

辛烯基琥珀酸菊粉酯的制备及其结构分析

张晓云, 闫晓静, 施金, 朱益, 郑焰, 丁文慧

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 以取代度 (DS) 为指标, 利用单因素试验研究了菊粉浓度、反应温度、pH 值、OSA 添加量等因素对制备辛烯基琥珀酸菊粉酯的影响, 通过正交试验确定了适宜制备工艺条件为: 菊粉浓度为 25%, OSA/AFU 摩尔比为 0.35, pH 8.5~9.0, 反应温度 30 °C, 在该工艺条件下所得产品取代度为 0.0342。对制备产品的结构采用扫描电镜 (SEM)、红外光谱仪 (FT-IR)、核磁共振光谱仪 (^{13}C NMR 和 ^1H NMR) 等进行表征分析, 结果表明: 菊粉经过辛烯基琥珀酸酐 (OSA) 修饰后, 其颗粒表面受到侵蚀, 出现凹槽、破损孔纹。红外光谱图显示菊粉酯化后在 1733.72 cm^{-1} 、1569.80 cm^{-1} 处分别出现酯键中羰基 (C=O) 振动和 OSA 上的烯基 (C=C) 伸缩振动的特征吸收峰。 ^{13}C NMR 谱图中在化学位移 175.6 ppm 和 176.5 ppm 处出现羰基碳和羧基碳的特征峰; ^1H NMR 谱图中在化学位移 1.2 ppm、0.8 ppm 附近出现 OSA 分子亚甲基和甲基质子峰。这均证实了 OSA 基团以酯键形式连接到菊粉分子上。

关键词: 辛烯基琥珀酸菊粉酯; 制备; 扫描电镜; 核磁共振光谱仪; 结构特征

文章编号: 1673-9078(2014)8-125-130

Preparation and Structural Characterization of Octenyl Succinic Anhydride Modified Inulin

ZHANG Xiao-yun, YAN Xiao-jing, SHI Jin, ZHU Yi, ZHENG Yan, DING Wen-hui

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The preparation of octenyl succinic anhydride (OSA) modified inulin in aqueous medium was studied. The effects of the inulin concentration, reaction temperature, pH value, the additive amount of OSA were investigated by single factor experiments with the degree of substitution (DS) as measurement index. The synthetic conditions of OSA modified inulin which were optimized by orthogonal analysis were as follows: OSA/AFU molar ratio of 0.35, temperature 30°C, pH 8.5~9.0, 25% (m/m) concentration of inulin. The structures of the product were determined by means of scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C NMR and ^1H NMR). The results showed that the surface structure of OSA modified inulin particles were damaged and lost their original smooth surface structure. Infrared data showed that carbonyl absorption peak of ester bond appeared at 1733.72 cm^{-1} and alkenyl absorption peak of octenyl succinic anhydride appeared at 1569.80 cm^{-1} . Characteristic absorption peaks of the carbonyl carbon and carboxyl carbon were appeared at 175.6 ppm and 176.5 ppm in the ^{13}C NMR diagram. The absorption peaks of methylene protons and methyl protons in the chain of OSA molecule were discovered about 1.2 ppm, 0.8 ppm chemical shift in the ^1H NMR diagram. These results demonstrated that the OSA group had been linked with inulin molecules by the ester bond.

Key words: OSA modified inulin; preparation; scanning electron microscopy; nuclear magnetic resonance spectroscopy; structural properties

菊粉 (Inulin) 又称菊糖, 广泛存在于双子叶植物菊科、桔梗科、龙胆科等科以及单子叶植物百合科、禾木科等多种植物体中, 其中以菊芋 (含量 16%~20%) 和菊苣 (含量 15%~20%) 中含量最高。它是由 D-呋喃果糖分子 (anhydrous fructose units, AFU) 以 β - (1 \rightarrow 收稿日期: 2014-04-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271967); 江苏大学高级专业人才培养启动基金项目 (08JG004); 江苏大学百项本科生创新计划 (2012104)
作者简介: 张晓云 (1975-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品资源开发与利用

2) 糖苷键连接而成的链状多聚果糖, 末端以 α - (1 \rightarrow 2) 糖苷键连接一个葡萄糖残基, 聚合度 (DP) 通常为 2~60 (平均 10~12), 分子量约为 3000~5000 u; 其链长短及分子量的大小与原料品种、收获季节及作物的成熟度有关。菊粉口感微甜 (是蔗糖甜度的 0.1 倍), 易溶于水, 几乎不被胃酸水解和消化, 在结肠中被大量有益微生物发酵, 因而具有低热量、降血脂、改善肠道菌群和促进矿物质吸收等保健功能, 我国和欧盟、日本、美国等许多国家均批准其作为一种新资源食品和安全级食品配料、营养增补剂, 目前已被广泛应用于焙烤食

品、糖果、乳制品、饮料以及调味料等食品领域。

天然多糖作为一种生物大分子,其功能活性往往与相对分子质量的大小、结构单元的构成以及糖链上所连接的化学基团有着直接的关系。因而可以利用化学方法对多糖中的羟基、羧基、氨基等基团进行适当分子修饰引入某些基团(如硫酸基、羧甲基、烷基等)使得多糖活性得到增强或具有新活性,这已成为多糖领域研究的热点之一。近年来,为进一步改善和拓展菊粉的功能特性,国内外许多学者先后对菊粉进行过硫酸化^[1]、羧甲基化^[2-3]、烷基化^[4-5]等多种化学改性。研究人员发现改性后的菊粉衍生物在引入新的取代基后,其生物活性有一定提高,甚至还具备了抑菌、乳化等新的功能特性,从而使其应用领域得到进一步延伸。本研究以菊芋菊粉为原料,以辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)为酯化剂,采用水相法制备辛烯基琥珀酸菊粉酯^[6],并利用扫描电镜、红外光谱仪、核磁共振光谱仪对产品的结构进行分析,为进一步开发利用菊粉提供基础数据和研究参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

菊粉:市购,产地兰州。

辛烯基琥珀酸酐(食品级):江苏华麟化工有限公司;透析袋(截留分子量 2000 u):生工生物工程(上海)有限公司;盐酸、氢氧化钠、乙醇均为分析纯。

1.2 仪器与设备

GZX-9240MBE 数显鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;PHS-3BW 微机型精密 pH/mV 计,上海理达仪器厂;HH-S 型数显恒温水浴锅,金坛市富华仪器有限公司;IKA ETS-D6 磁力加热定时搅拌器,上海理达仪器厂;Nexus 670 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 仪器公司;AVANCE II 400MHz 核磁共振光谱仪,瑞士 Bruker;S-4800 II FESEM 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.3 试验方法

1.3.1 制备方法

称取一定量菊粉溶于去离子水中配制成 15%~35%的菊粉液。将菊粉液置于 250 mL 三口烧瓶中,开动搅拌水浴加热至反应温度后,用 1% NaOH 调节反应液至设定 pH 值,逐滴加入辛烯基琥珀酸酐。反应过程中用 1% NaOH 维持反应体系 pH 值,待反应液 pH 值稳定后再继续进行 1 h。反应结束后,反应液

用 5% HCl 调节 pH 至 6.0,然后分别用 50%乙醇溶液、蒸馏水透析纯化。35 °C 烘干,粉碎过 100 目筛,得到白色粉末状产物。

1.3.2 产物取代度(DS)的测定^[6-7]

准确称取干燥后的辛烯基琥珀酸菊粉酯 1.0 g 溶于 10 mL 蒸馏水中,40 °C 搅拌 10 min,用 0.05 mol/L NaOH 溶液调节至 pH 9.0。以 0.05 mol/L HCl 标准溶液进行滴定,通过 pH 计测定滴定终点。同时称取 1.0 g 菊粉,按照上述程序作为空白对照。取代度(DS)根据下面公式计算:

$$DS = \frac{162.4}{(W/C \times V) - 210}$$

式中:162.4 为菊粉果糖残基(AFU)的摩尔质量(g/mol);210 为辛烯基琥珀酸酐的摩尔质量(g/mol);C 为 HCl 标准溶液的浓度 mol/L;V 为样品滴定消耗 HCl 标准溶液的体积(L);W 为样品质量(g)。

1.3.3 各因素对辛烯基琥珀酸菊粉酯合成的影响

1.3.3.1 菊粉浓度对 DS 的影响

称取干燥菊粉溶于去离子水中配制成 15%、20%、25%、30%、35%的菊粉液,其它反应条件为:反应温度 30 °C、OSA/AFU 摩尔比为 0.35、pH 8.5~9.0,按照 1.3.1 方法进行试验。

1.3.3.2 OSA/AFU 摩尔比对 DS 的影响

OSA/AFU 摩尔比分别为 0.18、0.22、0.25、0.3、0.35,其它反应条件为:菊粉浓度 20%、pH 8.5~9.0、温度为 35 °C,按照 1.3.1 进行试验。

1.3.3.3 温度对 DS 的影响

控制反应温度在 25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C,其它反应条件为:菊粉浓度 20%、OSA/AFU 摩尔比为 0.35、pH 8.5~9.0,按照 1.3.1 进行试验。

1.3.3.4 反应 pH 值对 DS 的影响

控制反应 pH 7.5~8.0、pH 8.0~8.5、pH 8.5~9.0、pH 9.0~9.5、pH 9.5~10.0,其它反应条件为:菊粉浓度 20%、温度 35 °C、OSA/AFU 摩尔比为 0.35,按照 1.3.1 进行试验。

1.3.4 正交试验

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experimental design

水平	A(O SA/AFU 摩尔比)	B(pH 值)	C(温度/°C)	D(菊粉浓度/%)
1	0.25	8.0~8.5	25	20
2	0.3	8.5~9.0	30	25
3	0.35	9.0~9.5	35	30

在单因素试验基础上选择菊粉浓度、pH 值、反应

温度、OSA/AFU摩尔比4个因素,各取3个水平,按 $L_9(3^4)$ 安排正交试验,其因素水平表见表1。

1.3.5 产物颗粒形态扫描电镜 (SEM) 观察

将样品用导电胶粘接在样品台上,用SCD 500离子溅射仪喷度导电膜。将处理后的样品取出放入扫描电镜载物台上,设定加速电压15 kV,观察样品形貌并进行拍照。

1.3.6 红外光谱分析测定

取适量干燥样品,加入烘干溴化钾粉末研细、混匀、压模制片,置于红外光谱仪中进行测定,波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.7 核磁共振分析测定

将样品分别溶于DMSO- d_6 ,用AVANCE II 400 MHz核磁共振光谱仪进行 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 测定。

2 结果与讨论

2.1 各因素对产物取代度 (DS) 的影响

2.1.1 菊粉浓度对产物取代度 (DS) 的影响

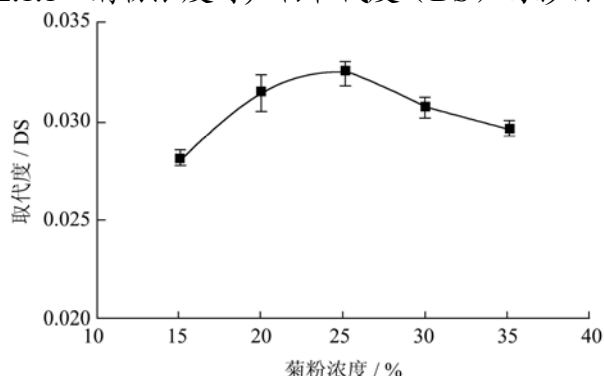


图1 菊粉浓度对产物取代度的影响

Fig.1 Effect of inulin concentration in slurry on DS of product

从图1中可以看出,随着菊粉浓度的增加,产物取代度(DS)也随着增大,但当浓度超过25%后DS开始下降。这是因为菊粉酯的生成与水解是可逆的竞争性反应,在低浓度时提高菊粉浓度,增加了菊粉上离子化的羟基基团和疏水性酸酐的接触机会,同时由于反应体系中水含量的减少也可促进酯化反应向产物进行,所以取代度增加。当菊粉浓度超过一定数值后,溶液粘度增大,搅拌困难,导致OSA在反应体系中扩散不充分,影响了OSA与菊粉中羟基接触的机会,导致产物取代度下降。

2.1.2 OSA/AFU 摩尔比对产物取代度 (DS) 的影响

由图2可以看出,在初期阶段随着OSA与AFU摩尔比的增加,产物取代度DS呈上升趋势,当OSA与AFU摩尔比超过0.3时增幅变缓。这是因为增加反

应物浓度可使反应物分子之间的接触机会增加,产物的取代度增加。考虑到OSA添加量过多,不但增加成本,而且为维持反应体系pH值需增大加碱量,容易引起更多的副反应,同时增加对后续产物分离纯化的困难,因此控制二者之间的摩尔比在0.35以下。

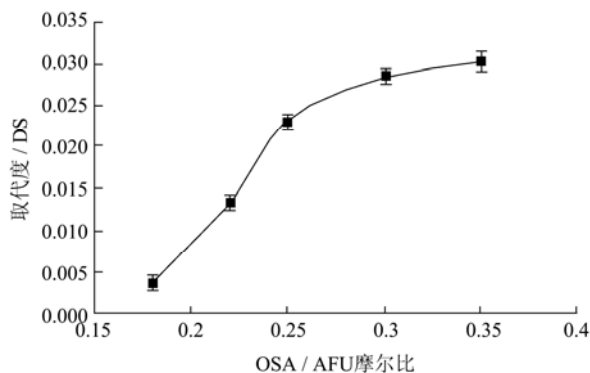


图2 OSA/AFU 摩尔比对产物取代度的影响

Fig.2 Effect of OSA/AFU molar ratio on DS of product

2.1.3 反应温度对产物取代度 (DS) 的影响

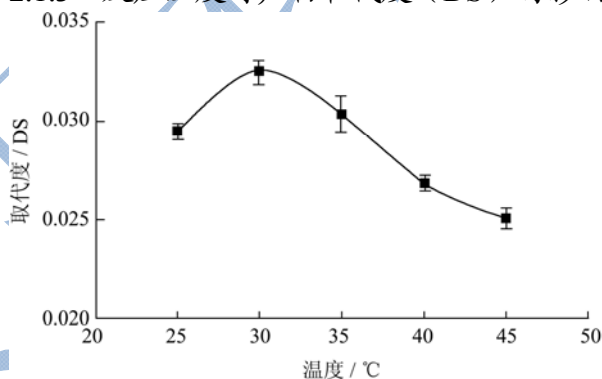


图3 反应温度对产物取代度的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on DS of product

由图3可以看出,反应初期,随着温度的升高产物的取代度增大;温度超过 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,取代度开始下降。这是因为温度升高能增加反应的活化能,有利于辛烯基琥珀酸酐在反应溶液中扩散,从而使反应速度加快,取代度增大。但温度偏高,在碱性条件下容易造成酯化产物、原料OSA等发生水解副反应,致使产物的取代度反而减小。

2.1.4 反应 pH 值对产物取代度 (DS) 的影响

菊粉和OSA的酯化反应是可逆的亲核取代反应。反应体系pH较低时,菊粉中的羟基难形成有效的亲核基团,从而影响菊粉羟基和疏水酸酐的顺利反应;而pH过高时,易发生和酯化反应竞争的产物水解、OSA与碱反应及OSA自身水解等副反应。从图4可以看出,反应体系控制在pH 8.0~9.5较适宜。

2.2 制备工艺条件的优化

在上述试验基础上进行正交试验,结果如表2所

示。由表2可以看出,各因素对产物取代度(DS)的影响顺序为:OSA/AFU摩尔比>菊粉浓度>pH值>温度。试验条件A₃B₃C₂D₁即OSA/AFU摩尔比为0.35, pH 9.0~9.5, 反应温度30℃, 菊粉浓度为20%时, 产物的取代度较高(DS为3.23×10⁻²)。

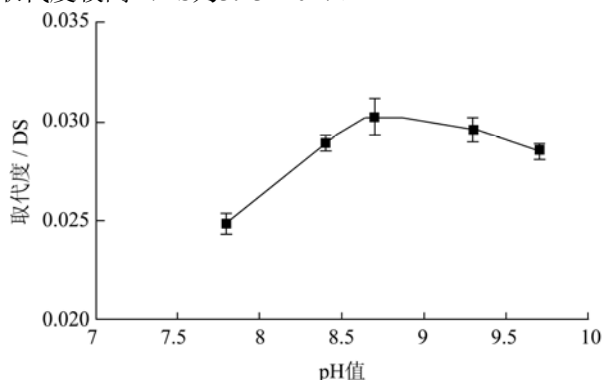


图4 反应pH值对产物取代度的影响

Fig.4 Effect of system pH on DS of product

表2 正交试验结果分析

Table2 Result analysis of orthogonal experimental design

实验号	A	B	C	D	取代度/(DS, ×10 ⁻²)
1	1	1	1	1	1.81±0.07 ^a
2	1	2	2	2	2.72±0.06
3	1	3	3	3	1.93±0.07
4	2	1	2	3	2.27±0.09
5	2	2	3	1	2.86±0.08
6	2	3	1	2	2.79±0.06
7	3	1	3	2	3.08±0.10
8	3	2	1	3	2.95±0.07
9	3	3	2	1	3.23±0.07
T ₁	0.022	0.024	0.025	0.026	
T ₂	0.026	0.028	0.027	0.029	
T ₃	0.031	0.027	0.026	0.024	
R	0.009	0.004	0.002	0.005	

注: a 平均值±标准偏差 (n=3, n为平行测定实验次数)。

选取根据正交试验直观分析和方差分析得到的最优组合(A₃B₃C₂D₁和A₃B₂C₂D₂)进行验证, 得到的产物取代度(DS)分别为3.29×10⁻²和3.42×10⁻²。综合考虑, 确定辛烯基琥珀酸菊粉酯的适宜制备条件为: 菊粉浓度为25%, OSA/AFU摩尔比为0.35, pH 8.5~9.0, 反应温度30℃。

2.3 产物颗粒形态扫描电镜 (SEM) 观察

由图5、图6可以看出, 菊粉和制备的菊粉酯均呈大小不一的颗粒状, 表面有不规则突起。由于菊粉具有较好的溶解性和凝胶等性质, 分子间易相互缠绕并形成网状结构, 使得颗粒粘附在一起, 且表面凹槽

及突起比较光滑。经过辛烯基琥珀酸酐修饰后, 菊粉颗粒微观形态结构发生了一些改变, 颗粒表面受到侵蚀, 出现很深的凹槽和破损孔纹。

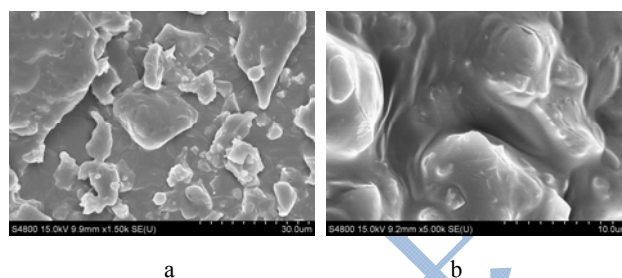


图5 菊粉扫描电镜图

Fig.5 SEM micrograph of inulin

注: 放大倍数: a: 1500倍, b: 5000倍。

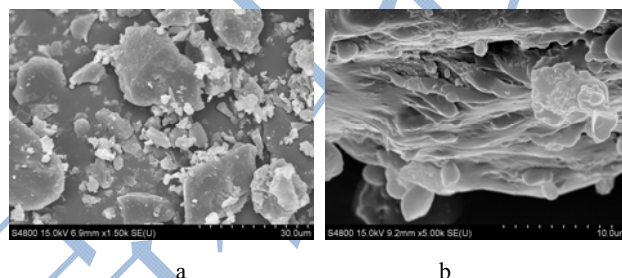


图6 菊粉酯扫描电镜图

Fig.6 SEM micrograph of OSA modified inulin (DS3.08×10⁻², magnification:1500 and 5000)

注: DS3.08×10⁻², 放大倍数: a: 1500倍, b: 5000倍。

2.4 产物结构的红外光谱分析

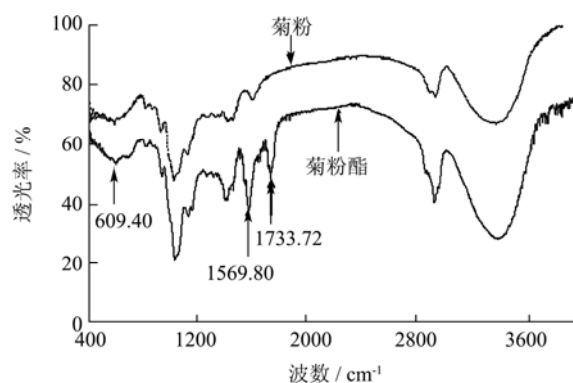


图7 菊粉与菊粉酯(DS3.08×10⁻²)的红外光谱图

Fig.7 IR spectrum of inulin and OSA modified inulin (DS3.08×10⁻²)

图7中, 3376.80 cm⁻¹处的强吸收峰是菊粉分子中羟基(-O-H)的伸缩振动吸收, 2931.32 cm⁻¹是亚甲基(-C-H)的伸缩振动吸收。1427.09 cm⁻¹、1126.24 cm⁻¹处的吸收峰分别是糖分子中亚甲基(-C-H)和仲醇基(-O-H)的剪切振动峰, 1027.89 cm⁻¹是糖环上醚键的(C-O-C)的伸缩振动峰, 931.46 cm⁻¹、871.28 cm⁻¹、825.40 cm⁻¹处分别是呋喃糖环的对称伸缩振动峰、呋喃

糖分子中亚甲基 (C-H) 横向振动峰和C-H键的变角振动吸收峰。与菊粉红外谱图相比, 菊粉酯化后在1733.72 cm^{-1} 、1569.80 cm^{-1} 附近出现了新的特征吸收峰, 分别是OSA和菊粉的羟基脱水形成的酯键羰基 (C=O) 振动吸收峰、辛烯基琥珀酸酐上的烯基 (C=C) 伸缩振动吸收峰; 在609.40 cm^{-1} 处特征吸收峰加强是由于指纹区的-CH₂-CH₂-产生的^[8-9]。这些吸收峰证实了OSA基团已经以酯键形式连接到菊粉分子上。此外, 菊粉酯化前后在吸收波形、波数、等指标上基本相同, 表明酯化反应后没有副产物生成。

2.5 产物结构的核磁共振分析

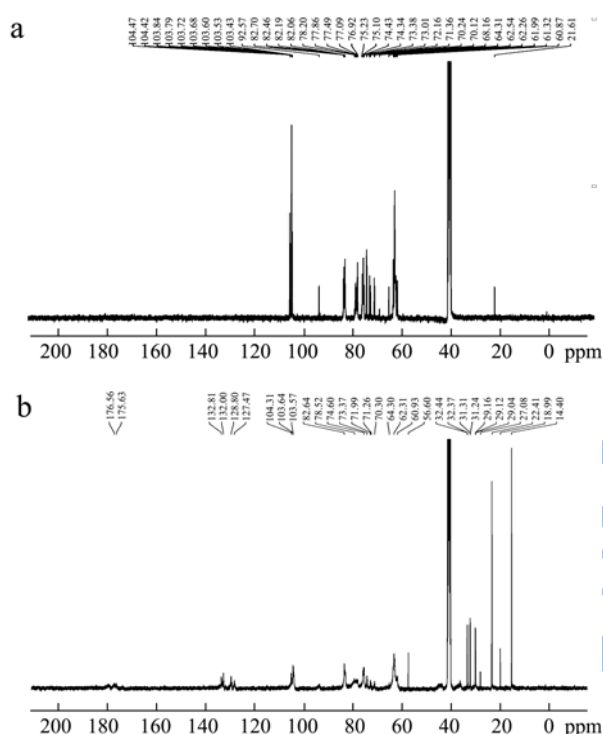


图8 菊粉 (a) 与菊粉酯 (b, DS2.86×10⁻²) ¹³C NMR 图
Fig.8 ¹³C NMR spectrograph of inulin and OSA modified inulin (DS2.86×10⁻²)

参考文献^[8, 10, 11]对菊糖及类似化合物的核磁波谱结构分析, 由图8可以看出, 菊粉酯化后由于引入了OSA的长链, 在化学位移14.4 ppm(-CH₃)、127~128 ppm (-CH=CH-), 132~133 ppm(-CH=CH-)以及18~40 ppm (-CH₂-), 35.4 ppm和42.8 ppm (-CH-)、175.6 ppm (-COOC-)和176.5 ppm (-COOH-)等处均出现相应的共振峰。其中-CH₂-在化学位移18~40 ppm处的多个峰分别属于酯化反应后接上的OSA长链C和OSA五元开环C。175.6 ppm、176.5 ppm处的峰则是菊粉和OSA反应后生成的羰基碳和羧基碳。另外, 对比菊粉和OSA菊粉的¹³C NMR图可以看出, 菊粉酯化后果糖残基C₆化学位移(61~64 ppm)的峰强度明显减小, 这说明OSA

与菊粉的酯化反应主要发生在C₆位。

比较图9可以看出, 菊粉酯化后在1.2 ppm和0.8 ppm附近出现了 OSA 分子上的亚甲基 (-CH₂)和甲基 (-CH₃) 质子峰^[9, 11-12]。同时, 酯化后菊粉分子中果糖单元七个质子峰的化学位移发生了左移, 这主要是由于酯化后分子上接入的 OSA 链上的羰基 (C=O)和双键碳 (C=C) 等吸电子基团降低了氢核周围的电子云密度, 屏蔽效应降低, 化学位移值增大, 向低场移动。

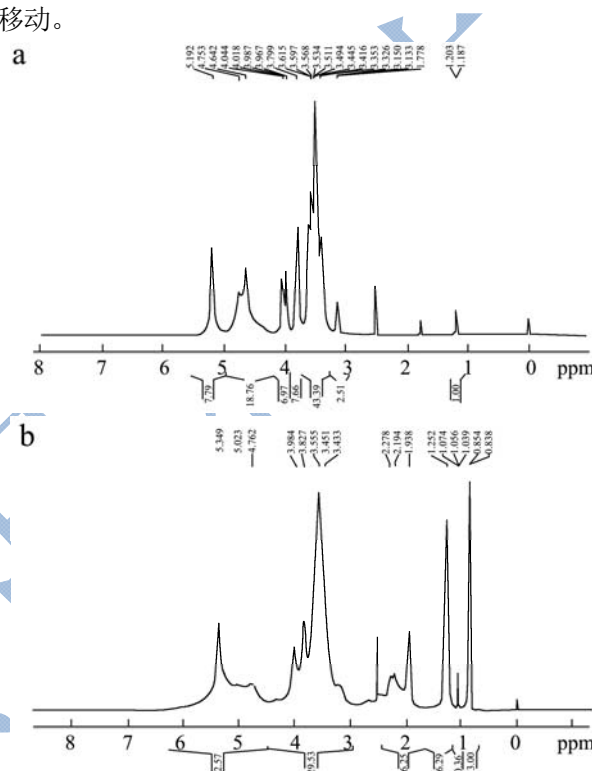


图9 菊粉 (a) 与菊粉酯 (b, DS2.86×10⁻²) 的 ¹H NMR 图
Fig.9 ¹H NMR spectrograph of inulin and OSA modified inulin (DS2.86×10⁻²)

3 结论

3.1 通过单因素试验和正交试验确定制备辛烯基琥珀酸菊粉酯的适宜工艺条件为菊粉:菊粉浓度为25%, OSA/AFU摩尔比为0.35, pH 8.5~9.0, 反应温度30 °C。
3.2 对菊粉和辛烯基琥珀酸菊粉酯进行电镜扫描, 发现菊粉和辛烯基琥珀酸菊粉酯均呈大小不一的颗粒状, 表面有不规则突起。但二者微观形态结构具有差异: 菊粉由于分子间易相互粘附, 其颗粒表面凹槽及突起比较光滑; 辛烯基琥珀酸菊粉酯的颗粒表面由于受到侵蚀, 具有很深的凹槽和破损孔纹, 不光滑。
3.3 借助红外、核磁等仪器对菊粉和辛烯基琥珀酸菊粉酯进行分析, 结果表明菊粉酯化后, 在红外光谱中1733.72 cm^{-1} 、1569.80 cm^{-1} 处出现 OSA 和菊粉羟基脱水形成的酯键羰基 (C=O) 振动吸收峰和辛烯基琥

珀酸酐的烯基 (C=C) 伸缩振动吸收峰; 在 ^{13}C NMR 谱图中 175.6 ppm 和 176.5 ppm 化学位移处出现菊粉和 OSA 反应后生成的羰基碳和羧基碳的特征峰; 在 ^1H NMR 谱图中 1.2 ppm、0.8 ppm 化学位移附近出现 OSA 分子上的亚甲基的质子峰和甲基质子峰。这表明菊粉分子上已经接入了 OSA 基团, 制备产物为辛烯基琥珀酸菊粉酯, 且酯化反应主要发生在 C_6 位。

参考文献

- [1] 栗衍华,谭成玉,王秀武,等. 菊粉硫酸酯的制备及其抑真菌活性研究[J].中国生化药物杂志,2007(1):14-16
LI Yan-hua,TAN Cheng-yu,WANG Xiu-wu,et al. Study on preparation and anti-fungus activity of inulin sulfate [J]. Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutics, 2007(1): 14-16
- [2] Verraest DL, Peters J A, Batelaan J G, et al. Carboxymethylation of inulin [J]. J. Carbohydres, 1995, 271(1): 101-112
- [3] Rahul,R., Jha U., Sen G, et al. Carboxymethyl inulin: A novel flocculant for wastewater treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 63: 1-7
- [4] Rogge T M, Stevens C V, Booten K, et al. Improved synthesis and physicochemical properties of alkoxyated inulin [J]. Topics in Catalysis, 2004, 27(1-4): 39-47
- [5] Jordi Morros, Bart Levecke, M Rosa Infante. Synthesis of β -hydroxyalkyl ethers of inulin in aqueous surfactant media [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(4): 1168-1173
- [6] Jordi Morros, Bart Levecke, M Rosa Infante. Hydrophobically modified inulin from alkenyl succinic anhydride in aqueous media [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 1110-1116
- [7] Verraest D L, Peters J A, Kuzee H C, et al. Distribution of substituents in O-carboxymethyl and O-cyanoethyl ethers of inulin [J]. Carbohydrate Research, 1997, 302(3-4): 203-212
- [8] 杨静. 辛烯基琥珀酸大蒜多糖酯的制备和性质研究[D].广州:暨南大学,2008
YANG Jing. Preparation and properties of garlic polysaccharide octenylsuccinate [D]. Guangzhou: Ji Nan University, 2008
- [9] 徐婉澜,尹红,陈志荣. 辛烯基琥珀酸糊精酯的制备与性能研究[J].中国食品学报,2007,6:65-66
XU Wan-lan, YIN Hong, CHEN Zhi-rong. Research on the preparation and property of octenyl succinic dextrin ester [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2007, 6: 65-66
- [10] 郝林华,陈磊,仲娜,等. 牛蒡寡糖的分离纯化及结构研究[J].高等学校化学学报,2005,26(7):1242-1247
HAO Lin-hua,CHEN Lei, ZHONG Na, et al. Separation, purification and structure of burdock oligosaccharide [J]. Chem.J. Chinese Univ., 2005, 26(7): 1242-1247
- [11] 崔承彬,杨明,姚志伟,等. 菊淀粉型低聚糖类 ^1H NMR及 ^{13}C NMR研究[J].中国药物化学杂志,1995, 1:32-38
CUI Cheng-bin, YANG Ming, YAO Zhi-wei, et al. Studies on proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance of inulin-type oligosaccharides [J]. Chinese Journal of Medicinal Chemistry, 1995, 1: 32-38
- [12] Richardson S, Gorton L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 497(1): 27-65