

脱支玉米淀粉-壳聚糖复合物的制备及结构表征

刘敏^{1,2}, 邢倩¹, 柯胜¹, 周中凯^{1,2*}

(¹天津科技大学食品科学与工程学院 天津 300457

²石河子大学农产品加工与质量安全控制重点实验室 新疆石河子 832003)

摘要 为了探究脱支处理对玉米淀粉-壳聚糖复合物理化性质和流变特性的影响,以玉米淀粉(MS)为原料,用普鲁兰酶酶解脱支,将脱支淀粉(DBS)与壳聚糖(CS)溶液混合制备脱支玉米淀粉-壳聚糖复合物(DBS-CS),测定复合物的微观结构、粒径分布、结晶结构、分子短程有序结构、流变学特性。结果表明:脱支玉米淀粉-壳聚糖复合物的颗粒表面附着壳聚糖越多,颗粒间的结合力越紧密且复合物的平均粒径越大,热稳定性提高。脱支后的 DBS 和 DBS-CS 的结晶度降低,结晶结构由 A 型转变为 B 型。红外光谱和核磁共振氢谱表明淀粉与壳聚糖能够形成复合物且脱支后的玉米淀粉与壳聚糖复合效果更好。脱支淀粉-壳聚糖复合物具有典型的弱凝胶动态流变行为和假塑性剪切变稀行为。本研究结果为获得一种新型绿色的复合改性淀粉提供了理论依据。

关键词 玉米淀粉; 壳聚糖; 脱支处理; 相互作用; 流变学性质

文章编号 1009-7848(2024)02-0169-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.02.016

淀粉是一种来源丰富的天然生物聚合物,由直链淀粉和支链淀粉构成,广泛存在于谷类、薯类、豆类等植物中^[1]。直链淀粉和支链淀粉含量和比例的差异是解释淀粉的理化性质和功能性质差异的因素之一^[2]。天然淀粉具有易老化、耐水性差、凝胶能力较差、热不稳定性等缺陷,这在很大程度上限制了天然淀粉的应用。通常采用物理(微波、辐照和超声等)、化学(交联、酯化和氧化等)、生物(酶改性)等方法对天然淀粉进行改性,增强或抑制其固有性质,以满足特定应用的要求^[3]。酶解改性具有反应条件温和可控、效率高、产品安全等优势,已逐渐成为淀粉改性的关键方法^[4]。普鲁兰酶(Pullulanase)是一种淀粉脱支酶,能选择性地水解支链淀粉中的 α -1,6糖苷键,减小淀粉的分支化度,形成低分子质量的线性短直链分子^[5]。这些线性短链分子具有更大的流动性,能够促进分子排列和聚集,使其具有良好的凝胶和重结晶性能,在食品和药物制剂中有很广阔的应用前景^[6]。

壳聚糖(Chitosan, CS)是天然多糖中唯一的碱性氨基多糖,来源于甲壳素^[7]。CS具有良好的生

物相容性、生物黏附性、抗氧化性、成膜性,广泛应用于食品、医药、化妆品等行业^[8]。此外,它对人体健康有很大的影响,如降低胆固醇,抑制脂肪吸收,改善肠道代谢,抗菌,保护人体组织和器官^[9]。近年来,越来越多的研究集中在淀粉与多糖的相互作用^[10]。有研究报道CS的加入有利于莲子淀粉-壳聚糖共混物中形成有序的结构,并且CS可以改善莲子淀粉的流变学行为^[11]。Diao等^[12]研究表明淀粉与CS经干热处理后的相互作用改善了其理化性质(如糊化温度、溶胀度、消化率等)。在淀粉加工过程中添加多糖可提高淀粉的稳定性和产品质量。

近年来,许多研究利用天然淀粉与壳聚糖的相互作用来克服淀粉加工性能的不足,提高加工稳定性,而DBS与CS之间的相互作用有待进一步研究。DBS与天然淀粉的结构完全不同,推测其功能也是不同的。本试验用普鲁兰酶对玉米淀粉进行脱支处理,研究脱支处理前、后玉米淀粉与壳聚糖复合的外貌形态、结晶结构、热稳定性和流变学特性,获得一种新型的复合物改性淀粉,为其的工业应用提供理论参考。

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目
(22ZYGSN00360)

第一作者: 刘敏,女,硕士生

通信作者: 周中凯 E-mail: zkzhou@tust.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉(直链淀粉含量为28.7%),山东富

阳生物科技有限公司;普鲁兰酶(1 500 U/mL),江苏瑞阳生物有限公司;壳聚糖(CAS: 9012-76-4,脱乙酰度>90%),山东奥康生物科技有限公司;茛三酮、氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆),上海源叶生物科技有限公司;其它试剂均为分析纯级。

1.2 仪器与设备

SU1510 扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Better2600 激光粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司;AV III 400MHz 核磁共振波谱仪,北京布鲁克科技有限公司;DMAX2500 X-射线衍射仪,日本理学株式会社;Q50 热重分析仪,上海斯迈欧分析仪器有限公司;IS50 傅里叶变换红外光谱、MARS 60 动态流变仪,德国赛默飞世尔科技有限公司;ALPHA1-2LD 冷冻干燥机,德国 CHRIST 公司;CT62A 全自动高压蒸汽灭菌锅,上海驰通仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 脱支淀粉-壳聚糖复合物的制备 脱支淀粉的制备参照 Lu 等^[4]的方法并做了下调整。将 10 g 玉米淀粉溶于 100 mL 蒸馏水中,置于 121 °C 高压蒸汽灭菌锅中 20 min 使其完全糊化。将糊化淀粉冷却至 58 °C,加 200 μL 普鲁兰酶进行酶解脱支 5 h,灭酶,冷却至室温即可得到脱支玉米淀粉溶液(DBS)。

用 1% 乙酸溶液配制质量分数为 0%, 1%, 1.5% 和 2% 的壳聚糖溶液(CS)^[3]。将脱支淀粉溶液与不同质量分数的壳聚糖溶液混合,调整 pH 值至 4.8~5.0,在 4 °C 下搅拌 24 h。离心(4 000 r/min, 10 min)取沉淀物进行冷冻干燥后研磨过 100 目筛,即可制备得不同质量分数的脱支玉米淀粉-壳聚糖复合物(DBS-CS)。以未进行脱支处理的玉米淀粉为空白对照,按相同的程序制备原玉米淀粉-壳聚糖复合物(MS-CS)。

1.3.2 复合率的测定 参考 Panda 等^[4]的方法,用茛三酮显色法测定样品的复合率。取 1.3.1 节离心后的上清液 0.4 mL,与 2 mL HAc-NaAc 缓冲液(0.2 mol/L, pH 5.5)和 1 mL 茛三酮溶液(10.00 g/L)混合,加水至 5.00 mL,在沸水浴保持 20 min。冷却至室温后,用 60% 乙醇溶液定容至 10 mL,充分混匀,静置 15 min 后在波长 570 nm 处测定吸光度,按照式(1)计算复合率(P)。

$$P(\%) = (m_{\text{总}} - m_{\text{上}}) \times 100 / m_{\text{总}} \quad (1)$$

式中,P——复合率,%;m_总——壳聚糖总质量,g;m_上——上清液中壳聚糖质量,g。

1.3.3 微观结构观察 利用扫描电子显微镜(SEM)观察脱支前、后玉米淀粉-壳聚糖复合物的结构变化。将样品用导电胶固定并喷金。在 5 kV 的加速电压下进行样品形貌观察。

1.3.4 粒径分布测定 采用湿法进样,用蒸馏水悬浮淀粉样品,在循环泵速为 1 600 r/min 的转速下搅拌,水和样品的折射率分别为 1.33 和 1.52。当系统显示遮光率范围在 5%~10% 时即可进行粒径分布测定。

1.3.5 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析 将干燥样品与 KBr(质量比 1:150)混合压片,在 400~4 000 cm⁻¹ 的扫描范围和 4 cm⁻¹ 的分辨率下,扫描 32 次获得了 FTIR 光谱图。波数范围在 1 200~800 cm⁻¹ 的所有光谱进行傅里叶去卷积,半峰宽为 45.5 cm⁻¹ 和增强因子为 1.9 的条件下通过 1 047 cm⁻¹/1 022 cm⁻¹ 处的吸收峰强度比来表征淀粉样品的短程有序性^[5]。

1.3.6 热力学性质(TGA)分析 精确称取 5.0 mg 样品均匀分散在氧化坩埚中,使用热重分析仪测量样品的热特性。设置样品升温范围为 30~600 °C,升温速率为 20 °C/min,测试过程中保持氮气流速为 60 mL/min。

1.3.7 X-射线衍射(XRD)分析 在 40 kV 的电压和 40 mA 的电流条件下用 Cu-Kα 辐射探测器(λ=0.154 nm)进行 X-射线衍射分析。扫描范围为 2θ=4°~45°,扫描速度为 2°/min,步长 0.02°。采用 MDI jade 5.0 进行图形处理,并按照式(2)计算相对结晶度(RC)。

$$RC(\%) = A_c / (A_c + A_a) \times 100 \quad (2)$$

式中,RC——相对结晶度,%;A_c——结晶区域面积;A_a——无定形区域面积。

1.3.8 核磁共振氢谱(¹H NMR)分析 参照 Li 等^[6]的方法并作如下调整。称取 10 mg 样品溶于 500 μL DMSO-d₆ 中,在 95 °C 下混合 20 min 使其完全溶解,冷却后将液体全部转移至核磁管中。在 25 °C 下对样品进行核磁共振氢谱分析,取样时间 2.18 s,扫描 32 次。

1.3.9 流变特性测定 将 3.0 g 样品与 25 mL 蒸

馏水混合均匀,加热糊化 20 min 得到待测样品糊。取约 3 mL 的待测样品糊置于直径为 35 mm 平行板上,设置间隙 1 mm,加盖板以防止水分流失。在 25 °C 下进行动态和静态流变特性的测定。

1.3.9.1 静态流变特性测定(触变环) 选择旋转连续扫描程序分析静态流变特性。测定剪切速率分别在 180 s 从 0~300 s⁻¹ 递增,再从 300~0 s⁻¹ 递减过程中样品的变化。采用 Herschel-Bulkley 模型【式(3)】进行拟合分析得到样品的流变参数。方程如下:

$$\tau(\text{Pa})=\tau_0+K\gamma^n \quad (3)$$

式中, τ ——剪切应力,Pa; τ_0 ——屈服应力,Pa; K ——稠度系数,Pa·sⁿ; γ ——剪切速率,s⁻¹; n ——流动特征指数,无量纲,表示液体偏离牛顿流体的程度。

1.3.9.2 动态黏弹性测定 选择振荡振幅扫描程序分析动态流变特性。振荡频率范围为 0.1~10 Hz,扫描应变为 0.1%,确定样品的线性黏弹性区。测量样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')随振荡频率增加的变化情况。

1.3.10 数据处理与分析 所有试验至少做 3 个平行,数据结果以“平均标±准偏差”表示。用 IBM SPSS Statistics 26 对数据进行单因素方差分析和差异显著性分析($P<0.05$),用 Origin 2018 软件进行绘图。用 MestReNova 软件分析 ¹H NMR 谱。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析结果

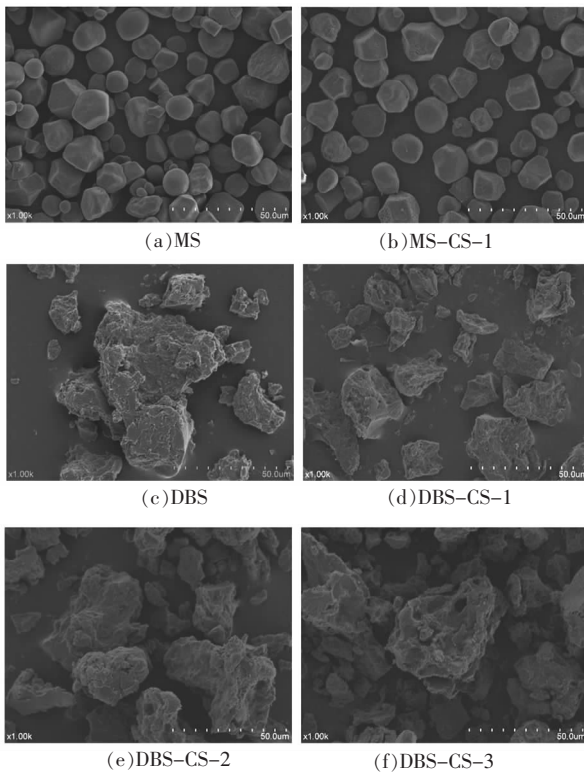
如图 1 所示,通过扫描电子显微镜观察玉米淀粉、脱支玉米淀粉和脱支前、后玉米淀粉-壳聚糖复合物的微观形态。MS 颗粒呈现为表面光滑、棱角分明的多面体(图 1a)。与 MS 相比,MS-CS-1 颗粒表面变得粗糙,颗粒表面的光滑度有所降低(图 1b)。经酶解脱支处理后,得到的 DBS 颗粒的表面形貌发生了明显的变化,呈不规则形状,颗粒粒径变大并且出现了明显的团聚现象(图 1c)。与 DBS 相比,DBS-CS 颗粒的表面略显粗糙并且有小部分颗粒相互黏附在一起。随着壳聚糖添加量的增加,复合物表面附着的壳聚糖数量逐渐增加,颗粒间的结合力也越来越紧密(图 1d~1f)。

2.2 粒度分布分析结果

从图 2 可以看出,DBS 和 DBS-CS 的粒径分布均大于 MS,MS 和 MS-CS-1 的粒径呈现多峰分布,而 DBS-CS 复合物的粒径大多呈现单峰分布。随着壳聚糖添加量的增加,复合物的粒径也逐渐增大,粒径分布均匀,基本呈正态分布且较为狭窄。 D_{50} 值(累计粒径分布数达到 50%时所对应的粒径)以 MS<MS-CS-1<DBS-CS-1<DBS-CS-2<DBS-CS-3 的顺序变化。MS 的粒径分布范围大致为 10~20 μm,经脱支复合后,DBS 和 DBS-CS 的粒径都有所增大,这可能是由于普鲁兰酶水解产生更多的线性短链分子并且短链分子之间相互缠绕聚集,导致颗粒尺寸的增加^[17]。粒径小的分子相互聚集并向粒径大的方向迁移,这也与扫描电镜的结果相符合。

2.3 FTIR 分析结果

红外光谱是研究淀粉官能团和短程有序结构常用的方法。如图 3 所示,所有样品在 3 400 cm⁻¹ 处的宽吸收带和 2 930 cm⁻¹ 处分别代表葡萄糖单元中-OH 和-CH 引起的伸缩振动^[18]。与 MS 相比,DBS 的吸收峰与 MS 相似,说明在脱支过程中没有形成新的化学键。然而,两种样品的不同之处在于脱支处理会暴露出更多的羟基,因此在 3 400 cm⁻¹ 处的峰强度增强。1 639 cm⁻¹ 处的尖峰为样品中水分子的 O-H 弯曲振动^[19]。MS-CS 和 DBS-CS 样品都在 1 560 cm⁻¹ 处出现了新的谱带,这是 N-H 弯曲(酰胺 II 带)特征吸收,说明淀粉和壳聚糖形成了新的共价键,改变了分子之间的相互作用,形成淀粉-壳聚糖复合物^[20]。DBS-CS 在 1 560 cm⁻¹ 处的峰强度高于 MS-CS,这可能是由于脱支处理降低了支链淀粉的空间位阻,暴露出更多的羟基及反应位点与壳聚糖进行复合,从而提高了淀粉与壳聚糖的复合率。在 1 047/1 022 cm⁻¹ 的 FTIR 吸光度比值可以表征淀粉样品的短程有序结构。在 1 047/1 022 cm⁻¹ 处的 FTIR 吸光度比越高,表明淀粉的短程顺序越好^[15]。1 047/1 022 cm⁻¹ 的比值在淀粉间存在显著差异(表 1),脱支处理和壳聚糖的加入使得淀粉样品的短程有序性均有所降低,说明淀粉的短程有序性的变化与脱支处理及壳聚糖的含量有关。



注:MS. 玉米淀粉;MS-CS. 玉米淀粉-壳聚糖复合物;DBS. 脱支玉米淀粉;DBS-CS. 脱支玉米淀粉-壳聚糖复合物。1,2,3 分别表示为 10 g/100 mL 淀粉悬浮液中添加质量分数为 1%,1.5%,2%壳聚糖溶液。

图 1 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的扫描电镜图

Fig.1 SEM of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

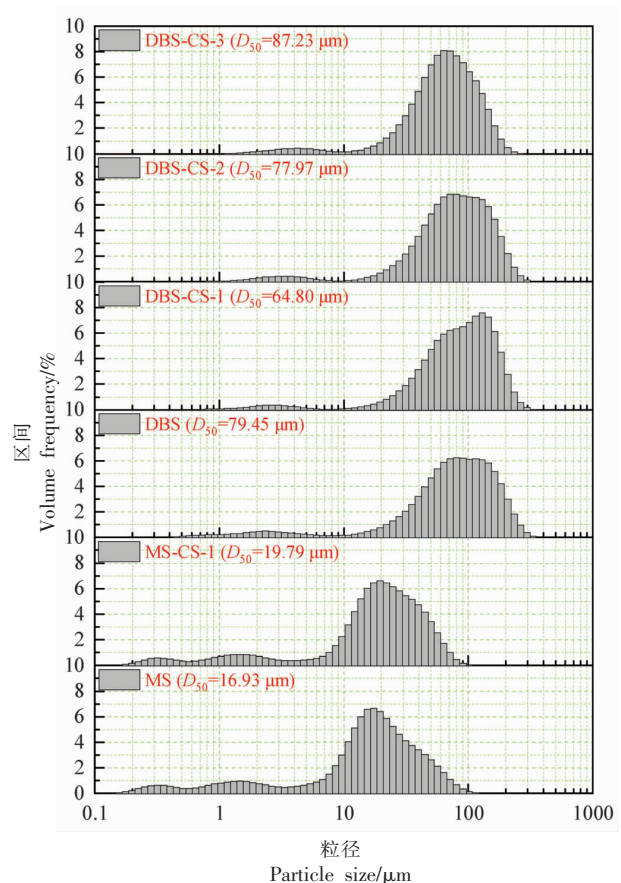


图 2 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

表 1 样品的复合率、相对结晶度和 FTIR 光谱分析参数

Table 1 The combination rate, relative crystallinity and FTIR spectra analysis parameters of samples

样品名称	复合率/%	$I_{1047/1022}$	结晶类型	相对结晶度/%
MS	-	0.748 ± 0.013^a	A	38.44 ± 0.68^a
MS-CS-1	65.65 ± 0.34^a	0.632 ± 0.012^b	A	32.49 ± 0.14^b
DBS	-	0.699 ± 0.113^c	B	35.08 ± 0.39^c
DBS-CS-1	83.12 ± 0.04^b	0.685 ± 0.021^c	B	31.52 ± 0.21^{cd}
DBS-CS-2	85.71 ± 0.13^c	0.647 ± 0.115^d	B	29.90 ± 0.35^d
DBS-CS-3	86.79 ± 0.07^d	0.595 ± 0.010^e	B	29.43 ± 0.24^e

注:表中数据以平均数±标准差表示,同一列中不同的字母表示有显著性差异($P<0.05$)。 $I_{1047/1022}$:1 047 cm^{-1} 与 1 022 cm^{-1} 处吸收峰强度的比值。

2.4 XRD 分析结果

样品的 X-射线衍射图谱和相对结晶度分别如图 4 和表 1 所示。MS 在 $2\theta=15.1^\circ, 17.2^\circ, 18^\circ$ 和 23° 处有明显的衍射特征峰,表明玉米淀粉属于典型的 A 型晶体结构^[21]。MS-CS-1 的 X 射线衍射图谱与 MS 相似,说明壳聚糖的加入没有改变 MS-

CS-1 的晶体结构类型,而其相对结晶度从 38.44% 下降到 32.49%。脱支处理后,DBS 在 17.2° 附近有一个主峰,在 22.5° 和 24° 处形成了新的衍射峰,是典型 B 型结晶结构,这表明脱支处理在促进 B 型晶体结构的形成中发挥重要作用^[22]。DBS 的相对结晶度(35.08%)低于 MS(38.44%),反应过

程是从结晶区逐渐扩展到无序的非结晶区,表明 DBS 具有更多的非晶态结构。低温下脱支会促使分子链有更高的排列和聚集机会重新结合成双螺旋结构,从而形成不同的结晶结构^[23]。

经过脱支和壳聚糖复合双重修饰后,DBS-CS 复合物虽然保留原有晶体结构对应的尖峰衍射特

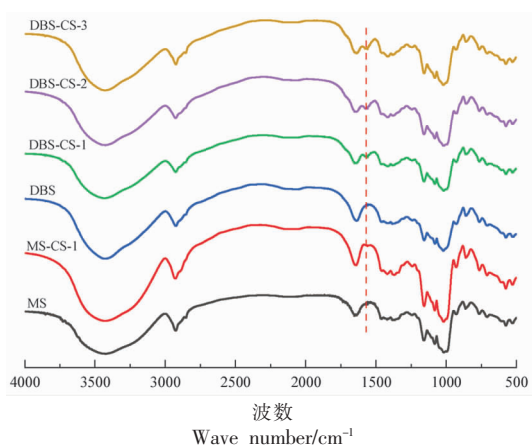


图 3 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的 FTIR 衍射图谱

Fig.3 FTIR diffraction patterns of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

2.5 ¹H NMR 分析结果

在图 5 的 ¹H NMR 谱中观察到的共振峰是由物质的化学位移确定的,淀粉结构单元中无水葡萄糖部分的 4 个质子分别在 5.50×10^{-6} (OH-3)、 5.40×10^{-6} (OH-2)、 4.58×10^{-6} (OH-6)、 4.90×10^{-6} (OH-4)处有信号^[25]。溶剂 DMSO-d₆ 在 2.5×10^{-6} 处有信号。质子的 ¹H 化学位移分别为 3.15×10^{-6} (H-4)、 3.31×10^{-6} (H-2)、 3.57×10^{-6} (H-5)、 3.65×10^{-6} (H-3)和 5.11×10^{-6} (H-1)^[26]。MS-CS 和 DBS-CS 复合物的 ¹H NMR 光谱在 1.8×10^{-6} 处显示出一个新的信号峰,这归因于壳聚糖中乙酰氨基的共振,新峰的出现进一步表明了复合物的形成^[27]。然而,DBS-CS 在 1.8×10^{-6} 处的信号峰强度明显强于 MS-CS,证实脱支处理导致质子化环境的变化,脱支淀粉中有更多的羟基及反应位点与壳聚糖进行复合,这也与复合率的测定结果(表 1)和 FTIR 光谱(图 3)结果一致。

2.6 TGA 分析结果

图 6 显示了每个样品降解过程的热重(TGA)

征峰,但衍射强度有所降低,DBS-CS-1、DBS-CS-2、DBS-CS-3 的相对结晶度分别为 31.52%、29.90%、29.43%。壳聚糖的加入降低了 DBS-CS 复合物的相对结晶度表明 CS 抑制了 DBS 的再结晶,其中 CS 分子通过空间位阻干扰直链分子的闭合^[24]。

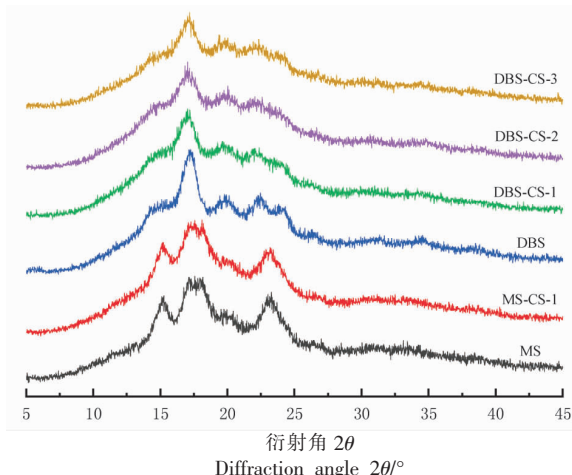


图 4 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的 X 射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

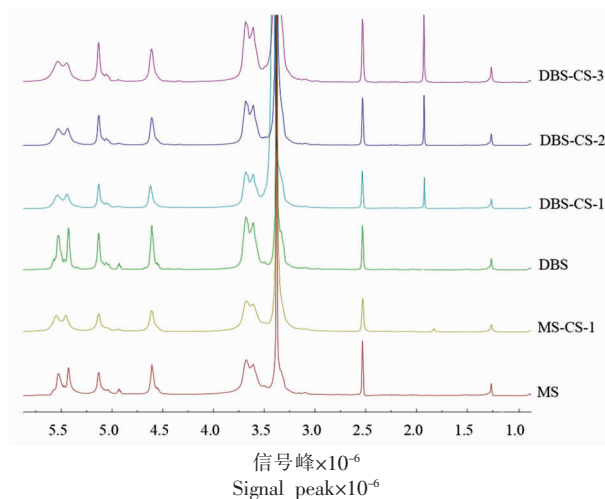


图 5 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的核磁共振氢谱图

Fig.5 ¹H NMR spectra of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

曲线和导数热重(DTG)曲线。DTG 曲线是由 TG 曲线的导数求导所得,代表降解过程的质量损失

率。所有样品的热降解过程主要包括两个阶段。第1失重阶段($T < 125\text{ }^{\circ}\text{C}$)与物理吸附和淀粉中的水分损失有关,第2失重阶段($T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)主要与颗粒大小和分子间作用力影响有关^[28]。在 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内 DBS-CS 的失重速率总体比 MS-CS 低,可能是因为脱支改性能够增加线性短链淀粉

链的数量,从而影响了淀粉的稳定性。DBS-CS 样品中部分淀粉链之间的排列呈无序状态,随着壳聚糖含量的增加,使得 DBS-CS 的热裂解速率下降,热分解温度改变,热损失减少,说明 DBS 和 CS 分子之间结合的紧密程度增加,需要更多的热量来完成相变,所以热稳定性得到提高。

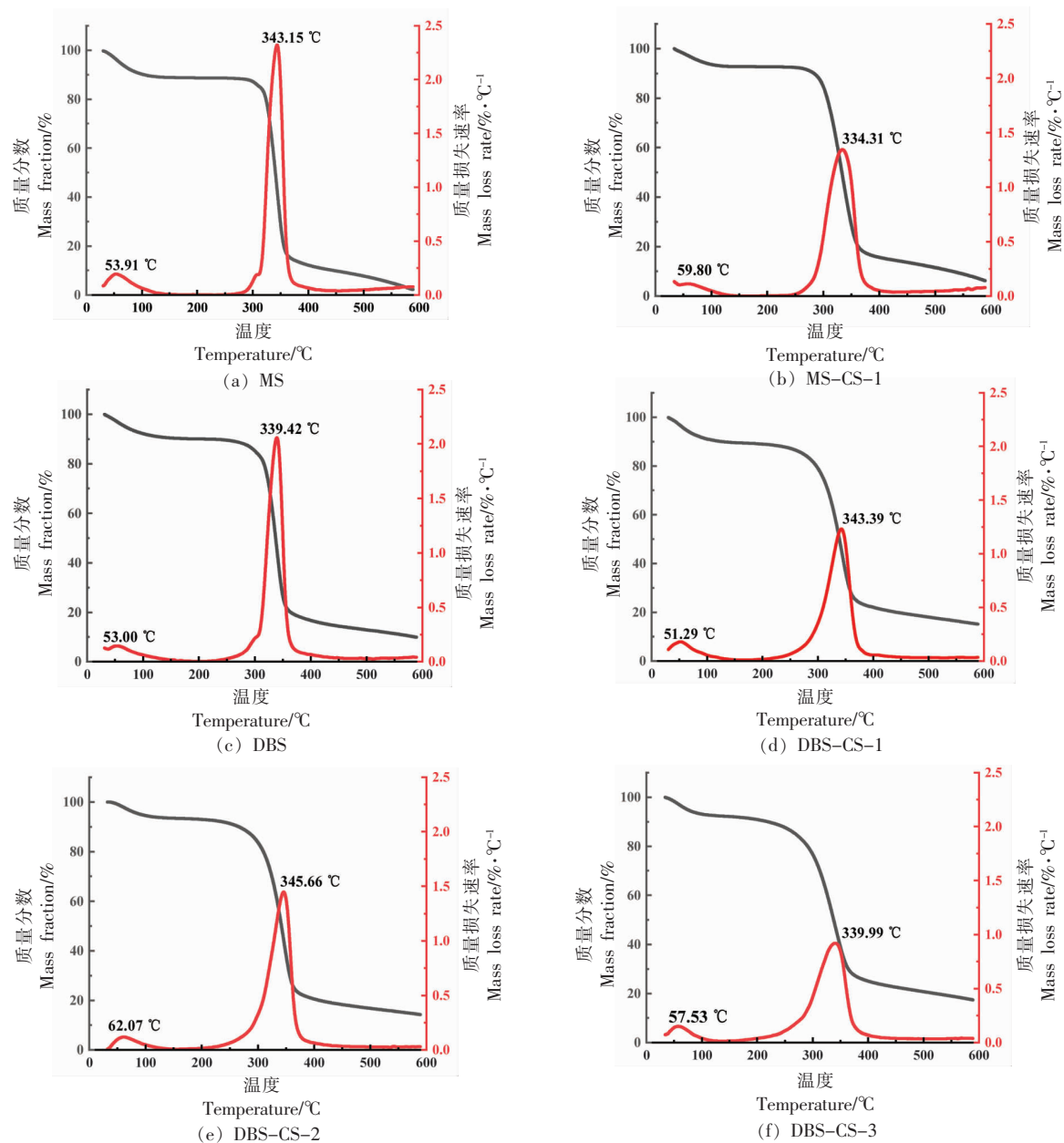


图6 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的TGA和DTG曲线

Fig.6 The TGA and DTG curves of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

2.7 流变特性分析结果

2.7.1 静态流变特性测定分析(触变性) 图7和表2给出了所有样品的回归曲线和触变特性参

数。表2中流变曲线经过Herschel-Bulkley模型拟合之后,具有较高的相关系数($R^2 > 0.98$)表明拟合方程与流变曲线有较好的相关性。剪切应力在较

低速率下急剧增加,在较高速率下逐渐趋于稳定,且所有淀粉糊的流动特征指数 n 小于 1,表现为假塑性剪切变稀行为^[29]。

淀粉样品糊的剪切应力随剪切速率从 0 s^{-1} 增加到 300 s^{-1} 所形成的流变曲线称为上行线,随剪切速率从 300 s^{-1} 减少到 0 s^{-1} 所形成的流变曲线称为下行线,此过程会形成一个闭合的“触变环”。触变环的面积大小代表淀粉凝胶结构被破坏的程度,表明样品在剪切力作用下发生了不可逆的改变^[29]。“触变面积”越大,说明损伤程度越大,恢复到原来的状态难度越大^[30]。如图 7 和表 2 所示,与 MS 相比,DBS 和 DBS-CS 的剪切应力显著降低,“触变面积”显著减小,表明其抗剪切能力更强。这可能是因为淀粉经过脱支处理后,其内部结构被完全破坏,分子链断裂,使分子链更有利于流动,从而具有较强的抗剪切性能。抗剪切性能的提高可以提高淀粉在加工过程中的稳定性和产品质量。

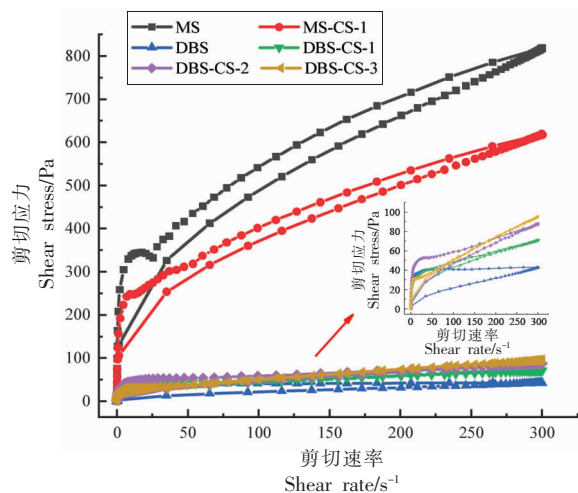


图 7 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的稳态剪切流变特性

Fig.7 The steady shear stress of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

表 2 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的触变特性参数

Table 2 Thixotropic characteristic parameters of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

样品	上行线				下行线				触变环面积/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$
	屈服应力 (τ_0)/Pa	稠度系数 (K)/ $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	流动特征 指数(n)	相关系数 (R^2)	屈服应力 (τ_0)/Pa	稠度系数 (K)/ $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	流动特征 指数(n)	相关系数 (R^2)	
MS	-92.01	218.93	0.239	0.9932	109.42	25.39	0.583	0.9994	15 290
MS-CS-1	-82.43	178.85	0.226	0.9935	90.78	18.71	0.585	0.9995	9 246
DBS	-25.64	46.12	0.086	0.9975	3.52	0.57	0.739	0.9981	4 505
DBS-CS-1	-3.28	17.98	0.240	0.9927	6.08	3.15	0.530	0.9995	1 436
DBS-CS-2	-6.40	28.11	0.203	0.9844	5.18	2.17	0.638	0.9996	3 151
DBS-CS-3	-1.43	13.42	0.319	0.9843	10.27	1.55	0.702	0.9998	532

2.7.2 动态黏弹性分析 动态流变学特性(储能模量 G' 和损耗模量 G'')决定了淀粉糊化后的黏弹性特性。由图 8 可以看出,所有样品的 G'' 的值均低于 G' 且不交叉,表明具有典型的弱凝胶动态流变行为^[31]。MS 样品的 G' 值和 G'' 值最高,DBS 样品的 G' 值和 G'' 值最低,表明脱支处理有效降低玉米淀粉体系的黏弹性,淀粉分子内部结构重组,分子链被切割,破坏其凝胶网络结构的形成,从而 DBS 表现为稳定、光滑、无黏性的液体特性^[22]。由于 DBS 样品的 G' 值和 G'' 值降低,其凝胶性变弱,影响了脱支淀粉在食品工业中的应用。随着壳聚糖

含量的增加, G' 值和 G'' 值均增加,表明 DBS 的黏弹性增强。此外,壳聚糖是一种增稠剂,其形成的交联网络进一步增强了淀粉的黏弹性,促进糊化淀粉的分子间结合^[32]。脱支后产生的短链直链淀粉具有更好的流动性,且壳聚糖的存在阻碍了较大淀粉链的过度聚集,使得系统更加稳定。

3 结论

本试验研究结果表明,经脱支处理后,DBS 颗粒呈不规则形状,颗粒粒径变大并且其形成的复合致密性增强,可以得到一种新型的复合改性淀

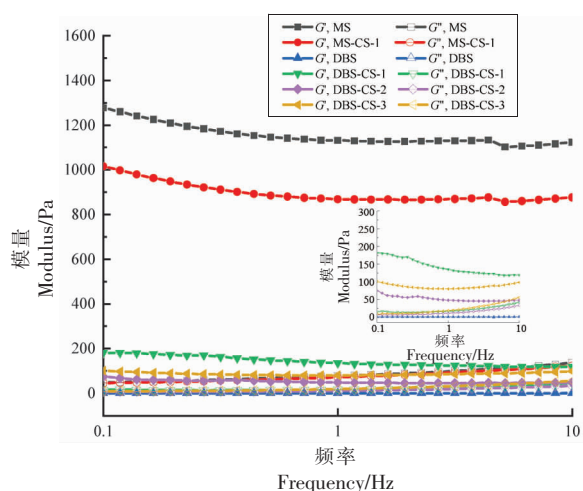


图8 脱支处理前、后淀粉-壳聚糖复合物的动态黏弹性特性

Fig.8 The dynamic viscoelastic properties of starch-chitosan complexes before and after debranching treatment

粉。XRD 结果表明脱支处理使得淀粉的结晶结构由 A 型向 B 型转变,且 DBS 的相对结晶度降低。壳聚糖的加入虽不会改变淀粉的结晶类型,但其相对结晶度由 32.49%降低至 29.43%,可能的原因是壳聚糖的加入抑制了脱支淀粉的再结晶。FTIR 和 ^1H NMR 分别在 1560 cm^{-1} 和 1.8×10^{-6} 处出现壳聚糖的特征化学信号峰,表明 DBS 与 CS 分子的复合效果较好。此外, 1560 cm^{-1} 处 DBS-CS 的峰值强度强于 MS-CS,说明普鲁兰酶降低了支链淀粉的空间位阻,增强了壳聚糖与淀粉分子的相互作用。淀粉在 $1047/1022\text{ cm}^{-1}$ 的比值上存在显著差异,说明淀粉的短程分子序的变化与脱支处理和壳聚糖的含量有关。TGA 结果表明,DBS-CS 样品中部分淀粉链之间的排列呈无序状态,随着壳聚糖含量的增加,DBS-CS 的热裂解速率下降,热损失减少,热稳定性得到提高。流变学研究表明,所有样品具有典型的弱凝胶动态流变行为和假塑性剪切变稀行为。DBS 和 DBS-CS 的“触变面积”显著减小,抗剪切能力增强。淀粉经过脱支处理后,其内部结构被完全破坏,分子链断裂,使分子链更有利于流动,从而具有较强的抗剪切性能。抗剪切性能的提高可以提高淀粉在加工过程中的稳定性和产品质量。

参考文献

- [1] CHAKRABORTY I, POOJA N, MAL S S, et al. An insight into the gelatinization properties influencing the modified starches used in food industry: A review[J]. Food and Bioprocess Technology, 2022, 15(3): 1-29.
- [2] SEOK J Y, LEE D J, LIM S T, et al. Preparation and characterization of inclusion complexes between debranched maize starches and conjugated linoleic acid[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96(11): 503-509.
- [3] NAGAR C K, DASH S K, RAYAGURU K, et al. Isolation, characterization, modification and uses of taro starch: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 192(12): 574-589.
- [4] LU H, YANG Z, YU M T, et al. Characterization of complexes formed between debranched starch and fatty acids having different carbon chain lengths[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 167(12): 595-604.
- [5] XIAO W H, SHEN M Y, REN Y M, et al. Controlling the pasting, rheological, gel, and structural properties of corn starch by incorporation of debranched waxy corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 123(8): 107136.
- [6] CHANG R R, XIONG L, LI M, et al. Interactions between debranched starch and emulsifiers, polyphenols, and fatty acids[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150(2): 644-653.
- [7] ARDEAN C, DAVIDESCU C M, NEMES N S, et al. Factors influencing the antibacterial activity of chitosan and chitosan modified by functionalization[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(14): 7449.
- [8] 孟令伟, 王洪江, 刘伟, 等. 壳聚糖-明胶复合涂膜处理对南果梨保鲜效果的研究[J]. 农产品加工, 2018(17): 1-3.
MENG L W, WANG H J, LIU W, et al. Study on the effect of chitosan-gelatin composite coating on the preservation of Nanguo Pear[J]. Farm Products Processing, 2018(17): 1-3.
- [9] HELGASON T, WEISS J, MCCLEMENTS D J, et al. Examination of the interaction of chitosan and oil-in-water emulsions under conditions simulating

- the digestive system using confocal microscopy [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2008, 17(3): 216-233.
- [10] CHEN S, QIN L, CHEN T, et al. Modification of starch by polysaccharides in pasting, rheology, texture and *in vitro* digestion: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 207(3): 81-89.
- [11] ZHENG M J, LEI S Z, WU H Q, et al. Effect of chitosan on the digestibility and molecular structural properties of lotus seed starch[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 133(7): 110731.
- [12] DIAO Y J, SI X, SHANG W T, et al. Effect of interactions between starch and chitosan on waxy maize starch physicochemical and digestion properties[J]. *CyTA—Journal of Food*, 2017, 15(3): 327-335.
- [13] SONG J L, ZONG J H, MA C Y, et al. Microparticle prepared by chitosan coating on the extruded mixture of corn starch, resveratrol, and α -amylase controlled the resveratrol release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185(6): 773-781.
- [14] PANDA P K, YANG J M, CHANG Y H, et al. Modification of different molecular weights of chitosan by p-coumaric acid: Preparation, characterization and effect of molecular weight on its water solubility and antioxidant property [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136(6): 661-667.
- [15] HUANG S Q, CHAO C, YU J L, et al. New insight into starch retrogradation: The effect of short-range molecular order in gelatinized starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120(5): 106921.
- [16] LI M, WANG J, WANG F F, et al. Insights into the multi-scale structure of wheat starch following acylation: Physicochemical properties and digestion characteristics [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124(11): 107347.
- [17] 王志伟, 王喆, 周中凯. 不同支链比例玉米淀粉脱支重结晶后的组分变化[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(20): 66-70.
- WANG Z W, WANG Z, ZHOU Z K. Composition changes of debranched and recrystallized corn starch with different branch ratio[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(20): 66-70.
- [18] WU C M, SUN R, ZHANG Q, et al. Synthesis and characterization of citric acid esterified canna starch (RS4) by semi-dry method using vacuum-microwave-infrared assistance[J]. *Carbohydrate polymers*, 2020, 250(8): 116985.
- [19] YANG F, DU Q L, MIAO T, et al. Interaction between potato starch and *Tremella fuciformis* polysaccharide[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 127(1): 107509.
- [20] MU H Y, SONG Z X, WANG X, et al. Microencapsulation of algae oil by complex coacervation of chitosan and modified starch: Characterization and oxidative stability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 194(12): 66-73.
- [21] 郑玉玉, 杨晔, 尹登科, 等. 微波对玉米淀粉结构及理化性质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(11): 99-104.
- ZHENG Y Y, YANG Y, YIN D K, et al. Effect of microwave on the structure and physicochemical properties of maize starch[J]. *Food Science*, 2022, 43(11): 99-104.
- [22] NING Y J, CUI B, YUAN C, et al. Effects of konjac glucomannan on the rheological, microstructure and digestibility properties of debranched corn starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100(3): 105342.
- [23] MA Z, YIN X, CHANG D, et al. Long- and short-range structural characteristics of pea starch modified by autoclaving, α -amylolysis, and pullulanase debranching [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120(8): 650-656.
- [24] HUONG N T M, HOA P N, HUNG V P. Effects of microwave treatments and retrogradation on molecular crystalline structure and *in vitro* digestibility of debranched mung-bean starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 190(9): 904-910.
- [25] ABDUL HADI N, WIEGE B, STABENAU S, et al. Comparison of three methods to determine the degree of substitution of quinoa and rice starch acetates, propionates, and butyrates: Direct stoichiometry, FTIR, and $^1\text{H-NMR}$ [J]. *Foods*, 2020, 9(1): 83.
- [26] LI M, WANG F F, WANG J, et al. Manipulation of the internal structure of starch by propionyl treatment and its diverse influence on digestion and *in*

- in vitro* fermentation characteristics [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 270(7): 118390.
- [27] ZHU C, ZOU S Q, RAO Z Q, et al. Preparation and characterization of hydroxypropyl chitosan modified with nisin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 105(8): 1017–1024.
- [28] TANG H B, QU Y F, LI Y P, et al. Synthesis of hydroxypropylated debranched pea starch with high substitution degree in an ionic liquid, and its characterization and properties[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(11): 1–11.
- [29] JIA M, WANG X X, LIU J G, et al. Physicochemical and volatile characteristics present in different grain layers of various rice cultivars[J]. Food Chemistry, 2022, 371(9): 131119.
- [30] 肖悦, 刘敏, 刘金光, 等. 黄变对大米流变特性以及内部结构的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 22–27.
- XIAO Y, LIU M, LIU J G, et al. Effects of postharvest yellowing on rheological properties and internal structure of rice[J]. Food Science, 2020, 41(11): 22–27.
- [31] XIE F, ZHANG H, XIA Y J, et al. Effects of tamarind seed polysaccharide on gelatinization, rheological, and structural properties of corn starch with different amylose/amylopectin ratios [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105(8): 105854.
- [32] LIU Y Q, CHEN Q L, FANG F, et al. The influence of konjac glucomannan on the physicochemical and rheological properties and microstructure of canna starch[J]. Foods, 2021, 10(2): 422.

Preparation and Structural Characterization of Debranched Maize Starch–chitosan Complex

Liu Min^{1,2}, Xing Qian¹, Ke Sheng¹, Zhou Zhongkai^{1,2*}

¹College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457

²Key Laboratory of Agricultural Product Processing and Quality Control of Specialty, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang)

Abstract In order to investigate the effect of debranching treatment on the structural characteristics and physicochemical properties of maize starch–chitosan complex. In this study, maize starch (MS) was used as raw material, pullulanase was used for enzymatic debranching, debranched maize starch–chitosan complex (DBS–CS) was prepared by mixing debranched starch (DBS) and chitosan (CS) solution. The microstructure, particle size distribution, crystalline structure, molecular short–range ordered structure and rheological properties of the complex were determined. Results showed that the more chitosan attached to the particle surface of debranched maize starch–chitosan complex, the tighter the binding force between particles and the larger the average particle size of the complex, and improved thermal stability. The crystallinity of DBS and DBS–CS decreased after debranched, the crystal structure changed from A type to B type. The FT–IR spectrums of and ¹H NMR spectroscopy showed that starch and chitosan could form complex, and the composite of debranched maize starch and chitosan had better effect. The debranched starch–chitosan complex had typical weak gel dynamic rheological behavior and pseudoplastic shear thinning behavior. This study provides a theoretical basis for obtaining a new type of green security complex modified starch.

Keywords waxy maize starch; chitosan; debranching treatment; interaction; rheological property