

湿热处理技术对淀粉理化特性影响的研究进展

杨 凤^{1,2}, 姚天鸣¹, 叶晓汀¹, 李 畅¹, 李雨濛¹, 李汶蔚¹, 隋中泉

(1. 上海交通大学农业与生物学院食品科学系, 上海 200240;

2. 湖南省湘乡育才中学, 湖南 湘潭 411400)

摘要:随着人们对变性淀粉需求量的增加, 湿热处理技术成为了变性淀粉研究的热点之一。湿热处理是用于生产变性淀粉的一种物理手段, 不带来任何化学试剂残留, 属于环境友好型新技术。湿热处理可以改变淀粉的形态、结晶性、热学性质、淀粉胶性质, 增加缓慢消化淀粉和抗性淀粉含量。为了促进湿热处理技术的研究、应用以及使人们对该技术有一个全面而清晰的认识, 综述了湿热处理对淀粉理化性质和功能特性的影响, 以及湿热处理淀粉在工业中的应用与发展前景。

关键词:湿热处理; 理化性质; 分子结构; 淀粉

中图分类号:TS 210.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)01-0021-04

Research progress in the effect of heat-moisture treatment on starch physicochemical properties

YANG Feng^{1,2}, YAO Tian-ming¹, YE Xiao-ting¹, LI Chang¹, LI Yu-meng¹, LI Wen-wei¹, SUI Zhong-quan¹

(1. Department of Food Science, School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240; 2. Hunan Xiangxiang Yucai High School, Xiangtan Hunan 411400)

Abstract: Heat-moisture treatment (HMT) is one of the most popular approaches in the field of starch modification. HMT, referred as environmental-friendly approach, is a physical modification to produce modified starch products which do not remain any chemical residues. HMT can modify starch, including modality, crystalline, thermal properties and starch gel properties. HMT increases the amount of slowly digestible starch and resistant starch. The impact of HMT on starch physiochemical properties and nutritional properties was summarized, as well as the application and development in food industry

Key words: heat-moisture treatment; physicochemical properties; molecule structure; starch

淀粉是一种广泛存在于植物的果实、根和茎中的葡萄糖高聚体。淀粉的性质是由直链淀粉和支链淀粉的比例和淀粉颗粒的结构决定的。天然淀粉由于受本身的物理化学性质的限制, 并不能完全满足食品加工的需要, 淀粉经过物理、化学、酶学修饰制成的变性淀粉具有特殊的功能特性, 因此, 各种变性淀粉广泛应用于食品、造纸、纺织等工业中。

湿热处理是能保持淀粉颗粒结构完整但又能改变淀粉理化性质的物理变性方法^[1-4]。湿热处理后提高了淀粉的热稳定性, 减少淀粉老化效应。湿热处理使淀粉颗粒膨胀度降低和直链淀粉浸出值减少, 提高了颗粒的热稳定性和剪切稳定性, 满足面条

加工业的需求^[2]。湿热处理在不改变淀粉颗粒结构完整的同时, 降低快速消化淀粉含量, 增加缓慢消化淀粉和抗性淀粉的含量^[5]。湿热处理条件见表1。湿热处理改变淀粉的粘度、结晶性、形态、热学性质、理化性质, 是一种安全高效的淀粉变性方法。

1 湿热处理的物理修饰

湿热处理在较高温度条件下通过控制淀粉的水分含量来限制分子的运动, 从而改变淀粉的理化性质。湿热处理条件一般为: 温度范围 80 ~ 120 ℃, 水分含量 10% ~ 35%, 热处理时间为 15 min 至 16 h。

1.1 湿热处理对淀粉颗粒形态的影响

湿热处理不改变淀粉颗粒的完整性, 罗志刚等在湿热处理玉米淀粉时, 发现淀粉颗粒的形貌未发生明显变化^[6], 赵凯在湿热处理玉米淀粉颗粒结构时, 得出的结论相同^[7]。

收稿日期: 2014-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(31301419)

作者简介: 杨凤, 1987年出生, 女, 硕士研究生。

通讯作者: 隋中泉, 1981年出生, 女, 副教授, 博士。

1.2 湿热处理对淀粉膨胀度和溶解性的影响

国内外的学者对不同来源的淀粉经湿热处理后的膨胀度的变化做了大量的研究,例如木薯淀粉^[8]、大米淀粉^[2]、高粱^[9]、玉米^[10]。这些研究均表明,湿热处理淀粉降低了淀粉的膨胀度。淀粉膨胀度的降低增加了淀粉的结晶度,减少淀粉的水化能力。

Adebowale 研究表明花生淀粉在 60、70、80、90℃ 的条件下,湿热处理减少了淀粉的溶解度^[11]。高群玉等在研究湿热处理不同玉米淀粉时,发现在 60、70、80、85、95℃ 的条件下,不同玉米淀粉的膨胀度、溶解度均降低^[12]。湿热处理淀粉的溶解度和膨胀度的降低,有助于淀粉颗粒内部重排,促进淀粉活性位点的进一步反应^[13],在颗粒内部形成更多的有序的支链双螺旋侧链集群和直链—脂类聚合物。

1.3 湿热处理对淀粉黏度的影响

湿热处理显著改变淀粉的黏度。谢碧霞在湿热处理橡实淀粉时,发现湿热处理可降低橡实淀粉的黏度,并随着处理温度的升高,降低幅度增加^[14]。很多学者研究了花生^[11]、白高粱^[9]、大米^[2,11]、玉米^[10]、美人蕉^[15]淀粉都得出湿热处理能改变其黏度的结论。美人蕉淀粉在 15%、18%、20%、22%、25% 的水分含量条件下,湿热处理 16 h,其黏度值显著降低。原因可能是湿热处理破坏了淀粉无定型区和结晶区之间链的连接,湿热处理改变程度随水分含量的增加而增大。Olayinka 等^[9]在研究白高粱淀粉时,发现湿热处理对白高粱淀粉粘度的影响程度取决于湿热处理的条件。当湿热处理的水分含量增加,湿热处理后淀粉糊化温度升高、峰值黏度下降。

1.4 湿热处理对淀粉胶性质的影响

湿热处理可以破坏淀粉胶体结构^[16]。Horndok 等使用含 27% 直链淀粉的大米淀粉作为研究对象,在 15% 和 20% 的水分含量下,湿热处理增加了其成胶程度。在 25% 的水分含量下,湿热处理对普通淀粉没有显著影响,并且由于淀粉颗粒的部分水合导致淀粉颗粒部分糊化。湿热处理时,增加的凝胶硬度有利于增加直链淀粉链的交联度。Collado 等^[17]对番薯淀粉进行湿热处理,发现淀粉的糊状物变稠、剪切稳定性增加,对增加凝胶能力和黏度有一定的影响。

1.5 湿热处理对淀粉结晶的影响

淀粉的晶体结构根据 X 射线衍射的图谱进行分类。淀粉颗粒晶体结构由支链淀粉双螺旋结构形成,晶体类型分为 A 型、B 型、C 型^[18]。A 型晶体出现在谷物淀粉中,B 型晶体常见于茎类淀粉、水果淀粉、玉米淀粉中,C 型晶体见于豆类淀粉中。直链淀粉与有机物、水、碘结合时可能会出现标准的“V”型

晶体。Miao 等^[19]发现淀粉的结晶度受到以下几因素的影响:结晶大小、结晶区域支链淀粉含量和长度、结晶区域的双螺旋结构、双螺旋交互作用的范围。湿热处理淀粉的结晶度因淀粉来源和处理条件的不同而有所差异。湿热处理可以使山药淀粉的 X 射线衍射图谱由 B 型转变为 A 型^[20]。而芋头淀粉、谷物淀粉的晶型在湿热处理后并未发生改变^[1]。Genkina 等研究发现,湿热处理减少了热学稳定性^[21]。研究人员也报道了湿热处理能增强玉米淀粉的 X 射线衍射强度^[12],湿热处理淀粉 X 射线衍射强度增加是因为淀粉晶体的双螺旋结构发生了位移,使得晶体矩阵比普通淀粉更加有序。罗志刚在湿热处理高链玉米淀粉时也得出淀粉的结晶度增加的结论^[6]。而土豆淀粉^[20]、番薯淀粉、玉米淀粉^[21]、胡萝卜淀粉^[22]的结晶度减少,其原因可能是结晶区结晶的减少和无定型区半结晶的增加所致。

1.6 湿热处理对淀粉糊化性质的影响

湿热处理会影响淀粉起始糊化温度 T_0 、峰值温度 T_p 、糊化最终温度 T_c 以及糊化焓 ΔH 。湿热处理对淀粉糊化性质的影响与湿热处理条件、淀粉的来源、直链淀粉的含量有关。随着湿热处理的温度和湿度的增加, T_0 、 T_p 、 T_c 相应增加。而 T_0 、 T_p 、 T_c 增加,有助于淀粉颗粒结构的改变,包括形成直链—直链、直链—脂类聚合物^[8]。罗志刚等^[6]在湿热处理玉米淀粉时也得出淀粉的 T_0 、 T_p 、 T_c 升高的结论。Adebowale 等^[11]发现在淀粉糊化过程中,结晶区破坏和双螺旋的解体是由无定型区淀粉颗粒的水化和膨胀作用决定。湿热处理后,形成的直链—直链、直链—脂类聚合物减少了无定型区的移动。因此,淀粉要求更高的温度去膨胀和形成的结晶区域,从而导致 T_0 、 T_p 、 T_c 升高。Lopez - Rubio 发现淀粉颗粒的糊化焓与晶体支链溶解有关^[23]。淀粉糊化的温度证实了淀粉热分析的重要性,糊化温度的糊化焓表明了淀粉糊化所需要的能量。热分析被广泛应用于测定合成聚合物加热过程中热量的变化和淀粉糊化过程中的变化规律。湿热处理会降低土豆淀粉、豌豆淀粉^[24]、玉米淀粉^[10]的焓变值。罗志刚等在湿热处理玉米淀粉时也得出淀粉的糊化焓降低的结论^[6]。Horndok 认为是热处理后部分直链和支链分子糊化减少其稳定性而导致糊化焓降低^[2]。但是,湿热处理对焓变值的影响仍存在一定的争议,例如,Hoover 等^[8]发现湿热处理茎类淀粉的温度为 100℃,茎类淀粉的水分含量为 30%,反应 10 h,茎类淀粉的 ΔH 并没有降低。

1.7 湿热处理对缓慢消化淀粉和抗性淀粉的影响

根据消化酶水解淀粉释放葡萄糖的速率,Englyst 等^[25]将淀粉进行了分类,即快速消化淀粉、缓

慢消化淀粉和抗性淀粉。快速消化淀粉能在餐后迅速增加血糖含量,缓慢消化淀粉比快速消化淀粉吸收速率低,但仍可被小肠完全消化吸收。抗性淀粉不被人体消化吸收,但可在结肠中被微生物发酵利用产生短链脂肪酸,对结肠疾病有预防作用。缓慢消化淀粉与高血糖指数的快速消化淀粉相比,具有相对较低的起始血糖值指数,从而降低血管内血糖含量。因此,缓慢消化淀粉因其能稳定人体血糖水平,缓慢消化淀粉的产品在预防糖尿病和心血管疾病有着积极的作用。Shin 等^[26]研究在不同的热处理条件下,番薯缓慢消化淀粉的形成和结构特点,并发现随着湿热处理的温度和水分含量的增加,土豆的缓慢消化淀粉可达到天然土豆淀粉的两倍。Chung 等^[10]在研究湿热处理玉米淀粉、豌豆淀粉、扁豆淀粉后发现,快速消化淀粉分别减少 10.2%、14.0%、15.1%,缓慢消化淀粉分别增加 2.5%、2.8%、4.7%,抗性淀粉分别增加 7.7%、11.2%、10.4%。

缓慢消化淀粉和抗性淀粉的增加表明在湿热处理条件下形成了能抑制酶水解淀粉。Niba^[27]在研究热处理、储藏温度、消化时间对玉米、土豆、山药、大米淀粉的影响时,也得出缓慢消化淀粉要高于原淀粉的结论。

抗性淀粉在大肠中能发酵,其作用相当于膳食纤维,可降低胆固醇、胃溃疡、结肠炎、结肠癌的风险。湿热处理是在不破坏淀粉颗粒结构的情况下可增加抗性淀粉的含量。高群玉等^[28]报道了不同直链淀粉含量的玉米淀粉在湿热处理条件下,其抗性淀粉含量增加,并且直链淀粉含量越高,抗性淀粉增加越多。其中高直链抗性淀粉含量远大于普通玉米淀粉。Chung 等^[10]报道了湿热处理后,豆类淀粉的抗性淀粉含量高于谷物淀粉,例如,湿热处理前,玉米淀粉的抗性淀粉含量为 4.6%,湿热处理后增至 15%。Brumovsky 报道了湿热处理高直链玉米淀粉后,其抗性淀粉为 43.9%,而原高直链玉米淀粉粉的抗性淀粉仅为 18.4%^[5]。

表 1 植物淀粉的湿热处理条件

淀粉来源	温度/℃	时间/h	湿度/%	参考文献
玉米	100	12	30	罗志刚,高群玉,杨连生,2003
	100	10	30	高群玉,林志荣,2007
	100	16	30	Hoover R. & Manuel H., 1995
	120	12	25	高群玉,武俊超,李素玲,2011
	100	16	18~27	Franco et al., 1995
	121~125	4~5	10~30	汪树生,苏玉春,马骥,2007
	100~130	6~16	15~30	赵佳,2012
大米	100~110	0.5~1.5	15~25	Horndok R. & Noomhorm A., 2007
	100	24	25	Wittawat J. et al., 2012
小麦,木薯,番薯	100	10	20~34	杨秋实,2012
橡实	60~160	10	30	谢碧霞等,2007
美人蕉	100	16	15~25	Watcharatewinkul Y. et al., 2009
马铃薯	100	16	20~30	Shin et al., 2005
	90~130	24	17~26	Vermeylen R. et al., 2006
	100	16	20~30	Shin et al., 2004
	80~130	16	27	Varatharajan V. et al., 2011
	40~100	12	20~90	Shin et al., 2005
高粱	110	16	18~27	Olayinka O. et al., 2008
木豆,黑白斑豆,皱纹豌豆,光滑豌豆,黑豆	100	16	30	Hoover & Manuel, 1996

2 湿热处理淀粉的应用

土豆淀粉湿热处理后具有更好的耐储藏性和抗震稳定性而逐渐替代玉米淀粉应用于方便食品中。湿热处理后,淀粉的膨胀度和直链淀粉溶出值减少,具有更好的热和剪切稳定性,可应用于面条生产,改善面条的品质。Jayakody & Hoover^[29]研究发现,抗性淀粉白色无味,不会改变食品的感官品质,可应用于食品中,作为类脂肪的替代品,并增加碳水化合物含量。Suzuki^[30-31]研究了湿热处理玉米淀粉应用于包装食品、罐头食品、馅料等中。

由于湿热处理淀粉能提升淀粉中对人体有利的

缓慢消化淀粉和抗性淀粉含量,并且不改变产品本身的质构和风味,湿热处理的淀粉制品可作为糖尿病人的功能性食品被投入到市场中^[10,26,29]。在国外市场,湿热处理的淀粉制品有大米、粗粮、谷物冲剂、玉米粉等,而在中国市场以大米制品为主,并且主要依赖进口。以中国市场的米糊为例:缓慢消化淀粉和抗性淀粉的总量提升了 30%。由于抗性淀粉不被人体分解,作用相当于膳食纤维而越来越受到减肥人群的青睐。

3 展望

现有的淀粉改性方法中,湿热处理法能生产具

有特殊性质的食品添加剂或功能性食品。国内外文献大量报道了不同植物来源的淀粉经湿热处理后,其理化性质的变化规律。淀粉的成分、植物来源、直链淀粉与支链淀粉的比值以及湿热处理条件都会影响到湿热处理后淀粉的理化性质。然而,湿热处理对淀粉分子结构影响的机理仍未完全明确。国内外学者尚需更深入去研究湿热处理与淀粉分子结构之间的关系,例如,直链淀粉的结构、无定形区的大小、直链淀粉与支链淀粉的比例、淀粉分子与水分子之间的作用以及湿热处理前后淀粉分子内部的变化。经湿热处理改性的淀粉可以单独应用于食品工业中,也可以和其他改性淀粉结合使用。

参考文献:

- [1] Adebowale K O, Afolabi T A, Olu - Owolabi B I. Hydrothermal treatments of Finger millet (Eleusinecoracana) starch [J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19:974 - 983.
- [2] Hormdok R, Noomhorm A. Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality [J]. LWT - Food Science and Technology, 2007, 40:1723 - 1731.
- [3] Jacobs H, Delcour J A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure; A review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 2895 - 2905.
- [4] Maache - Rezzoug Z. et al. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 802 - 812.
- [5] Brumovsky J O, Thompson D B. Production of boiling - stable granular resistant starch by partial acid hydrolysis and hydrothermal treatments of high - amylose maize starch [J]. Cereal Chemistry, 2001, 78, 680 - 689.
- [6] 罗志刚,高群玉,杨连生. 湿热处理对淀粉性质的影响[J]. 食品科学,2003,26:50 - 54.
- [7] 赵凯,张守文,方桂珍,等. 湿热处理对玉米淀粉颗粒结构及热焴性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30: 17 - 19
- [8] Hoover R, Vasanthan T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches [J]. Journal of Food Biochemistry, 1994, 17: 303 - 325.
- [9] Olayinka O O, Adebowale K O, Olu - Owolabi B I. Effect of heat - moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 225 - 230.
- [10] Chung H J, Liu Q, Hoover R. Impact of annealing and heat - moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels innative and gelatinized corn, pea and lentil starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2009b, 75: 436 - 447.
- [11] Adebowale K O, Lawal O S. Effect of annealing and heat moisture conditioning on the physicochemical characteristics of bambarra-groundnut (Voandzeiasubterranea) starch [J]. Nahrung - Food, 2002, 46: 311 - 316.
- [12] 高群玉,林志荣. 湿热处理玉米淀粉的溶胀和水解性质初探 [J]. 中国粮油学报,2007,11(22):6 - 10.
- [13] Hoover R, Manuel H. Effect of heat - moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize V starches [J]. Journal of Cereal Science, 1996, 23: 153 - 162.
- [14] 谢碧霞,钟秋平,李安平,王森,等. 食品科学,2007,28(3):104 - 106.
- [15] Watcharatewinkul Y. et al. Pasting properties of a heat - moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75: 505 - 511.
- [16] Choi S G, Kerr W L. Water mobility and textural properties of native and hydroxypropylated wheat starch gels [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51: 1 - 8.
- [17] Collado L S, Corke H. Heat - moisture treatment effects on sweet potato starches differing in amylose content [J]. Food Chemistry, 1999, 65: 339 - 346.
- [18] BeMiller J N. Carbohydrate chemistry for food scientists (2nded.) [M]. St. Paul: AACC International Inc. ,2007.
- [19] Miao M, Zhang T, Jiang B. Characterizations of kabuli and desi chickpea starches cultivated in China [J]. Food Chemistry, 2009, 113: 1025 - 1032.
- [20] Vermeulen R, Goderis B, Delcour J A. An X - ray study of hydrothermally treated potato starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 364 - 375.
- [21] Genkina N K. et al. Effects of annealing on the polymorphic structure of starches from sweet potatoes (Ayamurasaki and Sunnyred cultivars) grown at various soil temperatures [J]. Carbohydrate Research, 2004, 339: 1093 - 1098.
- [22] Franco C M L, Ciacco C F, Tavares D Q. Effect of the heat - moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules [J]. Starch/Stärke, 1995, 47: 223 - 228.
- [23] Lopez - Rubio A, et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content; A combined XRD and NMR study [J]. Biopolymers, 2008, 89: 761 - 768.
- [24] Lawal O S, Adebowale K O. An assessment of changes in thermal and physicochemical parameter sofjack bean (Canavaliaensiformis) starch following hydrothermal modifications [J]. European Food Research Technology, 2005, 221: 631 - 638.
- [25] Englyst H N, Kingman S, Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46: 33 - 50.
- [26] Shin S I, et al. Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non - pasted granular sweet potato starch [J]. Starch/Stärke, 2005, 57: 421 - 430.
- [27] Niba L L. Processing effects on susceptibility of starch to digestion in some dietary starch sources [J]. I nternational Journal of Food Sciences and Nutrition, 2003, 54: 97 - 109.
- [28] 高群玉,武俊超,李素玲. 湿热处理对不同直链含量的玉米淀粉性质的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2011,39(9):1 - 6.
- [29] Jayakody L, Hoover R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins—A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 691 - 703.
- [30] Suzuki A, Sekiya S. Application of heat - moisture treated starch, “dericaster” to food materials; The application to pouch packed and canned foods [J]. Food Chemicals, 1994, 10: 67 - 73.
- [31] Suzuki A, Sekiya S. Application of heat - moisture treated starch, “derica star” to food materials; The application to fillings [J]. Food Chemicals, 1994b, 10: 93 - 98. ㊞