

响应面法优化琥珀酸淀粉酯制备条件的研究*

陆 杨, 邬应龙, 曾 珍

(四川农业大学信息与工程技术学院, 四川 雅安, 625014)

摘 要 采用水相体系法制取琥珀酸马铃薯淀粉酯, 通过响应面组合设计分析了酯化温度、反应时间、琥珀酸添加量、反应 pH 值对取代度的影响。试验结果表明: 琥珀酸添加量对取代度的影响最大, 而上述四因素存在一定的交互作用。通过快速粘度分析仪(RVA)进行粘度测定, 发现酯化后淀粉的糊化温度较原淀粉低, 热浆粘度和最终粘度都有明显的提高。

关键词 马铃薯, 琥珀酸淀粉酯, 响应面, 快速粘度分析仪(RVA)

马铃薯是自然界中淀粉含量非常丰富的作物, 但由于其淀粉的性质不够稳定, 使其在食品工业的应用受到很大的限制。用琥珀酸酐对淀粉进行酯化, 可制得淀粉半酯改性产品, 它具有很强的增稠能力, 很好的低温粘度稳定性以及很高的透明度等^[1], 可作为食品的增稠剂, 也可用于造纸工业作表面施胶剂和涂布粘合剂以及纺织工业的上浆剂^[2,3], 用变性淀粉代替天然增稠剂, 对食品添加剂工业及其他工业领域是一个有益的补充。

本文采用水相法制备琥珀马铃薯淀粉酯, 通过响应面组合设计着重讨论工艺中琥珀酸酐用量、反应温度、反应时间及反应体系 pH 值对酯化反应产物取代度的影响, 并通过快速粘度分析仪(RVA)进行粘度测定, 从而为此类淀粉酯的生产与工业化提供初步的理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

马铃薯淀粉: 市售。琥珀酸酐、NaOH、NaCl、乙醇等试剂均为分析纯。

1.2 实验设备

JJ-1 型增力电动搅拌器, 江苏省金坛市医疗仪器厂; 90-2 型定时恒温磁力搅拌器, 上海沪西分析仪器厂; DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海恒科学仪器有限公司; HHS-2S 型电子恒温不锈钢水浴锅, 上海光地仪器设备有限公司; LD5-10 型低速离心机, 北京医用离心机厂; JY7134 型真空泵, 奉化立新机电厂; 电子天平, 沈阳龙腾电子称量仪器有限公司; RVA super 3, Thermo 公司。

1.3 实验方法

第一作者: 硕士研究生。

* 四川省科学技术厅资助项目(No. 04NG003-009)

收稿日期: 2006-11-30, 改回日期: 2007-03-19

1.3.1 琥珀酸淀粉酯的制备^[4~6]

将马铃薯淀粉用蒸馏水配制成一定浓度的淀粉乳, 快速搅拌使其成为匀浆, 用质量分数 3% 的 Na₂CO₃ 溶液调节淀粉乳的 pH 值, 在此 pH 值和一定温度下搅拌 30 min, 使淀粉颗粒充分吸水膨胀并带上电荷后, 分多次缓慢加入一定量的琥珀酸酐, 并用 3% 的 Na₂CO₃ 溶液维持反应的 pH 值, 反应一定时间后用体积分数 3% 的 HCl 将 pH 值调至 6.5, 离心洗涤, 烘干。

1.3.2 取代度的测定^[5]

采用酸洗法测定, 准确称取 1.0g 样品置于 100 mL 烧杯中, 加入 5mL 体积分数 95% 乙醇, 在磁力搅拌器上搅拌 10 min, 加 15 mL 2mol/L 盐酸乙醇溶液酸化 30 min, 将样品倒入布氏漏斗, 用体积分数 90% 乙醇抽滤、洗涤至无氯离子(用硝酸银检验), 将样品转入 250 mL 三角瓶中, 并加入 100 mL 蒸馏水, 在沸水浴中加热糊化 20 min, 加入 2 滴酚酞, 趁热用 0.05 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至粉红色, 并根据下面公式计算其取代度(DS):

$$DS = 162.4A \times 10^3 / (1 - 100A \times 10^3), A = CV/m$$

式中: 162.4, 葡萄糖残基的摩尔质量(g/mol); 100, 琥珀酸酐的摩尔质量(g/mol); A, 每克样品所耗用 NaOH 标准溶液的物质的量(mol/mol); C, NaOH 标准溶液的摩尔浓度(mol/L); V, 样品滴定所耗用的 NaOH 标准溶液(mL); m, 样品的质量(g)。

1.3.3 RVA 图谱的测定方法

准确称取样品 2.50 g, 加入 25.00 mL 蒸馏水, 用 RVA 快速测定其粘滞特性, 并用 Thermocline for Windows 配套软件分析。测定过程中罐内温度变化如下: 50℃ 下保持 1 min, 以 12℃/min 上升到 95℃ (3.75 min), 95℃ 下保持 2.5 min, 以后下降到 50℃ (3.75 min), 50℃ 下保持 1.4 min。搅拌器起始 10 s

转动速度为 960 r/min,之后维持在 160 r/min,粘滞值用 rapid viscosity units(RVU)为单位。

本实验采用软件 design expert7.0 进行中心组合实验设计,以酯化淀粉的取代度作为评价指标进行回归分析,如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 各因素交互作用对酯化反应的影响

表 1 中心组合实验设计与结果

序号	反应时间/h	反应温度/℃	反应/pH	琥珀酸酐添加量/%	取代度(DS)
1	1	20	8	2	0.030 9
2	3	30	9	0	0
3	1	20	8	6	0.040 1
4	3	50	9	4	0.027 6
5	3	10	9	4	0.030 1
6	1	40	8	6	0.039 7
7	5	40	10	2	0.015 5
8	5	20	10	2	0.018 8
9	1	40	10	6	0.027 2
10	1	20	10	6	0.031 3
11	5	40	8	2	0.020 1
12	3	30	9	4	0.031 3
13	1	40	8	2	0.018 8
14	3	30	11	4	0.016 3
15	3	30	9	4	0.032 6
16	3	30	7	4	0.034 2
17	1	40	10	2	0.016 3
18	3	30	9	4	0.031 8
19	-1	30	9	4	0
20	5	40	10	6	0.025 1
21	5	20	10	6	0.028 4
22	3	30	9	4	0.031 3
23	5	40	8	6	0.036 3
24	1	20	10	2	0.017 2
25	3	30	9	4	0.032 6
26	5	20	8	6	0.034 3
27	5	20	8	2	0.025 1
28	3	30	9	4	0.031 8
29	7	30	9	4	0.023 8
30	3	30	9	8	0.033 0

根据表 1 中数据,进行多元曲线回归分析,建立取代度的数学模型如下:

$$Y = -6.641\ 93E - 0.03 + (3.876\ 56E - 0.03)x_1 - (7.578\ 13E + 0.04)x_2 + (7.663\ 54E - 0.03)x_3 + 0.0113\ 88x_4 + (2.468\ 75E - 0.05)x_1x_2 + (2.968\ 75E + 0.04)x_1x_3 - (1.640\ 63E + 0.04)x_1x_4 + (2.437\ 50E - 0.05)x_2x_3 + (4.843\ 75E - 0.05)x_2x_4 - (3.531\ 25E + 0.04)x_3x_4 - (1.002\ 34 + 0.03)x_1^2 + (2.281\ 25E - 0.06)x_2^2 - (6.718\ 75E + 0.04)x_3^2 - (7.148\ 44E + 0.04)x_4^2$$

从表 2 方差分析可以看出,酯化取代度模型的

“Prob>F”为 0.002 6 远小于 0.050 0,表明酯化取代度模型是高度显著的,同时可看出 $x_4 > x_3 > x_2 > x_1$,表明各因素对酯化反应的影响为:酸酐添加量 > pH 值 > 反应温度 > 反应时间。从方差分析表中还可以看出,因素 x_3, x_4, x_1^2, x_4^2 对结果影响显著($P < 0.05$),其他对结果影响不显著。对回归方程求极限值,最佳工艺为:时间 3.11h,温度 20.54℃,pH 值 8.1,酸酐添加量 4%,取得 DS 为 0.037 008 4 的琥珀酸淀粉酯。因素间交互作用对 DS 的影响如回归响应曲面图 1~图 6 所示。图 1~图 6 中(A)为响应曲面 3D 图,(B)为响应曲面等高线图。

表 2 回归模型方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	Pr>F
x_1	3.68E-05	1	3.68E-05	1.046 073 947	0.322 6
x_2	4.29E-05	1	4.29E-05	1.221 967 209	0.286 4
x_3	0.000 428	1	0.000 428	12.169 377 91	0.003 3
x_4	0.001 144	1	0.001 144	32.560 757 81	< 0.000 1
x_1x_2	3.9E-06	1	3.9E-06	0.111 018 391	0.743 6
x_1x_3	5.64E-06	1	5.64E-06	0.160 541 737	0.694 3
x_1x_4	6.89E-06	1	6.89E-06	0.196 118 853	0.664 2
x_2x_3	9.51E-07	1	9.51E-07	0.027 056 397	0.871 5
x_2x_4	1.5E-05	1	1.5E-05	0.427 370 108	0.523 2
x_3x_4	7.98E-06	1	7.98E-06	0.227 142 098	0.640 5
x_1^2	0.000 441	1	0.000 441	12.549 235 62	0.003 0
x_2^2	1.43E-06	1	1.43E-06	0.040 626 525	0.843 0
x_3^2	1.24E-05	1	1.24E-05	0.352 404 042	0.561 6
x_4^2	0.000 224	1	0.000 224	6.382 725 232	0.023 3
模 型	0.002 313	14	0.000 165	4.701 649 739	0.002 6
误 差	1.72E-06	5	3.44E-07		
总变异	0.002 84	29			

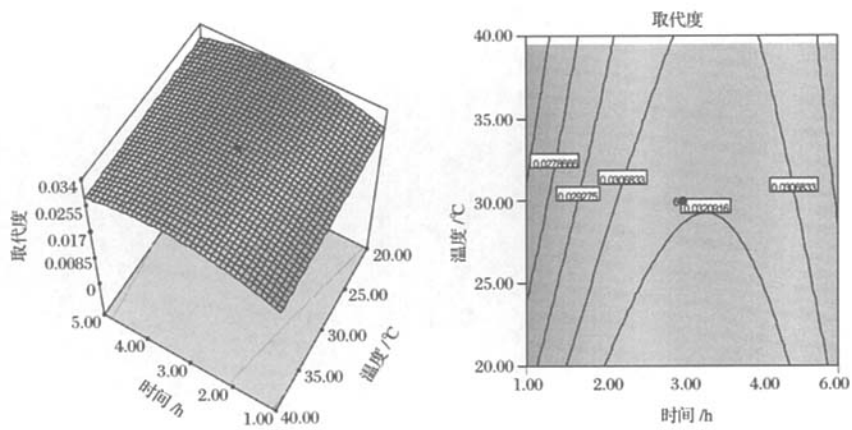


图 1 时间、温度对 DS 的影响(pH=9,添加量=4%)

从图 1 可以看出,从反应开始到 3 h 左右,取代度随反应时间的增加而增加,反应时间从 3~5h,取代度随反应时间增加而减少;并且趋势线大致上平

行。这是由于琥珀酸酯的形成与水解互为可逆反应,反应初始阶段酯化反应比水解反应快,随着反应的进行,产物浓度逐渐增加,反应向着酯化的方向进行;当

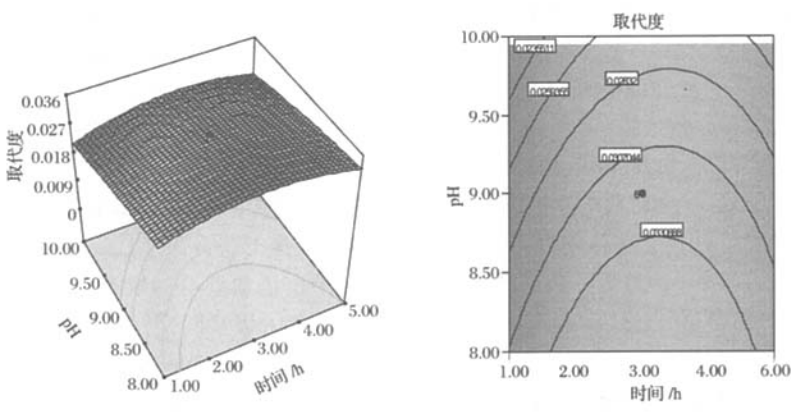


图 2 时间、pH 对 DS 的影响(温度=30℃,添加量=4%)

反应到一定的时间,水解反应比酯化反应快,处于主导地位,使反应效率下降,取代度有所降低。在相同反应时间下,反应温度从 20℃变化到 40℃取代度都呈降低趋势;但是在 3h 左右时减小趋势较小。

从图 2 可以看出,从反应开始到 3h 左右,取代度逐渐增加,从 3~5h,取代度逐渐减少;但在 3h 左右时减小趋势更为平缓。反应 pH 从 8.0 变化到 10.0,取代度随反应 pH 的增加而减少。这可能是因为碱

对淀粉有活化作用,能够促使酯化反应的进行,但是 pH 值过高,琥珀酸酐易与碱反应生成和淀粉反应活性很低的羧酸钠,使琥珀酸酐的利用率大大降低,并且 pH 值过高,淀粉还有可能糊化,不仅增加了反应体系的粘度,而且增加了产品回收的难度^[7]。在 pH 偏低时,淀粉上的羟基没有最大程度地活化,以致于使酯化反应受限。pH 值过高还会使生成的淀粉酯水解速度加快,产物取代度下降。

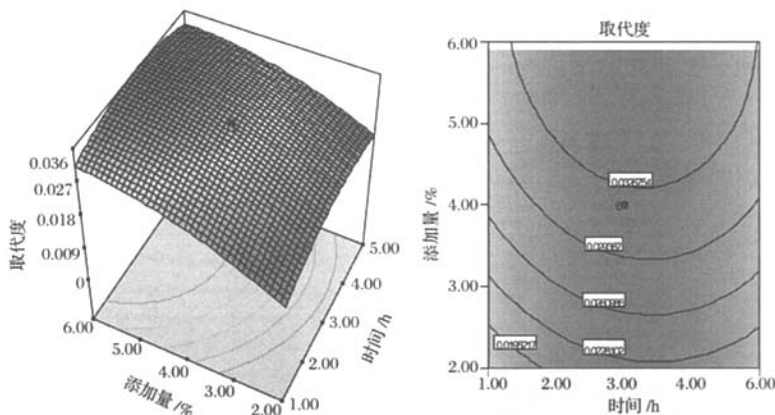


图 3 时间、添加量对 DS 的影响(pH=9,温度=30℃)

从图 3 可以看出,在酸酐添加量不变的情况下,反应时间从 1~3h,取代度随之而增加;反应时间从 3~5h,取代度随反应时间的增加而减少。在不同反应时间下,酸酐浓度对取代度的影响都呈以下规律:取代度随琥珀酸酐用量的增大而增大,当酸酐添加量为 8%时达到最高值。这是因为作为酯化剂和反应

物,琥珀酸酐的用量必然会影响产物的取代度。但由于美国食品及药物管(FDA)已经批准将淀粉丁二酸酯衍生物用于食品工业中,其改性剂加量可达 4%(以淀粉干基重计)^[8],超过 4%就会使其食用安全性降低,而且变性剂加量过大会使淀粉颗粒过度膨胀,造成过滤困难,所以琥珀酸酐用量的最佳用量为 4%。

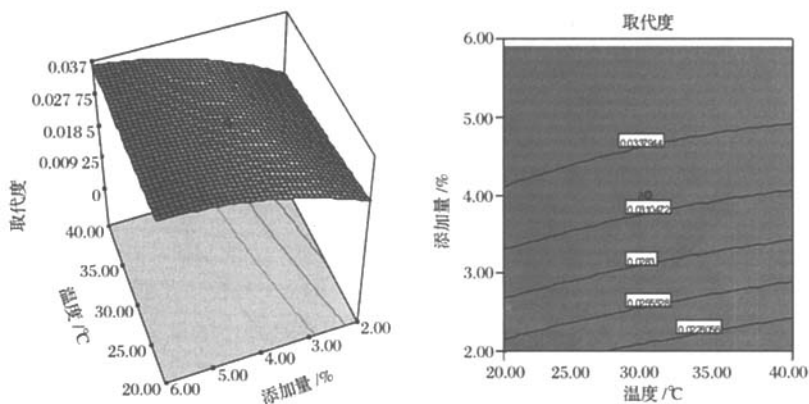


图 4 温度、添加量对 DS 的影响(pH=9,时间=3h)

从图 4 可以看出,反应过程的琥珀酸添加量增加,取代度也随之增加,但是变化的幅度却随酸酐添加量的增加而减缓,特别是在酸酐添加量超过 4%后,取代度的变化相当缓慢,反应的效率在降低。反

应温度从 20℃变化到 40℃,取代度随反应温度的增加而减少。升高温度有利于酯化反应速度的提高,但温度升高到一定程度,水解副反应速度会增加较快,以至于使最终产物的取代度下降^[7]。

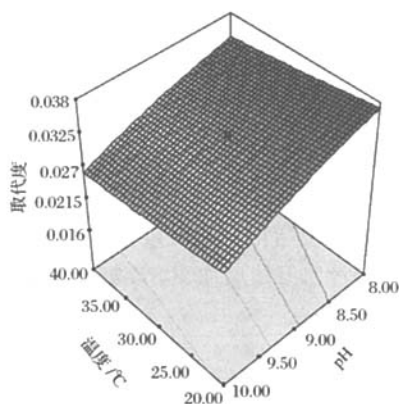
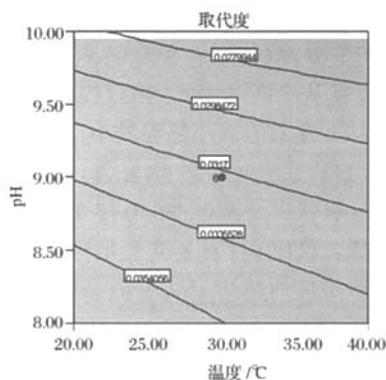


图5 温度、pH对DS的影响(时间=3h,添加量=4%)

从图5可见,在不同温度下,取代度随pH值增加而依次减小,但是在20~30℃这一区间内取代度变化幅度比30~40℃区间内的大;在不同pH值条



件下,取代度都随温度的增加而减小,当pH值从8.2~9.0这一区间内取代度变化幅度最大。

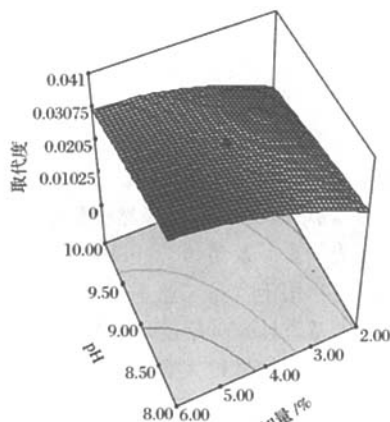
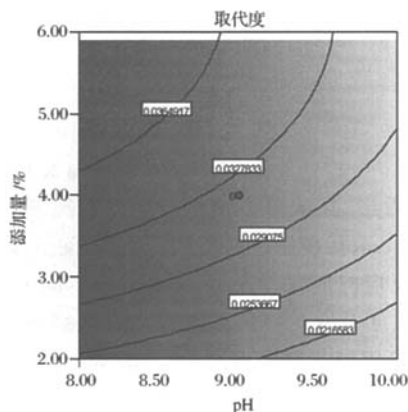


图6 pH、添加量对DS的影响(温度=30℃,时间=3h)

由图6可见,无论在何种添加量情况下,取代度都随反应pH的增加而减少,并且随添加量的增大其减少的趋势越来越缓慢,说明增加酸酐量并不能提高反应效率。在相同pH值下,取代度都随酸酐添加量增加而增加,但在pH 9.5~10.0区间内,取代度随添加量增加而增加的程度不如pH 8.0~9.5这一区间大。

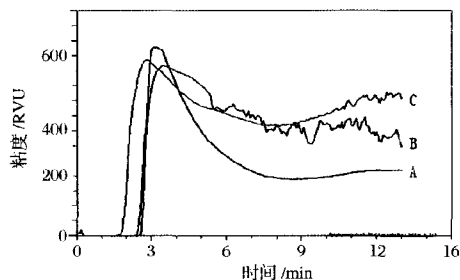


2.2 不同取代度的琥珀酸淀粉酯的RVA图谱

淀粉RVA谱是指一定浓度、一定量的淀粉乳在加热、高温和冷却过程中,淀粉粘滞性发生一系列变化而形成的淀粉糊的粘度谱线,它是淀粉热物理特性的具体反映^[9]。不同取代度的琥珀酸淀粉酯的RVA图谱如图7所示。

RVA特性值是指淀粉乳在加热、高温和冷却过程中的具有特殊意义的特性值。图7中的不同取代度琥珀酸淀粉酯的RVA特性值见表3。

从图7和表3可看出,酯化后淀粉的糊化温度较原淀粉低,热糊粘度和最终粘度都有明显的提高。这是由于酯化反应引入了体积较大的亲水性琥珀酸酐基团来代替较小的羟基,淀粉分子间部分氢键被破坏,并且较大亲水链的伸展使得基团间的排斥力和对流动产生的粘性阻力相应增大,从而使得本来就亲水的淀粉颗粒更易吸水膨胀,糊化温度降低,热糊粘度



(A为马铃薯原淀粉,B为DS=0.0318的酯化淀粉, C为DS=0.0401的酯化淀粉)

图7 不同取代度的琥珀酸淀粉酯的RVA图谱

表 3 不同取代度的琥珀酸淀粉酯的 RVA 特性值(重复 3 次取平均值)

取代度	峰值粘度 (PV)	热糊粘度 (HPV)	崩解值 (BD)	最终粘度 (FPV)	消减值 (SB)	峰值时间 (PT)	糊化温度/℃ (PTP)
DS=0	629.58	188.33	441.25	218.50	30.17	3.20	68.60
DS=0.031 8	565.75	305.33	260.42	296.25	-9.08	3.47	67.10
DS=0.040 1	585.67	365.75	219.92	456.83	91.08	2.80	59.30

和最终粘度明显提高。这与 Jyothi Alummoottil 等人^[1]以木薯为原料制备琥珀酸淀粉酯的结论一致,但与本文中酯化后峰值粘度略有降低的结论相悖;又据 Bao JinSong 等人^[10]报道,以马铃薯淀粉为原料所得的辛烯基琥珀酸淀粉酯的热糊粘度较原淀粉低,与本文结果不一致,但关于峰值粘度低于原淀粉以及最终粘度高于原淀粉的结论与本文一致。这可能是因为马铃薯淀粉中的磷含量较高,影响到马铃薯淀粉的酯化反应,导致了其糊化行为的不稳定。

从图 7 和表 3 还可以得出,随着引入的亲水性琥珀酸酐基团的增多,其糊化温度降低得更为明显,热浆粘度和最终粘度提高的幅度更大,热稳定性明显提高,较高取代度比较低取代度的峰值粘度略有提高。

3 结 论

(1) 通过回归分析,建立了琥珀酸淀粉酯的制备工艺模型,通过工艺模型求出最佳工艺为:时间 3.11 h,温度 20.54℃,pH 值 8.1,酸酐添加量 4%,得到 DS 为 0.037 008 4 的琥珀酸淀粉酯。

(2) 反应温度、时间、pH 值、酸酐添加量对琥珀酸淀粉酯 DS 的影响大小为:酸酐添加量>pH 值>反应温度>反应时间。反应温度、时间、pH 值、酸酐添加量四因素两两间有一定的交互作用。

(3) 马铃薯淀粉经琥珀酸酐酯化后,其糊化温度明显降低,最终粘度明显提高,并且此趋势随 DS 的

增加更加明显。

参 考 文 献

1 Jyothi Alummoottil N, Rajasekharan Kallikat N Moorthy Subramoney N, et al. Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava starch[J]. Starch/Starke, 2005, 57: 319~324

2 Wang Linfu, Shogren R L, Willett J L. Pregaraction of starch succinates by reactive extrusion[J]. Starch, 1997, 49: 116~120

3 Bhandari P N, Singhal R S. Effect of succinylation on the corn and amaranth starch pastes [J]. Carbohydr Polymers, 2002, 48: 233~240

4 夏凤清, 邬应龙, 卞希良. 丁二酸糯米淀粉酯制备以及性质的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2006, (4): 19~21

5 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 336~337

6 陈均志, 银 鹏. 丁二酸淀粉酯的制备工艺的研究[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, 20(4): 49~52

7 Heins Derothee. Characterization of acetyl starch by means of NMR spectroscopy and SEC/MALLS in comparison with hydroxyethyl starch[J]. Starch, 1998, 50: 157~159

8 Wurzburg O B. Modified starch: property and uses[M]. Boca Raton F L: CRC Press, 1986

9 袁继超, 丁志勇, 蔡光泽. 攀西地区稻米淀粉 RVA 谱的影响因子及其垂直变化特点[J]. 作物学报, 2005, 12: 1 611~1 619

10 Bao Jinsong, Xing Jie , Phillips D L, et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. American Chemical Society, 2003, 51 (8): 2 283~2 287

Study on the Application of Response Surface Method for Preparation Conditions of Succinate

Lu Yang, Wu Yinglong, Zeng Zhen

(Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

ABSTRACT This paper make succinate potato starch in water medium. The degree of subsitution was studied on the effect of the temperature , pH value , time and concentration of succinic anhydride for esterification by the response surface central composite design. The results indicates that the pH value and the succinic anhydride for esterification has a pronounced effect on the degree of subsitution. The four factors have more or less interaction. The pasting properties of the native and succinylated starches were determined using a Rapid Viscosity Analyser(RVA), In comparison to the unmodified starch , the modified starch reduces pasting temperature , increases hot pasting viscosity and final pasting viscosity significant.

Key words potato, succinate, response surface central composite design, RVA