

# 海藻酸钠对不同直链淀粉含量的玉米淀粉物化性质的影响

赵阳<sup>1</sup>, 徐澎聪<sup>1</sup>, 陈海华<sup>1</sup>, 王雨生<sup>1,2</sup>

(1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109) (2. 青岛农业大学学报编辑部, 山东青岛 266109)

**摘要:** 采用快速黏度分析仪、差示扫描量热仪、动态流变仪、物性测试仪等, 研究了海藻酸钠对 3 种不同直链淀粉含量的玉米淀粉糊化、凝胶及老化性质的影响。结果表明: 海藻酸钠显著影响高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉及蜡质玉米淀粉的物化性质, 且对不同直链淀粉含量的玉米淀粉物化性质的影响不同。海藻酸钠使 3 种玉米淀粉的糊化难度增大, 起始糊化温度、峰值糊化温度、终止糊化温度升高, 糊化焓增加。海藻酸钠提高 3 种玉米淀粉的峰值黏度、末值黏度、表观黏度及损耗模量。海藻酸钠提高高直链玉米淀粉的热稳定性和抗老化性, 使高直链玉米淀粉的衰减值、老化率降低。海藻酸钠阻碍高直链玉米淀粉形成凝胶, 使高直链玉米淀粉的损耗角正切值升高、凝胶硬度降低。

**关键词:** 海藻酸钠; 玉米淀粉; 糊化性质; 凝胶性质; 老化性质

文章编号: 1673-9078(2014)7-103-109

## Effect of Sodium Alginate on the Physicochemical Properties of Corn Starches with Different Amylose Contents

ZHAO Yang<sup>1</sup>, XU Peng-cong<sup>1</sup>, CHEN Hai-hua<sup>1</sup>, WANG Yu-sheng<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

(2. Editorial Department of Journal of Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** The effect of sodium alginate on the properties of corn starches with different amylose contents was studied by rapid viscosity analyzer, differential scanning calorimeter, dynamic rheometer and texture analyzer. The results showed that properties of high amylose corn starch, common corn starch and waxy corn starch were significantly influenced by sodium alginate and amylose content. With addition of sodium alginate, it was more difficult for corn starches to be pasted, meanwhile, onset temperature, peak temperature, endpoint temperature and enthalpy value were improved. Viscosity of corn starch pastes was increased, in terms of higher peak viscosity, final viscosity, apparent viscosity and loss modulus. Thermal stability and anti-retrogradation capacity of high amylose corn starch was enhanced with adding sodium alginate, while breakdown value and retrogradation rate of high amylose corn starch decreased. Gelling capacity of high amylose corn starch was reduced by adding sodium alginate, with higher  $\tan\delta$  and lower gel hardness.

**Key words:** sodium alginate; corn starches; gelatinization properties; gelling properties; retrogradation properties

直链淀粉因具有特殊的结构和功能, 在食品、医药等领域被广泛应用。高直链淀粉是为满足人们对直链淀粉的需求, 而从专门培育的作物中提取的特殊淀粉, 其中以高直链玉米淀粉最为常见。高直链玉米淀粉中, 直链淀粉含量通常高于 50%, 远远高于普通淀粉<sup>[1]</sup>。因此, 相比于普通淀粉, 高直链玉米淀粉具有

收稿日期: 2014-03-05

基金项目: 山东省高等学校优秀中青年骨干教师国际合作培养项目 (SD-20130875); 2012 年度国家级大学生创新创业训练计划项目 (SRTP-201210435010)

作者简介: 赵阳 (1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学

通讯作者: 陈海华 (1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学

较为特殊的性质和用途。目前多将高直链玉米淀粉用于功能性食品成分、药物等的缓释, 关于高直链淀粉的报道也集中于对有机或无机分子的络合、控释性能以及直链淀粉复合物结构、性质等的研究<sup>[2]</sup>。关于高直链玉米淀粉物化性质的研究, 大多是为了探讨不同组成的淀粉性质间的差异, 而将其作为次要研究对象。Liu 等<sup>[3]</sup>利用差示扫描量热仪研究了高直链玉米淀粉的热性质, 结果表明, 高直链玉米淀粉的起始糊化温度、峰值糊化温度、终止糊化温度、糊化焓均随其质量分数的增加而降低。但其研究重点在于水分对高直链玉米淀粉热性质的影响, 而对直链淀粉的其他物化性质未作出深入探讨。

海藻酸钠是从褐藻纲植物中提取的一类大分子亲水胶体,其价格低廉、性质稳定,且具有独特的 pH 敏感性和良好的生物相容性,被广泛用作食品增稠剂、乳化剂、稳定剂以及药物、益生菌等的控释剂<sup>[4]</sup>。亲水胶体-高直链淀粉复合体系的物化性质的研究,可为复合控释体系的制备奠定理论基础。Kaur 等<sup>[5]</sup>的研究表明,随着决明胶的添加,高直链玉米淀粉的峰值粘度、末值黏度增加。Tischer 等<sup>[1]</sup>的研究表明,α-卡拉胶可提高高直链玉米淀粉的热稳定性。Khanna 等<sup>[6]</sup>研究了魔芋胶对高直链玉米淀粉热性质的影响,结果表明,高直链玉米淀粉质量分数不同,魔芋胶对高直链玉米淀粉热性质的影响不同。前期研究表明,海藻酸钠对淀粉品质的改善作用显著<sup>[7]</sup>。将海藻酸钠和直链淀粉配合使用,可以使二者的优越性相得益彰。

因此本文采用快速黏度分析仪(RVA)、差示扫描量热仪(DSC)、动态流变仪等,研究了海藻酸钠对高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉、蜡质玉米淀粉糊化、凝胶及老化性质的影响,为后期海藻酸钠-直链淀粉复合控释体系的制备和性能研究奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

高直链玉米淀粉(HACS,水分9.0%,直链淀粉59.8%),上海国民淀粉化学有限公司;普通玉米淀粉(CCS,水分10.7%,直链淀粉26.2%),山东东都食品有限公司;蜡质玉米淀粉(WCS,水分13.1%,直链淀粉0%),山东华农食品有限公司;海藻酸钠(AG,水分11.0%,灰分22.3%;黏度520mPa·s; pH 7.0),明月海藻集团有限公司;其余试剂均为分析纯。

### 1.2 主要仪器设备

RVA Starchmaster 型快速黏度分析仪,澳大利亚 Newport 公司;TA-XT.Plus 型物性测定仪,英国 Stable Micro Systems 公司;DSC1 型差示扫描量热仪,瑞士 Mettler-Toledo 集团;MCR 102 型动态流变仪,奥地利 Anton Paar 有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品的制备

准确称取 AG 及玉米淀粉(CS),根据参考文献<sup>[7]</sup>制备海藻酸钠-玉米淀粉(AG-CS)复合体系。

#### 1.3.2 AG-CS 复合体系糊化性质的测定

配制质量分数为 9% (m/m) 的 HACS 悬浊液,分别添加淀粉质量 0%、2%、4%、6% 的 AG; 分别配

制质量分数为 9% (m/m) 的 CCS、WCS 悬浊液,添加淀粉质量 0%、4% 的 AG。根据参考文献<sup>[7]</sup>用快速黏度计进行测定。记录糊化过程中 AG-CS 复合体系的糊化温度、峰值黏度、衰减值、回生值。结果取 5 次试验的平均值。

#### 1.3.3 AG-CS 复合体系热性质的测定

根据参考文献<sup>[8]</sup>测定 AG-CS 复合体系的热性质。配制质量分数为 35% (m/m) 的 HACS 悬浊液,分别添加淀粉质量 0%、2%、4%、6% 的 AG; 分别配制质量分数为 35% (m/m) 的 CCS、WCS 悬浊液,添加淀粉质量 0%、4% 的 AG。称取 AG-CS 复合体系 30 μg 于 40 μL 铝坩埚中,压盖后常温放置 24 h 以平衡水分。将差示扫描量热分析仪用钢标准品进行校正后,用于测定 AG-CS 复合体系的热性质。扫描温度范围 30~100 °C,升温速率为 10 °C/min,记录起始糊化温度( $T_0$ )、峰值温度( $T_p$ )、终止糊化温度( $T_e$ )和糊化焓( $\Delta H_0$ )。糊化后的 AG-CS 复合体系及坩埚于 4 °C 下储存 7、14 d 后再次进行扫描,温度范围 25~90 °C,升温速率为 10 °C/min,记录熔融焓( $\Delta H_7$ 、 $\Delta H_{14}$ ),计算样品的老化率( $R_7$ 、 $R_{14}$ )。计算公式如下:

$$R_7 = \Delta H_7 / \Delta H_0$$

$$R_{14} = \Delta H_{14} / \Delta H_0$$

#### 1.3.4 AG-CS 复合体系流变学特性的测定

配制质量分数为 4.5% (m/m) 的 HACS 悬浊液,分别添加淀粉质量 0%、2%、4%、6% 的 AG; 分别配制质量分数为 4.5% (m/m) 的 CCS、WCS 悬浊液,添加淀粉质量 0%、4% 的 AG。沸水浴糊化 10 min 后于冰水浴中迅速冷却至室温。采用动态流变仪、直径为 50 mm 的平行板系统、间隙为 1 mm,在 25 °C 下测定 AG-CS 复合体系的流变学性质。

(1) 静态剪切测试:根据参考文献<sup>[9]</sup>,取适量 AG-CS 复合体系于测试台,平衡 5 min 后,测定剪切速率 0.01 s<sup>-1</sup>~300 s<sup>-1</sup> 内 AG-CS 复合体系表观黏度的变化,记录 AG-CS 复合体系的黏度变化曲线,以及剪切速率为 0.1 s<sup>-1</sup>、100 s<sup>-1</sup> 时的表观黏度( $\eta_{0.1}$ 、 $\eta_{100}$ )。

采用 Herschel-Bulkley 模型对剪切应力  $\tau$  与剪切速率  $\dot{\gamma}$  进行回归拟合,屈服应力  $\tau_0$ 、复相关系数  $R^2$ 、稠度系数  $K$ 、流动指数  $n$ 。Herschel-Bulkley 方程:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

(2) 小振幅振荡测试:根据参考文献<sup>[10]</sup>对样品进行线性黏弹区扫描,在其线性黏弹区范围内恒定应变 0.5% 进行小幅振荡试验,振荡频率为 0.1~10 Hz,记录  $G'$ 、 $G''$  和损耗角正切值 ( $\tan\delta = G''/G'$ )。

#### 1.3.5 AG-CS 复合体系凝胶硬度的测定

配制质量分数为 9% (m/m) 的 HACS 悬浊液,

分别添加淀粉质量 0%、2%、4%、6% 的 AG；分别配制质量分数为 35% (*m/m*) 的 CCS、WCS 悬浊液，添加淀粉质量 0%、4% 的 AG。根据参考文献[7]用物性测定仪进行测定，将探头下压过程中的最大作用力记作 AG-CS 复合体系的凝胶硬度。结果取 5 次试验的平均值。

### 1.3.6 统计分析方法

采用 SPSS 17.0 统计分析软件对数据进行差异显著性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 AG 对 CS 糊化性质的影响

表 1 AG-CS 复合体系的糊化性质

Table 1 Pasting properties of AG-CS complex

	AG 质量分数/%	糊化温度/°C	峰值黏度(RVU)	末值黏度(RVU)	衰减值(RVU)
HACS	0	87.2±0.1 <sup>e</sup>	181.67±1.30 <sup>a</sup>	161.71±0.18 <sup>b</sup>	39.83±2.00 <sup>c</sup>
	2	88.0±0.3 <sup>f</sup>	212.00±2.24 <sup>b</sup>	209.17±2.36 <sup>d</sup>	20.29±0.29 <sup>b</sup>
	4	79.8±0.2 <sup>cd</sup>	250.25±0.35 <sup>c</sup>	257.63±0.29 <sup>f</sup>	12.96±0.29 <sup>ab</sup>
	6	80.1±0.1 <sup>d</sup>	287.71±2.65 <sup>d</sup>	305.92±2.83 <sup>g</sup>	8.00±0.24 <sup>a</sup>
CCS	0	76.1±0.0 <sup>b</sup>	212.08±0.47 <sup>b</sup>	222.08±0.12 <sup>c</sup>	57.38±2.53 <sup>d</sup>
	4	79.4±0.3 <sup>c</sup>	319.17±5.19 <sup>e</sup>	343.42±2.71 <sup>h</sup>	35.75±4.60 <sup>c</sup>
WCS	0	72.7±0.1 <sup>a</sup>	278.83±2.59 <sup>d</sup>	134.63±1.59 <sup>a</sup>	164.25±5.07 <sup>e</sup>
	4	76.4±0.1 <sup>b</sup>	330.00±9.43 <sup>f</sup>	174.63±0.65 <sup>c</sup>	187.21±7.37 <sup>f</sup>

注：不同的小写字母表示同一列之间显著性差异， $p < 0.05$ ，下同。

由表 1 可知，AG-HACS 复合体系、AG-CCS 复合体系与 AG-WCS 复合体系的糊化性质不同，这主要是由直链淀粉和支链淀粉性质间的差异造成的。AG-CS 复合体系的糊化温度 AG-HACS>AG-CCS>AG-WCS。这是因为直链淀粉比支链淀粉更难糊化，随着直链淀粉含量的降低，AG-CS 复合体系的糊化温度降低，这与 Khanna 等<sup>[6]</sup>研究魔芋胶-CS 复合体系糊化温度的结果一致。这与峰值黏度升高。AG-CS 复合体系的峰值黏度 AG-HACS<AG-CCS<AG-WCS，这是因为直链淀粉糊化对体系的增稠效果明显低于支链淀粉<sup>[8]</sup>。相比于 AG-HACS 复合体系和 AG-CCS 复合体系，AG-WCS 复合体系的末值黏度最低、衰减值最高。这是因为相比于直链淀粉，支链淀粉的热稳定性较差，在高温和剪切力的作用下，体系黏度更易降低<sup>[1]</sup>。

同时由表 1 可知，AG 的添加影响 HACS 的糊化性质。

随着 AG 的添加，HACS 的糊化温度先略有升高后急剧降低。RVA 试验中，样品黏度显著增加时的温度记作糊化温度。Shi 等<sup>[11]</sup>认为，淀粉糊化的初始阶段，样品体系黏度变化不明显，当温度升高到一定程度时，样品体系黏度发生明显变化才可被 RVA 检测到。因此，AG 质量分数低于 2% 时，AG-HACS 复合体系的糊化温度较高。由于 AG 具有增稠作用，因此当 AG 质量分数高于 4% 时，在较低温度下即可使 AG-HACS 复合体系产生较高的黏度，使之能够被

RVA 检测到，因此表现为 AG-HACS 复合体系糊化温度骤减。Xu 等<sup>[8]</sup>的研究表明，魔芋胶、羧甲基纤维素均能提高玉米淀粉糊化初始阶段的黏度。这与本文的研究结果一致。且 Xu 等<sup>[8]</sup>指出，在淀粉糊化的初始阶段，主要发生的是直链淀粉的溶出，亲水胶体与直链淀粉间的相互作用是亲水胶体-淀粉复合体系黏度升高的主要原因。

与 HACS 不同，添加 4% 的 AG 使 CCS、WCS 的糊化温度显著升高。这说明 AG 能够增加 CCS、WCS 糊化的难度。这是因为相比于 HACS，CCS、WCS 的糊化温度较低，在此温度下，AG 表现出强亲水性，阻碍了 CCS、WCS 与水的结合<sup>[4]</sup>。这与众多的研究结果一致。Shi<sup>[11]</sup>等的研究表明，AG 使 WCS、蜡质水稻淀粉糊化温度升高。Weber 等<sup>[12]</sup>的研究表明，黄原胶使 CCS、WCS 糊化温度均升高。Achayuthakan 等<sup>[13]</sup>的研究也表明，黄原胶能够使 WCS 糊化温度升高。

HACS 的峰值黏度、末值黏度均随 AG 的添加显著升高，AG 也能使 CCS、WCS 的峰值黏度、末值黏度均显著升高，这说明 AG 能够使 CS 的稠度增加。这可能有两方面的原因，一是 AG 本身具有较高的黏度，二是 AG 与 CS 间具有协同增稠效应，这会使 AG-CS 复合体系的黏度明显升高<sup>[4, 14]</sup>。Hyun-Seok 等<sup>[15]</sup>的研究表明，AG 能够增加绿豆淀粉的峰值黏度、末值黏度。Kaur 等<sup>[15]</sup>的研究表明，决明胶使 CCS、WCS 的峰值黏度、末值黏度升高。Weber 等<sup>[12]</sup>的研



研究表明, 黄原胶使 CCS、WCS 峰值粘度、末值黏度均升高。Achayuthakan 等<sup>[13]</sup>的研究表明, 黄原胶能够使 WCS 峰值黏度、末值黏度升高。这与本文的研究结果一致。

与对照相比, 添加 AG 使 HACS、CCS 的衰减降低, WCS 的衰减升高。这说明 AG 能够使 HACS、CCS 的热稳定性增强、WCS 热稳定性降低。造成这一差异的原因, 除淀粉本身性质的不同外, 还可能是由于 AG 与直链淀粉的相互作用造成的<sup>[8]</sup>。HACS、CCS 中均含有直链淀粉, 添加 AG 能够减少直链淀粉

在热的作用下黏度的降低, 以维持 HACS、CCS 的稠度<sup>[4]</sup>。Tischer 等<sup>[1]</sup>研究了  $\tau$ -卡拉胶对高直链玉米淀粉流变学性质, 结果表明  $\tau$ -卡拉胶可提高 HACS 的热稳定性。而在几乎不含直链淀粉的 WCS 中, AG 本身的剪切变稀性会导致 AG-WCS 复合体系稠度降低<sup>[4, 8]</sup>。Achayuthakan 等<sup>[13]</sup>的研究表明, 黄原胶使 WCS 的衰减增加。这与本文的研究结果一致。

## 2.2 AG 对 CS 热性质的影响

表 2 AG-CS 复合体系的热性质

Table 2 Thermal properties of AG-CS complex

	AG 质量分数/%	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$\Delta H_0/^\circ\text{C}$	$R_7(\Delta H_7/\Delta H_0)$	$R_{14}(\Delta H_{14}/\Delta H_0)$
HACS	0	65.80±0.01 <sup>ab</sup>	70.89±0.12 <sup>a</sup>	78.41±0.30 <sup>a</sup>	13.65±1.90 <sup>a</sup>	0.63±0.03 <sup>b</sup>	0.65±0.03 <sup>bc</sup>
	2	66.11±0.16 <sup>bc</sup>	71.02±0.17 <sup>a</sup>	79.60±0.54 <sup>ab</sup>	13.93±1.02 <sup>ab</sup>	0.75±0.02 <sup>d</sup>	0.83±0.01 <sup>d</sup>
	4	66.39±0.47 <sup>c</sup>	73.19±0.04 <sup>c</sup>	85.47±0.56 <sup>d</sup>	14.24±2.57 <sup>ab</sup>	0.68±0.01 <sup>c</sup>	0.69±0.01 <sup>c</sup>
	6	67.08±0.00 <sup>d</sup>	73.35±0.07 <sup>c</sup>	85.90±0.91 <sup>d</sup>	14.44±2.28 <sup>b</sup>	0.49±0.01 <sup>a</sup>	0.50±0.03 <sup>a</sup>
CCS	0	67.17±0.18 <sup>d</sup>	72.23±0.17 <sup>b</sup>	79.23±0.84 <sup>ab</sup>	13.86±5.98 <sup>ab</sup>	0.52±0.03 <sup>a</sup>	0.61±0.03 <sup>b</sup>
	4	67.89±0.19 <sup>e</sup>	73.56±0.03 <sup>c</sup>	81.38±0.09 <sup>bc</sup>	18.85±0.59 <sup>c</sup>	0.54±0.03 <sup>a</sup>	0.58±0.00 <sup>ab</sup>
WCS	0	65.33±0.33 <sup>a</sup>	71.10±0.55 <sup>a</sup>	82.07±2.06 <sup>c</sup>	18.67±2.14 <sup>c</sup>	0.49±0.01 <sup>a</sup>	0.61±0.03 <sup>b</sup>
	4	66.08±0.24 <sup>bc</sup>	73.72±0.23 <sup>c</sup>	85.04±0.00 <sup>d</sup>	20.42±5.69 <sup>d</sup>	0.67±0.02 <sup>bc</sup>	0.68±0.01 <sup>c</sup>

由表 3 可知, AG 使 CS 的起始糊化温度 ( $T_0$ )、峰值糊化温度 ( $T_p$ )、终止糊化温度 ( $T_e$ ) 升高。这表明 AG 使 CS 的糊化难度增大、糊化进程延迟。这可能是因为 AG 使 AG-CS 复合体系中水分子的运动受到限制, 阻碍了 CS 吸水溶胀<sup>[6]</sup>。这与众多学者的研究结果一致。Khanna 等<sup>[6]</sup>的研究表明, 魔芋胶使 CCS、WCS 的  $T_0$ 、 $T_p$ 、 $T_e$  升高。Xu 等<sup>[8]</sup>的研究表明, 壳聚糖使 CCS 的  $T_0$ 、 $T_p$ 、 $T_e$  升高, 并且指出, 当淀粉与亲水胶体间的相互作用强于淀粉与水间的相互作用时, 亲水胶体-淀粉复合体系的  $T_0$ 、 $T_p$ 、 $T_e$  升高。

随着 AG 质量分数的增加, HACS 的糊化焓呈上升趋势, 添加 4% 的 AG 也能够使 CCS、WCS 的糊化焓增加。这说明 AG 的添加使 CS 糊化难度增大。这可能是因为 AG 的强吸水作用阻碍了水分子向 CS 颗粒内部扩散, 也可能是由于 AG 与 CS 间的相互作用阻碍了 CS 与水间的相互作用, 这均会使 CS 吸收更多能量才得以吸水溶胀<sup>[8]</sup>。Alamri 等<sup>[16]</sup>的研究表明, 碱溶性秋葵胶的添加能够使普通玉米淀粉糊化焓增加。这与本文的研究结果一致。

随着贮藏时间的延长, CS 的老化率增加。0~7 天内, 样品中直链淀粉的析出导致了 CS 的老化, 7 天后的贮藏过程中, 支链淀粉的重结晶以及直链淀粉、支链淀粉的复合结晶导致了 CS 的老化<sup>[8]</sup>。与对照相比, 添加 AG, WCS 7 天后、14 天后的老化率均

升高。这说明 AG 促进支链淀粉的重结晶。这可能是因为 AG 有利于氢键的形成, 促进淀粉支链的蜷曲缠绕<sup>[17]</sup>。当 AG 质量分数低于 4% 时, HACS 7 天后、14 天后的老化率高于对照, 可能也是 AG 促进其中支链淀粉结晶的表现。而当 AG 质量分数为 6% 时, HACS 7 天、14 天后的老化率降低。这说明质量分数较高的 AG 可以抑制 HACS 的老化。这可能是因为足够 AG 才能起到减少直链淀粉析出的作用以维持 HACS 稳定<sup>[4]</sup>。Xu 等<sup>[8]</sup>的研究表明, 质量分数较高的魔芋胶、羧甲基纤维素均能够抑制玉米淀粉的短期老化。这与本文的研究结果一致。4% 的 AG 对 CCS 7 天后、14 天后的老化率无显著影响, 可能是因为 AG 对直链淀粉析出的抑制作用和对支链淀粉重结晶的促进作用程度相当, 使 AG 对 CCS 老化的影响不明显。

## 2.3 AG 对 CS 流变学性质的影响

由表 3 可知, Herschel-Bulkley 模型复相关系数  $R^2$  均在 0.98 以上, 这说明 AG-CS 复合体系流动特性符合 Herschel-Bulkley 模型。AG-CS 复合体系的屈服应力大于 0, 说明 AG-CS 复合体系具有触变性。相比于  $0.1\text{ s}^{-1}$ , AG-CS 复合体系在  $100\text{ s}^{-1}$  下的表观黏度降低, AG-CS 复合体系的流动指数小于 1, 这说明 AG-CS 复合体系是具有剪切变稀性质的假塑性流体<sup>[9]</sup>。添加 AG, CS 在剪切速率为  $0.1\text{ s}^{-1}$ 、 $100\text{ s}^{-1}$  时的表观黏度均

增加,这说明 AG 增大了玉米淀粉糊的稠度,这与 RVA 的测定结果一致。这可能是因为 AG 与淀粉的相互作用促进了分子间的交联,使淀粉糊黏度增大<sup>[18]</sup>。Achayuthakan 等<sup>[13]</sup>的研究表明,黄原胶使 WCS 表观黏度增大,这与本文研究结果一致。随着 AG 的添加,HACS 的屈服应力增加,与对照相比,添加 4%

的 AG,CCS、WCS 的屈服应力也增加,这说明 AG 使 CS 触变性增强,触发淀粉糊流动所需作用力增加。与对照相比,添加 AG,CS 的流动指数变化不明显,但稠度系数显著增加,这说明 AG 使 CS 剪切变稀性质增强。这可能是 AG 本身也具有剪切变稀性造成的<sup>[4]</sup>。

表 3 AG-CS 复合体系的静态流变学性质

Table 3 Static rheological properties of AG-CS complex

	AG 质量分数/%	$\eta_{0.1}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\eta_{100}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau_0/\text{Pa}$	$k/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	$n$	$R^2$
HACS	0	31.6±0.5 <sup>c</sup>	0.23±0.01 <sup>b</sup>	1.72±0.05 <sup>c</sup>	3.44±0.20 <sup>b</sup>	0.34±0.01 <sup>a</sup>	0.991
	2	41.8±1.1 <sup>d</sup>	0.34±0.02 <sup>c</sup>	2.37±0.02 <sup>d</sup>	4.90±0.08 <sup>c</sup>	0.39±0.00 <sup>b</sup>	0.987
	4	80.8±0.1 <sup>e</sup>	0.55±0.02 <sup>d</sup>	3.56±0.10 <sup>e</sup>	8.18±0.20 <sup>d</sup>	0.38±0.01 <sup>ab</sup>	0.983
	6	81.0±1.5 <sup>e</sup>	0.60±0.01 <sup>de</sup>	3.66±0.00 <sup>e</sup>	8.94±0.14 <sup>d</sup>	0.38±0.01 <sup>ab</sup>	0.996
CCS	0	95.8±1.3 <sup>f</sup>	0.64±0.02 <sup>e</sup>	6.51±0.01 <sup>f</sup>	11.87±0.03 <sup>d</sup>	0.37±0.01 <sup>ab</sup>	0.995
	4	99.1±1.2 <sup>f</sup>	0.66±0.00 <sup>ef</sup>	6.51±0.02 <sup>f</sup>	12.05±0.02 <sup>d</sup>	0.40±0.01 <sup>bc</sup>	0.996
WCS	0	1.9±0.0 <sup>a</sup>	0.17±0.00 <sup>a</sup>	0.08±0.00 <sup>a</sup>	1.97±0.02 <sup>a</sup>	0.58±0.00 <sup>d</sup>	0.982
	4	13.8±0.0 <sup>b</sup>	0.66±0.01 <sup>ef</sup>	0.44±0.04 <sup>b</sup>	3.33±0.14 <sup>b</sup>	0.60±0.00 <sup>d</sup>	0.995

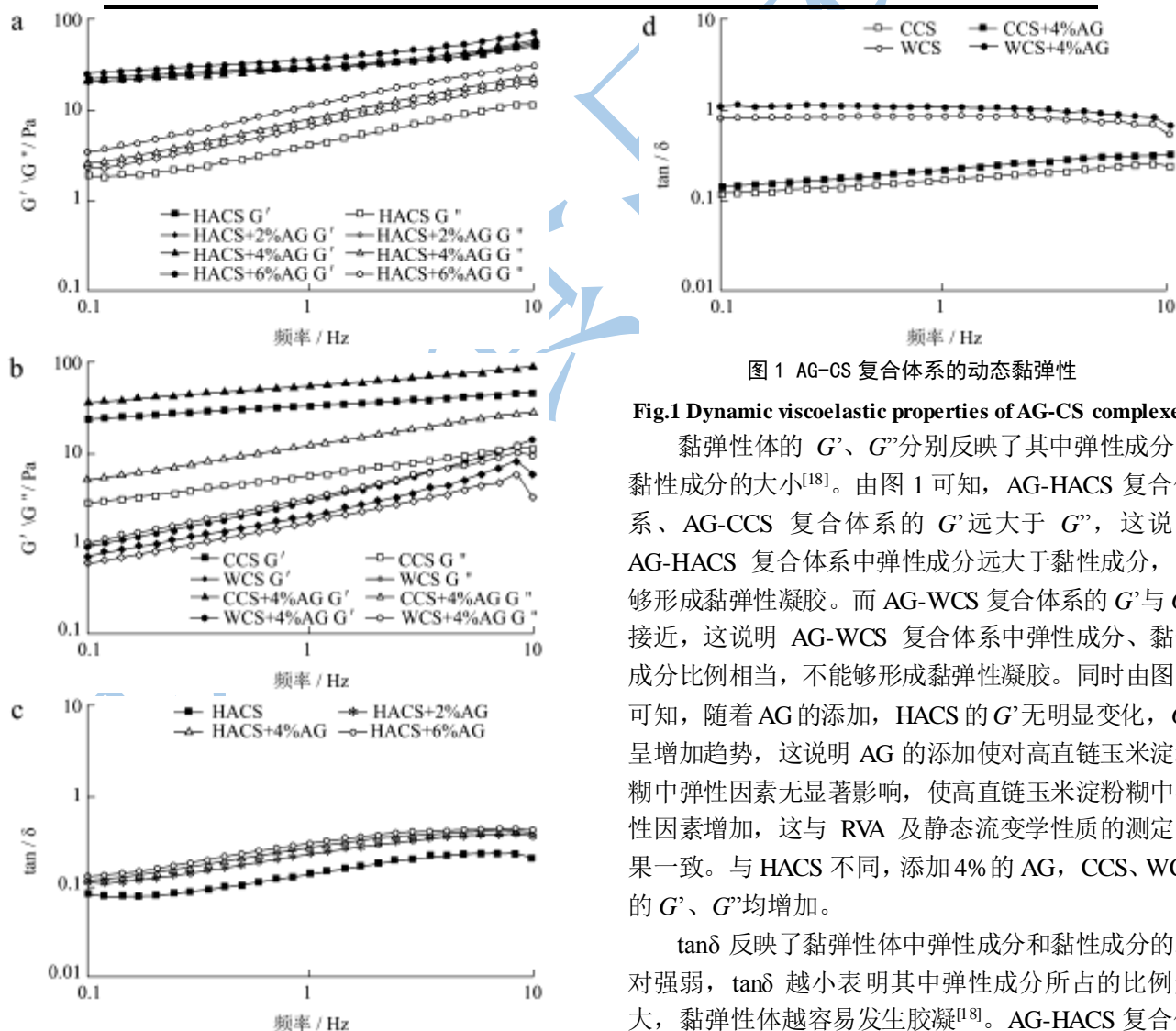


图 1 AG-CS 复合体系的动态黏弹性

Fig.1 Dynamic viscoelastic properties of AG-CS complexes

黏弹性体的  $G'$ 、 $G''$  分别反映了其中弹性成分、黏性成分的大小<sup>[18]</sup>。由图 1 可知,AG-HACS 复合体系、AG-CCS 复合体系的  $G'$  远大于  $G''$ ,这说明 AG-HACS 复合体系中弹性成分远大于黏性成分,能够形成黏弹性凝胶。而 AG-WCS 复合体系的  $G'$  与  $G''$  接近,这说明 AG-WCS 复合体系中弹性成分、黏性成分比例相当,不能够形成黏弹性凝胶。同时由图 1 可知,随着 AG 的添加,HACS 的  $G'$  无明显变化, $G''$  呈增加趋势,这说明 AG 的添加使对高直链玉米淀粉糊中弹性因素无显著影响,使高直链玉米淀粉糊中黏性因素增加,这与 RVA 及静态流变学性质的测定结果一致。与 HACS 不同,添加 4% 的 AG,CCS、WCS 的  $G'$ 、 $G''$  均增加。

$\tan\delta$  反映了黏弹性体中弹性成分和黏性成分的相对强弱, $\tan\delta$  越小表明其中弹性成分所占的比例越大,黏弹性体越容易发生胶凝<sup>[18]</sup>。AG-HACS 复合体

系、AG-CCS 复合体系的  $\tan\delta$  小于 1, AG-WCS 复合体系的  $\tan\delta$  接近 1, 这也能够说明 AG-HACS 复合体系、AG-CCS 复合体系能够形成黏弹性凝胶, 而 AG-WCS 复合体系不能形成黏弹性凝胶。同时由图 1 可知, 随着 AG 的添加, HACS 的  $\tan\delta$  呈增加趋势。这说明 AG 的添加使 HACS 凝胶的流动性增加, 这对凝胶的强度有不利影响<sup>[19]</sup>。而添加 4% 的 AG, CCS、WCS 的  $\tan\delta$  变化不显著, 这也不同于 HACS。Achayuthakan 等<sup>[13]</sup>的研究表明, 黄原胶对 WCS 的  $\tan\delta$  无显著影响, 这与本文研究结果一致。

相比于 AG-CCS 复合体系和 AG-WCS 复合体系, AG-HACS 复合体系动态黏弹性十分独特。这可能是 AG 与直链淀粉间的相互作用的表现。淀粉凝胶的三维网络结构主要是由直链淀粉构成的<sup>[20]</sup>。AG 本身在中性、无  $\text{Ca}^{2+}$  存在的条件下的胶凝性质极弱、流动性良好<sup>[4]</sup>。添加 AG, 使直链淀粉网络结构的流动性增加而不易发生胶凝<sup>[20]</sup>。HACS 中直链淀粉含量接近 60%, 远高于 CCS 和 WCS, 因此 AG 对直链淀粉胶凝的阻碍作用影响更多的表现在 AG-HACS 复合体系中。

#### 2.4 AG 对 HACS 凝胶硬度的影响

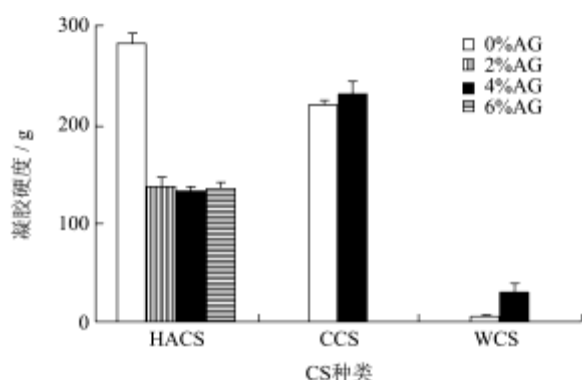


图 2 AG-CS 复合体系的凝胶硬度

Fig.2 Gel hardness of AG-CS complex

由图 2 可知, HACS、CCS 凝胶具有一定硬度, WCS 的凝胶硬度几乎为零。这与动态黏弹性的测定结果一致。Techawipharat 等<sup>[20]</sup>的研究也表明, 蜡质水稻淀粉的凝胶硬度低于普通水稻。这是因为直链淀粉在凝胶三维网状结构的形成中起主要作用, 因此含有直链淀粉的 HACS、CCS 能够形成具有一定强度的黏弹性凝胶, WCS 几乎不含直链淀粉所以不发生胶凝<sup>[20]</sup>。随着 AG 的添加, HACS 的凝胶硬度呈降低趋势。这与动态黏弹性的测定结果一致。冷云等<sup>[21]</sup>的研究结果表明, AG 使马铃薯淀粉的凝胶强度降低, 这与本文的研究结果一致。添加 AG, CCS、WCS 的凝胶硬度无显著变化。这说明 AG 对 CCS、WCS 凝胶结构无显著影响。这与动态流变学性质的测定结果

一致。

### 3 结论

AG 显著影响 CS 的物化性质, 且对不同直链淀粉含量 CS 的影响不同。AG 持水性强于 CS, 阻碍 CS 的吸水溶胀, 使 CS 糊化过程延迟、糊化难度增大, 表现为  $T_0$ 、 $T_p$ 、 $T_e$  升高, 糊化焓增加。AG 增稠作用极强, 能够显著提高玉米淀粉糊的黏度, 表现为峰值黏度、末值黏度、表观黏度、 $G'$  的升高。AG 与 HACS 间的相互作用能够提高其热稳定性和抗老化性, 表现为 HACS 衰减值的降低, 以及 AG 质量分数较高时 HACS 老化率的降低。AG 阻碍 HACS 形成凝胶, 表现为 HACS  $\tan\delta$  升高、凝胶硬度降低。

#### 参考文献

- [1] Tischer P C S F, Noseda M D, Freitas R A, et al. Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65: 49-57
- [2] Putseys J A, Lamberts L, Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties [J]. Cereal Science, 2010, 51: 238-247
- [3] Liu H S, Xie F W, Chen L, et al. Thermal behaviour of high amylose cornstarch studied by DSC [J]. Food Engineering, 2005, 1: Article 3
- [4] Siddhesh N P, Kevin J E. Alginate derivatization: a review of chemistry properties and applications [J]. Biomaterials, 2012, 33: 3279-3305
- [5] Kaur L, Singh J, Singh H, et al. Starch-cassia gum interactions: a microstructure-rheology study [J]. Food Chemistry, 2008, 111(1): 1-10
- [6] Khanna S, Tester R F. Influence of purified konjac glucomannan on the gelatinisation and retrogradation properties of maize and potato starches [J]. Food Hydrocolloids 2006, 20 (5), 567-576
- [7] 赵阳,王慧云,陈海华,等. 亚麻多糖对木薯淀粉和红薯淀粉糊物理性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(2): 15-21
- [8] ZHAO Yang, WANG Hui-Yun, CHEN Hai-Hua, et al. Effect of flaxseed polysaccharide on the properties of tapioca starch and sweet potato starch paste [J]. Jernal of the Chinese Cereals and Oils Assosiation, 2014, 29(2): 15-21
- [9] Xu Z T, Zhong F, Li Y, et al. Effect of polysaccharides on the gelatinization properties of cornstarch dispersions [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60: 658-664
- [10] Samutsria W, Suphantharika M. Effect of salts on pasting, thermal, and rheological properties of rice starch in the presence

- of non-ionic and ionic hydrocolloids [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87: 1559-1568
- [10] Chen H H, Xu S Y, Wang Z. Gelation properties of flaxseed gum [J]. *Food Engineering*, 2006, 77: 295-303
- [11] Shi X H, BeMiller N J. Effect of food hydrocolloids on viscosities of starch suspensions during pasting [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 50(1): 7-18
- [12] Weber F H, Clerici M T P S, Collares-Queiroz F P, et al. Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels obtained from normal, waxy and high-amylose com starches [J]. *Starch/Stärke*, 2009, 61: 28-34
- [13] Achayuthakan P, Supphantharika M. Pasting and rheological properties of waxy com starch as affected by guar gum and xanthan gum [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71: 9-17
- [14] James N BeMiller. Pasting, paste, and gel properties of starch-hydrocolloid combinations [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86: 386-423
- [15] Hyun-Seok K, BeMiller J N. Effects of hydrocolloids on the pasting and paste properties of commercial pea starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88: 1164-1171
- [16] Alamri M S, Mohamed A A, Hussain S. Effects of alkaline-soluble okra gum on rheological and thermal properties of systems with wheat or corn starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30: 541-551
- [17] Funami T, Kataoka Y, Omoto T, et al. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19: 1-13
- [18] Eliasson A C, Finstad H, Ljunger G A. A study of starch-lipid interactions for some native and modified maize starches [J]. *Starch/Stärke*, 1988, 40: 95-100
- [19] Thais S R, Suelen G F, Jay-lin J, et al. Effect of annealing on the semicrystalline structure of normal and waxy com starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 29: 93-99
- [20] Techawipharat J, Supphantharika M, BeMiller J N. Effects of cellulose derivatives and carrageenans on the pasting, paste, and gel properties of rice starches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73: 417-426
- [21] 冷云,赵阳,陈海华,等.两种糖对食品胶-马铃薯淀粉物理特性的影响[J].*食品与机械*,2013,29(2):22-27
- LENG Yun, ZHAO Yang, CHEN Hai-Hua, et al. Effect of sugar on physical properties of food hydrocolloid-potato starch complex [J]. *Food and Machinery*, 2013, 29(2): 22-27