

# 酯化淀粉的制备及其在食品中应用研究进展

付瑶, 杨杨, 边鑫, 徐悦, 任丽琨, 范婧, 马春敏, 张光, 张娜\*

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028)

**摘要:** 淀粉是广泛存在于自然界的一种可再生物质, 常作为增稠剂、乳化剂、脂肪替代物等应用于食品工业生产中。由于天然淀粉存在一定缺陷, 使其应用受到限制。淀粉的加工特性与其结构密切相关, 因此, 改变淀粉结构进而改善其加工特性已成为研究热点。酯化是改变淀粉颗粒结构和改善其应用最重要的方法之一且高取代度酯化淀粉可显著改善食品品质。目前, 对于酯化淀粉的研究还比较分散, 不能进行全面总结。因此本文对酯化淀粉的形成机制、制备工艺以及影响酯化反应取代度的因素进行论述, 并对目前酯化淀粉在食品工业的应用进行归纳, 以期对酯化淀粉更好的开发及其综合利用提供参考依据。

**关键词:** 酯化淀粉; 取代度; 制备条件

## Research progress on the preparation of esterified starch and its application in food

FU Yao, YANG Yang, BIAN Xin, XU Yue, REN Li-Kun, FAN Jing,  
MA Chun-Min, ZHANG Guang, ZHANG Na\*

(College of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

**ABSTRACT:** Starch is a kind of renewable material widely existing in nature. It is often used in food industry as thickener, emulsifier and fat substitute. The application of natural starch is limited because of its defects. The processing characteristics of starch are closely related to its structure. Therefore, changing the structure of starch to improve its processing characteristics has become a research hotspot. Esterification is one of the most important methods to change starch granule structure and improve its application, and esterified starch with high degree of substitution can significantly improve food quality. At present, the research on esterified starch of substitution is still scattered and cannot be comprehensively summarized. Therefore, this paper discussed the formation mechanism, preparation process and factors affecting the substitution degree of esterification reaction of esterified starch, and summarized the current application of esterified starch in food industry, so as to provide a reference for the better development and comprehensive utilization of esterified starch.

**KEY WORDS:** esterified starch; degree of substitution; preparation conditions

**基金项目:** 黑龙江省科技重大专项(2021ZX12B07)、国家重点研发计划项目(2021YFD2100902-3)、国家自然科学基金项目(32072258)、中央财政支持地方高校发展专项资金优秀青年人才支持计划项目

**Fund:** Supported by the Heilongjiang Province Science and Technology (2021ZX12B07), the National Key Research and Development of China (2021YFD2100902-3), the National Natural Science Foundation of China (32072258), and the Central Finance Supports Outstanding Young Talents Support Program of Local University Development

\*通信作者: 张娜, 博士, 教授, 主要研究方向为谷物化学与粮食高值化利用。E-mail: foodzhangna@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Na, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, 1 Xuehai Street, Songbei District, Harbin 150028, China. E-mail: foodzhangna@163.com

## 0 引言

淀粉是一种可再生的多糖类物质, 是玉米、红薯、大米等粮食作物的主要成分, 通常作为饮食被机体摄入, 为机体的生命活动提供能量。此外, 其低成本、高加工性、高生物兼容性等优点使其成为重要的工业原料。随着天然淀粉应用范围的逐渐扩大, 其溶解性差、分散性差、成膜性差、易老化等加工缺陷逐渐显现, 严重制约着淀粉的应用。研究发现, 淀粉加工特性与其结构密切相关<sup>[1]</sup>。天然淀粉是一种多羟基聚合物, 葡萄糖结构单元 2,3,6 位碳上均含有羟基, 高羟基含量使其呈现出良好的亲水性能, 同时可使葡萄糖分子内/间形成大量氢键, 稳定结构<sup>[2-3]</sup>。此外, 淀粉中直链淀粉与支链淀粉比例等特性也会对其理化特性产生一定影响<sup>[4-5]</sup>。因此, 通过改变淀粉结构以改善其理化特性, 进而扩宽其在食品中的应用越来越受人们关注。

酯化改性是淀粉化学改性常用的方法之一, 可以向淀粉分子中引入化学基团, 形成特定的酯化淀粉, 以改善淀粉糊化特性、冻融稳定性、凝胶性等加工特性, 使其更符合特定的应用需求。明确酯化淀粉形成机制和制备工艺, 有利于生产良好加工特性的酯化淀粉。取代度(degree of substitution, DS)是衡量酯化反应程度的关键因素, 可以反映化学基团取代淀粉分子羟基上氢原子的个数。研究表明同一反应中, 高取代度的酯化淀粉能够呈现较高的改性效果且具有更好的加工特性。因此, 提高酯化反应取代度, 对于改善淀粉特性具有重要意义<sup>[6-8]</sup>。目前, 国内外已有大量研究者对酯化淀粉的合成介质、反应条件等方面进行论

述, 但鲜少对一定条件范围内淀粉的结构变化以及预处理方式进行归纳总结。因此, 本文基于传统制备方法对酯化反应条件、加工方式对淀粉结构的影响以及酯化淀粉在食品领域的应用进行详细阐述, 以期提高酯化淀粉在食品工业中的利用率并为酯化淀粉制备条件的选择提供有效建议。

## 1 酯化淀粉概述

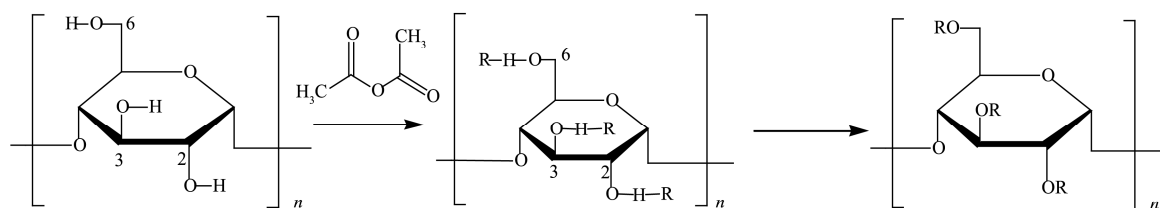
### 1.1 定义及形成机制

淀粉酯化改性是指淀粉分子上羟基基团与酯化剂羧酸基团中氢原子反应生成酯化淀粉的过程<sup>[1]</sup>, 以醋酸淀粉酯为例, 如图 1 所示。酯化改性后, 酯化剂中化学基团被引入淀粉分子, 使淀粉结构发生改变, 功能特性得到改善。按照酯化剂的类型, 可将酯化淀粉分为有机酸淀粉酯和无机酸淀粉酯两大类, 其中有机酸淀粉酯的种类和应用范围更为广泛, 包括烯基琥珀酸淀粉酯、醋酸淀粉酯、硬脂酸淀粉酯等, 常作为食品添加剂应用于食品工业。

### 1.2 酯化淀粉制备方法

湿法制备工艺和干法制备工艺是目前常用的两种酯化淀粉制备方法, 工艺流程如图 2 所示。湿法是指优先使用水或其他液体介质将淀粉配制为一定浓度的淀粉乳, 而后在低于 70°C 的条件下与酯化剂反应并生成酯化淀粉的过程<sup>[8]</sup>。而干法制备工艺则不需要配制淀粉乳, 直接将淀粉与一定浓度的酯化剂混合并在高温条件下反应, 生成酯化淀粉<sup>[2]</sup>。

直链淀粉



支链淀粉

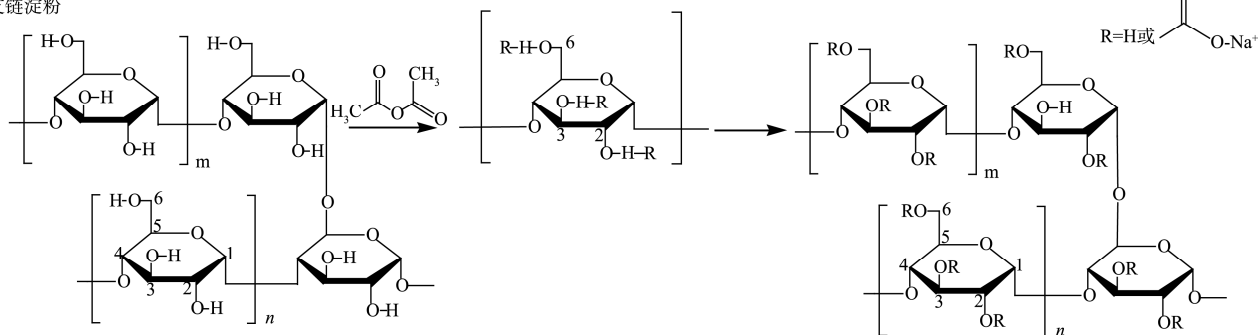
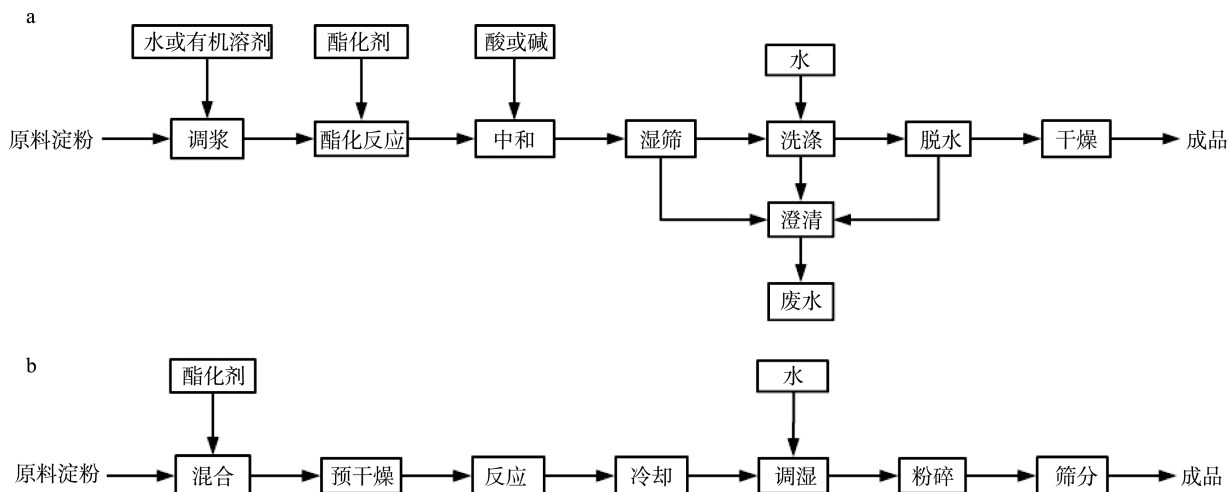


图 1 酯化淀粉形成机制(以醋酸淀粉酯为例)<sup>[1]</sup>

Fig.1 Formation mechanism of esterified starch (taking starch acetate as an example)<sup>[1]</sup>



注：湿法(a)和干法(b)。

图 2 酯化淀粉制备工艺<sup>[8]</sup>

Fig.2 Preparation technology of esterified starch<sup>[8]</sup>

## 2 酯化淀粉 DS 影响因素

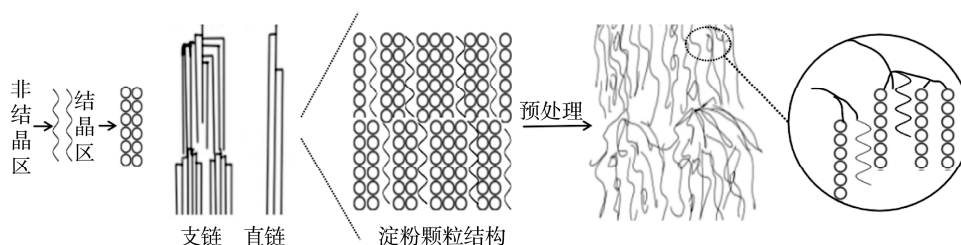
DS 是反映淀粉酯化反应程度的重要指标，指淀粉分子中每个 D-葡萄糖单元上的活性羟基被取代的物质的量<sup>[1]</sup>。影响酯化淀粉 DS 的因素主要有酯化剂浓度、反应温度、反应时间、体系 pH 等。相关研究表明，在相同条件下，高取代度酯化淀粉具有更好的加工特性<sup>[9-11]</sup>。因此，提高酯化反应 DS 具有重要意义。目前大量研究者通过原料预处理、筛选酯化剂、优化酯化反应条件等方法提高了酯化反应 DS。

### 2.1 加工方式对淀粉性质的影响

淀粉是一种半结晶颗粒结构物质，分子内部以直链淀粉形成的松散无定形区域为主，外层则主要由结晶区域构成。结晶区域是由支链淀粉中双螺旋结构通过氢键缔合形成的有序、致密结构。淀粉分子外侧结晶区域的存在致使酯化反应中酯化剂分子难以进入分子内部，因而酯化反应受到限制，不易得到高取代度产品<sup>[12]</sup>。因此，改变淀粉颗粒结构、减少淀粉分子表面结晶区是提高酯化反应取代度的重要前提。

相关研究表明，物理方法如超声波、微波辐射、机械活化、湿热等方法，可以破坏淀粉分子内/间相互作用力，改变淀粉结构，使淀粉分子内羟基暴露，为酯化反应提供更多反应位点，从而提高反应速率及取代度<sup>[13-14]</sup>。其中超声预处理的机械力及空化效应可以使淀粉颗粒氢键断裂，破坏表面结晶结构，使其产生较多孔隙和沟槽。增大反应接触面积的同时促进酯化剂分子进入淀粉内部与其非结晶区域羟基反应，进而提高反应 DS<sup>[15]</sup>，如图 3 所示。研究者利用经超声预处理后的淀粉制备辛烯基琥珀酸淀粉酯，醋酸淀粉酯，磷酸淀粉酯等酯化淀粉，与未进行超声预处理制得的产品相比 DS 均显著提高(28%~64%)<sup>[13,16]</sup>。微波预处理使淀粉颗粒在微波场的作用下被瞬间加热，高温导致支链淀粉间氢

键断裂，淀粉分子中结晶区域减少，促进酯化剂分子进入淀粉分子，从而获得较高取代度产品<sup>[17]</sup>。采用机械活化(球磨)对淀粉进行预处理，除了可以使直链淀粉和支链淀粉发生无序重组外，还可以减小淀粉分子体积促进酯化反应的进行<sup>[18-19]</sup>，经机械活化预处理后淀粉取代度提高近 50%~60%<sup>[14-15]</sup>。此外，研究发现以湿热预处理后的淀粉为原料生产酯化淀粉，其取代度也显著提高，这主要是由于湿热处理产生的热量使得部分支链淀粉发生降解，直链淀粉含量显著上升，淀粉结晶区减少，结构松散导致的<sup>[11]</sup>。此外，用酸解、碱解等化学方法对淀粉活化预处理破坏淀粉的颗粒结构，以提高淀粉进一步反应活性和效率也是目前常用的处理方法，对此研究者尝试了诸多手段。如 WANG 等<sup>[20]</sup>用 CaCl<sub>2</sub> 溶液对马铃薯淀粉进行预处理后的淀粉酯显示更高的取代度与反应效率并略微破坏了淀粉结晶度及颗粒形态。GENG 等<sup>[21]</sup>将淀粉浸泡在 NaOH/尿素溶液中进行预处理后对其进行酯化处理，预处理过程中淀粉颗粒被糊化，导致双螺旋区域被解开并且使淀粉结晶结构受到破坏，从而促进了酯化反应的进行。另外，杨小玲<sup>[22]</sup>选取酸解、碱解和酶解 3 种活化方式对可溶性淀粉进行预处理，再与苯甲酰氯进行酯化反应生成苯甲酸淀粉酯，相比之下，胰酶活化淀粉的酯化产物的 DS 最高，为 0.2012。由于淀粉酶能对淀粉进行有效降解，因此也被广泛应用于对淀粉进行预处理以提高淀粉的反应活性或改善产物的性能。KARIM 等<sup>[23]</sup>利用 α-淀粉酶和葡萄糖淀粉酶对绿豆淀粉进行预处理后进行羟丙基化改性，虽使淀粉颗粒的表面及内部特性被改变，但保持了其颗粒状态的完整性，使得羟丙基化试剂与淀粉更有效地反应，大大提高了反应效率。还能够有效地缩短反应时间，XU 等<sup>[24]</sup>研究发现经脂肪酶偶联合成的淀粉在取代度与性能上与未经预处理淀粉基本一致，但反应时间可从几小时急剧下降至 30 min。但酶解方法虽能对淀粉进行有效降解，但由于酶的活性问题，

图 3 预处理对淀粉结晶结构影响<sup>[15]</sup>Fig.3 Effects of pretreatment on crystalline structure of starch<sup>[15]</sup>

整个反应过程中涉及到的影响因素较多, 需要严格控制反应条件。化学方法虽制备周期短、能耗小, 但试剂昂贵且试剂的选择较为关键, 应选用安全、无毒且对环境友好型化学品并按照标准规定限量使用。而物理方法因其无污染、选择性高、加工时间短等优点, 近年来备受研究者的关注且应用最为广泛, 但也存在仪器要求高、操作复杂等缺点。因此, 探究新型便捷且经济的预处理方法, 在提高淀粉改性效率及酯化淀粉的理论研究和工业生产方面均有着重大意义。

## 2.2 酯化剂

酯化剂是淀粉酯化反应的另一组分, 对反应速率及程度有重要影响。相同条件下, 淀粉与不同酯化剂发生反应的 DS 存在显著差异。研究人员分别以柠檬酸、苹果酸为酯化剂, 按照 1:2 (*m:m*) 的比例将其与淀粉混合制备酯化淀粉。结果显示柠檬酸酯化淀粉反应取代度(1.18)显著优于苹果酸酯化淀粉(0.26), 这与两种酯化剂自身的性质有关, 苹果酸分子羧基上羰基数(2)少于柠檬酸分子(3), 因此可提供的酯化反应位点相对较少, 其淀粉酯取代度也相对较低<sup>[16-17,25-27]</sup>。另外, 除酯化剂类型会导致 DS 差异外, 酯化剂添加量也会对其产生影响。理论上酯化剂浓度上升, 可以增大体系中反应物的浓度, 促进反应的进行及 DS 的提高, 使反应更加充分。但在实际实验中发现, 随着酯化剂浓度的上升, DS 呈现先增大后平稳的趋势。这主要由于随着酯化剂浓度的增大, 能够取代更多羟基, 从而增大 DS, 而当淀粉中羟基与酯化剂反应位点以 1:1 存在时, 淀粉酯化反应达到饱和, 过多的酯化剂无法与淀粉发生反应, DS 基本保持不变。另外, 反应体系中酯化剂分子过多会使碳链增长, 空间位阻增大, 抑制酯化剂与淀粉分子中羟基的结合, 进而影响最终 DS, 导致 DS 降低<sup>[27-28]</sup>。

## 2.3 反应温度及时间

AČKAR 等<sup>[29]</sup>指出淀粉的酯化改性具有高复杂性, 通过仅改变一个反应条件, 就能够获得具有显著不同性质的新产品, 这为进一步研究淀粉的酯化反应提供了很大的空间。其中酯化反应温度及时间是影响反应 DS 的重要因素, 在一定温度范围内, DS 随着反应温度的升高呈现先上升后下降的趋势。反应温度的升高使体系内淀粉及酯化剂分子

运动加快, 促进其有效碰撞, 有利于酯化反应进行, 提高酯化反应 DS。而反应温度过高, 反应过程中淀粉颗粒的结晶区会随着温度的升高而发生溶胀破坏, 淀粉发生降解且结构变得松散, 导致酯化反应 DS 降低。有研究者指出, 延长反应时间可促使酯化反应进行<sup>[30]</sup>, 随着反应时间延长, 更多的酯化剂分子渗透进淀粉颗粒中, 促使其取代基与淀粉羟基反应, 提高 DS。但当 DS 达到峰值后, 反应时间继续延长, 使得酯化产物逐渐增多, 促使酯化淀粉副反应发生, 部分酯化产物被水解反应分解, 生成的酯键再次断裂, DS 下降<sup>[25-26]</sup>。因此, 在生产过程中, 明确最适酯化反应温度, 选择合适的反应时间范围对 DS 的提高具有重要作用。

## 2.4 反应 pH

淀粉酯化反应中羧酸基团逐渐形成, 致使反应体系 pH 逐渐下降。酸性条件下, 淀粉糖苷键易受到羧酸中氢原子的攻击而发生断裂, 使酯化淀粉发生水解(副反应)。随着体系内氢离子浓度增大, 酯化淀粉水解速率随之加快, 酯化反应中副反应逐渐占据主导并最终超过其合成速率, 导致反应 DS 逐渐减小。因此, 可通过中和体系内氢原子以达到提高反应 DS 的目的<sup>[23]</sup>。龙剑英<sup>[31]</sup>通过调节反应 pH 来探究其对酯化反应 DS 的影响, 结果显示在弱碱性条件下, 淀粉分子的水解速度和生成淀粉酯的水解速度均比在酸性条件和强碱性条件要小且制得的酯化淀粉 DS 较高。而在强碱性环境下, 反应体系羟基含量增多, 水分子间氢键的缔合作用被削弱, 水分子自由度增加, 更易进入淀粉分子内部, 促使淀粉分子溶胀, 使其糊化程度提高, 破坏淀粉分子间作用力, 促进淀粉分子与水发生水合, 使淀粉水解, 导致反应 DS 降低<sup>[32]</sup>。因此, 明确适宜的反应体系 pH 对提高酯化淀粉 DS 具有重要意义。此外, 研究人员发现在酯化淀粉的实际应用过程中, 反应体系的 pH 对其吸水率、吸油率、黏度等指标也有较大影响, 进而影响淀粉的乳化和增稠特性<sup>[33]</sup>。

## 3 酯化淀粉在食品中的应用

酯化淀粉是一类性能良好且安全可靠的食物添加剂, 也是食品品质的优质改良剂。添加不同类型的酯化淀粉,

能够改善原淀粉的某些不良性状。加入酯化淀粉后,食品的持水性、乳化性、冻融稳定性等性质更好,且在一定范围内随着淀粉酯取代度的提高,改善效果也越好,表 1 中对酯化淀粉对食品品质的影响进行了总结。国标中对大多数在食用变性淀粉产品化学试剂含量有明确的限量规定,如辛烯基琥珀酸酐用量应不超过其重量的 4%,醋酸酐中乙酰基含量不超过 2.5%等<sup>[50]</sup>,因此,在制备酯化淀粉过程中,酯化剂的用量需严格按照标准执行。

### 3.1 增稠剂

食品增稠剂是一类具有较多亲水基团,易在溶液中形成网状结构,从而提高食品黏稠度的添加剂。淀粉及其衍生物常作为增稠剂应用在食品工业中<sup>[44]</sup>。高温时淀粉会发生糊化,具有高黏稠度,但淀粉分子糊化不稳定,温度降低时淀粉分子会发生重组(老化),使其不再具有高温时的黏稠状态,影响其在食品加工中的应用。而酯化改性淀粉由于化学基团的引入,可呈现出比天然淀粉更高的黏度及稳定性,其中磷酸淀粉酯、辛烯基琥珀酸淀粉酯、醋酸淀粉酯、硫酸淀粉酯等酯化淀粉已被用作食品增稠剂,广泛应用于饮料、调味品、肉制品等食品生产中<sup>[1]</sup>。

醋酸淀粉酯、磷酸淀粉酯中存在高亲水性的羟基、醋酸根、磷酸根等基团,能与水分子发生水合作用,水合后酯化淀粉以分子状态高度分散在水中,分子链间相互交联形成的三维立体网状结构将淀粉包围,使其流动性下降,体系黏度增大<sup>[51]</sup>。另外,天然淀粉难溶于冷水,高分子量基团的引入,使淀粉空间位阻增大,削弱淀粉分子间的氢

键,进一步增强水合作用,使其溶解度增大,形成均匀透明乳液,黏度大且稳定性好<sup>[46]</sup>,可应用于冻藏食品中。速冻饺子生产过程中,在和面时加入醋酸/磷酸淀粉酯都能够有效降低饺子的冻裂率,使得面筋和淀粉、淀粉颗粒之间、以及散碎的面筋被很好地黏合,形成一种致密而有序的三维空间网状结构,增强面团的黏弹性和延伸性<sup>[52-54]</sup>。

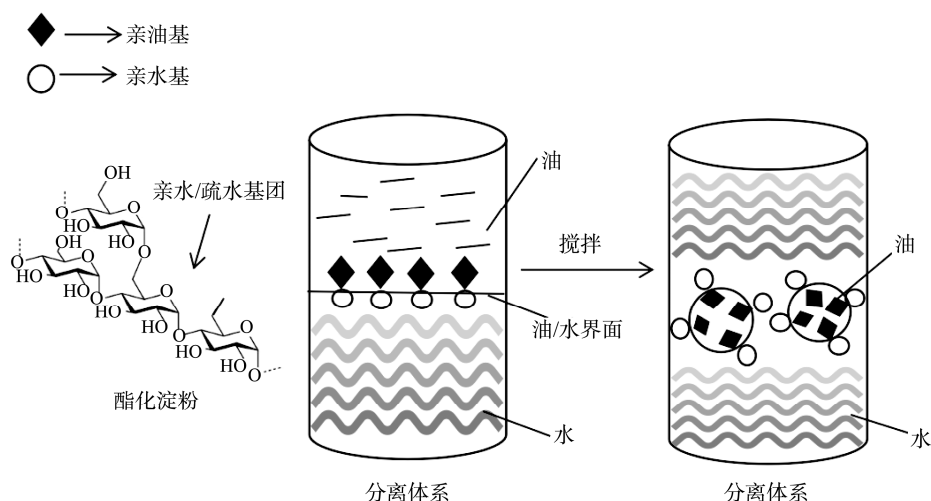
### 3.2 乳化剂

食品乳化剂是一类具有亲水亲油双重性质的物质,能够降低混合体系的表面张力,使之形成均匀的分散体,进而改善食品品质。相关研究表明在油水混合体系中,酯化淀粉亲油基团在油相中延展,亲水基团则与水分子缠绕,油水界面上形成一层坚固的保护膜,使分散微滴之间的范德华力减小并产生空间位阻作用,避免乳液内部液滴彼此聚集,使其分散均匀且稳定<sup>[55]</sup>,其乳化作用机制如图 4 所示。目前,辛烯基琥珀酸淀粉酯、醋酸淀粉酯、硬脂酸淀粉酯等酯化改性淀粉已作为食品乳化剂应用于烘焙食品、乳制品、肉制品、冷冻食品等食品生产中<sup>[48]</sup>。研究者向酸奶中加入辛烯基琥珀酸淀粉酯,可有效改进酸奶体系中物质的分散性,使之分散均匀且具有较高稳定性,能够防止乳清析出并赋予产品润滑的口感<sup>[56]</sup>。GUIDA 等<sup>[57]</sup>通过在淀粉中引入乙酰基、丙酰基、丁酰基等短链脂肪酸基团制备酯化淀粉并探究酯化剂浓度对淀粉 Pickering 乳液稳定性的影响,结果显示短链脂肪酸酯化淀粉可以提高 Pickering 乳液稳定性且乳液液滴粒径随其浓度的增大而减小。

表 1 酯化淀粉对食品品质的影响

Table 1 Effects of esterified starch on food quality

酯化淀粉	功能特性	应用食品	品质改良	参考文献
淀粉醋酸酯	增稠剂、乳化剂、冷冻食品保型剂	速冻食品、焙烤食品、婴儿食品等	提高稳定性、成膜性、热塑性、面制品的质构特性	[28,34-35]
辛烯基琥珀酸淀粉酯	增稠剂、乳化剂	肉制品、蛋糕、冰淇淋、饮料、调味品、布丁、婴儿食品等	良好的增稠剂和乳化稳定剂,成膜性和产品相容性好以及可作为脂肪替代物和微胶囊壁材等	[30,36-38]
淀粉磷酸酯	增稠剂、乳化剂、品质改良剂	酸奶、面包、方便食品等	改善食品风味、延长贮存期、耐老化性、保水性好及保型稳定性等	[39-41]
柠檬酸淀粉酯	品质改良剂	烘焙食品、面条、奶类饮品等	提高热稳定性、剪切稳定性和改善食品的质构特性以及增加营养物质的摄入等	[42-45]
硬脂酸淀粉酯	保型剂、乳化剂	奶制品、烘焙食品、调味品、冰激凌等	提高乳化稳定性、保型性、冻融稳定性以及可作为脂肪替代物等	[29,46]
淀粉磷酸氨基甲酸酯	增稠剂、品质改良剂	面制品	黏度、稳定性高,提高面制品质构特性	[47]
己二酸淀粉酯	增稠剂	冷藏/冷冻食品	增稠效果好	[48]
乙酰化己二酸双淀粉	增稠剂	酸奶、布丁、果冻、油炸食品、罐头食品、糕点、速溶汤料等	透明度高,保水性好,耐酸、耐剪切和膏状的胶体结构,增稠效果明显	[11,18]
阿魏酸淀粉酯	增稠剂、稳定剂	冷藏/冷冻食品、面制品	持水能力增强,抗老化性好,可增强冷冻食品稳定性	[49]

图 4 酯化淀粉基乳化剂原理<sup>[55]</sup>Fig.4 Principle of esterified starch based emulsifier<sup>[55]</sup>

### 3.3 脂肪替代物

脂肪是重要的生物活性物质及食品组分,然而过量摄入脂肪不仅会导致机体肥胖,还会增加糖尿病、高血压等疾病的患病机率。因此,开发和探寻健康的脂肪替代品已成为目前研究的热点。淀粉及其衍生物中支链淀粉和直链淀粉通过氢键结合,相互交联形成具有三维网状结构的凝胶可以将大部分流动性水拦截,产生与脂肪相似的质感和口感,从而作为脂肪替代物广泛应用于食品工业<sup>[53]</sup>。因此,辛烯基琥珀酸淀粉酯、磷酸淀粉酯、醋酸淀粉酯等酯化淀粉常作为脂肪替代品应用于冰淇淋、肉制品、沙拉酱、奶酪等食品生产中<sup>[58]</sup>。

在淀粉中引入辛烯基琥珀酸酐,可使酯化淀粉分子链间通过氢键相互交联形成较强的网络结构和高弹性的凝胶状组织,能够将大量流动水截留于网络结构中,使其具有脂肪的口感。因此,利用辛烯基琥珀酸淀粉酯制备的人造奶油已被应用于蛋糕等食品的生产中,是高反式脂肪人造奶油的可行替代品<sup>[37]</sup>。此外,脂肪作为香肠的重要组分,对香肠的感官及营养品质有重要影响。高脂肪含量可为香肠提供良好的多汁性和合适的硬度,但同时会增加其氧化酸败的风险。因而使用脂肪替代物在不影响其质构及感官特性的情况下,降低香肠的脂肪含量具有重要的意义。研究者将磷酸淀粉酯添加在香肠制品中,磷酸根离子良好的持水性可以促进其与体系中水分的结合,另外淀粉分子链可相互交联形成致密的网络结构,使水分被截留于此结构中,达到与常规香肠类似的口感<sup>[59]</sup>。在烘焙食品生产中,酯化淀粉类脂肪替代物常被应用,研究人员将醋酸淀粉酯应用于低脂蛋糕和饼干的制作中,结果显示使用醋酸淀粉酯部分替代产品中的黄油,与对照组相比(全脂蛋糕和饼干)产品在色泽、外观、风味及口感等方面并无显著性差异。这主要是由于淀粉中醋酸根离子增强了淀粉颗粒的与水结

合能力,使其能够更好地模拟脂肪,从而证实了乙酰化淀粉有作为烘焙制品脂肪替代物的潜力<sup>[60]</sup>。

## 4 结束语

淀粉是重要的工业原料,但其低溶解性、分散性差、易老化等缺陷限制了其在食品工业中的应用。目前酯化改性作为淀粉品质改良的重要方法受到研究者的关注。酯化改性中,相较于低取代度酯化淀粉,高取代度酯化淀粉通过引入大量特定物质呈现更优的加工特性,因此提高酯化淀粉取代度成为目前淀粉加工领域研究的热点。本文对酯化改性淀粉的制备条件及预处理方法等进行论述。表明在酯化淀粉制备过程中相比于单一制备方法,通过预处理方法改变淀粉颗粒结构、减少淀粉分子表面结晶区是提高酯化反应取代度得重要手段之一。另外,应根据淀粉改性需求选择适宜的酯化剂,严格控制其添加量及其他反应条件,维持反应体系弱碱性环境,进而提高酯化反应取代度。酯化淀粉常作为食品增稠剂、乳化稳定剂、脂肪替代物等应用于食品生产中,具有广阔的前景和发展空间。目前酯化淀粉制备工艺操作较为烦琐且存在产品不稳定等问题,未来仍需要进一步优化其制备工艺,探寻更优的酯化剂进一步提高酯化反应效率及产品稳定性,拓宽酯化淀粉的应用。

### 参考文献

- [1] OTACHE MA, DURU RU, ACHUGASIM O, *et al.* Advances in the modification of starch via esterification for enhanced properties [J]. *J Polym Environ*, 2021, 29(5): 1365–1379.
- [2] WANG X, HUANG L, ZHANG C, *et al.* Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 240: 116292.
- [3] 李磊. 削弱淀粉中氢键的机理研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2011. LI L. Research of the mechanism for weakening the hydrogen bond in starch [D]. Zhengjiang: Jiangsu University of Science and Technology,

- 2011.
- [4] FREDRIKSSON H, SILVERIO J, ANDERSSON R, *et al.* The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches [J]. *Carbohydr Polym*, 1998, 35(3-4): 119-134.
- [5] XIE F, YU L, SU B, *et al.* Rheological properties of starches with different amylose/amylopectin ratios [J]. *J Cereal Sci*, 2009, 49(3): 371-377.
- [6] 王子良. 苹果酸玉米淀粉酯的制备及其性质的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.  
WANG ZL. Study on preparation and properties of malic acid corn starch [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.
- [7] 封禄田, 曾波, 王晓波. 柠檬酸改性玉米淀粉的研究[J]. *沈阳化工大学学报*, 2011, 25(2): 105-109.  
FENG LT, ZENG B, WANG XB. Studies on corn starch modified by citric acid [J]. *J Shenyang Univ Chem Technol*, 2011, 25(2): 105-109.
- [8] 何金华, 张根义. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备工艺优化及消化性研究[J]. *中国粮油学报*, 2007, (4): 71-74, 94.  
HE JH, ZHANG GY. Preparation and digestibility of octenyl succinic anhydride starch [J]. *J Chin Cere Oils Assoc*, 2007, (4): 71-74, 94.
- [9] IMRE B, VILAPLANA F. Organocatalytic esterification of corn starches towards enhanced thermal stability and moisture resistance [J]. *Green Chem*, 2020, 22(15): 5017-5031.
- [10] XIA H, LI Y, GAO Q. Preparation and properties of RS4 citrate sweet potato starch by heat-moisture treatment [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 55: 172-178.
- [11] TIAN S, CHEN Y, CHEN Z, *et al.* Preparation and characteristics of starch esters and its effects on dough physicochemical properties [J]. *J Food Qual*, 2018, (12): 1-7.
- [12] 耿凤英. 预处理对淀粉结构及化学反应活性的影响[D]. 天津: 天津大学, 2010.  
GENG FY. Influence of pretreatment on structure and chemical reaction activity of starch [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [13] 杨俊美, 马晓军. 超声波辅助制备醋酸酯多孔淀粉[J]. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(8): 155-159.  
YANG JM, MA XJ. Preparation of acetated porous starch with ultrasonic treatment [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2019, 38(8): 155-159.
- [14] 黄祖强, 陈渊, 钱维金, 等. 机械活化对木薯淀粉醋酸酯化反应的强化作用[J]. *过程工程学报*, 2007, (3): 501-505.  
HUANG ZQ, CHEN Y, QIAN WJ, *et al.* Enhancement effects of mechanical activation on esterification of cassava starch [J]. *Chin J Process Eng*, 2007, (3): 501-505.
- [15] 陈渊, 刘德坤, 谢秋季, 等. 机械活化干法制备硬脂酸木薯淀粉酯[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(4): 44-51.  
CHEN Y, LIU DK, XIE QJ, *et al.* Preparation for stearate cassava starch ester by mechanical activation-strengthened dry method [J]. *J Chin Cere Oils Assoc*, 2017, 32(4): 44-51.
- [16] ZHAO K, LI B, XU M, *et al.* Microwave pretreated esterification improved the substitution degree, structural and physicochemical properties of potato starch esters [J]. *LWT*, 2018, 90: 116-123.
- [17] OTEMUYIWA IO, AINA AF. Physicochemical properties and in-vitro digestibility studies of microwave assisted chemically modified breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch [J]. *Int J Food Prop*, 2021, 24(1): 140-151.
- [18] DOME K, PODGORBUNSKIKH E, BYCHKOV A, *et al.* Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment [J]. *Polym*, 2020, 12(3): 641.
- [19] SILVA AM, MARCZAK LDF, CARDOZO NSM, *et al.* Physicochemical, thermal and rheological properties of native starches and acetylated distarch adipates from maize and cassava [Z]. 2020.
- [20] WANG J, REN F, HUANG H, *et al.* Effect of CaCl<sub>2</sub> pre-treatment on the succinylation of potato starch [J]. *Food Chem*, 2019, 288: 291-296.
- [21] GENG F, CHANG PR, YU J, *et al.* The fabrication and the properties of pretreated corn starch laurate [J]. *Carbohydr Polym*, 2010, 80(2): 360-365.
- [22] 杨小玲. 酶解预处理制备苯甲酸淀粉酯及其性能评价[J]. *精细石油化工进展*, 2015, 16(1): 55-58.  
YANG XL. Preparation of benzoate starch ester with enzymatic hydrolysis pretreatment technique and performance evaluation on benzoate starch ester [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2015, 16(1): 55-58.
- [23] KARIM AA, SUFHA EH, ZAIDUL ISM. Dual modification of starch via partial enzymatic hydrolysis in the granular state and subsequent hydroxypropylation [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(22): 10901-10907.
- [24] XU J, ZHOU C, WANG R, *et al.* Lipase-coupling esterification of starch with octenyl succinic anhydride [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(3): 2137-2144.
- [25] SHI M, GAO Q, LIU Y. Changes in the structure and digestibility of wrinkled pea starch with malic acid treatment [J]. *Polym*, 2018, 10(12): 1359.
- [26] 宁雨奇, 王记伟, 胡华宇, 等. 柠檬酸酯化抗性淀粉的制备及表征[J]. *食品科技*, 2021, 46(5): 213-218.  
NING YQ, WANG JW, HU HY, *et al.* Preparation and characterization of resistant starch citrate [J]. *Food Sci Technol*, 2021, 46(5): 213-218.
- [27] 赵思琪, 张华娟, 罗曜, 等. 红外辐射制备柠檬酸糯米淀粉酯工艺优化及功能特性[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(10): 261-268.  
ZHAO SQ, ZHANG HJ, LUO Y, *et al.* Optimization processes and functionality of citric acid esterified glutinous rice starch synthesized via infrared radiation [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2021, 37(10): 261-268.
- [28] CUENCA P, FERRERO S, ALBANI O. Preparation and characterization of cassava starch acetate with high substitution degree [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 100: 105430.
- [29] AČKAR Đ, BABIĆ J, JOZINOVIĆ A, *et al.* Starch modification by organic acids and their derivatives: A review [J]. *Mol*, 2015, 20(10): 19554-19570.
- [30] 张金玲. 辛烯基琥珀酸山药淀粉酯的制备、性能及应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018.  
ZHANG JL. Preparation, properties and application of octenyl succinic anhydride modified yam starch [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018.
- [31] 龙剑英. pH值对淀粉的酯化反应的影响及反应机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.  
LONG JY. Study on the effect of pH value on starch esterification and reaction mechanism [D]. Tianjin: Tianjin University, 2000.
- [32] 张伟, 赵梦琦, 张海涛. 银杏柠檬酸淀粉酯的制备及加工特性研究[J]. *食品科技*, 2019, 44(5): 276-281.  
ZHANG W, ZHAO MQ, ZHANG HT. Preparation and processing characteristics of ginkgo citrate starch ester [J]. *Food Sci Technol*, 2019, 44(5): 276-281.
- [33] 周美. 不同制备工艺对柠檬酸/硬脂酸淀粉酯特性影响[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2015.  
ZHOU M. The effect of different processing methods on the characteristics of citrus starch [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2015.
- [34] 熊小兰, 杨俊丽, 栾庆民, 等. 乙酰化二淀粉磷酸酯的湿法制备及在食

- 品中的应用研究[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(1): 31–34.
- XIONG XL, YANG JL, LUAN QM, *et al.* Wet preparation of acetylated starch and its application in food [J]. *Fine Spec Chem*, 2022, 30(1): 31–34.
- [35] DIOP CIK, LI HL, XIE BJ, *et al.* Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates [J]. *Food Chem*, 2011, 126(4): 1662–1669.
- [36] 韩墨, 彭羽, 于化鹏, 等. 半干法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯及其相关性质分析[J]. 食品科技, 2021, 46(2): 244–248.
- HAN M, PENG Y, YU HP, *et al.* Preparation of octenyl succinic starch ester by semi-dry method and analysis of its related properties [J]. *Food Sci Technol*, 2021, 46(2): 244–248.
- [37] LIU X, DING S, WU J, *et al.* Molecular structures of octenyl succinic anhydride modified starches in relation to their ability to stabilize high internal phase emulsions and oleogels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 120: 106953.
- [38] ZHANG Y, DAI Y, HOU H, *et al.* Ultrasound-assisted preparation of octenyl succinic anhydride modified starch and its influence mechanism on the quality [J]. *Food Chem: X*, 2020, 5: 100077.
- [39] DONG G, MU Z, LIU D, *et al.* Starch phosphate carbamate hydrogel based slow-release urea formulation with good water retentivity [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 190: 189–197.
- [40] BLENNOW A, NIELSEN TH, BAUNSGAARD L, *et al.* Starch phosphorylation: A new front line in starch research [J]. *Trends Plant Sci*, 2022, 7(10): 445–450.
- [41] SITOBY MZ, EL-SAADANY SS, LABIB SM, *et al.* Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters [J]. *Starch Stärke*, 2000, 52(4): 101–105.
- [42] ZEHRA N, ALI TM, HASNAIN A. Comparative study on citric acid modified instant starches (alcoholic alkaline treated) isolated from white sorghum and corn grains [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 150: 1331–1341.
- [43] OLTRAMARI K, MADRONA GS, NETO AM, *et al.* Citrate esterified cassava starch: Preparation, physicochemical characterisation, and application in dairy beverages [J]. *Starch Stärke*, 2017, 69(11–12): 1700044.
- [44] OBADI M, XU B. Review on the physicochemical properties, modifications, and applications of starches and its common modified forms used in noodle products [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 112: 106286.
- [45] HEDAYATI S, NIAKOUSARI M. Microstructure, pasting and textural properties of wheat starch-corn starch citrate composites [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 81: 1–5.
- [46] EGHAREVBA HO. Chemical properties of starch and its application in the food industry [J]. *Chem Proper Starch*, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.87777
- [47] 徐舒简, 李兆丰. 面条制品常用淀粉及其衍生物研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(6): 208–213, 219.
- XU SJ, LI ZF. Research progress on starch and its derivatives in noodles [J]. *Food Mach*, 2020, 36(6): 208–213, 219.
- [48] ABBAS KA, KHALIL SK, HUSSIN ASM. Modified starches and their usages in selected food products: A review study [J]. *J Agric Sci*, 2010, 2(2): 90.
- [49] 聂卉, 闵玉涛, 李玉玲, 等. 阿魏酸淀粉酯制备与表征及其对馒头预发酵冷冻面团物化性质的影响研究[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(11): 123–128.
- NIE H, MIN YT, LI YL, *et al.* Effect of starch ferulate on physicochemical properties of pre-fermented froz [J]. *Chin Food Add*, 2021, 32(11): 123–128.
- [50] DUPUIS JH, LIU Q, YADA RY. Methodologies for increasing the resistant starch content of food starches: A review [J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2014, 13(6): 1219–1234.
- [51] LIN D, ZHOU W, YANG Z, *et al.* Study on physicochemical properties, digestive properties and application of acetylated starch in noodles [J]. *Inter J Biol Macromol*, 2019, 128: 948–956.
- [52] CHOY AL, MAY BK. The effects of acetylated potato starch and sodium carboxymethyl cellulose on the quality of instant fried noodles [J]. *Food Hydrocolloid*, 2012, 26(1): 2–8.
- [53] PUNIA S, SIROHA AK, SANDHU KS, *et al.* Rheological behavior of wheat starch and barley resistant starch (type IV) blends and their starch noodles making potential [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 130: 595–604.
- [54] 杨世雄, 张玲, 张雪梅, 等. 糯玉米改性淀粉的制备及其在速冻食品中的应用研究进展[J]. 农产品加工, 2021, (2): 75–78.
- YANG SX, ZHANG L, ZHANG XM, *et al.* Advances on the preparation and its application in frozen food of waxy corn modified starch [J]. *Farm Prod Process*, 2021, (2): 75–78.
- [55] WANG X, HUANG L, ZHANG C, *et al.* Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review [J]. *Carbohydr Polymers*, 2020, 240: 116292.
- [56] HADI NA, MAREFATI A, MATOS M, *et al.* Characterization and stability of short-chain fatty acids modified starch Pickering emulsions [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 240: 116264.
- [57] GUIDA C, AGUIAR AC, CUNHA RL. Green techniques for starch modification to stabilize Pickering emulsions: A current review and future perspectives [J]. *Curr Opin Food Sci*, 2021, 38: 52–61.
- [58] AKBARI M, ESKANDARI MH, DAVOUDI Z. Application and functions of fat replacers in low-fat ice cream: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2019, 86: 34–40.
- [59] LIMBERGER VM, BRUM FB, PATIAS LD, *et al.* Modified broken rice starch as fat substitute in sausages [J]. *Food Sci Technol*, 2011, 31: 789–792.
- [60] 姚舒婷, 智慧, 沈欣怡, 等. 脂肪替代品在烘焙行业中的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(6): 285–291.
- YAO ST, ZHI H, SHEN XY, *et al.* Research progress of fat substitutes in baking industry [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(6): 285–291.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

## 作者简介



付 瑶, 硕士研究生, 主要研究方向为淀粉改性及应用研究。  
E-mail: fuyao0326@163.com



张 娜, 博士, 教授, 主要研究方向为谷物化学与粮食高值化利用。  
E-mail: foodzhangna@163.com