

淀粉凝胶冷藏过程中水分分布、流变性、 热焓值和晶体结构的变化

陶雨辰, 丁燕燕, 何李晔紫, 申明玉, 杨丽萍, 曹川, 周裔彬*

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

摘要: 以20%的籼米淀粉(IRS)、糯米淀粉(GRS)在100℃下糊化30 min, 待其降至室温后放置在4℃中贮藏, 于0 h、3 h、6 h、12 h、1 d、3 d、5 d、7 d、14 d和21 d取样测定水分分布和物化性质。结果表明, 籼米淀粉胶(IRS)在贮藏0~3 d之间, 结合水(A₂₁)变化不大, 半结合水(A₂₂)快速下降, 从第5天开始, 出现了自由流动水(A₂₃), A₂₃缓慢上升; 糯米淀粉胶(GRS)在0~21 d期间, A₂₁缓慢上升, A₂₂快速下降。籼米和糯米淀粉凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')都随贮藏时间的延长而增大, IRS的G'和G''在老化的0~6 h内增幅平缓, 第12小时至第3天迅速增加, 5~14 d平缓增长, 21 d又迅速增加。GRS的G'和G''的增速一直保持平稳。IRS和GRS冷藏过程中老化焓(ΔH)和结晶度随着贮藏时间的延长而平缓增加, 并且IRS的最终ΔH和结晶度比GRS大。

关键词: 淀粉凝胶; 冷藏; 水分分布; 老化; 结晶度

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2019)04-0570-06

Changes in water distribution, rheology, thermal enthalpy and crystal structure during starch gel freezing

TAO Yuchen, DING Yanyan, HE Liyezi, SHEN Mingyu, YANG Liping, CAO Chuan, ZHOU Yibin

(School of Tea and Food Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: In this experiment, 20% *Indica* rice starch (IRS) and glutinous rice starch (GRS) were gelatinized at 100℃ for 30 min. When the samples were cooled to room temperature, which were further stored at 4℃ for 0 h, 3 h, 6 h, 12 h, 1 d, 3 d, 5 d, 7 d, 14 d and 21d to detect the water distribution and physicochemical properties. The bound water (A₂₁) of *Indica* rice starch gel (IRS) changed little during storage period of 0-3 days, and the semi-bound water (A₂₂) decreased rapidly. On the 5th day, free flowing water (A₂₃) appeared, and A₂₃ increased slowly. During the storage of glutinous rice starch gel (GRS) for 0-21d, A₂₁ slowly increased, while A₂₂ decreased rapidly. The storage (G') and loss (G'') moduli of IRS and GRS increased with the prolongation of storage time. The G' and G'' of IRS increased slowly for aging 0-6 h, increased rapidly from the 12th hour to the 3rd day, increased slowly from the 5 to the 14 day, and then increased rapidly on the 21th day. The increased G' and G'' in GRS remained stable. The aging enthalpy (ΔH) and crystallinity of IRS and GRS increased slowly with the prolongation of storage time, and the final ΔH and crystallinity of IRS were larger than GRS.

Key words: starch gel; cold storage; water mobility; retrogradation; crystallinity

大米淀粉的糊化赋予大米食品独特的品质和理化性质, 但贮藏中淀粉的老化影响食品质量的下降是不可避免的。淀粉老化速度可分为短期老化和长期老化, 其中直链淀粉分子对短期老化贡献最大, 而支链淀粉分子量大, 重结晶缓慢^[1]。研究表明淀

粉种类、浓度、贮藏温度不同, 淀粉老化速度不同, 这是因为淀粉分子浓度过低, 分子伸展相距较远, 不易靠近缔合重排结晶, 若浓度过高淀粉运动缓慢, 缺少水分子, 淀粉分子缔合速度慢, 这两种情况下淀粉分子均不易缔合结晶产生老化现象^[2]。

收稿日期: 2019-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(31271960)资助。

作者简介: 陶雨辰, 硕士研究生。E-mail: 1217648253@qq.com

* 通信作者: 周裔彬, 教授, 博士生导师。E-mail: zhouyibin@ahau.edu.cn

淀粉凝胶老化时水分子弛豫信号和弛豫时间 (T_2) 与淀粉浓度和淀粉种类有关。当淀粉凝胶冷却时, 淀粉分子重排以形成三维凝胶网络结构, 储能模量的增长快于损耗模量^[3]。淀粉分子的重排和再生形成新的晶体结构, 出现了新的热焓值 ΔH ^[4]。淀粉经历由聚合物 (分散的直链淀粉和支链淀粉) 链的重结晶引起的“退化”, 导致结晶度的增长^[5-6]。

籼米和糯米的结构、性质差别大, 导致米线、米粉和汤圆等米制品的产品品质在老化过程中存在差异性, 但关于水分子运动性对流变性、焓值和结晶度影响的研究较少。因此有必要研究淀粉胶老化过程中水分的变化, 为控制老化提供理论依据。本试验以籼米和糯米淀粉为原料, 糊化后在 4℃ 下贮藏, 比较其老化过程中水分运动性、流变性、焓值和结晶度的变化, 为两种淀粉在食品工业中应用提供参考, 例如籼米淀粉强度和耐热性好, 用于制作方便米饭; 糯米淀粉抗冻性好, 可用于制作速冻食品, 如汤圆、粽子等食品。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

籼米、糯米均为市售。

核磁共振仪 (NMI20-015V-I, 共振频率为 18.28 MHz, 磁体温度 32℃), 苏州纽迈电子科技有限公司; 差示量热扫描仪 DSC8000: 美国 Perkin Elmer 公司; TTR-III 扫描仪剂射线衍射仪, 日本理学公司; DHR-1 动态流变仪, 美国 TA 仪器; 公司万分之一电子天平, 梅特勒-托利多国际股份有限公司; 电热鼓风恒温干燥箱, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.2 试验方法

1.2.1 籼米和糯米淀粉的制备 原料洗净, 用 0.1% 的 NaOH 溶液浸泡 24 h, 料液比为 1:5 (m:V, g·mL⁻¹), 磨浆后静止 6 h。倒掉上清液, 然后加水搅拌、静止沉降, 反复几次至淀粉为白色, 取出淀粉于 35℃ 烘箱烘干得淀粉样品。再用粉碎机粉碎, 过 100 目筛, 取筛下物, 放入干燥器中, 平衡水分备用^[7]。

1.2.2 样品的制备 取籼米淀粉、糯米淀粉, 配成样品/水 (W/V) 质量比 1:5 加入蒸馏水混合均匀后 100℃ 糊化 30 min, 等待淀粉糊自然冷却到室温后放置在 4℃ 冰箱中储藏, 密封保存, 防止水分蒸发。分别在 0 h、3 h、6 h、12 h、1 d、3 d、5 d、7 d、14 d 和 21 d 取一部分淀粉样品, 于 35℃ 烘箱烘干干燥, 经粉碎机粉碎后过 100 目筛, 取筛下物, 放入

干燥器中平衡水分备用^[8]。

1.2.3 水分子迁移的测定 取 2 g 样品移至到 15 mm 核磁管中, 待其恢复到室温后测量水分分布变化。利用多脉冲回波序列 (CPMG) 进行横向弛豫时间 (T_2) 的测定。检测参数: 仪器测量温度 36℃, 主频 $SF=18$ MHz, 偏移频率 $OI=398\ 495.46$ Hz, 90° 脉冲时间 $P90=7.00$ μ s, 180° 脉冲时间 $P180=15.00$ μ s, 采样点数 $TD=736\ 266$, 弛豫衰减时间 $TW=1\ 000.00$ ms, 累加次数 $NS=8$, 回波时间 $TE=0.400$ ms。弛豫时间通过衰减曲线拟合, 质子弛豫一般按照指数方程的形式。自由诱导衰减曲线的弛豫方程表达如方程(1)^[9]。

$$A=A_{21} \exp(-t/T_{21})+A_{22} \exp(-t/T_{22})+A_{23} \exp(-t/T_{23}) \quad (1)$$

A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23} 分别表示衰减时间为 t 时, 弛豫时间 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 3 个部分水分的质子信号幅度^[10]。通过 T2_CPMG 拟合程序计算出 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} , 同时计算出信号幅度 A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23} 。

1.2.4 动态流变学性质的测定 样品置于流变仪感应板上, 选择直径 40 mm 夹具和振荡测试程序, 板间距为 1 000 nm, 平板边缘过量的样品用塑料刮铲除去, 进行测定。测试程序为: 温度保持在 25℃, 频率为 1~10 Hz, 应变为 0.2%。记录贮存模量 (G') 和损耗模量 (G'')^[11]。

1.2.5 老化特性的测定 采用差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 测试, 称取 2.00 mg 的淀粉置于 PE 标准液体皿中, 用移液器吸取 6.00 mg 于 PE 标准液体皿中并混合, 制成淀粉水溶液, 然后用 PE 压样机密封, 放置在室温下均衡水分 24 h。测定时以空坩埚作为参照, 温度范围为 30~120℃, 扫描速率为 10℃·min⁻¹。将糊化后的样品置于 4℃ 低温环境保藏, 然后进行老化试验, 试验参数同上, 使用仪器自带分析软件计算热特征参数和热焓值, 记录起始温度 T_0 (℃), 峰值温度 T_p (℃), 终止温度 T_c (℃)^[9]。通过积分热谱图和峰下基线之间的面积来计算样品的吸热焓 (ΔH)。每个样品做 3 个平行试验。

1.2.6 结晶度的测定 从冰箱中取样, 放置在平皿中, 35℃ 烘干, 然后用研钵粉碎再过 100 目筛, 取筛下物测量。原淀粉和处理后样品粉末, 在干燥皿中平衡 48 h 后, 用 D/max-RA 型 12 kW 旋转阴极 X 射线衍射测试仪测定, 测试条件: $Cu\alpha$ 辐射, 电压为 40 kV, 电流为 200 mA, 扫描起始角 5°, 终止角 50°; 步长: 0.02°, 扫描速度 8°·min⁻¹^[12]。样品的结晶度应用 Origin8 软件画出 X 射线衍射图形的基线, 积分得出曲线的总面积再对曲线的衍射峰作相应的

各峰的基线,积分得出衍射峰面积,衍射峰面积除以衍射曲线总面积即为样品的结晶度^[13]。

1.3 数据分析

所有分析测量至少重复3次。利用 Origin Pro 8.0 软件对数据进行绘图。

2 结果与分析

2.1 淀粉胶贮藏期间水分流动性

从仪器的多指数模型获得的 T_{21} , T_{22} 和 T_{23} 值通常用于评估淀粉-水系统中不同部分水的各种迁移率和微观分布, T_{21} 表征体系中流动性最差,与非水组分,如蛋白、淀粉等大分子物质相互作用的结合水的弛豫时间;低流动性的半结合水水标记为 T_{22} ;高流动性的自由水标记为 T_{23} 。我们对淀粉凝胶系统中的不同水分通过积分弛豫曲线进行定量分

析, A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23} 分别表征结合水、半结合水和自由水含量量值的概念^[10]。

淀粉老化过程中直链淀粉分子聚集形成具有粘弹性的胶体,这是因为线性直链淀粉分子具有更强的再聚合形成氢键的能力,紧紧包围着巨大的支链淀粉分子。 T_{21} 表明有一部分水已经存在于淀粉分子结构中,并且结合相当紧密,一般情况下是不会损耗的,因此将其称为结合水^[14]。从籼米图表(表1和图1)中我们发现 T_{22} 随着冷藏时间的延长而下降,可能是转变成 T_{21} 和 T_{23} ;糯米图表(表2和图2)显示中的 T_{22} 随着冷藏时间的延长而下降,猜测是转变成 T_{21} 了,因为支链淀粉的重结晶是B型晶体,需要水分子进入到六边形晶体内部,半结合水转变成了结合水。

表1 籼米淀粉凝胶在4℃贮藏0~21 d时LF-NMR弛豫谱参数的变化

Table 1 Changes of LF-NMR relaxation spectrum parameters of *Indica* rice starch gel stored at 4℃ for 21 days

冷藏时间 Storage time	弛豫时间/ms Relaxation time			峰面积 The normalized peak area		
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	A_{21}	A_{22}	A_{23}
0 h	3.511 1	100.000 0	N.D.	302.428 4	9 598.240 3	N.D.
3 h	3.511 1	100.000 0	N.D.	303.088 3	9 588.243 2	N.D.
6 h	3.416 3	99.801 5	N.D.	301.819 8	9 586.018 5	N.D.
12 h	3.251 6	99.726 0	N.D.	302.748 5	9 583.921 6	N.D.
1 d	3.014 1	99.602 8	N.D.	301.485 4	9 584.686 8	N.D.
3 d	2.902 4	99.356 6	N.D.	301.144 8	9 582.583 9	N.D.
5 d	2.718 3	99.069 1	1 873.817 0	308.046 6	9 364.707 5	75.287 9
7 d	2.597 1	98.904 1	1 879.215 7	316.075 9	9 123.031 7	151.663 8
14 d	2.516 3	98.904 1	1 883.190 7	325.164 5	8 847.965 1	209.447 1
21 d	2.516 3	98.904 1	1 895.721 4	336.492 4	8 493.324 8	270.305 9

注: N.D.表示未检测出,下同。Note: N.D. means not detected, and the same below.

表2 糯米淀粉凝胶在4℃贮藏0~21 d时LF-NMR弛豫谱参数的变化

Table 2 Changes of LF-NMR relaxation spectrum parameters of glutinous rice starch gel stored at 4℃ for 21 days

冷藏时间 Storage time	弛豫时间/ms Relaxation time		峰面积 The normalized peak area	
	T_{21}	T_{22}	A_{21}	A_{22}
0 h	4.641 5	174.752 8	318.172 1	8 502.907 1
3 h	4.641 5	174.752 8	319.084 3	8 449.815 2
6 h	4.641 5	174.752 8	319.647 1	8 447.073 4
12 h	4.237 5	174.590 2	319.381 4	8 446.094 5
1 d	4.041 5	174.276 8	328.128 3	8 346.118 3
3 d	3.971 5	174.051 3	333.484 4	8 229.597 8
5 d	3.641 5	173.825 8	341.817 7	8 063.486 2
7 d	3.485 7	173.701 2	356.795 7	7 892.105 8
14 d	3.485 7	173.701 2	375.541 9	7 646.584 7
21 d	3.485 7	173.701 2	397.950 3	7 408.281 5

对比表 1 和表 2, 最明显的差别是 T_{23} 的出现, 这是由于籼米淀粉凝胶随着老化时间的延长, 凝胶网络收缩, 持水力下降, 自由流动水从网络结构中游离出来成为单独的一部分, 并且随着时间的延长, 网络结构越来越弱化, 游离水的含量在不断地增加^[15]。但糯米淀粉凝胶中没有出现 T_{23} , 这是因为糯米淀粉支链淀粉含量多, 老化速率缓慢, 老化程度比籼米淀粉低。而且糯米淀粉凝胶网络交联性好, 能包裹住水分子。

2.2 淀粉胶贮藏期间动态流变学性质的变化

由图 1 可知, 在频率升高的过程中, 凝胶的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 都随贮藏时间的延

长而增加^[16], G' 和 G'' 在老化的 0~6 h 内平缓增加, 试验第 12 小时至第 3 天时间迅速增加, 5~14 d 平缓增长, 21d 迅速增加, 这是因为凝胶冷藏前期是直链淀粉的短程老化, 后期是支链淀粉的长程老化。籼米淀粉凝胶的储能模量 (G') 由 0 d 的 581.87 增大到 21 d 的 29 040; G' 代表样品的弹性, G' 增大表明样品的弹性增强。损耗模量 (G'') 由 0 d 的 158.54 增大到 21d 的 2 329.84; G'' 代表样品的粘性, G'' 越大表明样品的粘性越大。储能模量 (G') 增长速度远远大于损耗模量 (G''), 在籼米淀粉凝胶体系中弹性占据了较大比例。

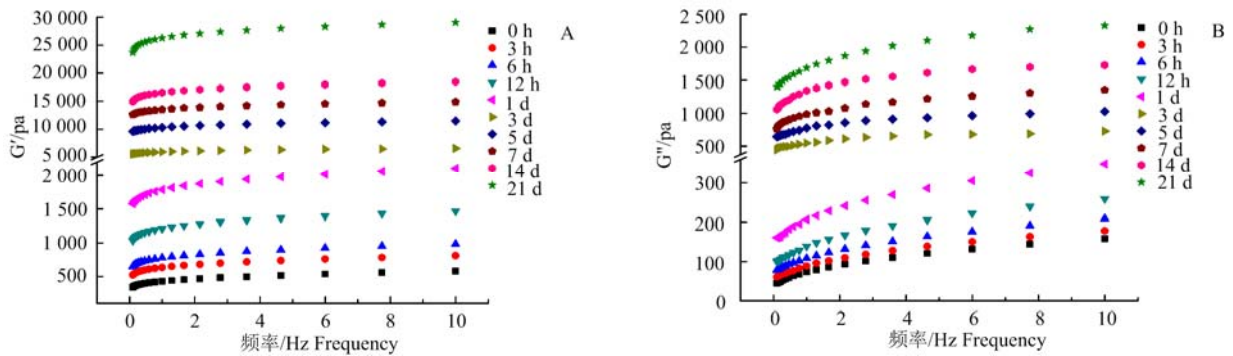


图 1 冷藏期间籼米淀粉凝胶 G' (A) 和 G'' (B) 的变化

Figure 1 Changes in G' (A) and G'' (B) of *Indica* rice starch gel during cold storage

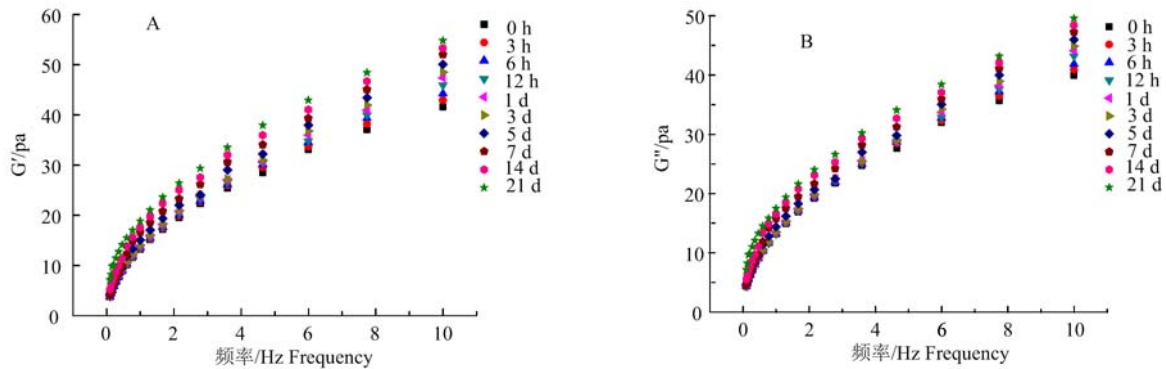


图 2 冷藏期间糯米淀粉凝胶 G' (A) 和 G'' (B) 的变化

Figure 2 Changes in G' (A) and G'' (B) of glutinous rice starch gel during cold storage

图 2 表明糯米淀粉凝胶的储能模量 (G') 由 0 d 的 41.61 增大到 21 d 的 54.79, 损耗模量 (G'') 由 0 d 的 39.93 增大到 21 d 的 49.68; G' 和 G'' 的增速一直保持平稳。这说明糯米淀粉老化速率较籼米淀粉凝胶慢, 主要与糯米淀粉的组成几乎都是支链淀粉有关, 相对于直链淀粉的短期老化, 支链淀粉的老化时间较长, 速度缓慢, 并且决定了淀粉最终老化程度^[17]。

2.3 淀粉胶贮藏期间老化特性的变化

当扫描差示仪加热时, 液体皿中的淀粉也在升

温, 导致淀粉颗粒内部分子间氢键的断裂, 淀粉分子与水形成氢键, 淀粉颗粒吸水膨胀至破裂, 晶体结构被破坏, 直链淀粉分子从内部游离而出, 并形成淀粉糊。该过程伴随着能量的上升, 表现为熔融峰的出现, 即向上的吸热曲线^[18]。通过计算机软件的处理, 可以得出大米淀粉糊化熔融峰的起始温度 T_0 ($^{\circ}\text{C}$)、峰值温度 T_p ($^{\circ}\text{C}$) 和终止温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$), 通过对峰面积的积分可以得出糊化过程的热焓变 ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)。

淀粉回生形成的晶体结构重新熔融, 则必需外加能量。因此, 老化后的淀粉热焓在 DSC 分析图谱中为向上的吸热曲线^[19], 且吸热峰面积所表示的晶体融化的热焓焓变(ΔH)与淀粉老化程度成正相关, 因而 DSC 可作为淀粉老化程度的指标^[20]。

表 3 4℃贮存后 IRSG 和 GRSG 的回生焓的变化

Table 3 Changes in retrogradation enthalpy of IRSG and GRSG after storage at 4℃

冷藏时间 Storage time	热焓值/ $J \cdot g^{-1} \Delta H$	
	籼米淀粉胶 IRSG	糯米淀粉胶 GRSG
3 h	N.D.	N.D.
6 h	0.22±0.15	N.D.
12 h	0.34±0.18	N.D.
1 d	0.51±0.12	0.27±0.19
3 d	0.96±0.35	0.53±0.31
5 d	1.52±0.29	0.92±0.46
7 d	2.78±0.72	1.38±0.36
14 d	3.29±0.63	2.18±0.57
21 d	4.21±0.85	3.44±0.74

从表 3 中发现籼米淀粉贮藏过程中第 6 小时才出现了吸热峰, 这是因为淀粉短期老化开始时晶体尚未形成, 但随着时间的延长, 淀粉分子重新缠绕凝结形成新的晶体, 淀粉分子熔融的热焓值即破坏这些重结晶的能量。贮存时间越长, 晶体越大, 晶

体熔融时需要的能量越大^[21]。

淀粉种类不同, 老化速率不同, 出现老化焓的回生时间也不同^[22]。籼米淀粉凝胶的老化焓在 6 h 出现, 而糯米淀粉凝胶的老化焓在 1 d 出现。随着贮藏时间的延长, 2 种米淀粉凝胶的老化焓值呈匀速增加, 但最终籼米淀粉凝胶的老化焓值高于糯米淀粉凝胶, 这说明籼米淀粉凝胶的老化程度比糯米淀粉凝胶大。

2.4 淀粉胶贮藏期间晶体的变化

由图 3 可看出, 籼米、糯米原淀粉的特征衍射峰在 15.2、17.1、18.0 和 23.1°附近, 属于典型的 A 型 X-射线衍射图谱^[23]。籼米原淀粉的相对结晶度为 25.82%, 糯米原淀粉的结晶度为 28.37%。

从籼米淀粉在 4℃下贮藏 0 h~21 d 的 X-射线衍射图(图 3A)中可以看出, 籼米淀粉经完全糊化处理后, 衍射峰极其微弱, 结晶度几乎为零; 但随着贮藏时间的延长, 分子链通过氢键彼此缔结、聚集, 形成半结晶物回生淀粉, 衍射峰信号主要出现在 15°、17°、18°和 23°。相对结晶度的大小表征了样品中结晶物所占比重^[24]。特征衍射峰逐渐显露, 淀粉的结晶度也逐渐增大。老化 6 h 时, 样品快速结晶, 淀粉出现衍射峰, 结晶度从 0%增至 4.85%; 老化 7 d 时, 结晶度为 11.15%; 老化 14 d 时为 12.37%, 老化 21 d 时为 13.63%。

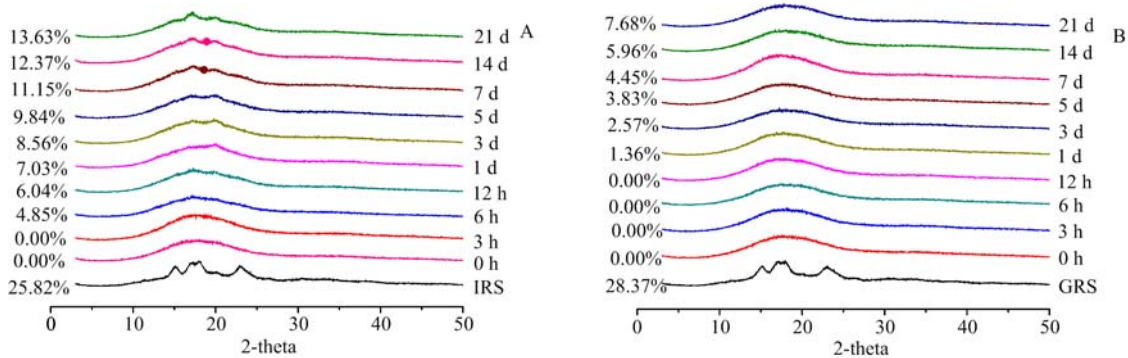


图 3 籼米(A)和糯米淀粉(B)凝胶 4℃贮藏期间 X 射线衍射图

Figure 3 X-ray diffraction pattern of *Indica* rice (A) and glutinous rice (B) starch gel during storage at 4℃

糯米淀粉与籼米淀粉的表现相似(图 3B), 不同之处在于糯米淀粉老化速度较慢, 特征衍射峰的出现也较为缓慢, 在 7 d 之后逐渐显露, 主要出现在 17 和 22°处, 趋于 B 型结晶体变化^[25]。结晶度增长较慢, 老化 1 d 时, 结晶度增至 1.36%, 7 d 时为 4.45%, 14 d 时为 5.96%, 21 d 时为 7.68%。

3 结论

冷藏过程中, 淀粉凝胶重新缔合、螺旋, 形成

三维凝胶网络结构, 需要消耗水分, 籼米淀粉直链含量高, 重结晶速度较快, 出现了新的自由水峰 T_{23} ; 随着贮存时间越长, 自由水含量 A_{23} 越来越多。糯米淀粉凝胶一直保持着 T_{21} 和 T_{22} 两个水峰。

冷藏过程中, 籼米淀粉和糯米淀粉凝胶的储能模量、损耗模量都在增加, 籼米淀粉的增速大于糯米淀粉; 籼米淀粉和糯米淀粉凝胶的热焓值都随着贮藏时间的延长而增大, 籼米淀粉凝胶的增速大于糯米淀粉凝胶; 籼米淀粉凝胶和糯米淀粉凝胶的结

晶度是逐渐增大的, 特征峰也逐渐显现, 籼米淀粉凝胶的结晶度增速大于糯米淀粉凝胶。

参考文献:

- [1] 郭丽. 茶多糖对直链淀粉和支链淀粉相容性影响的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2010.
- [2] LU S, CHEN J J, CHEN Y K, et al. Water mobility, rheological and textural properties of rice starch gel[J]. *J Cereal Sci*, 2011, 53(1): 31-36.
- [3] WANG S J, LI C L, COPELAND L, et al. Starch retrogradation: a comprehensive review[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2015, 14(5): 568-585.
- [4] TANG M M, HONG Y, GU Z B, et al. The effect of xanthan on short and long-term retrogradation of rice starch[J]. *Starch/Stärke*, 2013, 65(7/8): 702-708.
- [5] ZHOU X, WANG R, YOO S H, et al. Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation[J]. *Carbohydrate Polym*, 2011, 86(4): 1671-1674.
- [6] FENG M Q, YANG X, SUN J, et al. Study on retrogradation of maize starch-flaxseed gum mixture under various storage temperatures[J]. *Int J Food Sci Technol*, 2018, 53(5): 1287-1293.
- [7] 丁援园. 油炸对糯米糕水油分布、淀粉物化性质及其消化性的影响[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018.
- [8] 金姗姗, 周裔彬, 张舒, 等. 籼米淀粉与芳樟醇、庚内酯包合物的制备及其贮藏稳定性比较[J]. *安徽农业大学学报*, 2016, 43(4): 508-515.
- [9] 陈龙. 普鲁兰多糖对大米淀粉性质的影响及机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [10] 李田田. 小麦粉水分状态与品质关系研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015.
- [11] 钱晶晶, 杜先锋. 葛根淀粉糊流变学特性的研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(10): 31-38.
- [12] 金鑫, 周裔彬. 不同糊化度糯米淀粉在贮藏过程中结晶性和消化性研究[J]. *农产品加工(学刊)*, 2013(18): 17-20.
- [13] 韩文芳, 熊善柏, 李江涛, 等. 糯米淀粉的晶体性质和糊化特性[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(8): 48-53.
- [14] 陈卫江. 核磁共振技术在淀粉糊化回生中的研究与应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.
- [15] 王娜, 张锦胜, 金志强, 等. 核磁共振技术研究淀粉及其抗性淀粉中水分的流动性[J]. *食品科学*, 2009, 30(17): 20-23.
- [16] NOISUWAN A, BRONLUND J, WILKINSON B, et al. Effect of milk protein products on the rheological and thermal (DSC) properties of normal rice starch and waxy rice starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(1): 174-183.
- [17] CHEN L, REN F, ZHANG Z P, et al. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch[J]. *Carbohydrate Polym*, 2015, 115: 415-421.
- [18] YANG L, WANG H, ZHANG H, et al. Preparation and physicochemical properties of three types of modified glutinous rice starches[J]. *Carbohydrate Polym*, 2016, 137: 305-313.
- [19] 李雨露. 莲子淀粉老化及脂质抗老化机理的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- [20] LIAN X, WANG C, ZHANG K, et al. The retrogradation properties of glutinous rice and buckwheat starches as observed with FT-IR, ¹³C NMR and DSC[J]. *Int J Biol Macromol*, 2014, 64: 288-293.
- [21] GENKINA N K, KOZLOV S S, MARTIROSYAN V V, et al. Thermal behavior of maize starches with different amylose/amylopectin ratio studied by DSC analysis[J]. *Starch/Stärke*, 2014, 66(7/8): 7.
- [22] RUSSELL P L. A kinetic study of bread staling by differential scanning calorimetry and compressibility measurements. The effect of added monoglyceride[J]. *J Cereal Sci*, 1983, 1(4): 285-296.
- [23] SINGH D N. Starch in food: Structure, function and applications[J]. *Int J Food Sci Technol*, 2010, 41(1): 108-109.
- [24] KIM J O, KIM W S, SHIN M S. A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-Ray and alpha-amylase methods[J]. *Starch/Stärke*, 1997, 49(2): 5.
- [25] 贺平. 低温预冷对糯米淀粉凝胶老化特性的影响[D]. 郑州: 河南农业大学, 2016.