

湿热改性淀粉研究进展

Research progress in starch modification by heat moisture treatment

廖卢艳^{1,2} 吴卫国²

LIAO Lu-yan^{1,2} WU Wei-guo²

(1. 湖南农业大学东方科技学院, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

(1. Orient Science and Technology College of Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;

2. Food Science and Technology College of Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要: 湿热改性(heat-moisture treatment, HMT)是指在淀粉水分含量较低,温度一定的条件下处理一段时间,使淀粉性质发生改变的一种物理改性方法。相对于化学改性方法,该方法成本较低且免除了使用化学试剂而造成的环境污染,可以达到改善淀粉特定功能特性的目的,已在淀粉改性方面呈现出良好的应用前景。文章综述淀粉湿热改性对淀粉结构和性质的影响,并阐述湿热改性淀粉的作用机制以及在食品应用中的研究进展。

关键词: 湿热改性;淀粉;作用机制

Abstract: The heat moisture treatment refers to the relative lower humidity and temperature in a certain time, and it is a physical modification method of starch properties change. This method costs lower and avoid the pollution by chemical modification, and achieve the purpose of improving starch specific features, which has been showing a good application prospect in modified starch. This paper introduces the effects on the starch structure and properties by heat moisture treatment in detail, and finally expounds the mechanism of the heat moisture treatment starch and the research progress in food applications.

Keywords: heat moisture modification; starch; research progress

淀粉是以碳水化合物形式存在于许多植物体内的一种半结晶聚合物,根据来源不同,其淀粉颗粒的形状、大小、结构和化学组成都不同,主要由直链淀粉和支链淀粉两种大分子组成。尽管不同来源的淀粉功能特性差异很大,但就淀粉本身而言所具备的理化特性并不能满足所有的需求,而且市场对淀粉新增及改善的特定功能性方面的需求也在持续增加。因此,需要通过淀粉改性,提高其特定的功能特性和营养价值。在生产上,常采用物理、化学、酶法 3 种改性方式改

善淀粉特定的功能特性,其中湿热、挤压、辐照等物理改性方式因其最终产品不含化学成分而被广泛的应用,特别是在食品中的应用^[1]。湿热改性是一种物理改性淀粉的方法,是指在相对湿度较低的(通常是小于 35%)情况下,在高于玻璃质转化温度但低于糊化温度条件下处理淀粉的方式^[2]。湿热改性方法可以在淀粉颗粒结构不被破坏的情况下达到改善淀粉特定功能性质的目的。相对于化学改性,此种方法成本较低,且不会产生副产物对环境造成污染。经过湿热改性后的淀粉其糊化温度都有不同程度的提高且范围拓宽,淀粉的膨胀率下降,热稳定性也会增强。但是,在湿热改性过程中淀粉 X-射线结晶结构的变化、直链淀粉脂质复合物的形成、结晶度的损坏程度等会因其来源和湿热改性条件的不同而有所差异^[3-5]。

1 湿热改性对淀粉结构和性质的影响

1.1 对淀粉结构的影响

淀粉颗粒的形态、颗粒粒径大小分布以及淀粉颗粒表面特性是影响淀粉应用的重要因素。有研究^[3,6-8]通过湿热改性马铃薯、山芋、山药、木薯、美人蕉、玉米、小麦、大米等不同植物来源淀粉,发现其淀粉颗粒的形态和大小均不会受到影响。Montanet 等^[9]却发现湿热改性玉米和马铃薯淀粉的淀粉颗粒表面形成裂缝,且颗粒内部出现小的孔洞;同时,Zavareze 等^[10]考察了湿热改性对不同直链淀粉含量大米淀粉颗粒形态的影响,发现高直链淀粉含量的大米淀粉在含水量 25%的条件下湿热改性后淀粉颗粒更容易聚合,且颗粒表面比原淀粉更不规则,导致这种现象的原因可能是在高水分含量条件下部分淀粉颗粒糊化使颗粒形态发生了改变。

淀粉颗粒结构是指具有结晶性并呈现一定 X-光衍射图样模式的结构。A、B、C 型 3 种 X-射线衍射模式是天然原淀粉的主要模式,其中 C 型是从 A 型到 B 型连续变化的中间状态,可看作 A 型和 B 型的混合物^[11]。结晶类型 A 型主要来源于谷物淀粉,而 B 型大部分来源于块根和茎类淀粉,豆类的淀粉结晶类型则以 C 型居多^[12]。湿热改性不同类型淀粉后,其结晶结构的变化也存在一定的差异。Zhang Juan 等^[13]认为淀

基金项目: 湖南农业大学东方科技学院青年科学研究基金项目(编号:14QNZ10)

作者简介: 廖卢艳(1982—),女,湖南农业大学实验师,博士研究生。
E-mail: 120425073@qq.com

通讯作者: 吴卫国

收稿日期: 2015-05-09

粉结晶结构的不同主要表现在4个方面:①淀粉晶粒的大小;②受支链淀粉含量及链长影响的结晶区数量;③结晶区双螺旋的方向;④双螺旋之间相互作用的程度。

湿热改性影响结晶结构存在差异的关键主要还是淀粉的来源及湿热改性的条件。Vermeylen等^[14]采用X-衍射技术研究发现马铃薯淀粉湿热改性后的结晶结构类型由B型向A型转变。但是,有些淀粉经过湿热改性后其结晶类型不会发生变化,比如说芋头淀粉、木薯淀粉以及谷物类淀粉^[15]。另外,Hoover等^[16,17]发现湿热改性使玉米和甘薯淀粉的结晶度增加,其原因是淀粉晶体内双螺旋链的位移导致淀粉晶体比原淀粉更有序。但Vermeylen等^[14,18]证明马铃薯淀粉、木薯淀粉和玉米淀粉湿热改性后其淀粉的结晶度会下降,认为其原因是水热作用降低了淀粉的结晶度,也有可能是增加了半结晶薄层结构上的无定形区域。同时,Jacobs等^[15]采用核磁共振技术研究经过湿热改性后的小麦淀粉、马铃薯淀粉和豌豆淀粉,发现其淀粉双螺旋结构没有发生变化。因此,到目前为止,国内外对湿热改性后淀粉颗粒结构以及结晶结构的影响研究都没有一致的结论。

1.2 对淀粉性质的影响

一般淀粉都是应用淀粉糊,所以很多改性处理手段都是针对淀粉糊的性质而言,主要包括淀粉糊化特性、热力学特性、流变特性以及凝胶特性。

1.2.1 糊化特性 湿热改性对淀粉性质的影响在淀粉糊化特性的变化中体现最为明显,经湿热改性后淀粉糊的RVA曲线发生了明显的变化。Watcharatewinkul等^[8]在100℃条件下,将木薯淀粉水分含量分别调节为15%,18%,20%,22%,25%处理16h后,发现木薯淀粉的糊化温度增加,峰值黏度、最终黏度以及衰减值下降,且随着淀粉水分含量的增加这种现象会不断增强。湿热改性后的高粱淀粉其淀粉糊性质的变化强度主要是由湿热改性的条件来决定,随着淀粉含水量的增加,淀粉糊的糊化温度不断增加,而淀粉糊的衰减值却不断下降^[19]。湿热改性后淀粉的衰减值不断下降,表明淀粉在不断加热及搅拌情况下可以表现得更稳定^[20]。Puncha-Arno等^[21]发现湿热改性马铃薯淀粉的黏度降低,糊化温度增加,但是冷却后形成胶体的能力增强。刘惠君^[22]研究湿热改性直链淀粉扩增、蜡性及普通等3种类型玉米淀粉,发现除蜡性玉米淀粉峰值黏度增加外,其它类型的湿热改性淀粉的峰值黏度下降,且糊化温度增加。

1.2.2 凝胶特性 湿热改性对淀粉凝胶性质也有一定的影响,Satmalee等^[23]研究发现湿热改性大米淀粉可以使淀粉凝胶强度增强,同时Collado等^[24]在研究湿热改性甘薯淀粉也发现同样的现象,湿热改性甘薯淀粉后淀粉的凝胶强度增加。湿热改性过程中,由于直链淀粉淀粉链之间交联增加使得凝胶强度不断增加^[23,25]。

1.2.3 热焓特性 湿热改性对淀粉的热焓特性的影响存在差异,一般采用DSC技术进行淀粉热焓特性的分析。淀粉DSC的分析过程是指在一定水分条件下淀粉的糊化过程,相变的起始温度是指糊化的开始温度,相变终止温度是指糊化的结束温度,糊化过程中所需能量的变化由相变过程中焓值的大小来反映。湿热改性对淀粉热焓特性的各参数值影响因处理条件、淀粉来源以及直链淀粉含量的不同而存在差异。有研究报道湿热改性马铃薯淀粉^[12]、木薯淀粉^[12]、玉米

淀粉^[26]、豌豆淀粉^[27]、美人蕉淀粉^[11],其淀粉热焓特性中的相变起始温度、峰值温度以及终止温度均随湿热改性温度及淀粉水分含量的增加而不断上升,其原因主要是由于直链淀粉脂质化合物的形成以及直链淀粉之间相互作用引起的淀粉晶粒溶化使无定形区流动变差^[27]。但是,湿热改性淀粉对淀粉热焓特性中焓值的变化存在一些差异,有报道发现湿热改性马铃薯^[12]、木薯^[12]、玉米^[28]、豌豆^[12]等淀粉,其焓值均会下降,同时也有报道^[20]发现100℃下处理玉米淀粉,淀粉焓值并没有下降。

2 湿热改性淀粉在食品中的应用

在食品中通常将淀粉看作是一种营养来源,一种增稠剂、稳定剂、组织形成剂或加工助剂。同时,淀粉良好的增稠和成胶特征,使其成为一种非常好的用于制造不同特性食品的配料。

但是,由于较差的热学、剪切、酸稳定性和较高的老化程度和速度,使原淀粉不能广泛应用于食品工业当中,目前应用于食品工业当中的淀粉大多是化学改性淀粉。随着近年来食品安全事件频发,食品化学添加剂越来越多地遭到来自公众和消费者的质疑。当前的市场也趋向于要求食品生产者使用更加天然的食品成分,因此采用物理改性来改善原淀粉的性质成为目前该领域研究的热点之一^[29]。湿热改性淀粉应用在食品工业中已有一些相关报道^[30],湿热改性可以增加淀粉的热稳定性并减少老化。鉴于这些优势,湿热改性淀粉开始被应用于罐装和冷冻食品中^[31]。Miyazaki等^[32]使用湿热改性后的玉米淀粉部分代替小麦面粉制作面团以及面包,发现能改善面包的品质。Singh等^[33,34]发现湿热改性后淀粉形成的可降解膜作为包装材料有着更高的弹力和戳穿强度,可以预见,以淀粉等可再生资源制膜作为食品包装材料将会成为未来研究的热点。

近年来,湿热改性淀粉也被应用于改善粉丝的品质,如用于大米^[35]、甘薯^[24]、西米^[36]等淀粉后可以明显改善其粉丝品质的质构特性,特别是其弹韧性和拉伸性能,但其改善机制还不明确,有待进一步研究。

3 湿热改性淀粉的作用机制

虽然湿热改性淀粉的作用机制还没有完全一致的定论,但综合国内外研究学者的观点,对湿热改性导致淀粉性质发生变化的解释包括以下几点:①结晶变化,例如从B型结晶到A型结晶的转变以及非结晶区新微晶的形成;②非结晶区的变化,例如直链淀粉与直链淀粉、直链淀粉与支链淀粉的互作,直链淀粉脂质复合体形成;③结晶区与非结晶区之间互作的变化。对于湿热改性后导致淀粉功能发生变化的分子结构、纳米结构以及微结构等层面上的机制还需要进一步的探究。

由图1可知:淀粉在较高的温度(120/140℃)条件下,湿热改性淀粉链断裂可能发生的机制,高温条件下湿热改性不仅使 α ,1-4糖苷键断裂,而且会导致 α ,1-6糖苷键断裂。图2为原淀粉颗粒内不同层次水平上的分子结构状况。因此,在湿热改性的过程中淀粉功能特征的变化一定是由于不同层次水平上的分子结构发生变化所造成的,如较低温度条件不会导致糖苷键的断裂,但是由于较高层次结构状况发生改变,也可能会导致淀粉功能特征发生变化,这种高层次结构状况的

变化还缺乏系统深入的研究。而在较高温度条件下则会发生如图 1~2 所示的糖苷键断裂的状况,且糖苷键的断裂情况与处理温度条件之间的关系的研究也比较缺乏。

对于糖苷键断裂的详细信息可以通过解析其化学结构来确定,而对于高层次的结构状况则可以通过电泳方法和光谱学方法分析淀粉颗粒的纳米结构和颗粒有序度获得。有研究^[37]表明在比较高的温度条件下(140 ℃)处理淀粉可能会导致淀粉链的断裂进而影响淀粉的功能特性,然而目前研究^[38]主要侧重于湿热改性后淀粉功能性质的研究,对淀粉湿热改性后性质变化的机制研究很少,在现有研究基础上一致认为湿热改性后淀粉功能特性发生变化的程度受淀粉中直链淀粉含量、处理温度、处理时间和处理湿度等条件的影响^[3,7,26]。

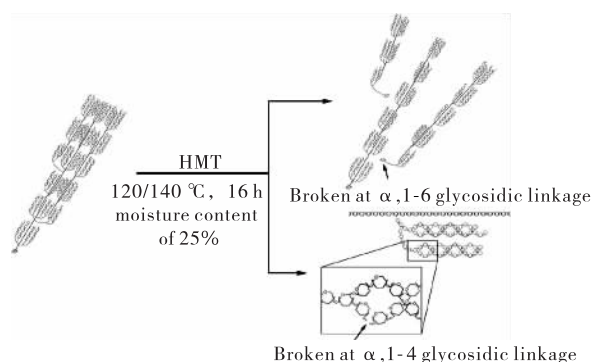
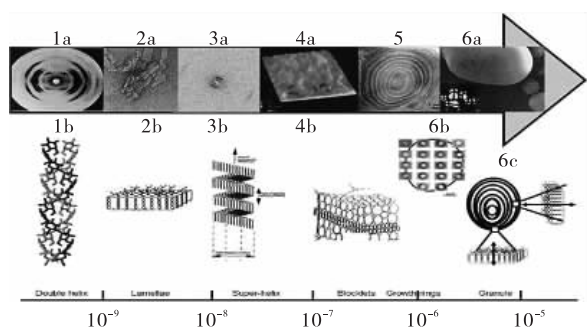


图 1 湿热改性后支链淀粉分子结构被破坏的概略图^[37]

Figure 1 The amylopectin molecular structure destruction of skeleton diagram after heat moisture treatment



从左到右分别为双螺旋结构、薄层结构、超螺旋结构、分子团簇结构、生长环及淀粉颗粒结构

图 2 淀粉颗粒内不同层次的分子结构^[38]

Figure 2 The molecular structure of the starch granules in different levels

4 结论与展望

湿热改性淀粉主要是作为一种食品添加剂或具有特定功能特性的食品成分得以普遍应用,目前的研究报道主要集中在不同来源淀粉经湿热改性处理后其物理化学特性的变化以及其变化程度受淀粉的组成和来源、直链淀粉与支链淀粉的比例、湿热处理的条件以及淀粉链长在淀粉颗粒内非结晶区和结晶区分布情况等因素的影响。但是,对于湿热改性处理后其物理化学变化的分子机理研究方面非常薄弱,因此,在以后的研究中需要更多地探究湿热改性处理对不同来源淀粉的分子结构的影响,比如直链淀粉的位置、无定形区大小、直链淀粉与支链淀粉的构象以及处理过程中水分子内

和水分子间的相互作用。湿热改性技术作为一种绿色安全、简单操作的物理改性方法越来越受到大家的关注,不仅是因为在食品工业中的广泛应用,同时也由于其与其它改性技术联用产生的效益。有研究^[39]表明酸改性与湿热改性技术联用处理淀粉有利于抗性淀粉的形成。因此,未来湿热改性技术的研究可以考虑考察与不同的物理或化学改性技术联用后淀粉特性的变化情况及其变化机制。

参考文献

- Whistler R L, Bemiller J N. Carbohydrate chemistry for food scientists[J]. Food Australia, 1997, 60(4): 146~146.
- Sun Qing-jie, Han Zhong-jie, Wang Li, et al. Physicochemical differences between sorghum starch and sorghum flour modified by heat-moisture treatment[J]. Food Chemistry, 2014(145): 756~764.
- Zavareze E R, Dias A R G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 317~328.
- Lawal O S, Adebawale K O, Ogunsanwo B M, et al. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2005, 35(1): 71~79.
- Brumovsky J O, Thompson D B. Production of boiling-stable granular resistant starch by partial acid hydrolysis and hydrothermal treatments of high-amylose maize starch[J]. Cereal Chemistry, 2001, 78(6): 680~689.
- Hoover R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 45(3): 253~267.
- Khunae P, Tran T, Sirivongpaisal P. Effect of heat-moisture treatment on structural and thermal properties of rice starches differing in amylose content[J]. Starch-Stärke, 2007, 59(12): 593~599.
- Watcharawinkul Y, Puttanlek C, Rungsardthong V, et al. Pasting properties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(3): 505~511.
- Montanet L, Giesemann K, Barnett R M, et al. Review of particle properties[J]. Physical Review D, 1994(50): 1 173 ~ 1 826.
- Zavareze E R, Storck C R, de Castro L A S, et al. Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 358~365.
- 张海艳,董树亭,高荣岐.植物淀粉研究进展[J].中国粮油学报,2006,21(1): 41~46.
- 黄峻榕,付良绅.淀粉颗粒结构的研究方法[J].食品与机械,2010,28(6): 5~9.
- Zhang Juan, Zheng Wu-wang, Xian Ming-shi. Effect of microwave heat/moisture treatment on physicochemical properties of Canna edulis Ker starch[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(4): 653~664.
- Vermeylen R, Goderis B, Delcour J A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(2): 364~375.
- Jacobs H, Delcour J A. Hydrothermal modifications of granular

- starch, with retention of the granular structure: A review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(8): 2 895~2 905.
- 16 Hoover R, Manuel H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize V starches [J]. Journal of Cereal Science, 1996, 23(2): 153~162.
- 17 Vieira O V. Supremacy [J]. Revista Direito GV, 2008, 4(2): 441~463.
- 18 Franco C M L, Ciacco C F, Tavares D Q. Effect of the heat-moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules[J]. Starch-Stärke, 1995, 47(6): 223~228.
- 19 Olayinka O O, Adebawale K O, Olu-Owolabi B I. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(2): 225~230.
- 20 Liu Hang, Guo Xu-dan, Li Wu-xia, et al. Changes in physicochemical properties and in vitro digestibility of common buckwheat starch by heat-moisture treatment and annealing[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 32(1): 118~123.
- 21 Punched-Arnon S, Uttapap D. Rice starch vs. rice flour: differences in their properties when modified by heat-moisture treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 85~91.
- 22 刘惠君. 热处理对直链淀粉扩增, 蜡性及正常玉米淀粉物理性质和酶解率的影响[J]. 中国粮油学报, 1998, 13(4): 25~29.
- 23 Satmalee P, Matsuki J. Effect of debranching and heat-moisture treatment on the properties of Thai rice flours[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46(12): 2 628~2 633.
- 24 Collado L S, Mabesa L B, Oates C G, et al. Bihon-type noodles from heat-moisture-treated sweet potato starch[J]. Journal of Food Science, 2001, 66(4): 604~609.
- 25 Liu Hui-jun, Corke H, Ramsden L. The effect of autoclaving on the acetylation of awax, and normal maize starches [J]. Stärke-starch, 2000, 12(1): 112~132.
- 26 高群玉, 武俊超, 李素玲. 湿热改性对不同直链含量的玉米淀粉性质的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 39(9): 1~6.
- 27 武俊超, 高群玉, 梁楚琴. 采用不同方法制备豌豆抗性淀粉及其性质研究[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(9): 119~123.
- 28 Hoover R, Vasanthan T. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, wilegume, and tuber starches [J]. Carbohydrate Research, 1994(252): 33~53.
- 29 Watcharatenkul Y, Uttapap D, Puttanlek C, et al. Enzyme digestibility and acid/shear stability of heat-moisture treated canna starch[J]. Starch-Stärke, 2010, 62(3~4): 205~216.
- 30 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): 2 115~2 122.
- 31 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.
- 32 Miyazaki M, Morita N. Effect of heat-moisture treated maize starch on the properties of dough and bread [J]. Food research international, 2005, 38(4): 369~376.
- 33 Singh G D, Bawa A S, Riar C S, et al. Influence of heat-moisture treatment and acid modifications on physicochemical, rheological, thermal and morphological characteristics of Indian water chestnut (*Trapa natans*) starch and its application in biodegradable films[J]. Starch-Stärke, 2009, 61(9): 503~513.
- 34 Zavareze E R, Pinto V Z, Klein B, et al. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film [J]. Food Chemistry, 2012, 132(1): 344~350.
- 35 Lorlowhakarn K, Naivikul O. Modification of rice flour by heat moisture treatment (HMT) to produce rice noodles[J]. Kaset-sart Journal, 2006, 40: 135~143.
- 36 Purwani E Y, Thahir R. Effect of heat moisture treatment of sago starch on its noodle quality [J]. Indonesian Journal of Agricultural Science, 2013, 7(1): 221~232.
- 37 Jiranuntakul W, Puttanlek C, Rungsardthong V, et al. Amylopectin structure of heat-moisture treated starches [J]. Starch-Stärke, 2012, 64(6): 470~480.
- 38 Pérez S, Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review [J]. Starch-Stärke, 2010, 62(8): 389~420.
- 39 Shin S I, Byun J, Park K H, et al. Effect of partial acid hydrolysis and heat-moisture treatment on formation of resistant tuber starch [J]. Cereal Chemistry, 2004, 81(2): 194~198.
-
- (上接第 245 页)
- 2 Asiedu M, Li E, Nilsen R, et al. Effect of processing (sprouting and/or fermentation) on sorghum and maize: II. vitamins and amino acid composition. Biological utilization of maize protein [J]. Food Chemistry, 1993, 48(2): 201~204.
- 3 Elmaki H B, Babiker E E, Tinay A H E. Changes in chemical composition, grain malting, starch and tannin contents and protein digestibility during germination of sorghum cultivars [J]. Food Chemistry, 1999, 64(3): 331~336.
- 4 马涛, 周佳, 张良晨. 膨化高粱粉在面包中的应用 [J]. 食品与机械, 2011, 27(5): 165~167, 185.
- 5 易翠平, 李艳, 姚辰, 等. 发芽白高粱的工艺优化及营养分析 [J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6): 27~31, 42.
- 6 易翠平, 李艳, 姚辰, 等. 发芽红高粱的品质变化及其在蛋糕中的应用 [J]. 食品科学, 2015, 36(8): 60~64.
- 7 Elkhailifa A E O, Bernhardt R. Influence of grain germination on functional properties of sorghum flour [J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 387~392.
- 8 Pedersen B, Hallgren L, Hansen I, et al. The nutritive value of amaranth grain (*Amaranthus caudatus*) [J]. Plant Foods for Human Nutrition, 1987, 36(4): 325~334.
- 9 Queiroz Y S, Manólio Soares R A, Capriles V D, et al. Effect of processing on the antioxidant activity of amaranth grain [J]. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, 2009, 59(4): 419.
- 10 中华人民共和国国家统计局. 稻谷产量 [DB/OL]. [2015—06—16]. <http://data.stats.gov.cn/search.htm?s=稻谷产量>.