

反应条件对双醛山药淀粉醛基含量的影响

张黎明, 李正君, 张晓变, 王宇高

(天津科技大学工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要: 以山药淀粉为原料, 高碘酸盐为氧化剂制备双醛山药淀粉, 考察了反应温度、反应时间、pH 值、淀粉浆液质量分数, 高碘酸钠与淀粉葡萄糖单元的摩尔比对醛基含量的影响。实验结果表明, 制备醛基含量大于 90% 的双醛淀粉的适宜工艺条件为: 反应温度 40 °C, 反应时间 4 h, pH 值为 4.0, 淀粉浆液质量分数为 20%, 高碘酸钠与淀粉葡萄糖单元摩尔比为 1.1:1, 在此条件下醛基含量高达 97.5%。

关键词: 山药淀粉; 双醛淀粉; 醛基含量; 反应条件

文章编号: 1673-9078(2013)5-1019-1022

Effects of Reaction Conditions on the Aldehyde Content of Dialdehyde Yam Starch

ZHANG Li-ming, LI Zheng-jun, ZHANG Xiao-bian, WANG Yu-gao

(Key Lab of Industrial Fermentation Microbiology (Tianjin University of Science and Technology), Ministry of Education, Tianjin, 300457, China)

Abstract: Dialdehyde starch is prepared with yam starch as raw materials and NaIO₄ as an oxidant. The effects of reaction conditions, such as temperature, reaction time, pH value, concentration of starch solution and mole ratio of sodium periodate to yam starch on the aldehyde content in the product were investigated. The experimental results showed that dialdehyde starch could be prepared at 40 °C for 4 h with other conditions of pH value 4, the concentration of starch solution 20%, the mole ratio of sodium periodate to yam starch 1.1:1 and the aldehyde content of final product reached 97.5%.

Key words: yam starch; dialdehyde starch; dialdehyde content; reaction conditions

山药为薯蓣科 (*Dioscoreaceae*) 植物薯蓣的块茎, 属多年生缠绕草本植物。研究表明^[1], 鲜山药中淀粉的质量分数占 16~20%, 山药粉中淀粉质量分数可达 60~85%。近年来, 国内外对山药淀粉进行了较为深入的研究, 如向洋等^[2]对山药淀粉的分离方法、理化性质及其应用领域进行了综述; 孟祥艳^[1]等针对淀粉的颗粒形态、溶解度和膨胀度、凝胶性等进行了较全面的分析, 说明山药淀粉具有易糊化、吸水膨胀性强、高温下淀粉糊粘度稳定、凝胶强度大等特性。聂凌鸿^[3]等以淮山药淀粉为原料, 通过正交试验研究酶解-压热法制备抗性淀粉的最佳工艺参数。笔者所在的课题组也进行了以山药淀粉为基质制备低葡萄糖当量值麦芽糊精的工艺优化^[4]和双醛山药淀粉的理化性质表征^[5]。这些研究报道不仅丰富了淀粉的种类, 而且拓宽了山药的利用范围, 提高了其附加值。

双醛淀粉 (DAS) 是变性淀粉的一种。由于双醛淀粉具有可生物降解性, 极低毒性, 而被用作生产可降解塑料的组分, 所以在食品包装领域引起了广泛的兴趣^[6]。双醛淀粉在医药及其它领域也具有广泛的应用^[7]。根据文献^[8]报道, 在双醛淀粉的制备过程中, 反应温度、时间、pH、淀粉与高碘酸的投料比、投料方式对双醛淀粉的氧化度都有不同程度的影响。此外, 淀粉在双醛基化过程中会发生不同程度的氧化降解^[9-10], 淀粉的种类或来源对于双醛淀粉的氧化度也有较大的影响。因此, 本文主要探讨制备条件对双醛山药淀粉醛基含量的影响。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

电热恒温水浴锅, 北京市长风仪器仪表公司; 真空干燥箱, 天津市天宇实验仪器有限公司; pH 计, GB2004 分析天平, 上海精科仪器厂; LD5-10 型低速离心机, 北京京立离心机厂; SHB-B95 循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司。VECTOR 22 型

收稿日期: 2012-12-12

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术计划研究重点项目 (08JJCZJC15300)

作者简介: 张黎明 (1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事研究方向为淀粉的变性与转化

傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司; Rigaku D/max 2500V/PC 型 X-射线衍射仪,日本理学公司。

山药淀粉,以新鲜山药块茎为原料,按照文献^[1]所述方法分离纯化。

1.2 试剂

高碘酸钠,分析纯,天津市元立化工有限公司;其余试剂均为分析纯。

1.3 双醛山药淀粉的制备方法

称取一定质量的高碘酸钠置于用锡箔纸包好的250 mL三口瓶中,在室温下用蒸馏水完全溶解,调节溶液pH至设定值。然后安装到已调好一定温度的超级恒温槽中,加入20.0 g山药淀粉,机械搅拌,反应一定时间。反应完毕后,抽滤,洗涤至中性,加入一定量的无水乙醇进行脱水、抽滤,用蒸馏水和无水乙醇交叉洗涤,洗涤液用硝酸银溶液检验,至无沉淀生成为止。抽滤后、晾干、粉碎后,置于40 °C真空干燥箱干燥,便可得双醛山药淀粉。

1.4 醛基含量测定方法

双醛淀粉的醛基含量的测定方法参考文献^[2]。具体操作过程:精密称取0.15~0.20 g已知水分含量的双醛淀粉,放入100 mL锥形瓶中,精密加浓度为0.25 mol/L NaOH溶液10 mL,振荡烧瓶使样品溶解,然后迅速置烧瓶于70 °C水浴锅中加热2 min,取出烧瓶,迅速在流动的自来水中冲洗1 min,使之冷却,精密加入经标定浓度为0.125 mol/L硫酸溶液15 mL,然后加入30 mL蒸馏水,再加酚酞指示剂5滴,用0.25 mol/L NaOH溶液滴定至终点,按下式计算醛基含量:

$$A(\%) = \frac{C_1V_1 - 2C_2V_2}{G/160 \times 1000} \times 100\%$$

注:A为醛基含量,%;C₁为NaOH溶液浓度,mol/L;V₁为消耗NaOH溶液的总体积,mL;C₂为硫酸溶液浓度,mol/L;V₂为硫酸溶液浓度体积,mL;G为双醛淀粉干基质量,g。160为双醛淀粉重复出现单元的相对分子质量。

1.5 红外光谱和 X-射线衍射测定

淀粉和双醛山药淀粉的红外光谱和X-射线衍射图谱测定参考文献^[9]。

2 结果讨论

2.1 反应温度对醛基含量的影响

固定反应时间为4 h,反应体系pH值为4,淀粉浆液质量分数为20%,高碘酸钠与淀粉的摩尔比为1.1:1,考察不同反应温度与双醛淀粉醛基含量的关系,结果见图1。由该图可以看出,双醛山药淀粉的醛基含量随反应体系温度的上升呈先增大后减小趋势。这可能是由于随着反应温度的上升,淀粉颗粒与高碘酸根离子

的有效碰撞机会显著增加,使反应速率加快。当温度高于40 °C时,山药淀粉颗粒的溶胀加快,淀粉颗粒发生糊化,高碘酸根离子较难进入淀粉内部进行氧化,故温度控制在35 °C~45 °C之间为宜。

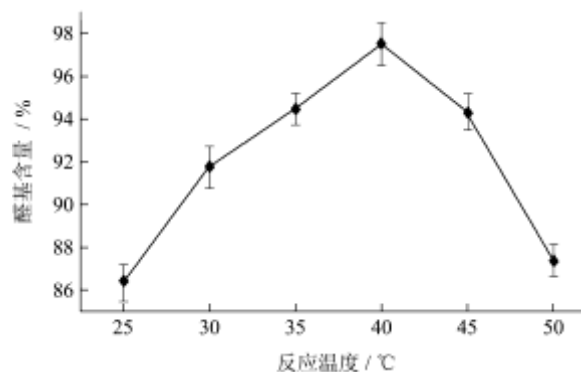


图1 醛基含量与反应温度的关系

Fig.1 The effect of reaction temperature on aldehyde content

2.2 反应时间对醛基含量的影响

固定反应温度为40 °C,反应体系pH值为4,淀粉浆液质量分数为20%,高碘酸钠与淀粉的摩尔比为1.1:1。考察不同反应时间与双醛淀粉醛基含量的关系,结果如图2所示。

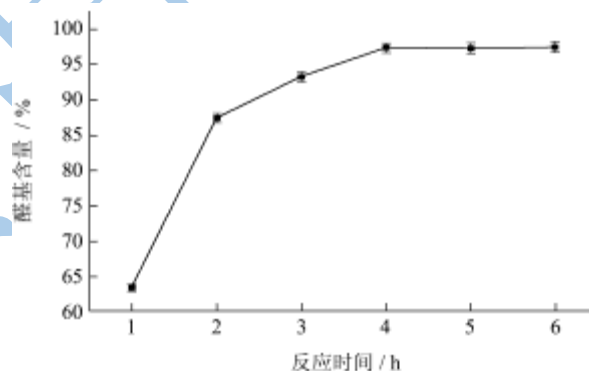


图2 醛基含量与反应时间的关系

Fig.2 The effect of reaction time on aldehyde content

由图2可以看出,产品醛基的含量随反应时间的增加而增加。当反应时间在1 h到3 h时,曲线较陡,斜率较大,即在这段时间内淀粉氧化速率较快,产品的醛基含量增加较快;当时间大于3 h后曲线变得较为平坦,氧化速率较慢,产品中醛基含量增加较少。这主要是由于高碘酸根离子在淀粉颗粒表面的反应容易进行,随着反应的进行,高碘酸根离子较难进入淀粉颗粒内部进行反应,故一定时间后,反应速率降低。根据上述分析,反应时间太短,醛基含量较低,反应时间太长经济上不合算,故反应时间以4 h为宜。

2.3 反应体系 pH 值对醛基含量的影响

固定反应温度为40 °C,反应时间为4 h,淀粉浆液质量分数为20%,高碘酸钠与淀粉的摩尔比为1.1:1。考察反应液不同pH值与双醛淀粉醛基含量的

关系, 结果如图 3 所示。

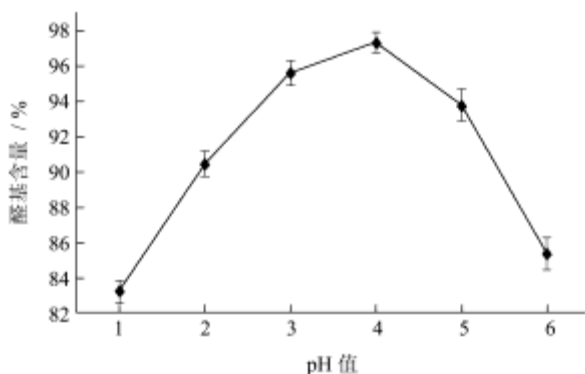


图 3 醛基含量与 pH 值的关系

Fig.3 The effect of pH value on aldehyde content

由图 3 可以明显看出, 随着反应 pH 值的增加, 产品的醛基含量呈先增大后减小趋势。这主要是由于高碘酸根离子在酸性溶液中会形成高碘酸, 随着 pH 值的增加, 氧化性增大。但是, 由于高碘酸在强酸性溶液中主要以 H_5IO_6 形式存在, 它是一种很弱的酸, 当反应体系 pH 值很小时, 溶液中参与氧化的高碘酸根离子减少, 氧化能力减弱。同时, 酸性过强也会造成淀粉羟基的质子化, 阻碍氧化反应。而且淀粉结构在强酸性条件下更容易发生分子链的降解^[5, 9]。因此, 弱酸性条件更适合高碘酸根离子参与氧化, 故 pH 值在 3~5 之间为宜。

2.4 淀粉浆液质量分数对醛基含量的影响

将一定量的淀粉加入已调好 pH 值的高碘酸钠溶液中, 故不同的淀粉浆液质量分数会使反应体系的高碘酸根离子浓度不同, 从而影响产品的醛基含量。固定反应温度为 40 °C, 反应时间为 4 h, 反应体系 pH 值为 4, 高碘酸钠与淀粉的摩尔比为 1.1:1。考察不同反应时间与双醛淀粉醛基含量的关系, 结果如图 4 所示。

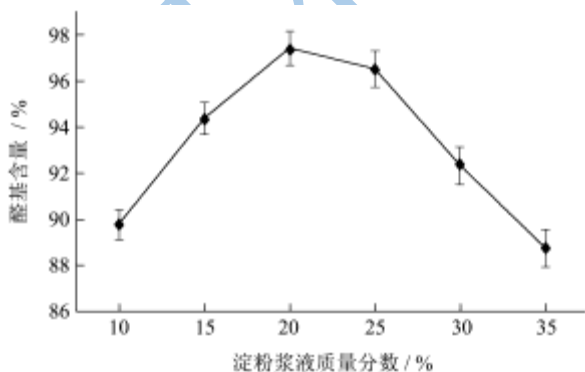


图 4 醛基含量与淀粉浆液质量分数的关系

Fig.4 The effect of concentration of starch solution on aldehyde content

由图 4 可以看出, 随着淀粉浆液质量分数的增加(高碘酸根离子浓度的减小), 产品的醛基含量呈现增

加后减小趋势。这主要是由于当淀粉浆液质量分数较小时, 随着质量分数的增加, 高碘酸根离子的浓度也逐渐增大, 提高了淀粉颗粒与高碘酸根离子的碰撞几率, 加快了氧化反应速率。当淀粉浆液质量分数过大时, 高碘酸根离子的浓度也较大, 反应放热会导致反应过于激烈, 反应体系的温度迅速上升, 导致山药淀粉的初期糊化, 致使高碘酸根离子进入淀粉颗粒内部的难度增大, 对反应不利。故淀粉浆液质量分数保持在 15~25% 为宜。

2.5 高碘酸钠与淀粉摩尔比对醛基含量的影响

固定反应温度为 40 °C, 反应时间为 4 h, 反应体系 pH 值为 4, 淀粉浆液质量分数为 25%。考察不同高碘酸钠与淀粉摩尔比对双醛淀粉醛基含量的影响, 结果如图 5 所示。

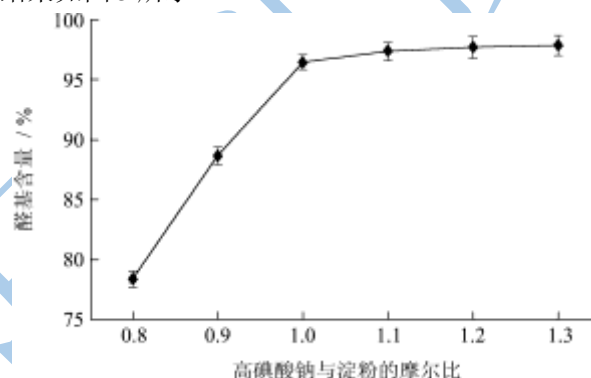


图 5 醛基含量和高碘酸钠与淀粉摩尔比之间的关系

Fig.5 The effect of mole ratio of sodium periodate to starch on aldehyde content

从图 5 可以看出, 改变高碘酸钠与淀粉的摩尔比可以制得不同醛基含量的双醛淀粉。当高碘酸钠与淀粉的摩尔比小于 1:1 时, 产品的醛基含量与高碘酸钠的加入量呈正比关系, 这种结果与高碘酸钠与淀粉的反应式相符。当高碘酸钠与淀粉的摩尔比大于 1.1:1 时, 产品醛基含量增加较少, 这说明反应体系中高碘酸根离子过量, 这就造成高碘酸钠的浪费。故高碘酸钠与淀粉摩尔比控制在 1.1:1 为最佳。

2.6 关于双醛山药淀粉理化性质的表征

不同醛基含量的双醛山药淀粉的 FTIR 红外光谱图结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在 2933 cm^{-1} 归属于 C6 上亚甲基的 C-H 的伸缩振动。在 1732 cm^{-1} 处有羰基的特征吸收峰, 可证明双醛淀粉的形成。 1644 cm^{-1} 处是属于羟基的伸缩振动, 1457 cm^{-1} 归属于 C-H 的伸缩振动。醛基峰在其含量小 70.31% 时(见图 6c) 仍然不是很明显, 说明双醛淀粉中的羰基实际上是以半缩醛的形式存在^[9]。从 X-射线衍射谱图(见图 7) 可知, 当醛基含量为 24.5% 时, 双醛山药淀粉仍保持部分结晶(图 7b); 当醛基含量大于 49.5% 时, 样品则

没有任何结晶峰出现,说明此时双醛山药淀粉转变无定形结构(图7c)。张水洞^[9]等采用粘度法测定了双醛淀粉的粘均相对分子质量,实验证实双醛淀粉的相对分子质量随着醛基含量的增加而下降,尤其是在醛基含量从0%到10%,淀粉发生强烈的降解。

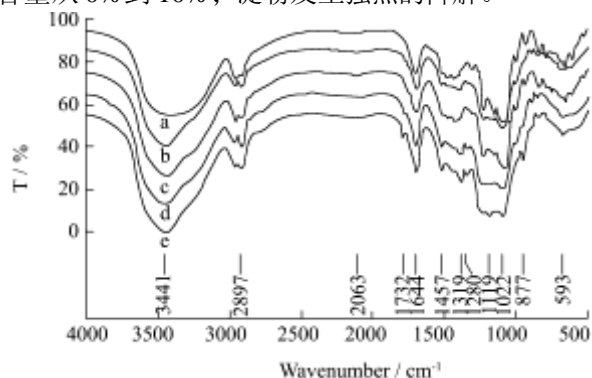


图6 双醛山药淀粉的红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of dialdehyde yam starches

注: a.原淀粉; b.24.8%; c.49.5%; d.73.1%; e.95.2%。

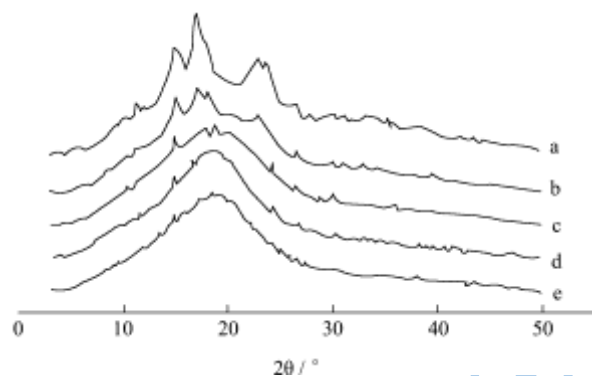


图7 双醛山药淀粉的X-射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction spectra of dialdehyde yam starches

注: a.原淀粉; b.24.8%; c.49.5%; d.73.1%; e.95.2%。

3 结论

3.1 反应温度、时间、pH 值、淀粉浆液质量分数、高碘酸钠与淀粉的摩尔比等对双醛山药淀粉醛基含量都有一定的影响,其中对醛基含量影响最大的因素为反应时间。此外,由于过高反应温度和过低 pH 值会导致淀粉的降解,因此对双醛山药淀粉的醛基含量和理化性质也有较大的影响。当淀粉浆液质量分数为20%,高碘酸钠与淀粉摩尔比为1.1:1,反应温度40℃,反应时间4 h, pH 值为4.0时,所制备的双醛山药淀粉的醛基含量可达97.5%。制备不同醛基含量的双醛

山药淀粉时最好选用淀粉浆液质量分数为20%,高碘酸钠与淀粉摩尔比为1.1:1,适当降低反应温度,提高pH值,通过延长反应时间,可以避免淀粉分子的强烈降解。

3.2 山药淀粉有其自身的特性,如易糊化、吸水膨胀性强、高温下淀粉糊粘度稳定、凝胶强度大等特性,因而其变性淀粉,如双醛山药淀粉也有其特殊性。建议进一步加强这些变性淀粉应用研究。

参考文献

- [1] 孟祥艳,赵国华.山药的特性及应用研究[J].食品工业科技,2008,29(1):292-294
- [2] 向洋,凌静.山药淀粉的研究进展[J].食品研究与开发,2009,30(1):147-150
- [3] 聂凌鸿,侯莉阳.酶解-压热法制备淮山药抗性淀粉[J].食品研究与开发,2009,30(10):27-31
- [4] 张黎明,王宇高,赵希,等.山药淀粉为基质制备低葡萄糖当量值麦芽糊精[J].现代化工,2008,28(2):258-261
- [5] Zhang L M, Liu P, Wang Y G, et al. Study on Physicochemical properties of dialdehyde yam starch with different aldehyde group contents [J]. Thermochimica Acta, 2011, 512(1-2): 196-201
- [6] Tomasik P, Schilling C H. Chemical modification of starch [J]. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 2004, 59: 175-403
- [7] 何学军,沈斌,刘晓宁.双醛淀粉的制备与应用[J].生物加工过程,2004,2(3):1-4
- [8] 李宏利,李德富,伍瑞,等.双醛淀粉制备工艺的优化研究[J].中国皮革,2007,36(13):48-51
- [9] 张水洞,张玉荣,汪秀丽,等.用于制备热塑性塑料的双醛玉米淀粉的研究[J].四川大学学报(自然科学版),2007,44(3): 649-652
- [10] Fiedorowicz M, Para A. Structural and molecular properties of dialdehyde starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63: 360-366
- [11] 李昌文,刘延奇,申洁,等.山药淀粉提取工艺的研究[J].粮食加工,2009,5:102-104
- [12] 张继武,朱友益,张强,等.玉米淀粉制备双醛淀粉的试验[J].农业工程学报,2002,18(3):135-138