

辛烯基琥珀酸淀粉酯的醇相法制备及其理化性质

陈燕芳¹, 张本山¹, 陆财源², 杨亮²

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 杭州瑞霖化工有限公司, 浙江杭州 311500)

摘要:以木薯淀粉为原料,在醇水相中进行预处理,在醇相中进行预处理淀粉与辛烯基琥珀酸酐(OXA)的酯化反应,制备了不同取代度的OSAS,研究了淀粉乳浓度、反应温度、反应pH、OSA用量及反应时间对产物取代度(DS)和反应效率(RE)的影响,并通过正交实验优化制备工艺,得出醇相法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯(OSAS)的最佳工艺条件为反应时间4h,反应温度为35℃,OSA用量为30%,pH为8.5,淀粉乳浓度为35%,此时产物DS为0.0889,RE为38.47%。以原木薯淀粉为原料,在该条件下制备的酯化淀粉DS为0.0323,RE为13.98%,表明该预处理能显著提高RE。FT-IR分析表明淀粉分子上成功引入辛烯基琥珀酸基团;XRD测试表明原木薯淀粉经过预处理后结晶度由21.48%下降至8.61%,A型结晶结构部分转化成V型,酯化反应首先发生在淀粉的表面及无定形区,其次进攻淀粉内部及结晶区进而导致结晶度有所下降;淀粉经酯化改性后,糊液粘度、抗凝沉性和透明度明显提高。

关键词:淀粉;辛烯基琥珀酸酐;醇相

文章编号:1673-9078(2020)09-237-244

DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.1076

Preparation of Octenyl Succinic Starch Ester by the Alcohol Phase Method and Analysis of its Physicochemical Properties

CHEN Yan-fang¹, ZHANG Ben-shan¹, LU Cai-yuan², YANG Liang²

(1.School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.Hangzhou Ruilin Chemical CO., Ltd, Hangzhou 311500, China)

Abstract: Cassava starch, as the raw material, was pretreated in alcohol-water phase, by which esterification reaction between the treated starch and octenyl succinic anhydride (OSA) was facilitated to yield OSASs with different degrees of substitution (DS). The influences of the starch concentration, reaction temperature, pH, dosage of octenyl succinic anhydride and reaction time on DS and reaction efficiency (RE) were studied. The preparation process of OSAS was optimized through orthogonal experiments, and the obtained optimal production conditions were: reaction time 4 h, reaction temperature 35 °C, OSA dose 30%, pH 8.5, and starch concentration 35%. Under such conditions, the obtained OSAS had a DS of 0.0889 and RE of 38.47%. However, the degree of substitution and the reaction efficiency of esterified starch prepared with original cassava starch under the same condition were 0.0323 and 13.98% respectively, indicating the pretreatment could significantly improve RE. FT-IR analysis showed that the octenyl succinic acid groups were successfully introduced into the starch molecules. XRD analysis showed that the pretreatment made the original cassava starch transform partly from A-type crystal structure to V-type crystal structure, with its crystallinity decreasing from 21.48% to 8.61%. Esterification occurred firstly on the surface and in the amorphous region of starch, and then attacked the crystalline region and the inner structure, causing the decrease of crystallinity. The viscosity, retrogradation and the transparency of starch ester were significantly improved after esterification.

Key words: starch; octenyl succinic anhydride; alcohol phase

引文格式:

陈燕芳,张本山,陆财源,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯的醇相法制备及其理化性质[J].现代食品科技,2020,36(9):237-244

CHEN Yan-fang, ZHANG Ben-shan, LU Cai-yuan, et al. Preparation of octenyl succinic starch ester by the alcohol phase method and analysis of its physicochemical properties [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 237-244

收稿日期:2019-11-05

基金项目:广州市对外科技合作项目(201508030020)

作者简介:陈燕芳(1994-),女,硕士研究生,研究方向:功能碳水化合物化学材料理论与技术

通讯作者:张本山(1964-),男,博士,副教授,研究方向:功能碳水化合物化学材料理论与技术

辛烯基琥珀酸淀粉是由淀粉与辛烯基琥珀酸酐在碱性条件下反应得到的一类酯化淀粉, 由美国 Caldwell 和 Wurzburg^[1]首次制备, 并于 1953 年申请专利。由于同时引入了亲水性的羧基和疏水性烯基长链基团, OSAS 常作为乳化剂、增稠剂和微胶囊壁材等, 在食品领域的应用极其广泛, 我国 1997 年批准其作为食品添加剂, 规定其取代度不得超过 0.02^[2]。

OSAS 的制备方法包括水相、有机相和干法等, 其中水相法最为常用。水相法通常是在碱性条件下, 淀粉羟基活化成淀粉氧负离子, 与 OSA 作用时, 酸酐环打开, 一端与淀粉形成酯键, 另一端产生羧基, 因此反应过程中 pH 不断下降, 需要不断加碱维持反应体系 pH^[3]。以多晶颗粒态的原淀粉为原料, 采用常规水相法制备 OSAS 时, 由于酸酐水溶性差, 且在微碱性条件下发生水解副反应, 导致酯化反应效率不高, 产物中引入的酸酐基团分布不均匀。因此, 有不少研究通过对原淀粉进行超声^[4,5]、微波、机械活化^[6]、酶法催化^[7]、亚糊化^[8]、糊化^[9]和非晶化预处理^[10], 再在水相中进行酯化反应, 进而提高产物 DS 和 RE。如卢海凤^[11]在淀粉乳浓度 0.25 g/mL, 乙醇溶剂含水 35% 的条件下使玉米淀粉非晶化, 再在此基础上与 3% OSA 酯化, 得到最终产物 DS 最佳为 0.0166; 石颖^[12]通过对玉米淀粉进行非晶化, 并与原淀粉直接酯化对比, 发现非晶化玉米淀粉酯化 DS 和 RE 均高于原淀粉。此外, 水相反应时, 随着酸酐用量的增加及反应的进行, 体系中加入的碱液增多, 淀粉糊化的几率加大, 后处理更为困难, 解决这一问题尤为必要。而乙醇能在一定程度上抑制淀粉颗粒的膨胀和糊化, 且酸酐在乙醇中的溶解性好, 同时减少废水的排放, 乙醇可回收利用, 更符合绿色环保的生产趋势, 因此, 本研究在对原木薯淀粉预处理的基础上, 以 95%乙醇为反应介质, 旨在制备不同取代度 OSAS, 并对其制备工艺进行优化, 通过结合 FT-IR 和 XRD 对其结构进行表征, 并研究其理化性质与 DS 之间的关系, 为非食品级 OSAS 的工业化生产提供了一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 主要材料及设备

木薯淀粉(食品级), 杭州瑞霖化工有限公司; 辛烯基琥珀酸酐(分析纯), 杭州瑞霖化工有限公司; 盐酸, 广东光华化学厂; 乙醇, 体积分数 95%; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司; 硝酸银, 上海沪试集团有限公司; 酚酞, 广州化学试剂厂; 异丙醇, 天津市富宇精细化工有限公司; 氢氧化钠, 天津市福

晨化学试剂厂。

JJ2000B 电子天平, 常熟市双杰测试仪器厂生产; YZF-6050 真空干燥箱, 上海姚氏仪器设备厂生产; SCG-8 恒温水浴锅, 宁波新芝生物科技股份有限公司生产; FW-100 高速万能粉碎机, 天津市泰斯特仪器有限公司生产; SHZ-D 循环水式真空泵, 巩义市予华仪器析仪器有限公司生产; D/max2200VPC 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 BRUKER 公司生产; 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 BRUKER 公司生产; 棱光 752N 紫外可见分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 木薯淀粉的预处理方法

称取原木薯淀粉, 加入质量分数 50% 的乙醇水溶液在机械搅拌条件下调制质量分数 20% 的均匀淀粉乳, 升温至 85 °C 并保温 30 min, 使得淀粉颗粒发生一定程度溶胀降低结晶度, 反应结束后用 95%乙醇洗涤抽滤, 45 °C 烘干, 粉碎过筛, 得到预处理淀粉。

1.2.2 OSAS 的醇相法制备

在三口烧瓶中加入预处理淀粉, 以 95%乙醇为反应介质, 机械搅拌条件下调制均匀淀粉乳, 加入质量分数 3% NaOH 溶液调节体系 pH, 准确称取 OSA 并用无水乙醇溶解, 缓慢滴加后在恒温水浴中反应一定时间, 反应过程中及时补充碱液以维持反应体系 pH。反应结束后用质量分数 3% 的盐酸中和至 pH 6.5, 抽滤, 分别用体积分数 70%和 95%乙醇洗涤多次, 45 °C 烘干、粉碎、筛分, 制得 OSAS。

1.2.3 DS 和 RE 测定

采用 Chen H^[13]等人方法测定产物 DS。精确称取试样干基 0.5 g 置于 150 mL 烧杯中, 用 5 mL 分析纯异丙醇润湿。吸取 2.5 mol/L 的盐酸异丙醇溶液 25 mL, 加入并淋洗烧杯壁上的试样; 在磁力搅拌器上搅拌 30 min, 用量筒加入 90%异丙醇溶液 100 mL, 继续搅拌 10 min。将试样溶液移入布氏漏斗过滤, 并用 90%异丙醇淋洗滤渣直至洗出液中无氯离子为止(用 0.1 mol/L 的硝酸银溶液检验), 再将滤渣连同滤纸移入 600 mL 烧杯中, 加蒸馏水定容至 300 mL, 沸水浴加热搅拌 20 min, 滴加几滴酚酞, 趁热用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至终点, 每个试样平行测定三次。以预处理淀粉为原料, 重复上述操作, 进行空白对照实验。

$$A = \frac{CV}{m}$$

$$DS = \frac{0.1624A}{1 - 0.21A}$$

其中 A 为每克 OSAS 消耗 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的物

质的量/mmol。

1.2.4 红外光谱结构分析测试方法

测试方法见参考文献^[14]。

1.2.5 XRD 分析测试方法

选择 Ni 片滤波, Cu-K α 射线, 波长为 0.1541 nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围为 2 θ 为 5 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$, 扫描速度为 10 $^{\circ}$ /min, 步长为 0.03 $^{\circ}$, 狭缝 DS 为 0.5 $^{\circ}$, 测角仪半径 RS 为 8 mm, 积分时间为 0.1 min 的测试条件, 对改性淀粉样品及原淀粉进行 X-射线衍射分析^[15]。本文采用 Peak Fit 4.0 计算淀粉相对结晶度, 其中 r^2 表示拟合程度, r^2 越接近 1, 拟合程度越高, 结晶度值也越准确。

1.2.6 粘度测试方法

准确称取原木薯淀粉和 OSAS 用蒸馏水配制成质量分数为 3% 的淀粉乳, 在 85 $^{\circ}$ C 水浴中加热不断搅拌 30 min, 用 NDJ-8S 旋转粘度计分别测量其在转速 30 r/min 情况下的热糊和冷糊粘度。每个试验点重复测量两次, 取平均值。

1.2.7 抗凝沉性测试

在陈建慧^[16]的基础上做适当修改, 具体方法如下: 将原淀粉和 OSAS 准确配制成质量分数 1% 的淀粉糊, 在 85 $^{\circ}$ C 水浴中加热不断搅拌 30 min, 保持淀粉糊体积不变冷却至室温, 准确量取 20 mL 淀粉糊于具塞玻璃试管中, 室温下放置 1、2、6 和 10 d, 观察分层情况, 并记录沉降体积 (mL)。

1.2.8 透明度测试方法

将 OSAS 准确配制成质量分数为 1% 的淀粉糊, 在 85 $^{\circ}$ C 水浴中加热不断搅拌 30 min, 保持淀粉糊体积不变冷却至室温, 用分光光度计于 650 nm 处测定透光率来表达淀粉乳的透明度, 透光率越高, 透明度也越高^[16]。

1.3 数据分析

采用 Origin 8.6 对实验数据进行处理, 所有测定结果均为平行测定三次后的平均值。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

2.1.1 淀粉乳浓度对 DS 和 RE 的影响

称取预处理淀粉 (干基, 下同), 加入 95%乙醇调制均匀淀粉乳, 用 3% NaOH 溶液调节体系 pH 8.5, 缓慢滴加用无水乙醇稀释过的酸酐, 升温并保温反应一段时间, 考察淀粉乳浓度 (m/m, 下同) 对产物 DS 及 RE 的影响, 结果如图 1 所示。

淀粉乳浓度在 20%~35% 时, 产物 DS 和 RE 不断提高, 并在淀粉乳浓度为 35% 时, DS 和 RE 达到最大值; 继续增加淀粉乳浓度至 40% 时, DS 和 RE 显著下降。原因是当淀粉乳浓度较低时, 导致淀粉与酸酐接触的几率下降, RE 低; 而淀粉乳浓度继续增加至 40% 时, 反应体系相对粘稠, 影响体系的传质过程, 导致 DS 降低。因此, OSA 与预处理淀粉酯化反应的淀粉乳浓度为 35% 为宜。

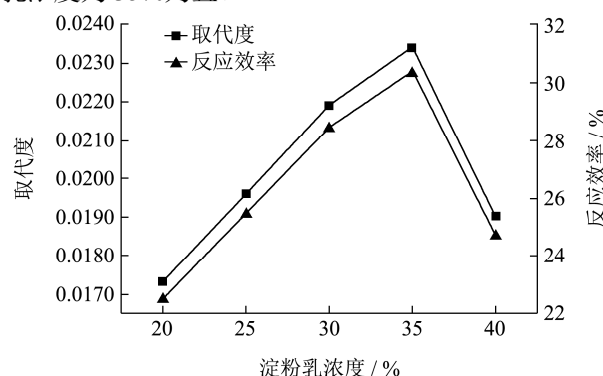


图 1 淀粉乳浓度对 DS 和 RE 的影响

Fig.1 Effect of starch emulsion concentration on degree of substitution and reaction efficiency

2.1.2 反应温度对 DS 和 RE 的影响

称取预处理淀粉, 加入 95%乙醇调制均匀淀粉乳, 调节体系 pH 8.5, 缓慢滴加酸酐, 考察反应温度对产物 DS 和 RE 的影响, 结果如图 2 所示。

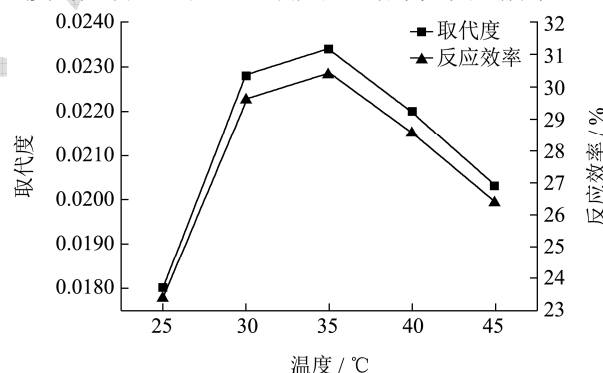


图 2 温度对 DS 和 RE 的影响

Fig.2 Influence of temperature on degree of substitution and reaction efficiency

产物 DS 和 RE 随温度升高先增加后减小。温度由 25 $^{\circ}$ C 升高至 35 $^{\circ}$ C 时, 升温能够提高 OSA 的溶解性和在醇相中的扩散能力, 增加 OSA 与淀粉的接触机会, 加快反应进程; 另一方面, 由于酯化反应是放热过程, 继续升温不利于酯化反应。因此, OSA 与预处理淀粉酯化反应的温度为 35 $^{\circ}$ C 为宜。

2.1.3 反应 pH 对 DS 和 RE 的影响

称取预处理淀粉, 加入 95%乙醇调制均匀淀粉乳, 在不同 pH 条件下进行酯化反应, 考察其对

产物 DS 和 RE 的影响, 结果如图 3 所示。

产物 DS 和 RE 随 pH 变化均呈现先升高后下降的趋势。pH 升高至 8.5 时, 有利于淀粉羟基转化成反应活性更高的淀粉氧负离子, 大大增加与 OSA 的反应机会; pH 继续升高时碱性增强, 反应体系中加入的碱液过多, 同时 OSA 容易与碱直接作用生成反应活性较低的羧酸钠和无法反应的羧酸钠, 导致副反应程度加大, 酸酐利用率显著降低^[17]。因此, OSA 与预处理淀粉反应 pH 为 8.5 为宜。

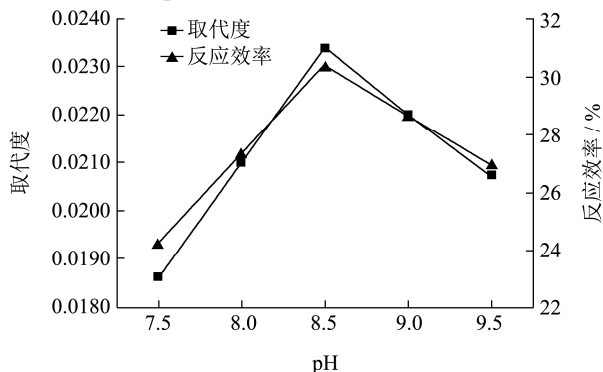


图 3 pH 对 DS 和 RE 的影响

Fig.3 Influence of pH on degree of substitution and reaction efficiency

2.1.4 OSA 用量对 DS 和 RE 的影响

产物 DS 随 OSA 用量加大而不断增加。原因是相同条件下, 向反应体系中滴加的 OSA 越多, 淀粉与 OSA 的接触几率显著增加, 且酯化反应程度大于酯化产物水解等副反应程度, 导致 DS 升高。

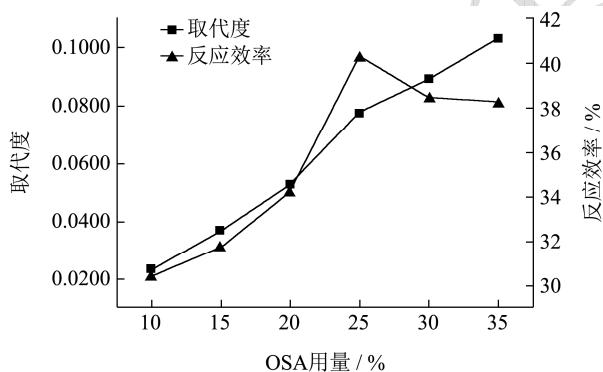


图 4 OSA 用量对 DS 和 RE 的影响

Fig.4 Influence of OSA dosage on degree of substitution and reaction efficiency

产物 RE 随 OSA 用量加大呈现先增加后减小的趋势。当 OSA 用量由 10% 增至 25% 时, 淀粉与 OSA 接触几率增大, 且由于反应体系中加入的酸酐增加, 生成的羧酸更多, 反应体系 pH 下降快, 因此为了维持体系 pH 值恒定, 反应体系中加入的碱液将更多, 水

分含量增大, 使得淀粉颗粒继续膨胀, 有利于 OSA 作用; 而相同反应时间内继续增加 OSA 时, 一方面能与淀粉钠发生酯化反应的 OSA 有限, 过量的 OSA 来不及反应而被处理, 反应不充分; 另一方面为了维持反应体系 pH 恒定, OSA 用量大时反应体系中加入的碱液也相应增多, 导致淀粉糊化, 反应不容易进行, 后处理困难, 最终使得 RE 下降。因此, 综合考虑 DS 和 RE, 认为 OSA 添加量为 25% 为宜。

2.1.5 反应时间对 DS 和 RE 的影响

结果如图 5 所示, 随反应时间的延长, 产物 DS 先增大后减小, 并在 4 h 时达到最大值。在一定范围内, 随着反应时间的增加, 有利于 OSA 与淀粉钠充分接触, 反应主要朝着酯化反应方向进行; 随着时间继续延长, 酯化产物的水解和 OSA 与碱直接作用等副反应占主导地位^[17], 导致产物 DS 下降, 同时 RE 降低。因此, OSA 与淀粉酯化时反应时间并非越长越好, 反应时间为 4 h 为宜。

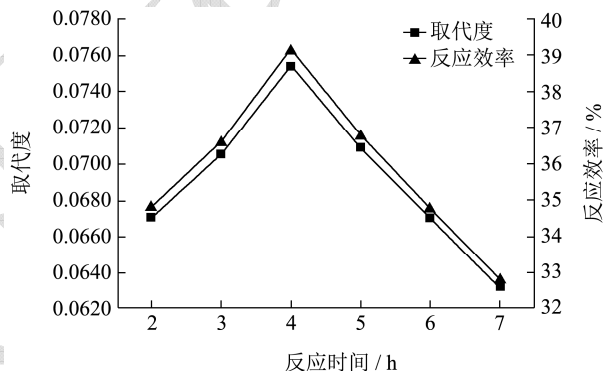


图 5 反应时间对 DS 和 RE 的影响

Fig.5 Influence of reaction time on degree of substitution and reaction efficiency

2.2 OSAS 制备工艺的优化

在单因素实验的基础上, 以 OSA 用量、温度、pH 和反应时间为考察因子, 每个因子取 3 个水平, 设计了 L9(3⁴) 的正交实验, 考察各因子对产物 DS 的影响, 优化 OSAS 的制备工艺。

表 1 正交因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

水平	因素			
	OSA / %	温度 / °C	pH	时间 / h
1	20	30	8.0	3
2	25	35	8.5	4
3	30	40	9.0	5

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

试验号	A	B	C	D	DS
	OSA/%	温度/°C	pH	时间/h	
1	20	30	8.0	3	0.0423±0.0002
2	20	35	8.5	4	0.0527±0.0002
3	20	40	9.0	5	0.0435±0.0004
4	25	30	8.5	5	0.0621±0.0003
5	25	35	9.0	3	0.0678±0.0001
6	25	40	8.0	4	0.0710±0.0002
7	30	30	9.0	4	0.0818±0.0002
8	30	35	8.0	5	0.0760±0.0001
9	30	40	8.5	3	0.0802±0.0003
K1	0.0462	0.0621	0.0631	0.0634	-
K2	0.0670	0.0655	0.0650	0.0685	-
K3	0.0793	0.0649	0.0644	0.0605	-
极差	0.0331	0.0034	0.0019	0.0080	-

由表可知，四个因子对产物 DS 的影响顺序为：OSA 用量(A)>反应时间(D)>温度(B)>pH(C)。在所选实验因子和水平范围内，各因子最优水平组合为 A₃B₂C₂D₂，即醇相法制备 OSAS 的最佳工艺条件为：OSA 用量为 30%，温度为 35 °C，pH 为 8.5，反应时间为 4 h。在此工艺条件下，进行 2 次平行验证，最后得到的产物 DS 为 0.0889，RE 为 38.45%，表明该制备工艺稳定可靠。而以原木薯淀粉为原料，95%乙醇为反应介质，淀粉乳浓度为 35%，OSA 用量 30%，保持反应体系 pH 8.5，35 °C 保温反应 4 h，产物 DS 为 0.0323，RE 为 13.98%，表明预处理可显著提高 RE。

2.3 红外分析

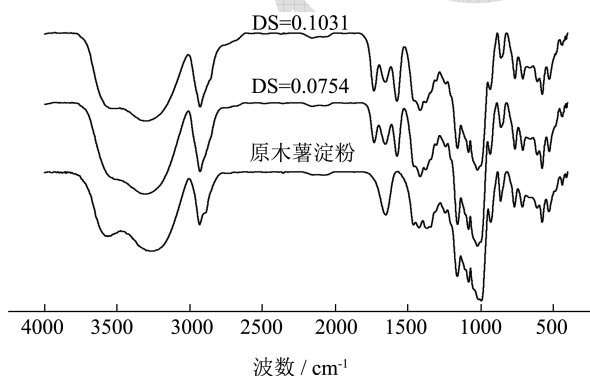


图 6 原木薯淀粉和 OSAS 的 FT-IR 图谱

Fig.6 FT-IR spectrum of original cassava starch and OSAS

比较原木薯淀粉与 OSAS 的红外图谱发现，OSAS 除了保持原木薯淀粉的特征吸收峰之外，在 1730 cm⁻¹ 和 1574 cm⁻¹ 附近出现明显的新特征吸收峰，其中 1730 cm⁻¹ 处属于酯羰基的特征吸收峰，表明原淀粉发生了

酯化反应，成功引入了新的官能团，另外 1574 cm⁻¹ 处是碳碳双键的特征吸收峰，进一步证明淀粉与辛烯基琥珀酸酐发生了酯化反应^[18]。

2.4 XRD 分析

原淀粉颗粒是多晶体系，结晶区与非结晶区是其重要的两个组成部分，X 射线衍射图谱中，结晶区呈尖峰特征，非结晶区成弥散特征^[19]。由图 7 可知，原木薯淀粉在 15°、17°、18°和 23°附近出现了明显的衍射峰，属于典型的 A 型结构^[20]，而预处理淀粉在 15°、17°、18°和 23°处的衍射峰强度明显减弱，且在 7.6°、13°和 20°附近出现新的衍射峰，表明原木薯淀粉已部分转变成 V 型结晶结构^[21]。

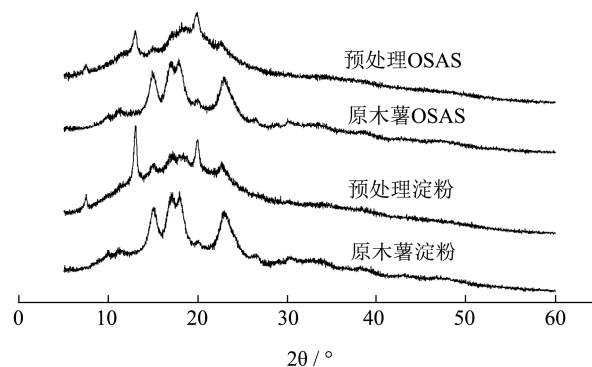


图 7 原木薯淀粉和 OSAS 的 X 射线衍射图谱

Fig.7 X-ray diffraction spectrogram of original cassava starch and OSAS

张本山^[22]等人通过一条淀粉样品的广角 X 射线衍射曲线来计算淀粉样品的结晶度，将曲线中的结晶衍射区域和非晶衍射区域以及背底准确地划分出来，

该测定方法快捷、简便、准确。采用 Peak Fit 4.0 计算淀粉的相对结晶度，结果如表 3 所示，发现原木薯淀粉结晶度为 21.48%，以原木薯淀粉为原料制备得到的 DS 为 0.0323 的 OSAS 仍为 A 型结晶结构，表明酯化反应首先在无定形区进行；而经过预处理后，原木薯淀粉的结晶度由 21.48% 下降至 8.61%，A 型结晶结构转换成 A+V 型，以预处理淀粉为原料制备得到的 DS 为 0.0889 的 OSAS 结晶度为 3.89%；原木薯淀粉制得的 DS 为 0.0323 的 OSAS 结晶度下降至 13.85%，均说明酯化程度继续增加时会对淀粉的结晶区和内部结构造成一定破坏。

表 3 原木薯淀粉、预处理淀粉和 OSAS 的相对结晶度

Table 3 Relative crystallinity of cassava starch, pretreated starch and OSAS

样品	DS	相对结晶度/%	r ²
原木薯淀粉	0.0020±0.0002	21.48±0.08	0.9906
预处理淀粉	0.0021±0.0002	8.61±0.03	0.9900
原木薯 OSAS	0.0323±0.0002	13.85±0.01	0.9932
预处理 OSAS	0.0889±0.0004	3.89±0.08	0.9906

2.5 粘度分析

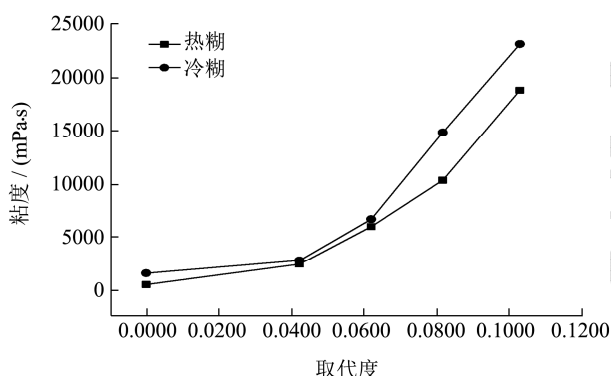


图 8 原木薯淀粉和 OSAS 的粘度

Fig.8 Viscosity of original cassava starch and OSAS

由图 8 可知，原木薯淀粉糊液粘度较低，与 OSA 进行酯化反应后，产物冷糊液和热糊粘度均随产物 DS 的升高而显著增加，表明 OSAS 具有增稠作用。原因是原木薯淀粉结构中引入了新的基团，导致分子量增加，使得淀粉的空间结构更为复杂；另外，引入的疏水性辛烯基长链存在一定空间位阻，使得淀粉颗粒之间相互挤压而不容易聚集，同时亲水性羧基的引入增强了其与水分子的作用，形成了多重氢键，使得淀粉颗粒更容易吸水膨胀，这些都是导致 OSAS 粘度明显升高的原因^[23]。

2.6 抗凝沉性分析

由图 9 可知，原木薯淀粉抗凝沉性差，OSAS 抗

凝沉性随产物 DS 升高而不断增强，其中 DS 为 0.1031 的 OSAS 糊液放置 10 d 后仍不分层，抗凝沉性良好。原因是原木薯淀粉分子结构中引入了辛烯基琥珀酸基团，淀粉分子的结构更为复杂，其中接入的羧基使得淀粉与水分子的作用增强，削弱了淀粉分子链氢键形成，提高了淀粉的亲水性，进一步提高糊液稳定性。

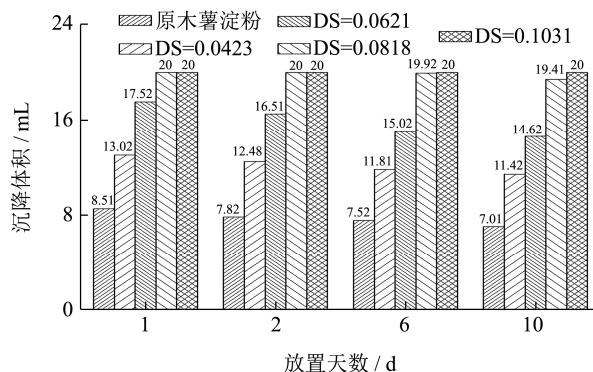


图 9 原木薯淀粉、预处理淀粉和 OSAS 的抗凝沉性

Fig.9 Anticoagulability of cassava starch, pretreated starch and OSAS

2.7 透明度分析

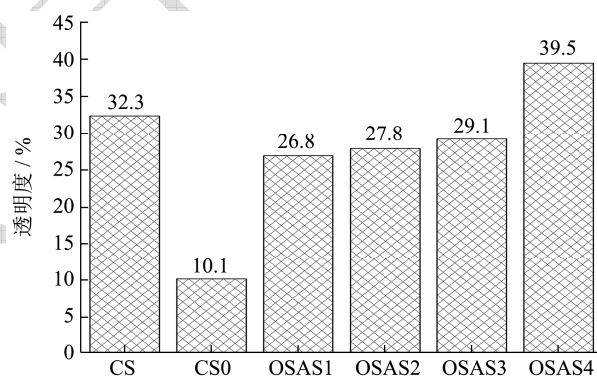


图 10 原木薯淀粉、预处理淀粉和 OSAS 的透明度 (%)

Fig.10 Transparency of original cassava starch, pretreated starch and OSAS

注：CS 和 CS0 分别表示原木薯淀粉和预处理淀粉，OSAS1、OSAS2、OSAS3 和 OSAS4 分别表示 DS 为 0.0423、0.0621、0.0818 和 0.1031 的辛烯基琥珀酸淀粉酯。

由图 10 可知，原木薯淀粉糊液透明度较高，透明度为 32.3%，预处理后淀粉糊液透明度急剧降低至 10.1%，一方面是因为原淀粉在醇水相中高温处理后大部分结晶结构破坏，淀粉颗粒膨胀，内部变得杂乱无章，同时也与预处理后淀粉颗粒形成新的结晶结构有关^[24]。预处理淀粉与 OSA 进行酯化反应后，糊液透明度随产物 DS 的升高而显著增大，原因是淀粉分子上引入了亲水性的羧基，导致其与水分子的结合更为紧密而阻碍了淀粉分子之间的缔合作用，降低了光线的反射和折射程度，从而提高透明度^[25]。

3 结论

醇相法制备 OSAS 的最佳工艺条件为: OSA 用量 30%, 温度 35 °C, pH 8.5, 反应时间 4 h, 在此工艺条件下制备得到的产物 DS 为 0.0889。FTIR 分析表明淀粉分子上成功引入辛烯基琥珀酸基团; XRD 测试表明原木薯淀粉经过预处理后由 A 型结晶结构转化成 A+V 型结晶结构, 结晶度由 21.48% 下降至 8.61%, 酯化淀粉首先发生在淀粉的表面及无定形区, 其次进攻结晶区和淀粉颗粒内部, 进而导致结晶度有所下降; 粘度的变化表明辛烯基琥珀酸淀粉酯与原淀粉相比具有增稠作用; 辛烯基琥珀酸淀粉酯抗凝沉性显著优于原木薯淀粉; 淀粉与辛烯基琥珀酸酐酯化反应后糊液透明度增加。

参考文献

- [1] 刘灿灿, 孙潇鹏, 宋洪波. 辛烯基琥珀酸淀粉酯研究现状[J]. 广东化工, 2018, 45(1): 93-94
- [2] 万成, 李涛, 刘灿灿, 等. 辛烯基琥珀酸酐改性淀粉的研究进展[J]. 粮食科技与经济, 2017, 42(6): 73-76
- [3] 聂文文, 肖志刚, 张焕丽, 等. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备、性质及应用研究[J]. 食品工业, 2017, 38(3): 190-193
- [4] 石海信, 李桥, 邓桂芳, 等. 超声作用下辛烯基琥珀酸淀粉酯合成工艺及反应机理研究[J]. 广东化工, 2013, 40(21): 43-44
- [5] 陈海明. 超声对玉米淀粉聚集态结构的影响及其辅助化学改性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012
- [6] 王玲, 郑温时, 陈永富, 等. 辛烯基琥珀酸淀粉酯 DS 与理化特性关系研究[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(4): 33-37
- [7] XU Juan, ZHOU Chen-wei, WANG Rui-zhi, et al. Lipase-coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2137-2144
- [8] 石闪闪. 亚糊化-湿法制备辛烯基琥珀酸木薯淀粉酯及其性质的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
- [9] 冯文政, 尹沾合, 张友全, 等. 糊化淀粉制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的反应研究[J]. 中国食品添加剂, 2015, 5: 79-85
- [10] 谭茜. 非晶颗粒态木薯淀粉制备辛烯基琥珀酸淀粉酯及其性质的研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2014
- [11] 卢海凤, 张本山. 非晶颗粒态玉米淀粉制备辛烯基琥珀酸淀粉酯[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 191-193
- [12] 石颖, 刘兆丽, 李沅. 非晶态玉米淀粉的辛烯基琥珀酸酯化[J]. 大连工业大学学报, 2013, 32(1): 39-42
- [13] CHEN Hai-ming, HUANG Qiang, FU Xiong, et al. Ultrasonic effect on the octenyl succinate starch synthesis and substitution patterns in starch granules [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 636-643
- [14] 王丽霞, 张金玲, 王敬臻. 辛烯基琥珀酸山药淀粉酯的理化性质研究[J]. 中国食品添加剂, 2017, 4: 103-106
- [15] 邓丹丹. 交联羟丙基羧甲基变性淀粉的制备及其在壁纸胶粘剂的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2014

- carboxymethyl modified starch and its application in wallpaper adhesive [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014
- [16] 陈建慧. 糯小麦辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及其特性研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2010
CHEN Jian-hui. Preparation and characterization of waxy wheat octenyl succinate starch ester [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2010
- [17] 李英. 辛烯基琥珀酸小麦淀粉酯的制备性质及应用研究 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2011
LI Ying. Preparation properties and application of octenyl succinate wheat starch ester [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2011
- [18] 李光磊, 庞玲玲, 李一卓, 等. 甘薯淀粉辛烯基琥珀酸酯物化性质的研究 [J]. 现代食品科技, 2014, 30(2): 37-41
LI Guang-lei, PANG Lin-lin, LI Yi-zhuo, et al. Study on physical and chemical properties of octenyl succinate in sweet potato starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 37-41
- [19] 杨景峰, 罗志刚, 罗发兴. 淀粉晶体结构研究进展 [J]. 食品工业科技, 2007, 7: 240-243
YANG Jing-feng, LUO Zhi-gang, LUO Fa-xing. Research progress of starch crystal structure [J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 7: 240-243
- [20] 莫芳, 徐晓萍, 陶晓奇, 等. 高静压对木薯淀粉理化特性及结构的影响 [J]. 食品科学, 2018, 39(17): 109-115
MO Fang, XU Xiao-ping, TAO Xiao-qi, et al. Effects of high static pressure on the physicochemical properties and structure of cassava starch [J]. Food Science, 2018, 39(17): 109-115
- [21] 史苗苗, 李丹, 闫溢哲, 等. 不同结晶结构淀粉的拉曼光谱分析 [J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(3): 241-246
SHI Miao-miao, LI Dan, YAN Yi-zhe, et al. Raman spectrum analysis of starches with different crystal structures [J]. Food and Fermentation Industry, 2018, 44(3): 241-246
- [22] 张本山, 张友全, 杨连生, 等. 淀粉多晶体系结晶度测定方法研究 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 5: 55-58
ZHANG Ben-shan, ZHANG You-quan, YANG Lian-sheng, et al. Study on the determination method of crystallinity of starch polycrystalline system [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2001, 5: 55-58
- [23] 孔令晓. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备和应用 [D]. 济南: 山东轻工业学院, 2010
KONG Ling-xiao. Preparation and application of starch octenyl succinate [D]. Jinan: Shandong Institute of Light Industry, 2010
- [24] 高凌云. 西米淀粉醋酸酯及羟丙基衍生物的制备与特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011
GAO Ling-yun. Preparation and characteristics of sago starch acetate and hydroxypropyl derivatives [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011
- [25] 白云霏, 沈群, 胡小松, 等. 非晶颗粒态交联木薯淀粉醋酸酯制备过程及性质的研究 [J]. 食品工业科技, 2012, 33(16): 122-127
BAI Yun-fei, SHEN Qun, HU Xiao-song, et al. Study on preparation process and properties of amorphous granular crosslinked tapioca starch acetate [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(16): 122-127

(上接第 218 页)

- [32] 孔保华, 李明清, 夏秀芳. 不同盐对鲤鱼肌原纤维蛋白结构和凝胶特性的影响 [J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(3): 50-55
KONG Bao-hua, LI Ming-qing, XIA Xiu-fang. The influence of salts on the structural and gel properties of common carp (*Cyprinus carpio*) myofibrillar proteins [J]. Food and Fermentation Industry, 2011, 37(3): 50-55
- [33] 王欣欣, 宋丽荣, 王乐, 等. 不同冻结条件下罗非鱼片的质构条件分析 [J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 206-207
WANG Xin-xin, SONG Li-rong, WANG Le, et al. Texture analysis of tilapia fillets under different frozen conditions [J]. Food and Machinery, 2012, 28(1): 206-207
- [34] 崔雁娜, 王宏海. 不同冻藏条件下养殖大鱼肉质构变化的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(8): 188-190
CUI Yan-na, WANG Hong-hai. Changes of textural properties of cultured pseudosciaena crocea muscle under different frozen storage conditions [J]. Food and Fermentation Industry, 2008, 34(8): 188-190