

淀粉改性方法及应用研究进展

何日梅,李庭龙,韦榕柳,刘振楷,蓝平,廖安平*

(广西民族大学化学化工学院,广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室,广西南宁530006)

摘要:介绍了近年来主要的淀粉改性方法——物理改性法、化学改性法、生物改性法以及复合改性法,并介绍了淀粉改性材料在造纸、医药、食品及其他领域的应用。最后,对淀粉改性方法及其应用进行展望。

关键词:淀粉;改性方法;应用;研究进展

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0025-04

Research progress in preparation and application of modification starch

HE Ri-mei, LI Ting-long, WEI Rong-liu, LIU Zheng-kai, LAN Ping, LIAO An-ping*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Key Laboratory of Chemical and Biological Transformation Process of Guangxi Higher Education Institutes, Nanning 530006, China)

Abstract: The main modification methods of starch in recent years are described in detail, such as physical modification, chemical modification and biological modification method and composition modification method. The application of modified starch materials in many fields like paper-making, pharmaceuticals and foods are introduced. The synthetic methods and the application of the modified starch materials in the future are prospected as well.

Key words: starch; modified methods; application; research development

淀粉是仅次于纤维素来源丰富的可再生资源,具有价格低廉、无毒无害、可降解、可修饰、对环境友好等特性^[1],已逐渐成为重要的绿色化工基础原材料。但在实际应用中,由于其不溶于冷水、分散性差、成膜性差、易老化、不能形成稳定的胶融体系等性质,在纺织、造纸、医药、食品等行业的应用受到了很大的限制^[2]。因此,需要通过淀粉改性来改善其性能,以满足人们日益增长的应用需求。

改性淀粉分为普通改性淀粉和功能性改性淀粉。普通改性淀粉是指目前能够工业化大批量生产的改性淀粉;功能性改性淀粉是指对人体有一定的生理及保健作用、环境友好型的淀粉基材料、对药物具有缓释性能的载体基质的材料,具有较高附加值。淀粉改性主要通过改变淀粉结构实现,淀粉呈颗粒结构,根据来源植物不同,颗粒大小分布在1~100 μm,由结晶区与非结晶区组成,结晶区被认为是由支链淀粉的双螺旋结构造成^[3]。

目前,淀粉改性方法及应用已经取得了很大的突破。根据相关文献,淀粉改性方法主要包括物理法、化学法、生物法以及复合法等^[4-5]。本文中就对淀粉改性方法及应用进行详细的介绍及分析,提出了一些观点,最后对淀粉改性材料合成方法及其应用

进行了展望。

1 淀粉改性方法

淀粉改性方法发展至今,已产生许多可行的工艺,可根据淀粉产品应用的不同,采用相应的加工工艺进行处理,得到满足特定需求的产品。按照原淀粉处理条件的不同,淀粉改性方法可分为物理法、化学法、生物法、复合法。

1.1 物理法、化学法改性淀粉

物理法改性淀粉是利用热场、力场、电场、磁场等物理场作用于原淀粉,使其性能发生相应的变化。目前物理处理的方法主要有超高压处理、微波处理、超声波处理、电离放射处理、热液处理、超临界流体处理、球磨法处理、挤压法处理等方法。化学法改性淀粉是采用添加化学试剂与原淀粉发生氧化、醚化、酯化等作用使淀粉分子结构发生改变,从而改变其性能。目前化学法改性淀粉的手段主要包括酸变性处理、交联处理、氧化处理、醚化处理、酯化处理等。

罗志刚等^[6]采用物理法改性淀粉,利用色谱技术及使用紫外分光光度法结合碘电位滴定法,测其淀粉分子质量以及淀粉链含量,结果表明,处理后淀

收稿日期:2014-06-25;修回日期:2014-10-15

基金项目:广西高校人才小高地建设创新团队资助计划项目(桂教人[2011]47号);广西自然科学基金项目(2013GXNSFAA019037);广西高校科学技术研究项目(2013YB072);广西研究生教育创新计划项目;广西自治区级大学生创新创业训练计划项目(201410608048)

作者简介:何日梅(1991-),女,硕士生;廖安平(1964-),男,博士,教授,主要从事生物基材料制备研究,0771-3264900, gxlamp@163.com。

粉分子质量降低,其分布较集中;淀粉链含量有所增加。Sun 等^[7]对比了高粱淀粉与经过物理法改性处理的高粱改性淀粉的性质差异,结果表明,物理法改性后的淀粉颗粒表面形成许多孔状结构,具有更高的热稳定性及剪切稳定性,溶解性能及溶胀性能更佳。Cherif 等^[8]以玉米原生淀粉及乙酸酐为原材料,采用化学法制备醋酸酯淀粉并分析其性质特性。结果表明,乙酰化后淀粉的玻璃化温度降低,具有更好的热塑性和热稳定性,适用于非食品处理及环境友好型的过程。孙秀萍等^[9]研究了化学法(酸处理)对玉米淀粉和马铃薯淀粉的影响,结果表明,淀粉结晶结构随着酸解时间延长逐步受到破坏,降低热稳定性,减少达到酶解平衡的时间。Nispa 等^[10]研究了羟丙基化交联淀粉代替木薯原淀粉对面条的影响,结果表明,加入交联淀粉的面条具有更佳的黏弹性和可塑性。

物理改性法和化学改性法各有千秋,物理改性法不采用化学试剂,利用物理场降解淀粉,降低淀粉结晶度,增加反应活性,具有快速、避免反应过程复杂、对环境友好等优点,深受广大专家学者青睐。但其中个别方法如超高压法、热液处理法等存在设备要求高、理论不完善以及实际操作条件的限制,尚不能工业化,有待进一步研究解决。化学改性法是目前应用较为成熟的淀粉处理方法,淀粉处理量大,易于实现工业化进行大批量生产。但与此同时,化学改性法也带来了相应的问题,化学试剂使用量大,容易造成环境污染;另外,采用化学改性淀粉应用于食品行业中,无法保证其安全性。

1.2 生物法改性淀粉

生物法改性淀粉主要是利用酶处理淀粉,常用的酶有 α -淀粉酶、普鲁兰酶、糖化酶等。生物改性法也称为酶改性方法,是一种相对环保的方式。夏新兴等^[11]用 α -淀粉酶作用于原生玉米淀粉,将获得的酶改性淀粉引用于表面施胶,结果表明,添加酶改性淀粉可以显著提高纸张表面的强度性能。王苗苗等^[12]对比了原淀粉膜与普鲁兰酶改性淀粉膜的性能,结果表明,采用生物酶改性后的淀粉膜热稳定性增大,抗拉强度高,透光率增加,表面更平滑。

可见采用生物法改性淀粉也可以获得相应的变性淀粉,但生物法普遍采用生物酶作为改性剂,且生物酶存在着成本高、处理量小、难以工业化等难题。这需要科研工作者的不懈努力,以期开发出较经济实惠、高效的生物酶产品。

1.3 复合法改性淀粉

运用物理法、化学法、生物法改性淀粉均能得到满足一些性能的产品,但有时无法满足更深层次的需求。采用多种方法联合处理淀粉有助于更深层次地开发淀粉,以获得性能优异的变性淀粉。复合法改性淀粉就是结合物理法、化学法、生物法等方法对原淀粉进行处理的一种新型改性方法。

赵力超等^[13]采用物理-化学复合法制备慈姑抗性淀粉并测其性能,结果表明,原淀粉的结晶结构被破坏,形成了新的连续的致密结构,结晶度为 23.62%,其不透明度和持水力增加。孙建平等^[14]先采用物理法处理原淀粉,再将获得的改性淀粉分别与丙烯酸、醋酸乙烯酯发生接枝共聚反应获得接枝率不同的改性淀粉。研究表明,原淀粉经过物理改性后,其活性增加,接枝率提高。

Doan 等^[15]采用物理-化学复合法制备出粒径 < 50 nm 的交联羧甲基淀粉颗粒并对其吸附性进行研究,结果表明,纳米级交联羧甲基淀粉对活性细胞具有很强的吸附性。Sawomir 等^[16]采用氧化后的改性淀粉作为原材料进行乙酰化反应得到最终的变性淀粉并测其性能。结果表明,与原淀粉相比,经过氧化处理后得到的乙酰化淀粉具有更高的水结合力及溶解性能。

复合法改性淀粉充分利用各自的优点,可以对淀粉进行深度开发,是一种前景可观的方法。但是如何高效、充分地结合各种方法需要进一步实践探索;如何制备出具有独特性能产品的同时也能满足大规模自动化生产,是对科研工作者的考验。

2 改性淀粉的应用

改性淀粉弥补了原淀粉在性能上的一些不足,扩大了应用范围,在造纸、医药、食品、制革、可降解材料等方面均有应用,且成为这些行业中改进加工工艺、提高产品性能、降低生产成本的原辅料之一。

2.1 改性淀粉在造纸行业的应用

近年来,由于商品浆价格的上涨,纸张的制作成本提高,纸张强度也受到了一定程度的挑战。改性淀粉应用于纸张制浆、调制、抄造、加工过程,不但可提高纸张的表面强度,改善表面纹理,还可以改善油墨渗透性能。这无疑给造纸行业带来了福音,使改性淀粉成为造纸行业不可或缺的重要化学添加剂。

Cao 等^[17]研究了脂肪酸淀粉在纸品包装行业

的应用,结果表明,脂肪酸淀粉在纸张中质量分数为10%时,纸张助留率提高了75%,其强度提高了接近15%。Nachtergaele等^[18]探索了阳离子淀粉在造纸中应用的优势,结果表明,离子淀粉被广泛用作造纸湿部添加剂,有利于提高机械强度,保留填料,快速排水,减少废水污染等。Stalin^[19]研究了阳离子淀粉在造纸行业的应用,研究表明,由于正电荷渗入淀粉颗粒与造纸纤维中的负电荷紧密相连,使得淀粉留在纸张中,改善纸张纹理及强度。

2.2 改性淀粉在医药行业的应用

淀粉是无毒、无害、可食用的生物大分子,与人体具有一定的相容性。在医药行业中可作为靶向给药载体,对肿瘤、癌症的治疗有着客观性的意义。目前,改性淀粉在医药行业应用比较成熟的是作为赋形剂、片剂,在医用手套中作为润滑剂等。

Marc等^[20]模拟胃液及肠道流体,研究高直链淀粉羧甲基钠对药物的控释性,结果表明,高直链淀粉羧甲基钠取代度为0.1~0.2时用作药物的赋形剂,控释时间达到12h,对药物控释性良好。郑元青等^[21]以淀粉为原材料,制备叶酸-磁性淀粉纳米颗粒,作为细胞载体进行研究,结果表明,其具有良好的肿瘤靶向磁热治疗效果,给肿瘤靶向治疗增加了一种选择。Simi等^[22]以消炎药为模型药物,研究了纳米疏水性交联淀粉的载药性,结果表明,纳米疏水性交联淀粉具有良好的控释性,有望作为良好的口服给药载体。

2.3 改性淀粉在食品行业的应用

现代生活中,改性淀粉已经广泛应用于食品行业,成为食品行业不可缺少的食品添加剂。其中,在冷冻食品、面筋食品、膳食纤维食物等方面,改性淀粉备受生产者的欢迎。如在果冻中添加胶体淀粉,可以改善果冻的凝胶特性,使口感更加饱满,咀嚼更有弹性;在面团中加入改性淀粉,则面团具有更好的黏弹性、更易成型,面条口感细腻;在日常食品中加入改性淀粉,可提高食品的纤维含量,利于减肥、防治痔疮、促进钙质吸收等,也可用于高血脂、高血糖、胆结石患者的膳食理疗。

Nispa等^[23]研究了羟丙基改性木薯淀粉对面团性质的影响,结果表明,添加改性淀粉的面团具有更好的黏弹性、柔软性,表现出更易成型性。Chang等^[24]以老鼠为实验对象,探究了改性蜡质马铃薯淀粉在老鼠体内的消化性,结果表明,改性蜡质马铃薯淀粉结晶结构发生改变,显著影响了淀粉在老鼠体内的消化性及其血糖水平。Yousifa等^[25]探索了不

同改性淀粉对面团性质的影响,结果表明,加入改性淀粉的面团黏度下降,保水性能增强,提高淀粉质量,口感饱满。

2.4 改性淀粉在其他方面的应用

改性淀粉不仅在造纸、医药、食品行业有广泛的应用,在制革、纺织印染、水处理、铸造业等方面均有应用,是众多工业的辅助原料。

吕生华等^[26]在最佳工艺条件下制备降解淀粉/AA-AN接枝共聚物复鞣剂,并研究其在复鞣时的应用。研究表明,该复鞣剂应用于复鞣时,选择填充性显著,所获得成品革手感柔软丰满,表面细腻,着色均匀。李仲谨等^[27]以环氧氯丙烷为交联剂, β -环糊精为原料,采用反相乳液法制备 β -环糊精聚合物微球,研究该微球对水溶液中对硝基苯酚的吸附行为。结果表明,制备的微球对水中对硝基苯酚吸附2h后基本达到平衡,此时吸附量约为1.2mmol/g。

降林华等^[28]制备丙烯酰胺接枝淀粉絮凝剂并进行水处理试验,研究发现,接枝淀粉能够吸附煤泥废水中的细泥颗粒,絮凝成团而快速沉降,且液固分离效果好。于文斌等^[29]采用自制淀粉黏结剂制作砂芯作为ZL101接线盒体等铸件。砂芯的湿压强度为0.035MPa,干拉强度为1.6MPa,代替原树脂自硬砂。浇注试验表明,型芯的溃散性大大优于原树脂自硬砂,制芯效率大大提高,铸件尺寸和质量合格。

3 结论及展望

综上所述,淀粉改性的方法日益多样化。各种改性方法均有可取之处,但不可否认的是,目前的改性方法仍存在着不足之处。这需要专家学者们不断地探索,以寻求更好的改性方法。

物理改性法利用热、力场、电场、磁场等物理场作用于淀粉,对环境污染小,但有时设备昂贵,无法达到大批量生产的要求。化学改性法利用化学试剂处理淀粉,具有处理效率高、易达到改性目的的优点,但处理过程中易产生化学污染,反应过程复杂,对于食品行业存在一定的安全隐患。生物改性法多数用酶进行处理,处理过程快速及污染性小,但所采用的淀粉酶几乎都靠进口,成本高,很难实现工业化生产。复合法改性是采用2种或2种以上的改性方法加工淀粉,扬长避短,得到性能优化的改性淀粉产品且减少了对环境的污染。

淀粉改性处理的目的是非为了适应人类工业生产的需要,如今改性淀粉产品种类繁多,但依旧无

法满足人们对其的需求,于是人们迫切希望出现新型改性方法和新型改性产品。相信随着时间的推移及不断涌现的新型设备,改性淀粉将迎来快速发展的阶段,届时人们将会看到更多的改性淀粉方法以及新型改性淀粉产品。

致谢:感谢广西高等学校优秀中青年骨干教师培养工程(桂教人[2013]16号)、广西新晶科技有限公司对本项目研究所提供的支持。

参考文献

- [1] Lu Xuanxuan, Luo Zhigang, Xiong Fu, *et al.* Two-step method of enzymatic synthesis of starch laurate in ionic liquids[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(41): 9882 - 9891.
- [2] Simi C K, Emilia T Abraham. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery[J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2007, 30(3): 173 - 180.
- [3] Blazek J, Gilbert E P. Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterization of starch structure: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85: 281 - 293.
- [4] Karim A A, Sufha E H, Zaidul S M. 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.
- [5] Andrea Bertolinic. Modified starch: Chemistry and properties[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009: 145 - 203.
- [6] 罗志刚, 高群玉, 杨连生. 湿热处理对淀粉分子结构的影响[J]. *食品科技*, 2004, (7): 17 - 24.
- [7] Sun Qingjie, Han Zhongjie, Wang Li, *et al.* Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145: 756 - 764.
- [8] Cherif Ibrahima Khalil Diopa, Hai Long Lia, Bi Jun Xiea, *et al.* Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(4): 1662 - 1669.
- [9] 孙秀萍, 于九泉, 刘延奇. 酸解淀粉物理化学性质的研究[J]. *化学通报*, 2004, (8): 611 - 615.
- [10] Nispa Seetapan, Asira Fuongfuchat, Chaiwut Gamonpilas, *et al.* Effect of modified tapioca starch and xanthan gum on low temperature texture stability and dough viscoelasticity of a starch-based food gel[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119: 446 - 453.
- [11] 夏新兴, 薛玉可. 酶改性淀粉工艺研究[J]. *中华纸业*, 2007, 8(28): 67 - 69.
- [12] 王苗苗, 董海洲, 张慧, 等. 明胶 V 普鲁兰酶改性淀粉膜的制备与性能研究[J]. *食品与发酵工业*, 2012, 38(9): 64 - 67.
- [13] 赵力超, 杜征, 刘欣, 等. 慈姑抗性淀粉的理化特性研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(17): 55 - 59.
- [14] 孙建平, 孟令杰, 胡友慧, 等. 改性淀粉与乙烯基单体的接枝共聚反应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(2): 90 - 92.
- [15] Doan Binhn, Pham Thi Thu Hong, Nguyen Ngoc Duy, *et al.* A study on size effect of carboxymethyl starch nano gel crosslinked by electron beam radiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81: 906 - 912.
- [16] Sawomir Pietrzyk, Lesaw Juszcak, Teresa Fortuna, *et al.* Effect of the oxidation level of corn starch on its acetylation and physicochemical and rheological properties[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 120: 50 - 56.
- [17] Cao Shilin, Song Delong, Deng Yulin, *et al.* Preparation of Starch a Fatty Acid Modified Clay and Its Application in Packaging Papers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 5628 - 5633.
- [18] Nachtergaele W. The benefits of cationic starches for the paper industry[J]. *Starch/Stärke*, 1989, 41(1): 27 - 31.
- [19] Stalin Santacruz. Characterisation of cationic potato starch by asymmetrical flow field-flow fractionation Influence of ionic strength and degree of substitution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 106: 166 - 171.
- [20] Marc Lemieuxa, Patrick Gosselinb, Mircea Alexandru Mateescua. Carboxymethyl high amylose starch as excipient for controlled drug release: Mechanistic study and the influence of degree of substitution[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 382(1/2): 172 - 182.
- [21] 郑元青, 童春义, 王贝, 等. 叶酸-磁性淀粉纳米颗粒的研制及其肿瘤靶向磁热疗效应分析[J]. *科学通报*, 2009, 54(14): 2065 - 2070.
- [22] Simi C K, Emilia T Abraham. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nano particles for drug delivery[J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2007, 30(3): 173 - 180.
- [23] Nispa Seetapan, Asira Fuongfuchat, Chaiwut Gamonpilas, *et al.* Effect of modified tapioca starch and xanthan gum on low temperature texture stability and dough viscoelasticity of a starch-based food gel[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(3): 446 - 453.
- [24] Chang Joo Lee, Yang Kim, Seung Jun Choi, *et al.* Slowly digestible starch from heat-moisture treated waxy potato starch: Preparation, structural characteristics, and glucose response in mice[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(4): 1091 - 1672.
- [25] Yousifa E I, Gadallaha M G E, Afaf M Sorour. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality[J]. *Annals of Agricultural Science*, 2012, 57(1): 19 - 27.
- [26] 吕生华, 马建中, 吕庆强, 等. 降解淀粉/AA-AN 接枝共聚物复鞣剂的合成及应用[J]. *中国皮革*, 2003, 32(19): 4 - 7.
- [27] 李仲谨, 杨威, 刘艳, 等. β -环糊精微球吸附对硝基苯酚的动力学及热力学[J]. *化工进展*, 2010, 29(11): 2134 - 2138.
- [28] 降林华, 朱书全, 邹立壮, 等. 天然改性淀粉絮凝剂的合成与应用[J]. *环境化学*, 2008, 27(4): 449 - 453.
- [29] 于文斌, 程南璞, 甘秉太, 等. 铸造用改性淀粉粘结剂的研制和应用[J]. *铸造*, 2006, 55(1): 73 - 76. ■