

羟丙基魔芋淀粉合成工艺研究

(沈阳工业大学理学院, 沈阳 110023)

唐洪波 马冰洁

(河北化工医药职业技术学院, 石家庄 050031)

王灵果

摘要:以魔芋淀粉和环氧丙烷为原料,以乙醇为溶剂,对羟丙基魔芋淀粉合成工艺进行了研究。考察了环氧丙烷用量、反应时间、反应温度、氢氧化钠用量、无水硫酸钠用量对羟丙基魔芋淀粉取代度和反应效率的影响。实验结果表明,环氧丙烷用量、反应时间、反应温度、氢氧化钠用量、无水硫酸钠用量对羟丙基魔芋淀粉取代度均有影响,以乙醇为溶剂制备羟丙基魔芋淀粉方法可行。采用分光光度法测定羟丙基魔芋淀粉取代度。

关键词:魔芋淀粉;羟丙基魔芋淀粉;醚化;合成工艺

Abstract:The synthesis of hydroxypropyl amorphallus starch by using amorphallus starch and epoxypropane as raw materials, sodium hydroxide as catalyst and ethanol as solvent, was studied in this paper. The effect of some factors such as reaction time, amount of sodium hydroxide, reaction temperature, the amount of epoxypropane and sodium sulfate on substitution degree of hydroxypropyl amorphallus starch was discussed. It was shown that substitution degree of hydroxypropyl amorphallus starch was influenced by reaction time, amount of sodium hydroxide, reaction temperature, amount of epoxypropane and inhibitor. The method of alcohol as solvent was feasible for the synthesis of hydroxypropyl amorphallus starch. The spectrophotometric method was used for measuring substitution degree of hydroxypropyl amorphallus starch.

Key words:amorphallus starch; hydroxypropyl amorphallus starch; etherization; synthesis technology

中图分类号:TS235 文献标识码:A
文章编号:1002-0306(2004)08-0118-03

近年来,随着魔芋淀粉在工业诸多领域上应用范围的扩大,对魔芋淀粉的研究有了较快的发展,但是由于魔芋淀粉的一些特性,如溶解度低、水溶胶稳定性差,从而限制了魔芋淀粉的应用。魔芋淀粉通过化学改性引入某些基团后,其特性将会有较大的改善,以适合各种应用场合。

1 材料与工艺

收稿日期:2003-12-01

作者简介:唐洪波(1964-),男,博士,副教授,主要从事天然高分子及其制品方面的研究。

1.1 材料与设备

魔芋淀粉、环氧丙烷、氢氧化钠、无水硫酸钠、分析纯、丙二醇、浓硫酸、茚三酮、乙醇,化学纯。

pHS-25 酸度计,烘箱,真空泵,7230 分光光度计,恒温水浴锅,电子天平。

1.2 实验方法

1.2.1 羟丙基魔芋淀粉的制备 称取魔芋淀粉 20g (绝干)和一定量无水硫酸钠,将其加入到一定量的乙醇中制成魔芋淀粉乳,然后将一定量浓度为 10mol/L 的氢氧化钠溶液加入魔芋淀粉乳中,恒温搅拌 10min。向反应釜内充入氮气后,缓慢加入环氧丙烷,反应若干小时。反应结束后,用盐酸将反应混合物中和至 pH 为 6~7,再经脱水、洗涤、干燥、粉碎、筛分即得产品。

1.2.2 取代度的测定 准确称取试样 0.08g 于容量瓶中,加入 25mL 0.5mol/L H_2SO_4 溶液,置于沸水浴中加热至样品溶解,呈透明溶液,冷却至室温,用蒸馏水稀释至 100mL。吸取该溶液 1mL 放入 25mL 具塞试管中,将试管插入水中,向试管内滴加 8mL 浓硫酸,混匀后,将试管置于沸水浴中加热 3min,立即放入冰浴中冷却至 5℃,加入 0.5mL 水合茚三酮溶液,摇匀,放入 25℃水浴上恒温 100min,然后用浓硫酸定容至 25mL,反转混匀,放入 1cm 比色皿中,静置 5min 后用分光光度计在 595nm 下测吸光度。以丙二醇浓度对吸光度作标准曲线,丙二醇转换成羟丙基含量的转换值为 0.7763。

2 结果与讨论

2.1 原料比对羟丙基魔芋淀粉取代度和反应效率的影响

原料配比(环氧丙烷质量:魔芋淀粉质量)对羟丙基魔芋淀粉取代度和反应效率的影响如图 1、图 2 所示。反应条件为魔芋淀粉 20g,反应温度 45℃,反应时间 11h,氢氧化钠和抑制剂(无水硫酸钠)用量分别为魔芋淀粉用量的 10%、15%,魔芋淀粉乳浓度为 38%,氢氧化钠浓度为 10mol/L,以下均同。

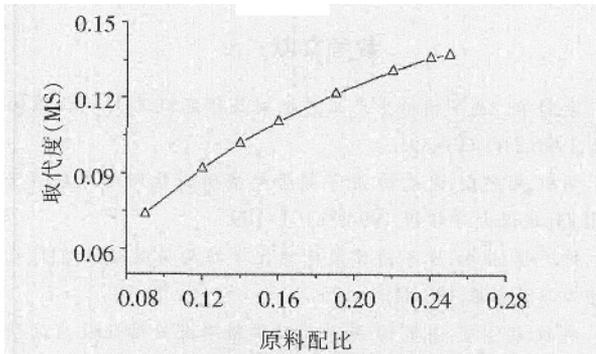


图1 原料配比对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

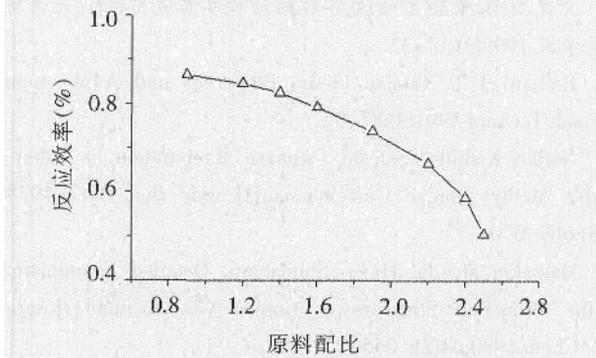


图2 原料配比对羟丙基魔芋淀粉反应效率的影响

由图1,图2可见,随着环氧丙烷加入量的增加,羟丙基魔芋淀粉取代度增大,反应效率下降。当环氧丙烷加入量较小时,随着环氧丙烷加入量的增加,产品取代度增加幅度较大;当环氧丙烷加入量较大时,随着环氧丙烷加入量的增加,产品取代度增加缓慢。

2.2 反应时间对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

反应时间对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响如图3所示。反应条件为魔芋淀粉20g,反应温度45℃,氢氧化钠、环氧丙烷和抑制剂(无水硫酸钠)用量分别为魔芋淀粉用量的10%、14%、15%。

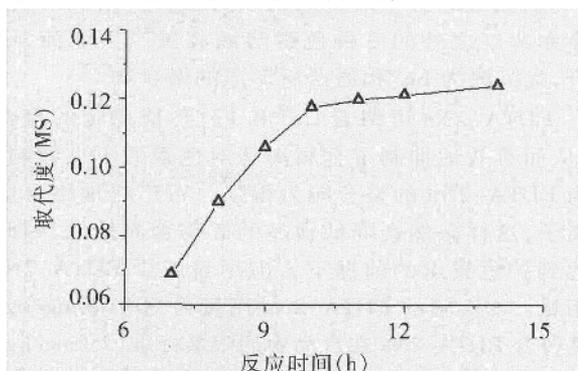


图3 反应时间对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

由图3可见,随着反应时间的增加,产品取代度增加明显;当反应时间超过10h,产品取代度增加很小,这说明反应基本完全。

2.3 反应温度对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

反应温度对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响如图4所示。反应条件为魔芋淀粉20g,反应时间11h,氢氧化钠、环氧丙烷和抑制剂(无水硫酸钠)用量分别为魔芋淀粉用量的10%、14%、15%。

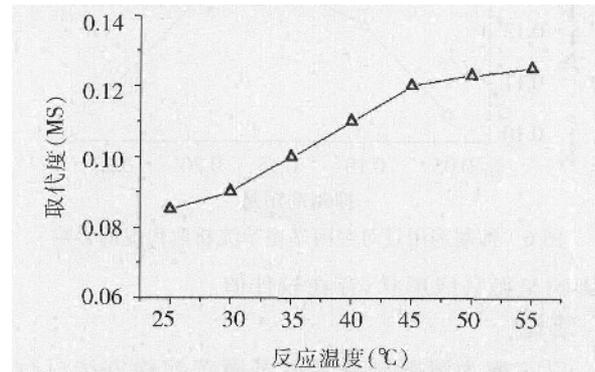


图4 反应温度对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

由图4可见,随着反应温度升高,产品取代度增加;当反应温度超过45℃以后,再升高温度,产品取代度却增加很小。这主要是由于随着反应温度升高,反应混合物的粘度增大,影响了环氧丙烷分子与魔芋淀粉分子间的接触几率,从而使目标产物取代度随反应温度升高增加缓慢。

2.4 氢氧化钠用量对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

氢氧化钠用量(氢氧化钠:魔芋淀粉)对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响如图5所示。反应条件为魔芋淀粉20g,反应温度45℃,反应时间11h,环氧丙烷和抑制剂(无水硫酸钠)用量分别为魔芋淀粉用量的14%、15%。

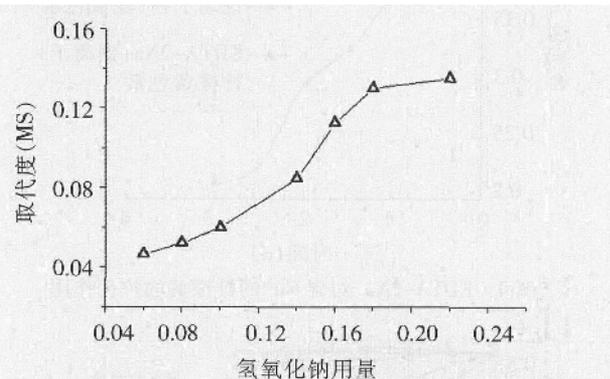


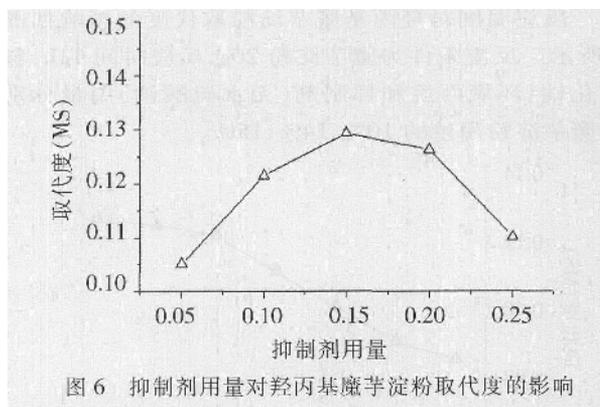
图5 氢氧化钠用量对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

由图5可见,氢氧化钠用量增加,目标产物取代度增大;当其用量与魔芋淀粉用量比大于0.17时,目标产物取代度随氢氧化钠用量变化很小。

2.5 抑制剂加入量对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响

抑制剂加入量(硫酸钠:魔芋淀粉)对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响如图6所示。反应条件为魔芋淀粉20g,反应温度45℃,反应时间11h,氢氧化钠和环氧丙烷用量分别为魔芋淀粉用量的10%、14%。

由图6可见,抑制剂加入量对目标产物取代度



的影响呈抛物线形状,存在较佳值。

3 结论

以乙醇为溶剂制备羟丙基魔芋淀粉方法可行;运用丙二醇分光光度法测定羟丙基魔芋淀粉取代度可行。

原料配比、反应时间、反应温度、抑制剂用量、氢氧化钠对羟丙基魔芋淀粉取代度均有影响。反应时间增大、反应温度升高,羟丙基魔芋淀粉取代度增大;增加环氧丙烷、氢氧化钠用量,羟丙基魔芋淀粉取代度升高;抑制剂用量对羟丙基魔芋淀粉取代度的影响曲线呈抛物线形状。

(上接第 117 页)

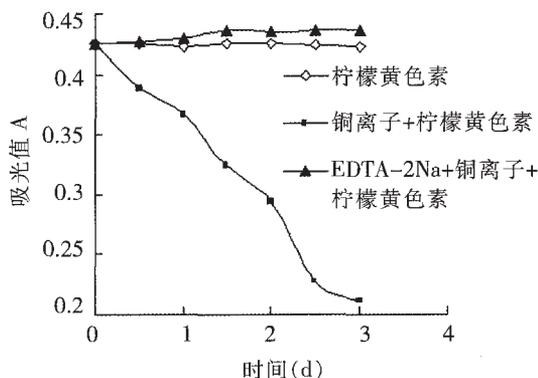


图4 EDTA-2Na 对含 Cu²⁺ 的柠檬黄的护色作用

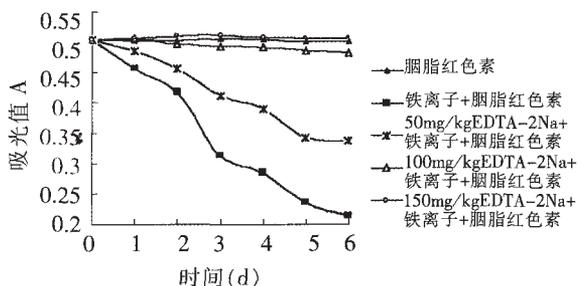


图5 EDTA-2Na 对含 Fe³⁺ 的胭脂红溶液的护色作用

减慢,当 EDTA-2Na 的浓度为 100mg/kg 时,即可达到很好的效果,溶液在各自最大吸收波长处的吸光值回升。

经长期放置观察(30d),以上色素无变色、褪色

参考文献:

- [1] 李爱华. 魔芋精粉生产工艺性质及研究概况[J]. 陕西粮油科技, 1996, 21(1): 36~39.
- [2] 胡敏, 胡慰望, 谢笔钧. 魔芋葡甘聚糖磷酸盐酯化反应的研究(II)[J]. 武汉大学学报, 1994(3): 101~109.
- [3] 许时婴, 钱和. 魔芋葡甘聚糖的化学结构与流变性质[J]. 无锡轻工学院学报, 1991(1): 1~12.
- [4] 胡敏, 胡慰望, 谢笔钧. 魔芋葡甘聚糖磷酸盐酯化反应的研究(I)[J]. 天然产物研究开发, 1990(2): 8~14.
- [5] 沈悦玉, 张明春, 王咏. 魔芋胶的结构及其流变性[J]. 天津商学院学报, 1995(3): 17~21.
- [6] Richard J T. Conjac Flour: Properties and Applications [J]. Food Technol, 1991(3): 87~92.
- [7] Noriko Kishida, Satoshi Okimasn. Preparation of Water-soluble Methyl Conjac Glucomannan[J]. Agric Boil Chem, 1978, 42(3): 669~670.
- [8] Massakia Maeda, Hideo Shimahara. Detailed Examination of the Branched Structure of Conjac Glucomannan [J]. Agric Boil Chem, 1980, 44(2): 245~252.
- [9] 胡耀星. 魔芋葡甘聚糖马来酸酐酯化反应研究[J]. 食品科学, 1992(4): 5~9.

和沉淀现象产生,这说明 EDTA-2Na 和金属离子所形成的螯合物极为稳定。

3 结论

3.1 胭脂红、柠檬黄、亮蓝和赤藓红这四种色素对 Ca²⁺ 和 Al³⁺ 基本稳定, Mg²⁺ 对胭脂红和赤藓红有明显的增色效果; 胭脂红和柠檬黄对 Cu²⁺ 不稳定, Cu²⁺ 使柠檬黄溶液明显褪色, 胭脂红对 Cu²⁺ 十分敏感, 加入 Cu²⁺ 后胭脂红溶液的颜色立即变为黄色, 这是因为 Cu²⁺ 和胭脂红结合生成新的物质所致; Fe³⁺ 的加入, 使得除赤藓红之外的三种色素溶液放置产生沉淀, 经分析, 此沉淀为 Fe³⁺ 和色素所形成的络合物。

3.2 EDTA-2Na 可络合 Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 形成稳定的螯合物, 从而有效地抑制了金属离子对色素的不良影响。因为 EDTA-2Na 的螯合能力很强, 可广泛地络合金属离子, 这样必然会降低食品的矿物营养价值, 因此在达到护色要求的前提下, 应尽量减少 EDTA-2Na 的用量。本实验的 EDTA-2Na 用量为 50~100mg/kg, 这是符合 EDTA-2Na 在食品中的限量标准(250mg/kg) 的^[1]。实验还选用了柠檬酸钠和复合磷酸盐作为螯合剂来护色, 其效果均没有 EDTA-2Na 明显。

参考文献:

- [1] 杨惠芬主编. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1993.