

文章编号: 1673-1689(2006)05-0005-03

玉米淀粉合成丙三醇糖苷的研究

刘学民¹, 于双民², 金征宇², 谢正军², 赵建伟²

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:研究了反应温度、醇糖摩尔比、催化剂用量、反应时间和反应压力等因素对玉米淀粉与丙三醇反应的影响,结果表明,在较合适的工艺条件下(6.6 kPa, 120 °C, 90 min, n (催化剂): n (糖元): n (醇) = 0.03: 1: 3.6, 淀粉转化率可达95%。

关键词:玉米淀粉;丙三醇糖苷;合成

中图分类号: Q 539.1

文献标识码: A

Synthesis of Glycerol Polyglycoside by Corn Starch

LIU Xue-min¹, YU Shuang-min², JIN Zheng-yu², XIE Zheng-jun², ZHAO Jian-wei²

(1. School of Chemical and Material Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The reaction conditions (such as temperature, the mole ratio of glycerol and glucose units in corn starch, the amounts of catalyst, and reaction pressure) on glycerol poly-glycoside synthesis with glycerol and corn starch were investigated. Under the optimized conditions (pressure 6.6 kPa, temperature 120 °C, reaction time 90 min, and the mole ratio of n (catalyst): n (glucose unit of starch): n (glycerol) = 0.03: 1: 3.6, a higher conversion rate (more than 95%) were obtained.

Key words: corn starch; glycerol polyglycoside; synthesis

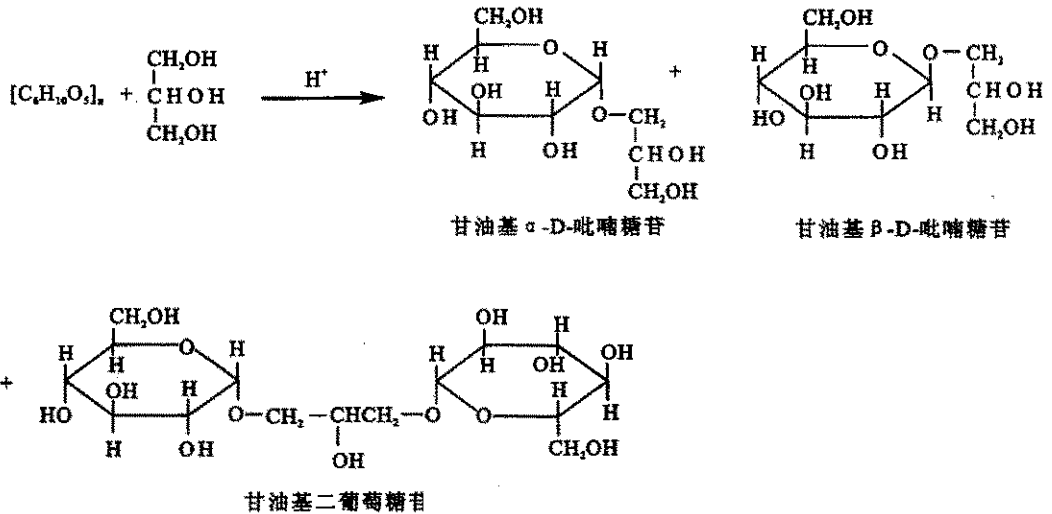
淀粉多羟基化合物广泛应用于聚醚、聚氨酯塑料、醇酸树脂油漆、生物可降解表面活性剂以及化妆品保湿剂等领域^[1-4],由玉米淀粉与丙三醇合成该类多羟基化合物具有原料来源广泛、资源可再生的特点,是值得深入研究的课题。美国农业部北方农业研究中心 Otey 教授利用淀粉与乙二醇进行糖基转移反应研究了这种多羟基化合物的合成^[5],分别利用间歇搅拌反应釜和挤压机作为反应设备考察了合成的工艺条件,并分离了合成产物,进行了

结构鉴定和表征,证明通过合适的工艺条件可以提高单苷的产率。由淀粉与丙三醇合成丙三醇糖苷的方法与此相似,金征宇、刘学民等^[3,6]对该反应机理、产物分离及结构表征作了详细研究,但具体工艺条件对淀粉转化率的影响,未见详细报道。因此,作者重点考察了影响淀粉与丙三醇转糖基反应的工艺条件,以期达到较高的淀粉转化率。淀粉与多元醇可以直接进行糖基转移反应合成淀粉多羟基化合物^[7-8],其反应式如下。

收稿日期 2005-11-03; 修回日期 2005-12-09.

基金项目:国家“十五”科技攻关项目(2001BA501A01B).

作者简介:刘学民(1965-),男,陕西淳化人,副教授.



1 材料与方法

1.1 主要原料

玉米淀粉:食品级,长春大成玉米开发有限公司提供;丙三醇:CP,中国医药(集团)上海化学试剂公司产品;酸性催化剂,自制。

1.2 合成方法

在装有温度计、机械搅拌装置、氮气保护和负压装置的1000 mL四口烧瓶中,按一定比例加入丙三醇、催化剂和玉米淀粉,升温,开启搅拌,通入氮气,在一定温度下负压反应规定时间后,出料,测定还原糖及淀粉质量分数,计算淀粉转化率。

1.3 淀粉转化率分析方法

按照文献[8]方法测定还原糖及淀粉质量分数,计算淀粉转化率。

2 结果与讨论

丙三醇与淀粉合成丙三醇糖苷,该反应是液相反应。淀粉常温下不溶于丙三醇,温度较高时,发生溶胀,淀粉属于天然的多糖化合物,分子结构是许多葡萄糖单元组成。根据组成不同,淀粉又分为直链和支链淀粉两种,常用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 来表示淀粉的分子式。在研究中按原料玉米淀粉内部组成分析,扣除水分、溶解物、蛋白质、灰分和油脂等物质后,按葡萄糖单元的相对分子质量把淀粉折算成含葡萄糖摩尔量(简称糖元摩尔量,以下同)。

2.1 醇糖元摩尔比对反应的影响

为使淀粉有高的转化率,并保证反应体系具有适宜的黏度,有利于传质和传热,合成采用丙三醇过量。取反应温度120℃,压力6.6 kPa, $n(\text{催化剂}):n(\text{糖元})=0.03:1$,反应时间为90 min,实

验发现(见表1)醇糖元摩尔比由1.5:1增至3.6:1,淀粉转化率迅速增加,但由3.6:1增至5:1时,淀粉转化率增加缓慢。由此可见,增加醇糖元摩尔比,可提高淀粉转化率,但到达一定值后,作用大大降低。因此,适宜的醇糖元摩尔比为3.6:1。

表1 醇糖元摩尔比对淀粉转化率的影响

Tab.1 Effect mole ratio of glycerol to glucose units on the conversion rate of starch

$n(\text{丙三醇}):n(\text{糖元})$	淀粉转化率/%
1.5:1	67.74
2.2:1	86.60
3.6:1	93.94
4.3:1	94.80
5.0:1	95.67

此外,实验中还发现醇糖元摩尔比对反应液黏度影响较大,随着醇糖元摩尔比增大,由1.5:1至3.6:1黏度降幅较大,而从3.6:1增加到5:1时,降幅不显著,同样,从提高反应体系传质、传热效果出发,适宜的醇糖元摩尔比亦可选3.6:1。

2.2 反应时间对反应的影响

为合成出收率较高、颜色较好的产品,适宜的反应时间是非常重要的。实验得到在反应温度110℃,压力6.6 kPa, $n(\text{催化剂}):n(\text{糖元})=0.03:1$ 时,不同反应时间对淀粉转化率(η)的影响,见图1。

由图1可以看出,当反应时间小于90 min区间,淀粉转化率呈快速近似线性上升,随反应时间的进一步延长,淀粉转化率(η)提高微小,因此适宜的反应时间为90 min。不过反应时间在很大程度上还需要依据反应的温度,催化剂和压力的控

制。

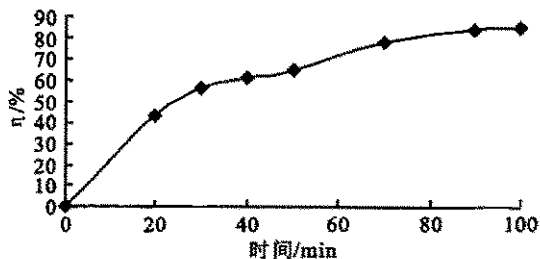


图 1 反应时间与淀粉转化率的关系

Fig. 1 Relationship between reaction time(t) and the conversion rate of starch(η)

2.3 温度对淀粉转化率的影响

取醇、糖元及催化剂摩尔比为 3.6: 1: 0.03, 反应压力 6.6 kPa 下,实验测得在 100,120,130 °C 下淀粉转化率与反应时间的关系,见图 2。

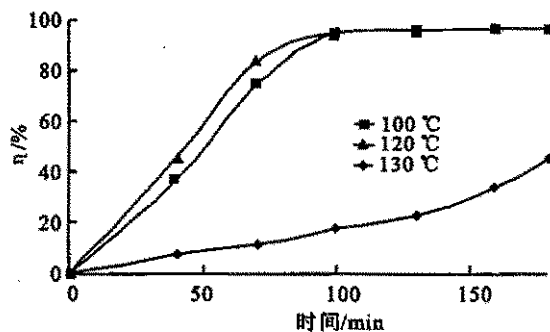


图 2 不同温度下淀粉转化率与反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between the conversion rate of starch(η) and reaction time(t)

由图 2 看出,反应温度对反应影响很大。反应温度为 100 °C 时,反应 180 min,淀粉转化率只有 45%,而 120 °C 时,90 min,转化率已经达到 95%。然而温度过高,产物的颜色会加深,一定程度上会降低收率。

2.4 催化剂用量对反应速率的影响

催化剂用量对反应速率的影响见表 2。

表 2 催化剂糖元摩尔比对反应速率的影响

Tab. 2 Effect of catalyst content on reaction rate(t^{-1})

n (催化剂): n (糖元)	反应速率/ min^{-1}
0.005: 1	5.52×10^3
0.015: 1	8.11×10^3
0.03: 1	11.54×10^3
0.04: 1	11.80×10^3
0.05: 1	12.00×10^3

选取催化剂与糖元摩尔比分别为 0.005: 1, 0.015: 1, 0.03: 1, 0.04: 1 和 0.05: 1,在反应温度 120 °C,压力 6.6 kPa 下反应,分别测定反应液变

清所消耗时间 t (min)(用碘滴定法检测变色不明显)。为方便起见,取反应时间 t 的倒数简单表征该反应速率,实验结果见表 2。随着催化剂用量的增加,反应速率快速增加,当催化剂糖元摩尔比达 0.03: 1 后,反应速率加快不再显著,因此适宜的催化剂与糖元摩尔比为 0.03: 1。

2.5 系统压力对反应的影响

由于食品级玉米淀粉中含有质量分数 11% ~ 13% 的水分,水的存在将导致淀粉的糊化,加热含水淀粉,将导致淀粉微晶熔融,同时发生不可逆溶胀,反应体系将变得非常黏稠。作者采用升温时,通过真空使玉米淀粉中的水分及反应生成的水分迅速抽出反应体系,以保证体系内良好的传质、传热和反应要求。

实验在反应温度 120 °C,醇、糖元及催化剂摩尔比 3.6: 1: 0.03 时,压力分别在 3.9,5.5,6.6,8.9,10.6 kPa 条件下,得到压力对反应速率的影响,见图 3。取反应液变清(经碘检测无明显变色)所需时间的倒数简单表征反应速率。

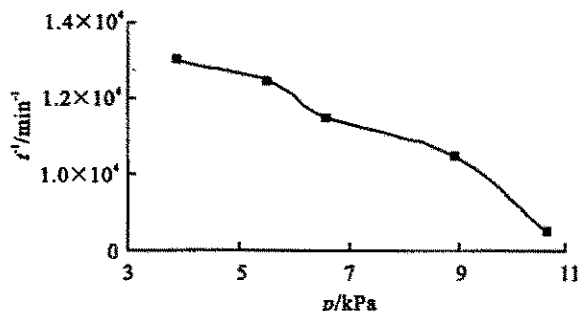


图 3 反应压力(p)对反应速率(t^{-1})的影响

Fig. 3 Effect of reaction pressure (p) on reaction rate (t^{-1})

可见,降低系统压力对提高反应速率有明显的影响,减低系统压力对于去除反应生成的水有利,从而使可逆反应加速向正反应方向进行。但压力过低,反应温度下大量水蒸出,对反应操作不利,因而适宜的压力应选 6.6 kPa。

3 结 论

1) 研究了反应温度、反应压力、醇糖元摩尔比、催化剂用量和反应时间等对由淀粉与丙三醇合成丙三醇糖苷反应的影响。

2) 得出了合成丙三醇糖苷的适宜反应条件,反应温度 120 °C,压力 6.6 kPa,醇、糖元和催化剂摩尔比 3.6: 1: 0.03,反应时间为 90 min。

(下转第 14 页)

强亚麻籽胶的凝胶强度,但高质量分数的 CaCl_2 能降低亚麻籽胶的凝胶强度。

参考文献:

- [1] Glicksman M. Food Hydrocolloids[M]. Boca Raton :CRC Press ,1986.
- [2] Dea I C M ,Morrison A. Chemistry and interactions of seed galactomannans[J]. **Advances Carbohydrate Chemistry and Biochemistry** ,1975 ,31 :214.
- [3] Cui W ,Mazza G. Physicochemical characteristics of flaxseed gum[J]. **Food ResearchInternational** ,1996 ,29 :397 -402.
- [4] Wannerberger K ,Nylander T ,Nyman M. Rheological and chemical properties of mucilage in different varieties from linseed[J]. **Acta Agriculture Scand** ,1991 ,41(3) :311 -320.
- [5] O'Mullane J E ,Hyater I P. Linseed mucilage as mucoadherent for topical application[P]. WO 93/16707 ,1993.
- [6] 陈海华 ,许时婴 ,王璋. 亚麻籽胶的流变性质[J]. 无锡轻工大学学报 2004 ,23(1) 30 -35.
- [7] Nishinari K ,Zhang H ,Ikeda S. Hydrocolloid gels of polysaccharides and proteins[J]. **Current Opinion in Colloid and Interface Science** ,2000 ,5 :195 -201.
- [8] 何曼君 ,陈维孝 ,董西侠. 高分子物理[M]. 上海 :复旦大学出版社 2000.
- [9] 陈海华 ,许时婴 ,王璋. 亚麻籽胶中酸性多糖和中性多糖的分离纯化[J]. 食品与发酵工业 2004(1) 96 -100.
- [10] 陈海华 ,许时婴 ,王璋. 亚麻籽胶的化学组成与结构[J]. 食品工业科技 2004 (1) ,103 -105.
- [11] BeMiller J N. Chemistry and Function of Pectins[M]. Washington DC :American Chemical Society ,1986.
- [12] Fennema O R. 食品化学[M]. 王璋 ,许时婴 ,江波 ,等译. 北京 :中国轻工业出版社 2003.

(责任编辑 朱明)

(上接第7页)

参考文献:

- [1] 夏红霞 ,杨锦宗. 多元醇葡萄糖苷的合成及应用[J]. 化学与粘合 ,1997 (4) 215 -21649.
- [2] 金征宇 ,刘学民. 乙二醇葡萄糖苷用作化妆品保湿剂的研究[J]. 精细化工 ,1995 (12) 2 -6.
- [3] 金征宇 ,刘学民. 多元醇葡萄糖苷酯的合成与性能[J]. 无锡轻工大学学报 ,1996 ,15(1) :24 -27.
- [4] 金征宇 ,刘学民. 淀粉转化产物乙二醇葡萄糖苷的性能与应用[J]. 日用化学工业 ,1996 (1) :33 -36.
- [5] Otey F H ,Mehlretter C L. Polyoxyethylene ethers of some polyol glycosides and their fatty esters[J]. **Journal of the American Oil Chemists Society** ,1963 ,(40) :76 -78.
- [6] 金征宇. 利用挤压机作为反应器转化淀粉的研究[D]. 无锡 :无锡轻工业学院 ,1992.
- [7] 丁霄霖 ,金征宇. 乙二醇葡萄糖苷的制备[J]. 无锡轻工业学院学报 ,1991 ,10(4) :1 -5.
- [8] 吕数祥 ,武文洁. 乙二醇葡萄糖苷的合成及性能研究[J]. 精细化工 2004 ,29(3) 59 -62.

(责任编辑 朱明)