

文章编号:1000-8551(2020)03-0556-08

超声处理对糯米与非糯米淀粉结构和消化性的影响

杨梦恬 沈舒民 沈圣泉 孔祥礼*

(浙江大学原子核农业科学研究所,浙江 杭州 310029)

摘要:为了探究超声处理对糯米和非糯米淀粉颗粒结构和功能特征的影响,改善糯米淀粉的品质,本试验以糯稻(Y26)、非糯稻(Y9)淀粉为材料,对其进行超声处理,分析处理后淀粉的结构热力学性质及消化特性。结果表明,与对照组相比,两种淀粉经超声处理后各性质变化趋势相似,淀粉颗粒表面产生凹陷、直链淀粉含量升高、结晶度下降、傅立叶变换红外光谱(FTIR)的 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}/1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 比值先增加后降低,弹性模量(G')降低,凝胶强度减弱,糊化终止温度与起始温度之差(T_c-T_0)减小,快速消化淀粉(RDS)和抗性淀粉(RS)含量增加,但两种淀粉的变化程度有一定差异。本研究初步奠定了生产中根据对淀粉性质的需求来确定合适超声处理条件的理论基础。

关键词:糯米淀粉;非糯米淀粉;超声处理;结构特征;功能特性;消化性

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2020.03.0556

水稻(*Oryza sativa* L.)是世界第二大粮食作物,其淀粉含量约为80%~85%,是淀粉的重要来源之一^[1]。淀粉被广泛用作食品原料和工业材料,但原糯米淀粉的特性并不能满足食品加工、造纸、纺织等行业的广泛需求。糯稻是稻的黏性变种,其支链淀粉含量极高,蒸煮后黏度较大、消化率及吸收率低。由于糯米在加工过程中易碎,因此可先将糯米制为糯米粉,再做成糕点、脂肪模拟品、保健品等,提高其经济价值^[2-3]。糯米淀粉制品具有高生糖指数(glycemic index, GI)值,因其具有慢消化淀粉(solwly digestible starch, SDS)含量高等特性,适合运动健身时食用,易于消化吸收,但食用糯米淀粉制品易使人胃部不适^[4-5],这可能与糯米中支链淀粉含量极高,蒸煮后容易成团有关。非糯淀粉中抗性淀粉(resistant starch, RS)含量比糯米淀粉略高,糯米与非糯米的口感差异较大,若能通过一定的处理,在提高功能性淀粉成分(如RS和SDS含量)的同时改善其口感特征,则有利于优化糯米淀粉品质,满足工业和食品生产对不同功能特性淀粉的广泛需求^[6]。

近年来,物理改性方法因简单高效、环境友好和安全性高等优点,受到广泛关注,不断应用于食品加

工^[7-8]。超声波是一种频率较高($10^5\sim 10^8\text{Hz}$)的机械波^[9],可作为物理修饰淀粉的方法之一,以改变淀粉分子结构和物理化学性质。超声波产生的空化气泡在破裂时,产生高压变化,附近的水层会产生局部的高速射流,由此产生的剪切力可破坏聚合物的链结构,此外,空化气泡中的水会部分分解为激发态的 OH^- 和 H^+ ,这些激发态的离子从空泡中释放出来,与周围液体中的分子反应也会造成聚合物的破坏^[10],导致淀粉分子链断裂。超声处理作为一种新型的食品加工方式,有利于提高食品质量,同时保证其安全性。

目前,国内外也有关于超声处理后淀粉特性变化的研究。Luo等^[11]发现超声处理未改变非糯、糯玉米淀粉的结晶类型,却增加了其结晶度,且超声波会优先破坏淀粉中的无定型区;Sujka等^[12]通过扫描电镜发现,超声波空化作用导致淀粉颗粒表面产生裂缝;Flores-Silva等^[13]研究发现超声处理使淀粉的结晶度上升,生粉中RS含量升高,SDS含量及淀粉糊化后的黏度降低,却几乎未改变淀粉的糊化温度。

目前,超声处理淀粉的研究主要集中于玉米、土豆等淀粉^[10-11,13-15],有关超声波处理对糯米、非糯米淀粉结构和消化性方面的研究较少,因此探究超声波对

收稿日期:2018-08-22 接受日期:2018-10-13

基金项目:浙江省基础公益研究计划(LGN18C200008),中央高校基本科研业务费专项资金资助

作者简介:杨梦恬,女,主要从事糯米淀粉品质研究。E-mail:21616005@zju.edu.cn

*通讯作者:孔祥礼,男,副教授,主要从事农业生物物理、谷物科学与淀粉化学研究。E-mail:xlkong@zju.edu.cn

糯米淀粉消化性的影响,对糯米淀粉制品的开发与应用具有重要的意义。本研究选取糯米及非糯米淀粉,运用超声波在冰浴条件下处理,以降低超声波产生的热效应对淀粉颗粒的影响,分析不同超声处理时间对淀粉颗粒结构、功能特征和消化性的影响,探究超声改性糯米淀粉功能特征,以期为超声改性技术用于糯米淀粉功能开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

水稻:糯米 Y26 和非糯米 Y9,2016 年 10 月收于浙江省湖州市基地。

1.2 主要仪器与设备

HR2006 搅拌机,珠海飞利浦公司;HIM 多功能酶标仪,美国 bio-tek 公司;XO-650D 超声细胞破碎仪,南京先欧仪器制造有限公司;XL-3 扫描电子显微镜,荷兰飞利浦公司;D-5005 型 X 射线衍射仪,德国西门子公司;Q20 差示扫描热量仪,美国 TA 公司;Super 3 快速黏度分析仪(RVA),澳大利亚 Newport 公司;Discovery HR-1 流变仪,美国 TA 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉提取 先用 0.1% 氢氧化钠溶液浸泡糯米 3 h,料液比为 1:3(m:m),用搅拌机打碎,浸泡过夜,再用搅拌机打碎后过 400 目筛。滤液于室温下 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,刮去上层蛋白,加入蒸馏水搅拌使淀粉重新悬浊,重复离心—去上层蛋白—悬浊步骤,直至完全去除蛋白,加入 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸调节 pH 至中性。提取的淀粉于 40℃ 烘箱 24~48 h 直至烘干。将烘干的淀粉样品用研钵磨碎过 70 目筛,之后放入自封袋于室温下保存备用(Y26 干基淀粉含量为 96.78%,Y9 干基淀粉含量为 98.30%)。

1.3.2 超声处理 将淀粉分散于蒸馏水中并制成 25% 的淀粉乳。将超声设备的探头置于淀粉乳中于冰浴条件下进行超声处理。超声条件:频率 25 kHz,功率 80 W,温度 0℃,分别处理 10、20、40、80 min。之后于 40℃ 烘干至恒重,在研钵中磨碎,过 70 目筛,放入密封袋室温保存,备用。以未处理淀粉为对照组。

1.3.3 扫描电镜观察 参考黄雅琴等^[16]的方法,略做改进。将淀粉样品用双面胶固定于铜样台,喷金,加速电压为 15 kV,扫描电镜(scanning electron microscope,SEM)放大 8 000 倍观察、拍照。

1.3.4 直链淀粉含量测定 参考梅淑芳等^[17]的方法,略做改进。用酶标仪在 620 nm 波长处测定吸光度

值,根据标准曲线计算样品直链淀粉含量。

1.3.5 X-射线衍射分析 参考黄雅琴等^[16]的方法并略做改进。采用 Cu 靶(1.54 Å)石墨单色器测定。试验参数:加速电压 30 kV,加速电流 30 mA,扫描速度 1°·min⁻¹,步长 0.02°/2θ,扫描范围 5~40°,重复 3 次。参照 Lopez-Rubio 等^[18]的方法测定结晶峰。参照 Hayakawa 等^[19]的方法确定结晶区和非结晶区,并按照公式计算结晶度:

$$\text{结晶度} = \text{Ac}/(\text{Ac} + \text{Aa}) \quad (1)$$

式中,Ac 为 X-衍射图谱结晶区的总面积;Aa 为非结晶区的面积。

1.3.6 傅立叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)分析 将淀粉样品放入 OMNI 采样器中,利用 ATN 支架对样品进行全反射光谱扫描。扫描波数范围 4 000~400 cm⁻¹;分辨率 2 cm⁻¹;以水为空白背景。

1.3.7 热力学性质(differential scanning calorimeter,DSC)测定 参照高君恺等^[20]的方法并略作修改。称取 2 mg 左右淀粉样品于铝钳锅内,加 6 μL 蒸馏水密封于室温平衡水分,用差示扫描热量仪测定热力学参数,升温速度为 5℃·min⁻¹。

1.3.8 流变学分析 参照 Carmona-García 的方法^[15]并略做改进。称取一定量的淀粉样品配制成 5% 淀粉溶液,加入样品罐中,置于快速黏度分析仪中使其糊化。取糊化后的淀粉糊置于流变仪上,设置温度为 25℃,从 0.1~20 Hz 逐渐增加频率,测得弹性模量(G′)粉性模量(G″)及其比值 tanδ。

1.3.9 消化特性测定 参考缪铭^[21]的方法并略做改进。取 200 μL 待测液注入酶标板,于 510 nm 波长处测定吸光值。用已知浓度的葡萄糖溶液做标准曲线,计算各样品葡萄糖浓度,再计算快速消化淀粉(rapidly digestible starch,RDS)、SDS、RS 的含量。

1.4 数据处理

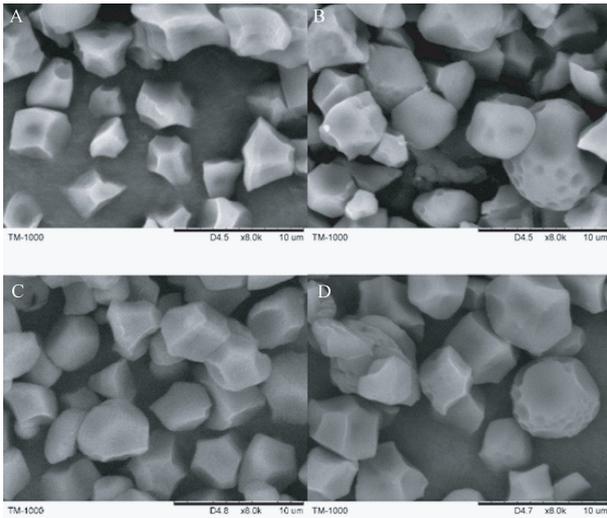
试验数据均重复 3 次,取平均值。用 SPSS 16.0 软件进行分析,P<0.05 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 淀粉颗粒表观结构

由图 1 可知,超声处理前,糯米淀粉与非糯米淀粉形态差别不大,两种淀粉颗粒均为不规则多面体、且大小不一。经超声处理 40 min 后,两种淀粉的颗粒形状和大小均未发生明显改变,但淀粉颗粒表面出现小孔和凹陷。表明超声处理对淀粉颗粒产生了机械损伤,

且球型和椭球型的淀粉颗粒受到的破坏更严重。



注:A:Y26(糯)原淀粉颗粒;B:Y26(糯)经超声处理40 min后的淀粉颗粒;C:Y9(非糯)原淀粉颗粒;D:Y9(非糯)经超声处理40 min后的淀粉颗粒。

Note: A: Y26 (waxy) original starch granules. B: Y26 (waxy) ultrasonically treated starch granules for 40 min. C: Y9 (non-waxy) original starch granules. D: Y9 (non-waxy) ultrasonically treated starch granules for 40 min.

图1 Y26(糯)和Y9(非糯)淀粉的扫描电镜

Fig.1 SEM image of Y26 (waxy) and Y9 (non-waxy) starch granules

2.2 直链淀粉含量结果分析

由表1可知,对照组Y26(糯)直链淀粉含量较低(0.51%),Y9(非糯)直链淀粉含量较高(18.86%)。两种淀粉经超声处理后直链淀粉含量均增加。Y26(糯)淀粉经超声处理10 min后,直链淀粉含量显著增加至1.55%($P < 0.05$);随着超声处理时间的延长,直链淀粉含量逐渐增加,其中处理时间从20 min延长至40 min时,直链淀粉含量略有下降。而Y9(非糯)淀粉经超声处理10 min,其直链淀粉含量与对照组无显著差异($P > 0.05$),之后随着超声处理时间的延长直链淀粉显著升高($P < 0.05$)。表明超声处理对这两种淀粉中直链淀粉含量的影响略有不同,糯米淀粉中直链淀粉在短时间内易受超声波影响,但随着超声处理时间的延长影响不显著,而非糯米淀粉相反。

2.3 结晶度结果分析

由图2可知,超声处理并未改变Y26(糯)和Y9(非糯)淀粉的晶体类型,即超声处理前后均为A型。然而经超声处理后结晶度发生了明显改变(表2)。对照组Y26(糯)淀粉结晶度为26.37%,Y9(非糯)淀粉结晶度为25.61%。当Y26(糯)淀粉经超声处理20 min时,结晶度显著增加至27.94%($P < 0.05$);

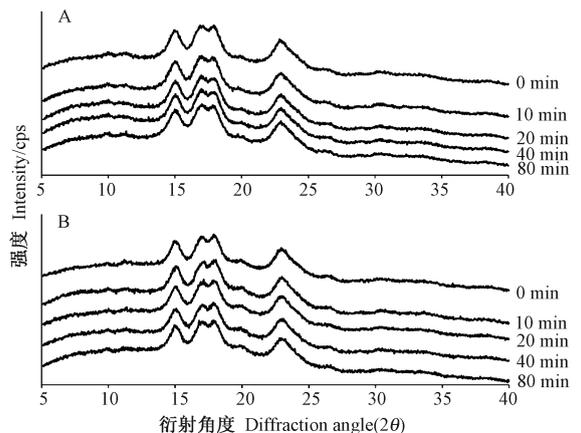
表1 超声处理对稻米直链淀粉含量的影响
Table 1 Effect of ultrasonic treatment on amylose content of rice starch

样品名 Sample name	时间 Time/min	直链淀粉含量 Amylose content/%
Y26(糯) Y26 waxy	0	0.51±0.16a
	10	1.55±0.27b
	20	1.63±0.27b
	40	1.61±0.36b
Y9(非糯) Y19(non-waxy)	0	18.86±0.19a
	10	20.58±0.89ab
	20	21.54±0.15b
	40	21.93±0.11c
	80	22.71±0.34d

注:同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences at 0.05 level. The same as following.

之后随着超声处理时间的延长,其结晶度则逐渐下降,至80 min时,结晶度下降至最低(24.18%)。Y9(非糯)淀粉经超声处理后,结晶度与对照组相比均降低,经超声处理20 min后,其结晶度显著低于对照组($P < 0.05$)。与对照组相比,经超声处理80 min时,Y26(糯)淀粉的结晶度降低了2.19个百分点,Y9(非糯)淀粉的结晶度降低了5.02个百分点。表明,经长时间超声处理,Y9(非糯)淀粉比Y26(糯)淀粉结晶度降低的更明显。



注:A:糯稻Y26,B:非糯稻Y9。

Note: A: Waxy rice 26. B: Non-way rice Y9.

图2 超声处理对稻米淀粉晶体结构的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic treatment on crystal structure of rice starch

表 2 超声处理对稻米淀粉结晶度的影响

Table 2 Effect of ultrasonic treatment on crystallinity of rice starch

样品名 Sample name	时间 Time/min	结晶度 Crystallinity/%
Y26(糯) Y26(waxy)	0	26.37±0.63b
	10	25.54±0.45b
	20	27.94±0.14a
	40	25.45±0.53b
	80	24.18±0.23c
Y9(非糯) Y9(non-waxy)	0	25.61±0.21a
	10	24.83±0.66a
	20	22.40±1.74b
	40	24.60±0.47b
	80	20.59±0.13c

表 3 超声处理对稻米淀粉颗粒表面结构的影响

Table 3 Effect of ultrasonic treatment on granular structure of rice starch

样品名 Sample name	时间 Time/min	1 047 cm ⁻¹ /1 022 cm ⁻¹
Y26(糯) Y26(waxy)	0	1.55±0.02cd
	10	1.62±0.03c
	20	1.77±0.05b
	40	1.92±0.03a
	80	1.52±0.02d
Y9(非糯) Y9(non-waxy)	0	1.71±0.05b
	10	1.65±0.02bc
	20	1.92±0.07a
	40	1.94±0.05a
	80	1.60±0.03c

2.4 FTIR 结果分析

FTIR 可用于研究淀粉颗粒表面结构状况,通常 1 047 cm⁻¹处的峰强度与淀粉中有序结构有关,1 022 cm⁻¹处的峰强度与淀粉中的无定型结构有关。红外光谱中 1 047 cm⁻¹/1 022 cm⁻¹峰强度比值可作为淀粉颗粒表面有序结构的指标,比值越大,有序程度越高。由表 3 可知,对照组 Y26(糯)淀粉波谱中 1 047 cm⁻¹/1 022 cm⁻¹峰强度比值为 1.55, Y9(非糯)淀粉为 1.71。Y26(糯)淀粉随着超声处理时间的延长,其 1 047 cm⁻¹/1 022 cm⁻¹比值呈先增大后减小的趋势,在超声处理 40 min 时达到最大值(1.92),在超声处理 80 min 时,比值减小为 1.52,与对照组基本一致。Y9(非糯)淀粉与 Y26(糯)淀粉的趋势大致相同。

2.5 热力学性质分析

差示热扫描是研究淀粉糊化性质最常用的方法之一,其中 T₀、T_p、T_c 和 ΔH 分别代表淀粉的糊化起始温度、糊化峰值温度、糊化终止温度和糊化焓,均能够反映糊化特征。由表 4 可知,经超声处理 10 min 后, Y26(糯)淀粉的糊化起始温度显著低于对照组(P < 0.05);之后随着超声处理时间延长,糊化起始温度变化不显著; Y9(非糯)淀粉的糊化起始温度随着超声处理时间的延长呈降低趋势。Y26(糯)淀粉糊化峰值温度不受超声处理影响, Y9(非糯)则在超声处理 20 min 后略有降低。Y26(糯)和 Y9(非糯)淀粉的糊化终止温度经超声处理后均降低,导致糊化终止温度与起始温度之差变小。综上,超声处理显著降低了糯米淀粉的糊化温度,但随着超声处理时间的延长,糊化温度变

表 4 超声处理稻米淀粉的 DSC 测定结果的影响

Table 4 Effect of ultrasonication treatment on the DSC parameters of rice starch

样品名 Sample name	时间 Time/min	糊化起始温度 T ₀ /°C	糊化峰值温度 T _p /°C	糊化终止温度 T _c /°C	T _c -T ₀ /°C	糊化焓 ΔH/(J·g ⁻¹)
Y26(糯) Y26(waxy)	0	58.57±0.01a	65.86±0.63a	80.26±0.33a	21.69±0.33a	15.11±1.12a
	10	57.63±0.04b	64.72±0.01a	72.77±0.18c	15.15±0.22d	16.38±0.16a
	20	57.49±0.06b	64.30±0.30a	73.14±0.55b	15.30±0.01cd	16.58±0.41a
	40	57.45±0.17b	65.13±0.16a	74.32±0.06bc	16.87±0.11b	14.95±0.92a
	80	57.63±0.15b	64.71±0.52a	73.33±0.10bc	15.71±0.50c	15.49±0.23a
Y9(非糯) Y9(non-waxy)	0	64.61±0.09a	70.13±0.03ab	79.82±0.28a	15.22±0.39a	14.44±0.16b
	10	64.56±0.14a	70.34±0.41a	77.71±0.16b	13.15±0.15b	14.42±0.09b
	20	64.23±0.13b	70.13±0.14ab	76.81±0.01c	12.58±0.12b	14.03±0.49b
	40	63.73±0.12c	69.73±0.01b	76.56±0.45c	12.34±0.57b	15.70±0.83a
	80	63.36±0.07d	69.15±0.08c	75.53±0.37d	12.17±0.45b	14.17±0.23b

化不显著。短时超声处理对非糯米淀粉的糊化温度影响不显著,但随着处理时间的延长,其糊化温度有逐渐降低的趋势。超声处理时间不同,糯米和非糯米淀粉的糊化焓整体无明显变化趋势。

2.6 流变性质分析

超声作用产生的交联作用使淀粉的黏弹性上升,同时也可破坏淀粉的分子链结构,使淀粉分子链断裂,黏弹性下降。由表5可知,对照组Y26(糯)淀粉的 G' 为42.33 Pa,超声处理10 min时,Y26(糯)淀粉的 G' 显著增加至48.39 Pa,而超声处理20 min时,则与对照组的 G' 无显著差异,之后随着超声处理时间延长, G' 持续降低,超声处理80 min时,Y26(糯)淀粉的 G' 显著降低至26.65 Pa。随着超声处理时间延长,Y9(非糯)淀粉的

G' 呈降低趋势,但超声处理80 min时,其 G' 值则显著回升。与对照组相比,Y26(糯)淀粉经超声处理10 min后其 G'' 从14.44 Pa增加至15.84 Pa($P>0.05$),之后随着超声处理时间的延长, G'' 无显著差异。而Y9(非糯)淀粉的 G'' 随着超声处理时间的延长整体呈降低趋势,当超声处理40 min时,降低至最低值21.53 Pa。当超声处理时间低于80 min时,Y26(糯)淀粉的 $\tan\delta$ 值与对照组无显著差异,而超声处理80 min时显著增加。随着超声处理时间的延长,当超声处理时间在40 min以内时,Y9(非糯)淀粉的 $\tan\delta$ 值有逐渐升高的趋势,超声处理40 min时其 $\tan\delta$ 值最大,为0.63。超声处理后淀粉糊化范围缩小, $\tan\delta$ 值变大,表明其凝胶强度减弱,可为淀粉的相关应用提供有利条件。

表5 超声处理对淀粉流变性质的影响

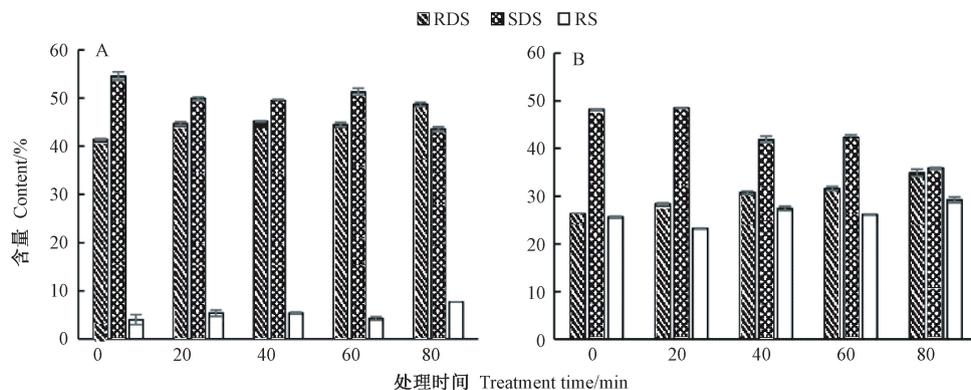
Table 5 Effect of ultrasonic treatment on rheological properties of rice starch

样品名 Sample name	时间 Time/min	弹性模量 G'/Pa	粘性模量 G''/Pa	$\tan\delta$
Y26(糯) Y26(waxy)	0	42.33±0.56b	14.44±0.12b	0.34±0.01b
	10	48.39±3.35a	15.84±0.94a	0.33±0.01b
	20	42.47±0.39b	14.76±0.49ab	0.34±0.01b
	40	37.09±0.85c	13.50±0.43b	0.36±0.01b
	80	26.65±2.06d	13.82±0.17b	0.52±0.03a
Y9(非糯) Y9(non-waxy)	0	156.97±6.42a	32.14±1.41a	0.21±0.01c
	10	114.79±4.83b	28.54±0.79b	0.25±0.01b
	20	107.48±3.15b	30.40±0.70ab	0.28±0.04b
	40	34.32±2.53d	21.53±0.09d	0.63±0.01a
	80	91.61±3.13c	25.60±0.41c	0.28±0.01b

2.7 消化性分析

由图3可知,随着超声处理时间延长,Y26(糯)淀

粉中RDS含量不断增加;与对照组相比,超声处理80 min时,RDS含量从41.42%增加至48.70%。Y26



注: A: Y6(糯); B: Y9(非糯)。

Note: A: Y6(waxy), B: Y9(non-waxy).

图3 超声处理对稻米淀粉消化性的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic treatment on rice starch digestibility

(糯)淀粉中 SDS 含量总体呈下降趋势,对照组 SDS 含量为 54.56%,超声处理 80 min 时为 43.61%。而 Y26 (糯)淀粉中 RS 含量总体呈上升趋势,对照组 RS 含量为 4.03%,超声处理 80 min 时为 7.69%。Y9 (非糯)淀粉经超声处理后,其 RDS、SDS、RS 含量的变化趋势与 Y26(糯)大体相同。由 2.2 结果分析可知,超声处理提高了淀粉中直链淀粉的含量,这可能是导致相应的淀粉中 RS 含量增加的原因之一。

3 讨论

3.1 颗粒结构影响分析

淀粉颗粒主要由直链淀粉形成的无定形区和支链淀粉形成的结晶区组成。超声波的空化作用和高频震荡作用使得淀粉中的化学键断裂,淀粉的内部结构被破坏,从而影响淀粉的晶体结构^[22]。Luo 等^[11]研究了 100 W、30℃ 超声处理 30 min 时正常玉米、糯玉米和高直链玉米淀粉结构的变化,发现超声处理未改变这 3 种淀粉的晶体类型,X-射线衍射结果表明超声波主要破坏无定形区。同时,Flores-Silva 等^[13]研究直链含量为 25.3%的玉米淀粉在不同超声处理时间下(1、2、4、8 min)结晶度的变化,发现随着处理时间延长,结晶度呈先升高后降低的趋势,但 8 min 处理组的结晶度仍较未处理组高,说明超声处理优先破坏淀粉无定型区,且超声波短时间处理会提高淀粉的结晶度,但随着超声处理时间继续延长,结晶区被破坏,结晶度下降。这与本研究中超声处理对 Y26(糯)淀粉结晶度的影响结果一致,但相同超声处理条件下,与对照组相比,Y9 (非糯)淀粉结晶度比 Y26(糯)淀粉降低的幅度更大,可能与非糯淀粉中存在直链淀粉导致淀粉颗粒结构较为疏松,结晶区更易被超声处理破坏有关。

在淀粉颗粒中,直链分子主要集于颗粒表面,经超声处理后,直链淀粉形成的无定型区被破坏,导致表面的有序性相对增高,表现为 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}/1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 比值升高;随着超声处理时间的延长,颗粒表面的无定型区被破坏后,超声波破坏向内延伸,结晶区被破坏,导致 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}/1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 比值降低。进一步说明超声波会优先破坏淀粉中的无定型区。

淀粉经超声处理后,淀粉颗粒结构受到破坏,Zuo 等^[23]研究表明,温度会影响超声处理对淀粉颗粒外观以及完整性的影响,温度越高,颗粒完整性越差。本研究超声处理是在冰浴条件下进行,减弱了超声处理过程中温度对淀粉颗粒的影响。此外,研究发现球型和椭球型的淀粉颗粒受到的破坏更严重,可能因为在同

大小的颗粒中,球体与其他形状相比拥有更大的表面积,更容易捕获超声波产生的能量而产生损伤。

3.2 消化性影响分析

淀粉的形态、淀粉颗粒的形状和结晶结构、自身 α -淀粉酶的抑制、直链-支链的比率和淀粉植物来源等都可能影响淀粉的消化速率,从而改变其消化性^[24]。超声处理恰好可以改变淀粉的结构特性从而影响其功能特性。Flores-Silva 等^[13]研究不同超声时间对玉米淀粉消化性的影响发现,生粉的 RDS 含量轻微上升,SDS 含量几乎不变,RS 含量轻微上升,推测这可能是超声波切断直链和去支链产生的短链分子所致。闫巧珍等^[14]研究超声处理对马铃薯全粉消化性的影响时发现,超声处理降低了 RDS 含量,提高了 SDS 与 RS 含量,这可能是超声处理产生的短链分子与自由基重新结合,形成稳定的氢键,使结晶度增大,导致淀粉酶的敏感度降低,造成 RDS 含量降低和 SDS、RS 含量增加。本研究中,SDS 和 RS 含量增加,RDS 含量减少,这可能与淀粉颗粒表面产生损伤,直链淀粉含量增加引起的一系列变化有关。Gallant 等^[25]提出 blocklet(止水塞)结构,由支链淀粉的侧链与无定型区的一部分相互缠绕形成,有组织地膨大为球型,形成结晶区,此结构对 α -淀粉酶的敏感性较低。本研究中,超声波提高了淀粉中直链淀粉的含量,因为超声波的机械作用切断了聚合物的结构链,切断支链淀粉的侧链,产生更多的线性分子,增加了直链淀粉的含量,这与 Li 等^[26]的报道相同。由此推断,本研究中 RDS 含量增加有两方面原因:其一,产生损伤的淀粉颗粒存在小孔和凹陷,酶更容易深入到淀粉的内部,与淀粉充分接触;其二,超声波机械作用导致大量淀粉链断裂,可能对较稳定的 blocklet 结构产生了一定的破坏作用,从而增强了 α -淀粉酶对淀粉的敏感性。

直链淀粉容易形成三维网状结构,此结构不易被淀粉酶水解,从而形成了抗性淀粉,因此淀粉中直链淀粉含量与 RS 含量呈正相关^[27]。本研究发现,经超声处理后直链淀粉含量增加,可能形成更多的直链淀粉-脂质结构复合体,从而导致 RS 含量增加。这与闫巧珍等^[14]的研究结果一致,但本研究增加的幅度与其相比不大,因为其超声处理功率为 400 W,远高于本试验所选用的 80 W,对淀粉结构的破坏更为严重。

郝利民等^[28]指出运动健身人员在进行高强度训练时,需要摄入效率高的运动食品与饮料。王璐等^[29]研究表明,血糖反应较高的食物不适合控制血糖和控制体重者食用,但适合消化吸收功能不好的人和运动健身者食用。与非糯米淀粉相比,糯米淀粉中含有大

量的支链淀粉,消化速率极高,是一种高血糖指数的淀粉。超声处理后 RDS 含量进一步增加,符合运动食品及饮料所需的短时间内快速供能的需求。且糯米淀粉中 SDS 含量也较高,在快速供能之后还可以维持较高的血糖水平,持续供能,增加运动员的耐力。同时高 GI 食品能提高运动之后糖原的补给速度^[30-31]。超声处理后 RS 含量虽然有所增加,但增幅较小,RS 作为一种益生元,对人体有许多保健功能,如抑制有害菌增加,预防肠道疾病等,且对饮料的风味无影响^[32-33]。总体来说,改性淀粉经超声处理后朝着更适合制备运动食品及饮料添加物的方向发展,但具体效果仍需进一步研究。

本研究中,超声处理后的糯米淀粉成糊后在常温下(25℃)的 G' 和凝胶强度出现了明显的下降,与 Flores-Silva 等^[13] 研究的结果相同。Nithyanantham 等^[34] 报道的超声波会影响淀粉中的 C-O-C 键,造成直链的断裂和支链的脱支,淀粉中长链的断裂,导致淀粉的黏度下降。进而导致超声处理后糯米淀粉凝胶强度下降,因此在一定程度上可以减轻糯米制品因黏腻而导致的胃部不适感,结合糯米的高消化性,可以开发适宜肠胃功能较强人群的食品。同时 Bao 等^[35] 研究表明,淀粉的糊化终止起始温度和糊化温度与烹煮时间有关。本研究发现,淀粉经超声处理后糊化终止温度降低,温度不需太高即可达到良好的糊化效果。在实际生产应用中,可以节省能源,提高经济效益。

4 结论

超声处理对糯米、非糯米淀粉结构及消化性的影响较大。超声处理对淀粉颗粒表面产生一定损伤,出现了小孔和凹陷;随着超声处理时间的延长,提高了淀粉中直链淀粉含量、RDS 和 RS 含量。超声处理虽未改变淀粉的晶体类型但可导致其结晶度下降且非糯淀粉下降更明显,与对照组相比,长时间超声处理凝胶强度降低,短时间内糊化终止温度可明显降低,糊化温度范围变小;随着超声处理时间的延长,FTIR 分析中 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}/1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 比值先升高后降低。本研究探讨了超声处理对糯米、非糯米功能特征变化的机制,结果表明,超声处理可同时改变糯米淀粉的消化特征和凝胶强度,可根据具体生产需求,确定适宜的超声处理条件。但本研究仅采用单一的处理手段,未来可采用多技术复合的方法,研究其对淀粉结构与性质的影响,以扩展应用价值。

参考文献:

- [1] Balindong J L, Ward R M, Liu L, Rose T J, Pallas L A, Ovenden B W, Snell P J, Waters D L E. Rice grain protein composition influences instrumental measures of rice cooking and eating quality [J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 79(1):35-42
- [2] 李温静,尹玉云. 浅谈糯米淀粉的性状及应用[J]. *粮食与食品工业*, 2017, 24(3):29-34
- [3] 田丹青,沈希宏,舒小丽,吴殿星. 糯米淀粉的理化特性及其应用现状和进展[J]. *核农学报*, 2010, 24(1):93-97
- [4] 潘海坤,王淑颖,范志红. 糯性加工食品餐后血糖及饱腹感评价[J]. *食品科学*, 2016, 37(17):225-229
- [5] 冯翔,范志红. 糯米难消化,却易升血糖? [J]. *家庭医生*, 2010(6):22-23
- [6] Flores-Silva P C, Alvarez-Ramirez J, Bello-Perez L A. Effect of dual modification order with ultrasound and hydrothermal treatments on starch digestibility[J]. *Starch-Stärke*, 2018, 70(5/6):1700284
- [7] Adebowale K O, Afolabi T A, Olu-Owolabi B I. Hydrothermal treatments of Finger millet (*Eleusine coracana*) starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(6):974-983
- [8] 吴剑夫,程安玮,孙金月,祝霞. 超声波辅助提取秋葵果胶工艺优化及理化性质分析[J]. *核农学报*, 2018, 32(10):2002-2011
- [9] 罗志刚,卢静静. 超声处理对玉米淀粉热性质的影响[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(7):666-668
- [10] Jambrak A R, Herczeg Z, Šubarić D, Babić J, Brnčić M, Brnčić S R. Ultrasound effect on physical properties of corn starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1):91-100
- [11] Luo Z G, Fu X, He X W, Luo F X, Gao Q Y, Yu S J. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content [J]. *Starch-Stärke*, 2010, 60(11):646-653
- [12] Sujka M, Jamroz J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 31(2):413-419
- [13] Flores-Silva P C, Roldan-Cruz C A, Chavez-Esquivel G, Vernon-Carter E J, Bello-Perez L A, Alvarez-Ramirez J. *In vitro* digestibility of ultrasound-treated corn starch [J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(9/10):1700040
- [14] 闫巧珍,高瑞雄,侯传丽,韩克,张赵星,张正茂. 超声波处理对马铃薯全粉理化性质和消化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(8):105-110
- [15] Carmona-García R, Bello-Pérez L A, Aguirre-Cruz A, Aparicio-Saguilán A, Hernández-Torres J, Alvarez-Ramirez J. Effect of ultrasonic treatment on the morphological, physicochemical, functional, and rheological properties of starches with different granule size [J]. *Starch-Stärke*, 2016, 68(9/10):972-979
- [16] 黄雅琴,黄群策,燕晓阳,秦广雍. 双胚苗水稻种子的扫描电镜观察[J]. *核农学报*, 2010, 24(4):662-667
- [17] 梅淑芳,贾莉萌,高君恺,杨朝柱,舒小丽,吴殿星. 一种糯米直链淀粉含量的简易测定方法[J]. *核农学报*, 2007, 21(3):246-248
- [18] Lopez-Rubio A, Flanagan B M, Gilbert E P, Gidley M J. A novel

- approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study [J]. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 2008, 89(9): 761-768
- [19] Hayakawa K, Tanaka K, Nakamura T, Endo S, Hoshino T. Quality characteristics of waxy hexaploid wheat (*Triticum aestivum* L.): Properties of starch gelatinization and retrogradation [J]. *Cereal Chemistry*, 1997, 74(5):576-580
- [20] 高君恺, 叶红霞, 舒小丽, 吴殿星. 水稻低淀粉粘滞突变体的理化特性和淀粉结构[J]. *核农学报*, 2009, 23(1):23-27
- [21] 缪铭. 慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009: 26-27
- [22] 胡爱军, 张志华, 郑捷, 李倩, 杨林. 超声波处理对淀粉结构与性质影响[J]. *粮食与油脂*, 2011, 182(6):9-11
- [23] Zuo J Y, Knoerzer K, Mawson R, Kentish S, Ashokkumar M. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(4):462-468
- [24] 赵凯, 谷广焯. 淀粉消化性分析研究进展[J]. *食品科学*, 2007, 28(9):586-590
- [25] Gallant D J, Bouchet B, Baldwin P M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 32(97):177-191
- [26] Li C M, Liu W J, Gu Z B, Fang D, Hong Y, Cheng L, Li Z F. Ultrasonic pretreatment improves the high-temperature liquefaction of corn starch at high concentrations[J]. *Starch-Stärke*, 2016, 69(3/4): 1600002
- [27] 赵凯, 谷广焯. 淀粉消化性分析研究进展[J]. *食品科学*, 2007, 28(9):586-590
- [28] 郝利民, 鲁吉珂, 范明, 李兆丰, 崔燕, 张黎明. 马铃薯淀粉源小分子糖的理化性质研究[J]. *现代食品科技*, 2015,31(6):106-110
- [29] 王璐, 范志红, 史海燕, 陈然. 几种糯性食物的淀粉消化特性[J]. *食品科学*, 2010, 31(17):359-363
- [30] Ludwig D S. The glycemic index: Physiological mechanisms relating to obesity, diabetes, and cardiovascular disease[J]. *Journal of the American Medical Association*, 2002, 287(18):2414-2423
- [31] Björck I, Asp N G. Controlling the nutritional properties of starch in foods- a challenge to the food industry [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 1994, 5(7):213-218
- [32] 林姗. 莲子抗性淀粉分级分离及其益生元作用的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2016:34-37
- [33] 王洁, 徐同成, 刘丽娜, 杜方岭, 董海洲, 代养勇. 马铃薯淀粉消化性能研究进展[J]. *中国食物与营养*, 2016, 22(5):34-37
- [34] Nithiyanantham S, Palaniappan L. Ultrasonic investigation on aqueous polysaccharide (starch) at 298.15 K[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7(3):272-276
- [35] Bao J, Sun M, Corke H. Analysis of genotypic diversity in starch thermal and retrogradation properties in nonwaxy rice [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(2):174-181

Effect of Ultrasonic Treatment on the Granular Structure and Digestibility of Waxy and Non-waxy Rice Starches

YANG Mengtian SHEN Shumin SHEN Shengquan KONG Xiangli*
(Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029)

Abstract: In order to improve the quality of rice starch by ultrasonication, the effect of ultrasonication treatment on the structure and functional characteristics of waxy and non-waxy rice starch was investigated. Waxy rice (Y26) and non-waxy rice (Y9) starch were treated by ultrasound the molecular structure, thermal rheological properties and digestibility of ultrasonicated starches were analyzed. Compared with the native starches, the properties changes of the two kinds of starch were similar after ultrasonication treatment i.e. the surface of the starch granules was cracked, amylose content was increased, the degree of crystallinity decreased, the ratio of $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ of the Fourier Transform Infrared Spectrum was increased first and then decreased, the elastic modulus was decreased, and the gel strength was decreased. The difference between gelatinization termination temperature and initial temperature (T_c-T_0) decreased, the content of rapidly digestible starch and resistant starch increased, but two starches after treatment varied different extent of the changes. After ultrasonication treatment, the strength of starch gelatinized gel decreased, and the content of resistant starch increased rapidly. This study provides preliminary experimental basis that in the production process, suitable ultrasonic treatment conditions could be determined according to the required of starch properties for different industrial applications.

Keywords: waxy rice starch, non-waxy rice starch, ultrasonic treatment, structural characteristics, functional properties, digestibility