

文章编号:1003-8701(2012)04-0064-03

低场磁共振技术在微孔淀粉吸附性能研究中的应用

李欣欣,马中苏*,杨圣崇

(吉林大学生物与农业工程学院,长春 130022)

摘要:低场磁共振技术是一种新型无损检测方法,具有快速、准确和环保的优点。微孔淀粉是一种新型的变性淀粉,其表面具有均匀无数的孔洞,具有很好的吸附特性,可以吸附油脂、色素等物质。本实验利用低场磁共振法具有测试的时间短、不需要溶剂、操作简便、准确及可靠性高等优点,首次测定了微孔淀粉的吸附特性,为未来微孔淀粉的吸附特性研究提供了一种高效、先进的方法。

关键词:低场磁共振技术;无损检测;微孔淀粉;吸附率;油脂

中图分类号:TS236.9

文献标识码:A

Application Research of Adsorption Performance of the Microporous Starch Using Low Field Nuclear Magnetic Resonance Technology

LI Xin-xin, MA Zhong-su*, YANG Sheng-dong

(College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: Low field nuclear magnetic resonance (NMR) technology, a new nondestructive testing method, has advantages such as rapid, accurate and pollution-free. Microporous starch is a new type of modified starch, its surface has a uniform countless holes, has the very good adsorption characteristics. It can absorb grease, pigment and other substances. Low field nuclear magnetic resonance method can test in a short time and need not solvent. Its operation is simple, accurate and high reliability. The first determination of the microporous starch adsorption properties provides a kind of high efficient and advanced methods for the future research of adsorption properties of the microporous starch.

Keywords: Low field nuclear magnetic resonance; Nondestructive testing technology; Microporous starch; Absorption rate; Oil

低场磁共振技术是一种新型无损检测方法,具有快速、准确和环保的优点。微孔淀粉是一种新型的变性淀粉,是以生淀粉为原料,在低于糊化温度的条件下通过物化或生物酶水解的方法制成表面具有均匀无数孔洞的变性淀粉。该微孔淀粉除了具有生淀粉原有的特性外,更赋予其很好的吸附特性。故又称新型有机吸附剂和释放载体,目前多用于对油脂、色素、天然药物和微生物的吸附能

力及其缓释性能的研究。而且在很多领域也得到了广泛的应用,如在食品工业中,可用于香料、酶制剂和酸味剂等物质的缓释制剂;油脂或脂溶性物质的粉末化;大豆多肽、蛋白酶等活性物质的包埋剂。在农业领域上,可以作为土壤的稳定剂,农药、杀虫剂和除草剂的载体,以控制其的挥发、分解和缓释作用,延长农药的有效期。微孔淀粉还可以作为益生菌的吸附剂,保护和提高其存活率,提高其在体内的生理功效。

物质含油率传统的检测方法常采用索氏抽提法,其缺点是耗时较长、操作复杂、精确度低,且抽提法所测得的脂肪为游离脂肪。低场磁共振法具有测试的时间短,不需要溶剂,操作简便,准确及

收稿日期:2012-05-28

作者简介:李欣欣(1964-),副教授,硕士生导师,研究方向:生物降解包装材料的研究、微孔材料研究;食品新产品新技术的研发。

通讯作者:马中苏,教授,博士生导师, E-mail: zsma@jlu.edu.cn

可靠性高。利用此法检测微孔淀粉的吸油率为首创,旨在找到研究微孔淀粉吸附性能即省时、高效和先进的检测方法,以提高工作效率。同时也是探索低场磁共振技术在新领域中的应用,以拓宽其应用范围^[1-4]。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料

微孔淀粉空白样品(自制)、微孔淀粉油脂吸附样品(自制)、微孔淀粉甲基蓝吸附样品(自制),福临门一级大豆油,超市购买。

1.2 试验仪器

低场磁共振分析仪 NMI20,上海纽迈电子科技有限公司生产,共振频率 21.960 MHz,磁体强度 0.52 T,线圈直径为 15 mm,磁体温度为 32℃。

1.3 样品制备

1.3.1 油脂吸附率标样制备

在 6 支不同编号的试管中加入相同质量的微孔淀粉,用移液管移取不同质量的油脂滴入试管中,并称其质量,记录数据如表 1 所示。

表 1 微孔淀粉大豆油标样

福临门一级大豆油标样		
编号	油质量(g)	含油率(%)
1	0.000 0	0.000 0
2	0.095 9	12.449 7
3	0.183 9	23.873 8
4	0.397 8	51.642 2
5	0.586 5	76.139 2
6	0.770 3	100.000 0

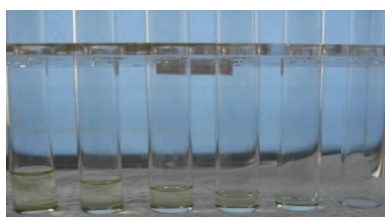


图 1 微孔淀粉大豆油标样

1.3.2 微孔淀粉样品制备

表 2 微孔淀粉试验样品

样品编号	微孔淀粉空白	油脂吸附微孔淀粉	甲基蓝吸附微孔淀粉
质量(g)	0.853 0	0.847 5	0.617 6



图 2 微孔淀粉油脂、甲基蓝吸附和空白标样

将图 2 中的 3 种微孔淀粉样品装入 15 mm 试管内,统一高度控制在 15~20 mm。记录样品质量如表 2 所示。

1.4 试验参数

使用 CPMG 序列,设置重复等待时间 TR=2 s,回波时间 TE=0.4 ms,回波个数 NE=5000,信号累加 4 次以提高信噪比。每个样品重复测试五次以验证结果的稳定性。

2 结果与分析

2.1 油脂吸附率测试

自然界中水和油为氢质子最多的一种物质,又由于低场磁共振的信号来源主要为氢质子,氢质子越多,说明含油率越多,反之则越低。因此通过信号量定标的方法,低场磁共振技术可以被用来测量物质的含油率。

对于多组分体系含油含水率的测量,根据国家标准,水信号在 7 ms 以前就衰减完了,TE 在 7 ms 以后的信号都为油的信号,于是,取 CPMG 序列回波串中 TE 为 7 ms 的峰点为油脂吸附率定标与测量的对象,可得到一条表述标样油脂吸附率及其信号关系的标定线。

通过以上原理,结合 Oil&moisture Measurement 软件(上海纽迈电子科技有限公司研发)对配制的 6 个不同假定油脂吸附率的样品进行吸附量的定标,得到如图 3 所示的油脂吸附率与单位质量信号量的相关线,图中横坐标为油脂吸附率,纵坐标为单位质量信号量。

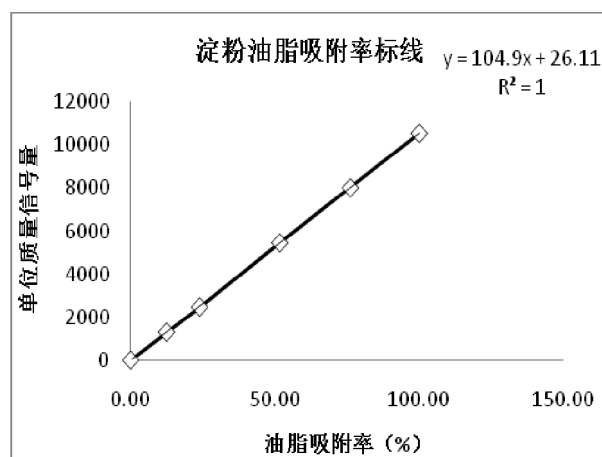


图 3 微孔淀粉油脂吸附率标线

采集油脂吸附微孔淀粉的信号量,代入以上步骤得到的标线,软件自动计算淀粉样品的油脂吸附率见表 3,重复测试 5 次,相对标准偏差均小于 0.5%,仪器具有很好的重复性。

表 3 微孔淀粉油脂吸附率的检测结果

样品	微孔淀粉油脂吸附率(%)					绝对标准差	相对标准差(%)
	第一次测量	第二次测量	第三次测量	第四次测量	第五次测量		
微孔淀粉油脂吸附量	38.44	38.53	38.36	38.33	38.37	38.4	0.08

由上表数据计算可知微孔淀粉每克油脂吸附量为 620 mg/g。

2.2 T₂ 谱

图 4 为采用 CPMG 序列采集的各淀粉样品的横向磁化矢量衰减曲线,使用上海纽迈电子科技

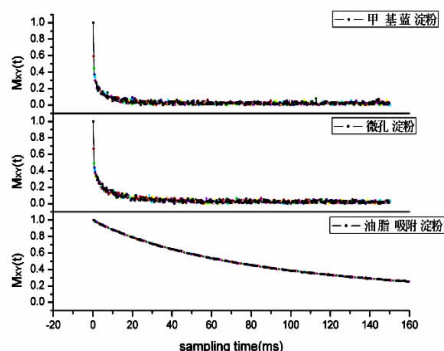


图 4 横向磁化矢量衰减图
横坐标为采样时间,纵坐标为磁化矢量幅值

关于反演:横向磁化矢量衰减曲线符合模型

$$M_{XY}(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{(-t/T_{2i})}, \text{ 使用 T-invert 4.09 软件的}$$

SIRT 算法进行反演运算,即可将图 4 的横向磁化矢量衰减曲线转化为图 5 的横向弛豫时间 T₂ 谱。

T₂ 弛豫时间反映了样品内部氢质子所处的化学环境,与氢质子所受的束缚力及其自由度有关,而氢质子的束缚程度又与样品的内部结构有密不可分的关系。氢质子受束缚越大或自由度越小,T₂ 弛豫时间越短,在 T₂ 谱上峰位置较靠左;反之则 T₂ 弛豫时间越长,在 T₂ 谱上峰位置较靠右。在油脂吸附微孔淀粉样品中可以看出淀粉样品中大致可分为水峰与油峰,弛豫时间在 0.1~20 ms 的峰为水峰,弛豫时间在 20~500 ms 的峰为油峰。

图 5 中各淀粉样品的 T₂ 谱显示,甲基蓝吸附微孔淀粉与正常微孔淀粉在弛豫谱上区别不大,而油脂吸附微孔淀粉与其他两种有明显的区别,因为多数固体中的氢质子由于弛豫太短无法被仪器所检测到,而油脂液体的信号较容易被仪器所

有限公司研发的 T-invert 4.09 反演软件可将该横向磁化矢量的衰减曲线转化为 T₂ 横向弛豫时间分布曲线,图 5 为甲基蓝淀粉、微孔淀粉,及油脂吸附淀粉的 T₂ 谱。

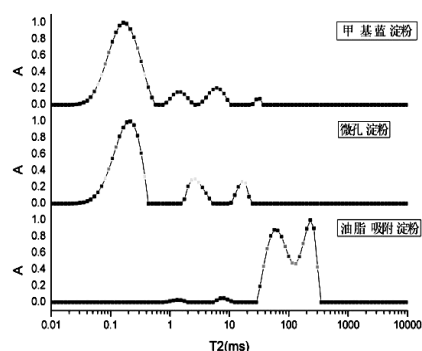


图 5 横向弛豫时间 T₂ 谱
横坐标为预设的、以对数分布的弛豫时间 T_{2i} 纵坐标为各 T_{2i} 对应的核磁信号分量 A_i

采集到。

3 结论

3.1 油脂吸附淀粉的油脂吸附率已测定,仪器检测具有较好的重复性与稳定性。

3.2 结合横向弛豫时间 T₂ 图谱,可以明显看出油脂吸附淀粉与其它两种淀粉的区别,但是微孔淀粉与甲基蓝吸附淀粉差异较小,如需进行测试其中的差异则需要对设备部分硬件重新设计。

由整个试验结果可以看出,利用核磁共振技术用在微孔淀粉油脂吸附率方法有效,准确、快速,是一种潜在的研究型工具。

参考文献:

- [1] ISO/CD 10565: 1995(E).
- [2] V.T.SRINIVASAN. A comparison of different pulse sequences in the nondestructive estimation of seed oil by pulsed nuclear magnetic resonance technique.
- [3] ERIK MADSEN. Nuclear magnetic resonance spectrometry as a quick method of determination of oil content in rapeseed.
- [4] 许立宪. 微孔淀粉的工艺研究 [J]. 河北化工, 2011, 34(3): 32-35.