

水力空化作用强化月桂酰氯酰化大豆蛋白工艺的研究

程海涛¹, 申献双²

(1. 衡水学院 化工学院, 河北 衡水 053000; 2. 衡水学院 美术学院, 河北 衡水 053000)

摘要:在水力空化作用下,以大豆蛋白为原料,利用月桂酰氯酰化修饰大豆蛋白。设计了产生水力空化作用的强化反应装置,利用单因素实验对水力空化压力、水力空化时间、水力空化温度、料液比对月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响进行了研究。采用响应面实验优化了工艺条件,测定了月桂酰氯酰化大豆蛋白产物的表面活性性能。结果表明:水力空化强化月桂酰氯酰化大豆蛋白最优工艺条件为水力空化压力 0.32 MPa、水力空化时间 56 min、水力空化温度 57 °C、料液比 1.75:1,在此条件下,产率为 96.5%,酰化产物表面活性性能优越。

关键词:水力空化;大豆蛋白;月桂酰氯;酰化

中图分类号:TQ423;TS229

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)05-0044-04

Hydraulic cavitation enhancement of lauroyl chloride acylation of soybean protein

CHENG Haitao¹, SHEN Xianshuang²

(1. Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China;

2. Department of Art, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China)

Abstract: Hydraulic cavitation was used to enhance reaction of modifying soybean protein by lauroyl chloride. Hydraulic cavitation enhancement equipment was designed. The effects of hydraulic cavitation pressure, hydraulic cavitation time, material-liquid ratio and hydraulic cavitation temperature on the yield of acylation product were researched by single factor experiment, and the conditions were optimized using response surface methodology, and the surface activity of the acylation product was determined. The results showed that the optimal conditions for acylation of soybean protein by lauroyl chloride were obtained as follows: hydraulic cavitation pressure 0.32 MPa, hydraulic cavitation time 56 min, material-liquid ratio 1.75:1, hydraulic cavitation temperature 57 °C. Under these conditions, the yield was 96.5%. The surface activity of the product was superior.

Key words: hydraulic cavitation; soybean protein; lauroyl chloride; acylation

大豆粕是大豆去除油脂后的主要副产物,含有大量蛋白质,蛋白质含有疏水基团和亲水基团,本身

具有表面活性,是天然表面活性剂,但是由于自身结构间相互作用的束缚作用,降低了表面活性。为了提高蛋白质表面活性性能,通过化学修饰的手段,在蛋白质结构上引入相应疏水基团或亲水基团,打破蛋白质自身结构束缚作用,提高蛋白质综合表面活性性能^[1-2]。大豆蛋白酰化是常见化学修饰之一,可以提高蛋白质综合表面活性。

水力空化属于空化作用的一种,对于化学反应过程的强化作用与超声空化相同,但是强化效率要比超声空化强很多,被广泛用于环保、医药、食品、有

收稿日期:2017-08-03

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205);衡水学院教育教学改革与研究项目(jg2016050);2018年衡水学院校级课题资助(2018LX17)

作者简介:程海涛(1981),男,讲师,硕士,主要从事精细化工产品绿色合成、分析及性能研究工作(E-mail) chenghaitao123456@163.com。

机合成等领域^[3-5]。

本文以月桂酰氯为酰化试剂与水溶性大豆蛋白发生酰化反应,同时在自行设计的水力空化装置中进行水力空化强化过程。利用单因素实验、响应面法优化了在水力空化作用下月桂酰氯酰化大豆蛋白工艺条件,测定了月桂酰氯酰化大豆蛋白产物表面活性性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

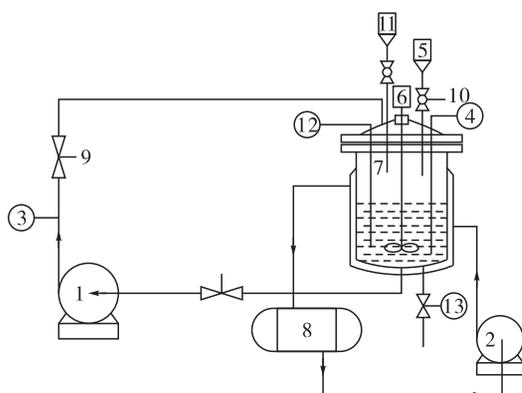
大豆粕,市售;月桂酰氯($\geq 99.5\%$);NaOH(AR),盐酸(AR),石油醚(AR)。

E-201-C型pH计,DT-102型全自动界面张力仪,SZ-93型自动双重纯水整流器,100LK型高剪切混合乳化机,FA22048型电子分析天平。

1.2 实验方法

1.2.1 水力空化强化反应设备

水力空化强化月桂酰氯酰化大豆蛋白强化装置如图1所示。



注:1. 涡轮泵;2. 循环泵;3. 压力表;4. 温度表;5. 加料槽;6. 搅拌器;7. 反应器;8. 热水储槽;9. 截止阀;10. 球阀;11. 加料槽;12. pH计;13. 阀门。

图1 水力空化强化反应设备

把大豆粕粉碎过100目筛,加入去离子水溶解于三角瓶中,通过恒温水浴摇床充分溶解,利用凯氏定氮测定体系总蛋白质含量^[6]。通过实验确定水溶性大豆蛋白质量浓度为10 g/L。按照一定料液比,通过水力空化强化装置加料口5,加入到水力空化强化装置反应器7,加入反应过程中加入的大豆蛋白溶液体积一定比例的丙酮,抑制酰氯水解,严格控制水分进入,利用涡轮泵调节阀、截止阀调节反应体系水力空化压力。利用循环泵控制整体反应装置的水力空化温度。通过调节体系pH,析出浅色沉淀物质^[7-8],即为酰化产物,利用石油醚与去离子水洗涤数次,经冷冻干燥得酰化产物。

1.2.2 反应体系中游离氨基氮的测定

以月桂酰氯酰化大豆蛋白产物的产率为指标,产率计算公式^[9]如下:

$$\text{产率} = \frac{\text{体系月桂酰氯酰化修饰前后游离氨基氮变化量}}{\text{月桂酰氯酰化修饰前体系游离氨基氮含量}} \times 100\%$$

体系游离氨基氮含量测定方法参照文献^[10]。

1.2.3 产物表面活性性能测定

表面张力:利用DT-102型全自动界面张力仪测定。参照文献^[11-12]测定产物乳化性能。参照文献^[13]测定起泡性能。参照文献^[14]测定润湿性能。

2 结果与分析

2.1 水力空化强化月桂酰氯酰化大豆蛋白工艺单因素实验

2.1.1 水力空化压力对产率的影响

在料液比1.6:1、水力空化温度40℃、水力空化时间45 min条件下,研究水力空化压力对月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图2。

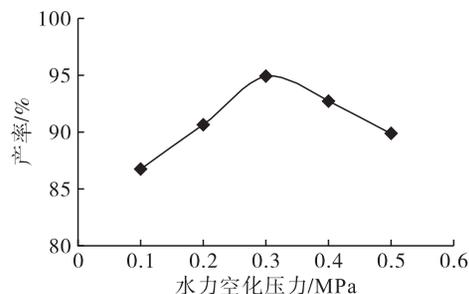


图2 水力空化压力对产率的影响

由图2可以看出,在水力空化压力增加的过程中,月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率逐步提高,当水力空化压力增大到0.3 MPa时产率达到最大,之后下降。水力空化压力太大不利于水力空化泡的形成,同时空化泡半径会减小,产生的强化反应过程的能量降低,不利于酰化过程。因此,选择水力空化压力为0.3 MPa。

2.1.2 水力空化时间对产率的影响

在水力空化压力0.3 MPa、水力空化温度40℃、料液比1.6:1条件下,研究水力空化时间对月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图3。

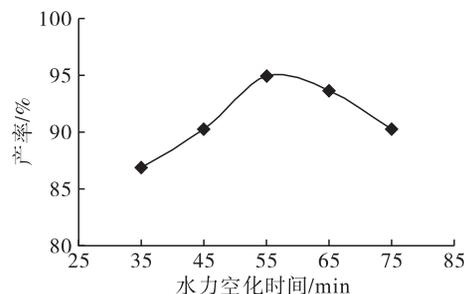


图3 水力空化时间对产率的影响

由图3可以看出,月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率随水力空化时间的延长上升趋势明显,在55 min左右产率达到最大值,之后有所降低。由于月桂酰氯烷基碳较多,体积较大,空间位阻效应明显,所以会比其他短碳链酰氯酰化时间长一些。另外水力空化时间太长会造成酰化产物的分解等反应发生,所以产率有下降趋势。因此,选择水力空化时间为55 min。

2.1.3 水力空化温度对产率的影响

在料液比1.6:1、水力空化时间55 min、水力空化压力0.3 MPa条件下,研究水力空化温度对月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图4。

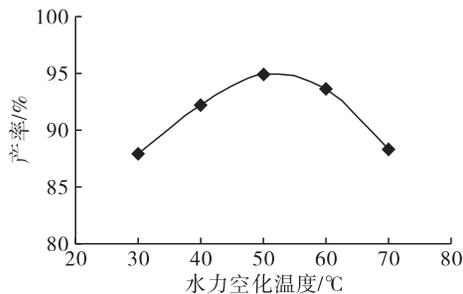


图4 水力空化温度对产率的影响

从图4可以看出,月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率在水力空化温度50 °C出现最大值。月桂酰氯整体相对分子质量较大,同时基团间相互作用力、空间位阻使得具备有效酰化反应速率需要较多能量,因此酰化温度会高一些。水力空化温度升高整个液相体系黏度降低,表面张力变小,有利于水力空化泡的产生,但是同时增加了分解等副反应发生的概率,所以产率达到最大值后有下降趋势。因此,选择水力空化温度为50 °C。

2.1.4 料液比对产率的影响

在水力空化压力0.3 MPa、水力空化温度50 °C、水力空化时间55 min条件下,研究料液比对月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图5。

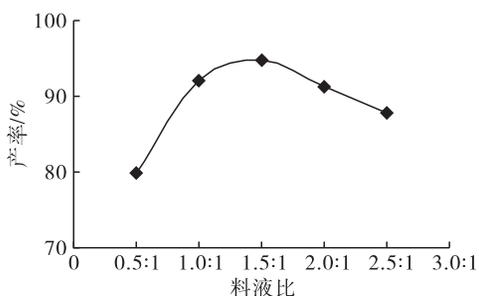


图5 料液比对产率的影响

从图5可以看出,月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率随着料液比的增加逐渐增大,在料液比为1.5:1时达到最大,之后料液比再增大产率下降。能够有效发生酰化反应的基团数是基本固定的,在产率出

现最大值后,料液比继续增大,能发生酰化反应的基团基本反应完全,产率不会继续增大,另外根据产率计算公式可知体系游离氨基氮增加迅速,所以产率降低趋势很快。因此,选择料液比为1.5:1。

2.2 响应面优化水力空化强化月桂酰氯酰化大豆蛋白工艺

2.2.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验的基础上,选取月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率(Y)为响应值,水力空化压力(X_1)、水力空化时间(X_2)、水力空化温度(X_3)、料液比(X_4)为因素,根据Box-Behnken的实验设计原理,进行四因素三水平响应面实验设计。响应面实验因素水平见表1,响应面实验方案及结果见表2,回归分析见表3。

表1 响应面实验因素水平

水平	X_1 /MPa	X_2 /min	X_3 /°C	X_4
-1	0.20	45	40	1.0:1
0	0.30	55	50	1.5:1
1	0.40	65	60	2.0:1

表2 响应面实验方案及结果

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	Y /%
1	-1	-1	0	0	83.02
2	-1	1	0	0	91.60
3	1	-1	0	0	90.82
4	1	1	0	0	91.03
5	0	0	-1	-1	89.28
6	0	0	-1	1	89.82
7	0	0	1	-1	90.83
8	0	0	1	1	93.93
9	-1	0	0	-1	86.72
10	-1	0	0	1	93.57
11	1	0	0	-1	93.76
12	1	0	0	1	93.93
13	0	-1	-1	0	82.05
14	0	-1	1	0	91.02
15	0	1	-1	0	92.39
16	0	1	1	0	88.10
17	-1	0	-1	0	85.17
18	-1	0	1	0	87.89
19	1	0	-1	0	90.05
20	1	0	1	0	91.80
21	0	-1	0	-1	86.15
22	0	-1	0	1	92.01
23	0	1	0	-1	94.34
24	0	1	0	1	92.35
25	0	0	0	0	96.05
26	0	0	0	0	96.07
27	0	0	0	0	96.06

表3 回归分析

变量	自由度	平方和	均方	F	$P_r > F$
X_1	1	46.14	46.14	200.206	<0.000 1
X_2	1	50.55	50.55	219.363	<0.000 1
X_3	1	18.28	18.28	79.313	<0.000 1
X_4	1	17.59	17.59	76.342	<0.000 1
X_1^2	1	53.93	53.93	234.028	<0.000 1
X_1X_2	1	17.06	17.06	74.014	<0.000 1
X_1X_3	1	0.23	0.23	1.000	0.336 9
X_1X_4	1	11.19	11.19	48.552	<0.000 1
X_2^2	1	74.50	74.50	323.278	<0.000 1
X_2X_3	1	43.96	43.96	190.740	<0.000 1
X_2X_4	1	15.41	15.41	66.849	<0.000 1
X_3^2	1	87.48	87.48	379.598	<0.000 1
X_3X_4	1	1.63	1.63	7.054	0.020 9
X_4^2	1	5.39	5.39	23.375	0.000 4
模型	14	362.86	25.92	112.466	<0.000 1
失拟项	10	2.77	0.28	2.765	0.400 7
误差	12	2.77	0.23		
总和	26	365.62			

通过拟合实验数据得到拟合函数模型： $Y = 96.05 + 1.961X_1 + 2.053X_2 + 1.234X_3 - 1.211X_4 - 3.18X_1^2 - 2.065X_1X_2 - 0.24X_1X_3 - 1.673X_1X_4 -$

$$3.738X_2^2 - 3.315X_2X_3 - 1.963X_2X_4 - 4.05X_3^2 + 0.638X_3X_4 - 1.005X_4^2。$$

从表3可以看出,模型极显著($P_r < 0.000 1$),失拟项不显著。回归模型 $R^2 = 99.24\%$,说明模型计算值和实验值拟合度高,模型确定的方程预测水力空化强化月桂酰氯酰化大豆蛋白产物产率最大值是可信的。4个影响因素对产率影响程度为 $X_2 > X_1 > X_3 > X_4$, X_1X_3 、 X_3X_4 影响不显著,其余项影响极显著。

2.2.2 验证实验

通过对响应面实验优化得到的数学模型进行最大值计算,求得 X_1 为0.32 MPa、 X_2 为56 min、 X_3 为57℃、 X_4 为1.75:1, Y 最大值为96.6%。在最优反应条件下进行3次验证实验,得到产物产率分别为96.6%、96.6%、96.5%,平均值为96.5%,与响应面优化模型计算得到数值相差很小,证明得到的响应面优化模型是可信的。

2.3 产物表面活性性能

产物表面张力、乳化性能、起泡性能、润湿性能测定结果如表4所示。

表4 产物表面活性性能对比

样品	表面张力/ (mN/m)	乳化性能		起泡性能		润湿性能/s
		乳化性/%	乳化稳定性/%	起泡性/%	泡沫稳定性/%	
月桂酰氯酰化产物	28.9	98.0	96	91	90	52
月桂酸钾	27.5	97.5	90	92	90	52
十二烷基硫酸钠	26.8	98.0	92	90	87	51

从表4可以看出,月桂酰氯酰化大豆蛋白产物表面活性性能优越,其表面张力、乳化稳定性超过月桂酸钾、十二烷基硫酸钠。

3 结论

通过响应面实验得到水力空化作用强化月桂酰氯酰化大豆蛋白最优工艺条件为水力空化压力0.32 MPa、水力空化时间56 min、水力空化温度57℃、料液比1.75:1,在最优条件下,产率为96.5%。酰化产物表面活性性能优越。

参考文献:

- [1] 陆丹丹,叶志文. 一种N-酰基氨基酸表面活性剂的合成研究[J]. 日用化学工业,2013,43(1):34-37.
- [2] 谢文磊. 松香酰基复合氨基酸表面活性剂的合成研究[J]. 中国粮油学报,2001(6):51-54.
- [3] 周燕君,陆向红,俞云良,等. 水力空化技术强化高酸值油脂脱酸反应[J]. 太阳能学报,2010,31(12):1532-1536.
- [4] 张晓冬,杨会中,李志义. 水力空化强度与空化自由基产量的关系[J]. 化工学报,2007(1):27-32.
- [5] 李志义,张晓冬,刘学武,等. 水力空化及其对化工过程

- 的强化作用[J]. 化学工程,2004(4):27-29.
- [6] 鲁健章,孙丽华,周彦钢. 凯氏定氮法测定鱼蛋白质含量的干扰因素分析[J]. 食品科学,2010,31(19):453-456.
- [7] 胡卫强,黎华美,陈浩. N-酰基氨基酸表面活性剂的制备及应用进展[J]. 广州化工,2016,44(16):34-36.
- [8] 石莹莹. N-酰基氨基酸表面活性剂的性能及应用研究进展[J]. 河南化工,2016,33(2):16-18,28.
- [9] 檀志芬,生庆海,邱泉若,等. 蛋白质水解度的测定方法[J]. 食品工业科技,2005(7):174-175,178.
- [10] 陈钧辉. 生物化学实验[M]. 3版. 北京:科学出版社,2003.
- [11] 姚玉静,杨晓泉,邱礼平,等. 酰化对大豆分离蛋白乳化性能的影响[J]. 食品与机械,2008(2):12-14.
- [12] 慈峰,曹雁平,许朵霞,等. 木瓜蛋白酶改性对大豆分离蛋白乳化性能的影响[J]. 食品与发酵工业,2013,39(1):59-63.
- [13] 程海涛,申献双. 水力空化作用强化油酸酰氯酰化大豆蛋白工艺的研究[J]. 中国油脂,2016,41(12):37-40.
- [14] 朱伯铨,管红梅,刘文超. 以表面活性剂改善水对鳞片石墨的润湿性研究[J]. 武汉冶金科技大学学报(自然科学版),1999,22(3):242-244.