

丙酰化淀粉多尺度结构及消化特性表征

汪芬芬,姚轩,王静,周中凯*

(天津科技大学 食品科学与工程学院,天津 300457)

摘要:以木薯淀粉为原料,丙酸酐为酯化剂制备取代度(degree of substitution, DS)为0.81、1.53和2.67的丙酰化淀粉,并采用傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、核磁共振氢谱(nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum, ^1H NMR)、扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)等技术表征丙酰化淀粉的理化特性。结果显示,丙酰化木薯淀粉的FTIR谱图在 1740 cm^{-1} 处出现酯羰基(C=O),证实了丙酰基的存在,其 ^1H NMR谱图在1.0 ppm和2.2 ppm出现新的质子峰,进一步验证了丙酰化的发生。经过丙酰化处理,淀粉葡萄糖单元上羟基逐渐被丙酰基取代,导致分子间或内氢键的相互作用减小,提高了淀粉分子的热稳定性、疏水性,这与热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)、接触角测定的结果一致。XRD结果显示,随着取代度的增大,木薯淀粉的A型晶体结构逐渐被破坏,对应的相对结晶度由原来的47.34%降低至22.28%。而SEM结果显示取代度越大,丙酰化淀粉颗粒被破坏程度加剧。此外,体外消化实验表明,随着DS增大,木薯淀粉的抗性淀粉含量由原来的13.25%增加到改性后的82.31%。

关键词:丙酰化淀粉;多尺度结构;取代度;消化特性;接触角

Multi-scale Structure and Digestive Characteristics of Propionylated Starches

WANG Fen-fen, YAO Xuan, WANG Jing, ZHOU Zhong-kai*

(School of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Tapioca starches were used as the raw material and propionic anhydride was used as esterification agent to prepare propionylated starches with degrees of substitution (DS) of 0.81, 1.53 and 2.67. The physicochemical properties of propionylated starches were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum (^1H NMR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) techniques, etc. The presence of propionyl group was confirmed by the presence of ester carbonyl group (C=O) at 1740 cm^{-1} in the FTIR profile of propionylated tapioca starches, and the presence of new proton peaks at 1.0 ppm and 2.2 ppm in the ^1H NMR profile further verified the occurrence of propionylation. After propionylation, the propionyl groups gradually replaced the hydroxyl groups on the starch anhydrous glucose units, resulting in the reduction of the inter- or intra-molecular hydrogen bond interaction, which improved the thermal stability and hydrophobicity of starch molecules. The results were consistent with thermogravimetric analysis (TGA) and contact angle determination. The results of XRD showed that with the increase of DS, the A-type crystal structure of tapioca starches was gradually destroyed, and the corresponding relative crystallinity decreased from 47.34% to 22.28%. The results of SEM showed that the destruction degree of propionylated starch particles increased with the increase of DS. In addition, the *in vitro* digestion test showed that with the increase of DS, the content of resistant starch in tapioca starches increased from 13.25% to 82.31% after modification.

Key words: propionylated starches; multi-scale structure; degree of substitution; digestive characteristics; contact angle

作者简介:汪芬芬(1997—),女(汉),硕士研究生,研究方向:粮油科学与工程。

* 通信作者:周中凯(1964—),男(汉),教授,博士,研究方向:粮油加工。

引文格式:

汪芬芬,姚轩,王静,等.丙酰化淀粉多尺度结构及消化特性表征[J].食品研究与开发,2022,43(21):60-66.

WANG Fenfen, YAO Xuan, WANG Jing, et al. Multi-scale Structure and Digestive Characteristics of Propionylated Starches[J]. Food Research and Development, 2022, 43(21): 60-66.

淀粉是一种植物多糖,来源广泛,通常存在于谷物(如小麦淀粉、玉米淀粉)、块茎(如木薯淀粉、马铃薯淀粉)以及根、果实(如葛根淀粉、豆类淀粉、香蕉淀粉)中,是地球上丰富的可再生生物资源之一^[1]。淀粉作为人们日常饮食的主要碳水化合物,也是人体能量供给的主要来源^[2],根据营养片段,可以划分为快速消化淀粉(readily digestible starch, RDS)、慢速消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)以及抗消化淀粉(resistant, RS)^[3]。由于淀粉具有成本低、资源丰富、可生物降解等特点,因此常被用于食品和非食品工业中,生产出来的淀粉中约57%用于食品消费,43%用于非食品工业^[4]。在食品工业中,淀粉可用于增稠、成膜、封装、保湿和延长货架期等;在非食品工业中,淀粉可用于造纸、黏合剂、钻井液黏度改性剂、生物可降解塑料、纱线上浆剂、药物载体等^[5]。然而天然淀粉的一些物理特性,如亲水性强、机械性能差^[6]、保质期短、稳定性差^[4]、成膜性能差^[5]等限制了其在某些领域的应用。淀粉改性是克服这些特性的有效途径,主要包括:化学改性、物理改性、酶修饰以及基因改造^[7],化学改性应用最为普遍。化学改性是将新的官能团引入淀粉分子,取代无水葡萄糖单元上的羟基,从而改变其物理化学性质^[7],主要包括酯化反应、醚化反应、氧化反应、交联反应^[8],其中酯化反应是一类重要的化学改性手段^[9]。与天然淀粉相比,酯化淀粉具有良好的耐热性、疏水性、成膜性,可用于乳液、药物辅料、疏水性材料等,如辛烯基琥珀酸酐酯化淀粉可用于药物和营养物质的包封、生物活性食品成分的载体和食品乳液稳定剂^[10]。低取代度(degree of substitution, DS)的乙酰化淀粉比天然淀粉更适合作为增稠剂和稳定剂,而高取代度的乙酰化淀粉更耐消化,可以作为口服结肠剂靶向药物载体材料^[11]。酰化淀粉中,丙酰化淀粉因其良好的抗消化性而备受关注,但对其研究较少。抗性淀粉在小肠中不被消化,在大肠中被微生物分解产生短链脂肪酸,丙酸是短链脂肪酸的关键成分之一。

研究表明,长期补充丙酸可以降低血糖,丙酰化淀粉可能为丙酸进入肠道提供一种新的载体^[12]。因此本文制备3种取代度丙酰化淀粉,采用傅里叶红外光

谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、核磁共振氢谱(nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum, ¹H NMR)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)等技术对丙酰化淀粉进行结构表征,利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察淀粉外观形态的变化,并对其热稳定性、疏水性和消化特性进行探讨,为丙酰化淀粉进一步研究与开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

木薯淀粉(食品级):天津文星淀粉有限公司;丙酸酐、对甲基苯磺酸(均为分析纯):天津利安隆博华医药化学有限公司;胃蛋白酶 P110928($\geq 15\ 000$ NFU/mg)、 α -淀粉酶 A109181(≥ 500 KNU-B/g)、葡萄糖淀粉酶 A107823(1×10^5 U/mL)、中温淀粉酶 A109181(1×10^4 U/mL):阿拉丁试剂有限公司;葡萄糖试剂盒:长春汇利生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

扫描电镜(JSM-IT500HR):日本株式会社;傅里叶红外光谱(Is50):赛默飞世尔科技公司;粒度分布仪(Better2600):丹东百特仪器有限公司;接触角(PGX):德国 FIBRO 公司;热重分析仪(Q50):美国热分析仪器公司;X射线衍射仪(X-ray-6100):日本岛津公司;烘箱(GZX-9146MBE):上海博讯实业有限公司。

1.3 方法

1.3.1 丙酰化淀粉的制备

参考 Filippo 等^[5]的方法并稍加修改制备丙酰化淀粉。将完全干燥的10 g木薯淀粉与30 mL丙酸酐混合,置于智能磁力搅拌器加热,然后将用丙酸酐完全溶解的对甲基苯磺酸加入溶液,分别在90、100、120℃下反应4 h。反应完成后,待反应溶液冷却至室温25℃,用4℃蒸馏水反复洗涤,除去多余的酸酐和催化剂,并通过布氏漏斗真空过滤分离得到固体产物。固体产物于45℃烘箱中干燥24 h、粉碎、过100目筛,即可得丙酰化木薯淀粉,并命名为NTS(天然淀粉)、PTS-1(取代度为0.81的丙酰化淀粉)、PTS-2(取代度为1.53的丙酰化淀粉)、PTS-3(取代度为2.67的丙酰化淀粉)。

1.3.2 丙酰基含量和取代度的测定

丙酰基含量和取代度根据 Tupa 等^[13]的方法测定。称取 1 g 淀粉置于 250 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 75%乙醇,然后置于 50 ℃、150 r/min 摇床上预热 30 min。依次加入 3 滴酚酞和 0.02 mol/L NaOH,使溶液呈微碱性,然后加入 30 mL 0.05 mol/L NaOH,于 25 ℃、150 r/min 条件下反应 4 h。反应结束后,以酚酞作为指示终点,用 0.05 mol/L HCl 滴定剩余的碱,并记使用的 HCl 体积为 V_s 。天然淀粉作为空白对照,所用 HCl 体积为 V_{B0} 。丙酰基含量和取代度的计算公式如下。

$$Pc/\% = [(V_B - V_s) \times 36.5 \times 57 \times 10^{-3} \times 100] / m$$

$$DS = (162 \times Pc) / [57 \times 100 - (57 - 1) \times Pc]$$

式中: Pc 和 DS 分别为丙酰基含量和取代度; m 为样品质量,g;36.5、57和162分别为盐酸、丙酰基和葡萄糖的相对分子质量。

1.3.3 淀粉的形态观察

淀粉颗粒的表面形貌通过扫描电镜观察。干燥的天然淀粉和丙酰化淀粉用导电胶带固定在圆形铝板上,并涂上一层薄薄的金箔,以避免成像过程中静电积聚。将镀金后的样品放在显微观察室中,对其观察并拍照。

1.3.4 红外光谱分析

将干燥的天然淀粉和丙酰化淀粉分别与 KBr 按 1:150(质量比)混合并压片 1 min。在波长范围为 4 000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} 、分辨率为 4 cm^{-1} 条件下进行 32 次扫描,采集所得光谱即样品的光谱图。

1.3.5 X 射线衍射分析

天然淀粉和丙酰化淀粉的 X 射线衍射谱图可通过 X 射线衍射仪分析获得。扫描范围为 5°~45°、扫描速度为 2°/min。

1.3.6 核磁共振氢谱分析

称取天然淀粉和丙酰化淀粉各 10 mg 于 1.5 mL 离心管中并加入 0.5 mL 二甲基亚砜,在 85 ℃下水浴 10 min 使其充分溶解。然后将溶液全部转移到核磁管中,在 25 ℃下进行 32 次扫描。

1.3.7 消化特性测定

称取天然淀粉和丙酰化淀粉各 200 mg 与 300 μL 唾液淀粉酶(60 μL α -淀粉酶溶解于 5 mL $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液, pH5.0)混合,在 37 ℃、100 r/min 条件下搅拌反应 5 min,模拟口腔消化;然后加入 15 mL 胃蛋白酶(胃蛋白酶溶解于 0.02 mol/L HCl,浓度为 1 mg/mL)持续反应 30 min,模拟胃液消化;之后再加入 15 mL 0.02 mol/L NaOH、25 mL $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液和 10 mL 复合酶(由 2 400 μL 中温 α -淀粉酶、

400 μL 葡萄糖淀粉酶组成, $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲溶液定容至 200 mL)继续反应。在 0、20、120 min 分别取 1 mL 水解液,煮沸 10 min 使酶灭活。在 10 000 r/min、4 ℃条件下离心 10 min,用葡萄糖试剂盒测定上清液中的葡萄糖含量,计算 RDS、SDS 和 RS 含量公式如下。

$$\text{RDS}/\% = [(G_{20} - FG) / TS] \times 0.9 \times 100$$

$$\text{SDS}/\% = [(G_{120} - G_{20}) / TS] \times 0.9 \times 100$$

$$\text{RS}/\% = 100 - \text{RDS} - \text{SDS}$$

式中: FG 为游离葡萄糖含量,mg; G_{20} 和 G_{120} 分别为水解 20 min 和 120 min 后的葡萄糖含量,mg; TS 为样品的总淀粉含量,mg;0.9 为淀粉与葡萄糖的转化率。

1.3.8 热稳定性分析

天然淀粉和丙酰化淀粉的热稳定性通过热重分析仪测定。称取 5 mg 样品放置在已去皮的铝盘上,在 25 ℃~600 ℃、加热速度 20 ℃/min、氮气加热速度 30 mL/min 程序下进行测定。

1.3.9 疏水性分析

天然淀粉和丙酰化淀粉在 20 MPa 压力作用下形成直径约 1.5 cm 的圆形压片,通过动态接触角测试仪测量接触角。在压片表面注入 3 μL 蒸馏水,形成的液滴不再扩散即可通过计算机软件确定接触角。

1.4 数据分析

所有试验均进行 3 次,结果表示为平均值 \pm 标准差。使用 Origin 9.0 和 SPSS 18.0 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 丙酰化淀粉的丙酰基含量和取代度

丙酰化淀粉的丙酰基含量和取代度见表 1。

表 1 丙酰化淀粉的丙酰基含量和取代度

Table 1 The propionyl contents and degree of substitution of propionylated starch

样品	温度/℃	丙酰基含量/%	取代度
PTS-1	90	22.36 \pm 0.15 ^a	0.81 \pm 0.02 ^c
PTS-2	100	34.96 \pm 0.18 ^b	1.53 \pm 0.03 ^b
PTS-3	120	48.88 \pm 0.28 ^a	2.67 \pm 0.03 ^a

注:同列不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。

如表 1 所示,丙酰基含量和取代度随着温度的升高而增大,丙酰基含量从 22.36% 增加到 48.88%,取代度从 0.81 增加到 2.67。这是由于高温加速了淀粉分子与丙酸酐的扩散速度,促使葡萄糖单元羟基不断与丙酸酐结合,导致取代度增大^[13]。在丙酰化过程中,淀粉葡萄糖单元上的 3 个游离羟基被取代,因此理论上取代度最大值为 3^[5]。由于 3 种游离羟基的反应活性不

同,与C₂和C₃上羟基相比,C₆上的羟基更活泼,更容易丙酰化^[14];丙酰化反应是不均一的,导致某些葡萄糖单元不能完全接触到丙酸酐^[15],因此取代度小于3。

2.2 淀粉颗粒形态观察分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的电镜图见图1。

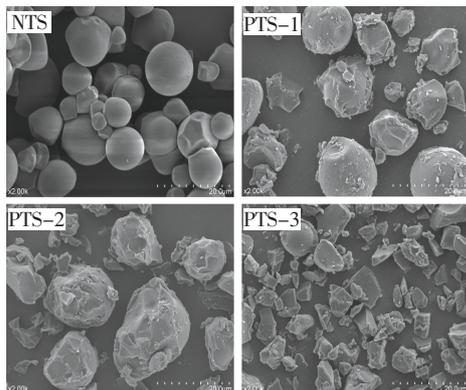


图1 天然淀粉及丙酰化淀粉的电镜

Fig.1 Scanning electron microscope of native and propionylated starches

由图1可知,天然淀粉的表面光滑饱满,颗粒尺寸大小不一,大颗粒主要呈现为圆球形,一些小颗粒相互簇拥主要表现为不规则的多边体。经过丙酰化处理,淀粉颗粒形态被破坏,并且随着取代度的增加,其破坏程度加剧。PTS-1表面开始变得粗糙,这是由于丙酰基含量增加^[14],进一步反应使得淀粉颗粒出现凹坑、聚集、破碎现象,PTS-3的淀粉颗粒完全被破坏。研究表明,分子间氢键相互作用的减少和加热作用破坏了样品的结晶度,导致淀粉颗粒形态发生改变^[8]。

2.3 淀粉颗粒结构分析

2.3.1 红外光谱分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的红外光谱图见图2。

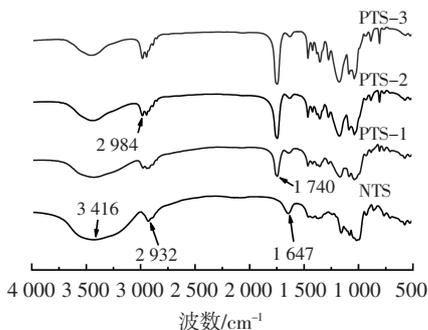


图2 天然淀粉及丙酰化淀粉的红外光谱

Fig.2 Fourier Infrared spectroscopy of native and propionylated starch

由图2可知,天然淀粉表现出典型的多糖结构,即在3416、2932 cm⁻¹和1647 cm⁻¹处存在吸收峰,分别

代表淀粉分子的O-H拉伸振动、C-H不对称拉伸振动和水分子中O-H弯曲振动吸附^[5]。与天然淀粉相比,丙酰化淀粉在2984、1740 cm⁻¹出现新的吸收峰,分别归因于丙酰基的亚甲基(C-H)拉伸和酯羰基(C=O)的延伸,证明发生了丙酰化反应。此外,从图2可以观察到随着取代度的增大,丙酰基特征峰的强度也在增大,而在3416 cm⁻¹处的羟基峰值强度下降,这表明淀粉分子中的羟基逐渐被取代,使得分子间或内氢键减弱^[16]。

2.3.2 晶体结构分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的X射线衍射图见图3。

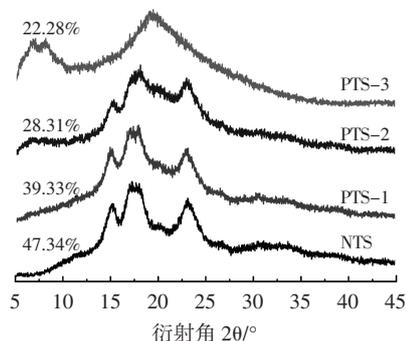


图3 天然淀粉及丙酰化淀粉的X射线衍射

Fig.3 X-ray diffraction patterns of native and propionylated starches

淀粉颗粒具有独特的半结晶体系,由非结晶区和结晶区交替组成^[17]。根据X射线衍射图中不同衍射峰的强度和位置,淀粉的结晶类型可分为A型、B型、C型和V型^[1]。天然淀粉表现为典型的A型晶体结构,衍射峰在15.23°、17.08°、17.96°和23.17°左右,其中17.08°和17.96°为未接受的双峰^[8];与天然淀粉相比,丙酰化衍射峰的相对强度随着取代度的增加而逐渐减小,相对结晶度也逐渐减小。当取代度增加到2.67时,其X射线图在20°附近显示典型的宽峰,说明丙酰化破坏了天然淀粉的有序结晶结构^[15],这是因为丙酰基的引入会限制淀粉分子的活性,破坏天然淀粉分子链的规律性,从而削弱了分子间的氢键作用,导致晶体结构被破坏^[11],而在低2θ范围(6°~8°)内出现新的衍射峰则表明取代度为2.67的丙酰化淀粉有新的晶体结构产生,这与Xu等^[18]的研究结果一致。Filippo等^[9]的研究也提到酰化反应先发生在非结晶区域,然后继续发生在结晶度较高的区域。

2.3.3 核磁共振氢谱分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的核磁共振氢谱图见图4。

2.5 ppm和3.3 ppm处对应的化学信号分别是溶剂DMSO-d₆和水分子的质子吸收峰^[9]。由图4可知,位于5.50、5.40、4.58 ppm的化学信号分别代表淀粉中无

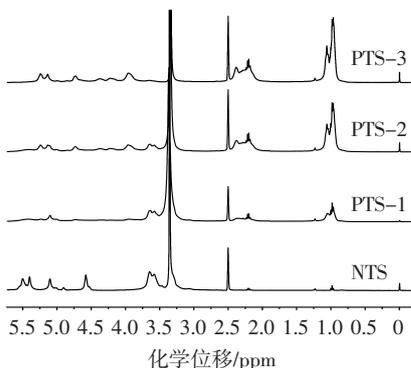


图4 天然淀粉及丙酰化淀粉的核磁共振氢谱

Fig.4 Nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum of native and propionylated starches

水葡萄糖单位上 C_3 、 C_2 和 C_6 的羟基质子峰, 5.10 ppm、3.3 ppm~3.8 ppm 处的化学信号是 C_1 、 C_2 ~ C_6 的质子峰。而在丙酰化淀粉光谱中, 取代度为 0.81 时, 在 3.29 ppm~3.65 ppm 范围内的信号显示, 由于只有部分羟基参与了修饰, 仍能观察到葡萄糖无水单元的峰特征, 在 5.44 ppm、4.58 ppm 时, 羟基的质子比与天然淀粉相似; DS 为 1.53 和 2.67 时, 无水葡萄糖单元中羟基的信号消失, 质子的化学环境与天然淀粉完全不同且丙酰化淀粉在 2.2 ppm 和 1.0 ppm 处出现了新的质子吸收峰, 分别是新引入的亚甲基和甲基, 证明丙酰化是成功的^[18], 并且随着取代度的增加, 甲基峰和亚甲基峰的强度增加。

2.4 消化特性分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的消化特性见表 2。

表 2 天然淀粉及丙酰化淀粉的消化特性

Table 2 Digestion characteristics of native and propionylated starches

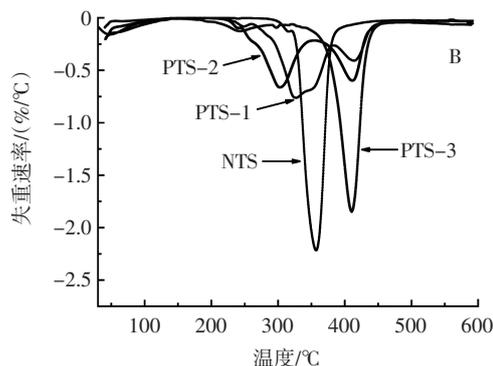
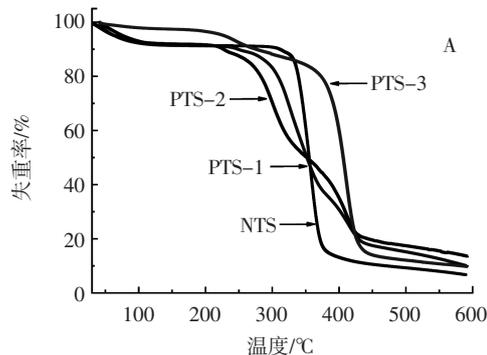
样品	RDS/%	SDS/%	RS/%
NTS	70.37±0.93 ^a	16.38±1.31 ^c	13.25±1.24 ^d
PTS-1	60.03±3.41 ^b	22.66±0.90 ^a	17.32±0.65 ^c
PTS-2	48.27±1.91 ^c	19.30±3.58 ^b	32.43±2.04 ^b
PTS-3	15.42±1.10 ^d	2.28±1.20 ^d	82.31±1.11 ^a

注: 同列不同小写字母表示差异显著 ($p < 0.05$)。

由表 2 可知, 天然淀粉的 RDS、SDS、RS 含量分别为 70.37%、16.38%、13.25%。随着取代度的增加, 丙酰化淀粉的 RDS 含量逐渐降低, RS 含量逐渐增加, 与天然淀粉相比, 其 RS 含量分别提高了 4.07%(PTS-1)、19.18%(PTS-2)、69.06%(PTS-3), 表明高取代度的丙酰化淀粉对酶的抗性更强, 这可能是因为丙酰基的引入导致空间位阻增加, 延迟了酶与淀粉分子的接触^[19]。

2.5 热稳定性分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的热重分析图见图 5。



A、B 分别代表热重曲线和相应的热重微分曲线。

图 5 天然淀粉及丙酰化淀粉的热重分析

Fig.5 Thermogravimetric analysis of native and propionylated starches

热重分析常用来评价淀粉的热稳定性^[20]。由图 5 可知, 第一个阶段 (30 °C~125 °C), 天然淀粉 (8.58%) 和丙酰化淀粉 (PTS-1: 8.97%, PTS-2: 3.71%, PTS-3: 3.73%) 的失重主要是由于水分蒸发^[20]。对于天然淀粉, 330 °C~360 °C 观察到第二次失重, 并将其归因于淀粉热分解^[21]。而丙酰化淀粉在第二阶段出现了两个峰, 分别是由羟基未被取代的天然淀粉分子 (210 °C~380 °C) 和丙酰化淀粉分子 (390 °C~430 °C) 的热分解形成, 并且随着取代度的增加, 第一个峰的强度减小, 第二个峰强度增加。丙酰化淀粉比天然淀粉热稳定性更强, 这主要是因为丙酰化后剩余的羟基数量更少^[22]。

2.6 疏水性分析

天然淀粉及丙酰化淀粉的接触角测量图见图 6。

接触角是测量液体在材料表面润湿性的重要参数^[23]。由图 6 可知, 当水滴加到天然淀粉压片表面时, 立马吸水膨胀裂解, 测得接触角为 5.33°, 说明天然淀粉亲水性很强。当取代度为 0.83、1.54 和 2.73 时, 丙酰化淀粉的接触角分别为 75.97°、81.67° 和 65.53°, 结合红外光谱结果分析, 表明在丙酰化反应中, 疏水性酯羰基通过取代部分亲水性羟基而连接在淀粉分子上, 从而导致接触角增加。此外, 随着取代度的增加, 接触角

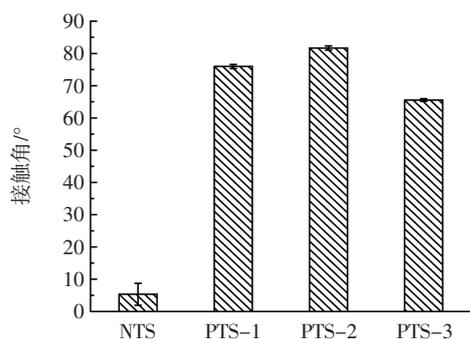


图6 天然淀粉及丙酰化淀粉的接触角

Fig.6 Contact angle of native and propionylated starches

呈先升高后降低的趋势。这是因为当取代度为 0.81 和 1.53 时,丙酰基和羟基会形成分子内氢键,此时甲基和亚甲基在疏水界面的生成中起重要作用。而当取代度为 2.67 时,羰基化合物会和水分子形成分子间氢键,导致疏水性减小,因此这个样品的接触角小于取代度较低的样品^[18]。

3 结论

本文以木薯淀粉为原料,丙酸酐为酯化剂,对甲基苯磺酸为催化剂,反应温度为变量制备了取代度分别为 0.81、1.53、2.67 的丙酰化木薯淀粉,同时对这些淀粉进行了结构表征。结果显示,经过丙酰化反应,FTIR 中 1746 cm^{-1} 处出现的酯羰基及 $^1\text{H NMR}$ 中 1.0 ppm 和 2.2 ppm 处出现的甲基和亚甲基吸收峰,证实了淀粉分子上成功引入丙酰基,且随着取代度的增大,丙酰基的特征峰强度增强。另外,位于 3416 cm^{-1} 处的葡萄糖单元上的羟基峰减弱,表明了羟基被丙酰基取代,分子间或内氢键相互作用减弱,从而导致淀粉热稳定性和疏水性的提高。XRD 的结果显示,木薯淀粉的结晶类型为 A 型,经过丙酰化反应,随着取代度的增大,结晶度逐渐减小,A 型晶体结构也逐渐被破坏。从 SEM 中也观察到随着 DS 的增大,淀粉颗粒表面变得粗糙并出现破碎现象。此外,淀粉经丙酰化处理后,抗消化特性显著增强。以上结果说明此方案设计合理,可以准确评价丙酰化淀粉的有效性,不仅为将来开发新型变性淀粉提供了理论依据,也为淀粉的应用提供了充分的参数和新途径。

参考文献:

[1] ALTUNA L, HERRERA M L, FORESTI M L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 97–110.

[2] HONG J, ZENG X N, HAN Z, et al. Effect of pulsed electric fields treatment on the nanostructure of esterified potato starch and their potential glycemic digestibility[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018, 45: 438–446.

[3] 牛博文,徐薇,张彧.不同化学方法制备的抗性淀粉理化性质及表征研究[J].食品工业科技,2020,41(17):19–23,31.

NIU Bowen, XU Wei, ZHANG Yu. Physical and chemical properties and characterization of resistant starch prepared by different chemical methods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(17): 19–23, 31.

[4] HONG L, CHENG L H, GAN C Y, et al. Evaluation of starch propionate as emulsion stabiliser in comparison with octenylsuccinate starch[J]. LWT – Food Science and Technology, 2018, 91: 526–531.

[5] FILIPPO S D, TUPA M V, VÁZQUEZ A, et al. Organocatalytic route for the synthesis of propionylated starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 198–206.

[6] MENG R, WU Z Z, XIE H Q, et al. Preparation, characterization, and encapsulation capability of the hydrogel cross-linked by esterified tapioca starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155(3): 1–5.

[7] KEMAS C U, NGWULUKA N C, OCHEKPE N A, et al. Starch-based xerogels: Effect of acetylation on physicochemical and rheological properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 94–102.

[8] CLASEN S H, MÜLLER C M O, PARIZE A L, et al. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 348–353.

[9] 吴修利.玉米淀粉修饰及其纳米颗粒制备与表征[D].长春:吉林大学,2015.

WU Xiuli. Modification of corn starch and preparation and characterization of nanoparticles[D]. Changchun: Jilin University, 2015.

[10] CHEN B R, WEN Q H, ZENG X N, et al. Pulsed electric field assisted modification of octenyl succinylated potato starch and its influence on pasting properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117294.

[11] DAI D D, SUN S L, HONG Y, et al. Structural and functional characteristics of butyrylated maize starch[J]. LWT–Food Science and Technology, 2019, 112: 108254.

[12] CHAMBERS E S, BYRNE C S, MORRISON D J, et al. Dietary supplementation with inulin-propionate ester or inulin improves insulin sensitivity in adults with overweight and obesity with distinct effects on the gut microbiota, plasma metabolome and systemic inflammatory responses: A randomised cross-over trial[J]. Gut, 2019, 68(8): 1430–1438.

[13] TUPA M V, ÁVILA RAMÍREZ J A, VÁZQUEZ A, et al. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules[J]. Food Chemistry, 2015, 170: 295–302.

[14] SHAH A, MASOODI F A, GANI A, et al. Physicochemical, rheolog-

- ical and structural characterization of acetylated oat starches[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 80: 19-26.
- [15] ZHU J, ZHANG S Y, ZHANG B J, et al. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 123-130.
- [16] 张书艳, 李琳, 李冰, 等. 不同酰基改性淀粉结构及热稳定性研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(5): 129-134.
ZHANG Shuyan, LI Lin, LI Bing, et al. Multi-scale structural features and thermal stabilities of acylated starch with different acyl groups[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(5): 129-134.
- [17] WANG S Y, HU X P, WANG Z, et al. Preparation and characterization of highly lipophilic modified potato starch by ultrasound and freeze-thaw treatments[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64: 105054.
- [18] XU Y, DING W Q, LIU J, et al. Preparation and characterization of organic-soluble acetylated starch nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(4): 1078-1084.
- [19] LIU Y Q, LIU J G, KONG J, et al. Citrate esterification of debranched waxy maize starch: Structural, physicochemical and amylolysis properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 104: 105704.
- [20] COLUSSI R, PINTO V Z, EL HALAL S L M, et al. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 405-413.
- [21] ZHANG K R, CHENG F, ZHANG K, et al. Synthesis of long-chain fatty acid starch esters in aqueous medium and its characterization[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 119: 136-147.
- [22] HONG J, AN D, ZENG X N, et al. Behaviors of large A-type and small B-type wheat starch granules esterified by conventional and pulsed electric fields assisted methods[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 516-523.
- [23] ZUO Y F, GU J Y, YANG L, et al. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 241-247.

加工编辑:姚骏

收稿日期:2022-03-07