

超声辅助制备抗性淀粉研究进展

赵克东, 阮长青, 李志江, 汤华成, 王长远

Research Progress on Ultrasound-assisted Preparation of Resistant Starch

ZHAO Kedong, RUAN Changqing, LI Zhijiang, TANG Huacheng, and WANG Changyuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024050163>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超声退火法制备抗性淀粉及其理化性质分析

Preparation of Resistant Starch by Ultrasonic Annealing Method and Its Physicochemical Properties

食品工业科技. 2023, 44(18): 292-299 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022120135>

超声处理对小米淀粉结构及理化性质的影响

Effects of Ultrasonic Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Millet Starch

食品工业科技. 2021, 42(24): 60-67 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040127>

物理法制备RS3型抗性淀粉的研究进展

Progress in the Preparation of RS3 Resistant Starch by Physical Methods

食品工业科技. 2023, 44(13): 425-433 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022090008>

添加抗性淀粉对红薯粉条理化性能及结构的影响

Effect of Resistant Starch on the Physicochemical Properties and Structure of Sweet Potato Starch Noodles

食品工业科技. 2024, 45(14): 114-120 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110129>

超声处理对大黄素-酪蛋白复合物结构及理化性质的影响

Effect of Ultrasound Treatment on Structural and Physicochemical Properties of Emodin-Casein Complexes

食品工业科技. 2024, 45(6): 76-83 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050167>

RS3型抗性淀粉的研究进展

Research Progress of Resistant Starch Type 3

食品工业科技. 2020, 41(7): 338-344 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.07.056>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

赵克东, 阮长青, 李志江, 等. 超声辅助制备抗性淀粉研究进展 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(5): 8–16. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024050163

ZHAO Kedong, RUAN Changqing, LI Zhijiang, et al. Research Progress on Ultrasound-assisted Preparation of Resistant Starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(5): 8–16. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024050163

·特邀主编专栏—生物大分子: 性质、结构、特性和功效机制 (客座主编: 于寒松、方亚鹏、刘回民)·

超声辅助制备抗性淀粉研究进展

赵克东, 阮长青*, 李志江, 汤华成, 王长远

(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江省杂粮加工及质量安全工程技术研究中心,
国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 抗性淀粉具有维持血糖平衡和改善肠道环境等生理功能, 具有比膳食纤维更好的适口性和加工特性, 采用超声辅助法制备抗性淀粉有利于抗性淀粉的形成。本文综述了超声辅助热处理、化学处理、酶解处理制备抗性淀粉过程中抗性淀粉的结构、理化性质、得率的变化, 并对超声辅助制备抗性淀粉的技术特点进行了比较、分析, 展望了未来该领域研究的方向。

关键词: 抗性淀粉, 超声, 得率, 结构, 理化性质

中图分类号: TS235

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)05-0008-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024050163

本文网刊:



Research Progress on Ultrasound-assisted Preparation of Resistant Starch

ZHAO Kedong, RUAN Changqing*, LI Zhijiang, TANG Huacheng, WANG Changyuan

(College of Food Sciences, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Heilongjiang Engineering Research Center for Coarse Cereals Processing and Quality Safety, National Coarse Cereal Engineering Research Center, Daqing 163319, China)

Abstract: Resistant starch has physiological functions such as maintaining the blood glucose homeostasis and improving the intestinal environment, and has better palatability and processing characteristics compared to dietary fiber. The preparation of resistant starch based on ultrasound-assisted method is conducive to the formation of resistant starch. In this paper, the changes in the structure, physicochemical properties and yield of resistant starch in the process of ultrasonic-assisted heat treatment, chemical treatment and enzymatic hydrolysis treatment of resistant starch are reviewed. The technical characteristics of ultrasonic-assisted preparation of resistant starch are compared and analyzed, and the direction of future research in this field is envisioned.

Key words: resistant starch; ultrasound; yield; structure; physicochemical properties

抗性淀粉(Resistant Starch, RS)是一类具有特殊生理功能的淀粉, 区别于普通淀粉, 抗性淀粉在小肠中无法被消化吸收, 基本以其原有的形态进入人体结肠, 并被微生物菌群作为底物进行发酵, 产生对人体健康极为有益的代谢产物短链脂肪酸^[1]。抗性淀粉通过平衡和调节肠道菌群改善肠道环境, 从而促进肠

道蠕动减轻肠道炎症, 从而有助于维持人体血糖稳态。RS 具有与膳食纤维类似的生理功能, 并且具有比膳食纤维更好的适口性、加工特性和更多的健康益处^[2]。RS 分为五种不同类型, 包括物理包埋淀粉(RS1)、天然抗酶解淀粉(RS2)、回生淀粉(RS3)、化学改性淀粉(RS4)、直链淀粉脂质复合物(RS5)^[3]。

收稿日期: 2024-05-15

基金项目: 国家重点研发计划课题: 小麦粉低配料食品开发及精准调控关键技术研究(2021YFD2100903); 黑龙江省“百千万”工程科技重大专项: 杂粮特殊膳食及传统食品生产关键技术研究示范(2021ZX12B06)。

作者简介: 赵克东(1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与质量安全, E-mail: 2964105646@qq.com。

* **通信作者:** 阮长青(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养与质量安全, E-mail: cqruan@163.com。

其中 RS3 型抗性淀粉是淀粉经糊化后直链淀粉经老化过程重新结晶形成的。因 RS3 的形成过程中原有酶解位点位置随着淀粉链重新排列而改变,从而避免了消化酶对淀粉的催化作用使其产生了抗消化性^[4]。RS4 型抗性淀粉是通过相关化学试剂对淀粉进行交联、酯化、醚化等化学修饰,从而在淀粉链中引入新的化学官能团,改变了淀粉原有的分子结构,从而限制了酶的催化作用,赋予了淀粉抗消化性^[5]。RS5 型抗性淀粉是将淀粉糖苷键断链后与脂质等大分子缔合,形成具有耐酶解性的淀粉脂质复合物^[6]。RS3 与 RS4 两种抗性淀粉具有其特定的形成机制与加工特性,在食品工业中已显现出其广阔的应用前景。

超声处理作为一种新兴的淀粉改性手段,因其具有节能、环保、高效等优势,逐渐成为 RS 制备的常用手段^[7]。由于单独使用超声处理制备 RS 对淀粉分子结构的影响程度有限,导致对淀粉的改性程度不理想^[8],故常将超声处理作为辅助手段改性淀粉,主要包括超声辅助热处理(压热、湿热、韧化)、超声辅助化学处理、超声辅助酶处理等。本文对近年来诸多学者采用超声处理作为辅助手段对淀粉改性制备 RS3、RS4 过程中淀粉微观结构、理化特性、RS 得率的变化以及作用机理进行了详尽的分析,以期加强超声处理在淀粉改性中的基础性研究,为超声技术在 RS 制备中的应用提供参考。

1 超声辅助热处理制备抗性淀粉

热处理又称水热处理,是指将淀粉或淀粉基原料在不同水分含量下以不同温度进行加热处理;韧化是指在相对较高的水分含量和较低的温度下对淀粉乳体系进行处理;湿热处理则是在较低的水分含量下以较高的温度进行处理;韧化与湿热均在常压下进行^[9]。其中压热法处理还需对淀粉乳体系施加较大的压力并以较高的温度进行处理^[10]。热处理过程破坏了淀粉分子和淀粉分子链间的作用,使淀粉的结晶区和无定形区的结构发生变化,从而引起淀粉理化性质的变化^[11]。在热处理过程中由于热能作用于淀粉链,使得支链淀粉分离出更多的短直链淀粉,从而为老化过程抗性淀粉的形成提供了更多的结晶区(图 1),从而提高了抗性淀粉得率^[12]。

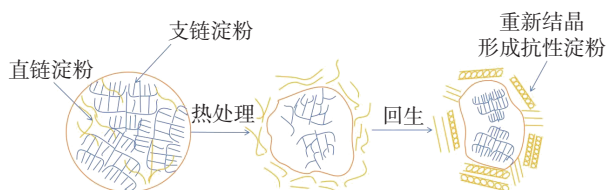


图 1 热处理形成抗性淀粉过程^[13]

Fig.1 Process of resistant starch formation by heat treatment^[13]

1.1 超声辅助热处理对淀粉微观结构的影响

超声辅助热处理会使淀粉的颗粒形态及表面结构产生改变。采用超声辅助湿热法处理沙米后,淀粉颗粒原有的不规则、表面光滑、无明显裂隙的结构发

生了改变,淀粉颗粒表面出现了空洞和裂隙,而单独湿热处理则未出现孔洞和裂隙^[14],这是由于超声波的机械力作用,能产生空化效应,形成局部高速运动,从而破坏了淀粉颗粒的结构。超声辅助压热法处理慈姑淀粉后,其颗粒形态被完全破坏,表面出现裂纹和片状结构,在粗糙的表面出现了大量褶皱,未出现双折射现象,表明分子有序度和晶体结构都被破坏。可能是超声波的穿透破坏作用和压热处理引起的直链淀粉失去结晶区所致^[15]。

超声辅助热处理处理淀粉或淀粉基原料制备抗性淀粉时,淀粉颗粒表面形态结构的变化程度主要受超声参数和热处理参数影响。超声功率为 100 W 时玉米淀粉颗粒表面出现轻微的塌陷;200 W 时,玉米淀粉颗粒表面变得更加粗糙,但大部分颗粒仍保持着原有的外观;300 W 时淀粉颗粒表面出现了大量裂隙,且原有表面形态被全部破坏;当功率进一步增大时,可观察到更为有序且致密的表面结构,并发生了分子重排和分子缔合,同时有部分淀粉颗粒发生了降解^[16]。随着压热温度的升高,玉米淀粉颗粒的表面形态变化越来越明显;随着温度的升高使玉米淀粉颗粒的形状越来越不规则,至 125 °C 时原有的规则椭圆形结构完全消失,甚至淀粉颗粒呈现无规则片状结构^[17]。然而,并非所有热处理过程均会使淀粉结构及形态发生明显变化,例如韧化等较为温和的热处理手段对淀粉形态结构则无显著改变^[18]。

另外,超声辅助不同热处理制备抗性淀粉还会引起淀粉结晶类型及结晶度的变化(图 2)。采用超声辅助韧化法处理糯玉米淀粉后,其结晶结构由原来的 A 型结晶结构转变为 B 型结晶结构,相对结晶度也由原来的 31.9% 增加至 80.1%^[19]。超声辅助热处理制备慈姑抗性淀粉,同样发现处理后慈姑的结晶类型由 A 型转变为 B 型结晶结构。这是由于热处理破坏了淀粉的结晶区域,使双螺旋结构改变,并促进了各螺旋结构的重新缔合与组装,从而改变了淀粉的结晶类型与结晶度^[20]。但单独超声处理则未发现淀粉结晶类型发生明显改变^[21]。由此可见,超声处理不会改变淀粉的结晶类型,淀粉结晶类型的改变主要是由热处理过程导致的^[22]。

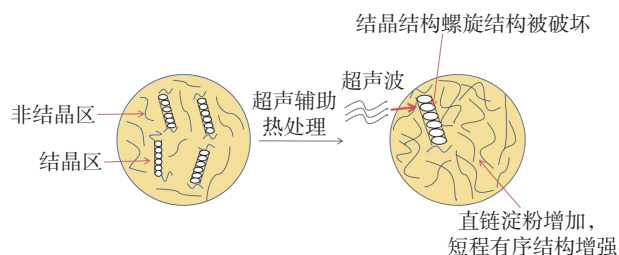


图 2 超声辅助热处理对淀粉微观结构的影响^[23]

Fig.2 Influence of ultrasonic-assisted heat treatment on starch microstructure^[23]

1.2 超声辅助热处理对淀粉理化性质的影响

在采用超声辅助不同热处理方式对淀粉进行改

性时,会通过改变淀粉的结构间接导致淀粉的热力学性质、糊化特性、流变学特性及溶解度膨胀度等理化性质发生不同程度的改变。超声辅助热处理对淀粉糊化特性具有显著影响。沙米经过超声辅助湿热处理后淀粉的峰值黏度、谷值黏度、崩解值和回生值显著降低,同时淀粉的糊化温度和峰值时间显著增加,黏度和崩解值的降低可能与超声和湿热处理引起解聚与非结晶区淀粉链重排导致膨胀度降低有关,且超声辅助湿热处理比单独湿热处理对淀粉的糊化特性影响更大^[24]。

超声辅助热处理过程中淀粉链之间的内部重排可引起淀粉溶解度、膨胀度和糊化焓值的变化。超声辅助压热处理显著降低了马铃薯淀粉的峰值黏度、最终黏度,糊化温度、崩解值与回生值也有所下降,除对糊化温度的影响不同外,其它性质的变化趋势与超声湿热处理接近^[25]。超声辅助热处理过程降低了淀粉的膨胀度,间接减少支链淀粉分子的扩散和淀粉链间的缔合程度,体系中淀粉链体积分数的降低,从而降低了淀粉的糊化黏度^[26]。而超声辅助糊化处理相对于湿热与压热处理较为温和,且可增强水与糯米淀粉之间的缔合能力,并使糯米淀粉的溶解度增大,从而增强其溶胀能力。与超声辅助其它热处理方式相比,超声辅助糊化处理对糯米淀粉的峰值温度、终止温度与起始糊化温度的提升幅度较小,其原因可能为糊化处理条件较为温和,未过度破坏糯米淀粉的无定型区与淀粉的双螺旋结构,有利于增强其结晶结构,同时赋予了糯米淀粉良好的热稳定性^[27]。

1.3 超声辅助热处理对 RS 得率的影响

超声辅助处理过程通常置于热处理过程之前,但也有学者发现当超声辅助处理过程置于热处理过程之后,亦能取得良好辅助效果^[28]。超声辅助热处理制备抗性淀粉的得率显著高于单独热处理制备抗性淀粉^[29],这是由于超声辅助处理能够形成空化效应并产生了剪切力(图3),改变了淀粉的结晶与非晶态结构,并使淀粉分子发生断链,增加了较短直链淀粉的含量,利于热处理后经过老化过程发生分子重排,形成新的有序晶体结构,从而增加了淀粉或淀粉基原料中 RS 的含量,降低回生淀粉的消化率^[30]。

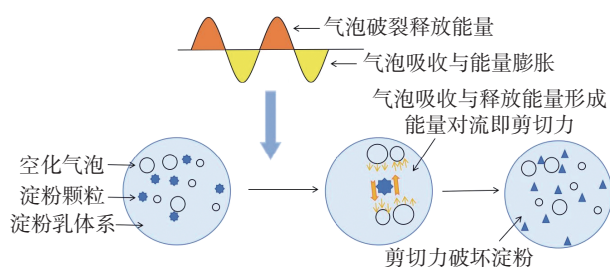


图3 超声形成剪切力对淀粉的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic shear force on starch

超声辅助热处理处理淀粉或淀粉基体系时,RS 的得率受超声过程和热处理过程的综合影响,其中热处理对抗性淀粉得率的主要影响因素包括热处

理参数及热处理类型等。热处理温度和热处理时间过高或过低均不利于老化过程中抗性淀粉形成。Liu 等^[25]以马铃薯淀粉为原料,采用超声辅助压热法制备 RS,RS 含量由处理前的 7.5% 增加至 15.9%,当压热温度与压热时间进一步增加时抗性淀粉得率开始出现下降趋势。曾徐睿等^[27]采用超声辅助糊化法制备糯米抗性淀粉,在糊化温度为 55 ℃、糊化时间 25 h 条件下,抗性淀粉的含量达到 45.61%±0.95%,当超过最优糊化参数时抗性淀粉含量亦开始出现急剧下降。以豌豆淀粉为原料,采用超声辅助湿热法研究制备 RS3 型抗性淀粉,发现在湿热温度低于 90 ℃ 时抗性淀粉得率随湿热温度升高而增加;当超过 90 ℃ 时抗性淀粉得率开始降低^[31]。其原因为当热处理温度较低时,随着热处理温度及时间的增加对淀粉氢键的破坏程度愈大,从而愈有利于新有序结构的形成,但当热处理强度过大时则过度破坏了淀粉链,从而使淀粉的聚合度降低,限制了抗性淀粉的形成^[32]。由于不同热处理类型对淀粉的破坏程度不同,且超声辅助过程亦对淀粉分子链具有一定破坏作用,极易使淀粉发生过度链解并失去结晶区,使淀粉丧失重新结晶能力,最终降低 RS 得率^[4]。因此需根据淀粉原料特性和目标产物要求合理选择不同热处理类型。

超声辅助热处理除受热处理条件影响外,还受超声参数和淀粉乳浓度的影响,且各因素的影响程度也不相同。余世峰等^[30]以大米为原料,得出在淀粉乳浓度为 60%、温度为 120 ℃、超声功率为 200 W、超声时间 30 min,RS3 的得率最高达到 12.87%;各因素的影响次序为:超声功率>超声时间>温度>淀粉乳浓度。当超声功率过大和超声时间过长时,直链淀粉和支链淀粉均会过度降解,不利于重新聚集形成 RS。超声辅助热处理制备抗性淀粉时淀粉乳浓度同样是影响抗性淀粉形成的重要因素,淀粉乳浓度过低会限制超声形成剪切力的作用,导致对淀粉的破坏程度不足,不利于短直链淀粉的析出和老化形成 RS;当淀粉乳浓度过高时,则不利于超声波的能量扩散,导致在淀粉乳体系局部发生空化作用,导致一部分淀粉颗粒被过度破坏,从而使 RS 得率降低^[26]。由于超声辅助热处理制备 RS 得率的影响因素较多,在实际生产过程中需对热处理参数和超声辅助处理参数进行合理工艺参数优化,以保持 RS 的得率的较高水平。

2 超声辅助化学处理制备抗性淀粉

淀粉的化学改性是指将原淀粉经过化学试剂处理后,淀粉的结构发生改变,从而限制淀粉酶的作用赋予淀粉抗消化性^[33]。化学法制备抗性淀粉的原理一般分为两种:一种是通过增加淀粉分子量(引入官能团)得到 RS4 型抗性淀粉,如交联淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉等;另一种是通过降低淀粉分子量(酸试剂脱支,酸水解淀粉无定型区)经老化后得到抗性

淀粉^[34]。其中化学法制备 RS4 型抗性淀粉通过改性试剂的特定官能团与淀粉特定定位点的结合,限制了消化酶对糖苷键的特异性水解作用从而形成了抗性淀粉,引起了淀粉理化性质的改变^[35]。而酸水解具有两方面作用,一是水解 α -1,4 糖苷键将长链淀粉水解成短链,从而降低淀粉链聚合度;二是水解 α -1,6 糖苷键使得处于游离态的直链淀粉含量增加,适当的酸水解可以将阻碍抗性淀粉形成的长链水解,有利于抗性淀粉形成短的直链淀粉,改善淀粉凝胶体系内的淀粉分子链的聚合度^[36]。

2.1 超声辅助化学处理对淀粉微观结构的影响

超声波辅助化学处理有两方面作用,一方面是经超声波作用导致淀粉分子发生降解,淀粉分子链发生断裂,淀粉中直链淀粉含量增加,聚合度降低;另一方面是超声作用破坏了淀粉的颗粒表面及结晶结构,促进了化学试剂与淀粉的接触使淀粉化学反应活性及反应速率增加^[37]。超声辅助化学法制备抗性淀粉的作用机理见图 4。

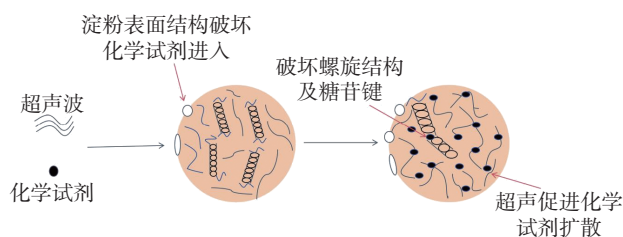


图 4 超声辅助化学处理制备 RS 机理

Fig.4 Mechanism of RS preparation by ultrasonic-assisted chemical treatment

超声辅助化学法制备抗性淀粉时对淀粉微观结构的影响,除受超声过程的影响外还主要受化学处理的影响,包括化学试剂种类、添加量、处理时间等,制备 RS4 时还会产生新的官能团。与单独化学处理相比较,超声辅助处理对淀粉颗粒形态的破坏程度更大。在相同条件下,采用单独超声和超声辅助辛烯基丁二酸酐法处理绿豆淀粉时,两种改性方式均对淀粉颗粒的表面结构造成严重破坏,产生了大量凸起和凹陷,淀粉颗粒内部侵蚀加深,淀粉颗粒严重变形,且随着超声时间的增加破坏程度愈大,降低了绿豆淀粉的结晶度,但结晶类型并未改变,傅里叶红外光谱结果显示超声辅助辛烯基丁二酸酐产生了新的官能团^[38]。而单独采用辛烯基丁二酸酐对三种不同的原料淀粉进行酯化反应后,三种改性淀粉的颗粒形态均未显著改变,只是出现轻微的孔隙与裂痕,其结晶类型未改变,但结晶度有所降低^[39]。

超声辅助化学处理还会对淀粉颗粒的大小产生影响。采用超声辅助盐酸处理马铃薯淀粉后,淀粉颗粒外壳产生孔隙,在盐酸进入后进一步增大,从而导致淀粉颗粒体积变大^[40]。而单独酸解处理甜荞淀粉时,淀粉颗粒的形态、大小的变化没有超声辅助酸解法明显^[41]。

2.2 超声辅助化学处理对淀粉理化性质的影响

在超声波与化学试剂的共同作用下,淀粉内部的糖苷键被破坏,淀粉的膨胀度、溶解度以及热力学性质等均会发生改变。采用超声辅助化学法处理象足山药淀粉,降低了淀粉的糊化温度、膨胀力、峰值黏度,但增大了高粱淀粉的糊化焓值、溶解度、透明度^[42]。这与杨帆等^[43]采用超声辅助湿热酸解处理大米淀粉的结论相似。这是因为在处理过程中超声的断链作用以及酸试剂的脱支作用破坏了分子间的作用力,形成了大量的短链直链淀粉,赋予了淀粉良好的热稳定性^[9]。

超声辅助化学处理对淀粉的黏度、溶解度有显著的影响。超声辅助酸解处理高粱淀粉,发现淀粉的溶解度增大,而黏度较单独超声处理时减小^[44],这与采用超声辅助交联制备 RS4 后对淀粉的黏度及溶解度的影响一致^[45]。可能是由于超声波作用破坏了淀粉颗粒表面结构,同时破坏了淀粉结晶区域的内双螺旋结构的有序性,而改性试剂可破坏淀粉分子间氢键力的作用,从而降低淀粉黏度,增加淀粉颗粒的溶解度和膨润力^[46]。

2.3 超声辅助化学处理对 RS 得率的影响

化学法制备抗性淀粉的得率一般高于其它方法。不同化学法处理鹰嘴豆粉时,抗性淀粉含量高低依次为柠檬酸酯化法、酶解脱支法、月桂酸复合法、压热法^[47]。超声辅助化学法得到的交联淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉等一般为 RS4 型抗性淀粉,而超声辅助酸试剂脱支水解一般会得到 RS3 型抗性淀粉。超声辅助酸解法制备抗性淀粉的得率一般略高于单独酸解法。采用超声辅助酸解法以脚板薯为原料,经优化处理后,可使 RS3 型抗性淀粉得率达到 25.3%^[48],而采用木薯为淀粉原料,单独使用盐酸进行酸水解糖苷键制备抗性淀粉进行工艺优化后,结果发现抗性淀粉含量最高达 13.44%^[49],略低于超声辅助盐酸酸解法。其原因为超声对淀粉乳体系的空化效应,超声波的空化效应可以产生机械力,包括局部超高压、高速射流和高频振动,机械能可产生大量的淀粉活性位点,加快淀粉与化学试剂的反应速率,使盐酸对淀粉链的水解作用增强,产生了数量更多的短直链淀粉,为 RS 的形成创造了有利条件^[50]。超声辅助柠檬酸酯化法制备马铃薯 RS4 淀粉时,抗性淀粉含量达到 40.62%,超声的主要作用为加速淀粉分解、提高淀粉与柠檬酸的反应速率。与静置反应相比,超声辅助柠檬酸酯化中超声的作用主要是缩短了抗性淀粉的制备所需要的时间,但对 RS4 的最终得率影响较小^[51]。超声辅助化学法制备 RS4 时应注意超声时间的控制,时间过长会导致快速消化淀粉和慢消化淀粉的总含量增加,间接导致 RS4 得率降低,原因为 RS4 的基础结构对超声等非热加工工艺的稳定性不高,若超声时间过长会破坏 RS4 的基础结构,削弱甚至使其丧失耐酶解性最终导致 RS4 的得率降低^[52]。

3 超声辅助酶解处理制备抗性淀粉

酶解法制备抗性淀粉的方法一般分为单酶水解和双酶协同水解。通过酶解作用可以对淀粉的糖苷键进行特异性水解,切断淀粉中的 α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键,从而增加直链淀粉所占比例,促使大量直链淀粉游离于体系中,有利于回生过程直链淀粉结合氢键形成双螺旋结构,从而促进抗性淀粉形成^[53]。适度的酶解处理淀粉给抗性淀粉的形成提供了相对适宜的聚合度,也为淀粉结晶过程和双螺旋结构形成过程中提供了适宜的链长,同时通过酶解作用也改变了淀粉结构从而引起了淀粉理化特性的改变^[54]。

3.1 超声辅助酶解处理对淀粉微观结构的影响

传统酶解方式受制于酶在淀粉乳体系中运动速率较慢,导致对底物进行结合及酶解反应效率较低,而超声可在淀粉乳体系中传播使淀粉颗粒间结构变得疏松,有利于酶分子充分与淀粉结合,超声不仅促进了酶在淀粉乳体系中的运动速率,同时对酶具有激活作用,从而加快了酶解效率促进了抗性淀粉的形成^[55]。超声辅助酶解制备抗性淀粉的作用机理见图 5。

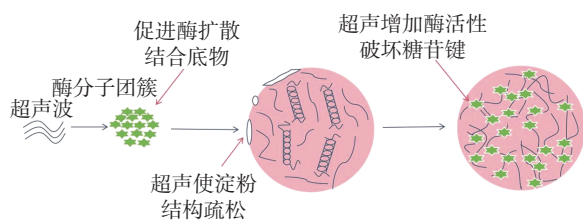


图 5 超声辅助酶解制备 RS 的机理

Fig.5 Mechanism of RS prepared by ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis

超声辅助酶解制备抗性淀粉时,淀粉颗粒表面形态及结晶度均会发生变化。淀粉经超声与酶解的共同作用下,均使淀粉颗粒表面被明显破坏变得粗糙且出现许多空隙,且淀粉颗粒的粒径随着超声时间的增加逐渐增大,使得淀粉颗粒的结构由紧密变得疏松,经过处理后使淀粉的结晶度明显变高^[56-57]。只采用酶解法处理淀粉时,虽然酶解过程改变了淀粉的颗粒表面形态及结晶度,但相对于超声辅助酶解处理制备抗性淀粉的影响较小^[58-59]。其原因可能是超声处理会在酶解淀粉体系中发生空化效应,释放的能量使糖苷键进一步断裂,淀粉颗粒粒径变大、表面产生裂纹、结构疏松,为周围介质包括酶分子的渗透提供了更大的空间,另外,超声通过作用于酶解体系中的各组分,改变了直链淀粉的含量、链长分布和分子间作用力,从而影响淀粉的颗粒形态、结晶度的变化。

超声辅助酶解制备抗性淀粉同样影响了淀粉的结晶结构类型,Wang 等^[60]、Niu 等^[61]和 Amin 等^[62]在采用酶解处理制备抗性淀粉时,未对体系进行超声处理,经酶解处理后淀粉的结晶结构类型都由 A 型结晶结构转变为 V 型结晶结构。而在酶解处理淀粉过程中施加超声处理时,淀粉的结晶类型由 A 型结

晶结构转变为 B 型结晶结构^[63]。产生这一不同结果的原因可能是当超声波作用于酶解淀粉体系时,不同淀粉链会重新结合,且淀粉结晶区域内被破坏的双螺旋结构发生重排,从而促进了新的结晶类型的产生。且由于超声辅助酶解处理淀粉时双螺旋结构的紧密性被改变,同时超声过程长时间对淀粉乳体系做功,使氢键的断裂与形成过程的平衡被打破也可能间接的导致了淀粉结晶类型的改变^[64]。

3.2 超声辅助酶解处理对淀粉理化性质的影响

与超声辅助其它处理方式制备抗性淀粉类似,超声辅助酶解处理制备抗性淀粉也是通过改变淀粉结晶类型的完整度,加强淀粉链之间的相互作用来改变淀粉的理化性质^[65]。超声辅助酶解处理主要影响淀粉的糊化特性、热力学性质、溶解度、膨润力等理化特性,可显著增加淀粉的糊化温度和溶解度。马铃薯淀粉经超声辅助糖化酶处理后,糊化温度及溶解度均显著增加^[60]。这一结果与采用超声酶解制备谷子抗性淀粉的结果一致^[26]。其原因可能为超声与酶的作用破坏淀粉颗粒外壳,并进一步破坏了淀粉结晶区域内双螺旋结构的有序性,从而使淀粉的溶解度和糊化温度增大,同时赋予了淀粉更优秀的热稳定性^[66]。

超声辅助酶解也会对淀粉的凝胶性产生影响,经酶解处理后的糯米淀粉、大米淀粉的凝胶性显著增强,这是由于超声辅助酶解处理淀粉产生了更多的短直链淀粉和长度稍长的支链淀粉,经老化后形成了较坚硬的凝胶质地^[67-68]。

3.3 超声辅助酶解处理对 RS 得率的影响

超声强度是超声辅助酶解制备抗性淀粉的重要影响因素,采用超声辅助 α -淀粉酶制备慈菇抗性淀粉时发现,抗性淀粉得率随着超声功率的增加而增加,在 120 W 时达到最大值 16.15%,但当超声功率进一步增加时,抗性淀粉得率反而下降^[69]。这与欧阳梦云等^[70]采用超声辅助酶解制备籼米抗性淀粉所得到的超声强度对抗性淀粉得率的影响基本一致。其主要原因为超声强度过大可能破坏多肽链内部的分子间相互作用,甚至影响酶的结构使其变性,降低酶解作用,导致抗性淀粉得率降低。

此外,酶添加量与所添加酶的种类同样对抗性淀粉的形成具有显著影响,采用超声辅助普鲁兰酶制备琵琶核抗性淀粉时发现,当加酶量为 25 U/g 时抗性淀粉含量最高;当酶添加量继续增加时,抗性淀粉得率出现负增长^[71]。采用类似方法制备小麦抗性淀粉时也发现在普鲁兰酶添加量为 10.2 U/g 抗性淀粉得率最高,当加酶量继续升高时抗性淀粉得率下降^[72]。其原因可能为脱支酶添加量适当时,适当地脱去了淀粉的支链,使直链淀粉的含量增加,促进了抗性淀粉的形成,但抗性淀粉的形成需要在一定聚合度范围内的直链淀粉老化聚合形成,当酶添加量过大时,处于游离态的短的直链淀粉过多,在有限空间上会阻碍抗性淀粉形成,从而降低抗性淀粉得率^[55]。此

表 1 超声辅助处理对 RS 得率、结构及性能的影响

Table 1 Effect of ultrasonic-assisted treatment on RS yield, structure and performance

辅助处理方式	作用机制	对微观结构的影响	对理化性质的影响	对RS得率的影响
超声辅助热处理	破坏淀粉分子间作用力、内部糖苷键, 解离出更多直链淀粉。	结晶类型改变, 结晶度增加, 淀粉颗粒表面出现裂纹与褶皱。	溶解度、膨胀度降低, 峰值黏度降低, 糊化温度降低。	使抗性淀粉得率显著增大。
超声辅助化学处理	促进化学试剂与淀粉接触, 破坏淀粉糖苷键, 缩短化学试剂作用时间。	结晶类型改变, 结晶度降低, 淀粉颗粒变大、表面出现凸起与凹陷。	溶解度透明度增加, 黏度减小, 膨润力增加, 糊化温度降低。	对RS得率影响相对较小, 主要缩短形成时间。
超声辅助酶解处理	使淀粉分子间结构疏松, 淀粉表面产生孔隙促进酶进入淀粉内部, 提升酶催化效率。	结晶类型改变, 结晶度增加, 淀粉粒径变大、表面出现孔洞与裂痕。	糊化温度与溶解度增加, 凝胶性增强。	使抗性淀粉得率显著增大, 酶解时间大大缩短。

表 2 超声辅助制备抗性淀粉技术特点

Table 2 Technical characteristics of ultrasonic-assisted preparation of resistant starch

辅助处理方式	优点	缺点	操作要点	抗性淀粉种类
超声辅助热处理	安全性高、无环境污染、成本较低、操作难度小。	设备成本高、生产耗时较长。	注意超声与热处理强度, 避免过度破坏淀粉链丧失结晶能力。	RS3
超声辅助化学处理	抗性淀粉得率高、成本低、生产耗时较短、操作简单。	易造成环境污染, 有安全隐患, 化学试剂用量不易把控。	明确目标抗性淀粉种类, 注意超声时长, 控制化学残留, 废液应合理处置。	RS3、RS4
超声辅助酶解处理	抗性淀粉得率高, 生产周期短, 安全性高, 节能环保。	生产成本低, 操作较繁琐、难度高。	注意控制超声强度, 避免酶活性降低或酶失活。	RS3

外超声波作为一种具有极高能量的机械波, 会同时改变淀粉和酶的结构及理化性质。当超声强度过大时, 会使酶活性降低甚至导致酶失活而影响 RS 得率^[73]。实际生产过程应注意超声强度的把控, 防止超声强度过大使酶活性受到影响而降低 RS 得率。由于超声辅助酶解制备抗性淀粉的成本较高, 需在生产时对加酶量及所以酶的种类进行严格控制最大限度提升抗性淀粉得率, 以求能满足大规模工业生产需求。

4 超声辅助不同处理制备 RS 的比较

由于超声辅助热处理、超声辅助化学处理及超声辅助酶解处理制备抗性淀粉的作用机制不同, 对淀粉结构、理化性质以及抗性淀粉得率产生不同程度的影响(表 1)。超声辅助热处理、超声辅助化学处理及超声辅助酶解处理制备抗性淀粉的技术特点等如表 2 所示。

由表 2 可知, 超声辅助热处理、超声辅助化学处理、超声辅助酶解处理这三种抗性淀粉制备方式各自有其缺点与不足。其中超声辅助热处理与超声辅助酶解处理一般得到 RS3 型抗性淀粉, 二者均可以显著提高抗性淀粉得率, 且都具有较高的安全性, 但二者都应注意超声强度, 以防止结构被过度破坏或酶分子因过度超声而失活。超声辅助化学法制备抗性淀粉因所用化学试剂种类不同, 既可得到 RS3 型抗性淀粉又可得到 RS4 型抗性淀粉, 但超声辅助化学处理制备抗性淀粉虽然具有成本低、得率高、效率高优点, 但容易造成化学试剂残留与环境污染。因此, 在生产过程中应严格管控化学试剂残留情况, 废液也应进行环保处理。

5 总结与展望

超声辅助可减少热处理的强度及时间, 从而减少能量的损耗, 提高抗性淀粉生产效率。超声不仅能破坏淀粉分子链及淀粉颗粒形态等结构特性, 还可促

进改性试剂在淀粉体系的扩散, 使其能迅速与淀粉发生酸解、酯化、交联醚化等反应, 显著增加反应速率。超声辅助可促进酶与淀粉底物的接触、减小酶促反应所需能量和时间, 适度超声有利于酶活性的提高, 加快酶解效率。

超声作为辅助手段制备抗性淀粉虽然进行了较深入的研究, 但仍有许多需注意的问题: a.超声辅助热处理制备抗性淀粉对设备的要求较高, 在大规模生产时应注意对热处理设备进行对应的改进, 避免因体系内热处理程度不均匀等问题的发生而影响抗性淀粉的生成。b.超声辅助化学法制备抗性淀粉时, 容易造成盐酸、氢氧化钠、柠檬酸、酸酐等残留物质, 未来需要不断改进工艺水平严格监控并消除化学残留, 或开发出食品级改淀粉性试剂, 以消除所带来的食品安全问题。c.超声辅助酶解制备抗性淀粉的生产成本和技术难度较高, 在操作时需考虑酶解最适 pH、酶解温度等因素。此外, 还应严格把控超声强度, 避免超声强度过大降低酶的活性。

随着超声技术与设备的升级与更新, 未来的研究可以在不同超声功率、超声频率、超声温度、超声时间等条件下, 深入探究糊化、老化阶段淀粉结构、性质的变化, 并开发出新型改性试剂, 从而提高 RS 的得率和产品的安全性, 促进超声辅助技术在抗性淀粉制备领域的广泛应用。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

[1] BOJARCZUK A, SKAPSKA S, MOUSAVI K A, et al. Health benefits of resistant starch: A review of the literature[J]. *Journal of Functional Foods*, 2022, 93: 105094.
[2] JIANG F, DU C, JIANG W, et al. The preparation, formation,

- fermentability, and applications of resistant starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 1155–1161.
- [3] FAN L, YE Q, LU W, et al. The properties and preparation of functional starch: A review[J]. *Food Reviews International*, 2021, 29: 3984–4008.
- [4] ARP G C, CORREA J M, FERRERO C. Production and characterization of type III resistant starch from native wheat starch using thermal and enzymatic modifications[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(prepublish): 1–12.
- [5] MILLER R A, BIANCHI E. Effect of RS4 resistant starch on dietary fiber content of white pan bread[J]. *Cereal Chemistry Journal*, 2017, 94(2): 185–189.
- [6] WANG S, CHAO C, CAI J, et al. Starch–lipid and starch–lipid–protein complexes: A comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(3): 1056–1079.
- [7] 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: 350–358.
- [8] 张玉杰. 超声对淀粉结构、性质的影响及制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的作用机理[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020. [ZHANG Y J. Effect of ultrasound on structures and properties of starch and mechanism of preparing octenyl succinic anhydride modified starch abstract[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.]
- [9] 张楚佳, 窦博鑫, 高嫚, 等. 物理法制备 RS3 型抗性淀粉的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(13): 425–433. [ZHANG C J, DOU B X, GAO M, et al. Progress in the preparation of RS3 resistant starch by physical methods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(13): 425–433.]
- [10] LIU J, WANG Y, FANG G, et al. Effect of ultrasound-assisted isolation on yield and properties of high-amylose starch from amylomaize[J]. *Starch-Stärke*, 2019, 71(9–10): 1800292.
- [11] LEE C S, CHUNG H J. Enhancing resistant starch content of high amylose rice starch through heat–moisture treatment for industrial application[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6375.
- [12] PIECYK M, DRUŻYŃSKA B, OLTARZEWSKA A, et al. Effect of hydrothermal modifications on properties and digestibility of grass pea starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 2113–2120.
- [13] 张光, 李保霏, 马春敏, 等. 小麦淀粉改性技术及应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(22): 39–47. [ZHANG G, LI Y F, MA C M, et al. Research progress in modification technology and application of wheat starch[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2023, 14(22): 39–47.]
- [14] HAN L, WEI Q, CAO S, et al. The assisting effects of ultrasound on the multiscale characteristics of heat-moisture treated starch from *Agriophyllum squarrosum* seeds[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 471–480.
- [15] 秦维. 不同制备方法对慈姑抗性淀粉结构及相关功能的影响[D]. 镇江: 江苏大学, 2021. [QIN W. Influence on the structure and related functional characteristics of arrowhead (*Sagittaria sagittifolia* L.) resistant starch prepared by different methods[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2021.]
- [16] DING Y, LIANG Y, LUO F, et al. Understanding the mechanism of ultrasonication regulated the digestibility properties of retrograded starch following vacuum freeze drying[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 228: 115350.
- [17] LI Q, MA L, LIU J, et al. The multiscale structural properties and *in vitro* digestibility of high amylose corn starch during autoclaving – cooling treatment[J]. *Starch - Stärke*, 2024, 24: 2300250.
- [18] 王雨生, 尚梦珊, 陈海华. 重复糊化对普通玉米淀粉消化、理化性质和结构特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(7): 77–84. [WANG Y S, SHANG M S, CHEN H H. Effects of repeated annealing treatments on *in vitro* digestibility, physicochemical, and structural properties of normal cornstarch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2022, 37(7): 77–84.]
- [19] CHANG R, LU H, BIAN X, et al. Ultrasound assisted annealing production of resistant starches type 3 from fractionated debranched starch: Structural characterization and *in-vitro* digestibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 110: 106141.
- [20] WANG R, RUI P, WANG T, et al. Resistant starch formation mechanism of amylsucrase-modified starches with crystalline structure enhanced by hydrothermal treatment[J]. *Food Chemistry*, 2023, 414: 135703.
- [21] FLORES-SILVA P C, ROLDAN-CRUZ C A, CHAVEZ-ESQUIVEL G, et al. *In vitro* digestibility of ultrasound-treated corn starch: *In vitro* digestibility of ultrasound-treated corn starch[J]. *Starch - Stärke*, 2017, 69(9–10): 1700040.
- [22] 石彦国, 谢文健, 郑欣茹, 等. 超声改性对淀粉理化性质的影响及其在食品中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(2): 1–10. [SHI Y G, XIE W J, ZHENG X R, et al. Research progress on the effects of ultrasonic modification on the physicochemical properties of starch and its application in food[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(2): 1–10.]
- [23] 王艳, 刘洪芹, 孙立瑞, 等. 物理场影响淀粉消化特性的作用机制研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2024, 39(7): 215–224. [WANG Y, LIU H Q, SUN L R, et al. Progress on the mechanism of physical field affecting starch digestion properties[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2024, 39(7): 215–224.]
- [24] 曹少攀. 不同生境来源的沙米淀粉理化特性和多层次结构分析及其超声-湿热双向改性机理研究[D]. 银川: 北方民族大学, 2022. [CAO S P. Analysis of physicochemical properties and multi-level mechanism of *Agriophyllum squarrosum* starch from different habitats and study on the mechanism of ultrasonic with heat moisture bidirectional modification[D]. Yinchuan: North Minzu University, 2022.]
- [25] LIU X, MA Q, CHENG D, et al. Preparation and characterization of type 3 resistant starch by ultrasound-assisted autoclave gelatinization and its effect on steamed bread quality[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 92: 106248.
- [26] WANG L, CHEN J, LU S, et al. Structural characterization, physicochemical properties and *in vitro* digestion of finger millet-resistant starch prepared by different methods[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2022, 57(1): 416–425.
- [27] 曾徐睿, 刘良忠, 齐婷, 等. 超声退火法制备抗性淀粉及其理化性质分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(18): 292–299. [ZENG X R, LIU Z L, QI T, et al. Preparation of resistant starch by ultrasonic annealing method and its physicochemical properties[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(18): 292–299.]
- [28] 胡方洋, 陈金玉, 张坤生, 等. 超声制备抗性淀粉及其对香肠品质和血糖生成指数的影响[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(4): 125–138. [HU F Y, CHEN J Y, ZHANG K S, et al. Ultrasonic preparation of resistant starch and its effect the quality and glycemic index of sausage[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(4): 125–138.]
- [29] STRACK K N, GARCÍA M A, CABEZAS D M, et al. Autoclaving and ultrasonication for reducing digestible starch in *Cassava*

- pulp: Modification of cell wall composition, sorption properties, and resistant starch content[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2022, 58(9): 4911–4919.
- [30] 余世锋, 张莹, 孙天颖, 等. 超声处理对大米 RS3 型抗性淀粉产率的影响[J]. *食品科技*, 2013, 38(3): 134–138. [YUSEF, ZHANG Y, SUN T Y, et al. Effects of ultrasonic treatment on the yield of rice RS3[J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(3): 134–138.]
- [31] YOU Q, ZHANG X, FANG X, et al. Ultrasonic-assisted preparation and characterization of RS3 from pea starch[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2019, 12(7): 1244–1249.
- [32] GAO M, JIA J, ZHANG C, et al. Structure, properties, and resistant starch content of modified rice flour prepared using dual hydrothermal treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 262: 130050.
- [33] REMYA R, JYOTHI A N, SREEKUMAR J. Comparative study of RS4 type resistant starches derived from cassava and potato starches via octenyl succinylation: RS4 type resistant starch of cassava and potato via octenyl succinylation[J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(7–8): 1600264.
- [34] MASINA N, CHOONARA Y E, KUMAR P, et al. A review of the chemical modification techniques of starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1226–1236.
- [35] KAPELKO M, ZIĘBA T, MICHALSKI A. Effect of the production method on the properties of RS3/RS4 type resistant starch. Part 2. Effect of a degree of substitution on the selected properties of acetylated retrograded starch[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(3): 2035–2042.
- [36] 吴亨. 抗性淀粉的制备工艺比较及其形成影响因素研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015. [WU H. Research on the different preparation methods of resistant starch and its influential factors of formation[D]. Nanning: Guangxi University, 2015.]
- [37] 杨小玲, 赵维, 陈佑宁, 等. 超声波辅助酸法制备红薯抗性淀粉及其结构表征[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(1): 107–110, 117. [YANG X L, ZHAO W, CHEN Y N, et al. Preparation and structural characteristics of sweet potato resistant starch by ultrasonic-assisted acidolysis[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(1): 107–110, 117.]
- [38] ZHANG Y, DAI Y, YU K, et al. Mechanochemical effects of ultrasound on mung bean starch and its octenyl succinic anhydride modified starch[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(3): 1261–1272.
- [39] REMYA R, JYOTHI A N, SREEKUMAR J. Morphological, structural and digestibility properties of RS4 enriched octenyl succinylated sweet potato, banana and lentil starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 219–229.
- [40] ULBRICH M, BAI Y, FLÖTER E. The supporting effect of ultrasound on the acid hydrolysis of granular potato starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230115633.
- [41] 任清, 张晓. 甜荞抗性淀粉制备工艺的优化及形貌特征分析[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(7): 155–163. [REN Q, ZHANG X. Optimization of preparation technics buckwheat resistant starch and granular structure[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2014, 14(7): 155–163.]
- [42] SINGH R, SHARANAGAT V S. Physico-functional and structural characterization of ultrasonic-assisted chemically modified elephant foot yam starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 1061–1069.
- [43] 杨帆, 肖华西, 林亲录, 等. 超声波-湿热法结合酸水解制备大米抗性淀粉及其理化性质研究[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(7): 43–50. [YANG F, XIAO H X, LIN Q L, et al. Ultrasound-dampheat method combined with acid hydrolysis in preparation of rice resistant starch and its physico-chemical properties[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(7): 43–50.]
- [44] JAFARI M, KOOCHIKI A. Impact of ultrasound treatment on the physicochemical and rheological properties of acid hydrolyzed sorghum starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256: 128521.
- [45] FALSAFI S R, MAGHSOUDLOU Y, AALAMI M, et al. Physicochemical and morphological properties of resistant starch type 4 prepared under ultrasound and conventional conditions and their *in-vitro* and *in-vivo* digestibilities[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 53: 110–119.
- [46] DING Y, LUO F, LIN Q. Insights into the relations between the molecular structures and digestion properties of retrograded starch after ultrasonic treatment[J]. *Food Chemistry*, 2019, 294: 248–259.
- [47] 谢影影. 鹰嘴豆抗性淀粉的制备及其功能特性与应用的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2024. [XIE Y Y. Preparation of chickpea resistant starch and its functional properties and applications[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2024.]
- [48] 叶文峰, 周秀玲. 超声波-酸解法制备脚板薯抗性淀粉的工艺条件[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(7): 281–283. [YE W F, ZHOU X L. The technological conditions of preparation of resistant starch of Tuba tuba by ultrasonic-acid hydrolysis method[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2015, 43(7): 281–283.]
- [49] 谭瑶瑶. 木薯抗性淀粉的制备工艺与加工特性的比较[D]. 南宁: 广西大学, 2014. [TAN Y Y. The preparation of cassava resistant starch and the processing characteristics comparison[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.]
- [50] ZHANG Y, CHEN L, YU K, et al. Mechanochemical effect of ultrasound on sweet potato starch and its influence mechanism on the quality of octenyl succinic anhydride modified starch[J]. *Food Science and Technology International*, 2020, 26(3): 254–264.
- [51] 陈文洁. 酯化交联抗性淀粉的制备及功能活性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014. [CHEN W J. Preparation and bioactivity of esterified and cross-linked resistant starch[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2014.]
- [52] DING Y, XIAO Y, OUYANG Q, et al. Modulating the *in vitro* digestibility of chemically modified starch ingredient by a non-thermal processing technology of ultrasonic treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 70: 105350.
- [53] 郭建军, 曾静, 王通, 等. 嗜热酸性 III 型普鲁兰水解酶协同高压制备莲子抗性淀粉的工艺优化及其功能特性研究[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(11): 195–204. [GUO J J, ZENG J, WANG T, et al. Optimization of the preparation of lotus seed resistant starch through thermoacidophilic type III pullulan hydrolase synergistic high-pressure heat treatments and its functional characteristics[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(11): 195–204.]
- [54] 沙丙含. 毛薯淀粉及其抗性淀粉的制备与理化性质研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2023. [SHA B H. Preparation and physicochemical properties of *Dioscorea esculenta* (Lour). burkill starch and resistant starch[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2023.]
- [55] WANG D, HOU F, MA X, et al. Study on the mechanism of ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of starch: Analysis of ultrasound effect on different objects[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 493–500.

- [56] LIANG Q, CHEN X, REN X, et al. Effects of ultrasound-assisted enzymolysis on the physicochemical properties and structure of arrowhead-derived resistant starch[J]. *LWT*, 2021, 147: 111616.
- [57] WANG M, LIU G, LI J, et al. Structural and physicochemical properties of resistant starch under combined treatments of ultrasound, microwave, and enzyme[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 232: 123331.
- [58] YAN X, DIAO M, YU Y, et al. Characterization of resistant starch nanoparticles prepared via debranching and nanoprecipitation[J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 130824.
- [59] LIU Y, JIANG F, DU C, et al. Optimization of corn resistant starch preparation by dual enzymatic modification using response surface methodology and its physicochemical characterization[J]. *Foods*, 2022, 11(15): 2223.
- [60] WANG D, MA X, YAN L, et al. Ultrasound assisted enzymatic hydrolysis of starch catalyzed by glucoamylase: Investigation on starch properties and degradation kinetics[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 47–54.
- [61] NIU H, ZHAO F, JI W, et al. Structural, physicochemical properties and noodle-making potential of quinoa starch and type 3, type 4, and type 5 quinoa resistant starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 128772.
- [62] AMIN T, NAIK H R, HUSSAIN S Z, et al. *In vitro* digestion, physicochemical and morphological properties of low glycemic index rice flour prepared through enzymatic hydrolysis[J]. *International Journal of Food Properties*, 2018, 21(1): 2632–2645.
- [63] 杨小玲, 赵维, 陈佑宁, 等. 超声酶解法制备玉米抗性淀粉的结构及性质[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(24): 11–14, 41.
- [64] YANG X L, ZHAO W, CHEN Y N, et al. Properties and structural characterization of maize resistant starch by ultrasound assisted enzyme method[J]. *Food Research and Development*, 2017, 38(24): 11–14, 41.
- [65] 付梓平. 高抗性淀粉苦荞面包的研制及其品质评价[D]. 成都: 成都大学, 2024.
- [66] FU Z P. Preparation and quality evaluation of Tartary buckwheat bread with high resistance starch[D]. Chengdu: Chengdu University, 2024.
- [67] LIN X, SUN S, WANG B, et al. Structural and physicochemical properties of lotus seed starch nanoparticles prepared using ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 68: 105199.
- [68] XU P, ZHANG S Y, LUO Z G, et al. Biotechnology and bioengineering of pullulanase: State of the art and perspectives[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2021, 37(3): 43.
- [69] KIATPONGLARP W, RUGMAI S, ROLLAND-SABATÉ A, et al. Spherulitic self-assembly of debranched starch from aqueous solution and its effect on enzyme digestibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 55: 235–243.
- [70] NGUYEN DOAN H X, SONG Y, LEE S, et al. Characterization of rice starch gels reinforced with enzymatically-produced resistant starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91: 76–82.
- [71] SUN J, SUN L, CHEN X, et al. Characterization of arrowhead-derived type 3 resistant starch prepared by ultrasound-assisted α -amylase degradation[J]. *Journal of Food Quality*, 2023, 2023: 1–11.
- [72] 欧阳梦云, 王燕, 林亲录. 超声辅助双酶法制备 RS3 型粳米抗性淀粉工艺参数优化[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(23): 176–182.
- [73] OUYANG M Y, WANG Y, LIN Q L. Optimization for parameters of indica rice resistant starch of type RS3 prepared by ultrasonicauxiliary and dualenzyme method[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(23): 176–182.
- [74] 许佳玉. 枇杷核抗性淀粉制备工艺优化及其结构和特性研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- [75] XU J Y. Optimization of preparation process and determination of structure and properties of loquat nuclear resistant starch[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.
- [76] 张守花, 张新海. 响应面法优化超声波-微波辅助酶解制备抗性淀粉工艺研究[J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(3): 6–13.
- [77] ZHANG S H, ZHANG X H. Optimization of ultrasonic-microwave assisted enzymatic hydrolysis of resistant starch by response surface methodology[J]. *China Food Additives*, 2021, 32(3): 6–13.
- [78] LU Z H, BELANGER N, DONNER E, et al. Debranching of pea starch using pullulanase and ultrasonication synergistically to enhance slowly digestible and resistant starch[J]. *Food Chemistry*, 2018, 268: 533–541.