

淀粉分子量调控技术研究进展

张思捷^{1,2}, 张芯蕊^{1,2}, 冯志强³, 汪桢^{1,2}, 王璐阳^{1,2}, 黄继红^{1,2,4*}

(1. 河南大学农学院, 省部共建作物逆境适应与改良国家重点实验室, 河南开封 475004)

(2. 中原食品实验室, 河南漯河 462300)(3. 三全食品股份有限公司, 河南郑州 450001)

(4. 许昌学院食品与药学院, 河南许昌 461000)

摘要: 天然淀粉是由绿色植物经过光合作用合成的终产物之一, 是农作物收获器官的主要储存性多糖之一, 也是支撑现代工业发展的重要原料之一。淀粉分子量是研究淀粉分子结构的重要基础参数, 也是决定淀粉性质及其应用的重要依据。通过对淀粉分子量进行调控, 可以改善天然淀粉的诸多性能, 例如热稳定性、凝胶强度、流变学特性等, 使其能够更好地应用于医药、化学、食品工业等领域, 成为近年来的研究热点。该文从物理、化学、生物技术三个方面对淀粉分子量调控研究进行了总结分析, 并探讨了不同调控技术的作用机制及分子量变化对淀粉物化性质和应用产生的影响。提出淀粉分子量调控的新思路, 并对未来发展方向进行展望, 旨在为研究淀粉分子量及其应用提供理论依据。

关键词: 淀粉; 分子量; 调控技术; 性质变化; 应用

文章编号: 1673-9078(2024)04-350-362

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.4.0307

Research Progress on the Technologies for Regulating Starch Molecular Weight

ZHANG Sijie^{1,2}, ZHANG Xinrui^{1,2}, FENG Zhiqiang³, WANG Zhen^{1,2}, WANG Luyang^{1,2}, HUANG Jihong^{1,2,4*}

(1.College of Agriculture, State Key Laboratory of Crop Stress Adaptation and Improvement, Henan University, Kaifeng 475004, China)(2.Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462300, China)(3.Zhengzhou Sanquan Foods Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)(4.College of Food and Pharmacy, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

Abstract: Natural starch is one of the end products synthesized by green plants through photosynthesis, and is one of the main storage polysaccharides in the harvesting organs of crops and one of the key raw materials supporting the development of modern industry. The molecular weight of starch is an important fundamental parameter for studying the molecular structure of starch and is also an important basis for determining the properties and applications of starch. By modulating the molecular weight of starch, many properties of natural starch can be improved, such as thermal stability, gel strength, rheological properties, making the starch more suitable for applications in the pharmaceutical, chemical and food industries, which has become a hot research topic in recent years. This paper reviews summarizes and analyzes the research on the regulation of starch molecular weight from three aspects: physics, chemistry, and biotechnology, and discusses the mechanisms of different regulation techniques and the effects of molecular weight changes on the physicochemical properties and applications of starch. New ideas for regulating starch molecular weight are proposed, and an outlook on future development directions is provided, aiming to provide a theoretical basis for studying starch molecular weight and its applications.

Key words: starch; molecular weight; molecular weight regulation; characteristic change; application

引文格式:

张思捷,张芯蕊,冯志强,等.淀粉分子量调控技术研究进展[J].现代食品科技,2024,40(4): 350-362.

ZHANG Sijie, ZHANG Xinrui, FENG Zhiqiang, et al. Research progress on the technologies for regulating starch molecular weight [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(4): 350-362.

收稿日期: 2023-03-14

基金项目: 河南省中央引导地方科技发展资金项目 (Z20221341069)

作者简介: 张思捷 (2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 植物遗传资源的研究和利用, E-mail: 17836937047@163.com

通讯作者: 黄继红 (1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养基因组学, E-mail: huangjih1216@126.com

淀粉是一种高分子聚合物,一般是由20%~25%的直链淀粉和75%~80%的支链淀粉组成。直链淀粉是由 α -1,4-糖苷键连接形成的几乎无分支的线性高分子聚合物,分子量(Molecular Weight, M_w)一般为 $10^5\sim 10^6$ g/mol;支链淀粉是由 α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键连接形成的高度分支化结构, M_w 一般为 $10^6\sim 10^9$ g/mol^[1-3]。支链淀粉分子的侧链平行排列,相邻羟基间经氢键结合成簇状,形成双螺旋结构,构成淀粉的结晶区域,而未参与排列的支链淀粉分支点和无序直链淀粉链构成淀粉的无定形区域^[4]。结晶区域和无定形区域交替排列形成具有重复单元的淀粉生长环结构(100~500 nm),生长环结构进一步构成淀粉的颗粒结构(2~40 μm)^[5]。因此, M_w 是构成淀粉结构的基础参数,不同的调控技术可以通过改变淀粉分子的结晶结构、双螺旋结构、直/支链比例及其精细结构等,调控淀粉 M_w 。

淀粉 M_w 是决定其性质和改善产品品质的主要依据。低分子量马铃薯淀粉和蜡质玉米淀粉可以降低淀粉消化率,改善淀粉基食物的抗消化品质^[6,7];低分子量小麦淀粉具有较好的流变学特性,可以改善面条产品品质^[8];中分子量小麦淀粉具有较高的热力学稳定性^[9];较小分子量的玉米淀粉可以提高其乳化能力,增强乳液稳定性^[10]。对天然淀粉 M_w 进行调控,可以使淀粉物化性质发生改变,有助于扩大淀粉在食品、医药、化学工业等方面的应用。

基于以上情况,本文首先对多种调控淀粉 M_w 的技术进行分析,然后探讨不同调控技术的作用机理,最后分析了分子量变化对淀粉性能及应用产生的影响。旨在为研究淀粉 M_w 调控及其应用提供理论依据。

1 物理调控

物理调控淀粉 M_w 主要有等离子体处理、超声波处理、湿热处理、线性偏振可见光处理、电子束辐射处理、高温处理等^[11,12]。具体情况如表1所示。

1.1 等离子体处理

利用等离子体处理改变淀粉 M_w 是一种常见的物理调控方法。首先,等离子体诱导交联的机制是通过淀粉分子两条聚合链之间的醇羟基发生裂解,脱去水分子,形成C-O-C键^[26]。其次,等离子体处理过程中的活性物质(如高能电子、激发态粒子和自由基等)破坏了淀粉中葡萄糖分子C-1位置的

糖苷键,导致分子链解聚。Zhang等^[27]通过氦辉光等离子体处理马铃薯淀粉后,诱导晶胞内双螺旋结构发生变化,淀粉分子发生交联使结构更加紧密,结晶层状厚度增大, M_w 从 6.11×10^7 g/mol增加到 1.04×10^8 g/mol,经过该处理后,淀粉颗粒膨胀受阻,热稳定性增大。Shen等^[9]用介质阻挡放电等离子体处理小麦淀粉后,颗粒表面被腐蚀,等离子体活性物质(如高能电子、激发态粒子、自由基等)进入颗粒内部,导致 α -1,6-糖苷键断裂,支链淀粉分子侧链解聚,支链淀粉 M_w 从 1.26×10^7 g/mol降低到 1.26×10^6 g/mol。随着 M_w 降低,小麦淀粉糊化的起始温度、峰值温度增大,提高了淀粉的热稳定性以及剪切稳定性。综上所述,等离子体处理造成淀粉 M_w 的增加或减少与淀粉分子之间的交联、接枝、直/支链淀粉的解聚以及新官能团的形成有关。该方法具有工艺简单、节能环保的优点。

1.2 超声波处理

超声波处理淀粉水溶液时,与淀粉分子产生强烈的机械效应,形成的剪切力和高温可以破坏其中的共价键且主要表现为 α -1,6-糖苷键的C-O-C键断裂^[28]。Chang等^[29]通过超声处理马铃薯淀粉后, α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键断裂, M_w 从 8.4×10^7 g/mol降低到 2.7×10^6 g/mol。经过该处理后,淀粉糊粘度降低,可用于食品和药品中乳化剂的制备。Zeng等^[30]通过超声处理莲子淀粉后支链淀粉长链解聚, M_w 从 1.31×10^6 g/mol降低到 1.60×10^4 g/mol,短链淀粉比例显著增大,更易形成双螺旋结构,淀粉热稳定性增强。综上所述,超声处理过程中,剪切、高温和冲击震荡的综合效应可使淀粉分子链充分伸展,颗粒结构松散,暴露大量羟基,分子链断裂,导致淀粉 M_w 降低。该方法作用迅速且副产物少,可在较大程度上改变淀粉 M_w 及其理化性质。

1.3 湿热处理

湿热处理(Heat Moisture Treatment, HMT)将淀粉在较低水分含量(10%~30%)、较高温度(90~130 $^{\circ}\text{C}$)条件下处理一定时间(15 min~16 h)后,改变淀粉 M_w 及其性质^[31]。水的存在造成淀粉结晶结构的破坏并促进淀粉分子链的转移;高温导致淀粉分子中的 α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键断裂,使结晶区的双螺旋结构发生改变;处理时间会影响淀粉分子双螺旋结构的转变程度。Zhang等^[32]通过

HMT 处理小麦支链淀粉, 高温破坏淀粉共价键, 导致支链淀粉长链解聚, 双螺旋结构解体, M_w 从 3.39×10^7 g/mol 降低到 1.68×10^7 g/mol。随着 M_w 的降低, 淀粉凝胶弹性、流变学特性增强。Han 等^[33]用 HMT 处理豌豆支链淀粉, 高温促进淀粉链自由移动, 增强 H_2O 向淀粉颗粒迁移, 氢键被破坏, 结晶区支链淀粉分子链解聚, M_w 从 3.74×10^7 g/mol 降低到 2.10×10^6 g/mol。经过该处理后, 淀粉糊化温度升高, 热稳定性增强。该方法具有工艺简单、节能环保、快速安全等优点。

2 化学调控

化学调控通过各种化学试剂处理改变淀粉 M_w , 包括氧化、酯化、醚化和酸碱处理^[34]。化学试剂根据化学组成为单官能团和双官能团试剂, 单官能团试剂提供阳离子、疏水基团或共价反应取代基, 双官能团试剂可以与淀粉分子的一个以上的羟基发生交联反应, 调控淀粉 M_w (表 2)。

2.1 氧化反应

在适宜的 pH 值、温度、时间条件下, 淀粉分子链上的羟基会与氧化剂发生反应, 改变淀粉 M_w 。Ma 等^[43]用次氯酸钠处理玉米淀粉, C-2、C-3、C-6 位置的羟基与次氯酸钠发生反应, 被氧化为羧基, 淀粉分子链解聚, M_w 从 2.13×10^8 g/mol 降低到 2.02×10^6 g/mol。随着 M_w 的降低, 淀粉的热稳定性及抗剪切力增强, 具有良好的成膜性能。Wang 等^[44]通过 H_2O_2 处理玉米淀粉, C-2、C-3 位置的羟基被羧基取代, 淀粉链解聚, M_w 从 2.99×10^6 g/mol 降低到 5.61×10^3 g/mol。随着 M_w 降低, 淀粉凝胶弹性增强。综上所述, 氧化反应对淀粉 M_w 进行调控的过程中, 羟基被氧化成羧基, 产生新的官能团, 改变淀粉 M_w 。该反应作用迅速但引入的氧化剂会污染环境。

2.2 酯化反应

辛烯基琥珀酸 (Octenyl Succinic Anhydride, OSA) 对淀粉 M_w 的调控是通过酯化反应实现的。Miao 等^[45]用 OSA 处理玉米淀粉, OSA 基团与淀粉分子链发生交联反应, M_w 从 2.08×10^7 g/mol 升高到 2.41×10^7 g/mol。随着 M_w 的增加, 淀粉的乳液稳定性增强。Sun 等^[46]通过 OSA 处理莲子淀粉, 淀粉分子链间氢键与 OSA 淀粉之间的酯键或 OSA 淀

粉疏水基团相互作用发生缔合, 支链淀粉 M_w 从 1.22×10^7 g/mol 增加到 1.24×10^7 g/mol。随着 M_w 的降低, 淀粉溶解度增大, 乳化性能增强。综上所述, 酯化反应通过将淀粉葡萄糖分子上羟基转化为酯基, 诱导交联反应, 调控淀粉 M_w 。该处理可以显著改善淀粉乳化性质, 可广泛用作稳定剂、增稠剂和乳液稳定剂。

2.3 醚化反应

淀粉分子发生醚化反应是指其葡萄糖单元上的羟基在碱性条件下被羟丙基、羟乙基、羧甲基等基团取代的过程。Ulbrich 等^[47]通过羟丙基化处理马铃薯淀粉, 淀粉分子链 C-2 位置的羟基被环氧丙烷所取代, 阻碍了淀粉分子间的缔合, M_w 从 3.32×10^7 g/mol 降低到 1.47×10^7 g/mol。该取代反应主要发生在支链淀粉侧链的糖苷键上, 造成支链淀粉分子链解聚形成较短的线性链, 更容易形成稳定的双螺旋结构, 热稳定性增强。Lee 等^[48]通过氯乙酸钠处理玉米淀粉, C-2 位置羟基被羧甲基取代, 分子链断裂, M_w 从 7.2×10^6 g/mol 降低到 2.3×10^6 g/mol。经过该处理后, 玉米淀粉溶解度增大, 可用于制备肥皂, 提高其悬浮力和整体洗涤效果。综上所述, 通过醚化处理调控淀粉 M_w , 分子链不同位置羟基发生取代反应, 导致分子链断裂, 是造成淀粉 M_w 降低的主要原因。但该处理过程中引入的化学试剂可能会对人体造成伤害, 使用过程中应注意试剂的使用量。

2.4 酸碱反应

在淀粉水溶液中, 酸可以迅速解离并质子化水分子形成 H_3O^+ , 扩散到淀粉颗粒中, 亲电攻击糖苷键的氧原子, 造成无定形区域中 α -葡聚糖链的断裂, 当水解继续时, 结晶区也会发生 α -葡聚糖链的断裂。Ulbrich 等^[49]用 HCl 处理马铃薯淀粉, 无定型区淀粉分子链解聚, α -1, 6-糖苷键断裂, M_w 从 2.58×10^7 g/mol 降低到 2.67×10^6 g/mol。随着 M_w 的降低, 分子链崩解温度升高, 淀粉凝胶强度增大。另一方面, 碱性条件下, 淀粉分子中的一些羟基基团发生电离, 淀粉分子带有负电荷, 负电荷之间的离子排斥可以破坏无定形区域中淀粉分子间氢键, 改变淀粉结构并调控 M_w 。Israkarn 等^[50]用 NaOH 处理绿豆淀粉后, 负电荷之间发生离子排斥, 淀粉颗粒崩解, 无定形区直链淀粉分子浸出,

形成低分子量聚合物, M_w 由 4.50×10^5 g/mol 降低到 4.30×10^5 g/mol。随着 M_w 降低, 淀粉短链更易形成双螺旋结构, 糊化温度升高, 颗粒膨胀受到抑制, 淀粉凝胶弹性增大。综上所述, 酸碱处理对淀粉 M_w 进行调控时, 首先降解无定形区域淀粉分子链, 处理一段时间后, 结晶区分子链也会解聚, 从而降低淀粉 M_w 。通过该种类型的处理后, 可以改善淀粉的凝胶强度、热稳定性、流变学特性等诸多物化性质。

3 生物技术调控

生物技术调控是指通过发酵和酶处理淀粉, 破坏淀粉分子链的糖苷键, 从而使淀粉 M_w 降低^[51]。具体情况如下表 3 所示。

3.1 发酵处理

发酵过程中, 淀粉分子被微生物分泌的胞外酶(如 α -淀粉酶、 β -淀粉酶和葡萄糖苷酶等)水解成葡萄糖、低聚麦芽糖等, 淀粉链结构和聚集形态以及淀粉 M_w 发生不同程度的变化, 最终导致淀粉物化性质的改变^[64]。近几十年来, 应用发酵工艺改变淀粉的结构、营养功能特性越来越受到关注。Ye 等^[65]通过发酵处理甘薯淀粉, 无定形区域中支链淀粉长链被发酵过程中微生物产生的 α -淀粉酶和 β -淀粉酶水解, M_w 从 2.37×10^7 g/mol 降低到 1.27×10^7 g/mol。随着 M_w 降低, 淀粉链被破坏, 短链比例增大, 使其热稳定性及凝胶强度增大。Alansi 等^[66]通过发酵处理大麦淀粉, 发酵过程中产生的 α -淀粉酶酶解支链淀粉长链, 短支链淀粉比例明显增多, M_w 从 2.26×10^8 g/mol 降低到 1.04×10^8 g/mol, 糊化温度显著升高, 热稳定性增强。综上所述, 发酵技术调控淀粉 M_w 主要取决于微生物分泌的酶对淀粉的作用机制, 是一种安全、环保、绿色的 M_w 调控技术。

3.2 酶处理

用于调控淀粉 M_w 的酶主要包括 β -淀粉酶、 α -淀粉酶、环糊精葡萄糖基转移酶等。在调控淀粉 M_w 的过程中, 需要根据每种酶各自的作用机制进行选择(图 1)。

β -淀粉酶在处理淀粉过程中, 从非还原性末端依次以麦芽糖为单位切断 α -1, 4-糖苷键^[67]。除此

之外, α -淀粉酶也可作用于淀粉的 α -1, 4-糖苷键(图 1、表 3)。Xie 等^[68]用 β -淀粉酶处理糯米淀粉, M_w 从 2.82×10^7 g/mol 降低至 1.58×10^6 g/mol。随着 M_w 降低, 淀粉短链比例和结晶度增大, 直链淀粉含量增加, 抗消化特性增强。程雯^[69]用 β -淀粉酶处理小麦淀粉, α -1, 4-糖苷键断裂, 直链淀粉含量增加, M_w 从 2.39×10^6 g/mol 降低到 1.36×10^6 g/mol。经过该处理后, 淀粉的热稳定性、凝胶强度增大。

环糊精葡萄糖基转移酶是一种通过环化将淀粉分子链的 α -1, 4-糖苷键水解并生成环糊精从而降低淀粉 M_w 的酶类^[70]。纪杭燕等^[71]通过环糊精葡萄糖基转移酶处理玉米淀粉后, 淀粉链长主要以短支链为主, M_w 从 1.58×10^7 g/mol 降低到 5.00×10^4 g/mol。经过该处理后, 短支链淀粉更容易形成双螺旋结构, 淀粉的热稳定性及抗消化特性增强。Ji 等^[72]通过环糊精葡萄糖基转移酶处理蜡质玉米淀粉后, M_w 从 1.27×10^7 g/mol 降低到 6.00×10^4 g/mol。随着 M_w 降低, 短支链淀粉比例明显增多, 更容易形成稳定的双螺旋结构, 淀粉消化率降低。

分支酶是淀粉体内合成支链淀粉的关键酶, 它能切开 α -1, 4-糖苷键并同时催化所切下的短链与受体链(原链或其他链)间 α -1, 6-糖苷键的形成, 从而产生分支, 其作用可由链内转移、链间转移和/或链内环化触发^[73,74]。而普鲁兰酶和异淀粉酶主要作用于淀粉分子的 α -1, 6-糖苷键, 脱去淀粉分支结构(图 1、表 3)。Kittisuban 等^[7]用分支酶处理蜡质玉米淀粉, 各支链淀粉簇中由 α -1, 4-糖苷键连接的片段被水解以释放簇单元, M_w 从 1.78×10^9 g/mol 降低至 9.59×10^4 g/mol。随着 M_w 的降低, 淀粉链长分布向聚合度较低的短链转变, 淀粉粘度、消化率降低。Xia 等^[75]通过分支酶处理马铃薯淀粉, α -1, 4-糖苷键断裂, 淀粉短链比例增多, 分支度增加, M_w 从 1.13×10^6 g/mol 降低到 1.10×10^5 g/mol。随着 M_w 的降低, 短链淀粉更容易形成稳定的双螺旋结构, 淀粉热稳定性增强, 消化率降低。

综上所述, 酶调控淀粉 M_w 的过程中, 水解葡萄糖特定位置的分子链, 造成 α -1, 4-糖苷键、 α -1, 6-糖苷键的断裂, 降低淀粉 M_w , 一定程度上可以更好的控制反应的发生。但是通过酶法调控淀粉 M_w 时, 由于淀粉处理工艺中温度、处理时间等不确定因素, 可能会使酶的作用功能受到限制。

表 1 淀粉分子量的物理调控技术

处理 方法	淀粉 种类	工艺条件	原淀粉 Mw/(g/mol)	处理后淀粉 Mw/(g/mol)	变化 趋势	作用机制	性质变化	应用	参考 文献
超声 等离子体	马铃薯 淀粉	10 g 淀粉在电压为 245 V、电流 1.1 A 和放电距离 10 mm 条件下用氧辉光等离子体处理 60 min	4.27×10^7	4.71×10^6	↓	颗粒表面被腐蚀, 分子链中 间位置 α -1, 6-糖苷键断裂	热稳定性增强	生物活性成分 载体	[13]
	大米支链淀粉	25 °C, 3 g 淀粉在 2 000 V、1 A 条件下用介质阻挡放电等离子体处理 9 min	7.92×10^8	1.10×10^7	↓	晶体结构破坏, α -1, 6-糖苷 键断裂	流变学性能增强	方便食品制备	[14]
超声	玉米支链淀粉	60 °C、20 kHz, 5 s 开 2 s 关处理 50 mg/mL 淀粉溶液 13 min	1.74×10^7	8.60×10^6	↓	分子间氢键断裂	颗粒稳定性增强	稳定剂	[15]
	大米淀粉	水分含量 25% 条件下室温放置 24 h, 100 °C 加热 3 h, 自然冷却至室温后 4 °C 密闭保存	7.04×10^7	5.25×10^7	↓	共价键被破坏, 支链淀粉长 链解聚	热稳定性、抗消 化性增强	抗性淀粉制备	[16]
湿热	面包果淀粉	30 g 水分含量为 35% 的淀粉在 120 °C 油浴条件下置于密封容器 4 h 后, 在 40 °C 烘箱中干燥	2.39×10^7	1.18×10^7	↓	支链淀粉长链解聚	热稳定性增大, 消化率降低	抗性淀粉制备	[17]
	小米淀粉	20 g 淀粉和 80 mL 水混匀, 在密闭容器中 30 °C 加热 100 min	8.69×10^6	1.77×10^6	↓	支链淀粉侧链水解	热稳定性增大	增稠剂制备	[18]
线性偏振可见光	A 型小麦颗粒 支链淀粉	100 g 水分含量 30% 淀粉乳在 120 °C 烘箱 中反应 12 h	3.67×10^7	1.06×10^7	↓	支链淀粉解聚	热稳定性增大、 消化率降低	抗性淀粉制备	[19]
	小麦支链淀粉	100 g 水分含量 35% 淀粉乳在 25 °C 放置 24 h 后, 在 120 °C 放置 12 h	2.33×10^6	4.38×10^5	↓	α -1, 4-糖苷键、 α -1, 6-糖苷 键断裂	热稳定性增大、 消化率降低	抗性淀粉制备	[20]
油炸	小麦淀粉	30% 水分含量的淀粉乳 25 °C, 氮气存在条 件下, 经线性偏振可见光照射 25 h	2.31×10^7	1.87×10^7	↓	α -1, 6-糖苷键断裂	消化率降低	抗性淀粉制备	[21]
	小麦淀粉	100 °C 蒸煮 4 min, 然后 100 °C 油炸 75 s	3.04×10^7	8.00×10^6	↓	淀粉颗粒、结晶结构被破坏, α -1, 6-糖苷键断裂	剪切稳定性增强	方便食品	[22]
过热蒸汽	大麦淀粉	20% 水分含量的淀粉在 180 °C 处理 6 min	3.30×10^7	2.64×10^7	↓	支链淀粉长链解聚	流变学特性增 强、消化率降低	抗性淀粉制备	[23]
	小麦淀粉	150 °C 处理 4 min	2.66×10^7	1.64×10^7	↓	降低结晶层平均厚度、淀粉 链解聚	变形性和流动性 增强	面条制备	[8]
电子束辐射	蜡质玉米淀粉	淀粉压至厚度 <1 cm, 以 2 kGy/s 的剂量率 辐照 30 kGy	1.00×10^8	2.32×10^5	↓	支链淀粉解聚, α -1, 6-糖苷 键、 α -1, 4-糖苷键断裂	机械性能、溶解 度增强	食品包装材料	[24]
	马铃薯支链淀粉	804 °C 烘箱中处理 9 h	6.57×10^7	2.56×10^6	↓	α -1, 6-糖苷键断裂	消化率降低	抗性淀粉制备	[25]

表 2 淀粉分子量的化学调控技术

淀粉种类	处理方法	工艺条件	原淀粉 Mw/(g/mol)	调控后淀粉 Mw/(g/mol)	变化 趋势	作用机制	性质变化	应用	参考文献
氧化处理	糯米淀粉	25 g 淀粉平衡在提取瓶中, 臭氧流速为 1 L/min, 反应 4 h	1.68×10^7	6.78×10^3	↓	C-2、C-3 位置的羟基被氧化剂取代, 分子链断裂	乳液稳定性增强	乳化剂制备	[35]
	玉米支链淀粉	10 g 淀粉加入 4.0 mmol/g NaClO, 氧化 3 h	3.80×10^6	2.40×10^4	↓	C-6 位置的羟基被羧基取代	溶胀力增大	生物活性化合物输送体系	[36]
酯化处理	银杏淀粉	pH 值为 0.3 条件下, OSA 用异丙醇稀释后加入 30% 淀粉乳, 35 °C 处理 8 h, 调节 pH 值为 6.5 后, 离心得沉淀	2.55×10^6	9.50×10^5	↓	无定型区淀粉水解, 淀粉氢键断裂	流变学特性增强	输送载体	[37]
	车前草淀粉	25 °C、pH 值为 5.9 条件下, 将 15% OSA 加入 30% 淀粉乳液中反应 6 h	2.56×10^8	1.61×10^8	↓	支链淀粉解聚	糊化黏度增大	乳化剂	[38]
醚化处理	莲子淀粉	20% 淀粉乳加入 10% 乙酸酐, 3% NaOH 保持 pH 值为 8.0~8.4, 反应 30 min	4.04×10^7	2.50×10^7	↓	C-6、C-2 位置羟基被取代	冻融稳定性增强	冷冻食品制备	[39]
	莲子支链淀粉	25 g 淀粉和 10 g NaOH 分散在 75 mL $\varphi=95\%$ 乙醇溶液中 50 °C 涡旋 30 min, 加入 50.95 g 氯乙酸和 1 g NaOH 醚化处理 4 h	3.80×10^6	2.34×10^7	↓	C-2、C-3、C-6 位置羟基被氯乙酸取代	机械延展性能增大	淀粉薄膜制备	[40]
氧化交联处理	马铃薯淀粉	50 °C 条件下, 10 g 淀粉加入 $\varphi=36\%$ 的 HCl, 反应 96 h	1.75×10^7	3.00×10^4	↓	α -1, 6-糖苷键断裂	热力学稳定性增大	稳定剂	[41]
	木薯淀粉	淀粉 80 °C 糊化处理 1 h, 加入 H ₂ O ₂ , 搅拌 2 h, 保持 pH 值为 10.0, 2 h 后调节 pH 值为 0.1, 加入戊二醛, 70 °C 下搅拌 4 min, 蒸馏水洗漆干燥	2.05×10^5	1.2×10^5	↓	α -1, 4-糖苷键, α -1, 6-糖苷键断裂, 淀粉链羟基被取代	机械性能增强	制备可生物降解膜	[42]

表 3 淀粉分子量的生物调控技术

处理方法	淀粉种类	工艺条件	原淀粉 Mw/(g/mol)	调控后淀粉 Mw/(g/mol)	变化 趋势	作用机制	性质变化	应用	参考文献
发酵	小麦淀粉	将淀粉乳放入培养箱中, 30 °C培养 96 h	1.81×10^7	1.45×10^7	↓	α -1, 4-糖苷键、 α -1, 6-糖苷键断裂	回生特性降低	面条制备	[52]
	山药淀粉	淀粉以 1:10 的比例浸入蒸馏水, 加入 2 mL 乳酸杆菌, 37 °C 120 r/min 培养 42 h	9.24×10^6	1.18×10^6	↓	支链淀粉长链解聚	热稳定性增大	面条制备	[53]
	大米淀粉	100 g 淀粉加入 120% 氯化钠和 85.1% 胰蛋白酶中, 加入 9% 混合发酵剂 (酵母: 乳酸菌为 3:1), 37 °C 孵育 3 h	3.99×10^7	1.79×10^7	↓	支链淀粉降解	消化特性降低	抗性淀粉制备	[54]
β -淀粉酶	玉米淀粉	10 g 淀粉溶于 100 mL pH 值为 5.0 乙酸钠缓冲液, 55 °C 加入酶反应 12 h	2.04×10^7	1.56×10^7	↓	α -1, 4-糖苷键断裂	消化特性降低	抗血糖药物制备	[55]
	蜡质玉米淀粉	8% 淀粉乳中加酶浓度为 500 U/g 的酶并在 40 °C 水浴摇床上处理 7 d	3.66×10^8	3.12×10^8	↓	α -1, 4-糖苷键断裂	热稳定性、流变学特性增强	方便食品制备	[56]
环糊精葡萄糖基转移酶	玉米淀粉	5% 淀粉乳在 100 °C、160 r/min 糊化 40 min 后降温至 60 °C, 每克淀粉与 7.6 U 酶反应 6 h	2.38×10^7	7.70×10^5	↓	α -1, 4-糖苷键断裂	热稳定性增大	面条制备	[57]
	蜡质玉米淀粉	2% 淀粉乳在 160 r/min 条件下糊化 30 min 后降温至 30 °C, 每克淀粉与 10 U 酶反应 48 h	2.56×10^8	1.42×10^8	↓	α -1, 4-糖苷键断裂	热稳定性增大	方便食品制备	[58]
分支酶	蜡质大米淀粉	淀粉乳糊化后, 20% 淀粉乳与 300 U/g 酶在 75 °C 条件下反应 12 h	2.61×10^7	1.83×10^6	↓	α -1, 4-糖苷键断裂	热稳定性增强	包合物制备	[59]
	α -淀粉酶	500 mg 淀粉用 50 mL 水煮沸 30 min, 65 °C 与 100 U/g 酶孵育 1 h 后煮沸 5 min	9.86×10^7	1.69×10^7	↓	α -1, 4-糖苷键断裂	消化特性降低	抗性淀粉制备	[60]
普鲁兰酶	马铃薯淀粉	20% 淀粉乳加入 40 mL 酶液后在 40 °C 水浴中以 250 r/min 振荡搅拌 30 min	3.82×10^7	2.30×10^6	↓	α -1, 6-糖苷键断裂	凝胶强度增大	凝胶剂	[61]
	木薯淀粉	50 mL 6% 淀粉乳置于 121 °C 高压灭菌锅 20 min, 50 °C, 加入 0.5 mL 酶搅拌 20 h	5.16×10^5	3.31×10^5	↓	α -1, 6-糖苷键断裂	热稳定性增大	包衣材料制备	[62]
异淀粉酶	马铃薯淀粉	40% 淀粉乳加入 400 μ L 酶后在 30 °C 以 250 r/min 振荡反应 60 min	1.4×10^7	7.02×10^6	↓	α -1, 6-糖苷键断裂	凝胶强度增大	增稠剂	[63]

表 4 淀粉分子量的多重调控技术

处理方法	淀粉种类	工艺条件	原淀粉 Mw/(g/mol)	调控后淀粉 Mw/(g/mol)	变化 趋势	作用机制	性质变化	应用	参考文献
冷等离子体-三磷酸钠-三聚磷酸钠	玉米支链淀粉	100 g 淀粉、10 g Na ₂ SO ₄ 和 10% 三磷酸钠、三聚磷酸钠的混合液加入 140 mL 水中, 45 °C 反应 3 h, 冷等离子体在 40 V、40 W、1A 条件下处理 9 min 后烘干	1.08 × 10 ⁶	2.40 × 10 ⁴	↓	支链淀粉长链断裂	热稳定性增强、消化率降低	抗性淀粉制备	[78]
超声-湿热	莱莪支链淀粉	10% 淀粉乳在 98 W、1 200 kHz 下处理 6 min, 干燥处理后在 120 °C 反应 12 h	8.23 × 10 ⁶	1.00 × 10 ⁶	↓	氢键断裂	热稳定性增大、消化率降低	抗性淀粉制备	[79]
超声-普鲁兰酶	莲子淀粉	3% 淀粉乳 600 W 超声处理 15 min 后, 沸水剧烈搅拌 20 min, 温度控制在 58 °C 加入 100 U/g 酶孵育 8 h	2.17 × 10 ⁵	1.02 × 10 ⁵	↓	分子链断裂, α-1,6-糖苷键断裂	机械性能增大	制备生物可降解膜	[80]
三磷酸钠-过氧化氢	木薯淀粉	25 g 淀粉加入 2.5 g 三磷酸钠和 2.5 g 硫酸, pH 值为 1.9 下匀浆 5 h, 130 °C 加热 2 h, 加入 12% H ₂ O ₂ 后 3 °C 反应 45 h	5.97 × 10 ⁷	7.80 × 10 ⁵	↓	C-2 位置羟基被取代	机械性能增大	食品包装	[81]
次氯酸钠-乙酸酐	玉米淀粉	40% 淀粉乳加入 30 g NaClO, pH 值为 10 条件下室温搅拌 50 min, 将 200 g 氧化淀粉和乙酸酐加入 8% NaOH 溶液中, 搅拌 15 min	1.41 × 10 ⁶	1.60 × 10 ⁴	↓	羟基被羧基和乙酰基取代	流变学特性增大	增稠剂	[82]
电子束辐射-过氧化氢	小麦支链淀粉	在 4 kGy 的辐照剂量下, 50 g 淀粉通过 20 kW 的高能电子加速器, 制备成 40% 淀粉乳加入 H ₂ O ₂ 不断搅拌 15 min, 30 °C 反应 12 h	2.30 × 10 ⁸	4.90 × 10 ⁷	↓	支链淀粉 C-2、C-3、C-6 位置羟基被氧化为羧基和羧基	热稳定性增大	生物降解膜制备	[83]
电子束辐射-乙酸酐	大麦支链淀粉	照射剂量 8 kGy, 20 kW 电子直线加速器照射, 35% 淀粉乳加入 6% 乙酸酐, pH 值为 8.5 条件孵育 2 h	4.81 × 10 ⁶	1.24 × 10 ⁵	↓	C-2、C-3 位置的羟基被乙酰基取代	热力学稳定性增大、消化率降低	抗性淀粉制备	[84]
糖基转移酶-分支酶	玉米淀粉	30% 淀粉乳分散在醋酸钠缓冲液中, 1 g 淀粉加入 1 500 U 糖基转移酶 45 °C 水解 3 h, 加入 300 U 分支酶在 50 °C 孵育 4 h	1.42 × 10 ⁸	9.10 × 10 ⁷	↓	α-1,4-糖苷键、α-1,6-糖苷键断裂	吸附能力增强	吸附剂	[85]

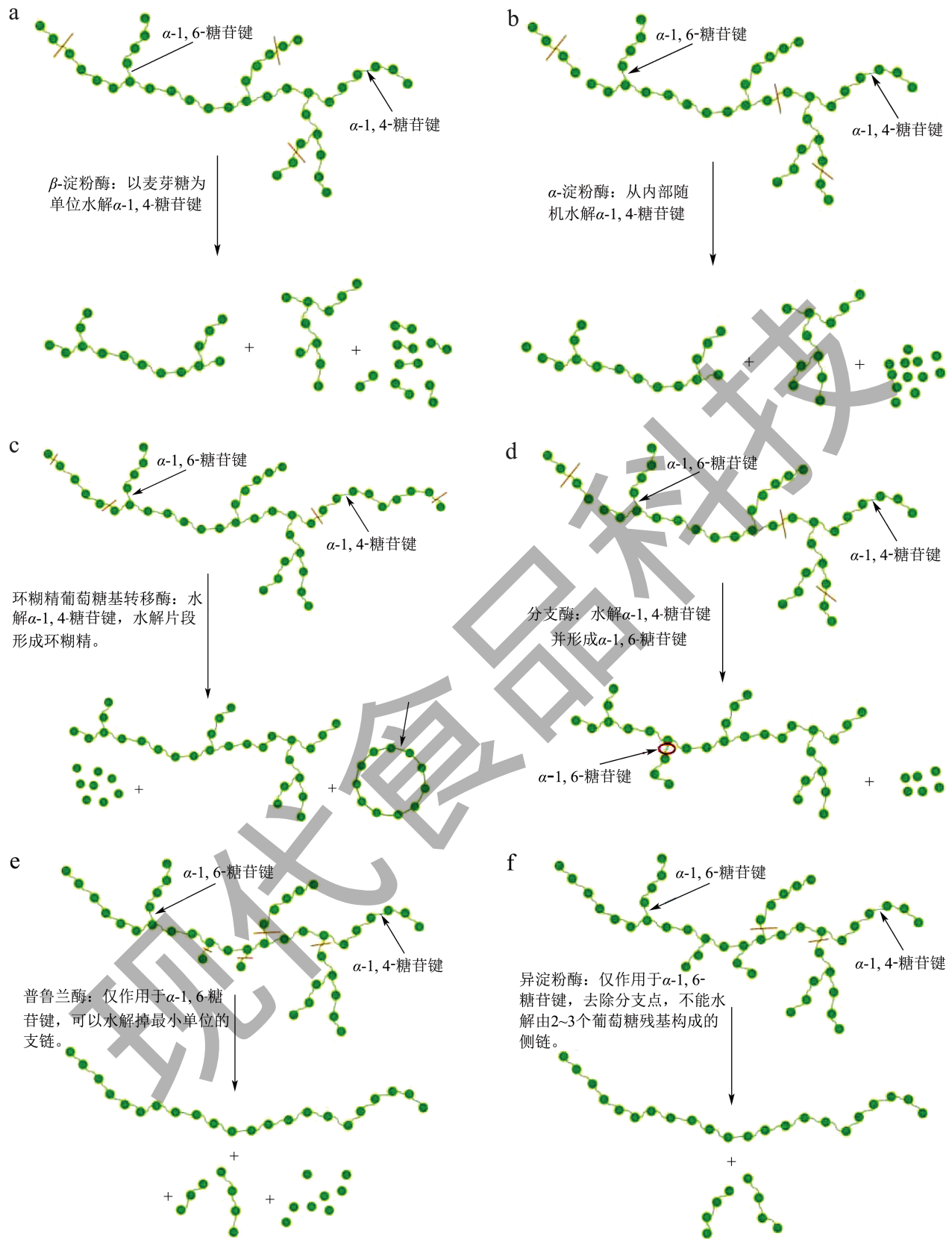


图 1 酶处理调控淀粉 M_w 的作用机制

Fig.1 Mechanism of enzyme treatment regulating starch molecular weight

注: (a) β -淀粉酶; (b) α -淀粉酶; (c) 环糊精葡萄糖基转移酶; (d) 分支酶; (e) 普鲁兰酶; (f) 异淀粉酶。

4 多重技术调控

多重技术调控是指通过两种或两种以上技术对淀粉 M_w 进行处理。近年来,使用多重技术对淀粉 M_w 进行调控是目前研究领域所关注的方向,可以优化单一调控技术对淀粉 M_w 的影响,更大程度地改善淀粉的性质和用途。Shen 等^[76]用超声波-等离子体联合处理绿豆支链淀粉,淀粉颗粒表面出现凹槽,无定形区域被破坏,短程有序度降低,支链淀粉的长链解聚, M_w 从 6.5×10^6 g/mol 降低到 2.4×10^4 g/mol。随着淀粉 M_w 降低,形成的短链淀粉更容易形成双螺旋结构,淀粉的溶解度、膨胀力、糊化起始温度、峰值温度增大,颗粒稳定性好,凝胶能力优异。Ge 等^[77]通过等离子体-干热联合处理红豆支链淀粉,导致 α -1,4-糖苷键和 α -1,6-糖苷键断裂, M_w 从 1.45×10^8 g/mol 降低到 3.51×10^7 g/mol。随着 M_w 降低,淀粉的热稳定性增强,消化率降低。通过多重技术调控,可以更大程度地改变淀粉 M_w 。除此以外,其他多重调控技术也会改变淀粉 M_w (表 4)。

5 结论与展望

综上所述,物理、化学、生物技术调控均能使淀粉 M_w 发生改变。物理调控通过热力学、光学、电学等处理改变淀粉 M_w ,处理过程中温度、功率、时间的把控尤为重要,是一种较为方便、副产物较少、安全健康的方法。化学调控淀粉 M_w 时,引入的官能团可以直接与淀粉分子链中特定位置的羟基发生反应,反应速度快、成本低,但处理过程中酸碱、次氯酸盐、磷酸盐等化学试剂的使用会形成大量废水,污染环境。生物技术调控根据各个酶的作用位点不同改变淀粉 M_w ,且调控过程中酶的专一性可以使副产物和副反应最小化。相比较而言,物理和生物技术可能更有利于对淀粉 M_w 进行调控。此外,由于单一的调控技术可能达不到预期效果,所以不同调控技术的结合使用是目前研究的重点,其相应的作用机制还需要进一步研究。因此,未来淀粉 M_w 的研究重心还需要从多重调控技术的作用机制、应用范围等方面展开:(1)研究多重调控技术不同处理工艺对淀粉 M_w 的影响,从加工角度精准获得不同 M_w 的淀粉;(2)研究多重调控技术改变淀粉 M_w 的机理, M_w 变化与物化性质及应用的相互关系,

通过获得一定 M_w 的淀粉来改善淀粉结构、提高淀粉性能并扩大其应用范围。

参考文献

- [1] WANG K, VILAPLANA F, WU A, et al. The size dependence of the average number of branches in amylose [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 223: 115134.
- [2] 李丽平.非晶化淀粉的制备及其乳化剂复合物结构与抗消化性研究[D].无锡:江南大学,2022.
- [3] RANATHUNGA A, SUWANNAPORN P, KIATPONGLARP W, et al. Molecular structure and linear-non linear rheology relation of rice starch during milky, dough, and mature stages [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 312: 120812.
- [4] CHI C, LI X, HUANG S, et al. Basic principles in starch multi-scale structuration to mitigate digestibility: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 154-168.
- [5] 彭百祥.等离子体活化水初化处理对淀粉多尺度结构和性能的影响研究[D].郑州:郑州轻工业大学,2022.
- [6] KLOSTERMANN C E, BUWALDA P L, LEEMHUIS H, et al. Digestibility of resistant starch type 3 is affected by crystal type, molecular weight and molecular weight distribution [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 265: 118069.
- [7] KITTISUBAN P, LEE B H, SUPHANTHARIKA M, et al. Slow glucose release property of enzyme-synthesized highly branched maltodextrins differs among starch sources [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 107: 182-191.
- [8] MA Y, ZHANG H, JIN Y, et al. Impact of superheated steam on the moisture transfer, structural characteristics and rheological properties of wheat starch [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107089.
- [9] SHEN H, GE X, ZHANG Q, et al. Dielectric barrier discharge plasma improved the fine structure, physicochemical properties and digestibility of α -amylase enzymatic wheat starch [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2022, 78: 102991.
- [10] GUO B, LIU C, GROSSMANN L, et al. Pickering emulsion stabilized by hydrolyzed starch: Effect of the molecular weight [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 612: 525-535.
- [11] 张晶,张美莉.超高压处理对燕麦淀粉颗粒特性、热特性及流变学特性的影响[J].食品科学,2020,41(23):114-121.
- [12] 闫溢哲,薛欣欢,彭百祥,等.等离子体活化水初化处理对蜡质玉米淀粉和玉米淀粉结构及性能的影响[J].食品工业科技,2023,44(5):36-42.
- [13] ZHANG B, XIONG S, LI X, et al. Effect of oxygen glow plasma on supramolecular and molecular structures of starch and related mechanism [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 69-76.

- [14] GE X, SHEN H, SUN X, et al. Insight into the improving effect on multi-scale structure, physicochemical and rheology properties of granular cold water soluble rice starch by dielectric barrier discharge cold plasma processing [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 130: 107732.
- [15] DONG H, ZHANG Q, GAO J, et al. Preparation and characterization of nanoparticles from cereal and pulse starches by ultrasonic-assisted dissolution and rapid nanoprecipitation [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107081.
- [16] YANG X, CHI C, LIU X, et al. Understanding the structural and digestion changes of starch in heat-moisture treated polished rice grains with varying amylose content [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 785-792.
- [17] TAN X, LI X, CHEN L, et al. Effect of heat-moisture treatment on multi-scale structures and physicochemical properties of breadfruit starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 286-294.
- [18] ZHENG M, XIAO Y, YANG S, et al. Effects of heat-moisture, autoclaving, and microwave treatments on physicochemical properties of proso millet starch [J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(2): 735-743.
- [19] ZHANG B, ZHAO K, SU C, et al. Comparing the multi-scale structure, physicochemical properties and digestibility of wheat A- and B-starch with repeated versus continuous heat-moisture treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163: 519-528.
- [20] SU C, ZHAO K, ZHANG B, et al. The molecular mechanism for morphological, crystal, physicochemical and digestible property modification of wheat starch after repeated versus continuous heat-moisture treatment [J]. LWT, 2020, 129: 109399.
- [21] NOWAK E, KHACHATRYAN G, WISŁA-ŚWIDER A. Structural changes of different starches illuminated with linearly polarised visible light [J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128693.
- [22] YANG Y, LI T, LI Y, et al. Understanding the molecular weight distribution, *in vitro* digestibility and rheological properties of the deep-fried wheat starch [J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127315.
- [23] WANG H, LI Y, WANG L, et al. Multi-scale structure, rheological and digestive properties of starch isolated from highland barley kernels subjected to different thermal treatments [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 129: 107630.
- [24] ZHOU X, YE X, HE J, et al. Effects of electron beam irradiation on the properties of waxy maize starch and its films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 239-246.
- [25] ZHANG Q, DUAN H, ZHOU Y, et al. Effect of dry heat treatment on multi-structure, physicochemical properties, and *in vitro* digestibility of potato starch with controlled surface-removed levels [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108062.
- [26] ZOU J, LIU C, ELIASSON B. Modification of starch by glow discharge plasma [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(1): 23-26.
- [27] ZHANG B, CHEN L, LI X, et al. Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: a structure-functionality relationship [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 50: 228-236.
- [28] 梁云浩,王周利,蔡瑞,等.超声波处理对糙米淀粉结构与理化性质的影响[J].食品研究与开发,2021,42(19):36-43.
- [29] CHANG Y, YAN X, WANG Q, et al. High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation [J]. Food Chemistry, 2017, 227: 369-375.
- [30] ZENG S, WU X, LIN S, et al. Structural characteristics and physicochemical properties of lotus seed resistant starch prepared by different methods [J]. Food Chemistry, 2015, 186: 213-222.
- [31] ZHANG Y, ZHAO X, BAO X, et al. Effects of pectin and heat-moisture treatment on structural characteristics and physicochemical properties of corn starch [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106664.
- [32] ZHENG L, ZHANG Q, YU X, et al. Effect of annealing and heat-moisture pretreatment on the quality of 3D-printed wheat starch gels [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2023, 84: 103274.
- [33] HAN L, CAO S, YU Y, et al. Modification in physicochemical, structural and digestive properties of pea starch during heat-moisture process assisted by pre- and post-treatment of ultrasound [J]. Food Chemistry, 2021, 360: 129929.
- [34] MASINA N, CHOONARA Y E, KUMAR P, et al. A review of the chemical modification techniques of starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1226-1236.
- [35] LI J, DU M, DIN Z, et al. Multi-scale structure characterization of ozone oxidized waxy rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 307: 120624.
- [36] WU Y, WU C, LAI H. The effect of reduction on the properties of the regioselectively oxidized starch granules prepared by bromide-free oxidation system [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 201: 411-423.
- [37] ZHENG Y, HU L, DING N, et al. Physicochemical and structural characteristics of the octenyl succinic ester of ginkgo starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 94: 566-570.
- [38] BELLOFLORES C A, NUÑEZSANTIAGO M C,

- SANMARTINGONZALEZ M F, et al. Preparation and characterization of octenylsuccinylated plantain starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 70: 334-339.
- [39] SUN S, ZHANG G, MA C. Preparation, physicochemical characterization and application of acetylated lotus rhizome starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 135: 10-17.
- [40] LIU X, CAO Y, ZHAO W, et al. Ternary blended plastics based on electron beam irradiation pretreated carboxymethyl lotus seed starch and its mechanical and hydrophobic properties [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 200: 116887.
- [41] SUN B, TIAN Y, WEI B, et al. Effect of reaction solvents on the multi-scale structure of potato starch during acid treatment [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 97: 67-75.
- [42] PRACHAYAWARAKORN J, KANSANTHIA P. Characterization and properties of singly and dually modified hydrogen peroxide oxidized and glutaraldehyde crosslinked biodegradable starch films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 194: 331-337.
- [43] MA L, XIONG F, KONG H, et al. Moderate vinyl acetate acetylation improves the pasting properties of oxidized corn starch [J]. Starch-Stärke, 2021, 73(1-2): 2000079.
- [44] WANG J, YU Y, YUE W, et al. Preparation of high solid content oxidized starch by acid pretreatment-H₂O₂ oxidation and its performance as the ligand in zirconium tanning [J]. Carbohydrate Research, 2022, 511: 108501.
- [45] MIAO M, LI R, JIANG B, et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic esters of sugary maize soluble starch and waxy maize starch [J]. Food Chemistry, 2014, 151: 154-160.
- [46] SUN S, LIN X, ZHAO B, et al. Structural properties of lotus seed starch prepared by octenyl succinic anhydride esterification assisted by high hydrostatic pressure treatment [J]. LWT, 2020, 117: 108698.
- [47] ULBRICH M, FLÖTER E. Modification of starches with different amylose/amylopectin-ratios using the dual approach with hydroxypropylation and subsequent acid-thinning-impacts on morphological and molecular characteristics [J]. Starch-Stärke, 2020, 72(11-12): 2000015.
- [48] LEE S, KIM S, PANT B, et al. Carboxymethylation of corn starch and characterization using asymmetrical flow field-flow fractionation coupled with multiangle light scattering [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(27): 4623-4628.
- [49] ULBRICH M, FLÖTER E. Functional properties of acid-thinned potato starch: Impact of modification, molecular starch characteristics, and solution preparation [J]. Starch-Stärke, 2019, 71(11-12): 1900176.
- [50] ISRAKARN K, NAKORNPANOM N N, HONGSPRABHAS P. Physicochemical properties of starches and proteins in alkali-treated mungbean and cassava starch granules [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 105: 34-40.
- [51] PARK H R, KANG J, RHO S, et al. Structural and physicochemical properties of enzymatically modified rice starch as influenced by the degree of enzyme treatment [J]. Journal of Carbohydrate Chemistry, 2020, 39(5-6): 250-266.
- [52] ZHAO T, LI X, ZHU R, et al. Effect of natural fermentation on the structure and physicochemical properties of wheat starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 218: 163-169.
- [53] XU M, ZOU J, ZHAO X, et al. Effect of lactobacteria fermentation on structure and physicochemical properties of chinese yam starch (*Dioscorea opposita* Thunb.) [J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132873.
- [54] TU Y, HUANG S, CHI C, et al. Digestibility and structure changes of rice starch following co-fermentation of yeast and *Lactobacillus* strains [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 184: 530-537.
- [55] MIAO M, LI R, HUANG C, et al. Impact of β -amylase degradation on properties of sugary maize soluble starch particles [J]. Food Chemistry, 2015, 177: 1-7.
- [56] MENDEZMONTEALVO G, WANG Y, CAMPBELL M. Thermal and rheological properties of granular waxy maize mutant starches after β -amylase modification [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1106-1111.
- [57] JI H, BAI Y, LI X, et al. Structural and property characterization of corn starch modified by cyclodextrin glycosyltransferase and specific cyclodextrinase [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 237: 116137.
- [58] JI H, BAI Y, LIU Y, et al. Deciphering external chain length and cyclodextrin production with starch catalyzed by cyclodextrin glycosyltransferase [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 284: 119156.
- [59] 陈琛.分支酶修饰蜡质大米淀粉结构与性质研究[D].无锡:江南大学,2019.
- [60] LI X, WANG Y, MU S, et al. Structure, retrogradation and digestibility of waxy corn starch modified by a GtfC enzyme from *Geobacillus* sp. 12AMOR1 [J]. Food Bioscience, 2022, 46: 101527.
- [61] ASIRI S A, FLÖTER E, ULBRICH M. Enzymatic modification of granular potato starch-effect of debranching on morphological, molecular, and functional properties [J]. Starch-Stärke, 2019, 71(9-10): 1900060.
- [62] 徐兵,刘洁,刘亚伟.普鲁兰酶脱支对淀粉结构及热稳定性的影响[J].食品科技,2020,45(7):255-261.
- [63] ULBRICH M, ASIRI S A, BUSSERT R, et al. Enzymatic modification of granular potato starch using isoamylase-investigation of morphological, physicochemical, molecular,

- and techno-functional properties [J]. *Starch-Stärke*, 2021, 73(1-2): 2000080.
- [64] FAN X, LI X, HU J, et al. Physicochemical and *in vitro* digestibility properties on complexes of fermented wheat starches with konjac gum [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 188: 197-206.
- [65] YE F, XIAO L, LIANG Y, et al. Spontaneous fermentation tunes the physicochemical properties of sweet potato starch by modifying the structure of starch molecules [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 79-88.
- [66] ALANSI W, MUSHTAQ B S, MAHDI A A, et al. Molecular structure, morphological, and physicochemical properties of highlands barley starch as affected by natural fermentation [J]. *Food Chemistry*, 2021, 356: 129665.
- [67] LI Y, CHENG W, QIU X, et al. Effects of β -amylase hydrolysis on the structural, physicochemical and storage properties of wheat starch [J]. *Journal of Cereal Science*, 2023, 109: 103605.
- [68] XIE J, WEI S, XU X, et al. Preparation, structure, and properties of enzymatically-hydrolyzed starch for slowing down the retrogradation of high starchy foods [J]. *Starch - Stärke*, 2022, 74(3-4): 2100213.
- [69] 程雯. β -淀粉酶对小麦淀粉结构特性、糊化性质及回生性质的影响研究[D].无锡:江南大学,2022.
- [70] 张国宁,冯婧娴,杨颖博,等.环糊精葡萄糖基转移酶在天然产物糖基化修饰中的应用[J].*生物技术通报*,2022, 38(3):246-255.
- [71] 纪杭燕,金征宇.环糊精酶改性对淀粉结构及消化特性的影响[J].*食品与生物技术学报*,2022,41(11):48-56.
- [72] JI H, LI X, BAI Y, et al. Synergetic modification of waxy maize starch by dual-enzyme to lower the *in vitro* digestibility through modulating molecular structure and malto-oligosaccharide content [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 180: 187-193.
- [73] BANGAR S P, ASHOGON A O, SINGH A, et al. Enzymatic modification of starch:a green approach for starch applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 287: 119265.
- [74] ZHONG Y, HERBURGER K, KIRKENSGAARD J J K, et al. Sequential maltogenic α -amylase and branching enzyme treatment to modify granular corn starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 120: 106904.
- [75] XIA C, ZHONG L, WANG J, et al. Structural and digestion properties of potato starch modified using an efficient starch branching enzyme AqGBE [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 184: 551-557.
- [76] SHEN H, GUO Y, ZHAO J, et al. The multi-scale structure and physicochemical properties of mung bean starch modified by ultrasound combined with plasma treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 821-831.
- [77] GE X, SHEN H, SU C, et al. The improving effects of cold plasma on multi-scale structure, physicochemical and digestive properties of dry heated red adzuki bean starch [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129159.
- [78] GE X, GUO Y, ZHAO J, et al. Dielectric barrier discharge cold plasma combined with cross-linking:an innovative way to modify the multi-scale structure and physicochemical properties of corn starch [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 215: 465-476.
- [79] HAN L, WEI Q, CAO S, et al. The assisting effects of ultrasound on the multiscale characteristics of heat-moisture treated starch from *Agriophyllum squarrosum* seeds [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 471-480.
- [80] LIN X, SUN S, WANG B, et al. Structural and physicochemical properties of lotus seed starch nanoparticles prepared using ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 68: 105199.
- [81] LI Y, WANG F, XU J, et al. Improvement in the optical properties of starch coatings via chemical-physical combination strategy for fruits preservation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 137: 108405.
- [82] PIETRZYK S, FORTUNA T, ŁABANOWSKA M, et al. The effect of amylose content and level of oxidation on the structural changes of acetylated corn starch and generation of free radicals [J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 259-267.
- [83] SHEN H, YAN M, LIU Y, et al. Multiscale structure-property relationships of oxidized wheat starch prepared assisted with electron beam irradiation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 235: 123908.
- [84] GE X, HU Y, SHEN H, et al. Electron beam irradiation application for improving the multiscale structure and enhancing physicochemical and digestive properties of acetylated naked barley [J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134674.
- [85] GUO L, LI J, GUI Y, et al. Porous starches modified with double enzymes: Structure and adsorption properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 1758-1765.