

纳米淀粉的制备及其在可食性薄膜中的应用研究进展

Research progress on preparation of nano-starch and its application in the preparation of edible films

周雨佳^{1,2} 肖 茜^{1,2} 邓放明^{1,2}

ZHOU Yu-jia^{1,2} XIAO Qian^{1,2} DENG Fang-ming^{1,2}

(1. 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128; 2. 食品科学与生物技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410128)

(1.College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;

2.Hunan Provincial Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:天然高分子基纳米复合薄膜不仅耗能低,缓解了合成材料的不可降解对生存环境的污染及原料日益枯竭的压力,而且实现了资源的可持续发展,由于纳米颗粒的增强作用,复合薄膜呈现出比常规可食性膜更独特、更优异的性质,具有价廉易得、可再生、污染小等特点。文章对国内外纳米淀粉的制备方法进行了综述,介绍了物理、化学等方法制备纳米淀粉的方法,简要阐述了其在纳米复合可食性膜中的应用,并对其改善天然高分子薄膜的性能的研究进展进行了归纳,以期为进一步研究新型纳米复合可食用膜提供依据。

关键词:纳米淀粉;制备方法;可食性膜;复合薄膜

Abstract: Nano-composite natural polymer based film not only have low energy consumption, ease the pollution to environment and the pressure on the dying up raw material of non-degradable synthetic material, but also realized the sustainable development of resources. Because of the enhancement of nano particles, the composite film shows more unique and excellent properties than conventional edible film, with low cost, rich available, regenerative and less pollution. Reviewed methods on the preparation of nano starch at home and abroad, including the, physical and chemical methods. Described the application in nano-composite edible films briefly, and summarized the researches on the improvement of the natural macromolecular films' properties in order to provide a basis for further study on a new nano-composite edible film.

Keywords: nano starch; preparation method; edible film; laminated film

包装是为了在流通过程中保护产品,方便储运。目前,市面上所使用的大部分食品包装材料主要来自塑料树脂制品。作为人们日常生活中的必需品,传统食品包装材料的消耗量造成的巨大污染不容忽视,其在使用过程中亦带来诸多不便。近年来,对淀粉^[1]、普鲁兰^[2]、多糖、海藻酸^[3]和纤维素^[4]等天然高分子可食性膜包装材料的研究与开发得到重视。可食性膜是利用可食用材料,经混合、加热等工艺制备而成,是一种可以食用、能保鲜食品并具有包装保护功能的薄膜,既能保证食品的质量,也能延长食品货架期^[5]。随着科技的发展,高分子材料科技也面临着新的挑战,对改善天然高分子可食性膜性能的研究也有待进一步探索。

淀粉是一种天然的可降解多糖,广泛分布在自然界中,它价廉易得,并具有可降解、可再生、环保等特性^[6]。利用物理、化学或生物的方法,将淀粉粒度降至纳米量级,改善其性能。1984年,Roy R等^[7]提出了纳米复合材料的概念。将纳米粒子作为填充物应用于天然高分子包装材料,也是近几年高分子材料科学新兴的研究方向。由于纳米颗粒的增强作用,可以使这些复合薄膜材料呈现出比常规薄膜更独特、更优异的性质^[8],将其广泛应用到食品包装、现代医药、环保等领域^[9],成为研究的热点。本文拟对近年来国内外有关纳米淀粉的制备方法及其在纳米复合薄膜中的应用进行综合评述,并对新型纳米复合薄膜的研究提供了新的思路。

1 纳米淀粉的定义

纳米淀粉的粒度范围在1~100 nm^[10],包括淀粉纳米晶和淀粉纳米颗粒。淀粉纳米晶是水解淀粉中无定形区后得到的结晶部分,结构致密、刚度大,是纳米复合材料的理想增强填料^[11-13]。淀粉纳米颗粒内部无定形区与结晶区交替排列,其粒度范围在纳米级,可以通过物理或化学方法处理而得,在生物医药、化工等领域有广阔的应用前景^[14-15]。

基金项目:国家自然科学基金青年项目(编号:31401658);湖南农业大学青年科学基金项目(编号:15QN19)

作者简介:周雨佳,女,湖南农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:肖茜(1984—),女,湖南农业大学讲师,江南大学博士。

E-mail: ruby-beryl@126.com

收稿日期:2016—08—03

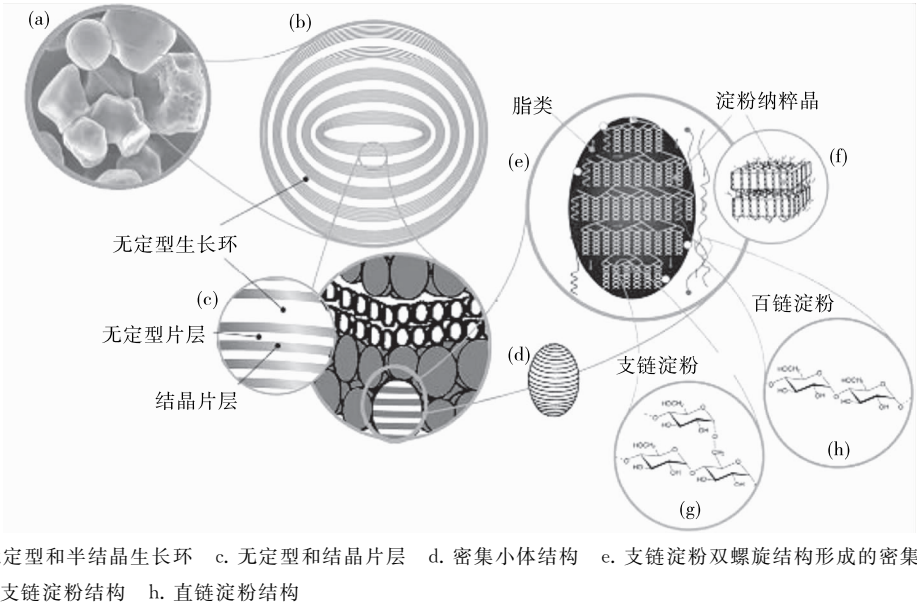
2 纳米淀粉的制备

2.1 淀粉纳米晶的制备

一般的淀粉颗粒中,支链淀粉主要形成结晶区,而直链淀粉主要形成无定形区^[16],淀粉颗粒内部是结晶区、无定形区交替排列的洋葱状结构(图 1)。目前,人们主要选择酸水解法改变淀粉颗粒结构,生产可溶性淀粉。酸水解是指淀粉在酸的作用下发生的水解反应^[18],一般分为初期快速水解阶段和后期缓慢水解阶段。利用生物酶法制备淀粉纳米晶是一种新兴的研究方法。淀粉在酶的作用下水解,酶首先作用于淀粉颗粒内部较易水解的无定形区。

Dufresne 等^[19]用 2.2 mol/L 盐酸水解土豆淀粉,15 d 后得到直径为几十纳米的淀粉纳米晶,得率约 0.5%。Angellier 等^[20]利用响应面法优化硫酸水解淀粉纳米晶粒的条件,通过调节酸浓度、温度、淀粉浓度等因素,5 d 后制备了同样的淀粉纳米晶,且产量提高到了 15%。Wang 等^[21]利用 2.2 mol/L 盐酸水解山药淀粉,结果表明:反应 32 d 后,淀粉颗粒的形状和大小有显著变化。Kim 等^[22]在 4,40,4/40 ℃

循环温度下利用 14.7 g/100 mL 硫酸酸解蜡质玉米支链淀粉 2~6 d 制备淀粉纳米晶粒,结果表明,得率范围为 6.8%~78%,取决于水解温度和时间,根据 X 射线衍射分析可知 40 ℃和 4/40 ℃的结晶度更高,但在 4 ℃酸解 6 d 后的得率更高,粒径范围为 50~90 nm。魏本喜^[23]以高压均质(150 MPa,2 循环)代替脱脂对淀粉进行预处理,与硫酸酸水解法(3.16 mol/L 硫酸,40 ℃)复合制备淀粉纳米晶,水解 4 d 后其粒度分布与传统硫酸水解法相同,得率提高了 5.4%,且时间缩短了 1 d,说明优化酸水解条件或将淀粉原料进行一定的预处理也可以缩短制备淀粉纳米晶粒的时间、提高得率。他们的研究采用不同的条件,对淀粉原料制备淀粉纳米晶粒的粒径大小、结晶度、产率等进行了探索,并对制备工艺进行了优化。可以看出:酸种类、酸浓度、酸解时间、酸解温度等因素对酸水解法提取淀粉纳米晶均有一定影响,但酸水解法对淀粉原料存在破坏作用,反应时间越长淀粉原料的腐蚀程度越大,而且酸解后带来的污染也是不可避免的,因此传统酸水解法提取淀粉纳米晶的制备工艺尚待进一步优化。



a. 淀粉颗粒 b. 无定型和半结晶生长环 c. 无定型和结晶片层 d. 密集小体结构 e. 支链淀粉双螺旋结构形成的密集小体中的结晶片层 f. 淀粉纳米晶 g. 支链淀粉结构 h. 直链淀粉结构

图 1 淀粉多尺度结构^[17]
Figure 1 Starch multiscale structure

近几年,利用生物酶法制备淀粉纳米晶也有一定发展。姬娜等^[24]利用糖化酶部分酶解蜡质玉米淀粉,并对其进行超声波处理,离心后经真空冷冻干燥得到淀粉纳米晶。结果表明:淀粉纳米晶的粒径在 100 nm 左右,结晶度为 75.86%,产率为 27.53%。LeCorre 等^[25]分别用 α -淀粉酶、 β -淀粉酶和葡糖淀粉酶辅助硫酸水解蜡质玉米淀粉 2 h,发现对水解速度有加快作用,其中葡糖淀粉酶效果最好。酶法制备淀粉纳米晶粒不仅提高了结晶度、得率,也解决了酸水解过程中产生的不可避免的化学污染,具有更快速、简便的操作。

2.2 淀粉纳米颗粒的制备

2.2.1 物理法 研磨法依靠研磨介质对淀粉颗粒的机械作用将其粉碎。史俊丽等^[26]采用球磨法,以乙醇为介质制备了平均直径为 100 nm 的大米淀粉纳米颗粒。任广跃等^[27]

采用真空球磨设备制备纳米淀粉,优化条件得到亚纳米级淀粉颗粒。研磨法制备的淀粉纳米颗粒结晶度很小甚至消失,存在粒度不均、形状不规则等问题。

超高压均质法是通过压力能的释放和高速运动使物料粉碎的过程。涂宗财等^[28]采用超高压均质和超微粉碎制备纳米级大米淀粉,最小的平均粒度达到了 74.8 nm,并研究了其理化性质。结果表明,随着大米淀粉粒度的减小,其吸湿性能、溶解度和膨胀率明显增加,说明纳米级大米淀粉水合能力增强。Haaj 等^[29]用强度高达 24 kHz 的超声在 8~10 ℃下处理 1.5% 淀粉溶液 75 min,得到粒径为 30~100 nm 的淀粉纳米颗粒。Lamanna 等^[30]用 20 kGy 的 γ 射线对木薯淀粉和蜡质玉米淀粉进行辐照处理,制得的纳米淀粉粒径分别在 20,30 nm 左右。

采用超高压均质、超声和辐照等新型技术制备纳米淀粉能得到粒径较小的颗粒,但其得率低、耗能大等问题也限制了其在工业上的应用研究。

2.2.2 化学法 宋师伟等^[31]用 40%戊二醛在 80~100 ℃通过交联沉淀法制备了淀粉纳米粒子,得到的纳米淀粉粒径在 50~100 nm 左右。Shi 等^[32]结合高压均质与反相微乳法制备纳米淀粉,得到的淀粉纳米颗粒尺寸更小,且具有更好的稳定性。胡爱军、吴聪等^[33-34]用超声波联合反相微乳液法制备大米纳米淀粉,得到的纳米颗粒具有较好的载药性并对药物有较好的缓释作用。Song 等^[35]用交联反应挤出法制备了淀粉纳米粒子,对挤出条件包括温度(50~100 ℃)、螺杆速度、扭矩、淀粉水分含量和交联剂进行了研究,结果表明,在选用适当的交联剂时,可以得到平均粒径为 160 nm 的淀粉颗粒。以上方法制备工艺繁琐、得率低,且化学法操作存在安全隐患、污染环境,工业化难度较大。

2.2.3 生物酶法 Sun 等^[36]用普鲁兰酶对糊化处理过的蜡质玉米淀粉进行酶解,制备纳米淀粉,结果表明,淀粉含量 15%时加入 30 ASPU/g·干淀粉的普鲁兰酶可得到粒径在 60~120 nm 的纳米淀粉颗粒,产率可达 85%。Sun 等^[37-38]还发明了一种普鲁兰酶制备芋头淀粉纳米颗粒的方法及一种酶解短直链淀粉中温自组装制备纳米淀粉工艺。

利用生物酶法制备的纳米淀粉比常规物理化学方法的产率和结晶度有显著提高,且工艺简便,操作快捷。不仅避免了化学法对周围环境的污染,也避免了物理方法对能源的消耗与浪费,有效地解决了传统方法在工业应用上的限制。

3 纳米淀粉在复合薄膜制备中的应用

由于淀粉性能的改善,纳米化的淀粉颗粒其比表面积、水解特性、溶解性、糊化特性、热稳定性、流变学特性等理化性质,都发生了变化。纳米淀粉易被人体吸收消化,具有良好的分散性、溶解性和吸附性。纳米淀粉对高分子材料的增强作用,比常规高分子材料及一般的无机纳米材料更具优势,为制备性能优良的复合材料提供了新的研究方向。

Angellier 等^[39]研究了淀粉纳米晶粒的加入对热塑性淀粉薄膜性能的影响,结果表明,淀粉纳米晶粒的加入,提高了热塑性淀粉复合薄膜的机械性能与阻隔性能。Kristo 等^[40]研究了淀粉纳米晶粒对山梨糖醇化普鲁兰薄膜的增强作用,结果也显示出了较好的机械与阻隔性能。段彬^[41]以溶液共混法制备了淀粉纳米晶/大豆分离蛋白复合薄膜和淀粉纳米晶/羧甲基壳聚糖复合薄膜,并研究其性能,结果表明,在第一种复合薄膜中,当淀粉纳米晶粒填充量为 20%时,其拉伸强度提高了 7 倍,断裂伸长率为 70.6%,吸湿性和水蒸气透过率减小到最低,显示出良好的延伸性与阻隔性能;在第二种复合薄膜中,当淀粉纳米晶粒含量为 30%时,其拉伸强度较纯羧甲基壳聚糖薄膜提高了两倍,断裂伸长率为 92.4%;含量达到 40%时,透过率降至最小值 69.2%。González 等^[42]研究了淀粉纳米晶与大豆分离蛋白复合薄膜,结果表明:该膜透明、均匀,淀粉纳米晶的加入对膜的水分含量、总水溶性物质和在水中的膨胀率影响效果显著。Condés 等^[43]

研究了玉米淀粉纳米晶粒对苋菜蛋白膜的增强作用,结果表明,纳米复合膜的水蒸气透过率、持水性、表面疏水性和机械性能均有所提高。Dai 等^[44]用普鲁兰酶处理糊化处理的芋头淀粉得到芋头淀粉纳米颗粒作为玉米淀粉薄膜的增强剂制备复合薄膜,研究了芋头淀粉纳米颗粒含量对淀粉膜物理、机械、热力学和结构性质的影响,结果表明,该膜的水蒸气透过率随芋头淀粉纳米颗粒的增加而降低,芋头淀粉纳米颗粒的加入使膜的拉伸强度从 1.11 MPa 提高到 2.87 MPa,并且改善了淀粉膜的热稳定性。

这些研究结果均表明:纳米淀粉对高分子材料的增强作用显著,制备的纳米淀粉复合薄膜性能优良,相比纯高分子薄膜,其拉伸强度、断裂伸长率等机械性能和吸湿性、阻氧性、水蒸气透过率等阻隔性能都有所加强,为开发新型的天然纳米淀粉复合薄膜提供理论依据,并将其广泛应用于食品、包装、生物医药等领域。

4 展望

目前,制备纳米淀粉的方法很多,但大多存在一定的局限性。化学法制备纳米淀粉对淀粉来源有要求且耗时长、得率低,存在一定的污染。物理法制备纳米淀粉环保,得率较高,但存在能源的消耗问题,相应的成本高。采用酶法制备纳米淀粉,提高得率,可减少污染、耗能等问题,因为酶法操作的快速、简洁性,更有利于工业化生产。随着生存环境污染问题的出现,绿色、环保的工业生产工艺也将成为研究的热点。

天然高分子基纳米复合薄膜材料不仅耗能低,缓解了合成材料的不可降解对生存环境的污染及原料日益枯竭的压力,而且实现了资源的可持续发展,满足在工业生产上的应用要求。纳米材料具有抗菌、高磁、多微孔等特性,由于纳米颗粒的增强作用,可以使这些复合薄膜呈现出比常规可食性膜更独特、更优异的性质。因此,未来对纳米淀粉复合薄膜材料的研究可以考虑与不同的天然高分子多糖结合,研究纳米淀粉与多糖间的相互作用、空间结构以及纳米淀粉影响复合薄膜包装性能的根本因素。

参考文献

[1] ZHANG Li-na, GUO Ji, ZHOU Jin-ping, et al. Blend membranes from carboxymethylated chitosan/alginate in aqueous solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(3): 610-616.

[2] KRISTO E, BILIADERIS C G. Water sorption and thermo-mechanical properties of water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: Caseinate-pullulan bilayers and blends[J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(7): 1 057-1 071.

[3] TONG Qun-yi, XIAO Qian, LIM L T. Effects of glycerol, Sorbitol, xylitol and fructose plasticisers on mechanical and moisture barrier properties of pullulan-alginate-carboxymethyl-cellulose blend films [J]. International Journal of Food Science& Technology, 2013, 48(4): 870-878.

[4] 卢星池, 肖茜, 邓放明. 多糖类可食用膜研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 261-265.

[5] 肖茜. 普鲁兰多糖可食用包装膜的制备及性能的研究[D]. 无锡,

江南大学, 2008; 7.

[6] 余平, 石彦忠. 淀粉与淀粉制品工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013; 1, 7.

[7] ROY R, KOMAMENI S, ROY D M. Cation-exchange properties of hydrated cements[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1984, 32(2): 347-356.

[8] DUFRESNE A. Crystalline starch based nanoparticles [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19: 397-408.

[9] 戴宏民, 戴佩燕. 生物高聚物纳米复合材料在食品包装中的应用及安全性[J]. 中国包装, 2015(5): 72-76.

[10] LECORRE D, DUFRESNE A, RUEFF M, et al. All starch nanocomposite coating for barrier material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(3): 1 082-1 090.

[11] LECORRE D, BRAS J, DUFRESNE A. Starch nanoparticles: A review[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(5): 1 139-1 153.

[12] 任丽丽. 淀粉纳米晶的改性及其在热塑性淀粉复合材料中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2012; 116-118.

[13] KUMAR P, SANDEEP K P, ALAVI S, et al. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(3): 480-489.

[14] 肖苏尧. 淀粉纳米颗粒的制备及其作为抗癌药物/基因载体的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007; 19-31.

[15] 单洪玲. 淀粉纳米颗粒的制备及其作为药物载体的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2012; 17-18.

[16] 孙秀萍, 于九皋. 酸解淀粉物理化学性质的研究[J]. 化学通报, 2004, 67(8): 611-615.

[17] DUFRESNE A. Starch and Nanoparticle [M]. Swizerland: Springer International Publishing, 2015; 417-459.

[18] CARMEN H J, RUBI G U C, HECTOR C N, et al. Corn starch acid hydrolysis at the onset gelatinization temperature: Morphology, crystallinity, viscoelasticity, and thermal properties[J]. Starch, 2014, 66(7/8): 636-644.

[19] DUFRESNE A, CAVAILLÉ J Y, HELBERT W. New nanocomposite materials; Microcrystalline starch reinforced thermoplastic[J]. Macromolecules, 1996, 29(23): 7 624-7 626.

[20] ANGELLIER H, CHOISNARD L, BOISSEAU S M, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1 545-1 551.

[21] WANG Shu-jun, YU Jing-lin, YU Jiu-gao, et al. The partial characterization of C-type rhizoma Dioscorea starch granule during acid hydrolysis[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(4): 531-537.

[22] KIM H Y, PARK D J, KIM J Y, et al. Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 295-301.

[23] 魏本喜. 淀粉纳米晶的制备、分散、改性及乳化性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015; 31-44.

[24] 姬娜, 李广华, 马志超, 等. 生物酶法制备蜡质玉米淀粉纳米晶及其表征[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(8): 50-53.

[25] LECORRE D, VAHANIAN E, DUFRESNE A, et al. Enzymatic pretreatment for preparing starch nanocrystals[J]. Bio-macromolecules, 2012, 13(1): 132-137.

[26] 史俊丽. 超微细化大米淀粉的制备和特性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2005; 17.

[27] 任广跃, 李栋, 汪立君, 等. 均匀设计法优化微细化淀粉的制备工艺[J/OL]. 中国科技论文在线, 2005, 5(65). <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200505-65>.

[28] 涂宗财, 任维, 刘成梅, 等. 纳米级大米淀粉的制备及性质[J]. 农业工程学报, 2008, 24(1): 250-253.

[29] HAAJ S B, MAGNIN A, PÉTRIÉRIER C, et al. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 1 625-1 632.

[30] LAMANNA M, MORALES N J, GARCÍA N L, et al. Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation; Potential application as starch matrix filler[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(1): 90-97.

[31] 宋师伟, 王才, 许冬梅, 等. 纳米淀粉的制备与改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 145-151.

[32] SHI Ai-min, LI Dong, WANG Li-jun, et al. Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking; Influence of various process parameters on particle size and stability[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 604-1 610.

[33] 胡爱军, 张志华, 郑捷, 等. 大米纳米淀粉的超声法制备及载药性研究[J]. 粮食与饲料工业, 2011(8): 32-35.

[34] 吴聪. 纳米大米淀粉的制备及作为药物载体的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011; 29-35.

[35] SONG De-long, THIO Y S, DENG Yu-lin. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(1): 208-214.

[36] SUN Qing-jie, LI Guang-hua, DAI Lei, et al. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation[J]. Food Chemistry, 2014, 162(11): 223-228.

[37] 青岛农业大学. 一种芋头淀粉纳米颗粒的制备方法、改性方法及其应用: 中国, CN201410458072.0[P]. 2014-12-17.

[38] 青岛农业大学. 一种酶解短直链淀粉中温自组装制备纳米淀粉工艺: 中国, CN201510164841.0[P]. 2015-7-29.

[39] ANGELLIER H, BIOSSEAU S M, DOLE P, et al. Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(2): 531-539.

[40] KRISTO E, BILIADERIS C G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(1): 146-158.

[41] 段彬. 淀粉纳米晶粒/天然高分子复合薄膜的制备及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008; 52-53.

[42] GONZÁLEZ A, IGARZABAL C I A. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 777-784.

[43] CONDÈS M C, ANÓN M C, MAURI A N, et al. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 47: 146-157.

[44] DAI Lei, QIU Chao, XIONG Liu, et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 82-88.