

交联剂和醚化剂添加量对改性蜡质玉米淀粉性质的影响

Effects of addition amounts of crosslinker and etherifying agent on properties of modified waxy corn starch

赵海波^{1,2,3} 孙纯锐¹ 王金鹏¹ 崔波³

ZHAO Hai-bo^{1,2,3} SUN Chun-rui¹ WANG Jin-peng¹ CUI Bo³

程云辉^{3,4} 陈玲² 张桂明¹ 徐宁⁵

CHENG Yun-hui^{3,4} CHEN Ling² ZHANG Gui-ming¹ XU Ning⁵

(1. 诸城兴贸玉米开发有限公司, 山东 诸城 262218; 2. 华南理工大学食品科学与工程学院,

广东 广州 510641; 3. 齐鲁工业大学食品科学与工程学院, 山东 济南 250353; 4. 长沙理工大学

食品与生物工程学院, 湖南 长沙 410114; 5. 山东省实验中学, 山东 济南 250001)

(1. Zhucheng XingMao Corn Development Co., Ltd., Zhucheng, Shandong 262218, China; 2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China; 3. School of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan, Shandong 250353, China; 4. School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 5. Shandong Experimental High School, Jinan, Shandong 250001, China)

摘要:目的:为有效控制交联羟丙基淀粉制备过程中交联和醚化程度,改善产品性能。方法:以蜡质玉米淀粉(WCS)为原料,以三偏磷酸钠(STMP)为交联剂、环氧丙烷(PO)为醚化剂,在碱性条件下制备了复合变性淀粉——羟丙基二淀粉磷酸酯(HDP),重点考察了STMP和PO添加量对蜡质玉米淀粉Brabender黏度曲线、透明度、冻融稳定性的影响。结果:通过前期条件探索和研究优化,获得了兼具热稳定性和易糊化特性、冻融稳定性和透明度较单一交联或醚化改性WCS改善的HDP,具体制备条件为:STMP添加量0.30 g/100 g,交联反应时间45 min,PO添加量6 mL/100 g,醚化反应时间90 min。结论:经交联和醚化后的淀粉性能相比原淀粉有了明显的改善,糊化温度降低,冻融稳定性提高,热稳定性和凝胶性均有所增强。

关键词:蜡质玉米淀粉;交联;醚化;黏度;热稳定性

Abstract. Objective: This study aimed to control the degree of crosslinking and etherification in the preparation process of crosslinked hydroxypropyl starch and improve the product performance. **Methods:** Waxy corn starch was used as a raw material to prepare the composite modified starch (hydroxypropyl distarch phosphate, HDP) under alkaline conditions, during which process sodium trimetaphosphate (STMP) and propylene oxide (PO) was used as the cross-linker and etherifying agent, respectively. The effects of the addition level of STMP and PO on the properties of the Brabender viscosity behavior, transparency and freeze-thaw stability of waxy corn starch were investigated. **Results:** Combined with the preliminary laboratory exploration and the optimization of this study, a HDP with improved thermal stability, transparency and freeze-thaw stability and lowered gelatinization temperature was obtained. The preparation conditions of HDP were as follows: in the case that the amount of sodium trimetaphosphate was 0.30 g/100 g and cross-linking reaction time was 45 minutes, and the amount of propylene oxide added was 6 mL/100 g and the etherification time was 90 minutes. **Conclusion:** Compared to raw waxy corn starch, the cross-linked and etherified starches with decreased gelatinization temperature and improved freeze-thaw stability, thermal stability and gelling properties are observed.

基金项目:山东省重点研发计划(编号:2021CXGC010808, 2022TZXD0021, 2022TZXD0028)

作者简介:赵海波,男,齐鲁工业大学讲师,博士。

通信作者:陈玲(1961—),女,华南理工大学教授,博士。

E-mail: haibozhao@qlu.edu.cn

收稿日期:2022-09-26 **改回日期:**2023-05-14

Keywords: waxy corn starch; crosslinking; etherification; viscosity; thermal stability

蜡质玉米淀粉作为淀粉家族的一大分支,其支链淀粉占总淀粉含量可高达 95% 以上,亲水能力强,易与水分子形成氢键,具有膨胀度高,透光率强,黏滞度大,难以老化等特点^[1-2]。蜡质玉米淀粉加入水后,吸水膨胀速度加快,易受热成为糊状,但未经过任何改性处理的蜡质玉米淀粉对温度、酸碱等都不稳定,不易贮藏,在工业应用方面受到较大限制^[3-4]。

交联改性可使淀粉糊化温度升高,峰值黏度降低,淀粉黏弹性得到显著改善^[5];醚化改性后淀粉的颗粒结构受到破坏,糊化温度和抗剪切性均有所降低,峰值黏度增加^[6]。通过交联和羟丙基改性处理得到的羟丙基二淀粉磷酸酯(HDP),兼具有羟丙基淀粉和磷酸酯双淀粉的共同特性,通常作为增稠剂、稳定剂、凝胶剂、黏接剂等被广泛应用于食品工业中,例如,添加 HDP 到酸奶等制品中,可使产品黏稠度增加,稳定性提高,口感顺滑,减少了乳清分离等不良现象;在果酱中适量添加交联羟丙基淀粉,可以提高产品黏度和结构,使其易于冷冻贮藏和耐热加工等^[7]。

然而,对于蜡质玉米淀粉而言,在实际生产过程中如何控制交联和醚化程度,使得产品在糊化过程既能够保持较高的黏度和抗剪切性,不会由于醚化剂的引入而过度减弱,又能在适宜温度下受热糊化,不会由于交联剂的过量加入导致淀粉难以糊化。该问题一直困扰着研究者和从业者^[8]。

研究拟以蜡质玉米淀粉为原料,对其进行磷酸盐交联和羟丙基醚化处理,探究制备过程中交联剂和醚化剂的添加量对淀粉性质的影响,以期加深对蜡质玉米淀粉交联及醚化改性后的糊化特性的科学认识,助力企业在实际生产过程中综合考虑相关因素以提高生产效率、提升经济效益,拓宽产品在食品工业中的应用范围。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

1.1.1 材料与amp;试剂

蜡质玉米淀粉:食品级,山东保龄宝生物技术有限公司;

三偏磷酸钠(STMP):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

环氧丙烷(PO)、无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

黏度仪:Viscograph-E 型,德国 Brabender 公司;

pH 计:FE-28 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限

公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,郑州科泰实验设备有限公司;

循环水式多用真空泵:SHB-III A 型,郑州长城科工贸有限公司;

水分测定仪:MA45 型,珠海天创仪器有限公司;

紫外可见分光光度计:18 系列型,北京普析通用仪器有限责任公司;

离心机:TDL-40B 型,上海安亭科学仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 交联羟丙基淀粉的制备 根据前期预试验的结果,确定以下制备方法:称取约 60 g 蜡质玉米淀粉分散于水中,配制质量分数为 35% 的淀粉乳,搅拌均匀转移至三颈瓶中,开启集热式恒温加热磁力搅拌器并将水浴温度设定为 25 ℃,用质量分数为 2.5% 的 NaOH 溶液将淀粉乳 pH 调整至 11.5,加入一定量的 STMP,反应 45 min,用 NaOH 溶液再次调整 pH 至 11.5,再加入一定量的 PO,添加无水硫酸钠,反应 90 min。反应结束后,用质量分数 2% 的稀 HCl 将反应液 pH 调至 6.5,水洗至洗涤液澄清为止,在 45 ℃ 条件下干燥 12 h,粉碎后密封备用。

(1) STMP 添加量对淀粉性质的影响:在温度 25 ℃、pH 11.5、交联反应时间 45 min、PO 添加量为 6 mL/100 g、醚化反应时间 90 min 条件下,研究 STMP 添加量(0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 g/100 g)对淀粉性质的影响。对照未经改性的蜡质玉米淀粉。

(2) PO 添加量对淀粉性质的影响:在温度 25 ℃、pH 11.5、STMP 添加量为 0.30 g/100 g、交联反应时间 45 min、醚化反应时间 90 min 条件下,研究 PO 添加量(0, 6, 8, 10, 12 mL/100 g)对淀粉性质的影响。对照未经改性的蜡质玉米淀粉。

1.2.2 水分含量的测定 准确称取约 2.5 g 淀粉,使用水分测定仪测定样品的水分含量,同一样品进行 3 次平行测定,取平均值。

1.2.3 Brabender 黏度曲线的测定 采用 Viscograph-E 型 Brabender 黏度仪进行测定^[8]。测定条件:扭矩 0.068 6 N·m;转速 75 r/min;升(降)温速度 1.5 ℃/min。测定步骤:配制质量分数为 8% 的样品乳液 460 mL,搅拌均匀后转移至 Brabender 黏度测量杯中,以 1.5 ℃/min 的速度从 35 ℃ 升温至 95 ℃,在 95 ℃ 保温 30 min,然后以 1.5 ℃/min 的速度降温至 50 ℃,并在 50 ℃ 保温 30 min。测定结束,得到 Brabender 黏度曲线。为便于分析,在曲线上选取 6 个关键点:A(糊化开始温度)、B(峰值黏度)、C(95 ℃ 恒温阶段开始黏度)、D(冷却阶段开始黏度)、E(冷却阶段结束黏度)、F(最终恒温阶段结束黏度)。计算相关数值:崩解值(B-D)、热糊稳定性(C-D)、回升值

(E-D)、冷糊稳定性(F-E)。

1.2.4 冻融稳定性的测定 参照文献[9]的方法,修改如下:冻融次数4次。最后一次解冻完成后,于3 000 r/min下离心20 min,称重,计算沉淀物质量和析水率,同一个样品平行3次,取平均值。

1.2.5 透明度的测定 参照文献[10],同一个样品平行3次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 Brabender 黏度曲线测定及分析

2.1.1 STMP 添加量对 Brabender 黏度和糊化性质的影响 图1为不同STMP添加量下制备的交联羟丙基淀粉的Brabender黏度曲线,淀粉糊化各关键点参数见表1。

从图1可以看出,未经交联化的蜡质玉米淀粉曲线

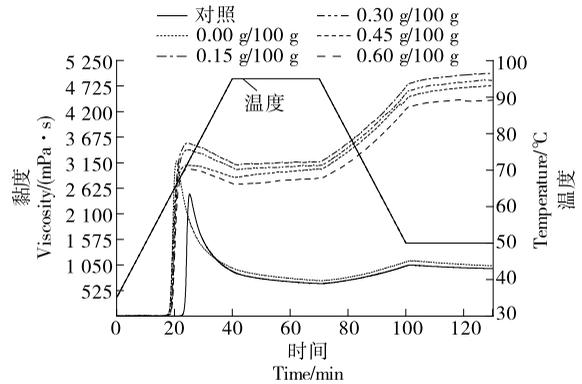


图1 STMP不同添加量下淀粉的Brabender黏度曲线
Figure 1 Brabender viscosity curves of starches modified by STMP at different levels

表1 STMP不同添加量淀粉的Brabender黏度曲线关键点参数值

Table 1 Key values on Brabender viscosity curves of starches modified by STMP at different levels

| STMP添加量/(10^{-2} g·g $^{-1}$) | A/°C | B/(mPa·s) | C/(mPa·s) | D/(mPa·s) | E/(mPa·s) | F/(mPa·s) |
|-----------------------------------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 对照 | 68.6 | 2 510 | 918 | 668 | 1 031 | 974 |
| 0.00 | 61.1 | 3 182 | 987 | 729 | 1 107 | 1 031 |
| 0.15 | 61.6 | 3 551 | 3 148 | 3 169 | 4 706 | 4 985 |
| 0.30 | 61.9 | 3 425 | 3 056 | 3 093 | 4 574 | 4 845 |
| 0.45 | 61.3 | 3 102 | 2 862 | 3 011 | 4 437 | 4 733 |
| 0.60 | 62.1 | 3 024 | 2 728 | 2 831 | 4 246 | 4 433 |

峰值较为尖锐,在逐渐升温的过程中,黏度快速下降,恒温(95 °C)过程中黏度仍逐渐降低,但下降速度放缓;结合表1可见该淀粉崩解值较大,热稳定性较差。在降温和恒温(50 °C)过程中热黏度和冷黏度略有回升,但是冷黏值(E)仍然很低(1 107 mPa·s),表明未经交联化的蜡质玉米淀粉在加热后其溶液的均一性和稳定性较差。蜡质玉米淀粉经0.15 g/100 g STMP交联后,在PO协同醚化作用下,黏度曲线和各关键点参数均发生了明显的变化。峰值黏度(B)有大幅度的升高,从3 182 mPa·s升至3 551 mPa·s,淀粉糊的破裂强度提高,冷黏值(E)由1 107 mPa·s提高到4 706 mPa·s,与未交联化淀粉相比具有较好的凝胶性,其热糊稳定性增强;回升值由378 mPa·s增至1 537 mPa·s,容易老化,冷糊稳定性降低。随着三偏磷酸钠添加量的增加(0.15 g/100 g→0.60 g/100 g),峰值黏度逐渐降低,但在0.45 g/100 g STMP交联后崩解值已出现临界点,进一步添加STMP会导致过度交联,反应效率呈下降趋势。

以上结果表明,交联醚化后的淀粉热稳定性和凝胶性增强。这是由于STMP的交联作用,使淀粉分子紧密结合在一起,呈多维网络结构,所形成的化学键对淀粉热稳定性起到了关键性作用^[11]。随着交联剂的进一步增多(0.45 g/100 g→0.60 g/100 g),更多的淀粉分子与其发生

交联反应,导致淀粉分子间交联化学酯键数量增加,使得淀粉分子间形成更加紧密的化学架桥,平均分子量增加,空间位阻增大,且形成的致密淀粉分子结构不利于水分在其内部渗透,导致反应效率有所下降,因此黏度稳定性反而降低^[11-12]。综合考虑淀粉的黏度稳定性和凝胶性,选择0.30 g/100 g的STMP添加量进行后续研究。

2.1.2 PO添加量对 Brabender 黏度和糊化性质的影响

图2为PO不同添加量制备的淀粉的Brabender黏度曲线,淀粉糊化各关键点参数见表2。

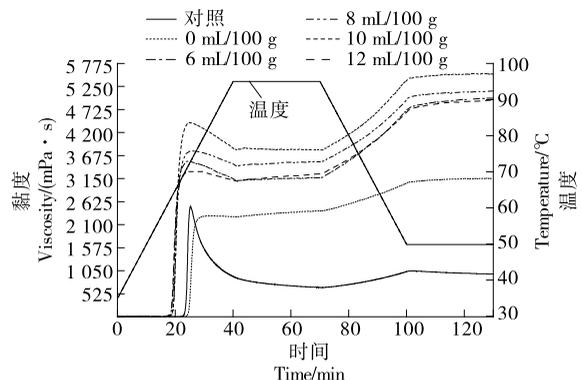


图2 PO不同添加量下淀粉的Brabender黏度曲线
Figure 2 Brabender viscosity curves of starches modified by PO at different levels

表 2 PO 不同添加量淀粉的 Brabender 黏度曲线关键点参数值

Table 2 Key values on Brabender viscosity curves of starches modified by PO at different levels

| PO 添加量/(10 ⁻² mL · g ⁻¹) | A/℃ | B/(mPa · s) | C/(mPa · s) | D/(mPa · s) | E/(mPa · s) | F/(mPa · s) |
|---|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 对照 | 68.6 | 2 510 | 918 | 668 | 1 031 | 974 |
| 0 | 70.4 | 2 417 | 2 281 | 2 413 | 3 047 | 3 154 |
| 6 | 61.9 | 3 425 | 3 056 | 3 093 | 4 574 | 4 845 |
| 8 | 62.1 | 3 782 | 3 482 | 3 528 | 4 948 | 5 145 |
| 10 | 61.8 | 4 425 | 3 847 | 3 807 | 5 386 | 5 538 |
| 12 | 61.7 | 3 322 | 3 116 | 3 259 | 4 664 | 4 939 |

从图 2 和表 2 可看出,经过 PO 醚化处理后变性淀粉的起始糊化温度(A)明显下降,与仅交联未醚化处理的样品相比,由 70.4 ℃ 下降到 61.9 ℃,峰值黏度(B)和冷黏值(E)均有较大的提高,分别增加 41.7% 和 50.1% 以上;崩解值(B-D)较未添加 PO 的改性淀粉明显提高,表明热糊稳定性降低^[13]。随着环氧丙烷含量的增加,羟丙基含量提高,所得的产品虽然有较高的取代度,但糊化过度会造成产品后处理困难。因此,兼顾实际生产,提高反应效率,在现有试验数据范围内选取环氧丙烷添加量为 6 mL/100 g 时较好。

2.2 冻融稳定性的测定

2.2.1 STMP 添加量对淀粉冻融稳定性的影响 不同 STMP 添加量下制备的羟丙基二淀粉磷酸酯的冻融稳定性结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与未经改性的蜡质玉米淀粉相比,未经 STMP 交联、仅醚化处理的改性淀粉样品析水率显著下降,说明 PO 醚化提高了样品的冻融稳定性(表 4 结果将进一步证实);随着 STMP 加入量的增加(0 → 0.60 g/100 g),析水率升高,说明制备的交联羟丙基变性淀粉的冻融稳定性降低,可能是由于三偏磷酸钠的交联作用减少了淀粉团粒的溶胀作用,使得淀粉分子更容易发生聚合,淀粉分子水合能力降低,导致经反复冻融后淀

表 3 STMP 不同添加量的羟丙基二淀粉磷酸酯样品的析水率

Table 3 Freeze-thaw stability of starches modified by STMP at different levels

| STMP 添加量/ (10 ⁻² g · g ⁻¹) | 析水率/% | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| | 1 次冻融 | 2 次冻融 | 3 次冻融 | 4 次冻融 |
| 对照 | 16.29 | 17.38 | 21.02 | 21.87 |
| 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.50 | 0.93 |
| 0.15 | 12.31 | 16.18 | 17.95 | 19.45 |
| 0.30 | 14.15 | 16.77 | 18.45 | 19.51 |
| 0.45 | 18.69 | 20.77 | 22.75 | 23.95 |
| 0.60 | 24.17 | 26.61 | 26.93 | 28.78 |

粉析水增多^[14]。

2.2.2 PO 添加量对淀粉冻融稳定性的影响 不同 PO 添加量下制备的羟丙基二淀粉磷酸酯的冻融稳定性结果如表 4 所示。

表 4 PO 不同添加量的羟丙基二淀粉磷酸酯样品的析水率

Table 4 Freeze-thaw stability of starches modified by PO at different levels

| PO 添加量/ (10 ⁻² mL · g ⁻¹) | 析水率/% | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| | 1 次冻融 | 2 次冻融 | 3 次冻融 | 4 次冻融 |
| 对照 | 16.29 | 17.38 | 21.02 | 21.87 |
| 0 | 26.11 | 26.20 | 36.88 | 50.01 |
| 6 | 14.15 | 16.77 | 18.45 | 19.51 |
| 8 | 13.86 | 15.40 | 16.08 | 16.74 |
| 10 | 13.31 | 15.96 | 17.04 | 18.10 |
| 12 | 12.34 | 14.90 | 16.38 | 17.10 |

从表 4 可以看出,与未经改性的蜡质玉米淀粉相比,经 STMP 交联、未醚化处理的改性淀粉样品析水率显著上升,说明 STMP 交联降低了样品的冻融稳定性,与表 3 的结果相吻合;经过交联和醚化后的淀粉,经过反复冻融后的析水率降低,说明其冻融稳定性较原淀粉有所改善。随着环 PO 的增加,析水率下降,主要是因为经过环氧丙烷的醚化反应后,羟丙基基团能充分接触淀粉分子,淀粉分子中的羟基会被更多的羟丙基基团所取代,淀粉颗粒的亲水性提高,膨胀率增加,使淀粉分子高度水合和分散,阻碍了淀粉分子之间氢键的缔合作用,因此淀粉糊的冻融稳定性增加^[15]。

2.3 透明度的测定

2.3.1 STMP 添加量对淀粉透明度的影响 不同 STMP 添加量下制备的羟丙基二淀粉磷酸酯样品的透光率如图 3 所示。

从图 3 可以看到,未经交联的蜡质玉米原淀粉的透光率较高,为 27.6%,未经 STMP 交联、经 PO 醚化后,透明度增加至 35.8%;样品经轻度交联后,透光率为 15.2%,

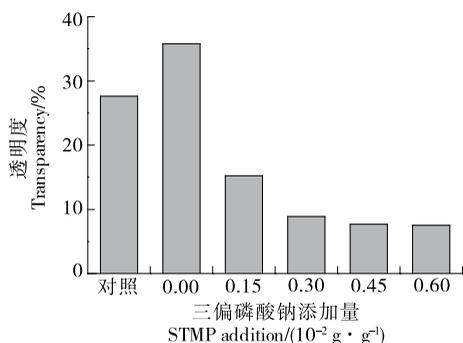


图3 STMP不同添加量下淀粉的透明度

Figure 3 Transparency of starches modified by STMP at different levels

8.9%, 7.7%, 透明度明显下降, 0.60 g/100 g STMP 交联的样品透光率仅为 7.5%, 由此表明经交联反应后降低了变性淀粉的透光率, 且透光率随交联程度的加深而呈减小趋势。这是由于三偏磷酸钠的交联作用导致淀粉的颗粒结构发生了显著变化, 抑制了颗粒的膨胀和破裂, 并且使光线的射入量大大减少, 降低了其透明度^[16]。

2.3.2 PO 添加量对淀粉透明度的影响 不同 PO 添加量下制备的羟丙基二淀粉磷酸酯样品的透光率结果如图 4 所示。

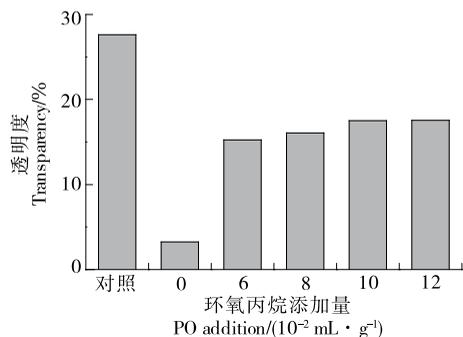


图4 PO不同添加量下淀粉的透明度

Figure 4 Transparency of starches modified by PO at different levels

由图 4 可以看出, 与蜡质玉米原淀粉相比, 经 STMP 交联、未经 PO 醚化的改性淀粉, 透明度最低, 为 3.2%; 随着环氧丙烷添加量增加, 淀粉糊的透光率有了一定的提高, 环氧丙烷添加量为 6 mL/100 g 时, 淀粉的透光率为 15.2%。透光率的增强是因为淀粉分子醚化后, 淀粉颗粒的亲水性和膨胀率有所增加, 在水中更易水合和分散, 淀粉颗粒充分地溶于水中, 淀粉溶液保持足够稳定^[15], 与表 4 冻融稳定性结果是一致的。提高环氧丙烷可以提高玉米淀粉的透明度。但是若继续增加环氧丙烷的用量, 透明度的变化不大。考虑到在实际的生产中, 消耗动力的增加, 生产成本的增加, 醚化剂环氧丙烷的添加量并不

是越多越好。

3 结论

(1) 以蜡质玉米淀粉为原料, 通过前期的探索及研究优化, 获得了兼具良好热稳定性和易水合分散特性, 冻融稳定性和透明度改善的复合变性淀粉——羟丙基二淀粉磷酸酯, 具体条件为: 淀粉乳添加量 35 g/100 g, 三偏磷酸钠添加量 0.30 g/100 g, 交联反应时间 45 min, 环氧丙烷添加量 6 mL/100 g, 醚化反应时间 90 min。

(2) 随着三偏磷酸钠添加量的增加, 制备的羟丙基二淀粉磷酸酯的起始糊化温度有所提高, 峰值黏度下降, 淀粉糊在抗剪切方面得到提高, 冻融稳定性降低, 透明度降低; 随着环氧丙烷添加量的增加, 制备的羟丙基二淀粉磷酸酯的起始糊化温度下降, 峰值黏度提高, 淀粉糊在抗剪切方面有所下降, 冻融稳定性和透明度有显著提高。

研究获得的复合变性淀粉产品后续有待应用于酸奶、果酱等食品体系中, 以验证其具体使用效果, 明确研发过程中改进/调整的方向。

参考文献

- [1] 别平平. 不同生长期糯玉米籽粒中淀粉结构与性质演变行为的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 7.
BIE P P. Evolutionary behavior of structure and properties of waxy maize starch during the growth period[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 7.
- [2] LI X L, WANG Y, MU S Y, et al. Structure, retrogradation and digestibility of waxy corn starch modified by a GtfC enzyme from *Geobacillus* sp. 12AMOR1[J]. Food Bioscience, 2022, 46: 101527.
- [3] SUNG S, KIM H R, PARK C, et al. Structure and in vitro digestion of amylsucrase-modified waxy corn starch as affected by iterative retrogradation[J]. International Journal of Food Properties, 2020, 23 (1): 1 176-1 186.
- [4] 卢鑫. 氧化蜡质玉米淀粉的制备及性质研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2015: 12.
LU X. Study on the preparation and properties of oxidized waxy corn starch[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2015: 12.
- [5] 杨俊丽, 熊小兰, 李克文, 等. 羟丙基二淀粉磷酸酯的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(3): 22-25.
YANG J L, XIONG X L, LI K W, et al. Progress in application of hydroxypropyl distarch phosphate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(3): 22-25.
- [6] 赵美荣, 孔祥海, 黄爱民, 等. 新型氧化羟丙基醋酸酯淀粉的制备及其膜性能测定[J]. 南方农业学报, 2021, 52(7): 1 960-1 968.
ZHAO M R, KONG X H, HUANG A M, et al. Preparation of new oxidized hydroxypropyl acetate starch and determination of its film performance[J]. Journal of Southern Agriculture, 2021, 52(7): 1 960-1 968.

(下转第 47 页)

- [20] ZHANG H, ZU K, LU J, et al. EPSANet: An efficient pyramid squeeze attention block on convolutional neural network [J]. *Computer Vision and Pattern Recognition*, 2021, DOI: 10.48550/arXiv.2015.14447.
- [21] 李媛媛, 王艳丽, 姚静, 等. 基于电子舌的白及其近似饮片的快速辨识研究[J]. *世界科学技术: 中医药现代化*, 2021, 23(5): 1 532-1 539.
- LI Y Y, WANG Y L, YAO J, et al. Research on the rapid identification of rhizoma bletillae and its approximate decoction pieces based on electronic tongue [J]. *World Science and Technology: Modernization of Traditional Chinese Medicine*, 2021, 23(5): 1 532-1 539.
- [22] 刘瑞新, 郝小佳, 张慧杰, 等. 基于电子眼技术的中药川贝母真伪及规格的快速辨识研究[J]. *中国中药杂志*, 2020, 45(14): 3 441-3 451.
- LIU R X, HAO X J, ZHANG H J, et al. A rapid identification of the authenticity and specifications of Chinese medicine fritillariae cirrhosae bulhus based on E-eye technology[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2020, 45(14): 3 441-3 451.
- [23] YANG Z, MIAO N, ZHANG X, et al. Employment of an electronic tongue combined with deep learning and transfer learning for discriminating the storage time of Pu-erh tea[J]. *Food Control*, 2021, 121(3): 107608.
- [24] HOWARD A G, ZHU M, CHEN B, et al. MobileNets: Efficient convolutional neural networks for mobile vision applications[J/OL]. arXiv. (2017-04-17) [2023-01-31]. <https://arxiv.org/abs/1704.04861>.
- [25] SANDLER M, HOWARD A, ZHU M, et al. MobileNetV2: Inverted residuals and linear bottlenecks[C]// *Proceedings of the 2018 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*. Salt Lake City: IEEE, 2018: 4 510-4 520.
- [26] 孙丰刚, 王云露, 兰鹏, 等. 基于改进 YOLOv5s 和迁移学习的苹果果实病害识别方法[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(11): 171-179.
- SUN F G, WANG Y L, LAN P, et al. Apple fruit disease identification method based on improved YOLOv5s and transfer learning[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2022, 38(11): 171-179.
- [27] 张利军, 段礼祥, 万夫, 等. 往复压缩机故障的残差网络诊断方法[J]. *电子测量与仪器学报*, 2021, 35(5): 38-46.
- ZHANG L J, DUAN L X, WAN F, et al. Residual network diagnosis method for reciprocating compressor fault[J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2021, 35(5): 38-46.
- [28] 王首程, 于雪莹, 高继勇, 等. 基于电子舌和电子鼻结合 DenseNet-ELM 的陈醋年限检测[J]. *食品与机械*, 2022, 38(4): 72-80, 133.
- WANG S C, YU X Y, GAO J Y, et al. Age detection of mature vinegar based on electronic tongue and electronic nose combined with DenseNet-ELM[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(4): 72-80, 133.
-
- (上接第 5 页)
- [7] 郭玉秋. 羟丙基交联木薯淀粉对面团特性及加工品质的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014: 8.
- GUO Y Q. Effects of hydroxypropylated and cross-linked tapioca starch on dough properties and processing qualities [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014: 8.
- [8] HU A J, CHEN X L, WANG W, et al. Properties and structure of modified taro starch: Comparison of ultrasound and malic acid treatments[J]. *Starch-Stärke*, 2021, 73(9/10): 2000252.
- [9] 宁吉英. 蜡质玉米淀粉凝胶冻融稳定性的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017: 14.
- NING J Y. Freeze-thaw stability of Waxy corn starch gel [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017: 14.
- [10] 何绍凯, 刘文娟, 曹余, 等. 马铃薯氧化羟丙基淀粉的制备及其性能研究[J]. *食品科技*, 2017, 42(2): 245-250.
- HE S K, LIU W J, CAO Y, et al. Preparation of oxidized hydroxypropyl potato starch [J]. *Food Science and Technology*, 2017, 42(2): 245-250.
- [11] 赵丹, 徐忠, 罗秋影, 等. 马铃薯交联羟丙基淀粉的制备研究[J]. *哈尔滨商业大学学报*, 2013, 29(4): 426-428.
- ZHAO D, XU Z, LUO Q Y, et al. Study on preparation of potato cross-linked hydroxypropyl starch[J]. *Journal of Harbin University of Commerce*, 2013, 29(4): 426-428.
- [12] 韦爱芬, 韦莉敏, 朱鸿雁, 等. 三偏磷酸钠交联对羧甲基淀粉性能的影响[J]. *应用化工*, 2021, 50(10): 2 745-2 750.
- WEI A F, WEI L M, ZHU H Y, et al. Effect of sodium trimetaphosphate cross-linking on properties of carboxymethyl starch[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(10): 2 745-2 750.
- [13] 徐微, 刘玉兵, 张丝瑶, 等. 变性淀粉的制备方法及应用研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(9): 8-11.
- XU W, LIU Y B, ZHANG S Y, et al. Research progress on preparation methods and application of modified starch[J]. *Cereals & Oils*, 2020, 33(9): 8-11.
- [14] 张艳萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 93.
- ZHANG Y P. *Manufacturing and application of modified starch* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 93.
- [15] 郭庆兴, 童群义. 交联羟丙基羧甲基木薯淀粉性质的研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(23): 122-128.
- GUO Q X, TONG Q Y. Study on properties of cross-linking hydroxypropyl carboxymethyl starch[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(23): 122-128.
- [16] 邹建, 刘亚伟, 郑岩. 交联羟丙基木薯淀粉性质研究[J]. *食品科学*, 2006, 27(9): 79-83.
- ZOU J, LIU Y W, ZHENG Y. Study on the properties of cross-linked hydroxypropylated tapioca starch[J]. *Food Science*, 2006, 27(9): 79-83.