稳定,要求其在制备、分装和运输过程中应严格控制环境相对湿度,避免超过其临界相对湿度。

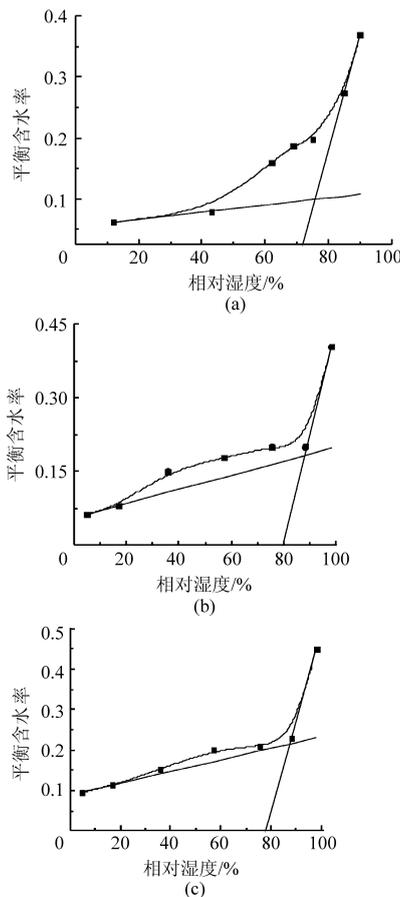


图 3 菊粉吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of inulin (a) 25℃ (b) 30℃ (c) 45℃

2.3 不同吸湿率菊粉的晶体结构变化

图 4 为菊粉不同吸湿量后的衍射图。图中 a 表示菊粉粉末, b ~ f 分别表示吸湿率为 6.50%、

9.50%、11.25%、17.72% 和 18.75%。由图可知,菊粉存在 3 种状态,即无定形态、半晶体态和晶体态,表明菊粉的水合作用是导致菊粉晶体转变的重要因素^[13]。其中菊粉无吸湿率时为无定形态结构,但吸湿率上升至 6.50%~11.25% 时菊粉开始由无定形态结构向半晶体态转变,并在吸湿后已存在部分晶体状态,当吸湿率进一步升高超过 11.25% 时菊粉中出现了大量的晶体态。Mazeau 等采用斜方晶系空间群研究了这两物态,发现水合和半水合的菊粉分子状态没有任何差异,只是单位菊粉分子结合的水分子数不同^[14]。水合状态的半晶体菊粉具有一个共同的衍射峰,即 $2\theta = 9.1^\circ$,这是由于晶格中形成新的氢键而导致羟甲基发生扭转变化而产生的。

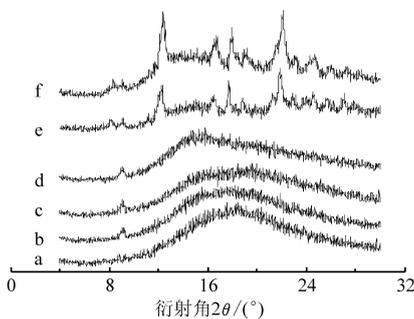


图 4 菊粉不同吸湿率后的衍射图

Fig. 4 X-ray diffractograms of inulin with different water contents

不像晶体结构,无定形态具有非平衡的动力学结构。无定形态固体一般是物质熔化到一定温度后快速冷却,以致分子没有足够的时间重新排列并冷冻在原来的位置。这种物理状态也可以通过快速干燥溶液得到,如冷冻或喷雾干燥,所形成的无定形态固体可看作为具有固体状态的液体结构。天然菊粉的生产通常是采用喷雾干燥方法,所以菊粉在未发

生任何变化时通常为无定形态。在一定相对湿度条件下菊粉的稳定性较差(图 1 和图 2),湿度及贮藏温度的改变,会引起非稳态的(无定形态)向更加稳定的状态转变(晶体态)。Ronkart 等也发现菊粉在相对湿度 75% 下贮藏时会转变成晶体态,并且有晶种的形成^[15]。

Sébastien 等用 P_2O_5 调控菊粉吸湿率的方法探讨其晶体转变过程,发现菊粉结构变化趋势与本文规律相似,只是当菊粉在含水率为 15.7 g/(100 g) 干菊粉时还处于无定形态,当吸湿率上升至 16.3 g/(100 g) 干菊粉时才发生晶体转变现象。这与本文中所得结果有所差异,可能是菊粉原料种类的不同造成的。Pawel 等分别研究了 TEX 和 PHX 两种菊粉在水环境下的晶体状态,并以其水合动态进行显微观察,研究发现 TEX 粉末具有广阔无定形的的光谱特点,在 20℃ 下形成的菊粉凝胶具有半晶体衍射峰特征,TEX 菊粉开始时颗粒很小(0.6~0.8 μm),排列规则,无定形态会促使水基团进入菊粉分子内部并形成稳定的晶体结构,菊粉在水环境下晶体的形成可能是导致菊粉凝胶产生的根本原因,但仍缺乏相关有力的证据^[16]。

3 结束语

菊粉具有良好的水吸附能力,且随着相对湿度和温度的增大,吸附能力越强,达到吸湿平衡所需的时间也越短。菊粉在 25℃、30℃ 和 45℃ 时,临界相对湿度分别为 75.73%、87.54% 和 87.78%。菊粉无吸湿时为无定形态结构;但吸湿率升高至 6.5%~11.25% 时菊粉由无定形态结构转变为半晶体态,且在 $2\theta = 9.1^\circ$ 时有一个衍射峰;当吸湿率超过 11.25% 时,随着吸湿率的升高,晶体态的菊粉含量增加。

参 考 文 献

- 1 Flamm G, Glinsmann W, Kritchevsky D, et al. Inulin and oligofructose as dietary fiber: a review of the evidence[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2001, 41(5): 353~362.
- 2 Tarrega A, Rocaful A, Costell E. Effect of blends of short and long-chain inulin on the rheological and sensory properties of prebiotic low-fat custards[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(3): 556~562.
- 3 O'Brien C M, Mueller A, Scannell A G M, et al. Evaluation of the effects of fat replacers on the quality of wheat bread[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 56(2): 265~267.
- 4 Tárrega A, Costell E. Effect of inulin addition on rheological and sensory properties of fat-free starch-based dairy desserts[J]. *International Dairy Journal*, 2006, 16(9): 1104~1112.
- 5 赵国群,张桂. 强酸性阳离子交换树脂作为固体酸催化水解菊粉[J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(9): 109~112. Zhao Guoqun, Zhang Gui. Research on inulin solid acid hydrolysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2007, 28(9): 109~112. (in Chinese)
- 6 罗登林,袁海丽,曾小宇,等. 高压 CO_2 -水混合体系水解菊粉制备果糖工艺[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(8): 130~133. Luo Denglin, Yuan Haili, Zeng Xiaoyu, et al. High pressure CO_2 -water system for inulin hydrolysis to produce fructose[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(8): 130~133. (in Chinese) (下转第 192 页)

107 ~ 113.

Wang Xiaosen, Meng Zhaojiang, Duan Aiwang, et al. Mechanism and methodology for monitoring tomato water content based on stem diameter variation[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(12): 107 ~ 113. (in Chinese)

- 12 张平,汪有科,湛景武,等. 充分灌溉条件下桃树茎直径最大日收缩量模拟[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 38 ~ 43.
Zhang Ping, Wang Youke, Zhan Jingwu, et al. Simulation of stem diameter maximum daily shrinkage for peach under full irrigation[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(3): 38 ~ 43. (in Chinese)
- 13 李晓彬,汪有科,张平. 充分灌溉下梨枣树茎直径动态变化及 MDS 影响因子的通径分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(4): 88 ~ 93.
Li Xiaobin, Wang Youke, Zhang Ping. Dynamic changes of pear jujube stem diameter and path analysis of MDS influencing factors with full irrigation [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(4): 88 ~ 93. (in Chinese)
- 14 唐启义. DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- 15 Goldhamer D A, Fereres E. Irrigation scheduling of almond trees with trunk diameter sensors[J]. Irrigation Science, 2004, 23(1): 11 ~ 19.

(上接第 163 页)

- 7 Emma C, Elena V, Claudio C. Physico chemical characterization and stability of inulin gels[J]. European Food Research and Technology, 2007, 225(1): 85 ~ 94.
- 8 彭桂兰,陈晓光,吴文福,等. 玉米淀粉水分吸附等温线的研究及模型建立[J]. 农业工程学报, 2006, 22(5): 176 ~ 179.
Peng Guilun, Chen Xiaoguang, Wu Wenfu, et al. Water-sorption isotherms for corn starch and their model developments[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(5): 176 ~ 179. (in Chinese)
- 9 霍树春,李锋,李建科,等. 不同比表面积山梨醇粉体的吸湿性实验研究[J]. 食品科学, 2007, 29(9): 83 ~ 85.
Huo Shuchun, Li Feng, Li Jianke, et al. Study on hygroscopicity of different specific surface area of sorbitol[J]. Food Science, 2007, 29(9): 83 ~ 85. (in Chinese)
- 10 封明艳,许晨,易瑞灶,等. 硫酸氨基葡萄糖吸湿性研究[J]. 中国海洋药物杂志, 2007, 26(6): 1 ~ 4.
Feng Mingyan, Xu Chen, Yi Ruizao, et al. Studies on the hygroscopicity of glucosamine sulfate powder[J]. Chinese Journal of Marine Drugs, 2007, 26(6): 1 ~ 4. (in Chinese)
- 11 丁志平,乔延江. 不同粒径黄连粉体的吸湿性实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2004, 10(3): 5 ~ 7.
Ding Zhiping, Qiao Yanjiang. Study on hygroscopicity of different particle size of rhizome coptides[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2004, 10(3): 5 ~ 7. (in Chinese)
- 12 Sébastien N R, Michel P, Christian F, et al. Effect of water uptake on amorphous inulin properties[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(3): 922 ~ 927.
- 13 Ronkart S, Blecker C, Fournies C, et al. Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: an X-ray diffraction modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63(2): 210 ~ 217.
- 14 André I, Putaux J L, Chanzy H, et al. Single crystals of inulin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1996, 18(3): 195 ~ 204.
- 15 Ronkart S N, Paquot M, Blecker C S, et al. Impact of the crystallinity on the physical properties of inulin during water sorption[J]. Food Biophysics, 2009, 4(1): 49 ~ 58.
- 16 Glibowski P, Pikus S. Amorphous and crystal inulin behavior in a water environment[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 635 ~ 639.

(上接第 179 页)

- 12 Wu D, Wu H X, Cai J B, et al. Classifying the species of exopalaemon by using visible and near infrared spectra with uninformative variable elimination and successive projections algorithm[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2009, 28(6): 423 ~ 427.
- 13 Dantas H A, Galvao R K H, Araujo M C U, et al. A strategy for selecting calibration samples for multivariate modeling[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004, 72(1): 83 ~ 91.
- 14 罗一帆,郭振飞,朱振宇,等. 近红外光谱测定茶叶中茶多酚和茶多糖的人工神经网络模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1 230 ~ 1 233.
Luo Yifan, Guo Zhenfei, Zhu Zhenyu, et al. Studies on ANN models of determination of tea polyphenol and amylose in tea by near-infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(8): 1 230 ~ 1 233. (in Chinese)