

# 己二酸交联碎米淀粉的工艺研究

苟林, 王泽南, 国志坚, 蒋艳, 徐春泽

(合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽肥 230009)

**摘要:** 以碎米淀粉为原料, 己二酸为交联剂, 通过单因素与正交实验确定己二酸交联碎米淀粉的最佳制备工艺。结果显示, 制备己二酸交联碎米淀粉的最佳工艺条件为: 己二酸的添加量为 0.5% (*m/m*, 相对于淀粉干基), pH 值为 9, 反应时间为 1.0 h, 反应温度为 60 °C。在该条件下, 制备的己二酸交联淀粉的交联度为 0.75 mL。

**关键词:** 碎米淀粉; 己二酸; 沉降积

文章编号: 1673-9078(2012)1-74-76

## Study of Hexane Diacid-crosslinked Broken Rice Starch

GOU Lin, WANG Ze-nan, GUO Zhi-jian, JIANG Yan, XU Chun-ze

(School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The preparation of hexane diacid-crosslinked broken rice starch was studied using broken rice starch as raw materials using hexane diacid as crosslinking reagents. Single factor test and the following orthogonal experimental design were used to obtain the best preparation technology. The amount of hexane-diacid, pH, reaction time and reaction temperature were 0.5% (*m/m*), 9, 1.0 h and 60 °C, respectively. Under these conditions, the preparation of hexane diacid-crosslinked starch's crosslinking degree is up to 0.75 mL.

**Key words:** broken rice starch; hexane diacid; sedimentation volume

大米淀粉虽然只占淀粉工业的13%,但由于自身优良的物理化学性质,使其用途广泛<sup>[1]</sup>。碎米作为大米加工的副产物,其化学组成与大米相似,含75%左右的淀粉。如果利用物理、化学或酶法处理,改变其性质,引进新的特性,开辟新用途,让其更符合工业应用要求,使一些不符合食用要求的大米得到综合利用<sup>[2]</sup>。交联淀粉作为变性淀粉的一种,已成为各国研究的热点之一<sup>[3-4]</sup>,它是淀粉的醇羟基与交联剂的多元官能团形成二醚键或酯键,这种键合作用使两个或两个以上的淀粉分子“架桥”形成具有多维空间网络结构的衍生物<sup>[5-6]</sup>。作为一种重要的变性淀粉,它的许多性能都优于原淀粉,应用范围广泛,可用于食品、医药、造纸、纺织等方面<sup>[7]</sup>。己二酸分子具有二个羧基,属双官能团试剂,能够分别与淀粉分子中的羟基发生酯化反应,该反应发生在二条链之间,就起到了交联作用,因此己二酸可作为一种有效的交联剂。目前,关于碎米售价及综合利用水平一直不高<sup>[8]</sup>,国内对利用大米加工副产物碎米制备己二酸交联淀粉的研究也还未见报道。为提升碎米的附加值,本实验研究碎米制备己二酸交联碎米淀粉的工艺,为碎米资源的综合利用提供参考。

收稿日期: 2011-10-14

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

通信作者: 王泽南(1947-),男,教授,研究方向为农产品加工及贮藏

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

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;己二酸、甘氨酸、盐酸、氢氧化钠均为分析纯。

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;电动搅拌器;鼓风干燥箱。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 工艺流程

碎米→碎米淀粉→淀粉乳→添加己二酸→中和、洗涤→干燥→粉碎→过筛→己二酸交联碎米淀粉

#### 1.2.2 工艺优化及操作要点

##### 1.2.2.1 己二酸碎米交联淀粉工艺优化

制备己二酸碎米交联淀粉,对己二酸比例(0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%)、pH值(7、8、9、10、11)、反应时间(0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h)、反应温度(20 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C)4个因素各5个水平进行单因素试验和正交试验,以交联度(用沉降积间接表示)作为评价指标,获取制备己二酸碎米交联淀粉最佳工艺条件。

单因素试验的初始条件为:己二酸的添加量为

0.2%、pH值为8、反应温度为40℃、反应时间为2 h。

### 1.2.2.2 操作要点

淀粉的制备<sup>[9-10]</sup>：将碎米粉碎，过100目筛，以料液比1:6.5 (g/mL)，加酶量4 mg/g底物，并用1 mol/L NaOH溶液维持反应体系的pH值为8，于55℃条件下反应3 h，用1 mol/L盐酸溶液调节pH值为7，终止反应，过200目筛，溶液以4000 r/min离心10 min，刮去上层暗灰色物质，水洗，反复3次，沉淀，于45℃条件下鼓风干燥即得到碎米淀粉。

制备己二酸交联碎米淀粉的操作过程<sup>[11-12]</sup>：准确称取烘干的原淀粉20 g溶于自配的50 mL甘氨酸-氢氧化钠缓冲溶液。加入一定量己二酸(占淀粉干基比例)，恒温磁力搅拌开始反应，反应中体系pH值下降，用1 mol/L的NaOH溶液调节pH值并保持恒定，反应一定时间后，用1 mol/L盐酸溶液中和至pH 6.5结束反应，离心水洗2次后，置于60℃烘箱干燥粉碎，过筛，得到己二酸交联碎米淀粉产品。

### 1.2.3 沉降积的测定<sup>[13-14]</sup>

准确称取0.5 g绝干样品于100 mL烧杯中，加25 mL蒸馏水制成质量分数为2%的淀粉溶液。置于82~85℃水浴中，搅拌均匀，保温2 min，取出冷却至室温。用两支刻度离心管分别倒入10 mL糊液，4000 r/min离心2 min。取出离心管，将上层清液倒入10 mL量筒中，读出体积(mL)，计算沉降积。对同一样品进行3次平行。

沉降积/mL=10-上清液的体积

## 2 结果与分析

### 2.1 己二酸的添加量对沉降积的影响

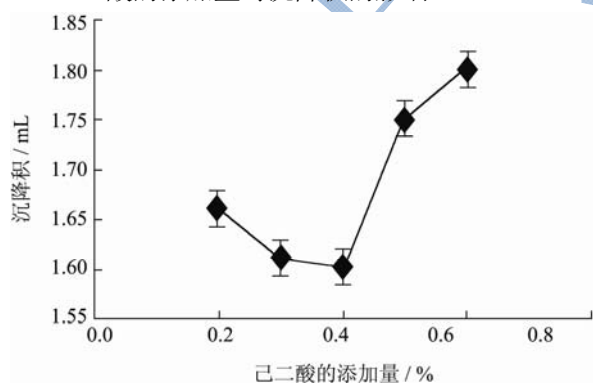


图1 己二酸的添加量对沉降积的影响

Fig.1 Effects of hexane-diacid concentrate on Sedimentation volume

反应体系在pH值为10、反应时间为1.0 h、反应温度为40℃不变的情况下，己二酸的添加量分别0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%五个水平下反应，研究己二酸的添加量对沉降积的影响。由图1可以看出，随着己二酸的添加比例增加，沉降积逐渐减小，继续增加己

二酸添加比例，沉降积增大，在己二酸比例为0.4%时，沉降积达到最小。这是由于己二酸比例增加，反应体系中与淀粉分子羟基结合的己二酸分子也增多，反映机会增加<sup>[15]</sup>，因而交联度增大。但反应体系溶剂量一定，过高的己二酸会引起体系增稠，影响物料流动性。因此选择己二酸比例为0.4%为最佳。

### 2.2 pH值对沉降积的影响

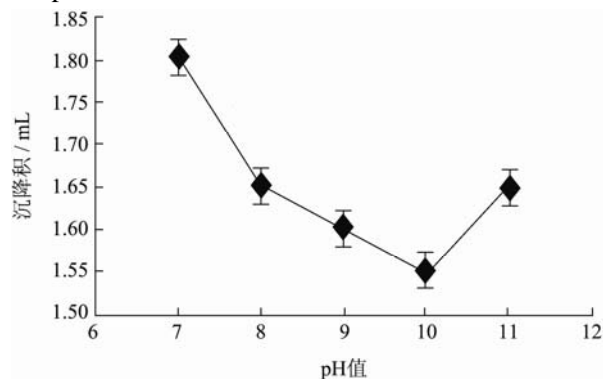


图2 pH值对沉降积的影响

Fig.2 Effects of pH on Sedimentation volume

反应体系在己二酸的添加量为0.4%、反应时间为1.0 h、反应温度为40℃不变的情况下，pH值为7、8、9、10、11五个水平下反应，研究pH值对沉降积的影响。由图2可以看出，沉降积随着pH值的增大而减小，当pH值为10时，沉降积达到最小，随着pH值的继续增大，沉降积有所增大。由于反应过程中，低pH抑制淀粉反应，随着碱性增强，淀粉分子的羟基被活化<sup>[16]</sup>，失去氢原子变成氧负离子形式，利于己二酸亲核进攻，使交联度提高。但pH值过高，会发生副反应并且碱浓度过高，淀粉在温度和碱作用下易糊化，导致沉降积下降。故选择反应pH 10为最佳。

### 2.3 反应时间对沉降积的影响

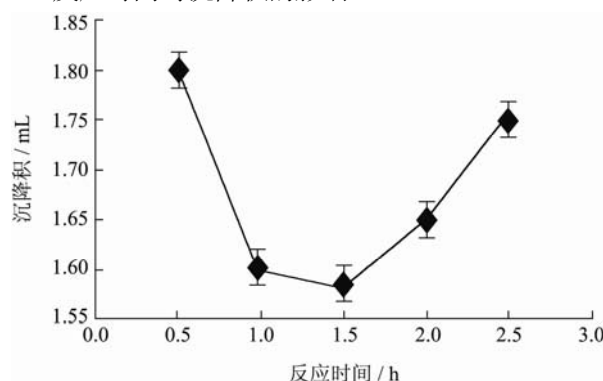


图3 反应时间对沉降积的影响

Fig.3 Effects of reaction time on Sedimentation volume

反应体系在己二酸的添加量为0.4%、pH值为10、反应温度为40℃不变的情况下，反应时间分别为0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h五个水平下，研究反应时间对沉降积的影响。由图3可以看出，随着反应时间的延长，

所制得的交联淀粉的沉降积降低,当反应时间为1.5 h时,交联淀粉的沉降积最小。继续延长反应时间,交联淀粉的沉降积逐渐增大。反应时间的延长,易于反应物之间充分接触,利于交联反应。但时间继续延长,在碱性条件下,则会导致交联酯键水解,造成交联程度减小<sup>[17]</sup>。因此,反应时间以1.5 h为最佳。

### 2.4 反应温度对沉降积的影响

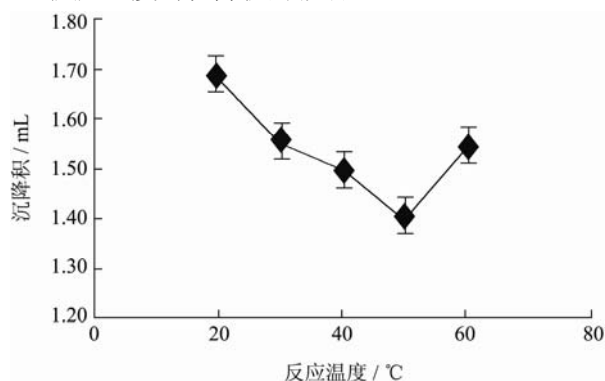


图4 反应温度对沉降积的影响

Fig.4 Effects of reaction temperature on Sedimentation volume

反应体系在己二酸的添加量为0.4%、pH值为10、反应时间为1.5 h不变的情况下,反应温度分别为20 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C五个水平下,研究反应温度对沉降积影响。由图4可以看出,随着温度升高,增加了分子能量和提高分子运动速度,促进交联反应,使沉降积逐渐减小,当温度达到50 °C时,沉降积达到最小。继续升高反应温度,易使淀粉降解糊化,加剧副反应,使沉降积增大。故选择50 °C为最佳。

### 2.5 正交试验

从表2极差分析可以看出,4个因素对沉降积影响的主次顺序一次为: B(反应温度) > A(pH) > C(反应时间) > D(己二酸比例); 制备己二酸交联碎米淀粉的最佳工艺为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>。而表1评价指标显示6号组合 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>的沉降积0.80 mL 最小,交联效果最优。由于 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>在表中未表现,故需要验证试验。通过验证试验测得 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>的沉降积为0.75 mL,优于 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>,故确定 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>为最佳组合,即 pH 值为9、反应温度为60 °C、反应时间为1.0 h、己二酸比例为0.5%。由表3方差分析可知,4因素对沉降积的影响均表现为极显著。

### 3 结论

采用单因素和正交试验确定了制备己二酸交联碎米淀粉的最佳工艺为 pH 值为9、反应温度为60 °C、反应时间为1.0 h、己二酸比例为0.5%。4因素对沉降积影响的主次顺序依次为: 反应温度 > pH 值 > 反应时间 > 己二酸比例; 并且反应温度、pH 值、反应时间、

己二酸比例对沉降积的影响均表现出极显著。

表1 正交试验设计及结果

Table 1 Results and design of orthogonal experiments

试验号	A (pH)	B (反应温度/°C)	C (反应时间/h)	D (己二酸比例/%)	沉降积/mL
1	1(11)	1(40)	1(1.5)	1(0.3)	1.31
2	1	2(50)	2(1.0)	2(0.4)	1.40
3	1	3(60)	3(2.0)	3(0.5)	0.97
4	2(10)	1	2	3	1.21
5	2	2	3	1	1.12
6	2	3	1	2	0.80
7	3(9)	1	3	2	1.20
8	3	2	1	3	1.00
9	3	3	2	1	0.82
K <sub>1</sub>	3.68	3.72	3.11	3.25	
K <sub>2</sub>	3.13	3.52	3.43	3.40	
K <sub>3</sub>	3.02	2.59	3.29	3.18	
k <sub>1</sub>	1.23	1.24	1.04	1.08	
k <sub>2</sub>	1.04	1.17	1.14	1.13	
k <sub>3</sub>	1.01	0.86	1.10	1.06	
R	0.22	0.38	0.10	0.07	

表2 正交试验结果方差分析

Table 2 Variance analysis of orthogonal experiments

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	0.32	2	0.16	160	**
B	0.97	2	0.49	490	**
C	0.06	2	0.03	30	**
D	0.03	2	0.02	20	**
误差	0.04	27	0.001		

注: F<sub>0.01</sub>(2,27) = 5.49; F<sub>0.05</sub>(2,27) = 3.35; F<sub>0.25</sub>(2,27) = 1.46;

\*\* .差异极显著(P < 0.01); \* .差异显著(P < 0.05)。

### 参考文献

- [1] 刘星,林亲录,阳仲秋,等.大米变性淀粉制备研究进展[J].中国食物与营养,2009,4:13-15
- [2] 于秋生.大米淀粉诱人的开发前景[J].专集协办.44-46
- [3] POONAM A, DAVID D. Thermochimica Acta, 1998, 324 (1-2): 1-8
- [4] RUTENBERG M W, SOLAREK D B. Starch; Chemistry and technology [M]. New York. Academic Press, 1984
- [5] 刘亚伟.玉米淀粉生产及转化技术[M].北京:化学工业出版社,2003
- [6] Wurzburg O B. Modified Starches [M]: Properties and Uses, (Ed., Wurzburg, O.B.), CRC press, Boca Raton, Florida, Chap.3,

- 1986
- [7] 乔欣,王欣,夏勇.变性淀粉的种类及应用[J].济南纺织服装,2010,1:37-41
- [8] 万娟,陈嘉东,钟国才,等.碱法提取粳碎米中大米蛋白工艺的研究[J].现代食品科技,2009,25(9):1073-1075
- [9] 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
- [10] 邱礼平,温其标.磁性交联高链玉米淀粉的制备及性能研究[J].现代食品科技,2010,26(5):454-458
- [11] 魏海香,邬应龙.大米交联淀粉的制备及其冻融稳定性的研究[J].食品研究与开发,2006,27(2):18-20
- [12] 杨光,杨波,钱大均.己二酸交联淀粉的制备及理化性质研究[J].食品科技,2008,3:71-75
- [13] 王占忠.小麦交联淀粉的制备及性质研究[J].粮食与饲料工业,2004:20-22
- [14] 刘亚伟.淀粉生产及其深加工技术[M].中国轻工业出版社,2001
- [15] 杨宝,刘亚伟,袁超,等.交联酯化淀粉研究[J].郑州工程学院学报,2003,24(1):31-34
- [16] 刘亚伟,刘洁,杨宝.交联甘薯淀粉十二烯基琥珀酸酯制备条件研究[J].中国粮油学报,2003,18(1):41-45
- [17] 侯成杰,董海洲,齐沙沙.乙酰化己二酸糯玉米双淀粉制备工艺研究[J].食品与发酵工业,2007,33(10):107-110