高乳化稳定性小米淀粉 Pickering 乳液的制备

于 博[1]，陆兰芳[1]，余海忠[1]，汤尚文[1]，豁银强[1]，吴进菊[1]，闫 毅[2]
（1. 湖北文理学院 食品科学技术学院，湖北 襄阳 441053；2. 襄阳三珍食品有限公司，湖北 襄阳 441053）

摘要：淀粉基 Pickering 乳液在食品、医药、化妆品等领域的研究日益广泛。为获得高乳化稳定性淀粉基 Pickering 乳液，作者采用超声辅助辛烯基琥珀酸化、球磨处理改性小米淀粉，通过测定取代度、水解度、特征官能团、结晶结构、微观形貌、粒径及乳化指数等指标，研究了小米淀粉乳化能力及影响其稳定性的因素。结果表明，超声处理提高了小米淀粉酯化反应效率和取代度，OSA 基团主要接枝在小米淀粉无定形区，少量进入了结晶区；球磨破坏了 OSA 小米淀粉的颗粒形态和晶体结构；随着球磨时间和 OSA 小米淀粉添加量的增加，OSA 小米淀粉形成 Pickering 乳液的能力和乳化稳定性显著增加。超声辅助辛烯基琥珀酸化结合球磨处理是一种制备高乳化稳定性淀粉基 Pickering 乳液的有效方法，有助于拓展淀粉资源在 Pickering 乳液领域的开发利用。

关键词：小米淀粉；Pickering 乳液；乳化；稳定性
中图分类号：TS 231　**文章编号：**1673-1689(2022)11-0104-08　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.11.013

Preparation of Millet Starch Pickering Emulsion with High Emulsion Stability

YU Bo[1]，*LU Lanfang*[1]，*YU Haizhong*[1]，*TANG Shangwen*[1]，*HUO Yinqiang*[1]，*WU Jinju*[1]，*YAN Yi*[2]
(1. College of Food Science & Technology, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China; 2. Xiangyang Sanzhen Food Co., Ltd., Xiangyang 441053, China)

Abstract: Application of starch-based Pickering emulsion was widely investigated in food, medicine and cosmetics. In this study, ultrasonic-assisted octenyl succinic acidification and ball milling on millet starch were used to improve the emulsifying ability and stability. The corresponding mechanism was elucidated by measuring the degrees of substitution and hydrolysis, characteristic functional groups, crystal structure, micromorphology, particle size and emulsifying index. The results showed that ultrasonic treatment improved the reaction efficiency and substitution degree. The OSA groups were mainly grafted in the amorphous region of millet starch, and slightly entered into the crystalline region. Ball milling destroyed the particle morphology and crystal structure of OSA millet starch. The ability to form Pickering emulsion of OSA millet starch and the emulsion stability were significantly enhanced with the increase of ball milling duration and the amount of millet starch added. Ultrasound-assisted octenyl succinic acidification combined with ball milling is an effective technology to prepare starch-based Pickering emulsions with high emulsion stability, which is conducive to develop and utilize starch resources in the field of Pickering emulsion.

Keywords: millet starch, Pickering emulsion, emulsifying, stability

收稿日期：2022-01-30
基金项目：湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T201616)。
作者简介：于 博(1981—)，男，博士，教授，硕士研究生导师，主要从事食品化学方面研究。E-mail：boyudoc@vip.163.com

Pickering 乳液是固体颗粒稳定的乳液,其显著优点在于体系中无表面活性剂成分,不仅不会像传统乳液因含表面活性成分出现皮肤刺激、溶血行为或环境污染等问题,而且在抗聚结合和奥斯特瓦尔德熟化上表现出更强的稳定性[1-5]。淀粉颗粒是自然界大量存在的多糖分子,不仅来源广泛,而且具有良好的生物降解性、安全稳定性、环境相容性等突出优点,淀粉颗粒稳定 Pickering 乳液的研究近年来受到了国内外学者越来越多的关注[6-7]。影响淀粉颗粒稳定 Pickering 乳液的因素较多,就淀粉本身而言,主要是淀粉颗粒的粒径大小和颗粒表面的润湿特性。不同来源淀粉因粒径、直链/支链淀粉比例、颗粒表面形状、结晶结构、电位等差异,导致淀粉颗粒形成 Pickering 乳液能力、稳定 Pickering 乳液能力各不相同。一般来说,小颗粒淀粉在形成和稳定 Pickering 乳液上表现更好;但是,由于自身组成的多羟基结构,天然淀粉的乳化稳定性较差,常采用疏水改性方法改善淀粉颗粒的润湿特性。辛烯基琥珀酸酸酐是最常用的疏水改性试剂之一,通过酯化反应在淀粉分子接上疏水性长烯基链,增大了淀粉颗粒在油/水界面的空间位阻,比原淀粉表现出更好的乳化性,在淀粉基 O/W 型 Pickering 乳液及功能因子递送体系中应用前景广阔[8-11]。目前,研究主要聚焦于各种预处理包括湿热、酸解、热碱等[12-14]或制备过程辅助手段包括挤压、超声、球磨等[15-17]来提高疏水改性效率和制品两相界面亲和特性。

小米淀粉是小米的主要成分,是一种低成本、易获取、可持续且未充分利用的淀粉资源,质量分数为 62.8%~70.5%。小米淀粉颗粒大小约为 6~12 μm,属于小粒淀粉,而且淀粉颗粒表面存在孔隙和凹痕,这有助于分子修饰、消化等靶向反应,能够拓展小米淀粉的应用范围。本团队前期研究发现,辛烯基琥珀酸改性的小米淀粉在 Pickering 乳液体系有较好的乳化效果,但是储存一段时间后会出现相分离现象[18]。为提高辛烯基琥珀酸小米淀粉(以下简称 OSA 小米淀粉)制备效率,并进一步提高其乳化能力和乳化稳定性,作者采用超声处理技术改变小米淀粉结构,研究超声对小米淀粉酯化反应效率、取代度及取代基团分布的影响;采用球磨处理技术改善 OSA 小米淀粉结构,研究球磨对 OSA 小米淀粉微观形貌、结晶结构、乳化能力及稳定性的影响,为小米淀粉颗粒形成更加稳定的 Pickering 乳液提供理论和实践依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小米淀粉:作者所在实验室自制;辛烯基琥珀酸酐(OSA):阿拉丁生化科技股份有限公司;中链甘油三酯(MCT):上海源叶生物科技有限公司;氢氧化钠、盐酸、硫酸、溴化钾、苯酚、乙醇等:均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

JY88-IIN 超声波细胞粉碎仪:宁波新芝生物科技股份有限公司;Emax 高能球磨仪(含控温功能):德国 Retsch 责任有限公司;S-4800 型扫描电子显微镜:日本 Hitachi 公司;D8 Advance X 射线衍射仪:德国 Bruker 公司;Malvern3000 激光粒度仪:英国 Malvern 公司;Nexus470 傅立叶红外变换光谱仪:美国 Thermo Nicolet 公司;IKA T18 高速分散机:德国 IKA 仪器设备有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 超声辅助 OSA 小米淀粉的制备 小米淀粉配置成 20 g/dL 淀粉乳,置于超声细胞破碎仪,超声功率 0、25、50、100、150、200、250 W,时间 40 min,每次超声作用 5 s、间隔 5 s,超声后抽滤洗涤,40 ℃烘干后备用。以超声预处理的小米淀粉为原料,配制 35 g/dL 淀粉乳,在 1 h 内滴加淀粉干基 3 倍的 OSA(95%乙醇稀释 5 倍),控制体系 pH 8.5、温度 35 ℃。反应完成后,调节 pH 至 6.5 左右,用 70%乙醇和蒸馏水分别离心洗涤 2 次后,40 ℃鼓风干燥,研磨过 100 目筛,得到 OSA 小米淀粉。

1.3.2 取代度及反应效率的测定 称取 1.5 g OSA 小米淀粉,加入 50 mL 95%乙醇溶液磁力搅拌 10 min,再加入 15 mL 2.0 mol/L 的盐酸-乙醇溶液酸化处理 30 min,用 90%乙醇抽滤洗涤至无 Cl^-为止,再将样品移入锥形瓶中,加 100 mL 去离子水,沸水浴 20 min 后取出,趁热用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴至粉红色,以酚酞做指示剂[19-20]。取代度(Degree of Substitution,DS)和反应效率(Reaction Efficiency,RE)计算公式如下:

$$DS=\frac{0.01624cV}{W-0.21cV}$$

$$RE=\frac{DS_{实际}}{DS_{理论}}\times 100\%$$

式中:c 为 NaOH 标准溶液摩尔浓度,0.1 mol/L;V 为滴定消耗NaOH 体积,mL;W 为 OSA 小米淀粉质量,g;DS 为取代度、$DS_{实际}$为实际取代度、$DS_{理论}$为理论取代度;RE 为反应效率。

1.3.3 OSA 小米淀粉的酸水解 称取 OSA 小米淀粉 100 g,用体积分数 5%盐酸溶液配制质量浓度为 40 g/dL 淀粉乳(1.0 g 淀粉/1.27 mL 盐酸),置于 55 ℃恒温振荡水浴中酸水解不同时间后,碱中和反应并离心处理,去离子水抽滤洗涤干净,至 pH 6 左右,40 ℃恒温干燥 24 h 后过 100 目标准筛备用。采用文献[21]的方法,测定 OSA 小米淀粉水解度。

1.3.4 结晶结构分析 采用 X 射线衍射仪测定 OSA 小米淀粉系列样品的结晶结构。测试参数:铜靶,管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速率为 8°/min,扫描范围为 3°~40°(2θ),步长 0.02°。用 JADE6.0 软件分析并计算相对结晶度。

1.3.5 特征官能团分析 采用傅里叶红外光谱仪测定 OSA 小米淀粉系列样品的特征官能团。取少量 OSA 小米淀粉样品和溴化钾(质量比约为 1:100)置于红外灯下研磨混匀,压片后用傅里叶红外光谱仪扫描,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1},扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.6 球磨处理 球磨转速 400 r/min,控制球磨温度 25~32 ℃,球磨处理 0.25、0.5、1、2、3 h。球磨 OSA 小米淀粉置于 4 000 r/min 离心 15 min,冷冻干燥 24 h,过 100 目筛制得球磨 OSA 小米淀粉。

1.3.7 微观形貌分析 采用电子扫描显微镜观察球磨 OSA 小米淀粉的微观形貌。取适量球磨 OSA 小米淀粉样品均匀涂布于扫描电子显微镜载物台上,真空喷金后送入样品室,在不同放大倍数下进行观察。

1.3.8 Pickering 乳液的制备 用蒸馏水配制不同质量浓度(1.0、1.5、2.5、3.5、5.0 g/dL)的球磨 OSA 小米淀粉分散液,以 MCT 为油相,油相比例 50%。将球磨 OSA 小米淀粉分散液与油相预混合,再用高速分散机 20 000 r/min 均质 2 min,分 4 次进行,每次作用 30 s,间隔 60 s。

1.3.9 Pickering 乳液粒径的测定 采用 MS3000 激光粒度分析仪测定乳液粒径,以体积粒度 D4,3 表示乳液平均粒径,D3,2 为表面积平均粒径,参数设置为样品折光率 1.450、水折光率 1.333、吸光值 0.001、循环水转速 2 400 r/min。

1.3.10 Pickering 乳液乳化指数的测定 将乳液于 25 ℃环境静置储存,观察乳液相分离情况,记录乳液乳化指数。

$$ESI=\frac{V_E}{V_T}\times 100\%$$

式中:ESI 为乳化指数;V_E 为乳液的乳化层体积,mL;V_T 为乳液总体积,mL。

1.3.11 数据处理 每个实验重复 3 次,使用 SPSS 22 软件数据统计并进行显著性分析(P<0.05);采用 Origin 9.0 绘制图。

2 结果与分析

2.1 超声对小米淀粉酯化反应的影响

不同功率超声处理对小米淀粉酯化反应的影响见图 1。未经过超声处理的小米淀粉制备 OSA 小米淀粉时,反应 4 h 后体系 pH 不再发生变化,达到平衡状态,此时 OSA 小米淀粉取代度为 0.016 6。超声处理小米淀粉后,随着超声功率的增加,OSA 小米淀粉取代度及反应效率随之增大,反应时间明显缩短。250 W 超声处理的小米淀粉,在酯化反应 2.5 h 后达到平衡,取代度达到 0.021 8,接近理论取代度 0.023 1,反应效率从 71.62%增大到 94.22%,相比未超声处理制备的 OSA 小米淀粉取代度提高了 32%。这主要是因为在小米淀粉与辛烯基琥珀酸酐(OSA)反应时,由于溶解性差异以及淀粉结构的复杂性,酯化反应主要集中在小米淀粉颗粒表面,OSA 在小米淀粉颗粒上的分布并不均匀;而超声空化和机械作用破坏了小米淀粉颗粒的聚集态结构及形态,内部结构变得疏松,颗粒表面出现更多空隙和凹槽,比表面积增大,同时暴露出了更多酯化反应的位点,这与 Chen、Hu 研究结果一致[22-23]。也有研究表明,超声可能会导致少量小米淀粉的降解,产生的直链淀粉也有助于酯化反应的进行,从而提高了酯化反应的效率和取代度[24-25]。

2.2 OSA 小米淀粉的取代基团分布

取代基团在淀粉颗粒的分布情况与淀粉乳化能力及稳定性有关。为探究取代基团在小米淀粉颗粒上的分布情况,采用盐酸水解方法进行研究。酸解过程中 OSA 小米淀粉取代度、水解度与酸解时间的关系见图 2。由图 2 可知,随着酸解时间的延长,3 种 OSA 小米淀粉水解度均较大程度增大,且变化速率相近,说明酸水解对非结晶区的破坏速度相近,8

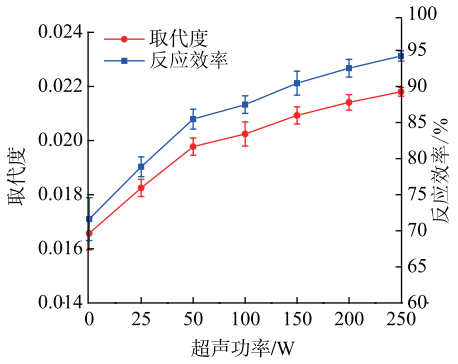


图 1 超声功率对 OSA 小米淀粉取代度及反应效率的影响

Fig. 1 Effects of ultrasonic power on the degree of starch substitution and reaction efficiency of OSA millet

h 后水解度趋于平稳。3 种 OSA 小米淀粉取代度均较大程度下降,与未超声制备 OSA 小米淀粉相比,2 种超声制备的 OSA 小米淀粉取代度下降趋势相近,经过 2 h 酸水解后取代度急剧下降,然后趋于缓慢,在 8 h 后趋于平缓,未超声制备 OSA 小米淀粉经水解后取代度下降趋势相对缓慢。由于酯化反应时 OSA 基团主要分布在淀粉颗粒无定形区,因此推测酸水解优先发生在无定形区域,破坏了该区域中接枝的 OSA 基团,取代度下降明显。随着酸水解反应的不断进行,无定形区接枝的 OSA 越来越少,当酸水解 12 h 时,3 种 OSA 小米淀粉水解度趋于一致,但 OSA 基团含量分别是 250 W 超声制备 OSA 小米淀粉最多、150 W 超声制备 OSA 小米淀粉次之、未超声制备 OSA 小米淀粉最少,这说明随着超声功率的增加,更多 OSA 基团进入到了小米淀粉的结晶区域。

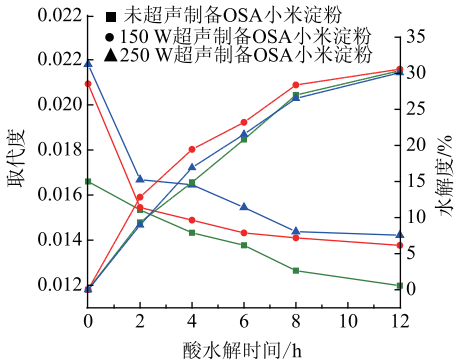


图 2 酸水解时间对 OSA 小米淀粉取代度及水解度的影响

Fig. 2 Effects of acid hydrolysis time on degree of substitution and hydrolysis rate of OSA millet starch

2.3 OSA 小米淀粉的结晶结构与特征官能团变化

图 3 是 OSA 小米淀粉经过不同时间酸水解后的 X 射线衍射图谱,由图 3 可知,不同水解度的 OSA 小米淀粉均保持了典型的 A 型淀粉衍射图谱,在 15°、17°、18°、23°有明显的衍射峰,且 17°和 18°处呈肩峰[26]。水解度为 0 的 OSA 小米淀粉和不同水解度的 OSA 小米淀粉都保持了原有的晶体结构,这说明酸水解并未改变淀粉颗粒的晶型结构,上述试验中被破坏的 OSA 基团主要分布在无定形区域。

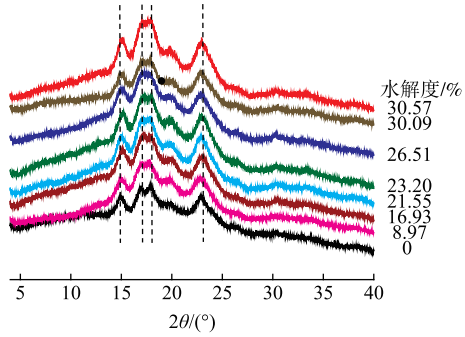


图 3 不同水解度 OSA 小米淀粉的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X ray diffraction patterns of OSA millet starch with different degrees of hydrolysis

用傅里叶红外光谱表征 OSA 小米淀粉酸水解后的特征官能团结构变化,见图 4。由图 4 可知,不同水解度 OSA 小米淀粉的红外光谱特征吸收峰基本保持不变。3 300~3 800 cm^{-1} 区域内较大吸收峰,来源于 O—H 伸缩振动;993 cm^{-1} 处出现深特征带,表明存在 α-1,4 糖苷键和 C—O—C 伸展;2 900 cm^{-1} 附近吸收峰与 C—H 伸展振动有关;1 640 cm^{-1} 处的吸收峰与淀粉分子中的结合水有关;1 724 cm^{-1} 是酯类物质 C=O 伸缩振动特征峰,表明小米淀粉分子上仍然存在 OSA 官能团;1 570 cm^{-1} 处出现的特征峰对应于 $RCOO^-$的不对称伸缩振动,这是由于小米淀粉与辛烯基琥珀酸酐在碱性条件下反应后以辛烯基琥珀酸淀粉钠的形式存在。在水解度达 20.83%时,酯类物质 C=O 伸缩振动特征峰仍非常明显,随着水解度继续增大,1 724 cm^{-1} 处的酯键吸收峰略微减弱,但并未完全消失。这也说明小米淀粉颗粒经过超声处理产生的裂缝和孔隙有助于 OSA 进入淀粉颗粒的内部,接近结晶区域或者水解不易达到的区域。

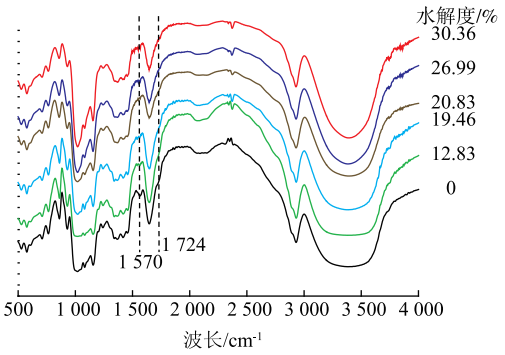


图 4 不同水解度 OSA 小米淀粉的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of OSA millet starch with different degrees of hydrolysis

2.4 球磨对 OSA 小米淀粉微观形貌的影响

球磨前后 OSA 小米淀粉的微观形貌见图 5。由图 5 可知，未经球磨处理 OSA 小米淀粉呈多面体形，颗粒完整、棱角分明，表面相对光滑，与原小米淀粉微观形貌基本一致[27]。球磨 0.25 h 的 OSA 小米淀粉仍保持颗粒结构，但可观察到淀粉颗粒开始出现轻微的变形，淀粉颗粒表面出现褶皱凹陷。球磨 0.5 h 后，部分淀粉颗粒出现崩解现象，严重崩解的颗粒失去了多面体形态。随着球磨时间的延长，淀粉颗粒经过反复摩擦、剪切，表面破损严重，颗粒棱角逐渐模糊，部分淀粉颗粒崩解，溶胀的淀粉颗粒黏结成不规则的团块。球磨 2 h 后，淀粉颗粒的形态完全改变，颗粒表面变得粗糙且呈现不规则的块状分布，导致 OSA 小米淀粉的界面吸附性增加。

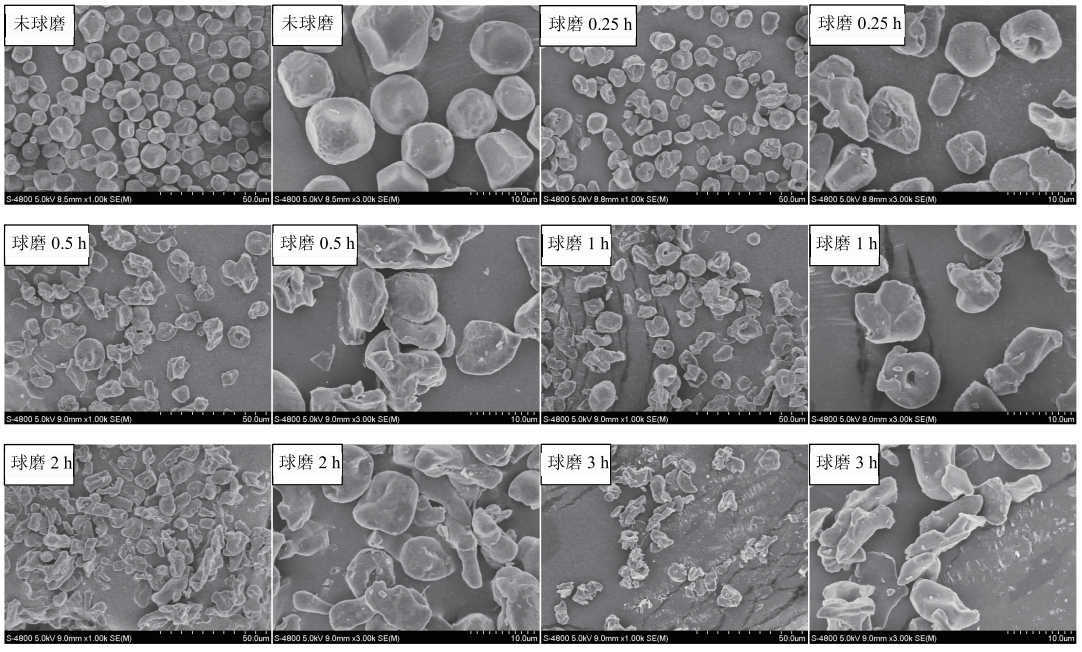


图 5 不同球磨时间 OSA 小米淀粉扫描电镜图(1 000×和 3 000×)

Fig. 5 SEM of OSA millet starch prepared through different ball-milling time(1 000× and 3 000×)

2.5 球磨对 OSA 小米淀粉结晶结构的影响

球磨前后 OSA 小米淀粉的 X 射线衍射图见图 6。由图 6 可知，球磨前后 OSA 小米淀粉与原小米淀粉晶体结构类似，都是 A 型晶体结构，球磨处理并未改变 OSA 小米淀粉的晶体类型。随着球磨的进行，OSA 小米淀粉的特征衍射峰强度逐渐减弱，逐渐由尖峰衍射变为弥散峰衍射，这主要是因为球磨产生的机械撞击、剪切和摩擦作用破坏了维持淀粉结晶结构稳定的支链淀粉侧链团簇间的氢键，晶体变形和晶格缺失导致相对结晶度由最初的 33.00% 降低到球磨 0.25 h 的 27.60%、直至降低到球磨 1 h 的 19.84%，结晶结构趋于稳定。

2.6 球磨对 OSA 小米淀粉 Pickering 乳液的影响

乳液粒径是乳化性能的重要指标，图 7 显示了球磨时间与样品乳液平均粒径和储存 7 d 乳化指数的关系。从图 7 可以看出，乳液平均粒径大小随 OSA 小米淀粉球磨时间的延长呈现先增大后减小的趋势，乳液平均粒径从未球磨 OSA 小米淀粉的 41.20 μm 增大到球磨 0.5 h OSA 小米淀粉的 66.60 μm，表明短时间球磨处理对 OSA 小米淀粉乳化能

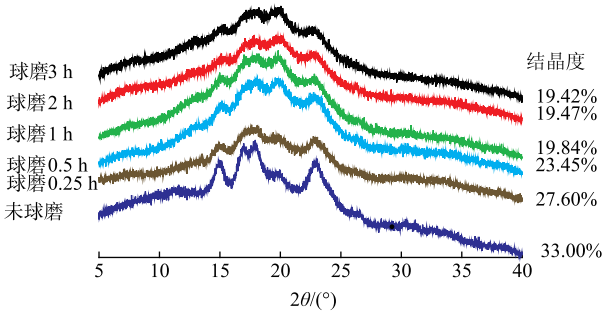


图 6 不同球磨时间 OSA 小米淀粉的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X ray diffractograms of OSA millet starch prepared through different ball-milling times

力是不利的。随球磨时间延长至 1 h,乳液平均粒径开始降低;球磨 2 h 后 OSA 小米淀粉制备的 Pickering 乳液平均粒径降低到最低值 24.50 μm,较未球磨样品降低了约 41%,表明长时间的球磨可有效改善 OSA 小米淀粉的乳化能力,这主要是由于球磨处理导致界面吸附性增加和结晶结构的破坏。乳液平均粒径的降低也有利于小米淀粉颗粒在界面的吸附和有序排列,从而表现出更加优良乳化能力和稳定性。

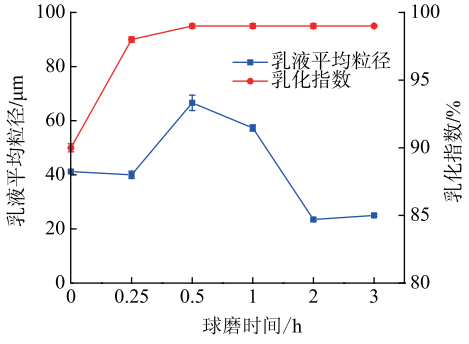


图 7 球磨时间对 OSA 小米淀粉 Pickering 乳液的影响

Fig. 7 Effects of ball-milling times on Pickering emulsion stabilized by OSA millet starch

2.7 球磨 OSA 小米淀粉质量浓度对其 Pickering 乳液的影响

淀粉颗粒添加量与 Pickering 乳液稳定性密切相关。表 1 是球磨 OSA 小米淀粉质量浓度与 Pickering 乳液储存稳定性的关系。由表 1 可以看出,不同颗粒质量浓度的 Pickering 乳液在 6 h 后呈现出不同的乳化效果,放置 1 d 后乳化趋于稳定。当 OSA 小米淀粉质量浓度为 1%时,6 h 后的乳化指数为 74%;1 d 后乳化指数稳定在 70%,与其他添加量形成的 Pickering 乳液相比,分层现象最严重;随着球磨 OSA 小米淀粉质量浓度的增加,Pickering 乳液乳化层体积逐渐增加,分层现象逐渐减弱,乳化指数不断增大。颗粒质量浓度增大到 3.5%时,乳化相体积达最大值,7 d 后乳化指数仍保持在 99%,表明乳液稳定性处于很好的状态。

表 2 是球磨 OSA 小米淀粉质量浓度与 Pickering 乳液粒径分布的关系。由表 1 可以看出,随着淀粉颗粒质量浓度的增加,Pickering 乳液平均粒径和表面积平均粒径呈降低趋势。当颗粒质量浓度为 1.0%时,乳液平均粒径为 244 μm,由于此时粒径较大,淀粉颗粒难以在油滴表面形成致密完整的吸附层,两相界面强度不高,液滴在碰撞时容易絮凝形成大油滴,这正是 1% OSA 小米淀粉形成 Pickering 乳液能力和乳化稳定性不足的原因。当颗粒质量浓度为 3.5%的乳液平均粒径为 48.6 μm,约为 1 g/dL 的乳液平均粒径的五分之一。此时由于更多的小米淀粉颗粒吸附在油/水界面上,通过毛细管力有序排列,形成较为致密的界面颗粒膜,阻止乳液液滴间相互聚结,这也是 3.5%OSA 小米淀粉形成 Pickering 乳液能力和乳化稳定性良好的原因。

表 1 球磨 OSA 小米淀粉添加量对 Pickering 乳液稳定性的影响

Table 1 Effects of ball-milled OSA millet starch addition on the stability of Pickering emulsion

颗粒质量浓度/(g/dL)	乳化指数/%						放置 7 d 乳液状态
	6 h	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	
1.0	74	70	70	70	70	70	下层约 1.5 mL 水析出
1.5	84	80	80	80	80	80	下层约 1.0 mL 水析出
2.5	100	90	90	90	90	90	下层约 0.5 mL 水析出
3.5	100	99	99	99	99	99	乳化层稳定
5.0	100	99	99	99	99	99	乳化层稳定

表 2　球磨 OSA 小米淀粉添加量对 Pickering 乳液粒径的影响

Table 2　Effect of ball-milled OSA millet starch addition on the particle size of Pickering emulsion

颗粒质量浓度	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm	$D_{(4,3)}$/μm	$D_{(3,2)}$/μm	比表面积
1.0%	93.9±4.7	224.0±11.9	430.0±15.7	244.0±10.2	151.0±6.9	39.8±1.7
1.5%	22.3±1.7	114.0±10.5	245.0±46.0	127.0±18.0	49.6±3.4	121.1±8.4
2.5%	14.1±0.6	67.1±3.7	189.0±7.4	87.1±3.8	34.6±1.2	173.6±6.0
3.5%	9.8±0.2	46.3±2.0	93.3±4.3	48.6±2.2	24.3±0.8	246.4±7.5
5.0%	7.8±0.1	26.7±1.0	50.4±3.0	27.9±1.3	17.4±0.4	345.4±8.5

3 结　语

在超声-球磨辅助制备辛烯基琥珀酸小米淀粉酯的过程中，超声处理不仅提高了 OSA 小米淀粉的制备效率，而且提高了有助于乳化的酯化基团取代度；球磨处理通过改变颗粒微观形态和晶体结构，降低了 OSA 小米淀粉所形成的 Pickering 乳液粒径，增强了小米淀粉颗粒在油水界面的吸附能力，从而赋予了小米淀粉颗粒更加优良的乳化能力和乳化稳定性。超声、酯化和球磨联用的复合改性技术是提高小米淀粉稳定 Pickering 乳液的有效方法，未来可深入探讨复杂食品体系对小米淀粉 Pickering 乳液的影响因素和机制，为拓展小米淀粉应用场景提供更多理论和实践依据。

参考文献：

[1] CHEVALIE Y，BOLZINGER M A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles：Pickering emulsions[J]. **Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects**，2013，439：23-34.

[2] MARMUR A. Surface tension of an ideal solid：what does it mean?[J]. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**，2021，51：101388.

[3] ZHU F. Starch based Pickering emulsions：fabrication，properties，and applications [J]. **Trends in Food Science & Technology**，2019，85：129-137.

[4] XU T，YANG J，HUA S，et al. Characteristics of starch-based Pickering emulsions from the interface perspective[J]. **Trends in Food Science & Technology**，2020，105：334-346.

[5] 陆兰芳，王展，沈汪洋，等.淀粉颗粒 Pickering 乳液及其在生物活性成分稳态化中的研究进展[J].食品工业，2021，42(9)：236-240.

[6] SJÖÖ M，EMEK S C，HALL T，et al. Barrier properties of heat treated starch Pickering emulsions[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**，2015，450：182-188.

[7] 刘灿灿，孙潇鹏，宋洪波. 淀粉在 Pickering 乳液中的应用研究[J]. 食品工业，2018，39(8)：272-276.

[8] WANG K，HONG Y，GU Z，et al. Stabilization of Pickering emulsions using starch nanocrystals treated with alkaline solution[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**，2020，155：273-285.

[9] SHARMA M，YADAV D N，SINGH A K，et al. Impact of octenyl succinylated pearl millet (*Pennisetum typhoides*) starch addition as fat replacer on the rheological，textural and sensory characteristics of reduced-fat yoghurt[J]. **International Journal of Dairy Technology**，2018，71(3)：723-733.

[10] SHAIKH M，ALI T M，HASNAIN A. Utilization of chemically modified pearl millet starches in preparation of custards with improved cold storage stability[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**，2017，104：360-366.

[11] 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.

[12] 陈龙，王谊，程昊，等. 水相高温处理对淀粉结构与性质的影响[J]. 食品与生物技术学报，2021，40(11)：1-11.

[13] 黄强，杨银洲，王婵，等. 酸解时间对小颗粒淀粉性质及稳定 Pickering 乳液的影响[J]. 华南理工大学学报：自然科学版，2017，45(3)：104-110.

[14] 李天贵. 不同预处理对辛烯基琥珀酸淀粉酯制备及性质的影响[D]. 天津：天津科技大学，2018.

[15] 李迪. 挤压酯化改性淀粉稳定的 Pickering 乳液制备及其性质研究[D]. 沈阳：沈阳师范大学，2020.

[16] SURENDRA BABU A，JAGAN MOHAN R. Influence of prior pre-treatments on molecular structure and digestibility of

succinylated foxtail millet starch[J]. **Food Chemistry**,2019,295:147-155.
[17] LIU C,AN F,HONG 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.
[18] 陆兰芳,杨鹏,王展,等. 辛烯基琥珀酸小米淀粉酯稳定 Pickering 乳液[J]. 食品科学,2020,41(22):42-48.
[19] 时成铭. OSA 淀粉消化特性和基团分布的研究及应用[D]. 无锡:江南大学,2020.
[20] 时超. 湿热处理协同疏水改性藜麦淀粉的制备及其在皮克林乳液中的应用[D]. 沈阳:沈阳师范大学,2019.
[21] 陈海明. 超声对玉米淀粉聚集态结构的影响及其辅助化学改性研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
[22] 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.
[23] HU A,JIAO S,ZHENG J,et al. Ultrasonic frequency effect on corn starch and its cavitation[J]. **LWT – Food Science and Technology**,2015,60(2):941-947.
[24] IIDA Y,TUZIUTI T,YASUI K,et al. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization[J]. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**,2008,9(2):140-146.
[25] HE G Q,SONG X Y,HUI R,et al. Octenyl succinic anhydride modified early indica rice starches differing in amylose content[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2006,54(7):2775-2779.
[26] 肖志刚,时超,杨柳,等. 疏水改性藜麦淀粉的制备及其 Pickering 乳液乳化性研究[J]. 现代食品科技,2018,34(12):19-25.
[27] SHARMA M,YADAV D N,SINGH A K,et al. Rheological and functional properties of heat moisture treated pearl millet starch [J]. **Journal of Food Science and Technology**,2015,52(10):6502-6510.

科 技 信 息

欧盟批准谷氨酸棒杆菌 CGMCC 14498 发酵生产的 L-赖氨酸盐酸盐和 L-赖氨酸硫酸盐作为饲料添加剂

2022 年 9 月 14 日,欧盟发布条例(EU) 2022/1492,批准谷氨酸棒杆菌 CGMCC 14498(Corynebacterium glutamicum CGMCC 14498)发酵生产的 L-赖氨酸盐酸盐(L-lysine monohydrochloride)和 L-赖氨酸硫酸盐(L-lysine sulphate)作为饲料添加剂用于所有动物,本条例在发布后第二十天生效。

该添加剂所属类别为“营养添加剂”,功能组别为“氨基酸,氨基酸盐及其类似物”;识别号分别为 3c322iii 和 3c328;其中 L-赖氨酸硫酸盐在含水率 12%的全价饲料中最高含量为 10000 mg/kg;批准期限至 2032 年 10 月 4 日。

[信息来源]江苏省技术性贸易措施信息平台.欧盟批准谷氨酸棒杆菌 CGMCC 14498 发酵生产的 L-赖氨酸盐酸盐和 L-赖氨酸硫酸盐作为饲料添加剂[EB/OL]. (2022-9-22). http://www.tbtguide.com/c/mypt/gwxw/512457.jhtml