

# $\beta$ -环糊精的合成工艺研究

姚妙爱, 周玉东

(江苏财经职业技术学院粮食工程与管理, 江苏淮安 223003)

**摘要:** 通过对以麦芽糊精为底物, 合成 $\beta$ -环糊精过程中工艺参数的研究, 为环糊精生产提供参数指导。经试验得出最佳参数为: 添加10% (V/V)环己烷, 以DE 5.80的麦芽糊精为底物, 底物浓度15~20% (m/V), 反应温度50 °C, 反应pH 8.5, 加酶量5 U/g淀粉, 反应时间5~10h的条件下,  $\beta$ -环糊精得率最高。

**关键词:** 环糊精; 麦芽糊精; 环化反应

**文章编号:** 1673-9078(2012)9-1203-1205

## Research on the Process of $\beta$ -Cyclodextrin Synthesized

YAO Miao-ai, ZHOU Yu-dong

(Grain Engineering and Management Department of Jiangsu Vocational and Technical College of Finance&Economics, Huai'an 223003, China)

**Abstract:** In order to provide guidance for producing cyclodextrin, the process parameters of  $\beta$ -cyclodextrin synthesized from maltedextrin were studied. Under laboratory conditions, high yield of  $\beta$ -cyclodextrin was reached under the following optimal parameters: 10% (V/V) cyclohexane, DE 5.80 maltodextrin, substrate concentration of 15-20% (m/V), 5 U/g enzyme, the pH of reaction mixture 8.5, reaction temperature at 50 °C, and reaction time 5-10 hours.

**Key words:** cyclodextrin; maltodextrin; cyclization reaction

环糊精(cyclodextrin, 简称CD), 是由若干D-吡喃葡萄糖单元通过 $\alpha$ -(1,4)糖苷键连接而成的环状低聚糖的总称, 常见环糊精由6、7和8个葡萄糖单元组成, 分别称为 $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -CD。其中 $\beta$ -CD由7个葡萄糖单元以 $\alpha$ -1,4糖苷键结合而成为环状分子结构。该环状结构的中间为空洞, 葡萄糖苷基上的羟基(1级或2级)均位于外围, 使单体的外表面具有亲水性; 而氢和配糖的氧位于空洞内部, 使内腔呈疏水性。 $\beta$ -CD特殊的分子结构, 使其具有表面活性剂的性质, 它的疏水空洞内可嵌入药物而形成稳定的包合物, 可包含多种有机化合物, 从而起到增加溶解度, 改良品质, 稳定性质的作用。在食品、医药、化学、农业等都有广泛的应用<sup>[1-6]</sup>。

从上世纪五十年代以来, 人们从环糊精生成酶、制取方法、降低生产成本、提高产率、分离纯化等方面进行了深入的研究, 推广和普及了环糊精的生产和应用。环糊精葡萄糖基转移酶(CGT酶)作用于淀粉等底物, 通过环化反应而合成, 在大规模工业化生产中, 具有明显的经济效益。但在反应过程中, 受同时发生的副反应及其它因素的影响, 降低了 $\beta$ -CD的得率。本文以实验为手段, 探索以麦芽糊精为模型底物, 合成 $\beta$ -

环糊精的最佳参数, 为生产实际提供指导。

### 1 实验材料与设备

#### 1.1 主要实验材料

不同DE值麦芽糊精的制备: 以玉米淀粉为原料, 在高温 $\alpha$ -淀粉酶的催化下液化, 达到液化程度时, 高温灭酶, 制得不同DE值的麦芽糊精备用。由于实验室条件下制备淀粉酶解物反应条件难以控制, 重复性较差, 所以一次性制备一定量不同DE值的麦芽糊精。共制备DE值为别为3.82、4.91、5.80、9.95、12.42、15.20六份。工艺参数分别为pH 6.1、温度95 °C。

玉米淀粉: 上海欣发调味食品厂; 高温 $\alpha$ -淀粉酶: 江苏锐阳生物科技有限公司; 环糊精葡萄糖基转移酶: 孟州市鸿基生物公司;  $\beta$ -CD标准品: Sigma-Aldrich公司提供; 实验所用试剂均为分析纯。

#### 1.2 主要仪器设备

7230G型分光光度计: 上海天普分析仪器有限公司; SHA-B水浴恒温振荡器: 上海比朗仪器有限公司; 旋转式恒温振荡器: 太仓市实验设备厂; Waters 600 高效液相色谱系统: 美国Waters公司。

### 2 实验方法

#### 2.1 $\beta$ -环糊精含量测定

收稿日期: 2012-05-22

作者简介: 姚妙爱 (1965-), 女, 副教授, 主要从事食品加工与营养学的教学与研究工作

分别移取1 mL质量浓度(*m/V*)为0.05、0.10、0.15、0.20 mg/mL的β-CD标准溶液于试管中, 各加入3.5 mL 0.3mol/L NaOH溶液和0.5 mL 0.2% (*m/V*)酚酞溶液, 混匀, 室温下静置20 min, 在553 nm下测定溶液吸光度, 绘制标准曲线。

测定样品时, 将样品稀释100倍, 准确移取稀释液1 mL, 加入3.5 mL 0.3mol/L NaOH溶液和0.5 mL 0.2% (*m/V*)酚酞溶液, 混匀, 室温下静置20 min, 在553 nm下测定溶液吸光度, 通过标准曲线计算β-CD含量<sup>[7]</sup>。

### 2.2 DE值测定

DE值指料液中还原糖含量(以葡萄糖计)占干物质的百分比, 也称葡萄糖值。用DE值衡量淀粉水解程度。

DE值=料液中还原糖/淀粉含量×100%

DE值测定: 直接滴定法

## 3 结果与讨论

### 3.1 底物DE值对β-环糊精得率的影响

底物DE值不同, 底物中各种组分的比例不同, 在生产β-环糊精过程中, 引起环化反应、偶合反应、歧化反应和水解反应的程度不同, 从而影响β-环糊精的得率。本文以六种不同DE值的底物, 在其它参数相同的情况下, 测得β-环糊精得率如图1。

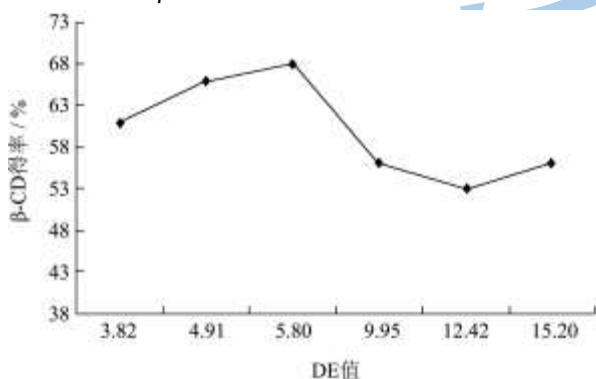


图1 DE值对β-CD得率的影响

Fig.1 Effect of different DE on the β-CD production

从图1的实验结果看, DE值在4.91到5.80之间都有较高的β-CD得率, 由于淀粉液化时难以准确控制DE值, 取这中间的某一值即可用于生产实际。

### 3.2 底物浓度对β-环糊精得率的影响

底物浓度是生产中考虑较多的一个因素, 浓度较高, 底物粘稠, 给搅拌均匀带来困难, 酶与底物接触效率降低, 降低了反应速率。反应所得产物无法充分扩散, 易引起局部产物浓度过高, 产物抑制作用加强, 减弱正反应环化作用的进行, 却促进了歧化等负反作用。引起β-CD的降解。浓度较低, 避免了上述不利因素, 但给后续浓缩带来负担, 增加了成本。

现以DE值为5.80、浓度分别为5%、10%、15%、20%、25%五组样品, 其它参数分别为温度40℃、酸度pH 8.5、用酶量5 U/g淀粉、反应时间10 h进行试验, 结果如图2。

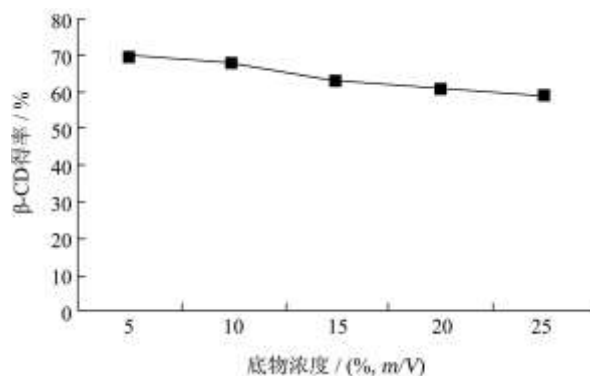


图2 底物浓度及溶剂对β-CD得率的影响

Fig.2 Effect of different substrate concentration on the β-CD

从图2中β-CD得率1曲线可以看出随着浓度的增大, β-CD的得率逐渐下降, 但实际生产效益看, 取15~20%为宜。

### 3.3 温度对β-环糊精得率的影响

以DE值为5.80的麦芽糊精作为底物, 研究温度对β-CD得率的影响。其它参数为: 底物浓度15% (*m/V*), 酸度pH 8.5, 用酶量5 U/g淀粉, 反应时间10 h, 温度分别为25、40、50、55、60℃。实验结果见图3。

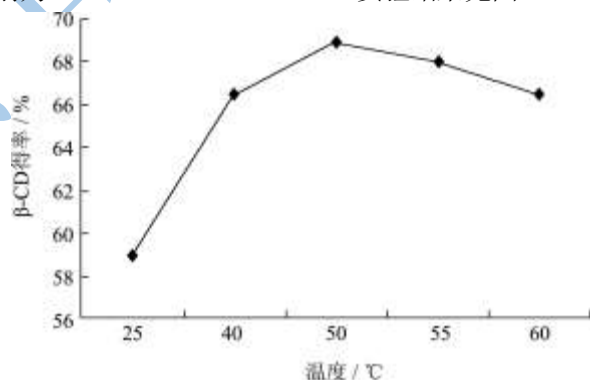


图3 时间对β-CD得率的影响

Fig.3 Effect of different temperature on the β-CD

如图3所示, 在反应温度为50℃时, 样品具有最高的β-CD得率, 40~60℃范围内都具有较高得率, 说明CGT酶具有较为宽广的最适温度范围。温度较低时, 得率较低, 此时体系粘度较大, 不利于分子扩散和运动, 影响酶与底物的结合。在较高温度下, 克服了上述缺点, 但酶变性失活, β-CD的得率也呈下降趋势, 所以, 综合考虑温度应在50℃。

### 3.4 反应时间对β-环糊精得率的影响

以质量浓度为15% (*m/V*), DE 5.80的麦芽糊精作为底物, 其它参数分别为: 反应温度50℃, 酸度pH 8.5, 用酶量5 U/g淀粉, 在0~24 h时间内的不同时间β-CD的

浓度曲线, 结果如图4。

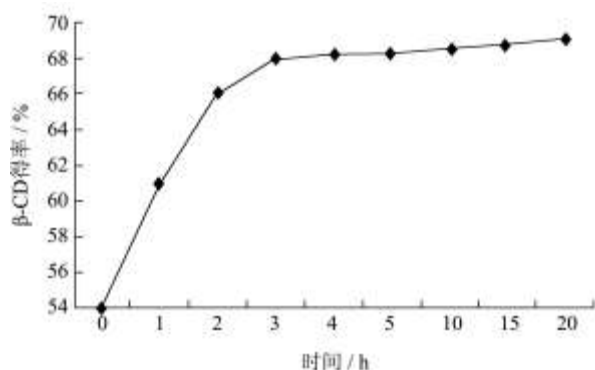


图4 时间对β-CD得率的影响

Fig.4 Effect of different time on the β-CD

如图4所示, 开始阶段, 0~5 h反应体系中β-CD浓度逐渐升高, 且速度很快, 这是由于反应体系中具有较多的长链底物, 利于环化反应的进行, β-CD迅速增加。随着反应的进行, β-CD的浓度仍不断增加, 但增加量在减小, 这是因为随着反应的进行, 混合体系中产物浓度增加, 抑制CGT酶的催化作用, 降低环化反应活性。同时, 体系中小分子糖含量的增加, 引起了偶合和歧化等负反应作用的结果。所以增长反应时间在实际生产没有意义, 考虑设备占用以及能源消耗等因素, 一般用5~10 h左右为宜。

### 3.5 正交实验

以单因素实验结果为依据, 以麦芽糊精为底物, 合成β-CD时的底物DE值、底物浓度、反应温度、作用时间进行4因素3水平正交试验, 进一步探索最佳参数。数据见表1、表2。

表1 正交试验的因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	A [浓度/(% (m/V))]	B (DE 值)	C (温度/°C)	D (时间/h)
1	10	4.91	40	5
2	15	5.80	50	8
3	20	9.95	60	10

对正交试验数据和分析结果可以看出, 影响以麦芽糊精为底物, 合成β-CD时的因素主次顺序为底物DE值>反应温度>底物浓度>作用时间, 说明生产中应注重底物DE值和反应温度控制, 极差分析最佳组合为A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>, 这与单因素试验规律一致, 但在实际生产中还应考虑两个因素: 减低浓度, 会增加生产成本, 延长反应时间, 实际生产意义不大。

## 4 结论

4.1 以麦芽糊精为模型底物合成β-环糊精, 以DE5.80的麦芽糊精为底物, 底物浓度15~20% (m/V), 反应温度

50 °C, 反应pH 8.5, 加酶量5 U/g淀粉, 反应时间5~10 h的条件下, β-环糊精得率最高。

4.2 由于反应体系是混合物, 组成复杂, 影响因素较多, 本文就底物DE值、底物浓度、反应温度、作用时间四因素进行了试验研究, 其它如酸度等因素未进行试验研究。

表2 正交试验结果及分析

Table 2 Orthogonal test

试验号	A	B	C	D	β-CD 得率/%
1	1	1	1	1	67
2	1	2	2	2	68
3	1	3	3	3	64
4	2	1	3	2	68
5	2	2	1	3	70
6	2	3	2	1	69
7	3	1	2	3	65
8	3	2	3	1	60
9	3	3	1	2	59
K <sub>1</sub>	199	200	196	196	
K <sub>2</sub>	207	198	202	195	
K <sub>3</sub>	184	192	192	199	
极差	23	7	10	4	
优水平	A2	B1	C2	D3	

## 参考文献

- [1] 汪秋安,陈贺.环糊精及其在日用化学品方面的应用[J].北京日化,2004,4:3-5
- [2] C Jullian, T Orosteguis, F Perez-Cruz, et al. Complexation of morin with three kinds of cyclodextrin, A thermodynamic and reactivity study [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 71: 269-275
- [3] 周春晖,黄惠华.环糊精性质及其在食品工业中应用[J].粮食与油脂,2000,5:30-32
- [4] 刘淑琴,刘志敏,潘景浩.环糊精及其包结物的电化学研究及应用[J].电化学,1996,2(4):430-434
- [5] 张美霞,蒋和体,张健.β环糊精微胶囊姜油树脂加工工艺的研究[J].现代食品科技,2006,22(3):947-951
- [6] 张元超,黄立新,徐正康:环糊精的改性和应用研究进展[J].现代食品科技,2008,24(9):35-38
- [7] A Goel, S N Nene. Modifications in the Phenolphthalein Method for Spectrophotometric Estimation of Beta Cyclodextrin [J]. Starch, 1995, 47(10): 399-400