



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107189085 A

(43)申请公布日 2017.09.22

(21)申请号 201710545948.9

A61K 47/36(2006.01)

(22)申请日 2017.07.06

A23L 29/30(2016.01)

(71)申请人 中国热带农业科学院农产品加工研究所

G01N 33/53(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

地址 524000 广东省湛江市霞山区人民大道南48号

(72)发明人 夏文 李积华 胡洋 王飞
魏晓奕 林燕云

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理事务所(普通合伙) 11371

代理人 齐云

(51)Int. Cl.

C08J 3/12(2006.01)

D21H 19/54(2006.01)

D21H 19/10(2006.01)

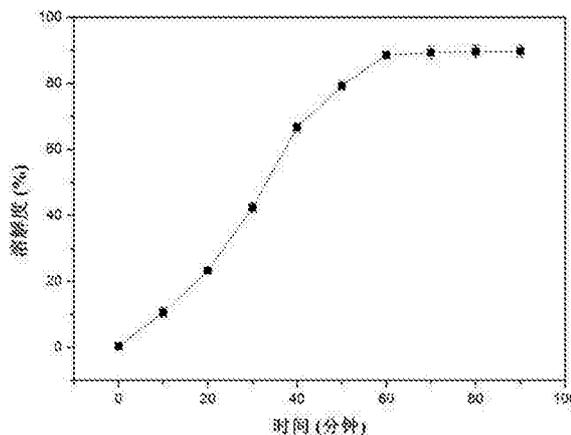
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种纳米淀粉及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及纳米颗粒制备和食品医药领域,具体而言,涉及一种纳米淀粉及其制备方法与应用。所述的纳米淀粉的制备方法包括:将淀粉干基经振动超微粉碎后再进行高速射流处理,得到纳米淀粉。本发明通过将超微粉碎与高速射流技术联用,制得的淀粉颗粒可达纳米级别,且具有更好的稳定性。



1. 一种纳米淀粉的制备方法,其特征在于,包括:将淀粉干基经振动超微粉碎后再进行高速射流处理,得到纳米淀粉。

2. 根据权利要求1所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,所述淀粉干基经振动超微粉碎处理的时间 $\geq 60\text{min}$,优选为 $60\text{min}\sim 100\text{min}$ 。

3. 根据权利要求1所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,将淀粉干基经振动超微粉碎后,把所得的淀粉样品加水配置成淀粉乳液后再进行高速射流处理。

4. 根据权利要求3所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,所述淀粉乳液的浓度为 $8\text{w/w}\%\sim 12\text{w/w}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,所述高速射流处理的压力为 $220\text{MPa}\sim 260\text{MPa}$ 。

6. 根据权利要求5所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,所述高速射流处理的过程中保持样品温度在 30°C 以内;

优选的,处理次数为 $1\sim 3$ 次。

7. 根据权利要求1所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,所述淀粉干基纯度 $\geq 99\%$,含水量 $\leq 20\text{w/w}\%$ 。

8. 根据权利要求1所述的纳米淀粉的制备方法,其特征在于,所述淀粉干基为木薯淀粉、红薯淀粉、大米淀粉或玉米淀粉中的一种或多种。

9. 权利要求1~8任一项所述的制备方法制备得到的纳米淀粉。

10. 权利要求9所述的纳米淀粉在作为药物载体、免疫分析反应中标记物载体、造纸涂布原料或辅料以及食品加工辅料中的应用。

一种纳米淀粉及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米颗粒制备和食品医药领域领域,具体而言,涉及一种纳米淀粉及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 淀粉(starch)是由通过糖苷键连接的大量葡萄糖单元组成的聚合碳水化合物,属于多糖类物质的一种。制造淀粉是绿色植物贮存能量的一种方式。淀粉也是人类饮食中最常见的碳水化合物,广泛存在于马铃薯,小麦,玉米,大米,木薯等主食中。

[0003] 纯淀粉是一种白色,无味,无臭的粉末,不溶于冷水或酒精,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。淀粉因分子内氢键而卷曲成螺旋结构,可分为直链淀粉(糖淀粉)和支链淀粉(胶淀粉)。前者为无分支的螺旋结构;后者以24~30个葡萄糖残基以 α -1,4-糖苷键首尾相连而成,在支链处为 α -1,6-糖苷键。直链淀粉遇碘呈蓝色,支链淀粉遇碘呈紫红色。这是由于淀粉螺旋中央空穴恰能容下碘分子,通过凡得瓦力,两者形成一种蓝黑色错合物。

[0004] 淀粉在食品工业中被加工以产生多种糖。淀粉在温水中溶解产生糊精,这可以用作增稠剂,硬化则作为粘接剂。淀粉在非食品工业最广泛的用途是在造纸过程中作为粘合剂。淀粉同时也是来源最广泛的天然资源之一,然而,天然淀粉在食品工业中进行利用时常会产生一些限制,而这些限制中很重要的一点便是淀粉的颗粒大小。

[0005] 淀粉颗粒在物理破碎下,随着大小、形貌和均匀度的改变,分子结构也发生变化,从而导致理化性质如分散性、溶解度、糊化性质和化学活性等相应发生变化。与传统的化学变性方法相比,采用物理法破碎淀粉,使其颗粒微细化是淀粉深加工的一种新思路,产品具有更广泛的用途。

[0006] 很多报道都宣称单一方式的微粉化处理可能会影响淀粉的理化性质,但是要用单一的超微粉碎处理得到纳米淀粉很难,成本也很高。

[0007] 高速射流技术(high speed jet,HSJ)是一种具有超高速度的新型装置组合,可用于制备纳米尺寸,与液-液冲击的方式不同,其原理基于液-固冲击模型。然而目前在现有技术中,常常是单独利用高速射流技术制备纳米级制品,其制备效率不高,且用在纳米淀粉的制备中效果也不佳。

[0008] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种纳米淀粉的制备方法,以解决上述问题。

[0010] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0011] 本发明涉及一种纳米淀粉的制备方法,包括:将淀粉干基经振动超微粉碎后再进行高速射流处理,得到纳米淀粉。

[0012] 超微粉碎作为一种物理改性技术,其原理是通过振动的铁棒通过其与淀粉之间的挤压膨胀,从而达到破碎作用。利用物理方法(机械或流体动力)克服淀粉内部之间的凝聚

力,并使之破碎,这种技术能有效的提高淀粉在水中的溶解性。

[0013] 高速射流技术在细胞破碎,乳化、乳液颗粒的细化等领域广泛应用,使得超微水平的淀粉纳米化。

[0014] 本发明通过将两种技术联用,制得的纳米淀粉粒径可达纳米级别,且具有更好的稳定性。

[0015] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,所述淀粉干基经振动超微粉碎处理的时间 $\geq 60\text{min}$,更优选为 $60\text{min}\sim 100\text{min}$,最优选为 60min 。

[0016] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,将淀粉干基经振动超微粉碎后,把所得的淀粉样品加水配置成淀粉乳液后再进行高速射流处理。

[0017] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,所述淀粉乳液的浓度为 $8\text{w/w}\%\sim 12\text{w/w}\%$;更优选为 $9\text{w/w}\%\sim 11\text{w/w}\%$;或 $10\text{w/w}\%$ 。

[0018] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,所述高速射流处理的压力为 $220\text{MPa}\sim 260\text{MPa}$;

[0019] 更优选的,所述高速射流处理的压力为 $230\text{MPa}\sim 250\text{MPa}$;或 240MPa 。

[0020] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,所述高速射流处理的过程中保持样品温度在 30°C 以内;优选为 $4^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$,更优选为 $10^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$,还可以选择 15°C 。

[0021] 更优选的,处理次数为 $1\sim 3$ 次。

[0022] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,所述淀粉干基纯度 $\geq 99\%$,含水量 $\leq 20\text{w/w}\%$;

[0023] 更优选的,所述淀粉干基纯度 $\geq 99.7\%$,含水量 $\leq 14.8\text{w/w}\%$;

[0024] 优选的,如上所述的纳米淀粉的制备方法,所述淀粉干基为木薯淀粉、红薯淀粉、大米淀粉或玉米淀粉中的一种或多种。

[0025] 如上所述的制备方法制备得到的纳米淀粉。

[0026] 如上所述的纳米淀粉在作为药物载体、免疫分析反应中标记物载体、造纸涂布原料或辅料以及食品加工辅料中的应用。

[0027] 免疫分析现已作为一种常规分析方法,对蛋白质、抗原、抗体人、乃至整个细胞定量分析发挥着巨大的作用。淀粉分子有很多羟基,既有强亲水性,对非特异性蛋白吸附量很少,因此可被广泛地作为新型标记物载体来使用。

[0028] 此外,纳米淀粉微球在药物控释体系也有着重要的应用价值。某些药物中有在特定部位才能发挥其药效,同时又容易被消化液中的各种酶分解,因此,口服药的药效并不理想,故用纳米淀粉微球作药物载体,避免药物受酶作用,并可控制药物的释放速度。

[0029] 改性纳米淀粉用作纸张涂布粘合剂,可以取代现有涂料配方中的涂布淀粉和部分胶乳,从而降低纸张涂布成本,且有利于配置高固含量、低粘度的涂料。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图1为溶解度随预处理时间的变化曲线；

[0032] 图2为通过扫描电子显微镜 (SEM) (图2A,B) 和透射电子显微镜 (TEM) (图2C) 拍摄的样品形态照片。

具体实施方式

[0033] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0034] 实施例

[0035] 1. 实验材料和方法

[0036] 1.1 材料

[0037] 木薯淀粉(泰国泰国进出口,泰国曼谷)是从泰国的一家食品厂购买的,纯度和其含水量分别为99.70%和14.80% (w/w)。所有使用的化学品均为分析纯。

[0038] 1.2 纳米淀粉的制备

[0039] 木薯淀粉经振动超细磨 (WZJ6型贝利粉碎机,济南倍力粉公司) 预处理60分钟 (MT60),之所以选择预处理60分钟是由于60min时溶解度已经较为理想,可以为后续高速射流步骤打下基础。溶解度随处理时间的变化曲线如图1所示。

[0040] 溶解度测定方法为:

[0041] 取30mL 1% (w/v) 的的淀粉乳液置于50mL离心管中,在热水浴锅中加热糊化30min,在2000g条件下离心20min,取上清液置于培养皿中105℃烘干10h,称重。

[0042]
$$\text{溶解度}(\%) = \frac{\text{上清液中可溶性淀粉的质量}(g)}{\text{淀粉样品的质量}(g)} \times 100$$

[0043] 把所得的淀粉样品加蒸馏水配置成淀粉乳液后再进行高速射流处理,所述淀粉乳液的浓度为8w/w%~10w/w%。然后在TS系列台式细胞破碎机 (TS 1.1kw型高压细胞破碎机,英国Constant Systems Limited公司) 中以240Mpa的压力进行HSJ处理,高速射流处理的过程中保持样品温度在30℃以内,一次循环 (HSJ1)。将样品真空过滤,并在40℃的烘箱中干燥24小时并研磨分析。

[0044] 2. 分析方法

[0045] 2.1 形态学分析

[0046] 处理前的淀粉 (native组) 和处理60分钟组 (MT60) 的显微结构图像以扫描电子显微镜 (S-4800, Hitachi Limited, Tokyo, Japan) 从3.0kV和1000倍放大倍数获得。纳米淀粉 (HSJ1组) 直接用TEM (JEM-100, JEOL, Tokyo, Japan) 在100kV的加速电压下进行观察。

[0047] 2.2 Zeta电位测量

[0048] 将8毫升样品 (通过200目筛) 加入到40mL去离子水中。将木薯淀粉-水悬浮液通过搅拌棒完全分散,将上清液直接注入纳米ZS MPT (Malvern Instrument Inc., London, UK) 的毛细管中。每个样品重复三次,Zeta电位值由仪器软件直接获得。

[0049] 2.3. 热力学分析:

[0050] 热力学分析采用差示扫描量热法 (DSC)。称取冷冻干燥的样品3mg左右,然后用微

量调节注射器加入一定量蒸馏水,使样品和水的比例达到1:2(w/w)。样品经过5h的平衡,然后以 $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的加热速率从 20°C 升温到 100°C 。在这一阶段的过程中,样品的起始温(T_0),峰值温度(T_p),终止温度(T_c)和糊化焓值(ΔH_g)都可以得到。

[0051] 2.4统计分析。

[0052] 所有的实验均重复三次。使用SPSS (SPSS Inc.,1998,Chicago,IL,USA) 9.0版for Windows (Duncan's test) 进行分析数据。结果表示为平均值 \pm 标准偏差。以 $P<0.05$ 作为有统计学意义的显著性差异。

[0053] 3.结果与讨论

[0054] 3.1形态学分析结果

[0055] 通过扫描电子显微镜 (SEM) (图2A,B) 和透射电子显微镜 (TEM) (图2C) 研究了所有样品的形态。可以看出,天然木薯淀粉颗粒 (naive) 呈球形,表面光滑。超微60mins处理的木薯淀粉颗粒 (MT60) 结构严重破坏,失去了球形结构,并且在颗粒表面出现裂纹,表面变得粗糙和松散。而如图2C所示,HSJ处理1个循环后的纳米淀粉 (HSJ1组),呈现出循环的球状结构且相互聚集在一起的形态,为纳米柱状。纳米柱可能是由于淀粉分子的破坏所导致的。

[0056] 3.2 Zeta电位分析结果

[0057] 所有样品的Zeta电位如表1所示。天然木薯淀粉 (naive) 的Zeta电位为 -4.90mv ,表明天然木薯淀粉颗粒发生聚集,超微60mins处理的木薯淀粉颗粒 (MT60) 的Zeta电位减小到 -13.7mv 。纳米淀粉 (HSJ1组) 后点位进一步降低至 -17mv 。由于Zeta电位的大小可以作为胶体系统的潜在稳定性的指标,因此这个结果表明纳米淀粉比天然木薯淀粉具有更好的溶解性。此外,Zeta电位的绝对值越大,代表胶体系统越稳定。

[0058] 表1.热力学和电位分析

[0059]

样品名称	起始糊化温度 T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	峰值温度 T_p ($^{\circ}\text{C}$)	终止温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$)	焓变 ΔH_g (J/g)	Zeta电位 (mw)
native	$63.83\pm 0.11a$	$68.27\pm 0.21a$	$77.70\pm 0.10a$	$2.07\pm 0.07a$	$-4.90\pm 0.08a$
MT60	$57.07\pm 0.10b$	$64.21\pm 0.10b$	$72.40\pm 0.10b$	$1.39\pm 0.03b$	$-13.7\pm 0.03b$
HSJ1	---	---	---	---	$-17\pm 0.07c$

[0060] 数据表示为三次测量的平均值 \pm 标准偏差。每列中的显著差异用不同的字母表示 ($p<0.05$)。

[0061] 3.3DSC分析

[0062] 差示扫描量热法 (DSC) 用于研究样品的糊化特性。各样品的糊化特性如表1所示。与naive组相比,MT60中的糊化温度(T_0, T_p, T_c)和糊化回生焓值(ΔH_g)在超微60mins处理的木薯淀粉达到最低值。这表明MT60的热性能发生变化。原因可能是在微粉化过程中淀粉发生预糊化,导致 ΔH_g 和糊化温度(T_0, T_p, T_c)的降低。 ΔH_g 的降低证实了晶体结构的破坏,这也与SEM获得的结果一致。然而,在纳米淀粉 (HSJ1) 中未检测到糊化温度(T_0, T_p, T_c)和糊化焓值(ΔH_g),表明样品在经HSJ处理后已经完全糊化。

[0063] 综上所述,通过形态学分析证实,通过HSJ预处理微粉化后能够得到纳米淀粉。纳米淀粉的Zeta电位从 -4.9 (naive) 到 -17mw 显著降低,并且没有检测到糊化温度和糊化焓值,表明纳米淀粉在HSJ处理后已经完全糊化。本发明可以提供一种新的生产纳米淀粉的方

法,这将扩大纳米淀粉在食品加工中的应用。

[0064] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,但本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

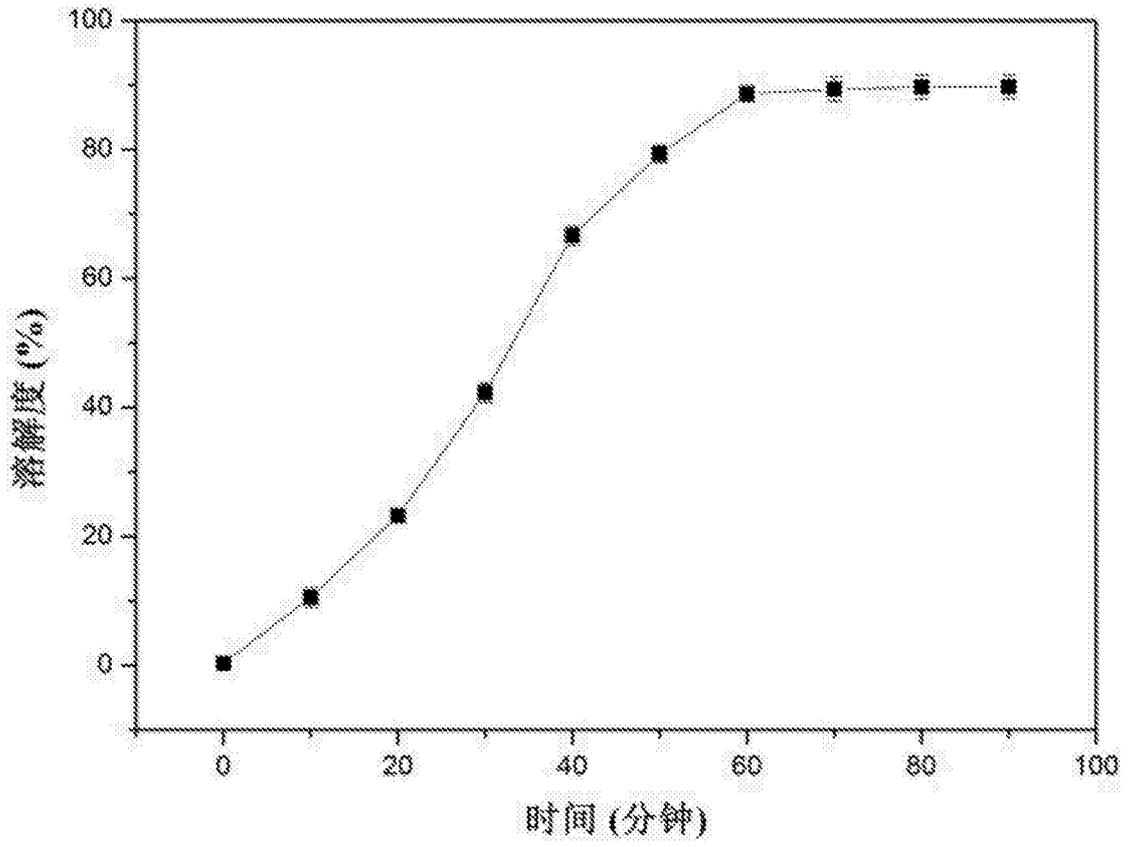
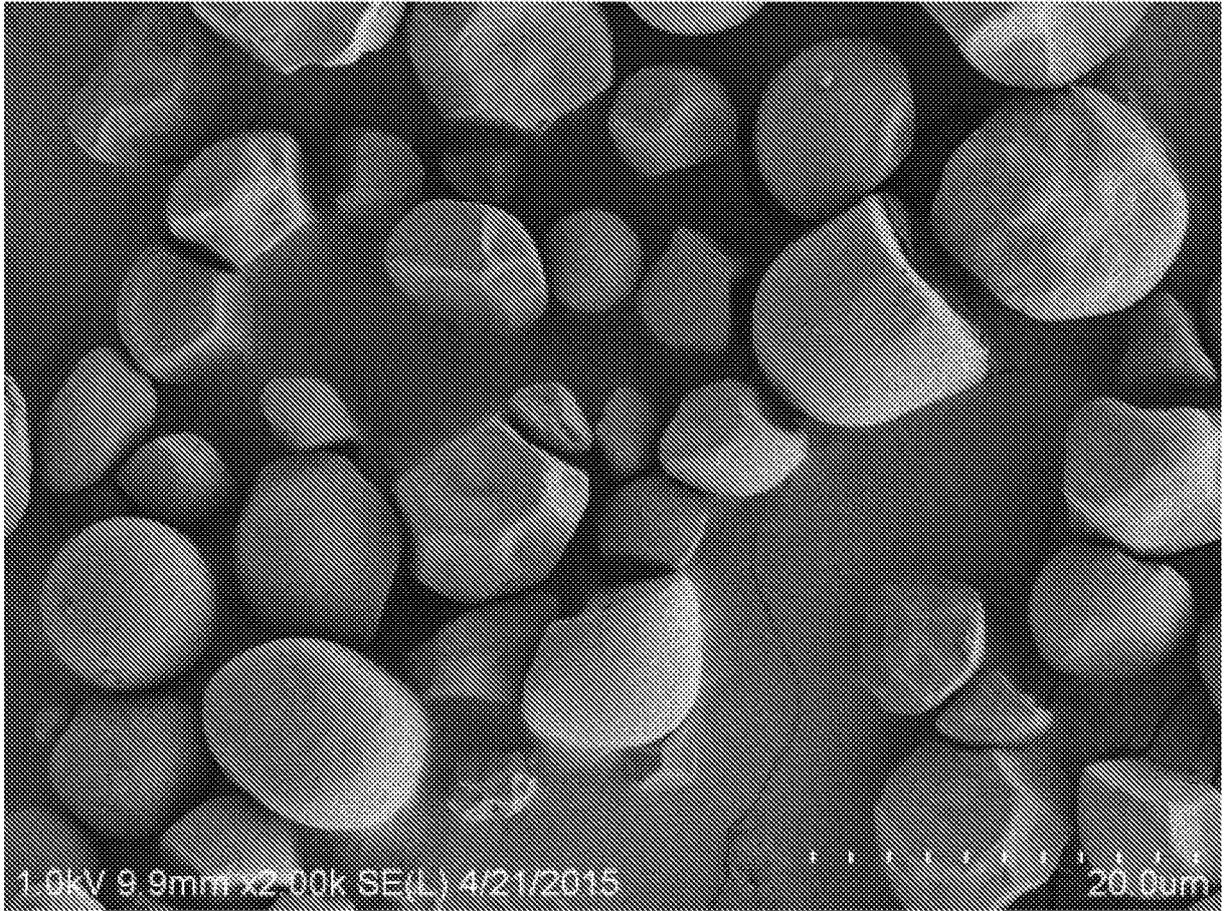
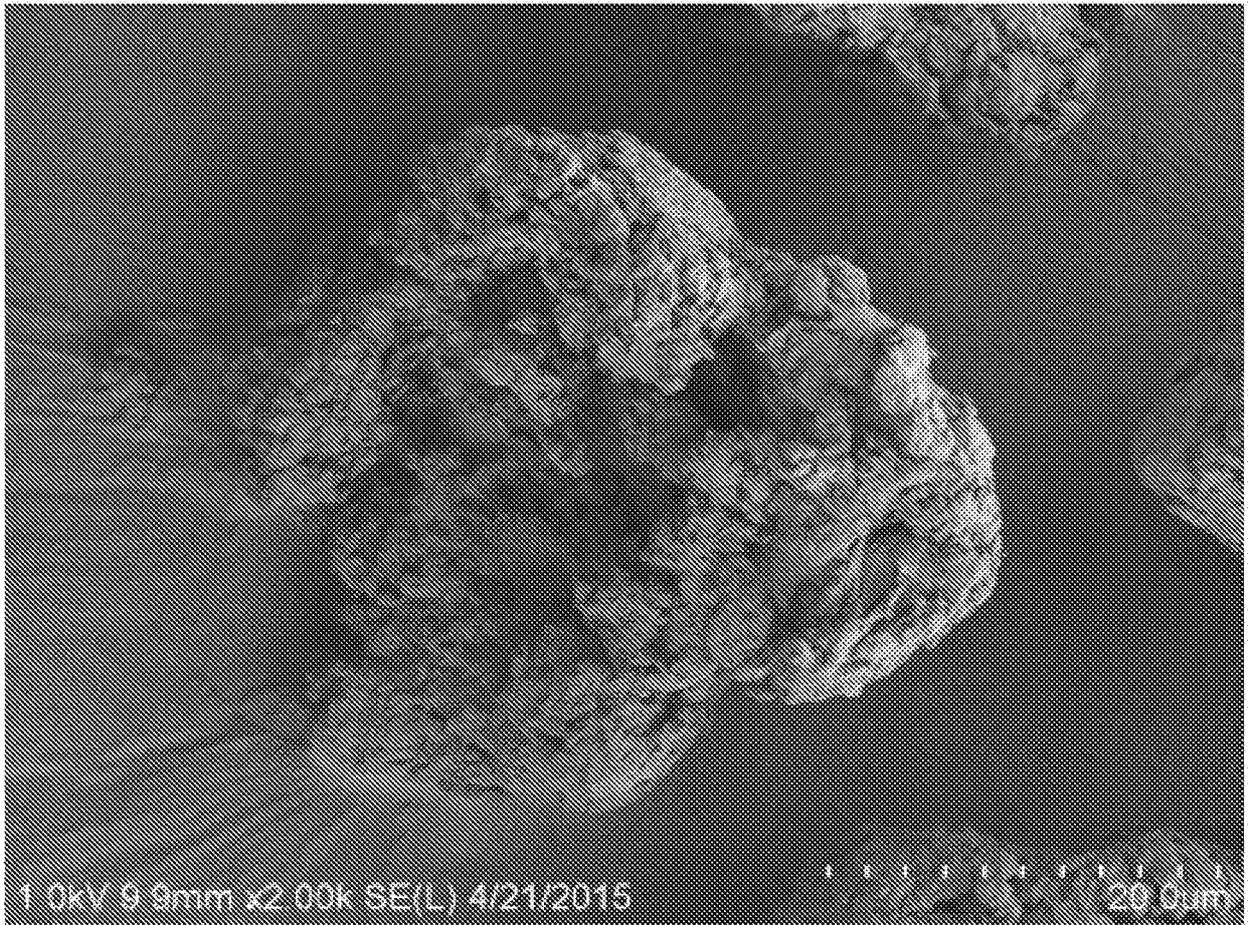


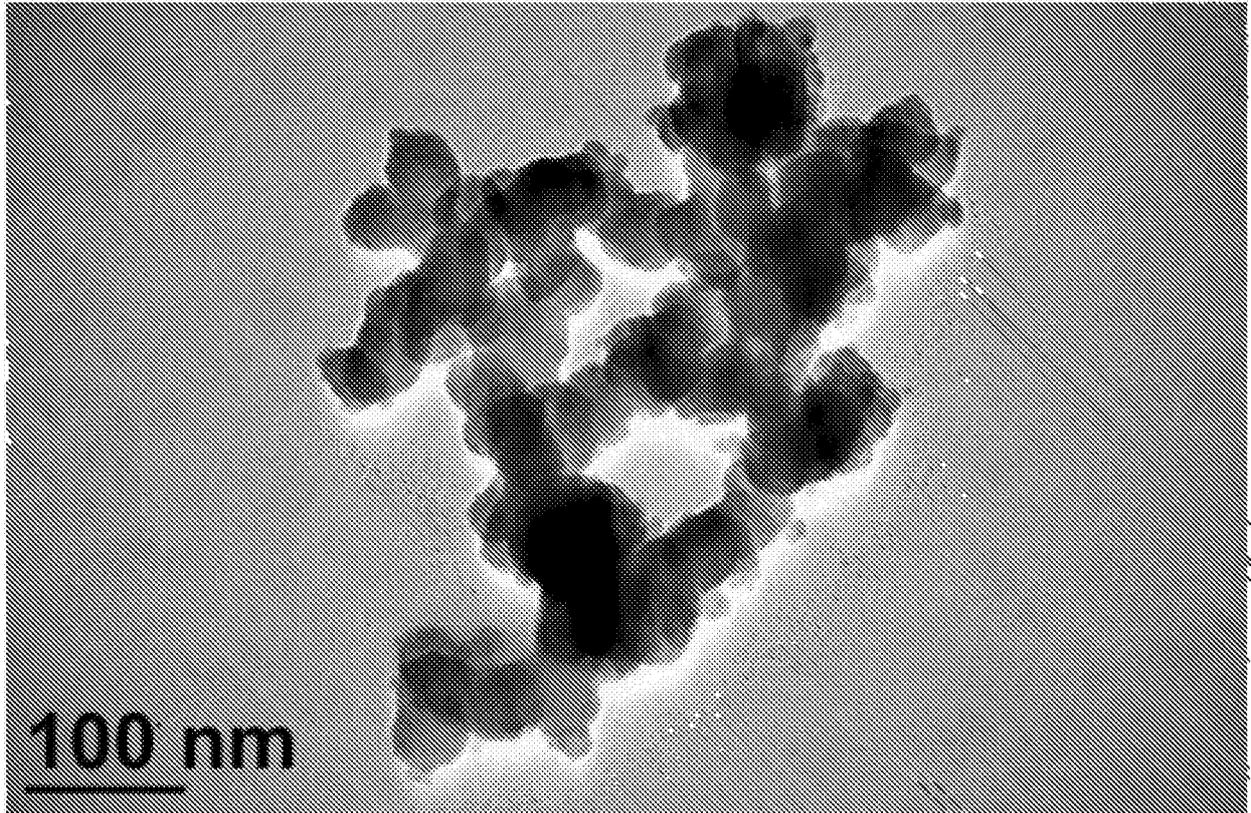
图1



A



B



c

图2

专利名称(译)	一种纳米淀粉及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN107189085A	公开(公告)日	2017-09-22
申请号	CN2017110545948.9	申请日	2017-07-06
[标]申请(专利权)人(译)	中国热带农业科学院农产品加工研究所		
申请(专利权)人(译)	中国热带农业科学院农产品加工研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国热带农业科学院农产品加工研究所		
[标]发明人	夏文 李积华 胡洋 王飞 魏晓奕 林燕云		
发明人	夏文 李积华 胡洋 王飞 魏晓奕 林燕云		
IPC分类号	C08J3/12 D21H19/54 D21H19/10 A61K47/36 A23L29/30 G01N33/53 C08L3/02		
CPC分类号	C08J3/12 A23L29/30 A23V2002/00 A61K47/36 C08J2303/02 D21H19/10 D21H19/54 G01N33/53 A23V2250/5118		
代理人(译)	齐云		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及纳米颗粒制备和食品医药领域领域，具体而言，涉及一种纳米淀粉及其制备方法与应用。所述的纳米淀粉的制备方法包括：将淀粉干基经振动超微粉碎后再进行高速射流处理，得到纳米淀粉。本发明通过将超微粉碎与高速射流技术联用，制得的淀粉颗粒可达纳米级别，且具有更好的稳定性。

