

# 超高压辅助制备醋酸酯淀粉结构性质的研究

## Structure and properties of acetylated corn starch prepared under ultra high pressure (UHP)

蒲华寅 马芸 黄萌 徐垚 樊凡 刘姝含 黄峻榕

PU Hua-yin MA Yun HUANG Meng XU Yao FAN Fan LIU Shu-han HUANG Jun-rong

(陕西科技大学食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

**摘要:**以玉米淀粉为原料,乙酸酐为反应试剂,NaCl 为反应介质,采用超高压辅助制备醋酸酯淀粉,利用光学显微、X-射线衍射、快速黏度分析技术对醋酸酯淀粉结构性质的研究。研究表明,颗粒态醋酸酯淀粉结晶类型与原淀粉相同,当处理压力为 600 MPa 时淀粉糊化,颗粒结构被破坏,A 型结晶向 V 型结晶转换,但糊化并不利于醋酸酯淀粉取代度的增加。适量 NaCl 的添加有利于超高压处理时淀粉颗粒态的维持,因而有效提高了醋酸酯淀粉的取代度。当 NaCl 溶液浓度为 1.0%、乙酸酐添加量为 2.0%、压力为 400 MPa 时,所制备的醋酸酯淀粉取代度达到最大值(0.090),且表现出较高的峰值黏度(400.00 cP)。

**关键词:**玉米淀粉;醋酸酯淀粉;超高压;取代度

**Abstract:** The acetylated starches from corn were prepared under ultra high pressure (UHP) by acetic anhydride as reaction reagent, and NaCl as the reaction medium. The structure and properties of acetylated starches were analyzed by using light microscope, X-ray diffractometer and rapid viscosity analyzer. The results indicated that the granular acetylated starch showed a similar crystallite structure as that of native starch. In addition, the acetylated starches were gelatinized when treated at 600 MPa and the structure of starch granules was gradually destroyed, whereas the crystal structure was transformed from the A-type crystallite to the V-type crystallite. However the gelatinization negatively affected the degree of substitution of acetylated starch. The appropriate amount of NaCl favored the maintenance of starch granular structure under UHP, which would

**基金项目:**国家自然科学基金项目(编号:31601509,31371786);陕西科技大学博士科研启动基金项目(编号:BJ14-14);陕西省大学生创新创业训练计划项目(编号:1309)

**作者简介:**蒲华寅,男,陕西科技大学讲师,博士。

**通信作者:**黄峻榕(1971—),女,陕西科技大学教授,博士。

E-mail: huangjunrong@sust.edu.cn

**收稿日期:**2017-08-07

effectively increase the degree of substitution of acetylated starch. The degree of substitution and peak viscosity of acetylated starch reached the highest value (0.090 and 400.00 cP, respectively) when corn starch was treated at 400 MPa with the concentration of the solution at 1.0% and the amount of acetic anhydride at 2.0%.

**Keywords:** corn starch; acetylated starch; ultra high pressure; the degree of substitution

醋酸酯淀粉又名乙酰化淀粉,是淀粉中羟基被醋酸(乙酸)或醋酸衍生物酯化而得到的一类重要的化学变性淀粉<sup>[1]</sup>。乙酰基的引入改变了淀粉颗粒的结构及性质,使其具有黏度高、透明度高、抗凝沉性强、贮存稳定等特点,因而醋酸酯淀粉在食品<sup>[2]</sup>、纺织<sup>[3]</sup>、造纸<sup>[4]</sup>、医药<sup>[5]</sup>等领域均有应用。常规醋酸酯淀粉的制备通常在弱碱性条件下使用乙酸酐或乙酸乙烯酯为酯化剂进行合成,也有研究采用机械活化方法提高反应效率,但上述方法反应温度高、时间长、能耗高。近年来,超高压、微波等高新技术不断被引入到醋酸酯淀粉的制备过程中,从而极大地缩短了反应时间,提高了反应效率<sup>[6-7]</sup>。

超高压技术作为一种重要的食品加工技术,具有绿色、高效等特点。相比于传统热加工,其作用温度较低,且对食品成分影响较小,因而被誉为最有潜力和希望的食品加工技术<sup>[8-9]</sup>。有研究<sup>[10-11]</sup>认为超高压提供的能量以及形成的自由基可能在一定程度上有利于酯化反应的发生。Kim 等<sup>[12]</sup>也认为超高压提供的能量有利于酯化剂进入淀粉颗粒内部,但超高压处理同时易导致淀粉颗粒膨胀被抑制,故在酯化剂用量相同的情况下,400 MPa 超高压辅助制备的醋酸酯淀粉取代度较传统方法低。然而,孟爽等<sup>[13]</sup>认为在酯化剂用量较低时,传统方法制备醋酸酯淀粉取代度反而更低。

综上所述,淀粉颗粒在超高压处理过程中自身颗粒结构会发生变化,而这种变化可能是导致醋酸酯淀粉性质差异的

重要原因。已有研究<sup>[13]</sup>表明,NaCl的存在可以改变淀粉颗粒对超高压的响应,尤其是会影响淀粉的膨胀特性。因此,本研究选择玉米淀粉为原料,通过超高压辅助制备低取代度醋酸酯淀粉,研究在NaCl存在以及更高压力处理条件下淀粉的结构性质变化,为醋酸酯淀粉的高效合成提供理论依据,更有利于超高压技术在变性淀粉合成中的应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

玉米淀粉:食品级,黄龙食品工业有限公司;

乙酸酐、氢氧化钠、浓盐酸、酚酞、氯化钠、无水乙醇:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

电子天平:BS323S型,赛多利斯化学仪器(北京)有限公司;

食品高压保鲜处理设备:HPP.L3-600/0.6型,天津华泰森森生物工程技术有限公司;

真空包装机:DZ-5002S型,星火(中国)包装机械有限公司;

快速黏度分析仪:TechMaster型,波通瑞华科学仪器(瑞典)公司;

偏光显微镜:BK5000型,西安中显光电科技有限公司;

X-射线衍射仪:D/max2200PC型,日本岛津公司。

### 1.2 方法

1.2.1 醋酸酯淀粉的超高压辅助合成 称取40.0 g玉米淀粉(干基)于250 mL烧杯中,加入0.0%(去离子水),0.5%,1.0%,2.5%,5.0%浓度的NaCl溶液配制至200 g淀粉乳。利用1.0 mol/L的NaOH溶液调整pH值至8.0~8.5,加入0.5%,1.0%,2.0%,3.0%,4.0%的乙酸酐混匀,再调整pH值至8.0~8.5并迅速装入耐高压聚乙烯袋中排气密封。样品在200,300,400,500,600 MPa下25℃保压10 min。反应结束后将淀粉乳转入烧杯中,静置沉淀后弃去上清液,利用无水乙醇洗涤6次,除去样品中残留的乙酸酐。3 000 r/min离心15 min后,于40℃干燥24 h后取出,粉碎过100目筛,分装入50 mL离心管标记并置于干燥器保存。合成的基本条件为:NaCl溶液浓度1.0%,加入2.0%的乙酸酐,压力在400 MPa下。在测定其中一个因素对合成醋酸酯淀粉的影响时,其他因素保持在基本条件下不变。

1.2.2 取代度的测定 参考刘延奇等<sup>[14]</sup>的方法,准确称取5.0 g样品(干基)于250 mL碘量瓶中,加入蒸馏水50 mL,滴2滴酚酞作为指示剂,用0.1 mol/L NaOH溶液调pH至粉红色不消失,再用25 mL移液管吸取0.5 mol/L NaOH标准溶液25 mL,加入碘量瓶中,塞上瓶塞,在温度为25℃的水浴中震荡30 min。取出后,用少量蒸馏水将瓶塞及内壁上的样品冲洗入样品溶液,用0.5 mol/L HCl标准溶液对样品进行滴定,滴定至粉红色完全消失。准确称5.0 g(干基)原淀粉重复上述步骤,进行空白试验。

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 0.043}{m} \times 100\%, \quad (1)$$

$$DS = \frac{162 \times A}{4\,300 - 42 \times A}, \quad (2)$$

式中:

A——乙酰化淀粉每个乙酰基葡萄糖单元中含有的乙酰基质量分数,%;

$V_1$ ——样品消耗盐酸体积,mL;

$V_2$ ——空白样消耗盐酸体积,mL;

C——盐酸溶液的物质的量浓度,mol/L;

m——样品质量,g;

DS——乙酰化淀粉取代度。

1.2.3 淀粉颗粒形态观察 将合成的醋酸酯淀粉及原淀粉用水分散形成淀粉乳,取适量淀粉乳滴在载玻片上,盖上盖玻片后,用光学显微镜进行观察并拍摄淀粉的颗粒形态照片,放大倍数为400倍。通过对不同条件处理的样品进行比较,观察淀粉结构变化。

1.2.4 淀粉颗粒晶体结构测定 将预先平衡水分的样品平铺于样品池中,放入X-射线衍射仪中进行测定,采用波长为0.154 2 nm的单色Cu-K $\alpha$ 射线,测定条件为:管压40 kV,管流40 mA,扫描区域 $2\theta = 4^\circ \sim 60^\circ$ ,步长为 $0.02^\circ$ ,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用Jade6.0软件对数据进行分析<sup>[15]</sup>。

$$RC = B/A \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

A——图谱经过平滑后计算谱线与基线之间的面积;

B——描出微晶分割线并扣除,获得谱线与分割线间的面积;

RC——淀粉的相对结晶度。

1.2.5 黏度测定 用快速黏度分析仪测定醋酸酯淀粉和原淀粉的黏度,称取样品1.4 g(干基),加蒸馏水至28 g,配制质量浓度为5 g/100 g的淀粉悬浮液进行测定,试验采用升温降温循环程序:50℃保温1 min,以 $12^\circ/\text{min}$ 升温至95℃,保温5 min;再以 $12^\circ/\text{min}$ 冷却到50℃,保温2 min。转子起始转速960 r/min搅拌10 s,随后转速设置为160 r/min。由分析软件获得淀粉在糊化过程中的黏度变化曲线,通过该曲线获得淀粉糊化特征参数。

## 2 结果与分析

### 2.1 超高压辅助制备条件对醋酸酯淀粉取代度的影响

2.1.1 NaCl浓度对醋酸酯淀粉取代度的影响 乙酸酐添加量2.0%,处理压力400 MPa时,NaCl溶液浓度与醋酸酯淀粉取代度的关系见图1(a)。由图1(a)可知,NaCl溶液浓度对于醋酸酯淀粉取代度的影响比较明显。随着NaCl溶液浓度的增加,醋酸酯淀粉取代度先增加后减少,在NaCl溶液浓度为1.0%时,醋酸酯淀粉的取代度达到最大值(0.090)。前人<sup>[14]</sup>研究表明,NaCl添加能有效抑制淀粉颗粒膨胀,降低淀粉的糊化作用。当NaCl浓度较低时,淀粉颗粒膨胀的抑制可能是取代度增加的原因,但超过一定浓度之后,颗粒膨胀的进一步抑制反而不利于醋酸酐与淀粉分子的接触,从而不利于取代度的增加。

2.1.2 乙酸酐添加量对醋酸酯淀粉取代度的影响 NaCl溶液浓度1.0%,处理压力400 MPa时,乙酸酐添加量与醋酸酯

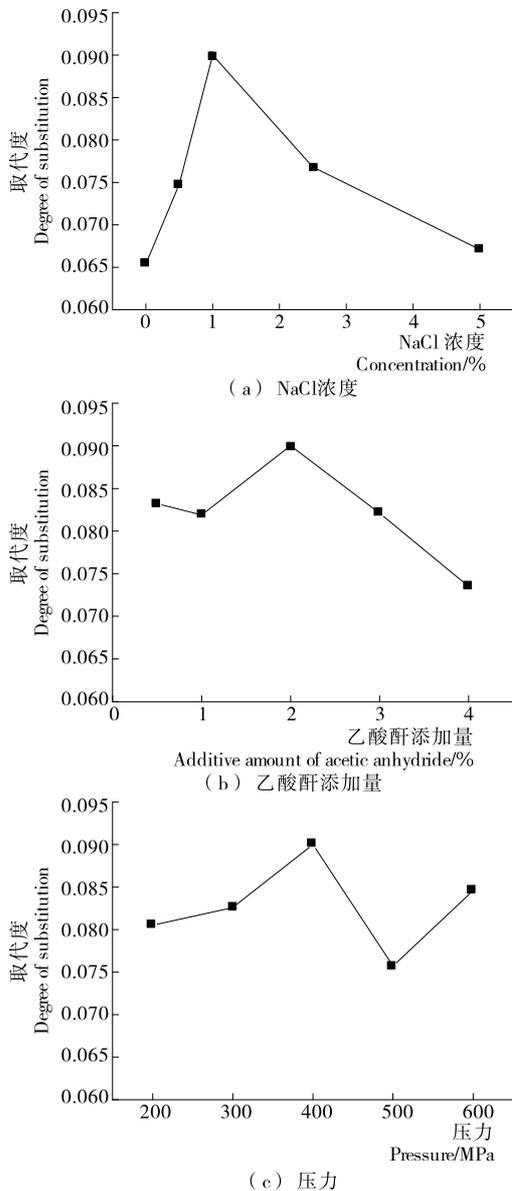


图 1 超高压辅助制备条件对醋酸酯淀粉取代度的影响  
Figure 1 Effect of degree of substitution of acetylated starch under ultra high pressure (UHP)

淀粉取代度的关系见图 1(b)。由图 1(b)可知,随乙酸酐添加量的增加,醋酸酯淀粉取代度呈先增加后减小的趋势。当乙酸酐添加量为 2.0% 时,醋酸酯淀粉的取代度达到了最大值。在乙酸酐添加量 > 2.0% 时,取代度并未增加,可能是由于乙酸酐含量过多,促进了副反应的发生,从而导致取代度降低<sup>[16]</sup>。

2.1.3 超高压处理压力对醋酸酯淀粉取代度的影响 当 NaCl 溶液浓度 1.0%, 乙酸酐添加量为 2.0% 时,不同超高压处理压力对取代度的影响见图 1(c)。由图 1(c)可知,随着处理压力的上升,醋酸酯淀粉取代度逐渐增加,但当压力超过 400 MPa 时,醋酸酯淀粉取代度反而降低。在之前的研究中发现,当压力达到一定值时,超高压能导致淀粉颗粒膨胀进而产生糊化效果<sup>[17]</sup>。随着压力增加,淀粉颗粒的膨胀有利于乙酸酐与淀粉分子接触,淀粉颗粒过度膨胀,分子溶出,反

而不利于乙酰化反应的进行。值得注意的是,600 MPa 压力下所制备的醋酸酯淀粉取代度较 500 MPa 的更高,这可能与更高压力处理时淀粉颗粒内部结构变化相关,具体原因有待进一步研究。

2.2 超高压辅助制备条件对醋酸酯淀粉颗粒形态及结晶结构的影响

为了了解醋酸酯淀粉制备过程中淀粉颗粒结构变化,采用光学显微镜对淀粉的颗粒形态进行观察,见图 2。由图 2 可知,玉米原淀粉颗粒相对较小,主要以多边形或圆形存在。当处理压力为 400 MPa 时,无论改变 NaCl 溶液浓度(0%~5.0%, 乙酸酐添加量固定为 2.0%)还是乙酸酐添加量(0.5%~4.0%, NaCl 浓度固定为 1.0%),超高压辅助酯化反应并未对玉米淀粉的颗粒形态造成明显的影响(未显示)。而当压力低于 400 MPa 时,玉米淀粉颗粒形貌与原淀粉也较一致,未出现颗粒膨胀现象。当压力达到 500 MPa 之后,极个别醋酸酯淀粉的颗粒呈现一定程度的膨胀,出现轻微糊化现象。而在类似超高压条件下(500 MPa, 10 min),玉米淀粉糊化现象较为明显<sup>[17]</sup>。这种差异的原因可能与超高压处理过程中 NaCl 对淀粉颗粒膨胀的抑制作用有关,与刘延奇等<sup>[18]</sup>的研究结论相一致。在 600 MPa 的处理压力下,可观察到大部分淀粉颗粒已经遭到严重的破坏,只有个别的颗粒还能看到完整的颗粒形态,表明此时淀粉颗粒完全糊化。

由图 2 可知,在超高压辅助合成醋酸酯淀粉的过程中,超高压处理压力较 NaCl 溶液浓度和乙酸酐添加量对淀粉颗粒结构的影响更为明显,因此,进一步利用 X-射线衍射(XRD)技术研究了不同处理压力对淀粉颗粒结晶结构的影响,见图 3。由图 3 可知,玉米淀粉具有典型的 A 型结晶结

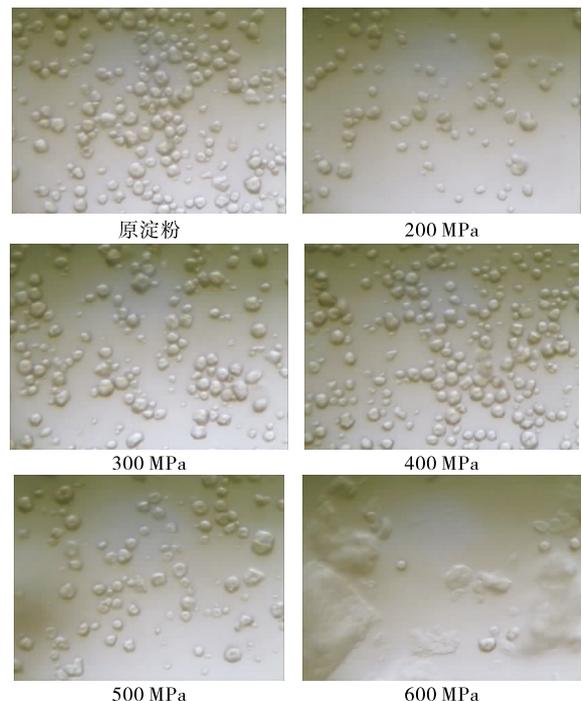


图 2 超高压处理压力对醋酸酯淀粉颗粒形貌的影响  
Figure 2 Effect of pressure on morphology of acetylated starch granules

构,在 $2\theta$ 为 $15^\circ$ 及 $23^\circ$ 处有衍射单峰,而在 $2\theta=17^\circ$ 附近具有衍射双峰。当处理压力低于500 MPa时,晶体的衍射图样没有发生明显变化,特征衍射峰仍然存在,表明当压力低于500 MPa时,超高压酯化处理并未明显破坏淀粉的结晶结构,也未形成新的结晶结构。而当处理压力达到600 MPa时,样品的X-射线衍射图发生了明显改变,仅在 $2\theta=20^\circ$ 附近呈现V型特征峰,表明此时淀粉结晶结构由双螺旋A型向单螺旋V型转化。

进一步对相对结晶度(RC)计算发现(表1),当处理压力低于400 MPa时,RC随着压力的增大呈上升趋势,分析认为可能存在糊化现象,可能与NaCl的存在有关<sup>[19]</sup>。压力超过400 MPa后,RC呈下降趋势,表明此时结晶结构开始遭到破坏,当压力达到600 MPa时,RC为7.2,与淀粉完全糊化结论相一致。

表1表明,当处理压力达到600 MPa时,样品发生糊化,玉米淀粉分子充分吸水溶胀,因而此时为淀粉分子在颗粒结

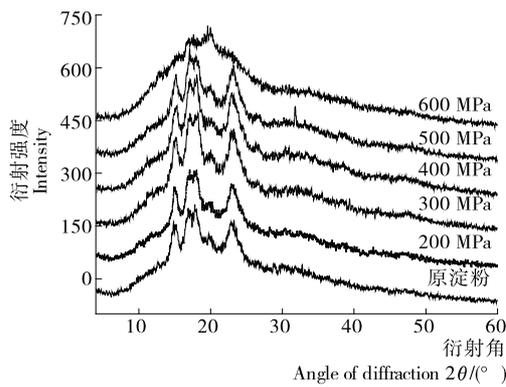


图3 不同超高压压力处理前后醋酸酯淀粉X-射线衍射图  
Figure 3 X-ray diffraction patterns of acetylated starch under different pressure before and after treatment

表1 不同压力条件对醋酸酯淀粉的相对结晶度的影响

Table 1 Effect of pressure on relative crystalline of acetylated starch

压力/MPa	原淀粉	200	300	400	500	600
RC/%	30.4	30.8	32.1	35.2	32.0	7.2

表2 NaCl浓度对醋酸酯淀粉黏度特征参数的影响

Table 2 Effect of NaCl concentration on specific value of viscosity curve for acetylated starch

NaCl浓度/%	乙酸酐添加量/%	压力/MPa	峰值黏度/cP	谷值黏度/cP	衰减值/cP	最终黏度/cP	回生值/cP	峰值时间/min	糊化温度/℃
0.0	0.0	0.1	439.00	358.00	81.00	391.00	33.00	6.00	94.40
0.0	2.0	400.0	348.00	305.00	43.00	327.00	22.00	6.13	95.30
0.5	2.0	400.0	368.00	321.00	47.00	352.00	31.00	6.00	94.40
1.0	2.0	400.0	400.00	347.00	53.00	385.00	38.00	5.93	93.65
2.5	2.0	400.0	376.00	321.00	55.00	353.00	32.00	6.00	93.55
5.0	2.0	400.0	347.00	301.00	46.00	329.00	28.00	6.07	94.45

构遭到破坏的条件下进行的乙酰化反应,但是反应过后,得到的醋酸酯淀粉取代度并没有因为与玉米淀粉分子的充分接触而达到最大,推测淀粉的糊化作用并不利于乙酰化反应效率的提升。与之相反,当淀粉仍以颗粒状态存在,且相对结晶度RC较大时对应醋酸酯淀粉取代度反而最大。

2.3 超高压条件对醋酸酯淀粉糊化特性的影响

工业中应用的变性淀粉主要以淀粉糊形式使用,因此淀粉的糊化特性,尤其是糊化过程中的黏度特征成为影响淀粉应用的重要参数。为了探讨不同取代度淀粉的糊化特性,利用快速黏度分析仪对超高压酯化前后淀粉的黏度进行了测定。由图4可知,当处理压力为400 MPa时,改变NaCl溶液浓度或乙酸酐添加量,醋酸酯淀粉RVA曲线较原淀粉曲线差异不大,形状基本一致(未显示),而不同处理压力所合成的醋酸酯淀粉中,仅处理压力达到600 MPa时,曲线明显降低,其余曲线形状变化并不大。

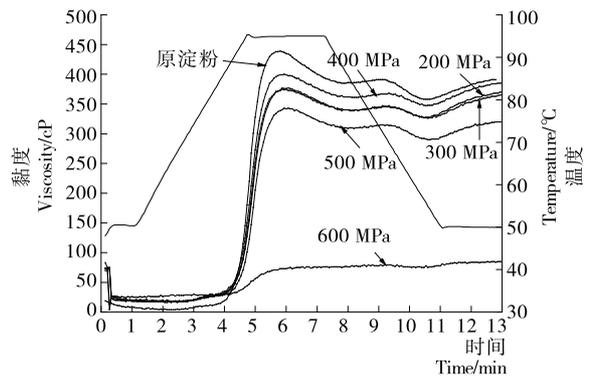


图4 不同超高压压力处理前后醋酸酯淀粉RVA图  
Figure 4 Rapid visco analyser patterns of acetylated starch under different pressure before and after treatment

由RVA特征参数(表2~4)可知,本试验研究所涉及的醋酸酯淀粉其峰值黏度、谷值黏度、衰减值、最终黏度均较原淀粉低,表明醋酸酯淀粉抗剪切能力提高。由表2可知,随着淀粉乳中NaCl浓度的增加,醋酸酯淀粉峰值黏度、谷值黏度、衰减值、最终黏度和回生值都呈现出先增加后减小的趋势,峰值时间和糊化温度则呈现出先减小后增大的趋势。当NaCl浓度为1.0%时,醋酸酯淀粉取代度最高,且黏度也最大。

表 3 乙酸酐添加量对醋酸酯淀粉黏度特征参数的影响

Table 3 Effect of the amount of acetic anhydride on specific value of viscosity curve for acetylated starch

NaCl 浓度/ %	乙酸酐添 加量/%	压力/ MPa	峰值黏度/ cP	谷值黏度/ cP	衰减值/ cP	最终黏度/ cP	回生值/ cP	峰值时间/ min	糊化温度/ ℃
0.0	0.0	0.1	439.00	358.00	81.00	391.00	33.00	6.00	94.40
1.0	0.5	400.0	392.00	338.00	54.00	368.00	30.00	6.13	94.45
1.0	1.0	400.0	372.00	321.00	51.00	349.00	28.00	6.20	94.40
1.0	2.0	400.0	400.00	347.00	53.00	385.00	38.00	5.93	93.65
1.0	3.0	400.0	383.00	327.00	56.00	366.00	38.00	6.00	93.65
1.0	4.0	400.0	370.00	316.00	54.00	353.00	37.00	6.00	94.45

表 4 压力对醋酸酯淀粉黏度特征参数的影响<sup>†</sup>

Table 4 Effect of pressure on specific value of viscosity curve for acetylated starch

NaCl 浓度/ %	乙酸酐添 加量/%	压力/ MPa	峰值黏度/ cP	谷值黏度/ cP	衰减值/ cP	最终黏度/ cP	回生值/ cP	峰值时间/ min	糊化温度/ ℃
0.0	0.0	0.1	439.00	358.00	81.00	391.00	33.00	6.00	94.40
1.0	2.0	200.0	375.00	327.00	48.00	370.00	43.00	5.87	93.60
1.0	2.0	300.0	377.00	326.00	51.00	365.00	39.00	5.87	93.65
1.0	2.0	400.0	400.00	347.00	53.00	385.00	38.00	5.93	93.65
1.0	2.0	500.0	343.00	290.00	53.00	320.00	30.00	5.93	94.40
1.0	2.0	600.0	76.00	73.00	3.00	85.00	12.00	6.53	——

† ——表示没有测定结果。

由表 3 可知,随着乙酸酐添加量的增加,醋酸酯淀粉的回生值呈现上升的趋势,峰值黏度、最终黏度、谷值黏度和衰减先增大后减小,而糊化温度则先减小后增大。在乙酸酐添加量为 2.0% 时,醋酸酯淀粉的峰值黏度、谷值黏度和最终黏度达到最大值。

由表 4 可知,随着处理压力的增加,糊化温度呈现增加的趋势,回生值呈现降低的趋势,而峰值黏度、衰减先增加后降低的趋势。Kim 等<sup>[9]</sup>研究表明,由于醋酸酯化更有利于淀粉分子水合和膨胀,因此与淀粉膨胀特性相关的峰值黏度呈现出先增加后减小的趋势,且在 400 MPa 处理条件时达到最大值,这与此时较高的取代度相关,但由于超高压作用对淀粉结构的破坏,因而醋酸酯淀粉峰值黏度均低于原淀粉。

### 3 结论

利用超高压辅助合成玉米醋酸酯淀粉的过程中,添加适量的 NaCl 可以有效抑制淀粉颗粒的膨胀,提高醋酸酯淀粉的取代度。增加处理压力,醋酸酯淀粉相对结晶度及取代度增加,可能发生糊化作用,但过高的压力导致淀粉糊化,颗粒结构遭到破坏,相对结晶度下降,结晶结构由 A 型向 V 型转换,醋酸酯淀粉取代度反而下降。醋酸酯化后,淀粉衰减明显降低,表明醋酸酯淀粉糊具有较好的抗剪切性。当 NaCl 溶液浓度为 1.0%,乙酸酐添加量为 2.0%,压力为 400 MPa 时,所制备的醋酸酯淀粉取代度最大(为 0.090),且表现出较高的峰值黏度(为 400.00 cP)。

#### 参考文献

[1] ALI T M, HASNAIN A. Physicochemical, morphological, ther-

mal, pasting, and textural properties of starch acetates[J]. Food Reviews International, 2016, 32(2): 161-180.

[2] 李少华, 龙娇妍, 司俊娜, 等. 变性淀粉对玉米饮料稳定性的影响[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 208-211.

[3] 杨明杰, 沈艳琴, 姚一军, 等. 醋酸酯淀粉对聚乳酸长丝的上浆研究[J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(6): 41-44.

[4] 王建, 陈伟, 屈迹霜, 等. 三聚氰胺甲醛树脂对醋酸酯淀粉的增强性能研究[J]. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2016, 34(3): 12-15.

[5] 李荣荣, 王素珍, 岳雪, 等. pH 依赖型植物基微胶囊的制备和体外释药研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(13): 74-77.

[6] LIN De-rong, ZHOU Wei, ZHAO Jing-jing, et al. Study on the synthesis and physicochemical properties of starch acetate with low substitution under microwave assistance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 103: 316-326.

[7] CHOI H S, KIM H S, PARK C S, et al. Ultra high pressure (UHP)-assisted acetylation of corn starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 862-868.

[8] 廉韶斌, 郝利平, 王愈. 高压静电场连续处理香蕉的品质变化规律研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 137-141.

[9] KIM H S, KIM B Y, BAIK M Y. Application of ultra high pressure (UHP) in starch chemistry[J]. Carbohydrate Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2012, 52(2): 123-141.

[10] BLASZCZAK W, BIDZINSKA E, DYREK K, et al. Effect of high hydrostatic pressure on the formation of radicals in maize starches with different amylose content[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(4): 914-921.

(下转第 16 页)

实际上,“过操作”强烈地依赖于能量的输入和操作的设备。当高压微射流的压力或处理次数增加,体积流速和能量密度增加。高体积流速意味着停留时间缩短,因此高能量密度增加与高压微射流过程乳液在作用腔中停留时间减小相关<sup>[12-13]</sup>。因为微滴间新形成的界面稳定较差,因此在短停留时间里,凝聚发生的可能性就会大大增加。同时,因为能量密度增加,崩塌频率增大,因此,乳液的粒径增大。

因为高崩塌率,一些破碎后的微滴会立即凝聚,特别是微射流后微滴间存在相对运动,新形成的微滴并没有完全稳定下来,就会造成一些破碎后的微滴随后重新凝聚<sup>[14-15]</sup>。相似的,短期稳定,微滴克服再凝聚,在破碎后的几毫秒到几分钟内呈现稳定状态;而长期稳定是指数小时到几年的稳定。

### 3 结论

研究表明,乳液温度与超声处理时间基本呈线性相关,10 min 功率 1 200 W 的超声处理与 1 次中等操作压力(56 MPa)的高压微射流处理在无冷却水浴时的温升基本相同。超声处理的 SPI 乳液微滴多呈现双峰分布,即超声变幅杆附近的液滴得到破碎,而远端乳液的破碎程度受限;高压微射流处理的 SPI 乳液微滴呈单峰分布,乳化均匀一致性好。超声处理能够提高 SPI 乳液的乳化均匀性,但乳滴尺寸减小能力有限,随着超声处理时间的延长,还可能造成乳液微滴间的再凝聚,从而造成乳液微滴尺寸增大。对于粒径较大( $10^{-4}$  m 级)的乳液,短时( $10^{-6}$  s 级)高压微射流造成的高能量密度能够达到较好的微细化结果,微观上乳滴的加权平均粒径( $D_{[3,2]}$ 和 $D_{[4,3]}$ )显著减小。超声处理适于乳液尺寸不必过小但乳化稳定性有要求的产品,而高压微射流处理更适于乳液尺寸要小和乳化稳定性较高的产品。

#### 参考文献

- [1] 陈伟中. 声空化物理[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 374-380.
- [2] 孙燕婷, 黄国清, 肖军霞, 等. 超声处理对大豆分离蛋白溶解性和乳化活性的影响[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(7): 22-26.
- [3] 胡坦, 张珮珮, 郑婷, 等. 高场强超声-加热联用增强大豆分离蛋白冷凝胶凝胶特性[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 306-314.
- [4] 朱建华, 杨晓泉. 超声处理对大豆分离蛋白流变学性质的影响[J]. 食品科学, 2005, 26(12): 52-57.
- [5] 胡宝松, 张绍英. 超高压射流破碎对大豆分离蛋白功能性质的影响[J]. 大豆通报, 2007, 89(4): 30-34.
- [6] URBAN Kai, WAGNER Gerhard, SCHAFFNER David, et al. Rotor-stator and disc systems for emulsification processes[J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29(1): 24-31.
- [7] SEEKKUARACHCHI I N, TANAKA K, KUMAZAWA H. Formation and characterization of submicrometer oil-in-water (O/W) emulsions using high-energy emulsification [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 372-390.
- [8] 乔一腾, 司玉慧, 盖国胜, 等. 超微粉碎对大豆分离蛋白功能性质的影响[J]. 食品科学, 2012, 12(9): 57-61.
- [9] KARBSTEIN Heike, SCHUBERT Helmar. Developments in

the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions[J]. Chemical Engineering and Processing, 1995, 34(3): 205-211.

- [10] TESCH S, SCHUBER H. Influence of increasing viscosity of the aqueous phase on the short-term stability of protein stabilized emulsions[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 52(3): 305-312.
- [11] MARIE P, PERRIER-CORNET J M, GERVAIS P. Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high-pressure jet[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 53(1): 43-51.
- [12] SEID Mahdi Jafari, YINGHE He, BHESH Bhandari. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82: 478-488.
- [13] PERRIER-CORNET J M, MARIE P, GERVAIS P. Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 66(2): 211-217.
- [14] KOLB Gudrun, VIARDOT Klaus, WAGNER Gerhard, et al. Evaluation of a new high-pressure dispersion unit (HPN) for emulsification[J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(3): 293-296.
- [15] FLOURY Juliane, LEGRAND Jérôme, LEGRAND Jack. Analysis of a new type of high pressure homogeniser Part B: Study of droplet break-up and re-coalescence phenomenon [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(6): 1 285-1 294.

(上接第 5 页)

- [11] BLASZCZAK W, BIDZINSKA E, DYREK K, et al. EPR study of the influence of high hydrostatic pressure on the formation of radicals in phosphorylated potato starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(4): 1 256-1 263.
- [12] KIM H S, CHOI H S, KIM B Y, et al. Characterization of acetylated corn starch prepared under ultrahigh pressure (UHP)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(6): 3 573-3 579.
- [13] 孟爽, 杨绮云, 晏祖根. 超高压辅助制备乙酰化淀粉的特性研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 2 975-2 979.
- [14] 刘延奇, 周婧琦, 李昌文, 等. 氯化钠对玉米淀粉超高压改性的影响[J]. 食品与机械, 2007, 23(2): 47-49.
- [15] 陈翠兰, 张本山, 陈福泉. 淀粉结晶度计算的新方法[J]. 食品科学, 2011, 32(9): 68-71.
- [16] 钱大钧, 杨光. 醋酸酯淀粉制备及性质研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(2): 49-52, 59.
- [17] 蒲华寅, 王乐, 黄峻榕, 等. 超高压处理对玉米淀粉结构及糊化特性的影响[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(1): 24-28.
- [18] 刘延奇, 周婧琦, 郭好薇. 超高压技术在淀粉改性中的应用[J]. 食品与机械, 2006, 22(4): 126-129.
- [19] 杨留枝, 刘延奇, 李昌文, 等. 介质对超高压改性玉米淀粉的影响[J]. 食品科技, 2007, 32(3): 42-44.