

# 水分子相态转变对花桥板栗淀粉凝胶结构的影响

陈帅, 周文化, 潘照, 晏殊

(特医食品加工湖南省重点实验室, 粮油深加工与品质控制湖南省协同创新中心, 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南长沙 410004)

**摘要:** 水分子相态转变会导致淀粉基制品的品质发生劣变, 这主要是由水分子相态转变引起淀粉凝胶特性改变所致。而淀粉基食品在冻融处理过程中经常会涉及到水分子的相态转变。本文以花桥板栗淀粉凝胶为研究对象, 采用 SEM、XRD、FT-IR 研究了水分子相态转变处理次数对花桥板栗淀粉凝胶的微观结构、晶体特性等方面的影响。结果显示, 水分子相态转变使得花桥板栗淀粉凝胶结构发生失水收缩现象。随着相态转变次数增加, 凝胶结构中的孔径逐渐变大并发生淀粉分子重排。水分子相态转变对其形成新的晶体结构贡献不大, 后者晶体结构大多为 C<sub>B</sub> 型。随着相态转变处理次数的增加, 结晶度从 2.97% 增加到了 12.78%, 相态转变 7 次后, 结晶度下降为 5.71%。随着相态转变的增加, 羟基 (-OH) 发生红移; 而醇羟基、C-O-C 中的 C-O 发生蓝移且分别在转变 3 次、4 次后峰位不发生偏移, 但峰高增加。

**关键词:** 水分子相态转变; 花桥板栗淀粉凝胶; 微观结构; 晶体结构

文章编号: 1673-9078(2018)12-89-95

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.12.014

## Effect of Phase Transition of Water Molecule on the Structure of Starch Gel of Huaqiao Chestnut

CHEN Shuai, ZHOU Wen-hua, PAN Zhao, YAN Shu

(Hunan Key Laboratory of Processed Food for Special Medical Purpose; Grain and Oil Processing and Quality Control of Collaborative Innovation Center in Hunan Province; Food Science and Engineering, Central South Forestry University of Science and Technology University, Changsha 410004, China)

**Abstract:** The phase transition of water molecules usually leads to the deteriorated quality of starch-based products, which is largely associated with the change in starch gel properties caused by the phase transition of water molecules. Starch-based foods often undergo the phase transitions of water molecules during freeze-thaw process. In this paper, the effects of the number of water phase transformation treatments on the microstructure and crystal characteristics of Huaqiao chestnut starch gel were studied using SEM, XRD and FT-IR. The results indicated that the phase transition of water molecules resulted in dehydration and shrinking of the starch gel structure of Huaqiao Chestnut. As the number of phase transitions increased, the pore size in the gel structure became bigger and structural rearrangements occurred. The phase transition of water molecules did not contribute to the formation of new crystal structures, mainly of C<sub>B</sub> type. With the increase of the number of phase transformation treatments, the degree of crystallinity increased from 2.97% to 12.78%. And after 7 cycles of transition phases, the crystallinity decreased to 5.71%. With the increase in numbers of transition phase cycle, a red-shift for hydroxyl groups (-OH) occurred in the FT-IR profiles; while for alcohol hydroxyl and the C-O in the C-O-C, no shifts occurred after 3-4 cycles of phase transitions, but the peak intensities increased.

**Key words:** phase transition of water molecules; Huaqiao chestnut starch gel; microstructure; crystal characteristics

水分子参与了淀粉形成凝胶的过程, 作为凝胶中的重要组成部分, 其会对淀粉凝胶的质构、微观结构等造成一定影响<sup>[1]</sup>。同时, 淀粉凝胶体系中水分子的

收稿日期: 2018-06-03

基金项目: 国家林业和草原局 948 项目 (2015-4-36); 湖南省科技创新平台与人才计划项目 (2017TP1021); 长沙市科技计划项目 (kc1704007)

作者简介: 陈帅 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品贮藏与加工  
通讯作者: 周文化 (1969-), 男, 教授, 博导, 研究方向: 农产品储藏保鲜及深加工关键技术

相态转变也会导致淀粉凝胶特性的改变。淀粉凝胶为不稳定体系, 水分子相态转变对淀粉凝胶的结构特性的影响与水分子相态转变次数、水分子相态转变速率等密切相关<sup>[2]</sup>。水分子相态间反复转变会加剧淀粉凝胶相分离和冰晶的增长, 导致淀粉凝胶(糊)粗糙结构的形成, 促进淀粉凝胶富集相中淀粉分子回生, 水分子相态多次转变最终引起淀粉凝胶结构的破坏<sup>[3]</sup>。

研究发现, 增加水分子相态转变次数会加剧糯性玉米淀粉凝胶相分离, 并终会引起淀粉凝胶微观结构

的改变和破裂<sup>[2]</sup>。淀粉凝胶的海绵状结构形成由直链淀粉和支链淀粉回生所致,而冷冻过程中冰晶增长会促进海绵状结构的形成。淀粉种类不同,水分子相态反复转变对淀粉凝胶结构影响有差异,糯性玉米淀粉凝胶冻融处理后成海绵状网络结构,而大米淀粉、荸荠及马铃薯淀粉凝胶中水分相态 7 次反复转变致凝胶形成蜂巢状结构,但银杏淀粉凝胶则成薄层状结构,超过 7 次则会破坏菱角淀粉凝胶的蜂巢状结构和改变大米、土豆及银杏淀粉凝胶的致密结构。淀粉凝胶微观结构特性的变化与冻融过程中水分子相态转变次数之间存在相关性,水分子相态多次转变最终导致淀粉凝胶微观结构破裂和塌陷,控制水分子相态转变次数有利于淀粉凝胶形成多孔结构。同时水分子相态转变对淀粉凝胶物理化学性质有重要影响。菱角淀粉结晶类型为 B 型,水分子相态多次转变可增加菱角淀粉凝胶的结晶性和回生焓变,而水分子相态多次转变则可降低银杏淀粉和马铃薯淀粉凝胶的转变温度和焓变<sup>[4-6]</sup>。

花桥板栗是近年来湖南省新培育的地方性良种板栗,其开发利用尚处于起步阶段。而以其为原料加工而成的花桥板栗淀粉基制品中淀粉和水是最主要的成分。淀粉糊化后所形成的淀粉凝胶对低温的耐受能力将直接影响产品品质。低温保藏对淀粉基制品而言是存在一定弊端的,但其仍是贮藏食品的主要方式之一。目前,国内外在水分子相态转变对板栗淀粉凝胶特性影响机制方面的研究较少,在一定程度上限制了板栗淀粉基制品及其板栗淀粉凝胶类功能性产品的开发与利用。本文以花桥板栗淀粉为研究对象,采用 SEM、XRD、FT-IR 研究水分子相态转变处理次数对花桥板栗淀粉凝胶微观结构、晶体特性等方面的影响。以期在花桥板栗淀粉基制品开发及其品质劣变提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

花桥板栗:于 2016 年 9 月采收于湘潭市雨湖区云湖桥镇金湖良种板栗示范推广基地,要求外观品质均一、成熟度适中、无病虫害。

溴化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

FD5-4 型真空冷冻干燥机,美国西盟国际集团;JSM-IT300LA 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;D8 discover 型 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司;

IRTracer-100 型傅立叶红外光谱仪,日本 SHIMADZU 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 花桥板栗淀粉的提取

参考 Correia<sup>[7]</sup>和周玉杰<sup>[8]</sup>方法,稍有修改。取新鲜饱满、无病虫害的板栗,将其脱壳去衣后,切成小块,置于 40 °C 烘箱内干燥。用万能粉碎机将干燥后的板栗粉碎,得板栗粉。将板栗粉与质量分数为 0.1% 的 NaOH 溶液按 1:10 的比例混合,搅拌均匀后静置 24 h,去除上层清液,下层沉淀加入一定量蒸馏水,用胶体磨磨浆 2~3 次后过 200 目筛,将过筛后的溶液以 5000 r/min 的速率离心 20 min。离心后去除上层清液,并将底物沉淀表层的褐色物质刮除,再往沉淀物中加入一定量蒸馏水,摇匀后离心沉淀,重复上述步骤直至上清液 pH 值至中性、沉淀物为白色后,将沉淀物置于 40 °C 烘箱内干燥 24 h 后,粉碎,过 100 目筛,即得花桥板栗淀粉。

#### 1.3.2 花桥板栗淀粉凝胶样品处理

将方法 1.3.1 所提取到的花桥板栗淀粉配置成质量分数为 10% 的淀粉悬浊液,置于 90 °C 热水中加热糊化 30 min 后,分别移装于平皿(90×15 mm)中并在室温条件下冷却,即得相态转变次数 0 次的淀粉凝胶样品。再将剩余淀粉凝胶依次移装密封置于 -18 °C 的冰箱中进行冷冻处理,冷冻 22 h 之后,将其放入 30 °C 温水中进行融化,融化时间为 2 h。至此获得水分子相态转变 1 次后的花桥板栗淀粉凝胶。按此方法依次制备相态转变次数为 1、2、3、4、5、6、7 次的淀粉凝胶样品,备用。

#### 1.3.3 微观结构观察

取 1.3.2 所制备的花桥板栗淀粉凝胶样品,取一小块样品使其均匀分布在贴有双面胶的扫描电镜专用铝载物台台上,并在上覆盖一层厚度约为 20 nm 的导电带。将铝载物台放置于离子溅射镀膜仪中,对样品进行喷金处理,120 s 后将铝载物台取出放入扫描电子显微镜中观察,电子枪加速电压为 10 kV。

#### 1.3.4 X-射线衍射图谱分析

参照黄倩<sup>[10]</sup>、高金梅<sup>[11]</sup>的方法,略有修改。将不同相态转变后的淀粉凝胶样品置于真空冷冻干燥机中进行真空干燥,48 h 后将淀粉凝胶样品取出,粉碎过 100 目筛。采用步进扫描法,特征射线为 Cu 靶,管压为 40 kV,电流为 250 mA,测量角度为  $2\theta=4^{\circ}\sim 60^{\circ}$ ,步长为  $0.02^{\circ}$ ,扫描速率为  $8^{\circ}/\text{min}$ 。

参照满建民、蔡金文<sup>[12]</sup>等人的方法,采用 MDI Jade 6.0 软件,先对图谱进行平滑处理,然后对整个图

进行拟合,此时只拟合出非晶峰的强度。最后选择衍射峰,进行手动拟合,直至全部拟合完成。软件自动得出结晶度数据。计算不同相态转变次数花桥板栗淀粉凝胶结晶度。计算公式如下:

$$R=A_C/A_A \times 100\%$$

式中:  $A_A$ : 样品衍射谱中, 晶体部分衍射强度与非晶体散射强度之和;  $A_C$ : 晶体部分衍射强度。

### 1.3.5 傅立叶红外光谱分析

取不同相态转变次数的花桥板栗淀粉凝胶样品与 KBr 以 1:20~1:100 充分混合, 采用 13 mm 磨具用压片机, 压力为 7 MPa, 置于傅里叶红外光谱仪中进行测量, 绘制红外光谱图。扫描范围是 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为 0.01  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.6 数据分析

采用 MDI Jade 6.0 软件和 SPSS 18.0 对数据进行处理, 并通过 Origin 2017 进行绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 水分子相态转变对花桥板栗淀粉凝胶微观结构的影响

对图 1 观察后可知, 花桥板栗淀粉凝胶呈现复杂的空间网络结构, 凝胶结构完整性随着水分子相态转变处理次数的增加而逐渐被破坏、同时凝胶结构中空洞的均匀性逐渐减小。凝胶由转变 0 次增加到转变 4 次过程中, 凝胶网络结构中孔洞数量逐渐增加, 同时凝胶表面粗糙程度也随之增大, 但孔洞的分布较为均匀, 且孔径较小。但花桥板栗淀粉凝胶在经历 5 次转变处理后, 凝胶结构中的孔径明显增大, 且孔洞的均匀性大大下降, 凝胶表面受破坏的变粗糙的程度明显加深。试验结果与 Vernon-Carter E J 等人<sup>[13]</sup>的研究结果一致。

花桥板栗淀粉凝胶在经历水分子相态转变处理的过程中, 凝胶中的淀粉颗粒发生聚集形成了具有一定密度的淀粉颗粒聚集区<sup>[14]</sup>。该区域内淀粉颗粒的密度越高对于淀粉分子链发生交联缔合的机会也就越大, 由此便形成了厚丝结构<sup>[6]</sup>。凝胶在解冻后, 冻结所形成的冰晶发生融化转化为液态水, 水分子间隔增大, 临近水分子间发生聚合并从凝胶的网络结构中溢出, 从而使得凝胶结构因失水而发生收缩现象, 该过程称为凝胶的失水收缩现象<sup>[15]</sup>。水分子相态间反复转变会加剧淀粉凝胶相分离和冰晶的增长, 导致淀粉凝胶粗糙结构的形成, 促进淀粉凝胶富集相中淀粉分子回生, 水分子相态多次转变最终引起淀粉凝胶结构的破坏

<sup>[3]</sup>。同时, 水分子在冷冻过程时在凝胶结构内外形成冰晶, 其结构内外形成的冰晶在多次冷冻过程中刺伤凝胶网络结构, 且随着相态转变次数的增加, 冰晶的形成和融解次数增加, 形成了一定的微机械力, 扩大了凝胶结构内部中的通道, 从而使得凝胶结构中出现了较多的损伤和孔洞<sup>[16]</sup>。同时花桥板栗淀粉凝胶的结构是十分有序的, 在一定程度上说明花桥板栗淀粉在经过转变的过程中其分子发生了有规律性的重排<sup>[17]</sup>。花桥板栗淀粉凝胶呈复杂空间层状网络结构, 这主要是由于花桥板栗淀粉中支链淀粉占据绝大部分的原因, 其支/直比值为 2.748。而玉米、马铃薯的支/直比值分别为 2.857、2.978, 三者差距较小<sup>[2]</sup>。支链淀粉在淀粉凝胶形成过程中对于凝胶的层状结构有很大的影响, 而直链淀粉则在层状结构的基础上形成链桥。两者共同促进花桥板栗淀粉凝胶复杂空间网络结构的形成, 使其结构更为稳定。

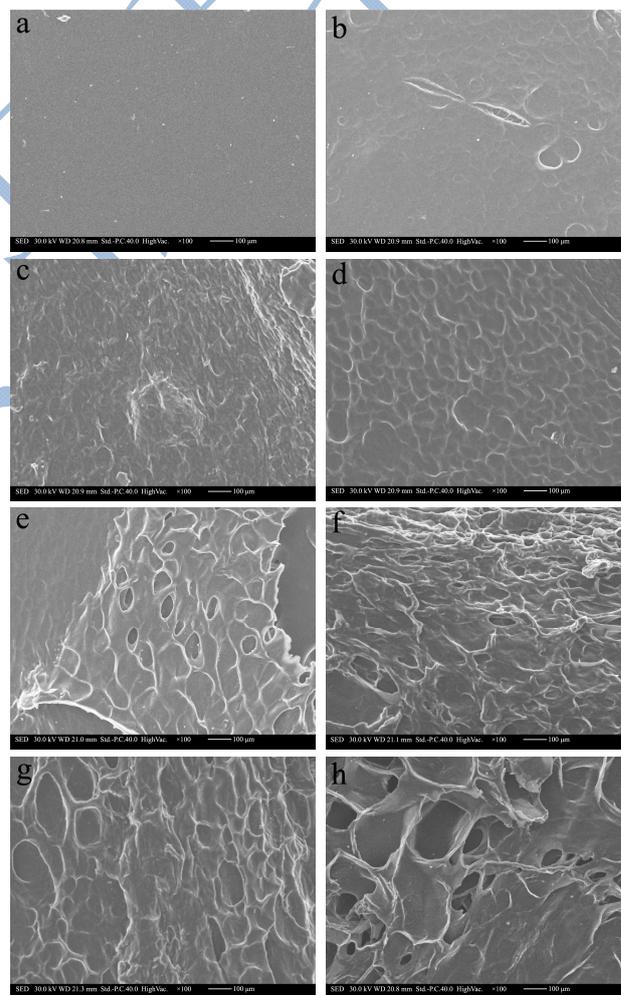


图 1 不同相态转变次数的花桥板栗淀粉凝胶扫描电镜图

Fig.1 SEM photos of different phase transition of Huaqiao chestnut starch gels

注: a、b、c、d、e、f、g、h 分别为相态转变 0、1、2、3、4、5、6、7 次 (100 $\times$ )。

## 2.2 水分子相态转变对花桥板栗淀粉凝胶 X-射线衍射光谱的影响

研究发现水分子相态转变对淀粉凝胶物理化学性质有重要影响。通过控制水分子相态转变次数和速率可有效控制淀粉凝胶的结晶性、回生性质等性质，进而掌握淀粉基制品物化性质变化特点及规律<sup>[2]</sup>。

图2为质量分数为10%的花桥板栗淀粉凝胶经过水分子相态转变处理0、1、2、3、4、5、6、7次后所得到的XRD图谱。花桥板栗淀粉经过糊化后形成凝胶，该凝胶经过冻结、解冻处理后，部分淀粉会发生老化，同时淀粉分子还会在该过程中发生部分的分子重排，从而形成一些新的淀粉结晶区域<sup>[18]</sup>。因此，从理论上分析可知，若淀粉分子在相态转变处理后，分子重排形成新的结晶区，在XRD图谱上应该表现为出现新的结晶峰<sup>[19]</sup>。实际上，从图2中可看到其中总出现了许多较为微小的微晶峰。花桥板栗淀粉凝胶经过相态转变处理后所得到的XRD整体上相差不大，说明相态转变处理对其形成新的晶体结构贡献不大，但相态转变处理能利于花桥板栗淀粉凝胶的空间网络

结构逐渐变得更为有序和规整。由于花桥板栗淀粉凝胶中还有一定含量的水分，水分在冻结过程中所形成的冰晶体，对淀粉分子重结晶过程会有一些的阻碍作用。该结论与尹志华<sup>[20]</sup>的研究结论一致。因此，水分子相变处理一方面会破坏淀粉原有的晶体结构，增加支链淀粉游离溢出以及削弱双螺旋结构堆积能力，而另一方面可促进淀粉老化重结晶以及无定型区结构转化，从而增加新晶体，两者呈现竞争机制<sup>[21]</sup>。

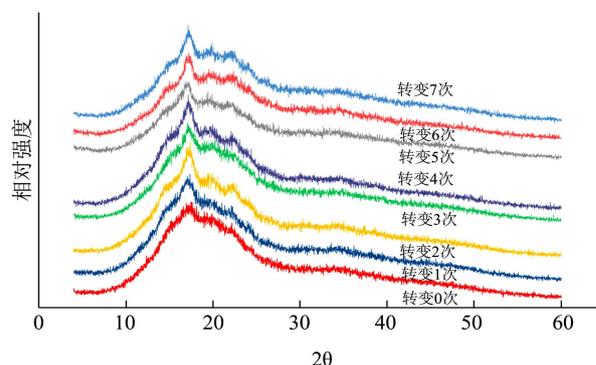


图2 不同相态转变次数的花桥板栗淀粉凝胶 X-射线衍射图谱  
Fig.2 X-ray of different phase transition of Huaqiao chestnut starch gels

表1 不同相态转变次数花桥板栗淀粉凝胶的XRD特征参数

Table 1 The characteristic spectrum of XRD pattern of different phase transition of Huaqiao chestnut starch gels

转变次数	衍射角				结晶度/%	晶型
	15°	17°	22°	23°		
转变0次	15.13°	17.82°	-	23.04°	2.97	C
转变1次	15.32°	17.57°	22.28°	23.19°	3.35	C <sub>B</sub>
转变2次	14.90°	17.58°	22.38°	24.41°	4.32	C <sub>B</sub>
转变3次	15.04°	17.24°	22.50°	23.15°	5.61	C <sub>B</sub>
转变4次	14.53°	16.93°	22.49°	23.35°	9.88	C <sub>B</sub>
转变5次	14.93°	16.95°	21.96°	23.41°	12.78	C <sub>B</sub>
转变6次	14.92°	17.19°	22.11°	23.70°	6.34	C <sub>B</sub>
转变7次	14.78°	17.24°	22.37°	23.08°	5.71	C <sub>B</sub>

注：“-”代表XRD图谱上无明显衍射峰。

由图2和表1可知，经历不同相态转变处理以后的花桥板栗淀粉凝胶同时具有A型和B型晶体的部分特征，在 $2\theta=15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $22^\circ$ 和 $23^\circ$ 附近存在一系列不同强度的衍射峰，特别是在 $17^\circ$ 附近有明显的衍射峰<sup>[22]</sup>。在 $2\theta=5.6^\circ$ 附近存在一个很微弱的衍射峰，这是B型晶体结构的存在的一个特征标志峰。说明其花桥板栗淀粉凝胶在经历不同相态转变处理后其晶体结构仍然为C型，但是在 $2\theta=22^\circ\sim 24^\circ$ 附近存在一个双肩峰，而其中B型晶体含量较多。说明经历相态转变处理后，在一定程度上能使花桥板栗淀粉凝胶中的部分晶体的转变为B型晶体。从结晶度角度分析，随着相态转变

处理次数的增加，花桥板栗淀粉凝胶的结晶度从2.97%增加到了12.78%，但是在相态转变处理6次后，结晶度又开始下降，相态转变处理7次后，结晶度下降为5.712%。这表明花桥板栗淀粉凝胶在经历适当的相态转变处理以后，在一定程度上能使凝胶中的淀粉分子发生部分的老化作用，从而导致其结晶度升高<sup>[23]</sup>。但是当相态转变次数增加到一定程度以后，处理会削弱花桥板栗淀粉分子双螺旋结构的稳定性，导致结晶区比例减小，并使其结晶度下降<sup>[24]</sup>。同时，花桥板栗原淀粉的结晶度为28.20%，形成凝胶后其结晶度大大下降，表明花桥板栗淀粉形成凝胶后其淀粉晶体

被破坏,水分含量对花桥板栗淀粉凝胶的结晶性能有较为显著的影响。这可能是由于水分子与淀粉分子结合后使其结构发生崩解,且随着水分含量的升高,淀粉分子的崩解程度越高、晶体结构破坏越严重<sup>[25]</sup>。

### 2.3 水分子相态转变对花桥板栗淀粉凝胶傅里叶红外光谱的影响

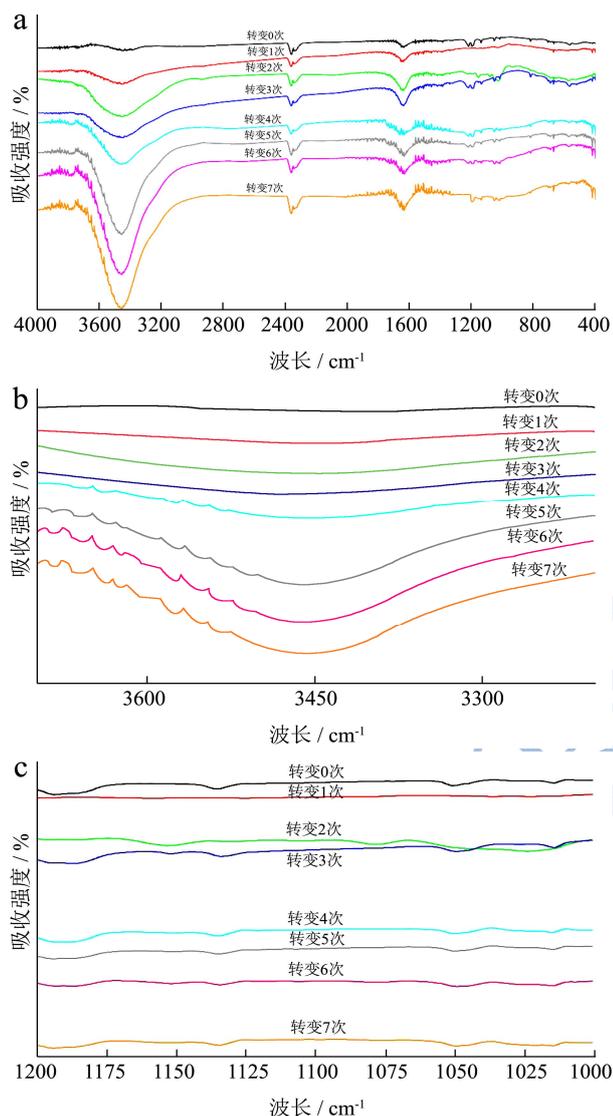


图3 不同相态转变次数花桥板栗淀粉凝胶的傅里叶红外光谱图及局部图

Fig.3 FT-IR spectra and partial map of different phase transition of Huaqiao chestnut starch gels

注: a. 傅里叶红外光谱图; b. 3450 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰;

c. 1150 cm<sup>-1</sup>和 1020 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰。

图3为经过不同相态转变次数后的花桥板栗淀粉凝胶傅里叶红外光谱图。由图看出,水分子相态转变0~7次的花桥板栗淀粉凝胶傅里叶红外光谱图中均存在三个特征吸收峰,分别在3450 cm<sup>-1</sup>、1150 cm<sup>-1</sup>和

1020 cm<sup>-1</sup>附近。

表2 特征吸收峰的频率

Table 2 The frequency of the characteristic absorption peak

转变次数	特征吸收峰波长/cm <sup>-1</sup>		
	O-H 伸缩振动	醇羟基 C-O 伸缩振动	C-O-C 的 C-O 振动
原淀粉	3399.85	1153.64	1022.94
转变 0 次	3383.14	1136.07	1014.56
转变 1 次	3448.72	1158.48	1022.27
转变 2 次	3446.79	1153.43	1024.20
转变 3 次	3446.79	1151.50	1026.03
转变 4 次	3454.51	1151.50	1014.56
转变 5 次	3452.58	1151.50	1014.56
转变 6 次	3510.45	1151.50	1014.56
转变 7 次	3454.51	1151.50	1414.56

表2为花桥板栗淀粉及其凝胶的傅里叶红外光谱图特征峰的吸收波长。由表可知:基频区中,在波长为3399.85 cm<sup>-1</sup>附近有一个较宽的吸收峰存在,其代表淀粉分子中的羟基(-OH)发生伸缩振动所产生。指纹区中:在波长为1020.94 cm<sup>-1</sup>附近有较小的吸收峰存在,其代表淀粉分子中C-O-C的C-O振动。在1153.64 cm<sup>-1</sup>处代表醇羟基中的C-O伸缩振动<sup>[26-29]</sup>。随着相态转变次数的增加,花桥板栗淀粉凝胶的羟基(-OH)的吸收峰的频率显著增大,明显向高频方向偏移,即发生红移。而醇羟基中的、C-O-C中的C-O吸收峰的频率逐渐减小,明显向低频方向偏移,即发生蓝移。这说明花桥板栗淀粉在糊化过程中,水分子与淀粉分子之间形成了氢键,同时破坏了淀粉分子内部所存在的部分氢键<sup>[30]</sup>。当转变次数增加到一定程度后,醇羟基中的和C-O-C中的C-O的吸收峰波长分别在转变3次后和转变4次后不再发生改变,即其峰位不发生偏移。但两者的峰高呈现随转变次数的增加而增加的趋势,这能表明花桥板栗淀粉在糊化过程中,其分子内部的氢键被破坏,在相态转变处理过程中,淀粉分子内部的氢键再次发生结晶作用,同时使淀粉分子内部的氢键数量随着转变次数的增加而增加<sup>[31]</sup>。

### 3 结论

本试验以花桥板栗淀粉为研究对象,采用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪研究转变处理次数对花桥板栗淀粉凝胶微观结构、晶体特性等方面的影响。实验结果表明:花桥板栗淀粉凝胶的结构是十分有序的,相态转变处理使得花桥板栗淀粉凝胶结构因失水而发生失水收缩现象。随着相态转变处理次数由0次增加到7次过程中,花桥板栗淀粉凝

胶空间网络结构中的孔径变大,同时发生了有规律性的重排。支链淀粉在淀粉凝胶形成过程中对于凝胶的层状结构有很大的影响,而直链淀粉则在层状结构的基础上形成链桥。两者共同促进花桥板栗淀粉凝胶复杂空间网络结构的形成,使其结构更为稳定。花桥板栗淀粉凝胶经过相态转变处理后所得到的 XRD 整体上相差不大,说明相态转变处理对其形成新的晶体结构贡献不大,花桥板栗淀粉凝胶在经历不同相态转变处理后其晶体结构仍然为 C 型,在  $2\theta=22^\circ\sim 24^\circ$  附近存在一个双肩峰,而其中 B 型晶体含量较多,晶体结构变味 C<sub>B</sub> 型晶体。随着相态转变处理次数的增加,花桥板栗淀粉凝胶的结晶度从 2.97% 增加到了 12.78%,但是在相态转变处理 6 次后,结晶度又开始下降,相态转变处理 7 次后,结晶度下降为 5.71%。花桥板栗淀粉形成凝胶后其淀粉晶体被破坏,水分含量对花桥板栗淀粉凝胶的结晶性能有较为显著的影响。随着转变次数的增加,花桥板栗淀粉凝胶的羟基(-OH)的吸收峰发生红移;而醇羟基中的、C-O-C 中的 C-O 吸收峰发生蓝移,说明花桥板栗淀粉在糊化过程中,水分子与淀粉分子之间形成了氢键,同时破坏了淀粉分子内部所存在的部分氢键。当转变次数增加到一定程度以后,醇羟基中的和 C-O-C 中的 C-O 的吸收峰波长分别在转变 3 次以后和转变 4 次以后不再发生改变,即其峰位不发生偏移。但两者的峰高呈现随转变次数的增加而增加的趋势,这能表明花桥板栗淀粉在糊化的过程中,其分子内部的氢键被破坏,在相态转变处理过程中,淀粉分子内部的氢键再次发生结晶作用,同时并使淀粉分子内部的氢键数量随着转变次数的增加而增加。

## 参考文献

- [1] 张雅媛.玉米淀粉与亲水性胶体协同性和作用机理的研究[D].无锡:江南大学,2012  
ZHANG Ya-yuan. Synergistic effect and mechanism of corn starch and different hydrocolloids [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012
- [2] 余世锋.水分子对玉米淀粉凝胶特性影响的研究现状[J].食品工业,2017,1:263-266  
YU Shi-feng. Research progress of the effect of water molecule on the behavior of corn starch gel [J]. Food Industry, 2017, 1: 263-266
- [3] 汪兰,程薇,乔宇,等.冻融循环处理对淀粉凝胶结构和性质的影响[J].食品科技,2010,2:177-182  
WANG Lan, CHENG Wei, QIAO Yu, et al. The effect of repeated freeze-thaw treatments on microstructure and physicochemical properties of various starch gels [J]. Food Science and Technology, 2010, 2: 177-182
- [4] Wang L, Xie B, Xiong G, 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
- [5] Eliasson A C, Kim H R. Changes in resological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments I A rheological approach for evaluation of freeze-thaw stability [J]. Journal of Texture Studies, 2010, 23(3): 279-295
- [6] Yuan R C, Thompson D B. Freeze-thaw stability of three waxy maize starch pastes measured by centrifugation and calorimetry [J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(4): 571-573
- [7] Correia P R, Beirão-Da-Costa M L. Chestnut and acorn starch properties affected by isolation methods [J]. Starch-Stärke, 2010, 62(8): 421-428
- [8] 周玉杰,李安平,杨玉蓉,等.瓜尔豆胶对锥栗淀粉糊化和流变学特性的影响[J].食品科学,2017,38(23):65-69  
ZHOU Yu-jie, LI An-ping, YANG Yu-rong, et al. Effect of Guar gum on gelatinization and rheological properties of *Castanea Henryi* starch [J]. Food Science, 2017, 38(23): 65-69
- [9] Moreira R, Chenlo F, Torres M D, et al. Influence of the particle size on the rheological behaviour of chestnut flour doughs [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(2): 270-277
- [10] 黄倩.杂粮(豆)淀粉的胶体特性研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2016  
HUANG Qian. Study on gel property of multi grain (bean) starches [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2016
- [11] 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 Jin-mei. Effect of freeze-thawing cycles treatment on structural and physicochemical properties of corn starch gels and granules [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2016
- [12] 满建民,蔡金文,徐斌,等.作物淀粉晶体结构的波谱分析[J].作物学报,2012,38(4):691-698  
MAN Jian-min, CAI Jin-wen, XU Bin, et al. Spectrum analysis of crystalline structure of crop starches [J]. Acta Agronomica Sinica, 2012, 38(4): 691-698
- [13] Vernon-Carter E J, Bello-Pérez L A, Lobato-Calleros C, et al. Morphological, rheological and *in vitro* digestibility characteristics of gelatinized starch dispersion under repeated freeze-thaw cycles [J]. Starch-Stärke, 2016, 68(1-2): 84-91

- [14] Hedayati S, Niakousari M. Microstructure, pasting and textural properties of wheat starch-corn starch citrate composites [J]. Food Hydrocolloids, 2018
- [15] 赵力超,曹素芳,刘欣,等.慈姑,荸荠和菱角淀粉共混物的凝胶特性研究[J].现代食品科技,2014,2:17-22  
ZHAO Li-chao, CAO Su-fang, LIU Xin, et al. Gel characteristics of starch blends from *Sagittaria Sagittifolia*, *Eleocharis dulcis* and *Trapa natans* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 2: 17-22
- [16] 汪星星.冻融冻藏过程中三种食品胶对面筋蛋白结构影响的研究[D].广州:华南农业大学,2016  
WANG Xing-xing. Effect of hydrocolloids on protein structure of gluten during freeze-thaw cycles storage [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016
- [17] 高金梅,黄倩,郭洪梅,等.冻融循环处理对玉米淀粉凝胶结构及颗粒理化特性的影响[J].现代食品科技,2017,33(2): 181-189  
GAO Jin-mei, HUANG Qian, GUO Hong-mei, et al. Effect of freeze-thawing cycles on the physicochemical properties of corn starch gels and granules [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(2): 181-189
- [18] 朱小燕,杜先锋,赵昊,等.退火处理对葛根淀粉老化特性和质构特性的影响[J].安徽农业大学学报,2017,44(5):756-760  
ZHU Xiao-yan, DU Xian-feng, ZHAO Hao, et al. Effect of annealing time on retrogradating and texture properties of *Pueraria Lobata* (willd) starch [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2017, 44(5): 756-760
- [19] 黄敏.三种食品胶/稻米淀粉 RS<sub>3</sub> 的制备,特性与结构研究[D].武汉:华中农业大学,2007  
HUANG Min. Studies on the preparation, character and structure of RS<sub>3</sub> yielded from food gum/rice starch [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007
- [20] 尹志华.荸荠淀粉的颗粒特性和胶凝作用研究[D].武汉:华中农业大学,2007  
YIN Zhi-hua. Study on the granule property and gelatification of Chinese water Chestnut [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007
- [21] 陶晗.小麦淀粉在冻藏过程中品质劣变机理及其对面团品质影响的研究[D].无锡:江南大学,2017  
TAO Han. Wheat starch deterioration during frozen storage: mechanism and effect on the quality of dough [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017
- [22] 徐建国,张森旺,徐刚,等.莲子热风干燥过程对其淀粉热特性及凝胶化的影响[J].农业工程学报,2017,33(17):298-303  
XU Jian-guo, ZHANG Sen-wang, XU Gang, et al. Starch thermal property and gelatinization of lotus seeds during hot air dring [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(17): 298-303
- [23] Charoenrein S, Tatirat O, Rengsutthi K, et al. Effect of konjac glucomannan on syneresis, textural properties and the microstructure of frozen rice starch gels [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(1): 291-296
- [24] 叶晓枫.冻融循环下非发酵面团品质变化机理及其改良应用研究[D].南京:南京农业大学,2014  
YE Xiao-feng. Study on quality changes mechanism of non-fermented dough upon freeze-thaw cycles and its improving application [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014
- [25] 汤培培.碱热处理玉米粉及其粉质特性研究[D].郑州:河南工业大学,2017  
TANG Pei-pei. Alkali heat treatment corn flour and its characteristic research [D]. Zhengzhou: Hennan University of Technology, 2017
- [26] 陈良珂,李志,王玉龙,等.‘燕山红栗’坚果不同发育时期淀粉粒显微结构变化[J].北京农学院学报,2017,32(4):46-51  
CHEN Liang-ke, LI Zhi, WANG Long, et al. The microstructure of starch granule during nut development in ‘Yanshanhongli’ (*Castanea Mollossima* BL.) [J]. Journal of Beijing University of Agriculture, 2017, 32(4): 46-51
- [27] 孙沛然.高静压对玉米淀粉颗粒结构的影响[D].北京:中国农业大学,2015  
SUN Pei-ran. Effect of high hydrostatic pressure on granule structures of maiza starch [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015
- [28] 任静.薯芋及淀粉的傅里叶变换红外光谱研究[D].昆明:云南师范大学,2015  
REN Jing. Study on *Dioscorea Zingiberensis* and starch by Fourier transform infrared spectroscopy [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2015
- [29] 刘佳男,于雷,王婷,等.微波处理对白高粱淀粉理化特性的影响[J].食品科学,2017,38(5):186-190  
LIU Jia-nan, YU Lei, WANG Ting, et al. Effect of microwave treatment on physicochemical properties of white *Sorghum* starch [J]. Food Science, 2017, 38(5): 186-190
- [30] 董贝贝.八种淀粉糊化和流变特性及其与凝胶特性的关系[D].西安:陕西科技大学,2017  
DONG Bei-bei. Pasting, rheological properties and the relation with gel properties of eight kinds of starch [D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2017
- [31] 王绍康.中低水分含量下淀粉的凝胶化行为及其对消化性

的影响机制[D].天津:天津科技大学, 2017  
WANG Shao-kang. Gelatinization behavior of starch at low  
and medium water content and its effect on starch

digestibility [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and  
Technology, 2017

