

油料蛋白

水力空化作用强化硬脂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:以大豆粕为研究对象,通过水力空化作用强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白工艺。利用自行设计的水力空化强化装置,采用单因素实验研究了水力空化压力、水力空化时间、水力空化温度、料液比对硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响。在此基础上,利用响应面优化了水力空化作用强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白工艺条件,并对硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物表面活性进行测定。结果表明:水力空化作用强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白最优工艺条件为水力空化压力 0.37 MPa、水力空化时间 60 min、水力空化温度 58 ℃、料液比 1.7:1,此条件下的产率为 95.27%;硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物表面活性性能优越。

关键词:水力空化;大豆粕;蛋白质;酰化

中图分类号:TQ423;TS229

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)02-0075-05

Hydraulic cavitation enhancement of stearoyl 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 the acylation of soybean protein by stearoyl chloride. The hydraulic cavitation pressure, hydraulic cavitation time, hydraulic cavitation temperature and ratio of material to liquid were researched by single factor experiment with self-made hydraulic cavitation enhancement equipment, then the acylation conditions were optimized using response surface methodology and the surface activity of the acylation product was determined. The results showed that the optimal acylation conditions were obtained as follows: hydraulic cavitation pressure 0.37 MPa, hydraulic cavitation time 60 min, hydraulic cavitation temperature 58 ℃ and ratio of material to liquid 1.7:1. Under the optimal conditions, the yield of the acylation product was 95.27% with superior surface activity.

Key words: hydraulic cavitation; soybean meal; protein; acylation

液体内部局部压力降低时,液体内部或液固交界面上蒸气或气体空穴(空泡)的形成、发展和溃灭的

过程就是空化。水力空化是空化过程的一种,其效果与超声空化类似,但是水力空化强化效率更高、空化效果更明显。化学反应通过外界能量的相互作用发生有效地碰撞得以实现,水力空化过程中产生巨大能量,有利于强化化学反应整个过程,提高反应效率,被广泛用于药物合成、食品加工、有机合成等领域^[1-4]。

大豆蛋白是一种植物蛋白天然来源。蛋白质是一种天然表面活性剂,但是蛋白质一些表面活性并不

收稿日期:2017-07-14;修回日期:2017-11-26

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);衡水市科技计划项目(2016011007Z);衡水学院2016年度院级课题(2016L003)

作者简介:程海涛(1981),男,讲师,硕士,研究方向为精细化工(E-mail) chenghaitao123456@163.com。

理想,主要根源在于蛋白质本身结构特征,束缚了表面活性的发挥,通过化学修饰手段引入相应的亲水基团或疏水基团,提高蛋白质本身表面活性。化学修饰中引入疏水基团的酰化修饰效果最为理想^[5-6]。

本文采用硬脂酰氯作为酰化试剂对水溶性大豆蛋白进行酰化修饰,采用水力空化作用强化大豆蛋白酰化过程,设计了水力空化强化反应装置,利用响应面法优化了水力空化作用强化硬脂酰氯酰化修饰大豆蛋白工艺,并对硬脂酰氯酰化修饰大豆蛋白产物进行了表面活性测定。

1 材料与方法

1.1 实验材料

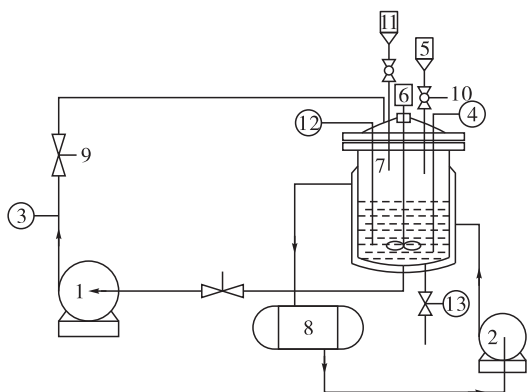
大豆粕,市售;硬脂酰氯($\geq 99.5\%$),天津市大茂化学试剂厂;NaOH、盐酸、石油醚,均为分析纯。

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

1.2 实验方法

1.2.1 水力空化强化反应设备

自行设计的水力空化强化反应设备如图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

将大豆粕粉碎过筛(120目),溶于一定体积水中并通过恒温摇床充分溶解,利用凯氏定氮法^[7]确定大豆蛋白水溶液质量浓度为10 g/L,通过加料槽5加入反应器,调节搅拌器6转速,然后通过加料槽11加入大豆蛋白水溶液体积40%的丙酮(抑制酰氯水解)溶液,通过控制加料槽(注意干燥)5底部球阀滴加硬脂酰氯,同时开动涡轮泵1调节截止阀9控制出口压力,进行水力空化强化反应,反应过程中通过加料槽11滴加氢氧化钠溶液调节反应体系酸碱度控制pH在11~12范围内,同时开动循环泵2控制反应体系温度。反应结束后,调节体系酸碱度,使体系呈现酸

性,体系出现浅色沉淀^[8-9],为粗产物,经过石油醚与水的多次洗涤,经过冷冻干燥得到产品。

1.2.2 硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的测定

以体系硬脂酰氯酰化修饰前后大豆蛋白氨基酸残基中氨基氮变化量占硬脂酰氯酰化修饰前体系大豆蛋白氨基酸残基中氨基氮含量的百分比即产率,作为优化指标,大豆蛋白氨基酸残基中氨基氮含量采用甲醛滴定分析方法^[10-11]进行测定。

1.2.3 产物表面活性测定

参照文献[12]测定产物的乳化性能、表面张力、起泡性能、润湿性能。

2 结果与分析

2.1 水力空化强化硬脂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1.4:1、水力空化时间60 min、水力空化温度55℃条件下,研究水力空化压力对硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图2。

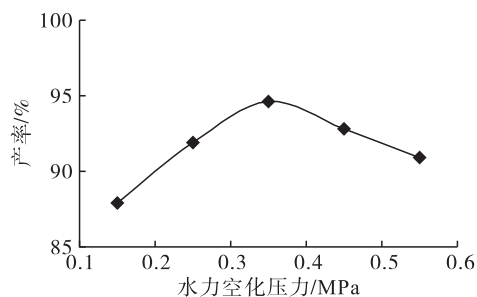


图2 水力空化压力对产率的影响

由图2可以看出,随水力空化压力的增大,产率逐步增大,反映出水力空化效应强化酰化反应的效果,当水力空化压力增大到0.35 MPa,产率达到最大,压力再增大产率开始缓慢下降。压力太大不利于水力空化泡的形成,同时空化泡半径也会减小,产生的强化反应过程的能量降低,不利于酰化过程。

2.1.2 水力空化时间对产率的影响

在料液比1.4:1、水力空化压力0.35 MPa、水力空化温度55℃条件下,研究水力空化时间对硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图3。

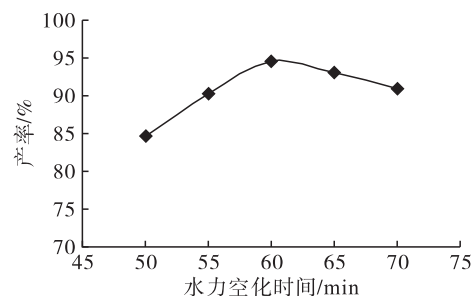


图3 水力空化时间对产率的影响

由图3可以看出,产率随水力空化时间的延长,上升趋势明显,在60 min左右产率达到最大值,由于硬脂酰氯烷基碳较多,有空间位阻的影响所以时间会比其他短碳链酰氯酰化时间长一些,达到最大之后,有效反应基团减少,产率增加变缓。另外时间太长会造成酰化产物的分解等降低产率的反应发生,所以产率有下降趋势。

2.1.3 水力空化温度对产率的影响

在料液比1.4:1、水力空化压力0.35 MPa、水力空化时间60 min条件下,研究水力空化温度对硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图4。

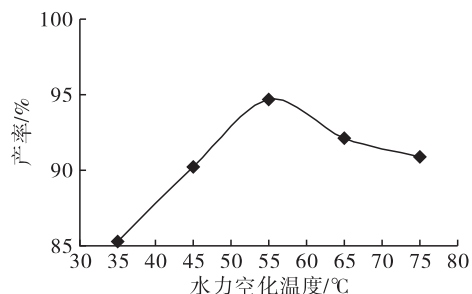


图4 水力空化温度对产率的影响

由图4可以看出,温度对于水力空化强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白影响较大,55 °C产率出现最大值。硬脂酰氯碳原子数目较多,整体体积较大,具备有效酰化反应速率需要较多能量,因此温度会高一些。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的发生概率,所以产率达到最大值后有下降趋势。

2.1.4 料液比对产率的影响

在水力空化压力0.35 MPa、水力空化时间60 min、水力空化温度55 °C条件下,研究料(水溶性大豆蛋白溶液体积)液(硬脂酰氯体积)比对硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的影响,结果见图5。

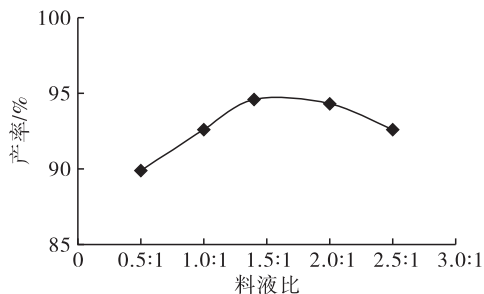


图5 料液比对产率的影响

由图5可以看出,产率随着料液比的增加逐步增大,在料液比为1.4:1时达到最大值,料液比再增大产率开始下降。主要原因是有效发生酰化反应的基团数是固定的,产率总会出现最大值,料液比继续增大,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。

2.2 响应面优化水力空化强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白工艺

2.2.1 响应面实验

在单因素实验的基础上,选取硬脂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^[13-14],通过 SAS 软件对实验数据进行回归分析,确定最佳工艺。响应面实验因素水平见表1。

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	0.25	55	45	1.0:1
0	0.35	60	55	1.4:1
1	0.45	65	65	2.0:1

2.2.2 响应面优化工艺回归方程建立

四因素三水平的响应面实验方案及结果见表2,方差分析见表3。

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	82.01
2	-1	1	0	0	90.61
3	1	-1	0	0	89.81
4	1	1	0	0	90.04
5	0	0	-1	-1	88.30
6	0	0	-1	1	88.81
7	0	0	1	-1	89.84
8	0	0	1	1	92.92
9	-1	0	0	-1	85.73
10	-1	0	0	1	92.56
11	1	0	0	-1	92.77
12	1	0	0	1	92.62
13	0	-1	-1	0	81.06
14	0	-1	1	0	90.01
15	0	1	-1	0	91.38
16	0	1	1	0	87.11
17	-1	0	-1	0	85.16
18	-1	0	1	0	86.90
19	1	0	-1	0	89.06
20	1	0	1	0	90.79
21	0	-1	0	-1	85.14
22	0	-1	0	1	91.02
23	0	1	0	-1	93.33
24	0	1	0	1	91.38
25	0	0	0	0	94.65
26	0	0	0	0	94.67
27	0	0	0	0	94.66

表3 方差分析

变量	自由度	平方和	均方	F 值	Pr > F
X_1	1	40.775	40.775	201.469	<0.000 1
X_2	1	51.253	51.253	253.245	<0.000 1
X_3	1	15.870	15.870	78.414	<0.000 1
X_4	1	16.803	16.803	83.026	<0.000 1
X_1^2	1	45.500	45.500	224.818	<0.000 1
X_1X_2	1	17.514	17.514	86.539	<0.000 1
X_1X_3	1	2.5E-005	2.5E-005	1.24E-004	0.991 3
X_1X_4	1	12.180	12.180	60.182	<0.000 1
X_2^2	1	67.814	67.814	335.073	<0.000 1
X_2X_3	1	43.692	43.692	215.884	<0.000 1
X_2X_4	1	15.327	15.327	75.733	<0.000 1
X_3^2	1	75.434	75.434	372.723	<0.000 1
X_3X_4	1	1.651	1.651	8.159	0.014 5
X_4^2	1	4.091	4.091	20.214	0.000 7
模型	14	339.354	24.239	119.769	<0.000 1
失拟项	10	2.428	0.243	24.280	0.040 0
误差	12	2.429	0.202		
总和	26	341.782			

通过拟合回归处理数据得到拟合函数模型： $Y = 94.66 + 1.843X_1 + 2.067X_2 + 1.150X_3 + 1.183X_4 - 2.921X_1^2 - 2.093X_1X_2 - 0.003X_1X_3 - 1.745X_1X_4 - 3.566X_2^2 - 3.305X_2X_3 - 1.958X_2X_4 - 3.761X_3^2 +$

$0.643X_3X_4 - 0.876X_4^2$ 。

函数模型 $R^2 = 99.29\%$ ，说明模型计算值和实验值拟合度高^[15]，模型确定的方程预测水力空化强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率最大值是可信的。由表3可以看出，4个因素影响程度为 $X_2 > X_1 > X_4 > X_3$ ， X_1X_3 、 X_3X_4 在0.005水平上不显著，其余项显著。

2.2.3 响应面优化工艺验证实验

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0.37 MPa、 X_2 为60 min、 X_3 为58℃、 X_4 为1.7:1，产率最大值为95.26%。在最优条件下进行3次验证实验，产率分别为95.26%、95.27%、95.28%，平均值为95.27%，与数学模型求极值得到数值相差很小，同时证明得到的数学回归拟合模型可信度很高。

2.3 产品表面活性

硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物表面活性性能如表4所示，同时与阴离子表面活性剂硬脂酸钾、十二烷基硫酸钠表面活性进行了比较。由表4可看出，所得酰化产物表面活性性能优越，并且在一些方面超过硬脂酸钾、十二烷基硫酸钠。

表4 产物表面活性性能

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	
硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物	28.9	98.0	96	91	90	52
硬脂酸钾	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

本研究以影响水力空化强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白产物产率的单因素实验为基础，利用SAS软件，根据Box-Behnken实验设计原理，利用响应面优化水力空化强化硬脂酰氯酰化大豆蛋白的工艺条件。通过回归数学模型得到最优工艺条件为水力空化压力0.37 MPa、水力空化时间60 min、水力空化温度58℃、料液比1.7:1，此条件下的产率为95.27%，与模型模拟最大值95.26%相差很少。与阴离子表面活性剂硬脂酸钾、十二烷基硫酸钠表面活性进行比较，所得酰化产物表面活性在某些方面优越，并且在一些方面超过硬脂酸钾、十二烷基硫酸钠。

参考文献：

[1] 张晓冬,李志义,武君,等. 水力空化对化学反应的强化效应[J]. 化工学报,2005,56(2):262-265.

[2] 许佳丽,黄永春,袁媛,等. 基于文丘里管的水力空化降解壳聚糖的研究[J]. 食品工业科技,2016,37(2):244-248.

[3] 黄利华,张业辉,黎海彬. 酶法制备不同水解度高温豆粕水解产物的理化特性研究[J]. 现代食品科技,2014,30(6):196-201.

[4] 董志勇,夏国文,张珍,等. 组合式水力空化反应器去除难降解污染物的试验研究[J]. 浙江工业大学学报,2014,42(2):178-181.

[5] 孙建军,谢文磊,王志军,等. 由脱脂豆粕合成N-硬脂酰基氨基酸表面活性剂[J]. 郑州粮食学院学报,1997,18(1):21.

[6] 冯光柱,谢文磊. 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):31-32.

[7] 牛江梅. 微波消解-凯氏定氮法测定食品中蛋白质的方法研究[J]. 实用预防医学,2003,10(5):780-781.

(下转第83页)