

# 淀粉水热稳定性的影响因素及其调控研究进展

张义平, 刘德阳, 池承灯, 何勇锦, 王海磊, 姜晓冰

**Progress in Key Factors and the Modulation Technology of Starch Hydrothermal Stability** ZHANG Yiping, LIU Deyang, CHI Chengdeng, HE Yongjin, WANG Hailei, and JIANG Xiaobing

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022050104

### 您可能感兴趣的其他文章

# Articles you may be interested in

双螺杆挤压对菠萝蜜种子淀粉消化特性及血糖指数的影响 Effect of Twin Screw Extrusion on Digestibility and Glycemic Index of Jackfruit Seed Starch

食品工业科技. 2020, 41(11): 305-309,78 https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.047

小米粉在水和牛奶中稳定性参数及糊化特性的探究

The stability parameter and the pasting properties of millet powder in water and milk 食品工业科技. 2018, 39(6): 48-53 https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.06.009

瓜尔豆胶对马铃薯淀粉消化性和糊化特性的影响

Effects of Guar Gum on the Digestibility and Pasting Properties of Potato Starch 食品工业科技. 2019, 40(8): 61–65,72 https://doi.org/10.13386/j.issn1002–0306.2019.08.011

# 苦荞凝集素的稳定性及体外消化性

The Stability and *in Vitro* Digestibility of Lectin from Tartary Buckwheat(*Fagopyrum tataricum*) 食品工业科技. 2018, 39(24): 57–61 https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.24.010

β-环糊精结合脱支处理对重结晶大米淀粉消化性和结构的影响

Effect of β-cyclodextrin Combined with Deranching on Digestibility and Structure of Recrystallized Rice Starch 食品工业科技. 2019, 40(10): 6–10,17 https://doi.org/10.13386/j.issn1002–0306.2019.10.002

银杏抗性淀粉蛋糕的研制及其消化性能评价

Development and Digestion Function Evaluation of *Ginkgo biloba* Resistant Starch Cake 食品工业科技. 2018, 39(19): 168–174 https://doi.org/10.13386/j.issn1002–0306.2018.19.030



关注微信公众号,获得更多资讯信息

张义平,刘德阳,池承灯,等. 淀粉水热稳定性的影响因素及其调控研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 438-447. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050104

ZHANG Yiping, LIU Deyang, CHI Chengdeng, et al. Progress in Key Factors and the Modulation Technology of Starch Hydrothermal Stability[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(7): 438–447. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050104

# ・专题综述・

# 淀粉水热稳定性的影响因素及其 调控研究进展

张义平<sup>1</sup>,刘德阳<sup>2</sup>,池承灯<sup>3</sup>,何勇锦<sup>3</sup>,王海磊<sup>1</sup>,姜晓冰<sup>1,\*</sup>

(1.河南师范大学生命科学学院,河南新乡 453000;2.洛阳职业技术学院食品与药品学院,河南洛阳 471000;3.福建师范大学生命科学学院,福建福州 350117)

摘 要:淀粉是食品体系的主要碳水化合物来源,其在食品加工过程的水热稳定性与其糊性质及营养功能特性密切 相关。通过提高淀粉的水热稳定性可明显延缓淀粉在机体内的消化速度与消化程度,对于机体血糖的调控具有十 分重要的意义。本文从淀粉的多尺度结构与其功能性质的内在关联的角度出发,概述了淀粉水热稳定性的评价指 标及评价方法,系统探讨了影响淀粉水热稳定性的食品加工条件及淀粉关键结构特征,指出调控淀粉水热稳定性 的食品加工方法与手段,并针对淀粉水热稳定性的调控现状提出展望,以期为淀粉基功能营养食品的开发提供理 论依据。

关键词:淀粉水热稳定性,多尺度结构特征,精细结构,糊化性质,消化性能
 中图分类号:TS231
 文献标识码:A
 文章编号:1002-0306(2023)07-0438-10
 DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050104



# Progress in Key Factors and the Modulation Technology of Starch Hydrothermal Stability

ZHANG Yiping<sup>1</sup>, LIU Deyang<sup>2</sup>, CHI Chengdeng<sup>3</sup>, HE Yongjin<sup>3</sup>, WANG Hailei<sup>1</sup>, JIANG Xiaobing<sup>1,\*</sup>

(1.College of Life Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453000, China;
2.Institute of Food and Drug, Luoyang Polytechnic, Luoyang 471000, China;
3.College of Life Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

**Abstract**: Starch is the main carbohydrate source in the food system, and its hydrothermal stability during food processing is closely related to its pasting properties and nutritional functionalities. By improving the hydrothermal stability of starch, the digestion rate and degree of starch *in vivo* can be significantly delayed, which is of great significance for the regulation of blood glucose *in vivo*. From the viewpoint of the intrinsic relationships between the multi-scale structures and functionalities of starch, this review summarizes the evaluation index and evaluation method of starch hydrothermal stability. The pathways to modulate starch hydrothermal stability are also discussed. Additionally, perspectives regarding the current of starch hydrothermal stability modulation are proposed, which may provide theoretical foundation for the development of starch-based functional foods.

Key words: starch hydrothermal stability; multi-scale structures; fine structures; gelatinization properties; digestibility

收稿日期: 2022-05-11

基金项目:河南师范大学博士后基金(5101049470223)。

作者简介: 张义平(1989-)(ORCID:0000-0002-7403-2641),女,博士,讲师,研究方向:淀粉结构与性能调控,E-mail:zhangyiping2021@htu.edu.cn。 \* 通信作者: 姜晓冰(1984-),女,博士,副教授,研究方向:食品加工与安全,E-mail:jxb841001@163.com。

淀粉是食品体系中的重要碳水化合物来源,是 人体重要能量来源之一。一般来说,水热蒸煮是淀粉 类制品在加工过程中的重要前处理步骤,将诱导淀粉 有序多尺度结构解聚并转变为无定型结构,继而明显 提高淀粉在人体的消化性能[1]。一方面,淀粉的无定 型化将促进其在体内的消化与吸收,为人体的基础代 谢提供必要能量;然而,无定型淀粉消化速度较快,将 促使机体餐后血糖水平瞬间升高,长时间摄入富含快 消化淀粉的食品将明显提高肥胖及糖尿病等慢性疾 病的病发率,严重威胁人体健康水平[2-4]。为控制淀 粉的餐后血糖应答水平,研究学者通过物理、化学和 生物的手段调控淀粉有序结构形成, 延缓或降低淀粉 在人体内的消化,其中湿热处理的施加、糊化淀粉冷 却重排及淀粉-脂质络合物的诱导组装是控制淀粉消 化性能的重要手段[5]。湿热处理主要是通过促进淀 粉在有限水分(<35%)及一定温度(30~80℃)环境下 发生重排并诱导水热稳定淀粉含量提高,继而抑制淀 粉酶对淀粉分子的消化与降解[6];糊化淀粉经过生物 酶处理后重排形成的淀粉聚集体可能具有较高的糊 化温度,使淀粉在食品水热加工过程中保持较高有序 结构并有效抑制淀粉的消化性能[7-8];淀粉-脂质络合 物的解聚温度一般高于90℃<sup>[9]</sup>,使淀粉-脂质络合物 在食物蒸煮加工过程仍保持较有序的结构,继而明显 降低淀粉的消化性能[10]。由此可见,淀粉的水热稳定 性是影响淀粉在食品加工过程有序结构及消化性能 变化的重要因素,通过提高淀粉的水热稳定性可明显 延缓淀粉在机体内的消化速度与消化程度,对于机体 血糖控制具有重要意义。

在当前研究中,主要通过酶法或物理方法等非 化学手段诱导淀粉分子重排或协同脂质等其它食品 组分共组装形成水热稳定淀粉<sup>[7-8,11]</sup>。然而,影响淀 粉水热稳定性的食品加工条件及水热稳定淀粉的关 键结构特征尚不明确。基于当前研究,深入探讨影响 水热稳定淀粉形成的关键食品加工技术及其分子机 制,将促进水热稳定淀粉诱导组装的关键技术研发, 对淀粉消化性能及其餐后血糖应答水平调控具有重 要导向意义。因此,本文从食品加工入手,探讨水热 稳定淀粉形成的影响因素与分子机制,指出水热稳定 淀粉诱导合成的现状与关键加工技术,并对当前水热 稳定的淀粉合成与加工提出展望,以期为淀粉水热稳 定性调控及淀粉类功能营养食品开发提供技术指导。

# 1 淀粉结构特征与水热稳定性评价方法

#### 1.1 淀粉多尺度结构特征

淀粉的多尺度结构特征如图1所示。淀粉是由 直链淀粉与支链淀粉组成的一种以颗粒形式存在的 天然多糖。直链淀粉主要是由 α-D-葡萄糖通过 α-1,4 糖苷键和少量 α-1,6 糖苷键链接而成的线性分 子, 而支链淀粉是由 α-D-葡萄糖通过 α-1.4 糖苷键 和 α-1,6 糖苷键链接而成具有枝杈结构的分子链。 根据支链淀粉的聚合度(DP),支链淀粉的分子链可 进一步分为 A、B1、B2和 B3链, 它们的链长分别为 6~12、13~24、25~36 和≥37<sup>[12]</sup>。支链淀粉在分子间 氢键作用下排列形成双螺旋结构,继而进一步形成 A 型或 B 型结晶。B 型结晶单元中含有 36 个结晶 水,而A型结晶单元仅含有8个结晶水[13-14],且B型 结晶淀粉的支链淀粉链长较 A 型结晶淀粉的支链淀 粉链长更长[15]。直链淀粉耦合脂质后可形成淀粉-脂 质络合物,并进一步排列形成 V 型结晶结构。一般 来说,支链淀粉构成的簇状与结晶结构进行排列后可 形成以"无定型片层-结晶片层"的重复周期性片层结 构,而直链淀粉则是由淀粉颗粒内部向外部贯穿淀粉 簇状结构。随着淀粉片层结构的进一步排列与堆叠, 淀粉内部形成以"半结晶层-无定型背景区域"的重复 周期性生长环结构,最终构成淀粉颗粒结构[16-17]。

# 1.2 淀粉水热定性评价方法

淀粉水热稳定性是指淀粉在食品水热加工过程 中,颗粒结构或有序结构抵抗外界水热极端环境的一 种能力。淀粉的糊化性质,包括起始糊化温度(T<sub>0</sub>)、 糊化峰值温度(T<sub>p</sub>)、糊化终止温度(T<sub>c</sub>)和淀粉颗粒在 糊化过程的崩解值等,是衡量淀粉水热稳定性的重要 手段。因此,利用差式扫描量热分析仪、快速粘度分 析仪可直接测定得到糊化起始温度、糊化峰值温度、 糊化终止温度、淀粉糊化崩解值,以此来评估淀粉的 水热稳定性<sup>[6,18]</sup>。近年来,利用小角 X 射线散射仪 和 X 射线衍射仪可分别测定淀粉在加热过程中片层 结构及结晶结构的完全转变温度,以此推测获得淀粉 的起始与终止糊化温度<sup>[19-21]</sup>,用于评级淀粉的水热稳 定性。



Fig.1 Multi-scale structural features of starch<sup>[5]</sup>

1.2.1 基于淀粉糊化温度评估淀粉水热稳定性 淀粉在水热加工过程中发生溶胀,随着温度的持续升高淀粉有序聚集体结构完全解聚。一般来说,水热稳定较好的淀粉在水热加工过程的起始糊化温度、糊化峰值温度和终止糊化温度较高,淀粉颗粒结构不易破损<sup>[6]</sup>。利用差式扫描量热分析仪<sup>[18]</sup>、快速粘度计<sup>[6]</sup>、小角 X 射线散射仪<sup>[19]</sup>、X-射线衍射仪<sup>[22]</sup>、偏光显微镜<sup>[23]</sup>可测定获得淀粉的起始糊化温度(及糊化终止 温度)。通过测定淀粉的糊化温度、糊化峰值温度和糊化终止温度,可对淀粉的水热稳定性进行评价<sup>[6]</sup>。

1.2.2 基于淀粉粘度变化评估淀粉水热稳定性 淀粉在糊化过程中,除了淀粉有序化结构的完全解聚,同时还伴随淀粉颗粒结构的破损及淀粉分子的溶出。崩解值(或破损值)是用于评价淀粉分子在糊化过程的溶出程度<sup>[24]</sup>。当淀粉的水热稳定性较高时,淀粉在糊化过程中颗粒不破损且淀粉糊的粘度随温度的升高而持续升高<sup>[6]</sup>。

# 2 影响淀粉水热稳定性的关键结构域解析

#### 2.1 淀粉分子量及其分布

根据 Zhang 等<sup>[7]</sup>的报道, 经普鲁兰酶脱支处理 的淀粉分子量降低, 淀粉冷却重排后的糊化温度升 高, 水热稳定性提高。另一研究表明, 淀粉分子量分 布越窄, 重排淀粉的糊化温度越高, 水热稳定性越 好<sup>[25]</sup>。在当前研究中, 尚未有其他学者进一步解析淀 粉分子量对淀粉水热稳定性的影响机制, 但推测原因 可能是: 淀粉经普鲁兰酶脱支后, 淀粉分子间空间位 阻变小, 淀粉分子间较容易通过氢键相互作用而构成 水热稳定结构; 同时, 分子量分布较窄的淀粉结构较 为相似, 可能容易相互作用形成水热稳定有序聚集体。

#### 2.2 直链淀粉含量

直链淀粉含量较高的淀粉颗粒糊化温度高,表 明含较高直链淀粉含量的淀粉颗粒水热稳定性较 好<sup>[26-27]</sup>。这是因为,直链淀粉由淀粉颗粒内部向外部 贯穿淀粉簇状结构,对淀粉的溶胀和糊化具有较强束 缚作用,继而影响淀粉的水热加工稳定性。然而,也 有研究表示,直链淀粉含量较高的大米淀粉的起始糊 化温度反而较低<sup>[28]</sup>。根据淀粉多尺度结构的构成规 律,支链淀粉是构成淀粉双螺旋和结晶结构的重要影 响因素<sup>[10]</sup>。因此,淀粉颗粒溶胀与糊化不仅受直链淀 粉含量的影响,还与构成淀粉双螺旋和结晶区域的支 链淀粉精细结构密切相关。

#### 2.3 支链淀粉链长分布

淀粉螺旋及结晶结构在食品加工过程的解组装 行为是衡量淀粉水热稳定性的重要指标,而支链淀粉 是构成淀粉双螺旋和结晶结构的基础。Zhang等<sup>[8]</sup> 采用淀粉蔗糖酶对原蜡质玉米淀粉以及酸解蜡质玉 米淀粉进行了酶解处理,发现直链淀粉链长变长且支 链淀粉链结构与重排淀粉糊化性质的关联遵循一定 线性关系(如表1所示)。随着长支链淀粉链的含量 增加,淀粉的糊化起始温度、糊化峰值温度和糊化终 止温度均明显增加,表明淀粉的水热稳定性明显提高。根据表1的结果进一步分析支链淀粉链长分布与糊化性质的相关性(如图2所示)。淀粉的起始糊化温度、糊化峰值温度和糊化终止温度与链长为DP<13及DP>33的支链淀粉含量有较高负相关及正相关关系,而与链长为DP13~33的支链淀粉含量没有明显的相关关系(图2A~C)。可见,通过提高长链支链淀

表1 具有不同支链精细结构的蜡质玉米淀粉糊化性质<sup>[8]</sup>

 
 Table 1
 Gelatinization properties of waxy corn starch with various fine structures in amylopectin<sup>[8]</sup>

DP<13(%)	DP 13~33(%)	DP>33(%)	$T_0(^{\circ}C)$	$\mathrm{T}_{\mathrm{p}}(^{\mathrm{C}})$	$T_{c}(^{\circ}C)$
21.7	53.3	25.0	60.6	68.4	73.7
20.2	53.7	26.1	64.8	70.0	78.9
10.1	59.5	30.4	65.2	75.3	84.5
7.6	63.3	29.1	68.8	80.3	90.2
3.4	57.7	39.0	75.9	80.4	94.8
1.7	52.2	46.1	80.4	90.0	104.6
1.6	55.8	42.6	77.3	90.2	102.6
1.3	48.3	50.4	84.0	102.5	108.2





粉的比例可明显提高重排淀粉的水热稳定性。

为进一步分析支链淀粉 A(6  $\leq$  DP  $\leq$  12)、B<sub>1</sub>(13  $\leq$  DP  $\leq$  24)、B<sub>2</sub>(25  $\leq$  DP  $\leq$  36)和 B<sub>3</sub>(DP  $\geq$  37)链特征 与淀粉水热稳定性的关系。表 2 总结获得不同淀粉 A、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>和 B<sub>3</sub>型支链淀粉含量及其重排后淀粉的 糊化性质,相关数据散点分布如图 3。随支链淀粉平 均链长的增加,重排淀粉的糊化起始温度、糊化峰值 温度和糊化终止温度明显增大,表明淀粉的水热稳定 性明显提高。当 DP 6~12 的支链淀粉含量逐步增大 时,淀粉起始糊化温度、糊化峰值温度和糊化终止温 度明显降低,表明淀粉水热稳定性的降低;然而,当其 含量高于 20% 时,淀粉的水热稳定性不随其含量的 变化进一步变化。根据研究报道,DP 14~24<sup>[29]</sup>或 DP 12~22<sup>[30]</sup>的支链淀粉容易形成双螺旋结构。然 而,根据图 3C 可知,DP 13~24 的支链淀粉含量与淀 粉水热稳定性呈现负相关关系,这说明 DP 13~24 的

Table 2         Chain length distribution of amylopectin and gelatinization parameters of rearranged starch									
淀粉来源	平均聚合度	$6 \leq DP \leq 12(\%)$	$13 \le DP \le 24(\%)$	$25 \leq \mathrm{DP} \leq 36(\%)$	DP≥37(%)	$T_0(^{\circ}C)$	$T_p(^{\circ}C)$	$T_{c}(^{\circ}C)$	参考文献
	13.0	29.3	38.3	14.4	18.0	63.0	70.1	74.9	[31]
	19.0	9.0	48.2	21.5	21.3	58.4	76.5	88.1	
	21.0	5.1	43.4	25.5	26.0	77.4	94.1	106.6	
玉米淀粉	22.0	4.9	44.1	28.1	22.9	70.3	83.5	98.7	
	24.0	2.5	40.9	30.3	26.3	83.5	97.3	110.9	
	26.0	1.3	35.8	38.0	25.0	N.D.	91.4	100.5	
	27.0	1.1	31.0	37.5	30.3	85.3	103.6	117.6	
	20.0	24.6	46.0	18.9	10.5	N.D.	59.6	N.D.	[32]
<b>岵舌</b> 马於萤淀粉	24.1	10.9	48.0	29.7	11.4	N.D.	75.8	N.D.	
<b>珀贝马</b> 拉者促初	25.3	7.5	45.7	34.2	12.6	N.D.	84.2	N.D.	
	27.9	4.2	37.1	40.8	18.0	N.D.	90.9	N.D.	
	18.5	26.0	55.8	12.6	5.6	61.6	66.0	71.0	[33]
	17.8	29.5	54.0	11.2	5.2	71.7	81.7	85.9	
马铃薯淀粉	24.4	10.4	43.0	35.3	11.3	65.2	82.8	86.5	
	22.9	11.8	47.3	33.8	7.1	75.0	82.0	85.2	
	21.3	17.2	51.5	24.2	7.1	68.2	77.3	81.5	
林氏十水之刻	N.D.	38.0	50.6	8.9	2.5	58.3	64.9	76.0	[34]
<b>蝞</b> 贝人不 <b></b> <i>证</i>	N.D.	1.2	32.2	43.3	23.3	75.6	88.7	100.1	
赤 宮 上 水 シャル	N.D.	33.7	52.9	10.0	3.5	55.8	62.6	76.5	
音通人不证忉	N.D.	3.6	38.6	37.9	19.9	73.7	88.8	101.8	
世氏コムあどが	N.D.	27.1	55.9	11.5	5.5	61.0	65.7	70.2	
蝞贞马铃箸征粉	N.D.	1.9	28.4	47.5	22.1	70.8	88.8	104.2	
並送口於英語	N.D.	24.6	55.5	13.4	6.5	56.1	59.9	64.3	
普通马铃箸征粉	N.D.	1.9	32.7	45.3	20.0	80.4	89.3	102.0	
	N.D.	21.3	53.2	19.0	6.5	52.5	61.4	72.0	[35]
	N.D.	14.9	55.4	23.0	6.7	49.8	66.1	85.0	
	N.D.	11.1	55.6	26.3	7.0	49.4	74.3	91.0	
蜡贞玉木征粉	N.D.	10.4	55.6	27.2	6.8	49.2	75.9	91.5	
	N.D.	9.8	55.8	27.5	6.9	49.4	75.9	91.8	
	N.D.	8.7	55.6	28.8	6.9	50.4	80.3	98.5	
	N.D.	8.7	47.1	23.1	21.1	57.2	75.9	90.3	[36]
	N.D.	6.3	44.1	26.7	22.9	61.1	85.5	96.1	
	N.D.	1.8	33.2	35.9	29.1	82.3	95.1	106.0	
Life of the set of the set	N.D.	1.7	28.0	31.3	39.0	84.1	95.8	107.6	
蜡质土米淀粉	N.D.	15.4	50.4	19.3	14.9	53.2	69.5	94.7	
	N.D.	10.4	51.0	22.9	15.8	62.3	85.9	102.4	
	N.D.	3.9	42.3	34.1	19.6	81.5	98.2	110.2	
	N.D.	3.6	38.4	32.5	25.5	82.4	101.4	113.3	
	17.2	32.5	52.9	10.4	4.2	58.6	64.7	71.7	[37]
	23.7	4.6	50.5	37.0	7.1	87.3	99.3	113.2	
	16.5	30.0	54.8	10.2	5.0	61.5	68.0	73.5	
	23.4	6.4	52.2	36.7	4.6	84.6	95.2	104.0	
大米淀粉	16.3	31.5	52.6	10.9	4.9	63.8	69.8	75.8	
	25.3	2.6	44.1	44.5	8.7	86.2	97.4	111.3	
	17.8	30.9	53.0	10.2	5.9	62.8	70.3	78.6	
	25.2	3.6	45.4	44.2	6.6	75.6	95.0	109.6	
	17.2	27.2	50.5	16.3	6.0	61.1	66.1	71.9	
	24.6	2.7	44.8	43.3	9.2	76.3	95.9	102.2	
大麦淀粉	18.5	24.1	56.7	15.7	3.4	62.6	67.0	73.7	
	24.8	2.5	52.0	38.4	7.1	76.2	95.9	102.8	

表 2 具有不同支链分布特征的重排淀粉糊化参数







支链淀粉可能较容易形成水热不稳定的双螺旋或结 晶结构。DP 25~36 及 DP≥37 的支链淀粉含量与重 组淀粉的起始糊化温度、糊化峰值温度和糊化终止 温度呈现明显正相关关系,说明这些支链淀粉容易发 生重排并形成水热稳定双螺旋或结晶结构。

根据表 2 及图 3 的数据,利用 Pearson 相关性分 析进一步探讨支链淀粉的分布特征与淀粉水热稳定 性的相关关系,结果如表 3。由表可以发现,支链淀 粉的分布特征与重组淀粉的起始糊化温度、糊化峰 值温度和糊化终止温度呈现极显著正相关或负相关 关系,表明支链淀粉的分布特征明显影响淀粉的水热 稳定性;其中,支链淀粉平均链长、DP 25~36 及 DP≥37 的支链淀粉与重组淀粉水热稳定性呈现极 显著正相关关系,结果表明通过增加 DP 25~36 及 DP≥37 的支链淀粉可明显提高重组淀粉的水热稳 定性。

#### 2.4 淀粉-脂质络合物

淀粉-脂质络合物是指脂质疏水端与直链淀粉疏 水空腔相互作用并形成直链淀粉疏水空腔包裹脂质

#### 表 3 支链淀粉链长分布特征与重排淀粉糊化性质的 相关系数

Table 3Pearson correlation coefficients between chain lengthof amylopectin and gelatinization parameters of starch

链长	T <sub>0</sub> (℃)	T <sub>p</sub> (℃)	$T_{c}(^{\circ}C)$
平均聚合度	0.761**	0.790**	0.823**
$6 \leq DP \leq 12$	-0.563**	$-0.848^{**}$	$-0.888^{**}$
$13 \leq DP \leq 24$	$-0.650^{**}$	-0.635**	-0.612**
$25 \leq DP \leq 36$	0.619**	0.819**	0.821**
DP≥37	0.485**	0.591**	0.614**

注:\*\*表明在P<0.01的置信水平有显著性差异。

疏水端的络合物结构。一般来说,淀粉与月桂酸、硬 脂酸、亚油酸、亚麻酸等均能够形成淀粉-脂质络合 物<sup>[9]</sup>。除了脂肪酸外,部分多酚类化合物(如金雀异 黄酮)和表面活性剂(如磷脂)或脂肪酸衍生物(没食 子酸月桂酯)也可形成淀粉-客体分子络合物结构<sup>[38-40]</sup>。 根据络合物的结构特征,可将络合物分为 I 型和 II 型络合物;其中,I 型络合物对应相转变温度在 95~105 ℃ 的无定型络合物,II 型络合物对应相转变 温度高于 110 ℃ 的络合物聚集结晶结构<sup>[9]</sup>。由于络 合物的相转变温度较高,在常规食品水热加工过程中 络合物结构不解聚,仍保持有序结构,因此对淀粉糊 化及消化性质具有一定的延缓作用。

#### 2.5 结晶类型

由于不同晶型淀粉的分子链长度与排列方式存 在差异,A型与B型淀粉的水热稳定性也存在明显差异。 当支链淀粉链长分布特征相似时,B型结晶淀粉相较 于A型结晶淀粉的糊化温度更低,这是因为B型结 晶单元中含有36个结晶水,而A型结晶单元仅含 有8个结晶水,A型结晶淀粉结构排列有序性相较 于B型结晶淀粉结构的排列特征更为规整<sup>[13-14,41]</sup>。 然而,B型结晶淀粉的B3型支链淀粉含量更多,支链 淀粉平均链长更长,使得B型结晶淀粉的糊化温度 更高、水热稳定性更好<sup>[15]</sup>。需要指出的是,马铃薯淀 粉归属于B型结晶淀粉,但其糊化温度明显低于大 米淀粉和玉米淀粉等A型结晶淀粉,这是因为马铃 薯含有较多的磷酸根基团,这将促进淀粉的溶胀与糊 化行为<sup>[15]</sup>。可见,淀粉结晶结构、分子链结构特征与 链长分布同时影响淀粉的水热稳定性。

# 2.6 分子间相互作用

淀粉糊化的本质是淀粉分子间氢键在水热作用 下遭到破坏并诱导淀粉多尺度结构完全解聚的过 程。淀粉分子间氢键作用成为淀粉水热稳定性的重 要影响因素之一。在食品加工过程中,韧化处理和湿 热处理是强化淀粉分子间相互作用的重要手段。韧 化处理指的是淀粉在含水量大于 40%、温度在淀粉 糊化温度以下的水热处理过程。在韧化过程中,淀粉 分子在水热作用下不断运动并发生重排,使得淀粉起 始糊化温度、糊化峰值温度和糊化终止温度升高[18,42]; 同时,由于淀粉分子间相互作用增强,淀粉颗粒在水 热加工过程中颗粒破损程度明显降低或不崩解,提高 淀粉的水热稳定性[42-43]。湿热处理指的是淀粉在高 温(90~120 ℃)和低水分(10%~35%)条件下处理一 段时间(15 min~16 h)的热加工过程。在湿热处理过 程中,淀粉分子在热能与水蒸汽的作用下剧烈运动并 重新形成有序结构,使得淀粉对水热加工处理的抵抗 能力增大[44]。研究表明,通过调控湿热处理过程的水 分含量、温度和时间可明显调控淀粉的淀粉起始糊 化温度、糊化峰值温度和糊化终止温度,并明显降低 淀粉颗粒在水热加工过程的颗粒破损程度或完全抑 制淀粉颗粒在水热加工过程的崩解,明显提高淀粉在 水热加工过程的热稳定性[6,11,45-47]。

#### 3 淀粉水热稳定性调控的研究现状

#### 3.1 基于水热处理调控淀粉水热稳定性

淀粉在韧化与湿热处理过程中,淀粉分子在重 排的同时受到水热糊化的胁迫,诱导淀粉有序聚集体 的解旋。韧化及湿热处理加工条件的控制成为基于 水热处理调控淀粉结构与水热稳定性的关键。对于 韧化处理来说,改性时间维度对淀粉水热稳定性没有 明显的影响<sup>[43, 48]</sup>; 然而, 淀粉的种类与处理温度明显 影响韧化处理对淀粉水热稳定性的调控效果<sup>[42]</sup>(如 表 4 所示)。Wang 等<sup>[42]</sup>研究了不同韧化温度(30、 40 和 50 ℃)对小麦淀粉、山药淀粉和马铃薯淀粉水 热稳定性的影响, 结果发现: 30 和 40 ℃ 韧化处理对 淀粉水热稳定性调控作用较弱, 而 50 ℃ 韧化处理可 明显提高淀粉的水热稳定性, 这主要是通过促进淀粉 分子链间的相互作用来增加淀粉无定形区的有序化 程度来实现的; 另外, 韧化处理对小麦淀粉的水热稳 定调控效果较好。然而, 在韧化处理前后施加 30 min 的 300~600 MPa 的超高压处理时, 可明显增强韧化 处理对淀粉水热稳定性的调控效果, 这是因为超高压 处理能部分破坏淀粉有序结构, 进而促进淀粉有序聚 集体的解旋<sup>[49]</sup>。

表 4	韧化处理淀粉的糊化性质[42,49]	
/X H		

Table 4	Gelatinization properties of starch after annealing
	treatment <sup>[42, 49]</sup>

淀粉来源	样品	T <sub>0</sub> (℃)	$T_p(^{\circ}C)$	T <sub>c</sub> (℃)
	W-N	55.6	60.9	67.3
	W-ANN <sup>30</sup>	56.2	60.7	66.9
小麦淀粉	W-ANN <sup>40</sup>	59.5	62.9	67.2
	W-ANN <sup>50</sup>	67.7	69.9	73.7
	W-UHP <sup>300</sup> -ANN <sup>40</sup>	61.3	63.9	68.1
	Y-N	60.0	78.7	89.4
	Y-ANN <sup>30</sup>	60.0	78.5	88.5
山大松之水	Y-ANN <sup>40</sup>	60.1	78.6	89.1
田约徙初	Y-ANN <sup>50</sup>	62.3	78.5	88.9
	Y-ANN <sup>50</sup> -UHP <sup>600</sup>	62.8	76.4	88.6
	Y-UHP <sup>600</sup> -ANN <sup>50</sup>	64.1	75.7	89.4
	P-N	55.0	59.5	65.8
	P-ANN <sup>30</sup>	55.1	59.7	66.4
コムあらめ	P-ANN <sup>40</sup>	56.0	60.2	66.8
与较者徙彻	P-ANN <sup>50</sup>	56.8	61.6	68.2
	P-ANN <sup>50</sup> -UHP <sup>600</sup>	58.5	62.3	68.7
	P-UHP <sup>600</sup> -Ann- <sup>50</sup>	60.4	64.1	70.2

注: ANN: 韧化处理; UHP: 超高压处理。

湿热处理(HMT)过程中,淀粉在较高水分条件 下诱导淀粉糊化,同时较高温度会诱导淀粉降解,改 变淀粉结构与水热稳定性。随着湿热处理水分含量 的增大(10%增大至30%),淀粉的螺旋与结晶结构 遭到局部糊化与破坏,但淀粉起始糊化温度、糊化峰 值粘度和糊化终止温度明显升高,淀粉水热稳定性增 强[47,50-51]。随着湿热处理时间的延长,淀粉在糊化过 程中的破损程度降低,淀粉颗粒水热稳定性提高,这 可能是与较长湿热处理时间促进淀粉重排有关[52-53]。 相比于较低温度湿热处理的淀粉颗粒,较高温度湿热 处理后的淀粉颗粒在水热加工过程中的颗粒破损程 度降低,水热稳定性得到较大改善,这可能与淀粉分 子的降解与重排有关<sup>[54]</sup>。当湿热处理体系 pH 为 3 或 11 时,淀粉颗粒的水热稳定性明显强于其在 pH5 或9环境处理后的水热稳定性[55](如表5所示);当 湿热处理体系中含有脂肪酸时,淀粉双螺旋及结晶结 构排列更为规整,同时淀粉与脂肪酸复合可形成淀粉-脂质络合物,继而明显提高淀粉的水热加工稳定性,淀粉糊化起始温度由 60.00 ℃ 提高至 66.11 ℃, 糊化终止温度由 77.47 ℃ 提高至 83.69 ℃<sup>[56]</sup>。

表 5 湿热处理木薯淀粉的糊化性质<sup>[55]</sup> Table 5 Gelatinization properties of cassava starch after heat moisture treatment<sup>[55]</sup>

样品	T <sub>0</sub> (℃)	T <sub>p</sub> (℃)	$T_{c}(^{\circ}C)$
原淀粉	62.5	65.6	79.3
HMT_water	63.3	70.3	81.2
Starch_pH3	52.6	57.6	70.6
HMT_pH3	68.2	78.5	87.1
Starch_pH5	61.4	66.2	80.1
HMT_pH5	68.2	76.3	87.7
Starch_pH9	62.0	67.2	84.2
HMT_pH9	68.2	76.0	88.0
Starch_pH11	65.8	73.5	86.4
HMT_pH11	70.1	80.2	88.8

#### 3.2 基于淀粉精细结构调控淀粉水热稳定性

一般来说,支链淀粉在冷藏过程中不易重排且 重排形成的聚集体水热稳定性较差[57],故可通过基因 及酶法修饰来调控直链淀粉含量以达到调控淀粉水 热稳定性的目的<sup>[5]</sup>。根据直链淀粉合成的关键酶因 素,通过上调淀粉合成酶基因可定向提高淀粉合成酶 的活性,继而提高直链淀粉的含量,最终实现淀粉水 热稳定性的调控<sup>[58]</sup>。普鲁兰酶或异淀粉酶能够酶解 淀粉的 α-1,6 糖苷键并产生短直链淀粉<sup>[59-60]</sup>。通过 普鲁兰酶或异淀粉酶对支链淀粉进行脱枝后,短直链 淀粉在冷藏过程易发生重排,并构成水热稳定性较高 的淀粉聚集体[7]。淀粉蔗糖酶是一种葡萄糖转移酶, 能够以蔗糖为底物将葡萄糖通过 α-1.4 糖苷键转移 到淀粉分子链上,同时释放果糖。研究表明(表 2), 以蔗糖为底物,可利用淀粉蔗糖酶对淀粉分子链结构 进行修饰,继而提高蜡质玉米、普通玉米、蜡质马铃 薯、普通马铃薯、大米和大麦等淀粉的 B, 和 B, 型支链 淀粉,促进淀粉分子链重排形成水热稳定聚集体[31-37]。 基于淀粉蔗糖酶修饰支链淀粉结构特征并诱导淀粉 分子重排形成聚集体成为目前水热稳定淀粉合成的 重要手段之一。

#### 3.3 基于淀粉改性调控淀粉水热稳定性

淀粉分子结构也是影响水热稳定性的主要因素 之一,通过化学方法对淀粉分子进行修饰,如引入羧 甲基、氨基、辛烯基琥珀酰、脂肪酸等小分子离子或 疏水基团,可影响淀粉的吸水性、溶胀性等,进而改 变淀粉在水热加工过程中的分解模式,最终改变淀粉 的水热稳定性<sup>[61]</sup>。利用甲苯磺酰基基团取代淀粉分 子上的羟基基团,当取代度由 0.61 增大至 2.02 时, 改性淀粉的分解温度可由 166 °C 提高至 213 °C<sup>[62]</sup>。 随着取代度的增大,酯化淀粉中剩余的羟基数量减 少,而淀粉分子羟基基团的分子内或分子内凝结作用 是淀粉分解主要产物水的主要因素,因此导致淀粉对 热稳定性提高。

# **3.4** 基于淀粉-脂质络合物诱导组装调控淀粉水热稳 定性

淀粉-脂质络合物因为含有较高的热稳定性,使 得淀粉-脂质络合物在水热加工过程中保持较完整的 有序结构,继而有效抑制淀粉在人体的酶解与消化[9]。 为了促进淀粉-脂质络合物的形成,研究学者通过调 控淀粉分子链结构特征、客体分子结构特征和淀粉 与客体分子的复合加工条件控制络合物的形成及淀 粉水热稳定性<sup>[9,63]</sup>。由于疏水客体分子在水溶液溶 解性较差,当蛋白质与淀粉及疏水客体分子同时存在 于复合体系时,蛋白质可作为乳化剂促进疏水客体分 子在水溶液的分散行为,继而促进淀粉-脂质络合物 的形成,有效提高淀粉-脂质络合物含量及淀粉的水 热稳定性[64-65]。另一方面,通过延长直链淀粉长度[66]、 增大疏水客体分子疏水端长度[67]、降低脂肪酸不饱 和度[67]、提高淀粉与客体分子复合环境的温度[68]、 pH<sup>[69]</sup>和 NaCl 浓度<sup>[70]</sup>、及降低淀粉与客体分子复合 体系的降温速率[70],能够定向提高淀粉-客体分子络 合物的相转变温度,继而有效提高淀粉的水热加工稳 定性。Niu 等<sup>[69]</sup> 在制备小麦淀粉与月桂酸复合物时 发现,当体系 pH 由 2 增大至 12 时,复合物的糊化峰值 温度由 99.1 ℃ 提高至 100.6 ℃, 且相同 pH 条件下 加入β-乳球蛋白后,复合物的水热稳定性增加。

#### 4 结论与展望

淀粉水热稳定性明显影响淀粉有序聚集体在食品水热加工过程的相态转变行为,继而影响淀粉在人体的酶解与消化行为。根据淀粉结构与水热稳定性的关系可知,通过降低淀粉分子量及其分布范围、提高直链淀粉与 B<sub>2</sub> 及 B<sub>3</sub> 型支链淀粉含量、促进淀粉-脂质络合物及 B 型结晶形成、增强淀粉分子间氢键相互作用可明显提高淀粉的水热加工稳定性。基于此,目前主要通过韧化及湿热处理、淀粉与脂质复合、基因修饰、酶法修饰(普鲁兰酶、异淀粉酶及蔗糖合成酶)增强淀粉分子间相互作用或控制淀粉与脂质络合行为或提高直链淀粉、B<sub>2</sub> 及 B<sub>3</sub> 型支链淀粉含量,可实现淀粉水热稳定性的定向调控。

目前,国内外对淀粉水热稳定性调控的技术与 手段有了较为深入地研究,但是对于水热稳定淀粉从 实验室研发阶段到产品开发仍还有很大的空间,对于 水热稳定淀粉的研究还可以从以下几个方面进行研 究和进一步完善:a.水热稳定淀粉的营养功能问题。 大多淀粉营养功能研究还处于实验室研发阶段,水热 稳定淀粉是否在人体内具有较理想的营养功能特性 有待进一步研究;b.水热稳定淀粉加工技术的问题。 当前水热稳定淀粉制备多采用实验研究通用加工技 术,而从食品企业加工的角度来看,能够节省成本及 对环境污染小的加工技术(如挤出加工)是将来食品 加工领域所青睐的技术,类似挤出加工的食品加工新 技术是否能够有效改善淀粉的水热稳定性并将其大 规模应用于功能淀粉类食品开发有待进一步研究; c.实验研发与真实体系应用推广环境差异的问题。 当前水热稳定淀粉的制备多采用淀粉或与淀粉耦合 其他组分的简单研究体系,而真实食品体系不仅包含 淀粉,同时包括蛋白质、脂质、纤维素、多酚、维生 素、矿物质等复杂组分,水热稳定淀粉的实验研究技 术是否能够在真实食品加工过程中进行推广应用需 要进一步验证与讨论。

#### 参考文献

[1] WANG S, COPELAND L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review[J]. Food & Function, 2013, 4(11): 1564–1580.

[2] BONORA E, MUGGEO M. Postprandial blood glucose as a risk factor for cardiovascular disease in Type II diabetes: The epidemiological evidence [J]. Diabetologia, 2001, 44(12): 2107–2114.

[3] CAVALOT F, PETRELLI A, TRAVERSA M, et al. Postprandial blood glucose is a stronger predictor of cardiovascular events than fasting blood glucose in type 2 diabetes mellitus, particularly in women: Lessons from the san Luigi gonzaga diabetes study[J]. The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism, 2006, 91(3): 813– 819.

[4] BRAND MILLER J C. Glycemic load and chronic disease[J]. Nutrion Reviews, 2010(suppl\_5): s49–s55.

[5] CHI C, LI X, ZHANG Y, et al. Progress in tailoring starch intrinsic structures to improve its nutritional value [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 31: 106447.

[6] TAN X, LI X, CHEN L, et al. Effect of heat-moisture treatment on multi-scale structures and physicochemical properties of breadfruit starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 286–294.

[7] ZHANG B, CHEN L, ZHAO Y, et al. Structure and enzymatic resistivity of debranched high temperature-pressure treated highamylose corn starch[J]. Journal of Cereal Science, 2013, 57(3): 348– 355.

[8] ZHANG H, ZHOU X, HE J, et al. Impact of amylosucrase modification on the structural and physicochemical properties of native and acid-thinned waxy corn starch[J]. Food Chemistry, 2017, 220: 413–419.

[9] WANG S, CHAO C, CAI J, et al. Starch-lipid and starch-lipid-protein complexes: A comprehensive review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(3): 1056–1079.
[10] CHI C, LI X, HUANG S, et al. Basic principles in starch multi-scale structuration to mitigate digestibility: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 154–168.

[11] 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 Hongwei. 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.]

[12] ZHU F. Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 78(1): 234–242.

[13] HSIEN CHIH H W, SARKO A. The double-helical molecular structure of crystalline  $\alpha$ -amylose[J]. Carbohydrate Research,

1978, 61(1): 27-40.

[14] SARKO A, WU H C. The crystal structures of A-, B- and C-polymorphs of amylose and starch[J]. Starch-Stärke, 1978, 30(3): 73–78.

[15] JANE J, CHEN Y Y, LEE L F, et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch[J]. Cereal Chemistry, 1999, 76(5): 629– 637.

[16] ELIASSON A C. Starch in food: Structure, function and applications[M]. CRC press, 2004.

[17] BERTOFT E. Understanding starch structure: Recent progress [J]. Agronomy, 2017, 7(3): 56.

[18] CHI C, LI X, LU P, et al. Dry heating and annealing treatment synergistically modulate starch structure and digestibility[J]. International Journal of Biolpgical Macromolecules, 2019, 137: 554– 561.

[19] XU J, BLENNOW A, LI X, et al. Gelatinization dynamics of starch in dependence of its lamellar structure, crystalline polymorphs and amylose content[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115481.

[20] CAI L, BAI Y, SHI Y C. Study on melting and crystallization of short-linear chains from debranched waxy starches by in situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction[J]. Journal of Cereal Science, 2012, 55(3): 373–379.

[21] YANG Z, GU Q, HEMAR Y. In situ study of maize starch gelatinization under ultra-high hydrostatic pressure using X-ray diffraction[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(1): 235–238.

[22] ZHANG B, CHEN L, XIE F, et al. Understanding the structural disorganization of starch in water-ionic liquid solutions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(21): 13860–13871.

[23] TAO J, HUANG J, YU L, et al. A new methodology combining microscopy observation with artificial neural networks for the study of starch gelatinization[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 74: 151–158.

[24] RATNAYAKE W, JACKSON D. Chapter 5 starch gelatinization[J]. Advances in Food and Nutrition Research, 2008: 221– 268.

[25] HU X, HUANG Z, ZENG Z, et al. Improving resistance of crystallized starch by narrowing molecular weight distribution[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105641.

[26] JI Z, YU L, LIU H, et al. Effect of pressure with shear stress on gelatinization of starches with different amylose/amylopectin ratios[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 331–337.

[27] LIU H, YU L, XIE F, et al. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3): 357–363.

[28] YANG X, CHI C, LIU X, et al. Understanding the structural and digestion changes of starch in heat-moisture treated polished rice grains with varying amylose content[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 785–792.

[29] SHI Y, SEIB P. The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation[J]. Carbohydrate Research, 1992, 227(6): 131–145.

[30] VANDEPUTTE G, VERMEYLEN R, GEEROMS J, et al. Rice starches III. Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture[J]. Journal of Cereal Science, 2003, 38(1): 61–68.

[31] ZHANG H, WANG R, CHEN Z, et al. Enzymatically modified starch with low digestibility produced from amylopectin by sequential amylosucrase and pullulanase treatments[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 195–202.

[32] KIM H, CHOI S, CHOI H, et al. Amylosucrase-modified waxy potato starches recrystallized with amylose: The role of amylopectin chain length in formation of low-digestible fractions[J]. Food Chemistry, 2020, 318: 126490.

[33] JUNG D, PARK C, KIM H, et al. Enzymatic modification of potato starch by amylosucrase according to reaction temperature: Effect of branch-chain length on structural, physicochemical, and digestive properties [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107086.

[34] SHIN H, CHOI S, PARK C, et al. Preparation of starches with low glycaemic response using amylosucrase and their physicochemical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 489– 497.

[35] KIM B, KIM H, MOON T, et al. Branch chain elongation by amylosucrase: Production of waxy corn starch with a slow digestion property[J]. Food Chemistry, 2014, 152: 113–120.

[36] WANG R, ZHANG T, HE J, et al. Tailoring digestibility of starches by chain elongation using amylosucrase from *Neisseria* polysaccharea via a zipper reaction mode[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(1): 225–234.

[37] KIM B, KIM H, YOO S. Characterization of enzymatically modified rice and barley starches with amylosucrase at scale-up production[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 125; 61–68.

[38] WANG P, LUO Z, PENG X. Encapsulation of vitamin E and soy isoflavone using spiral dextrin: Comparative structural characterization, release kinetics, and antioxidant capacity during simulated gastrointestinal tract[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(40): 10598–10607.

[39] CHAO C, CAI J, YU J, et al. Toward a better understanding of starch-monoglyceride-protein interactions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(50): 13253–13259.

[40] CHI C, LI X, FENG T, et al. Improvement in nutritional attributes of rice starch with dodecyl gallate complexation: A molecular dynamic simulation and *in vitro* study[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(35): 9282–9290.

[41] WHITTAM M, NOEL T, RING S. Melting behaviour of Aand B-type crystalline starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1990, 12(6): 359–362.

[42] WANG S, WANG J, WANG S, et al. Annealing improves paste viscosity and stability of starch[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 62: 203–211.

[43] WANG S, WANG J, YU J, et al. A comparative study of annealing of waxy, normal and high-amylose maize starches: The role of amylose molecules[J]. Food Chemistry, 2014, 164; 332–338.

[44] ZAVAREZE E, DIAS A. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011,83(2):317-328.

[45] WANG H, ZHANG B, CHEN L, et al. Understanding the structure and digestibility of heat-moisture treated starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88: 1–8.

[46] WANG H, WANG Z, LI X, et al. Multi-scale structure, pasting and digestibility of heat moisture treated red adzuki bean starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 102: 162–169.

[47] WANG H, LIU Y, CHEN L, et al. Insights into the multiscale structure and digestibility of heat-moisture treated rice starch [J]. Food Chemistry, 2018, 242: 323–329.

[48] WANG S, JIN F, YU J. Pea starch annealing: New insights [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 6(12): 3564–3575.

[49] WANG S, GUO P, XIANG F, et al. Effect of dual modification by annealing and ultrahigh pressure on properties of starches with different polymorphs[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 549–557.

[50] 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): 7. [WANG Hongwei, DING Jiangtao, ZHANG Yanyan, et al. Effects of moisture and heat treatment on the aggregation structure and gelatinization characteristics of barley starch [J]. Food Science, 2020, 41(17): 7.]

[51] WATCHARATEWINKUL Y, PUTTANLEK C, RUNGSAR-DTHONG 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.

[52] PUKKAHUTA C, SUWANNAWAT B, SHOBSNGOB S, et al. Comparative study of pasting and thermal transition characteristics of osmotic pressure and heat-moisture treated corn starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 527–536.

[53] SUI Z, YAO T, ZHAO Y, et al. Effects of heat-moisture treatment reaction conditions on the physicochemical and structural properties of maize starch: moisture and length of heating[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 1125–1132.

[54] PINTO V, VANIER N, KLEIN B, et al. Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch[J]. Starch-Stärke, 2012, 64(11): 855–863.

[55] CHATPAPAMON C, WANDEE Y, UTTAPAP D, et al. Pasting properties of cassava starch modified by heat-moisture treatment under acidic and alkaline pH environments[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 215: 338–347.

[56] HE H, ZHENG B, WANG H, et al. Insights into the multiscale structure and *in vitro* digestibility changes of rice starch-oleic acid/linoleic acid complex induced by heat-moisture treatment[J]. Food Research International, 2020, 137: 109612.

[57] WANG S, LI C, COPELAND L, et al. Starch retrogradation: a comprehensive review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(5): 568–585.

[58] ZHOU H, WANG L, LIU G, et al. Critical roles of soluble starch synthase SSIIIa and granule-bound starch synthase waxy in synthesizing resistant starch in rice[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(45): 12844–12849.

[59] MIAO M, JIANG B, ZHANG T. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(2): 214–221.

[60] CAI L, SHI Y C. Self-assembly of short linear chains to Aand B-type starch spherulites and their enzymatic digestibility[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(45): 10787– 10797.

[61] LIU X, WANG Y, YU L, et al. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions[J]. Starch-Stärke, 2013, 65(1-2): 48–60.

[62] RUDNIK E, MATUSCHEK G, MILANOV N, et al. Thermal stability and degradation of starch derivatives [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85(2): 267–270.

[63] TAN L, KONG L. Starch-guest inclusion complexes: Formation, structure, and enzymatic digestion[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2019, 60(5): 1–11.

[64] CAI J, CHAO C, NIU B, et al. Effects of debranching on the formation of maize starch-lauric acid-beta-lactoglobulin complexes
[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(32): 9086–9093.

[65] WANG S, ZHENG M, YU J, et al. Insights into the forma-

tion and structures of starch-protein-lipid complexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(9): 1960–1966.

[66] ZHOU X, WANG R, ZHANG Y, et al. Effects of amylose chain length and heat treatment on amylose-glycerol monocaprate complex formation[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 227–232.

[67] ZHENG M, CHAO C, YU J, et al. Effects of chain length and degree of unsaturation of fatty acids on structure and *in vitro* digestibility of starch-protein-fatty acid complexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(8): 1872–1880.

[68] NIU B, CHAO C, CAI J, et al. Effects of cooling rate and complexing temperature on the formation of starch-lauric acid-betalactoglobulin complexes[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 253: 117301.

[69] NIU B, CHAO C, CAI J, et al. Effect of pH on formation of starch complexes with lauric acid and  $\beta$ -lactoglobulin[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 132: 109915.

[70] NIU B, CHAO C, CAI J, et al. The effect of NaCl on the formation of starch-lipid complexes[J]. Food Chemistry, 2019, 299: 125133.