http://pmse.scu.edu.cn

热和低温处理对淀粉长短程有序结构的影响及变化机理研究进展

陈林林，李昕彤，宋佳琪，王 玲，张海鹏，郝 熙，张 娜
（哈尔滨商业大学 食品工程学院，黑龙江 哈尔滨 150028）

摘要：淀粉中长短程有序结构的紧密排列、高度有序能使其表现出良好的热稳定性和抗酶解能力，因此淀粉处理过程中长短程有序结构的改变对其性质尤其是消化性能的影响成为研究热点之一。热和低温处理是淀粉基食品常见的处理方式，主要分别通过热效应和生成冰晶产生挤压破坏淀粉分子，断裂的淀粉结构随游离水的流动重排会影响淀粉长短程有序结构的含量和完整性，从而影响淀粉的糊化、流变、消化等性质。文中以湿热、韧化、干热、冻融、冻干这5种处理方式为主，综述了热和低温对淀粉长短程有序结构的影响，并从精细结构变化的角度阐述了影响机理，同时指出长短程有序结构的变化及其对淀粉理化及功能性质的影响，可为功能性淀粉基食品的开发提供思路和参考。

关键词：淀粉；热处理；低温处理；长程有序；短程有序
中图分类号：TS231 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）07-0162-10

天然淀粉主要储存于植物的根系、块茎、果实和种子中以满足动植物生命活动所需的能量。因其产量大、可再生等优点常用于食品和化学工业。淀粉来源和生长环境不同，其加工和营养特性等也不尽相同，总体上，原淀粉冷水不溶解、凝胶易析水老化、黏度易改变且对外界环境变化敏感，不能满足实际应用[1]。淀粉性质与其复杂的结构密不可分，如淀粉链相互缠绕形成三维网络会影响凝胶的黏弹性[2]。氢键密集的长短程有序结构具有良好的热和冻融稳定性及较低的消化率，如亚油酸与小米淀粉形成的II型结晶可提高淀粉抵抗α-淀粉酶的水解能力[3]，瓜尔胶也可通过促进长短程有序结构的形成来减缓淀粉消化[4]，因此，深入研究长短程有序结构对淀粉处理后性质的变化能更深入地了解淀粉颗粒和凝胶各结构间及其与理化和功能性质间的联系。

淀粉短程结构包括单螺旋、双螺旋、螺旋与小分子（水、脂质、酚酸等）的复合结构或片段。根据小分子类别和与淀粉短程结构组合方式的不同，可将形成的不同结构单体分为A，B和V型单体，这些单体长距离地有序排列形成的长程有序结构常以A，B，C和V型结晶的形式表现出来；短距离地有序排列形成短程有序主要结构[5]。这些有序结构较无定形区有较多的氢键，形成较为密集的聚合物，能降低消化性。淀粉的物理处理以热和低温最为常用，通过破坏和改变淀粉结构的排列影响有序结构从而影响淀粉消化，但Wang等[6]发现，水热处理后熟淀粉的短程有序并非降低体外消化率的主要因素，而长程有序与消化率模型拟合较好。因此短程有序可能决定非晶态或低有序淀粉的消化性，长程有序尤其是结构完整的可表现出良好的抗酶解性。Zheng等[7]发现冻融循环后淀粉消化率的降低与有序结构含量的增加和排列有关。除了热和低温的物理处理外，淀粉与

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0123
收稿日期：2023-08-20
基金项目：国家重点研发计划项目（2023YFD2100803）；黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (2023-KYYWF-1054)；黑龙江省“百千万”工程科技重大专项项目（2021ZX12B07）
通讯联系人：陈林林，主要从事谷物淀粉分子修饰及食品生物催化技术研究，E-mail: chenlinl2013@126.com；
张娜，主要从事谷物蛋白及粮食高值化利用，E-mail: foodzhangna@163.com

脂质、酚酸等非共价复合也能使长短程有序结构改变进而影响淀粉消化。如原花青素可与淀粉形成V型晶体,导致抗性淀粉含量显著增加而降低淀粉消化率等[8]。因此对长短程有序结构的研究可以更深层次了解淀粉长短程有序结构与理化和加工性能之间的关系,为淀粉加工和研发提供理论依据。

本文从热和低温的处理方式对淀粉长短程结构的影响进行概述,系统地综述了湿热、韧化、干热、冻融、冻干这5种方式对其结构的影响。分析了这5种处理方式作用于淀粉的机制,阐述了其对淀粉长短程结构的改变及对淀粉理化和功能特性的影响。

1　淀粉长短程有序结构

1.1　淀粉长短程有序结构的特点及表征

通过α-淀粉酶水解淀粉后颗粒的电镜照片可看到,天然淀粉是以脐点为中心向外衍生的层状结构,此过程中支链淀粉分支点位于团簇中心,螺旋结构非均匀性排列,可根据螺旋结构排列的密集程度分为无定形层和结晶层[9],能够形成晶体的双螺旋整齐排列形成长程有序是淀粉晶体的整体顺序,存在于结晶层中。支链淀粉分支点附近集中的无定形层致密程度较结晶层少,但由于螺旋长度不等、分支点位置不聚集等因素,局部相邻的淀粉链有序排列仍能形成短程有序结构[10]。在淀粉处理过程中,长程有序结构易被破坏使淀粉理化性质改变。Shen等[11]发现,超声可破坏绿豆淀粉的长程有序结构产生大量的短直链,有利于淀粉溶胀,并表现出更高的峰值黏度。随着处理进行,尤其是当长程有序消失时,淀粉整体上是无规律的,可定义为"无定形淀粉",但淀粉链之间仍能重新排列形成短程有序结构降低淀粉消化。茶多酚能与淀粉形成V型复合物,有助于增加短程有序结构,降低淀粉消化速率[12]。淀粉结构复杂,其他结构的存在会对短程有序的研究和表征产生干扰,因此目前对短程有序精确的研究仍主要集中在无定形淀粉中。分析长短程有序结构与理化性质变化的相关性,得到淀粉结构对性质较准确的影响。由于淀粉中不同状态和类型的原子、化学键、晶体等对磁场和射线特定的反映,因此通过X射线衍射(XRD和SAXS)、核磁共振(NMR)、红外光谱(FT-IR)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)等可对长短程有序结构表征。关于表征的原理如Tab.1所示。

1.2　淀粉老化过程中长短程结构的形成机制

在热处理过程中,淀粉双螺旋解裂、膨胀,有序结构被破坏,淀粉链呈无序状态,此时淀粉糊化,消化性增强。冷却过程中,淀粉链之间相互作用增加并依靠氢键聚集,在水分子的作用下定向排列形成长短程有序结构,消化性减弱。因此常通过研究糊化淀粉老化再结晶过程中长短程有序结构类型和含量的变化来研究其形成机制及对淀粉理化性影响的原理。Lu等[14]采用拉曼光谱分析了粳米淀粉,并根据短程有序结构增长速率的不同将淀粉老化过程分成2个阶段:初始阶段(0~7 d)、后期(7~35 d)。在初

Tab. 1　Characterization method and principle of long and short range ordered structure of starch

Characterization method	Principle	Ref.
XRD	Ratio of peak area to total area in the X-ray pattern gives the amount of long-range ordered structure in the sample	[10]
NMR	Environment of C atoms is analyzed and the content of long and short range structures are calculated from the peak areas	[13]
FT-IR	Diffraction peaks at 1022 cm^{-1} and 1047 cm^{-1} are related to the amorphous region and ordered structure, respectively, so 1047/1022 is used to indicate the content of short-range ordered structure of starch	[13]
Raman spectroscopy	Characteristic band at 480 cm^{-1} is very sensitive to changes in short-range ordering, so the full width of the half-peak here is used to assess its relative content	[10]
SAXS	Scattering angle produced within a small angle of 1°~5° decreases with increasing scatterer size, whereby the size, shape, and distribution of starch-ordered structures are analyzed	[10]

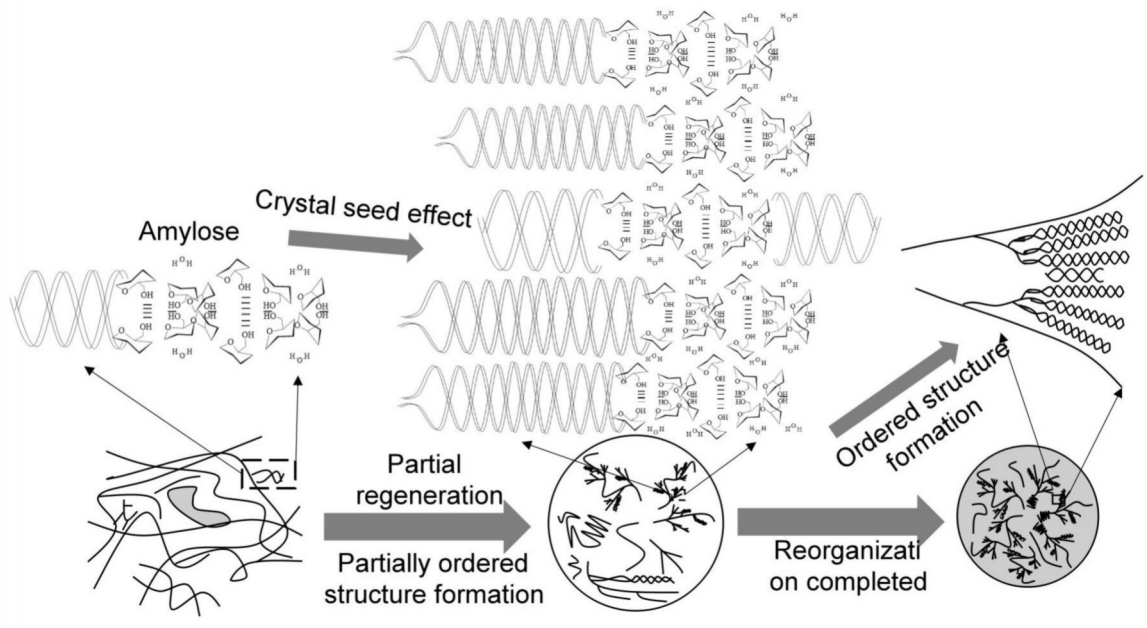


Fig. 1 Formation of ordered structure during starch etrogradation[15]

始阶段，脂质与游离的直链淀粉复合可使双螺旋解离成单螺旋影响淀粉的老化进程，单螺旋有序排列形成V型晶体和直链淀粉迅速聚合通过氢键形成双螺旋结构，短程有序结构迅速增加，形成的直链双螺旋晶核可能会加速支链双螺旋的形成，如Fig.1所示，长程有序结构迅速增加。由于支链淀粉分支结构产生的空间位阻使有序排列速度减慢，此时，支链双螺旋对有序结构的贡献小于直链单螺旋。在后期，直链淀粉形成的双螺旋结构不再增加，由于支链双螺旋的重排和缔合作用，长短程有序结构仍不断增加，但此时长程有序结构对结晶度的贡献大于V型结构。关于老化过程中各种淀粉链重排形成有序结构的速率发现[15]：直链双螺旋最快，直链单螺旋和支链双螺旋接近，可能是因为无序短直链淀粉形成双螺旋小晶核的晶种效应会促使支链双螺旋的有序排列。Singh等[16]对支链双螺旋定向排列形成长短程有序结构的稳定性进行了解释：中长链的支链能形成较强的晶体网络使有序结构更稳定，而短支链淀粉之间与中长支链之间形成的双螺旋结构较短，相互作用力较弱，在较低的温度下就易被破坏，因此短支链双螺旋参与的长短程有序结构往往存在“缺陷”，使淀粉的糊化温度、抗消化性降低。

2 热处理对淀粉长短程有序结构的影响

2.1 湿热处理

湿热处理通常指含水量较低（低于35%）的淀粉经过一定时间的高温处理（80~140 ℃）生成未完全糊化淀粉的技术[11]。经过湿热处理后，淀粉往往会发生以下改变，如糊化温度提高、糊化温度范围扩大、颗粒膨胀等。

2.1.1 湿热处理对淀粉结构的影响机理：高温能破坏淀粉组织中用于稳定结构和形态的化学键和相互作用力，使淀粉形成单链或小分子聚合结构，流动性增加，更易与其他分子结合形成螺旋结构和各种有序结构，导致淀粉长短程有序结构含量及类型改变、不定形区增加、直链链长和淀粉平均链长降低，这些低分子量聚合物易从淀粉中浸出，溶解度改变[17]；破坏氢键和疏水相互作用导致淀粉链的旋转、扩散、螺旋结构的破坏和膨胀。水分充足时水分子会先进入到不定形区螺旋结构腔体中，腔体结构膨胀产生的膨胀力传递到其他组织结构中，有序结构被破坏，结晶层逐渐消失[18]，水分不足时支链淀粉最外层较短的A链获得热能，氢键破坏和螺旋结构打开较少，只有部分区域糊化，如Fig.2所示。高温使淀粉非晶态区域从刚性的玻璃态转变为流动性较强的高弹态，直链和支链淀粉的相互作用更加紧密，有利于双螺旋有序排列，使淀粉刚性结构增加。而冷却过程中，除被破坏的晶体结构重排外，淀粉链的重组尤其是

直链淀粉分子老化再结晶过程会促进稳定的长短程有序结构的形成。

2.1.2 湿热处理对长短程有序结构的影响:湿热处理通常使长程有序结构降低,晶体类型改变,但增加了淀粉各组织结构的流动性,有利于其重组形成短程有序结构,可能会提高淀粉的热稳定性及慢消化淀粉含量。

Huang等[19]观察到反复湿热的红薯淀粉晶型由C_A型转变成较小晶格的A型结晶,可能是热稳定性较差的B型结晶(具有六边形的双螺旋结构,每个结晶体内约有36个水分子)在湿热处理过程中转变为更稳定的A型结晶(螺旋内约有6个水分子)。含水量的不同可能会影响淀粉对热的敏感性,Liu等[17]对比湿热处理过程中含水量(低于25%为低含水量,高于30%为高含水量)对大麦淀粉结构的影响发现,低含水量淀粉的长短程有序结构显著增大,消化率降低,而高含水量时长短程有序结构急剧下降,但糊化温度提高,黏度降低。可能是低含水量时淀粉链断裂,促进单、双螺旋结构形成,高含水量下氢键断裂破坏有序结构,在重排中形成新的螺旋和晶体导致淀粉结构和性质改变。Yan等[20]对高含水量下湿热处理普通玉米和蜡质玉米淀粉发现,蜡质和普通玉米淀粉结晶区支链双螺旋紊乱,相邻螺旋内氢键作用减弱,有序结构急剧降低,但抗性淀粉含量显著提高,可能是淀粉链有效交联数量和不定形区结构刚性提高,最终有序结构被破坏,糊化焓降低。湿热处理过程中,由于断裂的淀粉链流动性增强,导致黏度降低。

2.2 韧化处理

韧化处理也叫退火处理,通常指含水量较高(水分含量大于40%)的淀粉在高于淀粉玻璃化转变温度,低于淀粉糊化温度下经过一定时间的加热处理生成未糊化淀粉的处理方法[21]。由于韧化处理时淀粉分子流动性增加,非结晶区部分结构向结晶状态的趋势增强[22],促进分子链的重组和排列,通常淀粉糊化温度及范围会增加,长短程有序结构改变。

2.2.1 韧化处理对淀粉结构的影响机理:关于韧化处理机制人们提出了几种假说,包括晶体完整性、晶体增厚、双螺旋或结晶区的伸长、直链淀粉重组等[23]。

由于韧化处理温度较低,水分含量高,因此韧化处理的淀粉小分子聚合物的生成量,尤其是直链淀粉的生成量较低,但各组织结构流动性大大增加,淀粉链之间的相互作用增加,直链淀粉之间与支链淀粉之间相互作用增强,导致直链淀粉的重组和排列[2,24]。

淀粉的非结晶区是比较容易发生初始吸水和塑化的区域,在韧化的温度下,非结晶区螺旋腔体结构打开,与水复合膨胀,产生的膨胀力传递到附近的组织结构中,再与水充分复合改善螺旋结构的排列,形成部分水合淀粉晶体。在水合作用之前,无定形区域淀粉链不移动,与水的复合能促使其流动,从而诱导无定形和结晶区域中切向链和径向链的振动运动。过量水分会加速水合作用速率,促使双螺旋结构的伸长和并排运动,分子紧密排列在一系列不同的层中,从而形成密晶结构[24,25],如Fig.3所示。

双螺旋伸长、并排运动、水合作用及温度共同影响下,长短程有序结构共同融合和再结晶,最初较弱或不完整的晶体逐渐消失,形成的晶体更加完整,以下情况也可能会使晶体结构更加完整:(1) 小晶体形

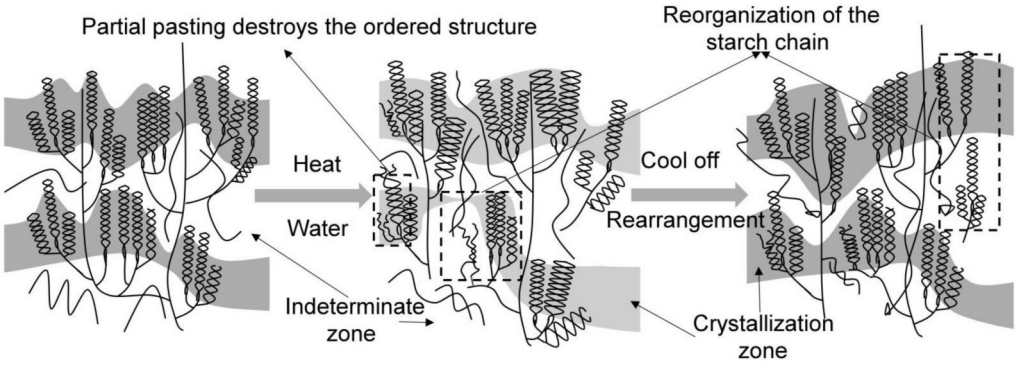


Fig. 2 Mechanism of influence of heat-moisture process on starch molecules[18]

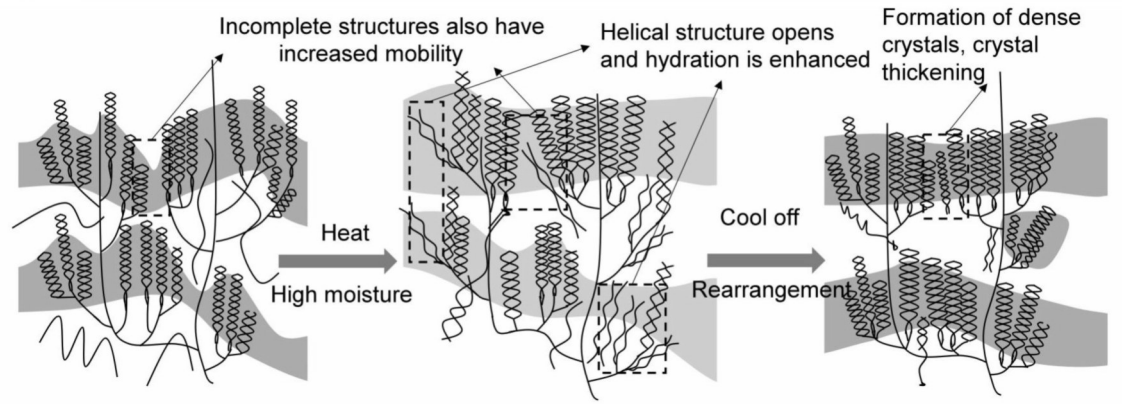


Fig. 3 Mechanism of influence of annealing process on starch molecules

成大晶体;(2) 晶体结构和形状的改变;(3) 晶体生长方向的改变;(4) 晶体之间的相互作用;(5) 非晶态区域内的变化,因此晶体的完整性并不一定与有序结构的增加有关[25]。天然淀粉含有不同稳定性的晶体,韧化过程会使晶体向更均匀方向发展。但部分淀粉韧化处理后长程有序结构含量、膨胀力和溶解度的变化不大,这可能是因为晶体完整性和直链淀粉相互作用的增加会降低非结晶区的水合作用、淀粉链之间和双螺旋结构的重组,直链淀粉浸出和支链淀粉的断裂减少使淀粉持水性和溶解度的变化不明显[26]。

2.2.2 韧化处理对长短程有序结构的影响:韧化处理过程中,完整的螺旋结构和晶体结构"滑动扩散"会改变水分子与淀粉链组合形式、部分长短程结构的相对空间位置和排列形式,从而影响有序结构含量、类型和完整性。一般地,在较低温度下长时间的韧化处理可能会提高长程有序结构的含量和完整性,使淀粉体系慢消化,抗性淀粉含量、糊化温度和热稳定性提高。

Lin等[27]研究了韧化处理时间对3种不同支链含量的稻米淀粉(A型结晶)的影响,发现经1~15 d的韧化处理,3种淀粉的双螺旋含量和有序结构的变化并不明显,但糊化温度明显升高;而B型结晶的红薯淀粉经1~3 d的韧化后长短程有序结构降低,第5 d时开始升高,糊化温度与糊化焓显著提高,这种差异的原因除了与晶型有关外,还可能是因为长时间韧化处理使有序结构的完整度提高,最终导致淀粉对热和老化抗性的提高[21]。单次韧化处理对淀粉的影响有限,Xiang等[28]采用2次韧化处理(50 ℃和60 ℃先后连续处理24 h)对比单次韧化处理(50 ℃和60 ℃处理48 h)的大米淀粉,发现长短程有序结构含量较单次韧化处理降低,可能是由于2次韧化温度的改变加剧了水热作用下直链淀粉的溶解,不利于淀粉不完整的有序结构向完整性转变,从而抑制了新的微晶结构的形成。韧化处理过程中,长短程有序结构完整性提高,淀粉糊化温度、稳定性和抗消化性往往也提高。

2.3 干热处理

干热处理是指将水分含量低于13%的淀粉经过一定时间的高温处理(大于110 ℃)的技术。干热处理通常作为淀粉的干燥方式和改性方式,使淀粉脱水,并改变淀粉结构与理化性质[29]。

2.3.1 干热处理对淀粉结构的影响机理:干热处理时,低分子量聚合物生成量增加,但流动性较小,因此双螺旋结构解开、螺旋链扭转对淀粉破坏作用较大,淀粉结构易变得松散膨胀,如Fig.4所示。

Zou等[30]在研究干热处理蜡质玉米淀粉后发现,热处理导致部分支链淀粉裂解产生大量的短直链淀粉,随着温度的升高,更多的双螺旋结构解开和破坏,不定形区和部分有序结构熔融,冷却后由于结晶的不完全、晶体取向的改变易导致不定形区增多。藜麦淀粉随干热循环次数增加,长程有序结构含量显著增加[31],可能与干热结束后冷却过程中淀粉分子链之间的相互作用增强、新的有序结构的生成或完整度的提高有关,使结晶层更加密集和规则。

2.3.2 干热处理对长短程有序结构的影响:干热处理水分含量少,高温下淀粉链短时间裂解程度较小、不定形区和部分结晶区熔融再结晶过程中淀粉链膨

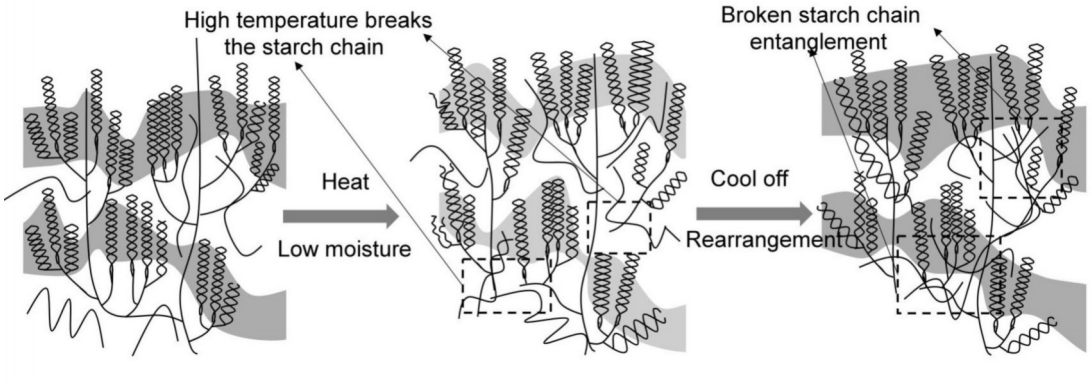


Fig. 4 Mechanism of influence of dry-heat process on starch molecules

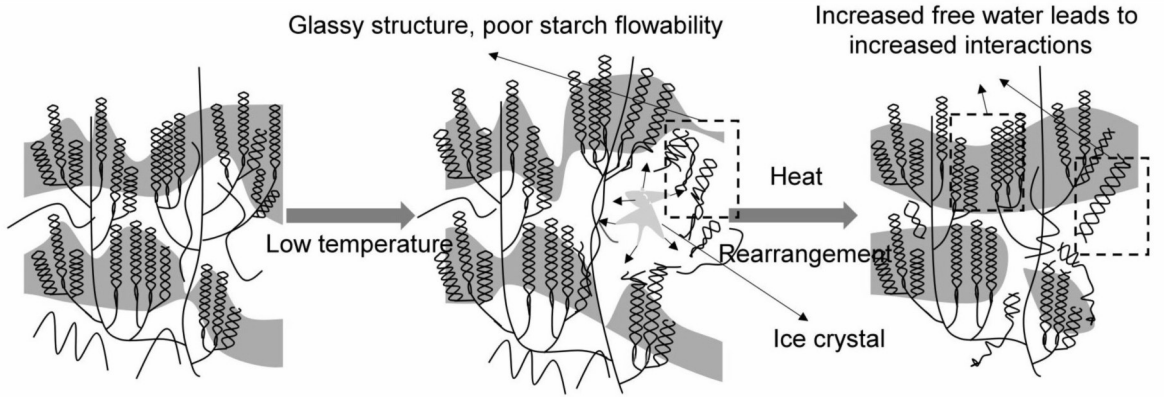


Fig. 5 Mechanism of influence of freeze-thaw process on starch molecules

胀程度和与水的水合作用较小[32],因而长短程有序结构的破坏也可能较小。连续和重复干热处理的糯玉米淀粉,由于无定形区的重排结晶,淀粉长短程有序结构含量均增加,分别在连续干热8 h和重复干热2次时达到峰值,为45.90%和0.895,43.15%和0.890,随着干热进行,氢键和淀粉链被剧烈破坏,长短程有序结构呈现降低趋势,最终淀粉峰值黏度和糊化焓降低[28]。Gou等[33]对红薯淀粉进行连续和重复干热处理,发现长短程有序结构随重复次数的增加呈升高趋势,连续干热时却先降低后增加,12 h时高于原淀粉。可能是短时间内双螺旋结构剧烈运动、颗粒部分糊化导致结晶区破坏,长时间处理,淀粉链重排缔合程度增强,而形成新的长短程有序结构或是增强了有序结构的完整度[21]。干热处理过程中,淀粉分子断裂并且流动性较差,直链与支链淀粉之间会相互缠绕,通常使淀粉黏度增大。

3　低温处理对长短程有序结构的影响

3.1　冻融处理

通过将食品放置于低温环境中以防止或延缓腐败等不良影响目前仍是有效且常用的方法。但淀粉基食品和材料中的水分在低温环境易形成冰晶导致体积膨胀,淀粉链及淀粉链空间位置被破坏会使长短程有序结构含量降低[34],但随着温度升高,晶体水转变为游离水,可促进直链淀粉聚合重排,淀粉链相互作用增强,糊化焓和黏度可能提高。

3.1.1　*冻融处理对淀粉结构的影响机理*:冷冻处理时,淀粉内外水分发生由液态向固态的相变,空间挤压力作用于淀粉链之间的氢键和化学键,导致淀粉结构尤其是聚集结构的破坏,如Fig.5所示。Yang等[35]认为,冷冻过程中冰晶在结晶区和非结晶区是随机生成的,均严重破坏淀粉内部结构。冻融循环中双螺旋分子内和分子间氢键的破坏使有序结构非晶态化,当温度升高冰晶融化时水分活度的提高使淀粉分子流动性增加、膨胀力增强、直链和支链淀粉拉伸、水分子更容易进入淀粉内部,从而加快晶体重

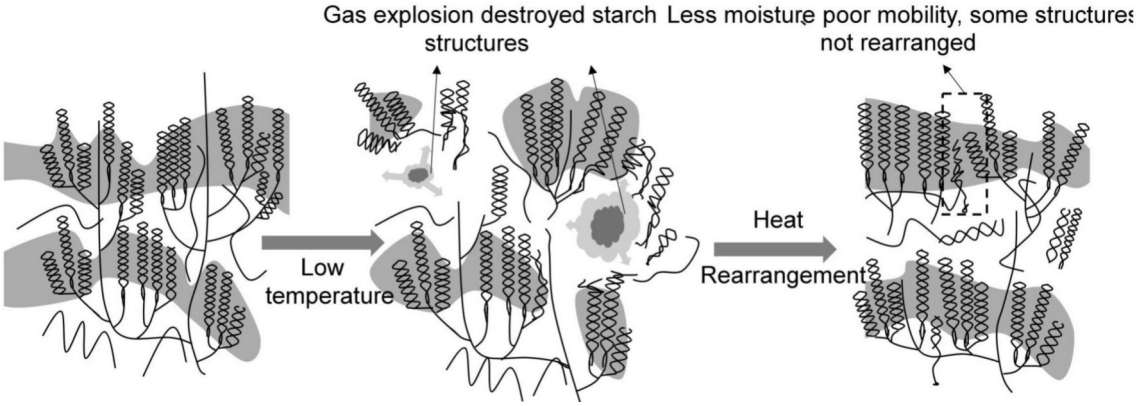


Fig. 6 Influence mechanism of freezing-drying process on starch molecules

组。经过冻融循环的淀粉结构一般比较松散，再次冷冻时更易被破坏，淀粉更易崩解[36]。

3.1.2 冻融处理对长短程有序结构的影响：冰晶的形成和淀粉分子的再结晶过程不可避免会对淀粉结构造成破坏，破损的淀粉链在玻璃态流动性和相互作用较差，长短程有序结构可能降低，温度升高，淀粉和水的水合作用、游离直链之间与支链之间的相互作用提高，从而淀粉黏度升高。随着冻融循环的进行，对机械力不稳定的淀粉、存在“缺陷”的有序结构不断破坏，重排可形成较稳定的长短程有序结构，从而降低淀粉的消化性，提高淀粉的整体稳定性。

Xu等[36]采用核磁共振对小麦淀粉进行了表征，发现随着冻融循环次数增加（2~10次），淀粉分子及淀粉链之间相互作用增强，长短程有序结构、双螺旋结构含量持续降低。不同的是，Tao等[37]发现，小麦淀粉长短程有序结构却随冻融循环次数增加而提高，可能是淀粉链断裂产生的直链淀粉之间形成的三维网络结构会阻碍支链淀粉分子的流动及直链淀粉的浸出，重组作用增强使淀粉有序结构更完整。

3.2 冻干处理

冷冻干燥将淀粉中冰核或小冰晶以升华的方式脱离[38]。在冻干过程中，水分流失，玻璃态淀粉会出现表面坍塌、孔洞数量增大等变化。Bao等[39]对比冻干和干热处理对马铃薯淀粉的影响发现，冻干后淀粉表面有明显的气孔和沟痕，膨胀力、溶解度、初始糊化温度、糊化焓较低，峰值黏度较高。

3.2.1 冻干处理对淀粉结构的影响机理：冻干过程冰结晶产生的膨胀力能破坏淀粉结构，参考3.1.1节。另一方面在低气压下，冰晶的水分通过升华的方式流失，但淀粉结构复杂且密集，气态水分子不能完全逸出，积聚产生的压力导致刚性淀粉颗粒局部爆炸[40]、破裂，水分子得以释放，如Fig.6所示。两者均能导致淀粉链的裂解、螺旋结构的破坏。由于B型结晶的淀粉支链较长，内部压力较大，破裂更加严重。Zhang等[41]对比冻干处理对A型淀粉（玉米淀粉）和B型淀粉（马铃薯淀粉）的影响发现，冻干对马铃薯淀粉晶体和双螺旋的破坏程度较大，表现出较低的糊化温度和糊化焓。在发现这种现象后不少学者进行了更细致的研究，Wang等[42]通过表征冻干后的板栗淀粉发现，B型晶体在5.6°的特征峰几乎消失，可能是双螺旋之间和双螺旋内部的结合水的损失影响了淀粉分子的有序排列，使特征峰改变。

3.2.2 冻干处理对长短程有序结构的影响：高压气体破坏淀粉不完整的有序结构，水分子的流失使水合作用减弱，从而不定形淀粉增多，颗粒松散、糊化温度降低。Zeng等[43]采用冻干处理脱支短直链玉米淀粉发现，长短程有序结构明显降低可能与冰晶的升华使晶体阵列双螺旋解离和分解有关。而Chi等[44]研究冻干后普通玉米淀粉凝胶和高直链玉米淀粉凝胶（G50）长短程结构时发现，普通玉米淀粉的长短程有序结构含量降幅较大，可能与直链淀粉形成单双螺旋和较稳定的晶体结构减少冻干破坏程度有关。冻干后游离淀粉链重组成完整的有序结构一般需要较长时间，因此对冻干淀粉样品立即检测和长时间后再检测有序结构的差异性可初步判断冻干过程中淀粉有序结构的变化历程。

4　结语与展望

通过对湿热、韧化、干热的热处理方式和冻融、冻干的低温处理方式对淀粉长短程有序结构的影响及机制进行阐述,分析了长短程有序结构改变对淀粉理化和功能性质的影响。高温和高水分的湿热处理会使长短程有序结构破坏,断裂的淀粉链与支链交互作用增强使淀粉糊化温度提高;韧化的高水分和高温使淀粉链流动性增加,淀粉长短程有序结构更加完整,抗性淀粉增加,可作为膳食纤维改善肠道环境;干热高温使淀粉链断裂且相互缠绕,黏度增加,能作为酸奶的增稠剂;冻融过程冰晶的生长与融化会破坏淀粉结构并促进淀粉链重排,糊化温度降低;冻干处理局部气体的高压力会破坏淀粉不稳定结构,糊化温度和抗消化性提高。但热和低温处理较化学改性的淀粉往往稳定性较弱(淀粉仍不断老化),因此还需研究人员不断探索和完善,以满足淀粉的应用需求。由于淀粉结构复杂,多种结构改变均会对淀粉的理化和功能性质产生影响,因此对长短程有序结构较精准的研究可以从无定形淀粉开始,分析长短程有序结构变化与淀粉性质之间的相关性,研究长短程有序结构改变对淀粉整体理化和功能性质的影响,能充分了解长短程有序结构在淀粉中起到的作用,为淀粉基食品或淀粉材料的开发提供思路和理论指导。

参考文献:

[1] Maniglia B C, Castanha N, Le-Bail P, *et al*. Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 61: 2482-2505.

[2] Liu C, Liang R, Dai T, *et al*. Effect of dynamic high pressure microfluidization modified insoluble dietary fiber on gelatinization and rheology of rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 55-61.

[3] Ge Y, Shi Y, Wu Y, *et al*. Preparation, structure, and in-vitro hypoglycemic potential of debranched millet starch-fatty acid composite resistant starch[J]. Food Chemistry: X, 2023, 20: 100929.

[4] Zheng M, You Q, Lin Y, *et al*. Effect of guar gum on the physicochemical properties and in vitro digestibility of lotus seed starch[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 286-291.

[5] Huang S, Chao C, Yu J, *et al*. New insight into starch retrogradation: the effect of short-range molecular order in gelatinized starch[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106921.

[6] Wang S, Wang S, Liu L, *et al*. Structural orders of wheat starch do not determine the in vitro enzymatic digestibility[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65: 1697-1706.

[7] Zheng Y, Zhang C, Tian Y, *et al*. Effects of freeze-thaw pretreatment on the structural properties and digestibility of lotus seed starch – glycerin monostearin complexes[J]. Food Chemistry, 2021, 350: 129231.

[8] Amoako D B, Awika J M. Resistant starch formation through intrahelical V-complexes between polymeric proanthocyanidins and amylose[J]. Food Chemistry, 2019, 285: 326-333.

[9] Dufresne A. Crystalline starch based nanoparticles[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014, 19: 397-408.

[10] 孙悦. 无定型淀粉有序结构表征及对消化性的影响[D]. 天津:天津科技大学, 2018.
Sun Y. Characterization of the ordered structure of amorphous starch and its effect on digestibility[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2018.

[11] Shen H, Guo Y, Zhao J, *et al*. The multi-scale structure and physicochemical properties of mung bean starch modified by ultrasound combined with plasma treatment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 821-831.

[12] Zhao B, Sun S, Lin H, *et al*. Physicochemical properties and digestion of the lotus seed starch-green tea polyphenol complex under ultrasound-microwave synergistic interaction[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 52: 50-61.

[13] 蒲华寅, 黄萌, 王乐, 等. 超高压对淀粉多尺度结构影响的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(3): 179-184.
Pu H Y, Huang M, Wang L, *et al*. Progress in the study of the effect of ultrahigh pressure on the multiscale structure of starch [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(3): 179-184.

[14] Lu H, Tian Y, Ma R. Assessment of order of helical structures of retrograded starch by Raman spectroscopy[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108064.

[15] Lu H, Yang Z, Yu M, *et al*. Characterization of complexes formed between debranched starch and fatty acids having different carbon chain lengths[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 167: 595-604.

[16] Singh S, Singh N, Isono N, *et al*. Relationship of granule size distribution and amylopectin structure with pasting, thermal, and retrogradation properties in wheat starch[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 1180-1188.

[17] Liu K, Zhang B, Chen L, *et al*. Hierarchical structure and physicochemical properties of highland barley starch following heat moisture treatment[J]. Food Chemistry, 2019, 271: 102-108.

[18] Gui Y X, Li J, Lin Q, *et al*. The effect of heat-moisture treatment changed the binding of starch, protein and lipid in rice flour to affect its hierarchical structure and physicochemical properties [J]. Food Chemistry: X, 2023, 19: 100785.

[19] Huang T T, Zhou D N, Jin Z Y, *et al*. Effect of repeated heat-moisture treatments on digestibility, physicochemical and structural properties of sweet potato starch[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 54: 202-210.

[20] Yan Y, Feng L, Shi M, *et al*. Effect of plasma-activated water on the structure and in vitro digestibility of waxy and normal maize starches during heat- moisture treatment[J]. Food chemistry, 2020, 306: 125589.

[21] Hu A, Wang X, Li L, *et al*. Effects of annealing time on structure and properties of sweet potato starch[J]. Cereal Chemistry, 2020, 97: 573-580.

[22] Niu W, Pu H, Liu G, *et al*. Effect of repeated heat- moisture treatments on the structural characteristics of nanocrystals from waxy maize starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158: 732-739.

[23] Gomand S V, Lamberts L, Gommes C J, *et al*. Molecular and morphological aspects of annealing- induced stabilization of starch crystallites[J]. Biomacromolecules, 2012, 13: 1361-1370.

[24] Santos Costa S, Medeiros Almeida M C B, Almeida E L, *et al*. Effects of low heat- moisture treatment in prata green banana starch (Musa AAB- Prata) [J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12: 1938-1944.

[25] Tester R F, Debon S J J. Annealing of starch—a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, 27: 1-12.

[26] Da Rosa Zavareze E, Dias A R G. Impact of heat- moisture treatment and annealing in starches: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 317-328.

[27] Lin J H, Wang S W, Chang Y H. Effect of molecular size on gelatinization thermal properties before and after annealing of rice starch with different amylose contents[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 156-163.

[28] Xiang G, Li J, Han W, *et al*. The influence of temperature changes on the rice starch structure and digestive characteristics: one and two-step annealing[J]. Foods, 2022, 11: 3641.

[29] Ge X, Shen H, Su C, *et al*. The improving effects of cold plasma on multi- scale structure, physicochemical and digestive properties of dry heated red adzuki bean starch[J]. Food Chemistry, 2021, 349: 129159.

[30] Zou J, Xu M, 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.

[31] Li J, Liu G, Zhu X, *et al*. Effects of NaCl and sucrose on the structural and functional properties of debranched quinoa starch-oleic acid complexes under baking[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 226: 1588-1596.

[32] Liu K, Hao Y, Chen Y, *et al*. Effects of dry heat treatment on the structure and physicochemical properties of waxy potato starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 1044-1050.

[33] 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.

[34] Tao H, Wang P, Wu F, *et al*. Particle size distribution of wheat starch granules in relation to baking properties of frozen dough [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 147-153.

[35] Yang Z, Yu W, Xu D, *et al*. Impact of frozen storage on whole wheat starch and its A- type and B- type granules isolated from frozen dough[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 223: 115142.

[36] Xu K, Chi C, She Z, *et al*. Understanding how starch constituent in frozen dough following freezing- thawing treatment affected

quality of steamed bread[J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130614.

[37] Tao H, Wang P, Ali B, *et al*. Structural and functional properties of wheat starch affected by multiple freezing/thawing cycles[J]. Starch-Stärke, 2015, 67: 683-691.

[38] Zhang Z, Liu X Y. Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 7116-7139.

[39] Bao H, Zhou J, Yu J, *et al*. Effect of drying methods on properties of potato flour and noodles made with potato flour[J]. Foods, 2021, 10: 1115.

[40] Jayanthi B, Divya D, Indran S, *et al*. Influence of freeze-drying and fresh cooking on starch morphology and physicochemical and thermal properties of various tropical tubers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 1794-1806.

[41] Zhang B, Wang K, Hasjim J, *et al*. Freeze-drying changes the structure and digestibility of B-polymorphic starches[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 1482-1491.

[42] Wang S, Liu C, Wang S. Drying methods used in starch isolation change properties of C- type chestnut (Castanea mollissima) starches[J]. LWT, 2016, 73: 663-669.

[43] Zeng F, Zhu S, Chen F, *et al*. Effect of different drying methods on the structure and digestibility of short chain amylose crystals [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 721-731.

[44] Chi C, Li X, Zhang Y, *et al*. Understanding the effect of freeze-drying on microstructures of starch hydrogels[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105509.

Progress on Research of the Effect of Heat and Low Temperature Treatment to the Long and Short Order Structure of Starch and Its Change Mechanism

Linlin Chen, Xintong Li, Jiaqi Song, Ling Wang, Haipeng Zhang, Xi Hao, Na Zhang
(*College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China*)

ABSTRACT: The highly ordered long and short range ordered structures in starch show good thermal stability and resistance to enzymatic degradation, so it has become one of the hotspots to study the effect of changes in the long and short range ordered structures on the properties of starch, especially the digestibility. Heat and low temperature are common treatments for starch-based foods, in which thermal effects and extrusion of ice crystals destroy starch molecules, and fractured starch is rearranged with the flow of water, which affects the content and integrity of starch long and short range ordered structures, and thus affects the pasting, rheology, and digestion of starch. This paper focused on five kinds of treatments: moist heat, annealing, dry heat, freeze-thawing and freeze-drying, and summarized the effects of heat and low temperature on the long and short range ordered structure of starch, and elaborated the mechanism of the effects from the perspective of the change of the fine structure, and at the same time, pointed out that the change of the long and short range ordered structures and effects on the physicochemical and functional properties of starch can provide ideas and theoretical guidance for the development of functional starch-based food products.

Keywords: starch; heat treatment; low temperature treatment; long-range order; short-range order