



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.01.003

非同频超声处理对红薯淀粉结构及性质的影响

胡爱军, 卢静, 郑捷, 孙军燕, 安莉莉, 李立, 孟欣
(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 研究了单频 25 kHz、40 kHz 及双频 25 kHz + 40 kHz 超声处理对红薯淀粉结构及性质的影响。由扫描电镜分析图可知, 超声处理能够使淀粉颗粒表面出现裂纹和不均匀孔洞, 且双频超声作用效果最明显。由红外分析光谱可知, 超声作用破坏了淀粉的结晶区和无定形区的相对大小, 无定形结构部分增加, 其尖峰衍射特征强度减弱, 相对结晶度降低, 与原淀粉相比, 双频超声处理后的淀粉结晶度降低 6.15%。Brabender 曲线表明, 淀粉经超声处理后黏度降低, 双频超声处理后的淀粉峰值黏度比原淀粉降低 12.08%。超声处理后淀粉的透明度、溶解度均提高, 其中双频超声处理 30 min 时, 透射比比原淀粉增加 69.85%; 双频超声处理 60 min 时, 溶解度比原淀粉增加 26.83%。单频 25 kHz、40 kHz 和双频 25 kHz + 40 kHz 比较, 双频超声处理对淀粉的结构和性质影响效果高于单频超声。

关键词: 超声; 红薯淀粉; 结构; 性质

中图分类号: TS202.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2014)01-0011-05

Effects of Different Frequency Ultrasounds on the Structure and Properties of Sweet Potato Starch

HU Aijun, LU Jing, ZHENG Jie, SUN Junyan, AN Lili, LI Li, MENG Xin

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The effects of single frequency ultrasound of 25 kHz, 40 kHz and dual-frequency ultrasound of 25 kHz + 40 kHz on the structure and properties of sweet potato starch were investigated. After the ultrasonic treatment, many dents and holes were found by scanning electron microscopy on the surface of starch granules. FTIR analysis indicated that the ultrasounds didn't change the crystal type of the starch, but damaged its crystal structure, and its crystallization index decreased. Compared with the controlled sample, the crystallization index of the starch treated with dual-frequency ultrasound decreased by 6.15%. Brabender curves showed that the viscosity of the starch could be reduced effectively by ultrasonic treatment, and the peak viscosity of the starch after dual-frequency ultrasound treatment was 12.08% lower than that of the controlled sample. In addition, the transmittance and solubility of the starch increased by ultrasound treatment. The starch being treated with dual-frequency ultrasound for 30 min showed the maximum transmittance, which increased by 69.85%. Treated with dual-frequency ultrasound for 60 min, its solubility increased by 26.83%. Compared with single frequencies of 25 kHz and 40 kHz, dual-frequency ultrasonic (25 kHz + 40 kHz) treatment can bring about better changes in the structure and properties of starch than the single frequencies.

Key words: ultrasound; sweet potato starch; structure; property

红薯又名甘薯, 含有丰富的淀粉、膳食纤维以及铁等 10 余种微量元素和亚油酸等, 营养价值很高, 同时还具有非常高的药用价值。红薯中淀粉含量高达 30%, 是生产变性淀粉、粉丝、淀粉糖^[1]、柠檬酸等

产品的工业原料。红薯淀粉中蛋白质、脂肪等杂质含量非常少, 因此其口味温和, 加工适应性范围宽广, 广泛用于制糖、发酵、化工及食品工业^[2-4]。

天然淀粉在性质上有许多不足之处, 如: 不溶于

收稿日期: 2013-07-11; 修回日期: 2013-11-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31071608); 天津科技大学自然科学基金资助项目(20110104)

作者简介: 胡爱军(1968—), 男, 安徽铜陵人, 副教授, hajpapers@163.com.

冷水,淀粉糊易老化脱水,糊液在酸、热、剪切作用下不稳定等,限制了淀粉的工业应用^[5].随着绿色加工概念的提出,物理方法改性淀粉的研究日益增强.而超声波作为用于淀粉改性的一种新型的物理方法,近年来颇受关注,其在淀粉工业中应用将会越来越广.

超声波是频率范围在 $2 \times 10^4 \sim 10^9$ Hz 的声波^[6].超声波在液体内的作用主要来自超声波的热作用、机械作用和空化效应^[7].空化效应是声化学反应主动力,会导致高压梯度、高温、高压及强大微射流和剪切力,导致淀粉分子化学键断裂,使液体分子解离形成自由基,水分子降解成 $\text{OH} \cdot$ 和 $\text{H} \cdot$,攻击淀粉分子,使淀粉结构和性质发生改变^[8].

自 20 世纪 80 年代以来,超声波虽然在有机化学反应中的应用研究蓬勃发展,涉及有机化学的各个领域,但超声波应用于淀粉领域的研究报道较少,特别是超声波引起的淀粉结构与性质的变化及其机理研究有待深入开展. Czechowska-Biskup 等^[9]研究了 360 kHz 超声波对淀粉降解作用,发现超声波使淀粉分子化学键断裂、相对分子质量降低.胡爱军等^[10]采用超声波法制备羟丙基木薯磷酸酯淀粉的结果表明,超声波作用下羟丙基木薯淀粉脱水葡萄糖单元羟基上磷酸基团的引入,破坏了淀粉分子内氢键,导致淀粉分子结晶区域发生变化.

已报道文献中超声作用多为单频超声,而研究^[11]表明,双频超声组合辐射对声化学反应产额的提高具有明显的增强效应,双频超声同时辐射的合效应均明显大于各频率超声单独辐射效应之和.陈兆华等^[12]用碘释放法研究了由 28 kHz 与 1.06 MHz 组成的正交辐照系统的产额,结果表明该双频辐照产生的声化学产额远大于两个单频分别辐照产额之和.贾永光等^[13]、曹雁平等^[14]分别将双频超声用于三七总皂苷、绿茶茶多酚有效成分的提取,均取得了很好的效果,明显优于单频超声的作用.

本文将双频超声技术引入天然大分子——淀粉科学领域,研究淀粉在受双频超声协同作用后的结构和性质的变化,为超声波技术的高效利用和变性淀粉的绿色生产以及开发新型变性淀粉积累基本理论和数据,促进超声化学以及淀粉科学与技术的发展.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

红薯淀粉,食品级,山东金城股份有限公司.

SB-1680DTY 型三频槽式超声装置,宁波新芝生物科技有限公司;SU-1510 型扫描式电子显微镜,Hitachi High-Technologies Corporation;VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司;803202 型 Brabender 黏度仪,德国 Brabender 公司;752 型紫外可见分光光度计,上海浦元仪器有限公司.

1.2 超声处理淀粉

称取一定量红薯原淀粉,加蒸馏水配制成 5% 的淀粉乳溶液,置于超声波仪器中进行超声波处理,频率分别为 25 kHz、40 kHz 和双频 25 kHz + 40 kHz,反应温度为 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$,并且每种频率超声波处理不同的时间,处理时间分别为 10、20、30、45、60 min.将超声处理后的淀粉乳进行抽滤、干燥、粉碎备用.

1.3 淀粉结构和性质的变化

1.3.1 扫描电镜分析

样品过 100 目筛,取少量用双面胶固定在支持网上并喷金.将喷金后的样品固定在试样支持器中,加速电压 40 kV,观察并拍摄具有代表性的淀粉颗粒形貌.

1.3.2 红外光谱分析

分别准确称取 1 mg 样品和 150 mg KBr,使用石英研钵将其研磨成均匀粉末后压制成透明薄片.采用红外光谱仪在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 内对其进行全波段扫描,扫描次数为 64 次,绘出红外光谱图.

红外结晶指数^[15]按照式(1)计算.

$$N-O'KI = \frac{\log\left(\frac{1}{T_{1158}}\right)}{\log\left(\frac{1}{T_{2931}}\right)} \quad (1)$$

式中: $N-O'KI$ 表示红外结晶指数; T_{1158} 表示 $1\,158\text{ cm}^{-1}$ 处 C—O—C 伸缩振动吸收峰的透光率; T_{2931} 表示 $2\,931\text{ cm}^{-1}$ 处 C—CH₂—C 伸缩振动吸收峰的透光率.

1.3.3 黏度测定

称取 5.0 g(干物质含量)淀粉样品,加入 110 mL 蒸馏水配制成淀粉乳,置于 Brabender 黏度仪的测量杯中,从 30°C 开始升温,升温速率为 $7.5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温到 92°C 后保温 5 min,然后冷却到 50°C ,保温 2 min,得到 Brabender 黏度曲线.

1.3.4 透明度测定

把样品配成 10 g/L 的淀粉乳,取 50 mL 放入 100 mL 的烧杯中,置于沸水浴中加热搅拌 10 min,并保持原有体积;然后冷却至 25°C ,用 1 cm 比色皿

在 620 nm 波长下测定糊液透光率,以蒸馏水为空白(设蒸馏水的透光率为 100%)。以透光率表示淀粉糊的透明度,透光率越高,淀粉糊的透明度也越高^[16]。

1.3.5 溶解度测定

取一定量的样品配制 2%的淀粉乳,85 °C 搅拌 30 min,3 000 r/min 离心 10 min,取上清液于 100 °C 下蒸干,于 105 °C 烘干至恒质量(约 3 h)^[17]。溶解度即为上清液干燥后的淀粉质量与淀粉样品干物质的质量之比,即按照式(2)计算。

$$S = m_A/m_W \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_A 为上清液蒸干至恒质量后的质量, g; m_W 为绝干样品质量, g; S 为溶解度。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

图 1 为红薯原淀粉及经不同频率超声波处理 60 min 的淀粉的扫描电镜图。由图 1(a)可以看出,红薯原淀粉颗粒的大小不一,形状多为圆形,其表面光滑,无孔洞,无裂纹。由图 1(b)和(c)可知,红薯淀粉经过单一频率超声波处理后,颗粒表面出现损伤和孔洞。由图 1(d)可知,红薯淀粉经过双频超声波处理后,颗粒表面出现更多更深的孔洞。这可能是由于随着超声频率的增加,液体中超声场能量在不断增加,而超声产生的空化泡在淀粉颗粒周围瞬间塌陷产生强烈的机械作用,产生冲击波的威力也随之增加,因此对淀粉表面产生空洞的大小与数量也随之增加。

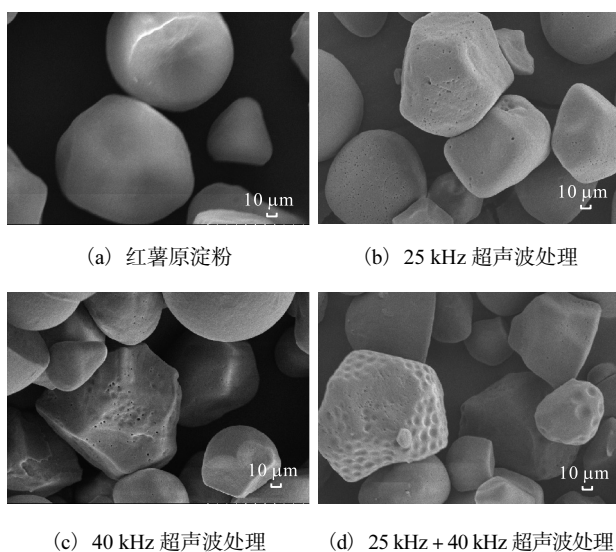
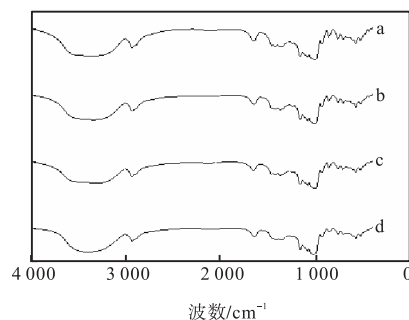


图 1 水体系中不同频率超声波处理的淀粉的扫描电镜图
Fig. 1 SEM images of the starch treated with different frequency ultrasounds in water system

2.2 淀粉红外光谱分析

图 2 为不同频率超声波处理 60 min 的淀粉的红外光谱图。由图 2 可以看出,不同超声波处理后的淀粉红外光谱图与原淀粉相比,图形都无明显的差异,各个特征基团的吸收波数、位置、形状几乎没发生变化,无新吸收峰出现。这说明超声波处理没有破坏红薯淀粉分子的原有结构,没有新的化合物产生。



a. 原淀粉; b. 25 kHz 处理; c. 40 kHz 处理; d. 25 kHz + 40 kHz 处理

图 2 不同频率超声波处理的淀粉的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the starch treated with different frequency ultrasounds

由于淀粉是一种多晶高聚物,而多晶高聚物在红外光谱上具有特定的结晶敏感吸收带,其大小与结晶度有关。结晶度增加结晶区也随之增大,而结晶度下降则无定形区强度增大。因此,可以利用晶带测定结晶聚合物的结晶度。雷娜^[18]利用此方法测定了玉米淀粉、马铃薯淀粉等不同种类淀粉的结晶度,并推导出应用于淀粉的红外结晶指数的计算公式;赵奕玲^[19]也利用同样的计算方法测定了木薯淀粉以及经超声处理后的木薯淀粉的红外结晶指数。不同频率超声波对淀粉红外结晶指数的影响结果见表 1。

表 1 水体系中不同频率超声波对淀粉红外结晶指数的影响

Tab. 1 Effect of different frequency ultrasounds on the infrared crystallization index of the starch in water system

淀粉样品	$T_{1158}/\%$	$T_{2931}/\%$	$N-O'KI$
原淀粉	35.960	61.731	2.120 ± 0.103
25 kHz 处理	25.465	52.270	2.109 ± 0.124
40 kHz 处理	36.249	61.331	2.076 ± 0.112
25 kHz + 40 kHz 处理	27.456	52.353	1.997 ± 0.121

由表 1 中计算数据可得:红薯原淀粉经不同频率超声波处理后的淀粉红外结晶指数($N-O'KI$)都会下降,说明超声破坏了淀粉的结晶区和无定形区的相对大小,无定形结构部分增加,从而造成部分吸收峰强度的降低;且超声频率越高,结晶指数越小,双频超

声对结晶指数的影响要强于单频超声. 这主要与双频组合超声可以产生更强的空化效应有关.

2.3 淀粉黏度分析

图 3 为不同频率超声处理 60 min 的淀粉以及原淀粉的 Brabender 黏度曲线. 黏度值为 803202 型 Brabender 黏度仪所测得的数值.

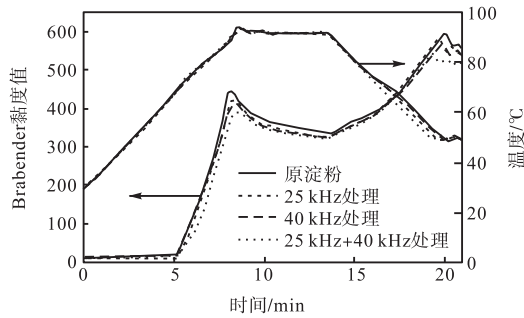


图 3 不同频率超声波处理后淀粉的 Brabender 黏度曲线
Fig. 3 Brabender curves of the starch treated with different frequency ultrasounds

在黏度曲线上选取 6 个关键的特征量, 研究淀粉糊黏度的性质. 所选结果见表 2. *A* 点: 起糊温度 (GT), 黏度开始上升时的温度 (°C); *B* 点: 峰值黏度 (PK), 升温期间淀粉糊所达到的最高黏度值; *C* 点:

升温到 92 °C 时的黏度值; *D* 点: 92 °C 保温 5 min 后的黏度值; *E* 点: 热糊冷却至 50 °C 时淀粉糊的黏度值; *F* 点: 50 °C 保温 2 min 后的黏度值. *BD*: 崩解值, 92 °C 保温 5 min 后的黏度值与最高黏度值的差的绝对值, 表示淀粉糊的黏度热稳定性, 变化小则黏度热稳定性高; *EF*: 回升值, 50 °C 保温 2 min 后的黏度值与热糊冷却至 50 °C 时的黏度值的差的绝对值, 表示淀粉糊的冷稳定性, 变化越小则表示冷稳定性越好; *BE*: 热糊冷却至 50 °C 时的黏度值减最高黏度值的差, 表示淀粉糊的凝沉性, 变化为正值时, 越大则表示凝沉性越强, 变化为负值时, 表示凝沉性弱, 负值的绝对值越小则表示凝沉性越弱.

由表 2 可知: 红薯原淀粉的起糊温度为 69.8 °C, 而经超声处理后淀粉的起糊温度稍有升高. 红薯原淀粉的峰值黏度为 447.0, 与原淀粉相比, 单频 25 kHz 超声波处理后淀粉的峰值黏度下降了 5.15%; 单频 40 kHz 超声波处理后淀粉的峰值黏度下降了 6.94%; 双频 25 kHz + 40 kHz 超声波处理后淀粉的峰值黏度降低了 12.08%. 超声处理后淀粉样品的黏度热稳定性提高, 冷稳定性也有不同程度的提高, 凝沉性较原淀粉增强.

表 2 水体系中超声波处理后淀粉糊的 Brabender 黏度曲线特征值

Tab. 2 Brabender curves of characteristic values of the starch treated with ultrasounds in water system

淀粉样品	<i>A</i> /°C	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>BD</i>	<i>EF</i>	<i>BE</i>
原淀粉	69.8	447.0	442.0	337.0	530.0	561.0	110.0	31.0	83.0
25 kHz 处理	70.5	424.0	422.0	328.0	536.0	549.0	96.0	13.0	112.0
40 kHz 处理	70.2	416.0	415.0	325.0	521.0	541.0	91.0	20.0	105.0
25 kHz + 40 kHz 处理	70.7	393.0	386.0	322.0	521.0	515.0	71.0	6.0	128.0

2.4 淀粉糊透明度的变化

淀粉在沸水浴中加热糊化后形成淀粉糊, 当光线通过淀粉糊时会发生光的折射、透射和反射. 超声波处理会使淀粉颗粒以及直链淀粉、支链淀粉的比例不同, 当光线通过时产生的透射、折射和反射强度不同, 淀粉糊的透明度也会有很大差别. 淀粉糊的透明度反映了淀粉与水结合能力的强弱, 与淀粉的分子结构、分子链长短密切相关.

图 4 为 25 kHz、40 kHz 及双频 25 kHz + 40 kHz 超声波处理对淀粉糊透明度的影响. 由图 4 可见: 原淀粉的透射比为 6.60%, 超声波处理后的淀粉糊的透明度较原淀粉都有不同程度的提高, 随着超声时间的增加, 呈现先增大后减小的趋势. 单频 25 kHz 超声波处理 45 min 时淀粉糊的透明度达到最大, 透射比为 10.21%; 单频 40 kHz 超声波处理 45 min 时透明度

达到最大, 透射比为 11.01%; 双频 25 kHz + 40 kHz 超声波处理 30 min 时透明度达到最大, 透射比为 11.21%.

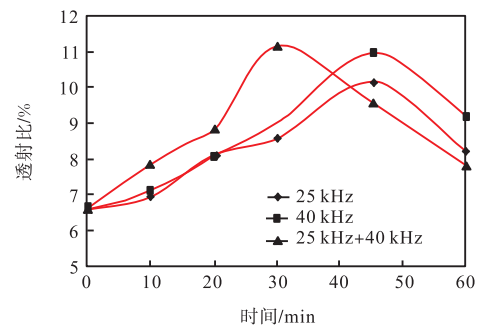


图 4 不同频率超声波处理对淀粉糊透明度的影响
Fig. 4 Effect of different frequency ultrasounds on the transparency of the starch

2.5 淀粉溶解度的变化

溶解度反映了淀粉与水之间相互作用,是指在一定温度下淀粉样品分子的溶解质量分数.淀粉具有较强的吸湿性和解吸性,淀粉粒中的水分受环境湿度和温度的影响变化比较大,水分能自由渗入到淀粉颗粒内部.

图5为25 kHz、40 kHz及双频25 kHz+40 kHz超声波处理对淀粉溶解度的影响.由图5可见:原淀粉的溶解度为8.35%,经超声波处理后的淀粉溶解度随着超声时间的增加而逐渐增大.当超声时间为60 min时,单频25 kHz超声波处理淀粉的溶解度为9.88%;单频40 kHz超声波处理淀粉的溶解度为10.01%;双频25 kHz+40 kHz超声波处理淀粉的溶解度为10.59%.

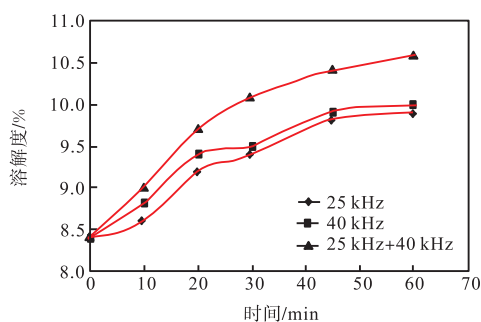


图5 不同频率超声波处理对淀粉溶解度的影响

Fig. 5 Effect of different frequency ultrasounds on the solubility of the starch

3 结论

淀粉经超声处理后颗粒仍保持原来的形状,但表面出现损伤甚至孔洞,相比于单频超声,双频超声处理的淀粉样品孔洞更多且大;超声作用破坏了淀粉的结晶区和无定形区的相对大小,淀粉的红外结晶指数下降,并且相比于单频超声,双频超声对淀粉的红外结晶指数影响更加明显;经超声处理后的淀粉黏度降低,热、冷稳定性提高,凝沉性增强;经超声处理后的淀粉糊透明度较原淀粉提高,随着超声时间的增加,淀粉糊的透明度呈现先增大后减小的趋势;经超声处理后的淀粉溶解度较原淀粉提高,且双频超声处理后溶解度增加较大.

参考文献:

[1] 王春艳. 甘薯氧化交联淀粉的制备及其性质研究[D]. 重庆:西南大学,2008.

- [2] 罗志刚,高群玉,杨连生. 甘薯淀粉性质的研究[J]. 食品科技,2004(2):45-47.
- [3] 李春红,魏益民. 甘薯食品加工及研究现状[J]. 中国食物与营养,2004(5):31-33.
- [4] 樊黎生. 甘薯淀粉基本特性的研究[J]. 粮食与饲料工业,2001,1(2):49-51.
- [5] 侯汉学,董海洲,刘传富,等. 我国变性淀粉的应用现状及发展趋势[J]. 粮食与饲料工业,2001,1(2):44-46.
- [6] Hu Aijun, Zhang Zhihua, Zheng Jie, et al. Effect of ultrasonic treatment on acid hydrolysis and oxidation of corn starch[J]. Advanced Materials Research, 2012, 391/392: 1105-1108.
- [7] Baxter S, Zivanovic S, Weiss J. Molecular weight and degree of acetylation of high intensity ultrasonicated chitosan[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(5):821-830.
- [8] 胡爱军,张志华,郑捷,等. 超声波处理对淀粉结构与性质影响[J]. 粮食与油脂,2011(6):9-11.
- [9] Czechowska-Biskup R, Rokita B, Lotfy S, et al. Degradation of chitosan and starch by 360 kHz ultrasound[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(2):175-184.
- [10] 胡爱军,李倩,郑捷,等. 超声波法制备羟丙基木薯磷酸酯淀粉形态结构表征[J]. 粮食与油脂,2012(1):13-15.
- [11] 胡爱军,丘泰球. 多频超声辐照的声化学产额研究进展[J]. 声学技术,2003,22(1):61-64.
- [12] 陈兆华,朱昌频,赵逸云,等. 用碘释放法研究低频超声的声化学产额[J]. 声学技术,1997,16(4):192-193,197.
- [13] 贲永光,丘泰球,李金华. 双频超声强化对三七总皂苷提取的影响[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2007,28(1):12-16.
- [14] 曹雁平,李建宇,朱桂清,等. 绿茶茶多酚的双频超声浸取研究[J]. 食品科学,2004,25(10):139-145.
- [15] Zhang Liming, Zuo Beimei, Wu Peilong, et al. Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch isolated from *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright [J]. Chemical Engineering and Processing, 2012, 54:29-36.
- [16] 常虹,周家华,兰彦平,等. 不同淀粉糊物理特性的比较[J]. 食品研究与开发,2010,31(10):55-58.
- [17] 邹建,刘洁. 酶解辛烯基琥珀酸酐玉米淀粉特性研究[J]. 农业机械,2011(12):119-123.
- [18] 雷娜. 超声波对淀粉超分子结构及反应性能的影响[D]. 广州:华南理工大学,2001.
- [19] 赵奕玲. 超声处理对淀粉性能的影响及磷酸酯淀粉的制备与应用研究[D]. 南宁:广西大学,2007.

责任编辑:郎婧