

高直链淀粉微波制备高取代度醋酸酯淀粉的研究

马 涛, 孔庆辉, 孙海威

(沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳 110161)

摘 要:以高直链玉米淀粉为原料, 醋酸酐为乙酰化试剂, 浓硫酸为催化剂, 利用微波辐射技术合成高取代度的醋酸酯淀粉。通过正交实验确定了高取代度醋酸酯淀粉的最佳合成工艺为: 绝干高直链玉米淀粉 20g, 醋酸酐 70mL, 浓硫酸用量 0.4mL, 辐射时间 6min, 辐射功率 600W, 制得取代度为 1.4428 的醋酸酯淀粉。并对高取代度醋酸酯淀粉的特性粘度和溶解性等性质进行了测定分析。

关键词:高直链淀粉, 高取代度, 醋酸酯淀粉, 微波辐射, 醋酸酐

Study on preparation of starch acetate with high degree of substitution by microwave with the high amylose

MA Tao, KONG Qing-hui, SUN Hai-wei

(College of Food, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: With the high amylose starch maize as a material, the acetic anhydride as the acetylate reagent and the strong sulfuric acid as the catalyst, synthesis process test about the starch acetate with high degree of substitution and its properties were studied. The optimum conditions were confirmed by orthogonal experiment: high amylose starch maize 20g, acetic anhydride 70mL, amount used of strong sulfuric acid was 0.4mL, radiation time was 6min, radiation power was 600W. On these conditions, degree of substitution was 1.4428. And the nature of starch acetate of high degree of substitution was analyzed by determination limiting viscosity and solubility.

Key words: high amylose starch maize; high degree of substitution; starch acetate; microwave; acetic anhydride

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)06-0257-04

淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成。直链淀粉的含量不同, 淀粉的性质也不相同^[1]。直链淀粉含量越高, 分子间通过氢键结合力越强, 使其糊化越困难, 但耐剪切力越强, 成膜性能越好。一般直链淀粉含量高于 50% 称为高直链淀粉, 高直链淀粉具有良好的成膜性^[2]以及良好的膜功能性质, 可再生, 废弃物环境友好, 相对成本较低^[3], 在食品、医疗、纺织、造纸、包装、生物降解塑料、石油、环保、光纤、高精度印刷线路板、电子芯片等行业具有广阔的开发前景^[4-8]。醋酸酯淀粉又叫酰化淀粉, 是淀粉大分子中的羟基在一定条件下直接与醋酸反应或间接与醋酸衍生物反应得到的一种淀粉衍生物。醋酸酯淀粉分为低取代度和高取代度两种。与原淀粉相比, 高取代度醋酸酯淀粉具有良好的疏水性, 耐水、耐油性以及具有一定的热塑性, 可通过模塑、热压等方法成型, 被广泛应用于食品、造纸和纺织工业中^[9-12]。微

波是指波长在 1~1000mm、频率在 300MHz~300GHz 范围之间的电磁波, 微波在电场的作用下对带电粒子产生作用, 导致了带电粒子的转动或移动, 从而使极性分子进一步极化^[13]。与传统加热进行化学反应相比微波辐射相比具有加热速度快、缩短反应进行时间, 提高反应效率, 优化反应操作体系等诸多特点。如今, 以微波加热促使淀粉乙酰化的结论已被 Koroskenyi 等人研究证明^[14], 应用微波技术对淀粉进行变性已成为一种新的技术手段。本文以玉米高直链淀粉为原料, 对微波技术合成高取代度醋酸酯淀粉进行了实验研究, 期望对高直链淀粉的应用开辟新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高直链玉米淀粉 沈阳农业大学选育的高直链淀粉玉米品种提取, 直链含量为 50%; 醋酸酐、冰醋酸、浓硫酸、氢氧化钠、盐酸 分析纯。

MSA-I 型常压微波辅助合成/萃取反应仪 上海新仪微波化学科技有限公司; 101-1 型电热恒温干燥箱 上海精宏实验设备有限公司; DFT-100 型高

收稿日期: 2008-09-16

作者简介: 马涛(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事粮油加工的教学与科研。

速粉碎机 温岭市大德中药机械有限公司;
Rigaku3015 型 X 衍射仪 荷兰帕纳科公司;1835 型
乌氏粘度计 上海颍汉化工科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 醋酸酯淀粉的制备 取 20g 绝干高直链淀粉放入反应烧瓶中,加入 20mL 冰醋酸和一定量的浓硫酸,把反应烧瓶安装在微波反应器上,接通冷凝装置,然后在分液漏斗中缓慢加入一定量冷的醋酸酐,确定反应条件进行反应。当反应结束时,将透明粘流液体倒入大量蒸馏水中,反应物与水的比例为 1:10 (质量分数)。沉淀下来的产物转移到玻璃皿中,在 50℃ 下恒温干燥至恒重,将烘干的样品粉碎成末备用。

1.2.2 取代度的测定^[15,16] 准确称取充分干燥的醋酸酯淀粉产品 2g,置于 250mL 碘量瓶中,加入 50mL 蒸馏水混匀,再加入 3 滴酚酞指示剂溶液,然后用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液滴定至红色刚好不消失为终点,再加入 25mL 氢氧化钠标准溶液 (0.5mol/L),在 40℃ 恒温水浴锅中振荡 0.5h。用 0.5mol/L 盐酸标准溶液滴定过量的碱至粉红色消失,所用 0.5mol/L 盐酸标准溶液体积为 V_1 。同时准确称取干燥的原淀粉 2g (与样品等质量) 进行空白实验,测定步骤同上,并记录用去的 0.5mol/L 盐酸标准溶液体积为 V_2 。

乙酰基含量 ($W_{ac}, \%$) = $(V_2 - V_1) \times c \times 0.043 \times 100\% / m$

取代度 $DS = 162 \times W_{ac} / [4300 - (43 - 1) \times W_{ac}]$

式中: W_{ac} 为乙酰基质量分数; V_2 为空白样消耗盐酸的体积 (mL); V_1 为样品消耗盐酸的体积 (mL); c 为盐酸溶液的量浓度 (mol); m 为称样质量 (g)。

1.2.3 特性粘度的测定 一点法测定样品的浓度。称取 0.05g 干燥样品置于 25mL 容量瓶中,加入二甲基亚砜配成 25mL 溶液,至完全溶解。把粘度计垂直地放于已调至 30℃ 的玻璃恒温水浴中,使粘度计球体完全浸没在水面下,溶液用砂蕊漏斗过滤加入粘度计中,恒温 15min 后,塞住直管,用吸球将溶液吸至球体中部,取下吸球,放开直管使空气进入,形成一气承悬液柱,随即用秒表记录溶液流经两刻度的时间,再将数据带入公式计算特性粘度,计算公式如下:

$$\text{相对粘度 } \eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

其中: η 为待测溶液粘度值; η_0 为标准溶液粘度值; t 为待测溶液所耗费时间; t_0 为标准溶剂所耗费时间。

$$\text{增比粘度 } \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$\text{特性粘度 } [\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} / C$$

其中: C 为所配溶液的浓度。

1.2.4 X 射线衍射 使用日本理学 Rigaku3015 型 X 衍射仪,扫描范围 6~36°,电压:40kV,电流 30mA,扫描速度 8°/min。

1.2.5 溶解性的测定 称取 0.1g 淀粉醋酸酯溶于 5mL 丙酮,观察溶解情况。

1.2.6 成膜性的测定 将淀粉醋酸酯溶解于丙酮后铸模,在烘箱中 50℃ 下烘干,观察成膜情况。

2 结果与讨论

2.1 各反应因素对特性粘度的影响

从图 1~图 4 中我们可以看出,随着辐射时间的延长、醋酸酐和浓硫酸 (催化剂) 用量的增加,醋酸酯淀粉的特性粘度都是随之下降。但是当辐射功率增大时,醋酸酯淀粉的特性粘度将不会进一步增大,甚至会影响淀粉的酯化反应,从而使特性粘度有所降低。

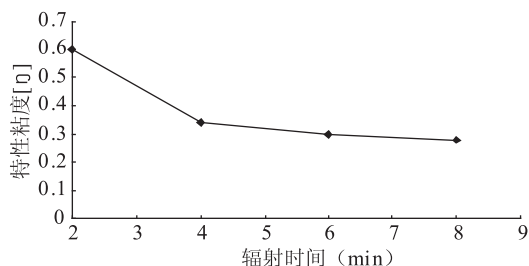


图1 辐射时间对特性粘度的影响

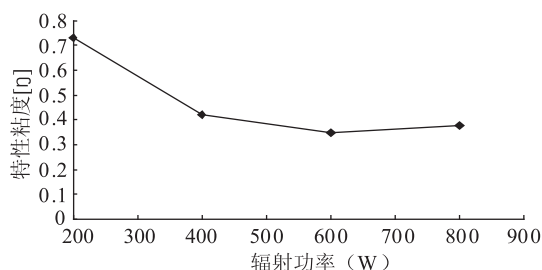


图2 辐射功率对特性粘度的影响

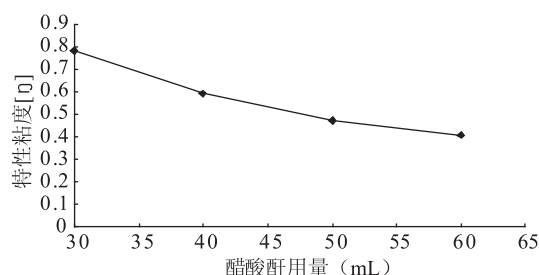


图3 醋酸酐用量对特性粘度的影响

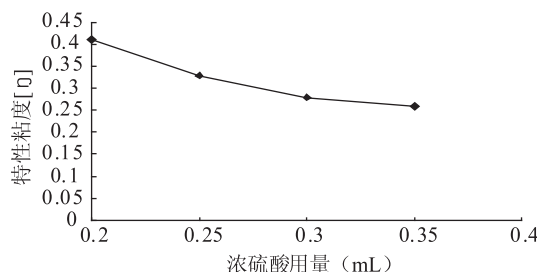


图4 浓硫酸用量对特性粘度的影响

2.2 微波法制备高取代度醋酸酯淀粉的最佳工艺条件的确定

在单因素实验的基础上,为取得最佳的反应工艺条件,以取代度 (DS) 为标准,在合适的范围内,选取醋酸酐用量 (A)、浓硫酸用量 (B)、辐射时间 (C)、辐射功率 (D) 为影响因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验 (见表 1)。

通过正交实验可以看出,影响高取代度醋酸酯淀粉合成因素的主次关系依次为:辐射功率 > 浓硫酸用量 > 醋酸酐用量 > 辐射时间,较优的水平组合

表3 原淀粉和醋酸酯淀粉的 X 射线衍射数据

原淀粉				醋酸酯淀粉			
峰位置	晶面距	半宽度	峰强度	峰位置	晶面距	半高宽	峰强度
10.52	8.402	0.69	1382	7.26	12.166	0.69	2407
11.58	7.635	0.78	1521	8.9	9.927	0.9	2232
14.44	6.129	1.23	1727	10.14	8.716	0.66	1925
16.8	5.273	1.41	2064				
19.26	4.604	1.38	1790				
22.14	4.011	0.69	1535				

表4 醋酸酯淀粉溶解性与取代度的关系

取代度	0.0357	0.5782	1.0683	1.1592	1.2721	1.3269	1.4428
溶解性	不溶	不溶	部分溶解	部分溶解	部分溶解	溶解	溶解

表5 醋酸酯淀粉的成膜性

取代度	0.0357	0.5782	1.1592	1.4428
成膜状态	不能成膜	不能成膜	能成膜,但弹性较差	能成膜,表面光滑且弹性较好

为 A₃B₂C₂D₃。微波辐射法制备高取代度醋酸酯的最佳工艺条件为:取绝干高直链玉米淀粉 20g,醋酸酐用量 70mL(玉米淀粉与醋酸酐质量分数比为1:3.5),浓硫酸用量为 0.4mL,辐射时间为 6min,辐射功率为 600W,此最佳反应条件组合可制得取代度为 1.4428 的醋酸酯淀粉。

表1 正交实验因素水平表

水平	因素			
	A 醋酸酐用量(mL)	B 浓硫酸用量(mL)	C 辐射时间(min)	D 辐射功率(W)
1	50	0.3	5	200
2	60	0.4	6	400
3	70	0.5	7	600

表2 L₉(3⁴)正交实验结果表

实验号	A	B	C	D	DS
1	1	1	1	1	1.0683
2	1	2	2	2	1.2721
3	1	3	3	3	1.3026
4	2	1	2	3	1.3457
5	2	2	3	1	1.1592
6	2	3	1	2	1.2031
7	3	1	3	2	1.2278
8	3	2	1	3	1.4327
9	3	3	2	1	1.1236
K ₁	3.6430	3.6418	3.7041	3.3511	
K ₂	3.7080	3.8640	3.7414	3.7030	
K ₃	3.7841	3.6293	3.6896	4.0810	
k ₁	1.2143	1.2139	1.2350	1.1170	
k ₂	1.2360	1.2880	1.2371	1.2343	
k ₃	1.2614	1.2098	1.2299	1.3603	
R	0.0471	0.0782	0.0072	0.2433	
主次因素	D > B > A > C				
最佳组合	A ₃ B ₂ C ₂ D ₃				

2.3 X 射线衍射分析

从表3中醋酸酯淀粉的X衍射数据中可以看出,它既不属于A型结晶或B型结晶,也不是A型和B型的混合状态。这表明在淀粉酯化过程中,确实发生了高直链淀粉的结晶破坏,形成较多的无定形区域,从而使酯化过程得以进行。由于醋酸酯较大的空间阻碍,破坏了淀粉大分子链的有序堆砌,形成较无序的结晶结构,这和 Miladinov 等人的研究成果

一致。

2.4 溶解性分析

从表4中我们可以看出,醋酸酯淀粉的溶解性和取代度密切相关。当取代度在 1.0 以下时,不溶于丙酮;而当取代度在 1.0~1.3 时,其在丙酮中可部分溶解;当取代度在 1.3 以上时,可溶于丙酮。

2.5 成膜性分析

从表5中可知,取代度低的醋酸酯淀粉是不能成膜的,当取代度高于 1.0 时,醋酸酯淀粉可以成膜且成膜性随着取代度的提高而变好。由于醋酸酯淀粉的侧链乙酰基团长度较短,极性较强,单键内旋转的数目小,难度大,所以醋酸酯淀粉的膜仍显刚性,而且很脆。

3 结论

通过正交实验确定微波法制备高取代度醋酸酯淀粉的最佳工艺为:玉米淀粉与醋酸酐质量分数比为 1:3.5,浓硫酸用量为 0.4mL,辐射时间为 6min,辐射功率为 600W,制得取代度为 1.4428 的醋酸酯淀粉。

经 X 射线衍射证实高直链淀粉的结晶结构被破坏,说明淀粉与醋酸酐发生了酯化反应。随辐射时间的延长、辐射功率的增大、醋酸酐和浓硫酸用量的增加,醋酸酯淀粉的特性粘度都随之下降。

当取代度在 1.0 以上时,醋酸酯淀粉可部分溶于丙酮;当取代度达到 1.3 以上时,可完全溶解于丙酮。成膜性上,当取代度高于 1.0 时,可以成膜,且成膜性随取代度的增大而变好。

参考文献

[1] 邱礼平,温其标. 高直链交联变性淀粉结构及糊化性质的研究[J]. 粮油食品科技, 2004, 12(1): 8~10.
 [2] 师雯. 可食性膜在包装中的应用[J]. 中国包装工业, 2006(4): 43~44.
 [3] 吴国荣. 发达国家的包装理念[J]. 中国新包装, 2006(1): 50.
 [4] 宋同明. 发展我国特用玉米产业的意义潜力与前景[J]. 玉米科学, 1996(4): 6~11.

(下转第 262 页)

表7 果糖、蔗糖和葡萄糖的回归方程、相关系数及线性范围

组分	果糖	蔗糖	葡萄糖
回归方程	$y = 214331x - 4647.2$	$y = 192661x - 23135$	$y = 188092x + 9266.6$
相关系数	0.999	0.9996	0.9993
线性范围(mg/mL)	0.25~25	0.25~25	0.25~25

表4 水浴温度对石灰乳除杂效果的影响

水浴温度(℃)	菊糖纯度(%)	菊糖损失率(%)
60	71.86	3.51
70	73.15	6.03
80	74.02	7.12
90	75.45	8.27
100	76.87	13.52

表5 水浴时间对石灰乳除杂效果的影响

水浴时间(min)	菊糖纯度(%)	菊糖损失率(%)
30	70.57	4.66
60	74.07	6.99
90	75.69	8.93
120	76.55	12.56
180	76.58	16.76

2.2.2 大孔吸附树脂脱色 表6为8种大孔吸附树脂通过静态吸附脱除菊糖提取液中色素的效果,通过比较发现,树脂S-8的脱色效果最好,并且菊糖损失率相对也比较低。

表6 大孔吸附树脂的脱色效果

树脂编号	树脂名称	脱色率(%)	菊糖损失率(%)
1	D4006	42.74	4.31
2	S-8	83.94	6.12
3	AB-8	58.62	5.11
4	D4020	47.55	6.72
5	D101	50.00	10.80
6	D3520	34.94	4.30
7	NKA-II	23.41	4.11
8	X-5	55.90	11.68

2.3 HPLC 检测菊糖的纯度

表7为果糖、蔗糖和葡萄糖标准曲线的回归方程、相关系数及线性范围,在本实验条件下,0.25~25mg/mL范围内,各糖的峰面积Y与其浓度X成良好线性关系。

图1为菊糖经酶水解前后的HPLC谱图,由图1可知,菊糖样品酶解产物主要为果糖及少量的葡萄糖,因为菊糖酶解前含少量蔗糖,所以按含有蔗糖的公式进行计算,最后得到菊糖样品纯度为96.2%。

(上接第259页)

[5] 李晓亮,王常芸,王荣,等. 特用型玉米的研究进展及综合开发利用[J]. 国外农学杂粮作物,1998,18(2):15~20.
 [6] 张红伟,陈刚,陈海林. 普通玉米淀粉及高直链玉米淀粉工业应用的进展[J]. 粮油食品科技,1999,17(1):6~9.
 [7] 谷明光,黄克虎. 重视工业专用型高淀粉玉米品种的选育[J]. 玉米科学,2002,10(1):24~25,66.
 [8] 杨克军,赵萍,孙庆德,汤怀笙. 我国特用玉米产业开发的现状及前景[J]. 黑龙江八一农垦大学学报,2000,12(1):32~36.
 [9] 刘亚伟. 淀粉生产及深加工技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.

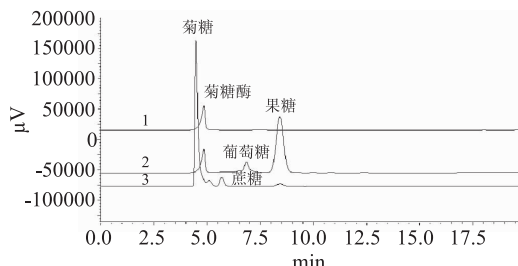


图1 HPLC 色谱图

1.空白溶液;2.菊糖样品(酶解后);3.菊糖样品(酶解前)

3 结论

与传统水热法相比,超声波提取具有提取效率高、用时短、能耗低等优点,纯化工艺选用了石灰乳法、醇沉法和大孔吸附树脂静态吸附脱色这样的流程,得到的菊糖产品为纯白色粉末,纯度高,操作简单,成本低,适于工业化生产。运用HPLC技术检测菊糖纯度具有快速、准确的优点,对控制菊糖相关产品的质量有重要的意义。

参考文献

[1] 牛建彪. 菊芋的特征特性及高产栽培技术[J]. 甘肃农业科技,2005(7):40~41.
 [2] 饶志娟,郑建仙,贾呈祥. 功能性食品基料-菊粉的研究进展[J]. 中国甜菜糖业,2002(4):26~30.
 [3] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术(第二版)[M]. 杭州:浙江大学出版社,1999.12~13.
 [4] 齐香君,苟金霞,等. 3,5-二硝基水杨酸比色法测定溶液中还原糖的研究[J]. 纤维素科学与技术,2004,12(3):17~19.
 [5] 胡娟,金征宇,王静. 菊芋菊糖的提取与纯化[J]. 食品科技,2007(4):62~65.
 [6] 尚红梅,呼天明,张存莉,等. 大孔树脂用于菊苣菊粉的脱色研究[J]. 西北植物学报,2006,26(9):1916~1920.
 [7] P DYSELER, D HOFFEM, B QUEMENER, J F THIBAUT. Determination of inulin and oligofructose in food products [S]. AOAC Dietary Fibre Modified Method.
 [10] 李广芬. 造纸用淀粉醋酸醋的制备及应用[J]. 造纸化学品,1998,10(4):17~18.
 [11] Koroskenyi B, McCarthy S P. Microwave assisted solvent free or aqueous based synthesis of biodegradable polymers[J]. Journal of Polymer and the Environment,2002(10):93~104.
 [12] 邱怡,叶君,熊键. 微波辐射对淀粉结构及性质的影响[J]. 高分子通报,2007(2):57~62.
 [13] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
 [14] 姚献平,郑丽萍. 淀粉衍生物及其在造纸中的应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.