

## 淀粉基气凝胶的制备、改性与应用

卢慧馨, 钟成鹏, 罗舜菁, 叶江平\*, 刘成梅  
(南昌大学食品学院 南昌 330047)

**摘要** 淀粉基气凝胶是一种密度低、比表面积大、孔隙率高的三维多孔网络新型轻质材料。淀粉基气凝胶的制备过程简单、清洁,是将淀粉糊化和回生制备水凝胶后脱水干燥而得。本文探讨影响气凝胶性能的主要因素,如淀粉来源、淀粉浓度、糊化温度、回生条件和干燥方式。阐述淀粉基气凝胶的改性方法,如交联处理、复合改性、表面涂层等,以及改性后淀粉基气凝胶的应用。目前有关淀粉基气凝胶的应用研究主要围绕食品营养和生物医药方面,其在隔热材料、环境污染处理等领域存在应用潜力。本文对构建高品质的淀粉基气凝胶,拓展其应用具有重要意义。

**关键词** 淀粉; 气凝胶; 生物基; 制备; 改性; 应用

**文章编号** 1009-7848(2024)01-0455-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.01.042

气凝胶是一种通过气态介质取代湿凝胶中的液体,保持其三维多孔网络结构的新型固体材料,具有低密度、大比表面积、高孔隙率等结构特性,被广泛应用在生物医药、食品工业、环境污染治理、航空航天、建筑等领域<sup>[1]</sup>。根据原料不同,气凝胶分为无机气凝胶、有机气凝胶和炭气凝胶。早期的气凝胶以二氧化硅、石墨烯、金属氧化物等无机化合物为主,其中对于二氧化硅气凝胶的研究最为广泛和成熟,已实现部分商业化,然而大部分的无机化合物存在力学性能差,污染环境、不可被生物降解等问题,因此,近年来对气凝胶的研究逐渐转向以天然高分子多糖聚合物(如纤维素、壳聚糖、海藻酸钠、果胶、琼脂、淀粉等)为前体的有机气凝胶。因其独特的生物可降解性、生物相容性和可持续性等特点,故生物基气凝胶在生物医药和食品营养领域相比其它材料具有更大的优势<sup>[2]</sup>。

淀粉是一种安全、无毒,来源广,成本低的天然高分子化合物,是食品中的重要摄入成分之一。相比于常用的难溶多糖如纤维素、壳聚糖而言<sup>[3]</sup>,淀粉无需添加交联剂或有机试剂,便可形成完整的凝胶网络结构。其加工过程更为绿色环保,是一种制备气凝胶的理想材料,在食品应用、生物制药和营养方面具有很大的潜力。最早的淀粉基气凝胶被称为“淀粉微孔泡沫”,是由 Glenn 等<sup>[4]</sup>在 1995

年用小麦淀粉、天然或高直链玉米淀粉制备而成。

近年来,淀粉基气凝胶以优越性能及广泛用途而成为研究热点。本文综述淀粉基气凝胶的制备及改性研究进展,介绍其在生物医药、食品营养、隔热材料、环境污染等领域的应用现状,总结淀粉基气凝胶生产的优化方法,为其进一步的研发和未来发展提供新思路。

### 1 淀粉基气凝胶的制备

淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成。直链淀粉通过  $\alpha$ -D-1,4 糖苷键使  $\alpha$ -D-葡萄糖聚合成链状的线性大分子,而支链淀粉是由  $\alpha$ -1,4 糖苷键连接构成主链,由  $\alpha$ -1,6 糖苷键连接构成支链并与主链相连。淀粉基气凝胶是通过溶胶-凝胶(sol-gel)法制备的,制备过程简单、方便。在水中加热淀粉时,淀粉颗粒吸水溶胀,淀粉分子间氢键被破坏,直链淀粉析出,结晶区域被破坏,这是淀粉的溶胶过程。在随后的冷却回生过程中,淀粉分子链重新迁移并有序排列,发生局部重结晶,相邻分子间的氢键又逐步形成致密的淀粉分子微束,即凝胶化过程。水凝胶经干燥,形成内部具有均匀孔洞的三维网状结构的气凝胶<sup>[5-6]</sup>,其过程见图 1。

#### 1.1 水凝胶的形成

不同淀粉原料和水凝胶的加工条件会影响水凝胶的形成,从而显著影响其性能。不同来源的淀粉中直链淀粉/支链淀粉比例差异较大。在回生过程中直链淀粉快速重结晶,导致淀粉凝胶刚性和结晶性增大,因此直链淀粉对于气凝胶结构的形

收稿日期: 2023-01-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(32101996)

作者简介: 卢慧馨,女,硕士生

通信作者: 叶江平 E-mail: jpye@ncu.edu.cn

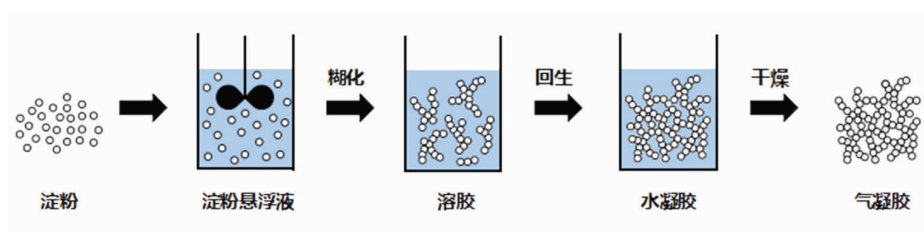


图1 淀粉基气凝胶的制备过程

Fig.1 Preparation of starch based aerogel

成有着重要的作用<sup>[7]</sup>。Zou 等<sup>[8]</sup>报道不同来源的淀粉中直链淀粉含量最高(33%~36%)的豌豆淀粉因形成较多的网络分枝,故气凝胶比表面积最大,凝胶结构最强。不同来源的淀粉随直链淀粉含量的增加,气凝胶的密度降低,比表面积增加,抗收缩能力增强<sup>[9]</sup>。然而,直链淀粉含量过高可能会导致气凝胶孔洞坍塌、网络结构破碎,甚至不形成气凝胶<sup>[9-10]</sup>。淀粉原料的选择是影响气凝胶性能的最重要的因素。

控制水凝胶的加工条件,如淀粉浓度、糊化温度、回生温度和回生时间等也是改善气凝胶性能的一种手段。选择适当的淀粉悬浮液浓度,有助于凝胶网络结构的形成。在一定程度上增加淀粉浓度,能诱导气凝胶孔径的减小,从而增加比表面积<sup>[8]</sup>,而更致密的网络结构使气凝胶的机械稳定性更强<sup>[11-12]</sup>。再进一步增加淀粉浓度会使气凝胶的孔壁增厚,进而导致密度增加,淀粉质量分数从7%上升到15%,气凝胶的比表面积(230 m<sup>2</sup>/g至204 m<sup>2</sup>/g)和孔隙率(92.2%至84.7%)反而有一定程度的降低<sup>[11]</sup>。淀粉的糊化和回生是凝胶网络结构的关键形成阶段。随着糊化温度的升高,淀粉基气凝胶的比表面积呈现先增加后减小的现象,在120℃时比表面积达到最大值(58.3 m<sup>2</sup>/g)<sup>[12]</sup>。糊化温度的升高使淀粉颗粒充分释放更多的直链淀粉,在回生过程中这些被释放的直链淀粉发生分子间作用,形成致密的凝胶网络结构,导致气凝胶比表面积增加<sup>[13]</sup>。当糊化温度进一步升高时,溶胀的淀粉颗粒发生爆裂且结构塌陷<sup>[12]</sup>。另有研究表明更高的糊化温度增加了气凝胶的抗压强度和杨氏模量<sup>[14]</sup>。淀粉回生在4℃条件下有最大的晶体成核速率,说明4℃是淀粉的最佳回生温度。将糊化后的淀粉胶体溶液冷却,置于4℃环境一段时间后,溶液发生凝胶化,形成网络结构。由于直

链淀粉能在短期内回生,而支链淀粉需要的重结晶时间更长,因此当放置时间较短时,凝胶网络结构松散且弱,延长回生时间后,产生的网络分枝增加,凝胶结构增强,气凝胶的比表面积随之增大<sup>[8]</sup>。随着结晶度的不断增加和孔壁的增厚,回生时间进一步延长会导致比表面积降低<sup>[9]</sup>。

## 1.2 干燥过程

干燥去除淀粉水凝胶内部水分的过程,对气凝胶结构产生显著影响。干燥既不能破坏凝胶内部原有的多孔网络结构,又要避免后续气凝胶收缩和破裂。目前最常见的干燥方法包括常压干燥、冷冻干燥和超临界流体干燥,其制备的气凝胶微观结构见图2。

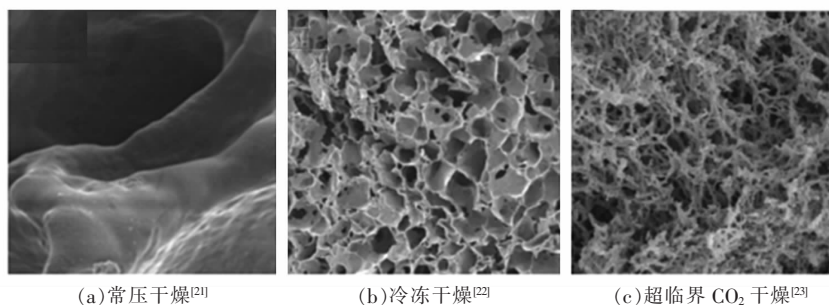
常压干燥是一种将淀粉水凝胶置于常压和一定温度环境下,使溶剂蒸发的干燥方法,有时也把得到的气凝胶称作干凝胶。此方法简易可行且成本低,然而水溶剂蒸发过程中的高表面张力和高毛细管力易使气凝胶的骨架坍塌,体积严重收缩。目前,通常会在常压干燥前使用表面张力较低的溶剂置换原体系的水溶剂进行改善<sup>[15]</sup>。Glenn 等<sup>[4]</sup>最早制备的淀粉微孔泡沫就是用乙醇替换凝胶中的水溶剂后再进行常压干燥制备而成,由于乙醇干燥时的毛细管力较弱,因此泡沫的坍塌程度较低。然而,因多糖的亲水性,故常压干燥方法迄今为止很少成功应用到生物基气凝胶中<sup>[16]</sup>。在Ubeyitogullari 等<sup>[12]</sup>的研究中,常压干燥制备的小麦淀粉干凝胶的内部呈无孔结构,且干凝胶的BET比表面积非常低(<0.05 m<sup>2</sup>/g)。Wang 等<sup>[17]</sup>报道玉米淀粉干凝胶仅存在部分的多孔网络结构并残留了较多的淀粉颗粒。Boopathy 等<sup>[18]</sup>制备的大米淀粉干凝胶,在液滴内部应力作用下容易发生变形和裂纹。

冷冻干燥是将水凝胶中的液体溶剂预先冷冻成固态,再通过减压使溶剂从固态直接升华得到

气凝胶,也称作冻凝胶。这种方法操作简便,无需溶剂置换,环境友好,且不存在气-液界面,避免了表面张力的破坏,然而制备过程所需时间较长,且结晶过程溶剂发生体积膨胀,在一定程度上破坏气凝胶的孔洞结构<sup>[6]</sup>。冷冻干燥制备的气凝胶通常具有较大的孔径和较低的比表面积。为了提高冷冻干燥气凝胶的性能 Borisova 等<sup>[19]</sup>研究了一种基于叔丁醇(TBA)水溶液的冷冻干燥法,可以有效诱导更多中孔(2~50 nm)的生成。

超临界流体干燥通常先将凝胶中的水溶剂与乙醇、丙酮等临界压力较低的有机溶剂置换,再将

湿凝胶放入高压釜中,控制压力和温度达到超临界条件,连续通入 CO<sub>2</sub> 流一段时间以替换网络结构中的溶剂,当恢复至大气压和室温后超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>)立即气化,得到气凝胶样品<sup>[20]</sup>。由于在临界状态下没有气-液界面表面张力的存在,避免了制备过程中的孔隙塌陷,因此使用这种干燥方法制备的气凝胶样品结构完整,比表面积大,孔隙率高,然而存在设备造价高、能耗大、操作复杂和安全性低等缺点,难以适用于实际生产中,目前仍停留在实验室阶段。



(a)常压干燥<sup>[21]</sup> (b)冷冻干燥<sup>[22]</sup> (c)超临界 CO<sub>2</sub> 干燥<sup>[23]</sup>

图 2 不同干燥方式制备淀粉基气凝胶的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of starch aerogel prepared by different drying methods

总的来说,3种方法各有优劣,其中使用超临界流体干燥法虽可获得结构最为优异的淀粉基气凝胶,但成本最高。如 Zou 等<sup>[8]</sup>的研究中,相较于超临界流体干燥制备的淀粉基气凝胶,冻凝胶的比表面积要低至少 20~30 倍;而 Kenar 等<sup>[24]</sup>的研究也表明,由淀粉-棕榈酸钠复合物制备的冻凝胶和干凝胶的性能远不如超临界流体处理的气凝胶。改良现有的干燥方法,探索新型的干燥方式,以适应工业化生产和实际商业化应用,是气凝胶领域的一个新的重要研究方向。

## 2 淀粉基气凝胶的改性

由于淀粉亲水的特性,当环境湿度增加时,淀粉基气凝胶容易发生形变,甚至孔隙崩塌,另外,淀粉基气凝胶的强度和硬度有限,因此在很大程度上限制了其应用范围<sup>[25]</sup>。现有的研究通过一定手段对淀粉基气凝胶进行改性修饰,提高了其耐水性和机械强度,提高了在食品工业的应用。

### 2.1 交联改性

淀粉分子存在大量的羟基,加入交联剂与淀粉分子链上的羟基发生交联反应,增强淀粉分子间作用力,有助于提高凝胶的网络结构,改善气凝胶性能。目前关于添加交联剂影响淀粉基气凝胶性能已有大量的研究报道,如表 1 所示。交联反应能够提高气凝胶的机械强度和抗压性,由于羟基的数量减少,淀粉基气凝胶的疏水程度也随之增加,因此稳定性更强<sup>[26]</sup>。另外,适当的交联能增加淀粉基气凝胶的孔隙率,并使孔径分布更均匀,而添加过量的交联剂反而会降低气凝胶的孔隙率,因此可以通过改变交联剂浓度进行气凝胶多孔结构的调节<sup>[27]</sup>。

交联改性气凝胶通常有两种方式:1)在淀粉悬浮液形成水凝胶过程中直接添加交联剂,即在干燥的前体溶液中进行交联改性,这种方法简便灵活,可将改性与气凝胶的制备同步完成。一般的操作是向分散均匀的淀粉悬浮液中添加交联剂,



在一定条件下使其交联反应一段时间后再糊化,目前也有在淀粉糊化后再进行交联反应的报道<sup>[28]</sup>。目前关于交联剂的添加时间对气凝胶性能

的影响尚未明确。2)先对淀粉交联改性,再使用改性淀粉作为原料制备气凝胶<sup>[29]</sup>。这种方法可以避免重复的改性操作。

表1 交联改性淀粉基气凝胶的研究

Table 1 Study on cross-linked modified starch based aerogel

淀粉类型	交联剂	干燥方式	主要发现	参考文献
玉米淀粉	柠檬酸三钠	冷冻干燥	交联后淀粉基气凝胶的硬度增加,孔隙分布更均匀	[22]
玉米淀粉	柠檬酸三钠	冷冻干燥	交联反应增加了气凝胶的孔隙率,但交联剂浓度过大会破坏气凝胶结构,导致多孔结构的减少	[27]
玉米淀粉	三偏磷酸钠 己二酸 六偏磷酸钠 环氧氯丙烷	常压干燥 真空干燥	所有交联气凝胶都比未交联气凝胶具有更紧密、更均匀和更稳定的网络结构,其中三偏磷酸钠(STMP)作为交联剂的效果最好	[17]
木薯淀粉	三偏磷酸钠 环氧氯丙烷	冷冻干燥	交联淀粉气凝胶比木薯淀粉气凝胶的吸附性能更强,其中使用环氧氯丙烷交联的吸附效果比三偏磷酸钠好	[29]
小麦淀粉	三偏磷酸钠	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	添加三偏磷酸钠后气凝胶的比表面积下降,扫描电镜下纤维结构更加均匀,经交联改性后的气凝胶 RS 含量较高(33.5%),具有一定的抗消化性	[21]
木薯淀粉	戊二醛	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	经戊二醛(GA)改性后气凝胶的孔径减小,孔隙率显著增加,且耐水性和抗压能力都有所增强	[26]
马铃薯淀粉	辛烯基琥珀酸酐 己二酸与乙酸	常压干燥	辛烯基琥珀酸酐(OSA)化学改性以及同时进行己二酸交联和乙酰化,对马铃薯淀粉气凝胶的水化都没有显著影响,而水合作用有所改善	[30]
马铃薯淀粉	三偏磷酸钠与多聚磷酸钠	冷冻干燥	一定量的磷酸盐交联剂能使气凝胶的孔洞更细密且硬度增加,而过量的交联剂反而会破坏气凝胶结构使其硬度下降	[10]
玉米淀粉	戊二醛	真空干燥	交联后气凝胶的平均粒径减到 0.036 μm,比表面积增加,疏水性也增加	[28]
马铃薯淀粉	戊二醛	冷冻干燥	交联显著提高了材料的力学性能,戊二醛的最佳质量分数为 5%	[31]

## 2.2 复合改性

淀粉与其它生物聚合物复合制备气凝胶,也是改善气凝胶性能或增加功能特性的手段之一<sup>[14]</sup>。研究表明复合淀粉基气凝胶材料比纯淀粉制备的气凝胶具有更好的机械强度和稳定性。使用不同的材料可以达到不同产品性能要求,例如聚环氧乙烷(PEO)/淀粉气凝胶增加了气凝胶的吸水能力,能够用作食物的吸水干燥剂<sup>[32]</sup>。木质纳米纤维素(LCNF)与淀粉共混制备的气凝胶,大大提高了耐水性和机械性能,使淀粉气凝胶具有作为生物基包装材料的潜力<sup>[33]</sup>,在魔芋葡甘聚糖/淀粉

复合气凝胶中添加麦秸和明胶,可以生产一种优良的隔热材料<sup>[34]</sup>,通过添加玉米醇溶蛋白作为生物相容性致孔剂产生大孔结构,获得具备双重孔隙率(中孔、大孔)的生物医用气凝胶支架<sup>[23]</sup>。目前有大量研究表明,添加非淀粉成分可有效改善淀粉基气凝胶的结构和理化性质(表2),使淀粉基气凝胶具有更广阔的应用范围。

## 2.3 其它改性方法

其它的改性方法也被应用于改善淀粉基气凝胶的性能。有研究表明淀粉和多酚类化合物可形成由疏水相互作用诱导的直链淀粉单螺旋配合

表 2 制备复合淀粉基气凝胶的研究

Table 2 Study on preparation of composite starch based aerogel

淀粉来源	其它原料	干燥方式	主要发现	参考文献
木薯淀粉	纤维素纳米纤维(CNF)	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	相较于纯淀粉基气凝胶,加入 CNF 后气凝胶的孔隙率显著增加,密度降到 0.34 g/cm <sup>3</sup>	[26]
马铃薯淀粉	微晶纤维素	冷冻干燥	淀粉与微晶纤维素的比例为 5:1 时,气凝胶形成的孔洞最细密,且纤维素利用率高,染料吸附性也最好	[10]
马铃薯淀粉	钠基蒙脱土(Na <sup>+</sup> -MMT)	冷冻干燥	Na <sup>+</sup> -MMT 的加入提高了气凝胶的力学性能,且产生了更多的多孔结构,降低了其热导率[0.053 W/(m·K)]	[31]
可溶性淀粉	三聚氰胺-甲醛(MF)	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	以淀粉、三聚氰胺和甲醛为原料制备的新型杂化气凝胶 SEMF 的比表面积约为 366.2 m <sup>2</sup> /g,孔径约 12.9 nm,表现出极低体积收缩率(1.8%)和极高韧性,可用作承重材料	[35]
高直链玉米淀粉	琼脂、微晶纤维素(MCC)	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	较高的聚合物浓度增加了气凝胶的抗压强度和杨氏模量(E 为 0.38~5.39 MPa)	[14]
发芽/未发芽小麦淀粉	聚环氧乙烷(PEO)	冷冻干燥	PEO 的加入增加了气凝胶的吸水能力,可用作食品包装中的水分吸收剂	[32]
蜡质玉米淀粉	含木质素的纳米纤维素(LCNF)	冷冻干燥	LCNF 的加入降低了材料的吸水性,同时使压缩模式下的杨氏模量和屈服应力分别显著增加了 44 倍和 66 倍,显示出与聚苯乙烯泡沫相似的力学性能	[33]
玉米淀粉	$\kappa$ -卡拉胶	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	淀粉/ $\kappa$ -卡拉胶复合气凝胶的比表面积为 200 m <sup>2</sup> /g,孔隙率为 80%~85%,并呈现中孔和大孔的结合	[36]
马铃薯淀粉	魔芋葡甘聚糖(KGM)、麦秸、明胶	冷冻干燥	添加麦秸后孔径变小,改善了气凝胶的孔径分布,而少量明胶的加入有助于防止麦秸的沉降,并能提高隔热性能。调控 4 种原料的比例,得到最佳隔热材料的导热系数为 0.04641 W/(m·K),密度为 0.043 g/cm <sup>3</sup> ,孔隙率约为 94.50%	[34]
马铃薯淀粉	魔芋葡甘聚糖、办公废纸纤维素纤维(WPCF)	冷冻干燥	WPCF 的加入增强了气凝胶的力学性能,降低了吸湿性,有利于实际应用,获得的复合气凝胶的密度为 30.1~44.9 mg/cm <sup>3</sup> ,孔隙率为 95.1%~97.0%	[37]
豌豆淀粉	海藻酸钠	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	海藻酸盐-淀粉气凝胶具有较大孔隙率和抗形变能力,且具有生物活性和无细胞毒性,是骨组织工程的良好材料	[38]
玉米淀粉	玉米醇溶蛋白	超临界 CO <sub>2</sub> 干燥	玉米醇溶蛋白的添加生成了更开放的大孔隙,在气凝胶结构中存在着直径为 1~2 $\mu$ m 的球形大孔	[23]

物,或者通过氢键结合成更弱的配合物<sup>[39]</sup>。在此基础上,Ekaette 等<sup>[40]</sup>将大麦淀粉与芦丁溶液混合制备成水凝胶和气凝胶,发现芦丁可能通过氢键与淀粉分子的羟基相互作用,从而降低了凝胶的吸水能力,增加了凝胶的硬度。利用高直链玉米淀粉与棕榈酸钠水溶液形成的直链淀粉包合物可以制备出极大比表面积(362 m<sup>2</sup>/g)的淀粉基气凝胶<sup>[24]</sup>。另外,在淀粉的物理改性中,微波处理因高效率而受到极大关注。微波能与水分子有效耦合而快速渗透加热,以减少淀粉的糊化时间、糖苷键断裂和

多糖解聚的倾向<sup>[41]</sup>,因此微波辅助加热也是一种获得具有可调孔隙的淀粉基气凝胶的方式<sup>[31,41]</sup>。由于淀粉基气凝胶易受毛细管作用力的影响而导致孔隙坍塌,表面涂层也是一种可能的解决思路。Sergiy 等<sup>[42]</sup>尝试用药物聚合物对气凝胶进行表面涂层,结果发现涂层在高达 50%的相对湿度下仍对气凝胶的孔隙结构起到很好的保护作用。另外,在淀粉基气凝胶的一些特定应用中,表面涂层可对气凝胶负载物的保护和缓释有一定作用<sup>[22]</sup>。

### 3 淀粉基气凝胶的应用

气凝胶开放的多孔结构和大比表面积使其成为一种优良载体材料,可以用于负载一些药物成分及生物活性物质(维生素、酚类物质、酶类),达到保护、靶向传递和控制释放的效果。气凝胶特殊的孔结构还使其具有吸附特性、隔热特性、电学特性等性质,在环境污染治理、设备或建筑保温等方面具有很大的应用潜力<sup>[6]</sup>。通过对气凝胶改性和调控的进一步研究与开发,未来这种材料的用途可以得到更大的拓展。

#### 3.1 生物医药工业应用

**3.1.1 药物递送** 气凝胶作为一种递送体系,已被广泛用于药物递送系统。二氧化硅气凝胶虽具有突出的孔隙率和比表面积等性能且可生物相容,但其不可被生物降解<sup>[43]</sup>,限制了其临床应用。相较于无机气凝胶,淀粉基气凝胶具有生物降解性,可被体内的酶体系分解;另外,淀粉基气凝胶的羟基含量可以达到二氧化硅气凝胶的4~10倍,这些羟基有助于与富含羰基和羧基的化合物形成氢键,极大地提高了负载效率<sup>[2]</sup>。相较于纯药物而言,将药物负载到淀粉基气凝胶中,可以有效提高其溶解度和生物利用度<sup>[44]</sup>。如图3所示,负载药物的方法主要有以下4种:a)在原料溶解阶段直接加入需要负载的物质。这种方法非常简单,然而,

由于淀粉基气凝胶需在较高的糊化温度下制备,药物可能会受到影响而发生性质变化;b)在溶剂交换步骤中进行,用药物化合物饱和的乙醇溶液置换凝胶中的水溶剂,使药物被装载;c)将制备好的气凝胶直接浸泡在药物溶液中,排出过量溶液后进行干燥得到负载药物的气凝胶;d)通过超临界CO<sub>2</sub>吸附药物,将药物溶解在scCO<sub>2</sub>流体中,通入气凝胶,缓慢减压后除去CO<sub>2</sub>,药物被留在气凝胶的多孔结构中<sup>[2]</sup>。

Mehling等<sup>[13]</sup>通过超临界CO<sub>2</sub>吸附或溶剂置换在淀粉基气凝胶上成功负载了布洛芬和扑热息痛。Iolanda等<sup>[45]</sup>使用淀粉基气凝胶负载水溶性差的维生素K<sub>3</sub>和维生素E,其溶解速率分别是未负载维生素的3.5倍和16倍。García-González等<sup>[46]</sup>分别使用淀粉、果胶、海藻酸钠和二氧化硅作为前体,制备气凝胶微球并负载难溶性药物酮洛芬和苯甲酸,并在淀粉基气凝胶微球上得到最大比负载( $10.1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ 和 $17.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ )。Mohammadi等<sup>[47-48]</sup>在溶剂交换步骤分别将布洛芬和塞来昔布两种药物装载到马铃薯淀粉气凝胶上,结果发现被负载药物的释放量较结晶药物大幅增加。目前有大量研究证明淀粉基气凝胶是一种非常具有前景的药物递送材料。

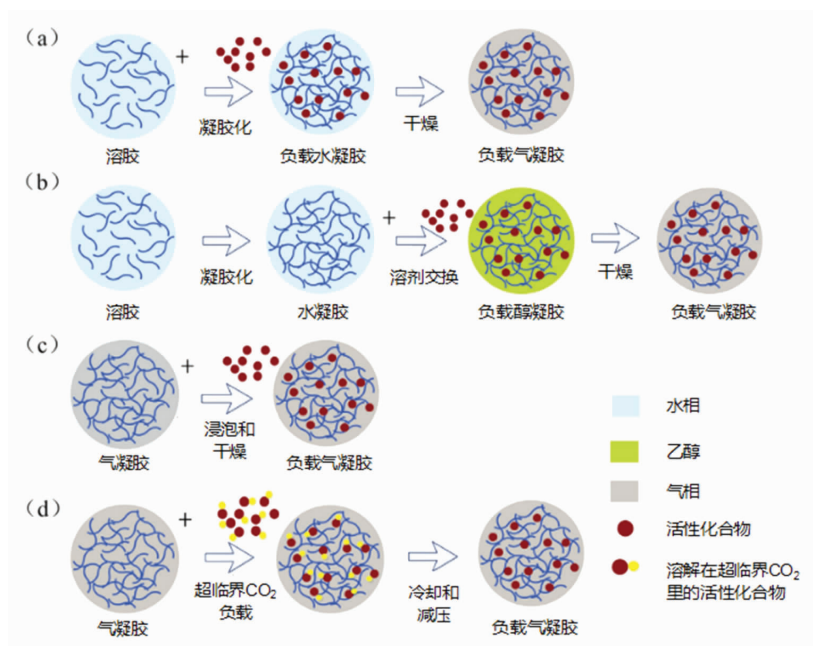


图3 淀粉基气凝胶装载药物或生物活性物质的4种方法<sup>[2]</sup>

Fig.3 Four methods of loading drugs or bioactive substances into starch based aerogels<sup>[2]</sup>



3.1.2 组织工程 气凝胶的三维多孔结构和一定的机械强度使其可以作为骨支架,提供一定的机械支撑并促进再生。气凝胶的孔隙允许骨细胞通过支架发生迁移,并且支持氧气、营养物质和代谢废物的运输,有利于细胞的黏附、增殖和分化,因此生物相容的气凝胶作为骨支架的组织工程用途受到广泛关注<sup>[49-51]</sup>。一种大孔的海藻酸盐-淀粉基复合气凝胶被用作一种具有生物活性且无细胞毒性的骨支架,细胞能在支架表面附着和自由增殖<sup>[38]</sup>。Goimil 等<sup>[50]</sup>合成了一种引入淀粉基气凝胶微球的高度多孔聚己内酯(PCL)支架,并且负载了酮洛芬,用于局部持续给药,以促进骨愈合效率。

3.1.3 功能材料的模板 淀粉基气凝胶可用作制备新型功能材料的模板。利用淀粉基气凝胶的三维网络作为导向模板,可制备分级有序的二氧化钛网络,相较于使用其它生物材料或聚合物凝胶作为模板,通过淀粉基气凝胶制备的 TiO<sub>2</sub> 材料具有更高的 BET 比表面积和总孔体积<sup>[52]</sup>。淀粉基气凝胶还可作为模板,合成导电的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)气凝胶并用于生物医学<sup>[36,53]</sup>。

## 3.2 食品工业应用

3.2.1 功能性食品 淀粉基气凝胶的生物可相容性和生物可降解性,为开发功能性食品开辟了全新的可能<sup>[54]</sup>,以满足特定人群的需求。抗性淀粉具有控制糖尿病、预防结肠癌等重要生理功能,可作为一种新型食品原料应用于食品工业中。Ubeyitogullari 等<sup>[21]</sup>在 2018 年首次对小麦淀粉基气凝胶的体外消化性进行研究,发现在 130 °C 糊化温度下制备的小麦淀粉气凝胶,经蒸煮后抗性淀粉含量相较原淀粉提高了 4.5 倍。制备淀粉基气凝胶可成为一种对淀粉改性以增加抗性淀粉含量的全新手段。

一些营养物质和功能性成分也可用气凝胶作为载体递送,调节其在胃肠道中的释放。植物甾醇具有显著的抗癌和抗炎作用,可用于食品中以降低人体胆固醇,预防心血管疾病。由于它的低水溶性和高结晶度,因此将植物甾醇添加到食品中存在一定的挑战性。有研究利用淀粉基气凝胶的纳米多孔结构负载,可减小植物甾醇的结晶度,提高其溶解性和生物利用度<sup>[55-57]</sup>。一些生物活性物质,如酚类物质容易受湿度、氧气、光照和 pH 值等影

响发生降解,淀粉基气凝胶载体可以起到保护作用,并控制功能性成分在靶向部位的释放<sup>[58]</sup>。

3.2.2 食品包装 淀粉基气凝胶负载活性化合物(抗氧化剂、抗菌剂)后可作为食物保鲜的活性包装,以延长食物的保质期。由于气凝胶的控释作用,因此使用这种活性包装比直接向食物中添加抗氧化剂效果更好。通过超临界流体吸附将具有抗氧化和抗菌特性的槲皮素负载到玉米淀粉气凝胶上,可使槲皮素的溶出速度比纯槲皮素慢 16 倍,起到有效缓释的作用<sup>[59]</sup>。淀粉基气凝胶是一种潜在的食品活性包装载体。Fonseca 等<sup>[60]</sup>制备了一种高吸水性(541%~731%)和热稳定性的巴西松子壳提取物(PCE)负载气凝胶,表现出很高的抗氧化活性,有利于延长食品的保质期。Lehtonen 等<sup>[61]</sup>开发了一种原位生产和释放己醛的淀粉基气凝胶,用来延长新鲜水果和蔬菜的保质期。己醛具有抗菌特性,可以防止腐败微生物的生长,使用气凝胶解决了己醛快速蒸发的问题,保证了己醛的持续供应。综上,使用淀粉基气凝胶负载具有抗氧化和抗菌特性的活性化合物作为食品包装,可以提供对食物的长期保护,延长产品的货架期,具有一定的经济效益。

## 3.3 隔热材料

淀粉基气凝胶具有显著的隔热特性,早在 1995 年 Glenn 等<sup>[4]</sup>就已报道淀粉基气凝胶这种极低的热导率(0.024 W/mK 至 0.036 W/mK)。2017 年,Druel 等<sup>[9]</sup>报道了豌豆淀粉气凝胶具有良好的形态、低密度、高比表面积和低于空气的热导率,是一种新型的超级绝热材料。Wang 等<sup>[34]</sup>用麦秸、明胶、魔芋葡甘聚糖(KGM)和淀粉为原料合成了一种热稳定性的复合气凝胶,其热导率为 0.04641 W/mK。淀粉基气凝胶的隔热特性使其可作为新型的隔热材料用在食品、建筑、航天等领域。

## 3.4 吸附材料

淀粉基气凝胶的高孔隙率、大表面积和可调控的骨架使其可作为吸附材料<sup>[62]</sup>,用于空气净化、废水治理和染料吸附。通过调节淀粉基气凝胶的孔径大小和引入不同性质的表面官能团,可以达到特定的吸附作用(油、重金属离子、有机污染物)<sup>[63]</sup>。目前已报道了淀粉气凝胶在吸水性<sup>[32]</sup>、染料吸附性<sup>[29,64]</sup>和 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[65]</sup>方面的研究进展,还需更

多的研究来拓展淀粉基气凝胶在环境污染处理中的应用。

#### 4 总结和展望

相较于无机气凝胶,天然生物基气凝胶具有可再生和环境友好等独特优势,是未来研究的重要方向。淀粉是一种无毒、丰富和可再生的天然高分子化合物。通过淀粉的糊化与回生得到水凝胶,再干燥除去水溶剂并保持其多孔结构稳定,得到淀粉基气凝胶。为了获得性能更好的淀粉基气凝胶,应当把握最优制备工艺条件,如直链淀粉/支链淀粉比例、淀粉浓度、糊化和回生条件、干燥方法等。利用交联反应,与其它原料复合或表面涂层等改性方法,可以针对不同用途调控所需的气凝胶。淀粉基气凝胶可应用到药物的封装和控释、医学组织工程、功能性成分摄入、食品包装和超级绝热材料、环境污染治理等领域,尤其在生物医学和食品领域具有可观的发展前景。目前淀粉基气凝胶的应用研究只停留在实验室阶段和体外试验,需进一步的体内和临床研究,评估其安全性和毒害性,以便投入工业化生产和实际应用中。另外,进一步调控淀粉基气凝胶的性能,合成更多功能化的产品以适应特定的应用,对于扩大其应用范围具有重大的研究意义。

#### 参 考 文 献

- [1] NITA L E, GHILAN A, RUSU A G, et al. New trends in bio-based aerogels [J]. *Pharmaceutics*, 2020, 12(5): 449.
- [2] ZHENG Q Y, TIAN Y, YE F Y, et al. Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 99: 608-620.
- [3] 王雪, 朱昆萌, 彭长鑫, 等. 生物可降解多糖气凝胶材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(S1): 476-480.  
WANG X, ZHU K M, PENG C X, et al. Research progress of biodegradable polysaccharide aerogel materials[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(S1): 476-480.
- [4] GLENN G M, IRVING D W. Starch-based microcellular foams[J]. *Cereal Chemistry*, 1995, 72(2): 155-161.
- [5] ZHU F. Starch based aerogels: Production, properties and applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 89: 1-10.
- [6] 黄婷. 木薯淀粉气凝胶的制备、表征及负载性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.  
HUANG T. Preparation, characterization and loading properties of cassava starch aerogel [D]. Nanning: Guangxi University, 2020.
- [7] BUDTOVA T, AGUILERA D A, BELUNS S, et al. Biorefinery approach for aerogels[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 2779.
- [8] ZOU F, BUDTOVA T. Tailoring the morphology and properties of starch aerogels and cryogels via starch source and process parameter[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117344.
- [9] DRUEL L, BARDL R, VORWERG W, et al. Starch aerogels: A member of the family of thermal superinsulating materials[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(12): 4232-4239.
- [10] 高靖阳. 淀粉基气凝胶的制备及其性质测定[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.  
GAO J Y. Preparation and characterization of starch based aerogel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [11] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, SMIRNOVA I. Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 79: 152-158.
- [12] UBEYITOGULLARI A, CIFTCI O N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 125-132.
- [13] MEHLING T, SMIRNOVA I, GUENTHER U, et al. Polysaccharide-based aerogels as drug carriers[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(50/51): 2472-2479.
- [14] DOGENSKI M, NAVARRO-DÍAZ H J, DE OLIVEIRA J V, et al. Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106033.
- [15] 张泽, 王晓栋, 吴宇, 等. 气凝胶材料及其应用[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1426-1446.  
ZHANG Z, WANG X D, WU Y, et al. Aerogel materials and the applications[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(10): 1426-1446.



- [16] ZHAO S, MALFAIT W J, GUERRERO-ALBUQUERQUE N, et al. Biopolymer aerogels and foams: Chemistry, properties and applications [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2018, 57(26): 7580–7608.
- [17] WANG Y W, HE M H, WU Y W, et al. Effect of crosslinking agents on the physicochemical and digestive properties of corn starch aerogel[J]. *Starch-Stärke*, 2020, 73(3/4): 2000161.
- [18] BOOPATHY B, STEPHEN J, RAJAN A, et al. Evaluation of temperature and concentration on the development of rice hydrogel and 2D xerogel[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2021, 45(10): 15853.
- [19] BORISOVA A, De BRUYN M, BUDARIN V L, et al. A Sustainable freeze-drying route to porous polysaccharides with tailored hierarchical meso- and macroporosity[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(8): 774–779.
- [20] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, CAMINO-REY M C, ALNAIEF M, et al. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 66: 297–306.
- [21] UBEYITOGULLARI A, BRAHMA S, ROSE D J, et al. *In vitro* digestibility of nanoporous wheat starch aerogels[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(36): 9490–9497.
- [22] ABHARI N, MADADLOU A, DINI A. Structure of starch aerogel as affected by crosslinking and feasibility assessment of the aerogel for an anti-fungal volatile release[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 147–152.
- [23] SANTOS-ROSALES V, ARDAO I, ALVAREZ-LORENZO C, et al. Sterile and dual-porous aerogels scaffolds obtained through a multistep supercritical CO<sub>2</sub>-Based approach[J]. *Molecules*, 2019, 24(5): 871.
- [24] KENAR J A, ELLER F J, FELKER F C, et al. Starch aerogel beads obtained from inclusion complexes prepared from high amylose starch and sodium palmitate[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(4): 1193–1921.
- [25] SOYKEABKAEW N, THANOMSILP C, SUWANTONG O. A review: Starch-based composite foams [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 78: 246–263.
- [26] PENG J, PENG X, RUNT J, et al. Thermoplastic starch and glutaraldehyde modified thermoplastic starch foams prepared using supercritical carbon dioxide fluid as a blowing agent[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(10): 2643–2654.
- [27] CAMANI P H, GONÇALO M G M, BARBOSA R F S, et al. Comprehensive insight of crosslinking agent concentration influence on starch-based aerogels porous structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(34): 50863.
- [28] EL-TAHLAWY K, VENDITTI R A, PAWLAK J J. Aspects of the preparation of starch microcellular foam particles crosslinked with glutaraldehyde using a solvent exchange technique[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(3): 319–331.
- [29] 黄婷, 符珍, 林莹. 交联改性对木薯淀粉气凝胶吸附性能的影响[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(2): 167–172.
- HUANG T, FU Z, LIN Y. Effect of cross-linking modification on adsorption properties of cassava starch aerogel[J]. *Journal of Ningxia University (Natural Science Edition)*, 2021, 42(2): 167–172.
- [30] LE THANH-BLICHARZ J, LEWANDOWICZ J, MAŁYSZEK Z, et al. Water behavior of aerogels obtained from chemically modified potato starches during hydration[J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2724.
- [31] WANG L, SŁNCHEZ-SOTO M, ABT T, et al. Microwave-crosslinked bio-based starch/clay aerogels[J]. *Polymer International*, 2016, 65(8): 899–904.
- [32] DA SILVA F T, DE OLIVEIRA J P, FONSECA L M, et al. Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 6–13.
- [33] AGO M, FERRER A, ROJAS O J. Starch-based biofoams reinforced with lignocellulose nanofibrils from residual palm empty fruit bunches: Water sorption and mechanical strength[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(10): 5546–5552.
- [34] WANG Y X, WU K, XIAO M, et al. Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197: 284–291.

- [35] ZHANG Y, ZHU J Y, REN H B, et al. A novel starch-enhanced melamine-formaldehyde aerogel with low volume shrinkage and high toughness[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(5): 1303-1307.
- [36] ROY Z, INÉS A, RICARDO S, et al. Conductive nanostructured materials based on poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and starch/ $\kappa$ -carrageenan for biomedical applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 189: 304-312.
- [37] WU K, WU H X, WANG R, et al. The use of cellulose fiber from office waste paper to improve the thermal insulation-related property of konjac glucomannan/starch aerogel [J]. Industrial Crops & Products, 2022, 177: 114424.
- [38] MARTA M, ALEXANDRE A B, SAKEENA Q, et al. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 106: 152-159.
- [39] ZHU F. Interactions between starch and phenolic compound[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 43(2): 129-143.
- [40] EKAETTE I, SALDAÑA M D A. The effect of rutin on starch hydrogels/aerogels made from electrolyzed barley flour[J]. Starch - Stärke, 2021, 73 (3/4): 2000099.
- [41] WHITE R J, BUDARIN V L, CLARK J H. Tuneable mesoporous materials from  $\alpha$ -D-polysaccharides [J]. Chem Sus Chem, 2008, 1(5): 408-411.
- [42] SERGIY A, STEFAN H, PAVEL G, et al. Influence of coating and wetting on the mechanical behaviour of highly porous cylindrical aerogel particles [J]. Powder Technology, 2015, 285: 34-43.
- [43] DE MARCO I, RIEMMA S, IANNONE R. Life cycle assessment of supercritical impregnation: Starch aerogel plus  $\alpha$ -tocopherol tablets [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 143: 305-312.
- [44] LOVSKAYA D D, LEBEDEV A E, MENSHTINA N V. Aerogels as drug delivery systems: *In vitro* and *in vivo* evaluations[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 106: 115-121.
- [45] IOLANDA D M, ERNESTO R. Starch aerogel loaded with poorly water-soluble vitamins through supercritical CO<sub>2</sub> adsorption[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 119: 221-230.
- [46] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, JIN M, GERTH J, et al. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 797-806.
- [47] MOHAMMADI A, MOGHADDAS J. Mesoporous starch aerogels production as drug delivery matrices: Synthesis optimization, ibuprofen loading, and release property [J]. Turkish Journal of Chemistry, 2020, 44(3): 614-633.
- [48] MOHAMMADI A, MOGHADDAS J. Mesoporous tablet-shaped potato starch aerogels for loading and release of the poorly water-soluble drug celecoxib[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(7): 1778-1787.
- [49] FERREIRA-GONÇALVES T, CONSTANTIN C, NEAGU M, et al. Safety and efficacy assessment of aerogels for biomedical applications[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2021, 144: 112356.
- [50] GOIMIL L, BRAGA M E M, DIAS A M A, et al. Supercritical processing of starch aerogels and aerogel-loaded poly ( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds for sustained release of ketoprofen for bone regeneration[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2017, 18: 237-249.
- [51] GUASTAFERRO M, REVERCHON E, BALDINO L. Polysaccharide-based aerogel production for biomedical applications: A comparative review[J]. Materials, 2021, 14(7): 1631.
- [52] MIAO Z, DING K, WU T, et al. Fabrication of 3D-networks of native starch and their application to produce porous inorganic oxide networks through a supercritical route [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 111(1/2/3): 104-109.
- [53] STARBIRD R, GARCÍA-GONZÁLEZ C A, SMIRNOVA I, et al. Synthesis of an organic conductive porous material using starch aerogels as template for chronic invasive electrodes[J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 37: 177-183.
- [54] MANZOCCO L, MIKKONEN K S, GARCÍA-GONZÁLEZ C A. Aerogels as porous structures for food applications: Smart ingredients and novel packaging materials[J]. Food Structure, 2021, 28: 100188.
- [55] ALI U, RÉGIS M, DEVIN J R, et al. Enhancing the bioaccessibility of phytosterols using nanoporous corn and wheat starch bioaerogels[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2019, 121(1): 1700229.
- [56] UBEYITOGULLARI A, CIFTCI O N. Phytosterol nanoparticles with reduced crystallinity generated us-

- ing nanoporous starch aerogels[J]. RSC Advances, 2016, 6(110): 108319–108327.
- [57] UBEYITOGULLARI A, CIFTCI O N. Generating phytosterol nanoparticles in nanoporous bioaerogels via supercritical carbon dioxide impregnation: Effect of impregnation conditions[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 207: 99–107.
- [58] SELVASEKARAN P, CHIDAMBARAM R. Food-grade aerogels obtained from polysaccharides, proteins, and seed mucilages: Role as a carrier matrix of functional food ingredients[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 112: 455–470.
- [59] FRANCO P, ALIAKBARIAN B, PEREGO P, et al. Supercritical adsorption of quercetin on aerogels for active packaging applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(44): 15105–15113.
- [60] FONSECA L M, SILVA F T D, BRUNI G P, et al. Aerogels based on corn starch as carriers for pinhão coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 169: 362–370.
- [61] LEHTONEN M, KEKÄLÄINEN S, NIKKILÄ I, et al. Active food packaging through controlled in situ production and release of hexanal[J]. Food Chemistry: X, 2020, 5: 100074.
- [62] MUHAMMAD A, LEE D, SHIN Y, et al. Recent progress in polysaccharide aerogels: Their synthesis, application, and future outlook [J]. Polymers, 2021, 13(8): 1347.
- [63] GARCÍA – GONZÁLEZ C A, BUDTOVA T, DURÄES L, et al. An opinion paper on aerogels for biomedical and environmental applications[J]. Molecules, 2019, 24(9): 1815.
- [64] 谢静, 黄靛澳, 曹雅琪, 等. 淀粉微球气凝胶的制备及吸附性能与形态研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(12): 113–119.
- XIE J, HUANG J A, CAO Y Q, et al. Preparation, adsorption properties and morphology of starch microspheres aerogel[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(12): 113–119.
- [65] ANAS M, GÖNEL A G, BOZBAG S E, et al. Thermodynamics of adsorption of carbon dioxide on various aerogels[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2017, 21: 82–88.

### Starch Aerogel: Production, Modification and Application

Lu Huixin, Zhong Chengpeng, Luo Shunjing, Ye Jiangping\*, Liu Chengmei  
(College of Food Science & Technology, Nanchang University, Nanchang 330047)

**Abstract** A novel kind of lightweight material which called starch-based aerogel have a three-dimensional porous network with high porosity, large specific surface area, and low density. The preparation of starch aerogels is simple and clean. It is prepared by drying the hydrogels after starch gelatinization and regeneration. This paper focuses on the main factors affecting aerogel properties, such as starch source, starch concentration, gelatinization temperature, regeneration conditions and different drying methods. In addition, the modification of starch aerogel such as cross-linking treatment, compound modification, surface coating, and the applications of modified starch-based aerogels was summarized. At present, the research on the application of starch aerogel mainly focuses on food nutrition and biomedicine. Furthermore, starch aerogel has certain application potential in thermal insulation materials, environmental pollution treatment and other fields. This paper is instructive for constructing of high-quality starch aerogels and expanding their practical applications.

**Keywords** starch; aerogel; bio-based; production; modification; application