

阳离子多孔淀粉的制备及其对卷烟挥发性醛类吸附研究

谢梦焕¹, 宁敏², 徐迎波², 王程辉², 杜先锋^{*1}

(1. 安徽农业大学 茶与食品科技学院, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽中烟工业有限责任公司/烟草化学安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230088)

摘要: 阳离子多孔淀粉是一种新型化学改性淀粉, 将其添加到卷烟过滤嘴中可用于吸附主流烟气中的小分子醛类。以玉米淀粉为原料制备玉米多孔淀粉, 以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂, 采用碱催化干法制备阳离子多孔淀粉, 考察了醚化剂与多孔淀粉的质量之比、NaOH 与醚化剂质量之比、反应温度及反应时间对取代度和反应效率的影响, 优化出最佳条件如下: 醚化剂与多孔淀粉质量之比 0.04, NaOH 与醚化剂质量之比 2.0, 反应温度 80 °C, 反应时间 4 h。将阳离子多孔淀粉添加到卷烟过滤嘴中考察其对卷烟主流烟气中巴豆醛的吸附效果, 结果表明添加 10 mg 多孔淀粉的烟支中巴豆醛质量分数降低了 14.94%, 而添加 10 mg 阳离子多孔淀粉的烟支中巴豆醛质量分数降低了 37.36%。

关键词: 阳离子多孔淀粉; 取代度; 反应效率; 巴豆醛

中图分类号: TS 236.9 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2016)11—1142—06

Preparation of Cationic Porous Starch and It's Adsorption of Volatile Aldehydes in Cigarette Smoke

XIE Menghuan¹, NING Min², XU Yingbo², WANG Chenghui², DU Xianfeng^{*1}

(1. College of Tea and Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;
2. China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd./Anhui Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Hefei 230088, China)

Abstract: Cationic porous starch was a new chemical modified starch which can be used as adsorbent in cigarette to absorb crotonaldehyde in mainstream of smoke. The preparation of cationic porous starch was carried out by alkali catalytic under dry process via the reaction of porous corn starch with 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethyl ammonium chloride. Different preparation conditions were investigated based on the degree of substitution (DS) and reaction efficiency (RE), including the mass ratio of etherifying agent/starch and sodium hydroxide/etherifying agent, temperature and reaction duration. The reaction conditions were optimized with 0.04 and 2.0 of the mass ratio of etherifying agent/starch and sodium hydroxide/etherifying agent was at 85 °C for 4 h. The results showed that a 37.36 % reduction of crotonaldehyde in cigarette smoke with 10 mg cationic porous starch and only 14.94 % reduction with 10 mg porous starch.

Keywords: cationic porous starch, DS, reaction efficiency, crotonaldehyde

收稿日期: 2015-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471700); 烟草化学安徽省重点实验室开放课题(0920140109013)。

* 通信作者: 杜先锋(1963—), 男, 安徽合肥人, 工学博士, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: dxf@ahau.edu.cn

卷烟烟气是多种化合物组成的复杂混合物,分为粒相和气相两个部分^[1],研究表明气相中的有害物质主要包括:一氧化碳、氮氧化物、氨、气相自由基、氢氰酸、氯乙烯、吡啶、挥发性的醛类物质、挥发性亚硝胺等^[2];其中挥发性羰基化合物是卷烟主流烟气中主要有害成分之一,包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、丙烯醛、巴豆醛、丙酮和丁酮等,被列入Hoffman名单中^[3]。其中巴豆醛属中等毒类物质,是呼吸道纤毛毒素,它与氰化氢一起被人体吸入后,抑制了肺排泄物的清除,从而引起肺部疾病^[4]。对眼结膜及上呼吸道粘膜有强烈刺激作用,长期接触会引起慢性鼻炎、神经系统机能障碍。因此,降低卷烟中巴豆醛含量能减少烟气对人体的伤害。目前市场上所用的卷烟滤嘴大多是无选择性的降低卷烟烟气中的粒相物和气相物成分,在降害的同时把烟气中令人愉悦的烟碱成分也同时降低,香气因此而显著减少。因此一种既不影响香烟特有香气,又能降低烟气有害成分,还能为消费者所接受的卷烟滤嘴添加剂亟待开发。

胺类化合物与淀粉分子中的羟基发生醚化反应生成具有氨基的醚类衍生物,因其具有与带负电荷物质相吸引的趋势,称为阳离子淀粉^[5]。该反应的反应机理是淀粉首先在碱性条件下被活化,活化后的淀粉分子具有较强的亲核性;第二步是醚化剂3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵在碱性条件下的闭环生成活性更高的环氧基季铵盐的反应,闭环后醚化剂具有更强的亲电性;第三步是活化后的淀粉分子与活化后的季铵盐发生醚化反应生成阳离子淀粉。阳离子淀粉是一类重要的淀粉醚类衍生物,由于其具有许多原淀粉所不具备的性质,因此广泛应用于纺织、造纸等工业领域。其实用性的关键在于对负电荷物质的亲和性^[6]。以3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂,采用干法制备阳离子淀粉,干法具有工艺简单、反应效率高、能耗低、环境污染小等特点^[7],所得产物对人体无毒副作用,可以用于卷烟滤嘴中。卷烟烟气中的小分子醛类(甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、丙烯醛及巴豆醛)分子结构中氧原子上带有部分负电荷,与阳离子多孔淀粉的正电性有相互吸引的作用,因此将阳离子多孔淀粉应用于卷烟过滤嘴中对部分有害成分有很好的吸附效果。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

多孔淀粉:实验室自制;巴豆醛-DNPH 衍生物标品:色谱纯。

1.2 实验仪器

傅立叶红外光谱分析仪:美国赛默尔飞世尔公司产品;超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 阳离子多孔淀粉的制备方法 参考朱玉等的方法制备多孔淀粉,准确称取一定质量的绝干多孔淀粉,加入适量 NaOH 溶液,均匀搅拌 5 min,混合均匀;再喷适量醚化剂溶液混合,搅拌 5 min,将此混合物在指定温度下反应一定的时间^[8]。所得产品用无水乙醇反复洗涤,直至洗涤液中滴入 AgNO₃ 溶液无白色沉淀,表明产品中未反应的醚化剂洗涤干净。将该洗涤干净的产品放入干燥箱中干燥,粉碎过筛,检测产品取代度。

1.3.2 阳离子多孔淀粉取代度的测定及结构表征 取代度(DS)指每个葡萄糖残基中羟基被取代基所取代的平均数^[9]。

含氮量测定参照 GB 12091—89 方法,根据含氮量计算取代度(DS)^[10]及反应效率(RE):

利用扫描电镜对阳离子化后的多孔淀粉进行表面形貌表征。采用 KBr 压片法对多孔淀粉及洗涤并干燥后的阳离子多孔淀粉进行结构表征。

1.3.3 巴豆醛-DNPH 衍生物标准曲线的绘制 准确量取一定量的 1 mg/mL 巴豆醛-DNPH 衍生物标品,以巴豆醛-DNPH 衍生物中巴豆醛含量计算。用乙腈溶液稀释为 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液^[4],用高效液相色谱仪进行分析,外标法绘制标准曲线。

1.3.4 阳离子多孔淀粉对卷烟主流烟气中小分子醛类的吸附 捕集滤片:取剑桥滤片若干,分别在每个滤片上均匀滴加 0.075 mol/L DNPH 溶液 2 mL,置于干燥器中干燥后备用。

卷烟抽吸前需在捕集滤片上喷洒 0.046 mol/L 乙腈-高氯酸溶液 1.0 mL,每个样品组使用一个剑桥滤片^[4]。在湿度(60 $\pm$ 2)%、温度(22 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 的环境下抽吸卷烟^[11],同时捕集主流烟气,5支卷烟为一个样品组。抽吸频率为每 60 s 抽吸 2 s。卷烟抽吸结束

后,空吸两次。取出剑桥滤片,转移至 50 mL 锥形瓶中,加入 $V(\text{乙腈}):V(\text{吡啶})=98:2$ 混合溶液 25 mL,常温下超声萃取 15 min,放置 30 min,取一定量萃取液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,转移至 2 mL 色谱进样瓶中进行高效液相色谱测定^[12]。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 醚化剂与多孔淀粉质量之比对取代度和反应效率的影响 以 NaOH 与醚化剂质量之比为 1.5、反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 4 h 为实验条件,考察醚化剂与多孔淀粉质量之比对制备阳离子淀粉取代度和反应效率的影响,结果见表 1。

表 1 醚化剂与淀粉质量比对取代度和反应效率的影响

Table 1 Effects of mass ratio of etherifying agent to starch on DS and RE

$m(\text{醚化剂}):m(\text{多孔淀粉})$	氮质量分数/%	取代度	反应效率/%
0.02	0.137	0.016 1	93.42
0.03	0.192	0.022 7	87.81
0.04	0.244	0.029 5	85.59
0.05	0.266	0.032 4	75.20
0.06	0.303	0.036 3	70.21

由表 1 可看出:随着醚化剂用量的增加,取代度逐渐增大,但反应效率持续减小,当阳离子醚化剂与多孔淀粉之比从 0.02 增加至 0.06 时,取代度从 0.016 增大到 0.036,而反应效率由 93.42% 下降至 70.21%。这种变化趋势是由于当醚化剂用量增加时,多孔淀粉分子表面可利用的醚化剂分子增多,以致反应程度增大,取代度增加;另一方面,根据可逆化学反应效率规律判断,随着醚化剂用量增加,导致逆反应进行,因此反应效率下降^[13]。随着醚化剂用量的增加,淀粉中脱水葡萄糖单元可反应的羟基量相对减少,反应速度会有所降低^[14]。考虑到作者研究的阳离子多孔淀粉用于吸附卷烟烟气中的巴豆醛,随其取代度的增加,分子中电荷密度增加,致使阳离子多孔淀粉的电中和能力随之增强^[15]。因而醚化剂与多孔淀粉质量之比选定为 0.04。

2.1.2 NaOH 与醚化剂用量比对取代度和反应效率的影响 以醚化剂与多孔淀粉质量之比为 0.04、体系中水质量分数为 25%、反应温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 3 h 为实验条件,对 NaOH 与醚化剂质量之比对制备

阳离子多孔淀粉取代度和反应效率的影响进行了研究,结果见表 2。

表 2 NaOH 与醚化剂用量之比对取代度和反应效率的影响

Table 2 Effects of mass ratio of sodium hydroxide to etherifying agent on DS and RE

$m(\text{NaOH}):m(\text{醚化剂})$	氮质量分数/%	取代度	反应效率/%
1.0	0.202	0.023 1	67.02
1.5	0.275	0.026 7	77.46
2.0	0.318	0.031 9	92.55
2.5	0.306	0.030 5	88.49
3.0	0.203	0.0240	69.63

从表 2 中可以看出随着碱催化剂用量的增加,取代度和反应效率不断增大,当 NaOH 与醚化剂之比增大到 2.0 时,反应取代度和反应效率增大至最大值,分别为 0.032、92.55%,此后就呈下降趋势。当 NaOH 与醚化剂质量之比增到 3.0 时,反应取代度和反应效率分别降低至 0.024、69.63%。分析这种现象的产生是由于:适量的碱催化剂使淀粉中的羟基转变为氧负离子,致使淀粉羟基的亲核能力大大增强,从而使取代度显著增大^[16]。当碱过量时,容易在淀粉颗粒表面形成胶化层,阻止醚化剂分子向淀粉颗粒中渗透,并加速了醚化剂中季铵基和环氧基的分解。同时,碱过量也使生成的阳离子多孔淀粉的水解反应加速^[17],因此随着加碱量的增加取代度有逐渐下降的趋势。因此,NaOH 与醚化剂之比选择 2.0 较合适。

2.1.3 温度对取代度和反应效率的影响 以醚化剂与多孔淀粉质量之比为 0.04、体系中水质量分数为 25%、时间 3 h、NaOH 与醚化剂质量之比为 2.0 为实验条件,对温度对制备阳离子多孔淀粉取代度和反应效率的影响进行了研究,结果见表 3。

表 3 温度对取代度和反应效率的影响

Table 3 Effects of reaction temperature on DS and RE

温度/ $^{\circ}\text{C}$	氮质量分数/%	取代度	反应效率/%
50	0.170	0.020 0	58.02
60	0.231	0.027 4	79.50
70	0.247	0.029 3	85.00
80	0.269	0.032 1	93.13
90	0.243	0.028 9	83.85

由表 3 可看出:反应体系温度的升高有利于取代度和反应效率的提高,当温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应取

代度与反应效率达到最高,分别为 0.032%、93.13%。此后,当温度继续上升,则取代度和反应效率皆下降,当温度升高到 90 ℃时,取代度与反应效率分别降低到 0.029%、83.85%。分析其原因是在一定温度范围内,随着温度的升高,有利于淀粉颗粒的膨胀和离子及反应试剂分子流动性的增加,使碱催化剂和醚化剂容易渗透到淀粉颗粒中,加速了反应的进行和反应效率的提高^[18]。当温度过高时,加快反应速度的同时导致醚化剂在碱性条件下的水解速度加快,取代度和反应效率均降低。观察发现,当温度达到 90 ℃时,所得产品色泽发黄^[7]。鉴于上述情况,为了保持较高的取代度及反应效率,以及产品良好的色泽,反应温度确定 80 ℃为宜。

2.1.4 时间对取代度和反应效率的影响 以醚化剂与多孔淀粉质量之比为 0.04、体系水质量分数为 25%、NaOH 与醚化剂质量之比为 2.0、温度为 80 ℃为实验条件,对反应时间对制备阳离子多孔淀粉取代度和反应效率的影响进行了研究,结果见表 4。

表 4 时间对取代度和反应效率的影响

Table 4 Effects of reaction time on DS and RE

反应时间/h	氮质量分数/%	取代度	反应效率/%
2	0.226	0.026 8	77.75
3	0.257	0.030 6	88.78
4	0.273	0.032 5	93.71
5	0.266	0.031 7	91.97
6	0.264	0.031 5	90.83

由表 4 可看出:随着反应时间的增加,取代度和反应效率皆有所提高,当反应的时间为 4 h,取代度和反应效率分别为 0.0325%、93.71%,随着反应时间的继续延长,取代度与反应效率两者的变化不大^[19],故选择反应时间为 4 h。

2.2 正交试验结果分析

在进行了单因素试验后,得到单个因素对取代度和反应效率的影响。为确定多个因素协同作用对取代度的影响设计 $L_9(3^4)$ 正交表考察醚化剂与多孔淀粉质量之比、NaOH 与醚化剂质量之比、反应温度及反应时间对取代度的综合作用。

根据正交实验的统计计算得出阳离子多孔淀粉制备的最佳工艺条件为 $A_2B_2C_3D_2$, 即醚化剂与多孔淀粉质量之比为 0.04, NaOH 与醚化剂质量之比 2.0, 反应温度为 80 ℃, 反应时间为 4 h。

表 5 正交实验因素水平表

Table 5 Factors and levels used in orthogonal array design

因素水平	A $m(\text{醚化剂}):$ $m(\text{多孔淀粉})$	B $m(\text{NaOH}):$ $m(\text{醚化剂})$	C 反应温度/ ℃	D 反应时间/ h
1	0.03	1.5	70	3
2	0.04	2.0	80	4
3	0.05	2.5	90	5

表 6 正交实验设计及结果

Table 6 Orthogonal array design and result

实验号	A	B	C	D	取代度
1	1	1	1	1	0.026 6
2	1	2	2	2	0.027 1
3	1	3	3	3	0.028 3
4	2	1	2	3	0.031 1
5	2	2	3	1	0.036 5
6	2	3	1	2	0.035 1
7	3	1	3	2	0.029 5
8	3	2	1	3	0.028 8
9	3	3	2	1	0.028 1
K_1	0.027	0.029	0.030	0.030	
K_2	0.034	0.031	0.029	0.031	
K_3	0.029	0.030	0.031	0.029	
R	0.007	0.002	0.002	0.002	

通过极差分析可知,醚化剂与多孔淀粉质量之比对取代度的影响最大,NaOH 与醚化剂质量之比、反应温度及反应时间对取代度的影响较小。

2.3 阳离子多孔淀粉扫描电镜形貌表征和红外结构表征

图 1 可见,多孔淀粉经阳离子化后其中的多孔结构依然存在,因此多孔的吸附作用依然存在。

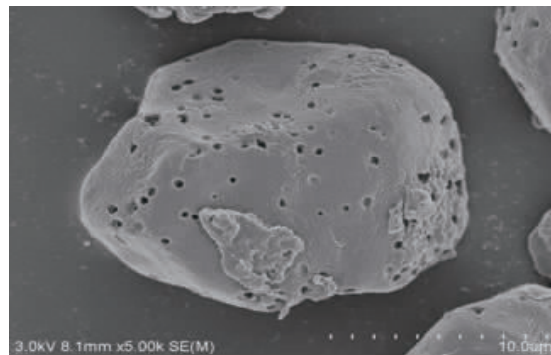


图 1 阳离子多孔淀粉电镜图

Fig. 1 SEM image of cationic porous starch

由图2多孔淀粉和阳离子多孔淀粉的红外图可见:阳离子多孔淀粉在 $1\,482\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,此峰为季铵基团上碳氮键的伸缩震动吸收峰。另外在 $2\,363\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,此峰为季铵基团上甲基碳氢键的伸缩震动吸收峰,而淀粉的红外光谱图中找不到这些吸收峰^[9]。从而证明产物中含有季铵基团,多孔淀粉已被阳离子化。

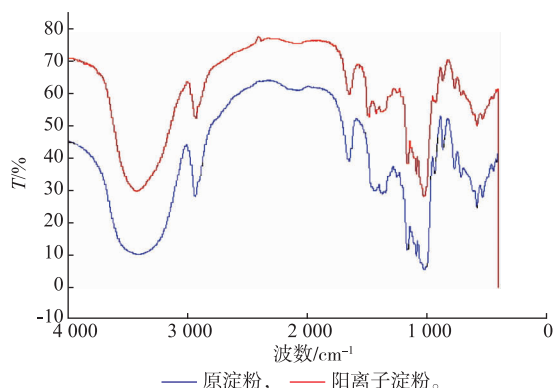


图2 多孔淀粉和阳离子多孔淀粉红外谱图

Fig. 2 Infrared spectrogram of porous starch and cationic porous starch

2.4 阳离子多孔淀粉对卷烟主流烟气中小分子醛类的吸附

2.4.1 标准曲线的绘制 准确称取一定量的巴豆醛-DNPH 衍生物,用体积分数 2%吡啶的乙腈溶液配制成标样母液,稀释为(以巴豆醛-DNPH 衍生物中巴豆醛质量浓度计算) 0.8,1.0,1.2,1.4,1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列标准溶液,在高效液相色谱上进行分析,外标法制作标准曲线。回归方程为 $Y=2.4\times 10^5x-9.68\times 10^4$ 、相关系数 R^2 为 0.998 6、可以看出在线性范围内,相关系数(R^2)达到了 0.998 6,方程具有良好的相关性。

2.4.2 吸附效果的评价 分别将多孔淀粉和阳离子多孔淀粉添加进卷烟过滤嘴中,使用高效液相色谱法测定卷烟烟气中巴豆醛的含量,结果见表 7。

参考文献:

- [1] 李汉超,王淑娟.烟草烟气化学与分析[M]. 郑州:河南科学技术出版社,1991.
- [2] 闫克玉.卷烟烟气化学[M]. 郑州:郑州大学出版社,2002.
- [3] HOFFMANN D,HECHTS S. Advance in Tobacco Carcinogenesis. In Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis.Berlin:CS Cooper and P.L.Grover,Eds.Spring-Verlag1990;63-102.
- [4] 张怀辉,杨式华,徐济仓,等. 高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中巴豆醛[J]. 云南大学学报(自然科学版),2009,31(S1): 305-309.

表 7 空白烟支与处理烟支巴豆醛含量

Table 7 Content of crotonaldehyde in blank cigarette and processed cigarette

材料	巴豆醛含量/ ($\mu\text{g}/\text{支}$)	巴豆醛降低率/%
无添加	17.4	—
添加多孔淀粉	14.8	14.94
添加阳离子淀粉	10.9	37.36

由表 7 可见,添加了多孔淀粉的烟支中巴豆醛质量分数降低了 14.94%,吸附效果主要是多孔淀粉的中空孔结构,使得多孔淀粉具有较大的比表面积、较高的孔隙率、较低的堆积密度、具有优良的吸附性能所以多孔淀粉对巴豆醛有吸附效果^[20]。由表还可以看出,添加了阳离子多孔淀粉的烟支中巴豆醛含量降低了 37.36%。巴豆醛结构中的羰基是一个不饱和基团,由一个 σ 键和一个 π 键构成,由于羰基氧原子的电负性比碳原子大,且由于 π 电子的流动性较大,所以 π 电子不对称地分布在碳和氧之间,氧原子上的电子云密度较高,带有部分负电荷^[21]。由于氧原子上的负电荷与阳离子的正电性的相互吸引作用对巴豆醛有较好的吸附效果。

3 结 语

通过单因素试验得出,随着醚化剂用量的增加取代度增大,反应效率下降。取代度与 NaOH 用量、温度及反应时间之间呈现先增大后减小的变化趋势。最佳值分别为醚化剂与淀粉质量之比为 0.04、NaOH 与醚化剂质量之比为 2.0、反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 4 h。

所得产品添加到卷烟过滤嘴中考察其对卷烟主流烟气中的巴豆醛的吸附效果,由结果得出添加了多孔淀粉的烟支中巴豆醛质量分数降低了 14.94%,而添加了阳离子淀粉的烟支中巴豆醛含量比无添加烟支降低了 37.36%,说明阳离子多孔淀粉对巴豆醛有较好的吸附效果。

- ZHANG Huaihui, YANG Shihua, XU Jicang, et al. Determination of crotonaldehyde in mainstream smoke by high performance liquid chromatography[J]. **Journal of Yunnan University**, 2009, 31(S1):305-309. (in Chinese)
- [5] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [6] 具本植. 高取代度阳离子淀粉的制备与应用研究[D]. 大连:大连理工大学, 2000.
- [7] GEORG H, DIETMAR B, ANDREAS R H. Production of cationic starch ethers using an improved dry process [J]. **Starch/Starke**, 1992, 44(2):69-74.
- [8] 刘晓婷, 董海洲. 碱催化干法制备阳离子淀粉的研究[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(13):38-41.
LIU Xiaoting, DONG Haizhou. Technics research of dry preparation of cationic starch [J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, 2004, 19(13):38-41. (in Chinese)
- [9] 具本植, 张淑芬, 杨锦宗. 高取代度(0.7)阳离子淀粉干法制备研究[J]. 大连理工大学学报, 2002, 5:290-293.
JU Benzhi, ZHANG Shufen, YANG Jinzong. Preparation of cationic starch of high degree of substitution (0.7) using drying process[J]. **Journal of Dalian University of Technology**, 2002, 5:290-293. (in Chinese)
- [10] CARR M E. Preparation of cationic starch containing quaternary ammonium substituents by reactive twin-screw extrusion processing[J]. **J Appl Polym Sci**, 1994, 54(12):1855-1861.
- [11] DONG Jizhou, Serbanc Moldoveanu. Gas chromatography-mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivation with 2,4-dinitrophenylhydrazine[J]. **Journal of Chromatography**, 2004, 1027:25-35.
- [12] 施红林, 徐伟然, 李银科, 等. 快速高效液相色谱测定卷烟主流烟中巴豆醛[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 08.
SHI Honglin, XU Yiran, LI Yinke, et al. Rapid HPLC determination of crotonaldehyde in mainstream of cigarette smoke[J]. **PTCA(PART B:CHEM. ANAL.)**, 2010, 08. (in Chinese)
- [13] 刘晓婷. 干法制备阳离子淀粉工艺及其理化性质的研究[D]. 山东:山东农业大学, 2004.
- [14] 潘安龙, 吴修利, 邢大辉, 等. 半干法制备高取代度阳离子淀粉及表征[J]. 食品科学, 2010, 31(8):6-10.
PAN Anlong, WU Xiuli, XING Dahui, et al. Semi-dry preparation and structural characterization of high-substituted cationic corn starch[J]. **Food Science**, 2010, 31(8):6-10. (in Chinese)
- [15] 魏倩倩. 阳离子淀粉絮凝剂的制备及处理糖蜜酒精废液的研究[D]. 无锡:江南大学, 2008.
- [16] 陈启杰, 陈夫山, 王高升, 等. 半干法制备高取代度阳离子淀粉[J]. 造纸化学品, 2004, 16(1):24-27.
CHEN Qijie, CHEN Fushan, WANG Gaosheng, et al. Preparation of cationic starch with high substituted degree using half-dry process[J]. **Paper Chemicals**, 2004, 16(1):24-27. (in Chinese)
- [17] KHALIL M I, FARAG S. Preparation and characterization of some cationic starches[J]. **Starch/Srarke**, 1998, 50(6):267-271.
- [18] 陈夫山, 王尚玲, 王松林. 高取代度阳离子淀粉的制备及其乳化 AKD 性能研究 [J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(2):167-171.
CHEN Fushan, WANG Shanglin, WANG Songlin. Synthesis and application of high substituted cationic starch in emulsifying AKD[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010, 29(2):167-171. (in Chinese)
- [19] 张晓宇, 童群义. 半干法制备低取代度阳离子淀粉研究[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(5):94-97.
ZHANG Xiaoyu, TONG Qunyi. Preparations of cationic starch with low degree of substitution using semi-dry process [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2005, 24(5):94-97. (in Chinese)
- [20] 姚卫蓉, 姚惠源, 刘传宁. 多孔淀粉的应用[J]. 粮食与饲料工程, 2001(1):45-47.
YAO Weirong, YAO Huiyuan, LIU Chuanning. The application of porous starch [J]. **Cereal & Feed Industry**, 2001(1):45-47. (in Chinese)
- [21] 高鸿宾. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2005.