

超声场中糊化态普通玉米淀粉降解过程与规律

石克, 尹路迁, 樊镇鸣, 徐保国, 魏本喜*

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 淀粉适度降解后可拓展其应用范围, 与常规化学与酶法降解手段相比, 物理方法如超声波处理具有绿色、方便和易操作的特点。该研究以糊化态普通玉米淀粉为对象, 研究了直-支淀粉混合体系在超声场中的降解过程与规律。超声处理 30 min 后, 普通玉米淀粉的分子量由 1.68×10^7 g/mol 降至 8.33×10^5 g/mol, 呈现先快后慢的降解趋势。结果表明: 淀粉分子的超声降解过程具有尺寸“决定性”, 即大分子更易被降解, 所以超声处理的初始阶段支链淀粉分子的降解速率高于直链淀粉, 当其尺寸达到一致时降解趋于同步。基于超声对淀粉的“中间降解”规律和大分子更易被降解的特性, 发现淀粉分子 F_{b3} 链最先断裂, 随着处理时间的延长 F_{b2} 链断裂导致 F_a 链比例增加。另外, 直链淀粉 α -1,4-糖苷键的断裂导致 F_{b2} 和 F_{b3} 组分增加。 ^1H NMR 结果表明淀粉分子的 α -1,4-糖苷键与 α -1,6-糖苷键均发生断裂, 但 α -1,6-糖苷键断裂更显著。综上所述, 超声对糊化态直-支淀粉体系的降解具有选择性, 作为物理改性手段应用于淀粉工业中具有重要意义。

关键词: 直-支淀粉混合体系; 超声; 降解规律

文章编号: 1673-9078(2025)07-142-148

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.7.0658

Degradation Process and Trend of Gelatinized Normal Corn Starch in An Ultrasonic Field

SHI Ke, YIN Luqian, FAN Zhenming, XU Baoguo, WEI Benxi*

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The appropriate degradation of starch can expand its application scope. Compared with conventional chemical and enzymatic degradation methods, physical methods like ultrasonic treatment are green, convenient, and easy to operate. In this research, gelatinized normal corn starch was taken as the object, the degradation process and trend of the amylose-amylopectin mixed system was investigated in an ultrasonic field. After 30 min of ultrasonic treatment, the molecular weight of normal corn starch decreased from 1.68×10^7 g/mol to 8.33×10^5 g/mol, showing a trend of fast degradation followed by slow degradation. The results revealed a "size-dependent" degradation process for the starch molecules, that is, larger molecules were more easily degraded. Therefore, the degradation rate of amylopectin molecules was higher than that of amylose during the initial phase of ultrasonic treatment, and their degradation tended to be synchronized when their sizes reached the same. Based on the "intermediate degradation" of starch by ultrasound and the tendency that large molecules

引文格式:

石克,尹路迁,樊镇鸣,等.超声场中糊化态普通玉米淀粉降解过程与规律[J].现代食品科技,2025,41(7):142-148.

SHI Ke, YIN Luqian, FAN Zhenming, et al. Degradation process and trend of gelatinized normal corn starch in an ultrasonic field [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(7): 142-148.

收稿日期: 2024-05-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (31701554)

作者简介: 石克 (1999-), 男, 硕士, 研究方向: 淀粉结构及其功能调控, E-mail: sk2213139194@hotmail.com

通讯作者: 魏本喜 (1985-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 碳水化合物资源开发与利用, E-mail: bxwei@ujs.edu.cn

are more easily degraded, it was found that the F_{b3} chain of starch molecules was broken down first, and as the ultrasonic treatment time increased, the F_{b2} chain broke down, leading to the increase in the proportion of F_a chain. In addition, the breakage of α -1,4 glycosidic bonds of amylose led to the increases of F_{b2} and F_{b3} components. The ^1H NMR results showed that both the α -1,4-glycosidic bond and the α -1,6-glycosidic bond of starch molecules were broken, but the breakage of the α -1,6-glycosidic bond was more significant. In summary, the ultrasound-induced degradation of the gelatinized amylose-amylopectin system was selective. The application of ultrasound as a means of physical modification in the starch industry is of great significance.

Key words: amylose-amylopectin mixed system; ultrasonic treatment; degradation mechanism

淀粉是常见的高分子碳水化合物之一,具有来源广泛、可再生和易生物降解的特点,被广泛应用于食品、制药、造纸、纺织和化妆品等多个领域^[1,2]。然而,淀粉自身高分子量的特性限制了其在某些领域内的应用。因此,淀粉分子通常需要进行适度降解,以改善其粘度大、不易加工的特性,从而扩大淀粉的应用范围。淀粉的降解方法主要有物理、化学和酶法降解,其中物理方法基于安全、高效和副产物少等优点,受到极大的关注^[3]。

常见的淀粉物理加工方法有超声、热处理、挤压、微波和脉冲电场等。有研究显示微波处理对淀粉分子结构的影响,结果显示微波处理会使淀粉分子发生降解,其短链(F_a 链)比例降低^[4]。研究表明,淀粉经过不同挤压程度后其分子会发生降解并且大分子更易被降解^[5]。超声波是一种频率大于 20 kHz 的弹性机械波^[6],它在加工的过程中通过空化效应和自由基对淀粉产生影响,具有处理速度快和易操作的特点^[7],所以在淀粉的相关研究中受到重视^[8]。目前,超声波处理颗粒态淀粉已经得到了深入的研究^[9-11],而对糊化后淀粉的研究则相对较少,主要集中在以下几点:(1)糊化后的淀粉经超声处理后其粘度会发生永久性的降低^[12,13];(2)糊化后的纯支链淀粉经超声处理后其分子尺寸和分子量均显著降低,断裂位点在分子中间区域^[14-16];(3)糊化后直-支链淀粉混合体系经超声处理后,其凝沉性、粘性和质构特性等均发生改变,但其降解机理尚不明确^[17]。目前,针对于超声场中淀粉糊化后直-支混合体系分子结构的影响研究较少,并且降解机理尚不明确。由于糊化后的直链淀粉(Amylose, AM)与支链淀粉(Amylopectin, AP)在溶液中会发生氢键相互作用,体系稳定性发生变化,可能会对超声波的降解作用产生影响。因此,探究直-支混合体系在超声场中的降解机理具有重要的理论意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

普通玉米淀粉(直链淀粉含量,27.2%;水分含量,13.2%):山东福洋生物淀粉有限公司;D-潘糖购自西格玛奥德里奇(上海)贸易公司。氢氧化钠、氯化钠、盐酸、二甲亚砜和无水乙醇均为分析纯,由国药集团上海化学试剂公司生产。

1.2 仪器与设备

ATPIO-650D 超声细胞破碎仪、XODC-0506 低温恒温槽:南京先欧仪器制造有限公司;Cence H1850R 高速冷冻离心机:湘仪离心机仪器有限公司;Epsilon 2-6D LSCplus 真空冷冻干燥机:德国 CHRIST 公司;1260 高效液相色谱仪、G136A 示差检测器:美国 Agilent 公司;DAWN HELEOS II 十八角光散射检测器:美国 Wyatt 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品超声处理

称取一定质量(干基)的普通玉米淀粉(Normal Corn Starch, NCS)于锥形瓶中,添加去离子水配制成 1% (m/V) 的淀粉乳进而充分糊化。完全糊化的淀粉糊冷却至室温后将其置于双层烧杯中,使用低温恒温槽恒温至 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时立即进行超声处理,处理时间 0、1、5、10、20、30 min。频率 20 kHz;输出功率 400 W;超声处理 5 s,间隔时间 2 s;超声处理过程中借助恒温介质使其流动于双层烧杯外层对样品温度进行控制并恒定于 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。超声处理结束后将样品冻干,研磨后过 100 目筛备用。

1.3.2 分子量测定

参照文献进行试验,使用高效液相体积排阻色

谱-多角度激光散射仪-示差检测器系统测定超声处理前后淀粉分子的变化^[18]。取 4 mg 样品分散于热的流动相中配制成质量分数为 1% 的淀粉悬液,充分溶解后过 0.45 μm 水相滤膜,进样量 200 μL。测试条件:流动相,0.1 mol/L 的氯化钠溶液(含质量分数为 0.02% 的叠氮化钠);流速,0.5 mL/min;色谱柱串联,分别为预柱、Shodex OHpak SB-805 和 SB-806;柱温,50 ℃;使用配套软件借助二阶 Zimm 模型对超声处理前后的分子信息进行计算。仪器使用分子量为 12 000 和 670 000 g/mol 的葡聚糖标准品校准以确定仪器的准确性。

1.3.3 降解动力学模型

参照文献中的方法,对超声场中淀粉分子的降解过程进行多级模拟分析^[15]。零级、一级和二级模型的速率常数 k 分别由公式 1~3 求得。

$$M_t - M_0 = kt \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = kt \quad (2)$$

$$\frac{1}{M_t} - \frac{1}{M_0} = kt \quad (3)$$

式中:

k —超声处理过程中淀粉分子降解速率常数;

t —超声处理时间, min;

M_0 —超声时间为 0 时的重均分子量, g/mol;

M_t —超声时间为 t 时的重均分子量, g/mol。

1.3.4 链长分布

准确称取 5 mg 淀粉样品,使用 0.05 mol/L 醋酸缓冲液(pH 值 5.0)配制成质量分数为 0.5% 的淀粉悬液,置于沸水浴中糊化 30 min,将糊化后的淀粉悬液在室温下冷却,待温度降至 50 ℃,加入普鲁兰酶和异淀粉酶在 50 ℃摇床中水解脱支 12 h。反应结束后,沸水浴灭酶并将淀粉悬液离心(1 000 r/min, 5 min),上清液过 0.45 μm 水相滤膜,进样量 200 μL。流动相为 0.1 mol/L 的氯化钠溶液(含质量分数为 0.02% 的叠氮化钠);流速,0.5 mL/min;色谱柱串联:预柱、Shodex OHpak SB-802.5 和 SB-805;柱温,50 ℃;使用配套软件对 RI 折光检测信号进行采集、分析。标准曲线由麦芽糖和分子量为 1 000、5 000、12 000、150 000、670 000 g/mol 的葡聚糖标准品绘制。

1.3.5 ¹H核磁共振分析

参照文献进行试验,对超声处理前后的淀粉样品进行 ¹H 核磁共振分析^[4]。取 10 mg 淀粉样品溶于 1 mL 氘代二甲基亚砜,置于 60 ℃烘箱中完全溶解。使用 D-潘糖作为模型化合物确定 α-1,4 和 α-1,6 糖苷键的化学位移,在 25 ℃下测定样品的 ¹H NMR 谱。采用软件 MestReNova 14 对数据进行处理,淀粉的分支度(Degree of Branching, DB)按式(4)进行计算。

$$D = \frac{I_{\alpha-1,6}}{I_{\alpha-1,4} + I_{\alpha-1,6}} \times 100 \quad (4)$$

式中:

D —淀粉的分支度(DB);

$I_{\alpha-1,4}$, $I_{\alpha-1,6}$ —α-1,4 糖苷键和 α-1,6 糖苷键的 ¹H NMR 峰面积积分。

1.4 数据处理与分析

数据采用 Excel 软件处理分析,采用 Origin 2021 绘图,IBM SPSS Statistics 25 进行显著性分析($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 超声场中直-支链淀粉体系的分子降解过程

图 1 为直-支混合体系经超声处理(0~30 min)后的 RI 信号、重均分子量(Weight-average Molecular Weight, M_w)与洗脱体积的关系图。未处理的直-支混合体系分别于 14.9 (AP) 与 18.5 mL (AM) 处出现明显的信号峰,超声处理后其洗脱体积逐渐增大。超声处理 1 min 的样品其 AP 和 AM 信号峰分别向右偏移 0.9 和 0.3 mL,这表明支链淀粉被降解的速度远高于直链淀粉,其降解过程表现出一定的尺寸决定性。在超声处理的前 10 min 内,RI 信号的双信号峰同时向右移动;超声处理 10 min 后,RI 信号逐渐由双峰向单峰演变。这是由于在超声处理的前 10 min 内,AP 分子降解的速率较快使其被降解到与 AM 分子相似的尺寸,进而降解速度趋于同步。因此,推断直-支混合体系在超声处理过程中 AM 分子与 AP 分子同时发生降解,降解的初期由于 AP (89.3 nm) 分子尺寸较大导致其降解速率高于 AM (73.5 nm);超声处理 10 min 后,AP (23.8 nm) 的大小逐渐接近 AM (21.2 nm),此时两种分子继续被同时降解。

表 1 直-支混合体系经超声处理后在不同时间段的 M_w 、 R_z 、 D_M 、 ρ 和 v

Table 1 M_w , R_z , D_M , ρ and v of amylose-amylopectin mixed system after ultrasonic treated at different time periods

处理时间/min	$M_w \times 10^6 / (\text{g/mol})$	R_z / nm	D_M	$\rho / (\text{g/mol/nm}^3)$	v
0	16.80 ± 0.43^a	78.92 ± 3.25^a	1.78 ± 0.14^a	34.33 ± 3.37^a	0.39 ± 0.03^a
1	8.95 ± 0.14^b	47.51 ± 1.64^b	1.86 ± 0.05^a	83.94 ± 9.96^{ab}	0.38 ± 0.02^{ab}
5	4.01 ± 0.09^c	30.53 ± 1.03^c	2.74 ± 0.12^c	141.34 ± 11.07^{ab}	0.38 ± 0.02^{ab}
10	2.09 ± 0.05^d	20.26 ± 0.93^d	2.81 ± 0.08^c	252.94 ± 29.25^b	0.35 ± 0.01^{abc}
20	1.21 ± 0.04^e	11.51 ± 0.75^e	2.53 ± 0.02^b	667.62 ± 60.25^c	0.33 ± 0.00^c
30	0.83 ± 0.02^e	10.84 ± 0.86^e	2.40 ± 0.06^b	803.26 ± 68.32^c	0.34 ± 0.01^{bc}

注: $\rho=M_w/R_z^3$; 同一列内标注的不同小写字母表示显著差异性 ($P<0.05$)。

直-支混合体系经超声处理(0~30 min)的分子详细信息见表1。未处理直-支混合体系其 M_w 和 z 均旋转半径(Z-average Radius of Gyration, R_z)分别为 1.68×10^7 g/mol和78.92 nm。随着超声处理时间的延长,直-支混合体系的 M_w 显著降低,但表现出先快后缓的变化趋势。在超声处理的初始阶段(0~10 min),直-支混合体系的 M_w 降低速率较快,由 1.68×10^7 g/mol降至 2.09×10^6 g/mol;而在超声10~30 min内其分子量降低不足半个数量级。另外, R_z 的降低趋势与 M_w 的降低趋势一致,在超声处理的前10 min, R_z 的降低速度较快;超声10 min以后, R_z 降低速度较慢。这表明 R_z 和 M_w 对于超声场中淀粉分子降解过程的表征具有一致性,间接反映其降解过程遵循一定的规律(随机降解与中间降解)。

未处理直-支混合体系其分子密度(Molecular Density, ρ)为34.33 g/mol/nm³,超声处理0~30 min内其 ρ 值逐渐增加,这表明淀粉分子超声处理后变得小而紧凑。由于 $\rho=M_w/R^3$,推测超声处理后分子密度增加的原因有两个:(1)分子变小而使 ρ 值增大,有研究显示分子密度强烈依赖分子大小,较小的分子看起来更紧凑,而较大分子其结构不那么紧凑^[19];(2)空化效应产生物理作用促使淀粉分子由蜷曲缠绕的构象逐渐转变为伸展舒张的构象,促使断裂位点主要发生在分子的中间区域。而中点降解时分子尺寸降低最大,导致 ρ 值增大^[20]。构象指数(v)反映了聚合物与溶液的相互作用,当 $v \leq 0.33$ 时,聚合物呈紧密而均匀的球形构象;当 $0.5 \leq v \leq 0.6$ 时,聚合物呈无规则线团构象;当 v 接近1时,聚合物呈棒状构象^[21]。未进行超声处理的直-支混合体系其 v 值为0.39,这表明其构象介于球形构象和无规则线团构象之间。经超声处理后其 v 值不断减小,超声处理30 min后降低至0.35。这是因为大量AP分子被降解,而较小的支链淀粉

簇状结构显得更加紧密导致^[22]。

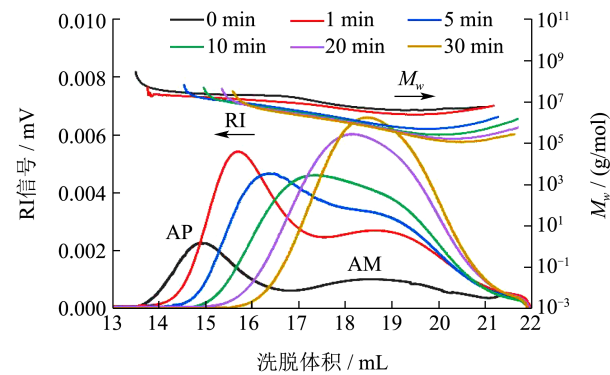


图 1 直-支混合体系超声处理后在不同时间段的 RI 信号、 M_w 与洗脱体积的关系图

Fig.1 The relationship between RI signal, M_w and elution volume of amylose-amylopectin mixed system after ultrasonic treatment at different time periods

图2为直-支混合体系超声处理0~30 min内的微分重量分数。可见,未处理的直-支混合体系分别在 4.5×10^6 (AM)和 2.5×10^7 g/mol (AP)出现峰值信号。在超声处理的初始阶段,直-支混合体系的双峰同时向左移动,表明AM分子与AP分子同时降解。超声处理10 min后,直-支混合体系的分子量分布逐渐呈单峰分布,这进一步证明AP被降解为与AM相似的尺寸,这与图1中的结果是一致的。通过分散性(Dispersity, $D_M=M_w/M_n$)的计算可以反映聚合物分子的均匀性,未处理的直-支混合体系其 D_M 为1.78,这表明其为多分散聚合物。超声降解10 min内,直-支混合体系的 D_M 不断增加;而处理10 min后,其 D_M 逐渐降,这与分子量分布宽度的变化趋势一致(图2),这表明在超声场中大分子更容易被降解,且降解位点接近分子的中间区域。有研究显示糊化后的支链淀粉经超声处理后会显著降解,降解位点也位于分子的中间区域^[14,16]。

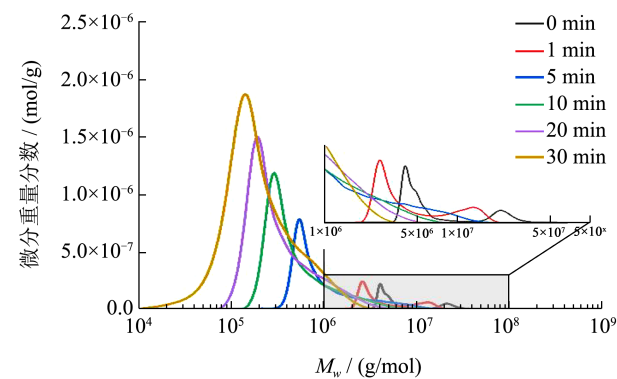


图2 直-支混合体系经超声处理后在不同时间段的微分重量分数

Fig.2 Differential weight fraction of amylose-amylopectin mixed system after ultrasonic treated at different time period

2.2 超声场中直-支淀粉混合体系的降解动力学分析

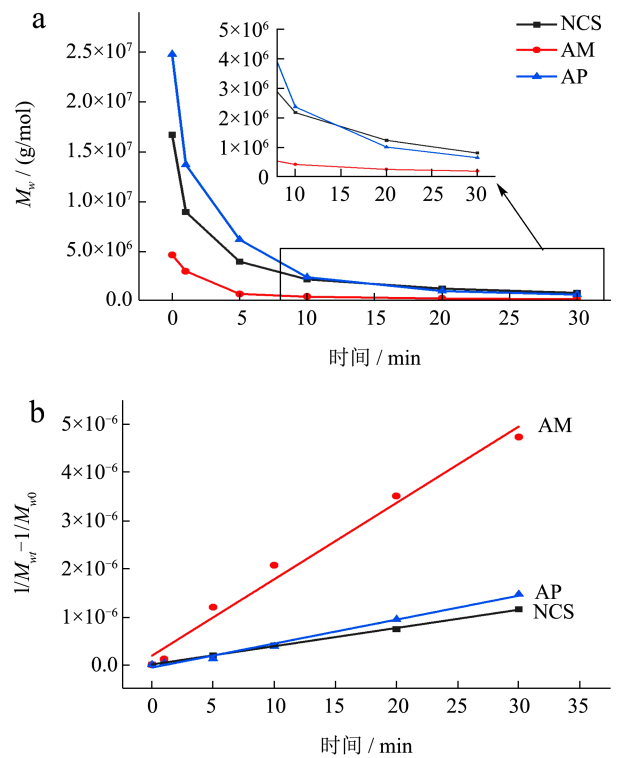


图3 超声处理后 NCS 全组分、AM 组分和 AP 组分的 M_w 的变化 (a) 和二级降解动力学分析 (b)

Fig.3 Changes in M_w of all NCS components, AM components and AP components after ultrasonic treatment (a), analysis of second-order degradation kinetics after ultrasonic treatment (b)

注: M_t : 超声处理时间为 t 时的分子量; M_0 : 未超声时的初始分子量; NCS: 普通玉米淀粉; AM: 普通玉米淀粉中直链淀粉组分; AP: 普通玉米淀粉中支链淀粉组分。

为了进一步探究直-支混合体系在超声场中的降解规律,对 NCS 中的 NCS 全组分 (AM+AP)、

AM 组分和 AP 组分进行单独分析,具体结果见图 3。NCS 全组分 (AM+AP)、AM 组分和 AP 组分的分子量分别为 1.67×10^7 、 4.62×10^6 和 2.47×10^7 g/mol,在超声处理的前 10 min 内,其分子量均快速降低;处理 10 min 后,降解速率减慢。可见,单独 AM 和 AP 组分的降解趋势与混合体系的降解过程是一致的。通过相关性分析发现,二级降解动力学模型可充分描述直-支混合体系 NCS 全组分 (AM+AP)、AM 组分和 AP 组分中的超声降解过程 (见表 2)。但由于三种组分的初始分子量不同,因此难以用二级反应的反应速率常数 k 来比较降解过程中三种组分降解速率的快慢。

表 2 直-支混合体系在降解过程零级、一级和二级反应的相关系数 (R^2) 以及二级反应的反应速率常数 k

Table 2 Correlation coefficients (R^2) of zero-order, first-order and second-order reactions during the degradation process of amylose-amylopectin mixed system, as well as the reaction rate constant k of the second-order reaction

样品	零级模型 (M_t/M_0)/ T	一级模型 $\ln(M_t/M_0)/T$	二级模型	
			($1/M_t - 1/M_0$)/ T	k (mol/g min) $\times 10^{-8}$
NCS 全组分	0.444 1	0.828 6	0.998 8	3.786 4
AM 组分	0.411 7	0.721 9	0.980 2	15.853 1
AP 组分	0.471 9	0.874 3	0.989 8	4.793 8

注: M_t : 超声处理时间为 t 时的分子量; M_0 : 未超声时的初始分子量; k : 反应速率常数。

2.3 超声场中直-支淀粉混合体系侧链分布分析

为了进一步探究直-支混合体系在超声场中降解的断裂位点,对超声处理前后的 NCS 进行脱支并对侧链分布进行分析 (图 4),具体链断信息见表 3。脱支后的分子链按聚合度 (Degree of Polymerization, DP) 可分为五类: F_a (DP=6~12)、 F_{b1} (DP=13~24)、 F_{b2} (DP=25~36)、 F_{b3} (DP=36~99) 和 AM (DP ≥ 100)。其中, F_a 链为最短链,通过 α -1,6-糖苷键连接到其他链上; F_{b1} 为短链,仅跨越一个簇结构,是该簇结构的组成部分; F_{b2} 和 F_{b3} 链为长链,分别跨过两个、三个或多个簇结构,并将其连接起来^[23]; AM 为 DP 超过 100 的直链淀粉分子链^[24]。由图 4 可知,未处理的直-支混合体系在洗脱体积为 15.8 mL 处表现出 AM 信号峰,随着超声处理时间的延长其峰位置向右发生偏移,这表明 AM 分子被逐渐降解。

表 3 直-支混合体系经超声处理后在不同时间段的链长分布

Table 3 Chain length distribution of amylose-amylopectin mixed system under ultrasonic treatment for different time periods

时间/min	链长分布/%				
	F _a (DP=6~12)	F _{b1} (DP=13~24)	F _{b2} (DP=25~36)	F _{b3} (DP=37~99)	AM (DP≥100)
0	36.59 ± 0.16 ^a	24.43 ± 0.24 ^a	10.76 ± 0.08 ^a	17.71 ± 0.13 ^a	10.51 ± 0.07 ^a
1	36.69 ± 0.18 ^a	24.71 ± 0.12 ^{ab}	10.87 ± 0.03 ^a	17.77 ± 0.15 ^a	9.96 ± 0.12 ^b
5	36.79 ± 0.12 ^{ab}	24.89 ± 0.25 ^{ab}	10.86 ± 0.12 ^a	17.82 ± 0.22 ^a	9.64 ± 0.09 ^b
10	37.03 ± 0.11 ^{bc}	24.94 ± 0.21 ^b	11.07 ± 0.06 ^b	17.91 ± 0.21 ^a	9.05 ± 0.12 ^c
20	37.21 ± 0.09 ^c	24.83 ± 0.12 ^b	11.05 ± 0.02 ^b	17.96 ± 0.06 ^a	8.95 ± 0.04 ^c
30	37.13 ± 0.24 ^c	24.87 ± 0.15 ^b	11.08 ± 0.07 ^b	17.93 ± 0.14 ^a	8.99 ± 0.07 ^c

注：同一列内标注的不同小写字母表示显著差异性 ($P<0.05$)。

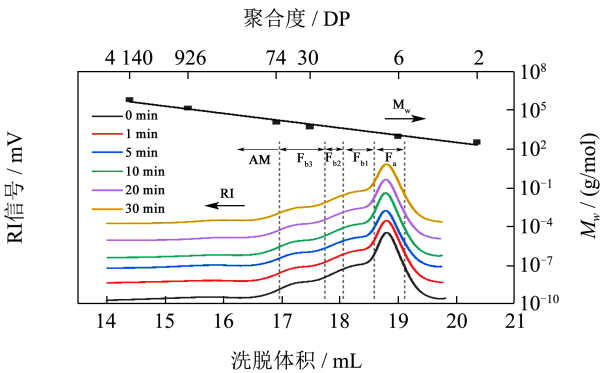


图 4 直-支混合体系经超声处理后在不同时间段的链长分布图

Fig.4 Profiles of chain length distribution of ultrasound treated amylose-amylopectin mixed system at different time periods

由表 3 可知，未处理直-支混合体系的 F_a 、 F_{b1} 、 F_{b2} 、 F_{b3} 和 AM 链的比例分别为 36.59%、24.43%、10.76%、17.71% 和 10.51%。随着超声处理时间的延长，AM 链的比例逐渐减小， F_a 、 F_{b2} 和 F_{b3} 链的比例逐渐增加。由于超声处理淀粉分子时尺寸较大的分子更容易被降解，并遵循“中间降解”规律，而未处理的 AP 分子其中点在 F_{b3} 链上，因此超声处理后 F_{b3} 链会先断裂产生尺寸相同的分子；随着处理时间延长，部分分子的“中点”逐渐转移到 F_{b2} 链上而使其断裂。可见， F_a 链比例的增加是由于 AP 分子中 F_{b3} 和 F_{b2} 链上的 α -1,4-糖苷键先后断裂导致的；AM 分子的 α -1,4-糖苷键断裂产生中短链（链长接近 F_{b2} 和 F_{b3} 链）促使 F_{b2} 和 F_{b3} 链比例的增加。

2.4 ¹H核磁共振分析

通过 ¹H NMR 探究了直-支混合体系在超声处理的过程中糖苷键的降解是否具有选择性，具体结果见图 5。由于 D-潘糖中含有 50% 的 α -1,4-糖苷键和 50% 的 α -1,6-糖苷键^[25]，使用其做为参考以确定

α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键的化学位移分别为 5.11 和 4.75 ppm。由图 5 可见，NCS 经超声处理后其 α -1,4-糖苷键的峰强度略有减弱，进一步验证了 α -1,4-糖苷键发生了降解。随着超声处理时间的延长 NCS 的 DB 逐渐降低，这表明 α -1,4-与 α -1,6-糖苷键的降解速率具有不一致性，且 α -1,6-糖苷键比 α -1,4-糖苷键降解的更剧烈。这可能是由于其键能差异导致，有研究表明 α -1,4-糖苷键的稳定性强于 α -1,6-糖苷键^[4]，所以在超声处理的过程中 α -1,6-糖苷键更易被降解。

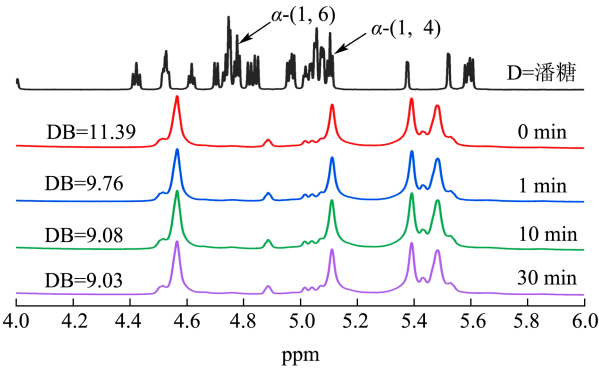


图 5 直-支混合体系经超声处理后在不同时间段的 ¹H 核磁共振谱图

Fig.5 ¹H NMR spectra of ultrasound treated amylose-amylopectin mixed system at different time periods

3 结论

超声降解对分子尺寸具有一定依赖性，即大分子更容易被降解。NCS 超声处理 10 和 30 min 后，其 M_w (1.68×10^7 g/mol) 分别降解为 2.09×10^6 和 8.33×10^5 g/mol，呈先快后慢的降解趋势。在超声处理的初期 (0~10 min) AP 分子的降解速率高于 AM 分子，当 AP 分子被降解到与 AM 分子大小相近时，AM 分子与 AP 分子降解速率趋于一致。超声处理引起糖苷键断裂位点在分子的中间区域，AP 分子

中 F_{b3} 链最先断裂, 随着处理时间的延长 F_{b2} 链发生断裂使 F_a 链比例增加, F_{b3} 和 F_{b2} 链上的 α -1,4-糖苷键与 α -1,6-糖苷键均发生断裂, 且 α -1,6-糖苷键断裂更剧烈。另外, 直链淀粉分子中间区域的 α -1,4糖苷键断裂导致 F_{b2} 和 F_{b3} 组分增加。在 RS5 型抗性淀粉制备过程中, 中短链直链淀粉(主体)更易与脂质(客体)发生络合, 通过超声处理调控淀粉分子的链长将对 RS5 型抗性淀粉的制备具有促进作用。

参考文献

- [1] 刘惠惠, 廖卢艳. 糊化处理对大米淀粉性质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2023, 42(3): 74-82.
- [2] 曾琼, 成健, 李丛冠, 等. 苹果果胶改善马铃薯淀粉的糊化和流变特性[J]. 现代食品科技, 2023, 39(7): 75-81.
- [3] CHANG Y, YAN X, WANG Q, et al. High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation [J]. Food Chemistry, 2017, 227: 369-375.
- [4] YANG Q, QI L, LUO Z, et al. Effect of microwave irradiation on internal molecular structure and physical properties of waxy maize starch [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 473-482.
- [5] LIU W C, HALLEY P J, GILBERT R G. Mechanism of degradation of starch, a highly branched polymer, during extrusion [J]. Macromolecules, 2010, 43(6): 2855-2864.
- [6] 张兆丽, 曹静, 孟祥忍, 等. 超声波技术在中央厨房食品加工中的应用研究进展[J]. 现代食品科技, 2023, 39(11): 333-341.
- [7] 张超, 韩畅, 冯敏, 等. 多模式超声波预处理促进克氏原螯虾酶解效果的优化[J]. 食品与生物技术学报, 2023, 42(10): 51-62.
- [8] 路乐乐, 刘莹, 徐海军, 等. 外源GABA联合超声处理发芽绿豆淀粉的结构特性及血糖指标变化[J]. 现代食品科技, 2024, 40(2): 205-212.
- [9] HU A, LI Y, ZHENG J. Dual-frequency ultrasonic effect on the structure and properties of starch with different size [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 106: 254-262.
- [10] CAO M, GAO Q. Effect of dual modification with ultrasonic and electric field on potato starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 637-643.
- [11] ZHANG B, XIAO Y, WU X, et al. Changes in structural, digestive, and rheological properties of corn, potato, and pea starches as influenced by different ultrasonic treatments [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185: 206-218.
- [12] PERES G L, LEITE D C, SILVEIRA N P D. Ultrasound effect on molecular weight reduction of amylopectin [J]. Starch - Stärke, 2015, 67(5-6): 407-414.
- [13] IIDA Y, TUZUTI T, YASUI K, et al. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2008, 9(2): 140-146.
- [14] WEI B, QI H, ZOU J, et al. Degradation mechanism of amylopectin under ultrasonic irradiation [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111: 106371.
- [15] WEI B, PU Q, WU C, et al. The temperature induced disruption process of amylopectin under ultrasonic treatments [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 205: 297-303.
- [16] XU B, REN A, CHEN J, et al. Effect of multi-mode dual-frequency ultrasound irradiation on the degradation of waxy corn starch in a gelatinized state [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106440.
- [17] NIE H, LI C, LIU P H, et al. Retrogradation, gel texture properties, intrinsic viscosity and degradation mechanism of potato starch paste under ultrasonic irradiation [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 590-600.
- [18] 陈龙. 油炸过程中淀粉结构变化与吸油特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [19] NILSSON L, LEEMAN M, WAHLUND K G, et al. Mechanical degradation and changes in conformation of hydrophobically modified starch [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(9): 2671-2679.
- [20] HORN A F, MERRILL E W. Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow [J]. Nature, 1984, 312(5990): 140-141.
- [21] LAGUNA M T R, MEDRANO R, PLANA M P, et al. Polymer characterization by size-exclusion chromatography with multiple detection [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 919(1): 13-19.
- [22] WEI B, CAI C, JIN Z, et al. High-pressure homogenization induced degradation of amylopectin in a gelatinized state [J]. Starch-Stärke, 2016, 68(7-8): 734-741.
- [23] WANG H, WANG Y, WANG R, et al. Impact of long-term storage on multi-scale structures and physicochemical properties of starch isolated from rice grains [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107255.
- [24] AGUIRRE J F, OSELLA C A, CARRARA C R, et al. Effect of storage temperature on starch retrogradation of bread staling [J]. Starch-Stärke, 2011, 63(9): 587-593.
- [25] GIDLEY M J. Quantification of the structural features of starch polysaccharides by n.m.r. spectroscopy [J]. Carbohydrate Research, 1985, 139: 85-93.