

响应面法优化芭蕉芋淀粉磷酸单酯制备

黄弼晨¹, 张娟¹, 唐亚芳¹, 徐军², 吴金鸿¹, 王正武^{1,*}

(1.上海交通大学农业与生物学院食品科学与工程系, 上海 200240; 2.南京金陵石化研究院有限公司, 江苏 南京 210046)

摘要: 用响应面法设计试验方案, 以一定物质的量比例的 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 作为酯化剂对芭蕉芋淀粉进行酯化改性, 研究了不同因素对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响。结果表明, 酯化剂物质的量比、磷酸盐与淀粉质量比、反应时间和pH值影响效果均显著, 而反应温度的影响效果不大。影响程度为酯化剂物质的量 \gg 反应时间 \gg pH值 $>$ 磷酸盐与淀粉质量比 $>$ 反应温度, 所得到的最优化条件为: $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4):n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=1:0.4$ 、 $m(\text{磷酸盐}):m(\text{淀粉})=1.66:1$ 、反应温度 139.86°C 、反应时间2h、pH5.5, 在此条件下所得产品结合磷含量为0.507%。

关键词: 芭蕉芋淀粉磷酸单酯; 响应面; 结合磷含量

Optimization of Preparation of Phosphate Monoester of *Canna edulis* Ker. Starch by Response Surface Methodology

HUANG Bi-chen¹, ZHANG Juan¹, TANG Ya-fang¹, XU Jun², WU Jin-hong¹, WANG Zheng-wu^{1,*}

(1. Department of Food Science and Engineering, College of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Nanjing Jinling Petrochemical Research Institute Co. Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: Monosodium orthophosphate (Na_2HPO_4) and disodium hydrogen phosphate (NaH_2PO_4) were used together to catalyze the etherification of *Canna edulis* Ker starch. Response surface methodology was employed to optimize reaction conditions to obtain maximum linked phosphorous (LP) content of phosphate monoester of *Canna edulis* Ker starch. The results showed that $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ molar ratio, mass ratio of total phosphates to *Canna edulis* Ker starch, reaction time and pH rather than temperature were important affecting factors, in the decreasing order of importance: $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ molar ratio \gg reaction time \gg pH $>$ phosphate/starch mass ratio $>$ reaction temperature. The optimal conditions for $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ molar ratio, reaction time, pH, phosphate/starch mass ratio and reaction temperature were 1:0.4, 2 h, 5.5, 1.66:1 and 139.86°C , respectively. The LP content of starch phosphate monoesters under these conditions was 0.507%.

Key words: phosphate monoester of *Canna edulis* Ker. starch; response surface methodology; linked phosphorous content

中图分类号: TS235.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)04-0017-06

芭蕉芋, 学名蕉藕(*Canna edulis* Ker.), 是美人蕉科美人蕉属的多年生单子叶草本植物, 主产于我国的云南、广州、贵州、广西等南部省区^[1], 芭蕉芋块茎富含淀粉, 达66%以上, 可将其加工制成芭蕉芋淀粉、粉条、食用白酒、乙醇等, 产品附加值很低。因此运用高新技术开发芭蕉芋淀粉衍生物, 提升其附加值, 可促进芭蕉芋深加工产业的发展。

淀粉磷酸单酯是淀粉阴离子衍生物, 具有糊化度低^[2]、分散液透明、黏度高、抗老化、稳定性好和良好的保水性等特性。低温长期储存或重复冷冻、融化时也无水分析出^[3-4]。不同取代度的淀粉磷酸单酯已广泛应用于食品、医药、化工和其他工业。尤其是在冷冻食品加工方

面, 例如用作冰淇淋、果酱等冷味点心以及制冷鱼、虾和蔬菜的改进剂等^[5]。姜绍通等^[6]研究发现磷酸单酯淀粉对降低速冻水饺饺皮裂纹率和增加饺馅口感有一定的作用。目前生产淀粉磷酸单酯多采用玉米、马铃薯淀粉^[7], 而关于芭蕉芋淀粉磷酸单酯的研究在国内外均报道不多。在前期研究中, 已经发现酯化剂物质的量比、磷酸盐与淀粉质量比和反应时间对芭蕉芋淀粉磷酸单酯的结合磷含量有明显的影响, 反应温度的影响程度则较前三者低。

目前对淀粉磷酸单酯的制备常见方法有湿法^[8]、干法^[9]、微波法^[10]及超声波法^[11]等。本实验则以芭蕉芋淀粉为原料, 一定物质的量比的 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 为酯化剂, 对传统的湿法工艺进行一定的改进, 在真空条件下对淀

收稿日期: 2011-11-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31101354; 31000814);

2011年度科技部农业科技成果转化资金项目(2011GB2C000008)

作者简介: 黄弼晨(1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品化学。E-mail: huangbichen@sjtu.edu.cn

*通信作者: 王正武(1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: zhengwuwang@sjtu.edu.cn



粉进行磷酸单酯化,研究了芭蕉芋淀粉磷酸单酯在制备过程中不同因素(酯化剂物质的量比、磷酸盐与淀粉质量比、反应时间、pH值^[12]、反应温度)对产物结合磷含量的影响,并通过利用Design-Expert 7.0软件进行响应面设计,从而确定最佳工艺条件,最终制备出具有较高结合磷含量的芭蕉芋淀粉磷酸单酯。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

芭蕉芋淀粉 贵州紫云化工有限责任公司;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、钼酸铵四水化合物等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

DK-S26型电热恒温水浴锅、DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司;HDM-1000D型数显搅拌电热套 上海蓝凯仪器仪表有限公司;DZF6020型真空干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司;5810A型离心机 德国Eppendorf公司;UV-2802S型紫外-可见分光光度计 美国Unico公司。

1.3 淀粉磷酸单酯的制备

将一定物质的量比的 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 加入到蒸馏水中,用盐酸或氢氧化钠调节pH值,再加入与磷酸盐一定的质量比的淀粉,40℃水浴下搅拌20min,抽滤得到滤饼,将滤饼置于真空干燥箱中,一定温度下干燥一定时间,冷却,水洗2至3次,50℃鼓风干燥,粉碎过筛保存。

1.4 淀粉磷酸单酯结合磷含量的测定方法

1.4.1 磷含量标准曲线的制作

按GB/T 12092—89《淀粉及其衍生物磷总量测定方法》^[13]上的方法制作磷标准曲线。得到吸光度-磷毫克数标准曲线方程为 $Y=0.01275X+0.01171$,其中 $R^2=0.99696$ 。

1.4.2 淀粉磷酸单酯结合磷含量测定

1.4.2.1 总磷测定

采用GB/T 12092—89《淀粉及其衍生物磷总量测定方法》中方法测定芭蕉芋淀粉磷酸单酯中的总磷含量。

1.4.2.2 游离磷测定

称取0.5g样品置于50mL烧杯中,用1mol/L的盐酸溶解样品,并用蒸馏水将样品全部洗进100mL容量瓶中,充分摇匀5min,定容,过滤待用。移取2mL滤液进行显色反应,方法同总磷测定^[14]。

1.4.2.3 结合磷测定

淀粉磷酸单酯的结合磷质量分数=总磷质量分数-游离磷质量分数。

1.5 单因素试验

设定 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 物质的量比为1:0.6、磷酸盐与淀粉质量比1.5:1、反应温度140℃、反应时间2h、

pH6。固定其他条件,考察不同物质的量比的磷酸二氢钠和磷酸氢二钠、质量比的正磷酸盐和淀粉、反应时间、温度和pH值对芭蕉芋淀粉磷酸单酯的结合磷含量的影响。

1.6 响应面设计

根据单因素试验结果,运用Design-Expert 7.0软件,选取五因素二次正交旋转组合试验进行试验设计,对试验数据进行统计分析,建立回归数学模型以确定产品结合磷含量和各因素之间的关系及各因素影响的主次顺序,进而得出制备的最优条件。

五因素二次正交旋转组合试验是利用组合设计编制试验方案,配列计算格式表,寻求二次回归方程的一种非线性回归设计。本试验中设计方法可以寻求的回归模型是:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^5 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^5 \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon_i \quad (1)$$

式中:Y是响应值,X是因素值, β 是系数, ε 是误差项,通过判定系数和方差分析来判断模型的拟合程度^[15]。

本试验设计表如表1所示。

表1 响应面设计因素水平编码表

Table 1 Variables and their coded values used in response surface analysis

因素	名称	水平				
		-2	-1	0	1	2
A	NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 物质的量比	1:0.2	1:0.4	1:0.6	1:0.8	1:1
B	磷酸盐与淀粉质量比	1:1	1.25:1	1.5:1	1.75:1	2:1
C	反应温度/℃	120	130	140	150	160
D	反应时间/h	1	1.5	2	2.5	3
E	pH	5	5.5	6	6.5	7

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 酯化剂物质的量比

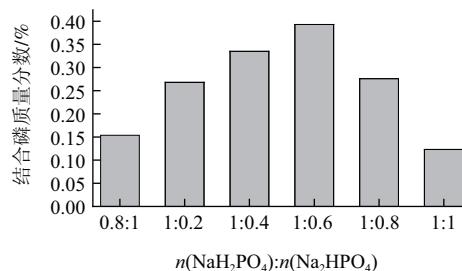


图1 酯化剂物质的量比对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响

Fig.1 Influence of molar ratio of NaH_2PO_4 to Na_2HPO_4 on LP content of phosphate monoester of *C. edulis* Ker starch

从图1可以看出,淀粉磷酸单酯结合磷含量随着两者物质的量比的增大先增后减,在两者物质的量比为1:0.6时有最大,因此1:0.6被选择为响应面设计的零水平。

2.1.2 磷酸盐与淀粉质量比

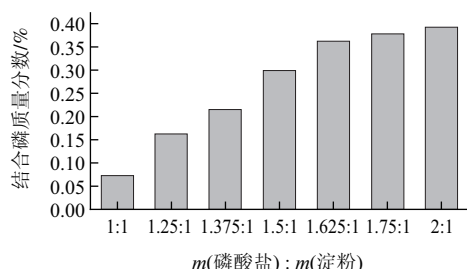


图2 磷酸盐与淀粉质量比对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响

Fig.2 Influence of weight ratio of total phosphates to starch on LP content of phosphate monoester of *C. edulis* Ker starch

由图2可知,随着磷酸盐与淀粉质量比的增大,结合磷含量增加。然而,当质量比达到1.5:1时,增加速率下降,这表明了酯化反应完全。因此,从节约反应试剂的角度考虑,1.5:1被选为响应面设计的零水平。

2.1.3 反应温度

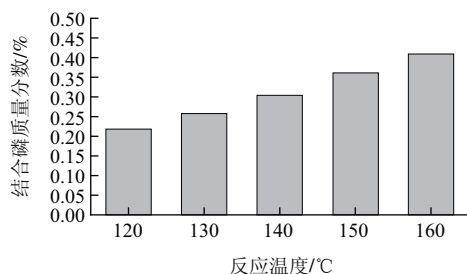


图3 反应温度对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响

Fig.3 Influence of reaction temperature on LP content of phosphate monoester of *C. edulis* Ker starch

由图3可知,当反应温度从120℃升高到160℃的过程中,结合磷含量保持稳定的增加。但当温度高于150℃之后,产品外观微微发黄。因此,为了得到较高质量的淀粉磷酸单酯,温度需控制在130~140℃之间。

2.1.4 反应时间

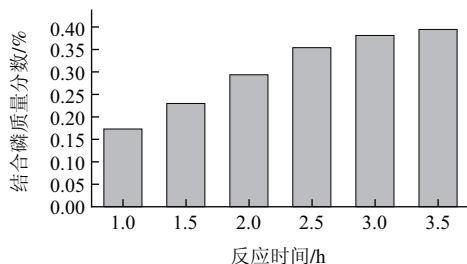


图4 反应时间对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响

Fig.4 Influence of reaction time on LP content of phosphate monoester of *C. edulis* Ker starch

由图4可知,随着反应时间的延长,结合磷含量逐渐增加。2h后,增加速率减小,表明了反应接近完全。且反应超过3h,淀粉颜色微黄。因此,从经济利益和产品

质量角度出发,2h为较佳的反应时间。以前研究则报道了淀粉磷酸单酯化的最佳温度为160℃,这可能是有淀粉来源不同造成的^[16]

2.1.5 pH值

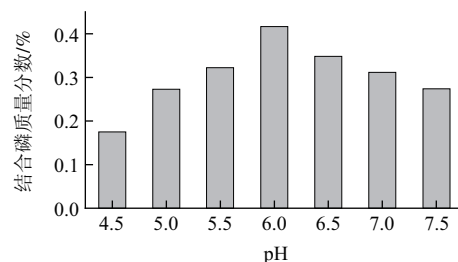


图5 pH值对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响

Fig.5 Influence of pH on LP content of phosphate monoester of *C. edulis* Ker starch

由图5可知,产品结合磷含量随着pH值的升高先变大后变小,且当pH6时最大,因此该pH值被选择为响应面设计的零水平。

2.2 响应面设计试验

基于响应面法制备芭蕉芋淀粉磷酸单酯的五因素二次正交旋转组合试验设计方案及试验结果列于表2,其中结合磷含量最高的是试验24号达0.518%。

表2 五因素二次正交旋转组合试验设计方案和结果

Table 2 Quadratic orthogonal rotation combination design matrix and results

试验号	A NaH ₂ PO ₄ 与Na ₂ HPO ₄ 物质的量比	B磷酸盐与淀粉质量比	C反应温度/°C	D反应时间/h	E pH	Y结合磷质量分数/%
1	1:0.8	1.25:1	130	1.5	5.5	0.043
2	1:0.6	1.5:1	140	2	6	0.401
3	1:0.6	1.5:1	140	3	6	0.245
4	1:0.4	1.25:1	130	2.5	5.5	0.498
5	1:0.6	1.5:1	140	2	6	0.409
6	1:0.6	1.5:1	120	2	6	0.227
7	1:0.6	1.5:1	140	1	6	0.094
8	1:0.8	1.75:1	150	1.5	5.5	0.397
9	1:0.8	1.75:1	130	1.5	6.5	0.023
10	1:0.4	1.75:1	130	2.5	6.5	0.401
11	1:0.6	1.5:1	140	2	6	0.413
12	1:0.6	1.5:1	160	2	6	0.411
13	1:0.6	1.5:1	140	2	6	0.404
14	1:0.6	1.5:1	140	2	6	0.392
15	1:0.4	1.75:1	130	1.5	5.5	0.366
16	1:0.6	1.5:1	140	2	5	0.421
17	1:0.8	1.25:1	130	2.5	6.5	0.376
18	1:0.6	1.5:1	140	2	7	0.382
19	1:0.8	1.75:1	150	2.5	6.5	0.054
20	1:0.6	1.5:1	140	2	6	0.395
21	1:0.6	2:1	140	2	6	0.112
22	1:0.4	1.75:1	150	1.5	6.5	0.342
23	1:0.2	1.5:1	140	2	6	0.294
24	1:0.4	1.75:1	150	2.5	5.5	0.518
25	1:0.4	1.25:1	130	1.5	6.5	0.019
26	1:0.6	1:1	140	2	6	0.073
27	1:0.8	1.25:1	150	1.5	6.5	0.143
28	1:0.8	1.75:1	130	2.5	5.5	0.045
29	1:0.4	1.25:1	150	2.5	6.5	0.163
30	1:0.8	1.25:1	150	2.5	5.5	0.185
31	1:0.4	1.25:1	150	1.5	5.5	0.164
32	1:1	1.5:1	140	2	6	0.085

2.3 响应面方差分析

由Design-Expert7.0软件得到对应结合磷质量分数 Y 的回归方程为:

$$Y = -4.73168 + 1.65779A + 2.51371B - 1.16667 \times 10^{-3}C + 3.59286D - 0.26954E - 1.26375AB - 0.39688AD + 0.34187AE + 0.018925BC - 0.48150BD - 0.012438CD - 1.13149A^2 - 1.11215B^2 - 0.20104D^2$$

该模型对应的方差分析结果见表3。

表3 五因素二次正交旋转组合试验方差分析结果
Table 3 Analysis of variance for the experimental results of quadratic orthogonal rotation combination design

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	0.72	14	0.051	13.82	<0.0001
A NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 物质的量比	0.11	1	0.11	29.5	<0.0001
B 磷酸盐与淀粉质量比	0.017	1	0.017	4.49	0.0492
C 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	0.013	1	0.013	3.55	0.0768
D 反应时间/h	0.046	1	0.046	12.23	0.0028
E pH值	0.025	1	0.025	6.69	0.0192
AB	0.064	1	0.064	17.17	0.0007
AD	0.025	1	0.025	6.77	0.0186
AE	0.019	1	0.019	5.03	0.0386
BC	0.036	1	0.036	9.63	0.0065
BD	0.058	1	0.058	15.58	0.001
CD	0.062	1	0.062	16.63	0.0008
A^2	0.061	1	0.061	16.36	0.0008
B^2	0.14	1	0.14	38.59	<0.0001
D^2	0.075	1	0.075	20.18	0.0003
残差	0.063	17	3.720×10^{-3}		
失拟值	0.063	12	5.243×10^{-3}	81.08	<0.0001
误差	3.233×10^{-4}	5	6.467×10^{-5}		
总和	0.78	31			
$R^2=0.9193$					

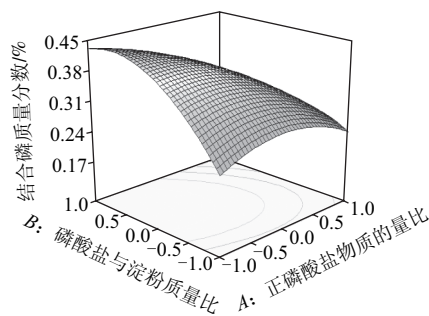
从表3可以看出,酯化剂物质的量比、磷酸盐与淀粉质量的比、反应时间和pH值的 P 值均小于0.05,说明在0.05水平上它们对淀粉磷酸单酯的结合磷含量影响均是显著的,反应温度的 P 值为0.0768稍大于0.05,对结合磷含量影响不大。且从 P 值大小可看出,各因素的影响程度为酯化剂物质的量比 \gg 反应时间 \gg pH值 $>$ 磷酸盐与淀粉质量比 $>$ 反应温度。交互项中,AB、AD、AE、BC、BD和CD的 P 值均小于0.05,因此它们对产物结合磷含量都有显著的影响。

方程失拟值=81.08, $P<0.0001$, 0.05水平上显著,说明模型的拟合度较好,适合用二次方程来拟合。从判定系数 $R^2=0.9193$ 也可看出较好的拟合程度^[17]。

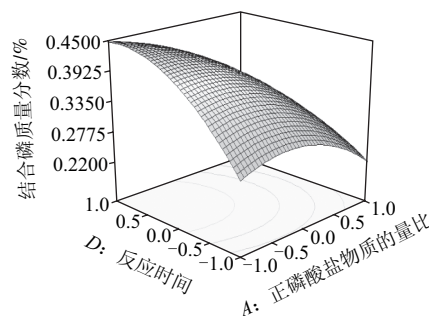
2.4 交互作用对芭蕉芋淀粉磷酸单酯结合磷含量的影响

如图6a所示,随着酯化剂物质的量比从1:0.4到1:0.8,结合磷含量先变大后变小,最优比是在1:0.45左右。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,而在最优比下,不需加入过多的盐酸或氢氧化钠来调节pH值,此时体系内的氢离子浓度达到一个最适值,使底物反应活性增加^[18]。而随着磷酸盐与淀粉质量比的增加,结合磷含量不断上升,因为淀粉分子的羟基基团是固定不动的,其活性取决于接

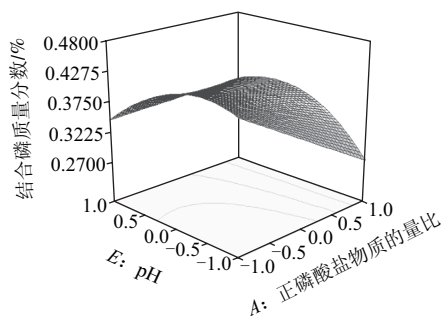
近羟基的酯化剂的多少。因此,更高的酯化剂浓度,更多的接近淀粉羟基的酯化剂的数量能导致较高的结合磷含量,即反应底物的浓度提高,使反应速度增加。但当酯化剂用量增大,上升速度变缓,这是因为随着酯化剂用量的增大,淀粉浓度相对减小,反应效率降低^[19]。



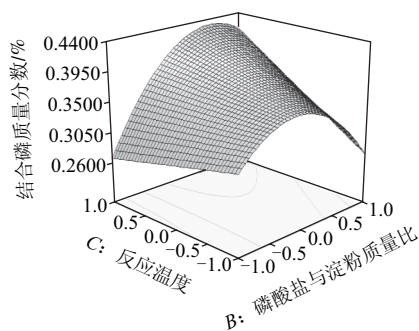
a. 酯化剂物质的量比和磷酸盐与淀粉质量比



b. 酯化剂物质的量比和反应时间



c. 酯化剂物质的量比和pH值



d. 磷酸盐与淀粉质量比和反应温度

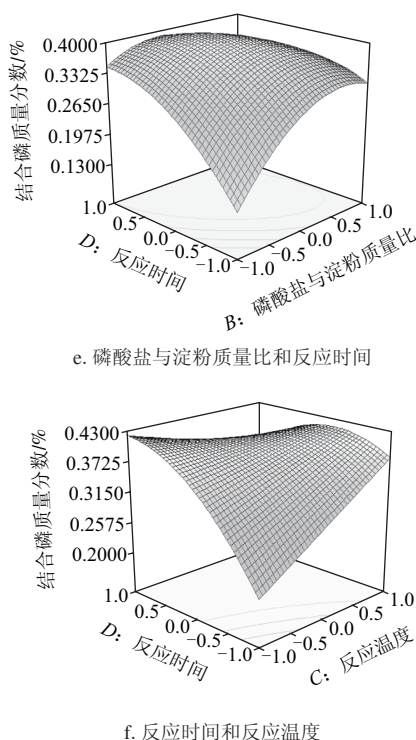


图6 各因素交互作用的响应面图

Fig.6 Response surface of the effects of reaction conditions on LP content of phosphate monoester of *C. edulis* Ker starch

如图6b所示,随着酯化剂物质的量比为1:0.4~1:0.8,结合磷的含量同样先变大后变小。而随着反应时间的增加,结合磷的含量不断上升。这是因为随着反应时间的延长,酯化反应进行得越充分,但在2.25h以后,结合磷含量增加趋于平缓,这可能是因为随着酯化反应的进行,淀粉浓度相对降低,反应效率减小,并且反应虽是在真空条件下,但过长的加热时间会使产品微微发黄,影响产品的质量,故反应时间可控制在2~3h为宜。

如图6c所示,随着pH值的增大,结合磷的含量先变大后变小,这是因为,当pH值较低时,由于淀粉糖苷键水解而使得产品的黏度降低,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,产生溶胀交联形成磷酸双酯淀粉,所以即使能达到一定的结合磷含量,也得不到所需产物^[20]。因此pH值控制在5.5~6.0之间为宜。

如图6d所示,温度对产品结合磷含量影响不明显,但是随着磷酸盐与淀粉质量比不断变大时,产品的结合磷含量明显变大,当质量比为1.50:1~1.75:1之间时,结合磷含量达到最大。

如图6e所示,磷酸盐与淀粉质量比和反应时间对结合磷含量的影响和之前的讨论一样,并且从图中可看出这两个因素之间的交互作用对产品结合磷含量的影响十分显著。

如图6f可知,随着反应时间的延长和温度的提高,

产品的结合磷含量增加较快,较长的反应时间和较高的温度对淀粉磷酸单酯的生成都是有利的,但过高的反应温度和过长加热时间会使产品微微发黄,影响产品质量。故在某限定的范围内可找到最佳的条件,在不影响质量的前提下使结合磷含量达到最大。

而酯化剂物质的量比和反应温度、磷酸盐与淀粉质量比和pH值、反应温度和pH值、反应时间和pH值的交互都不显著,所以不加以探讨。

2.5 最优条件的确定

最终,利用Design-Expert 7.0软件,约束条件为: $130^{\circ}\text{C} \leq \text{反应温度} \leq 140^{\circ}\text{C}$ 和 $1\text{h} \leq \text{反应时间} \leq 2\text{h}$,得出的最优制备条件为 $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4):n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=1:0.4$ 、 $m(\text{磷酸盐}):m(\text{淀粉})=1.66:1$ 、反应温度 139.86°C 、反应时间2h、pH5.5,在此条件下进行3次验证实验,所得产品结合磷含量为0.511%、0.502%、0.508%,平均值为0.507%,与预测值0.506%相符。

3 结论

在芭蕉芋淀粉酯化改性过程中,酯化剂物质的量比、磷酸盐与淀粉质量比、反应时间和pH值对产品结合磷含量都有明显的影响,反应温度的影响程度不大。其中酯化剂摩尔比和反应时间的影响效果最为显著,因此,在制备过程中必须注意对这两个因素的控制,才能制得高结合磷含量的淀粉磷酸单酯。

在响应面设计的32个试验方案中,所得产品结合磷含量最高的是0.518%,但此试验方案的酯化温度为 150°C ,酯化时间为2.5h,较高的反应温度和较长的反应时间使得该产品外观发黄。因此,在约束条件为 $130^{\circ}\text{C} \leq \text{反应温度} \leq 140^{\circ}\text{C}$ 和 $1\text{h} \leq \text{反应时间} \leq 2\text{h}$ 的情况下,最佳制备条件下所制得的产品结合磷含量为0.507%,虽较0.518%低,但和其余31个试验方案得到的结合磷含量相比都明显要高。由此可见,在芭蕉芋淀粉磷酸单酯的制备过程中,控制酯化剂物质的量比、磷酸盐与淀粉质量比、反应时间、pH值和反应温度在某一特定值或范围内,对提高产品结合磷含量是有效的。

参考文献:

- [1] 张娟,唐文凭,王正武,等.芭蕉芋淀粉和直链淀粉提取、分离、鉴定及含量测定[J].食品科学,2008,29(9):303-306.
- [2] 田龙,刘亚伟,王庆林.淀粉磷酸酯及其在食品工业中的应用[J].冷饮与速冻食品工业,2005,11(2):32-37.
- [3] 张力田.变性淀粉[M].广州:华南理工大学出版社,1999:197-200.
- [4] 潘丽军,姜绍通,何传波.甘薯淀粉磷酸单酯理化特性的研究[J].食品科学,2002,23(11):25-28.
- [5] 薛娟萍,薛惠岚,刘长水,等.玉米淀粉磷酸单酯制备条件的优化[J].食品研究与开发,2005,26(6):104-106.
- [6] 姜绍通,毛杰,潘丽军,等.小麦磷酸单酯淀粉在速冻水饺中的应用



[7] 何传波, 潘丽军, 李琳. 甘薯淀粉磷酸单酯的制备及凝沉性质的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(9): 108-112.

[8] 何传波, 汤凤霞, 熊何健. 甘薯淀粉磷酸单酯的制备及特性[J]. 福建农林大学学报, 2009, 38(4): 413-416.

[9] 林丽菁, 童张法, 赵奕玲, 等. 木薯淀粉磷酸单酯的性质及结构[J]. 应用化学, 2006, 23(3): 294-297.

[10] 丁筑红, 顾采琴, 杨娟, 等. 微波酯化制备淀粉磷酸单酯及糊特性研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 259-263.

[11] 胡爱军, 李倩, 郑捷, 等. 超声波法制备羟丙基木薯磷酸酯淀粉形态结构表征[J]. 粮食与油脂, 2012(1): 13-15.

[12] 张燕萍, 汪振炯. 不同来源的淀粉制备淀粉磷酸单酯的性能及应用[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(6): 59-65.

[13] 上海淀粉技术研究所. GB/T 12092—1989 淀粉及其衍生物磷总量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.

[14] 魏瑶. 小麦淀粉磷酸酯取代度的测定[J]. 粮食储藏, 2006(4): 46-48.

[15] ZHANG Juan, WANG Zhengwu. Optimization of reaction conditions for resistant *Canna edulis* Ker starch phosphorylation and its structural characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 30(1): 105-113.

[16] SITOHY M Z, EL-SAADANY S S, LABIB S M, et al. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters[J]. Starch-Stärke, 2000, 52(4): 101-105.

[17] 王世磊. Design-Expert软件在响应面优化法中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2009.

[18] 李书华, 刘亚伟, 王凯, 等. 高取代度玉米磷酸单酯淀粉的制备[J]. 粮油加工, 2008(11): 87-90.

[19] 何传波. 甘薯淀粉磷酸单酯制备机理及最优参数研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2002.

[20] MUHAMMAD K, HUSSIN F, MAN Y C, et al. Effect of pH on phosphorylation of sago starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42(1): 85-90.