羟丙基木薯淀粉水凝胶的构建及性能研究

孙带涌[1]，孙 琪[1,2]，姬 娜[1]，秦 洋[1]，韩冬梅[3]，孙庆杰[*1]
（1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院，山东 青岛 266109；2. 荣成市检验检测中心，山东 威海 264399；3. 沂水县行政审批服务局，山东 临沂 276401）

摘要：近年来，淀粉基水凝胶的研究备受关注，但是天然淀粉水凝胶存在高脆性、低拉伸性等缺陷，限制了它的应用。本研究旨在通过羟丙基改性木薯淀粉提高其凝胶特性，并将羟丙基木薯淀粉与玉米淀粉复配，探究复配淀粉水凝胶的性能。结果表明，木薯淀粉经羟丙基化改性后，焓值从 14.885 J/g 降低到 7.780 J/g，结晶度由 28.2%降低到 22.1%，其构成的水凝胶拉伸应变从 320%提高到 550%。通过将羟丙基木薯淀粉与玉米淀粉复配，提高了复配淀粉凝胶的拉伸应变，能够拓展其在工业、农业、食品等领域的应用。

关键词：木薯淀粉；淀粉改性；羟丙基化；淀粉凝胶；凝胶性能
中图分类号：TS23　**文章编号：**1673-1689(2022)11-0098-06　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.11.012

Construction and Properties of Hydroxypropyl Cassava Starch Hydrogel

SUN Daiyong[1]，*SUN Qi*[1,2]，*JI Na*[1]，*QIN Yang*[1]，*HAN Dongmei*[3]，*SUN Qingjie*[*1]
（1. College of Food Science and Engineering Qingdao Agricultural University，Qingdao 266109，China；2. Rongcheng Inspection and Testing Center，Weihai 264399，China；3. Yishui County Administrative Examination and Approval Service Bureau，Linyi 276401，China）

Abstract：In recent years，study on starch-based hydrogels has attracted much attention，however，the application of natural starch hydrogels is limited by their high brittleness and low tensile properties. This work aimed to improve the gel properties of starch by modifying cassava starch with hydroxypropyl. A hydrogel was constructed using the obtained hydroxypropyl cassava starch compounded with corn starch to exploring the hydrogel properties. The results showed that the enthalpy of cassava starch after hydroxypropylation decreased from 14.885 J/g to 7.780 J/g，the crystallinity decreased from 28.2% to 22.1%，while the tensile strain of its hydrogel increased from 320% to 550%. The tensile strain of compounded starch gel was also improved，greatly expanding its application in industry，agriculture，food and other fields.

Key words: cassava starch，starch modification，hydroxypropylation，starch gel，gel properties

水凝胶是一种能吸水、保水，而又不能溶于水的三维网络状亲水聚合物，在药物控释、再生医学、水体净化、农业、食品等领域具有广泛的应用前景。

淀粉是一种来源广泛、可生物分解、可再生的

收稿日期：2022-10-06
基金项目：国家自然科学基金项目(31972028)；山东省自然科学基金项目(ZR2020QC243)。
* **通信作者：**孙庆杰(1970—)，男，教授，博士，博士生导师，主要从事粮油精深加工方面的研究。E-mail：phdsun@163.com

天然的生物大分子，具有廉价、无毒、生物相容性好等特点，广泛应用于食品、动物饲料、化工、纺织、造纸等领域[1]。近年来，淀粉基水凝胶的研究备受关注，以淀粉为原料制备水凝胶，不仅可以降低水凝胶的成本，而且制备的水凝胶具有良好的生物相容性和生物可降解性，符合绿色产业及可持续发展的要求[2]。但是天然淀粉水凝胶存在脆性大、拉伸性差等缺陷，在很大程度上限制了它的应用[3]。

因此，可以通过改性来改变淀粉的固有性质来解决上述问题。羟丙基化是一种广泛应用的淀粉改性方法，通过羟丙基的引入可以改变淀粉的理化性质，如提高冻融稳定性、冷藏稳定性和糊状物的透明度[4]。由于羟丙基引入了空间效应，抑制了淀粉链的排列，增强了淀粉的亲水性，削弱了淀粉颗粒结构的内键，使淀粉的性能得到改善。羟丙基淀粉(HPS)属于变性淀粉产品的一类，被归类为稳定或替代淀粉，是唯一一种取代基为醚基的稳定食品淀粉。因此，研究不同改性程度的羟丙基淀粉具有非常重要的研究意义[5]。羟丙基淀粉凝胶具有优异的拉伸性，可以应用于与其他淀粉凝胶的复配，从而改善原淀粉凝胶脆的问题。

木薯淀粉的蛋白质、脂肪以及纤维素的含量都很低，因此其出品率极高，广泛应用于食品、造纸、医药等领域[6]。但是，木薯淀粉糊液的粘度稳定性很差，抗剪切能力差，很难满足于现代工业化要求，使其应用范围受到了限制[7]。因此，作者通过引入羟丙基，对木薯淀粉进行改性，探究改性后的淀粉性能，并将得到的羟丙基木薯淀粉与玉米淀粉复配，构建水凝胶，来探究复配水凝胶的性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

木薯淀粉(Cassava Starch)：泰国泰华；氢氧化钠：购自上海沃凯化学试剂有限公司；环氧丙烷：购自上海麦克生化科技有限公司；玉米淀粉(Corn Starch)：购自诸城兴贸玉米开发有限公司。

1.2 仪器与设备

差示扫描量热仪 (DSC-204F1)：Mettler(USA)上海有限公司制造；X-射线多晶衍射仪(AxSD8 Advance)：德国 BRUKER 有限公司制造；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-8400)：日本岛津制作所制造；快速粘度分析仪(RVA)：新港科技股份有限公司制造；TA.XT plus 物性测试仪：英国 SMS 公司制造。

1.3 实验方法

1.3.1 改性淀粉的制备 将 15 g 木薯淀粉分散在 37.5 mL 体积分数为 4%的硫酸钠溶液中(硫酸钠占淀粉干基的 10%)，用 1 mol/L 氢氧化钠调至 pH 11，边搅拌边加入占淀粉干基质量为 10%、25%、50%的环氧丙烷，氮吹 5 min，密封好锥形瓶，磁力搅拌 24 h(600 r/min)，反应温度为 45 ℃，反应完毕滴加 1 mol/L 盐酸调至 pH 5.5，水洗离心 3 次，烘干，粉碎，过 100 目筛，分别得到 10%、25%和 50%改性的淀粉[8]。

1.3.2 淀粉水凝胶的制备 将不同改性程度的羟丙基木薯淀粉(HPCS)制备得到 40 g/dL 的淀粉乳，脱气 1 h 将淀粉乳倒进硅胶模具(90 mm×20 mm×2 mm)中，然后放到蒸笼中蒸 5 min，得到不同改性程度的羟丙基木薯淀粉凝胶；随后，将改性程度为 10%羟丙基木薯淀粉和普通玉米淀粉按照质量比 1∶3、1∶1、3∶1 复配成 40 g/dL 的混合淀粉乳，分别经脱气、蒸片处理，得到复配淀粉水凝胶。

1.3.3 傅里叶红外光谱仪 采用溴化钾压片法测定淀粉的红外光谱图，并采用纯溴化钾作为背景，分辨率为 4 cm^{-1}，波长范围为 4 000~400 cm^{-1}。

1.3.4 快速粘度分析仪 利用快速粘度分析仪来测定羟丙基改性对淀粉糊粘度的影响。首先，称取 3 g 不同的淀粉样品到一个小铝盒中，添加 25 g 精确称重的去离子水，所有样品的质量均为 28 g。然后，选择应用程序性升温和冷却系统进行样品测定，快速粘度分析仪的初始温度为 50 ℃，先保温 1 min 然后在 4 min 内升温至 95 ℃，在 95 ℃再保温 3 min 后，在 3 min 内再降温至 50 ℃，而后再保温 2 min，经历了一个糊化和回生的过程，整个测定过程历时 13 min，转速保持为 160 r/min，最后得到淀粉糊粘度曲线。

1.3.5 差示扫描量热仪 将所得的改性淀粉根据 Yang 等人[9]的方法，通过差示扫描量热仪来测定淀粉的热性能。将凝胶粉末(3.00 mg)与去离子水(6 μL)混合并放置在小坩埚中。将坩埚密封并在 25 ℃下放置 8 h 来平衡水分。以 10 ℃/min 的速度将坩埚从 25 ℃加热至 125 ℃，以便记录是否存在任何峰值残余熔融。用 STARe 软件计算凝胶样品的起始温度(T_o)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)和焓值(ΔH)。

1.3.6 X-射线衍射仪 将改性淀粉的含水量调节

至 20%,并在室温下平衡 24 h。使用 X-射线衍射仪记录粉末在 4~40°范围内的衍射图案。试验在 40 mA、40 kV 和 Cu-Kα 辐射(K=1.543)下进行。根据 Chang 等人[10]的方法,相对结晶度是结晶面积占整个面积的比例。

1.3.7 质构性能测定 用质构仪对得到的淀粉水凝胶进行了结构分析。所用的质构仪配备了 P 0.5 探针,测试速度为 1 mm/s。在 50%应变下进行了 2 次压缩试验,记录硬度和弹性数据。

1.3.8 拉伸性能测定 将不同淀粉样品溶于水,配成质量浓度为 40 g/dL 的悬浮液,真空脱气 1 h,然后倒入长 8.8 cm、宽 1.8 cm、高 0.2 cm 的方形模具中。将模具置于蒸笼中蒸 5 min,得到透明水凝胶。然后,将水凝胶置于冰箱中冷冻,温度为-20 ℃,室温解冻 3 h。通过质构仪的拉伸模式测定淀粉水凝胶样品的应力-应变曲线,选用 A/TG 型号的夹具进行测试,测试的前、中、后速度分别为 3、1、3 mm/s。

1.3.9 淀粉凝胶的频率扫描测定 将质量浓度为 40 g/dL 的不同样品淀粉悬浮液,真空脱气 1 h,然后倒入直径为 5 cm,厚度 0.2 cm 的圆形模具中。将模具置于蒸笼中蒸 5 min,得到透明水凝胶。用平行板(直径 50 mm)应变控制流变仪分析了淀粉凝胶在 25 ℃下的动态流变性。为防止水分蒸发,在板边涂上薄薄的一圈石蜡。间距为 2 mm,频率扫描范围为 0.1~100 rad/s,应变为 1%。记录淀粉凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')的变化。

1.3.10 数据统计分析 数据记录为平均值和标准差(n=3),采用 spss 16.0 版软件对不同样品间进行差异性显著分析,显著差异水平为 P<0.05。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外光谱

图 1 为不同改性程度的羟丙基木薯淀粉红外光谱,从图中可以看出羟丙基木薯淀粉和原淀粉的红外光谱图相似。光谱中 3 400 cm^{-1} 左右处的宽而大的吸收峰是—OH 的伸缩振动带,2 926 cm^{-1} 处的吸收带是—CH_2 的伸缩振动带[11]。葡萄糖通过糖苷键聚合形成淀粉,原淀粉和改性淀粉中都存在醚键(—C—O—C)。在红外光谱中出现了 1 149 cm^{-1} 和 1 005 cm^{-1} 的吸收峰值,并且在 1 149 cm^{-1} 处的吸收峰值强度随着环氧丙烷添加量的增加而增大,这表明羟丙基成功接枝到淀粉分子链中[12]。

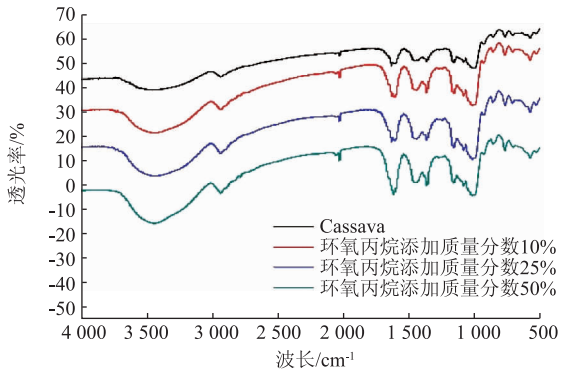


图 1 不同木薯淀粉样品的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different cassava starch samples

2.2 结晶结构分析

图 2 为不同改性程度的羟丙基淀粉的 X 射线衍射图谱。木薯淀粉在 17°~18°处呈现双峰,在 22°~24°处呈现明显的单峰,这是典型的 A 型结构。与此类似,改性后的淀粉也均在 17°~18°处和 22°~24°处呈现明显的特征峰,这说明羟丙基化改性并没与改变淀粉的结晶类型,但是降低了衍射峰的强度。这可能是由于羟丙基的引入先在无定形区发生反应,对结晶区影响不大[13]。

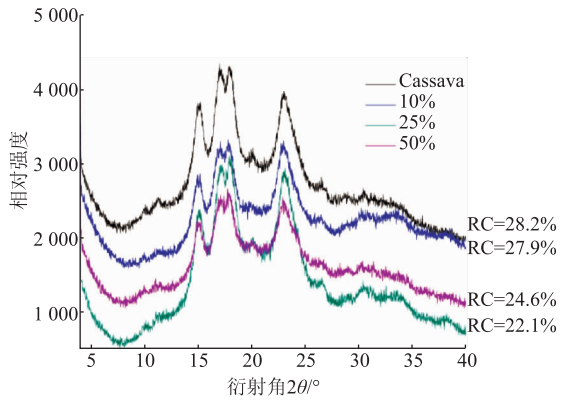


图 2 原淀粉和不同改性程度羟丙基木薯淀粉的 X 射线衍射图谱(RC 代表结晶度)

Fig. 2 XRD patterns of native starch and hydroxypropyl cassava starch with different modification

从图中可以看出,木薯淀粉经过羟丙基化改性之后,淀粉的相对结晶度从 28.2%下降至 22.1%。这可能是因为羟丙基亲水性基团的引入破坏了淀粉颗粒的双螺旋结构,导致改性淀粉相对结晶度降低。

2.3 热特性分析

淀粉糊化是影响食品加工的重要因素,DSC 是测定淀粉糊化特征参数和糊化焓的常用方法。表 1 总结了不同改性程度木薯淀粉样品的糊化性能。可

以看出,经过羟丙基化改性之后,淀粉的 T_o、T_p 和 T_c 均比原淀粉要低,说明淀粉的耐热性降低,焓值也从原来的 14.885 J/g 降低到 7.780 J/g。淀粉改性后凝胶温度的降低可能一方面是由于氢氧化钠的加入使淀粉微晶在反应过程中出现缺陷,另一方面是羟丙基的引入导致淀粉链间氢键断裂,提高了淀粉链的流动性,间接降低了淀粉微晶的熔化温度[14]。一般来说,改性淀粉的焓值比原淀粉要低[15]。羟丙基亲水性基团的引入破坏了淀粉颗粒的双螺旋结构,促进了水合作用,导致糊化温度和焓值降低。

表 1　不同木薯淀粉样品的糊化性能分析

Table 1　Gelatinization properties of different cassava starch samples

样品	T_o/℃	T_p/℃	T_c/℃	ΔH/(J/g)
木薯淀粉	62.140±0.000^a	68.685±0.106^a	80.095±0.487^a	14.885±0.077^a
10%改性	56.455±0.162^b	67.325±0.091^b	78.360±0.452^b	11.445±0.417^b
25%改性	55.385±0.247^c	66.325±0.134^c	77.280±0.353^c	9.470±0.141^c
50%改性	53.175±0.374^d	61.085±0.007^d	73.380±0.339^d	7.780±0.763^d

表中数据表示为平均值±标准偏差(n=3)。同一列中小写英文字母表示样品间差异显著(P<0.05)。

2.4　糊化特性分析

图 3 为不同改性程度羟丙基淀粉的糊化特性曲线。从糊化曲线中可以看出,改性后的淀粉曲线左移了,说明糊化温度、峰值温度降低了,因为淀粉中引入亲水性的羟丙基基团,有利于水分子在淀粉颗粒中渗透,从而在低温下实现糊化,这与 DSC 的研究结果是一致的。经过不同程度的改性之后,改性淀粉的峰值粘度由原淀粉的 4 000 cP 左右降至约3 000 cP,这与邬应龙等[16]报道的糯性淀粉羟丙基化后黏度会降低的结果相吻合。

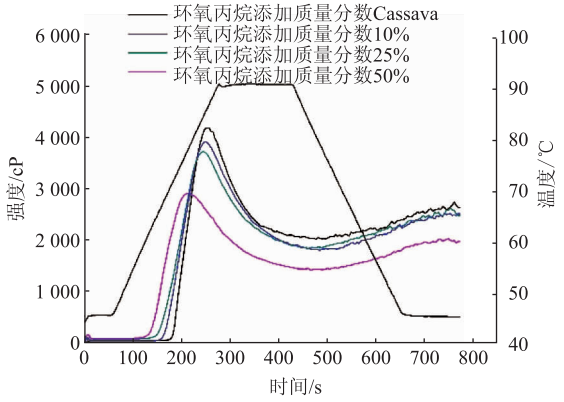


图 3　不同木薯淀粉样品的糊化特性分析

Fig. 3　Gelatinization properties of different cassava starch samples

2.5　淀粉凝胶的拉伸性能

图 4 为不同改性程度羟丙基木薯淀粉的应力–应变曲线。从图中可以看出,木薯淀粉的应变为310%,应力是最大的。随着淀粉改性程度的增加,羟丙基木薯淀粉的应力不断降低,但是应变是逐渐增大的,增加到了 550%,但是当环氧丙烷的添加质量分数为 50%时,淀粉凝胶的应变反而降低了,说明并不是羟丙基取代度越大,淀粉凝胶的拉伸性越好。

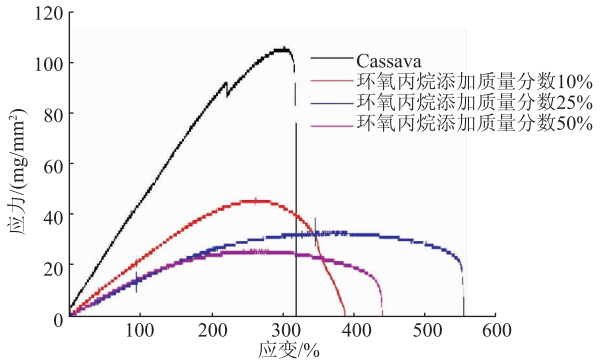


图 4　不同淀粉水凝胶样品的拉伸性能

Fig. 4　Tensile properties of different starch hydrogel samples

2.6　复配淀粉凝胶的流变性能

图 5 为复配淀粉凝胶的频率扫描曲线。储能模量(G')和损耗模量(G'')是评价水凝胶网络的两个重要参数。G'是在周期性应用应力时,在凝胶结构中弹性存储的能量的度量,而 G''是能量耗散或粘性响应的度量[17]。

图 5 显示了复配淀粉水凝胶 G'和 G''曲线随频率的变化。从图中可以看出,在整个频率扫描范围内,G'始终大于 G'',说明了淀粉样品是固体弹性凝胶,而不是溶胶。随着玉米淀粉所占比例的不断增大,凝胶的 G'不断增大,淀粉凝胶的机械性能增强。这可能是由于玉米淀粉在复配凝胶中充当了刚性网络,羟丙基淀粉充当了柔性网络,所以凝胶的力学性能增大[18]。

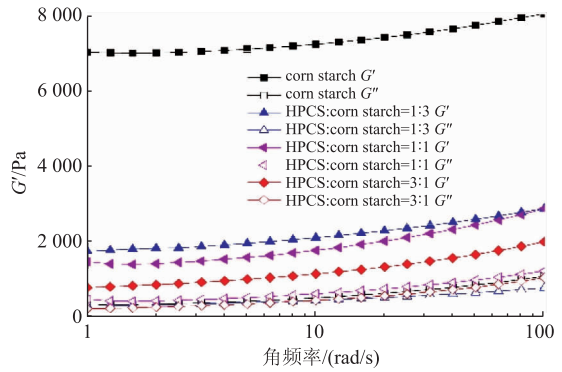


图 5　复配淀粉凝胶的流变性能

Fig. 5　Rheological properties of compound starch gels

2.7　复配淀粉凝胶的质构性能

表 2 为复配淀粉凝胶的质构性能。可以看出，纯玉米淀粉凝胶的硬度是最大的，为 2 059.32 g，纯羟丙基木薯淀粉凝胶的硬度最小，为 223.51 g。随着复配淀粉中羟丙基木薯淀粉的比例不断增大，淀粉凝胶的硬度不断减小，这是因为凝胶网络中的柔性网络变多了。所有淀粉凝胶样品的弹性接近于 1，表明凝胶具有良好的弹性。

表 2　复配淀粉凝胶的质构性能

Table 2　Texture properties of compound starch gels

样品名称	硬度/g	弹性
玉米淀粉	2059.32±190.49^{a}	0.938±0.023^{a}
HPCS	223.510±3.85^{d}	0.863±0.009^{c}
HPCS:玉米=1:3	736.323±7.87^{b}	0.928±0.004^{a}
HPCS:玉米=1:1	464.096±44.94^{c}	0.893±0.010^{bc}
HPCS:玉米=3:1	327.456±19.35^{c}	0.907±0.002^{ab}

表中数据表示为平均值±标准偏差(n=3)。同一列中小写英文字母表示样品间差异显著(P<0.05)。

2.8　复配淀粉凝胶的拉伸性能

图 6 为羟丙基木薯淀粉和玉米淀粉不同复配比例的应力–应变曲线。可以看出，纯玉米淀粉凝胶的应变为 4%，具有传统淀粉水凝胶脆性和延展性差的缺点，限制了淀粉凝胶在工业中的应用。纯羟丙基木薯淀粉凝胶虽然具有优异的拉伸性，但是应力较低，应用也受限。在玉米淀粉中添加羟丙基木薯淀粉制备淀粉凝胶，玉米淀粉凝胶的断裂强度增加，随着羟丙基木薯淀粉含量的增加，复配淀粉水凝胶的应变不断增大，增加到 340%，这是刚性的玉米淀粉凝胶网络与柔性的羟丙基木薯淀粉凝胶网络协调作用的结果。同样，Lin 等人通过海藻酸钠和羟丙基木薯淀粉复配也得到了类似的研究结果[19]。

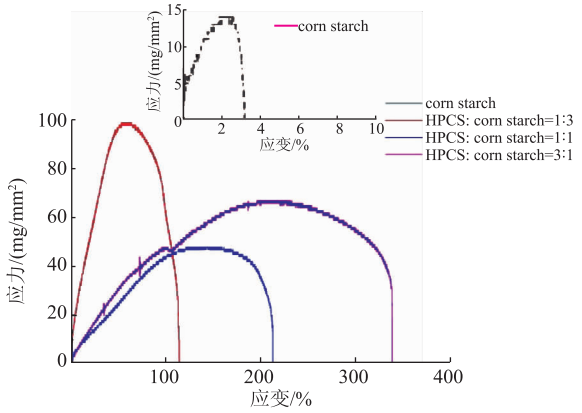


图 6　复配淀粉凝胶的拉伸性能

Fig. 6　Tensile properties of compound starch gels

3　结　语

作者制备并探究了不同改性程度的羟丙基木薯淀粉的理化性质。结果显示，改性后淀粉的糊化温度、糊化焓值及糊化粘度均下降，原因可能是由于羟丙基的引入导致淀粉链间氢键断裂，提高了淀粉链的流动性，降低了淀粉微晶的熔化温度等淀粉性质；同时，改性后的木薯淀粉结晶度降低[20]。进一步研究了羟丙基木薯淀粉对淀粉凝胶性的影响。拉伸性实验表明，羟丙基化改性的木薯淀粉凝胶的拉伸应变提高了 1.7 倍以上。另外，制备的羟丙基木薯淀粉与普通玉米淀粉复配后，凝胶机械强度得到了显著提高，进一步说明羟丙基木薯淀粉可以用于改善原淀粉凝胶脆性和机械性差等问题。

羟丙基木薯淀粉以原淀粉为原料，属于可再生资源，有着独特的离子活性，且糊化温度低、凝沉性弱、透明度高，且具有无毒无味、绿色环保等优良性能[21]。羟丙基木薯淀粉可以在食品中用作增稠剂和胶粘剂；还能作为一种优良的表面施胶剂应用于造纸行业；在医药行业，羟丙基木薯淀粉可作为胶囊剂、药片解崩剂等；另外由于其成膜性好、透明度高，可用于制备可降解薄膜用于食品涂料和包装[22]，具有很好的发展前景。因此该研究对扩大改性淀粉以及水凝胶在工业、医药和食品等领域的应用具有重要的参考意义和借鉴价值。

参考文献:

[1] HOSSAIN K M Z,CALABRESE V,DA SILVA M A,et al. Cationic surfactants as a non-covalent linker for oxidised cellulose nanofibrils and starch-based hydrogels[J]. **Carbohydrate Polymers**,2020,233:115816.
[2] 刘玉华,魏宏亮,李松茂,等.淀粉基水凝胶的研究进展[J]. 化工进展,2021,40(12):6738-6751.
[3] 赵美荣,孔祥海,黄爱民,等. 新型氧化羟丙基醋酸酯淀粉的制备及其膜性能测定[J]. 南方农业学报,2021,52(7):1960-1968.
[4] WURZBURG O B. Modified starches:properties and uses[M]. New York: CRC Press,1986.
[5] ZHEN F,ZHANG L,REN M H,et al. Developments in hydroxypropylation of starch:A review[J]. **Starch–Stärke**,2019,71:1800167.
[6] 张慧坚,刘恩平,刘海清,等. 广西木薯产业发展现状与对策[J]. 广东农业科学,2012,39(5):161-164.
[7] 邹建,刘亚伟,郑岩. 交联羟丙基木薯淀粉性质研究[J]. 食品科学,2006(9):79-83.
[8] 温其标,颜盛发,罗发兴,等. 低取代度羟丙基木薯淀粉的制备[J]. 食品与发酵工业,1991,(5):1-4.
[9] YANG J,LI F,LI M,et al. Fabrication and characterization of hollow starch nanoparticles by gelation process for drug delivery application[J]. **Carbohydrate Polymers**,2017,173:223-232.
[10] CHANG R,JI N,LI M,et al. Green preparation and characterization of starch nanoparticles using a vacuum cold plasma process combined with ultrasonication treatment[J]. **Ultrason Sonochem**,2019,58:104660.
[11] BOURTOOM T,CHINNAN M S. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film[J]. **LWT – Food Science and Technology**,2008,41(9):1633-1641.
[12] LIN D,ZHOU W,HE Q,et al. Study on preparation and physicochemical properties of hydroxypropylated starch with different degree of substitution under microwave assistance[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2019,125:290-299.
[13] 温其标,颜盛发,陈玲. 羟丙基淀粉颗粒形貌和结晶结构的研究[J]. 食品与发酵工业,1997,23(4):21-24.
[14] WOGGUM T,SIRIVONGPAISAL P,WITTAYA T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films[J]. **Food Hydrocolloids**,2015,50:54-64.
[15] SAHA D,BHATTACHARYA S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food:a critical review[J]. **Journal of Food Science & Technology**,2010,47(6):587-597.
[16] 邬应龙,陈杭,陈小欢. 羟丙基糯米淀粉微观形态及其淀粉糊性质的研究[J]. 中国粮油学报,2008,23(1):1-5.
[17] YANG L,ZHOU Y,WU Y,et al. Preparation and physicochemical properties of three types of modified glutinous rice starches[J]. **Carbohydrate Polymers**,2016,137:305-313.
[18] 张良,曹燕,钱建亚. 可食用多糖对米粉/玉米淀粉混合体系流变和凝胶性能的影响研究[J]. 美食研究,2017,34(3):45-49.
[19] LIN Q,LI H,JI N,et al. Self-healing,stretchable,and freezing-resistant hydroxypropyl starch-based double-network hydrogels[J]. **Carbohydrate Polymers**,2020,251:116982.
[20] 孙慧敏,马晓军.木薯淀粉及木薯变性淀粉性质比较研究[J]. 食品工业科技,2008,29(6):82-84,87.
[21] 王凤英,刘杰,张海宁,等. 羟丙基淀粉的研究进展[J]. 现代食品,2019,15(20):50-53.
[22] 李春颖. 木薯淀粉膜的疏水改性及性能研究[D]. 南宁:广西大学,2019.