

交联氧化乙酰化处理对慈姑淀粉理化特性的影响

周婷婷¹ 李 梦² 吴 迪¹ 梁鹏娟¹ 段丽丽¹ 戢得蓉¹

(1. 四川旅游学院烹饪与食品科学工程学院, 四川 成都 610100; 2. 四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625000)

摘要: [目的] 探究交联、交联氧化、交联氧化乙酰化处理对慈姑淀粉理化特性的影响。[方法] 以环氧氯丙烷作交联剂, 双氧水作氧化剂, 乙酸酐作乙酰化试剂, 对慈姑淀粉进行交联、交联氧化复合、交联氧化乙酰化复合改性, 并分析 3 种改性慈姑淀粉的理化特性和结构特性。[结果] 3 种改性慈姑淀粉的结构均为 A 型; 交联改性慈姑淀粉的热稳定性提高, 结晶度降低了 1.93%, $1\,047\text{ cm}^{-1}/1\,022\text{ cm}^{-1}$ 比值增大, 淀粉结构更加有序; 交联淀粉经氧化后透明度和溶解度提高, 结晶度达到最高, 红外光谱显示 $1\,011\text{ cm}^{-1}$ 处伯醇/仲醇羟基相连的 C—O, 857 cm^{-1} 处糖苷键的 C—O—C 伸缩振动非常明显; 交联氧化淀粉经乙酰化处理后凝沉性显著提高, 溶解度增加, 结晶度降低了 24.91%, $1\,047\text{ cm}^{-1}/1\,022\text{ cm}^{-1}$ 比值减小, 有序度下降。[结论] 复合改性在一定程度上改变了慈姑淀粉的品质, 在生产中可按实际需求选择相应的改性方法。

关键词: 慈姑淀粉; 交联; 氧化; 乙酰化; 复合改性

Effects of cross-linking oxidative acetylation on the quality of arrowhead starch

ZHOU Tingting¹ LI Meng² WU Di¹ LIANG Pengjuan¹ DUAN Lili¹ JI Derong¹

(1. College of Culinary and Food Science Engineering, Sichuan Tourism College, Chengdu, Sichuan 610100, China;

2. School of Food and Technology of Sichuan Agricultural University, Yaan, Sichuan 625000, China)

Abstract: [Objective] This study aimed to investigate the effects of cross-linking, cross-linking oxidation and cross-linking oxidative acetylation on the physicochemical properties of arrowhead starch. [Methods] Arrowhead starch was modified using epichlorohydrin as cross-linking agent, hydrogen peroxide as oxidizing agent, and acetic anhydride as acetylation agent to produce cross-linked starch, cross-linked oxidative starch, and cross-linked oxidative acetylation starch. The physicochemical and structural properties of these modified starches were analyzed. [Results] All three modified starches exhibited a type A crystalline structure with improved thermal stability. Crystallinity decreased by 1.93%, while the ratio of $1\,047\text{ cm}^{-1}/1\,022\text{ cm}^{-1}$ increased, indicating a more ordered starch structure. Cross-linking oxidation enhanced the transparency and solubility of the starch, achieving the highest crystallinity among the modifications. Infrared spectroscopy revealed distinct C—O bonds associated with primary/secondary alcohol hydroxyl group at $1\,011\text{ cm}^{-1}$ and the C—O—C stretching vibration of the glucoside bond at 857 cm^{-1} were very obvious. After acetylation, the coagulability, solubility of cross-linked oxidized starch were significantly improved, the crystallinity decreased by 24.91%, and the ratio of $1\,047\text{ cm}^{-1}/1\,022\text{ cm}^{-1}$ declined, reflecting a reduction in structural order. [Conclusion] Compound modification techniques can significantly enhance the quality of arrowhead starch. The appropriate modification method can be selected based on specific application requirements.

Keywords: arrowhead starch; crosslinking; oxidation; acetylation; composite modification

慈姑又名慈菇、茨菇等,为慈菇属水生草本植物,其根茎为主要食用部分,富含淀粉^[1]。慈姑淀粉颗粒较小,多为圆形或椭圆形,具有 A 型结晶结构,与荸荠、菱角、绿豆、马铃薯、豌豆、玉米和木薯 7 种淀粉相比,慈姑淀粉凝

胶的硬度、黏附性、咀嚼性适中,弹性较好^[2-3],但其热稳定性差,透明度较低^[4]等,一定程度上限制了慈姑深加工产品的延伸。

目前,常见的变性淀粉制备方法有化学方法、物理方

基金项目: 四川旅游学院科研创新团队滚动专项(编号:22SCTUTG01);大学生创新创业训练项目(编号:202211552057);四川旅游学院校级重点科研项目(编号:19SCTUZZ04)

通信作者: 戢得蓉(1989—),女,四川旅游学院副教授,硕士。E-mail: 240765570@qq.com

收稿日期: 2024-03-15 **改回日期:** 2024-10-27

法及酶法等,不同的变性条件对淀粉性质的影响不同。在单一条件基础上,多种方法联用的二元、三元复合改性方式是近年来变性淀粉制备的常见方法。交联、氧化、乙酰化在淀粉中的利用均属于化学变性淀粉的制备方式。目前对慈姑变性淀粉的制备有次氯酸钠^[5]、过氧化氢^[2]、抗性淀粉^[6]等,均为单一变性淀粉的制备,所制备的淀粉各有优缺点,但有关复合变性慈姑淀粉的研究尚未见报道。

环氧氯丙烷是淀粉改性中常用的交联剂,其分子中具有活泼的环氧基和氯基,交联效果好,具有极高的化学稳定性^[7]。淀粉经交联处理后,交联剂被引用到分子中,使淀粉颗粒间包裹得更加紧密,而酸、碱、热等条件对其影响作用较小,往往具有比原淀粉透明、耐酸、耐剪切、耐热等的优点^[8-9]。双氧水是制备氧化淀粉的一种重要氧化剂,作用后的原料具有无毒、无异味、无污染等特点,是一种环境友好型改性剂,而淀粉氧化主要发生在淀粉分子中 α -1,4、 α -1,6糖苷键和羟基上,羰基、醛基或羧基比例明显提升,使淀粉分子中部分糖苷键被破坏,发生一定的降解,从而提高淀粉白度,降低糊化温度及糊化黏度,使其透明度增加、黏结力增高,形成良好的成膜性^[10-11]。在淀粉分子中引入乙酰基可提高淀粉糊的透明度,降低糊化温度^[12],乙酰化淀粉常用作食品增稠剂或稳定剂。将交联、氧化、乙酰化三者联用,可以制备三元复合淀粉,预期能最大化集合3种方法的优势。

研究拟以环氧氯丙烷作交联剂,双氧水为氧化剂,乙酸酐作乙酰化试剂对慈姑淀粉进行交联、交联氧化复合、交联氧化乙酰化复合改性,并分析改性后淀粉的理化性质和结构特性,以期获得透明度高、糊化温度低的慈姑淀粉,丰富变性慈姑淀粉种类的同时为慈姑淀粉的利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

慈姑淀粉:弥勒市竹园镇蔗林食品厂;

环氧氯丙烷、过氧化氢、氢氧化钠、盐酸、亚硫酸氢钠、乙酸酐、葡萄糖标准溶液、胰 α -淀粉酶(120 U/mL)、葡萄糖淀粉酶(80 U/mL)等:成都市科龙化工试剂;

循环式真空泵:SHZ-0(Ⅲ)型,巩义市予华仪器有限责任公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,郑州长城科工贸有限公司;

摇摆式高速万能粉碎机:DFY型,温岭市林大机械有限公司;

恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,巩义市予华仪器有限责任公司;

紫外分光光度计:UV8100型,北京莱伯泰科仪器有

限公司;

电热鼓风干燥器:101-6A型,北京中兴伟业仪器有限公司;

真空冷冻干燥机:FD-1A-50型,北京博医康实验仪器有限公司;

色差仪:SC-80C型,北京康光仪器有限公司;

分析天平:FA1004型,常州衡正电子仪器有限公司;

X-射线衍射仪:Rigaku smartlab 9型,日本理学株式会社;

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet is 50型,美国赛默飞公司;

场发射扫描电子显微镜:SIGMA HD型,德国蔡司公司;

台式高速冷冻离心机:H2050R型,长沙湘仪离心机仪器有限公司;

测量仪:Q200 DSC型,美国TA公司。

1.2 试验方法

1.2.1 改性慈姑淀粉制备

(1) 交联淀粉:称取300 g(干基)淀粉,加入蒸馏水配成40%的淀粉乳,加入4.5 g环氧氯丙烷并搅匀,用3%(质量分数)NaOH溶液调节pH至10,30℃恒温震荡2 h,用10%(质量分数)HCl溶液调节pH至6,抽滤、洗涤、干燥、研碎,过300目筛得到交联淀粉^[13]。

(2) 交联氧化淀粉:参考高群玉等^[14]的方法并调整,称取160 g交联淀粉制成40%的淀粉乳,用3% NaOH和10% HCl调节pH至8,加入淀粉干基质量10%的双氧水,30℃反应2 h,洗涤、抽滤、烘干、粉碎,过300目筛得交联氧化淀粉。

(3) 交联氧化乙酰化淀粉:参考黄秀锦等^[15]的方法并调整,称取80 g交联氧化淀粉配制成40%的淀粉乳,匀速缓慢滴加淀粉干基质量6%的乙酸酐,30℃反应2 h,用HCl调节pH至6~7,洗涤、抽滤、烘干、粉碎,过300目筛得交联氧化乙酰化淀粉。

1.2.2 透明度测定 参考李佳佳等^[16]的方法。

1.2.3 凝沉性测定 参考谢亚敏等^[17]的方法并修改。冷却至室温后,将淀粉乳移入量筒内,保鲜膜封口,静置,每隔一定时间记录上层清液的体积。

1.2.4 冻融稳定性测定 参考戴得蓉等^[2]的方法略作调整:称取一定质量的淀粉样品配制成浓度为7%的淀粉悬浮液(以干基计),盖紧盖子后于冰箱(-20℃)冷冻24 h,室温下自然解冻,4 000 r/min离心20 min。

1.2.5 溶解度和溶胀度测定 参考郭泽斌等^[18]的方法略作调整:于不同温度下(35,50,65,80,95℃)搅拌30 min,静置冷却,4 000 r/min离心20 min。

1.2.6 偏光十字测定 参考张倩等^[19]的方法。

1.2.7 消化特性测定 参考童姝等^[20]的方法。

1.2.8 色差测定 利用色差计测定样品的 L^* 、 a^* 和 b^* 。

1.2.9 X-射线衍射扫描 取适量样品,制片,用X-衍射仪测试得到衍射图和数据,分析淀粉结晶结构的变化。

1.2.10 电镜扫描 将慈姑淀粉及氧化淀粉进行真空冷冻干燥,研碎,使其均匀分散并用双面胶固定在铜台上,喷金后用扫描电镜观察。

1.2.11 红外光谱分析 采用KBr压片法测定,波数范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

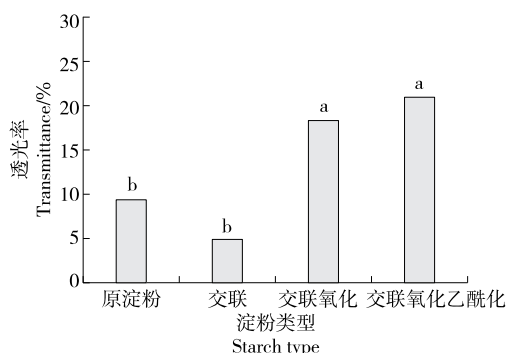
1.2.12 差示扫描量热法分析 将样品放入差示扫描量热仪中,测定温度范围为 $-89.96\sim 395.06\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.2.13 数据统计分析 采用Origin、SPSS和Excel软件进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 透明度

由图1可知,慈姑淀粉经交联后,透光率降低,可能是由于交联过程引入了交联键,淀粉颗粒结构增强,光线不易穿透,淀粉糊的透明度降低^[21]。交联后的淀粉经氧化和乙酰化后,透光率明显增加,可能是交联淀粉经双氧水氧化后形成了羧基,羧基的空间位阻大,使淀粉分子间氢键的作用力减弱^[15];同时,氧化后淀粉大分子水解为小分子,透光率上升^[22]。交联氧化乙酰化淀粉的透明度升高可能是淀粉分子中接入了乙酰基基团,淀粉分子之间的氢键减弱,糊化更均匀,从而提高了淀粉糊的透明度^[23]。就透光率而言,二元、三元复合改性后的淀粉性质显著优于单一改性。



字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图1 不同淀粉的透光率

Figure 1 Light transmittance of different starches

2.2 凝沉性

交联淀粉的凝沉性与交联度有关。由图2可知,除第2天的凝沉性有变化外,3种改性慈姑淀粉的凝沉性相近,其中交联处理对慈姑淀粉的凝沉性影响最小,可能是交

联程度较低;交联慈姑淀粉经氧化和乙酰化处理后,析出的上清液体积略有增加,说明交联氧化、交联氧化乙酰化慈姑淀粉凝沉性提高,凝沉稳定性变差,可能是经氧化、乙酰化处理后的交联淀粉结构变得疏松,有利于水分子的析出^[15],降低了慈姑淀粉的凝沉稳定性。

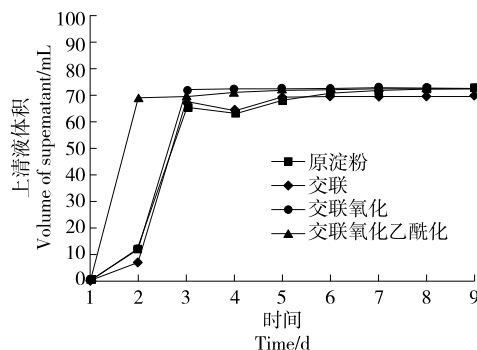


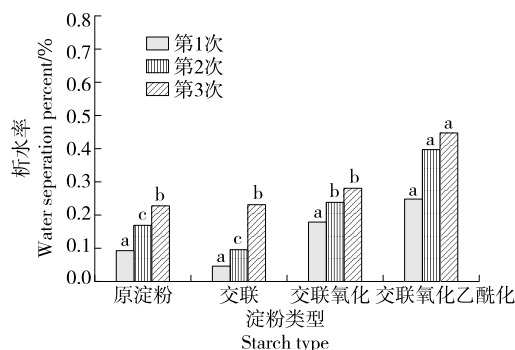
图2 不同淀粉的凝沉性

Figure 2 Coagulation of different starches

2.3 冻融稳定性

由图3可知,随着冻融次数的增加,4种淀粉的析水率增大。慈姑淀粉经交联改性后,析水率略微降低,在第3次循环冷冻后与慈姑原淀粉的无显著差异,说明交联改性对慈姑淀粉的冻融稳定性影响较小。交联淀粉经双氧水氧化处理后,析水率变大,冻融稳定性变差,这可能是因为氧化处理亲水基团羧基增多,交联氧化淀粉水合作用增强,持水性下降,析水率上升,与卢鑫^[22]的研究结果基本一致。乙酰化处理后,淀粉的析水率显著增加,冻融稳定性明显变差,说明乙酰化降低了淀粉的亲水性,并在水分存在下,阻止了淀粉羟基与水分子之间氢键的形成^[24],使得交联氧化乙酰化淀粉的保水力下降,析水率上升,与溶解度的结果一致。

冻融稳定性数值通常用于评估淀粉是否适用于冷冻食品与速冻食品中,慈姑淀粉经交联、交联氧化、交联



字母不同表示组内差异显著 ($P < 0.05$)

图3 不同淀粉的冻融稳定性

Figure 3 Freeze-thaw stability of different starches

氧化乙酰化复合处理后表现出与慈姑原淀粉差别较小甚至冻融稳定性降低的现象,若要改性慈姑淀粉用于冷冻食品或速冻食品中,不推荐使用交联改性、交联氧化复合改性和交联氧化乙酰化复合改性 3 种改性方法。

2.4 溶解度和溶胀度

由图 4 和图 5 可知,与原淀粉相比,经交联处理的慈姑淀粉的溶解度和溶胀度均有所降低,可能是交联处理后引入了交联键,增强了淀粉颗粒间的强度,淀粉颗粒溶胀受到抑制,与水的相互作用力减弱,降低了淀粉在水中的溶解度^[25]。交联氧化处理后,溶解度高于原淀粉,溶胀度小于原淀粉,氧化处理过程向交联淀粉中引入了羧基,而羧基是亲水基团,且氧化作用破坏了交联淀粉颗粒的表面和内部,交联氧化淀粉的水合作用增强,其水溶性增加,持水力下降^[26],溶解度高于交联处理后的慈姑淀粉,且随温度的升高差异变得越来越大;交联氧化淀粉经乙酰化改性后,溶解度进一步上升,溶胀度则降低,可能是因为交联氧化乙酰化淀粉中引入了乙酰基基团,而该基团为亲水基团^[22],继续增强了交联氧化乙酰化淀粉颗粒间的相互作用,使其在水中的持水力下降,溶解度增加。

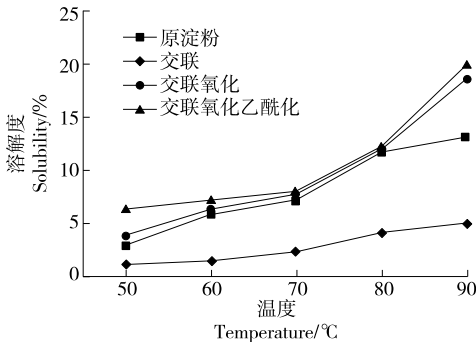


图 4 不同淀粉的溶解度

Figure 4 Solubility of different starches

2.5 消化特性

根据淀粉在人体小肠中的消化速度可将其分为快速消化淀粉(RDS)(20 min内可被消化吸收)、慢速消化淀粉

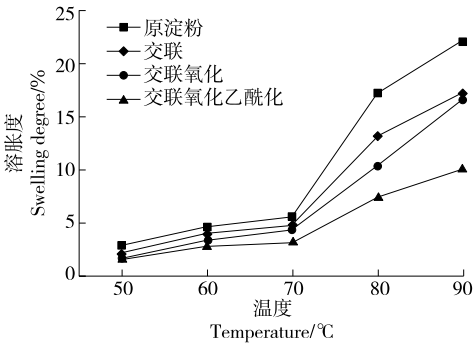


图 5 不同淀粉的溶胀度

Figure 5 Degree of swelling of different starches

(SDS)(20~120 min内可被消化吸收)和抗性淀粉(RS)(120 min内不可被消化吸收)。由图 6 可知,与慈姑原淀粉相比,3 种改性慈姑淀粉中的 SDS 含量基本不变,RDS 含量略微增加,RS 含量略微降低,说明交联、交联氧化、交联氧化乙酰化改性对慈姑淀粉的消化性影响不显著,若要对消化性进行改变,还需要尝试多种方法。

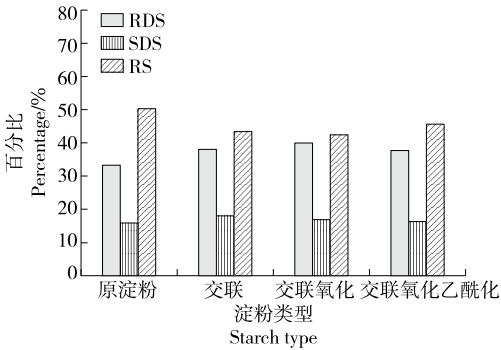


图 6 不同淀粉的消化特性

Figure 6 Digestive characteristics of different starches

2.6 色差

由表 1 可知,与原淀粉相比,3 种改性慈姑淀粉的明度显著提高,黄色度显著降低,说明改性后的淀粉在外观上均优于原淀粉,可以通过交联、交联氧化、交联氧化乙酰化改性来改善慈姑淀粉的外观。

表 1 淀粉的色差及部分其他结果[†]

Table 1 Color difference of starch and some other results

淀粉类型	L^*	a^*	b^*	晶型	结晶度/%	1 047 cm^{-1} /1 022 cm^{-1}
原淀粉	92.07±0.17	2.84±0.25	10.33±0.19 ^a	A	21.89	1.246 1
交联	95.30±0.81	2.59±0.34	9.64±0.40 ^b	A	19.96	1.249 4
交联氧化	93.44±0.83	2.66±0.31	9.61±0.19 ^b	A	44.16	1.186 2
交联氧化乙酰化	94.20±0.41	2.66±0.26	9.22±0.49 ^c	A	19.25	1.192 4

[†] 同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

2.7 X-射线衍射

由图7和表1可知,4种淀粉在 15.07° , 17.10° , 17.96° , 23.14° 处有明显的吸收峰,峰型和位置相似,属于典型的A型结构,慈姑淀粉晶型未随改性发生转变,晶型结构仍保持A型。影响淀粉结晶度的因素有支链淀粉链长分布、结晶区的双螺旋取向、支链淀粉中短链的比例以及结晶大小,慈姑淀粉经交联改性后,结晶度降低了1.93%,表明交联反应发生在结晶区,淀粉的结晶区受到破坏^[27];交联淀粉经氧化改性后,结晶度升高了24.2%,可能是由于淀粉的有机官能团不易被双氧水中的活性氧化,氧化程度低^[28];交联氧化淀粉经乙酰化改性后,结晶度降低了24.91%,说明引入乙酰基会限制淀粉分子链间的氢键作用,破坏淀粉的结晶区,无定形区的比例相对增加^[29]。

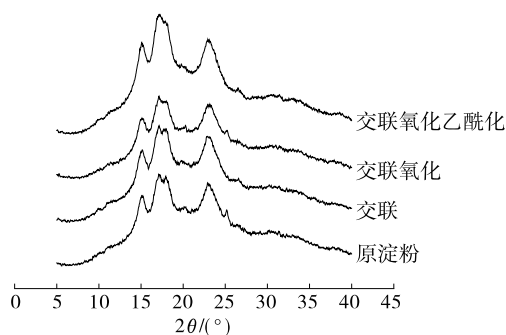


图7 不同淀粉的X-射线衍射图谱

Figure 7 X-ray diffraction pattern of different starches

2.8 电镜扫描

根据文献[30]可知,慈姑原淀粉颗粒完整,呈椭圆形和球形结构,表面光滑无缺陷。由图8可知,个别交联淀粉颗粒表面出现凹陷破裂的现象,形成连续的不规则固体结构;交联淀粉经氧化后表面粗糙度增加,少数淀粉颗粒有破碎的现象。交联氧化乙酰化复合改性改变了慈姑淀粉的表面结构,其粗糙度与交联氧化淀粉相似,可能是因为淀粉外部为比较牢固的晶体结构,可以抵抗化学试剂^[31]。

2.9 偏光十字

淀粉颗粒偏光十字化一定程度反映了淀粉颗粒结晶程度的变化。由图9可知,慈姑原淀粉未见明显的十字,经环氧氯丙烷交联处理后也未见明显的十字,说明交联改性对慈姑淀粉的结晶度改变较小,与电镜结果及X-射线衍射结果一致。交联氧化复合改性的慈姑淀粉颗粒出现十字,说明淀粉的结晶度有所增加,与X-射线衍射结果相符。经乙酰化处理后的交联氧化淀粉颗粒出现偏光的现象与交联氧化淀粉程度相当,说明乙酰化不会破坏淀粉的结晶度。

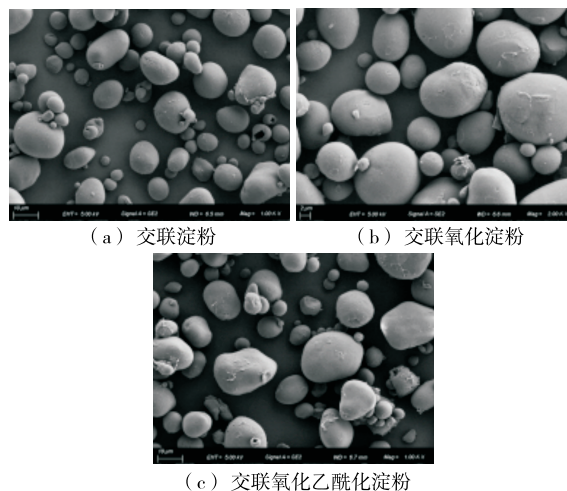


图8 电镜扫描结果

Figure 8 Electron microscope scanning results (500×)

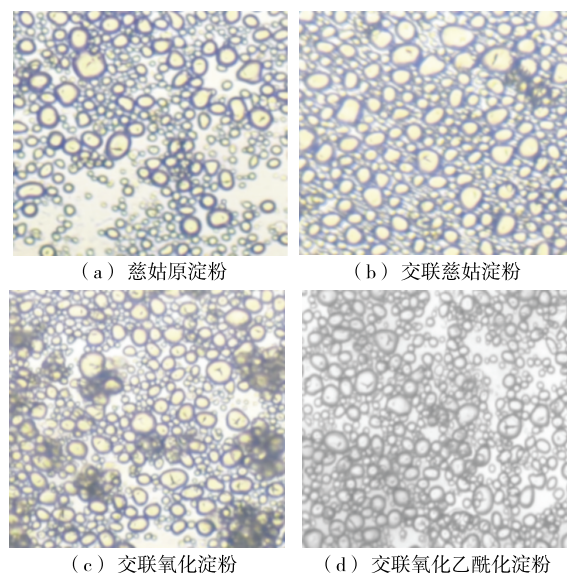


图9 偏光十字结果

Figure 9 Polarized cross result

2.10 红外光谱

由图10和表1可知,慈姑淀粉和改性后的慈姑淀粉在 $3\ 100\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处存在的宽峰归属于淀粉中羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动峰, $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 处为甲基和亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 处羰基的伸缩振动峰变化不明显,峰强较低,可能是氧化程度较弱; $1\ 011\text{ cm}^{-1}$ 处为伯醇/仲醇羟基相连的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰非常明显, 857 cm^{-1} 处为糖苷键的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动。

分子结构中有序结构和无定形结构的比例关系可用峰强度 $1\ 047\text{ cm}^{-1}/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 比值表示,比值越小,颗粒内的有序度越低^[30]。经环氧氯丙烷改性后的慈姑淀粉峰强度比值变大,说明交联淀粉的有序度有所提高;经氧化

后的交联淀粉和经乙酸酐改性后的交联氧化淀粉的 $1\,047\text{ cm}^{-1}/1\,022\text{ cm}^{-1}$ 均小于原淀粉,有序度降低。

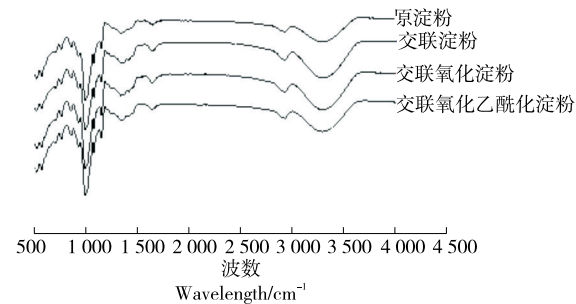


图 10 不同种类淀粉的红外光谱图

Figure 10 Infrared spectra of different types of starch

2.11 差示扫描量热法

由图 11 和表 2 可知,慈姑原淀粉的糊化起始温度为 $50.96\text{ }^{\circ}\text{C}$,终止温度为 $183.33\text{ }^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 $105.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将慈姑原淀粉经环氧氯丙烷交联改性后,起始温度、终止温度、峰值温度分别增加了 $6.19, 5.63, 6.18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这可能是交联改性引入了交联键,交联键强度大,在受热时不易断裂,因此所需的糊化温度升高^[32],说明慈姑淀粉的热稳定性提高。将交联淀粉氧化后,起始温度比交联淀粉高 $2.46\text{ }^{\circ}\text{C}$,峰值温度和终止温度比交联淀粉低 $0.76\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和

$7.21\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明氧化导致淀粉分子的无定形区链段部分降解,使得玻璃化转变温度降低,从而使淀粉糊化温度下降^[33]。交联淀粉经氧化后糊化焓比交联淀粉降低了 32.3 J/g ,可能是淀粉分子的双螺旋结构因氧化导致部分解聚,而糊化焓与双螺旋结构相联系^[34],因此淀粉在氧化后糊化焓降低。将交联氧化淀粉经乙酰化处理后,糊化焓比交联氧化淀粉高 22.6 J/g ,起始温度、终止温度、峰值温度较交联氧化慈姑淀粉分别降低了 $5.25, 5.19, 5.12\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明淀粉颗粒表面和内部受到破坏,结晶度降低,所需的糊化温度也降低,与交联氧化乙酰化慈姑淀粉的 SEM 结果和 X-衍射中结晶度下降一致。

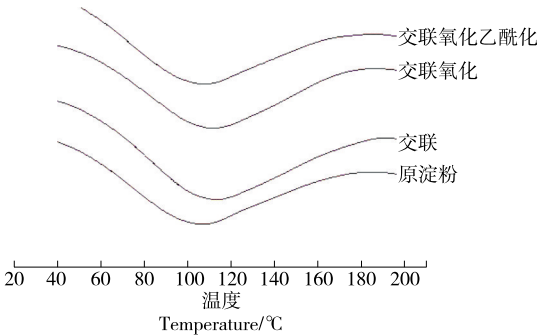


图 11 不同淀粉的 DSC

Figure 11 DSCs of different starches

表 2 不同淀粉的起始温度、终止温度和峰值温度

Table 2 Starting, ending and peak temperature of different starches

淀粉类型	起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	终止温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值温度一起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	糊化焓/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
原淀粉	50.96	105.16	183.33	132.37	192.6
交联	57.15	111.34	188.96	131.81	161.0
交联氧化	59.61	110.58	181.75	122.14	128.7
交联氧化乙酰化	54.35	105.46	176.56	122.21	151.3

3 结论

以慈姑淀粉为原料,利用环氧氯丙烷为交联剂,双氧水为氧化剂,乙酸酐为乙酰化试剂对慈姑淀粉进行了交联氧化乙酰化三重复合变性。结果表明,改性后的淀粉中以交联氧化乙酰化慈姑淀粉的透光率最高,说明交联氧化乙酰化改性后的慈姑淀粉适用于对透明度高的产品中。析水率增加说明冻融稳定性变差,改性后的慈姑淀粉不适用于冷冻食品的加工。交联氧化乙酰化复合改性慈姑淀粉的溶解度最高,同时溶胀度也最低,改性后的 3 种淀粉的溶解度均高于原淀粉,可作为增稠剂、稳定剂添加到食品中以改善食品品质。改性后的慈姑淀粉中快速消化淀粉含量增加,抗性淀粉含量减少,说明交联、交联氧化、交联氧化乙酰化处理对慈姑淀粉的消化性影响不显著。电镜扫描结果表明,氧化处理和乙酰化处理对

慈姑淀粉颗粒表面造成了磨损,使得改性后的淀粉较原淀粉更加粗糙,结晶度下降。X-射线衍射和红外结果显示交联淀粉、交联氧化乙酰化淀粉的结晶度分别降低了 $1.93\%, 24.91\%$,交联氧化淀粉的结晶度升高了 24.2% ,随着复合方法的深入,淀粉有序度降低。

复合改性对慈姑淀粉品质的影响较大,可以利用改性后的慈姑淀粉的不同特性运用于不同食品的加工,比如具有更好的溶解度和透明度的交联氧化乙酰化慈姑淀粉可应用于糖果、果冻等产品中。后期还可以探究 3 种方式分别交互对慈姑淀粉的影响,以及其他可以用于淀粉改性的方法。

参考文献

[1] 罗婷婷, 戴得蓉, 罗妍琛, 等. 慈姑淀粉添加量对鲜面条品质

- 的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 217-223.
- LUO T T, JI D R, LUO Y C, et al. Effect of arrowhead starch addition on the quality of fresh noodles[J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 217-223.
- [2] 耿得蓉, 雷敏, 谢建明, 等. 过氧化氢/硫酸铜氧化慈姑淀粉的制备及性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(13): 209-216.
- JI D R, LEI M, XIE J M, et al. Study on the preparation and properties of starch oxidized by hydrogen peroxide/copper sulfate[J]. Food and Fermentation Industry, 2020, 46(13): 209-216.
- [3] 赵力超, 曹素芳, 刘欣, 等. 慈姑、荸荠和菱角淀粉共混物的凝胶特性研究[J]. 现代食品科技, 2014, 30(2): 17-22.
- ZHAO L C, CAO S F, LIU X, et al. Study on gel properties of the blend of arrowhead, water chestnut and water chestnut starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 17-22.
- [4] ZHAO L C, WU Y H, LIU X, et al. Study on properties of arrowhead starch paste[J]. Food Science, 2010, 31(11): 87-90.
- [5] 席婉婷, 刘桂汝, 李梦, 等. 次氯酸钠对慈姑淀粉理化特性的影响[J]. 食品与机械, 2023, 39 (12): 23-28, 37.
- XI W T, LIU G R, LI M, et al. Effect of sodium hypochlorite on physicochemical properties of arrowhead starch[J]. Food & Machinery, 2023, 39 (12): 23-28, 37.
- [6] 秦维. 不同制备方法对慈姑抗性淀粉结构及相关功能的影响 [D]. 镇江: 江苏大学, 2020: 16-18.
- QIN W. Effects of different preparation methods on the structure and related functions of resistant starch of *Echinostoma sativa* [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020: 16-18.
- [7] 张佳艳, 熊建文, 赵萍, 等. 交联变性对淀粉性质影响的研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(4): 195-199.
- ZHANG J Y, XIONG J W, ZHAO P, et al. Research progress on the effect of crosslinking denaturation on starch properties[J]. Food & Machinery, 2017, 33(4): 195-199.
- [8] HAQ F, YU H J, WANG L, et al. Advances in chemical modifications of starches and their applications[J]. Carbohydrate Research, 2019, 476: 12-35.
- [9] FAN M, HUANG Q, ZHONG S, et al. Gel properties of myofibrillar protein as affected by gelatinization and retrogradation behaviors of modified starches with different crosslinking and acetylation degrees[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 604-616.
- [10] LIU Y, LI M, ZHU C H, et al. Effect of synergic pretreatment with ultrasound and alkaline hydrogen peroxide on enzymolysis and physicochemical properties of corn starch[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 13: 12 667-12 678.
- [11] SU M D, WU J F, PAN P D, et al. Preparation and characterization of a water-resistant polyamide-oxidized starch-methyl methacrylate eco-friendly wood adhesive[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 194: 763-769.
- [12] EWA Z, ALEKSANDRA W, MAŁGORZATA K, et al. Physicochemical properties and digestion resistance of acetylated starch obtained from annealed starch[J]. Polymers, 2021, 13(23): 4 141.
- [13] 程东, 洪雁, 庞艳生, 等. 交联和羟丙基改性对蜡质玉米淀粉糊化和流变性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(3): 18-23.
- CHENG D, HONG Y, PANG Y S, et al. Effects of crosslinking and hydroxypropyl modification on gelatinization and rheological properties of waxy corn starch[J]. Food and Fermentation Industry, 2016, 42(3): 18-23.
- [14] 高群玉, 戴桂芳, 李航, 等. 氧化、醚化复合改性对玉米淀粉理化性质的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45(9): 47-52.
- GAO Q Y, DAI G F, LI H, et al. Effects of oxidation and etherification on physicochemical properties of corn starch[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 45(9): 47-52.
- [15] 黄秀锦, 童群义. 交联氧化乙酰化蜡质玉米淀粉性质的研究 [J]. 食品与机械, 2018, 34(3): 19-22.
- HUANG X J, TONG Q Y. Study on the properties of cross-linked oxidative acetylation of waxy corn starch[J]. Food & Machinery, 2018, 34(3): 19-22.
- [16] 李佳佳, 李航, 高群玉. 酸解和乙酰化改性对木薯淀粉性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(8): 78-83.
- LI J J, LI H, GAO Q Y, et al. Effects of acidolysis and acetylation modification on the properties of cassava starch[J]. Food and Fermentation Industry, 2012, 38(8): 78-83.
- [17] 谢亚敏, 许飞, 陈洁, 等. 多酚与淀粉相互作用对板栗淀粉特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然版), 2021, 42(5): 30-38.
- XIE Y M, XU F, CHEN J, et al. Effect of interaction between polyphenols and starch on starch characteristics of chestnut[J]. Journal of Henan University of Technology (Nature Edition), 2021, 42(5): 30-38.
- [18] 郭泽候, 曾绍校, 郑宝东. 超高压处理对莲子淀粉理化特性的影响[J]. 中国食品学报, 2014, 14(11): 118-123.
- GUO Z B, ZENG S X, ZHENG B D. Effects of ultra-high pressure treatment on physicochemical properties of lotus seed starch[J]. Chinese Journal of Food Science, 2014, 14(11): 118-123.
- [19] 张倩, 肖华西, 杨帆, 等. 酶法及压热—酶法制备大米抗性淀粉的理化性质比较[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(10): 23-28.
- ZHANG Q, XIAO H X, YANG F, et al. Comparison of physical and chemical properties of rice resistant starch prepared by enzymic method and thermo-enzymic method[J]. Chinese Journal of Grain and Oil, 2019, 34(10): 23-28.
- [20] 童姝. 粳米淀粉—脂质复合物的制备、结构表征及消化特性研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020: 26-28.
- TONG S. Preparation, structural characterization and digestive characteristics of indica rice starch lipid complex[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020: 26-28.

- [21] 何绍凯, 田映良, 曹余, 等. 交联和羟丙基改性对蜡质玉米淀粉糊性能的影响[J]. 中国食品添加剂, 2014(2): 75-79.
HE S K, TIAN Y L, CAO Y, et al. Effect of crosslinking and hydroxypropyl modification on properties of waxy corn starch paste[J]. China Food Additives, 2014(2): 75-79.
- [22] 卢鑫. 氧化蜡质玉米淀粉的制备及性质研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2015: 31-32.
LU X. Preparation and properties of oxidized waxy corn starch [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2015: 31-32.
- [23] 高群玉, 王凯, 吴磊. 交联和乙酰化改性对甘薯淀粉性质的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38 (12): 90-94, 99.
GAO Q Y, WANG K, WU L. Effects of crosslinking and acetylation modification on the properties of sweet potato starch[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 38(12): 90-94, 99.
- [24] MARTINS C M, PATRÍCIA B, CRISTINA I T. Effect of acetylated starch on the development of peanut skin-cassava starch foams[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165(PB): 1 706-1 716.
- [25] LI M D, HENG J Y, JUN Z, et al. Preparation and characterization of cross-linked starch nanocrystals and self-reinforced starch-based nanocomposite films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 868-876.
- [26] LIPATOVA M I, YUSOVA A A. Effect of mechanical activation on starch cross-linking with citric acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185: 688-695.
- [27] 玉琼广, 陈江枫, 梁露锋, 等. 交联木薯淀粉的干法制备及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(3): 165-170, 178.
YU Q G, CHEN J F, LIANG L F, et al. Preparation and properties of cross-linked cassava starch by dry method[J]. Food Industry Science and Technology, 2021, 42(3): 165-170, 178.
- [28] 刘灿, 顾继友, 张彦华. 不同催化剂双氧水氧化淀粉的转化及结晶度的比较[J]. 东北林业大学学报, 2012, 40(7): 145-147, 149.
LIU C, GU J Y, ZHANG Y H. Comparison of conversion and crystallinity of starch oxidized by hydrogen peroxide with different catalysts[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2012, 40(7): 145-147, 149.
- [29] 蒲倩倩. 碱性条件下超声辅助钝化处理淀粉的多尺度结构变化及其乙酰化改性促进机理[D]. 镇江: 江苏大学, 2023: 32-40.
PU Q Q. Multi-scale structural changes of starch treated by ultrasonic assisted toughening under alkaline conditions and its promoting mechanism of acetylation modification[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2023: 32-40.
- [30] 戴得蓉, 雷敏, 段丽丽, 等. 六种处理方式对慈姑淀粉理化性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(1): 222-229.
JI D R, LEI M, DUAN L L, et al. Effects of six treatments on physicochemical properties of arrowhead starch[J]. Food and Fermentation Industry, 2023, 49(1): 222-229.
- [31] 吕霄帆. 油莎豆淀粉的理化性质及其改性研究[D]. 新乡: 河南科技学院, 2023: 42-46.
LU X F. Study on physicochemical properties and modification of soybean starch[D]. Xinxiang: Henan University of Science and Technology, 2023: 42-46.
- [32] 冯田田. 不同方法改性绿豆淀粉及其应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2023: 28-32.
FENG T T. Study on modification of mung bean starch by different methods and its application[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2023: 28-32.
- [33] 陈忠祥, 胡政平, 蒋伟峰. 淀粉的糊化及添加剂对其糊化温度的影响[J]. 化学与粘合, 2003(2): 91-93.
CHEN Z X, HU Z P, JIANG W F. Gelatinization of starch and the effect of additives on gelatinization temperature[J]. Chemistry and Bonding, 2003(2): 91-93.
- [34] 刘延奇, 吴史博, 毛自荪. 马铃薯淀粉双螺旋结构定量分析方法的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(2): 54-56, 61.
LIU Y Q, WU S B, MAO Z J. Study on quantitative analysis method of double helix structure of potato starch[J]. Chinese Journal of Grain and Oil, 2010, 25(2): 54-56, 61.