

杨银双, 丁泽术. 高压处理对淀粉结构与性能的影响研究进展 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(9): 359–366. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050236

YANG Yinshuang, DING Zeshu. Research Progress of the Effects of High-Pressure Treatment on Starch Structure and Properties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(9): 359–366. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050236

· 专题综述 ·

高压处理对淀粉结构与性能的影响研究进展

杨银双, 丁泽术*

(西昌学院, 四川西昌 615000)

摘要: 作为一种新型的物理改性方式, 高压处理已广泛应用于淀粉的加工和生产中。本文系统综述了高压处理对淀粉结晶结构、糊化、回生、消化、热学及流变学特性的影响。高压处理可显著降低淀粉的相对结晶度, 并使淀粉 A 型或 C 型结晶结构转变为 B 型结晶结构。高压处理对淀粉结晶结构的破坏主要通过破坏双螺旋的规则排列实现, 而不是直接破坏双螺旋结构。高压处理可提高淀粉的回生速率, 并使抗性淀粉含量显著上升。高压处理提高了淀粉的表观黏度、屈服应力、储能模量和损耗模量。但高压处理对不同品种淀粉的糊化、热学性能、流动性指数和稠度系数有不同的影响趋势。高压处理技术在 R3 型抗性淀粉的制备及新型淀粉材料领域具有重要的应用前景。

关键词: 淀粉, 结晶结构, 性能, 高压处理

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)09-0359-08

DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2023050236](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050236)



本文网刊:

Research Progress of the Effects of High-Pressure Treatment on Starch Structure and Properties

YANG Yinshuang, DING Zeshu*

(Xichang College, Xichang 615000, China)

Abstract: As a new physical modification method, high-pressure treatment has been widely used in the processing of starch. In this paper, the effects of high-pressure treatment on the crystalline structure, gelatinization, retrogradation, digestion, thermal and rheological properties of starches are systematically summarized. High-pressure treatment can significantly decrease the relative crystallinities of starches and transform the A-type or C-type crystalline structure of starch into a B-type crystalline structure. And the destruction of the crystalline structure of starch is mainly achieved by disrupting the regular arrangement of the double helix, rather than directly destroying the double helix structure. High-pressure treatment significantly increases the retrogradation rate and resistant starch content. High-pressure treatment increases the apparent viscosity, yield stress, storage modulus, and loss modulus of starches. However, high-pressure treatment has different effects on the gelatinization, thermal properties, flowability index and consistency coefficient of different starches. High-pressure treatment technology has important application prospects in the preparation of R3 resistant starch and new starch materials.

Key words: starch; crystalline structure; properties; high-pressure treatment

高压技术指的是将物料置于压力容器内, 并提升压力至 10 MPa 以上, 对物料进行改性的手段。在食品领域, 高压处理能有效地改变食品的质构, 延长食品的货架期, 目前已广泛应用于食品加工中^[1]。淀

粉是自然界中重要的可再生资源, 也是食品加工的主要原料^[2]。淀粉的结晶、糊化、回生、消化、热学及流变学特性是其重要的性质^[3-8], 在淀粉的加工和应用中具有重要意义。因此, 为了更好地了解高压对淀粉

收稿日期: 2023-05-22

作者简介: 杨银双 (2001-), 女, 本科, 研究方向: 淀粉结构与性质, E-mail: 3539835213@qq.com。

* 通信作者: 丁泽术 (1971-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 淀粉结构与性质, E-mail: 2478143226@qq.com。

性质的影响,本文综述和讨论了高压处理对淀粉结晶结构、糊化、回生、消化、热学及流变特性的影响。

1 结晶结构

表1中系统整理了高压处理对淀粉结晶结构的影响^[5,9-15]。在大多数研究中,高压处理后淀粉的相对结晶度有不同程度的降低^[16-25]。例如,在600 MPa处理30 min后,马铃薯淀粉和百合淀粉的相对结晶度分别从19.1%和32.8%下降到14.6%和8.08%^[18,20]。此外,研究发现高压处理后淀粉的A型或C型晶体会转变为B型^[9-10,17,26]。例如,在Bajaj等^[23]、Cappa等^[27]和Li等^[26]的研究中,玉米淀粉(A型)在600 MPa下分别表现出A型(600 MPa, 10 min)、B型(600 MPa, 30 min)和C型(600 MPa, 15 min)。此外,据报道淀粉B型结晶比其他类型的结晶更耐高压^[13,18,23,28]。B型结晶抗高压能力强的原因见图1。在高压处理下,颗粒的崩解和结晶性的消失由内外压差导致^[2,8,24-25],疏松的B型结晶比致密的A型结晶更不容易被水分子阻塞以形成封闭空间^[2]。此外,研究发现粒径大小也可能是B型晶体更耐高压的重要原因之一。研究发现小粒径的马铃薯淀粉颗粒(<25 μm)比大粒径(>75 μm)的更容易在高压处理下崩解^[29]。且一般情况下常见的B型淀粉都比A型淀粉具有更大的粒径(如马铃薯:45 μm, 豌豆:51 μm, 百合:33 μm)^[20,23,28]。小麦淀粉高压处理前后的扫描电镜结果也表明,大粒径的小麦淀粉颗粒在高压处理后仅发生了形变,而小粒径的颗粒几乎消失^[23,30-31]。总之,B型结晶比A型结晶更耐高压,原因可能是由结晶结构的致密程度和粒径大小共同导致的。

由支链淀粉分子侧链或直链淀粉分子形成的双螺旋结构是构成淀粉结晶的基本单元^[32-33]。表1中

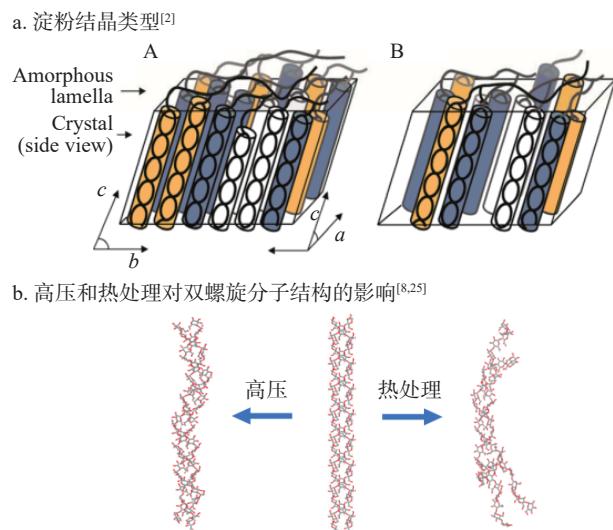


图1 淀粉结晶类型及高压对淀粉双螺旋分子结构的影响

Fig.1 Crystalline types of starch and the effects of high-pressure on the double-helix structure

结果发现高压处理可显著降低淀粉相对结晶度,说明了高压处理会破坏淀粉的结晶结构。然而,如图1b所示,通过分子模拟发现,双螺旋结构在热处理(75 °C 和 100 °C)下逐渐解旋^[24-25],而在高压处理(100~900 MPa)下却没有明显变化^[8]。此外,通过小角X射线衍射也发现,高压处理对淀粉结晶片层厚度无显著影响^[34-35]。由此可见,高压处理对淀粉结晶结构的破坏主要是通过打乱双螺旋的规则排列来实现的,而不是直接破坏双螺旋结构。

2 糊化特性

淀粉糊化是指淀粉在外界环境(如加热、高压和高浓度的盐离子等)的作用下发生结构从有序到无序的不可逆相变过程。淀粉糊化的实质是外部水分子

表1 高压处理对淀粉结晶结构的影响

Table 1 Effects of high-pressure treatment on starch crystalline structure

参考文献	淀粉品种	压强(MPa)	浓度(%)	时间(min)	主要发现
Colussi等 ^[18]	马铃薯	0.1~600	25	30~60	B型结晶保持, 结晶度由19.1%降至14.6%
Chen等 ^[24]	甘薯	0.1~160	6	无数据	B型结晶保持, 结晶度由25.4%升至28.6%
Bajaj等 ^[23]	马铃薯	0.1~600	30	30	B型结晶保持, 结晶度由37.5%降至25.3%
Bajaj等 ^[23]	甘薯	0.1~600	30	30	A型结晶保持, 结晶度由32.9%降至20.2%
Liu等 ^[16]	高粱	0.1~600	20	20	A型结晶转B型, 结晶度由38.0%降至26.2%
Liu等 ^[14]	荞麦	0.1~600	20	20	A型结晶转B型, 结晶度由39.3%降至24.2%
Ahmed等 ^[5]	藜麦	0.1~600	25	15	A型结晶消失
Liu等 ^[15]	苦荞	0.1~600	20	20	A型结晶转B型, 结晶度由38.8%降至26.2%
Bajaj等 ^[23]	小麦	0.1~600	30	30	A型结晶转B型, 结晶度由36.9%降至24.3%
Li等 ^[26]	小米	0.1~600	30	15	A型结晶转B型, 结晶度由38.8%降至9.1%
Bajaj等 ^[23]	玉米	0.1~600	30	30	A型结晶转B型, 结晶度由32.2%降至19.5%
Bajaj等 ^[23]	蜡质玉米	0.1~600	30	30	A型结晶转B型, 结晶度由27.4%降至10.7%
Hu等 ^[17]	蜡质小麦	0.1~600	10	30	A型结晶转B型, 结晶度由37.0%降至16.9%
Li等 ^[11]	红豆	0.1~600	20	15	C型结晶保持
Zhang等 ^[19]	蚕豆	0.1~600	15	20	C型结晶保持
Bajaj等 ^[23]	芸豆	0.1~600	30	30	A型结晶保持, 结晶度由32.9%降至20.2%
Sandhu等 ^[21]	荔枝仁	0.1~600	无数据	10	B型结晶保持
Zhang等 ^[20]	百合	0.1~600	15	30	B型结晶保持, 结晶度由32.8%降至8.08%

进入淀粉颗粒与淀粉羟基形成新的氢键, 取代原有的分子间氢键, 破坏原有分子排列^[7,24-25]。淀粉糊化特性可以用快速黏度分析仪(RVA)的标准糊化程序来表征, 指标一般包括峰值黏度、谷值黏度、终值黏度、崩解值、回生值和糊化温度。

如表 2 所示, 在大多数研究中, 压力对淀粉的峰值黏度、谷值黏度、终值黏度、崩解值、回生值和糊化温度的影响没有明显的规律性^[36-38]。一些研究发现, 糊化温度、黏度和回生值随高压处理时间的增加而逐渐增加^[14,18,21,28]。但也有研究发现, 随着压力的增加, 糊化温度、黏度、回生值和崩解值逐渐降低^[27,36-37]。在 RVA 测试中, 黏度与淀粉的膨胀度具有密切关系, 膨胀度越高, 淀粉颗粒抗剪切力越强, 测试出的黏度越高。而在淀粉颗粒完全崩解后, 黏度与淀粉平均分子量及支链/直链含量具有密切关系, 分子量越大, 形成凝胶能力越强, 则抗剪切力越强, 黏度越高。糊化温度对应的是 RVA 测试过程中黏度上升最快时(颗粒膨胀最快时)的温度。由于不同品种淀粉的分子量、直链含量、颗粒大小、高压耐受性等差异, 在经过高压处理后, 不同淀粉的糊化特性如表 2 中体现出不同的变化趋势。

此外, 少数淀粉在经过 600 MPa 的高压处理后颗粒发生崩解, 因为崩解后的颗粒在 RVA 测试中已无法再次膨胀, 这是表 2 中许多淀粉品种出现“黏度在 150~450 MPa 时上升, 600 MPa 时下降”的重要原因。

3 回生特性

淀粉回生是指已糊化的淀粉通过氢键、范德华力或静电作用发生分子重排和重结晶的过程。一方面, 回生是导致淀粉产品质量下降的重要因素。另一方面, 它是制备 R3 抗性淀粉的重要途径。据报道, 直链淀粉含量、平均分子量、链长分布、贮存温度、pH、含盐量和含水量都与淀粉的回生密切相关。此

外, 淀粉凝胶的相对结晶度(XRD)、热焓(DSC)和硬度(质构仪)在淀粉回生过程中逐渐增加。因此, 这些指标均可用来表征淀粉的回生过程。

迄今为止, 高压处理对淀粉回生特性的影响已被广泛研究^[39-42]。Guo 等^[40]发现, 在 600 MPa 处理 30 min 后, 莲子淀粉的回生速率提高了 1.81 倍。同样, Bajaj 等^[23]发现, 在 4 ℃ 下储存 96 h 后, 600 MPa 组大米、玉米和芸豆淀粉凝胶的硬度分别是 300 MPa 组的 1.14、1.12 和 1.19 倍。Hu 等^[17]也发现蜡质小麦淀粉在 4 ℃ 贮藏 4 d 时, 600 MPa 压力组的相对结晶度上升速率高于对照组。以上结果说明高压处理可以提高淀粉的回生速率。

研究发现, 与加热制备的淀粉凝胶相比, 高压制备的淀粉凝胶(高压后不经过热处理)的回生速率、硬度、析水率更低, 而含水量、抗拉伸强度更高^[42]。Hu 等^[17]也发现, 在 4 ℃ 下贮存 28 d 后, 600 MPa 处理 30 min 的大米淀粉凝胶的热焓值上升速率低于 90 ℃ 处理 30 min 组。核磁共振结果表明, 高压制备的淀粉凝胶与加热制备的凝胶中的水分扩散系数存在明显差异, 而水分的扩散与淀粉回生具有密切关系, 这可能是高压与加热制备的凝胶具有不同回生速率的重要原因之一^[30]。此外, 热处理能显著破坏淀粉分子中的糖苷键, 降低淀粉平均分子量^[35], 而高压处理对淀粉平均分子量无明显影响。研究发现, 90 ℃ 热处理后淀粉平均分子量降低 60% 左右^[35], 而 600 MPa 高压处理后淀粉平均分子量仅降低 5% 左右^[6]。淀粉回生的本质是分子的重排, 较小的分子更容易聚集和重结晶^[43], 这可能是高压制备的凝胶比加热制备的凝胶具有更低的回生速率的另一个原因^[44]。

总之, 高压预处理可提高淀粉的回生速率。但直接采用高压处理制备的凝胶比水热法制备的淀粉凝胶具有更低的回生速率、硬度、析水率和更高的抗拉伸强度。

表 2 高压处理对淀粉糊化特性的影响

Table 2 Effects of high-pressure treatment on starch pasting properties

参考文献	淀粉品种	压强(MPa)	淀粉浓度(%)	时间(min)	主要发现
Colussi 等 ^[18]	马铃薯	0.1~600	25	30~60	糊化温度上升, 回生值上升, 崩解值无规律变化, 黏度降低
Li 等 ^[26]	小米	0.1~600	30	15	糊化温度上升, 回生值下降, 崩解值下降, 初始及终值黏度降低
Li 等 ^[11]	红豆	0.1~600	20	15	糊化温度上升, 回生值在 150~450 MPa 时上升, 600 MPa 时下降, 崩解值下降, 黏度在 150~450 MPa 时上升, 600 MPa 时下降
Liu 等 ^[16]	高粱	0.1~600	20	20	糊化温度上升, 回生值降低, 崩解值降低, 黏度降低
Liu 等 ^[14]	荞麦	0.1~600	20	20	糊化温度上升, 回生值降低, 崩解值降低, 黏度降低
Kaur 等 ^[37]	芒果仁	0.1~600	无数据	10	糊化温度降低, 回生值降低, 崩解值降低, 黏度在 150~450 MPa 时上升, 600 MPa 时下降
Ahmed 等 ^[36]	扁豆	0.1~600	20	10	糊化温度降低, 回生值降低, 崩解值降低, 黏度降低
Sandhu 等 ^[21]	荔枝仁	0.1~600	25	10	糊化温度降低, 回生值降低, 崩解值降低, 峰值黏度上升, 初始及终值黏度无规律变化
Cappa 等 ^[27]	蜡质大米	0.1~600	40	无数据	糊化温度降低, 回生值无明显变化, 崩解值降低, 黏度降低
Zhang 等 ^[20]	百合	0.1~600	15	30	糊化温度降低, 回生值上升, 崩解值上升, 黏度在 150~450 MPa 时上升, 600 MPa 时下降
Cappa 等 ^[27]	玉米	0.1~600	40	无数据	糊化温度无明显变化, 回生值降低, 崩解值降低, 黏度上升
Cappa 等 ^[27]	大米	0.1~600	40	无数据	糊化温度上升, 回生值无明显变化, 崩解值降低, 黏度降低
Liu 等 ^[28]	豌豆	0.1~600	15	20	糊化温度降低, 回生值、崩解值及黏度均在 150~450 MPa 时上升, 600 MPa 时下降
Zhang 等 ^[38]	燕麦	0.1~500	15	30	糊化温度无明显变化, 回生值降低, 崩解值上升, 黏度降低

4 消化特性

根据酶解速率的不同,淀粉可分为抗性淀粉(RS)、慢消化淀粉(SDS)和快消化淀粉(RDS)。RDS是指在小肠中20 min内可完全消化的淀粉,RS是指120 min内不能完全消化的淀粉。一方面,酶解效率高的淀粉在发酵等生物利用方面具有明显优势;另一方面,酶解效率较低的淀粉对糖尿病患者具有重要意义。

表3中系统总结了高压处理对淀粉消化特性的影响^[45~50],可分为三种情况。首先,少数研究发现,高压处理可以提高淀粉的酶解效率。例如,研究发现在高压处理过程中,小麦、木薯、马铃薯、玉米、蜡质玉米淀粉的消化速率随着糊化程度的增加而逐渐增加^[51]。Zhou等^[52]发现,经过600 MPa高压处理15 min后,荞麦淀粉的消化率是未经高压处理的1.29倍。同样Hu等^[17]和Deng等^[46]的结果表明,蜡质小麦和大米淀粉经600 MPa处理15 min后,其RS含量分别降低了0.02%和81.0%,而RDS含量有所增加。

其次,研究发现高压处理可以显著提高多种淀粉的RS含量,例如表3中小麦、大米、玉米、蜡质玉米、马铃薯、甘薯、苦荞、高粱等淀粉的RS随着压力的增加逐渐增加,而这些淀粉的RDS随着压力的增加逐渐降低^[14~16,23,28]。其中,荞麦淀粉的RS增幅最高为466.7%^[14],玉米淀粉的RS增幅最低为11.2%^[23]。结果说明压力处理可以降低消化率,增加RS的含量。

再次,有研究发现,适当的压力处理可以产生最高的RS含量。例如,Shen等^[53]发现200 MPa处理

后高直链玉米淀粉的酶解效率最低,而100、600、800和1000 MPa处理均能提高淀粉的消化速率。另外,400 MPa处理后木薯淀粉的RS含量高于其他压力(0.1、200和600 MPa)处理组^[54]。糯米淀粉经200 MPa压力处理后的RS淀粉含量高于其他压力(0.1、300、400和500 MPa)处理组^[49]。

此外,延长高压处理的时间或适当提高(不高于糊化温度)高压处理的温度对RS含量无明显影响。以燕麦淀粉为例,在500 MPa下,随着处理时间从5 min增加到30 min,燕麦淀粉的RS、SDS和RDS没有显著变化^[38]。同样,将温度分别设置成40 °C和60 °C进行600 MPa的高压处理后,藜麦淀粉和小麦淀粉的RS含量也没有显著差异^[45]。

高压处理与其他改性方法联用可以提高RS的得率。例如,马铃薯淀粉经高压-湿热协同处理后,淀粉的RS值显著增加,且协同处理高于单一的高压或湿热处理^[55]。Lertwanawatana等^[54]发现,高压-退火-脱支协同处理后,木薯淀粉的RS含量可从2.4%提高到41.3%。

总之,高压处理可显著提高淀粉RS含量,这与高压处理可提升淀粉的回生速率具有密切关系。

5 热学特性

淀粉的热学特性中,To、Tp和Tc分别代表结晶熔融开始时、结晶熔融的峰值和结晶熔融结束时的温度。较高的To、Tp和Tc表明淀粉的晶体结构更致密,更难破坏。 ΔH 表示结晶结构转变所需的热,可根据DSC曲线的峰面积计算。 ΔH 值越高,表明淀粉的相对结晶度越高。

高压处理对淀粉热学特性的影响见表4,其中大

表3 高压处理对淀粉消化特性的影响

Table 3 Effects of high-pressure treatment on starch digestive properties

参考文献	淀粉品种	压强(MPa)	淀粉浓度(%)	时间(min)	干燥方法	主要发现
Hsiao等 ^[50]	豌豆	0.1~600	无数据	6	未提及	RS含量降低, SDS含量降低, RDS含量上升
Bajaj等 ^[23]	小麦	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Bajaj等 ^[23]	玉米	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Bajaj等 ^[23]	马铃薯	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Bajaj等 ^[23]	大米	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Bajaj等 ^[23]	甘薯	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Bajaj等 ^[23]	芸豆	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Bajaj等 ^[23]	蜡质玉米	0.1~600	30	30	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Jiang等 ^[49]	大米	200~500	无数据	15	未提及	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Hu等 ^[17]	蜡质小麦	0.1~600	10	30	干热	RS含量降低, SDS含量上升, RDS含量上升
Ahmed等 ^[47]	板栗	0.1~600	20	10	冻干	RS含量上升
Liu等 ^[14]	荞麦	0.1~600	20	20	冻干	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Liu等 ^[15]	苦荞	0.1~600	20	20	冻干	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Liu等 ^[28]	豌豆	0.1~600	15	25	干热	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Zeng等 ^[48]	蜡质大米	0.1~600	10	20	干热	RS含量降低, SDS含量上升, RDS含量上升
Deng等 ^[46]	大米	0.1~600	20	30	冻干	RS含量降低, SDS含量上升, RDS含量上升
Liu等 ^[16]	高粱	0.1~600	20	20	冻干	RS含量上升, SDS含量上升, RDS含量降低
Linsberger-Martin等 ^[45]	小麦	0.1~600	33.3	30	干热	RS含量上升
Linsberger-Martin等 ^[45]	苋菜	0.1~600	33.3	30	干热	RS含量降低
Linsberger-Martin等 ^[45]	藜麦	0.1~600	33.3	30	干热	RS含量上升

表 4 高压处理对淀粉热学特性的影响
Table 4 Effects of high-pressure treatment on starch thermal properties

参考文献	淀粉品种	压强(MPa)	主要发现
Li 等 ^[12]	小米	0.1~600	0.1~450 MPa 内 T_o 、 T_p 逐渐上升, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Kaur 等 ^[37]	芒果仁	0.1~600	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐上升, ΔH 逐渐降低
Liu 等 ^[31]	小麦	0.1~600	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐上升, ΔH 逐渐降低
Chen 等 ^[24]	甘薯	0.1~160	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, ΔH 逐渐降低
Ahmed 等 ^[5]	藜麦	0.1~600	0.1~450 MPa 内 T_o 、 T_p 逐渐降低, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 消失, ΔH 逐渐降低
Sandhu 等 ^[21]	荔枝仁	0.1~600	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, ΔH 逐渐降低
Bajaj 等 ^[23]	小麦	0.1~600	0.1~300 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Bajaj 等 ^[23]	大米	0.1~600	0.1~300 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Bajaj 等 ^[23]	玉米	0.1~600	0.1~300 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Bajaj 等 ^[23]	马铃薯	0.1~600	T_o 逐渐降低, ΔH 逐渐降低
Bajaj 等 ^[23]	甘薯	0.1~600	0.1~300 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Bajaj 等 ^[23]	蜡质玉米	0.1~600	0.1~300 MPa 内 T_o 、 T_p 逐渐降低, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Liu 等 ^[16]	高粱	0.1~600	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, ΔH 逐渐降低
Slominska 等 ^[13]	马铃薯	0.1~1000	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, ΔH 逐渐降低
Leite 等 ^[4]	豌豆	0.1~600	0.1~400 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 无变化, 500 MPa 后 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Hu 等 ^[17]	蜡质玉米	0.1~600	T_o 、 T_p 逐渐上升, ΔH 逐渐降低
Liu 等 ^[14]	荞麦	0.1~600	T_o 、 T_p 、 T_c 逐渐降低, ΔH 逐渐降低
Colussi 等 ^[55]	马铃薯	0.1~600	T_o 、 T_p 、 T_c 无规律变化, ΔH 无规律变化
Zhang 等 ^[20]	百合	0.1~600	0.1~500 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 无规律变化, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低
Zeng 等 ^[48]	蜡质大米	0.1~600	0.1~500 MPa 内 T_o 、 T_p 、 T_c 无规律变化, 600 MPa 时 T_o 、 T_p 、 T_c 消失, ΔH 逐渐降低

米、玉米、蜡质玉米、高粱、荞麦、藜麦、甘薯等淀粉的 T_o 、 T_p 和 T_c 均随压强的增加逐渐降低^[5,14,16~17,23~24]; 而芒果仁淀粉的 T_o 、 T_p 和 T_c 均随压强的增加略微上升^[37]。此外, 除马铃薯等耐高压的淀粉品种外, 绝大多数淀粉在 600 MPa 处理后发生部分或全部糊化, 导致 T_o 、 T_p 和 T_c 无法测得^[13,23]。此外, 不同亚种来源的淀粉也会表现出不同的热学特性, 例如 Bajaj 等^[23] 发现小麦淀粉的 T_o 、 T_p 和 T_c 在 0.1~600 MPa 范围内随着压力的增加而逐渐降低。而 Liu 等^[31] 发现小麦淀粉中的 T_o 、 T_p 和 T_c 呈逐渐上升的趋势。同样, 马铃薯淀粉的 T_o 、 T_p 和 T_c 在不同的研究中也表现出不同的趋势^[13,23,54]。

ΔH 方面, 在大多数研究中, 随着压力的增加淀粉的 ΔH 逐渐降低, 说明高压处理可以破坏淀粉的结晶结构。特别是当压力达到 600 MPa 时, DSC 曲线的峰值几乎消失。研究表明, 峰值(ΔH)的消失通常出现在高压处理 20 min 后^[38], 且处理时淀粉悬浮液浓度越低热焓值消失的越快^[39]。

此外, 由表 4 中可以看出, 在一些研究中 T_o 、 T_p 或 ΔH 表现出较大的差异。例如, 在 Liu 等^[31] 的研究中小麦淀粉的 T_o 范围为 56.1~57.8 °C, 而在 Bajaj 等^[23] 的研究中, 小麦淀粉的 T_o 范围为 68.2~69.6 °C。在 Bajaj 等^[23] 的研究中, 马铃薯淀粉的 ΔH 值在 10.3~14.9 J/g 之间, 而在 Colussi 等^[18] 的研究中, 马铃薯淀粉的 ΔH 在 15.59~16.10 J/g 之间。一方面, 这可能是淀粉品种的差异造成的; 另一方面, 在高压处理后的干燥过程中, 淀粉会立即回生, 而淀粉的回生会导致 T_o 、 T_p 、 T_c 的变化和 ΔH 的升高^[17]。这可能是不同研究中 T_o 、 T_p 、 T_c 或 ΔH 表现出较大差异

的重要原因。

6 流变特性

淀粉的流变学分析一般包括以下四种类型: 应变扫描、动态粘弹性、稳态流动和黏温曲线^[56]。常见分析指标包括 G' (储能模量)、 G'' (损耗模量)、 K (稠度系数)、表观黏度、屈服应力、流动性指数等。其中 G' 表示淀粉凝胶弹性变形阻力; G'' 可表示淀粉凝胶粘性的大小; K 值反映淀粉凝胶的流动阻力; 流动性指数表示淀粉凝胶的假塑性程度; 屈服应力反映淀粉凝胶的抗剪切强度。

表 5 中总结了高压处理对淀粉流变特性影响的研究进展^[57~62]。第一, 在大多数研究中, 处理压力越高, 淀粉的 G' 和 G'' 值越大^[21,36~37,47]。然而, Guo 等^[40] 和 Li 等^[59] 发现, 600 MPa 处理后的莲子淀粉和玉米淀粉的 G' 和 G'' 却显著降低。第二, 高压处理增强了淀粉的表观黏度, 并且处理压力越大表观黏度越大^[40,47,57~58]。第三, 随着压力的增加淀粉的屈服应力逐渐增加, 表明高压处理提高了淀粉凝胶的抗剪切强度^[37,40,57~58]。第四, 一些研究发现, 随着压力的增加淀粉的流动性指数逐渐降低。然而 Kaur 等^[37]、Guo 等^[40] 和 Li 等^[59] 发现, 淀粉的流动性指数随着压力的增加而逐渐增加。此外, Jiang 等^[57] 发现, 绿豆淀粉的流动性指数随压力的变化没有表现出明显的趋势。第五, 大多数研究发现, 淀粉的稠度系数随着压力的增大而逐渐增大^[37,40,57], 这说明高压处理使淀粉分子间作用增强。第六, 黏度-温度曲线分析方面, 研究发现在 0.1~450 MPa 压力范围内, 淀粉的峰值黏度随着压力的增加而逐渐增大。而淀粉的初始黏度在不同压力下没有表现出明显的差异^[5]。此外, 在

表 5 高压处理对淀粉流变特性的影响

Table 5 Effects of high-pressure treatment on starch rheological properties

参考文献	淀粉品种	压强(MPa)	主要发现
Guo 等 ^[40]	莲子	0.1~600	0.1~500 MPa内G'和G"逐渐增大, 600 MPa时显著降低; 表观黏度、屈服应力, K值逐渐增大; n值逐渐降低
Kaur 等 ^[37]	芒果仁	0.1~600	G'、G"、K值、屈服应力逐渐增大; n值逐渐降低
Ahmed 等 ^[36]	扁豆	0.1~600	G'逐渐增大
Li 等 ^[59]	藜麦	0.1~600	G'、G"、n值逐渐增大, K值逐渐降低
Li 等 ^[59]	玉米	0.1~600	0.1~500 MPa内G'和G"逐渐增大, 600 MPa时显著降低; n值和K值随压力变化无明显趋势
Ahmed 等 ^[47]	板栗	0.1~600	G'、G"、表观黏度逐渐增大
Jiang 等 ^[57]	大米	0.1~600	G'、G"、表观黏度、屈服应力逐渐增大
Jiang 等 ^[57]	绿豆	0.1~600	G'、G"、屈服应力、K值逐渐增大; n值随压力变化无明显趋势; 在0.1~480 MPa内表观黏度逐渐降低, 但600 MPa时显著上升
Larrea-Wachtendorff 等 ^[29]	马铃薯	600	相同压强下, 温度越高G'、G"、表观黏度越高; 600 MPa高压处理后马铃薯淀粉的G'、G"、表观黏度高于90 °C高温处理组
Larrea-Wachtendorff 等 ^[60]	大米	600	相同压强下, 在5~20 min内, 处理时间越长大米淀粉G'、G"值越大, 但均低于80 °C热处理5 min组
Larrea-Wachtendorff 等 ^[60]	玉米	600	相同压强下, 在5~20 min内, 处理时间越长大米淀粉G'、G"值越大, 但均低于80 °C热处理5 min组

600 MPa 处理后, 扁豆淀粉和藜麦淀粉都表现出特殊的黏度-温度曲线, 明显不同于其他压力处理组, 这可能是由于淀粉在 600 MPa 的压力下已被糊化^[5,36]。

除了淀粉品种的差异外, 淀粉的流变学特性与糊化度具有密切关系。通常情况下, 分析高压对淀粉流变学特性影响的步骤为: 高压处理, 预糊化热处理, 流变学分析。而在很多研究中, 不同研究者采用的预糊化条件并不完全相同。如在 Kaur 等^[37]的研究中, 芒果核淀粉在 85 °C 的水浴中预糊化 3 min。而在 Jiang 等^[58]的研究中, 大米淀粉在 95 °C 下以 4 °C/s 的加热速率预糊化。在 Li 等^[59]的研究中, 玉米淀粉在 90 °C 下预糊化。因此, 这导致了很多相近研究的结果并不能很好的进行类比, 这也是上述不同研究中流变学特性结果出现不同趋势的重要原因。

总之, 在淀粉完全糊化之前, 淀粉的流变学特性主要由颗粒膨胀度决定, 膨胀度越高或淀粉悬浮液浓度越高, 淀粉抗剪切能力越强。高压处理可以显著提高淀粉颗粒的膨胀度, 这是高压处理影响淀粉流变特性的重要原因之一。在淀粉完全糊化颗粒完全崩解后, 淀粉的流变学特性主要由淀粉分子结构以及分子间的相互作用主导。研究表明, 高压处理可以略微降低淀粉平均分子量并破坏淀粉分子内氢键^[8], 这是高压处理改变淀粉流变学特性的关键。

7 结论与展望

高压处理是一种新型的淀粉物理改性方式。本文系统综述了高压处理对淀粉的结晶结构、糊化、回生、消化、热学、流变特性的影响。高压处理可降低淀粉相对结晶度, 并使 A 型或 C 型结晶转变为 B 型结晶。高压处理对淀粉结晶结构的破坏主要是通过破坏双螺旋的规则排列来实现的, 而不是直接破坏双螺旋结构。高压处理可提高淀粉的 RS 含量、表观黏度、屈服应力、储能模量和损耗模量。高压处理对不同淀粉糊化、热性能、流动性指数和稠度系数有不同的影响趋势。

目前, R3 型抗性淀粉(回生型)的风味和质构性

较差是亟待解决的问题。相比于常规热工艺, 通过高压制备的淀粉凝胶具有较低的硬度、较高的水分含量, 即具有更好的质地和风味。因此, 高压处理将在未来 RS 的生产中发挥重要作用。

此外, 相比于常规热处理, 高压处理不易造成淀粉糖苷键的断裂, 这使得高压制备的凝胶在韧性和强度方面更有优势, 即高压处理在淀粉材料领域的应用中也将发挥重要作用。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- HU C, XIONG Z Y, XIONG H G, et al. Effects of dynamic high-pressure microfluidization treatment on the functional and structural properties of potato protein isolate and its complex with chitosan[J]. *Food Research International*, 2021, 140: 109868.
- BERTOFT E. On the building block and backbone concepts of amylopectin structure[J]. *Cereal Chemistry*, 2013, 90: 294–311.
- GUO Z B, LIU W T, ZENG S X, et al. Effect of ultra high pressure processing on the particle characteristics of lotus-seed starch[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2013, 32(4): 525–532.
- LEITE T S, DE JESUE A L T, SCHMIELE M, et al. High pressure processing (HPP) of pea starch: Effect on the gelatinization properties[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 76: 361–369.
- AHMED J, THOMAS L, ARFAT Y A, et al. Rheological, structural and functional properties of high-pressure treated quinoa starch in dispersions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197: 649–657.
- SZWENGIEL A, LEWANDOWICZ G, GORECKI A R, et al. The effect of high hydrostatic pressure treatment on the molecular structure of starches with different amylose content[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 51–58.
- CHEN Z G, ZHANG H H, WADE K, et al. The analysis of the effects of high hydrostatic pressure (HHP) on amylose molecular conformation at atomic level based on molecular dynamics simulation[J]. *Food Chemistry*, 2020, 327: 127047.

- [8] CHEN Z G, HUANG J R, PU H Y, et al. The effects of HHP (high hydrostatic pressure) on the interchain interaction and the conformation of amylopectin and double amylose molecules[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 91–102.
- [9] LI W H, ZHANG F S, LIU P L, et al. Effect of high hydrostatic pressure on physicochemical, thermal and morphological properties of mung bean (*Vigna radiata* L.) starch[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 103: 388–393.
- [10] LI W H, BAI Y F, SALEH A S M, et al. Effect of high hydrostatic pressure on physicochemical and structural properties of rice starch[J]. Food Bioprocess Technologies, 2012, 5: 2233–2241.
- [11] LI W H, TIAN X L, LIU L P, et al. High pressure induced gelatinization of red adzuki bean starch and its effects on starch physicochemical and structural properties[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45: 132–139.
- [12] LI W H, GAO J X, AHMED S M S, et al. The modifications in physicochemical and functional properties of proso millet starch after ultra-high pressure (UHP) process[J]. Starch/Stärk, 2018, 70: 1700235.
- [13] SLOMINSKA L, ZIELONKA R, JAROSLAWSKI L, et al. High pressure impact on changes in potato starch granules[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2015, 17: 65–73.
- [14] LIU H, WANG L J, CAO R, et al. *In vitro* digestibility and changes in physicochemical and structural properties of common buckwheat starch affected by high hydrostatic pressure[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 144: 1–8.
- [15] LIU H, GUO X D, LI Y L, et al. *In vitro* digestibility and changes in physicochemical and textural properties of tartary buckwheat starch under high hydrostatic pressure[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 189: 64–71.
- [16] LIU H, FAN H H, CAO R, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of sorghum starch altered by high hydrostatic pressure[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 753–760.
- [17] HU X P, ZHANG B, JIN Z Y, et al. Effect of high hydrostatic pressure and retrogradation treatments on structural and physicochemical properties of waxy wheat starch[J]. Food Chemistry, 2017, 232: 560–565.
- [18] COLUSSI R, KAUR L, ZAVAREZE E D R, et al. High pressure processing and retrogradation of potato starch: Influence on functional properties and gastro-small intestinal digestion *in vitro* [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 131–137.
- [19] ZHANG K L, MA X Y, DAI Y Y, et al. Effects of high hydrostatic pressure on structures, properties of starch, and quality of cationic starch[J]. Cereal Chemistry, 2019, 96: 338–348.
- [20] ZHANG D L, XU H S, JIANG B, et al. Effects of ultra-high pressure on the morphological and physicochemical properties of lily starch[J]. Food Science and Nutrition, 2021, 9: 952–962.
- [21] SANDHU K S, KAUR M, PUNIA S, et al. Rheological, thermal, and structural properties of high-pressure treated litchi (*Litchi chinensis*) kernel starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 175: 229–334.
- [22] ALMEIDA R L J, SANTOS N C, FEITOZA J V F, et al. Evaluation of the technological properties of rice starch modified by high hydrostatic pressure (HHP)[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2022, 83: 103241.
- [23] BAJAJ R, SINGH N, GHUMMAN A, et al. Effect of high pressure treatment on structural, functional, and *in-vitro* digestibility of starches from tubers, cereals, and beans[J]. Starch-Starke, 2021, 74: 2100096.
- [24] CHEN L, DAI Y, HOU H, et al. Effect of high pressure microfluidization on the morphology, structure and rheology of sweet potato starch[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 115: 106606.
- [25] CHEN Z G, ZHONG H X, HUANG J R, et al. The effects of temperature on starch molecular conformation and hydrogen bonding[J]. Starch/Stärk, 2023, 75: 2100288.
- [26] LI W H, TIAN X L, WANG P, et al. Recrystallization characteristics of high hydrostatic pressure gelatinized normal and waxy corn starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 83: 171–177.
- [27] CAPPA C, LUCISANO M, BARBOSA-CANOVAS G V, et al. Physical and structural changes induced by high pressure on corn starch, rice flour and waxy rice flour[J]. Food Research International, 2016, 85: 95–103.
- [28] LIU M, WU N N, YU G P, et al. Physicochemical, structural properties and *in vitro* digestibility of pea starch treated with high hydrostatic pressure[J]. Starch/Stärk, 2018, 70: 1700082.
- [29] LARREA-WACHTENDORFF D, TABILO-MUNIZAGA G, FERRARI G. Potato starch hydrogels produced by high hydrostatic pressure (HHP): A first approach[J]. Polymers, 2019, 11: 1673.
- [30] DOONA C J, FEEHERRY F E, BAIK M. Water dynamics and retrogradation of ultrahigh pressurized wheat starch[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2006, 54: 6719–6724.
- [31] LIU Y, CHAO C, YU J L, et al. New insights into starch gelatinization by high pressure: Comparison with heat-gelatinization[J]. Food Chemistry, 2020, 318: 126493.
- [32] BERTOFT E, GEORGE A A, SHEN X Y, et al. Small differences in amylopectin fine structure may explain large functional differences of starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140: 113–121.
- [33] CHEN Z G, HUANG J R, PU H Y, et al. Analysis of the complexation process between starch molecules and trilinolenin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 44–49.
- [34] YANG Z, SWEDLUND P, HEMAR Y, et al. Effect of high hydrostatic pressure on the supramolecular structure of corn starch with different amylose contents[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85: 604–614.
- [35] PU H Y, CHEN L, LI L, et al. Multi-scale structural and digestion resistibility changes of high-amylose corn starch after hydrothermal-pressure treatment at different gelatinizing temperatures[J]. Food Research International, 2013, 53: 456–463.
- [36] AHMED J, THOMAS L, TAHER A, et al. Impact of high pressure treatment on functional, rheological, pasting, and structural properties of lentil starch dispersions[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 152: 639–647.
- [37] KAUR M, PUNIA S, SANDHU K S, et al. Impact of high pressure processing on the rheological, thermal and morphological characteristics of mango kernel starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140: 13109–13155.
- [38] ZHANG J, ZHANG M L, BAI X, et al. The impact of high hydrostatic pressure treatment time on the structure, gelatinization and thermal properties and *in vitro* digestibility of oat starch[J]. Grain & Oil Science and Technology, 2022, 5: 1–12.
- [39] KAWAI K, FUKAMI K, YAMAMOTO K. Effect of temperature on gelatinization and retrogradation in high hydrostatic pressure treatment of potato starch-water mixtures[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87: 314–321.

- [40] GUO Z B, ZENG S X, ZHANG Y, et al. The effects of ultra-high pressure on the structural, rheological and retrogradation properties of lotus seed starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 44: 285–291.
- [41] YANG Z, SWEDDLUND P, GU Q F, et al. Retrogradation of maize starch after high hydrostatic pressure gelation: effect of amylose content and depressurization rate[J]. *PLoS One*, 2016, 11: 156061.
- [42] KIM S, YANG S Y, CHUN H H, et al. High hydrostatic pressure processing for the preparation of buckwheat and tapioca starch films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 71–76.
- [43] OKUR I, SEZER P, OZTOP M H, et al. Recent advances in gelatinization and retrogradation of starch by high hydrostatic pressure[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2021, 56: 4367–4375.
- [44] CASTRO L M G, ALEXANDRE E M C, SARAIVA J A, et al. Impact of high pressure on starch properties: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 106: 105877.
- [45] LINSBERGER-MARTIN G, LUKASCH B, BERGHOFER E. Effects of high hydrostatic pressure on the RS content of amaranth, quinoa and wheat starch[J]. *Starch/Stärk*, 2012, 64: 157–165.
- [46] DENG Y, JIN Y F, LUO Y L, et al. Impact of continuous or cycle high hydrostatic pressure on the ultrastructure and digestibility of rice starch granules[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 60: 302–310.
- [47] AHMED J, AL-ATTAR H. Structural properties of high pressure treated chestnut flour dispersions[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20: 766–778.
- [48] ZENG F, LI T, GAO Q Y, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of high hydrostatic pressure treated waxy rice starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 1030–1038.
- [49] JIANG W, ZHU M, LI Y, et al. Research on the digestibility of glutinous rice starch based on high hydrostatic pressure technology[J]. *Earth and Environmental Science*, 2019, 295: 042096.
- [50] HSIAO Y T, WANG C Y. Microbial shelf-life, starch physicochemical properties, and *in vitro* digestibility of pigeon pea milk altered by high pressure processing[J]. *Molecules*, 2020, 25: 2516.
- [51] PAPATHANASIOU M M, REINEKE E, GOGOU E, et al. Impact of high pressure treatment on the available glucose content of various starch types: A case study on wheat, tapioca, potato, corn, waxy corn and resistant starch (RS3)[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2015, 30: 24–30.
- [52] ZHOU Z K, REN X C, WANG F, et al. High pressure processing manipulated buckwheat antioxidant activity, anti-adipogenic properties and starch digestibility[J]. *Journal of Cereal Science*, 2015, 66: 31–36.
- [53] SHEN X Y, SHANG W T, STRAPPE P, et al. Manipulation of the internal structure of high amylose maize starch by high pressure treatment and its diverse influence on digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 40–48.
- [54] LERTWANAWATANA P, FRAZIER R A, NIRANJAN K. High pressure intensification of cassava resistant starch (RS3) yields[J]. *Food Chemistry*, 2015, 181: 85–93.
- [55] COLUSSI R, KRINGEL D, KAUR L, et al. Dual modification of potato starch: Effects of heat-moisture and high pressure treatments on starch structure and functionalities[J]. *Food Chemistry*, 2020, 318: 126475.
- [56] MIRZABABAEE S M, OZMEN D, HESARINEJAD M A, et al. A study on the structural, physicochemical, rheological and thermal properties of high hydrostatic pressurized pearl millet starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 223: 511–523.
- [57] JIANG B, LI W H, HU X S, et al. Rheology of mung bean starch treated by high hydrostatic pressure[J]. *International Journal of Food Properties*, 2015, 18: 81–92.
- [58] JIANG B, LI W H, SHEN Q, et al. Effects of high hydrostatic pressure on rheological properties of rice starch[J]. *International Journal of Food Properties*, 2016, 18: 1334–1344.
- [59] LI G T, ZHU F. Effect of high pressure on rheological and thermal properties of quinoa and maize starches[J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 380–386.
- [60] LARREA-WACHTENDORFF D, SOUSA I, FERRARI G. Effects of processing conditions and glycerol concentration on rheological and texture properties of starch-based hydrogels produced by high pressure processing (HPP)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 159: 590–597.
- [61] LARREA-WACHTENDORFF D, SOUSA I, FERRARI G. Starch based hydrogels produced by high-pressure processing (HPP): Effect of the starch source and processing time[J]. *Food Engineering Reviews*, 2021, 13: 622–633.
- [62] RAHMAN M H R, ZHANG M, SUN H N, et al. Comparative study of thermo-mechanical, rheological, and structural properties of gluten-free model doughs from high hydrostatic pressure treated maize, potato, and sweet potato starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 204: 725–733.