

高静压协同酸水解促淀粉颗粒纳米晶体化

李晶晶, 张甜甜, 佟岳, 刘培玲*
(内蒙古工业大学化工学院 呼和浩特 010000)

摘要 选择 B-型马铃薯淀粉为试验对象,通过高静压协同盐酸水解促进淀粉颗粒纳米晶体化。采用偏光显微镜、X-射线衍射分析仪、傅里叶红外光谱仪等仪器,分析淀粉颗粒大小、远程结构、近程结构等。结果表明:马铃薯淀粉的最佳水解时间为 12 h,水解率达 10.47%,分子质量是 1.628×10^{44} ku;而通过 HHP 协同酸水解,在最佳条件 400 MPa 处理 30 min 后,水解率可达最大值为 13.16%,分子质量骤降至 0.236×10^{44} ku,说明压力协同酸水解可极大地提高淀粉的水解效率。持续 6 周的 HHP 间歇处理(400 MPa, 5 min/d),使水解率达到最大值 30.09%,马铃薯淀粉大颗粒显著减少,小颗粒显著增多,纳米级别($D < 1 \mu\text{m}$)的淀粉颗粒数目显著提高了 19.7%,RC(相对结晶度)达到 52.10%,说明 HHP 协同酸水解可促进淀粉颗粒纳米晶体化。

关键词 淀粉; 高静压; 酸解; 结构; 纳米晶

文章编号 1009-7848(2024)12-0057-12 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.12.006

纳米晶体是纳米尺寸上的晶体材料,或具有晶体结构的纳米颗粒,直径为 10~1 000 nm,主要有纳米微球和胶囊^[1-3],其量子尺寸效应这一特性在医药中得到应用^[4-8]。淀粉纳米晶体是指各种淀粉的酸水解后获得的半结晶结构,目前有人利用明胶、海藻酸钠、淀粉等天然化合物制备纳米颗粒^[9-12]。淀粉是植物生长期以淀粉粒形式储存于细胞中的贮存多糖,是谷物和豆类以及根和块茎的主要成分,它的物理性质为白色、无味的粉末状^[13-14]。天然淀粉的成本低、可再生,淀粉颗粒存在非结晶区和结晶区。淀粉纳米晶(SNCs)是在淀粉改性去除淀粉颗粒的无定形区域后获得的纳米晶或半晶体^[15]。纳米级别的淀粉具有与原淀粉不同的理化性质及功能。淀粉纳米晶的吸附能力增强,可用于吸附色素,阻止易挥发的香味成分挥发及缓释营养成分等。另外,纳米级淀粉在生产中可替代脂肪,并因其可食用、高比表面积、高结晶度等特点,而被用作可食用膜的“纳米填料”^[16]。

目前,淀粉纳米晶的制备方法有酸解法、酶法、超声法、高压均质和伽马辐射法等。酶法虽耗时短,但产率仅为 5%~6%,且酶解法制备的淀粉

纳米晶颗粒大小不均匀,性质不稳定;超声法不添加化学试剂,不需要重复洗涤,具有快速且易于实现的优点,然而其强烈破坏了支链淀粉的晶体结构,导致淀粉纳米颗粒结晶度降低^[17];伽马射线辐射法简单、成本低、可行性高,然而可能会导致制备的淀粉纳米颗粒结晶结构消失;高压均质法操作简单,然而易破坏纳米晶结构且产率较低^[18]。酸水解法通常采用无机酸(盐酸和硫酸等),酸电离出的氢离子能沿淀粉的孔道进入颗粒内部,使淀粉的非结晶区部分遭到破坏,而结晶区部分(更耐酸水解)保留下来,从而得到淀粉纳米晶。酸解法制备工序简单且得到的淀粉纳米颗粒具有高结晶度,而酸水解法耗时长、产率低^[17-19]。为了提高酸水解制备纳米晶的效率,可通过物理方法协同酸解法提高其纳米晶体化进程。

高静压(High Hydrostatic Pressure, HHP)技术是指在室温或温和条件下利用 100~2 000 MPa 的压力处理达到杀菌或加工原料的目的。在 HHP 处理下物质向自身体积减小的方向变化,即在生物体高分子的立体结构中发生氢键结合、离子结合、疏水结合,其结果不仅会影响生物细胞的形态,还能改变生物高分子立体结构,引起蛋白质、酶等失活,从而成为非热改性及杀菌的方法之一^[20]。HHP 对维生素、色素和风味物质等低分子化合物的共价键无明显影响,可用来改善原料的组织结构或生成新型物质。将样品放在压力 100~

收稿日期: 2023-12-21

基金项目: 内蒙古自治区基本科研项目(JY20230106);国家自然科学基金项目(21466027)

第一作者: 李晶晶,女,硕士

通信作者: 刘培玲 E-mail: lpl1023@126.com

2 000 MPa 的高压釜中处理,其结果能改变生物大分子的结构,从而使淀粉结构改变、蛋白质失活以及原材料变性^[20-21]。传统盐酸水解的时间长,效率低,如:Dai 等^[22]以不同晶型和不同种类的淀粉为原材料,在温度 40 °C 时用硫酸水解 7 d,得到直径 40~70 nm 的淀粉纳米晶。目前有较多协助酸水解来促进淀粉颗粒纳米晶体化的方法,例如,Ru 等^[23]利用超声辅助酸水解制备莲子淀粉纳米晶,缩短了纳米晶制备时间,增大了纳米颗粒的相对结晶度。

本研究旨在通过 HHP 和酸解协同处理,研究淀粉纳米晶体化的过程,为复合法促进淀粉颗粒晶体化提供新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉,内蒙古武川县;耐高压聚乙烯封口袋,东莞市广骏电器有限公司;盐酸,北京化工厂;碘粒、碘化钾、氢氧化钠、二甲基亚砷,天津风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器与设备

高静压设备(HHP-750),包头科发高压技术有限公司;X-射线衍射仪(XRD-6000),日本岛津公司;激光粒度分析仪,美国贝克曼库尔特有限公司;X-射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;显微镜-59XA,上海永亨光学仪器制造有限公司;拉曼光谱仪(inVia),雷尼绍贸易有限公司;傅里叶红外光谱仪(FTIR-33),美国 Nicolet 公司;紫外分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司。

1.3 不同控制条件对酸水解过程的影响

1.3.1 不同时间酸解 25.00 g 的马铃薯淀粉中加入 100.00 mL 2.00 mol/L 盐酸,装入耐高压聚氯乙烯袋中,水解 0.5, 2, 4, 8, 12, 24 h, 抽滤-水洗-烘干-研磨-过 100 目筛,得到样品,未处理的原淀粉为空白对照。

1.3.2 不同压力协同酸解 25.00 g 的马铃薯淀粉中加入 100.00 mL 2.00 mol/L 盐酸,装入耐高压聚氯乙烯袋中,0.1, 100, 200, 300, 400, 500 MPa, 保压 30 min, 抽滤-水洗-烘干-研磨-过 100 目筛,得到样品,未处理的原淀粉为空白对照。

1.3.3 HHP 间歇协同酸水解 在 5.00 g 的马铃薯淀粉中加入 20.00 mL 2.00 mol/L 的盐酸并装入耐高压聚氯乙烯袋中,水解 12 h 后,将马铃薯淀粉在 400 MPa 下每天加压 5 min,持续 6 周后进行抽滤-水洗-烘干-研磨-过 100 目筛,得到样品。空白组为加入盐酸水解 12 h 后,未进行 HHP 处理,酸解 6 周的样品。原淀粉为未经酸和 HHP 处理的样品。

1.4 测试方法

1.4.1 拉曼光谱 本试验所用的激光、功率、扫描次数和曝光时间分别为 632.8 nm 氦氖激光器、100 mW、20 次和 10 s,并在 4 000~400 cm⁻¹ 的扫描范围内测量得出拉曼光谱图。

1.4.2 X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测试条件:以 Al K α 为单色光源,真空度、能量、发射的电压及功率分别为 5 \times 10⁻⁹ torr、1 486.6 eV、15 kV 及 150 W。采用的全和窄谱扫描通能分别为 160 eV 和 40 eV,其步长分别为 1 eV 和 0.1 eV。

1.4.3 水解率

$$\text{水解率}(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

式中: M_1 为原淀粉的质量,g; M_2 为高压酸解后残余淀粉的质量,g。

1.4.4 激光粒度分布 在 5.00 mL 的无水乙醇中加入 0.10 g 的淀粉,振荡 10 min 使淀粉颗粒在无水乙醇中分散均匀,转速为 1 800 r/min 条件下测定重复测定 3 次。

1.4.5 XRD 分析 试验条件:特征射线和单色器分别为 CuK α 和石墨,管压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描的速度 1.5°/min,步宽 0.05°,测量的角度范围(2 θ)为 4°~40°。

1.4.6 FTIR 分析 试验条件:测量前将淀粉样品和溴化钾粉末在烘箱中温度为 105 °C 下烘干 4 h,然后将淀粉样品和溴化钾粉末以 1:100 的比例于玛瑙研钵中进行研磨 10 min,将其放在压片机中分别抽真空(2 min)和加压(10 MPa),在此条件下保持 3 min 后切断真空和卸压,将样品在以 4 cm⁻¹ 为分辨率下进行扫描(4 000~400 cm⁻¹),并绘出 FTIR。

1.4.7 显微镜观察 样品的制片是用玻璃棒蘸取

少许淀粉于载玻片上,并用水进行分散;用显微镜在放大倍数为 600 倍下观察载玻片并记录此时淀粉颗粒的形貌和偏光情况。

1.4.8 碘吸收曲线

1) 称取 2.00 g 的 KI,加水形成饱和溶液,加入 0.20 g 的碘粒待其全部溶解后移入 100.00 mL 容量瓶中,然后进行定容和摇匀。

2) 称取 50.00 mg 淀粉于 50.00 mL 容量瓶中加入 10.00 mL 90%的二甲基亚砷溶液于 60 ℃的水浴中分散 10 min 后迅速冷却和定容。

3) 取 2.00 mL 上一步中配好的溶液于 50.00 mL 容量瓶中,加入蒸馏水和碘试剂分别为 25.00 和 1.00 mL,定容-摇匀-显色 10 min。

4) 空白样为不加入淀粉,其余步骤相同,用紫外分光光度计在波长为 400~800 nm 下扫描。

2 结果与分析

表 1 不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的分子质量

Table 1 The molecular weight of potato starch was hydrolyzed by acid hydrolysis at different time and HHP at different pressure

时间/h	$M_w/(10^{44} \text{ ku})$	$M_n/(10^{44} \text{ ku})$	M_w/M_n	压力/MPa	$M_w/(10^{44} \text{ ku})$	$M_n/(10^{44} \text{ ku})$	M_w/M_n
原淀粉	829.750	1 370.829	1.653	原淀粉	829.750	1 370.829	1.653
0.5	13.135	15.576	1.443	0.1	15.576	13.135	1.443
4	5.425	10.317	1.902	100	1.556	2.256	1.443
12	1.628	2.361	1.120	400	0.236	0.265	1.123
24	5.204	5.690	1.33	500	2.832	3.086	1.088

2.2 拉曼光谱

拉曼光谱是一种散射光谱,对极性较低的分子基团和 C-C 等的基本振动和对称振动非常敏感,可以获取化合物中分子的结构信息^[24]。其峰的强度与淀粉颗粒、直链淀粉和支链淀粉的结晶区大小有关^[25]。图 1 是不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的拉曼光谱图,其中 1 458, 1 378 cm^{-1} 和 1 224 cm^{-1} 处的峰分别是 C-H₂, C-H 的弯曲振动和葡萄糖单元侧链上 CH₂-OH 的相关振动^[26-28]。由图 1a 可知 1 378, 1 224 cm^{-1} 处的峰随着水解时间的增加发生了红移,这是由于糖苷键上连接的氢键数量增多引起的。说明淀粉分子链断裂暴露更多的氢键。而 HHP 协同水解时(图 1b) 480 cm^{-1} 处马铃薯淀粉出现了淀

2.1 不同条件下马铃薯淀粉的分子质量

不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的分子质量于表 1 所示,从表中可知马铃薯原淀粉的分子质量较大。水解可以迅速将分子质量下降 2 个数量级。随着酸水解时间的延长,马铃薯淀粉分子质量水解至 12 h 达到最小,说明传统酸水解使淀粉分子链断裂。多分散系数(M_w/M_n),越接近于 1,说明样品的组分越单一,相反则说明组分越复杂、分子分布越宽。马铃薯淀粉的 M_w/M_n 在 12 h 时最接近 1,说明此时间下样品的中长直链和支链断裂成了短链,使其组分分布的比较集中。当压力协同酸水解时,400 MPa 下获得最小的分子质量, M_w 及 M_n 分别为 0.265×10^{44} ku 和 0.236×10^{44} ku 远远低于只用酸水解 12 h,即 HHP 协同酸水解的作用效果更好,压力能够促进淀粉的水解。

粉的特征吸收峰,其半峰宽可用于表征淀粉碳骨架分子的有序化,二者关系呈负相关^[29]。随着压力的增大,马铃薯淀粉在 480 cm^{-1} 的半峰宽随磁场强度的增加先增加后减小,在 400 MPa 达到最小,此时碳骨架的有序化程度最大。2 910 cm^{-1} 附近的峰与 C-H 的对称和不对称的拉伸有关,用来表征淀粉颗粒的短程分子有序度,在 400 MPa 时该特征峰强度的升高表明此条件下可使马铃薯淀粉短程分子有序度增加。HHP 协同能够增加淀粉颗粒的有序化程度。

2.3 XPS

图 2 为不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解淀粉的 XPS 图。由于马铃薯淀粉主要含有 C、H、O 3 种元素,因而在图谱中出现了 O1s 和 C1s

的强峰,同时还含有 O2s 的小杂峰。经处理后的淀粉 XPS 图未出现新峰。表明酸解处理没有引入新

元素, 盐酸中只有氢离子参加了淀粉酸水解的反应,使分子链断裂。

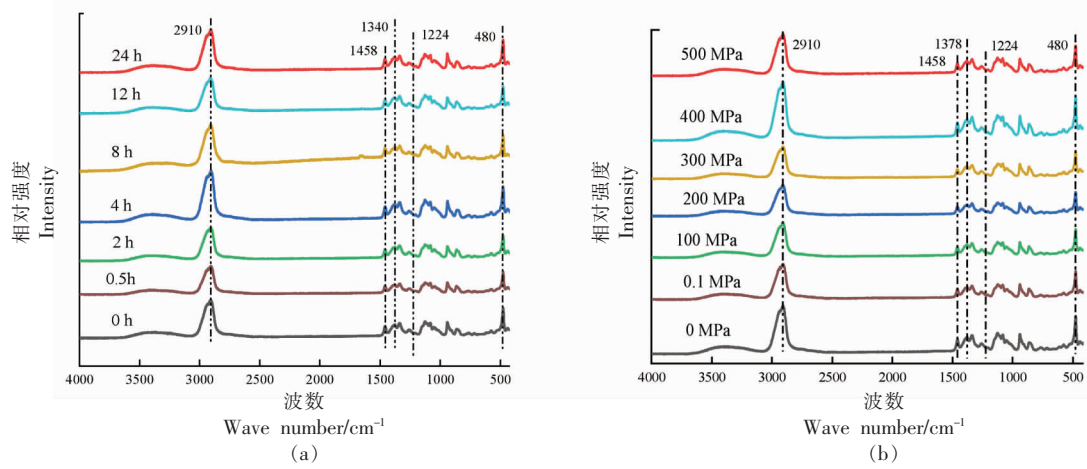
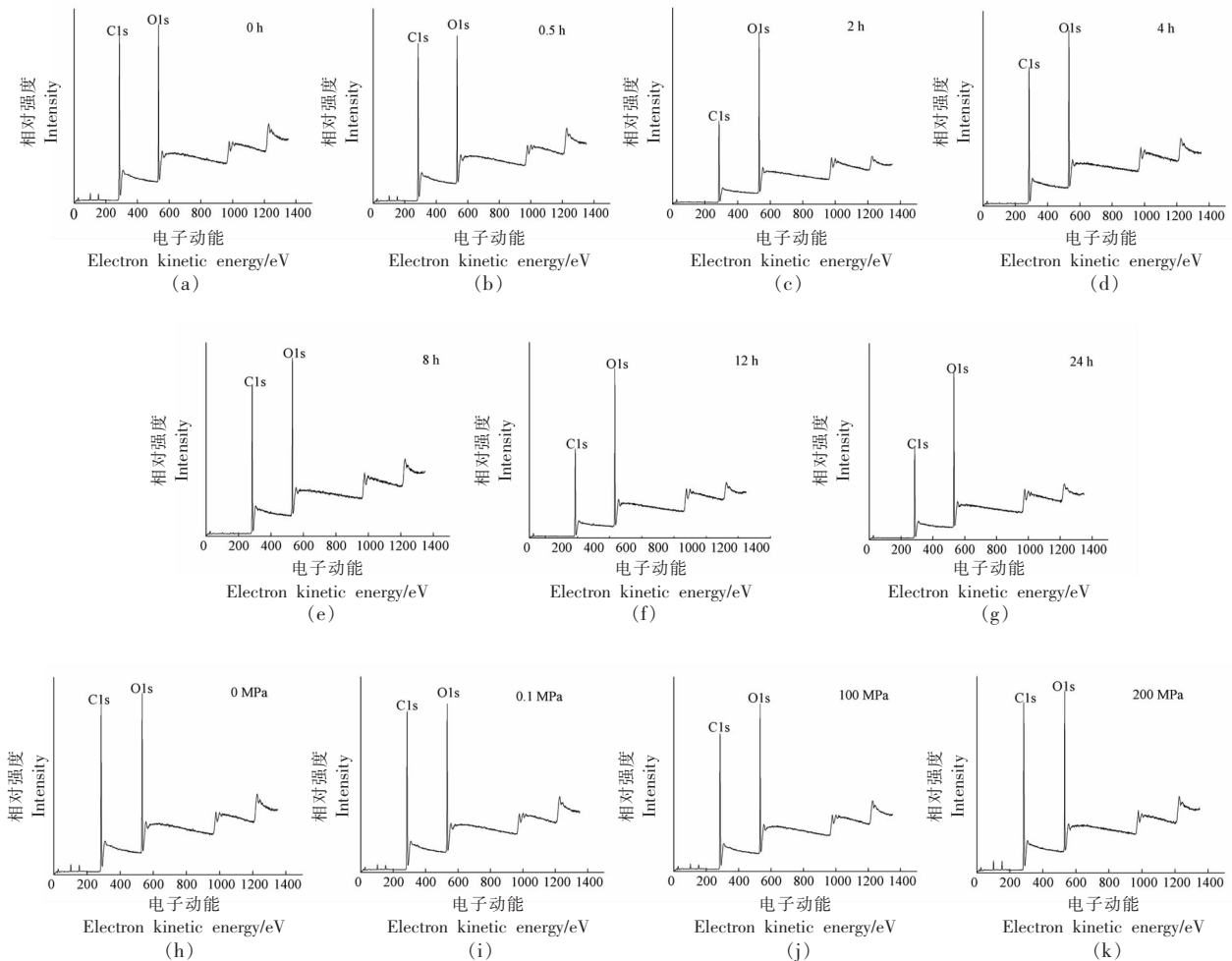


图 1 不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of potato starch acidolysis at different time and different pressure of HHP synergistic acidolysis



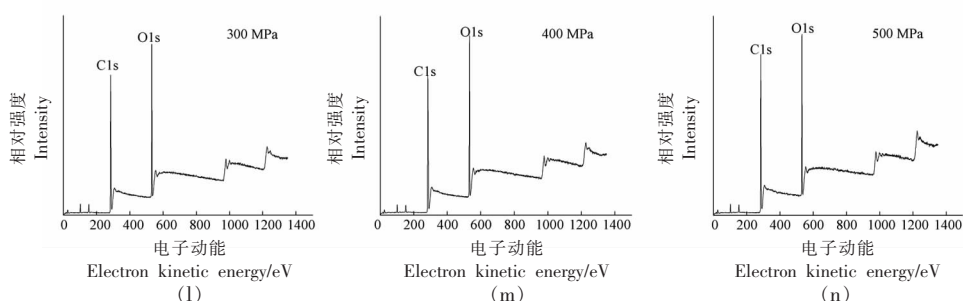


图 2 不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的 XPS 图

Fig.2 XPS spectra of potato starch acidolysis at different time and different pressure of HHP synergistic acidolysis

表 2 是不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的 O/C 比。由表 2 可知马铃薯淀粉分峰后峰面积百分比比较大的是 C-C (C-H) 和 C-O-C, 与原淀粉中主要含有 C-C、C-H 和 C-O-C 一致。淀粉经酸解后 C-H 对应的峰面积百分比随着酸解时间的增大而增大, C-O 对应的峰面积百分比随着解时间的增大而减小, 这表明马铃薯淀粉酸解时断裂了直链淀粉的 α -1, 4 键, 使分子质量减小。由不同压力下酸解马铃薯淀粉的 O/C 值可知, 经 HHP 酸解后 C-H 对应的峰面积百分

比增大, 在 400 MPa 和 500 MPa 时大于 70%, C-O 对应的峰面积百分比减小。这表明马铃薯淀粉 HHP 协同酸解时 α -1, 4 和 1, 6 键断裂, 使分子质量减小, 这与分子质量变化趋势结果一致。进一步证明了压力促进了淀粉的水解。

以上分析可得压力不仅可以促进水解, 增加水解效率, 而且还能够使得淀粉颗粒的有序化和骨架结构得到强化。因此, 综合考虑后选择酸解 12 h 后, 持续 6 周采用压力为 400 MPa 5 min/d 探究 HHP 协同酸水解促进淀粉纳米晶体化进程。

表 2 不同时间酸解及 HHP 不同压力协同酸解马铃薯淀粉的 O/C 比Table 2 The O/C ratio of potato starch acidolysis at different time and different pressure of HHP synergistic acidolysis

时间/h	O/C	O=C-OH, O=C-OR/%	O-C-O, C=O/%	C-O-C/%	C-C, C-H/%
原淀粉	1.22 ± 0.02 ^c	0.00 ± 0.01 ^c	6.10 ± 0.01 ^b	26.18 ± 0.01 ^a	67.72 ± 0.03 ^f
0.5	1.44 ± 0.01 ^b	0.00 ± 0.00 ^c	6.21 ± 0.04 ^a	25.96 ± 0.01 ^b	67.83 ± 0.01 ^e
2	1.54 ± 0.02 ^a	0.12 ± 0.01 ^c	6.12 ± 0.03 ^b	25.84 ± 0.03 ^c	67.92 ± 0.02 ^d
4	1.51 ± 0.04 ^a	0.24 ± 0.02 ^b	5.99 ± 0.02 ^b	25.49 ± 0.01 ^d	68.27 ± 0.04 ^e
8	1.59 ± 0.03 ^a	0.47 ± 0.04 ^a	6.01 ± 0.01 ^b	25.22 ± 0.04 ^e	68.30 ± 0.03 ^e
12	1.59 ± 0.04 ^a	0.10 ± 0.01 ^c	6.00 ± 0.01 ^b	24.46 ± 0.02 ^f	68.54 ± 0.02 ^b
24	1.54 ± 0.01 ^a	0.00 ± 0.00 ^c	6.14 ± 0.03 ^b	24.43 ± 0.02 ^f	69.43 ± 0.01 ^a
压力/MPa	O/C	O=C-OH, O=C-OR/%	O-C-O, C=O/%	C-O-C/%	C-C, C-H/%
原淀粉	1.22 ± 0.01 ^c	0.00 ± 0.00 ^c	6.10 ± 0.01 ^c	26.18 ± 0.01 ^a	67.72 ± 0.01 ^f
0.1	1.44 ± 0.02 ^b	0.00 ± 0.00 ^c	6.21 ± 0.01 ^a	25.96 ± 0.03 ^c	67.83 ± 0.03 ^e
100	1.54 ± 0.04 ^a	0.10 ± 0.02 ^c	6.14 ± 0.02 ^b	25.84 ± 0.02 ^b	67.92 ± 0.04 ^d
200	1.59 ± 0.01 ^a	0.20 ± 0.01 ^b	6.03 ± 0.03 ^d	24.68 ± 0.01 ^e	69.27 ± 0.05 ^e
300	1.62 ± 0.01 ^a	0.23 ± 0.02 ^a	6.01 ± 0.03 ^d	24.46 ± 0.01 ^e	69.30 ± 0.01 ^e
400	1.69 ± 0.03 ^a	0.21 ± 0.01 ^b	6.06 ± 0.01 ^d	23.46 ± 0.01 ^d	70.27 ± 0.03 ^b
500	1.64 ± 0.05 ^a	0.14 ± 0.00 ^c	6.14 ± 0.05 ^c	23.29 ± 0.04 ^d	70.43 ± 0.01 ^a

注: 数据为平均值 ± 标准差。同一列中不同的上标字母表示存在显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.4 水解率

图 3a 为不同时间下酸解淀粉的水解率, 由图

可知随着时间的延长, 马铃薯淀粉的水解率有先增大后减小的现象并且在水解 12 h 的时候达到

了最大值 10.47%。这是由于氢离子能腐蚀非结晶区和结晶片层间的支链淀粉和直链淀粉,从而使淀粉破碎质量减小,水解率增大^[30]。而分子间氢键的增强导致淀粉不易被洗掉,因此在水解时间为 24 h 的时候水解率又减小^[30]。

图 3b 为不同压力下酸解淀粉的水解率,由图可知随着压力的增大,马铃薯淀粉的水解率先上升后下降;当压力较小时,主要是淀粉的无定形区被氢离子攻击导致分子链变短、分子质量减小易于洗掉;压力达到 400 MPa 时,水解率达到最大值为 13.16%,当压力继续增大,水解率则随着压力的增大而逐渐降低。马铃薯在压力为 400 MPa 下

协同酸水解 30 min 时被水解的量多于只酸水解 12 h 的量,说明加压可以促进淀粉的水解,解决水解耗时的问题。黄敏丽^[31]在利用超声波辅助酸水解制备莲子淀粉纳米晶时发现其预处理促进了酸水解反应速率,减少了酸水解反应天数,且促进反应的效率会随着超声波功率的增大而提高。

图 3c 为 HHP 间歇协同酸水解淀粉的水解率,随着处理时间的延长水解率逐渐增大,在水解 6 周时马铃薯淀粉被水解的最多 30.09%。加压酸解淀粉的样品水解率大于未加压的,说明 HHP 协同酸解能够进一步促进淀粉的水解。

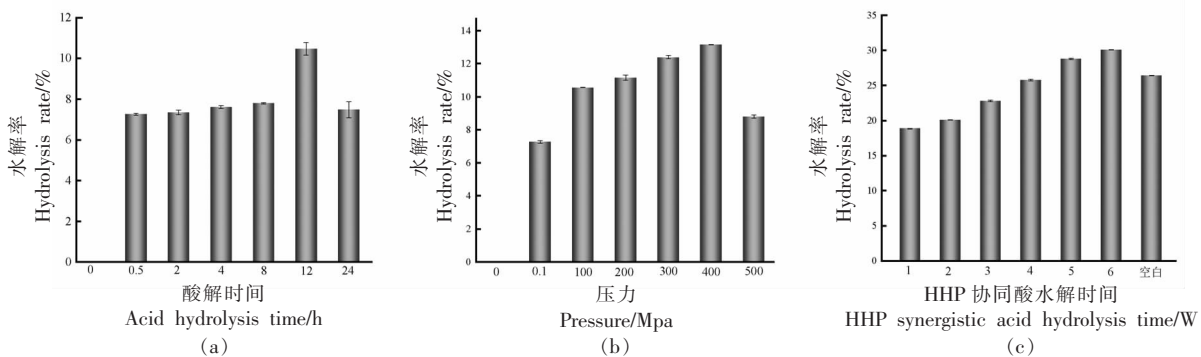


图 3 不同时间、不同压力以及 HHP 间歇协同酸水解马铃薯淀粉的水解率

Fig.3 The hydrolysis rate of potato starch by different time, different pressure and HHP intermittent synergistic acid hydrolysis

2.5 粒度分布

图 4a 为不同时间下酸解马铃薯淀粉的粒度分布,图 4c 不同时间酸解及不同压力 HHP 酸解马铃薯淀粉的平均粒径($D_{均}$)和中位粒径(D_{50}),从图中可知马铃薯淀粉颗粒在酸解 12 h 时中位粒径和平均粒径最小,随酸解时间的延长粒径大的颗粒($D > 70 \mu\text{m}$)逐渐减少,粒径小的颗粒($D < 10 \mu\text{m}$)逐渐增加,纳米级别的颗粒($D < 20 \mu\text{m}$)比例从 23.11% 增加到 30.38%,这也说明大颗粒逐渐被水解为小颗粒,淀粉颗粒逐渐纳米化。

图 4b 为不同压力下酸解淀粉的粒度分布,由图可知马铃薯原淀粉颗粒的平均粒径为 $32.09 \mu\text{m}$, $D < 10 \mu\text{m}$ 的淀粉颗粒占 5.09%,400 MPa 时该粒径范围的颗粒占比为 6.83%,较 12 h 高 0.78% 这说明 HHP 能促进淀粉纳米颗粒的形成。马铃薯淀粉粒径大的颗粒($D > 70 \mu\text{m}$)所占百分比随着压

力的增加先减后增,在 400 MPa 时最小;粒径小的颗粒($D < 10 \mu\text{m}$)所占百分比逐渐增加,在 400~500 MPa 时最明显,说明氢离子优先进攻粒径大的颗粒使其粒径减小,导致粒径小的颗粒增多。马铃薯淀粉在压力达到 400~500 MPa 时 $D_{均}$ 最小。因为在 HHP 协同处理下会使食品朝着自身体积减小的方向变化。Shabana 等^[32]发现马铃薯淀粉经超声波辅助酸水解处理后粒径会明显小于仅酸水解处理的马铃薯淀粉粒径。

图 5a、5b、5c 为 HHP 间歇协同酸解马铃薯淀粉纳米级别($D < 1 \mu\text{m}$)的粒度分布图,可以看到相比于原淀粉,在酸解 6 周时纳米级别的淀粉颗粒数目显著增加,有 19.7% 的纳米粒子产生。加压水解 6 周与不加压水解 6 周(空白)对比可知加压促进了淀粉的水解,制备的纳米级别的颗粒数量增多,可见 HHP 协同酸水解能够促进淀粉颗粒纳米

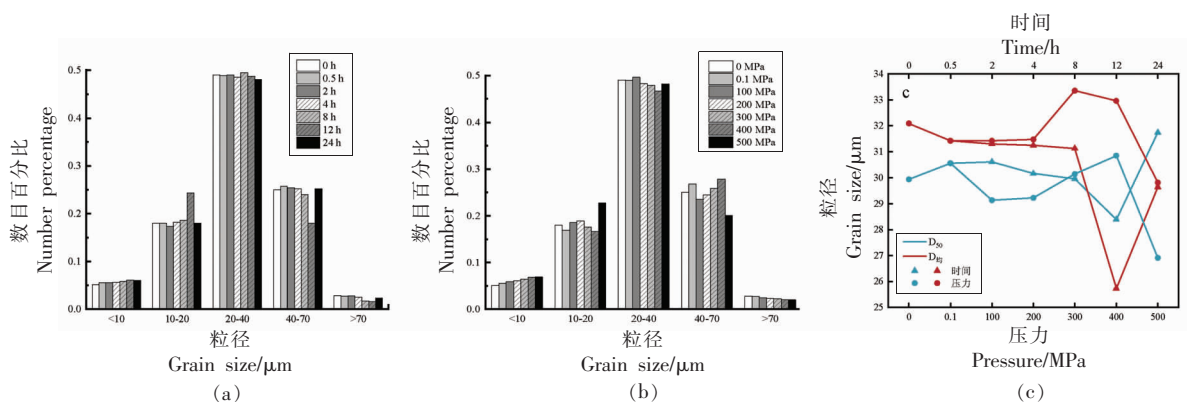


图 4 不同时间酸解及不同压力 HHP 酸解马铃薯淀粉的粒度分布

Fig.4 The particle size distribution of potato starch by acid hydrolysis at different time and different pressure HHP acid hydrolysis

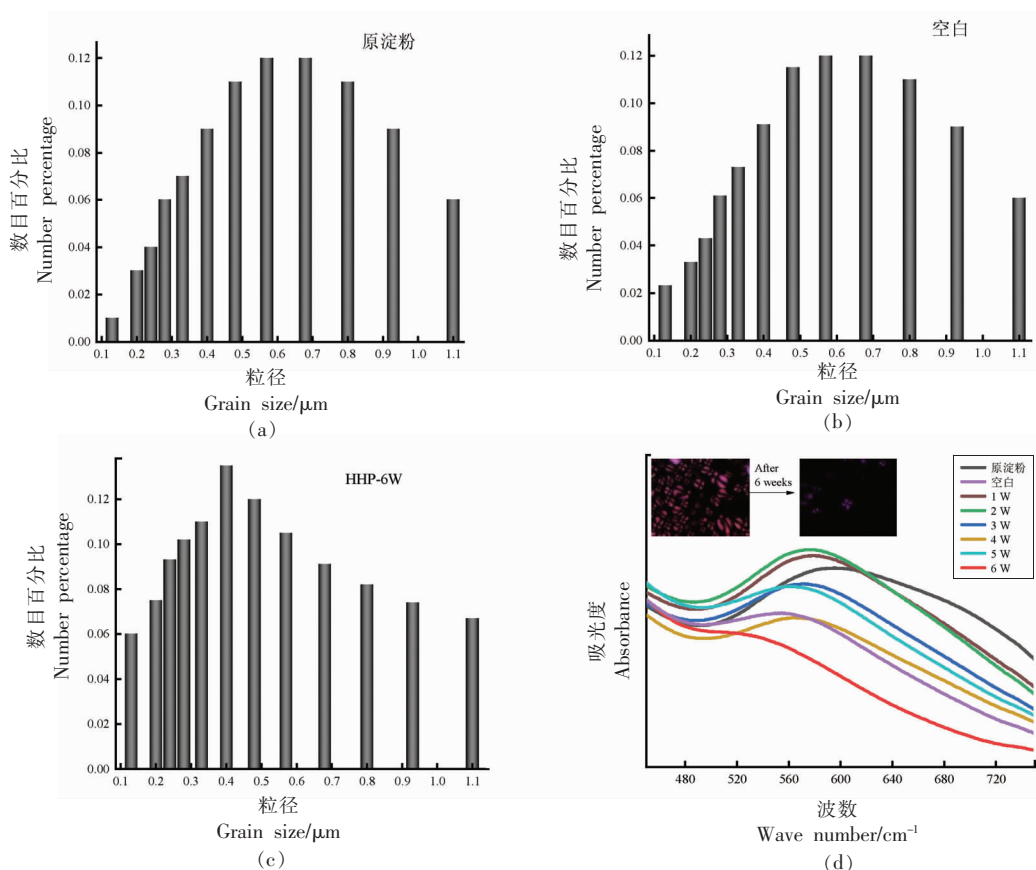


图 5 HHP 间歇协同酸解马铃薯淀粉的粒度分布以及碘吸收曲线

Fig.5 Particle size distribution and iodine absorption curve of potato starch by HHP intermittent synergistic acid hydrolysis

晶体化。

图 5d 为 HHP 间歇协同酸解马铃薯淀粉的碘吸收曲线以及 HHP 协同酸解 6 周前后的偏光显微镜的对比图,直链淀粉、支链淀粉和碘形成的络合物分别在 600~640 nm 和 520~560 nm 范围内出

现最大吸收峰^[33]。马铃薯原淀粉在位于支和直链淀粉-碘络合物吸收峰范围(560~640 nm)的中间有宽的吸收峰,随着酸解时间的增加此范围的吸收峰向左移动,在水解 6 周时在此区间的最大吸收峰消失,说明酸解使分子链断裂,分子质量减

小,DP减小,这与分子质量分布和XPS结果一致。不加压水解比加压水解的吸收峰面积大,说明HHP协同酸可以更好的促进淀粉水解。

此外,马铃薯原淀粉在偏振光下显示明显的双十字且交叉点在颗粒的一端具有球晶的性质。马铃薯淀粉首先水解外表面,水解出孔洞后再从脐点处开始向外水解,这是由马铃薯淀粉致密的结构决定的。经酸解后马铃薯淀粉破碎的颗粒增多,随着酸解时间的延长,淀粉的球晶结构被破坏,变成了不规则的形状,由于淀粉链分子质量的减小和结晶区中双螺旋结构的杂乱,导致其偏光十字的减弱或消失^[34]。

2.6 XRD

图6a、6b为马铃薯淀粉不同时间、不同压力

下酸解淀粉的XRD图,B-型淀粉的衍射角 2θ 在 5.6° 、 15.2° 、 17.2° 、 20.6° 、 22.4° 时出现强的特征衍射峰,可知马铃薯淀粉属于B-型淀粉,经处理后晶型没有发生变化。处理后的淀粉 2θ 角在 17° 和 20° 附近的峰型更加尖锐。说明非结晶区优先遭到氢离子的攻击,使此区域的淀粉链分离和重排,趋向于形成更完美结晶^[35]。

图6c为HHP间歇协同酸水解淀粉的XRD,马铃薯淀粉经酸解处理后晶型没有发生变化。在 2θ 角为 17° 的附近,峰型随时间的延长变得更加尖锐。这是由于酸解淀粉使其分子链断裂更容易重排,趋向于形成晶格小的微晶。马铃薯淀粉在 2θ 角为 17° 附近的峰发生了偏移,因为离子进入了淀粉颗粒的片层结构间,使淀粉晶面间距增大。

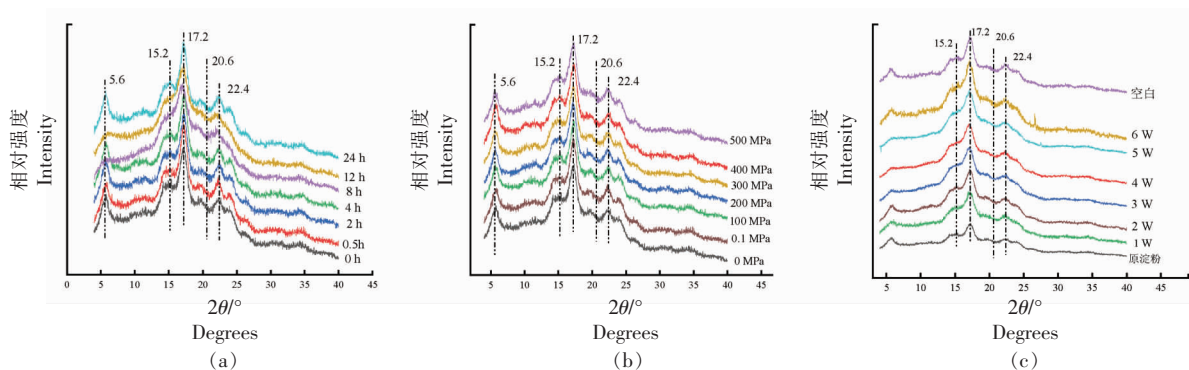


图6 不同时间、不同压力以及HHP间歇协同酸水解马铃薯淀粉的XRD

Fig.6 XRD of potato starch hydrolyzed by different time, different pressure and HHP intermittent synergistic acid hydrolysis

表3为不同时间、不同压力以及HHP间歇协同酸水解马铃薯淀粉的相对结晶度(Relative crystallinity, RC)。淀粉的RC容易受到非结晶区的影响,随着酸解时间的增加马铃薯淀粉的RC先增后减,在水解12h时RC达到了最大值25.42%。由于淀粉颗粒存在松散的非结晶区导致氢离子首先进入此区将其除去,而结晶区结构不易被除去最后保留下来^[36]。但随着处理时间的延长结晶区裸露出来,导致氢离子也会对结晶区起到一定的破坏作用从而使RC降低。由HHP协同酸解淀粉的RC表可知随着压力的上升,马铃薯淀粉RC先上升,达到最高值后又开始下降,在400 MPa时RC最大,达到了29.42%,这也验证了我们之前的研究马铃薯在400 MPa时处于韧化阶

段(结晶区紧密,无定形区松散更易水解)。

RC的增加是由于非结晶部分优先遭到氢离子的进攻,分子链变短,排列变得更加有序,导致结晶部分趋向于更加完善。由HHP间歇协同酸水解淀粉的RC可知马铃薯淀粉的RC随着酸解时间的增加呈上升的趋势,加压水解6周时RC最大,达到了52.10%,比不加压水解6周的RC(45.96%)大,证明加压促进了淀粉的水解。

2.7 FTIR

图7a、7b为马铃薯淀粉不同时间、不同压力下酸解淀粉的FTIR,由图a可知随着时间的增加没有新的吸收峰出现则表明无新的基团出现;葡萄糖环和 $-\text{CH}_2$ 的摇摆振动的特征吸收峰分别在 929.57 、 861.14 、 765.24 cm^{-1} 和 709.72 cm^{-1} 处出现。

表 3 不同时间、不同压力以及 HHP 间歇协同酸水解马铃薯淀粉的相对结晶度
Table 3 The relative crystallinity of potato starch hydrolyzed by different time, different pressure and HHP intermittent synergistic acid hydrolysis

时间/h	RC/%	压力/MPa	RC/%	HHP 协同/W	RC/%
原淀粉	17.60 ± 0.02 ^d	原淀粉	17.60 ± 0.03 ^f	空白	45.96 ± 0.03 ^e
0.5	21.36 ± 0.02 ^e	0.1	21.36 ± 0.02 ^e	1	33.07 ± 0.1 ^f
2	22.06 ± 0.03 ^e	100	23.06 ± 0.04 ^d	2	37.96 ± 0.03 ^e
4	23.14 ± 0.01 ^b	200	25.54 ± 0.01 ^e	3	42.55 ± 0.01 ^d
8	24.79 ± 0.02 ^a	300	27.79 ± 0.02 ^b	4	46.21 ± 0.04 ^e
12	25.42 ± 0.04 ^a	400	29.42 ± 0.05 ^a	5	48.05 ± 0.04 ^b
24	24.85 ± 0.05 ^a	500	28.75 ± 0.01 ^b	6	52.10 ± 0.02 ^a

注:数据为平均值±标准差。同一列中不同的上标字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。

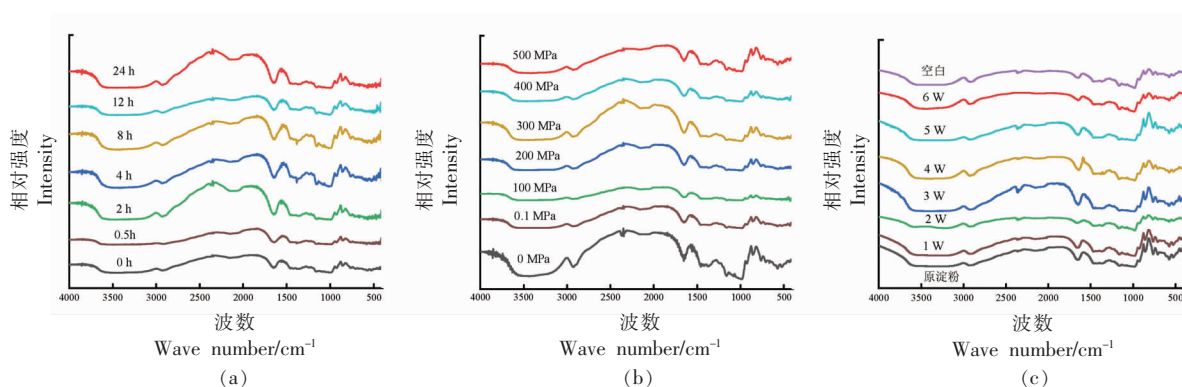


图 7 不同时间、不同压力以及 HHP 间歇协同酸水解马铃薯淀粉的 FTIR

Fig.7 FTIR of potato starch hydrolyzed by different time, different pressure and HHP intermittent synergistic acid hydrolysis

分子链中分子间或分子内自由羟基(-OH)的伸缩振动在 3 100~3 700 cm^{-1} 范围内存在较宽的吸收峰, 马铃薯淀粉在水解 0.5 h 和 12 h 时此处的吸收峰的波形变得平滑, 由于淀粉的水解导致分子链断裂从而暴露了许多极性基团(羟基)以至于形成分子间或分子内氢键导致此处峰发生变化。由图 b 可知随着压力的增大图中没有新的吸收峰出现, 则表明经 HHP 协同处理后没有发现新的基团。高压对淀粉分子游离的 C-H 键(2 901 cm^{-1})产生了影响; 马铃薯淀粉在水解 100 和 400 MPa 时 3 100~3 700 cm^{-1} 范围内的吸收峰波形变得平缓, 说明马铃薯淀粉水解时在 100 MPa 时盐酸起主导作用, 在 400 MPa 时压力起主导作用。

图 7c 为 HHP 间歇协同酸解水解淀粉的 FTIR, 从图中没有发现新的吸收峰说明其处理没有引入新的基团。水解 2 周的马铃薯淀粉在 3 100~3 700 cm^{-1} 区间的吸收峰波形变得平滑, 说

明淀粉中的羟基形成分子内或分子间氢键。

表 4 为不同时间、不同压力以及 HHP 间歇协同酸水解马铃薯淀粉的 ATR-FTIR 特征峰比值, 在 FTIR 中 995, 1 022 cm^{-1} 和 1 048 cm^{-1} 分别与 -OH 基团的弯曲振动、淀粉的无定形和结晶结构有关^[7]。由表 3 可知 1 048/1 022 比值随着时间的延长先上升后下降, 在水解 12 h 最大; 1 022/995 比值随着时间的增加呈减小的趋势在 12 h 最小, 说明随着时间的增加无定型部分在逐渐减少。从而得出酸水解马铃薯淀粉时首先水解淀粉的无定型区。由不同压力下酸解马铃薯淀粉的 1 048/1 022 比值可知, 其随着压力的增大先上升后下降, 在 400 MPa 时最大, 说明随着压力的增大淀粉的短程有序结构增强, 这与拉曼光谱得出的结果一致。HHP 协同酸解马铃薯淀粉的 1 022/995 比值随着压力的增大先下降后上升, 在 400 MPa 时最小, 水解导致了非结晶结构的减少。

由 HHP 间歇协同酸水解淀粉的 1 048/1 022、1 022/995 可知,经处理以后马铃薯淀粉的 1 048/1 022 比值随着水解时间的增加呈增加趋势,在 HHP 协同酸水解 6 周时最大。马铃薯淀粉在 HHP 水解时间为 6 周时 1 022/995 比值达到了最小,且

其比值与时间呈负相关。加压水解 6 周的样品与不加压水解 6 周的样品相对比可知压力促进了淀粉的水解,无定型结构遭到氢离子的严重进攻,这与 XRD 结果一致。

表 4 不同时间、不同压力以及 HHP 间歇协同酸水解马铃薯淀粉的 ATR-FTIR 特征峰比值

Table 4 ATR-FTIR characteristic peak ratio of potato starch hydrolyzed by different time, different pressure and HHP intermittent synergistic acid hydrolysis

时间/ h	1 048/1 022	1 022/995	压力/ MPa	1 048/1 022	1 022/995	HHP 协同/ 周	1 048/1 022	1 022/995
原淀粉	1.07 ± 0.05 ^c	1.06 ± 0.03 ^a	原淀粉	1.08 ± 0.02 ^e	1.09 ± 0.03 ^a	空白	1.06 ± 0.05 ^b	1.01 ± 0.02 ^e
0.5	1.08 ± 0.01 ^e	1.05 ± 0.02 ^b	0.1	1.07 ± 0.01 ^e	1.08 ± 0.02 ^a	1	1.00 ± 0.03 ^c	1.11 ± 0.01 ^a
2	1.13 ± 0.03 ^d	1.03 ± 0.05 ^b	100	1.09 ± 0.04 ^d	1.07 ± 0.01 ^b	2	1.01 ± 0.04 ^c	1.02 ± 0.03 ^b
4	1.15 ± 0.02 ^c	1.02 ± 0.04 ^c	200	1.10 ± 0.01 ^e	1.05 ± 0.04 ^e	3	1.03 ± 0.05 ^c	1.00 ± 0.01 ^e
8	1.23 ± 0.04 ^b	0.97 ± 0.05 ^d	300	1.24 ± 0.05 ^b	1.02 ± 0.05 ^d	4	1.05 ± 0.02 ^d	1.00 ± 0.01 ^e
12	1.27 ± 0.01 ^a	0.88 ± 0.01 ^e	400	1.36 ± 0.03 ^a	0.89 ± 0.01 ^e	5	1.09 ± 0.01 ^b	1.00 ± 0.03 ^c
24	0.96 ± 0.03 ^c	1.04 ± 0.05 ^b	500	0.97 ± 0.04 ^f	0.88 ± 0.02 ^f	6	1.14 ± 0.00 ^a	1.00 ± 0.02 ^e

注:数据为平均值±标准差;同一列中不同的上标字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。

3 结论

马铃薯淀粉为椭圆形,水解时首先水解颗粒表面使其产生孔洞从脐点处向外水解,酸解后表面变得粗糙,偏光十字变的不清晰。传统酸解马铃薯淀粉的水解率在 12 h 时达到最大值 10.47%,加压水解马铃薯淀粉的水解率在 400 MPa 时达到最大值 13.16%,比只水解 12 h 的高 2.69%,HHP 协同酸水解的水解率在 6 周时达到最大值 30.09%,说明 HHP 协同酸能促进淀粉水解。随着酸解压力和时间的增加马铃薯淀粉大颗粒减少、小颗粒增多,说明水解时大颗粒先被水解,在 12 h、400 MPa 时淀粉颗粒的粒径最小,HHP 间歇协同酸水解 6 周后纳米级别($D < 1 \mu\text{m}$)的淀粉颗粒数目增加,较原淀粉提高了 19.7%;马铃薯淀粉在 400 MPa 时 RC 最大为 29.42%,比水解 12 h 时的 RC 高 4%,HHP 间歇协同酸水解 6 周时 RC 达到了 52.10%,证明 HHP 协同酸水解能够促进马铃薯淀粉颗粒纳米晶体化。

参考文献

[1] ROMDHANE A, AUROUSSEAU M, GUILLET A, et al. Cross flow microfiltration of starch nanocrystal

suspensions[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, 93(2): 412-418.

- [2] VERMA A, RATNAWAT S, GUPTA A K, et al. PLGA nanoparticles for delivery of losartan potassium through intranasal route: Development and characterization[J]. Int J Drug Dev & Res, 2013, 5(1): 185-196.
- [3] VAUTHEIR C, BOUCHEMAL K. Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles[J]. Pharmaceutical Research, 2009, 26(5): 1025-1058.
- [4] GOVENDER T, STOLNIK S, GARNETT M C, et al. PLGA nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Drug loading and release studies of a water soluble drug[J]. Journal of Controlled Release, 1999, 57(2): 171-185.
- [5] PANKHURST Q A, CONNOLLY J, JONES S K, et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine[J]. Journal of Physics, 2003, 36(13): 167-170.
- [6] JU-NAM Y, LEAD J R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications[J]. Science of the Total Environment, 2008, 400(1): 396-414.
- [7] SIMI C K, EMILIA A T. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery[J].

- Bioprocess & Biosystems Engineering, 2007, 30 (3): 173–180.
- [8] SEKHON B S. Food nanotechnology—an overview[J]. Nanotechnology, Science and Applications, 2010, 3 (1): 1–15.
- [9] AGNIHOTRI S A, MALLIKARJUNA N N, AM-INABHAVI T M. Recent advances on chitosan – based micro – and nanoparticles in drug delivery[J]. Journal of Controlled Release, 2004, 100(1): 5–8.
- [10] COESTER C J, LANGER K, VON BRIESEN H, et al. Gelatin nanoparticles by two step desolvation a new preparation method, surface modification and cell uptake[J]. Journal of Microencapsulation, 2000, 17(2): 187–193.
- [11] DAEMI H, BARIKANI M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolym an nur onate scit and its calcium nanoparticles[J]. Scientia Iranica, 2012, 19(6): 2023–2028.
- [12] LE CORRE D, BRAS J, DUFRESNE A. Starch nanoparticles: A review[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(5): 1139–1153.
- [13] DESAI S K, BERA S, SINGH M, et al. Polyurethane –functionalized starch nanoparticles for the purification of biodiesel[J]. Applied Polymer Science, 2017, 134(7): 444–637.
- [14] KIM J H, PARK D H, KIM J Y. Effect of heat–moisture treatment under mildly acidic condition on fragmentation of waxy maize starch granules into nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 59–66.
- [15] LIU C, LI K, LI X, et al. Formation and structural evolution of starch nanocrystals from waxy maize starch and waxy potato starch[J]. Biol Macromol, 2021, 180: 625–632.
- [16] 肖茜, 黄敏, 刘雨欣, 等. 淀粉纳米晶提高大米淀粉可食用膜物理化学性能的研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(5): 64–70.
- XIAO X, HUANG M, LIU Y X, et al. Starch nanocrystals improve the physical and chemical properties of rice starch edible films[J]. Cereals and Oils Food Science and Technology, 2021, 29(5): 64–70.
- [17] BOUFI S, SIHEM B H, MAGNIN A, et al. Ultrasonic assisted production of starch nanoparticles: Structural characterization and mechanism of disintegration[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41: 327–336.
- [18] 刘晓飞, 李祥, 连洁, 等. 淀粉纳米颗粒的制备及应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(21): 480–486.
- LIU X F, LI X, LIAN J, et al. Research progress on preparation and application of starch nanoparticles[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(21): 480–486.
- [19] TORRES F G, ARROYO J, TINEO C, et al. Tailoring the properties of native andean potato starch nanoparticles using acid and alkaline treatments[J]. Starch–Starke, 2019, 71(3/4): 1800234.
- [20] YALDAGARD M, MORTAZAVI A, TABATABAIE F. The principle of ultra high pressure technology and its application in food processing/preservation: A review of microbiological and quality aspects[J]. African Journal of Biotechnology, 2008, 7(16): 2739–2767.
- [21] BUTZ P, TAUSCHER B. Emerging technologies: Chemical Aspects[J]. Food Research International, 2002, 35(2): 279–284.
- [22] DAI L M, LI C W, ZHANG J, et al. Preparation and characterization of starch nanocrystals combining ball milling with acid hydrolysis [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 122–127.
- [23] RU J, MINLI H, MUHUA Z, et al. Structural properties of lotus seed starch nanocrystals prepared using ultrasonic –assisted acid hydrolysis[J]. Foods (Basel, Switzerland), 2023, 12(10): 2050.
- [24] FLORES –MORALES A, JIMÉNEZ –ESTRADA M, MORA –ESCOBEDO R J C P. Determination of the structural changes by FT–IR, Raman, and 13C CP/MAS NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (1): 61–68.
- [25] LIU X, LUAN H Y, YU J L, et al. A method for characterizing short–range molecular order in amorphous starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 242: 116405
- [26] KAUR B, FAZILAH A, KARIM A A. Alcoholic–alkaline treatment of sago starch and its effect on physicochemical properties [J]. Food and Products Processing, 2011, 89(4): 463–471.
- [27] KAUR L, SINGH J, SINGH N. Effect of glycerol–monostearate on the physicochemical, thermal, rheological and noodle making properties of corn and

- potato starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19 (15): 839–849.
- [28] 黄峻榕. X射线衍射在测定淀粉颗粒结构中的应用[J]. *陕西科技大学学报*, 2003, 21(4): 90–93.
HUANG J R. Application of X-ray diffraction in the determination of starch granule structure[J]. *Journal of Shaanxi University of Science and Technology*, 2003, 21(4): 90–93.
- [29] YAN Y Z, FENG L L, SHI M M, et al. Effect of plasma-activated water on the structure and *in vitro* digestibility of waxy and normal maize starches during heat-moisture treatment[J]. *Food Chemistry*, 2019, 306(1): 125589.
- [30] KONG X, KASAPIS S, BAO J, et al. Influence of acid hydrolysis on thermal and rheological properties of amaranth starches varying in amylose content[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, 92(8): 1800–1807.
- [31] 黄敏丽. 莲子淀粉纳米晶的制备、结构表征及其 Pickering 乳液理化特性研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2022.
HUANG M L. Preparation, structural characterization of lotus seed starch nanocrystals and physicochemical properties of Pickering emulsion[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2022.
- [32] SHABANA S, PRASANSHA R, KALININA I, et al. Ultrasound assisted acid hydrolyzed structure modification and loading of antioxidants on potato starch nanoparticles [J]. *Ultrasonics –Sonochemistry*, 2019, 51: 444–450.
- [33] 张守文, 孟庆虹, 杨春华. 玉米抗性淀粉的结构和性质研究[J]. *食品工业科技*, 2006, 27(6): 64–69.
ZHANG S W, MENG Q H, YANG C H. Study on the structure and properties of corn resistant starch [J]. *Food Industry Science and Technology*, 2006, 27(6): 64–69.
- [34] AMBIGAIPALAN P, HOOVER R, DONNER E, et al. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties [J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 2962–2974.
- [35] ZUO Y F, GU J Y, TAN H Y, et al. The characterization of granule structural changes in acid-thinning starches by new methods and its effect on other properties [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 28(5): 479–489.
- [36] YU W, ZOU W, DHITAL S, et al. The adsorption of alpha-amylase on barley proteins affects the *in vitro* digestion of starch in barley flour [J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 493–501.
- [37] XU J C, KUANG Q R, WANG K, et al. Insights into molecular structure and digestion rate of oat starch [J]. *Food Chemistry*, 2017, 220: 25–30.

High Static Pressure Synergistic Acid Hydrolysis Promotes the Nanocrystallization of Starch Granules

Li Jingjing, Zhang Tiantian, Tong Yue, Liu Peiling*

(School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010000)

Abstract B-type potato starch was selected as the test object to promote the nanocrystallization of starch granules by high static pressure combined with hydrochloric acid hydrolysis. Polarized light microscope, X-ray diffraction analyzer, Fourier infrared spectrometer and other instruments were used to analyze the size, remote structure and proximal structure of starch granules. The results showed that the optimal hydrolysis time of potato starch was 12 h, the hydrolysis rate reached 10.47%, and the molecular mass was 1.628×10^{44} ku. However, through HHP synergistic acid hydrolysis, the hydrolysis rate reached a maximum of 13.16% and the molecular mass dropped to 0.236×10^{44} ku after treatment under the optimal condition of 400 MPa for 30 minutes. This indicates that pressure-assisted acid hydrolysis can greatly improve the hydrolysis efficiency of starch. Intermittent HHP treatment (400 MPa, 5 min/d) for 6 weeks resulted in a maximum hydrolysis rate of 30.09%, the large particles of potato starch were significantly reduced, the small particles were significantly increased, and the number of nano-sized ($D < 1 \mu\text{m}$) starch particles was significantly increased by 19.7%. RC (Relative crystallinity) reached 52.10%, indicating that HHP synergistic acid hydrolysis could promote the nanocrystallization of starch granules.

Keywords starch; high static pressure; acidolysis; structure; nanocrystalline