

羧甲基大米淀粉的半干法制备及表征

Preparation and properties of carboxymethyl rice starch by semi-dry method

王永强 刘忠义 岳书杭 彭 丽

WANG Yong-qiang LIU Zhong-yi YUE Shu-hang PENG Li

(湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

摘要:以大米淀粉和氯乙酸钠为原料,采用半干法制备羧甲基淀粉(CMS)。考察了氯乙酸钠用量、NaOH 用量、醚化温度、醚化时间和碱化温度等条件对产物取代度的影响,并对得到的 CMS 的红外光谱和晶型进行了表征分析。结果表明:半干法合成 CMS 的单因素优化条件为: $n_{MCA}/n_{AGU}=1$, $n_{NaOH}/n_{AGU}=1.25$, 碱化温度 35℃, 碱化时间 1 h, 醚化温度 70℃, 醚化时间 2.5 h, 在该条件下得到取代度为 0.45 的产物,其红外光谱在 1 300~1 600 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,为羧基官能团特征峰,其晶型由多晶颗粒结构转变为无定型结构。

关键词:半干法;大米淀粉;羧甲基大米淀粉;取代度

Abstract: Using rice starch and sodium chloroacetate as raw material, carboxymethyl starch (CMS) was obtained by semi-dry method. The influences of dosage of sodium chloroacetate and NaOH, reaction temperature and time of etherification, alkalization temperature conditions on the substitution degree of product were investigated, and then the infrared spectrum and crystal style of the CMS were analyzed. The results showed that optimizing conditions of CMS by single factor experiment were starch and sodium chloroacetate of 1 : 1 in molar ratio, starch and sodium hydroxide of 1 : 1.25 in molar ratio, alkalized at 35℃ for 1 h, and then etherified at 60℃ for 2.5 h. Finally, the substitution degree of obtained CMS was 0.45 under the above conditions, and a new absorption peak, the characterisitc one of carboxyl functional groups, appeared between 1 300 and 1 600 cm^{-1} . The crystal structure of the starch changed from polycrystalline granules to be amorphous.

Keywords: semi-dry method; rice starch; carboxymethyl rice starch; substitution degree

基金项目:湖南省科技计划项目(编号:2015NK3034);江南大学粮食发酵工艺与技术国家工程实验室科技计划项目(编号:15KH02010)

作者简介:王永强,男,湘潭大学在读硕士研究生。

通信作者:刘忠义(1964—),男,湘潭大学教授,博士。

E-mail: lzly08@126.com

收稿日期:2016-12-11

淀粉在碱性条件下与氯乙酸或其钠盐发生醚化反应生成羧甲基淀粉(CMS),CMS等变性淀粉广泛应用于食品、纺织、医药、造纸、农业和石油化工等^[1-4]。

中国对 CMS 的研究始于 1980 年代中期,目前主要采用溶剂法生产^{[5]10}。溶剂法制备的产品取代度高,反应温和易于工业化生产,但由于使用大量的有机溶剂,存在着能耗大、生产成本高和环境污染严重等问题,而且原料一氯乙酸具有强烈的腐蚀性和毒性,影响反应装置的使用寿命。一些研究者^[6]为了提高取代度会添加相转移催化剂十六烷基三甲基溴化胺,这是一个有毒化合物,所制得的 CMS 不宜用于食品医药行业,而食品和医药领域使用的 CMS 取代度也并不需要太高。也有研究者^[7]采用干法工艺制备 CMS。干法 CMS 制备工艺溶剂用量少、设备简便、流程短、相对污染小且能耗低^[7],但干法工艺存在原料混合不均匀,淀粉碱化过程容易结块及取代度偏低等问题。

本试验拟结合溶剂法和干法两种工艺的优点,研究一种专用于食品、医药领域的 CMS 合成工艺。采取分阶段碱化和醚化,并用氯乙酸钠代替氯乙酸对大米淀粉进行羧甲基化改性,因为氯乙酸是国家管制试剂、剧毒、极易回潮且潮湿状态下具有强腐蚀性、遇明火或者高温可燃,故保藏困难、易危害操作工人身体健康并严重腐蚀生产设备,而氯乙酸钠基本上可以规避氯乙酸的危害。此外,为了克服干法原料混合不均匀的问题,在干法的基础上适当增加溶剂用量。张慧等^[7]的研究中反应体系水的质量分数为 20%,取代度可达到 0.35。本研究利用挥发性更好的无水乙醇代替水,一方面可以防止淀粉遇水结块或高温糊化,另一方面可体现半干法的过程性。本研究通过单因素试验分析了各反应条件对 CMS 取代度的影响,用铜盐沉淀法测定其取代度,制备得到的产物通过 FTIR、XRD、SEM 等仪器分析,分析其官能团、晶型和颗粒形状的变化。本试验旨在为研究一种更适合工业化生产羧甲基淀粉的方法,从而拓宽变性淀粉的应用范围,提高碎米的经济价值。

1 材料、仪器与方法

1.1 原料及试剂

大米淀粉:食品级,云南普洱永吉生物公司;
氢氧化钠、氯化铵、冰醋酸、盐酸、乙二胺四乙酸二钠、氨水、无水硫酸铜、1-2-吡啶偶氮-2-萘酚(PAN)、无水甲醇:分析纯,广东汕头西陇化工厂;
氯乙酸钠:分析纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 主要仪器、设备

电热恒温干燥箱:BJ-420 型,上海市实验仪器厂;
pH 计:PHS-3BW 型,上海般特仪器制造有限公司;
双 A 循环水式多用真空泵:SHB-IV 型,上海阳光仪器有限公司;
高速万能粉碎机:XY-250 型,浙江省永康市松青五金厂。

1.3 试验方法

1.3.1 羧甲基淀粉的制备 CMS 的制备分两步进行,首先用 4~6 mL 的水将 5~6 g NaOH 溶解,待溶液冷却后加入 50~60 mL 无水乙醇,称取 16.2 g 淀粉加入 NaOH 溶液中,搅拌至充分混合后放入烘箱中,在 30~45 ℃ 下进行碱化反应 50~70 min,碱化结束后,冷却至室温;称取粉末状氯乙酸钠 11.5~12.2 g,与碱化后的淀粉混合均匀后再放入烘箱中,在 65~75 ℃ 进行醚化反应 2~3 h,然后冷却至室温。产品用 80%(质量分数)的甲醇水溶液 200 mL 洗涤 1 h,并用乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,滤饼用 80%(质量分数)的甲醇溶液洗涤,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验),然后在烘箱中干燥滤饼,获得白色粉末状的 CMS。

1.3.2 单因素试验设计

- (1) 研究氯乙酸钠用量对取代度的影响:固定 NaOH 与淀粉的摩尔比为 1.25,35 ℃ 碱化 60 min,然后 70 ℃ 醚化 2.5 h。
- (2) 研究 NaOH 用量对取代度的影响:固定氯乙酸钠与淀粉的摩尔比为 1,35 ℃ 碱化 60 min,然后 70 ℃ 醚化 2.5 h。
- (3) 研究碱化温度对取代度的影响:固定 NaOH 与淀粉的摩尔比为 1.25,氯乙酸钠与淀粉的摩尔比为 1,碱化时间 60 min,然后 70 ℃ 醚化 2.5 h。
- (4) 研究碱化时间对取代度的影响:固定氯乙酸钠与淀粉的摩尔比为 1,NaOH 与淀粉的摩尔比为 1.25,碱化温度 35 ℃,然后 70 ℃ 醚化 2.5 h。
- (5) 研究醚化温度对取代度的影响:固定氯乙酸钠与淀粉的摩尔比为 1,NaOH 与淀粉的摩尔比为 1.25,35 ℃ 碱化 60 min,然后醚化 2.5 h。
- (6) 研究醚化时间对取代度的影响:固定氯乙酸钠与淀粉的摩尔比为 1,NaOH 与淀粉的摩尔比为 1.25,35 ℃ 碱化 60 min,然后 70 ℃ 醚化。

1.4 取代度(DS)的测定

采用铜盐络合滴定法^[8],取代度按式(1)计算:

$$DS = \frac{162 \times B}{8\,100 - 80 \times B},$$

(1)

$$B = \frac{C_1 \times (V_2 - V_1) \times 2 \times \frac{250}{100} \times 0.081}{w} \times 100,$$

(2)

式中:
DS——取代度,%;
B——乙酸钠基含量,g/100 g;
V₁——试样消耗的 EDTA 的体积,mL;
V₂——空白消耗的 EDTA 的体积,mL;
C₁——EDTA 标准液的浓度,mol/L;
w——试样质量,g。

1.5 红外光谱

参照 Luo Z 等^[9]的测定方法,测定范围为 400~4 000 cm⁻¹,样品测量前需掺混 KBr 粉末并压成片剂。

1.6 X 射线衍射

参照 Li X 等^[10]的测定方法,测试条件为:CuKα,40 mA 管流,40 kV 管压,10 °/min 扫描速率,测量范围 2θ = 10~90°。

1.7 扫描电镜

参照 Anirudhan T 等^[11]的方法,观察反应前后颗粒形貌变化,测试电压为 30 kV。

2 结果与讨论

2.1 氯乙酸钠用量对取代度的影响

由图 1 可知,随着氯乙酸钠用量的逐渐增加,取代度先增加后减小,当氯乙酸钠与淀粉的摩尔比为 1 时,取代度达到最大值(0.45)。随着氯乙酸钠用量增加,取代反应基团分子之间的接触几率增大,从而增大有效碰撞机率,促使醚化反应正向进行,从而提高产品取代度^[12]。但是氯乙酸钠用量过多,会导致副反应加剧,影响醚化反应的进行,使取代度降低。

2.2 NaOH 用量对取代度的影响

由图 2 可知,随着 NaOH 用量的增加,取代度先升高后降低,当 NaOH 为 1.25 mol 时(对于 1 mol AGU),DS 达到最大值(0.45)。在碱用量低时,增加碱用量,碱化剂分子能更快地渗入淀粉颗粒的无定型区和晶格之间,使淀粉分子间的氢键遭到破坏,拉大晶格间距或者使之变形,从而使淀粉颗粒膨胀,与淀粉分子中羟基反应生成的淀粉钠盐增加,使

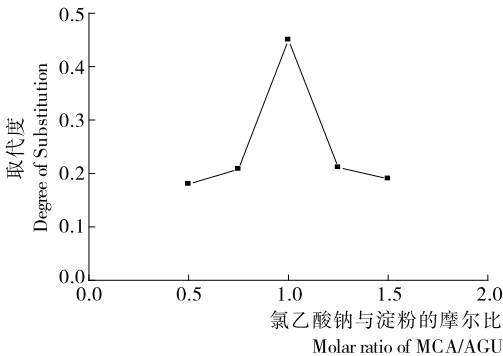


图 1 氯乙酸钠与淀粉的摩尔比对取代度的影响
Figure 1 Effect of molar ratio of MCA/AGU on DS

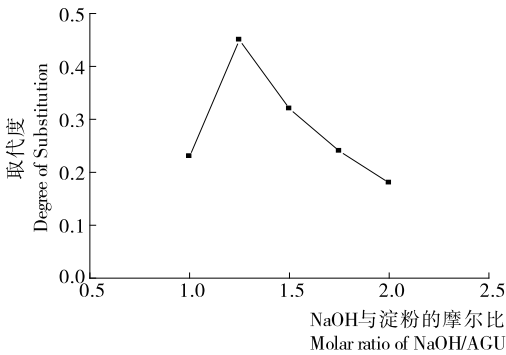


图 2 NaOH 与淀粉的摩尔比对取代度的影响

Figure 2 Effect of molar ratio of NaOH/AGU on DS

醚化反应的活性、产品的取代度提高。但 NaOH 用量过多会导致碱浓度过高,过量的碱将导致副反应加剧、淀粉水解,并且在颗粒表面形成阻碍氯乙酸钠渗透到淀粉颗粒中的胶化层,从而降低取代度^[7]。

2.3 碱化温度对取代度的影响

由图 3 可知,随着温度的提高,羧甲基淀粉的取代度不断增大,35 ℃时取代度达到最大值(0.45),温度继续升高到 35 ℃以上,产品的取代度反而下降。推测可能是随着碱化温度的升高,NaOH 分子更容易渗透到淀粉分子内部,生成的反应活性中心增多;由于碱化过程中淀粉与 NaOH 的反应是一个放热的平衡反应,升高温度不利于碱化反应的正向进行,同时过高的温度会导致降解和糊化,阻碍反应的继续进行^{[5]16-17}。

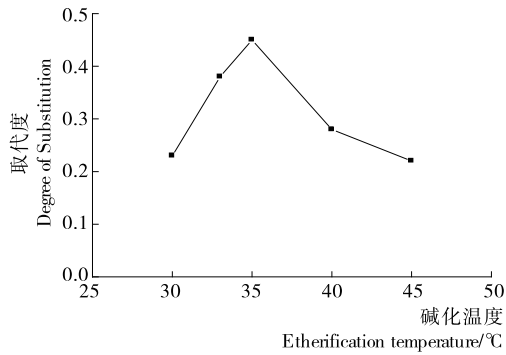


图 3 碱化温度对取代度的影响

Figure 3 Effect of alkalinization temperature on DS

2.4 碱化时间对取代度的影响

由图 4 可知,随着碱化时间的延长,产品的取代度先增加后降低,在碱化时间为 60 min 时取代度达到最大值(0.45)。在碱化过程中,淀粉与 NaOH 的反应是一个平衡反应,当碱化时间小于 60 min 时,随着时间的增加淀粉分子与 NaOH 之间接触更加充分,有利于下一步醚化反应的进行。但当碱化时间达到 60 min 后,继续增大碱化时间,淀粉分子会发生碱性降解,逆反应也会不断增多,不利于反应的进行^{[5]16}。

2.5 醚化温度对取代度的影响

由图 5 可知,羧甲基淀粉的取代度随着醚化温度的升高呈现先增大后减小的趋势,在 70 ℃时达到最大值(0.45)。

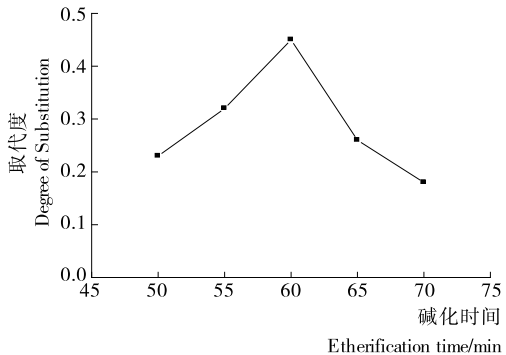


图 4 碱化时间对取代度的影响

Figure 4 Effect of alkalinization time on DS

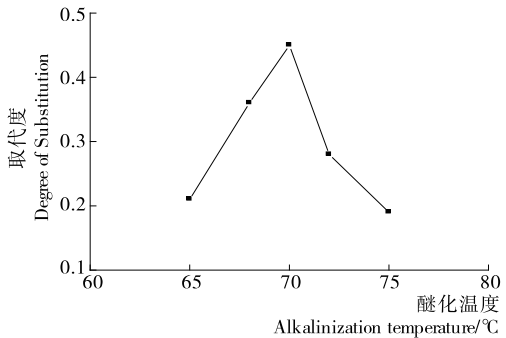


图 5 醚化温度对取代度的影响

Figure 5 Effect of etherification temperature on DS

其原因可能是醚化温度偏低时,升高温度可以使淀粉颗粒的溶胀性更好、离子的流动性更快,有利于碱性剂和醚化剂进入淀粉颗粒内部,醚化反应速率加快,取代度增大。然而,醚化反应的温度高于 70 ℃时可能破坏了淀粉结构,淀粉分子出现降解、糊化和凝胶化的现象,导致反应体系粘稠和副反应速度加快,醚化反应速率降低,产品取代度降低^[7]。同时试验显示,温度过高会导致羧甲基淀粉发黄,对产品的外观和应用可能会造成严重影响。

2.6 醚化时间对取代度的影响

由图 6 可知,羧甲基淀粉的取代度随着醚化时间的延长呈现先上升后下降的趋势,醚化时间在 2.5 h 时羧甲基淀粉的取代度达到最大值(0.45)。随着醚化时间的延长,反应物充分扩散,氯乙酸钠与淀粉有效接触几率增大,醚化反应更加彻底,羧甲基淀粉取代度提高^[7]。但 2.5 h 后继续延长反

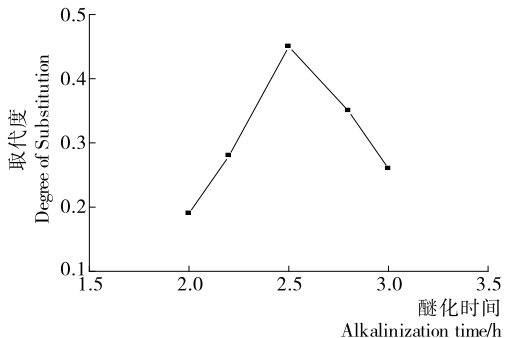


图 6 醚化时间对取代度的影响

Figure 6 Effect of etherification time on DS

应时间,可能导致淀粉分子链降解以及副反应加剧,醚化反应减弱,从而降低取代度。

2.7 红外光谱特征

图 7 为大米原淀粉与几组具有代表性的羧甲基大米淀粉的红外光谱。由图 7 可知,经羧甲基醚化改性后,大米淀粉分子结构发生了明显的变化。图 7 中曲线 A,3 600~3 100 cm⁻¹ 处强而宽的峰归属于大米淀粉分子 O—H 伸缩振动和羟基氢键缔合后的特征吸收峰;在 1 154,1 079,1 019 cm⁻¹ 出现的吸收峰为 C—O 伸缩振动脱水葡萄糖单元的吸收特征峰^[13]。此外,576,764,861 cm⁻¹ 处为—CH₂ 的摇摆振动吸收特征峰^[14]。在羧甲基大米淀粉的红外图谱中,上述特征峰仍存在,但也存在着一些差异,图 7 中曲线 B、C、D 在 3 600~3 100 cm⁻¹ 处吸收峰明显变窄变弱,且随着改性程度的加深,峰形越尖锐。在 1 300~1 600 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,此归为羧基官能团^[15]。羧甲基大米淀粉的红外光谱在 1 423 cm⁻¹ 和 1 325 cm⁻¹ 出现新的吸收峰,分别为 COO—的不对称和对称振动^[16]。大米原淀粉特征吸收峰强度的减弱及羧基官能团吸收峰的出现都表明大米淀粉已经被羧甲基醚化改性。羧甲基玉米淀粉^[17] 和羧甲基马铃薯淀粉^[18] 的红外光谱图都表现出类似的变化。半干法制备的羧甲基大米淀粉的红外光谱图与溶剂法制备的基本一致^{[5][19]}。

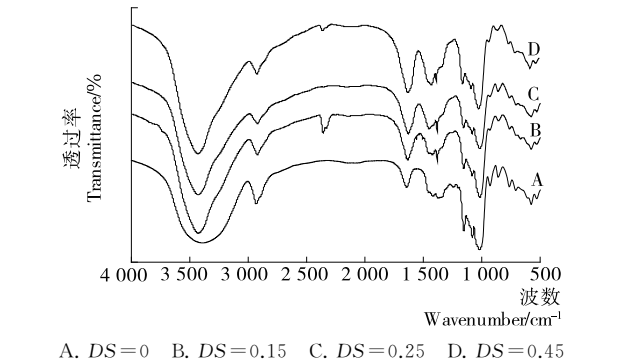


图 7 大米淀粉和羧甲基大米淀粉的红外图谱
Figure 7 FT-IR spectroscopy of native rice starch and CMS

2.8 晶型结构的变化

图 8 为天然大米淀粉和几组具有代表性的羧甲基大米淀粉的 X-射线衍射图。大米淀粉的 X-射线衍射图的尖峰衍射特征非常明显,在 15.14,16.75,18.02,22.82° 这 4 处出现衍射峰,表示其晶体类型是 A 型^[19]。羧甲基化后的淀粉晶型结构遭到破坏,衍射强度随取代度的提高而明显降低,这可能归因于羧甲基基团替换了羟基。由图 8 中曲线 B、C 和 D 可以看出,羧甲基化后大米淀粉衍射峰发生了显著的变化,随着取代度的提高尖峰衍射特征越来越不明显,当取代度达到 0.45 时,原有晶型结构对应的尖峰衍射特征几乎完全消失,呈现弥散衍射特征,即淀粉结晶区由多晶颗粒结构转变为无定型结构。结晶度的损失意味着变性后的羧甲基大米淀粉具有优良的溶解性^[20]。

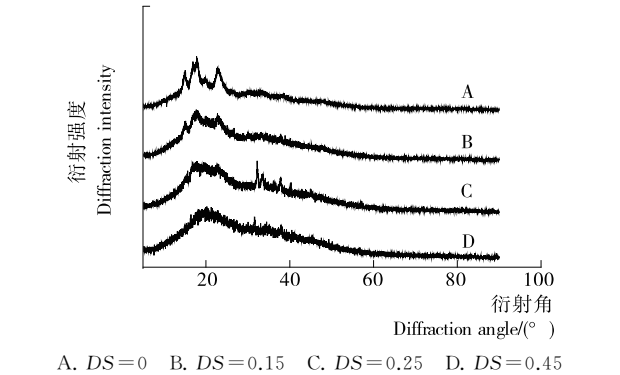


图 8 大米淀粉和羧甲基大米淀粉的 X 射线衍射图谱
Figure 8 The XRD graph of native rice starch and CMS

2.9 扫描电镜结果

天然大米淀粉和几组具有代表性的羧甲基大米淀粉的扫描电子显微镜图像见图 9。观察到大米淀粉的颗粒为多边形,表面平滑且具有良好的边缘,直径为 1~5 μm,类似以前的报告^{[5][20-21]}。羧甲基淀粉与原淀粉在淀粉颗粒的外观上存在着许多差异。羧甲基化后,原淀粉颗粒的外形被扭曲,一些淀粉被聚集形成大的集团,粒状表面变得粗糙,呈鳞片状且出现许多孔。这些变化可能是化学键受到强碱性环境和热处理共同影响而断裂的结果。从 4 种不同取代度的羧甲基大米淀粉的比较,可以发现,高取代度的羧甲基淀粉被扭曲的更为严重,且出现更多的孔洞。从图 9(b)可以看出,颗粒淀粉开始聚集在一起,边缘变得模糊。从图 9(c)可以看出,有一个结合在一起的大颗粒,它被严重破坏,边缘被严重磨损。图 9(d)中,在集成的颗粒上看不到淀粉颗粒的任何形状,去多孔分布在其表面,这意味着反应使淀粉结构变得更加扭曲^{[5][20-21]}。

3 结论

(1) 半干法制备羧甲基大米淀粉的最优工艺条件为:

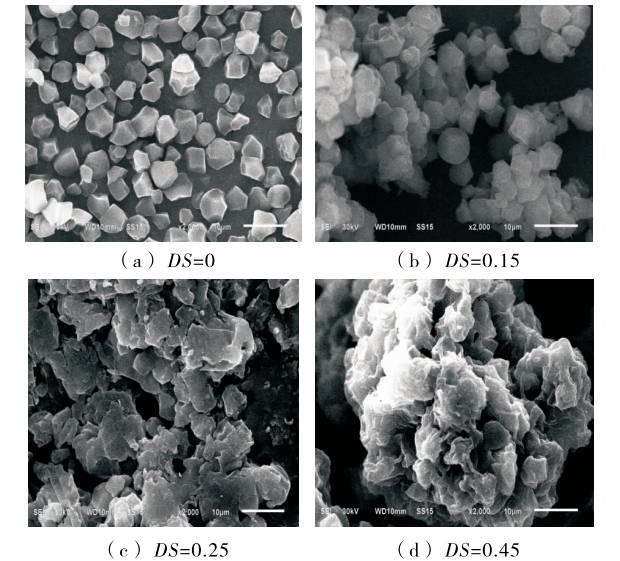


图 9 大米淀粉和羧甲基淀粉的扫描电镜图
Figure 9 The SEM graph of native rice starch and CMS (×2 000)

$n_{MCA}/n_{AGU}=1, n_{NaOH}/n_{AGU}=1.25$, 碱化温度 35 ℃, 碱化时间 1 h, 醚化温度 70 ℃, 醚化时间 2.5 h。红外光谱图在 1 300~1 600 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰及衍射尖峰随着取代度的增加逐渐减弱直至消失, 证明羧甲基基团替换了大米淀粉中的羟基, 产物为羧甲基淀粉。

(2) 试验证明半干法制备羧甲基淀粉可行, 可得到取代度达 0.45 的羧甲基淀粉。用氯乙酸钠代替传统的氯乙酸做醚化剂, 一方面可以减小生产过程中对操作人员的危害, 另一方面又可以提高工厂设备的使用寿命, 采用设备更加简便, 操作更为容易的半干法制备得到适用于食品、医药行业的羧甲基淀粉。

(3) 和溶剂法、干法一样, 本试验反应结束后反应体系中有未反应的 NaOH、氯乙酸钠等杂质残留, 产品需用洗涤剂清洗, 但洗涤剂——甲醇用量偏大, 还需进一步研究找到更佳的洗涤剂或者通过其他手段降低甲醇用量。例如甲醇可以通过过滤后离子交换或者蒸馏的方法回收并重复利用。

参考文献

[1] 杨连生, 林勤保. 羧甲基淀粉的生产与性质[J]. 食品与机械, 1996(2): 33-33.

[2] 刘忠义, 彭丽, 包浩, 等. 羧甲基籼米淀粉的理化性质及其在冰淇淋中的应用[J]. 现代食品科技, 2015(3): 184-189.

[3] 乔丽娟, 刘忠义, 夏秋, 等. 籼米淀粉脂肪替代品在低脂乳化肠中的应用[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 18-22.

[4] 伍亚华, 石亚中. 交联—羧甲基淀粉糊性质研究[J]. 食品与机械, 2008, 24(6): 16-19.

[5] 彭丽. 羧甲基大米淀粉的制备、性质及应用研究[D]. 湖南: 湘潭大学, 2015.

[6] 杨敏丽, 胡奇林, 王千杰. 相转移法合成羧甲基淀粉[J]. 宁夏大学学报: 自然科学版, 1997, 18(3): 257-259.

[7] 张慧, 侯汉学, 董海洲, 等. 羧甲基淀粉干法制备工艺[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(1): 10-14.

[8] 黄静, 潘丽军. 一种快速准确测定羧甲基淀粉取代度的方法[J]. 食品工业科技, 2003, 24(3): 82-84.

[9] LUO Zhi-gang, XU Zhong-yue. Characteristics and application of enzyme-modified carboxymethyl starch in sausages[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(10): 1 993-1 998.

[10] LI Xia, GAO Wen-yuan, HUANG Li-jing et al. Preparation

and physicochemical properties of carboxymethyl *Fritillaria ussuriensis*, Maxim. starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 768-773.

[11] ANIRUDHAN T S, PARVATHY J. Novel semi-IPN based on crosslinked carboxymethyl starch and clay for the in vitro release of theophylline.[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 67(3): 238-245.

[12] 谭义秋. 木薯淀粉交联羧甲基改性及工艺优化[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 9-12.

[13] ZOU Wei, YU Long, LIU Xing-xun, et al. Effects of amylose/ amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1 583-1 588.

[14] KLEIN B, VANIER N L, MOOMAND K, et al. Ozone oxidation of cassava starch in aqueous solution at different pH[J]. Food Chemistry, 2014, 155: 167-173.

[15] SELAMAT M E, SULAIMAN O, HASHIM R, et al. Measurement of some particleboard properties bonded with modified carboxymethyl starch of oil palm trunk [J]. Measurement, 2014, 53: 251-259.

[16] SABOKTAKIN M R, MAHARRAMOV A, RAMAZANOV M A. Synthesis and characterization of superparamagnetic nanoparticles coated with carboxymethyl starch (CMS) for magnetic resonance imaging technique[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(2): 292-295.

[17] LIU Jia, CHEN Jia, DONG Nan, et al. Determination of degree of substitution of carboxymethyl starch by Fourier transform mid-infrared spectroscopy coupled with partial least squares[J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2 224-2 230.

[18] LIU Jia, JIAN Ming, LI Wei-jin, et al. Synthesis, characterization and in vitro, digestibility of carboxymethyl potato starch rapidly prepared with microwave-assistance [J]. Food Chemistry, 2012, 133(4): 1 196-1 205.

[19] VRINTEN P L, SHIMBATA T, YANASE M, et al. Properties of a novel type of starch found in the double mutant “sweet wheat”[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(4): 1 250-1 260.

[20] BENLACHTAR Y, KILLEY R I, BAYVEL P. Optimization of Reaction Conditions for Carboxymethylated Sago Starch[J]. Iranian Polymer Journal, 2011, 2(20): 195-204.

(上接第 25 页)

[12] 张雪丹, 安森, 张倩, 等. 无花果采后生理和贮藏保鲜研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(23): 363-369.

[13] 唐霞, 张明, 马俊莲, 等. 适宜贮藏温度保持鲜食无花果品质[J]. 农业工程学报, 2015, 31(12): 282-287.

[14] 李江阔, 林洋, 张鹏, 等. 采后不同时期 1-MCP 处理对苹果果实质地的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 277-281.

[15] 刘翔, 张平, 徐伟欣, 等. TPA 测试条件对甜瓜质构参数的影响[J]. 中国蔬菜, 2015(3): 38-44.

[16] 吴旻丹, 陈瑜, 金邦荃. 储藏期猕猴桃质构变化的研究及人工咀嚼的建立[J]. 食品工业科技, 2010(12): 146-148.

[17] RUIZ M S, YASUOR H, BEN-GAL A, et al. Salinity induced

fruit hypodermis thickening alters the texture of tomato (*Solanum lycopersicum*, Mill) fruits [J]. Scientia Horticulturae, 2015, 192: 244-249.

[18] SOUZA V R D, PINHEIRO A C M, LIMA L C D O, et al. Analysis of the subtropical blackberry cultivar potential in jelly processing [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(9): 1 776-1 781.

[19] 王瑜, 蒋小雅, 郑炯. 热风干燥过程中麻竹笋质构特性变化研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 43-45.

[20] SOTERIOU G A, KYRIACOU M C, SIOMOS A S, et al. Evolution of watermelon fruit physicochemical and phytochemical composition during ripening as affected by grafting[J]. Food Chemistry, 2014, 165(20): 282-289.