

顾正彪教授主持“结构调控下的淀粉性能及其新资源探讨”特约专栏文章之五

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.02.005

孙庆杰, 徐子慧, 孙琪, 等. 湿热处理对羟丙基淀粉结构特性及凝胶性能的影响[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(2): 37-45.

SUN Q J, XU Z H, SUN Q, et al. Effect of heat-moisture treatment on the structure and gel properties of hydroxypropyl starch[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(2): 37-45.

# 湿热处理对羟丙基淀粉结构特性及凝胶性能的影响

孙庆杰, 徐子慧, 孙琪, 姬娜, 秦洋

(青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 羟丙基淀粉制备的水凝胶与普通淀粉相比具有更好的拉伸性, 但凝胶的力学性能较差。本文主要探究湿热处理对羟丙基淀粉物理和化学性质及凝胶性能的影响。湿热处理后, 羟丙基淀粉的热稳定性与对照相比有所提高, 焓值从 12.55 J/g 降低至 6.58 J/g; 从 X-射线多晶衍射图谱 (XRD) 分析看出, 湿热处理使羟丙基淀粉的结晶度从 30.4% 降至 19.6%, 说明湿热造成羟丙基淀粉内部双螺旋的解旋, 结晶被破坏; 羟丙基淀粉的峰值粘度先上升到 5 000 cP 左右, 后下降到 3 000 cP 左右; 质构仪 (TPA) 和流变分析发现, 湿热处理后, 羟丙基淀粉凝胶的硬度从 223.51 g 增至 463.50 g, 提高了储能模量, 表明湿热处理提高了凝胶的机械性能。

**关键词:** 羟丙基淀粉; 湿热处理; 凝胶性能

中图分类号: TS201.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)02-0037-09

网络首发时间: 2024-03-07 15:32:32

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.ts.20240304.1717.010>

## Effect of Heat-moisture Treatment on the Structure and Gel Properties of Hydroxypropyl Starch

SUN Qing-jie, XU Zi-hui, SUN Qi, JI Na, QIN Yang

(School of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University,  
Qingdao, Shandong 266000, China)

**Abstract:** Hydrogels prepared by hydroxypropyl starch have better tensile properties than ordinary starch, but their mechanical properties are relatively poor. In this paper, effect of the heat-moisture treatment on the physical, chemical and the gel properties of hydroxypropyl starch was studied. Compared with the control group, the thermal stability of starch has been improved and the maintenance value decreased from 12.55 J/g to 6.58 J/g. The XRD analysis showed that the crystallinity of the strength from 30.4% to 19.6%. The double helix in strength was first destroyed by heat-moisture treatment. The peak viscosity of hydroxypropyl starch

收稿日期: 2023-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (32272349)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No.32272349)

作者简介: 孙庆杰, 男, 1970 年出生, 博士, 教授, 院长, 研究方向为粮油精深加工。E-mail: phdsun@163.com. 本专栏背景及作者详细介绍见 PC7-10

first rose to about 5 000 cp and then dropped to about 3 000 cp. The TPA and the rheological analysis showed that the hardness of the starch increased after the heat treatment of 223.51 g to 463.50 g and the storage elastic module increased, indicating that wet heat treatment improved the mechanical properties of the starch.

**Key words:** hydroxypropyl starch; heat-moisture treatment; Gel property

水凝胶是由天然或合成聚合物和水分子制成的具有三维网络结构的高分子化合物,可以在其网络中吸收并保留大量的水而不溶解<sup>[1]</sup>。水凝胶具有高含水率,柔韧性和相容性等独特性质,在组织工程、农业<sup>[2]</sup>、药物传输系统<sup>[3]</sup>、食品添加剂<sup>[4]</sup>和医疗应用<sup>[5]</sup>等方面的应用中表现出较大的优势。为减少环境污染和资源浪费,利用天然可降解大分子生物聚合物制备高性能水凝胶已引起人们的广泛关注。淀粉是一种天然生物大分子,它是由直链淀粉和支链淀粉组成的。它是一种碳水化合物,并且在自然界中含量非常丰富,仅次于纤维素。淀粉具有非常多的优点,比如安全、价格便宜和可再生。淀粉分子链中有很多的羟基,具有很强的交联能力,是制备水凝胶的理想材料<sup>[6]</sup>。但是,天然淀粉水凝胶普遍存在机械性能不高、比较脆、拉伸性相对较差等缺点,对淀粉水凝胶的应用造成很大的影响。因此,改善淀粉的凝胶性能具有重要的研究意义。根据之前的报道,一些合成聚合物或化学交联剂常用来制备高强度的淀粉水凝胶。Arayaphan 等<sup>[7]</sup>在木薯淀粉和聚乙烯醇的存在下,通过聚丙烯酸的简单自由基聚合,制备了一种可生物降解的双网络水凝胶。水凝胶表现出优异的力学和物理性能。将聚乙烯醇和淀粉交联,戊二醛作为交联剂,制备了水凝胶膜。力学分析表明,水凝胶膜具有足够的强度,可作为创面敷料<sup>[8]</sup>。但是,化学试剂通常有毒、对人体有一定的危害且污染环境。因此,使用物理方法处理淀粉增强其凝胶性能是非常重要的。

与天然淀粉相比,改性淀粉的一些物理和化学性质更佳,其应用领域和前景也更为广泛。羟丙基淀粉是一种改性淀粉,目前它在食品、造纸、纺织等领域有广泛的应用。它具有安全性高、透明度高、稳定性好等优点。然而,羟丙基淀粉作为凝胶材料也面临一些挑战,如其耐热性较差、机械强度较低等方面仍需进一步改进和研究。物

理改性可以改善淀粉的功能性和应用性,使其更适合于食品加工和工业生产中的使用。与化学改性相比,物理改性的方法更加环保、绿色。物理改性方法主要包括:辐照、退火、预糊化、渗透压或湿热处理(HMT)等<sup>[9]</sup>。湿热处理是一种无污染、易控制的改性方法。它主要是将淀粉颗粒加热到高于玻璃化转变温度( $T_g$ )的一定时间(1~24 h)。湿热处理发生在相对较低的条件水分下(35%以下),并使用较高的处理温度(80~140 °C),可以改变淀粉分子结构和颗粒形态,调节分子链构象,进而影响淀粉的凝胶特性。本研究主要通过湿热处理的方法处理羟丙基淀粉,从而提高淀粉凝胶的机械性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

羟丙基淀粉(HPS, DS=2.0):杭州普罗星淀粉有限公司;除另有说明外,所有其他试剂均为分析级:国药集团化学试剂有限公司;所用的水为去离子水。

透射偏光显微镜(BK-POL):重庆奥特光学仪器有限公司;扫描电子显微镜(S-4800):日本日立仪器有限公司;X-射线多晶衍射仪(AxSD8 Advance):德国布鲁克 AXS 有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-8400):日本岛津制作所;TA.XT plus 物性测试仪:英国 SMS 公司;动态流变仪(Anton Paar MCR102):奥地利安东帕公司。

### 1.2 样品的制备

用蒸馏水预先将羟丙基淀粉(HPS, DS=2.0)调节至不同的水分含量(15%、20%和25%),将样品密封,在4 °C下放置24 h以达到平衡水分的目的。而后将不同水分含量的羟丙基淀粉转移至耐高温的锥形瓶中,用凡士林在瓶口处密封,将锥形瓶置于120 °C的恒温鼓风干燥箱中分别处

理 3 h 和 6 h, 冷却至室温后再将淀粉在 45 °C 的烘箱中干燥过夜, 粉碎, 过 100 目筛, 得到淀粉样品。

### 1.3 性质表征

#### 1.3.1 透射偏光显微镜观察

室温条件下将不同湿热处理的淀粉样品溶于水, 配成浓度为 5% (w/v) 的悬浮液, 用玻璃棒取少量样品, 滴加到载玻片上, 盖玻片盖上, 在偏光显微镜下观察样品的偏光十字结构。

#### 1.3.2 扫描电子显微镜观察

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同湿热条件下处理淀粉样品的表面形貌的变化。首先, 在样品台上粘贴导电胶带, 用牙签取少量淀粉样品, 在样品台上来回转几下, 使淀粉样品粘在导电胶带表面, 对样品台进行喷金。观察淀粉颗粒的表面微观形态。

#### 1.3.3 淀粉热特性分析

采用差示扫描量热仪 (DSC) 测定样品的热特性。将所得淀粉凝胶真空冷冻干燥 48 h 并在研钵中研磨成粉末。根据杨等<sup>[10]</sup>的方法, 通过差示扫描量热计 (DSC) 来测定淀粉凝胶的热性能。将凝胶粉末 (3.00 mg) 与去离子水 (6  $\mu$ L) 混合并放置在小坩埚中。将坩埚密封并在 25 °C 下放置 8 h 来平衡水分。以 10 °C/min 的速度将坩埚从 25 °C 加热至 125 °C, 以便记录是否存在任何峰值残余熔融。用 STARe 软件计算凝胶样品的起始温度 ( $T_o$ )、峰值温度 ( $T_p$ )、结束温度 ( $T_c$ ) 和焓值 ( $\Delta H$ )。

#### 1.3.4 淀粉 X-射线衍射图谱分析

将冻干淀粉凝胶粉末的含水量调节至 20%, 并在室温下平衡 24 h。使用 X 射线衍射仪记录粉末在 4~40°范围内的衍射图案。实验在 40 mA、40 kV 和 Cu K $\alpha$  辐射 ( $K=1.543$ ) 下进行。根据常等<sup>[11]</sup>的方法, 相对结晶度是从结晶面积占整个面积的比例来计算的。

#### 1.3.5 淀粉红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 溴化钾压片法测定所有淀粉粉末的红外光谱图, 并采用纯溴化钾作为背景, 用红外光谱记录不同湿热处理条件

下的淀粉粉末。FTIR 的分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 波长的范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.6 淀粉糊化特性分析

利用快速粘度分析仪 (RVA) 来测定羟丙基改性对淀粉糊粘度的影响。称取 3 g 不同的淀粉样品到一个小铝盒中, 添加 25 g 精确称重的蒸馏水, 所有样品重均为 28 g。选择应用程序性升温 and 冷却系统进行样品测定, 初始温度为 50 °C, 升温至 95 °C, 再降温至 50 °C, 经历了一个糊化和回升的过程, 整个测定过程历时 13 min, 转速保持为 160 rpm, 得到淀粉糊粘度曲线。

#### 1.3.7 淀粉凝胶质构特性分析

将质量分数为 40% (w/v) 的不同淀粉的悬浮液, 真空脱气 1 h, 将烧杯置于蒸笼中蒸 10 min, 直至得到透明的淀粉水凝胶。用质构仪对得到的淀粉水凝胶进行了结构分析。所用的质构仪配备了 p0.5 探针。测试速度为 1 mm/s。在 50%应变下进行 2 次压缩实验。记录硬度和弹性数据。

#### 1.3.8 淀粉凝胶流变性能分析

将质量分数为 40% (w/v) 的不同样品淀粉悬浮液, 真空脱气 1 h, 倒入直径为 5 cm, 厚度 0.2 cm 的圆形模具中。将模具置于蒸笼中蒸 5 min, 得到透明水凝胶。用平行板 (直径 50 mm) 应变控制流变仪分析淀粉凝胶在 25 °C 下的动态流变性。为防止水分的蒸发, 在板边涂上薄薄的一圈石蜡。间距为 2 mm, 频率扫描范围为 0.1~100 rad/s, 应变为 1%。记录淀粉凝胶的储能模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 的变化。

### 1.4 数据处理

数据记录为平均值和标准差 ( $N=3$ )。采用 SPSS16.0 版软件对不同样品间进行差异性显著分析。显著差异水平为  $P<0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 透射偏光显微镜观察

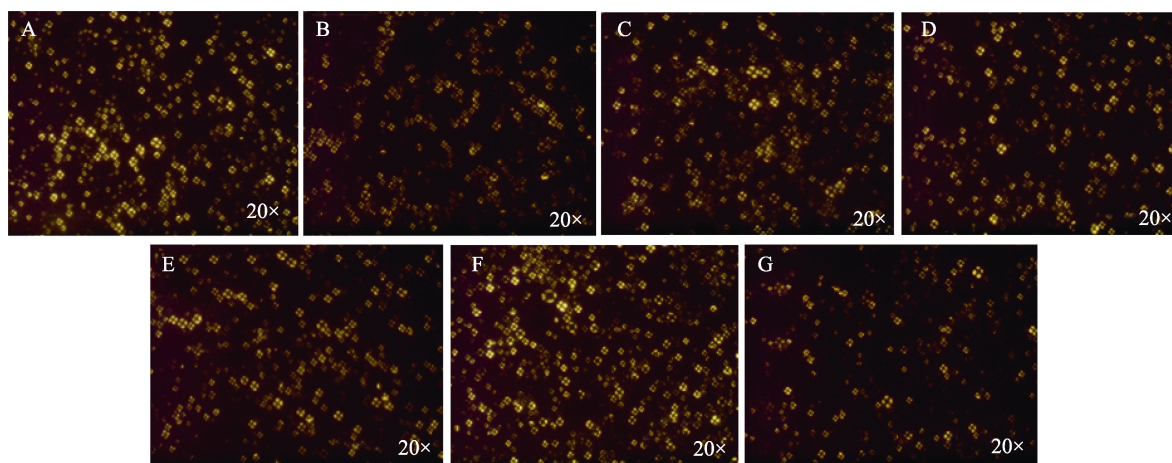
图 1 为湿热处理前后羟丙基淀粉的偏光显微镜图片。从图片中可以看出, 经过湿热处理之后, 在光学显微镜下羟丙基淀粉颗粒并没有发生很大的变化。淀粉是一种半结晶的生物大分子。淀粉的分子结构可分为无定形区和结晶区。在淀粉颗

粒中淀粉分子链排列没有一定顺序的是无定形区,淀粉分子链排列很有规则的则是结晶区,因此,在偏光显微镜下淀粉产生十字<sup>[12]</sup>。从照片中可以看出所有的样品均在偏光环境下表现出“偏光十字”。但是随水分含量的提高,部分淀粉颗粒的“十字”向外扩展,清晰程度减弱,这说明湿热处理使羟丙基淀粉颗粒的结晶区遭到部分的破坏。HMT 处理时间延长后,偏光十字中心部位空洞变大、强度减弱,这可能是由于双螺旋结构发生解旋和重组导致的。

## 2.2 扫描电子显微镜观察 (SEM)

湿热处理前后羟丙基淀粉的微观结构见图 2。

从图 2 可以看出不同水分含量的湿热处理 (HMT) 表面出现不同程度的凹陷,水分含量越高,凹陷程度越深,这与先前报道结果类似,可能是由于水分含量越高,糊化更彻底导致形貌变化更剧烈。与图 2A 未经过 HMT 处理的淀粉颗粒相比,湿热处理后的淀粉颗粒 (2B-G) 的颗粒结构仍然是保持完整的,淀粉颗粒大小和形态并没有受到很大的影响,但是淀粉外观发生一些变化。经湿热处理之后的淀粉颗粒表面变得没有那么光滑,有些小凸起,这与李照茜等<sup>[13]</sup>观察到的现象一致。这些小凸起可能是由于湿热条件下淀粉颗粒表面发生部分凝胶化或组织结构弱化导致中心分子结构



注: A: 未热湿处理的羟丙基淀粉; B、C、D: 分别为湿热处理 3 h 的水分含量 15%、20%、25% 的羟丙基淀粉; E、F、G: 分别为湿热处理 6 h 的水分含量 15%、20%、25% 的羟丙基淀粉。下同。

Note: A: Photograph of hydroxypropyl starch (HPS) obtained without heat moisture treatment (HMT); B, C, D: the water content of HPS 15%, 20%, 25% with HMT for 3 h, respectively; E, F, G: the water content of HPS 15%, 20%, 25% with HMT for 6 h, respectively. Same as below.

图 1 不同湿热处理条件下羟丙基淀粉的偏光显微镜图

Fig.1 Polarized microscope images of hydroxypropyl starch under different moisture treatment conditions

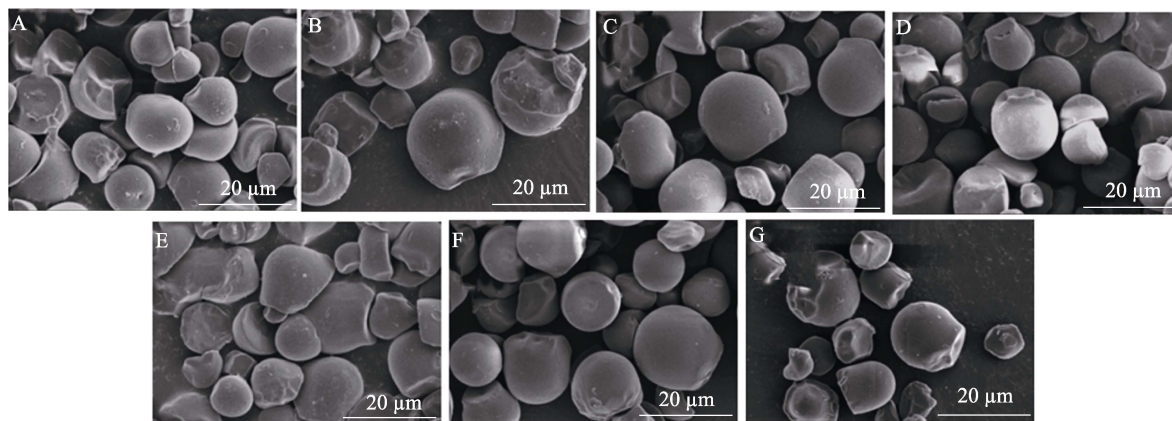


图 2 不同湿热处理条件下羟丙基淀粉的微观结构

Fig.2 The microstructure of hydroxypropyl starch under different moisture treatment conditions

重新排列导致的<sup>[14]</sup>。

### 2.3 淀粉的热特性分析 (DSC)

表 1 为不同湿热处理条件对羟丙基淀粉热特性的影响。从表中可以看出湿热处理对羟丙基淀粉的起始温度并没有很大的影响,但是样品组的峰值温度和结束温度均高于对照组的。表明湿热处理提高了羟丙基淀粉的热稳定性,这与刘航

等<sup>[15]</sup>的结果一致。直链淀粉和支链淀粉在湿热处理过程中发生一定的相互作用,从而形成较高热稳定性的有序淀粉分子结构(支链淀粉微晶和双螺旋),提高了样品对热的稳定性。另外,羟丙基淀粉的焓值从 12.55 J/g 降低到 6.58 J/g,说明经过湿热处理之后,淀粉颗粒内部的双螺旋解离,结晶结构被部分破坏导致焓值的降低。

表 1 不同湿热处理条件对羟丙基淀粉热特性的影响

Table 1 Effect of different heat moisture treatment conditions on thermal properties of hydroxypropyl starch

| 样品      | $T_o/^{\circ}\text{C}$  | $T_p/^{\circ}\text{C}$  | $T_c/^{\circ}\text{C}$  | $\Delta H/(\text{J/g})$ |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 未处理 HPS | $55.025 \pm 0.445^b$    | $61.360 \pm 0.579^c$    | $72.435 \pm 0.035^c$    | $12.550 \pm 0.537^a$    |
| 15%3h   | $57.530 \pm 0.141^a$    | $64.835 \pm 0.091^c$    | $76.220 \pm 0.014^{ab}$ | $12.515 \pm 0.134^a$    |
| 20%3h   | $56.510 \pm 1.725^{ab}$ | $66.435 \pm 0.502^b$    | $77.040 \pm 0.410^a$    | $10.215 \pm 0.077^b$    |
| 25%3h   | $56.225 \pm 0.671^{ab}$ | $68.015 \pm 0.360^a$    | $75.310 \pm 0.707^b$    | $6.830 \pm 0.692^c$     |
| 15%6h   | $55.065 \pm 0.106^b$    | $61.555 \pm 0.233^{de}$ | $72.485 \pm 0.346^c$    | $11.020 \pm 1.230^b$    |
| 20%6h   | $55.005 \pm 0.360^b$    | $62.470 \pm 0.593^d$    | $73.250 \pm 0.537^c$    | $9.970 \pm 0.254^b$     |
| 25%6h   | $54.690 \pm 0.424^b$    | $62.505 \pm 0.360^d$    | $76.045 \pm 0.459^{ab}$ | $6.580 \pm 0.282^c$     |

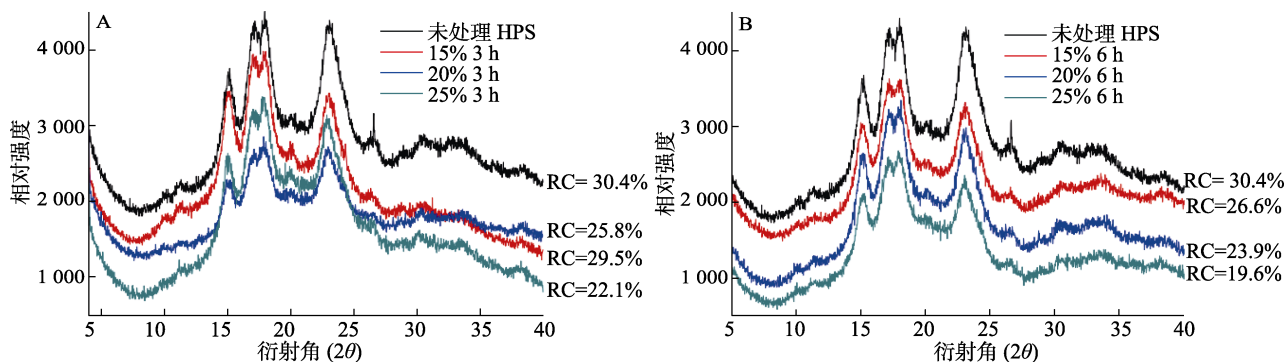
注:表中数据表示为平均值±标准偏差(n=3)。同一列中小写英文字母表示样品间显著性差异( $P<0.05$ )。

Note: The data in the table are expressed as mean ± standard deviation (n=3). Small and medium English letters in the same column indicated significant differences between samples ( $P<0.05$ ).

### 2.4 淀粉的 X-射线衍射图谱分析

羟丙基淀粉的 X-射线衍射图如图 3 所示。未经湿热处理的羟丙基淀粉在 17~18°处呈现双峰,在 22~24°处呈现明显的单峰,这是典型的 A 型结构。类似的,经过湿热处理后的淀粉也均在 17~18°处和 22~24°处呈现明显的特征峰,这说明湿热处理并没有改变羟丙基淀粉的结晶类型,但是衍射

峰强度略有降低。湿热处理前后淀粉样品的相对结晶度是通过衍射图分析得到的。从图中可以看出,随着淀粉样品的水分含量从 15%增加到 25%,处理时间从 3 h 增加到 6 h,淀粉的相对结晶度降低,由原来的 30.4%降到 19.6%,这可能是由于淀粉颗粒内水分子的迁移作用,导致分子链之间氢键的断裂,双螺旋解旋,部分结晶结构被破坏<sup>[16]</sup>,



注: A: 未湿热处理的羟丙基淀粉(HPS),水分含量分别为 15%、20%、25%的羟丙基淀粉湿热处理 3 h; B: 未湿热处理的羟丙基淀粉(HPS),水分含量分别为 15%、20%、25%的羟丙基淀粉湿热处理 6 h。下同。

Note: A: hydroxypropyl starch (HPS) obtained without heat moisture treatment (HMT), and the water content of HPS 15%, 20%, 25% with HMT for 3 h; B: hydroxypropyl starch (HPS) obtained without heat moisture treatment (HMT), and the water content of HPS 15%, 20%, 25% with HMT for 6 h, respectively. Same as below.

图 3 不同湿热处理条件对羟丙基淀粉 X-射线衍射图谱的影响

Fig.3 Effect of different heat moisture treatment conditions on X-ray diffraction patterns of hydroxypropyl starch



进而导致淀粉相对结晶度的降低,这与 DSC 的结果一致,卞华伟等<sup>[17]</sup>也有相同的研究结果。

## 2.5 淀粉的糊化特性分析

糊化是指淀粉颗粒在过量的水条件下持续加热,剪切和高温导致粘性的增加(膨胀的颗粒和颗粒的渗出)。如蛋白质和脂肪含量、直链淀粉浸出程度、膨胀颗粒之间的摩擦等次要因素也对糊化特性起到影响<sup>[18]</sup>。图 4 为羟丙基淀粉湿热处理前后的粘度曲线。湿热处理对羟丙基淀粉的糊化特性产生显著的影响。

从图中可以看出未湿热处理的淀粉峰值粘度约为 4 700 cP,当水分含量为 15%时,淀粉的峰值粘度为 5 000 cP 左右。一般来说,膨胀力的增加是粘度增加的部分原因。淀粉在加热溶胀期间蛋白质会从颗粒内部渗出,与淀粉分子在颗粒的表面发生一定的相互作用,进一步抑制从颗粒中渗出淀粉分子,降低淀粉颗粒粘度的上升。蛋白质去除可导致直链淀粉分子的大量渗出从而提高粘度<sup>[19]</sup>。因为蛋白质暴露在高温下容易变性。所

以,湿热处理期间的高温可能使蛋白质变性,导致其结构的构象变化,从而改变其对直链淀粉分子的结合亲和力,从而增加粘度的复杂形成<sup>[20]</sup>。

但是,当水分含量为 25%的淀粉湿热处理 3 h,峰值粘度约为 3 000 cP,这与对照组相比粘度明显降低,湿热处理 6 h 也有相同的结果。这可能是由于水分含量较高时 HMT 会造成结晶结构破坏,部分增加的表现单螺旋或无规则结构,这种无定型结构发生交联限制了淀粉颗粒的溶胀和直链淀粉的溢出,从而导致粘度下降。Arns 等<sup>[21]</sup>在湿热处理大米淀粉过程中也发现了类似的结果。

## 2.6 淀粉的红外光谱分析

淀粉样品的傅里叶变换红外光谱如图 5 所示。湿热处理前后淀粉的红外光谱图并没有明显的区别,没有出现新的特征峰。这表明经湿热处理羟丙基淀粉并没有产生任何新的化合物。 $-\text{CH}_2$ 的特征峰在  $2\,926\text{ cm}^{-1}$  处。 $\text{O}-\text{H}$   $\text{cm}^{-1}$  的特征峰  $3\,288\text{ cm}^{-1}$  左右。淀粉的 FT-IR 光谱显示,分子水平对结构变化(短时间)敏感,如淀粉链构象、

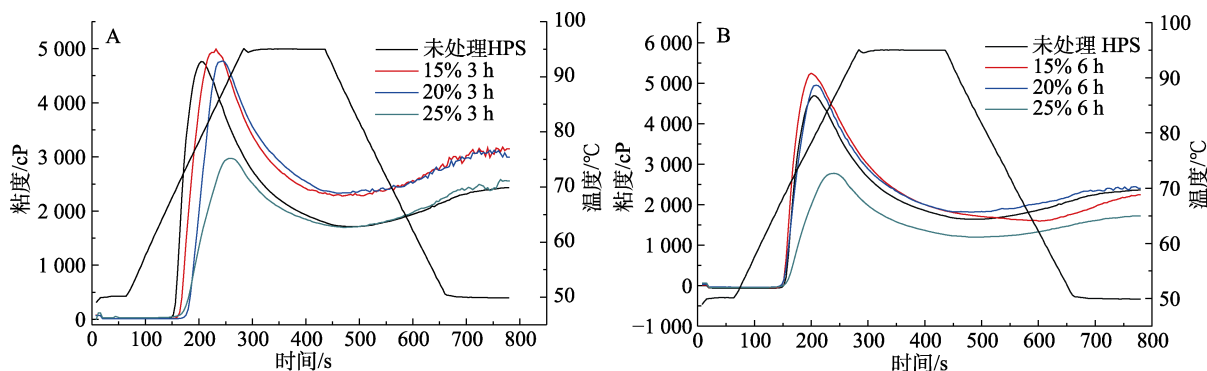


图 4 不同湿热处理条件对羟丙基淀粉糊化特性的影响

Fig.4 Effect of different heat moisture treatment conditions on gelatinization properties of hydroxypropyl starch

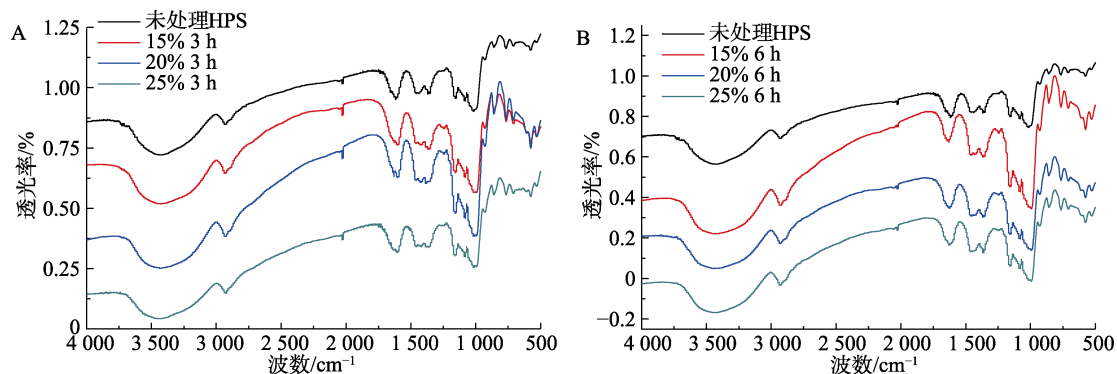


图 5 不同湿热处理条件对羟丙基淀粉红外光谱的影响

Fig.5 Effect of different heat moisture treatment conditions on FTIR spectra of hydroxypropyl starch

结晶度和回生。红外光谱反映淀粉聚合物的近程顺序。此外，由于红外光束对淀粉颗粒的穿透深度仅为 2 mm，红外光谱还反映淀粉链在颗粒表面附近的结构顺序<sup>[22]</sup>。淀粉的结晶区和无定形区变化通过 1 047 cm<sup>-1</sup> 和 1 022 cm<sup>-1</sup> 处的条带来体现。淀粉的短程有序是通过 1047 cm<sup>-1</sup> 处的峰值强度除以 1 022 cm<sup>-1</sup> 处的峰值强度来表示的<sup>[23]</sup>。表 2 是不同湿热处理条件下羟丙基淀粉在红外光谱中 1 047 cm<sup>-1</sup> 和 1 022 cm<sup>-1</sup> 的比值。从表中可以看出，湿热处理之后淀粉在 1 047/1 022 cm<sup>-1</sup> 处的比值均高于对照组，短程有序增加。这可能是由于在水分和高热的共同作用下，促进了淀粉分子链之间的相互作用，使淀粉内部双螺旋结晶结构得到了增强。

表 2 不同湿热处理条件下羟丙基淀粉在红外光谱中 1 047 cm<sup>-1</sup> 和 1 022 cm<sup>-1</sup> 的比值  
Table 2 The ratios of 1 047/1 022 cm<sup>-1</sup> in FTIR spectra of hydroxypropyl starch under different heat moisture treatment conditions

| 样品      | IR ratio 1047/1022 cm <sup>-1</sup> |
|---------|-------------------------------------|
| 未处理 HPS | 1.07                                |
| 15%3h   | 1.27                                |
| 20%3h   | 1.29                                |
| 25%3h   | 1.30                                |
| 15%6h   | 1.74                                |
| 20%6h   | 1.56                                |
| 25%6h   | 1.36                                |

2.7 羟丙基淀粉凝胶的质构特性分析

表 3 为不同湿热处理条件对羟丙基淀粉样品

凝胶质构特性的影响。从表中可以看出经过湿热处理之后，羟丙基淀粉凝胶的硬度得到明显的增强，由原来的 223.51 g 增加到了 463.50 g。这可能是由于经过湿热改性之后，颗粒内部的淀粉分子发生重新排列，淀粉链和淀粉链、蛋白质或脂质之间发生了一定的相互作用，使淀粉在凝胶化后更加紧密，增加了淀粉凝胶的硬度。淀粉凝胶的弹性、内聚性和恢复性在湿热处理之后并没有发生明显的变化。所有淀粉凝胶的弹性均接近于 1.0，表明它们具有很高的弹性。总的来说，湿热处理后的羟丙基淀粉硬度的增加扩大了其应用范围。

2.8 羟丙基淀粉凝胶的流变性能分析

测量了振动测试的模式，即频率扫描，以评估在湿热处理过程中凝胶结构和粘弹性的变化。不同湿热条件下对羟丙基淀粉凝胶流变性能的影响如图 6 所示。该图显示储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与淀粉凝胶角频率变化之间的关系。从图中可以看出，凝胶的 G' 和 G'' 随频率的增加而增加，且在整个测量频率范围内 G' 均高于 G''，没有交叉，表明所有样品都表现为固体凝胶。HMT 处理后，在整个角频率范围内，样品组与对照组的 G'' 值变化并无较大差异，G' 值样品组均高于对照组，说明 HMT 处理后凝胶的弹性行为得到了提高。相较于 3 h 不同水分含量凝胶性能些许差异外，HMT 处理 6 h 的情况下，样品组 G' 值和 G'' 趋向于一致，说明 HMT 处理 6 h 不同水分含量的凝胶性能趋于稳定。

表 3 不同湿热处理条件对羟丙基淀粉凝胶质构特性的影响

Table 3 Effect of different heat moisture treatment conditions on texture properties of hydroxypropyl starch hydrogels

| 样品      | 硬度                         | 弹性                           | 内聚性                          | 恢复性                           |
|---------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 未处理 HPS | 223.51 ± 3.85 <sup>c</sup> | 0.863 ± 0.009 2 <sup>c</sup> | 0.553 ± 0.005 6 <sup>a</sup> | 0.125 ± 0.004 9 <sup>c</sup>  |
| 15%3h   | 317.25 ± 3.64 <sup>d</sup> | 0.871 ± 0.002 1 <sup>c</sup> | 0.583 ± 0.002 8 <sup>a</sup> | 0.153 ± 0.004 2 <sup>c</sup>  |
| 20%3h   | 371.90 ± 2.35 <sup>c</sup> | 0.887 ± 0.002 8 <sup>b</sup> | 0.744 ± 0.215 6 <sup>a</sup> | 0.171 ± 0.002 1 <sup>a</sup>  |
| 25%3h   | 367.05 ± 1.67 <sup>c</sup> | 0.852 ± 0.002 1 <sup>d</sup> | 0.572 ± 0.004 9 <sup>a</sup> | 0.136 ± 0.002 8 <sup>d</sup>  |
| 15%6h   | 368.45 ± 4.29 <sup>c</sup> | 0.867 ± 0.002 8 <sup>c</sup> | 0.600 ± 0.007 0 <sup>a</sup> | 0.161 ± 0.001 2 <sup>b</sup>  |
| 20%6h   | 412.47 ± 2.74 <sup>b</sup> | 0.871 ± 0.001 4 <sup>c</sup> | 0.612 ± 0.006 3 <sup>a</sup> | 0.166 ± 0.002 1 <sup>ab</sup> |
| 25%6h   | 463.50 ± 2.67 <sup>a</sup> | 0.901 ± 0.015 8 <sup>a</sup> | 0.547 ± 0.002 8 <sup>a</sup> | 0.123 ± 0.002 8 <sup>c</sup>  |

注：表中数据表示为平均值±标准偏差 (n=3)。同一列中小写英文字母表示样品间显著性差异 (P<0.05)。

Note: The data in the table are expressed as mean ± standard deviation (n=3). Small and medium English letters in the same column indicated significant differences between samples (P<0.05).

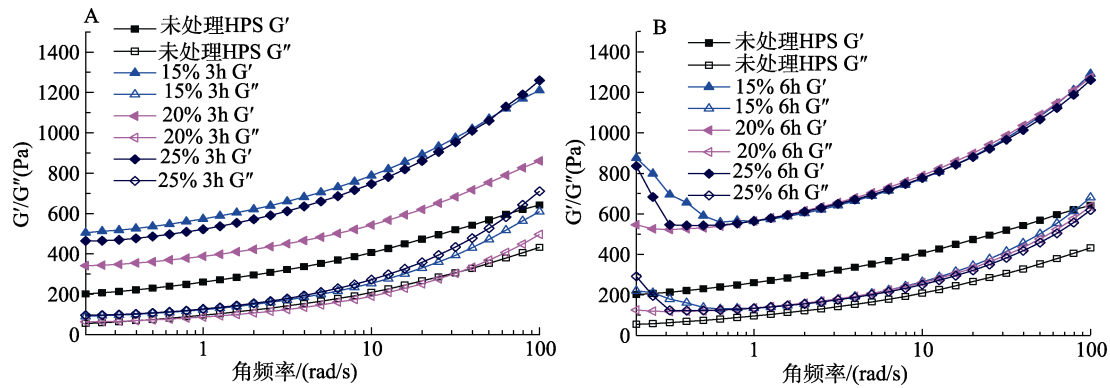


图 6 不同湿热处理条件对羟丙基淀粉凝胶流变性能的影响

Fig.6 Effect of different heat moisture treatment conditions on rheological properties of hydroxypropyl starch hydrogels

### 3 结论

本文主要研究了湿热处理对羟丙基淀粉结构性质和凝胶性能的影响。与未湿热处理的淀粉相比，湿热处理提高了淀粉的热稳定性，焓值从 12.55 J/g 降低到了 6.58 J/g。淀粉的结晶度由原来的 30.4% 降到了 19.6%，可能是由于湿热使淀粉内部的氢键断裂，双螺旋解旋造成的。随着水分含量的增加，淀粉的峰值粘度先上升，是因为高温使淀粉内部蛋白质变性，改变了其对直链淀粉的亲合力，湿热处理期间大量的直链淀粉溢出造成的；但当水分含量为 25% 时，峰值粘度下降，可能是因为在湿热条件下，由于水分的存在，使淀粉颗粒内部螺旋结构增强，抑制了直链淀粉溢出。湿热处理提高了羟丙基淀粉凝胶的硬度和机械性能，扩大了其在工业、农业和食品等领域的应用潜力。

### 参考文献：

- [1] SOARES P A G, SEIXAS P B S, ALBUQUERQUE G R C, et al. Development and characterization of a new hydrogel based on galactomannan and  $\kappa$ -carrageenan[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 673-679.
- [2] SAXENA A K. Synthetic biodegradable hydrogel (PleuraSeal) sealant for sealing of lung tissue after thoroscopic resection[J]. The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery, 2010, 139(2): 496-497.
- [3] HAMIDI M, AZADI A, RAFIEI P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60(15): 1638-1649.
- [4] CHEN X, MARTIN B D, NEUBAUER T K, et al. Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 28(1): 15-21.
- [5] SELIKTAR D. Designing cell-compatible hydrogels for biomedical applications[J]. Science, 2012, 336(6085): 1124-1128.
- [6] LIMA-TEN M K, TENRIO-NETO E T, GUILHERME M, et al. Water transport properties through starch-based hydrogel nanocomposites responding to both pH and a remote magnetic field[J]. Chemical Engineering Journal Lausanne, 2014, 256: 620-629.
- [7] ARAYAPHAN J, MAIJAN P, BOONSUK P, et al. Synthesis of photodegradable cassava starch-based double network hydrogel with high mechanical stability for effective removal of methylene blue[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 168: 875-886.
- [8] HASSAN A, NIAZI M, HUSSAIN A, et al. Development of anti-bacterial pva/starch based hydrogel membrane for wound dressing[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2017, 26(1): 235-243.
- [9] JI N, LI X, QIU C, et al. Effects of heat moisture treatment on the physicochemical properties of starch nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 605-609.
- [10] YANG J, LI F, LI M, et al. Fabrication and characterization of hollow starch nanoparticles by gelation process for drug delivery application[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173: 223-232.
- [11] CHANG R, JI N, LI M, et al. Green preparation and characterization of starch nanoparticles using a vacuum cold plasma process combined with ultrasonication treatment[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 58: 104660.
- [12] 王青林, 张睿, 肖建东, 等. 湿热处理对不同淀粉理化特性的影响[J]. 食品工业, 2016, 12: 88-91.
- [13] WANG Q L, ZHANG R, XIAO J D, et al. Effects of moisture and heat treatment on physicochemical properties of different starches[J]. Food Industry, 2016, 12: 88-91.
- [13] 李照茜. 湿热处理对板栗淀粉结构及理化性质的影响[D]. 北京林业大学, 2016, 9: 69-74.



- LI Z Q. Effect of moist heat treatment on structure and physicochemical properties of chestnut starch[D]. Beijing Forestry University, 2016, 9: 69-74.
- [14] LI S L, GAO Q Y, WARD R. Effect of heat-moisture treatment on the formation and properties of resistant starches from mung bean (*Phaseolus radiatus*) starches[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(7): 1702-1709.
- [15] 刘航, 国旭丹, 吕曼曼, 等. 湿热处理对高粱淀粉理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(5): 43-48.
- LIU H, GUO X D, LV M M, et al. Effects of moisture and heat treatment on physicochemical properties of sorghum starch[J]. Journal of Cereals and Oils, 2016, 31(5): 43-48.
- [16] HOOVER, RATNAJOTHI. The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, 50(9): 835-847.
- [17] 卞华伟, 刘誉繁, 郑波, 等. 湿热处理对不同直链淀粉含量大米淀粉多尺度结构和消化性能的影响[J]. 现代食品科技, 2018, 34(12): 40-44+18.
- BIAN H W, LIU Y F, ZHENG B, et al. Effects of moisture and heat treatment on multi-scale structure and digestibility of rice starch with different amylose content[J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(12): 40-44+18.
- [18] SINGH G D, BAWA A S, RIAR C S, et al. Influence of heat-moisture treatment and acid modifications on physicochemical, rheological, thermal and morphological characteristics of indian water chestnut (*Trapa natans*) starch and its application in biodegradable films[J]. Starch - Stärke, 2010, 61(9): 503-513.
- [19] OLKKU J, RHA C K. Gelatinization of Starch and Wheat-Flour Starch - Review[J]. Food Chemistry, 1978, 3(4): 293-317.
- [20] BHARTI I, SINGH S, SAXENA D C. Exploring the influence of heat moisture treatment on physicochemical, pasting, structural and morphological properties of mango kernel starches from Indian cultivars[J]. LWT- Food Science and Technology, 2019, 110.
- [21] GUERRA D, ALVARO R, PINTO V, et al. Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 708-713.
- [22] SEVENOU O, HILL S E, FARHAT I A, et al. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2002, 31(1-3): 1-85.
- [23] FLORES-MORALES A, JIMÉNEZ-ESTRADA M, MORA-ESCOBEDO R. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 61-68. 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网(<http://lspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。