

# 超高压技术在淀粉改性中的应用

## Application of ultra high pressure in the modification of starch

刘延奇 周婧琦 郭好薇

LIU Yan-qi ZHOU Jing-qi GUO Yu-wei

(郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

(School of Food and Biology Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450002, China)

**摘要:**综述了超高压作用对淀粉的糊化特性、淀粉糊的流变特性、糊化动力学及结晶结构变化等方面的影响,讨论了超高压作用下可能发生淀粉的化学变性,指出应用超高压技术对淀粉进行改性并提高其功能特性的研究具有重要的理论和实用价值。

**关键词:**超高压;淀粉;改性

**Abstract:**This paper summarized the study advance of effect of ultra high pressure treatment on starch characteristic, including gelatinisation property, rheological properties of paste, gelatinisation kinetics and the change of crystalline structure, discussed the chemical modified of starch which can occur under ultra high pressure. Authors also consider that this investigation, which applies ultra high pressure technology to modify starch and enhance its functional property has more important theoretical and practical value.

**Keywords:**Ultra high pressure; Starch; Modified

淀粉是一种广泛存在的可再生、可生物降解的天然资源,它已成为重要的工业原料。淀粉及其深加工产品广泛应用于食品、纺织、造纸、医药、胶粘剂、铸造、石油开采等众多工业中。由于原淀粉的一些性质限制了它的工业应用,人们根据淀粉的结构和理化性质开发了淀粉的改性技术,使淀粉具有更优良的性质,应用更广泛,效果更突出。

淀粉改性的方法有物理改性、化学改性、酶法改性和复合改性,其中化学改性应用最广。超高压技术的出现和应用为淀粉改性提供了一种新的可能性,国内外学者已致力于高压对淀粉改性有关的理论研究。利用超高压技术处理淀粉对其性质影响进行研究,提出应用超高压技术对淀粉进行改性、提高其在工业中的应用性有重要的意义。

### 1 超高压技术的发展

食品超高压处理就是使用 100 MPa 以上(100 ~ 1 000 MPa)的压力(一般是静水压),在常温下或较低温度下对食品物料进行处理,从而达到灭菌、物料改性和改变食品的某些理化反应速度的效果。超高压处理过程是一个纯物理过程,瞬间压缩、作用均匀、操作安全、耗能低,处理过程中不伴随化学变化的发生,有利于生态环境的保护。

高压用来加工食品已不是一个新概念,1895年 H. Royer 和他的合作者就已进行了利用超高压处理杀死细菌的研究;1899年 Bert Hite 等报道了利用 450 MPa 或更高压力能延长牛奶的保存期,紧接着他们又探索了高压在水果、蔬菜保鲜中的作用。1914年,高压物理学家 P. W. Bridgman 首先发现,超高压会产生蛋白质的加压凝固和酶的失活,还能杀死生物及微生物。后来陆续也有一些报道,基本上限于高压对酶、蛋白质等影响的理论研究。由于受当时超高压设备制造技术和消费水平的限制,并没有人把这种技术应用到食品行业的研究领域,使得这一新技术闲置了近一个世纪。1986年,在东京大学林力丸的倡导下,日本开始高压在食品中的研究。1991年4月,日本首次将超高压技术处理产品——果酱投放市场,其独到的风味立即引起了发达国家政府、科研机构及企业的高度重视。至今在欧洲已举行了多次超高压技术研讨会,食品超高压加工技术被称为“食品工业的一场革命”及“当今世界十大尖端科技”等。目前日本在食品超高压处理技术方面居国际领先地位,该技术在德国、美国、英国、法国、南朝鲜等许多工业发达国家也受到普遍重视<sup>[1]</sup>。

目前,国内食品超高压技术研究还处于起步阶段,涉及到超高压食品灭菌<sup>[2]</sup>、肉制品加工<sup>[3]</sup>、速冻食品加工<sup>[4]</sup>及超高压对食品中酶的影响<sup>[5]</sup>等研究,虽取得一定的研究成果,但还没有成熟的超高压技术可投入到食品行业生产中。然而国内一些研究人员已参与国际合作者研究并跟踪这一

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(20576127)

**作者简介:**刘延奇(1964-),男,郑州轻工业学院副教授。

E-mail: yanqi.liu @ eyou.com

**收稿日期:**2006-03-27

高新技术的发展,例如中国农业大学的李里特教授与日本国际农林水产业研究中心的辰巳英三先生合作,对超高压生成的豆腐凝胶进行了多方面的研究<sup>[6,7]</sup>。

## 2 超高压处理对淀粉的影响

### 2.1 对糊化特性的影响

从1980年开始,一些文献已经开始报道超高压对淀粉糊化的影响<sup>[8-10]</sup>。压力对淀粉糊化影响的程度依赖于压力的大小、处理时间、温度、水分含量、淀粉的结构和淀粉的类型<sup>[8-29]</sup>。

Thevelein, Muhr 及叶怀义等研究表明:压力在150 MPa以下,随压力升高糊化温度升高;压力在150~250 MPa 糊化温度基本不再变化;压力在250 MPa 以上糊化温度随压力升高而降低,降低的程度与压力不成直线关系,而是压力越高糊化温度降低越多;超过400~450 MPa 后会低于原淀粉的糊化温度<sup>[8-13]</sup>。

高压对淀粉糊化焓的影响变化比较复杂,基本可分为三类:200 MPa 以下无变化,200 MPa 以上有明显降低,如小麦淀粉、绿豆淀粉;超过200 MPa 有降低,但较小,如藕淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉;超过200 MPa 基本不变,在400~450 MPa 反而略有增加,如土豆淀粉、玉米淀粉。这可能与各种淀粉颗粒特定的结晶结构有关<sup>[11]</sup>。

压力糊化要求自由水的存在。实验证明:高压处理淀粉糊化的本质也需通过水合作用来实现,淀粉水悬浮液在一定压力下都能糊化,但干淀粉和淀粉乙醇悬浮液在同样的压力下不发生糊化<sup>[14,12]</sup>。

表1 不同浓度小麦淀粉加压、未加压时的糊化温度和糊化焓

淀粉浓度 /%	糊化温度/℃		糊化焓/(J·g <sup>-1</sup> )	
	未加压	加压	未加压	加压
10	62.8	61.1	15.0	3.8
20	63.4	62.7	14.7	3.4
30	64.0	63.4	14.0	3.1
40	64.2	64.0	12.5	2.8

表1<sup>[11]</sup>是不同浓度的小麦淀粉悬浮液,经450 MPa 加压处理1 h 前后的糊化焓及糊化温度。由表1 看出,含水量不同时,原淀粉的糊化温度变化不大,接近于常数,但糊化焓有变化,随着水量的降低而逐渐减小,这与水量少,糊化不完全有关。在450 MPa 压力处理1 h 后,糊化温度降低,含水量越多,降低越明显,加压处理使糊化焓明显减小。

压力产生的糊化度对于压力、时间、温度是高度敏感的。在恒定的温度和处理时间下,糊化度随压力增大而增加,温度越高,在此温度下研究使淀粉发生糊化的压力越低。在恒定的温度和压力下,糊化度随时间的增长而增加。恒定的压力越高,糊化速率越快。然而,土豆淀粉悬浮液的糊化度在

处理60 min 后保持不变<sup>[16]</sup>。马成林<sup>[17]</sup>等研究不同压力及保压时间对玉米淀粉(淀粉:水=1:2,室温)糊化度的影响表明:在压力低于100 MPa 时淀粉根本不发生糊化;压力为300 MPa 和500 MPa 时,即使保压时间无限延长,糊化也不会达到100%;而在700 MPa 时,保压2 min 即可使86.8%玉米淀粉糊化;保压5 min,可使玉米淀粉100%糊化。不同种类的淀粉受压力的影响程度不同,如室温下小麦淀粉在压力超过300 MPa 时开始糊化,压力达600 MPa 时完全糊化;土豆淀粉在600 MPa 下没变化,压力达到800 MPa 时才能完全糊化<sup>[18-23]</sup>。

压力产生淀粉糊化的机制与热加工糊化类似也是分二步进行:第一步,无定型区与水结合导致颗粒膨胀和结晶区变形;第二步结晶区与水接近程度提高最终导致颗粒结构完全破坏。然而,在高压下淀粉发生糊化的过程中,在结晶度改变之前淀粉发生水合<sup>[32]</sup>。压力产生的糊化与热糊化性质有所不同:热处理破坏淀粉粒,但高压使淀粉粒膨胀而不破裂,仅有很少的直链淀粉释放,有时候甚至没有直链淀粉释放。这可能是压力下淀粉的融化颗粒膨胀受限仍然保持颗粒的特性<sup>[20-26]</sup>。

高压完全糊化淀粉糊没有与热加工糊化淀粉糊相同的老化现象,但是高压未完全糊化淀粉存在有类似于热加工淀粉的老化现象,老化特性还不明确<sup>[27,28]</sup>。

### 2.2 对淀粉糊流变特性的影响

高压获得的淀粉糊与热糊化得到的性质不同,这可能与高压条件下淀粉颗粒的膨胀受到限制有关<sup>[25]</sup>。

张守勤、马成林<sup>[34]</sup>等进行了玉米高压淀粉糊流变特性的研究。结果表明:高压玉米淀粉糊的流变学特性为:随含水量提高剪切模量、动态粘度和耗损角都提高;在小于90 Hz 低频波作用下,高压淀粉糊的剪切模量、动态粘度和耗损角随保压时间延长而增加;在100 Hz 的剪切波作用下,高压淀粉糊的上述特征值随保压时间延长而减小。

Stolt<sup>[23]</sup>等通过测量粘性和低变形黏弹性研究了压力处理10%粘玉米淀粉分散体系的流变学特性。在450 MPa 压力下处理110 min 粘度系数都不超过7 Pa,然而在550 MPa 压力下处理5~10 min 粘度系数就能达到20 Pa。储能模量G'的测试结果与粘度系数的结果完全相同,除了在加压特别长的情况下G'降低,这说明过度的压力会削弱凝胶结构。

### 2.3 高压淀粉糊化动力学研究

左春怪、张守勤<sup>[35]</sup>等对玉米淀粉高压糊化动力学进行初步探讨。他们通过计算玉米淀粉高压糊化的动力学参数认为,作为能独立改变物质状态的两种因素—压力和热,他们使淀粉糊化的反应同属一级反应,由此根据已有的热糊化动力学理论提出了保压时间与淀粉糊化度的动力学关系式:

$$\ln(1-\alpha) = -Ka t$$

$\alpha$ ——糊化度;

$K_a$ ——表观速率常数;

$t$ ——保压时间, min;

实验条件:淀粉:水 = 1:2。

叶怀义<sup>[36]</sup>等进行了小麦淀粉高压糊化动力学研究。他们采用差示扫描热分析(DSC)法测定了不同压力下处理不同时间的 10% 小麦淀粉水悬浮液的糊化度, 计算了小麦淀粉压力糊化反应动力学参数, 结果表明:小麦淀粉的加压糊化为一级反应, 压力分别在 300, 400, 450 MPa, 其糊化速率常数分别为 0.36、0.45 和 0.55; 压力对速率常数  $K$  的影响可用以下公式来描述:

$$\ln K_a = -\Delta V \cdot P/RT + K_0$$

在 300 ~ 450 MPa 压力范围内, 其活化体积  $\Delta V$  值为  $7.4 \text{ mm}^3/\text{g}$ 。活化体积的大小反映了压力对糊化速率常数影响的大小,  $\Delta V$  值越大, 压力升高时  $K_a$  值增加越大。但活化体积在一定的压力范围内会有所变化, 这与反应物不是典型结晶结构及反应机理有变化有关。图 1 是小麦淀粉速率常数随压力变化的关系, 近似为直线。

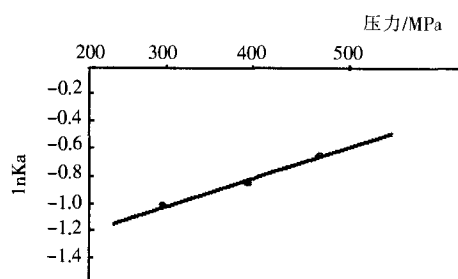


图 1 小麦淀粉糊化常数  $K_a$ - $P$  关系图

#### 2.4 对结晶结构的影响

淀粉在高压下发生糊化后偏光十字消失, 说明高压作用下其微晶结构已被破坏<sup>[30]</sup>。在压力的范围内, 淀粉发生糊化与淀粉的结晶结构有一定的相关性<sup>[31]</sup>。

压力对淀粉颗粒结晶结构的影响与淀粉结晶类型有关, 对 A-型淀粉影响最大, 超过 200 MPa 遭到破坏, 并有 B-型结构出现; 对 B-型淀粉影响较小, 结晶度稍有加强; 对 C-型淀粉影响介于 A-型和 B-型之间<sup>[9,10,20,24,28,32]</sup>。这也是不同淀粉发生糊化的压力范围不同的原因, 如小麦淀粉为 A-型结晶结构, 土豆淀粉为 B-型结晶结构, 土豆淀粉的糊化压力比小麦淀粉要高。并且 A-型结晶结构的小麦淀粉和 C-型结晶结构的木薯淀粉在压力处理后结晶类型都向 B-型结晶结构转换<sup>[15,33]</sup>。粉状和酒精存在下的淀粉加压后导致 X-射线衍射图谱峰强度的降低, 但是没有使它由 A-型向 B-型转换<sup>[15]</sup>。

水的存在对于高压处理结晶度的改变是必需的<sup>[15,33]</sup>。左春桢、张守勤等<sup>[15]</sup>采用 X-射线衍射仪研究了高压处理玉米淀粉的结晶度。结果表明:随着压力和含水量的增加, 高压处理玉米淀粉的 X-射线衍射图谱的峰值下降, 峰形逐渐消失, 结晶度下降, 糊化度增加。

### 3 超高压下淀粉的化学变性

淀粉分子中有活性的羟基, 可以发生氧化反应、醚化反应、酯化反应, 淀粉分子结构中的糖苷键可以发生断裂反应等。淀粉的这些化学反应的发生, 都需要有相应的能量来源来支持这些过程, 如果在超高压下发生这些反应, 会得到一些比普通变性产品性能更好的产品。如淀粉在常温下的酸变性过程, 该过程是一个缓慢的糖苷键的水解断裂过程, 如果有了超高压这个外力的作用, 水解速度将会大大加快, 这是因为在高压下, 由于氢离子受压力的作用, 其扩散渗透能力得到大大加强, 也更容易接近糖苷键并使之水解, 该过程中, 超高压作用还可能使淀粉颗粒内部的结晶结构发生转变, 从而使这一部分结构也发生水解变性, 这样就可能使水解产物的均匀性得到明显改善, 产品的分子量大小分布也可能更趋于均匀。

常温下淀粉的磷酸酯化反应速度比较慢、需要较高温度, 同时反应效率也不高, 如果在高压下进行该类反应, 也会使反应产物的取代均匀度得到明显改善, 同时反应效率大大提高, 随着产品取代均匀度的提高, 产物中淀粉链的结晶度会迅速降低, 甚至还可能得到完全无定型的颗粒状淀粉衍生物。

淀粉的其它衍生化反应如果在超高压条件下进行, 产品的性能也会得到明显的改善, 同时也会具有更广泛的应用。随着超高压技术的逐渐广泛的研究和应用, 该技术将会发挥其环保、效率高、无污染等优势。

如果在淀粉的化学改性过程中应用超高压技术, 就会导致淀粉在发生物理变性的同时也发生化学变性。双变性的结果会使所得产品具有更加优良的性能。

### 4 前景展望

通过以上各方面超高压对淀粉影响的研究, 我们可以考虑利用超高压技术对淀粉进行有目的的改性。如非结晶或低结晶淀粉, 由于其易消化特性, 可以应用于婴幼儿食品或老年食品中。而高结晶淀粉, 如微晶淀粉, 由于其抗消化性能, 不能在小肠中分解, 但可在大肠中缓慢降解, 可以用作减肥食品, 防止肠道疾病的发生、降低血液中胆固醇、葡萄糖的缓慢释放、降低糖尿病患者饭后的血糖值和促进人体对饮食中维生素、矿物质等微量营养素的吸收之目的。同样微晶淀粉在食品中也有许多重要的用途<sup>[37]</sup>。因此通过控制淀粉的结晶结构比例, 增加淀粉的功能特性, 使不同结晶度的淀粉产物应用于不同的领域或对象, 扩大其应用范围具有特别重要的意义。

随着我国经济的发展和人们生活水平的提高, 人们对饮食健康的重视程度越来越高, 具有特殊用途的保健食品越来越得到人们的青睐。超高压技术及高压食品的出现也使应用超高压技术对淀粉进行改性并提高其功能特性应用的研究具有更重要的理论和实用价值。

## 参考文献

- 1 常远,周展明,魏家新,等. 高压食品技术的发展及应用[J]. 郑州粮食学院学报,1999,20(3):72~76.
- 2 潘见,张文成,陈从贵. 超高压食品杀菌工艺及设备的设计[J]. 食品与机械,1999,(5):32~33.
- 3 靳焯,南庆贤. 牛肉高压嫩化工艺参数的研究[J]. 食品与机械,2001(4):23~25.
- 4 李勇,苏世彦. 超高压在速冻食品加工中的应用[J]. 食品与机械,2000(5):33~34.
- 5 林淑英,孔保华. 超高压对食品中的酶的影响[J]. 食品与机械,1999(5):30~31.
- 6 徐敏,孙贵,董铁有,等. 食品超高压加工技术及其应用前景[J]. 河南科技大学学报(农学版),2003,23(1):62~65.
- 7 张宏康,李里特,辰已英三,等. 超高压生成豆腐凝胶的扫描电镜观察[J]. 电子显微学报,2001,20(4):445~447.
- 8 J M Thevelein, J A V Assche, K Heremans. Gelatinisation temperature of starch, as influenced by high pressure[J]. Carbohydrate Research, 1981(93):304~307.
- 9 A H Muhr, J M V Blanshard. Effect of hydrostatic pressure on starch gelatinization[J]. Carbohydrate Polymers,1982(2):61~74.
- 10 A H Muhr, R E Wetton, J M V Blanshard. Effect of hydrostatic pressure on starch gelatinisation, as determined by DTA[J]. Carbohydrate Polymers, 1982(2):91~102.
- 11 叶怀义,杨素玲,叶敦昊,等. 高压对淀粉糊化特性的影响[J]. 中国粮油学报,2000,15(1):10~13.
- 12 叶怀义,邵延文,徐倩,等. 高压对玉米淀粉糊化特性的影响[J]. 食品科学,1997,18(4):33~34.
- 13 徐倩,邵延文,叶怀义,等. 高压处理玉米淀粉糊化特性[J]. 黑龙江商学院学报(自然科学版),1999,15(3):9~12.
- 14 左春桢,张守勤,马成林,等. 高压处理玉米淀粉的X射线衍射图谱分析[J]. 农业工程学报,1997,13(2):206~210.
- 15 H Katopo, Y Song, J Jane. Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2002(47):233~244.
- 16 B A Bauer, D Knorr. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: pressure-induced starch gelatinization as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing[J]. Journal of Food Engineering,2005(68):329~334.
- 17 马成林,左春桢,张守勤,等. 高压对玉米淀粉糊化度影响的探究[J]. 农业工程学报,1997,13(1):172~176.
- 18 E Kudla, P Tomasik. The modification of starch by high pressure, Part I: Air and oven dried potato starch[J]. Starch/Starke, 1992(44):167~173.
- 19 E Kudla, P Tomasik. Modification of starch by high pressure, part II: Compression of starch with additives[J]. Starch/Starke, 1992(44):253~259.
- 20 R Stute, R W Klingler, S Boguslawski et al. Effects of high pressures treatment on starches[J]. Starch/Starke, 1996(48):399~408.
- 21 R Stute. High pressure treated starch[P]. Germany:European Patent Application, EP 0 804 884 A2, 1997.
- 22 J P Douzals, P A Marechal, J C Coquille et al. Microscopic study of starch gelatinisation under high hydrostatic pressure[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry,1996(44):1403~1408.
- 23 M Stolt, N G Stoforos, P S Taoukis et al. Evaluation and modeling of rheological properties of high pressure treated waxy maize starch dispersion[J]. Journal of Food Engineering, 1999(40):293~298.
- 24 P Rubens, J Snauwaert, K Heremans et al. In situ observation of pressure-induced gelation of starches studied with FTIR in the diamond anvil cell[J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 39(3):231~235.
- 25 M Stolt, S Oinonen, K Autio. Effect of high pressure on the physical properties of barley starch[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2001(1):167~175.
- 26 J P Douzals, J M Perrier-Cornet, P Gervais et al. High-pressure gelatinisation of wheat starch and properties of pressure-induced gels[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry,1998(46):4824~4829.
- 27 马成林,左春桢,张守勤,等. 玉米高压糊化淀粉的老化特性和变色性质[J]. 农业工程学报,1997,13(2):203~205.
- 28 S Ezaki, R Hayashi. High pressure effects on starch: structural change and retrogradation[A]. In C. Balny, R. Hayashi, K. Heremans, & P. Masson (Eds.), High Pressure and Biotechnology [C]. Montrouge, France: Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd. 1992, 163~165.
- 29 P Rubens, K Heremans. Pressure-temperature gelatinization phase diagram of starch: an in situ Fourier transform infrared study[J]. Biopolymers,2000(54):524~530.
- 30 张守勤,马成林,左春桢,等. 玉米淀粉微晶结构在加热和高压作用下的变化[J]. 农业工程学报,1997,13(1):168~171.
- 31 Bauer B A, Knorr D. Electrical conductivity: A new tool for the determination of high hydrostatic pressure-induced starch gelatinization[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2004(5):437~442.
- 32 叶怀义,杨素玲,徐倩,等. 高压对淀粉结晶结构的影响[J]. 中国粮油学报,2000,15(6):24~28.
- 33 Hibi Y, Matsumoto T, & Hagiwara S. Effect of high pressure on the crystalline structure of various starch granules[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(6):671~676.
- 34 张守勤,马成林,左春桢,等. 玉米高压淀粉糊流变特性的研究[J]. 农业工程学报,1997,13(2):199~202.
- 35 左春桢,张守勤,马成林,等. 玉米淀粉高压糊化动力学的初步探讨[J]. 农业工程学报,1997,13(1):77~180.
- 36 叶怀义,杨素玲,徐倩,等. 小麦淀粉高压糊化动力学的研究[J]. 中国粮油学报,2000,15(3):9~12.
- 37 刘延奇,于九皋. 微晶淀粉[J]. 高分子通报,2002(6):24~32.