

高静压对淀粉结构及糊化性质的影响^{*}

刘培玲^{1,2}, 张甫生¹, 白云飞¹, 胡小松¹, 沈 群¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院食品非热加工实验室,
农业部果蔬加工开放重点实验室, 果蔬加工教育部工程研究中心, 北京 100083;
2. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古呼和浩特 010051)

摘要:综述了高静压对淀粉的影响。阐述了高静压的定义及其原理,与高静压的作用直接相关的淀粉结构及其性质。根据文献资料报道对25种以上淀粉的研究表明,高静压不仅对淀粉结构影响明显,包括微观结构、宏观颗粒形态,而且对淀粉糊化过程及性质也有较大的影响。施加的压力、淀粉的种类、处理温度、溶液浓度不同,对淀粉的结构和糊化影响也显著不同。大量的研究表明,高静压对淀粉的处理是有潜力的非热物理变性的手段,通过利用不同的高静压处理手段,得到不同品质的高静压淀粉产品,使淀粉在不同的领域中发挥更大的作用。

关键词:高静压;淀粉;糊化;变性

中图分类号:O521.9;TS205.9

文献标识码:A

1 高静压概述

1.1 高静压技术的概念

高静压(High Hydrostatic Pressure, HHP)技术是指在室温或温和条件下利用100~2 000 MPa的压力处理,达到杀菌或加工食物原料的目的。在HHP处理下,食品向自身体积减小的方向变化,即在生物体高分子的立体结构中发生氢键结合、离子结合、疏水结合,其结果不仅会影响生物细胞的形态,还能改变生物高分子立体结构,引起蛋白质、酶等失活,从而成为非热杀菌的手段之一^[1-2];HHP对维生素、色素和风味物质等低分子化合物的共价键无明显影响,可用来改善食品的组织结构或生成新型食品。HHP技术能够在不加热或者不添加化学防腐剂的条件下,保证食品的安全,能显著延长食品的冷藏货架期,用其加工的产品质量是传统加工产品所无法媲美的,为生产高附加值的产品提供了很好的技术手段^[2-4]。

1.2 HHP技术的发展

早在1899年,Hite将原奶在室温下经600 MPa处理1 h,其贮藏期能够延长4 d^[5]。Bridgman因发现在静水压下蛋白质发生变性、凝固而获得了1946年的诺贝尔物理奖。直到1990年有关HHP技术、理论和装备的研究才有突破与发展。日本首先实现了HHP技术在果汁、沙拉酱、果酱、海鲜、果冻等食品的商业化应用^[6]。2000年,日本越後制菓成功地推出了采用HHP技术加工的方便米饭,不仅方便、口感好,且充分地保留了米饭原有的营养成分,成为目前日本最热销的超高压食品。在海鲜类产

^{*} 收稿日期:2009-12-15;修回日期:2010-03-04

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划课题(2006BAD05A02);国家863计划(2007AA100405);国家自然科学基金(30771511);北京市自然科学基金(6062015);博士点基金(20060019016)

作者简介:刘培玲(1980—),女,博士研究生,主要从事高静水压对淀粉的影响研究。E-mail:liupeiling1023@cau.edu.cn

通讯作者:胡小松(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事高静水压对食品品质的影响,农产品加工理论与技术、食品安全理论与技术、果蔬加工关键技术与产业化、农业与食品产业发展战略等方面的研究。E-mail:huxiaos@263.net

品的加工中,HHP技术在便于脱壳的同时,还能改善产品品质并延长货架期。同时,欧洲和北美的大学、公司和研究机构也相继加快了对HHP技术的研究^[7-8]。目前,HHP加工的果蔬制品和肉制品在一些发达国家已经达到商业化生产的水平,如鳄梨、草莓、苹果、猕猴桃酱类制品^[9]。据不完全统计,目前全球HHP加工的食品超过13万吨(NC Hyperbaric,不包括亚洲数据)。

1.3 高静压设备

HHP设备主要是间歇式设备,按批次加工方式进行。食品包装后放入处理釜中,处理釜充满水或者其它加压介质。半连续式的HHP设备适用于可用泵抽送的食品。直接将食品泵入处理釜,卸压后产品泵入无菌罐进行包装^[10]。由于油在食品加工中容易造成污染且不易清洗,因而食品加工中的HHP设备主要以水作为传压介质。

目前国际上供应商业化HHP设备的公司主要有美国Avure Technologies公司、西班牙NCHyperbaric公司、法国Alstom公司、美国Elmhurst Research, Inc公司、日本Kobelco公司、荷兰Stork Food&Dairy Systems B. V.公司、瑞典ABB公司和德国Uhde等。HHP设备的结构包括卧式和立式两种。我国HHP设备的研究起步较晚,目前具备HHP设备生产能力的公司主要有内蒙古包头科发高压科技有限责任公司和天津市华泰森森生物工程技术有限公司。图1显示投入到不同产品商业化生

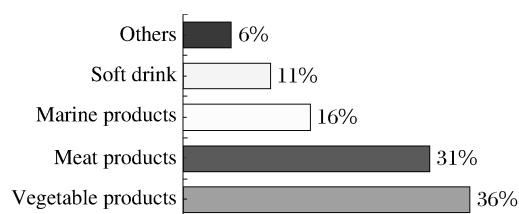


图1 HHP设备用于不同产品商业化生产的比例^[9]

Fig. 1 Percentage of HHP equipments in commercialized products^[9]

产的HHP设备占HHP总设备数的比例,其中80%的设备是在2000年以后安装的,表明HHP技术在食品加工中的应用开始迅猛发展。用于蔬菜和肉制品加工的HHP设备最多,分别占总设备数的36%和31%^[11]。截至2008年,共有124台,其中美洲71台、欧洲26台、亚洲22台(不包括中国)以及大洋洲5台。

HHP设备的核心技术是处理釜和增压器。针对食品加工商对HHP设备的处理量和生产量的要求,制造商已经实现一个加压泵为多个处理釜加压^[11]。多处理釜的设计能够提高HHP处理的效率,降低成本。当一个处理釜在保压时,另一个处理釜可以通过同一个加压泵进行加压^[12]。西班牙NC Hyper-baric公司生产的大型设备处理釜容积可达420 L,最高处理压力600 MPa;Avure公司的设备最大体积可达687 L,处理压力为300 MPa。根据商业化HHP设备的容积、自动化程度,其售价在35万元到1750万元不等。将操作成本和设备折旧费包括在内,HHP处理食品的成本大概是0.27~0.68元每千克,比热处理的成本略高,但相差不大^[11]。随着HHP设备生产效率的逐渐提高,其价格也会随之降低。优质的HHP产品必将吸引更多的消费者。

2 淀粉的物态性质

2.1 结晶性和非晶性

淀粉以颗粒状态存在,由链淀粉和支淀粉构成,不同的淀粉其链支比例不同。链淀粉形成双螺旋结构,在淀粉颗粒的中心,分子链较长的链淀粉可与支淀粉的外链结合形成双螺旋结构^[13]。淀粉颗粒包含结晶区域与非结晶区域两部分,链淀粉和支淀粉的有序排列形成淀粉的结晶结构。采用X射线衍射分析,结晶区是呈现尖峰特征的,而非晶区呈现弥散衍射特征^[14]。

天然的淀粉颗粒主要产生3种类型的各具特色的X射线衍射图谱,谷类淀粉为A型;块茎、果实淀粉为B型;某些根和种子属于C型^[15]。A型分别在0.58、0.52和0.38 nm处有3个强峰,B型在1.58~1.60 nm有一个强峰,在0.59 nm有一个较宽的中强峰,在0.52 nm有一个强峰,在0.4和0.37 nm有一个中等强度的重叠峰。C型基本上与A型相同,唯一不同的是在1.60 nm处有一个中强

峰,此峰依赖于水分的存在,如果是在干燥或部分干燥的样品中,此峰也可能消失。C型在某些特殊或预定的条件下,可由A型或B型转化而来,具有足够的转化自由度。这些类型的另一个特征是具有宽广的模糊的背景散射线,这些散射线反映了淀粉颗粒的非晶性质。另外存在一种水合V型淀粉,是直链淀粉形成络合物的典型X射线衍射图谱,衍射峰出现在1.2、0.68和0.44 nm^[16]。1984年Inouchi发现某些遗传培育的淀粉显示出A+V、B+V和C+V类型,这类淀粉是从某些遗传培育的淀粉中得到的^[17]。

大量的研究工作已经证明,淀粉颗粒是多晶体系,结晶结构占淀粉颗粒的15%~45%。淀粉颗粒内存在着两种组分不同的结晶结构,在X射线衍射曲线上对应着不同的衍射峰即链晶峰和水晶峰,预糊化淀粉并非是无定型结构,而是含有大量的亚微晶结构^[18-21]。随着对淀粉结晶结构研究的深入,人们发现了淀粉在许多处理手段下都具有非晶化现象^[22-24]。例如化学交联改性,超高压,溶剂法,微波法等^[25-27]。

2.2 糊化性

淀粉不溶于冷水,将淀粉混于冷水中,搅拌得到不透明的淀粉乳。将淀粉乳加热,淀粉颗粒吸水膨胀,发生在颗粒无定型区域,结晶束具有弹性,仍能保持颗粒结构。随着温度的上升,吸收水分更多,体积膨胀更大,当达到一定温度时,高度膨胀的淀粉颗粒间相互接触,变成半透明的黏稠糊状。这个由淀粉乳变成淀粉糊的过程称之为糊化^[28],而对应的这一过程的温度范围称为糊化温度。对于没有热处理的手段,糊化的定义就要作一定的更改,Hermansson于1996提出糊化实际上是颗粒内部由有序状态转变为无序状态的过程^[29]。

尽管对于糊化机理还不是很清晰,但是淀粉糊化被普遍认为是,通过水合的作用使淀粉的双螺旋结构解旋,使水合的无定形区域发生玻璃化转变直到结晶区破裂。糊化最先开始于在某一温度,无定形区域先吸水膨胀,发生玻璃态转变,分子活动,进而引起结晶区域的分子松动,导致双螺旋解旋,结晶区域吸水,整个颗粒膨胀。因此,糊化的开始温度反映了无定形区域的玻璃态转变温度,破坏结晶区还需要更高的温度^[30],而且晶体周围的无定形结构直接影响晶体融化的开始温度^[31],糊化过程的焓值实际体现了结晶结构融化所需要的能量^[32]。

3 HHP处理淀粉的研究进展

自1982年第一篇关于超高压处理淀粉的论文发表以来,至今已经有20多种淀粉被HHP处理过,包括A型的小麦、大麦、燕麦、黑麦、玉米、黏玉米、稻米、黏稻米、花生、苋菜红、高粱淀粉;B型的马铃薯、木薯淀粉等;C型美人蕉、豌豆、木薯、小扁豆、绿豆、莲、巴巴苏仁、板栗淀粉等^[22-33]。

HHP处理对于淀粉的理化特性如晶体结构、糊化特性、质构特性等都有不同程度的影响^[34-35]。其主要原因是HHP能使淀粉分子的长链断裂,分子结构改变。压力作为一种能量传递给水分子和淀粉分子,首先在淀粉颗粒无定型区与水结合,使淀粉颗粒膨胀及结晶区变形,并导致结晶区与水接近程度提高,最终使淀粉颗粒结构完全破坏^[36-37]。

3.1 HHP对淀粉结构的影响

3.1.1 HHP对淀粉颗粒结构的影响

不同种类的淀粉,高压处理后的颗粒形态变化显著不同。一般来讲,高压会改变颗粒表面的形态或使得颗粒表面粗糙。热处理使淀粉颗粒膨胀并破裂,但HHP处理的淀粉颗粒大多只膨胀不破裂,且仅有少量的直链淀粉释放,这可能一方面由于HHP处理的淀粉受压力限制难以膨胀^[38-39];另一方面,淀粉中的脂类物质、蛋白质和直链淀粉具有抑制膨胀的作用,颗粒外层直链淀粉和脂质的复合物越多,则颗粒越不容易膨胀,直链淀粉越难以渗出^[40-41]。即使达到一定的压力,颗粒临近破坏时,内部最先形成完全的无定形结构。但是并非所有的淀粉都符合上述规律,当压力增高时,黏玉米和木薯淀粉颗粒不仅

平均粒度发生很明显增大,而且形状也有较大改变,与热糊化表现出的高黏度、高溶解性的糊特性十分相似。因此我们认为,随着压力的上升,高压对淀粉颗粒的影响机制可以划分为3个阶段:第一阶段,有一定的压力,能够抑制淀粉颗粒膨胀,不但无法破坏淀粉内部的链支结构,反而使链淀粉的有序排列程度增加,即结晶度增加,压力的作用可能使淀粉颗粒粒径减小;第二阶段,压力破坏了淀粉的链支结构,但外层直链淀粉和脂质的复合结构仍然保持完好,内部结晶结构消失,短直链淀粉少量渗出,水分适度进入,此阶段是非晶颗粒态淀粉的形成阶段;第三阶段,压力不仅能够破坏淀粉颗粒内部的链支结构,也能够破坏颗粒表面的复合物层,水分的进入和直链淀粉的溶出非常剧烈,颗粒在此阶段完全崩解,破裂。不同类型的淀粉,其各个阶段的临界压力也必然不同,以上3个阶段的假说仍然需要进一步的试验论证。

3.1.2 HHP 对不同类型淀粉的影响

A、B、C 3 种类型淀粉对 HHP 的耐受性明显不同,且可以发生相互转变。A 型淀粉最不耐高压,如小麦淀粉在压力达到 300 MPa 就开始糊化;B 型淀粉最耐高压,如马铃薯淀粉在 600 MPa 的压力下作用 1 h 都没有明显的变化,而要求压力达到 800~900 MPa 才开始糊化。C 型淀粉的耐压性介于 A 型和 B 型之间^[22]。通过 X 射线衍射分析,在 690 MPa 处理 1 h 后,发现 A 型淀粉可变为 B 型^[38]。分子内部的水分含量也至关重要,在 B 型淀粉分子中有 36 个水分子,而在 A 型淀粉中仅有 8 个水分子。

淀粉链支比是影响淀粉在高压下糊化程度的一个重要因素,直链淀粉含量越高,越不容易糊化^[39]。例如 Hylon VII 的链淀粉含量为 70%,黏玉米淀粉的链淀粉含量几乎为零,采用 650 MPa/9 min 处理 30% 的两种淀粉溶液,Hylon VII 的糊化率仅为 10.8%,而黏玉米的颗粒不完整率达到 85.9%,并形成糊胶结构,两者的混合物黏玉米比例愈高,糊化度愈高^[42]。高支链含量的淀粉比高直连淀粉更容易糊化产生自由基,例如黏玉米淀粉比尼龙 VII 产生更多的自由基。但当控制一定的高静压处理条件,自由基的含量明显减少^[43]。A 型淀粉有糊化过程释放自由基的反应。但是不能确定所有的淀粉都有此现象,今后应该在此方面继续深入研究。

3.2 HHP 对淀粉糊的影响

根据上述对于糊化的定义,我们可以这样理解 HHP 处理的淀粉,较低的糊化温度实际上是无定形区的玻璃化转变温度,而较低的糊化焓值说明结晶结构融化所需能量较低。高压糊化和热糊化不同,高压下颗粒限制性膨胀^[22,39],糊化程度主要依赖于淀粉的类型及其工艺条件:如静水压力、淀粉浓度、处理温度、保压时间及溶剂作用等^[22,44,45]。

3.2.1 处理压力对 HHP 糊化的影响

不同的淀粉耐受压力的程度不同,但是只要控制一定的压力,高压可以使淀粉水溶液糊化^[46],大麦糊化所得到的糊性质和小麦,玉米淀粉相似,是典型的 A 型不耐高压的品种。其糊化的压力范围为:在 300 MPa 时糊化开始,600 MPa 糊化完成^[47]。由于黏玉米淀粉几乎全部是支链淀粉,高压最容易破坏支链结构使颗粒解体;而高直链淀粉在 900 MPa 都不会改变其颗粒形态^[34]。只要压力足够高,即使温度在 0℃ 以下,任何淀粉内部的结构都将崩解,由有序到无序^[37]。

淀粉在不同压力范围内的性质变化趋势不同,在 HHP 处理的开始阶段,由于高压对于淀粉颗粒内部链支淀粉的排列有加强作用,从而更有利于结晶结构的形成,颗粒的结构变致密,所以压力在 150 MPa 以下,随压力升高糊化温度升高;压力在 150~250 MPa,糊化温度基本不变化;压力在 250 MPa,水的进入使无定形结构的塑性增强,同时分子断裂形成一些淀粉小分子的片段、也增强了无定形结构的塑形,使得无定形结构的玻璃化转变温度降低,糊化温度随压力升高而降低,降低的程度与压力不成线性关系,而是压力越高糊化温度降低越多;超过 400~450 MPa 处理后的淀粉糊化温度低于原淀粉的糊化温度^[48-49]。例如,采用 150 MPa 以下的 HPP 处理 10% 的小麦淀粉,淀粉的糊化温度均上升,由 64.8℃ 上升到 67.3℃;采用 150~250 MPa 时,糊化温度保持不变;高于 250 MPa 处理,糊化温度会逐渐下降,450 MPa 处理后小麦淀粉的糊化温度变为 62.8℃^[49]。

然而,DSC 图谱无法区分玻璃态转变温度和淀粉结晶结构融化的温度,淀粉的无定形结构的玻璃态转变温度还是无法确定。偏光十字和 X 射线衍射分析手段证明,结晶区融化所需能量的降低,部分原因是压力导致一部分晶体结构融化,另一种可能是压力导致结晶结构发生改变。因此,淀粉的种类不同,支淀粉和链淀粉的比例不同,形成的淀粉颗粒内部的结晶结构 and 无定形结构的比例及存在方式都不同,在高压处理的表现必然也有显著差异,表现出不同的糊化开始压力和糊化焓值。

3.2.2 淀粉浓度对 HHP 诱导糊化的影响

淀粉的浓度不同,热糊化和黏度变化也不同。超高压对淀粉糊化性质的研究主要集中于溶剂为水溶液,而且一般是有大量水存在的状态。淀粉浓度范围也比较宽,高至 100%(质量分数),即对于淀粉高压处理,低至 0.4%(质量分数),大多都集中于淀粉浓度在 70%以下。研究表明,淀粉悬浮液在一定压力下都能糊化,但干淀粉和淀粉乙醇悬浮液在同样的压力下不发生糊化^[50-51]。因此,HHP 实质上是作用于淀粉-水的临界面,即高压诱导糊化。高压首先使淀粉颗粒内部在链支淀粉断裂为短链分子,少量直链淀粉溶出,少量水分进入,淀粉颗粒适度膨胀;继而破坏表面的非碳水化合物复合物,颗粒表面结构瓦解,水分子进入和直链淀粉溶出迅速增加,颗粒最终由有序结构转变为无序结构,甚至颗粒崩解或破裂。如果淀粉浓度很大,则淀粉颗粒大量被破坏,而且颗粒破损率和施加的压力与加压时间成正比^[52]。例如,采用 800~1 200 MPa 压力作用于低水分含量(2%~22%,质量分数)的马铃薯淀粉 60~600 s,发现淀粉浓度愈高,改变其性质所需压力愈高,压力最高达到 900 MPa 时,淀粉浓度是 50%^[52-53]。又如,大麦淀粉浓度为 10%时,在 400~500 MPa 高压下处理,其黏度增长很小;而在相同条件下处理浓度为 25%的大麦淀粉,其糊黏度增长特别快^[34]。

3.2.3 处理时间对 HHP 淀粉的影响

HHP 处理压力越高,贮存模量随着处理时间增加得愈快^[34]。马铃薯淀粉糊化压力是 800~1 000 MPa,10%的马铃薯淀粉和 25%的大麦淀粉在相同的压力下处理,达到同样的 G_0 时,其贮存模量随处理时间的增加而增加^[52-53]。黏玉米淀粉在大于 500 MPa 的处理压力下,随着时间的变化,贮存模量为先增加后降低^[37]。随着处理时间的延长,大麦淀粉溶液的稠度指数,融化焓,DSC 出峰温度增加^[54]。10%的马铃薯淀粉在 600 MPa 处理 2 min 和 3 min,其核磁共振图谱的响应值不同,分别为 81.23×10^{-6} 和 82.46×10^{-6} ,无定形区的化学键强度增加,糊化温度和糊化焓变降低^[42]。

3.2.4 溶剂对 HHP 处理淀粉的影响

除了水为溶剂形成淀粉乳外,其它溶剂对于淀粉的影响也十分有意义。乙醇作为溶剂,不仅不会软化淀粉,反而能够起到支撑和固定颗粒结构的作用,这可能是由于醇更容易固定已经破坏了的淀粉颗粒的链支短链,从而阻止了直链淀粉的渗出,链淀粉渗出减少,乙醇进入的空间也将减少,因此颗粒不会剧烈膨胀,内部结晶结构也不容易完全破坏;脱脂乳作为溶剂,其中水,蛋白质,乳糖和矿物质中的某些成分对热糊化有一定的作用;不同的乳蛋白产品为溶剂时,对糊的影响也不同。例如,稻米淀粉的峰黏度温度在脱脂乳和酪蛋白酸钠的存在下会升高,但是在乳清蛋白存在时会降低^[55]。木薯、黏玉米,玉米,小麦和大米淀粉和酪蛋白酸钠共同混合形成的胶的贮存模量和黏度比单一的淀粉高。而且,淀粉糊化的开始温度、峰值温度和完成温度都比无酪蛋白酸钠的淀粉高^[56]。加入乳糖,高交联的玉米淀粉糊化需要更高的温度,而且也使得贮存模量增加。因此,HHP 处理的淀粉产品能更好地应用于乳制品中,作为增稠剂、代脂剂或填充剂^[57]。

3.3 HHP 对淀粉的糊化动力学

高静压改变了糊化动力学规律。淀粉糊化时伴随的能量变化在 DSC 分析图谱上表现为吸热峰,随着糊化淀粉比例的提高,DSC 图谱曲线上吸热峰面积减小,即焓变减小,完全糊化的淀粉样品在 DSC 分析过程中无吸热峰,因此,可用 DSC 曲线吸热峰的面积即糊化焓来衡量。HHP 处理后,淀粉的糊化开始温度降低,糊化焓值降低。压力对糊化焓的影响会随淀粉种类不同而有不同,基本可分为 3 种类型:

在 200 MPa 以下糊化焓基本无变化,但高于 200 MPa 后糊化焓有明显降低,如小麦淀粉、绿豆淀粉,在 450 MPa 下降达 75%;第二类为在高于 200 MPa 后糊化焓亦有降低,但比第一类小,如藕淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉;第三类为高于 200 MPa 后仍无明显变化,直至 400~450 MPa 反而有上升趋势,如土豆淀粉、玉米淀粉。压力作用是瞬间传递,但分子运动、结构调整需一定时间,因而在较短时间内(10 min)随压力作用、时间延长,糊化焓在降低,但作用时间超过 10 min 之后,变化将趋于定值^[48]。因此如果将这种高压处理后的淀粉应用于焙烤制品中,将节省大量的热能,从而带来一定的经济效益。而且这些变化都是不可逆的。

4 HHP 对淀粉的研究方向展望

综上所述,HHP 处理可以使淀粉结构发生变化,并改变淀粉的糊化性质。较之很多化学改性的淀粉,有许多值得一提的优势:安全性、经济性、稳定性等。首先,未采用化学手段而达到改性淀粉的性质,对于食品的安全性是一大贡献;从经济效益考虑,HHP 处理的能够降低淀粉的糊化温度,节约能源;作为食品添加剂,显著提高产品的稳定性。作为未来的商业化产品将带来不可估量的经济和社会效益。

但是目前对 HHP 处理淀粉性质变化模式和机理模型尚不清晰,主要包括导致各种淀粉糊化的压力范围;高压导致不同类型淀粉结构和性质变化的规律及相关性;高压处理淀粉结构和性质变化的数学模型或模式等,都值得继续深入研究。

References:

- [1] Farr D. High Pressure Technology in the Food Industry [J]. Trends Food Sci Technol, 1990, (1): 14-17.
- [2] Mertens B, Knorr D. Development of Non-Thermal Processes for Food Preservation [J]. Food Technology, 1992, 46(5): 124-133.
- [3] Norton T, Sun D W. Recent Advances in the Use of High Pressure as an Effective Processing Technique in the Food Industry [J]. Food and Bioprocess Technology, 2008, 1(1): 2-34.
- [4] Welti-Chanes J, Lo'pez-Malo A, Palou E, et al. Fundamentals and Applications of High Pressure Processing to Foods [A]//Novel Food Processing Technologies [C]. New York: Marcel Dekker/CRC Press, 2005: 157-181.
- [5] Farkas D, Hoover D. High Pressure Processing: Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies [J]. J Food Sci, 2000, (Suppl): 47-64.
- [6] Meyer R S, Cooper K L, Knorr D, et al. High-Pressure Sterilization of Foods [J]. Food Technology, 2000, 54(11): 67-72.
- [7] Alemán G D, Ting E Y, Mordre S C, et al. Pulsed Ultra High Pressure Treatment for Pasteurization of Pineapple Juice [J]. J Food Sci, 1996, 61(2): 388-390.
- [8] Alemán G D, Ting E Y, Farkas D F, et al. Comparison of Static and Step Pulsed Ultra-High Pressure on the Microbial Stability of Fresh Cut Pineapple [J]. J Sci Food Agricul, 1998, 76(3): 383-388.
- [9] Butz P, Tauscher B. Emerging Technologies: Chemical Aspects [J]. Food Research International, 2002, 35(2-3): 279-284.
- [10] Liao X J. Review of Non-Thermal Processing for Fruit and Vegetable Juices [J]. Beverage Industry, 2002, 5(6): 4-7. (in Chinese)
廖小军. 果蔬汁非热加工技术发展 [J]. 饮料工业, 2002, 5(6): 4-7.
- [11] Sáiz A H, Mingo S T, Balda F P, et al. Advances in Design for Successful Commercial High Pressure Food Processing [J]. Food Australia, 2008, 60(4): 154-156.
- [12] Balasubramaniam Y M, Farkas D, Turek E J. Preserving Foods through High-Pressure Processing [J]. Food Technology, 2008, 62(11): 32-38.

- [13] Liu H S. The Gelatinization and Retrogradation of Cornstarch with Different Amylose/Amylopectin Content [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2008; 3-7. (in Chinese)
刘宏生. 玉米淀粉糊化和重结晶行为及其机理的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2008; 3-7.
- [14] Zhang Y P. Production and Application of Modified Starch [M]. Beijing: Chemistry Industry Process, 2001; 70-71. (in Chinese)
张燕萍. 变性淀粉的制造与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001; 70-71.
- [15] Cheetham N W H, Tao L P. Variation in Crystalline Type with Amylose Content in Maize Starch Granules: An X-Ray Powder Diffraction Study [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36(4): 277-284.
- [16] Imberty A, Buleon A, Tran V, et al. Recent Advances in Knowledge of Starch Structure [J]. Starch/Stärke, 1991, 43: 375-384.
- [17] Oates C G. Towards an Understanding of Starch Granule Structure and Hydrolysis [J]. Trends Food Sci Technol, 1997, 8(11): 375-382.
- [18] Zhang B S, Zhang Y Q, Yang L S. The Microcrystallite Structure and Properties of Corn, Tapioca and Potato Starches [J]. Food Science, 2001, 22(2): 11-14. (in Chinese)
张本山, 张友全, 杨连生, 等. 玉米、木薯及马铃薯淀粉颗粒微晶结构及性质的研究 [J]. 食品科学, 2001, 22(2): 11-14.
- [19] Zhang B S, Zhang Y Q, Yang L S, et al. The Submicrocrystallite Structure and Properties in Polycrystal System of Starches [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2001, 29(6): 27-30. (in Chinese)
张本山, 张友全, 杨连生, 等. 淀粉多晶体系亚微晶结构及性质研究 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29(6): 27-30.
- [20] Zhang B S, Zhang Y Q, Zeng X A, et al. The Submicrocrystallite Structure and Properties of Pregelatinized Starches [J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 2000, 21(4): 23-26. (in Chinese)
张本山, 张友全, 曾新安, 等. 预糊化玉米淀粉亚微晶结构及性质研究 [J]. 郑州工程学院学报, 2000, 21(4): 23-26.
- [21] Zhang B S, Zhang Y Q, Yang L S, et al. The Methods for Determination the Crystallinity of Starches in Polycrystal System [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2001, 29(5): 27-30. (in Chinese)
张本山, 张友全, 杨连生, 等. 淀粉多晶体系结晶度测定方法的研究 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29(5): 55-58.
- [22] Stute R, Klingler R W, Boguslawski S. Effects of High Pressures Treatment on Starches [J]. Starch, 1996, 48(11/12): 399-408.
- [23] Garcia V, Colonna R, Bouchet B. Structural Changes of Cassava Starch Granules after Heating at Intermediate Water Contents [J]. Starch, 1975, 27(1): 2-3.
- [24] Tamaki S, Hisamatsu M, Teranishi K. Structural Change of Maize Starch Granules by Baomill Treatment [J]. Starch, 1998, 50(8): 342-348.
- [25] Liu P L, Zhang B S, Liu Z A. Preparation of Non Crystalline Granular Corn Starch with Sodium Sulfate [J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, (10): 176-179. (in Chinese)
刘培玲, 张本山, 刘族安. 硫酸盐溶液渗析法制备非晶颗粒态玉米淀粉 [J]. 食品工业科技, 2007, (10): 176-179.
- [26] Liu P L, Zhang B S. Preparation of Non Crystalline Granular Corn Starch by Mid-Content Water and Thermal Treatment [J]. Food Science and Technology, 2007, (11): 33-35. (in Chinese)
刘培玲, 张本山. 中等水分含量湿热处理对玉米淀粉颗粒非晶化的影响 [J]. 食品科技, 2007, (11): 33-35.
- [27] Liu P L, Zhang B S, Liu Z A. Preparation of Non Crystalline Granular Corn Starch by Microvave Treatment [J]. Food and Fermentation Industries, 2007, (12): 80-83. (in Chinese)
刘培玲, 张本山, 刘族安. 微波辐射对非玉米淀粉颗粒非晶化的影响 [J]. 食品工业与发酵, 2007, (12): 80-83.
- [28] Veelaert S, Polling M, Wit D D. Sturctural and Physicochemical Changes of Potato Starch along Periodate Oxidation [J]. Starch, 1994, 46(7): 263-268.

- [29] Hermansson A M, Svegmarm K. Developments in the Understanding of Starch Functionality [J]. Trends Food Sci Technol, 1996, 7: 345-353.
- [30] Levine H, Slade L. Influences of the Glassy and Rubbery States on the Thermal, Mechanical, and Structural Properties of Doughs and Baked Products [A]//Faridi H A, Faubion J M. Dough Rheology and Baked Product Texture [C]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990: 157-330.
- [31] Shi Y C, Seib P A. The Structure of Four Waxy Starches Related to Gelatinization and Retrogradation [J]. Carbohydrate Research, 1992, 227: 131-145.
- [32] Hosney R C. Gelatinization Phenomena of Starch [A]//Rao M A, Hartel R W. Phase/State Transitions in Foods: Chemical, Structural, and Rheological Changes [C]. New York: Marcel Dekker Inc, 1998: 95-110.
- [33] Muhr A H, Blanshard J M V. Effect of Hydrostatic Pressure on Starch Gelatinization [J]. Carbohydrate Polymers, 1982, (2): 61-74.
- [34] Stolt M, Oinonen S, Autio K. Effect of High Pressure on the Physical Properties of Barley Starch [J]. Innovation Food Science Emerging Technology, 2000, (1): 167-175.
- [35] Liu Y, Selomulyo V O, Zhou W. Effect of High Pressure on Some Physicochemical Properties of Several Native Starches [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88: 126-136.
- [36] Vallons K J, Arendt E K. Effects of High Pressure and Temperature on the Structural and Rheological Properties of Sorghum Starch [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 4(10): 449-456.
- [37] Stolt M, Stoforos N G, Taoukis P S. Evaluation and Modeling of Rheological Properties of High Pressure Waxy Maize Starch Dispersion [J]. Journal of Food Engineering, 1999, 40: 293-298.
- [38] Douzals J P, Marechal P A, Coquille J C, et al. Microscopic Study of Starch Gelatinization under High Hydrostatic Pressure [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1996, 44: 1403-1408.
- [39] Rubens P, Heremans K. Pressure-Temperature Gelatinization Phase Diagram of Starch: An in Situ Fourier Transform Infrared Study [J]. Biopolymers, 2000, 54(7): 524-530.
- [40] Debet M R, Gidley M J. Three Classes of Starch Granule Swelling: Influence of Surface Proteins and Lipids [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(3): 452-465.
- [41] Kuakpetoon D, Wang Y J. Internal Structure and Physicochemical Properties of Corn Starches as Revealed by Chemical Surface Gelatinization [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(15): 2253-2263.
- [42] Blaszcak W, Bidzińska E, Dyrek K. Effect of High Hydrostatic Pressure on the Formation of Radicals in Maize Starches with Different Amylose Content [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 914-921.
- [43] Blaszcak W, Valverde S, Fornal J. Effect of High Pressure on the Structure of Potato Starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59: 377-383.
- [44] Hibi Y, Mastumoto T, Hagiwara S. Effect of High Pressure on the Crystalline Structure of Various Starch Granules [J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(6): 671-676.
- [45] Katopo H, Song Y, Jane J. Effect and Mechanism of Ultrahigh Hydrostatic Pressure on the Structure and Properties of Starches [J]. Carbohydrate Polymer, 2002, 47: 233-244.
- [46] Knorr D, Heinz V, Buckow R. High Pressure Application for Food Polymers [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins & Proteomics, 2006, 1764(3): 619-631.
- [47] Douzals J P, Cornet J M P, Gervais P. High-Pressure Gelatinization of Wheat Starch and Properties of Pressure-Induced Gels [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 1998, 46: 48-49.
- [48] Ye H Y, Yang S L, Xu Q, et al. The Effect on Crystal Structure of Starch Grain by High Pressure [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2000, 15(6): 24-28. (in Chinese)
叶怀义, 杨素玲, 徐倩, 等. 高压对淀粉结晶结构的影响 [J]. 中国粮油学报, 2000, 15(6): 24-28.
- [49] Ye H Y, Yang S L, Ye D H. The Effect on Gelatinization of Starch by High Pressure [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2000, 15(1): 10-13. (in Chinese)
叶怀义, 杨素玲, 叶墩昊. 高压对淀粉糊化特性的影响 [J]. 中国粮油学报, 2000, 15(1): 10-13.

- [50] Hayashi R, Hayashida A. Increased Amylase Digestibility of Pressure-Treated Starch [J]. *Agriculture of Biology and Chemistry*, 1989, 53: 2543-2544.
- [51] Onwulata C I, Elchediak E. Starches and Fibers Treated by Dynamic Pulsed Pressure [J]. *Food Reviews International*, 2000, 33: 367-374.
- [52] Kudta E, Tomasik P. The Modification of Starch by High Pressure. Part I : Air- and Oven-Dried Potato Starch [J]. *Starch/Starke*, 1992, 44(5): 167-173.
- [53] Kudta E, Tomasik P. The Modification of Starch by High Pressure. Part II : Compression of Starch with Additives [J]. *Starch/Starke*, 1992, 44(7): 253-259.
- [54] Bauer B A, Knorr D. The Impact of Pressure, Temperature and Treatment Time on Starches: Pressure-Induced Starch Gelatinization as Pressure Time Temperature Indicator for High Hydrostatic Pressure Processing [J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 68: 329-334.
- [55] Noisuwan A, Bronlund J, Wilkinson B, et al. Effect of Milk Protein Products on the Rheological Properties of Normal Rice Starch and Waxy Rice Starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(1): 174-183.
- [56] Bertolini A C, Creamer L K, Eppink M, et al. Some Rheological Properties of Sodium Caseinate-Starch Gels [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(6): 2248-2254.
- [57] Matser A M, Steeneken P A M. Rheological Properties of Highly Cross-Linked Waxy Maize Starch in Aqueous Suspensions of Skim Milk Components: Effects of the Concentration of Starch and Skim Milk Components [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 32(3-4): 297-305.

Effect of High Hydrostatic Pressure on Starch Structure and Gelatinization

LIU Pei-Ling^{1,2}, ZHANG Fu-Sheng¹, BAI Yun-Fei¹,
HU Xiao-Song¹, SHEN Qun¹

(1. *College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Key Laboratory of Fruit and Vegetable Processing, Ministry of Agriculture; Engineering Research Centre for Fruit and Vegetable Processing, Ministry of Education, Beijing 100083, China;*
2. *College of Chemistry and Engineering, Inner Mongolia University of Technology Hohhot 010051, China*)

Abstract: While most current studies of high hydrostatic pressure are for starches, there is evidence that high pressure can induce modification and gelatinization of some starches. Over 25 starches were investigated by high hydrostatic pressure. Different starches respond differently to applied high pressure, depending on the pressure range, starch source, temperature, solvent concentration and so on. Possible mechanisms for pressure-induced changes were discussed and compared with current starch analytical techniques. The compiled evidence of high-pressure starch enhancement in this review indicates that the treatment by high hydrostatic pressure is a potentially effective way to improve the quality of starches.

Key words: high hydrostatic pressure; starch; gelatinization; modification