

# 重金属离子对双氧水氧化淀粉的催化作用及其特性的影响\*

## A Study of Catalytic Effect of Heavy Metal Ions on $H_2O_2$ and the Characters of Oxidized Starches

林宝凤, 封欣, 郑安雄

LIN Bao-feng, FENG Xin, ZHENG An-xiong

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**以双氧水为氧化剂制备氧化淀粉,研究  $FeSO_4$ 、 $CuSO_4$  和  $NiCl_2$  的催化作用,分析比较重金属离子催化作用下所制备的氧化淀粉的特性,探讨残留的重金属离子对氧化淀粉凝沉性的影响。结果表明,在所研究的范围中,  $FeSO_4$  的催化作用最强,其催化制得的氧化淀粉羧基含量最大,  $CuSO_4$  催化作用次之,  $NiCl_2$  不起催化作用。铁、铜离子一方面通过催化作用提高了氧化淀粉的透明度降低了粘度;另一方面残留的铁、铜离子对氧化淀粉的凝沉性有较大的影响。

**关键词:** 淀粉 双氧水 催化 重金属离子

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2006)04-0293-04

**Abstract:** In this paper, the catalytic effects of  $FeSO_4$ ,  $CuSO_4$  and  $NiCl_2$  on  $H_2O_2$  for oxidizing starch were studied, the characters of these oxidized starches were compared, and the effect of heavy metal ions on the retrogradation of oxidized starch was discussed. The results showed that the catalytic effect of  $FeSO_4$  on  $H_2O_2$  was higher than  $CuSO_4$ , because the carboxyl of oxidized starch under the catalysis of  $FeSO_4$  was higher. There was almost no catalytic effect of  $NiCl_2$  on  $H_2O_2$ . On one hand iron ions and copper ions made the oxidized starches exhibit high clarity and low viscosity due to the catalysis effect. On the other hand the residual iron ions and copper ions had great effect on the retrogradation of oxidized starches.

**Key words:** starch, hydrogen peroxide, catalyze, heavy metal ion

合成氧化淀粉常用的氧化剂有次氯酸钠、高锰酸钾、双氧水等。目前工业生产氧化淀粉基本上都采用次氯酸钠为氧化剂的水法生产工艺,按此工艺,产生废水多,对环境影响很大。以双氧水作为氧化剂合成氧化淀粉,氧化后的淀粉白度增加,且双氧水被还原生成水,没有环境污染,因此越来越受到人们的重视<sup>[1,2]</sup>。但是,双氧水作为氧化剂在无催化条件下反应

速度较慢,人们通常采用催化工艺提高其氧化效率<sup>[3]</sup>。杜建功等<sup>[4]</sup>讨论重金属催化作用下双氧水对淀粉的氧化机理,但未指出重金属究竟是哪几种金属。另外,不少学者指出常用的催化剂有重金属离子  $Ni^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等,其中谢奕明<sup>[5]</sup>、王高升等<sup>[6]</sup>分别考察了  $Fe^{2+}$  离子对淀粉的催化作用。本文分别采用  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  作催化剂,考察不同重金属催化作用的差异,并对所制备的氧化淀粉的特性做较全面的研究,分析重金属离子对氧化淀粉特性的影响,特别是残留在产品中的重金属离子对淀粉凝沉性的影响,旨在为双氧水氧化淀粉的制备和应用提供参考。

收稿日期:2006-07-11

修回日期:2006-08-25

作者简介:林宝凤(1965-),女,广东人,副教授,主要从事功能高分子材料,再生资源化学方面的教学和研究工作。

\* 国家自然科学基金项目(No. 50263001)和广西科技厅攻关项目(桂科攻0330002-1)联合资助。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

原料:木薯淀粉(NS,白色粉末状);双氧水(分析纯,浓度为30%); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $\text{NaOH}$ (分析纯);HH-1氧化淀粉(武鸣淀粉厂提供,不含 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )。

仪器:721-B型分光光度计(上海第三分析仪器厂出品);NDJ-4旋转粘度计(上海安德仪器设备有限公司出品);LD5-2A低速离心机(北京离心机厂生产);BCD-256冰箱(安徽博西华制冷有限公司出品)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 氧化淀粉及羟胺试剂的制备

1.2.1.1 氧化淀粉的制备 在1 L的反应容器里加入30%的淀粉浆,控制淀粉浆的温度在 $50^\circ\text{C}$ ,用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH}$ 调pH值为10。不加催化剂或分别加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,再加入30%的双氧水反应60 min。然后立刻用砂芯漏斗过滤,洗涤,干燥。所得氧化淀粉分别为无催化氧化淀粉(NC OS)、 $\text{FeSO}_4$ 催化氧化淀粉( $\text{FeSO}_4$  OS)、 $\text{CuSO}_4$ 催化氧化淀粉( $\text{CuSO}_4$  OS)和 $\text{NiCl}_2$ 催化氧化淀粉( $\text{NiCl}_2$  OS)。

1.2.1.2 羟胺试剂的制备 将25.00 g分析纯盐酸羟胺溶于蒸馏水中,加入100 ml  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液,加蒸馏水稀释到500 ml。

#### 1.2.2 羧基含量测定<sup>[7]</sup>

称取5.000 g氧化淀粉试样于150 ml烧杯中,加25 ml  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl溶液,在30 min内不断摇动搅拌,然后用玻璃砂芯漏斗过滤,用无氨蒸馏水洗至无氯离子为止。将脱灰后的淀粉转移到600 ml烧杯中,加300 ml蒸馏水,加热煮沸5~7 min,趁热以酚酞作指示剂,用 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至终点(糊液成粉红色),消耗的体积为 $V_1$ 。

按照同样的方法进行空白滴定,即称取同样质量的原淀粉于600 ml烧杯中加300 ml蒸馏水糊化,用 $\text{NaOH}$ 标准溶液趁热滴定至酚酞变色,消耗的体积为 $V_2$ 。

羧基含量(%) =  $(V_1/m_1 - V_2/m_2) \times$  碱当量浓度  $\times 0.045 \times 100$ ,

其中 $m_1$ 为氧化淀粉的质量, $m_2$ 为原淀粉的质量。

#### 1.2.3 羰基含量测定

在500 ml的烧杯里将4.00 g氧化淀粉试样溶于100 ml水中配成悬浊液。悬浊液在沸水浴里糊化20 min,冷却到 $40^\circ\text{C}$ ,再用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl调节pH值到

3.2。移入500 ml带玻璃塞三角瓶中,准确加入15 ml羟胺试剂,加塞,在 $40^\circ\text{C}$ 放置4 h。用 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl标准溶液快速滴至pH值到3.2,记录HCl标准溶液消耗的体积为 $V_1$ 。称取同样质量的原淀粉,按照同样的方法进行空白滴定,记录HCl标准溶液消耗的体积为 $V_2$ 。

羰基含量(%) =  $(V_1/m_1 - V_2/m_2) \times$  酸当量浓度  $\times 0.028 \times 100$ ,

其中 $m_1$ 为样品的质量, $m_2$ 为原淀粉的质量。

#### 1.2.4 淀粉的透明度测定

称取一定量的淀粉试样,配成质量分数为1%的淀粉乳,置沸水浴中加热、搅拌15 min并保持淀粉乳的体积不变。冷却至 $25^\circ\text{C}$ ,在721-B型分光光度计上,以蒸馏水作参比,用1 cm比色皿,于650 nm波长处测定淀粉糊的透光率。

#### 1.2.5 粘度测定

往15%(w/w)的淀粉浆里加入20% $\text{NaOH}$ 糊化,持续搅拌2 min,静置5 min后在 $16^\circ\text{C}$ 下测定其粘度。

#### 1.2.6 冻融稳定性测定

将6%的淀粉乳充分糊化,冷却至室温后,于 $-20^\circ\text{C}$ 的冰箱内保存24 h后取出,室温下自然解冻,3000 r/min离心20 min,弃取上层清液(若无水析出,则反复冻融,直至析出),称取沉淀物重量,析水率按以下公式计算。

析水率 =  $(\text{糊重} - \text{沉淀物重}) / \text{糊重} \times 100\%$ 。

#### 1.2.7 凝沉曲线绘制

把浓度为1%的淀粉糊放入100 ml,直径20 mm的刻度管中,在室温下每隔一段时间记录上层清液体积,绘成上层清液体积百分比对时间的变化曲线,即淀粉糊的凝沉曲线。

#### 1.2.8 重金属离子对氧化淀粉凝沉特性的影响

称取3份1.00 g HH-1氧化淀粉分别与100 ml蒸馏水、 $50 \times 10^{-6}$ 的 $\text{CuSO}_4$ 溶液、 $50 \times 10^{-6}$ 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液混合,放置12 h以达到平衡,然后在沸水浴中糊化。冷却后倒入100 ml,直径20 mm的刻度管中,在室温下每隔一段时间记录上层清液体积,绘成上层清液体积百分比对时间的变化曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 羧基含量和羰基含量

根据淀粉氧化的机理,在氧化过程中淀粉分子的C-2、C-3、C-6位置上的羟基首先被氧化成羰基或醛基,然后进一步氧化成羧基,因此氧化淀粉羧基含量越大,说明淀粉的氧化程度越深,即金属离子的催化作用越强。由表1可以看出,用双氧水作氧化剂制备

氧化淀粉时,不加催化剂制得的氧化淀粉羧基含量和羰基含量都很小;加入  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$  作催化剂后,羧基含量和羰基含量都有明显的提高,其中  $\text{FeSO}_4$  催化制得的氧化淀粉羧基含量比  $\text{CuSO}_4$  催化制得的氧化淀粉羧基含量高,而  $\text{CuSO}_4$  催化制得的氧化淀粉羰基含量比  $\text{FeSO}_4$  催化制得的氧化淀粉羰基含量高,说明  $\text{FeSO}_4$  比  $\text{CuSO}_4$  催化作用略高。加入  $\text{NiCl}_2$  作催化剂后制得的氧化淀粉羧基含量和羰基含量与不加催化剂的氧化淀粉并无很大差别,可见  $\text{NiCl}_2$  在此氧化过程中并没有起到催化作用。

表1 不同氧化淀粉的羧基含量和羰基含量

Table 1 Carboxyl and carbonyl content of different oxidized starches

氧化淀粉 Oxidized Starch	羧基含量 Carboxyl content (%)	羰基含量 Carbonyl content (%)
$\text{FeSO}_4$ OS	0.060	0.118
$\text{CuSO}_4$ OS	0.034	0.440
$\text{NiCl}_2$ OS	0.016	0.095
NC OS	0.016	0.097

## 2.2 透明度

由图1可以看出,原淀粉经过氧化后,透明度都有大幅度提高,并且原淀粉、无催化氧化淀粉、 $\text{CuSO}_4$  催化氧化淀粉、 $\text{FeSO}_4$  催化氧化淀粉透光率依次增高,这与羧基含量的递增顺序是一致的。这是由于淀粉经过氧化后,羧基的引进阻碍了淀粉分子间氢键的缔合,使得氧化淀粉的透明度提高,并且随着羧基含量的增大透明度也相应增大。另外,淀粉在氧化过程中,伴随着分子链的断裂,分子量降低,使得氧化淀粉的透明度比原淀粉有明显的提高。

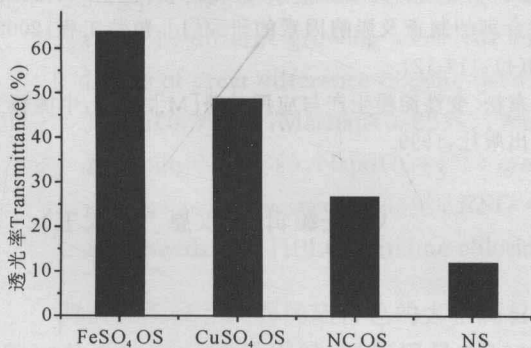


图1 不同淀粉的透光率

Fig. 1 The transmittance of different starches

## 2.3 粘度

由表2可以看出,原淀粉经过氧化后粘度均有明显降低,这主要是因为双氧水氧化使得淀粉糖苷键急剧断裂,引起淀粉分子的聚合度降低,分子量下降,粘度降低。另外,氧化淀粉引入羧基,表面带有负电荷,电荷的相互排斥,也使得淀粉的粘度降低。原淀粉、无

催化氧化淀粉、 $\text{CuSO}_4$  催化氧化淀粉、 $\text{FeSO}_4$  催化氧化淀粉粘度依次降低,这与羧基含量递增、透明度降低的顺序是一致的。

表2 不同淀粉的粘度

Table 2 The viscosity of different starches

淀粉 Starch	粘度 Viscosity (mpa·s)
$\text{FeSO}_4$ OS	170
$\text{CuSO}_4$ OS	210
NC OS	7100
NS	$8.7 \times 10^5$

## 2.4 冻融稳定性

由表3可见,原淀粉冻融析水率为6.39%,而无催化氧化淀粉的析水率为3.91%,说明淀粉经过氧化后冻融稳定性有所提高。这是由于淀粉经过氧化后,羧基和羰基的引进减少淀粉分子间氢键的缔合,使得淀粉的凝沉性降到最低。然而, $\text{FeSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  催化氧化淀粉冻融析水率却高达53.89%和54.86%,这与氧化淀粉凝沉性降低是不相符合的。我们认为这可能是由于淀粉的吸附和包藏作用,使得加入的催化剂铁离子和铜离子难以彻底的清洗掉,而少量的重金属离子对淀粉的凝沉性就有较大的影响,并且其影响可能超过了羧基和羰基对凝沉性的影响。

表3 不同淀粉的冻融析水率

Table 3 Syneresis of different starches

淀粉 Starch	析水率 Syneresis (%)
$\text{FeSO}_4$ OS	53.89
$\text{CuSO}_4$ OS	54.86
NC OS	3.91
NS	6.39

## 2.5 凝沉曲线

由图2可以看出,无催化氧化淀粉比原淀粉的凝沉性略低,凝沉速度较慢,在前4h 基本无清液析出,4 h 之后上层清液逐渐增大,但增长速度不是很快。而  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  催化氧化淀粉比原淀粉的凝沉性高,且在10 h 之内凝沉速度非常快,10 h 之后凝沉速度趋于平缓,基本接近最大沉降体积。这与前面冻融稳定性的结果是相符合的。 $\text{FeSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  催化作用下制备的氧化淀粉凝沉倾向高,凝沉速度快。这可能由于氧化淀粉自身带有负电荷,催化剂中的铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$  被双氧水氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ) 和铜离子带有较多的正电荷,使得催化剂阳离子容易吸附在氧化淀粉上。糊化后的氧化淀粉在放置过程中,催化剂阳离子与淀粉分子间以配位键的作用使糊液易于取向排列形成凝胶束,水从凝胶网络中析出,凝沉性增加。

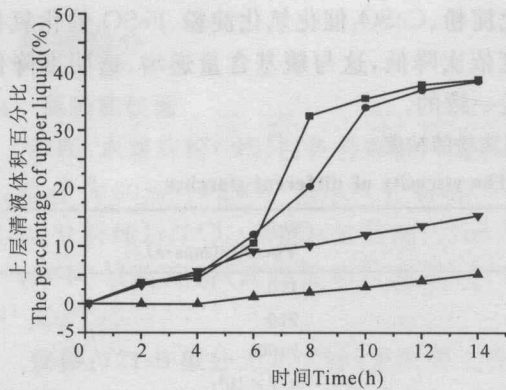


图2 各种淀粉的凝沉曲线

Fig. 2 The retrogradation curve of different starches

■: FeSO<sub>4</sub> OS; ●: CuSO<sub>4</sub> OS; ▲: NC OS; ▼: NS

## 2.6 重金属离子对氧化淀粉凝沉性的影响

由图3可以看出,同样是HH-1氧化淀粉,在蒸馏水中糊化的氧化淀粉与在50 ppm的CuSO<sub>4</sub>溶液、50 ppm的Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液糊化的氧化淀粉凝沉速度和凝沉程度有明显的差别。CuSO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的存在使氧化淀粉的凝沉速度加快,凝沉程度更高,并且Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>比CuSO<sub>4</sub>对凝沉性的影响更大。这证实了前面2.4和2.5的推断,FeSO<sub>4</sub>和CuSO<sub>4</sub>催化作用下制备的

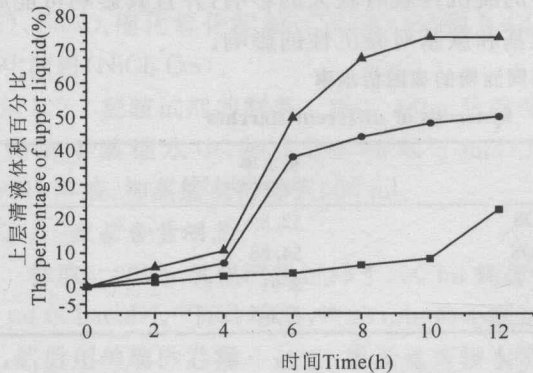


图3 重金属离子对氧化淀粉凝沉性的影响

Fig. 3 The effect of heavy metal ions on the retrogradation of oxidized starch

■: 蒸馏水; ●: 50ppmCuSO<sub>4</sub>; ▲: 50ppmFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
 ■: Distilled water; ●: 50ppmCuSO<sub>4</sub>;  
 ▲: 50ppmFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

氧化淀粉由于残留有催化剂阳离子而使得氧化淀粉冻融稳定性变差,凝沉倾向加大。

## 3 结束语

FeSO<sub>4</sub>和CuSO<sub>4</sub>对双氧水氧化淀粉都有一定的催化作用,FeSO<sub>4</sub>的催化作用最强,其催化制得的氧化淀粉羧基含量最大,CuSO<sub>4</sub>催化作用次之,NiCl<sub>2</sub>基本不起催化作用。铁、铜离子一方面通过催化作用提高了氧化淀粉的透明度降低了粘度;另一方面铁、铜离子对氧化淀粉的凝沉性有较大的影响,使体形更易凝沉,冻融稳定性降低。所以,残留的金属离子是通过什么作用使体系的凝沉特性发生变化,是什么作用使体系的凝沉性增大,如何消除氧化淀粉中的重金属离子,这些都是我们下一步要研究解决的问题,否则会影响氧化淀粉的凝沉性以及氧化淀粉制品的稳定性及其应用效果。

### 参考文献:

- [1] 全易,夏天喜,王蕴华,等. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>固相氧化法合成氧化淀粉及微波催化[J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(3): 12-14.
- [2] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] 陈慧,冯国涛. 淀粉氧化基本特征[J]. 皮革科学与工程, 2005, 15(4): 15-19.
- [4] 杜建功,赵雅琴,张占柱. 双氧水对淀粉的氧化性能研究[J]. 化工科技, 2001, 9(6): 16-18.
- [5] 谢奕明. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化法冷制淀粉胶[J]. 江西化工, 2003, 3: 92-93.
- [6] 王高升,滕立军,王倩,等. 在室温条件下H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化淀粉粘合剂的制备及影响因素的研究[J]. 包装工程, 2002, 23(4): 117-121.
- [7] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

(责任编辑:凌汉恩 邓大玉)