

挤压机作为反应器转化淀粉的研究

——羟乙基葡萄糖苷的合成及其分离

丁霄霖 金征宇

(食品科学与工程系)

摘要 本文探索采用挤压机,特别是单螺杆挤压机作为反应器转化淀粉合成羟乙基葡萄糖苷的可能性,结果表明:在适宜的参数条件下,双螺杆挤压机可将90%的淀粉转化为葡糖苷,而采用单螺杆挤压机,转化率达75%;同时,对淀粉在酸催化下转化为乙二醇葡糖苷的过程、产物的构成进行了初步的探讨,并提出了挤出物分离的设想。

关键词 挤压机;反应器;玉米淀粉;转糖基反应;羟乙基葡萄糖苷

0 前 言

一般认为,把挤压机与生物转化联系起来是80年代以后的事情^[1],虽然在此之前已经做了不少的研究工作。

挤压机,作为一种集输送、混合、加热、加压等多项单元操作于一体的连续式反应器,对于以蛋白质、淀粉、纤维素等聚合物为基质的生物材料进行直接或间接的生物转化,将大大拓宽挤压技术的应用领域。国外一些学者的研究成果业已证明了这一点。例如,Anon^[2]研究利用挤压处理纤维素使之降解为葡萄糖的可能性;Millauer等^[3]尝试采用双螺杆挤压机将酪蛋白转化为酪蛋白盐;Kim等^[4]采用高压挤出酸降解淀粉;Linko^[5]则研究了将挤压技术用于糖的化学转化。此外,挤压技术用于生物活性物质的钝化^[6]或发酵原料的液化处理^[7]亦有报道。

羟乙基葡萄糖苷是由淀粉或葡萄糖在酸催化下与乙二醇进行转糖基反应的产物,具有广泛的应用价值。

葡糖苷衍生物表面活性剂是近年来出现的一种新型非离子表面活性剂,不仅具有引人注目的生物降解性,而且也具备良好的表面活性。有人预测,葡糖苷衍生物表面活性剂将是今后多年内一般表面活性剂市场可能出现的第一个真正的新型表面活性剂^[8]。

此外,羟乙基葡萄糖苷还是优良的化工原料,可用于泡沫塑料^[9]、油漆涂料^[10]等。

转糖基反应在制备以淀粉为原料的葡糖苷中是一个十分重要而又关键的步骤,它使得大

分子的淀粉降解为低分子、水溶性的葡糖苷。

淀粉与乙二醇在酸催化下的转糖基反应通常在良好的搅拌条件下,反应温度120—140℃,反应时间20—40min.在反应初期,由于反应物形成一种粘度很大的胶体而使搅拌变得困难^[10]。为克服这一问题,Leithiser^[13]采用先将乙二醇与酸加热至120—130℃然后再慢慢加入淀粉的方法加以解决。Carr^[11]利用挤压机良好的混合性能在1989年首次采用双螺杆挤压机合成羟乙基葡糖苷,从而使转糖基反应得以快速、高效、连续地进行。

1 材料与方 法

1.1 挤压机

试验采用法国CLEXTRAL公司生产的Creusot-Loire BC-45型双螺杆挤压机和本院自制的DSP-65型单螺杆挤压机,模孔直径均为4mm.使用螺杆的组成见表1。

表1 螺杆组成

双螺杆长度(mm)	200	100	50	100	50	100
螺 距 (mm)	50	35	25	15	-15	15
单螺杆长度(mm)	665	120	82	60	30	
螺 距 (mm)	60	56	46	40	30	

1.2 原料

玉米淀粉 无锡山北淀粉厂生产,未经处理。水分含量13.20%,其纯度见表2

表2 玉米淀粉成分(干基)%

淀 粉	灰 分	脂 肪	蛋 白 质
98.65	0.15	0.72	0.48

乙二醇 无锡县化剂厂生产,CP.

硫酸 宜兴化剂三厂生产,AR.

投料比例 见表3.

表3 投料比例(%)

淀 粉 (干基)	水 分	乙 二 醇	硫 酸
38.8	5.9	54.2	1.1

1.3 HPLC分析(Waters 290, 美国Waters公司)

1.3.1 试样预处理 20g挤出物,加水定容至200ml,加入CaCO₃中和,均质分散,离心过滤,取滤液10ml用水稀释至100ml,备用。

1.3.2 HPLC条件.

色谱柱 氨基键合固定相(5 μ), ϕ 4.7 \times 250,柱温25℃

流动相 乙腈/水=75/25—70/30(v/v),流速1.0ml/min

检测器 折光检测器

进样量 10 μ l.

1.3.3 定量方法 按峰面积标准曲线定量。

1.3.4 说明 本文有关HPLC定性、定量分析中,涉及到有关羟乙基葡萄糖苷纯物的分离与鉴定,这部分内容以后将专门予以报道。

1.4 羟乙基葡萄糖苷转化率的计算

根据投料比例及试样稀释倍数可以得到试样中绝干淀粉原有浓度 C_1 (mg/ml);由HPLC图谱及标准曲线可以求得反应后试样中糖苷的浓度 C_2 (mg/ml),则:

$$\text{转化率 } y = \frac{C_2/M}{C_1/M_{AGU}}$$

M——糖苷分子量

1.5 羟乙基葡萄糖苷 α, β 异构体比例的测定

挤出物试样经预处理后(与HPLC同),用水稀释50—100倍,离子色谱分析,按峰面积计算比例。

1.6 离子色谱 (Dionex 2010, 美国Dionex公司)

色谱柱 CARBOPAC PA1柱, $\phi 4 \times 250$, 柱温25 $^{\circ}$ C

流动相 0.15mol NaOH, 流速1.0ml/min

检测器 脉冲安培检测器

2. 结果与讨论

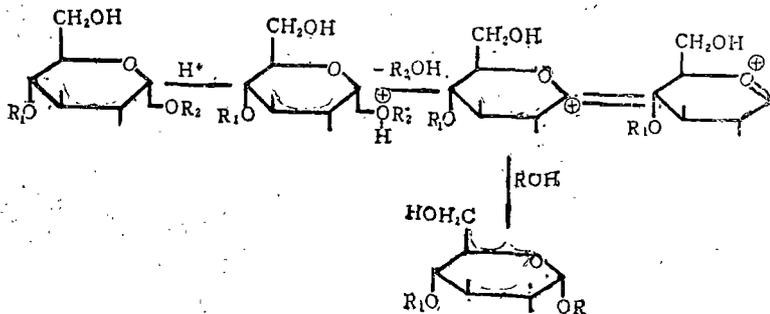
2.1 淀粉在酸催化下转化为乙二醇葡萄糖苷的过程

淀粉与醇类在质子酸催化下进行的转糖基反应可用下式表示:

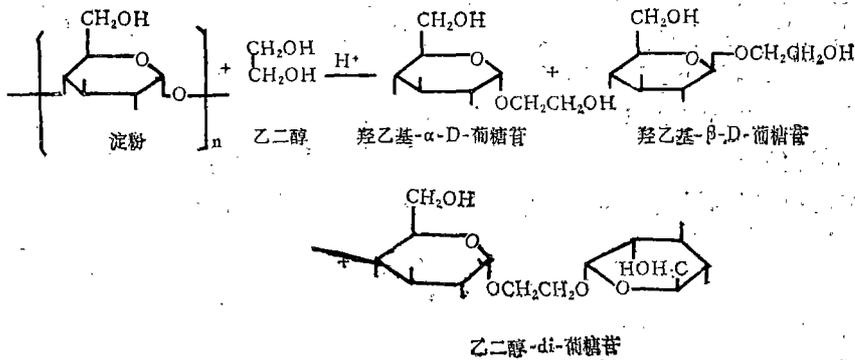


从本质上来说,这是配糖体转移的过程。在转糖基反应过程中涉及到糖苷键的断裂与重新形成。如果 $R = H$,则为淀粉的酸水解过程,糖苷键水解后形成半缩醛羟基。

关于淀粉与醇类在酸催化下转糖基反应历程,鲜有研究报道。不过,对于糖苷键水解的机制已有详尽研究^[2],据此可以从理论上推测其反应历程的优势路线:



淀粉在酸催化下与乙二醇的转糖基反应可用下式表示:



应该说明的是,此式为理想状态的情况。在实际反应过程中,还会产生一些副反应与副产物。反应物纯度越高,反应越完全,则与理想状态越接近。

淀粉的酸降解过程是很复杂的,反应过程中产生许多中间产物如糊精、低聚糖等。对于淀粉与乙二醇的转糖基反应,由于中间产物还涉及到它们的糖苷,情况更为复杂。要逐一加以分析是非常困难的。而对产物构成的分析则是简便易行的方法之一。

我们采用HPLC方法,对反应程度不同的五种产物的成分进行了分析(见图1),得到了由淀粉转变为乙二醇葡萄糖苷(α , β , di)反应过程中的一些信息。

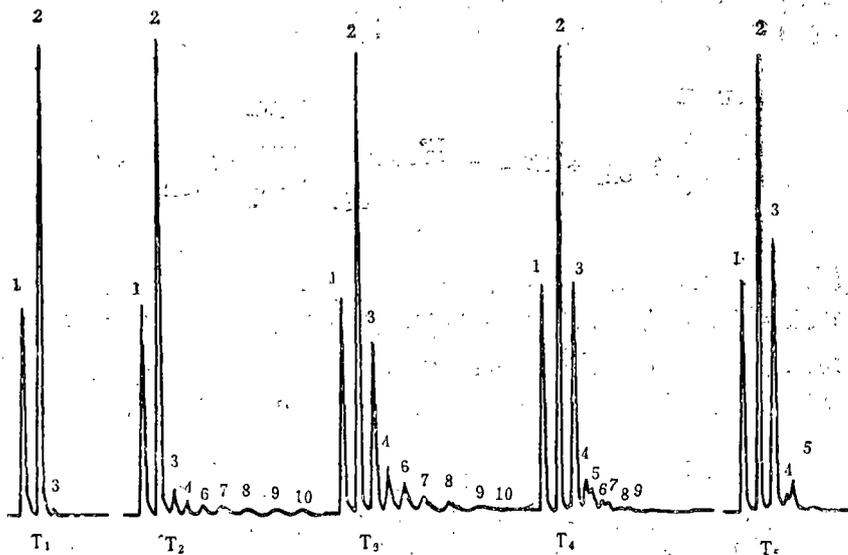


图1 产物的转化过程

2.1.1 反应完全的程度 通过对葡萄糖苷(α , β , di)的定量分析,表明 T_1 几乎刚刚开始转糖基反应,而 T_5 基本已反应完全, T_2 — T_4 逐渐过渡。

表4 葡糖苷转化率(%)

	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
$y(\alpha + \beta)$	1.103	5.828	30.709	60.222	70.668
$y(\alpha + \beta + di)$	1.103	13.497	53.361	81.912	86.385
$y(\alpha + \beta)/y(\alpha + \beta + di)$	1.000	0.432	0.575	0.735	0.818

2.1.2 保留时间与低分子中间产物 在反应过程中(特别是过渡阶段 T_2-T_4)产生了一些低分子中间产物(聚合度较大的中间产物在此HPLC体系中不能出峰),由于难以定性,故列出其保留时间(见表5)并与标准糖样保留时间作一对比。

表5 保留时间(min)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_1	2.130	2.831	3.467	—	—	—	—	—	—	—
T_2	2.127	2.827	3.438	3.966	—	4.605	5.404	6.346	7.477	8.628
T_3	2.135	2.829	3.442	3.979	—	4.625	5.424	6.434	7.617	8.950
T_4	2.134	2.830	3.438	3.972	4.217	4.634	5.373	5.619	7.862	—
T_5	2.132	2.827	3.437	3.952	4.215	—	—	—	—	—
备注	水	乙二醇	$\alpha + \beta$	di*	di*	di*	?	?	?	?

*乙二醇二葡糖苷(di)存在三种异构体(α - α , β - β , α - β)

表6 标准糖样保留时间(min)

糖样品	葡萄糖	麦二	麦三	麦四
AGU	1	2	3	4
RT	3.824	4.852	6.034	7.580

2.1.3 关于转糖基反应过程的几点讨论

a. 随着反应程度的提高,产物中三种葡糖苷(α , β , di)的比例增大,而其它低分子中间产物比例减小。这一现象与淀粉的酸水解过程相似,即随着水解程度(DE值)的增大,单糖、二糖的百分率增高而较高糖的百分率下降。

b. 在反应的初始阶段即有羟乙基葡糖苷生成。这一事实表明,在酸催化下糖苷键的断裂与重新形成是随机的。

c. 如果反应完全(葡糖苷转化率在90%左右),产物中很少有AGU \geq 2的低分子降解物存在(见图1 T_5)表现出强酸催化的彻底性。

d. 随着反应程度的提高,副产物(di)的比重下降(见表4),从某种意义上来说,它也是羟乙基葡糖苷合成过程中的一种中间产物。

2.2 双螺杆挤压试验

我们在Carr的基础上提高了反应温度(165—180℃),在恒定喂料量(0.5kg/min)下改变螺杆转速,得到三种挤出产物。

2.2.1 挤出产物的HPLC分析

在分析过程中采用标准曲线定量。

C_i (mg/ml): 1.35 2.70 5.40 8.10 10.80 13.50

A_i (峰面积): 9,618 17,784 34,271 50,323 70,422 87,171

回归方程: $C_i = 0.00016A_i - 0.026$ (mg/ml)

相关系数: $r = 0.9994$ 对于 $n - 2 = 4$ 临界 $\gamma = 0.917$ ($\alpha = 0.01$)

表7 双螺杆挤出物HPLC试样中葡萄糖苷浓度及比例

转速(γ /min)	羟乙基葡萄糖苷($\alpha + \beta$)		乙二醇二葡萄糖苷(di)	
	C_2 (mg/ml)	比例(%)	C_2 (mg/ml)	比例(%)
50	3.794	78.55	1.036	21.45
100	3.255	74.57	1.110	25.43
150	2.945	72.52	1.116	27.48

2.2.2 葡萄糖苷转化率 见图2。

2.2.3 结果表明: 采用双螺杆挤压机, 在适宜的参数条件下, 可将90%左右的淀粉转化为葡萄糖苷, 体现出挤压机作为反应器快速、高效、连续的特点。同时, 我们也可以看到, 作为反应器的挤压机, 其螺杆转速不宜太快, 否则由于物料在机内停留时间太短而反应不完全, 降低产物的转化率。

2.3 单螺杆挤压试验

考虑到双螺杆挤压机投资大且目前仍以进口为主, 我们探索采用单螺杆挤压机的可能性, 其反应温度仍为180°C, 但喂料量为0.3kg/min。

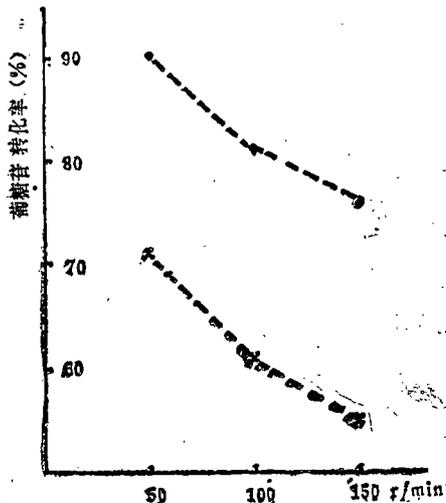


图2 双螺杆挤压试验

×...× 羟乙基葡萄糖苷($\alpha + \beta$) •...•
全部葡萄糖苷($\alpha + \beta + di$)

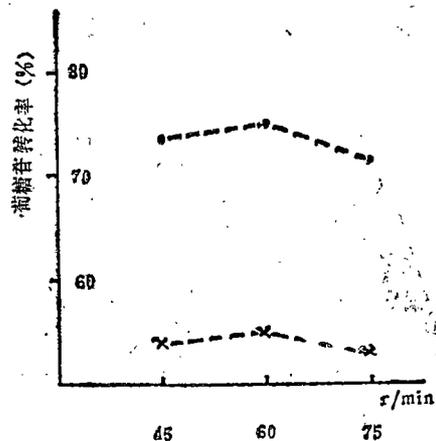


图3 单螺杆挤压试验

×...× 羟乙基葡萄糖苷($\alpha + \beta$) •...•
全部葡萄糖苷($\alpha + \beta + di$)

2.3.1 挤出产物HPLC分析 标准曲线同前。试样分析结果见表8与图3。

2.3.2 讨论 单螺杆与双螺杆挤压机之间的主要差别在于输送机理上^[14]。通常单螺杆挤压机难以处理淀粉类浆料, 主要是淀粉浆受热后粘度上升, 如果物料粘到螺杆上并在料筒表面打

滑, 挤压机将不会有输出。而啮合双型螺杆程度不同地存在C-形腔室, 将物料正位移地输送到挤压机模口端, 因此与筒壁打滑变得毫不相干, 因为一根螺杆的啮合部分阻止了另一根螺杆中的物料自由回转。

表8 单螺杆挤出物HPLC试样中葡糖苷浓度及比例

转速(γ /min)	羟乙基葡糖苷($\alpha + \beta$)		乙二醇二葡糖苷(di)	
	C_2 (mg/ml)	比例(%)	C_2 (mg/ml)	比例(%)
45	2.914	73.73	1.038	26.27
60	2.949	73.18	1.081	26.82
75	2.844	73.99	1.000	26.01

对于合成羟乙基葡糖苷的淀粉浆体系, 采用单螺杆挤压机, 情况有所不同。由于淀粉转糖基反应的过程是一个降解过程, 随着产物的不断生成, 粘度逐渐下降。在沿螺杆长度方向上, 物料粘度由大到小, 形成梯度。在一定的螺杆推力下, 物料向着阻力减小的方向向前推进; 在螺杆与套筒之间, 即使出现局部的打滑也不会持久, 因为这部分物料也会降解。

综上所述, 单螺杆挤压机也可用于淀粉转糖基反应器, 但其物料推进方式比双螺杆的强制迁移, 其混合均匀程度要差, 表现为反应不够完全, 转化率较低。

2.4 产物的构成

由前所述, 乙二醇二葡糖苷(di)的比重随反应程度的提高而减小。当反应基本完全(葡糖苷转化率达90%左右)时, 这一比例($di/\alpha + \beta + di$)基本在0.2左右(详见表4及表7)。

羟乙基葡糖苷存在 α , β 异构体, 而在HPLC氨基柱上未能分开, 为一单峰。为求得两者比例, 我们采用离子色谱分析。

离子色谱法测定糖是一种高选择性、高灵敏度的分析方法。该法采用高效薄壳阴离子交换树脂作固定相, 用0.15mol NaOH作淋洗液采用脉冲安培检测器提高了灵敏度。在 $pH = 1-4$ 时, 糖能发生离解而被阴离子树脂保留, 得以分离。

挤出物试样的离子色谱图见图4, 其中 β 异构体占36.71%。

由此, 我们得到了挤出物中三种葡糖苷的大致比例: $\alpha : \beta : di = 2.5 : 1.5 : 1.0$, 三者总转化率达90%。

2.5 挤出物的分离

挤出物经中和, 除去不溶于水部分后, 其水溶性成分中主要是乙二醇与葡糖苷(α , β , di)采用减压蒸馏或溶剂提取等方法都难以将乙二醇残存量降至10%以下, 这是由乙二醇的高沸点(197 $^{\circ}C$)与葡糖苷的高粘度所决定的。

采用水-有机溶剂萃取法简单易行。在与水分层的有机溶剂中与乙二醇互溶的较少, 主要是碳数大于3的醇类。其中正丁醇较为常用且与乙二醇沸点差大, 对萃取溶剂的回收有利。

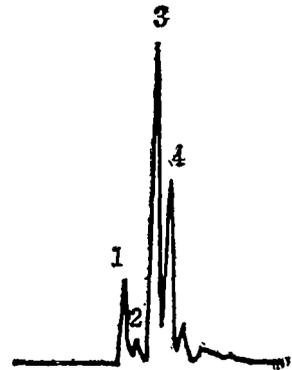


图4 离子色谱分析挤出物中羟乙基葡糖苷 α , β 异构体:

1—水(1.42), 2—乙二醇(1.61), 3— α 异构体(1.81), 4— β 异构体(1.99)

表9 分离效果的HPLC分析数据

分析 样品	乙二醇		羟乙基葡萄糖苷($\alpha + \beta$)		乙二醇二葡萄糖苷(di)	
	C(mg/ml)	比例(%)	C(mg/ml)	比例(%)	C(mg/ml)	比例(%)
挤出物	13.615	46.37	13.166	44.89	2.578	8.78
产品	0.554	7.75	5.099	71.38	1.491	20.87
纯品	0	0	3.713	100.00	0	0

正丁醇20—25℃时在水中的溶解度为7.45%^[15](乙酸乙酯为8.09%),但水在正丁醇中的溶解度为20.5%,因此萃取后在有机相中回收乙二醇时可正丁醇与水一并蒸出并作萃取回用。

我们采用了图5的分离路线,其分离效果见图6与表9。

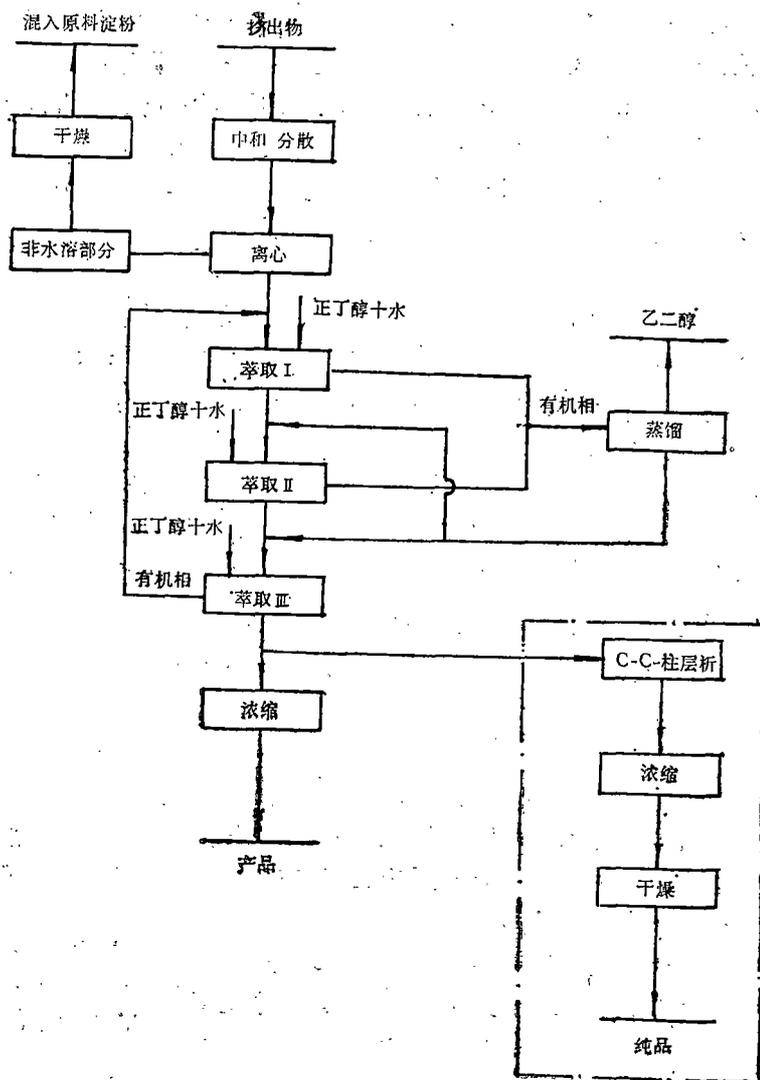


图5 挤出物的分离路线

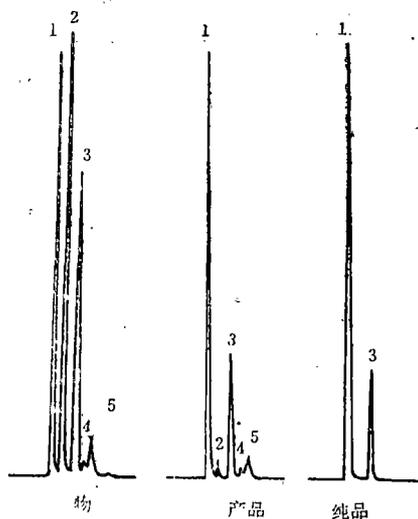


图6 分离效果的HPLC分析

1——水(2.29) 2——乙二醇(2.97) 3—— $\alpha + \beta$ (3.70) 4,5——di(4.36、4.71)

可见,采用正丁醇-水萃取法,可使残留乙二醇比例从46%降至10%以下。

如果再经活性碳-硅藻土(C-C)柱层析(虚线部分),可得到羟乙基葡萄糖苷的纯样,用以鉴定、定量。

致 谢

本文在实验过程中曾得到本院机械系吴运生老师,食工系汤坚博士,中央研究所戴军老师、张奇老师的帮助,谨此谢意。

参 考 文 献

- 1 Linko P et al. J Food Eng, 1983;2: 243
- 2 Anon. Mech Eng, 1980;102(5): 52
- 3 Millauer Y et al. Thermal Processing and Quality of Foods. Elsevier Applied Science publishers, 1984;137
- 4 Hakulin S. et al. Starch, 1983;35: 411
- 5 Linko P Nutritive Sweeteners. Applied Science Publishers, 1982;109
- 6 Linko P J. Cereal sci, 1984;2: 43
- 7 Reinikainen et al. Starch, 1985;37: 346
- 8 周健康等.日用化学工业,1991;2: 43
- 9 Otey F H et al. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1969;8(3): 267
- 10 Mckilip W J et al. J paint Tech, 1970;42: 312
- 11 Carr M E et al. Cereal Chem, 1989;66(3): 218

- 12 吴东儒. 糖类的生物化学. 高等教育出版社, 1987
- 13 Leitheiser R H et al. Ind End Chem Prod Res Dev, 1966;5: 276
- 14 Janssen M著;耿孝正译. 双螺杆挤出. 轻工业出版社, 1987
- 15 苏拔贤. 生物化学制备技术. 科学出版社, 1986

Studies on the Conversion of Corn Starches by Using Extruders as Reactors

—Preparation and Separation of Hydroxyethyl Glucosides

Ding Xiaolin Jin Zhengyu

(Dept. of Food Sci. Eng.)

Abstract The possibility of the conversion of corn starches to hydroxyethyl glucosides by using extruders, especially single-screw extruders, as reactors is investigated in this paper. The results are revealed that under the proper conditions, 90% of the starch is converted to glucosides by using a twin-screw extruder as a reactor but the yield of conversion is 75% if a single-screw extruder is used. The course of the acid-catalyzed transglycosylation of starch with ethylene glycol and the constitute of the product are also investigated. And still, an idea of separation of the crude extrudate is put forward in this paper.

Keywords Extruders; Reactors; Corn Starches; Transglycosylation; Hydroxyethyl Glucosides