蒲华寅, 邵娅婷, 费悦, 等. 低共熔溶剂预处理对多孔淀粉结构及姜黄素包埋性能的影响 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(15): 160−168. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080050
PU Huayin, SHAO Yating, FEI Yue, et al. Effect of Deep Eutectic Solvent Pretreatment on Structural Properties of Porous Starch and Curcumin Encapsulation Performance[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(15): 160−168. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080050

·研究与探讨·

低共熔溶剂预处理对多孔淀粉结构及姜黄素包埋性能的影响

蒲华寅[1,2], 邵娅婷[1], 费　悦[1], 陈丞毅[1], 李道明[1], 黄峻榕[1,*]
（1.陕西科技大学食品科学与工程学院, 陕西西安 710021;
2.陕西农产品加工技术研究院, 陕西西安 710021）

摘　要: 本研究选用不同类型的低共熔溶剂（DES）对玉米淀粉进行预处理，然后通过酶解制备多孔淀粉并对姜黄素进行包埋。通过扫描电镜（SEM）、傅里叶变换红外光谱（FTIR）、X-射线衍射（XRD）和粒度分析仪对包埋姜黄素前后的多孔淀粉进行表征，并测定其包埋率和包埋量以及在模拟胃液和肠液中的释放特性。结果表明，与对照组相比，低共熔溶剂预处理后所得多孔淀粉表面的孔洞数量和尺寸显著增大（P<0.05）。包埋姜黄素后的多孔淀粉仍然保持 A 型结晶结构，但相对结晶度明显下降，粒径增大，且姜黄素的部分特征峰消失或移位。经过 ChCl-G 预处理的多孔淀粉，其包埋率与包埋量分别达到 66.02% 与 3.79 mg/g，显著高于其他对比组，且 ChCl-LA 和 ChCl-AA 预处理组也显著高于与其相同 pH 酸溶液预处理组（P<0.05）。此外，经过 DES 预处理的样品在模拟胃液和肠液中表现出良好的缓释能力。综上，低共熔溶剂预处理能够显著改善多孔淀粉的结构特性并提高其对姜黄素的包埋性能和体外缓释能力。

关键词: 低共熔溶剂, 改性方法, 多孔淀粉, 姜黄素, 包埋
中图分类号: TS231　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)15−0160−09
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025080050
本文网刊:

Effect of Deep Eutectic Solvent Pretreatment on Structural Properties of Porous Starch and Curcumin Encapsulation Performance

PU Huayin[1,2], SHAO Yating[1], FEI Yue[1], CHEN Chengyi[1], LI Daoming[1], HUANG Junrong[1,*]
（1.School of Food Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2.Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China）

Abstract: This study employed diverse deep eutectic solvents (DESs) to pretreat corn starch, followed by enzymatic hydrolysis for porous starch synthesis and subsequent curcumin encapsulation. The structural characteristics of porous starch matrices, both pre- and post-encapsulation, were characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and laser diffraction particle size analysis. Encapsulation efficiency (EE), loading capacity (LC), and release properties in simulated gastric and intestinal fluids were systematically evaluated. Results indicated that the DES-pretreated porous starch matrices exhibited significant increases in both pore density and dimensions compared with the control group (P<0.05). Post-encapsulation analysis confirmed retention of the A-type crystalline pattern despite significantly reduced relative crystallinity, accompanied by particle size enlargement and disappearance/shifts of characteristic curcumin FTIR peaks. The ChCl-G pretreated group achieved optimal EE of 66.02% and LC of 3.79 mg/g, significantly surpassing other comparative groups. Similarly, ChCl-LA and ChCl-AA pretreated matrices exhibited superior performance versus pH-equivalent organic acid solutions (P<0.05). Furthermore, DES-pre-

收稿日期: 2025−08−11
基金项目: 陕西省重点研发计划一般项目（2023-YBNY-175）; 陕西省西安市科技计划项目（24NYGG0055）。
作者简介: 蒲华寅（1986−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 淀粉资源开发与利用, E-mail: puhuayin@sust.edu.cn。
*** 通信作者:** 黄峻榕（1971−）, 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品大分子的结构与功能、预制食品, E-mail: huangjunrong@sust.edu.cn。

treated samples demonstrated sustained release capabilities in simulated gastrointestinal fluids. In conclusion, DES pretreatment effectively modulates structural properties of porous starch, thereby enhancing both encapsulation performance and *in vitro* sustained release characteristics for curcumin.

Key words: deep eutectic solvent (DES); modification methods; porous starch; curcumin; encapsulation

多孔淀粉是一种由天然淀粉经物理、化学、酶法或复合改性后获得的新型改性淀粉[1], 其颗粒表面和内部形成了丰富的孔隙结构, 显著提升了比表面积和吸附能力, 具备良好的分散性与载药性, 近年来在食品[2]、药物控释[3]、功能材料[4] 等领域引起广泛关注。与结构致密、表面积小的天然淀粉相比, 多孔淀粉在包埋生物活性物质传递及控缓释过程中显示出明显优势, 成为研究的热点。特别是采用绿色温和的酶解法制备多孔淀粉, 不仅保留了天然淀粉的可降解、生物相容特性, 同时实现了结构的精准调控, 展现出良好的应用前景[5]。

姜黄素, 是从植物姜黄根茎中提取出来的一种天然多酚类化合物, 具有抗氧化、抗炎、抗菌和抗癌作用[6], 在食品[7] 和医学[8] 等领域都有一定的应用。然而由于其不溶于水、易光降解、化学性质不稳定、生物利用度低等不足[9], 使其在食品和药物体系中的应用受限。用多孔淀粉对姜黄素进行包埋, 不仅可以显著提高姜黄素的水溶性和稳定性, 还可实现其缓释效果[10]。然而, 不同结构特性的多孔淀粉在包埋能力上存在差异, 因此调控淀粉结构以提高其包埋性能成为研究重点。

近年来, 绿色高效的淀粉化学改性溶剂——低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DES)[11], 受到广泛关注。DES 是一类由氢键供体和氢键受体按一定摩尔比, 在适宜的温度下混合得到的低熔点混合物[12], 具有良好的生物降解性、低毒性及可调控性[13]。有研究表明, DES 在一定条件下可破坏淀粉的结晶区[14], 调节淀粉的结构和理化性质, 提升其加工性能。这一特性为多孔淀粉在活性物质包埋中的应用提供了潜在优势, 例如通过改善孔隙结构和表面特性, 有助于提高载药量和稳定性。然而, 将 DES 作为预处理条件以提高淀粉的酶解效率、促进淀粉多孔结构形成的相关研究较少, 尤其作为活性物质载体对其后续包埋性能影响方面尚缺乏深入探讨。

本研究以不同类型的 DES 预处理玉米淀粉, 随后在相同酶解条件下制备多孔淀粉, 对姜黄素进行包埋。通过包埋率测定、扫描电镜等表征方法, 探究其稳定性和理化特性, 从而为多孔淀粉包埋姜黄素及其在食品、药品等领域的进一步应用提供更多理论指导与实践依据, 增加淀粉的经济利用价值。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

玉米淀粉　食品级, 玉峰实业集团有限公司; 氯化胆碱、乳酸、乙酸、甘油、乙二醇、氯化钠、盐酸(36% 质量分数)　分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; α-淀粉酶(200 U/g、生物试剂级)、姜黄素(分析纯)　上海源叶生物有限公司; 葡萄糖苷酶(800 U/g)、胃蛋白酶(1∶3000)、胰蛋白酶(1∶250)　生物试剂级, 上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇　分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; KBr　光谱纯, 天津市大茂化学试剂厂; 实验室用水均为去离子水。

RE-52AA 旋转蒸发仪　上海亚荣生化仪器厂; SHY-2A 双功能数显恒温振荡器　金坛区白塔新宝仪器厂; JT-1027HT 超声波清洗机　深圳市洁拓超声波清洗机设备有限公司; FEI Verios 460 高分辨场发射扫描电镜　美国 FEI 公司; STA449F3 傅里叶变换红外光谱　德国布鲁克 Bruker 公司; SmartLab9KW X-射线衍射仪　日本 Rigaku 公司; Bettersize3000plus 激光粒度分析仪　丹东百特仪器有限公司; UMR-9600T 全自动酶标分析仪　杭州优米仪器有限公司; BILON-FD50AE 冷冻干燥机　上海比郎仪器制造有限公司; DHG-9140 电热鼓风干燥箱　上海一恒科学仪器有限公司; HC-3018R 高速冷冻离心机　安徽中科中佳科学仪器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　低共熔溶剂的制备　如表 1 所示, 以氯化胆碱为氢键受体, 制备羧酸类和多元醇类低共熔溶剂各两种。羧酸类氢键供体选择乳酸和乙酸, 多元醇类氢键供体选择甘油和乙二醇, 按照受体与供体 1∶2 的摩尔比混合于圆底烧瓶中, 在 80 ℃ 的条件下, 旋转搅拌 2 h, 直到形成透明均匀的稳定液体。

表 1　低共熔溶剂的组成及摩尔比

Table 1　Compositional constituents and molar ratios of deep eutectic solvents

氢键受体	氢键供体	摩尔比	缩写	颜色
氯化胆碱	乳酸	1∶2	ChCl-LA	黄色透明液体
	乙酸	1∶2	ChCl-AA	无色透明液体
	甘油	1∶2	ChCl-G	无色透明液体
	乙二醇	1∶2	ChCl-EG	无色透明液体

1.2.2　淀粉预处理　参考刘戈妹[15] 的方法并稍作修改。以上述制备低共熔溶剂为反应溶剂, 同时设置水以及与 ChCl-LA 和 ChCl-AA 相同 pH 的乳酸溶液和乙酸溶液作为对照组, 配制 25%(w/w)的淀粉乳, 在 50 ℃ 下分别水浴反应 3 h, 冷却到室温, 再加入大量去离子水, 摇晃均匀, 使用 4 倍溶剂的无水乙醇抽滤洗涤, 最后将样品放入 45 ℃ 的烘箱中烘干, 研磨后过 100 目筛, 最终获得淀粉样品。

1.2.3　多孔淀粉的制备　准确称取 10 g 经过预处

理的淀粉(干基重),同时设置天然玉米淀粉为空白对照组,加入 40 mL 柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液(0.1 mol/L, pH5.0),制备淀粉悬浮液。将悬浮液置于 50 ℃ 恒温振荡器中水浴振荡 10 min 后,加入混合酶(α-淀粉酶 200 U/g,葡萄糖苷酶 800 U/g)并继续振荡 8 h,反应结束后加入 10 mL 95% 乙醇灭活。然后对样品进行去离子水抽滤洗涤,45 ℃ 烘干至恒重,过 100 目筛网后,储存于干燥器中,以供进一步分析。

酶解样品根据预处理方式进行命名:未经过预处理酶解淀粉为 EH/N;经不同条件预处理后的样品分别为:水溶液预处理(EH/W)、ChCl-LA 体系预处理(EH/ChCl-LA)、与 ChCl-LA 体系具有相同 pH 的乳酸溶液预处理(EH/LA)、ChCl-AA 体系预处理(EH/ChCl-AA)、与 ChCl-AA 体系具有相同 pH 的乙酸溶液预处理(EH/AA)、以及 ChCl-G 和 ChCl-EG 体系预处理(EH/ChCl-G 与 EH/ChCl-EG)。

1.2.4 包埋姜黄素多孔玉米淀粉的制备 参考邢亚茹[16] 的方法并稍作修改。精确称取姜黄素 20 mg,用无水乙醇定容至 100 mL,制成 0.2 mg/mL 的姜黄素储备液。将 500 mg 的多孔淀粉与 40 mL 10% 的乙醇溶液混匀,在超声功率 40% 的条件下边超声边缓慢滴加 10 mL 的姜黄素储备液,密封后在常温下继续超声处理 40 min。经真空抽滤,得到包埋姜黄素的多孔淀粉,将样品冻干,研磨后过 100 目筛网,制备的姜黄素包合物置于-20 ℃ 遮光密封保存备用。包埋姜黄素的多孔淀粉样品根据酶解样品进行命名,分别为:EH/N:Cur、EH/W:Cur、EH/ChCl-LA:Cur、EH/LA 溶液:Cur、EH/ChCl-AA:Cur、EH/AA 溶液:Cur、EH/ChCl-G:Cur 和 EH/ChCl-EG:Cur。

1.2.5 姜黄素标准曲线的制作 准确称取 10 mg 姜黄素标准品用无水乙醇定容至 100 mL,得到初始液。分别吸取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mL 初始液用无水乙醇定容 50 mL,得到浓度为 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 和 7.00 mg/L 的标准溶液。通过酶标仪在 425 nm 处测量吸光度,以姜黄素浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,制作姜黄素标准曲线,标准曲线为:y=0.067x+0.02(R^2=0.994)。

1.2.6 包埋量和包埋率的测定 准确称量 100 mg 姜黄素包合物均匀地分散在 30 mL 的无水乙醇溶液中。将混合物涡旋振荡 1 min 后超声处理 10 min,随后在 3000 r/min 的转速下离心 10 min 并收集上清液。将沉淀再次分散在无水乙醇中重复以上提取步骤三次,将三次收集的上清液混合并定容至 100 mL。取 200 μL 上清液于 425 nm 波长下测定吸光度值。包埋量(LC)即每克多孔淀粉吸附的姜黄素质量;包埋率(EE)即被装载的姜黄素与添加的姜黄素含量的比值[16],计算公式如下:

$$LC(mg/g) = \frac{M_1}{M_2}$$

$$EE(\%) = \frac{M_1}{M_3} \times 100$$

式中:M_1 为吸附的姜黄素质量,mg;M_2 为多孔淀粉质量,g,M_3 为添加的姜黄素质量,mg。

1.2.7 扫描电子显微镜(SEM) 参考 Sathyan 等[17] 的方法。采用高分辨场发射扫描电镜对多孔淀粉、包埋姜黄素的多孔淀粉及姜黄素样品进行表面形貌观察。样品经充分干燥后,利用导电胶置于样品台表面,并在 10 mA 下喷金 60 s 以增强导电性。使用 15 kV 加速电压和合适倍率对样品进行逐级扫描,获取其表面微观结构图像。

1.2.8 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) 参考 Liu 等[18] 的方法并稍作修改。提前将 KBr 置于烘箱中 105 ℃ 干燥 4 h。取一定量的待测样品,按照 1∶100 的比例与干燥 KBr 在研钵中充分研磨,随后进行压片。压力为 10 MPa,时间 15 s,压片完成后,放于红外光谱仪的样品池进行扫描测试。测试条件:KBr 为空白,扫描波段 4000~400 cm^{-1},连续扫描 32 次。

1.2.9 X-射线衍射(XRD) 参考 Sinhmar 等[19] 的方法进行测定。将待测样品铺满带有凹槽的专用样品台,用载玻片轻轻刮去多余样品,使其表面平整。再将样品台放到 X 射线衍射仪内测定,获得 XRD 谱图。测试条件:单色 Cu-Kα 射线,波长 1.54 nm,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描区域 2θ=4°~40°,扫描速率 4°/min。

1.2.10 粒径分析 参考 Guo 等[20] 的方法并稍作修改。将待测样品置于去离子水中,配制成一定浓度的淀粉乳悬浮液,吸取一定量的悬浮液于分析仪器的装置中,淀粉颗粒和去离子水的折射率分别为 1.53 和 1.33。经计算机软件处理分析,得到粒径分析报告。

1.2.11 包埋姜黄素后多孔淀粉的体外缓释能力 参考 Tikekar 等[21] 和 Marefati 等[22] 的方法配制模拟胃液(SGF)和模拟肠液(SIF)。称取 100 mg 包埋姜黄素的多孔淀粉分散于 10 mL SGF(pH1.2)中,并在 37 ℃ 的水浴振荡器中振荡 4.5 h,每 30 min 取一次样,在 425 nm 处测量其吸光度,根据 1.2.5 中标准曲线计算姜黄素释放率。在 SIF 的模拟释放过程中,采取同样的方法,每间隔 30 min 取样测吸光度。同时,在取样过程中,添加同温同体积释放介质。其累计释放速率计算公式如下[23]:

$$累计释放率(\%) = \frac{W_t}{W_0} \times 100$$

式中:W_t 为 t 时刻多孔淀粉中累积释放的姜黄素质量,mg;W_0 为多孔淀粉中姜黄素的初始质量,mg。

1.3 数据处理

实验数据均为三次独立重复实验得出,以平均值±标准差的形式表示,使用 SPSS 27.0 进行处理,通过方差分析(ANOVA)确定结果之间的显著差异,P<0.05 表示结果之间差异显著。

2　结果与分析

2.1　多孔淀粉对姜黄素的包埋率、包埋量分析

不同预处理方式酶解多孔淀粉对姜黄素的包埋率和包埋量如图 1 所示。由图 1 可知，空白组（EH/N）仅经酶解处理，包埋率为 49.7%，包埋量为 2.8 mg/g，均处于较低水平，说明未预处理的淀粉结构较为致密、孔隙形成受限，限制了姜黄素的有效包埋。水处理组（EH/W）的包埋率和包埋量略有提升，可能与水合作用引起的颗粒部分膨胀及分子间氢键削弱有关。经过低共熔溶剂预处理后多孔淀粉的包埋率和包埋量明显高于其他对照组，这是因为 DES 能有效破坏淀粉的晶区结构，增加无定形区域[24−25]，为淀粉酶解反应提供更多的反应位点，使得淀粉酶进入淀粉颗粒内部，从而提升淀粉的酶解效率，生成更疏松、孔隙度更高的多孔结构，有利于姜黄素进入并结合。进一步比较发现，不同 DES 的改性效果存在显著差异，进而导致包埋率和包埋量的差异。羧酸类 DES（EH/ChCl-LA 和 EH/ChCl-AA）同时具有酸水解与氢键破坏作用，能更强烈地破坏淀粉晶区，暴露更多反应位点，在后续的酶解过程中容易形成更大更深的孔洞，从而提升包埋性能；而多元醇类 DES（EH/ChCl-G和 EH/ChCl-EG）则主要通过羟基与淀粉分子形成氢键网络，表现出塑化与分子重排效应，使颗粒内部疏松均匀，同样有利于包埋。然而，即便在同一类 DES 中，氢键供体的差异也会导致包埋效果不同。例如，EH/ChCl-G 和 EH/ChCl-LA 的包埋率均超过 60%，包埋量分别达到 3.79 mg/g 和 3.50 mg/g，显著高于 EH/ChCl-EG 和 EH/ChCl-AA（P<0.05）。这归因于甘油的多羟基结构能与淀粉形成致密的氢键网络，而乳酸则发挥了适宜的酸性与其羟基的协同作用。作为对照，相同 pH 的酸溶液对照组虽然也能部分改变淀粉结构，但由于仅有酸水解作用而缺乏氢键网络破坏的协同作用，导致改性作用温和甚至出现局部过度降解，导致孔隙较小且数量较少，从而导致包埋量与包埋率均显著低于 DES 组，部分甚至低于未处理对照。

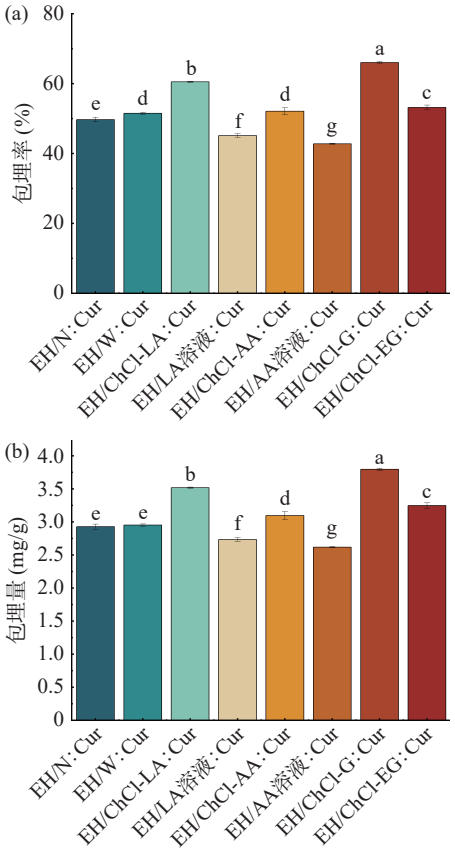


图 1　不同多孔淀粉样品对姜黄素的包埋率、包埋量

Fig.1　Encapsulation efficiency and loading capacity of curcumin in varied porous starch matrices

注：不同字母表示差异显著（P<0.05），图 5 同。

2.2　包埋姜黄素前后多孔淀粉的形态分析

图 2 为姜黄素、原玉米淀粉、不同预处理方式酶解后以及包埋姜黄素后的多孔淀粉扫描电镜图。从图中可以看到：姜黄素呈现不规则的方片形结晶状，而天然玉米淀粉颗粒呈多面体形，表面有凹陷，存在通向颗粒中心的细孔[26]。单纯酶解（EH/N）和经过预处理后酶解淀粉均呈现多孔结构，其中 EH/N 和 EH/W 组颗粒表面虽出现孔洞，但数量较少、孔径较大且分布不均，整体仍较为光滑。相比之下，酸溶液处理组在酸水解作用下形成了更多浅而密集的小孔，孔隙度高于对照组，但孔道深度和均一性不足。经低共熔溶剂（DES）预处理后的多孔淀粉颗粒表面的孔洞大小和数量进一步增加，分布更均匀，表面粗糙度明显增加，说明 DES 显著提高了淀粉对酶的敏感

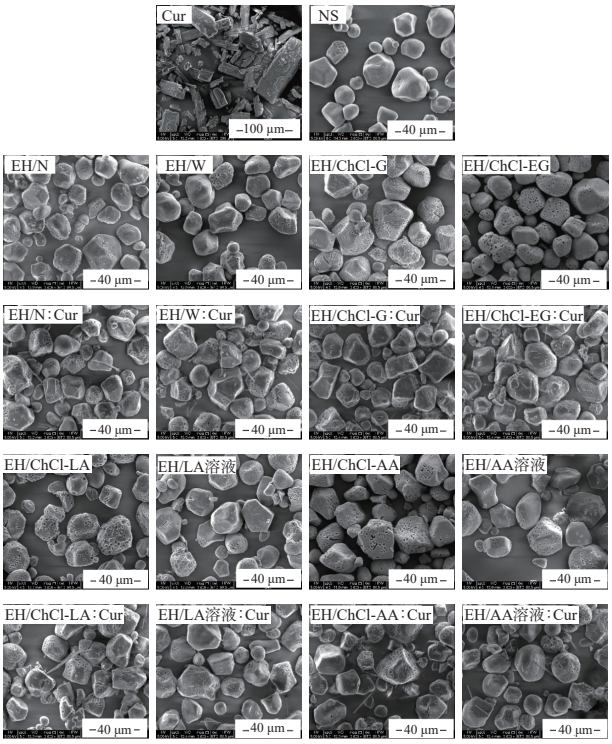


图 2　姜黄素、玉米淀粉以及包埋姜黄素前后的多孔淀粉的扫描电镜图

Fig.2　SEM images of curcumin, native corn starch, and porous starch matrices pre- and post-curcumin encapsulation

性。不同类型 DES 中，羧酸类（如 ChCl-LA、ChCl-AA）预处理对淀粉结构破坏更为明显，颗粒表面孔洞更深，可能是因为其酸性更强，对淀粉晶区的破坏程度更大[15]；而多元醇类 DES（如 ChCl-G、ChCl-EG）预处理则使酶解淀粉的孔洞更完整且规则。进一步比较发现，相同 pH 条件下，DES（如 ChCl-LA）比单一酸溶液（如 LA 溶液）处理效果更好，这表明单纯酸水解仅依赖于酸对淀粉分子链的水解反应[27]，而 DES 中氢键网络的协同作用更利于淀粉表面孔洞的形成和酶解效率的提升。包埋姜黄素后，由于姜黄素的覆盖，其表面孔洞缩小，甚至部分孔洞消失，说明姜黄素被成功包埋并与多孔淀粉发生了化学吸附。由此可见，DES 预处理可以通过调控淀粉结构、增强酶解效率、改善孔隙特性，从微观层面显著促进了活性成分的包埋，有效提高了包埋效率。

2.3 包埋姜黄素前后多孔淀粉 FT-IR 分析

图 3（a）、图 3（b）为不同预处理后酶解得到的多孔淀粉的 FTIR 图谱，由图可知，所有淀粉样品在 3400 cm^{-1} 左右均出现较强吸收峰，对应淀粉颗粒中 -OH 基团的拉伸振动，在 998 cm^{-1} 附近的特征峰对应淀粉的 C-O-C 的振动[28]。与水预处理组和未经过预处理的对照组（EH/W 和 EH/N）相比，低共熔溶剂预处理组在 1200~1000 cm^{-1} 区域的 C–O–C 振动吸收峰的峰强度明显下降，表明低共熔溶剂可能通过影响 α-1,4 糖苷键导致原短程有序结构被破坏，使淀粉颗粒从致密结晶态转变为疏松无定形态，为酶解提供更多的反应位点，促进了淀粉多孔结构形成。值得注意的是，所有经过不同预处理后再酶解所得的多孔淀粉均未出现新的特征吸收峰，仅表现为已有峰位的强度变化或微小位移，这说明预处理并未引入新的化学官能团，而是通过氢键重排、酸水解或塑化效应改变淀粉的有序/无定形结构比例，与前面包埋率和包埋量分析的结果一致。

图 3（c）、图 3（d）为包埋姜黄素后的多孔淀粉与姜黄素的 FTIR 图谱，姜黄素的主要特征峰，包括 1600（苯环拉伸振动）、1629 和 1508 cm^{-1} 附近（C=C 和 C=O 的混合振动）以及 1280~1020 cm^{-1}（C-O 伸缩振动）[29−30]，在包埋姜黄素的多孔淀粉中均有保留，但部分发生位移或减弱。此外，姜黄素在 3508 cm^{-1} 左右处的尖锐特征峰消失，表明姜黄素与多孔淀粉分子中的羟基发生了氢键作用[31]，从而实现了有效包埋，属于化学吸附。类似的现象也在以香蕉淀粉纳米颗粒及其改性形式为载体包封姜黄素的相关研究中被报道[32]，进一步支持了上述结论。不同预处理方式的样品之间也存在差异，未预处理组（EH/N）和水预处理组（EH/W）在 1600~1500 cm^{-1} 与 1280~1020 cm^{-1} 区域仅表现出轻微峰位偏移和强度减弱，说明相互作用有限；酸溶液组在上述区域的峰强度减弱更明显，说明酸水解在一定程度上增强了结合；而 DES 组的峰位偏移和强度减弱最为显著，并伴随 3508 cm^{-1} 处-OH 吸收峰的消失，表明其与姜黄素之间形成了更强的氢键作用，结合更为稳定。

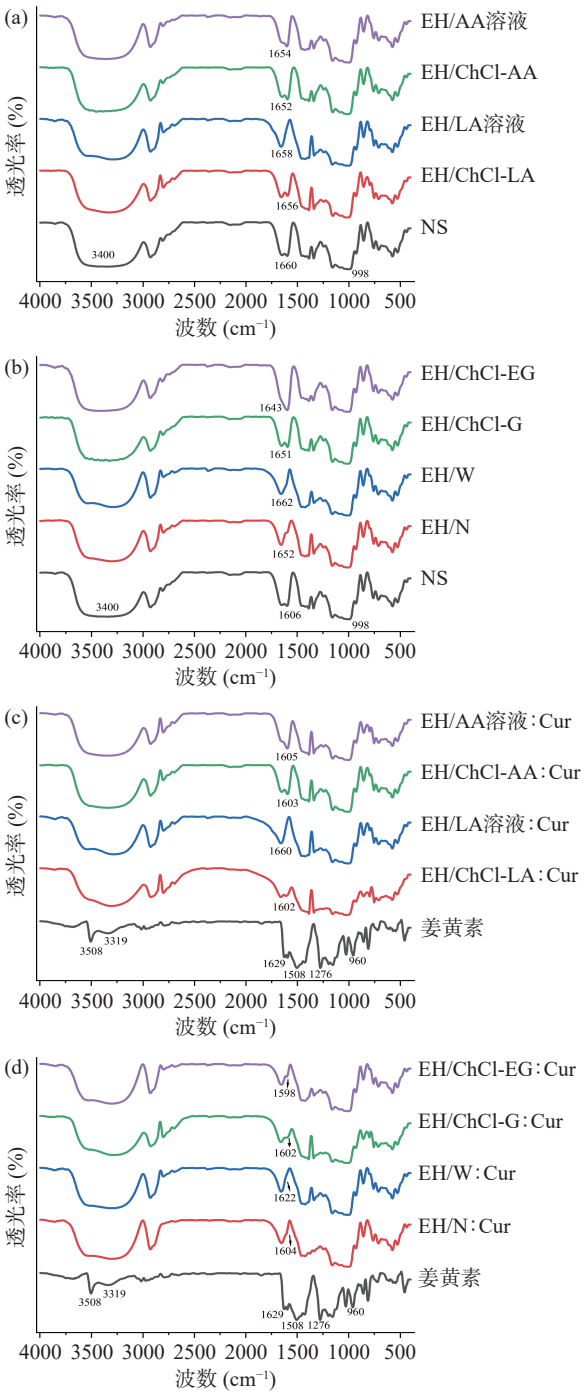


图 3 姜黄素、天然玉米淀粉和包埋姜黄素前后多孔淀粉的傅里叶红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of curcumin, native corn starch, and porous starch matrices pre- and post-curcumin encapsulation

2.4 包埋姜黄素前后多孔淀粉 XRD 分析

图 4 为姜黄素、原淀粉以及不同预处理方法酶解后以及其包埋姜黄素的多孔淀粉 XRD 图谱。从图 4（a）可以看出姜黄素在 7°、12°、14°、17°、21°和 25°处出现较强的尖锐衍射峰，说明姜黄素为典型的结晶性物质[33]，且具有高度有序的晶体结构，与扫描电镜图一致。图 4（b）能够看出玉米淀粉在 2θ 为 15°、17°、18°和 23°处出现了尖锐衍射峰，是典型的

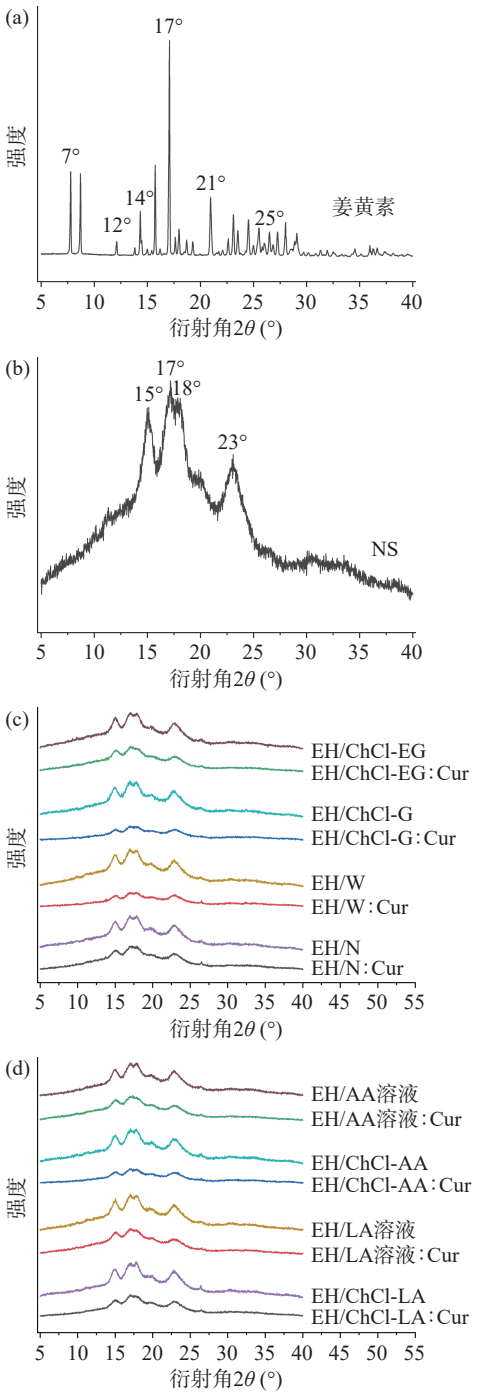


图 4　姜黄素(a)、天然玉米淀粉(b)以及包埋姜黄素前后多孔淀粉(c、d)的 XRD 衍射图

Fig.4　XRD diffractograms of curcumin (a), native corn starch (b), and porous starch matrices pre- and post-curcumin encapsulation (c, d)

A 型结构淀粉[34]。由图 4(c)、图 4(d)所示，经酶解后以及包埋姜黄素后的多孔淀粉样品表现出较宽的衍射峰，但出峰位置未发生变化，仍呈现 A 型结构，说明酶法改性以及姜黄素的包埋未改变淀粉的晶型。多孔淀粉包埋姜黄素后，各样品的相对结晶度(RC)都发生了一定程度的降低(表 2)，且包埋后各样品都没有观察到明显的姜黄素特征衍射峰，说明姜黄素以非结晶态或分子分散状态成功包埋于多孔淀粉中，且包埋姜黄素的多孔淀粉其衍射峰的尖锐程度明显下降，表明大量的姜黄素进入多孔淀粉颗粒内部充当了无定形区[35]，从而降低了相对结晶度，吴丽荣[36]也得到了相似的结果。

表 2　不同样品的相对结晶度

Table 2　Relative crystallinity of different samples

样品	相对结晶度(%)	样品	相对结晶度(%)
NS	27.10	Cur	12.46
EH/N	29.65	EH/N:Cur	26.48
EH/W	30.87	EH/W:Cur	27.34
EH/ChCl-LA	34.21	EH/ChCl-LA:Cur	31.34
EH/LA溶液	28.01	EH/LA溶液:Cur	25.67
EH/ChCl-AA	33.29	EH/ChCl-AA:Cur	20.25
EH/AA溶液	28.59	EH/AA溶液:Cur	25.36
EH/ChCl-G	33.72	EH/ChCl-G:Cur	31.07
EH/ChCl-EG	32.41	EH/ChCl-EG:Cur	30.19

2.5　包埋姜黄素前后多孔淀粉的粒径分析

图 5 展示了不同预处理方式制备的多孔淀粉的粒径分布及其平均粒径。由图 5(a)可以看出，各样品粒径主要集中在 10~30 μm 之间，且部分淀粉颗粒因酶解过度而崩解变成小颗粒碎片，导致其在 0.1 μm 左右出现小峰。D_{50} 为样品累积粒径分布达到 50%时的平均粒径；图 5(b)中，多孔淀粉的 D_{50} 基本小于天然淀粉，这是因为酶解使原淀粉颗粒破裂，淀粉颗粒尺寸减小[37]；而经 ChCl-LA 和 LA 溶液预处理后酶解得到的多孔淀粉其平均粒径明显小于其他多孔淀粉，这是因为其酸性更强，侵蚀能力更强。

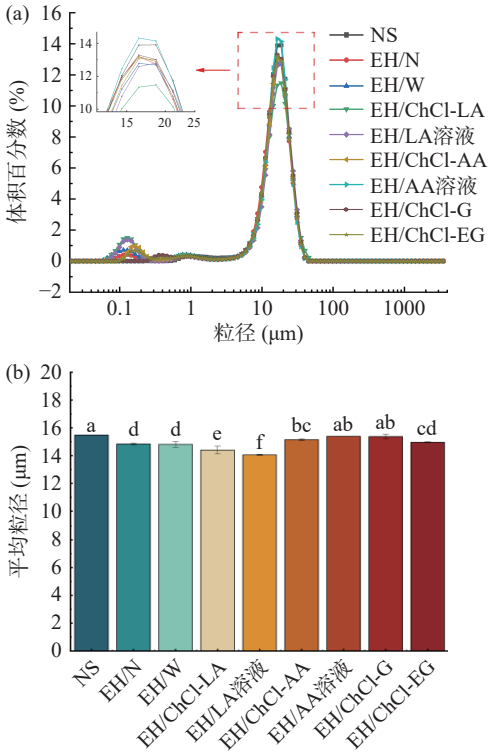


图 5　不同预处理方法制备多孔淀粉的粒径分布图(a)和平均粒径图(b)

Fig.5　Particle size distribution (a) and mean particle diameter (b) of porous starch matrices subjected to varied pretreatment protocols

表 3 包埋姜黄素的多孔淀粉的粒径参数

Table 3 Particle size parameters of curcumin-encapsulated porous starch matrices

样品种类	D[4,3](μm)	比表面积(m^2/kg)	Span	D_{50}(μm)	D_{90}(μm)
EH/N:Cur	16.88±0.05^{bc}	230.00±0.46^{ef}	0.97±0.00^{c}	16.52±0.04^{bc}	25.45±0.07^{bc}
EH/W:Cur	16.66±0.25^{c}	239.70±3.73^{bc}	0.95±0.01^{c}	16.41±0.17^{c}	24.94±0.42^{c}
EH/ChCl-LA:Cur	15.55±0.24^{d}	255.87±7.53^{a}	1.00±0.02^{b}	15.35±0.26^{d}	23.78±0.26^{d}
EH/LA溶液:Cur	17.99±0.37^{a}	227.70±1.50^{f}	1.04±0.04^{a}	17.42±0.27^{a}	27.79±0.88^{a}
EH/ChCl-AA:Cur	16.81±0.06^{c}	233.47±1.10^{de}	0.97±0.01^{c}	16.49±0.04^{bc}	25.29±0.15^{bc}
EH/AA溶液:Cur	16.67±0.05^{c}	235.67±1.57^{cd}	0.95±0.00^{c}	16.43±0.04^{c}	24.94±0.06^{c}
EH/ChCl-G:Cur	16.82±0.16^{bc}	241.73±3.06^{b}	0.94±0.01^{c}	16.56±0.11^{bc}	25.15±0.27^{bc}
EH/ChCl-EG:Cur	17.12±0.11^{b}	229.47±0.85^{ef}	0.97±0.01^{c}	16.71±0.07^{b}	25.76±0.28^{b}

注: 同列不同字母表示差异显著(P<0.05)。

表 3 为经过预处理后酶解得到多孔淀粉包埋姜黄素后的粒径数据。整体多孔淀粉包埋姜黄素后其平均粒径比多孔淀粉增大了 10%~20%, 这可能是因为姜黄素与多孔淀粉分子间发生了氢键结合, 导致颗粒聚集, 从而导致粒径增大, 这与前文分析的结果一致。经过 ChCl-LA 预处理多孔淀粉包埋姜黄素(EH/ChCl-LA:Cur)其 D[4,3] 最小(15.55 μm), 且比表面积最大(255.87 m^2/kg), 表明粒径分布集中、颗粒均一性较好以及孔洞结构相对较丰富, 与扫描电镜的结果一致。所有包埋姜黄素的多孔淀粉 Span 值均接近 1, 说明其粒径分布均匀, 孔洞结构更为平整、规则, 利于姜黄素的包封与吸附。相比之下, 酸溶液和水预处理组粒径分布较为宽广, D_{90} 值更大, 颗粒间差异较大, 表明其结构改性程度有限。

2.6 包埋姜黄素后多孔淀粉的体外缓释能力

图 6 展示了不同预处理方法所得多孔淀粉在模拟胃液(图 6(a))、肠液(图 6(b))中姜黄素的释放曲线。在模拟胃液(pH1.2)和模拟肠液(pH6.8)条件下, 各处理样品均呈现出相似的双相释放特征, 这与韩秀英[38] 研究的结果一致: 前 90 min 的释放速率呈线性急剧增加, 随后进入扩散控制的缓释阶段。相同 pH 酸溶液预处理组(EH/LA 溶液:Cur 和 EH/AA 溶液:Cur)释放最快, 这可能是因为酸溶液预处理后多孔淀粉孔径较小且浅, 导致姜黄素更多分布于表层和浅层, 使其释放速率较大; 对照组(未处理 EH/N:Cur 与水处理 EH/W:Cur)的释放行为处于中等水平, 其速率低于酸溶液组, 但由于孔洞结构改善有限, 整体缓释能力不足, 释放速率仍快于 DES 处理组。相比之下, DES 预处理组展现出更优的缓释性能, SEM 结果显示 DES 预处理能形成更均一且更深的内部孔道结构, 这与释放行为相一致。其中, EH/ChCl-AA:Cur 与 EH/ChCl-EG:Cur 的释放曲线位于中间水平, 而 EH/ChCl-LA:Cur 与 EH/ChCl-G:Cur 则表现最为平缓, 其释放速率最低, 表明姜黄素在颗粒内部分布更充分, 因而实现持续缓释。此外, 对比发现姜黄素在模拟胃液中的释放速率高于在肠液中, 这主要归因于姜黄素与淀粉之间的氢键作用对环境 pH 的敏感性, 不同 pH 条件下基质构象可能发生变化, 从而影响了姜黄素的结合状态与扩散路径,

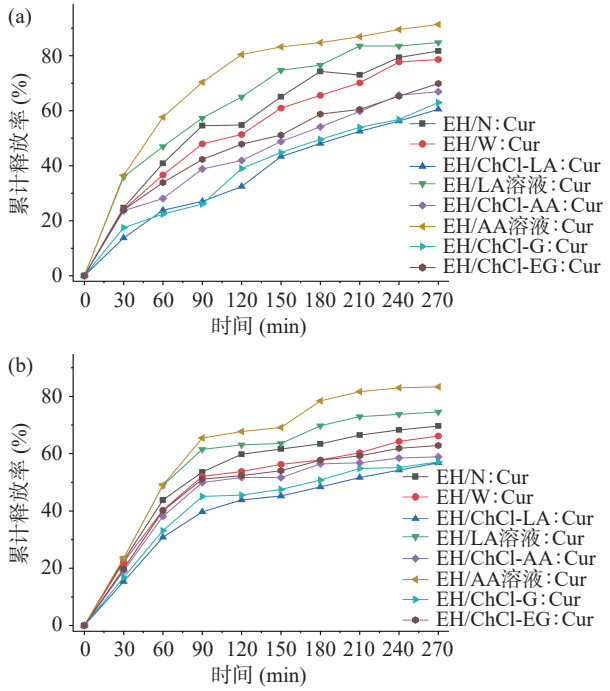


图 6 包埋姜黄素后多孔淀粉在模拟胃液(a)、肠液(b)中的释放曲线

Fig.6 Release profiles of curcumin-encapsulated porous starch matrices in simulated gastric fluid (a) and intestinal fluid (b)

最终导致释放行为的差异[31]。但值得注意的是, 不同预处理方式对释放模式的影响规律在胃液和肠液两种环境中保持一致, 即酸溶液组释放最快, 对照组次之, DES 组则表现出更稳定的缓释特性。

3 结论

本文探究了不同预处理方式对多孔淀粉结构及其包埋姜黄素性能的影响。结果表明, 低共熔溶剂预处理能提高淀粉的酶解效率, 显著增加淀粉表面的孔洞大小和数量, EH/ChCl-LA 组表面孔洞数量最多; 同时对姜黄素的包埋性能也显著增强, 其中 EH/ChCl-G 和 EH/ChCl-LA 对姜黄素的包埋率达到了 60% 以上; 相同 pH 条件下, DES(如 ChCl-LA)比单一酸溶液(如 LA 溶液)处理效果更好, 说明 DES 中酸水解效应与氢键网络效应之间的协同作用能更有效地削弱淀粉分子间的氢键、促进晶区解聚, 从而增加无定形区比例和酶解敏感性。包埋姜黄素后的多孔淀粉仍然保持 A 型结晶结构, 但其相对结晶度显

著下降，粒径增大，且姜黄素的某些特征峰消失或发生移位，说明姜黄素被成功包埋，且姜黄素以微晶态或无定形态与淀粉分子通过氢键相互作用发生化学吸附结合。此外，体外模拟缓释实验表明，经过 DES 预处理的样品在模拟胃液和肠液中均表现出了明显的缓释性能。综上，DES 预处理是一种高效的淀粉绿色改性方法，有助于构建性能优良的多孔淀粉载体体系。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] HJ LATIP D N, SAMSUDIN H, UTRA U, et al. Modification methods toward the production of porous starch: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 61(17): 2841−2862.

[2] WAHAB M, JANASWAMY S. Porous starch granules loaded curcumin and resveratrol modulate starch digestibility of wheat bread: Toward developing novel functional foods[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 162: 111006.

[3] POORESMAEIL M, NAMAZI H. Photoluminescent oxaliplatin loaded porous starch coated with pectin biopolymer: Design, fabrication, and controlled drug delivery[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 223: 120124.

[4] KANG D G, LEE J H, YOU S M, et al. Coacervation-assisted self-assembly of short-chain glucans for the fabrication of hierarchically porous starch microparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 367: 124036.

[5] 尧梅香, 荣利远, 王诚远, 等. 多孔淀粉的制备及其在食品领域的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(20): 440-448. [YAO Meixiang, RONG Liyuan, WANG Chengyuan, et al. Research progress on preparation of porous starch and its application in food field[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(20): 440-448.]

[6] SHAHRAJABIAN M H, SUN W L. The golden spice for life: Turmeric with the pharmacological benefits of curcuminoids components, including curcumin, bisdemethoxycurcumin, and demethoxycurcumins[J]. Current Organic Synthesis, 2024, 21(5): 665−683.

[7] 韩磊, 韩晓宇, 贾娟. 天然姜黄素在食品中的应用[J]. 食品工程, 2025(1): 17−19,39. [HAN Lei, HAN Xiaoyu, JIA Juan. Application of natural curcumin in food[J]. Food Engineering, 2025(1): 17−19,39.]

[8] HASANZADEH S, READ M I, BLAND A R, et al. Curcumin: An inflammasome silencer[J]. Pharmacological Research, 2020, 159: 104921.

[9] 黄浩河, 黄崇杏, 张霖雲, 等. 姜黄素在食品保鲜中应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(7): 320−324,331. [HUANG Haohe, HUANG Chongxing, ZHANG Linyun, et al. Research progress of curcumin in food preservation application[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(7): 320−324,331.]

[10] LI Xiaomin, WU Zhengzong, ZHANG Bao, et al. Fabrication of chitosan hydrochloride and carboxymethyl starch complex nanogels as potential delivery vehicles for curcumin[J]. Food Chemistry, 2019, 293: 197−203.

[11] HE X X, ZHANG Z, YAN T, et al. Rapid preparation of antiretrogradation starch by choline chloride based deep eutectic solvents: A comparative study[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136527.

[12] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical communications, 2003(1): 70−71.

[13] YILMAZ M T, KUL E, SARICAOGLU F T, et al. Deep eutectic solvent as plasticizing agent for the zein based films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 42: 101252.

[14] SKOWROŃSKA D, WILPISZEWSKA K. Deep eutectic solvents for starch treatment[J]. Polymers, 2022, 14(2): 220.

[15] 刘戈妹. 低共熔溶剂对玉米淀粉结构及理化性质影响的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2023. [LIU Gemei. Effect of deep eutectic solvents on the structure and physicochemical properties of corn starch[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2023.]

[16] 邢亚茹. 醇水挤压-酶法制备 V 型多孔淀粉及其包载漆黄素的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022. [XING Yaru. Preparation of V-type porous starch by ethanolic extrusion and enzymolysis of maize starch and its applications in encapsulation of fisetin[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.]

[17] SATHYAN S, NISHA P. Optimization and characterization of porous starch from corn starch and application studies in emulsion stabilization[J]. Food and Bioprocess Technology, 2022, 15(9): 2084−2099.

[18] LIU Liming, WU Weina, ZHENG Luman, et al. Intelligent packaging films incorporated with anthocyanins-loaded ovalbumin-carboxymethyl cellulose nano complexes for food freshness monitoring[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132908.

[19] SINHMAR A, SHARMA S, PATHERA A K, et al. Comprehensive characterization of starch from diverse sources: Physicochemical, and functional properties[J]. Starch-Stä rke, 2024, 76(9−10): 2300280.

[20] GUO Li, LI Jiahao, GUI Yifan, et al. Porous starches modified with double enzymes: Structure and adsorption properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 1758−1765.

[21] TIKEKAR R V, PAN Y J, NITIN N. Fate of curcumin encapsulated in silica nanoparticle stabilized Pickering emulsion during storage and simulated digestion[J]. Food Research International, 2013, 51(1): 370−377.

[22] MAREFATI A, BERTRAND M, SJÖÖ M, et al. Storage and digestion stability of encapsulated curcumin in emulsions based on starch granule Pickering stabilization[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 309−320.

[23] HAN Xiuying, MA Ping, SHEN Mingyue, et al. Modified porous starches loading curcumin and improving the free radical scavenging ability and release properties of curcumin[J]. Food Research International, 2023, 168: 112770.

[24] DENG Xiaonan, ZHANG Mengnan, LIU Kun, et al. Processing of starch in deep eutectic solvent[J]. Starch - Stä rke, 2022, 74(9−10): 2100278.

[25] ZENG Lingyu, MAO Wei, HAO Jiawen, et al. Structure and functionality of cassava starch in different deep eutectic solvents/water mixtures: A comparative study[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 177: 114453.

[26] RINCÓN-LONDOÑO N, VEGA-ROJAS L J, CONTRERAS-PADILLA M, et al. Analysis of the pasting profile in corn starch: Structural, morphological, and thermal transformations, Part

I[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 106−114.
[27] 李晶晶, 张甜甜, 佟岳, 等. 高静压协同酸水解促淀粉颗粒纳米晶体化[J]. 中国食品学报, 2024, 24(12): 57−68. [LI Jingjing, ZHANG Tiantian, TONG Yue, et al. High static pressure synergistic acid hydrolysis promotes the nanocrystallization of starch granules[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(12): 57−68.]
[28] LIAN Xijun, SUN Haibo, LI Lin, et al. Characterizing the chemical features of lipid and protein in sweet potato and maize starches[J]. Starch - Stä rke, 2014, 66(3-4): 361−368.
[29] SU Zhiwei, HAN Chenlu, LIU Enchao, et al. Formation, characterization and application of arginine-modified chitosan/γ-poly glutamic acid nanoparticles as carrier for curcumin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 168: 215−222.
[30] MOHAN P R K, SREELAKSHMI G, MURALEEDHARAN C V, et al. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62: 77−84.
[31] LI J L, SHIN G H, LEE I W, et al. Soluble starch formulated nanocomposite increases water solubility and stability of curcumin [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 41−49.
[32] ACEVEDO-GUEVARA L, NIETO-SUAZA L, SANCHEZ L T, et al. Development of native and modified banana starch nanoparticles as vehicles for curcumin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 498−504.
[33] 俞力月, 李海燕, 马云翔, 等. 多孔淀粉对姜黄素的吸附[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(5): 224−230. [YU Liyue, LI Haiyan, MA Yunxiang, et al. Study on adsorption of curcumin by porous starch[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(5): 224−230.]
[34] OUYANG Qunfu, WANG Xiaoyan, XIAO Yiwei, et al. Structural changes of A-, B- and C-type starches of corn, potato and pea as influenced by sonication temperature and their relationships with digestibility[J]. Food Chemistry, 2021, 358: 129858.
[35] AYTAC Z, IPEK S, DURGUN E, et al. Antioxidant electrospun zein nanofibrous web encapsulating quercetin/cyclodextrin inclusion complex[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(2): 1527−1539.
[36] 吴丽荣. 碎米多孔淀粉的超声酶法制备及功能成分的包埋应用[D]. 银川: 宁夏大学, 2020. [WU Lirong. Ultrasound cooperative enzymatic preparation of porous starch of broken rice and embedding application of functional ingredients[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2020.]
[37] KUBO M T K, AUGUSTO P E D, CRISTIANINI M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the physical stability of tomato juice[J]. Food Research International, 2013, 51(1): 170−179.
[38] 韩秀英. 基于酶法制备三种改性玉米多孔淀粉的表征及其包载姜黄素的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2022. [HAN Xiuying. Characterization of three modified maize porous starches based on enzymatic method and their application of encapsulated curcumin [D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.]