



淀粉的胶体特性与调控

顾正彪^{1,2*}, 吕欣欣^{1,2}, 洪雁^{1,2}, 程力^{1,2}, 李兆丰^{1,2}, 李才明^{1,2}, 班宵逢^{1,2}

1. 江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122

2. 江南大学食品学院, 无锡 214122

*通讯作者, E-mail: zhengbiaogu@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2023-01-17; 接受日期: 2023-04-24; 网络版发表日期: 2023-07-04

摘要 淀粉是由葡萄糖缩聚而成的一种天然高分子化合物, 作为自然界来源非常丰富的一种多糖, 是人体的主要能量来源与工业加工的重要原辅料. 淀粉分子中含有的丰富羟基使其具有较强的亲水性, 成糊后具有增稠稳定、黏接等作用, 胶体特性显著. 但是, 天然淀粉因自身结构的局限性、分子链易重排, 其应用范围和效果受到一定限制. 因此, 本文综述了淀粉颗粒结构和分子结构对其胶体特性的影响, 阐述了通过物理、化学、生物改性及植物遗传育种等方式精准设计淀粉结构的原理和方法, 实现淀粉胶体性能的调控, 以为淀粉胶体的科学应用提供参考.

关键词 淀粉, 胶体, 结构, 性能, 调控

1 引言

胶体又称胶状分散体, 是一种热力学不稳定的非均相混合物, 胶体中含两种不同状态的物质: 分散相和连续相. 胶体实质是分散相粒尺寸在1 nm~1 μm之间的分散体系^[1], 可分为亲水胶体和疏水胶体两种. 亲水胶体一般含有较多的亲水基团(如羟基、羧基、氨基等), 表现出丰富的功能特性. 淀粉作为一种可再生的天然高分子碳水化合物, 其分子链上含有多个羟基, 成糊后具有独特的流变特性, 且冷却后可以形成凝胶, 呈现出一定的胶体特性. 目前, 淀粉的胶体特性已在造纸、纺织、医药、食品和精细化工等多个领域得到广泛应用. 与其他胶体相比, 受天然淀粉颗粒结构和分子结构的局限性, 淀粉胶体的形成需要经过糊化, 淀粉糊存在回生、酸碱降解、剪切变稀等问题, 其胶体特性

未能完全满足应用需求, 亟需进一步通过结构修饰, 调控其性能, 满足不同应用领域的需求或提高其使用效果.

本文主要阐述了淀粉的颗粒、分子结构及其对胶体特性的影响, 并从后端调控(淀粉物理改性、化学改性和生物改性)和前端调控(植物遗传育种)的角度, 概括了淀粉结构设计对其胶体特性的调控机制, 以为淀粉质胶体的开发、研究及应用提供一定的理论指导.

2 淀粉结构及其对胶体特性的影响

如图1所示, 天然淀粉于水悬浮液中, 在逐步加热至糊化温度过程中, 淀粉颗粒逐渐溶胀直至破裂, 直链淀粉(amylose, AM)浸出, 支链淀粉(amylopectin, AP)无

引用格式: Gu Z, Lv X, Hong Y, Cheng L, Li Z, Li C, Ban X. Colloidal properties and regulation of colloidal properties of starch. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1125–1133, doi: 10.1360/SSC-2023-0024

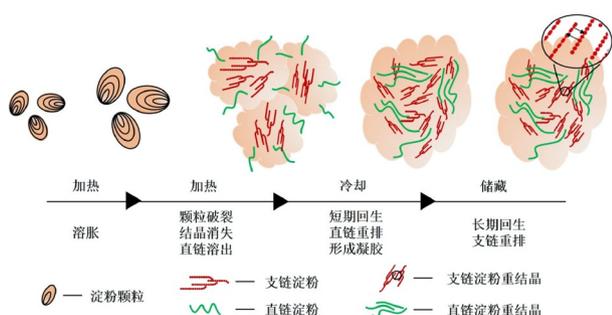


图1 不同阶段的淀粉质胶体(网络版彩图)
Figure 1 Starchy colloid at different stages (color online).

序分散, 体系黏度不断增加; 在继续升温或保温过程中, 淀粉间氢键进一步断裂, 体系黏度达到最大值^[2]; 冷却过程中, 由于分子运动减慢, AM分子和AP分子以氢键形式重新排列成微晶束, 淀粉凝胶初步形成; 贮藏一段时间后, AP之间形成更多微晶束, 进一步增强淀粉凝胶强度. 淀粉糊独特的胶体特性来源于自身结构中的多个羟基, 在淀粉糊化的过程中, 构型复杂的淀粉结构提供了密集的氢键供体和受体, 混乱状态的淀粉分子链分散在水中成为胶体, 因此淀粉糊具有增稠稳定、黏接等功能. 淀粉结构对于淀粉胶体特性的影响主要是指淀粉结构对淀粉糊的糊化特性、流变特性、黏接特性及凝胶特性等的影响.

2.1 淀粉颗粒结构对胶体特性的影响

如图2所示, 淀粉颗粒结构是指淀粉分子天然的聚集体. 天然淀粉在植物体中以离散颗粒的形式存在, 在不同植物中有不同的形态, 呈现圆形、椭圆形、卵形或细长到扁平、透镜状或多面体, 直径从亚微米到100 μm以上^[3]. 同种植物中, 也会存在不同大小和形状的颗粒, 如小麦和大麦, 具有两种大小不同的颗粒^[4], 大颗粒(A颗粒)直径在15~19 μm之间, 小颗粒(B颗粒)在3.1~3.7 μm之间, 不同大小的颗粒在淀粉质胶体中具有不同的黏度、凝沉性^[5].

淀粉颗粒结构通过影响淀粉溶解特性、糊化特性、流变特性及凝胶特性等来改变淀粉胶体特性. 颗粒内部有序化程度是影响淀粉溶解度及膨胀度的重要因素^[6], 温度达到一定程度时, 颗粒内部有序化程度较低的部位易被水分侵入, 而颗粒内部有序化程度高的部位不易吸水膨胀、溶解. 淀粉颗粒具有半结晶性, 其中AP的短链形成双螺旋, 其结晶有助于提高淀粉颗

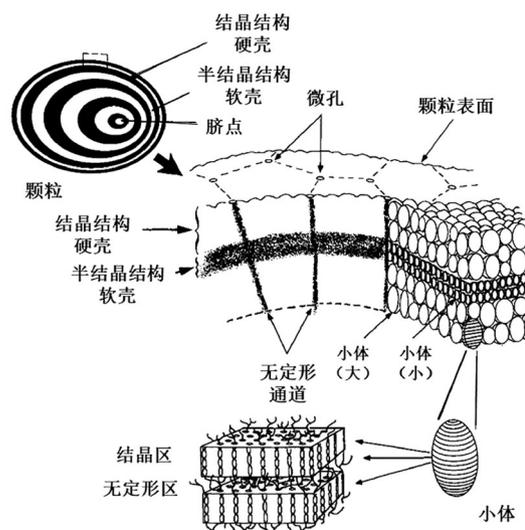


图2 淀粉的颗粒结构^[5]
Figure 2 Granular structure of starch [5].

粒内部的紧密度, 而AM在结晶区中以无定形态存在, 降低淀粉颗粒中的晶体密度. 在糊化过程中, 与马铃薯淀粉颗粒相比, 玉米淀粉颗粒更容易浸出AM, 从而在淀粉糊化冷却后表现出更强的凝胶强度.

广角X射线散射(X-ray diffraction, XRD)表明, 天然淀粉晶型一般可以分为A、B和C型^[7], 淀粉颗粒结晶类型会影响淀粉的糊化特性. 不同晶型的淀粉颗粒中, 晶胞结合水的方式和数量并不相同, 淀粉颗粒内部水分的分布会影响其糊化过程及淀粉胶体的流动性. 此外, 相同的前处理方式对不同晶型淀粉结晶度的影响并不相同, Dome等^[8]研究了行星磨机中机械活化对淀粉非晶化的影响, 发现淀粉样品非晶化所消耗的能量取决于淀粉晶体结构的类型, 具有C型结构的木薯淀粉, 机械活化后结晶度降低幅度最大, 调控淀粉的结晶度能够拓宽其工业应用范围.

随着研究手段的不断深入, 除上述淀粉颗粒大小、内部有序化程度、晶型等影响淀粉胶体特性的因素外, 近几年淀粉颗粒微孔、小体结构对于淀粉胶体特性的影响也得到了较多的关注. 通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、激光共聚焦显微镜(confocal laser scanning microscope, CLSM)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)可以观察到, 在玉米、小米、高粱、小麦和大麦等谷物淀粉的颗粒表面存在微孔, 其被认为是连接颗粒脐点的空

腔到颗粒外表面孔道(直径5~400 nm)的端口^[9]. 工业上应用的颗粒状冷水可溶淀粉在原有淀粉微孔和通道存在的基础上, 通过改性手段(如酒精碱法改性)增大溶解度同时产生更多孔洞, 提高自身对体系中特定物质的负载从而达到稳定效果, 如可通过吸附蛋白、酚类物质等提高淀粉对生物活性物质的增稠稳定性. SEM和AFM显示了淀粉颗粒内部小体的存在^[10,11], 其大小因物种而异, 约为10~300 nm^[12]. 小体由AP分子外链形成双螺旋的结晶区和AM长链的无定形区以一定周期交替而成^[13]. 不同种类淀粉小体(颗粒内部)膨胀能力存在差异^[14], 其在颗粒内部排列的均匀性及有序性、尺寸的大小及均匀性能够影响原淀粉糊化特性与流变特性.

淀粉颗粒中的少量非碳水化合物约占淀粉质量的百分之几, 但尽管含量低, 其对淀粉的溶胀和糊化特性具有一定影响^[15]. 修琳等^[16]研究发现蛋白质的存在能够提高淀粉的糊化温度, 延长糊化时间, 并降低了峰值黏度、终值黏度、崩解值及回生值, 降低淀粉糊的剪切应力与稠度系数 K . 脂质在许多根、块茎淀粉中较少^[17], 多在谷物中以游离脂肪酸或溶血磷脂的形式存在, 它们能与AM形成包合物^[18], 而淀粉-脂类复合物对淀粉颗粒的糊化、膨胀和溶解具有明显的抑制作用.

2.2 淀粉分子结构对胶体特性的影响

如图3所示, 淀粉作为一种天然高分子化合物, 其主要成分为由 α -1,4和 α -1,6-糖苷键连接的D-吡喃葡萄糖, 主要包含高度分支的AP和含有少量 α -1,6-糖苷键连接的支链的AM^[19]. 原淀粉中AM和AP分子通过分子链内和链间的氢键形成高度有序的结构^[20], 糊化过程中的AM和AP因自身排列不同有迥异的结构变化趋势. 分子结构中, AM/AP的比例、AP的链长分布、分子链之间缠绕性等直接影响淀粉的胶体特性, 如糊化特性、流变特性、黏接特性、凝胶特性. 在淀粉胶体中, 由于淀粉糊易回生, 淀粉胶体分子处于不断聚集的状态中, 尺寸不固定, 淀粉分子链在稀溶液中的颗粒尺寸大小和稳定性未有详尽的研究.

淀粉颗粒在水悬浮液中加热时, 不同温度下膨胀程度不同, 分子结构的差异导致膨胀程度的不同, 但相同的是AM均易从颗粒中浸出^[21]. AM/AP的比例对淀粉糊的糊化特性、流变特性有决定性影响. 差示扫

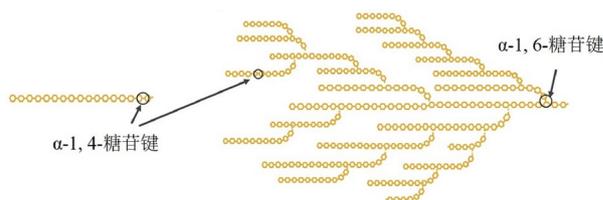


图3 AM (a)和AP (b)的分子结构(网络版彩图)

Figure 3 Molecular structures of AM (a) and AP (b) (color online).

描量热分析中, AM含量的增加会导致淀粉糊的糊化初始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、最终温度(T_c), 温度变化范围(T_0 - T_c)逐渐升高, 而导致焓变(ΔH)逐渐降低^[22]. 蜡质及普通淀粉(AM%<50%)有明显的黏度峰, 糊化曲线呈现典型的“双峰”特征, 高直链淀粉的黏度峰随AM含量的增大而逐渐消失, 黏度曲线呈“S”型. 同时, 高直链淀粉具有良好的凝胶特性^[23], 这是由于淀粉凝胶化过程中, AM形成主要的螺旋结构, 并产生分子链间的相互缠绕形成网状结构, 能够支撑冷却后的淀粉凝胶, 使其具有较好的硬度与延展性. 但目前, 商业化淀粉以普通淀粉(AM含量25%左右)、蜡质淀粉(AM含量5%以下)为主^[24], 市售高直链淀粉主要依靠植物遗传育种获得^[25].

AP含有很多分支, 具有相对短的内、外链, 其分支密度在4%~5%之间. 这导致淀粉具有非常复杂的分子结构, 目前公认的AP结构模型为“簇模型”和“积木骨架模型”^[26]. 植物来源的不同会改变AP的分支点分布、分支链链长、平均链长等淀粉结构差异. 淀粉的膨润力、溶解度、糊化温度及流变、凝胶特性与AP不同长度分子链的分布比例直接相关.

淀粉胶体特性重要的体现还包括流变学特性. 流变学特性与淀粉的糊化和凝胶化密切相关, 包括淀粉糊化过程中的流度、淀粉糊的流变行为以及淀粉凝胶的硬度和弹性. 淀粉糊属于典型的非牛顿流体, 具有剪切变稀的效应, 影响淀粉剪切性能的主要为淀粉分子链之间的缠绕. 未受到剪切应力时, 淀粉糊中分子链相互作用、缠绕, 分子运动阻碍大, 淀粉糊黏度大; 当受到剪切应力时, 分子链由缠绕态变为伸直状态, 缠结节点减少, 流层间剪切应力减少, 表观黏度降低. 淀粉糊化时, 颗粒浸出的AM在凝胶后可以起到稳定淀粉凝胶网状结构的作用, AM含量的增加可以增强淀粉凝胶的强度. 在长期储藏后, 淀粉凝胶结构的增强得益于AP分子链的重排, 大部分非蜡质淀粉的低浓度

(6%~8%)淀粉糊在储藏一段时间后均能形成硬度较高的凝胶^[27]。

3 淀粉胶体特性的调控

目前, 淀粉已作为浆液、施胶剂、赋形剂、增稠稳定剂、黏合剂、胶凝剂等, 在纺织、造纸、医药、食品、建材、精细化工等领域广泛应用。然而, 天然淀粉并不能满足产品的多样化需求, 需要对淀粉性能进行调控^[28]。例如, (1) 冷水不溶, 淀粉需糊化之后才能形成胶体体系, 限制了其在常温加工行业中的应用, 需破坏其结晶结构, 提高其溶解度; (2) 高浓高黏, 淀粉糊的黏度随着浓度增加而增大, 并不能满足纺织业中浆液、造纸业中施胶剂对于原料高浓低黏的需求, 可通过淀粉分子降解来满足低黏的需求; (3) 剪切变稀, 淀粉糊在外力作用下易失去原有的增稠性, 可通过强化淀粉分子相互作用来增加稳定性; (4) 对酸敏感, 低pH会导致淀粉黏度的快速下降, 可通过化学键合的交联保持调整分子缠绕程度, 从而防止黏度损失并提供机械剪切阻力。由此可见, 不同的应用场景对淀粉分子结构的要求并不相同, 所以对淀粉结构进行修饰改性就成为淀粉胶体性能调控的重要手段。

3.1 淀粉改性调控胶体性能

3.1.1 淀粉物理改性调控胶体性能

物理改性是指通过对淀粉施加热作用、高压、光照、物理场处理等手段, 改变淀粉分子之间的氢键作用力, 破坏结晶区, 改变淀粉颗粒内部分子之间的作用力优化淀粉质胶体的流变性能。目前生产中使用最多的为预糊化淀粉、湿热处理淀粉、胶体复配淀粉等。

预糊化作为一种物理改性手段, 可以提高淀粉亲水性与溶解度, 使淀粉具有冷水可溶、黏度高、膨胀性高等优势。预糊化淀粉加工的主要步骤为: 糊化后快速干燥(避免淀粉分子与水通过氢键结合)、粉碎, 在生产过程中, 淀粉颗粒结构破坏, 结晶性消失, 且由原来的 β -结构转变为 α -结构。在医药行业中, 预糊化淀粉可以作为黏合剂和崩解剂加入药片中, 除了能够起到载体的作用外, 还能够利用本身黏度高的特点增加药片密度, 产品具有易消化、无副作用等优点。在纺织工业中, 给布料进行上浆处理时, 具有较高黏度的

预糊化淀粉可作为浆液浸轧在织物上形成薄膜, 从而使布料更加平滑、硬挺、厚实, 提高织物耐磨性及延长使用寿命。

湿热处理^[29]淀粉一般控制水分(淀粉水分 $<35\%$, w/w)和加热温度($84\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$)在一定时间内($15\text{ min}\sim 16\text{ h}$), 改变淀粉结晶度、分子链相互作用、AM浸出速率等, 而基本不破坏淀粉的颗粒结构^[30]。湿热处理后, 淀粉内部晶粒尺寸、结晶区厚度、AP形成的双螺旋方向及双螺旋之间作用力发生变化, 淀粉结晶性被调控^[31]。湿热改性不同类型淀粉, 其结晶结构的变化存在一定的差异。Puncha-arnon等^[32]研究发现湿热处理可以诱导淀粉AM和AP的分子重排, 增加交联度, 从而增加淀粉黏度、糊化温度以及冷却后凝胶硬度。Yang等^[33]研究发现加入氯化钠和三聚磷酸钠能够极大地延缓湿热处理淀粉的糊化过程。湿热处理时, 含水量的增加有利于降低淀粉的膨润力、溶解度、糊化焓及淀粉糊的黏度, 提高淀粉糊化温度与淀粉糊的稳定性。

添加胶体可以改善淀粉质胶体的黏度, 是工业中增稠的常用方法之一^[34]。胶体通过提高淀粉糊稠度, 控制水分迁移, 抑制回生, 提高其冷藏和冻融稳定性, 保护淀粉颗粒抵抗加工中的剪切作用从而稳定产品的流变性。例如, 亲水胶体海藻酸钠、刺槐豆胶的添加可以提高淀粉凝胶的储能模量、损耗模量和稠度系数, 降低损耗因子, 复配出的胶体具有更好的增稠稳定性^[35]。复配胶体通过裹覆在淀粉颗粒表面, 调控淀粉颗粒的膨胀和可溶性组分的渗出, 延缓淀粉糊化, 并且与淀粉形成网络结构。

3.1.2 淀粉化学改性调控胶体性能

工业生产对淀粉胶体特性具有多元化的需求, 如高浓低黏、亲水性强、透明度高、抗回生性好、抗剪切性强等, 化学改性能够通过改变淀粉分子大小或引入新的官能团, 满足更多场景需求。作为最重要的淀粉结构修饰方法, 化学改性主要包括酸解、氧化、酯化、醚化、交联及多重改性等。

在纺织工业中, 为了制备渗透力强、成膜性好、水溶性高、又易于退浆的高浓度、低黏度的浆料, 需要选用特定的改性淀粉, 而酸解淀粉、氧化淀粉能够很好地满足这一要求。酸解淀粉是用酸(如盐酸、硫酸)处理淀粉改变其性质的产品, 主要是淀粉分子中 α -

1,4和 α -1,6-糖苷键在酸的作用下水解, 淀粉分子链长变小, 同样浓度下, 淀粉糊的黏度变小, 可用来制备高浓低黏的淀粉胶体. 与酸解淀粉相似, 氧化淀粉是使用氧化剂(如次氯酸钠、高锰酸钾或双氧水)使淀粉分子中的 α -1,4和 α -1,6-糖苷键水解, 淀粉分子链长变小, 同样浓度下, 淀粉糊的黏度变小; 但同时氧化剂能使淀粉分子上的部分羟基被氧化成羰基、醛基或羧基, 淀粉与水分子的亲和力进一步增加, 在一些产品中应用效果更好.

酯化/醚化改性是淀粉分子结构上羟基基团与酯化剂(如乙酰化试剂、磷酸化试剂、多元羧酸试剂)/醚化剂(如环氧乙烷、环氧丙烷、氯乙酸钠)发生酯化/醚化反应的过程^[36], 在淀粉分子上形成取代基团, 从而改变淀粉的胶体特性, 酯化反应如图4a所示(以乙酰化淀粉为例), 醚化反应如图4b所示(以羟丙基淀粉为例). 通过酯键/醚键引入的取代基团会影响淀粉分子之间的缔合作用, 随着取代度的增大, 糊对光的折射和反射强度逐渐减弱, 从而淀粉糊的亲水性和透明度提高^[37]. 由于淀粉分子结构之间的结合作用降低, 酯化/醚化淀粉糊的凝胶化和脱水缩合现象减少, 抗凝沉性能改善. 酯基能够增强浆料与纤维分子间的界面作用力, 从而改变浆料的黏附性. 如在纺织工业中, 磷酸酯淀粉具有水溶性好、黏度范围广、渗透性强等优点, 可以制备出黏度稳定、黏接力强、透明、易弯曲且耐磨的浆膜, 减少了加工过程中织物磨损与织造断头率. 在造纸工业中, 可以将酯化淀粉与阳离子淀粉混合, 赋予纸张致密的纸板基质, 从而优化其抗水性.

具有多官能团的酯化剂(如三氯氧磷、三偏磷酸钠、三聚磷酸钠)或醚化剂(如环氧氯丙烷、甲醛), 其一个分子能同时与两个淀粉分子或一个淀粉分子中不同部位的羟基发生酯化或醚化反应, 使淀粉分子发生“架桥”作用形成交联淀粉, 如图5所示(以三偏磷酸钠为交联剂为例). 交联反应过程中, 生成一种具有二酯基的淀粉衍生物, 使两个或两个以上的淀粉分子连接在一起, 呈多维空间网状结构, 减缓或阻碍淀粉颗粒在加热条件下的膨胀或糊化进程, 糊化后的淀粉糊具有更好的热稳定性、酸耐受性、抗剪切性. Chen等^[38]研究发现交联淀粉具有与天然淀粉相似的颗粒外貌, 磷酸键(P=O)的数量随着交联的进行而增多, 交联能够增强淀粉的热稳定性, 而降低淀粉沉降积、透明度、膨润力和溶解度.

当然, 化学改性淀粉还有接枝共聚淀粉, 即通过链

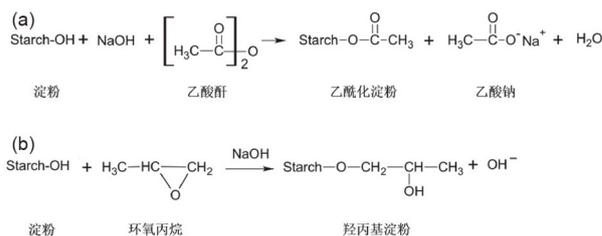


图4 (a) 淀粉乙酰化反应; (b) 淀粉羟丙基化反应

Figure 4 (a) Acetylation of starch; (b) the reaction of propylene oxide with starch.

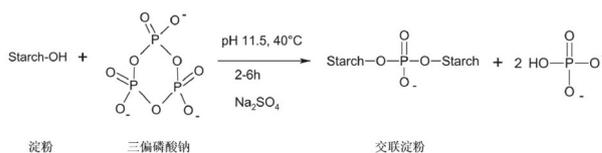


图5 淀粉交联反应

Figure 5 Cross-linking of starch.

反应, 将淀粉分子与合成高分子通过共价键连接在一起形成共聚物, 使其既具有合成高分子的特性, 也有天然高分子的特性. 此项技术已被成熟地应用于淀粉基胶黏剂^[39,40]之中, 受文章篇幅限制, 本文不再赘述.

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. 近年来, 淀粉基水凝胶因其成本低、生物相容性好、可降解性强等优点备受关注, 已经广泛应用于包装、能源和再生医学等领域^[41]. 例如, 在再生医学中, 淀粉可以通过交联氧化改性及与明胶复合, 组成形状记忆材料, 用于伤口愈合^[42].

在淀粉分子中引入电荷基团, 可以扩大淀粉胶体的应用范围, 目前主要包括阳离子淀粉及淀粉基柔性导电材料. 阳离子淀粉是重要的工业(造纸、纺织)衍生物, 通过引入铵、氨基、亚氨基、硫或磷基团而被赋予正离子电荷, 被造纸工业用作湿部添加剂、表面施胶剂和涂料黏合剂^[43]. 阴离子淀粉可作为石油行业中的降失水剂及纺织行业中的上浆剂等, 在给定反应条件下, 淀粉的分子链被一些如羧基、磺酸基等阴离子基团取代, 从而具有强水溶性. 淀粉基导电材料是以淀粉为主链制备凝胶, 同时在材料中加入导电材料, 其能够符合产业绿色发展的需求, 目前已获得更多的关注. Hou等^[44]以淀粉和无机盐离子为原料制备淀粉基导电凝胶, 并通过添加金属粒子成功组装出可充电电池.

3.1.3 淀粉生物改性调控胶体性能

生物改性淀粉是利用淀粉酶来修饰淀粉结构。淀粉结构随着淀粉酶的种类、添加量、反应条件等不同发生各种变化,使得淀粉糊能够适应更多应用场景。常用于生物改性的酶有 α -淀粉酶、脱支淀粉酶(异淀粉酶、普鲁兰酶、低聚糖- α -1,6-葡聚糖水解酶、糊精- α -1,6-葡聚糖水解酶)及淀粉分支酶等。

酶对颗粒内AM和AP的修饰可以直接改变淀粉糊的流变特性。 α -淀粉酶在水解淀粉时,随机切开淀粉分子中的 α -1,4-糖苷键,使其平均分子量迅速下降,淀粉黏度快速降低。脱支淀粉酶水解淀粉分子中的 α -1,6-糖苷键,使淀粉分子分支密度下降,线性链状小分子增加,从而使淀粉分子性能发生变化。与其相反,淀粉分支酶(GBE)能够催化淀粉分子中 α -1,4-糖苷键断裂^[44],产生线性短链,并将其通过 α -1,6-糖苷键连接于受体链,形成新的分支点(图6),引起淀粉分子发生重组装^[45]。其结果是随着分支酶作用淀粉分子程度的增加,支链淀粉平均链长下降,形成短簇状分子结构;淀粉分子之间形成氢键能力下降,与水分子作用能力提升,淀粉糊抗凝沉能力提升。

3.2 植物遗传育种调控淀粉胶体性能

前文介绍的淀粉改性是基于天然淀粉而言的,但这种改性在淀粉分离提取出来后进行,需要额外的生产工艺,也存在一定的安全隐患。特别是化学改性淀粉,化工辅料残留、取代基团存在会影响人体对淀粉的消化吸收,使其在食品行业中应用受到限制。此外,化学改性淀粉还存在生产过程安全性和三废污染问题。通过遗传育种,在植物生长过程中控制淀粉的结构,使其性能满足应用的需求,也是广大科技工作者一直在探索并实践的目标之一。植物遗传育种的重要手段之一为控制淀粉中AM/AP的比例:已广泛应用的糯玉米淀粉胶体特性显著区别于普通玉米淀粉,其

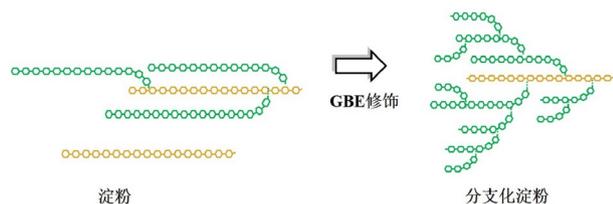


图6 淀粉分支酶对淀粉作用(网络版彩图)

Figure 6 Principle of action of GBE (color online).

AM含量在5%以下;AM含量在50%以上的高直链淀粉玉米亦已开发成功,正在推广应用;糯小麦、糯马铃薯、糯木薯、糯甘薯等也在试验推广之中。随着研究的深入,在掌握植物生长过程中淀粉生物合成酶功能的基础上,研究者已能够明确与葡聚糖聚合物合成相关的基因,并通过操纵遗传基因来改造淀粉成分及结构^[46]。淀粉的合成主要分为AM合成与AP合成。ADPG-焦磷酸化酶(AGPase)参与AM和AP的合成,而颗粒结合型淀粉合成酶(GBSS)主要参与AM的合成,淀粉合成酶(SS)、淀粉分支酶(GBE)和淀粉脱支酶(DBE)主要参与AP的合成。通过基因编辑,上调或下调关键酶功能,从而使AM/AP比例朝着目标调控方向发展。

高直链淀粉具有独特的糊化特性、回生特性及优良的凝胶特性,其糊化温度高于普通和蜡质淀粉,在100℃时轻微膨胀,在约120℃显著膨胀,在高于140℃时淀粉糊化,颗粒破裂,通过定向基因育种已获得市售高直链淀粉^[23],目前已经稳定的高直链淀粉性状自交系有29个。沈王俊^[47]研究证明AM含量与淀粉合成酶(GBSS)表达量呈线性正相关,GBSS表达量越高,AM含量越高,淀粉的糊化温度也越高。

AM含量相同时,AP内部单元链的链长和分支密度等影响淀粉的糊化和凝沉特性^[48]。可溶性淀粉合成酶(SS1、SSIIa、SSIIIa)、淀粉分支酶(SBEIIb)、普鲁兰酶(PUL)等AP合成相关基因对AP的生物合成具有重要决定作用,SSIIIa控制的合成AP长链的数量和分布控制了淀粉糊化温度,推测导致表型变异的功能多态性位点为128、649、691和2872这4个位点。周慧颖等^[49]研究表明AP结构与淀粉RVA成糊特性及DSC热特性的相关性,结果表明,26种稻米淀粉平均链长、平均外链长与起始糊化温度、中间糊化温度、终止糊化温度呈正相关。

同时,通过调控淀粉分子在植物生长过程中的基因表达,产生类似于马铃薯淀粉分子中的天然磷酸根基团,即磷酸酯淀粉,则无需再通过化学改性让淀粉分子与磷酸盐发生酯化反应。淀粉磷酸化主要存在于AP的C6和C3位,受到葡聚糖水合二激酶(GWD)和磷酸葡聚糖水合二激酶(PWD)的调控。GWD特异性磷酸化C6位置,而PWD负责在C3位置的磷酸化^[50],但仅限已经被GWD磷酸化的淀粉^[51]。研究证明,可以通过上调GWD来增加天然淀粉中磷酸盐的含量^[52]。此外,淀

粉中的磷酸会被SEX4和LIKE SEX FOUR2 (LSF2)这两种蛋白质去除^[53], 所以可以使用RNA干扰技术(RNAi)构建生产转基因马铃薯, 抑制SEX4或LSF2的同源基因, 从而增加磷酸含量, 改变淀粉结构及其胶体特性。

4 总结

本文综述了淀粉分子结构、颗粒结构与其胶体特性的相关性, 介绍了通过物理、化学、生物改性及植物遗传育种等手段改变淀粉颗粒内部分子间作用力、调控AM/AP比例、改变分子链长及分支密度、引入

功能基因等调控淀粉胶体特性的现状。因篇幅受限, 本文未涉及淀粉的胶体特性与自身生长环境(如气候、地区)、复杂的分子结构(如AP内链长度及分布规律)、加工方式(如热处理、冷却、储存条件)等因素的关系, 也未讨论淀粉在形成胶体过程中, 分子内或分子间的聚集与组装规律对淀粉的胶体特性的影响, 这些也是淀粉胶体使用过程中应考虑的问题。淀粉胶体研究需要学科交叉融合, 未来应从多领域应用角度出发, 利用多种现代分析技术和理论研究, 探索淀粉胶体结构与应用领域的构效关系, 构建精准调控淀粉结构的策略, 实现淀粉胶体在理论研究的突破与应用领域的技术升级。

参考文献

- Hofmann T, Baumann T, Bundschuh T, v. d. Kammer F, Leis A, Schmitt D, Schäfer T, Thieme J, Totsche KU, Zänker H. *Grundwasser*, 2003, 8: 203–212
- Han H, Hou J, Yang N, Zhang Y, Chen H, Zhang Z, Shen Y, Huang S, Guo S. *Int J Biol Macromol*, 2019, 126: 37–43
- Li M, Daygon V D, Solah V, Dhital S. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2021: 1–21
- Sun X, Sun Z, Saleh ASM, Zhao K, Ge X, Shen H, Zhang Q, Yuan L, Yu X, Li W. *Food Hydrocolloids*, 2021, 121: 107034
- Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. *Carbohydr Polym*, 1997, 32: 177–191
- Ma Y, Zhang W, Pan Y, Ali B, Xu D, Xu X. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106720
- Sun Y, Ye H, Hu B, Wang W, Lei S, Wang X, Zhou L, Zeng X. *Carbohydr Polym*, 2015, 121: 169–174
- Dome K, Podgorbunskikh E, Bychkov A, Lomovsky O. *Polymers*, 2020, 12: 641
- Bae JE, Hong JS, Baik MY, Choi HD, Choi HW, Kim HS. *Carbohydr Polym*, 2020, 250: 116908
- Ohtani T, Yoshino T, Hagiwara S, Maekawa T. *Starch/Stärke*, 2000, 52: 150–153
- Xijun L, Lin L, Kunsheng Z, Ying X, Jiabin L. *Int J Biol Macromol*, 2012, 50: 471–475
- Huang J, Wei N, Li H, Liu S, Yang D. *Carbohydr Polym*, 2014, 103: 355–358
- Ma M, Xu Z, Chen X, Zhang C, Liu Z, Cantre D, Li H, Sui Z, Corke H. *Food Hydrocolloids*, 2022, 127: 107551
- Huang J, Chen Z, Xu Y, Li H, Liu S, Yang D, Schols HA. *Carbohydr Polym*, 2014, 102: 1001–1007
- Galkowska D, Juszczak L. *Food Hydrocolloids*, 2019, 92: 143–154
- Xiu L, Zhang M, Xu XY, Zheng MZ, Liu JS. *Food Sci (Beijing, China)*, 2020, 41: 57–61 (in Chinese) [修琳, 张淼, 许秀颖, 郑明珠, 刘景圣. 食品科学, 2020, 41: 57–61]
- Hoover R. *Carbohydr Polym*, 2001, 45: 253–267
- Ma M, Wen Y, Zhang C, Xu Z, Li H, Sui Z, Corke H. *Food Hydrocolloids*, 2022, 126: 107370
- Han W, Zhang B, Li J, Zhao S, Niu M, Jia C, Xiong S. *Food Chem*, 2017, 233: 450–456
- Yang J, Gu ZB, Hong Y. *J Food Safety Quality*, 2019, 10: 7862–7868 (in Chinese) [杨洁, 顾正彪, 洪雁. 食品安全质量检测学报, 2019, 10: 7862–7868]
- Doblado-Maldonado AF, Janssen F, Gomand SV, De Ketelaere B, Goderis B, Delcour JA. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 265–272
- Li ZW, Zhong YY, Wu QM, Wang WB, Gao J, Liu XX, Kang HM, Guo DW, Xue JQX. *J Northwest A F University (Nat Sci Ed)*, 2014, 42: 53–60 (in Chinese) [李志伟, 钟雨越, 吴权明, 王文斌, 高杰, 刘香香, 康慧敏, 郭东伟, 薛吉全. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, 42: 53–60]
- Zhong Y, Tai L, Blennow A, Ding L, Herburger K, Qu J, Xin A, Guo D, Hebelstrup K H, Liu X. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2022: 1–23
- Yu Y, Gui Y, Li Z, Jiang C, Guo J, Niu D. *Plants*, 2022, 11: 386

- 25 Seung D. *New Phytol*, 2020, 228: 1490–1504
- 26 Li G, Hemar Y, Zhu F. *Food Hydrocolloids*, 2021, 117: 106685
- 27 Ai Y, Hasjim J, Jane J. *Carbohydr Polym*, 2013, 92: 120–127
- 28 Ahmed J, Thomas L, Taher A, Joseph A. *Carbohydr Polym*, 2016, 152: 639–647
- 29 Schafranski K, Ito VC, Lacerda LG. *Food Hydrocolloids*, 2021, 117: 106690
- 30 Wang Q, Li L, Zheng X. *Food Chem*, 2021, 344: 128700
- 31 Fonseca LM, Halal SLME, Dias ARG, Zavareze ER. *Carbohydr Polym*, 2021, 274: 118665
- 32 Puncta-arnon S, Uttapap D. *Carbohydr Polym*, 2013, 91: 85–91
- 33 Yang S, Dhital S, Zhang MN, Wang J, Chen ZG. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107802
- 34 Luo Y, Xiao Y, Shen M, Wen H, Ren Y, Yang J, Han X, Xie J. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105538
- 35 Liu WH, Chen HH, Wang YS. *Sci Tech Cereals Oils Foods*, 2022, 30: 149–157 (in Chinese) [刘文会, 陈海华, 王雨生. 粮油食品科技, 2022, 30: 149–157]
- 36 Otache MA, Duru RU, Achugasim O, Abayeh OJ. *J Polym Environ*, 2021, 29: 1365–1379
- 37 Gilet A, Quettier C, Wiatz V, Bricout H, Ferreira M, Rousseau C, Monflier E, Tilloy S. *Green Chem*, 2018, 20: 1152–1168
- 38 Chen B, Dang L, Zhang X, Fang W, Hou M, Liu T, Wang Z. *Food Chem*, 2017, 219: 93–101
- 39 Wang Z, Gu Z, Hong Y, Cheng L, Li Z. *Carbohydr Polym*, 2011, 86: 72–76
- 40 Zheng X, Cheng L, Gu Z, Hong Y, Li Z, Li C. *Int J Biol Macromol*, 2017, 96: 11–18
- 41 Adewale P, Yancheshmeh MS, Lam E. *Carbohydr Polym*, 2022, 291: 119590
- 42 Mao Q, Hoffmann O, Yu K, Lu F, Lan G, Dai F, Shang S, Xie R. *Mater Des*, 2020, 194: 108916
- 43 Chemelli A, Gomernik F, Thaler F, Huber A, Hirn U, Bauer W, Spirk S. *Carbohydr Polym*, 2020, 235: 115964
- 44 Hou J, Liu M, Zhang H, Song Y, Jiang X, Yu A, Jiang L, Su B. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13138–13144
- 45 Kong H, Yu L, Gu Z, Li C, Cheng L, Hong Y, Li Z. *J Agric Food Chem*, 2020, 69: 354–367
- 46 Gao ZN, Hao YY, Li CC, Huang FD, Zhao XQ, Tian ZH. *J Plant Genet Res*, 2023, 1: 61–74 (in Chinese) [高振楠, 郝媛媛, 李春寿, 黄福灯, 赵向前, 田志宏. 植物遗传资源学报, 2023, 1: 61–74]
- 47 Shen WJ. Study on NnGBSS Regulating Amylose Biosynthesis in *Nelumbo nucifera* Gaertn. *Dissertation for Master's Degree*. Yangzhou: Yangzhou University, 2021 (in Chinese) [沈王俊. 莲藕颗粒结合淀粉合成酶基因NnGBSS调控直链淀粉合成及应用研究. 硕士学位论文. 扬州: 扬州大学, 2021]
- 48 Vamadevan V, Bertoft E. *Food Hydrocolloids*, 2020, 103: 105663
- 49 Zhou HY, Peng XS, Ouyang LJ, Zhu CL, Chen XR, Fu JR, Bian JM, Hu LF, He HH, He XP. *J Chin Cereals Oils Associat*, 2018, 33: 25–30, 36 (in Chinese) [周慧颖, 彭小松, 欧阳林娟, 朱昌兰, 陈小荣, 傅军如, 边建民, 胡丽芳, 贺浩华, 贺晓鹏. 中国粮油学报, 2018, 33: 25–30, 36]
- 50 Ritte G, Lloyd JR, Eckermann N, Rottmann A, Kossmann J, Steup M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 7166–7171
- 51 Kotting O, Pusch K, Tiessen A, Geigenberger P, Steup M, Ritte G. *Plant Physiol*, 2005, 137: 242–252
- 52 Chen Y, Sun X, Zhou X, Hebelstrup KH, Blennow A, Bao J. *Sci Rep*, 2017, 7: 3339
- 53 Stitt M, Zeeman SC. *Curr Opin Plant Biol*, 2012, 15: 282–292

Colloidal properties and regulation of colloidal properties of starch

Zhengbiao Gu^{1,2*}, Xinxin Lv^{1,2}, Yan Hong^{1,2}, Li Cheng^{1,2}, Zhaofeng Li^{1,2}, Caiming Li^{1,2}, Xiaofeng Ban^{1,2}

¹ Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

² School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

*Corresponding author (email: zhengbiaogu@jiangnan.edu.cn)

Abstract: Starch is a kind of natural macromolecular compound condensed from glucose. As a polysaccharide with abundant natural sources, it is the main energy source of the human body and an important raw and auxiliary material for industrial processing. The rich hydroxyl groups in the starch molecules make it have strong hydrophilicity. After pasting, it has the functions of thickening, stabilizing and bonding, and has remarkable colloidal properties. However, the application scope and effect of natural starch are limited due to its unstable molecular structure and easy crystallization. Therefore, this article reviewed the effects of starch particle structure and molecular structure on its colloidal properties. Then, this article summarized the influence of starch particle structure and molecular structure on its colloidal properties, expounded the principles and methods of precise design of starch structure through physical, chemical, biological modification and plant genetic breeding, and realized the regulation of starch colloidal properties, in order to provide reference for the scientific application of starch colloid.

Keywords: starch, colloid, structure, performance, regulation

doi: [10.1360/SSC-2023-0024](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0024)