

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2025.02.009

胡中山, 周进杰, 陈磊, 等. 酶解改性辛烯基琥珀酸淀粉的制备及其理化性质研究[J]. 粮油食品科技, 2025, 33(2): 59-66.

HU Z S, ZHOU J J, CHEN L, et al. Preparation and property study of enzymatically modified octenyl succinate starch[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2025, 33(2): 59-66.

酶解改性辛烯基琥珀酸淀粉的 制备及其性能研究

胡中山¹, 周进杰¹, 陈磊¹, 黄伟¹, 冯涛²✉

(1. 上海牡丹香精香料有限公司, 上海 201210;

2. 上海应用技术大学 香化学部, 上海 201418)

摘要: 辛烯基琥珀酸淀粉(OSAS)在水中具有高粘度和低溶解度,常导致淀粉与辛烯基琥珀酸酐在碱性条件下的酯化反应效率低和辛烯基琥珀酸酐(OA)基团分布不均匀,而酶解OSAS可以解决这一问题。用蜡质玉米淀粉制备OSAS,用普鲁兰酶酶解改性辛烯基琥珀酸淀粉(E-OSAS),分子量随着酶的加入而降低,E-OSAS的取代度大于OSAS,随着普鲁兰酶添加量的增加,E-OSAS的取代度呈上升趋势,表观粘度显著下降。其粒径和多分散指数越小,zeta电位的绝对值越大。E₄₀-OSAS的粒径最小、均匀性和稳定性最好,其重均分子量(1.38×10^6 g/mol)最小、数均分子量(1.37×10^5 g/mol)最小、取代度最大(0.019)。实验结果可为新型微胶囊的研究提供一定的依据。

关键词: 蜡质玉米淀粉; 普鲁兰酶; 酶解; 辛烯基琥珀酸淀粉; 结构表征

中图分类号: TS213 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2025)02-0059-08

网络首发时间: 2025-02-12 14:43:44

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.ts.20250212.1011.002>

Preparation and Property Study of Enzymatically Modified Octenyl Succinate Starch

HU Zhong-shan¹, ZHOU Jin-jie¹, CHEN Lei¹, HUANG Wei¹, FENG Tao²✉

(1. Shanghai Peony Flavors and Fragrances Co., Ltd., Shanghai 201210, China;

2. Department of Fragrant Chemistry, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Octenylsuccinic anhydride starch (OSAS) has high viscosity and low solubility in water, which often leads to low efficiency in the esterification reaction between starch and octenylsuccinic anhydride under alkaline conditions, and uneven distribution of octenylsuccinic anhydride (OSA) groups. Enzymatic hydrolysis of OSAS can solve this problem. Using waxy corn starch to prepare OSAS, the molecular weight

收稿日期: 2024-07-25; 修回日期: 2024-08-12; 录用日期: 2024-08-12

基金项目: 国家自然科学基金“直链淀粉/ β -乳球蛋白/ α -亚油酸水溶性三聚体纳米胶囊的自组装行为及其作为柑橘汁脱苦剂的应用”(31371736); 上海烟草集团有限责任公司科技项目“新款爆珠生产技术研究”(K2024-2-036P)

Supported by: National Natural Science Foundation of China “Self-assembly Behavior of Water-Soluble Trimer Nanocapsules of Amylose/ β -lactoglobulin/ α -linoleic Acid and Its Application as Citrus Juice Bitter Remover” (No. 31371736); Technology Project of Shanghai Tobacco Group Co., Ltd “Research on the Production Technology of New Burst Beads” (No. K2024-2-036P)

第一作者: 胡中山, 男, 1995年出生, 硕士, 助理工程师, 研究方向为香精稳态化和淀粉科学, E-mail: 18827511750@163.com

通信作者: 冯涛, 男, 1978年出生, 博士, 教授, 研究方向为香精稳态化和淀粉科学, E-mail: fengtao@sit.edu.cn

of enzyme-modified octenylsuccinic anhydride starch (E-OSAS) decreased with the addition of pullulanase. The degree of substitution of E-OSAS was greater than that of OSAS, and as the amount of pullulanase increased, the degree of substitution of E-OSAS showed an upward trend, while the apparent viscosity decreased significantly. The smaller particle size and polydispersity index (PDI), the larger the absolute value of the zeta potential. E40-OSAS, with the smallest particle size, the best homogeneity and stability, had the smallest weight average molecular weight (1.38×10^6 g/mol), the smallest number average molecular weight (1.37×10^5 g/mol), and the largest degree of substitution of 0.019. This study provides some basis for the research of new microcapsules.

Key words: waxy corn starch; pullulanase; enzymolysis; octenyl succinate starch; structure characterization.

淀粉是第二大多糖，也是人类饮食仅次于纤维素的主要能量提供者。它还可以作为生物可降解和生物相容性材料^[1]。天然淀粉含有丰富的羟基，使其在糊化后对水有很高的亲和力。改性淀粉相对于天然淀粉而言，通常具有优越的理化性质和功能。如淀粉经辛烯基琥珀酸酐酯化后具有两亲性，可用作微胶囊壁材和乳化剂^[2]。

辛烯基琥珀酸淀粉 (Octenyl succinate starch, OSAS) 是在碱性条件下通过酯化反应生成的^[3]。此法研究较为广泛，以优化反应条件为主。此外，预处理如机械搅拌^[4]、超声^[5]以及加热和酶^[6]也被证明可以提高改性效率。Sweedman 等^[7]及 Ackar 等^[8]评估了这种方法的实验参数，但由于 OSAS 在水中溶解度低，常导致辛烯基琥珀酸 (Octenyl succinic anhydride, OSA) 基团分布不均匀，反应效率低^[5]，且 OSAS 在水中粘度高，限制了其工业应用。

为了解决这些问题，应开发出粘度更低、取代度更高、淀粉分子上 OSA 基团分布更均匀、以及包埋性能更好的微胶囊壁材 OSAS，从而增加微胶囊的应用范围。酶法处理 OSAS 可以解决这一问题。Li 等发现， α -淀粉酶处理可改善 OSAS 乳化性能^[9]。Xu 等发现经过 β -淀粉酶消化的 OSAS 平均分子量降低，取代度和支化度增加^[10]。Hong 等研究了盐酸水解 OSAS 的结构和乳化性能，发现与天然 OSAS 相比，水解 OSAS 的粘度降低，乳化性能显著增强^[11]。Randal 等发现， α -淀粉酶处理的 OSAS 具有更高的取代度、更低的粘度和更好的热稳定性^[12]。

为研究普鲁兰酶的不同添加量对 OSAS 的影响，本研究以蜡质玉米淀粉为原料，以辛烯

基琥珀酸酐为修饰剂，以普鲁兰酶为酶解剂，制备了一系列不同分子量的 E-OSAS，利用表征手段验证酯化反应是否成功，同时测定了 E-OSAS 的分子量、取代度、表观粘度、晶型、热稳定性、表观形貌和粒径，以期为新型微胶囊壁材的研究提供一些依据。本研究不涉及微胶囊的制备，在后续研究工作中将开展微胶囊香精的制备。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蜡质玉米淀粉、辛烯基琥珀酸酐 ($\geq 95.0\%$) 和普鲁兰酶 (1 000 ASPU/g): 国药 (上海) 试剂有限公司; 其他试剂: 上海泰坦科技股份有限公司, 分析级。

1.2 仪器与设备

Avance NEO 600 MHz ^1H NMR 核磁共振仪 (配备 PABBO 探针): 瑞士布鲁克巴厄斯宾有限公司; Q5000 IR 热重分析仪: 美国沃特斯公司; IS5 傅立叶变换红外光谱仪: 美国赛默飞世尔科技公司; DAWN HELEOS II HPSEC-MALLS-RI 多角度激光光散射凝胶色谱联用仪: 美国怀雅特公司; Rigaku Ultimate IV X 射线衍射仪: 日本理学公司; NanoBrook Omni 多角度粒度与高灵敏度 Zeta 电位分析仪: 美国布鲁克海文仪器公司; TECNAI G2F20 场发射透射电子显微镜: 美国 FEI 公司; NDJ-5S 数字式粘度计: 上海精天电子仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 OSAS 的准备

OSAS 根据 Li 等^[9]和 Guo 等^[13]的方法制备。将 60 g 蜡质玉米淀粉与 130 mL 去离子水混合，再用 0.5 mol/L NaOH 将淀粉水溶液的 pH 调至

8.5, 缓慢加入 1.2 g 辛烯基琥珀酸酐乙醇溶液(辛烯基琥珀酸酐:乙醇, 1:2, v/v), 在 35 °C, 300 rpm 下搅拌反应 4 h。然后中和混合物以终止反应, 离心(2 775×g, 5 min), 用 75%乙醇溶液洗涤, 冷冻干燥 48 h, 并研磨成粉末(直径小于 0.15 mm), 得到的粉末称为 OSAS。

1.3.2 E-OSAS 纳米粒子的制备

将 30 g OSAS 加入 200 mL Na₂HPO₄-柠檬酸缓冲液(pH=5.0)中, 在沸水浴中搅拌加热 40 min 形成糊状物。当糊状物温度降至 58 °C 时, 加入不同量的普鲁兰酶(10、20、30 或 40 ASPU/g)。在相同温度下搅拌水解 8 h, 然后在 100 °C 下加热 15 min 使酶失活。将水解物离心(11 100×g, 5 min), 收集上清液并冷冻干燥。其中, 添加 10、20、30 和 40 ASPU/g 制备的干燥粉末分别命名为 E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS。

E-OSAS 纳米颗粒根据 Hu 等^[14]的方法稍作修改制备。将 E-OSAS 加入磷酸盐缓冲液(pH=7.4)中, 制备固体含量为 10 mg/mL 的悬浮液, 然后在 37 °C 下搅拌 6 h, 用无水乙醇洗涤 3 次, 冻干 48 h。

1.3.3 OSAS 和 E-OSAS 分子量的测定

将 20 mg OSAS 或 E-OSAS 溶解在 4 mL 二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)中, 并在 100 °C 下加热。样品经 0.45 μm 过滤器过滤后注入系统 100 μL。色谱柱以 0.5 mL/min 的流速用 DMSO 进行洗脱。淀粉溶液 DN/DC 值为 0.100 mL/g。色谱柱温度设置为 25 °C^[11]。

1.3.4 取代度的测定

根据 Tizzotti 等^[15]的方法, 通过 ¹H NMR 测定取代度(Degree of substitution, DS)。在含有 0.5% (w/w) 溴化锂的 DMSO-D₆ 中, 分别将 20 mg 蜡质玉米淀粉、OSAS 或 E-OSAS 在 80 °C 下溶解, 然后转移到含有 20 mg 三氟乙酸-D1(Trifluoroacetic acid, TFA-D1) 的核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)管中。以下为 DS 计算公式:

$$DS = \frac{I_{0.89}}{3(I_{\alpha-1,6} + I_{\alpha-1,4} - I_{r-e})} \quad \text{式(1)}$$

式中, I_{0.89} 是 OSA 的 CH₃ 基团信号的 ¹H NMR 积分, I_{α-1,6} 和 I_{α-1,4} 分别是 α-1,6 约为 4.75 ppm 的

¹H NMR 积分和 α-1,4 约 5.11 为 ppm 的 ¹H NMR 积分。I_{r-e} 对应于还原链末端。

1.3.5 表观粘度的测定

将 E-OSAS 加入蒸馏水中, 制备成 1% 淀粉悬浮液。使用装有 1 号转子的粘度计测量样品表观粘度, 测试温度为室温, 转速为 60 r/min。

1.3.6 傅立叶变换红外光谱

将 1 mg 蜡质玉米淀粉、OSAS 或 E-OSAS 与 200 mg 纯溴化钾混合并压制成薄片。使用傅立叶变换红外光谱仪在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内进行检测, 扫描数为 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.7 热重分析

校准仪器后, 将 5 mg 样品放入固态坩埚内密封, 在初始温度 30 °C、终点温度 500 °C、升温速度 10 °C/min、氮气流速 20 mL/min 的条件下测试。

1.3.8 X 射线衍射

测试波长为 1.541 8 Å, 扫描角度 5°~40°, 扫描速度 5°/min, 电压 40 kV, 电流 40 mA。

1.3.9 粒径、多分散指数和 zeta 电位的测定

以 DLS Particle Sizing Measurement 模式对样品进行粒径和多分散指数的测量, 样品的 Zeta 电位测量方法是 ALS Zeta Potential Measurement。

1.3.10 透射电子显微镜

在水中加入 E-OSAS, 配置浓度为 0.1% (w/v), 超声 1 min, 取 30 μL 样品添加到 200 目铜网上, 在红外灯下干燥, 用醋酸铀染色, 用水洗涤, 进行成像, 加速电压为 200 kV。

1.4 数据处理

实验数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示, 使用 SPSS 23.0 统计软件进行分析, 采用邓肯多重范围检验统计分析, 显著水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 分子量的测定

由图 1 和表 1 可知, OSAS 的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)分别为 1.03 × 10⁷ g/mol 和 1.52 × 10⁶ g/mol, 均大于 E-OSAS。这表明酶解后的 OSAS 的分子量降低。Han 等^[16]发现, 酶解后 OSAS 的分子量和表观粘度呈下降趋势。E-OSAS 的分子量(M_w和 M_n)随着普鲁兰酶浓度的增加而降

低。例如, Mw 从 E₁₀-OSAS 的 3.70×10^6 g/mol 下降到 E₄₀-OSAS 的 1.38×10^6 g/mol。Mn 则从 1.35×10^6 g/mol 下降到 1.37×10^5 g/mol。当加入更多的酶时, α -1,6-糖苷键的断裂效率会更高, 从而形成更短的葡聚糖链。对于 OSAS 和 E-OSAS 来说, 数值都是大于 1 的。对于单个分散颗粒, 分散度 (Mw/Mn) 等于 1。对于含有链长不均匀的聚合物的体系, Mw/Mn 总是大于 1^[16]。在 OSAS 和 E-OSAS 中, 两者所含支链淀粉聚合度不同, 因此数值较高。

2.2 取代度的测定

DS 可以通过滴定法^[17-19]或使用 ¹H NMR 光谱法^[20-21]来测定。¹H NMR 光谱如图 2 所示, 与蜡质玉米淀粉相比, E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 在 0.89 ppm 处出现了 OSA 的 CH₃ 基团的核磁共振峰, 这表明 OSA 基团成功接入蜡质玉米淀粉中。此外, E-OSAS 中 I_{0.89} (OSA 的

CH₃ 基团信号的 ¹H NMR 积分) 值随着普鲁兰酶添加量的增加而变大。由表 2 可知, OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 的取代度呈上升趋势, 并且 E-OSAS 的 DS 大于 OSAS, E-OSAS 的 DS 随着普鲁兰酶添加量的增加呈增加趋势。这可能是由于 E-OSAS 制备过程中去除了部分没有被取代的老化淀粉^[10]。

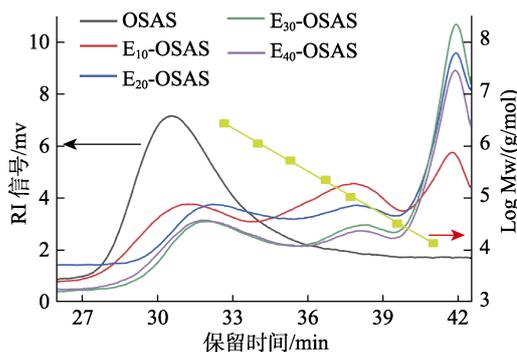


图 1 不同浓度普鲁兰酶产生的 OSAS 和 E-OSAS 的分子量分布
 Fig.1 Molecular weight distribution of OSAS and E-OSAS produced at different concentrations of pullulanase

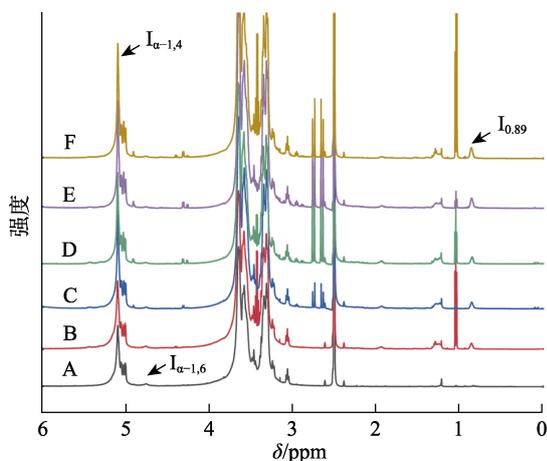
表 1 OSAS 和 E-OSAS 分子量的测定结果

Table 1 The measurement results of the molecular weight of OSAS and E-OSAS

样品	Mw/(g/mol)	Mn/(g/mol)	分散度(Mw/Mn)
OSAS	$(1.03 \pm 0.02) \times 10^7$ ^b	$(1.52 \pm 0.04) \times 10^6$ ^b	6.78 ± 0.11 ^b
E ₁₀ -OSAS	$(3.70 \pm 0.01) \times 10^6$ ^a	$(1.35 \pm 0.02) \times 10^6$ ^a	2.74 ± 0.15 ^c
E ₂₀ -OSAS	$(2.54 \pm 0.02) \times 10^6$ ^d	$(2.17 \pm 0.02) \times 10^5$ ^d	11.71 ± 0.19 ^a
E ₃₀ -OSAS	$(1.74 \pm 0.02) \times 10^6$ ^c	$(2.09 \pm 0.03) \times 10^5$ ^c	8.33 ± 0.12 ^e
E ₄₀ -OSAS	$(1.38 \pm 0.01) \times 10^6$ ^c	$(1.37 \pm 0.02) \times 10^5$ ^c	10.07 ± 0.13 ^d

注: 同一列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

Note: Different letters in the same column indicate significant difference ($P < 0.05$), same as below.



注: 蜡质玉米淀粉 (A); OSAS (B); E₁₀-OSAS (C); E₂₀-OSAS (D); E₃₀-OSAS (E); E₄₀-OSAS (F)。

Note: waxy corn starch (A); OSAS (B); E₁₀-OSAS (C); E₂₀-OSAS (D); E₃₀-OSAS (E); E₄₀-OSAS (F)。

图 2 核磁共振氢谱图

Fig.2 The ¹H-NMR spectra

表 2 OSAS 和 E-OSAS 取代度的测定结果

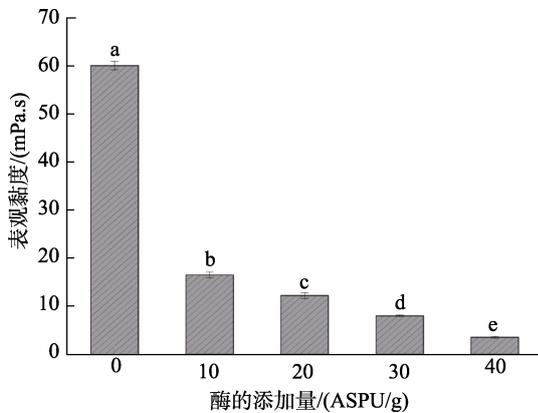
Table 2 Measurement results of the degree of substitution of OSAS and E-OSAS

样品	DS
OSAS	0.012 ± 0.001 ^a
E ₁₀ -OSAS	0.014 ± 0.002 ^b
E ₂₀ -OSAS	0.015 ± 0.002 ^c
E ₃₀ -OSAS	0.017 ± 0.001 ^d
E ₄₀ -OSAS	0.019 ± 0.002 ^c

2.3 表观粘度的测定

粘度源于分子纠缠, 对于具有相同成分的化学物质, 粘度通常与分子量正相关^[22]。从图 3 中可以看出, OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 的表观粘度分别为 60.23、16.63、12.33、8.13 和 3.65 mPa·s。这说明 OSAS 经普鲁

兰酶酶解后,其表观粘度降低,造成这一现象的原因是鲁普兰酶切断 OSAS 的 α -1,6 糖苷键,导致 OSAS 的链长和分子量减少。



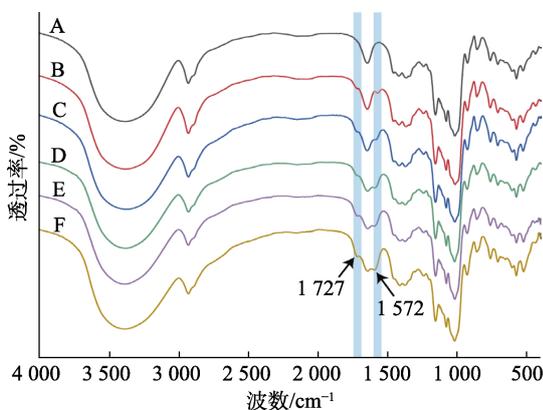
注:不同字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

Note: Different letters indicate significant difference, $P < 0.05$.

图3 普鲁兰酶的添加量对 E-OSAS 表观粘度的影响
 Fig.3 The effect of the amount of pullulanase added on the apparent viscosity of E-OSAS

2.4 傅立叶变换红外光谱

蜡质玉米淀粉(A)、OSAS(B)、E₁₀-OSAS(C)、E₂₀-OSAS(D)、E₃₀-OSAS(E)和E₄₀-OSAS(F)的傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)如图4所示。3 440 cm⁻¹处的峰归因于羟基的弯曲振动,2 931 cm⁻¹处的峰归因于C—H的拉伸振动,928 cm⁻¹、1 018 cm⁻¹和1 155 cm⁻¹处的峰是由于C—O拉伸振动。OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS和E₄₀-OSAS与



注:蜡质玉米淀粉(A); OSAS(B); E₁₀-OSAS(C); E₂₀-OSAS(D); E₃₀-OSAS(E); E₄₀-OSAS(F)。

Note: waxy corn starch (A); OSAS (B); E₁₀-OSAS (C); E₂₀-OSAS (D); E₃₀-OSAS (E); E₄₀-OSAS (F).

图4 傅立叶变换红外光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy chart

蜡质玉米淀粉相比较为相似,除了在1 727 cm⁻¹和1 572 cm⁻¹处出现新的特征峰。1 727 cm⁻¹处峰的出现是由于C=O基团的拉伸振动,表明酯化反应成功^[23],这与¹H NMR核磁共振峰结果一致。1 572 cm⁻¹处的特征峰是由于羧基的不对称拉伸振动^[24]。从图4可以观察到,这两个峰的强度随着普鲁兰酶的添加而略有增加,这与前面实验中取代度的结果一致。

2.5 热重分析

由热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)结果(图5)可知,蜡质玉米淀粉、OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS和E₄₀-OSAS主要有两个失重阶段,具体信息如表3所示。所有样品第一阶段主要由于水分蒸发,第二阶段主要是降解造成的^[24]。一般而言,样品最高降解温度越高表明其热稳定性越好^[14]。蜡质玉米淀粉最高降解温度比OSAS高,这可能是由于酯化反应引入OSA基团,使OSAS的疏水性增加,并使其结晶结构的一部

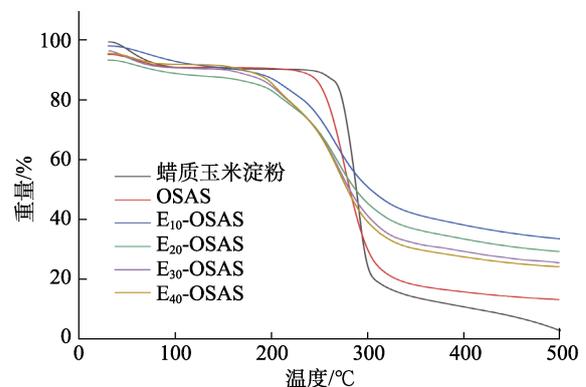


图5 蜡质玉米淀粉、OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS、E₄₀-OSAS的TGA图

Fig.5 TGA charts of waxy corn starch, OSAS, E₁₀-OSAS, E₂₀-OSAS, E₃₀-OSAS and E₄₀-OSAS

表3 蜡质玉米淀粉、OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS、E₄₀-OSAS的失重阶段

Table 3 Weight loss stage of waxy corn starch, OSAS, E₁₀-OSAS, E₂₀-OSAS, E₃₀-OSAS, E₄₀-OSAS °C

样品	第一阶段	第二阶段
蜡质玉米淀粉	30~105	202~354
OSAS	30~105	200~383
E ₁₀ -OSAS	30~105	154~380
E ₂₀ -OSAS	30~105	154~385
E ₃₀ -OSAS	30~105	154~391
E ₄₀ -OSAS	30~105	154~393

分受到破坏^[25]。E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 的最高降解温度分别为 266、268、270 和 272 °C。这表明样品的热稳定性随着酶的加入而逐渐增强。这可能是由于普鲁兰酶水解 OSAS 后, 由于反应物间的接触面积增加而增强了葡聚糖链之间的相互作用^[26]。

2.6 X 射线衍射

由 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 结果 (图 6) 可知, 蜡质玉米淀粉与 OSAS 在 15.10°、17.00°、17.74°和 22.86°处均有衍射峰, 显示其为 A 型结构。OSAS 衍射峰强度类似于蜡质玉米淀粉, 说明主要在非结晶区发生酯化反应^[27]。E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 呈现相似的衍射图谱, 但与蜡质玉米淀粉和 OSA 淀粉相比, 存在差异。峰出现在 16.80°、22.00°、23.90°、14.40°和 19.42°, 表明 E-OSAS 具有 B + V 型结构^[28]。A 型转化为 B + V 型, 可能是由于 OSAS 的结晶区和内部结构被普鲁兰酶破坏, 形成了外部亲水内部疏水结构。

2.7 粒径、多分散性指数和 Zeta 电位

由表 4 可知, E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 的粒径呈递减趋势, 这表明粒径随着其分子量的降低而减小, 当引入更多的 OSA 基

团时, 增加了 E-OSAS 的疏水性, 导致样品在水溶剂中形成紧密核心^[14]。E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 的多分散性指数 (Polydispersity index, PDI) 呈下降趋势。通常情况下, PDI 值越小, 样品的均匀性越好^[29]。因此, 在分子量降低的情况下, E-OSAS 的均匀性变得更好。由于重力作用, 分子量越高的样品沉降的可能性越大。E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS 和 E₄₀-OSAS 的 Zeta 电位绝对值呈现递增趋势, 并且 Zeta 电位的绝对值越大, 表示稳定性越好, 因此 E-OSAS 的稳定性随着分子量的减小呈现增强的趋势。综上, 粒径最小、均匀性最好、稳定性最好的是 E₄₀-OSAS。

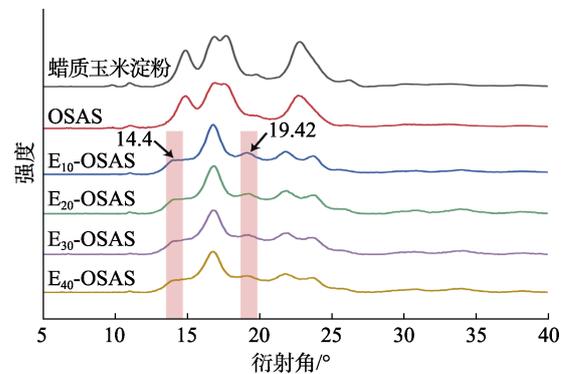


图 6 蜡质玉米淀粉、OSAS、E₁₀-OSAS、E₂₀-OSAS、E₃₀-OSAS、E₄₀-OSAS 的 XRD 图

Fig.6 XRD images of waxy corn starch, OSAS, E₁₀-OSAS, E₂₀-OSAS, E₃₀-OSAS and E₄₀-OSAS

表 4 分子量对粒径、多分散指数及 Zeta 电位的影响

Table 4 The influence of molecular weight on particle size, polydispersity index and Zeta potential

样品	粒径/nm	多分散指数	Zeta 电位/mv
E ₁₀ -OSAS	207.76±0.26 ^d	0.296±0.006 ^c	-20.39±1.64 ^c
E ₂₀ -OSAS	165.36±0.62 ^c	0.285±0.009 ^{bc}	-22.03±1.56 ^{bc}
E ₃₀ -OSAS	138.19±0.65 ^b	0.275±0.006 ^{ab}	-22.03±1.07 ^b
E ₄₀ -OSAS	107.27±0.11 ^a	0.263±0.008 ^a	-36.35±1.70 ^a

2.8 E-OSAS 的显微结构

如图 7 所示, E-OSAS 呈现的是一个重叠球体。E₁₀-OSAS (A)、E₂₀-OSAS (B)、E₃₀-OSAS (C) 和 E₄₀-OSAS (D) 的球体直径分别为 40~50、30~40、20~35 和 15~25 nm。这与粒径测量一致的是, 普鲁兰酶添加量大的产生较小的颗粒。但是从两种技术中获得的粒径绝对值彼此不同。粒

径测量了样品在水溶剂中的水动力直径, 而透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 检查了脱水状态下样品的物理直径^[26]。随着酶添加量的增加, 从图 7A~D 可以看出 OSA 淀粉的水解程度逐渐增加。特别是, 在图 7D 中, 淀粉水解后残留的颗粒较少, 而在图 7A 中残留的颗粒相对较多。由此可见, 普鲁兰酶的剂量效

应对水解淀粉起一定的作用。

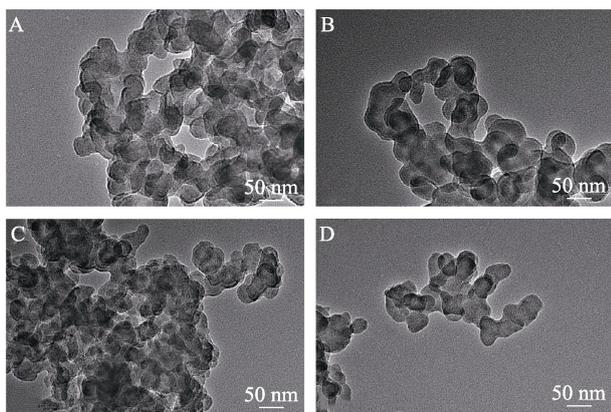


图7 E₁₀-OSAS (A)、E₂₀-OSAS (B)、E₃₀-OSAS (C)、E₄₀-OSAS (D) 的透射电子显微镜图

Fig.7 TEM images of E₁₀-OSAS (A), E₂₀-OSAS (B), E₃₀-OSAS (C) and E₄₀-OSAS (D)

3 结论

辛烯基琥珀酸淀粉在食品工业中应用较多, 主要用作微胶囊壁材和乳化剂。用普鲁兰酶降解 OSAS 导致 OSAS (或片段) 具有较低的粘度和分子量, 以及较高的取代度。通过改变酶的用量, 可以进一步调整这些特性。E-OSAS 表现出独特的热性能和晶体类型。这主要归因于淀粉内分子堆积的破坏和外部亲水和内部疏水的新结构的形成。若包埋疏水性风味物质, E-OSAS 的优势将体现出良好的乳化性能和包埋性能, 将在食品中获得更大的应用。由于本研究未使用 E-OSAS 包埋芯材制备微胶囊, 将在后续工作中进一步研究。

参考文献:

- [1] LUZ A, MARIA L H, MARIA L F. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 97-110.
- [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]. *粮油科技与经济*, 2017, 42(6): 73-76.
WAN C, LI T, LIU C C, et al. Research progress on octenyl succinic anhydride modified starch[J]. *Food Science and Technology and Economics*, 2017, 42(6): 73-76.
- [3] 张明月, 史苗苗, 闫溢哲, 等. 辛烯基琥珀酸酐改性淀粉的合成和表征研究[J]. *食品科技*, 2019, 44(5): 271-275.
ZHANG M Y, SHI M M, YAN Y Z, et al. Synthesis and characterization study of octenyl succinic anhydride modified starch[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(5): 271-275.
- [4] WANG C, HE X, FU X, et al. High-speed shear effect on properties and octenylsuccinic anhydride modification of corn starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 44: 32-39.
- [5] CHEN X, HE X, HUANG Q. Effects of hydrothermal pretreatment on subsequent octenylsuccinic anhydride (OSA) modification of cornstarch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 493-498.
- [6] BAI Y, SHI Y C. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 520-527.
- [7] SWEEDMAN M C, HASJIM J, TIZZOTTI M J, et al. Effect of octenylsuccinic anhydride modification on β -amylolysis of starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(1): 9-17.
- [8] ĐURDICA A, JURISLAV B, ANTUN J, et al. Starch modification by organic acids and their derivatives: A review[J]. *Molecules*, 2015, 20(10): 19554-19570.
- [9] LI Z, HONG Y, GU Z, et al. Emulsification properties of enzymatically treated octenyl-succinic anhydride starch[J]. *Starch Stärke*, 2014, 66(11-12): 1089-1095.
- [10] XU Y, HUANG Q, FU X, et al. Modification of starch octenylsuccinate by β -amylase hydrolysis in order to increase its emulsification properties-[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 48: 55-61.
- [11] HONG Y, LI Z, GU Z, et al. Structure and emulsification properties of octenyl succinic anhydride starch using acid-hydrolyzed method[J]. *Starch/Stärke*, 2017, 69(1-2): 1600039.
- [12] SHONGRN R L, VISWANATHAN A, FELKER F, et al. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch[J]. *Starch Stärke*, 2000, 52(6-7): 196-204.
- [13] GUO J L, TANG W M, LU S. et al. Solubility improvement of hesperetin by using different octenyl succinic anhydride modified starches[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2018, 95: 255-261.
- [14] HU Z S, FENG T, ZENG X L, et al. Structural characterization and digestibility of curcumin loaded octenyl succinic nanoparticles[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(8): 1073-1088.
- [15] TIZZOTTI M J, SWEEDMAN M C, TANG D, et al. New (1) h NMR procedure for the characterization of native and modified food-grade starches[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(13): 6913-6919.
- [16] HAN H, ZHANG H, LI E, et al. Structural and functional properties of OSA-starches made with wide-ranging hydrolysis approaches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 132-145.
- [17] SHARMA M, SINGH A K, YADAV D N, et al. Impact of octenyl succinylation on rheological, pasting, thermal and physicochemical properties of pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2016, 73: 52-59.
- [18] WANG C, TANG C H, FU X, et al. Granular size of potato

- starch affects structural properties, octenylsuccinic anhydride modification and flowability[J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 453-459.
- [19] ZHANG B, MEI J Q, CHEN B, et al. Digestibility, physicochemical and structural properties of octenyl succinic anhydride-modified cassava starches with different degree of substitution[J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 136-141.
- [20] SIMSEK S, OVANDO M M, MAREFATI A, et al. Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches[J]. *Food Research International*, 2015, 75: 41-49.
- [21] WHITNEY K, REUHS B L, OVANDO M M, et al. Analysis of octenylsuccinate rice and tapioca starches: Distribution of octenylsuccinic anhydride groups in starch granules[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211, 608-615.
- [22] CHEN D, NARAYANAN N, FEDERICI E, et al. Electrospinning induced orientation of protein fibrils[J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(7): 2772-2785.
- [23] CHAGN R R, XIONG L, LI M, et al. Preparation of octenyl succinic anhydride modified debranched starch vesicles for loading of hydrophilic functional ingredients[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 546-552.
- [24] CHAGN R R, YAGN J, GE S J, et al. Synthesis and self-assembly of octenyl succinic anhydride modified short glucan chains based amphiphilic biopolymer: Micelles, ultrasmall micelles, vesicles, and lutein encapsulation/release[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 67: 14-26.
- [25] YANG Z M, PENG Z, LI J H, et al. Development and evaluation of novel flavor microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(7): 272-277.
- [26] BAO J, XING J, PHILLIPS D L, et al. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(8): 2283-2287.
- [27] ZHENG Y, HU L L, DING N, et al. Physicochemical and structural characteristics of the octenyl succinic ester of ginkgo starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 94: 566-570.
- [28] FENG T, HU Z, WANG K, et al. Emulsion-based delivery systems for curcumin: encapsulation and interaction mechanism between debranched starch and curcumin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161: 746-754.
- [29] ZHANG D, JIANG F Y, LING J H, et al. Delivery of curcumin using a zein-xanthan gum nanocomplex: Fabrication, characterization, and *in vitro* release properties[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2021, 204: 111827-111827. 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。