

辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯的制备及结构表征

虎玉森¹, 蒲陆梅¹, 张红利², 康继民², 韩舜愈^{2,*}

(1. 甘肃农业大学理学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 用吐温-20 作分散剂, 用正交试验研究辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯的生产条件, 并采用红外光谱仪和扫描电镜对产品的结构和外观进行分析。结果表明: 最佳生产条件为淀粉乳质量分数 40%、温度 30℃、pH7.5~8.0、酸酐质量分数 5%; 产品红外光谱图显示在 1651cm⁻¹ 和 573cm⁻¹ 处吸收峰加强, 1558cm⁻¹ 和 1730cm⁻¹ 处出现 RCOO— 和 >C=O 的特征吸收峰, 表明淀粉变性后引入了新基团; 扫描电镜显示淀粉颗粒表面明显侵蚀, 表面积增大。

关键词: 马铃薯淀粉; 辛烯基琥珀酸酐; 取代度; 酯化反应

Preparation and Structure Characterization of Octenyl Succinate Anhydride-modified Potato Starch

HU Yu-sen¹, PU Lu-mei¹, ZHANG Hong-li², KANG Ji-min², HAN Shun-yu^{2,*}

(1. College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China;

2. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Octenyl succinate anhydride (OSA)-modified potato starch was synthesized by base-catalyzed reaction of octenyl succinate anhydride with granular starch in aqueous suspension using Tween-20 as dispersing agent. An orthogonal array design involving 4 factors (starch concentration, OSA concentration, reaction temperature, pH value) at 3 levels was employed to optimize the reaction conditions. The structure of OSA potato starch was characterized with fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Optimum degree of substitution (DS) was obtained when the reaction was performed between 40% potato starch slurry and 5% OSA at 30 °C, pH 7.5—8.0. FT-IR spectrum of OSA starch showed the intensified absorption peaks at 1651 cm⁻¹ and 573 cm⁻¹, and characteristic absorption peaks of RCOO— at 1558 cm⁻¹ and >C=O at 1730 cm⁻¹, which suggest the formation of ester. SEM image showed that OSA potato starch granular had rougher surface than native potato starch, and thus had higher specific surface area.

Key words: potato starch; octenyl succinate anhydride; degree of substitution; esterification reaction

中图分类号: TS235.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)02-0022-03

辛烯基琥珀酸淀粉酯(starch octenyl succinate, OSA-starch)是一种优质食品添加剂, 它是在亲水性的淀粉羟基上接枝了疏水性的辛烯基琥珀酸基团, 使该变性淀粉具备了优良的表面活性, 有了很好的乳化性能, 其特点是可在水包油型(O/W)乳浊液的油水界面形成一层有一定机械强度、较大内聚力的薄膜, 从而达到稳定乳浊液的目的, 因此广泛用于食品、药品和化妆品生产工业。辛烯基琥珀酸淀粉酯已经被联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)列为日许量无需特殊规定的安全食品添加剂^[1], 因此受到广泛关注, 其制备方法及工艺已成为研究热点。目前普遍采用的工艺是以木薯淀粉、玉米淀粉为原料, 以乙醇、异丙醇等为稀释剂生

产辛烯基琥珀酸淀粉酯^[2-5]。本研究以甘肃定西地区马铃薯淀粉为原料, 以食品添加剂吐温-20 为分散剂, 研究新的工艺, 以期提高马铃薯淀粉的产品附加值, 为甘肃马铃薯产业提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

马铃薯淀粉 甘肃腾胜淀粉有限公司。

辛烯基琥珀酸酐 杭州伟华香料化学有限公司; 吐温-20 中国医药集团(上海)化学试剂公司。

XL-30-ESEM型扫描电镜 日本电子公司; Nexus670 傅里叶变换红外光谱仪 美国 Nicolet 公司; 794Basic

收稿日期: 2009-03-06

基金项目: 甘肃省科技厅攻关计划项目(GS052-A41-005-03)

作者简介: 虎玉森(1963—), 女, 副教授, 本科, 研究方向为天然产物。E-mail: huys@gsau.edu.cn

* 通信作者: 韩舜愈(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工。E-mail: hansuny@gsau.edu.cn

titrino 自动电位滴定仪 Metrohm Herisau 公司; BS210S 电子天平 北京赛多利斯天平有限公司; HH-AS 型电子恒温不锈钢水浴锅 上海南阳光仪器有限公司; JJ-1 精密增力电动搅拌器 上海司乐仪器有限公司; 79-1 型磁力加热搅拌器 常州国华电器有限公司; 酸度计。

1.2 方法

1.2.1 OSA-starch 的制备^[6]

将淀粉配制成一定质量分数的水乳液置于反应器中, 搅拌并在恒温条件下, 用质量分数 2% 的氢氧化钠溶液将淀粉乳调成微碱性, 向淀粉乳中缓慢均匀地加入辛烯基琥珀酸酐的稀释液, 同时用质量分数 2% 的氢氧化钠溶液控制溶液系统的 pH 值稳定。加酸完毕后继续检测反应体系的 pH 值至不再下降, 恒温搅拌数小时后, 用质量分数 2% 的盐酸溶液调节 pH 值至 6.5~7.0, 静置至澄清, 弃去上层清液, 将产品依次用水、乙醇洗涤, 在 40℃ 以下烘箱中干燥、粉碎、过筛即得成品。

1.2.2 取代度(degree of substitution, DS)的测定

准确称取 1g 样品于 250mL 烧杯中, 用 5mL 无水乙醇润湿, 加入 9mL 2.5mol/L 盐酸-乙醇溶液, 搅拌 1h, 加入无水乙醇 30mL 搅拌 15min, 静置 20min, 倾去清液, 用无水乙醇洗至无 Cl⁻ (用 0.2mol/L AgNO₃ 溶液检验)。向烧杯中加入 60mL 去离子水, 于沸水浴中加热搅拌 15min, 静置 20min, 用标准 NaOH 溶液在自动电位滴定仪上滴定至终点。

$$DS = \frac{0.1624A}{1 - 0.2100A}$$

式中: DS 为产品取代度; A 为每克辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯所消耗的标准 NaOH 溶液的物质的量 / mmol。

1.2.3 红外光谱结构表征

将样品和 KBr 处理后置于压片机中压片, 样品薄片置于傅里叶变换红外光谱仪内, 进行全波段扫描, 绘制红外光谱图。

1.2.4 电镜

将样品处理后置于扫描电子显微镜样品室中, 对样品进行观察拍照, 电子枪加速电压 10kV, 放大倍数分别为 200、500、1000 和 2500。

2 结果与分析

2.1 正交试验结果

试验了反应体系中淀粉乳质量分数、反应温度、pH 值、酸酐质量分数 4 个单因素水平对产品取代度的影响^[6], 确定了各单因素的影响水平, 在此基础上, 对淀粉乳质量分数、反应温度、pH 值、酸酐质量分数

作四因素三水平正交试验, 以产品取代度为衡量指标, 数据用 DPS 软件计算分析, 结果见表 1。

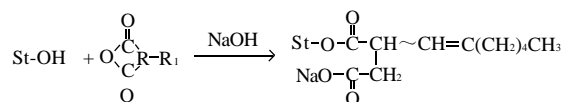
表 1 正交试验结果
Table 1 Results of orthogonal array design for optimizing synthesis process of OSA potato starch

试验号	A 淀粉乳 质量分数 / %	B 反应 温度 / °C	C pH	D 酸酐 / %	取代度
1	1(30)	1(20)	1(7.0~7.5)	1(3)	0.01050
2	1	2(25)	2(7.5~8.0)	2(4)	0.01249
3	1	3(30)	3(8.0~8.5)	3(5)	0.00964
4	2(35)	1	2	3	0.01854
5	2	2	3	1	0.01089
6	2	3	1	2	0.01273
7	3(40)	1	3	2	0.01470
8	3	2	1	3	0.02007
9	3	3	2	1	0.01424
K ₁	0.03263	0.04374	0.04330	0.03562	
K ₂	0.04216	0.04345	0.04527	0.03992	
K ₃	0.04900	0.03660	0.03523	0.04825	
k ₁	0.01088	0.01458	0.01443	0.01187	
k ₂	0.01405	0.01448	0.01509	0.01331	
k ₃	0.01633	0.0122	0.01174	0.01608	
极差	0.0055	0.0024	0.0033	0.0042	
影响程度: A > D > C > B					最佳参数: A ₃ B ₃ C ₂ D ₃

将 DPS 软件所得结果 A₃B₃C₂D₃ 与正交试验直观分析结果 A₃B₂C₁D₃ 做对比研究, 结合温度和系统酸度对反应速率和反应程度的影响, 确定最佳工艺条件为 A₃B₃C₂D₃, 即淀粉乳质量分数 40%、酸酐质量分数 5%、pH 7.5~8.0、反应温度 30℃。根据反应机理, 水的存在不利于酯化反应的进行, 但淀粉颗粒只有在充分吸水膨胀后, 才能在其非晶区域发生酯化反应^[7], 所以淀粉乳质量分数必须适中, 并以 40% 为宜。酸酐质量分数对产品取代度影响显著, 但酸酐量过高会增加生产成本, 同时残留酸酐为产品清洗增加了困难。酯化反应的产物是羧酸, 因此反应应该在碱性条件下进行, 但碱性过高会使酸酐和淀粉酯的水解程度增大, 影响酯化反应进行的程度。另外, 碱性过高或温度过高都会引起原淀粉的糊化, 影响产品的质量, 所以酸度控制在 pH 7.5~8.0 为宜。另外, 温度过高会引起原淀粉的糊化, 温度太低又会影响反应速率, 故将温度控制在 30℃ 为宜。

2.2 红外光谱表征

辛烯基琥珀酸酐和淀粉的反应如下, R 为三甲亚基, R₁ 为 8 个碳原子的烯基:



酯化反应完成后, 在淀粉中引入了新的官能团 RCOO-、>C=O, 因此在相应的波数区域(1550~

1610 cm^{-1} 和1710~1740 cm^{-1} 内应该出现特征吸收峰。马铃薯原淀粉、本实验产品的红外光谱见图1~2。

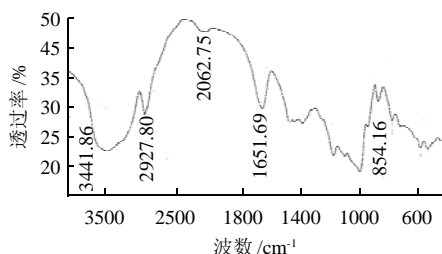


图1 马铃薯原淀粉红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of native potato starch

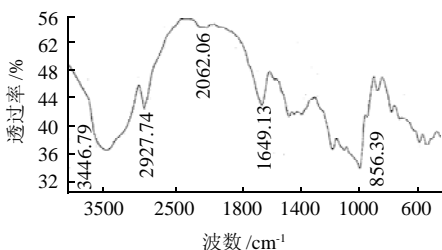


图2 辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of OSA starch

比较图1、2,在光谱图2中,1651 cm^{-1} 和573 cm^{-1} 处吸收峰加强,1558 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,而1550~1610 cm^{-1} 是 $\text{RCOO}-$ 的特征吸收区域;在1730 cm^{-1} 也出现一定的吸收,1710~1740 cm^{-1} 是 $>\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收区域,这说明马铃薯淀粉经辛烯基琥珀酸酐变性后引入了新的官能团 $\text{RCOO}-$ 和 $>\text{C}=\text{O}$ 。除了在1558 cm^{-1} 和1730 cm^{-1} 处的两个明显不同外,变性淀粉与原淀粉的红外吸收光谱基本相同,表明酯化反应完成之后,未引入其他物质,符合产品质量要求。

2.3 电镜扫描表征

对马铃薯原淀粉和辛烯基琥珀酸酯化淀粉进行电镜扫描,结果见图3、4。

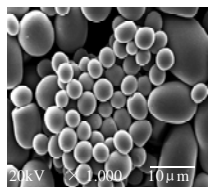


图3 马铃薯原淀粉电镜扫描图

Fig.3 SEM micrograph of native potato starch granules

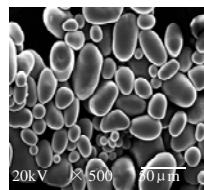


图4 辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯电镜扫描图

Fig.4 SEM micrograph of OSA starch granules

图3、4显示,原淀粉颗粒形状整齐、表面光滑、多呈椭圆形和圆形。酯化后的淀粉颗粒表面明显受到侵蚀,外观不规则,淀粉颗粒表面出现凹陷或孔洞,但无裂痕,说明酯化反应只在淀粉颗粒表面的非晶区域进行,并没有破坏淀粉颗粒内部的晶体结构。酯化淀粉颗粒的表面粗糙,说明酯化反应的发生还改善了淀粉颗粒的表面性质,增大了其比表面积,这将有利于增加酯化淀粉的表面活性。

3 结论

产品的红外光谱研究,证实了马铃薯淀粉经辛烯基琥珀酸酐变性后,在淀粉的葡萄糖单元上引入了辛烯基琥珀酸基团。电镜扫描结果显示,酯化淀粉颗粒表面受侵蚀明显,酯化反应在淀粉颗粒表面的非晶区域进行。正交试验表明影响产品取代度的因素依次是淀粉乳质量分数、酸酐质量分数、pH值、反应温度;最佳工艺条件是淀粉乳质量分数40%、酸酐质量分数5%、pH7.5~8.0、反应温度30℃。在制备酯化淀粉时采用了吐温-20作分散剂,有效分散了酸酐,使酸酐与淀粉接触面积增加,与文献^[2-3,5]报道的工艺相比,提高了产品取代度,同时也增加了产品的食用安全性。

参考文献:

- [1] 柳志强,杨鑫,高嘉安,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯研究进展[J].食品与发酵工业,2003,29(4):81-84.
- [2] 郑茂强,张燕萍,鲁云霞.辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备工艺研究[J].食品科技,2002(8):28-29.
- [3] 罗发兴,黄强,阳元娥,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及应用[J].华南理工大学学报,2003,31(7):82-85.
- [4] 罗发兴,黄强,扶雄.辛烯基琥珀酸淀粉钠的制备及其结构表征[J].精细化工,2004,21(6):452-455.
- [5] 徐贵华,李军鹏,李朋飞,等.湿法制备十二烯基琥珀酸淀粉酯的研究[J].中国食品添加剂,2005(1):29-32.
- [6] 张红利,韩舜愈,虎玉森,等.辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯的制备条件研究[J].食品工业科技,2007,28(11):185-187.
- [7] 郑茂强.辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备和性质及应用[J].淀粉与淀粉糖,2003(1):25-28.