

不同复合改性氨基淀粉的结构性质及其抗氧化能力

安丰坤, 何林霖, 韦前昱, 符珍*

(广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

摘要: 该研究以玉米淀粉为原料, 乙二胺和邻苯二胺为胺化试剂, 通过交联-醚化-胺化、交联-氧化-胺化两种改性方式合成了四种氨基淀粉并比较了其结构和功能性质。研究发现通过交联-氧化-胺化引入邻苯二胺的氨基淀粉具有最高的氮含量(5.97%)和氨基含量(3.07%), 仍具有光滑的颗粒外观, 结晶度(5.43%)与溶解度(11.31%)较高, 也具有较高的淀粉链分解温度(220 ℃)和短程有序性(0.63), 且此氨基淀粉在1 h内的DPPH·和ABTS⁺清除效率最高, 分别达到了27.90%和58.12%; 而通过此方法引入乙二胺的氨基淀粉具有最高的结晶度(6.02%)和溶解度(91.45%), 但淀粉链分解温度(170 ℃)和短程有序性最低(0.46), 并产生了块状结构。交联-醚化-胺化法合成的氨基淀粉的颗粒结构破损严重, 结晶结构完全消失, 溶解度及抗氧化能力较差。综上所述, 通过交联-氧化-胺化引入邻苯二胺的氨基淀粉具有优良的结构及功能性质和药物负载及重金属吸附的潜力, 且上述结果为氨基淀粉的应用开发提供了一定的参考依据。

关键词: 氨基淀粉; 抗氧化能力; 溶解度; 淀粉改性

文章编号: 1673-9078(2024)12-260-270

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.12.1247

Structural Properties and Antioxidant Capacity of Different Composite Modified Amino Starches

AN Fengkun, HE Linlin, WEI Qianyu, FU Zhen*

(School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In this study, corn starch was used as the raw material, ethylenediamine and o-phenylenediamine were used as the amination reagents, four amino starches were synthesized by two modification methods, crosslinking-etherification-amination, and crosslinking-oxidation-amination, and their structural and functional properties were compared. It was found that the amino starch prepared through introducing o-phenylenediamine *via* crosslinking-oxidation-amination had the highest nitrogen content (5.97%) and amino content (3.07%), smooth particle/granular appearance, relatively high crystallinity (5.43%) and solubility (11.31%), relatively high starch chain decomposition temperature (220 ℃) and short-range ordering (0.63), and the highest DPPH· and ABTS⁺ scavenging efficiencies within 1 h (27.90% and 58.12%, respectively). The amino starch introduced with ethylenediamine *via* crosslinking-oxidation-amination had the highest crystallinity (6.02%) and solubility (91.45%), but the lowest starch chain decomposition temperature (170 ℃) and short-range order (0.46). In addition, block-like structure was generated in this amino starch. The granular structure of the amino starch synthesized by the cross-linking-

引文格式:

安丰坤,何林霖,韦前昱,等.不同复合改性氨基淀粉的结构性质及其抗氧化能力[J].现代食品科技,2024,40(12):260-270.

AN Fengkun, HE Linlin, WEI Qianyu, et al. Structural properties and antioxidant capacity of different composite modified amino starches [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(12): 260-270.

收稿日期: 2023-10-18

基金项目: 广西中青年骨干教师基本能力提升项目(2023KY0014); 全国大学生创新创业培训项目(202210593025)

作者简介: 安丰坤(1998-), 男, 硕士, 研究方向: 淀粉改性及包装薄膜, E-mail: 2116302001@st.gxu.edu.cn

通讯作者: 符珍(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 碳水化合物, E-mail: fuzhen13@gxu.edu.cn

etherification-amination method was seriously damaged, with its crystalline structure disappearing completely, and solubility and antioxidant capacity being poor. In summary, the amino starch with *o*-phenylenediamine introduced *via* cross-linking-oxidation-amination have excellent structural and functional properties, and high potential for drug loading and heavy metal adsorption. The above results provide a certain reference for the application development of amino starches.

Key words: amino starch; antioxidant capacity; solubility; starch modification

胺化是淀粉化学改性的一种,最早诞生于1980年。由于胺化产物中含有游离的氨基基团,研究人员常将其称为氨基淀粉^[1]。目前,氨基淀粉的合成方法主要有交联-醚化-胺化法(Crosslinking-Etherification-Amination, CEA)^[2]、交联-氧化-胺化法(Crosslinking-Oxidation-Amination, COA)^[3]。CEA法的反应原理为亲核取代反应,通过醚化反应将氯原子引入淀粉链后,胺化试剂一端的氨基可取代氯原子,使其与淀粉链相连,另一端具有游离的氨基基团。CEA法是研究人员最早用于合成氨基淀粉的方法,产物稳定、具有较高的生产效率,但醚化反应的条件较为苛刻,合成过程中需严格控制,否则产物容易碳化。COA法则是将淀粉链中的羟基氧化为醛基,胺化试剂中的氨基与醛基发生席夫碱反应,生成C=N将淀粉链与胺化试剂连接。COA法合成周期短且反应效率较高,但通过此法引入乙二胺后会极大地提高淀粉的溶解度,导致其在制备过程中大量损失。

胺化可以提高淀粉的热稳定性,但会破坏淀粉的结晶结构^[3],甚至使淀粉转化为无定形结构^[4],还可使淀粉颗粒产生褶皱和凹坑^[1],或导致表面出现裂纹和不规则结构^[5]。氨基具有良好的吸附能力,通过COA法将乙二胺引入淀粉链后可在很大程度上提高淀粉对Cu(II)和Cr(VI)的吸附能力^[3],也可提高淀粉对酸性橙、酸性绿和氨基黑三种染料的吸附能力^[6]。张晗^[7]发现通过CEA法将邻苯二胺引入淀粉链中可以提高淀粉对Pb(II)的吸附能力。目前氨基淀粉的研究主要集中于结构性质及应用领域,很少有作者关注其功能性质。结构性质在很大程度上决定了物质的功能性质,功能性质的研究可进一步佐证结构性质,并有助于拓展氨基淀粉的应用范围。

随着环保意识和安全意识的增强,食品包装成为研究人员关注的热点。淀粉、蛋白质等天然物质绿色环保、安全性高、具有较大的成膜潜力,因此研究人员探索了此类薄膜在食品包装的应用,但这些薄膜具有机械性能差、抗氧化能力弱的缺陷。研

究发现氨基淀粉可提高薄膜的拉伸强度^[8],改善食品包装薄膜性能。氧化会导致食品变质、影响其口感、风味和营养价值,氧化反应的控制对于食品保鲜至关重要,所以抗氧化能力是衡量食品包装性能的重要指标。氨基可赋予淀粉一定的抗氧化能力^[9],使氨基淀粉具有提升薄膜抗氧化能力的潜力。目前尚未发现关于氨基淀粉抗氧化能力的相关报道,本文展示了不同氨基淀粉的抗氧化能力,便于研究人员选择适合相关领域的氨基淀粉。除此之外,氨基的引入可提高淀粉对姜黄素的负载能力^[4],可将氨基淀粉负载酚类物质后用于食品包装薄膜,进一步提升薄膜的抗氧化能力。氨基淀粉是淀粉化学改性的一种,具有良好的生物降解性,用其改善食品包装薄膜可满足当前的环保要求。因此,氨基淀粉在食品包装领域具有极大的应用潜力。

本文以玉米淀粉为原料,采用CEA和COA法分别将乙二胺和邻苯二胺引入淀粉链中,共合成了四种氨基淀粉,并测定了这四种氨基淀粉的溶解度及膨胀度、氮含量及氨基含量、晶体结构、化学结构、微观结构、热力学性质、抗氧化能力。本研究旨在为研究人员提供不同氨基淀粉的数据参考,希望这项研究会激发人们对氨基淀粉的关注并推动氨基淀粉的发展。

1 材料与方法

1.1 原料

玉米淀粉(食品级),北京酷来博科技有限公司;氢氧化钠、碳酸钠,天津奥普升科技有限公司;氯化钠,成都金山化学试剂有限公司;乙二胺,南京化学试剂股份有限公司;高碘酸钠、邻苯二胺,上海麦克林生化科技股份有限公司;高氯酸、乙醇、盐酸,成都市科隆化学有限公司;溴甲酚绿、甲基红、环氧氯丙烷、维生素C,天津市大茂化学试剂厂;2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器设备

HHS 型水浴锅, 上海博讯实业有限公司; K-375 型全自动凯氏定氮仪, 瑞士 BUCHI Labortechnik 股份公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 有限公司; F16502 型扫描电子显微镜, 荷兰 Phenom 公司; STA 449F5 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; A24A10 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker Axs 有限公司; TDL-5A 型离心机, 上海安亭分析仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 交联-醚化-胺化 (CEA)

将 100.00 g 天然玉米淀粉 (Native Corn Starch, NS) 与 150.00 mL 稀碱液 (含有 1.00 g NaOH 和 9.40 g NaCl) 混合制备淀粉悬浮液。向悬浮液中滴加 8.00 mL 环氧氯丙烷并补加 50.00 mL 上述稀碱液 (在 3~5 min 滴加) 后在 25 °C 下反应 18 h, 然后用水洗至中性, 50 °C 烘干后即为交联淀粉 (Crosslinking Starch, CS)。将 10.00 g CS 的含水率调为 11.00% (质量分数), 加入 25.00 mL 环氧氯丙烷后缓慢滴加 143.00 μ L 质量分数为 70.00% HClO₄, 于 95 °C 反应 8 h, 抽滤后依次用去离子水、乙醇、甲醇洗涤再用丙酮脱水, 即可得到交联醚化淀粉 (3-chloro-2-hydroxypropyl Cross-linked Starch, CHCS)。取 10.00 g CHCS (干基) 加入 36.00 mL 质量分数为 40.00% Na₂CO₃、20.00 g 邻苯二胺, 60 °C 反应 30 min 后将温度调整为 80 °C 继续反应 4 h。依次用质量分数 0.10% HCl、质量分数 0.10% NaOH、H₂O 洗涤至中性, 50 °C 烘干。此样品为通过 CEA 法将邻苯二胺引入淀粉链中合成的氨基淀粉 (Introducing O-phenylenediamine into Starch Chains through CEA Method to Synthesize Amino Starch, EPAS)。取 358.00 mL H₂O, 加入 12.38 mL EDA, 加入 10.00 g CHCS (干基) 于 60 °C 反应 30 min 后 80 °C 反应 4 h, 用 H₂O 洗涤至中性, 50 °C 烘干。此样品为通过 CEA 法将乙二胺引入淀粉链中合成的氨基淀粉 (Introducing Ethylenediamine into Starch Chains through CEA Method to Synthesize Amino Starch, EEAS)。

1.3.2 交联-氧化-胺化 (COA)

取 15.00 g CS (干基) 加入 300.00 mL H₂O 后滴加 50.00 mL pH 值为 4 的 0.70 mol/L NaIO₄, 35 °C 反应 3 h 后用水洗至中性, 50 °C 烘干后即为交联氧化淀粉 (Cross-linked Oxidized Starch, COS)。

取 16.50 mL 乙二胺、20.02 g 邻苯二胺分别加入质量分数为 62.39% 的乙醇水溶液中, 用 5.00 mol/L HCl 将溶液的 pH 值调为 6, 然后将 10.00 g COS (干基) 加入上述水溶液中, 40 °C 反应 2 h, 用质量分数为 62.39% 乙醇水溶液洗涤至中性, 50 °C 烘干。这两个样品分别为通过 COA 法将乙二胺引入淀粉链中合成的氨基淀粉 (Introducing Ethylenediamine into Starch Chains through COA Method to Synthesize Amino Starch, OEAS), 通过 COA 法将邻苯二胺引入淀粉链中合成的氨基淀粉 (Introducing O-phenylenediamine into Starch Chains through COA Method to Synthesize Amino Starch, OPAS)。

1.3.3 交联度测定

淀粉的交联度一般采用沉降积间接表示^[10]。将搅拌均匀的 2.00% 淀粉乳液置于 83 °C 水浴锅中孵育 2 min, 取出后冷却至室温, 精确取 10.00 mL 置于离心管中, 4 000 r/min 离心 2 min, 将上清液倒入量筒中, 读数并记录上清液体积。沉降积通过公式 (1) 计算。

$$S=10-V \quad (1)$$

式中:

S—沉降积, mL;

V—上清液体积, mL。

1.3.4 溶解度及膨胀度测定

参照 Yan 等^[11]方法。称量淀粉样品 (0.50 g, 干基) 置于 50.00 mL 离心管中, 加入 25.00 mL H₂O 并手动摇匀。将离心管 90 °C 水浴 30 min。冷却至室温后 3 000 r/min 离心 20 min。上清液在 105 °C 下干燥至质量恒定并称重, 同时称量离心管底部淀粉颗粒的质量。溶解度和膨胀力分别通过公式 (2) 和公式 (3) 计算。

$$\eta = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{m_3}{m_1 - m_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

η —溶解度, %;

m_1 —淀粉总质量, g;

m_2 —上清液的质量, g;

α —膨胀度, g/100 g 淀粉;

m_3 —离心管底部淀粉颗粒的质量, g。

1.3.5 氮含量及氨基含量测定

采用凯氏定氮法^[12]测定氨基淀粉的氮含量。氨基

含量的测定参照张晗^[7]并稍作修改。准确称取 0.01 g 氨基淀粉于锥形瓶中, 加入 8.00 mL 0.01 mol/L HCl 溶液充分反应后, 滴加 2~3 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂至锥形瓶中, 再用 0.01 mol/L NaOH 标准溶液滴定至终点。氨基含量通过公式 (4) 计算。

$$N = \frac{(8-V) \times C \times M}{W} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

N —-NH₂ 含量, %;

V —NaOH 标准溶液所消耗的体积, mL;

C —NaOH 标准溶液的浓度, mol/L;

M —-NH₂ 的相对分子质量, g/mol;

W —氨基淀粉的质量, g。

1.3.6 晶体结构测定

用 X 射线衍射仪对所有淀粉样品进行 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD), 从而分析淀粉样品的结晶性质。将样品放置在载玻片中, 衍射仪在 40 kV 和 30 mA 下进行 Cu K α 辐射。样品在 $2\theta=5^\circ\sim 45^\circ$ 之间以 $10^\circ/\text{min}$ 的扫描速度进行扫描。使用 MDI jade 软件 (6, Materials Data, California) 计算相对结晶度。

1.3.7 化学结构测定

采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific Inc.) 测定淀粉样品的傅里叶变换红 (Fourier Transform Infrared, FT-IR) 光谱。称取少量样品与干燥的 KBr 混合, 质量比为 1:100, 研磨后用手动压片机保持挤压 30 s, 将其置于仪器中进行扫描, 光谱扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。将扫描的光谱进行基线校正和平滑后选择波数为 $1\ 200\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 的区域, 通过 OMNIC 测量淀粉在 $1\ 047$ 和 $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰峰高度, 并计算其比值用来量化淀粉的短程有序结构。

1.3.8 微观结构测定

采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 分析所有淀粉样品的表面形态。将适量的样品粉末置于样品台上, 并用氮气吹扫黏附不良的颗粒, 使用离子溅射金属喷雾后进行第二次氮气吹扫, 然后进行测试。在 $3\ 000\times$ 放大倍数下找到代表性视野并保存图像。

1.3.9 热力学特性测定

采用同步热分析仪对所有淀粉样品进行热重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)。称取 3.00 mg

样品于氧化铝坩埚内, 起始温度为 $30\ ^\circ\text{C}$, 终止温度为 $800\ ^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。保护气体采用氮气, 流量设置为 $50.00\ \text{mL}/\text{min}$ 。

1.3.10 抗氧化能力的测定

1.3.10.1 DPPH·清除率的测定

参照 Liu^[13]稍作修改。将 3.00 mL 0.10 mg/mL 的样品加入用锡纸包裹的试管中, 然后加入 3.00 mL 含有稳定 DPPH· (0.10 mmol/L) 的乙醇溶液, 并在水浴摇床 ($30\ ^\circ\text{C}$, $100\ \text{r}/\text{min}$) 中黑暗孵育 1 h, 每 10 min 测定样品在 517 nm 处的吸光度。以 0.1 mg/mL 的维生素 C (Vitamin C, Vc) 为阳性对照。DPPH·清除效率通过公式 (5) 计算。

$$\theta = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

θ —DPPH·的清除率, %;

A_0 —DPPH·的初始浓度对应的吸光度;

A_1 —样品存在下 DPPH·剩余浓度对应的吸光度;

A_2 —样品与乙醇溶液混合后对应的吸光度。

1.3.10.2 ABTS⁺清除率的测定

参照 Liu^[13]稍作修改。7.00 mmol/L ABTS⁺ 与 2.45 mmol/L 过硫酸钾水溶液按照 1:1 (V/V) 混合配置为自由基水溶液, 然后于室温下在黑暗中储存 12 h。用磷酸盐缓冲液 (pH 值 7.40, 0.10 mmol/L) 稀释上述溶液, 直至其在 734 nm 处的吸光度为 0.70 ± 0.03 。将 3.00 mL 0.10 mg/mL 的样品与 3.00 mL 的 ABTS⁺ 溶液混合, 在 $30\ ^\circ\text{C}$ 摇床中连续震荡 60 min, 每 10 min 取一次样品, 并测试其在 734 nm 处的吸光度。以 0.1 mg/mL 的 Vc 为阳性对照。ABTS⁺清除效率公式 6 计算。

$$\Phi = \frac{B_0 - (B_1 - B_2)}{B_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

Φ —ABTS⁺的清除率, %;

B_0 —ABTS⁺初始浓度对应的吸光度;

B_1 —样品与 ABTS⁺反应后对应的吸光度;

B_2 —样品与磷酸盐缓冲液对应的吸光度。

1.3.11 数据分析

以上实验均重复 3 次, 为确保实验的精确度, 数据均表示为平均值 \pm 标准偏差。采用 Origin (9.0, OriginLab, 美国) 进行绘图, SPSS Statistics (26, IBM, 美国) 进行显著性分析。

表 1 不同淀粉的沉降积

Table 1 Degree of sedimentation accumulation of different starches

	NS	CS	CHCS	EEAS	EPAS	COS	OEAS	OPAS
沉降积/mL	2.21 ± 0.04 ^a	0.25 ± 0.03 ^g	1.25 ± 0.04 ^d	0.58 ± 0.03 ^f	1.36 ± 0.02 ^c	1.27 ± 0.07 ^{cd}	0.84 ± 0.03 ^e	1.54 ± 0.04 ^b

注: 同行右肩不同的小写字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$)。下表同。

2 结果与讨论

2.1 交联度分析

沉降积与交联度成反比, 可反映淀粉的交联程度。NS 的沉降积最大 (2.21 mL), 交联后淀粉的沉降积显著降低 (0.25 mL), 表明交联大幅提高了淀粉的交联度和淀粉结构的稳定性。醚化过程的剧烈条件^[14]破坏了淀粉颗粒结构的致密程度, 导致淀粉的交联度显著降低。与 CHCS (1.25 mL) 相比, EEAS 的沉降积 (0.58 mL) 显著降低, 而 EPAS 的沉降积显著增加 (1.36 mL)。这是因为乙二胺的分子量较小, 可在一定程度上充当交联剂^[3], 但邻苯二胺的空间位阻较大, 影响了淀粉分子的内部结构, 在改性过程中进一步降低了淀粉的交联度。氧化过程会导致葡萄糖单元中 C2 与 C3 键的断裂^[3], 降低淀粉的致密性, 所以 COS 的交联度低于 CS。OEAS 的沉降积 (0.84 mL) 显著低于 COS (1.27 mL), 而 OPAS 的沉降积 (1.54 mL) 显著大于 COS。这与 CEA 法制备的氨基淀粉的现象相同, 表明分子量较小的乙二胺倾向于提高淀粉的交联度, 而分子量较大的邻苯二胺则倾向于降低淀粉的交联度。OEAS、OPAS 分别大于 EEAS、EPAS, 表明 COA 法制备的氨基淀粉具有更低的交联度。

2.2 溶解度与膨胀度分析

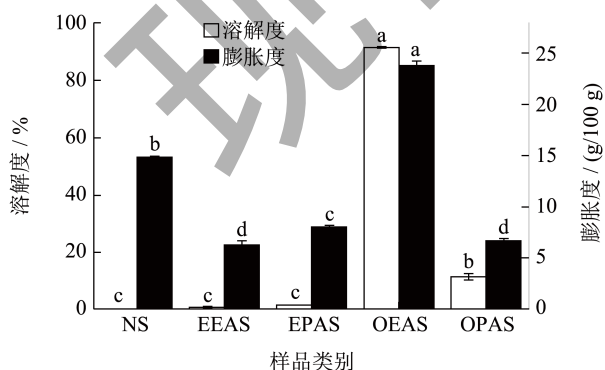


图 1 不同淀粉的溶解度及膨胀度

Fig.1 Solubility and swelling of different starches

注: 图中小写字母表示不同淀粉的溶解度及膨胀度的差异显著性 ($P < 0.05$)。

NS、EEAS、EPAS 的溶解度分别为 0.13%、0.66%、1.37%, 且此三种淀粉的溶解度无显著差异, 表明通过 CEA 法引入的氨基可以提升淀粉的溶解度但效果并不显著。OEAS 与 OPAS 的溶解度分别为 91.45%、11.31%, 均显著大于 NS (0.13%)。研究发现臭氧氧化会导致淀粉颗粒解聚, 使淀粉结构的致密性降低^[15]。Kumar 等^[16]发现壳聚糖溶液的透射率随着分子量的上升而下降, 这是因为高分子量的壳聚糖具有更强的分子内及分子间氢键, 使其结构更加致密, 不易溶解, 由此可以推断低分子量的氨基淀粉具有更高的溶解度。氧化过程导致 OPAS 与 OEAS 的分子量低于 EEAS 与 EPAS, 使得 OPAS 与 OEAS 的溶解度大于 EEAS 与 EPAS。与 OEAS (91.45%) 相比, OPAS (11.31%) 的溶解度大幅下降, 表明邻苯二胺的引入增强了淀粉的疏水性, 导致其溶解度大幅降低。除此之外, 淀粉的溶解度与氨基含量也有一定关联, OEAS 的溶解度大于 EEAS, OPAS 的溶解度大于 EPAS, 表明氨基含量高的淀粉具有更大的溶解度。Jung 等^[17]发现当 pH 值大于 9 时, 低脱乙酰度壳聚糖溶液的透射率降低至 80%~90%, 而较高脱乙酰度壳聚糖的透射率仍接近 100%, 该作者表明氨基含量的减少降低了壳聚糖的溶解度。与 NS (14.86 g/100 g) 相比, EEAS (6.31 g/100 g)、EPAS (8.02 g/100 g)、OPAS (6.64 g/100 g) 的膨胀度显著下降, 这可能是因为交联使得氨基淀粉的结构更加紧凑, 使其不易吸水膨胀^[18]。OEAS 具有最高的膨胀度 (24.85 g/100 g), 这是因为 OEAS 具有极强的亲水性, 未溶解的淀粉颗粒则会吸收大量的水分而充分膨胀。

2.3 氮含量及氨基含量分析

表 2 不同氨基淀粉的氮含量及氨基含量 (%)

Table 2 Nitrogen content and amino content of different amino starches

	EEAS	EPAS	OEAS	OPAS
氮含量	1.78 ± 0.12 ^c	1.49 ± 0.01 ^c	3.23 ± 0.21 ^b	5.97 ± 0.11 ^a
氨基含量	0.98 ± 0.04 ^c	0.83 ± 0.00 ^d	1.31 ± 0.01 ^b	3.07 ± 0.06 ^a

氨基淀粉中氨基含量和氮含量由大到小依次为 OPAS、OEAS、EEAS、EPAS。EEAS 的氮含

量与氨基含量分别为 1.78% 和 0.98%，而 EPAS 的氮含量与氨基含量分别为 1.49% 和 0.83%。乙二胺的分子量低于邻苯二胺，具有更小的空间位阻，在改性过程中更容易与淀粉链中的基团接触，导致 EEAS 的氮含量和氨基含量大于 EPAS。OPAS 与 OEAS 的氮含量分别为 5.97% 和 3.23%，均大于 EEAS (1.78%) 与 EPAS (1.49%)，表明 COA 法的反应效率大于 CEA 法。OEAS 具有极高的溶解度 (91.45%)，氨基含量高的 OEAS 颗粒会溶解，在制备过程中大量损失，从而使得 OEAS 的氨基含量 (3.23%) 降低。苯环基团疏水性较大，降低了 OPAS 的溶解度 (11.31%)，使得 OPAS 不会被轻易溶解，所以 OPAS 具有最高的氨基含量 (0.98%) 和氮含量 (1.78%)。张晗^[7]优化了 CEA 法合成 EPAS 的条件，产物的氨基含量最高可达到 1.28%。赵瑾瑾^[12]通过正交优化实验优化了 COA 法接枝乙二胺的反应条件，其氮含量最高可达到 2.5% 左右。本文合成的四种氨基淀粉的氮含量及氨基含量与相同方法的报道结果类似，表明四种氨基淀粉已成功合成。OPAS 的氮含量 (5.97%) 与氨基含量 (3.07%) 显著大于其他氨基淀粉，表明 OPAS 在食品包装、重金属吸附、药物负载领域具有较大的应用潜力。但若用于食品与医学领域还需寻找合适浓度，并进行毒理学测试，确保此浓度不会危害人体健康。

2.4 化学结构分析

与 NS 相比，CS 并没有新的共价键生成，因此 CS 谱线没有发生显著变化。CHCS 谱线在 684 cm^{-1} 左右处出现了 C-Cl 键的特征吸收峰^[7]，表明 CHCS 已成功合成，即氯原子已成功引入淀粉链中。EEAS 在 $1\ 571\text{ cm}^{-1}$ 出现了 NH_3^+ 的伸缩振动^[6]，表明氨基已成功引入淀粉链中。EPAS 谱线在 $1\ 513\text{ cm}^{-1}$ 出现了苯环的特征结构峰，这说明苯环基团已成功引入淀粉中^[19]。COS 谱线在 $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 C=O 的伸缩振动峰^[20]，表明成功合成了 COS。2 927 cm^{-1} 附近为 C-H 的伸缩振动峰^[21]，OEAS、OPAS、EEAS 在 $2\ 927\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰面积变小，这是因为 $-\text{NH}_2$ 的引入降低了 C-H 的相对含量而造成的。OEAS、OPAS 谱线在 $1\ 654\text{ cm}^{-1}$ 为 C=N 键的特征峰^[22]，证明邻苯二胺已通过席夫碱反应与淀粉链连接。OPAS 在 $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 出现了苯环的特征吸收峰^[19]，进一步证明邻苯二胺已成功引入淀粉链中。 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近为 -OH 的拉伸振动峰，与 NS 相比，CS 与 CHCS

在此处的吸收峰几乎未发生偏移。与 CHCS 相比，EEAS 与 OPAS 在此处的吸收峰向高波数移动。COS 在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰向低波数移动，且峰面积减小，这是因为氧化导致大量羟基转变为醛基，羟基含量大幅降低而造成的。OEAS 与 OPAS 在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰也向高波数移动，这些数据表明氨基淀粉中的氨基均可与淀粉内的羟基发生氢键相互作用^[23]。

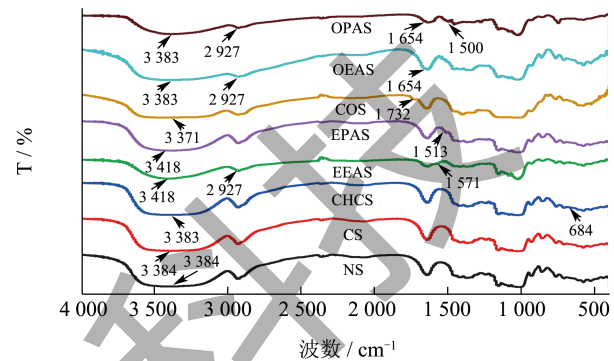


图 2 不同淀粉的傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of different starches

2.5 结晶结构分析

NS 在 $2\theta=15, 17, 18, 23^\circ$ 处出现了明显的尖锐峰，表明 NS 为典型的 A 型结晶结构。交联后淀粉的晶型结构没有发生显著改变，且结晶度从 22.44% 提升至 24.85%，与 Sukhija 等^[24]的研究结果一致。这是因为交联主要发生于直链淀粉中，降低了直链淀粉的相对含量，导致淀粉链重排，形成了更多的晶体结构。醚化后淀粉基本失去晶体结构，表明醚化反应会发生在淀粉的结晶区域，且氯原子可能会影响氢键的形成，所以 CHCS 显示较低的结晶度 (0.70%)。引入氨基后淀粉的结晶度仍有所下降，EEAS 与 EPAS 的结晶度分别为 0.19%、0.06%，表明 CEA 法改性会破坏淀粉的结晶结构。Xie 等^[25]通过醚化-胺化反应将乙二胺引入木薯渣中，发现氨基的引入导致淀粉结晶峰强度下降，但仍具有一定的结晶结构。这些结果均表明 CEA 法引入的氨基后会破坏淀粉的结晶结构。

氧化后淀粉的结晶度降低至 4.86%，这是因为淀粉的羟基被氧化为醛基，羟基数量的减少导致氢键的含量降低。Dong 等^[3]发现氧化后玉米淀粉的结晶结构消失，表明淀粉的结晶度大幅下降。引入氨基后淀粉的相对结晶度有所增加，OEAS 与 OPAS 的相对结晶度分别提升至 6.02% 和 5.43%，表明氨基已通过席夫碱反应与淀粉链连接，氨基可与羟

基形成氢键，氢键数量的增加导致 OEAS 与 OPAS 的结晶度有所提高。乙二胺的分子量较小，易形成氢键，所以 OEAS (6.02%) 的相对结晶度略高于 OPAS (5.43%)。Kalpana 等^[26]以可溶性商业淀粉为原料合成的 OEAS 仍具有显著的晶体结构，并在 $2\theta=15.24$ 、 17.14 、 23.50° 出现了衍射峰。本研究中的 OEAS 也在 $2\theta=15.2$ 、 17.1 、 23.5° 出现了衍射峰，表明 OEAS 仍具有一定结晶结构。与 EEAS、EPAS 相比，OEAS、OPAS 具有更高的结晶度，表明 COA 法对淀粉结晶结构的破坏较小。

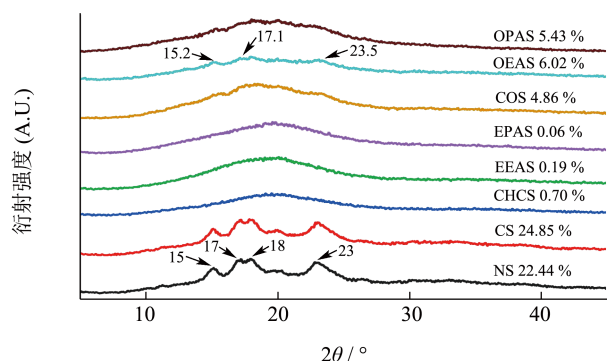


图 3 不同淀粉的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of different starches

2.6 短程有序结构分析

1 047 和 1 022 cm^{-1} 吸光度的比值可用于量化淀粉中的短程有序程度，短程有序性的分析有利于深度剖析氨基淀粉的内部结构，但很少有作者用此方法量化氨基淀粉的短程有序度。交联将 NS 的短程有序性从 1.01 提高到 1.68，因为交联使淀粉中的直链淀粉发生了重排，导致直链淀粉的排列更加有规律^[27]。交联也可发生在中长度的支链淀粉中，导致其重排以形成更稳定的双螺旋结构^[28]，XRD 的结果也显示交联后淀粉的结晶度从 22.44% 上升到 24.85%。醚化后淀粉的短程有序度从 1.68 降低至 0.62，表明氯原子的引入会影响羟基间氢键的形成，破坏淀粉的有序结构^[27]。与 CHCS (0.62) 相比，EEAS (0.68) 与 EPAS (0.81) 的短程有序度有一定的提高，表明氯原子已被氨基取代，乙二胺与邻苯二胺中的氨基基团可与支链淀粉链末端的羟基基团通过分子间氢键形成双螺旋结构，从而提高淀粉结构的有序程度^[23]。也可能是通过 CEA 法引入的氨基破坏了淀粉的无定形区，导致支链淀粉更容易伸展，淀粉分子发生重排导致短程有序程度有所提高^[29]。氧化使部分支链淀粉链断裂为直链淀粉^[15]，提高了淀粉衍生物的直链淀粉含量，导致淀粉的短

程有序度从 1.68 提升至 1.89。OEAS 与 OPAS 的短程有序度显著低于 COS，氨基引入后淀粉的水溶性提高，且直链淀粉的分子量较小，更容易溶出；支链淀粉的分子量较大，更容易保留在淀粉颗粒中，直链淀粉相对含量的降低导致淀粉的短程有序度降低。氨基的引入也可能破坏了短支链淀粉的双螺旋结构，而短支链淀粉不易重新结晶^[28]，导致 OEAS 与 OPAS 的短程有序度降低。

表 3 不同淀粉的短程有序程度

Table 3 Degree of short-range ordering of different starches

	NS	CS	CHCS	EEAS
1047/1022 (cm^{-1})	1.01 ± 0.01^c	1.68 ± 0.00^b	0.62 ± 0.00^e	0.68 ± 0.01^e
	EPAS	COS	OEAS	OPAS
1047/1022 (cm^{-1})	0.81 ± 0.00^d	1.89 ± 0.05^a	0.46 ± 0.02^f	0.63 ± 0.03^e

2.7 微观结构分析

NS 颗粒呈棱角状，颗粒表面光滑、饱满。交联后淀粉颗粒表面仍保持光滑状态，并不会导致颗粒的表面形态发生显著改变^[30]。醚化后淀粉颗粒表面出现了严重的塌陷和褶皱，表明氯原子的引入会破坏淀粉的表现形态。EEAS 颗粒破损严重，且出现块状结构，这可能是因为乙二胺的引入导致淀粉颗粒的水溶性增加，干燥过程中淀粉分子析出，便出现了块状结构。但 EEAS 的块状结构较小，表明 EEAS 的溶解度较低，与图 1 结果相同。Xie 等^[5]通过接枝-胺化反应将乙二胺引入淀粉链中，发现此淀粉出现了颗粒碎片和不规则结构，其颗粒形态与 EEAS 基本相似。EPAS 仍具有颗粒结构，但塌陷更加严重且多个颗粒聚集，可能是氨基的引入增加了颗粒间的氢键作用力导致颗粒聚集。张晗^[7]也发现 EPAS 出现了颗粒团聚现象，且颗粒小孔明显增多，微观结构的改变说明邻苯二胺已成功引入淀粉链中。

氧化导致淀粉颗粒发生塌陷，少数颗粒破碎，但大多数淀粉仍保持完整的颗粒形态。Tang 等^[30]发现高碘酸钠氧化后淀粉表面变得非常粗糙，呈不规则形状，表明高碘酸钠会破坏淀粉的颗粒结构，氧化过程可能均匀发生在淀粉颗粒表面。OEAS 出现了块状结构，这些块状结构是短链淀粉分子溶解并在干燥过程中析出而产生的。大多数 OEAS 已失去完整的颗粒结构，表明乙二胺的引入会增强氨基淀粉的水溶性，胺化程度高的淀粉分子会溶于水，

从而呈现淀粉颗粒破裂的表面形态，与图 1 结果相同。OPAS 颗粒没有发生显著变化，但颗粒表面出现了细小的孔洞，表明改性过程会发生在颗粒表面；少量 OPAS 颗粒出现了轻微塌陷，表明胺化对部分 OPAS 颗粒的微观结构影响较大，可能与颗粒的大小、形状及内部结构有关。

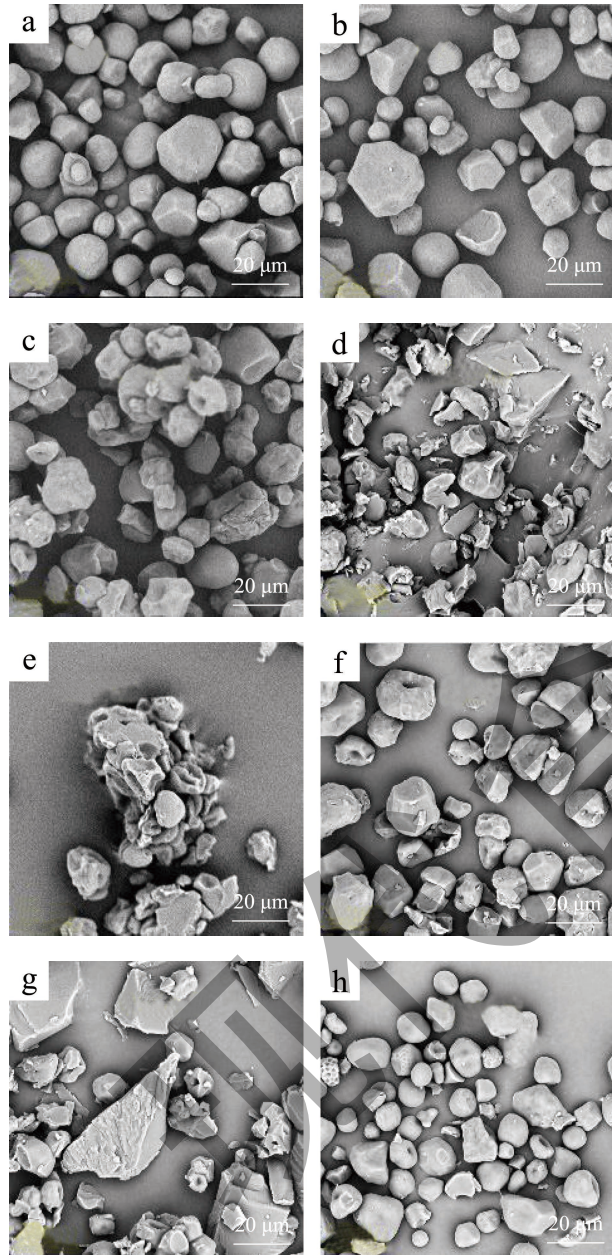


图 4 不同淀粉放大 3 000 倍的扫描电镜图

Fig.4 SEM Diagrams of different starches at 3 000× agnification

注：a 为 NS，b 为 CS，c 为 CHCS，d 为 EEAS，e 为 EPAS，f 为 COS，g 为 OEAS，h 为 OPAS。

2.8 热力学特性分析

所有样品的 TGA 图谱呈现三段阶梯式，30~120 °C 为水分子的蒸发，220~340 °C 出现连续的

质量损失，为淀粉链的分解阶段，直至 500 °C 左右基本平缓，此时淀粉颗粒已完全分解，剩余为无机成分的质量。淀粉改性后会有部分无机成分混入淀粉颗粒中，所以 NS 无机成分的含量最低（18.44%）。Singh 等^[31]发现交联后淀粉链的分解温度从 246.21 °C 升高至 247.28 °C，表明交联可提高淀粉的热稳定性。与 NS 相比，CS 的热稳定性有所提升，270 °C 仍具有较低的质量损失，320 °C 时热分解速度显著慢于 NS，表明淀粉交联成功。醚化后淀粉的热稳定性降低，220 °C 左右 CHCS 的质量开始迅速下降，这是因为氯原子在淀粉颗粒内部产生了较大的位阻并影响了淀粉分子内的氢键，导致 CHCS 的热稳定性降低。CHCS(29.92%) 的最终质量大于 CS(25.88%)，表明氯原子已成功引入淀粉链中。EEAS 和 EPAS 淀粉链的初始分解温度为 240 °C，显著大于 CHCS(220 °C)，但仍低于 CS(260 °C)，表明氨基淀粉热稳定性的提高主要源于淀粉的交联^[2]且胺化过程会破坏淀粉的热稳定性。吴美燕等^[2]发现 EEAS 在 340 °C 左右失重率达到最高，当温度高于 350 °C 时，氨基淀粉已基本碳化。EPAS(24.36%) 的最终质量低于 EEAS(29.00%)，表明邻苯二胺的引入会使淀粉具有更多的无机成分。

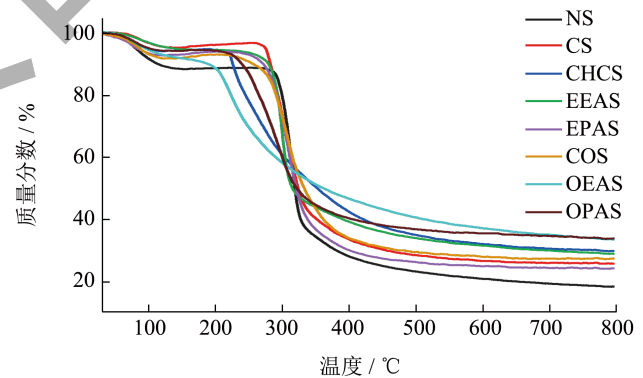


图 5 不同淀粉的 TGA 图

Fig.5 TGA plots of different starches

COS 淀粉链（240 °C）的分解温度低于 CS（260 °C），表明氧化会降低淀粉的热稳定性^[32]。乙二胺的引入导致 OEAS 颗粒破损严重，结构更易崩溃，电镜图片证明了这点，所以 OEAS 在 170 °C 便开始出现快速的质量损失。OPAS 的颗粒较为完整，破坏其结构需要更高的温度，所以 OPAS 淀粉链（220 °C）的分解温度高于 OEAS（170 °C）。OPAS 最终的无机质量为 33.94%，与 OEAS（33.60%）基本相同。通过 COA 法引入超支链聚酰胺后淀粉的最快降解速度从 288 °C 降低至 283 °C^[20]，表明通过

COA 法引入氨基会降低淀粉链的分解温度, 但不同氨基基团的引入导致淀粉热稳定性的降低程度不同。氨基淀粉热稳定性的降低顺序与氨基基团的分子量有关, 氨基基团的分子量越大, 淀粉链分解温度的降低程度越小, 这可能是因为大分子量的氨基基团可更大程度地延长淀粉链的长度, 导致其分子间作用力更强, 所以需要更高的温度才可使其分解。除此之外, 不同氨基基团引入后淀粉的短程有序度不同, OPAS 的短程有序度大于 OEAS, 破坏 OPAS 的结构需要更多的能量, 所以 OPAS 的淀粉链分解温度高于 OEAS。

2.9 抗氧化能力分析

2.9.1 DPPH·清除能力分析

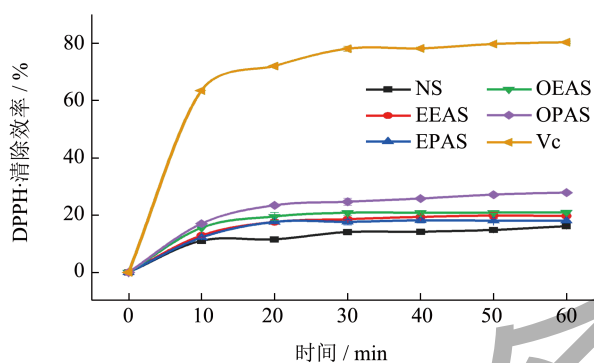


图 6 不同淀粉的 DPPH·清除效率

Fig.6 DPPH· scavenging efficiency of different starches

Vc 具有极强的 DPPH·清除能力, 在 1 h 内的清除效率可达到 80.44%, 不同氨基淀粉的 DPPH·清除效率具有一定差异, 但均小于同等浓度的 Vc。研究发现羟基具有自由基清除能力^[33], 所以 NS 可以清除少量的 DPPH·。氨基淀粉的 DPPH·清除能力显著强于 NS, 表明氨基的引入可以提高淀粉的抗氧化能力。氨基淀粉的 DPPH·清除效率随着时间的延长而增加, 但在 1 h 内基本达到平衡。NS、EPAS、EEAS、OEAS、OPAS 在 1 h 内的 DPPH·清除能力分别可达到 16.12%、18.04%、19.69%、20.95%、27.90%, 这一顺序与表 1 中氨基含量的大小顺序相同, 表明氨基的引入会提高淀粉的 DPPH·清除能力, 研究发现壳聚糖的抗氧化能力与氨基含量密切相关^[17]。Jung 等^[17]发现质量浓度为 10 mg/mL 时高脱乙酰度壳聚糖的 DPPH·清除能力强于低脱乙酰度壳聚糖。除此之外, 低分子量壳聚糖具有更高的迁移效率, 导致氨基基团更容易暴露。氧化会降低淀粉的分子量^[15], 导致 OEAS 与 OPAS 的分子量更小, 提

高淀粉链的迁移效率, 使 OEAS 与 OPAS 的自由基清除效率大于 EEAS 与 EPAS。Kim 和 Thomas^[9]发现低分子量壳聚糖的 DPPH·清除能力更强, 1 mg/mL 的低分子量壳聚糖在 30 min 的 DPPH·清除能力可达到 100%, 而高分子量壳聚糖仅可达到 9%。以上分析表明氨基淀粉的 DPPH·清除能力与氨基含量、氨基淀粉的结构及分子量有关。

2.9.2 ABTS⁺清除能力分析

在同等浓度下, Vc 的 ABTS⁺清除能力显著大于 NS 与四种氨基淀粉, 其在 10 min 内的清除效率已达到 100% 左右。NS 与 EEAS 的 ABTS⁺清除能力最弱且基本相同, 在 1 h 内的清除效率分别为 15.84%、16.19%。氨基基团的引入并未显著提高 EEAS 的 ABTS⁺清除效率, 可能是因为 EEAS 的结构不利于清除 ABTS⁺。Lee 等^[34]发现低分子量壳聚糖的 ABTS⁺清除能力更强, 5.8 kDa 壳聚糖的清除效率为 24.78%, 而 31 kDa 壳聚糖的清除能力仅为 17.41%。Chaiwong 等^[35]表明高分子量羧甲基壳聚糖的结构更加紧凑, 分子内氢键更强, 其中的氨基基团不易与 ABTS⁺接触, 由此可推断氨基淀粉的 ABTS⁺清除能力与其分子量及结构具有较大关联。氧化导致淀粉分子链断裂^[15], OPAS 与 OEAS 的分子量低于 EEAS 和 EPAS, 所以 OPAS 与 OEAS 的活性位点更容易与自由基接触。壳聚糖的抗氧化能力与氨基含量密切相关^[17], 由此推断氨基淀粉的 ABTS⁺清除能力与氨基含量具有一定联系。OPAS 的 ABTS⁺清除能力最强, 在 1 h 内的清除效率可达到 58.12%, 其次为 OEAS (50.75%) 和 EPAS (30.36%), 且 ABTS⁺清除能力的大小与三种氨基淀粉的氨基含量顺序相同, 进一步表明氨基的引入会提高淀粉的抗氧化能力。四种氨基淀粉的 ABTS⁺清除效率在 1 h 内持续增加, 且在 1 h 后仍有继续增加的趋势, 表明 OPAS、OEAS、EPAS 具有持续的 ABTS⁺清除能力。OPAS、OEAS、EPAS 的 ABTS⁺清除效率均高于 DPPH·, 这是因为 ABTS⁺比 DPPH·更具反应性^[35]。

酚类物质可被氧化为醌, 氨基可与醌发生一系列非酶反应, 其中酯键交联、静电相互作用、席夫碱反应、迈克尔加成反应是主要反应^[36], 可根据这些反应原理制备氨基淀粉-多酚共轭物。除此之外, 氨基基团具有较强的吸附能力, 可将氨基淀粉负载酚类物质, 进一步提高氨基淀粉的抗氧化活性和酚类物质的稳定性。接下来研究人员可探索不同氨基

淀粉对不同酚类物质的负载能力,从而进一步拓展氨基淀粉的应用范围。

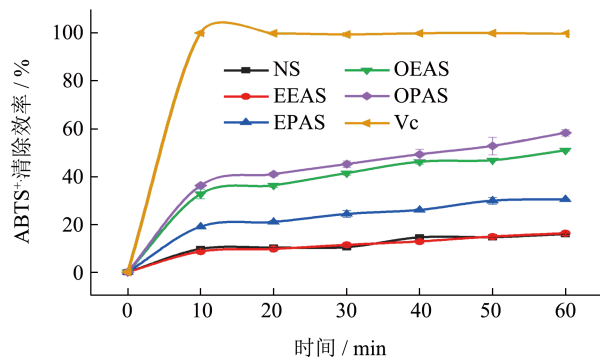


图7 不同淀粉的 ABTS⁺ 清除效率

Fig.7 ABTS⁺ scavenging efficiency of different starches

3 结论

论文合成了四种氨基淀粉 (OPAS、EEAS、EPAS、OEAS), 并研究了这四种氨基淀粉的结构及功能性质。OPAS 具有最高的氮含量 (5.97%) 和氨基含量 (3.07%), 其颗粒形态较为完整, 保留了一定的结晶结构且抗氧化能力最强。OEAS、EEAS、EPAS 的部分颗粒结构和晶体结构被完全破坏。OPAS 的热稳定性强于 OEAS, 但低于 EEAS 与 EPAS。与 NS 相比, EEAS 与 EPAS 的溶解度没有显著差异, 而 OEAS 和 OPAS 的溶解度显著大于 NS。除 OEAS 外, 所有氨基淀粉的膨胀度均显著小于 NS。综上所述, OPAS 具有优良的功能性质及结构性质, 在食品包装、药物负载和污水处理领域具有较大的应用潜力。

参考文献

- [1] 王建坤,郭晶,张昊,等.交联氨基淀粉对亚甲基蓝染料的吸附性能[J].纺织学报,2018,39(11):103-110.
- [2] 吴美燕,刘崇崇,王长红,等.交联氨基淀粉的制备及其对纸页的增强作用研究[J].纤维素科学与技术,2015,23(3):29-35.
- [3] DONG A Q, XIE J, WANG W M, et al. A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3): 448-454.
- [4] CHINMAYEE S, MONOJ K D, ANAND R, et al. Evaluation of folic acid tagged aminated starch/ZnO coated iron oxide nanoparticles as targeted curcumin delivery system [J]. Carbohydrate Polymers, 2017,157: 391-399.
- [5] XIE G R, SHANG X Q, LIU R F, et al. Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its

- adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 430-438.
- [6] CHENG R M, OU S J, LI M J, et al. Ethylenediamine modified starch as biosorbent for acid dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3): 1665-1670.
- [7] 张晗.DTC改性糯米淀粉的制备及其螯合吸附Pb(II)的应用研究[D].上海:华东理工大学,2020.
- [8] ZHANG J Y, LI F, LIU T, et al. Tough and strong biomimetic soy protein films with excellent UV-shielding performance [J]. Composites Part B-Engineering, 2021, 226: 109379.
- [9] KIM W K, THOMAS R L. Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights [J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 308-313.
- [10] 王玉牛,蔡舒晴,徐卓越,等.三种羟丙基二淀粉磷酸酯对木薯淀粉特性的影响[J].中国食品添加剂,2023,34(5): 209-215.
- [11] YAN Y Z, FENG L L, SHI M M, et al. Effect of plasma-activated water on the structure and *in vitro* digestibility of waxy and normal maize starches during heat-moisture treatment [J]. Food Chemistry, 2020, 306(15): 125589.
- [12] 赵瑾瑾.氨基淀粉/阳离子淀粉交联共混絮凝剂研究[D].武汉:华中农业大学,2012.
- [13] LIU N, NI S Z, GAO H I, et al. Lactase-catalyzed grafting of lauryl gallate on chitosan to improve its antioxidant and hydrophobic properties [J]. Biomacromolecules, 2021, 22(11): 4501-4509.
- [14] 相波,李义久,倪亚明.氨基淀粉絮凝剂合成工艺[J].化工环保,2003,5:300-303.
- [15] HUI T C, RAJEEV B, ALIAS A K. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(13): 5965-5970.
- [16] PRADEEP K P, PRANJYAN D, CHANG Y H, et al. Improvement of chitosan water solubility by fumaric acid modification [J]. Materials Letters, 2022, 316: 132046.
- [17] JOOYEOUN J, ZHAO Y. Comparison in antioxidant action between α -chitosan and β -chitosan at a wide range of molecular weight and chitosan concentration [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2012, 20(9): 2905-2911.
- [18] AYSE K, KEVSER K. Production of cross-linked resistant starch from tapioca starch and effect of reaction conditions on the functional properties, morphology, X-ray pattern, FT-IR spectra and digestibility [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15: 1693-1702.
- [19] CHINMAYEE S, MINOJ K D, ANAND R, et al. Effect of crosslinker on drug delivery properties of curcumin loaded starch coated iron oxide nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 1121-1132.
- [20] ZHANG Y, ZHANG J Y, CHEN M S, et al. A tough, water-resistant, high bond strength adhesive derived from soybean meal and flexible hyper-branched aminated starch [J].

- Polymers, 2019, 11(8): 1352.
- [21] 谢国仁.新型氨基改性淀粉重金属捕集剂的合成与性能研究[D].广州:广州大学,2011.
- [22] 董爱琴,刘倩,谢杰.交联氨基淀粉吸附水中镉离子的影响因素研究[J].江西农业大学学报,2018,40(4):856-865.
- [23] 杨玉姣,许飞,陈洁,等.儿茶素对糯小麦淀粉和普通小麦淀粉特性影响的对比研究[J].河南工业大学学报,2023, 44(6):51-58.
- [24] SAKSHI S, SUKHCHARN S, CHARANJIT S R. Effect of oxidation, cross-linking and dual modification on physicochemical, crystallinity, morphological, pasting and thermal characteristics of elephant foot yam (*Amorphophallus paeonyifolius*) starch [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 55: 56-64.
- [25] XIE X L, HUANG J, ZHANG Y Q, et al. Aminated cassava residue-based magnetic microspheres for Pb(II) adsorption from wastewater [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(2): 226-235.
- [26] KALPANPA C, JASVINDER K, ANKITA K, et al. Efficient method of starch functionalization to bis-quaternary structure unit [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 80: 498-505.
- [27] NIU W, PU H Y, LIU G M, et al. Effect of repeated heat-moisture treatments on the structural characteristics of nanocrystals from waxy maize starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158(1): 732-739.
- [28] 刘妍,孙圣麟,洪雁,等.不同米淀粉精细结构对其回生特性的影响[J].中国粮油学报,2024,39(1):117-124.
- [29] TANG Y F, CHEN W, ZHU H, et al. Digestibility of indica rice and structural changes of rice starch during fermentation by *Lactobacillus plantarum* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 187(15): 115392.
- [30] TANG H B, LV X L, LI Y P, et al. Dialdehyde oxidation of cross-linked waxy corn starch: optimization, property and characterization [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2021, 46(1): 247-256.
- [31] AKHILESH V S, LILA K N. Synthesis and evaluation of physicochemical properties of cross-linked Phaseolus aconitifolius starch [J]. Starch - Stärke, 2011, 63(10): 655-660.
- [32] 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.
- [33] SARAVANAN A, PARTHASARATHY V, KUMAR P S. Antimicrobial, antifungal, and antioxidant activities of the extracted chitosan from shrimp shell waste and its bioadsorption study of heavy metals from the aqueous solution [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04078-z>. (in press)
- [34] YONG H L, SO Y P, JAE E P, et al. Anti-oxidant activity and dust-proof effect of chitosan with different molecular weights [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(12): 3085.
- [35] NAREEKAN C, PIMPORN L, LITTISAK J, et al. Antioxidant and moisturizing properties of carboxymethyl chitosan with different molecular weights [J]. Polymers, 2020, 12(7): 1445.
- [36] MOJCA B, SELESTINA G, VANJA K. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2388-2398.