不同淀粉原料的疏水改性及其性质研究

张志衡，高群玉
（华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510640）

摘要：本文研究了不同添加量的辛烯基琥珀酸酐（OSA）、Al^{3+}以及不同 pH 值在改性过程中对玉米淀粉、木薯淀粉和马铃薯淀粉休止角、活化指数、接触角、分散性、和偏光特性的影响。实验表明，随着 OSA、Al^{3+}添加量和交联过程中 pH 值的增加，玉米淀粉和木薯淀粉的休止角呈现出先减少后增加的特征，而只有 pH 值的变化对马铃薯淀粉的休止角产生了比较明显的影响；改性后，三中淀粉的接触角均大于 90°；证明淀粉疏水性得到显著提高；同时，在活化指数试验中，木薯淀粉和马铃薯淀粉的活化指数可以达到 0.95；液体石蜡中的分散性测试表明，玉米淀粉的分散性最好，其次是木薯淀粉，马铃薯淀粉的分散性最差，而改性后淀粉的分散性较原淀粉并未出现明显变化；最后，通过观察同等光强条件下淀粉的偏光特性，发现改性后淀粉颗粒出现偏光十字变弱、表面阴影增加的情况。

关键词：玉米淀粉；木薯淀粉；马铃薯淀粉；疏水性；流动性

文章篇号：1673-9078(2016)2-73-78 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.012

Modification of the Hydrophobicity of Different Starches and Their Properties

ZHANG Zhi-heng, GAO Qun-yu
(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Various properties including the angle of repose, activation index, contact angle, dispersibility, and polarized light property of different types of starch (corn starch, tapioca starch, and potato starch) were analyzed in this study. Additionally, the effects of different pH conditions and different concentrations of added octenyl succinic anhydride (OSA) and Al^{3+} were investigated. The results showed that the angles of repose of corn and tapioca starch presented an initial decrease, followed by an increase, with higher pH values and increasing concentrations of added OSA and Al^{3+}. Variation of pH value showed an obvious effect on angle of repose in case of potato starch only. Modification caused the contact angles of different types of starch to increase to >90°, indicating a significant improvement in the hydrophobic property of all three kinds of starch. The activation index for both, tapioca and potato starch reached a value of 0.95. The results of the dispersibility test in liquid paraffin showed highest dispersibility for corn starch, followed by tapioca starch, whereas potato starch showed lowest dispersibility. However, the dispersibility of modified starch did not change significantly as compared to that of native starch. Finally, the properties of starch under polarized light of the same intensity showed that the birefringence of modified starch granules was weaker and the shadow areas were larger.

Key words: corn starch; tapioca starch; potato starch; hydrophobicity; fluidity

淀粉作为自然存在的重要资源，被越来越多应用于日化用品、食品、医药等行业[1]。原淀粉因含有大量的活性羟基，极易与水形成氢键，疏水性差，颗粒间易发生团聚，导致粉体流动性不好。为了满足粉体具有疏水性和流动性，需要对淀粉进行不同程度的改性。

对淀粉进行疏水改性，主要是在淀粉表面引入含有长碳链或烯基碳链的疏水性基团。车黎明[2]等利用铝酸酯偶联剂对木薯淀粉进行干法处理，并制得不同粒径大小疏水性淀粉，提高了淀粉在液体石蜡中的分散性。常丰丹、仇耀芳、苏晓堂[3]等利用玉米淀粉、OSA、$Al_2(SO_4)_3$，采用两步法，制得流动性淀粉，并研究了相关性质。曹龙奎[4]等以磷酸化交联淀粉为原料，甲氧基硅烷偶联剂 KH-570 为改性剂，采用干法工艺对交联淀粉进行疏水亲脂化改性。李金芝[5]等采

收稿日期：2015-04-24
基金项目：广东省部产学研（2012B091100291）；东莞市产学研合作项目（2014509111106）
作者简介：张志衡（1990-），男，硕士，研究方向为淀粉改性、碳水化合物功能材料
通讯作者：高群玉（1965-），女，博士，教授，主要从事谷物科学、淀粉改性及碳水化合物科学的教学与科研工作

用干法改性技术对玉米淀粉进行改性处理，在淀粉表面引入疏水基团，并加入疏水性纳米 SiO_2(R972)提高了疏水淀粉的流动性。于浩强[6]将物理与偶联改性有机相结合，采用复合改性方法，获得了高疏水性淀粉，并确定偶联剂酞酸四丁酯/疏水剂硬脂酸较偶联剂硅烷/疏水剂花生油对淀粉的疏水改性效果最好。潘瑞坚[7]等利用干法技术，对玉米淀粉通过偶联剂搅拌，获得活化指数 0.95 的强疏水淀粉。

淀粉的疏水改性研究大多针对玉米淀粉进行干法改性，相对湿法改性，干法改性操作简单，但存在反应不均匀的特点；而两步法反应，操作繁琐，在试验中也出现产品不稳定的特定，不如一步法高效；同时，在以往的研究中，对不同原料所得疏水性淀粉之间的性质差异鲜见报道。因此，本研究采用湿法工艺，利用 OSA 与不同种类的淀粉（玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉）在水相中发生酯化反应，于酯化反应结束后直接加入金属铝盐继续反应，制得疏水性淀粉。分析了 OSA、Al^{3+}添加量、交联 pH 值对疏水性淀粉性质的影响，并比较了不同原料疏水性淀粉性质的差异。

1 材料与方法

1.1 原料

玉米淀粉（秦皇岛骊华淀粉股份有限公司）；木薯淀粉（泰安泰华淀粉有限公司）；马铃薯淀粉（甘肃凯龙淀粉有限公司）；OSA（南京古田化工有限公司）；$Al_2(SO_4)_3$(天津市科密欧化学试剂有限公司)；液体石蜡（天津市大茂化学试剂厂）；试验中用到的其他试剂或药品均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

三口烧瓶；pH 计（上海仪电科学仪器股份有限公司）；HH-2 数显恒温水浴锅（江苏金坛市富华仪器有限公司）；BX51 多功能光学显微镜（日本 Olympus 公司）；OCA40 Micro 表面张力表面接触角测试仪（德国 Dataphysics 公司）；HY-12 压片机（天津天光光学仪器有限公司）

1.3 实验方法

1.3.1 疏水性流动淀粉样品制备

分别称取玉米淀粉、木薯淀粉和马铃薯淀粉各 250 g（干基）置于三口烧瓶中，配成质量分数 30%的淀粉乳，于 35 ℃水浴锅中进行酯化反应；用质量分数 3%的氢氧化钠溶液调节淀粉乳的 pH 值至 8.5；反应开始后，在 30 min 内逐滴加入一定量的 OSA，同时利用质量分数 3%的氢氧化钠溶液维持反应体系的 pH 值为 8.5±0.2，反应时间 3 h。反应结束后，加入一定量的 $Al_2(SO_4)_3$ 金属盐，调节反应体系至所需 pH 值，继续反应 1 h，结束后用乙醇和水交替洗涤，抽滤后于 45 ℃烘箱中干燥 24 h，得到疏水性淀粉。

1.3.2 取代度的测定

取代度的测定采用国标 GB29934-2013 中所述方法。

1.3.3 休止角的测定

休止角是一种评价固体粉末流动性的方法，其大小反映了固体颗粒之间相对运动的自由程度，休止角越小，粉体的流动性就越好。其定义为：粉体自由堆积体形成的堆积坡面与水平面之间的夹角。实验采用固定漏斗法[8]，休止角的计算公式如下：

$$\alpha = \arctan(\frac{2h}{d})$$

其中，α-休止角（°）；h-淀粉堆高度（cm）；d-淀粉堆直径（cm）。

为保证试验准确性，本文进行休止角测定所用样品的水分含量均控制在 8%±1%。

1.3.4 活化指数的测定

活化指数用于表征淀粉疏水改性后的效果，主要反映粉体疏水性以及表面反应程度。活化指数越高，表明改性后粉体的疏水性越强。具体测定方法如下，称取 5 g 疏水性淀粉样品置于烧杯中，加入 100 mL 蒸馏水，用玻璃棒充分搅拌，静置 1 h，澄清后刮去上层悬浮的淀粉，将烧杯底部沉降的淀粉过滤后烘干、称重。依据下式计算活化指数：

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_1}$$

其中，H-活化指数（%）；m_0-样品总质量（g）；m_1-沉淀质量（g）。

1.3.5 润湿接触角的测定

接触角是指在气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的夹角 θ，是润湿程度的量度。θ<90°，则固体表面是亲水性的；若 θ>90°，则固体表面是疏水性的。在测定粉体休止角前，称取 0.50 g 淀粉样品，用压片机在 25 MPa 条件下压成片状，然后通过接触角测量仪测定样品表面对水的接触角。

1.3.6 分散性的测定

称取 4 g 干燥后的疏水性淀粉样品，加入 10 g 液体石蜡与样品充分混合，混合液转入 25 mL 具塞试管中。于室温中静置，1 h 读取 1 次沉降体积。通过对分

散率的测量和计算能比较样品在石蜡体系中的稳定性。分散率越高，样品的分散性越好，分散体系的稳定性就越高；反之，样品的分散性越差，分散体系的稳定性就越低。

分散性由如下公式计算：

$$D=\frac{V_s}{V_w}\times 100\%$$

其中，D-分散率；V_w-沉降体积；V_s-分散系体积。

1.3.7 偏光特性分析

将少量不同取代度的样品置于载玻片上，滴加1~2 乙醇-甘油混合液（质量比为 1:1），压上盖玻片后，在 500 倍条件下观察淀粉的偏光特性。

1.3.8 数据分析处理

各组数据均为 3 次重复测定求平均值，并采用 origin9.0 作图。

2 结果与讨论

2.1 OSA 添加量（取代度）对疏水性淀粉性质影响

图 1 展示了 Al^{3+}添加量为淀粉干基质量 2%，金属交联反应 pH 为 4 的条件下，3 种不同原料变性淀粉的休止角和活化指数随 OSA 添加量的变化。

结合表 1，由图 1a 可以发现，随着 OSA 添加量的增加，取代度增高，疏水性玉米淀粉和木薯淀粉的休止角呈先急剧下降后缓慢上升的趋势。OSA 与淀粉发生酯化反应，所得辛烯基琥珀酸酐淀粉酯（OSA-St）是一种具有两亲性的酯化淀粉[9]；加入 $Al_2(SO_4)_3$进一步与 OSA-St 发生反应，利用 Al^{3+}取代 OSA-St 中的 Na^+，使淀粉中的羟基被屏蔽，增加了颗粒间的疏水性，减少颗粒之间的作用力，从而提高了淀粉的流动性[10]；但随着取代度增高，需要加入大量的碱来维持反应体系的 pH 值，导致淀粉颗粒表面发生糊化，改变了颗粒间的相互作用力[3]，休止角反而增加。而疏水性马铃薯淀粉的休止角则在小幅下降后呈现出稳定的状态，说明取代度的变化未对马铃薯淀粉的流动性产生明显影响。

由图 1b 可以发现，随着 OSA 添加量增多，三种不同淀粉的活化指数显著提高。当 OSA 添加量高于 2%时，疏水性玉米淀粉（取代度 0.0108±1.27E-04）、木薯淀粉（取代度 0.0097±3.46E-04）和马铃薯淀粉（取代度 0.0932±3.26E-04）的活化指数趋于稳定，且疏水性木薯淀粉和马铃薯淀粉的活化指数达到了 0.90。说明改性后的木薯和马铃薯淀粉具有极强的疏水性。

表 1 不同种类淀粉的取代度

Table 1 Degree of substitution in different starches

淀粉种类	OSA 添加量				
	1%	2%	3%	4%	5%
玉米淀粉	0.007±2.9E-04	0.011±4.2E-04	0.015±1.8E-04	0.017±2.1E-04	0.019±1.3E-04
木薯淀粉	0.002±3.0E-04	0.010±3.5E-04	0.013±2.8E-04	0.015±3.4E-04	0.019±1.1E-04
马铃薯淀粉	0.006±3.2E-04	0.009±3.3E-04	0.014±3.4E-04	0.016±3.0E-04	0.018±3.9E-04

2.2 Al^{3+}添加量对疏水性淀粉性质影响

图 2 展示了 OSA 添加量为淀粉干基质量 2%，金属交联反应 pH 为 4 的条件下，3 种不同原料疏水性淀粉的休止角和活化指数随 Al^{3+}添加量的变化。

由图 2a 可知，随着铝离子的添加量增加，疏水性玉米淀粉的休止角整体呈现下降趋势，尤其 OSA 添加量在 0~2%这一范围内，休止角大幅减小，之后则出现缓慢增加的趋势，疏水性木薯淀粉的休止角在 OSA 添加量 0~3%的范围内急剧下降后也呈现出增加的趋势；这是因为随着铝离子的加入，降低了淀粉颗粒间的作用力，增加了淀粉的流动性，但是当添加量到达一定程度，为了维持反应体系的 pH 值不变，需要加入碱进行调节，致使一些颗粒发生溶胀和表面糊化，使 Al^{3+}取代 Na^+的效率降低，反而使淀粉的流动性变差；而疏水性马铃薯淀粉的休止角则在较小范围内维持波动，说明 Al^{3+}的加入并未对马铃薯淀粉的流动性产生显著影响。

由图 2b 可以看出，疏水性玉米淀粉的活化指数呈现先增后减的趋势，并在 Al^{3+}添加量为 1%时达到最大值；而疏水性木薯淀粉和马铃薯淀粉的活化指数在 Al^{3+}添加量为 0.5%时已达到较高水平，并随着 Al^{3+}添加量的增加不再发生明显的变化。

2.3 交联 pH 对疏水性淀粉性质影响

图 3 展示了 OSA 和 Al^{3+}添加量为淀粉干基质量 2%，金属交联反应在不同 pH 值条件下，3 种不同原料疏水性淀粉的休止角和活化指数的变化。

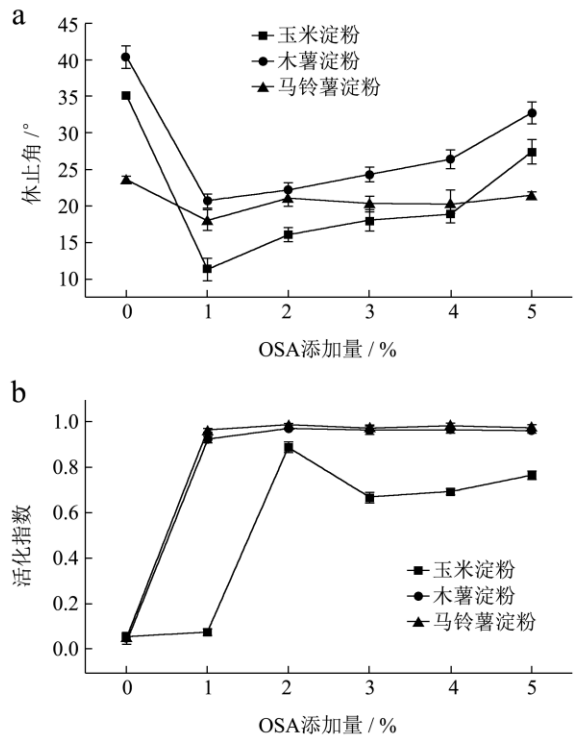


图 1 OSA 添加量对休止角和活化指数影响

Fig.1 Effect of the concentration of OSA added on the angle of repose and activation index

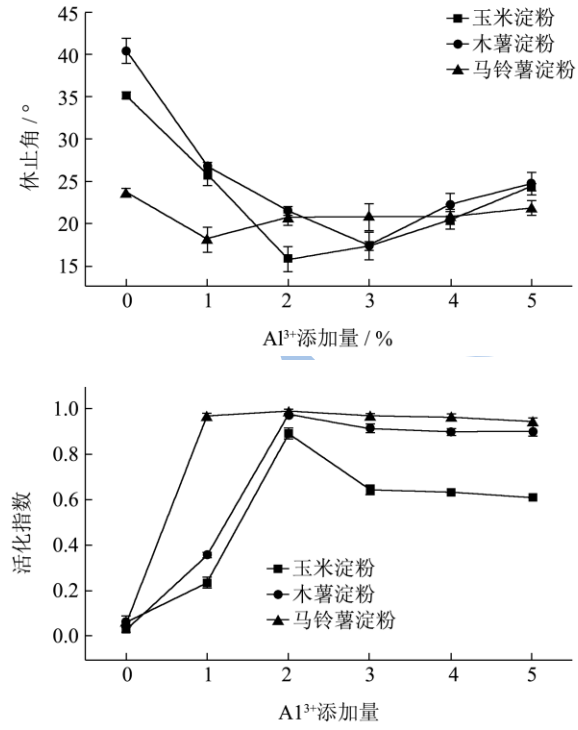


图 2 Al^{3+}添加量对休止角和活化指数影响

Fig.2 Effect of the concentration of Al^{3+} added on angle of repose and activation index

由图 3 可以看出，随着金属交联反应体系的 pH 值不断增加，疏水性玉米淀粉的休止角迅速减少，在 pH=3 时达到最小值，之后出现小幅增加的情况，疏水性木薯和马铃薯淀粉的休止角均呈现先下降后稳定的趋势；三者的活化指数则呈现先增后减的趋势。可能是因为在低 pH 条件下，体系中存在大量 H^+，这些 H^+与淀粉中的羧基形成离子对，使 Al^{3+}与羧基结合的效率降低，导致淀粉的流动性和疏水性变差[11]。

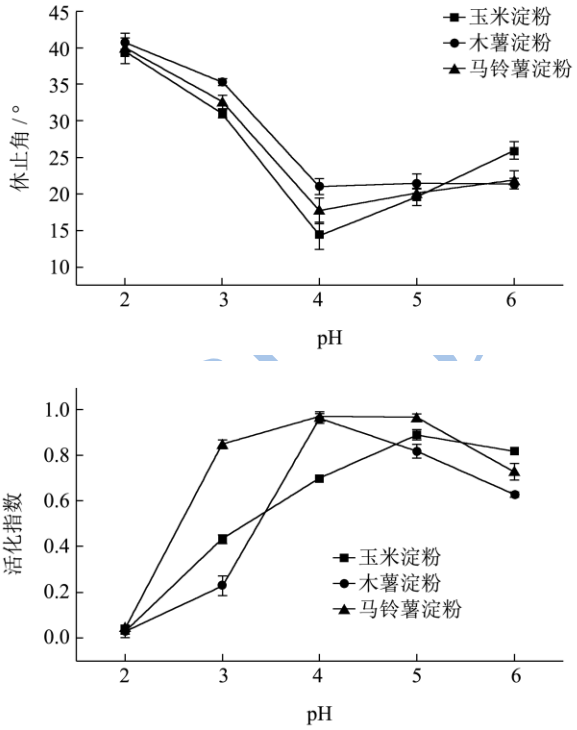


图 3 pH 值对休止角和活化指数影响

Fig.3 Effect of increasing pH value on the angle of repose and activation index

2.4 接触角分析

表 2 原淀粉与疏水淀粉接触角

Table 2 Contact angle of native and hydrophobic starch

	原淀粉	疏水性淀粉
玉米	25.15°±0.32°	96.68°±1.36°
木薯	26.31°±0.14°	139.71°±1.52°
马铃薯	25.27°±1.09°	116.39°±0.97°

接触角试验中所选疏水性淀粉均在 OSA 添加量 2%、Al^{3+}添加量 2%、金属交联 pH=4 条件下制得。由表 2 可以清楚发现，疏水改性前后，不同淀粉的接触角均发生了明显提高，意味着变性后的淀粉具有了更强的疏水性，疏水性玉米、木薯和马铃薯淀粉的接触角分别达到 96.68°±1.36°、139.71°±1.52°和 116.39°±0.97°，均大于 90°，说明所得淀粉具有疏水性；同时，表 2 的实验结果也符合先前所测活化指数的结果。证明了通过疏水改性，淀粉颗粒的表面发生变化，从而提高了淀粉的疏水性。主要是因为，反应中加入的 OSA 基团具有两亲性，但是酯化反应结束后加入

Al^{3+}进行金属交联反应，不仅替代了亲水性羧基的氢离子，使得淀粉颗粒表面得以交联或者桥接，只露出OSA基团的疏水端，同时由于OSA本身具有较长碳链，使得淀粉所含羟基也被最大限度的屏蔽，因此变性后的淀粉具有很强的疏水性[10]。

2.5 分散性分析

选取原淀粉和OSA添加量2%、Al^{3+}添加量2%、金属交联pH=4条件下制得的疏水淀粉进行分散性测试。从图4中可以看出，通过疏水改性，玉米淀粉和木薯淀粉的分散率相对原淀粉有了一定程度的提高，马铃薯淀粉的分散率则没有发生明显变化；同时，淀粉种类对其分散性的影响较为明显，玉米淀粉和木薯淀粉分散性相近，而马铃薯淀粉的分散性较差。这是因为，影响颗粒在有机液体中分散性的因素有很多，包括：颗粒粒径[12]、颗粒含水量、颗粒表面特性[13]等。经过疏水改性，淀粉颗粒增加了疏水亲酯的特性，所以可以观察到疏水性玉米和木薯淀粉的分散性有所提高；同时，考虑淀粉在液体石蜡中会发生沉降，根据斯托克斯沉降公式[14]可知，粒径越大，沉降速度越快，而由于马铃薯淀粉的粒径较大，所以产生了上述实验现象。

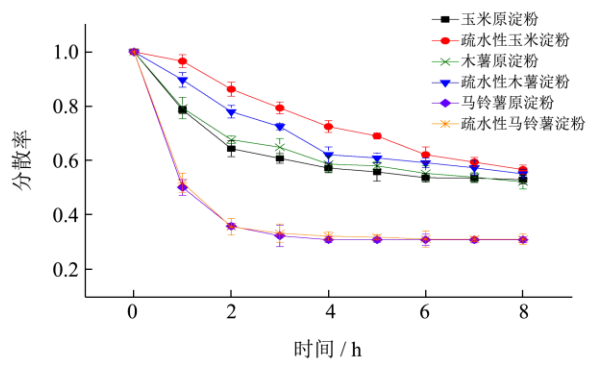


图4 液体石蜡中原淀粉与疏水性淀粉分散性

Fig.4 Dispersibility of native and hydrophobic starch in liquid paraffin

2.6 偏光特性分析

由图5可以看出，随着OSA添加量的增加，淀粉颗粒依旧保持偏光特性，呈现出相应的偏光十字。但是从图中可以发现，相比原淀粉的偏光十字，疏水改性后淀粉的偏光十字出现了不同程度的变化。第一，那些较小颗粒的偏光十字在同等光强下呈现出弱化趋势；第二，疏水性玉米淀粉和疏水性木薯淀粉部分颗粒的十字中心出现一定范围的扩大，透光面积减少；第三，部分疏水性马铃薯淀粉的颗粒表面呈现阴影，偏光十字残缺。

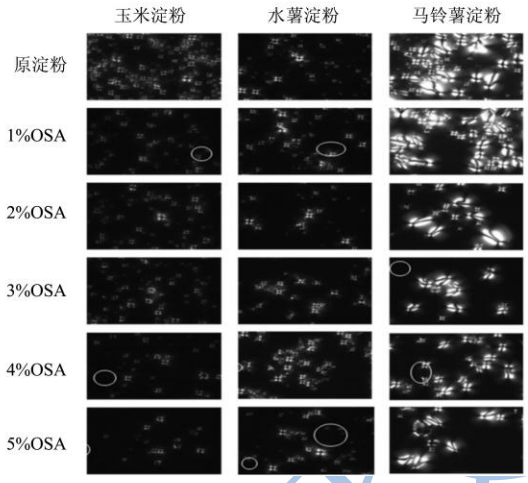


图5 原淀粉和疏水性淀粉的偏光显微镜照片

Fig.5 Polarized light microscopy of native and hydrophobic starch

以上几点说明，随着OSA添加量的增加，为了维持体系pH值而加入的碱增加，一定程度导致部分淀粉颗粒表面发生了糊化，影响了颗粒的偏光特性；同时，OSA基团和Al^{3+}的引入，也可能在一定程度上对淀粉颗粒的偏光特性造成了影响。

3 结论

研究发现，疏水改性过改变对三种不同淀粉的性质有如下影响：

3.1 改性过程中，随着OSA、Al^{3+}添加量和pH值的增加，疏水性玉米和木薯淀粉的休止角呈现出先减少后增加的关系；而上述三个因素中，只有pH的变化对疏水性马铃薯淀粉的休止角产生了比较明显的影响；疏水性玉米、木薯和马铃薯淀粉的最小休止角分别为11.32°±1.52°，17.29°±0.55°和18.04°±1.44°。

3.2 改性后，三种淀粉的疏水性均得到显著提高，疏水性玉米、木薯和马铃薯淀粉的活化指数的最大值分别达到0.89±0.02，0.97±0.01，0.98±0.01；

3.3 接触角试验显示，疏水性玉米、木薯和马铃薯淀粉的静态接触角分别为96.68°±1.36°、139.71°±1.52°和116.39°±0.97°，均大于90°，属于疏水性淀粉，实验结果亦与活化指数相吻合。

3.4 在疏水基团和粒径大小的影响下，疏水性玉米淀粉的分散性最好，其次是疏水性木薯淀粉，疏水性马铃薯淀粉的分散性最差；改性后，每种淀粉的分散性并未显著提高；

3.5 同等偏光条件下，改性后的淀粉出现偏光十字变弱、表面阴影增加等现象。

参考文献

[1] Jasmien Waterschoot, Sara V Gomand, Ellen Fierens, et al. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches [J]. Starch-Stärke, 2015, 67: 14-29

[2] Li-Ming Che, Dong Li, Li-Jun Wang, et al. Micronization and hydrophobic modification of cassava starch [J]. International Journal of Food Properties, 2014, 10(3): 527-536

[3] Fengdan Chang, Xiaowei He, Xiong Fu, et al. Preparation and characterization of modified starch granules with high hydrophobicity and flowability [J]. Food Chemistry, 2014, 152: 177-183

[4] 曹龙奎,周睿,闫美珍.磷酸化淀粉的疏水化交联及改性机理的研究 [J].农业工程学报,2008,24(11):251-255
CAO Long-kui, ZHOU Rui, YAN Mei-zhen. Hydrophobic coupling cross-linked starch phosphorylation and mechanism of modification [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(11): 251-255

[5] 李金芝,蔡楚江,沈志刚.高流动性、强疏水性淀粉的制备及性能 [J].中国粉体技术,2008,14(6):30-32
LI Jin-zhi, CAI Chu-jiang, SHEN Zhi-gang. Preparation of hydrophobic starch with high flowability and its properties [J]. China Powder Science and Technology, 2008, 14(6): 30-32

[6] 于浩强.淀粉的复合法疏水改性及其在生物降解塑料中的应用研究[D].济南:济南大学,2013
YU Hao-qiang. The hydrophobic modification of starch by complex method and its application in biodegradable plastics [D]. Ji Nan: Ji Nan University, 2013

[7] 潘瑞坚,玉琼广,梁露锋等.干法疏水改性玉米淀粉的制备研究 [J].轻工科技,2013,(8):1-2.
PAN Rui-jian, YU Qiong-guang, LIANG Lu-feng, et al. Preparation and study of hydrophobic corn starch with dry modification [J]. Light Industry Science and Technology, 2013, (8): 1-2.

[8] GB11986-1989,“表面活性剂”粉体和颗粒休止角的测量 [S].
GB11986-1989, Surface active agents-powders and granules-measurement of the angle of repose [S]

[9] Feng Gu, Bing-Zheng Li, Hui-Ping Xia, et al. Preparation of Starch Nanospheres through Hydrophobic Modification Followed by Initial water dialysis [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 605-12.

[10] 苏晓堂.流动性淀粉的合成及应用研究[D].广州:华南理工大学,2012
SU Xiao-tang. Preparation and application of dry-flowing starch [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012

[11] 仇耀芳.铝离子对疏水淀粉流动性的影响及其在颗粒乳状液中的应用[D].广州:华南理工大学,2013
QIU Yao-fang. The Effect of al ion on hydrophobic starch fluidity and its application on pickering emulsion [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012

[12] Xu C C, Zhang H, Zhu J. Improving flowability of cohesive particles by partial coating on the surfaces [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, 87: 403-414

[13] Cai C, Li J, Shen Z, et al. Synthesis of hydrophobic corn starch with high flowability by surface modification [J]. Starch-Stärke, 2009, 61(6): 344-351

[14] Warren L McCabe, Julian Smith, Peter Harriott. Unit Operations of Chemical Engineering [M] NY: McGraw Hill Higher Education, 2005