

淀粉化学品

水溶性辛烯基琥珀酸淀粉酯的三偏磷酸钠改性

张馨月^{1,2}, 仇丹^{2*}, 王亚娟², 沈可欣², 肖志刚^{1*}, 邵平³

(1. 沈阳师范大学 粮食学院, 辽宁 沈阳 110034; 2. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 3. 浙江工业大学 食品科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以酶解处理后的水溶性辛烯基琥珀酸糯玉米淀粉酯(简称 OSS)为原料, 三偏磷酸钠为改性剂, 制备了改性 OSS 膜, 以膜的抗拉强度为响应值, 通过单因素和响应面实验优化了 OSS 膜的改性工艺, 采用 ³¹P NMR 和 FTIR 对最优条件下制备的膜进行了表征。结果表明, 在反应时间 5.8 h、pH 6.8、三偏磷酸钠用量为 OSS 质量的 18% 的最佳工艺条件下, 改性 OSS 膜的抗拉强度为 2.19 MPa, 比 OSS 膜提高了 69.77%。改性 OSS 膜断面均匀, 起始相变温度提高 14.6 °C, 归因于三偏磷酸钠和 OSS 间的氢键键合提高了 OSS 膜的性能。OSS 乳化负载维生素 E 后再经三偏磷酸钠改性可有效提高乳化膜中维生素 E 的高温(60 °C)贮藏稳定性。

关键词: 辛烯基琥珀酸淀粉酯; 三偏磷酸钠; 改性; 抗拉强度; 响应面法; 维生素 E; 淀粉化学品

中图分类号: O636.12 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0656-09

Trisodium trimetaphosphate modification of water-soluble octenyl succinic anhydride starch

ZHANG Xinyue^{1,2}, QIU Dan^{2*}, WANG Yajuan², SHEN Kexin², XIAO Zhigang^{1*}, SHAO Ping³

(1. College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, Liaoning, China; 2. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 3. College of Food Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Modified octenyl succinic anhydride waxy corn starch (OSS) film was prepared via sodium trimetaphosphate modification of enzyme-hydrolyzed OSS. The modification process was optimized by single-factor experiment and response surface methodology with tensile strength of film as response value, and the structure of the modified OSS film obtained under the optimal conditions was characterized by ³¹P NMR and FTIR. The results showed that, under the optimal conditions of reaction time 5.8 h, pH 6.8, trisodium trimetaphosphate 18% of OSS mass, the tensile strength of the modified OSS film was 2.19 MPa, 69.77% higher than that of the OSS film. Meanwhile, the modified OSS film displayed a more homogeneous cross section with onset phase transition temperature increased by 14.6 °C, which could be attributed to the hydrogen bond formed between sodium trimetaphosphate and OSS. Moreover, it was found that trisodium trimetaphosphate modification of OSS loaded with vitamin E could effectively improve the film-forming property of the film and the storage stability of vitamin E in high temperature (60 °C).

Key words: octenyl succinic anhydride modified starch; trisodium trimetaphosphate; modification; tensile strength; response surface methodology; vitamin E; starch chemicals

辛烯基琥珀酸淀粉酯是由辛烯基琥珀酸酐(OA)和淀粉经酯化等反应而得到的一种两亲性改性淀粉^[1], 具有良好的增稠、凝胶和分散性, 可

作为乳化剂、稳定剂而广泛应用于精细化工、食品、医药等领域^[2]。一般商业辛烯基琥珀酸淀粉酯都是淀粉酯化后再经水解、酶解等处理得到的, 由于其

收稿日期: 2022-07-04; 定用日期: 2022-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220618

基金项目: 宁波市自然科学基金(2021J142)

作者简介: 张馨月(1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1823031470@qq.com。联系人: 仇丹(1981—), 男, 教授, E-mail: qiudan_zju@163.com; 肖志刚(1972—), 男, 教授, E-mail: zhigang_xiao@126.com。

分子酶解程度较高, 干燥后成膜性能和对不稳定化合物的包埋效果不如阿拉伯胶、明胶等载体。因此, 有必要对其进行改进和优化。

通过特定的化学改性方法可提高淀粉的成膜性能, 其中, 尤以交联法改性应用最为广泛^[3]。研究表明, 通过环氧氯丙烷^[4]、二元羧酸^[5]、柠檬酸^[6]改性能够不同程度地提高淀粉膜的抗拉强度等机械性能。三偏磷酸钠是常用的颗粒淀粉交联改性剂, 可改善淀粉的力学性能^[7]和热稳定性^[8], 但一般需在碱性条件下才能有效交联。例如: 陆来仙等^[9]以木薯淀粉为原料。三偏磷酸钠为交联剂, 对交联反应进行系统研究后, 再用 OSA 对样品进行改性处理, 得到非晶交联辛烯基琥珀酸淀粉酯。此外, 水溶性淀粉及多糖因分子间间距较大, 很难用三偏磷酸钠直接改性^[10]。尽管三偏磷酸钠在碱性条件下交联改性颗粒淀粉是成熟技术, 但水溶性淀粉酯在碱性条件下会发生显著水解^[11], 显然这是巨大的技术障碍。

本文从实际生产出发, 以酶解处理后的水溶性辛烯基琥珀酸糯玉米淀粉酯(简称 OSS, 为商业用辛烯基琥珀酸淀粉酯的主要形式)为原料, 三偏磷酸钠为改性剂, 在非碱性条件下探索三偏磷酸钠与水溶性淀粉酯的改性反应, 通过考察三偏磷酸钠用量、反应 pH、反应时间对 OSS 膜抗拉强度的影响, 优化反应工艺, 并对改性产物的结构和负载应用进行研究, 以期为提高 OSS 的成膜性提供理论和应用依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

OSS (SP13-03 型)、维生素 E, 食品级, 浙江新和成股份有限公司; 三偏磷酸钠, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; NaCl, AR, 天津市光复科技发展有限公司; 重水(重氢摩尔分数 99.9%)、NaOH, AR, 宁波萃英化学科技有限公司; 盐酸, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, AR, 上海展云化工有限公司; α -淀粉酶(1.5×10^5 U/mL), 食品级, 宁夏夏盛实业集团有限公司。

CTM6050 微机控制电子万能材料试验机, 上海协强仪器制造有限公司; ZD-2 自动电位滴定仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司; Phenom Pro 扫描电子显微镜, 荷兰 Phenom 公司; SBC-12 小型离子溅射仪, 北京中科科仪股份有限公司; Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; DSC 214 Polyma 差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 公司; Avance III HD500 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; 埃维特数显测厚规, 河南邦特集团; NDJ-5S 数字旋转黏度计, 上海方瑞仪器有限公

司; Cary 60 紫外-可见分光光度计, 美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 改性 OSS 膜的制备

参照 LI 等^[12]的方法并稍作修改制备改性 OSS 膜。准确称取 15.0 g OSS 于三口烧瓶中, 加入 85.0 g 去离子水, 搅拌使之完全溶解, 得到 OSS 质量分数为 15.0% 的 OSS 水溶液; 再加入 3.0 g 三偏磷酸钠和 1.5 g NaCl, 确定盐的总质量为 OSS 质量的 30%, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 7, 按文献^[12]报道的较优温度(50 °C)和搅拌速度(400 r/min)在恒温水浴中反应 5 h 后, 用 0.1 mol/L 的盐酸调节 pH 至 6; 最后将 40 mL 溶液转移至长 11.5 cm、宽 4.0 cm 的模具中, 于 25 °C 烘箱中干燥 72 h 成膜, 采用微机控制电子万能材料试验机测试改性 OSS 膜的抗拉强度。

1.2.2 单因素实验

以改性 OSS 膜的抗拉强度为响应值, 依次考察三偏磷酸钠用量(以 OSS 的质量计, 下同)、反应 pH、反应时间和 OSS 质量分数对抗拉强度的影响。实验因素条件为: 三偏磷酸钠用量为 OSS 质量的 10%、15%、20%、25%、30%, 对应 NaCl 用量为 OSS 质量的 20%、15%、10%、5%、0; 反应 pH 为 5、6、7、8、9; 反应时间为 3、4、5、6、7 h; OSS 的质量分数为 10.0%、12.5%、15.0%、17.5%、20.0%。

1.2.3 响应面实验

在单因素实验的基础上, 分别以反应时间、反应 pH、三偏磷酸钠用量为关键因素, 对应 3 个独立变量分别为 A、B、C, 考察各因素对改性 OSS 膜抗拉强度的影响。采用 Box-Behnken 实验设计, 通过 Design-Expert 8.0.6 软件确定最佳制备工艺, Box-Behnken 实验设计因素与水平见表 1。

表 1 Box-Behnken 实验因素水平设计
Table 1 Factors and levels used in Box-Behnken

水平	因素		
	反应时间(A)/h	pH(B)	三偏磷酸钠用量(C)/%
-1	4	6.0	10
0	5	7.0	20
1	6	8.0	30

1.2.4 负载维生素 E 乳化膜的制备

实验条件参考本课题组报道的方法^[11], 并稍作修改。称取 10.0 g OSS 溶于 90.0 g 去离子水中, 以 1.0×10^4 r/min 剪切 2 min, 在剪切状态下加入 10.0 g 维生素 E(去离子水和维生素 E 均预热到 60 °C), 继续剪切 5 min 得到粗乳液。将粗乳液在 1.38×10^8 Pa 下均质 3 次后均分成 2 份, 一份加入 OSS 质量 30% 的 NaCl(记为乳液 A), 另一份加入 OSS 质量 12%

的 NaCl 和 OSS 质量 18% 的三偏磷酸钠 (记为乳液 B)。用 0.1 mol/L NaOH 溶液将 2 份乳液 pH 调到 6.8, 分别在 30 和 50 °C 反应 5.8 h, 然后用 0.1 mol/L 盐酸调节 pH 为 6.0, 弃去表层乳液, 然后将剩余乳液转移至长 11.5 cm、宽 4.0 cm 的模具中, 25 °C 烘箱中干燥 72 h, 制得负载维生素 E OSS 乳化膜和负载维生素 E 改性 OSS 乳化膜。

1.2.5 负载维生素 E 能力的测定

1.2.5.1 标准曲线的绘制

准确称取 0.1 g 维生素 E, 用无水乙醇定容至 50 mL, 再分别取 0.5、1.0、2.0、2.5、3.0 mL 上述溶液中用无水乙醇定容至 50 mL, 以无水乙醇为空白, 在 292 nm 测量吸光度, 得到标准曲线方程如式 (1) 所示:

$$A = 7.78634\rho - 0.02252 \quad (R^2 = 0.99883) \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; ρ 为维生素 E 质量浓度, g/L。

1.2.5.2 维生素 E 负载量的测定

称取 0.01 g 乳化膜, 加入 5 mL 去离子水和 1.65×10^5 U/g_酶 的 α -淀粉酶, 50 °C 避光酶解 20 min, 用无水乙醇定容, 采用紫外分光光度法按式 (2) 测定维生素 E 的负载量^[13]:

$$Y = \frac{\rho \times V \times n}{m_0} \quad (2)$$

式中: Y 为维生素 E 负载量, mg/g; ρ 为标准曲线中确定的维生素 E 的质量浓度, g/L; V 为定容的体积, mL; n 为稀释倍数; m_0 为样品质量, g。

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 SEM 测试

将 OSS 膜和改性 OSS 膜剪裁成长条后, 经液氮对样品进行冷冻淬断处理, 在真空条件下对其断面进行喷金, 在 15 kV、放大倍率 5000 的条件下观察断面的形貌。

1.3.2 ³¹PNMR 测试

分别称取 50 mg 三偏磷酸钠和改性 OSS 膜样品, 溶于 1 mL 氘代水中, 扫描 32 次。

1.3.3 FTIR 测试

将 OSS 膜和改性 OSS 膜裁成 2 cm×2 cm 的方形样品, 使用衰减全反射 (ATR-FTIR) 光谱进行扫描测试, 扫描次数为 32 次, 扫描波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.4 DSC 测试

称取 3 mg 左右 OSS 膜和改性 OSS 膜于密封铝坩埚中, 参比为空铝坩埚, 在氮气环境中对样品的热稳定性进行测量, 设置升温范围为 30~250 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气流速为 50 mL/min。

1.3.5 力学性能测试

在 GB/T 1040.3—2006^[14]的基础上适当调整。

将 OSS 膜和改性 OSS 膜裁成尺寸为 0.6 cm×6 cm 的长条, 拉伸速率设置为 100 mm/min, 初始标距为 30 mm, 每组测试 3 次, 抗拉强度取其平均值。

1.3.6 黏度的测定

按文献[15]的方法, 取 60 mL 成膜前的溶液, 室温下用旋转黏度计在 60 r/min 的转速条件下测量体系黏度。

1.3.7 透明度的测定

将膜裁剪成 1 cm×4 cm 的横条, 空比色皿为空白, 采用数显测厚规测量 OSS 膜和改性 OSS 膜的厚度, 在 600 nm 处测定其吸光度, 按式 (3) 计算透明度^[16-17]:

$$W = \frac{\log T}{b} \quad (3)$$

式中: W 为透明度, mm⁻¹; T 为膜的透光率, %, $T = 100 \times 10^{-A}$; b 为膜的厚度, mm, A 为膜在 600 nm 波长下的吸光度。

1.3.8 维生素 E 乳化膜的稳定性对比

参照 CHEN 等^[18]的方法稍作修改: 称取 0.5 g 左右乳化膜在 60 °C 恒温箱中分别放置 0、1、3、5、7 d 后, 按步骤 1.2.5.2 节测量乳化膜中维生素 E 的负载能力。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

2.1.1 三偏磷酸钠用量对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

在 OSS 质量分数为 15.0%、反应 pH 为 7、反应时间为 5 h 的条件下, 考察了不同三偏磷酸钠用量对改性 OSS 膜抗拉强度的影响, 结果见图 1。

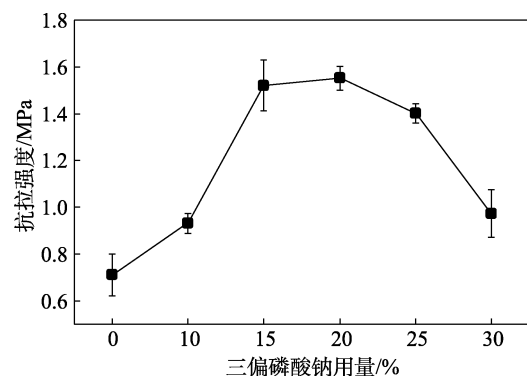


图 1 三偏磷酸钠用量对改性 OSS 膜抗拉强度的影响
Fig. 1 Effect of trisodium trimetaphosphate addition on tensile strength of modified OSS film

由图 1 可明显看出, 随着三偏磷酸钠用量的增加, 改性 OSS 膜的抗拉强度呈现先增大后减小的趋势。当三偏磷酸钠用量从 0 增加至 15% 时, 改性 OSS 膜的抗拉强度从 0.71 MPa 增加至 1.55 MPa, 但增至

25%后, 抗拉强度反而降至 1.40 MPa。这可能是因为, 当三偏磷酸钠用量较低时, 在体系中不易与 OSS 分子结合, 随着三偏磷酸钠用量的增加, 其与 OSS 分子接触碰撞的可能性提高, 形成了空间网络结构, 增加了体系的黏度, 使 OSS 空间结构更加紧密, 从而增强了其机械性能^[19], 改性 OSS 膜的抗拉强度逐渐上升。但当三偏磷酸钠用量过高时, 过大的结构强度会抑制体系中 OSS 的溶胀, 降低了其黏度, 所以改性 OSS 膜抗拉强度下降^[20]。

2.1.2 反应 pH 对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

在 OSS 质量分数为 15.0%、三偏磷酸钠用量为 15%、反应时间为 5 h 的条件下, 考察了不同反应 pH 对改性 OSS 膜抗拉强度的影响, 结果见图 2。

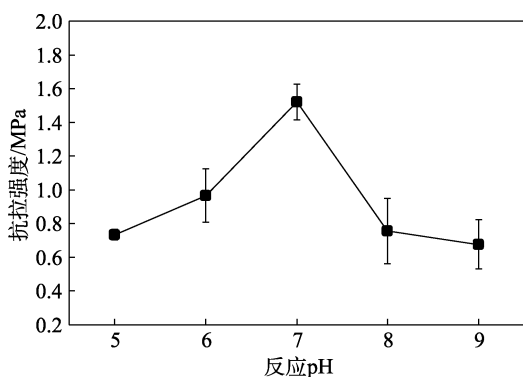


图2 反应 pH 对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

Fig. 2 Effect of reaction pH on tensile strength of modified OSS film

如图 2 所示, 当反应 pH 由 5 增至 7 时, 改性 OSS 膜的抗拉强度从 0.73 MPa 提高到 1.52 MPa, 当反应 pH 为 8 时, 抗拉强度为 0.76 MPa。这可能是因为, 常规情况下三偏磷酸钠对颗粒淀粉改性是在碱性条件下通过生成磷酸酯键来实现的^[21]。而本文反应 pH 较低, 不利于三偏磷酸钠对淀粉进行改性, 当反应 pH 较低时, OSS 分子上较多的羟基与环境中的 H⁺形成稳定的氢键^[22], 随着反应 pH 的增加, 部分羟基逐渐与三偏磷酸钠作用, 所以抗拉强度也逐渐增大; 但当反应 pH 为弱碱性时, 不仅会使 OSS 中的酯键发生明显的水解, 显著降低 OSS 的乳化性能^[11], 还会使 OSS 分子的羟基部分解离带负电^[23], 与三偏磷酸钠的静电排斥力增强, 不利于形成氢键以及空间作用, 这个现象和颗粒淀粉与三偏磷酸钠的反应规律有显著不同^[12], 所以改性 OSS 膜抗拉强度骤降。

2.1.3 反应时间对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

在 OSS 质量分数为 15.0%、三偏磷酸钠用量为 15%、反应 pH 为 7 的条件下, 考察了反应时间对改性 OSS 膜抗拉强度的影响, 结果见图 3。

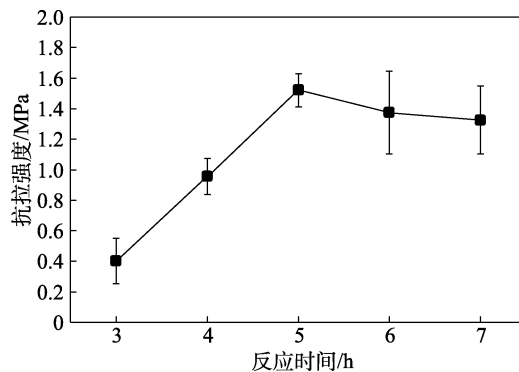


图3 反应时间对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on tensile strength of modified OSS film

由图 3 可以发现, 改性 OSS 膜的抗拉强度随着反应时间的增加呈先增后减的趋势。当反应时间从 3 h 延长到 5 h 时, 抗拉强度从 0.40 MPa 增加到 1.52 MPa, 继续延长反应到 6 h 时, 抗拉强度则降到 1.38 MPa, 其原因在于三偏磷酸钠属于慢性改性剂^[21], 需要一定的时间来对 OSS 发生作用, 随着反应时间的延长, 三偏磷酸钠与 OSS 接触的机会和时间更多, 有助于空间结构的形成, 进而提高改性 OSS 膜的抗拉强度^[9,24]; 但当反应时间达 5 h 时, OSS 已与三偏磷酸钠充分反应, 继续延长时间会使改性逆向进行, 不利于强化空间结构, 所以抗拉强度也随之下落^[25]。

2.1.4 OSS 质量分数对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

在三偏磷酸钠用量为 15%、反应 pH 为 7、反应时间为 5 h 的条件下, 考察了 OSS 质量分数对改性 OSS 膜抗拉强度的影响, 结果见图 4。

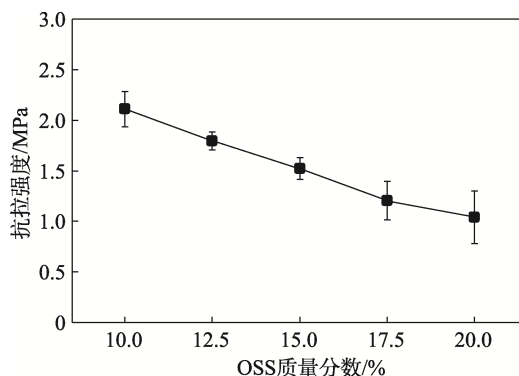


图4 OSS 质量分数对改性 OSS 膜抗拉强度的影响

Fig. 4 Effect of mass fraction of OSS on tensile strength of modified OSS film

由图 4 可见, 当 OSS 质量分数为 10.0% 时, 改性 OSS 膜的抗拉强度最大, 为 2.11 MPa, 随着 OSS 质量分数的提高, 抗拉强度逐渐降低。这可能是因为随着 OSS 质量分数的增加, 溶液体系中淀粉的含量相对提高, 导致水分子对淀粉分子的浸润效果下降, 三偏磷酸钠在水中扩散进 OSS 分子间的速度减

慢, 淀粉分子与三偏磷酸钠分子的碰撞和作用几率下降, 所以抗拉强度呈下降趋势。李鸿艳等^[26]将复合膜中马铃薯淀粉的含量从 9% 增加到 11% 时, 复合膜的抗拉强度也呈下降趋势。当 OSS 质量分数 <10.0% 时, 成膜难度变大, 时间延长。因此, 本文未考察更低的 OSS 质量分数。

2.2 响应面实验结果

2.2.1 多元二次模型方程的建立

在单因素实验结果的基础上, 固定 OSS 质量分数为 10.0%, 选择反应时间 (A)、反应 pH (B)、三偏磷酸钠用量 (C) 三因素为自变量, 抗拉强度 (Y) 为响应值, 采用响应面方法进一步优化改性工艺, 实验设计及结果见表 2。

表 2 Box-Behnken 实验设计结果
Table 2 Box-Behnken design and the results

实验号	反应时间 (A) /h	pH (B)	三偏磷酸钠用量 (C) /%	Y/MPa
1	4	6.0	20	1.00±0.05
2	6	6.0	20	1.61±0.08
3	4	8.0	20	0.77±0.04
4	6	8.0	20	1.22±0.04
5	4	7.0	10	1.57±0.07
6	6	7.0	10	1.80±0.08
7	4	7.0	30	1.74±0.08
8	6	7.0	30	1.87±0.09
9	5	6.0	10	1.00±0.07
10	5	8.0	10	0.76±0.05
11	5	6.0	30	1.11±0.07
12	5	8.0	30	0.97±0.03
13	5	7.0	20	2.10±0.19
14	5	7.0	20	1.91±0.30
15	5	7.0	20	2.15±0.13
16	5	7.0	20	2.15±0.03
17	5	7.0	20	2.17±0.12

根据表 2 的结果, 采用 Design-Expert 8.0.6 软件对实验数据进行多元线性回归, 得到 Y 与 A、B、

C 之间的二次多元回归方程为:

$$Y = 2.10 + 0.18A - 0.13B + 0.07C - 0.040AB - 0.025AC + 0.025BC - 0.081A^2 - 0.870B^2 - 0.270C^2$$

对上述结果进行显著性和方差分析, 结果见表 3。如表 3 所示, 本次拟合模型的 $P < 0.01$, 表明此方程模型达到极显著水平; 失拟项 P 为 0.2549, 不显著; $R^2 = 0.9726$, 表示模型可以解释 97.26% 的实验数据, 综上, 本次模型的拟合度较好。在一次项中, 模型中 A 对 Y 有极显著影响 ($P < 0.01$), B 对 Y 有显著影响 ($P < 0.05$)。通过分析, 3 个因素对 Y 影响的主次顺序为: $A > B > C$ 。

表 3 回归模型的方差分析

Table 3 Variance analysis of regression model

方差源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	4.09	9	0.45	27.63	0.0001	**
A	0.25	1	0.25	15.32	0.0058	**
B	0.13	1	0.13	7.60	0.0282	*
C	0.04	1	0.04	2.38	0.1666	
AB	6.4×10^{-3}	1	6.4×10^{-3}	0.39	0.5526	
AC	2.5×10^{-3}	1	2.5×10^{-3}	0.15	0.7083	
BC	2.5×10^{-3}	1	2.5×10^{-3}	0.15	0.7083	
A^2	0.03	1	0.03	1.66	0.2388	
B^2	3.15	1	3.15	191.70	<0.0001	**
C^2	0.31	1	0.31	18.73	0.0034	**
残余项	0.12	7	0.02			
失拟项	0.07	3	0.02	2.01	0.2549	
纯误差	0.05	4	0.01			**

注: **, $P < 0.01$, 极显著; *, $P < 0.05$, 显著。

2.2.2 响应面立体图分析及优化验证

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 2、3 中的数据进行响应面分析, 绘制的响应面立体图如图 5~7 所示。

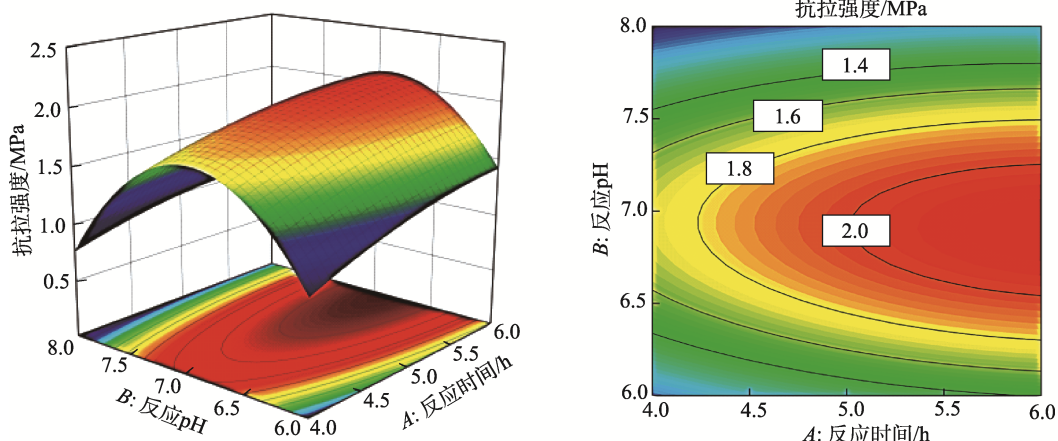


图 5 反应时间、反应 pH 对改性 OSS 膜抗拉强度的响应曲面及等高线

Fig. 5 Response surface plot and contour line of effects of reaction time and pH on tensile strength modified

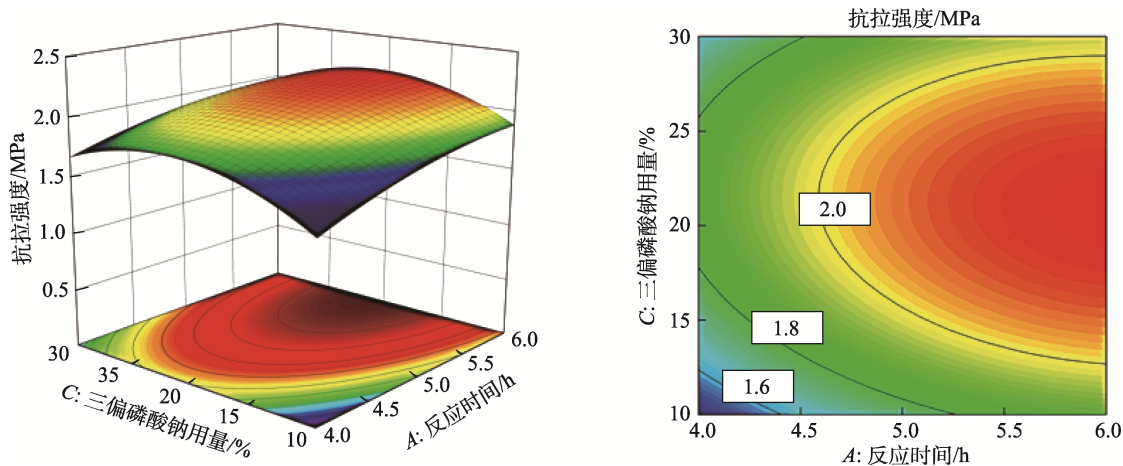


图 6 反应时间、三偏磷酸钠用量对改性 OSS 膜抗拉强度的响应曲面及等高线

Fig. 6 Response surface plot and contour line of effects of reaction time and trisodium trimetaphosphate addition on tensile strength of modified OSS film

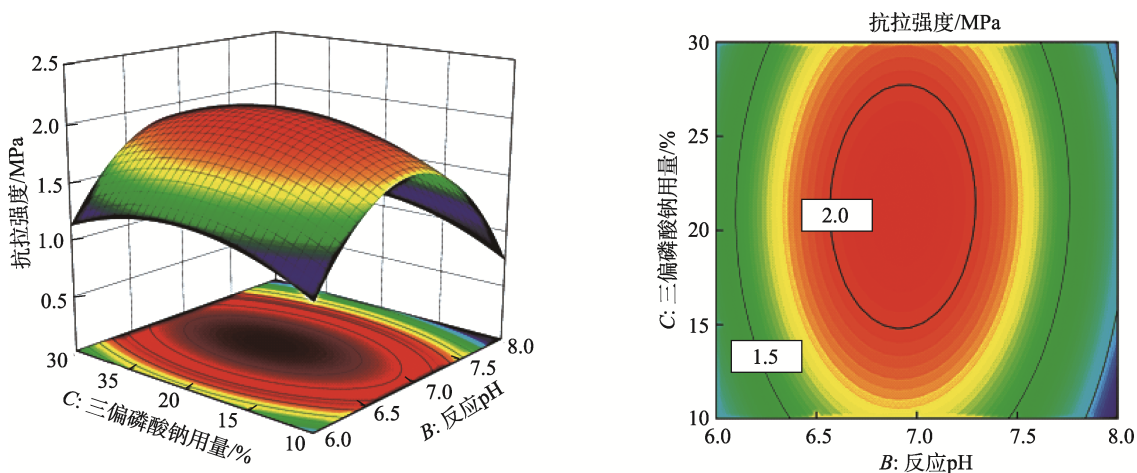


图 7 反应 pH、三偏磷酸钠用量对改性 OSS 膜抗拉强度的响应曲面及等高线

Fig. 7 Response surface plots and contour line of effects of reaction pH and trisodium trimetaphosphate addition on tensile strength of modified OSS film

通过软件进一步优化, 得到的最佳工艺条件为反应时间 5.87 h、反应 pH 6.89、三偏磷酸钠用量 18.28%, 理论抗拉强度为 2.18 MPa。实际操作将条件调整为反应时间 5.8 h、反应 pH 6.8、三偏磷酸钠用量 18%, OSS 膜不加三偏磷酸钠, 加入 30% NaCl, 其他条件不变。经测定, 改性 OSS 膜的抗拉强度为 2.19 MPa, 与预测值之间的偏差为 0.01 MPa, 实验值与预测值近似, 说明模型可靠; OSS 膜的抗拉强度为 1.29 MPa, 改性 OSS 膜的抗拉强度较 OSS 膜提高了 69.77%。

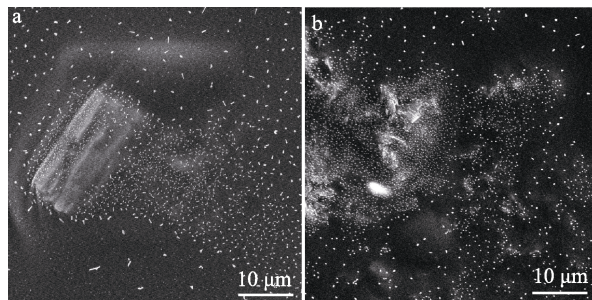
2.3 结构表征

2.3.1 SEM 分析

图 8 为 OSS 膜和改性 OSS 膜在放大 5000 倍下的断面形貌。

如图 8 所示, 2 个样品均有白色颗粒, 在实验过程中, 为保证反应溶液中无机盐质量相同, 排除由于无机盐含量不同而对膜产生的影响, 在 OSS 膜

中加入了同三偏磷酸钠等质量的 NaCl, 所以 SEM 图中的白色颗粒可能是加入的 NaCl。OSS 膜的断面存在褶皱, 但较为均匀, 改性 OSS 膜的断面依然相对均匀, 这表明三偏磷酸钠在分散体系中分散程度较高^[27], 但出现更多褶皱, 这可能是因为改性使淀粉分子的聚集程度增大, 因而容易产生以上现象^[7]。



a—OSS 膜; b—改性 OSS 膜

图 8 OSS 膜和改性 OSS 膜的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of OSS film and modified OSS film

2.3.2 ³¹P NMR 分析

图 9 为三偏磷酸钠和改性 OSS 膜的 ³¹P NMR 谱图。如图 9 所示，三偏磷酸钠中 P 的化学位移在 -21.02，这与 SOJKA 等^[28]的研究结果相似，改性 OSS 膜中 P 的化学位移在 -21.40 处，这可能是由于三偏磷酸钠的氧原子与 OSS 的氢原子形成氢键，导致化学位移向高场移动^[29]。常规颗粒淀粉经三偏磷酸钠改性后会生成淀粉磷酸单酯或淀粉磷酸二酯，对应的化学位移分别在 3.5~5.0 和 0~1.0^[30]。本文制备的改性 OSS 膜并未出现相关的峰，这可能是因为通常情况下，三偏磷酸钠交联改性是在碱性条件下水解后与淀粉反应生成磷酸酯键而实现的。本文改性条件的 pH 为 6.8，三偏磷酸钠的环状结构无法水解开环，在 ³¹P NMR 结果中也并未发现三偏磷酸钠水解产物的相关峰，所以三偏磷酸钠与 OSS 之间可能是以非共价键的方式键合的，这也与响应面中三偏磷酸钠的用量对膜性能影响不显著的结论相印证。

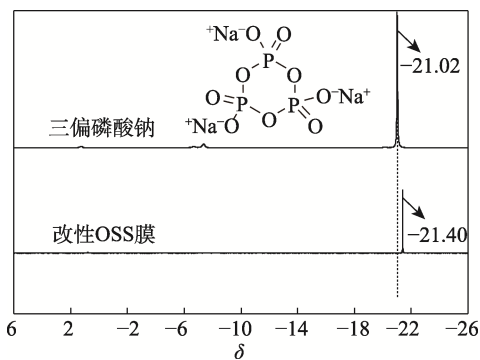


图 9 三偏磷酸钠和改性 OSS 膜的 ³¹P NMR 谱图
Fig. 9 ³¹P NMR spectra of trisodium trimetaphosphate and modified OSS film

2.3.3 FTIR 分析

图 10 为 OSS 膜和改性 OSS 膜的 FTIR 谱图。

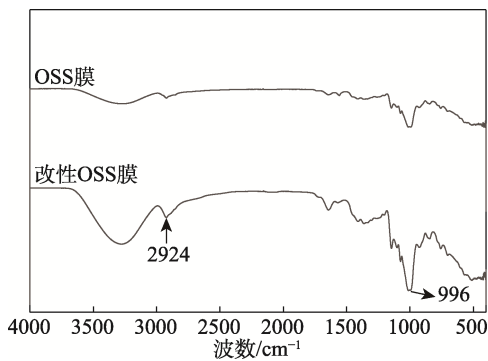


图 10 OSS 膜和改性 OSS 膜的 FTIR 谱图
Fig. 10 FTIR spectra of OSS film and modified OSS film

如图 10 所示，由于改性前后 OSS 的化学键基本相同，所以两者的吸收峰差别不大。2924 cm⁻¹ 处

为 -CH₂ 的不对称伸缩振动吸收峰^[26]，996 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 C—OH 键的弯曲振动，改性 OSS 膜在此处的吸收峰更强，这可能与水分含量以及氢键作用有关^[31]。若淀粉与三偏磷酸钠发生化学结合，生成的物质会在 1026 cm⁻¹ 处出现一个新峰，为 P—O—C 键的伸缩振动吸收峰^[7]，在改性 OSS 膜中并未发现相关新峰，结合 ³¹P NMR 结果，推测 OSS 分子与三偏磷酸钠分子可能是以氢键的方式键合。

2.3.4 DSC 分析

图 11 为 OSS 膜和改性 OSS 膜的 DSC 曲线。由图 11 可知，OSS 膜与改性 OSS 膜的起始相转变温度 (T₀) 分别为 174.6、189.2 °C，即与 OSS 膜相比，改性 OSS 膜的 T₀ 提高了 14.6 °C，耐热稳定性增加，此现象与 WOO 等^[32]的研究结果相符。结合 ³¹P NMR 和 FTIR 的结果，推测 OSS 分子和三偏磷酸钠通过氢键作用连接在一起，有助于形成多维空间网络结构（结构示意图见图 12），进而提高改性 OSS 膜的耐热稳定性。另外有文献报道，淀粉颗粒的相转变温度与淀粉结构的紧密程度有关^[33]，改性处理使 OSS 的空间结构加强，所以提高了 OSS 膜的相转变温度，使其更稳定^[34]。

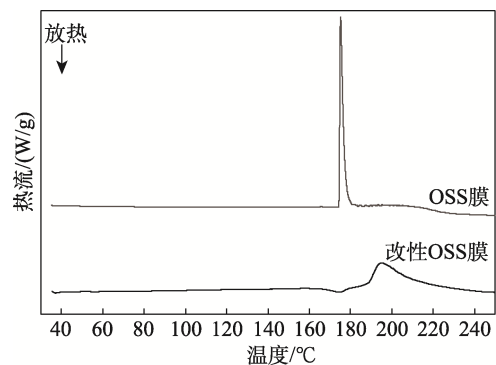


图 11 OSS 膜和改性 OSS 膜的 DSC 曲线
Fig. 11 DSC curves of OSS film and modified OSS film

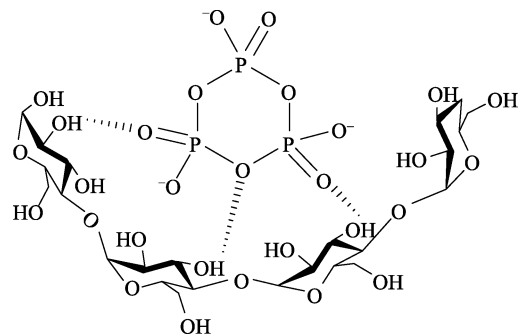


图 12 改性 OSS 膜的分子结构示意图
Fig. 12 Schematic diagram of molecular structure of modified OSS film

2.4 溶液黏度和改性 OSS 膜的其他性能分析

当三偏磷酸钠改性应用于 OSS 乳液时，还需考

考虑温度的影响, 较高的温度可能有利于三偏磷酸钠的改性作用, 但会加速乳液分层。因此, 本文在不改变其他改性条件的前提下, 选择上文较优的改性温度 50 °C 和全年正常室温 (30 °C) 进行改性对比。表 4 为在 50 和 30 °C 改性条件下 OSS 溶液的黏度和制得的改性 OSS 膜的透明度及相对抗拉强度。

透明度是反映成膜性能的重要因素^[35], 膜的透明度差可以减少紫外线及可见光对不稳定化合物的照射, 从而抑制氧化, 提高产品的稳定性^[36]。如表 4 所示, 在两个改性温度条件下, 对照 (OSS 膜, 下同) 和改性 OSS 溶液黏度变化不大; OSS 膜的透明度均大于改性 OSS 膜, 说明三偏磷酸钠的改性确实有效提高了 OSS 成膜性能, 且 30 °C 时 OSS 膜的透明度下降更为显著。在相同三偏磷酸钠改性条件下, 无论是在 30 °C 反应和 50 °C 反应均能显著提高 OSS 膜的抗拉强度。

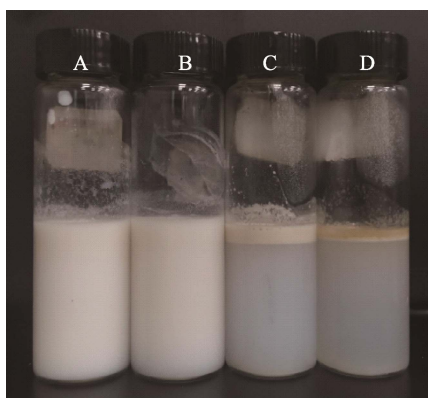
表 4 不同改性温度下溶液黏度和制备的膜的其他性能
Table 4 Viscosity of solutions and other performances of films obtained under different modified temperatures

样品	黏度/(mPa·s)	透明度	相对抗拉强度 ^①	
50 °C	对照	32.20±0.13	3.02±0.23	1.00
	改性	32.23±0.09	2.43±0.54	1.70±0.09
30 °C	对照	32.23±0.07	3.21±0.28	1.00
	改性	32.20±0.01	2.24±0.19	1.68±0.21

①指改性 OSS 膜抗拉强度与 OSS 膜抗拉强度的比值。

2.5 负载维生素 E 乳化膜的稳定性分析

根据改性的最佳条件制备负载维生素 E 乳化膜, 其表观照片如图 13 所示。



A—30 °C 改性乳液; B—30 °C 未改性乳液; C—50 °C 未改性乳液; D—50 °C 改性乳液

图 13 不同改性温度下制备的乳液的表观照片

Fig. 13 Photos of appearances of emulsions obtained under different modified temperature

由图 13 可见, 当改性温度为 50 °C 时, 制备的乳液出现分层现象, 根据 Stocks 方程可知, 温度越高, 分子扩散越剧烈, 乳液分层越快^[37], 30 °C 时所

制备的乳液基本不分层, 且 2.4 节的结论表明, 三偏磷酸钠在 30 °C 时依然可以提高 OSS 的成膜性能, 所以 OSS 乳化负载维生素 E 后的改性温度调整为 30 °C。

60 °C 贮藏不同时间后, 乳化膜中维生素 E 负载量的变化如图 14 所示。由图 14 可知, 制备的负载维生素 E OSS 乳化膜和改性 OSS 乳化膜的维生素 E 负载量分别为 274.89 和 254.27 mg/g, 这可能是因为在改性过程中, 三偏磷酸钠与 OSS 分子形成氢键等非共价键作用, 抑制了 OSS 分子与维生素 E 的结合力, 所以其乳化负载量略有下降。但随着贮藏时间的延长, 负载维生素 E 改性 OSS 乳化膜中维生素 E 的负载量明显高于负载维生素 E OSS 乳化膜, 贮藏 7 d 后, 其维生素 E 负载量分别为 204.03 和 162.64 mg/g, 下降率分别为 19.76% 和 40.83%, 说明 OSS 经三偏磷酸钠改性后, 显著提升了成膜性能, 从而大幅提高了对所负载的维生素 E 的保护效果。

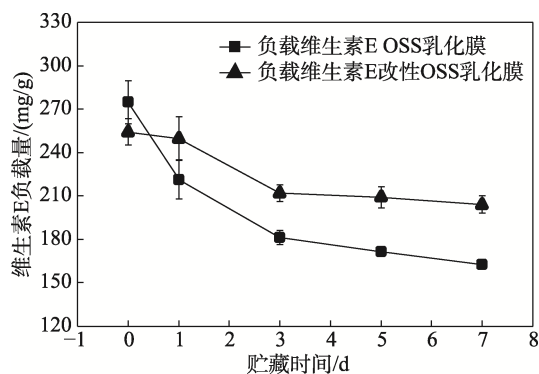


图 14 不同贮藏时间下乳化膜中维生素 E 负载量的变化
Fig. 14 Changes of vitamin E loading in emulsion films at different storage time

3 结论

本文采用响应面法优化了三偏磷酸钠改性 OSS 膜的工艺, 优化的反应条件为: 反应时间 5.8 h、反应 pH 6.8、三偏磷酸钠用量 18%。在此条件下制得的改性 OSS 膜的抗拉强度为 2.19 MPa, 比 OSS 膜提高了 69.77%。改性 OSS 膜断面较为均匀, OSS 和三偏磷酸钠通过氢键等非共价键作用形成新的空间结构, 改性 OSS 膜的结构更紧密, 稳定性提高。

三偏磷酸钠改性 OSS 膜透明度变差、抗拉强度显著提升, 说明成膜性能得到有效改善。三偏磷酸钠改性应用于 OSS 乳化负载维生素 E 的乳化膜后, 维生素 E 在高温贮藏 (60 °C) 条件下的稳定性大幅提升。

综上, 三偏磷酸钠改性可显著提高 OSS 的成膜性和 OSS 负载维生素 E 的稳定性, 是一种温和且有效的技术手段, 可改进 OSS 对不稳定化合物的包埋效果, 从而拓宽其在精细化工领域的应用。

参考文献:

- [1] ETTELAIE R, HOLMES M, CHEN J S, *et al.* Steric stabilising properties of hydrophobically modified starch: Amylose vs. amylopectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 58: 364-377.
- [2] SWEEDMAN M C, TIZZOTTI M J, SCHAFFER C, *et al.* Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 905-920.
- [3] LIU X H (刘相花). Characterization of chemically modified Chinese yam starch and film-forming properties of derivatives[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology (天津科技大学), 2016.
- [4] WANG C (王程), HU F (胡飞), QIU L P (邱礼平), *et al.* Influences of cross-linking and esterification on properties of corn starch-based films[J]. *Food Science (食品科学)*, 2011, 32(23): 35-39.
- [5] LIU L W (刘邻渭), CHEN Z D (陈宗道), WANG G C (王光慈), *et al.* Cross-linking modification of starch films[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 1995, (3): 11-12.
- [6] WANG G F (王国富), LIU L (刘丽), HU L Z (胡琳珍), *et al.* Preparation and characteristics of citric acid cross-linked edible sweet potato starch film[J]. *Jiangxi Chemical Industry (江西化工)*, 2011, 27(4): 60-61.
- [7] PENG J L (彭家丽), PENG X L (彭宣龙), YE Z T (叶正涛), *et al.* Preparation and properties of thermoplastic starch modified with sodium trimetaphosphate[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物)*, 2018, 36(1): 6-8.
- [8] YANG W Y (杨文英), ZHANG S G (张盛贵), HE S K (何绍凯), *et al.* Preparation of the potato distarch phosphate and its application in alum-free vermicelli[J]. *Grain Processing (粮食加工)*, 2017, 42(1): 44-47.
- [9] LU L X (陆来仙), TONG Z F (童张法), SHI H X (石海信), *et al.* Preparation and structure characterization of non-crystal crosslinked octenyl succinic anhydride starch[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2014, 28(6): 1315-1321.
- [10] LI F F (李芬芬), ZHANG B S (张本山). Preparation methods of crosslinked maltodextrin with low hygroscopicity[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 2021, 42(4): 242-244.
- [11] QIU D, YANG L, SHI Y C. Formation of vitamin E emulsion stabilized by octenyl succinic starch: Factors affecting particle size and oil load[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(4): C680-C686.
- [12] LI B Z, WANG L J, LI D, *et al.* Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 92(3): 255-260.
- [13] WANG P P (王萍萍). Study on preparation and characterization of a novel dextrin supermolecule system based on hydrophobic bioactive materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2018.
- [14] China Petroleum and Chemical Industry Federation. Plastics-determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets: GB/T 1040.3—2006[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2006: 09-01.
- [15] LI H (李慧), WU L (吴琳), WANG N N (王楠楠), *et al.* Fabrication and character of a new capsule made from modified corn starch treated with isoamylase[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2015, 36(12): 274-277, 296.
- [16] XU Y J (徐亚杰), LIU B (刘斌), WANG S Y (王思予), *et al.* Effect of sodium citrate on corn starch gelatinization and starchy film formation[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2017, 38(10): 313-317.
- [17] LEE J W, SON S M, HONG S I. Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 86(4): 484-493.
- [18] CHEN H Q, MAO L, HOU Z Q, *et al.* Roles of additional emulsifiers in the structures of emulsion gels and stability of vitamin E[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 99(2): 1-11.
- [19] WEI A F (韦爱芬), WEI L M (韦莉敏), ZHU H Y (朱鸿雁), *et al.* Effect of sodium trimetaphosphate cross-linking on properties of carboxymethyl starch[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(10): 2745-2750.
- [20] KOU T T (寇婷婷). Influence of amylose to cross-linking reaction and its application in characterization of starch[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [21] HU L (胡磊), WU L (吴磊), GAO Q Y (高群玉), *et al.* Study on preparation and properties of cross-linked sweet potato starches[J]. *Cereals & Oils (粮食与油脂)*, 2010, 23(5): 25-30.
- [22] CHEN F (陈馥), HE K Y (何坤忆), LUO M N (罗米娜), *et al.* Preparation and performance evaluation of microsphere organic boron crosslinking agent[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2018, 35(5): 6-9.
- [23] WEN Y (闻燕), TANG J Z (唐津忠), PENG B (彭勃), *et al.* Effects of salt concentration, temperature and pH value on the NaCl-induced self-assembly behavior of potato amylose[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2020, 41(5): 14-22.
- [24] AYOUB A S, RIZVI S S H. An overview on the technology of cross-linking of starch for nonfood applications[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2009, 25(1): 25-45.
- [25] YANG S (杨素). Preparation and properties of cross-linked cassava starch[J]. *China Food Safety Magazine (食品安全导刊)*, 2021, 15(17): 57-58.
- [26] LI H Y (李鸿艳), XIE L (谢龙), MA Y (马越), *et al.* Properties and characterization of okra-potato starch composite edible film[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 2019, 40(10): 114-119.
- [27] ZHANG S Y (张书艳), LIU Y J (刘宇佳), ZHU J (朱杰), *et al.* Characterization of nanofiller on multi-scale structures and thermal property of starch ester film[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2018, 34(12): 53-57, 33.
- [28] SOJKA S A, WOLFE R A. Analysis of commercial sodium tripolyphosphates by phosphorus-31 Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, 50(4): 585-587.
- [29] YAN W F (闫文飞), MA G (马刚), YAN C H (严纯华), *et al.* Mechanism of gold solvent extraction from alkaline cyanide solution by surfactant[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(6): 806-810.
- [30] SANG Y, PRAKASH O, SEIB P A. Characterization of phosphorylated cross-linked resistant starch by ³¹P nuclear magnetic resonance (³¹P NMR) spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(2): 201-212.
- [31] SOEST J, TOURNOIS H, WIT D D, *et al.* Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 279: 201-214.
- [32] WOO K S, SEIB P A. Cross-linked resistant starch: Preparation and properties[J]. *Cereal Chemistry*, 2002, 79(6): 819-825.
- [33] LI Y Y (李云云), GAO Q Y (高群玉). Thermodynamic properties and digestibility of sweet potato cross-linked resistant starches[J]. *Cereals & Oils (粮食与油脂)*, 2012, 25(8): 25-28.
- [34] ZHANG L Z (张露珍), TANG Y L (唐亚丽), LU L X (卢立新), *et al.* Preparation of pullulanase modified SNC-ZnO enhanced potato composite films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(4): 793-799.
- [35] BANGYEKAN C, AHT-ONG D, SRIKULKIT K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63(1): 61-71.
- [36] YANG N, SUN Z X, FENG L S, *et al.* Plastic film mulching for water-efficient agricultural applications and degradable films materials development research[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, 30(2): 143-154.
- [37] LI S N (李松南). Starch-based Pickering emulsion: Stabilizing mechanism and application in lutein delivery[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.