

辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖酯的微波半干法 制备工艺及性能

梁叶星¹, 熊家艳¹, 王永红¹, 钟耕^{1,2,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.重庆市魔芋工程技术中心, 重庆 400715)

摘 要:以魔芋葡甘聚糖(KGM)和辛烯基琥珀酸酐(OSA)为原料, 采用微波半干法制备辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖酯(KGOS), 通过单因素和四元二次通用旋转组合设计研究KGOS的合成工艺, 并对其产物性能进行测定、分析。结果表明: KGOS合成的较优组合为pH2.5、反应温度76℃、反应时间10min、乙醇体积分数70%, 在此工艺条件下制备的KGOS的取代度为0.015, 其乳化能力及乳化稳定性均较好。

关键词:微波; 辛烯基琥珀酸酐; 魔芋葡甘聚糖酯; 乳化性

Synthesis and Properties of Octenylsuccinate Konjac Glucomannan Ester by Microwave-Assisted Semi-Drying Method

LIANG Ye-xing¹, XIONG Jia-yan¹, WANG Yong-hong¹, ZHONG Geng^{1,2,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Konjac Engineering Technology Center of Chongqing, Chongqing 400715, China)

Abstract: Octenylsuccinate konjac glucomannan ester (OKGE) was prepared from konjac glucomannan (KGM) and octenyl succinic anhydride (OSA) by microwave-assisted semi-drying method. The synthesis process of OKGE was explored through single-factor and quadratic rotation composite experimental designs, and the synthesized product was characterized. The results revealed that the optimal process conditions to prepare OKGE were pH 2.5, reaction temperature of 76 °C, microwave treatment time of 10 min, and ethanol concentration of 70%. Under the optimal process conditions, the average substitution degree of OKGE was 0.015, and its emulsion capacity and emulsion stability were good.

Key words: microwave; octenyl succinic anhydride; octenylsuccinate konjac glucomannan ester; emulsion capacity

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)14-0163-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201314033

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM), 是由分子比1:1.5~1:1.78的葡萄糖和甘露糖残基通过 β -1,4糖苷键和 β -1,3糖苷键聚合而成的水溶性多糖^[1], 该糖主链的甘露糖基C3位有 β -1,3键的支链, 每19个糖残基(C6位)上连接有一个乙酰基。天然的KGM是由放射状排列的胶束组成的, 其晶体结构有 α 型(非晶型)和 β 型(结晶型)两种^[2]。

KGM具有较高的相对分子质量, 主要分布在 $2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ 之间, 可吸水膨胀80~100倍, 具有良好的增稠性能。1% KGM水溶液的黏度可达数十至200Pa·s, 然而由于天然的KGM固有的一些缺陷, 限制了其应用, 如流变性较差、水中的溶解度较小、水溶液稳定性差、耐碱能力弱、易降解、不易存放等^[3-4]。因此, 在实际应用中, 常通过脱乙酰基^[5-6]、降解^[7-8]、醚化^[9-10]、

酯化^[11-12]、交联^[13-14]、接枝共聚^[15-16]等方法改性KGM, 这些改性均是从改变其理化性质出发, 改善其物理、化学、生物学性能, 以便能开拓其应用范围。

微波在淀粉改性中的应用较多, 微波技术在酯化淀粉、接枝淀粉、氧化淀粉和阳离子淀粉等方面取得了很大的进展。目前研究较多的辛烯基琥珀酸淀粉酯是一种良好的两亲性的乳化剂, 而KGM的亲水性优于淀粉, 故本实验通过KGM与辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)进行酯化反应, 生产出一种性能较好的两亲性乳化剂。两者反应可引入亲水的羧酸基团和疏水的烯基长链, 使其具有两亲性, 羧酸基团的引入使KGM的水溶性增加、水溶液稳定性增强、热稳定性提高。烯基长链可使魔芋葡甘聚糖的耐酸、耐碱性增强。同时由

收稿日期: 2012-06-08

作者简介: 梁叶星(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事现代食品加工理论与技术研究。E-mail: 825751935@qq.com

*通信作者: 钟耕(1964—), 男, 教授, 博士后, 主要从事粮食工程及现代食品加工理论与技术研究。E-mail: zhongdg@qq.com

于它含有一个多糖长链,在用于油/水乳状液时,亲水的羧基团深入水中,亲油的烯基长链深入油中,使多糖长链在油/水界面上形成一层很厚的界面膜,使乳化体系具有很好的稳定性。本研究以KGM为原料,采用高效、节能、低污染的微波半干法工艺^[17-18]制备了辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖酯(konjac glucomannan octenyl succinic, KGOS),并对其乳化性进行了研究,对于实现KGOS的工业化生产提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋粉(符合NY/T494-2010中普通魔芋微粉标准) 重庆市里茂农产品有限公司;辛烯基琥珀酸酐(纯度为99.5%) 武汉益华成科技发展有限公司;辛烯基琥珀酸淀粉酯(RJ-S308肉精膏) 青岛瑞捷食品化工有限公司;大豆色拉油 重庆红蜻蜓油脂有限公司;其他化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SHA-C型往复式水浴恒温振荡器 江苏正基仪器有限公司;HL-2021型粉碎机 上海海林电器有限公司;SHZ-D(III)型循环真空泵 郑州市荥阳华盛仪器厂;HH-4型恒温水浴锅 金坛市富华仪器有限公司;DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器有限公司;FA2004A型电子天平 上海恒平科学仪器有限公司;NDJ-5S型黏度计 上海越平科学仪器有限公司;MAS-II型常压微波合成/萃取反应器 上海新仪化学科技有限公司;PHS-3C型pH计 上海盛磁仪器有限公司;JJ-1-60型电动增力搅拌器 天津市俊达新源电气设备有限公司;Spectrum 100红外光谱仪 美国Perkin Elmer公司。

1.3 方法

1.3.1 辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖酯(KGOS)微波半干法制备方法

准确称取一定质量的KGM,加入一定体积的乙醇溶液置于磁力搅拌器上搅拌溶胀2h,用1mol/L盐酸和1mol/L氢氧化钠调节到合适的pH值,抽滤滤去溶液,再将已用无水乙醇稀释好的OSA喷入其中,并不断混合(反应体系仍为固相)。将混合后的样品混合物研磨以达到进一步均匀的效果。送入微波反应器中,反应完毕后,将物料用无水乙醇溶液重复洗涤3~4次除去未参加反应的辛烯基琥珀酸酐,并滴加稀碱液调节pH值至中性,滤去洗液,置于50℃的鼓风干燥箱中干燥,干燥后的物料经粉碎过60目筛后得到成品。

1.3.2 单因素试验

考察pH值、反应时间、反应温度和不同体积分数乙醇溶胀KGM等因素对KGOS取代度的影响,采用1.3.1节的方法制备KGOS,以取代度的高低作为评价指标。

1.3.2.1 pH值对取代度的影响

考察pH值为2、3、4、5、6时,对样品取代度的影响。其他反应条件为反应功率100W、反应时间10min、反应温度75℃、质量分数3%(以KGM用量计)的OSA(稀释于2mL无水乙醇中)。

1.3.2.2 微波反应时间对取代度的影响

考察微波反应时间分别为6、8、10、12、14min时,对样品取代度的影响。反应其他条件为反应功率100W、pH3、反应温度75℃、质量分数3%(以KGM用量计)的OSA(稀释于2mL无水乙醇中)。

1.3.2.3 微波反应温度对取代度的影响

考察反应温度为65、70、75、80、85℃时,对样品取代度的影响。其他反应条件为反应功率100W、反应时间10min、pH3、质量分数3%(以KGM用量计)的OSA(稀释于2mL无水乙醇中)。

1.3.2.4 不同体积分数乙醇溶胀魔芋葡甘聚糖对取代度的影响

考察采用体积分数为30%、40%、50%、60%、70%的乙醇溶胀魔芋葡甘聚糖时,对样品取代度的影响。其他反应条件为反应功率100W、反应时间10min、pH3、反应温度75℃、质量分数3%(以KGM用量计)的OSA(稀释于2mL无水乙醇中)。

1.3.3 取代度(degree of substitution, DS)的测定^[19]

准确称取干燥后样品0.30g于250mL三角瓶中,加入几滴乙醇润湿样品,再加入100mL蒸馏水和20mL 0.01mol/L氢氧化钠溶液,置于60℃恒温水浴振荡器中振荡2h,加入2滴酚酞指示剂,用0.01mol/L标准盐酸滴定至粉红色刚好消失,记录消耗的盐酸体积数 V_1 。同时用KGM做空白实验,即准确称取干燥后KGM 0.3000g于250mL三角瓶中,加入几滴乙醇润湿,再加入100mL蒸馏水和20mL 0.01mol/L氢氧化钠溶液,置于60℃恒温水浴振荡器中振荡2h,加入2滴酚酞指示剂,用0.01mol/L标准盐酸滴定至溶液粉红色刚好消失,记录消耗的盐酸体积 V_0 ,并根据公式(1)、(2)计算其取代度。

$$DS = \frac{162.44}{1000 - 210A} \quad (1)$$

$$A = \frac{c(\text{HCl}) \times (V_0 - V_1)}{m} \quad (2)$$

式中:162.4为魔芋葡甘聚糖结构单元的物质分子量

子质量; 210为辛烯基琥珀酸酐的物质的量质量; A 为每克样品所耗用氢氧化钠标准溶液的物质的量/(mmol/g); V_0 为滴定空白用去的标准盐酸溶液体积/mL; V_1 为滴定样品用去的标准盐酸溶液体积/mL; $c(\text{HCl})$ 为HCl标准溶液的浓度/(mol/L); m 为样品质量/g。

1.3.4 表观黏度的测定^[20]

分别称取1.0g不同取代度的KGOS分散于99mL蒸馏水中, 60℃水浴条件下溶胀1h, 冷却至室温(25℃), 即配制1g/mL的样品溶液, 然后用NDJ-5S型数显黏度计测定其表观黏度。

1.3.5 样品乳化能力和乳化稳定性的测定^[18]

准确称取1.0g的KGOS于100mL烧杯中, 再加入30mL水, 60℃水浴加热并不断搅拌使样品充分溶胀, 得到溶胀均匀的乳液, 冷却后添加蒸馏水调质量。以细射流的方式缓慢加入一定量的大豆色拉油, 边加边用搅拌机匀浆, 整个过程在2min内完成, 继续匀浆15s。将此乳状液转移至10mL刻度离心管中, 再以3000r/min离心15min, 记录乳化层高度和液体总高度。然后将样品静置24h, 以3000r/min离心15min, 记录离心管中仍保持乳化层的高度和液体总高度。按式(3)、(4)计算乳化能力(emulsion apacity, EA)和乳化稳定性(emulsion stability, ES), 以辛烯基琥珀酸淀粉酯作为对照。

$$EA/\% = \frac{\text{离心管中乳化层高度}}{\text{离心管中液体总高度}} \times 100 \quad (3)$$

$$ES/\% = \frac{\text{离心管中仍保持乳化层的高度}}{\text{离心管中液体总高度}} \times 100 \quad (4)$$

1.3.6 红外光谱分析

将待测样品于105℃干燥, 冷却后, 采用KBr压片法, 样品与KBr按照1%的比例充分研磨、混匀、压片后在450~4000cm⁻¹区间扫描。

1.4 数据处理

采用Excel和SPSS 15.0 for windows软件进行数据处理和统计分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 pH值对KGOS取代度的影响

表1 pH值对取代度的影响

Table 1 Effect of pH on substitution degree

pH	2	3	4	5	6
取代度	0.0121±0.0002 ^a	0.0107±0.0002 ^b	0.0094±0.0004 ^c	0.0088±0.0007 ^c	0.0073±0.0004 ^d

注: 不同字母表示5%显著水平内有差异。下同。

由表1可知, 随着pH值的减小, 取代度随之增大,

原因可能是反应过程是酸降解和酯化反应同时进行的, KGM降解后, 羟基增多, 与OSA发生酯化反应的机会也变大, 取代度较高。但当pH值为2时, KGM降解程度较大, 黏度降低严重, 对乳化性有较大影响, 因此选用3作为较佳pH值。

2.1.2 反应时间对KGOS取代度的影响

表2 微波反应时间对取代度的影响

Table 2 Effect of reaction time on substitution degree

反应时间/min	6	8	10	12	14
取代度	0.0093±0.0002 ^a	0.0094±0.0002 ^a	0.0108±0.0002 ^b	0.0109±0.0002 ^b	0.0109±0.0002 ^b

由表2可知, 随着反应时间的延长, 产物的取代度逐渐提高, 这是因为延长反应时间增加了反应物之间的碰撞几率, 当反应时间达到10min时, 取代度增加变缓, 在5%水平内没有显著差异, 因此选用10min为较佳反应时间。

2.1.3 反应温度对KGOS取代度的影响

表3 不同反应温度对取代度的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on substitution degree

微波反应温度/℃	65	70	75	80	85
取代度	0.0077±0.0005 ^a	0.0082±0.0003 ^a	0.0108±0.0002 ^b	0.0114±0.0004 ^b	0.0116±0.0003 ^b

由表3可知, 随着反应温度的升高, 产物的取代度也随之增加, 这是因为反应温度的升高增加了反应物分子间有效碰撞的几率, 当反应温度高于75℃时, 取代度的增加变缓, 在5%水平内没有显著差异, 因此选用75℃为较佳反应温度。

2.1.4 不同体积分数乙醇溶胀KGM对KGOS取代度的影响

未经溶胀预处理的KGM, 分子间及分子内具有很强的氢键作用, 使OSA不能渗透到KGM分子内部与羟基接触, 从而不易发生酯化反应。因此, 反应前需对KGM进行适度溶胀处理, 适度破坏KGM分子间及分子内的氢键, 使乙酸酐能够渗透到KGM分子内部, 才能与其羟基发生取代反应。因此, 随着KGM中含水量的增加, 取代度会增大。但是, 含水量过大, 水与OSA发生反应, 使OSA的量减少, 从而导致KGOS的取代度降低。所以, 由表4可知, 70%乙醇溶胀KGM效果较好。

表4 不同体积分数乙醇溶胀KGM对取代度的影响

Table 4 Effect of ethanol concentration on substitution degree

乙醇体积分数/%	40	50	60	70	80
取代度	0.0092±0.0004 ^a	0.0108±0.0007 ^{ab}	0.0124±0.0002 ^b	0.0148±0.0006 ^c	0.0128±0.0005 ^b

2.2 四元二次通用旋转组合设计确定KGOS最佳改性条件

在单因素试验的基础上, 选用较优的pH值、反应温度、反应时间和乙醇体积分数, 以取代度作为评价指标, 设计四元二次通用旋转组合试验, 各因素水平及结果见表5, 方差分析见表6。

对表5中的数据进行分析,得到各个因素与KGOS取代度之间的多元二次回归方程:

$$Y=0.01495-0.00198X_1+0.00047X_2+0.00046X_3-0.00055X_4+0.00012X_1^2-0.00011X_2^2-0.00001X_3^2-0.00041X_4^2+0.00013X_1X_2+0.00014X_1X_3-0.00018X_1X_4+0.00006X_2X_3-0.00001X_2X_4-0.00009X_3X_4$$
 (5)

在 $\alpha=0.05$ 显著水平下剔除不显著项后,简化后的回归方程为:

$$Y=0.01495-0.00198X_1+0.00047X_2+0.00046X_3-0.00055X_4-0.00041X_4^2$$
 (6)

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 分别为pH值、反应温度、反应时间、乙醇体积分数的编码值,由方差分析可知:回归方程的失拟性检验 $F_1=2.37088(F_{0.05(10,6)}=4.06)$ 不显著,可以认为所选用的二次回归模型是适当的;回归方程的显著性检验 $F_2=12.76077(F_{0.01(14,16)}=3.45)$ 极显著,说明模型的预测值与实际值吻合,模型成立。

表5 KGOS四元二次通用旋转组合设计方案及结果

Table 5 Quadratic rotational combination design matrix and results					
处理号	X_1 pH	X_2 反应温度/℃	X_3 反应时间/min	X_4 乙醇体积分数/%	取代度
1	1(3.5)	1(80)	1(11)	1(75)	0.0132
2	1	1	1	-1(65)	0.0144
3	1	1	-1(9)	1	0.0112
4	1	1	-1	-1	0.0136
5	1	-1(70)	1	1	0.0112
6	1	-1	1	-1	0.0136
7	1	-1	-1	1	0.0105
8	1	-1	-1	-1	0.0123
9	-1(2.5)	1	1	1	0.0166
10	-1	1	1	-1	0.0187
11	-1	1	-1	1	0.0165
12	-1	1	-1	-1	0.0173
13	-1	-1	1	1	0.0163
14	-1	-1	1	-1	0.0176
15	-1	-1	-1	1	0.0159
16	-1	-1	-1	-1	0.0167
17	-2(2)	0(75)	0(10)	0(70)	0.0180
18	2(4)	0	0	0	0.0121
19	0(3)	-2(65)	0	0	0.0132
20	0	2(85)	0	0	0.0151
21	0	0	-2(8)	0	0.0137
22	0	0	2(12)	0	0.0154
23	0	0	0	-2(60)	0.0130
24	0	0	0	2(80)	0.0129
25	0	0	0	0	0.0154
26	0	0	0	0	0.0144
27	0	0	0	0	0.0149
28	0	0	0	0	0.0141
29	0	0	0	0	0.0150
30	0	0	0	0	0.0159
31	0	0	0	0	0.0149

表6 试验结果方差分析表

Table 6 Analysis of variance for the developed regression model					
变异原因	平方和(SS)	自由度(df)	均方(MS)	F值	$F_{\text{临界值}}$
X_1	0.000094	1	0.000094	141.5367**	$F_{0.01(1,16)}=8.53$
X_2	0.000005	1	0.000005	7.9630*	$F_{0.05(1,16)}=4.49$
X_3	0.000005	1	0.000005	7.6274*	
X_4	0.000007	1	0.000007	10.8775**	
X_1^2	0.000000	1	0.000000	0.5907	
X_2^2	0.000000	1	0.000000	0.4922	
X_3^2	0.000000	1	0.000000	0.0041	
X_4^2	0.000005	1	0.000005	7.2621*	
X_1X_2	0.000000	1	0.000000	0.4355	
X_1X_3	0.000000	1	0.000000	0.4940	
X_1X_4	0.000001	1	0.000001	0.7671	
X_2X_3	0.000000	1	0.000000	0.0813	
X_2X_4	0.000000	1	0.000000	0.0016	
X_3X_4	0.000000	1	0.000000	0.1838	
回归	0.000119	14	0.000008	12.76077**	$F_{0.01(14,16)}=3.45$
剩余	0.000011	16	0.000001		
失拟	0.000008	10	0.000001	2.37088	$F_{0.05(10,6)}=4.06$
误差	0.000002	6	0.000000		
总回归	0.000129	30			

从表6可以看出, pH值、乙醇体积分数对辛烯基琥珀酸酐取代度有极显著影响($P<0.01$),微波反应温度和微波反应时间对辛烯基琥珀酸酐的取代度有显著影响($P<0.05$)。由回归方程的各个系数绝对值的大小可以判定4个因素对KGOS的取代度的影响大小顺序为: pH值>乙醇体积分数>反应温度>反应时间。

2.3 工艺参数优化^[21]

表7 取代度在0.01以上的279个方案中各变量取值的频率分布
Table 7 Frequency analysis of the four variables in 279 experimental schemes with substitution degree more than 0.01

因素	pH		反应温度/℃		反应时间/min		乙醇体积分数/%		
	X_1	频率	X_2	频率	X_3	频率	X_4	频率	
水平	-2	124	0.4444	43	0.1541	44	0.1577	59	0.2115
	-1	106	0.3799	50	0.1792	50	0.1792	67	0.2401
	0	47	0.1685	56	0.2007	56	0.2007	66	0.2366
	1	2	0.0072	62	0.2222	61	0.2186	53	0.1900
	2	0	0.0000	68	0.2437	68	0.2437	34	0.1219
合计	279	1	279	1	279	1	279	1	
加权平均数	-1.2620		0.2220		0.2110		-0.2290		
标准误差	0.0450		0.0830		0.0840		0.0780		
95%分布区间	-1.350~-1.173		0.059~0.386		0.047~0.376		-0.383~-0.076		
相应取值	2.33~2.41		75.3~76.9		10.05~10.04		68.09~70.38		

由表7可得,在95%的置信区间内KGOS的取代度大于0.01的优化反应方案为pH2.33~2.41、反应温度75.3~76.9℃、反应时间10.04~10.05min,乙醇体积分数68.09%~70.38%。取优化后的平均值方案为 $X_1=-1.262$ 、 $X_2=0.223$ 、 $X_3=0.212$ 、 $X_4=-0.154$,即pH2.37、反应温度76.1℃、反应时间10.045min、乙醇体积分数69.235%。为方便操作将最优方案定为pH2.5、反

应温度76℃、反应时间10min、乙醇体积分数70%。以最优方案中的各个参数值对模型预测的结果进行验证实验,重复5次,测定的取代度平均值为0.015,说明所得的数学模型具有较好的预测能力。

2.4 样品黏度的测定

未改性的KGM黏度达到19000mPa·s,而改性后的KGOS黏度均有所下降,且随着取代度的增加,黏度逐渐变小,尤其是当取代度为0.018时,KGOS的黏度下降到小于1000mPa·s,这可能是因为在反应过程中,在酸及高温的作用下,KGM降解,分子链发生部分断裂,分子质量减小,因此导致其黏度降低。这与辛烯基琥珀酸淀粉酯随着取代度的增加黏度增加的性质相反^[19]。由图1可知,为保证样品的黏度值不至发生大幅度的降低,反应的取代度为0.015为宜。

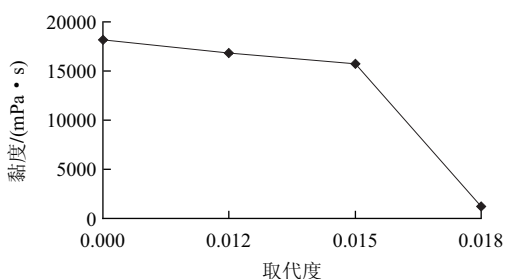


图1 不同取代度KGOS的黏度

Fig.1 Viscosity of OKGE with different substitution degrees

2.5 样品乳化能力的测定

因为KGOS引入了亲水的羧酸基团和疏水的烯基长链,对水、油的亲和能力提高,取代度越高,羧酸和烯基长链基团的含量就越高,乳化性也就越强。同时黏度对乳化性的影响也较大,KGM的降解虽然有利于取代度的提高但使其黏度降低,不利于KGOS对油的包裹,加速了油水的分离趋势,减弱了样品的乳化能力和乳化稳定性。由图2可知,当取代度为0.015时样品的乳化性和乳化稳定性最好,且比辛烯基琥珀酸淀粉酯的乳化效果好。

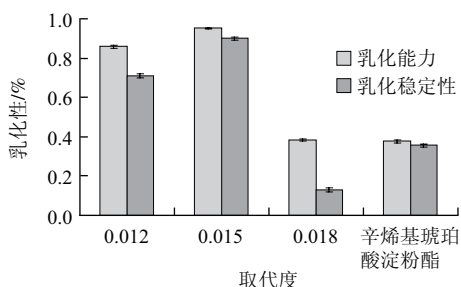


图2 不同取代度KGOS的乳化能力和乳化稳定性

Fig.2 Emulsifying capacity and emulsion stability of OKGE with different substitution degrees

2.6 红外光谱分析

分别将原KGM和KGOS(DS=0.015)做红外光谱分析,图谱见图3。

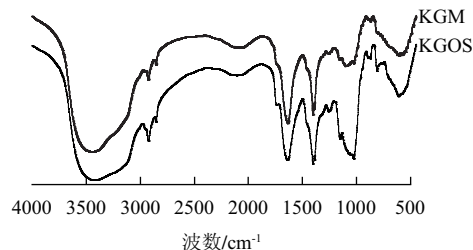


图3 原魔芋葡甘聚糖与辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of KGM and OKGE

由图3可知,3430cm⁻¹处的强吸收峰为多糖化合物中的一OH基团,2927.02cm⁻¹和2852.61cm⁻¹处的弱吸收峰为一CH₂或一CH₃基团的C—H键伸缩振动,1635cm⁻¹处的吸收峰归属于分子内氢键的特征吸收,1710~1740cm⁻¹处为羰基伸缩振动峰,KGM红外图谱中显示为乙酰基吸收峰,而在KGOS的图谱上此段吸收峰明显加强,表明酯羰基(C=O)基团已经连接到KGM分子上^[22]。由于制备工艺中未反应的辛烯基琥珀酸酐已被乙醇洗涤除去,所以可以推断魔芋葡甘聚糖与辛烯基琥珀酸酐发生酯化反应,在魔芋葡甘聚糖中引入了辛烯基琥珀酸基团。

3 结论

3.1 本实验研究了辛烯基琥珀酸酐改性魔芋葡甘聚糖的工艺条件,得出最佳条件为pH2.5、反应时间10min、反应温度76℃、70%的乙醇溶胀KGM,制备的KGOS平均取代度为0.015。

3.2 以辛烯基琥珀酸淀粉酯为对照,当取代度为0.015时辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖酯的乳化能力和乳化稳定性最好,且乳化效果优于相同浓度的市售辛烯基琥珀酸淀粉酯。

参考文献:

- [1] KATO K, MATSUDA K. Studies on the chemical structure of konjac mannan[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1969, 33(10): 1446-1453.
- [2] KATSURAYA K, OKUYAMA K, HATANAKA K, et al. Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53: 183-189.
- [3] LI Bin, XIE Bijun. Study on gel formation mechanism of konjac glucomannan[J]. Agricultural Sciences in China, 2003, 2(4): 424-428.
- [4] JACON S A, RAO M A, COOLEY H J, et al. The isolation and characterization of a water extract of konjac flour gum[J]. Carbohydrate Polymers, 1993, 20: 35-41.
- [5] 林晓艳, 陈彦, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖去乙酰基改性制膜特性研究

- [J]. 食品科学, 2002, 23(2): 21-24.
- [6] 贺珂, 潘志东, 王燕民. 魔芋葡甘聚糖脱除乙酰基的机械力化学效应[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 134-137.
- [7] CHENG L H, KARIM A A, SEOW C C. Effects of acid modification on physical properties of konjac glucomannan (KGM) films[J]. Food Chemistry, 2007, 103: 994-1002.
- [8] 徐振林, 孙远明, 丁金龙. 魔芋葡甘聚糖的辐照降解研究[J]. 农产品加工: 学刊, 2006(10): 27-29.
- [9] 夏玉红, 律冉, 钟耕, 等. 微波法制备羧甲基魔芋葡甘聚糖的工艺及产物性能研究[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 47-52.
- [10] 陈月霞, 韩全卫, 刘家祥. 氯乙酸改性魔芋葡甘聚糖制备混凝土脱模剂的研究[J]. 新型建筑材料, 2010(9): 41-44.
- [11] 高山俊, 万超. 魔芋葡甘聚糖在离子液体中的均相乙酰化研究[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(5): 51-54.
- [12] TIAN Bingshou, DONG Changming, CHEN Lei. Preparation of konjac glucomannan ester of palmitic acid and its emulsification[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 67(6): 1035-1038.
- [13] 庞杰, 孙远明, 乐学义, 等. 六偏磷酸钠对魔芋葡甘聚糖进行干法改性研究[J]. 西南农业大学学报, 2000, 22(1): 59-61.
- [14] YU Huiqun, XIAO Chaobo. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan cross linked gelatin for *in vitro* drug delivery[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 479-489.
- [15] 李万芬, 汪超, 陈国锋, 等. 魔芋葡甘聚糖接枝丙烯酸共聚物超强吸湿剂的扩散吸湿特性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(2): 276-279.
- [16] 柯百胜, 郭国宁, 姚蕾, 等. 耐盐性魔芋葡甘聚糖吸水树脂的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 131-134.
- [17] BIAWAS A, SHOGREN R L, SELLING G, et al. Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 137-141.
- [18] 邱立忠, 卞希良, 孙纯锐, 等. 半干法制备硬脂酸蜡质玉米淀粉酯工艺及其乳化性研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(1): 199-201.
- [19] 薛秀梅. 微波法辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备, 性质及应用[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [20] KOBAYASHI S, TDUJIHATA S, HIBA N. Preparation and rheological characterization of carboxymethyl konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(4): 289-294.
- [21] 黄婧, 张名位, 辛修锋, 等. 苦瓜粗多糖提取工艺的优化[J]. 农业机械学报, 2007, 38(6): 112-116.
- [22] THYGESEN L G, LØKKE M M, MICKLANDER E, et al. Vibration microspectroscopy of food: Raman vs FT-IR[J]. Trends in Food Science and Technology, 2003, 14: 50-57.