

辛烯基琥珀酸木薯淀粉钠无醇酯化制备与表征

高媛媛¹, 李如一^{1*}, 李莹莹¹, 周伟¹, 黄晓兵¹, 彭芍丹¹, 李积华^{1,2}

1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所/农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 广东湛江 524001; 2. 中国热带农业科学院, 海南海口 524091

摘要: 辛烯基琥珀酸淀粉钠 (starch sodium octenyl succinate, SSOS) 是以淀粉与辛烯基琥珀酸酐 (octenyl succinic anhydride, OSA) 酯化制得的食物添加剂。本研究采用 OSA 乳化法替代有机试剂分散 OSA 对木薯淀粉进行酯化制备辛烯基琥珀酸木薯淀粉钠 (tapioca starch sodium octenyl succinate, TSSOS) 并对其进行表征。结果表明: 大豆卵磷脂 (soybean phospholipid, SP) 为乳化剂制备的 OSA 乳液体系具有较好的稳定性和分散性, SP 添加量为 1.00% 制备的 SSOS (1.00% SP-SSOS) 比异丙醇分散 OSA 制备的 SSOS (IPA-SSOS) 具有更高的辛烯基琥珀酸基团 (OS 基团) 含量、取代度 (DS) 以及取代效率 (SE)。傅里叶红外光谱显示, 1.00% SP-SSOS 和 IPA-SSOS 均在 1572 cm^{-1} 和 1726 cm^{-1} 处出现了 2 个新的特征峰, 其中 1.00% SP-SSOS 的特征峰强度更强。激光共聚焦扫描显微镜分析也证实了荧光标记的 OS 基团在 1.00% SP-SSOS 中荧光强度略强, 少部分淀粉颗粒内部显示亦有 OS 基团, 这说明利用高压均质以及 SP 乳化剂将 OSA 分散为微米级乳液再进行酯化, 可以提高 OSA 与淀粉的接触面积从而提高酯化反应效率。综上所述, 采用 OSA 乳化法替代有机试剂分散 OSA 制备 SSOS 的方法可行, 本研究为无醇酯化反应体系应用在 SSOS 大规模工业化生产中提供参考依据。

关键词: 木薯淀粉; 无醇酯化; 辛烯基琥珀酸淀粉钠; 取代度; 激光共聚焦扫描显微镜

中图分类号: TS 236.9

文献标志码: A

Preparation and Characterization of Tapioca Starch Sodium Octenyl Succinate with Non-alcohol Esterification

GAO Yuanyuan¹, LI Ruyi^{1*}, LI Yingying¹, ZHOU Wei¹, HUANG Xiaobing¹, PENG Shaodan¹, LI Jihua^{1,2}

1. Agricultural Products Processing Research Institute / Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhanjiang, Guangdong 524001, China; 2. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 524091, China

Abstract: Starch sodium octenyl succinate is a food additive produced by the process of esterification using starch and octenyl succinic anhydride. In this study, the tapioca starch sodium octenyl succinate was prepared and characterized with non-alcohol esterification by substituting the organic reagent-dispersed OSA with the OSA emulsification technique. The results showed that OSA emulsion prepared with soybean phospholipid (SP) as an emulsifier had good stability and dispersibility. The octenyl succinic acid group content, degree of substitution, and substitution efficiency of 1.00% SP-SSOS made using OSA emulsions with 1.00% SP emulsifiers were found to be greater compared to IPA-SSOS made using isopropanol-dispersed OSA. FT-IR showed that 1.00% SP-SSOS and IPA-SSOS had two new characteristic peaks at 1572 cm^{-1} and 1726 cm^{-1} , with 1.00% SP-SSOS having a stronger peak intensity. Confocal laser scanning microscopy confirmed that the fluorescence intensity of the fluorescence-labeled OS group was slightly stronger in 1.00% SP-SSOS, and a few starch particles contained OS groups inside. The results indicated that the use of high-pressure homogenization and emulsifiers to disperse OSA into micron-sized oily droplets for esterification could increase the contact area between OSA and starch, improv-

收稿日期 2024-07-29; 修回日期 2024-08-13

基金项目 海南省自然科学基金项目 (No. 321QN0925); 海南省重点研发计划项目 (No. ZDYF2023XDNY073); 湛江市创新创业团队引育“领航计划”项目 (No. 211207157080998)。

作者简介 高媛媛 (1985—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 特色作物加工。*通信作者 (Corresponding author): 李如一 (LI Ruyi), E-mail: mwlry19901016@163.com。

ing the efficiency of the esterification reaction. To summarize, it is possible to produce SSOS by utilizing the OSA emulsification technique as an alternative to organic reagents for dispersing OSA. This study would provide a reference for the application of an alcohol-free esterification reaction system in the large-scale industrial production of SSOS.

Keywords: tapioca starch; non-alcohol esterification; starch sodium octenyl succinate; degree of substitution; confocal laser scanning microscopy

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.12.024

酯化改性是淀粉化学改性常用的方法之一, 通过向淀粉分子中引入化学基团, 形成特定的酯化淀粉, 以改善淀粉糊化、冻融稳定性等加工特性, 扩大淀粉的应用范围^[1]。辛烯基琥珀酸淀粉钠 (starch sodium octenyl succinate, SSOS) 是以淀粉与辛烯基琥珀酸酐 (octenyl succinic anhydride, OSA) 经酯化, 以及结合酶处理、糊精化、酸处理、漂白处理、预糊化中 1 种或几种方法加工后制得的食物添加剂^[2]。SSOS 因其具有两亲性, 既是具有表面活性的高分子乳化剂, 又具有增稠、稳定和一定的保湿性, 且因其植物来源, 受到了日益关注, 在食品、药品以及化工产业中均具有广泛的应用^[3-4]。

制备 SSOS 一般有 3 种方法: 湿法、有机溶剂法和干法生产^[5]。有机溶剂法是将淀粉悬浮在惰性有机溶剂中再加入 OSA 进行反应, 湿法和干法中加入 OSA 时需要利用有机溶剂, 如乙醇、异丙醇将酸酐稀释后再与淀粉进行反应^[6-8]。利用有机试剂对酸酐进行稀释是因为 OSA 在水中的溶解度低, 需要利用乙醇或异丙醇对 OSA 进行稀释并分散到反应体系中的淀粉颗粒表面以提高反应效率。但因为淀粉结构, 酯化反应效率普遍不高, 为了解决这个问题, 目前研究多集中在通过超声波辅助、酶解、机械活化等技术对淀粉进行预处理以提高 SSOS 的产品性能^[9]。对酯化反应过程中的 OSA 需要有机试剂分散这一步骤少有研究, 在大规模生产过程中因为环保要求需要对有机试剂进行回收, 不仅增加生产工序还会提高生产成本。

针对这一问题, 本研究采用 OSA 乳化法替代有机试剂分散 OSA, 基于 OSA 乳液稳定性对乳化剂进行筛选, 并以木薯淀粉为原料利用 OSA 乳液体系无醇酯化制备 SSOS, 通过与常规方法制备的产品性质进行比较, 以期在无醇酯化体系在 SSOS 大规模工业化生产中应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料 木薯淀粉购自佛山市国农淀粉有限公司; OSA 购自南京古田化工有限公司; 单/双甘油脂肪酸酯 (mono-and diglycerides of fatty acids, MDFA) 购自丹尼斯克 (中国) 有限公司; 皂树皮提取物 (quillaja extract, QE) 购自宜瑞安食品配料有限公司; 大豆卵磷脂 (soybean phospholipid, SP) 购自杜邦中国集团有限公司。

1.1.2 主要试剂 异丙醇购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 盐酸购自广州化学试剂厂; 硝酸银购自国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠购自西陇科学股份有限公司。

1.1.3 仪器设备 T-25 digital 高速剪切机购自德国 IKA 公司; AMF-5 微射流高压均质机购自 ATS 安拓思纳米技术 (苏州) 有限公司; ZETASIZER PRO 马尔文粒度仪购自英国马尔文仪器公司; LUMIFUGE 111 稳定性分析仪购自罗姆 (江苏) 仪器有限公司; 自动电位滴定仪购自瑞士万通中国有限公司; 注射泵购自度科工业科技 (上海) 有限公司; Nicolet iN10 傅里叶变换显微红外光谱购自美国 Thermo Scientific; AX-R 激光共聚焦显微镜购自日本 Nikon 公司。

1.2 方法

1.2.1 OSA 乳液制备 具体操作步骤如下: 分别称取一定质量的 OAS 和 5 倍质量的去离子水置于烧杯中, 水浴加热至 60 °C, MDFA 或 SP 加入到 OSA 中完全融化, 缓慢将 OSA 倒入剪切状态下的水相中, 剪切 12 000 r/min 分散 2 min, 混合液再经过高压均质 30 MPa 循环 3 次得到 OSA 乳液。QE 加入到去离子水中, OSA 倒入水相中, 其余相同操作。不同乳化剂均质压力一致。

1.2.2 乳化剂筛选 选择常用的乳化剂 MDFA、QE 和 SP 对 OSA 与水进行乳化, MDFA 添加量按照 OSA 质量分数的 0、0.25%、0.50%、1.00%、2.00%、3.00%、4.00% 加入 OSA 中, SP 添加量按

照 OSA 质量分数的 0%、0.25%、0.50%、1.00%、2.00%、3.00%、4.00% 加入 OSA 中, QE 添加量按照 OSA 质量分数的 0%、0.5%、1.0%、2.0%、4.0%、8.0% 加入水相中, 制备的 OSA 乳液通过离心稳定性分析检测其稳定性, 进而对 OSA 乳液体系的乳化剂及其添加量进行初步筛选。

1.2.3 OSA 乳液离心稳定性测定 通过 LUMII-FUGE 111 稳定性分析仪进行分析。2 mm 的 PC 管中加入乳液至刻度线, 设置转速为 2000 r/min, 每间隔 30 s 进行 1 次测量, 记录 150 次数据绘制稳定性图谱。

1.2.4 粒径 采用激光衍射粒度分析仪测定新制备的 OSA 乳液的粒径及粒径分布, 用水作为分散剂, 设置折光率为 1.47, 待遮光率为 10%~15% 时, 滴加至样品池中 25 °C 下测定。每个样品重复测定 3 次, 取平均值。

1.2.5 Zeta 电位 采用纳米激光粒度仪测定 OSA 乳液的 Zeta 电位。测定前将样品充分混匀后用去离子水稀释 100 倍, 稀释后的样品置于 DTS1070 样品池中 25 °C 下进行测定, 温度平衡时间为 120 s, 每个样品重复测定 3 次, 取平均值。

1.2.6 辛烯基琥珀酸木薯淀粉钠的制备 参考张玉杰^[10]的方法并稍作改进, 具体如下: 将一定质量的木薯淀粉 (前期经过预处理) 配制成 40% (w/w) 的淀粉悬液, 利用自动电位滴定仪自动滴加功能调整淀粉悬液的 pH 至 8.5, 保持悬液 35 °C, 0.5 h, 使用注射泵逐滴均匀滴加添加乳化剂分散的 OSA 乳液 (或常规方法: OSA 与异丙醇比例为 1:5), 滴加时间 2 h, 添加的 OSA 占淀粉干基的 3%, 用 2% (w/w) NaOH 溶液保持体系 pH 为 8.5, 酯化反应保持 4 h。反应体系 pH 完全稳定后, 用 1 mol/L 稀盐酸调节体系 pH 在 6.5 左右。酯化后淀粉用纯水反复抽滤 2 次, 于 45 °C 烘箱干燥。

1.2.7 辛烯基琥珀酸基团 (OS 基团) 含量、取代度 (DS) 及取代效率 (SE) 的测定 参考国标的方法^[2]对无醇酯化的 SSOS 以及异丙醇分散 OSA 制备的 SSOS (IPA-SSOP) 进行检测, 结果以 OS 基团的质量分数计。取代度的测定方法与国标方法一致, 按以下公式进行计算:

$$DS = \frac{162A}{1000 - 210A}$$

$$A = \frac{(V_2 - V_0) \times c_2}{m_2 \times (1 - w_0)}$$

$$SE = \frac{\text{实际取代度}}{\text{理论取代度}} \times 100\%$$

式中, 162 是葡萄糖残基的摩尔质量 (g/mol); 210 是辛烯基琥珀酸酐的摩尔质量 (g/mol); A 为消耗 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的体积 (mL); V₂ 是滴定试样消耗的氢氧化钠溶液的体积 (mL); V₀ 是滴定空白消耗的氢氧化钠溶液的体积 (mL); c₂ 是氢氧化钠溶液的浓度 (mol/L); m₂ 是待测样品的质量 (g); w₀ 是待测样品实际测得的干燥减量 (%)。

1.2.8 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 将优化后的无醇酯化 SSOS (1% SP-SSOS) 与 IPA-SSOP 置于反射载样片上, 红外光谱仪的波长宽度设定为 4000~400 cm⁻¹。分析前, 样品需进行干燥以避免湿气的干扰。

1.2.9 激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 参考王婵^[11]的方法并稍作改进, 分别称取未酯化的木薯淀粉、1% SP-SSOS 与 IPA-SSOP 3 个样品各 0.5 g 于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 蒸馏水和 2 滴 0.1% 亚甲基蓝溶液, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 为 8.0, 室温震荡染色 3 h。用无水乙醇洗涤并离心样品悬浮液 3 次, 离心条件为 4000 r/min、10 min。取少量沉淀样品置于干净的玻璃载玻片上并加入 1 滴水, 盖上盖玻片, 在 514 nm 激发波长下观察。

2 结果与分析

2.1 OSA 乳液制备

2.1.1 MDFA 对 OSA 乳液离心稳定性影响 离心稳定性分析法是一种将光投射与离心法相结合的, 测定乳液聚结稳定性的方法^[12]。其工作原理类似于浊度的测量, 只是在离心状态下较短时间内完成, 投射光谱的曲线表示样品长度中油滴浓度随时间的变化^[13]。样品在离心过程中, 透过率的变化越小, 样品的稳定性就越高^[14]。

乳状液是 1 种或几种液体以微粒 (液滴或液晶) 形式分散在另一种不相混溶的液体中构成具有相当稳定性的多相分散体系, 由于它们外观往往呈乳状, 所以称为乳状液或乳化液^[15]。但因为油水体系不稳定, 需要添加乳化剂提高乳液的稳定性。MDFA 是食品工业需求量较大的一种多元醇脂肪酸酯类, 其安全无毒, 使用量不受限制^[16]。MDFA 对 OSA 乳液离心稳定性的影响如图 1 所示, 随着添加量的增加, 离心稳定性呈现出先增

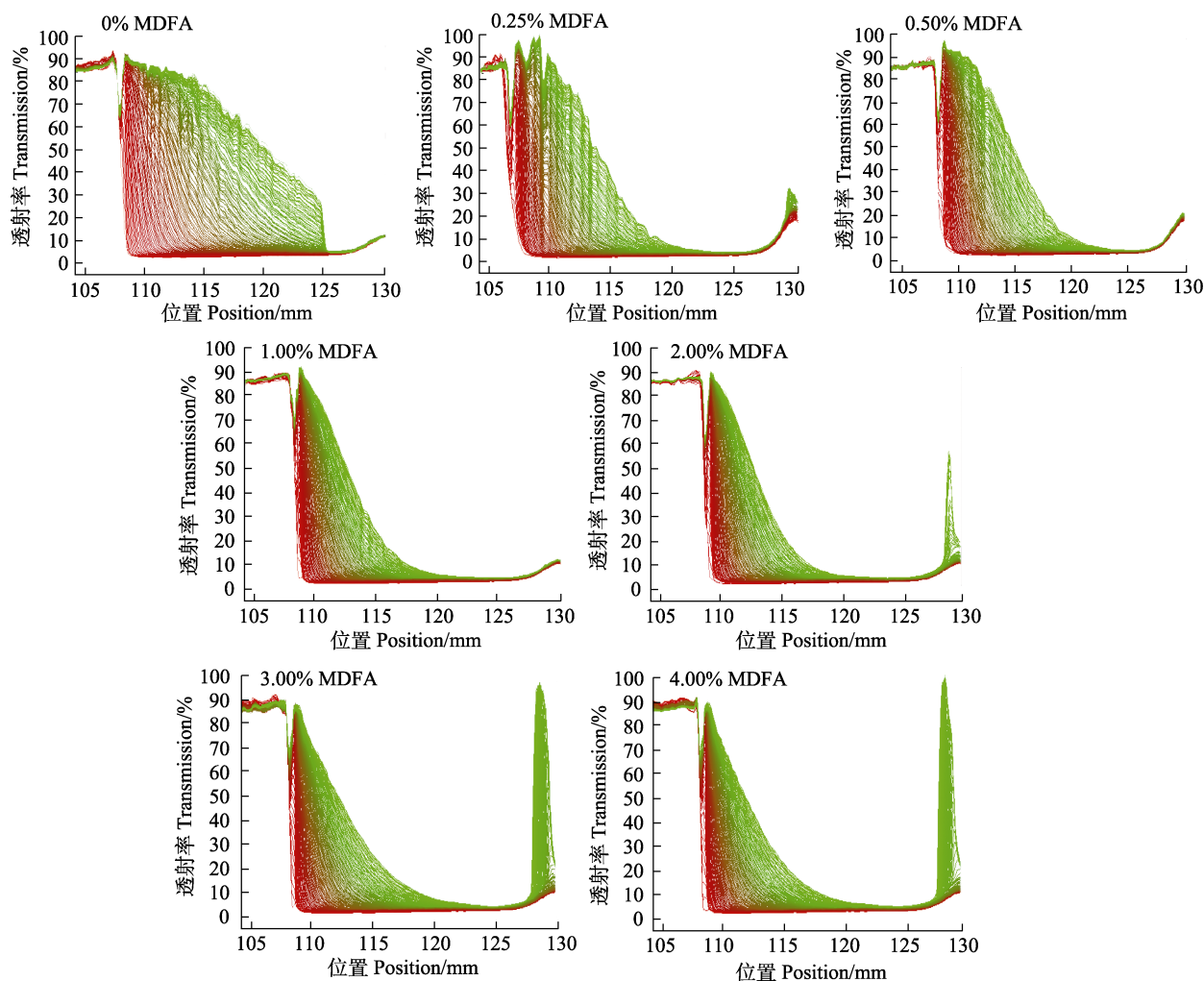


图 1 MDFA 对 OSA 乳液离心稳定性的影响

Fig. 1 Effect of MDFA on centrifugal stability of OSA emulsion

加后降低的趋势, MDFA 添加量 1.00% 时 OSA 乳液相对稍好, 但仍出现分层现象, 乳液聚集在上层, 水相聚集在下层。添加量超过 2.00% 时, OSA 乳液分为 3 层, OSA 乳液发生破乳, 这可能是因为 MDFA 亲油性较强, 添加量过多会形成油包水 (W/O) 结构, 破坏乳液稳定性^[17]。

2.1.2 SP 对 OSA 乳液离心稳定性影响 SP 是一种从大豆中提取出来的复杂混合物, 由甘油、磷酸和脂肪酸等成分组成。磷脂因其两亲性 (亲水性和亲脂性), 作为一种性能良好的天然离子型表面活性剂和乳化剂被广泛应用在食品工业中^[18-19]。SP 对 OSA 乳液离心稳定性的影响如图 2 所示, SP 对 OSA 乳液离心稳定性有较明显的影响, 随着添加量的增加稳定性逐渐增强, 但添加量超过 1.00% 后, OSA 乳液整体均匀, 但表面产生少部分聚凝, 这与图 2 中图谱表现一致。

2.1.3 QE 对 OSA 乳液离心稳定性影响 QE 是指

含有皂素 (以干基计) 20%~90%, 以皂树 (*Quillajasa ponaria* Molina) 的树皮、树干或枝条为原料, 磨碎后使用水溶剂 (一般也称为皂素提取法) 提取出来经净化、精制等工艺生产的食品添加剂^[20]。皂素也称为皂苷, 研究表明皂树皂苷具有较高的表面活性, 能够形成颗粒尺寸较小的乳液液滴, 并且其界面性质与非离子表面活性剂 Tween 80 相似, 具有替代吐温的潜力^[21]。QE 对 OSA 乳液离心稳定性的影响如图 3 所示, 图谱出现了较稀疏的红色线条, 表明样品离心较短时间即出现了油水分离, 透光率增大较快, 乳液离心稳定性差。添加量 $\geq 2.0\%$ 时乳液仍出现了较明显的分层, 这可能是因为 QE 为天然乳化剂, 结构复杂, 乳化能力相对较弱。

2.1.4 3 种乳化剂对 OSA 乳液粒径的影响比较分析 由图 1、图 2 和图 3 比较可知, 添加 SP 制备的 OSA 乳液离心稳定性投射图谱相对于 MDFA、

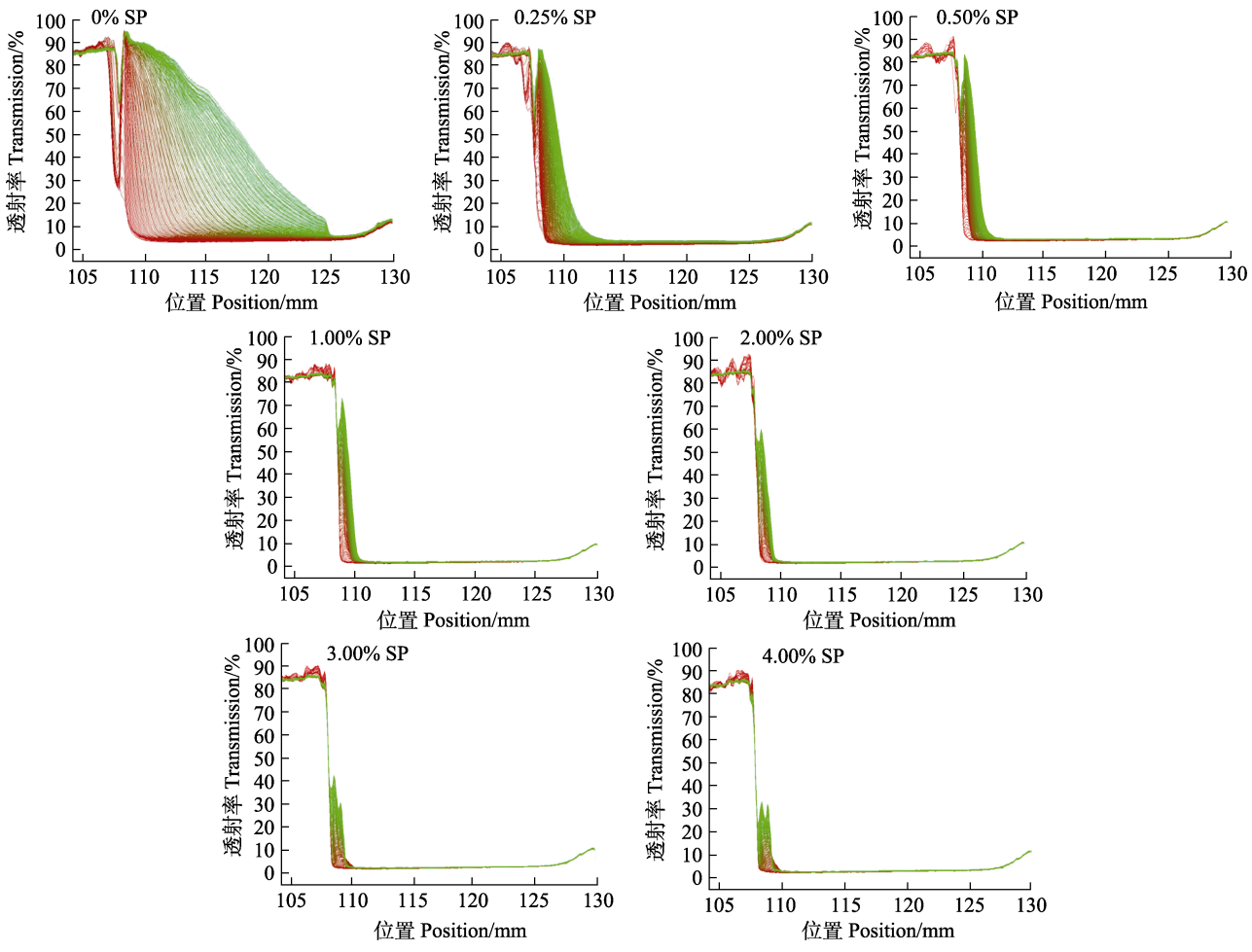


图 2 SP 对 OSA 乳液离心稳定性的影响
Fig. 2 Effect of SP on centrifugal stability of OSA emulsion

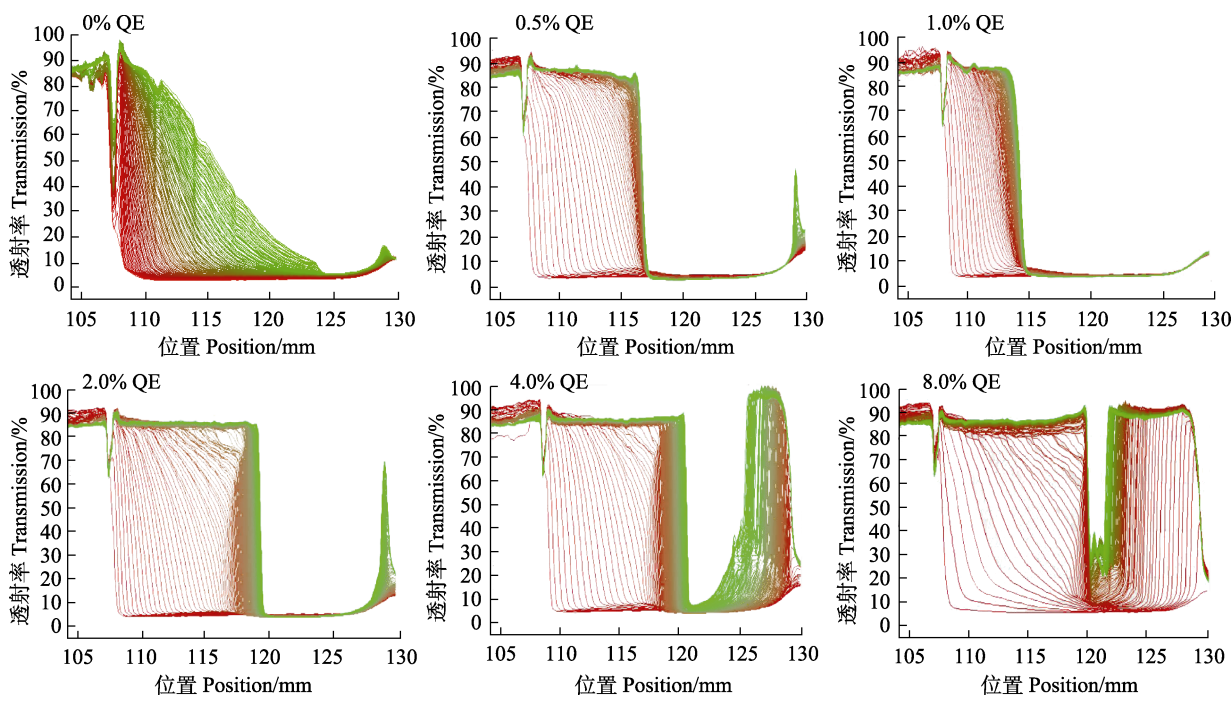


图 3 QE 对 OSA 乳液离心稳定性的影响
Fig. 3 Effect of QE on centrifugal stability of OSA emulsion

QE 更加密集,说明 SP 对 OSA 乳液具有较好的稳定效果,初步筛选 SP 作为稳定 OSA 乳液的乳化剂。为了明确 SP 添加量对 OSA 乳液形成的影响,进一步分析 SP 对 OSA 乳液粒径、Zeta 电位及微观结构的影响。

2.1.5 SP 对 OSA 乳液粒径的影响 SP 不同添加量对 OSA 乳液粒径分布的影响如图 4 所示,随着 SP 添加量的增加,OSA 乳液平均粒径逐渐减小,但添加量超过 1.00%后,粒径的范围逐渐变宽,这可能是因为 SP 稳定 OSA 乳液的原理是因为磷脂的疏水基团可以覆盖在 OSA 油滴表面将其包裹,磷脂的亲水基团可以延伸进入水中,形成双亲结构,使乳液稳定性提高;但 SP 添加量达到一定程度后,SP 会形成部分与乳液大小不同的液滴,使 OSA 乳液液滴分布不均匀、粒径不同,出现聚集、迁移等现象,从而导致粒径范围变宽^[22]。根据图 4 所示,SP 添加量 0.25%~1.00%具有较好的粒径分布。

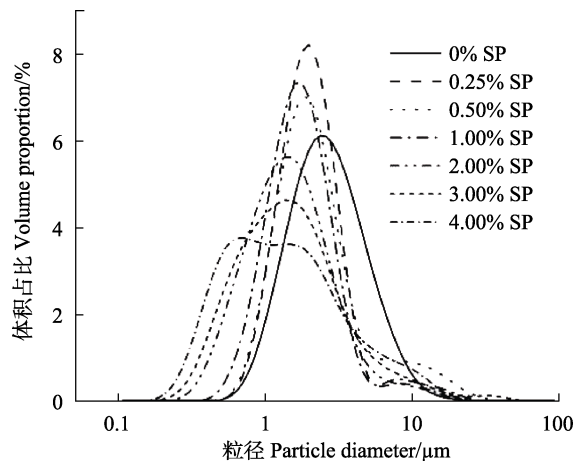
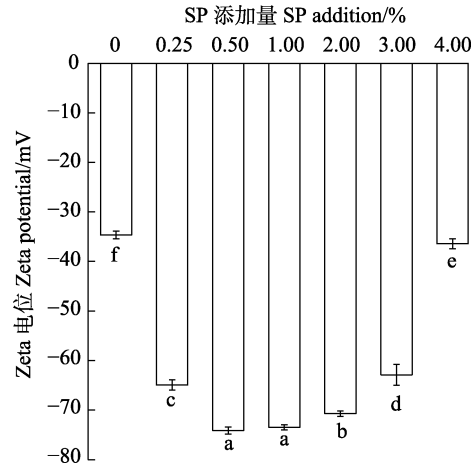


图 4 SP 对 OSA 乳液离心粒径的影响
Fig. 4 Effect of SP on particle diameter of OSA emulsion

2.1.6 SP 对 OSA 乳液电位的影响 一般来说,Zeta 电位绝对值越大,说明 OSA 乳液越稳定,因为它提供了一个高能静电屏障来阻止颗粒聚集和絮凝^[23]。随着 SP 添加量的增加,Zeta 电位绝对值逐渐增大,但添加量超过 1.00%后,Zeta 电位绝对值逐渐降低,超过 3.00%后显著减低,SP 添加量为 0.50%和 1.00%时,OSA 乳液液滴间具有较强的静电斥力,有助于乳液的稳定(图 5)。

2.2 辛烯基琥珀酸木薯淀粉钠表征

2.2.1 辛烯基琥珀酸基团含量、取代度及取代效率测定结果分析 SP-SSOS 与 IPA-SSOS 中 OS 基团含量、取代度以及取代效率进行比较,如表 1 所示。随着 SP 添加量的增加,OS 基团含量、



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant difference between treatments ($P<0.05$)

图 5 SP 对 OSA 乳液 Zeta 电位的影响
Fig. 5 Effect of SP on Zeta potential of OSA emulsion

表 1 辛烯基琥珀酸基团含量、取代度及取代效率
Tab. 1 Content of OS group, DS and SE

样品 Sample	OS 基团含量 OS group content/%	DS	SE/%
0.00% SP-SSOS	1.62±0.09 ^a	0.0127±0.0007 ^a	53.84±2.94 ^a
0.25% SP-SSOS	2.39±0.04 ^c	0.0189±0.0004 ^c	79.50±1.21 ^c
0.50% SP-SSOS	2.80±0.01 ^d	0.0222±0.0001 ^d	93.07±0.34 ^d
1.00% SP-SSOS	2.80±0.06 ^d	0.0222±0.0005 ^d	93.10±2.11 ^d
2.00% SP-SSOS	2.26±0.11 ^c	0.0179±0.0009 ^c	75.33±3.82 ^c
3.00% SP-SSOS	2.27±0.10 ^c	0.0180±0.0008 ^c	75.62±3.19 ^c
4.00% SP-SSOS	1.96±0.19 ^b	0.0154±0.0016 ^b	65.24±6.24 ^b
IPA-SSOS	1.93±0.11 ^b	0.0152±0.0009 ^b	64.32±3.95 ^b

注:同列不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters indicate significant difference ($P<0.05$).

DS 以及 SE 均呈现先增加后降低的趋势.SP 添加量在 0.50%~1.00%范围内,OS 基团含量、DS 以及 SE 最高。这与 SP 制备的 OSA 乳液的稳定性表现一致。而 IPA-SSOS 各项指标均低于 SP-SSOS,这可能是因为 OSA 即使分散在异丙醇中,但滴加到淀粉浆中的 OSA 存在形式为大量不溶的油状液滴和少量溶解的 OSA 混合物,颗粒形态的淀粉与 OSA 之间的反应十分不均匀,颗粒间取代基的分布也不均匀,导致取代度相对较低^[24]。无醇酯化体系可能是因为通过高压均质以及乳化剂将 OSA 分散为微米级的油状液滴,加大了 OSA 与淀粉颗粒的接触面积,较小的 OSA 油状液滴也更容易进入淀粉颗粒内部,淀粉与 OSA 的反应效率有所提升^[25]。因此,筛选 SP 添加量为 1.00%进行结构分析。

2.2.2 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析 红外光对特定的官能团具有选择性吸收的能力, 可以通过红外光谱扫描定性来分析 OS 基团在酯化淀粉上的接枝情况和短程有序结构受改性的影响程度^[7]。图 6 表示未酯化淀粉、1.00% SP-SSOS 与 IPA-SSOS 的傅里叶红外光谱图, 从图 6 中可以看出, 1.00% SP-SSOS 与 IPA-SSOS 均在 1572 cm^{-1} 和 1726 cm^{-1} 处出现了 2 个新的特征峰, 这主要是由羧基的不对称拉伸振动和 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸振动的伸缩振动引起。新特征峰的出现说明淀粉中羰基被 OSA 的酯羰基和羧基取代, OSA 被成功引入到淀粉中^[26]。图 6 显示, 1.00% SP-SSOS 与 IPA-SSOS 相比, 在相同 OSA 添加量的情况下, 1.00% SP-SSOS 比 IPA-SSOS 具有更强的峰强度, 这与取代度等指标检测结果一致。

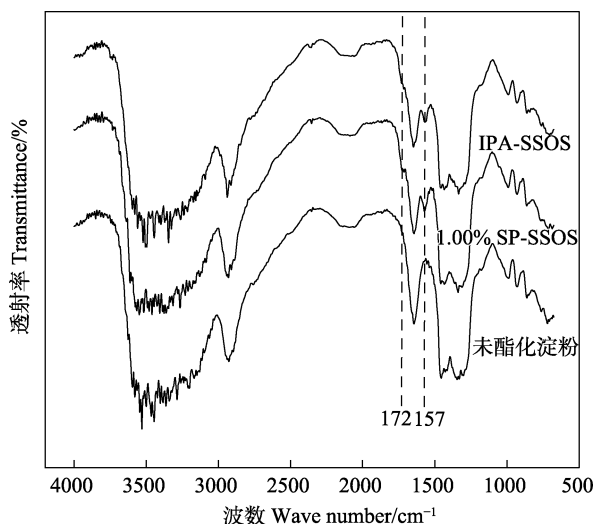
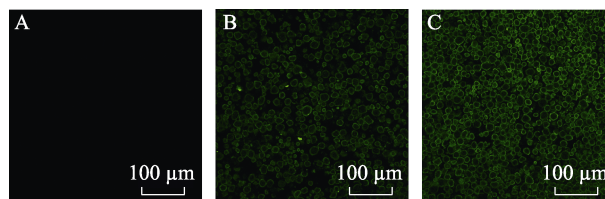


图 6 傅里叶红外光谱

Fig. 6 Fourier infrared spectra

2.2.3 激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 分析 CLSM 已成为检测淀粉颗粒形态的一种常用手段, 已有较多研究利用 CLSM 揭示淀粉的内部结构^[27-28]。亚甲基蓝 (MB^+) 作为一种可标记负离子的荧光染色剂, 可对带负电荷的 OS 基团进行染色标记, 从而研究 OS 基团在 SSOS 中的分布^[11]。图 7 显示了用 MB^+ 染色后获得的未酯化淀粉、IPA-SSOS 和 1.00% SP-SSOS 样品颗粒的 CLSM 图。未酯化淀粉未被激发出荧光 (图 7A)。IPA-SSOS 与 1.00% SP-SSOS 检测到不同程度的荧光强度, 这表明 MB^+ 可特异性标记 OS 基团的 $-\text{COO}^-$, 大部分荧光反映在淀粉颗粒的外围, 可能是因为使用有机试剂分散 OSA, 酯化反应在颗粒

表面进行, 无法深入淀粉的无定形区 (图 7B), 这与文献^[29]记载一致。图 7C 荧光强度略强, 荧光点分布对比图 7B 相对均匀, 少部分淀粉颗粒显示内部亦有 OSA 基团。这表明在不改变淀粉颗粒的情况下, 利用高压均质和乳化剂将 OSA 分散为微米级的油状液滴再进行酯化, 可以提高 OSA 与淀粉的接触面积, 从而提高酯化反应效率, 这与之前的取代度、傅里叶红外光谱的分析结果一致。



A: 未酯化淀粉; B: IPA-SSOS; C: 1.00% SP-SSOS。

A: Unesterified starch; B: IPA-SSOP; C: 1.00% SP-SSOS.

图 7 激光共聚焦图谱

Fig. 7 CLSM optical sections

3 讨论

SSOS 因其特殊的亲水亲油结构, 除了具有良好的乳化性和增稠性, 还可作为膳食功能因子的载体^[9]。近年来, 为了缩短反应时间, 提高反应效率, 对传统制备工艺的替代和改进受到越来越多的关注。但研究主要集中在淀粉的处理以及反应方法的改进, 对 OSA 酯化体系方法改进少有研究。

本研究从减少有机试剂使用量、降低生产成本角度出发, 采用 OSA 水乳化法替代有机试剂分散 OSA, 通过研究 OSA 乳液离心稳定性、粒径、电位筛选出合适的乳化剂, 以木薯淀粉为原料制备 SSOS, 通过测定 SP-SSOS 和 IPA-SSOS 的 OS 基团含量、DS、SE 对酯化淀粉进行初步表征及确定乳化剂的添加量, 并通过傅里叶红外光谱研究酯化淀粉的官能团和化学结构以及激光共聚焦扫描显微镜分析 OS 基团在酯化淀粉颗粒中的分布情况。结果表明, 采用 OSA 水乳化法替代有机试剂分散 OSA 制备 SSOS 具有可行性。通过比较乳化剂 MDFA、QE 和 SP 不同添加量对 OSA 乳液离心稳定性的影响, 初步筛选出 SP 作为稳定 OSA 乳液的添加剂。进一步分析 SP 不同添加量对 OSA 乳液粒径、电位、酯化木薯淀粉的 OS 基团含量、DS 以及 SE 的影响, 确定 SP 添加量为 1.00%。且 SP-SSOS 的结果高于 IPA-SSOS, 说明 OSA 乳液与淀粉颗粒的接触面积更大, 较小的

OSA 油状液滴也更容易进入淀粉颗粒内部。利用傅里叶红外光谱检测 1.00% SP-SSOS 与 IPA-SSOS, 二者均在 1572 cm^{-1} 和 1726 cm^{-1} 处出现了 2 个新的特征峰, 1.00% SP-SSOS 具有更强的峰强度, 说明 OS 基团接枝的更多。激光共聚焦扫描显微镜分析也证实了 1.00% SP-SSOS 具有略强的荧光强度, 少部分淀粉颗粒显示其内部亦有 OSA 基团, 这表明在不改变淀粉颗粒的情况下, 利用高压均质和乳化剂将 OSA 分散为微米级的油状液滴再进行酯化, 可以提高 OSA 与淀粉的接触面积, 从而提高酯化反应效率。

本研究初步研究了 OSA 乳液中乳化剂的筛选及对 SSOS 的影响, 证实了采用 OSA 水乳化法替代有机试剂分散 OSA 制备 SSOS 具有可行性, 且 1.00% SP-SSOS 与 IPA-SSOS 相比具有更高的取代度和酯化效率, 可为 SSOS 大规模生产降本增效提供一定的数据支持。但本研究未对高压均质不同参数对 OSA 乳液稳定性的影响和 OSA 在水乳化体系中的自身水解进行深入研究, 后续还需要进一步的试验, 以期为进一步醇酯化制备 SSOS 提供更详细的数据支撑。

参考文献

- [1] OTACHE M A, DURU R U, ACHGASIM O, ABAYEH O J. Advances in the modification of starch via esterification for enhanced properties[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(5): 1365-1379.
- [2] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品添加剂 辛烯基琥珀酸淀粉钠: GB 1886.370—2023[S].
National Health Commission, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-food additives-starch sodium octenyl succinate: GB 1886.370 — 2023[S]. (in Chinese)
- [3] ALTUNA L, HERRERA M L, FORESTI M L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 97-110.
- [4] MORA C P, MARTINEZ-ALEJO J M, ROMAN L, MARTINEZ M M, CARVAJAL T, PINAL R, MORA-HUERTAS C E. Molecular and physical characterization of octenyl succinic anhydride-modified starches with potential applications in pharmaceuticals[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, 579(1):119163.
- [5] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] ZHANG Y P. Manufacture and application of modified starch[M]. Second edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)
- [7] 周洋, 彭秀安, 郭祺, 王馨悦, 郑智元, 喻禧, 石剑. 辛烯基琥珀酸玉米多孔淀粉的制备及在姜黄素微胶囊壁材的应用[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(7): 240-249.
ZHOU Y, PENG X A, GUO Q, WANG X Y, ZHENG Z Y, YU X, SHI J. Preparation of octenyl succinic acid corn porous starch and its application in *Curcumin microcapsule wall material*[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2023, 23(7): 240-249. (in Chinese)
- [8] 张彪. 辛烯基琥珀酸酐(OSA)处理对不同晶型淀粉的结构、消化性能及乳液稳定性的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2024.
ZHANG B. Effects of octenyl succinic anhydride (OSA) treatment on the structure, digestibility and emulsion stability of different crystalline starches[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2024. (in Chinese)
- [9] 王晋伟. 基于离子液体体系的淀粉辛烯基琥珀酸酐改性研究及其应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2022.
WANG J W. Study on the modification of starch with octenyl succinic anhydride in ionic liquid systems and its applications[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2022. (in Chinese)
- [10] 王淳玉, 季慧, 刘云国, 彭善丽. 辛烯基琥珀酸改性淀粉的制备与表征研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(9): 191-197.
WANG C Y, JI H, LIU Y G, PENG S L. Advances in preparation and characterization of octenyl succinic anhydride modified starch[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(9): 191-197. (in Chinese)
- [11] 张玉杰. 超声对淀粉结构、性质的影响及制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的作用机理[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
ZHANG Y J. Effect of ultrasound on structures and properties of starch and mechanism of preparing octenyl succinic anhydride modified starch[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2020. (in Chinese)
- [12] 王婵. 淀粉疏水改性基团分布及其构效关系[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
WANG C. Study on the substituent distribution and the structure-activity relationship[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [13] 吴文青, 钱海峰, 李言, 樊铭聪, 王立. 烘焙用乳化剂研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50 (15): 389-397.
WU W Q, QIAN H F, LI Y, FAN M C, WANG L. Research progress of emulsifiers for baking[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50 (15): 389-397.

- [13] LOW L E, SIVA S P, HO Y K, CHAN E S, TEY B T. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 277: 102117.
- [14] FERREIRA S B D S, BRUSCHI M L. Investigation of the physicochemical stability of emulgels composed of poloxamer 407 and different oil phases using the quality by design approach[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332(4): 115856.
- [15] 梁治齐, 李金华. 功能性乳化剂与乳状液[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
LIANG Z Q, LI J H. Functional emulsifiers and emulsions[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000. (in Chinese)
- [16] XU B A, WANG R, ZHANG G, WANG X. Research progress and prospect in food emulsifiers[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 35(4):1-7.
- [17] 赵星全, 高媛媛, 廖良坤, 周伟, 涂浩, 熊邵濠, 梁亚键, 吉宏武, 李积华. 草果精油微胶囊的制备工艺优化及性质研究[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(4): 198-208.
ZHAO X Q, GAO Y Y, LIAO L K, ZHOU W, TU H, XIONG S H, LIANG Y J, JI H W, LI J H. Optimization of preparation technology and properties of *Amomum tsaoko* essential oil microcapsule[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(4): 198-208. (in Chinese)
- [18] 张欣彤, 张彬, 梁聪敏, 李林秋. 磷脂在工业上的应用研究进展[J]. *广州化工*, 2024, 52(1): 7-9, 59.
ZHANG X T, ZHANG B, LIANG C M, LI L Q. Research progress on application of phospholipids in industry[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2024, 52(1): 7-9, 59. (in Chinese)
- [19] 朱皓琛. 大豆卵磷脂-薄荷精油乳液的制备工艺优化及在蓝莓汁中的应用[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2023.
ZHU H C. Preparation and optimization of soybeanlecithin-mint essential oil emulsion and its application in blueberry juice[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2023. (in Chinese)
- [20] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品添加剂 皂树皮提取物: GB 1886.379—2024[S].
National Health Commission, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-food additives-quillaia extract: GB 1886.379—2024[S]. (in Chinese)
- [21] HUANG X, TU R, SONG H, DONG K, GENG F, CHEN L, HUANG Q, WU Y. Fabrication of gelatin-EGCG-pectin ternary complex stabilized W/O/W double emulsions by ultrasonic emulsification: physicochemical stability, rheological properties and structure[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 338: 111259.
- [22] 朱秀清, 王源, 朱颖, 孟妍, 李志敏, 刘燕清. 大豆脑磷脂对汉麻分离蛋白 Pickering 乳液的形成及其性质的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(23): 66-72.
ZHU X Q, WANG Y, ZHU Y, MENG Y, LI Z M, LIU Y Q. Effect of soybean phosphatidyl ethanolamine on the formation and properties of Pickering emulsion stabilized by hemp protein isolate[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(23): 66-72. (in Chinese)
- [23] CHENG F Y, CHEN M H, DUAN Z H, ZOU Y, HE Y X, ZENG F K, YUAN Y, FU T K, TU H, LI R Y, LI J H, ZHOU W. Fabrication and characterization of l-ascorbyl palmitate and phospholipid-based hybrid liposomes and their impacts on the stability of loaded hydrophobic polyphenols[J]. *Food Chemistry*, 2024, 457: 140058.
- [24] 李天贵. 不同预处理对辛烯基琥珀酸淀粉酯制备及性质的影响[D]. 天津: 天津科技大学, 2018.
LI T G. Effects of different pre-treatments on the preparation and properties of starch octenylsuccinate[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [25] 高伟. 基于水热预处理辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备, 性能与应用以及碳 3 位定向改性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.
GAO W. Preparation, properties, application ancc-3 regioselective modification of octenyl succinic anhydride starch based on succinic anhydride starch[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2021. (in Chinese)
- [26] WANG J W, REN F, YU J L, COPELAND L, WANG S J. Octenyl succinate modification of starch enhances the formation of starch-lipid complexes[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(49): 14938-14950.
- [27] CHEN H M, HUANG Q, FU X, LUO F X. Ultrasonic effect on the octenyl succinate starch synthesis and substitution patterns in starch granules[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 636-643.
- [28] CHEN P, YU L, SIMON G, PETINAKIS E, DEAN K, CHEN L. Morphologies and microstructures of cornstarches with different amylose-amylopectin ratios studied by confocal laser scanning microscope[J]. *Journal of Cereal Science*, 2009, 50: 241-247.
- [29] WHITNEY K, REUHS B L, MARTINEZ M O, SIMSEK S. Analysis of octenylsuccinate rice and tapioca starches: distribution of octenylsuccinic anhydride groups in starch granules[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211: 608-615.