

海南大学农产品加工及贮藏工程重点学科资助

淀粉的改性及其应用

主 编:张可喜 汪志芬

副主编:林 华

主 审:符 新

南海出版公司

2008·海口

前 言

淀粉资源丰富、物美价廉,是自然界赐予我们人类宝贵的物质财富。目前,淀粉已不仅是作为食品满足人类基本的物质需要,而且通过各种手段改性得到的系列变性淀粉产品和功能性的淀粉材料,在食品、化工、纺织、农业、新能源等领域得到广泛的应用。淀粉的深加工利用已有上百年的历史,一直以来不断有新的产品推出,如淀粉吸水材料、淀粉降解材料、粘合剂、淀粉燃料酒精等,使淀粉在 21 世纪“节能”与“环保”主题下又有了新的用武之地。本书较系统地介绍了有关淀粉化学品的改性原理、制备方法、工艺过程、表征手段和产品用途,为从事淀粉改性和新产品开发以及科学研究的人员提供参考。

全书共分为六章,分别介绍了淀粉的结构和性质、变性淀粉的生产及应用、淀粉系降解塑料的制备及应用、淀粉系吸水材料的制备及应用、其他诸如淀粉燃料酒精等淀粉化学品的概况,以及利用现代仪器分析技术在淀粉改性的研究方面的应用。第一章、第三章、第五章由张可喜编写,第二章由汪志芬编写,第四章由林华编写,第六章由林华、汪志芬编写。在编写过程中,得到符新教授的大力支持和帮助,桂红星博士提供了良好的建议和指导,研究生阮林光同学也给予了大力协助,特在此一并致谢!

鉴于我们的学术水平有限,在编写过程中难免存在不少问题和错误,一些观点也会存在不同的看法,在此恳切地希望广大读者批评指正,提出宝贵的意见,以使我们的学术水平进一步提高,同时也使本书能够不断地完善,我们对广大读者给予我们的帮助深表感谢!

编 者

2008 年 3 月

目 录

第一章 淀粉的结构与性质	1
1.1 淀粉分类	1
1.1.1 谷类淀粉	2
1.1.2 薯类淀粉	3
1.1.3 豆类淀粉	5
1.1.4 其他类淀粉	5
1.2 淀粉的颗粒结构和特性	6
1.2.1 淀粉的形态结构	6
1.2.2 淀粉的晶体结构	8
1.3 淀粉的化学特性	10
1.3.1 淀粉的分子结构	10
1.3.2 淀粉颗粒的化学组成	14
1.4 淀粉的物理特性	16
1.4.1 淀粉的糊化	16
1.4.2 淀粉的凝沉性	23
1.4.3 淀粉糊	24
1.4.4 淀粉膜	26
第二章 变性淀粉	30
2.1 变性淀粉的概述	31
2.1.1 变性淀粉的基本原理	31
2.1.2 变性淀粉的分类	33
2.1.3 变性淀粉的生产工艺	34
2.1.4 变性淀粉的主要用途	35

2.2 预糊化淀粉	39
2.2.1 反应机理	39
2.2.2 生产工艺	40
2.2.3 性质	41
2.2.4 应用	41
2.3 转化淀粉	42
2.3.1 糊精	42
2.3.2 酸变性淀粉	46
2.3.3 氧化淀粉	47
2.3.4 双醛淀粉	49
2.4 酯化淀粉	51
2.4.1 淀粉磷酸酯	51
2.4.2 淀粉醋酸酯	53
2.4.3 淀粉黄原酸酯	54
2.4.4 淀粉烯基琥珀酸酯	57
2.5 醚化淀粉	60
2.5.1 羟烷基淀粉	60
2.5.2 阳离子淀粉	63
2.5.3 羧甲基淀粉	68
2.6 交联淀粉	71
2.6.1 反应机理	71
2.6.2 生产工艺	72
2.6.3 应用	72
2.7 接枝淀粉	73
2.7.1 反应机理	73
2.7.2 生产工艺	74
2.7.3 应用	74
第三章 淀粉降解塑料	80
3.1 淀粉降解塑料概论	80

3.1.1 降解材料产生的历史背景	80
3.1.2 降解材料的分类	82
3.1.3 淀粉降解材料的种类	83
3.1.4 国内外淀粉塑料研究概况	85
3.2 填充型淀粉材料	89
3.2.1 淀粉与树脂相容性的改进	89
3.2.2 填充型淀粉塑料的制备工艺	92
3.2.3 填充型淀粉塑料的评价	98
3.3 光、生物双降解淀粉塑料	99
3.3.1 双降解型淀粉材料的研究概况	99
3.3.2 双降解型淀粉塑料的制备工艺	100
3.3.3 双降解淀粉塑料的评价	101
3.4 共混型淀粉全生物降解塑料	102
3.4.1 淀粉/天然高分子共混物	102
3.4.2 淀粉/化学合成型生物降解高分子共混物	106
3.4.3 淀粉/微生物合成降解高分子共混物	109
3.4.4 共混型淀粉全生物降解塑料的评价	111
3.5 热塑性淀粉	112
3.5.1 热塑性淀粉研究现状	112
3.5.2 热塑性淀粉塑化机理	115
3.5.3 热塑性淀粉塑化工艺	117
3.5.4 热塑性淀粉材料的性能	119
3.6 淀粉系塑料的降解性研究	120
3.6.1 淀粉系塑料的降解机理	120
3.6.2 淀粉塑料的降解性能	123
3.6.3 淀粉塑料的降解评价	127
3.7 淀粉降解塑料的应用	129
3.7.1 农用及园艺材料	130
3.7.2 包装材料	130

3.7.3 在缓冲、运输包装领域中的应用	131
3.7.4 餐饮业的应用	131
3.7.5 生活用品	131
3.7.6 土木建设用材	132
3.7.7 文体用品	132
第四章 淀粉系高吸水性树脂	138
4.1 淀粉系高吸水性树脂概述	138
4.1.1 定义	138
4.1.2 特点	139
4.1.3 种类	140
4.1.4 结构	140
4.1.5 淀粉系高吸水性树脂的研究进展	141
4.2 淀粉系高吸水性树脂的吸水理论	145
4.2.1 树脂与水的作用	145
4.2.2 吸附理论	146
4.2.3 离子网络结构理论	147
4.2.4 Flory - Huggins 热力学理论	148
4.2.5 高吸水性树脂吸水性和保水性的热力学分析	149
4.3 淀粉系高吸水性树脂的制备原理及工艺	150
4.3.1 淀粉系高吸水性树脂的原料及化学助剂	150
4.3.2 淀粉系高吸水性树脂的聚合方法	155
4.3.3 接枝共聚制备淀粉吸水树脂的原理及工艺	157
4.3.4 几种典型的淀粉类高吸水树脂的制备	168
4.3.5 淀粉羧甲基化淀粉吸水性树脂的制备原理及 工艺	187
4.4 淀粉系高吸水性树脂性能指标的测定	190
4.4.1 接枝主要参数	190
4.4.2 接枝支链分子量的测定	190
4.4.3 吸水能力与吸液率	191

4.4.4 吸水(液)速率	193
4.4.5 吸氨能力测定	195
4.4.6 吸液保水性能	195
4.4.7 稳定性测定	197
4.4.8 增稠性测定	197
4.4.9 再生性能测定	197
4.4.10 生物降解性能	198
4.5 淀粉系高吸水性树脂的应用	198
4.5.1 在农林业领域的应用	198
4.5.2 在医药卫生领域的应用	199
4.5.3 在食品行业的应用	200
4.5.4 在工业领域的应用	200
4.5.5 在日用化工方面的应用	201
4.5.6 在环保上的应用	201
4.5.7 在其他方面的应用	201
第五章 其他淀粉改性产品	209
5.1 淀粉胶粘剂	209
5.1.1 淀粉胶粘剂的生产工艺	210
5.1.2 淀粉胶粘剂的应用	212
5.2 淀粉基表面活性剂	215
5.2.1 葡萄胺类表面活性剂	216
5.2.2 烷基糖苷类表面活性剂	216
5.2.3 多元醇葡萄糖苷表面活性剂	217
5.3 淀粉发酵制品	217
5.3.1 淀粉糖	217
5.3.2 味精	220
5.3.3 聚乳酸	222
5.3.4 燃料酒精	224

第六章 现代仪器分析技术在淀粉研究中的应用	228
6.1 红外光谱分析技术	230
6.1.1 概述	230
6.1.2 红外光谱解析方法	231
6.1.3 红外光谱在淀粉研究中的应用实例	232
6.2 紫外光谱法	242
6.2.1 概述	242
6.2.2 谱图解析步骤	243
6.2.3 紫外光谱在淀粉研究中的应用实例	243
6.3 核磁共振波谱法	246
6.3.1 概述	246
6.3.2 核磁共振谱图的重要参数	247
6.3.3 核磁共振谱图的解析	248
6.3.4 核磁共振波谱法在淀粉研究中的应用实例	248
6.4 色谱分析法	253
6.4.1 高效液相色谱	253
6.4.2 凝胶渗透色谱	255
6.5 X 射线衍射法	257
6.5.1 基本原理	257
6.5.2 X 射线衍射在淀粉研究中的应用	258
6.6 差示扫描量热法	266
6.6.1 DSC 的基本原理	266
6.6.2 DSC 在淀粉研究中的应用实例	267
6.7 扫描电镜	275
6.7.1 扫描电镜的特点	275
6.7.2 扫描电镜在淀粉研究中的应用实例	276
附录	291
附录 1: 变性淀粉的检测	291
附录 2: 采用拉伸试验测定降解聚乙烯和聚丙烯降解终点	

(脆点)的标准操作(ASTM D3826 - 92)	312
附录 3:采用特定微生物测定降解塑料需氧生物降解性的 标准试验方法(ASTM D5247 - 92)	316
附录 4:在受控堆肥化条件下测定塑料需氧生物降解的 标准试验方法(ASTM D5338 - 92)	321
附录 5:一次性可降解餐饮具降解性能试验方法(GB/T180062 - 1999)	329
附录 6:包装用降解聚乙烯薄膜(GB/T 2461 - 1999)	341

第一章 淀粉的结构与性质

1.1 淀粉的分类

淀粉是指未经物理和化学方法处理，也不改变淀粉内在的物理和化学特性的各类天然淀粉。淀粉在自然界中分布很广，是高等植物中常见的组分，也是碳水化合物贮藏的主要形式。大多数高等植物的根（或块茎）、茎（或木质组织）、球茎（根，种子）、叶、果实和花粉等器官中都含有淀粉。此外，在某些藻类、原生动物以及细菌中也存在淀粉粒子。

淀粉原料来源广泛，品种繁多，根据生产淀粉的植物来源命名，有大米淀粉、玉米淀粉、高粱淀粉、小麦淀粉、大麦淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉、藕淀粉、菱淀粉、蚕豆淀粉、豌豆淀粉、绿豆淀粉、赤豆淀粉、山药淀粉、百合淀粉、葛根淀粉、蕨根淀粉等，按照中华人民共和国国家标准 GB8887—88，可将其分为四大类：谷类淀粉、薯类淀粉、豆类淀粉和其他类淀粉等。不同原料的淀粉含量的差异如表 1-1 所示。

淀粉可作为各种浆料、添加剂、施胶剂、填充剂、粘胶剂等，也可作为各种变性淀粉、淀粉糖以及淀粉衍生物的原料。但工业上生产用的主要原料为谷类作物（如玉米、小麦等）和薯类作物（如马铃薯、木薯、甘薯等）。

表 1-1 各种粮食籽粒中的淀粉含量（干基）

品 种	含量/%	品 种	含量/%	品 种	含量/%
糙米	75 ~ 80	燕麦（不带壳）	50 ~ 60	绿豆	50 ~ 55
玉米	64 ~ 78	（带壳）	30 ~ 40	赤豆	58
甜玉米	20 ~ 28	荞麦	35 ~ 48	大豆	2 ~ 9
高粱	69 ~ 70	黑麦	54 ~ 69	花生	5
小麦	58 ~ 76	甘薯 *	15 ~ 29	豌豆	21 ~ 49
大麦（不带壳）	56 ~ 66	木薯 *	10 ~ 32	绵皮豌豆	60 ~ 70
（带壳）	38 ~ 42	马铃薯 *	8 ~ 29	蚕豆	35

* 湿基

1.1.1 谷类淀粉

谷类淀粉包括米淀粉（糯米淀粉、粳米淀粉、籼米淀粉）、玉米淀粉（白玉米淀粉、黄玉米淀粉、黄玉米湿淀粉）、高粱淀粉、麦淀粉（小麦淀粉、小麦湿淀粉、大麦淀粉、黑麦淀粉）等，其原料来源主要包括玉米、大麦、小麦、大米、燕麦、荞麦、高粱和黑麦等禾谷类植物，淀粉主要存在于种子的胚乳细胞中，除了玉米胚中含有大约 25% 的淀粉外，其他部分含有淀粉量极少。谷类淀粉在食品中可作为增稠剂、胶体生成剂、保潮剂、乳化剂、粘合剂，在纺织中可作浆料，在造纸中可作上胶料和涂料等。

大米是我国主要粮食作物水稻的种子，淀粉含量在主要粮食作物中是最高的，达 70% ~ 80%。大米淀粉颗粒最小，除用于食品工业外，还适于浆洗衣物及纺织工业上浆纱之用，以及用来生产味精、淀粉糖浆等。

玉米是世界三大粮食作物之一，年总产量约 6 亿吨，美国和中国玉米产量分别占世界总产量的 34% 和 22%，分列第一位和第二位。因为玉米的品种、产地及气候条件的不同，玉米籽粒的化学组成有些差异。人们根据胚乳部分淀粉的性质、结构等特征将玉米分为糯质种、硬粒种、马齿种、甜质种、爆粒种、粉质种

和有稈种等品种，其中适于生产淀粉的有马齿种、硬粒种、粉质种玉米和甜质种玉米，其淀粉含量如表 1-2 所示。

表 1-2 不同玉米品种的淀粉含量

品 种	淀粉含量/% (质量)	品 种	淀粉含量/% (质量)
硬粒种	58 ~ 60	马齿种	70
粉质种	73	甜质种	20 ~ 28

国际上，玉米淀粉的生产多采用湿磨工艺，由于采用封闭式的工艺路线，只在最后淀粉洗涤时用新水，其他工序用水都用循环水，干物质损失率低，生产污染程度较轻。

目前，玉米淀粉广泛用于食品工业、医药、纺织、造纸、酿造、建筑、采矿、胶粘剂、吸水材料、淀粉塑料等诸多领域。针对玉米的特殊用途，人们开发了特用型玉米新品种，如高含油玉米、高含淀粉玉米、蜡质玉米等，以适应工业发展的需要。

小麦也是世界三大粮食作物之一，其播种面积及总产量在所有粮食作物中，都居首位。在我国，小麦产量仅次于水稻，位于第二位。小麦淀粉生产率约 55%，可广泛用于食品、冷饮、纺织、轻工、医药等行业。

高粱的淀粉含量也较高，约为 65.9% ~ 77.4%。一般凡能应用玉米淀粉的地方，也可以用高粱淀粉代替，但由于高粱淀粉中蛋白质的含量较高，蛋白质遇水变成很粘的物质，不易与淀粉分离；此外，加入的种皮细胞中还含有花青素的单宁，具有苦涩味。因此，高粱淀粉的精加工困难，大量应用受到一定的限制。

1.1.2 薯类淀粉

薯类淀粉是以木薯、甘薯、马铃薯、豆薯、竹芋、山药、蕉芋等薯类为原料加工成的淀粉，可作为食品的添加剂、填充剂、粘胶剂等。薯类作物具有很强的适应性，其中马铃薯、木薯和甘薯，并称为世界“三大薯类”作物，既是主要的粮食作物之一，

也是重要的淀粉原料。全世界薯类生产国有 100 多个，主要分布在亚洲、欧洲及美洲等地，其中，中国产量居世界第一位，占世界总产量的 28%。

马铃薯又名土豆、洋芋、山药蛋、地蛋、荷兰薯等。马铃薯具有产量高、抗逆性强、适应性强、营养丰富等特点。马铃薯淀粉含量为 9% ~ 25%，根据淀粉的含量高低及经济作用，马铃薯可分为食用型和工业型两大类。工业型马铃薯含淀粉量较高，在所有商品淀粉中，马铃薯淀粉能调制出高粘稠的淀粉糊，进一步加热或搅拌后粘度下降，具有优良的成膜性和粘结性，它的衍生物也都具有这些性质，很适合深加工为变性淀粉。由于马铃薯的块茎中含有酪氨酸和酪氨酸酶，在制粉时常使用亚硫酸（二氧化硫的水溶液）进行冲洗，以除去这两种物质，因为这两种物质容易被空气氧化变成红褐色，若被铁离子氧化，则被氧化成黑色。目前，马铃薯淀粉主要用于食品、造纸、粘结剂、絮凝剂及粘合剂等。

木薯又称为木番薯、树薯、南洋薯、树番薯和槐薯等，在我国海南省、广东省、广西壮族自治区都有栽种。木薯品种可分为甜种薯和苦种薯，这两个品种的差别主要在于氢氰酸的含量，每 1 kg 鲜薯含氢氰酸 50 mg 以下的为甜木薯，超过 50 mg 的为苦木薯。一般苦木薯含淀粉要比甜种木薯高，有利于淀粉的生产。木薯淀粉含量高于玉米及其他薯类，干基淀粉含量达 80%，而且蛋白质和脂肪含量少，容易加工成粉状。但由于木薯薯皮内含有氰配糖体，该物质有致毒性，并且可以与铁离子形成蓝色亚铁氰化物，使淀粉着色，在淀粉制造过程中，应避免水质含铁离子，避免接触铁器，必要时要用高锰酸钾漂白。

甘薯又称地瓜、白薯、红薯、番薯、红茄和山芋等。我国甘薯总产量居世界首位，鲜薯以含淀粉为主，加工时要特别注意有色物质的产生，以防止大幅度降低淀粉品质。甘薯块根中的糖分较多，水溶性糖分发酵后，使 pH 降低，使水溶性蛋白质变为暗

绿色的不溶性浆状物，附着在淀粉颗粒表面；另外甘薯块根中还含有多酚类物质，受氧化酶作用时，容易形成黑色物质，因此，应避免长期储藏，尽可能使用新鲜甘薯进行加工。

1.1.3 豆类淀粉

豆类淀粉原料主要有蚕豆、绿豆、豌豆和赤豆等，这类淀粉直链淀粉含量高，一般用于制作粉丝。

1.1.4 其他类淀粉

一些植物如菠萝、香蕉、芭蕉、白果、百合等的果实里面也含有淀粉；另外，一些野生植物的果实、块根、种子中也含有淀粉，如魔芋、葛根、栎子、蕨根、茅栗、菱粉、藕粉、荸荠、橡子、慈菇等。以这些为原料加工成的淀粉多用于食品工业，而橡子淀粉主要在纺织业中作浆料使用。

板栗又称毛栗、栗子、风栗等，是壳斗科、板栗属的落叶乔木板栗树的果实，是我国主要干果之一。它香气浓郁、甘甜可口，具有较高的营养价值。板栗的主要成分是淀粉，其含量可达40%~60%，另外还含有糖、蛋白质、脂肪、维生素和钙、磷、钾等矿物质。板栗属木本植物，其淀粉的理化性质与块根、块茎及禾谷类淀粉的性质有诸多差异，板栗淀粉的特殊性对板栗制品的品质和工艺特性都有十分重要的影响。国内外对板栗淀粉的研究起步较晚，上世纪80年代初，韩国的Kim. S. K、Jeon和Choo等人在板栗淀粉理化性质的研究方面做了许多工作。近年来，我国在板栗淀粉研究方面也取得了长足的进展。

葛根淀粉是一种功能特性较强的淀粉，其淀粉含量85%~89%，其他的为水分8.62%、蛋白质1%、灰分0.13%，还含有14种氨基酸。可利用其粘性和凝胶性，将其应用于食品工业中的饮料系列、香肠、果冻、午餐肉、软糖和保健酒等。

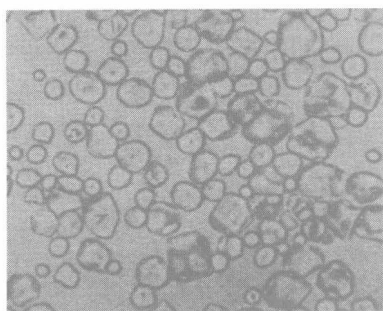
荞麦又名乌麦、花麦、三角麦，是起源于我国的一种古老的粮食作物。全世界荞麦共有15种，主要分布在欧亚大陆的温带地区，我国约有10个种，其栽培主要有甜荞和苦荞。荞麦淀粉

是荞麦粉的主要组成成分，淀粉含量在 70% 左右，四川甜荞、苦荞种子淀粉含量都低于 60%，而陕西的甜荞种子淀粉含量在 67.9% ~ 73.5% 之间，苦荞淀粉含量在 63.6% ~ 72.5% 之间。荞麦淀粉粒多呈多面球形或椭圆形，大小较均匀，形状与大米相似，尺寸较大米的稍大。荞麦具有丰富的营养品质和较高的保健价值，目前主要用于一些食品，特别是混合面粉食品，如日本式荞麦面条。近年来，荞麦在保健食品市场上地位增高，人们对荞麦的研究也逐渐增多。

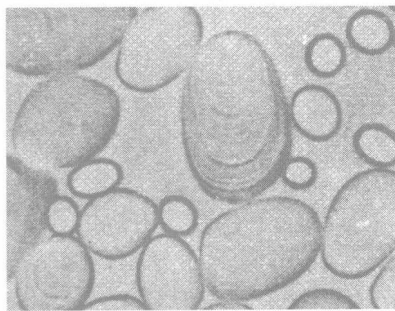
1.2 淀粉的颗粒结构和特性

1.2.1 淀粉的形态结构

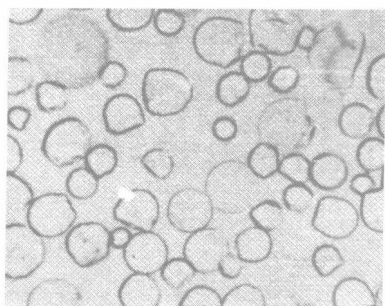
淀粉是在农作物籽粒、根、块根中经光合作用合成，以颗粒结构存在，淀粉颗粒不溶于冷水，借助高倍光学显微镜或扫描电子显微镜，可以观察到大小不一、形状各异的淀粉颗粒。部分淀粉颗粒光学显微镜和扫描电子显微镜谱图分别如图 1-1 及图 1-2 所示，我们可以根据这种差别区分淀粉的种类。



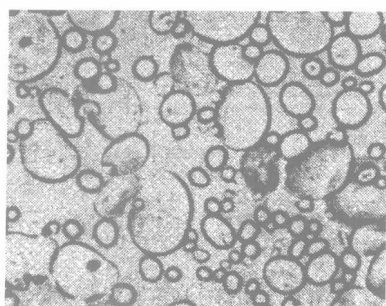
(a) 玉米淀粉颗粒(350×)



(b) 马铃薯淀粉颗粒(350×)

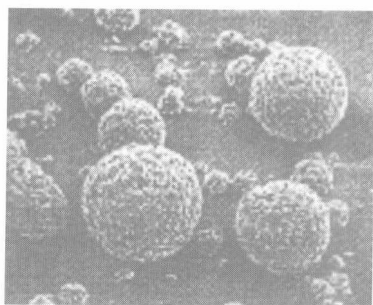


(c)木薯淀粉颗粒(350 $\times$)

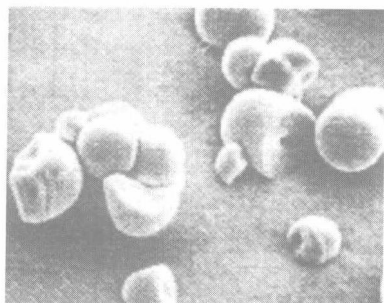


(d)小麦淀粉颗粒(350 $\times$)

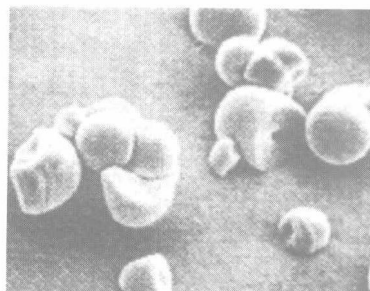
图 1-1 部分淀粉颗粒光学显微镜谱图



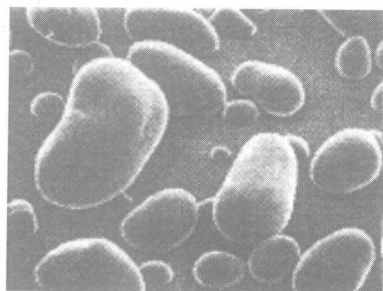
(a)大米淀粉颗粒(600 $\times$)



(b)木薯淀粉颗粒(2000 $\times$)



(c)马铃薯淀粉颗粒(600 $\times$)



(d)高直链玉米淀粉颗粒(2000 $\times$)

图 1-2 部分淀粉颗粒扫描电镜谱图

各种淀粉颗粒形状和大小见表 1-3 所示, 从表中可以了解, 大米淀粉颗粒最小, 而马铃薯淀粉颗粒最大。

表 1-3 不同种类淀粉颗粒形状和大小

项 目	类型	颗粒粒径/ μm	平均粒径/ μm	形 状
玉米	谷物	5 ~ 26	15	圆形、多角形
含蜡玉米	谷物	5 ~ 26	15	圆形、多角形
木薯	块根	5 ~ 25	20	圆形、椭圆形
马铃薯	块根	15 ~ 100	33	球形、椭圆形
高粱	谷物	6 ~ 30	15	圆形、多角形
小麦	谷物	2 ~ 35	20	圆形、扁圆形
米	谷物	3 ~ 8	5	角形、多角形
西米	木髓	15 ~ 65	28	截切形、椭圆形
直链玉米	谷物	3 ~ 24	12	圆形、长形、扁形

1.2.2 淀粉的晶体结构

借助 X 射线衍射, 人们发现淀粉颗粒具有结晶性结构, 在淀粉颗粒的 X 射线衍射图样上, 从淀粉颗粒内核或脐点之外呈现很多层次的同心系统结构, 这些衍射环分别分为“A”、“B”、“C”三种类型, 如图 1-3 所示, 图中线的粗细表示相对强度。

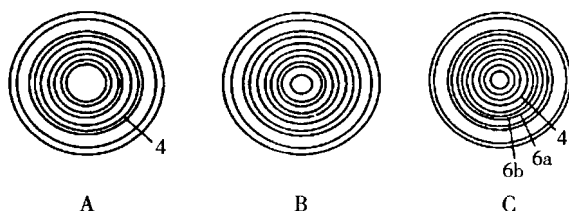


图 1-3 淀粉颗粒 X 射线衍射图样