

沙蒿子多糖的阳离子化改性研究

钟华宇, 牛春梅, 李绍英

(河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:以沙蒿子多糖原粉为基料, 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(HAT)为阳离子醚化剂, 异丙醇为分散剂, 在碱的催化作用下, 制得阳离子化沙蒿子多糖。研究了碱化、醚化温度和时间以及碱醚比和醇水比对最终产品冷水溶解性和透光率的影响。结果表明:当 m (异丙醇): m (蒸馏水)=3.5:1, n (氢氧化钠): n (阳离子醚化剂)=1.5:1, 反应工艺条件为加入碱后直接升温醚化, 醚化温度为60℃, 醚化时间为3.5 h时, 与未改性的原粉相比, 产品的冷水溶解性明显提高, 透光率达到80%以上。用 FTIR 和 DSC 对其结构和耐热性进行了分析。

关键词:沙蒿子多糖; 阳离子化; 冷水溶解性; 透光率

中图分类号:O636.1;O645.16 文献标志码:A

Cationization of *Artemisia* seed polysaccharide

ZHONG Huayu, NIU Chunmei, LI Shaoying

(School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: With *Artemisia* seed polysaccharide powder as raw material, 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethyl ammonium chloride (HAT) as cationic ether and isopropanol as dispersant, cationic *Artemisia* seed polysaccharide is prepared with catalysis of alkali. Influences of alkalization temperature and time, etherification temperature and time, ratio of alkali to HAT as well as alcohol to distilled water to the final characteristics of cold water solubility and light transmittance of the final product are studied. When the ratio of isopropanol to distilled water is 3.5:1 and the ratio of NaOH (mol) to cationic ether (mol) is 1.5:1, the raw material powder is etherified immediately after adding alkali at 60℃ for 3.5 h. The result shows that cold water solubility of the product is better than that of the raw material, and light transmission of the product reaches 80%. The structure and thermo stability of the product are characterized by FTIR and DSC.

Key words: *Artemisia* seed polysaccharide; cationization; cold water solubility; transmittance

沙蒿是菊科蒿, 属于浅根性植物, 广泛分布于中国东北、华北和西北的沙漠地区, 资源丰富, 永不枯竭。沙蒿子多糖为沙蒿种子表皮外部被覆的一种蜡状结晶型胶质, 胶质遇水后能迅速膨胀, 形成蛋清状黏稠而滑腻的胶凝体^[1-2]。从沙蒿子多糖中提取的中性糖分是由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖、L-阿拉伯糖、鼠李糖及木糖^[3] 6种单糖组成的杂多糖物质。

沙蒿子多糖可以作为食品添加剂^[4-9], 由于沙蒿子多糖有很强的黏性和吸水性, 添加到面制品中可以提高面团筋力, 使面条口感爽滑有韧性, 可作为一种面制品改良剂; 作为虾和鳗鱼等的营养型饵料的黏合剂^[10], 可使饲料抱团、不分散, 大大提高了饲料的利用率; 作为食品保鲜剂, 由于其具有一定的成膜性, 有很

收稿日期:2012-09-24; 修回日期:2012-12-07; 责任编辑:王海云

基金项目:河北省科技支撑计划项目(2010238); 河北省科技攻关计划项目(09215138)

作者简介:钟华宇(1989-), 女, 辽宁兴城人, 硕士研究生, 主要从事天然多糖改性方面的研究。

通讯作者:牛春梅教授。E-mail:sjzncm@163.com

好的隔离作用;应用于医疗保健中,能有效降低血脂、预防和治疗心脑血管疾病和糖尿病;它还可以应用于生物工程领域,作为高分子制备材料,以三氧化四铁为磁性流体,制备磁性微球,作为酶或者其他生物材料的良好载体^[11-12]。

以上应用领域主要利用沙蒿子多糖原粉的黏性和成膜性,但冷水不可溶性使其在许多领域的应用受到限制。通过对天然多糖进行改性,可以使其在很多领域中得到应用^[13],但是目前对于沙蒿子多糖的研究主要集中在原粉的组成结构及物理性能等基础研究,有关化学改性的研究甚少。为了拓宽应用领域,对其进行阳离子醚化改性,引入带正电基团,赋予其电解质性能^[14]。本实验以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(HAT)为阳离子醚化剂(以下简称阳醚),沙蒿子多糖原粉为原料,氢氧化钠为催化剂,异丙醇水溶液为分散介质,考察碱化、醚化的时间和温度以及碱与阳醚的物质的量比、异丙醇与蒸馏水的质量比(定义为醇水比)对最终沙蒿子多糖冷水溶解性和溶液黏度及透明性的影响。目的是制备冷水溶解性好、溶液透明度高的改性阳离子化沙蒿子多糖,以期用于日化和造纸等领域^[15]。

1 实验部分

1.1 主要原料

沙蒿子多糖原粉:河南商丘益源科技有限公司提供;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(HAT,质量分数为 69%的水溶液):美国陶氏公司提供;异丙醇和 NaOH:分析纯,天津市百世化工有限公司提供。

1.2 主要设备

NDJ-1 型旋转式黏度计:上海精密科学仪器有限公司提供;721 型分光光度计:上海精密科学仪器有限公司提供;Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱测试仪:日本岛津公司提供。

1.3 改性沙蒿子多糖的制备

将定量的异丙醇、水、NaOH 和沙蒿子多糖原粉加入到三口瓶中,搅拌均匀,升温至醚化温度,将定量的 HAT 溶液加入,加入异丙醇调节体系稠度,恒温反应一段时间后,降温、抽滤、洗涤、烘干以备测试。

1.4 性能测试

1) 改性沙蒿子多糖水溶液黏度的测定

配置 1%(质量分数,下同)和 4%的改性沙蒿子多糖水溶液(以下简称糖溶液),采用 NDJ-1 型旋转式黏度计,按 GB/T 10247—2008 测定其黏度。

2) 改性沙蒿子多糖水溶液透光率的测定

配置 1%和 4%的糖溶液,采用 721 型分光光度计,在 600 nm 处以纯水溶液作参比进行透光率的测定。

3) 增重率的计算

增重率(ω)计算公式为

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为最终产品的干质量, g; m_2 为原粉质量, g。

1.5 红外光谱分析

粉料用 KBr 压片,放入 Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱测试仪,在室温下对产品进行扫描,扫描范围是 400~4 000 cm^{-1} ,样品处理方法见参考文献^[16]。

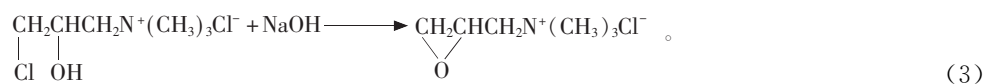
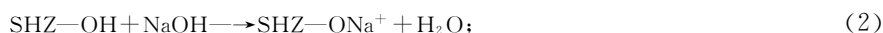
2 实验结果与讨论

2.1 沙蒿子多糖改性机理

反应过程中发生碱化和醚化 2 个反应,其反应原理如下。

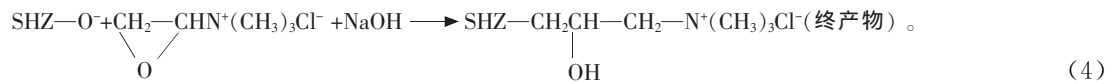
1) 碱化反应

NaOH 与沙蒿子多糖和阳醚反应生成反应活性中心 SHZ—ONa⁺ 和环状阳醚,反应见式(2)和式(3)。

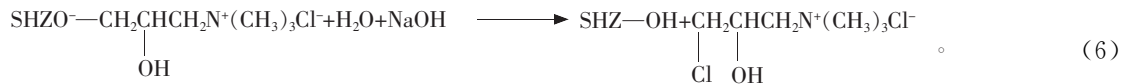
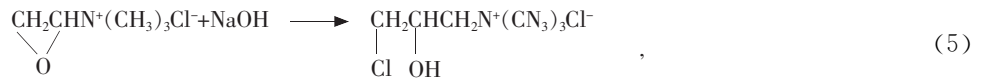


2) 醚化反应

沙蒿子多糖氧负离子与环氧丙基-3-甲基氯化铵发生反应,反应见式(4):



反应(4)在碱性条件下进行,但碱性过大,则发生副反应,反应见式(5)和式(6)。



反应(5)和反应(6)将会降低阳醚利用率,且碱量过大会导致多糖分子链断裂,分子质量变小,小分子易溶于醇水溶液中,造成产率降低,因此反应中必须控制碱量。

2.2 碱化温度的影响

体系的反应程度越高,改性后多糖分子链的氢键破坏就越厉害,在水中的溶解性越好,糖溶液的透光率就越高。透光率的高低直接反映了最终产品取代度的高低以及冷水溶解性能的好坏,本实验以透光率为主要指标来确定反应条件。碱化温度对体系反应影响很大,进而影响糖溶液的透光率。在 $m(\text{异丙醇}) : m(\text{蒸馏水}) = 4 : 1$, $n(\text{NaOH}) : n(\text{HTA}) = 1.6 : 1$, $n(\text{沙蒿子}) = 0.1 \text{ mol}$, 碱化时间为 1 h, 醚化温度为 60°C , 醚化时间为 3.5 h 的条件下,得到碱化温度对糖溶液透光率的影响变化曲线,见图 1。

由图 1 可知:当碱化温度低于 55°C 时,1% 的糖溶液的透光率变化不明显,可高达 98%;4% 的糖溶液的透光率呈现先迅速上升后又下降的趋势;1% 糖溶液的透光率明显高于 4% 糖溶液的透光率,可见溶液质量分数对透光率的影响明显。碱化温度较低,沙蒿子多糖分子氢键破坏程度低,羟基与阳醚反应的几率小,导致产品的透光率低;温度升高,反应体系中分子运动加速,碱破坏氢键的能力增强,有利于与阳醚反应,但是当碱化温度较高时,会加速多糖分子链的断裂,从而影响产品的透光率,碱化温度确定为 45°C 较适宜。

2.3 醚化温度的影响

醚化温度对体系中阳醚与沙蒿子多糖氧负离子的反应影响很大,在碱化温度为 45°C 且其他反应条件不变时,得到醚化温度对 1% 糖溶液透光率的影响见图 2。

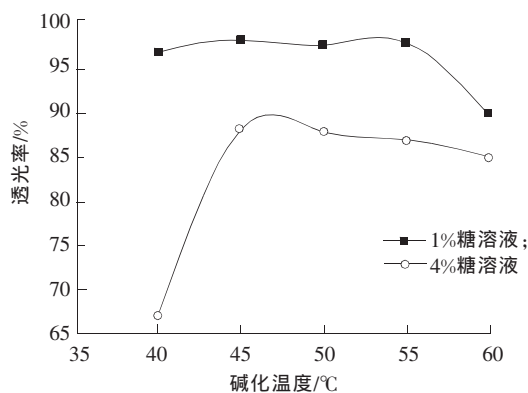


图 1 碱化温度对透光率的影响

Fig. 1 Dependence of transmittance on alkalinization temperature

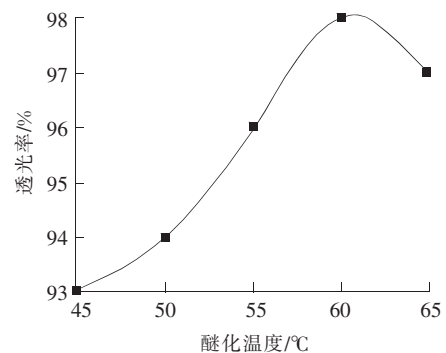


图 2 醚化温度对透光率的影响

Fig. 2 Dependence of transmittance on etherification temperature

由图 2 可知,随着醚化温度的升高,糖溶液透光率呈先上升后下降的趋势,当醚化温度达到 60°C 时糖溶液透光率达到最大。温度较低时,体系反应速度较慢,从而影响产品透光率;当温度升高,分子运动加速,体系反应速度提高,但温度超过 60°C 会导致副反应加剧,使得透光率降低。故确定醚化温度为 60°C 。

2.4 碱化时间的影响

碱化时间对 NaOH 分子渗透到料粒内部,生成沙蒿子醚化反应活性中心的程度有直接的影响,在碱化温度为 45 °C 且其他反应条件不变时,得出碱化时间对增重率和透光率的影响(见图 3)。

由图 3 可知,碱化时间对 1% 糖溶液的透光率影响不大,产品的增重率随着碱化时间的延长出现先上升后下降的趋势,当碱化时间为 1.0 h 时,增重率达到最大。由于沙蒿子多糖的组成复杂,且分子质量较小,约为 1.42×10^5 ^[1],碱化时间过长(如 2.0 h)会使较大分子降解为小分子并随后处理的洗涤工序而流失,增重率明显降低。因此选择加入 NaOH 后直接加入阳醚进行反应。

2.5 醚化时间的影响

醚化时间对醚化反应程度有直接的影响。当碱化时间为 1.0 h 且其他反应条件不变时,得到醚化时间对糖溶液增重率和透光率的影响见图 4。

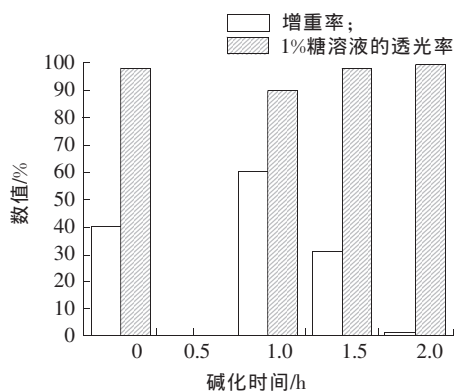


图 3 碱化时间对增重率和透光率的影响

Fig. 3 Dependence of weight gain rate and transmittance on alkalinization time

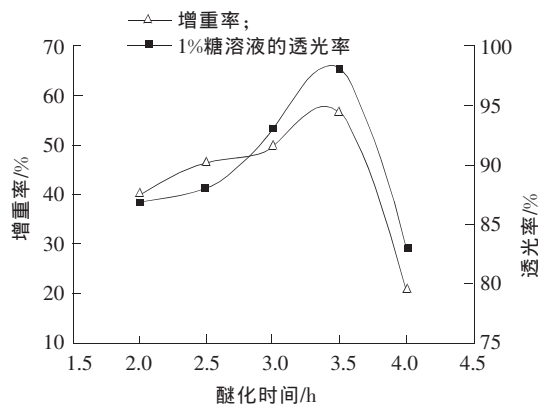


图 4 醚化时间对增重率和透光率的影响

Fig. 4 Dependence of weight gain rate and transmittance on etherification time

由图 4 可见,随着醚化时间的延长,1% 糖溶液的透光率和增重率都呈现先上升后下降的趋势,醚化时间为 3.5 h 时,透光率和增重率都达到最大。当醚化时间为 4.0 h 时,糖溶液的增重率和透光率均急剧下降。这是由于副反应发生,多糖大分子链断裂,分子质量变小,小分子溶于醇水溶液中流失,造成产率降低,透光率下降。综合图 4,确定醚化时间为 3.5 h。

2.6 碱醚比的影响

将碱量与阳醚的物质的量比定义为碱醚比。在加入 NaOH 后直接加入阳醚且其他反应条件均不变时,得到碱醚比对反应最终产品性能的影响(见图 5)。

由图 5 可知,随碱醚比上升,透光率整体呈上升趋势,黏度呈下降趋势。随着碱醚比升高,体系碱量增大,致使大量物料开始发生降解,多糖分子链断裂严重,黏度急剧下降。随着碱醚比增大,碱的催化作用明显,醚化反应加快,氢键破坏加剧,透光率快速上升。综合黏度和透光率的结果,碱醚比在 1.5 : 1 左右为宜。

2.7 醇水比的影响

醇水比(质量比,下同)在一定条件下直接影响沙蒿子多糖的溶胀,进而影响与阳醚的反应程度。醇水比为 3.0 : 1 时,体系很黏,不能正常搅拌,因此在 $n(\text{NaOH}) : n(\text{HTA}) = 1.5 : 1$, $n(\text{沙蒿子}) = 0.1 \text{ mol}$,醚化温度为 60 °C,醚化时间为 3.5 h 的条件下,对醇水比为 3.5 : 1 到 5.5 : 1 的范围进行研究,得到醇水比对 4% 糖溶液透光率的影响(见图 6)。

由图 6 可知,随着醇水比增大,糖溶液透光率呈现下降趋势。乙醇是沙蒿子多糖的沉淀剂,醇水比越大,沙蒿子多糖粒子收缩越厉害,不利于反应体系中的碱和醚化剂渗透到沙蒿子多糖颗粒内部,醚化反应只在粒子表面进行,粒子内部氢键破坏程度小,因此糖溶液透光率低。故确定醇水比为 3.5 : 1 较适宜。

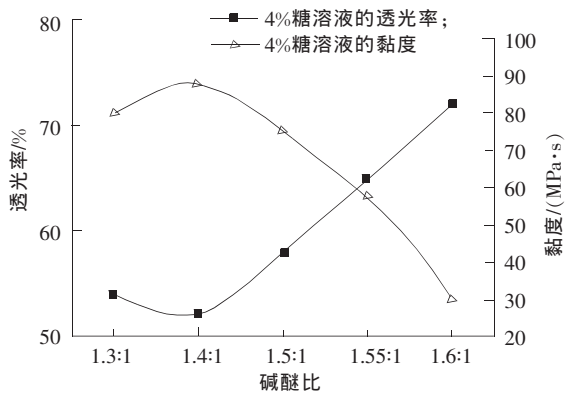


图5 碱醚比对黏度和透光率的影响

Fig. 5 Dependence of transmittance and apparent viscosity on the ratio of alkaline and etherifying agent

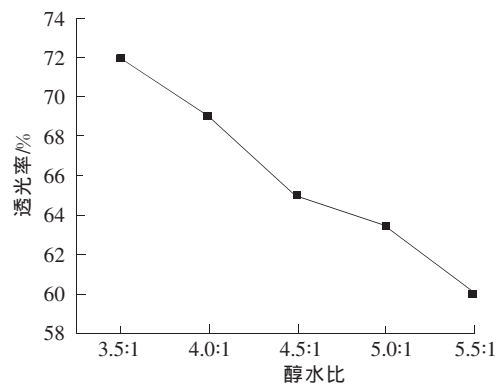


图6 醇水比对增重率和透光率的影响

Fig. 6 Dependence of transmittance on ratio of isopropanol and distilled water

2.8 FTIR 的表征

沙蒿子多糖原粉的红外光谱图和阳离子化沙蒿子多糖的红外光谱图见图7。

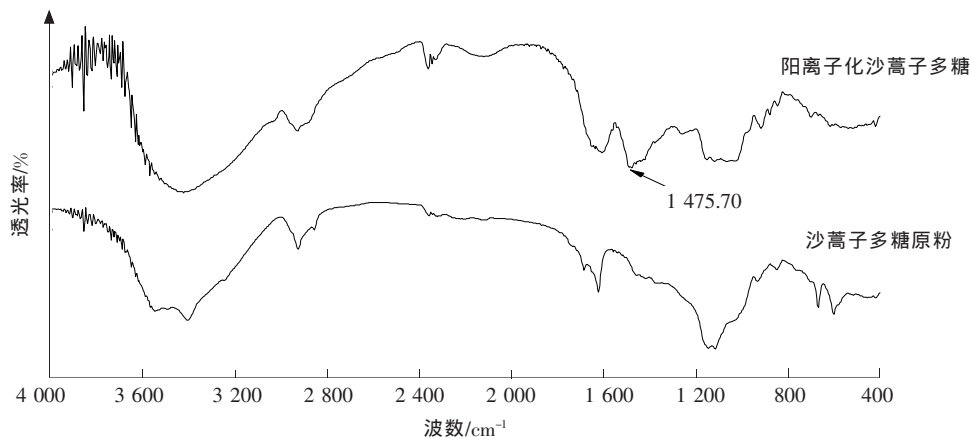


图7 沙蒿子多糖原粉和阳离子化沙蒿子多糖的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrogram of *Artemisia* seed's gum and cationic *Artemisia* seed's gum

图7中 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域的2个吸收峰均归属于—OH弯曲振动的一级泛频; 2925.1 cm^{-1} 归属于—CH伸缩振动; 1107.68 cm^{-1} 为—CO键的伸缩振动。与原粉红外光谱相比,阳离子化沙蒿子多糖的红外光谱图中 1475.70 cm^{-1} 处有一明显的吸收峰,属于—CN伸缩振动,表明沙蒿子多糖原粉与3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵发生了醚化反应。

2.9 热失重分析

图8为阳离子化改性沙蒿子多糖和沙蒿子多糖原粉的热失重曲线,原粉TGA失重曲线较阳离子沙蒿子多糖平缓,这可能是由于原粉中含有除多糖以外的其他小分子物质发生分解,而改性后经过洗涤工序,小分子流失,分子质量分布变窄。沙蒿子多糖原粉温度从 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右升至 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,原粉的质量损失约为45%,而阳离子化沙蒿子多糖质量损失同样值时的温度范围为 $230\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,

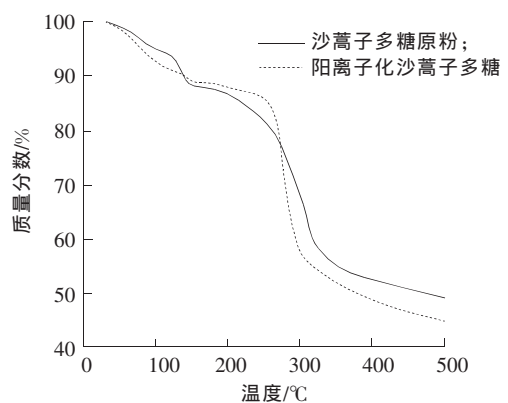


图8 沙蒿子多糖原粉和阳离子化沙蒿子多糖的热失重曲线

Fig. 8 TGA pattern of *Artemisia* seed's gum and cationic *Artemisia* seed's gum

表明改性后由于降解反应的存在使耐热性降低。

3 结 论

当初始醇水比为 3.5 : 1, $n(\text{氢氧化钠}) : n(\text{阳离子醚化剂}) = 1.5 : 1$ 时,反应工艺条件为加入 NaOH 后直接进行醚化反应,醚化温度为 60 °C,醚化时间为 3.5 h 时,制得的改性沙蒿子多糖冷水溶解性好,透光率达到 80% 以上,分子质量分布变窄。

参考文献/References:

- [1] 白寿宁,雍彤五,云秀芳.沙蒿籽提取沙蒿油及沙蒿胶研究概况与前景[J].包装与食品机械,2000,18(3):17-23.
BAI Shouning, YONG Tongwu, YUN Xiufang. Survey and prospect of the studies on the extraction of oil and glue from *Artemisia*[J]. Packaging and Food Machinery,2000,18(3):17-23.
- [2] ZHANG Ji, WU Jian, LIANG Junyu, et al. Chemical characterization of *Artemisia* seed polysaccharide[J]. Carbohydrate Polymers, 2007,67(2):213-218.
- [3] 刘敦华,谷文英.沙蒿籽胶化学组成和结构的研究[J].食品研究与开发,2009,30(2):187-192.
LIU Dunhua, GU Wenying. Chemistry and structure studies on *Artemisia sphaerocephala* Krasch gum[J]. Food Research and Development,2009,30(2):187-192.
- [4] 魏明山.沙蒿种子化学成分与应用的研究[J].中国粮油学报,1988,11(2):50-52.
WEI Mingshan. Chemical composition and applications of the seeds of *Artemisia arenaria*[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association,1988,11(2):50-52.
- [5] 魏益民,张国权,王立宏.沙蒿籽对荞麦面粉流变学特性的影响研究[J].中国粮油学报,1996,11(2):28-31.
WEI Yimin, ZHANG Guoquan, WANG Lihong. Effect of *Artemisia sphaerocephala* Kraschen on the rheological properties of buckwheat flour[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association,1996,11(2):28-31.
- [6] 高博,黄卫宁,邹奇波,等.沙蒿胶提高冷冻面团抗冻性及其抗冻机理的探讨[J].食品科学,2006,27(12):94-99.
GAO Bo, HUANG Weining, ZOU Qibo, et al. Effect of *Artemisia sphaerocephala* Krasch gum on microstructure and gluten of frozen dough[J]. Food Science, 2006,27(12):94-99.
- [7] 耿树香,王丽.沙蒿胶特性运用研究[J].云南农业大学学报,2006,21(5):698-702.
GENG Shuxiang, WANG Li. The exertion study of *Artemisia sphaerocephala* Krasch gum[J]. Journal of Yunnan Agricultural University,2006,21(5):698-702.
- [8] 胡新中,杨元丽,杜双奎,等.沙蒿籽粉和谷朊粉对燕麦全粉食品加工品质的影响[J].农业工程学报,2006,22(10):230-232.
HU Xinzong, YANG Yuanli, DU Shuangkui, et al. Effect of *Artemisia sphaerocephala* Kraschen seed powder and vital gluten on the processing quality of oat whole meal[J]. Transactions of the CSAE,2006,22(10):230-232.
- [9] 柴本旺.新型天然植物食品添加剂白沙蒿籽的应用研究[J].郑州粮食学院学报,1992(2):33-41.
CHAI Benwang. Study on the utilization of *Artemisia sphaerocephala* Karasch seed as native food additives[J]. Journal of Zhengzhou Grain College,1992(2):33-41.
- [10] 张大文,郭丽坤.沙蒿籽胶[J].食品科学,1989,10(4):10-12.
ZHANG Dawen, GUO Likun. *Artemisia* seed gum[J]. Food Science, 1989(4):10-12.
- [11] XING Xiaohui, ZHANG Zhengmao, HU Xinzong, et al. Antidiabetic effects of *Artemisia sphaerocephala* Krasch gum, a novel food additive in China, on streptozotocin-induced type 2 diabetic rats[J]. Journal of Ethnopharmacology,2009,125(3):410-416.
- [12] 张继,侯天德,王云普,等.一种降糖的沙蒿多糖制备方法及其应用[P].中国专利:200510002228.5,2005-01-18.
ZHANG Ji, HOU Tiande, WANG Yunpu, et al. A hypoglycemic sand *Artemisia* the polysaccharide preparation method and its application[P]. CN: 200510002228.5, 2005-01-18.
- [13] 吴根,罗人明,容彦华.香草醛改性壳聚糖制备的研究[J].河北科技大学学报,2000,21(2):73-77.
WU Gen, LUO Renming, RONG Yanhua. The study of preparing VCG by chitosan reacting with vanillin aldehyde[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2000,21(2):73-77.
- [14] 陈夫山,徐环斐,王松林.阳离子化天然聚糖在造纸工业应用研究进展[J].造纸科学与技术,2012,31(1):67-75.
CHEN Fushan, XU Huanfei, WANG Songlin. Research progress of cationic modification of natural polymers in paper industry[J]. Paper Science & Technology, 2012,31(1):67-75.
- [15] 王继芝,王未肖,高磊红,等.羧甲基壳聚糖对牛奶葡萄的保鲜效果研究[J].河北科技大学学报,2007,28(4):306-309.
WANG Jizhi, WANG Weixiao, GAO Leihong, et al. Study of keeping milk grape fresh by using carboxymethyl chitosan in storage[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2007,28(4):306-309.
- [16] 潘安龙,吴修利,邢大辉,等.半干法制备高取代度阳离子淀粉及表征[J].食品科学,2010,31(8):6-10.
PAN Anlong, WU Xiuli, XING Dahui, et al. Semi-dry preparation and structural characterization of high-substituted cationic corn starch[J]. Food Science,2010,31(8):6-10.