

淀粉选择性氧化研究

殷强锋^{1,2}, 具本植¹, 张淑芬^{*1}, 杨锦宗¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要: 以高碘酸钠对玉米淀粉进行选择性氧化, 详细考察了酸的种类、反应时间、pH、温度、投料物质的量比等对反应的影响, 并从热力学、电化学等角度进行了理论解释. 发现高碘酸钠与淀粉的物质的量比为 1:1, 用稀硫酸调节 pH 为 3.5, 25 °C 下反应 6 h, 获得的双醛含量能达到 99.7%. 并且在此最佳工艺条件下, 当物质的量比小于 1 时, 双醛含量与投料比符合线性关系, 高碘酸钠能够完全反应, 因此, 可以通过控制高碘酸钠与淀粉的物质的量比来严格控制产物氧化度. 红外证明双醛淀粉的醛基主要以缩醛或半缩醛的形式存在, SEM 分析了淀粉的形态变化.

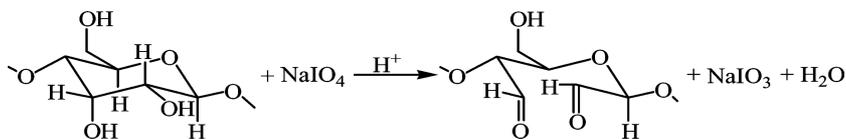
关键词: 双醛淀粉; 高碘酸钠; 选择性氧化

中图分类号: O629.12 **文献标志码:** A

0 引言

淀粉是二氧化碳和水通过植物的光合作用生成的天然有机物质, 属可再生、可生物降解资源. 淀粉通过物理、化学和酶法改性得到变性淀粉, 其中氧化淀粉种类繁多, 是目前用量最大、用途最广的一类变性淀粉, 主要由次氯酸、高锰酸钾、双氧水等氧化制得. 高碘酸盐选择性氧化是一种被用于阐明复杂糖类结构的经典方法, 比如纤维素、淀粉、木聚糖、糖原等多聚糖的基本结构最早就是通过高碘酸

盐的氧化而获得解释的^[1], 其原理是高碘酸根选择性氧化邻二醇, 从而使葡萄糖环的 C—C 键断裂形成双醛结构^[2,3]. 高碘酸盐氧化淀粉获得的双醛淀粉(dialdehyde starch, 简称 DAS), 含有许多活泼的醛基基团, 具有优异的物化、生化性能, 如碱溶性、容易糊化、成膜性好, 不易发霉、低毒和可生物降解性等, 因此被认为是最具活力和潜力的氧化淀粉, 已经广泛应用于造纸、皮革、食品、医药、建材和日用品等各种工业领域^[4,5]. 其反应方程式如下:



文献报道的 DAS 都是在昂贵的高碘酸盐过量的前提下获得理论氧化度的^[5,6]. 此反应为固液两相间的氧化还原反应, 只有提高此氧化还原反应的条件电极电势, 才能提高产品氧化度. 同时, 淀粉是具有规整晶体结构的大分子固体, 所以

促进高碘酸根离子渗透到结构内部, 增加反应碰撞几率, 也是提高氧化度的重要途径. 本文在投料为计量比条件下, 以此为根据控制合成条件, 获得理论氧化度, 并通过控制高碘酸钠与淀粉的物质的量比来控制 DAS 的氧化度.

收稿日期: 2007-04-20; 修回日期: 2008-12-03.

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(20525620).

作者简介: 殷强锋(1978-), 男, 博士, 讲师; 张淑芬(1960-), 女, 博士, 长江学者奖励计划特聘教授, 博士生导师, E-mail: zhangshf@chem.dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

玉米淀粉:食品级;高碘酸钠、氢氧化钠、浓硫酸、冰醋酸:分析纯;盐酸:工业级。JSM-5600LV 扫描电镜(SEM);FT/IR-430 红外光谱仪。

1.2 双醛淀粉的制备

配制 100 g/L 玉米淀粉悬浮液于水浴中保持恒温。准确称取一定量的高碘酸钠,加水微热溶解,用相应的酸调节至合适 pH,缓缓加入三口烧瓶,滴加相应的酸和 NaOH 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)控制体系 pH。反应在避光、规定温度下进行一定时间。反应产物用布氏漏斗过滤,滤饼加去离子水重新形成悬浮液,再过滤,重复 3~5 次,直到碘酸盐类化合物都除尽(用淀粉碘化钾试纸检测),滤液呈中性。醇洗后晾干研磨成粉状,置于红外灯下干燥 24 h 得到干燥的双醛淀粉。根据碱法测定双醛含量 $w(\text{Da})$ ^[7]:

$$w(\text{Da}) = \frac{V_1 c_1 - 2V_2 c_2}{m \times (1-x)/161} \times 100\%$$

式中: m 为样品质量(g); x 为样品的水分含量(%); c_1 为 NaOH 的浓度(mol/L); V_1 为 NaOH 消耗的总容积(L); c_2 为准确加入 H_2SO_4 的浓度(mol/L); V_2 为准确加入 H_2SO_4 的体积(L);161 为双醛淀粉的平均相对分子质量。

2 结果和讨论

2.1 酸种类的影响

实验过程中发现调节体系 pH 时所用酸的不同对产物有较大的影响,为了探讨反应用酸对反应产物的影响,固定反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,高碘酸钠浓度为 0.5 mol/L ,高碘酸钠与淀粉物质的量比为 $1:1$,分别用稀硫酸($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、稀盐酸($0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、冰醋酸调节体系 pH 为 3.5,测定产物的产率和双醛含量,并计算反应效率(反应效率=产率 \times 双醛含量)。

从图 1 可以看出,使用醋酸所得 DAS 产率最高,而双醛含量最低,这可能是因为醋酸是弱酸($\text{p}K_a=3.74$),对淀粉的降解作用小,但不能有效活化高碘酸根,从而使氧化效果下降。使用盐酸调节 pH 时虽然双醛含量较高,但产率最低,这是由于盐酸相比其他两种酸对淀粉有更强的降解作用,工业上一般采用盐酸作为酸变性淀粉降解剂。使用硫酸获得的双醛含量和产率都很高,因此反

应效率也最高。

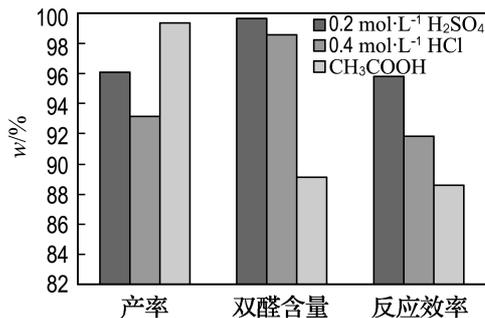


图 1 反应用酸对产物的影响

Fig. 1 Effect of acid on DAS

2.2 反应时间的影响

固定 $\text{pH}=3.5$,温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$,高碘酸钠浓度为 0.5 mol/L ,高碘酸钠与淀粉物质的量比为 $1:1$,研究了反应时间对高碘酸钠氧化淀粉的影响。

从图 2 可以看出,随着反应时间的延长,氧化程度加深。反应开始时氧化速度很快,反应 2 h 双醛含量就能达到 85%,然后氧化速度逐渐变慢,6 h 能达到 96%,再增加时间对氧化度的影响很小。这是因为高碘酸盐对频哪醇的氧化速度很快,所以在淀粉颗粒表面的氧化比较迅速,但是高碘酸盐渗透到淀粉晶体结构内部比较困难,氧化速度变慢。选择 6 h 为最适反应时间。

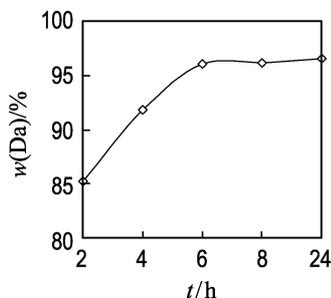


图 2 反应时间对 DAS 双醛含量的影响

Fig. 2 Effect of time on dialdehyde percentage of DAS

2.3 pH 的影响

固定反应时间为 6 h,温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$,高碘酸钠浓度为 0.5 mol/L ,高碘酸钠与淀粉物质的量比为 $1:1$,用稀硫酸($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)调节控制不同的反应 pH,研究不同 pH 对 DAS 双醛含量的影响。由于 DAS 在碱性条件下容易发生歧化反应,本文选择在酸性条件下进行氧化。

由图 3 可知,DAS 双醛含量随着反应 pH 的增加,先增加后下降。pH 从 1.5 到 3.5 这段区间内,产物的双醛含量随反应 pH 的增加而相应地

增加;但当反应 pH 高于 3.5 后,产物的双醛含量却降低. 这可以从理论角度进行探讨.

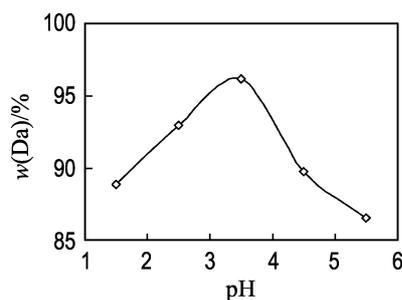
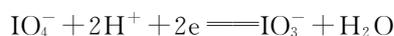


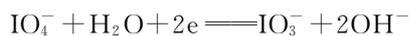
图3 pH对DAS双醛含量的影响

Fig. 3 Effect of pH on dialdehyde percentage of DAS

从电极电势角度看:高碘酸盐在酸性介质的氧化反应为



根据 Nernst 方程, $c(\text{H}^+)$ 增大, 则 $\varphi(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-)$ 增大, IO_4^- 的氧化性增强, 平衡向右移动, 有利于氧化反应进行. 在碱性介质中反应为



根据 Nernst 方程, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 则 $\varphi(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-)$ 减小, IO_4^- 的氧化性降低, 平衡向左移动, 不利于反应进行.

从热力学角度:酸性介质中反应生成 H_2O , 为放热反应, 反应焓变 $\Delta_r H^\ominus < 0$; 而在碱性介质中反应分解水, 为吸热反应, $\Delta_r H^\ominus > 0$. 根据 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, 氧化反应过程中淀粉的晶体结构被破坏, 是一个熵增过程, ΔS^\ominus 大于零, 而且无论酸性还是碱性介质 ΔS^\ominus 相同, 因此酸性条件下的 ΔG^\ominus 更小, 反应更容易进行.

从极化角度: H^+ 使高碘酸根中的氧原子质子化, 降低了氧原子上的负电荷, 使水分子以过渡态更易离去, 增强了高碘酸根的氧化性^[8].

综上所述, 增强酸性有利于高碘酸钠的氧化反应. 但是, 高碘酸在强酸性溶液中主要以 H_5IO_6 形式存在, 它是一种相当弱的酸 ($K_1 = 5.1 \times 10^{-4}$), 当 pH 小于 3.3 时, 溶液中参与氧化反应的高碘酸根减少, 氧化能力减弱. 同时, 酸性过强也会造成淀粉羟基的质子化, 阻碍氧化反应. 而且淀粉结构在强酸性条件下更容易发生分子链的降解^[9]. 因此, 弱酸条件下反应最合适. 实验结果也证明了 pH 在 3.5 左右获得的双醛含量最高.

2.4 温度的影响

固定反应时间为 6 h, 高碘酸钠浓度为 0.5

mol/L, 高碘酸钠与淀粉物质的量比为 1:1, 用稀硫酸 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调节反应体系 $\text{pH} = 3.5$, 研究了反应温度对 DAS 双醛含量的影响.

从图 4 可以看出, 温度升高能够增加产物双醛含量, 达到 25 °C 后双醛含量基本不变. 根据反应热力学, 此反应在酸性介质中生成 H_2O , 为放热反应, 反应焓变 $\Delta_r H^\ominus < 0$, 实验也能证明这一点. 根据范特荷夫 (Van't Hoff) 方程:

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

升高温度, 平衡向吸热方向移动, 即平衡向逆反应方向移动, 平衡转化率降低, 平衡常数 K 也随之减小. 实际上高碘酸盐在酸性条件下氧化效率很高, 温度对反应平衡常数的影响不大. 但是温度升高有利于淀粉晶体结构的活化, 使高碘酸盐更容易进入淀粉晶体内部, 从而提高氧化效率, 增加双醛含量. 实验表明, 温度达到 25 °C 时, 就能获得 99.7% 的双醛含量, 过高的温度 (大于 50 °C) 则会导致淀粉糊化.

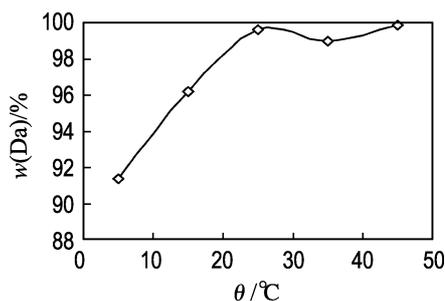


图4 温度对DAS双醛含量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on dialdehyde percentage of DAS

综上所述, 制备高氧化度双醛淀粉 DAS100 的最佳工艺条件是:高碘酸钠与淀粉的物质的量比为 1:1, 用稀硫酸调节 pH 为 3.5, 25 °C 下反应 6 h, 获得的双醛含量能达到 99.7%. 在此条件下, 高碘酸盐反应完全. 副产物碘酸盐必须氧化回收才有意义, 为此作了详尽的研究, 使用氯气氧化回收高碘酸盐, 实现高碘酸盐在选择性氧化淀粉工艺中的循环利用.

2.5 DAS 氧化度的控制

实际应用中, 不同领域需要的双醛淀粉氧化度不同, 而昂贵的高碘酸钠又是工业化合成双醛淀粉的瓶颈所在, 所以能够严格控制高碘酸钠的用量来获得所需氧化度的双醛淀粉, 防止高碘酸盐的浪费, 这一点在实际应用中具有重大意义.

根据上述研究结果,当高碘酸钠与淀粉物质的量比为 1:1,在最佳反应条件下,DAS100 的双醛含量能达到 99.7%,基本能够定量反应.因此,不同的高碘酸钠与淀粉物质的量比条件下,只要严格控制反应条件,不仅能够做到对氧化剂高碘酸钠的最大限度利用,而且能够获得相应最高醛含量的 DAS,从而控制产物的氧化度.

固定最佳的反应条件:反应时间为 6 h,温度为 25 °C,高碘酸钠浓度为 0.5 mol/L,用稀硫酸(0.2 mol·L⁻¹)调节反应体系 pH=3.5,在一系列原料物质的量比条件下研究投料比与氧化度的对应关系.

由图 5 可见,当高碘酸钠与淀粉的物质的量比小于 1:1 时,高碘酸钠基本可以按照反应方程式所决定的系数比 1:1 对淀粉进行氧化,这也证明了高碘酸盐氧化的高选择性和高效性,所以随着高碘酸钠用量的增加,双醛含量呈现出直线上升,符合线性关系,其回归方程为 $y=100.57x$,确定系数 $R^2=0.9987$.因此,在此最佳反应条件下,可以通过控制高碘酸钠的用量来严格控制产物的氧化度.另外,在上述条件下高碘酸钠能够反应完全,避免了浪费.

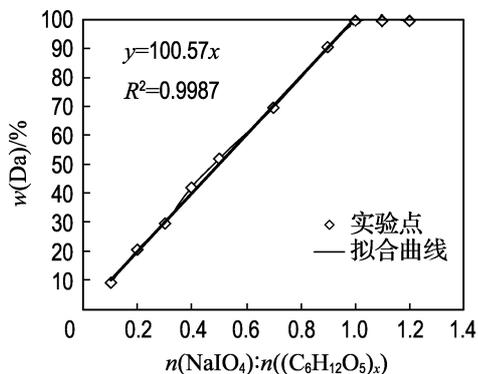


图 5 原料物质的量比对产物醛含量的影响
Fig. 5 Effect of ratio of amount of substance of reactant on dialdehyde percentage of DAS

当高碘酸钠与淀粉的物质的量比高于 1:1 时,产物的双醛含量变化很小,这是由于高碘酸钠对淀粉的氧化效率非常高,在物质的量比 1:1 时双醛含量已经达到 99.7%,即使高碘酸钠的用量过量,双醛含量也不会增加.加之高碘酸钠成本很高,进一步增加高碘酸钠的意义不大,反而带来效益的下降,所以选择高碘酸钠与淀粉的物质的量比 1:1 最佳.

3 结构分析

图 6 为原淀粉、DAS1 和 DAS2 的红外图谱

比较(DAS1:经过红外干燥的 DAS80;DAS2:在 100 °C 干燥 3 h 后的 DAS80).相比原淀粉,DAS1 和 DAS2 均在 1 734 cm⁻¹处出现 C=O 的伸缩振动特征吸收峰,DAS1 在 780 cm⁻¹处有吸收峰,而在 DAS2 谱图中此峰消失,相应的 1 734 cm⁻¹的 C=O 伸缩振动峰加强.上述峰的变化说明反应是葡萄糖开环形成了醛基,这些醛基大多数和水结合形成了缩醛或半缩醛结构,780 cm⁻¹便是缩醛上的 C-H 面外变形振动峰,干燥后此峰因失水缩醛结构破坏而消失.另外,原淀粉在指纹区域葡萄糖吡喃环的骨架振动峰在 DAS 谱图中消失.

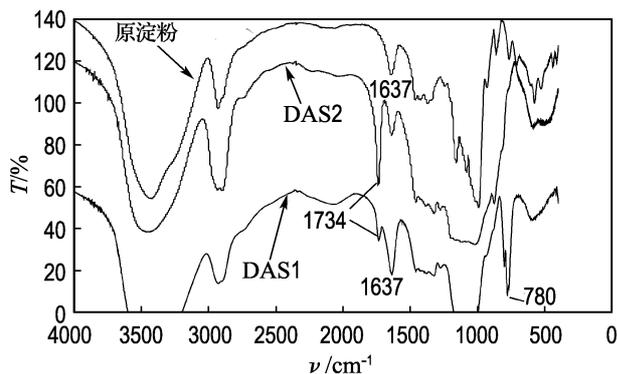


图 6 原淀粉和 DAS1、DAS2 的红外光谱
Fig. 6 IR of corn starch and DAS1, DAS2

从电镜扫描谱图(图 7)可以发现,原淀粉颗粒表面光滑、分散性好、晶体结构完整;DAS 表面粗糙,结构塌陷,颗粒间形成团簇,没有晶体特征.这进一步说明反应破坏了淀粉原来的晶体结构,产生的醛基形成半缩醛进而引起了分子链之间的交联.

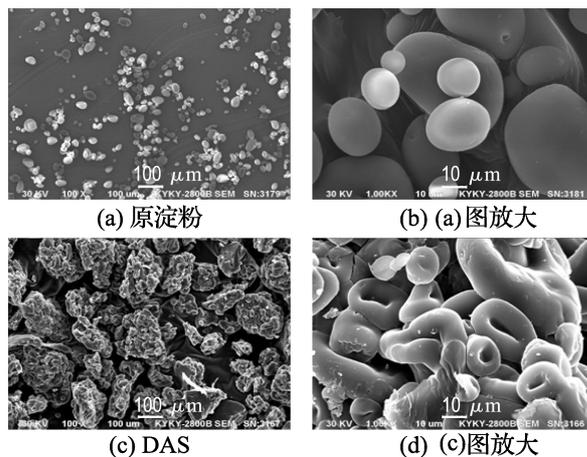


图 7 玉米淀粉和 DAS 的电镜扫描谱图
Fig. 7 SEM of corn starch and DAS

4 结 论

本文在高碘酸钠与淀粉的物质的量比为1:1条件下,制得了双醛含量达到99.7%的DAS,并获得了选择性氧化淀粉的最佳工艺条件.当投料物质的量比小于1时,双醛含量与投料比符合线性关系,可在最优工艺条件下严格控制产物氧化度,高碘酸钠完全反应.

参 考 文 献:

- [1] VOLD I M N, CHRISTENSEN B E. Periodate oxidation of chitosans with different chemical compositions [J]. *Carbohydrate Research*, 2005, **340**(4):679-684
- [2] WONGSAGONA R, SHOBSNGOBB S, VARAVUBUTA S. Preparation and physicochemical properties of dialdehyde tapioca starch [J]. *Starch*, 2005, **57**(3-4):166-172
- [3] FIEDOROWICZ M, PARA A. Structural and molecular properties of dialdehyde starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, **63**(3):360-366
- [4] RADLEY J A. *Starch Production Technology* [M]. Barking: Applied Science Publication, 1976
- [5] 张继武,朱友益,张 强,等. 玉米淀粉制备双醛淀粉 [J]. 农业工程学报, 2002, **18**(3):135-138
- [6] 刘 永,周家华. 正交优化制备双醛淀粉的研究[J]. 粮食与油脂, 2005(1):22-24
- [7] HOFREITER B T, ALEXANDER B H, WOLFF I A. Rapid estimation of dialdehyde content of periodate oxystarch through quantitative alkali consumption [J]. *Analysis Chemistry*, 1955, **27**(12):1930-1931
- [8] 陈慧兰,余宝源. 理论无机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1989
- [9] BAYRAMOGLU G, ARICA M Y. Ethylenediamine grafted poly (glycidylmethacrylate-co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, **45**:192-199

Study of selective oxidation of starch

YIN Qiang-feng^{1,2}, JU Ben-zhi¹, ZHANG Shu-fen^{*1}, YANG Jin-zong¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Corn starch was selectively oxidated by periodate sodium. The effect of acid category, reaction time, pH, temperature, the ratio of amount of substance of reactant on the oxidation reaction was studied in detail. And the conclusions were explained on the basis of thermodynamics and electrochemistry. The optimum reaction conditions are as follows: the ratio of amount of substance of periodate sodium to starch is 1:1, pH is 3.5 by dilute H₂SO₄, temperature is 25 °C, reaction time is 6 h, and the dialdehyde percentage of product is 99.7%. While the ratio of amount of substance of periodate sodium to starch is less than 1, the fit of dialdehyde content and the ratio of amount of substance of reactant to linearity is very good. Periodate sodium can react completely. Thus, the oxidation degree of product can strictly be controlled by ratio of amount of substance of periodate sodium to starch. The product was characterized by IR and SEM. The aldehyde groups of dialdehyde starch existed mainly in the forms of acetal or hemiacetal, which was confirmed by IR. The morphological changes of starch were analyzed by SEM.

Key words: dialdehyde starch; periodate sodium; selective oxidation