

胡华宇, 石 剑, 杨 梅, 等. 机械活化法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯工艺[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(11): 300–302.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.107

机械活化法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯工艺

胡华宇¹, 石 剑¹, 杨 梅¹, 张燕娟², 沈 芳¹, 黄爱民¹, 洗学权¹, 黄祖强¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西化工研究院, 广西南宁 530001)

摘要:以木薯淀粉为原料, 辛烯基琥珀酸酐为酯化剂, 采用机械活化法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯, 研究辛烯基琥珀酸酐用量、反应时间、反应温度、添加剂(碳酸钠)用量等因素对产物取代度的影响, 并采用红外光谱对酯化淀粉进行表征。结果表明, 机械活化法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的工艺条件为: 辛烯基琥珀酸酐用量 6% (淀粉干基), 球磨反应时间 1 h, 反应温度 50 ℃, 碳酸钠用量 1% (淀粉干基), 所制备产品取代度为 0.026 3; 产物红外光谱出现酯化特征吸收峰, 表明淀粉成功实现酯化。

关键词:机械活化法; 木薯淀粉; 辛烯基琥珀酸酐; 淀粉酯; 工艺条件

中图分类号: TQ321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0300-03

辛烯基琥珀酸淀粉酯(octenyl succinic anhydride-modified starch, OSAS)是在碱性条件下由淀粉与辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)进行酯化反应制得的淀粉衍生物, 通常以淀粉酯钠盐的形式出现^[1]。OSAS 除在食品工业上被用于饮料乳浊液、乳化香精、调味色拉油等制品外, 在制药业、化妆品工业、纺织工业、造纸工业中也有广泛用途^[2-4]。目前 OSAS 仍主要依靠进口, 市场前景看好^[5-6]。制备 OSAS 的方法主要有水相法、有机相法、干法等^[1]。水相法由于酸酐水解以及反应控制存在难度而难以工业应用; 有机相法则由于使用有毒的有机试剂而在食品工业应用上受到限制。目前研究者将研究重点放在干法反应, 如微波法、烘箱干燥法等。但一般干法反应均匀性差, 温度较高, 产品质量不稳定^[7-8]。淀粉的干法反应均匀性差的主要原因是由于淀粉的结晶结构特点, 使反应试剂难以渗入结晶区并发生反应, 从而导致反应效率低和均匀性差。因此, 寻求有效的预处理方法

以破坏淀粉结晶结构, 并能在低热条件下使反应物获得反应和加速扩散所需要的能量, 实现酯化剂与淀粉大分子充分接触及反应活性, 是实现淀粉干法酯化的关键问题。机械活化是通过机械力的作用, 使物料达到充分混合粉碎, 淀粉本身产生晶格缺陷, 结晶结构被破坏, 使试剂更易进入分子内部进行反应, 从而缩短反应时间, 提高反应效率^[9-11]。笔者课题组已对机械活化固相反应进行了一定研究^[12-13]。本研究以机械活化为强化手段, 以取代度为评价指标, 采用单因素试验探究机械活化法制备 OSAS 的工艺条件, 并采用红外光谱对产物进行表征分析, 以期对辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备提供新方法。

1 材料与方法

1.1 主要材料及试剂

木薯淀粉(食品级, 广西明阳生化集团股份有限公司); OSA(分析纯, 深圳市思利凯贸易有限公司); 无水乙醇(分析纯, 广东光华化学厂有限公司); 碳酸钠(分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂); 浓盐酸(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂); 氢氧化钠(天津市北方天医化学试剂厂)。

1.2 仪器与设备

机械活化装置^[14](介质为 φ 6 mm ZrO₂ 球), 数字显示电热恒温干燥箱(101-1A 型, 绍兴市沪越科学实验仪器厂), 集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限

收稿日期: 2014-01-21

基金项目: 广西自然科学基金(编号: 2013GXNSFAA019025); 广西科学研究与技术开发项目(编号: 桂科能 1346006-3); “广西特聘专家”专项经费资助项目。

作者简介: 胡华宇(1972—), 男, 广西南宁人, 硕士, 副教授, 主要从事淀粉改性及深加工研究。E-mail: yuhuahu@163.com。

通信作者: 黄祖强, 博士, 教授。E-mail: huangzq@gxu.edu.cn。

[13] Ghasemnezhad M, Sherafati M, Payvast G A. Variation in phenolic compounds, ascorbic acid and antioxidant activity of five coloured bell pepper (*Capsicum annum*) fruits at two different harvest times [J]. Journal of Functional Foods, 2011, 3(1): 44–49.

[14] Marsh K, Attanayake S, Walker S, et al. Acidity and taste in kiwifruit [J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 32(2): 159–168.

[15] Escalona V H, Verlinden B E, Geysen S, et al. Changes in respiration of fresh-cut butterhead lettuce under controlled atmospheres using low and superatmospheric oxygen conditions with different carbon dioxide levels [J]. Postharvest Biology and Technology, 2006,

39(1): 48–55.

[16] 隋媛媛, 于海业, 张 蕾, 等. 温室黄瓜病虫害的叶绿素荧光光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1292–1295.

[17] 冯 伟, 王晓宇, 宋 晓, 等. 白粉病胁迫下小麦冠层叶绿素密度的高光谱估测[J]. 农业工程学报, 2013, 29(13): 114–123.

[18] 胡云峰, 陈君然, 肖 娟, 等. 臭氧处理对切分青椒贮藏品质的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(16): 259–263.

[19] 刘文旭, 黄午阳, 曾晓雄, 等. 草莓、黑莓、蓝莓中多酚类物质及其抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2011, 32(23): 130–133.

[20] 贾晓辉, 佟 伟, 王文辉, 等. 1-MCP、MAP 对苹果冷藏期间品质及保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 305–308.

责任公司),傅里叶变换红外光谱仪(Niculet IS 10 型,美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 机械活化法辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备 称取干燥至恒重的淀粉 50 g 于 500 mL 烧杯中。量取一定量 OSA 于 50 mL 烧杯内,加入 10 mL 乙醇稀释。将稀释后的酸酐缓慢加入称好的淀粉中,搅拌均匀后用保鲜膜将烧杯封口,室温下存放 12 h。再加入一定量碳酸钠,混合均匀后置于机械活化装置中,恒温搅拌一定时间,取出,洗去多余酸酐,烘干,得样品。

1.3.2 取代度的测定 称取 3 g(准确至 0.000 1 g)样品置于 250 mL 锥形瓶中,加入少量 95% 乙醇润湿,再加入 2.5 mol/L 盐酸乙醇溶液 25 mL,置于磁力搅拌器上搅拌酸化 30 min,再加入 50 mL 乙醇搅拌 10 min。将样品倒入布氏漏斗,用 90% 乙醇抽滤洗涤至无氯离子(用硝酸银检验),将样品移入 500 mL 烧杯中并加 300 mL 蒸馏水,沸水浴 10 min,加 2 滴酚酞,趁热用 0.1 mol/L NaOH 滴定至粉红色;同时做空白试验^[15]。根据下式计算取代度(DS):

$$DS = \frac{0.1624n}{1 - 0.210n};$$

$$n = \frac{C \times V}{m}。$$

式中: n 为 1 g 辛烯基琥珀酸酐消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠的物质的量; V 为消耗的 0.1 mol/L 氢氧化钠的体积; C 为氢氧化钠标准溶液浓度; m 为样品质量。

1.3.3 产品红外光谱分析 采用傅里叶变换红外光谱仪对样品的分子基团进行分析。扫描范围选择在 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。

2 结果与分析

2.1 酸酐用量对产品取代度的影响

固定绝干淀粉用量 50 g,碳酸钠用量 1%(淀粉干基),机械活化温度 50 $^{\circ}\text{C}$,机械活化时间 1 h,考察酸酐用量对产品取代度的影响,结果见图 1。

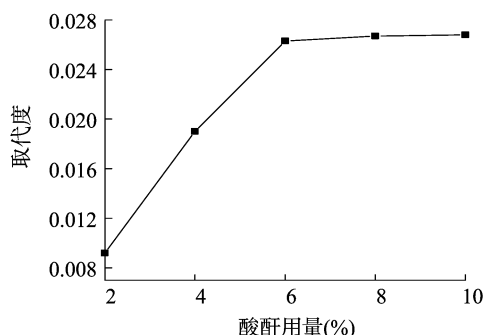


图1 酸酐用量对产品取代度的影响

由图 1 可见,在酸酐用量为 2% ~ 6% 时,OSAS 取代度随酸酐用量增加而增大;当酸酐用量大于 6% 时,其反应量趋于平衡。随着 OSA 用量增加,酸酐与淀粉中葡萄糖羟基发生酯化反应的接触机会增加,从而增强反应效果,但淀粉属于高分子聚合物,由于空间位阻的存在,反应到达一定程度便不再增加,而且 OSA 是油状酸酐,用量过多会使物料黏度增大,球磨

过程中易发生结块现象,不利于机械活化法淀粉与酸酐的充分接触和反应。

2.2 机械活化时间对产品取代度的影响

固定绝干淀粉 50 g,碳酸钠用量 1%(淀粉干基),机械活化温度 50 $^{\circ}\text{C}$,酸酐用量 6%(淀粉干基),考察机械活化时间对产品取代度的影响,结果见图 2。

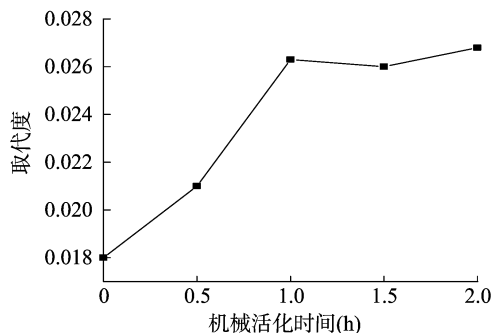


图2 机械活化时间对产品取代度的影响

由图 2 可见,未经机械活化反应的淀粉酯取代度为 0.018,说明简单加热共混也有酯化产物生成,经机械活化强化反应后,淀粉酯取代度有明显提高;反应初始的 1 h 内取代度随反应时间延长迅速增加;在机械活化 1 h 后再延长反应时间,取代度趋于平衡。这主要是由于该反应会受到 OSAS 本身水解反应的影响,即开始阶段酯化反应占优势;随着时间延长,OSA 含量逐步减少,酯化产物逐渐增多,由酯化反应的可逆性可知,水解反应也逐渐加强,当酯化反应与水解反应达到动态平衡后,将会出现取代度到达一定值后趋于稳定的趋势^[16]。

2.3 催化剂用量对产品取代度的影响

固定绝干淀粉 50 g,机械活化温度 50 $^{\circ}\text{C}$,机械活化时间 1 h,酸酐用量 6%(淀粉干基),考察催化剂碳酸钠用量对产品取代度的影响,结果见图 3。

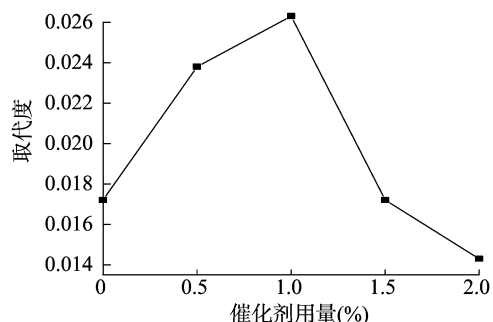


图3 催化剂用量对产品取代度的影响

由图 3 可见,在催化剂用量 0 ~ 1% 时,OSAS 取代度随着碳酸钠用量的增大而增大,但当催化剂用量超过 1% 后,取代度迅速下降。在 pH 值较低条件下, OH^- 较少,较难活化淀粉中的葡萄糖基而形成酯化反应活性中心 $\text{C}_{\text{AGU},\text{O}^-}$,反应过程中 OSAS 生成速率较慢;而在 pH 值较高的条件下,虽然比较容易形成活性中心,但在该条件下 OSA 与 OSAS 的水解速率都有提高^[17-18]。OSA 水解造成反应物浓度降低,从而降低 OSAS 的生成速率;OSAS 水解速率的提高也使产物得率下降。

2.4 机械活化温度对产品取代度的影响

固定绝干淀粉 50 g, 碳酸钠用量 1% (淀粉干基), 机械活化时间 1 h, 酸酐用量 6% (淀粉干基), 考察机械活化温度对产品取代度的影响, 结果见图 4。

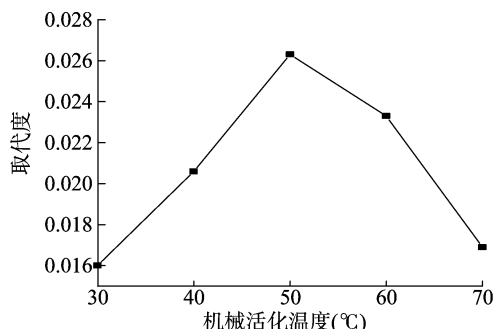


图4 机械活化温度对产品取代度的影响

由图 4 可见, 在反应开始阶段, OSAS 取代度随着机械活化温度升高而增加, 在机械活化温度 50 °C 时取代度达到最高值, 继续升温则取代度开始下降。这是因为温度升高有利于增加分子的热运动, 有利于活化能较大的反应。而 OSA 酯化反应活化能大于 OSA 的水解活化能^[19-20], 因此适当提高温度有助于酯化反应的进行。但温度过高时, 一方面反应在碱性条件下进行, 淀粉易发生糊化现象, 阻碍酯化反应进行; 另一方面也使水解反应加剧, 不利于酯化产物的提高。因此, 本研究选择机械活化温度为 50 °C。

综上, 机械活化法制备 OSAS 的工艺条件为: 绝干淀粉用量 50 g, 酸酐用量 6% (淀粉干基), 机械活化时间 1 h, 机械活化温度 50 °C, 碳酸钠用量 1% (淀粉干基)。该条件下产品取代度为 0.026 3。

2.5 产品 FT-IR 分析

图 5 为原木薯淀粉(A)和取代度 0.026 3 OSAS(B)的红外光谱图。3 306 cm^{-1} 为—OH 基的伸缩振动峰; 2 928 cm^{-1} 为—CH 键的伸缩振动峰; 1 000、1 079、1 153 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动峰; 1 718 cm^{-1} 为酯基中 C=O 双键的伸缩振动峰。由红外光谱图可判定, OSA 与淀粉发生了酯化反应。

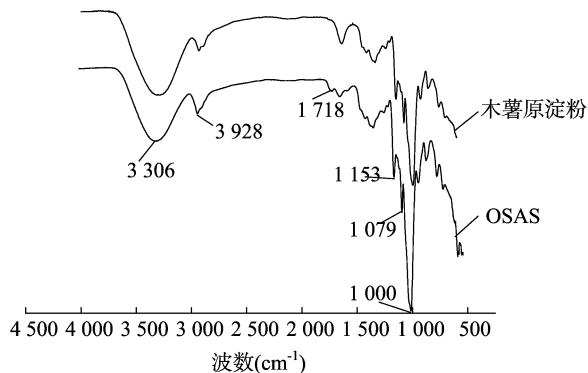


图5 木薯原淀粉和OSAS红外光谱

3 结论

以取代度为标准, 通过单因素试验, 得出机械活化法制备 OSAS 的工艺条件为: 绝干淀粉 50 g, 辛烯基琥珀酸酐用量

6%, 球磨反应时间 1 h, 反应温度 50 °C, 添加剂 (碳酸钠) 用量 1%。该条件下所制备产品取代度为 0.026 3。红外分析结果显示, 产物出现酯化特征吸收峰, 说明淀粉成功酯化。

参考文献:

- [1] 宋广勋, 冯光柱, 李和平, 等. 辛烯基琥珀酸酐淀粉修饰物的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(10): 154-157.
- [2] Seidel C, Kulicic W M, Hess C, et al. Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives[J]. Starch, 2001, 53(7): 305-310.
- [3] Quan Y, Kewoon M R, Sosulskif W. Effect of cross-linking on functional properties of cationic corn starch[J]. Starch Stärke, 1997, 49(11): 458-464.
- [4] Yeh A L, Li J Y. Kinetics of phase transition of native, cross-linking, and hydroxypropylated rice starches[J]. Starch Stärke, 1996, 48(1): 17-21.
- [5] 王红亮, 冯光柱, 李和平, 等. 长链脂肪酸淀粉酯合成及应用研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(7): 760-764.
- [6] 方元超, 蔡明, 王伟, 等. 辛烯基琥珀酸淀粉钠及其应用[J]. 中国食品添加剂, 2004(3): 86-89.
- [7] Xu J, Zhou C W, Wang R Z, et al. Lipase-coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2137-2144.
- [8] 孔令晓, 崔波. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的研究现状[J]. 中国食品添加剂, 2010(2): 178-181, 187.
- [9] Huang Z Q, Xie X L, Chen Y, et al. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches[J]. Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(1/2): 73-79.
- [10] 陈渊, 黄祖强, 谢祖芳, 等. 机械活化玉米淀粉的微生物降解性能[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 293-298.
- [11] Zhang Y J, Huang Z Q, Yang C, et al. Material properties of partially pregelatinized cassava starch prepared by mechanical activation[J]. Starch - Süärke, 2013, 65(5/6): 461-468.
- [12] 胡华宇, 黄红铭, 张燕娟, 等. 机械活化固相法制备月桂酸淀粉酯的工艺研究[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(10): 225-227.
- [13] 韦艳枝, 黄祖强, 胡华宇, 等. 氧化淀粉的机械活化木薯淀粉干法制备[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(24): 5752-5755.
- [14] 廖政达, 黄祖强, 胡华宇, 等. 机械活化木薯酒精苯酚液化物合成酚醛树脂的研究[J]. 江苏农业科学, 2011, 39(3): 380-383.
- [15] 许琼. 辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯的制备、性质及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 19.
- [16] Young S, Arvind J. Studies of starch esterification: reactions with alkenylsuccinates in aqueous slurry systems[J]. Starch Stärke, 1999, 51(23): 90-93.
- [17] Song XY, Chen QH, Ruan H, et al. Synthesis and paste properties of octenyl succinic anhydride modified early Indica rice starch[J]. Starch, 2006, 7(10): 800-805.
- [18] 宋晓燕. 早籼米辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及其理化性质的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007: 58-59.
- [19] 王建安, 陈文强. 银杏淀粉提取工艺条件优化及淀粉性质研究[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(1): 251-253.
- [20] 赵思明, 熊善柏, 张声华. 淀粉糊物系及其老化特性研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(2): 18-21.