

文章编号: 1671-0444(2018)06-0929-05

交联改性抗菌淀粉的制备及其性能

周纯^a, 张斌^{a, b}, 张洁^a

(东华大学 a. 纺织学院; b. 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要: 为了提高淀粉的抑菌性能, 采用羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)对木薯淀粉进行交联抗菌改性处理, 分析了 HACC 质量分数、交联剂体积分数、反应温度和反应时间等因素对交联改性抗菌淀粉的沉降积和抑菌率的影响, 并对抗菌淀粉进行了分析表征。研究得出交联改性抗菌淀粉的较佳工艺: HACC 质量分数为 3.0%, 环氧氯丙烷体积分数为 0.6%, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 5 h。在此工艺条件下抗菌淀粉的沉降积为 1.7 mL, 其对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 95.5%。扫描电子显微镜形貌分析表明, 交联改性抗菌淀粉表面致密有凹坑; 傅里叶变换红外光谱分析证明, 淀粉和 HACC 发生了交联反应。

关键词: 淀粉; 交联; 沉降积; 抑菌率

中图分类号: TS 236.9 **文献标志码:** A

Preparation and Properties of Cross-Linked Modified Antibacterial Starch

ZHOU Chun^a, ZHANG Bin^{a, b}, ZHANG Jie^a

(a. College of Textiles; b. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to improve the antibacterial activity of starch, we modified cassava starches with hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan (HACC). The influence of mass fraction of HACC, volume fraction of cross-linking agent, reaction temperature and reaction time on the sedimentation volume and bacterial inhibition rate were studied, and the modified starches were characterized. Results show that the optimum preparation process parameters are 3.0% of mass fraction of HACC, 0.6% of volume fraction of cross-linker, 50 °C of the reaction temperature and 5 hours of the reaction time. Under the conditions, the sedimentation volume is 1.7 mL and the bacterial inhibition rate against *S. aureus* is 95.5%. The results of scanning electron microscope show that the surface of modified starch is dense and has some dents. The results of Fourier transform infrared spectroscopy show that the cross-linking reaction happens between starches and HACC.

Key words: starch; cross-linking; sedimentation volume; bacterial inhibition rate

淀粉具有来源广泛、价格低廉、可再生和易生物降解等优点, 被广泛应用于食品、纺织、造纸、石油和医药等领域^[1]。但淀粉是一种多糖类物质, 易滋生细菌和霉变^[2]。这不仅影响淀粉的储存和生产加

收稿日期: 2017-06-11

作者简介: 周纯(1993—), 女, 湖北荆州人, 硕士研究生, 研究方向为淀粉的改性与处理, E-mail: 1375517412@qq.com

张斌(联系人), 男, 副教授, E-mail: zhangbin@dhu.edu.cn

工,而且会导致淀粉性能劣化,影响其质量和应用,严重制约了淀粉工业的发展。因此,对淀粉进行抗菌改性,以赋予其抑菌性能,对改善淀粉性能和扩大应用范围有着极其重要的意义。淀粉获得抗菌性能的方法主要有物理共混法和化学反应法:前者简单易行,但是抗菌成分易迁移,抗菌效果不持久;后者具有抗菌持久、安全性高和性能稳定等特点,是目前研究较多的淀粉抗菌改性方法。季铵盐壳聚糖是壳聚糖的一种衍生物,其不仅保留了壳聚糖的天然特性,安全无毒,生物相容性好,而且具有更强的抗菌抑菌性能和良好的水溶性^[3-4]。Tajima等^[5]将季铵盐壳聚糖应用于化妆品中,有效地抑制了大肠杆菌和枯草杆菌的生长等。目前关于壳聚糖与淀粉共混物的研究较多,如涂布纸张^[6-10]和食品包装膜^[11-18]等,但是将季铵盐壳聚糖应用在淀粉中的研究仍较少。

本文采用环氧氯丙烷为交联剂,对季铵盐壳聚糖和淀粉混合物进行交联处理,探究了交联工艺对季铵盐壳聚糖交联抗菌改性淀粉性能的影响。

1 试验部分

1.1 主要材料和仪器

材料:木薯淀粉,三明百事达淀粉有限公司,食用优级;羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖,南通绿神生物工程公司,取代度95%;胰蛋白胨、酵母提取物和琼脂粉,英国Oxide公司;金黄色葡萄球菌(ATCC25923),南京便诊生物科技有限公司;环氧氯丙烷、氢氧化钠和无水硫酸钠,国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

设备:W201B型恒温水浴锅,常州澳华仪器有限公司;SW-C7-(H)型洁净工作台,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;ZTD110-04D2型消毒柜,浙江帅康电气股份有限公司;GHP-9080型恒温培养箱,上海森信实验仪器有限公司;TS-100C型恒温摇床,上海柏欣仪器设备厂;FA2004A型电子天平,丹佛仪器(北京)有限公司。

1.2 抗菌淀粉的制备

称取绝干的木薯淀粉,分散于去离子水中,配成质量分数为6%的悬浮液,将其加入已置于恒温水浴槽的三口烧瓶中。开动搅拌器,加入一定质量分数(与淀粉干基的质量百分比)的季铵盐壳聚糖和质量分数为0.6%的硫酸钠。采用NaOH调节pH值至9后,将一定体积分数(与淀粉悬浮液的体积百分比)的环氧氯丙烷缓慢加入到反应体系中。水浴升

温至一定温度,反应一定时间后,将反应液pH值调至中性,冷却,抽滤,洗涤,烘干粉碎后制得交联改性抗菌淀粉。

1.3 沉降积的测定

沉降积可用于间接表征交联度的大小。准确称取0.5g绝干的样品并倒入烧杯中,向烧杯中加入蒸馏水,使乳液的质量分数为2%。然后将其置于82~85℃水浴中,搅拌,保温2min。取出冷却后,分别向两只离心管中倒入10mL乳液,以4000r/min的转速离心2min。取出离心管,将上清液倒入相同体积的离心管中,读出体积,计算沉降积,同一样品进行两次平行测定。沉降积(S)的计算公式如式(1)所示。

$$S=10-V \quad (1)$$

式中:V为清液体积,mL;10为所量取的淀粉乳液体积,mL。

1.4 抗菌性能测试

本文参照GB/T 20944.3—2008^[19],采用金黄色葡萄球菌作为试验菌种,对交联改性抗菌淀粉进行抗菌性能测试。

1.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

将表面喷金后的木薯原淀粉、抗菌淀粉和季铵盐壳聚糖,置于TM-3000型热场发射扫描电子显微镜下。放大5000倍观察外观形貌,扫描电压为15kV。

1.6 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

采用KBr压片法将原淀粉和抗菌改性淀粉制成样品,置于50℃烘箱中干燥4h,然后将样品置于Avatar型红外吸收光谱仪下进行测试,波数为400~4000cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 季铵盐壳聚糖质量分数对交联的影响

本文以NaOH为催化剂,将淀粉和季铵盐壳聚糖(HACC)分子中的羟基活化,然后与环氧氯丙烷中环氧基团反应,制得季铵盐壳聚糖交联淀粉。

在环氧氯丙烷体积分数为1.2%、反应温度为50℃、反应时间为3h的条件下,考察HACC质量分数(1.0%、1.2%、1.5%、2.0%、3.0%、6.0%)对交联的影响,结果如图1所示。

由图1可知,随着HACC质量分数的逐渐增加,交联改性抗菌淀粉的沉降积呈先减小后增加的趋势,抑菌率则呈先增加后减小的趋势。当HACC质量分数为3.0%时,沉降积达到最小值,而抑菌率

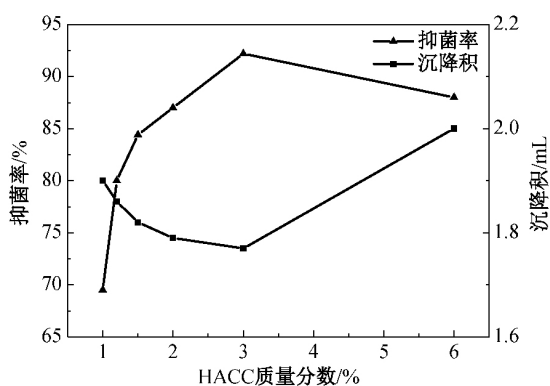


图1 HACC质量分数对沉降积和抑菌率的影响

Fig. 1 Effect of mass fraction of HACC on sedimentation volume and bacterial inhibition rate

达到最大值。这是由于随着 HACC 质量分数的增加,反应体系中 HACC 的分子增多,分子之间碰撞的几率增加,与淀粉交联的抗菌剂增加,沉降积减小,抑菌率增加;当 HACC 质量分数大于 3.0% 时,HACC 过多,反应体系的黏度增加,HACC 的分散性变差,分子运动的自由度也受到阻碍,降低了淀粉分子与 HACC 分子间的碰撞结合,导致交联度减小,抑菌率也减小。综合考虑,HACC 最优质量分数为 3.0%。

2.2 交联剂体积分数对交联的影响

在 HACC 质量分数为 3.0%、反应温度为 50 °C、反应时间为 3 h 的条件下,考察交联剂体积分数(0.3%、0.6%、1.2%、2.4%、3.6%、4.8%)对交联的影响,结果如图 2 所示。

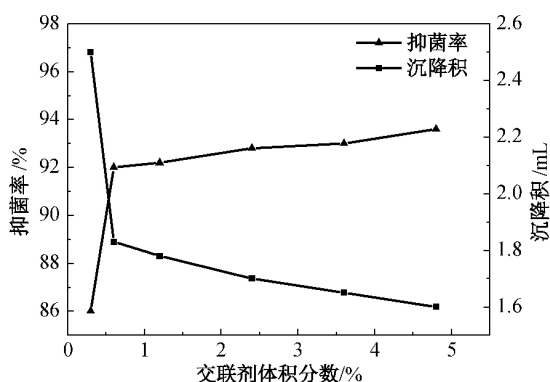


图2 交联剂体积分数对沉降积和抑菌率的影响

Fig. 2 Effect of volume fraction of cross-linker on sedimentation volume and bacterial inhibition rate

由图 2 可知,随着交联剂体积分数的逐渐增加,交联改性抗菌淀粉的沉降积逐渐减小,抑菌率逐渐增加,之后二者都趋于平衡。这是由于当交联剂的体积分数小于 0.6% 时,随着交联剂体积分数的增加,体系中可利用的交联剂分子数量较多,较多的抗菌剂与淀粉交联,沉降积减小,抑菌率增加;当交联

剂体积分数大于 0.6% 时,虽然体系中交联剂的分子数量增多,但是淀粉分子上可供反应的基团越来越少,反应难度增加,使得沉降积和抑菌率趋于平缓。若继续增加交联剂体积分数,交联度及抑菌率未明显提高,且原料成本增加。综合考虑,交联剂的最优体积分数为 0.6%。

2.3 反应温度对交联的影响

在 HACC 质量分数为 3.0%、环氧氯丙烷体积分数为 0.6%、反应时间为 3 h 的条件下,考察反应温度(20、30、35、40、45、50、55 °C)对交联的影响,结果如图 3 所示。

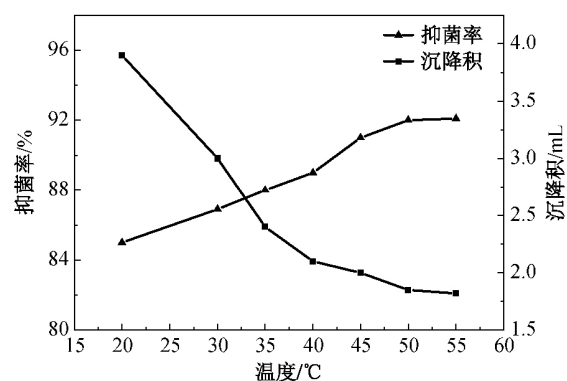


图3 反应温度对沉降积和抑菌率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on sedimentation volume and bacterial inhibition rate

由图 3 可知,随着温度的逐渐升高,交联改性抗菌淀粉的沉降积呈逐渐减小的趋势,抑菌率呈逐渐增加趋势,当温度高于 50 °C 时,沉降积和抑菌率的变化不明显。这是由于温度升高,体系中分子动能增加,从而使分子的运动加剧,增强了反应活性,分子相互之间的碰撞几率增加,有利于交联反应的进行,使得沉降积减小,交联度增加,抑菌率上升。当温度高于 50 °C 时,淀粉及 HACC 分子上可供反应的基团越来越少,反应难度增加,使得沉降积和抑菌率变化不明显。综合考虑,最优的反应温度为 50 °C。

2.4 反应时间对交联的影响

在 HACC 质量分数为 3.0%、环氧氯丙烷体积分数为 0.6%、反应温度为 50 °C 的条件下,考察反应时间(2、3、4、5、6 h)对交联的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着反应时间的逐渐增加,交联改性抗菌淀粉的沉降积呈减小的趋势,抑菌率呈增加的趋势,5 h 后二者的变化都趋于平衡。这是由于反应时间的增加使得反应物之间的接触较为充分,有利于淀粉与 HACC 分子间交联反应的发生,使沉降积减小,抑菌率升高;当反应时间超过 5 h 后,淀粉

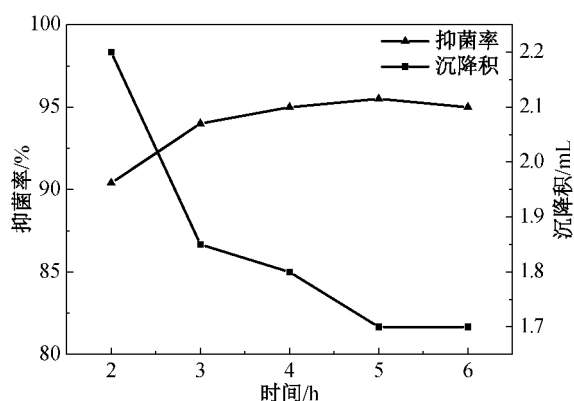


图 4 反应时间对沉降积和抑菌率的影响

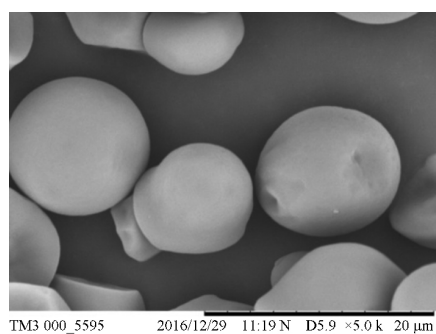
Fig 4 Effect of reaction time on sedimentation volume and bacterial inhibition rate

分子及 HACC 分子链上可发生反应的基团数量越来越少,使沉降积和抑菌率的变化不再明显。综合考虑,最优的反应时间为 5 h。

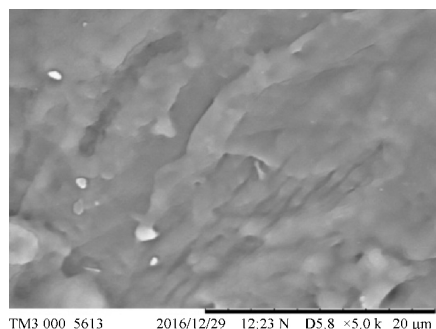
综上所述,交联改性抗菌淀粉的最佳制备工艺为:HACC 质量分数为 3.0%,环氧氯丙烷的体积分数为 0.6%,反应温度为 50 °C,反应时间为 5 h。在此条件下,交联改性抗菌淀粉的抑菌率和沉降分别为 95.5%和 1.7 mL。

2.5 淀粉形貌分析

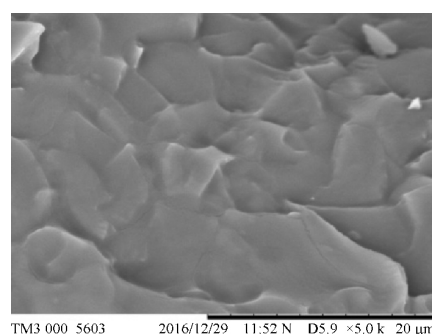
放大 5 000 倍的原淀粉(St)、季铵盐壳聚糖(HACC)、季铵盐壳聚糖/淀粉交联物(交联 HACC/St)以及季铵盐壳聚糖/淀粉共混物(共混 HACC/St)的扫描电镜(SEM)图如图 5 所示。



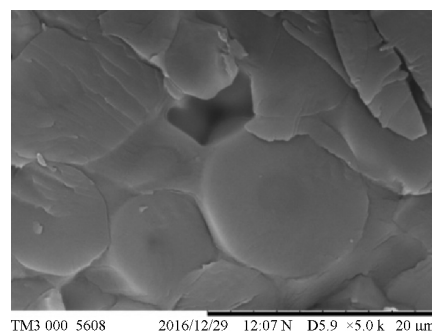
(a) St



(b) HACC



(c) 交联 HACC/St



(d) 共混 HACC/St

图 5 St、HACC、交联 HACC/St 和共混 HACC/St 的 SEM 图
Fig 5 SEM images of the native starch, HACC, cross-linked HACC/St and blended HACC/St

由图 5 可以看出:原淀粉的表面光滑且颗粒完整;HACC 表面平整,没有明显的凹凸结构;HACC/St 共混物已发生相分离现象;通过交联反应后,HACC/St 交联物表面致密有凹坑。

2.6 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

季铵盐壳聚糖、淀粉和季铵盐壳聚糖/淀粉交联物的红外光谱图如图 6 所示。

由图 6 中可以看出,HACC/St 交联物的红外谱图上既有 HACC 在 1 476 cm^{-1} 位置的 C—N 特征

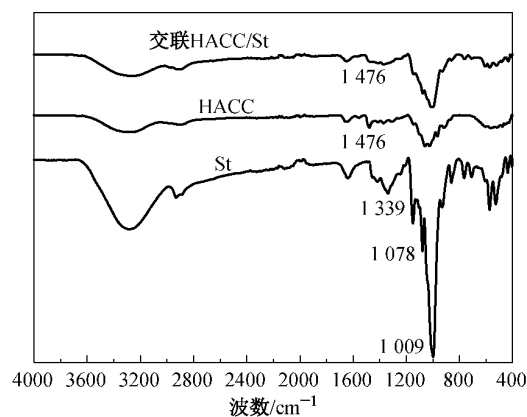


图 6 St、HACC 和交联 HACC/St 红外图谱
Fig 6 FT-IR spectra of the native starch, HACC and cross-linked HACC/St

吸收峰,又有 St 在 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 009\ \text{cm}^{-1}$ 位置 $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$ 的伸缩振动峰,可证明淀粉和 HACC 间发生了交联反应。

3 结 论

(1) 以沉降积和抑菌率为性能指标,确定了交联改性抗菌淀粉的较佳工艺,在此工艺下制备的交联改性抗菌淀粉的沉降积为 $1.7\ \text{mL}$,对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 95.5% 。

(2) SEM 形貌分析表明,交联反应破坏了淀粉颗粒原来的球形结构,经过抗菌改性后的淀粉表面粗糙有凹坑;FT-IR 谱图可证明淀粉和 HACC 发生了交联反应。

参 考 文 献

- [1] 邓宇. 淀粉化学品及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 胡丕山. 氨基酸改性支链淀粉接枝共聚物的制备及其抗菌性的研究[D]. 无锡:江南大学化学与材料工程学院,2008.
- [3] 池伟林,覃彩芹,曾林涛,等. 壳聚糖季铵盐与表面活性剂复配性能及杀菌活性研究[J]. 日用化学工业,2006,36(5):299-302.
- [4] 汪灵,刘黎,汤亭亭,等. 壳聚糖季铵盐的合成及其抗菌膜的研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2009,35(3):390-395.
- [5] TAJIMA M, IZUME M, SAKURAL M, et al. Antiseptics containing cationic chitosan derivatives for cosmetics; Japan, JP7324014-A[P]. 1995-07-26.
- [6] 胡芳,张惠君,王亮,等. 壳聚糖-淀粉涂布抗菌纸的制备及性能研究[J]. 中国造纸,2013,32(2):1-5.
- [7] 张友全,颜博渊,徐文领. 木薯阳离子淀粉壳聚糖交联物的制备与应用[C]//(第十二届)全国造纸化学品开发应用技术研讨会论文集. 2005:129-135.
- [8] 赵世英. 壳聚糖接枝共聚物的合成及在造纸中的应用[D]. 北京:北京林业大学材料科学与技术学院,2007.
- [8] 崔媛,卓文龙,周丹丹,等. N-琥珀酰化壳聚糖钠的制备及其在卷烟纸表面施胶中的应用[J]. 中国造纸学报,2012,27(2):25-28.
- [10] 唐新峰. 羟丙基壳聚糖制备及其作为中性造纸助剂的应用[D]. 武汉:武汉大学资源与环境科学学院,2005.
- [11] 田春美,钟秋平. 木薯淀粉/壳聚糖可食复合膜的制备及性能研究[J]. 食品研究与开发,2006,27(7):25-29.
- [12] 田春美. 木薯淀粉/壳聚糖可食复合膜性能及在鲜切菠萝蜜中的应用研究[D]. 海口:海南大学食品学院,2007.
- [13] 杜易阳,孙庆申,韩德权,等. 壳聚糖淀粉膜的研制及结构性能分析[J]. 食品工业科技,2011,32(12):276-279.
- [14] 陈建欣,邓凤香,于徊萍. 食用壳聚糖-淀粉膜的研究[J]. 商业科技开发,1996(1):23-24.
- [15] 岳晓华. 可食性壳聚糖-淀粉复合膜的研究[J]. 食品科学,2004,25(S1):7-10.
- [16] 周红锋,张子勇. 微波处理对可食性壳聚糖/淀粉复合膜性能的影响[J]. 食品科技,2006(4):18-21.
- [17] 薛琼,向贤伟,黄曦平. 碘化壳聚糖-淀粉复合膜对芒果保鲜效果的研究[J]. 包装工程,2009,30(2):12-15.
- [18] 张权,张婉玉,尹进,等. 可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程,2015,36(13):40-46.
- [19] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局. 纺织品抗菌性能的评价—第3部分:振荡法:GB/T 20944.3—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

(责任编辑:郭小敏)