

陈海华教授主持“淀粉改性和品质改善”特约专栏文章之一

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.05.006

陈海华, 栾茜玉, 王雨生. 热处理改性淀粉的理化性质、结构和消化特性的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(5): 114-122.

CHEN H H, LUAN Q Y, WANG Y S. Research progress of heat treatment on physicochemical, structural and digestive properties of starch[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(5): 114-122.

# 热处理改性淀粉的理化性质、结构和消化特性的研究进展

陈海华<sup>1,2</sup>, 栾茜玉<sup>1</sup>, 王雨生<sup>1,3</sup>✉

- (1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109;
2. 青岛农业大学 巴瑟斯未来农业科技学院, 山东 青岛 266109;
3. 青岛农业大学学报 编辑部, 山东 青岛 266109)

**摘要:** 热处理改性淀粉具有操作简单、污染少、产品安全性高的优点, 是最常用的淀粉物理改性方法。主要总结了干热处理、湿热处理和糊化处理对淀粉理化性质、结构性质和消化性质的影响, 也总结了添加亲水胶体辅助热处理和多种热处理方法联合处理对淀粉理化性质及消化性质的影响。研究发现热处理改性能够提高淀粉热稳定性和抗消化能力。热处理改性对淀粉性质的影响与热处理改性方式、淀粉种类和来源有关, 其中湿热处理和糊化处理过程水分含量较高, 能使淀粉的溶胀力和溶解度发生显著改变。三种热处理方法均能够改变淀粉相对结晶度, 湿热处理还能改变淀粉的结晶晶型。除糊化处理外, 干热处理和湿热处理均能改变淀粉颗粒结构。添加亲水胶体辅助热处理或热处理方法联合处理能增强热处理改性对淀粉理化性质和消化性质的影响。这为热处理改性淀粉的进一步研究及应用提供参考。

**关键词:** 干热处理; 湿热处理; 糊化处理; 淀粉; 联合热处理; 亲水胶体

**中图分类号:** TS231   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1007-7561(2022)05-0114-09

**网络首发时间:** 2022-08-31 17:07:11

**网络首发地址:** <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20220831.1501.002.html>

## Research Progress of Heat Treatment on Physicochemical, Structural and Digestive Properties of Starch

CHEN Hai-hua<sup>1,2</sup>, LUAN Qian-yu<sup>1</sup>, WANG Yu-sheng<sup>1,3</sup>✉

- (1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China;
2. Barthurst Future Agri-Tech Institute of Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China;
3. Editorial Department, Journal of Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China)

**收稿日期:** 2022-06-26

**基金项目:** 日照市创新领军人才(团队)(日政字[2021]64号); 山东省自然科学基金项目(ZR2016CM17); 青岛农业大学研究生创新立项(QNYCX20029)

**Supported by:** Innovation leader talent (team) of Rizhao City (No. 2021-64); Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2016CM17); Qingdao Agricultural University Postgraduate Creative Education Program (No. QNYCX20029)

**作者简介:** 陈海华, 女, 1973年出生, 博士, 教授, 研究方向为食品化学。E-mail: haihchen@163.com. 本专栏背景及作者介绍详见PC21-22.

**通讯作者:** 王雨生, 男, 1979年出生, 硕士, 副教授, 研究方向为农产品加工及贮藏。E-mail: dawangyusheng@126.com.

**Abstract:** Heat treatment is the most commonly used physical modification method for starch, which shows advantage of simple operation, low pollution and high safety. The present work mainly summarized the effects of dry heat treatment, heat moisture treatment and annealing on physicochemical, structural and digestive properties of starch. Meanwhile, effects of heat treatment combined with hydrocolloid as well as combination of multiple heat treatments on physicochemical and digestive properties of starch were also introduced. As shown in the previous literature, heat treatment modification improved the thermal stability and anti-digestion properties of starch. Effects of heat treatment modification on starch properties were influenced by the kinds of heat treatment modification as well as the types and sources of starches. Due to high moisture content during the process of heat moisture treatment and annealing, swelling power and solubility of starches were remarkably changed. These three heat treatments could change the relatively crystallinity of starch. Moreover, heat moisture treatment could alter the crystalline patterns of starches. Except for annealing, both of dry heat treatment and heat moisture treatment changed the structure of starch particles. Both heat treatment combined with hydrocolloid and combination of multiple heat treatments enhanced physicochemical and digestive properties of heat-treated starches. Purpose of the present work could provide useful information for further research and application of heat-treated starches.

**Key words:** dry heat treatment; heat moisture treatment; annealing; starch; combination of multiple heat treatments; hydrocolloid

淀粉是一种广泛分布于自然界的天然高分子碳水化合物。淀粉具有可再生性、可生物降解性、价格低廉等优点,可作为胶黏剂、增稠剂及稳定剂等广泛应用于食品、造纸、纺织、医药等领域,生产高强度纤维、透明薄膜等<sup>[1]</sup>。2019年,我国淀粉消费量达到2 660万t。但天然淀粉存在溶解度低、热稳定性差、易回生等缺陷,限制了淀粉的应用。工业上常对淀粉进行物理改性、化学改性或生物改性,解决淀粉的上述缺陷,扩大淀粉的应用范围。其中化学改性过程复杂、耗时长,需要引入化学试剂,存在安全性问题<sup>[2]</sup>;酶法改性具有反应条件温和、不会造成环境污染等优点,但能有效改性淀粉的酶种类少,影响了淀粉酶法改性的应用<sup>[3]</sup>。物理改性具有工艺简单、易操作、无污染、产品安全性高等优点,已成为国内外淀粉改性方法的研究热点。热处理是最常用的一种物理改性方法,处理过程中仅涉及水和热,不会造成环境污染。热处理能够改善淀粉的糊化性质、热性质、颗粒结构以及抗消化能力,常用于高温灭菌食品和抗性淀粉的生产。

热处理的方式很多,根据处理的水分含量可分为干热处理(dry heat treatment, DHT)、湿热处理(heat moisture treatment, HMT)和韧化处

理(annealing, ANN)<sup>[4-5]</sup>。其中根据处理压力不同,湿热处理又可分为常压湿热处理和高压湿热(pressure-heating treatment, PHT)处理,高压湿热处理也称为压热处理<sup>[6]</sup>。以前的大部分研究主要集中于淀粉热处理条件的筛选,重点研究热处理条件对淀粉糊化特性、溶解度及结晶结构的影响。随着科学技术的不断发展,研究者主要开展热处理改性方法对淀粉颗粒形貌和消化性能的研究,同时对热处理方法联合处理和添加亲水胶体辅助热处理改性研究的较多。通过热处理能够改善淀粉的理化性能、提高抗性淀粉得率,扩大淀粉的应用范围。本文主要总结了热处理方式对淀粉的糊化性质、热性质、颗粒结构和抗消化能力等方面的影响,同时介绍添加物辅助热处理和热处理方式联合处理对淀粉理化性质的影响,期为淀粉热改性方法的选择和应用提供信息参考。

## 1 干热处理

DHT通常指水分含量低于10%、加热温度为100~200℃的一种热处理方式<sup>[7-8]</sup>。DHT能改变淀粉的糊化性能、持水能力和结晶结构<sup>[9]</sup>。

### 1.1 理化特性

DHT能够提升淀粉黏度,降低糊化温度。Qiu

等<sup>[10]</sup>发现 DHT 后糯米淀粉的峰值黏度、谷值黏度、末值黏度和崩解值显著增加,回生值没有显著变化;随干热处理时间的延长,糯米淀粉的峰值黏度增加。Ji 等<sup>[11]</sup>发现 DHT 后玉米淀粉的黏度上升。这可能是 DHT 过程中淀粉水分散失,淀粉链结构重排,导致淀粉糊化特性改变<sup>[10-11]</sup>。Chandanasree 等<sup>[8]</sup>发现 DHT 使木薯淀粉的糊化起始温度、糊化峰值温度、糊化终止温度和糊化焓均降低,且随加热时间延长,糊化终止温度和糊化焓下降。Ji 等<sup>[11]</sup>发现 DHT 后玉米淀粉的糊化起始温度、峰值温度、终止温度和糊化焓均降低。Li 等<sup>[12]</sup>发现 DHT 使蜡质大米淀粉的起始温度、峰值温度和终止温度均降低,但糊化焓上升。糊化温度降低可能是 DHT 使淀粉颗粒结构被破坏<sup>[11]</sup>。糊化焓的变化可能与淀粉种类有关,DHT 使淀粉颗粒结构被破坏,糊化焓降低;DHT 引起淀粉颗粒非结晶区变化,导致淀粉相对结晶度升高,则糊化焓增加<sup>[12]</sup>。

### 1.2 结构性质

DHT 主要导致淀粉非结晶区发生变化,但结晶度的变化取决于干热处理条件和淀粉来源。Ji 等<sup>[11]</sup>发现经 DHT 后玉米淀粉的 X-ray 衍射图没有改变,未出现新峰,但玉米淀粉的相对结晶度降低。Sun 等<sup>[13]</sup>发现经干热处理后小米淀粉的相对结晶度显著降低,且随着干热时间的延长而降低,从 41% 下降到 36%,而 X-ray 衍射图没有发生变化。相对结晶度降低可能是与干热处理引起淀粉无定形区发生部分重排、结晶区的完美程度被破坏以及部分熔融有关,淀粉颗粒的相对结晶度降低也是导致糊化焓降低的原因<sup>[13]</sup>。也有研究发现干热处理能导致淀粉的相对结晶度增加。Qiu 等<sup>[10]</sup>报道干热处理后糯米淀粉的结晶度从 33% 增加到 35%,可能是干热处理使淀粉分子长链断开,形成新的结晶或再结晶形成完美小晶体区域。

DHT 可以改变淀粉颗粒的大小或形状。Gul 等<sup>[14]</sup>通过扫描电镜观察发现 DHT 荸荠淀粉没有形成团簇结构,但淀粉颗粒表面的光滑度降低,并产生裂纹。Chandanasree 等<sup>[8]</sup>却发现 DHT 后淀粉形成团簇结构并发生聚集,淀粉颗粒表面失去

光滑性,且长时间干热处理会导致表面裂纹的消失。Qiu 等<sup>[10]</sup>发现 DHT 糯米淀粉形成很多小团块。Sun 等<sup>[15]</sup>发现与天然淀粉相比,DHT 后的淀粉形成更多的小孔。淀粉颗粒形貌的改变可能是 DHT 促进直链淀粉渗漏,导致颗粒表面产生裂纹,且 DHT 过程中表面淀粉糊化,形成黏液,引起淀粉颗粒团聚<sup>[8]</sup>。

### 1.3 亲水胶体辅助 DHT 处理

添加离子胶或小分子物质(如赖氨酸)能够增强 DHT 对淀粉理化特性的影响。Chandanasree 等<sup>[8]</sup>发现木薯淀粉中添加海藻酸钠和羧甲基纤维素辅助 DHT,达到峰值黏度所需时间和糊化温度均降低,峰值黏度和末值黏度均增加。这可能是加热促进淀粉颗粒结构破坏,促进亲水胶体与糊化淀粉之间相互作用,亲水胶体在淀粉颗粒表面形成水化膜,促进淀粉溶胀,黏度增加<sup>[8]</sup>。Sun 等<sup>[15]</sup>发现离子胶辅助 DHT 处理马铃薯淀粉,淀粉糊化的起始温度、峰值温度和终止温度显著降低。他们认为可能是淀粉与离子胶所带电荷相互作用,抑制淀粉糊化,降低糊化温度和糊化焓<sup>[8]</sup>。糊化焓降低也可能是淀粉糊化过程中,离子胶不会吸热熔化,从而使糊化焓值降低<sup>[12]</sup>。但 Li 等<sup>[12]</sup>发现与单 DHT 淀粉相比,黄原胶辅助 DHT 处理的蜡质大米淀粉的糊化峰值温度和终止温度均上升,而糊化焓下降,他们认为淀粉糊化终止温度降低可能是黄原胶对水分子的固定化导致<sup>[12]</sup>。

Ji 等<sup>[11]</sup>发现与单 DHT 玉米淀粉相比,赖氨酸辅助 DHT 处理的玉米淀粉糊化起始温度和终止温度无显著变化,而糊化峰值温度升高,糊化焓和相对结晶度降低。这可能是淀粉与赖氨酸之间存在弱的静电相互作用,DHT 也能影响赖氨酸的羧基与淀粉的羟基之间的交联,使淀粉发生酯化反应,导致淀粉糊化性能发生变化<sup>[11]</sup>。

### 1.4 热处理方法联合 DHT 处理

除单一 DHT 外,重复 DHT 和连续 DHT 也是常用的干热处理方式,均影响淀粉的理化特性。Gou 等<sup>[16]</sup>发现经过连续 DHT 或重复 DHT 后,甘薯淀粉 A-型结晶类型没有发生变化;但连续 DHT 后,甘薯淀粉的相对结晶度、溶解度、膨胀率、

透光率和糊化温度显著高于重复 DHT 淀粉, 而糊化黏度和抗消化能力则低于重复 DHT 淀粉。Liang 等<sup>[17]</sup>发现连续 DHT 和重复 DHT 没有改变绿豆淀粉 C-型结晶结构, 两种 DHT 均使绿豆淀粉的膨胀力和黏度降低, 慢消化淀粉和抗性淀粉的含量略有增加, 但重复 DHT 对淀粉理化性质的影响要强于连续 DHT; 重复 DHT 后, 绿豆淀粉的相对结晶度低于天然绿豆淀粉和连续 DHT 绿豆淀粉。Zou 等<sup>[18]</sup>发现重复 DHT 和连续 DHT 导致蜡质玉米淀粉颗粒表面明显被破坏, 聚集呈块状结构, 但未改变淀粉的 A-型结晶结构, 两种热处理淀粉的黏度和糊化温度均低于天然蜡质玉米淀粉, 重复 DHT 蜡质玉米淀粉的结晶度、透光率、溶解度和溶胀力均低于连续 DHT 淀粉。重复 DHT 和连续 DHT 对淀粉理化特性的不同影响可能是重复 DHT 主要破坏了淀粉内部结构, 且冷却过程能抑制淀粉分子重排、加速淀粉颗粒破坏, 而连续 DHT 则可能破坏淀粉颗粒表面结构<sup>[8,16]</sup>。

## 2 湿热处理

湿热处理是指在高于淀粉糊化温度 (90~120 °C)、且水分含量低于 35% 的条件下对淀粉进行处理的一种方式。根据处理压力不同可以分为常压湿热处理 (HMT) 和高压湿热处理 (PHT)。湿热处理能促进淀粉聚合物链相互作用, 导致结晶结构破坏、无定形区的双螺旋结构解聚<sup>[19]</sup>, 提高慢消化淀粉和抗消化淀粉<sup>[20-21]</sup>。很多因素影响湿热处理淀粉的性质, 如淀粉来源、直链淀粉与支链淀粉的比例、处理条件等。

### 2.1 常压湿热处理

#### 2.1.1 理化特性

HMT 对淀粉理化特性有显著影响。Sun 等<sup>[22]</sup>发现 HMT 使玉米淀粉和马铃薯淀粉的糊化温度降低, 豌豆淀粉的峰值黏度、末值黏度、崩解值和回生值均下降。Sharma 等<sup>[23]</sup>发现 HMT 珍珠粟米淀粉糊化温度随 HMT 水分含量的增加而升高, 而峰值黏度、末值黏度、崩解值和回生值则随 HMT 水分含量的增加而降低, 他们认为黏度降低可能与 HMT 后淀粉颗粒肿胀度降低、直链淀粉

降解以及淀粉链分子间和分子内氢键作用增强有关。Alimi 等<sup>[24]</sup>发现 HMT 香蕉淀粉和 HMT 芭蕉淀粉的峰值黏度和崩解值均降低, 且到达峰值黏度所需时间增加; 香蕉淀粉的回生值降低, 而芭蕉淀粉的回生值升高。You 等<sup>[25]</sup>发现 HMT 使发芽糙米淀粉的糊化温度和峰值黏度升高, 他们认为黏度增加可能是 HMT 导致淀粉链降解, 并重新排列形成新结晶, 引起相对结晶度增加<sup>[25]</sup>。HMT 能使淀粉的糊化起始温度、峰值温度和终止温度均上升。Klein 等<sup>[26]</sup>发现 HMT 提高了大米淀粉和木薯淀粉的糊化起始温度、峰值温度和终止温度。Singh 等<sup>[27]</sup>发现 HMT 高粱淀粉的糊化起始温度、峰值温度和终止温度高于天然高粱淀粉, 且随处理时间延长而升高。You 等<sup>[25]</sup>发现 HMT 使发芽糙米淀粉的糊化起始温度、峰值温度、终止温度均上升, 糊化焓下降。糊化温度升高可能是 HMT 使淀粉颗粒结晶区和非结晶区之间耦合力、直链淀粉-直链淀粉和直链淀粉-脂质相互作用发生改变, 导致非结晶区重排, 淀粉颗粒晶体结构改善, 淀粉热稳定性提高<sup>[26-27]</sup>。淀粉糊化焓降低可能是 HMT 导致维持双螺旋结构的氢键被破坏<sup>[25]</sup>。

HMT 对淀粉膨胀力有显著影响。Senanayake 等<sup>[5]</sup>发现 HMT 甘薯淀粉的膨胀力和水溶性指数均显著高于天然淀粉。但 Sharma 等<sup>[23]</sup>发现 HMT 高粱淀粉的膨胀力低于未处理的高粱淀粉。这可能是淀粉品种不同, 其支链淀粉和直链淀粉含量不同, 导致 HMT 对淀粉的溶胀度影响不同。Klein 等<sup>[26]</sup>发现大米淀粉和木薯淀粉的膨胀力随着 HMT 温度的升高而降低。Olu-Owolabi 等<sup>[28]</sup>发现 HMT 大米淀粉的膨胀力随 HMT 水分含量增加而降低。Pinto 等<sup>[29]</sup>发现 HMT 淀粉膨胀力和溶解度降低, 且随 HMT 水分含量增加, 淀粉溶解度降低。这可能是 HMT 过程中水分含量增加, 导致淀粉颗粒内部结构重排, 使直链淀粉与支链淀粉之间相互作用增强, 且淀粉侧链能形成更有序的双螺旋结构, 限制了淀粉颗粒的水化<sup>[23, 24, 26, 28]</sup>。

#### 2.1.2 结构性质

HMT 能影响淀粉结晶晶型和相对结晶度。Alimi 等<sup>[24]</sup>发现 HMT 使香蕉淀粉结晶晶型由 B-

型变为 C-型。但 Sun 等<sup>[22]</sup>发现 HMT 玉米淀粉与天然玉米淀粉相比,淀粉结晶晶型没有明显变化。Lacerda 等<sup>[30]</sup>发现与未处理的鳄梨淀粉相比, HMT 鳄梨淀粉的相对结晶度降低,且随 HMT 水分含量的升高而降低。Andrade 等<sup>[20]</sup>也发现 HMT 木薯淀粉的相对结晶度与 HMT 水分含量呈反比。这可能是 HMT 过程中高温或高湿导致淀粉部分凝胶化,破坏了淀粉晶体结构或改变了晶体排列<sup>[30]</sup>。

HMT 能够改变部分种类淀粉的颗粒形态。Alimi 等<sup>[24]</sup>发现 HMT 没有破坏香蕉淀粉颗粒形貌,但引起淀粉颗粒团聚。Singh 等<sup>[27]</sup>发现 HMT 高粱淀粉颗粒的尺寸低于天然淀粉,呈面团状结构。Sharma 等<sup>[23]</sup>发现水分含量为 30%时, HMT 导致珍珠粟米淀粉颗粒表面出现凹痕。这可能是 HMT 温度较高,导致淀粉表面糊化,且随水分含量增加,淀粉糊化程度增强,引起淀粉颗粒团聚,或导致淀粉颗粒表面出现凹痕。然而, Li 等<sup>[31]</sup>发现 HMT 没有改变绿豆淀粉的颗粒形状,经 HMT 后淀粉颗粒仍保持完整。

### 2.1.3 消化性质

HMT 能够增加抗性淀粉的含量。Wang 等<sup>[32]</sup>发现与未处理玉米淀粉相比, HMT 玉米淀粉的快速消化淀粉(RDS)含量下降,慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)含量增加。Hung 等<sup>[21]</sup>发现与未处理大米淀粉相比, HMT 大米淀粉 RDS 含量均下降, RS 含量增加,但 SDS 含量变化与直链淀粉含量有关。这可能是 HMT 引起淀粉分子链降解,使淀粉超分子结构重组,形成致密的淀粉结晶, RDS 和 RS 含量增加<sup>[32]</sup>。

### 2.1.4 亲水胶体辅助 HMT 处理

添加离子胶能够增强 HMT 对淀粉理化性质的影响。Wang 等<sup>[33]</sup>发现与单一 HMT 相比,海藻酸钠辅助 HMT 处理能显著提高玉米淀粉的糊化温度和相对结晶度,降低玉米淀粉的糊化黏度和回生值,但不改变淀粉晶型。Zhou 等<sup>[34]</sup>发现与单一 HMT 淀粉相比,亲水胶体辅助 HMT 处理能降低淀粉的峰值黏度、相对结晶度和消化率,提高淀粉的糊化焓,但不改变淀粉 A-型结晶结构。糊化焓升高和相对结晶度降低可能是 HMT 过程中,淀粉分子链和亲水胶体相互作用,破坏了天然淀

粉的部分结构,形成更致密的新结构,热稳定性增加<sup>[33-34]</sup>。消化率降低可能是淀粉分子链和亲水胶体相互作用,部分淀粉颗粒发生聚集,形成大尺寸聚集体,影响淀粉的消化率<sup>[34]</sup>。

### 2.1.5 HMT 与其他热处理方法联合处理

此外,有研究者发现多次 HMT 或 ANN-HMT 联合处理对淀粉理化性质的影响明显大于单一 HMT。Klein 等<sup>[26]</sup>发现双 HMT 淀粉的糊化峰值温度高于单一 HMT 淀粉,可能是双 HMT 能产生更多的抗性淀粉,提高淀粉的糊化峰值温度。唐玮泽等<sup>[35]</sup>发现随 HMT 次数增加,大米淀粉的膨胀力、溶解度、黏度、回生值、衰减值和糊化焓均降低,糊化温度和相对结晶度则升高,多次 HMT 使淀粉颗粒形成新的团状结构。Bian 等<sup>[36]</sup>发现与单 HMT 大米淀粉或单 ANN 大米淀粉相比, ANN-HMT 联合处理能使大米淀粉的热性能、峰值黏度、回生值、崩解值和末值黏度明显升高,但糊化温度明显降低。这可能是 ANN-HMT 联合处理使直链淀粉和支链淀粉分子之间相互作用增强,热稳定性提高,且 ANN 后形成部分完美微晶结构再经 HMT 可能会被破坏。

## 2.2 压热处理

PMT 是指在过量水分、高温、高压条件下处理淀粉的一种物理改性方法。PMT 能使淀粉颗粒破裂,淀粉充分糊化,冷却过程中淀粉链之间通过氢键作用形成新结晶,稳定性提高。通常, PMT 用于制备抗性淀粉。李翠莲等<sup>[37]</sup>、杨光等<sup>[38]</sup>发现 PMT 温度、时间、水分均影响大米抗性淀粉和玉米抗性淀粉含量, PMT 温度、时间、水分过高或过低都会阻碍抗性淀粉生成。王雨生等<sup>[39]</sup>发现 PMT 使普通玉米淀粉的热稳定性增强,黏度和凝胶硬度降低,抗性淀粉含量增加,淀粉晶体结构由 A-型变为 V-型。这可能是淀粉完全糊化需要足够高的温度,淀粉颗粒结构才能完全破坏,释放出直链淀粉分子,促进抗性淀粉的形成;但温度过高或处理时间过长则可能导致淀粉过度降解,淀粉聚合度降低,阻碍抗性淀粉的形成<sup>[37-38]</sup>。

## 3 韧化处理

韧化处理(ANN)是指在过量水分(>60%)

或中等水分(40%~55%),高于玻璃化转变温度、但低于糊化温度之间对淀粉进行处理的一种物理改性方法<sup>[36]</sup>。ANN 不破坏淀粉颗粒结构,但能改变淀粉的理化性质<sup>[36]</sup>。ANN 能促进淀粉链之间相互作用,使淀粉分子结构和支链淀粉双螺旋结构重组,提高淀粉结晶完美度,改善淀粉的物化性能<sup>[40]</sup>。

### 3.1 理化特性

ANN 影响淀粉理化特性,提高淀粉的热稳定性。Yadav 等<sup>[41]</sup>发现 ANN 能降低菱角淀粉的峰值黏度、热糊黏度、冷糊黏度、崩解值和回生值,提高淀粉糊化温度和糊化焓。Song 等<sup>[42]</sup>发现 ANN 使甘薯淀粉的糊化温度升高,峰值黏度和回生值下降。ANN 甘薯淀粉的末值黏度随甘薯品种不同而发生变化。除商品甘薯淀粉外,其余品种的甘薯淀粉糊化焓均下降,Jyothi 等<sup>[43]</sup>发现 ANN 使木薯淀粉、甘薯淀粉、竹芋淀粉的糊化温度均升高,提高甘薯淀粉和竹芋淀粉的峰值黏度以及木薯淀粉和甘薯淀粉的糊化焓,而降低木薯淀粉的峰值黏度。这可能是 ANN 使淀粉分子链之间相互作用增强,淀粉颗粒膨胀力和渗漏直链淀粉含量降低,导致淀粉糊化温度升高,黏度下降<sup>[30,32]</sup>。糊化焓降低可能是 ANN 过程中,支链淀粉的双螺旋结构受到破坏<sup>[42]</sup>。而糊化焓升高可能是 ANN 使淀粉结晶结构更完美<sup>[41]</sup>。ANN 对淀粉糊化焓的影响也与 ANN 处理条件和淀粉种类有关<sup>[42]</sup>。

ANN 能降低淀粉膨胀力和溶解度。Simsek 等<sup>[44]</sup>发现与未处理黑豆淀粉相比,ANN 黑豆淀粉膨胀力明显降低。Osundahunsi 等<sup>[45]</sup>发现随 ANN 时间延长,木薯淀粉溶解度下降;而随着 ANN 温度增加,木薯淀粉的膨胀力上升。Yadav 等<sup>[41]</sup>发现 ANN 菱角淀粉的膨胀力低于未处理板栗淀粉,但随 ANN 温度升高,淀粉膨胀力增加。这可能是 ANN 过程中,淀粉结晶区和无定形区之间的相互作用以及直链淀粉之间或直链淀粉与支链淀粉之间的相互作用增强,促使无定形区的直链淀粉链形成双螺旋,结构更加致密,限制了淀粉吸水膨胀<sup>[41,45]</sup>。

### 3.2 结构性质

ANN 不改变淀粉结晶晶型,但影响淀粉相对

结晶度。Liu 等<sup>[46]</sup>发现 ANN 没有改变苦荞淀粉和高粱淀粉结晶类型,但淀粉相对结晶度增加。Sun 等<sup>[15]</sup>发现 ANN 没有改变香蕉淀粉的 B-型结晶结构。Bian 等<sup>[36]</sup>发现 ANN 没有改变糙米淀粉的 A-型结晶结构和相对结晶度。Song 等<sup>[42]</sup>发现 ANN 没有改变甘薯淀粉的 C-型结晶结构,但 ANN 甘薯淀粉的相对结晶度随品种不同而变化。Rocha 等<sup>[47]</sup>发现 ANN 没有改变玉米淀粉和蜡质玉米淀粉的 A-型结晶结构。这可能是 ANN 温度较低,没有引起淀粉双螺旋结构的熔融,因而不改变淀粉的结晶类型<sup>[47]</sup>。但 ANN 能促使淀粉颗粒形成新的结晶,改善晶体的完美程度,提高淀粉的相对结晶度<sup>[42,46]</sup>。

### 3.3 消化性质

ANN 能增强淀粉的抗消化能力。Hung 等<sup>[21]</sup>发现 ANN 能增强大米淀粉的抗消化能力,提高 SDS 和 RS 含量。Liu 等<sup>[46]</sup>发现 ANN 使苦荞淀粉和高粱淀粉的 RDS 含量下降,SDS 和 RS 含量增加。Chung 等<sup>[48]</sup>报道 ANN 使发芽糙米 RDS 含量降低,RS 含量增加。这可能是 ANN 温度低于淀粉的糊化温度,淀粉未发生糊化,而且 ANN 能增强直链淀粉之间以及直链淀粉-支链淀粉之间相互作用,引起淀粉分子链重排,结晶度增加,从而使淀粉抗消化能力增强<sup>[21,48]</sup>。

### 3.4 ANN 与其他热处理方法联合处理

与单一 ANN 相比,ANN 联合处理能进一步提高淀粉的抗消化能力和热稳定性。Chi 等<sup>[49]</sup>发现与单 DHT 或单 ANN 淀粉相比,DHT-ANN 联合处理的玉米淀粉和马铃薯淀粉抗消化能力增强,可能是 DHT 降低淀粉分子量,能产生合适链长的小分子淀粉,在 ANN 过程中更容易重排,双螺旋有序结构增加。Bian 等<sup>[36]</sup>发现与单 HMT 或单 ANN 淀粉相比,HMT-ANN 联合处理的大米淀粉的抗消化能力增强,血糖水平降低;与 ANN-HMT 联合处理相比,HMT-ANN 联合处理大米淀粉有更高的糊化温度、糊化焓、相对结晶度。这可能是热处理过程中直链淀粉和支链淀粉之间相互作用增强,且经 HMT 破坏的淀粉晶体结构,再经 ANN 时得到改善,热稳定性增加<sup>[36,49]</sup>。

## 4 结论与展望

热处理改性淀粉具有操作简单、安全无污染等优点,受到国内外学者的广泛关注。根据处理过程中水分含量不同,可分为干热处理、湿热处理和糊化处理。不同热处理改性方式对淀粉性质的影响不同。研究发现热处理改性能提高淀粉的热稳定性和抗消化能力,改变淀粉相对结晶度,这可能是热处理能促进淀粉分子结构的重排,增加淀粉链之间的相互作用导致的。除此之外,亲水胶体辅助热处理能增强单一热处理对淀粉性能的影响。

尽管热处理改性淀粉的研究较多,但热处理改性淀粉的机理仍需深入研究。热处理过程中,食品中存在的其他组分与淀粉的相互作用、这些相互作用对淀粉理化性质和食品品质的影响、热处理改性淀粉的应用等也有待进一步研究。亲水胶体种类和添加方式对热处理改性淀粉理化性质和消化性质的影响及机理、添加同一种类亲水胶体对不同热处理改性方法的影响及机理;不同热处理联合对淀粉理化性质、结构性能和消化性质的影响仍需深入研究。

### 参考文献:

- [1] YOU S Y, OH S K, KIM H S, et al. Influence of molecular structure on physicochemical properties and digestibility of normal rice starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 77: 375-382.
- [2] 李尧尧. 红薯淀粉改性及其在面条中的应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.  
LI Y Y. The study of sweet potato starch modification and application of modified starch in noodles[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [3] 翟一潭, 柏玉香, 李晓晓, 等. 酶法改性淀粉颗粒的研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(7): 319-328.  
ZHAI Y T, BAI Y X, LI X X, et al. Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of enzyme modified starch: a review[J]. *Food Science*, 2021, 42(7): 319-328.
- [4] 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(3): 691-703.
- [5] SENANAYAKE S, GUNARATNE A, RANAWEERA K, et al. Effect of heat moisture treatment conditions on swelling power and water soluble index of different cultivars of sweet potato (*Ipomea batatas* (L). Lam) starch[J]. *ISRN Agronomy*, 2013, 2013: e502457.
- [6] 刘灿召, 杨光, 周盛敏, 等. 热液处理淀粉的研究现状[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(1): 154-158.  
LIU C Z, YANG G, ZHOU S M, et al. Hydrothermal treatment of starch-a review[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2009, 24(1): 154-158.
- [7] BUCSELLA B, TAKÁCS Á, VIZER V, et al. Comparison of the effects of different heat treatment processes on rheological properties of cake and bread wheat flours[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 990-996.
- [8] CHANDANASREE D, GUL K, RIAR C S. Effect of hydrocolloids and dry heat modification on physicochemical, thermal, pasting and morphological characteristics of cassava (*Manihot esculenta*) starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52(1): 175-182.
- [9] VAN ROOYEN J, SIMSEK S, OYEYINKA S A, et al. Holistic view of starch chemistry, structure and functionality in dry heat-treated whole wheat kernels and flour[J]. *Foods*, 2022, 11(2): e207.
- [10] QIU C, CAO J M, XIONG L, et al. Differences in physicochemical, morphological, and structural properties between rice starch and rice flour modified by dry heat treatment[J]. *Starch/Stärke*, 2015, 67(9-10): 756-764.
- [11] JI Y, YU J C, XU Y B, et al. Impact of dry heating on physicochemical properties of corn starch and lysine mixture[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 91: 872-876.
- [12] LI Y, ZHANG H E, SHOEMAKER C F, et al. Effect of dry heat treatment with xanthan on waxy rice starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1647-1652.
- [13] SUN Q J, GONG M, LI Y, et al. Effect of dry heat treatment on the physicochemical properties and structure of proso millet flour and starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 128-134.
- [14] GUL K, RIAR C S, BALA A, et al. Effect of ionic gums and dry heating on physicochemical, morphological, thermal and pasting properties of water chestnut starch[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(1): 348-355.
- [15] SUN Q J, SI F M, XIONG L, et al. Effect of dry heating with ionic gums on physicochemical properties of starch[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3-4): 1421-1425.
- [16] GOU M, WU H, SALEH A S M, et al. Effects of repeated and continuous dry heat treatments on properties of sweet potato starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129: 869-877.
- [17] LIANG S Y, SU C Y, SALEH A S M, et al. Repeated and continuous dry heat treatments induce changes in physicochemical and digestive properties of mung bean starch[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2021, 45: e15281.

- [18] ZOU J, XU M J, TIAN J, et al. Impact of continuous and repeated dry heating treatments on the physicochemical and structural properties of waxy corn starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 379-385.
- [19] GUNARATNE A, HOOVER R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(4): 425-437.
- [20] ANDRADE M M P, de OLIVEIRA C S, COLMAN T A D, et al. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(3): 2115-2122.
- [21] HUNG P V, CHAU H T, PHI N T L. *In vitro* digestibility and *in vivo* glucose response of native and physically modified rice starches varying amylose contents[J]. *Food Chemistry*, 2016, 191: 74-80.
- [22] SUN Q J, ZHU X L, SI F M, et al. Effect of acid hydrolysis combined with heat moisture treatment on structure and physicochemical properties of corn starch[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(1): 375-382.
- [23] SHARMA M, YADAV D N, SINGH A K, et al. Effect of heat-moisture treatment on resistant starch content as well as heat and shear stability of pearl millet starch[J]. *Agricultural Research*, 2015, 4(4): 411-419.
- [24] ALIM I B A, WORKNEH T S, OKE M O. Effect of hydrothermal modifications on the functional, pasting and morphological properties of South African cooking banana and plantain[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2016, 14(3): 489-495.
- [25] YOU S Y, OH S G, HAN H M, et al. Impact of germination on the structures and *in vitro* digestibility of starch from waxy brown rice[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82: 863-870.
- [26] KLEIN B, PINTO V Z, VANIER N L, et al. Effect of single and dual heat - moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhao starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1578-1584.
- [27] SINGH H, CHANG Y H, LIN J H, et al. Influence of heat-moisture treatment and annealing on functional properties of sorghum starch[J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 2949-2954.
- [28] OLU-OWOLABI B I, AFOLABI T A, ADEBOWALE K O. Effect of heat moisture treatment on the functional and tableting properties of corn starch[J]. *International Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2016, 5(1): 1-13.
- [29] PINTO V Z, VANIER N L, KLEIN B, et al. Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch[J]. *Starch/Stärke*, 2012, 64(11): 855-863.
- [30] LACERDA L G, da SILVA CARVALHO FILHO M A, BAUAB T, et al. The effects of heat-moisture treatment on avocado starch granules[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(1): 387-393.
- [31] LI S L, WARD R, GAO Q Y. Effect of heat-moisture treatment on the formation and physicochemical properties of resistant starch from mung bean (*Phaseolus radiatus*) starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(7): 1702-1709.
- [32] 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: 1-8.
- [33] WANG Y S, MEI X W, CHEN H H, et al. Effect of heat moisture treatment combined with sodium alginate on physicochemical properties of normal corn starch[J]. *Food Science*, 2019, 40(23): 34-43.
- [34] ZHOU S, HONG Y, GU Z B, et al. Effect of heat-moisture treatment on the *in vitro* digestibility and physicochemical properties of starch-hydrocolloid complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 104: e105736.
- [35] 唐玮泽, 肖华西, 唐倩, 等. 多次湿热处理对大米淀粉结构和性质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(10): 77-83.
- TANG W Z, XIAO H X, TANG Q, et al. Effect of multiple heat-moisture treatment on structure and properties of rice starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2020, 35(10): 77-83.
- [36] BIAN L L, CHUNG H J. Molecular structure and physicochemical properties of starch isolated from hydrothermally treated brown rice flour[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 345-352.
- [37] 李翠莲, 方北曙, 黄小玲. 大米抗性淀粉压热处理制备工艺的研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(5): 30-33.
- LI C L, FANG B S, HUANG X L. Preparation of rice resistant starch by pressure - heating treatment[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(5): 30-33.
- [38] 杨光, 丁霄霖. 压热处理对抗性淀粉形成的影响[J]. *中国粮油学报*, 2001, 16(3): 45-47.
- YANG G, DING X L. Effects of autoclaving treatment on formation of resistant starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2001, 16(3): 45-47.
- [39] 王雨生, 徐彭聪, 陈海华, 等. 压热协同海藻酸钠处理对普通玉米淀粉糊化性质和晶体结构的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(11): 113-118.
- WANG Y S, XU P C, CHEN H H, et al. Effect of autoclaving combined with sodium alginate on pasting properties and crystal structure of common corn starch[J]. *Food Science*, 2018, 39(11): 113-118.
- [40] ZAVAREZE E d R, DIAS A R G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 317-328.
- [41] YADAV B S, GULERIA P, YADAV R B. Hydrothermal modification of Indian water chestnut starch: Influence of heat-moisture treatment and annealing on the physicochemical, gelatinization and pasting characteristics[J]. *LWT - Food*



- Science and Technology, 2013, 53(1): 211-217.
- [42] SONG H Y, LEE S Y, CHOI S J, et al. Digestibility and physicochemical properties of granular sweet potato starch as affected by annealing[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(1): 23-31.
- [43] JYOTHI A N, SAJEEV M S, SREEKUMAR J. Hydrothermal modifications of tropical tuber starches - Effect of ANN on the physicochemical, rheological and gelatinization characteristics[J]. Starch/Stärke, 2011, 63(9): 536-549.
- [44] SIMSEK S, OVANDO-MARTÍNEZ M, WHITNEY K, et al. Effect of acetylation, oxidation and annealing on physicochemical properties of bean starch[J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 1796-1803.
- [45] OSUNDAHUNSI O F, SEIDU K T, MUELLER R. Dynamic rheological and physicochemical properties of annealed starches from two cultivars of cassava[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1916-1921.
- [46] LIU H, WANG L J, SHEN M R, et al. Changes in physicochemical properties and in vitro digestibility of tartary buckwheat and sorghum starches induced by annealing[J]. Starch/Stärke, 2016, 68(7-8): 709-718.
- [47] ROCHA T S, FELIZARDO S G, JANE J L, et al. Effect of annealing on the semicrystalline structure of normal and waxy corn starches[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 93-99.
- [48] CHUNG H J, CHO D W, PARK J D, et al. *In vitro* starch digestibility and pasting properties of germinated brown rice after hydrothermal treatments[J]. Journal of Cereal Science, 2012, 56(2): 451-456.
- [49] CHI C D, LI X X, LU P, et al. Dry heating and annealing treatment synergistically modulate starch structure and digestibility[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 554-561. 