

文章编号:1671-6833(2010)02-0072-04

双氧水氧化橡实淀粉的实验研究

赵文恩, 张晓阁, 胡水涛, 李茜倩

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以双氧水为氧化剂, Cu^{2+} 为催化剂制备橡实氧化淀粉, 考察 pH 值、氧化剂用量、催化剂用量、反应温度及反应时间对橡实氧化淀粉的羰基和羧基质量分数的影响。结果表明, 最佳反应条件为: 反应温度 45 ℃, 反应时间 3 h, pH=8, H_2O_2 用量为 20% (相对于淀粉干重质量, 下同), 在此条件下, 当催化剂用量为 0.052 4% (相对于淀粉干重的质量) 时, 制得羰基质量分数为 0.914 0% 的橡实氧化淀粉; 在催化剂用量为 0.124 4% 时, 制得羧基质量分数为 0.918 3% 的橡实氧化淀粉。

关键词: 橡实淀粉; 氧化; 羰基质量分数; 羧基质量分数

中图分类号: TQ 914.1

文献标识码: A

0 引言

橡子是壳斗科植物种实总称, 我国橡子林资源丰富, 共有 200 ~ 250 万公顷, 年产橡实约为 600 ~ 700 万吨, 其种仁含粗淀粉约 50 ~ 70%, 是一种很有开发前景的大宗和重要野生淀粉资源。人们探讨橡实淀粉的利用^[1]及其在工业上应用可能, 并对橡实淀粉理化功能特性^[2-3]、漂白工艺、湿热处理对特性的影响等基本属性进行研究。在此基础上, 开展从橡实淀粉中制取草酸, 用之发酵 L-谷氨酸, 酿制白酒生产乙醇、在食品中用来制橡实粉冻、橡子酱、橡实赤豆豆沙。20 世纪 70 年代在棉纺织业中曾大规模利用橡实淀粉代粮上浆。由于现有技术的局限性, 其开发利用总体上还很欠缺。

作为变性淀粉的一种, 氧化淀粉比天然淀粉具有糊化温度低、流动性好、黏度稳定度高、成膜性和粘结力强等优点, 因而在造纸, 纺织, 食品等工业广泛使用。目前, 用玉米、马铃薯等粮食淀粉制备氧化淀粉的报道很多^[4-5], 且工艺技术成熟, 已实现规模化生产并广为使用。橡实淀粉颗粒结构和理化性质与玉米、马铃薯淀粉等存在较大差异^[4-7], 用之制备氧化淀粉还鲜见研究报道, 与其它高含量粮食淀粉相比有所不同, 而且对取代玉米等粮食淀粉, 充分发挥我国橡实林的资源优势具有推动作用。

笔者研究在 Cu^{2+} 催化条件下选用环境友好的双氧水作氧化剂来氧化野生橡实淀粉^[6], 探讨不同因素对橡实氧化淀粉羰基和羧基质量分数的影响, 克服了次氯酸钠氧化法产生大量无机盐废水的缺点。

1 实验材料和方法

1.1 主要试剂与仪器

D-8401 型多功能调速器, 天津市华兴科学仪器厂; PTHW 电加热套, 河南爱博特科技发展有限公司; AB204-N 分析天平, METTLER-TOLEDO Group; PHS-3C 精密酸度计, 上海大普仪器有限公司。

橡实采自河南南部山区, 制得的橡实淀粉中淀粉、水分、总灰分、蛋白质和脂肪的含量分别为 62%、13.5%、1.2%、3.2% 和 9.2%。

30% 双氧水、氢氧化钠、五水硫酸铜、盐酸、盐羟胺、硝酸银均为国产分析纯级。

1.2 氧化反应机理

H_2O_2 在碱性条件下使淀粉分子糖苷键断裂, 同时使葡萄糖残基上的羟基氧化, 氧化主要发生在 C—2, C—3, C—6 位上, 羟基首先被氧化为羰基或醛基, 然后进一步氧化为羧基。

1.3 氧化淀粉的制备

配置质量分数为 20% 的橡实淀粉乳, 用 0.55 mol/L 的盐酸或 0.75 mol/L 的氢氧化钠调节 pH,

收稿日期: 2009-10-14; 修订日期: 2010-01-13

作者简介: 赵文恩 (1950-), 男, 山西临猗人, 郑州大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事天然产物化学与生物化学研究, E-mail: zhaowenen@zzu.edu.cn.

搅拌条件下加入一定量 0.016 mol/L 的五水硫酸铜,并缓缓加入规定的 30% 双氧水,恒温反应至所需的氧化程度,用 0.82 mol/L 的盐酸中和到 $\text{pH} = 6.0 \sim 6.6$,再加适量的 0.8 mol/L 亚硫酸钠水溶液终止反应,所得产品经洗涤,烘干,粉碎即可。

1.4 氧化淀粉分析方法

羰基质量分数的测定:根据文献[7]用羟胺法使羰基与羟胺反应生成胺,用已知浓度的盐酸标准溶液滴定即可求得羰基的质量分数。

羧基质量分数的测定:文献[7]用淀粉糊滴定法将含羧基的淀粉用无机酸将羧酸盐转变为酸的形式,过滤,用蒸馏水洗去阳离子和多余的酸,洗涤后的试样在水中糊化,并用已知浓度的标准碱液滴定即可求得羧基的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对羰基质量分数和羧基质量分数的影响

淀粉用量 20 g,双氧水用量为 20% (相对于干基淀粉的质量, g/g,下同),催化剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.12% (相对于淀粉干重的质量, g/g,下同),反应温度为 45 °C,反应时间 3 h. 改变 pH 对氧化淀粉的羰基和羧基质量分数的影响结果见图 1。

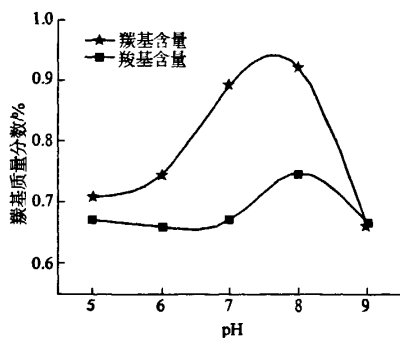


图1 pH 对氧化反应的影响
Fig.1 Effect of pH on the oxidation reaction

由图 1 可知, pH 对淀粉氧化反应有着极其重要的影响. 在酸性及中性条件下, 氧化淀粉的羰基和羧基质量分数较低, 在 pH 值达到 8 时, 羰基和羧基质量分数最高, 继续增加 pH, 则又呈现下降趋势. 表明 Cu^{2+} 对 H_2O_2 的催化反应活性在弱碱性下最强. 其原因主要是在酸性条件下, 淀粉分子之间的氢键作用加强, 反应阻力增大, 使氧化反应效率下降. pH 为弱碱性时, 氢键作用削弱, 而且淀

粉团粒结构在 Cu^{2+} 的作用下受到破坏, 羟基被活化氧化, 使羰基和羧基质量分数明显增加, 随着 pH 值的进一步提高, 尽管破坏了氢键, 减小了反应阻力, 但 Cu^{2+} 在碱性条件下生成沉淀, 其催化效果下降^[4]. 另一方面也说明少量的 OH^- 对体系的氧化能力有一定的调节作用, 使活化有限的进行, 使其较多的停留在生成羰基这一步^[8], 结果在图中表现为羰基质量分数明显高于羧基质量分数. 因此, 将 pH 控制在 8 最适宜。

2.2 反应温度对羰基质量分数和羧基质量分数的影响

淀粉、双氧水与催化剂用量以及反应时间同 2.1, 反应体系 $\text{pH} = 8$, 改变反应温度对氧化淀粉羰基和羧基质量分数影响如图 2 所示。

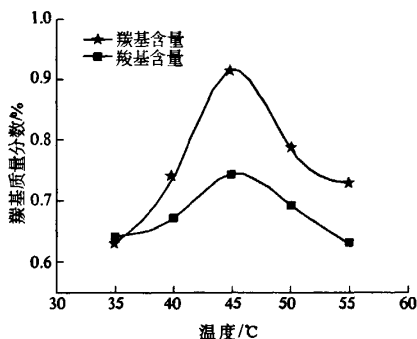


图2 反应温度对氧化反应的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on the oxidation reaction

由图 2 可知, 温度的高低是影响氧化反应的一个重要因素. 在较低的温度范围内, 温度的升高对橡实淀粉的氧化有利. 当温度超过 45 °C 后, 羰基和羧基质量分数明显下降. 分析其原因, 一方面温度的升高使淀粉颗粒产生溶胀, 有利于催化剂和氧化剂渗透到淀粉颗粒中去, 提高反应速率. 另一方面, 温度越高, 橡实淀粉分子与 H_2O_2 分子间相对运动速度就越快, 碰撞机会就越多, 从而加深了其氧化程度, 羰基和羧基质量分数也随之增加. 此氧化反应本身为放热反应, 放热约为 98.2 kJ/mol^[6], 温度过高也会增加氧化剂在碱性条件下的水解速度, 使其活力减弱; 同时, 加速副反应进行, 导致产品糊化, 产品质量受到影响, 反而降低了反应效率. 试验结果表明, 催化氧化反应温度控制在 45 °C 最适宜。

2.3 反应时间对羰基质量分数和羧基质量分数的影响

淀粉、双氧水用量以及反应温度同 2.1, 催化

剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.054%, $\text{pH} = 8$. 改变反应时间对氧化淀粉羰基和羧基质量分数影响见图 3.

图 3 表明,反应时间是影响淀粉氧化反应的另一重要因素. 时间较短时,部分淀粉来不及参与反应,羰基和羧基质量分数均较低,氧化反应超过 3 h 后,羰基质量分数开始呈明显下降趋势,羧基质量分数趋势上升变缓. 其原因是双氧水在氧化过程中不稳定,在反应较短的时间内表现出较好的氧化性,随着反应时间的增加,氧化程度进一步加深,部分双氧水因分解而失去氧化性,同时淀粉分子内部发生强烈的局部反应,导致淀粉分子高度降解,产品的产率下降. 同时考虑到设备和动力消耗问题,选择催化氧化时间控制在 3 h,既可以保证有较高的羰基和羧基质量分数,又可以降低成本.

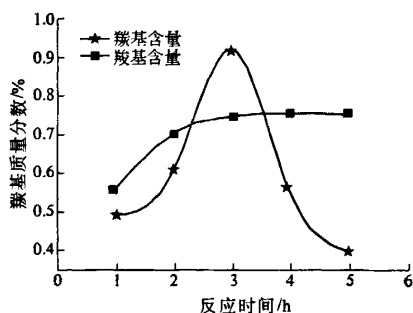


图 3 反应时间对氧化反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the oxidation reaction

2.4 氧化剂用量对羰基质量分数和羧基质量分数的影响

淀粉与催化剂用量、反应温度及反应时间同 2.1, 反应体系 $\text{pH} = 8$. 改变氧化剂 (H_2O_2) 用量对氧化淀粉羰基和羧基质量分数的影响见图 4.

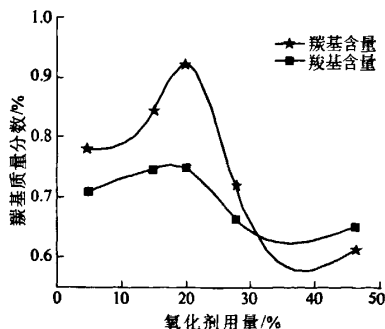


图 4 氧化剂用量对氧化反应的影响

Fig. 4 Effect of oxidant agent dosage on the oxidation reaction

由图 4 可知,氧化反应随着氧化剂 H_2O_2 用量的增加而程度加深. 这是因为增大 H_2O_2 用量,淀粉分子周围可利用的 H_2O_2 分子增多,提高了反应效率,使淀粉分子链上更多的羟基氧化为羰基和羧基,从而增大了氧化程度;但当 H_2O_2 用量超过一定程度后,继续增大 H_2O_2 用量,羰基和羧基质量分数呈现下降趋势,产生这种现象的原因是体系中缩醛、半缩醛反应加剧^[9]造成的. 试验表明,双氧水用量为 20% 时淀粉羰基和羧基质量分数最高.

2.5 催化剂用量对羰基质量分数和羧基质量分数的影响

淀粉与双氧水用量、反应温度、反应时间同 2.1, $\text{pH} = 8$, 改变催化剂 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 用量对氧化淀粉羰基和羧基的质量分数影响结果见图 5.

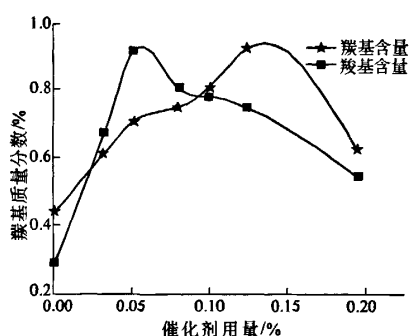


图 5 催化剂用量对氧化反应的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on the oxidation reaction

由图 5 可知,催化剂的用量对氧化反应有着重要的影响. 当体系中无 Cu^{2+} 加入时,氧化淀粉的羰基和羧基质量分数相对较低,加入了 Cu^{2+} 后,羧基质量分数先呈明显的上升趋势,羰基质量分数也随之增加迅速. 说明 Cu^{2+} 对双氧水氧化橡胶淀粉的催化作用明显. 其原因主要是少量催化剂的加入使淀粉的团粒结构得到破坏,使氧化剂与淀粉分子接触机会增加,氧化效果得到改善. 但当 Cu^{2+} 用量增加到一定程度后,由于它对淀粉的络合作用使核心离子被禁锢^[4],导致其催化效果下降.

3 结论

(1) 橡胶氧化淀粉的氧化程度可用羰基质量分数和羧基质量分数来衡量,其含量越高,氧化程度越深.

(2) pH 、反应温度、反应时间、氧化剂用量和

催化剂用量都影响橡实淀粉的氧化程度. 综合考虑产品的性能和经济效益,最适宜的反应条件为: Cu^{2+} 为催化剂,在反应温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 3 h , $\text{pH} = 8$, H_2O_2 用量为 20% 的条件下,改变催化剂用量可以分别制得羧基质量分数为 0.9183% 和羰基质量分数为 0.9140% 的橡实氧化淀粉.

(3)本研究为首次报道用橡实淀粉制备氧化淀粉,试验结果可为橡实淀粉的工业应用提供一条新思路 and 理论依据.

参考文献:

- [1] 赵文恩,韩雅珊,邵德益,等. 橡子利用的研究(Ⅲ)—橡实淀粉的特性[J]. 林产化学与工业, 1996, 16(2): 69-74
- [2] STEVENSON D G, JANE J L, INGLET G E. Physicochemical properties of pin oak (*Quercus palustris* Muenchh) acorn starch[J]. Starch, 2006, 58: 553-560.
- [3] 谢涛. 橡实淀粉主要理化功能特性的研究[D]. 长沙: 中南林学院 资源与环境学院, 2002.
- [4] 陈彦道, 胡爱玲, 王公应. 催化氧化制备氧化淀粉[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(4): 61-62+72.
- [5] 刘冠军, 董海洲, 候汉学, 等. 干法制备氧化淀粉的工艺研究[J]. 生产与科研经验, 2005, 31(11): 71-74.
- [6] TOLVANEN P, MAKI-ARVELA P, SOROKIN A B, et al. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 2(1): 1-8.
- [7] 邢剑波, 姚淑萍, 连军. 氧化淀粉变性基团的分析方法[J]. 山西化工, 2002, 22(3): 26-27
- [8] 林宝凤, 封欣, 郑安雄. 重金属离子对双氧水氧化淀粉的催化作用及其特性的影响[J]. 广西科学, 2006, 13(4): 293-296.
- [9] ROERDERN D L, WESSELS C D. Process for the dry cationization of starch[P]. US: 5241061, 1993-08-30.

Experimental Study on the Oxidation of Acorn Starch by Hydrogen Peroxide

ZHAO Wen-en, ZHANG Xiao-ge, HU Shui-tao, LI Qian-qian

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The oxidized acorn starch was prepared by using hydrogen peroxide as the oxidant agent and Cu (II) ions as the catalyst. The effects of pH , oxidant agent dosage, catalyst dosage, reaction temperature, and reaction time of the oxidation reaction were examined on the carboxyl percentage and the carbonyl percentage of the oxidized starch. The results showed that the oxidized acorn starch with 0.9140% carboxyl percentage using 0.0524% of the catalyst dosage and with 0.9183% carboxyl percentage using 0.1244% of the catalyst dosage, respectively, was obtained under such conditions of reaction as temperature being $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, time 3 h , $\text{pH} = 8$, and 20% of hydrogen peroxide.

Key words: acorn starch; oxidation; carbonyl percentage; carboxyl percentage