

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250302002

引用格式: 王屈园, 张慧君, 王若懿, 等. 低取代度醋酸酯改性马铃薯淀粉的性能研究及其在硬胶囊壳的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 220–229.

WANG QY, ZHANG HJ, WANG RY, *et al.* Study on the properties of low substitution degree potato acetate starch and its application in hard capsule shell [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 220–229. (in Chinese with English abstract).

低取代度醋酸酯改性马铃薯淀粉的性能研究及其在硬胶囊壳的应用

王屈园¹, 张慧君^{1*}, 王若懿¹, 贺小惠¹, 徐雪晗¹, 宋秘钊², 郑程远^{1*}

(1. 齐齐哈尔大学食品与生物工程学院, 果蔬粗粮饮料工程技术研究中心, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学轻工与纺织学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: **目的** 探究不同低取代度对醋酸酯化马铃薯淀粉的理化性能的影响, 并应用于硬胶囊壳中观察马铃薯醋酸酯淀粉对其性能的影响。**方法** 以马铃薯淀粉为原料, 醋酸酐为酯化剂制备不同低取代度(取代度为0.0143–0.0570)的酯化改性淀粉, 研究不同的低取代度淀粉理化性质与结构的变化, 并将改性淀粉用于硬胶囊壳的制备。**结果** 马铃薯不同低取代度淀粉与原淀粉均为剪切变稀型假塑性流体, 改性淀粉的储能模量和损耗模量均呈上升趋势, 且其储能模量大于原淀粉。改性淀粉相较原淀粉, 其透明度、凝胶强度和持水力得到提升; 膨胀度和溶解度增大。醋酸酐与马铃薯淀粉发生了酯化反应, 主要发生在淀粉颗粒表面, 且没有改变马铃薯淀粉的结晶类型。将马铃薯改性淀粉糊进行硬胶囊壳的制备, 其各项指标均符合《中华人民共和国药典(2020版)》的要求。**结论** 低取代度醋酸酯淀粉可改善天然淀粉的性能和应用范围, 符合国家食品安全标准, 制备植物硬胶囊代替明胶胶囊, 弥补天然淀粉在制备过程中的不足之处, 且符合《中国药典》规定标准。

关键词: 马铃薯淀粉; 醋酸酯淀粉; 低取代度; 理化性质; 硬胶囊壳

Study on the properties of low substitution degree potato acetate starch and its application in hard capsule shell

WANG Qu-Yuan¹, ZHANG Hui-Jun^{1*}, WANG Ruo-Yi¹, HE Xiao-Hui¹,
XU Xue-Han¹, SONG Mi-Zhao², ZHENG Cheng-Yuan^{1*}

(1. College of Food and Bioengineering, Qiqihar University, Beverage Engineering Technological Research Center of Fruit-vegetables and Coarse Cereals of Heilongjiang Province, Qiqihar 161006, China; 2. College of Light-industry and Textile, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

收稿日期: 2025-03-02

基金项目: 黑龙江省新农科研究与改革实践项目(SJGZ20200186)

第一作者: 王屈园(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物与医药。E-mail: 2739656069@qq.com

*通信作者: 张慧君(1969—), 女, 教授, 主要研究方向为淀粉改性及应用。E-mail: zhanghuijun1997@163.com

郑程远(1989—), 男, 副教授, 主要研究方向为功能性食品。E-mail: 1521927113@qq.com

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of different degree of low substitution degree on the physicochemical properties of potato starch, and apply it to the hard capsule shell to observe the effect of potato acetate starch on its properties. **Methods** Potato starch was used as raw material and acetic anhydride as esterifying agent to prepare esterification modified starch with different low degree of substitution (0.0143–0.0570). The physical and chemical properties and structural changes of different starch with low substitution degree were investigated, and it was used in the preparation of hard capsule shells. **Results** Both potato starches with different low substitution degrees and the original starch were shear-thinning type pseudoplastic fluids. The energy storage modulus and loss modulus of modified starch showed an increasing trend, and the storage modulus was larger than that of original starch. Compared with the original starch, the transparency, gel strength and water holding capacity of modified starch were improved. The swelling degree and solubility increased. The esterification reaction of acetic anhydride with potato starch occurred mainly on the surface of starch particles, and did not change the crystallization type of potato starch. The modified starch paste of potato was used to prepare the hard capsule shell and all the indexes met the requirements of *Pharmacopoeia of the People's Republic of China* (2020 edition). **Conclusion** The low substitution degree of acetate starch can improve the performance and application range of natural starch, which is in line with the national food safety standards. The preparation of plant hard capsules instead of gelatin capsules can make up for the shortcomings of natural starch in the preparation process, and it is in line with the standards stipulated in *Chinese pharmacopoeia*.

KEY WORDS: potato starch; starch acetate; low substitution degree; physical and chemical properties; hard capsule shell

0 引 言

硬胶囊可减少内容物对口腔、食道和胃的刺激、改善内容物的稳定性及延长活性物质或药物功效,是食品、药品和保健品等常用的装填材料之一,在医药、保健食品等领域占据着至关重要的地位^[1]。目前胶囊种类主要有蛋白类、淀粉类、纤维素类和其他多糖类等。明胶胶囊作为动物蛋白源的壁材具有黏度高、成膜性好、成品率高、加工工艺简单及操作技术成熟等优点,但也存在食用安全性问题、保水性较差、易与还原糖类化合物发生反应等缺陷^[2];植物蛋白源的壁材如玉米醇溶蛋白虽然具有一定的成膜性,但其机械性能较差^[3],且在制备过程中需用大量乙醇,需考虑溶剂回收以防污染环境的问题;纤维素及其衍生物具有毒性小、黏度大、成盐后溶解度大等特性,但原料价格昂贵,生产工艺复杂,限制了其在食品、药品领域上的工业化生产;魔芋葡甘聚糖作为多糖类材料制备胶囊具有稳定性高、内容物选择范围广和贮存时间长等优点,但其黏度较大,蘸胶时流动性差,导致胶囊均匀性差。因此研发安全无毒、价格低廉且质量好的植物硬胶囊逐渐成为社会的研究新热点。

淀粉因原材料丰富、价格低廉、高加工性、高生物兼容性、易降解和高安全性^[4],作为生物可降解的绿色原材料用于制备植物胶囊,马铃薯淀粉相比其他来源淀粉具有糊化温度低,透明度高等优点,但制备的胶囊壳易脆碎,

成品率低等缺陷,不能达到《中华人民共和国药典(2020版)》关于空心胶囊的要求,极大地限制了在食品、保健品和药品等领域的应用,因此需对其进行改性处理。

化学改性是淀粉改性主要方式,包括氧化改性、酯化改性、醚化改性等方法。赵美荣等^[5]分别通过两种原料制备胶囊,其一是利用木薯氧化羟丙基淀粉和醋酸酯淀粉共混得到第一种制备胶囊的原料;其二是先对木薯淀粉进行氧化反应得到羟丙基改性淀粉,以此为基础再进行醋酸酯改性得到第二种原料木薯氧化羟丙基醋酸酯淀粉,通过对上述两种胶囊的崩解性能、机械性能、透明度等进行比较,发现木薯氧化羟丙基醋酸酯淀粉硬胶囊的各项性能与明胶胶囊相当,但其需进行两次改性处理,过程较烦琐。谭心等^[6]将氧化玉米淀粉和明胶共混制备硬胶囊,结果表明复合胶囊提高淀粉基胶囊成膜性,降低成本,且符合《中国药典》。因此,将淀粉进行改性处理代替明胶制备出性能优异、绿色安全的植物胶囊。

醋酸酯化改性是淀粉常用的一种改性方法,此方法通过引入乙酰基团,减弱淀粉分子间的氢键结合,以此削弱了分子间作用力,使其性能得到改善^[7]。采用醋酸酐为酯化剂制备马铃薯醋酸酯淀粉,醋酸酐使用量越高,其取代度也越高。适当取代度的醋酸酯淀粉具有较好的糊化特性、冻融稳定性、溶解性、成膜性和热稳定性等^[8-9]。醋酸酯淀粉分为低、中、高3种取代度,低取代度为0.01~0.20,中取代度为0.3~2.0,高取代度为2.0~3.0^[10]。不同取代度的

酯化淀粉其性能和应用也不相同,例如高取代度醋酸酯淀粉一般应用于纺织、造纸等生产工业中,杨明杰等^[11]通过对比低取代度和中取代度的醋酸酯淀粉的性能研究发现,相对低取代度的醋酸酯淀粉而言,取代度较高的醋酸酯淀粉浆液平衡沉降的时间延长,浆膜的伸长率提高。郭春香等^[12]通过乙酰化法得到高取代度醋酸酯玉米淀粉,制备的可降解淀粉薄膜具有高疏水性,且薄膜的抗拉强度随取代度的提高而增加,延长薄膜水滴渗透时间。赵俊芳等^[13]研究发现,通过在面粉中添加醋酸酯淀粉,可改善馒头在贮藏过程中变硬、老化快、口感差等问题。然而 GB 29925—2013《食品安全国家标准 食品添加剂 醋酸酯淀粉》标准中醋酸酐含量不超过淀粉干基质量分数的 8.0%;同时乙酰基含量不高于 2.5%,醋酸酯淀粉才能作为食品级原辅料应用。因此,低取代度醋酸酯淀粉符合食品安全的要求,也因其安全性在食品加工品及食品级的包装材料有广泛的应用前景。

目前关于反应条件对提高醋酸酯淀粉酯化反应效率的影响文献较多,而研究食品级的不同低取代度醋酸酯淀粉对其理化性质的影响较少,因此本研究通过乙酰化处理,制备出的不同低取代度的马铃薯醋酸酯淀粉,测定并分析对其理化性质的变化,并探究其在硬胶囊壳中的应用,这将为低取代度马铃薯淀粉在食品、药品工业中的大规模生产、加工和应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉(齐齐哈尔弘旭淀粉有限公司)。

乙酸酐(分析纯,天津市化学试剂一厂);氢氧化钠(NaOH)(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司);盐酸(HCl)(分析纯,辽宁泉瑞试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

ME1002E 万分之一电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器公司);Q-20DSC 差示扫描量热仪(美国 TA 公司);JJ-1A 数显测速电动搅拌机(金坛市荣华仪器制造有限公司);KinexusPro+高级旋转流变仪(英国马尔文仪器有限公司);HGZF-101-2 电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械有限公司);756PC 紫外可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司);SpectraMax M3 食品物性分析仪(美国 Molecular Devices 公司);FI-IR/NIR 傅里叶红外光谱分析仪(美国 PerkinElmer 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 醋酸酯淀粉的制备

配制成质量分数为 40%的淀粉乳液,用质量分数为 3% NaOH 溶液将淀粉乳 pH 调节至 8.0~8.5,置于 30℃,

300 r/min 的磁力搅拌器中,并在 20 min 内向体系中缓慢加入乙酸酐溶液,用 NaOH 溶液维持体系 pH 在 8.0~8.5,保持 pH 稳定,反应 1 h 后用 0.5 mol/L HCl 溶液调 pH 至 6.5 终止反应。抽滤,洗涤,滤饼在 50℃烘箱中干燥 24 h。产品经粉碎机粉碎,过筛,得到取代度小于 0.06 马铃薯醋酸酯淀粉。

1.3.2 取代度的测定

按 GB 29925—2013 方法采用酸碱滴定法测定醋酸酯淀粉中乙酰基含量,按照公式(1)计算醋酸酯淀粉取代度:

$$DS = \frac{162 \times W}{43 \times 100 - 42 \times W} \quad (1)$$

式中:DS 为取代度;W 为乙酰基含量,%;162 为淀粉每个葡萄糖单元摩尔质量,g/mol;43 为乙酰基摩尔质量,g/mol;42 为乙酰基摩尔质量减去氢原子摩尔质量,g/mol。

1.3.3 透明度的测定

参照熊小青等^[14]方法,准确称取样品调制成质量分数为 1%的淀粉乳,于沸水浴中糊化 30 min,取出冷却至室温。以蒸馏水为空白,用紫外分光光度计在波长 650 nm 处测定透光率。

1.3.4 溶解度及膨胀率的测定

参照李明菲等^[15]方法并稍做修改,将淀粉样品配制质量分数为 2%的淀粉乳,在 80℃的摇床中反应 30 min,快速冷却后,3000 r/min 离心 20 min。将上清液及沉淀分别置于 105℃的烘箱中烘干,称重。按照公式(2)、(3)分别计算溶解度和膨胀度:

$$S = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2)$$

$$SP = \frac{m_2}{m \times (1 - S)} \quad (3)$$

式中:S 为溶解度,%; m_1 为水溶淀粉质量,g; m_2 为膨胀淀粉质量,g; m 为干基淀粉样品,g;SP 为膨胀度,%。

1.3.5 糊化性质的测定

参照高增明等^[16]方法并稍做修改。分别称取 0.0036 g 的马铃薯淀粉和取代度为 0.0570 改性淀粉 2 种样品,加入 2 倍量去离子水于空坩埚中,压盖密封。以 50 mL/min 的速率通入氮气,温度扫描范围为 10~90℃,扫描速率为 10℃/min。测定淀粉样品相变过程中的起始温度(T_0),峰值温度(T_p),糊化热焓值(ΔH)。

1.3.6 凝沉性的测定

参照马涛等^[17]方法并稍作修改。将样品配成质量分数为 1%的淀粉乳,于沸水中加热糊化 30 min,冷却至室温,分别取 30 mL 待测样品于具塞比色管中,密封静置,每隔 2 h 记录上清液或者下层沉淀物的体积,记录 24 h。按照公式(4)计算凝沉性:

$$R = \frac{V_1}{V_2} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为凝沉性, %; V_1 为上清液体积, mL; V_2 为淀粉糊体积, mL。

1.3.7 流变学的测定

参照吴晓江等^[18]方法并稍做修改。通过 KinexusPro+ 高级旋转流变仪测定静态流变特性及动态流变特性。

(1) 淀粉糊静态流变特性的测定

选用直径 40 mm 的平板夹具, 设定测试间距为 1 mm。设定测试温度为 25 °C, 设定剪切速率范围为 0~120 s⁻¹, 测定淀粉样品表观黏度随剪切速率的变化。

(2) 淀粉糊动态流变特性的测定

振幅扫描: 在频率为 1 Hz, 温度为 25 °C 时, 测定剪切应变为 0.1%~100% 的条件下, 剪切应变与储能模量、损耗模量之间的关系曲线, 以此来确定其线性黏弹区。

频率扫描: 根据线性黏弹区范围确定频率扫描剪切应变, 设置温度为 25 °C, 扫频范围为 0.1~10.0 Hz, 测定样品的储能模量和损耗模量在频率扫描范围内的变化。

1.3.8 凝胶强度的测定

参照鲍春铭等^[19]方法并稍作修改。测定参数: 触发力 5 g, 压缩距离 10 mm。通过 SpectraMax M3 型食物物性分析仪对其进行凝胶强度测定。

1.3.9 持水性的测定

参照高雪丽等^[20]方法并稍作修改。称取 1.00 g 淀粉样品和 15 mL 蒸馏水于离心管中, 室温振荡 1 h, 4000 r/min 离心 10 min, 弃上清液, 称其质量, 按照公式(5)计算其持水率:

$$C = \frac{n - m'}{m'} \times 100\% \quad (5)$$

式中: C 为持水率, %; m' 为称取样品的质量, g; n 为沉淀物的质量, g。

1.3.10 扫描电子显微镜测定

参照孙秋月等^[21]的方法。将干燥的天然淀粉和改性淀粉样品用导电双面胶固定在样品台上, 使用喷金等手段, 在扫描电子显微镜加速电压为 5.0 kV 的情况下对马铃薯淀粉和马铃薯醋酸酯淀粉的颗粒形貌进行 1000 倍和 2000 倍的观察。

1.3.11 傅里叶红外光谱法测定

参照黄靛澳等^[7]的方法, 将干试样与溴化钾按 3:200 质量比混合, 在石英研钵中碾磨, 制成细粉, 压平, 以溴化钾作扫描, 波数在 4000~400 cm⁻¹ 之间, 通过傅里叶红外光谱仪进行测定。

1.3.12 结晶结构测定

参照王静文等^[22]的方法。通过 X 射线衍射仪对淀粉的结晶结构进行测定, 设定电压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描范围为 5°~90°, 扫描速率为 3.5°/min。

1.3.13 硬胶囊壳的制备和测定方法

将马铃薯淀粉、改性淀粉分别配制成质量分数为 9% 的淀粉糊, 糊化 1 h, 用硬胶囊模具进行蘸胶后置于烘箱中 30 °C 烘干, 待其干燥后脱壳, 转入干燥器中平衡 48 h (相

对湿度 53%, 25 °C) 进行测定。根据《中华人民共和国药典(第四部)》(2020 版)^[23]方法对马铃薯淀粉糊、改性淀粉糊硬胶囊壳进行外观性状、干燥失重、松紧度、炽灼残渣、脆碎度的测定。

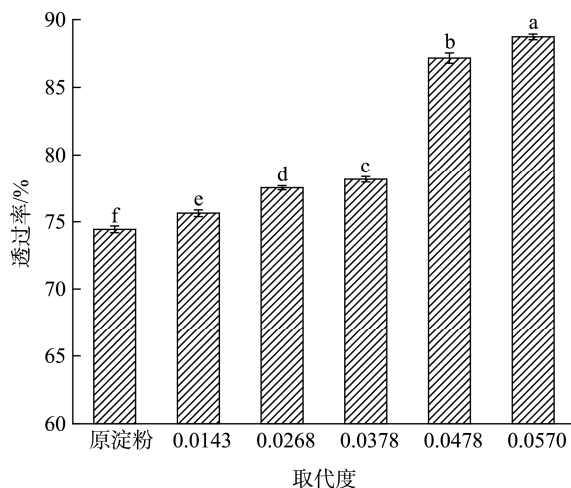
1.4 数据处理

实验数据均平行 3 次, 图像处理采用 Origin 2018 软件, 数据统计分析采用 Microsoft Excel 2019 和 SPSS 22 软件, 显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 透明度分析

由图 1 可知, 相比原淀粉, 改性后的淀粉随着取代度的增大, 透光率随之增加, 且取代度为 0.0570 时, 透光率达到最大 88.7%。这可能是酯化改性使乙酰基与葡萄糖单元上的羟基形成分子内氢键, 阻碍了淀粉分子间氢键的生成, 隔离了淀粉分子, 使分子间聚集程度减弱, 降低了光的反射强度, 从而使马铃薯酯化淀粉糊的老化程度降低, 导致改性淀粉糊的透光率增大^[24]。因此将低取代度酯化淀粉应用于硬胶囊壳中, 提高其透明度和光泽度, 改善其外观。



注: 图中不同小写字母表示组间差异显著($P < 0.05$), 图 2、7~8 同。

图 1 不同取代度淀粉透明度的变化图

Fig.1 Changes in the transparency of starch with different substitution degrees

2.2 溶解度及膨胀率分析

由图 2 可知, 不同取代度酯化淀粉的溶解度与原淀粉相比呈上升趋势, 取代度为 0.0378 的醋酸酯淀粉的溶解度略有下降趋势, 但与取代度小于 0.0378 的醋酸酯淀粉溶解度无显著性差异, 取代度为 0.0478 和 0.0570 的酯化淀粉溶解度增长幅度较大。这可能是由于在酯化反应过程中生成了酯基, 抑制了淀粉分子之间的相互作用, 阻碍了淀粉分子间的结合, 增加了淀粉分子间的水合程度, 使得淀粉更

易吸水溶胀, 导致溶解度较原淀粉增加^[25]。

随着取代度的不断增加, 膨胀度呈先增加后降低的趋势, 但均大于原淀粉。由于乙酰基基团的引入减弱了淀粉分子间的的缔合能力, 使其淀粉中的直链淀粉较为溶出^[26]。酯化反应使淀粉的糊化温度降低, 使淀粉吸收水分能力增强, 提高了马铃薯酯化淀粉的膨胀度和溶解度。低取代度马铃薯醋酸酯淀粉在硬胶囊壳的制备过程中可提高胶囊壳的韧性和强度。

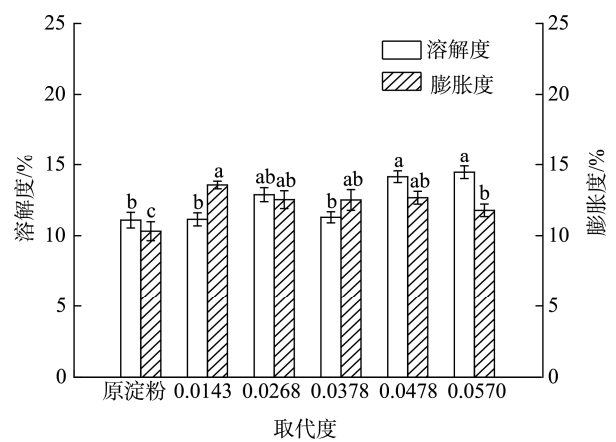


图 2 不同取代度淀粉溶解度和膨胀度的变化
Fig.2 Changes of solubility and swelling of starch with different substitution degrees

2.3 糊化性质分析

由图 3 和表 1 可知, 与原淀粉相比, 取代度为 0.0570 的马铃薯改性淀粉 ΔH 由 12.385 J/g 降低到 11.231 J/g, 乙酰基基团的引入使原淀粉的糊化温度范围减小, 这说明乙酰基的引入降低了淀粉分子间的相互作用, 会弱化淀粉的结晶结构, 使淀粉产生晶体的几率减小, 导致部分双螺旋结构被破坏^[27], 而乙酰基基团与淀粉分子的连接抑制了淀粉分子的空间结合, 从而促进了水与水合淀粉颗粒凝

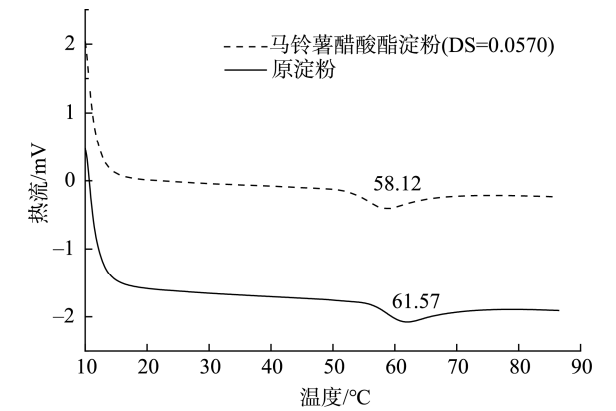


图 3 醋酸酯改性对淀粉糊化性质的影响
Fig.3 Effects of acetate modification on gelatinization properties of starch

表 1 原淀粉与改性淀粉糊化性质的对比
Table 1 Comparison of gelatinization properties between raw starch and modified starch

样品	起始温度 $T_0/^{\circ}\text{C}$	峰值温度 $T_p/^{\circ}\text{C}$	终止温度 $T_c/^{\circ}\text{C}$	ΔH $/(J/g)$
原淀粉	56.07	61.57	69.44	12.385
马铃薯酯化淀粉 (DS=0.0570)	52.66	58.12	66.08	11.231

胶的合作, 降低了水合淀粉颗粒凝胶所需的能量, 使淀粉的热焓值降低^[28]。较低的糊化温度使淀粉更易加工成型, 改善其机械性能, 使得胶囊壳更加均匀且不易破裂, 提高生产效率和质量。

2.4 凝沉性分析

马铃薯原淀粉以及不同低取代度的改性淀粉在不同时间点的凝沉值均为 0, 意味着淀粉糊不易沉淀, 具有较好的稳定性且抗老化能力强。其低凝沉性有助于改善食品的口感和质地, 保证食品的稳定性。马铃薯酯化淀粉凝沉性弱, 这是由于淀粉分子间斥力使得淀粉分子间羟基的氢键作用减弱, 淀粉分子链更容易舒展, 分子体积更大, 从而导致淀粉分子链对水分子的网缚能力提高, 抑制淀粉的凝沉^[29], 且淀粉分子上的部分羟基被乙酰基取代, 以酯基形式接入到淀粉分子中, 阻碍淀粉分子间氢键的生成, 阻碍了分子的聚集, 这两种作用使得马铃薯酯化淀粉的抗凝沉性强, 抑制了淀粉的老化^[30], 这与方国珊等^[31]的结果分析一致。淀粉的凝沉性弱说明淀粉不易老化, 对于需长期保存的食品和药品, 添加低取代度醋酸酯淀粉作为包材可使其在运输过程中能够保持较好的性能。

2.5 流变学分析

2.5.1 静态流变特性分析

由图 4 可知, 淀粉糊均呈现假塑性流体特征, 即淀粉糊均发生了剪切稀化现象。原因是在剪切力的作用下, 淀粉分子链之间的相互作用变弱, 分子间的缠结点被解开, 原本卷曲的淀粉分子变得平展有序, 并顺着转子转动的方向排列, 产生较小的阻力, 导致淀粉糊的黏度下降^[32]。马铃薯原淀粉的黏度明显低于低取代度酯化淀粉的黏度, 且随剪切速率的增加, 马铃薯酯化淀粉的黏度降低程度与原淀粉相似, 这可能是由于淀粉分子引入大量乙酰基基团取代了较小的羟基, 使空间位阻增大, 减少了分子间的相互阻力, 使淀粉颗粒更易吸水膨胀, 从而酯化淀粉的剪切黏度有所升高^[33]。低取代醋酸酯淀粉因其黏度的适当升高可改善胶囊壳的物理强度, 在蘸胶时易形成更稳定的淀粉膜。黏度过大影响胶囊的壁厚和内容物的释放效果; 黏度过低影响胶囊的成型和完整性。

2.5.2 动态流变特性分析

由图 5 可以看出, 除取代度为 0.0143 的其余酯化淀粉的线性黏弹区范围均为 0.1%~10.0%, 即当剪切应变小于

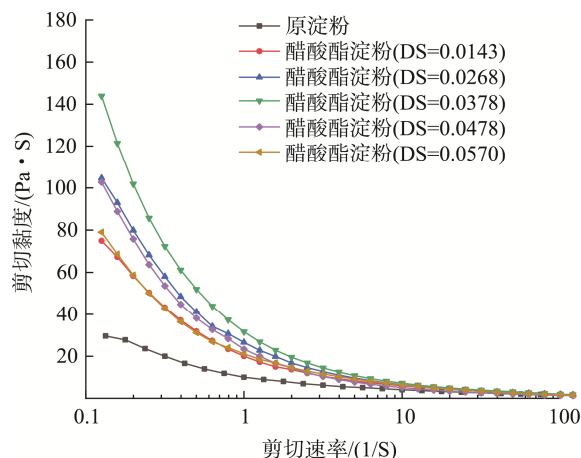


图 4 不同取代度淀粉静态流变曲线图

Fig.4 Static rheological curves of starch with different substitution degrees

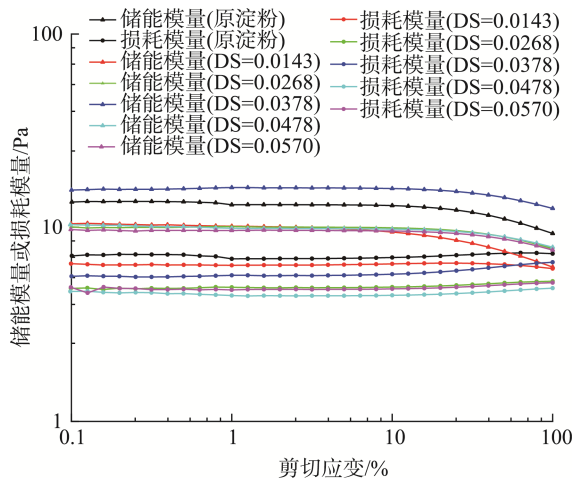
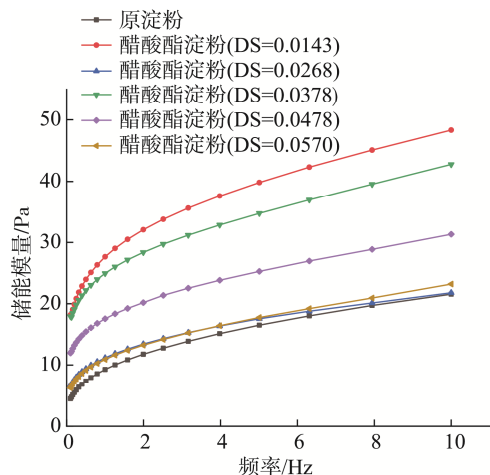


图 5 不同取代度淀粉的振幅扫描曲线图

Fig.5 Scanning curves of starch amplitudes with different substitution degrees



10%时,随着剪切应变的增大,样品储能模量和损耗模量都没有发生变化;剪切应变大于 10%时,储能模量随之减小,损耗模量随之增大。取代度为 0.0143 的酯化淀粉的线性黏弹区间为 0.1%~1.0%,这可能是因为剪切应变的增大导致淀粉凝胶的结构被破坏,降低了凝胶的刚性^[18]。因此频率扫描的初始条件为 1%的剪切应变。

由图 6 可知,各淀粉糊的动态流变曲线变化趋势较为相似,所有样品的储能模量和损耗模量均随着频率的增大而呈现出上升的趋势,且储能模量大于损耗模量,这表明马铃薯原淀粉及其马铃薯酯化淀粉更倾向于固体的性质,为弱凝胶状态。相较于原淀粉的储能模量,马铃薯醋酸酯淀粉均增加,这说明了改性处理提高了原淀粉的黏弹性。这可能是因为酯化反应过程中引入的基团促进了淀粉分子间的连接,淀粉间出现了更多的分子连接区,使其形成了更强的凝胶网络结构^[25]。

2.6 凝胶强度分析

由图 7 可知,相比于原淀粉,马铃薯醋酸酯淀粉的凝胶强度有不同程度的增加,这说明酯化改性处理增强了淀粉的凝胶强度。这可能是由于马铃薯淀粉具有亲水性羟基,且酯化改性处理在淀粉分子链上引入了更多的乙酰基基团,弱化了淀粉分子间的结合能力,增强了淀粉与水之间的结合能力,从而增加了马铃薯酯化淀粉的凝胶强度^[34]。较高的凝胶强度使胶囊壳更加坚韧,但也影响其在体内的崩解速度,因此需选择合适凝胶强度的低取代度醋酸酯化淀粉,保证胶囊壳的质量。

2.7 持水性分析

由图 8 可知,与原淀粉相比,马铃薯酯化淀粉的持水率较原淀粉明显增大,这主要是酯化反应引入了乙酰基基团,取代了淀粉分子上的羟基,减少分子间的缔合,使其形成均匀的胶体,疏水性的乙酰基基团也能改善淀粉颗粒的膨

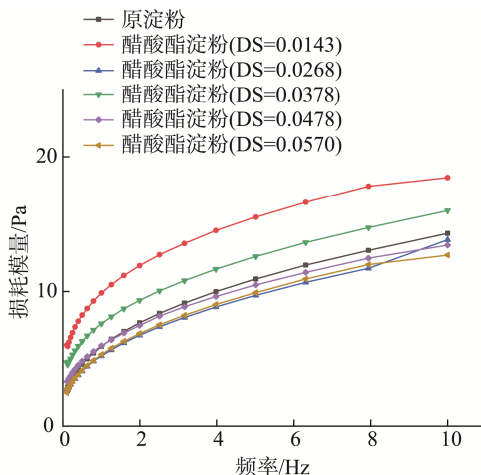


图 6 不同取代度淀粉的动态流变频率扫描曲线

Fig.6 Dynamic rheological curves of starch with different substitution degrees

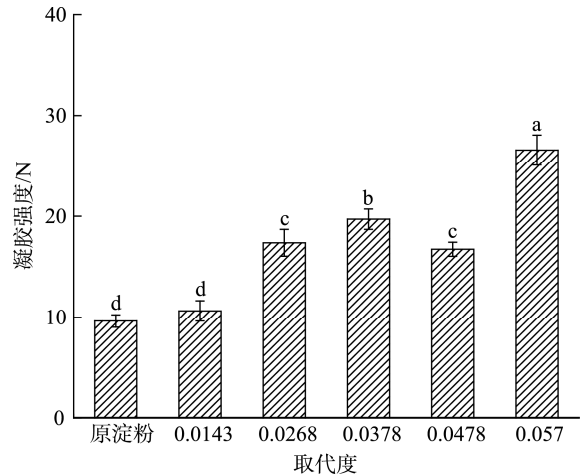


图 7 不同取代度淀粉的凝胶强度
Fig.7 Gel strength of starch with different substitution degrees

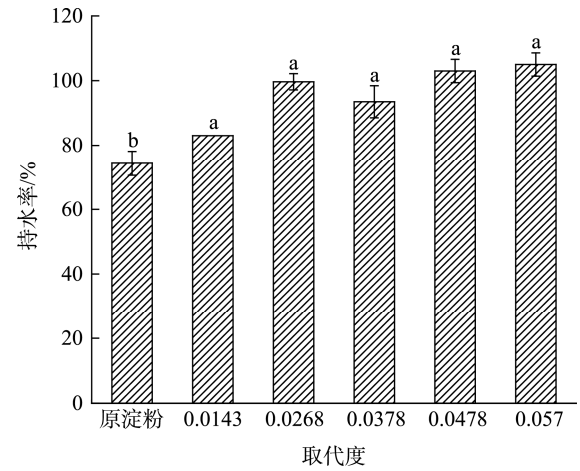
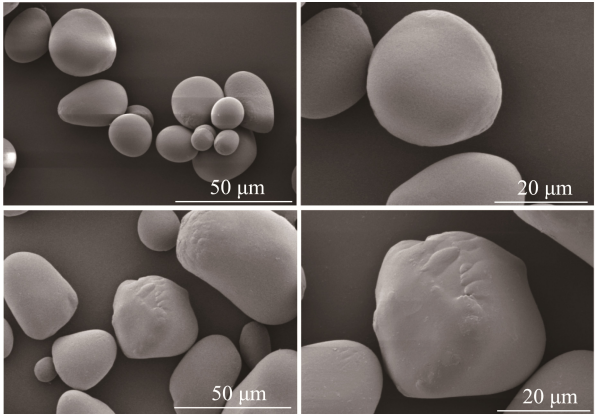


图 8 不同取代度淀粉的持水性
Fig.8 Water retention of starch with different substitution degrees

胀糊化和水分子扩散能力,同时由于乙酰基基团的引入使淀粉分子间空间位阻增大,使一部分水溶性大分子降解成可溶性小分子,从而导致持水率升高,这与冻融稳定性结果一致^[35]。对于持水力大的硬胶囊壳而言,能够更好的保持水分,使其不易变形破裂,降低胶囊壳脆碎度,确保其稳定性。

2.8 扫描电镜分析

马铃薯淀粉和马铃薯醋酸酯淀粉样品均为粉末状,由图 9 可观察到,马铃薯淀粉颗粒呈圆形或椭圆形,大小不一,表面比较光滑平整,颗粒分布均匀。经酯化处理的马铃薯淀粉颗粒形貌并没有发生显著变化,但颗粒表面有明显的侵蚀,粗糙且凹凸不平,说明马铃薯淀粉与醋酸酐发生了酯化反应,且在淀粉颗粒表面进行^[22]。



注: A. 马铃薯淀粉 1000 倍; B. 马铃薯淀粉 2000 倍; C. 马铃薯醋酸酯淀粉(DS=0.0570) 1000 倍; D. 马铃薯醋酸酯淀粉(DS=0.0570) 2000 倍。

图 9 淀粉扫描电镜图
Fig.9 Scanning electron microscopy of starch

2.9 傅里叶红外光谱分析

由图 10 可观察到取代度为 0.0570 的马铃薯醋酸酯淀粉的红外光谱图分别在 1730.7 cm^{-1} 和 1251.3 cm^{-1} 处出现了新的吸收特征峰。在波长为 1730.7 cm^{-1} 处的吸收特征峰为羰基伸缩振动峰;在波长为 1251.3 cm^{-1} 处出现的吸收峰是酯基的伸缩振动峰,均为醋酸酯淀粉的特征吸收峰,因此说明了醋酸酐与马铃薯淀粉发生了酯化反应^[11]。

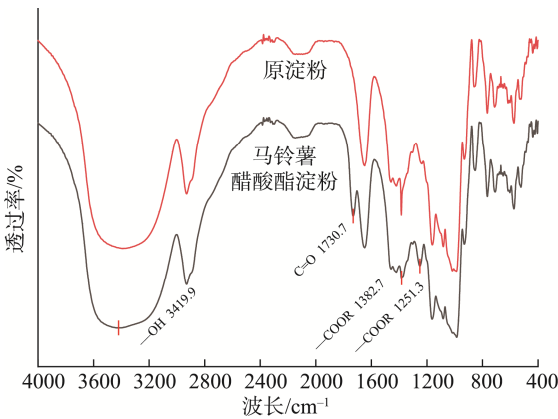


图 10 马铃薯淀粉与马铃薯醋酸酯淀粉(DS=0.0570)红外光谱图
Fig.10 Infrared spectra of potato starch and potato acetate starch (DS=0.0570)

2.10 结晶结构分析

由图 11 可观察到马铃薯淀粉和取代度为 0.0570 的马铃薯醋酸酯淀粉均在 17°附近出现较强的衍射峰,在 22°和 24°附近出现较弱的衍射峰,根据 B 型结晶淀粉的特征衍射峰分布,可以判断这两种淀粉均为 B 型结晶结构,低取代度的酯化反应没有改变原淀粉的结晶类型。马铃薯淀粉和马铃薯醋酸酯淀粉的结晶度分别为 19.6%和 17.6%,经

过酯化改性后的淀粉的结晶度有所下降, 且结晶度越小, 结构越松散^[36], 这可能是因为酯化反应过程中, 醋酸酐一定程度上破坏了淀粉的结晶区, 但主要与淀粉分子无定形区的羟基发生反应^[20]。

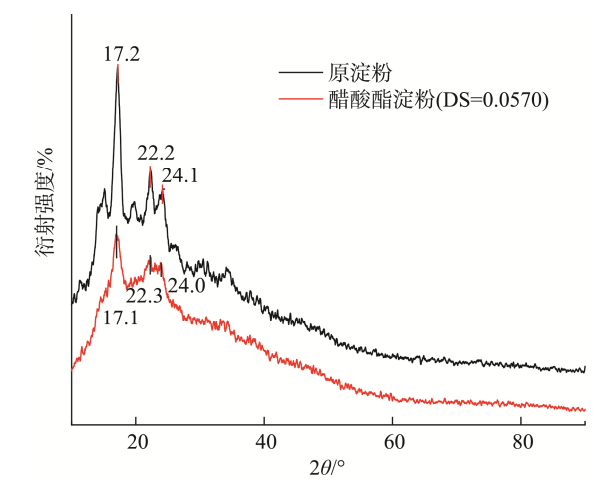


图 11 马铃薯淀粉与马铃薯醋酸酯淀粉(DS=0.0570)
X 射线衍射图
Fig.11 X-ray diffraction of potato starch and potato acetate starch (DS=0.0570)

2.11 硬胶囊壳的性能分析

由表 2 可知, 马铃薯淀粉制备的硬胶囊易脆碎, 表面有裂痕、易漏粉、无气泡、易形变、完整度不高。取代度

为 0.0570 的马铃薯改性淀粉糊所制备的硬胶囊表面无裂痕、漏粉、形变等现象, 并且松紧度、脆碎度等各项检测指标均满足《中华人民共和国药典(2020 版)》的要求, 取代度过高, 乙酰基含量易超标; 取代度过低, 淀粉易老化、制备的胶囊质量较差。马铃薯淀粉糊硬胶囊和马铃薯改性淀粉糊硬胶囊的干燥失重明显低于药典规定明胶胶囊指标, 但符合《中华人民共和国药典(2020 版)》要求。明胶空心胶囊的干燥失重在 12.5%~17.5%之间, 含水量较高, 易使胶囊壳发软或变脆, 内容物成分变质; 易滋生细菌, 不利于长时间的贮存和应用推广。本研究中两种空心硬胶囊干燥失重在 5%~10%之间, 含水量低, 内容物成分不易发生变质, 从而使内容物保持良好的物理性质, 更有利于长时间的贮存和应用^[2]。马铃薯淀粉糊硬胶囊和马铃薯改性淀粉糊硬胶囊均属于透明胶囊壳, 按《中华人民共和国药典(2020 版)》要求炽灼残渣应小于 2.0%, 但马铃薯淀粉胶囊炽灼残渣为 8.28%, 不符合药典要求, 而马铃薯改性淀粉糊硬胶囊符合药典要求^[37]。

两种硬胶囊的崩解时限均符合《中华人民共和国药典(2020 版)》要求, 马铃薯淀粉糊硬胶囊相比马铃薯改性淀粉糊硬胶囊的崩解时限短, 原因是酯化改性使马铃薯淀粉分子中的羟基被疏水性的乙酰基取代, 从而使胶囊的疏水性增强。另外, 马铃薯酯化淀粉硬胶囊在胃液中溶解时遇水易在囊材表面形成一层黏稠状物质, 从而导致胶囊崩解时限延长^[38]。

表 2 酯化淀粉对硬胶囊壳的影响
Table 2 Effects of esterified starch on hard capsule shell

样品	外观性状	松紧度	炽灼残渣/%	脆碎度/粒	干燥失重/%	崩解时限
马铃薯淀粉糊胶囊壳	脱模时容易产生裂缝, 完整度较差, 透明, 长 17 mm, 厚 0.1 mm, 无气泡, 无异味	脱壳时易变形、脆裂、有漏粉现象	8.28	≤4	8.05±0.01	2 min 胶囊开始崩解, 6 min 胶囊崩解结束
改性淀粉糊硬胶囊壳(DS=0.0570)	脱模后完整, 无裂缝, 透明, 长 17 mm, 厚 0.1 mm, 无气泡, 无异味	无黏连、无变形、无脆裂、无漏粉现象	1.26	0	9.66±0.01	6 min 胶囊开始崩解, 10 min 胶囊崩解结束
药典规定明胶胶囊指标	没有裂缝, 表面光滑, 质地均匀, 无气泡, 无异味	无黏连、无变形、无破裂、无漏粉现象	透明胶囊壳≤2.0 半透明胶囊壳≤3.0 不透明胶囊壳≤5.0	≤5	12.5~17.5	10 min 以内

3 结 论

本研究利用醋酸酐对马铃薯淀粉进行酯化改性, 得到改性产物低取代度马铃薯酯化淀粉, 该产物为食品级原料, 符合国家食品安全标准。通过对原淀粉和不同低取代度马铃薯酯化淀粉进行理化性质测定和结构表征分析, 探究不同低取代度对马铃薯淀粉理化性质的影响, 研究发现低取代度醋酸酯淀粉的理化性能均发生了变化, 酯化改性后的淀粉由于酯化反应中乙酰基基团的引入, 影响了淀粉分

子间的作用力, 使得淀粉糊的透明度、溶解度、膨胀度、凝胶强度和持水率提高, 糊化温度降低; 马铃薯天然淀粉的特性得到改善, 扩展了其在工业生产中的应用。将低取代度马铃薯醋酸酯淀粉应用于硬胶囊壳生产中, 制备的改性淀粉糊胶囊壳表面未出现形变、漏粉等现象, 各项指标均符合《中华人民共和国药典(2020 版)》要求, 且胶囊壳的含水量比明胶空心胶囊壳低, 更利于长时间保存。因此低取代度马铃薯醋酸酯淀粉的优良理化性质提高了其在食品、医药行业的应用价值。

参考文献

- [1] 华慧颖, 王少鹏, 廖威, 等. 豆粕提取物用于药用空心胶囊制作的研究[J]. 广西轻工业, 2011, 27(4): 70–71.
HUA HY, WANG SP, LIAO W, *et al.* Study on the application of soybean meal extract in the preparation of medicinal hollow capsules [J]. Guangxi Light Industry, 2011, 27(4): 70–71.
- [2] 杨文英. 马铃薯羟丙基酶解淀粉的制备及其在空心胶囊中的应用[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2018.
YANG WY. Preparation of potato hydroxypropyl enzymatic hydrolysis starch and its application in hollow capsules [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2018.
- [3] 全滨菲, 郭嘉欣, 张雪, 等. 改性的玉米醇溶蛋白植物胶囊的制备研究[J]. 广东化工, 2024, 51(15): 55–58.
TONG BF, GUO JX, ZHANG X, *et al.* Study on the preparation of modified zein glycol capsule [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(15): 55–58.
- [4] 付瑶, 杨杨, 边鑫, 等. 酯化淀粉的制备及其在食品中应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(19): 6124–6131.
FU Y, YANG Y, BIAN X, *et al.* Research progress on the preparation of esterified starch and its application in food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(19): 6124–6131.
- [5] 赵美荣, 孔祥海, 黄爱民, 等. 氧化羟丙基醋酸酯淀粉胶囊的制备及性能研究[J]. 南宁师范大学学报(自然科学版), 2022, 39(2): 81–87.
ZHAO MR, KONG XH, HUANG AIM, *et al.* Preparation and properties of oxidized hydroxypropyl acetate starch capsules [J]. Journal of Nanning Normal University (Natural Science Edition), 2022, 39(2): 81–87.
- [6] 谭心, 梁春艳, 邓松林, 等. 氧化玉米淀粉/明胶复合胶囊壳的制备与表征[J]. 食品与机械, 2024, 40(5): 188–193.
TAN X, LIANG CY, DENG SL, *et al.* Preparation and characterization of oxidized corn starch/gelatin composite capsule shells [J]. Food and Machinery, 2024, 40(5): 188–193.
- [7] 黄靛澳, 谢静, 曹雅琪, 等. 醋酸酯化淀粉制备工艺优化[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(5): 75–79.
HUANG LAO, XIE J, CAO YQ, *et al.* Optimization of preparation technology of esterified starch acetate [J]. Cereals and Oils, 2023, 36(5): 75–79.
- [8] 付瑶, 边鑫, 杨杨, 等. 超声波辅助制备柠檬酸淀粉酯理化特性及结构表征[C]. 长沙: 中国食品科学技术学会, 2023.
FU Y, BIAN X, YANG Y, *et al.* Physicochemical properties and structural characterization of starch citrate esters prepared by ultrasonic wave [C]. Changsha: Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023.
- [9] 唐洪波, 马冰洁. 低取代度马铃薯醋酸酯淀粉合成工艺及性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2004(3): 44–47.
TANG HB, MA BJ. Study on synthesis technology and properties of low substitution degree potato acetate starch [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2004(3): 44–47.
- [10] 王占全. 醋酸乙烯酯法制备醋酸酯淀粉的乙醛残留研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
WANG ZQ. Study on acetaldehyde residue of acetate starch prepared by vinyl acetate method [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [11] 杨明杰, 沈艳琴, 武海良, 等. 取代度对醋酸酯淀粉结构与性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(4): 1–5.
YANG MJ, SHEN YQ, WU HL, *et al.* Effect of degree of substitution on structure and properties of acetate starch [J]. Advanced Textile Technology, 2017, 25(4): 1–5.
- [12] 郭春香, 吴修利, 姜雪, 等. 高取代度醋酸酯淀粉及膜的制备与表征[J]. 食品科技, 2018, 43(7): 239–242.
GUO CX, WU XL, JIANG X, *et al.* Preparation and characterization of high substitution acetate starch and film [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(7): 239–242.
- [13] 赵俊芳, 吕银德. 醋酸酯淀粉对面粉加工特性及馒头品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(19): 42–47.
ZHAO JF, LV YD. Effect of starch acetate on processing characteristics of flour and quality of steamed bread [J]. Food Research and Development, 2019, 40(19): 42–47.
- [14] 熊小青, 车瑞彬, 李利民, 等. 氯化钠对马铃薯淀粉糊化特性的影响[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14): 1–5.
XIONG XQ, CHE RB, LI LM, *et al.* Effect of sodium chloride on gelatinization of potato starch [J]. Food Research and Development, 2020, 41(14): 1–5.
- [15] 李明菲, 刘翀, 李利民, 等. 湿热处理对小麦粉基本理化特性影响的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2016, 37(1): 10–15, 42.
LI MF, LIU Y, LI LM, *et al.* Study on the effect of dampness-heat treatment on the basic physicochemical properties of wheat flour [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2016, 37(1): 10–15, 42.
- [16] 高增明, 张福娟, 姜辰昊, 等. 洋葱皮乙醇提取物对马铃薯淀粉理化性质及回生性质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(19): 57–63.
GAO ZM, ZHANG FJ, JIANG CH, *et al.* Effects of ethanol extract from onion peel on physicochemical properties and regenerative properties of potato starch [J]. Food and Fermentation Industry, 2020, 46(19): 57–63.
- [17] 马涛, 孔庆辉. 不同原料微波辐射制备醋酸酯淀粉及性质的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2009(4): 26–27, 30.
MA T, KONG QH. Study on the preparation and properties of acetate starch from different raw materials under microwave irradiation [J]. Cereal and Feed Industry, 2009(4): 26–27, 30.
- [18] 吴晓江, 肖婧楠, 李麟芳, 等. 湿热处理对藜麦淀粉流变和体外消化性质及结构的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(15): 144–151.
WU XJ, XIAO JN, LI LF, *et al.* Effects of moisture-heat treatment on rheology and *in vitro* digestive properties and structure of quinoa starch [J]. Food Industry Science and Technology, 2024, 45(15): 144–151.
- [19] 鲍春铭, 王攀峰. 超声处理对橡子淀粉理化性质的影响[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(6): 99–104.
BAO CM, WANG PF. Effect of ultrasonic treatment on physicochemical properties of acorn starch [J]. Food Research and Development, 2024, 45(6): 99–104.
- [20] 高雪丽, 张梦迪, 王梦赞, 等. 湿热处理对红薯淀粉特性的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(5): 30–36.
GAO XL, ZHANG MD, WANG MY, *et al.* Effect of moist heat treatment on starch characteristics of sweet potato [J]. Food Industry Science and Technology, 2024, 45(5): 30–36.
- [21] 孙秋月, 王若桦, 吴非. 超声波和酯化复合处理马铃薯淀粉的性质分析[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(14): 119–124.
SUN QY, WANG RY, WU F. Properties analysis of potato starch treated

- by ultrasonic and esterification [J]. Food Research and Development, 2023, 44(14): 119–124.
- [22] 王静文, 杜家鸿, 刘鑫, 等. 不同取代度乙酰化淀粉的制备、表征及热塑性分析[J]. 食品工业科技, 2024, 45(13): 230–238.
- WANG JW, DU JH, LIU X, *et al.* Preparation, characterization and thermoplastic analysis of acetylated starch with different substitution degree [J]. Food Industry Science and Technology, 2024, 45(13): 230–238.
- [23] 国家药典委员会. 中国药典第四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- National Pharmacopoeia Committee. Chinese pharmacopoeia IV [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [24] 陈琼, 邱礼平. 交联酯化淀粉的成膜性能及其膜保鲜特性的研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(7): 753–757, 824.
- CHEN Q, QIU LP. Study on film forming properties and preservation characteristics of crosslinked esterified starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(7): 753–757, 824.
- [25] 徐悦, 马春敏, 付瑶, 等. 苹果酸大米淀粉酯的制备及其对面条品质特性的改善[J]. 食品工业科技, 2024, 45(11): 110–117.
- XU Y, MA CM, FU Y, *et al.* Preparation of rice starch malate and its improvement on the quality characteristics of noodles [J]. Food Industry Science and Technology, 2024, 45(11): 110–117.
- [26] 袁怀波, 江力, 曹树青, 等. 酯化红薯变性淀粉的制备及性质研究[J]. 食品科学, 2006(10): 245–248.
- YUAN HB, JIANG L, CAO SQ, *et al.* Preparation and properties of esterified modified sweet potato starch [J]. Food Science, 2006(10): 245–248.
- [27] QIAN SY, TANG MQ, GAO Q, *et al.* Effects of different modification methods on the physicochemical and rheological properties of Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) starch [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 116. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.108513
- [28] WANG M, SHEN Q, HU L, *et al.* Physicochemical properties, structure and in vitro digestibility on complex of starch with lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) leaf flavonoids [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 191–199.
- [29] BABAZADEH M. Synthesis and study of controlled release of ibuprofen from the new acrylic type polymers [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2006, 316: 68–73.
- [30] VALENTE I, STELLA B, MARCHISIO DL, *et al.* Production of pegylated nanocapsules through solvent displacement in confined impinging jet mixers [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012(7): 101.
- [31] 方国珊, 谭属琼, 陈厚荣, 等. 3 种马铃薯改性淀粉的理化性质及结构分析[J]. 食品科学, 2013, 34(1): 109–113.
- FANG GS, TAN SQ, CHEN HR, *et al.* Physicochemical properties and structural analysis of three potato modified starches [J]. Food Science, 2013, 34(1): 109–113.
- [32] TAKAHASHI T, FUJITA N. Thermal and rheological characteristics of mutant rice starches with widespread variation of amylose content and amylopectin structure [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 62: 83–93.
- [33] JYOTHI AN, RAIASEKHARAN KN, MOORTHY SN, *et al.* Synthesis and characterization of low DS succinate derivatives of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch [J]. Starch, 2005, 57: 319–324.
- [34] 郑安雄. 淀粉改性工艺对淀粉凝胶强度影响的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007.
- ZHENG ANX. Study on the effect of starch modification technology on starch gel strength [D]. Nanning: Guangxi University, 2007.
- [35] 杨文杰. 新型热塑性淀粉的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2012.
- YANG WJ. Preparation and properties of new thermoplastic starch [D]. Wuhan: Hubei University, 2012.
- [36] ZHANG YJ, ZHU KX, HE SZ, *et al.* Characterization of high purity starches isolated from five different jackfruit cultivars [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 785–794.
- [37] 乔倩. 酸解羟丙基玉米淀粉理化性质的研究及其在硬胶囊上的应用[D]. 广州: 华南农业大学, 2017.
- QIAO Q. Study on physicochemical properties of hydrolyzed hydroxypropyl corn starch and its application in hard capsules [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.
- [38] 李令金. 空心硬胶囊用酸解羟丙基复合变性淀粉的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- LI LJ. Study on acid-hydrolyzed hydroxypropyl complex modified starch in hollow hard capsules [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)