

响应面分析法优化天然大豆油制备 淀粉酯工艺

赵伟学, 郑为完*, 吴 姣, 林红辉, 李春莉

(南昌大学 食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘 要: 以天然大豆油和玉米淀粉为原料制备了具有两亲性的新型表面活性剂——淀粉脂肪酸酯。利用响应面软件设计试验, 并建立数学模型, 在分析各个因素的显著性和交互作用后, 得出酯化反应的最佳条件: 反应时间 11.6 h, 反应温度 56.3℃, 催化剂 1.14%, 物料比(淀粉:脂肪酸甲酯) 1:1.4 (W/W)。所得产品取代度是 0.10683。

关键词: 淀粉脂肪酸酯; 合成; 响应面

Optimization of Analysis Technique of Starch Fatty Acid Esters via Response Surface Methodology

ZHAO Wei-xue, ZHENG Wei-wan*, WU Jiao, LIN Hong-hui, LI Chun-li

(Key Laboratory of Food Science, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: A new kind of surfactant, i. e. starch fatty acid esters, was prepared with nature soybean oil and starch as raw materials in this paper. The reaction conditions were studied with response surface methodology design. A reaction model and the optimum conditions were got as the results. The optimum synthesis conditions were as follows: the reaction time of 11.6 h, reaction temperature of 56.3℃, catalyst of 1.14% and ratio of starch to fatty acid methyl esters of 1:1.4 (W/W). The substitute degree of product was up to 0.10683.

Key words starch fatty acid esters; synthesis; response surface methodology

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)10-0176-04

淀粉脂肪酸酯(starch fatty acid esters)作为一种新型的表面活性剂, 其资源丰富, 可以重复利用^[1], 它不仅具有良好的去污、乳化、洗涤、分散、润滑^[2]、增溶、渗透、起泡、粘度调节^[3]、防止老化、防止结晶^[4]等性能, 它还具有无毒无臭、无污染、无刺激性、易生物降解等优良特性, 并且还具有抗菌、保鲜、抗病毒^[5]、清除体内酯类垃圾^[6]等特殊功能而被广泛应用于食品、医药、化工、化妆品、洗涤剂、纺织及农牧业等行业。然而, 目前国内主要还是淀粉醋酸酯、淀粉磷酸酯、淀粉丁酸酯等, 品种比较少。现在研究比较多的是辛烯基琥珀酸淀粉酯, 主要用于做乳化剂、微胶囊壁材以及脂肪替代品。另外, 江南大学有报道用硬脂酸直接合成淀粉硬脂酸酯^[7], 条件要求比较高, 但未见有关其他接枝天然长链脂肪酸类的淀粉酯的报道。国外也主要是采用生物法合成, 价格昂贵。本实验以常见的大豆油的脂肪酸和玉米淀粉为原料, 采用化学法合成天然淀粉脂肪酸酯, 并应用响应

面法进行工艺优化。

响应面分析(response surface methodology)法, 简称 RSM, 系采用多元二次回归方法作为函数估计的工具, 将多因子实验中因素与指标的相互关系用多项式近似拟合, 依此可对函数的响应面和等高线进行分析, 研究因子与响应面之间、因子与因子之间的相互关系。它与过去广为使用的“正交试验设计法”不同, 具有试验周期短, 求得的回归方程精度高, 能研究几种因素间交互作用等优点^[8]。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

玉米淀粉(市售)、大豆色拉油(金龙鱼牌)、无水乙醇、氢氧化钠等试剂均为 A R 级。

数控恒温水浴锅(上海)、JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(上海)、电子分析天平等。

1.2 方法

收稿日期 2007-07-15

*通讯作者

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0540)

作者简介: 赵伟学(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。

1.2.1 合成工艺

淀粉脂肪酸酯的合成工艺如下:

大豆油→脂肪酸甲酯 ← 甲醇

↓ ↑
玉米淀粉→混合→酯化反应→洗涤→干燥→粉碎→成品
↑
催化剂

1.2.2 取代度的测定^[9]

参考化学滴定法, 具体方法如下: 精确称量干燥的样品 0.5g 于 250ml 三角瓶中, 加入 20ml 0.25mol/L 的 NaOH 溶液, 50℃ 置于振荡器中振荡 30min。加入两滴酚酞指示剂, 用 0.25mol/L 的 HCl 滴定至粉红色刚好消失, 记录用盐酸的体积数 V_1 ; 同时做空白, 记录消耗盐酸的体积数 V_0 , 并根据公式(1)、(2) 计算其取代度。

$$\text{脂肪酸基的含量: } W(\%) = \frac{236C(V_0 - V_1)}{1000m} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{取代度 DS} = \frac{162W}{23600 - 235W} \quad (2)$$

式中, DS 为定义为多糖单体中的羟基平均被取代的数目; V_0 为滴定空白液用去的标准盐酸的体积, ml; V_1 为滴定样品用去的标准盐酸的体积, ml; C 为 HCl 的浓度, mol/L; m 为干样品的质量, g; 162 为葡萄糖酐(AGU)单元的分子量; 236 为脂肪酸基 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}-$ 的平均分子量。

1.2.3 脂肪酸淀粉酯合成工艺条件的优化

采用二次回归通用旋转正交设计(四因素、五水平, 1/2 实施)安排试验, 其中四因素包括反应时间(X_1 , h)、反应温度(X_2 , ℃)、催化剂用量(X_3 , g/100g 淀粉)、物料比(X_4 , g/g), 所考察的响应值 Y 为淀粉脂肪酸酯的取代度(DS), 其计算方法见 1.2.2。

采用 SAS 软件(V9.0)对试验结果进行响应面分析, 建立数学模型, 并应用脊岭分析优化工艺参数, 最后应用 MATLAB7.0 进行直观作图分析。

2 结果与分析

2.1 二次回归通用旋转试验设计

根据二次回归通用旋转正交试验设计原理, 选取反应时间、温度、催化剂和物料比(淀粉:脂肪酸甲酯)四个对取代度影响较大的因素, 对合成工艺进行响应面分析, 具体试验设计及取代度测定结果见表 1。

2.2 二次回归拟合及方差分析

运用 SAS-RSREG(response surface regression)程序对以上各试验点响应值进行回归分析, 可以得到相关回

表 1 二次回归通用旋转正交试验设计及测定结果

Table 1 Result of second order regression rotation design

序号	X_1	X_2	X_3	X_4	D S
1	9	50	2	1:0.8	0.05251
2	9	50	2	1:1.6	0.06052
3	9	50	3	1:0.8	0.05934
4	9	50	3	1:1.6	0.06379
5	9	60	2	1:0.8	0.05353
6	9	60	2	1:1.6	0.05719
7	9	60	3	1:0.8	0.06214
8	9	60	3	1:1.6	0.06592
9	13	50	2	1:0.8	0.05743
10	13	50	2	1:1.6	0.05875
11	13	50	3	1:0.8	0.06302
12	13	50	3	1:1.6	0.06458
13	13	60	2	1:0.8	0.05592
14	13	60	2	1:1.6	0.06016
15	13	60	3	1:0.8	0.06707
16	13	60	3	1:1.6	0.09248
17	7	55	2.5	1:1.2	0.06039
18	15	55	2.5	1:1.2	0.08981
19	11	45	2.5	1:1.2	0.07003
20	11	65	2.5	1:1.2	0.08505
21	11	55	1.5	1:1.2	0.04004
22	11	55	3.5	1:1.2	0.07210
23	11	55	2.5	1:0.4	0.07003
24	11	55	2.5	1:2.0	0.09812
25	11	55	2.5	1:1.2	0.10568
26	11	55	2.5	1:1.2	0.11057
27	11	55	2.5	1:1.2	0.10239
28	11	55	2.5	1:1.2	0.09854
29	11	55	2.5	1:1.2	0.09912
30	11	55	2.5	1:1.2	0.10945
31	11	55	2.5	1:1.2	0.10086

归系数及各因素对取代度影响的回归模型(如表 2)。

表 2 脂肪酸淀粉酯合成工艺数学模型

Table 2 Synthesis model of starch fatty acid esters

参数	估计值	T 值	Pr> t
常数项	-1.221070	-3.94	0.0012
X_1	0.03611	2.19	0.0434
X_2	0.031699	3.95	0.0012
X_3	0.048442	0.79	0.4413
X_4	0.012195	1.82	0.0869
X_1X_1	-0.002186	-5.38	<0.0001
X_2X_1	0.000183	0.84	0.4134
X_2X_2	-0.000325	-5.01	0.0001
X_3X_1	0.001716	0.79	0.4418
X_3X_2	0.000982	1.13	0.2756
X_3X_3	-0.060249	-8.55	<0.0001
X_4X_1	0.000078937	0.36	0.7214
X_4X_2	0.000054375	0.62	0.5408
X_4X_3	0.000449	0.52	0.6127
X_4X_4	-0.000260	-4.00	0.0010

表5 标准化结果
Table 5 Standard results

原始数据	X_1	X_2	X_3	X_4
标准化数据	$x_1 = (X_1 - 11) / 2$	$x_2 = (X_2 - 55) / 5$	$x_3 = (X_3 - 1.5) / 0.5$	$x_4 = (X_4 - 1.2) / 0.4$

回归方程中各变量对响应值(DS)影响的显著性,由F检验来判定,概率p的值越小,则相应变量的显著程度越高。从表3的方差分析和表4模型可信度分析可以看出,方程一次项和二次项极明显,交互项显著性一般,总回归模型拟合度好,其中一次项中最显著的因素为 X_3 。方程复相关系数的平方 $R^2=0.9005$,说明建立的模型能解释DS变化的90.05%,即能较好的描述合成工艺的变化规律。在所选的各因素水平范围内,按照对结果的影响排序: $X_3 > X_1 > X_2 > X_4$,即:催化剂用量>反应时间>反应温度>物料比。

表3 方差分析
Table 3 Variance analysis

回归项	自由度	平方和	R^2	F值	大于F值的 概率Pr>F	显著性
一次项	4	0.001948	0.1600	6.43	0.0028	**
二次项	4	0.008759	0.7194	28.92	<0.0001	**
交互项	6	0.000257	0.0211	0.57	0.7521	
总回归	14	0.010964	0.9005	10.34	<0.0001	**
X_1	5	0.000550		7.26	0.0010	**
X_2	5	0.002251		5.95	0.0027	**
X_3	5	0.006505		17.18	<.0001	**
X_4	5	0.001763		4.66	0.0082	**

注: *为显著($p < 0.05$), **为高度显著($p < 0.01$)。

表4 模型可信度分析
Table 4 Credibility analysis of the model

均值	0.074404
模型误差得平方根	0.008701
复相关系数的平方(R^2)	0.9005
变异系数	11.6945

2.2 响应面直观分析

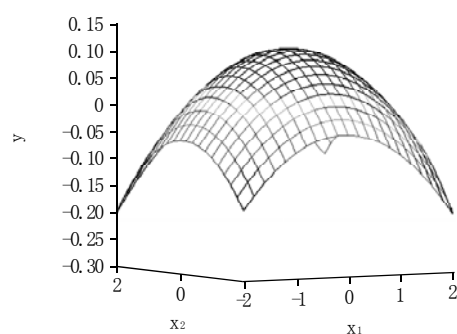
为了使响应面分析图更加清晰的表示出各因素之间的交互关系,将回归方程中的因素任意三个水平固定在零水平,所以对表2方程进行标准化,标准化公式如表5所示。

根据标准化结果建立的数学模型为:

$$y = 0.104312 + 0.008952x_1 + 0.005867x_2 + 0.007877x_3 + 0.009275x_4 - 0.03497x_1x_1 + 0.007308x_2x_1 - 0.032532x_2x_2 + 0.006519x_3x_1 + 0.009331x_3x_2 - 0.054375x_3x_3 + 0.003157x_4x_1 + 0.005438x_4x_2 + 0.004268x_4x_3 - 0.025997x_4x_4$$

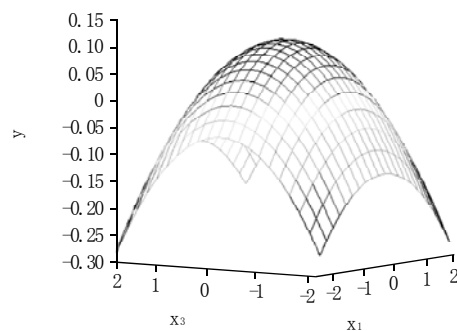
根据数学模型,采用Matlab软件直观分析得响应面(如图1)。由图1可直观了解各因素的交互作用对整个

合成反应的影响是显著的。图1表明,反应时间和温度并不是越长越好,都在零水平左右存在最佳点。由于该反应是可逆反应,时间越长,逆反应容易占优势,温度过高,则促进产物的水解,导致取代度降低。二者的交互作用明显。从图1b看出,响应曲线陡峭,说明反应时间和催化剂对反应的交互作用非常显著。图1d也是如此,说明催化剂是影响反应的主因素之一。另外,从其他图也可以看出,其他各因素之间也有较明



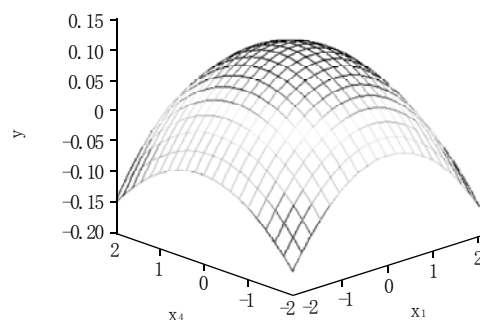
固定条件: $x_3=0, x_4=0$ 。

a. 反应时间和温度对取代度的影响



固定条件: $x_2=0, x_4=0$ 。

b. 反应时间和催化剂的量对取代度的影响



固定条件: $x_2=0, x_3=0$ 。

c. 反应时间和物料比对取代度的影响

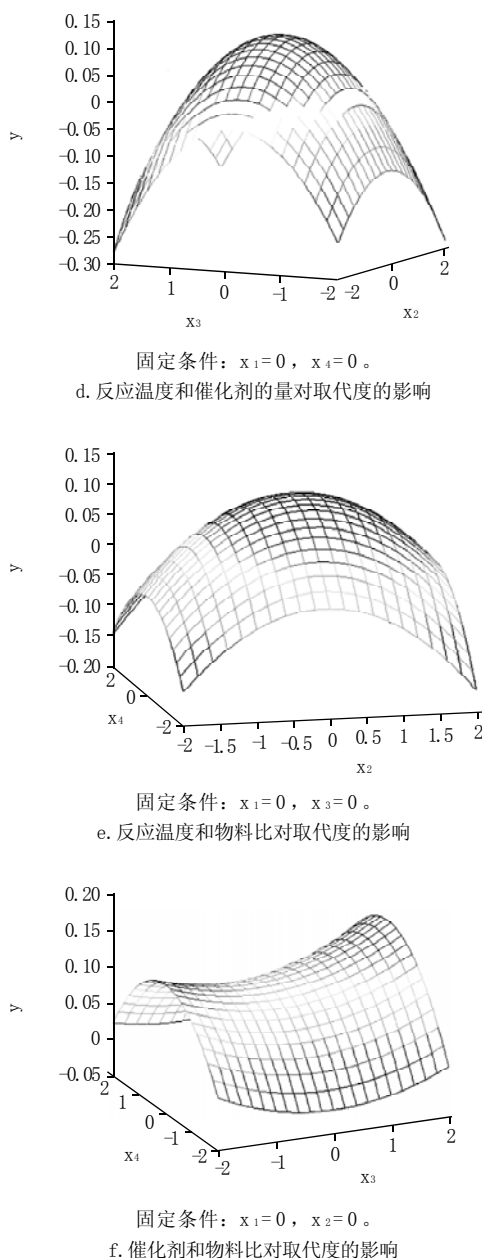


图1 脂肪酸淀粉酯合成工艺数学模型响应面
Fig.1 Response surfaces of analysis model of starch fatty acid esters

显的交互作用。

2.3 最佳合成工艺参数的确定

采用 SAS 软件的脊岭分析得到本实验的最佳合成

表5 验证实验结果

Table 5 Result of the verification experiment

实验号	1	2	3	平均
D S	0.10086	0.10139	0.10156	0.10127

工艺是: 反应时间 11.6h, 反应温度 56.3℃, 催化剂 2.64%, 物料比 1:1.4。此工艺条件下的取代度是 0.10683。验证实验结果见表 5, 与预测结果在 $\alpha=0.05$ 水平无显著性差异。据此可认为所得数据可靠。

3 结 论

利用响应面软件优化制备脂肪酸淀粉酯的最佳条件, 得出对酯化反应影响的四个因素显著性顺序为: 催化剂用量 > 反应时间 > 反应温度 > 物料比。在分析上述四个因素对整个反应的交互作用基础上获得制备产品的最佳条件是: 催化剂用量为 2.64%, 反应时间 11.6h, 反应温度 56.3℃, 物料比 1:1.4。所得产品的取代度为 0.10683。

参考文献:

- [1] NAKAMURA S. Using sucrose esters as food emulsifiers[J]. Oleochemicals, 1997 (8): 18-25.
- [2] TOKUKURA M, KAWAUCHI T, WATANABE T. Food preservatives containing coated bacteriostatic agents: JP, 2000041642A2[P]. 2000: 2-15.
- [3] SUMNU G. Quality control charts for storage of pears[J]. Eur Food Res Technol, 2000, 211 (5): 355-359.
- [4] NASIRMI. Effect of sucrose polyesters and sucrose polyester-lecithins on crystallization rate of vegetable ghee [A]. Collection of Papers from the American oil chemists' society conference oil crystallization and solidification properties of lipids[C]. Toronto: Water Environment Federation, 2000: 87-95.
- [5] BENREZZAK O, NIGAM V N. Cancer biochem[J]. Biophys, 1992, 13: 13-22.
- [6] MOSER G A, MCLACHLAN M S. A non-absorbable dietary fat substitute enhances elimination of persistent lipophilic contaminants in humans[J]. Chemosphere, 1999, 39 (9): 1513-1521.
- [7] 徐爱国, 张燕萍, 孙忠伟. 淀粉基脂肪替代品-低取代度硬脂酸淀粉酯的制备工艺研究[J]. 2004, 25 (5): 85-87.
- [8] BRANDVIK P K, DALING P S. Optimisation of oil spill dispersant composition by mixture design and response surface method[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1998, 42 (1-2): 63-72.
- [9] WURZBURG O B. Methods in carbohydrates chemistry[M]//WHISTLER R R L. Acetylation, New York: Academic Press, 1964.