

热处理过程中食品组分与淀粉相互作用研究进展

郭 硕^{1,2}, 刘景圣^{1,2}, 郑明珠^{1,2*}

(1. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 长春 130118; 2. 小麦和玉米深加工国家工程研究中心, 长春 130118)

摘 要: 热处理作为淀粉类食品加工过程中较为常见的熟化方式, 可以为体系带来大量的热能及活跃的水分子, 不仅对淀粉的结构产生影响, 也可以促进淀粉与其他共存组分之间的相互作用。这种相互作用的变化可以更大程度地改变淀粉的结构、颗粒形貌以及理化性质, 从而进一步改变淀粉的加工及功能特性, 如增加淀粉持油性、延缓淀粉贮藏过程中的回生现象、提高淀粉的抗酶解能力等。本文总结了在3种常见的热处理方式(湿热处理、压热处理和干热处理)下, 淀粉与其他主要食品组分(非淀粉碳水化合物、脂肪和蛋白质)的相互作用, 通过对热处理加工协同共存组分对淀粉的结构及颗粒形貌、理化特性、回生和消化特性的影响研究现状进行分析, 为淀粉类食品加工过程中的组分互作的探究提供参考。

关键词: 热处理; 淀粉; 共存组分; 相互作用

Research progress on the interaction between food components and starch during heat treatment

GUO Shuo^{1,2}, LIU Jing-Sheng^{1,2}, ZHENG Ming-Zhu^{1,2*}

(1. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;
2. National Engineering Laboratory for Wheat and Corn Deep Processing, Changchun 130118, China)

ABSTRACT: As a common cooking method in starch food processing, heat treatment can bring a lot of heat energy and active water molecules to the system, which not only affects the structure of starch, but also promotes the interaction between starch and other coexisting components. The changes of the interaction can change the structure, particle morphology and physicochemical properties of starch to a greater extent, so as to further change the processing and functional characteristics of starch, such as increasing starch oil retention, delaying the phenomenon of retrogradation in the process of starch storage, and improving the resistance of starch to enzymatic hydrolysis. This paper summarized the interaction between starch and other major food components (non-starch carbohydrate, fat and protein) under 3 kinds of common heat treatment methods (heat moisture treatment, pressure heat treatment and dry heat treatment), and analyzed the research status of the effects of coexistent components in heat treatment on the structure, particle morphology, physicochemical properties, retrogradation and digestion characteristics of starch, in order to provide reference for the research of component interaction in starch food processing.

KEY WORDS: heat treatment; starch; coexistent component; interaction

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20210202108NC)

Fund: Supported by the Science and Technology Development Program of Jilin Province (20210202108NC)

*通信作者: 郑明珠, 博士, 教授, 主要研究方向为粮食深加工。E-mail: zhengmzhu@163.com

*Corresponding author: ZHENG Ming-Zhu, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China. E-mail: zhengmzhu@163.com

0 引言

根据热处理时淀粉的水分含量不同,可将热处理分为干热处理和湿热处理,其中湿热处理根据压力不同可分为常压湿热处理和压热处理^[1-3]。淀粉在热加工过程中,随着糊化的进行,其结构发生一定程度的变化,包含直链淀粉溶出、分子间氢键断裂、支链淀粉双螺旋解离、淀粉晶体结构的熔化以及淀粉颗粒形态损坏^[4],这会导致淀粉与共存组分结合的位点更多的暴露出来^[5];同时,热能也会使体系内的水分子更加活跃,共存组分可以在水分子和热能的促进下紧密附着在淀粉颗粒表面或进入淀粉内部,与淀粉发生相互作用。因此,热处理可以协同共存组分改变淀粉的结构及理化特性,从而进一步改变淀粉类食品的口感、贮藏及功能特性。

目前已有的综述仅单独归纳了不同热处理方式或共存组分对淀粉性质的影响,然而关于二者共同作用对淀粉性质的影响未有综述总结。本文重点梳理了不同的热处理方式(湿热处理、压热处理和干热处理)协同共存组分(小分子糖、亲水胶体、脂肪酸、蛋白、多肽和氨基酸)对淀粉结构及形貌、理化特性、回生和消化特性的影响,为热处理条件下淀粉与其他食品组分之间相互作用的研究提供信息参考。

1 湿热协同共存组分对淀粉结构、理化性质及消化特性的影响

1.1 湿热协同共存组分对淀粉结构与形貌的影响

湿热处理是指将淀粉水分含量调整为 10%~35%,在 90~120℃ 的温度下加热 15 min~16 h 的一种热加工方式。湿热处理样品被放置在密封的容器内,热能被水分子持续地转化为动能,使得淀粉的无定形区域由玻璃状态转变为更加活跃的状态^[6-7]。淀粉的结构经过湿热处理遭到破坏后,活跃的水分子更易侵入淀粉颗粒内部,与淀粉分子之间形成氢键,使淀粉形貌发生改变(如表面开裂、颗粒团聚等)。并且湿热处理会造成淀粉结晶结构破坏、双螺旋结构解聚等变化。王宏伟等^[8]发现经过 110℃、4 h 的湿热处理后,一些孔缝和凹陷在薏米淀粉颗粒表面出现,颗粒之间也发生了聚集的现象,颗粒粒径显著增加,分布范围变大。该现象表明,湿热过程中的水分子和热能使淀粉颗粒发生膨胀和局部糊化,从而改变了淀粉颗粒粒径。

淀粉在高温的作用下结构更加松散,更易与共存组分发生相互作用,导致淀粉分子结构和颗粒形貌发生进一步改变。并且,协同处理的条件(如淀粉水分含量)也会显著影响淀粉的结构与形貌。陈旭等^[9]研究了湿热处理中不同水分含量(15%~35%)对马铃薯淀粉与大豆肽相互作用的影响,发现与物理混合相比,水分条件为 25%和 35%湿热处

理下的淀粉-大豆肽复合物发生凝聚形成了团簇状,且高水分含量(35%)湿热处理的复合物团聚现象更为明显。这说明较高的水分含量可以使直链淀粉溶出和支链淀粉膨胀,促进了大豆肽与淀粉之间的结合。因此,改变湿热处理条件可以调控共存组分与淀粉之间的相互作用。湿热协同共存组分对淀粉进行处理时,随着共存组分添加量的增加,淀粉结构呈现规律性变化。HE 等^[10]研究了湿热处理(110℃、4 h)下,油酸(1%~3%)和亚油酸(2%~6%)与大米淀粉相互作用,发现随着油酸/亚油酸的添加,淀粉-脂肪酸复合物 V 型结构的典型标志峰变得更加明显。这表明,湿热处理破坏了淀粉的分子间氢键,降低了双螺旋含量,并且,共存的脂肪酸组分可以进入直链淀粉或支链淀粉的长侧链,在湿热作用下形成单螺旋大米淀粉-脂肪酸复合物,从而增加单螺旋结构的比例。王雨生等^[11]研究了在不同水分质量分数(15%~35%)、湿热温度(80~120℃)、湿热时间(1~15 h)的条件下添加海藻酸钠(sodium alginate, AG)对普通玉米淀粉结构的影响,发现协同处理没有改变 AG-淀粉的结晶形态,但淀粉相对结晶度与单独湿热处理组相比有所提高。上述实验表明,湿热可以改变淀粉的直链淀粉/支链淀粉比例,使淀粉分子链发生破坏和重排等变化,在此条件的促进下,共存组分可以与淀粉发生结合,进一步增加淀粉结构的变化程度。

1.2 湿热协同共存组分对淀粉理化及回生特性的影响

单独的湿热处理可以使淀粉双螺旋以及颗粒之间的氢键断裂,促进淀粉分子间的重排,进而导致淀粉理化性质发生改变。王艳等^[12]将经调整后含水量为 25%的大米淀粉在 100℃ 的温度下湿热处理 3 h,以探究大米淀粉流变特性的变化,发现经湿热处理后,大米淀粉糊的剪切应力随着剪切速率的增加而逐渐增加,出现剪切稀化的现象;经过温度流变测定,发现受到湿热处理后的大米淀粉的糊化温度以及弹性模量的峰值温度增加^[13]。该实验说明,湿热处理促进了淀粉分子链之间的相互作用,增强了淀粉凝胶强度,提高了淀粉热稳定性。

湿热协同共存组分会使淀粉膨胀度和黏度(峰值黏度、谷值黏度、终值黏度)降低。这是由于在湿热过程中,淀粉分子链发生重排,生成了具有刚性结构的双螺旋支链淀粉簇,减少了淀粉的溶胀;湿热还可以通过促进淀粉与脂肪酸生成稳定的复合物抑制淀粉溶胀。MAPENGO 等^[14]将硬脂酸(1.5%)添加到玉米淀粉中,调整水分含量为 20%,在 110℃ 下湿热处理 16 h,发现在中性环境下硬脂酸结合湿热处理的玉米淀粉,与单独添加硬脂酸的淀粉相比,分解黏度和最终黏度降低。这是因为湿热处理使直链淀粉-脂质交联程度显著提高,阻碍了淀粉糊化过程中氢键的形成,导致淀粉颗粒膨胀受限,从而降低了黏度。而在酸性

环境中(pH 为 3.0)湿热协同硬脂酸处理的玉米淀粉的黏度显著高于未处理玉米淀粉, 说明协同处理玉米淀粉对酸水解的抵抗力显著提高。该研究表明, 湿热可以导致支链淀粉链交联和直链淀粉-脂肪酸复合物增加, 形成了更有序的结晶区域, 减少 α -1-4 糖苷键受酸水解的影响, 从而提高淀粉在酸性环境中的稳定性。

1.3 湿热协同共存组分对淀粉消化特性的影响

湿热处理过程中, 晶体结构内部的淀粉链之间的相互作用增强, 形成了新的无定形结构、双螺旋结构以及 V-型单螺旋结构, 从而导致淀粉抵抗酶水解的能力提高, 抗性淀粉(resistant starch, RS)含量得到提升。例如, PHAM 等^[15]在温度为 100°C 或 120°C 的条件下对水分含量为 20%、25% 或 30% 的大米淀粉进行湿热处理, 发现水分含量为 30% 的大米淀粉在湿热处理温度为 120°C 时, RS 含量最高, 血糖释放量(58 mg/dL)和升糖指数(glycemic index, GI)值最低(55)。该实验说明, 湿热促进了淀粉链内直链淀粉和支链淀粉相互作用, 阻止了水解酶进入淀粉链内部。因此, 湿热处理可以调控淀粉类食品的消化特性和营养功能。

单独的热处理加工可以通过促进淀粉分子链重排, 提高抗酶解能力, 而共存组分也可以通过阻碍酶与淀粉的接触从而降低淀粉的消化率。因此两种因素在提高淀粉的抗消化性方面存在协同效应。例如, 陈旭等^[9]发现湿热协同大豆蛋白肽使马铃薯淀粉的抗酶解能力提高, RS 含量最高达到 11.76%。湿热环境中淀粉负电荷基团与蛋白肽侧链基团之间的相互作用增强, 蛋白肽对淀粉的包附作用增强, 从而降低了淀粉的水解率。

此外, 湿热处理下, 发生热变性的蛋白对淀粉颗粒具有更高的黏附力, 在淀粉表面形成更稳固坚硬的蛋白质-淀粉网络基质, 从而降低了淀粉消化性。并且协同处理条件(湿热温度、湿热时间、共存组分添加量等)会对淀粉与蛋白之间的相互作用产生影响。高帅等^[16]在湿热处理下制备大豆蛋白-玉米淀粉抗消化复合物, 发现复合物产率随着湿热温度的升高而增加, 继续升温后产率下降, 这是由于随着温度的升高, 大豆蛋白结构逐渐展开, 易于淀粉发生共价交联, 而继续升温会导致蛋白变性, 不利于与淀粉的结合; 随着湿热时间的延长, 抗消化复合物的产率呈现先升高后趋于平缓的趋势, 这是由于随着大豆蛋白质结构散开, 其与淀粉发生了共价结合, 随着反应继续进行, 体系中大豆蛋白残基和多醌醛羟基不断被消耗减少, 因此复合物产率逐渐趋于稳定。因此, 控制湿热协同共存组分的处理条件有利于提高淀粉的抗消化性。

不同种类的脂肪酸会在湿热的促进下进入淀粉内部, 与直链淀粉结合生成稳定的复合物, 从而提高淀粉抗消化性。并且, 淀粉的消化率随着脂肪酸的添加量的增加而降低。HE 等^[10]发现湿热处理有助于形成具有抗消化性的大

米淀粉-脂肪酸复合物, 且随着油酸/亚油酸的添加, RS 含量不断增加。王宏伟^[17]将大米淀粉在湿热处理下与大米脂肪酸(棕榈酸/油酸/亚油酸:25/35/40)及亚油酸形成复合物, 从而抑制大米淀粉快消化淀粉(rapidly digestible starch, RDS)的增加与慢消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)的减少, 促进 RS 的含量升高, 且随着脂肪酸添加量的增多, 复合物的 RS 含量不断增大, 当在湿热大米淀粉中加入 4% 和 8% 大米脂肪酸和亚油酸时, 复合物的 RS 含量(23.2% 和 30.8%)最高。该实验说明, 随着脂肪酸的添加, 湿热处理可以促进脂肪酸与直链淀粉及支链淀粉的长侧直链的相互作用, 生成单螺旋复合物, 增加了 V 型结晶结构, 并且使 A 型结晶结构和双螺旋结构排列变得更加规则有序, 因此, 湿热可以协同共存组分增加淀粉对消化酶水解的抵抗力。

已经有许多研究表明, 亲水胶体作为食品工业中常见的功能性大分子, 可以通过覆盖在淀粉表面从而降低淀粉消化率, 但大多研究是将二者进行简单物理混合。目前有研究表明, 湿热处理与亲水胶体对降低淀粉消化率具有协同作用, 且亲水胶体的种类和结构、淀粉与亲水胶体的比例等因素也会影响协同效果。例如, ZHOU 等^[18]将亲水胶体与淀粉按照 1:100、1:80、1:60 和 1:40 (*m:m*)的比例混合后, 调整水分含量为 20%, 于 120°C 湿热处理 4 h, 发现湿热处理与亲水胶体可协同降低淀粉的消化率, 且不同结构的亲水胶体对淀粉颗粒有不同的影响, 淀粉-黄原胶和淀粉-瓜尔胶复合物的消化率随着二者比例的增加而降低, 而淀粉-阿拉伯树胶则相反, 与淀粉-阿拉伯胶复合物相比, 淀粉-黄原胶、淀粉-瓜尔豆胶复合物具有更宽的粒径分布, 聚集颗粒粒径越大, 对水解酶的抵抗能力越强。上述实验表明, 湿热可以促进淀粉与亲水胶体发生一定程度的聚集和结合, 这种聚集可以阻止水解酶与内部的淀粉颗粒接触, 提高淀粉的抗消化性。

2 压热协同共存组分对淀粉结构、理化性质及消化特性的影响

2.1 压热协同共存组分对淀粉形貌与结构的影响

压热是在高温、高压下处理淀粉的一种热处理方法, 压热处理时淀粉发生完全糊化^[19]。在较高温度和压力的处理下, 淀粉颗粒表面会因热蒸汽的侵入而破损, 出现凹陷状, 并且颗粒形貌会变得不规则。张素敏等^[20]发现经过压热处理的黄米淀粉呈现出片状结构, 淀粉颗粒表面较为粗糙, 有孔缝状凹陷。这表明, 淀粉分子经过压热处理后, 发生了糊化现象, 淀粉颗粒的结构受到较强力破坏, 可溶性淀粉分子被分解。

压热处理环境中存在着较高的压力及较多的热量。淀粉与共存组分间生成复合物可以通过压热处理的高温高压条件得到促进, 进而使得淀粉结晶结构类型转变、相对结

晶度增加等结构变化。例如,赵德厚等^[21]在压热-酶法处理条件下添加大豆蛋白肽(5%、10%、15%和 20%)制备大豆蛋白肽-玉米淀粉复合物,发现与玉米淀粉相比,大豆蛋白肽-淀粉复合物结晶类型由 A 型转变为 B+V 型,随着大豆蛋白肽的添加,复合物的相对结晶度产生了不断增加的趋势,这主要是由于大豆蛋白肽的添加,直链淀粉分子在回生时与多肽相互作用,从而形成了 V 型络合物,增加了相对结晶度。王雨生等^[22]发现海藻酸钠协同压热处理时,结晶结构由 A 型变为 V 型,这是由于压热使淀粉颗粒之间发生破裂,淀粉链之间通过氢键发生了重排。

压热处理下的脂肪酸对淀粉的亲水基团具有较强的破坏性,并且可以改变淀粉的结晶结构。在较高压力的促进下,脂肪酸可以进入或附着在淀粉颗粒表面,从而改变淀粉颗粒形貌。例如,董慧娜等^[23]对比了高压蒸煮(121°C)和常压蒸煮(95°C)下 3 种不同碳链长度的脂肪酸(棕榈酸、肉豆蔻酸和月桂酸)对板栗淀粉的影响,发现与常压蒸煮相比,高压蒸煮条件下增强了板栗淀粉和板栗淀粉-脂质复合物的团聚现象,表现为粒径增加、淀粉的亲水性降低,这可能是由于压热促进了带有疏水基团的脂肪酸进入板栗淀粉颗粒内部或附着在淀粉表面,从而降低了疏水性^[24-27];高压蒸煮后板栗淀粉-脂质复合物的结晶度偏小,这是由于高压蒸煮的淀粉吸水溶解更加充分,对板栗淀粉的重结晶有明显的抑制作用^[28]。该实验说明,压热处理过程中的较高的压力可以促进共存组分与淀粉之间的相互作用。

2.2 压热协同共存组分对淀粉理化及回生特性的影响

在高温高压的处理下,淀粉发生完全糊化,淀粉分子短程有序度降低。压热处理条件的改变(淀粉含水量、压热温度、压热时间)对淀粉回生特性具有一定影响。此外,压热处理会导致淀粉热特性发生改变,淀粉的糊化焓会随着压热的进行而降低。例如,李涛等^[29]发现压热处理后紫山药淀粉的糊化焓大幅度降低($P < 0.05$),这是由于压热处理导致紫山药淀粉中原本的晶体结构受到破坏。并且,压热促进了蛋白质和脂肪酸等物质与淀粉的复合物的形成,从而抑制淀粉回生。王雨生等^[22]研究了压热协同 AG 处理对玉米淀粉性质的影响,发现压热处理 10 min 时,AG-玉米淀粉混合体系糊化温度显著降低(56.3°C),压热处理 30 min 时,衰减焓降至最低(26 cP),这是由于压热处理促进了 AG 与淀粉分子通过氢键发生的相互作用,淀粉的稳定性增强。董慧娜等^[23]发现压热处理促进了板栗淀粉与脂肪酸的相互作用,复合程度增大^[24];流变学结果表明,与常压蒸煮相比,高压蒸煮下的板栗淀粉-脂肪酸短期老化淀粉 G' 值降低, $\tan \delta$ 值升高,表明压热促进了板栗淀粉-脂肪酸复合物的形成,并且起到了抑制淀粉回生的效果^[25]。这是由于压热处理抑制了直链淀粉分子在短期老化过程中对水分子的

利用^[26],同时脂肪酸可以抑制淀粉的糊化,未完全糊化的淀粉中含有较多的结晶结构,阻碍了直链淀粉的移动,进一步抑制了淀粉的短期老化。压热过程中的小分子糖可以抑制淀粉的回生,且不同的小分子糖类型对淀粉回生的抑制效果也不同。陈悦宇^[30]研究了在压热处理(121°C加热 15 min)下,单糖、二糖和低聚糖对莲子淀粉回生特性的影响,发现单糖组中,葡萄糖较果糖抑制淀粉回生的作用更为显著;二糖中的蔗糖和麦芽糖均能够阻碍压热处理下莲子淀粉的重结晶过程,其中,莲子淀粉与麦芽糖复合体系的 P_{C4} 值最高、 $R_{1047/1022}$ 值最低,表明麦芽糖对莲子淀粉回生的抑制作用高于蔗糖;低聚糖中麦芽三糖具有延缓淀粉的短期回生和长期回生的潜力。上述实验表明,共存组分能够阻碍淀粉分子链的有序化进行,延缓重结晶过程中有序结构和结晶结构的形成,从而可以抑制淀粉在压热过程中的回生现象。

2.3 压热协同共存组分对淀粉消化特性的影响

压热处理可以破坏分子间以及内部的氢键从而诱导凝胶化的产生或者增加淀粉链的流动性^[31]。目前,采用压热法制备 RS 已经有大量的研究,充分糊化的淀粉在冷却过程中重新结合成新的稳定的结晶结构,从而增加了淀粉的抗消化性。例如,FERDINAND 等^[32]将苦荞淀粉水分含量调整至 25%,于 121°C 的高压灭菌锅中进行 30 min 的压热处理,发现压热增加了苦荞淀粉中的 RS (13.56%)和 SDS (12.86%)含量。这表明,淀粉在压热过程中发生糊化,在淀粉分子的分解和再结合过程中,直链淀粉-直链淀粉和直链淀粉-支链淀粉发生重排,使得 SDS 和 RS 含量增加。

单独的压热处理可以降低淀粉的消化率,同时压热处理也可以促进淀粉与共存组分形成更加稳定紧密的复合物,减少消化酶与淀粉接触位点,与共存组分协同增加抗消化淀粉的含量。例如,赵德厚等^[21]发现在压热-酶条件下随着加入大豆蛋白肽的增加,蛋白肽与淀粉形成的结构紧密复合物增多,使 RS 含量得到显著提升。郑明静^[33]发现压热-冷却处理协同壳聚糖增加了莲子淀粉中 SDS 含量。一方面,压热过程中的共存组分可以进入直链淀粉双螺旋结构中或吸附在淀粉分子的表面,减少了酶与淀粉分子的结合位点^[34];另一方面,压热可以促进共存物质附着在淀粉表面,减少淀粉颗粒表面的粗糙程度,增大了酶与淀粉接触的难度,从而降低了淀粉的消化性。

3 干热协同共存组分对淀粉结构、理化性质及消化特性的影响

3.1 干热协同共存组分对淀粉形貌与结构的影响

干热处理是对水分含量为 7%~13%的淀粉进行加热

处理, 处理温度高于 110°C ^[35]。LIU 等^[36]发现随着干热反应时间的延长, 部分马铃薯淀粉颗粒在脐带点出现凹陷, 并有轻微的团聚。这种现象是由于干热处理使马铃薯淀粉分子形貌略有松散; 干热处理后马铃薯淀粉的结晶类型由 B 型变为 B+A 型, 相对结晶度发生了降低。淀粉颗粒脐点附近主要以无定形结构为主, 更易受热处理的影响, 因此, 随着干热反应的进行, 淀粉的颗粒脐点会出现塌陷现象, 且颗粒之间发生团聚, 淀粉结晶类型发生转变, 相对结晶度降低。

有研究表明, 热处理可以导致更多的蛋白质通过氢键或疏水相互作用附着在淀粉表面, 从而改变淀粉的结构。例如, ZHU 等^[37]在淀粉中添加乳清分离蛋白于 130°C 下干热处理 0、4 和 6 h, 发现随着处理时间增加, 大米淀粉颗粒发生聚集。这可能是由于乳清分离蛋白吸附在淀粉颗粒表面以及干热引起的乳清分离蛋白本身的聚集和变性^[38-40]。在干热处理下, 热能不但可以改变淀粉结构和颗粒状态, 还会引起共存物质(如蛋白质)的热变性, 从而影响其与淀粉的相互作用。

3.2 干热协同共存组分对淀粉理化及回生特性的影响

干热处理可以促进共存组分更加紧密地附着在淀粉颗粒表面, 对受热淀粉具有一定的保护作用, 淀粉热稳定性提高, 从而延缓淀粉的糊化, 提高了淀粉的糊化温度。例如, ZHU 等^[37]发现干热协同乳清分离蛋白处理 6 h 的大米淀粉糊化温度高于单独干热的大米淀粉, 这是由于淀粉颗粒的疏水性因其表面部分变性蛋白质中疏水基团的暴露而增强, 从而导致淀粉颗粒在糊化过程中的吸水能力下降。此外, 研究者还发现干热协同乳清分离蛋白使淀粉的持油能力得到了提升, 并且随着干热温度的增加而升高, 这也是由于干热处理下的变性蛋白增加了淀粉的疏水性, 从而增加了淀粉与油的结合能力。该实验表明, 干热可以协同蛋白改变淀粉的加工特性。

在干热条件下, 氨基酸的氨基和羧基与淀粉的羟基之间的相互作用被促进, 进而可以改变淀粉的糊化特性及溶胀能力等。此外, 干热处理下, 淀粉与氨基酸化学键的形成抑制了淀粉间氢键的形成, 从而可以抑制淀粉的回生。例如, 陈妍等^[41]将淀粉-氨基酸混合物水分含量调整为 10%, 于 130°C 温度下干热处理 2 h, 探究在最佳干热条件下不同氨基酸(赖氨酸和天冬氨酸)及不同添加量(0.5%~10%)对淀粉性质的影响, 发现干热处理下氨基酸的添加可以抑制淀粉的回生, 当天冬氨酸或赖氨酸的添加量为 10% 时, 淀粉的回生值降至最低(329 cP, 1581 cP)。该实验表明, 在干热处理的促进下, 氨基酸的羧基与淀粉的羟基之间更易形成酯键^[42-43], 从而抑制淀粉的短期回生, 改善了淀粉的贮藏特性。

干热条件下加入小分子糖也可以改变淀粉的理化性质。有研究认为, 小分子糖可以渗透进入淀粉颗粒, 与淀粉无定形区域中的直链淀粉链之间形成氢键, 增强了分子间的稳定性。例如, LEE 等^[44]将普通玉米、糯玉米、马铃薯和木薯淀粉在微碱性($\text{pH}=8.0$)条件下加入 0.3% 的葡萄糖, 将混合体系水分含量调至 10% 以下, 于 130°C 温度下干热处理 2 h, 发现干热协同葡萄糖使体系峰值黏度显著增加; 并且干热下加入葡萄糖使淀粉凝胶质地更加坚硬。该实验结果说明, 干热和小分子糖添加的组合有助于形成更加连续的网络以产生稳定的凝胶结构, 从而导致淀粉凝胶质地变硬。林鑫^[45]将食用胶的最优配比(0.6% 瓜尔胶、0.4% 羧甲基纤维素钠、0.3% 黄原胶)加入马铃薯淀粉中, 然后对其进行 120°C 、2 h 的干热处理, 发现, 最终生产的粉丝与传统粉丝质量相比具有更高的品质(糊汤率 0.083, 拉伸强度 50.11 g, 硬度 221.33 g, 感官评分 46.6)。食品胶协同干热处理可以增强热力学不相容的相分离现象, 能显著提高淀粉体系的峰值黏度, 强化食品胶与淀粉之间的交联作用, 提高淀粉凝胶微观结构的致密程度, 使其更耐剪切。该实验表明, 干热处理协同共存组分对淀粉凝胶性质的改变可以应用到食品产品开发中, 用以改善淀粉类食品品质。

3.3 干热协同共存组分对淀粉消化特性的影响

干热处理可以使淀粉分子链发生重排, 改变淀粉分子聚集态结构, 从而使淀粉与酶的接触位点减少, 降低了淀粉的消化率。此外, 干热处理温度和时间会影响 RS 含量。例如, OH 等^[46]将大米淀粉在不同温度(110 、 130 和 150°C)和时间(0、1、2 和 4 h)下进行干热处理, 发现在 130°C 条件下干热处理 1 h 淀粉的 RS 含量最高, 此时淀粉消化过程中葡萄糖释放量最低。因此, 干热处理可以使淀粉具有较强的凝胶强度, 不利于酶扩散进入凝胶网络以及对淀粉颗粒的渗透, 降低淀粉水解率和葡萄糖释放量。

干热处理可以促进共存物质与淀粉的结合并生成抗消化的复合物, 从而提高了对酶的抵抗力, 降低了淀粉消化率。例如, 陈妍等^[41]在干热处理下添加 10% 的天冬氨酸或赖氨酸显著提高了 RS 含量(43.09%, 30.33%), 这是由于干热协同氨基酸促进了酯键的形成及淀粉分子链发生的重排产生了较强的空间位阻^[47], 抑制了酶对淀粉的水解。但是, 当处理温度过高, 淀粉与共存物质的复合物会遭到破坏, 消化率会有所增加。KANG 等^[48]对比了干热(烤、微波)和湿热(蒸、煮)下小麦淀粉-月桂酸复合物的变化, 发现干热处理的淀粉-月桂酸复合物的消化率高于湿热处理。这是由于干热处理中更高的热能使小麦淀粉-月桂酸复合物的晶体结构遭到破坏, 从而增加了消化性^[49]。该实验表明, 选择适当的热处理方式和条件有利于促进淀粉与共存组分形成抗消化性复合物。

淀粉分子链之间的作用力以氢键为主, 而亲水胶体-

淀粉体系中,除氢键外还存在静电相互作用或淀粉与亲水胶体之间的交联。干热处理可以强化淀粉与亲水胶体的相互作用,亲水胶体可以辅助干热降低淀粉的消化率。例如,LIU 等^[50]在板栗淀粉中加入黄原胶(0.01%、0.05%和 0.2%)于 140°C 下干热 4 h 或 8 h,发现,添加 0.02%黄原胶、干热时间为 8 h 的样品中 RDS 含量最低(11.83%),SDS (23.81%)和 RS (64.36%)含量最高,说明干热处理和黄原胶的添加对降低板栗淀粉消化率具有协同作用。该实验说明,干热处理可以促进食用胶与淀粉的紧密结合,形成紧致有序的结构,从而减少酶与淀粉的接触。

针对共存组分协同干热处理对淀粉消化特性的影响已有较多的研究,但是多集中在干热处理下蛋白质、氨基酸、亲水胶体与淀粉的相互作用,其他共存组分如食品体系中常见的小分子糖(蔗糖、葡萄糖、果糖、麦芽糖),在干热条件下如何影响淀粉的消化特性还有待研究。

4 结束语

目前在研究加工处理下食品各组分之间的相互作用的变化时,往往仅是将两种独立的组分进行混合,关于热加工处理如何影响淀粉-脂质-蛋白质三元复合物的形成研究较少。在热加工中加入的非淀粉类碳水化合物多为亲水胶体,而在热处理过程中小分子糖与淀粉的相互作用及机制还有待研究。食品是一个复杂的体系,仅用简单的物理模型来模拟还不够全面,如何更加真实地还原和探究食品实际加工过程中各组分之间的相互作用需进一步思考。此外,热处理调控组分之间的相互作用变化可以应用到实际的生产中,用以改善食品品质。

参考文献

- [1] 生庆海, 龙金利, 李朋亮, 等. 热处理对谷物粉物化性质及淀粉体外消化性的影响[J]. 中国食品学报, 2022, 22(9): 170-177.
SHENG QH, LONG JL, LI PL, *et al.* Effect of heat treatment on physicochemical properties of grain flours and *in vitro* digestibility of grain starch [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2022, 22(9): 170-177.
- [2] 马岁祥, 李涛, 宋洪波, 等. 过热蒸汽改性典型晶型淀粉的理化性质研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(8): 99-106.
MA SX, LI T, SONG HB, *et al.* Studies on physicochemical properties of typical crystalline starches by superheated steam treatment [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2018, 18(8): 99-106.
- [3] 郝赫男. 不同热处理对大米及糯米淀粉理化性质和体外消化性的影响研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
HAO HN. Effect of different heat treatment on the physicochemical properties and *in vitro* digestibility of starches from normal rice and waxy rice [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- [4] LIU X, HUANG SQ, CHAO C, *et al.* Changes of starch during thermal processing of foods: Current status and future directions [J]. Trends Food Sci Technol, 2022, 119: 320-337.
- [5] 李钦, 栗瑜婉, 饶雷, 等. 食品加工方式调控淀粉与多酚相互作用的研
- 究进展[J/OL]. 食品工业科技: 1-20. [2022-10-30]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20220330.1013.013.html>
- LI Q, LI YW, RAO L, *et al.* Recent advances in the interactions between starch and polyphenols as regulated by food processing methods [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1-20. [2022-10-30]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20220330.1013.013.html>
- [6] SCHAFRANSKI K, ITO VC, LACERDA LG. Impacts and potential applications: A review of the modification of starches by heat-moisture treatment (HMT) [J]. Food Hydrocolloid, 2021, 117(8): 106690.1-106690.12.
- [7] WANG QF, LI LM, ZHENG XL. Recent advances in heat-moisture modified cereal starch: Structure, functionality and its applications in starchy food systems [J]. Food Chem, 2021, 344(15): 128700.1-128700.15.
- [8] 王宏伟, 丁江涛, 张艳艳, 等. 湿热处理对薏米淀粉聚集态结构及糊化特性的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(17): 111-117.
WANG HW, DING JT, ZHANG YY, *et al.* Impact of heat moisture treatment on the aggregation structure and pasting behavior of adlay starch [J]. Food Sci, 2020, 41(17): 111-117.
- [9] 陈旭, 赵华彬, 罗健伟, 等. 湿热处理对马铃薯淀粉-大豆肽复合物的理化和消化特性的影响[J]. 中国食品学报, 2022, 22(7): 133-141.
CHEN X, ZHAO HB, LUO JW, *et al.* The influence of heat moisture treatment on the physicochemical and digestive properties of potato starch-soy peptide complex [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2022, 22(7): 133-141.
- [10] HE H, ZHENG B, WANG H, *et al.* Insights into the multi-scale structure and *in vitro* digestibility changes of rice starch-oleic acid/linoleic acid complex induced by heat-moisture treatment [J]. Food Res Int, 2020, 137(11): 109612.
- [11] 王雨生, 梅轩玮, 陈海华, 等. 湿热协同海藻酸钠处理对普通玉米淀粉物化性质的影响(英文)[J]. 食品科学, 2019, 40(23): 34-43.
WANG YS, MEI XW, CHEN HH, *et al.* Effect of heat moisture treatment combined with sodium alginate on physicochemical properties of normal corn starch [J]. Food Sci, 2019, 40(23): 34-43.
- [12] 王艳, 王宏伟, 王凯旭, 等. 湿热处理对大米淀粉流变特性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(3): 48-52.
WANG Y, WANG HW, WANG KX, *et al.* Effect of heat-moisture treatment on rheological properties of rice starch [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(3): 48-52.
- [13] YANG XJ, CHI CD, LIU XL, *et al.* Understanding the structure and digestion changes of starch in heat-moisture treated polished rice grains with varying amylose content [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 139: 785-792.
- [14] MAPENGO CR, RAY SS, EMMAMBUX, MN. Pasting properties of hydrothermally treated maize starch with added stearic acid [J]. Food Chem, 2019, 289(15): 396-403.
- [15] PHAM VH, VO TB, PHAM HYN, *et al.* Effect of heat-moisture treatment of unpolished red rice on its starch properties and *in vitro* digestibility [J]. Int J Biol Macromol, 2020, 154(C): 1-8.

- [16] 高帅, 李子钰, 陈露, 等. 湿热处理对大豆蛋白-玉米淀粉抗消化复合物产率的影响[J]. 食品工业, 2018, 39(5): 20–22.
GAO S, LI ZY, CHEN L, *et al.* Effects of hydrothermal treatment on the yield of corn starch-soybean protein complexes [J]. Food Ind, 2018, 39(5): 20–22.
- [17] 王宏伟. 湿热处理和脂肪酸复合作用调控大米淀粉消化性能及营养功能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
WANG HW. Understanding the digestion and nutritional function of rice starch subjected to heat-moisture treatment and fatty acid complex [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [18] ZHOU S, HONG Y, GU Z, *et al.* Effect of heat-moisture treatment on the *in vitro* digestibility and physicochemical properties of starch-hydrocolloid complexes [J]. Food Hydrocolloid, 2020, 104(C): 105736.
- [19] 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 HH, LUAN QY, WANG YS. Research progress of heat treatment on physicochemical, structural and digestive properties of starch [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2022, 30(5): 114–122.
- [20] 张素敏, 崔艳, 王晓闻. 黄米抗性淀粉的压热法制备及其添加量对饼干质构和 GI 值的影响[J/OL]. 食品工业科技: 1-11. [2022-10-29]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20220906.1653.025.html>
ZHANG SM, CUI Y, WANG XW. Preparation of glutinous millet resistant starch by thermal-press processing method and the effect of its addition amount on the texture and GI of biscuits [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1-11. [2022-10-29]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20220906.1653.025.html>
- [21] 赵德厚, 郝帅, 朱智杰, 等. 大豆蛋白肽-玉米淀粉复合物的制备及其性质研究[J]. 安徽农业大学学报, 2021, 48(6): 989–996.
ZHAO DH, HAO S, ZHU ZJ, *et al.* Preparation of soybean protein peptide-corn starch compound and analysis of its properties [J]. J Anhui Agric Univ, 2021, 48(6): 989–996.
- [22] 王雨生, 徐澎聪, 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 YS, XU PC, CHEN HH, *et al.* Effect of autoclaving combined with sodium alginate on pasting properties and crystal structure of common corn starch [J]. Food Sci, 2018, 39(11): 113–118.
- [23] 董慧娜, 陈洁, 汪磊, 等. 不同蒸煮方式下不同链长脂肪酸对板栗淀粉特性的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(18): 6009–6016.
DONG HN, CHEN J, WANG L, *et al.* Effects of fatty acids with different chain lengths on the properties of chestnut starch under different cooking methods [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(18): 6009–6016.
- [24] MARIANNA T, MARIA T, REYNARD R, *et al.* Monitoring the effect of cell wall integrity in modulating the starch digestibility of durum wheat during different steps of bread making [J]. Food Chem, 2022, 396: 133678.
- [25] CHU T, SHI JS, XIA YZ, *et al.* Development of high strength potato starch nanocomposite films with excellent UV-blocking performance: Effect of heat moisture treatment synergistic with ligninsulfonic acid [J]. Ind Crops Prod, 2022, 187: 115327.
- [26] 王睿. 马铃薯淀粉-脂质复合物的构建及其耐酶解机理研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2019.
WANG R. Construction of potato starch-lipid complex and its mechanism of enzymatic hydrolysis [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2019.
- [27] 米红波, 苏情, 李政翰, 等. 脂肪酸不饱和度对高直链玉米淀粉-脂肪酸复合物结构和热性能的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 27–32.
MI HB, SU Q, LI ZH, *et al.* Effect of unsaturation of fatty acid on structure and stability of high amylose corn starch fatty acid complex [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(3): 27–32.
- [28] NIU LY, WU LY, XIAO JH. Inhibition of gelatinized rice starch retrogradation by rice bran protein hydrolysates [J]. Carbohydr Polym, 2017, 175: 311–319.
- [29] 李涛, 安风平, 宋洪波, 等. 热处理对紫山药淀粉理化和消化特性的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2018, 47(2): 250–256.
LI T, AN FP, SONG HB, *et al.* Effect of different heat treatments on the physicochemical properties and digestibility of purple yam starch [J]. J Fujian Agric For Univ (Nut Sci Ed), 2018, 47(2): 250–256.
- [30] 陈悦宇. 小分子糖对莲子淀粉回生特性影响的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2020.
CHEN YY. Effects of small molecular sugars on the retrogradation characteristics of lotus seed starch [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2020.
- [31] 胡珍珍, 郝宗山, 孟妍, 等. 抗性淀粉的制备、功效及应用的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2021, 27(1): 30–35.
HU ZZ, HAO ZS, MENG Y, *et al.* Preparation, efficacy and application of resistant starch [J]. Food Nutr China, 2021, 27(1): 30–35.
- [32] FERDINAND U, DANG K, YANG QH, *et al.* Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of tartary buckwheat starch modified by heat moisture treatment: A comparative study [J]. NFS J, 2021, 25: 12–20.
- [33] 郑明静. 莲子淀粉与亲水性胶体协效性及其作用机理的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2019.
ZHENG MJ. Synergistic effect of lotus seed starch blended with different hydrocolloids and its mechanism [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2019.
- [34] KORKUT A, KAHRAMAN K. Production of cross-linked resistant starch from tapioca starch and effect of reaction conditions on the functional properties, morphology, X ray pattern, FT-IR spectra and digestibility [J]. J Food Meas Charact, 2021, (2): 1–10.
- [35] 汪嘉颖, 刘嘉, 雷琳, 等. 干热处理改性谷物淀粉的研究进展[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-11. [2022-10-30]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1802.TS.20220805.1700.007.html>
WANG JY, LIU J, LEI L, *et al.* Recent advances in the modification of cereal starches by dry heating treatments [J/OL]. Food Ferment Ind: 1-11. [2022-10-30]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1802.TS.20220805.1700.007.html>
- [36] LIU K, HAO Y, CHEN Y, *et al.* Effects of dry heat treatment on the structure and physicochemical properties of waxy potato starch [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 132: 1044–1050.
- [37] ZHU P, WANG M, DU X, *et al.* Morphological and physicochemical

- properties of rice starch dry heated with whey protein isolate [J]. Food Hydrocolloid, 2020, 109(10): 106091.1-106091.9.
- [38] KUMAR L, BRENNAN M, ZHENG H, *et al.* The effects of dairy ingredients on the pasting, textural, rheological, freeze-thaw properties and swelling behavior of oat starch [J]. Food Chem, 2018, 245(15): 518–524.
- [39] LAVOISIER A, AGUILERA JM. Starch gelatinization inside a whey protein gel formed by cold gelation [J]. J Food Eng, 2019, 256(9): 18–27.
- [40] REN F, WANG SJ. Effect of modified tapioca starches on the gelling properties of whey protein isolate [J]. Food Hydrocolloid, 2019, 93(8): 87–91.
- [41] 陈妍, 王雨生, 张星, 等. 不同添加量的氨基酸辅助干热处理对玉米淀粉理化和消化性质的影响[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(5): 123–129.
CHEN Y, WANG YS, ZHANG X, *et al.* Effect of different amounts amino acid combined with dry-heat treatment on physicochemical and digestive properties of common corn starch [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2022, 30(5): 123–129.
- [42] JIANG H, WANG YS, ZHANG X, *et al.* Synergistic effect of charged amino acid combined with dry heating treatment on physicochemical properties and *in vitro* digestibility of cornstarch [J]. Starch- Stärke, 2020, 72(9–10): 1900298.
- [43] AFZAL AN, DASH KK, ROUSTRAY W. Physicochemical characterization of modified lotus seed starch obtained through acid and heat moisture treatment [J]. Food Chem, 2020, 319(30): 126513.1-126513.10.
- [44] LEE SJ, ZHANG C, LIM ST, *et al.* Effect of combination of dry heating and glucose addition on pasting and gelling behavior of starches [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 183: 1302–1308.
- [45] 林鑫. 干热辅助食品胶处理对马铃薯淀粉性质影响及其应用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
LIN X. Effect of food gums combined with dry heat treatment on properties of potato starch and its application [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [46] OH IK, BAE IY, LEE HG. Effect of dry heat treatment on physical property and *in vitro* starch digestibility of high amylose rice starch [J]. Int J Biol Macromol, 2018, 108: 568–575.
- [47] JI Y, YU JC. *In vitro* digestion and physicochemical characteristics of corn starch mixed with amino acid modified by heat-moisture treatment [J]. Food Hydrocolloid, 2018, 77(4): 720–725.
- [48] KANG XM, GAO W, WANG B, *et al.* Effect of moist and dry-heat treatment processes on the structure, physicochemical properties, and *in vitro* digestibility of wheat starch-lauric acid complexes [J]. Food Chem, 2021, 351(30): 129303.
- [49] YE X, ZHANG Y, QIU C, *et al.* Extraction and characterization of starch granule-associated proteins from rice that affect *in vitro* starch digestibility [J]. Food Chem, 2018, 276(15): 754–760.
- [50] LIU WM, ZHANG YT, WANG RR, *et al.* Chestnut starch modification with dry heat treatment and addition of xanthan gum: Gelatinization, structural and functional properties [J]. Food Hydrocolloid, 2022, 124: 107205.

(责任编辑: 张晓寒 黄周梅)

作者简介



郭 硕, 硕士研究生, 主要研究方向为粮食深加工。

E-mail: shuoguo@163.com



郑明珠, 博士, 教授, 主要研究方向为粮食深加工。

E-mail: zhengmzhu@163.com