

辛烯基琥珀酸糊精酯的制备及其乳化性的研究

伍秀英, 罗发兴, 黄强, 李超

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 研究了辛烯基琥珀酸糊精酯的合成工艺以及其乳化性能, 并以产品的取代度 (DS) 为指标, 对该酯化工艺的影响因素进行了单因素实验。实验结果表明在 OSA 添加量为糊精干基 3% 的条件下, 最佳的工艺条件为: 麦芽糊精乳质量分数 40%, 反应体系 pH 值 8.5, 反应温度 35 °C, 反应时间 5 h; 经红外光谱扫描后, 产品在 1725 cm^{-1} 处有 C=O 伸缩振动吸收峰, 在 1574 cm^{-1} 处有 C=C 伸缩振动吸收峰; 糊精酯可以作为乳化剂应用于饮料乳液的制备, 随着 DE 值的增大, 其乳化油滴的能力降低。

关键词: 辛烯基琥珀酸糊精酯; 辛烯基琥珀酸酐 (OSA); 麦芽糊精; 取代度; 乳化性能

文章编号: 1673-9078(2012)9-1157-1160

Preparation and Emulsification Property of Octenyl Succinic Dextrin Ester

WU Xiu-ying, LUO Fa-xing, HUANG Qiang, LI Chao

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The synthetic technology and emulsifying properties of octenyl succinic dextrin ester were investigated. Based on the degree of substitution (DS) of products, the single factors affecting the esterifying technology were carried out. The results showed that, when adding dosage of OSA was 3%, the optimum technological conditions were determined as follows: concentration of the dextrin slurry 40%, the pH 8.5, reaction temperature 35 °C, and reaction time 5 h. IR spectral analysis revealed that the C=O and C=C vibration absorption peaks appeared at 1725 and 1574 cm^{-1} , respectively. Dextrin ester could be used as emulsifier in beverage emulsion. With the DE value increasing, the ability of stabilizing oil decreased.

Key words: octenyl succinic dextrin ester; octenyl succinic anhydride (OSA); maltodextrin; DS; emulsibility

辛烯基琥珀酸淀粉酯 (SSOS) 由于在淀粉分子中引进了亲水性的羧基和疏水性的烯基, 从而具有优良的乳化性能, 作为乳化剂、稳定剂、增稠剂等广泛应用于微胶囊、食品、医药等行业。目前国内外对其进行了广泛的研究, 辛烯基琥珀酸淀粉酯^[1-5]及十二烯基琥珀酸淀粉酯^[6]的合成工艺及乳化性能已得到了广泛研究。但是对低水解转化淀粉进行改性的研究报道很少, 低葡萄糖当量 (DE 值) 的麦芽糊精^[7]就是淀粉低降解产品, 保留了一些原淀粉的性质, 如较高的黏度、较大的分子质量, 能够影响乳液的粘度和稳定性^[8]、同时又具备了糊精的亲水性。以麦芽糊精为原料, 与辛烯基琥珀酸酐 (OSA) 在水相条件下进行酯化反应制备辛烯基琥珀酸糊精酯, 则可得到亲水性较好的变性淀粉, 具有冷水可溶, 附加值更高的优点, 可广泛用

收稿日期: 2012-05-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31101378); 广东省部产学研结合项目 (2011B090400262); 广州市科技计划项目 (2010C6-100031)

作者简介: 伍秀英 (1989-), 硕士, 研究方向为淀粉资源科学与工程

通讯作者: 黄强 (1976-), 博士, 副教授

于软饮料中作为乳化增稠剂, 用于微胶囊包埋中作为壁材^[9]使用, 包埋效果比传统壁材更好, 因此近年来对麦芽糊精的变性的研究越来越受到人们的重视。张晶等^[10]已经对以蜡质玉米淀粉为原料制取的糊精的最佳酯化工艺条件及其特性进行了广泛的研究。

为丰富我国食品乳化剂的品种, 提高普通玉米淀粉在食品工业中的使用价值和附加值, 本研究以普通玉米淀粉为原料, 制取不同 DE 值的麦芽糊精进行酯化改性, 并对其酯化最佳工艺条件及其在饮料乳液中应用进行研究和探讨, 为其在工业中应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

食用级玉米淀粉: 中粮生化能源 (榆树) 有限公司; 耐高温 α -淀粉酶: 诺维信 (中国) 投资有限公司, 酶活力 120 KUN/g; 辛烯基琥珀酸酐 (OSA): 杭州 Aroma 化学试剂公司; 甜橙油: 广州百乐饮料公司; 其它均为分析纯; WYA-2 自动阿贝折射仪: 上海精密科学仪器有限公司; FE20/EL20 实验室 pH 计: 梅特

勒-托利仪器(上海)有限公司; FJ200-SH 数显高速分散均质机; 上海标本模型厂; FT-IR 型红外分析仪; 德国 BRUKE; YC-015 实验型喷雾干燥机; 上海雅程仪器设备有限公司; 激光散射粒度仪; 英国乌斯特郡马尔文仪器公司; APV 高压均质机; 丹麦。

1.2 实验方法

1.2.1 麦芽糊精的制备

称取一定质量玉米淀粉, 加入去离子水调成20%淀粉乳, 调节pH至6.2~6.5, 搅拌20 min后移入三颈圆底烧瓶中, 加入0.1% (相对淀粉干基的量) 的耐高温 α -淀粉酶, 搅拌5 min, 将烧瓶置于115 °C的油浴中液化, 控制不同液化时间, 用0.1 mol/L盐酸调节pH至3.0以下以终止反应, 冷却平衡2 min, 调节料液至中性, 活性炭脱色滤布过滤, 喷雾干燥即可制得样品^[11]。

1.2.2 辛烯基琥珀酸糊精酯的制备^[12-13]

在25 °C~45 °C条件下, 将麦芽糊精溶解在去离子水中, 配制成30%~50%的糊精乳, 加入3% (以糊精干基计) OSA, 事先用3倍的无水乙醇对OSA进行稀释, OSA要缓慢加入大约1 h左右, 同时用3%的NaOH溶液控制体系的pH为7.5~9.5。反应3 h~6 h后, 用0.1 mol/L HCL将溶液的pH值调至6~7, 喷雾干燥, 用无水乙醇充分洗涤, 50 °C真空干燥24 h, 粉碎过筛即可得产品。

1.2.3 红外光谱(FT-IR)表征

样品用无水乙醇充分洗涤后于40 °C的真空干燥箱中干燥24 h。FT-IR测试: 采用溴化钾压片法, 全速扫描, 扫描范围4000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} 。

1.2.4 产物取代度的测定^[14]

按参考文献[14]的方法测定取代度。并按下式计算取代度:

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

式中: A-每克样品所耗用的0.09965 mol/L NaOH标准溶液的物质的量, mmol。

1.2.5 乳化性测定

乳液的制备: 分别称取12.0 g DE为10.5, 14.5, 18的糊精酯 (在OSA添加量为3%的条件下按最佳酯化工艺制备) 溶于78.85 g蒸馏水中, 加入0.15 g的苯甲酸钠作为抗菌剂, 搅拌2 h, 再将9.0 g甜橙油加入溶液中继续搅拌20 min, 用高压均质机进行均质, 均质压力设为30 MPa, 即得到乳液样品。

乳液粒度分布: 将新制备的乳液用激光散射粒度仪进行测定, 油和水的折射率设定为1.474和1.330, 吸收指数设定为0.001, 乳液稀释1000 \times 后进行测定, 乳液平均粒径用表面积平均粒径 $d_{3,2}$ 和体积平均粒径 $d_{4,3}$, 所有测定在室温下进行, 每个样品重复测试三次。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱(FT-IR)结构表征

制得的糊精酯样品进行红外结构表征, DE值为18, DS为0.027的辛烯基琥珀酸糊精酯的红外光谱如图1所示。由图可知, 样品在3384 cm^{-1} 处有一宽峰, 为-OH的伸缩振动吸收峰; 2931 cm^{-1} 处为C-H的伸缩振动吸收峰; 在1031 cm^{-1} 处为D-吡喃葡萄糖的1型吸收带; 847 cm^{-1} 为D-吡喃葡萄糖的2型吸收带, 表明为样品具有吡喃葡萄糖结构; 在麦芽糊精酯化后在1725 cm^{-1} 处产生新的吸收峰, 归属为酯基的C=O伸缩振动产生的吸收峰; 1574 cm^{-1} 处的吸收峰为C=C伸缩振动产生的吸收峰, 表明经变性处理后的麦芽糊精引入了新的官能团, 说明麦芽糊精与OSA发生了酯化反应。

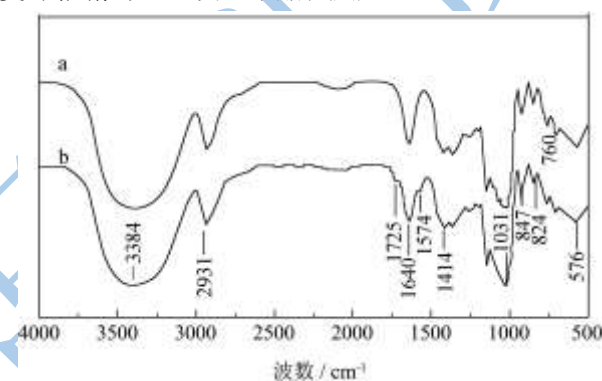


图1 麦芽糊精(a)与辛烯基琥珀酸糊精酯(b)的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of the maltodextrin (a) and the octenyl succinic dextrin ester (b)

2.2 最佳酯化条件的单因素实验结果分析

2.2.1 反应温度对产品取代度的影响

选取酯化剂OSA用量3.0%, 反应pH 8.5, 糊精乳浓度40%, 反应时间5 h, 反应温度分别为25、30、35、40、45 °C。研究反应温度对不同麦芽糊精酯化产物取代度的影响, 如图2所示。

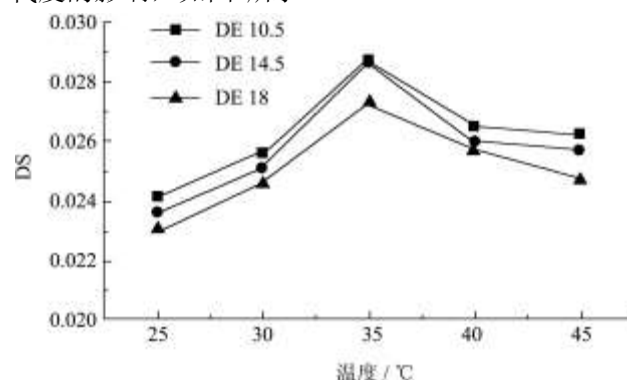


图2 不同温度对辛烯基琥珀酸糊精酯取代度的影响

Fig.2 Effects of different temperatures on the DS of octenyl succinic dextrin ester

由图2可知,随着反应温度的升高,三种DE值麦芽糊精的酯化取代度均呈现先逐渐上升而后又逐渐下降的趋势,温度上升到35 °C时取代度达到最大。这是因为温度升高能增加麦芽糊精的溶胀性,而且还可以增加分子的运动强度,增大反应物质的碰撞机率,致使反应酯化物取代物上升。但是温度过高,酯化反应的副反应加剧,同时逆反应也加强,生成的辛烯基琥珀酸麦芽糊精酯部分发生水解,致使反应的取代度下降,由此可见酯化最佳反应温度为35 °C。

2.2.2 糊精乳浓度对产品取代度的影响

选取酯化剂用量为3.0%, pH值为8.5, 反应温度为35 °C, 反应时间5 h, 糊精乳质量分数分别为: 30%、35%、40%、45%、50%。研究糊精乳浓度对不同DE值麦芽糊精酯化产物取代度的影响, 如图3所示。

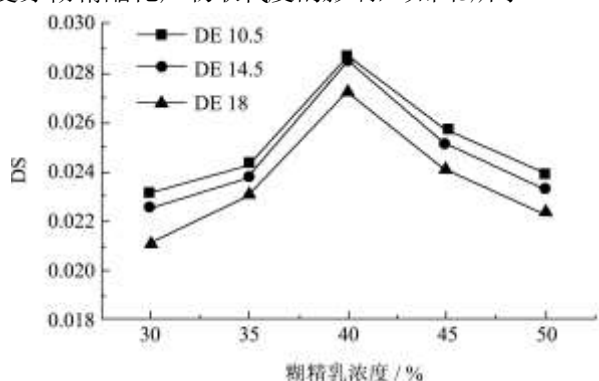


图3 不同糊精乳浓度对辛烯基琥珀酸糊精酯取代度的影响

Fig.3 Effects of different dextrin concentration on the DS of octenyl succinic dextrin ester

由图3可知,随着糊精乳浓度的升高,三种DE值麦芽糊精的酯化取代度均呈现先增加后逐渐减小的趋势,当糊精乳质量分数为40%, 取代度达到最大。这是因为提高糊精乳的浓度,使单位体积内糊精分子数量增加,增大与OSA的碰撞机率,同时酯化向生成产物方向进行,反应取代度升高;但是如果糊精乳浓度过大,粘度变大使搅拌变得困难,反应体系流动性变差,分子运动受到抑制,并且致使OSA在糊精乳中分散不均匀,两相反应效率下降,使取代度降低,因此最佳的糊精乳质量分数为40%。张晶^[10]等人通过以蜡质玉米淀粉为原料生产的糊精酯化最佳的浓度为45%,略高于本研究结果,可能是因为蜡质淀粉为支链淀粉,其酶解产物的粘度要比普通淀粉的要低,流动性也要好。

2.2.3 酯化时间对产品取代度的影响

选取酯化剂OSA用量为3.0%, 糊精乳质量分数40%, pH值为8.5, 反应温度为35 °C, 反应时间分别为3、4、5、6、7 h。研究酯化反应时间对不同DE值麦芽糊精酯化产物取代度的影响, 如图4所示。

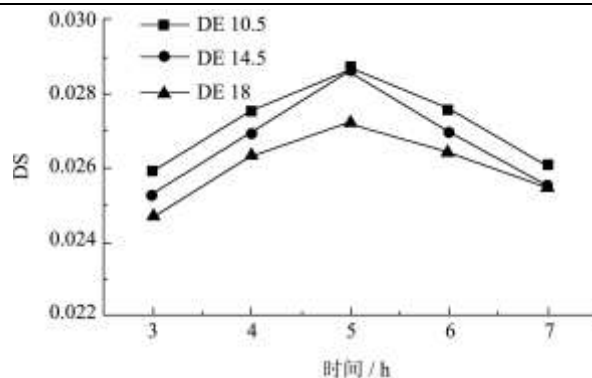


图4 不同酯化时间对辛烯基琥珀酸糊精酯取代度的影响

Fig.4 Effects of different esterification time on the DS of octenyl succinic dextrin ester

由图4可知,随着反应时间增加,麦芽糊精的酯化取代度均呈先增加而后逐渐减小的趋势,当酯化时间为5 h时,酯化取代度达到最大。这是因为反应开始时反应物浓度相对比较高,生成物浓度低,反应沿酯化方向进行,反应一定时间后,反应逐渐达到平衡状态,再继续反应水解反应占优势,反应取代度开始降低,由此可见反应最佳的时间为5 h。

2.3 乳化性测定

不同DE值糊精酯制备的乳液的粒度分布和平均粒径,如图5和表1所示。

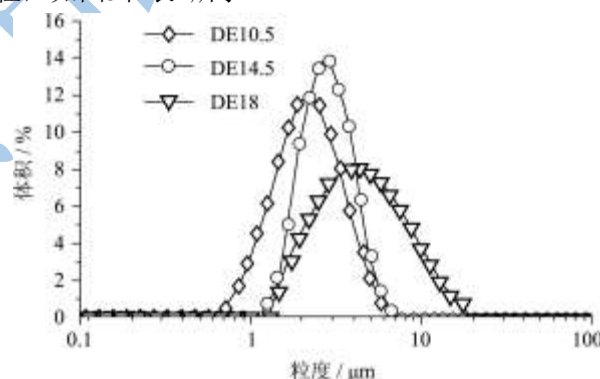


图5 不同DE值糊精酯制备的乳液的粒度分布情况

Fig.5 Droplets-size distributions of emulsions prepared by dextrin esters of different DE values

表1 不同DE值糊精酯制备的乳液的平均粒径

Table 1 The average diameters of emulsions prepared by dextrin esters of different DE values

| 糊精酯DE值 | 乳液静置 24 h | |
|--------|--------------------------|--------------------------|
| | d _{3,2} /μm | d _{4,3} /μm |
| 10.5 | 2.061±0.019 ^a | 2.492±0.025 ^a |
| 14.5 | 2.822±0.231 ^b | 3.108±0.218 ^b |
| 18.0 | 3.609±0.007 ^c | 5.386±0.012 ^c |

注:表中数据均为三个数值的平均值和标准偏差,采用SPSS 13.0软件进行Duncan's least significant test 方法分析,相同列中相同小写字母表示差异不显著(p > 0.05),不同则表示差异显著

著($p < 0.05$)。

由图 5 可知,随着 DE 值的增大,乳液的粒度分布向粒径变大的区域后移,当 DE 值为 10.5 时,乳液的粒度主要分布在 0.5~6.5 μm ; 当 DE 值为 14.5 时,粒度分布在 1.0~7.0 μm ; 而当 DE 值为 18.0 时,粒度分布区域较宽泛,为 1.5~17.0 μm 。由表 1 可知,随着糊精酯 DE 值的增大,其稳定的乳液的 $d_{3,2}$ 和 $d_{4,3}$ 均显著性变大,其中 $d_{3,2}$ 值从 2.061 μm 增大到 3.609 μm , $d_{4,3}$ 值从 2.492 μm 增大到 5.386 μm 。上述结果表明,随着 DE 值得增大,糊精酯的乳化性降低。这是因为当糊精酯的 DE 值较低时,其平均分子量比较大,粘度相对较大,长的多糖链在油/水界面上形成的界面膜与小分子乳化剂相比更厚、更牢固,并且极大地降低体系的油水界面张力,因此乳状液的乳化性相对比较好;当 DE 值升高时,糊精分子链变短,相对分子质量降低,导致形成的油滴表面界面膜的强度下降,而且其粘度也随着下降,对油滴的运动阻碍作用减小,油滴就更容易破乳合并絮凝为大油滴,从而使产品的乳化稳定性下降^[15]。同时也因为随 DE 值的增大糊精酯的取代度下降,接枝到糊精分子上的疏水性基团降低,与油相分子作用力减弱,致使其乳化性降低。

3 结论

3.1 分别以 DE 值为 10.5, 14.5, 18 的麦芽糊精为原料,在 OSA 添加量为 3% 的条件下,以酯化产品的取代度 (DS) 为指标,进行了麦芽糊精与 OSA 酯化条件的单因素实验,实验结果表明:不同 DE 值麦芽糊精的酯化工艺条件具有一致性,即麦芽糊精乳浓度 40%,反应体系 pH 为 8.5,反应温度 35 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 5 h,在此工艺条件下,三种 DE 值的麦芽糊精的酯化取代度均达到最大,分别为 0.0287, 0.0285, 0.0273, 比以蜡质玉米淀粉制取得糊精酯的取代度都要高。

3.2 辛烯基琥珀酸糊精酯可作为乳化剂用于饮料乳液制备,实验结果表明:随着 DE 值的增加,其乳化油滴的能力显著降低,形成小液滴的粒径变大,致使形成的乳液不稳定。因此,在实际生产过程中可以通过改变工艺条件制备糊精酯系列产品,以扩大其应用范围。

参考文献

[1] Shogren R L, Viswanathan A, Felker F, et al. Distribution of

octenyl succinate group in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch [J]. *Starch/Stärke*, 2000, 52(6): 196-204

[2] Bao J S, Xing J, Phillips D L, et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches [J]. *Agric. Food Chem*, 2003, 51(8): 2283-2287

[3] Xiaoyan Song, He Guoqing, Ruan Hui, et al. Preparation and Properties of Octenyl Succinic anhydride modified early indica rice starch [J]. *Starch/Stärke*, 2006, 58(2): 109-117

[4] Luo Fa-xing, Huang Qiang, YANG Yuaner, et al. Preparation and application of starch ester octenyl succinate [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2003, 31(7): 82-85

[5] Chi H, Xu K, Xue D, et al. Synthesis of dodecyl succinic anhydride (DDSA) corn starch [J]. *Food research international*, 2007, 40(2): 232-231

[6] 高志杰,仇丹,吴月婵,等.乳化对象结构对辛烯基琥珀酸粉酯乳化性能的影响[J].*食品科技*,2011,36(3):228-232

[7] Lumdubwong N, Seib P A. Low-and Medium-DE maltodextrins from waxy wheat starch: preparation and properties [J]. *Starch/Stärke*, 2001, 53: 605-615

[8] Baucal L D, Dokic P, Jakovljevic J. Influence of different maltodextrins on properties of O/W emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(3): 233-239

[9] Alpha L. Morehouse, Muscatine. Encapsulation with starch hydrolyzate acid esters [P]. U.S. Patent. 5,354,559. 19

[10] 张晶,刘亚伟,方宏兵.不同 DE 值麦芽糊精的酯化工艺研究 [J].*粮食与饲料工业*,2010,9:18-21

[11] 徐良增,许时婴,杨瑞金.酶法液化玉米淀粉制备麦芽糊精的研究[J].*食品工业*,2001,3:24-25

[12] 徐婉澜,尹红,陈志荣.辛烯基琥珀酸糊精酯的制备与性能研究[J].*中国食品学报*,2007,7(6):64-70

[13] Bai Yanjie, Shi Yongcheng. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83: 520-527

[14] Zhang Yanping. Preparation and application of modified starch [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001, 33

[15] 焦学瞬.天然食品乳化剂和乳状液[M].北京科学出版社, 1999