

# 高静压物理变性法对木薯淀粉理化性质的影响

任瑞林, 刘培玲, 包亚莉, 李彦杰

(内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古呼和浩特 010061)

**摘要:** 通过对不同浓度的木薯淀粉进行高静压处理, 来探究不同压力处理对淀粉晶体颗粒形貌以及理化性质的影响。研究显示高静压处理前后木薯淀粉颗粒形貌发生明显变化, 且能够在 600 MPa 的高压处理后形成“凝胶状”, 失去偏光十字, 而在低于临界压力时, 如 300 MPa、450 MPa 时没有明显变化; 同时高静压处理使得木薯淀粉的透光率减小, 50% 的高静压变性木薯淀粉在贮存期第一天下降速率最大, 其从 6.90 T 下降到 3.02 T; 当温度从 50 °C 升高到 90 °C 时, 溶解度和膨胀度分别从 0.029 g/g 和 0.041 m/K 减小到 0.005 g/g 和 0.0035 m/K, 表现出限制性膨胀的特点; 析水率从 0.037 提高到 0.183, 冻融稳定性减小, 粘弹性下降, 凝沉特性增强。高静压变性木薯淀粉更容易老化。实验表明高静压变性木薯淀粉具有作为新型高附加值的食品稳定剂的开发潜力, 对奶制品、肉及鱼制品和婴儿食品等具有改善其产品特性的应用前景。

**关键词:** 木薯淀粉; 高静压; RVA; 溶解度; 膨胀度; 稳定性; 理化性质; 颗粒形貌

文章编号: 1673-9078(2014)3-150-156

## The Influence of High Hydrostatic Pressure on Physicochemical Properties of Tapioca Starch

REN Rui-lin, LIU Pei-ling, BAO Ya-li, LI Yan-jie

(Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Inner Mongolia 010061, China)

**Abstract:** The study investigated the effect of different high pressure treatments on the crystal particle morphology and physicochemical properties of tapioca starch with different moisture contents by high hydrostatic (HHP) treatment. The granule shape of the starch changed obviously after HHP treatment. Tapioca starch formed gelatin and lost its birefringence after HHP treatment under 600 MPa, while no significant effect on tapioca starch was observed below the critical pressure, such as 300 MPa or 450 MPa. Light transmittance of tapioca starch decreased after HHP treatment, and 50% of tapioca starch showed the fastest decrease rate in the first 24 hours, which dropped from 6.90 T to 3.02 T. When the temperature raised from 50 °C to 90 °C, solubility and turgidity were respectively reduced from 0.029 g/g and 0.041 m/K to 0.005 g/g and 0.0035 m/K, which showed the property of restricted swelling. Bleeding rate of HHP modified tapioca starch increased from 0.037 to 0.183, while the freeze-thaw stability and viscoelastic was decreased. In addition, the agglomeration tendency increased. HHP treated tapioca starch was more easily to aging. Experiments showed that high hydrostatic denatured tapioca starch has a potential to become a new high value-added food stabilizer, and can improve characteristics of dairy products, meat and fish products and baby food.

**Key words:** tapioca starch; high hydrostatic pressure; RVA; solubility; turgidity; stability; physicochemical properties; particle morphology

高静压 (high hydrostatic pressure, HHP) 技术是指在室温或温和条件下利用 100~2000 MPa 的压力处理, 达到杀菌或食材变性的目的。在 HHP 处理下, 淀粉分子长链断裂, 分子结构改变; 淀粉颗粒表现为限制膨胀, 仅有少量直链淀粉释放; 在不同的压力作用下,

性收稿日期: 2013-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21006043)  
作者简介: 任瑞林 (1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 淀粉的物理改性  
通讯作者: 刘培玲 (1980-), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事非热处理、淀粉结构, 淀粉及其衍生物的研究

淀粉的晶型会发生改变, 能够从A型转变为B型; 且HHP处理对淀粉的理化性质有着不同程度的影响<sup>[1-2]</sup>, 例如透明度、溶解度、膨胀度、冻融稳定性, 粘弹性等。此外, 淀粉自身的性质也会影响HHP处理的效果, 例如直链淀粉含量越高越不容易糊化; A型淀粉最不耐压, B型淀粉最耐高压。目前已经有关于高静压对于多种谷物淀粉的影响研究, 例如黏玉米淀粉、普通玉米淀粉、大米淀粉、马铃薯淀粉和小麦淀粉等<sup>[3-6]</sup>。刘培玲<sup>[7]</sup>等研究了高静压对木薯淀粉晶体结构的影响。而目前研究高静压对木薯淀粉理化性质的影响相对较少。

目前我国广西木薯淀粉正面临东盟的进口木薯淀粉的冲击。木薯淀粉本身且其无异味、无余味,具有很高的尖峰粘度。因此,在食品加工中具有良好的安全性和应用性,且在理化性能方面具有不可替代的特性。拓展木薯淀粉的应用范围,使其具有高经济价值是目前国内外亟待解决的问题。本试验研究了不同含量的木薯淀粉悬浮液在不同高静压条件下处理30 min后的晶体颗粒形貌,并探究高静压对木薯淀粉理化性质的影响,揭示高静压物理变性法的优势,以提高木薯淀粉的附加值,从而提升木薯淀粉的竞争力,并逐渐突破我国木薯淀粉的现状和瓶颈。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

木薯淀粉,由广西武鸣安宁淀粉有限公司提供;湿基含水量9.33%;HHP-750型高静压设备,包头科发高压科技有限责任公司;721型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;TDL-40B型台式离心机,上海安亭科学仪器厂;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器:巩义市予华仪器有限责任公司;101A-2型电热鼓风干燥箱:上海实验仪器厂有限责任公司;ALB-224型电子天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;DZH-00-E型多功能真空包装机:南通永昌机械有限公司;快速粘度分析仪(RVA):澳大利亚Newport scientific仪器公司;LG-5真空冷冻干燥箱,上海市离心机械研究所;多功能食品粉碎机(400型):河南技兴机械有限公司;低温冰箱:Thermo SCIENTIFIC;100目筛:上海丰行筛网制造有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 原材料的预处理

用蒸馏水将木薯淀粉配制成为淀粉浓度为30%、40%及50%的溶液,待室温条件下搅拌均匀后装入聚乙烯袋中,后真空封口,以防止处理前加压液体和淀粉相接触。随后样品溶液分别放入压力水平为300 MPa、450 MPa、600 MPa,传压介质为蒸馏水的高静压处理釜中高压处理30 min。然后将高压处理所得的样品溶液迅速冷冻后置于真空冷冻干燥机内进行冷冻干燥24 h,随后将粉碎得到的粉末状样品过100目筛。

#### 1.2.2 观测木薯淀粉在高静压处理后的宏观形态和微观形貌特征的变化

首先采用单反照相机(Canon, EOS 50D)观测木薯淀粉在不同高静压(300 MPa、450 MPa及600 MPa)处理后宏观形态的变化。

然后采用上海光学仪器厂的光学显微镜(59XA),放大倍数为400倍(40×10)观测经过高静压处理后的1%的木薯淀粉乳在正常光源及偏振光源下的形貌特征。

#### 1.2.3 高静压变性淀粉理化性质研究

##### 1.2.3.1 粘度的测定

根据AACC76-21方法:准确称取3.00 g淀粉,加入25.00 mL蒸馏水,混合于RVA专用盒内调成一定浓度的淀粉乳,采用升温-降温循环:保持50 °C 1 min;3.75 min内加热到95 °C;在95 °C保持2.5 min,在3.75 min内降到50 °C,然后在50 °C保持2 min,测得糊粘度曲线,分析峰值粘度PV(Peak viscosity)、谷值TV(Trough viscosity)、崩解值BD(Breakdown)、最终粘度FV(Final viscosity)、回生值SB(Setback)、峰值时间Pt(Peaking time)及成糊温度PT(Pasting temperature),每个样品重复测定3次。试验采用TCW(Thermal cline for windows)配套软件记录和分析数据。

##### 1.2.3.2 透光率测定

参考Craig et al(1989)方法:首先配制质量分数为1%的淀粉乳液,然后将其置于90 °C的水浴中加热1 h,并不断搅拌,冷却至室温后将其置于4 °C条件下贮藏120 h,期间用752型分光光度计在640 nm的条件下测定样品处理当天及每贮藏24 h时的透光率,用去离子水作空白,透光率即为淀粉糊的透光率。

##### 1.2.3.3 溶解性和膨胀度测定

参考Leach et al.(1959)方法:首先配制质量分数为2%的淀粉乳液,然后取30 mL在一定温度下(50 °C、60 °C、70 °C、80 °C、90 °C)搅拌加热30 min,随后以3000 r/min的转速离心20 min,并将上层清液置于105 °C的条件下烘干,得被溶解淀粉量A;离心管中膨胀淀粉质量表示为P,按下列公式计算溶解度和膨胀度:

$$\text{溶解度 } S=A/W$$

$$\text{膨胀度 } B=P/[W \times (100-S)]$$

注:W为淀粉样品质量。

##### 1.2.3.4 冻融稳定性测定

参考Wu and Seib(1990)方法:称取淀粉样品3.00 g(db),加蒸馏水50 mL,配制成6%(m/V)的淀粉乳,在沸水浴中加热糊化,然后冷却。取10.00 mL倒入塑料离心管中,加盖置于-18 °C冰箱内冷却,24 h后取出在室温下自然解冻,然后在15000 r/min条件下离心15 min,弃去上清液(若无水析出则反复冻融,至有水析出),称取沉淀物质量,按下列公式计算析水率。

$$\text{析水率}=(\text{糊重}-\text{沉淀物重})/\text{糊重} \times 100\%$$

### 1.2.3.5 凝沉特性测定

精确称取淀粉样品 0.25 g (db), 加入 25.00 mL 去离子水配制成浓度为 1% 的淀粉乳, 在沸水浴中加热糊化并搅拌 30 min, 冷却至室温, 然后移入 25 mL 具塞量筒中, 摇匀静置, 分别在 2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、18 h、24 h 时记录上层清液的体积 (或淀粉沉淀体积), 沉淀下来的淀粉体积 (上清液体积) 即为沉降体积, 24 h 时的沉降体积为最终体积。以时间为横坐标, 沉降体积为纵坐标绘制沉降曲线。

### 1.3 数据处理及分析

全部试验数据用 SPSS 16.0 for Windows 统计分析软件和 Microsoft Excel 2003 数据处理系统进行统计处理及对处理数据作图分析。计算标准偏差 ( $\pm SE$ ) 或进行差异显著分析, 各试验均重复进行 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高静压变性对木薯淀粉宏观形态和微观形貌特征的影响

#### 2.1.1 高静压变性对木薯淀粉宏观形态的影响

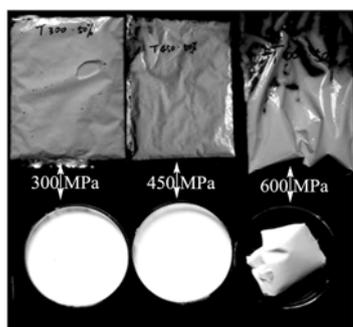


图1 不同压力处理后木薯淀粉的单反相机照片

Fig.1 Normal camera pictures of tapioca starch under different pressures

图1是50%的木薯淀粉分别在300 MPa、450 MPa及600 MPa处理后的照片。从照片中我们发现300 MPa、450 MPa处理后的样品没有明显不同, 而600 MPa处理后形成成型的“凝胶状”。从视觉上木薯淀粉含水量较低, 触觉感受坚硬, 有弹性。

#### 2.1.2 高静压变性对木薯淀粉微观形貌特征的影响

图2是室温下 ( $25 \pm 2$  °C) 光学显微镜放大400倍观察的经过不同高静压力处理30 min 的木薯淀粉颗粒照片。

由图2我们可以看出, 木薯原淀粉颗粒光滑, 大小不均匀, 形状多样。形状本质上是球形的, 然而,

不规则的椭球形、球形和球缺形的颗粒也可以观察到 (A1), 在偏振光源下呈现较为显著的双十字 (A2), 十字交叉点基本位于颗粒中心, 表现出球晶所具有的性质。此外, 木薯淀粉颗粒能够在600 MPa处理后失去偏光十字 (C2、C4)。Błaszczyk 等人的研究表明发现 HHP 处理能够导致淀粉结晶结构的消失, 从而导致偏光十字消失。颗粒也有很大程度的熔融和破坏 (D1、D3)。低于临界压力时, 如300 MPa、450 MPa的 HHP 处理对淀粉的偏光十字没有明显影响 (B2、B4、C1、C4)。

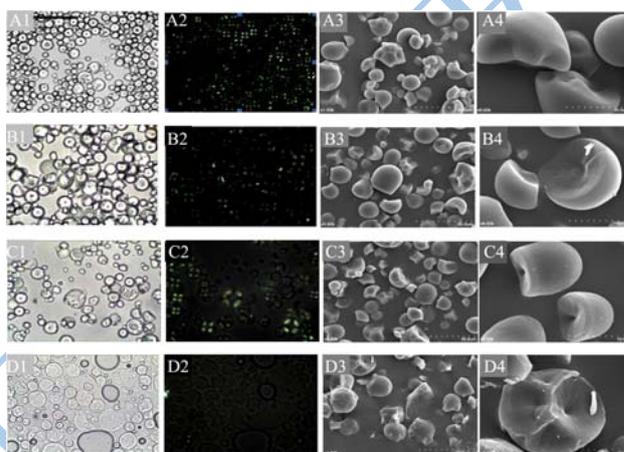


图2 不同压力下木薯淀粉的普通光学显微镜及扫描电子显微镜图

Fig.2 Light micrographs and scanning electron micrographs of tapioca starch treated under different pressures with 50% starch concentration

注: 1-正常光源; 2-偏振光源; 放大倍数: 400 $\times$ ; 3-扫描电镜, 放大倍数为: 1500 $\times$ ; 4-扫描电镜, 放大倍数为: 5000 $\times$ ; A-原淀粉; B-300 MPa; C-450 MPa; D-600 MPa。

综上所述, 木薯淀粉能够在600 MPa的高压处理后形成成型的“凝胶状”, 并且失去偏光十字, 而在低于临界压力时, 如300 MPa、450 MPa的 HHP 处理对淀粉没有明显影响。由于木薯淀粉含有17%的直链淀粉, 在 HHP 处理的过程中, 直链淀粉溶出, 使得颗粒迅速吸水膨胀, 互相粘连, 失去颗粒的形态。同时这也解释了为什么单反照片看到的木薯淀粉在宏观性质方面的差异。并且木薯淀粉能够快速吸水膨胀, 形成网络形凝胶, 因此宏观表现为坚硬有弹性的凝胶。

### 2.2 高静压变性对淀粉糊粘度的影响

淀粉在糊化过程会呈现出粘度随温度和浓度变化的特有性质, 淀粉的粘度表示淀粉糊的抗流动性, 淀粉糊化时粘度的变化是评价淀粉糊化的重要特性, 淀粉糊的性质与淀粉种类, 淀粉颗粒的大小, 直链淀粉的含量、直链淀粉/支链淀粉的比例, 淀粉晶体结构等

诸多因素相关。

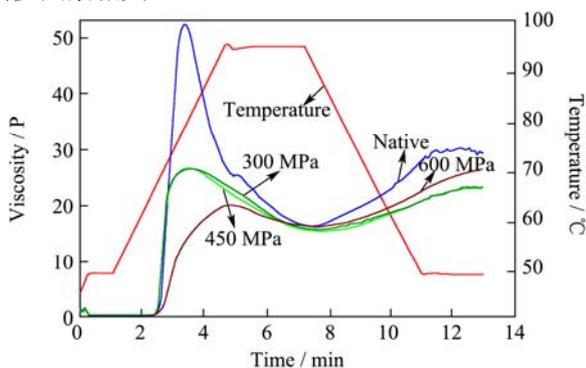


图3 不同高静压力处理后木薯淀粉的RVA曲线

Fig.3 Pasting viscosity profiles of native and HHP-treated tapioca starch with different pressure levels

图3为不同高静压条件下木薯淀粉糊粘度随温度和加温时间的变化规律的RVA曲线，糊粘度特性参数

表1 不同高静压力处理后木薯淀粉的RVA参数

Table 1 Pasting viscosity parameters of native and HHP-treated tapioca starch at different pressures

Starch	PV/P	TV/P	BD/P	FV/P	SB/P	PT/min	GT/°C
Tapioca	50.33±0.11 <sup>f</sup>	21.20±0.52 <sup>e</sup>	29.11±0.40 <sup>f</sup>	28.31±0.40 <sup>f</sup>	7.10±0.00 <sup>d</sup>	3.50±0.00 <sup>d</sup>	67.12±0.11 <sup>d</sup>
300 MPa	26.72±0.23 <sup>e</sup>	15.63±0.00 <sup>d</sup>	11.10±0.91 <sup>e</sup>	23.22±0.51 <sup>d</sup>	7.60±0.00 <sup>e</sup>	3.50±0.00 <sup>d</sup>	67.21±0.50 <sup>d</sup>
450 MPa	26.84±0.51 <sup>e</sup>	15.40±0.11 <sup>d</sup>	11.42±0.71 <sup>e</sup>	23.01±0.40 <sup>d</sup>	7.71±0.40 <sup>e</sup>	3.50±0.21 <sup>d</sup>	67.12±0.51 <sup>d</sup>
600 MPa	19.92±0.30 <sup>d</sup>	16.01±0.20 <sup>d</sup>	4.02±0.11 <sup>d</sup>	26.50±0.00 <sup>e</sup>	10.50±0.11 <sup>f</sup>	4.90±0.00 <sup>e</sup>	68.71±0.10 <sup>b</sup>

注：<sup>1</sup>表中所示数值为三次试验的平均值±标准偏差；根据Duncan's公式多因素分析，同一列具有不相同上标字母的数值之间具有显著性差异 (p<0.05)；<sup>ii</sup>PV(Peak Viscosity): 峰值粘度; TV(Trough Viscosity): 谷粘度; BD(Breakdown): 崩解值; FV(Final Viscosity): 最终粘度; SB(Setback): 回生值; GT(Pasting Temperature): 成糊温度; PT(Peak Time): 峰值时间。

由图3和表1可知，300 MPa及450 MPa高静压处理木薯淀粉的PV、TV、BD、FV和SB与原淀粉比较都有不同程度的减小，且PV、TV、BD、FV值减小显著 (P<0.05)，GT没有明显差异。且随着压力的增加，450 MPa处理的淀粉比300 MPa的各参数值均有降低。这是由于木薯淀粉在300 MPa处理下颗粒发生膨胀，颗粒内部有序化加强，结晶度增加，使颗粒粒度减小。在RVA的程序升温过程中，结晶破裂与吸水膨胀是同步的，因此晶体结构融化时的最大膨胀度也将比原淀粉小。450 MPa高静压处理后木薯淀粉结晶结构部分解体，且粒度开始增加。因此450 MPa的木薯淀粉在RVA测试时表现为晶体已经解体之后的均匀吸水膨胀过程，分子间及分子内部的结合紧密程度降低，颗粒失去弹性，在剪切力的作用下，形成凝胶网状结构迅速被破坏，因此450 MPa处理后淀粉的整体趋势粘度也比原淀粉小。600 MPa处理后的木薯淀粉由于结晶结构完全消失，因此，表现出FV下降显著 (P<0.05)。BD值达到最小4.02±0.1 P，说明600 MPa的HHP处理后木薯淀粉的热稳定性及剪切稳定性大幅度增强，同时SB值增加 (10.5±0.1 P)，更容易发生重结晶。由于结晶结

构完全消失，颗粒失去吸水膨胀的能力，因此PT显著下降，GT显著上升。统计结果列于表1。PV反映淀粉糊化过程中颗粒晶体结构彻底破裂前的最大膨胀程度，是淀粉糊化过程膨胀与破裂的临界点，淀粉颗粒内分子间及分子内结合越紧密，PV越大。临界点以后，淀粉颗粒被继续加热进一步破裂，导致粘度下降<sup>[12]</sup>，最低点即为TV，从淀粉颗粒的加热膨胀至颗粒破裂这一过程通常用BD值来衡量，PV值与TV值之间的差值为BD值，反映淀粉分子对热效应和剪切效应的抵抗能力，BD越小，抗剪切能力及热稳定性越明显。降温过程，由于淀粉分子的重结晶作用，淀粉分子间通过氢键作用重排，导致淀粉糊粘度升高，测量结束时的粘度值为。Pt为淀粉糊达到最大粘度所需的时间，而PT则为淀粉糊粘度开始增加时的温度，两者均反映淀粉糊化的难易程度，成糊温度低，则表明淀粉在较低温度即可糊化；而峰值时间短，表明淀粉在较短的时间即可溶胀。

### 2.3 高静压变性对木薯淀粉透明度的影响

表2 不同浓度木薯淀粉经过高静压处理后透光率随贮存时间的变化情况

Table 2 Transmittance change with storage time after different concentrations of tapioca starch by high pressure treatment

时间/h	淀粉的浓度/%			
	原淀粉	30	40	50
0	17.01±0.11 <sup>c</sup>	7.30±0.23 <sup>b</sup>	6.90±0.12 <sup>a</sup>	6.90±0.13 <sup>a</sup>
24	16.82±0.13 <sup>c</sup>	6.11±0.12 <sup>b</sup>	5.81±0.43 <sup>b</sup>	3.01±0.12 <sup>a</sup>
48	17.01±0.12 <sup>d</sup>	5.12±0.23 <sup>c</sup>	4.61±0.11 <sup>b</sup>	2.72±0.17 <sup>a</sup>
72	17.11±0.31 <sup>c</sup>	4.93±0.12 <sup>b</sup>	4.61±0.21 <sup>b</sup>	2.21±0.23 <sup>a</sup>
96	17.10±0.32 <sup>d</sup>	4.51±0.14 <sup>c</sup>	3.90±0.13 <sup>b</sup>	2.10±0.14 <sup>a</sup>
120	16.12±0.11 <sup>d</sup>	4.41±0.22 <sup>c</sup>	3.82±0.23 <sup>b</sup>	2.00±0.13 <sup>a</sup>

淀粉颗粒的大小、膨胀性能、直链淀粉含量、直链淀粉/支链淀粉比例，以及淀粉糊化时没有发生膨胀的淀粉颗粒残余数量和没有发生完全破裂的淀粉颗粒残余数量都对淀粉糊的透明度产生影响。淀粉糊化后，

分子重新排列相互缔合的程度同样影响淀粉糊的透光率,若淀粉颗粒在吸水与受热时能够完全膨润,且糊化后淀粉分子也不发生相互缔合,那么,在淀粉糊液中就没有残存的淀粉颗粒和老化后所形成的凝胶束,因此,淀粉糊就非常透明<sup>[8]</sup>。反之,淀粉糊中没有发生膨胀的淀粉颗粒残余或没有发生完全破裂的淀粉颗粒残余数量越多,则透明度越差<sup>[9]</sup>。

由表2可知,原木薯淀粉和高静压变性后的木薯淀粉,其透明度都随着贮藏时间的延长而降低,50%的高静压变性的木薯淀粉的在贮存期的第一天下降的速率最大,其从6.90 T下降到3.01 T。并且高静压变性木薯淀粉的透明度与原木薯淀粉的透明度相比而言,透明度下降的更加明显,且淀粉浓度越低,透明度越高。因为木薯淀粉中的直链淀粉分子的质量小,易相互凝聚缔合使淀粉老化,光线发生反射,减弱了光的透光率,使透明度下降。高静压变性后,淀粉颗粒的无定形区先与水发生水合作用,然后水分又在高压作用下破坏淀粉的结晶区,导致结晶区淀粉分子双螺旋结构破坏,或不同分子之间发生重排,使直链淀粉分子在加热糊化过程时更容易溶出,而直链淀粉含量越高越易老化,淀粉的透明度下降。此外,水分含量对透明度也有较大影响,因为水分含量太高或太低都会影响淀粉的吸水膨胀及结晶结构的消失,也影响淀粉链的伸展空间。若浓度低,伸展的淀粉分子难以相互接触,不易形成有序排列;淀粉浓度过高,淀粉分子相互接触的机会变多,增强了淀粉糊的老化程度,使透明度降低<sup>[9]</sup>,这也解释了为什么50%的高静压变性的木薯淀粉的透明度下降的程度最大。透明度变小,直接关系到产品的外观和用途,进而影响到产品的可接受性。可以向其中加入蔗糖、柠檬酸等,从而提高木薯淀粉的透明度,使得产品具有良好的外观和性能。

#### 2.4 高静压变性对木薯淀粉溶解度和膨胀度的影响

溶解度和膨胀度反映了淀粉颗粒内部结晶区与非结晶区之间的相互联系,这主要取决于淀粉分子与水分子通过氢键相互结合的能力。而淀粉颗粒大小、颗粒形态、直链淀粉含量、直链/支链淀粉比率颗粒内部和其它成分如脂类等因素都会对结晶区氢键的强弱,及非结晶区淀粉分子之间的相互作用产生影响<sup>[10]</sup>。图4和图5分别为原木薯淀粉及高压变性淀粉分别在50℃、60℃、70℃、80℃、90℃条件下的溶解度和膨胀度的变化情况。

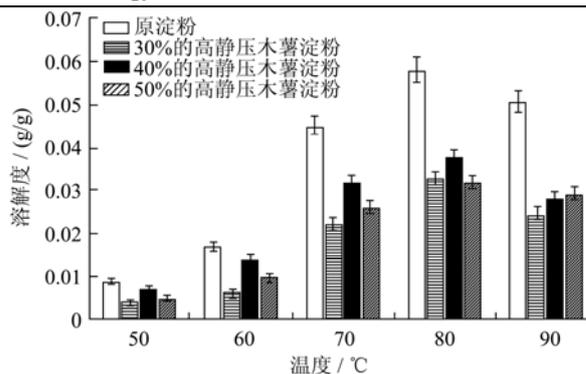


图4 不同浓度的高静压非晶颗粒态木薯淀粉溶解度变化

Fig.4 Solubility change of different concentrations of tapioca starch in amorphous particulate by high static pressure treatment

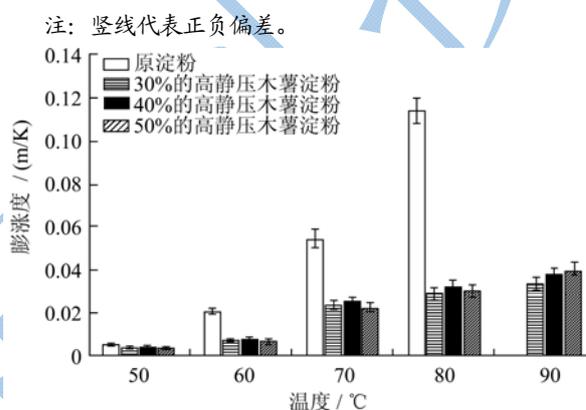


图5 不同浓度的高静压非晶颗粒态木薯淀粉膨胀度变化

Fig.5 Turgidity changes of different concentrations of tapioca starch in amorphous particulate by high static pressure treatment

注: 竖线代表正负偏差。

从上述两个图中我们可以得出,木薯原淀粉和经过高静压变性淀粉的溶解度和膨胀度均随着温度的增高而显著增大;高静压变性的木薯淀粉的溶解度和膨胀度在各个温度都比原淀粉显著减小,当温度在80℃时,原淀粉的溶解度和膨胀度分别为0.0577 g/g和0.1139 m/K,而高静压变性木薯淀粉的溶解度和膨胀度分别保持在0.03 g/g和0.03 m/K左右,表现出高静压的限制性膨胀的特点。而不同浓度的高静压变性淀粉在不同温度下表现出不同的变化规律。浓度为40%木薯淀粉的溶解度和膨胀度较30%和50%浓度的木薯淀粉高,原因可能是是由于40%的样品含水量适中,在600 MPa高静压作用下淀粉分子能够充分吸水膨胀,使淀粉结晶结构解体,颗粒溶胀,形成一种网络状凝胶。此时淀粉分子与水分子的结合程度达到最大值。而淀粉浓度为50%时水分较少,水分子与淀粉中的羟基形成氢键数量减少,从而导致溶解度和膨胀

度相对较低。而淀粉浓度为30%时水分较多，颗粒之间距离较大，作用机会相对较少，较难发生相互粘连膨胀和溶解。根据木薯淀粉的限制性膨胀的特点，可以将其应用到生产药物的崩解剂，能够使片剂在胃肠液中迅速裂碎成细小颗粒的物质，实现片剂的崩裂，所以十分有利于片剂中主药的溶解和吸收。

### 2.5 水分含量对淀粉冻融稳定性的影响

冻融稳定性是淀粉都在冻结和溶解时抵抗性能的过程，用冻融稳定性可以判断淀粉的老化性能。影响淀粉老化的主要因素主要是淀粉分子的组成，即与直链淀粉含量有关，直链淀粉的链状结构在溶液中易于取向，易于老化。因此，直链淀粉含量越高，越易于老化，冻融稳定性就越差<sup>[11]</sup>。

淀粉在高压作用下，支链淀粉和直链淀粉分子的排列受到影响，且形成淀粉-脂类物质，颗粒结构受到破坏。因为这些变化，使得淀粉分子与水分子通过氢键相结合的趋势受抑制，淀粉分子与水分结合的能力较低，因此导致在淀粉颗粒中的水分较易析出，颗粒的破坏程度增大，水分析出也更加容易<sup>[7]</sup>。

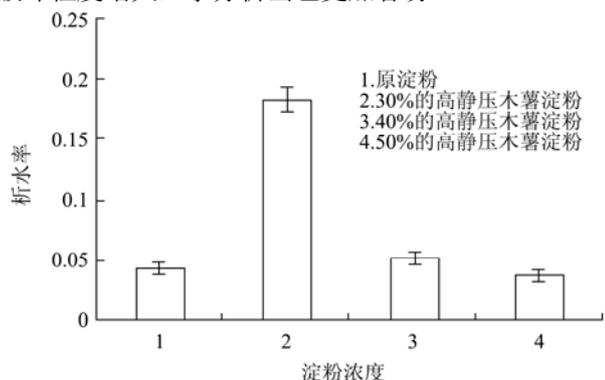


图6 不同浓度的高静压非晶颗粒态木薯淀粉冻融稳定性变化

Fig.6 Freeze-thaw stability changes of different concentrations of tapioca starch in amorphous particulate by high static pressure treatment

如图6所示，木薯淀粉经过高静变性后的析水率显著增加，其从0.037提高到0.183，因此冻融稳定性较原淀粉显著降低。此外，当木薯淀粉浓度从30%提高到50%时，其析水率从0.183下降到0.043，因此随着淀粉浓度的升高，木薯淀粉糊的冻融稳定性逐渐下降。因为不同浓度淀粉分子结构在高静压作用下分子受到了不同程度的破坏，木薯淀粉结晶被破坏的程度的浓度大小依次为30%>40%>50%。因此，淀粉浓度越低，冻融稳定性越差。可以向其加入多糖胶，例如瓜尔胶、海藻酸钠等，来降低木薯淀粉的凝胶吸水率，使木薯淀粉凝胶的冻融稳定性提高。此外，也可以通过化学改性来提高其冻融稳定性，例如木薯交联羧甲

基淀粉的冻融稳定性与原木薯淀粉的冻融稳定性相比，其得到大大提高。

### 2.6 水分含量对木薯淀粉凝沉特性的影响

凝沉即糊化的逆过程，或叫做老化（回生）。凝沉的大小反映了淀粉与水结合能力的强弱。影响淀粉老化的内在因素是淀粉粒子的组成，直链淀粉的链状结构在溶液中易于取向和老化，所以直链淀粉含量越高，老化越容易，凝沉性越强。反之，支链淀粉含量越多，凝沉性越差，主要是由于凝沉时受到了较大的阻力。其中外界因素如温度、淀粉浆液浓度、脂质、添加剂及植物来源等也是影响淀粉的凝沉速率与凝沉速度的因素<sup>[11]</sup>。

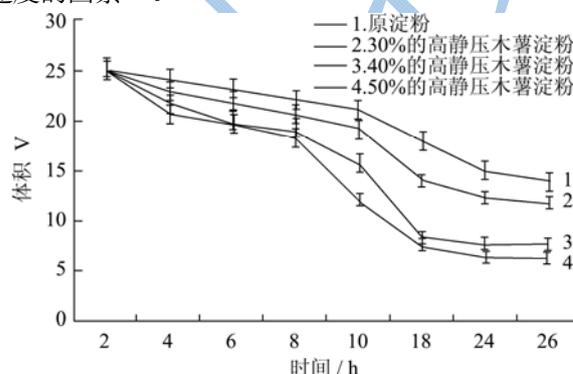


图7 不同浓度的高静压非晶颗粒态木薯淀粉凝沉体积变化

Fig.7 Retrogradation volume changes of different concentrations of tapioca starch in amorphous particulate by high static pressure

注：竖线代表正负偏差。

图7为不同浓度的高静压木薯淀粉糊的凝沉体积随静置时间的变化情况，由图可以观察到，经过高静压处理的木薯淀粉和原淀粉2h后的溶液体积分别为25.00 mL，而24h后经过高静压处理的50%的木薯淀粉的溶液体积为6.27 mL，而原淀粉24h后的溶液体积为14.00 mL。因此经过高静压处理的木薯淀粉与原淀粉的沉积体积都随着静置时间的延长而增大，并且经过高静压处理后的木薯淀粉的沉积体积随时间的延长而增大的效果更加明显这说明高静压变性会使淀粉凝沉体积显著增加，使淀粉老化回生的速率增加<sup>[11]</sup>。这是因为高压处理改变了淀粉的颗粒结构，加热糊化时，淀粉颗粒的膨胀受到阻碍，直链淀粉较难溶出，并且由于直链淀粉分子的存在，支链淀粉分子结构比较坚固，不易破坏，致使淀粉糊中存在较多未破裂的淀粉颗粒残余，因此在重力作用下，颗粒残余产生凝沉现象<sup>[11]</sup>。从图7我们也可以得出木薯淀粉的凝沉体积随浓度的增加而增大，且浓度为30%和50%木薯淀粉的凝沉体比含浓度为40%木薯淀粉的凝沉体积增长

的更加显著。产生这种现象可能是由于木薯淀粉浓度为40%时,在高压处理下淀粉分子能够充分吸水膨胀,使淀粉结晶结构解体,颗粒溶胀,形成了一种网络状凝胶,进而使得淀粉分子与水分子的结合程度达到最大。淀粉的颗粒残余的数量相对较少,因而表现出相对较低的凝沉特性。因此,浓度为30%、50%时木薯淀粉的凝沉特性最大。凝沉性强,容易使食品容易失去水分,变得粗糙,干裂,没有细腻口感,风味变差。同时,产品还会出现定型不好的现象,因此要尽量降低淀粉的凝沉性。

### 3 结论

木薯淀粉能够在600 MPa的高压处理后形成成型的“凝胶状”,并且失去偏光十字,而在低于临界压力时,如300 MPa, 450 MPa的HHP处理对淀粉没有明显影响。淀粉溶液在高静压处理下双折射现象的消失,表明淀粉在高静压处理下发生凝胶化。

高静压变性木薯淀粉的透明度降低;溶解度和膨胀度降低,表现出限制性膨胀的特点;冻融稳定性降低;凝沉性增强。说明高静压处理可导致木薯淀粉晶体结构发生变化,从而使木薯淀粉的糊化性质发生变化。

水分含量对高静压变性淀粉的物化性质具有显著影响。淀粉浓度越高,透明度越低;晶体被破坏的程度越低,冻融稳定性越好;并且40%的高静压变性淀粉表现出较小的凝沉特性,具有明显的抗老化性。

综上所述,高静压变性木薯淀粉的理化性质发生了较大的变化,相对原木薯淀粉而言具有明显的抗老化性,具有作为新型的高附加值的食品稳定剂的开发潜力,具有应用于面制品、肉制品等改善其产品特性的应用前景。

### 4 展望

木薯淀粉在高静压处理下晶体颗粒的变化模型方面的研究还较少,在以后的实验中我们将继续进行深入研究。

### 参考文献

- [1] Farr D. High Pressure Technology in the Food Industry [J]. Trends Food Sci Technol, 1990, 1: 14-17
- [2] Mertens B, Knorr D. Development of Non-Thermal Processes for Food Preservation [J]. Food Technology, 1992, 46(5): 124-133
- [3] 魏爱丽, 张学武. 木薯淀粉酶解工艺的优化[J]. 现代食品科技, 2008,24(12):1250-1253
- [4] WEI Ai li, ZHANG Xue wu. Optimization of Enzymatic Hydrolysis of Cassava Starch through Quadratic Orthogonal Rotation Combination Design [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(12): 1250-1253
- [5] Ahmed J, Ramaswamy H S, Ayad A, et al. Effect of high pressure treatment on rheological, thermal and structural changes in Basmati rice Hour slurry [J]. Journal of Cereal Science, 2007, 46: 148-156
- [6] Liu Y, Selomulyo V O, Zhou W. Effect of high pressure on some physicochemical properties of several native starches [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88: 126-136
- [7] MARCHAL L M, JONKERS J, FRANKE G T, et al. The Effect of Process Conditions on the  $\alpha$ -Amylolytic Hydrolysis of Amylopectin Potato Starch An Experimental Design Approach [J]. Biotechnol Bioeng, 1999, 62(3): 348-357
- [8] 刘培玲.高静压致淀粉糊化及重结晶过程微观结构的变化及机理研究[D].中国农业大学,2012
- [9] LIU Pei-ling. Architecture Reconstruction Mechanism of Starches Gelatinization and Retrogradation Induced by High Hydrostatic Pressure [D]. China Agricultural University, 2012
- [10] 李鑫,赵燕,廖斌,等.甘薯淀粉糊透明度及凝沉性初探[J].食品研究与开发,2011,32(3):34-37
- [11] LI Xin, ZHAO Yan, LIAO Bin. Preliminary Research on Clarity and Retrogradation of Sweet Potato Starch Paste [J]. Food Research And Development, 2011, 32(3): 34-37
- [12] 黄祖强,胡华宇,童张法,等.机械活化对木薯淀粉糊透明度的影响[J].过程工程学报,2006,6(3):427-430
- [13] HUANG Zu-qiang, HU Hua-yu, TONG Zhang-fa, et al. Effect of Mechanical Activation on the Transparency of Cassava Starch Paste [J]. The Chinese Journal of Process Engineering. 2006, 6(3) :427-430
- [14] Kudta E, Tomasik P. The Modification of Starch by High Pressure. Part N: Air- and Oven-Dried Potato Starch [J]. Starch/ Starke, 1992, 44(5): 167-173
- [15] 刘培玲,胡小松,沈群.高静压对淀粉结构及糊化性质的影响[J].高压物理学报,2010,24(6):472-480
- [16] LIU Pei-ling, HU Xiao-song, SHEN Qun. Effect of High Hydrostatic Pressure on Starch Structure and Gelatinization [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(6): 472-480
- [17] Mishra S, Rai T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20, 557-566