

香豆胶与玉米淀粉混合物流变特性的研究

戴丽媛, 付雪侠, 季香青, 杨定宽, 曾 承, 李晓磊*, 李 丹*

(长春大学农产品加工技术吉林省普通高等学校重点实验室, 长春 130022)

摘 要: **目的** 研究不同质量分数的香豆胶对玉米淀粉糊化混合物剪切流变特性与动态黏弹性的影响。**方法** 使用旋转流变仪测定玉米淀粉糊化的混合物剪切流变特性与动态黏弹性, 采用 Herschel-Bulkley 模型对剪切流变数据进行分析。**结果** 香豆胶与玉米淀粉糊化混合物是假塑性流体。随着香豆胶质量分数的增加, 混合物稠度系数 K 显著增加, 下行线流体指数 n 显著降低, 假塑性增强。动态黏弹性测定结果为: 混合物储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 都随香豆胶质量分数增大而增大, 损耗角正切 $\tan\delta < 1$, 说明香豆胶的添加增大了混合物的黏弹性。**结论** 当香豆胶质量分数为 8% 时, 混合物黏性最大, 弹性最小, 混合物具有更好的黏弹性。

关键词: 香豆胶; 玉米淀粉; 糊化; 流变性

Study on rheological properties of fenugreek gum and corn starch mixtures

DAI Li-Yuan, FU Xue-Xia, JI Xiang-Qing, YANG Ding-Kuan, ZENG Cheng, LI Xiao-Lei*, LI Dan*

(Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology at Jilin Provincial University, Educational Department of Jilin Provincial Government, Changchun University, Changchun 130022, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of fenugreek gum with different mass fractions on the shear rheological and dynamic viscoelastic properties of corn starch paste mixtures by rotational rheometer. **Methods** Shear rheological properties and dynamic viscoelasticity of corn starch gelatinized mixtures were measured by rotary rheometer. Herschel-bulkley model was used to analyze the shear rheological data. **Results** The pasting mixture of coumarin and corn starch was a pseudoplastic fluid. As the mass fraction of coumarin gum increased, the consistency coefficient K significantly was increased, the downline fluid index n was decreased significantly, and the pseudoplasticity was enhanced. The dynamic viscoelasticity measurement results showed that the energy storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the mixture were increased and the tangent value of loss $\tan\delta$ was less than 1 with the increase of fenugreek gum mass fractions, indicating that the addition of coumarin gum increased the viscoelasticity of the mixture. **Conclusion** When the mass fraction of coumarin was 8%, the mixture had the highest viscosity and the lowest elasticity, and the mixture had better viscoelasticity.

基金项目: 吉林省发改委计划项目(2020LY700L01)、吉林省科技厅国际交流项目(20190701075GH)、吉林省教育厅科研项目(JJKH20200578KJ)、长春大学人才支持计划项目(2019JBC00L45)

Fund: Plan Project of Jilin Provincial National Development and Reform Commission (2020LY700L01), International Exchange Project of Jilin Provincial Science and Technology Department (20190701075GH), Scientific Research Project of Jilin Provincial Science and Technology Department (JJKH20200578KJ), Talent Support Project of Changchun University (2019JBC00L45)

***通讯作者:** 李晓磊, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。E-mail: xiaolei97@163.com

李丹, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。E-mail: drlidan@sina.com

***Corresponding author:** LI Xiao-Lei, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology at Jilin Provincial University, Educational Department of Jilin Provincial Government, Changchun University, Changchun 130022, Jilin, China. E-mail: xiaolei97@163.com

LI Dan, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology at Jilin Provincial University, Educational Department of Jilin Provincial Government, Changchun University, Changchun 130022, Jilin, China. E-mail: drlidan@sina.com

KEY WORDS: fenugreek gum; corn starch; gelatinization; rheological property

1 引言

香豆, 别名葫芦巴、苦巴、香草等, 是豆科葫芦巴属、一年生草本植物, 广泛分布于地中海东岸、中国的新疆、甘肃、安徽等^[1]。香豆胶(fenugreek gum)来自于香豆种子的胚乳部分, 主要成分为聚糖, 即甘露糖: 半乳糖为 1:1, 占比 60%以上。香豆胶具有补肾壮阳、调节内分泌、促进消化、降血糖、控制血浆胆固醇的作用^[2,3]。香豆胶溶于氢氧化钾、氢氧化钠溶液, 不溶于各种有机溶剂, 极易溶于水, 且稳定性极好, 它作为一种很好的增稠剂、增稳剂, 广泛用于石油压裂、食品、医药等行业^[4]。香豆胶水溶液的粘度相比于瓜尔胶和刺槐豆胶粘度较低, 但是平均粘度较高^[5]。

淀粉是亲水性很强的高分子聚合物, 其分子中含有大量氢键, 使淀粉不溶于冷水^[6]。溶于热水后具有一定黏性、凝胶性和稳定性, 但是黏弹特性较弱。玉米中淀粉含量为 64%~78%, 而且玉米淀粉价格低、资源广、抗剪切力强、不易老化、有可生物降解性^[7], 用于食品、木材、医药等行业^[8,9]。但是其耐水性差、粘度低, 因此食品工业常常将淀粉与非淀粉类亲水性胶体混合, 以提高产品稳定性、黏弹性等。

目前, 国内外报道了关于淀粉与非淀粉类亲水性胶体混合物流变性的研究。例如张雅媛等^[10]考察了黄原胶与玉米淀粉混合物的流变特性, 结果表明随着黄原胶比例的增加, 混合物黏弹性增加, 当黄原胶比例大于 10%, 黏弹性增加不显著。裴晶莹等^[11]研究了刺槐豆胶与玉米淀粉混合物的流变性, 结果为二者混合后具有更高的稠度系数及动态模量。以上实验表明: 亲水胶体是影响淀粉和亲水胶体混合物增稠能力的重要因素, 二者在适当浓度下混合能达到较好的黏弹性, 改善原玉米淀粉的质构及流变性。目前为止, 对于香豆胶与玉米淀粉混合物流变特性的研究报道较少。因此, 本文研究香豆胶与玉米淀粉糊化混合物的流变性, 为更好的在食品工业中应用香豆胶与玉米淀粉混合物及产品品质改良提供依据。

2 材料与方 法

2.1 材料与试剂

香豆胶(河北食化食说原料有限公司); 玉米淀粉(S4126-corn starch, 美国 Sigma 有限公司); 蒸馏水, 实验室制备。

2.2 仪器与设备

AUW120D 型天平(日本岛津有限公司); C-MAG HS7

型磁力搅拌器(德国 IKA 有限公司); Discovery HR3 型旋转流变仪(美国 TA 公司); HX-201 型恒温循环水槽(常州恒隆仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品制备

香豆胶与玉米淀粉总质量为 1 g, 准确称取不同质量分数的香豆胶(分别为 0%、2%、4%、6%、8%)置于平底管中, 分别加 20 mL 蒸馏水配成固液比 5%的混合物, 每个管中各加入一个转子, 密封。置于 100 °C 水浴下以 500 r/min 搅拌 30 min, 使香豆胶与玉米淀粉充分糊化, 然后置于 25 °C 恒温循环水槽中保温 10 min。

2.3.2 流变特性的测定

本实验均采用平板-平板测量系统, 设置平板温度 25 °C, 平板直径 40 mm, 平板间距 500 μm, 使用 2.3.1 制备的淀粉混合物样品进行流变特性的测定。用小勺将上述 25 °C 的混合物样品放在流变仪样品平台上, 下降探头, 用纸擦掉探头外多余的样品, 放上盖板, 在盖板上加蒸馏水以防止混合物水分蒸发。

剪切流变性的测定: 香豆胶与玉米淀粉混合物的剪切速率($\dot{\gamma}$)范围为: 从 0.1 s⁻¹ 增加至 300 s⁻¹ 后, 立即从 300 s⁻¹ 降低至 0.1 s⁻¹, 两曲线之间无等待时间, 每隔 30 s 增加及降低 5 s⁻¹, 测试时间 30 min。采用 Herschel-Bulkley 模型对实验数据进行回归拟合, 研究香豆胶与玉米淀粉混合物不同剪切速率($\dot{\gamma}$)对剪切应力的影响(τ)。Herschel-Bulkley 方程:

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

式中, τ 表示剪切应力, Pa; τ_0 表示屈服应力, Pa; K 表示稠度系数, Pa·s; $\dot{\gamma}$ 表示剪切速率, s⁻¹; n 表示流体指数^[12]。 $n < 1$: 假塑性流体(剪切稀化流体); $n = 1$: 牛顿流体; $n > 1$: 胀流性流体(剪切增稠流体)。

动态黏弹性的测定: 设置应变 1%, 扫描频率 0.1~10 Hz, 测定不同浓度香豆胶与玉米淀粉混合物的储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗角正切($\tan\delta$)随角频率(ω)的变化趋势。

2.4 数据统计

在此实验中, 每个不同质量分数的样品均需做 3 次平行实验, 利用 Excel 软件分析数据, 结果表示为: 平均值±标准偏差; 利用 SPSS 18.0 软件分析数据在 $P < 0.05$ 时的显著性差异, 同一列显著性差异用 a、b、c、d、e 表示。

3 结果与分析

3.1 香豆胶对玉米淀粉剪切流变特性的影响

由图 1 可知, 同一香豆胶质量分数, 上行线均高于

下行线, 这是由于随剪切速率的变化, 混合物内部三维网络结构被破坏与自我恢复能力程度的不同, 使二者之间形成类似于闭合的圆环曲线。作为对照的玉米淀粉糊滞后环面积最大, 表明该淀粉糊具有较弱的结构和剪切稳定性, 其触变性最强; 而加胶后滞后环减小, 意味着混合物仅发生微小的结构变化, 表明香豆胶的添加能促进混合物三维网络结构的形成和提高混合物剪切稳定性^[13]。这是由于混合物受到剪切力时, 分子内部的网络结构彼此之间相互缠绕, 形成更为密集的三维网络结构, 使分子间结构和稳定性加强。

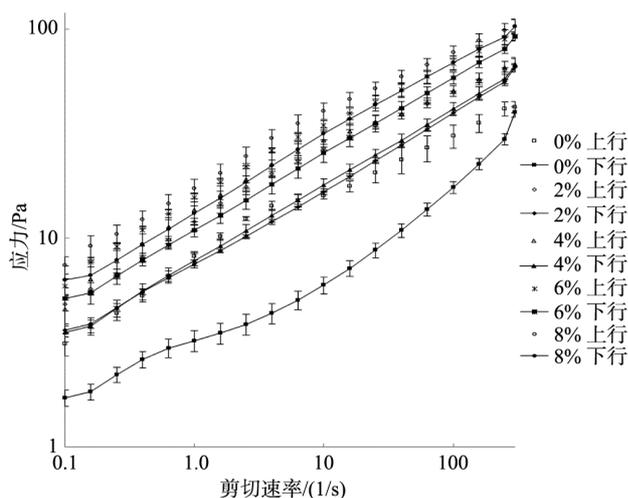


图 1 不同质量分数香豆胶与玉米淀粉混合物剪切流变曲线($n=3$)
Fig.1 Rheological curve of mixture of different mass fractions of fenugreek gum and corn starch ($n=3$)

由表 1 可知, 决定系数 $R^{2[14]} \geq 0.99$, 表明拟合曲线与实测曲线很接近, 拟合混物流变性程度高; 流体指数 $n < 1$, 表明香豆胶与玉米淀粉混合物是假塑性流体^[15]。随香豆胶质量分数增大, 下行线流体指数 n 减小,

说明该混合体系更容易被剪切稀化, 这是因为当混合物受到剪切力时, 相互缠绕的淀粉分子链会趋向于被拉直或分散开, 导致分子链断裂, 更有利于混物流动, 黏度下降越明显, 所以表现出更强的剪切稀化现象。上行线和下行线的稠度系数 K 值均随香豆胶质量分数增大而增大, 表明加胶后均能使流体黏度增大, 流动性降低。这是由于香豆胶水溶性好, 水分子被玉米淀粉和香豆胶包裹着, 使稠度增大。这种结构一旦被破坏, 水分子被释放出来, 就会使稠度降低^[16]。

3.2 香豆胶对玉米淀粉动态黏弹性的影响

贮能模量(G')表示混合物受到剪切力后, 由于混合物形变而储存的能量, 反映混合物形变后恢复的能力, 贮能模量(G')大, 混合物形变后恢复原状能力强, 反映混合物弹性的性质^[17]; 损耗模量(G'')表示混合物在受到剪切力时, 混合物为了抵抗形变阻力而损耗的能量, 损耗模量(G'')大, 混合物抵抗流动的能力强^[18], 反映黏性的性质。损耗角正切($\tan\delta$)是 G'' 与 G' 的比值。

由图 2、图 3 和图 4 可以看出, 随角频率(ω)的增加, 混合物贮能模量(G')和损耗模量(G'')都显著增加, 且同质量浓度的混合物贮能模量(G')均大于损耗模量(G''), 即损耗角正切($\tan\delta$) < 1 , 表明混合物弹性特性大于黏性特性, 这是弱凝胶的性质^[19]。这是由于当角频率低时, 松弛时间较长, 形变缓慢发生, 大部分能量通过黏性流动而损耗。当角频率升高时, 松弛时间减少, 分子链间没有足够的时间移动, 这种网络结构储存能量的能力不断升高, 溶液趋向于弹性体。随着香豆胶质量分数的增大, 损耗角正切($\tan\delta$)也逐渐增大。这可能是由于亲水性香豆胶与溶出的直链淀粉通过范德华力或氢键作用, 形成了比玉米淀粉糊更强的三维网络结构^[20]。当香豆胶质量分数为 8% 时, 低角频率的 $\tan\delta$ 最大, 混合物黏性最大, 弹性最小。当香豆胶质量分数为 8% 时的损耗角正切 $\tan\delta$ 最大, 混合物具有更好的黏弹性。

表 1 香豆胶与玉米淀粉混合物 Herschel-Bulkley 方程拟合参数
Table 1 Fitting parameters of Herschel-Bulkley equation for mixture of corn starch and fenugreek gum

香豆胶质量分数 / %	触变环面积 / (Pa/s)	上行线			下行线		
		流体指数 n	稠度系数 K / (Pa/s)	决定系数 R^2	流体指数 n	稠度系数 K / (Pa/s)	决定系数 R^2
0	2774.33±512.78 ^a	0.25±0.011 ^a	10.26±1.92 ^a	0.993	0.638±0.007 ^a	0.985±0.088 ^a	0.999
2	1848.85±107.35 ^b	0.22±0.018 ^{ab}	20.46±2.45 ^{bd}	0.997	0.379±0.023 ^b	7.609±0.94 ^b	0.999
4	1301.55±62.35 ^{bd}	0.21±0.014 ^b	23.26±2.20 ^{bd}	0.999	0.356±0.018 ^b	8.967±0.87 ^c	0.999
6	1115.35±162.48 ^{bc}	0.26±0.015 ^{bc}	24.04±3.72 ^{bd}	0.999	0.340±0.026 ^c	13.832±2.88 ^d	0.999
8	1072.8±251.49 ^c	0.24±0.011 ^c	29.03±0.95 ^c	0.999	0.300±0.007 ^d	19.534±1.25 ^e	0.999

注: 数据均采用 3 次平行测定, 结果表示为平均值±标准差, 同一列中不同字母 a,b,c,d,e 表示在 $P < 0.05$ 的差异显著性。

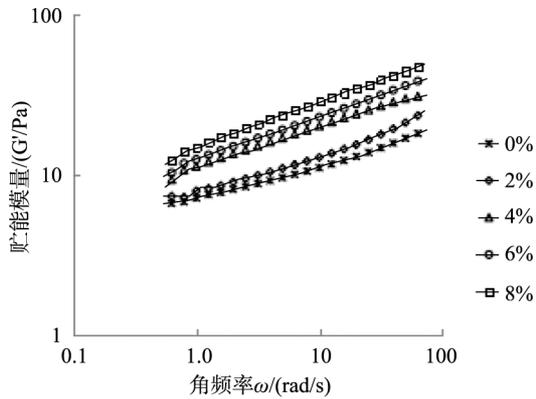


图 2 不同质量分数香豆胶与玉米淀粉混合物贮能模量随角频率变化曲线

Fig.2 Curve of storage modulus of mixtures with different mass fractions of fenugreek gum and corn starch as a function of frequency

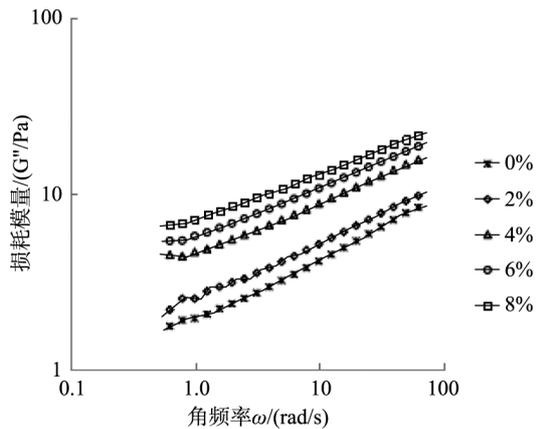


图 3 不同质量分数香豆胶与玉米淀粉混合物损耗模量随角频率变化曲线

Fig.3 Curve of loss modulus of mixtures with different mass fractions of fenugreek gum and corn starch as a function of frequency

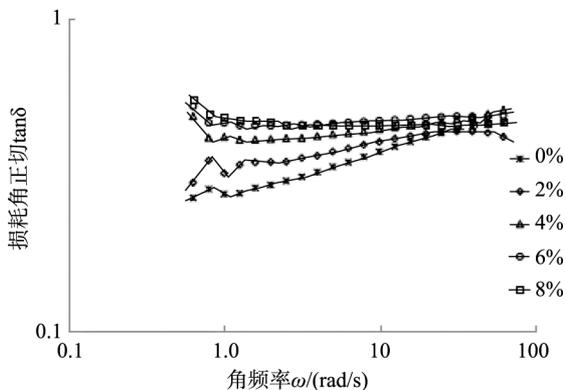


图 4 不同质量分数香豆胶与玉米淀粉混合物损耗角正切随角频率的变化曲线

Fig.4 Curve of loss angle tangent of mixtures with different mass fractions of fenugreek gum and corn starch as a function of frequency

4 结 论

香豆胶质量分数越高,混合物滞后环面积越小,混合物触变性越小,受到剪切力后恢复形变的能力越强。流体指数 $n < 1$,表明混合物是假塑性流体。随香豆胶质量分数增大,流体指数 n 减小,假塑性增强,流体剪切稀化程度增大。与对照玉米淀粉糊相比,随着香豆胶质量分数增大,混合物稠度系数 K 增加,表明添加香豆胶能增强混合物的黏性。损耗角正切($\tan\delta$) < 1 ,此混合物为弱凝胶。随香豆胶质量分数增大,混合物贮能模量(G')和损耗模量(G'')都显著增大,且都高于对照组玉米淀粉糊,并且不同香豆胶质量分数的贮能模量(G')均小于损耗模量(G''),表明香豆胶的添加提高了混合物的黏弹性。当香豆胶质量分数为 8% 时,混合物表现出更好的黏弹性。

参考文献

- [1] 肖建. 香豆胶的提取及衍生化的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2009.
Xiao J. Extraction and derivatization of fenugreek gum [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2009.
- [2] 邓宇明. 香豆胶开发及应用[J]. 肉类工业, 2013, (3): 36–37.
Deng YM. Development and application of fenugreek gum [J]. Meat Ind, 2013, (3): 36–37.
- [3] Campo VL, Kawano DF, Silva JDBD. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis—a review [J]. Carbohydr Polym, 2009, 77(2): 167–180.
- [4] 孙庆杰, 李伟, 丁霄霖. 香豆胶流变性的研究[J]. 食品科学, 1998, 19(12): 18–20.
Sun QJ, Li W, Ding XL. Study on the fluidity of xiangdou gum [J]. Food Sci, 1998, 19(12): 18–20.
- [5] Salarbashi D, Bazeli J, Fahmideh-Rad E. Fenugreek seed gum: Biological properties, chemical modifications, and structural analysis—A review [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 138: 386–393.
- [6] 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 B. Study on the effect of xanthan gum and guar gum on the characteristics of wheat starch [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [7] 李浩, 张浩, 赵城彬. 纤维素和聚葡萄糖对玉米淀粉凝胶糊化及流变特性的影响[J]. 食品工业, 2018, 39(263): 65–70.
Li H, Zhang H, Zhao CB. Effects of cellulose and polydextrose on gelatinization and rheological properties of corn starch gel [J]. Food Ind, 2018, 39(263): 65–70.
- [8] 张伏, 付三玲, 佟金, 等. 玉米淀粉糊的流变学特性分析[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 294–297.
Zhang F, Fu SL, Tong J, et al. Rheological properties of maize starch pastes [J]. Transact Chin Soc Agric Eng, 2008, 24(9): 294–297.
- [9] 聂亚楠, 田孝才, 吴凯, 等. 玉米淀粉胶粘剂的增强及耐水改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(11): 15–18.
Nie YN, Tian XC, Wu K, et al. Study on modified corn starch adhesive in reinforcing and water-resistance [J]. China Adhes, 2012, 21(11): 15–18.
- [10] 张雅媛, 洪雁, 顾正彪. 玉米淀粉与黄原胶复配体系流变和凝胶特性

- 分析[J]. 农业工程学报, 2016, 27(9): 357–362.
- Zhang YY, Hong Y, Gu ZB. Rheological and gel properties of corn starch and xanthan compound system [J]. *Transact Chin Soc Agric Eng*, 2016, 27(9): 357–362.
- [11] 裴晶莹, 赵佳慧, 李晓磊. 刺槐豆胶与玉米淀粉混合物流变特性分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(1): 11–14.
- Pei JY, Zhao JH, Li XL. Analysis on the mixed logistics denaturation of robinia bean gum and corn starch [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(1): 11–14.
- [12] Wang B, Wang LJ, Li D, *et al*. Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose [J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 472–481.
- [13] 蔡旭冉, 顾正彪, 洪雁. 瓜尔胶和黄原胶对马铃薯淀粉及其变性淀粉糊化和流变性质的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(17): 22–26.
- Cai XR, Gu ZB, Hong Y. Effect of guar gum and xanthan gum on Gelatinization and rheological properties of potato starch and its modified starch [J]. *Food Sci*, 2011, 32(17): 22–26.
- [14] Cai XR, Gu ZB, Hong Y. Effect of guar gum and xanthan gum on gelatinization and rheological properties of potato starch and its modified starch [J]. *Food Sci*, 2011, 32(17): 22–26.
- [15] 黄来发. 食品增稠剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- Huang LF. *Food thickener* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007.
- [16] 柴春祥. 黄原胶对马铃薯淀粉糊流变特性的影响[J]. 食品工业科技, 2007, 28(8): 115–117.
- Chai CX. The effect of xanthan gum on the rheological properties of potato starch paste [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2007, 28(8): 115–117.
- [17] Yuvaret V, Piyada A, Manop S. Gelatinization and rheological properties of rice/xanthan mixtures [J]. *Food Chem*, 2008, 111(1): 106–114.
- [18] 董贝贝, 黄峻榕. 八种淀粉糊化和流变特性及其与凝胶特性的关系[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- Dong BB, Huang JR. Pasting, rheological properties and the relationship with gel properties of eight kinds of starch [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2017.
- [19] 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 J, Hong Y, Gu ZB. Studies on the physical and chemical properties of buckwheat starch [J]. *Food Ferment Ind*, 2008, 34(4): 36–39.
- [20] 龙明秀, 吴凤玉, 田竹希, 等. 魔芋胶对甘薯淀粉流变学特性及粉条品质的影响[J]. 现代食品科技, 2018, 34(12): 26–33.
- Long MX, Wu FY, Tian ZX, *et al*. Effect of konjac gum on rheological properties of sweet potato starch and qualities of starch noodles [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2018, 34(12): 26–33.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



戴丽媛, 硕士研究生, 主要研究方向为功能食品。

E-mail: 1421200560@qq.com

李晓磊, 教授, 博士, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: xiaolei97@163.com

李 丹, 教授, 博士, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: drlidan@sina.com