

# 添加黄原胶和脂肪酸后玉米淀粉理化性质的变化

莫呈鹏, 余奔, 王鲁峰

(华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070)

**摘要:** 为了改善玉米淀粉的加工特性, 提升产品品质, 研究了黄原胶和3种不同链长的脂肪酸(肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸)的组合对玉米淀粉糊化性质、流变性质、凝胶性质、热性质和凝胶微观结构的影响。快速黏度分析结果表明, 添加黄原胶-棕榈酸和黄原胶-硬脂酸组合后玉米淀粉糊的峰值黏度和最终黏度分别增加了123~131 mPa·s和64~94 mPa·s, 回生值降低了16~18 mPa·s, 而添加黄原胶-肉豆蔻酸组合的淀粉糊峰值黏度和最终黏度降低, 回生值增加。静态流变结果表明, 加入黄原胶和3种不同链长脂肪酸组合的玉米淀粉均表现出非牛顿剪切稀化行为(流动行为指数 $n < 1$ )。动态流变结果显示, 加入黄原胶-棕榈酸和黄原胶-硬脂酸组合后, 玉米淀粉的储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 增加, 表明加入这两种组合可有效的改善玉米淀粉的黏弹性, 而加入黄原胶-肉豆蔻酸组合的玉米淀粉的 $G'$ 和 $G''$ 值降低。添加黄原胶和3种不同链长脂肪酸组合后, 玉米淀粉凝胶硬度降低了65~77 g, 差示扫描量热仪结果显示在89~110 °C出现吸热峰, 表明形成了直链淀粉-脂肪酸复合物; 扫描电镜观察到淀粉凝胶网络结构断裂程度增加, 呈现碎片化结构, 表明加入黄原胶和脂肪酸的组合后, 淀粉的凝胶结构被弱化。

**关键词:** 玉米淀粉; 黄原胶; 脂肪酸; 糊化性质; 流变性质; 凝胶结构

文章编号: 1673-9078(2020)08-102-109

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0164

## Changes in Physicochemical Properties of Maize Starch Supplemented with Xanthan Gum and Fatty Acids

MO Cheng-peng, YU Ben, WANG Lu-feng

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** To improve the processing characteristics and product quality of maize starch (MS), the effects of the combinations of xanthan gum (XG) and three types of fatty acids with different chain lengths (myristic acid (MA), palmitic acid (PA), and stearic acid (SA)) on the pasting properties, rheological properties, gelling properties, thermal properties, and gel microstructure of MS were investigated. Rapid Visco Analysis (RVA) results showed that the peak viscosity and the final viscosity of MS paste supplemented with the XG-PA and XG-SA combinations increased by 123 to 131 mPa·s and 64 to 94 mPa·s, respectively, and the setback values were reduced by 16 to 18 mPa·s. By contrast, the viscosity of MS paste supplemented with the XG-MA combination was reduced, and the setback value increased. Static rheological test results show that MS supplemented with the combinations of XG and the three types of fatty acids with different chain lengths exhibited non-Newtonian shear thinning behavior (rheological behavior index  $n < 1$ ). Dynamic rheological test results showed that the storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  of MS supplemented with the XG-PA and XG-SA combinations increased, indicating that adding these two combinations can improve the viscoelasticity of MS; however, the  $G'$  and  $G''$  values of MS supplemented with the XG-MA combination decreased. The gel hardness of MS supplemented with the combinations of XG and the three types of fatty acids with different chain lengths was reduced by 65 to 77 g. Differential scanning calorimetry (DSC) results showed an endothermic peak at 89 to 110 °C, indicating the formation of amylose-fatty acid complexes in MS with the combinations of XG and fatty acids. Scanning electron microscopy (SEM) results showed that the MS gel

引文格式:

莫呈鹏,余奔,王鲁峰.添加黄原胶和脂肪酸后玉米淀粉理化性质的变化[J].现代食品科技,2020,36(8):102-109

MO Cheng-peng, YU Ben, WANG Lu-feng. Changes in physicochemical properties of maize starch supplemented with xanthan gum and fatty acids [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 102-109

收稿日期: 2020-02-23

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31601504)

作者简介: 莫呈鹏 (1995-), 男, 硕士, 研究方向: 低热量食品

通讯作者: 王鲁峰 (1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 基于碳水化合物的低热量食品

network structure had become more fractured and showed a lot of fragmented structures, indicating that the gel structure of MS supplemented with the combinations of XG and fatty acids was weakened.

**Key words:** maize starch; xanthan gum; fatty acid; pasting properties; rheological properties; gel structure

淀粉来源广泛,已经应用于食品加工的多个领域<sup>[1,2]</sup>。但天然淀粉由于其加工耐受性差、易回生等缺陷,导致淀粉类食品的加工特性和食用品质受到影响<sup>[3]</sup>。通过对淀粉进行化学、物理和生物改性可改善天然淀粉改善天然淀粉的加工特性<sup>[4]</sup>。化学改性如氧化、交联和酯化等方式虽然改善了淀粉的糊化和流变性能,提高了淀粉的抗回生性,但也提高了生产成本,且可能存在化学试剂残留的问题,影响淀粉类食品的安全性<sup>[5-7]</sup>。目前,也有越来越多的研究者使用具有“清洁标签”效果的方法来对淀粉进行改性<sup>[8]</sup>。比如添加黄原胶和脂肪酸用于普通淀粉的性质改进。已有大量的研究表明黄原胶会影响的淀粉的糊化和流变性质<sup>[9-11]</sup>。有学者研究发现黄原胶延缓了燕麦淀粉的糊化过程,降低了燕麦淀粉的凝胶硬度<sup>[12]</sup>。黄原胶也能够提高莲藕淀粉的最终黏度,增加了储能模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$ ,降低了损耗角正切值  $\tan\delta$  以及凝胶硬度<sup>[13]</sup>。脂质是许多谷物淀粉中的重要组分,对淀粉食品的性质有重要影响。研究表明脂肪酸能够与直链淀粉形成复合物,进而改变淀粉的理化性质<sup>[14]</sup>,其影响程度受脂肪酸结构的影响(链长和不饱和度)。谢新华等<sup>[15]</sup>的研究表明,加入脂肪酸后显著改变了小麦淀粉的糊化性质,小麦淀粉的峰值黏度和崩解值降低,糊化温度降低。也有研究发现脂肪酸会降低玉米淀粉的储能模量  $G'$ 、损耗角正切值  $\tan\delta$  和糊化焓变值,且脂肪酸链越短,不饱和度越低,玉米淀粉的糊化焓变值越低<sup>[16]</sup>。

虽然添加黄原胶或脂肪酸对淀粉性质有很多积极的影响,但是单独使用亲水胶体或脂肪酸已不能完全满足生产应用的需要,比如单独添加亲水胶体时可能存在用量大、成本高的问题,单独添加脂肪酸会使淀粉的黏度降低,黏弹性下降,同时很少有关于亲水胶体和脂肪酸的组合对淀粉性质影响的研究。因此,本研究的目的是通过快速黏度仪、流变仪、质构仪、差示扫描量热仪和扫描电镜研究黄原胶和3种不同链长的脂肪酸(肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸)的组合添加对玉米淀粉糊化、流变和凝胶性质的影响,分析淀粉热性质和凝胶微观结构的变化,探讨玉米淀粉与黄原胶、脂肪酸共混的理化性质变化规律。本研究旨在提供关于黄原胶和脂肪酸组合对淀粉功能性性质影响的参考信息,拓宽淀粉的应用范围。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

玉米淀粉(MS,直链淀粉含量为25.6%),河南新乡新良面粉有限公司;黄原胶(XG),阿拉丁试剂有限公司;肉豆蔻酸(MA)、棕榈酸(PA)和硬脂酸(SA),国药集团化学试剂有限公司;上述试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

快速黏度分析仪(RVA 4500),澳大利亚Perten仪器公司;AR2000ex型流变仪,美国TA公司;TA-Xt.Plus质构仪,英国SMS公司;204F1型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司;TM3030型台式扫描电子显微镜,日本HITACHI公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品制备及糊化性质的测定

测试方法参考D'Silva<sup>[17]</sup>的方法,略作修改。将单独或组合添加黄原胶(占淀粉干基重的1%)和脂肪酸(占淀粉干基重的2%)的淀粉悬浮液加入到RVA杯中,其中淀粉的质量分数为9%。采用RVA的STD1程序测定玉米淀粉的糊化性质。将所得的淀粉糊保留,进行流变性质和凝胶硬度测定;另取部分淀粉糊进行冻干处理,用于测定冻干后淀粉的热特性和凝胶的微观结构。

表1 样品名称缩写语列表

Table 1 List of abbreviations of samples name

玉米淀粉中的添加物	缩略语
淀粉对照(无添加)	MS
黄原胶(xanthan)	MS-XG
肉豆蔻酸(myristic acid)	MS-MA
黄原胶和肉豆蔻酸组合	MS-XG-MA
棕榈酸(palmitic acid)	MS-PA
黄原胶和棕榈酸组合	MS-XG-PA
硬脂酸(stearic acid)	MS-SA
黄原胶和硬脂酸组合	MS-XG-SA

#### 1.3.2 流变性质的测定

根据陈海华<sup>[16]</sup>的方法,取1.3.1中制备的样品,

测定加入黄原胶和脂肪酸的玉米淀粉的流变性质, 取适量淀粉糊加载到样品台上, 平板直径为 40 mm, 间隙为 1 mm, 测试温度为 25 °C

### 1.3.2.1 静态流变

测定剪切速率从 0.1 s<sup>-1</sup> 到 10 s<sup>-1</sup> 范围内玉米淀粉糊表观黏度的变化, 采用幂律模型对测得的数据进行拟合。幂律模型:

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n$$

式中:  $\sigma$  为剪切应力, Pa;  $\dot{\gamma}$  为剪切速率, s<sup>-1</sup>; K 为稠度系数, Pa·s<sup>n</sup>; n 为流动行为指数。

### 1.3.2.2 动态流变

频率扫描: 固定应变值为 0.5%, 测定频率从 0.1 到 10 Hz 范围内玉米淀粉的储能模量 G'、损耗模量 G'' 和损耗角正切值 tan $\delta$  变化情况。

### 1.3.3 凝胶硬度的测定

将 1.3.1 中制得的玉米淀粉糊在 25 °C 下放置 24 h, 采用质构仪测定淀粉凝胶的硬度, 测试探头为 P/0.5, 测试速度为 1 mm/s, 下压深度为 10 mm, 将导致淀粉凝胶破碎的最大力记录为凝胶硬度。

### 1.3.4 热性质测定

根据 Wang<sup>[18]</sup> 的方法测定玉米淀粉的热性质, 将冻干后的淀粉研磨并过 100 目筛, 取 3 mg 样品加入 DSC 坩埚中, 加入 9 mg 水, 密封后置于室温下平衡 4 h, 将坩埚转移至 DSC 中, 升温范围为 40 °C~150 °C, 加热速率为 10 °C/min。记录加热过程中淀粉吸热峰的起始温度、峰值温度、终止温度和焓变值。

### 1.3.5 微观结构测定

利用扫描电子显微镜观察冻干后玉米凝胶的微观

结构。取部分冻干后的淀粉凝胶样品固定于样品台上, 喷金处理后, 观察淀粉凝胶的微观结构<sup>[13]</sup>。

### 1.3.6 数据处理

所有的实验至少重复 3 次。利用 SPSS 19.0 统计分析软件对数据进行 Turkey 检验, 显著性水平设定为  $p < 0.05$ ; 利用 origin 2018 作图软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄原胶和脂肪酸对淀粉糊化性质的影响

如图 1 所示, 单独加入黄原胶后, 淀粉糊的峰值黏度和最终黏度分别增加 135 mPa·s 和 145 mPa·s (表 2)。玉米淀粉糊黏度增加的原因可能是黄原胶分子与淀粉分子之间产生氢键相互作用, 形成缠结, 导致黏度增加<sup>[13]</sup>。这与钟蓓<sup>[19]</sup>的研究结果一致, 即小麦淀粉-黄原胶体系的峰值黏度和最终黏度增加, 且随着黄原胶浓度的增加, 小麦淀粉黏度进一步增大。

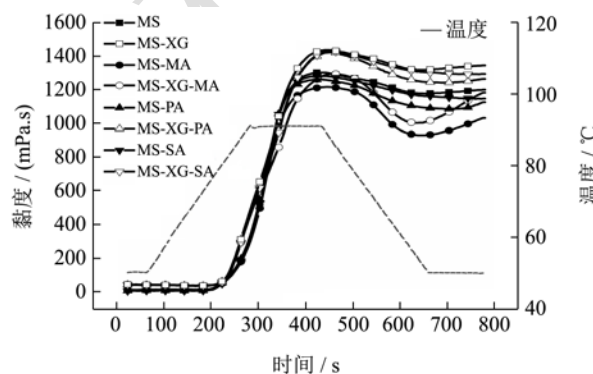


图 1 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉糊化曲线  
Fig.1 Pasting curves of MS with the addition of the combination of XG and fatty acid

表 2 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉糊化参数

Table 2 Pasting parameters of MS with addition of the combination of XG and fatty acid

样品	峰值黏度/(mPa·s)	崩解值/(mPa·s)	最终黏度/(mPa·s)	回生值/(mPa·s)	糊化温度/°C
MS	1300±6 <sup>b</sup>	151±8 <sup>e</sup>	1200±5 <sup>d</sup>	51±4 <sup>c</sup>	85.35±0.11 <sup>c</sup>
MS-XG	1435±13 <sup>a</sup>	128±6 <sup>f</sup>	1345±7 <sup>a</sup>	38±3 <sup>de</sup>	82.40±0.07 <sup>g</sup>
MS-MA	1217±15 <sup>c</sup>	288±12 <sup>a</sup>	1032±10 <sup>h</sup>	103±7 <sup>b</sup>	86.05±0.18 <sup>a</sup>
MS-XG-MA	1295±14 <sup>b</sup>	246±9 <sup>b</sup>	1183±11 <sup>e</sup>	134±6 <sup>a</sup>	83.65±0.12 <sup>d</sup>
MS-PA	1260±5 <sup>b</sup>	174±6 <sup>d</sup>	1126±7 <sup>g</sup>	40±1 <sup>d</sup>	85.90±0.08 <sup>b</sup>
MS-XG-PA	1423±7 <sup>a</sup>	193±8 <sup>c</sup>	1264±8 <sup>c</sup>	33±3 <sup>e</sup>	82.65±0.11 <sup>e</sup>
MS-SA	1281±6 <sup>b</sup>	173±9 <sup>d</sup>	1147±7 <sup>f</sup>	39±2 <sup>d</sup>	85.35±0.05 <sup>c</sup>
MS-XG-SA	1431±5 <sup>a</sup>	289±13 <sup>a</sup>	1294±6 <sup>b</sup>	35±2 <sup>de</sup>	82.50±0.07 <sup>f</sup>

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异,  $p < 0.05$ 。数据以平均值±标准方差列出。

单独加入 3 种不同链长的脂肪酸后, 淀粉糊的峰值黏度和最终黏度分别降低 19~83 mPa·s 和 53~168 mPa·s (表 2), 随着脂肪酸链长的减少, 淀粉黏度呈下降趋势, 回生值增加。郭东旭等<sup>[20]</sup>研究发现, 小麦

淀粉-脂肪酸混合物经糊化后, 其峰值黏度降低。淀粉糊黏度的降低可能是因为脂肪酸与直链淀粉形成复合物并附着在淀粉颗粒的表面, 这限制了玉米淀粉颗粒的吸水溶胀, 延缓了糊化过程<sup>[16]</sup>。同时, 与单独加入

相应的脂肪酸相比, 加入黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉糊的黏度增加。上述结果表明加入黄原胶和脂肪酸的组合后, 在直链淀粉分子与脂肪酸分子形成复合物情况下, 黄原胶与淀粉分子之间仍存在相互作用, 形成缠结, 导致淀粉糊的黏度增加。另外, 除了黄原胶-肉豆蔻酸组合, 添加黄原胶-棕榈酸和黄原胶-硬脂酸组合的玉米淀粉的峰值和最终黏度与淀粉对照相比, 分别增加了 123~131 mPa·s 和 64~94 mPa·s, 回生值下降 16~18 mPa·s。Georgia Mantzari 等<sup>[21]</sup>的研究也表明, 淀粉-脂肪酸体系与山梨糖醇之间产生氢键相互作用, 导致淀粉黏度显著增加, 随着山梨糖醇浓度的增加, 淀粉黏度的增加越明显。

## 2.2 黄原胶和脂肪酸对淀粉流变性质的影响

### 2.2.1 静态流变性质

图 2 显示了加入黄原胶和脂肪酸的玉米淀粉糊的流动曲线, 结果显示所有样品的表观黏度随剪切速率的增加而降低, 表明加入或不加入添加物的玉米淀粉糊均表现出非牛顿流体性质。与玉米淀粉对照相比, 加入脂肪酸后, 玉米淀粉糊的表观黏度降低, 且随着脂肪酸链长的减少, 其黏度逐步降低。与单独加入脂肪酸的玉米淀粉糊相比, 加入黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉糊的黏度增加, 表明在淀粉-黄原胶-脂肪酸三元混合体系中, 黄原胶能够与淀粉分子之间形成相互作用, 进而导致黏度增加。对于淀粉-黄原胶-肉豆蔻酸体系, 由于肉豆蔻与直链淀粉分子的复合程度较大<sup>[22]</sup>, 因此加入黄原胶后, 仍低于对照淀粉的表观黏度。

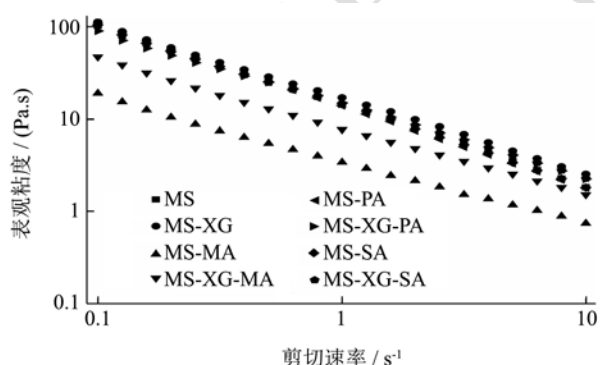


图 2 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉的表观黏度

Fig.2 Apparent viscosity of MS with the addition of the combination of XG and fatty acid

表 3 总结了加入黄原胶和脂肪酸的玉米淀粉糊的流动特性参数。由表 3 可以看出所有样品的  $n$  值均小于 1, 表明所有的淀粉糊均为典型的假塑型流体, 这与陈海华等<sup>[16]</sup>的研究结果类似。与单独加入脂肪酸的玉米淀粉糊相比, 加入黄原胶和脂肪酸组合后, 玉米

淀粉黏度系数  $K$  值增加, 且高于对照淀粉。上述结果表明, 对于淀粉-黄原胶-脂肪酸三元体系来说, 由于黄原胶加入后与淀粉分子形成氢键相互作用, 玉米淀粉糊的黏度能够增加, 甚至高于对照淀粉 (除了淀粉-黄原胶-肉豆蔻酸体系)。加入黄原胶和脂肪酸的组合后, 流动行为指数  $n$  值增加, 表明玉米淀粉糊的假塑性降低<sup>[23]</sup>。

表 3 通过幂律模型拟合得到的流动性质参数

Table 3 Flow property parameters obtained by power-law

model fitting			
样品	K/(Pa·s)	n	R <sup>2</sup>
MS	13.99±0.89 <sup>b</sup>	0.14±0.02 <sup>c</sup>	0.992
MS-XG	16.77±0.79 <sup>a</sup>	0.19±0.02 <sup>b</sup>	0.989
MS-MA	3.46±0.22 <sup>d</sup>	0.33±0.01 <sup>a</sup>	0.995
MS-XG-MA	7.92±0.56 <sup>c</sup>	0.28±0.03 <sup>a</sup>	0.996
MS-PA	13.63±0.10 <sup>b</sup>	0.13±0.01 <sup>c</sup>	0.994
MS-XG-PA	14.45±0.45 <sup>b</sup>	0.21±0.03 <sup>b</sup>	0.991
MS-SA	13.86±0.12 <sup>b</sup>	0.13±0.01 <sup>c</sup>	0.992
MS-XG-SA	14.93±0.35 <sup>b</sup>	0.19±0.02 <sup>b</sup>	0.993

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异,  $p < 0.05$ 。数据以平均值±标准方差列出。

### 2.2.2 动态流变性质

黄原胶和脂肪酸的加入有利于改善玉米淀粉糊的动态流变性质, 所有样品的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  都随着频率的增加而增加, 且在测试范围内  $G'$  大于  $G''$ , 且没有交叉 (图 3), 表明具有和不具有添加物的玉米淀粉都是典型的弱凝胶<sup>[24]</sup>。 $\tan\delta$  值为损耗模量  $G''$  和储能模量  $G'$  的比值, 通常使用  $\tan\delta$  来反映淀粉凝胶的动态黏弹特性。与对照淀粉相比, 单独加入三种不同链长的脂肪酸后,  $G''$  值和  $\tan\delta$  值显著降低。直链淀粉与脂肪酸能够形成复合物, 这抑制了淀粉颗粒的溶胀, 导致淀粉糊化不完全, 淀粉糊中能用于结晶的直链淀粉含量减少, 进而淀粉中的连接区减少, 因此  $G'$  和  $\tan\delta$  显著降低<sup>[25]</sup>。Samson A.Oyeyinka 等<sup>[26]</sup>观察到了类似的结果, 即加入不同的脂肪酸后, 班巴拉淀粉的  $G'$  和  $G''$  值降低。

加入黄原胶和脂肪酸的组合后的玉米淀粉糊显示出了不同于单独添加相应脂肪酸的玉米淀粉糊的动态黏弹性变化情况。与单独添加相应的脂肪酸相比, 添加了黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉糊的  $G'$  值、 $G''$  值和  $\tan\delta$  值都显著增加。这可能是由于加入黄原胶后, 黄原胶分子与淀粉分子之间形成氢键相互作用, 同时黄原胶分子之间也存在相互作用, 两者都导致淀粉糊中分子缠结增加<sup>[5]</sup>, 因此与淀粉-脂肪酸二元体系相比, 淀粉-黄原胶-脂肪酸三元体系的黏弹性结果增加。

对于淀粉-黄原胶-棕榈酸和淀粉-黄原胶-硬脂酸三元体系,其  $G'$  值、 $G''$  值和  $\tan\delta$  值都高于淀粉对照,而淀粉-黄原胶-肉豆蔻酸混合体系的  $G'$  和  $G''$  值低于淀粉对照,这可能是因为与硬脂酸和棕榈酸相比,肉豆蔻酸与直链淀粉的复合程度最大,导致  $G'$  和  $G''$  降低的程度更多,即使加入黄原胶后, $G'$  和  $G''$  的值仍低于淀粉对照。在淀粉-黄原胶-脂肪酸三元体系中,加入黄原胶导致  $\tan\delta$  显著增加,表明黄原胶的加入使淀粉凝胶表现出更多的液体行为,可能因为黄原胶的加入抑制了玉米淀粉中直链淀粉分子之间的相互作用<sup>[12]</sup>。

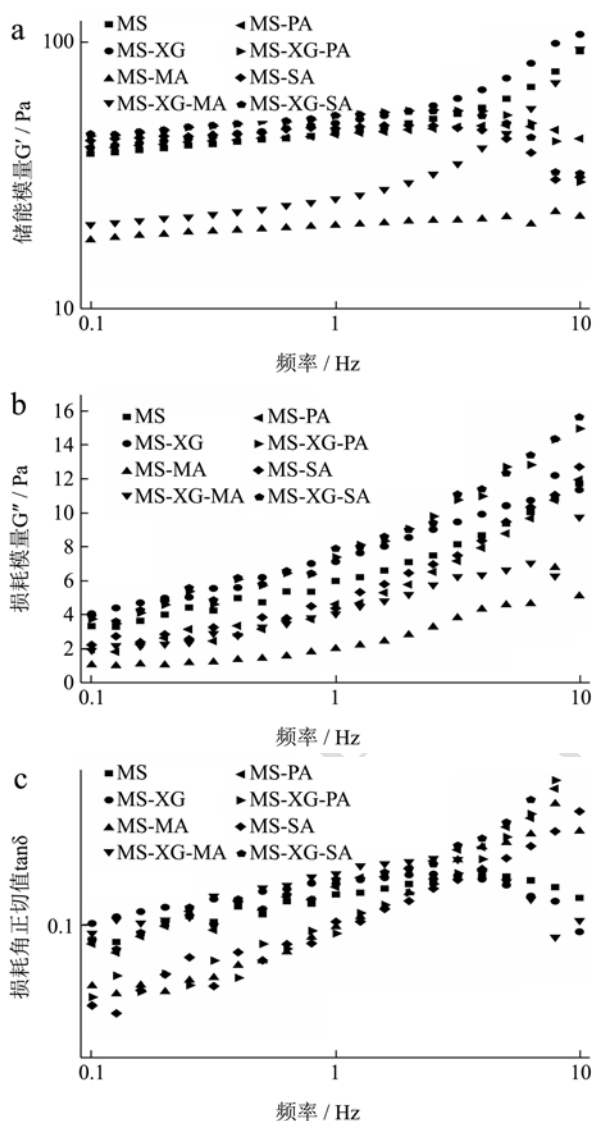


图3 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉动态流变性质  
Fig.3 Dynamic rheological properties of MS with the addition of the combination of XG and fatty acid

注: a:  $G'$  值; b:  $G''$  值; c:  $\tan\delta$  值。

### 2.3 黄原胶和脂肪酸对淀粉凝胶硬度的影响

如图4所示,单独加入黄原胶后,玉米淀粉凝胶的硬度降低了16g。这与张雅媛<sup>[27]</sup>的研究一致,玉米

淀粉-黄原胶复合凝胶的硬度下降,且随着黄原胶浓度增加,凝胶硬度更低。与上述原因相同,可能是因为添加黄原胶后,由于黄原胶分子与直链淀粉分子之间的相互作用延缓了直链淀粉之间的聚集重排,使淀粉凝胶变得更柔软,凝胶硬度降低。

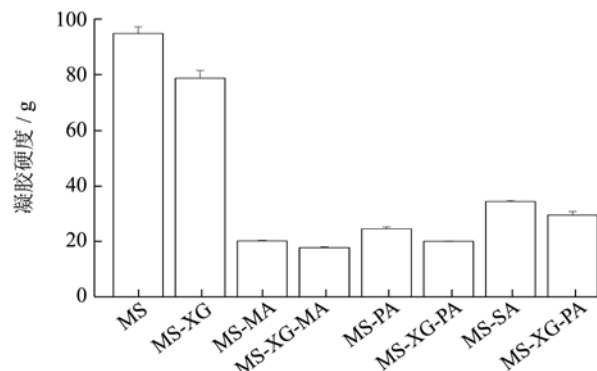


图4 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉凝胶硬度

Fig.4 Gel hardness of MS with the addition of the combination of XG and fatty acid

加入3种不同链长的脂肪酸后,淀粉凝胶硬度降低了60~74g,且脂肪酸链长越短,凝胶硬度越低。郭东旭<sup>[20]</sup>报道了类似的结果,即小麦淀粉-脂肪酸混合体系的凝胶硬度显著降低,从月桂酸到硬脂酸,随着脂肪酸链长的减少,小麦淀粉凝胶硬度降低的程度增加。加入脂肪酸后,淀粉凝胶硬度降低的原因是直链淀粉-脂肪酸复合物的形成阻碍了直链淀粉的聚集重排<sup>[25,28]</sup>,从而导致淀粉凝胶的连接区之间的间距增加,形成的淀粉凝胶结构更松散,硬度更低。

与玉米淀粉对照相比,加入黄原胶和脂肪酸的组合的玉米淀粉凝胶硬度降低了65~77g;与单独添加相应脂肪酸的淀粉凝胶相比,加入黄原胶和脂肪酸组合的淀粉凝胶硬度进一步降低,这表明淀粉凝胶的结构被弱化。在淀粉-黄原胶-脂肪酸三元体系中,存在黄原胶分子与淀粉分子之间的氢键相互作用以及脂肪酸与淀粉分子之间的复合作用,在两者的共同作用下使淀粉凝胶的硬度进一步降低。类似的研究也出现在Yu等<sup>[29]</sup>的报道中,他们发现,向小麦淀粉中添加海藻酸钠和硬脂酸的组合后,淀粉凝胶的硬度最低,回升程度最低。

### 2.4 黄原胶和脂肪酸对淀粉热性质的影响

添加黄原胶和脂肪酸的玉米淀粉热性质显示在表4中。单独加入脂肪酸和加入黄原胶-脂肪酸组合后,玉米淀粉都出现了两个吸热峰,其中,峰I(50~65℃)对应的是脂肪酸的熔融吸热峰,峰II(89~110℃)对应的是直链淀粉-脂肪酸复合物的解离吸热峰,表明加入黄原胶后,直链淀粉仍能与脂肪酸形成复合物,且



随着脂肪酸链长的增加，形成的复合物的解离温度增加，这可能是由于脂肪酸链越长，形成的复合物结构越稳定<sup>[15]</sup>。Wang<sup>[18]</sup>等也观察到将月桂酸加入玉米淀粉后形成了直链淀粉-脂肪酸复合物。加入黄原胶和脂肪酸组合的淀粉的峰II的吸热焓变值低于单独添加相应脂肪酸的焓变值，这表明黄原胶的加入可能会抑制直

链淀粉-脂肪酸复合物的形成。此结果与 Yu 等<sup>[29]</sup>的研究一致，研究发现，向小麦淀粉中加入海藻酸钠和硬脂酸后，由于海藻酸钠与直链淀粉-硬脂酸螺旋之间的相互作用，导致直链淀粉与硬脂酸的复合作用受到抑制。

表 4 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉热性质

Table 4 The thermal properties of MS with the addition of the combination of XG and fatty acid

样品	峰 I				峰 II			
	T <sub>o1</sub> /°C	T <sub>p1</sub> /°C	T <sub>c1</sub> /°C	ΔH <sub>1</sub> /(J/g)	T <sub>o2</sub> /°C	T <sub>p2</sub> /°C	T <sub>c2</sub> /°C	ΔH <sub>2</sub> /(J/g)
MS	-	-	-	-	-	-	-	-
MS-XG	-	-	-	-	-	-	-	-
MS-MA	50.79±1.34 <sup>b</sup>	52.99±0.70 <sup>b</sup>	56.04±0.36 <sup>cd</sup>	0.72±0.02 <sup>e</sup>	89.89±0.86 <sup>d</sup>	94.18±1.41 <sup>c</sup>	99.88±1.88 <sup>e</sup>	1.14±0.07 <sup>a</sup>
MS-XG-MA	50.81±0.97 <sup>b</sup>	53.19±1.32 <sup>b</sup>	55.54±0.80 <sup>d</sup>	0.91±0.02 <sup>d</sup>	91.75±1.42 <sup>cd</sup>	96.13±0.77 <sup>bc</sup>	102.97±1.58 <sup>bc</sup>	1.02±0.02 <sup>b</sup>
MS-PA	55.85±0.55 <sup>a</sup>	57.73±1.02 <sup>ab</sup>	60.28±1.12 <sup>bc</sup>	0.97±0.03 <sup>d</sup>	90.98±0.44 <sup>cd</sup>	97.32±0.78 <sup>bc</sup>	105.12±1.09 <sup>ab</sup>	0.87±0.01 <sup>c</sup>
MS-XG-PA	55.72±0.83 <sup>a</sup>	58.59±1.31 <sup>a</sup>	62.87±1.46 <sup>ab</sup>	1.11±0.02 <sup>c</sup>	94.60±0.79 <sup>abc</sup>	100.77±0.69 <sup>ab</sup>	106.97±0.28 <sup>ab</sup>	0.77±0.02 <sup>c</sup>
MS-SA	58.45±0.44 <sup>a</sup>	62.10±1.76 <sup>a</sup>	65.96±0.66 <sup>a</sup>	1.25±0.06 <sup>b</sup>	95.26±1.66 <sup>ab</sup>	103.17±2.11 <sup>a</sup>	109.71±1.56	0.65±0.02 <sup>d</sup>
MS-SA-XG	57.72±1.30 <sup>a</sup>	61.82±0.77 <sup>a</sup>	65.91±1.45 <sup>a</sup>	1.36±0.03 <sup>a</sup>	96.01±1.04 <sup>a</sup>	100.94±1.18 <sup>ab</sup>	108.37±0.77 <sup>a</sup>	0.45±0.03 <sup>e</sup>

注：不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异， $p < 0.05$ 。数据以平均值±标准方差列出。T<sub>oi</sub>, T<sub>pi</sub>, T<sub>ci</sub>和ΔH<sub>i</sub>分别是峰“i”的起始温度，峰值温度，终止温度和焓变值。“-”表示在本研究中未检测到峰的参数。

## 2.5 黄原胶和脂肪酸对淀粉凝胶微观结构的影响

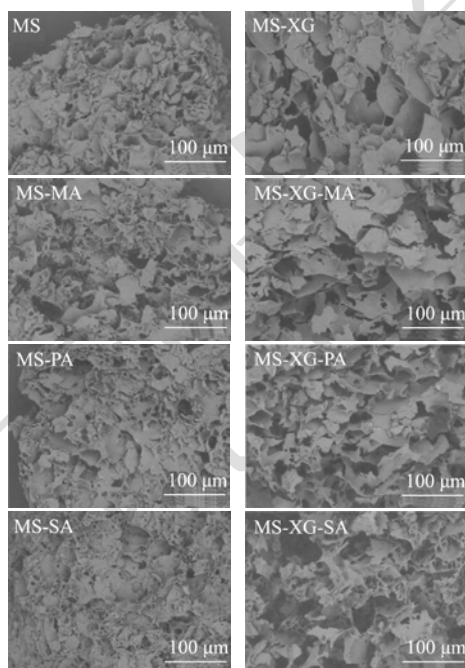


图 5 添加黄原胶和脂肪酸组合的玉米淀粉凝胶微观结构

Fig.5 The microstructure of MS with the addition of the combination of XG and fatty acid

注：放大 60 倍。

通过图 5 可以观察到，与对照淀粉相比，淀粉的

凝胶结构在加入不同的添加物后其微观结构发生显著变化，孔径大小和分布的均匀性上存在显著性差异。对照淀粉的凝胶表面结构较为粗糙，存在细小的孔洞，且分布不均匀；单独加入黄原胶后，淀粉凝胶孔洞的数量减少，凝胶表面更为光滑，形成的凝胶更为致密。单独加入脂肪酸后，淀粉凝胶的孔洞数量增加，孔洞更小，这可能是由于加入的脂肪酸与直链淀粉产生复合作用，而抑制了直链淀粉分子之间的连接作用，导致淀粉凝胶网络结构产生缺陷，形成更多孔洞<sup>[25]</sup>。加入黄原胶和脂肪酸的组合后，淀粉凝胶网络结构断裂程度增加，出现大量碎片结构，表明加入黄原胶和脂肪酸组合的后，淀粉的凝胶网络结构被破坏，直链淀粉之间的连接断裂，凝胶网络变弱，这与凝胶硬度的结果一致。出现这个结果的原因可能是黄原胶分子与淀粉分子之间的氢键相互作用以及脂肪酸分子与直链淀粉分子之间的复合作用的共同作用<sup>[29]</sup>。

## 3 结论

玉米淀粉与黄原胶、脂肪酸共混后，其理化性质产生了显著改变。与淀粉对照相比，添加黄原胶和脂肪酸的组合（除黄原胶和肉豆蔻酸组合外）使玉米淀粉糊的峰值和最终黏度分别增加了 123~131 mPa·s 和 64~94 mPa·s，表明在糊化过程中，黄原胶与淀粉分子的相互作用不会受到脂肪酸分子与直链淀粉分子之间的复合作用的影响。静态流变结果表明，加入黄原胶

和3种不同链长脂肪酸组合的玉米淀粉糊均为非牛顿剪切稀化流体 ( $n < 1$ )。单独添加脂肪酸后,降低了淀粉的表观黏度和黏弹性,而添加黄原胶和脂肪酸的组合(除黄原胶和肉豆蔻酸组合外)后,淀粉的表观黏度和黏弹性结果增加,表明加入黄原胶和脂肪酸组合可有效的改善玉米淀粉的黏弹性。添加黄原胶体和3种不同链长脂肪酸组合的玉米淀粉形成了直链淀粉-脂肪酸复合物(吸热峰II: 89~110 °C),淀粉凝胶硬度降低了65~77 g;扫描电镜观察到淀粉凝胶网络结构断裂程度增加,呈现碎片化结构,表明加入黄原胶和脂肪酸组合后,淀粉的凝胶结构被弱化,这可能是由于黄原胶分子与淀粉分子之间的相互作用以及脂肪酸分子与直链淀粉分子之间的复合作用共同造成的。本实验的结果表明,添加黄原胶和脂肪酸的组合后能够较好的改善玉米淀粉的糊化、流变和凝胶性质,这些研究可拓宽玉米淀粉的应用范围,也为探讨亲水胶体、脂肪酸和淀粉的复配提供了参考。

### 参考文献

- [1] Qiu S, Yadav M P, Chen H, et al. Effects of corn fiber gum (CFG) on the pasting and thermal behaviors of maize starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 246-252
- [2] Sun J, Zuo X B, Fang S, et al. Effects of cellulose derivative hydrocolloids on pasting, viscoelastic, and morphological characteristics of rice starch gel [J]. Journal of Texture Studies, 2017, 48(3), 241-248
- [3] Ma S P, Zhu P L, Wang M C. Effects of konjac glucomannan on pasting and rheological properties of corn starch [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 234-240
- [4] Fu Z, BeMiller J N. Effect of hydrocolloids and salts on retrogradation of native and modified maize starch [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 36-48
- [5] Kim H S, Hwang D K, Kim B Y, et al. Cross-linking of corn starch with phosphorus oxychloride under ultra-high pressure [J]. Food Chemistry, 2011, 130(4): 977-980
- [6] Yu Y, Wang Y N, Ding W, et al. Preparation of highly-oxidized starch using hydrogen peroxide and its application as a novel ligand for zirconium tanning of leather [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 823-829
- [7] Zhao K, Li B, Jing L Z, et al. Microwave pretreated esterification improved the substitution degree, structural and physicochemical properties of potato starch esters [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 90: 116-123
- [8] Arocas A, Sanz T, Fiszman S M. Clean label starches as thickeners in white sauces shearing, heating and freeze/thaw stability [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(8): 2031-2037
- [9] 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-Starke, 2013, 65(7-8): 702-708
- [10] Oh I K, Bae I Y, Lee H G. Complexation of high amylose rice starch and hydrocolloid through dry heat treatment: physical property and *in vitro* starch digestibility [J]. Journal of Cereal Science, 2018, 79: 341-347
- [11] Bet C D, Oliveira C S, Beninca C, et al. Influence of the addition of hydrocolloids on the thermal, pasting and structural properties of starch from common vetch seeds (*Vicia sativa* sp.) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133(1): 549-557
- [12] 郜培,刘传菊,豁银强,等.黄原胶对燕麦淀粉凝胶特性的影响[J].食品科技,2019,44(5): 264-270  
GAO Pei, LIU Chuan-ju, HUO Yin-qiang, et al. Effects of xanthan gum on gel properties of oat starch [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(5): 264-270
- [13] 刘敏,赵欣,阚建全,等.黄原胶对莲藕淀粉糊化性质及流变与质构特性的影响[J].食品科学,2018,39(6):45-50  
LIU Min, ZHAO Xin, KAN Jian-quan, et al. Effects of xanthan gum on pasting, rheological and texture properties of louts root starch [J]. Food Science, 2018, 39(6): 45-50
- [14] 郭宏伟,许秀颖,赵城彬,等.淀粉-脂质复合物的研究进展[J].食品工业,2018,39(6):237-240  
GUO Hong-wei, XU Xiu-yan, ZHAO Cheng-bin, et al. Research progress of starch-lipid complexes [J]. The Food Industry, 2018, 39(6): 237-240
- [15] 谢新华,郭东旭,宋一诺,等.脂肪酸对小麦淀粉糊化特性及热特性的影响[J].麦类作物学报,2014,34(7):957-962  
XIE Xin-hua, GUO Dong-hu, SONG Yi-nuo, et al. Effects of fatty acid on pasting and thermal properties of wheat starch [J]. Journal of Triticeae Crops, 2014, 34(7): 957-962
- [16] 陈海华,王雨生,王慧云,等.脂肪酸的链长和不饱和度对脂肪酸-普通玉米淀粉复合物理化性质的影响[J].中国粮油学报,2016,31(3):30-36  
CHEN Hai-hua, WANG Yu-sheng, WANG Hui-yun, et al. Effects of fatty acids with different chain length and degree of unsaturation on physicochemical properties of normal corn starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(3): 30-36
- [17] D'Silva T V, Taylor J R N, Emmambux M N. Enhancement of the pasting properties of teff and maize starches through wet-heat processing with added stearic acid [J]. Journal of Cereal Science, 2011, 53(2): 192-197

- [18] Wang S J, Zheng M G, Yu J L, et al. Insights into the formation and structures of starch protein lipid complexes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(9), 1960-1966
- [19] 钟蓓.黄原胶和瓜尔豆胶对小麦淀粉特性影响的研究[D]. 广州:华南理工大学,2017  
ZHONG Bei. Study on effects of xanthan gum and guar gum on wheat starch properties [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [20] 郭东旭.小麦淀粉-脂肪酸复合物理化性质的研究[D].郑州:河南农业大学,2014  
GUO Dong-xu. Study on physicochemical properties of wheat starch-fatty acid complexes [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2014
- [21] Mantzari G, Raphaelides S N, Exarhopoulos S. Effect of sorbitol addition on the physicochemical characteristics of starch-fatty acid systems [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1): 154-163
- [22] 王睿.马铃薯淀粉-脂质复合物的构建及其耐酶解机理研究[D].济南:齐鲁工业大学,2019  
WANG Rui. Construction of potato starch-lipid complex and its mechanism of enzymatic hydrolysis [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2019
- [23] Ma S P, Zhu P L, Wang M C, et al. Effect of konjac glucomannan with different molecular weights on physicochemical properties of corn starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 663-670
- [24] Rosell C M, Yokoyama W, Shoemaker C. Rheology of different hydrocolloids-rice starch blends. Effect of successive heating-cooling cycles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 373-382
- [25] Blazek J, Copeland L. Effect of monopalmitin on pasting properties of wheat starches with varying amylose content [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(1): 131-136
- [26] Oyeyinka S A, Singh S, Ma Y, et al. Effect of high-pressure homogenization on structural, thermal and rheological properties of Bambara starch complexed with different fatty acids [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(83): 80174-80180
- [27] 张雅媛.玉米淀粉与亲水性胶体协效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
- [28] Chen B Y, Guo Z B, Zeng S X, et al. Paste structure and rheological properties of lotus seed starch-glycerin monostearate complexes formed by high-pressure homogenization [J]. *Food Research International*, 2018, 103: 380-389
- [29] Yu Z, Wang Y S, Chen H H, et al. The gelatinization and retrogradation properties of wheat starch with the addition of stearic acid and sodium alginate [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 77-86

---

(上接第 85 页)

- [14] 秦修远,刘文颖,陈立城,等.豌豆低聚糖硒螯合物制备及结构特征研究[J].*食品与发酵工业*,2019,45(3):28-33  
QIN Xiu-yuan, LIU Wen-ying, CHEN Li-cheng, et al. Study on the preparation and structural characteristics of selenium chelate of PEA oligosaccharide [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(3): 28-33
- [15] Thetis Pharmaceuticals LLC. Mineral amino-acid complexes of active agents: US, US 9 999 626 B2 [P]. 2018-06-19
- [16] Albion International, Inc. Amino acid chelated compositions for delivery to specific biological tissue sites: US, 4 863 898 [P]. 1989-09-05
- [17] Wu W M, He L H, Liang Y H, et al. Preparation process optimization of pig bone collagen peptide-calcium chelate using response surface methodology and its structural characterization and stability analysis [J]. *Food Chemistry*, 2019, 284(30): 80-89
- [18] 范纯泉,卢玉英,刘晖,等.丝素蛋白/纳米羟基磷灰石复合材料的制备及3D打印成型研究[J].*材料科学*, 2020,10(1):9-16  
FAN Chun-quan, LU Yu-ying, LIU Hui, et al. Study on preparation and three-dimension print of silk fibroin/nano-hydroxyapatite composites [J]. *Material Sciences*, 2019, 284(30): 80-89
- [19] 胡荣,郭守立,马宇熙,等.鸡蛋壳超微粉粉体性质及其对谷氨酸螯合钙制备的影响[J].*食品科学*,2017,38(10):251-257  
HU Rong, GUO Shou-li, MA Yu-xi, et al. Properties of ultra-fine eggshell powder and optimization of preparation of calcium-chelating glutamate from it [J]. *Food Science*, 2017, 38(10): 251-257