

低粘度辛烯基琥珀酸淀粉酯的物化性质研究

肖珊, 黄立新

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要:以原淀粉为原料用湿法工艺制备的辛烯基琥珀酸淀粉酯, 糊的粘度较高, 采用 α -淀粉酶进行水解得到低粘度的酶解产物, 类似于纯胶的变性淀粉产品。本文采用 X 射线衍射、红外光谱、紫外-可见光谱、HPLC 等方法, 测定研究辛烯基琥珀酸淀粉酯酶解产物 (OSA-SH) 的结构、组成、DE 值、粘度、表面张力、乳化性参数等理化特性。结果表明, 试验的 OSA-SH 的 DE 值为 3.06, 无定形结构, 分子中含有 C=C、COOR 官能团, 具有较好的水溶性、高浓低粘性、表面活性和乳化性。

关键词:辛烯基琥珀酸淀粉酯; 水解物; 结构; 理化性质

文章编号: 1673-9078(2012)10-1290-1293

Characterization of Octenyl Succinic Anhydride Starch Hydrolysate

XIAO Shan, HUANG Li-xin

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

Abstract: Octenyl succinic anhydride starch hydrolysate (OSA-SH) was obtained by hydrolyzing octenyl succinic anhydride starch (OSA-S) with α -starch enzyme. The structure and composition were investigated by means of X-ray diffraction, Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, HPLC, etc. And its physico-chemical properties were determined by measuring DE value, viscosity, surface tension, emulsifying properties and other indicators. Results showed that the DE value of OSA-SH was 3.06. the product possessed amorphous structure containing C=C, COOR groups and OSA-SH, which had some good properties such as water solubility, high concentration and low stickiness, surface activity and emulsifying properties.

Key words: octenyl succinic anhydride starch; hydrolysate; structure; physico-chemical property

辛烯基琥珀酸淀粉酯 (OSA-Strach, 简称 OSA-S) 是在碱性条件下由淀粉与辛烯基琥珀酸酐 (Octenyl succinic anhydride, OSA) 进行酯化反应而制得的淀粉衍生物, 通常以淀粉酯钠盐的形式出现。OSA-S 分子中同时具有亲水的多糖链、羧基和疏水的辛烯基侧链, 在油/水乳状液体系中在油/水界面上可形成一层很厚的界面膜, 阻止乳化液油滴的重新聚集, 是一种安全性高的乳化增稠剂, 已被美国、欧洲和亚太地区的主要国家批准使用^[1]。我国在 1997 年批准可作为食品添加剂使用, 2001 年又批准扩大了该产品在食品中使用的范围, 用量可根据需求添加。OSA-S 除了在食品工业上用于饮料乳浊液、乳化香精、微胶囊粉末、调味色拉油等制品外, 在制药业、化妆品工业、纺织工业和造纸工业中也有广泛的用途^[2]。

OSA-S 通常由各类原淀粉酯化而来, 变性后产物的分子量基本保持不变, 仍然是高分子物质, 不溶于

收稿日期: 2012-05-04

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目 (2007B090200010、2011A090200062); 2011 年华南理工大学校级教学研究项目

作者简介: 肖珊 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事碳水化合物功能化研究

冷水, 其形成高浓度水溶液粘度较大, 不能很好地满足一些如微胶囊壁材等“高浓低粘”的要求, 在实际的应用及其效果受到了限制^[3]。因此, 目前开发的各种类型的 OSA-S 产品有 60 种之多, 包括辛烯基琥珀酸淀粉酯酶解物 (OSA-SH), 这一低粘度产品市场前景广阔, 近年来吸引了国内外学者的广泛关注。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

OSA-S, 实验室自制, 由蜡质玉米淀粉原料制得, DS 值为 0.009。用液化酶进行水解、精制和喷雾干燥制得低粘度的辛烯基琥珀酸淀粉酯 OSA-SH, DE 值为 3.06; 麦芽糊精 (DE 值 12.3) 广州双桥股份有限公司。

X' Pert PROX-射线衍射光谱仪: Panalytical 公司; BX51-光学显微镜: OLYMPUS 公司; S3700N 扫描电镜: Hitachi 公司; NICOLET-6700 红外光谱仪: NICOLET 公司; S4 PIONEERX-射线荧光光谱仪: Bruker 公司; UNICAN UV500 紫外可见分光光度计: Thermo Spectronic 公司; LVDV-1 Prime 旋转粘度计: Brookfield 公司; K11-MK1 (XX40-0003) 表面张力计: KRUSS GmbH 公司; Waters 515 泵和 2414 折光检测

仪的高效液相色谱仪: Waters 公司; T25 digital 均质乳化机: IKA 公司; TDL-5-A 离心机: 上海飞鸽公司; DDS-307 电导率仪: 上海精科公司。

1.2 方法

1.2.1 OSA-SH 的制备

蜡质玉米淀粉用蒸馏水配制成浓度为 35% (*m/m*) 的淀粉乳, 搅拌均匀, 用 2% 的氢氧化钠调节淀粉乳的 pH 值至 9.4~9.6, 在 40 °C 恒温下加入 3.0% (对淀粉干基) 的辛烯基琥珀酸酐, 在 2 h 内缓慢加入淀粉乳中, 保持体系的 pH 在 9.0 左右, 反应 5 h。用 5% 的盐酸溶液将 pH 值调至 6.5, 离心洗涤, 45 °C 干燥得到 OSA-S, DS 0.009。将 OSA-S 用蒸馏水配制成浓度为 25% (*m/m*) 的淀粉乳, 加入 20 mg/L Ca²⁺, 用 5% 的盐酸溶液将 pH 值调至 6.0~6.2, 加入 Termanyl 120 液化酶 0.5 g/kg 淀粉, 在沸水浴搅拌液化 30 min, 降温, 调节 pH 约 4.8, 用活性炭脱色, 离子交换树脂精制, 真空浓缩, 喷雾干燥得到样品。

1.2.2 水分、DE 值

烘箱干燥法, 参照 GB/T 20884-2007。菲林试剂法测定 DE 值, 参照 GB/T 20885-2007。

1.2.3 光学和扫描电镜显微分析

用甘油酒精溶液将 OSA-SH 样品分散, 滴于载玻片上, 盖上盖玻片, 放在显微镜载物台上, 进行观察并拍摄。另外, 将样品用导电胶将固定在样品台上, 真空喷金处理, 放入电镜中, 观察拍摄的样品颗粒形貌。

1.2.4 X 射线衍射

采用广角衍射法^[4]。条件: 铜靶; 管压管流: 40 kV, 40 mA; 步长 0.02°; 扫描范围 4~60°。

1.2.5 红外光谱

采用 KBr 压片法。在 400~4000 cm⁻¹ 范围内, 进行红外光谱扫描^[5], 与麦芽糊精对比。

1.2.6 紫外-可见光吸收光谱

配制一定质量浓度的各样品溶液, 在 200~500 nm 进行扫描。

1.2.7 高效液相色谱

将样品水溶, 精滤配制成约 1% (*m/V*) 的溶液, 注入进样瓶中, 进行 HPLC 测定。超纯水为流动相, 流速 0.6 mL/min, 柱温 85 °C, 检测器温 40 °C。

1.2.8 理化性质

1.2.8.1 粘度

将样品溶解于水, 加热至 80 °C, 保温 30 min 使其溶解, 配成不同浓度的溶液。用旋转粘度计测定不同温度下的表观粘度, 得出粘度随温度变化的结果。

1.2.8.2 表面张力及胶束浓度

将样品配成 1.0~9.0 mg/mL 浓度的溶液, 以蒸馏水为对比, 采用最大气泡压力法测定表面张力, 确定临界胶束浓度^[6]。

1.2.8.3 乳化性能测定

准确称取 0.5 g 样品, 分散于 75 mL 水中, 沸水浴溶解并保温 10 min, 冷却至室温, 加 25 mL 一级大豆油, 均质 (10000 r/min) 2 次, 每次 30 s, 得到乳状液。乳化能力测定参见文献^[7]; 乳化稳定性以乳化稳定参数表示, 参数越小, 表明乳化体系稳定越好。测定方法: 乳浊液每隔 20 s 读取一次电导率, 然后, 以时间为横坐标, 以 $(\sigma_i - \sigma_0) / \sigma_i$ 为纵坐标, (σ_0 为起始的电导率, σ_i 为 *i* 时间的电导率) 作图, 斜率为乳化稳定参数^[3]。

2 结果与讨论

2.1 显微形态

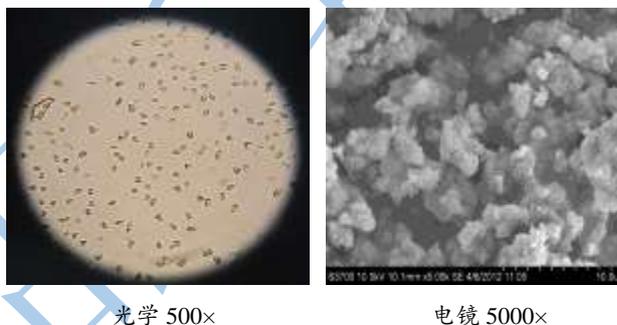


图 1 OSA-SH 样品的显微照片

Fig.1 Microscopic photos of OSA-SH sample

OSA-SH 样品的光学显微镜以及电镜下的微观结构的照片, 如图 1。从图 1 可以看出, OSA-SH 呈现微小颗粒状, 小部分为碎片状, 呈现多角的无固定形态, 它们多聚集成 10 μm 以下尺寸的团粒。蜡质玉米淀粉经过酯化、水解、喷雾干燥后, 所成的颗粒小。

2.2 X 射线衍射分析

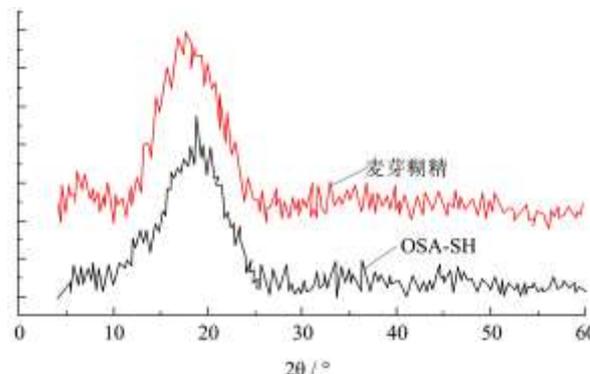


图 2 OSA-SH 和麦芽糊精的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction map of OSA-SH and maltodextrin

图 2 为 OSA-SH 和麦芽糊精所得到的 X 射线衍射图谱, 两条衍射曲线都只呈现明显的馒头峰, 没有结晶结构对应的尖锐衍射特征, 表明在淀粉或 OSA-S 的

糊液化过程中，它们的结晶结构被破坏，经过了喷雾干燥的快速脱水粉末化，形成了无定形结构^[8]。

2.3 红外光谱分析

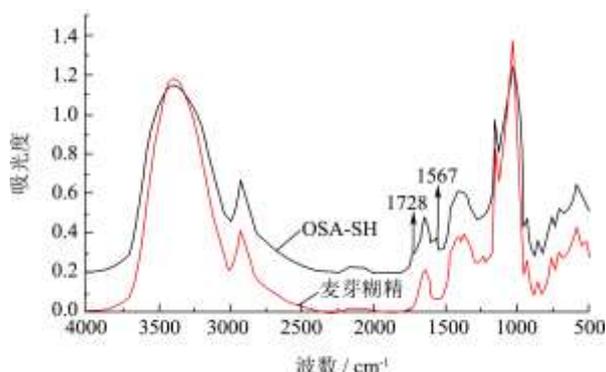


图3 OSA-SH和麦芽糊精的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrogram of OSA-SH and maltodextrin

样品的红外光谱图如图3所示。从图可见，二者的红外吸收特征基本一致，OSA-SH相对于麦芽糊精在1728 cm⁻¹、1567 cm⁻¹处有新的吸收峰，1728 cm⁻¹为C=O双键的伸缩振动峰，1567 cm⁻¹为C=C的特征峰，亦即辛烯基琥珀酸淀粉酯酶解物中C=O和C=C产生的吸收峰^[9]，表明OSA-S酶解后，水解物中OSA-SH依然保持C=O双键官能团。

2.4 紫外-可见光谱分析

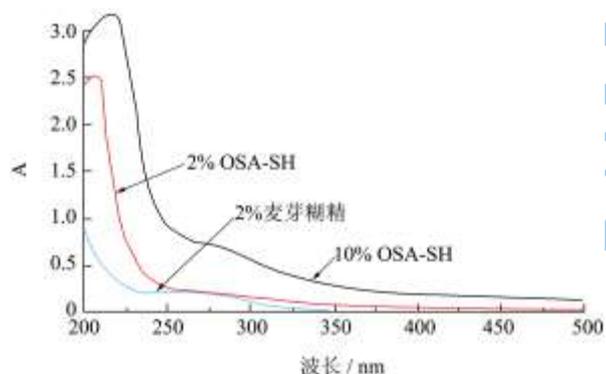


图4 OSA-SH与麦芽糊精的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectrum of OSA-SH and maltodextrin

样品的紫外-可见光吸收光谱如图4所示，它们在可见光区无特征吸收峰，吸光度小（高波长的可见光区域略）。多种有机化合物的-COOH或-COOR的紫外吸收峰为204 nm^[10]，而不同浓度的OSA-SH溶液在紫外区有一个特征吸收峰，浓度为2%的OSA-SH的最大吸收波长为206 nm，浓度为10%的最大吸收波长为210 nm，应该为OSA-SH其中的C=C基团在紫外区的吸收。

麦芽糊精溶液的吸光度值都最小，在206 nm附近处的紫外区不存在此类的特征吸收，而相同浓度的OSA-SH在206 nm附近处有最大吸收峰，也可进一步

判定OSA-SH分子确实引入了C=C的基团。

2.5 HPLC分析

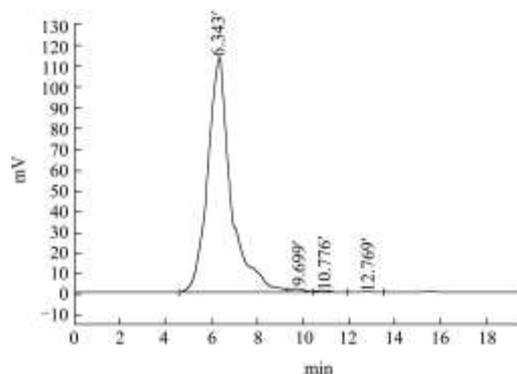


图5 OSA-SH样品的高效液相色谱图

Fig.5 HPLC map of OSA-SH and maltodextrin

OSA-SH的高效液相色谱图如图5所示。结果表明OSA-SH中四糖及以上糖的含量比例达98.76%，三糖及以下的糖只有1.24%，与其DE值较小相一致。另外一面，OSA-S的化学结构与原淀粉有一定的差异，淀粉酶对OSA-S的水解作用会受到一定的阻碍。

2.6 理化性质

2.6.1 粘度

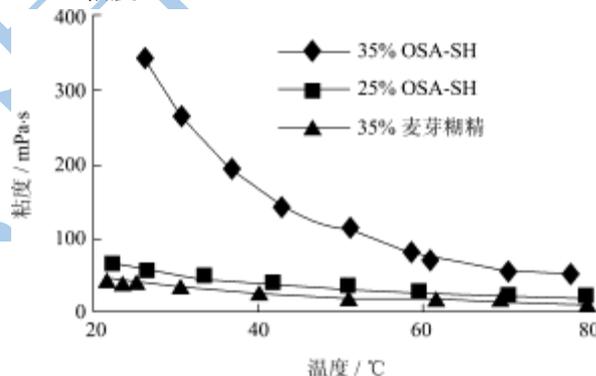


图6 OSA-SH和麦芽糊精的粘度特性对比

Fig.6 Viscosity properties comparison of OSA-SH and maltodextrin

浓度35% (m/m) 麦芽糊精溶液，以及浓度25%、35% (m/m) 的OSA-SH溶液，在100 r/min的转速下，它们的粘度随温度的变化，如图6所示。经拟合，25%的OSA-SH溶液 $\eta = 1907t^{-1.0725}$ ，回归系数 $R^2 = 0.9966$ ；35%的OSA-SH溶液 $\eta = 123280t^{-1.7970}$ ， $R^2 = 0.9949$ ，可见随着温度的升高，OSA-SH溶液的粘度以乘幂形式下降，35%的溶液表观粘度约是25%溶液的5倍。

随着温度升高，一般液体的粘度都是下降。当体系温度较低时，OSA-SH分子呈现聚集或缠绕状态，其热运动位阻大，流动性差，表观粘度较大。当升温时，分子热运动加速，原来的聚集结构逐渐被打破，运动位阻相对减小，分子的流动性增强，体系的表观粘度降低^[7]。从室温升至40~50 °C，对于高浓度的样

品, 这种效应更为明显, 粘度降低的速度较快。而后这种效应基本完成, 转子旋转产生的剪切力, 使体系的粘度缓慢下降。另外, 在相同的浓度和温度下, OSA-SH 溶液的粘度比麦芽糊精大得多, 与其 DE 值较小有关。

2.6.2 表面张力及胶束浓度

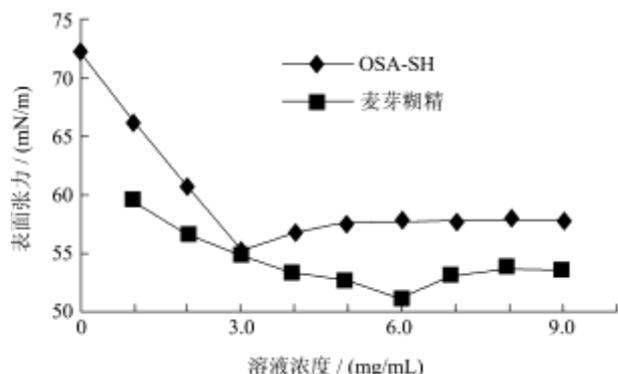


图 7 不同浓度的 OSA-SH 与麦芽糊精溶液的表面张力变化曲线

Fig.7 The change surface tension curve of OSA-SH and maltodextrin with different concentration

不同浓度下样品的表面张力的变化如图 7 所示。从图 7 可见, OSA-SH 浓度从 0~3.0 mg/mL, 溶液的表面张力从 73 mN/m 呈直线大幅下降至 55 mN/m; 当浓度继续升至 4.0 mg/mL, 表面张力又小幅回升至 57 mN/m; 浓度 5.0 g/mL 之后, 其表面张力基本保持不变。这个表面张力明显的转折点所对应的浓度即为 OSA-SH 溶液的胶束浓度 (CMC), 约为 3.0 mg/mL。同理可见, 麦芽糊精溶液的 CMC 约为 6.0 mg/mL。

CMC 值越小, 表面活性剂形成胶束所需的浓度越小, 达到在表面的饱和吸附浓度越低, 表面活性越高^[6]。由于 OSA-SH 分子中具有辛烯基琥珀酸酯键, 形成了具有亲水、亲油基团的分子结构, 较低浓度就可使溶液表面张力大大下降, OSA-SH 溶液的 CMC 比麦芽糊精溶液小, 具有较好的增强表面活性作用, 可作为表面活性剂。

2.6.3 乳化性能

表 1 OSA-SH 与麦芽糊精的乳化性能比较

Table 1 Emulsibility comparison of OSA-SH and maltodextrin

项目	乳化稳定性参数	乳化能力/%	分层时间/min
OSA-SH	0.0005	73	27
麦芽糊精	0.0003	62	6

样品的乳化能力、稳定性参数及分层时间的测定结果见如表 1。OSA-SH 与麦芽糊精的乳化稳定性参数都较小, 都具有较好的乳化性能。

OSA-SH 比麦芽糊精多了辛烯基琥珀酸基团, 使其还具有亲油性, 当加入大豆油后, 经过均质机的剪切作用, 可以使其有效地分散在油水两相界面上, 较

高的分子量还使油/水界面上形成的坚固的界面膜, 有效的降低了油水界面的张力, 使乳状液更均匀, OSA-SH 的乳化能力更大, 乳状液的分层时间长。

但是, 麦芽糊精的乳化稳定性参数比 OSA-SH 稍微小点, 其乳化稳定性稍好些, 说明一种乳化剂的乳化能力大, 并不代表其乳化稳定性一定就好, 可能与麦芽糊精的 DE 值, 即水解程度较大有关。淀粉产品经过 α -淀粉酶水解后, 淀粉直链长度降低, 支链化程度提高, 在水包油的体系中分散更加容易, 且经过长时间的静置也不易发生重排和聚集, 因此其抗老化性能提高, 稳定性就相应提高^[11]。

因此, 要提高 OSA-SH 的乳化稳定性, 一方面提高淀粉的酯化变性取代度, 另一方面适度提高酯化淀粉的水解程度, 达到增加分子亲油性, 同时提高分子支链化程度, 最后同时达到增强乳化性和乳化稳定性的目的。

3 结论

3.1 经过仪器分析, 该辛烯基琥珀酸淀粉酯酶解物 (OSA-SH) 样品为无定形结构, 分子中含有碳碳双键 C=C 和酯键 COOR。

3.2 OSA-SH 样品的 DE 值为 3.06, 四糖及以上多糖含量达 98.76%, 小分子糖只占 1.24%。

3.3 OSA-SH 水溶性好, 溶液粘度随温度的升高以幂形式下降, 质量分数 35% 的溶液在常温 (25 °C) 下的粘度约 300 mPa·s, 胶束浓度约为 3.0 mg/mL, 有较强的表面活性; 该 OSA-SH 与麦芽糊精 (DE 值 12.3) 相比有更好的乳化性, 但乳化稳定性稍差些, 符合微胶囊壁材“高浓低粘”等要求。

参考文献

- [1] 戴需, 戴蕴青, 陈敏. 辛烯基琥珀酸酯化淀粉的乳化性质研究[J]. 食品科技, 2008, (10): 15-19
- [2] 郑茂强, 王辛, 王猛, 等. 辛烯基琥珀酸蜡质玉米淀粉乳化性质的研究[J]. 粮食与食品工业, 2011, 10(1): 32-36
- [3] 薛秀梅, 张燕萍. 不同原料制备的酶解辛烯基琥珀酸淀粉酯作微胶囊壁材的性质比较[J]. 食品工业科技, 2007, 1: 102-104
- [4] 许青华, 李伟汉, 徐中岳, 等. 酶法制备木薯淀粉糊精的理化性质研究[J]. 食品科技, 2010, 35(12): 13-16
- [5] 张雪春, 郑为完, 孔令伟, 等. 辛烯基琥珀酸直链淀粉酯的性质及应用研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(05): 81-83
- [6] 胡飞. 辛烯基琥珀酸淀粉酯理化性质的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2005, 1: 25-27
- [7] 赵旻昊, 张燕萍. 不同原料制备的辛烯基琥珀酸淀粉酯的性

- 质研究及应用[J].食品工业科技,2009,3:136-139
- [8] Yanjie Bai, Yong-Cheng Shi. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, (83): 520-527
- [9] 徐丽霞,周春海,徐正康,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及黏度分析[J].粮食与饲料工业,2011,7:38-40
- [10] 刘志广.仪器分析[M].北京高等教育出版社,2007
- [11] 邹建,刘亚伟.酯化-酶解淀粉乳化性及其在雪糕中的应用[J].食品科学,2011,32(14):337-340

现代食品科技