

微波有机相法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯 乳化性能的研究

陈均志, 赵艳娜, 银 鹏
(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

摘 要: 研究了在微波条件下, 以乙醇为介质制备辛烯基琥珀酸淀粉酯, 讨论了改性前后淀粉糊溶液对介质 pH 值、糖、盐等介质浓度的耐受性。同时对产品的乳化等糊液性能及其影响因素进行了详细的探讨, 研究表明, 利用微波有机相法制备的辛烯基琥珀酸淀粉酯, 可作为性能优良的新型乳化增稠剂。

关键词: 微波; 玉米淀粉; 辛烯基琥珀酸淀粉酯; 乳化性能

Study on Emulsibility of Octenyl Succinic Starch Ester Prepared in Organic Medium Under Microwave

CHEN Jun-zhi, ZHAO Yan-na, YIN Peng
(The Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Shanxi University of Science and Technology,
Xi'an 712081, China)

Abstract: This paper dealt with the preparation of starch ester of octenyl succinic in alcohol medium under the microwave radiation. It discussed the endurance of starch paste against pH and the concentration of sugar and salt. At the same time it studied the emulsion stability and the affecting facts in detail. The results indicated that starch ester of octenyl succinic under microwave radiation could be used as new thickening agent with good properties.

Key words: microwave radiation; corn starch; starch ester of octenyl succinic; emulsibility

中图分类号 TS236.9

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2005)01-0080-04

辛烯基琥珀酸淀粉酯(以下简称 OSAS)是以淀粉为原料, 在一定条件下与辛烯基琥珀酸酐(以下简称 OSA)进行酯化反应而制得的具有优良的生物降解和高安全性的高效乳化增稠剂, 在国外已广泛应用于食品、纺织、造纸和制药工业中^[1]。但由于原料的来源和制备工艺的问题, 国内只在近年才有关于水相法制备 OSAS 的研究报道^[2], 而尚无工业产品出现, 关于微波条件下的制备

工艺迄今鲜有报道。

微波是一种频率为 300MHz 至 300GHz 之间的电磁波, 它具有高效、节能、清洁等特殊的加热特征, 作为一种新型加热能源广泛应用于食品、化工领域中。而在此过程中, 人们发现微波场对化学反应体系有强烈的促进和改善作用, 有许多未知的机理需探索。本实验在微波条件下制备出 OSAS, 对其乳化性能进行了较为详尽的讨论。以期对微波技术在淀粉改性领域应用和推广起到一定的促进作用。

1 材料与amp;方法

收稿日期: 2003-12-01

作者简介: 陈均志(1948-), 男, 院长, 教授, 主要从事轻工化工材料、助剂的开发和研究。

[J]. Carbohydr Res, 1997, 299: 99-101.

[7] 黄永春, 李琳, 郭祀远, 等. 木瓜蛋白酶对壳聚糖的降解特性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(6): 71-75.

[8] 唐敖庆, 等. 高分子反应统计理论[M]. 科学出版社, 1985.

[9] 杨小震. 分子模拟与高分子材料[M]. 科学出版社, 2002, 60-81.

[10] 裴鹿成, 张孝泽. 蒙特卡洛方法及其在粒子输运问题中的应用[M]. 科学出版社, 1980.

[11] 杨玉良, 张红东. 高分子科学中的 Monte Carlo 方法[M]. 复旦大学出版社, 1993.

1.1 材料与仪器

玉米淀粉 西安下店淀粉厂; OSA 日本东京化成株式会社; 无水乙醇 分析纯, 天津化学试剂厂; 氢氧化钠 分析纯, 天津化学试剂厂; 异丙醇 分析纯, 蚌埠化学试剂厂;

WP700(MS-2089T)型微波炉 乐金电子电器有限公司; JJ-1型精密电动搅拌器 深圳国华仪器厂; NDJ-4型旋转粘度计 上海天平仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 制备过程

将定量玉米淀粉(绝干)用水调节至一定湿度, 润湿数分钟, 再加入适量无水乙醇。同时将一定比例于淀粉重量的氢氧化钠溶解于无水乙醇中, 与变性剂 OSA 一起加入淀粉乳中, 在有回流的微波炉反应器中, 控制一定功率和时间进行搅拌反应, 以得到不同取代度的产品。结束后取出, 过滤, 用 70% 的乙醇溶液洗涤三次, 滤液蒸馏回收, 滤渣于 40℃ 烘箱内干燥 12h, 取出粉碎后即得粉末状的 OSAS。

1.2.2 OSAS 糊性能的测定

将取代度为 0.02023 的淀粉样品制成浓度为 3.0% 左右的淀粉糊, 冷却至 20℃ 左右恒温, 按照参考文献[3, 4] 的方法测定糊的透明度、冻融稳定性、增稠性、pH 值、介质等对糊液粘度的影响。

1.2.3 OSAS 乳化性能的测定

将一定量的 OSAS 样品加入 150ml 蒸馏水中, 搅拌后放入沸水浴中加热并保持搅拌约 10min, 得到糊化均匀的 OSAS 溶液, 趁热用 BME 100LX 型高剪切混合乳化机以 6000r/min 的速度搅拌, 同时将 50g 油以细射流方式缓慢加入其中, 3min 内加完, 继续搅拌 3min, 得到水包油型的乳状液, 以测定其乳化性能和考察 pH 值、介质等的影响^[5~7]。

2 结果与分析

2.1 糊的透明度

对于食品而言, 其光泽和透明度是评定其优劣的重要标准之一。实验中测定了原玉米淀粉和取代度(DS)为 0.02023 的辛烯基琥珀酸淀粉酯的透光率。测定结果列于表 1。

表1 原玉米淀粉和改性玉米淀粉的透光率(%)
Table 1 The transmittance of original starch and modified starch(%)

试样	0h	24h	透光减小率
原玉米淀粉	14.7	—	—
变性淀粉	80.2	78.6	2.0

由表 1 可以看出, 通过辛烯基琥珀酸酯化以后, 糊的透光率有了很大程度的提高, 随着时间的延长稍有降

低。而原玉米淀粉透光率很小, 而且糊液不稳定, 因很快分层而失去测定透光率的意义。这是因为原淀粉亲水性不强, 不能很好地结合水分子, 而酯化以后的淀粉由于接上了亲水性基团, 在制备成糊时, 淀粉分子周围吸附大量水分, 成为质构均匀的溶胶, 用于食品中能使食品具有很好的透明度和诱人的光泽。

2.2 糊的冻融稳定性

仍然选原玉米淀粉与取代度(DS)为 0.02023 的变性淀粉为研究对象, 测定其冻融稳定性, 结果列于表 2。

表2 不同样品的冻融稳定性

Table 2 Freeze and melt stability of different samples

试样	冻融次数	结果分析
原玉米淀粉	1	有水析出
变性淀粉	30	无水析出

由表 2 可以看出: 通过酯化反应, 玉米淀粉的冻融稳定性发生了很大的变化。原玉米淀粉对低温根本没有耐受力。而辛烯基琥珀酸淀粉酯的糊液却能经反复冻融而保持原貌。这种优越性就决定了其在食品工业中的适用性, 尤其是那些需要冷藏的食品。从分子角度来讲, 淀粉糊化时颗粒吸水膨胀, 达到一定温度, 高度膨胀淀粉间互相接触变成透明的粘稠糊状, 所以淀粉糊并不是真正的溶液, 而是高度膨胀淀粉颗粒所形成的不溶性胶体。原玉米淀粉糊分子间主要靠氢键连接, 低温下分子间氢键结合成束状结构而发生凝沉。经烯基琥珀酸酯化后的玉米淀粉, 一方面淀粉分子能很好地跟水分子结合, 另一方面烯基琥珀酸基团的接入使得淀粉分子间的氢键减弱, 因而在低温下不容易析水分层。

2.3 糊增稠性能的测定

分别将原玉米淀粉和取代度(DS)为 0.02023 的变性淀粉制成浓度为 1%、3%、5%、7% 的一系列淀粉溶液, 逐一测定粘度, 绘制粘度—浓度曲线, 如图 1 和图 2 所示。

由两图可以看出, 随着淀粉浓度的增加(即固含量的增加), 两种淀粉的表观粘度都逐渐升高。但比较图 1 和图 2 可以看出, 经辛烯基琥珀酸改性后的玉米淀粉, 在同样的浓度下, 其表观粘度比原玉米淀粉有数十倍的

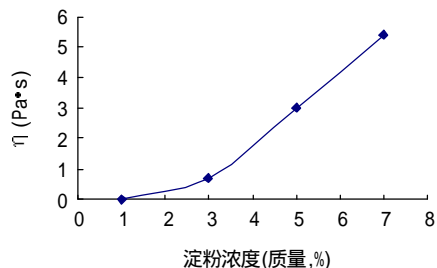


图1 原玉米淀粉糊粘度与浓度关系图

Fig.1 The curve of original starch viscosity to concentration

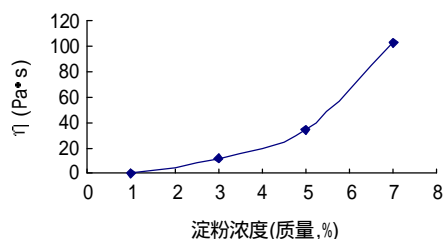


图2 OSAS 淀粉糊粘度与浓度关系图

Fig.2 The curve of OSAS modified starch viscosity to concentration

提高。这说明改性后, 带有亲水性基团的引入使得玉米淀粉与水的亲和力大大增加, 其作为增稠剂是成功的。

2.4 pH 值对 OSAS 糊粘度的影响

在变性淀粉的实际应用中, 介质的 pH 值对其粘度的影响较大, 实验测定了不同 pH 值下淀粉糊的粘度, 绘制粘度与 pH 值的关系曲线, 结果如图 3 所示。在 pH 接近中性的环境中, 辛烯基琥珀酸变性淀粉糊的粘度最高, 在酸性介质中粘度下降较大。从 OSAS 分子本身来讲, 由于淀粉分子是葡萄糖残基之间通过糖苷键依次连接起来的大分子物质, 强酸性环境促使糖苷键的断裂, 在蒸煮过程中, 淀粉分子会发生一定程度的降解, 从而使粘度降低。所以在实际应用中应控制溶液 pH

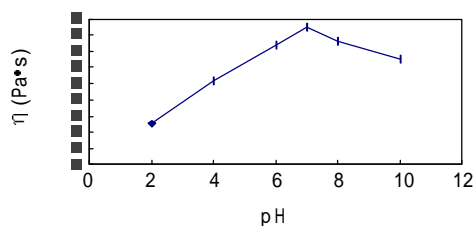


图3 pH值与淀粉糊粘度的关系曲线

Fig.3 The curve of OSAS modified starch viscosity to pH

值, 不宜在较酸或较碱的环境下应用。

2.5 介质对 OSAS 糊粘度的影响

根据淀粉在食品中的应用情况, 本实验选择 NaCl 和蔗糖作为介质, 分别绘出了 NaCl、蔗糖与烯基琥珀酸淀粉糊粘度的关系曲线, 如图 4 和图 5 所示。

由图 4 和图 5 可以看出盐的存在对烯基琥珀酸淀粉糊的粘度影响很大, 0.1% 的浓度就会使淀粉糊粘度急剧下降, 随着盐浓度的增大粘度继续下降, 在 1% 时完全失去增稠能力。原因是由于烯基琥珀酸淀粉酯是阴离子型高分子电解质, 盐的存在破坏了淀粉糊的胶体性质。因此在使用过程中应严格控制介质的含盐量。相反, 介质中糖的存在会使辛烯基琥珀酸淀粉糊的粘度有所增加。原因是蔗糖同淀粉所含的结构单元类似, 是由葡萄糖残基通过糖苷键连接而成的, 含有大量的羟基。在与淀粉混合形成胶体溶液时, 可以与淀粉分子或水分子形成一定数量的氢键, 加强了淀粉胶体溶液的网状

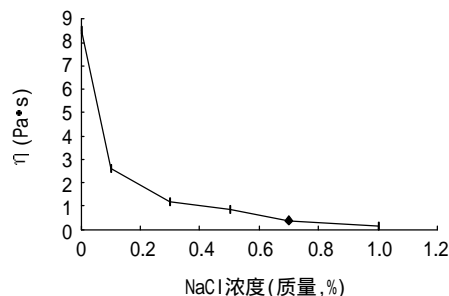


图4 NaCl浓度与淀粉糊粘度的关系曲线

Fig.4 The curve of OSAS modified starch viscosity to NaCl concentration

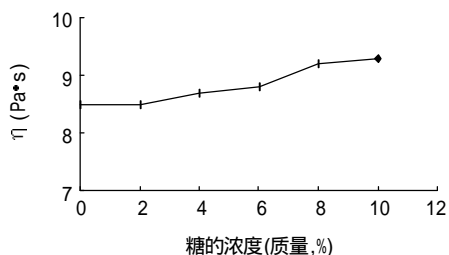


图5 蔗糖浓度与淀粉糊粘度关系曲线

Fig.5 The curve of OSAS modified starch viscosity to cane sugar concentration

结构。

2.6 OSAS 用量与乳化性能

改变辛烯基琥珀酸淀粉酯的用量, 观察不同用量下的乳化效果, 作出如图 6 所示的关系曲线。

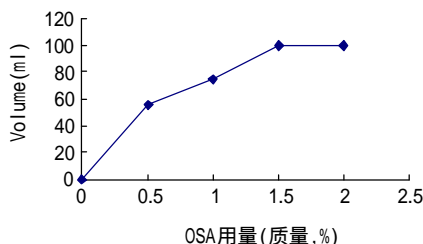


图6 OSA用量对乳化性能的影响

Fig.6 The curve of volume to dosage

由图 6 可以看出, 当体系不加 OSAS 时, 经乳化机乳化形成的悬浮液, 油、水很快分层, 在放置 20 h 后, 几乎完全分层。当加入 0.5% (占油和水总重的百分数) 的 OSAS 时, 所形成的乳状液稳定性明显增加, 静置 24 h 后, 下层有部分水析出, 上层为乳状液。随着 OSAS 用量的增大, 乳浊液的稳定性逐渐增强。当 OSAS 用量达到 1.5% 时, 乳状液体系稳定, 经放置不分层, 完全阻止了油水分离。这说明对于给定的悬浮液体系, 当 OSAS 用量增加到某一临界值时, 就能通过形成足够强度的油水界面膜来阻止相分离。OSAS 上的亲水基团, 使淀粉与水更好地结合, 同时淀粉糊溶液具有较大的粘度, 对液滴的布朗运动起到阻碍作用, 减缓了碰撞, 使

体系保持较高的稳定性,故烯基琥珀酸改性淀粉就是通过增加水包油型悬浮液体系的粘度而使体系稳定的。

2.7 pH 值对乳化性能的影响

用 0.1mol/L 的 HCl 和 0.1mol/L 的 NaOH 调节乳液的 pH 值从 2.0~10.0,测定结果作出 OSAS 乳化性能与 pH 值的关系曲线,如图 7 所示。

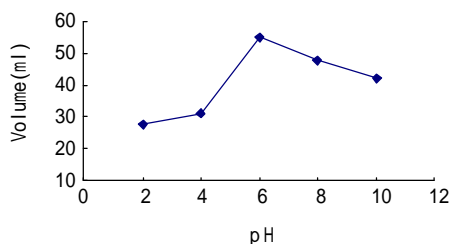


图7 pH值对OSAS乳化性能的影响

Fig.7 The curve of OSAS volume to pH

由图 7 可看出, pH 值对 OSAS 乳化性能的影响较为显著。接近中性的介质中乳化性能较好,随着 pH 值的降低, OSAS 的乳化稳定能力很快下降。碱性范围内也有相同的规律,即随着 pH 值的增加, OSAS 的乳化能力也降低。但总的来说,偏酸性环境对 OSAS 的乳化性能影响较碱性环境更大一些。原因可能是:较低的 pH 影响淀粉糊的基本性质,如表观粘度,而表观粘度又直接影响乳液的稳定性。故在中性至微酸性范围内,介质对 OSAS 的乳化性能的影响相对很小,基本上表现出最大的乳化稳定性。

2.8 介质对乳化性能的影响

本文仍以蔗糖和氯化钠配成一系列不同浓度的溶液,然后测定其乳化性能,分别绘制乳化性能与蔗糖、NaCl 浓度的关系曲线,如图 8 和 9 所示。

由图 8 可以看出,介质中所含的糖能使辛烯基琥珀酸淀粉酯的乳浊液体系的稳定性明显提高,提高的程度与介质中糖的浓度基本上成正比关系。而且静置后的乳浊液体系没有明显的两相分界面,仍为水包油型的乳浊液。其原因是因为蔗糖等糖分子含有大量羟基,在形成乳浊液时与淀粉分子上的羟基形成数量众多的氢键,在淀粉分子间起到一定的交联作用,从而使整个乳浊液

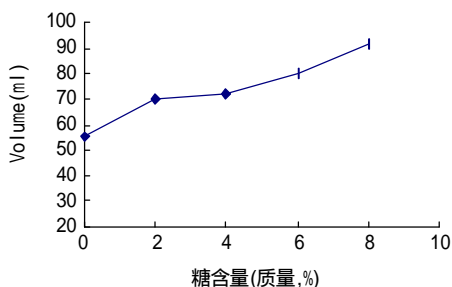


图8 蔗糖浓度对OSAS乳化性能的影响

Fig.8 The curve of OSAS volume to cane sugar concentration

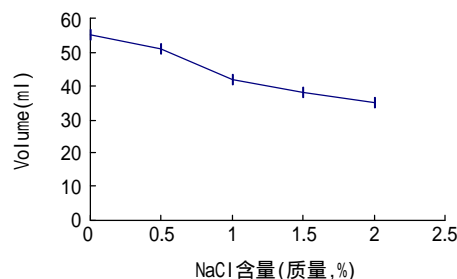


图9 NaCl浓度对OSAS乳化性能的影响

Fig.9 The curve of OSAS volume to NaCl concentration

体系趋于稳定。辛烯基琥珀酸淀粉酯的这一性质为其在食品工业中的应用提供了很好的前景,因为对于大多数食品而言,糖是其中的一个重要组份,如冰淇淋、软饮料、稀奶油等。

由图 9 可看出,如果介质中含有盐类如 NaCl 等,则可使乳液的稳定性下降,其下降程度正比于盐的浓度。这是因为辛烯基琥珀酸淀粉酯是属于阴离子型的高分子电解质,NaCl 的加入破坏了淀粉糊的胶体性质,从而使乳浊液体系稳定性下降。所以辛烯基琥珀酸淀粉酯不适用于含盐量高的食品,但少量盐的存在不会对其乳化稳定性有太大的影响。这是因为盐的存在虽然在某种程度上破坏了淀粉糊溶液的胶体性质,但是并没有破坏淀粉分子与取代基团的结合,因而乳化稳定性不会明显下降或丧失。

3 结 论

利用微波有机相法制备的辛烯基琥珀酸淀粉酯,在分子上引入了具有部分亲水性的基团,明显改变了其与水分子的作用,大大增强了糊液和乳化液的透明性、稳定性及增稠作用、抗介质能力等,可作为性能优良的新型乳化增稠剂。

参考文献:

- [1] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999. 11-15.
- [2] 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. 349-350.
- [3] 黄立新, 高群玉, 周俊侠, 等. 酯化交联淀粉反应及性质的研究[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(6): 1-5.
- [4] 郑桂富, 徐振相, 周彬, 等. 羧甲基化对油莎豆淀粉糊性质改善的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 27(7): 27-29.
- [5] Fitton, Michael G. Starchester [P]. US Patent. 5505783, 1993, (4): 2-6.
- [6] 张万福. 食品乳化剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993. 292-300.
- [7] 刘程, 江小梅, 等. 表面活性剂生产与应用大全[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1992.
- [8] Kasica, et al. Highly soluble, hydratable, viscous, solution stable pyrodextrins, process of making and use thereof [P]. US Patent. 6191116, 2001. 2: 9.