

化学改性淀粉的研究进展

郝宗山 (山东省第二人民医院, 山东 济南 250022)

秦妮娜 (山东大学齐鲁医学院公共卫生学院, 山东 济南 250012)

王 倩 马志花 陈立勇 (山东第一医科大学附属省立医院营养科, 山东 济南 250021)

摘 要: 本文从淀粉化学改性的方法及化学改性淀粉的应用等角度综述了化学改性淀粉的最新研究进展。

关键词: 淀粉; 化学改性; 研究进展

0 引言

淀粉是自然界中最丰富的碳水化合物, 广泛存在于谷类、根茎类等植物中。人体从食物中摄取的淀粉是机体能量的主要来源, 淀粉的来源、加工方式直接影响着机体对碳水化合物的利用。因来源广泛、价格便宜、可生物降解和无毒无害等特点, 淀粉引起了食品行业和非食品行业的兴趣, 但天然的淀粉具有在水中的溶解度低、热稳定性差等理化性质不适合工业加工, 限制了其应用范围^[1-2]。因此, 对淀粉进行改性, 拓宽其在食品、医药、材料等领域的应用非常必要。

淀粉的改性方法主要有物理改性法、化学改性法、酶改性法或它们组合改性法^[3], 其中化学改性法制备的淀粉被称作化学改性淀粉, 因其抗酶水解性增加, 也被称作 4 型抗性淀粉 (RS4)。本文将综述化学改性淀粉的相关研究进展。

1 淀粉化学改性的方法

淀粉的化学改性是在原淀粉分子中引入一个新的官能团, 使淀粉分子内和分子间的形成新的化学键更加稳定, 从而赋予淀粉新的理化性质^[4]。目前常用的改性方法主要有酸水解、交联、酯化、氧化、醚化和复合改性等。

1.1 酸水解法

酸水解法是一种重要的淀粉化学改性方法, 它可以在不破坏淀粉颗粒形态的前提下, 显著改变淀粉的结构和功能性质。酸水解淀粉通常是无机酸 (硫酸或盐酸等) 稀释后, 根据所需的粘度或转化度, 淀粉乳在低于糊化温度下, 被处理一段特定的时间得到。酸处理过后的淀粉在水中加热时表现为较低的粘度、较高的凝胶强度、较大的溶解度、较低的膨胀力。多项研究表明酸水解法处理淀粉会增加短直链淀粉含量, 影响其消化率, 酸水解可提高慢消化淀粉 (SDS) 和抗性淀粉 (RS) 的含量, 且对淀粉消化性的影响取决于淀粉的来源和水解程度^[5]。Li^[6] 等人用马铃薯淀粉为原料, 综合评价了电场作用下 HCl 浓度、温度、水解时间对水解改性淀粉的理化特性的影响, 与天然淀粉相比, 最适反应条件下的酸水解淀粉的溶解度增加, 膨胀力降低, 粘度下降等。

1.2 交联法

交联是天然淀粉化学改性最广泛使用的方法, 指的是在交联剂存在的条件下, 淀粉分子间相互交叉连接形成桥连, 且主要发生在淀粉颗粒的无定形区域, 从而提高淀粉颗粒的结构稳定性和抗水解性。淀粉颗粒中的直链淀粉和支链淀粉都可以交联, 但支链淀粉分子交联的效率低于直链淀粉。目前常用的交联剂有三聚磷酸钠、三偏磷酸钠、环氧氯丙烷、环氧丙烷、柠檬酸、戊二醛、磷酸氯等。Woo^[7] 等以小麦、玉米、大米、木薯、马铃薯、绿豆等淀粉为原料, 以三偏磷酸钠和三聚磷酸钠的混合物为交联剂、pH 在 10.5-12.3 之间与 33% 淀粉乳混合处理, 制备 RS4, 得到的抗性淀粉含量为 60% 左右, 与天然淀粉相比, 交联的 RS4 溶胀力降低, 糊化温度升高, 抗 α -淀粉酶水解性增加。因交联改性后的淀粉糊粘度增加, 对抗酸碱的能力增强, 交联淀粉可用来增稠和稳定食物体系, 如汤、肉汁、沙司、水果馅、布丁和油炸食品等。

1.3 氧化法

淀粉氧化是一种应用于工业改善淀粉性质的方法, 淀粉与氧化剂 (如次氯酸钠、过氧化氢、高锰酸钾等) 在特定的 pH、温度和反应时间等条件下反应, 羰基、羧基被引入淀粉分子中, 从而改变了淀粉颗粒结构和理化特性。氧化剂通常在非结晶区反应, 对淀粉结晶区影响较小; 氧化剂的类型和反应条件决定了最终氧化淀粉的性质。Zhou^[8] 等研究不同浓度次氯酸钠对马铃薯淀粉的改性, 评价改性前后淀粉的理化特性变化和体外消化率, 随着活性氯浓度增加, 氧化马铃薯淀粉的羰基、羧基含量增加, 溶解度和糊化温度增加, 溶胀力、凝胶强度、相对结晶度、粘度降低, 慢消化淀粉和抗性淀粉含量显著增加。研究报道氧化淀粉已被用在食品、纺织、造纸等领域。

1.4 酯化法

淀粉的酯化是淀粉分子中的羟基与某些酯化剂发生反应, 使淀粉分子中引入新的化学基团, 从而改变原淀粉的理化性质。常用的酯化剂有醋酸酐、辛烯基琥珀酸、柠檬酸等。酯化改性淀粉中最常见的是乙酰化改性

淀粉, 醋酸酐在碱性催化剂(氢氧化钠)存在的条件下, 乙酰基取代淀粉分子中的羟基而使得淀粉乙酰化。不同取代度的乙酰化淀粉功能也不相同。美国食品药品监督管理局允许食品和药品中应用的乙酰化淀粉的取代度为 0.2, 低取代度的乙酰化淀粉可用作增稠剂、稳定剂、粘合剂、成膜剂等^[9]。周伟^[10]采用微波辅助制备玉米乙酰化淀粉, 醋酸酐添加量为 12%, 100W 微波辐射 11min 时制得的乙酰化淀粉取代度为 0.0691, 体外测定其快消化淀粉含量显著下降, 慢消化淀粉和抗性淀粉含量显著增加。陈燕芳^[11]采用水相法和乙醇溶剂法制备辛烯基琥珀酸酯化淀粉, 在最佳制备工艺参数条件下, 淀粉的相对结晶度降低, 淀粉与辛烯基琥珀酸酯化后具有良好的增稠作用, 冷糊粘度可增加 14 倍。Mei^[12]等用柠檬酸和木薯淀粉制备柠檬酸酯化淀粉, 比较前后淀粉样品的抗性淀粉含量及理化性质改变, 结果表明柠檬酸酯化的木薯淀粉的抗性淀粉含量明显高于原淀粉, 且酯化后淀粉的溶胀度和溶解度降低, 冻融稳定性增强。这些结果表明酯化可引起淀粉结构的变化, 从而显著影响淀粉的消化率, 是制备热稳定好的抗性淀粉的一种潜在方法。

1.5 醚化法

淀粉醚化改性是淀粉分子中的羟基在碱性条件下被含醚基化合物取代, 使得淀粉羧甲基化或羟丙基化形成醚键, 从而改变了淀粉的理化特性。淀粉分子中引入羟丙基官能团, 可提高淀粉糊的亲水性, 增强淀粉糊的热稳定性和透明度, 并能在一定程度上增强抗酶水解能力, 具有更加广阔的应用方向。何绍凯^[13]等人研究了马铃薯羟丙基醚化淀粉的制备, 以氢氧化钠为催化剂, 在氮气的保护下加入环氧烷, 45℃反应 2h 得到的马铃薯羟丙基淀粉的羟丙基含量为 5.77%, 且糊化温度降低, 冻融稳定性提高。Schmitz^[14]等的研究也证明双羟丙基淀粉具有较高的冻融稳定性, 可应用于食品、医药、材料等领域。羟丙基淀粉在我国已被列入增稠剂范围, 可应用于食品工业中。

1.6 双重改性

目前, 化学改性淀粉的制备方法多为双重改性, 例如交联酯化, 交联醚化, 氧化醚化等等。淀粉的双重化学改性可以弥补单一改性方法的不足, 提高反应速率同时有针对性地改善淀粉的某些特性, 拓宽其应用领域。李兰红^[15]等以蜡质玉米淀粉为原料, 研究交联酯化复合变性淀粉的制备工艺, 最后发现在环氧氯丙烷用量 0.4%、交联 pH 10.85、温度 45℃、时间 4h, 醋酸酐用量 6%、酯化温度 20–25℃、pH 8.0–8.5、时间 30min 时得到的交联酯化蜡质玉米淀粉的溶胀性远远小于原淀粉, 淀粉的溶胀度值越低, 淀粉对热、酸和剪切力影响的稳定性越强。张彦华^[16]等通过对木薯淀粉的氧化酯化复合改性制备淀粉胶黏剂, 结果表明氧化酯化淀粉胶黏剂具

有较好的流动性, 原淀粉分子中的羟基经处理后转变成羧基和羰基, 有利于提高交联网络架构的密度, 从而提高了其胶合强度和耐水性。王记伟^[17]等以机械活化的木薯淀粉为原料, 分别以醋酸酐、柠檬酸为酯化剂和交联剂制备乙酰化柠檬酸酯化交联变性淀粉, 在最佳反应条件下得到的酯化交联淀粉的冻融稳定性、透明度、抗酸性、黏度热稳定性均优于原淀粉。

2 化学改性淀粉的应用

淀粉作为一种天然高分子碳水化合物, 具有可降解、价格便宜等优点, 但其自身的特点限制应用领域。化学改性淀粉是淀粉在理化特性方面有了极大的改善, 在食品、材料、医药等领域有着广泛的应用。

传统饮食中的谷类淀粉容易被机体消化吸收直接影响食物的升糖指数(GI), 为防治 2 型糖尿病、肥胖等疾病, 淀粉的消化性引起了食品学和营养学的极大关注。化学改性淀粉作为 4 型抗性淀粉, 在降低餐后血糖和胰岛素反应方面有着重要的作用。一项双盲、随机、安慰剂对照的交叉研究中比较了 28 名健康成人使用含磷酸二淀粉(淀粉分子间含有磷酸二酯交联)纤维的饼干和仅含纤维的饼干的人餐后血糖和血清胰岛素水平, 结果发现磷酸二淀粉(RS4)可显著降低健康成人的餐后血糖和胰岛素反应^[18]。这提示化学改性淀粉具有应用到功能食品或特殊医学配方食品方面的潜能。

化学改性淀粉淀粉在食品工业中主要作为增稠剂和凝胶剂, 改善食品的风味和品质, 延长食品的贮存期等。天然的淀粉在加工过程中的冻融稳定性差, 影响最终产品的质量; 适当化学改性后的淀粉糊化温度改变, 粘度大且稳定性好, 更适合现代食品的加工。羧甲基、羟丙基、醋酸根、磷酸根等基团的引入会削弱淀粉分子间的脱水缩合作用, 使得淀粉在高温、高剪切力和不同 pH 条件下仍能保持较好的粘度稳定性^[19]。目前, 国家标准中规定的改性淀粉可用于食品添加剂的品种有辛烯基琥珀酸淀粉钠、羟甲基淀粉钠、淀粉磷酸酯钠、乙酰化二淀粉磷酸酯、羟丙基二淀粉磷酸酯、磷酸化二淀粉磷酸酯、氧化淀粉、乙酰化双淀粉己二酸酯、酸处理淀粉、氧化羟丙基淀粉、磷酸酯双淀粉、辛烯基琥珀酸铝淀粉、醋酸酯淀粉等 14 种^[20]。吴磊^[21]等分别以甘薯淀粉、交联淀粉、醋酸酯淀粉和交联酯化复合改性淀粉为稳定剂和增稠剂制备番茄沙司, 研究化学改性淀粉在制备番茄沙司中的作用, 结果发现交联酯化复合改性淀粉作为增稠剂和稳定剂制备的番茄沙司具有较好的粘稠性和挂壁性, 色泽鲜亮、口感细腻润滑, 酸甜可口, 具有较好的香味。

化学改性淀粉还可以作为吸附剂, 用来去除氨、酚、重金属和燃料等^[22]。羧甲基淀粉上羟基和羧基的存在是变性淀粉吸附氨的主要原因。有研究对银杏种子淀粉化

学改性后,检测其对苯酚、对硝基苯酚和氯酚的吸附作用,结果发现改性后的淀粉对苯酚等物质的吸附亲和力非常强,具有作为吸附剂应用的巨大潜力^[23]。未来可以探索更多的方法对淀粉改性,在淀粉主链上引入各种新的官能团,拓宽淀粉在吸附剂领域的应用。

在制药方面,淀粉羧甲基化可将天然淀粉转换成一种离子亲水性赋形剂,根据生理pH值调节药物的释放,羧甲基高直链淀粉可作为口服药物片剂的辅料,可控制药物活性分子的释放^[24]。在造纸方面,化学改性淀粉可以改善纸张的硬度和纹理;在纺织方面,酸解淀粉、复合变性淀粉等可降低浆液的粘度,增大流动性,化学改性淀粉颗粒上浆的棉纱具有较好的拉伸效果^[25]。

3 总结

淀粉是人体获取碳水化合物是主要来源,是人们的日常饮食必不可少的物质。但因淀粉的无毒无害、可降解等优点,淀粉已经被应用到各行各业,逐渐地,在天然淀粉的基础上加工以克服其稳定性差等缺点的技术和方法也在蓬勃发展。化学改性淀粉是淀粉改性的一种方法,为拓宽淀粉的应用范围,在未来还需探索更多新的方法和技术,开发更多新的淀粉种类。

参考文献:

- [1] Tharanathan RN. Starch--value addition by modification. [J]. Crit Rev Food Sci Nutr,2005,45(5):371-384.
- [2] Smith AM. The biosynthesis of starch granules. [J]. Biomacromolecules,2001,22(2):335-341.
- [3] Punia S. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic-A review[J]. Int J Biol Macromol,2020(144):578-585.
- [4] Zia-Ud-Din, Xiong H, Fei P. Physical and chemical modification of starches: A review. [J]. Crit Rev Food Sci Nutr,2017,57(12):2691-2705.
- [5] Wang S, Copeland L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review. [J]. Crit Rev Food Sci Nutr,2015,55(8):1081-1097.
- [6] Li D, Yang N, Jin Y, et al. Continuous-flow electro-assisted acid hydrolysis of granular potato starch via inductive methodology. [J]. Food Chem,2017(15):57-65.
- [7] Woo, K.S. and Seib, P.A. (2002), Cross-Linked Resistant Starch: Preparation and Properties. [J]. Cereal Chemistry,2019(79):819-825.
- [8] Zhou F, Liu Q, Zhang H, et al. Potato starch oxidation induced by sodium hypochlorite and its effect on functional properties and digestibility. [J]. Int J Biol Macromol,2016(84):410-417.
- [9] El Halal SL, Colussi R, Pinto VZ, Bartz J, et al. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. [J]. Food Chem,2015,68(09):247-256.
- [10] 周伟. 微波辅助化学改性玉米淀粉的制备、性能及其应用研究 [D]. 成都: 四川农业大学, 2019.
- [11] 陈燕芳. 氧化辛烯基琥珀酸酯化复合改性淀粉的制备及应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [12] Mei JQ, Zhou DN, Jin ZY, et al. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. [J]. Food Chem,2015,15(87):378-384.
- [13] 何绍凯, 刘文娟, 曹余, 等. 马铃薯氧化羟丙基淀粉的制备及其性能研究 [J]. 食品科技, 2017,42(02):245-250.
- [14] Schmitz C S, Desimas K N, Santos K, et al. Cassava starch functional properties by etherification hydroxypropylation [J]. Int Food Sci Technol,2006,41(6):68.
- [15] 李兰红, 王艳玲, 孙丽华, 刘玮. 交联酯化蜡质玉米淀粉的制备 [J]. 粮食与食品工业, 2009,16(01):35-38.
- [16] 张彦华, 谭海彦, 吕闪闪, 等. NaClO 用量对氧化-酯化改性淀粉胶黏剂性能的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2019,47(12):134-137.
- [17] 王记伟, 宁雨奇, 胡华宇, 等. 乙酰化柠檬酸酯化交联机械活化淀粉的制备及性质分析 [J]. 现代食品科技, 2021,37(04):199-206.
- [18] Stewart ML, Zimmer JP. A High Fiber Cookie Made with Resistant Starch Type 4 Reduces Post-Prandial Glucose and Insulin Responses in Healthy Adults. [J]. Nutrients,2017,19(3):237.
- [19] 张陈云, 任小青. 变性淀粉在食品工业中的作用及影响其生产发展的因素 [J]. 陕西农业科学, 2007(01):112-114.
- [20] 刘文营, 林海龙, 车夏宁, 等. 变性淀粉及其在肉制品加工中的应用研究进展 [J]. 农产品加工, 2017(01):97-100.
- [21] 吴磊, 张二娟, 刘灵芝. 交联酯化淀粉在番茄沙司中的应用 [J]. 现代食品, 2019(21):173-177.
- [22] Haq F, Yu H, Wang L, et al. Advances in chemical modifications of starches and their applications. [J]. Carbohydr Res,2019(47):12-35.
- [23] Chen H, Wang C, Ye J, et al. Preparation of Starch-Hard Carbon Spherules from Ginkgo Seeds and Their Phenol-Adsorption Characteristics. [J]. Molecules,2018,23(1):96.
- [24] Lemieux M, Gosselin P, Mateescu MA. Carboxymethyl high amylose starch as excipient for controlled drug release: mechanistic study and the influence of degree of substitution. [J]. Int J Pharm,2009,38(1-2):172-182.
- [25] 徐微, 刘玉兵, 张丝瑶, 等. 变性淀粉的制备方法及应用研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2020,33(09):8-11.