

黄原胶对木薯阴阳离子淀粉糊性质的影响

邹金凤, 陈海明, 王 颖, 罗志刚*

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文采用 Brabender 黏度计和哈克流变仪研究了黄原胶对木薯阴、阳离子淀粉糊黏度、冻融稳定性及流变学性质的影响。结果表明: 黄原胶使木薯阴、阳离子淀粉糊的峰值黏度和崩解值均显著增加, 但其起始糊化温度有所降低; 添加黄原胶后, 阳离子淀粉的析水率有了一定程度的提高, 冻融稳定性减弱, 而阴离子淀粉的析水率下降; 黄原胶的加入使两种变性淀粉凝胶的 $\tan\alpha$ 值降低, 储能模量 (G') 增大, 这使得木薯阴阳离子淀粉凝胶向趋于固性的方向发展。

关键词: 黄原胶, 木薯阴离子淀粉, 木薯阳离子淀粉, 性质

Effect of Xanthan Gum on the properties of anionic and cationic tapioca starch paste

ZOU Jin-feng, CHEN Hai-ming, WANG Ying, LUO Zhi-gang*

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of Xanthan gum on the viscosity, freeze-thaw stability and the rheological properties of cationic and anionic tapioca starch were studied by using a Brabender viscometer and a Haake rheometer in the present work. The results showed that the addition of Xanthan Gum increased the peak viscosity, breakdown value for two kinds of cationic and anionic tapioca starch, but decreased their pasting temperature. The syneresis of cationic tapioca starch paste was increased to a certain extent, which reduced freeze-thaw stability. However, Xanthan Gum decreased the syneresis of anionic tapioca starch. After Xanthan Gum was added, the $\tan\alpha$ value of two kinds of cationic and anionic tapioca starch gel decreased, energy storage modulus (G') increased, which made cationic and anionic tapioca starch paste became more solid-like characteristics.

Key words: Xanthan Gum; anionic tapioca starch; cationic tapioca starch; properties

中图分类号: TS215

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)09-0075-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.09.007

淀粉是一种多晶高聚物, 其颗粒是由直链淀粉和支链淀粉两种高分子有序集合而成, 一般存在着结晶区和无定型区两大部分。目前认为淀粉颗粒的结晶区不是直链淀粉, 而是存在于支链淀粉之内^[1]。由于其自身结构的原因, 在很多方面的应用受到限制, 如果天然淀粉在原有性质的基础上, 经过特定处理, 改良原有性能, 增加新性能, 便可得到淀粉的衍生物^[2]。这在一定程度上可以弥补天然淀粉水溶性差、乳化能力和凝胶能力低、稳定性不足等缺点, 从而使其更广泛地应用于各种工业生产中^[3], 近年来为满足各行业发展的需求, 淀粉衍生物的应用与生产逐步受到重视, 科研开发工作也有了一定的进展。

黄原胶是由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、乙酸和丙酮酸组成的多糖胶, 其独特的分子结构决定它卓越的理化性能, 如良好的增稠性、触变性、乳化性、假塑性, 可作为增稠剂、悬浮剂、稳定剂等, 广泛应用于食品工业中^[4]。它能够与其他多聚糖产生交互作用导致黏度增加, 同时又是一种安全无毒的绿色物质, 因此成为食品工业中广泛使用的第二种细菌多糖和目前国际上性能最优越的生物胶之一。淀粉与多糖胶以一定的比例复配后, 分子间协同效应使其内部组织结构及糊化稳定性得到进一步的改善, 降低生产成本, 简化加工过程, 进而提高产品的整体质量^[5]。本文研究了木薯阴阳离子淀粉与黄原胶复配时对其性质的

收稿日期: 2014-07-28

作者简介: 邹金凤 (1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能碳水化合物化学。

* 通讯作者: 罗志刚 (1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能碳水化合物化学。

基金项目: 广东省自然科学基金 (S2013010012318); 广东省产学研结合项目资助 (2012B091100443, 2012B091100047)。

大学, 2011.

[10] Yu S, Ma Y, Sun D. Impact of amylose content on starch retrogradation and texture of cooked milled rice during storage

[J]. Journal of Cereal Science, 2009, 50(2): 139-144.

[11] 王晶. 芡实淀粉性质的研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.

影响,以期为淀粉衍生物和黄原胶的复配体系在食品工业上的应用提供理论依据和方法指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

黄原胶(市售食品级)、木薯阴离子淀粉(三偏磷酸钠为交联剂)、木薯阳离子淀粉(季铵型 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂)。

1.2 实验仪器

BS210S 型电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;MW-80A 漩涡混合器 上海精科实业有限公司;TDL-5A 型离心机 上海菲恰尔分析仪器有限公司;Scientz-18N 型冷冻干燥机 宁波新芝生物科技有限公司;Viskograph-E 型 Brabender 连续黏度计 德国 Brabender 公司;RS600 型哈克流变仪 德国哈克公司。

1.3 淀粉糊黏度的测定

配制总质量为 400g,总浓度为 6%,添加及未添加(淀粉/黄原胶质量比:5.4/0.6,以干基计)黄原胶(XG)的木薯阴离子淀粉(ATS)和木薯阳离子淀粉(CTS)悬浮液,将样品在磁力搅拌器上混匀,待其充分混匀后,将样品置于 Brabender 黏度杯中。Brabender 测定过程如下:从 30℃ 开始以 1.5℃/min 的速率升温到 95℃ 后保温 30min,再以 1.5℃/min 速率降温至 50℃ 后保温 30min。即可得到一条黏度随时间温度连续变化的 Brabender 黏度曲线。Brabender 黏度曲线具有起始糊化温度(PT)、峰值黏度(PK)、崩解值(BD)、回生值(SB)和终值黏度(F)五个关键点^[6]。

1.4 冻融稳定性的测定

1.4.1 析水率的测定 样品冷却后,使其在-20~-18℃ 下冷冻 22h,然后在 30℃ 的水浴融化 2h,随机取出一个样品测其析水率,其余的放入冰箱,继续冻融循环,如此重复冻融循环 5 次。在 4500r/min 条件下离心 10min,上清液弃去,称取沉淀物质量。重复实验 3 次后,样品析水率根据下面公式(1)计算得出^[7]:

$$\text{析水率}(\%) = \frac{\text{糊重} - \text{沉淀物重}}{\text{糊重}} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

1.4.2 扫描电子显微镜测定 将离心后的样品冻融循环 5 次,进行冷冻干燥,并将冷冻干燥的样品切成薄片,使用扫描电子显微镜(SEM)观察其凝胶基质剖面的显微结构^[8]。

1.5 流变学性质的测定

1.5.1 静态流变特性的测定 采用哈克 RS600 型流变仪测定样品的静态流变学特性,将待测样品置于不锈钢平行板上,其中板间距为 1mm,剪切速率为 0.01~500s⁻¹,剪切时间 120s,在室温条件下测定剪切应力随剪切速率的变化关系。根据记录数据作出剪切应力随剪切速率变化的关系曲线^[9]。

1.5.2 动态黏弹性的测定 通过改变流变仪的参数条件来测定样品的动态黏弹^[10],为保证频率扫描在线性范围之内,选取 1% 的应变,扫描频率为 0.1~100rad/s,在室温条件下测定样品的动态弹性模量或

储能模量(G')、动态黏性模量或耗能模量(G''),由此计算出损耗角正切 tanα 值(tanα = G''/G'),并做出 tanα 随角频率变化的图^[11]。

2 结果与讨论

2.1 黄原胶的添加对木薯阴阳离子淀粉糊黏度的影响

添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的 Brabender 黏度曲线和相应特征值结果见图 1 和表 1。

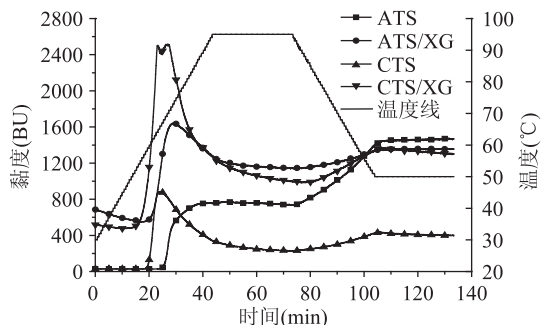


图 1 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的 Brabender 黏度曲线

Fig.1 The Brabender viscosity curve of anionic and cationic tapioca starch paste with and without xanthan gum

表 1 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的黏度特征值

Table 1 The Viscosity characteristic value of anionic and cationic tapioca starch paste with and without xanthan gum

项目	PT (°C)	PK/BU	BD/BU	SB/BU	F/BU
ATS	66.1	771	37	651	1470
ATS/XG	57.1	1644	503	190	1359
CTS	57.5	885	656	187	396
CTS/XG	49.8	2524	1522	325	1297

由图 1 可知,黄原胶的加入使阴阳离子淀粉糊 Brabender 黏度曲线与未添加黄原胶的阴阳离子淀粉糊相比发生了显著的变化。添加黄原胶使两种体系的峰值黏度和崩解值均增加,这是由于黄原胶分子呈现有序的螺旋结构,与水分子、直链淀粉之间的作用很紧密,因此体系黏度会有一定程度的增大,黏度的增加使作用在膨胀淀粉颗粒上的剪切力变大,促进了淀粉颗粒的破碎,使其崩解值增加^[12]。由表 1 可知,添加黄原胶后,木薯阴离子和阳离子淀粉的起始糊化温度分别由 66.1℃ 和 57.5℃ 降至 57.1℃ 和 49.8℃。表明黄原胶可以降低体系的起始糊化温度。

2.2 黄原胶的添加对木薯阴阳离子淀粉糊冻融稳定性的影响

2.2.1 木薯阴阳离子淀粉/黄原胶体系析水率的分析 由图 2 可知,阴离子淀粉是一种交联淀粉,分子量较大,冻融稳定性差。加入黄原胶后阴离子淀粉的析水率显著下降,这是由于黄原胶是一种阴离子多糖,其与阴离子淀粉之间的静电相斥作用抑制了淀粉分子的老化,凝沉作用减弱,从而降低了析水

率。木薯阳离子淀粉(醚化淀粉)本身具有很好的冻融稳定性,但黄原胶的加入使其析水率有了一定程度的提高^[13]。这是因为淀粉的阳离子与黄原胶的阴离子之间的静电吸引作用,促进淀粉凝胶的凝沉,增加析水率。这与前面 Brabender 曲线的分析结果相一致。

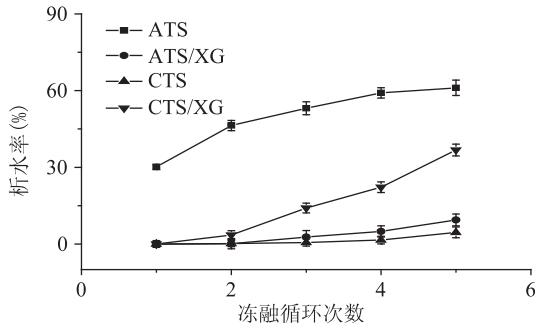


图2 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的析水率

Fig.2 The drainage rate of anionic and

cationic tapioca starch paste with and without xanthan gum

2.2.2 木薯阴阳离子淀粉/黄原胶体系扫描电子显微镜的分析 由扫描电镜结果可知,冻融循环5次后,木薯阴阳离子淀粉凝胶在冻融循环时形成的冰晶,冷冻干燥时蒸发形成空腔,凝胶内部变成网络结构^[14]。图3可以看出,木薯阴离子淀粉凝胶经冻融循环5次后,形成的网络结构细密、紧实。由于黄原胶自身的吸水作用,加入黄原胶后,木薯阴离子淀粉凝胶几乎不能形成网络结构。木薯阳离子淀粉的冻融稳定性好,其冻融循环5次后的淀粉凝胶都不能完全形成网络结构,而加入黄原胶的木薯阳离子淀粉凝胶冻融循环5次后有明显的网络结构形成,由此可知,黄原胶的加入促进木薯阳离子淀粉凝胶的凝沉。

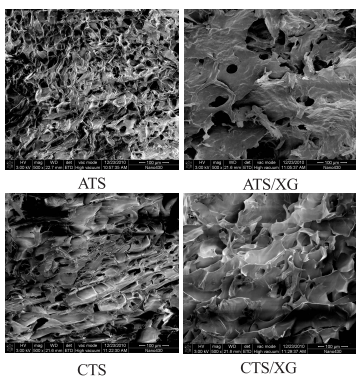


图3 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊冻融循环5次后的扫描电子显微照片(500×)

Fig.3 The SEM photos of anionic and cationic tapioca starch paste with and

without Xanthan gum for five freeze-thaw cycles(500×)

2.3 黄原胶的添加对木薯阴阳离子淀粉糊流变学特性的影响

2.3.1 静态流变学特性分析 可根据幂定律方程对图中数据进行回归拟合,得出不同淀粉体系的稠度

系数K,流变特性指数n,相关系数R²,结果如表2所示。其中幂定律方程为:

$$\tau = K\varepsilon^n \quad \text{式(2)}$$

式中: τ -剪切应力(Pa);K-稠度系数(Pa·sn);n-流变特性指数; ε -剪切速率(s⁻¹)

图4显示了不同木薯阴离子淀粉体系的剪切应力随剪切速率变化的曲线图。通过一元非线性回归,得出所有样品的K、n值及相关系数(R²)。由表2可知,采用幂定律描述样品的流变曲线,可知加入黄原胶后阴离子淀粉体系的剪切应力减小,而阳离子淀粉体系的剪切应力增加。黄原胶的添加使木薯阴、阳离子淀粉糊流变特性指数n均小于1, Marek等^[15]在研究黄原胶对淀粉的流变性特性影响实验中指出这一行为是典型的假塑性流体特征,由此可以表明木薯阳离子淀粉和木薯阳离子淀粉/黄原胶混合体系均为典型的假塑性流体。

表2 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的流变特性参数

Table 2 The rheological properties of anionic and cationic tapioca starch paste with and without xanthan gum

项目	K	n	R ²
ATS	159.160	0.3473	0.9940
ATS/XG	74.045	0.3192	0.8241
CTS	40.011	0.5361	0.9941
CTS/XG	120.300	0.3226	0.9670

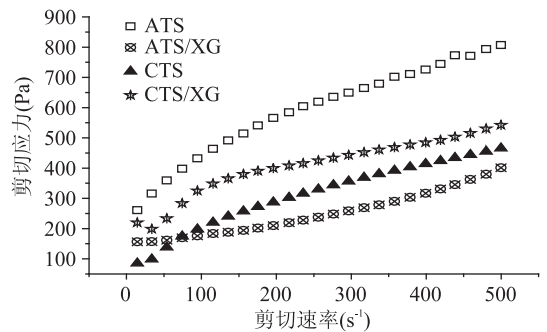


图4 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的静态流变特性曲线

Fig.4 The static rheological characteristic curve of anionic and cationic tapioca starch paste with and without Xanthan gum

2.3.2 动态黏弹性分析 G'是动态弹性或储能模量,反映物质的固态性质;G''是动态粘性或耗能模量,反映物质的流体性质。tan α 是耗能模量和储能模量的比值(G''/G')。图5显示了随角频率的变化,黄原胶对木薯阴离子和阳离子淀粉糊动态模量影响的变化图。

由图5可知,添加黄原胶后,阴阳离子淀粉凝胶的储能模量(G')和耗能模量(G'')均有一定程度的增加。在弹性凝胶中^[16],动态模量(G'和G'')不随频率变化而变化。由图可以看出,所有体系中的G'始终大于G'',并且G'和G''随着角频率的增大而发生变化, Ikeda^[17]曾指出这一行为是典型的弱凝胶特征,由此可以说明四种淀粉体系均为弱凝胶。由图6可

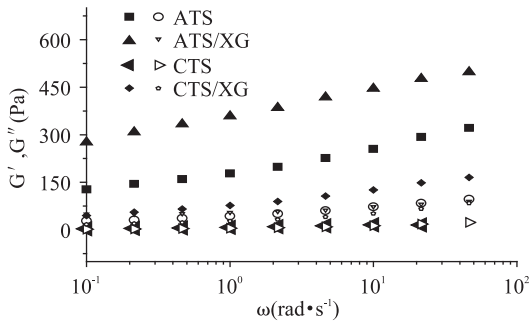


图5 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的动态模量图谱

Fig.5 The dynamic modulus atlas of anionic and

cationic tapioca starch paste with and without xanthan gum

注:实心图标为储能模量(G'),空心图标为耗能模量(G'')。

可以看出,加入黄原胶后,阴阳离子淀粉凝胶的 $\tan\alpha$ 值也发生显著的变化。加入黄原胶以后,两种淀粉体系的 $\tan\alpha$ 值均降低,说明黄原胶的加入使阴阳离子淀粉凝胶趋于固态方向发展^[18]。

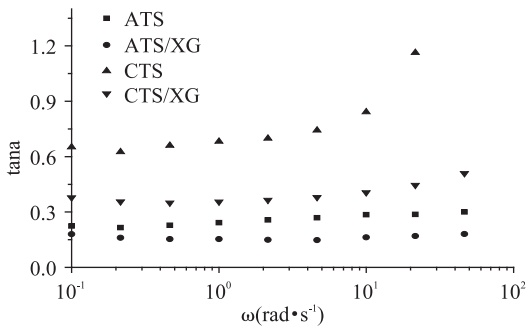


图6 添加及未添加黄原胶的木薯阴、阳离子淀粉糊的损耗角正切

Fig.6 The loss angle tangent of anionic and

cationic tapioca starch paste with and without xanthan gum

3 结论

通过研究黄原胶对木薯阴、阳离子淀粉糊黏度、冻融稳定性及流变学性质的影响,结果表明:由于离子之间的静电作用,黄原胶的阴离子与淀粉阴离子之间的相斥,减弱了黄原胶与木薯淀粉分子之间的作用,故其可促进木薯阴离子淀粉的膨胀,抑制木薯阳离子淀粉的膨胀。黄原胶的添加可使木薯阴阳离子淀粉的峰值黏度和崩解值增加;冻融稳定性实验数据表明黄原胶使木薯阴离子淀粉糊的析水率下降,木薯阳离子淀粉的析水率增加。静态流变特性测定结果表明木薯阴阳离子淀粉/黄原胶体系淀粉糊的流变特性遵循幂率模型,均为假塑性流体。动态粘弹性的测量结果表明木薯阴阳离子淀粉/食品胶体系的凝胶均为弱凝胶,储能模量始终大于耗能模量。加入黄原胶后,两种淀粉凝胶的 $\tan\alpha$ 值降低,凝胶趋于固态方向发展。

参考文献

[1] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992,

11:18-24.

[2] Jane J L, Xu A, Radosavljevic M, et al. Location of amylase in normal starch granules. I. Susceptibility of amylase and amylopectin to cross-linking reagent[J]. Cereal Chem, 1992, 69:405-409.

[3] 胡本源, 张学俊. 变性淀粉的特性及应用[J]. 甘肃科技, 2004, 20(2):82.

[4] Sae-Kang V, Supphantharika M. Influence of pH and xanthan gum addition on freeze-thaw stability of tapioca starch pastes[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3):371-380.

[5] 张献伟, 周梁, 蒋爱民, 等. 食品胶特性及其在食品中应用[J]. 食品与机械, 2011, 27(1):166-169.

[6] 罗志刚, 扶雄, 罗发兴, 等. 超声处理下水相介质中高链玉米淀粉糊的性质[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2008, 36(11):74-78.

[7] Muadklay J, Charoenrein S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(7):1268-1272.

[8] Sae-Kang V, Supphantharika M. Influence of pH and xanthan gum addition on freeze-thaw stability of tapioca starch pastes[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(3):371-380.

[9] Chaisawang M, Supphantharika M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61:288-295.

[10] Muadklay J, Charoenrein S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(7):1268-1272.

[11] Budiaman E R, Fennema O. Linear rate of water crystallization as influenced by viscosity of hydrocolloid suspensions[J]. Journal of Dairy Science, 1987, (70):547-554.

[12] Viturewong Y, Achayuthakan P, Supphantharika M. Gelatinization and rheological properties of rice/xanthan mixtures[J]. Food Chemistry, 2008, 111(1):106-114.

[13] Pongsawatmanit R, Srijunthongsiri S. Influence of xanthan gum on rheological properties and freeze-thaw stability of tapioca starch[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(1):137-143.

[14] 胡珊珊, 王颖, 刘剑锋, 等. 不同添加物对羟丙基木薯淀粉流变特性的影响[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(5):35-38.

[15] Marek S, Stanislaw K, Piotr T. Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22:943-952.

[16] Ahmad F B, Williams P A. Effect of galactomannans on the thermal and rheological properties of sago starch[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49:1578-1586.

[17] Ikeda S, Nishinari K. "Weak Gel" type rheological properties of aqueous dispersions of nonaggregated j-carrageenan helices[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(8):4436-4441.

[18] Ross-Murphy S B. Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions[J]. Journal of Rheology, 1995, 39:1451-1463.