

# 辛烯基琥珀酸淀粉酯分子结构差异对其 Pickering 乳液释放性能的作用机制

梁世濠, 谭可宜, 刘泳琪, 周苏斌, 黄霏璐, 司徒文贝\*

(华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642)

**摘要:** 为提高功能因子的生物利用度, 探讨不同分子结构的淀粉基载体材料对 Pickering 乳液性能的影响, 该文以普通玉米淀粉和蜡质玉米淀粉为原料, 通过辛烯基琥珀酸酐改性 (octenyl succinic anhydride, OSA) 以及高温降解 (high-temperature degradation, HD), 获得两种分子结构有差异的淀粉基材料, 通过傅里叶红外变换光谱和 X-射线衍射分析对淀粉分子结构进行表征, 并测定淀粉基 Pickering 乳液的粒径、电位与游离脂肪酸释放情况。结果表明, 在改性过程中, 辛烯基琥珀酸基团成功接入淀粉分子结构中, 辛烯基琥珀酸淀粉酯呈 A 型结晶结构, 高温降解可使其黏度明显下降, 便于形成稳定淀粉基 Pickering 乳液。此外, 随着取代度的增加, Pickering 乳液的粒径减小、表面负电性增加, 而且在体外模拟消化过程中, 淀粉基 Pickering 乳液的游离脂肪酸释放率随着取代度的增加从 42.86% 增加至 47.14%, 其中, 淀粉 OSA-Waxy-HD 所制备的 Pickering 乳液游离脂肪酸释放速度适中, 有利于功能因子的控释。

**关键词:** 淀粉基 Pickering 乳液; 辛烯基琥珀酸淀粉酯; 分子结构; 性能调控; 功能因子控释

## Mechanism of Octenyl Succinic Anhydride-esterified Starches with Different Molecular Structures in Regulating Releasing Property of Pickering Emulsion

LIANG Shi-hao, TAN Ke-yi, LIU Yong-qi, ZHOU Su-bin, HUANG Ai-jun, SITU Wen-bei\*

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

**Abstract:** To enhance the bioavailability of bioactive ingredients, this study investigated the relationship between starch-based carrier materials with different molecular structures and the properties of Pickering emulsion. Common maize starch and waxy maize starch were modified by octenyl succinic anhydride (OSA) esterification and high-temperature degradation (HD). The obtained two modified starches were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction and then used for the preparation of Pickering emulsions. The particle size, zeta-potential, and of free fatty acid (FFA) release rate of the Pickering emulsions were determined. The OSA-starch with the OSA group showed A-type crystalline structure. The high-temperature degradation significantly decreased the viscosity of starch, which was beneficial to the formation of stable starch-based Pickering emulsion. Moreover, as the degree of substitution (DS) increased, the starch-based Pickering emulsion showcased decreased size and increased zeta-potential. In *in vitro* digestion, the FFA release rate of the Pickering emulsion increased from 42.86% to 47.14% with the increase in DS. The OSA-Waxy-HD Pickering emulsion with steady FFA release rate had good performance in controlled releasing.

**Key words:** starch-based Pickering emulsion; octenyl succinic anhydride-esterified starch; molecular structure; regulation of property; controlled-releasing of bioactive ingredient

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31601422); 广州市科技计划项目(201806010184); 华南农业大学 2020 年大学生创新创业训练项目(S202010564063)

作者简介: 梁世濠(1996—), 男(汉), 硕士研究生, 研究方向: 功能因子递送。

\* 通信作者: 司徒文贝(1987—), 女(汉), 副教授, 博士, 研究方向: 天然多糖载体材料及其功能因子控释。

引文格式:

梁世濠,谭可宜,刘泳琪,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯分子结构差异对其 Pickering 乳液释放性能的作用机制[J].食品研究与开发,2022,43(21):1-7.

LIANG Shihao, TAN Keyi, LIU Yongqi, et al. Mechanism of Octenyl Succinic Anhydride-esterified Starches with Different Molecular Structures in Regulating Releasing Property of Pickering Emulsion[J]. Food Research and Development, 2022, 43(21):1-7.

活性功能因子因对机体有明显的调节和保护作用而被大众所喜爱,但由于加工储藏过程水分、压力以及人体消化道 pH 值、消化酶的影响,活性功能因子需要一定的载体材料进行保护,才能确保其生理作用的发挥<sup>[1]</sup>。Pickering 乳液是以超细粒子作为乳化剂而得的乳状液,粒子吸附于油水界面可稳定界面层,在功能因子保护与递送方面有重要作用,是一种新型的包载体系<sup>[2]</sup>。组成 Pickering 乳液的胶体粒子极为重要,目前天然多糖、大豆蛋白、小麦蛋白、纳米纤维素等常用作 Pickering 乳液的制备材料<sup>[3-6]</sup>。

在淀粉基载体材料中,改性淀粉、淀粉/脂复合物、淀粉/多糖复合物、淀粉纳米晶等均可用于 Pickering 乳液的制备<sup>[2,7-9]</sup>。玉米淀粉、小米淀粉、芋头淀粉、藜麦淀粉等也曾被选用,进行酯化改性,制得 Pickering 乳液<sup>[10-13]</sup>。辛烯基琥珀酸淀粉酯(octenyl succinic anhydride starch, OSA-St)由于辛烯基琥珀酸基团的引入,而带有一定的电荷,能在溶液中形成胶束,常用作微胶囊壁材、乳化稳定剂等<sup>[14]</sup>。有研究发现,辛烯基琥珀酸淀粉酯的乳化性随着酯化取代度的提高而不断增大,进而影响其作为微胶囊壁材的乳化性能<sup>[15]</sup>。李志坤<sup>[7]</sup>曾利用不同晶型的原淀粉,制备 OSA-St 及其 Pickering 乳液,结果发现,具有 A 型结晶结构的马铃薯淀粉制得的 OSA-St 乳化性能更好,形成的 Pickering 乳液更稳定。由此可见,受原淀粉结构的影响,改性淀粉的结构性能也会有所差别,进而影响其 Pickering 乳液的包载、递送性能。但从淀粉的链结构、层状结构到其聚集体结构有多种的变化可能,以此为基础,全面探讨淀粉基 Pickering 乳液的研究较少。

针对原淀粉分子结构差异对淀粉基 Pickering 乳液性能的影响,本文选用支叉结构有差异的蜡质玉米淀粉和普通玉米淀粉,配合高温降解手段,分别制备 OSA-St 及其 Pickering 乳液,利用现代分析仪器,研究淀粉基载体材料分子结构,探讨材料微观结构对 Pickering 乳液性能、控释行为的作用机制,为稳定的 Pickering 乳液制备及其释放性能调控提供参考,也为合理利用淀粉基载体材料提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)(分析纯):广州化学试剂厂;普通玉米淀粉、蜡质玉米淀粉:河北古松农副产品有限公司;玉米油:嘉里粮油(中国)有限公司; $\alpha$ -淀粉酶(12 U/mg)、胃蛋白酶(3 000 U/g)、胰蛋白酶(4 000 U/g)、糖化酶(100 U/mg):广东皖冬生物科技有限公司;其它试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

ME204/02 红外水分测定仪:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;MCR502 流变仪:奥地利安东帕公司;Scientz-D 超声波细胞破碎仪:宁波新芝生物科技有限公司;Vertex 70 傅里叶红外光谱仪:美国布鲁克公司;DV2T 黏度计:美国博勒飞公司;ZS90 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪:英国马尔文仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 OSA-St 的合成与降解

称取 8.0 g 淀粉(干基)溶于 200 mL 蒸馏水,控制温度 35 ℃,用 2%氢氧化钠调节淀粉乳 pH 值至 9.0,分别滴加 0.7、1.4、2.1、2.8、3.5、5.0、6.5 g 和 8.0 g OSA,并立即计时,反应过程中持续滴加 2%氢氧化钠,维持反应体系 pH 值为 9.0,反应 4 h 后加入冰醋酸调节反应体系 pH 值至 7.0,结束反应。淀粉乳液用布氏漏斗抽滤,获得滤饼,并水洗 3 次,45 ℃烘干 12 h,粉碎过 100 目筛,备用。用酸碱滴定法测定 OSA-St 的取代度(degree of substitution, DS)<sup>[15]</sup>,取代度计算公式如下。

$$DS = \frac{0.162A}{1 - 0.21A}$$
$$A = \frac{cV}{w}$$

式中:0.162 为葡萄糖残基的摩尔质量, g/mmol; 0.21 为辛烯基琥珀酸酐的摩尔质量, g/mmol; A 为每克辛烯基琥珀酸淀粉酯消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠的物质, mmol; c 为氢氧化钠的浓度, 0.1 mol/L; V 为消耗 0.1 mol/L 氢氧化钠的体积, mL; w 为辛烯基琥珀酸淀粉酯样品的质量, g。

根据原淀粉来源不同,蜡质玉米淀粉(Waxy)和普通玉米淀粉(Corn)制得的辛烯基琥珀酸淀粉酯,分别命名为 OSA-Waxy 和 OSA-Corn。当辛烯基琥珀酸淀粉酯 DS 分别为 0.01、0.02、0.03 时,对应的淀粉样品分别命名为 OSA-Waxy-0.01、OSA-Waxy-0.02、OSA-Waxy-0.03 和 OSA-Corn-0.01、OSA-Corn-0.02、OSA-Corn-0.03。

称取适量 OSA-St 在 150 °C 下进行热降解 2 h,得到高温降解的淀粉样品<sup>[5]</sup>,根据原淀粉不同,分别命名为 OSA-Waxy-HD 和 OSA-Corn-HD。当淀粉样品 DS 为 0.01、0.02、0.03 时,具体的淀粉样品命名为 OSA-Waxy-1-HD、OSA-Waxy-2-HD、OSA-Waxy-3-HD 和 OSA-Corn-1-HD、OSA-Corn-2-HD、OSA-Corn-3-HD。未经任何处理的原淀粉,按淀粉来源分别命名为 Native-Waxy 和 Native-Corn。

### 1.3.2 OSA-St 的结构性能测定

#### 1.3.2.1 OSA-St 的链结构测定

上述制备的淀粉样品,其链结构运用傅里叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)进行测定。试验采用溴化钾压片法测定。将样品与一定量溴化钾混合、研磨、压片,以空气为背景,扫描范围为 4 000 cm<sup>-1</sup>~ 600 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描 16 次,所得谱图进行基线校正处理。

#### 1.3.2.2 OSA-St 的黏度测定

对于上述制备的淀粉样品黏度进行测定,将 OSA-St 配制成一定浓度的淀粉乳,经沸水浴糊化 30 min 后,在 25 °C 下,利用黏度计,在转速 30 r/min 下测定其黏度。

### 1.3.3 淀粉基 Pickering 乳液的制备与性质测定

称取 0.002 g OSA-St 溶于 2 mL 蒸馏水中,加入 105 μL 玉米油,并用超声波细胞破碎仪超声 2 min,使乳液均匀、无沉淀,制成 Pickering 乳液。将制得的 Pickering 乳液用去离子水稀释至浓度为 1%,分散均匀后测定粒径及 Zeta 电位。

### 1.3.4 淀粉基 Pickering 乳液的消化性能测定

参考余振宇<sup>[2]</sup>的方法,制备口腔消化模拟液(simulated saliva fluid, SSF)、胃消化模拟液(simulated gastric fluid, SGF)和小肠消化模拟液(simulated intestinal fluid, SIF)。取 4 mL 乳液样品于离心管,加入 4 mL SSF,混合、调节混合液 pH 值为 6.8,加入 0.5 mL 溶有 α-淀粉酶(11.6 mg/mL)的溶液,37 °C、100 r/min 振荡 10 min,以模拟口腔消化。取 10 mL 经过模拟口腔消化 10 min 后的消化液,调整 pH 值至 1.5,加入 5 mL SGF

及胃蛋白酶溶液(64 mg/mL),37 °C、100 r/min 振荡 1 h,以模拟胃液消化。乳液样品经过模拟胃液消化后,调节 pH 值至 7.0,加入 15 mL SIF 及 0.5 mL 含有胰蛋白酶(66 mg/mL)和糖化酶(42 mg/mL)的溶液,37 °C、100 r/min 条件下振荡,以模拟小肠消化<sup>[12]</sup>。在消化过程 10、40、70 min 和 120 min,滴入 0.2 mol/L NaOH 溶液,维持溶液 pH 值为 7.0,以滴定消耗的 NaOH 溶液体积,按下列公式计算乳液游离脂肪酸(free fatty acids, FFA)释放率。

$$\text{释放率}/\% = V_t \times C \times M_{\text{油脂}} / M_{\text{乳液}}$$

式中:  $V_t$  为时间  $t$  所消耗的 NaOH 溶液体积, mL;  $C$  为 NaOH 浓度, 0.1 mol/L;  $M_{\text{油脂}}$  为油脂的平均分子量, g/mol;  $M_{\text{乳液}}$  为乳液中油脂质量, g。

### 1.3.5 数据分析

采用 SPSS 21.0 软件分析数据,数据差异性采用单因素方差分析处理,  $p < 0.05$  表示具有显著差异,试验重复 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 OSA-St 的合成与表征

不同酸酐用量对 OSA-St 取代度的影响见图 1。

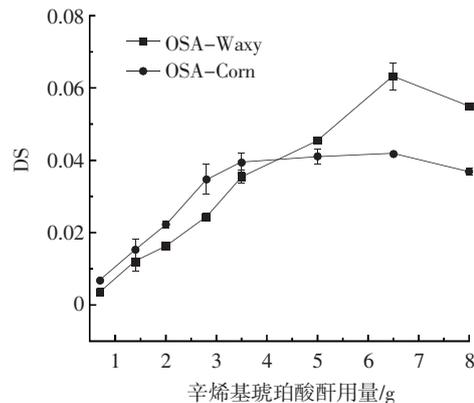


图 1 不同酸酐用量对 OSA-St 取代度的影响

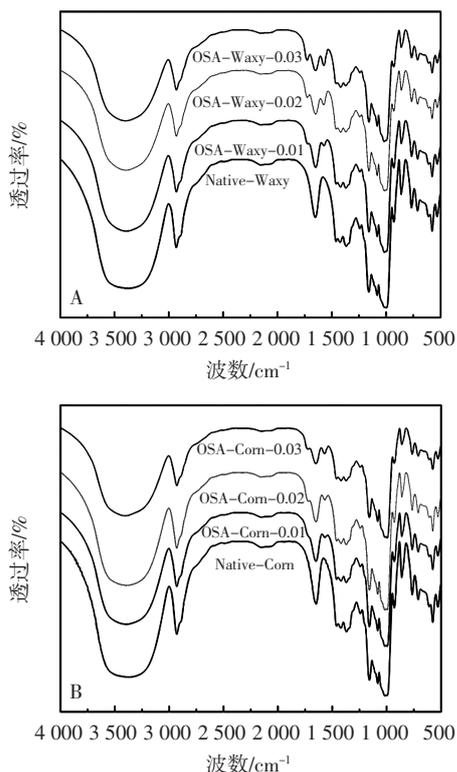
Fig.1 Degree of substitution of OSA-starch prepared with different dosages of anhydride

由图 1 可知,在合成过程中,OSA-St 的 DS 随着 OSA 添加量的增加呈先上升后下降的趋势,当辛烯基琥珀酸酐用量从 0.7 g 增加 6.5 g,淀粉 OSA-Waxy 的 DS 从 0.004 逐渐增至 0.064,淀粉 OSA-Corn 的 DS 从 0.000 逐渐增至 0.042。

因为辛烯基琥珀酸酐用量的增加使淀粉分子与 OSA 之间的结合增加,促进酯化取代反应的进行,淀粉分子上更多的羟基被取代,从而使 DS 增大<sup>[14]</sup>。另外,淀粉 OSA-Corn 的 DS 值在 OSA 添加量为 3.5 g 时达最大值,淀粉 OSA-Waxy 的 DS 在 OSA 添加量为 6.5 g

时达最大值。这是由于蜡质玉米淀粉的支链含量高,可提供更多的参与酯化反应的作用位点<sup>[15]</sup>。

对淀粉样品的链结构进行分析,不同辛烯基琥珀酸淀粉酯的 FTIR 见图 2。



A.蜡质玉米淀粉;B.普通玉米淀粉。

图2 不同辛烯基琥珀酸淀粉酯的 FTIR

Fig.2 FTIR spectra of different OSA-starches

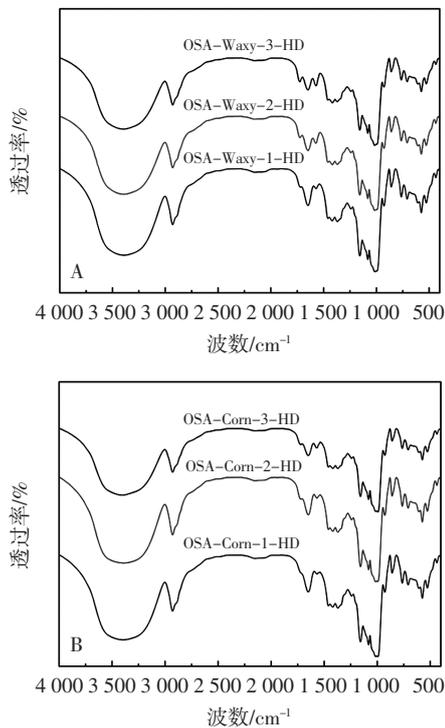
由图 2 可知,蜡质玉米淀粉和普通玉米淀粉均在波数为  $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处有特征吸收峰,这是由葡萄糖基上 O-H 的伸缩振动和 C-H 的伸缩振动生成的;此外,原淀粉颗粒在波长  $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$  处有特征吸收峰,分析这是由淀粉中残存的结合水导致;原淀粉颗粒在波数为  $929\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 157\ \text{cm}^{-1}$  处均有特征吸收峰,分析是由 C-O 的伸缩振动导致的<sup>[14]</sup>。

与原淀粉相比,OSA-Waxy 和 OSA-Corn 在  $1\ 727\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 574\ \text{cm}^{-1}$  处均出现了新的特征峰,分析  $1\ 574\ \text{cm}^{-1}$  处特征峰的出现是由于 RCOO- 的不对称伸缩振动产生,  $1\ 727\ \text{cm}^{-1}$  处特征峰的出现是由位于酯羰基 C=O 的伸缩振动产生,表明 OSA 基团与淀粉发生了酯化反应。且随着 DS 的升高,C=O 的伸缩振动峰的峰强升高。

## 2.2 高温降解对 OSA-St 分子结构的影响

高温降解对 OSA-St 分子结构的影响见图 3。

由图 3 可知,尽管淀粉原料有差异,但不同 DS 的 OSA-St 经高温降解处理后在  $1\ 724\ \text{cm}^{-1}$  处仍出现 C=O 伸缩振动吸收峰,并且此峰的强度随着 DS 的提高而



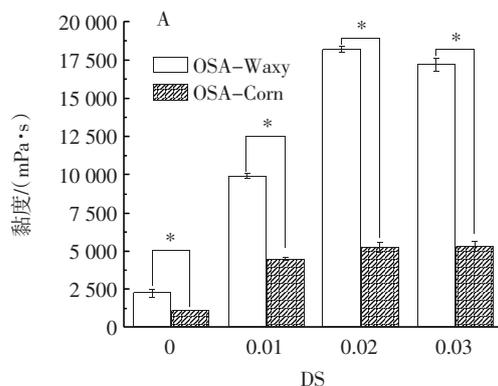
A.蜡质玉米淀粉;B.普通玉米淀粉。

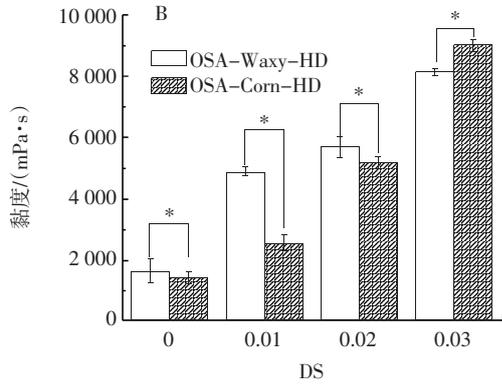
图3 高温降解对 OSA-St 分子结构的影响

Fig.3 Effect of high-temperature degradation on the molecular structure of OSA-starch

增强。同时,在  $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$  和  $578\ \text{cm}^{-1}$  处分别出现了 C=C 对称伸缩振动吸收峰和  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  的伸缩振动吸收峰,且强度随着 DS 的提高而增强。与高温降解前相同 DS 的 OSA-St 红外特征吸收峰相同,表明在淀粉分子链中引入的 OSA 基团,不会在高温降解过程中发生改变和脱落<sup>[14]</sup>。

淀粉作为乳液的载体材料,其尺寸结构对乳液的性能有着重要影响。OSA 基团具有一定的空间位阻,可增大改性淀粉材料的分子移动阻力,同时,高温降解会使淀粉分子链发生断裂,不同的链段长短,均会引起淀粉乳液的黏度改变。高温降解前后 OSA-St 乳液的黏度变化见图 4。





A.高温降解前,4%淀粉乳;B.高温降解后,6%淀粉乳;\*表示差异显著, $p < 0.05$ 。

图4 高温降解前后 OSA-St 乳液的黏度变化

Fig.4 Viscosity of OSA-starch before and after high-temperature degradation

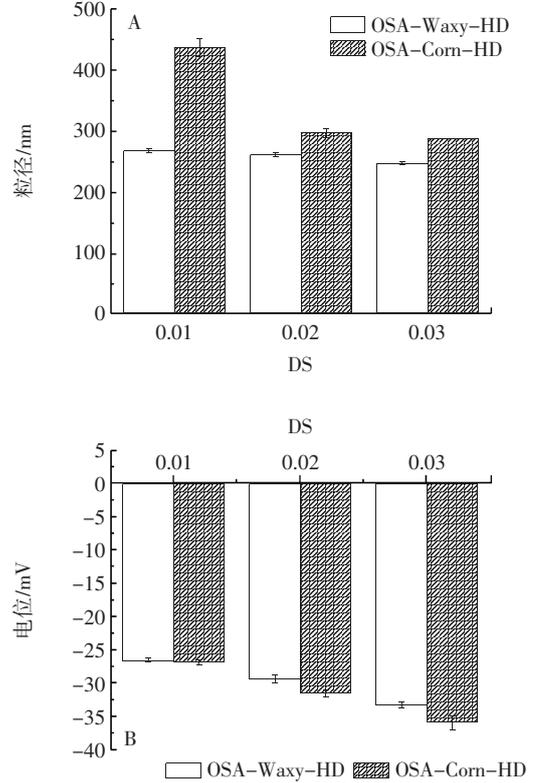
由图 4A 可知,与原淀粉相比,酯化改性使淀粉乳液黏度的增大,其中,淀粉 OSA-Waxy 的 DS 达 0.02 时,淀粉乳液黏度达最大值,OSA-St 在碱性条件下合成,淀粉结晶区域被水解,更多的淀粉链段参与反应,而 OSA-St 中引入长碳链基团后,OSA 基团的空间位阻降低淀粉分子链段的移动性,使淀粉乳液黏度增加。对于不同淀粉原料得到的 OSA-St,由于蜡质玉米淀粉中支链淀粉含量高,淀粉支叉结构具有一定的空间体积,呈“簇状”<sup>[14]</sup>,淀粉 OSA-Waxy 的黏度高于淀粉 OSA-Corn。

而高温降解后的 OSA-St 黏度均大幅度降低,需增大淀粉乳液的浓度以测定其黏度(图 4B)。高温处理过程中,淀粉分子链断裂,分子量急剧降低,形成的分子链较短,削弱了分子链间的氢键作用,淀粉分子链在乳液中游移的阻力降低,从而降低淀粉乳液的黏度<sup>[15]</sup>。高温降解,淀粉分子链随机断裂,与支链淀粉含量相对较低的普通玉米淀粉相比,OSA-Waxy-HD 仍保留有一定的支叉结构,从而使 OSA-Waxy-HD 淀粉乳液的黏度较高<sup>[15]</sup>。DS 在 0.01~0.02 时,OSA-Waxy-HD 均高于淀粉 OSA-Corn-HD,当 DS 为 0.03 时,OSA-Corn-HD 的黏度则高于 OSA-Waxy-HD,这是由于 DS 增大,OSA-Corn-HD 的淀粉分子链段受 OSA 基团空间位阻的影响,分子链段移动的阻力增加,因此,DS 升高后,OSA-Corn-HD 的黏度高于 OSA-Waxy-HD。

### 2.3 淀粉基 Pickering 乳液的粒径、表面带电情况

淀粉基 Pickering 乳液的粒径、表面带电情况见图 5。

由图 5A 可知,两种淀粉基的 Pickering 乳液粒径随着 DS 的增加而逐渐减小,OSA-Corn-HD Pickering



A.粒径;B.表面带电情况。

图5 不同淀粉基 Pickering 乳液的粒径与表面带电情况

Fig.5 Particle size and surface charge of different starch-based Pickering emulsions

乳液的变化较为明显。当淀粉酯的 DS 分别在 0.01、0.02 和 0.03 时,OSA-Waxy-HD Pickering 乳液粒径分别为 268.7、262.6、248.5 nm,而 OSA-Corn-HD Pickering 乳液粒径分别为 436.9、298.1、290.1 nm。

在改性过程中,淀粉分子引入带长碳链的 OSA 基团可形成疏水界面,随着 DS 的增加,淀粉颗粒表面疏水性增强,淀粉颗粒陷入油滴中的体积增加,增大淀粉颗粒与油滴的接触面积,从而稳定 Pickering 乳液液滴所需的颗粒更少,因此 Pickering 乳液液滴的粒径更小<sup>[16]</sup>。由图 5B 可知,OSA-Waxy-HD 和 OSA-Corn-HD 的 Pickering 乳液均带负电,且随着 DS 提高,表面电荷增大。当淀粉酯的 DS 分别在 0.01、0.02 和 0.03 时,OSA-Waxy-HD Pickering 乳液电位分别为-26.6、-29.4、-33.4 mV,而 OSA-Corn-HD Pickering 乳液电位分别为-26.9、-31.6、-36.0 mV。这与 OSA-St 在碱性条件下合成含带负电的烯基基团,致使淀粉基 Pickering 乳液带负电有关<sup>[17]</sup>。

### 2.4 淀粉基 Pickering 乳液的消化性能

乳液经过 SSF 和 SGF 后进入 SIF 消化,在小肠阶段消化、产生 FFA。淀粉基 Pickering 乳液的消化性能

见图6。

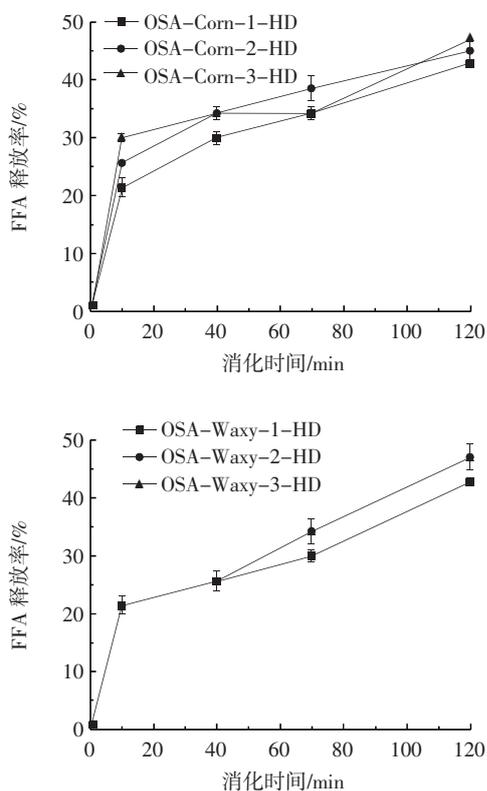


图6 不同淀粉基 Pickering 乳液模拟小肠消化过程中 FFA 释放曲线

Fig.6 FFA release curve during the simulated digestion of different starch-based Pickering emulsions

由图6可知,消化时间为10 min时,随着DS的增加,OSA-Corn-1-HD、OSA-Corn-2-HD、OSA-Corn-3-HD的FFA释放率分别为21.43%、25.71%、30.00%; OSA-Waxy-HD的FFA为21.43%,在消化初期(10 min) FFA的释放率迅速增加。消化时间为40 min和70 min时,同一取代度的OSA-Corn的FFA释放率比OSA-Waxy快。在120 min时,随着DS提高,OSA-Corn-1-HD、OSA-Corn-2-HD、OSA-Corn-3-HD的FFA释放率分别为42.86%、45.00%、47.14%; OSA-Waxy-1-HD的FFA释放率为42.86%,其余两组均为47.14%。

在模拟消化液中,淀粉基 Pickering 乳液的 FFA 释放受各种消化酶影响。其中, Pickering 乳液在模拟消化液中与消化酶接触,相同条件下,随着DS的提高,乳滴粒径变小,更有利于酶的结合,从而促进油脂的消化,乳液的 FFA 释放量增加<sup>[18-19]</sup>。受淀粉基 Pickering 乳液表面的负电荷影响,随着DS增加,乳液液滴之间静电排斥更大而不易聚集,从而也增大了乳液液滴与酶的结合作用<sup>[20]</sup>。但是,淀粉基 Pickering 乳液的 FFA 释放也与pH值变化有关。在消化过程中,淀粉基 Pickering 乳液在口腔中停留时间较短,淀粉材料虽受淀粉酶的

作用,但淀粉基 Pickering 乳液仍保持原有的粒径与形态。在胃液中由于高离子强度和低pH值, H<sup>+</sup>与带负电荷的 Pickering 乳液间发生作用,引起 Pickering 乳液不稳定。DS较小的淀粉基 Pickering 乳液容易因表面电荷情况改变而发生聚集,高DS的 Pickering 乳液因静电排斥更大而更稳定。在进入模拟小肠液后,聚集的淀粉基 Pickering 乳液随聚集程度增大,粒径增大,比表面积减小,从而减缓了 FFA 的释放量<sup>[21]</sup>。所以,此阶段高DS的淀粉基 Pickering 乳液受前一阶段的静电排斥作用影响,比表面积较大而有利于胰脂肪酶的结合,进而释放更多 FFA。

同时,受淀粉基材料的消化性能影响,不同的淀粉基 Pickering 乳液的控释性能有所差异。在淀粉分子结构中成功引入 OSA 基团后, OSA 基团可形成一定空间位阻,阻碍淀粉酶与淀粉的结合,抑制淀粉酶对淀粉的降解,因此,随着DS的增加,淀粉抗消化能力增强,有利于提高淀粉基 Pickering 乳液的稳定性<sup>[22]</sup>。对比两种淀粉原料, OSA-Waxy-HD 的支链淀粉含量更高,淀粉酶对直链淀粉中 $\alpha$ -1,4-糖苷键的水解速率要高于支链淀粉的 $\alpha$ -1,6-糖苷键,受淀粉酶解速度的影响, OSA-Corn-HD Pickering 乳液释放 FFA 速度比 OSA-Waxy-HD Pickering 乳液更快<sup>[23]</sup>。

结合淀粉材料的结构及淀粉基 Pickering 乳液性能的分析,选择具有一定支叉结构的淀粉基材料,有利于脂溶性功能因子高效生物利用。同时,在模拟消化过程中,可避免脂溶性成分的快速释放与消化,为脂溶性功能因子胃肠道靶向控释提供基础。

### 3 结论

为实现功能因子的生物高效利用,探讨 OSA-St 的分子结构差异对其 Pickering 乳液性能的影响,本研究制备一系列的 OSA-St,通过调整酸酐用量及高温降解、调控淀粉材料的分子结构,为淀粉基 Pickering 乳液的稳定提供基础。结果表明,随着DS的增加,淀粉基 Pickering 乳液粒径减小、表面负电荷增多。同时,受原淀粉分子结构及性能影响,支叉结构数量较多的 OSA-Waxy-HD 形成的 Pickering 乳液稳定性不佳。另外,在乳液消化过程中,随DS的增加,淀粉基 Pickering 乳液的带电性提高,颗粒尺寸下降,可有效避免脂溶性成分在胃肠道的快速释放,为脂溶性功能因子胃肠道靶向控释提供基础。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Y P, CHI C D, HUANG X Y, et al. Starch-based nanocapsules fabricated through layer-by-layer assembly for oral delivery of

- protein to lower gastrointestinal tract[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 171: 242–251.
- [2] 钱晓莉. 淀粉纳米晶的改性及其在 Pickering 乳液中的应用[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.  
QIAN Xiaoli. Modification of starch nanocrystals and its application in Pickering emulsion[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [3] CHANG S Q, CHEN X, LIU S W, et al. Novel gel-like Pickering emulsions stabilized solely by hydrophobic starch nanocrystals[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 703–708.
- [4] FU D W, DENG S M, MCCLEMENTS D J, et al. Encapsulation of  $\beta$ -carotene in wheat gluten nanoparticle-xanthan gum-stabilized Pickering emulsions: Enhancement of carotenoid stability and bioaccessibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 80–89.
- [5] LIU Q B, WANG W R, QI J R, et al. Oregano essential oil loaded soybean polysaccharide films: Effect of Pickering type immobilization on physical and antimicrobial properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 165–172.
- [6] CLARA J S, ISABELLE C. Design of Pickering micro- and nanoemulsions based on the structural characteristics of nanocelluloses[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(2): 460–469.
- [7] 李志坤. 不同晶型 OSA 淀粉的制备、乳化性质及其在肉糜中应用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.  
LI Zhikun. Study on preparation, emulsification properties and application of OSA starches with different crystal types in emulsified meat products[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [8] 罗文波, 魏宇清, 邵苗, 等. 淀粉脂质复合物纳米粒子的制备、结构表征及其在 Pickering 乳液中的应用[J]. *粮油食品科技*, 2021, 29(4): 122–129.  
LUO Wenbo, WEI Yuqing, SHAO Miao, et al. Preparation, characterization and application in Pickering emulsion of starch-lipid composite nanoparticles[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29(4): 122–129.
- [9] 张权峰. 藜麦淀粉/壳聚糖复合物稳定的 Pickering 乳液的构建及应用研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2020.  
ZHANG Quanfeng. Research on construction and application of Pickering emulsion stabilized by quinoa starch/chitosan complex[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2020.
- [10] 李敏, 汪月, 苟丽娜, 等. 丁酸酐改性多孔淀粉作为 Pickering 乳液稳定剂的应用研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(18): 198–204, 212.  
LI Min, WANG Yue, GOU Lina, et al. Application of butyric anhydride modified porous starch as Pickering emulsion stabilizer[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(18): 198–204, 212.
- [11] 陆兰芳, 晏杰, 黄世林, 等. 复合改性小米淀粉 Pickering 乳液负载  $\beta$ -胡萝卜素性能研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(10): 149–155, 163.  
LU Lanfang, YAN Jie, HUANG Shilin, et al. Study on  $\beta$ -carotene loading properties of compound modified millet starch Pickering emulsion[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(10): 149–155, 163.
- [12] 余振宇. OSA 改性芋头淀粉基 Pickering 乳液运载体系稳定机制及其特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.  
YU Zhenyu. Stabilization mechanism and characteristics of Pickering emulsion delivery system based on OSA modified taro starch[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
- [13] 肖志刚, 时超, 杨柳, 等. 疏水改性藜麦淀粉的制备及其 Pickering 乳液乳化性研究[J]. *现代食品科技*, 2018, 34(12): 19–25.  
XIAO Zhigang, SHI Chao, YANG Liu, et al. Preparation of hydrophobic modified quinoa starch granules and study on emulsifying properties of Pickering emulsion[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(12): 19–25.
- [14] ZHU J, LI L, CHEN L, et al. Nano-structure of octenyl succinic anhydride modified starch micelle[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 1–8.
- [15] 别平. 辛烯基琥珀酸淀粉酯微胶囊壁材制备及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.  
BIE Pingping. Application and preparation of octenyl succinic anhydride starch as the wall material of microcapsule[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [16] 姜晓丽. 辛烯基琥珀酸藜麦淀粉酯的制备及其在稳定 Pickering 乳液中的性能研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2021.  
JIANG Xiaoli. Preparation of octenyl succinate quinoa starch ester and its properties in stabilized Pickering emulsion[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2021.
- [17] ZHAO Y G, KHALID N, SHU G F, et al. Formulation and characterization of O/W emulsions stabilized using octenyl succinic anhydride modified kuzu starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 91–98.
- [18] HELBIG A, SILETTI E, TIMMERMAN E, et al. *In vitro* study of intestinal lipolysis using pH-stat and gas chromatography[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(1): 10–19.
- [19] SIMSEK S, OVANDO-MARTINEZ M, MAREFATI A, et al. Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches[J]. *Food Research International*, 2015, 75: 41–49.
- [20] 薛高瞻. 马氏珠母贝分离蛋白-多糖静电复合物影响脂肪体外消化研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2020.  
XUE Gaozhan. Effect of complexes with *Pinctada martensii* protein isolates and three hydrophilic polysaccharides based on electrostatic interactions on the *in vitro* simulated digestion of fats[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2020.
- [21] 林全全. 影响 OSA 淀粉乳液中  $\beta$ -胡萝卜素生物可给率的要素分析[D]. 无锡: 江南大学, 2018.  
LIN Quanquan. Analysis of factors affecting the bioaccessibility of  $\beta$ -carotene in the emulsions stabilized by OSA-modified starches[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.
- [22] LOPEZ-SILVA M, BELLO-PEREZ L A, CASTILLO-RODRIGUEZ V M, et al. *In vitro* digestibility characteristics of octenyl succinic acid (OSA) modified starch with different amylose content[J]. *Food Chemistry*, 2020, 304: 125434.
- [23] MIAO M, LI R, JIANG B, et al. Structure and digestibility of endosperm water-soluble  $\alpha$ -glucans from different sugary maize mutants[J]. *Food Chemistry*, 2014, 143: 156–162.