

机械活化干法 制备玉米羧甲基淀粉工艺研究

谢秋季^{1,2}, 晏全², 杨家添², 韦庆敏², 黄锦燕², 廖春萍², 陈渊^{2,*}, 黄祖强^{1,*}

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;

2. 广西农产品加工重点实验室(培育基地), 广西高校桂东南特色农产资源
高效利用重点实验室, 玉林师范学院化学与食品科学学院, 广西玉林 537000)

摘要:以玉米淀粉为原料, 氯乙酸钠为醚化剂, 氢氧化钠为催化剂, 采用机械活化干法制备羧甲基淀粉。以取代度(degree of substitution, DS)为评价指标, 通过单因素和正交实验设计优化玉米羧甲基淀粉制备工艺。采用红外光谱(sourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X-射线衍射(x-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)对羧甲基淀粉的结构进行表征。结果表明, 机械活化干法制备羧甲基淀粉最佳工艺条件: 淀粉与氯乙酸钠摩尔比为1:1、淀粉与氢氧化钠摩尔比为1:1.25(以淀粉干基计)、球磨时间为90 min, 球磨温度为60℃, 球磨转速为380 r·min⁻¹、球磨介质堆体积500 mL, 在该实验条件下制备的玉米羧甲基淀粉的取代度为0.5086。FTIR、XRD、SEM进一步证实玉米淀粉发生了醚化反应。

关键词:机械活化干法, 羧甲基淀粉, 取代度, 表征

Research on technology of preparing carboxymethyl maize starch by mechanical activation-strengthened dry method

XIE Qiu-ji^{1,2}, YAN Quan², YANG Jia-tian², WEI Qing-min², HUANG Jin-yan²,
LIAO Chun-ping², CHEN Yuan^{2,*}, HUANG Zu-qiang^{1,*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Farm Products Processing(Cultivation Base), Colleges
and Universities Key Laboratory for Efficient Use of Agricultural Resources in the Southeast of
Guangxi, College of Chemistry and Food Science, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

Abstract: The carboxymethyl maize starch was prepared using maize starch as a material, monochloroacetate (MCA) as etherifying agent and sodium hydroxide (NaOH) as catalyst by the mechanical activation-strengthened dry method. Single factor experiments and orthogonal array design methods were used to optimize the preparation conditions of carboxymethyl maize starch based on the degree of substitute (DS). The structure of the carboxymethyl maize starch were characterized by using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the optimum technology conditions were as follows: the mole ratio of starch and monochloroacetate was 1:1, the mole ratio of starch and sodium hydroxide was 1:1.25, ball-milling time was 90 min, ball-milling temperature was 60℃, stirring speed 380 r·min⁻¹, tack media 500 mL, the DS of products 0.5086. The etherification reaction of maize starch had been confirmed further by FTIR, XRD, SEM.

Key words: mechanical activation-strengthened dry method; carboxymethyl starch; degree of substitution; characterization

中图分类号: TS210.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2017)10-0236-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.10.037

羧甲基淀粉(Carboxymethyl Starch, CMS)是由淀粉与阴离子醚化剂反应制得, 在造纸、纺织、印染、医

药、胶黏剂、化妆品、建材、食品、皮革等领域具有很好的应用前景^[1]。目前羧甲基淀粉的制备方法主要

收稿日期: 2016-11-28

作者简介: 谢秋季(1986-), 女, 在读硕士研究生, 助教, 主要从事淀粉基材料方面的研究, E-mail: 253582965@qq.com。

* 通讯作者: 陈渊(1971-), 女, 硕士, 教授, 主要从事天然高分子材料的改性应用和废水处理方面的研究, E-mail: chenyan197191@163.com。

黄祖强(1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物的机械活化改性及深度加工方面的研究, E-mail: huangzq@gxu.edu.cn。

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻1598007-1); 广西教育厅科研项目(KY2015ZD097, LX2014295); 玉林师范学院教授科研启动基金(G20140006); 全国大学生创新创业训练计划项目(201510606021, 201610606008)。

有溶媒法和干法。采用溶媒法合成时, CMS 不易得, 容易糊化, 副反应多, 醚化剂利用率低, 后续处理复杂且增加了成本, 同时存在环境污染问题。干法工艺由于过低的含水率导致化学试剂与反应物难以充分混合, 造成反应活性低、反应不均匀^[2-3]。由于淀粉颗粒具有结构紧密的结晶区, 导致醚化剂难以渗入淀粉颗粒内部, 不能与反应物充分接触, 一定程度上阻碍了醚化反应的进行^[4-5]。

利用机械力化学方法不仅可使反应体系的物理化学性质和结构发生变化, 还可以使体系的自由能升高, 活性增加, 降低化学反应活化能, 诱发各种固态化学反应^[6]。陈渊、胡华宇^[7-11]等针对天然高聚物干法反应及其产品存在的问题, 以自制搅拌球磨机作为机械活化固相反应器, 利用固相反应中机械力的作用, 使纤维素、淀粉反应体系的运动程度加剧, 体系能量增高, 物质之间碰撞几率增加, 显著改善反应物的接触状态, 有效解决固相反应所存在的反应均匀性差、合成温度较高、原料和产物在高温下热解比较严重、产品品质较差等问题, 在温和条件下合成了不同链长的淀粉、纤维素酯等衍生物, 反应效率高, 工艺简单, 成本低, 环境污染小。但是目前未见用机械活化干法制备羧甲基淀粉的报道。在前期研究的基础上, 本实验以自制搅拌球磨机作为机械活化固相反应器, 玉米淀粉为原料, 氯乙酸钠为醚化剂, 将机械活化法与干法相结合, 在强有力机械剪切作用下实现淀粉与氯乙酸钠之间的醚化反应, 一步法制备出不同取代度的羧甲基淀粉。考察醚化剂用量、催化剂用量、反应时间、反应温度、球磨机转速、球磨介质堆体积等因素对取代度的影响, 并在此基础上采用正交实验确定制备羧甲基淀粉的最佳工艺条件。用傅立叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)、X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 对产物的结构进行表征, 探讨淀粉醚化机理, 为实现干法工业化生产羧甲基淀粉奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉 (食品级) 大成集团锦州元成生化有限公司; 氯乙酸钠 (AR) 天津市光复精细化工研究所; 氢氧化钠 (AR) 广东汕头市光华化学厂; 无水乙醇 (AR) 广东光华化学厂有限公司。

自制的搅拌球磨机 由普通 $\phi 16$ mm 钻床经过改装而成, 主要由内直径 0.115 m、高 0.170 m、有效容积 1200 mL、带循环水进出夹层的不锈钢罐, 球磨介质为半径 3 mm 的氧化锆球组成; BS224S 型电子分析天平 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司; SHZ-88 型水浴恒温振荡器 江苏金坛市医疗仪器厂; SHB-III 型循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; SNB-1 型旋转粘度计 上海昕瑞仪器仪表有限公司; Quanta 250 型扫描电镜 美国 FEI 公司; Spectrum100 型傅立叶红外光谱仪 美国珀金埃默公司; D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射

仪 德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 羧甲基淀粉的制备 称取氢氧化钠 9.88 g, 玉米原淀粉 50 g (干基), 混匀, 碱化 1 h 之后加入氯乙酸钠 35.95 g, 充分混匀后静置 24 h。装好球磨机, 接好恒温水箱管路, 加入一半磨球, 加入淀粉样品混合物后再加入另一半磨球, 调节搅拌速度为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 50°C 恒温下反应 90 min。将磨球和样品分开, 用 90% 的乙醇洗涤样品至中性, 并用硝酸银检验至溶液不含氯离子, 抽滤, 产物在 50°C 条件下干燥, 粉碎、过 120 目筛、装袋, 转入干燥器中备用。

1.2.2 羧甲基淀粉取代度的测定 羧甲基淀粉取代度测定按照文献^[10]方法进行。准确称取 0.5 g 羧甲基淀粉样品, 置于 100 mL 小烧杯中, 加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl (用 70% 乙醇溶液配制而成) 溶液 30 mL, 用保鲜膜封住烧杯口, 然后用电动磁力搅拌器搅拌 1 h, 过滤, 用体积分数 90% 的乙醇溶液洗涤酸化后的样品至洗涤液中不含氯离子 (采用倾泻法进行)。将滤饼转移到 250 mL 锥形瓶中, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液 40 mL 溶解, 在微热条件下, 使溶液呈透明状, 立即用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 HCl 溶液返滴至酚酞指示剂的红色刚退去, 记录所消耗的 HCl 标准溶液的体积, 按下式计算羧甲基淀粉的取代度 (DS)。

$$\text{DS} = \frac{0.162A}{1-0.058A} A = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{M} \times 100$$

式中: 0.162—淀粉的失水葡萄糖单元的毫摩尔数; 0.1058—失水葡萄糖单元中一个羟基被羧甲基取代后, 失水葡萄糖单元毫摩尔质量的净增值; A—中和 1 g 酸式羧甲基淀粉所消耗的 NaOH 的毫摩尔数; V_{NaOH} —加入使淀粉皂化的 NaOH 标准溶液的体积, mL; V_{HCl} —滴定过量的皂化后消耗的 HCl 标准溶液的体积, mL; C_{NaOH} —使淀粉皂化的 NaOH 标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{HCl} —滴定过量 NaOH 标准溶液的 HCl 标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; M—用于测定的酸式羧甲基淀粉的质量, g。

1.2.3 单因素实验 据前期实验结果, 以取代度为实验指标进行单因素实验。

1.2.3.1 球磨时间对取代度的影响 在淀粉与氯乙酸钠摩尔比为 1:1, 淀粉与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.25 (以淀粉干基计), 球磨温度为 50°C , 球磨介质堆积 500 mL, 搅拌速度为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 考察球磨时间 15、30、60、90、120 min 对玉米淀粉醚化反应的影响。

1.2.3.2 氯乙酸钠用量对取代度的影响 在淀粉与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.25 (以淀粉干基计), 球磨时间为 90 min, 球磨温度为 50°C , 球磨转速为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 球磨介质堆积 500 mL 的条件下, 考察淀粉与氯乙酸钠摩尔比 1:0.5、1:0.75、1:1、1:1.25、1:1.5 对玉米淀粉羧甲基化反应的影响。

1.2.3.3 氢氧化钠用量对取代度的影响 在淀粉与氯乙酸钠的摩尔比为 1:1 (以淀粉干基计), 球磨时间为 90 min, 球磨温度为 50°C , 球磨转速为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 球磨介质堆积 500 mL 的条件下, 考察淀粉与氢氧化钠

摩尔比为 1:0.75、1:1、1:1.25、1:1.5、1:1.75 (以淀粉干基计) 对玉米淀粉羧甲基化反应的影响。

1.2.3.4 球磨温度对取代度的影响 在淀粉与氯乙酸钠摩尔比为 1:1, 淀粉与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.25 (以淀粉干基计), 球磨时间为 90 min, 球磨介质堆积 500 mL, 搅拌速度为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 考察球磨温度 30、40、50、60、70 °C 对玉米淀粉醚化反应的影响。

1.2.3.5 球磨转速对取代度的影响 在淀粉与氯乙酸钠摩尔比为 1:1, 淀粉与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.25 (以淀粉干基计), 球磨时间为 90 min, 球磨温度为 50 °C, 球磨介质堆积 500 mL 的条件下, 考察球磨转速 220、300、380、460、520 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 对取代度的影响。

1.2.3.6 球料介质堆体积对取代度的影响 在淀粉与氯乙酸钠摩尔比为 1:1, 淀粉与氢氧化钠的摩尔比为 1:1.25 (以淀粉干基计), 球磨时间为 90 min, 球磨温度为 50 °C, 球磨转速为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 考察球磨介质的堆体积 300、400、500、600、700 mL 对玉米淀粉羧甲基化反应的影响。

1.2.4 正交实验 在单因素实验的基础上, 选取淀粉与氯乙酸钠摩尔比、球磨时间、球磨温度、淀粉与氢氧化钠摩尔比安排四因素三水平 $L_9(3^4)$ 的正交实验, 以取代度为实验指标, 正交实验因素水平如表 1 所示。

表 1 醚化反应正交实验因素水平

Table 1 Factors and level of orthogonal test of etherification reaction

水平	因素			
	A 淀粉与氯乙酸钠摩尔比	B 球磨温度 (°C)	C 球磨时间 (min)	D 淀粉与氢氧化钠摩尔比
1	1:0.75	40	60	1:1
2	1:1	50	90	1:1.25
3	1:1.25	60	120	1:1.5

1.2.5 羧甲基淀粉的表征 采用傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 对玉米淀粉样品的分子基团进行表征。将 2 mg 试样和 200 mg KBr 混合压片来测试, 扫描范围在 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 内进行。采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对玉米淀粉样品的结晶结构进行观察。具体操作条件: 特征射线 $\text{CuK}\alpha$, Ni 片滤波, 电压为 40 kV, 电流 30 mA, 测量范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$; 将样品用双面胶固定在样品台上喷金, 采用扫描电镜 (SEM) 对玉米淀粉样品的形貌与结构进行观察。

1.3 数据统计分析

实验中独立样本 t 检验 (显著性检验为 t 检验) 采用 SPSS 18.0 统计软件进行统计学分析处理。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 球磨时间对取代度的影响 不同球磨时间对玉米淀粉醚化反应的影响结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 随着时间的增加, 羧甲基淀粉

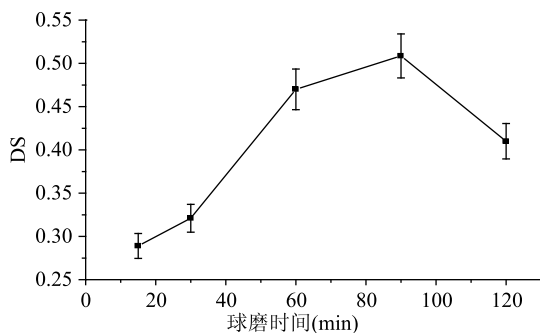


图 1 球磨时间对取代度的影响

Fig.1 Effect of ball-milling time on DS

的取代度先增加后减小, 当球磨时间为 90 min 时, 取代度达到最大值。其原因可能是在机械力的作用下, 淀粉颗粒致密的表面结构受到破坏, 淀粉产生晶格缺陷, 醚化剂容易达到淀粉内部发后醚化反应^[8,12]。而当球磨时间超过 90 min 之后, 淀粉分子可能又重新结合成团状, 同时副反应增多, 使醚化反应难以进行, 导致 CMS 的取代度降低。使用 SPSS 系统进行数据分析, 不同球磨时间之间淀粉取代度差异显著 ($p < 0.05$), 球磨时间控制在 90 min 为宜。

2.1.2 氯乙酸钠用量对取代度的影响 不同氯乙酸钠用量对玉米淀粉羧甲基化反应的影响结果如图 2 所示。

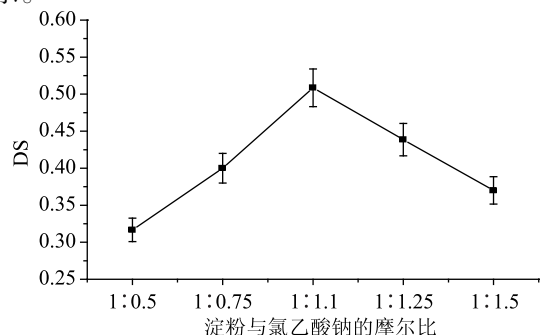


图 2 氯乙酸钠用量对醚化反应的影响

Fig.2 Effect of dosage of sodium chloroacetate on DS

从图 2 可以看出, 在淀粉和醚化剂氯乙酸钠的摩尔比低于 1:1 的范围内, 羧甲基淀粉的取代度随着比例的增加而增加; 但当摩尔比超过 1:1 之后, 羧甲基淀粉的取代度随着比例的增加而减小。这可能是因为增加了氯乙酸钠用量, 从而增加了淀粉周围可以利用的分子数目, 使得淀粉更容易发生醚化反应, 提高了羧甲基淀粉取代度; 另外, 过多的氯乙酸钠会使氢氧化钠过度被中和, 增大副反应的几率, 从而降低其取代度^[13]。不同氯乙酸钠用量之间淀粉取代度差异显著 ($p < 0.05$), 适宜的淀粉和氯乙酸钠的摩尔比为 1:1。

2.1.3 氢氧化钠用量对取代度的影响 不同氢氧化钠用量对玉米淀粉羧甲基化反应的影响结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在淀粉与氢氧化钠的摩尔比低于 1:1.25 的范围内, CMS 的取代度随它们比例的增加而增加, 当摩尔比超过 1:1.25 后, 取代度减小。在醚化反应中, 氢氧化钠起到活化淀粉的作用, 破坏淀粉的结晶结构, 使淀粉分子的氢键受到破坏, 使淀

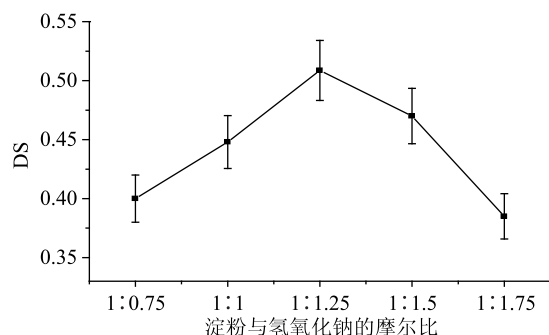


图3 氢氧化钠用量对取代度的影响

Fig.3 Effect of sodium hydroxide amount on the DS

粉上的羟基变成亲核能力较强的负氧离子,进行亲核取代反应,但当碱用量超过一定值时,过多中和氯乙酸钠,在淀粉颗粒表面形成胶化层,降低反应效率,从而降低取代度^[13-14]。不同氢氧化钠用量之间淀粉取代度差异显著($p < 0.05$),淀粉与氢氧化钠的摩尔比控制在1:1.25为宜。

2.1.4 球磨温度对取代度的影响 不同球磨温度对玉米淀粉醚化反应的影响结果如图4所示。

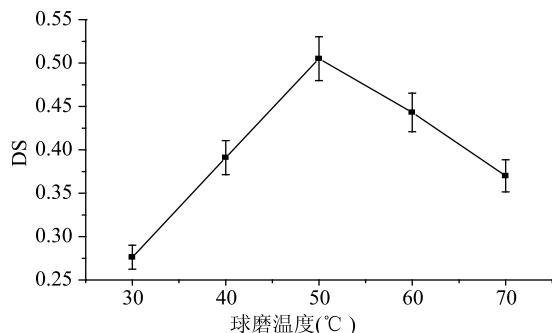


图4 球磨温度对取代度的影响

Fig.4 Effect of ball-milling temperature on the DS

从图4可以看出,随着温度的升高,羧甲基淀粉的取代度先增加后减小,当球磨温度为50 °C时,取代度达到最大值。温度升高可使淀粉颗粒膨胀,有利于氯乙酸钠渗入到淀粉中进行醚化反应,提高了其反应效率,取代度增大。过高的温度会使淀粉糊化甚至结块,阻碍反应进行,降低反应效率^[13],取代度减少。使用SPSS系统进行数据分析,不同球磨温度之间淀粉取代度差异显著,球磨温度控制在50 °C为宜。

2.1.5 球磨转速对取代度的影响 不同球磨转速对取代度的影响结果如图5所示。随着球磨转速的增加,玉米羧甲基淀粉的取代度先增加后减小,当球磨转速在380 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,玉米羧甲基淀粉的取代度达到最大值。随着球磨转速的增加,淀粉和氯乙酸钠在球磨筒内混合的更加均匀,促使醚化反应进行,取代度增大。当球磨转速超过380 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,磨球撞击所产生的机械力将会促使一部分已经合成的羧基断裂,不利于醚化反应的进行,取代度减小^[8]。不同球磨转速之间淀粉取代度差异显著($p < 0.05$),合适的球磨转速为380 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.1.6 球料介质堆体积对取代度的影响 不同球磨介质的堆体积对玉米淀粉羧甲基化反应的影响结果

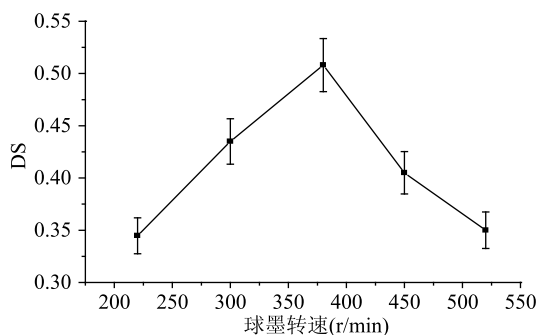


图5 球磨转速对取代度的影响

Fig.5 Effect of stirring speed on the DS

如图6所示。

从图6中可以看出,C随着球磨介质堆体积的增加,羧甲基淀粉的取代度先增加后减少,在500 mL时,取代度达到最大值。当球磨介质堆体积小于500 mL时,玉米淀粉和醚化剂氯乙酸钠之间的有效碰撞次数小,不利于淀粉和羧甲基发生反应,反应效率低。过多的球磨介质,会使玉米淀粉会被往上挤而覆盖在球磨介质的上面,从而导致球磨效果下降,降低了球磨效率^[8]。不同球磨介质堆体积之间淀粉取代度差异显著($p < 0.05$),球磨介质堆体积为500 mL为宜。

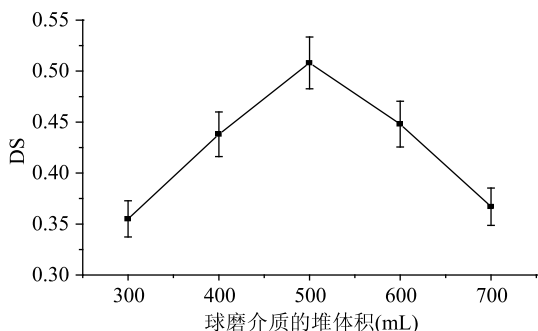


图6 球磨介质堆体积对取代度的影响

Fig.6 Effect of the volume of the stack for ball-milling media on the DS

2.2 正交实验优化

从单因素的结果分析可知,搅拌转速和球料介质堆体积因素对CMS的取代度影响相对较小,为了确定机械活化固相反应制备羧甲基淀粉的最佳工艺条件,对氯乙酸钠用量、氢氧化钠用量、球磨温度、球磨时间四个因素采用三个水平,安排 $L_9(3^4)$ 正交实验,以取代度为评价指标,结果如表2所示。

从表2的极差结果分析可以看出,C球磨时间对取代度的影响最大,其次是D淀粉与氢氧化钠摩尔比、B球磨温度、A淀粉与氯乙酸钠摩尔比的影响最小。由极差分析结果可知,各因素最优水平组合应为 $A_2B_3C_2D_2$,即淀粉与氯乙酸钠摩尔比为1:1、球磨温度为60 °C、反应时间为90 min、淀粉与氢氧化钠摩尔比为1:1.25。按照以上条件 $A_2B_3C_2D_2$,在球磨转速为380 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、球磨介质堆体积500 mL条件下,进行两次平行实验,反应制备得到的羧甲基淀粉的取代度为0.5086。

表2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果与分析表

Table 2 Results and analysis table of

 $L_9(3^4)$ orthogonal test design

实验号	A	B	C	D	取代度
1	1	1	1	1	0.3161
2	1	2	2	2	0.4474
3	1	3	3	3	0.4050
4	2	1	2	3	0.4126
5	2	2	3	1	0.4373
6	2	3	1	2	0.4987
7	3	1	3	2	0.4371
8	3	2	1	3	0.2985
9	3	3	2	1	0.4527
K_1	1.1685	1.1658	1.1133	1.2061	
K_2	1.3486	1.1832	1.3127	1.3374	
K_3	1.1883	1.3564	1.2794	1.1408	
k_1	0.3895	0.3886	0.3711	0.4020	
k_2	0.4495	0.3944	0.4375	0.4458	
k_3	0.3961	0.4521	0.4265	0.3803	
R	0.0600	0.0635	0.0664	0.0655	

2.3 玉米淀粉和羧甲基淀粉的结构表征

2.3.1 红外光谱分析 玉米原淀粉和不同取代度羧甲基淀粉的红外光谱如图7所示。

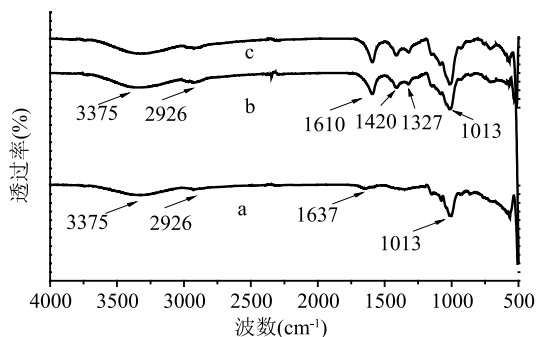


图7 原淀粉及不同取代度羧甲基淀粉的红外光谱图

Fig.7 FTIR spectrum of native starch

and carboxymethyl starch with different DS

注:a:玉米原淀粉;b:DS=0.3550;c:DS=0.5086;图8同。

从图7可以看出,羧甲基淀粉除了与玉米原淀粉的3375、2926、1013 cm^{-1} 附近有相同的吸收峰之外,在1610 cm^{-1} 出现了羧酸盐- COO^- 的不对称伸缩振动强吸收峰,在1420 cm^{-1} 处出现了羧酸盐- COO^- 的对称伸缩振动弱吸收峰^[15-16],表明玉米淀粉成功接上了羧基,进一步证实淀粉发生了醚化反应。

2.3.2 X-射线衍射分析 玉米原淀粉和不同取代度羧甲基淀粉的X射线衍射如图8所示。比较图8中a、b曲线可知,取代度为0.3550的羧甲基淀粉与玉米原淀粉的衍射尖峰的趋势大体一致,只是强度有所减弱,反应程度较小。从图8中a、c曲线可以看出,取代度为0.5086的羧甲基淀粉由原来的尖峰变为馒头峰,原淀粉的尖峰几乎完全消失。说明机械活化过程中的挤压、剪切作用以及醚化反应破坏了淀粉的结晶结构,降低结晶度^[15,17]。

2.3.3 扫描电镜分析 玉米原淀粉和羧甲基淀粉的

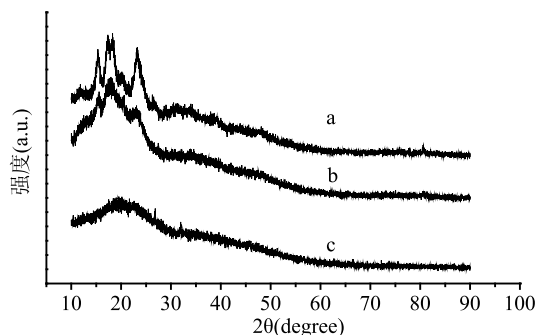


图8 原淀粉及不同取代度羧甲基淀粉的X射线衍射曲线

Fig.8 X-ray diffraction of native starch

and carboxymethyl starch with different DS

电镜图片如图9所示。由图9a、b可见,玉米原淀粉的颗粒呈多角形,表面有多个平面和棱角,表面结构紧密,棱角光滑。从图9c、d可以看出,取代度为0.3550的羧甲基淀粉颗粒与原淀粉有所不同,紧密的结构被破坏,表面出现凹痕。再比较图9e、f可知,取代度为0.5086的羧甲基淀粉颗粒与玉米原淀粉完全不同,淀粉团粒变成很不规则的状态并形成团聚状,表面还有孔洞和凹痕,说明反应既在团粒表面进行,也在淀粉内部进行,反应程度较大^[15]。

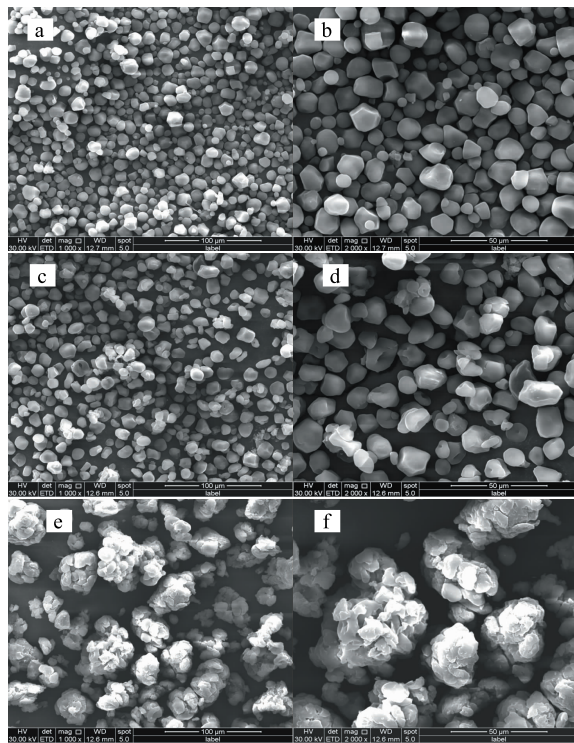


图9 原淀粉及不同取代度羧甲基淀粉的扫描电镜图

Fig.9 SEM images of native starch

and carboxymethyl starch with different DS

注:a(1000×)、b(2000×):玉米原淀粉;c(1000×)、d(2000×);DS=0.3550;e(1000×)、f(2000×):DS=0.5086。

3 结论

机械活化干法可制备不同取代度的玉米羧甲基淀粉,最佳工艺条件为:淀粉与氯乙酸钠摩尔比为1:1,淀粉与氢氧化钠的摩尔比为1:1.25(以淀粉干基计),球磨时间为90 min,球磨温度为60 $^{\circ}\text{C}$,球磨

转速为 $380 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、球磨介质堆体积 500 mL ，在该实验条件下制备的玉米羧甲基淀粉的取代度为 0.5086 。淀粉经醚化变性后，玉米淀粉已成功接上羧基，结晶度下降，淀粉颗粒表面状态、粒度都与原淀粉有明显差别，取代度大的样品为团聚状，表面有孔洞和凹痕，进一步证明淀粉发生了醚化反应。机械活化干法制备玉米羧甲基淀粉工艺简单，操作简便，环境污染小，可实现工业化生产。

参考文献

[1] 张海俊, 刘亚伟, 邢伟亮, 等. 高粘度羧甲基淀粉的制备研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(3): 225-227.
[2] 张慧, 侯汉学, 董海洲, 等. 羧甲基淀粉制备干法工艺[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(1): 10-14.
[3] 王磊, 温其标. 半干法快速合成羧甲基淀粉的研究[J]. 食品科技, 2006(11): 165-168.
[4] Khalil M I, Beliakova M K, Aly A A. Preparation of some starch ethers using the semi-dry state process[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46(3): 217-226.
[5] 黄雨洋, 奚可畏, 姜海花. 超声辅助半干法制备马铃薯阳离子淀粉工艺研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 270-274.
[6] 陈振华, 陈鼎. 机械合金化与固液反应球磨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 492.
[7] 罗永春, 毛松科, 阎汝煦, 等. 机械球磨固相化学反应制备 AlH_3 及其放氢性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(2): 237-241.
[8] 陈渊, 杨家添, 黄祖强, 等. 机械活化固相化学反应制备木薯醋酸酯淀粉[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(7): 135-141.

(上接第 220 页)

2013, 171: 616-625.

[7] Dufosse L, Fouillaud M, Caro Y, et al. Filamentous fungi are large-scale producers of pigments and colorants for the food industry[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2014, 26: 56-61.
[8] Huang CH, Pan JH, Chen B, et al. Three bianthraquinone derivatives from the mangrove endophytic fungus *Alternaria* sp ZJ9-6B from the South China Sea. Marine Drugs, 2011, 9: 832-843.
[9] Li DL, Li XM, Wang BG. Natural anthraquinone derivatives from a marine mangrove plant-derived endophytic fungus *Eurotium rubrum*: structural elucidation and DPPH radical scavenging activity. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, 19: 675-680.
[10] Cantrell SA, Casillas-Martinez L, Molina M. Characterization of fungi from hypersaline environments of solar salterns using morphological and molecular techniques. Mycological Research, 2006, 110: 962-970.
[11] Velisek J, Cejpek K. Pigments of Higher Fungi: A Review[J]. Czech Journal of Food Sciences, 2011, 29: 87-102.
[12] Mapari ASS, Thrane U, Meyer SA. Fungal

[9] 胡华宇, 黄红铭, 张燕娟, 等. 机械活化固相法制备月桂酸淀粉酯的工艺研究[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(10): 225-227.
[10] Hu H Y, Haixia Li, Yanjuan Zhang, et al. Green mechanical activation-assisted solid phase synthesis of cellulose esters using a co-reactant; effect of chain length of fatty acids on reaction efficiency and structure properties of products[J]. RSC Advances, 2015, 5(27): 20656-20662.
[11] Hu H Y, Wandong Liu, Jian Shi, et al. Structure and functional properties of octenyl succinic anhydride modified starch prepared by a non-conventional technology[J]. Starch/Stärke, 2016, 68(1-2): 151-159.
[12] Huang Z Q, Lu J P, Li X H, et al. Effect of Mechanical Activation on Physico-chemical Properties and Structure of Cassava Starch[J]. Carbohydr Polym, 2007, 68(1): 128-135.
[13] 谭义秋, 赵汉民, 周树年, 等. 机械活化木薯淀粉干法制备羧甲基淀粉的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2009(9): 20-23.
[14] 范庆松. 干法制备高取代度羧甲基淀粉及应用性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 27-28.
[15] 谭义秋, 黄祖强, 农克良. 高取代度木薯羧甲基淀粉的合成及表征[J]. 过程工程学报, 2010(1): 173-178.
[16] Wang L F, Si Yi Pan, Hao Hu, et al. Synthesis and properties of carboxymethyl kudzu root starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(1): 174-179.
[17] 陈渊, 黄祖强, 谢祖芳, 等. 机械活化醋酸酯淀粉的制备及其生物降解塑料膜性能[J]. 农业工程学报, 2011, 27(5): 298-304.

polyketideazaphilone pigments as future natural food colorants[J]. Trends in Biotechnology, 2010, 28(6): 300-307.
[13] Dufosse L. Microbial production of food grade pigments[J]. Food Technology and Biotechnology, 2006, 44(3): 313-321.
[14] Yuan WH, Goto M, Hsieh KY, et al. Selective cytotoxic eremophilane-type sesquiterpenes from *Penicillium citreonigrum* [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2015, 17(12): 1239-1244.
[15] Yuan WH, Wei ZW, Dai P, et al. Halogenated metabolites isolated from *Penicillium citreonigrum* [J]. Chemistry & Biodiversity, 2014, 11(7): 1078-1087.
[16] Wang X, Sena Filho JG, Hoover AR, et al. Chemical epigenetics alters the secondary metabolite composition of guttate excreted by an atlantic-forest-soil-derived *Penicillium citreonigrum* [J]. Journal of Natural Products, 2010, 73(5): 942-948.
[17] 周立国, 李连之. 天然色素的变质原因及其提取应用中应注意的问题[J]. 聊城师院学报: 自然科学版, 1994, 7(3): 67-71.