

辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯的合成及应用

杨 婧, 郑为完*, 高媛媛, 薛 军, 冯韬霖, 陈倩雯, 刘 凡
(南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘 要: 研究豆渣膳食纤维与辛烯基琥珀酸酐的酯化反应条件, 探讨合成的辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯在洗涤用品中的应用。结果表明: 辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯合适的制备工艺条件为辛烯基琥珀酸酐添加量10%, 反应体系pH7.5, 在55℃反应1h, 豆渣纤维素酯的取代度为0.0681。以辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯为主要填充物质和活性物质制备的洗涤膏具有较强的去污力, 是一种对人体和环境都较为友好的洗涤用品。

关键词: 豆渣膳食纤维; 酯化反应; 取代度; 洗涤膏

Preparation and Application of Octenylsuccinate Soybean Dietary Fiber Ester

YANG Jing, ZHENG Wei-wan*, GAO Yuan-yuan, XUE Jun, FENG Tao-lin, CHEN Qian-wen, LIU Fan
(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The present study was intended to investigate reaction conditions for esterifying dietary fiber from soybean dregs with octenylsuccinate and to explore the practical application of the esterification product in detergent. The optimum reaction conditions were found to be 1 h of reaction at 55 °C in the presence of 10% octenylsuccinate. A degree of substitution (DS) of 0.0681 was obtained under these conditions. Detergent paste prepared with the octenylsuccinate ester as main filling material and active compounds had strong deterative power as an excellent product friendly to both the environment and the human body.

Key words: soybean dietary fiber; esterification; degree of substitution (DS); washing paste

中图分类号: TS210.9

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)12-0086-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201312018

我国是世界上种植大豆的主要国家, 同时也是大豆的主要消费国家, 在大豆的加工处理中会产生大量的副产物——豆渣, 豆渣由于含水量高, 口感差等缺陷, 除部分用作饲料外, 大部分未得到充分的利用, 豆渣中纤维含量为60%~70%, 是一种理想的膳食纤维来源^[1-3]。对豆渣纤维进行改性处理, 不仅可以提高豆渣的附加值, 充分利用资源, 同时也解决了豆渣可能造成的环境污染问题。

豆渣纤维中含有大量的醇羟基, 因此具有羟基的各种反应活性, 如成酯反应、成醚反应等, 但由于纤维素中的羟基大部分被包裹在结晶区内, 难于被反应试剂触及, 从而导致纤维素在改性反应中的不均匀性, 并直接影响纤维素改性产物的性能^[4-6]。因此在纤维素的改性反应前要对纤维素进行一定的预处理, 提高纤维素的反应均匀性和反应能力, 制备出高品质的纤维素改性产品^[7-8]。碱润涨预处理是纤维素传统的预处理方法之一^[9], 为改善润涨效果, 将微波技术与碱润涨技术结合起来。本实验以预处理过的豆渣纤维素和辛烯基琥珀酸酐为原料, 采用湿法工艺

制备辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯, 以取代度为衡量标准, 研究豆渣纤维素酯的制备工艺, 改善豆渣纤维素的理化特性, 提高豆渣的附加值, 增加其利用率。由于在豆渣纤维素分子中接入了一个疏水基团, 因此合成的豆渣纤维素酯具有一定的表面活性, 可以应用在洗涤用品中。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豆渣膳食纤维(80~100目) 自制。

辛烯基琥珀酸酐 杭州中香科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

GKC可控硅恒温水浴锅 上海锦屏仪器仪表有限公司; DHG-9070A型电热鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; LXJ-II BTA台式离心机 上海安亭科学仪器有限公司; Mettler Toledo 320-S pH计 上海精密科学仪器有限公司

收稿日期: 2012-03-18

作者简介: 杨婧(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail: yj198734@163.com

*通信作者: 郑为完(1946—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为食品新资源开发。E-mail: zheng3008@126.com

公司; Tensor27型傅里叶变换红外光谱仪 德国布鲁克公司; NN-K367WFS烧烤微波炉 上海松下微波炉有限公司。

1.3 方法

1.3.1 豆渣膳食纤维的预处理工艺

称取一定量的膳食纤维置于质量分数4% NaOH溶液中, 料液比为1:10, 常温搅拌浸润1.5h, 放入微波炉中辐照3min, 离心弃去上清液, 残渣洗涤数次, 挤干备用。

1.3.2 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯的制备^[10-11]

称取一定质量经过微波强化碱润胀预处理后的豆渣膳食纤维, 调节悬浮液的pH值为弱碱性, 缓慢加入经乙醇稀释5倍的10%辛烯基琥珀酸酐(以豆渣膳食纤维干基计)反应, 反应过程中用质量分数为3% NaOH溶液调节pH值, 维持体系为弱碱性。待反应结束后, 用质量分数为3% HCl溶液调节体系pH值至6.5~7.0, 用乙醇洗涤, 置60~70℃烘箱内干燥, 烘干, 粉碎。

1.3.3 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯的制备工艺条件的选择与优化

在豆渣膳食纤维悬浮液中加入10%(质量分数)辛烯基琥珀酸酐, pH8.0, 40℃水浴中反应2h, 固定其他条件, 分别考察pH值(7.0~10.0)、反应温度(35~60℃)、反应时间(0.5~3h)对产品取代度的影响, 在单因素试验的基础上对豆渣膳食纤维的制备工艺条件进行优化。

1.3.4 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯取代度的测定方法

准确称取1.0g辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯, 于100mL烧杯中, 用10mL乙醇润湿样品, 吸取2.5mol/L的盐酸乙醇溶液5mL, 均匀淋洗烧杯壁, 以防烧杯壁上有残留样品。磁力搅拌30min后, 加95%的乙醇溶液20mL, 继续搅拌10min, 抽滤, 用95%乙醇淋洗至无氯离子(用0.01mol/L的硝酸银溶液检测)。将滤渣连同滤纸转入250mL三角瓶中, 并用100mL蒸馏水反复淋洗漏斗, 将洗液并入三角瓶中, 沸水浴10min, 加入1.0%酚酞指示剂3滴, 趁热用0.1mol/L的标准氢氧化钠溶液滴定至终点, 根据公式计算取代度(DS)。每个样品重复测定3次, 取平均值。

$$DS=0.1624A/(1-0.210A) \quad (1)$$

$$A=cV/m \quad (2)$$

式中: 0.1624为葡萄糖残基的摩尔质量/(kg/mol); 0.210为辛烯基琥珀酸酐的摩尔质量/(kg/mol); A 为每克辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯所消耗0.1mol/L氢氧化钠的物质的量/(mol/g); V 为消耗的0.1mol/L氢氧化钠的体积/mL; c 为氢氧化钠标准溶液的浓度/(mol/L); m 为样品的质量/g。

1.3.5 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯的结构表征

采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪分别记录干燥的豆渣膳食纤维和辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯

的KBr压片的吸收峰。红外光谱仪的波长宽度设定为400~4000cm⁻¹, 扫描次数为32次。

1.3.6 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯在洗涤用品的应用

称取一定质量的辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯, 加入6~8倍的去离子水, 适量防腐剂, 搅拌均匀, 即为豆渣纤维洗涤剂。

去污力的测定: 参照GB 9985—2000《手洗餐具用洗涤剂》附录B中去油率仲裁法稍做改进进行测定, 具体方法为: 将标准人工污垢(牛油:猪油:植物油=0.5:0.5:1)均匀附着在载玻片上, 用规定浓度洗涤剂溶液在30℃人工洗涤, 测定污垢的去除百分率。每组待测试样准备3组污片, 取平均值, 3组结果的相对平均偏差应不大于5%。

2 结果与分析

2.1 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯的制备工艺条件优化

2.1.1 反应温度对豆渣膳食纤维酯取代度的影响

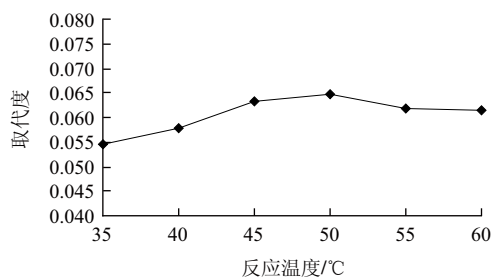


图1 反应温度对豆渣纤维素酯取代度的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on the DS of octenylsuccinate soybean dietary fiber ester

由图1可知, 当温度升高, 辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯的取代度呈明显上升趋势, 但当温度超过45℃时, 取代度增加趋势变缓, 当温度继续增加, 取代度反而缓慢下降。反应温度过低, 不利于反应物越过反应能垒; 温度升高, 有利于纤维素分子间内部运动加剧, 分子充分吸水膨胀, 暴露了更多的反应活性基团, 增加了与辛烯基琥珀酸酐的接触面积, 有利于酯化反应的进行。但是反应温度过高, 会加剧酸酐和辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯的水解, 从而降低产品的取代度。因此适宜的反应温度为45~55℃。

2.1.2 反应时间对豆渣膳食纤维酯取代度的影响

由图2可以看出, 随着反应时间的延长, 豆渣膳食纤维酯的取代度明显增大, 反应1.5h, 豆渣纤维素的酯化程度达到最大值; 当反应时间继续延长时, 取代度反而下降; 反应时间超过2h继续延长时, 豆渣纤维素酯的取代度逐渐趋于稳定。这是因为纤维素与辛烯基琥珀酸酐的酯化反应是可逆亲和反应, 反应时间太短, 酯化反应不完全, 随着反应时间的延长, 辛烯基琥珀酸酐充分渗透

到纤维素分子链之间,与羟基发生酯化反应,取代度增加;但反应时间继续延长时,部分生成的辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯发生水解,使取代度下降;一定时间后,可逆酯化反应达到平衡,取代度逐渐趋于稳定。因此适宜的反应时间为1~2h。

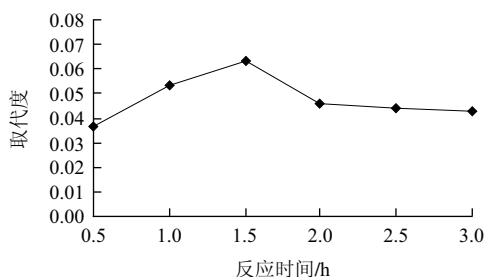


图2 反应时间对豆渣纤维素酯取代度的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the DS of octenylsuccinate soybean dietary fiber ester

2.1.3 反应pH值对豆渣膳食纤维酯取代度的影响

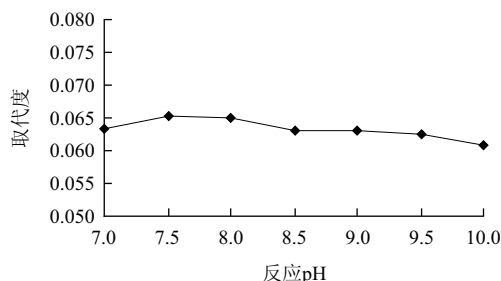


图3 反应pH值对豆渣纤维素酯取代度的影响

Fig.3 Effect of pH on the DS of octenylsuccinate soybean dietary fiber ester

pH值是影响酯化反应的重要因素,由酯化反应机理可知,在反应的第一步中,纤维素分子中的羟基需在一定的碱性环境中才可以活化^[12]。由图3可知,反应pH值为7.5时,制备的豆渣纤维素酯的取代度最大,pH值高于8.5时,产品的取代度有所下降。这是因为豆渣膳食纤维经过微波强化碱润涨预处理后,纤维部分结晶区被破坏,结晶度下降,表面疏松多孔,分子中的羟基处于活性状态,有利于辛烯基琥珀酸酐向分子内部扩散,生成辛烯基琥珀酸豆渣纤维素酯,因此豆渣纤维素酯的合适的反应pH值是微碱性的,较辛烯基琥珀酸淀粉酯的合适的酯化pH值范围要低^[13];而当pH值过高时,辛烯基琥珀酸酐与碱反应,生成酸酐钠盐,降低反应活性,同时生成的豆渣膳食纤维酯在强碱性环境下发生水解,从而降低豆渣纤维素酯的取代度。此外,过高的pH值会在豆渣纤维素酯中引入大量的阴阳离子,给后续操作带来不便。因此选择pH7.0~8.0为合适的豆渣纤维素酯的酯化pH值范围。

2.1.4 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯制备工艺条件的优化

在单因素试验的基础上,固定辛烯基琥珀酸酐添加

量为10%,选择反应体系pH值、反应温度、反应时间为主要因素,进行三因素三水平的正交试验对辛烯基琥珀酸酐豆渣膳食纤维酯的制备工艺条件进行优化,正交因素表及结果见表1。

表1 豆渣膳食纤维酯的正交试验设计及结果

Table 1 Orthogonal array design and results for the optimization of esterification conditions

试验号	A pH	B 反应温度/℃	C 反应时间/h	取代度
1	1(7.0)	1(45)	1(1.0)	0.0624
2	1	2(50)	2(1.5)	0.0643
3	1	3(55)	3(2.0)	0.0639
4	2(7.5)	1	2	0.0648
5	2	2	3	0.0639
6	2	3	1	0.0681
7	3(8.0)	1	3	0.0609
8	3	2	1	0.0656
9	3	3	2	0.0667
K_1	0.1906	0.1881	0.1961	
K_2	0.1968	0.1938	0.1958	
K_3	0.1932	0.1987	0.1887	
k_1	0.0635	0.0627	0.0654	
k_2	0.0656	0.0646	0.0653	
k_3	0.0644	0.0662	0.0629	
R	0.0021	0.0035	0.0025	

由表1可以看出,在试验范围内,影响辛烯基琥珀酸酐豆渣膳食纤维酯取代度的各因素主次顺序依次为: $B > C > A$,即反应温度对豆渣纤维素酯取代度的影响最大,其对豆渣膳食纤维酯取代度的贡献率达到49.57%,其次是反应时间,其贡献率为30.59%,在pH7.0~8.0之间,体系pH值对豆渣膳食纤维酯取代度的影响最小。理论上豆渣膳食纤维酯的最优制备工艺条件为6号试验 $A_2B_3C_1$,即反应体系pH7.5,在55℃反应1h,在该条件下豆渣纤维素酯的取代度为0.0681。

2.2 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯的结构表征

以豆渣膳食纤维和辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯为研究对象,采用傅里叶变换红外光谱仪记录其KBr压片的吸收峰,结果如图4所示。在特征光谱的区域内,3416~3417 cm^{-1} 区域内有一较大吸收峰,属于—OH的伸缩振动峰,由于纤维素分子OH基之间形成氢键缔合后,—O—H \cdots 键拉长,偶极距增大,因此表现为强而宽的峰^[14]。在1616~1623 cm^{-1} ,1045~1048 cm^{-1} 这两处强烈吸收峰是纤维素和半纤维素中的C—O伸缩振动引起的^[15];890 cm^{-1} 处的吸收峰是纤维素中的 β -糖苷键的振动吸收引起的。与豆渣膳食纤维的光谱图比较,豆渣膳食纤维酯的光谱图中,在1726 cm^{-1} 出现了一个新的特征峰,这是由酯类物质的C=O伸缩振动产生的,证明检测到了酯羰基的存在,表明辛烯基琥珀酸酐与豆渣纤维素发生了酯化反应,并以酯键的形式与豆渣纤维素上的羟基相连^[16],但由于产品的取代度较低,所以该吸

收峰为微弱峰。此外在豆渣膳食纤维素的红外光谱中 $1850\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 和 $1780\sim 1740\text{cm}^{-1}$ 区间并未出现较强的吸收峰,说明豆渣膳食纤维素酯中没有游离的未反应的辛烯基琥珀酸酐,因为酸酐分子中两个 $\text{C}=\text{O}$ 振动耦合,在较高波数区出现两个相距 60cm^{-1} 的吸收峰,两峰部分重叠,吸收带宽而强,是鉴别酸酐的一个重要依据^[14]。除了在 1726cm^{-1} ,豆渣纤维素酯与豆渣纤维素的红外吸收光谱基本相同,这说明除了引进辛烯基琥珀酸基团外,酯化改性处理未引入其他物质。

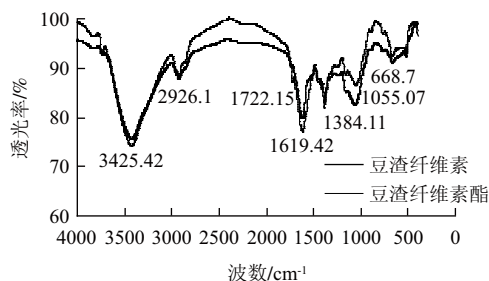


图4 豆渣膳食纤维素和豆渣膳食纤维素酯的FT-IR图

Fig.4 FT-IR spectra of soybean dietary fiber and soybean dietary fiber ester

2.3 辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维酯在洗涤用品的应用

以辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯为主要的活性物质和填充物质,制备了一种安全无刺激的洗涤膏状用品。参照GB 9985—2000《手洗餐具用洗涤剂》附录B的去油率法(仲裁法)对其去污力进行测定,每组试样做3次实验,取平均值。实验测得标准洗涤剂的油污去除率为 $(90.62\pm 0.60)\%$,由辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯制备的洗涤膏的油污去除率为 $(95.67\pm 0.60)\%$,高于标准洗涤剂,即该洗涤膏在去污力方面合格。这主要是因为豆渣膳食纤维中经过酯化改性,引入了一个 C_{12} 的辛烯基琥珀酸疏水基团,并部分以辛烯基琥珀酸钠盐的形式存在,而纤维素分子中又存在大量的亲水羟基基团,因此辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯具有一定的乳化能力,可以把油乳化分散,另外豆渣纤维本身有很强的吸水能力,纤维颗粒吸水膨胀,纤维颗粒与油分子之间相互摩擦,从而把油污带走,表现出较高的去污能力。

3 结论

3.1 通过单因素试验及正交试验得出,豆渣纤维素经过预处理后,其辛烯基琥珀酸酯合适的制备工艺条件为:辛

烯基琥珀酸酐添加量为10%,反应体系 $\text{pH}7.5$,在 55°C 反应1h,该条件下制备的豆渣膳食纤维素酯的取代度为0.0681,此较低的反应 pH 值,高温短时的反应条件均有效地抑制了酸酐及豆渣膳食纤维素酯在碱性环境中的水解反应。

3.2 采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪对辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯的结构进行表征,证实豆渣纤维素与辛烯基琥珀酸酐发生了酯化反应生成了辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯,并且酯化改性处理未引进其他杂质。

3.3 以辛烯基琥珀酸豆渣膳食纤维素酯为主要的活性物质和填充物质制备的洗涤膏,去污力较强,高于标准洗涤剂,可以作为工厂工人的除油去污洗手膏,安全无刺激,生物降解性好,不仅提高了豆渣的附加利用值,同时解决了豆渣废弃物造成的资源浪费和环境污染,具有深远的社会价值和广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] THARANATHAN R N, MAHADEVAMMA S. Grain legumes-a boon to human nutrition[J]. Trends in Food Science and Technology, 2003, 14(2): 507-518.
- [2] 张慧,肖志刚,王东. 豆渣水溶性膳食纤维提取工艺的研究现状与展望[J]. 大豆科技, 2011(5): 27-30.
- [3] 李想,程建军,江连洲. 豆渣水溶性膳食纤维的研究现状与展望[J]. 食品工业科技, 2008, 29(4): 305-307.
- [4] 张春红,陈秋玲,孙可伟. 微波强化碱预处理对二次纤维结构及其乙酰化反应的影响[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(1): 97-102.
- [5] 田瑞红,江连洲,胡少新,等. 超声波酶法提取豆渣中水溶性多糖条件的优化[J]. 食品工业科技, 2011(11): 305-309.
- [6] 张玉倩,赵乃峰,王成忠,等. 膳食纤维功能特性与改性的研究[J]. 粮食加工, 2010(5): 57-60.
- [7] 申瑞玲,王英. 膳食纤维的改性及其对功能特性的影响[J]. 农产品加工: 学刊, 2009(3): 17-21.
- [8] 周丽珍,孙海燕,刘冬,等. 改性方法对豆渣膳食纤维的结构影响研究[J]. 食品科技, 2011(1): 143-147.
- [9] 唐爱民,梁文芷. 纤维素预处理技术的发展[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(4): 81-88.
- [10] 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.
- [11] 周小娟,郑为完,杨静,等. 辛烯基琥珀酸蔗糖酯的制备、鉴定及其在微胶囊中的应用[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 146-148.
- [12] 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]. 化学进展, 2005, 25(7): 760-761.
- [13] 林红辉,郑为完,赵伟学,等. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的合成及应用研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 314-317.
- [14] 于世林,李寅蔚. 波谱分析法[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1994: 49.
- [15] NAGAOKA S, TOBATA H, TAKIGUCHI Y, et al. Characterization of cellulose microbeads prepared by a viscose-phase-separation method and their chemical modification with acid anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(1): 49-157.
- [16] FANG J M, FOWLER P, ASSAYERS C, et al. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(3): 283-289.