淀粉与瓜尔豆胶复配体系糊化及流变特性研究

张雅媛[1]，顾正彪*[1,2]，洪 雁[1,2]，蔡旭冉[1]
（1. 江南大学 食品学院；2. 食品科学与技术国家重点实验室，江南大学，江苏 无锡 214122）

摘要：以玉米淀粉和蜡质玉米淀粉为原料，加入不同配比的瓜尔豆胶，比较两者复配后糊化及流变特性的变化，并采用扫描电镜观察复配体系微观结构。结果表明：添加瓜尔豆胶可使玉米淀粉及蜡质玉米淀粉体系具有更好的增稠性，复配体系表现出更优越的黏弹性。胶体分子与直链淀粉分子间的相互作用是引起玉米淀粉与瓜尔豆胶复配体系流体指数和淀粉成糊温度显著降低，协同作用更为显著的主要原因。微观结构观察表明淀粉与胶体复配体系呈现出更加均一、紧凑的结构。

关键词：玉米淀粉；瓜尔豆胶；复配；糊化；流变
中图分类号：TS 231　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673－1689(2012)08－0820－06

Pasting and Rheological Properties of Starch and Guar Gum Mixed Systems

ZHANG Ya-yuan[1]，*GU Zheng-biao**[1,2]，*HONG Yan*[1,2]，*CAI Xu-ran*[1]
(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: This paper investigated the pasting and rheolgical properties of corn starch/guar gum and waxy corn starch/guar gum mixed systems. Moreover, the microstructures of starch/guar gum mixed systems were also observed by SEM. The results showed that the mixture pastes added with guar gum exhibited a more significant thickening effect and superior viscoelastic properties. The synergistic interaction was much more pronounced in corn starch/guar gum mixed systems. A decrease in the pasting temperature and behavior index of corn starch/guar gum mixed systems has been attributed to interactions between the guar gum molecules and amylose molecules. The SEM images showed the starch/guar gum mixed systems presented a more uniform and tight network.

Key words: corn starch; guar gum; mix; pasting; rheological properties

淀粉是食品工业中重要的基础原料和工艺助剂，广泛地应用于糖果、饮料、冷食、肉制品、焙烤食品等相关领域，在实际生产中，由于原淀粉性质的局限性，被用于食品中的大部分是经物理或化学方法变性后的淀粉。研究发现，将淀粉与亲水性胶体复配使用，可达到很好的协同作用，淀粉的使用性

收稿日期：2011－10－12
基金项目：国家自然科学基金项目(21076096)；高等学校博士学科点专项科研基金项目(20100093110001)。
作者简介：张雅媛(1981－)，女，吉林吉林人，工学博士，主要从事淀粉及淀粉深加工技术研究。E-mail：yayuanzhang325@hotmail.com
*通信作者：顾正彪(1965－)，男，江苏盐城人，工学博士，教授，博士研究生导师。主要从事碳水化合物资源的开发与利用研究。E-mail：zhengbiaogu@yahoo.com.cn

能得到明显改善，起到提高整个产品的质量和稳定性、降低用量、简化加工工艺等作用[1,2]。这种复配方法与化学改性方法相比，具有经济、安全、方便等优点。因此，研究两者间的协同作用，对提高传统食品质量，改善食品加工工艺和指导新型食品的研究与开发都会起到巨大的推动作用。

亲水胶体的添加可改变淀粉体系的糊化和流变特性，直接影响到最终产品的质构、口感、稳定性等品质，且与加工过程中原料的输送、搅拌、混合、能量的损耗等均密切相关[3]。因而，关于淀粉与胶体复配体系糊化及流变特性的研究极为重要。作者考察了瓜尔豆胶（guar gum，缩写为 GG）对玉米淀粉（corn starch，缩写为 CS）及蜡质玉米淀粉（waxy corn starch，缩写为 WCS）糊化及流变特性的影响，通过对主要参数的统计学分析，为更好地在食品工业中应用玉米淀粉/瓜尔豆胶复配体系及品质控制提供依据。同时，对其糊化和流变学的研究有助于进一步揭示淀粉与亲水性胶体间的互作机理。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

玉米淀粉：山东诸城兴贸玉米开发有限公司产品；蜡质玉米淀粉：秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司产品；瓜尔豆胶：苏州丹尼斯克（中国）有限公司产品；淀粉与瓜尔豆胶常规成分见表 1。

表 1 淀粉与瓜尔豆胶常规成分

Tab. 1 Compositions of starch and guar gum

样品种类	质量分数/%				
	水分	粗蛋白质	粗脂肪	灰分	直链淀粉
玉米淀粉	13.56	0.36	0.56	0.12	29.39
蜡质玉米淀粉	14.68	0.57	0.21	0.10	9.20
瓜尔豆胶	11.20	9.80	——	1.00	——

1.2 仪器与设备

快速黏度分析仪（RVA）：TecMaster 型，瑞典波通仪器公司产品；流变仪：AR－100 型，美国 TA 公司产品。扫描电子显微镜：QUANTA－200 型，美国 FEI 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 糊化特性的测定 分别称取一定质量配比的玉米淀粉/瓜尔豆胶和蜡质玉米淀粉/瓜尔豆胶样品，与去离子水于 RVA 铝盒中混合均匀，配制成总质量分数为 6%的悬浮液（以干基计）。按照美国谷物化学协会（AACC）规定方法 standard 2 进行测定，程序如下：在 50 ℃下保温 1 min，后以 6 ℃/min 的速度升温至 95 ℃，保温 5 min，再以 6 ℃/min 的速度降温至 50 ℃，保温 2 min。前 10 s 内搅拌速率为 960 r/min，而后以 160 r/min 搅拌速率进行黏度测试。

1.3.2 静态剪切流变特性的测试 取 1.3.1 中 RVA 制备的淀粉糊，于糊化后立即置于流变仪上，平板直径 4 cm，设置间隙 0.5 cm，测量温度 25 ℃，测定剪切速率（γ）从 0～300 s^{-1} 递增，再从 300～0 s^{-1} 递减范围内样品剪切应力的变化。采用幂定律（Power law 模型）对数据点进行回归拟和，方程如下：

$$\tau = K\gamma^n \quad (1)$$

式中，τ 为剪切应力（Pa）；K 为稠度系数（Pa·s^n）；γ 为剪切速率（s^{-1}）；n 为流体指数。

1.3.3 动态黏弹性测定 取 1.2.1 中 RVA 中新制备的淀粉糊，测定温度 25℃，扫描应变 1%，测定由低频率（0.1 Hz）至高频率（10 Hz）内贮能模量（G'）、损耗模量（G''）及损耗角正切值（$\tan\delta = G''/G'$）随角频率的变化。

1.3.4 微观结构分析 将糊化后的样品进行冷冻干燥，用 O_sO_4 气体在密壁容器内固定 4 h，然后经喷金后于扫描电子显微镜下观察表面结构。

1.3.5 统计分析 实验重复 3 次，采用 DPS 软件，实验数值间以 Tukey 法（$p<0.05$）进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 淀粉与瓜尔豆胶复配体系糊化特性的测定

瓜尔豆胶与玉米淀粉及蜡质玉米淀粉复配体系糊化参数值见表 2。经统计分析表明，与单独淀粉体系相比，添加胶体后，玉米淀粉及蜡质玉米淀粉复配体系的峰值黏度、终值黏度、崩解值及回生值均显著增加（$p<0.05$）。玉米淀粉与瓜尔豆胶复配后，淀粉的成糊温度明显降低，但与蜡质玉米淀粉复配后的表现出相反的变化趋势。为进一步比较胶体对玉米淀粉和蜡质玉米淀粉糊化特性的作用程度，对主要糊化参数值随胶体比例变化进行一

元线性拟合，通过比较黏度变化的斜率大小来考察瓜尔豆胶对淀粉的作用程度，结果见表 3。拟合结果表明，决定系数 R^2 均在 0.90 以上，在实验比例内，复配体系的黏度变化与配比变化呈一定正相关性，其中，瓜尔豆胶与玉米淀粉复配体系的峰值黏度、终值黏度及回生值均表现出更高的黏度变化斜率，这表明瓜尔豆胶对玉米淀粉各主要参数值的影响程度均高于蜡质玉米淀粉，瓜尔豆胶与玉米淀粉间的协同增稠作用更强。

表 2 瓜尔豆胶对玉米淀粉和蜡质玉米淀粉糊化参数的影响

Tab. 2 Effect of guar gum on pasting parameters of corn starch and waxy corn starch pastes

淀粉	m(淀粉)∶m(胶体)	淀粉成糊温度/℃	峰值黏度/(MPa·s)	崩解值/(MPa·s)	终值黏度/(MPa·s)	回生值/(MPa·s)
玉米淀粉	10∶0	88.0±0.5^{a}	761±2^{e}	204±11^{e}	834±3^{e}	276±10e
	9.5∶0.5	74.9±0.0^{c}	1 444±7^{d}	354±13^{d}	1 528±11^{d}	437±17^{d}
	9.0∶1.0	76.3±0.2^{b}	2 385±11^{c}	904±8^{c}	2 139±10^{c}	655±9^{c}
	8.5∶1.5	74.5±0.0^{c}	3 254±6^{b}	1 548±15^{b}	2 550±4^{b}	843±5^{b}
	8.0∶2.0	72.5±0.9^{d}	4 239±21^{a}	2 021±10^{a}	3 139±9^{a}	921±20^{a}
蜡质玉米淀粉	10∶0	71.6±0.5^{d}	1 259±2^{e}	829±10^{e}	538±9^{e}	109±17^{e}
	9.5∶0.5	71.9±0.4^{cd}	1 638±6^{d}	1 065±4^{d}	736±7^{d}	162±5^{d}
	9.0∶1.0	73.0±0.2^{bc}	2 363±10^{c}	1 655±16^{c}	967±13^{c}	259±7^{c}
	8.5∶1.5	74.9±0.3^{a}	2 962±3^{b}	2 113±11^{b}	1 209±17^{b}	362±14^{b}
	8.0∶2.0	73.3±0.5^{b}	3 209±7^{a}	2 286±10^{a}	1 453±5^{a}	529±6^{a}

瓜尔豆胶与淀粉在糊化过程中的协同增稠作用主要存在以下两方面的原因：一方面，糊化的淀粉可视为由连续相（直链淀粉及支链淀粉）及分散相（淀粉颗粒）两相组成[4]，当淀粉在存有瓜尔豆胶的水溶液中糊化时，由于淀粉颗粒的膨胀作用，吸收了连续相中水分，使位于此相的胶体浓度升高，从而引起连续相黏度升高，复配体系的整体黏度增大[5-6]。同时，胶体的吸水作用使得淀粉的糊化受到了抑制[7]，使得添加了瓜尔豆胶的蜡质玉米淀粉表现出成糊温度略有升高；另一方面，在玉米淀粉与瓜尔豆胶复配体系中，连续相中的胶体分子可与糊化初始阶段渗漏出的直链淀粉及外支链淀粉间相互作用[8]，使得分子的水合半径增大，引起了在糊化初始阶段黏度增加，表现为瓜尔豆胶与玉米淀粉复配体系中淀粉的成糊温度降低。在降温的过程中，这种分子间的键合作用亦引起了体系的回生值的增加。对瓜尔豆胶与蜡质玉米淀粉复配体系而言，连续相中直链淀粉含量极少，糊化初始阶段胶体与直链淀粉间作用较弱，淀粉与胶体之间的协同作用以胶体与淀粉颗粒之间的相分离为主，因而蜡质玉米淀粉的成糊温度表现为略有升高。对复配体系整体黏度影响方面，亦不如玉米淀粉复配体系表现得显著。此外，淀粉与胶体复配体系的黏度提高，造成剪切过程中有更大的剪切力作用于淀粉颗粒上，颗粒更易变形及破损，同时，淀粉颗粒的破损削弱了胶体与淀粉颗粒之间因相分离作用而产生的黏度增加效应，使得崩解值增大。

表 3 胶体比例与糊化参数线性拟合结果

Tab. 3 Slope and intercept value obtained from the regression lines of the proportion of gum versus pasting parameters

参数	淀 粉	斜率 k	截距 d	决定系数 R^2
峰值	玉米淀粉	175.32	663.4	0.996 6
	蜡质玉米淀粉	104.48	1241.4	0.978 3
终值黏度	玉米淀粉	112.64	911.60	0.993 0
	蜡质玉米淀粉	46.06	520.00	0.998 4
回升值	玉米淀粉	33.92	287.20	0.981 1
	蜡质玉米淀粉	20.80	76.20	0.963 6

2.2 静态流变测定 采用幂律方程对添加不同比例瓜尔豆胶复配体系的静态流变数据进行拟合，结果见表 4。与原淀粉相比，添加胶体后，玉米淀粉和蜡

质玉米淀粉复配体系上行线和下行线的稠度系数 K 升高，但当淀粉与瓜尔豆胶比例小于 9.0∶1.0 时，变化均不再显著。对玉米淀粉体系而言，添加胶体后，复配体系流体指数 n 降低，即剪切变稀性增强。但胶体对蜡质玉米淀粉 n 值的影响并不显著。剪切变稀是淀粉经外部剪切作用后，由于内部结构被破坏而使表观黏度降低，在外力的作用下，体系内线状分子链分子间氢键断裂，分子间的产生的解旋作用可引起剪切变稀性增强[9-10]。瓜尔豆胶为线状半乳甘露聚糖的非离子性胶体，在结构上，以 β-1,4 键相互连接的 D-甘露糖单元为主链，侧链以 α-1,6 连接单个 D-半乳糖[11]。在溶液中时，其侧链分支阻碍了分子内氢链的形成，因此，分子链较为伸展。与淀粉复配后，易与体系中的直链淀粉间形成非共价氢键，使得分子链段间的缠结点增加。当体系受外力剪切作用时，一方面，部分氢键断裂，分子间产生解旋作用，另一方面，淀粉分子链与瓜尔豆胶分子链段间的缠绕作用增加了流体中分子链节的顺向性，使体系剪切变稀性增强，n 值降低。但蜡质玉米淀粉中直链淀粉含量极少，因此，复配体系的 n 值未显现显著变化。

表 4　淀粉/瓜尔豆胶复配体系拟合参数

Tab. 1　Parameters for starch/guar gum mixed systems

淀粉	m(淀粉)∶m(胶体)	稠度系数 K/(Pa·s^n)	流体指数 n	触变环面积/(Pa·s)	决定系数 R^2
玉米淀粉	10∶0	31.76±2.13^d/23.29±3.07^d	0.35±0.02^a/0.31±0.01^a	2276±73^e	0.999 7/0.996 3
	9.5∶0.5	65.24±0.63^c/55.98±1.27^c	0.24±0.02^b/0.25±0.01^a	2614±22^b	0.994 3/0.993 5
	9.0∶1.0	93.87±1.17^b/73.32±2.26^b	0.22±0.01^b/0.25±0.02^a	2647±135^c	0.993 7/0.991 2
	8.5∶1.5	127.4±1.0^a/94.63±2.23^a	0.21±0.02^b/0.25±0.01^a	3536±156^b	0.994 1/0.993 1
	8.0∶2.0	128.8±1.50^a/97.19±4.11^a	0.21±0.02^b/0.25±0.02^a	3751±167^a	0.993 1/0.992 7
蜡质玉米淀粉	10∶0	29.11±2.32^c/31.06±1.53^e	0.47±0.01^b/0.46±0.01^a	3793±64^a	0.998 7/0.997 1
	9.5∶0.5	40.14±2.79^b/43.31±1.16^d	0.51±0.01^{ab}/0.48±0.02^a	973±44^b	0.998 1/0.997 6
	9.0∶1.0	47.46±0.71^b/58.46±2.23^c	0.52±0.00^a/0.49±0.02^a	374±53^c	0.998 7/0.999 2
	8.5∶1.5	57.72±1.96^a/68.47±1.42^b	0.53±0.01^a/0.48±0.01^a	−479±113d	0.999 1/0.998 2
	8.0∶2.0	60.51±1.12^a/73.73±0.77^a	0.53±0.01^a/0.48±0.01^a	−1079±75^e	0.998 6/0.999 2

注：“/”前数据为上行线拟合数据；“/”后数据为下行线拟合数据。在同一列里的平均值(±标准差)所带的不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

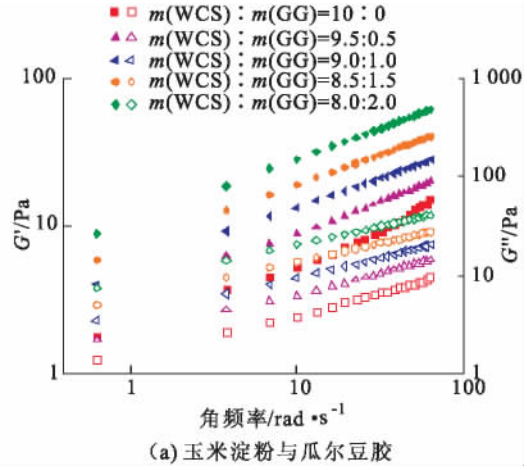
添加胶体后，玉米淀粉复配体系的触变环面积显著增加，蜡质玉米淀粉复配体系的触变环面积反而降低，且当淀粉与瓜尔豆胶质量比小于 9.0∶1.0 时，表现出逆时针环状，即下行线高于上行线。这表明玉米淀粉与瓜尔豆胶复配体系内部形成的网络结构经外部剪切作用破坏后，很难在短时间内恢复，因而，当慢慢撤去外力时，体系黏度的恢复滞后，表现为触变环面积增加。胶体的添加可增加蜡质玉米淀粉体系的网络结构，增强其抗剪切性。

2.3　动态黏弹性测定

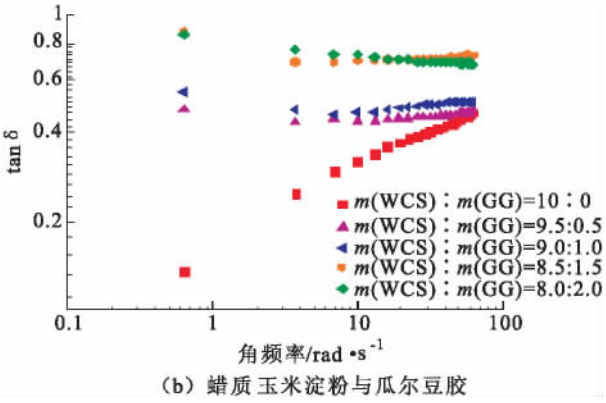
图 1 为不同淀粉与瓜尔豆胶复配体系贮能模量(G')、损耗模量(G'')及损耗角正切值($\tan\delta$)随角频率变化关系图。通过对比发现，复配体系的模量值明显高于单独淀粉体系，且 G' 与 G'' 均随着胶体比例的增大而逐渐升高。对玉米淀粉/瓜尔豆胶复配体系而言，G' 的频率依赖性增大，在高频率范围内，G' 随频率变化而增加的趋势更加明显。但蜡质玉米淀粉复配体系表现出相反的变化趋势，胶体的添加使其频率依赖性反而降低。对于凝胶体系而言，频率依赖性的增强表明其体系内分子链段间的缠结点增多[12]。通过对比胶体对贮能模量变化的影响表明瓜尔豆胶与直链淀粉间存在着一定的相互作用。

$\tan\delta$ 为 G'' 与 G' 比值，$\tan\delta$ 越大，表明体系的黏

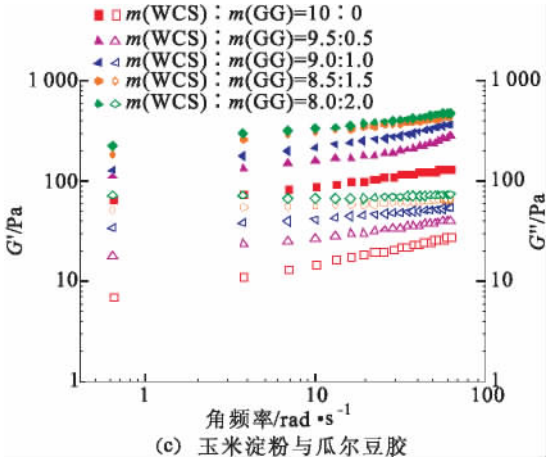
性比例越大，可流动性强，反之则弹性比例较大[13]。从 tanδ 随频率的变化可以看出，玉米淀粉复配体系在低频率范围内具有更高的可流动性，在高频率范围内则弹性比例增加，胶体对玉米淀粉体系黏度的影响取决于频率的变化。而蜡质玉米淀粉添加胶体后，复配体系整体黏性比例增加，结构更为稳定，表现出更优越的黏弹性。



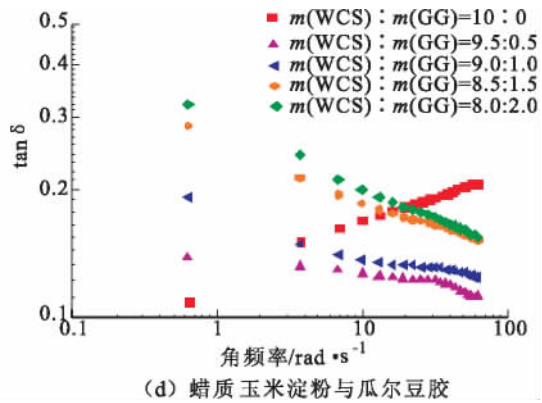
(a) 玉米淀粉与瓜尔豆胶



(b) 蜡质玉米淀粉与瓜尔豆胶



(c) 玉米淀粉与瓜尔豆胶



(d) 蜡质玉米淀粉与瓜尔豆胶

图 1　淀粉与瓜尔胶复配体系动态模量及 tanδ 随频率变化曲线(实心图标代表 G'，空心图标代表 G'')

Fig. 1　Dynamic moduli and tanδ as a function of frequency for starch/guar gum mixed systems(Closed symbols represent G'; open symbols represent G'')

2.4　淀粉与瓜尔豆胶复配体系微观结构

体系的微观结构与其流变特性是密切相关的。微观观察结果发现(图 2)，与添加了瓜尔豆胶的复配体系相比，原淀粉呈现出一种松散、不均的网络结构。

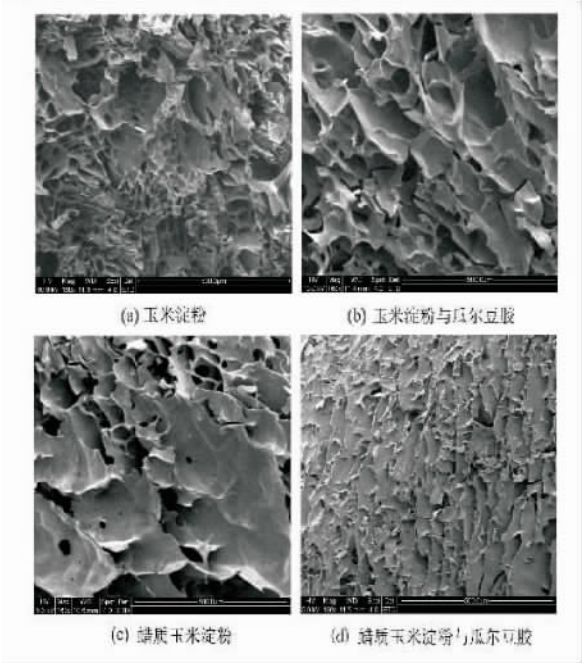


图 2　淀粉与瓜尔豆胶复配体系微观结构

Fig. 2　Microstructure of starch and starch/guar gum mixed syste

其中蜡质玉米淀粉颗粒片段较大，糊化程度更高，玉米淀粉体系颗粒片段较小，表面可观察到大小不均的孔洞。添加胶体后，瓜尔豆胶填充于淀粉颗粒片段之间，使得复配体系的结构更为紧凑，均

一。通过比较两种复配体系，可以发现瓜尔豆胶与蜡质玉米淀粉分子延展成光滑的片状结构，表面更加光滑、致密。因此，蜡质玉米淀粉与瓜尔豆胶复配体系的表现出更强的抗剪切性和抗触变性。

3 结 语

1）与单独淀粉体系相比，添加瓜尔豆胶可增加复配体系的峰值黏度、终值黏度、崩解值及回生值，瓜尔豆胶与直链淀粉间的相互作用可引起淀粉成糊温度的降低。其中，玉米淀粉与瓜尔豆胶复配体系表现出更高的协同增稠性。

2）静态流变试验结果表明添加瓜尔豆胶的复配体系具有更好的增稠性，加入胶体后，玉米淀粉体系的流体指数降低，触变环面积增大，蜡质玉米淀粉体系流体指数未呈现显著变化，触变环面积减少。流体指数的变化进一步表明胶体分子与直链淀粉间的相互作用。

3）动态流变试验表明复配体系的模量值明显高于单独淀粉体系，蜡质玉米淀粉添加胶体后，复配体系整体黏性比例增加，结构更为稳定，表现出更优越的黏弹性。

4）微观结构观察表明淀粉与瓜尔豆胶复配体系呈现出更加均一、紧凑的结构。

参考文献(References)：

[1] Kim C, Yoo B. Rheological properties of rice starch－xanthan gum mixtures[J]. **Journal of Food Engineering**, 2006,75(1):120－128.

[2] 廖瑾，张雅媛，洪雁，等. 阿拉伯胶对马铃薯淀粉糊化及流变性质的影响[J]. 食品与生物技术学报，2010,29(4):567－571.
LIAO Jing, ZHANG Ya-yuan, HONG Yan, et al. Effect of Arabic gum on pasting and rheological properties of potato starch [J]. **Journal of food science and biotechnology**, 2010,29(4):567－571(in Chinese)

[3] 许永亮，程科，赵思明，等. 不同品种大米淀粉的流变学特性研究[J]. 中国粮油学报，2006,21(4):16－20.
XU Yong-liang, CHENG Ke, ZHAO Si-ming, et al. Rheological properties of starches from different rice variety[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, 2006,21(4):16－20. (in Chinese)

[4] Achayuthakan P, Suphantharika M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum[J]. **Carbohydrate Polymers**,2008,71(1):9－17.

[5] WANG Bao, WANG Li-jun, LI Dong,et al. Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2009,77(3) :472－481.

[6] Shi X, BeMiller J N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2002,50(1):7－18.

[7] Kaur L, Singh J, Singh H. Starch-cassia gum interactions: A microstructure－rheology study [J]. **Food Chemistry**, 2008,111(1):1－10.

[8] Takao Nagano, Eri Tamaki, Takahiro Funami. Influence of guar gum on granule morphologies and rheological properies of maize starch[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2008,72(1):95－101.

[9] 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.

[10] Wang Yong, Wang Lijun, Li Dong, et al. Effect of flaxseed gum addition on rheological properties of native maize starch [J]. **Journal of Food Engineering**, 2008,89(1):87－92.

[11] 詹晓北，王卫平，朱莉. 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京：中国轻工业出版社，2003.

[12] 顾娟，洪雁，顾正彪. 荞麦淀粉理化性质的研究[J]. 食品与发酵工业，2008,34(4):36－39.
GU Juan, HONG Yan, GU Zheng-biao. Study on physico-chemical properties of buckwheat starch[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2008,34(4):36－39. (in Chinese)

[13] Dirk Eidam, Werner-Michaeel Kulicke, Hamburg. Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids[J]. **starch/stärke**, 1995,47(10):378－384.