

不同条件对机械活化固相制备淀粉/阿魏酸复合物的影响

方坤^{1,2}, 李坚斌^{1,3*}, 何维², 邓丽高^{1,3}, 王海军¹, 张宇奇¹

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004; 2. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004;
3. 广西蔗糖产业协同创新中心, 南宁 530004)

摘要: **目的** 研究配料比、反应时间、反应温度及球磨浆转速等因素对制备淀粉/阿魏酸复合物的影响。**方法** 以木薯淀粉和阿魏酸为原料, 通过机械活化固相一步反应制备了淀粉/阿魏酸复合物。以复合物中酚基的吸光度为评价标准, 研究了不同条件下复合物中的酚基含量变化, 并对产物进行了红外表征。**结果** 在CS:FA质量比为1:0.08(m:m), 反应温度为50℃, 反应时间60 min, 球磨机转速为380 r/min时, 所制得的复合物中阿魏酸的含量最高。红外光谱表明复合物在1630 cm⁻¹处出现了新的吸收峰。**结论** 淀粉/阿魏酸复合物的成功合成有利于扩大淀粉及阿魏酸在功能食品、医药、化妆品等领域的应用。

关键词: 机械活化; 淀粉; 阿魏酸

Effect of different conditions on preparation of starch/ferulic acid complexes by mechanical activation

FANG Kun^{1,2}, LI Jian-Bin^{1,3*}, HE Wei², DENG Li-Gao^{1,3}, WANG Hai-Jun¹, ZHANG Yu-Qi¹

(1. Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
3. Collaborative Innovation Center for Guangxi Sugar Industry, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of ingredient ratio, reaction time, reaction temperature and ball milling speed on the preparation of starch/ferulic acid complex. **Methods** Starch/ferulic acid complex was prepared from tapioca starch and ferulic acid by mechanical activation solid phase one-step reaction. Based on the absorbance of phenolic group in the compound, the changes of phenolic group content in the compound under different conditions were studied, and the products were characterized by infrared. **Results** The results showed that the content of ferulic acid in the composite prepared was the highest when the mass ratio of CS:FA was 1:0.08 (m:m), the reaction temperature was 50 °C, the reaction time was 60 min, and the rotation speed of the ball mill was 380 r/min. Infrared spectroscopy indicated a new absorption peak at 1630 cm⁻¹. **Conclusion** The successful synthesis of starch/ferulic acid compound is beneficial to expand the application of starch and ferulic acid in functional food, medicine, cosmetics and other fields.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20864001, 31160326)、广西科学与研究开发项目(桂科能 10100025)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (20864001, 31160326), and Guangxi Science and Research Development Project (10100025)

*通讯作者: 李坚斌, 教授, 主要研究方向为糖类物质生物利用及多糖结构修饰与功能材料。E-mail: lij0771@126.com

*Corresponding author: LI Jian-Bin, Professor, Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China. E-mail: lij0771@126.com

KEY WORDS: mechanical activation; starch; ferulic acid

1 引言

木薯淀粉(cassava starch, CS)是一种多羟基化合物,安全无毒,廉价易得,生物相容性好,故广泛应用于食品、医药、化妆品等行业领域^[1-3]。阿魏酸(ferulic acid, FA)化学名为 4-羟基-3-甲氧基肉桂酸,是细胞壁的组成成分,也是植物界普遍存在的一种酚酸,是当归、川穹等中药的有效成分之一^[4]。它有很多保健功效,如清除自由基、抗血栓、抗菌消炎、治疗高血压、增强精子活力等^[5]。

目前国内外将淀粉与阿魏酸混合制备出 CS/FA 复合物的工艺条件尚不成熟。研究者们大都通过湿热法或 HCL/KOH 法来制备。Hung 等^[6]通过将不同量的阿魏酸加入到脱支木薯淀粉中,以湿热法制备出淀粉-阿魏酸复合物。研究过程中发现脱支木薯淀粉-阿魏酸络合物的溶解度和抗氧化能力随络合物中阿魏酸结合量的增加而增加。Karunaratne 等^[7]通过高压灭菌法和酸碱沉淀法,制备出玉米淀粉-阿魏酸复合物,发现玉米淀粉黏弹性、糊特性等受阿魏酸添加量的影响。这些制备方法往往操作繁琐,且用到化学试剂,对环境不友好。

机械活化法又称球磨法,即在反应体系中引入能量,如球磨过程中会产生高剪切力,同时球磨珠之间的互相摩擦,以及球磨珠与球磨罐内壁的碰撞等,都将产生能量。这些高剪切力和能量都将会使反应物质的结构及性质产生变化,降低反应活化能,从而诱发各种固相反应^[8]。特别地,机械活化作为一种新兴的多糖处理强化手段,安全简便,是一种绿色的合成方法,近年来在处理淀粉^[2,9-12]、果胶^[13]、纤维素^[14]、壳聚糖^[15]等方面的研究也受到越来越多研究者的关注。

本研究以木薯淀粉(CS)、阿魏酸(FA)为基材,通过采用机械活化法制备了一种新材料-CS/FA 复合物,以复合物中酚基吸光度为参考标准,进行单因素实验,探究了不同实验条件对制备 CS-FA 复合物的影响,并对部分复合物进行了结构表征,为淀粉及阿魏酸的研究开发提供基础数据。

2 材料与方法

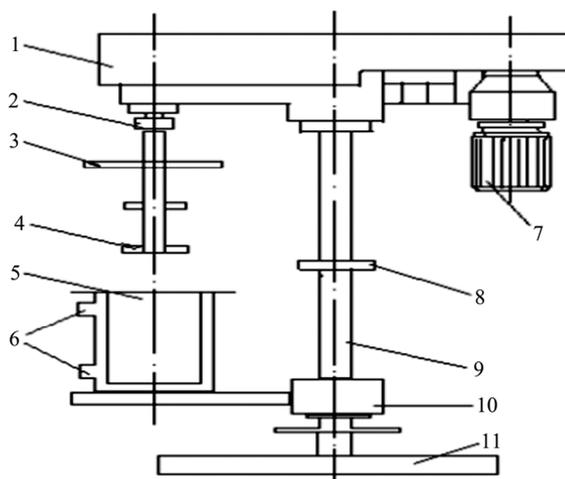
2.1 材料与试剂

木薯淀粉(食品级,上海源叶生物科技有限公司);福林酚、溴化钾(分析纯,北京蓝博斯特生物有限公司);99%无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);阿魏酸(99%,上海源叶生物科技有限公司)。

2.2 仪器与设备

Nicolet 6700 傅里叶红外变换光谱仪(美国 Thermo

Fisher Scientific 公司); UV-2802S 型紫外可见分光光度计(上海尤尼科仪器有限公司); HJ-3 低速自动平衡离心机(上海鸿都电子科技有限公司);球磨机(实验室自制)(如图 1)。



注:1. 主轴箱;2. 联轴器;3. 盖板;4. 搅拌桨;5. 球磨罐;6. 恒温水进出;7. 可调速电机;8. 挡圈;9. 支柱;10. 起重装置;11. 底座。

图1 实验室自制球磨机

Fig.1 Laboratory-made ball mill

本研究所用制备仪器是由普通 $\phi 16$ mm 钻床改装而成,配置调速电机可根据实验需要调节搅拌轴的转速。研磨筒为内径 $\phi 115$ mm、高 170 mm、有效容积 1200 mL 带冷却套的不锈钢罐。同时配备研磨介质堆体积为 300 mL 的直径为 8 mm 的氧化锆珠为研磨珠。

2.3 实验方法

2.3.1 CS-FA 复合物的制备

准确称取 30 g CS,加入适量的 FA 混合。装好球磨机,接好恒温水浴管路,加入 300 mL 球磨介质堆体积的直径为 8 mm 的氧化锆珠,调节转速,在一定温度下开始反应。达到一定时间后,将磨球和样品分开,收集样品并用无水乙醇洗涤 3 次,抽滤,所得产物放置在 40 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥,过 100 目筛,装袋,转入干燥器中备用。

2.3.2 Folin-Ciocalteu 法测定复合物中的酚基含量

称取 0.5 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 0.5 mL 福林酚试剂,0.5 mL 的甲醇及 1 mL 2%碳酸钠溶液,用 10 mL 蒸馏水进行稀释,充分混合,静置 45 min,直到出现特征蓝。将混合液在 4000 r/min 转速下离心 5 min。取上清液在 725 nm 测吸光度,根据吸光度,定性的分析共聚物中酚基的含量。原理为福林酚试剂与复合物中的酚基作用,对酚基进行染色,且酚基的吸收峰出现在 725 nm 处,所以选择在 725 nm 处测定吸光度,吸光度越大,表明复合物中结合

的 FA 含量越高。

2.3.3 单因素实验

根据前期预实验结果, 固定球磨介质堆体积 300 mL, 主要考察 CS 与 FA 的质量比(1:0.04、1:0.06、1:0.08、1:0.10、1:0.12)、反应时间(20、40、60、80、100 min)、反应温度(30、40、50、60、70 °C)、反应转速(220、300、380、460、540 r/min)等因素对制备 CS/FA 复合物的影响。以复合物中酚基吸光度大小为评价指标, 进行单因素实验。

2.3.4 红外光谱测定

取适量的 CS 及 CS/FA 样品于玛瑙研钵中, 加入适量的干燥的溴化钾粉末(样品:溴化钾=1:100, *m:m*), 混合研细, 将研磨的粉末进行压片 2~3 min, 取出压片后的透明薄片, 放在样品槽中, 在 500~4000 cm^{-1} 条件下进行测试。

2.3.5 数据处理

采用 Origin8.0 进行绘图, 所有实验重复 3 次。

3 结果与分析

3.1 单因素实验

3.1.1 配料比对复合物酚基吸光度的影响

图 2 表示 5 种不同配料比的复合物, 在 760 nm 测定酚基吸光度的结果。从图 2 中可以看出, 随着配料比的增大, 阿魏酸含量的增加, 吸光度先增加后减小, 在配料比为 1:0.08 时吸光度最大, 这可能是因为随着阿魏酸含量的增加, 阿魏酸与淀粉在机械活化下的相互碰撞大大增加, 使淀粉与阿魏酸充分接触, 从而有利于进行反应。随着阿魏酸含量的继续增加, 阿魏酸与淀粉反应体系黏度增加, 产生部分结块, 不利于反应进行。所以淀粉与阿魏酸最佳配料比为 1:0.08。

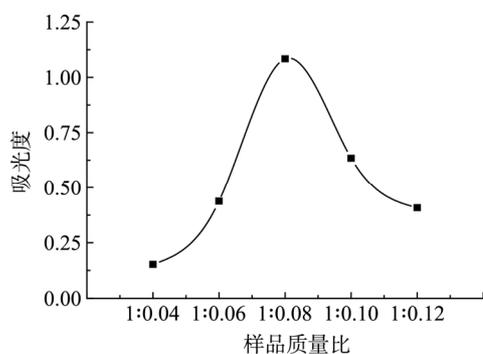


图 2 配料比对复合物酚基吸光度的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of mixture ratio on the absorbance of phenolic groups of polymer ($n=3$)

3.1.2 反应时间对复合物酚基吸光度的影响

从图 3 中可以看出, 随着反应时间的增加, 吸光度先增大后减小, 当反应时间为 60 min 时, 酚基含量吸光度达到最大为 1.084。随着反应时间的增加, 酚基吸光度呈现降低的趋势。这可能是因为 60 min 前, 由于时间不够充分,

导致阿魏酸与木薯淀粉反应不完全, 故酚基吸光度会随反应时间增加; 当反应时间超过 60 min 时, 由于反应时间过长, 导致淀粉颗粒重新团聚, 不利于阿魏酸与淀粉接触反应, 故酚基吸光度会降低。所以最佳反应时间为 60 min。

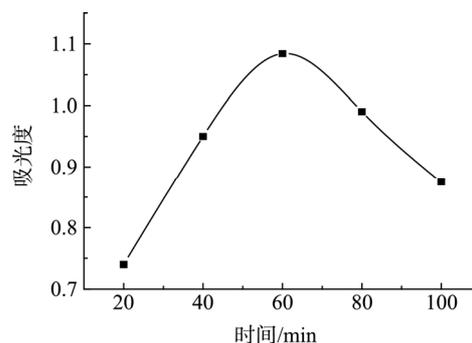


图 3 反应时间对复合物酚基含量的影响($n=3$)

Fig.3 Effects of reaction time on the content of phenolic groups of polymer ($n=3$)

3.1.3 反应温度对复合物酚基吸光度的影响

图 4 为酚基的吸光度随反应温度的变化规律。随着反应温度的增大, 吸光度先增大后减小, 酚基含量先增大后减小。当反应温度为 50 °C 时, 吸光度最大, 说明酚基含量最高。温度过高过低都会影响复合物的生成, 这可能是温度过低, 分子运动较弱, 使原料间反应不充分, 随着温度的增大, 分子运动加剧, 反应更充分; 当反应温度过高, 分子运动加剧, 淀粉分子与阿魏酸分子间结合不牢固, 生成的复合物发生热降解反应, 对反应不利。也有可能是由于温度过高, 导致部分淀粉糊化结块, 不利于反应的进行。所以最佳反应温度为 50 °C。

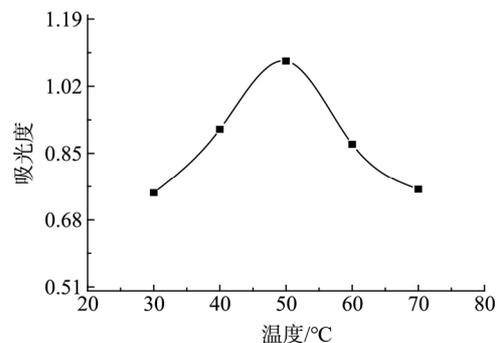


图 4 反应温度对复合物酚基吸光度的影响($n=3$)

Fig.4 Effects of reaction temperature on the content of phenolic groups of polymer ($n=3$)

3.1.4 球磨搅拌浆转速对酚基含量的影响

图 5 为酚基的吸光度随球磨搅拌浆转速的变化规律。随着搅拌浆转速的增大, 酚基吸光度先增大后减小。当转速为 380 r/min 时, 吸光度最大。原因可能是当转速过小时, 反应中的机械力较小, 不足以充分破坏淀粉分子的结构, 不利于阿魏酸与其反应。当转速过大时, 较高的转速会导

致反应体系的瞬时温度过高。反应物发生结块,同时部分粘贴在球磨罐内壁,不利于反应的进行。故最佳球磨搅拌浆转速为 380 r/min。

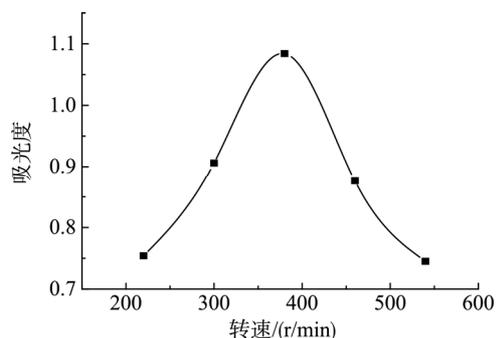
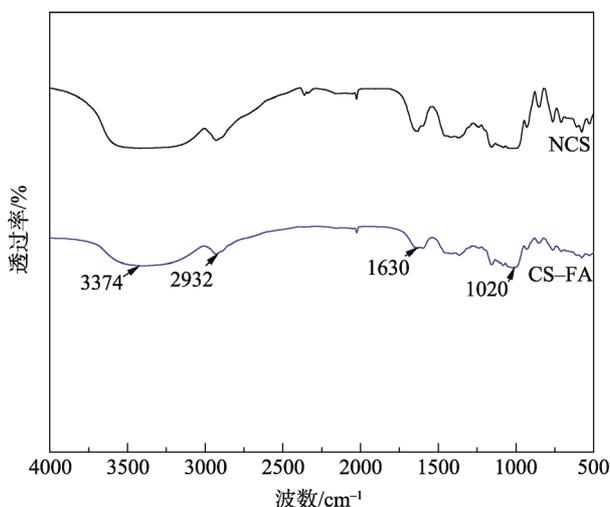


图5 球磨搅拌浆转速对复合物酚基吸光度的影响($n=3$)
Fig.5 Effects of stirring speed on the content of phenolic groups of polymer ($n=3$)

3.2 红外光谱分析

图6为原淀粉及CS-FA的红外谱图。图6中样品在3200~3600 cm^{-1} 的吸收谱带主要是-OH的伸缩振动引起的。2932 cm^{-1} 的吸收峰是C-H的伸缩振动结果,1020 cm^{-1} 的吸收峰为C-O的吸收振动结果,这些都是木薯淀粉的特征峰。而CS-FA除了拥有淀粉特征峰外,在1630 cm^{-1} 附近有吸收峰,这是酯键(C=O)的特征峰,其原因是由于淀粉结构中含有羟基,而阿魏酸作为具有肉桂酸结构的酚酸,其分子结构中含有羧基,阿魏酸与淀粉发生了复合^[16]。表明了淀粉与阿魏酸成功复合。



注: NCS 为木薯原淀粉; CS-FA 为淀粉/阿魏酸复合物。

图6 原淀粉及淀粉-阿魏酸复合物的红外光谱图

Fig.6 TTIR spectrum of the native cassava starch and starch-ferulic acid complexes

4 结论与讨论

利用机械活化法成功制备 CS-FA 复合物,单因素实验表明在 CS:FA 质量比为 1:0.08,反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 60 min,球磨机转速为 380 r/min 时,所制得的复合物中酚基的吸光度最高,即复合物中阿魏酸的含量最高。红外光谱(Fourier transform infrared, FT-IR)图谱表明了复合物在 1630 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,CS-FA 复合物制备成功。鉴于阿魏酸的生物活性,淀粉/阿魏酸复合物将在功能食品、药品等方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Jane J, Shen L, Wang L, *et al.* Preparation and properties of small-particle corn starch [J]. *Cere Chem*, 1992, (3): 280-283.
- [2] Dhital S, Shrestha AK, Gidley MJ. Effect of cryo-milling on starches: functionality and digestibility [J]. *Food Hydrocolloid*, 2010, 24(2-3): 152-163.
- [3] Devi AF, Fibranto K, Torley PJ, *et al.* Physical properties of cryomilled rice starch [J]. *Cere Sci*, 2009, 49(2): 278-284.
- [4] 欧仕益. 阿魏酸的功能和应用[J]. *现代食品科技*, 2002, 18(4): 50-53.
Ou SY. Function and application of ferulic acid [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2002, 18(4): 50-53.
- [5] Gyuldzhan Y, Milena I, Nevena M, *et al.* Chitosan/ferulic acid-coated poly(ϵ -caprolactone) electrospun materials with antioxidant, antibacterial and antitumor properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 107(Pt A): 689-702.
- [6] Hung PV, Phat NH, Phi NTL. Physicochemical properties and antioxidant capacity of debranched starch-ferulic acid complexes [J]. *Starch-Stärke*, 2013, 65(5-6): 382-389.
- [7] Karunaratne R, Fan Z. Physicochemical interactions of maize starch with ferulic acid [J]. *Food Chem*, 2016, 199: 372-379.
- [8] Ohn N, Kim JG. Mechanochemical post-polymerization modification: solvent-free solid-state synthesis of functional polymers [J]. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(5): 561-565.
- [9] Chen M, Yin T, Chen Y, *et al.* Preparation and characterization of octenyl succinic anhydride modified waxy rice starch by dry media milling [J]. *Starch-Stärke*, 2015, 66(11-12): 985-991.
- [10] Jane J, Shen L, Wang L, *et al.* Preparation and properties of small-particle corn starch [J]. *Cere Chem*, 1992(3): 280-283.
- [11] Dhital S, Shrestha AK, Flanagan BM, *et al.* Cryo-milling of starch granules leads to differential effects on molecular size and conformation [J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(3): 1133-1140.
- [12] Devi AF, Fibranto K, Torley PJ, *et al.* Physical properties of cryomilled rice starch [J]. *Cere Sci*, 2009, 49(2): 278-284.
- [13] Mangiacapra P, Gorrasi G, Sorrentino A, *et al.* Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites [J]. *Carbohydr Polym*, 2006, 64(4): 516-523.

- [14] Piras CC, Fernández PSA, Borggraefe WM. Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives [J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1, 937–947.
- [15] Sari K, Suharyadi E, Roto R, *et al.* Microstructures and functional group properties of nano-sized chitosan prepared by ball milling [C]. *Materials Science Forum*, 2019.
- [16] Li C, Li JB. Preparation of chitosan-ferulic acid conjugate: Structure characterization and in the application of pharmaceuticals [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 105, 1539–1543.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



方 坤, 博士, 主要研究方向为多糖的改性及应用研究。
E-mail: 774025180@qq.com



李坚斌, 博士, 教授, 主要研究方向为糖类物质生物利用及多糖结构修饰与功能材料。
E-mail: lijb0771@126.com

“动物性食品质量与安全”专题征稿函

动物性食品是人们食品的重要组成部分, 这类食品含有丰富蛋白质、脂肪、碳水化合物、矿物质等。然而这类食品容易腐败变质, 且养殖环境的污染、饲料的污染也会对动物源食品安全造成危害, 从而影响消费者健康。

鉴于此, 本刊特别策划了“动物性食品质量与安全”专题, 由中国农业科学院饲料研究所李俊研究员担任专题主编, 主要围绕动物性食品及饲料中农兽药残留、违禁添加物、霉菌毒素、环境污染物的检测、加工贮藏与品质控制、营养成分分析等方面或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 综述及研究论文均可。

鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, 学报主编吴永宁研究员和专题主编李俊研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。本专题计划在 2020 年 5 月出版, 请在 2020 年 3 月 15 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: 动物性食品质量与安全”)

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部