

DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2024.07.025

冻融循环次数对淀粉结构及理化性质影响的研究进展

李欣蕊^{1,2}, 郑明珠^{1,2*}, 姜梧桐¹, 贲大智¹, 吴初宇¹

(1. 吉林农业大学 食品科学与工程学院, 吉林 长春 130000; 2. 小麦和玉米深加工国家工程研究中心, 吉林 长春 130000)

摘要: 冻融处理是常用的物理改性方法, 在影响淀粉冻融特性的因素中, 冻融循环次数是最主要的因素之一。研究发现冻融处理可以提高淀粉的吸油率, 导致淀粉晶体结构发生转变, 使结晶度增加, 而这些变化的形态因素与冻融循环次数呈显著相关。本文总结冻融循环次数对淀粉结构特性和理化性质的影响, 通过对冻融循环中淀粉结构和性质的变化为进一步研究改性淀粉提供理论依据。

关键词: 淀粉; 物理改性; 冻融循环; 结构特性; 理化性质

Effect of Freeze-Thaw Cycles on Structure and Physicochemical Properties of Starch: A Review

LI Xinrui^{1,2}, ZHENG Mingzhu^{1,2*}, JIANG Wutong¹, BEN Dazhi¹, WU Chuyu¹

(1. College of Food Science and Engineering, Changchun 130000, Jilin, China; 2. Jilin Agricultural University National Engineering Research Center for Deep Processing of Wheat and Corn, Changchun 130000, Jilin, China)

Abstract: Freeze-thaw treatment is a commonly used physical modification method, and the number of freeze-thaw cycles is one of the most important factors affecting the freeze-thaw characteristics of starch. Many studies have found that freeze-thaw treatment can improve the oil absorption rate of starch, resulting in the transformation of starch crystal structure and the increase in crystallinity. In addition, the morphological factors of these changes are related to the number of freeze-thaw cycles. In this paper, the effect of the number of freeze-thaw cycles on the structural properties and physicochemical properties of starch was summarized, and the changes in the structure and properties of starch during freeze-thaw cycles could provide a theoretical basis for further research on modified starch.

Key words: starch; physical modification; freeze-thaw cycles; structural properties; physicochemical properties

引文格式:

李欣蕊, 郑明珠, 姜梧桐, 等. 冻融循环次数对淀粉结构及理化性质影响的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(7): 181-187.

LI Xinrui, ZHENG Mingzhu, JIANG Wutong, et al. Effect of Freeze-Thaw Cycles on Structure and Physicochemical Properties of Starch: A Review[J]. Food Research and Development, 2024, 45(7): 181-187.

淀粉是由葡萄糖脱水缩合而成的高分子化合物, 是人体重要的能量来源, 也是重要的食品工业原料之一。因其来源丰富, 成本较低, 被广泛应用于食品、化学、医药等众多领域^[1-2]。淀粉是由绿色植物通过光合

作用产生, 主要以颗粒形式存在于植物细胞中, 是植物能量存贮的重要物质^[3]。但天然淀粉在实际应用中存在着许多不足, 如力学性能差、冷水中不易溶解、易老化、成膜性差等, 极大程度地限制了淀粉的应用, 所以

基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2021YFD2101000/2021YFD2101001); 吉林省科技发展计划项目(20210202108NC)

作者简介: 李欣蕊(1999—), 女(汉), 硕士研究生, 研究方向: 粮食精深加工。

*通信作者: 郑明珠(1979—), 女(汉), 教授, 博士, 研究方向: 粮食精深加工。

常通过不同的处理手段来改善淀粉的不良性能^[4-5]。

根据淀粉的结构和组成可将淀粉分为直链淀粉和支链淀粉^[6]。直链淀粉和支链淀粉的差别在于二者葡萄糖残基之间的连接方式不同、葡萄糖单元的聚合度和分支数量不同^[7]。直链淀粉存在于淀粉颗粒的无定形区,是由葡萄糖分子以 α -D-1,4糖苷键脱水缩合而成的线型结构,直链淀粉的含量与淀粉品种和所处的生长环境密切相关。支链淀粉一般在淀粉的结晶区,以 α -D-1,6糖苷键相连,结构呈不规则的树枝状。直链淀粉和支链淀粉含量会影响淀粉颗粒的晶体结构进而影响淀粉的黏度、弹性、保水性等性质^[8-9]。

目前,随着消费者生活节奏不断加快,淀粉基食品在销售前会进行多次冻融过程,对食品品质、口感及消化特性等都会产生不同程度的影响^[10]。有学者发现冻融处理能够提高食品的孔隙率,较大幅度保留食品的颜色、香、味,是一种先进的食品非热加工技术^[11]。因此有效地应用冻融处理对淀粉结构和性质的影响,可以充分改善淀粉基食品的品质。本文总结冻融循环次数对淀粉结构特性和理化性质的影响,以期对淀粉冻融特性的应用提供理论依据。

1 冻融处理淀粉的理论概述

1.1 冻融处理淀粉的原理

冻融破坏机理的理论叙述中,静水压理论是关键理论之一。它认为在受冻过程中由于作用底物表层温度比较低,表面孔隙中游离水先结冰,孔内溶液在缝隙中移动,在此过程中需要克服黏滞阻力,水的压力梯度对作用底物产生破坏作用。将淀粉进行冷冻至完全冻结,然后解冻,此为一个冻融循环,在这个过程中一部分水被冻结,剩余部分形成了浓度较高的淀粉基质,在恒定的溶质浓度和玻璃态转变温度(glass transition temperature, T_g)下,未冻结基质以非结晶固体和动力学亚稳态存在,冰晶嵌入海绵状的淀粉网络结构中,解冻时,冰晶融化成水迅速从基质中分离出来,导致脱水收缩作用的发生。从热力学角度来说,食品冷冻的实质是液态水转变为固态冰晶的相变过程,解冻即其逆过程^[12-15]。

1.2 影响淀粉冻融特性的因素

冻融处理对淀粉结构和性质的影响主要取决于淀粉品种、冷冻温度、水分含量、冻融循环次数^[16]。

冻融循环次数是影响淀粉颗粒冻融特性的主要因素之一。研究发现芋头淀粉颗粒表面形态的破坏程度随冻融循环次数的增加而增大,冻融次数越多其稳定性越差;随着冻融循环次数的增加,凝胶硬度、弹性、咀嚼性逐渐增加;起始温度(onset temperature, T_o)、峰值温度(peak temperature, T_p)、终止温度(conclusion temperature, T_c)逐渐升高;膨胀力和凝沉性逐渐降低^[17]。

冻融循环处理造成糙米表面褶皱、扩大胚乳内裂隙,加速水分吸收速率进而减少糙米蒸煮至完全糊化所需时间,在同一水分含量下,随着冻融循环次数的增加,蒸煮时间逐渐减少,水分吸收率和体积膨胀率呈上升趋势;米饭硬度显著下降,对糙米米饭黏聚性、弹性、胶着性、咀嚼性无显著性影响,循环冻融糙米拥有像白米一样的软烂度、咀嚼性^[18]。对糯玉米淀粉进行多次冻融处理,淀粉颗粒表面变得粗糙并出现气孔,颗粒表面的孔隙数和粗糙度随着冻融循环次数的增加而增加,峰值黏度、谷值黏度和最终黏度显著增加,结晶度逐渐降低^[19]。

在淀粉颗粒形态中,大小和形状被认为是淀粉的重要性质,不同种类和来源的淀粉其颗粒形状和大小也存在显著性差异^[20],所以其受冻融处理影响的程度也不同。在冷冻过程中,水分在淀粉分子内外形成冰晶,淀粉颗粒的孔隙越大,越益于水分的进出。马铃薯淀粉颗粒比其他淀粉颗粒大,淀粉的颗粒直径通常达到35~105 μm ,外形呈椭圆形或圆形,具有较好的膨胀力^[21],易受冻融处理的影响。小麦淀粉颗粒直径为20~45 μm ,多呈扁平圆形,少数为不规则形状,表面凹陷和孔洞较少^[22],较难进行改性处理。玉米淀粉大多数呈不规则多角形或者圆形,颗粒表面凹凸不平,嵌有微孔,内部具有无定形通道^[23],有利于水分子进入颗粒内部,所以其颗粒结构易于受外界影响而改变。大米淀粉通常呈圆形或椭圆形,是谷物淀粉中单个淀粉粒径最小的一类^[24],大米淀粉的粒径范围为3~8 μm ,较难进行冻融处理^[25]。

在冻融过程中,冷冻温度不同对淀粉结构和性质会产生不同的影响。在3种不同温度下对糯玉米淀粉进行冻融处理^[19],结果表明冷冻温度对结晶度有显著影响,在-20 $^{\circ}\text{C}$ 和-40 $^{\circ}\text{C}$ 时结晶度随冻融循环次数的增加呈先增加后降低的趋势,而在-80 $^{\circ}\text{C}$ 时,结晶度随着冻融循环次数的增加而逐渐增加。不同冷冻温度下的小麦淀粉其结构和理化性质有明显不同^[26],冷冻后小麦淀粉的体积密度均低于原淀粉,但变化的趋势不同,这种差异可能是由于不同温度下晶体数量不同。随着冷冻温度的降低,小麦淀粉结晶度逐渐升高,起始糊化温度、峰值温度、终止温度和糊化焓逐渐升高,糊化温度、崩解值、回升值逐渐升高,峰值黏度逐渐降低。

淀粉的含水量和水分分布在冻融过程中对其性质和结构具有直接影响。反复冻融会促使冰晶的增长,冰晶的连续形成和融化对淀粉颗粒形成了一定的微观机械力,扩大了淀粉分子的内部通道,使更多的可溶性物质溶解出来^[27],水分含量越高,对淀粉颗粒造成的微观机械力越大。冻融循环时淀粉结构被破坏导致羟基暴露,暴露的羟基与水分子中的氢离子结合形成氢键,导致淀粉的性质发生改变。水分含量不同,羟基与水

中氢离子结合能力也不同,直接影响了淀粉的冻融特性。当淀粉含水量较高时,淀粉分子交联缠绕和聚合的机会减少,阻碍了淀粉分子的结晶重排^[28]。Lu等^[29]的研究表明反复冻融处理对熟米质构特性的影响在很大程度上取决于米粒中的水分流动性。

2 冻融循环次数对淀粉结构特性的影响

2.1 冻融循环次数对淀粉颗粒形貌的影响

通过扫描电镜可以观察到,天然淀粉颗粒呈多边形或椭圆形,表面光滑且有孔隙,无明显的沟槽和裂缝^[30]。经过反复冻融循环后,淀粉颗粒的大小和形状基本保持不变,颗粒表面变得粗糙并出现气孔,孔隙数和粗糙度随冻融循环次数的增加而增加。贾会杰^[31]对油莎豆进行反复冻融处理后,油莎豆淀粉颗粒表面变得粗糙,形成了一些微孔结构。且随着冻融循环次数的增加,淀粉颗粒表面变得更加粗糙,微孔结构增多。Zhang等^[32]研究发现,随着冻融循环次数的增加,淀粉颗粒由大小完整、边缘规则且表面光滑逐渐转变,颗粒表面出现了更多的孔隙和碎片。这是由于反复冻融破坏其微观结构,随着冻融循环次数的增加,冰晶越易聚集,导致淀粉颗粒发生更大的变性。

2.2 冻融循环次数对淀粉结晶结构的影响

淀粉颗粒按结构差异可分为非晶区、亚晶区和结晶区^[33],晶体结构的X射线衍射图表现为峰衍射特征,而非晶和亚晶结构表现为色散峰衍射特征^[34]。冻融处理后淀粉的结构仍然呈现出与天然淀粉相似的多晶形态和双螺旋晶体结构,淀粉的结晶类型未发生改变。玉米淀粉经过多次冻融处理后,结晶类型仍为A型,但冻融循环次数对结晶度有显著影响,随着冻融循环次数的增加其相对结晶度呈现先增加后降低的趋势^[35]。马铃薯淀粉经过冻融处理后结晶类型仍为B型,其相对结晶度逐渐降低,但研究发现有些品种的马铃薯淀粉经过冻融处理后结晶度逐渐升高,这可能与表观直链淀粉含量的降低有关,也可能是多次冻融循环导致上清液可溶物含量的增加和淀粉结晶区与非结晶区比例的变化所致^[36]。小麦淀粉经过冻融处理后,结晶类型仍为A型,相对结晶度呈下降趋势^[37]。这是由于冻融循环破坏了淀粉颗粒结晶区内的化学键,从而减少了双螺旋结构的相互作用,导致淀粉结晶度下降。冻融处理对不同种类淀粉结晶结构的影响因其本身结构不同而产生差异。

2.3 冻融循环次数对淀粉持水性的影响

持水性主要表征淀粉与水分子的结合能力,与淀粉分子中羟基的数量有关,暴露的羟基与水中的氢离子结合形成氢键^[38]。经过冻融循环处理后糯玉米淀粉的持水性先增加后降低,均显著高于原淀粉^[19]。冻融处理破坏了淀粉的分子结构,使淀粉颗粒暴露出更多

的羟基与水分子结合,从而提高淀粉的持水性,随着冻融循环次数的增加,淀粉内部的孔隙变大,羟基与水的结合能力可能降低,导致持水性下降。王秋玉^[39]研究发现,随着冻融循环次数的增加,小麦淀粉持水性整体呈上升趋势,冻融后淀粉持水性显著高于原淀粉,与唐雪娟等^[40]的研究一致。在反复冷冻或解冻的过程中,淀粉分子重结晶、颗粒部分破坏、氢键数量以及结构改变等因素均对淀粉持水性产生影响。

2.4 冻融循环次数对淀粉溶解度和膨胀力的影响

淀粉的溶解度反映淀粉在溶胀过程中溶解能力,与受损淀粉颗粒的损伤程度密切相关;膨胀力反映淀粉颗粒在糊化过程中的吸水能力以及在无剪切条件下的保水能力^[41]。溶解度和膨胀力都反映了淀粉在无定形区和定形区的相互作用^[42]。施帅等^[17]对多种泰州芋头淀粉进行反复冻融处理,随着冻融循环次数的增加,不同品种芋头淀粉溶解度的变化趋势不同。泰兴香荷芋淀粉和靖江香沙芋淀粉的溶解度整体呈现逐渐降低的趋势,兴华龙香芋淀粉的溶解度逐渐升高,这是由于反复冻融作用下,水分迁移促进了淀粉分子重结晶,导致溶解度发生变化。随着冻融循环次数的增加,每种芋头淀粉的膨胀力呈下降趋势,说明反复冻融对淀粉的破坏能力更强。张雯婧^[43]对3种淀粉冻融特性进行研究,冻融后的马铃薯淀粉、山药淀粉以及板栗淀粉的溶解度和膨胀力均高于原淀粉。随冻融循环次数的增加,马铃薯淀粉、山药淀粉以及板栗淀粉的溶解度呈先升高后降低的趋势,马铃薯淀粉和板栗淀粉的膨胀力逐渐升高,山药淀粉的膨胀力先升高后降低。这可能与支链淀粉含量以及结晶度有关,支链淀粉含量高、结晶度低时呈现较高的溶解度和膨胀力。Liu等^[44]研究发现,随着冻融循环次数的增加,不同品种小麦淀粉的溶解度逐渐增加。这可能是由于冻融处理对淀粉颗粒结构的破坏,增加了淀粉分子从颗粒内部浸出的可能性,导致淀粉溶解度增加。膨胀力呈先升高后降低的趋势,膨胀力的升高是由于淀粉颗粒结构被破坏,直链淀粉浸出,直链淀粉对支链淀粉膨胀的阻碍作用减弱。在经过4次冻融循环后膨胀力开始降低,是由于支链淀粉的双螺旋结构被重新排列,羟基与氢键结合在一起,氢键的增加使支链淀粉分子不能自由膨胀,导致膨胀力下降。

3 冻融循环次数对淀粉理化性质的影响

3.1 冻融循环次数对淀粉热力学特性的影响

采用差示扫描量热仪测定原淀粉及冻融处理淀粉的热力学特性,淀粉颗粒具有半结晶性,经热处理会发生糊化现象,由有序的晶体向无序的非晶体转化,在此过程中伴随着能量的变化^[45]。冻融处理使淀粉的糊化起始温度、峰值温度以及终止温度降低,糊化焓值降

低。糊化焓表示糊化过程中淀粉颗粒结晶区域中双螺旋解离所需的能量^[46],糊化焓的降低可能是由于在冷冻过程中冰晶产生的微观机械力弱化了淀粉分子的双螺旋结构。但冻融循环次数对淀粉热性能的影响并不显著。有研究表明在第一个冻融循环后糯玉米淀粉的 T_0 、 T_p 、 T_c 值与原淀粉相比,略有下降的趋势,说明处理后的淀粉更容易糊化,随着冻融循环次数的增加, T_0 、 T_p 、 T_c 值略有升高^[19]。冻融处理后 ΔH 均低于原淀粉,随冻融循环次数的增加, ΔH 呈先降低后升高的趋势。但冻融循环次数对糯玉米淀粉热性能没有显著的影响。严娟^[47]对米淀粉进行多次冻融处理,糯米淀粉的起始糊化温度与原淀粉相差不大,峰值温度和终止温度略有降低,与原淀粉相比 ΔH 显著降低,但多次冻融之间变化不显著。籼米淀粉经过冻融处理后的 T_0 、 T_p 、 T_c 与原淀粉相比均减小,但冻融循环次数对热力学性质的变化并不显著。许可^[48]对小麦淀粉进行多次冻融处理,与小麦原淀粉相比,冻融处理提高了起始糊化温度和峰值温度,终止温度降低,随冻融循环次数的增加,这些变化更为明显,说明冻融处理后小麦淀粉具有较高的热稳定性,随着冻融循环次数的增加糊化焓逐渐降低,表明冻融处理破坏了淀粉颗粒有序结构。

3.2 冻融循环次数对淀粉糊化特性的影响

淀粉的糊化特性对工艺设计和最终冷冻产品质量的评价具有重要意义^[49]。具有吸水性能的淀粉颗粒受热后膨胀,结构由有序向无序发生不可逆变化,颗粒中无定形区域的直链淀粉分子在加热时溶解,但结晶区域保持稳定,随着温度的升高,热能导致结晶淀粉膨胀,大量水分子进入淀粉颗粒,颗粒破碎后形成松散的凝胶状分散相,发生糊化^[50]。Liu等^[19]对糯玉米淀粉进行冻融处理,随着冻融循环次数的增加,糊化温度、峰值黏度、谷值黏度、最终黏度均有所升高,崩解值和回生值均有所降低,峰值时间无显著变化。峰值黏度与淀粉颗粒膨胀力有关,支链淀粉是影响淀粉颗粒膨胀的重要因素,而直链淀粉和脂质则抑制淀粉颗粒的膨胀,维持膨胀后淀粉颗粒的完整性^[51]。淀粉的峰值黏度升高可能是由于冻融循环破坏了淀粉颗粒内部结构,使淀粉颗粒上的孔隙变大、变多,水分更容易进入颗粒内部,更容易膨胀,因此冻融后淀粉的峰值黏度较原淀粉明显升高。崩解值反映了淀粉糊的热稳定性^[52],它越小淀粉的抗剪切性能越高,膨胀颗粒的机械强度越强。随着冻融循环次数的增加,淀粉颗粒的崩解值逐渐增加,这可能是淀粉颗粒的分子内和分子间氢键断裂,相对结晶度下降所致。最终黏度代表淀粉冷却凝胶的稳定性^[53]。冻融循环处理使淀粉颗粒充分被破坏,淀粉分子大量扩散,从而增大了试验时的接触面积,使冷却时的最终黏度增大。回升值可以用来衡量分子在冷却过程中的再结晶程度,也可以作为淀粉

凝胶化能力和老化程度的指标^[54]。回升值随着冻融循环次数的增加而减小,表明其具有低老化趋势。糊化温度表示黏度开始增加的温度^[55]。糊化温度的升高表明冻融处理后淀粉需要更高的温度来糊化,随着冻融循环次数的增加,糊化温度先升高后降低,均高于原淀粉。糊化时间表示达到峰值黏度所需要的时间^[56],冻融循环次数对糊化时间没有显著影响。综上所述,冻融循环处理可以改变淀粉糊的糊化性能,提高淀粉糊的抗老化性和耐热性。Liu等^[44]研究表明,随着冻融循环次数的增加糊化温度、峰值黏度、谷值黏度、崩解值和回生值均逐渐升高,在冻融循环过程中,冰晶的生长和重结晶破坏了淀粉颗粒的表面和结构完整性,导致部分可溶性物质的浸出,促进淀粉与水的结合,从而使峰值黏度和谷值黏度增加,糊化温度升高可能是由于冷冻过程中淀粉分子链的重排所致,崩解值和回生值逐渐升高可能与冻融循环引起的直链淀粉浸出和淀粉结构弱化有关。

3.3 冻融循环次数对淀粉直链淀粉含量的影响

直链淀粉是一种双螺旋结构,存在于淀粉的非晶态结构中,直链淀粉和支链淀粉的比例对其性质有很大影响。冻融处理通过改变淀粉颗粒表面及内部结构进而影响直链淀粉含量。Fashi^[34]研究表明随着冻融循环次数的增加,玉米淀粉的直链淀粉含量逐渐升高,主要是由于支链淀粉在冻融处理下的稳定性不如直链淀粉,支链淀粉的分支断裂成许多短直链淀粉,导致直链淀粉的含量升高。许可^[48]对小麦进行冻融循环处理,未经处理的小麦淀粉直链淀粉含量为26.7%,经过2、6、10个冻融循环处理后淀粉样品的直链淀粉含量分别显著增加到了28.5%、29.4%和33.3%。这是由于冻融循环处理会造成淀粉颗粒的表面出现裂纹,弱化了淀粉分子链间的相互作用。陈丰等^[57]对锥栗淀粉进行多次冻融处理,随着冻融循环次数的增加,直链淀粉含量逐渐减少。这是由于反复冻融处理弱化了淀粉颗粒的结构,破坏了淀粉颗粒非晶态区域。综上所述,冻融循环处理后直链淀粉含量与淀粉来源、结构以及冷冻时间等密切相关。

3.4 冻融循环次数对淀粉体外消化特性的影响

淀粉的体外消化试验模拟了体内酶消化淀粉的生理条件,是研究淀粉颗粒生物可及性的有益工具^[58]。淀粉的消化率取决于几个参数,如结晶度、淀粉来源、直链淀粉/支链淀粉的比例、淀粉链上官能团的类型和数量及颗粒大小、孔隙度和完整性等^[59]。王秋玉^[39]的研究表明冻融处理对小麦淀粉中快消化淀粉(rapid digestible starch, RDS)、慢消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)和抗性淀粉(resistant starch, RS)的含量有显著影响。随冻融循环次数的增加RDS含量先急剧下降又显著增加,经过3个冻融循环后RDS含量最高,

与原淀粉相比增加了 5.83%。SDS 含量与 RDS 含量的变化趋势相反,先显著增加再显著下降,由 30.19% 下降到 17.59%,冻融处理明显使 RDS 含量增加,SDS 含量降低,RS 含量总体呈现上升的趋势。这是由于冻融循环处理破坏了淀粉的分子结构,释放出体系中游离的直链淀粉所导致的。王昊^[60]研究发现,未处理的糙米淀粉含有 18.0% 的快消化淀粉,随冻融循环次数的增加呈先升高后降低的趋势,均显著高于原糙米淀粉。慢消化淀粉含量与原淀粉相比呈现先降低后升高趋势,且显著高于原淀粉,抗性淀粉含量逐渐降低。结果表明冻融循环处理能增加糙米淀粉中快消化淀粉的含量,减少抗性淀粉的含量,这是由于冷冻过程中淀粉可利用面积增大。Fashi 等^[34]研究发现,冻融循环处理玉米淀粉中快消化淀粉和慢消化淀粉含量随冻融循环次数的增加逐渐增加,抗性淀粉含量逐渐降低。这可能与淀粉颗粒的结晶结构减弱、表面孔隙的产生和淀粉结构被破坏有关。

4 冻融处理的应用

冻融处理作为一种常用的物理改性方法,对发展淀粉冻融变性理论和解决淀粉基制品(如面团)冻融加工品质劣变及深度开发淀粉颗粒的潜在应用价值方面均具有重要的意义。

根据冻融循环处理对淀粉结构和性质的影响,一方面可为淀粉基产品的生产加工提供理论参考,冻融循环处理简单易行、安全高效,具有广泛的应用前景。另一方面有很多学者将冻融处理作为一种预处理方法与其他方法协同改性,并且取得了重大成果。例如有学者将冻融处理和普鲁兰酶协同进行改性,冻融处理首先破坏淀粉颗粒的晶体结构,表面形成孔隙,有利于普鲁兰酶进入淀粉颗粒内部,增加了淀粉中游离直链淀粉的含量,促进了淀粉-脂质复合物的形成^[61]。还有学者将冻融处理和其他物理改性方法进行复合,利用冻融和超声复合处理制备低吸油率玉米淀粉,当冻融循环处理 3 次,超声功率为 60 W 时玉米淀粉的吸油率最低,二者显著降低了玉米淀粉对油脂的吸收,有助于开发更健康、含油率较低的油炸淀粉食品^[62]。将冻融作为一种预处理方法与其他改性方法复合处理,对淀粉食品的研发和应用具有重要意义。

5 结论与展望

冻融处理对淀粉结构和理化性质均有显著影响,冻融循环次数是影响淀粉冻融特性的最主要因素。淀粉的结构和性质随冻融循环次数的增加呈现不同的变化趋势,这种变化与淀粉种类,直链淀粉含量,以及淀粉颗粒结构等密切相关。目前,国内外对于冻融处理淀粉研究较多的是对其性质的影响,对于冻融循环次

数对淀粉结构和性质改变的机理研究较少,从颗粒微观结构方面研究冻融处理淀粉的报道较少,对不同晶型的淀粉冻融处理后其结构与性质变化规律的研究较少,从而影响淀粉在食品行业和其它行业的应用范围。除此之外,将两种或多种方法相结合可以弥补单一改性方法的不足之处,对冻融复合其他方法的研究具有广泛的应用前景,对改善食品品质以及生产健康美味的功能食品具有重要作用。

参考文献:

- [1] 潘自强. 藜麦淀粉的特性及藜麦淀粉膜制备[D]. 成都:成都大学, 2023.
PAN Ziqiang. Characteristics of quinoa starch and preparation of quinoa starch film[D]. Chengdu: Chengdu University, 2023.
- [2] DENG F, YANG F, LI Q p, et al. Differences in starch structural and physicochemical properties and texture characteristics of cooked rice between the main crop and ratoon rice[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 116:106643.
- [3] 王斌. 玉米淀粉层级结构的研究及对成膜性能的影响[D]. 泰安:山东农业大学, 2022.
WANG Bin. Study on hierarchical structure of corn starch and its influence on film-forming properties[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2022.
- [4] HUANG R R, PAN X D, LV J G, et al. Effects of explosion puffing on the nutritional composition and digestibility of grains[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 2193-2204.
- [5] XIE F, GU B J, SAUNDERS S R, et al. High methoxyl pectin enhances the expansion characteristics of the cornstarch relative to the low methoxyl pectin[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106131.
- [6] 郑玉玉, 杨晔, 尹登科, 等. 微波对玉米淀粉结构及理化性质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(11): 99-104.
ZHENG Yuyu, YANG Ye, YIN Dengke, et al. Effect of microwave on the structure and physicochemical properties of maize starch[J]. Food Science, 2022, 43(11): 99-104.
- [7] 王谊, 陈龙, 程昊, 等. 油炸高温处理对淀粉结构与性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(8): 137-144.
WANG Yi, CHEN Long, CHENG Hao, et al. Effect of deep frying at high temperature on the structure and properties of starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(8): 137-144.
- [8] 董莹. 湿法研磨辅助制备淀粉-脂质复合物及其作用机制研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2023.
DONG Ying. Preparation of starch-lipid complexes assisted by wet grinding and their mechanism of action[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2023.
- [9] 闫紫晴. 茶多酚对淀粉-脂质复合物形成及体外发酵特性的影响[D]. 天津:天津科技大学, 2022.
YAN Ziqing. Effects of tea polyphenols on the formation of starch-lipid complex and its fermentation characteristics *in vitro*[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2022.
- [10] WANG L, XIE B J, XIONG G Q, et al. The effect of freeze-thaw cycles on microstructure and physicochemical properties of four starch gels[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(1): 61-67.
- [11] WANG M M, BAI X, JIANG Y Y, et al. Preparation and characterization of low oil absorption starch via freeze-thawing[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 211: 266-271.
- [12] 高金梅. 冻融循环处理对玉米淀粉凝胶和颗粒的结构及理化特

- 性的影响[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016.
- GAO Jinmei. Effects of freeze-thaw cycle treatment on the structure and physicochemical properties of corn starch gels and granules[D]. Xi'an: Northwest A&F University, 2016.
- [13] 余世锋, 杨庆余, 刘军, 等. 反复冻融处理对大米 RS3 型抗性淀粉产率的影响[J]. 食品科技, 2015, 40(4): 219-223.
- YU Shifeng, YANG Qingyu, LIU Jun, et al. Effects of freezing-thawing cycles on the resistant starch yield of rice RS3[J]. Food Science and Technology, 2015, 40(4): 219-223.
- [14] ZHANG C, HAN J A, LIM S T. Characteristics of some physically modified starches using mild heating and freeze-thawing[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 894-901.
- [15] ABEDI E, SAYADI M, POURMOHAMMADI K. Effect of freezing-thawing pre-treatment on enzymatic modification of corn and potato starch treated with activated α -amylase: Investigation of functional properties[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 129: 107676.
- [16] LI J, SUN L, LI B L, et al. Evaluation on the water state of frozen dough and quality of steamed bread with proper amount of sanxan added during freeze-thawed cycles[J]. Journal of Cereal Science, 2022, 108: 103564.
- [17] 施帅, 李志方, 陈桃桃. 反复冻融对泰州芋头淀粉品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 9-13, 21.
- SHI Shuai, LI Zhifang, CHEN Taotao. Effect of freezing and thawing treatment on the quality characteristics of Taizhou taro starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(13): 9-13, 21.
- [18] 杜洋. 循环冻融处理对糙米理化特性的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- DU Yang. Effect of cyclic freeze-thaw treatment on physical and chemical properties of brown rice[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [19] LIU Y, GAO J M, WU H, et al. Molecular, crystal and physicochemical properties of granular waxy corn starch after repeated freeze-thaw cycles at different freezing temperatures[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 133: 346-353.
- [20] LIU D, TANG W, XIN Y, et al. Comparison on structure and physicochemical properties of starches from adzuki bean and dolichos bean[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105784.
- [21] 田敏. 马铃薯淀粉中间级分的加工特性及应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
- TIAN Min. Research on processing characteristics and application of potato starch intermediate fractions[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2020.
- [22] 苏磊. 小麦淀粉结构对面条品质的影响[D]. 新乡: 河南科技学院, 2022.
- SU Lei. Effect of wheat starch structure on noodle quality[D]. Xinxiang: Henan Institute of Science and Technology, 2022.
- [23] CHAVES M A, DACANAL G C, PINHO S C. High-shear wet agglomeration process for enriching cornstarch with curcumin and vitamin D₃ co-loaded lyophilized liposomes[J]. Food Research International, 2023, 169: 112809.
- [24] 杨晨希. 弋阳大禾谷淀粉结构与功能关系及对年糕营养消化特性影响研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- YANG Chenxi. Study on the relationship between structure and function of starch in Yiyang Dahegu and its influence on nutritional digestion characteristics of rice cakes[D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.
- [25] 杨文涵. 超声辅助制备辛烯基琥珀酸大米淀粉酯及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- YANG Wenhan. Study on ultrasonic-assisted preparation and application of octenyl succinate rice starch ester[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [26] SU H, TU J J, ZHENG M J, et al. Effects of oligosaccharides on particle structure, pasting and thermal properties of wheat starch granules under different freezing temperatures[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126209.
- [27] CUI Q, LIU J N, WANG G R, et al. Effect of freeze-thaw treatment on the structure and texture of soy protein-dextran conjugate gels crosslinked by transglutaminase[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 153: 112443.
- [28] 罗财伟, 王茂飞, 宁冬, 等. 不同类型和含水量玉米储存期间理化性质及糊化特性变化研究[J]. 中国畜牧杂志, 2023, 59(2): 207-214.
- LUO Caiwei, WANG Maofei, NING Dong, et al. Study on the changes of physicochemical properties and gelatinization characteristics of different types of corn with different moisture content during storage[J]. Chinese Journal of Animal Science, 2023, 59(2): 207-214.
- [29] LU S Y, LI J, XU M H, et al. The textural properties of cooked convenience rice upon repeated freeze-thaw treatments are largely affected by water mobility at grain level[J]. Food Research International, 2023, 163: 112254.
- [30] 马蕾, 梁建芬. 不同发酵处理对玉米粉加工特性及淀粉粒结构的影响[J]. 农业工程学报, 2022, 38(14): 303-311.
- MA Lei, LIANG Jianfen. Effects of different fermentation treatments on the processing characteristics of maize flour and starch granules structure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, 38(14): 303-311.
- [31] 贾会杰. 不同加工方式对油莎豆及其油脂品质影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- JIA Huijie. Study on the influence of different processing methods on the quality of oily beans and their oils[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [32] ZHANG C, WANG Z J, LIU Q Q, et al. Improvement of pasting and gelling behaviors of waxy maize starch by partial gelatinization and freeze-thawing treatment with xanthan gum[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131656.
- [33] 董宇晴. 挤压对几种淀粉多尺度结构和理化性质影响的研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- DONG Yuqing. Study on the influence of extrusion on the multi-scale structure and physical and chemical properties of several starches[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2021.
- [34] FASHI A, DELAVAR A F, ZAMANI A, et al. Green modification of corn starch through repeated freeze-thaw cycles (RFTC), microwave assisted solid state acetic acid esterification (MSAE), and by dual RFTC/MSAE treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 146: 109303.
- [35] ZHANG J, ZHU X F, LU F, et al. Physical modification of waxy maize starch: Combining SDS and freezing/thawing treatments to modify starch structure and functionality[J]. Food Structure, 2022, 32: 100263.
- [36] MARTÍNEZ P, BETALLELUZ-PALLARDEL I, CUBA A, et al. Effects of natural freeze-thaw treatment on structural, functional, and rheological characteristics of starches isolated from three bitter potato cultivars from the Andean Region[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 132: 107860.
- [37] LIU M, LI J, MA H, et al. Structural and physicochemical characteristics of wheat starch as influenced by freeze-thawed cycles and antifreeze protein from *Sabina chinensis* (Linn.) Ant. cv. Kaizuca leaves[J]. Food Chemistry: X, 2023, 20: 100927.
- [38] 李琳何, 张驰, 张喻. 黄原胶协同干热变性处理对马铃薯淀粉特

- 性的影响[J]. 保鲜与加工, 2020, 20(3): 96-100, 106.
- LI Linhe, ZHANG Chi, ZHANG Yu. Effects of xanthan gum addition and dry-heat treatment on characteristics of potato starch[J]. Storage and Process, 2020, 20(3): 96-100, 106.
- [39] 王秋玉. 冻融循环对预发酵冷冻生坯豆沙包品质劣变规律研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- WANG Qiuyu. Study on quality deterioration of pre-fermented frozen green bean paste bag by freeze-thaw cycle[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.
- [40] 唐雪娟, 刘丽斌, 黄继红, 等. 压热法结合反复冻融制备小麦抗性淀粉及其理化性质研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(3): 519-522.
- TANG Xuejuan, LIU Libin, HUANG Jihong, et al. Physicochemical properties of wheat resistant starch by autoclave method combined with repeated freezing and melting[J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(3): 519-522.
- [41] ZHUANG Y, WANG Y D, YANG H. Effects of cation valence on swelling power, solubility, pasting, gel strength characteristics of potato starch[J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137510.
- [42] XU Y F, WANG C, FU X, et al. Effect of pH and ionic strength on the emulsifying properties of two Octenylsuccinate starches in comparison with gum Arabic[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 76: 96-102.
- [43] 张雯婧. 朝鲜淫羊藿的活性成分及三种淀粉冻融性质的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- ZHANG Wenjing. Study on the active components of *Epimedium koreanum* and the properties of three starch frozen pairs[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [44] LIU M, MA H, LIANG Y, et al. Effect of multiple freezing/thawing cycles on the physicochemical properties and structural characteristics of starch from wheat flours with different gluten strength[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 194: 619-625.
- [45] 卢露润, 王飘飘, 刘芳兰, 等. 干热处理对藜麦淀粉结构和理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(7): 93-99.
- LU Lurun, WANG Piaopiao, LIU Fanglan, et al. Effects of dry heat treatment on structure and properties of quinoa starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 38(7): 93-99.
- [46] 李艺博. 不同甘薯品种淀粉的理化特性研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- LI Yibo. Study on physicochemical properties of starch from different sweet potato varieties[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.
- [47] 严娟. 米淀粉在冻融过程中的性质变化及其控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- YAN Juan. Study on the property changes and control of rice starch in freeze-thaw process[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [48] 许可. 面团冻藏过程中淀粉组分特性变化机制及其对馒头品质的影响[D]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2021.
- XU Ke. Understanding the change mechanism of starch characteristics isolated from frozen stored dough and their effect on steamed bread quality[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2021.
- [49] CHENG Y, LIANG K X, CHEN Y F, et al. Effect of molecular structure changes during starch gelatinization on its rheological and 3D printing properties[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108364.
- [50] WANG M T, MAO H G, KE Z J, et al. Effect of proanthocyanidins from different sources on the digestibility, physicochemical properties and structure of gelatinized maize starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 248: 125935.
- [51] 赵辉, 张艳荣, 杨岩, 等. 滑子菇多糖对玉米淀粉理化特性的影响[J]. 中国食品学报, 2023, 23(2): 100-110.
- ZHAO Hui, ZHANG Yanrong, YANG Yan, et al. Effects of *Pholiota nameko* polysaccharide on physicochemical properties of corn starch[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(2): 100-110.
- [52] LI Y, LIANG W, HUANG W Y, et al. Complexation between burdock holocellulose nanocrystals and corn starch: Gelatinization properties, microstructure, and digestibility *in vitro*[J]. Food & Function, 2022, 13(2): 548-560.
- [53] 薛辉. 黄淮南片小麦淀粉糊化特性全基因组关联分析[D]. 郑州: 河南农业大学, 2018.
- XUE Hui. Genome-wide association study of gelatinization characteristics of wheat starch in Huanghuainan slice[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2018.
- [54] CHUNG H J, LIU Q, HOOVER R, et al. *In vitro* starch digestibility, expected glycemic index, and thermal and pasting properties of flours from pea, lentil and chickpea cultivars[J]. Food Chemistry, 2008, 111(2): 316-321.
- [55] 于子越. 糯米淀粉、蛋白组分对其糊化特性影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.
- YU Ziyue. Effects of glutinous rice starch and protein components on its gelatinization characteristics[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.
- [56] 殷欢. 藻蓝蛋白分离纯化、酶解及对淀粉消化特性的影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- YIN Huan. Isolation and purification of cyanin, enzymatic hydrolysis and its effect on starch digestion characteristics[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [57] 陈丰, 庄玮婧, 骆文灿, 等. 冻融循环对锥栗淀粉理化性质的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 52-57.
- CHEN Feng, ZHUANG Weijing, LUO Wencan, et al. Effects of freeze-thaw cycles on physicochemical properties of *Castanea henryi* starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 52-57.
- [58] HE T, WANG K, ZHAO L, et al. Interaction with Longan seed polyphenols affects the structure and digestion properties of maize starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 256: 117537.
- [59] 计懿. 储藏温度和时间对陈化水稻理化性质的影响[D]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- JI Yi. Effects of storage temperature and time on physical and chemical properties of aged rice[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.
- [60] 王昊. 不同加工处理对糙米食用性、消化性和酸败的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- WANG Hao. Effects of different processing treatments on the edibility, digestibility and rancidity of brown rice[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [61] 李彩妮, 安凤平, 石娟, 等. 超声冻融-复合酶解制备小麦多孔淀粉及其吸附特性[J]. 包装与食品机械, 2023, 41(6): 106-112.
- LI Caini, AN Fengping, SHI Juan, et al. Preparation of wheat porous starch by ultrasonic freeze-thaw and composite enzymatic hydrolysis and its adsorption characteristics[J]. Packaging and Food Machinery, 2023, 41(6): 106-112.
- [62] WANG S, HU X, WANG Z, et al. Preparation and characterization of highly lipophilic modified potato starch by ultrasound and freeze-thaw treatments[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020: 105054.