

# 辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯的制备

苟 林, 王泽南\*, 韩堂健, 蒋 艳, 徐春泽  
(合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:** 以碎米淀粉为原料, 采用湿法制备辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯, 以取代度为评价指标, 确定辛烯基琥珀酸酐添加量为 3%, 通过单因素与正交试验确定辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯的最佳制备工艺。结果显示: 淀粉乳质量分数 30%、pH 8.5、反应时间 5h、反应温度 35℃ 为最佳工艺条件, 在此条件下所得产品取代度可达 0.01445。

**关键词:** 碎米淀粉; 辛烯基琥珀酸酐; 取代度

## Preparation of Octenyl Succinic Anhydride Modified Broken Rice Starch

GOU Lin, WANG Ze-nan\*, HAN Tang-jian, JIANG Yan, XU Chun-ze  
(School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Broken rice starch was modified with octenyl succinic anhydride in aqueous slurry system. The modification process was optimized by one-factor-at-a-time and orthogonal array design methods to achieve maximum degree of substitution (DS). The results showed that the optimal process conditions were found to be: starch slurry concentration 30%, pH 8.5, reaction time 5 h, and reaction temperature 35 °C. Under the optimal conditions, the degree of substitution was 0.01445.

**Key words:** broken rice starch; octenyl succinic anhydride; degree of substitution

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)18-0077-04

大米淀粉具有大宗谷类原料中淀粉颗粒小的特点, 在改性淀粉的生产上具有独特优势<sup>[1]</sup>。碎米的化学组成与大米相似, 含 75% 左右的淀粉<sup>[2]</sup>, 具有很好的市场前景。目前欧美等国家兴起了淀粉研究开发的热潮, 应用现代生物技术可以将包括碎米、陈粳稻、早籼稻等在内的大米淀粉改性后, 转化为更具有特色和新用途的产品<sup>[3-4]</sup>。辛烯基琥珀酸淀粉酯(starch sodium octenyl succinate, SSOS)由辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)与淀粉发生酯化反应而成, 是一种优良且安全的乳化稳定剂, 广泛用于食品、化妆品、制药等行业中<sup>[5-6]</sup>。目前, 国内外学者对 SSOS 的制备工艺、理化性质及其在食品中的应用进行了研究, 但国内相关淀粉的生产还很少, 利用大米加工副产物碎米制备 SSOS 的研究则未见报道。本实验研究湿法制备辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯的工艺, 为碎米资源综合利用提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

杂交稻碎米 芜湖市东源新农村开发股份有限公司; 碱性蛋白酶 南宁庞博生物工程有限公司; 辛烯基琥珀酸酐(分析纯) 美国 Sigma-Aldrich Chemical 公司; 氢氧化钠、盐酸、无水乙醇、硝酸银均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

PHS-25B 型数字酸度计 上海大普仪器有限公司; CT15RT 型冷冻离心机 上海天美科学仪器有限公司; 数显恒温水浴锅 金坛市杰瑞尔电器有限公司; 电动搅拌机; 鼓风干燥箱。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 SSOS 制备工艺流程

碎米→碎米淀粉→淀粉乳→添加 OSA 酯化→中和、洗涤→干燥→粉碎→过筛→SSOS

#### 1.3.2 操作要点

碎米淀粉的制备<sup>[7-8]</sup>: 将碎米粉碎, 过 100 目筛, 以料液比 1:6.5(g/mL), 加酶量 4mg/g, 并用 1mol/L NaOH 溶液在线监控, pH 值为 8, 于 55℃ 条件下反应 3h, 用 1mol/L 盐酸溶液调节 pH 值为 7, 终止反应, 过 200 目筛, 溶液以 4000r/min 离心 10min, 刮去上层暗灰色物

收稿日期: 2011-06-22

基金项目: 安徽省教育厅重点项目(KJ2010A276)

作者简介: 苟林(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物资源综合利用。E-mail: tianxieling000@163.com

\* 通信作者: 王泽南(1947—), 男, 教授, 本科, 研究方向为农产品加工及贮藏。E-mail: wznan@ah163.com

质,水洗,反复3次,沉淀,于45℃条件下鼓风干燥即得到碎米淀粉,所制得淀粉纯度为92.16%。

制备SSOS的操作过程<sup>[9-10]</sup>:称取一定量的碎米淀粉与适量蒸馏水混合配成一定质量分数的淀粉乳液,保持恒定温度,搅拌,分批加入用无水乙醇稀释3倍的OSA,并控制在1h内加完,用1mol/L的NaOH溶液调节体系pH值,并维持在一定的pH值,反应一定时间后,用1mol/L的盐酸溶液将反应体系的pH值调节至6.5,分别用蒸馏水和90%乙醇溶液洗涤两次后,置于45℃烘箱干燥,粉碎,过180目筛制得SSOS产品。

### 1.3.3 湿法制备SSOS的优化

以取代度作为SSOS产品酯化效果的评价指标,分别对淀粉乳质量分数、pH值、反应温度、反应时间4个因素进行单因素试验,并在此基础上进行正交试验,确定最佳工艺条件。每个试验重复3次,取平均值。根据WHO/FAO(INS:1450 1982年)规定:OSA的最大处理量是3%<sup>[11]</sup>,故确定试验初始条件OSA添加量为淀粉干质量的3%且淀粉乳质量分数为30%、pH8.5、反应温度45℃、反应时间3h。后续单因素试验依次将前一因素的优化值代入。

### 1.3.4 检测方法

取代度的测定<sup>[12-13]</sup>:准确称取1.5g辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯加入10mL 95%乙醇充分搅拌10min,再加入15mL 2.5mol/L盐酸乙醇溶液酸化30min。将样品倒入布氏漏斗,用90%的乙醇洗涤抽滤至无氯离子(用0.1mol/L硝酸银溶液检验),再将样品移入250mL锥形瓶中,加入100mL蒸馏水,沸水浴20min,滴加2滴酚酞指示剂,趁热用0.1mol/L NaOH溶液滴定至粉红色,记录所消耗NaOH溶液的体积。并根据下式计算取代度,在对样品取代度测定时做平行样,取平均值。

$$\text{取代度(DS)} = \frac{0.1624A}{1 - 0.21A}$$

$$A = \frac{CV}{m}$$

式中:0.1624为葡萄糖残基的摩尔质量/(kg/mol);0.21为OSA的摩尔质量/(kg/mol);A为1g辛烯基琥珀酸淀粉酯所消耗0.1mol/L NaOH物质的量/mmol;C为NaOH标准溶液浓度/(mol/L);V为滴定样品所消耗NaOH标准溶液体积/mL;m为样品质量/g。

## 2 结果与分析

### 2.1 淀粉乳质量分数对取代度的影响

取OSA添加量为淀粉干质量的3%、pH8.5、反应温度45℃、反应时间3h、淀粉乳质量分数分别为15%、20%、25%、30%、35%制备SSOS。由图1可以看

出,取代度呈先增后减趋势,当淀粉乳质量分数为25%时,取代度最大。由于随淀粉乳质量分数的增加,反应体系的含水量减少,加大了淀粉颗粒与OSA接触的机会,酯化反应速度大于其水解反应的速度,因此产物的取代度增加。但当淀粉乳质量分数继续增大,反应体系中水分过少,淀粉颗粒收缩,不利于酯化剂进入淀粉颗粒的无定形区<sup>[14]</sup>,取代度又会降低。因此选择淀粉乳质量分数25%左右为最佳,代入后续单因素试验。

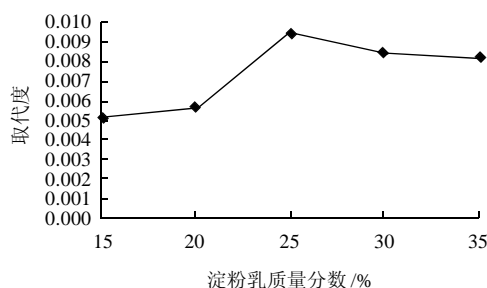


图1 淀粉乳质量分数对取代度的影响

Fig.1 Effect of starch concentration on the degree of substitution

### 2.2 pH值对取代度的影响

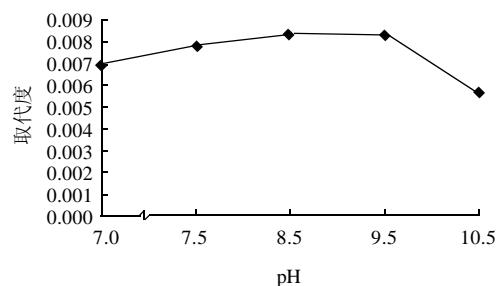


图2 pH值对取代度的影响

Fig.2 Effect of pH on the degree of substitution of broken rice starch

取OSA添加量为淀粉干质量的3%、淀粉乳质量分数25%、反应温度45℃、反应时间3h、pH值分别为7.0、7.5、8.5、9.5、10.5进行酯化反应。由图2可以看出,由于淀粉与OSA的酯化反应是可逆的亲核取代反应,反应体系呈弱碱性有利于OSA与碎米淀粉的酯化反应。在pH8.5的条件下,最利于SSOS的合成。因此选择pH8.5左右为最佳,代入后续单因素试验。

### 2.3 反应时间对取代度的影响

取OSA添加量为淀粉干质量的3%、淀粉乳质量分数25%、反应温度45℃、pH8.5、反应时间分别为2、3、4、5、6h进行酯化反应。由图3可以看出,随着反应时间的延长,产品的取代度呈先增后减趋势,反应5h时产品的取代度达到最大。一般随反应时间的延

长, 酯化反应越充分, 取代度应越高。但淀粉与 OSA 酯化的同时也发生水解反应, 反应之初, 酯化反应占主导, 随时间延长, 淀粉酯浓度增大, 副反应加剧, 取代度降低。故选择 5h 左右为最佳, 代入后续单因素试验。

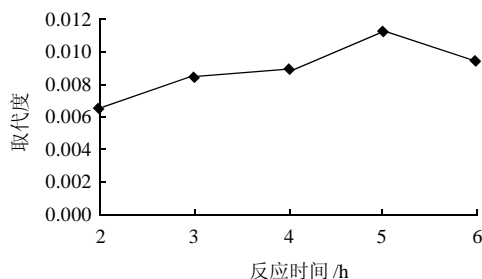


图3 反应时间对取代度的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the degree of substitution of broken rice starch

#### 2.4 反应温度对取代度的影响

取 OSA 添加量为淀粉干质量的 3%、淀粉乳质量分数 25%、pH8.5、反应时间 5h、反应温度分别为 25、30、35、40、45、50℃。由图 4 可知, 随着温度的升高, 产品的取代度随之升高。当温度升高时, 淀粉分子、OSA 分子的运动加快, 由于该反应为亲核酯化反应, 各种分子的运动加快促进了葡萄糖上氧负离子的亲核反应的进行, 提高了反应效率<sup>[15]</sup>, 产品的取代度增大。35℃时, 产品取代度达到最大值, 当温度高于 35℃以后, 淀粉易糊化, 且加剧了酯化可逆反应, 产品的取代度随之下降, 故选择 35℃左右为最佳。

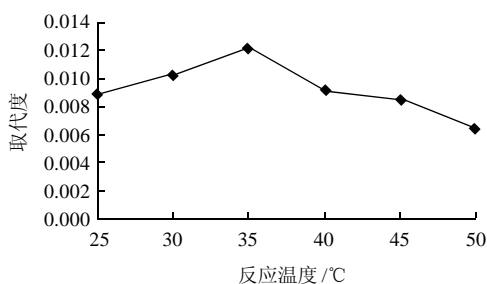


图4 反应温度对取代度的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on the degree of substitution of broken rice starch

#### 2.5 SSOS 制备最佳工艺条件

在上述单因素试验的基础上, 选取  $L_9(3^4)$  正交试验, 考察淀粉乳质量分数、pH 值、反应温度和反应时间 4 个因素对取代度的影响。正交试验设计及结果见表 1, 方差分析结果见表 2。

从表 1 极差分析可以看出, 4 个因素对取代度影响的主次顺序依次为: A(淀粉乳质量分数)> C(反应时间)>

D(反应温度)> B(pH 值); 制备辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯的最佳工艺为  $A_3B_2C_2D_2$ , 而表 1 评价指标显示 7 号组合  $A_3B_3C_2D_1$  的取代度 0.01335 为最大。由于  $A_3B_3C_2D_2$  在表中未出现, 故需进行验证实验。通过验证实验测得  $A_3B_2C_2D_2$  的取代度为 0.01445, 优于  $A_3B_3C_2D_1$ , 故确定  $A_3B_2C_2D_2$  为最佳组合, 即淀粉乳质量分数 30%、pH8.5、反应时间 5h、反应温度 35℃。由表 2 方差分析可知, 4 因素对取代度影响的主次顺序与极差分析相同; 影响极显著的是淀粉乳质量分数和反应时间, 其次是反应温度, 影响不显著的是 pH 值。

表1 SSOS 制备最佳工艺条件正交试验设计及结果

Table 1 Orthogonal array design and results

试验号	A 淀粉乳质量分数/%	B pH	C 反应时间/h	D 反应温度/℃	DS
1	1(20)	1(7.5)	1(4)	1(30)	0.00837
2	1	2(8.5)	2(5)	2(35)	0.01169
3	1	3(9.5)	3(6)	3(40)	0.00934
4	2(25)	1	2	3	0.01016
5	2	2	3	1	0.01109
6	2	3	1	2	0.01023
7	3(30)	1	3	2	0.01265
8	3	2	1	3	0.01114
9	3	3	2	1	0.01335
$K_1$	0.02940	0.03118	0.02974	0.03281	
$K_2$	0.03148	0.03392	0.03520	0.03457	
$K_3$	0.03714	0.03292	0.03368	0.03064	
$k_1$	0.00980	0.01039	0.00991	0.01094	
$k_2$	0.01049	0.01131	0.01173	0.01152	
$k_3$	0.01238	0.01097	0.01103	0.01021	
R	0.00258	0.00092	0.00182	0.00131	

表2 SSOS 制备最佳工艺条件正交试验结果方差分析

Table 2 Variance analysis of the degree of substitution of broken rice starch with various reaction conditions

方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	F 值	显著性
A	0.000049	2	0.000025	26.7467	**
B	0.000002	2	0.000001	1.0917	
C	0.000021	2	0.000011	12.0087	**
D	0.000008	2	0.000004	4.3668	*
误差	0.000033	36	$9.16 \times 10^{-7}$		

注:  $F_{0.01(2,36)} = 5.29$ ;  $F_{0.05(2,36)} = 3.26$ ;  $F_{0.25(2,36)} = 1.37$ ; \*\*.差异极显著 ( $P < 0.01$ ); \*.差异显著 ( $P < 0.05$ )。

### 3 结 论

采用单因素和正交试验确定了制备辛烯基琥珀酸碎米淀粉酯的最佳工艺为淀粉乳质量分数 30%、pH8.5、反应时间 5h、反应温度 35℃。4 因素对取代度影响的主次顺序依次为: 淀粉乳质量分数>反应时间>反应温

度 > pH 值; 影响最显著的是淀粉乳质量分数和反应时间, 其次是反应温度, pH 值影响不显著。

## 参考文献:

- 度 > pH 值; 影响最显著的是淀粉乳质量分数和反应时间, 其次是反应温度, pH 值影响不显著。
- 参考文献:**
- [1] 李天真. 大米食用品质及改良[J]. 粮食与饲料工业, 1998(5): 7-9.
- [2] 刘宜锋, 翁丰颖, 何丹华. 碎米应用开发[J]. 福建轻纺, 2007(1): 30-33.
- [3] 于泓鹏, 高群玉, 曾庆孝. 大米淀粉制备及其综合利用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2004(4): 14-16.
- [4] 于泓鹏, 徐丽, 高群玉, 等. 大米淀粉的制备及其综合利用研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2004(4): 21-22.
- [5] 刘莲芳. 中国食品添加剂的新品种、新进展[J]. 食品工业科技, 1999, 20(3): 1-3.
- [6] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [7] 芦鑫. 高纯度大米淀粉提取工艺与性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [8] 倪凌燕, 王立, 易翠平, 等. 高纯度大米淀粉的提取分离纯化[J]. 粮油加工, 2006(9): 72-76.
- [9] TRZASKO P T, TESSLER M M, DIRSCHERL T A. Starch derivatives forming reversible gels: US, 80840885A[P]. 1986-12-2.
- [10] 宋晓燕, 谢慧玲, 李真, 等. 小麦淀粉辛烯基琥珀酸酐改性的研究[J]. 麦类作物学报, 2010, 30(1): 56-60.
- [11] SONG Xiaoyan, HE Guoqiang, RUAN Hui, et al. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch[J]. Starch, 2006, 58(2): 109-117.
- [12] 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: 349-350.
- [13] 郑茂强, 张燕萍, 鲁云霞. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备工艺研究[J]. 食品科技, 2002, 27(8): 28-29.
- [14] WHISTLER R L, BEMILLER J N, PASCHAL E F. 淀粉的化学与工艺学[M]. 王维文, 闵大铨, 杨家顺, 等译. 北京: 中国食品出版社, 1988: 244-246; 261.
- [15] ULRICH N, BERTHOLD W, SIEGFRIED W. Synthesis of hydrophobic starch esters by reaction of starch with various carboxylic acid imidazolides[J]. Starch, 2002, 5(4): 449-453.