

功能性变性淀粉

Functional
Modified Starch

徐忠 缪铭 编著

功能性变性淀粉

徐忠 缪铭 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

功能性变性淀粉/徐忠, 缪铭编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2010. 4

ISBN 978-7-5019-7363-7

I. ①功… II. ①徐… ②缪… III. ①变性淀粉—研究 IV. ①TS236. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 193069 号

责任编辑: 马 妍 责任终审: 张乃柬 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王超男 责任校对: 燕 杰 责任监印: 马金路

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街6号, 邮编: 100740)

印 刷: 河北高碑店市德裕顺印刷有限责任公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720 × 1000 1/16 印张: 17. 75

字 数: 357 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7363-7

定价: 45.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

60669K1X101ZBW

前 言

淀粉作为一种广泛存在的天然资源,已成为重要的工业原料。由于天然淀粉的性能不能完全满足现代工业的需求,因此在淀粉的固有特性基础上,为改善淀粉的性能和扩大应用范围,根据淀粉的结构及理化性质开发了淀粉的各种变性技术。

近年来,随着淀粉资源和消费市场的快速增长,我国变性淀粉工业也取得了较快的发展,产品质量不断提高,应用领域不断拓宽,市场占有率也进一步增加,目前已发展成300多家生产企业、年产80万吨规模的淀粉深加工行业。因此,作为变性淀粉的科研和生产企业,有必要不断研究、了解、应用新技术,调整、开发新产品,以提高产品的附加值和生产效益。

根据目前变性淀粉国内外研究的发展趋势,本书借鉴功能性食品及其它功能性食品基料的概念,将变性淀粉根据应用的功能性分为普通变性淀粉和功能性变性淀粉。普通的变性淀粉主要指目前大批量工业化生产的化学变性淀粉,如氧化淀粉、预糊化淀粉、醚化与酯化淀粉,主要应用于造纸、纺织等行业。功能性变性淀粉主要指对人体具有一定保健作用、生理作用的变性淀粉以及环境友好型淀粉基缓释载体、吸附材料、可生物降解材料等,如抗性淀粉、慢消化淀粉、多孔淀粉、微晶淀粉等,主要用于食品、医疗、制药、日用化工等行业。这类变性淀粉产量没有普通变性淀粉大,但可以显著提高加工产品的品质和档次。功能性变性淀粉及其加工产品具有较高的附加值,是目前国内外研究开发的热点。

本书可作为淀粉深加工及变性淀粉生产企业、管理部门及科研院所的工作人员培训用书,企业领导者制定新产品开发决策的参考资料,也可作为食品、轻工、农业、环境、生物、化工等方向大专院校师生的参考书。

作者在多年的教学与科研基础上,参考国外的先进技术,较全面地介绍了目前国内外研究和生产的功能性变性淀粉的结构与性质、制备方法、分析方法、功能特性和应用领域等,力求反映国内外学者关于变性淀粉研究的最新成果以及研究动态,为国内变性淀粉新产品的进一步研究和开发提供参考。

本书第一章、第二章、第五章、第七章、第十二章、第十五章由徐忠编写;第三章、第四章、第六章、第八章、第九章、第十章、第十三章、第十四章由缪铭编写。由于本书涉及面广,限于作者的专业水平,书中错误和遗漏在所难免,恳请各位读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 变性淀粉概述.....	1
第一节 变性淀粉的概念.....	1
第二节 变性淀粉的分类及功能性变性淀粉.....	1
第三节 变性淀粉制备的基本原理.....	2
第四节 变性淀粉的生产工艺.....	3
第五节 现代分析技术在变性淀粉研究中的应用.....	7
参考文献.....	10
第二章 多孔淀粉.....	12
第一节 多孔淀粉概述.....	12
第二节 多孔淀粉的制备方法.....	12
第三节 多孔淀粉的结构与性质.....	14
第四节 多孔淀粉的形成机理.....	20
第五节 多孔淀粉的应用.....	24
第六节 多孔淀粉的交联变性.....	26
第七节 多孔淀粉的具体应用实例.....	32
参考文献.....	38
第三章 抗性淀粉.....	39
第一节 抗性淀粉概述.....	39
第二节 抗性淀粉的制备方法.....	40
第三节 抗性淀粉的分析方法.....	47
第四节 抗性淀粉的结构与性质.....	50
第五节 抗性淀粉的生理功能.....	57
第六节 抗性淀粉的应用.....	59
参考文献.....	62
第四章 缓慢消化淀粉与难消化糊精.....	63
第一节 缓慢消化淀粉概述.....	63
第二节 缓慢消化淀粉的制备方法.....	63
第三节 缓慢消化淀粉的分析方法.....	64
第四节 缓慢消化淀粉的生理功能.....	67
第五节 缓慢消化淀粉的慢消化机理及应用.....	68
第六节 难消化糊精概述.....	70

第七节 难消化糊精的制备与分析方法	71
第八节 难消化糊精的结构与性质	71
第九节 难消化糊精生理功能	73
第十节 难消化糊精的应用	76
参考文献	78
第五章 淀粉微球	79
第一节 聚合物微球概述	79
第二节 聚合物微球的制备方法	80
第三节 聚合物微球的应用	81
第四节 淀粉微球概述	84
第五节 淀粉微球的制备方法	85
第六节 淀粉微球的结构与性质	87
第七节 淀粉微球的应用	89
第八节 磁性微球的制备与应用	90
第九节 磁性淀粉微球的制备与应用	93
参考文献	94
第六章 微细化淀粉与淀粉基陶瓷	94
第一节 微细化淀粉概述	95
第二节 微细化淀粉的制备方法	97
第三节 微细化淀粉的结构	98
第四节 微细化淀粉的性能	99
第五节 微细化淀粉研究实例	100
第六节 陶瓷材料凝固胶态成型技术概述	102
第七节 淀粉原位凝固陶瓷成型技术	103
第八节 淀粉凝固成型工艺制备多孔及功能陶瓷研究	106
参考文献	108
第七章 微晶淀粉与非晶颗粒态淀粉	109
第一节 微晶淀粉概述	109
第二节 微晶淀粉的制备方法	112
第三节 微晶淀粉的应用	114
第四节 非晶颗粒态淀粉的概念	115
第五节 非晶颗粒态淀粉的制备方法	116
第六节 非晶颗粒态淀粉的结构研究	118
第七节 非晶颗粒态淀粉的性能研究	119
参考文献	121

第八章 环糊精	122
第一节 环糊精概述.....	122
第二节 环糊精的结构与性质.....	122
第三节 环糊精的制备方法.....	126
第四节 环糊精的应用.....	127
第五节 变性环糊精概述.....	130
第六节 化学变性环糊精.....	131
第七节 酶工程变性环糊精.....	132
第八节 变性环糊精的应用.....	139
第九节 大环糊精.....	140
参考文献.....	146
第九章 麦芽糊精及淀粉基脂肪替代物	147
第一节 麦芽糊精概述.....	147
第二节 麦芽糊精的结构与性质.....	147
第三节 麦芽糊精的制备方法.....	151
第四节 麦芽糊精的应用.....	154
第五节 脂肪替代物概述.....	155
第六节 脂肪替代物的分类与性质.....	156
第七节 脂肪替代物的应用.....	158
第八节 淀粉基脂肪替代物.....	160
参考文献.....	161
第十章 淀粉共聚复合物	163
第一节 淀粉-蛋白质复合物概述.....	163
第二节 淀粉-蛋白质复合物的制备方法.....	163
第三节 淀粉-蛋白质复合物的功能性质.....	165
第四节 淀粉-蛋白质复合物的应用.....	166
第五节 淀粉-脂质复合物概述.....	167
第六节 淀粉-脂质复合物的制备方法.....	169
第七节 淀粉-脂质复合物的功能性质.....	171
第八节 淀粉-脂质复合物的应用.....	172
参考文献.....	173
第十一章 淀粉基胶黏剂与吸水剂	174
第一节 淀粉基胶黏剂概述.....	174
第二节 淀粉基胶黏剂的分类.....	174
第三节 淀粉基胶黏剂的制备及应用.....	175
第四节 淀粉基吸水剂概述.....	181

第五节	淀粉基吸水剂的制备方法	182
第六节	淀粉基吸水剂的制备实例	184
第七节	淀粉基吸水剂的性质	191
第八节	淀粉基吸水剂的应用	193
	参考文献	195
第十二章	淀粉塑料与淀粉膜	196
第一节	可降解塑料概述	196
第二节	淀粉基生物降解塑料	197
第三节	淀粉填充塑料的制备方法	198
第四节	淀粉共混塑料的制备方法	201
第五节	全淀粉塑料的制备方法	202
第六节	可降解淀粉塑料实例	205
第七节	淀粉膜概述	208
第八节	可用作淀粉膜的变性淀粉	209
	参考文献	226
第十三章	淀粉基表面活性剂	228
第一节	淀粉基表面活性剂概述	228
第二节	烷基糖苷的制备	229
第三节	烷基糖苷衍生物的制备及应用	232
第四节	多元醇葡萄糖苷的制备	233
第五节	多元醇葡萄糖苷衍生物的制备及应用	234
第六节	葡糖胺的制备及应用	236
第七节	其它淀粉基表面活性剂	238
	参考文献	239
第十四章	淀粉基絮凝剂	240
第一节	淀粉基絮凝剂概述	240
第二节	淀粉接枝共聚物絮凝剂	240
第三节	淀粉磷酸酯絮凝剂	243
第四节	淀粉黄原酸酯絮凝剂	245
第五节	羧甲基淀粉絮凝剂	246
第六节	阳离子淀粉絮凝剂	249
第七节	两性淀粉絮凝剂	252
	参考文献	252
第十五章	其它功能性变性淀粉	253
第一节	热液处理变性淀粉	253
第二节	微波处理变性淀粉	256

第三节	电离放射线处理变性淀粉·····	257
第四节	超声波处理变性淀粉·····	258
第五节	挤压处理变性淀粉·····	259
第六节	捏合、高压处理变性淀粉·····	259
第七节	生物修饰处理变性淀粉·····	260
第八节	复合变性淀粉·····	261
参考文献	·····	265

第一章 变性淀粉概述

第一节 变性淀粉的概念

天然淀粉的可利用性取决于淀粉颗粒的结构和淀粉中直链淀粉与支链淀粉的含量。不同种类淀粉的分子结构和直链淀粉、支链淀粉的含量各异，因而不同来源的淀粉具有不同的可利用性。如马铃薯等薯类淀粉，颗粒大而松，易让水分子进入，糊化温度低，峰值黏度高，分子大且直链淀粉少，不易分子重排，还含有 0.07% ~ 0.09% 的磷，吸水性强，不易老化。玉米等谷物淀粉，颗粒小而紧，水分子难进入，糊化温度高，峰值黏度低，分子小且直链淀粉多，易重排，还含有脂肪，脂肪与直链淀粉形成复合物不易吸收，所以凝胶易回生，透明性差。天然淀粉作为太阳能的贮存形式之一，一直是人类和大多数动物的主要能量来源，是取之不尽、用之不竭的天然资源。科学技术的发展使人们逐渐发掘出了淀粉在多个工业领域的用途，丰富的资源和低廉的成本使淀粉工业蓬勃发展起来。但是大多数的天然淀粉有着许多性质上的不足，例如不溶于冷水、淀粉糊易老化、在低温下发生凝沉、成膜性差等缺陷，使得其在食品、造纸、化工、纺织和医药等领域的应用受到了限制。为此，世界各国的科技工作者和生产厂商根据淀粉的结构和理化性质开发了淀粉的变性技术。

在淀粉所具有的固有特性基础上，为了改善淀粉的性能和扩大应用范围，利用物理、化学或酶法处理，改变淀粉的天然性质，增加其某些功能或引进新的特性，使其更适合于一定的应用要求，这种经过二次加工，改变了性质的产品统称为变性淀粉。

淀粉变性处理的目的之一是为了适应各工业领域的需要，如高温加工食品要求淀粉糊黏度的热稳定性好，冷冻食品要求淀粉的冻融稳定性佳，凝胶类食品要求透明性好、成膜性好；二是开辟淀粉的新用途，扩大其应用范围，例如，纺织行业经纱上浆使用的淀粉浆料，造纸工业中的淀粉黏合剂，医药工业的润滑剂、赋形剂及代血浆等。

第二节 变性淀粉的分类及功能性变性淀粉

目前，变性淀粉的品种、规格达 2000 多种，变性淀粉的分类一般是根据处理方式来进行。

(1) 物理变性淀粉 主要有 γ -射线处理淀粉、超频辐射处理淀粉、机械研磨处理淀粉、热液处理淀粉、预糊化淀粉等。

(2) 化学变性淀粉 用各种化学试剂处理淀粉，这是最主要、应用最广泛的变性方法。反应一般发生在淀粉分子中的醇羟基上，主要是：①使分子质量下降，如酸解淀粉、氧化淀粉等；②使分子质量增加，如酯化淀粉、醚化淀粉、交联淀粉、接枝共聚淀粉等。

(3) 生物变性淀粉 用各种酶处理淀粉，如麦芽糊精、抗性淀粉、多孔淀粉等。

(4) 复合变性淀粉 采用两种或两种以上方法处理，如氧化-交联淀粉、交联-酯化淀粉等。采用复合变性得到的变性淀粉具有两种变性淀粉各自的优点。

根据目前变性淀粉国内外研究的发展趋势，本书借鉴功能性食品及其它功能性食品基料的概念，将变性淀粉根据应用的功能性分为普通变性淀粉和功能性变性淀粉，普通的变性淀粉主要指目前大批量工业化生产的化学变性淀粉，如氧化淀粉、预糊化淀粉、醚化与酯化淀粉，主要应用于造纸、纺织、化工等行业。功能性变性淀粉主要指对人体具有一定保健作用、生理作用的变性淀粉以及环境友好型淀粉基缓释载体、吸附材料、可生物降解材料等，如抗性淀粉、慢消化淀粉、多孔淀粉等，主要用于食品、医疗、制药、日用化工等行业。这类变性淀粉产量没有普通变性淀粉大，但可以显著提高加工产品的品质和档次。变性淀粉及加工产品都具有较高的附加值，是目前国内外研究开发的热点。

第三节 变性淀粉制备的基本原理

采用物理、化学以及生物化学的方法，使淀粉的结构、物理性质和化学性质改变，从而制成的具有特定性能和用途的产品称为变性淀粉或修饰淀粉。生产变性淀粉所采用的技术称为淀粉变性或修饰技术。

淀粉变性除个别场合使用颗粒状淀粉外，绝大多数情况下都是使用淀粉糊溶液。淀粉使用时性能会受到高温、机械剪切作用、pH、盐类、低温等因素的影响。因此，不同的使用场合要求淀粉具有不同的特性，只有适应了这些应用要求，淀粉才能得到广泛应用。淀粉变性的方法有：降解、交联、稳定化、阳离子化、接枝共聚等。

(1) 反应点 从结构上可以很清楚地看出，淀粉的化学反应点主要在分子中羟基（—OH）和糖苷键（C—O—C）两个区域，在羟基上发生取代反应，在糖苷键上发生断裂反应。糖苷上的三个羟基分别在C₂、C₃和C₆的位置，表明淀粉的反应同醇相似，但我们不能仅仅把淀粉看作一种醇，因为淀粉具有天然高分

子的特性。

羟基上亲质子氧与葡萄糖链上亲质子氧的竞争,表明淀粉呈现的酸性大于碱性。氧的质子化作用易发生在葡萄糖链上,因而反应由打开 O—H 键开始,而不是由打开 C—O 键开始,所以淀粉不能转变为醇酸卤化物,也不能形成醚或烯,从理论上讲,伯醇基更具反应性。

(2) 催化剂 水解和乙酰化反应用质子催化,通常使用淀粉量的 0.05% ~ 0.5%。在酯化和醚化取代反应中,淀粉分子首先被激活,使 O—H 键亲质子化并促进形成 $\text{St}-\text{O}^-$ 。激活后,淀粉内部的氢键连接更弱或被破坏。用作激活反应的催化剂,NaOH、KOH 等碱性试剂比较合适。一些酞类和氯衍生物参与的反应消耗部分碱,这时碱用量必须还能保证淀粉的激活,淀粉与碱反应形成的是一个复合物而不是醇化物。

催化效果顺序为: $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{胺类}$,如果使用一种碱性的、对质子有惰性的极性溶液,反应将更容易进行。使用极性溶液,如亚甲基亚砷或丁醇,从理论上讲反应产量更高,但应避免溶剂对淀粉的分解。

盐具有加强羟基反应的效果,钠盐对磷酸盐化反应有好的影响。在非均相反应中,盐能阻止碱性溶液中淀粉颗粒的溶胀。为保证合适的反应速度,加盐量为 1%。

淀粉的一些特殊反应的激发:用甲酸处理淀粉,然后甲酰基与取代基交换;在接枝反应中用辐射激发;淀粉自由基是由引发剂引发的,如过氧-金属对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$,或用过酸类、氧化还原对引发等。

(3) 反应机理

① SN_1 机理:试剂 $\text{R}-\text{X}$ 释放出 R^+ 攻击亲质子淀粉 $\text{St}-\text{O}^-$ 。 $\text{St}-\text{O}^- + \text{R}^+ - \text{X}^- \rightarrow \text{St}-\text{O}-\text{R} + \text{X}^-$,可用乙酰化反应、某些酯化反应、烯丙基化反应、三苯甲基化反应、氰乙基化反应等来解释。

② SN_2 机理:是双分子型的,这意味着有中间复合物形成。 $\text{St}-\text{O}^- + \text{RX} \rightarrow \text{St}-\text{O}^- - \text{R}^+ - \text{X}^- \rightarrow \text{St}-\text{O}-\text{R} + \text{X}^-$,可以用酯化反应、甲基化反应、羧甲基化反应等解释。

第四节 变性淀粉的生产工艺

尽管变性淀粉产品种类繁多,使用的淀粉原料不同,变性方法及变性程度也各不相同,但工业上应用最普遍的生产工艺是湿法和干法生产工艺。变性淀粉湿法生产工艺是指淀粉的变性反应在液相(水或醇中)条件下进行,变性淀粉干法生产工艺是指淀粉的变性反应在固相条件下进行。

(一) 湿法生产工艺

湿法生产工艺是将淀粉分散在水或其它有机液体介质中,形成非均相反应体

系，在一定反应条件下进行降解或取代等变性反应，生成变性淀粉。

(1) 工艺流程 一定浓度的淀粉乳送入反应罐后，按工艺要求调整 pH、温度和加入化学药品，达到要求的取代度后终止反应，然后洗涤、脱水、干燥，经过筛分后成品打包。变性淀粉湿法生产工艺流程如图 1-1 所示。

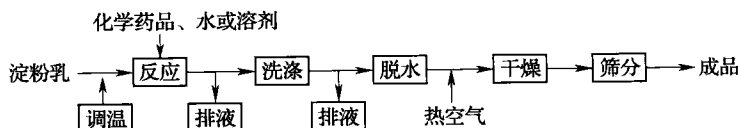


图 1-1 湿法生产工艺流程

(2) 操作要点

① 淀粉乳：湿法生产变性淀粉，其原淀粉可以是由淀粉生产装置直接用管道送来的精制淀粉乳，也可以是商品淀粉。但不论是使用淀粉乳还是干淀粉，在投料前都要经过计量，计算出绝干淀粉的投放量。淀粉乳用波美计测量浓度，并测量淀粉乳的体积，计算出淀粉量。干淀粉的计量则用秤称量或以袋计量，并按化验单计算淀粉中的绝干淀粉量。

② 反应：反应是变性淀粉生产最关键的工序。在搅拌的条件下把淀粉乳加入反应器，同时进行升温，调整 pH，并按生产品种要求按顺序加入一定量的各种化学品，用仪器分析测试反应终点并终止反应。原料、浓度、物料配比、反应温度、时间、搅拌等因素会不同程度地影响反应的进行，影响最终产品质量的稳定性和应用性能的重复性。

反应罐是湿法生产工艺的主要设备，其容积和台数由生产量而定。反应罐由罐体搅拌装置、调温装置、监测装置、排气装置等部分组成。反应罐设有夹套，所以采用夹套加热和冷却。变性反应多为放热反应，待反应进行时，为转移反应热，则采用冷水冷却，以保证反应温度不变。

③ 洗涤：反应结束后，变性淀粉中含有未反应的化学品和反应副产物，这些杂质的存在会影响产品质量，因此要通过洗涤把杂质除掉。大型厂常采用淀粉洗涤旋流器进行逆流洗涤，与淀粉洗涤的设备相同，洗涤级数只要三级或四级。反应后的变性淀粉乳用泵送入旋流器的第一级，洗涤水从旋流器的最后一级加入，变性淀粉与洗水逆流接触，洗涤后的变性淀粉乳从最末级的底流引出，送去脱水，含有洗涤杂质的水则从第一级的顶流排出。排出液中除含有杂质以外，尚含有 5%~8% 的变性淀粉，所以将这部分稀浆再通过三级旋流器进行分离，回收其中的变性淀粉，分离后的洗涤水送污水处理系统处理。采用带式压滤机进行变性淀粉脱水时，洗涤是在压滤机上进行的，脱水后引入洗水滤饼进行洗涤，洗涤和脱水交替进行。

对于小型厂来说，常采用三足式离心机洗涤滤饼；也有用沉淀池进行洗涤的，将反应物放入沉淀池沉淀后，排出上清液，再加水搅拌、沉淀，排出

上清液，最终得到合格的产品。这种方法投资虽少，但洗水用量大、产品收率低。

洗涤系统主要由调浆罐、分离机、旋流器、离心机等设备组成，可根据不同的要求进行组织。

④ 脱水：洗涤以后的变性淀粉乳的浓度为 34% ~ 38%，需要先脱水后才能干燥。

脱水是使用离心式过滤机来完成，与原淀粉生产使用的设备相同。但变性淀粉滤饼的含水量通常在 40% 左右，比用同样条件脱水的原淀粉含水量要高，这是由变性后的淀粉的吸水性和颗粒性质所决定的。采用真空过滤机或带式压滤机对变性淀粉脱水比较合适，脱水的同时还可以对滤饼进行洗涤，省去了专门的洗涤设备。过滤后的滤液中尚含有 5% ~ 8% 的变性淀粉，可送去澄清系统提浓后回收变性淀粉。

脱水系统由离心机、压滤机、精乳罐、回收液罐等设备组成，可根据不同的要求进行组织。

⑤ 干燥：与原淀粉相比，离心脱水以后的湿变性淀粉中含水量较高，干燥也比较困难，处理量下降。变性淀粉干燥用气流干燥机与原淀粉生产用的相同。采用溶剂生产变性淀粉时，为保证溶剂的回收，降低成本，要采用真空干燥机。

干燥根据不同的工艺及产品类型，可采用气流干燥机、流化床干燥机或真空干燥机等进行。

⑥ 筛分：变性淀粉需要具有一定的细度和粒度分布，一般要求 100 目筛的通过率达到 99.5% 以上。所以仅靠干燥过程中自然形成的细度不能满足要求，因此需要对产品进行粉碎和筛分。干燥后的物料绝大部分是均匀的淀粉，送入成品筛进行筛理，筛下物为合格的产品，进行成品打包。筛上物为大粒度或块状不合格产品，经粉碎后返回筛分。

（二）干法生产工艺

干法生产工艺是在干的状态下完成淀粉的变性反应。白糊精、黄糊精及磷酸酯变性淀粉等的生产常用干法生产工艺。干法生产变性淀粉产品收率高、无污染，所以是一种很有前途的方法。

（1）工艺流程 与湿法相比，干法生产的工艺变化比较大，不同的品种其工艺不同。生产时，淀粉乳送入反应器，在一定的温度、pH 条件下淀粉吸附化学药品于表面，经脱水预干燥到一定水分含量后，送入固相反应器进行化学反应。或干淀粉装入混匀器后，喷入化学药品，混合均匀后进行预干燥，然后送入固相反应器进行化学反应。反应结束后，由于产品温度较高并且水分偏低，需经过快速冷却及水平衡，过筛、包装即得产品。变性淀粉干法生产工艺流程如图 1-2 所示。

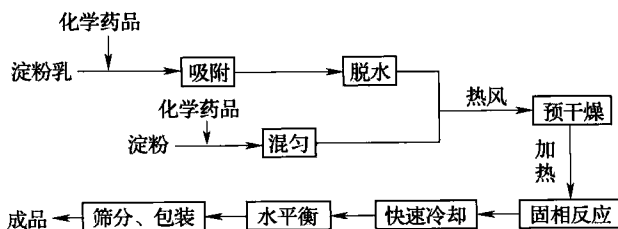


图 1-2 干法生产工艺流程

(2) 操作要点

① 混合：在中小型变性淀粉厂，经常将化学药品用水稀释，在常温下与淀粉在混合器或反应器内混合，混合后系统中含水约 40%。由于水量相对来说比较大，溶在水中的化学品能保证均匀地与淀粉接触，然后再进行脱水、干燥。当然这种工艺要损失一定量的化学药品，工艺也比较复杂。也可以在混匀机里直接喷入化学药品，混合均匀后进行预干燥，这种方法用水量少但淀粉中药品的均匀性差。混匀机多为双轴双搅拌式的，采用双向搅拌装置将洒进来的化学药品与淀粉在干的状态下充分混合，然后再送入下道工序。

② 预干燥：淀粉与化学药品混合后含水 40% 左右，直接在干式反应器中升温进行反应必将引起淀粉糊化，无法进行生产，所以要对淀粉进行预干燥，将水分降至 10% 以下才能保证干式反应的正常进行。生产中一般采用气流干燥器进行预干燥，将湿淀粉干燥至含水 10% 以下时送入干式反应器进行反应。如果不设专门的预干燥器，也可通过控制反应器的温度，在真空条件下于反应器内完成预干燥，但是，一般干燥速度较慢，处理量较少。

③ 反应：变性淀粉干法生产所使用的固相干式反应器有真空固相反应器、夹套式固相反应器及气固相反应器等。干法反应的温度比较高，通常在 120 ~ 160℃，要求固相反应器有性能良好的加热装置，加热多采用蒸汽或导热油。对于夹套式固相反应器，为防止局部过热，通常反应器的体积比较小，其长径比较大。稍大一点的反应器除设加热或冷却的夹套以外，其搅拌轴和搅拌叶都是空心的，可以通入加热和冷却介质。对固相反应器的基本要求是反应要均匀，可保证较高的固相反应温度，同时应具有较高的产率。

干法反应时间要比湿法短得多，通常为 1 ~ 5h，个别也有反应时间较长的。反应终点通过用黏度快速测定仪分析反应物的黏度来确定，有些产品的反应终点通过用快速分析方法测定取代度确定。

④ 增湿：反应结束后物料的水分通常为 1% 以下，而商品变性淀粉的水分要求为不超过 14%，因此需要对产品增加水分含量。增湿设备是通过在搅拌的条件下喷入雾化的水分给产品增湿，达到规定的水分之后排入贮罐。中小型厂采用的冷却、水平衡装置一般为夹套式螺旋输送机，夹套内通冷却水，物料边运输边冷却。同时在螺旋输送机上装水雾化器，喷洒雾状的水与产品混合。

⑤ 筛分：干法反应的物料中同样会有一些块状物，所以要进行筛分，通过一定孔目的筛子的筛下物作为成品去包装，筛上少量的团块经粉碎后重新进入筛分系统过筛。

第五节 现代分析技术在变性淀粉研究中的应用

淀粉作为仅次于纤维素的可再生性资源，已成为食品、纺织、造纸、医药、饲料、石油钻井、建筑涂料等众多现代工业中重要的原辅料。近年来，国内外的科技工作者对淀粉进行了广泛深入的研究，随着研究的深入，传统的分析手段已无法满足淀粉科学发展的需要，一些高分子物理研究中运用的分析方法在淀粉研究中逐渐获得应用。其可以用来分析淀粉的表面形貌、微观结构、热力学性质、平均分子质量分布以及聚集态的结构和性质等，这将有利于了解淀粉特性，推广其应用范围，改善其使用效果。下面分别介绍高分子物理近代分析方法在淀粉研究中的应用。

一、显微技术在淀粉研究中的应用

(一) 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 是 20 世纪 60 年代中期发展起来的一种多功能的新型显微镜，是用扫描电子束照射到样品上产生的二次电子、反射电子、吸收电子以及透射电子等作为信息并经电子线路放大，而后控制阴极射线管的辉度来显示成像。其特点是：图像景深长，视野大，分辨率高，富有立体感和真实观；对样品的厚度无苛刻的要求；试样的制备方法简便，在样品的表面蒸镀或溅射一层金属薄膜即可观察其表面形貌。由于一般淀粉粒的直径为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ，因此扫描电子显微镜非常适合用于研究淀粉颗粒经物理、化学处理后的表面微观结构变化情况。

根据长谷川信弘提供 SEM 照片可清晰地见到多孔淀粉颗粒表面的多孔结构。与原淀粉相比，多孔淀粉的表面变粗糙，外形轮廓变模糊，在颗粒表面分布着圆形小孔，大部分孔一直延伸到颗粒的中心附近，整个淀粉颗粒成蜂窝状的中空结构。Hoover 等应用扫描电子显微镜研究抗性淀粉的形成，观察发现直链玉米淀粉是直径 $5 \mu\text{m}$ 的颗粒状结构，当经过一个糊化 - 老化过程后，颗粒结构发生巨大变化，颗粒状消失，形成可见的连续的海绵状、多孔网络结构。

(二) 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 是利用光学检测法或隧道电流检测法，通过测量探针与样品表面原子间的力场作为成像的原始信号，从而获得样品表面形貌的三维信息。原子力显微镜具有操作方便、适用广、分辨率高等优点，目前其已被用来观察淀粉溶液的淀粉颗粒表面的拓扑结构、分子链的分

子结构和淀粉颗粒内部的纳米结构。

Baldwin 等用高分辨率 AFM 观察小麦淀粉颗粒表面的拓扑形貌,发现淀粉的表面有 10 ~ 50nm 的凸起。Ohtani 等报道用 AFM 观测破碎淀粉颗粒,得到的破碎淀粉颗粒断面上有直径为 30nm 左右的淀粉微粒子的存在。McIntire 等采用非接触式 AFM 观察了直链淀粉的纳米结构,发现直链淀粉分子在水溶液中分散较好。Ridout 等在制样过程中用 AFM 来观察原淀粉颗粒的内部结构,看到淀粉颗粒内部接近脐点位置的生长环和硬结晶壳层中的微粒子 (blocklet) 结构。

(三) 透射电子显微镜 (TEM)

透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 是将电子束打到样品上,利用磁透镜对透射电子和部分散射电子进行放大成像。透射电镜可以观察到非常细小的结构,但通常不能直接观察高聚物材料需制成超薄的切片样品,而且为了得到反差好、清晰的图像可将试样染色。透射电镜可以用来研究淀粉的形态结构、分子质量及其分布等。

Gllant 等采用 TEM 对细菌 α -淀粉酶酶解淀粉的切片观察,看到酶对相交替的无定型层和结晶层作用的敏感性不同,被酶作用过的部位呈锯齿状。Richardson 等报道采用 TEM 研究不同木素磺酸盐对淀粉糊化冷却后形成凝胶网络结构的影响。

二、差示扫描量热法 (DSC) 在淀粉研究中的应用

差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 是指在程序控制温度下,连续地测定物质发生物态转化过程中的热效应,根据所获得的 DSC 曲线来确定和研究物质发生相转化的起始和终止温度、吸热和放热热效应以及整个过程中的物态变化规律。它可以分析淀粉在物理化学变化过程中的热力学状态,如淀粉的糊化性质、老化特性、糊化与老化动力学、玻璃化相变及淀粉与脂肪复合物的特性等。

Nodaa 等人研究了支链淀粉的链长分布和淀粉糊化特性的关系,分析了不同链长分布与 DSC 测定中起始糊化温度 (T_o)、峰值糊化温度 (T_p) 以及糊化焓 (ΔH) 的关系。Vodovotz 等通过检测小麦淀粉重结晶凝胶网络的形成过程,根据 DSC 曲线中融化热焓值的大小计算出老化淀粉结晶的含量,判断淀粉的老化程度。Jang 等应用 DSC 来研究蔗糖对小麦淀粉玻璃化转变的影响,得出如下结论:与不含蔗糖的小麦淀粉相比,随着蔗糖在淀粉中添加比例的增加,混合物的玻璃化转变温度下降。

三、X-射线衍射法 (XRD) 在淀粉研究中的应用

当高速电子冲击到阳极靶上时就产生 X-射线,它是一种电磁波,具有波粒二象性,波长较光波更短一些。X-射线衍射的波长正好与物质微观结构中的原