

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240930013

淀粉改性及改性淀粉在食品中的应用

张秀宇^{1,2#}, 鞠 阳^{2#}, 李文雅², 李奕明², 李雨浓², 王 菲^{2*}

(1. 贵州省分析测试研究院, 贵阳 550002; 2. 北京信睿浩扬科技有限公司, 北京 100071)

摘 要: 淀粉来源广泛, 但其易老化、抗剪切能力低、热稳定性和冻融稳定性差, 性能具有局限性。因此, 近年来人们通过使用一些改性方法来改变淀粉原有缺陷, 从而得到性能优异、用途广泛的新型改性淀粉, 并被广泛用于各个领域, 尤其在食品领域备受关注。本文综述了改性淀粉的制备方法和原理, 并对改性后淀粉的结构、特性等进行了总结, 介绍了近几年改性淀粉在食品工业中的应用。最后, 展望了改性淀粉未来发展的研究重点, 旨在加深对改性淀粉的认识, 提升食品工业的整体技术水平和应用提供理论依据和科学建议。

关键词: 淀粉改性; 方法; 食品

Modification of starch and application of modified starch in foods

ZHANG Xiu-Yu^{1,2#}, JU Yang^{2#}, LI Wen-Ya², LI Yi-Ming², LI Yu-Nong², WANG Fei^{2*}

(1. Guizhou Institute of Analysis and Testing, Guiyang 550002, China;
2. Beijing Xinrui Haoyang Technology Co., Ltd., Beijing 100071, China)

ABSTRACT: Starch comes from a wide range of sources, but its properties are limited due to its easy aging, low shear resistance, poor thermal stability and freeze-thaw stability. Therefore, in recent years, people use some modification methods to change the original defects of starch, so as to obtain a new modified starch with excellent performance and wide use, and is widely used in various fields, especially in the field of food. This paper reviewed the preparation methods and principles of modified starch, summarized the structure and characteristics of modified starch, and introduced the application of modified starch in the food industry in recent years. Finally, it outlined the research focus for the future development of modified starch, aiming to deepen understanding of modified starch and provide theoretical basis and scientific advice for improving the overall technical level and application of the food industry.

KEY WORDS: starch modification; method; food

0 引 言

淀粉是自然界中一类来源广泛且种类繁多的高分子碳水化合物, 它主要存在于谷物、根茎、种子、豆类中。

虽然淀粉来源不同, 其分子结构和自然形态方面存在差异, 但均以颗粒形式呈现, 由若干个葡萄糖单元脱去水分子后经由糖苷键连接在一起所构成。根据 X-射线衍射图谱, 可将淀粉颗粒分为 a 型、b 型、c 型和 v 型; c 型分为天然 c

基金项目: 国家重点研发计划后补助项目(食品安全风险监控预警管理平台示范项目)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program Post-subsidy Project (Food Safety Risk Monitoring and Early Warning Management Platform Demonstration Project)

[#]张秀宇和鞠阳为共同第一作者

[#]ZHANG Xiu-Yu and JU Yang are Co-first Authors

***通信作者:** 王菲, 博士, 主要研究方向为农产品品质评价。E-mail: 593433471@qq.com

***Corresponding author:** WANG Fei, Ph.D, Beijing Xinrui Haoyang Technology Co., Ltd., Beijing 100071, China. E-mail: 593433471@qq.com

型和由 a/b 型转化两种, 衍射峰包含 a 和 b 型的峰型; v 型则是直链淀粉—脂肪酸、直链淀粉—乳化剂、直链淀粉—醇类以及直链淀粉—碘等复合物, 它是由单螺旋结构所构成, 一般可与其他晶型共同存在。从结构上来看, 淀粉颗粒主要由两个部分构成: 分别是直链淀粉和支链淀粉, 它们构成了淀粉颗粒中结构致密的结晶区和相对疏松的无定形区。其中直链淀粉链由 α -1,4 糖苷键连接的 D-葡萄糖单元组成; 支链淀粉高度支化, 有许多短链, 葡萄糖分子之间除了以 α -1,4-糖苷键相连外, 还以 α -1,6 糖苷键相连^[1]。由于直链淀粉和支链淀粉结构上存在显著差异, 且淀粉来源不同两者之间比例和数量也有所不同, 使得淀粉的理化特性和结构功能上也各具特点。而且淀粉也因为具有价格低廉、丰富易得、安全无毒、可生物降解性等优点已被广泛应用于各种行业中^[2]。

然而, 尽管天然淀粉具有易得、成本低、可再生和可生物降解等优点。但在物理和化学性质上仍然存在一些缺点, 例如高回生倾向、热稳定性差、抗剪切能力低、不溶于水、快速回生、脱水收缩、热性能差等, 因此在工业领域应用中受到了限制^[3]。例如未经改良的甘薯产品具有不可接受的硬度和较差的透明度, 进而降低了消费者的接受度^[4]。因此, 人们为改善淀粉的性能、扩大其应用范围, 在天然淀粉原有特性的基础上通过外界方法对淀粉进行改性从而获得所需特性的改性淀粉。由于淀粉分子链中存在着大量可反应的羟基和简单的糖苷键, 所以这为淀粉改性提供了结构上的基础, 淀粉可以很容易进行物理、化学、酶技术或它们的组合改性^[5]。目前改性淀粉的制备方法和种类越来越多, 性能也得到提升, 用途也随之变广, 被广泛地应用于各个领域。改性淀粉可提高淀粉糊的透明度, 改善食品外观, 提高其光泽度; 还可以在高温、高剪切力和低 pH 条件下保持较高的黏度稳定性, 从而保持增稠能力;

改善乳化性能, 形成稳定的水、油混合体系; 通过改性处理可提高淀粉浓度, 降低淀粉黏度, 还可提高淀粉形成凝胶的能力; 提高淀粉溶解度或改善其在冷水中的吸水膨胀能力, 改善淀粉在食品中的加工性能, 满足食品工业应用^[6]。值得注意的是, 制备改性淀粉时应考虑制备顺序、改性剂、淀粉的植物来源、反应条件和反应介质。

本文综述了制备改性淀粉的几种改性方法, 讨论了改性后的性能, 总结了在食品中应用的最新研究进展, 最后对未来能在食品领域中更好的使用改性淀粉提出了建议, 对日后改性淀粉的研究和应用具有重要意义。

1 淀粉改性方法

目前已有许多制备改性淀粉的方法被人们应用于食品工业中以提高淀粉在食品工业中的利用程度。常用的制备改性淀粉的方法主要有物理、化学、酶的单一改性技术和它们的双重组合改性技术(见图 1)。制备改性淀粉的主要原理是在淀粉分子上引入新的官能团或改变淀粉分子大小和淀粉颗粒性质, 从而提高淀粉的特性和质量^[7]。

化学改性因其成本效益和简单性而在行业中使用最多。这种方法通常涉及通过酯化、醚化和氧化改变淀粉分子 C2、C3 和 C6 位置的羟基^[8]。然而, 传统的化学方法存在潜在的环境危害。因此, 可以使用环保方法来修饰淀粉性质, 这些方法包括物理修饰、酶修饰。酶改性方法安全有效, 但成本高于其他两种方法。这两种非化学改性方法在环境影响、特异性和对食品工业应用的适用性方面都具有独特的优势, 为改性淀粉以满足特定功能要求提供了广泛的可能性。不同的改性技术都有各自的特点, 工业中通常根据自身需求的淀粉性能选择合适的改性方法和所使用的试剂, 从而得到理化特性优异的改性淀粉颗粒。遗传修饰方法使用植物育种技术或生物技术来调节淀粉生物合成



图1 淀粉改性方法

Fig.1 Starch modification method

途径中的酶的活性; 转基因方法在作物种植和收获之前使用, 因此, 它不适用于未改性作物的食品加工淀粉的改性, 本综述不进行阐述^[9]。

1.1 化学改性

为了增加淀粉的黏稠度、光滑度和透明度, 并赋予冻融和冷藏稳定性, 化学改性法是目前工业中最常用的改性淀粉制备方法之一, 此方法操作简便, 效率高。由于淀粉是以葡萄糖单位为基础的环状大分子结构, 分子内存在大量的羟基官能团, 因此可以通过淀粉羟基官能团与化学试剂发生反应从而得到改性淀粉^[1]。每个葡萄糖单元直接连接到可用羟基中心的官能团的平均数量表示为取代度, 该取代度用于指示化学修饰的程度。引入到羟基位置的基团会对线性葡聚糖链段之间形成氢键造成空间位阻, 从而减少或阻止结晶所需的链排列, 因此改性淀粉通常表现出膨胀力、糊黏度和透明度以及冻融稳定性的增加, 糊化温度、结晶度和回生趋势的降低^[10]。常用的化学改性方法主要有氧化、酯化和醚化法等。此外, 化学改性后淀粉的新功能特性还主要取决于淀粉来源、直链淀粉与支链淀粉的比例、颗粒形态以及反应物的类型和浓度, 因此, 可通过选择合适的改性剂(取代基类型)、天然淀粉来源(淀粉分子中取代基的分布)和反应条件(反应物浓度、时间、pH 和催化剂的存在)来制备具有所需特性和取代度的改性淀粉^[3]。

1.1.1 氧化淀粉结构理化性质的影响

氧化淀粉通常是淀粉通过在控制温度和 pH 下与氧化剂反应而产生的, 在氧化过程中, 吡喃葡萄糖基单元的 C2、C3 和 C6 3 个可用位置的羟基被作为目标进行氧化从而产生新的淀粉衍生物^[11]。一般这 3 个位置的羟基被氧化成醛基或羧基。由于 C6 上的伯羟基比较活跃, 其被氧化的机率远大于 C2、C3 上的仲羟基。随着氧化过程的进行, 有些反应过程中间形成的醛基可进一步被氧化成羧基。由于羧基的存在增加了所产生的淀粉衍生物的亲水性, 亲水性的增加提高了淀粉水溶性^[1], 使得氧化淀粉比原淀粉的黏合性大大提高。同时由于羧基体积较大, 阻碍了分子间氢键的形成, 从而使得氧化淀粉具有易糊化的特点。工业中经常使用的氧化剂包括高锰酸盐、次氯酸钠、高碘酸等^[1]。高碘酸钠在其反应中具有选择性, 只针对 C2、C3 糖苷链接, 从而使氧化方法发生在特定的部位; 高锰酸钾强氧化剂通常与还原剂如硝酸一起用于氧化还原性淀粉改性, 高锰酸钾/硝酸经常被用作一些乙烯基单体在淀粉纤维素和其他聚合物上接枝聚合的引发剂^[1]。氧化后淀粉颗粒仍保持原淀粉的结晶结构, 即氧化前后二种淀粉颗粒的衍射图和偏光十字均没有发生大的变化但在淀粉颗粒的无定形区却发生了变化, 即氧化后, 淀粉颗粒的一部分转变成水溶性物^[12]。经过显微镜观察, 可知原淀粉颗粒表面比较完整光滑, 而氧化淀粉颗粒表面粗糙不平, 这是由于氧化后无

定形区分子被氧化成水溶物而流失造成的。表面形态的修改对淀粉功能特性也有重大影响, 特别是在食品应用中, 氧化淀粉的物理化学特性通常包括降低黏度、高透明度和低温稳定性, 这对改善食品功能化具有较大意义。

1.1.2 酯化淀粉

淀粉的酯化是指将 3 个可用的羟基替换为酯基的过程, 最常见的方法是乙酰化, 常用的酯化剂有丁二酸酐、醋酸酐等^[1]。酯化反应的效率受到直链淀粉长链结构的阻碍, 部分提取处理通过去除直链淀粉来提高淀粉酯化效率。LIANG 等^[13]表明小米淀粉通过柠檬酸酯化处理, A 链和 B 链的比例以及直链淀粉的分子量降低, 此外, 柠檬酸的添加加剧了酸水解, 导致糊化黏度、糊化焓和短程有序度降低, 消化速度减慢, 从而提高了抗性淀粉含量。此外, 柠檬酸浓度的增加提高了样品的取代度, 可以在一定程度上提高生产效率并降低成本。LI 等^[14]表明十二烷基琥珀酸酐改性改变了大米淀粉的精细结构并调节其理化性质, 使其表现出优异的冻融稳定性和乳化能力。此外, 将其作为包埋壁材料后改性淀粉对冷冻干燥和胃肠道环境的耐受性更强。LIN 等^[15]研究表明与原始苦荞淀粉相比, 经辛烯基琥珀酸酐改性后的淀粉直链淀粉含量和糊化温度降低, 表现出更高的表面疏水性, 且其颗粒大小更均匀, 乳化稳定性更好。改性后的淀粉有效稳定了水包油皮克林纳米乳液, 纳米液滴的乳液平均粒径保持在 300~400 nm。

1.1.3 淀粉的醚化

淀粉的醚化是将淀粉中存在的羟基被可修饰的基团(如羧甲基、羟丙基和其他此类基团)取代以产生醚链的过程^[16]。淀粉醚化过程中改性的产品可分为 4 类: 两性、非离子、阴离子和阳离子^[17]。两性淀粉具有阳离子和阴离子官能团, 使其成为具有良好吸附能力的优秀絮凝剂。两性淀粉中常见的阴离子包括膦基、磷酸基、磺基和羧基, 而阳离子包括季铵基和叔胺基团^[16]。通过羧甲基化改性是应用最广泛的醚化方法之一, 这种方法在冷水中表现出良好的溶解性、低糊化温度和更好的溶胀性能^[18]。与淀粉相比, 羧甲基通过改变羟基的氢原子来破坏维持晶体结构的氢键, 干扰淀粉内在有序结构, 导致其在水中的溶解度提高。此外, 在较高的 pH 下, 羧基被脱质子化和电离, 淀粉上带负电荷的部分之间也有排斥作用, 有利于其增溶^[19]。此外, 通过增加取代度值, 羧甲基改性淀粉在冷水中的溶解度增加, 同时吸水率、pH 敏感性、成膜特性和黏附性也得到提升^[20]。羟丙基化是另一种常用的工艺, 其中淀粉在强碱性催化剂存在下用环氧丙烷处理。通过次氯酸钠和磷酸三钠对山药淀粉进行化学改性制备的氧化交联和交联氧化淀粉显著提高了原淀粉的水分结合能力和色泽、糊化透明度、结晶度增加, 直链淀粉含量显著降低, 焓值较天然和氧化淀粉更高。氧化和氧化交联淀粉表面出现裂纹, 而天然、交联和交联氧化淀粉表面则平滑^[21]。

1.2 物理改性

与化学或酶改性相比,物理改性被归类为绿色技术,因为其复杂性较低、不使用试剂、不会向环境排放含有试剂或副产品的废水。物理改性对淀粉分子的 C2、C3 和 C6 的游离 3 个羟基不受影响,只是糖苷键的偶尔破裂导致淀粉分子的解聚和随之而来的分子量降低^[22]。物理改性可分为两类:热改性和非热改性。热改性是指在水和热的作用下分解淀粉分子间的键,加热至完全糊化,然后干燥和减小粒径,这导致淀粉颗粒结构的损失和聚合物部分转化为单体,从而增加吸水率和冷水溶解性^[23]。常见的热技术包括退火、热湿处理、预糊化、渗透压以及干淀粉加热^[24]。它们可以在不破坏淀粉颗粒结构的情况下对淀粉进行改性。非热技术包括超声波、微波、脉冲电场、冷冻和解冻、高压和研磨^[25]。

1.2.1 热技术

退火是在 40%~78%的湿度和低于淀粉糊化点但高于玻璃化转变温度的温度下进行的工艺,随着加热进行,这个过程逐渐将非晶态变为凝胶态^[26]。淀粉颗粒的水合增加了无定形区域的流动性,导致无定形和结晶区域链运动。由于颗粒熔融和再结晶,这导致淀粉的形态、结构和性质发生变化,从而增强了其功能^[27]。WERLANG 等^[28]表明,与天然燕麦淀粉相比,退火燕麦淀粉(50 °C 持续 24 h)的起始、峰值和最终温度以及糊化温度范围增加。从天然淀粉到退火淀粉,糊化焓降低了 13%,这可能与半结晶结构的破坏和支链淀粉晶体的熔化有关。不同类型淀粉和含量的直链淀粉退火的效果是不同的。SAMARAKOON 等^[29]发现退火对不同植物来源(玉米、马铃薯、大米和大麦)的淀粉的性质和结构的影响不同。退火不会改变衍射图样。玉米、水稻和大麦的天然糯质淀粉呈 A 型模式,马铃薯淀粉呈 B 型模式。大麦、大米和马铃薯淀粉的相对结晶度没有改变;然而,对于玉米淀粉,退火后增加了 9%。关于直链淀粉含量,退火没有影响。正常直链淀粉含量的相对结晶度没有变化;然而,蜡质淀粉增加了 7%^[27]。

热湿处理在较高温度(80~120 °C)和低水分(10%~35%)条件下进行,破坏了淀粉颗粒的完整性、分子顺序和分子链结构^[30]。热湿处理后红豆、豌豆和白芸豆及其淀粉的颜色显著增加,结合水减少,并增加了所有 3 种豆粉中的游离水度,促进了水在豆粉内的扩散和转移。有利于淀粉颗粒的碎裂和崩解,虽导致淀粉颗粒损伤,但并没有从根本上改变晶体类型,引起流变特性的变化,降低了峰值黏度,提高了热稳定性以及更好的淀粉凝胶化^[31]。LIU 等^[32]对藜麦淀粉进行了不同含水量(15%、25%、35%)和微波功率(4.8、9.6、14.4 W/g)的微波和热湿处理,分析表明,热湿处理导致淀粉颗粒结块,粒径增大。此外,还增加了短程有序结构和相对结晶度,糊化温度和糊化焓略有提高,部分快速消化淀粉转化为缓慢消化淀粉或抗性淀粉,藜麦淀粉

的消化率显著降低。特别是当水分含量为 25%时,淀粉的缓慢消化淀粉和抗性淀粉含量最高。

1.2.2 非热技术

超声处理对淀粉颗粒的物理特性产生了显著影响。适度的超声处理后,淀粉颗粒表面发生变形,形成了提高透水性的孔洞和凹槽。这种增强的渗透性促进了淀粉颗粒的膨胀和尺寸增加。然而,在强烈的超声处理下,淀粉的破碎作用超过了膨胀作用,导致颗粒外表面脱落,从而减小了颗粒尺寸,导致淀粉的晶体结构发生改变并改善功能性^[33]。这种尺寸减小的程度依赖于淀粉的来源如,热超声处理对马铃薯淀粉的影响更为显著,其平均粒径减少了约 30%,而小米淀粉的平均粒径仅减少了约 8%^[34]。超声处理还导致淀粉分子量的降低,这可能是由于超声引起的链断裂,释放了支链淀粉的侧链和分解了直链淀粉链,这种分子量的降低有助于提高淀粉处理后的溶解度^[35]。KUMARI 等^[35]表明,超声处理改性小米淀粉后,淀粉的功能性、糊化性质、热性质、结构性质以及体外消化性质发生了显著变化。超声处理提高了小米淀粉的耐受高温和机械剪切力的能力,改善了其在食品加工中的不稳定性,导致直链淀粉含量降低,改变了淀粉的晶体结构,降低了 A 链和 B 链的比例以及直链淀粉的分子量。此外,超声处理还减缓了消化速度,从而提高了抗性淀粉含量。超声波的空化效应使内部空间松动,破坏了淀粉颗粒的结构,增加了受损淀粉的含量^[36]。欧姆加热技术对玉米淀粉理化特性及抗性淀粉形成也具有显著的影响。研究中对天然玉米淀粉施加了不同电场强度 50、75 和 100 V/cm。研究发现,不同处理产生了两种截然不同的效果。一方面,热效应引起的糊化作用降低了玉米淀粉的焓值,并增加了吸水指数和水溶性指数,同时导致峰值黏度下降;另一方面,非热效应导致了淀粉化合物的水解,产生与淀粉成分相互作用的自由基(-OH),从而提高了抗性淀粉的比例^[37]。电子束和 X 射线均显示出优异的改性淀粉的能力,具有各自的特定特性。电子束和 X 射线处理在照射过程中释放的高能量均能降解高马铃薯淀粉分子链并形成更多的短链,导致直链淀粉含量增加和结晶度、黏度和溶胀能力降低,但增加了溶解度和稳定性。淀粉的表面形貌在较低剂量(<5 kGy)下没有变化,但淀粉颗粒随着剂量的增加而聚集。与 X 射线不同,电子束在较小程度上破坏了淀粉的结晶度,从而提高了热稳定性和冻融稳定性。此外,与电子束处理相比,X 射线的高穿透性导致淀粉的结晶度较低,导致淀粉具有出色的抗回生性能^[38]。

1.3 酶改性

酶处理可以改变天然淀粉的形态、物理化学和功能性,在食品工业中具有良好的应用前景。相比于有机溶剂或其他化学品来说具有一定优势,它们的过程更快、更容易、更环保,且所需反应的专一性程度更高,是一种可持续的绿色过程^[39]。淀粉的酶法改性通过改变链长、支链形

成、去支化和歧化来改善原有淀粉营养品质、直链淀粉和支链淀粉链的物理化学特性^[40]。淀粉改性酶主要分为糖基水解酶和转糖基酶, 其中包括用于淀粉功能化的技术上的重要酶, 如 α -淀粉酶(麦芽淀粉酶)、 β -淀粉酶、淀粉酶、环糊精糖基转移酶、分支酶(葡聚糖转移酶)、去分支酶(普鲁兰糖酶、异戊糖酶)4- α -葡聚糖转移酶淀粉酶^[40]。

不同酶处理淀粉性能不同。异淀粉酶和普鲁兰酶主要诱导支链淀粉中 α -1,6-糖苷键的水解, 从而促进直链淀粉的形成^[41]。但它们对底物的特异性却大不相同, 其中异淀粉酶倾向于水解大分子量的支链淀粉, 并需要至少 3 个 α -1,4 连接的葡萄糖单元, 而普鲁兰酶则更喜欢至少两个 α -1,4 连接的葡萄糖单位^[42]。直链淀粉和支链淀粉的比例在很大程度上决定了反应过程中形成抗性淀粉的结合和重组, 而过度的去支链增加了短链的释放, 破坏了抗性淀粉形成过程中的结晶成核和繁殖^[43]。因此, 异淀粉酶和普鲁兰酶中抗性淀粉含量的微小差异可能是直链淀粉和支链淀粉的结构和数量共同作用的结果。WANG 等^[44]表明青稞天然淀粉的抗性淀粉量在改性后明显升高, 异淀粉酶和普鲁兰酶对脂肪分解的抑制作用与它们的结晶区程度较高、相对表面积大和外观疏松有关, 其中结晶区限制了它们与脂质的相互作用, 这限制了它们对消化酶的敏感性, 而它们的形态有利于它们与脂质的结合, 从而促进了它们对消化的稳定性。

1.4 双重改性

在食品工业应用的某些情况下, 淀粉的单一改性被证明是无效的, 为了进一步改善淀粉的性能和用途, 引入了双重改性, 以优化单一改性淀粉的功能。双重改性可分为两类, 即同质双重改性和异质双重改性。同质双重改性可分为双重化学、双重物理、双重酶促修饰。异质双重修饰是各种单独的单一修饰方法的组合, 它可以是双重化学/物理、化学/物理、化学/酶过程^[22]。在双变性淀粉的制备中, 必须考虑以下因素: 制备顺序、改性剂、淀粉的植物来源、反应条件和反应介质。必须认识到各种淀粉的独特性, 因为它们经过相同的处理时, 所表现出的特性是不同的。

1.4.1 双重化学改性

双重化学改性包含交联/乙酰化、交联/羟丙基化、氧化/交联、交联/磷酸化、酸水解/琥珀酰化、乙酰化/交联、氧化/乙酰化、琥珀酰化/交联^[45]。MOIN 等^[46]将大米淀粉与 4%琥珀酸酐进行琥珀酰化, 然后与三偏磷酸钠和三聚磷酸钠的混合物交联得到琥珀酰化交联淀粉, 其表面粗糙, 但整体颗粒完整, 观察到峰值黏度的增加和糊化温度的降低, 这归因于交联后二磷酸键的形成, 热稳定性有所改善。

研究发现, 酸水解过程不仅增加了羟丙基化程度, 还显著改变了淀粉颗粒的表面和内部特性。随着水解时间和

环氧丙烷含量的增加, 双改性淀粉的流动性上升, 稠度下降。此外, 具有中等分子量和较低羟丙基取代度的淀粉样品展现出卓越的胶凝能力和凝胶强度^[47]。

WATTANACHANT 等^[48]对西米淀粉进行双重改性, 改性的第一阶段使用 6%至 12%的环氧丙烷进行羟丙基化发现取代显著增加。随后使用 3 种不同类型的交联剂进行交联: 三偏磷酸钠和三聚磷酸钠、三氯化磷的混合物, 导致交联增加。与天然淀粉相比, 改性淀粉的糊化透明度、膨胀力和溶解度显著降低, 且具有高酸稳定性、高冻融稳定性和改善的凝胶质地。

1.4.2 双重物理改性

双重物理改性是天然淀粉的两种物理处理的组合, 包括: 微波/热湿处理、干式加热/退火、超声处理/ γ 照射、超声处理/预糊化等^[5]。

SUN 等^[49]研究了微波(300 和 700 W)和冷等离子体(60、90 和 120 s)处理对莲藕淀粉的多结构、理化和消化特性的影响。结果表明, 与单一处理相比, 淀粉的直链淀粉含量、支链淀粉支链长度分布、溶解度和溶胀力随冷等离子体处理持续时间和微波功率的不同而显著变化。处理过的淀粉均表现出较低的峰值黏度和较高的糊化温度。此外, 随着冷等离子体处理时间的延长和微波功率的增加, 抗性淀粉含量显著降低。WANG 等^[36]分析了超声与微波结合的影响, 观察到超声微波处理玉米淀粉的结晶度增加了 15.22%, 颗粒直径增加了 2.1 μm 。重复和连续干热处理使得鹰嘴豆淀粉颗粒表面出现更多的裂隙和孔洞, 晶型仍为 C 型, 相对结晶度降低, 这使得淀粉样品更容易被消化酶分解, 糊化黏度和温度显著下降, 消化率增加^[50]。此外, 处理的顺序对于改性淀粉的特性起着决定性作用。通过干热处理+臭氧处理的木薯淀粉的研究发现, 先干热后臭氧处理的组合顺序导致了比其他处理更高的氧化程度。可能是干热增加了发生氧化位点的可用性, 这使得臭氧处理能够在更多的位点促进氧化, 从而在这种改性淀粉中产生更多的功能基团; 臭氧+干热处理氧化程度与臭氧处理淀粉相似, 臭氧处理对分子变化的贡献最大, 这可能与臭氧的高氧化能力有关, 它可能与大多数可用的氧化位点发生反应, 从而减少了干热形成更多羰基和羧基^[51]。SU 等^[52]研究表明, 热湿后超声处理分散了最初的紫米淀粉颗粒, 并导致颗粒表面更粗糙, 降低了短程有序度, 增强了紫米淀粉的流动性并增强了其糊状变形的抵抗力。

1.4.3 双酶改性

双酶改性是天然淀粉的两种酶处理的组合, 包括: 双重酶改性: β -淀粉酶/转葡萄糖苷酶和 α -淀粉酶/淀粉葡萄糖苷酶^[5]。ZHONG 等^[53]采用 α -淀粉酶和转葡萄糖苷酶处理玉米淀粉, 发现 α -淀粉酶主要通过分解支链淀粉链以增加链末端的数量来发挥作用, 转葡萄糖苷酶通过其糖苷键断裂和转糖基化活性进一步修饰, 显著降低了支链淀粉的分子

大小,增加了短支链淀粉链的比例,处理后淀粉的结晶度先降低后回升,表明结构可能发生重新排序或再结晶,此外,酶处理延缓了淀粉回生,降低了凝胶的储能模量和损耗模量,表明回生过程减慢。LI 等^[54]通过氧化淀粉链改性甘薯淀粉,结果表明,与天然淀粉相比, β -淀粉酶与己糖氧化酶结合处理的淀粉 A 链增加,相对结晶度降低,同时具有更强的耐热性、抗剪切性和更高的冻融稳定性和透明度。SUN 等^[55]研究表明木薯淀粉通过连续的淀粉酶和转葡萄糖苷酶进行改性,增强了分子密度和支化程度,提高了木薯淀粉的糊稳定性、耐酸性、高温剪切性和冻融稳定性。

1.4.4 其他改性

通常,双重改性涉及不同改性的组合,例如化学/物理、化学/酶、物理/酶等。包括超声处理/柠檬酸酯化反应、脉冲电场/乙酰化、酶促/乙酰化等^[5]。WANG 等^[56]通过水热处理和 α -葡萄糖基转移酶改性后证明抗性淀粉的结晶结构得到增强,直链淀粉含量增加,相对结晶度提高,这导致淀粉晶型从 A 型转变为 B+V 型,从而显著提高了抗性淀粉的含量和消化特性。与单一淀粉相比,微波辐照交联淀粉的交联程度降低了溶胀性和强度,提高了透光率。此外,淀粉的回生趋势降低和抗性淀粉含量增加表明它们在冷冻产品和低热量食品中的潜在应用^[57]。GONG 等^[58]将小麦淀粉通过辛烯基琥珀酸酐酯化结合葡萄糖淀粉酶和 α -淀粉酶的酶水解进行改性制备变性淀粉,发现添加 6 % 变性淀粉后的面团水流动性显著降低,黏弹性提高。

不同处理对淀粉变化的影响研究结果如表 1。

2 改性淀粉在食品中的应用

2.1 食品添加剂

改性淀粉能够改变黏度、增强质地和延长保质期,可用于酱汁、汤和乳制品等食品中作为稳定剂使用。MOIN 等^[74]使用 10% 环氧丙烷对大米淀粉进行羟丙基化改性以制备酱料。改性后的淀粉峰值黏度、膨胀力、糊状透明度和保水能力增加。与普通酱料相比,含羟丙基化淀粉酱料减少了回生倾向表现出更好的质地和稳定性,且对酱料的口感没有负面影响,味道与全脂酱料非常相似。改性竹芋淀粉制备的低脂蛋黄酱可被用作蛋黄酱中的脂肪替代品来替代全脂蛋黄酱,减脂蛋黄酱的乳化稳定性和黏弹性显著高于全脂蛋黄酱,因为添加淀粉会通过增加水相的黏度来减慢油滴的运动^[75]。在脱脂酸奶中加入热湿处理的大米淀粉作为稳定剂,显著改善了酸奶的物理化学和感官特性。与不含淀粉的脱脂酸奶相比,改性后的大米淀粉作为稳定剂制备的脱脂酸奶的乳清分离减少 37.3%,此外,酸奶黏度增加了 2.8 倍,并且具有更高的总固形物含量,表明脱水收缩更少,稠度更高,质地更好。黏度的增加和乳清分离的减少主要是由于淀粉颗粒和酸奶基质之间的相互作用。热湿处理工艺改变了淀粉结构,使其不易被酶分解,

保水效果更好。这种相互作用有助于形成更稳定和有凝聚力的凝胶网络,从而减少脱水收缩(乳清分离)并提高酸奶的质地质量^[76]。冻融稳定性是保持冷冻食品质量和保质期的前提条件。目前,主要有两种方法来提高淀粉的冻融稳定性;一种方法是通过控制螺旋之间的协同氢键来防止葡聚糖链的重新结合。另一种方法是缩短支链淀粉的支链长度并去除直链淀粉的长链。

2.2 肠道健康

抗性淀粉作为肠道中的益生元,有助于调节肠道微生物菌群、维持健康肠道健康并减轻相关的慢性疾病^[77]。与白米和糙米相比,富含抗性淀粉的糙米在消化过程中总可消化淀粉含量降低,而抗性淀粉含量显著增加,显著促进了 4 种益生菌株的生长,其增殖活性高于低聚果糖。此外,高脂饮食诱导的肥胖小鼠摄入富含抗性淀粉的糙米后抑制了结肠缩短,促进了生长,并改善了肠道通透性^[77]。SOLAESA 等^[78]发现,微波辐射处理不同含水量的米粉后,显著改变了淀粉的体外消化率和结构热特性。20% 和 30% 含水量下处理的样品糊化焓降低,结晶度减少,蛋白质结构变化,且快速消化淀粉含量增加,缓慢消化淀粉和抗性淀粉含量减少,从而调节其淀粉水解速率,表明微波处理可调节米粉的消化特性。酶促改性和膳食纤维掺入的组合可以成为改性燕麦淀粉而不增加淀粉水解速率的可行替代方案,为制备低热量食物提供适当的碳水化合物来源^[79]。SHAH 等^[80]研究了双酶改性燕麦淀粉的结构特征、流变性质和在模拟胃肠道中的消化性。研究发现,通过 β -淀粉酶和转葡萄糖苷酶的联合作用,燕麦淀粉的形态表面粗糙,晶型从 A 型转变为 A+V 型,结晶度降低。这种改性增加了抗性淀粉的含量,对健康有益,因为抗性淀粉具有降低血糖、胆固醇和作为益生元的作用。此外,双酶处理还增加了 α -1,6 糖苷键的数量,促进了区域的结晶和脂质复合物的形成,从而影响了燕麦淀粉的理化性质。这些改变导致淀粉在模拟胃肠道中的消化性降低,表明改性后的淀粉可能有助于减少肥胖、糖尿病和心血管疾病的风险。

2.3 包装材料

天然淀粉薄膜具有环保、无毒和可生物降解的特性,然而,天然淀粉薄膜通常具有机械性能和阻隔性能低、易碎等缺陷^[81]。改性淀粉满足了形成接近理想的生物可降解薄膜的一些条件。研究表明,湿热处理作为一种有效的物理改性方法可用于改善青香蕉淀粉生物塑料的物理特性。改性淀粉制备的生物塑料展现出优化的机械性能,包括 12.38 MPa 的弹性模量、27.09 MPa 的拉伸强度、6.0% 的伸长率、251.8 N 的抗穿刺性和 2.8 mm 的变形。此外,水蒸气渗透率降低至 $7.1 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,表明改性处理有效降低了材料的透气性。与天然淀粉相比,处理的生物塑料在机械性能上显著提高,同时保持了较低的水蒸气渗

表 1 不同处理对淀粉变化的影响研究结果					
Table 1 Research results on the effect of different treatments on the structural changes of starch					
改性方法	具体方法	淀粉	颗粒结构	改善性能	参考文献
化学法	氧化	香蕉淀粉	表面粗糙	淀粉溶解度增加	[59]
	三偏磷酸钠法	香蕉淀粉	表面粗糙	具有良好的糊化性能、抗剪切性和益生元特性	[59]
	交联磷酸化	香蕉淀粉	表面粗糙	具有良好的糊化性能	[59]
	羟丙基化	香蕉淀粉	表面粗糙, 抗性淀粉显着高于其他变性淀粉	具有良好的抗剪切性和益生元特性	[59]
	乙酰基、丙酰基和丁酰基酯化法	大米和藜麦淀粉	粒径无变化	酯化导致糊化温度、硬度降低, 透明度增加	[60]
	柠檬酸化	玉米淀粉	颗粒变形、塌陷	溶胀能力降低	[61]
	超声波改性	小米淀粉	表面粗糙	糊化、热和结构特性发生变化	[35]
	湿热处理	粳米淀粉	粳米颗粒间发生黏连, 且表面出现凹陷	变性淀粉的热稳定性提高, 糊化焓降低	[62]
物理法	臭氧处理	红薯淀粉	没有在颗粒水平(尺寸、形态、层状结构、长程和短程有序结构)上产生显着变化, 分子结构上将羟基转化为羰基和羧基基团	水溶性和糊状物透明度增加, 吸水能力、糊状物黏度和糊状物黏弹性降低	[63]
	干热处理	芋头淀粉	颗粒发生团聚, 粒径、直链淀粉含量、增加	溶解度和回生焓变增加, 而相对结晶度、分子量、溶胀力、糊化温度和焓变则降低	[64]
	热湿处理	藜麦淀粉	淀粉颗粒聚集并增加颗粒尺寸	消化率显着降低, 部分快速消化淀粉转化为慢消化淀粉或抗性淀粉	[32]
酶改性	支化酶 AqGBE	马铃薯淀粉	颗粒状态转变为具有结晶度的大块淀粉颗粒的表面产生更多和密集的孔	提高了慢消化淀粉和抗性淀粉的含量	[65]
	α -淀粉酶	玉米淀粉	MA 在蜡质颗粒中明显产生了许多深色裂纹和孔隙管	提高淀粉剪切恢复性能	[66]
	麦芽 α -淀粉酶	玉米淀粉		提高淀粉剪切恢复性能	[66]
	支链淀粉酶	大米淀粉	淀粉的晶体结构从 A 型变为 B 型	增加了缓慢消化淀粉含量, 葡萄糖生成速率低于天然淀粉	[67]
	超声和酯化	小麦淀粉	不破坏淀粉的精细结构	具有优异的乳化能力	[68]
	超声波和氧化、酯化、交联改性	玉米淀粉	增强了颗粒的破坏作用	提高了溶胀力、溶解度和半透明度。改善了交联淀粉较差的冻融稳定性, 消化率增加。	[69]
	酯化和酶改性	小麦淀粉	淀粉经酶解后形成多孔结构, 部分辛烯基琥珀酸酐进入淀粉分子	提高面团的黏弹性和稳定性, 减少水的流动	[58]
	阳离子化-乙酰化双重改性	糯米淀粉	表面出现粗糙和裂纹	提高了淀粉的冻融稳定性、耐碱性和耐酸性	[70]
双重改性法	超声联合等离子体处理	绿豆淀粉	没有改变颗粒形状, 增加了淀粉颗粒表面的损伤程度。降低了分子量、支链淀粉长链和结晶度	提高了淀粉的热稳定性。	[71]
	电子束辅助干热	荞麦淀粉	颗粒完整性和晶体形状不受影响	降低了直链淀粉含量、结晶度、分子量、溶胀力、热转变温度和糊化焓, 同时增加了溶解度和 A 链、B 链和抗性淀粉的含量	[72]
	球磨辅助处理对辛烯基琥珀酸酐改性	青稞淀粉	表面粗糙, 晶体结构遭到破坏	增强了耐老化性、流动性和乳化性	[73]

透性, 使其成为适用于水果包装的高性能食用生物塑料的替代品^[30]。WU 等^[82]开发了一种羧甲基淀粉基水凝胶涂层的薄膜传感器。羧甲基淀粉的交联网络起着结构构建单元和刺激控制单元的作用, 赋予涂层热敏和应变传感能力。通过硼酸酯键形成的动态交联对温度敏感, 随着温度的变

化释放或消耗额外的酸离子, 并且作为主要网络, 在半渗透聚丙烯酰胺链的帮助下赋予水凝胶强度和可拉伸性。此外, 这种淀粉基涂层在强碱性溶液中可降解, 惰性基底层可以保护皮肤免受直接水凝胶皮肤接触引起的侵蚀, 从而使薄膜传感器对人类和环境友好。双醛淀粉可以提高薄膜

的机械强度、紫外线阻隔性能、热稳定性和疏水性^[12]。此外,淀粉醛用作交联剂以促进生物聚合物中的分子间和分子内交联。含氨基多糖(如壳聚糖和羧甲基壳聚糖)和蛋白质可以通过席夫碱键与双醛淀粉的醛基交联制备食品包装薄膜,薄膜的机械强度和屏障能力得到提高^[83]。

2.4 封装系统/功能因子载体

改性淀粉颗粒表面的不规则性为化学反应提供了高表面积和高吸附能力,可以作为封装壁材调节释放、增强在水中的溶解度、提高生物利用度等。研究发现,采用双硬脂基二甲基氯化铵改性淀粉作为壁材的微胶囊,其包埋效率显著高于使用天然淀粉的微胶囊,特别是取代度值为0.013的改性淀粉,其微胶囊的包埋效率值最高,表明改性淀粉在微胶囊化过程中能有效保护益生菌,且改性淀粉在油-水界面上形成更紧密且具有良好延展性的乳液,抗冻性和冻融稳定性增强,减少冷冻干燥过程中的细胞损伤,从而提高了微胶囊化效率^[14]。ERATTE等^[84]制备改性淀粉包埋材料,新形成的基团会促进淀粉与水油的结合,从而能够在油-水界面处形成紧密堆积且具有延展性的改性淀粉基乳液,并具有优异的微胶囊化能力,其优异的抗冻性和乳化能力有助于减轻外界环境对益生菌的不利影响,从而有效保护益生菌。

3 展望

随着社会需求提升,人们对改性淀粉的认识和研究不断深入,改性淀粉在食品行业的生产规模和种类也不断发展和壮大,整体水平得到提升,但挑战仍然存在。

(1)虽然已有多种淀粉改性方法应用于食品行业,而且为了进一步改善淀粉的性质和用途,从单一的制备方法中引入了双重改性,以优化单一改性淀粉的功能。但人们对淀粉行业需求加大,对于淀粉性能也提出了更高的要求,例如功能多样性等。因此对于改性淀粉技术上的创新还有待创新和提高。

(2)改性淀粉技术除了能够在实验室中操作实现,重要的是要满足加工工业需求。例如酶改性法近年来备受研究者的喜爱,但反应条件受限,目前只适合在实验室进行制备,无法达到大规模生产。而产业大规模生产也是企业实际应用中应该考虑到的问题,因此如何将工艺条件优化、降低生产成本、制备出更符合食品加工生产要求的改性淀粉也是研究人员需要注意的一点。

(3)工业生产改性淀粉的过程中还要注重环境污染问题,尤其化学改性最好可以做到回收再利用。例如化学改性淀粉虽符合工业生产需求但部分试剂可能会对环境造成污染,且食用存在较大安全隐患,不满足可持续绿色发展要求。

(4)淀粉性能满足工业所需条件、提高食品质量的同时

也要注意以上研究要在保证食品安全无毒性的基础上进行,目前针对于改性淀粉的法律安全出台政策较少,可以加强在此方面的监管。

(5)拓宽改性淀粉在食品各个领域中的应用对于整体性提高改性淀粉的价值、促进食品产业发展具有重要意义。

4 结论

本文综述了淀粉改性的方法、原理、性能以及改性淀粉在食品工业中的应用。淀粉作为一种天然高分子碳水化合物,虽然来源广泛且具有多种优点,但其固有的局限性限制了其在工业领域的应用。通过物理、化学、酶技术或组合改性,可以显著改善淀粉的性能,如抗消化性、乳化稳定性和冻融稳定性等,从而拓宽其在食品领域应用范围。然而,制备改性淀粉时需考虑多种因素,包括淀粉的植物来源、制备顺序、改性剂、反应条件和反应介质等,这些因素共同影响改性淀粉的性能和应用效果。未来的研究应聚焦于开发更高效、环保的改性方法,以及探索改性淀粉在食品工业中的新应用,以满足不断变化的市场需求和消费者对健康食品的追求。

综上所述,改性淀粉的研究和应用对于食品工业的发展具有重要意义。通过不断的技术创新和应用探索,改性淀粉有望在未来的食品领域中发挥更加关键的作用,为消费者提供更多样化、更健康的食品选择。

参考文献

- [1] FAN Y, PICCHIONI F. Modification of starch: A review on the application of "green" solvents and controlled functionalization [J]. Carbohydr Polym, 2020, 241: 116350.
- [2] LIU G, GU Z, HONG Y, *et al.* Structure, functionality and applications of debranched starch: A review [J]. Trends Food Sci Technol, 2017, 63: 70-79.
- [3] ADEWALE P, YANCHESHMEH MS, LAM E. Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review [J]. Carbohydr Polym, 2022, 291: 119590.
- [4] GUO L, TAO H, CUI B, *et al.* The effects of sequential enzyme modifications on structural and physicochemical properties of sweet potato starch granules [J]. Food Chem, 2019, 277: 504-514.
- [5] ASHOGBO AO. Dual modification of various starches: Synthesis, properties and applications [J]. Food Chem, 2021, 342: 128325.
- [6] VERMA DK, SRIVASTAV PP. Isolation, modification, and characterization of rice starch with emphasis on functional properties and industrial application: A review [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2022, 62(24): 6577-6604.
- [7] SINHMAR A, PATHERA AK, SHARMA S, *et al.* Impact of various modification methods on physicochemical and functional properties of starch: A review [Z]. 2022.
- [8] RASHWAN AK, YOUNIS HA, ABDELSHAFY AM, *et al.* Plant starch extraction, modification, and green applications: A review [J]. Environ Chem Lett, 2024, 22(5): 2483-2530.

- [9] XU T, LI X, JI S, *et al.* Starch modification with phenolics: Methods, physicochemical property alteration, and mechanisms of glycaemic control [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 111: 12–26.
- [10] FU Y, JIANG E, YAO Y. New techniques in structural tailoring of starch functionality [J]. *Annu Rev Food Sci Technol*, 2022, 13(1): 117–143.
- [11] MASINA N, CHOONARA YE, KUMAR P, *et al.* A review of the chemical modification techniques of starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 1226–1236.
- [12] SUN Y, JU Y, WANG L, *et al.* Development of multifunctional fruit packaging by incorporating starch aldehyde-quercetin conjugate into chitosan coating films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2024, 157: 110320.
- [13] LIANG D, LUO H, SUN Z, *et al.* Effect of amylose partial extraction on citrate esterification of potato starch and its role in structure and physicochemical modification [J]. *Carbohydr Polym*, 2024, 338: 122208.
- [14] LI H, CHEN H, SHI Z, *et al.* Structure and physicochemical properties of rice starch modified with dodecyl succinic anhydride and its use for microencapsulating *Pediococcus acidilactici* probiotic [J]. *Food Chem*, 2025, 463: 141276.
- [15] LIN J, FAN S, RUAN Y, *et al.* Tartary buckwheat starch modified with octenyl succinic anhydride for stabilization of pickering nanoemulsions [J]. *Foods*, 2023, 12(6): 1126–1126.
- [16] SALIMI M, CHANNAB BE, EL-IDRISSI A, *et al.* A comprehensive review on starch: Structure, modification, and applications in slow/controlled-release fertilizers in agriculture [J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 322: 121326.
- [17] MANIGLIA BC, CASTANHA N, LE-BAIL P, *et al.* Starch modification through environmentally friendly alternatives: A review [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2021, 61(15): 2482–2505.
- [18] LEMOS PVF, MARCELINO HR, CARDOSO LG, *et al.* Starch chemical modifications applied to drug delivery systems: From fundamentals to FDA-approved raw materials [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 184: 218–234.
- [19] POORESMAEIL M, NAMAZI H. Developments on carboxymethyl starch-based smart systems as promising drug carriers: A review [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 258: 117654.
- [20] NITA LE, CHIRIAC AP, RUSU AG, *et al.* Stimuli responsive scaffolds based on carboxymethyl starch and poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) for anti-inflammatory drug delivery [J]. *Macromol Biosci*, 2020, 20(4): 1900412.
- [21] SUKHIJA S, SINGH S, RIAR CS. Effect of oxidation, cross-linking and dual modification on physicochemical, crystallinity, morphological, pasting and thermal characteristics of elephant foot yam (*Amorphophallus paeoniifolius*) starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 55: 56–64.
- [22] ADEWALE P, YANCHESHMEH MS, LAM E. Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 291: 119590.
- [23] PUNIA S. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic-A review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 144: 578–585.
- [24] ROSTAMABADI H, NOWACKA M, KUMAR Y, *et al.* Green modification techniques: Sustainable approaches to induce novel physicochemical and technofunctional attributes in legume starches [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2024, 146: 104389.
- [25] WU Z, QIAO D, ZHAO S, *et al.* Nonthermal physical modification of starch: An overview of recent research into structure and property alterations [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 203: 153–175.
- [26] ZIA-UD-DIN N, XIONG H, FEI P. Physical and chemical modification of starches: A review [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2017, 57(12): 2691–2705.
- [27] FONSECA LM, HALAL SLME, DIAS ARG, *et al.* Physical modification of starch by heat-moisture treatment and annealing and their applications: A review [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 274: 118665.
- [28] WERLANG S, BONFANTE C, ORO T, *et al.* Native and annealed oat starches as a fat replacer in mayonnaise [J]. *J Food Process Pres*, 2021, 45(3): e15211.
- [29] SAMARAKOON ERJ, WADUGE R, LIU Q, *et al.* Impact of annealing on the hierarchical structure and physicochemical properties of waxy starches of different botanical origins [J]. *Food Chem*, 2020, 303: 125344.
- [30] VIANA EBM, OLIVEIRA NL, RIBEIRO JS, *et al.* Development of starch-based bioplastics of green plantain banana (*Musa paradisiaca* L.) modified with heat-moisture treatment (HMT) [J]. *Food Pack Shelf Life*, 2022, 31: 100776.
- [31] LI S, ZHANG L, SHENG Q, *et al.* The effect of heat moisture treatment times on physicochemical and digestibility properties of adzuki bean, pea, and white kidney bean flours and starches [J]. *Food Chem*, 2024, 440: 138228.
- [32] LIU G, ZHANG R, HUO S, *et al.* Insights into the changes of structure and digestibility of microwave and heat moisture treated quinoa starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 246: 125681.
- [33] WEI Y, LI G, ZHU F. Impact of long-term ultrasound treatment on structural and physicochemical properties of starches differing in granule size [J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 320: 121195.
- [34] HU A, LI Y, ZHENG J. Dual-frequency ultrasonic effect on the structure and properties of starch with different size [J]. *LWT*, 2019, 106: 254–262.
- [35] KUMARI S, KAUR BP, THIRUVALLUVAN M. Ultrasound modified millet starch: Changes in functional, pasting, thermal, structural, *in vitro* digestibility properties, and potential food applications [J]. *Food Hydrocolloid*, 2024, 153: 110008.
- [36] WANG L, WANG M, ZHOU Y, *et al.* Influence of ultrasound and microwave treatments on the structural and thermal properties of normal maize starch and potato starch: A comparative study [J]. *Food Chem*, 2022, 377: 131990.
- [37] FLORES-GARCÍA FM, MORALES-SÁNCHEZ E, GAYTÁN-MARTÍNEZ M, *et al.* Effect of electric field on physicochemical properties and resistant starch formation in ohmic heating processed corn starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 266: 131414.
- [38] LEI X, YU J, HU Y, *et al.* Comparative investigation of the effects of electron beam and X-ray irradiation on potato starch: Structure and functional properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 236: 123909.
- [39] ASHOGON AO. The recent development in the syntheses, properties, and applications of triple modification of various starches [J]. *Stärke*, 2021, 73(3–4): 2000125-n/a.
- [40] PUNIA-BANGAR S, ASHOGON AO, SINGH A, *et al.* Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 287: 119265.
- [41] MA Z, YIN X, CHANG D, *et al.* Long- and short-range structural characteristics of pea starch modified by autoclaving, α -amylolysis, and pullulanase debranching [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 120: 650–656.

- [42] XIA W, ZHANG K, SU L, *et al.* Microbial starch debranching enzymes: Developments and applications [J]. *Biotechnol Adv*, 2021, 50: 107786.
- [43] MA Z, HU X, BOYE JI. Research advances on the formation mechanism of resistant starch type III: A review [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 60(2): 276–297.
- [44] WANG C, ZHANG X, TIAN X, *et al.* Physical and enzymatic modifications of starch from blue highland barley and their characterizations, digestibility, and lipolysis inhibitory activities [J]. *LWT*, 2023, 180: 114722.
- [45] KHURSHIDA S, DAS MJ, DEKA SC, *et al.* Effect of dual modification sequence on physicochemical, pasting, rheological and digestibility properties of cassava starch modified by acetic acid and ultrasound [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 188: 649–656.
- [46] MOIN A, ALI TM, HASNAIN A. Thermal, morphological, and physicochemical characteristics of succinylated–crosslinked rice starches [J]. *Cereal Chem*, 2019, 96(5): 885–894.
- [47] LI L, HONG Y, GU Z, *et al.* Effect of a dual modification by hydroxypropylation and acid hydrolysis on the structure and rheological properties of potato starch [Z]. 2018.
- [48] WATTANACHANT S, MUHAMMAD K, MAT-HASHIM D, *et al.* Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties [J]. *Food Chem*, 2003, 80(4): 463–471.
- [49] SUN X, SUN Z, SALEH ASM, *et al.* Effects of various microwave intensities collaborated with different cold plasma duration time on structural, physicochemical, and digestive properties of lotus root starch [J]. *Food Chem*, 2023, 405: 134837.
- [50] ZHANG R, YU J, ZHANG S, *et al.* Effects of repeated and continuous dry heat treatments on the physicochemical, structural, and *in vitro* digestion properties of chickpea starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 271: 132485.
- [51] LIMA DC, MANIGLIA BC, MATTA-JUNIOR MD, *et al.* Dual-process of starch modification: Combining ozone and dry heating treatments to modify cassava starch structure and functionality [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 167: 894–905.
- [52] SU Q, CAI S, DUAN Q, *et al.* Combined effect of heat moisture and ultrasound treatment on the physicochemical, thermal and structural properties of new variety of purple rice starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 261: 129748.
- [53] ZHONG Y, KEERATIBURANA T, KAIN-KIRKENSGAARD JJ, *et al.* Generation of short-chained granular corn starch by maltogenic α -amylase and transglucosidase treatment [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 251: 117056.
- [54] LI R, TAO H, TAN C, *et al.* The structural and functional properties of a novel enzyme-modified starch as an alternative to hydroxypropyl starch ether [J]. *Food Hydrocolloid*, 2024, 148: 109448.
- [55] SUN S, LI R, SUN D, *et al.* Improving paste stabilities of cassava starch through molecular density after maltogenic amylase and transglucosidase [J]. *Food Chem*, 2025, 462: 140993.
- [56] WANG R, RUI P, WANG T, *et al.* Resistant starch formation mechanism of amylosucrase-modified starches with crystalline structure enhanced by hydrothermal treatment [J]. *Food Chem*, 2023, 414: 135703.
- [57] AALIYA B, SUNOOJ KV, JOHN NE, *et al.* Impact of microwave irradiation on chemically modified talipot starches: A characterization study on heterogeneous dual modifications [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 209: 1943–1955.
- [58] GONG J, XU W, ZHANG C, *et al.* Effects of esterification and enzymatic modification on the properties of wheat starch and dough [J]. *Food Hydrocolloid*, 2025, 158: 110509.
- [59] PARAMASIVAM SK, SUBRAMANIYAN P, THAYUMANAVAN S, *et al.* Influence of chemical modifications on dynamic rheological behaviour, thermal techno-functionalities, morpho-structural characteristics and prebiotic activity of banana starches [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 249: 126125.
- [60] ABDUL HADIN, MAREFATI A, PURHAGEN J, *et al.* Physicochemical and functional properties of short-chain fatty acid starch modified with different acyl groups and levels of modification [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 267: 131523.
- [61] CAVALLO E, TUPA-VALENCIA MV, ROSSI E, *et al.* Production of resistant starches via citric acid modification: Effects of reaction conditions on chemical structure and final properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 278: 134922.
- [62] ZHANG C, JIA J, GAO M, *et al.* Effect of different heat-moisture treatment times on the structure, physicochemical properties and *in vitro* digestibility of japonica starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 259: 129173.
- [63] HE Y, YE F, TAO J, *et al.* Ozone exposure tunes the physicochemical properties of sweet potato starch by modifying its molecular structure [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 236: 124002.
- [64] HUI G, ZHU P, WANG M. Structure and functional properties of taro starch modified by dry heat treatment [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 261: 129702.
- [65] XIA C, ZHONG L, WANG J, *et al.* Structural and digestion properties of potato starch modified using an efficient starch branching enzyme AqGBE [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 184: 551–557.
- [66] ZHANG B, BAI Y, LI X, *et al.* Enhancing the anti-thixotropic properties of waxy maize starch modified by different α -amylases and its underlying molecular mechanism [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 266: 131234.
- [67] JUNG HT, PARK CS, SHIM YE, *et al.* Enzymatically elongated rice starches by amylosucrase from *Deinococcus geothermalis* lead to slow down the glucose generation rate at the mammalian α -glucosidase level [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 149: 767–772.
- [68] CHEN H, SU Y, LI H, *et al.* Effects of synchronous intermissive multi-ultrasound and esterification dual modification on functionalities of starch and its emulsion stabilization ability [J]. *Food Chem*, 2024, 450: 139412.
- [69] HE M, WU X, GAO T, *et al.* Effects of ultrasonic and chemical dual modification treatments on the structural, and properties of cornstarch [J]. *Food Chem*, 2024, 451: 139221.
- [70] ZHANG W, ZHAO G, HUANG B, *et al.* Effects of dual modification by cationization and acetylation on the physicochemical and structural characteristics of glutinous rice starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 255: 128277.
- [71] 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]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 191: 821–831.
- [72] GE X, DUAN H, ZHOU Y, *et al.* Investigating the effects of pre- and post-electron beam treatment on the multiscale structure and

- physicochemical properties of dry-heated buckwheat starch [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 227: 564–575.
- [73] WANG X, HAO Z, LIU N, *et al.* Influence of the structure and physicochemical properties of OSA modified highland barley starch based on ball milling assisted treatment [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 259: 129243.
- [74] MOIN A, ALI TM, HASNAIN A. Enhancing functional properties of rice starches through hydroxypropylation for development of reduced-fat white sauces [J]. *Food Chem*, 2024, 446: 138860.
- [75] PARK JJ, OLAWUYI IF, LEE WY. Characteristics of low-fat mayonnaise using different modified arrowroot starches as fat replacer [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 153: 215–223.
- [76] LEE I, KANG T. Heat-moisture-treated rice starches with different amylose and moisture contents as stabilizers for nonfat yogurt [J]. *Food Chem*, 2023, 436: 137746.
- [77] PARK M, LEE HB, KIM HR, *et al.* Resistant starch-enriched brown rice exhibits prebiotic properties and enhances gut health in obese mice [J]. *Food Res Int*, 2024, 187: 114417.
- [78] SOLAESA ÁG, VILLANUEVA M, VELA AJ, *et al.* Impact of microwave radiation on *in vitro* starch digestibility, structural and thermal properties of rice flour. From dry to wet treatments [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 1768–1777.
- [79] ROSTAMABADI H, KARACA AC, DENG L, *et al.* Oat starch-how physical and chemical modifications affect the physicochemical attributes and digestibility? [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 296: 119931.
- [80] SHAH A, MASOODI FA, GANI A, *et al.* Dual enzyme modified oat starch: Structural characterisation, rheological properties, and digestibility in simulated GI tract [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 106: 140–147.
- [81] YONG H, LIU J. Recent advances on the preparation conditions, structural characteristics, physicochemical properties, functional properties and potential applications of dialdehyde starch: A review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 259: 129261.
- [82] WU J, LIU Y, HUA S, *et al.* Dynamic cross-linking network construction of carboxymethyl starch enabling temperature and strain bimodal film sensors [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2023, 15(13): 17293–17300.
- [83] ZHAO Y, TIAN R, CUI M, *et al.* Insight into the formation mechanism of soy protein isolate films improved by dialdehyde starch with different degrees of aldehyde substitution [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 145: 109071.
- [84] ERATTE D, DOWLING K, BARROW CJ, *et al.* *In-vitro* digestion of probiotic bacteria and omega-3 oil co-microencapsulated in whey protein isolate-gum arabic complex coacervates [J]. *Food Chem*, 2017, 227: 129–136.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



张秀宇, 硕士, 主要研究方向为农产品品质评价。
E-mail: 71457587@qq.com



鞠 阳, 硕士, 主要研究方向为农产品品质评价。
E-mail: 2596997473@qq.com



王 菲, 博士, 主要研究方向为农产品品质评价。
E-mail: 593433471@qq.com