

# 影响甘薯淀粉磷酸单酯取代度的因素研究

潘丽军, 何传波, 姜绍通

(合肥工业大学)

**摘要:** 以磷酸二氢钠和磷酸氢二钠为酯化剂对甘薯淀粉进行酯化反应, 研究不同因素对淀粉磷酸单酯取代度的影响。结果表明: 甘薯淀粉磷酸单酯的取代度随酯化剂用量、反应温度、反应时间以及催化剂用量的增加而增大, 随 pH 值升高先增后减, 酯化剂配比和真空度对其影响不明显。固定酯化剂配比, 制备甘薯淀粉磷酸单酯的最佳工艺条件为: 反应温度 130~ 140 , 反应时间 2~ 3 h, pH 值 5.5~ 6.0, 酯化剂的配比 3 : 1, 催化剂用量为淀粉质量的 4% ~ 6%。

**关键词:** 甘薯; 淀粉磷酸单酯; 取代度; 影响因素; 制备

**中图分类号:** TS23512

**文献标识码:** A

**文章编号:** 100226819(2002)0320100206

淀粉磷酸单酯是淀粉阴离子衍生物, 具有分散液透明、粘度高、抗老化、稳定性好的特性和良好的保水性能, 低温长期储存或重复冷冻、融化时, 也无水分析出<sup>[1]</sup>。不同取代度的淀粉磷酸单酯已广泛应用于食品、医药、化工和其它工业, 尤其是在冷冻食品加工方面。淀粉磷酸单酯还有助于植物油稳定, 是植物油分散于水中的良好乳化剂<sup>[1,2]</sup>。目前生产淀粉磷酸单酯多采用玉米、马铃薯淀粉, 而关于甘薯淀粉磷酸单酯的研究在国内外报道很少。我国甘薯资源丰富, 产量占世界总产量的 80% 左右, 甘薯淀粉的深加工问题急需解决。本文以甘薯淀粉为原料, 研究了淀粉磷酸单酯制备过程中不同因素对其取代度的影响, 寻求适合不同应用要求的甘薯淀粉磷酸单酯制备条件, 为甘薯淀粉的精深加工探索一条新的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

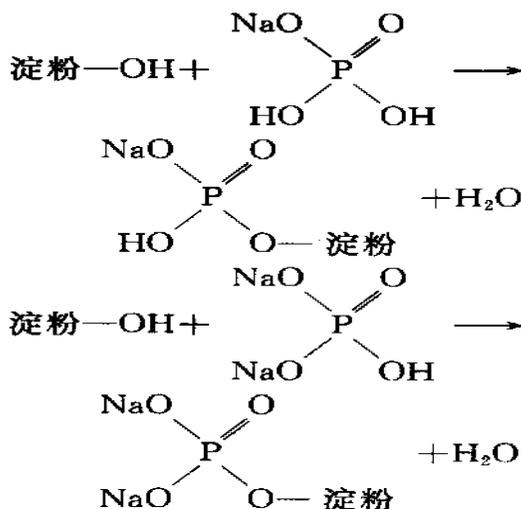
甘薯淀粉, 一级品, 由桐城乐健食品有限公司淀粉厂生产。

磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、尿素、钼酸铵、抗坏血酸、磷酸二氢钾、氢氧化钠、盐酸、硫酸、硝酸、过氧化氢均为分析纯。

### 1.1.2 淀粉磷酸单酯的制备原理

淀粉与磷酸盐起酯化反应得淀粉的正磷酸酯衍生物。所用的磷酸盐有正磷酸盐和缩水磷酸盐、三聚

磷酸盐等。磷酸盐不同, 酯化反应产物就有差别。应用正磷酸盐和缩水磷酸盐可以得到淀粉磷酸单酯。淀粉与正磷酸盐发生酯化反应可表示如下:



正磷酸盐的酯化是通过焦磷酸盐为中间体的反应。这两种正磷酸盐受热都脱水分解成焦磷酸盐:



生成的焦磷酸盐再与淀粉羟基起反应得到淀粉磷酸酯。在反应体系中加入尿素可以提高淀粉和磷酸盐之间的反应效果及加快反应速度, 尿素不仅起到催化剂的作用, 还可以和淀粉反应最终生成含有氮取代的磷酸基团。

### 1.1.3 制备工艺

制备淀粉磷酸单酯的方法有湿法、干法和半干法。实验室常规制备方法是湿法工艺: 将淀粉分散于磷酸盐的水溶液中浸泡、搅拌、过滤, 滤饼在 50 以下干燥至含水率 10% 左右, 然后再进行固相酯化反应。其具体的工艺流程如下:

收稿日期: 2001211205 修订日期: 2001212210  
基金项目: 安徽省科技厅“九五”攻关重点项目(9911005)  
作者简介: 潘丽军, 教授, 合肥市六安路 269 号 合肥工业大学生物与食品工程学院, 230069



续表 2

试验号	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>1</sub> X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>2</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>										X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y <sub>i</sub>							
							X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>5</sub>													
19	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	3133	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1114
20	1	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	3133	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1121
21	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	0167	3133	-0.167	-0.167	-0.167	1140
22	1	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	3133	-0.167	-0.167	-0.167	1104
23	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	3133	-0.167	-0.167	1131
24	1	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	3133	-0.167	-0.167	1129
25	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	0133	-0.167	1121
26	1	0	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	0167	3133	-0.167	1117
27	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1122
28	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1124
29	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1123
30	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1122
31	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1119
32	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1121
33	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1118
34	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1119
35	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1123
36	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	-0.167	1118

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1.1 酯化剂配比对 DS 的影响

取不同的磷酸盐配比 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 与 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的摩尔比) 进行试验, 结果表明: DS 随 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 与 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的摩尔比从 0.12 增加到 5, 先增后减, 但总体相差不是很大, 在两者摩尔比为 3 : 1 时有最大值。这可能是因为不同的磷酸盐配比可以形成不同 pH 值的缓冲液, 当两者摩尔比为 3 : 1 时 pH 值为 6.10 左右, 不需加入太多的盐酸或氢氧化钠调节 pH 值, 从而避免了在反应体系中引入过多的水。当两者摩尔比偏高或偏低时, 体系过酸或过碱, 需用大量的稀盐酸或氢氧化钠回调 pH 值, 增加了体系中的含水量, 冲稀了反应体系, 从而使 DS 降低。

#### 2.1.1.2 pH 值对 DS 的影响

当淀粉浸泡液的 pH 值从 3 到 9 变化时, 取代度的变化如图 1 所示, 从中可以看出: pH 值对 DS 影响很大, pH 值为 5~6 h 有较高的 DS。当 pH 值较低时, 由于会引起糖苷键的水解而降低产品的粘度, 得不到理想产品; 当 pH 值较高时, 不仅反应效率降低, 而且淀粉会在碱性环境下糊化, 产生溶胀交联, 所以即使能达到一定的 DS, 也得不到所需产物<sup>[6]</sup>。因此 pH 值控制在 5.15~6.10 之间为宜。

#### 2.1.1.3 酯化反应温度对 DS 的影响

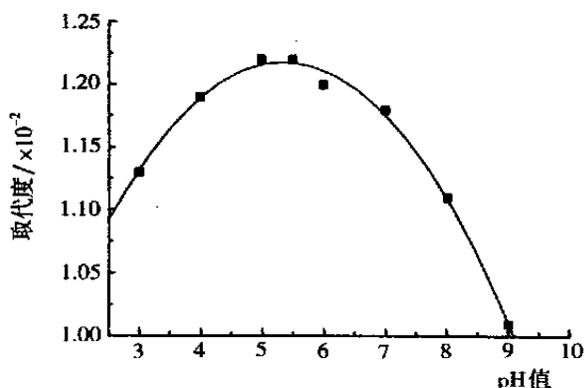


图 1 pH 值对 DS 的影响

Fig 1 Effects of pH values on DS of phosphate monoester of sweet potato starch

反应温度由 100 到 170 之间变化, 其余反应条件如上面 1.1.5 所述。试验结果表明(图 2), 随温度升高, DS 增加较快, 这是因为较高的温度有利于淀粉链间氢键的断裂, 从而可以让更多的酯化剂分子接近羟基进行反应。但当温度达到 150 时, 反应 1 h 左右样品颜色变黄, 此后在更高的温度时, 不但样品色泽加深, 而且淀粉会发生裂解。因此固相酯化反应的温度以 130~140 为宜。

#### 2.1.1.4 反应时间对 DS 的影响

反应时间由 1 h 到 7 h 之间变化, 其余反应条件与 2.1.1.3 相同。试验表明 DS 与酯化反应时间的

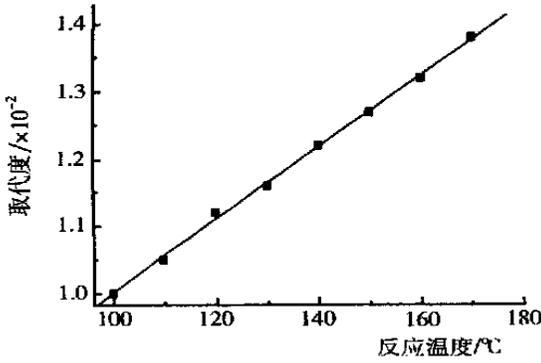


图 2 反应温度对甘薯淀粉磷酸酯 DS 的影响  
Fig. 2 Effects of reaction temperature on DS of phosphate monoester of sweet potato starch

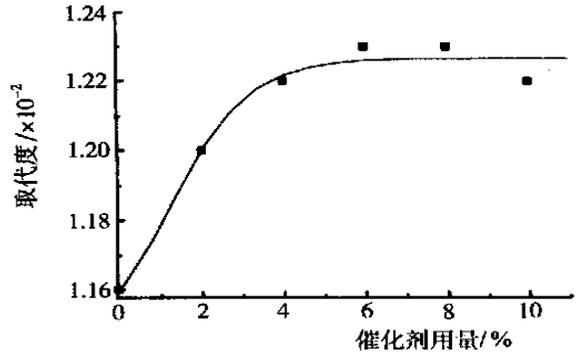


图 3 催化剂用量对甘薯淀粉磷酸酯 DS 的影响  
Fig. 3 Effects of catalyst concentration on DS of phosphate monoester of sweet potato starch

关系和温度对 DS 影响的趋势相似, 随时间增长而增加。当温度为 140 时, 时间超过 3 h 后会导致淀粉热降解, 样品颜色也会变黄。因此酯化反应时间以 2~ 3 h 为宜。酯化反应的时间与温度是密切相关的, 酯化反应温度高, 则反应效率高, 反应时间短; 酯化反应温度低, 则反应效率低, 反应时间延长。

21115 催化剂用量对 DS 的影响

催化剂的添加量由 0 增加到占淀粉质量的 10%, 其余反应条件同上。图 3 为催化剂用量与 DS 的关系, 随催化剂用量增加, DS 增大, 但当添加量达到 4% 后, 随其用量增加, DS 增加缓慢, 到 6% 以后基本上没有增加。一般的催化剂改变反应速度, 而不会影响其最终产物, 但尿素催化剂不仅是参与反应, 加快反应速度, 而且本身也可以与淀粉发生反应, 起着交联剂和取代基的作用, 使降解产物减少, 阻止有色物质生成, 并有含氨基甲酸酯基团衍生物生成<sup>[7]</sup>。但是, 添加尿素之后还有一个不利的影 响, 即降低产品糊的透明度, 并且添加量越多降低越大, 对于相同 DS (0101) 的产品, 尿素添加量分别为 2% 和 10% 时, 糊的透光率则从 8813% 降到 4315%。因此, 尿素添加量不宜过多, 一般占淀粉质量的 3% ~ 6% 为好。

21116 酯化剂用量对 DS 的影响

混合磷酸盐 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> = 3 : 1 (摩尔比)) 加入量分别为: 0, 0103, 0106, 0109, 0112, 0115, 0118 mol, 其余反应条件同上。试验结果表明: 随酯化剂用量的增加, DS 有逐渐增大的趋势, 因为淀粉分子的羟基基团是固定不动的, 其活性取决于接近羟基的酯化剂的多少。因此, 更高的酯化剂浓度, 更多的接近淀粉羟基的酯化剂的数量能导致较高的取代度。但当酯化剂用量达到 0110 mol 时, DS 缓慢上升至最高, 此后若再增加酯化剂用量, DS 并不会有很大提高, 只会使产物所含游离磷增多, 这势必会

给后面的洗涤工序带来困难, 并且会对产品造成不利影响。

21117 真空条件对 DS 的影响

对淀粉磷酸单酯的真空试验研究表明真空条件对 DS 影响并不明显。但真空条件所得的产品比相同条件下不采用真空所得样品颜色较白, 冷水溶解度高, 这是因为真空条件可以减少一些副反应 (如氧化) 的发生。在加用尿素反应时, 不同真空度能控制产物中磷与氮的比值<sup>[8]</sup>。因此, 在对产品性质有特殊要求时, 可以考虑采用真空条件。

212 五因素二次正交旋转组合试验

21211 试验结果的统计分析

由正交旋转组合试验的结果, 经计算得到各因素与甘薯淀粉磷酸单酯取代度相互关系的回归方程如下

$$Y = 11209.7 + 01003.3X_1 - 01025.8X_2 + 01074.2X_3 + 01012.5X_4 + 01009.2X_5 - 01011.2X_1X_2 - 01005X_1X_3 + 01002.5X_1X_4 - 01007.5X_1X_5 - 01006.3X_2X_3 - 01001.3X_2X_4 + 01006.3X_2X_5 + 01012.5X_3X_4 - 01007.5X_3X_5 + 01005X_4X_5 + 01003.9X_1 - 01013.6X_2 - 01002.3X_3 + 01017.7X_4 - 01009.8X_5$$

取 F<sub>0125</sub> 显著水平的回归方程为

$$Y = 11209.7 - 01025.8X_2 + 01074.2X_3 + 01012.5X_4 + 01009.2X_5 - 01011.2X_1X_2 - 01007.5X_1X_5 + 01012.5X_3X_4 - 01007.5X_3X_5 - 01013.6X_2 + 01017.7X_4 - 01009.8X_5$$

对回归方程进行失拟检验

$$F_1 = (S_{yy} - \sum \hat{y}_i^2) / (S_{yy} - \sum \hat{y}_i^2) = 2194 < 3137 = F_{0105}(6, 9);$$

回归方程进行显著性检验

$$F_2 = (S_{回} \ddot{O} f_{回}) \ddot{O} (S_{剩} \ddot{O} f_{剩}) = 10129 > 3137 = F_{0101}(20, 15);$$

相关系数:  $R^2 = S_{回} \ddot{O} S_{总} = 01931\ 97$

由以上计算可知: 该方程的显著性水平为 0101, 且拟合得很好。将中心处理公式及各因素编码公式代入, 得欲求回归方程为:

$$Y = 01282\ 0 + 01068\ 8Z_1 + 01161\ 6Z_2 + 01003\ 4Z_3 - 01210\ 1Z_4 + 01053\ 9Z_5 - 01009\ 4Z_1Z_2 - 01002\ 5Z_1Z_5 + 01000\ 8Z_3Z_4 - 01000\ 2Z_3Z_5 - 01013\ 6Z_2^2 + 01017\ 7Z_4^2 - 01001\ 6Z_5^2$$

21212 最佳制备工艺条件的确定

由表 3 的方差分析可以看出: 在一次项中, 浸泡液的 pH 值和酯化反应温度对 DS 影响高度显著, 反应时间对其影响显著, 催化剂的添加量的影响较显著; 交互项中, 只有酯化剂配比与 pH 值的交互项及反应温度与时间的交互项对 DS 有较显著影响; 二次项上, pH 值和反应时间的二次项影响高度显著, 催化剂的添加量也有显著影响。

表 3 方差分析表

Table 3 The results of analysis of variance

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著水平 A
X <sub>1</sub>	01000 27	1	01000 27	< 1	
X <sub>2</sub>	01016 02	1	01016 02	32110	0101
X <sub>3</sub>	01132 02	1	01132 02	264162	0101
X <sub>4</sub>	01003 75	1	01003 75	7152	0105
X <sub>5</sub>	01002 02	1	01002 02	4104	0110
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	01002 03	1	01002 03	4106	0110
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	01000 40	1	01000 40	< 1	
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	01000 10	1	01000 10	< 1	
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	01000 90	1	01000 90	1180	0125
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	01000 63	1	01000 63	1125	
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	01000 03	1	01000 03	< 1	
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	01000 63	1	01000 63	1125	
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	01002 5	1	01002 5	5101	0110
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	01000 90	1	01000 90	1180	0125
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	01000 40	1	01000 40	< 1	
X <sub>1</sub>	01000 49	1	01000 49	< 1	
X <sub>2</sub>	01005 91	1	01005 91	11184	0101
X <sub>3</sub>	01000 17	1	01000 17	< 1	
X <sub>4</sub>	01009 98	1	01009 98	20101	0101
X <sub>5</sub>	01003 10	1	01003 10	6121	0105
回归	01182 2	20			
剩余	01013 3	15			
误差	01004 5	9			
总体	01195 5	35			

注:  $F_{0101}(1, 9) = 1016$ ;  $F_{0105}(1, 9) = 5112$ ;  $F_{0110}(1, 9) = 3136$ ;  $F_{0125}(1, 9) = 1151$

利用计算机对回归方程进行组合寻优, 约束条件为: 反应温度 140 , 时间 3 h, 催化剂添加量 5%, 最后得出的最优制备条件为: 酯化剂的配比为 3 1, 浸泡液的 pH 值 515 左右, 酯化反应温度 130~ 140 , 反应时间 2~ 3 h, 催化剂添加量为淀粉量的 4% ~ 5%。

3 结 论

1) 淀粉磷酸单酯的取代度随酯化剂用量、反应温度、反应时间、催化剂用量的增加而增大, 随 pH 值升高先增后减。

2) 酯化剂配比 ( $Z_1$ )、pH 值 ( $Z_2$ )、酯化反应温度 ( $Z_3$ )、反应时间 ( $Z_4$ )、催化剂用量 ( $Z_5$ ) 对甘薯淀粉磷酸单酯取代度 DS ( $Y$ ) 的影响关系可表示为如下方程

$$Y = 01282\ 0 + 01068\ 8Z_1 + 01161\ 6Z_2 + 01003\ 4Z_3 - 01210\ 1Z_4 + 01053\ 9Z_5 - 01009\ 4Z_1Z_2 - 01002\ 5Z_1Z_5 + 01000\ 8Z_3Z_4 - 01000\ 2Z_3Z_5 - 01013\ 6Z_2^2 + 01017\ 7Z_4^2 - 01001\ 6Z_5^2$$

3) 当  $NaH_2PO_4 : Na_2HPO_4$  (摩尔比) = 3 1 时, 甘薯淀粉磷酸酯的最佳制备工艺条件为: pH 515 左右, 反应温度 130~ 140 、反应时间 2~ 3 h, 催化剂用量为淀粉质量的 4% ~ 5%。所得产品的取代度在 01012 左右。

[参 考 文 献]

[1] 张力田 变性淀粉[M] 广州: 华南理工大学出版社, 1999 197~ 200

[2] Solarek D B. Modified starches: properties and uses Boca Raton[M] Florida: CRC Press, 1986 104~ 107.

[3] 海淀粉技术研究所 GB 12092- 89 淀粉及其衍生物磷总含量的测定方法[S] 北京: 中国标准出版社, 1993 488~ 490

[4] 张友松 变性淀粉生产与应用手册[S] 北京: 中国轻工业出版社, 1999 634~ 636

[5] 姜元荣, 倪巧儿等 淀粉磷酸酯取代度的分析方法[J] 无锡轻工业大学学报, 1999, 18, (3).

[6] Muhammad K, Hussin F, Man Y C. Effect of pH on phosphorylation of sago starch [J] Carbohydrate Polymers, 2000, 42, 85~ 90

[7] Whistler R J, Beniller J N, Pasehoff E F. Starch: chemistry and technology [J] Second edition New York and London Academic Press Inc 1984 349~ 354

[8] Mahmoud Z, Salah M, Said S. Optimizing the conditions for starch dry phosphorylation with sodium mono and dihydrogen orthophosphate under heat and vacuum [J] Starch & Stärke 2000, 52, 95~ 100

## Factors Influencing Degree of Substitution of Phosphate Monoester of Sweet Potato Starch

Pan Lijun, He Chuanbo, Jiang Shaotong

(School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230069, China)

**Abstract:** Factors influencing the degree of substitution (DS) of phosphate monoester of sweet potato starch with esterification of sodium phosphate monobasic ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) and sodium phosphate dibasic ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) were systematically investigated. The results indicated that the degree of substitution of phosphate monoester increased with the level of esterifying agent, reaction temperature, reaction time, and the amount of catalyzer. However, when pH value increased, DS first increased, then decreased. The combination of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and vacuum had no marked influence on DS. Based on above results, the optimum parameters for the preparation of phosphate monoester of sweet potato starch was selected as follows: the reaction temperature is 130~140 °C, reaction time is 2~3 h, pH value is 5.15~6.10, the ratio of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  to  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  is 3, and the concentration of catalyzer is 4%~6% of starch weight.

**Key words:** sweet potato; starch phosphate monoester; degree of substitution (DS); influence factors; preparation

### 1998~2000 年《农业工程学报》检索指标

《中国科技期刊引证报告》(CJCR)及其本刊检索数据

《中国科技期刊引证报告》(CJCR)是由中国科技信息研究所,选择多种期刊评价指标,以一定的中国科技论文统计源期刊(2000年为1406种期刊)引用的数据为依据,对科技期刊论文进行统计分析,进而按照客观数据对期刊进行评价排序。

该报告每年一版,为中国广大科技工作者,期刊编辑部和科研管理部门科学评价期刊,客观准确地选择和利用期刊提供了权威参考依据。

统计数据表明(见表1),本刊最近3年的影响在逐步扩大。

统计数据表明:本刊在农业工程类期刊中位居榜首,与农业类名牌期刊尚有较大差距。

表 1 1998~2000 年《农业工程学报》检索指标  
(中国科技信息研究所:《中国科技期刊引证报告》)

年度	总被引频次 <sup>3</sup>	影响因子 <sup>3</sup>	即年指标	地区分布数	基金和资助论文比例	海外作者论文数	备注:
1998	183	0.132	0.070	24	0.38	—	“3”为较重要指标;本刊海外论文薄弱
1999	234	0.189	0.078	22	0.49	6	
2000	287	0.238	0.073	23	0.51	0	