



引用格式:王宏伟,肖乃勇,马颖. 超声处理时间对小麦淀粉聚集态结构及理化性能的影响[J]. 轻工学报,2019,34(5):10-19.

中图分类号:TS254.9 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.002

文章编号:2096-1553(2019)05-0010-10

超声处理时间 对小麦淀粉聚集态结构及理化性能的影响

Effect of ultrasonic treatment time on aggregation structure and physicochemical properties of wheat starch

王宏伟,肖乃勇,马颖

WANG Hongwei, XIAO Naiyong, MA Ying

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

超声处理;小麦淀粉;
聚集态结构;理化
性能

Key words:

ultrasonic treatment;
wheat starch; aggrega-
tion structure; physico-
chemical properties

摘要:以小麦淀粉为研究对象,分别对其进行不同时长(0 min, 10 min, 20 min, 30 min)的超声波处理,研究超声处理时长对小麦淀粉聚集态结构、溶解度、膨胀度、糊化特性和流变特性的影响. 结果表明:超声处理破坏了小麦淀粉的颗粒结构、结晶结构、短程有序化结构,导致小麦淀粉聚集态结构的无序化程度加深,且随着超声处理时间的延长,无序化程度加深趋势愈加明显;由于超声处理对淀粉聚集态结构的破坏,所以小麦淀粉随着超声处理时间的延长,其溶解度、膨胀度、峰值黏度、最终黏度和回生值有所提高,但崩解值有所降低,淀粉糊的凝胶强度减弱.

收稿日期:2019-07-14

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(31801578);河南省教育厅项目(19B550009)

作者简介:王宏伟(1988—),男,河南省周口市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为淀粉及变性淀粉结构、性质和应用.

Abstract: Wheat starch was used as the research object, and ultrasonic treatment was carried out at different times (0 min, 10 min, 20 min, 30 min) so as to investigate the effect of ultrasonic treatment on its aggregation structure, solubility, swelling degree, pasting properties and rheological properties. The results showed that ultrasonic treatment disrupted the granular structure, crystalline structure and short-range ordered structure of wheat starch, inducing the amorphization of starch aggregation structure were deeper. And these transformations were more obvious with the increase of ultrasound time. Moreover, due to the destruction of starch aggregation structure, the solubility, swelling degree, peak viscosity, final viscosity and setback value increased, but the disintegration value reduced and the rigidity of starch gel decreased.

0 引言

随着经济发展和生活水平的提高,以小麦粉为原料的各种传统食品、精制食品、速冻食品和营养健康食品的生产量急速增长,致使小麦粉的应用范围不断扩大,与之相应的小麦粉的相关研究也不断深入。淀粉作为小麦粉的主要组分(质量分数 $>67\%$),其结构和理化性能的变化会显著影响小麦粉的品质和应用。小麦原淀粉由于自身理化性能不理想,存在抗剪切能力较弱、耐酸性较差、热稳定性较低、凝沉性较高等不足,其应用范围受到了一定的限制^[1]。小麦淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成,这两种葡萄糖高分子聚合物在淀粉颗粒内部不同尺度水平上以氢键作用排列,形成涵盖短程有序结构、结晶结构、层状结构、生长环和颗粒结构的淀粉聚集态结构^[2-3]。淀粉的聚集态结构与其理化性能密切相关,并决定了淀粉在功能性食品辅料等领域的应用情况。

超声处理作为一种对淀粉进行物理改性的手段,是指在物质介质中,利用超声波($2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^9$ Hz)使介质粒子产生机械振动、进而引起与淀粉的相互作用的一种新型物理加工技术^[4-5]。其基本原理为:通过机械效应、空化作用、热效应、化学效应等,促进淀粉分子链段的运动,在破坏淀粉颗粒中原有氢键结构和双螺旋结构的同时,形成新的氢键和有序化结构,通过影响淀粉的聚集态结构来调控淀粉的理化

性能^[6-7]。超声处理具有环保、高效、安全、能耗低等优势,这种清洁生产和绿色制造的方法有望成为淀粉类食品深加工与精准创制的重要手段之一。

近年来,通过超声处理修饰淀粉结构进而调控其理化性能的研究逐渐引起了国内外业界的关注。M. Sujka 等^[8]在研究超声处理(20 kHz, 170 W 处理 3 min)前后马铃薯淀粉、玉米淀粉、大米淀粉的颗粒形貌变化时发现,超声处理更容易破坏马铃薯淀粉和小麦淀粉颗粒表面,使其呈现较多的凹陷和裂纹。Q. Huang 等^[9]和闫巧珍等^[10]在研究超声处理前后淀粉的结晶形态和相对结晶度大小时发现,淀粉的相对结晶度有可能增大,也有可能降低,这取决于超声处理条件的变化。然而,尽管有超声处理影响淀粉结构和理化性能的研究,但有关超声处理作用于小麦淀粉的研究,特别是超声处理对小麦淀粉聚集态结构和理化性能影响的系统性研究相对较少,不利于充分利用超声场手段从多尺度结构水平调控淀粉的理化性能。鉴于此,为了明晰超声处理时间对小麦淀粉聚集态结构变化与其理化性能之间的关系,掌握超声处理调控小麦淀粉聚集态结构和理化性能的技术特性,本文系统研究并初步总结超声处理时间对小麦淀粉聚集态结构和理化性能的影响规律,以期利用超声场手段从多尺度结构水平调控淀粉的理化性能提供理论参考和现实指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦面粉, 郑州金苑面业有限公司产; NaOH, AR 级, 国药集团化学试剂有限公司产。

1.2 仪器与设备

VCX750 型超声破碎仪, 美国 Sonics & Materials 公司产; S3500 型激光粒度分析仪, 美国 Microtrac 有限公司产; D8 advance 型 X-射线衍射仪, Vertex 70 型傅里叶红外光谱仪, 德国 Bruker 公司产; BWS465-785S 型便携式拉曼光谱仪, 美国 Bwtek 公司产; RVA4500 型快速黏度测定仪, 澳大利亚波通仪器有限公司产; Discovery 型流变仪, 美国 TA 仪器公司产; TG16-WS 型台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 小麦淀粉的提取 小麦淀粉的提取参考 C. Massaux 等^[11]的方法, 并稍加改进。首先, 将小麦面粉和蒸馏水混合 ($m(\text{小麦面粉}) : m(\text{蒸馏水}) = 60 : 1$) 并捏成团, 静置 30 min, 使面筋蛋白充分吸水膨胀。分批次添加适量的蒸馏水揉洗面团直至透明, 过 150 目筛, 去除面筋蛋白和纤维, 获得淀粉乳。将淀粉乳于 3000 r/min 条件下离心 20 min, 获得淀粉乳沉淀, 随之加入 3 倍体积的质量分数为 0.2% 的 NaOH 溶液, 于 4 ℃ 条件下静置 24 h, 弃掉上清液, 于 3000 r/min 条件下离心 20 min, 弃去上清液与黄褐色沉淀物。上述步骤重复 3 次。最后, 将淀粉溶液洗至 pH 为 7, 抽滤, 于 45 ℃ 条件下干燥 24 h, 粉碎并过 100 目筛, 即得实验用小麦淀粉。

1.3.2 小麦淀粉的超声处理 依据胡爱军等^[12]的方法进行处理。称取 12 g 干基小麦淀粉, 加入蒸馏水, 配制成质量分数为 6% 的淀粉乳溶液样品, 搅拌均匀, 放置于超声细胞破碎仪

中对其进行超声处理。设置超声处理条件为: 频率 20 kHz, 功率 300 W, 超声 2 s, 间隔 4 s, 温度 35 ℃。按此方法对淀粉乳溶液样品分别处理 0 min, 10 min, 20 min 和 30 min, 当温度接近设定温度时, 取出淀粉乳溶液样品搅拌, 冷却至室温时再继续上述条件的超声处理。将超声处理后的淀粉乳溶液样品在 4500 r/min 条件下离心 20 min, 弃去上清液, 将沉淀物置于平板中, 放入 45 ℃ 热风干燥箱干燥 24 h 后取出, 粉碎过 100 目筛, 装入 PE 塑料袋备用。根据超声处理样品时间的不同, 将超声处理后的小麦淀粉样品分别命名为 WCS-0, WCS-10, WCS-20, WCS-30, 其中 WCS 代表小麦淀粉超声处理, 0, 10, 20, 30 分别代表超声处理作用时间。

1.3.3 粒径分布分析 首先称取一定量的小麦淀粉样品于离心管中, 加入适量蒸馏水, 配制成质量分数为 1% 的淀粉乳液, 待乳液混合均匀后再进行淀粉颗粒粒径分布的分析。设置激光粒度仪仪器条件为: 测量粒径范围为 0.02 ~ 2000 μm ; 激光光源为 780 nm 激光固体光源, 散射强度为 3 mW, 扫描区域 0.02° ~ 163°。

1.3.4 X-射线衍射分析 依据祖岩岩等^[13]的分析方法, 称取一定量的小麦淀粉样品放于正方形托盘的圆形螺纹中 (圆形直径约为 10 cm, 厚度约为 115 mm), 将称量纸覆盖在样品上面, 用钢化玻璃片将样品压平, 最后用 X-射线衍射仪进行 X-射线衍射分析。设置 X-射线衍射仪仪器参数为: 波长为 0.154 2 nm 的单色 Cu-K α 射线, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描区域 4° ~ 60°, 采样步宽 0.02°, 扫描方式为连续。

1.3.5 傅里叶红外光谱分析 参考 H. Wang 等^[3]的方法, 并稍加改动进行分析。首先, 准确称取 2 mg 小麦淀粉样品和已干燥的 150 mg 光谱纯 KBr 粉末于石英研钵中, 用石英锤将其碾碎成均匀粉末, 再均匀地洒在压片所用的容器

中,粉末厚度约为 0.5 mm;然后,将压片所用的容器放在真空压片机中,在 10 MPa 条件下压片 1 min;最后,将样品制片放于傅里叶红外光谱仪内,在 400 ~ 4000 cm^{-1} 波段内对样品进行红外光谱分析. 傅里叶红外光谱仪的参数设置为:采用 DTGS 检测器,分辨率为 4 cm^{-1} ,以空气为空白对照组,扫描 32 次取平均值后绘制样品的红外光谱图. 依照此方法,每个样品做两个平行实验.

1.3.6 拉曼光谱分析 参考 X. Wang 等^[14]的分析方法,并加以改动进行分析. 称取少量小麦淀粉样品放置于高约 1 cm 的铝盒中,用称量纸将样品表面压平,用配有光纤探头的拉曼光谱仪进行分析. 设置分析条件为:测量光谱范围为 175 ~ 4000 cm^{-1} ,光谱分辨率 3 cm^{-1} ,激发功率 100 mW,扫描次数 6 次,曝光时间 10 s.

1.3.7 小麦淀粉溶解度、膨胀度分析 准确称取一定质量的干基小麦淀粉于离心管中,配制质量分数为 3% 的淀粉乳溶液,将淀粉乳溶液置于 75 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌 30 min,在 3000 r/min 条件下离心 20 min 后取出,分离上清液和沉淀,称量沉淀并将其质量记为 M_2 ;将上清液倒于烘干的蒸发皿中,放入 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干至恒重,质量记为 M_1 . 按照下列公式计算淀粉样品的溶解度和膨胀度.

$$\text{溶解度} = M_1/M \times 100\%$$

$$\text{膨胀度} = M_2/M - M_1$$

式中, M 为干基小麦淀粉的质量/g, M_1 为上清液烘干后剩余物的质量/g, M_2 为离心后管中沉淀的质量/g.

1.3.8 糊化特性分析 使用快速黏度分析仪测试超声处理前后小麦淀粉的糊化特性,具体方法参考 A. Hu 等^[15]的分析方法,并加以改动. 配制 25 mL 质量分数为 6% 的淀粉乳溶液,首先将淀粉乳溶液放在 25 $^{\circ}\text{C}$ 环境温度下保持 1 min;再将淀粉乳溶液置于快速黏度测定仪

上,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 95 $^{\circ}\text{C}$,保温 10 min;最后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 50 $^{\circ}\text{C}$,保温 10 min,从而获得淀粉糊的黏度曲线和特征参数的变化. 糊化过程中的起始转速为 960 r/min,当淀粉乳溶液混合均匀后,均采用 160 r/min 转速进行测定. 将测定的峰值黏度(温度达 95 $^{\circ}\text{C}$ 时的最高黏度)、终值黏度(在 50 $^{\circ}\text{C}$ 等温时期结束时的黏度)、崩解值(峰值黏度与谷值黏度之差)、回升值(谷值黏度与终值黏度之差)和糊化温度(起始糊化温度,指测试过程中,试样黏度开始有明显增加时的温度)记录下来.

1.3.9 流变学特性分析 配制质量分数为 6% 的淀粉乳溶液,将其置于 95 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中加热 30 min,加热过程中不断搅拌(250 r/min),制备淀粉糊溶液. 将制备好的淀粉糊溶液放置在流变仪测试平台上,采用间隙为 1.0 mm,直径为 40 mm 的平板-平板系统,刮净平板外侧多余的淀粉糊溶液样品,加入硅油以防止水分蒸发. 最后在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,进行振幅扫描检测其线性黏弹区,最终确定应变为 0.5%. 动态流变学测定采用 Oscillation Frequency 模式,于 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行频率扫描(1 ~ 100 rad/s),测定淀粉糊溶液样品的储能模量 G' 和损耗模量 G'' .

1.4 数据处理与分析

所有实验均重复 3 次以上,数据采用 Microsoft Excel 2013 分析处理,采用 Origin 9.0 作图,统计分析采用 SPSS 22.0 软件,方差分析采用 Duncan 多重比较法进行显著性检验($P < 0.05$),实验所得数据以(平均值 $\pm$ 标准差)表示.

2 结果与分析

2.1 超声处理对小麦淀粉粒径的影响

表 1 和图 1 分别为超声处理前后小麦淀粉颗粒的粒径参数和粒径分布图. 由图 1 可知,小

表 1 超声处理前后小麦淀粉颗粒的粒径参数

Table 1 Particle size parameters of native and ultrasound-treated wheat starches

样品	$D_{(0.1)}/\mu\text{m}$	$D_{(0.5)}/\mu\text{m}$	$D_{(0.9)}/\mu\text{m}$	$D_{[3,2]}/\mu\text{m}$	$D_{[4,3]}/\mu\text{m}$	$SpSA/(m^2 \cdot cm^{-3})$
WCS-0	5.75 ± 1.2^c	18.33 ± 1.5^b	27.37 ± 1.2^b	12.42 ± 1.3^c	17.82 ± 1.6^c	0.48 ± 0.04^a
WCS-10	6.59 ± 1.5^b	18.39 ± 2.1^b	27.86 ± 1.5^b	13.21 ± 1.4^b	18.16 ± 1.2^{bc}	0.45 ± 0.03^b
WCS-20	6.69 ± 1.3^b	18.68 ± 1.2^b	29.12 ± 1.3^a	13.62 ± 1.2^b	18.73 ± 1.5^b	0.44 ± 0.02^b
WCS-30	7.08 ± 1.6^a	19.22 ± 1.1^a	29.98 ± 1.6^a	14.26 ± 1.7^a	19.39 ± 2.1^a	0.42 ± 0.01^c

注:肩标字母相同表示数值之间不具有显著性差异($P>0.05$);肩标字母不同表示数值之间具有显著性差异($P<0.05$)。下同

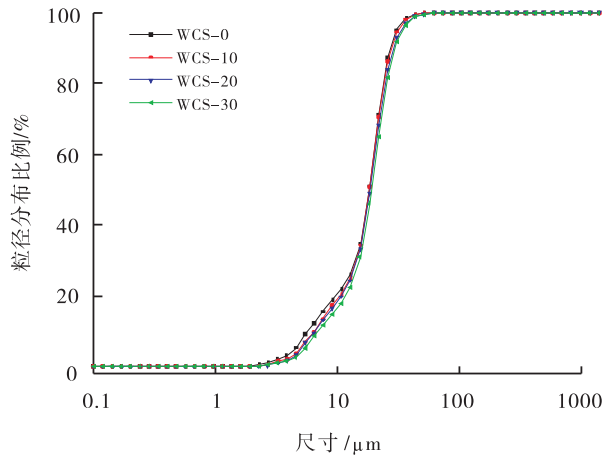


图 1 超声处理前后小麦淀粉颗粒的粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of native and ultrasound-treated wheat starches

麦淀粉经超声作用后,颗粒粒径向大尺度范围分布,且粒径分布范围随着超声作用时间的延长而不断地增加.表 1 中 0.1,0.5 和 0.9 分别代表达到该百分比的粒径,如 $D_{(0.9)}$ 是 $27.37\ \mu\text{m}$,指的是测试样品中 90% 的颗粒粒径处于 $27.37\ \mu\text{m}$ 以下.由表 1 可见, $D_{(0.1)}$ 的值从 $5.75\ \mu\text{m}$ 增大到 $7.08\ \mu\text{m}$, $D_{(0.5)}$ 的值从 $18.33\ \mu\text{m}$ 增大到 $19.22\ \mu\text{m}$, $D_{(0.9)}$ 的值从 $27.37\ \mu\text{m}$ 增大到 $29.98\ \mu\text{m}$.这表明经超声处理后,小麦淀粉颗粒粒径呈增大的趋势.表 1 中 $D_{[3,2]}$ 代表淀粉颗粒的体积平均粒径, $D_{[4,3]}$ 代表淀粉颗粒的表面积平均粒径,这两个指标的数值越接近,表明样品颗粒的形状越规则、粒径分布越集中;反之,则表明颗粒粒径范围分布较宽^[16].实验结果表明,随着超声处理时间的增

加,小麦淀粉颗粒的形状变得更加规则.这可能是由于超声过程中热作用的诱导,引起淀粉颗粒的部分溶胀,而后再在机械作用和射流作用下形成破碎小颗粒^[17-18],这些小颗粒很容易发生聚集或黏附在大颗粒淀粉表面,从而引起淀粉颗粒向大粒径范围移动.

颗粒的比表面积 $SpSA$ 是指单位体积物质的总表面积,是颗粒尺寸大小、分布、形状、表面结构和晶粒内部或团聚体内部空隙等相关参数的综合反映,颗粒的粒径越小,其比表面积就会越大,其表面效应如化学活性、催化反应能力等就越强.由表 1 可知,随着超声处理时间的增加,小麦淀粉颗粒的比表面积呈现下降的趋势,其原因可能是在超声处理的过程中,小麦淀粉颗粒会发生膨胀,或破碎的颗粒互相聚集形成聚集体,从而引起淀粉颗粒的比表面积降低^[19].

2.2 超声处理对小麦淀粉结晶结构的影响

淀粉颗粒由结晶区和无定形区组成,结晶区在 X 衍射曲线中表现出尖峰衍射特征,此区域的晶形完整,晶粒线度大;而对于无定形区,在 X 衍射曲线中表现出弥散衍射特征,此区域属于短程有序、长程无序状态.淀粉的结晶结构分别有 A 型、B 型、C 型,A 结晶型属于单斜晶系,结构紧密,中间不会有水分子进入,稳定性较高;B 结晶型为每个晶胞含有 36 个结晶水的六方晶体;而 C 型是将 A 型与 B 型混合在一起的一种晶型结构^[20].

图 2 为超声处理前后小麦淀粉的 X-射线

衍射光谱图. 由图 2 可以看出,小麦原淀粉在 15°,23°均出现了强烈的衍射峰,并且在 17°和 18°附近出现了双峰,表明小麦原淀粉的结晶结构为 A 型. 经过超声处理后的小麦淀粉,衍射峰位置没有发生改变,但峰强度有所减弱,表明结晶类型没有发生改变,此结果与 Z. Luo 等^[21]的发现一致. 表 2 为超声处理前后小麦淀粉的相对结晶度和短程有序度. 由表 2 可知,经超声处理后的小麦淀粉与小麦原淀粉相比,可能由于超声处理可以破坏淀粉分子间和分子内的氢键,对晶体结构产生破坏,弱化强结晶区域,而且随着超声处理时间的增加,淀粉相对结晶度的下降更为明显.

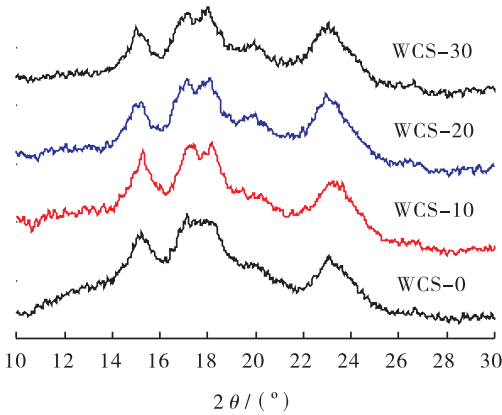


图 2 超声处理前后小麦淀粉的 X-射线衍射光谱图

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of native and ultrasound-treated wheat starches

表 2 超声处理前后小麦淀粉的相对结晶度和短程有序度

Table 2 Relative crystallinity and short-range ordered degree of native and ultrasound-treated wheat starches

样品	相对结晶度/%	半高宽	$R_{1045/1022}$
WCS-0	31.4 ± 2.5^a	19.9 ± 0.8^c	0.835 ± 0.002^a
WCS-10	30.4 ± 1.8^a	20.8 ± 0.5^b	0.829 ± 0.004^b
WCS-20	28.5 ± 1.5^b	20.8 ± 0.3^b	0.827 ± 0.007^b
WCS-30	26.7 ± 1.7^c	21.7 ± 0.2^a	0.823 ± 0.006^c

2.3 超声处理对小麦淀粉短程有序化结构的影响

图 3 为超声处理前后小麦淀粉的红外去卷积谱图. 小麦淀粉谱图中 1045 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处峰强度的变化代表着淀粉聚集态结构中的有序化和无定形区域,故用两处峰强度的比值 $R_{1045/1022}$ 表示短程有序化结构的有序程度^[22]. 由表 2 可知,经过超声处理的小麦淀粉与小麦原淀粉相比, $R_{1045/1022}$ 有所下降,淀粉结构更加无序;同时,随着超声处理时间的增加,小麦淀粉的 $R_{1045/1022}$ 越来越小,有序化程度越来越低. 这可能是因为超声的空化、高剪切和机械作用破坏了分子链间或内部的氢键,导致淀粉颗粒内螺旋结构的不规则排列或解旋,从而使其短程有序化程度下降.

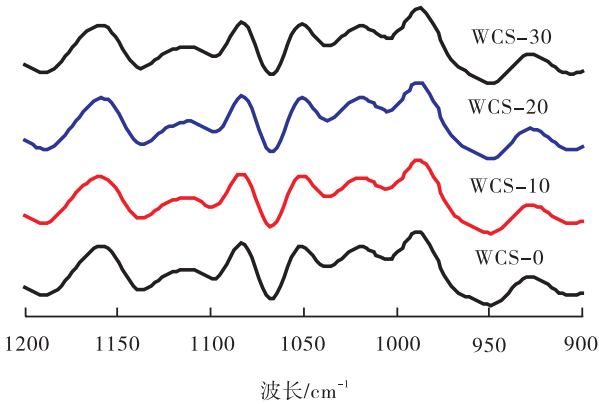


图3 超声波处理前后小麦淀粉的红外去卷积谱图

Fig. 3 Deconvoluted FTIR spectra of native and ultrasound-treated wheat starches

图 4 为超声处理前后小麦淀粉的拉曼光谱图. 由图 4 和表 2 小麦淀粉的半高宽可知,超声处理前后小麦淀粉特征基团峰出现的位置一致,表明超声处理并没有改变小麦淀粉的化学组成单元,但在拉曼位移为 480 cm^{-1} 时,其半高宽有所变化. 此处特征峰的半高宽的大小与淀粉的短程有序化结构呈显著负相关,半高宽越大,短程有序化结构的有序度越低^[23]. 当小麦淀粉经超声处理作用后,随着超声处理时间的

增加,其 480 cm^{-1} 处峰的半高宽也越来越大,这表明小麦淀粉的短程有序分子结构减少,颗粒无序化程度增加,其主要原因可能是,当小麦淀粉经过超声处理后,其分子内部的氢键遭到破坏,分子变得混乱无序,这与红外研究结果一致.

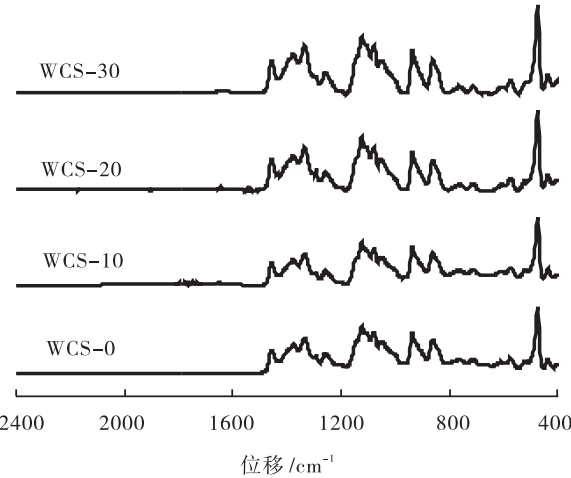


图4 超声处理前后小麦淀粉的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of native and ultrasound-treated wheat starches

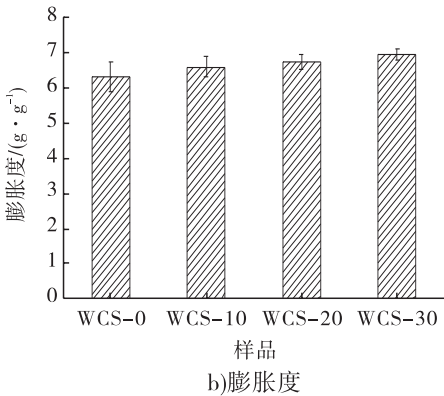
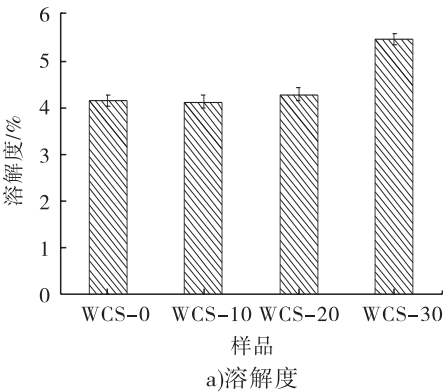


图5 超声处理前后小麦淀粉的溶解度和膨胀度

Fig.5 Solubility and swelling of native and ultrasound-treated wheat starches

表3 超声处理前后小麦淀粉的糊化特性参数

Table 3 Effect of ultrasonic treatment on pasting characteristics of wheat starch

样品	起糊温度/℃	峰值黏度/(mPa·s)	终值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)
WCS-0	83.3±1.5 ^a	213.3±8.9 ^b	441.7±4.3 ^b	45.3±3.4 ^a	264.4±3.2 ^c
WCS-10	83.6±1.2 ^a	221.2±7.8 ^b	436.6±5.9 ^b	39.2±5.3 ^b	273.2±2.6 ^b
WCS-20	83.3±1.8 ^a	224.7±10.2 ^{ab}	472.3±12.4 ^a	27.8±2.4 ^c	285.6±4.2 ^a
WCS-30	83.9±2.1 ^a	232.8±11.4 ^a	468.7±13.8 ^a	23.6±2.8 ^c	279.3±2.7 ^{ab}

糊化特性参数. 由表 3 可知,超声处理后小麦淀粉的起糊温度变化不大,其峰值黏度、最终黏度和回生值有所升高,而崩解值有所降低. 随着超声作用时间的延长,这些变化的变化趋势更加明显,并有显著性差异. 研究表明,在超声处理过程中,由超声空化效应引起的微射流力场作用和机械效应造成的高频剪切振动作用,可能会导致淀粉部分大分子链断裂,并且会破坏淀粉的结晶结构,致使淀粉糊化过程中分子缠结点减少、分子量下降、颗粒可膨胀能力下降^[25-26],从而引起淀粉糊峰值黏度的降低. 然而,在本研究中,淀粉糊峰值黏度有所上升,这可能源于形成的大颗粒淀粉具有较强的膨胀能力和保水性能,从而引起了淀粉糊峰值黏度的升高. 淀粉的最终黏度和回生值与淀粉分子链的重排有关,超声作用时间的增加即代表能量的累积^[27-28]. 超声作用时间越长,其机械效应、空化效应越强,搅拌、剪切效果越明显,从而导致超声处理后淀粉长链结构的断裂,链与链之间更容易重新缔合形成新的三维网络结构,增强其最终黏度和回生值.

2.6 超声处理对小麦淀粉凝胶结构的影响

淀粉或淀粉基食品加工时,其相变形成的淀粉糊会经历高剪切、搅拌、混匀、泵入等加工

过程,这可能会引起淀粉糊或凝胶流变学性能的改变,最终使其产品的特性也发生变化. 动态流变特性,即动态黏弹性,指的是在交变的应力或应变作用下,物料所呈现的力学相应规律. 动态流变仪可对一定温度下淀粉糊的动态流变行为进行连续扫描,并获得相应参数. 储能模量 G' 反映的是物料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量. 损耗模量 G'' 为具有黏弹性的物料在发生形变时,由于黏性形变(不可逆)而损耗的能量大小,反映物质黏性大小. 由此,可根据物料的动态流变行为来判断物料所形成凝胶强度的大小. 淀粉糊或淀粉凝胶的流变行为主要受样品中分子链间相互缠绕能力与紧密度、分子链间的可接触性及所形成网状结构稳定性的影响,同时淀粉糊化时直链淀粉分子的溶出程度也会在很大程度上影响其流变行为^[29-30].

图 6 为超声处理前后小麦淀粉的动态流变曲线. 从图 6 可以看出,超声处理前后的储能模量和损耗模量均随着角频率的增大而增加;在相同的角频率下,小麦淀粉的储能模量明显大于损耗模量,表明超声处理前后小麦淀粉糊均呈现凝胶性. 图 6 还表明,超声处理时间会弱化小麦淀粉的凝胶强度,时间越长,所形成凝胶的强度也越弱. 这可能是小麦淀粉在超声波作用

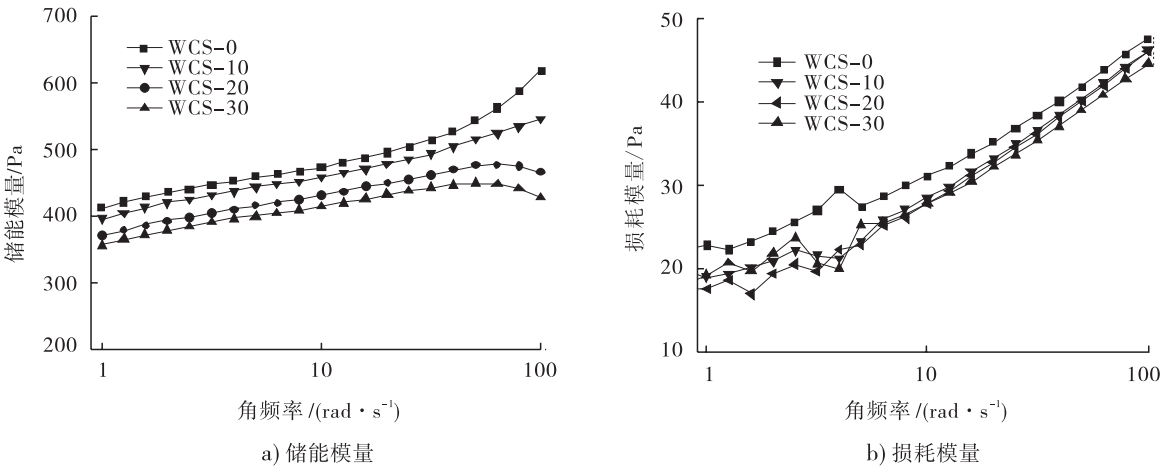


图 6 超声处理前后小麦淀粉的动态流变曲线

Fig. 6 Dynamic rheological curve of wheat starch treated by ultrasonic treatment at different times

过程中,淀粉分子间和分子内的氢键受到超声空化和机械效应的破坏,淀粉颗粒的有序化结构降低,从而形成弱的三维网状结构,降低了凝胶强度.随着超声时间的逐步增加,这种断键作用和空化效应越强,同时,高能量的超声场会促进溶剂分子的运动加快且易与淀粉链发生碰撞,破坏 C—C 键,使支链淀粉发生降解,分子链间缠绕的紧密度下降,从而使凝胶网络松散,网络结构稳定性下降,这与张奎亮等^[7]的研究结果一致.

3 结论

本文研究了超声处理时间(0 min, 10 min, 20 min, 30 min)对小麦淀粉聚集态结构及理化性能的影响.结果表明,随着超声处理时间的增加,小麦淀粉颗粒粒径增大,小麦淀粉的结晶结构和短程有序化结构被破坏,致使淀粉结构无序化程度增加;小麦淀粉溶解度、膨胀度、峰值黏度、最终黏度和回生值有所升高,一定程度上改变了小麦淀粉的理化特性;超声处理后淀粉结构的无序化程度增加,还导致淀粉凝胶网络结构松散,淀粉糊的凝胶强度减弱.

本研究明晰了超声处理小麦淀粉聚集态结构与理化性能之间的关系,为从多尺度结构水平建立超声处理调控小麦淀粉理化性能的方法体系奠定了基础,同时为超声场在淀粉或淀粉基食品中的应用提供了基础数据参考.

参考文献:

- [1] 周中凯,张岩,陈晓姗,等.5种小麦淀粉的结构与性质的研究[J].粮食与饲料工业,2013,12(4):23.
- [2] AHMADI-ABHARI S, WOORTMAN A J J, OUDHUIS A A C M, et al. The influence of amylose-LPC complex formation on the susceptibility of wheat starch to amylase[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(2):436.
- [3] WANG H, XIAO N, WANG X, et al. Effect of pregelatinized starch on the characteristics, microstructures, and quality attributes of glutinous rice flour and dumplings[J]. Food Chemistry, 2019, 283:248.
- [4] ZHU F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 43(1):1.
- [5] 吴立夏,林景兰.超声波对淀粉性质影响的研究[J].现代食品,2017(13):122.
- [6] ZHU J, LI L, CHEN L, et al. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1):116.
- [7] 张奎亮,代养勇,侯汉学,等.超声处理对马铃薯淀粉结构特性及理化性质的影响[J].食品科学,2018,39(5):128.
- [8] SUJKA M. Ultrasonic modification of starch: Impact on granules porosity [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 37:424.
- [9] HUANG Q, LI L, FU X. Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules[J]. Starch-Starke, 2007, 59(8):371.
- [10] 闫巧珍,高瑞雄,侯传丽,等.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.
- [11] MASSAUX C, SINDIC M, LENARTZ J, et al. Variations in physicochemical and functional properties of starches extracted from European soft wheat (*Triticum aestivum* L.): The importance to preserve the varietal identity[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1):32.
- [12] 胡爱军,卢静,郑捷,等.非同频超声处理对红薯淀粉结构及性质的影响[J].天津科技大学学报,2014(1):11.
- [13] 祖岩岩,陈玲.不同消化性能木薯淀粉在不同生长期结构与性质的研究[D].广州:华南理

- 工大学,2016.
- [14] WANG X, WANG H, SONG J, et al. Understanding the structural characteristics, pasting and rheological behaviours of pregelatinised cassava starch [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2018, 53(9): 2173.
- [15] HU A, LU J, ZHENG J, et al. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013, 20: 146.
- [16] 王宏伟. 湿热处理和脂肪酸复合作用调控大米淀粉消化性能及营养功能的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [17] KANG N, ZUO Y J, HILLIOU L, et al. Viscosity and hydrodynamic radius relationship of high-power ultrasound depolymerised starch pastes with different amylose content [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 183.
- [18] MINAKAWA A F K, FARIA-TISCHER P C S, MALI S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches [J]. *Food Chemistry*, 2019, 283: 11.
- [19] LI M, LI J, ZHU C. Effect of ultrasound pretreatment on enzymolysis and physicochemical properties of corn starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 111: 848.
- [20] ZHANG B, ZHAO Y, LI X, et al. Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 228.
- [21] LUO Z, FU X, HE X, et al. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content [J]. *Starch-Starke*, 2008, 60(11): 646.
- [22] WANG H W, ZHANG B J, CHEN L, et al. Understanding the structure and digestibility of heat-moisture treated starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88: 1.
- [23] WANG S, SUN Y, WANG J, et al. Molecular disassembly of rice and lotus starches during thermal processing and its effect on starch digestibility [J]. *Food & Function*, 2016, 7(2): 1188.
- [24] ZHANG B. J, CHEN L, LI X X, et al. Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: A structure-functionality relationship [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50: 228.
- [25] MONROY Y, RIVERO S, GARCÍA M A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 795.
- [26] YANG Q Y, LU X X, CHEN Y Z, et al. Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51: 350.
- [27] 毕礼政, 刘钟栋, 杨永美, 等. 超声波-酶法联用制备玉米缓慢消化淀粉研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2012(4): 177.
- [28] 明建, 邓科, 谭静. 超声波处理对菱角淀粉糊凝胶质构特性的影响 [J]. *食品科学*, 2009, 30(19): 81.
- [29] 陈洁, 郭泽镔, 刘贵珍, 等. 超声波处理木薯淀粉对其流变特性的影响 [J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2013, 42(1): 86.
- [30] 谭洪卓, 谭斌, 刘明, 等. 淀粉流变学特性的研究进展 [J]. *中国粮油学报*, 2008, 23(4): 215.