

乙酰化柠檬酸酯化交联 机械活化淀粉的制备及性质分析

王记伟, 宁雨奇, 胡华宇, 张燕娟, 黄祖强, 梁景
(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:以机械活化木薯淀粉为原料, 醋酸酐为酯化剂, 柠檬酸为交联剂, 采用溶剂法制备乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉, 考察了机械活化时间、混合酸添加量、反应温度、反应时间、柠檬酸与醋酸酐质量比等因素对乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉沉降积的影响, 并对制备得到的酯化交联淀粉进行结构表征及性质测定。结果表明, 制备最佳工艺条件为: 机械活化时间 40 min、混合酸添加量(占淀粉干重) 10%、反应温度 45 °C、反应时间 1 h、柠檬酸与醋酸酐质量比 1:35, 所得产品沉降积为 1.52 mL。FT-IR 表明淀粉被成功酯化交联, XRD 表明酯化交联主要发生在淀粉的非结晶区。性质测定表明, 析水率、糊透明度均为: 机械活化淀粉>原淀粉>酯化交联机械活化淀粉>酯化交联淀粉, 说明酯化交联淀粉冻融稳定性较好, 糊透明度较低; 抗酸性: 酯化交联机械活化淀粉>机械活化淀粉>酯化交联淀粉>原淀粉, 表明机械活化处理能提高淀粉的抗酸性; 酯化交联淀粉的黏度热稳定性优于淀粉。综合比较, 机械活化酯化交联淀粉具有更好的冻融稳定性、抗酸性和黏度热稳定性。

关键词: 机械活化; 木薯淀粉; 乙酰化; 柠檬酸; 酯化交联; 沉降积

文章编号: 1673-9078(2021)04-199-206

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.4.0837

Preparation of Acetylated Citric Acid Esterified and Cross-linked Mechanically Activated Starch and the Analysis of Their Properties

WANG Ji-wei, NING Yu-qi, HU Hua-yu, ZHANG Yan-juan, HUANG Zu-qiang, LIANG Jing
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Acetylated citric acid esterified and cross-linked starch was prepared by the solvent method, with mechanically activated cassava starch as material, acetic anhydride as esterification agent, and citric acid as cross-linking agent. The effects of mechanical activation time, amount of mixed acids, reaction temperature, reaction time, and mass ratio of citric acid to acetic anhydride on the sedimentation volume of acetylated citric acid esterified and cross-linked starch were investigated. The structure and properties of the as-prepared esterified and cross-linked starch were characterized and determined. The results showed that the optimum technological conditions were as follows: mechanical activation time of 40 min, addition amount of mixed acid of 10% (accounting for dry weight of starch), reaction temperature of 45 °C, reaction time of 1 h, and the mass ratio of citric acid to acetic anhydride of 1:35, the sedimentation of product was 1.52 ml. FT-IR showed that the starch was successfully esterified and cross-linked. X-ray diffraction (XRD) showed that the esterification and cross-linking reactions occurred in the amorphous region of starch. The results showed that the order of water extraction rate and paste transparency is as follows: mechanical activated starch > raw starch > esterified and cross-linked mechanically activated starch > esterified and cross-linked starch, which indicates a better freeze-thaw stability and a lower paste transparency of esterified and cross-linked starch compared to those of raw starch. In

引文格式:

王记伟, 宁雨奇, 胡华宇, 等. 乙酰化柠檬酸酯化交联机械活化淀粉的制备及性质分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(4): 199-206

WANG Ji-wei, NING Yu-qi, HU Hua-yu, et al. Preparation of acetylated citric acid esterified and cross-linked mechanically activated starch and the analysis of their properties [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(4): 199-206

收稿日期: 2020-09-04

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2017GXNSFEA198001; 2018GXNSFAA138037); 南宁市科学研究与技术开发项目 (201711109; 20185066-2); 广西大学基金项目 (XJPZ160713)

作者简介: 王记伟 (1995-), 女, 在读硕士, 研究方向: 淀粉改性与深加工

通讯作者: 胡华宇 (1972-), 男, 教授, 研究方向: 淀粉改性与深加工

addition, the order of acid-resistance properties is as follows: esterified and cross-linked mechanically activated starch > mechanically activated starch > esterified and cross-linked starch > original starch, indicating that mechanical activation can improve the acid-resistance property of starch. Furthermore, the viscosity thermal stability of esterified and cross-linked starch is better than that of raw starch. In general, the mechanical activated esterification cross-linked starch displays a better freeze-thaw stability, acid-resistance property and viscosity thermal stability.

Key words: mechanical activation; cassava starch; acetylation; citric acid; esterification cross-linking; sedimentation

变性淀粉产品已有数十年研发,但目前变性淀粉生产存在两大主要问题:一是淀粉颗粒中存在结晶区和无定形区,水和化学试剂难以进入淀粉颗粒中的结晶区进行反应,因此反应可及度低^[1]。二是变性淀粉品种仍较单一,大多采用的是简单变性手段,所得到的产品仍存在一定不足,特别是不能满足现代淀粉产业发展的需求^[2-4]。

为改善上述缺点,本文拟以机械活化预处理淀粉为原料,酯化交联淀粉为突破,提出对机械活化淀粉进行复合酯化交联改性,从而实现淀粉新产品的开发与应用。机械活化是指通过摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用来改变固体的结晶结构和性能,使机械能转化为物质的内能,使固体物质的化学反应活性显著增强,进而使反应更容易进行^[5-7]。机械活化淀粉是指对淀粉进行机械活化处理,使淀粉颗粒晶体结构破坏,理化性质发生变化^[8]。机械活化处理较酸、碱、氧化等其他方法相比,具有成本低、污染小和较安全等优点^[9]。酯化交联淀粉是复合变性淀粉中的一种重要类型,与单一变性淀粉相比,酯化交联使淀粉性能更优良,产品同时具有酯化和交联淀粉的特征,能更好地满足现代生产所提出的更高加工要求,已成为复合变性淀粉开发与应用的潮流^[10-14]。

本文采用机械活化木薯淀粉为原料,使用柠檬酸和醋酸酐混合酸对淀粉进行酯化和交联双重改性。以沉降积为指标,研究机械活化时间、混合酸添加量(占淀粉干重)、反应温度、反应时间、柠檬酸与乙酸酐质量比等因素对乙酰化柠檬酸酯化交联机械活化淀粉沉降积的影响,对最佳条件下制备的酯化交联淀粉产品进行表征,对其理化性质进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

木薯淀粉(工业级),广西明阳生化科技有限公司;柠檬酸,上海麦克林生化科技有限公司;醋酸酐、盐酸,成都市科隆化学品有限公司;氢氧化钠,成都金山化学试剂有限公司;无水乙醇,南宁市西陇化工有限公司;均为分析纯。

1.2 仪器设备

TLE204E型电子分析天平、S210型pH计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;ZXJ7025型台式铣钻床,上海森下机电制造有限公司月河分公司;DF101S集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;101-1A型数显电热恒温干燥箱,绍兴市沪越科学实验仪器厂;LD5-2B型离心机,北京京立离心机有限公司;Nicolet IS 10型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;D/MAX2500V型X-射线衍射仪,日本理学公司;UV-2802S型紫外可见分光光度计,尤尼柯上海仪器有限公司;NDJ 5S型旋转粘度计,长沙思辰仪器科技有限公司。

1.3 机械活化木薯淀粉的制备

参照Huang等^[15]的方法制备,并稍作修改。在球磨罐中加入300 mL钢球,调节转速为300 r/min,设置恒温水浴温度为30℃,然后放入100 g木薯淀粉,盖上盖板,启动。机械活化一定时间后取出物料,筛分出淀粉,然后将样品密封保存在干燥罐中,待测试及供后续使用。

1.4 乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉的制备

根据Luo等^[16]的方法制备酯化交联淀粉,并稍作修改。将淀粉或机械活化淀粉配成质量分数为20%的淀粉乳溶液,加入一定质量比的占淀粉干重含量不同的柠檬酸与乙酸酐混合酸,用3%的NaOH调节pH并保持pH 8.00~8.50,在一定温度下反应一定时间,反应完成后,用2 mol/L HCl调节pH至5.50,然后用体积分数为90%的乙醇溶液洗涤3次,在50℃的烘箱中干燥,最后将样品粉碎并过100目筛,密封保存,待测试用。

1.5 测定与表征

1.5.1 沉降积的测定

酯化交联淀粉的取代度通常太小,不能直接测量;而沉降积通常与取代交联度有关,沉降积越小,取代交联度越大。参照Sun等^[17]的方法,并稍作修改。准

准确称取 0.6 g 样品和 29.4 g 蒸馏水于 100 mL 烧杯中, 将其配成质量分数为 2% 的淀粉溶液。然后将烧杯置于 82~85 °C 的水浴中保温 2 min, 取出冷却至室温。用带有刻度的离心管分别倒入 10 mL 的淀粉糊液, 对称装入离心沉降机, 以 4000 r/min 离心 2 min。取出离心管, 读出上清液体积 V , 利用公式 (1) 计算沉降积, 同一样品进行两次平行测定。

$$\text{沉降积} = 10 - V \quad (1)$$

1.5.2 单因素试验设计

选取机械活化时间、混合酸添加量 (占淀粉干重)、反应温度、反应时间、柠檬酸与乙酸酐质量比五个因素, 分别研究了这五个因素对酯化交联淀粉沉降积的影响, 单因素试验设计如表 1 所示。

表 1 单因素试验设计表

Table 1 Single factor test design table

水平	机械活化时间/min	混合酸添加量/%	反应温度/°C	反应时间/h	柠檬酸:乙酸酐(质量比)/(g/g)
1	10	5	25	0.5	1:30
2	20	10	35	1	1:35
3	30	15	45	1.5	1:40
4	40	20	55	2	1:45
5	50	25	65	2.5	1:50

1.6 乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉的结构表征

1.6.1 红外光谱 (FT-IR)

利用傅里叶变换红外光谱仪对不同淀粉的官能团进行表征。测试条件为: 波数扫描范围为 4000~500 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.6.2 X 射线衍射 (XRD)

利用 X 射线衍射仪对不同淀粉的结晶结构进行表征。测试条件为: 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度为 5 °/min, 扫描范围为 5°~40°。

1.7 乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉的物理化学

性质测定

1.7.1 冻融稳定性

准确称取 3.0 g 淀粉及酯化交联淀粉配成质量分数为 3% 的淀粉乳溶液, 在沸水浴中加热 20 min, 冷却至室温, 取 30 mL 糊液于 50 mL 离心管中并记录糊质量 m_1 , 放入 -20 °C 的冰箱中冷冻, 24 h 后取出, 室温条件下解冻 2 h, 在 3000 r/min 离心 10 min, 弃去上清液, 称取沉淀物质量 m_2 , 按照公式(2)计算析水率^[18-21], 冻融过程循环 6 次。

$$\text{析水率}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.7.2 糊透明度

准确称取 1.0 g 淀粉及酯化交联淀粉配成质量分数为 1% 的淀粉乳溶液, 放入沸水浴中加热糊化并保温 20 min, 并保持原有体积, 冷却至室温。以蒸馏水作空白对照, 利用分光光度计在 650 nm 波长下测定糊的透光率。同一样品测三次, 取平均值^[18,20]。并以

同样的方法制样, 在 4 °C 下贮存, 每隔 12 h 测定透光率^[22]。

1.7.3 抗酸性

将淀粉及酯化交联淀粉配制成质量分数为 3% 的淀粉悬浮液, 在 90 °C 下加热糊化 20 min, 冷却至室温后测其黏度。然后, 用盐酸将淀粉的 pH 调至 3.00, 再次测其黏度^[17]。

1.7.4 黏度热稳定性

以淀粉及酯化交联淀粉为原料制备质量分数为 4% 的淀粉乳溶液并将其糊化, 然后测定不同温度下的黏度, 建立黏温曲线^[17]。

1.8 数据处理

测定和分析结果采用 SPSS 26、Excel 和 Origin 9.0 软件进行数据处理和图形绘制, 所有结果采用平均值 \pm 标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 单因素试验分析

2.1.1 机械活化时间对沉降积的影响

固定混合酸添加量 (占淀粉干重) 为 20%、反应温度为 45 °C、反应时间为 1 h 和柠檬酸与乙酸酐质量比为 1:40, 探讨活化时间分别为 0、10、20、30、40、50 min 六个水平对沉降积的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 随着机械活化时间的增长, 酯化交联淀粉的沉降积呈现先降低后增大的趋势, 在机械活化时间为 40 min 时有最小沉降积 2.48 mL。在机械活化过程中, 机械力会破坏淀粉分子的结构, 导致分子链断裂, 活性位点增加, 所以发生酯化交联反应的程度增

大^[23]。机械活化时间达到 40 min 后, 沉降积呈现增大的趋势, 是因为淀粉分子结构破裂到一定程度后, 直链淀粉含量增多, 导致沉降积增大^[6]。因此, 最佳机械活化时间为 40 min。

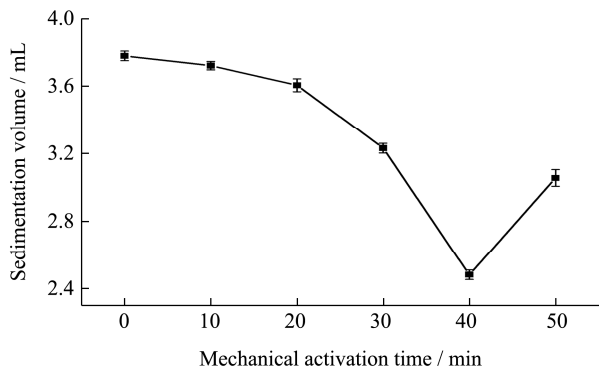


图 1 机械活化时间对酯化交联淀粉沉降积的影响

Fig.1 Influence of mechanical activation time on sedimentation volume

2.1.2 混合酸添加量 (占淀粉干重) 对沉降积的影响

固定机械活化时间为 40 min、反应温度为 45 °C、反应时间为 1 h 和柠檬酸与乙酸酐质量比为 1:40, 探讨混合酸添加量 (占淀粉干重) 分别为 5、10、15、20、25% 五个水平对沉降积的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着混合酸加入量的增多, 沉降积呈现先降低后增大的趋势, 加入量为 10% 时沉降积达到最小为 1.75 mL。随着混合酸加入量增多, 调节 pH 时碱的加入量增大, 导致淀粉酯部分水解, 沉降积降低。此外, 柠檬酸与乙酸酐均具有一定的空间位阻, 加入量增多, 受位阻的影响会阻止酯化交联反应的进行^[24]。因此, 混合酸加入量的最佳选择是 10%。

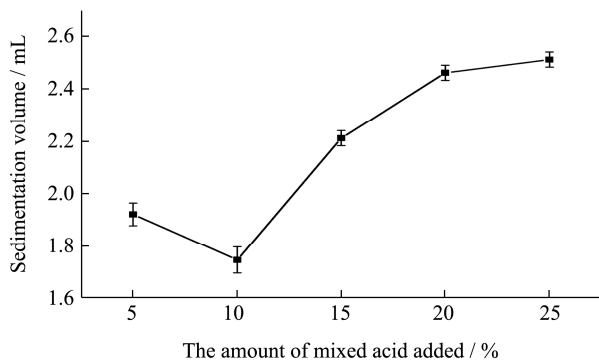


图 2 混合酸添加量 (占淀粉干重) 对酯化交联淀粉沉降积的影响

Fig.2 Effect of the amount of mixed acid added (in dry weight of starch) on sedimentation volume

2.1.3 反应温度对沉降积的影响

固定机械活化时间为 40 min、混合酸添加量 (占淀粉干重) 为 10%、反应时间为 1 h 和柠檬酸与乙酸

酐质量比为 1:40, 探讨反应温度分别为 25、35、45、55、65 °C 五个水平对沉降积的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 反应温度为 45 °C 时, 沉降积最小为 1.75 mL, 此时酯化交联效果最佳。温度较低时, 淀粉分子中的羟基活性不够, 难以被混合酸酯化交联, 导致反应不够充分, 沉降积较大; 温度升高, 会提高分子能量与分子运动速度, 促进反应的进行, 所以适当升高温度有利于反应的进行; 当温度过高时, 交联酯化淀粉易分解, 副反应加剧, 导致酯化交联程度降低^[4]。因此, 反应温度的最合适选择为 45 °C。

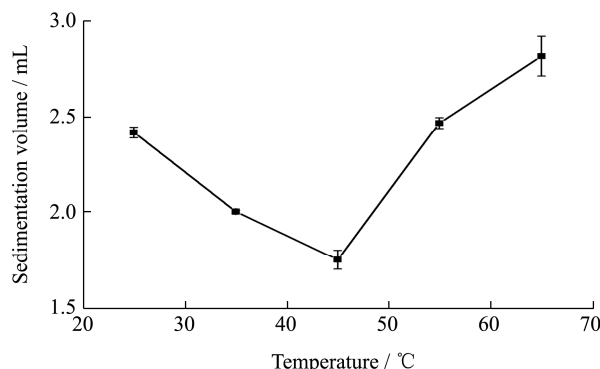


图 3 反应温度对酯化交联淀粉沉降积的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on sedimentation volume

2.1.4 反应时间对沉降积的影响

固定机械活化时间为 40 min、混合酸添加量 (占淀粉干重) 为 10%、反应温度为 45 °C 和柠檬酸与乙酸酐质量比为 1:40, 探讨反应时间分别为 0.5、1、1.5、2、2.5 h 五个水平对沉降积的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 反应时间为 1 h 时, 沉降积最小为 1.75 mL, 酯化交联效果最好。随着反应时间的延长, 沉降积呈现先降低后增加的趋势, 是因为淀粉与混合酸反应, 反应需要一定的时间, 当反应达到一定程度后, 延长时间会导致生成的淀粉酯水解, 且副反应增强, 所以酯化交联淀粉交联程度降低, 表现为沉降积升高^[4,25]。综合考虑, 认为可选择 1 h 作为最佳反应时间。

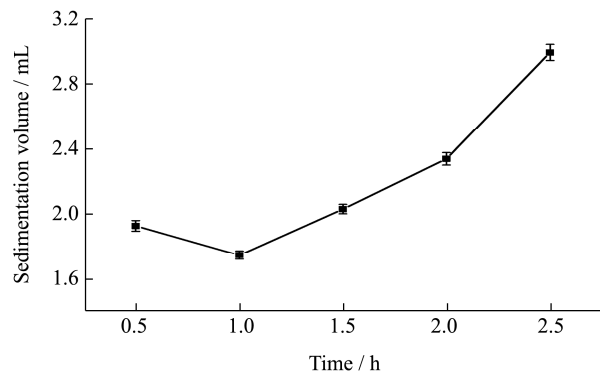


图 4 反应时间对酯化交联淀粉沉降积的影响

Fig.4 Effect of reaction time on sedimentation volume

2.1.5 柠檬酸与乙酸酐质量比对沉降积的影响

固定机械活化时间为 40 min、混合酸添加量（占淀粉干重）为 10%、反应温度为 45 °C 和反应时间为 1 h，探讨柠檬酸：乙酸酐为 1:30、1:35、1:40、1:45、1:50 五个水平对沉降积的影响，结果如图 5 所示。由图 5 可知，柠檬酸与乙酸酐质量比为 1:35 时，沉降积最小为 1.52 mL，酯化交联效果最好。质量比较低时，乙酸酐含量低，柠檬酸不能很好地溶解在乙酸酐中，造成酯化交联程度低，表现为沉降积较高；随着质量比的增加，乙酸酐的含量增多，柠檬酸能更好地分散溶解在乙酸酐中，因此酯化交联较好，沉降积较小；但继续增大乙酸酐用量，会导致调节 pH 所用碱量增多，造成生成的酯化交联淀粉部分水解，所以沉降积增大^[4]。因此，乙酸酐与柠檬酸的质量比最佳选择为 1:35。

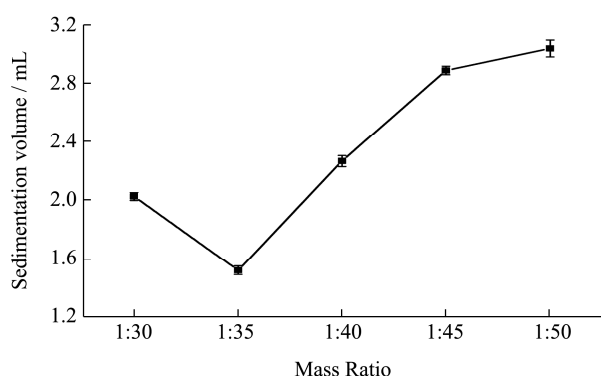


图 5 柠檬酸与乙酸酐不同质量比对酯化交联淀粉沉降积的影响

Fig.5 Influence of different mass ratio of citric acid and acetic anhydride on sedimentation volume

2.2 乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉的结构分析

2.2.1 FT-IR 分析

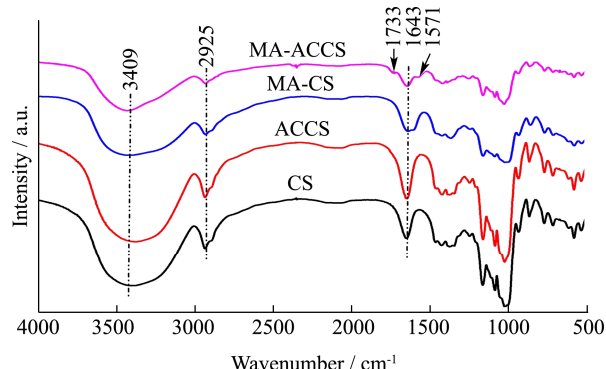


图 6 不同淀粉的红外光谱图

Fig.6 Infrared spectra of different starches

淀粉及酯化交联淀粉的 FT-IR 如图 6 所示。由图可知，木薯淀粉（CS）、乙酰化柠檬酸酯化交联木薯淀粉（ACCS）、机械活化木薯淀粉（MA-CS）和乙酰化柠檬酸酯化交联机械活化木薯淀粉（MA-ACCS）

均在 3409 cm^{-1} 左右存在一个极宽峰，与-OH 的伸缩震动有关，MA-ACCS 的-OH 的吸收峰变窄，机械活化使淀粉上的羟基部分游离，此外，淀粉的羟基发生了反应，因此降低了-OH 的伸缩震动^[26]。与 CS 相比，MA-ACCS 在 1733 cm^{-1} 处出现了 C=O 的伸缩震动峰，在 1571 cm^{-1} 处出现了-COO 的特征峰，说明淀粉成功被酯化交联。而 ACCS 在 1733 cm^{-1} 处与 1571 cm^{-1} 处未出现特征峰，是因为木薯淀粉存在紧密的结晶结构，化学活性小，在本试验中酯化和交联的程度均较小，所以观察不到新的特征峰^[23]。

2.2.2 XRD 分析

淀粉及酯化交联淀粉的 XRD 如图 7 所示。由图可知，CS、ACCS、MA-CS 和 MA-ACCS 均在 2θ 为 15°、17°、18°和 23°处出现了衍射峰，表明淀粉及酯化交联淀粉的晶型均为 A 型^[27]。参照陈翠兰等^[28]的方法，利用 MDI Jade 6 软件计算不同淀粉的结晶度，得到 CS、ACCS、MA-CS 和 MA-ACCS 的结晶度分别为 39.34%、38.36%、29.19%和 26.15%。ACCS 与 CS 相比，峰强度几乎没有变化，说明酯化交联反应主要发生在非结晶区，淀粉的晶体结构变化不明显^[17]。机械活化处理过的淀粉与未经机械活化处理的相比，结晶衍射峰的峰强度明显降低，说明机械活化可以有效破坏淀粉的结晶结构，这有可能促进淀粉与酯化交联剂的反应，从而提高淀粉的酯化交联程度。

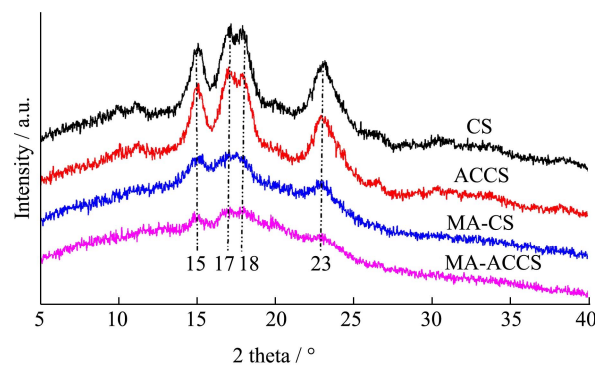


图 7 不同淀粉的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of different starches

2.3 乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉的理化性质

分析

2.3.1 冻融稳定性

淀粉及酯化交联淀粉的冻融稳定性如图 8 所示。以淀粉糊的析水率为评价指标，析水率高，则冻融稳定性低。由图可知，在达到平衡时间后，各淀粉的析水率为：MA-CS>CS>MA-ACCS>ACCS。酯化交联淀粉析水率低于淀粉，说明酯化交联反应提高了淀粉的

冻融稳定性,这是因为在淀粉中引入了新的基团,加强了分子内氢键的结合力,从而产生一定的空间位阻,阻碍淀粉分子间的结合,因此,游离水析出较少^[23]。此外,机械活化淀粉较淀粉析水率高,是因为机械活化作用破坏了淀粉的分子结构,使直链淀粉含量增多,从而导致淀粉的冻融稳定性下降^[6]。

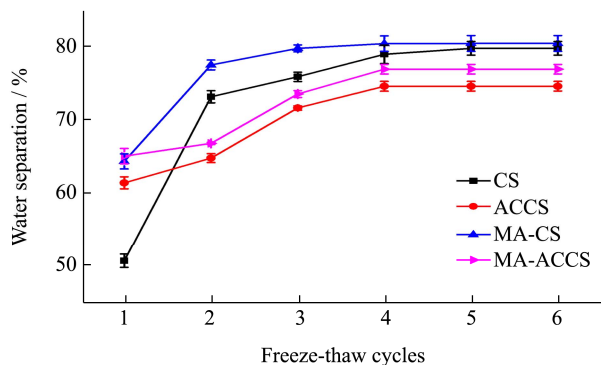


图8 不同淀粉的冻融稳定性

Fig.8 Freeze-thaw stability of different starches

2.3.2 糊透明度

淀粉及酯化交联淀粉的糊透明度变化趋势如图9所示。由图可知,糊透明度顺序为:MA-CS>CS>MA-ACCS>ACCS,机械活化淀粉的糊透明度较高,这是因为机械活化破坏了淀粉的结晶结构,游离水能更好的进入淀粉分子的内部,促进了淀粉颗粒的溶解,减弱了光的折射和反射强度,所以透明度增大^[29]。酯化交联淀粉的透明度比未反应淀粉的透明度低,是因为酯化交联引入了新的化学基团,导致水分子难以进入分子内部,光的折射和反射强度降低程度较小。

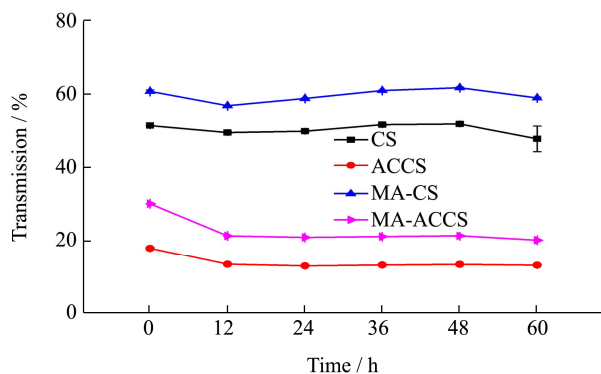


图9 不同淀粉的糊透明度

Fig.9 Paste transparency of different starches

2.3.3 抗酸性

淀粉及酯化交联淀粉的抗酸性(黏度差)如图10所示。黏度差越小,抗酸性越强^[17]。由图10可知,抗酸性大小顺序依次为:MA-ACCS>MA-CS>ACCS>CS。原淀粉CS和酯化交联淀粉ACCS黏度较高,分子中存在结晶区和非结晶区,经高温糊化后其结晶结构破坏,再加酸处理时,酸液易渗入分子内部发生作

用,使链分子断裂,故黏度差变化较大。酯化交联淀粉ACCS较原淀粉CS抗酸性强,这是因为淀粉酯化交联后,对酸有一定的抵抗作用^[17,30]。而机械活化淀粉MA-CS和酯化交联机械活化淀粉MA-ACCS由于机械活化作用,淀粉结晶结构已经破坏,分子链降低,糊黏度降低;再加酸处理时,酸液对淀粉黏度影响较小,故黏度差变化不大,表现为机械活化淀粉及酯化交联淀粉具有更好的抗酸性。

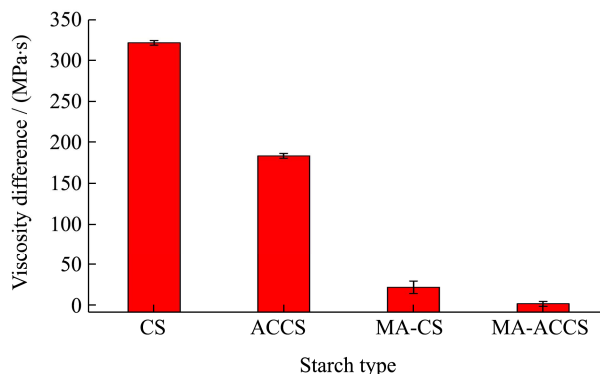


图10 不同淀粉的抗酸性

Fig.10 The acidity resistance of different starches

2.3.4 黏度热稳定性

淀粉及酯化交联淀粉的黏度热稳定性(黏度变化)如图11所示。酯化交联淀粉在不同的温度下能否保持好的黏度稳定性,将直接关系到产品的质量^[17]。由图11可知,CS及MA-CS的黏度随温度变化明显,而酯化交联淀粉相对淀粉来说变化趋势较缓。是由于酯化交联反应生成了强化学键,会抑制淀粉颗粒的膨胀,所以黏度变化较小^[30]。

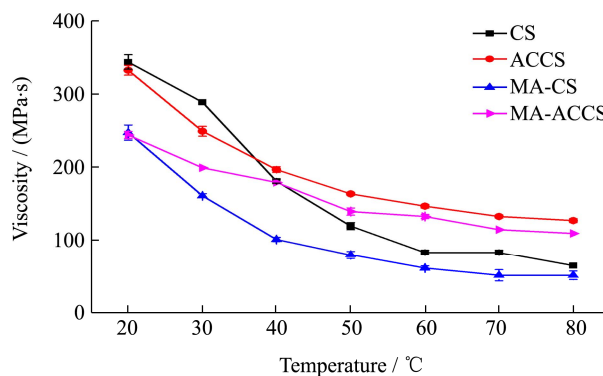


图11 不同淀粉的黏温线

Fig.11 Viscosity-temperature lines of different starches

3 结论

3.1 乙酰化柠檬酸酯化交联淀粉的最佳制备工艺条件为:机械活化时间为40 min,混合酸添加量为10%,反应温度为45 °C,反应时间为1 h,柠檬酸与乙酸酐的质量比为1:35,在此条件下所得酯化交联淀粉的沉降积为1.52 mL。

3.2 FT-IR 分析表明,在 1733、1571 cm^{-1} 处出现了酯化剂、交联剂基团的特征峰,证明淀粉被成功酯化交联;XRD 分析表明酯化交联反应主要发生在淀粉的非结晶区。

3.3 淀粉及酯化交联淀粉的性质分析结果表明:析水率、糊透明度均为 MA-CS>CS>MA-ACCS>ACCS,说明酯化交联淀粉冻融稳定性较好,糊透明度较低;抗酸性 MA-ACCS>MA-CS>ACCS>CS,表明机械活化处理能提高淀粉的抗酸性;酯化交联淀粉的黏度热稳定性优于淀粉。

参考文献

- [1] Pan A Y, Dai Y Y, Hou H X, et al. Preparation of acetylated starch by rolling-assisted method and its influence mechanism [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2019, 14(2): 623-631
- [2] 张佳艳,张英,熊建文,等.马铃薯交联淀粉的研究进展[J].*粮食与油脂*,2017,30(3):8-12
ZHANG Jia-yan, ZHANG Ying, XIONG Jian-wen, et al. Review on cross-linked potato starch [J]. *Journal of Cereals and Oils*, 2017, 30(3): 8-12
- [3] 赵立然,王明珠,王鑫,等.变性淀粉的制备及应用研究进展[J].*应用化工*,2017,46(4):780-783
ZHAO Li-ran, WANG Ming-zhu, WANG Xin, et al. Research progress on preparation and application of denaturated starch [J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(4): 780-783
- [4] 郭朔,杜连起,邹静,等.混合酸法甘薯交联淀粉制备及性质研究[J].*农产品加工*,2017,14:12-15,18
GUO Shuo, DU Lian-qi, ZOU Jing, et al. Mixed method study on the preparation and properties of sweet potato starch [J]. *Farm Products Processing*, 2017, 14: 12-15, 18
- [5] Huang Z Q, Xie X L, Chen Y, et al. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, 11(1-2): 73-79
- [6] Liu R, Sun W D, Zhang Y J, et al. Preparation of starch dough using damaged cassava starch induced by mechanical activation to develop staple foods: application in crackers [J]. *Food Chemistry*, 2019, 271: 284-290
- [7] Dome K, Podgorbunskikh E, Bychkov A, et al. Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment [J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(3): 641
- [8] 黄祖强,童张法,黎铉海,等.冷水可溶性机械活化淀粉制备工艺的研究[J].*兰州理工大学学报*,2006,32(1):76-78
HUANG Zu-qiang, TONG Zhang-fa, LI Xuan-hai, et al. Investigation of preparation processing of cold water soluble cassava starch with mechanical activation [J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2006, 32(1): 76-78
- [9] 王立东,刘婷婷,张丽达,等.机械活化处理对绿豆淀粉理化性质的影响[J].*中国酿造*,2016,35(8):137-141
WANG Li-dong, LIU Ting-ting, ZHANG Li-da, et al. Effect of mechanical activation treatment on physicochemical properties of mung bean starch [J]. *China Brewing*, 2016, 35(8): 137-141
- [10] 何绍凯,刘文娟,郭振福,等.高黏度木薯乙酰化双淀粉己二酸酯的制备[J].*粮食与饲料工业*,2014,2:31-35
HE Shao-kai, LIU Wen-juan, GUO Zhen-fu, et al. Preparation of acetylated tapioca distarch adipate with higher viscosity [J]. *Cereal and Feed Industry*, 2014, 2: 31-35
- [11] Prochaska K, Konowal E, Sulej-Chojnacka J, et al. Physicochemical properties of cross-linked and acetylated starches and products of their hydrolysis in continuous recycle membrane reactor [J]. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 2009, 74(1): 238-243
- [12] Pang Z H, Xu R L, Luo T Q, et al. Physicochemical properties of modified starch under yogurt manufacturing conditions and its relation to the properties of yogurt [J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 245: 11-17
- [13] 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
HOU Cheng-jie, DONG Hai-zhou, QI Sha-sha. Study on preparation of waxy corn acetylated distarch adipates [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2007, 33(10): 107-110
- [14] 徐洋,黄立新,肖湘,等.小麦氧化-酯化淀粉的制备及其性质的研究[J].*现代食品科技*,2011,27(5):540-543
XU Yang, HUANG Li-xin, XIAO Xiang, et al. Studies on the preparation of oxidized-acetylated wheat starch and its properties [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2011, 27(5): 540-543
- [15] Huang Z Q, Lu J P, Li X H, et al. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68(1): 128-135
- [16] Luo F X, Huang Q, Fu X, et al. Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch [J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(2): 563-568
- [17] Sun J, He R M, Gao F Y, et al. High-efficient preparation of cross-linked cassava starch by microwave-ultrasound-assisted

- and its physicochemical properties [J]. *Starch - Stärke*, 2019, 71(7-8): 1800273
- [18] 张钟,刘正,蔡治华,等.糯玉米交联淀粉的制备及性质研究[J].*中国粮油学报*,2002,17(2):31-33
ZHANG Zhong, LIU Zheng, CAI Zhi-hua, et al. Waxy corn cross-linked starch-preparation and property investigation [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2002, 17(2): 31-33
- [19] 杨光,杨波,钱大钧.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
YANG Guang, YANG Bo, QIAN Da-jun. Study on preparation and physicochemical properties of hexane diacid-crosslinked starch [J]. *Food Science and Technology*, 2008, 3: 71-75
- [20] 谢涛,谢碧霞.石栎属淀粉糊特性研究[J].*食品科学*,2003, 24(2):32-35
XIE Tao, XIE Bi-xia. Study on paste properties of lithocarpus starch [J]. *Food Science*, 2003, 24(2): 32-35
- [21] 张本山,梁逸超,马喜春.戊二酸木薯淀粉酯的制备及理化性质研究[J].*现代食品科技*,2019,35(2):109-117
ZHANG Ben-shan, LIANG Yi-chao, MA Xi-chun. Preparation and physicochemical properties of glutaric acid-cassava starch esters [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(2): 109-117
- [22] 李素玲,高群玉,刘垚.硬脂酸木薯微晶淀粉酯性质研究及结构表征[J].*粮食与油脂*,2009,8:10-13
LI Su-ling, GAO Qun-yu, LIU Yao. Structural characterization and study on properties of cassava microcrystalline stearate starch [J]. *Journal of Cereals and Oils*, 2009, 8: 10-13
- [23] 杨家添,陈渊,谭义秋,等.乙酰化己二酸交联机械活化木薯淀粉的制备及性能研究[J].*粮食与饲料工业*,2012,11:23-28
YANG Jia-tian, CHEN Yuan, TAN Yi-qiu, et al. Preparation and properties of acetylated distarch adipate with mechanical activated cassava starch [J]. *Cereal and Feed Industry*, 2012, 11: 23-28
- [24] 刘婧婷,赵凯,刘宁,等.淀粉酯的研究进展[J].*食品工业科技*, 2012,33(20):382-385
LIU Jing-ting, ZHAO Kai, LIU Ning, et al. Research advances in starch esters [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(20): 382-385
- [25] 苟林,王泽南,国志坚,等.己二酸交联碎米淀粉的工艺研究[J].*现代食品科技*,2012,28(1):74-76,65
GOU Lin, WANG Ze-nan, GUO Zhi-jian, et al. Starch of hexane diacid-crosslinked broken rice starch [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 28(1): 74-76, 65
- [26] 孙平,张骅,安娜,等.交联淀粉的检测[J].*食品科学*,2007, 28(12):88-91
SUN Ping, ZHANG Hua-qian, AN Na, et al. Determination methods for self-made high degree cross-linking starch [J]. *Food Science*, 2007, 28(12): 88-91
- [27] Zhang Y R, Wang X L, Zhao G M, et al. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(4): 2554-2562
- [28] 陈翠兰,张本山,陈福泉.淀粉结晶度计算的新方法[J].*食品科学*,2011,32(9):68-71
CHEN Cui-lan, ZHANG Ben-shan, CHEN Fu-quan, A novel method for calculating starch crystallinity [J]. *Food Science*, 2011, 32(9): 68-71
- [29] 杜先锋,许时婴,王璋.淀粉糊的透明度及其影响因素的研究[J].*农业工程学报*,2002,18(1):129-131,134
DU Xian-feng, XU Shi-ying, WANG Zhang. Starch paste clarity and its influence factors [J]. *Transactions of the CASE*, 2002, 18(1): 129-131, 134
- [30] 罗发兴,黄强,张乐兴,等.乙酰化己二酸交联蜡质马铃薯淀粉糊的黏度性质[J].*华南理工大学学报(自然科学版)*,2008, 36(3):45-49
LUO Fa-xing, HUANG Qiang, ZHANG Le-xing, et al. Viscosity properties of acetylated distarch adipate waxy potato starch paste [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2008, 36(3): 45-49