

张楚佳, 窦博鑫, 高嫚, 等. 物理法制备 RS3 型抗性淀粉的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 425-433. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090008

ZHANG Chujia, DOU Boxin, GAO Man, et al. Progress in the Preparation of RS3 Resistant Starch by Physical Methods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(13): 425-433. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090008

· 专题综述 ·

物理法制备 RS3 型抗性淀粉的研究进展

张楚佳¹, 窦博鑫^{1,*}, 高嫚¹, 张智², 刘颖¹, 贾健辉^{1,3}, 张娜^{1,*}

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150028;

2. 北大荒米业集团有限公司, 黑龙江哈尔滨 150090;

3. 牡丹江师范学院生命科学与技术学院, 黑龙江牡丹江 157011)

摘要: 抗性淀粉是指在健康人体小肠不被消化和吸收的多糖类物质, 对人体健康有益。回生淀粉(RS3)作为抗性淀粉的其中一类, 因具有热稳定性好、持水性低等特点, 在食品工业中被广泛应用。本文分别综述了近年来超声法、微波法、湿热法以及初化法制备 RS3 型抗性淀粉对其得率、理化性质和结构的影响, 并对物理法制备 RS3 型抗性淀粉的现状提出展望, 以期对物理法制备 RS3 型抗性淀粉的研究提供有益的参考, 促进物理法制备抗性淀粉的实际应用。

关键词: RS3 型抗性淀粉, 物理法, 性质, 结构

中图分类号: TS235

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)13-0425-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090008



本文网刊:

Progress in the Preparation of RS3 Resistant Starch by Physical Methods

ZHANG Chujia¹, DOU Boxin^{1,*}, GAO Man¹, ZHANG Zhi², LIU Ying¹, JIA Jianhui^{1,3}, ZHANG Na^{1,*}

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China;

2. Beidahuang Rice Industry Group Co., Ltd., Harbin 150090, China;

3. College of Life Science and Technology, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: Resistant starches are polysaccharides that are not digested and absorbed in the small intestine of healthy humans and are beneficial to human health. Regenerated starch (RS3), as one of the types of resistant starch, is widely used in the food industry because of its good thermal stability and low water-holding capacity. This paper reviews the factors affecting the preparation of RS3 resistant starch by ultrasonic, microwave, moist heat, and toughening on its yield, physicochemical properties, and structure of RS3 resistant starch in recent years, and provides an outlook on the current status of physical preparation of RS3 resistant starch, to provide useful references for the study of physical preparation of RS3 resistant starch and promote the practical application of physical preparation of resistant starch.

Key words: RS3 resistant starch; physical method; properties; structure

抗性淀粉, 又称为抗酶解淀粉, 是指不能被健康人体小肠吸收的淀粉及其降解产物的总和^[1]。抗性淀粉根据淀粉来源和抗酶解性的不同, 可被分为五大类: 第一类是物理包埋淀粉(RS1); 第二类是天然抗

性淀粉(RS2); 第三类是回生淀粉(RS3); 第四类是化学改性淀粉(RS4); 第五类是淀粉-脂质复合物(RS5)^[2-3]; 其中 RS3 是淀粉加热加工冷却过程中形成的^[4]。RS3 经淀粉加热糊化、冷却回生重新聚合, 形成

收稿日期: 2022-09-05

基金项目: 黑龙江省“百千万”工程科技重大专项(2021ZX12B07); 国家自然科学基金面上项目(32072258); 国家重点研发计划(2021YFD2100902-3); 哈尔滨商业大学省级大学生创新训练计划项目(S202110240058)。

作者简介: 张楚佳(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工, E-mail: 995832541@qq.com。

* 通信作者: 窦博鑫(1987-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品生物催化, E-mail: 394831971@qq.com。

张娜(1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全, E-mail: foodzhangna@vip.163.com。

重结晶组分,主要存在于冷米饭、冷馒头等食品中^[5]。RS3 具有结构紧密、热稳定性好、持水性低等特点^[6],在热加工食品中能够保持稳定,不易分解。RS3 可作为油炸食品的添加剂,提高食品的脆性,改善食品的品质^[7];也可作为膳食纤维添加到面团当中,会影响面团的流变学特性,改善面包的口感等^[8]。因此,RS3 在食品工业中得到广泛的应用,成为研究热点。

目前制备 RS3 的方法主要有物理法、化学法及酶法。化学法、酶法制备 RS3 虽然操作简单,但存在成本高、酶解条件难以控制且会对环境造成一定污染等问题^[9],因此,一般与物理法复合制备 RS3。物理法制备 RS3 具有可持续、简单、绿色、安全等特点^[10],可通过简单的物理方法,如超声法、微波法、湿热法以及糊化法等方法改变淀粉的性质与结构。目前,已有许多学者研究物理法或物理法协同其他方法制备 RS3,但缺乏对其理化性质和结构的归纳分析。因此,本文对近年来物理法制备 RS3 型抗性淀粉对其得率、性质及结构的影响进行综述,以期对物理法制备 RS3 型抗性淀粉的研究及应用提供有益参考。

1 超声法制备 RS3 型抗性淀粉

1.1 超声法对 RS3 型抗性淀粉得率的影响

超声作为一种简单、环保的物理加工处理方法,现广泛应用于淀粉改性中。超声法制备 RS3 时,利用超声波能量在淀粉乳中传播产生高强度的冲击波,使物料内部产生空腔,物料分子发生剧烈的流动,产生较高的温度和压力,由于压力的变化而形成空化气泡,气泡在超声波作用下迅速坍塌,坍塌后的气泡可能产生剪切力^[11]。在高温高压及剪切力的作用下,淀粉颗粒被破坏,淀粉颗粒内部的糖苷键断裂,进一步将淀粉长链切割成合适长度的短直链淀粉分子,从而促进了 RS3 的形成^[12]。

在淀粉-水体系中,超声功率、超声时间、温度及淀粉乳浓度等因素会影响 RS3 的得率。余世锋等^[13]研究发现超声制备大米 RS3 型抗性淀粉过程中,影响因素依次为:超声功率>超声时间>糊化温度>淀粉乳浓度,其中超声功率对 RS3 的得率影响最大,超声功率过低,淀粉分子不易聚集,则不易形成 RS3 型抗性淀粉;而超声功率过高,淀粉分子结构和分子量易受到破坏,导致淀粉分子量低,也不利于 RS3 型抗性淀粉的形成。You 等^[14]在 300 W 的超声功率条件下,研究淀粉乳浓度、淀粉乳 pH 及超声时间对豌豆 RS3 型抗性淀粉的影响,得出当淀粉乳浓度为 35%、pH 为 3.5、超声时间为 13 min 时,其得率最高,达到 35.36%。在超声处理过程中,超声时间过长,淀粉分子结构发生严重破坏,大部分淀粉分子转变为糊精,RS3 型抗性淀粉的得率降低。同时,淀粉乳浓度过高或过低都不利于 RS3 型抗性淀粉的形成,影响其得率,水分含量较高时,超声波的空化效应有所降低,导致淀粉颗粒破坏效果有限,不利于直链淀粉回生,而水分含量较低时,超声波的局部空化效应增加,淀粉

颗粒受到严重破坏,淀粉被分解成小分子糊精,不利于 RS3 型抗性淀粉的形成^[15]。

目前较少单独使用超声法制备 RS3 型抗性淀粉,一般多采用超声法与其他方法联用的形式来提升 RS3 的得率。超声处理后颗粒表面孔洞数量增加,双螺旋结构被破坏,淀粉更易受普鲁兰酶、耐高温 α -淀粉酶的影响,使得 RS3 含量增加,Liang 等^[16]对普鲁兰酶和超声波协同普鲁兰酶法制备的慈姑 RS3 型抗性淀粉进行了比较,发现超声波协同普鲁兰酶法更有效地提高了抗性淀粉的得率。刘淑婷等^[17]利用超声-微波协同酶法制备 RS3 型抗性淀粉,与原淀粉进行比较,RS3 的稳定性更好,得率提高到 24.37%。此外,胡方洋等^[18]比较了糊化-回生、糊化-超声-回生、超声-糊化-回生处理后的淀粉,结果表明经超声处理后的淀粉其抗性都有所提高,其中糊化-超声-回生的抗性淀粉含量最高,说明糊化后的淀粉分子链溶出,超声后形成较短的 C-C 链,有利于直链淀粉聚集到晶核上形成 RS3。因此,超声法与其他方法联用时,能更好地提高 RS3 得率。

1.2 超声法制备的 RS3 型抗性淀粉性质

在超声波的作用下,淀粉颗粒内部的糖苷键断裂,使得淀粉的溶解度、膨润力、热特性发生改变。闫巧珍等^[19]用超声制备马铃薯抗性淀粉,随着温度的增加,马铃薯抗性淀粉的溶解度、膨润力逐渐升高。这与胡方洋等^[18]的结果一致。Ding 等^[4]研究发现随着温度、超声功率的增加,RS3 的溶解度和膨润力也逐渐增加,这是因为超声处理的淀粉乳经过高温后,促进水分子进入淀粉颗粒的非结晶区域,使得淀粉颗粒膨胀^[20]。Zhang 等^[21]对玉米淀粉、土豆淀粉、豌豆淀粉超声处理后的热特性进行研究,发现处理后淀粉的 T_o (糊化起始温度)、 T_p (糊化峰值温度)、 T_c (糊化终止温度)和 ΔH (糊化焓值)均低于超声处理前的淀粉。常然然^[22]对脱支玉米淀粉进行超声处理后制得 RS3 型抗性淀粉,与脱支玉米淀粉相比,超声后淀粉的 T_o 、 T_p 都比未经过超声处理的高,但是超声后的 ΔH 有所降低。由此可知,可能是由于超声波作用损伤了淀粉颗粒的表面,破坏了淀粉结晶区域内双螺旋结构的有序性,增加淀粉颗粒的溶解度和膨润力,同时降低其热特性^[4]。

1.3 超声法制备的 RS3 型抗性淀粉结构

受超声处理条件的影响,RS3 的颗粒结构会发生不同的变化。Ding 等^[23]通过超声处理高直链玉米淀粉制备的 RS3,根据不同的功率表现出不同的颗粒形态,在 300 W 的超声功率下,大多数淀粉颗粒形态完整,但表面较粗糙。随着超声功率的增加,颗粒形态呈不规则状,并且表面破坏程度明显增加。You 等^[14]在超声功率为 300 W、淀粉乳浓度为 36%、pH 为 3.5、超声时间为 13 min 时制备豌豆 RS3 型抗性淀粉,经处理后的豌豆淀粉结构较为松散、表面粗糙、裂纹明显。杨小玲等^[24]将超声-酶复合法制备

的玉米抗性淀粉与原玉米淀粉进行了比较,因为受到超声处理,淀粉颗粒被破坏,直链淀粉分子在 4 ℃ 重结晶过程中,小晶体逐渐变成片状晶体,淀粉表面呈粗糙多孔的片状,粒径也有所增加。因此,超声处理会使淀粉颗粒表面产生空隙、裂缝,淀粉表面变得粗糙或是淀粉颗粒发生变形。

经过超声处理,RS3 型抗性淀粉的结晶度、晶型也会发生不同程度的改变。陈薪乡^[25]对慈姑原淀粉、压热-酶法制备、压热-酶法协同超声制备的 RS3 进行比较,在超声的作用下淀粉链之间的结合增强和结晶区域内破坏的双螺旋的重排,从而导致结晶完善性的增加或新晶体的形成,得出压热-酶法协同超声制备的 RS3 结晶度最高,并且晶型从原淀粉的 A 型转变为 B 型。Chang 等^[26]也发现对玉米淀粉超声处理后制得的 RS3 型抗性淀粉,其相对结晶度增加,是由于颗粒中无定型区域被破坏从而导致淀粉相对结晶度的增加。由此可知,超声处理可增加 RS3 的结晶度、改变其晶型结构。

2 微波法制备 RS3 型抗性淀粉

2.1 微波法对 RS3 型抗性淀粉得率的影响

微波处理现已广泛应用于食品加工领域,具有加热迅速、食品营养成分保留率高等特点。微波法制备 RS3 则是利用高频电磁场在短时间内使淀粉乳由内到外迅速升温,水分迅速蒸干,淀粉分子间的氢键被切断,加速淀粉的糊化,游离的直链淀粉分子比例增加,回生过程中直链淀粉分子重新聚集形成双螺旋结构,有利于 RS3 型抗性淀粉的形成^[27]。

在淀粉-水体系中,由于电磁场的作用,淀粉糊化速度加快,可在短时间内影响抗性淀粉的得率。微波功率、微波时间和淀粉乳浓度是影响微波法制备 RS3 型抗性淀粉得率的主要因素。林珊等^[28]研究发现微波法制备莲子抗性淀粉过程中,淀粉乳浓度对其 RS3 的得率影响最大,其影响因素依次为:淀粉乳浓度>微波时间>微波功率,其中淀粉乳浓度对其得率的影响最大。张钟等^[29]根据响应面法对酸解-微波法制备 RS3 型抗性淀粉进行参数优化,当淀粉乳浓度为 29.1%、酸浓度为 1.5%、酸解时间为 2.4 h、微波功率为 785 W、微波时间为 18 s 时,所得到的抗性淀粉产率为 12.3%。淀粉乳浓度过高或过低,淀粉间相互作用力较少,难以形成双螺旋结构;微波时间过长,淀粉糊化后水分损失较多,而微波时间过短,淀粉糊化不充分,都不利于 RS3 的形成;而微波功率越大,其微波温度就越高,温度过高会导致淀粉分子发生降解,并且影响直链淀粉分子的重结晶,使得 RS3 含量下降^[30]。所以,微波处理过程中,淀粉乳浓度、微波时间、微波功率过高或过低都会影响 RS3 型抗性淀粉的得率。

微波处理常与酶解法、化学法或是其他物理法进行联用制备 RS3,进而增加 RS3 的得率。刘树兴等^[31]采用微波-淀粉酶法制备小麦 RS3 型抗性淀粉,

得出当淀粉乳为 30%、微波作用时间为 90 s、微波功率为 780 W、耐高温 α -淀粉酶添加量为 4 U/g、酶解时间为 30 min 时所制备的 RS3 得率最高,与单一微波法制备 RS3 相比,得率提高到 15.20%。李周勇等^[32]用微波-酶法处理马铃薯淀粉,微波处理加强了淀粉的糊化程度,膨化效应促进了淀粉与酶的作用,直链淀粉增加,使得马铃薯淀粉转化为 RS3 型抗性淀粉,从而提高了马铃薯淀粉抗消化特性。刘敏等^[33]采用微波-湿热法制得的马铃薯 RS3 型抗性淀粉,其 RS3 得率提高到 9.77%。因此,与单一的微波处理相比,微波处理与其他方法联用更能提高 RS3 的得率。

2.2 微波法制备的 RS3 型抗性淀粉性质

微波法或微波法与其他方法协同通常会使淀粉的性质发生显著变化,如改变淀粉的溶解度、膨胀力和热特性等。原沙沙^[34]利用微波法制备马铃薯 RS3 型抗性淀粉并对其溶解度和膨润力进行分析,发现处理后的淀粉的溶解度和膨润力均随着温度的升高而增大。王萌^[15]也用微波法制备玉米、马铃薯、板栗 RS3 型抗性淀粉,得出的结论与原沙沙^[34]的一致,随着温度的升高,抗性淀粉颗粒逐渐溶解,晶体结构由于微波处理被破坏,水分子更容易渗透内部,通过氢键与羟基缔合,使淀粉颗粒溶胀。

微波处理对 RS3 型淀粉热特性的影响主要表现在糊化温度和糊化焓值等方面。袁璐^[35]发现随着微波处理温度的升高和时间的延长,淀粉的糊化温度逐渐升高, ΔH 逐渐降低。周定婷^[36]用五种方法(微波法、压热法、超声-压热法、酸解-压热法、酶解-压热法)处理豌豆淀粉,其中微波法处理的豌豆淀粉与原淀粉相比, ΔH 降低。由于在微波作用下,糊化温度与淀粉颗粒中的双螺旋有关,较脆弱的双螺旋被破坏,而剩下的双螺旋稳定性较高,导致糊化温度升高;双螺旋发生解离,淀粉颗粒中的分子呈无序排列,淀粉更易糊化,因此淀粉的糊化焓值有所降低。而王萌^[15]用超声-微波法分别处理玉米淀粉,发现 ΔH 增加。这与袁璐^[35]、周定婷^[36]的结果有所差别,可能是由于将微波与不同方法协同处理淀粉。

2.3 微波法制备的 RS3 型抗性淀粉结构

微波法制备 RS3 型抗性淀粉时,其淀粉的形态及结晶度会发生改变。周定婷^[36]、李江涛^[37]、Zhi^[38]等研究发现,微波处理使 RS3 淀粉吸水膨胀,发生糊化,失去了原本的颗粒结构,淀粉呈无定形颗粒形态,表面粗糙,并且淀粉颗粒间相互粘在一起,颗粒平均粒径增大,并随着微波时间的增加,淀粉颗粒逐渐失去原有形态,颗粒表面不均匀,淀粉分子吸收更多的微波能量,淀粉发生膨胀和破碎。Wang 等^[39]利用微波-回生法处理不同晶型的玉米淀粉、马铃薯淀粉、板栗淀粉,通过比较发现不同晶型的 RS3 型抗性淀粉经过微波-回生处理的结晶度有所下降并且没有产生新的基团。Zhi 等^[38]发现随着微波时间的增加,小米 RS3 型抗性淀粉的相对结晶度由 31.32% 降低到

14.80%。因此,微波法制备 RS3 型抗性淀粉可产生快速加热效应,进一步促进淀粉晶体熔融,破坏淀粉内部的结晶结构,从而使得淀粉的结晶形态也发生改变,同时结晶度有所降低。

3 湿热法制备 RS3 型抗性淀粉

3.1 湿热法对 RS3 型抗性淀粉得率的影响

湿热处理(Heat Moisture Treatment, HMT)具有工艺简单、环保、安全等优点,是目前淀粉改性中一种绿色环保的技术。RS3 的湿热处理是指在水分含量较低、高于玻璃质转化温度但低于糊化温度条件下处理淀粉的一种方式,通常是在水分含量为 10%~35%、温度范围为 84~120 ℃、热处理时间为 15 min~16 h 条件下进行^[40]。湿热法制备 RS3 时,由于是在水分含量较低条件下对淀粉进行热处理,无定形区内的双螺旋结构解体,使得淀粉颗粒晶体结构被破坏,从而提高淀粉链分子间与分子内的重排,促进淀粉的回生,增加 RS3 的形成^[41]。

在湿热过程中,淀粉的非结晶区域的结合力发生改变,有利于淀粉颗粒在老化过程中的重排,从而提高 RS3 的含量,而这一过程则主要受工艺参数如淀粉含水量、湿热处理温度和湿热处理时间等的影响。李琳何等^[42]研究发现湿热法制备马铃薯 RS3 型抗性淀粉过程中,淀粉含水量对马铃薯抗性淀粉的影响最大,其影响因素依次为:淀粉水分含量>湿热处理温度>湿热处理时间。水分含量在 10%~35% 范围内,水分含量增加有利于 RS3 的形成,由于淀粉体系中水分子的增加,迁移到淀粉颗粒内部的数量也增加,对淀粉氢键的破坏程度也越高,形成新的有序化结构,而当水分含量过高时,湿热处理使得淀粉颗粒体积膨胀,淀粉分子链断裂程度较大,淀粉酶易对淀粉进行水解,不利于 RS3 型抗性淀粉的形成。湿热温度也对 RS3 型抗性淀粉的影响程度较大,湿热温度的增加,促进了淀粉中的水分子向淀粉颗粒内部的迁移速度,冷却后淀粉分子形成新的聚合体为 RS3,如温度过高,淀粉分子链破坏严重,产生的淀粉聚合度小,不利于 RS3 的形成^[43]。

为了提高 RS3 的生产得率,一些研究者通常增加湿热次数或将湿热处理与其他方法相结合进行制备 RS3 型抗性淀粉。唐玮泽^[44]将大米淀粉进行多次湿热处理进行比较,得出两次湿热处理比一次湿热处理效果好,RS3 得率增加。Klein 等^[45]也比较了一次湿热处理和两次湿热处理,所得结果与唐玮泽^[44]一样,两次湿热处理提高了 RS3 的得率,湿热超过一定次数,淀粉分子降解程度加剧,越来越多的淀粉分子链遭到破坏,使得淀粉更易受到淀粉酶的水解。李红梅等^[46]则利用湿热-普鲁兰酶复合处理的苦荞全粉,对比单一湿热法处理苦荞全粉,RS3 得率提高了 3%。杨帆等^[47]将超声波-湿热法结合酸水解制备的大米 RS3 型抗性淀粉与原淀粉相比,RS3 得率提高到 40.67%。因此,多次湿热处理或是湿热法与别的

方法协同制备 RS3 型抗性淀粉,比单一湿热法制备 RS3 型抗性淀粉的得率高,能为工业化生产提供一定借鉴。

3.2 湿热法制备的 RS3 型抗性淀粉性质

湿热处理对淀粉性质的影响在淀粉糊化特性中体现最为明显。Goel 等^[48]在 121 ℃ 条件下,将水分含量为 15% 的荞麦淀粉分别湿热处理 15、30、45 min 后,发现湿热提高了糊化温度,峰值粘度、最终粘度和降低了衰减值。杨帆等^[47]研究了超声波-湿热法结合酸水解制备的 RS3 的糊化特性,由于制备过程中的脱支化作用,分子间键发生断裂,转变为直链淀粉,所以超声波-湿热法结合酸水解制备的 RS3 峰值粘度、最终粘度和衰减值与原淀粉相比较低,糊化温度比原大米粉较高,说明热稳定性较好。

湿热处理能使淀粉的凝胶特性、热特性也发生改变。Liu 等^[49]通过研究发现湿热改性处理能使淀粉凝胶的黏性降低,并且谢涛等^[50]用湿热法制备小红栲 RS3 型抗性淀粉的弹性与黏着性都有所降低,是由于湿热过程中,直链淀粉淀粉链之间的交联增强使得淀粉凝胶性降低。Xiao 等^[51]发现湿热后的苦荞 RS3 淀粉由于淀粉颗粒内部的结晶区和非结晶区的双螺旋结构被破坏,导致其糊化所需的能量降低, ΔH 也降低。高群玉等^[52]对三种不同晶型的淀粉(玉米淀粉、马铃薯淀粉、豌豆淀粉)经过湿热处理,研究其糊化特性,得出三种晶型淀粉的糊化温度均提高,玉米淀粉和马铃薯淀粉的 ΔH 降低,而豌豆淀粉的 ΔH 提高。出现这种区别可能是由于三种晶型的淀粉经过湿热处理后相对结晶度下降,而 ΔH 可能与淀粉结晶层分子排序状态及双螺旋结构有关。

3.3 湿热法制备的 RS3 型抗性淀粉结构

湿热处理条件可影响 RS3 淀粉的结构,如:颗粒尺寸、颗粒表面等。Bemiller 等^[53]发现湿热处理后的 RS3 淀粉颗粒表面出现破损,淀粉颗粒周围有小碎片产生,是因为淀粉在低水份的高温条件下,双螺旋结构发生解旋,低水份限制了淀粉颗粒被完全破坏,部分淀粉容易从淀粉颗粒中崩解,形成小的碎片,大部分淀粉颗粒的结构还保持完整,张明^[54]也发现湿热处理后的玉米淀粉颗粒表面破损严重,表面有小孔出现。李红梅等^[46]对比原淀粉,发现湿热处理后的淀粉颗粒变大,并且颗粒间较紧凑,湿热复合微波法和湿热复合柠檬酸法处理后的苦荞淀粉出现大块状物,并且有不规则的片层状堆积结构,可能是湿热法与其他方法复合,引起淀粉颗粒团聚和蛋白变性。

高温、低水分的湿热处理条件增加了淀粉链和螺旋结构的流动性,导致淀粉颗粒的结晶和非晶区域的主要结构变化。Ma 等^[55]研究发现湿热处理通常受到高温和水分含量的影响,诱导颗粒结晶区域的变化为 B 型晶体堆积排列部分或完全转化为 A 型晶体,并使 V 型结晶结构被破坏。高群玉等^[52]对马铃薯淀粉进行湿热处理后,由 B 型转化为 A 型,这与

Ma 等^[55]所得出的结论一致。Varatharajan 等^[56]在水分含量为 27% 的条件下,考察不同湿热温度对马铃薯 RS3 型抗性淀粉的结构影响,研究得出结晶度随湿热处理温度的增加而降低,这与湿热过程中结晶态破坏有关。由此可知,湿热处理不仅对 RS3 型抗性淀粉的颗粒形貌有所影响,对其晶型结构和结晶度也有影响。

4 韧化法制备 RS3 型抗性淀粉

4.1 韧化法对 RS3 型抗性淀粉得率的影响

韧化处理是一种水热过程,不会带来化学试剂的残留,相比化学法更安全,在食品行业中得到广泛应用。韧化处理通常是指在含水量过高(水分含量 $\geq 40\%$)的条件下进行,并且在一定时间内达到高于玻璃质转化温度但低于糊化温度的温度条件,一般温度在 40~60 °C^[57]。韧化法制备 RS3 时,由于韧化温度的升高和较高的水分含量,加速了水化速率和葡聚糖链的流动,促进了双螺旋链在一定范围内形成了近晶型结构^[58],促进淀粉的回生,增加 RS3 的形成。

韧化处理是采用较低的温度条件对淀粉进行热处理,韧化温度、韧化时间、淀粉乳浓度是影响抗性淀粉得率的主要因素^[59]。许诗尧等^[60]则研究了韧化处理参数对大米 RS3 型抗性淀粉得率的影响,得出水分含量大小对 RS3 型抗性淀粉的影响较大。当淀粉水分含量逐渐增加时,水分子进入淀粉颗粒的间隙中,与氢键相结合,增加了葡聚糖链的流动性,从而导致淀粉颗粒中部分双螺旋结构发生重排,使得 RS3 型抗性淀粉增加;当淀粉乳在低于糊化温度下处理时,淀粉颗粒吸水膨胀,随着温度的增加到一定温度时,淀粉颗粒逐渐膨胀,淀粉的分子链运动加剧,促进了双螺旋链在这温度范围内形成近晶型结构,有利于 RS3 的形成^[61]。

由于韧化处理的条件较温和,通常韧化处理通过增加韧化次数或是与其他方法复合制备抗性淀粉,增加其得率。许美娟^[62]将韧化法与压热法复合后 RS3 得率提高到 10.43%,明显高于单独韧化处理。Zou 等^[63]发现长时间韧化处理比反复多次韧化处理更能提高慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)的得率,并且长时间韧化处理的 RS3 结晶度、热焓值较高,降低了淀粉的消化性。因此,增加韧化次数或是韧化处理与其他方法联用,可增加 RS3 型抗性淀粉的得率。

4.2 韧化法制备的 RS3 型抗性淀粉性质

韧化处理通过改变淀粉晶型的完整性,促进淀粉链之间的相互作用来改变淀粉的性质,对淀粉性质的影响包括:溶解度、膨润力、糊化特性和热特性等^[57]。丁月平^[64]通过韧化法制备苦楮 RS3 型抗性淀粉,对其溶胀性进行分析,结果得出天然苦楮淀粉与韧化后的苦楮淀粉相比,韧化处理后的溶解度和膨润力均降低,是因为韧化处理降低淀粉颗粒的溶胀能力和直链淀粉的浸出,直链淀粉和支链淀粉分子之间的相互作用增加,形成更稳定的结构,所以韧化处理

后的溶解度和膨润力均降低。

韧化处理能使 RS3 型抗性淀粉的糊化特性发生改变。季寒一^[65]对三种晶型的 RS3 进行韧化前后的糊化特性对比,发现玉米淀粉、马铃薯淀粉、锥栗淀粉的糊化温度均增加,除马铃薯淀粉外,其他两种淀粉的峰值黏度、衰减值均降低,最终黏度和回生值均增加,并且韧化处理后的玉米淀粉糊化特性与原玉米淀粉无显著性差异,说明 A 型结晶结构受韧化作用影响较小;锥栗淀粉属于 C 型结晶结构,经过韧化处理后,淀粉分子的有序性提高,与水分子的结合能力降低,同时可能还有大量直链淀粉的逸出,导致回生值和最终黏度增加;而马铃薯淀粉为 B 型结晶结构,淀粉结构密度较小,水分子容易在通过热传递进入到淀粉内部,使得淀粉结合水的能力增强。因此,韧化处理对淀粉糊化性能的影响则取决于淀粉来源、晶型和韧化条件等因素,并且经过韧化处理后的 RS3 糊化温度和热稳定性增加、峰值黏度有所降低。

韧化处理对淀粉的热力学特性的影响较明显,其中 Jayakody 等^[66]发现 T_o 和 T_p 呈增加的趋势,糊化温度范围(T_c-T_o)降低并且糊化焓值没有发生变化。韧化温度越接近 T_o ,韧化效果越明显,但如果韧化温度太接近 T_o 则淀粉会发生糊化,韧化温度保持低于 T_o 的 5~15 °C 处理效果最好。许诗尧等^[60]将大米淀粉及大米抗性淀粉韧化处理后,糊化温度范围变窄,热焓值小幅提升,说明韧化处理能一定程度影响淀粉分子的结构,小幅提升热稳定性。而王洁等^[67]能观察到马铃薯抗性淀粉的热焓值大幅度提高,可能因为马铃薯淀粉进行增抗处理后容易形成双螺旋结构能快速结晶,提高结晶度。因此,韧化处理促进淀粉链之间的相互作用,形成了新的双螺旋结构,使得淀粉的热力学特性发生改变。

4.3 韧化法制备的 RS3 型抗性淀粉结构

韧化法可在不改变淀粉颗粒形态的情况下,对淀粉颗粒内部聚集态结构进行修饰。Małgorzata 等^[68]对豌豆淀粉进行水热改性制成 RS3,其中韧化处理后的 RS3 与原淀粉颗粒大小相比无明显差异,韧化处理后的 RS3 颗粒有明显的凹陷。但是王雨生等^[69]将经过不同韧化次数的玉米淀粉与玉米淀粉相比较,通过韧化处理后,淀粉颗粒表面出现多孔洞,随着韧化次数的增加,淀粉颗粒表面的孔洞也逐渐增加,颗粒表面粗糙化,形成多孔表面,说明韧化次数越多,对淀粉颗粒形态影响也越大。

韧化处理对淀粉结构的改变主要是引起淀粉相对结晶度的改变。曾凯骁等^[70]研究了退火改性对高直链玉米 III 型抗性淀粉的结构特征的影响,通过不同水分含量的韧化处理后,淀粉的结晶度均进一步提升。丁月平^[64]对苦楮淀粉进行韧化处理后,其结晶度增加,使得颗粒具有更稳定的结构状态,可能由于颗粒的水合改善了双螺旋的排列,导致颗粒的可逆膨胀并呈现具有更高颗粒稳定性的有序结构,同时在水

表 1 物理法对 RS3 型抗性淀粉结构和性质影响的比较

Table 1 Comparison of the effects of physical methods on the structure and properties of RS3 resistant starch

处理方法	优点	缺点	性质的影响	结构的影响
超声法	环保、操作简单、时间短	设备成本高	溶解度和膨润力增加, ΔH 降低	颗粒破裂破坏, 表面有凹陷、孔隙, 结晶度增加, 晶型改变
微波法	加热迅速、时间短、营养成分保留率高	设备成本高	溶解度和膨润力增加, 糊化温度升高, ΔH 降低	颗粒表面粗糙, 呈不规则大颗粒形状, 结晶度降低
湿热法	操作简单、环保、成本低	操作时间长	糊化温度增加, 峰值粘度、最终粘度、衰减值减少, 黏着性降低, ΔH 降低	大部分颗粒结构完整, 结晶度降低, 晶型改变
糊化法	操作简单、无化学残留、环保	操作时间长	溶解度和膨润力降低, 糊化温度增加, To、Tp增加, Tc-To降低, ΔH 增加	表面粗糙有凹陷, 出现多空洞, 结晶度增加, 晶型结构未改变

和热的作用下, 结晶区中的葡聚糖链流动性增加, 无定形区和结晶区的分子有序性提升, 直链-支链、直链-直链淀粉分子之间相互作用增强, 颗粒内部形成更加完善的晶体结构, 其片层结构变得更稳定^[71]。而糊化处理没有改变淀粉的晶型结构, 王雨生等^[69]发现原玉米淀粉具有 V 型结晶结构, 经过重复糊化处理后没有改变淀粉颗粒的结晶结构。卢艳华等^[72]也研究得出糊化处理对淀粉晶型结构没有影响, 仅有峰强度发生微小的变化, 这是由于糊化处理过程中双螺旋结构没有发生熔融, 所以晶型未被破坏^[68]。

综上, 超声法、微波法、湿热法以及糊化法制备 RS3 型抗性淀粉时, 对其结构和性质均有不同程度的影响, 见表 1。这四种物理法制备的 RS3 由于其性质和结构不同, 所适用的领域也不同。超声处理对抗性淀粉结构造成一定的破坏作用, 使得淀粉颗粒变得松散, 有利于纳米颗粒的形成^[73]; 微波处理能在短时间内使淀粉乳由内到外迅速升温, 加速淀粉的糊化, 回生过程中直链淀粉分子重新聚集形成双螺旋结构, 具有加热迅速、营养成分保留率高, 适用于改善功能性食品中的抗性淀粉含量^[74]; 湿热处理后的抗性淀粉粘度、黏着性降低, 可利用这一性质特点应用于食品包装中生产生物可降解膜^[40]; 糊化处理后的抗性淀粉溶解度和膨润力降低, 热稳定性提高, 黏着性提高, 可广泛应用于面条生产中。物理法制备改性淀粉被广泛应用于食品加工、新型材料、生物制药等多领域, 所以物理法在改性淀粉方面的应用已成为当前研究的热点^[58]。

5 总结与展望

由于物理法制备改性淀粉不污染环境、无毒且不需要化学物质, 现如今越来越多的人利用物理法制备 RS3 型抗性淀粉。物理法通过热能或其他手段改变淀粉原本的形态、结构, 使淀粉经过分子间氢键断裂发生重排后, 具有更多的双螺旋淀粉分子结构, 进而形成更完整的晶体结构, 具有更强的抗消化性。目前工业上还利用挤压处理、超高压处理等制备抗性淀粉。挤压处理虽然节省时间、效率高, 但存在操作复杂、挤压过程易引起机械损伤, 使得 RS3 型抗性淀粉得率较低, 实现工业化生产较困难。超高压处理具有简单易用, 并且作用时间短、耗能少, 但设备成本较高。超声法、微波法、湿热法、糊化法虽然作用原

理不同, 但都能不同程度地提高抗性淀粉的含量, 改变淀粉的结构与性质。超声法、微波法虽然操作简单, 并且能在短时间内对淀粉的形态产生一定的影响, 但是应用于工业中还不成熟; 湿热法、糊化法相比超声法和微波法则更加环保并且所需成本较低, 但是操作时间较长。将物理法与其他处理方法协同可更有效地提高抗性淀粉含量, 降低物理改性淀粉的加工成本, 使其实现工业化生产。除此之外, 未来还需更加深入地研究高效率产出 RS3 型抗性淀粉及抗性淀粉的热稳定性问题, 为工业化生产抗性淀粉提供理论基础。

参考文献

- [1] ENGLYST H N, KINGMAN S M, CUMMINGS J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 1992, 46(S2): S33-S55.
- [2] BIRT D F, BOYLSTON T, HENDRICH S, et al. Resistant starch: Promise for improving human health [J]. *Advances in Nutrition*, 2013, 4(6): 587-601.
- [3] TIAN S, SUN Y. Influencing factor of resistant starch formation and application in cereal products: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 424-431.
- [4] DING Y B, LUO F J, LIN Q L. Insights into the relations between the molecular structures and digestion properties of retrograded starch after ultrasonic treatment [J]. *Food Chemistry*, 2019, 294(1): 248-259.
- [5] HUANG J, CHANG R, MA R, et al. Effects of structure and physical chemistry of resistant starch on short-term satiety [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 132: 107828.
- [6] RECIFE A, MENEGUIN A B, CURY B, et al. Evaluation of retrograded starch as excipient for controlled release matrix tablets [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2017, 40: 83-94.
- [7] 米红波, 邓婷月, 李毅, 等. 抗性淀粉的消化特性及其在食品中的应用 [J]. *食品与生物技术学报*, 2021, 40(9): 9-15. [MI H B, DENG T Y, LI Y, et al. Digestive properties of resistant starch and its application in food [J]. *Journal of Food and Biotechnology*, 2021, 40(9): 9-15.]
- [8] 朱平, 孔祥礼, 包劲松. 抗性淀粉在食品中的应用及功效研究进展 [J]. *核农学报*, 2015, 29(2): 327-336. [ZHU P, KONG X L, BAO J S. Research progress on the application and efficacy of resistant starch in food [J]. *Journal of Nuclear Agriculture*, 2015, 29(2): 327-336.]
- [9] 蔡灿欣. 抗性淀粉的挤压法制备、性质及其应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2021. [CAI C X. Preparation, properties and application of resistant starch by extrusion [D]. Wuxi: Jiangnan University,

- ty, 2021.]
- [10] 李光耀, 李林波, 杨天佑, 等. 物理场预处理对淀粉改性及其多尺度结构的影响研究进展[J]. *食品与机械*, 2021, 37(7): 213–218. [LI G Y, LI L B, YANG T Y, et al. Research progress on the effect of physical field pretreatment on starch modification and its multi-scale structure[J]. *Food and Machinery*, 2021, 37(7): 213–218.]
- [11] DIAS D R C, BARROS Z M P, DE CARVALHO C B O, et al. Effect of sonication on soursoop juice quality[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 62(1): 883–889.
- [12] MA Z, HU X, BOYE J. Research advances on the formation mechanism of resistant starch type III: A review.[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(2): 276–297.
- [13] 余世锋, 张莹, 孙天颖, 等. 超声处理对大米 RS3 型抗性淀粉产率的影响[J]. *食品科技*, 2013, 38(3): 134–138. [YU S F, ZHANG Y, SUN T Y, et al. Effect of ultrasonic treatment on the yield of RS3 resistant starch in rice[J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(3): 134–138.]
- [14] YOU Q, ZHANG X, FANG X, et al. Ultrasonic-assisted preparation and characterization of RS3 from pea starch[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2019, 12(7): 1244–1249.
- [15] 王萌. 超声波和微波双重处理对淀粉理化性质和功能性质的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2021. [WANG M. Effect of ultrasonic and microwave treatment on the physicochemical and functional properties of starch[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021.]
- [16] LIANG Q, CHEN X, REN X, et al. Effects of ultrasound-assisted enzymolysis on the physicochemical properties and structure of arrowhead-derived resistant starch[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 147(3): 111616.
- [17] 刘淑婷, 王颖, 王志辉, 等. 超声-微波协同酶法制备芸豆抗性淀粉工艺优化及结构分析[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(5): 187–195. [LIU S T, WANG Y, WANG Z H, et al. Process optimization and structural analysis of resistant starch from kidney beans by ultrasound-microwave synergistic enzymatic method[J]. *Chinese Journal of Food Science*, 2020, 20(5): 187–195.]
- [18] 胡方洋, 陈金玉, 张坤生, 等. 超声制备抗性淀粉及其对香肠品质和血糖生成指数的影响[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(4): 125–138. [HU F Y, CHEN J Y, ZHANG K S, et al. Ultrasonic preparation of resistant starch and its effect on sausage quality and glycemic index[J]. *Chinese Journal of Food Science*, 2022, 22(4): 125–138.]
- [19] 闫巧珍, 高瑞雄, 侯传丽, 等. 超声波处理对马铃薯全粉理化性质和消化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(8): 105–110. [YAN Q Z, GAO R X, HOU C L, et al. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties and digestive characteristics of whole potato flour[J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2017, 32(8): 105–110.]
- [20] BABU A S, MOHAN R J, PARIMALAVALLI R. Effect of single and dual-modifications on stability and structural characteristics of foxtail millet starch[J]. *Food Chemistry*, 2019, 271: 457–465.
- [21] ZHANG B, XIAO Y, WU X, et al. Changes in structural, digestive, and rheological properties of corn, potato, and pea starches as influenced by different ultrasonic treatments[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 206–218.
- [22] 常然然. 重结晶型抗性淀粉制备、消化过程及酵解规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [CHANG R R. Study on the preparation, digestion and fermentation of recrystallized resistant starch[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]
- [23] DING Y B, LIANG Y, LUO F J, et al. Understanding the mechanism of ultrasonication regulated the digestibility properties of retrograded starch following vacuum freeze drying[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 228: 115350.
- [24] 杨小玲, 赵维, 陈佑宁, 等. 超声酶解法制备玉米抗性淀粉的结构及性质[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(24): 11–14, 41. [YANG X L, ZHAO W, CHEN Y N, et al. Structure and properties of corn resistant starch prepared by ultrasonic enzymatic digestion[J]. *Food Research and Development*, 2017, 38(24): 11–14, 41.]
- [25] 陈薪乡. 慈姑抗性淀粉的超声波协同酶法制备技术研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020. [CHEN X X. Study on the preparation technology of arrowhead resistant starch by synergistic effect of ultrasonic and enzyme[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.]
- [26] CHANG R, LU H, BIAN X, et al. Ultrasound assisted annealing production of resistant starches type 3 from fractionated debranched starch: Structural characterization and *in vitro* digestibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 110: 106141.
- [27] 唐双, 杨英, 谢琪琪, 等. 物理加工方法对淀粉及淀粉基食品中抗性淀粉含量的影响[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(7): 188–194. [TANG S, YANG Y, XIE Q Q, et al. Effect of physical processing methods on the content of resistant starch in starch and starch-based foods[J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2022, 37(7): 188–194.]
- [28] 林珊, 黄灿灿, 吴小婷, 等. 微波法制备莲子抗性淀粉工艺参数的优化[J]. *热带农业科学*, 2015, 35(6): 66–71. [LIN S, HUANG C C, WU X T, et al. Optimization of process parameters for the preparation of lotus seed resistant starch by microwave method[J]. *Tropical Agricultural Science*, 2015, 35(6): 66–71.]
- [29] 张钟, 夏丹丹, 王丽. 酸解-微波法制备 RS3 型玉米抗性淀粉工艺参数优化[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(12): 282–286. [ZHANG Z, XIA D D, WANG L. Optimization of process parameters for the preparation of RS3 corn resistant starch by acid digestion-microwave method[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2014, 35(12): 282–286.]
- [30] 牛春艳, 唐远发. 微波—酶法制备玉米抗性淀粉工艺优化[J]. *食品与机械*, 2016, 32(6): 198–200. [NIU C Y, TANG Y F. Process optimization of corn resistant starch preparation by microwave-enzyme method[J]. *Food and Machinery*, 2016, 32(6): 198–200.]
- [31] 刘树兴, 杨麒, 赵广蒙. 直链淀粉含量对小麦 RS₃ 型抗性淀粉得率的影响[J]. *食品科技*, 2016, 41(12): 226–231. [LIU S X, YANG Q, ZHAO G M. Effect of straight-chain starch content on the yield of RS₃ resistant starch in wheat[J]. *Food Science and Technology*, 2016, 41(12): 226–231.]
- [32] 李周勇, 韩育梅, 夏德冬. 马铃薯抗性淀粉的微波预处理条件及性质研究[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(2): 1–6. [LI Z Y, HAN Y M, XIA D D. Microwave pretreatment conditions and properties of potato resistant starch[J]. *Food Research and Development*, 2014, 35(2): 1–6.]
- [33] 刘敏, 韩育梅, 何君, 等. 马铃薯抗性淀粉的微波-湿热制备工艺优化及结构表征[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(15): 176–180, 188. [LIU M, HAN Y M, HE J, et al. Optimization and structural characterization of microwave-hydrothermal preparation of potato resistant starch[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2018, 39(15): 176–180, 188.]
- [34] 原沙沙. 微波对马铃薯淀粉特性影响的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2012. [YUAN S S. Study on the effect of microwave on potato starch properties[D]. Zhengzhou: Henan University of

Technology, 2012.]

[35] 袁璐. 微波处理对大米淀粉结构特征及其挥发性风味物质的影响[D]. 南昌: 南昌大学, 2020. [YUAN Y. Effect of microwave treatment on the structural characteristics of rice starch and its volatile flavor substances[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.]

[36] 周定婷. 不同加工方式对豌豆抗性淀粉的结构及体外酵解特性的影响[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020. [ZHOU D T. Effect of different processing methods on the structure and *in vitro* fermentation properties of pea resistant starch[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2020.]

[37] 李江涛. 微波诱导高抗性淀粉的形成机制研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016. [LI J T. Study on the formation mechanism of microwave-induced highly resistant starch[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.]

[38] ZHI W, ZHOU Y, WANG R, et al. Effect of microwave treatment on the properties of starch in millet kernels[J]. *Starch-Stärke*, 2022: 2200063.

[39] WANG M, SUN M, ZHANG Y, et al. Effect of microwave irradiation-retrogradation treatment on the digestive and physicochemical properties of starches with different crystallinity[J]. *Food Chemistry*, 2019, 298: 125015.

[40] PRATIWI M, FARIDAH D N, LIOE H N. Structural changes to starch after acid hydrolysis, debranching, autoclaving-cooling cycles, and heat moisture treatment (HMT): A review[J]. *Starch-Stärke*, 2018, 70(1-2): 1700028.

[41] FONSECA L, HALAL S, DIAS A, et al. Physical modification of starch by heat-moisture treatment and annealing and their applications: A review. [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 274: 118665.

[42] 李琳何, 党雯琳, 张喻. 湿热处理制备马铃薯抗性淀粉工艺优化[J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(6): 142-147. [LI L H, DANG W L, ZHANG Y. Optimization of wet heat treatment for the preparation of potato resistant starch[J]. *Preservation and Processing*, 2020, 20(6): 142-147.]

[43] 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 H W. Study on the regulation of starch digestibility and nutritional function of rice by wet heat treatment and fatty acid complex[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.]

[44] 唐玮泽. 多次湿热处理对大米淀粉和米粉消化性的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021. [TANG W Z. Effect of multiple moist heat treatments on the digestibility of rice starch and rice flour[D]. Changsha: Zhongnan University of Forestry Science and Technology, 2021.]

[45] KLEIN B, PINTO V Z, VANIER N L, et al. Effect of single and dual heat-moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhao starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1578-1584.

[46] 李红梅, 陈文文, 黄璐, 等. 复合湿热处理对苦荞全粉理化特性及体外消化性的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2021, 39(5): 39-48. [LI H M, CHEN W W, HUANG L, et al. Effect of complex moist heat treatment on the physicochemical properties and *in vitro* digestibility of whole buckwheat flour[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 39(5): 39-48.]

[47] 杨帆, 肖华西, 林亲录, 等. 超声波-湿热法结合酸水解制备大米抗性淀粉及其理化性质研究[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(7): 43-50. [YANG F, XIAO H X, LIN Q L, et al. Preparation and physicochemical properties of rice resistant starch by ultrasonic-hydrothermal method combined with acid hydrolysis[J]. *Chinese*

Journal of Cereals and Oils, 2018, 33(7): 43-50.]

[48] GOEL C, SEMWALI A D, KHAN A, et al. Physical modification of starch: Changes in glycemic index, starch fractions, physicochemical and functional properties of heat-moisture treated buckwheat starch[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57(8): 2941-2948.

[49] LIU H, LÜ M, WANG L, et al. Comparative study: How annealing and heat-moisture treatment affect the digestibility, textural, and physicochemical properties of maize starch[J]. *Starch-Starke*, 2016, 68: 1-11.

[50] 谢涛, 唐雅璐, 刘艳兰, 等. 小红栲抗性淀粉的理化功能特性[J]. *食品与机械*, 2019, 35(11): 47-51. [XIE T, TANG Y L, LIU Y L, et al. Physicochemical and functional properties of resistant starch from small red tannins[J]. *Food and Machinery*, 2019, 35(11): 47-51.]

[51] XIAO Y, LIU H, WEI T, et al. Differences in physicochemical properties and *in vitro* digestibility between tartary buckwheat flour and starch modified by heat-moisture treatment[J]. *LWT*, 2017: 285-292.

[52] 高群玉, 叶营, 王琳. 湿热处理对不同晶型淀粉理化性质及消化性的影响[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(3): 60-65. [GAO Q Y, YE Y, WANG L. Effect of moist heat treatment on the physicochemical properties and digestibility of different crystalline starches[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(3): 60-65.]

[53] BEMILLER J N, HUBER K C. Physical modification of food starch functionalities[J]. *Annual Review of Food Science & Technology*, 2015, 6: 19-69.

[54] 张明. 湿热协同微波处理对淀粉理化性质及消化性的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2014. [ZHANG M. Effect of wet heat synergistic microwave treatment on the physicochemical properties and digestibility of starch[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.]

[55] MA Z, BOYE J I. Research advances on structural characterization of resistant starch and its structure-physiological function relationship: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(7): 1059-1083.

[56] VARATHARAJAN V, HOOVER R, LI J, et al. Impact of structural changes due to heat-moisture treatment at different temperatures on the susceptibility of normal and waxy potato starches towards hydrolysis by porcine pancreatic alpha amylase[J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 2594-2606.

[57] TRUNG P T B, NGOC L B B, HOA P N, et al. Impact of heat-moisture and annealing treatments on physicochemical properties and digestibility of starches from different colored sweet potato varieties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 1071-1078.

[58] HU A, WANG X, LI L, et al. Effects of annealing time on structure and properties of sweet potato starch[J]. *Cereal Chemistry*, 2020, 97(3): 573-580.

[59] 伍婧, 李宗军, 李珂, 等. 初化处理对淀粉品质特性的影响及应用研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(9): 8. [WU J, LI Z J, LI K, et al. Research progress on the effect of toughening treatment on the quality characteristics of starch and its application[J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2015, 30(9): 8.]

[60] 许诗尧, 刘英, 胡忠泽, 等. 水处理大米粉制备抗性淀粉研究[J]. *食品科技*, 2016, 41(5): 151-157. [XU S Y, LIU Y, HU Z Z, et al. Study on the preparation of resistant starch from hydrothermally treated rice flour[J]. *Food Science and Technology*, 2016, 41

- (5): 151–157.]
- [61] 宫玉晶. 韧化及酶脱支处理对链淀粉溶出及慢消化淀粉形成的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2016. [GONG Y J. Effect of toughening and enzymatic debranching treatment on chain starch solubilization and slow digestion starch formation[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2016.]
- [62] 许美娟. 反复/连续韧化处理对谷类、薯类和豆类淀粉结构、理化及功能性质的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018. [XU M J. Effects of repeated/continuous toughening treatments on structural, physicochemical and functional properties of cereal, potato and legume starches[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University of Science and Technology, 2018.]
- [63] ZOU J, XU M, WANG R, et al. Structural and physicochemical properties of mung bean starch as affected by repeated and continuous annealing and their *in vitro* digestibility[J]. *International Journal of Food Properties*, 2019, 22(1): 898–910.
- [64] 丁月平. 苦槠淀粉理化性质及其体外消化特性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019. [DING Y P. Physicochemical properties of bitter chink starch and its *in vitro* digestive characteristics[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.]
- [65] 季寒一. 韧化处理对 3 种晶型淀粉理化特性的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2019. [JI H Y. Effect of toughening treatment on the physicochemical properties of three crystalline starches[D]. Changsha: Central South University of Forestry Science and Technology, 2019.]
- [66] 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.
- [67] 王洁, 代养勇, 董海洲, 等. 微波韧化辅助制备马铃薯抗性淀粉性质的研究[J]. *食品科技*, 2016, 41(4): 249–254. [WANG J, DAI Y Y, DONG H Z, et al. Study on the properties of potato resistant starch prepared with the aid of microwave toughening[J]. *Food Science and Technology*, 2016, 41(4): 249–254.]
- [68] MALORZATA P, BEATA D, AGNIESZKA O, et al. Effect of hydrothermal modifications on properties and digestibility of grass pea starch.[J]. *International Journal of Biological Macro-*
- molecules*, 2018, 118: 2113–2120.
- [69] 王雨生, 尚梦珊, 陈海华. 重复韧化对普通玉米淀粉消化、理化性质和结构特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(7): 77–84. [WANG Y S, SHANG M S, CHEN H H. Effect of repeated toughening on the digestibility, physicochemical properties and structural characteristics of common corn starch[J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2022, 37(7): 77–84.]
- [70] 曾凯骁, 王鹏杰, 任发政, 等. 高直链玉米Ⅲ型抗性淀粉研制及对消化功能的影响[J/OL]. *食品科学*: 1–12 [2023-03-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220511.1623.004.html>. [ZENG K X, WANG P J, REN F Z, et al. Preparation of type Ⅲ resistant starch of maize with high-amylose and its effect on digestive function[J/OL]. *Food Chemistry*: 1–12 [2023-03-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220511.1623.004.html>]
- [71] 唐双. 复热可提高抗性淀粉含量型大米粉的制备及抗性淀粉形成机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022. [TANG S. Study on the preparation of rice flour with higher content of resistant starch after reheating and formation mechanism of the resistant starch[D]. Changsha: Central South University of Forestry Science and Technology, 2022.]
- [72] 卢艳华, 张二娟, 何小维. 退火处理对慢消化淀粉形成及性质影响[J]. *粮食与油脂*, 2010(7): 20–22. [LU Y H, ZHANG E J, HE X W. Effect of annealing treatment on the formation and properties of slow-digested starch[J]. *Grain and Oil*, 2010(7): 20–22.]
- [73] 丁涌波. RS3 和 RS4 基纳米抗性淀粉的制备技术及其结构和功能性质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018. [DING Y B. Preparation and characterization of retrograded starch nanoparticles and chemically modified starch nanoparticles[D]. Chongqing: Southwest University, 2018.]
- [74] 袁璐, 胡婕伦, 殷军艺. 微波辐射对淀粉结构特性的影响及其在淀粉类食品加工中应用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(18): 330–337, 343. [YUAN L, HU J L, YIN J Y. Progress on the effect of microwave irradiation on structural characteristics of starch and its application in starch derived food processing[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2020, 41(18): 330–337, 343.]