

物理技术对淀粉结构及OSA酯化淀粉的制备与功能特性影响的研究进展

李德海^{1,2*}, 王楠楠¹, 杨帆¹, 王泽童¹, 包怡红^{1,2}, 王鹏³

(1. 东北林业大学生命科学学院, 黑龙江哈尔滨 150040) (2. 黑龙江省森林食品资源利用重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040) (3. 华迪集团有限公司, 北京 100195)

摘要: 淀粉资源丰富, 应用领域广泛, 但是天然淀粉的功能性质具有局限性, 制约了其应用, 因此淀粉改性研究备受研究者关注。研究表明辛烯基琥珀酸淀粉酯具有独特的双亲性, 改善了淀粉的疏水性和乳化性。然而, 传统方法制备的辛烯基琥珀酸淀粉酯效率低, 酯化淀粉的功能特性仍不能达到最佳应用要求, 因此如何制备高质量的酯化淀粉一直是研究热点。近年来物理技术作为环保、高效的方法被广泛应用于改性淀粉的生产中。研究发现采用物理技术对天然淀粉进行预处理后有利于酯化淀粉的制备, 物理技术对淀粉颗粒结构的破坏可以增加淀粉的酯化位点, 提高酯化效率。此外, 经物理技术预处理后酯化淀粉的功能特性也有所改进, 进一步促进淀粉的实际应用。该文对超声波、脉冲电场、超高压、常压等离子体射流、动态高压微流化、球磨等6种物理技术在辛烯基琥珀酸酯化淀粉制备中的研究进行总结, 综述了6种物理技术的基本原理, 并阐述了物理技术对淀粉结构及辛烯基琥珀酸酯化淀粉的制备与功能特性的影响。

关键词: 淀粉改性; 物理技术; 辛烯基琥珀酸酯 (OSA); 结构特性

文章编号: 1673-9078(2024)05-313-324

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.5.0619

Research Progress on the Effects of Physical Techniques on Starch Structure and Preparation of OSA-esterified Starch and Its Functional Properties

LI Dehai^{1,2*}, WANG Nannan¹, YANG Fan¹, WANG Zetong¹, BAO Yihong^{1,2}, WANG Peng³

(1. School of Life Sciences, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China) (2. Key Laboratory of Forest Food Resource Utilization in Heilongjiang Province, Harbin 150040, China) (3. Huadi Group Co. Ltd., Beijing 100195, China)

Abstract: Starch is a widely available and versatile resource, but its natural properties have limitations that restrict its applications. Therefore, research surrounding modified starch has drawn significant attention. Studies have shown that octenyl succinic anhydride (OSA)-esterified starch exhibits unique amphiphilicity, improving its hydrophobicity and emulsifying properties. However, the efficiency of traditional methods for preparing OSA-esterified starch is low, and the functional

引文格式:

李德海, 王楠楠, 杨帆, 等. 物理技术对淀粉结构及OSA酯化淀粉的制备与功能特性影响的研究进展[J]. 现代食品科技, 2024, 40(5): 313-324.

LI Dehai, WANG Nannan, YANG Fan, et al. Research progress on the effects of physical techniques on starch structure and preparation of OSA-esterified starch and its functional properties [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(5): 313-324.

收稿日期: 2023-05-24

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (LH2022C007; C2015062); 黑龙江省高等教育教学改革项目 (SJGY20210021); 黑龙江省“百千万”工程科技重大专项 (2020ZX07B01-3); 哈尔滨市科技局创新研究基金 (2017RAQXJ091)

作者简介: 李德海 (1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品化学及植物有效成分, E-mail: lidehaineau@163.com

properties of esterified starch do not meet optimal application requirements. Consequently, the preparation of high-quality esterified starch has remained a research focus. In recent years, physical techniques have been widely used as environmentally friendly and efficient methods for modifying starch. Pretreating natural starch with physical techniques has been to facilitate the preparation of esterified starch. The disruption of starch granule structure by physical techniques increases the number of esterification sites and improves esterification efficiency. Furthermore, the functional properties of esterified starch can be further improved by pretreatment with physical techniques, thereby promoting its practical applications. This article summarizes research concerning six physical techniques, including ultrasonication, pulsed electric fields, high hydrostatic pressure, atmospheric plasma jets, dynamic high-pressure microfluidization, and ball milling, for the preparation of OSA-esterified starch. The basic principles of these physical techniques are overviewed, and their effects on the structure, preparation, and functional properties of starch and OSA-esterified starch are discussed.

Key words: starch modification; physical techniques; octenylsuccinic anhydride (OSA); structural characteristics

淀粉是由葡萄糖分子聚合而成的高分子碳水化合物,大量存在于植物的种子、根、茎、叶、果实甚至花粉中,是人类饮食中的主要能量来源^[1]。淀粉主要由直链淀粉和支链淀粉组成,它们具有不同的性质与功能。直链淀粉具有很高的逆行倾向,并产生坚韧的凝胶和坚固的薄膜。相比之下,分散在水中的支链淀粉更稳定,并产生软凝胶和弱膜。直链淀粉和支链淀粉之间的缠结,以及蛋白质、脂质和磷脂的存在,在确定淀粉功能特性方面起着重要作用^[2]。目前淀粉在食品工业中已被广泛用作增稠剂、乳化剂、稳定剂、胶凝剂等。除了食品用途外,淀粉还可作为纸张、塑料、纺织品和粘合剂的原料^[3]。然而,由于天然淀粉的一些固有属性,如稳定性差、溶解性差、乳化性不足、耐化学和机械性能不足等,严重限制了淀粉的应用^[4]。因此,为了提高淀粉的性能并拓宽其应用范围,有必要通过化学、物理或酶法对淀粉进行改性。

酯化是改变淀粉颗粒结构和改善其应用最重要的化学方法之一,并且高取代度酯化淀粉可显著改善食品品质。目前辛烯基琥珀酸酐(Octenyl Succinic Anhydride, OSA)是食品工业中最常用的淀粉改性化学试剂,OSA改性淀粉是一种酯化淀粉,该反应是将羟基部分取代为疏水取代基,从而使淀粉具有两亲性和界面性能^[1]。OSA改性淀粉具有良好的乳化稳定性和增稠性,广泛应用于许多食品、化妆品和制药产品中^[5]。然而,由于OSA是一种油性物质,在水中的溶解度很低,很难与淀粉悬浮液良好接触,并且反应位点仅限于淀粉颗粒表面。此外,淀粉是一种具有厚壳和致密晶体结构的多晶聚合物。在正常条件下,水和试剂很难进入淀粉颗粒,颗粒间取代基的分布不均匀,导致颗粒形态

淀粉与OSA之间不能均匀的反应,酯化反应效率低^[6]。所以采用水相法、有机溶剂法以及干法传统工艺制备的OSA改性淀粉质量较差。因此,如何制备高质量的OSA改性淀粉成为研究的热点。随着食品和非食品行业中的“绿色加工”受到越来越多的关注,许多研究人员已开始关注用于生产OSA淀粉的安全、环保和节能技术,相比之下,物理加工技术环保高效,不会产生化学残留,因此被广泛应用于改性淀粉的生产中^[7]。

物理技术是通过影响食品分子的非共价键,即疏水键、离子键、氢键及电价键,从而改变淀粉的颗粒结构,并破坏食品中的微生物和致病菌。物理技术可以满足消费者对安全以及最低加工食品的需求,有效地消灭大多数病原微生物,有助于保留食品的色泽、味道、质地以及保存必要的营养物质^[8]。此外,物理技术对环境友好、加工耗能与污染排放少,且无化学试剂副产物,所以在改性淀粉的制备中广受欢迎^[9]。常见的物理技术包括超声波技术、脉冲电场技术、常压等离子体技术、动态高压微流化技术、辐照技术、球磨技术和高压技术等^[10]。目前,物理技术改性淀粉的实验性文章已报道许多,已有一些关于物理技术改性淀粉的综述,但物理技术对淀粉结构及OSA酯化淀粉的制备与功能特性的影响尚未得到系统的综述。淀粉的结构决定了其功能特性,功能特性影响淀粉的应用。因此,本综述概述了物理技术对淀粉结构及OSA酯化淀粉的制备与功能特性的影响进行总结,分析超声波、脉冲电场、超高压、常压冷等离子体射流、动态高压微流化、球磨技术的改性原理,以及是否对酯化改性有辅助作用。

1 物理技术对OSA酯化淀粉制备效果影响的研究

1.1 超声波技术

超声波是一种频率高于人类听力阈值 (>20 kHz) 的机械波, 广泛应用于食品工业, 包括食品保存和加工、乳化、淀粉包合物和淀粉基食用膜的形成等。此外, 超声波可以促进淀粉的化学或酶改性^[4]。超声波可以分为三个频率范围, 包括功率超声 (20~100 kHz)、高频超声 (100 kHz~1 MHz) 和诊断超声 (1~500 MHz)。与超声频率相关的物理和化学现象包括搅拌、振动、压力、冲击波、剪切力、微射流、压缩和稀疏、声流、空化和自由基形成^[11]。

1.1.1 超声波技术原理

超声波技术辅助淀粉酯化改性过程通常在液体系统中进行, 因此其主要机制是空化效应 (如图 1 所示), 空化过程包括声波引起的系统压缩和膨胀循环, 导致气泡的形成, 淀粉颗粒受到攻击, 随后迅速发生膨胀破裂, 并产生反应性自由基。气泡破裂产生的能量会升高温度和压力, 从而破坏淀粉-聚合物链网络, 影响结构和物理化学性质。除了空化效应外, 超声波处理还会产生微射流、剪切力和湍流等作用^[12,13]。

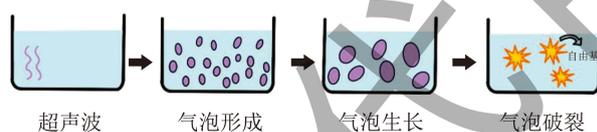


图 1 超声波空化效应的示意图

Fig.1 Schematic diagram of ultrasonic cavitation effect

1.1.2 超声波技术对淀粉结构及其与OSA酯化反应效率的影响

超声波技术对淀粉的结构具有显著影响, 淀粉颗粒在超声波处理产生的机械剪切力、空化效应和强大的冲击波的作用下崩解, 导致直链淀粉链的释放。并且超声波处理可以分离支链淀粉外层的分支, 因此经超声波处理后直链淀粉含量显著增加^[14]。此外, 空化效应产生的局部高温高压环境会使淀粉颗粒表面出现小裂缝和凹陷, 分子内链断裂, 颗粒尺寸减小^[6,15]。

这种现象在木薯淀粉中也有发现 (如图 2)^[16], 经 100 W 超声处理后, 淀粉颗粒表面变粗糙, 并出现一些凹陷; 300 W 超声处理后, 淀粉颗粒表面产

生凸起, 有碎屑黏附; 当超声功率为 400~600 W 时, 淀粉颗粒严重变形, 表面黏附的碎片增多^[16]。此外, 超声波处理对淀粉颗粒的破坏也会促进水分子向淀粉颗粒内部扩散, 尤其是向无定形区域的扩散, 从而导致晶体结构断裂。因此, 经超声波处理后, 淀粉的相对结晶度显著降低, 但淀粉的结晶类型没有发生改变^[17]。在超声辅助制备辛烯基琥珀酸酐改性玉米淀粉的研究中就有发现, 经超声波处理 30~60 min 后, 淀粉的相对结晶度显著降低^[5]。

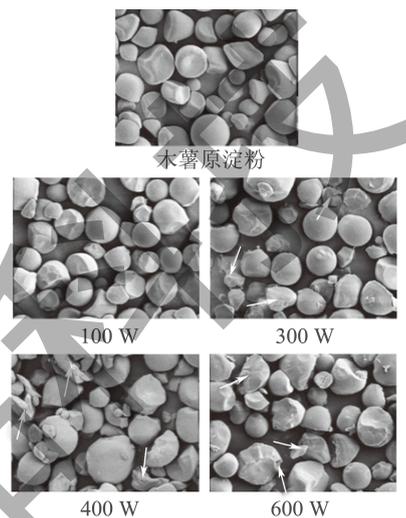


图 2 不同超声处理功率对木薯原淀粉颗粒形貌的影响

Fig.2 Effect of different ultrasonic treatment power on the morphology of cassava raw starch particles

超声波技术对淀粉结构的破坏也会促进酯化反应的进行。一方面, 超声空化可以消除淀粉颗粒内部的空气, 促进试剂进入内部通道, 从而提高反应效率。另一方面, 超声波对淀粉颗粒产生的机械化学效应, 可以促进自由基的产生, 增加淀粉分子的自由能, 并导致晶体位错的增加和移动。淀粉颗粒中机械化学活性位点的增加, 有利于 OSA 与淀粉分子的均匀反应。此外, 当超声作用于 OSA 时, 超声空化产生的高温和高压环境会破坏和分散悬浮在悬浮液上的 OSA 液滴, 使 OSA 液滴变小, 更容易进入淀粉颗粒, 因此超声辅助处理可以提高酯化效率, 有效地缩短反应时间^[5]。例如, 在超声辅助辛烯基琥珀酸酐改性红木种子淀粉的研究中发现, 超声波技术增加了每个脱水葡萄糖单元的平均取代基数量, 有利于 OSA 渗透到红木淀粉颗粒中, 甚至渗透到结晶区域, 因此可以提高酯化效率^[18]。在超声辅助制备辛烯基琥珀酸酐改性玉米淀粉中发现, 超声波可以适度地辅助酯化反应, 有效地缩短反应时间, 并且经超声处理后的酯化淀粉的取代度显著提高^[6]。

1.1.3 超声波技术对OSA酯化淀粉特性的影响

超声预处理后的OSA酯化淀粉糊化温度显著升高,峰值粘度及热糊粘度降低。经超声处理后OSA酯化淀粉中的取代基分布更均匀,在单个颗粒内部和OS基团之间存在疏水相互作用,从而限制了单个颗粒的溶胀,使糊化温度升高进而导致淀粉的峰值粘度及热糊粘度降低^[6]。在胭脂树种子淀粉中就有发现,经超声处理后的酯化淀粉的糊化温度升高,峰值粘度随着超声时间的增加而降低^[18]。在超声辅助辛烯基琥珀酸酐改性玉米淀粉的研究中也发现,与传统方法制备的酯化淀粉相比,经超声处理下制备的酯化淀粉具有较高的糊化温度,峰值黏度、热糊黏度以及最终黏度较低^[6]。此外,短时间的超声处理会导致水分离比例降低,从而改善OSA酯化淀粉的冻融稳定性。这是由于经过超声处理一定时间后淀粉分子的降解及直链淀粉含量的增加。但是,超声处理时间过长,会导致大量淀粉分子降解,直链淀粉分子链变短,水容易沉淀。因此,适当的超声处理才可以提高淀粉颗粒的冻融稳定性^[5]。此外,研究发现超声辅助OSA改性可以显著提高淀粉的乳化性能以及乳液的贮藏稳定性。经超声处理后,乳液电位的绝对值增加,液滴之间的静电排斥作用增强,并且超声处理可以产生空间位阻,使乳液内部网络结构更稳定,可以抵抗外部的剪切力作用。因此,经超声处理后的OSA酯化淀粉乳化性能显著提高^[19]。

1.2 脉冲电场技术

脉冲电场(Pulsed Electric Fields, PEF)处理是一种新型的食品加工技术,它是以较高的电场强度、较短的脉冲宽度和较高的脉冲频率对两个电极间的流态物料反复施加高电压的短脉冲进行处理的过程。PEF技术可以杀死大多数致病或腐败微生物,使酶失活,并最大限度地减少食物的风味、色泽、质地、营养成分和不耐热功能成分的损失^[20]。

1.2.1 脉冲电场技术原理

PEF处理系统如图3所示,主要由高压脉冲电源、处理室、流体处理系统以及控制和监控系统组成^[21]。在PEF处理期间,高压脉冲电源与处理室的两个电极相连,在处理室流道内产生均匀的脉冲电场,淀粉样品通过泵输送到处理室内两个电极之间的有效处理区域进行脉冲电场处理,流量也由泵控制,此泵同时又与计算机相连,进行定时监控。内

部高压电极以及外部接地电极均通过循环的冷却水来控制电极温度^[22]。淀粉分子在高压脉冲的作用下,化学键发生断裂,从而导致淀粉分子内外结构的变化,进而影响其功能特性,达到改性的目的^[23]。

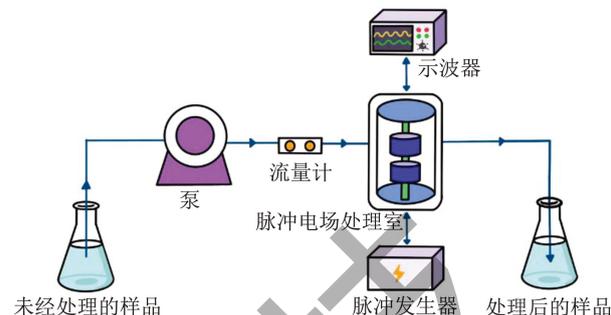


图3 脉冲电场(PEE)系统的示意图

Fig.3 Schematic diagram of pulsed electric field (PEE) system

1.2.2 脉冲电场技术对淀粉结构及其与OSA酯化反应效率的影响

经PEE处理后,淀粉颗粒的外部结构受损,使颗粒内部更有效地吸水和膨胀,导致淀粉颗粒的聚集,从而使淀粉颗粒尺寸增加。淀粉颗粒结构的受损也会导致结晶区域的破坏,并且随电场强度的增加,结晶区域受损越严重。因此,经PEE处理后,淀粉的相对结晶度也会降低^[20]。此外,在PEE辅助酯化马铃薯淀粉的研究中还发现,酯化和PEF的结合加剧了淀粉颗粒表面损伤的程度,损伤的程度与PEF强度成正比。较低电强度的PEF辅助OSA改性,与通过常规方法合成的OSA酯化淀粉相比,在形状和尺寸上没有显著的变化,但PEE处理时的电能可以产生不可逆的电穿孔,导致表面损伤,所以在外观上可以检测到粗糙度。随着电强度的增加,淀粉分子间氢键被破坏,淀粉结构出现更多变形,淀粉颗粒上出现更多的突起和凹坑^[24]。在糯玉米淀粉中也发现了PEF引起的类似变化,PEF辅助酯化比单独PEF或单独常规酯化对淀粉表面造成更大的损伤^[25]。此外,PEF和酯化对淀粉的晶体结构具有协同破坏作用,PEF辅助酯化可以更好地将OSA基团引入淀粉中,并进一步破坏晶体结构,因此经PEF辅助制备的OSA酯化淀粉比常规方法制备OSA酯化淀粉具有更低的相对结晶度^[25]。在马铃薯淀粉中就有发现,PEF辅助制备的OSA酯化马铃薯淀粉的相对结晶度随着PEF强度从2 kV/cm增加到5 kV/cm而显著下降,当PEF强度增加到6 kV/cm,结晶区域受损更严重^[7]。在脉冲电场辅助乙酰化木薯淀粉的研究中也有类似发现^[26]。

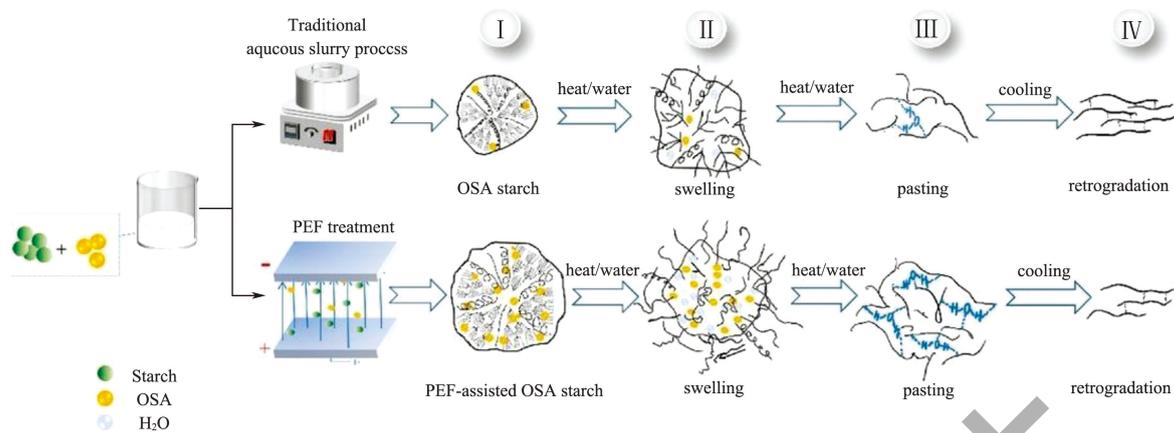


图4 脉冲电场 (PEF) 辅助辛烯基琥珀酰化淀粉的结构 - 功能关系示意图

Fig.4 Schematic diagram of the structure-function relationship of octenylsuccinylated starch assisted by pulsed electric field (PEF)

PEE 对淀粉结构的破坏也会促进酯化反应的进行。PEF 辅助 OSA 改性淀粉的结构 - 功能关系示意图如图 4 所示^[7], 研究表明 PEF 辅助酯化是通过破坏淀粉颗粒表面和晶体结构来提供更多的酯化位点, 从而提高了淀粉的酯化效率。PEF 辅助酯化加剧了淀粉颗粒螺旋结构的不规则堆积或分解。因此, 随着 PEF 强度的增加, PEF 辅助的 OSA 淀粉形成了更无序的分子结构, 使淀粉羟基更容易与 OSA 分子连接, 从而提高淀粉的取代度^[7,25]。在 PEE 辅助 OSA 改性马铃薯淀粉的研究中就有发现, 经 PEE 处理后的马铃薯酯化淀粉取代度和反应效率分别从 0.010 2 增加到 0.019 0 和从 43.3% 增加到 82.4%^[7]。在 PEE 辅助酯化小麦淀粉的研究中也有类似发现, 经 PEE 处理后酯化淀粉的取代度显著提高^[27]。

1.2.3 脉冲电场技术对 OSA 酯化淀粉特性的影响

经 PEF 处理后, OSA 酯化淀粉的糊化温度显著降低, 而较低的糊化温度, 可以加速淀粉在水中的溶胀和破裂, 以获得良好的功能特性。因此, 淀粉的糊化温度越低, 糊化性能越好。在 PEF 辅助酯化马铃薯淀粉的研究中观察到类似现象, 当 PEF 强度从 2 kV/cm 增加到 5 kV/cm 时, 糊化温度稳定下降。并且在 5 kV/cm 的 PEF 强度下, 糊化温度的变化最明显^[7]。此外, PEF 辅助 OSA 改性也会显著改善淀粉颗粒的乳化性能, 是由于乳液的粘度随着 PEF 强度的增加而增加, 而高乳液粘度可以减缓液滴的自由运动, 减少液滴之间的碰撞, 因此乳液的稳定性显著提高^[25]。在脉冲电场辅助酯化马铃薯淀粉的研究中就有类似发现, 经 PEF 辅助的乙酰化淀粉的乳状液更稳定。此外, PEE 辅助 OSA 改性可以极大

改善淀粉的冻融稳定性。冻融稳定性是指淀粉凝胶在重复的冻融循环中保持水分子的能力, 而脱水值越高, 冻融稳定性越差^[28]。在脉冲电场辅助酯化改性大 A 型和小 B 型小麦淀粉颗粒的研究中就有发现, PEE 辅助酯化后的两种晶型淀粉的脱水率分别为 22.76% 和 3.85%, 低于其天然淀粉, 尤其是小 B 型小麦淀粉。主要是由于直链淀粉和支链淀粉链中乙酰基的引入造成了体积阻碍, 并有助于保留水分子, 从而提高冻融稳定性^[27]。在木薯淀粉中也发现, PEF 辅助乙酰化淀粉的冻融稳定性优于传统方法制备的乙酰化淀粉。

1.3 超高压技术

超高压技术 (Ultrahigh Pressure, UHP), 也称为高静水压技术 (High Hydrostatic Pressure, HHP), 是一种非热物理加工技术, 对环境又好且易于控制, 可以有效的灭活病原微生物, 同时可以最大限度的地减少食品中营养成分和功能成分的损失。

1.3.1 超高压技术原理

HHP 对淀粉的影响符合机械化学理论的三个阶段, 包括应力阶段、聚合阶段及凝聚阶段。HHP 对淀粉的机械化学作用, 使水分子及其他试剂更容易进入淀粉内部, 从而提高淀粉的化学反应效率^[29]。此外, HHP 可以破坏或改变淀粉分子中的非共价相互作用 (如氢键和范德华力) 和共价键, 导致淀粉颗粒的长链分子受损, 使淀粉的结构和理化性质发生变化^[30,31]。

1.3.2 超高压技术对淀粉结构及其与 OSA 酯化反应效率的影响

HHP 处理可以显著影响淀粉的形态、内部微

观结构和有序的晶体结构^[29]，其对淀粉颗粒结构的影响主要取决于压力。在小于 500 MPa 的压力处理下，淀粉没有显著的形态变化，当压力增加到 600 MPa 时，淀粉的形态结构完全被破坏^[29,32]。淀粉的表面结构被破坏后，颗粒内部吸收水分并发生膨胀，颗粒聚集导致淀粉颗粒尺寸增大。在高静水压辅助 OSA 改性莲子淀粉的研究中就有发现，经高静水压处理后，淀粉颗粒的尺寸显著增加^[33]。此外，HHP 处理还会影响淀粉的结晶度及淀粉内部的结晶结构，并且相对结晶度的下降范围随压力的增加而增加。在玉米淀粉就观察到类似现象，当压力超过 350 MPa 时，淀粉的结晶度显著降低^[29]。还有研究发现，天然莲子淀粉是一种 C 型淀粉，经 HHP 处理后莲子淀粉从 C 型转变为 B 型^[32,33]。此外，经 HHP 处理后淀粉分子的键伸缩能、键角弯曲能和二面体扭转能也随压力的增加降低，导致淀粉分子的平均分子量降低^[34]。

超高压技术对淀粉结构的破坏也可以提高 OSA 在淀粉中的取代度，进而提高反应效率。HHP 对淀粉具有显著的机械化学作用，可以增加淀粉分子的活性位点。同时，淀粉颗粒的反应比表面积增大，使 OSA 更容易进入淀粉颗粒内部进行反应，提高了 OSA 和淀粉分子之间反应的均匀性。因此，经超高压处理后酯化淀粉的取代度及反应效率显著提高。在高压辅助制备乙酰化玉米淀粉的研究中也有类似发现，在 300 MPa 的压力下淀粉的取代度显著增加，并且将压力水平升高到 400 MPa 进一步提高了反应效率^[35]。

1.3.3 超高压技术对 OSA 酯化淀粉特性的影响

经超高压处理后，淀粉的溶解度和溶胀力随压力的增加而降低。溶解度和溶胀力表明淀粉颗粒的无定形和结晶结构域内淀粉链之间的相互作用程度，由于在超高压的作用下，淀粉颗粒的直链淀粉有序重排，阻止了淀粉颗粒的溶解和溶胀。因此，经超高压处理后淀粉的溶解度及溶胀力显著降低^[32,36]。此外，超高压处理也会影响淀粉的糊化温度及粘度。在玉米淀粉中发现，经 200 MPa 的超高压处理，淀粉的峰值粘度和最终粘度增加，糊化温度降低。当压力为 350 MPa 时，淀粉的峰值黏度显著降低，糊化温度增加，说明淀粉颗粒的内部结构趋于有序。当压力为 500 MPa 时，淀粉的峰值黏度达到最大值，这表明这些淀粉颗粒的结构最疏松，淀粉分子易于水合。当压力为 600 MPa 时，淀粉

的峰值黏度、最终黏度及糊化温度显著降低，这表明这些淀粉颗粒严重受损，淀粉分子在该压力下断裂^[29]。此外，超高压对淀粉的吸水率也具有显著影响，高压对淀粉结构的破坏，使水容易渗透到分子中，随着水的渗透，水分子与直链淀粉和支链淀粉的游离羟基之间形成氢键，从而导致吸水率增加^[36]。

1.4 常压等离子体射流技术

等离子体是仅次于固体、液体和气体的第四种物质状态，被定义为中性电离气体。它是一种由未结合的正负粒子组成的介质，总电荷大致为零^[37]。等离子体的粒子包括电子、光子、正负离子、自由基、原子和激发或非激发分子。通常有两种类型的等离子体，热等离子体和非热等离子体。热等离子体是在高压下获得的，并且需要大量功率才能观察到。非热等离子体是在较低的压力下获得并且使用较少的功率，可以通过低压气体中的放电产生^[38]。例如，电晕放电、介质阻挡放电、微波放电、滑动电弧和等离子体射流^[39]。

1.4.1 常压等离子体射流技术原理

等离子体物种对淀粉分子的改性作用是通过三种不同机制来实现的，分别是交联、解聚和等离子体蚀刻。交联发生在淀粉分子的聚合物链之间，由等离子体生成过程中形成的自由基和高能电子诱导。解聚过程受电离过程的影响，电离在解聚机理中起着最重要的作用，从而导致淀粉的改性。等离子体蚀刻是通过物理溅射或化学反应选择性地蚀刻表面材料，增加了基材的表面能，水通过蚀刻表面渗透到淀粉中提高了亲水性^[12]。除了这三种机制外，等离子体处理向淀粉中引入更多的亲水基团也可导致淀粉改性^[40]。

1.4.2 常压等离子体射流技术对淀粉结构及其与 OSA 酯化反应效率的影响

常压等离子体射流处理可以改变淀粉颗粒的形状及表面形态。在木薯淀粉中就有发现，当等离子体处理 3 min 时，一些圆形淀粉颗粒破碎成不规则的小碎片。等离子体预处理 5、10 和 15 min 后，淀粉发生严重变形，大部分淀粉颗粒呈微小团块，淀粉表面变得粗糙^[41]。并且在等离子体改性香蕉淀粉的研究中也有类似发现^[42]。此外，常压等离子体处理也会导致淀粉分子断裂，双螺旋结构解聚，使结晶度降低^[37]。在马铃薯淀粉中也发现，经常

压等离子体射流处理后, 马铃薯淀粉的结晶度显著降低^[43]。

常压等离子体射流对淀粉结构的破坏可以提高 OSA 酯化淀粉的取代度及反应效率, 如图 5 所示^[41], 常压等离子体处理过的水含有活性物质混合物可以蚀刻淀粉颗粒的表面, 导致淀粉颗粒表面不同程度的碎裂, 这是淀粉形态变化的主要原因。此外, 在常压等离子体处理期间, 淀粉的双螺旋结构丢失, 增加了淀粉和 OSA 之间反应的表面积, 有助于 OSA 渗透到淀粉颗粒内部, 达到其分子链。因此, 淀粉和 OSA 之间的酯化作用增强。除了蚀刻效果外, 等离子体处理可以向淀粉中引入更多亲水基团, 如羟基。反应过程中, OSA 的五元环被打开, 形成两个亲水基团(羧基)和一个疏水基团, 其中一个羧基与淀粉分子的羟基发生脱水缩合反应, 形成酯键。等离子体处理后淀粉分子亲水基团(羟基)的增加可以促进缩合反应, 使更多的 OSA 将附着到淀粉分子上。因此改性淀粉的取代度及反应效率显著提高^[41]。

1.4.3 常压等离子体射流技术对 OSA 酯化淀粉特性的影响

等离子体处理对酯化淀粉的特性会产生显著影响, 不同强度的等离子体处理会使淀粉解聚, 从而产生小分子片段和亲水官能团, 导致淀粉的粘度降低, 溶解度和淀粉糊透明度增加^[44]。在常压等离

子体射流预处理促进辛烯基琥珀酸酐改性木薯淀粉的研究中发现, 经等离子体处理后, 淀粉的黏度下降^[41]。在等离子体处理的马铃薯淀粉中也观察到了类似的结果^[45]。此外, 在等离子体改性淀粉中还发现, 经等离子体辅助酯化后的淀粉分子间的静电相互作用增强, 而静电相互作用是维持乳液稳定性的一个重要因素, 因此经等离子体处理后淀粉的乳化性能提高, 可以产生更稳定的乳液^[41]。

1.5 动态高压微流化技术

动态高压微流体化 (Dynamic High-pressure Microfluidization, DHPM) 是一种新兴的非热均质化技术, 具有处理时间短、环境友好、营养成分损失少和适合大规模食品生产的优点。目前, DHPM 广泛应用于食品、医药和化妆品的生产, 并用于修饰生物大分子和材料的物理化学、结构和功能特性^[46]。

1.5.1 动态高压微流化技术原理

DHPM 改性淀粉的原理是通过在交互室的微通道内形成高速射流, 使流体在短时间内受到一系列高速冲击, 包括高频振动、强剪切、瞬时压降和流体动力空化。DHPM 的压力水平高达 200 MPa, 且处理时间短, 并能实现连续性操作。因此与传统均质化相比, 显示出更大的能量密度和非常短的处理时间^[47]。

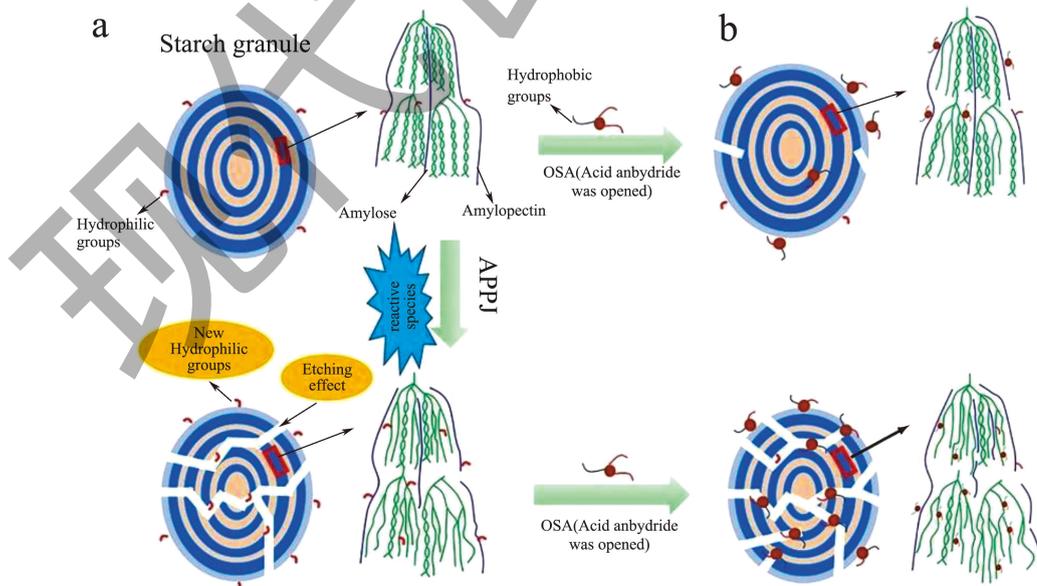


图 5 常压等离子体预处理以提高淀粉和 OSA 之间的反应效率的示意图

Fig.5 Schematic diagram of atmospheric plasma pretreatment to improve the reaction efficiency between starch and OSA

1.5.2 动态高压微流化技术对淀粉结构及其与 OSA 酯化反应效率的影响

DHPM 处理能够显著地破坏淀粉的表观结构, 在 DHPM 辅助辛烯基琥珀酸酐改性大米淀粉的研究中发现 (如图 6)^[48], 大米淀粉经 60 MPa 微射流处理后颗粒形状和表面没有显著变化, 但是一些大颗粒淀粉明显破碎成不规则的小颗粒。在 120 MPa 下小颗粒淀粉相互粘附。在 180 MPa 压力处理下, 淀粉呈现出严重的损伤, 完全失去了原始的颗粒形态, 并且淀粉颗粒的表面上呈现出块状结构^[48]。在 DHPM 改性玉米直链淀粉的研究中也有类似发现^[49]。此外, 在 DHPM 处理过程中, 强大的机械力破坏了氢键和淀粉链, 导致淀粉内部晶体结构严重受损, 但是不会导致淀粉晶型的改变^[50]。在玉米直链淀粉的 DHPM 改性中也发现, 经 DHPM 不同压力处理后, 玉米直链淀粉晶体类型没有发生改变, 但特征衍射峰强度减弱, 导致结晶度下降。说明 DHPM 对淀粉的影响主要发生在淀粉颗粒内部的非结晶区域或不完全结晶部分。

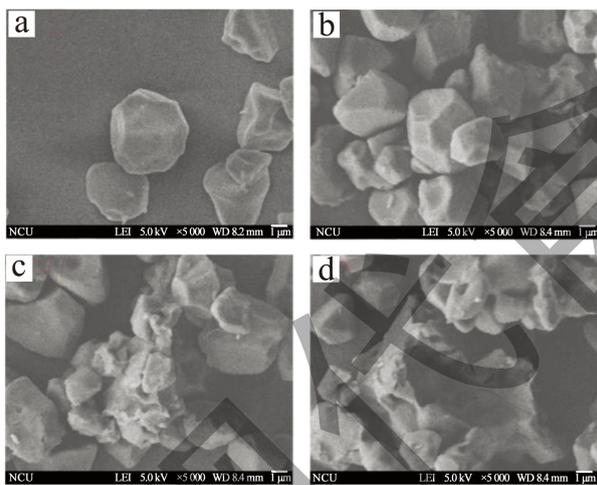


图 6 动态高压微流化对淀粉颗粒形貌的影响

Fig.6 Effect of dynamic high pressure microfluidization on the morphology of starch particles

注: (a) Native-RS; (b) 60-RS; (c) 120-RS; (d) 180-RS。

DHPM 处理对淀粉结构的破坏可以使 OSA 改性淀粉的取代度及反应效率显著提高。在 DHPM 处理过程中, 淀粉颗粒受到巨大的瞬时压力, 使淀粉颗粒形貌被破坏, 表面变得粗糙, 并在不同程度上减小了颗粒大小。淀粉表面结构的破坏使其暴露出更多的活性羟基, 增加了 OSA 基团和淀粉基团之间的反应概率, 从而提高取代度及反应效率^[51]。在

大米淀粉中发现, OSA 酯化淀粉的取代度为 0.018, 而经 DHPM 预处理后的酯化淀粉取代度在 60、120 和 180 MPa 的 DHPM 压力下分别测得 0.021、0.024 和 0.026^[48]。因此, 经 DHPM 处理后, 酯化淀粉的取代度随压力的增加而增大。

1.5.3 动态高压微流化技术对 OSA 酯化淀粉特性的影响

DHPM 对酯化淀粉的特性会产生显著影响, 经 DHPM 处理后淀粉的糊化温度降低。研究表明, 在小于 70 MPa 的压力水平处理下淀粉的糊化特性无明显变化, DHPM 的压力水平从 70 MPa 增加到 180 MPa, 淀粉的糊化程度随压力的增加而增大^[51]。此外, DHPM 处理可以显著增强淀粉的水合性能, 一方面, DHPM 处理产生极高的剪切应力使颗粒的尺寸减小。另一方面, 在相互作用室出口处的瞬间压力释放使颗粒膨胀, 在纤维基质内部产生微孔或空腔, 并打开细胞壁微观结构。这两种作用使细胞壁暴露出更多的水结合位点, 从而促进了淀粉的水合特性^[52]。在马铃薯淀粉中还发现, 经 DHPM 处理可以降低直链淀粉的透明度, DHPM 促进直链淀粉分子间发生缔合, 使光线发生散射, 减弱了光穿透, 从而导致淀粉糊透明度减小^[49]。此外, 在 DHPM 辅助辛烯基琥珀酸酐改性大米淀粉的研究中还发现, 经 DHPM 处理后淀粉的峰值粘度、乳化活性和乳化稳定性明显升高, 但糊化温度较低^[48]。这些结果表明, DHPM 可以作为一种辅助淀粉化学改性的有效方法。

1.6 球磨技术

球磨技术作为一种经济高效、环保且不需要化学或生物制剂技术的处理方法, 被认为是调节淀粉特性的有效方法之一^[53]。与其他非热处理相比, 球磨能够精细研磨淀粉颗粒, 并确保更高的安全性、简单性、成本效益等^[54]。此外, 球磨处理还可以增强淀粉的化学反应性, 从而促进淀粉的改性, 如酯化。球磨改性淀粉可用于各种应用, 如乳化剂、脂肪替代品和包封所需化合物等^[55]。

1.6.1 球磨技术原理

球磨技术是通过机械力对淀粉颗粒进行处理, 产生的冲击力、剪切力和摩擦力的组合效应 (如图 7) 改变了淀粉的结构及特性^[56]。由于球的运动, 产生的动能作用在淀粉颗粒上, 破坏淀粉分子的化学键并导致颗粒尺寸减小。在这个过程中还会发生连续的质量和能量传递, 从而会破坏淀粉颗粒结构^[55]。

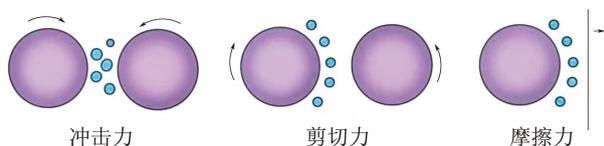


图7 球磨技术反应原理的示意图

Fig.7 Schematic diagram of the reaction principle of ball milling technology

1.6.2 球磨技术对淀粉结构及其与OSA酯化反应效率的影响

经球磨处理后，淀粉的颗粒形态发生了显著变化。并且球磨协同酯化改性还可以加剧淀粉颗粒表面损伤的程度，随着球磨时间的增加，淀粉颗粒的表面受损越严重^[55]。在糯米淀粉中观察到，经 20 min 的球磨处理，淀粉颗粒轻微受损，表面由光滑变粗糙，但仍保持颗粒完整性。当球磨持续 60 min 时，淀粉颗粒表面出现明显的凹槽，大多数颗粒变形。同时，还发现了一些从颗粒外层剥离的小碎片^[53]。在球磨大米淀粉和小麦淀粉中也发现了类似的现象^[57,58]。此外，由于球磨处理产生的机械力作用使淀粉的氢键断裂，破坏了双螺旋的结晶排列，也会导致淀粉晶体结构被破坏，结晶度降低。

球磨技术还可以促进酯化反应的进行，在机械作用的强烈冲击下，淀粉颗粒的结构被破坏，结晶区域被降解，氢键被破坏，导致更多活性羟基暴露，从而促进酯化反应的进行。并且淀粉的取代度随球磨处理时间的延长而增加^[59]。在球磨辅助酯化改性棕榈芋淀粉的研究中发现，经球磨处理后，酯化淀粉的取代度显著提高。在糯米淀粉中也发现，经球磨处理后酯化淀粉的取代度及反应效率显著提高^[55]。

1.6.3 球磨技术对OSA酯化淀粉特性的影响

经球磨处理后，酯化淀粉的糊化温度随球磨时间的增加而降低，由于球磨导致淀粉颗粒结构受损，使水分子更容易渗透到淀粉颗粒中。因此，淀粉结构在水性介质中对热引起的溶胀和断裂表现出较弱的抵抗力，导致淀粉在较低温度下糊化^[56]。此外，经球磨处理后的酯化淀粉还具有很强的乳化能力，并提高了乳液的稳定性^[54]。在球磨结合 OSA 改性棕榈淀粉的研究中发现，复合改性淀粉对水包油乳液具有最大的乳化能力和最好的稳定性。主要原因是复合改性淀粉具有破坏的晶体结构和较高的 DS 值，表现出较强的表面活性和较高的乳液粘度，形成小的 O/W 液滴，并阻止液滴聚结^[59]。在球磨结合

OSA 改性大米淀粉的研究中也有类似发现^[55]。此外，球磨辅助 OSA 改性引起颗粒结构的破坏及酯化效率的提高，还会使淀粉的溶胀力、溶解度、冻融稳定性增强。

2 物理技术辅助OSA酯化淀粉制备时存在的问题及研究对策

2.1 物理技术辅助OSA酯化淀粉制备时存在的问题

物理技术的应用在淀粉改性方面具有巨大的潜力和优势，尤其在 OSA 酯化淀粉制备中促进酯化反应效率，改善了酯化淀粉的特性。但是物理技术在淀粉改性方面的应用仍存在一些问题，还需要研究者们不断地探究与完善。首先，有些物理技术在淀粉改性上的研究表较少，如脉冲电场技术，目前仅有在玉米淀粉和小米淀粉改性研究，其他淀粉改性研究没有见报道，而淀粉的种类繁多，对于不同类型的淀粉，改性的结果可能不同，因此有必要进行具体研究以增加可用数据。其次，一些物理技术虽然是非热技术，但在对淀粉进行改性时仍然可以产生大量的热量，导致温度显著升高，这可能会对淀粉或其他成分造成不良影响，成为了淀粉改性应用中的重要限制。例如，超声波技术在处理淀粉过程中由于机械效应和空化效应容易产生热量使温度升高，会严重影响淀粉改性反应和性质，因此限制了超声波技术在淀粉改性中的应用。最后，有些物理技术存在设备成本高及耗能高等问题，并且对于淀粉改性的应用仍然仅限于实验室规模，还没有实现工业化的大规模使用。与其他淀粉改性技术相比，超高压技术、冷等离子体技术的设备成本很高，并且维护也非常昂贵，极大的限制了该技术在大规模应用中的使用。

2.2 解决对策及研究方向

对于一些物理技术，值得进行更多的研究，研究其辅助各种淀粉的化学改性对淀粉的影响。需要更多的工作利用物理技术来辅助化学反应以提高反应效率，这对食品应用及材料领域都具有潜在的利用价值。对于在改性过程中可能会产生热量，导致温度升高的技术，必须小心地控制淀粉悬浮液的温度以避免热效应。需要制定策略，增加一个有效的温度控制单元，以确保改性效果的稳定。对于工业

化生产困难的问题, 需要进一步研究物理技术与淀粉结构之间的相互作用机制及其对其性能的影响, 以及工艺参数的优化。了解设备的安装及能源消耗, 仔细评估选择最合适的设备进行安装。考虑到巨大的投资成本, 需要对物理技术的设施进行额外设计, 进而改进工艺机制使其更具成本效益, 从而实现工业化的大规模使用。此外, 物理技术无论是单独使用还是组合使用, 都有很大的潜力。在了解了每种技术的可能性、优点和缺点后, 可以将它们结合起来, 有望增强改性过程的潜力。可以通过选择合适的组合来补充不同的机制, 并减少一些限制。为了实现这一目标, 必须评估不同的组合策略, 考虑到每种技术机制、淀粉结构和特性的变化, 以及每种过程的进行方式。

3 结论

通过探究不同物理技术对淀粉结构及 OSA 酯化淀粉的制备与功能特性的影响, 可以为淀粉的应用提供更多的可能性和机会。淀粉经物理技术预处理后, 颗粒结构受损, 分子链解聚, 导致结构疏松和分子量降低, 使水分子及 OSA 基团进入其内部结构, 从而促进酯化反应的进行。物理技术对淀粉结构的改变也会影响淀粉的功能特性, 进一步拓展了淀粉的应用领域。尽管物理改性技术在辅助淀粉酯化改性方面表现出了巨大的潜力, 但仍有很大的研究和发展空间, 还需要研究者们进行不断地探究和完善, 以满足物理加工技术改性淀粉的应用需求。

参考文献

- [1] ALTUNA L, HERRERA M L, FORESTI M L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications: a review of recent literature [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 97-110.
- [2] ASHOGBO A O, AKINTAYO E T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: a review [J]. Starch - Stärke, 2014, 66(1-2): 41-57.
- [3] HAN Z, SHI R, SUN D W. Effects of novel physical processing techniques on the multi-structures of starch [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 126-135.
- [4] WU Z, QIAO D, ZHAO S, et al. Nonthermal physical modification of starch: an overview of recent research into structure and property alterations [J]. Int J Biol Macromol, 2022, 203: 153-175.
- [5] ZHANG Y, DAI Y, HOU H, et al. Ultrasound-assisted preparation of octenyl succinic anhydride modified starch and its influence mechanism on the quality [J]. Food Chem X, 2020, 5: 100077.
- [6] CHEN H M, HUANG Q, FU X, et al. Ultrasonic effect on the octenyl succinate starch synthesis and substitution patterns in starch granules [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 636-643.
- [7] CHEN B R, WEN Q H, ZENG X A, et al. Pulsed electric field assisted modification of octenyl succinylated potato starch and its influence on pasting properties [J]. Carbohydr Polym, 2021, 254: 117294.
- [8] BARBHUIYA R I, SINGHA P, SINGH S K. A comprehensive review on impact of non-thermal processing on the structural changes of food components [J]. Food Res Int, 2021, 149: 110647.
- [9] ALLAI F M, AZAD Z R A A, MIR N A, et al. Recent advances in non-thermal processing technologies for enhancing shelf life and improving food safety [J]. Applied Food Research, 2023, 3(1): 110258.
- [10] 段善海, 徐大庆, 缪铭. 物理法在淀粉改性中的研究进展 [J]. 食品科学, 2007(3): 361-366.
- [11] CHEN F, ZHANG M, YANG C H. Application of ultrasound technology in processing of ready-to-eat fresh food: a review [J]. Ultrason Sonochem, 2020, 63: 104953.
- [12] RAGHUNATHAN R, PANDISELVAM R, KOTHAKOTA A, et al. The application of emerging non-thermal technologies for the modification of cereal starches [J]. Lwt, 2021, 138: 110795.
- [13] MANIGLIA B C, CASTANHA N, ROJAS M L, et al. Emerging technologies to enhance starch performance [J]. Current Opinion in Food Science, 2021, 37: 26-36.
- [14] DING Y, XIAO Y, OUYANG Q, et al. Modulating the in vitro digestibility of chemically modified starch ingredient by a non-thermal processing technology of ultrasonic treatment [J]. Ultrason Sonochem, 2021, 70: 105350.
- [15] SUJKA M, JAMROZ J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 413-419.
- [16] 王宝珊, 张玉杰, 代养勇, 等. 超声辅助制备辛烯基琥珀酸淀粉酯及其对品质的影响 [J]. 中国粮油学报, 2020, 35(5): 159-166.
- [17] JAMBRAK A R, HERCEG Z, ŠUBARIĆ D, et al. Ultrasound effect on physical properties of corn starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 91-100.
- [18] SILVA E K, ANTHERO A, EMERICK L B, et al. Low-frequency ultrasound-assisted esterification of *Bixa orellana* L. seed starch with octenyl succinic anhydride [J]. Int J Biol Macromol, 2022, 207: 1-8.
- [19] 杨文涵. 超声辅助制备辛烯基琥珀酸大米淀粉酯及应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [20] HAN Z, ZENG X-A, ZHANG B-S, et al. Effects of pulsed

- electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 93(3): 318-23.
- [21] NIU D, ZENG X A, REN E F, et al. Review of the application of pulsed electric fields (PEF) technology for food processing in China [J]. *Food Res Int*, 2020, 137: 109715.
- [22] GITERU S G, OEY I, ALI M A. Feasibility of using pulsed electric fields to modify biomacromolecules: a review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 72: 91-113.
- [23] 陈林林, 宋佳琪, 李伟, 等. 非热加工技术对淀粉结构特性影响的研究进展 [J]. *食品科学*, 2023, 44(7): 380-393.
- [24] HONG J, ZENG X A, HAN Z, et al. Effect of pulsed electric fields treatment on the nanostructure of esterified potato starch and their potential glycemic digestibility [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2018, 45: 438-446.
- [25] CHEN B R, WANG Z M, LIN J W, et al. Improving emulsification performance of waxy maize starch by esterification combined with pulsed electric field [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107655.
- [26] HONG J, ZENG X-A, BUCKOW R, et al. Nanostructure, morphology and functionality of cassava starch after pulsed electric fields assisted acetylation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 54: 139-150.
- [27] HONG J, AN D, ZENG X A, et al. Behaviors of large A-type and small B-type wheat starch granules esterified by conventional and pulsed electric fields assisted methods [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 155: 516-523.
- [28] MENG Y C, SUN M H, FANG S, et al. Effect of sucrose fatty acid esters on pasting, rheological properties and freeze-thaw stability of rice flour [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 40: 64-70.
- [29] WANG N, DONG Y, ZHANG H, et al. Exploring the mechanism of high hydrostatic pressure on the chemical activity of starch based on its structure and properties changes [J]. *Food Chem*, 2023, 418: 136058.
- [30] WANG N, DONG Y, DAI Y, et al. Influences of high hydrostatic pressure on structures and properties of mung bean starch and quality of cationic starch [J]. *Food Res Int*, 2023, 165: 112532.
- [31] DOMINGUEZ-AYALA J E, SOLER A, MENDEZ-MONTEALVO G, et al. Supramolecular structure and technofunctional properties of starch modified by high hydrostatic pressure (HHP): a review [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 291: 119609.
- [32] GUO Z, ZENG S, LU X, et al. Structural and physicochemical properties of lotus seed starch treated with ultra-high pressure [J]. *Food Chem*, 2015, 186: 223-230.
- [33] SUN S, LIN X, ZHAO B, et al. Structural properties of lotus seed starch prepared by octenyl succinic anhydride esterification assisted by high hydrostatic pressure treatment [J]. *Lwt*, 2020, 117: 108698.
- [34] CHEN Z, YANG Q, YANG Y, et al. The effects of high-pressure treatment on the structure, physicochemical properties and digestive property of starch: a review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 244: 125376.
- [35] 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.
- [36] MIRZABABAEE S M, OZMEN D, HESARINEJAD M A, et al. A study on the structural, physicochemical, rheological and thermal properties of high hydrostatic pressurized pearl millet starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 223(Pt A): 511-523.
- [37] ZHU F. Plasma modification of starch [J]. *Food Chem*, 2017, 232: 476-486.
- [38] MOREAU M, ORANGE N, FEUILLOLEY M G. Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination [J]. *Biotechnol Adv*, 2008, 26(6): 610-617.
- [39] SCHOLTZ V, PAZLAROVA J, SOUSKOVA H, et al. Nonthermal plasma-a tool for decontamination and disinfection [J]. *Biotechnol Adv*, 2015, 33(6 Pt 2): 1108-1119.
- [40] THIRUMDAS R, KADAM D, ANNAPURE U S. Cold plasma: an alternative technology for the starch modification [J]. *Food Biophysics*, 2017, 12(1): 129-139.
- [41] JI S, XU T, HUANG W, et al. Atmospheric pressure plasma jet pretreatment to facilitate cassava starch modification with octenyl succinic anhydride [J]. *Food Chem*, 2022, 370: 130922.
- [42] WU T Y, SUN N N, CHAU C F. Application of corona electrical discharge plasma on modifying the physicochemical properties of banana starch indigenous to taiwan [J]. *J Food Drug Anal*, 2018, 26(1): 244-251.
- [43] OKYERE A Y, BERTOFT E, ANNOR G A. Modification of cereal and tuber waxy starches with radio frequency cold plasma and its effects on waxy starch properties [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 223: 115075.
- [44] WU T Y, CHANG C R, CHANG T J, et al. Changes in physicochemical properties of corn starch upon modifications by atmospheric pressure plasma jet [J]. *Food Chem*, 2019, 283: 46-51.
- [45] ZHANG B, CHEN L, LI X, et al. Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: a structure-functionality relationship [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50: 228-236.
- [46] ZHENG Y, LI Z, LU Z, et al. Structural characteristics and emulsifying properties of lotus seed protein isolate-dextran glycoconjugates induced by a dynamic high pressure microfluidization maillard reaction [J]. *Lwt*, 2022, 160: 113309.
- [47] ZHAO Q, YAN W, LIU Y, et al. Modulation of the structural and functional properties of perilla protein isolate from oilseed

- residues by dynamic high-pressure microfluidization [J]. Food Chem, 2021, 365: 130497.
- [48] LI Y T, WANG R S, LIANG R H, et al. Dynamic high-pressure microfluidization assisting octenyl succinic anhydride modification of rice starch [J]. Carbohydr Polym, 2018, 193: 336-342.
- [49] 涂宗财,尹月斌,张璆,等.动态高压微射流对玉米直链淀粉结构的影响[J].光谱学与光谱分析,2013,33(5):1379-1382.
- [50] CHEN L, DAI Y, HOU H, et al. Effect of high pressure microfluidization on the morphology, structure and rheology of sweet potato starch [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 115:106606.
- [51] ZHU F. Structure and physicochemical properties of starch affected by dynamic pressure treatments: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 639-654.
- [52] ADJEI-FREMAH S, WORKU M, DE ERIVE M O, et al. Effect of microfluidization on microstructure, protein profile and physicochemical properties of whole cowpea flours [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2019, 57: 102207.
- [53] SOE M T, CHITROPAS P, PONGJANYAKUL T, et al. Thai glutinous rice starch modified by ball milling and its application as a mucoadhesive polymer [J]. Carbohydr Polym, 2020, 232: 115812.
- [54] BANGAR S P, SINGH A, ASHOGBON A O, et al. Ball-milling: a sustainable and green approach for starch modification [J]. Int J Biol Macromol, 2023, 237: 124069.
- [55] LI N, NIU M, ZHANG B, et al. Effects of concurrent ball milling and octenyl succinylation on structure and physicochemical properties of starch [J]. Carbohydr Polym, 2017, 155: 109-116.
- [56] LIU C, JIANG Y, LIU J, et al. Insights into the multiscale structure and pasting properties of ball-milled waxy maize and waxy rice starches [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 168: 205-214.
- [57] HAN N, FAN J L, CHEN N, et al. Effect of ball milling treatment on the structural, physicochemical and digestive properties of wheat starch, A- and B-type starch granules [J]. Journal of Cereal Science, 2022, 104: 103439.
- [58] GONZÁLEZ L C, LOUBES M A, BERTOTTO M M, et al. Flow behavior and syneresis of ball milled rice starch and their correlations with starch structure [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100168.
- [59] LIU C, AN F, HE H, et al. Pickering emulsions stabilized by compound modified areca taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) starch with ball-milling and OSA [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 556: 185-194.