

辛烯基琥珀酸淀粉酯取代度 与理化特性关系研究

王 玲¹, 郑温时¹, 陈永富²,

陆财源², 韩小瑜¹, 王永江¹

(1. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室 浙江科技学院生化/轻工学院, 浙江 杭州 310023;

2. 杭州瑞霖化工有限公司, 浙江 杭州 311500)

摘要:研究辛烯基琥珀酸淀粉酯的取代度与理化特性的关系对提高其性能具有重要意义。以蜡质玉米淀粉和辛烯基琥珀酸酐为原料制备了系列不同取代度的辛烯基琥珀酸淀粉酯,探讨了制备工艺条件,并用红外考察了特征吸收峰随取代度的变化情况。研究了取代度对辛烯基琥珀酸淀粉酯的乳化和包埋性能的影响,结果显示,乳化能力及乳化稳定性随着取代度的增大呈现出先增加后减小的趋势,包埋率则随着取代度的增大而逐渐提高,但二者总体均比进口产品低。进一步采用XRD和DSC技术对自制和进口产品进行结构分析,结果表明,淀粉的结构也是影响产品的乳化及包埋性能的重要因素之一。

关键词:辛烯基琥珀酸淀粉酯;取代度;理化性质

中图分类号:TS 236.9 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2016)04-0033-05

Study on the relationship between degree of substitution and physicochemical properties of OSA - starch

WANG Ling¹, ZHENG Wen - shi¹, CHEN Yong - fu²,

LU Cai - yuan², HAN Xiao - yu¹, WANG Yong - jiang¹

(1. Zhejiang Key Laboratory of Chemistry & Biotechnology Processing Technology of Farm Products, School of Biological and Chemical Engineering/ School of Light Industry, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou Zhejiang 310023;

2. Hangzhou Ruilin Chemical Engineering Co., Ltd, Hangzhou Zhejiang 311500)

Abstract:It has great significance to study the relationship between degree of substitution (DS) and physicochemical properties for improving the OSA - starch's performance. A series of OSA - starch samples with different DS were prepared from waxy corn starch and OSA, the preparation conditions were discussed, and the change of characteristic absorption peak with DS was determined by infrared rays. The effect of DS on the OSA - starch's emulsifying property encapsulating property was investigated. The results showed that the emulsifying capacity and emulsion stability increased firstly and then decreased with the increasing of DS, while the encapsulating rate increased all the time, but both of them lower than that of the imported product. The structure of the home - made and imported products was further analyzed by using XRD and DSC technology, the results showed that the internal structure of starch is one of the important factors which may affect the OSA - starch's emulsion and encapsulating properties.

Key words:OSA - starch; degree of substitution (DS); physicochemical property.

收稿日期:2016-01-28

基金项目:2016年国家级大学生创新创业训练计划项目(201611057010)

作者简介:王玲,女,1990出生,在读硕士研究生.

通讯作者:王永江,1965年生,男,教授.

辛烯基琥珀酸淀粉酯(OSAS)是一种改性淀粉,由淀粉和辛烯基琥珀酸酐(OA)在弱碱性条件下合成的,商品名为纯胶,作为乳化剂和稳定剂等

品、化妆品以及药品等领域有着广泛的用途。该产品由 Caldwell & Wurzburg 在 1953 年首次研发成功,并获得专利保护^[1],从此掀开了对其开展研究的热潮。目前,人们对 OSAS 的合成及其性能做了大量的研究工作,但对其进行构效关系的研究则报道较少且不够深入^[2]。

比较多的研究表明,OSAS 的乳化能力随着取代度(DS)的增加而增加^[3-4]。然而,Bhosale 等^[5]在比较苋属淀粉和蜡质玉米淀粉以及它们的 OSA 衍生物时发现,乳化性能没有很大差别。Viswanathan 等^[6]合成了三个具有不同取代度的 OSA 玉米淀粉酯(DS 分别为 0.03、0.07 和 0.11),研究发现当 DS 为 0.07 时具有最好的乳化稳定性。Xu 等^[7]研究发现,高取代度的 OSA 糯玉米淀粉酯有着较好的乳化性。别平等^[8]研究三个不同取代度的 OSA 蜡质玉米淀粉酯的包埋性,结果表明,随着 DS 值的增加,其包埋性能变好。钟敏贤^[9]对 OSA 马铃薯淀粉酯进行酶解,并研究其包埋率,结果发现,DS 值越大,包埋率越高。

由上可知,虽然人们对 DS 与 OSA 淀粉酯的乳化、包埋等性能间的关系做了研究,但总体还缺乏系统性,比如只针对一种性能和为数不多的取代度,原淀粉也各异,也未与进口产品进行深入的对比分析。本实验以蜡质玉米淀粉和 OSA 为原料制备系列不同 DS 的 OSA 淀粉酯,测定其乳化、包埋性能,并与国民淀粉比较,研究 DS、淀粉结构与其性能间的关系,为提高国产产品的品质提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

蜡质玉米淀粉:杭州瑞霖化工有限公司;辛烯基琥珀酸酐(分析纯):Sigma 公司;异丙醇、NaOH、95%乙醇(分析纯):上海凌峰化学试剂有限公司;HCl(分析纯):无锡市佳妮有限公司;酚酞(分析纯):江苏强盛功能化学股份有限公司;无水乙醇(分析纯):杭州高晶精细化工有限公司。

台式高速离心机: BIOFUGE PRIMO R 公司;高速均质机:上海珂准仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪:德国布鲁克公司;X-射线衍射仪:德国布鲁克

公司;差示扫描量热仪:德国耐驰仪器公司;核磁共振仪(400M):德国布鲁克公司;冷冻干燥机:美国 LABCONCO 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 不同取代度 OSA 蜡质玉米淀粉酯制备

称取一定量蜡质玉米淀粉,加水配置成 10% 至 20% 乳液,分别加入到 250 mL 三口烧瓶中,用碱(0.1 mol/L NaOH)调 pH 至 8.5,在 40 °C 水浴中预膨胀 0.5 h,然后依次滴加一定量的 OSA,反应一定时间,并用 0.1 mol/L NaOH 调节,维持 pH 在 8.5 左右。反应结束后用 0.1 mol/L HCl 调节 pH 为中性,过滤,水洗,乙醇洗,50 °C 真空干燥 24 h 得产品。

1.2.2 OSA 蜡质玉米淀粉酯取代度(DS)测定

称取 5.0 g OSA 蜡质玉米淀粉酯于烧杯中,用 5.0 mL 90% 的异丙醇润湿,然后加入 25 mL 盐酸—异丙醇溶液搅拌半小时,再加入 100 mL 90% 的异丙醇溶液继续搅拌 10 min,过滤,用 90% 的异丙醇淋洗至没有 Cl⁻ 为止。然后将滤渣置于烧杯中加蒸馏水 300 mL 于沸水浴中加热搅拌 10 min,趁热用 0.1 mol/L NaOH 滴定到终点。

DS 的计算公式如下^[10]:

$$DS = \frac{0.1624A}{1 - 0.210A} \quad (1)$$

式中:0.1624:葡萄糖残基的摩尔质量,kg/mol;0.210:OSA 的摩尔质量,kg/mol;A 为每克 OSA 淀粉酯所消耗 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的物质的量,mmol。

1.2.3 红外表征^[11]

将干燥好的样品和 KBr 混合研磨后进行压片处理,然后将压好的薄片置于红外光谱仪中进行扫描,扫描范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹。

1.2.4 X 射线粉末衍射^[12]

将干燥好的样品填装到样品板的凹槽中,用平整光滑的玻璃板适当压紧,将其置于 X-射线衍射仪中进行扫描分析。测定条件:电流为 40 mA、电压为 40 kV、扫描速度为 5.5°/min、步长为 0.02°、扫描速度为 0.2 秒/步、扫描范围为 2θ = 5°~60°。

1.2.5 热分析^[13]

称取 2.2 mg 样品于 DSC 样品盘中,加蒸馏水

12.5 μL,充分搅拌。然后以 60 ~ 70 mL/min 的速度通入氮气,空白对照;样品盘和参照盘迅速从 40 °C 加热到 100 °C (5 °C/min),分析淀粉的热跃迁;每一个样品被连续分析三次,然后记录相应的 T_0 (起始温度)、 T_p (峰值温度)、 T_c (终值温度) 以及 ΔH_g (焓变)。

1.2.6 乳化能力和乳化稳定性的测定^[14]

称取 0.5 g 样品于 150 mL 烧杯中,加入 75 mL 蒸馏水,置于沸水浴中加热,待样品完全糊化后继续保温 10 min,冷却到室温后往烧杯里加入 25 mL 食用油,以 9 500 r/min 的速度均质 3 min。将乳状液以 3 000 r/min 的速度离心 20 min,记录离心管中乳状液的高度及液体的总高度,按公式(2)计算乳化能力;放置 24 h 后,仍然以 3 000 r/min 的速度离心 20 min,记录离心管中乳化层高度以及液体总高度,按公式(3)计算乳化稳定性。

$$\text{乳化能力(EA)} = 1 - \frac{\text{离心管中乳化层的高度}}{\text{离心管中液体的高度}} \quad (2)$$

$$\text{乳化稳定性(ES)} = 1 - \frac{\text{离心管中仍保持的乳化层高度}}{\text{离心管中液体的总高度}} \quad (3)$$

1.2.7 微胶囊的制备与包埋率测定

微胶囊的制备^[15]:将 10 g 样品分散于 60 mL 的去离子水中,在 55 °C 下磁力搅拌 30 min,然后缓慢加入 6.7 g 的调和油,冷却至室温后用 13 500 r/min 速度均质 3 min,然后将乳化液冻干得微胶囊产品。

包埋率测定^[16]:准确称取一定量的上述样品,用一定量的石油醚浸提 3 min,用砂芯漏斗抽滤,将滤液转入到小烧杯中(m_1),然后置于 105 °C 的鼓风干燥箱中干燥 2 h 后称重(m_2)。

$$\text{表面油含量} = (m_2 - m_1) / m \times 100\%$$

$$\text{包埋率} = (\text{总加油量} - \text{总表面油含量}) / \text{总加油量} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 取代度与原料用量及反应时间的关系

以一定浓度的蜡质玉米淀粉乳和一定量的 OSA 为原料制备不同 DS 的 OSA 蜡质玉米淀粉酯,按实验步骤进行,其结果如表 1。

表 1 不同取代度的辛烯基琥珀酸蜡质玉米淀粉酯的制备条件

试验号	淀粉乳浓度/%	OSA 用量(以淀粉干基为准)/%	反应时间/h	取代度
1	10	2	1.5	0.008 9
2	10	6	5	0.018 3
3	10	10	4	0.025 7
4	15	13	10	0.035 0
5	20	16	10	0.042 0

由表 1 可知,当淀粉乳浓度为 10% 时,随着 OSA 用量和反应时间的增加(试验 1 和 2),DS 也增加。淀粉乳浓度保持不变,继续增加 OSA 用量(由 6% 上升到 10%),缩短反应时间(由 5 h 降低到 4 h),此时 DS 值保持上升(实验 3)。由实验 4、实验 5 可知,若要进一步提高 DS,则反应时间、淀粉乳浓度和 OSA 用量均要增加,这样有助于增加反应物之间的接触,使酯化可逆反应平衡向右移动,反应进行得更彻底。

2.2 取代度与红外特征吸收峰的关系

原淀粉、自制的不同 DS 的 OSA 蜡质玉米淀粉酯及国民淀粉酯样品的红外扫描光谱图如图 1 所示。可以看出,除了具有原淀粉的特征吸收峰外,自制的样品和国民的一样在波数为 1 563 cm^{-1} 和 1 745 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,分别属于 C=C 和酯羰基 C=O 双键产生的伸缩振动峰^[17],且吸收峰的强度随着取代度的增加逐渐加强。而在 3 400 cm^{-1} 附近—OH 的伸缩振动峰随着取代度的增加,其强度逐渐减弱,说明了淀粉—OH 与酸酐发生了反应且羟基 H 被取代程度逐渐加大,从而消弱了其吸收强度^[11]。

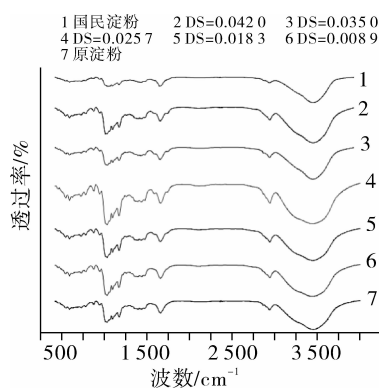


图 1 原淀粉、自制不同取代度 OSA 淀粉酯和国民淀粉酯的红外光谱图

2.3 取代度与乳化性能的关系

研究了原淀粉、自制不同 DS 的 OSA 蜡质玉米淀粉酯以及国民淀粉酯的乳化稳定性 (EA) 和乳化能力 (ES), 结果如图 2 所示。

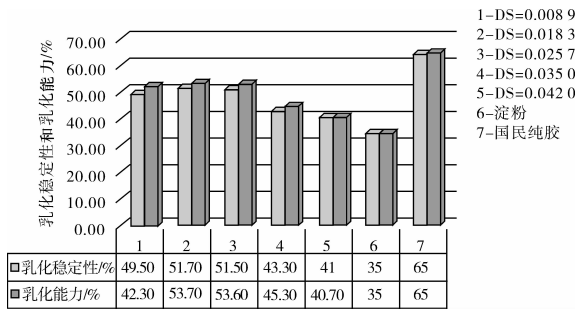


图2 不同 DS 的 OSA 淀粉酯以及原淀粉和国民淀粉酯的乳化能力

由图 2 可知, 原淀粉的乳化性能最差, 但经 OSA 修饰后, 乳化性能得到提高, 且随着取代度的增加, 呈现出先增加后降低的趋势, 在 DS 为 0.02 附近达到最大值。可能原因是当 DS 值在较低范围时, 随着 DS 值的增大, 淀粉单元中的疏水基团增加, 通过静电和空间位阻等因素对油滴的稳定作用也变大, 从而使乳化性能提高。但是当 DS 值增加到一定程度时, 长链基团的强疏水性降低 OSA 淀粉酯在水中的溶解度, 反而又降低了其乳化性能^[6,18]。国民淀粉酯的 DS 经测定也刚好为 0.02, 因此, DS 为 0.02 左右可能是 OSA 淀粉酯具有最高乳化性能的关键值。

图 2 还显示, 国民淀粉酯其乳化性能明显优于 DS 在同一范围的自制样品。为了进一步阐明具体原因, 对原淀粉、国民淀粉酯和自制样品进行了 XRD 分析, 结果如图 3 所示。

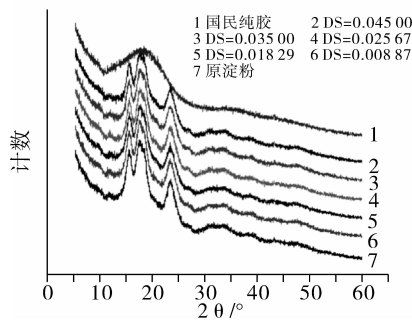


图3 原淀粉、国民淀粉酯和自制不同 DS 样品的 XRD 谱图

可以发现, 在 $2\theta = 15^\circ, 17^\circ, 18^\circ$ 和 23° 处, 原淀粉出现了较强的衍射峰, 表明是典型的 A 型晶体结构^[19]。当发生酯化反应后, 其峰型与原淀粉相比未

发生改变, 仍为 A 型结构, 说明反应主要是发生在淀粉颗粒的无定型区域或淀粉表面。而国民淀粉酯在此处却变为一个宽而圆的吸收峰, 表明其晶体结构遭到了破坏^[20]。

图 3 还显示, 虽然 OSA 淀粉酯的峰型未发生改变, 但随着 DS 的增加, 其衍射峰的强度却逐渐减弱, 说明改性后淀粉的晶体结构还是遭到了一定程度的破坏, 这可从原淀粉和自制的不同 DS 样品的热分析 (DSC) 结果进一步得到印证, 如图 4 和表 2 所示。

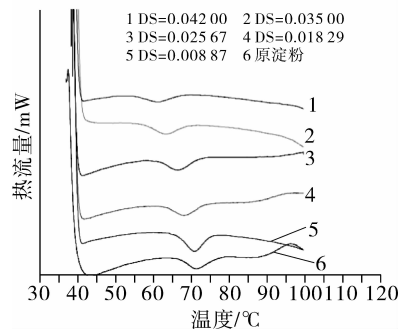


图4 原淀粉和自制不同 DS 淀粉酯的 DSC 谱图

从表 2 可以看出, 原淀粉的糊化温度和焓变值最高。用 OSA 改性后, 随着 DS 的增加, OSA 淀粉酯的 T_o 、 T_c 、 T_p 和 $|\Delta H_g|$ 均呈下降趋势, 这与 XRD 衍射峰的强度随 DS 升高而逐渐减弱的趋势一致, 可能是由于修饰基团削弱了淀粉大分子间的相互作用, 使其晶体结构的致密性呈现出一定程度的下降, 从而导致酯化产物较原淀粉更易糊化^[21]。DS 越大, 淀粉大分子间的相互作用越弱, 因此糊化温度和 $|\Delta H_g|$ 也就越低。

表 2 不同 DS 的 OSA 淀粉酯和原淀粉的糊化焓变测定结果

样品名称	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$ \Delta H_g /(J/g)$
淀粉	69.0	71.4	74.1	13.68
DS = 0.0089	67.0	70.9	73.7	12.57
DS = 0.0183	63.6	68.2	73.4	10.11
DS = 0.0257	62.3	66.5	71.4	9.07
DS = 0.0350	58.5	63.3	68.4	8.34
DS = 0.0420	56.0	61.4	66.4	5.25

由上可见, 自制的 OSA 淀粉酯其乳化性能比原淀粉提高主要是由于修饰基团引起的, 且与 DS 有关。但由于修饰后淀粉的晶体结构未发生实质性的改变, 因此其乳化性能还是不及 DS 相近的进口产

品,说明 OSA 淀粉酯的晶体结构也是影响其乳化性能的重要因素之一。

2.4 取代度与包埋性能关系

以五种不同 DS 的自制 OSA 淀粉酯、国民淀粉酯和原淀粉作为制备微胶囊的壁材,考察其对油的包埋性,以包埋率作为评价参数,测定结果如图 5 所示。

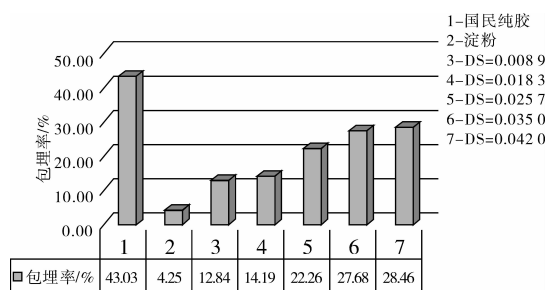


图 5 同 DS 的 OSA 淀粉酯、原淀粉和国民纯胶的包埋率

由图 5 可知,原淀粉的包埋率最低,经 OSA 修饰后,其包埋性能得到增强,且随着 DS 的增加,包埋率也逐渐增大。DS 越大,说明引入的 OSA 基团越多,导致酯化产物呈现出更强的乳化分散性,OSA 淀粉酯能够有效地使得体系的界面张力降低,油以小油滴的形式很好的分散于酯化产物的水溶液中,使壁材更好的包埋芯材,从而呈现出更好的包埋效果^[9]。

另外,对于 DS 相近的国民淀粉酯,其包埋率也明显优于自制的样品,这可能也是由于其内部致密的晶体结构发生了改变从而影响了包埋性能,而自制的样品其晶体结构并未发生实质性的改变。

3 结论

制备了五种不同 DS 的 OSA 蜡质玉米淀粉酯,其乳化及包埋性能比原淀粉明显提高。通过与 DS 值相近的国民淀粉酯相关性能的比较和结构分析,表明,乳化及包埋性能不仅与 DS 有关,淀粉酯内部的结构可能也是影响乳化及包埋性能的重要因素之一。

参考文献:

[1] Caldwell C G, Wurzburg O B. Polysaccharide derivatives of substituted dicarboxylic acids [P]. US: 2661349, 1953.
 [2] Sweedman M C, Tizzotti M J, Schäfer C, et al. Structure and physico-chemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches; A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1):905 - 20.
 [3] Segura - Campos M, Chel - Guerrero L, Betancur - Ancona D.

Effect of octenylsuccinylation on functional properties of Lime Bean (Phaseolus Lunaus) starch [J]. Journal of Food Process Engineering, 2010, 33(4):712 - 727.
 [4] Segura - Campos M, Chel - Guerrero L, Betancur - Ancona D. Synthesis and partial characterization of octenylsuccinic starch from Phaseolus lunatus [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(8):1467 - 1474.
 [5] Bhosale R, Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(4):521 - 527.
 [6] Viswanathan A. Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases [J]. Journal of Polymers & the Environment, 1999, 7(4):191 - 196.
 [7] Xu Y, Huang Q, Fu X, et al. Modification of starch octenylsuccinate by β - amylase hydrolysis in order to increase its emulsification properties [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 48:55 - 61.
 [8] 别平平. 辛烯基琥珀酸淀粉酯微胶囊壁材制备及应用研究 [D]. 华南理工大学, 2011.
 [9] 钟敏贤. 辛烯基琥珀酸马铃薯淀粉酯的制备、性能及应用研究 [D]. 华南理工大学, 2014.
 [11] 梁蓉. 以 OSA 变性淀粉为乳化剂的纳米乳液制备及特性研究 [D]. 江南大学, 2013.
 [12] 吴修利. 玉米淀粉修饰及其纳米颗粒制备与表征 [D]. 吉林大学, 2015.
 [13] 雷欣欣, 张本山. 羟丙基辛烯基复合改性蜡质玉米淀粉的性质 [J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(8):83 - 88.
 [14] 张令文, 计红芳, 白师师, 等. 不同品种绿豆淀粉微观结构和热力学特性的比较 [J]. 现代食品科技, 2015, 31(7):80 - 85.
 [15] 王立亚. 辛烯基琥珀酸淀粉酯与膨化米粉的消化酶解特性研究 [D]. 华南理工大学, 2014.
 [16] 陈琳. 紫苏油微胶囊的制备及在食品中的应用研究 [D]. 天津商业大学, 2014.
 [17] 李梦凡, 陶宁萍, 俞骏, 等. 喷雾干燥法制备微胶囊化罗非鱼油研究 [J]. 上海海洋大学学报, 2015, 24(4):617 - 624.
 [18] 张晓云, 闫晓静, 施金, 等. 辛烯基琥珀酸菊粉酯的制备及其结构分析 [J]. 现代食品科技, 2014(8):125 - 130.
 [19] 孙淑苗, 薛冬桦, 谭颖, 等. 淀粉辛酸酯的制备及其乳化性能的研究 [J]. 精细化工, 2011, 28(2):120 - 124.
 [20] 扶雄, 袁立军. 不同取代度玉米辛烯基琥珀酸淀粉酯颗粒结构表征研究 [J]. 广东农业科学, 2009(10):169 - 172.
 [21] Chen M, Yin T, Chen Y, et al. Preparation and characterization of octenyl succinic anhydride modified waxy rice starch by dry media milling [J]. Starch/Stärke, 2014, 66: 985 - 991.
 [22] 陈建慧. 糯小麦辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及特性研究 [D]. 河南:河南工业大学, 2010.