

亲水胶体对淀粉理化性质影响的研究进展

刘星星^{1,2}, 叶晓汀², 姚天鸣¹, 姚世佳¹, 杨 凤¹, 隋中泉¹

(1. 上海交通大学 农业与生物学院 食品科学与工程系, 上海 200240;

2. 上海城市超市有限公司, 上海 200242)

摘要:亲水胶体在食品中的添加与应用,有助于提升食品品质、降低生产成本以及延长保存时间等。大量研究表明,亲水胶体对淀粉理化性质的影响存在一定的差异性。综述了亲水胶体对淀粉理化性质的影响和相关机理的研究进展,为应用于各种食品提供理论基础。

关键词:淀粉;亲水胶体;影响因素;机理;综述

中图分类号:TS 231 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)02-0022-04

Research progress in effects of hydrocolloid on the physicochemical properties of starch

LIU Xing-xing^{1,2}, YE Xiao-ting², YAO Tian-ming¹, YAO Shi-jia¹, YANG Fen¹, SUI Zhong-quan¹

(1. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240;

2. Shanghai City Shop Co., Ltd., Shanghai 200242)

Abstract: Addition of hydrocolloid improved the quality of food, reduced the cost and extended the shelf-life. Numerous studies showed that the effect of hydrocolloid on the physicochemical properties of starch varied with its own properties. The effects of factors on the physicochemical properties of starch and the research progress in the related mechanisms were investigated, which laid a theoretical foundation for the application of food additives in food industry.

Key words: starch; hydrocolloid; factors; mechanism; review

淀粉是一种被广泛应用于各类食品中的可再生天然葡萄糖高聚体。然而在实际食品生产过程中,天然淀粉由于自身性质的缺陷无法完全满足实际生产需求。目前,工业生产中通过物理、化学、酶等方法将天然淀粉转变成变性淀粉,以改善淀粉功能性质,扩大应用范围。从上世纪五十年代开始,研究人员尝试通过天然亲水胶体和淀粉混用来改善淀粉的功能特性^[1]。目前,该方法通常使用在水分含量比较高的食品中,克服天然淀粉在加工过程中的不足。亲水胶体是一种从植物或微生物中提取的纯天然可食用胶体,安全性高。

本文综述亲水胶体对淀粉理化性质影响的研究进展,为亲水胶体添加到淀粉产品中的实际生产提供技术支持。

1 亲水胶体对淀粉理化性质的影响

亲水胶体一般是指有多个亲水基团,并能形成均一溶液的大分子物质。常用的亲水胶体包括:瓜

尔胶、黄原胶、海藻酸钠等。亲水胶体由于其化学结构、电荷离子、形状、刚性、浓度、相对分子质量等性质的差异会对淀粉的理化性质产生不同的影响。

1.1 亲水胶体对淀粉糊化特性的影响

淀粉糊化是指将淀粉浆置于热水中加热,当温度高于糊化温度时,淀粉颗粒会在无定形区域膨胀,破坏氢键,吸收并利用周围环境中的水分子。随着淀粉颗粒的不断膨胀,淀粉聚合物浸出越来越容易,最终形成一个由连续相组成的具有粘弹性的淀粉凝胶^[2]。糊化特性是淀粉最重要的性质之一,它决定了产品的加热条件和加热后呈现的状态。

Ferrero等^[3]发现亲水胶体的加入会导致糊化特性参数的上升,其中对最终糊化温度(T_c)与相变温度(T_p)影响最明显。Torres等^[4]报道了亲水胶体的加入会延迟淀粉的糊化过程,糊化焓升高,使淀粉更难糊化。随着亲水胶体添加比例增加,淀粉的糊化温度显著上升^[5]。但周子丹等^[6]研究发现四种亲水胶体对糊化特性的影响效果不尽相同。赵阳^[2]等研究发现亲水胶体能延迟中低直链淀粉含量淀粉的糊化过程,但促进了高直链淀粉的糊化过程。

收稿日期:2014-10-08

基金项目:国家自然科学基金(31301419)

作者简介:刘星星,1989年出生,女,硕士研究生。

通讯作者:隋中泉,1981年出生,女,副教授,博士。

1.2 亲水胶体对淀粉黏度的影响

糊化形成的淀粉凝胶在外力作用下分子间产生相互移动,从而产生摩擦力。黏度被用来描述摩擦力的大小,表明体系的黏稠程度。黏度是淀粉的基本性质之一,它决定产品的口感、质构和生产条件。

当淀粉所占比例较小时,增加连续相中亲水胶体的浓度能提升体系的表现黏度^[7]、峰值粘度和最终黏度^[8]。随着胶体浓度的增加,到达黏度峰值的时间,最终黏度值都会增加,而崩解值(breakdown)下降^[9]。

Techawipharat 等^[10]发现几种角叉菜胶所达到的峰值和最终黏度的顺序为L-型>I-型>K-型。随着瓜尔胶的平均分子量的增加,淀粉初始黏度、黏度峰值上升^[8]。Symons 等^[11]报道较低质量分数(1%)的亲水胶体可以增加黏度和颗粒崩解值,但是较高质量分数(5%)的亲水胶体则会降低体系的黏度。亲水胶体的类型、分子量和浓度的不同会对体系的黏度产生不同影响。

1.3 亲水胶体对淀粉膨胀度和淀粉浸出率的影响

淀粉颗粒膨胀是在高温下淀粉颗粒吸收可利用的自由水后体积增大,内部结构变松散的过程。淀粉浸出是指在颗粒膨胀过程中淀粉分子从颗粒中分离并溶解到连续相体系中的现象。淀粉颗粒膨胀度(swelling power)和淀粉浸出率(leaching out)是淀粉颗粒间相互作用的结果,对淀粉的糊化特性、交联作用、黏度和强度等都至关重要。

Funami 等^[8]报道添加高分子量的半乳甘露聚糖能增加淀粉颗粒膨胀度。然而 Tester 等^[12]却发现亲水胶体可能会抑制颗粒的膨胀。Shi X 等^[13]进一步论证是亲水胶体与淀粉之间的作用力降低了颗粒膨胀度,蔡旭冉等^[14]也得出了相似的结论。

Funami 等^[15]发现瓜尔胶能降低直链淀粉从玉米淀粉中的浸出率,对于分子量较大的玉米淀粉效果更显著。然而黄原胶在低于80℃的温度下,能增加直链淀粉从小麦淀粉中浸出率,但是在更高的温度时会降低^[16]。可能是因为除了颗粒膨胀度之外,亲水胶体对淀粉浸出率的影响还与温度有关。

1.4 亲水胶体对淀粉回生、冻融稳定性以及持水率的影响

回生(老化)是淀粉凝胶冷却结晶的过程^[17],回生导致直链淀粉分子析出,并相互结合形成晶体。在时间较长的回生过程(一般为七天之后)中,支链淀粉也会发生重结晶^[18]。回生影响产品储存过程中的质构性质和冻融稳定性。

在小麦淀粉凝胶中,水溶性戊聚糖会降低支链淀粉的回生率,同时水不溶性戊聚糖会降低直链淀粉和支链淀粉的回生率^[19]。Chantaro 等^[20]发现甘蔗糖—木薯淀粉凝胶的回生率随着黄原胶浓度的增加而显

著降低。然而,Gudmundsson 等^[21]报道淀粉聚合物加入亲水胶体后,其结晶度上升,更易回生。赵阳^[2]等发现亲水胶体降低了高直链含量淀粉的回生率,但提高了中低直链含量淀粉的回生率。由此可见,亲水胶体对不同种类淀粉回生率的影响存在差异性。

通过回生周期的变化可以发现亲水胶体有利于提高淀粉的冻融稳定性^[5,22]。亲水胶体能结合体系中的自由水^[23],降低淀粉在长期存储中的脱水收缩作用并增强淀粉持水能力^[24]。回生、冻融稳定性以及持水率都与淀粉的稳定性有关^[25]。

1.5 亲水胶体对淀粉质地的影响

淀粉的质地是其压缩性、黏合性、咀嚼性和强度(刚性)的综合表现,与淀粉的质构有关,影响产品食用时的咀嚼感受。

黄芥末胶、k-型角叉菜胶等亲水胶体的存在增加了淀粉的压缩性、黏合性和咀嚼性^[24,26]。与瓜尔胶相比,黄原胶更能提升淀粉的刚性并减少滞后环面积^[14]。因此在食品生产中,应根据产品的不同质地要求添加不同种类亲水胶体。

2 亲水胶体影响淀粉理化性质的机理

亲水胶体和淀粉形成的是一个由分散相和连续相组成的体系。在连续相中存在膨胀颗粒与崩解颗粒之间的相互作用。在连续相和分散相中存在淀粉分子和亲水胶体分子间的相互作用。这两类相互作用的表现形式不同,共同影响了淀粉的理化性质,详见表1。

2.1 淀粉颗粒间的相互摩擦作用

淀粉的理化性质主要是淀粉颗粒间相互作用的结果。Crossland 等^[28]首先提出黏度的增加是由于添加了亲水胶体后,淀粉颗粒在吸水膨胀的同时会发生形变。形变的膨胀颗粒之间产生更多的相互移动,相互移动导致了摩擦力的产生^[29]。颗粒间更多的相互摩擦作用使体系更粘稠,流动性变差,从而使体系黏度上升。

2.2 淀粉颗粒的崩解作用

添加亲水胶体后,引发的颗粒崩解作用可能使体系黏度下降^[30]。Christianoson 等^[31]发现添加亲水胶体会导致剪切力等外力更多地作用于膨胀颗粒上,将引起部分膨胀颗粒的崩解。崩解颗粒间的摩擦力显著下降,从而使得黏度下降。

2.3 亲水胶体与淀粉分子间的氢键作用

在淀粉颗粒膨胀时,亲水胶体可以与淀粉聚合物之间形成氢键^[24]。氢键作用增大了体系的阻力,使得体系黏度上升。氢键还能稳定体系结构,从而抑制颗粒的膨胀以及淀粉分子的浸出,使得淀粉的强度和热稳定性上升。

2.4 亲水胶体的吸水和吸附作用

亲水胶体添加到体系中后会抑制连续相中水分

子的扩散移动,从而提升了体系的黏度。亲水胶体还能直接从周围环境中以及淀粉颗粒内吸收颗粒膨胀和糊化所需的自由水,并均匀吸附于淀粉颗粒表面,从而使得颗粒膨胀度下降并且更难糊化^[32]。亲水胶体的吸附作用限制了颗粒的向外膨胀以及淀粉分子的移动和浸出,并在淀粉颗粒表面形成保护层,增加其强度和抗老化性能。

2.5 亲水胶体与淀粉分子间的交联作用

浸出或经过糊化的淀粉分子(主要是直链淀粉)能和某些亲水胶体发生交联作用,抑制回生过程中直链淀粉的重结晶。

交联作用表现为它能增强淀粉聚合物分子之间形成的网状结构^[24],会使体系变得更难糊化^[30]且更稳定^[31]。然而,Eidam等^[27]指出不同的亲水胶体对网状结构有不同影响。只有那些具有特定链长的直链和支链淀粉分子才能形成网状结构,具有特定分子量和支链化程度的亲水胶体才有助于增强网状结构^[8],其他亲水胶体的添加会削弱淀粉原有的网状结构。而那些削弱或不利于网状结构形成的亲水胶体会使体系变得更为松散,这使得体系的颗粒膨胀度和黏度上升^[7]。

2.6 亲水胶体与淀粉分子间的电荷作用

大多数淀粉含有带一定量负电荷的磷酸基团,

而像黄原胶这类亲水胶体本身带有一部分的负电荷。淀粉和亲水胶体的负电荷之间会形成斥力,从而产生空间位阻^[13]。抑制淀粉颗粒的膨胀和直链淀粉分子从淀粉颗粒中的浸出。这种电荷作用对淀粉的糊化性质和流变动力学性质都起到重要的作用^[14]。

2.7 淀粉中直链淀粉的含量

直链淀粉比支链淀粉更易回生、难糊化、黏度小、稳定性高^[2],因此亲水胶体对于具有不同直链含量淀粉的理化性质的影响存在一定差异性。在直链含量高的淀粉中,亲水胶体能与直链淀粉分子相互作用来阻止淀粉颗粒的膨胀,从而降低了体系的黏度,而亲水胶体不能与支链淀粉分子发生类似的作用。亲水胶体以氢键的形式抑制短期回生过程中直链淀粉的浸出,但促进长期(大于七天)回生过程中支链淀粉的重结晶。

淀粉中直链和支链淀粉与亲水胶体的不同作用是影响淀粉理化性质的关键因素。含有羧基或是带负电荷的亲水胶体能更好地与水分子结合,更显著地影响淀粉的理化性质,并且减弱淀粉中直链淀粉的含量不同对淀粉理化性质产生的影响^[33]。

表1 淀粉理化参数变化与机理

淀粉	亲水胶体	参数变化	机理解释
瓜尔豆胶	蜡质玉米淀粉	黏度上升 ^[7]	(1)更多的淀粉颗粒间相互摩擦作用 (2)亲水胶体本身的黏度 (3)氢键作用 (4)颗粒膨胀度上升 (5)支链淀粉含量高
黄原胶	小麦淀粉	黏度下降 ^[30]	(1)淀粉颗粒的崩解作用 (2)颗粒膨胀度下降 (3)电荷作用 (4)直链淀粉含量高
瓜尔豆胶	栗子淀粉	热稳定性上升 ^[4]	(1)颗粒膨胀度和淀粉浸出率下降 (2)亲水胶体的吸水和吸附作用 (3)交联作用 (4)电荷作用
海藻酸钠	蜡质玉米淀粉	热稳定性下降 ^[2]	(1)颗粒膨胀度和淀粉浸出率上升 (2)亲水胶体削弱淀粉网状结构 (3)支链淀粉含量高
半乳甘露聚糖	正常玉米淀粉	颗粒膨胀度上升 ^[8]	(1)亲水胶体削弱淀粉网状结构 (1)氢键作用 (2)亲水胶体的吸水和吸附作用
阿拉伯胶	小麦淀粉	颗粒膨胀度下降 ^[12]	(3)交联作用 (4)电荷作用 (5)直链淀粉含量高
水溶性戊聚糖	小麦淀粉	回生率上升 ^[19]	(1)亲水胶体的吸水和吸附作用 (2)交联作用 (3)直链淀粉含量高
黄原胶	木薯淀粉	回生率下降 ^[20]	(1)亲水胶体削弱淀粉网状结构 (2)支链淀粉含量高

3 展望

淀粉糊中加入亲水胶体后,淀粉的糊化温度、峰值黏度、最终黏度、热稳定性、冻融稳定性等理化指

标会上升,而糊化焓、颗粒膨胀度、淀粉分子浸出率、长期回生周期等会下降。然而淀粉理化性质的变化未必完全遵循上述规律,这是由淀粉和亲水胶体的

特性所共同决定的。淀粉中直链和支链淀粉的比例和离子电荷不同,以及亲水胶体的化学结构、电荷离子、形状、刚性、浓度、相对分子质量范围等方面的差异性,共同影响淀粉的理化性质。

今后亲水胶体对淀粉理化性质影响的研究重点应当更加重视机理方面的研究,特别是要建立亲水胶体的特性与体系内微观动力学之间的关系。通过分子微观结构和动力学研究进一步揭示淀粉理化性质的复杂变化过程,为扩大亲水胶体在淀粉食品中的实际应用范围提供理论基础和技术支持。

参考文献:

- [1] 李新华,宋利艳,卢春晓. 不同淀粉复配参数的优选及应用性质变化研究[J]. 食品工业科技,2010,7(31):125-127,131.
- [2] 赵阳,徐澎聪,陈海华,等. 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[J]. 现代食品科技,2014,30:(7)15-21.
- [3] Ferrero C, Martino M N, Zaritzky N E. Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions, as measured by DSC[J]. Journal of Thermal Analysis, 1996,47:1247-1266.
- [4] Torres M D, Moreira R, Chenlo F, et al. Effects of water and guar gum content on thermal properties of chestnut flour and its starches [J]. Food Hydrocolloids, 2013,33:192-198.
- [5] 王宏霞,徐幸莲,周光宏. 亚麻籽胶对玉米淀粉老化特性的影响[J]. 南京农业大学学报, 2011,34(2):139-142.
- [6] 周子丹,罗志刚,王颖. 多糖胶对木薯淀粉糊冻融稳定性影响[J]. 粮食与油脂, 2011,9:18-21.
- [7] Heyman B, Winnok H, Paul V, et al. Gums tuning the rheological properties of modified maize starch pastes[J]. Food Hydrocolloids, 2014,39:85-94.
- [8] Funami T, Kataoka Y, Omoto T, et al. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch [J]. Food Hydrocolloids, 2005,19:15-24.
- [9] Ravindran G, Matia - Merino L. Starch - fenugreek polysaccharide interactions in pure and soup systems[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23:1047-1053.
- [10] 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: 417-426.
- [11] Symons L J, Brennan C S. The effect of barley β -glucan fiber fractions on starch gelatinization and pasting characteristics[J]. Journal of Food Science, 2004, 69:257-261.
- [12] Tester R F, Sommerville M D. The effects of non - starch polysaccharides on the extent of gelatinisation, swelling and α -amylase hydrolysis of maize and wheat starches [J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17:41-54.
- [13] Shi X, BeMiller J N. Effects of food gums on viscosities of starch suspensions during pasting[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50: 7-18.
- [14] 蔡旭冉,顾正彪,洪雁,张雅媛,朱玲. 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.
- [15] Funami T, Kataoka Y, Omoto T, et al. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behavior of corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19:25-36.
- [16] Mandala I G, Bayas E. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18:191-201.
- [17] Slade L, Levine H. Industrial polysaccharides - The impact of biotechnology and advanced methodologies [J]. New York: Gordon and Breach Science, 1987,41:387-430.
- [18] Slade L, Levine H. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1991, 30:115-360.
- [19] Kim S K, Appolonia B L. Effect of pentosans on the retrogradation of wheat starch gels[J]. Cereal Chemistry, 1977,54:150-160.
- [20] Chantaro P, Pongsawatmanit R. Influence of sucrose on thermal and pasting properties of tapioca starch and xanthan gum mixtures [J]. Journal of Food Engineering, 2010,98:44-50.
- [21] Gudmundsson M, Eliasson A C, Bengtsson S, et al. The effects of water soluble arabinoxylan on gelatinization and retrogradation of starch[J]. Starch/Stärke, 1991,43:5-10.
- [22] Sajjan S U, Rao M R. Effect of hydrocolloids on the rheological properties of wheat starch [J]. Carbohydrate Polymers, 1987, 7:95-402.
- [23] Yoshimura M, Takaya T, Nishinari K. Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac - glucomannan [J]. Carbohydrate Polymers, 1988,35:71-79.
- [24] Liu H, Eskin NAM, Cui SW. Interaction of wheat and rice starches with yellow mustard mucilage [J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17: 863-869.
- [25] Muadklay J, Charoenrein S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze - thaw stability of tapioca starch gels [J]. Food Hydrocolloids, 2008,22:1268-1272.
- [26] Du Toit L C, Pillay V, Danckwerts M P. Application of synergism and variation in ionic compatibilities within a hydrophilic polymeric sodium starch glycolate - kappa - carrageenan combination; Textural profiling of the suspension behavior [J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2006,21:107-122.
- [27] Eidam D, Kulicke W M, Kuhn K, Stute R. Formation of maize starch gels selectively regulated by the addition of hydrocolloids [J]. Starch/Stärke, 1995,47:378-384.
- [28] Crossland LB, Favor H. A method for showing the stages in swelling of starch during heating in the amylograph [J]. Cereal Chemistry, 1948,25:213-220.
- [29] Hongsprabhas P, Israkam K, Rattanawattanaprakrit C. Architectural changes of heated mungbean, rice and cassava starch granules: Effects of hydrocolloids and protein - containing envelope [J]. Carbohydrate Polymers, 2007,67:614-622.
- [30] Christianson D D, Hodge J E, Osborne D, et al. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum [J]. Cereal Chemistry, 1981,58:513-517.
- [31] Christianson D D. Hydrocolloid interactions with starches in D. R. Lineback and G. E. Inglett [J]. Food carbohydrates, 1982,51:399-419.
- [32] 朱玲,张雅媛,洪雁,顾正彪. 木薯淀粉-黄原胶复配体系中淀粉糊化机理[J]. 食品科学, 2011,32(3):81-85.
- [33] Kim H S, Patel B, Bemiller J N. Effect of the amylose - amylopectin ratio in starch - hydrocolloid interactions [J]. Carbohydrate Polymers, 2013,98:1438-1488. 