大豆多糖固体碱催化剂脱酯效果影响因素

刘少聪， 何志勇， 曾茂茂， 王召君， 陈 洁*
（食品科学与技术国家重点实验室，江南大学，江苏 无锡 214122）

摘要： 为了研究固体碱催化剂对大豆多糖(SSPS)脱酯效果的影响，以商业高甲氧基大豆多糖(SSPS)为原料，利用固体碱MgO为催化剂，制备低酯化度的SSPS。研究反应温度、时间和催化剂投料质量比对SSPS脱酯效果的影响。脱酯效果通过产物相对分子质量、酯化度(DE)以及产物单糖组成等指标检验。结果显示，随着反应温度升高，产物SSPS的相对分子质量不断降低，酯化度不断降低，多分散性(PDI)逐渐增加；催化剂投料质量比从1:100增加到1:5，酯化度显著下降，但产物SSPS的相对分子质量和多分散性变化相对比较小，而进一步增加催化剂的投料质量比，所有指标均变化很小；反应时间的延长，产物SSPS的甲酯化度不断下降，多分散性也不断增加，且越到反应后期，酯化度下降越慢。单糖组成结果表明，固体碱MgO催化SSPS脱甲酯过程，侧链上中性糖被脱除最快，主链断裂和脱酯几乎是同步的，但聚阿拉伯糖和聚半乳糖侧链本身降解要比主链降解缓慢。与碱法脱酯工艺相比，在达到相似的酯化度前提下，MgO固体碱催化脱酯工艺产物具有更高的相对分子质量、更低的多分散性以及更好的产物颜色。上述结果说明MgO脱酯工艺在未来SSPS脱酯实际生产中可能有着良好应用前景。

关键词： 大豆多糖；碱性催化剂；脱甲酯；酯化度；相对分子质量
中图分类号：TS 202.3 **文章编号：**1673-1689(2021)01-0082-09 **DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.01.011

Factors Influencing De-Esterification of Soluble Soybean Polysaccharide with Solid Base Catalyst

LIU Shaocong, *HE Zhiyong*, *ZENG Maomao*, *WANG Zhaojun*, *CHEN Jie**
(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effect of solid bases on de-esterification of soluble soybean polysaccharides(SSPS) was investigated in this paper. A commercial high-methoxy soybean polysaccharide (SSPS) was used as the raw material, and a solid base MgO was used as the catalyst. The effects of reaction temperature, reaction time and catalyst feed ratio on the de-esterification of SSPS were investigated. The de-esterification effects were estimated by the molecular weight, the degree of esterification (DE), and the monosaccharide composition. The results showed that the molecular weight and DE of product decreasedas the reaction temperature increased, while the polydispersity (PDI) gradually increased. When the catalyst amount increased from 1:100 to 1:5, DE decreased significantly. However, the changes in the molecular weight and PDI of the product were relatively small. If further

收稿日期： 2020-03-29
基金项目： 天津市合成生物学创新能力提升计划项目(TSBICIP-KJGG-004)。
* **通信作者：** 陈 洁(1969—)，女，博士，教授，博士研究生导师，主要从事食品工程技术研究。E-mail：chenjie@jiangnan.edu.cn

increasing the catalyst feed ratio, all indicators changed insignificantly. As the reaction time prolonged, DE of the product further declined and PDI further increased. The degree of esterification decreased more slowly at the laterreaction stage. The results of monosaccharide composition showed that the neutral sugars in side chains were removed most quickly, while the main chain breaks and de-esterification were almost synchronous. Degradation of polyarabinose and polygalactose side chains was slower than that of the main chain. Compared with the bases de-esterification process, the MgO de-esterification process achieved products with higher molecular weight, lower PDI, and better product color if with a similar degree of esterification. The above results indicated that the MgO de-esterification process would have a good application prospect in future SSPS de-esterification.

Keywords: soybean polysaccharide, base catalyst, demethylation, degree of esterification, molecular weight

水溶性大豆多糖(soluble soybean polysaccharides,SSPS)是从豆粕中脱去蛋白质后的豆渣中提取出来的一种水溶性阴离子多糖[1]。SSPS结构类似果胶,主链由聚鼠李糖半乳糖醛酸(RG)和聚半乳糖醛酸(GN)组合而成。与果胶的结构不同之处在于,SSPS是一种短主链、长侧链的结构,在水溶液中呈现梳子状或者球状形态,而果胶则是长主链短支链结构[2]。相关研究表明,SSPS独特的结构使其具有在酸性条件下稳定蛋白质的能力、具有良好的乳化性和起泡性、抗淀粉黏结以及成膜性等功能特性,同时由于大豆多糖的低黏度特征使其具有清爽的口感,这些特征使大豆多糖在食品行业中具有巨大的应用潜力[3-4]。

SSPS的性质与其结构相关,尤其是于其酯化度和相对分子质量、相对分子质量分布相关。在天然的SSPS分子结构中,D-半乳糖醛酸基团的C-6位置被甲氧基取代[2],酯化度(DE)一般超过70%。目前的研究显示,DE值越大,其在酸性条件下稳定蛋白质的能力越差[5]。而对于乳化性和乳化稳定性而言,主峰相对分子质量较低的SSPS(30 000,以普鲁兰计),比相对分子质量更高(比如42 000和56 000)的SSPS乳化性和乳化稳定性更好[6]。

目前,大分子多糖脱酯的方法主要有酸法、碱法和酶法等[7-9]。但对于SSPS,由于缺乏有效的专一性脱酯酶[10],而酸法容易造成多糖主链降解导致性能大幅度下降[7],酸化和酶法脱甲酯效果很差,因此目前工业化脱甲酯的方法主要是碱法[8]。但是,碱法脱酯工艺副反应很多,在脱酯过程中,容易发生美拉德反应并引起褐变和β-消去反应。因此,碱法脱酯制备的大豆多糖需要增加后期脱色和纯化工艺,大大增加了生产成本,而且会产生污染,这些问题使得发展新型SSPS脱酯工艺成为迫切需求。

金属氧化镁(MgO)是一种在工业中应用广泛的固体碱催化剂[11]。相对于一般的酸性、中性或者两性催化剂而言,MgO表面广泛分布着碱性催化位点,这使得MgO具有较强的碱性,因此MgO催化剂常被认为是具有潜力的固体碱催化剂,可以在众多强碱催化反应中发挥催化作用[12],且固体催化剂具有很多优点,如催化活性高、选择性高,可以用于连续工业生产中[13]。作者前期研究结果显示,MgO催化剂催化SSPS脱酯有一定效果,产物色泽浅,显示副反应程度显著低于碱法脱酯反应。固体碱MgO催化SSPS脱酯具有潜在商业价值,但迄今为止,碱法脱酯的影响因素以及机制等尚不十分清楚。

作者利用碱性催化剂MgO催化脱甲酯来制备低酯SSPS,通过对SSPS脱酯过程的影响因素,包括反应温度、时间和催化剂投料质量比对产物相对分子质量和相对分子质量分布、酯化度以及产物单糖等多糖结构特征的研究,以期有效提高低酯SSPS的品质并降低SSPS的生产成本,为国内SSPS产业化提供重要的技术依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

商业未脱酯大豆多糖(简称$SSPS_0$):平顶山金晶生物科技有限公司产品;硝酸镁(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;氨水(分析纯):南京

化学试剂有限公司产品;无水乙醇(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 实验仪器

分析天平:瑞士梅特勒-托利多公司产品;磁力搅拌器、SHB-Ⅲ 循环水式多用真空泵:郑州长城科工贸有限公司产品;马弗炉:英国卡博莱特·盖罗公司生产产品;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器:上海豫康科教仪器设备有限公司产品;高速离心机:德国 SIGMA 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 固体碱催化剂 MgO 的制备工艺 参考文献[12]和[13],并略做修改。前期预实验结果显示,500 ℃烧制 5 h 的 MgO 具有较好催化效果,在此选择此条件获得的催化剂进行脱酯影响因素研究。用纯水中配制质量分数 1.25%硝酸镁溶液,于搅拌状态下逐滴滴加氨水至溶液浑浊,继续保持搅拌 12~24 h 后抽滤,得到的固体部分置于 500 ℃下焙烧 5 h,得到固体碱催化剂 MgO,磨碎备用。

1.3.2 催化剂 MgO 脱甲酯工艺条件对 SSPS 脱甲酯效果影响 称取 2.5 g $SSPS_0$,用 60 ℃温水配制质量分数 5.0%溶液;将 50 mL 溶液至于耐压瓶,按照催化剂投料质量比 1:2、1:5、1:10、1:25 和 1:100 分别添加催化剂,利用磁力搅拌器进行搅拌反应,反应温度分别设置为 80、90、95、100、105、110、120 ℃条件下加热搅拌,搅拌速度 1 000 r/min;反应时间分别设置为 1、2、3、4、5、6、7 h 后,将耐压瓶转移至冷水中终止反应;反应液在 5 500 r/min 离心 15 min,取上清液,按体积比 1:10 的比例加入无水乙醇,6 500 r/min 离心 15 min,取沉淀,110 ℃下干燥 20 min 后粉碎备用。

1.3.3 碱法(NaOH)脱甲酯工艺条件 参考文献[8],并略做修改。称取 2.5 g $SSPS_0$,用 60 ℃温水配制质量分数 5.0%溶液;利用 0.1 mol/L NaOH 溶液将 SSPS 溶液的 pH 调至 12.5;将溶液置于 95 ℃水浴中,反应 4 h;向反应后的溶液中加入 10 倍体积的无水乙醇;6 500 r/min 离心 20 min;取沉淀,110 ℃干燥 20 min;粉碎备测。

1.3.4 SSPS 相对分子质量的测定 参考文献[14]并略做修改。利用 Waters2695+2414 色谱系统,配备 RI 示差折光检测器;TSK-gel G5000PWXL 色谱柱,柱温 40 ℃;流动相为 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH=6.8),流量为 0.6 mL/min;上样量 30 μL。根据液相色谱图谱进行数据分析,确定多糖相对分子质量。

1.3.5 SSPS 酯化度的测定 参考文献[15]并略做修改。5 g 待测样品加入 20 mL 盐酸-乙醇混合液(5 mL 浓盐酸+40 mL 水+75 mL 无水乙醇),充分搅拌后,抽滤;采用上述盐酸-乙醇混合液洗涤反复洗涤 5~8 次,再用体积分数 60%乙醇溶液洗涤 5~8 次,最后用无水乙醇洗涤 5~8 次;洗净后将样品烘干。准确称取 0.5 g 上述洗净烘干的 SSPS,加入 0.8 mL 无水乙醇湿润,加入 100 mL 去 CO_2 水溶解样品,加入两滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,此处消耗 NaOH 溶液放的体积记为 V_1,即为样品的原始滴定度。向样品中加入 8.0 mL 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液,剧烈震荡后静置 30 min。然后向样品中加入 8.0 mL 0.5 mol/L 的 HCl 溶液,剧烈震荡后,再使用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,滴定至滴定终点,纪录消耗的 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液体积 V_2,即为皂化滴定度。

$$样品(SSPS)的酯化度(\%)=\frac{V_1}{V_2}\times 100\%$$

式中:V_1 为样品的原始滴定度;V_2 为皂化滴定度。

1.3.6 SSPS 单糖组成测定 参考文献[16]并略做修改。配制 15 mg/L 的 SSPS 溶液,准确取 200 μL SSPS 溶液于 5 mL 具塞试管中,加入 200 μL 4 mol/L 的三氯乙酸(TFA)溶液,混合均匀后冲氮气(N_2) 3 min,封管后置于 121 ℃烘箱中 2 h;冷却后加入 200 μL 甲醇,氮气吹干,重复加入甲醇并氮气吹干 3~5 次;将所得残渣用水定容至 10 mL 容量瓶,过 0.22 μm 的微孔滤膜保存待测。将所得样品利用色谱仪进行检测;色谱条件:色谱柱:3 mm×150 mm 阴离子交换色谱柱;流动相:A 相:超纯水,B 相:0.25 mol/L NaOH 溶液,C 相:1 mol/L 醋酸钠;梯度洗脱(以体积分数计):B 2%(0~22 min),B 2%~80%(22~23 min),B 80%(23~30 min),B 80%~2%(30~31 min),B 2%(31~40 min);进样体积:20 μL;流量:0.5 mL/min。根据标准样品色谱图谱,计算样品中单糖组成与质量分数。

1.3.7 数据处理 利用 Excel 2010 版软件对数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 反应温度对 MgO 催化 SSPS 脱酯效果的影响

反应温度是影响碱性固体催化剂催化过程最

重要的因素之一[17]。为了探讨催化温度的影响,在固定底物 SSPS 质量分数 5.0%、催化剂 MgO 投料质量比为 1:5 以及反应时间(4 h)条件下,将反应温度设置在 80~120 ℃之间,每 5 ℃一个间隔进行反应,反应结束后测定产物相对分子质量、酯化度以及单糖组成,结果见表 1 和表 2。

表 1　反应温度对 MgO 催化 SSPS 脱酯产物相对分子质量及酯化度的影响

Table 1　Effect of reaction temperature on the molecular weight and degree of esterification of SSPS catalyzed by MgO

反应温度/℃	产物重均相对分子质量($\times10^5$)	产物数均相对分子质量($\times10^5$)	产物多分散性(PDI)	产物酯化度/%
室温	9.66	7.87	1.23	77.10
80	5.85	2.29	2.55	42.01
90	5.05	1.94	2.60	35.09
95	4.84	1.85	2.61	29.88
100	4.56	1.71	2.66	27.52
105	4.14	1.53	2.71	25.87
110	3.43	1.24	2.75	22.99
115	3.24	1.14	2.83	21.25
120	3.17	1.06	2.99	20.82

表 2　反应温度对 MgO 催化 SSPS 脱酯产物单糖组成的影响

Table 2　Effect of reaction temperature on the monosaccharide composition of SSPS catalyzed by MgO

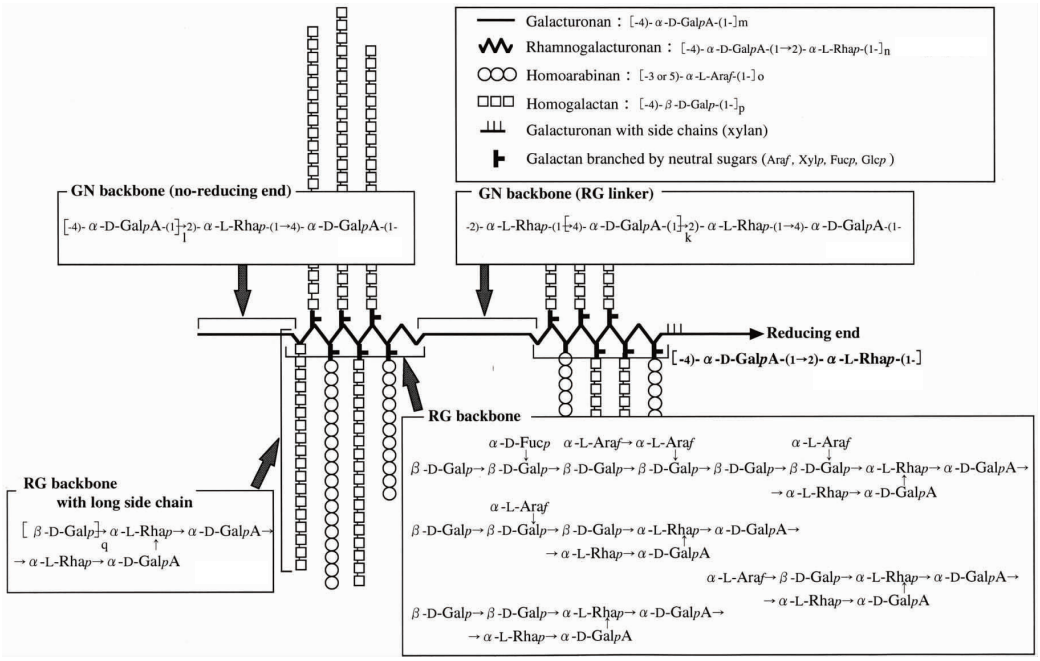
反应温度/℃	单糖质量分数/%									m(GalA):m(Rha)
	Fuc	Ara	Rha	Gal	Glu	Xyl	Man	Fru	GalA	
室温	2.80	4.20	11.80	36.00	12.10	6.10	4.30	2.10	7.30	0.62
80	2.18	5.23	14.40	40.60	1.91	5.21	0.00	0.00	13.18	0.92
90	2.15	5.31	15.60	44.10	1.88	4.68	0.00	0.00	13.48	0.86
100	2.09	5.40	17.00	47.60	0.80	4.00	0.00	0.00	13.20	0.78
115	2.08	6.09	20.14	53.27	0.00	1.88	0.00	0.00	11.34	0.56
120	1.83	6.22	18.52	49.64	0.00	1.67	0.00	0.00	9.97	0.53

Fuc:岩藻糖;Ara:阿拉伯糖;Rha:鼠李糖;Gal:半乳糖;Glu:葡萄糖;Xyl:木糖;Man:甘露糖;Fru:果糖;GalA:半乳糖醛酸。

从表 1 结果可以看出,利用 MgO 催化 SSPS 脱酯,随着反应温度升高,产物 SSPS 的相对分子质量(M_w 和 M_n)不断降低,酯化度也不断降低。同时,产物的多分散性(PDI)也随着反应温度的升高而逐渐增加,这说明利用高温催化,不仅导致产物相对分子质量降低,更会使得产物均匀性下降,这可能对产物性质和应用不利。

相关文献[18]曾经报道,SSPS 的甲酯化度越低,其在酸性条件下稳定乳蛋白的能力越好;在甲酯化度 25%以下时,SSPS 在酸性条件下稳定酪蛋白的能力可以与高酯果胶媲美[19]。值得注意的是,表 1 结果显示,利用碱性催化剂 MgO 在催化剂投料质量比 1:5 以及反应时间 4 h 条件下催化 SSPS 脱甲酯,温度必须超过 95 ℃,产物酯化度才能低于 30%。

单糖组成可以有效判断 SSPS 脱酯过程主链和侧链断裂的情况。将各个温度段催化获得的产物进行单糖组成分析,结果如表 2 所示。SSPS 主链结构主要由聚鼠李糖半乳糖醛酸长链和聚半乳糖醛酸短链组成,侧链主要为聚阿拉伯糖和聚半乳糖;其中聚半乳糖醛酸 C-3 位点由部分木糖修饰,而侧链聚半乳糖可能存在中性糖修饰,包括岩藻糖、葡萄糖、木糖和阿拉伯糖等(如图 1 所示)。因此,从半乳糖醛酸与鼠李糖比例以及岩藻糖、葡萄糖等仅存在于聚半乳糖侧链上的中性糖的含量变化,可以推测催化过程 SSPS 结构变化情况。从表 2 结果看出,半乳糖醛酸与鼠李糖比例先在 80 ℃出现升高,然后随着温度的升高逐渐降低,而葡萄糖残基几乎下降了 90%,随后缓慢下降,而甘露糖和果糖残基在 80 ℃催化时就直接降为零。结合表 1 结果,脱酯过程相对分子质量迅速降低一半,然后缓慢下降的情况,可以说明在 80 ℃时脱酯时,尽管主链断裂,但是 SSPS 的侧链中的中性糖残基易更被脱除,使得主链



Fuc:岩藻糖;Ara:阿拉伯糖;Rha:鼠李糖;Gal:半乳糖;Glu:葡萄糖;Xyl:木糖;Man:甘露糖;Fru:果糖;Gal A:半乳糖醛酸。

图 1 SSPS 的结构示意图[2]

Fig. 1 Schematic diagram of SSP structure

中的聚鼠李糖和半乳糖醛酸含量相对增加;随着脱酯温度不断升高,主链破坏不断加大,因此半乳糖醛酸与鼠李糖比例不断下降。而半乳糖残基和阿拉伯糖残基比例不断上升结果也进一步说明,利用 MgO 催化 SSPS 脱酯时,主链会受到破坏,侧链上中性糖也会被脱除,但聚阿拉伯糖和聚半乳糖侧链本身降解要比主链降解缓慢。

2.2 催化剂 MgO 的投料质量比对 SSPS 脱酯效果的影响

投料质量比是影响碱性固体催化剂催化过程的重要因素之一[17]。为了探讨催化剂投料比对催化过程的影响,在固定底物 SSPS(质量分数 5.0%)、反应温度(100 ℃)以及反应时间(4 h)条件下,分别催化剂投料质量比设置为 1:2、1:5、1:10、1:25 和 1:100 进行反应,反应结束后测定产物相对分子质量、酯化度以及单糖组成,以探究投料比因素对 MgO 脱酯效果的影响。结果如表 3 和 4 所示。

从不同投料比条件下 100 ℃反应 4 h 的结果看,催化剂投料质量比从 1:100 增加到 1:5,酯化度显著下降,但产物 SSPS 的相对分子质量和多分散性变化相对比较小;而进一步增加催化剂的投料比,产物的相对分子质量、多分散性和酯化度均变化很小。这表明催化剂的添加量达到一定比例后,不改变反应温度或者时间,不能进一步脱酯。表 3 结果也说明,在固定反应温度 100 ℃反应 4 h 的条件下,通过改变催化剂投料质量比,很难使 SSPS 的

表 3 MgO 投料质量比对 SSPS 脱酯产物相对分子质量及酯化度的影响

Table 3 Effect of the ratio of MgO and SSPS on the molecular weight and degree of SSPS esterification

MgO 投料质量比	产物重均相对分子质量 ($\times10^5$)	产物数均相对分子质量 ($\times10^5$)	产物多分散性 (PDI)	产物酯化度/%
对照组	9.66	7.87	1.23	77.10
1:100	5.15	1.96	2.62	46.02
1:25	5.04	1.88	2.67	36.15
1:10	4.86	1.80	2.70	33.75
1:5	4.66	1.71	2.72	27.52
1:2	4.60	1.63	2.82	27.27

表 4　MgO 投料质量比对 SSPS 脱酯产物单糖组成的影响

Table 4　Effect of the ratio of MgO and SSPS on the monosaccharide composition of SSPS

MgO 投料质量比	质量分数/%									*m*(GalA):*m*(Rha)
	Fuc	Ara	Rha	Gal	Glu	Xyl	Man	Fru	GalA	
对照组	2.80	4.20	11.80	36.00	12.10	6.10	4.30	2.10	7.30	0.62
1:100	2.31	4.00	14.88	39.46	1.69	4.89	0.00	0.00	9.87	0.66
1:25	2.25	4.11	15.42	42.56	1.54	4.52	0.00	0.00	10.01	0.64
1:10	2.07	4.02	16.03	45.28	1.06	4.22	0.00	0.00	10.29	0.64
1:5	2.09	5.40	17.00	47.60	0.80	4.00	0.00	0.00	13.20	0.78
1:2	2.09	6.22	18.30	49.10	0.69	3.81	0.00	0.00	14.68	0.80

Fuc:岩藻糖;Ara:阿拉伯糖;Rha:鼠李糖;Gal:半乳糖;Glu:葡萄糖;Xyl:木糖;Man:甘露糖;Fru:果糖;GalA:半乳糖醛酸。

酯化度低于 27%。

将不同催化剂投料质量比催化脱甲酯得到的 SSPS 进行单糖组分分析(表 4),可以看出,半乳糖醛酸和鼠李糖的含量随着催化剂的投料质量比的增加而逐渐升高,而葡萄糖残基在催化剂的投料质量比 1:100 时就几乎下降了 90%,甘露糖和果糖则直接降为零;半乳糖残基和阿拉伯糖残基投料质量比则随着催化剂比例的提升不断上升。表 3 结果趋势是,在催化剂的投料质量比 1:100 时相对分子质量即下降了几乎一半,随后催化剂量尽管上升,但相对分子质量下降缓慢。表 3 和 4 的结果进一步说明利用 MgO 催化 SSPS 脱酯时,不管催化剂多少,主链都会受到破坏,且侧链上中性糖脱除更快,但聚阿拉伯糖和聚半乳糖侧链本身降解要比主链降解缓慢。同时,上述结果也说明,固体碱 MgO 催化 SSPS 脱酯时,会破坏 SSPS 的侧链和主链,但是单纯增加催化剂的量并不会导致脱酯过程中 SSPS 结构的变化发生更大的改变,这与催化剂的添加量达到一定比例后,不改变反应温度或者时间,不能进一步降低产物酯化度是一致的。

2.3　反应时间对 MgO 催化 SSPS 脱酯效果的影响

反应时间也是影响碱性固体催化剂催化过程的重要因素之一[17]。在固定 SSPS 底物质量分数 5.0%、催化剂投料质量比 1:5 以及反应温度 100 ℃条件下,将反应时间控制在 1、2、3、4、5、6、7 h,反应结束后测定产物相对分子质量、酯化度以及单糖组成,结果见表 5 和表 6。

从表 5 可以看出,随着 MgO 催化脱酯反应时间的延长,产物 SSPS 的甲酯化度不断下降,多分散性也不断增加。而且越到反应后期,酯化度下降越慢。在工业上,高温长时间反应是不经济的,因此该结果进一步暗示,采用 MgO 催化剂催化 SSPS 脱甲酯,要使产物甲酯化度降低到 30%甚至 25%以下,提升反应温度是更好的途径。

将不同反应时间催化脱甲酯得到的 SSPS 进行单糖组分分析(表 6),表 6 结果与表 5 非常一致,可以看出,随着反应时间延长,半乳糖醛酸与鼠李糖比例会先短暂增加,然后在 4 h 后半乳糖醛酸与鼠李糖比例变化很小,这与表 5 相对分子质量变化是非常一致的;而中性糖侧链上的葡萄糖、甘露糖以

表 5　MgO 催化反应时间对 SSPS 脱酯产物相对分子质量及酯化度的影响

Table 5　Effect of the reaction time of MgO on the molecular weight and degree of SSPS esterification

反应时间/h	产物重均相对分子质量($\times10^5$)	产物数均相对分子质量($\times10^5$)	产物多分散性(PDI)	产物酯化度/%
对照组	9.66	7.87	1.23	77.10
1	5.04	1.95	2.58	39.74
2	4.81	1.86	2.59	37.92
3	4.74	1.79	2.64	32.95
4	4.56	1.71	2.66	27.52
5	4.26	1.40	3.04	27.23
6	4.18	1.37	3.05	26.92
7	4.05	1.27	3.19	26.63

表 6 MgO 催化反应时间对 SSPS 脱酯产物单糖组成的影响

Table 6 Effect of reaction time of MgO on the monosaccharide composition of SSPS

反应时间/h	质量分数/%									m(GalA):m(Rha)
	Fuc	Ara	Rha	Gal	Glu	Xyl	Man	Fru	GalA	
–	2.80	4.20	11.80	36.00	12.10	6.10	4.3	2.1	7.30	0.62
1	2.49	4.67	13.59	39.64	2.63	5.48	0	0	9.28	0.68
2	2.28	4.86	14.96	41.81	2.04	4.51	0	0	10.43	0.70
3	2.16	5.03	16.22	43.48	1.89	4.18	0	0	12.68	0.78
4	2.09	5.40	17.00	47.60	0.80	4.00	0	0	13.20	0.78
5	2.09	5.40	17.00	47.60	0.80	4.00	0	0	13.21	0.77
6	2.07	5.56	17.74	48.49	0.46	3.86	0	0	13.34	0.75
7	2.04	5.74	18.37	48.69	0.21	3.64	0	0	13.55	0.73

Fuc:岩藻糖;Ara:阿拉伯糖;Rha:鼠李糖;Gal:半乳糖;Glu:葡萄糖;Xyl:木糖;Man:甘露糖;Fru:果糖;Gal A:半乳糖醛酸。

及果糖等残基,反应 1 h,就几乎脱除大半,4 h 后,各种糖残基含量变化都很小。上述结果说明在 100 ℃的条件下 MgO 对 SSPS 催化脱酯过程,反应初期,例如 1 h 以内,侧链中性糖残基脱落最快,主链断裂和脱酯几乎是同步的;随着反应时间延长,例如 2~4 h 之间,主链断裂速度下降,而脱酯与部分在初期尚未脱除的中性糖不断进行;4 h 以后,所有反应都很缓慢。聚阿拉伯糖和聚半乳糖侧链本身降解要比主链降解缓慢得多。

2.4 固体碱 MgO 与纯碱对 SSPS 脱甲酯效果的比较

如前所述,SSPS 脱甲酯,目前工业上主要利用纯碱方法进行脱酯,由于 pH 12 以下很难达到产物甲酯化度低于 25%的要求,一般采用 pH 12.0~12.5,温度 70~95 ℃条件脱甲酯[20]。之所以不采用更高温度脱甲酯,是因为更高温度下美拉德反应非常严重,产物颜色过深,难以脱色,导致应用性很差[21]。

将纯碱脱酯与 MgO 催化脱酯对甲酯化度以及产物相对分子质量进行比较,探讨方法各自的特点。在 SSPS 质量分数为 5.0%,MgO 投料质量比为 1:5 时,反应体系 pH 值为 10.5,结果如表 7 所示。

表 7 MgO 催化脱甲酯与碱法脱甲酯反应条件对 SSPS 脱酯产物相对分子质量及酯化度的差异

Table 7 Comparison of the molecular weight and degree of esterification for the MgO and NaOH catalytic reaction

反应条件	产物重均相对分子质量(×10⁵)	产物数均相对分子质量(×10⁵)	产物多分散性(PDI)	产物酯化度/%
对照组	9.66	7.87	1.23	77.10
投料质量比 1:5,反应温度 100 ℃,时间 4 h	4.56	1.71	2.66	27.52
投料质量比 1:5,反应温度 120 ℃,时间 4 h	3.24	1.14	2.83	21.25
pH10.5,反应温度 100 ℃,时间 4 h	5.95	2.85	2.09	43.86
pH12.5,反应温度 90 ℃,时间 4 h	3.33	1.01	3.30	21.87

在相同反应 pH 条件下,同样在 100 ℃反应 4 h 后,MgO 脱酯工艺与纯碱脱酯工艺相比,产物在相对分子质量、相对分子质量分散性与酯化度方面均具有显著优势;而且 pH 10.5 条件下,纯碱几乎无法达到酯化度低于 30%的水平。要使纯碱脱酯达到酯化度低于 30%的水平,则 pH 必须上升,这会带来产物颜色的显著恶化(如图 2 所示)。上述结果进一步证实,MgO 脱酯工艺与纯碱脱酯工艺相比,在达到相似的酯化度前提下,MgO 脱酯工艺产物具有较高的相对分子质量,较低的多分散性以及更好的产物颜色,这使得 MgO 脱酯产物在实际使用具有较大的优势。

3 结 语

在 SSPS 的生产和研究中,SSPS 脱酯是一个重要环节,一般酸法制备出的 SSPS 产物具有较高的

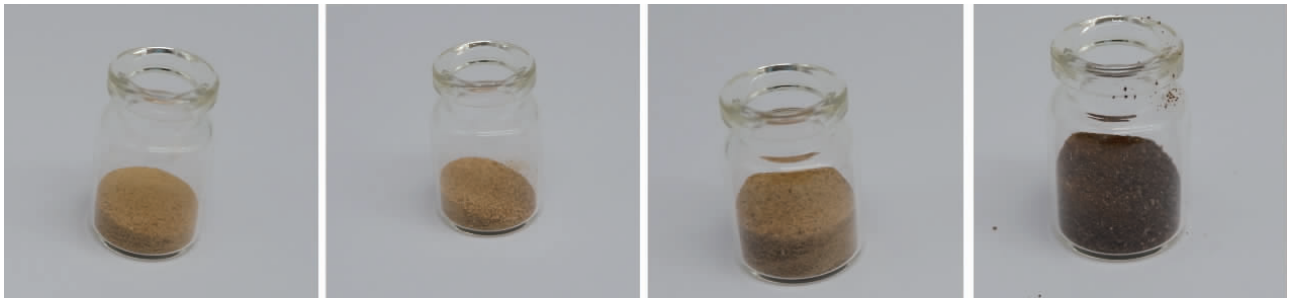


图 2　相同酯化度的 MgO 催化脱甲酯产物与碱法脱甲酯产物的颜色

Fig. 2　Color of demethylation products catalyzed by MgO and bases with the same degree of esterification

酯化度,不利于 SSPS 在食品工业中的实际利用。为此作者研究了利用固体碱 MgO 催化高酯化度的 SSPS 脱酯工艺条件对产物酯化度、相对分子质量和单糖组成等结构性质的影响。结果显示固体碱 MgO 为催化剂对商业高甲氧基 SSPS 进行脱酯，底物质量分数 5.0%,催化剂 MgO 投料质量比在 1:5,反应温度 100 ℃及以上,反应时间4 h 及以上,产物 SSPS 酯化度低于 30%,重均相对分子质量 M_w>3×10^5。与碱法脱酯工艺相比，在达到相似的酯化度前提下,MgO 脱酯工艺产物具有更高的相对分子质量、更低的多分散性以及更好的产物颜色。本研究为 SSPS 脱酯工艺提供了新的思路,MgO 脱酯工艺具有巨大的应用潜力。

参考文献:

[1] ASPINALL G O,BEGBIE R,HAMILTON A,et al. Polysaccharides of soy-beans. 3. Extraction and fractionation of polysaccharides from cotyledom meal[J]. **Journal of the Chemical Society**,1967,11:1065-1070.

[2] NAKAMURA A,FURUTA H,MAEDA H,et al. Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan and rhamnogalacturonan [J]. **Bioscience,Biotechnology,and Biochemistry**,2002,66(6):1301-1313.

[3] TRAN T,ROUSSEAU D. Stabilization of acidic soy protein-based dispersions and emulsions by soy soluble polysaccharides[J]. **Food Hydrocolloids**,2013,30(1):382-392.

[4] TAJIK S,MAGHSOUDLOU Y,KHODAIYAN F,et al. Soluble soybean polysaccharide:A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging[J]. **Carbohydrate Polymers**,2013,97(2):817-824.

[5] NAKAMURA A,FURUTA H,KATO M,et al. Effect of soybean soluble polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions[J]. **Food Hydrocolloids**,2003,17(3):333-343.

[6] NAKAMURA A,TAKAHASHI T,YOSHIDA R,et al. Emulsifying properties of soybean soluble polysaccharide[J]. **Food Hydrocolloids**,2004,18(5):795-803.

[7] FURUTA H,TAKAHASHI T,TOBE J,et al. Extraction of water-soluble soybean polysaccharides under acidic condition[J]. **Bioscience,Biotechnology and Biochemistry**,1998,62(12):2300-2305.

[8] 刘刚,雷激,张庆坤,等. 果胶碱法脱酯工艺影响因素的研究[J]. 食品科技,2008(6):61-64.

[9] KYUNG H Y,SUN Y,MING H L. Preparation of low methoxyl pectins by pectinesterase in tangerine albedo and their chemical,physical and gelling properties[J]. **Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition**,1983,12(1):7-11.

[10] 雷激,马力,李中柱,等. 酶法制备低甲氧基果胶的工艺研究[J]. 食品工业科技,2007,2:211-213.

[11] LI R L,YANG C R,LI Y Y. Preparation and application of the waterproof solid base catalyst[J]. **Guangzhou Chemical Industry**,2014,42(19):40-41.

[12] DONG J,LIU S,XUAN D,et al. Synthesis of magnesium oxide with high specific surface and its catalytic performance on the

double bond isomerization of butane[J]. **Chemical Reaction Engineering and Technology**,2013,29(4):327-331+337.
[13] GUAN H B,WANG P,ZHAO B Y,et al. Preparation of nanometer magnesia with high surface area and study on the influencing factors of preparation process[J]. **Acta Physico-Chimica Sinica**,2006,22(7):804-808.
[14] NAKAMURA A,FUJII N,TOBE J,et al. Characterization and functional properties of soybean high-molecular-mass polysaccharide complex[J]. **Food Hydrocolloids**,2012,29(1):75-84.
[15] Pharmacopeia U S. 26/National Formulary 21[C]. Rockville,MD:US Pharmacopeial Convention,Inc,2003.
[16] JUN LI,MATSUMOTO S,NAKAMURA A,et al. Characterization and functional properties of subfractions of soluble soybean polysaccharides[J]. **Bioscience,Biotechnology and Biochemistry**,2009,73(12):2568-2575.
[17] 封艳峰. 浅析热裂化反应和催化裂化反应的特点和影响因素[J]. 中国新技术新产品,2012(7):170.
[18] 杨慧娇. 可溶性大豆多糖的分子表征及其在酸性乳饮料中的应用[D]. 上海:华东师范大学,2015.
[19] NAKAMURA A,YOSHIDA R,MAEDA H,et al. The stabilizing behavior of soybean soluble polysaccharides and pectin in acidified milk beverages[J]. **International Dairy Journal**,2006,16(4):361-369.
[20] 前田裕一,古田均.水溶性大豆多糖制备方法:日本,JP93-262802A[P]. 1993-02-06.
[21] XIANG B H,LI X L. Study on decoloring technology of soybean soluble polysaccharides with activated carbon [J]. **Beverage Industry**,2017,20(2):12-15.

科　技　信　息

上海海洋大学在鱼皮明胶乳液应用领域取得系列进展

2020年12月,上海海洋大学食品学院钟建副研究员在*Trends in Food Science & Technology*(IF=11.077)上发表题为“Gelatins as emulsifiers foroil-in-water emulsions: Extraction, chemical composition, molecular structure,and molecular modification”的论文。该论文是基于该课题组在鱼皮明胶领域近20篇SCI论文(包括5篇ESI高影响论文)基础上的系统总结。

随着人均水产品消费总量逐年稳步攀升,水产品加工供应链稳步增长。鱼类加工过程中会产生大量鱼类加工副产物(如鱼头、鱼皮、鱼骨、鱼鳞等),这些副产物占鱼体总质量的60%~70%。因此,如何高值化利用这些副产物,对于减少环境污染、提高鱼类资源的综合利用率,提高加工企业的经济效益均具有重要的意义。钟建副研究员课题组聚焦鱼皮明胶乳液应用研究。近3年内探索了以原子力显微镜技术为代表的鱼皮胶原蛋白/明胶结构加工与表征技术体系,建立了用于鱼油包裹的微米级和毫米级多尺度制备体系,明晰了鱼皮明胶结构、性质和乳液稳定性的相关规律;阐明了提取方法对鱼皮明胶结构、性质和乳液稳定性的影响规律;构建了多种基于明胶的物理修饰和化学修饰方法。在这些系统工作的基础上,该综述总结了近年来课题组的研究主线“明胶来源-提取方法-化学组成-分子结构-分子修饰-界面层结构-乳液稳定性”,为水产加工副产物高值化利用和鱼皮明胶乳化剂开发提供重要的理论基础和方向指导。

[信息来源]上海海洋大学. 钟建课题组在鱼皮明胶乳液应用领域取得系列进展 [EB/OL]. (2020-12-14). https://www.shou.edu.cn/2020/1210/c147a282344/page.htm