

超声波辅助制备醋酸酯多孔淀粉

杨俊美, 马晓军*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以玉米多孔淀粉为原料,研究超声辅助处理对制备醋酸酯多孔淀粉的影响,以及对醋酸酯多孔淀粉吸油率的影响。实验结果表明,超声波辅助处理对多孔淀粉的醋酸酯化反应作用明显,在超声功率为 200 W,超声时间为 150 min 时取代度和吸油率分别能达到 0.055 9 和 89.1%,跟未经过超声的醋酸酯化多孔淀粉相比,取代度提高了 64.4%,吸油率提高了 13.9%,在此超声处理条件下酯化后多孔淀粉的蜂窝状孔洞未被破坏,相对结晶度与多孔淀粉原料相比,下降 16.1%。

关键词:多孔淀粉;醋酸酯;超声波

中图分类号:TS 235.1 文章编号:1673-1689(2019)08-0155-05 DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.08.022

Preparation of Acetated Porous Starch with Ultrasonic Treatment

YANG Junmei, MA Xiaojun*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: To study the effect of ultrasonic power on preparation of acetated porous starch, acetated porous starch was prepared under the different ultrasonic power and ultrasonic time. The results indicate that the ultrasonic can effect acetylation obviously and under the condition of ultrasonic power is 200 W and time is 150 min, degrees of substitution (DS) is up to 0.055 9 and oil absorption ratio is up to 89.1%. Compared with acetated porous starch without ultrasonic treatment, DS increased by 64.4% and oil absorption ratio increased by 13.9%. The morphology of acetated porous starch has not changed, but acetated porous starch crystalline regions were destroyed and relative crystallinity decreased by 16.1%.

Keyword: porous starch, acetate, ultrasonic

多孔淀粉是由淀粉经酶解或其他方式在其颗粒表面及内部形成蜂窝状孔洞的中空淀粉颗粒^[1],研究开发多孔淀粉主要是用来吸附^[2]和包埋物质^[3]。为了改善包埋和吸附性能,甚至开发特异性吸附的多孔淀粉^[4],需要在多孔淀粉上引入其他基团来达

到效果。醋酸酯化是淀粉改性中常用的方法^[5],但多次实验发现,多孔淀粉与一般淀粉相比,酯化反应难得多,取代度很低。这可能是因为制备多孔淀粉时,利用淀粉酶的水解成孔主要发生在淀粉颗粒的无定形区,从而减少了淀粉颗粒上能发生酯化反

收稿日期: 2017-03-09

* 通信作者: 马晓军(1965—),男,副教授,硕士研究生导师,主要从事谷物化学研究。E-mail: maxiaojun@jiangnan.edu.cn

引用本文: 杨俊美,马晓军. 超声波辅助制备醋酸酯多孔淀粉[J]. 食品与生物技术学报,2019,38(08):155-159.

应的位点。针对这个问题,通过对多种手段的探索,发现利用超声波处理是一种有效的解决途径。本研究研究了超声处理^[6]对制备醋酸酯多孔淀粉的影响,以及对醋酸酯多孔淀粉吸油率的影响;并运用了红外光谱仪、扫描电镜、X-射线衍射等研究手段对超声酯化多孔淀粉的结构进行表征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米淀粉:山东恒仁工贸有限公司;大豆油:金龙鱼大豆油;糖化酶(酶活 100 000 U/g):阿拉丁; α -淀粉酶(酶活 4 600 U/g):麦考林;柠檬酸、乙酸酐、磷酸氢二钠、氢氧化钠、盐酸等均为分析纯试剂:国药集团化学试剂有限公司。

DKZ-450B 型电热恒温振荡水槽:上海森信实验仪器有限公司;721E 型可见分光光度计:上海第三分析仪器厂;循环水式多用真空泵 SHZ-IIIB:临海市谭氏真空设备有限公司;750T 型西厨多功能粉碎机:铂欧五金厂;JY92-IIN 超声波细胞粉碎机:宁波新芝生物科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 醋酸酯多孔淀粉的制备 参考 Philips 等^[7]制备醋酸酯淀粉的方法,进行一定的改良来制备醋酸酯多孔淀粉。称取一定量的多孔淀粉^[8]置于 50 mL 的锥形瓶中,加入一定比例的去离子水,用 3% 的 NaOH 调 pH 至一定值,将一定浓度的醋酸和醋酸酐匀速滴入淀粉乳中,然后放在一定条件下的超声波反应器中反应。反应完成后用 0.5 mol/L 的盐酸中和至 pH 6.5,过滤,去离子水洗涤 3 次,50 °C 电热恒温鼓风干燥箱中干燥、粉碎,得到醋酸酯多孔淀粉。

1.2.2 醋酸酯多孔淀粉取代度的测定 醋酸酯的取代度(DS)可以用酯化产物中的酯基($-\text{COCH}_3$)含量来表示。采用滴定法测定酯化产物中的酯基($-\text{COCH}_3$)的含量^[9]。称取 2.0 g 的醋酸酯多孔淀粉加入 250 mL 的锥形瓶中,然后量取 40 mL 的去离子水加入锥形瓶中,最后加入 3 滴 1% 酚酞指示剂,混匀搅拌 30 min,然后用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液滴定至呈微红色,加入 10 mL 0.5 mol/L 的 NaOH 标准溶液,在磁力搅拌器上振荡 60 min 进行皂化反应。皂化反应结束后,用 0.5 mol/L 左右的 HCl 标准溶液滴定过量的碱至红色消失且 30 s 内不变色,消耗 HCl 的体积记为 V_1 。用多孔淀粉做空白实验,采用

以上相同的步骤进行测定,消耗 0.5 mol/L 的 HCl 标准溶液的体积记为 V_0 ,每个样品进行 3 次平行实验^[10]。

$$A = (V_1 - V_0) \times 10^{-3} \times N \times 43 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{DS} = 162 \times A / (43 \times 100 - (43 - 1) \times A) \quad (2)$$

式中: V_1 为醋酸酯多孔淀粉消耗 HCl 标准溶液的体积, V_0 为多孔淀粉消耗 HCl 标准溶液的体积, N 为 HCl 标准溶液的摩尔浓度,43 为酰基的摩尔质量, A 为乙酰基含量,DS 为脱水糖环中 $-\text{OH}$ 被 $-\text{COCH}_3$ 取代的数目即取代度。

1.2.3 醋酸酯多孔淀粉吸油率的测定 称取 2.0 g 左右的样品置于 50 mL 烧杯中,加入色拉油 10 mL,使用磁力搅拌器搅拌 30 min,让色拉油充分吸收,然后将淀粉放置于砂芯漏斗中真空抽滤直到无油滴滴下为止,按照式(1)计算吸油率 A ,进行 3 次平行实验^[11]。

$$A = (W - W_0 - 2) / 2 \times 100\% \quad (3)$$

式中: W 为抽滤前砂芯漏斗的质量, W_0 为抽滤后砂芯漏斗的质量。

1.2.4 超声处理 1) 超声功率对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响。称取一定量的多孔淀粉,加入一定比例的去离子水,将淀粉质量分数调为 20%,加入淀粉质量分数 10% 的醋酸酐和醋酸的混合液(醋酸:醋酸酐体积比=1:3),用 3% 的 NaOH 调节 pH 至 8.0,然后将淀粉乳溶液放置到超声粉碎机中,分别调节超声功率为 0,100,200,300,400 和 500 W,温度为 30 °C,反应时间为 120 min。反应完成后,按 1.2.2 和 1.2.3 节的方法分别测不同超声功率下醋酸酯多孔淀粉的取代度和吸油率。

2) 超声反应时间对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响。称取一定量的淀粉,加入一定比例的去离子水,将淀粉质量分数调为 20%,加入淀粉质量分数 10% 的醋酸酐和醋酸的混合液(醋酸与醋酸酐体积比=1:3),用 3% 的 NaOH 调节 pH 至 8.0,然后将淀粉乳溶液放置到超声粉碎机中,设置超声功率为 200 W,温度为 30 °C,分别调节超声时间为 60,90,120,150 和 180 min。反应完成后,按 1.2.2 和 1.2.3 节的方法分别测不同超声功率下醋酸酯多孔淀粉的取代度和吸油率。

1.2.5 醋酸酯多孔淀粉红外光谱分析 称量少量样品,加入 KBr 细粉末,然后进行研磨,取少量研磨后的粉末干燥一定时间后进行压片,将制得的透明

玻片采用红外线光谱仪进行扫描,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,然后根据扫描出的红外光谱图对样品进行分析。

1.2.6 醋酸酯多孔淀粉的扫描电镜观察 使用扫描电子显微镜来观察不同多孔淀粉的形貌。在真空条件下将样品用四氧化锇气体固定,然后沾取少量的待测样品均匀涂抹在导电的双面胶布上,将其放置于离子溅射仪中进行镀金处理 20 min,然后取出样品置于扫描电镜下进行观察,电子枪加速电压为 5.0 kV^[12]。

1.2.7 醋酸酯多孔淀粉 X 衍射分析 将样品进行粉碎后用 X-射线衍射仪进行结晶性能的测定,X-射线衍射测定条件为特征射线 $\text{CuK}\alpha$,测定管压为 40 kV,电流 20 mA,测定区域(2θ)为 $5.00 \sim 70.00^\circ$,步宽 0.02° ,扫描速度 $10\text{ (}^\circ\text{)/min}$ 。用 JADE 6.0 软件进行分析和计算相对结晶度^[13]。

2 结果与讨论

2.1 超声功率对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响

在不同的超声功率下,探究超声功率对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响,结果如图 1 所示。

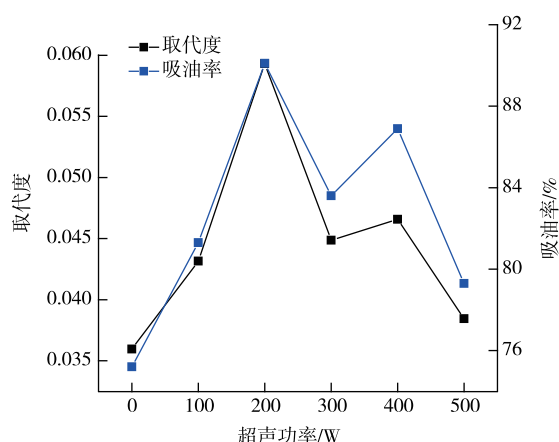


图 1 超声功率对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响
Fig. 1 Effect on ultrasonic power on DS and oil absorption ratio

由图 1 可以看出,随着超声功率的增加取代度先增大后减小,在 200 W 时,取代度达到最大值,为 0.055 9。这是因为随着超声功率的增加,超声对淀粉的作用增强,由于超声处理之后淀粉表面的结晶

结构变得松散,结晶度下降,使醋酸和醋酸酐分子能渗透到淀粉颗粒内部,使得反应的取代度增加,随着超声功率的增加,淀粉与反应物的接触面变大,使得反应的程度变大^[14],但当超声功率继续增大,酯化反应易发生副反应^[15],取代度在达到最大值后下降。从图 1 还可以看出,随着超声功率的不断增大,醋酸酯多孔淀粉的吸油率也是先上升后下降,这和取代度的变化高度一致,说明接入乙酰基团能显著提高多孔淀粉的吸油率。

2.2 超声反应时间对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响

在不同的超声反应时间下,探究超声反应时间对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响,结果如图 2 所示。

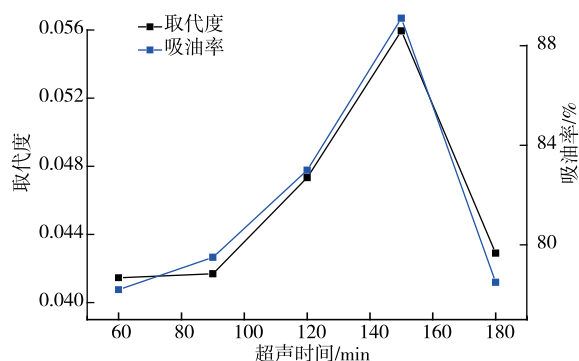


图 2 超声反应时间对醋酸酯多孔淀粉取代度及吸油率的影响
Fig. 2 Effect on ultrasonic response time on DS and oil absorption ratio

由图 2 可以看出,随着超声时间的增加取代度先增大后减小,在 150 min 时,取代度达到最大值。这是因为随着超声时间的增加,超声对淀粉的作用增加,由于超声处理之后淀粉表面的结晶结构变得松散,结晶度下降,使醋酸和醋酸酐分子能渗透到淀粉颗粒内部,使得反应的取代度增加,随着超声时间的增加,淀粉与反应物的接触面变大,使得反应的程度变大^[16],但当超声时间继续增大,酯化反应易发生副反应^[17],取代度在达到最大值后下降。从图 2 还可以看出,随着超声时间的增加,多孔淀粉的吸油率也是先上升后下降。这和取代度的趋势基本一致。这也是因为随着取代度的增加,淀粉的乙酰基团 $-\text{COCH}_3$ 在不断的增加,这使得淀粉的吸油率也不断地增加,两者变化规律一致。

2.3 淀粉颗粒的红外光谱分析

由图 3 可以看出,多孔淀粉的光谱图上在 3410 cm^{-1} 处出现 -OH 振动形成的吸收峰, 1646 cm^{-1} 处出现淀粉所吸收的水分子的两个 -OH 剪切所形成的吸收峰,在 2934 cm^{-1} 处出现 C-H 振动拉伸形成的特征峰。通过酯化反应后,在 1733 , 1371 和 1238 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,这是醋酸酯的特征吸收峰^[18]。这些吸收峰说明了淀粉确实进行了醋酸酯化反应^[13]。

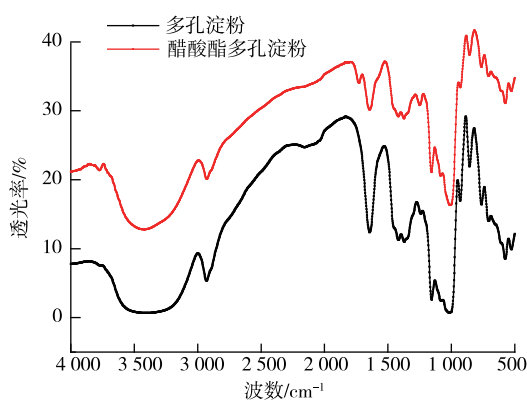


图 3 多孔淀粉和醋酸酯多孔淀粉(DS=0.055 9)的红外光谱图

Fig. 3 SEM of porous starch and acetate porous starch

2.4 淀粉颗粒的扫描电镜图

用 SEM 观察多孔淀粉和醋酸酯多孔淀粉的形貌,结果如图 4 所示。

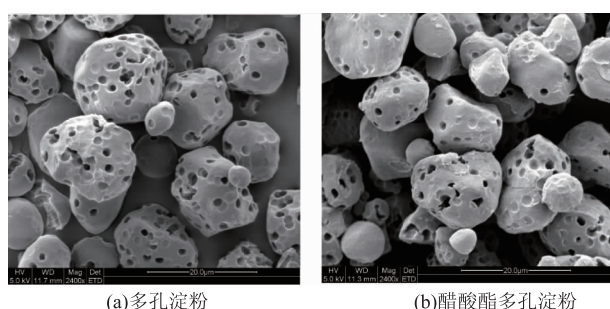


图 4 多孔淀粉和醋酸酯多孔淀粉(DS=0.055 9)的 SEM 图

Fig. 4 SEM of porous starch and acetate porous starch

由图 4(a)可以看出,多孔淀粉表面有很多大小

不一的孔向颗粒内部延伸,形成蜂窝状的中孔颗粒^[19]。由图 4(b)可以看出醋酸酯化后的多孔淀粉依然保持了多孔淀粉的基本形貌,但是颗粒表面变得粗糙。说明在此超声条件下超声酯化反应未破坏多孔淀粉原有的蜂窝状孔洞。

2.5 淀粉颗粒的 X 衍射分析

由图 5 可以看出,多孔淀粉在 15.3 , 17.2 和 23° 均有较强的衍射峰,说明玉米多孔淀粉呈 A 型结构^[20]。酯化后的多孔淀粉仍然呈 A 型结构,说明酯化反应未改变淀粉的晶型结构^[21]。但通过计算,多孔淀粉的相对结晶度从 19.37% 变为 16.25% ,下降了 16.10% ,这是因为超声波处理,使淀粉的结构变得松散,淀粉的结晶区被破坏,所以醋酸酯多孔淀粉和多孔淀粉相比,相对结晶度减小。

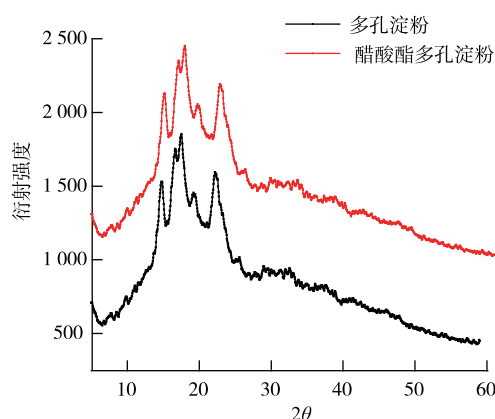


图 5 多孔淀粉和醋酸酯多孔淀粉(DS=0.055 9)的 X 衍射图

Fig. 5 XRD of porous starch and acetate porous starch

3 结 语

超声波辅助处理对多孔淀粉的醋酸酯化反应作用明显,在超声功率为 200 W ,超声时间为 150 min 时取代度和吸油率能分别达到 0.0559 和 89.1% ,跟未经过超声的醋酸酯化多孔淀粉相比,取代度提高了 64.4% ,吸油率提高了 13.9% ,在超声功率为 200 W ,超声时间为 150 min 条件下酯化后多孔淀粉的蜂窝状孔洞未被破坏,相对结晶度与多孔淀粉相比,下降 16.1% 。

参考文献:

- [1] XU Zhong, WANG Peng, MIU Ming, et al. Research development of biological preparation and properties analysis of porous starch[J]. *Modern Chemical Industry*, 2005, 25(z1): 77-80. (in Chinese)
- [2] CHRISTINA J, LEE Y. Modification of sodium release using porous corn starch and lipoproteicmatrix [J]. *Journal of Food*

- Science**, 2016, 81(4):E897-E905.
- [3] LI H, HO V T T, TURNER M S, et al. Encapsulation of *Lactobacillus plantarum* in porous maize starch [J]. **Food Science and Technology**, 2016, 74:542-549.
- [4] XU L, CHEN G, PENG C, et al. Adsorptive removal of fluoride from drinking water using porous starch loaded with common metal ions[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2017, 160:82-89.
- [5] LI Chunsheng, YANG Hongxia. The esterification of starch and its application [J]. **Food Research and Development**, 2005, 26(6):84-87. (in Chinese)
- [6] MONIKA S. Ultrasonic modification of starch-impact on granules porosity[J]. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2017, 37:424-429.
- [7] PHILLIPS D L, LIU H. General application of raman spectroscopy for the determination of level of acetylation in modified starches[J]. **Cereal Chemistry**, 1999, 76:439-443.
- [8] YAO W R, YAO H Y. Adsorbent characteristics of porous starch[J]. **Starch-Stärke**, 2002, 54(6):260-263.
- [9] CHI H, XU K, WU X L, et al. Effect of acetylation on the properties of corn starch[J]. **Food Chemistry**, 2008, 106(3):923-928.
- [10] NUTAN M T H. Starch acetate as a film forming excipient in controlled drug delivery[J]. **Texas Tech University**, 2004(8):210.
- [11] YU Meng, ZHONG Fang, MA Jianguo, et al. Solidification of mint oil microemulsion with porous starch and its application in tobacco[J]. **Food Machinery**, 2008, 24(3):29-33. (in Chinese)
- [12] CELIA M L F M S, CIACCO C F, TAVARES D D Q. Studies on the susceptibility of granular cassava and corn starches to enzymatic attack. Part 2: study of the granular structure of starch[J]. **Starch-Stärke**, 2010, 40(1):29-32.
- [13] CHI H, XU K, WU X L, et al. Effect of acetylation on the properties of corn starch[J]. **Food Chemistry**, 2008, 106(3):923-928.
- [14] AZHAR A, HAMDY M K. Sonication effect on potato starch and sweet potato powder [J]. **Journal of Food Science**, 2010, 44(3):801-804.
- [15] WILKINS M R, WANG P, XU L, et al. Variability of reaction efficiencies and pasting properties of acetylated dent corn starch from various commercial hybrids[J]. **Cereal Chemistry**, 2003, 80(1):72-75.
- [16] SHARIFFA Y N, KARIM A A, FAZILAH A, et al. Enzymatic hydrolysis of granular native and mildly heat-treated tapioca and sweet potato starches at sub-gelatinization temperature[J]. **Food Hydrocolloids**, 200, 23(2):434-440.
- [17] KAUR L, SINGH N, SINGH J. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2004, 55(2):211-223.
- [18] SANDHU K S, SINGH N, KAUR M. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch[J]. **Food Chemistry**, 2004, 86(4):601-608.
- [19] SHARIFFA Y N, KARIM A A, FAZILAH A, et al. Enzymatic hydrolysis of granular native and mildly heat-treated tapioca and sweet potato starches at sub-gelatinization temperature[J]. **Food Hydrocolloids**, 2009, 23(2):434-440.
- [20] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:195.
- [21] ZHANG L, XIE W, ZHAO X, et al. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution[J]. **Thermochimica Acta**, 2009, 495(1/2):57-62.