

响应面优化大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸工艺研究

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:以大豆粕为原料,采用加压酸解的方法制备了复合氨基酸溶液,再与月桂酰氯反应合成了 N-月桂酰基复合氨基酸表面活性剂。研究了复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比、pH、反应温度、丙酮与复合氨基酸溶液体积比、反应时间对产物产率的影响,以单因素试验为基础,利用响应面法优化了工艺条件,并对酰化产物的表面活性性能进行了测定。结果表明,响应面优化大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸工艺条件为:复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比 3.2:1, pH 10.2, 反应温度 35.5℃, 丙酮与复合氨基酸溶液体积比 1.6:1, 反应时间 2 h。在最佳工艺条件下,产物产率为 91.31%, 产物表面活性性能良好。

关键词:大豆粕; N-月桂酰基复合氨基酸; 响应面法

中图分类号: TS229; TQ645

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)01-0126-05

Optimization of synthesis of N-lauroyl composite amino acids from soybean meal by response surface methodology

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: With soybean meal as raw material, composite amino acids solution was prepared by acid hydrolysis under pressure, and N-lauroyl composite amino acids surfactant was synthesized from lauroyl chloride and composite amino acids solution. The effects of volume ratio of composite amino acids solution to lauroyl chloride, pH, reaction temperature, volume ratio of acetone to composite amino acids solution and reaction time on the product yield were studied by single factor experiment, then the process conditions were optimized using response surface methodology, and the surface activity of the acylated product was determined. The results showed that the optimal process conditions of synthesis of N-lauroyl composite amino acids from soybean meal were obtained as follows: volume ratio of composite amino acids solution to lauroyl chloride 3.2:1, pH 10.2, reaction temperature 35.5℃, volume ratio of acetone to composite amino acids solution 1.6:1 and reaction time 2 h. Under these conditions, the product yield was 91.31%, and the surface activity of the product was superior.

Key words: soybean meal; N-lauroyl composite amino acids; response surface methodology

收稿日期: 2017-07-11; 修回日期: 2017-10-24

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205); 衡水市科技计划项目(2016011007Z); 衡水学院 2016 年度院级课题(2016L003); 衡水学院教育教学改革与研究项目(jg2016050, jg2016073)

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。

氨基酸自身结构包含多种化学官能团, 化学性质活泼, 通过化学修饰合成的表面活性剂, 表面活性优越、降解性能良好、毒性低、环境影响小^[1-2]。在众多化学修饰产物中长碳链 N-酰基氨基酸性能突出, 被广泛用于化妆品、药品、食品等领域^[3-4]。长碳链 N-酰基氨基酸类表面活性剂合成过程中存在氨基酸产率低、工艺复杂、时间长、品质差等缺点, 同

时酰化工艺优化方法不够全面,多以单因素试验为基础,没有考虑影响因素之间的相互影响作用,优化工艺不全面造成材料及能源的浪费、酰化产率较低等^[5-6]。大豆粕作为大豆提油后副产品,是植物蛋白的主要来源,蛋白质含量高达48%以上,可作为复合氨基酸的主要来源。大豆粕目前主要作为牲畜及家禽饲料的主要原料,用途狭窄、利用方式简单^[7-8]。以菜籽粕为原料,利用盐酸水解获得复合氨基酸,经酰化合成N-酰基氨基酸表面活性剂的研究已有报道,但是存在水解产率低、酰化工艺不全面、酰化产率低等弊端^[9]。

本文以大豆粕为原料,采用加压酸解的方法制备复合氨基酸溶液,再与月桂酰氯反应合成N-月桂酰基复合氨基酸表面活性剂。研究了复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比、pH、反应温度、丙酮与复合氨基酸溶液体积比、反应时间对产物产率的影响,以单因素试验为基础,利用响应面法优化了工艺条件,并对酰化产物的表面活性性能进行了测定,为大豆粕的用途多元化、高附加值化、产业化提供工艺基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆粕、大豆油,市售;月桂酰氯(含量 $\geq 99.5\%$);氢氧化钠、硫酸、氢氧化钙、石油醚,均为分析纯。

WRS-1B数字熔点仪,上海精密科学仪器有限公司;100LK高剪切混合乳化机,上海威宇机电制造有限公司;DT-102型全自动界面张力仪,淄博华坤电子仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 复合氨基酸溶液的制备

取除杂的大豆粕粉碎过筛(100目),称取25g,加入质量分数为20%的硫酸250g,在110℃、0.10MPa下水解20min,利用氢氧化钙中和、离心、过滤得到复合氨基酸溶液^[10]。

1.2.2 N-月桂酰基复合氨基酸的合成

将1.2.1自制复合氨基酸溶液与一定量的丙酮加入三口烧瓶中,保持一定温度和搅拌速度,将一定量月桂酰氯缓慢滴加到三口烧瓶中,与此同时缓慢滴加质量分数为20%的氢氧化钠溶液,调节反应体系的pH。反应结束后,产物用6.0mol/L盐酸调pH为1~2,立即析出浅肉色沉淀。粗产品经过滤、水和石油醚充分洗涤后,在65℃下干燥24h后得到目标产物。

1.2.3 游离氨基氮含量测定

大豆粕合成N-月桂酰基复合氨基酸产物的产率计算,是以体系月桂酰氯酰化修饰前后游离氨基氮含量变化占月桂酰氯酰化修饰前体系游离氨基氮含量的百分比为产物产率,测定体系游离氨基氮含量采用甲醛滴定分析方法进行^[11-12]。

1.2.4 产品表面活性测定

表面张力:利用DT-102型全自动界面张力仪测定。

乳化性能^[13-14]:利用高速乳化设备在一定时间内充分乳化产物与油水混合物,通过具塞量筒确定乳化层和非乳化层体积,计算乳化层体积占总体积(乳化层和非乳化层体积之和)百分比,确定乳化性能。放置120min计算乳化层占总体积的百分比,测定乳化稳定性。

起泡性能^[15]:利用高剪切混合乳化机将一定质量浓度酰化产物溶液高速搅拌一定时间,利用具塞量筒测定泡沫体积和溶液体积,计算泡沫体积占总体积(泡沫体积与溶液体积之和)百分比,确定起泡性能。放置30min计算泡沫体积占总体积的百分比,测定泡沫稳定性。

润湿性能:依据GB/T 11983—2008《表面活性剂润湿力的测定 浸没法》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比对产率的影响

在反应时间2h、丙酮与复合氨基酸溶液体积比1.5:1、反应温度35℃、pH11条件下,考察复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比对产物产率的影响趋势,确定优化复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比的范围,结果见图1。

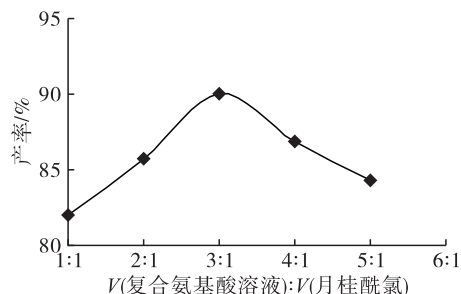


图1 复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比对产率的影响

由图1可以看出,产率随着复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比的增大逐步增大,在体积比3:1时产率达到最大值,再增大体积比产率开始下降,根据产率随复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比的变化趋势,确定复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比2:1~

4:1 进行优化试验。

2.1.2 pH 对产率的影响

在复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比 3:1、反应时间 2 h、丙酮与复合氨基酸溶液体积比 1.5:1、反应温度 35℃ 条件下,考察 pH 对产物产率的影响趋势,确定优化 pH 的范围,结果见图 2。

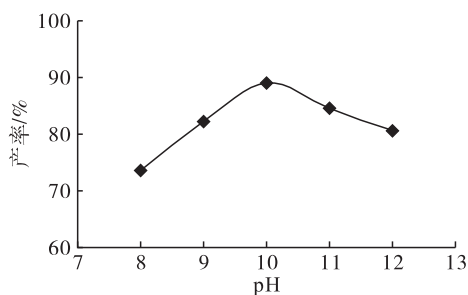


图 2 pH 对产率的影响

由图 2 可以看出,pH 在 8~10 范围内,产率逐步提高,pH 10 时产率达到最大值,再增加 pH 产率逐步降低。因此,选择 pH 9~11 进行优化试验。

2.1.3 反应温度对产率的影响

在复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比 3:1、反应时间 2 h、丙酮与复合氨基酸溶液体积比 1.5:1、pH 10 条件下,考察反应温度对产物产率的影响趋势,确定优化反应温度的范围,结果见图 3。

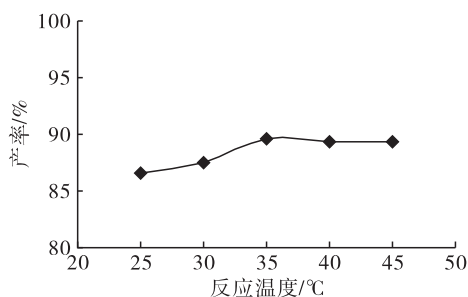


图 3 反应温度对产率的影响

由图 3 可以看出,反应温度对于酰化反应影响不是太明显,25~35℃ 范围内产率有所提高但提高程度不是十分显著,尤其是反应温度超过 35℃ 后产率变化趋势更加缓慢,反应温度为 35℃ 时产率最大。因此,选择反应温度 30~40℃ 进行优化试验。

2.1.4 反应时间对产率的影响

在复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比 3:1、pH 10、反应温度 35℃、丙酮与复合氨基酸溶液体积比 1.5:1 条件下,考察反应时间对产物产率的影响,确定大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸工艺中的反应时间,结果见图 4。

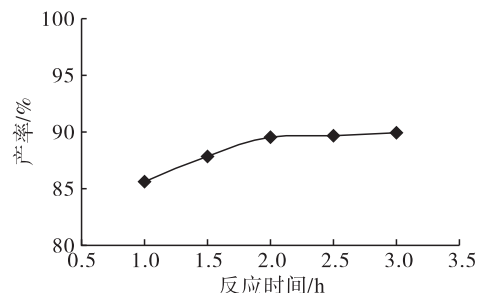


图 4 反应时间对产率的影响

由图 4 可以看出,产物产率在 1~2 h 范围内,逐渐增大,再延长反应时间,产率没有明显的变化。因此,确定大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸反应时间为 2 h。

2.1.5 丙酮与复合氨基酸溶液体积比对产率的影响

在复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比 3:1、pH 10、反应温度 35℃、反应时间 2 h 条件下,考察丙酮与复合氨基酸溶液体积比对产率的影响趋势,确定优化丙酮与复合氨基酸溶液体积比的范围,结果见图 5。

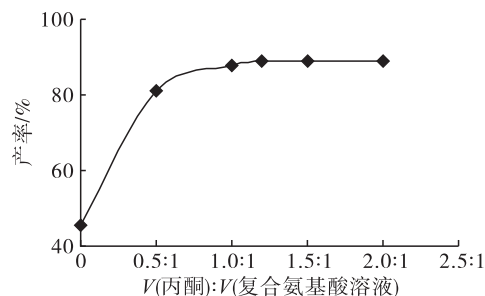


图 5 丙酮与复合氨基酸溶液体积比对产率的影响

由图 5 可以看出,随着丙酮与复合氨基酸溶液体积比的增加,产率逐步增加,丙酮的加入有利于产物产量的增加,当体积比达到 1.2:1 时,产率增加趋势缓慢。因此,选择丙酮与复合氨基酸溶液体积比 0.7:1~1.7:1 进行优化试验。

2.2 响应面优化试验

2.2.1 响应面试验设计及结果

以单因素试验为基础,固定反应时间为 2 h,以 N-月桂酰基复合氨基酸产率(Y)为响应值,复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比(X_1)、pH(X_2)、反应温度(X_3)、丙酮与复合氨基酸溶液体积比(X_4)为影响因素,根据 Box-Behnken 的试验设计原理,通过 SAS 软件对试验数据进行回归分析,确定最佳工艺。响应面试验因素水平见表 1,响应面试验方案及结果见表 2,方差分析见表 3。

表1 响应面因素水平

水平	X_1	X_2	$X_3/^\circ\text{C}$	X_4
-1	2:1	9	30	0.7:1
0	3:1	10	35	1.2:1
1	4:1	11	40	1.7:1

表2 响应面试验方案及结果

试验号	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y/\%$
1	-1	-1	0	0	78.02
2	-1	1	0	0	86.60
3	1	-1	0	0	85.82
4	1	1	0	0	86.03
5	0	0	-1	-1	84.28
6	0	0	-1	1	84.82
7	0	0	1	-1	85.83
8	0	0	1	1	88.93
9	-1	0	0	-1	81.72
10	-1	0	0	1	88.57
11	1	0	0	-1	88.76
12	1	0	0	1	88.93
13	0	-1	-1	0	77.05
14	0	-1	1	0	86.02
15	0	1	-1	0	87.39
16	0	1	1	0	83.10
17	-1	0	-1	0	80.17
18	-1	0	1	0	82.89
19	1	0	-1	0	85.05
20	1	0	1	0	86.80
21	0	-1	0	-1	81.15
22	0	-1	0	1	87.01
23	0	1	0	-1	89.34
24	0	1	0	1	87.35
25	0	0	0	0	91.05
26	0	0	0	0	91.07
27	0	0	0	0	91.06

通过拟合回归试验数据得到拟合函数模型： $Y=91.06+1.952X_1+2.062X_2+1.234X_3+1.211X_4-3.178X_1^2-2.093X_1X_2-0.2425X_1X_3-1.670X_1X_4-3.738X_2^2-3.315X_2X_3-1.963X_2X_4-4.057X_3^2+0.6400X_3X_4-1.012X_4^2$ 。

由表3可以看出,函数模型 $R^2=99.23\%$,说明模型预测值和试验值拟合度高,模型确定的方程预测N-月桂酰基复合氨基酸产率最大值是可信的。

由回归方程的方差分析结果可以看出, X_1 (复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比)、 X_2 (pH)、 X_3 (反应温度)、 X_4 (丙酮与复合氨基酸溶液体积比)4个影响因素影响程度为 $X_2>X_1>X_3>X_4$,影响因素之间的交互作用 X_1X_3 不显著, X_3X_4 显著,其余交互项影响极显著。

表3 方差分析

变量	自由度	平方和	均方	F	P
X_1	1	45.708 0	45.708 0	194.314 5	<0.000 1
X_2	1	51.005 6	51.005 6	216.835 7	<0.000 1
X_3	1	18.278 0	18.278 0	77.703 7	<0.000 1
X_4	1	17.593 4	17.593 4	74.793 3	<0.000 1
X_1^2	1	53.862 2	53.862 2	228.979 4	<0.000 1
X_1X_2	1	17.514 2	17.514 2	74.456 7	<0.000 1
X_1X_3	1	0.235 2	0.235 2	1.000 0	0.337 1
X_1X_4	1	11.155 6	11.155 6	47.424 8	<0.000 1
X_2^2	1	74.517 4	74.517 4	316.789 4	<0.000 1
X_2X_3	1	43.956 9	43.956 9	186.870 1	<0.000 1
X_2X_4	1	15.405 6	15.405 6	65.492 6	<0.000 1
X_3^2	1	87.768 2	87.768 2	373.121 3	<0.000 1
X_3X_4	1	1.638 4	1.638 4	6.965 2	0.021 6
X_4^2	1	5.458 5	5.458 5	23.205 2	0.000 4
模型	14	363.406 9	25.957 6	110.351 4	<0.000 1
失拟项	10	2.822 5	0.282 3	2.812 5	0.376 7
误差	12	2.822 7	0.235 2		
总和	26	366.229 6			

2.2.2 验证试验

对经过响应面优化得到的数学回归方程进行求极大值,得到 X_1 为3.2:1, X_2 为10.2, X_3 为35.5 $^\circ\text{C}$, X_4 为1.6:1,产率最大值为91.32%。根据响应面优化结果和综合因素影响得到大豆粕合成N-月桂酰基复合氨基酸最优工艺条件为复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比3.2:1、pH 10.2、反应温度35.5 $^\circ\text{C}$ 、丙酮与复合氨基酸溶液体积比1.6:1、反应时间2 h。在最优条件下进行3次验证试验,产率分别为91.31%、91.32%、91.31%,平均值为91.31%,与预测值相差很小,同时证明得到的数学回归拟合模型可信度高。

2.3 产品表面活性性能

测定了以大豆粕为原料合成的N-月桂酰基复合氨基酸产物表面活性性能,同时与阴离子表面活性剂月桂酸钾、十二烷基硫酸钠表面活性性能进行了比较,结果见表4。由表4可以看出,所得酰化产物表面活性性能优越,并且在一些方面超过月桂酸钾、十二烷基硫酸钠。

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/%	
N-月桂酰基复合氨基酸	26.9	98.5	97	93	92	45
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

3 结论

本研究以影响大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸产率因素的单因素试验为基础,利用 SAS 软件,根据 Box-Behnken 的试验设计原理,利用响应面优化大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸工艺,回归分析表明:复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比、pH、反应温度、丙酮与复合氨基酸溶液体积比对大豆粕合成 N-月桂酰基复合氨基酸产率都有极显著影响。通过回归数学模型得到最优工艺条件为复合氨基酸溶液与月桂酰氯体积比 3.2:1、pH 10.2、反应温度 35.5℃、丙酮与复合氨基酸溶液体积比 1.6:1、反应时间 2 h,在此条件下产率为 91.31%,与模型预测值 91.32% 相差很小。与阴离子表面活性剂月桂酸钾、十二烷基硫酸钠表面活性性能进行了比较,所得产物表面活性性能优越。

参考文献:

- [1] 葛虹,张之强,王军,等. N-脂酰氨基酸型表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业,2006,36(2):94-98.
- [2] 武丽丽. 氨基酸型双子表面活性剂的合成与性能研究进展[J]. 日用化学工业,2015,45(6):342-346.
- [3] 杨璐,高清来,李可彬. N-酰基氨基酸型表面活性剂合成及应用研究进展[J]. 化工技术与开发,2007,36(10):24-28.
- [4] 王延,宋湛谦. N-脱氢枞基氨基酸类两性表面活性剂合成及其结构与性质关系研究[J]. 林产化学与工业,1996,16(3):1-6.
- [5] 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.
- [6] 陈波水,张楠,方建华,等. 脂肪酰基氨基酸对矿物润滑油生物降解性的影响研究[J]. 环境工程学报,2009,3(6):1140-1142.
- [7] 赵峰,李辉,张宏福. 仿生消化系统测定玉米和大豆粕酶水解物能值影响因素的研究[J]. 动物营养学报,2012,24(5):870-876.
- [8] 赵海祥,冯健,宁毅,等. 大豆粕替代鱼粉在吉富罗非鱼稚鱼实用饲料中的效果评价[J]. 动物营养学报,2011,23(10):1840-1846.
- [9] 冯光柱,谢文磊,卫延安. 由菜籽粕合成 N-硬脂酰基复合氨基酸表面活性剂[J]. 中国粮油学报,1998,13(3):30-33.
- [10] 程海涛,申献双. 响应面优化大豆粕合成 N-椰子油酰基复合氨基酸工艺研究[J]. 中国油脂,2017,42(10):58-62.
- [11] 郭兴凤. 蛋白质水解度的测定[J]. 中国油脂,2000,25(6):176-177.
- [12] 陈钧辉. 生物化学实验[M]. 3版. 北京:科学出版社,2003.
- [13] 王雪,郭兴凤. 蛋白质乳化性研究进展[J]. 粮食加工,2017,42(1):39-43.
- [14] 刘粼. 酶法有限水解对大豆分离蛋白乳化性能的影响[J]. 中国粮油学报,2000,15(1):26-29.
- [15] 胡超,黄丽华,李文哲. 大豆球蛋白 11S/7S 比值对大豆蛋白功能性的影响[J]. 中国粮油学报,2004,19(1):40-42.
- [13] STORTZ T, ZETZL A, BARBUT S. Edible oleogels in food products to help maximize health benefits and improve nutritional profiles[J]. Lipid Technol, 2012, 24(7):151-154.
- [14] 杨丽君,孟宗,李进伟,等. 分子蒸馏单甘酯含量对花生油基有机凝胶油性质的影响[J]. 中国油脂,2014,39(4):54-58.
- [15] MUSE M R, HARTEL R W. Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness[J]. Am Dairy Sci Assoc, 2004, 87:1-10.
- [16] 何强,江波. 黄原胶和瓜尔豆胶的复配稳定剂对冰淇淋品质和流变性的影响[J]. 无锡轻工大学学报,2004,23(3):46-50.

(上接第 111 页)

- [9] HUGHES N, MARANGONI A, WRIGHT A. Potential food applications of edible oil organogels[J]. Trends Food Sci Technol, 2009, 20(10):470-480.
- [10] 刘日斌,李园,卢婉仪,等. 利用蒸馏单硬脂酸甘油酯制备玉米胚芽油凝胶油的研究[J]. 中国油脂,2017,42(1):66-69.
- [11] 李铎. 反式脂肪酸对人体健康的影响[J]. 中国食品学报,2010,10(4):28-30.
- [12] MENSINK R P, ZOCC P L, KESTER A D, et al. Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials[J]. Am J Clin Nutr, 2003, 77(5):1146-1155.