

超高压结合热处理对大米粉理化性质的影响

李安林, 管弋钊, 陈黎萍, 熊双丽*

(西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以超高压结合热方法对大米粉进行处理, 分析了压力 (0.1~700 MPa)、温度 (20~60 °C)、时间 (0~25 min) 和加水量 [$w(\text{H}_2\text{O})=0\sim 65\%$] 对其主要理化性质的影响。结果表明: 随着压力、温度、保压时间和加水量的持续增加, 大米粉碘蓝值、溶解度和透明度分别呈现升-降-升-降、降-升-降和一直下降的趋势。凝胶膨胀率随压力变化无显著规律, 但随时间、温度和加水量增加而显著降低。在压力和温度分别为 600 MPa 和 45°C 时, 溶解度和凝胶膨胀率分别为 5.46% 和 8.73 mL/g, 都达到最大值, 而碘蓝值最小, 为 0.41。大米粉淀粉糊化度随压力、保压时间、温度和加水量的增大而显著增大, 结晶结构由 A 型向 V 型转化。碘蓝值与温度和保压时间均呈中等强度正相关关系, 与加水量呈极显著正相关关系 ($p<0.01$), 与压力相关性较小。透明度与压力呈显著负相关 ($p<0.05$), 与保压时间、温度以及加水量均呈极显著负相关 ($p<0.01$), 凝胶膨胀率和溶解度与透明度均呈正相关, 与碘蓝值呈负相关 ($p<0.01$)。

关键词: 超高压; 大米粉; 理化特性; 食品化学品

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1573-09

Effects of Ultra-high Pressure Combined with Thermal Treatment on Physicochemical Properties of Rice Flour

LI An-lin, GUAN Yi-xian, CHEN Li-ping, XIONG Shuang-li*

(School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Rice flour was treated using a combination of ultra-high pressure and thermal treatment. The effects of pressure (0.1~700 MPa), temperature (20~60 °C), time (0~25 min) and addition amount of water (0~65%) on the physicochemical properties of rice flour were investigated. The results showed that with the increase of pressure, temperature, time and addition amount of water, the iodine blue value of rice flour displayed a tendency of ascending-descending-ascending-descending, the solubility initially descended, subsequently ascended, and then descended, while the transparency showed a trend of descending. The swelling rate of the gel did not exhibit significant change with pressure change, but they decreased significantly with the increase of time, temperature and water volume. When the pressure was 600 MPa and temperature was 45°C, the solubility and swelling rate of the gel reached the maximum (5.46% and 8.73 mL/g, respectively), but the iodine blue value was the smallest (0.41). The gelatinization degree of rice flour increased significantly with the increase of pressure, pressure-holding time, pressure-holding temperature and addition amount of water. Rice flour crystal type changed from A-type to V-type. The iodine blue value had a very significant positive correlation with water consumption ($p<0.01$), a positive correlation with temperature and holding time, and weak correlation with pressure. Transparency had a remarkable negative correlation with pressure ($p<0.05$), and was significantly negative correlated with pressure holding time, temperature and addition amount of water ($p<0.01$). Swelling rate was positively correlated with solubility and transparency, but negatively correlated with iodine blue value ($p<0.01$).

Key words: ultra-high pressure; rice flour; physicochemical property; food chemicals

中国稻米产量占世界总产量的 31%，居世界首位。大米制品如米粉、米糕、方便米饭、年糕和锅巴等成品、半成品主食在食物消费中的比重日益上升^[1]。该产品往往利用原料的物理、化学和生物化学特性，经过加水浸泡、蒸煮和挤压成型等工序制成。考虑到长时间浸泡、高温蒸煮对大米制品营养价值和风味的影响，部分学者利用高压技术可以改善食品品质和风味特性，将其应用于大米及大米制品中，并发现高压技术处理大米后，大米吸水速率和吸水量显著增加，加工时间减少，大米饭的质构、感官、风味、食用品质和营养价值提升，淀粉消化特性改善，而且各指标的影响程度与压力、温度和时间密切相关^[2-7]。高压处理可以增加淀粉糊化度，淀粉回生速率慢于传统热处理大米^[8]，大米蛋白质功能性质、二级结构、表面结构和聚集状态发生显著改变^[9-10]。以往研究主要集中于淀粉和水分，很少涉及原料大米碘蓝值、透明度、溶解度、凝胶膨胀率和糊化度等理化特性，由于这些原料中各成分相互作用，影响着大米制品的加工工艺与品质。鉴于热加工为传统大米制品加工方式，本文主要以大米为原料，研究压力、保压时间、温度以及加水量对大米粉理化特性的影响，以期获得有效的高压处理方法，为米制品加工和贮藏提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

粳型大米， $w(\text{H}_2\text{O})=13.39\%$ ， $w(\text{蛋白质})=10.80\%$ ， $w(\text{淀粉})=75.58\%$ ，黑龙江省大庆丰源农业科技有限公司萨尔图分公司；KOH、无水乙醇、 I_2 、3,5-二硝基水杨酸，分析纯，天津市福晨化学试剂厂。

HPP.L2-800/1 型食品高压设备（最大工作压力 800 MPa，容量 1 L），天津华泰森森生物工程技术股份有限公司；Z400-DZ（2 L）型真空包装机，四川成都瑞昌仪器制造有限公司；UV 5800PC 型紫外-可见分光光度计，上海元析仪器有限公司；X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪，荷兰帕纳科公司。

1.2 实验方法

1.2.1 超高压结合热处理大米

实验室前期研究发现，压力、温度、时间和加水量（水占总体系的质量分数，下同）对大米粉品质影响较大^[10]，因此，在前期研究基础上，将大米粉碎过 100 目筛后，与去离子水按一定比例进行混合成米粉乳，装 PE 袋中抽真空密封，再放入高压设备压力腔内，按如下条件探讨各个因素对大米粉理化性质的影响。升压速度为 50 MPa/s，卸压速度 100 MPa/s，传压介质为癸二酸二辛酯。

1.2.1.1 压力的考察

考察压力为 0.1、200、300、400、500、600、700 MPa 时，对大米粉理化性质的影响，其他条件：加水量 50%、45 °C、15 min。

1.2.1.2 温度的考察

考察温度为 20、25、35、45、55、60 °C 时，对大米粉理化性质的影响，其他条件：加水量 50%、600 MPa、15 min。

1.2.1.3 时间的考察

考察反应时间为 0、5、10、15、20、25 min 时，对大米粉理化性质的影响，其他条件：加水量 50%、45 °C、600 MPa。

1.2.1.4 加水量的考察

考察加水量为 0、45%、50%、55%、60%、65% 时，对大米粉理化性质的影响，其他条件：600 MPa、45 °C、15 min。

1.2.1.5 未处理原料大米粉控制条件

温度 20 °C，时间 0，压力 0.1 MPa，加水量 0。

1.2.2 主要理化性质分析

碘蓝值测定参考文献[11]，溶解度和凝胶膨胀率测定参考文献[12]，透明度测定参考文献[13]，糊化度测定参考文献[14]。

1.2.3 大米粉的 X 射线衍射分析

对超高压结合热处理前后的大米粉样品进行 X 射线衍射分析，测试条件：石墨单色器，特征射线 $\text{CuK}\alpha$ ，管压 40 V，电流 30 mA； $2\theta=3^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.2.4 数据统计

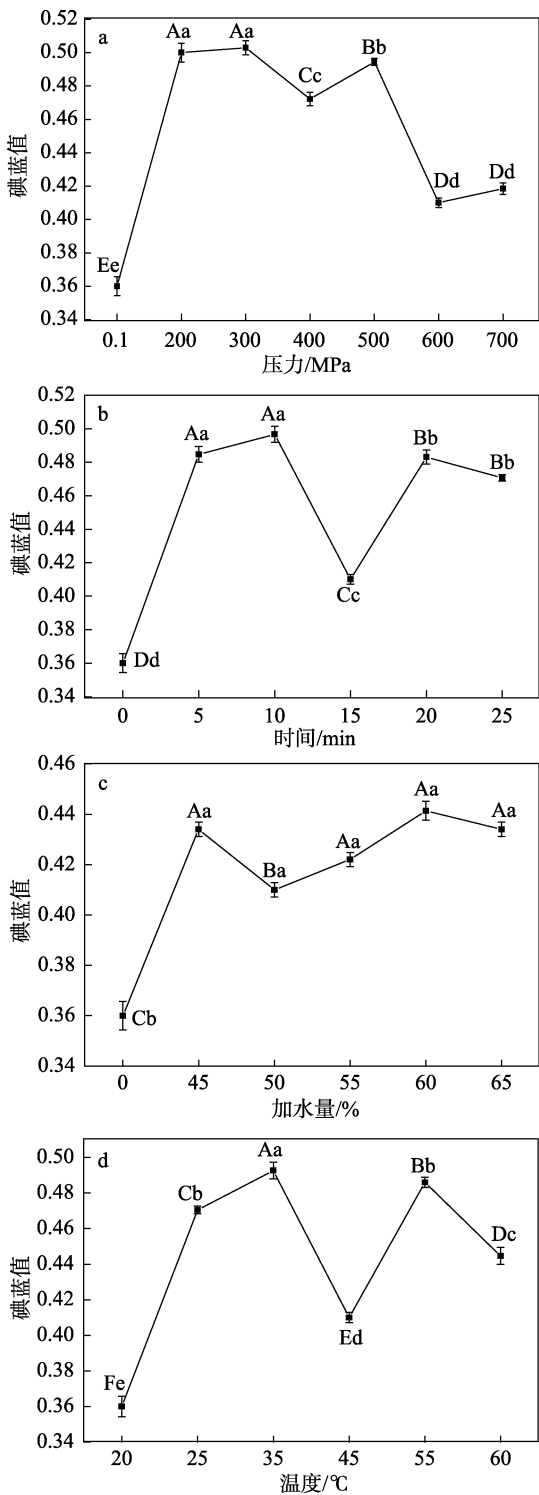
每组实验重复 3 次，结果均以平均值±标准差（ $X\pm SD$ ）表示，采用 SPSS 11.5（SPSS Inc., Chicago, IL, USA）统计分析软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 超高压结合热处理对大米粉碘蓝值的影响

淀粉中直链淀粉的分子链构型呈螺旋状，碘分子被包裹在螺旋结构中，因而碘蓝值的大小能在一定程度上反映直链淀粉变化^[11]。不同条件处理后大米粉碘蓝值变化情况如图 1 所示，图中同一条曲线上，不同大写字母表示在 0.05 水平下差异显著，相同大写字母表示在 0.05 水平下差异不显著；不同小写字母表示在 0.01 水平下差异极显著，相同小写字母表示在 0.01 水平下差异不显著，下同。

由图 1a 可知，200 MPa 时碘蓝值极显著增加至 0.50（ $p<0.01$ ），压力增加至 400 MPa 时碘蓝值极显著下降至 0.47（ $p<0.01$ ），500 MPa 时极显著回升至 0.49（ $p<0.01$ ），压力继续升高至 600 MPa 后碘蓝值



a—压力; b—时间; c—加水量; d—温度, 图 2~5 同

图 1 超高压结合热处理不同因素对大米粉碘蓝值的影响
Fig. 1 Effects of different factors from ultra-high pressure combined with thermal treatment on the iodine blue value of rice flour

再次极显著下降 ($p < 0.01$)。朱秀梅^[15]等报道, 在高压作用下, 淀粉分子链因受力而发生断裂, 使原直链淀粉中所包含的支链断键变为直链淀粉, 碘蓝值升高。压力过高, 直链淀粉分子键断裂成很短的直链分子, 无法与碘相结合, 导致碘蓝值下降。图 1b

中, 随保压时间增加, 碘蓝值先升后降, 之后再升高。5 min 时碘蓝值极显著上升至 0.49 ($p < 0.01$), 到 15 min 时, 由于部分直链分子断裂, 碘蓝值极显著下降至 0.41 ($p < 0.01$)。保压时间增加到 20 min 时碘蓝值极显著回升 ($p < 0.01$), 这可能与断链的直链淀粉重新缔合有关。温度 25~55 °C 变化过程中 (图 1d), 碘蓝值依次极显著升高、降低和上升 ($p < 0.01$), 这可能是超高压与温度存在协同或拮抗的关系。45 °C 时碘蓝值最低。加水量对碘蓝值影响规律类似于温度变化。本文中大米粉碘蓝值没有呈现规律性的变化趋势, 可能是由于超高压结合热处理能使支链淀粉断键成直链而提高直链淀粉含量, 有利于碘蓝值提高, 同时, 淀粉分子的重新聚合或断裂时刻发生, 导致碘蓝值时高时低。

2.2 超高压结合热处理对大米粉溶解度和凝胶膨胀率的影响

大米粉的溶解度和凝胶膨胀率能够在一定程度上反映大米中淀粉和水分子之间的相互作用强度^[16]。大米粉的溶解度和凝胶膨胀性又是大米制品加工性质及产品质构的重要影响因素^[17]。超高压结合热处理各因素对大米粉溶解度和凝胶膨胀率的影响见图 2、3。由图 2a、3a 可知, 200 MPa 处理时大米粉溶解度和凝胶膨胀率极显著下降 ($p < 0.01$), 可能是由于大米粉颗粒受压力冲击变成小颗粒, 小颗粒的内部结构比较紧密, 有较强的抗压能力, 300~400 MPa 处理时溶解度和凝胶膨胀率回升, 但仍未高于原料大米粉。500 MPa 处理下溶解度没有显著变化 ($p > 0.05$), 凝胶膨胀率极显著降低 ($p < 0.01$)。这可能是因为, 在整个大米粉-水悬浮液体系中, 超高压处理导致淀粉聚合物与水分子相互结合, 减小悬浮液体积, 并抑制或者减弱分子水合(膨胀), 溶解度相应下降。此时, 单个米粉颗粒中的直链淀粉和支链淀粉分子因超高压作用, 暴露的羟基与水分子形成氢键, 导致颗粒膨胀^[18]。当压力升至 600 MPa 后溶解度和膨胀率均极显著回升 ($p < 0.01$), 700 MPa 下再次极显著下降 ($p < 0.01$), 这可能是由于较高压力导致直链淀粉分子发生有序性重排, 大米粉颗粒重新聚合, 限制了淀粉的水合作用, 大米粉的膨胀能力因而受到影响^[19]。

图 2b、3b 显示, 随保压时间的增加, 溶解度和凝胶膨胀率呈现出先降后升, 之后再下降。保压 5 min 时溶解度和凝胶膨胀率极显著下降 ($p < 0.01$), 可能与压力作用导致大米粉颗粒变小有关。5~15 min 处理下二者随保压时间的增加而升高, 这可能是因为保压时间的增加促进了水分子进入大米粉颗粒, 使颗粒膨胀, 同时也有利于淀粉分子的水合

作用,之后膨胀率继续极显著下降 ($p < 0.01$),这可能是由于较长时间的超高压作用导致大米粉颗粒重新聚合,并且超高压在一定程度上也会抑制颗粒膨胀。图 2d、3d 显示,与原大米相比,25 °C时大米

粉溶解度和凝胶膨胀率变化不显著 ($p > 0.05$)。25~45 °C时二者随温度升高而升高,这可能是由于温度的升高有利于增强淀粉分子水合作用,从而促进颗粒膨胀,并提高溶解度。温度达到 55 °C时溶解度和

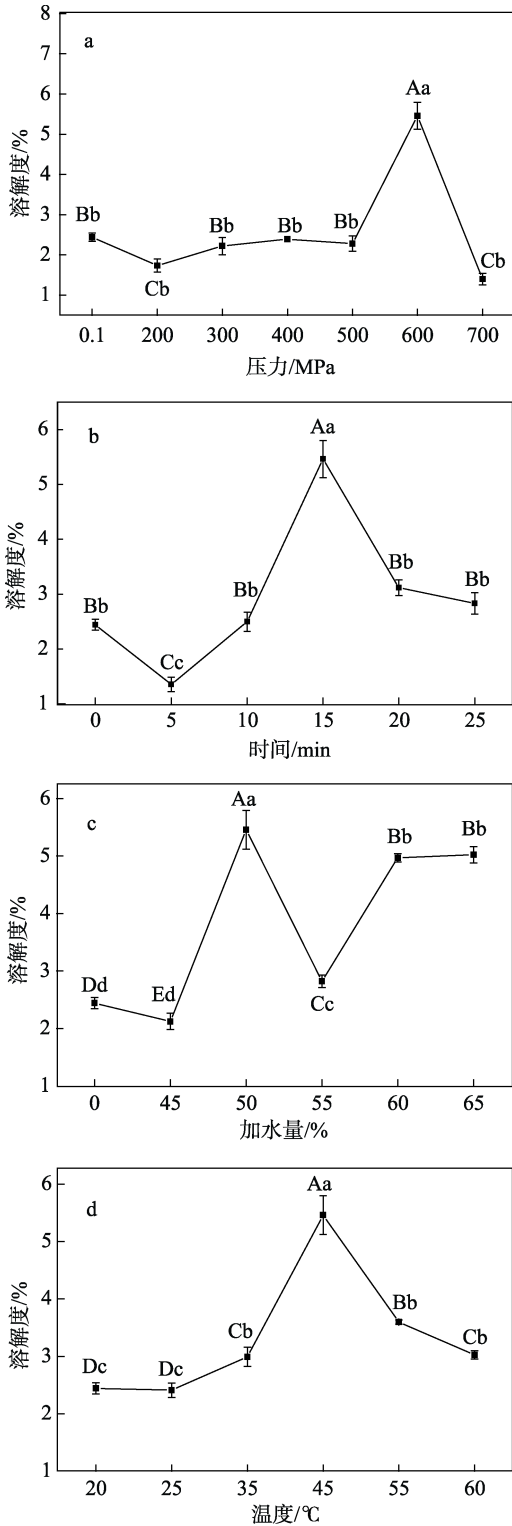


图 2 超高压结合热处理各因素对大米粉溶解度的影响
Fig. 2 Effects of different factors from ultra-high pressure combined with thermal treatment on the solubility of rice flour

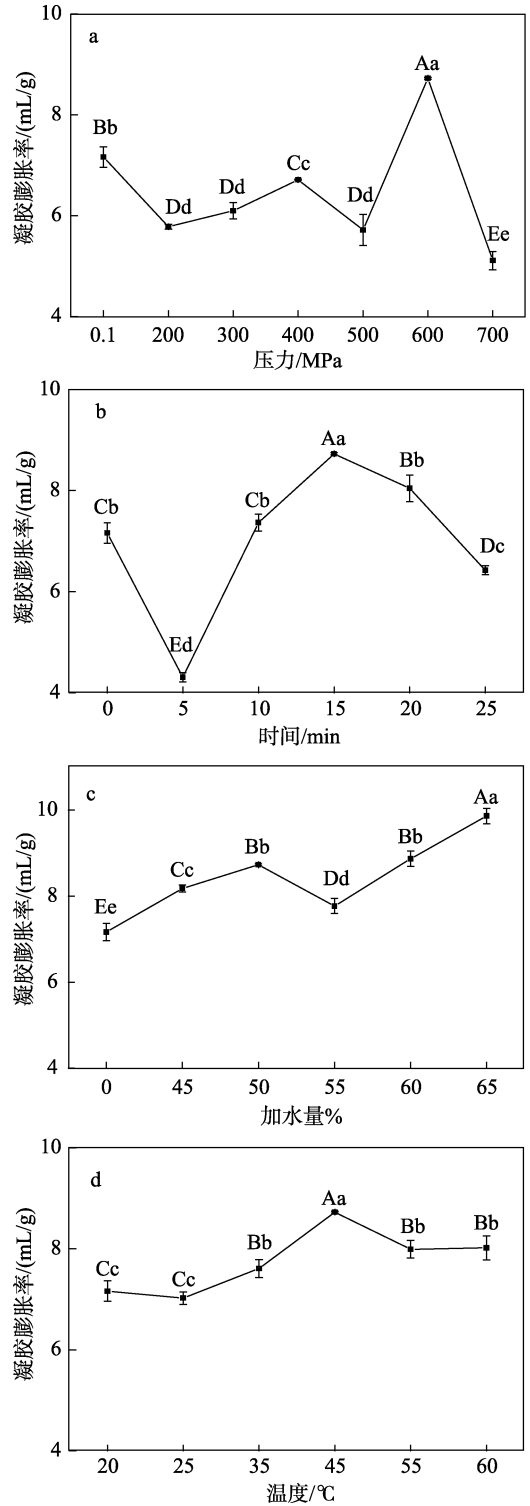


图 3 超高压结合热处理各因素对大米粉凝胶膨胀率的影响
Fig. 3 Effects of different factors from ultra-high pressure combined with thermal treatment on the swelling rate of rice flour

凝胶膨胀率均极显著下降 ($p < 0.01$), 可能是因为此时淀粉已经发生完全糊化, 直链淀粉分子出现有序性的重排, 淀粉的水合能力受到限制, 溶胀能力因此降低。600 MPa 保压 15 min 下加水量为 45%~50% 时溶解度和膨胀率持续升高, 加水量增加到 55% 时二者均极显著下降 ($p < 0.01$) (图 2c、3c), 可能与淀粉分子重新聚合有关, 之后溶解度和凝胶膨胀率随加水量的增加而升高, 这可能是由于加水量的升高有利于水分子进入颗粒, 促进淀粉水合。另外, 大米粉颗粒膨胀后也可能有利于大米中其他物质的溶出, 进而提高溶解度。

溶解性较好的大米粉可以用于冲调速食的汤料制作中, 而膨胀率较高的大米粉可用于制作薄脆饼干等膨化大米制品, 使产品拥有良好的松脆度、具有入口即化的特点^[19], 适当的超高压条件能够改善大米粉的溶解度和凝胶膨胀率, 增加米粉乳的加水量对二者的改善效果明显。

2.3 超高压结合热处理对大米粉透明度的影响

大米粉的透明度可用其透光率来反映, 透光率的大小能够在一定程度上反映水和大米粉中淀粉互溶能力的强弱, 直链淀粉含量越高的淀粉透明度越低^[20]。此外, 大米粉的颗粒大小也会影响米粉糊透光率。超高压结合热处理各因素对大米粉透明度的影响如图 4 所示。图 4a 显示, 压力对大米粉透光率的影响随压力增加, 呈现不稳定趋势, 忽高忽低。400 MPa 和 600 MPa 处理时米粉糊的透明度相对较高, 可能是由于淀粉分子内的一些化学键在超高压作用下遭到破坏, 导致一部分次级结构发生改变^[21], 从而使透光率增加。师学文^[20]在超高压处理荞麦淀粉颗粒的研究中对透明度的测定结果也出现类似变化情况。透光率随时间、温度和加水量的增加都呈现下降趋势 (图 4b~d), 超高压结合热处理可能使大米中蛋白质颜色变深, 从而导致大米粉透明度下降。所以, 超高压结合热处理后的大米粉不宜用于对透明度要求较高的食品中。

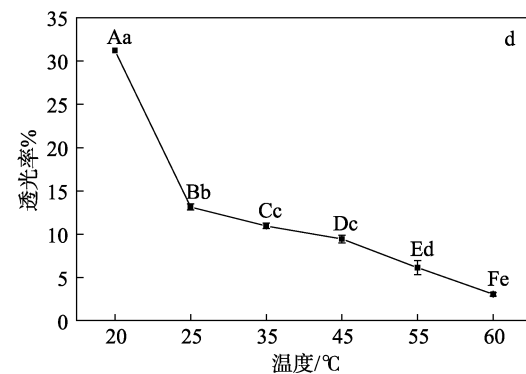
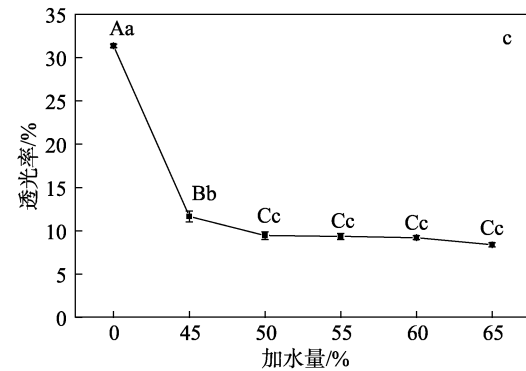
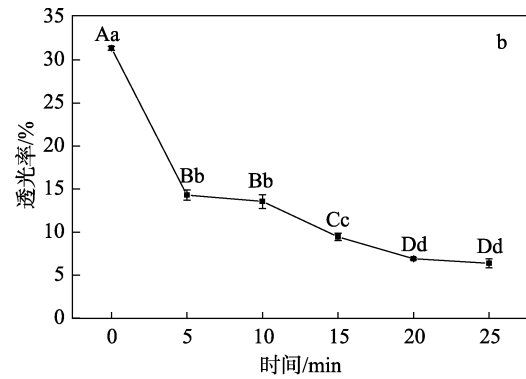
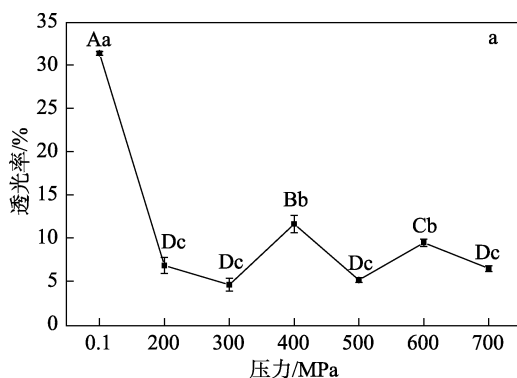
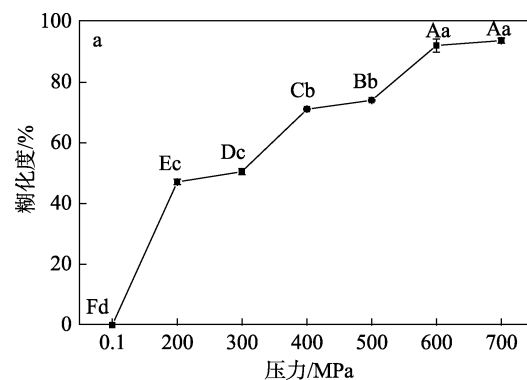


图 4 超高压结合热处理各因素对大米粉透光率的影响
Fig. 4 Effects of different factors from ultra-high pressure combined with thermal treatment on the light transmittance of rice flour

2.4 超高压结合热处理对大米粉糊化度的影响

超高压结合热处理各因素对大米粉糊化度的影响如图 5 所示。



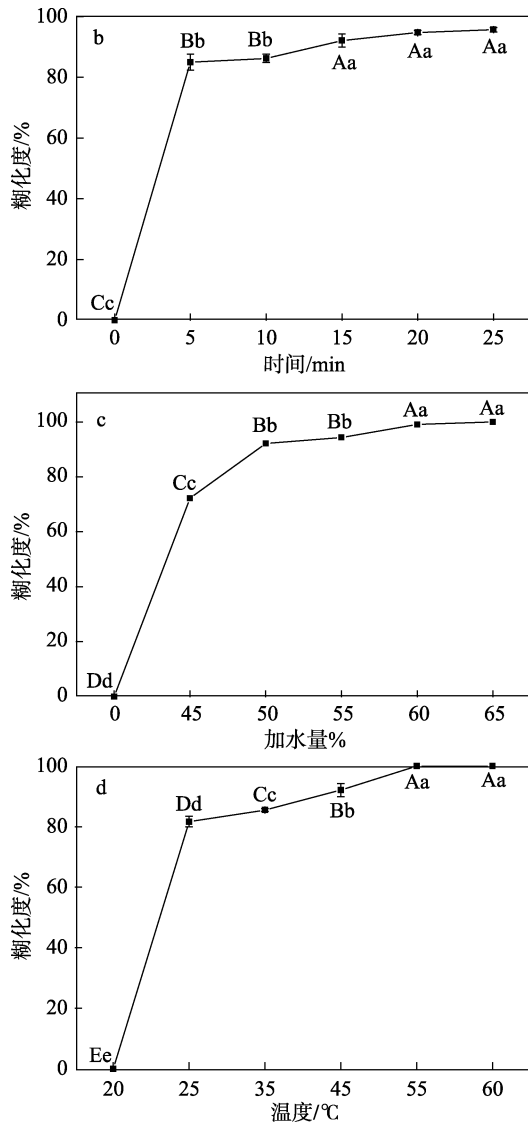


图 5 超高压结合热处理各因素对大米粉糊化度的影响
Fig. 5 Effects of different factors from ultra-high pressure combined with thermal treatment on the gelatinization degree of rice flour

由图 5a~d 可知, 大米粉中淀粉的糊化度随压力、温度、时间和加水量的增加一直增加。400 MPa 处理时糊化度极显著提高 ($p < 0.01$), 至 600 MPa 时糊化度达到 92.13% ($p < 0.01$), 此后变化不显著 ($p > 0.05$)。对淀粉凝胶制品而言, 一般要求淀粉的

糊化度达到 85% 以上, 且糊化度越接近 100% 凝胶越稳定。25~55 °C 时, 糊化度极显著增加 ($p < 0.01$), 从 80.57% 至完全糊化。完全糊化的淀粉颗粒内部直链淀粉分子间、分子内以及支链淀粉侧链之间通过氢键作用相互结合形成的双螺旋结构被完全破坏。加水量对糊化度影响规律同温度变化, 当加水量达到 65% 时糊化度达到 100%。由此可见, 超高压结合热处理技术可用于替代蒸制、煮制等传统的热处理方式成为大米制品加工中的糊化技术。Stolt^[22]等在对大麦淀粉进行超高压糊化研究中发现, 500 MPa 压力于 30 °C 下处理 5~10 min 后, 大麦淀粉被完全糊化。Bauer^[23]等利用超高压技术糊化小麦和木薯淀粉的研究中发现, 在 600 MPa 压力下于 29 °C 保压 15 min 后, 淀粉糊化度增至 100%。本研究中 600 MPa、45 °C 处理 15 min 时大米粉糊化度仍未达到 100%, 这可能是由于大米粉中除淀粉以外还含有蛋白质、脂质等物质, 与纯大米淀粉相比更难糊化。

2.5 相关性分析

表 1~4 为压力、时间、温度和加水量与大米粉各理化特性指标之间的相关性分析。

大米粉碘蓝值与压力、时间、温度和加水量皆呈正相关, 其中与加水量之间达到极显著水平 ($p < 0.01$)。透明度与压力、时间、温度和加水量之间呈负相关, 皆达到显著水平 ($p < 0.05$), 说明压力、温度、保压时间以及加水量的增加都能够显著降低大米粉透明度。糊化度与压力、时间、温度以及加水量均呈极显著正相关关系 ($p < 0.01$)。凝胶膨胀率和溶解度与压力、时间、温度以及加水量之间呈弱相关, 未达到显著水平 ($p > 0.05$)。在压力、温度、时间和加水量变化条件下, 碘蓝值与透明度皆呈负相关关系, 并达到显著水平 ($p < 0.05$, 温度) 或极显著水平 ($p < 0.01$, 保压时间、压力和加水量), 与凝胶膨胀率之间呈负相关关系, 其中压力和温度变化条件下, 达到极显著水平 ($p < 0.01$), 与溶解度之间呈负相关 (压力、温度、时间条件下) 或正相关关系 (加水量), 但差异不显著 ($p > 0.05$), 与糊化度之间呈正相关关系, 其中保压时间、温度和加水

表 1 压力与大米粉理化特性的相关性

Table 1 Correlations between pressure and physicochemical properties of rice flour

	压力/MPa	碘蓝值	透明度/%	溶解度/%	凝胶膨胀率/(mL/g)	糊化度/%
压力/MPa	1	0.097	-0.657*	0.231	-0.364	0.970**
碘蓝值		1	-0.771**	-0.319	-0.687**	0.255
透明度/%			1	0.072	0.729**	-0.753**
溶解度/%				1	0.711**	0.262
凝胶膨胀率/(mL/g)					1	-0.395
糊化度/%						1

注: *在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关; **在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关。下同。

表2 保压时间与大米粉理化特性的相关性

Table 2 Correlations between time and physicochemical properties of rice flour

	时间/min	碘蓝值	透明度/%	溶解度/%	凝胶膨胀率/(mL/g)	糊化度/%
时间/min	1	0.536	-0.871**	0.397	0.008	0.735**
碘蓝值		1	-0.719**	-0.244	-0.490	0.785**
透明度/%			1	-0.328	0.284	-0.968**
溶解度/%				1	0.656*	0.235
凝胶膨胀率/(mL/g)					1	-0.411
糊化度/%						1

表3 温度与大米粉理化特性的相关性

Table 3 Correlations between temperature and physicochemical properties of rice flour

	温度/°C	碘蓝值	透明度/%	溶解度/%	凝胶膨胀率/(mL/g)	糊化度/%
温度/°C	1	0.560	-0.962**	0.476	-0.162	0.914**
碘蓝值		1	-0.705*	-0.125	-0.784**	0.760**
透明度/%			1	-0.372	0.393	-0.981**
溶解度/%				1	0.496	0.398
凝胶膨胀率/(mL/g)					1	-0.458
糊化度/%						1

表4 加水量与大米粉理化特性的相关性

Table 4 Correlations between addition amount of water and physicochemical properties of rice flour

	加水量/%	碘蓝值	透明度/%	溶解度/%	凝胶膨胀率/(mL/g)	糊化度/%
加水量/%	1	0.927**	-0.978**	0.574	0.032	0.989**
碘蓝值		1	-0.918**	0.363	-0.039	0.894**
透明度/%			1	-0.522	0.094	-0.988**
溶解度/%				1	0.562	0.599*
凝胶膨胀率/(mL/g)					1	-0.040
糊化度/%						1

量条件下达到极显著水平 ($p < 0.01$)。凝胶膨胀率与溶解度和透明度均呈正相关关系, 其中压力变化条件下, 达到极显著水平 ($p < 0.01$)。透明度与碘蓝值呈显著或极显著负相关, 说明大米粉膨胀后结构松散, 有利于淀粉分子的溶出; 大米膨胀程度越大, 加热糊化时颗粒越容易破裂, 米粉糊透光率就越高。

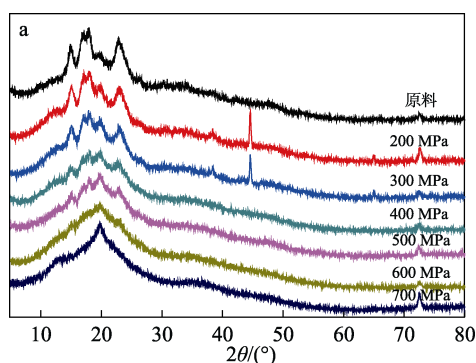
非常有趣的是, 从表 1~4 中可以看出, 碘蓝值与透明度在不同压力、时间、温度和加水量处理条件下, 都存在显著的负相关性, 这进一步说明, 在压力环境条件下, 直链淀粉外漏, 含量增加, 导致透明度下降, 与参考文献^[20]中“直链淀粉含量越高的淀粉透明度越低”结论一致。溶解度与凝胶膨胀率和糊化度一直呈正相关。

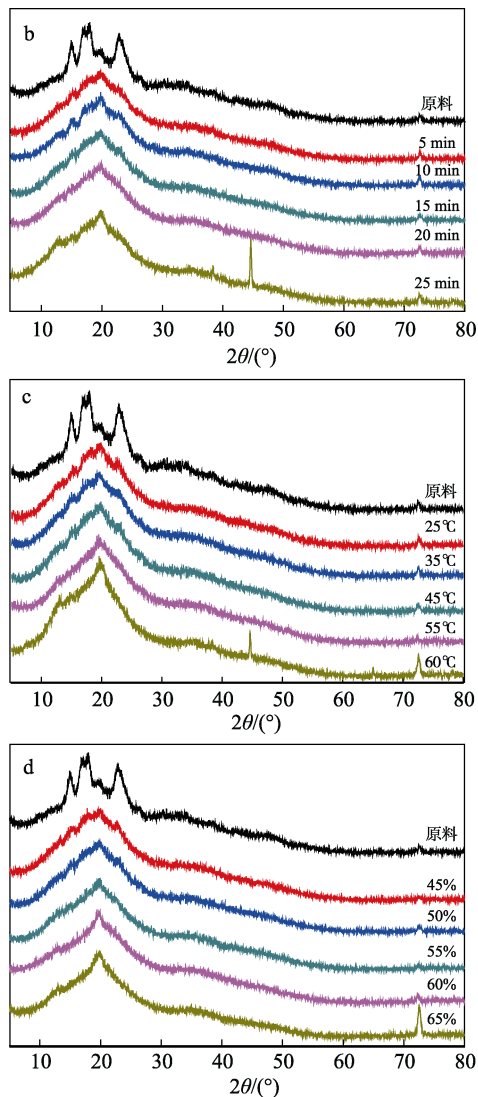
2.6 大米粉结晶结构分析

淀粉结晶性质及结晶度的大小直接影响着淀粉产品的应用性能。X 射线衍射对超高压结合热处理大米晶型结构变化如图 6 所示。

图 6 中, 未经超高压结合热处理的原料大米粉

在 $2\theta = 15^\circ$ 、 17° 、 18° 和 23° 处均出现了明显的衍射峰, 符合 A 型结晶结构^[23-26]。随着压力、保压时间、温度以及加水量的增加, 大米粉原有的特征衍射峰强度逐渐变弱, 最终消失, $2\theta = 20^\circ$ 处的峰逐渐变强, 大米淀粉结晶结构从 A 型逐渐向 V 型转变, 表明此时淀粉糊化程度逐渐增加, 与图 5 规律一致, 压力变化规律基本与蒲华寅等^[26]研究结果基本一致, 但不存在 A 型向 B 型的转变。





a—不同压力；b—不同保压时间；c—不同高压温度；d—不同水的质量分数

图 6 超高压结合热处理后大米粉的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of rice flour treated by ultra-high pressure combined with thermal treatment

3 结论

不同压力、温度、时间和加水量对大米粉进行处理后，大米粉碘蓝值、溶解度、凝胶膨胀率和透明度等理化特性发生显著改变。碘蓝值、溶解度和凝胶膨胀率分别随着压力、温度、时间和加水量增加都呈现升-降-升-降，降-升-降和一直降低趋势，透明度和糊化度却随着压力、温度、时间和加水量的增加，分别一直呈现下降和上升趋势，说明超高压结合热处理综合影响了大米粉中淀粉、蛋白质及水分子的结构及相互之间的作用，进一步导致大米粉理化特性部分不规律性现象发生。压力和温度为 600 MPa 和 45 °C 时，溶解度和凝胶膨胀度分别为 5.46% 和 8.73 mL/g，都达到最大值，碘蓝值却最小，

为 0.41。相关性分析表明糊化度与压力、保压时间、温度和加水量皆呈极显著正相关关系 ($p < 0.01$)，碘蓝值与压力、保压时间、温度和加水量皆呈正相关关系，相关性逐渐增加，透明度与压力、保压时间、温度和加水量皆呈负相关关系，并达到显著水平，凝胶膨胀率和溶解度与压力、温度、保压时间和加水量之间都呈弱相关，或正或负，说明各因素协同影响较大。X 射线衍射分析发现淀粉结晶结构由 A 型向 V 型转化，进一步验证了超高压结合热处理对大分子结构及大米粉中各成分之间的影响，后续的分析将进一步探讨淀粉与蛋白质结构变化及相关作用的变化机制，在实际应用中，也可以调整相关参数，获得高品质的相关米制品。

参考文献：

- [1] Yu Yanxia (于衍霞), Liu Zhanhui (鲁战会), An Hongzhou (安红周), *et al.* Report on advances in rice processed products in China [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association (中国粮油学报), 2011, 26(1): 1-10.
- [2] Ahromrit A, Ledward D A, Niranjana K. High pressure induced water uptake characteristics of Thai glutinous rice [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(3): 225-233.
- [3] Oh H E, Hemar Y, Anema S G, *et al.* Effect of high-pressure treatment on normal rice and waxy rice starch-in-water suspensions[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(2): 332-343.
- [4] Deng Y, Zhong Y, Yu W, *et al.* Effect of hydrostatic high pressure pretreatment on flavor volatile profile of cooked rice [J]. Journal of Cereal Science, 2013, 58(3): 479-487.
- [5] Cappa C, Lucisano M, Barbosa-Cá novas G. V, *et al.* Physical and structural changes induced by high pressure on corn starch, rice flour and waxy rice flour [J]. Food Research International, 2016, 85: 95-103.
- [6] Kim M Y, Lee S H, Jang G Y, *et al.* Changes of phenolic-acids and vitamin E profiles on germinated rough rice (*Oryza sativa* L.) treated by high hydrostatic pressure [J]. Food Chemistry, 2017, 217: 106-111.
- [7] Deng Y, Jin Y F, Luo Y L, *et al.* Impact of continuous or cycle high hydrostatic pressure on the ultrastructure and digestibility of rice starch granules[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 60(2): 302-310.
- [8] Hu X T, Xu X M, Jin Z Y, *et al.* Retro gradation properties of rice starch gelatinized by heat and high hydrostatic pressure (HHP) [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106 (3): 262-266.
- [9] Wang Zhongcun (王章存), Tian Weihua (田卫环), Cui Shengwen (崔胜文), *et al.* Effects of high hydrostatic pressure on the solubility and molecular structure of rice protein [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics (高压物理学报), 2013, 27(4): 609-614.
- [10] Guan Yixian (管弋铎), He Miao (何苗), Xiong Shuangli (熊双丽). Effects of ultrahigh pressure treatment on functional properties and structure of rice proteins [J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2016, 37(20): 104-109.
- [11] Zhou Cong (周聪). Study on preparation and properties of research on ultrafine rice powder [D]. Wuhan : Wuhan Polytechnic University (武汉轻工大学), 2014.
- [12] Min Weihong (闵伟宏). Study on the mechanism of improving eating quality of rice noodles by lactic bacteria fermentation [D]. Beijing: China Agricultural University(中国农业大学), 2003.
- [13] Guo Zebin (郭泽斌). Effect of ultra high pressure on the structural and physicochemical characteristics of lotus seed starch [D]. Fuzhou:

- Fujian Agricultural and Forestry University (福建农林大学), 2014.
- [14] Xu Xiaohui (徐晓辉). Study on the process property of raw material of fresh rice noodles [D]. Nanning: Guangxi University(广西大学), 2014.
- [15] Zhu Xiumei(朱秀梅). The mechanochemical effect of the high pressure microfluidization to rice amylose [D]. Nanchang : Nanchang University(南昌大学), 2010.
- [16] Yue Xiaoxia (岳晓霞), Mao Dirui (毛迪锐), Zhao Quan (赵全), *et al.* Study on comparison of properties of corn starch with modified starch [J]. Food Science(食品科学). 2005, 26 (5): 116-118.
- [17] Xiong Shanbo (熊善柏), Zhao Siming (赵思明). Study on swelling characteristics of rice starch [J]. Cereal and Feed Industry (粮食与饲料工业), 2000, (12): 12-14.
- [18] Ratnayake W S, Hoover R, Warkentin T. Pea starch: composition, structure and properties-A Review [J]. Starch-Starke, 2002, 54(6): 217-234.
- [19] Liu Wenting (刘文婷). Effects of ultra high pressure processing on properties of areca taro starch [D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forest University (福建农林大学), 2013.
- [20] Shuai Xuewen (师学文). Effects of Ultra-high pressure on buckwheat starch granule structural and pasting properties [D]. Yangling: Northwest A&F University (西北农林科技大学), 2008.
- [21] Zhang Jianxin (张建新), Du Shuangkui (杜双奎), Duan Xuchang (段旭昌), *et al.* Effects of ultrahigh pressure processing on the physicochemical characteristics of Taibai Kudzu starch [J]. Transactions of the CSAE (农业工程学报). 2007, 23(4): 269-271.
- [22] Stole M, Oinonen S, Autio K. Effect of high pressure on the typical properties of barley starch [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2000, 1(3): 167-175.
- [23] Bauer B A, Knorr D. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: pressure-induced starch gelatinisation as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing [J]. Journal of Food 2005, 68(3): 329-334.
- [24] Stute R Heilbronn, Klingler R W, *et al.* Effects of high pressures treatment on starches [J]. Starke Starke, 1996, 48(11/12): 399-408.
- [25] Yang Jingfeng (杨景峰), Luo Zhigang (罗志刚), Luo Faxing (罗发兴). Research progress in crystal structure of starch [J]. Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2007, (7): 240-243.
- [26] Pu Huayin (蒲华寅), Wang Le (王乐), Huang Junrong (黄峻榕), *et al.* Effects of ultra high pressure on structure and pasting properties of corn starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association (中国粮油学报), 2017, 32(1): 24-28.

(上接第 1572 页)

表征。通过与 NHPI 组成共催化体系考察了 NHPI/SMA-Co 在环己烷液相分子氧化反应中的催化活性。结果表明, NHPI/SMA-Co 复合催化剂表现出的催化活性较高; 固体催化剂的多次循环使用实验表明, SMA-Co 在反应过程中没有发生明显的失活, 是稳定、能循环使用的催化剂。

实验得出, NHPI/SMA-Co 催化氧气氧化环己烷的最佳反应条件为: 环己烷用量 5 mL, 溶剂乙腈 10 mL, 复合催化剂 NHPI/SMA-Co [$n(\text{NHPI}) : n(\text{SMA-Co}) = 10 : 3$] 用量 0.04 g, 反应温度 120 °C, 初始氧压 1.0 MPa, 反应时间 6 h。在此条件下进行反应, 环己烷转化率为 19.84%, 环己醇选择性 22.23%, 环己酮选择性 38.65%, KA 油选择性达 60.88%。

后续将制备不同相对分子质量的 SMA-Co 用于环己烷液相氧化, 并探究其催化环己烷液相分子氧化的反应机理, 从而改进生产工艺, 促进实现工业化。

参考文献:

- [1] Qadir M I, Scholten J D, Dupont J. TiO₂ nanomaterials: Highly active catalysts for the oxidation of hydrocarbons[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 383/384(3): 225-230.
- [2] Habibi D, Faraji A R, Arshadi M, *et al.* Efficient catalytic systems based on cobalt for oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes in the presence of *N*-hydroxyphthalimide[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 466: 282-292.
- [3] Xu Baoming (徐保明), Chen Meng (陈梦), Tang Qiang (唐强), *et al.* Research progress on the oxidation of cyclohexane catalyzed by NHPI composite system[J]. Journal of Henan University(Natural Science) (河南大学学报: 自然科学版), 2017, 47(1): 80-84.
- [4] Hereijgers B P C, Weckhuysen B M. Aerobic oxidation of cyclohexane by gold-based catalysts: New mechanistic insight by thorough product analysis[J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(1): 16-25.
- [5] Wu Zhaoyi (吴照义). Development and preparation of cyclohexanone [J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2003, (1): 41-42.
- [6] Guo C C, Chu M F, Liu Q, *et al.* Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents[J]. Applied Catalysis A General, 2003, 246(2): 303-309.
- [7] Ma H, Xu J, Zhang Q, *et al.* Selective oxidation of ethylbenzene by a biomimetic combination: Hemin and *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(1): 27-30.
- [8] Guo Cancheng (郭灿城), Zhang Xiaobing (张晓兵), Hou Lianguo (侯连国), *et al.* Study on the mechanism of cyclohexanone formation in cyclohexane hydroxylation catalyzed by metalloporphyrins[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 1998, 56(6): 489-496.
- [9] Guo Cancheng (郭灿城), Yin Zhenming (尹振明), Long Mingjie (龙明杰), *et al.* Catalysis of axial supported-metalloporphyrins for cyclohexane hydroxylation[J]. Journal of Hunan University(Natural Sciences Edition)(湖南大学学报: 自然科学版), 2000, 27(2): 27-30.
- [10] Velusamy S, Punniyamurthy T. Copper(II)-catalyzed C—H oxidation of alkylbenzenes and cyclohexane with hydrogen peroxide[J]. Tetrahedron Letters, 2004, 35(12):8955-8957.
- [11] Y Ishii, S Sakaguchi. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyimides[J]. Catalysis Today, 2007, 38 (5): 105-113.
- [12] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. Nature, 1995, 378(6558): 703-706.
- [13] Wang Jun (王筠), Li Quanliang (李全良). Synthesis of *N*-hydroxyphthalimide by one-pot method[J]. Journal of Zhoukou Normal University (周口师范学院学报), 2010, 27(2): 71-72.
- [14] Qi Xinhua (齐新华). Synthesis of Co(II), Ni(II) and Cu(II) polymer complexes and applications in green separation chemistry[D]. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), 2009.
- [15] Zhou Yulu (周玉路), Lin Shasha (林莎莎), Xia Daohong (夏道宏), *et al.* Oxidation of cyclohexane catalyzed by NHPI and CoSPc[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(1): 37-40.