

可食用多糖对米粉/玉米淀粉混合体系 流变和凝胶性能的影响研究

张 良, 曹 燕, 钱建亚*

(扬州大学 食品科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要: 运用流变测试、质构测试及小角 X 射线散射技术研究魔芋粉和羟丙基甲基纤维素(HPMC)对米粉/玉米淀粉体系流变及凝胶性能和结构的影响。结果表明,在低浓度(40g/kg)体系中,含有1% HPMC的凝胶强度降低,含有3% HPMC、3%魔芋粉和5%魔芋粉的凝胶强度增加,3%魔芋粉的影响最大,5%魔芋粉的影响次之,3% HPMC的影响最小。在较高浓度(90g/kg)体系中,5%的魔芋粉促进体系回生,3%的魔芋粉提高了凝胶的弹性,1% HPMC和5%的魔芋粉提高了凝胶的弹性和咀嚼性,加入1% HPMC和5%魔芋粉使凝胶强度增加,含有5%的魔芋粉的凝胶强度更高。

关键词: 米粉; 玉米淀粉; 魔芋粉; 羟丙基甲基纤维素(HPMC); 流变性; 凝胶质构

中图分类号: TS 972.131

文献标识码: A

文章编号: 2095-8730(2017)03-0045-05

米线因鲜爽可口而受到人们的喜爱。早籼米直链淀粉含量高,更适合作为米线的加工原料。米线依靠大米淀粉糊化后回生来实现其质构性质^[1],因此米线的生产过程主要涉及大米淀粉的凝胶化过程,其品质也与体系的凝胶性能相关。

由于在生产过程中,纯米易造成米线断条或质构特性(弹性和咀嚼性等)不佳等问题,因此通常将玉米淀粉或马铃薯淀粉与早籼米按一定比例混合以改善米线的加工性能和食用品质^[2]。为了获得更好性能的米线制品,工业生产中也会添加食品添加剂来改善米线性能^[3-5]。

魔芋粉的主要成分葡甘露聚糖是自然界中相对分子质量最大、黏度最高的膳食纤维,它由甘露糖和半乳糖残基以3:2的比例所组成,常常被作为增稠剂、胶凝剂或乳化剂添加到食品体系中^[6]。羟丙基甲基纤维素(HPMC)也是一种膳食纤维,可作为增稠剂和乳化剂等在所有类别食品中适量使用^[7-8]。

本文拟研究魔芋葡甘露聚糖和 HPMC 两种多糖对米粉/淀粉体系流变性、凝胶性能及凝胶结

构的影响,初步建立结构和性能的联系。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米淀粉(一级): 辽宁益海嘉里地尔乐斯淀粉科技有限公司; 早籼米: 宿迁市三毛绿色粮油有限公司; 羟丙基甲基纤维素(E15): 湖州展望药业有限公司(2%溶液粘度: 15mPa·s, pH6.0, 甲基干基含量29%, 羟丙氧基干基含量8.4%); 魔芋纯化粉(YZ-CH-20): 湖北一致魔芋生物科技有限公司(葡甘露聚糖干基含量≥80%; 粘度≥20000mPa·s; 透明度≥50%; 水分≤10%; 灰分≤3.0%; pH5.0~7.0)。

1.2 主要仪器与设备

Kinexus pro 流变仪: 英国马尔文仪器有限公司; TMS-Pro 质构仪: 美国 FTC 公司; NanoSTAR 小角 X 射线散射仪: 德国布鲁克光谱仪器公司。

1.3 混合体系的制备

将两种多糖分别溶于去离子水中,加入淀粉、米粉搅拌均匀,分别配置成质量浓度($w_{(淀粉+米粉)}$) /

收稿日期: 2017-07-07 * 通讯作者

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20160467); 宿迁市产业发展引导资金(科技创新专项——农业科技支撑)项目(L201501); 扬州市自然科学基金项目(YZ2016105)

作者简介: 张 良(1989-),女,河南南阳人,扬州大学食品科学与工程学院讲师,博士,从事食品科学与工程研究;

钱建亚(1964-),男,江苏泰州人,扬州大学食品科学与工程学院教授,博士,博导,从事食品科学与工程研究。

$w_{总}$) 为 40g/kg 和 90g/kg 的混合液。其中,玉米淀粉与米粉混合比例为 6:4 (w/w),多糖 HPMC 的添加量分别为 0%、1%、3% 和 5% ($w_{(HPMC)} / w_{(淀粉+米粉)}$),魔芋粉的添加量分别为 3‰和 5‰ ($w_{(魔芋粉)} / w_{(淀粉+米粉)}$)。将混合液置于集热式恒温加热磁力搅拌器上糊化 40min,转子转速设置为 100r/min,温度设置为 99℃。

40g/kg 浓度的样品待糊化完成后,迅速冷却至室温,进行流变学测试。90g/kg 的样品待糊化完成后,迅速倒在 60mm×15mm 培养皿中室温下放置 15min 后转移至冰箱冷藏室,在 4℃ 下老化 20 小时后进行质构特性测试,每个样品平行测定 3 次求平均值。

将混合 0% HPMC 记为 0,混合 1% HPMC 记为 H1,混合 3% HPMC 记为 H3,混合 3‰魔芋粉记为 M3,混合 5‰魔芋粉记为 M5。

1.4 流变测试

流变学测试包括应变扫描、频率扫描、温度扫描和剪切速率扫描测试。测试条件如下:应变扫描测试:温度为 25℃,间隙为 1.00mm,应变范围为 0.1%~100%,频率为 1Hz。频率扫描测试:温度为 25℃,间隙为 1.00mm,剪切应力为 1%,频率范围为 0.01Hz~10Hz。温度扫描测试:温度范围为 25℃~85℃,升温速率为 3℃/min,间隙为 1.00mm,应变为 1%,频率为 1Hz(温度扫描测试在加样后需在淀粉糊外侧涂一层薄层硅油,防止测试过程中水分的挥发)。剪切速率扫描测试:温度为 25℃,间隙为 1.00mm,剪切速率范围为 0.001s⁻¹~100s⁻¹,应变为 1%。

1.5 质构测试

运用质构仪(TMS-Pro,USA)进行凝胶性能测试,所用的力量感应元为 FX-25,所用的探头为直径 6mm 的平底圆柱探头 P/6。测试条件:测试速率为 120mm/min;形变量为 50%。

1.6 小角 X 射线散射测试

对 90g/kg 浓度的凝胶样品运用 NanoSTAR (Bruker-AXS, Germany) 的小角 X 射线测试,样品加在固体样品架上进行测试,测试时间 15min。

2 结果与讨论

2.1 流变性

图 1 显示了两种多糖对混合体系的应变曲线的影响。由图 1 可以看出,未添加多糖的体系在

应变 0.1%~8% 范围内,样品处在线性粘弹区,储存模量 G' 与损耗模量 G'' 相当稳定且储存模量 G' 大于损耗模量 G'' ,表明此时体系弹性行为优于粘性行为,混合体系保持粘弹性类固体状态;当应变大于 8% 时,储存模量开始明显下降,进入屈服区,当应变大于 50% 时, G' 低于损耗模量 G'' ,使得弹性成分不占主导地位,凝胶结构遭到破坏,混合体系呈粘弹性流体特性。加入 1% HPMC 的样品在应变为 1% 处就发生明显下降,当应变大于 8% 时,凝胶体系被破坏,混合体系呈粘弹性流体特性。加入 3% HPMC 和 5‰魔芋粉的样品在应变小于 12% 时处于线性粘弹区,在 12%~50% 期间进入屈服区,大于 50% 时凝胶完全被破坏。加入 3‰魔芋粉的样品在应变小于 16% 时处于线性粘弹区,在 16%~60% 期间进入屈服区,大于 50% 时凝胶完全被破坏。可以看出含 1% HPMC 的凝胶样品抵抗应变的能力减弱,含有 3% HPMC、3‰魔芋粉和 5‰魔芋粉的凝胶样品抵抗应力应变的能力增强,其中含有 3‰魔芋粉的样品抵抗应变的能力最强。

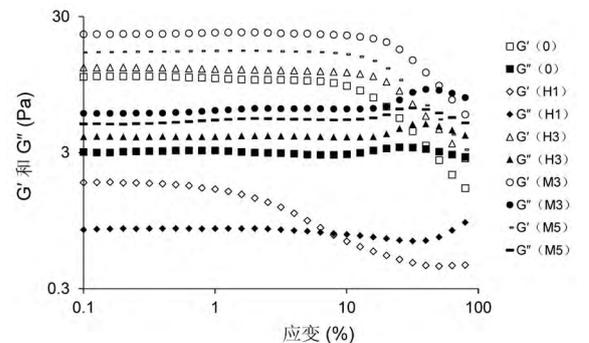


图 1 两种多糖对混合体系的应变曲线的影响

另外,应变扫描曲线线性粘弹区内的储存模量 G' 可以看做是凝胶强度值。加入 1% HPMC 的储存模量 G' 下降显著,而混合 3% HPMC 的储存模量 G' 略有提高,混合 3‰魔芋粉的储存模量 G' 提高程度最高,混合 5‰魔芋粉的储存模量 G' 稍有提高,表明加 1% HPMC 的凝胶强度降低,3% HPMC、3‰魔芋粉和 5‰魔芋粉的凝胶强度升高,其中 3‰魔芋粉的协同效果最显著,5‰魔芋粉次之,3% HPMC 较弱。

淀粉/米粉混合体系的模量主要是由大米淀粉和玉米淀粉中的直链淀粉凝胶网络决定的^[9]。与原混合样品相比,含有 1% HPMC 的样品模量显著降低,而含有 3% HPMC 的样品模量增加,这

可能是由于在这个浓度下,少量的 HPMC 多糖可以阻碍混合体系中的直链淀粉相互结合形成凝胶网络,而较多的 HPMC 可以产生一定的水合作用,吸收一定量的水分,从而起到使混合体系增浓的作用,增加体系的模量。加入 3‰魔芋粉的样品的模量和凝胶强度高于 5‰魔芋粉的样品,可能是由于魔芋粉与混合体系中的淀粉可形成共凝胶,其中 3‰魔芋粉与淀粉体系的共凝胶协同效果最优。

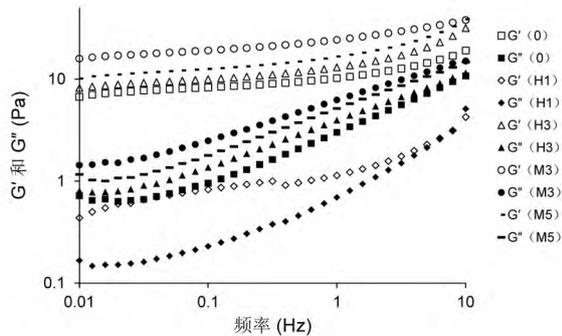


图2 两种多糖对混合体系的频率扫描曲线的影响

由图2可以看出,在频率扫描范围内,三种体系的 G' 和 G'' 都随着频率的增大而增大,频率是时间的倒数,随着频率的增加即作用于分子链段上的力的时间缩短,导致分子链不能足够的时间恢复或者沿着力的方向顺延,从而使 G' 和 G'' 增加;体系中的 G' 始终大于 G'' ,即体系当中存在分子链的交联作用,即样品交联形成凝胶^[10]。1% HPMC 使模量减小,3% HPMC、3‰魔芋粉和 5‰魔芋粉对体系模量都有提升效果,其中 3‰魔芋粉的添加使模量升高程度最大。

前人的研究表明,也可通过模量和频率的关系 $\ln G'' - \ln f$ 或 $\ln G' - \ln f$ 的曲线斜率来判断体系类固体行为的显著程度^[11]。 $\ln G'' - \ln f$ 或 $\ln G' - \ln f$ 的曲线斜率越低(越接近 0),体系类固体行为越显著; $\ln G'' - \ln f$ 或 $\ln G' - \ln f$ 的曲线斜率越高,体系类固体行为越不显著^[11]。由图中可以看出不同体系中 $\ln G' - \ln f$ 的斜率变化不明显,而 $\ln G'' - \ln f$ 的曲线斜率却有一定变化。添加 1% HPMC 的样品 $\ln G'' - \ln f$ 的曲线斜率增加,而添加 3% HPMC、3‰魔芋粉及 5‰魔芋粉的样品的曲线斜率都有所降低,其中 3‰魔芋粉曲线斜率最低,5‰魔芋粉次之,3% HPMC 斜率最高,表明 1% HPMC 的样品的类固体行为降低,3‰魔芋粉、5‰魔芋粉及 3% HPMC 的类固体行为增强,即凝胶

强度增强,这与应变扫描曲线结果相符。

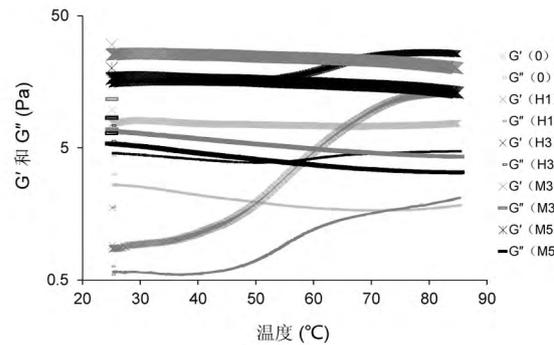


图3 两种多糖对混合体系的温度扫描测试曲线的影响

图3显示了含有不同多糖的样品在温度扫描过程中储存模量 G' 和损耗模量 G'' 与温度变化的关系。在测试温度范围内,所有样品的储存模量 G' 大于损耗模量 G'' ,表明样品在所有温度下都呈现出类固体特性。不含多糖的原混合体系样品的储存模量随温度升高而降低,主要是由于高温稀释作用^[7]。含有魔芋粉的样品的模量比原体系高,但随温度变化与原混合体系一致。而 HPMC 对体系的影响不同,含有 1% 和 3% HPMC 样品的储存模量和损耗模量随温度的升高而显著变化,当温度高于 45℃ 左右时快速大幅上升,75℃ 左右平稳。可以解释为体系中含有的 HPMC 为热凝胶,其在升温过程中可发生溶胶-凝胶转变,首先,体系吸收热能,用来破坏样品疏水性聚集簇外层及羟丙基基团外层的水层,接下来疏水性基团的相互作用形成三维网状凝胶结构^[12,13]。可见低温下体系中以淀粉主导的冷凝胶为主,而高温下体系中以 HPMC 主导的热凝胶为主,这与我们之前研究的羟丙基淀粉/羟丙基甲基纤维素凝胶体系相符。

2.2 质构性质

表1显示的是两种多糖对混合体系的质构特性的影响。硬度是指第一次压缩时的最大峰值。弹性是指样品经探头第一次下压后形状复原的水平。胶粘性适用于表示半固态样品的粘性。咀嚼性适用于表示半固态样品的特征,数值上为胶粘性和弹性的乘积。淀粉体系凝胶回生程度可以通过质构参数的变化来反映。回生程度可以通过硬度变化来反映。在单独淀粉凝胶的回生过程中,凝胶体系会表现出硬度升高的趋势^[14]。

通过对比硬度变化,可以得出含有 1%

HPMC的体系回生与原混合体系相比变化不明显,而含有3% HPMC的体系回生程度降低,可能是由于较多 HPMC与混合体系存在一定的相分离现象,不利于增强体系凝胶结构。添加魔芋粉引起了混合体系凝胶硬度的升高。随着加入的魔芋粉含量增大,硬度呈增大趋势,魔芋粉是大分子的线性胶体,具有独特的冷凝胶性能。其加入可能与淀粉体系形成了共凝胶,因此促进了体系的凝胶硬度的增加。

表1 两种多糖对混合体系质构特性的影响

样品	硬度/N	弹性/mm	咀嚼性/mJ
混合-0% HPMC	1.77 ± 0.07	4.25 ± 0.22	2.64 ± 0.07
混合-1% HPMC	1.69 ± 0.08	4.67 ± 0.12	2.87 ± 0.20
混合-3% HPMC	1.20 ± 0.02	4.36 ± 0.18	1.66 ± 0.09
混合-3%魔芋粉	1.73 ± 0.05	4.84 ± 0.22	2.53 ± 0.19
混合-5%魔芋粉	1.98 ± 0.05	5.28 ± 0.11	3.33 ± 0.16

弹性和咀嚼性主要反映了混合体系的感官品质。咀嚼性值反映咀嚼食品所需的能量,弹性值越高,咀嚼性值越高,感官品质越好。从表中结果来看,对 HPMC 来讲,1%的 HPMC 对弹性值的提高效果最好,随着 HPMC 量的增加,弹性值有变小趋势。1%的 HPMC 的添加量对咀嚼性值的增大效果较明显,随着 HPMC 添加量的增多,咀嚼性值出现了明显的减小。添加3%和5%的魔芋粉使弹性值有了明显的增大,其中5%的魔芋粉效果更好。添加3%的魔芋粉对咀嚼性值的改善效果不明显,5%的添加量使咀嚼性值增大。

综合质构特性指标而言,添加多糖为 HPMC 时,1%效果最好;添加多糖为魔芋粉时,5%效果最好。因此,对这两种样品及原混合样品进行了小角 X 射线散射测试以进一步研究其凝胶结构。

2.3 凝胶结构

由图4可知,曲线无明显散射峰,故样品无长程有序结构。加入1% HPMC 和5%魔芋粉的散射强度均高于原混合样品,其形成的凝胶结构较强,体系电子云密度差(胶体网络构架与水分填充物的电子云密度差)也越大,散射强度越大。含有5%的魔芋粉的散射强度最高,也说明其凝胶强度越强。这与质构测试结果一致。

2.4 稀浓凝胶体系的对比

对于90 g/kg的浓体系,1% HPMC 及5%魔芋粉的效果最佳;对于40 g/kg的稀体系,3%

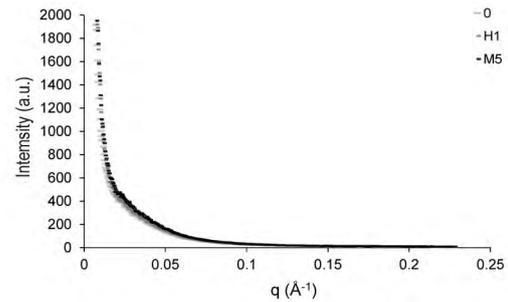


图4 两种多糖对混合体系小角 X 射线曲线的影响

HPMC 和3%魔芋粉的效果最佳。两种多糖分属不同的凝胶类型,热凝胶 HPMC 在低温下对体系的辅助作用主要是水合作用对体系的增浓,从而提高体系的凝胶强度,对于低浓度的体系来说,需要更多的 HPMC 来增浓,而对于高浓度的混合体系来说少量的 HPMC 即可达到最佳效果;对于冷凝胶魔芋粉来说,体系中淀粉和魔芋粉以共凝胶存在,稀浓度体系可能少量魔芋粉更利于达到更好的协同作用,体系形貌更均一稳定(稀体系容易相分离),而对于高浓度体系,可能较多的魔芋粉可以达到更好的协同效果。

3 结论

在低浓度(40 g/kg)凝胶体系中,含有1% HPMC 的凝胶样品抵抗应变的能力减弱,含有3% HPMC,3%魔芋粉和5%魔芋粉的凝胶样品抵抗应力应变的能力增强。1% HPMC 的凝胶强度降低,3% HPMC,3%魔芋粉和5%魔芋粉的凝胶强度升高,其中3%魔芋粉升高程度最大,5%魔芋粉次之,3% HPMC 升高程度最小。

在较高浓度(90 g/kg)混合凝胶体系中,1%的 HPMC 对硬度影响不明显,但提高了体系的弹性和咀嚼性,说明这个含量的 HPMC 提高了体系的感官品质。3%的魔芋粉对混合体系的硬度影响不明显,但提高了体系的弹性,含有5%魔芋粉样品的硬度、弹性和咀嚼性最高,说明5%魔芋粉对体系凝胶性能和感官品质的改善作用最强。加入1% HPMC 和5%魔芋粉的散射强度均高于原混合样品,说明其形成的凝胶结构较强,其中含有5%的魔芋粉的凝胶的强度最高。

参考文献:

- [1] 唐联坤. 淀粉糊化、老化特性与食品加工[J]. 陕西粮油科技, 1996, 21(3): 26-29.

- [2] 韩文凤, 邱拨, 张琳, 等. 加工工艺对米粉凝胶品质影响的研究[J]. 粮食加工, 2009(1): 23-30.
- [3] Techawipharat J, Suphantharika 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(3): 417-426.
- [4] Kim C, Yoo B. Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75(1): 120-128.
- [5] 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): 1-13.
- [6] 张盼盼, 付靖超, 王玉娟, 等. 刺槐豆胶与魔芋胶对玉米淀粉糊化特性影响的研究[J]. 农业科学, 2016, 36(1): 15-16.
- [7] Chen H H. Rheological properties of HPMC enhanced Surimi analyzed by small- and large-strain tests: I. The effect of concentration and temperature on HPMC flow properties [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(7): 1201-1208.
- [8] Chen H H, Huang C Y. Rheological properties of HPMC enhanced surimi analyzed by small- and large-strain tests - II: effect of water content and ingredients [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(2): 313-322.
- [9] Ortega-Ojeda F E, Larsson H, Eliasson A C. Gel formation in mixtures of amylose and high amylopectin potato starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(1): 55-66.
- [10] 蒋明峰. 魔芋葡甘聚糖-可得然胶流变学特性的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2016.
- [11] Matsumoto T, Kawai M, Masudat T. Viscoelastic and SAXS investigation of fractal structure near the gel point in alginate aqueous systems [J]. Macromolecules, 1992, 25(20): 5430-5433.
- [12] Liu S Q, Joshi S C, Lam Y C, et al. Thermoreversible gelation of hydroxypropylmethylcellulose in simulated body fluids [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(1): 133-143.
- [13] Dhillon S, Seetharaman S. Rheology and texture of starch gels containing iodine [J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(3): 374-379.
- [14] Karim A A, Norziah M H, Seow C C. Methods for the study of starch retrogradation [J]. Food Chemistry, 2000, 71(1): 9-36.

Effect of edible polysaccharides on rheological and gel properties of rice flour/corn starch system

ZHANG Liang, CAO Yan, QIAN Jianya

(School of Food Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225127, China)

Abstract: The effects of konjac glucomannan (KGM) and hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) on the rheological, gel structures and properties of rice flour/corn starch system were studied by rheometer, texture analyzer and small angle X-ray scattering (SAXS). For dispersion of 40g/kg concentration, 1% HPMC decreased the strength of blending gel, while 3% HPMC, 3‰ and 5‰ KGM showed great improvement for the gel strength, among which, the improvement effect of 3‰ KGM was the largest, followed by 3‰ KGM, 3% HPMC was the smallest. All samples showed pseudoplastic properties. For solutions of 90 g/kg concentration, when KGM content was 5‰, retrogradation of this system was promoted. The addition of 3‰ KGM increased the elasticity of blending system, while 1% HPMC and 5‰ KGM increased the elasticity and chewiness of blending system. 1% HPMC and 5‰ KGM can increase the strength of gel structure and samples with 5‰ KGM showed the largest gel strength.

Key words: rice flour; corn starch; konjac glucomannan (KGM); hydroxypropyl methylcellulose (HPMC); rheological properties; gel texture

(责任编辑: 赵 勇)