

詹苑丽, 王凯, 曹潇, 等. 羟丙基双淀粉磷酸酯糊液的屈服应力及触变性研究 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 100-109. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060222

ZHAN Yuanli, WANG Kai, CAO Xiao, et al. Study on Yield Stress and Thixotropy of Hydroxypropyl Distarch Phosphate Paste[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 100-109. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060222

· 研究与探讨 ·

羟丙基双淀粉磷酸酯糊液的屈服应力及触变性研究

詹苑丽^{1,2}, 王 凯¹, 曹 潇², 张书艳², 陈思谦^{2,*}, 朱 杰^{2,*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642;

2. 东莞理工学院生命健康与技术学院, 中国轻工业健康食品开发与营养调控重点实验室, 东莞市特色食品精准设计重点实验室, 食品营养健康工程与智能化加工研究中心, 广东东莞 523808)

摘要: 为研究羟丙基双淀粉磷酸酯 (Hydroxypropyl distarch phosphate, HPDSP) 糊液的屈服应力和触变性行为, 本文以不同链支比的玉米淀粉 (CS) 和蜡质玉米淀粉 (WS) 为原料的 HPDSP 为研究对象, 讨论了 HPDSP 糊液在不同温度条件下的临界质量分数、屈服应力及触变特性。结果表明, HPDSP 在 5 ℃ 时的稀溶液-半稀溶液、半稀溶液-浓溶液临界质量分数分别为 3wt% 和 6wt%。5wt% 时玉米淀粉-羟丙基双淀粉磷酸酯 (CS-HPDSP) 和蜡质玉米淀粉-羟丙基双淀粉磷酸酯 (WS-HPDSP) 的屈服应力与温度相关性较低, 而 6wt% 时两者屈服应力随温度升高 (至 85 ℃) 显著下降了 69.52% 和 77.95% ($P < 0.05$)。HPDSP 的触变性受质量分数和温度影响, 5 ℃ 时, 5wt% 的 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 几乎无触变性, 6wt% 时触变环面积分别为 163.49 和 85.00 Pa/s, 随温度升高至 85 ℃, 两者分别降低 86.38% 和 92.18%。WS-HPDSP 的三段式触变性测定 (Three interval thixotropy test, 3iTT) 展示出的触变性均小于 CS-HPDSP, 具有较好的稳定性。综上, 与 CS-HPDSP 相比, WS-HPDSP 的屈服应力和触变性更小。本文为 HPDSP 在食品中作为增稠剂的实际应用提供了理论依据。

关键词: 玉米淀粉, 羟丙基双淀粉磷酸酯, 流变学, 屈服应力, 触变性

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)06-0100-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060222



本文网刊:

Study on Yield Stress and Thixotropy of Hydroxypropyl Distarch Phosphate Paste

ZHAN Yuanli^{1,2}, WANG Kai¹, CAO Xiao², ZHANG Shuyan², CHEN Siqian^{2,*}, ZHU Jie^{2,*}

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation, Dongguan Key Laboratory of Typical Food Precision Design, China National Light Industry Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation, School of Life and Health Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: In order to study the yield stress and thixotropic behavior of the hydroxypropyl distarch phosphate (HPDSP) paste, HPDSP respectively derived from corn starch (CS) and waxy corn starch (WS) with different ratios of amylopectin were investigated. The critical mass fractions, yield stress, and thixotropic behavior of HPDSP pastes under various temperatures were studied. The results showed that, the critical mass fractions for the transition of the HPDSP solution at 5 ℃ from dilute to semi-dilute, and from semi-dilute to concentrated were 3wt% and 6wt%, respectively. The yield stress of 5wt% corn starch-hydroxypropyl distarch phosphate (CS-HPDSP) and waxy corn starch-hydroxypropyl distarch phosphate

收稿日期: 2023-06-25

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2022A1515140072)。

作者简介: 詹苑丽 (1996-), 女, 硕士, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: zhan_yuanli@163.com。

* 通信作者: 陈思谦 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 多糖与食品物性学, E-mail: chensq@dgut.edu.cn。

朱杰 (1986-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 功能性碳水化合物结构和性能, E-mail: zhujie@dgut.edu.cn。

(WS-HPDSP) paste both showed weak correlations with temperature. However, at 6wt% concentration, the yield stress significantly decreased ($P<0.05$) by 69.52% and 77.95% respectively at 85 °C. Additionally, the thixotropic behavior of HPDSP was influenced by both mass fraction and temperature. At 5 °C, 5wt% CS-HPDSP and WS-HPDSP showed limited thixotropy, while at 6wt% of mass fraction, the areas of thixotropic loops of CS-HPDSP and WS-HPDSP were 163.49 and 85.00 Pa/s, respectively, and decreased by 86.38% and 92.18% at 85 °C, respectively. WS-HPDSP exhibited less thixotropic behavior than CS-HPDSP, and showed better stability in three interval thixotropy test (3iTT). In conclusion, WS-HPDSP showed less yield stress and thixotropy compared with CS-HPDSP. This study provides theoretical supports for practical application of HPDSP as thickening agents in food products.

Key words: corn starch; hydroxypropyl distarch phosphate (HPDSP); rheology; yield stress; thixotropy

食品增稠剂是一种用于改变食品黏度和流动性质的添加剂, 可以增加食品的质地和口感, 改善其外观、稳定性和保湿性能等^[1]。羟丙基双淀粉磷酸酯 (Hydroxypropyl distarch phosphate, HPDSP) 是一种经羟丙基化和磷酸化处理的化学改性淀粉, 作为增稠剂, 有增稠效果好、稳定性好、与其他食品添加剂相容性好、易于加工等优点, 是成熟的商品化食品增稠剂^[2-3]。玉米淀粉和马铃薯淀粉是常见的羟丙基双淀粉磷酸酯的原料。其中, 玉米淀粉因其便宜易得的优点而广泛使用。

淀粉的结构, 如淀粉分子中分支点数量与主链数量的比值, 即链支比, 对淀粉溶液的流变特性有着重要影响^[4-5]。Suthsiri 等^[6]发现, 对糯米淀粉进行脱支处理后, 脱支糯米淀粉与水形成凝胶的剪切模量上升, 表现为一种结构更为紧密的凝胶。然而, 淀粉支化度对淀粉水溶液的流变特性影响较为复杂, 应结合常规的黏度和模量参数和更具代表性的其他流变参数进行综合描述。复杂流体的屈服应力是指样品在受到外部载荷作用下, 从静态黏弹性状态转变为塑性或假塑性流动状态的应力临界点^[7]。在超过屈服应力值之后, 流体才能出现流动行为^[8]。触变性是一种与剪切历史及时间有关的流变特性, 表现为剪切时黏度下降, 停止剪切后黏度增大^[9]。而一些样品则是受到剪切时黏度变大, 停止剪切时黏度变小, 称之为反触变性或胶变性^[10]。对于大部分高分子溶液形成的复杂流体而言, 屈服应力和触变性往往同时存在, 可能会对流体的加工过程、稳定性和使用性能造成一定影响。比如, 对于番茄酱、蛋黄酱、蚝油等使用了增稠剂的食品调味酱而言, 其较高的屈服应力导致其倾倒困难, 同时在使用时难以获取较为稳定的取样量。此外, 触变性会导致流体在受到多次剪切后黏度出现变化, 改变样品的质构特性, 降低样品的稳定性。因此, 对食品增稠剂的屈服应力和触变性进行研究对提高食品分散体的稳定性和使用性能都有重要意义。目前 HPDSP 在食品中的应用广泛^[11-13], 但是与实际使用性能相关性较高的屈服应力和触变性的研究较少。

本研究比较了以玉米淀粉与蜡质玉米淀粉为原料, 制备的两种羟丙基双淀粉磷酸酯的水溶液的屈服应力及触变特性。通过梯度质量分数的动态黏度测

定, 获得了稀溶液-半稀溶液-浓溶液的临界质量分数值。以半稀溶液和浓溶液作为研究对象, 通过设定不同测试温度, 以触变环实验, 比较了两种羟丙基双淀粉磷酸酯的屈服应力值和触变环面积。同时, 使用三段式触变性测试 (Three interval thixotropy test, 3iTT) 方法, 测定了不同温度和浓度下的触变黏度和触变剪切模量, 此研究为开发新型食品增稠剂积累了经验。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉 (Corn starch, CS) (直链淀粉含量约 27%)、蜡质玉米淀粉 (Waxy starch, WS) (直链淀粉含量约 3%)、玉米淀粉-羟丙基双淀粉磷酸酯 (CS-HPDSP, 取代度 0.12)、蜡质玉米淀粉-羟丙基双淀粉磷酸酯 (WS-HPDSP, 取代度 0.12) 购自东莞市东美淀粉有限公司。经自动水分分析仪测定, 所有淀粉样品的含水质量百分数均在 13wt%~14wt% 范围内。

MA35M-000230V1 型自动水分分析仪 德国 sartorius 公司; MR Hei-Tec 型磁力搅拌加热器 德国 Heidolph 公司; MCR702 型应力/应变控制型旋转流变仪 奥地利 Anton Paar 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 淀粉糊液的制备 准确分别称量 CS、WS、CS-HPDSP 和 WS-HPDSP, 用去离子水分别分散成质量分数为 1wt%~10wt% 的悬浮液至锥形瓶中, 然后用磁力搅拌器在 95 °C 水浴、250 r/min 的转速条件下充分糊化 30 min。糊化完成后, 冷却至室温 (25 °C), 备用。

1.2.2 临界质量分数 用旋转流变仪测定淀粉糊液的黏度。选用直径为 40 mm 的平行板测量系统进行测量, 设置平板间的测量间隙为 0.05 mm。移取适量淀粉溶液于下平板中心区域, 并用二甲基硅油封住样品与平板的边缘, 以减少低温测定过程冷凝水对样品的影响。装样后, 样品平衡 5 min 再进行测定, 以消除装样过程产生的剪切历史对结果的影响。

采用控制剪切速率的旋转测量模式, 在 5 °C 的恒定温度条件下, 将剪切速率从 0.01 s^{-1} 对数增加至 1000 s^{-1} 并记录动态黏度值。记录质量分数从 1wt% 增加到 10wt% (步长为 1wt%) 淀粉和羟丙基双淀粉磷酸酯的动态黏度。

1.2.3 屈服应力和触变环测定

1.2.3.1 不同温度条件下屈服应力和单次触变环测定 选用桨叶式夹具 ST24-2D/2V/2V-30 作为测量系统,叶片直径为 24 mm,高度为 30 mm。称取 20 g 淀粉糊溶液于配套直径为 28.92 mm 的圆筒杯中,平衡 5 min。设置流变测试参数为:剪切速率按对数变化规律从 0.1 s^{-1} 上升到 100 s^{-1} ,在 100 s^{-1} 的剪切速率维持 5 s 之后,以相同的变化速率从 100 s^{-1} 下降至 0.1 s^{-1} 。每个样品分别在 5、25、45、65 和 85 ℃ 的温度条件下进行测试,记录淀粉糊溶液的剪切应力随剪切速率变化的情况,并绘制触变环曲线。

屈服应力(τ)运用 Herschel-Bulkley 模型对触变环的上行线($0.1\sim 100\text{ s}^{-1}$)和下行线($100\sim 0.1\text{ s}^{-1}$)进行拟合,将上行曲线的屈服应力及下行曲线屈服应力分别记为 τ_{01} 和 τ_{02} ,拟合公式如公式(1):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{式(1)}$$

式中, τ 表示剪切应力,Pa; τ_0 表示屈服应力,Pa; K 表示稠度指数, $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, $\dot{\gamma}$ 表示剪切速率, s^{-1} ; n 表示流动指数。触变环面积由流变软件(Rheocompass software)自带的拟合公式计算获得。

1.2.3.2 多次触变测定 按上述方法,设置恒定温度为 5 ℃,以对数变化规律,将剪切速率设定为 $0.1\sim 100\text{ s}^{-1}$, 100 s^{-1} 和 $100\sim 0.1\text{ s}^{-1}$ 三个变化过程,作为一个剪切循环,在一次剪切循环结束后,立即进行下一轮的剪切,每个样品循环上述剪切过程,直至触变环滞后面积趋于一个常量。记录样品剪切应力随剪切速率的变化情况及触变环面积。

1.2.4 三阶段触变性测定(Three interval thixotropy test, 3iTT)

1.2.4.1 旋转模式 3iTT 测定 采用三段式恒剪切速率的方式,分低速、高速、低速恒剪切速率旋转三个阶段对淀粉糊溶液样品施加剪切。第一阶段为剪切速率恒定 0.1 s^{-1} ,维持 1 min;第二阶段为短时高速剪切阶段,剪切速率设置为 100 s^{-1} ,时间为 5 s;第三阶段剪切速率恒定为 0.1 s^{-1} ,维持 2 min。每个样品在 5、25、45、65 和 85 ℃ 的温度条件下进行测试,记录不同阶段样品黏度(η)随时间(t)的变化情况。

1.2.4.2 振荡模式 3iTT 测定 采用小幅振荡-旋转-小幅振荡测量模式,在第一阶段设置剪切应变 0.1%,角频率 10 rad/s(线性黏弹区范围)的小幅振荡,维持 1 min;第二阶段对样品施加剪切速率为 100 s^{-1} 的剪切,保持 5 s;第三阶段施加剪切应变 0.1%,角频率为 10 rad/s,小幅振荡,维持 2 min。每个样品在 5、25、45、65 和 85 ℃ 的温度条件下分别进行测试,记录第一段及第三段振荡模式储能模量(G')和损耗模量(G'')随时间(t)的变化情况。根据 Alexander 等^[14]的方法,改性淀粉的变形率 $\text{Dr}(\%)$ 和恢复率 $\text{Rec}(\%)$ 见公式(2)和公式(3):

$$\text{Dr}(\%) = \frac{G_a - G_0}{G_a} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中, G_a 代表样品初始状态(第一段小幅振荡)下的 G'/G'' 值; G_0 代表第二段小幅振荡刚开始时的 G'/G'' 值。

$$\text{Rec}(\%) = \frac{G_{50}}{G_a} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中, G_a 代表样品初始状态(第一段小幅振荡)下的 G'/G'' 值; G_{50} 代表第二段小幅振荡开始后第 50 s 的 G'/G'' 值。

1.3 数据处理

所有试验均重复独立 3 次测试,数据用平均值 $\pm$ 标准偏差表示。使用 Excel2019 及 Origin Pro 2021 软件进行数据处理和绘图,SPSS 26.0 软件对数据进行显著性分析, $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 淀粉及羟丙基双淀粉磷酸酯的临界质量分数

由图 1 展示了在 5 ℃ 的测定温度下,质量分数从 1wt% 增加到 10wt%(步长为 1wt%)的玉米淀粉(CS)、蜡质玉米淀粉(WS)、玉米淀粉-羟丙基双淀粉磷酸酯(CS-HPDSP)、蜡质玉米淀粉-羟丙基双淀粉磷酸酯(WS-HPDSP)糊液剪切速率从 0.01 s^{-1} 增加到 1000 s^{-1} 过程中的黏度值。对于在 1wt%~4wt% 的淀粉糊液,由于在低剪切速率($0.01\sim 1\text{ s}^{-1}$)测定时扭矩较小,黏度误差较大且流动行为近似牛顿流体,因此仅展示 1 s^{-1} 剪切速率后的黏度值。由图 1 可见,两种淀粉及其羟丙基双淀粉磷酸酯糊液都表现出了一定的浓度相关性及其剪切速率相关性。在较低质量分数范围(1wt%~3wt%)内,两种玉米淀粉及羟丙基双淀粉磷酸酯糊液都表现出近似牛顿流体的黏度与剪切速率不相关特性,说明此时淀粉糊可能为稀溶液状态,分子间空间距离较远,在受到剪切时分子间相互影响较小。而在质量分数上升至 5wt%~10wt%之后,四种糊液都出现明显的随着剪切速率的增加黏度下降的非牛顿流体行为,说明在此质量分数范围淀粉分子存在一定交联,形成一定程度网络结构。这种网络结构随着剪切速率的增加而受到破坏,导致剪切稀化现象^[15]。总体而言,同浓度下支链玉米淀粉糊的黏度低于直链玉米淀粉,可能是高支链淀粉分子在低温下不利于形成较强的分子间或分子内结构,而普通玉米淀粉的长直链结构更易在剪切时出现高摩擦力^[16-17],而同浓度下的两种 HPDSP 的黏度均高于相应的淀粉糊液黏度,这是因为 HPDSP 分子链上含有较多的羟丙基和磷酸酯官能团,分子量更大、交联效应较强,其分子之间的相互作用较淀粉更复杂^[18],说明羟丙基化和磷酸化有助于增强玉米淀粉的增稠特性。

浓度-近零剪切黏度散点图是判断高分子溶解状态的常规方法之一。在不同浓度溶液范围内的黏度散点连成的直线呈不同斜率的线性关系,可以通过斜

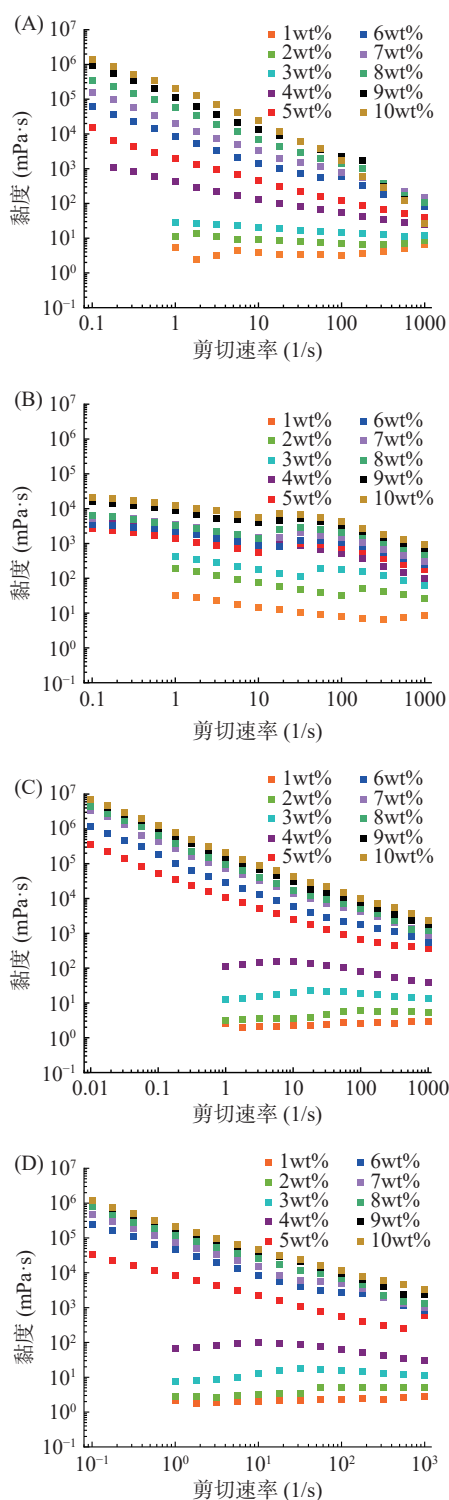


图 1 5 °C 下 CS(A)、WS(B)、CS-HPDSP(C)、WS-HPDSP(D) 糊液的代表性黏度曲线

Fig.1 Viscosity curves of CS (A), WS (B), CS-HPDSP (C), and WS-HPDSP (D) aqueous solution at 5 °C

率的变化值粗略判断溶液中的高分子的纠缠状态, 将溶液分成稀溶液、半稀溶液和浓溶液(或胶体)。图 2 展示了在 5 °C 的测试温度下, 四种淀粉糊液的浓度-近零剪切黏度散点图。由图 2 可见, 当玉米淀粉质量分数在 3wt% 以下时, 黏度散点图的线性拟合斜率较低, 仅为 0.28, 而在 4wt%~6wt% 质量分数, 拟合直线斜率上升至 1.23, 质量分数超过 7wt% 后线

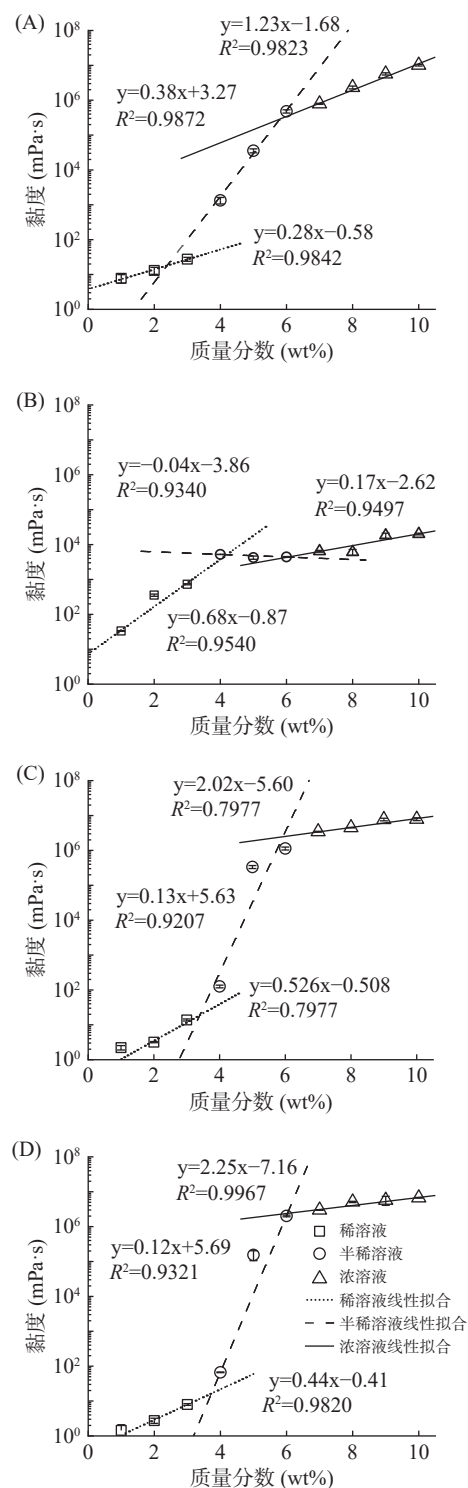


图 2 5 °C 下 CS(A)、WS(B)、CS-HPDSP(C)、WS-HPDSP(D) 糊液质量分数-黏度关系曲线

Fig.2 Concentration-viscosity curve of CS (A), WS (B), CS-HPDSP (C), and WS-HPDSP (D) aqueous solution at 5 °C

性拟合直线斜率为 0.38。而蜡质玉米淀粉的线性拟合斜率均较小, 在低于 3wt% 时斜率为 0.68, 当质量分数超过 4wt% 后, 斜率均小于 1, 说明质量分数增大对淀粉体系的近零剪切黏度的影响较小, 可能是由于高支链淀粉在糊化过程中膨胀并失去颗粒完整性, 在冷却后无法形成较强的凝胶^[17,19], 而直链淀粉的长线性链可导致大分子之间更多的缠结, 从而增加了零剪切粘度并增强了非牛顿行为^[20]。当质量分数超过

7wt%, 斜率增幅下降, 这可能是淀粉分子间的交联已经占据了较大空间, 导致水的运动严重受阻, 此时增加淀粉质量分数对黏度的影响不如半稀糊液时明显。而对于 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP, 淀粉链支比对临界质量分数的影响较小。二者的黏度散点图在质量分数为 1wt%~3wt% 时的线性拟合有较低斜率, 分别为 0.53 和 0.44。而当质量分数增加至 4wt%~5wt% 时, 黏度散点拟合直线出现显著上升 ($P < 0.05$), 斜率均接近于 2。质量分数大于 7wt% 时, 两种改性淀粉溶液的质量分数黏度拟合直线斜率又降低到 0.13 和 0.11。质量分数-黏度线性拟合的斜率变化说明羟丙基双淀粉磷酸酯分子在质量分数为 1wt%~3wt% 时, 分子间几乎没有相互纠缠, 在受到剪切时淀粉分子仅与水发生摩擦, 几乎不存在淀粉分子间的相互影响, 糊液近似于稀溶液状态, 存在较弱的黏弹性^[21]。而在 4wt%~5wt% 的质量分数范围内, 淀粉分子间间距减小, 部分淀粉分子在静置时已经存在一部分纠缠, 因此在受到剪切作用时, 淀粉分子间会提供一部分摩擦力, 造成整体黏度的上升。因此, 在这一质量分数范围, 稍微增加淀粉质量分数就可以引起黏度的大幅上升, 溶液类似于半稀溶液状态, 存在一定的黏弹性^[22]。当继续增加淀粉质量分数时 ($\geq 6\text{wt}\%$), 绝大部分淀粉已经存在纠缠, 因此继续加入淀粉对黏度的贡献度有限, 溶液已经呈浓溶液或者溶胶状态, 黏弹性较高, 流动性显著降低^[23]。

综合动态黏度和质量分数-黏度散点图结果, 两种 HPDSP 的半稀溶液范围应在 4wt%~5wt%。作为增稠剂, 半稀溶液状态可以赋予水溶液一定的黏弹性。低质量分数的稀溶液不能给体系提供足够的质构特性和稳定性, 而浓溶液或溶胶状态会增加体系弹性但丧失流动性。因此, HPDSP 在半稀溶液质量分数范围可能适合作为稳定和增稠剂应用在果汁、蚝油等需要较强的流动性食品产品中, 而在浓溶液或溶胶质量分数范围时可以应用到酸奶、果冻、豆腐等需要较强弹性的食品产品中^[3,24-25]。考虑到应用场景, 将 HPDSP 糊液的质量分数分别设定在 5wt% 和 6wt% 进行后续屈服应力及触变性研究。

2.2 不同羟丙基双淀粉磷酸酯的触变环及屈服应力

2.2.1 温度与质量分数对羟丙基双淀粉磷酸酯触变环的影响

触变环法是一种利用上行及下行剪切速率-剪切应力曲线判断屈服应力和触变性的方法。

图 3 展示了质量分数为 5wt% 和 6wt% 的 CS-HPDSP 及 WS-HPDSP 的触变环图形。由图 3 可见, 相较于 5wt% 的半稀溶液状态, 6wt% 的 HPDSP 浓溶液的流动行为受温度影响更小, 不同温度的剪切速率-应力曲线趋势更加接近。原因可能是由于浓溶液状态对作为连续相的水的束缚更大, 因此在温度改变时水的运动状态受影响较小^[26-27]。在低剪切速率范围内 ($0.1 \sim 0.5 \text{ s}^{-1}$), 所有上行曲线存在明显的拐点, 证明 HPDSP 是拥有明显屈服应力的流体。而上行曲线与

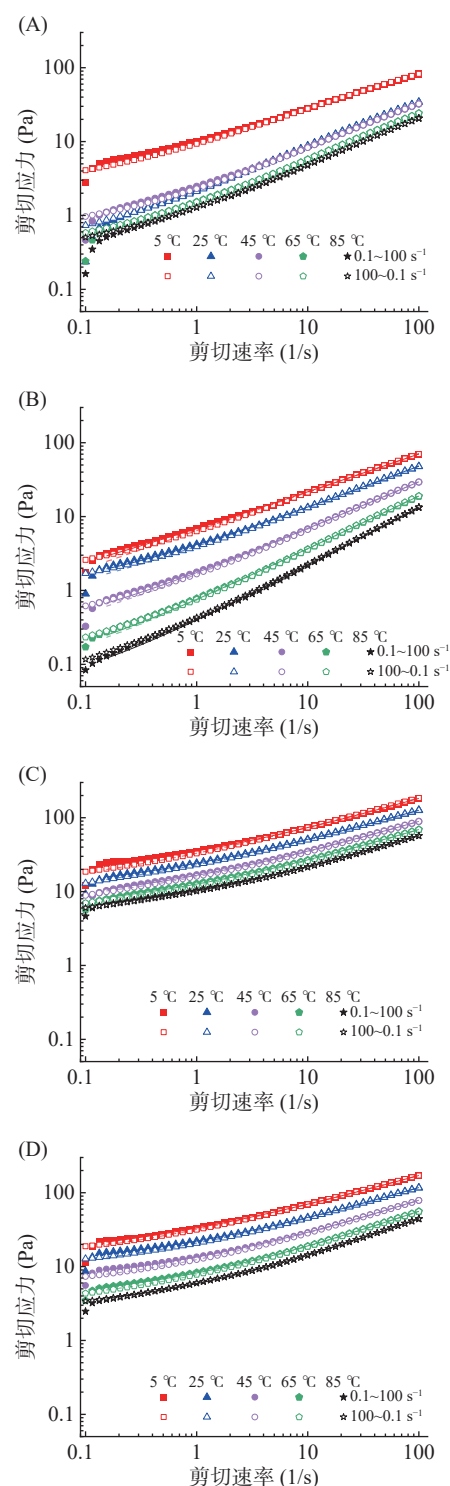


图 3 不同温度与浓度下 CS-HPDSP(5wt%)(A)、WS-HPDSP(5wt%)(B)、CS-HPDSP(6wt%)(C)和 WS-HPDSP(6wt%)(D)的触变环图

Fig.3 Thixotropic loops at different temperature and concentrations of CS-HPDSP (5wt%) (A), WS-HPDSP (5wt%) (B), CS-HPDSP (6wt%) (C), and WS-HPDSP (6wt%) (D)

下行曲线与 y 轴的交点并不一致, 证明剪切历史会影响屈服应力。在剪切速率高于 0.5 s^{-1} 时, 上行曲线处在下行曲线的上方, 证明在此范围内 HPDSP 是典型的受剪切历史影响而出现黏度下降的触变性流体^[28], 而在剪切速率低于 0.5 s^{-1} 时, 下行曲线处在上行曲线上方, 说明在低剪切速率范围内 HPDSP 溶液

行为更接近于剪切增稠的胶变性流体^[10,29]。

图 4 展示了质量分数为 5wt% 和 6wt% 的 CS-HPDSP 及 WS-HPDSP 的触变环面积受温度和剪切循环次数的影响。由图 4 可见, 当质量分数为 5wt% 时, 半稀溶液状态的 HPDSP 触变环面积几乎为 0, 证明触变性较小。而当质量分数增加到 6wt% 时, HPDSP 浓溶液或溶胶的触变性明显增强, 尤其在 5℃ 的低温情况下, CS-HPDSP 及 WS-HPDSP 的触变环面积分别达到了 163.49 和 85.00 Pa/s。而随着温度增加, 触变性逐渐减小, 直至在 85℃ 时接近于零, 触变环面积分别下降了 86.38% 和 92.18%。而对于多次剪切循环而言, 6wt% 的 HPDSP 表现出不同的趋势。CS-HPDSP 受剪切循环次数的增多表现出触变性更强的性质, 而 WS-HPDSP 则在受到 1 次剪切循环之后, 触变性趋于稳定。总体而言, CS-HPDSP 的触变性强于 WS-HPDSP, 有可能是因为直链淀粉长度相较支链淀粉更长, 在受到剪切后需要更长时间恢复结构, 因此表现出对剪切历史的依赖性^[30-31]。

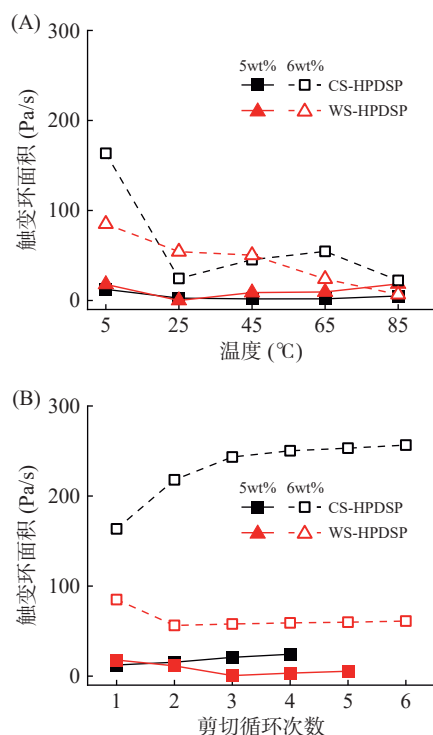


图 4 不同温度(A)与多次剪切循环(B)下不同浓度 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的触变环面积

Fig.4 Thixotropic area of CS-HPDSP and WS-HPDSP at different concentrations under different temperatures (A) and shear cycles (B)

2.2.2 温度与质量分数对羟丙基双淀粉磷酸酯的屈服应力影响 相比黏度, 屈服应力是更能体现增稠剂性能的指标。食品分散体系中使用的增稠剂的屈服应力越大, 对悬浮大颗粒(如细胞颗粒、蛋白质、多糖)的稳定性能更好^[8]。通常, 屈服应力和黏度都受温度影响。图 5 展示了两种不同浓度 HPDSP 糊液在

不同温度下的屈服应力值。由图 5 可见, 当淀粉质量分数在 5wt% 时, 两种 HPDSP 水溶液都表现出较低的屈服应力值, 在 5℃ 时 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的 τ_{01} 仅分别为 1.31 和 0.50 Pa, 且随着温度降低而显著下降。在温度为 85℃ 时接近于零。当使用下行曲线屈服应力 τ_{02} 时, 屈服应力变化趋势与 τ_{01} 值接近, 但其值总体更低, 这是由于 τ_{02} 更能体现流体在受到高速剪切后的残余屈服应力大小, 这对于加工时受到高剪切后的流体仍然能保持较好的增稠性有重要意义^[32]。当将 HPDSP 的质量分数增加到 6wt% 时, 屈服应力出现了显著增加($P < 0.05$)。在 5℃ 时, CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的 τ_{01} 分别为 15.98 和 12.35 Pa, 而 τ_{02} 分别为 12.40 和 9.67 Pa, 证明此浓度下时 HPDSP 已表现出更强黏弹性和增稠稳定性能。随着温度上升, 屈服应力逐渐下降, 至 85℃ 时 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的 τ_{01} 分别为 4.87 和 2.56 Pa, 分别下降了 69.52% 和 77.95%, 与 τ_{02} 接近。温度对屈服应力的影响原因主要在于对分子动能的影响。高温下分子动能增大, 倾向于相互排斥, 因此相互作用力减小, 屈服应力减小^[33]。此外, 总体而言, 溶胶浓度下的 CS-HPDSP 的屈服应力略高于 WS-HPDSP, 说明以高直链含量的淀粉生产的羟丙基双淀粉磷酸酯的塑性表现更强。

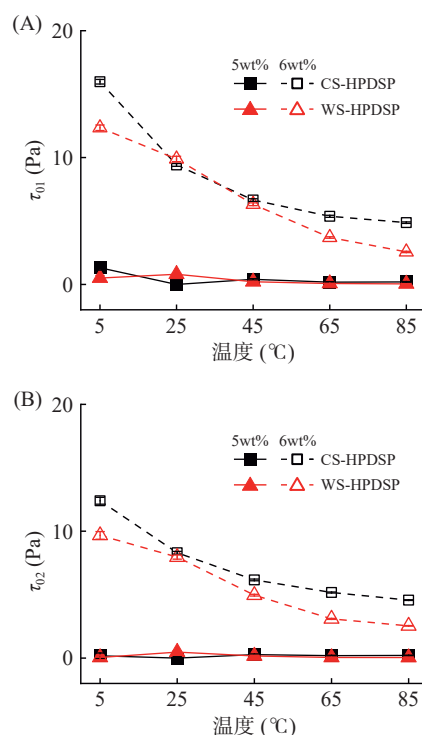


图 5 不同温度下 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的温度-屈服应力度关系图

Fig.5 Curves of temperature-yield stress about CS-HPDSP and WS-HPDSP solution at different temperature

食品胶体在加工、贮藏和使用的过程中, 流体经常会受到多次剪切作用, 如果增稠剂的屈服应力无法在多次剪切之后恢复到一定的范围, 那么可能会对流体的稳定性造成较大影响。图 5 考察了在 5℃ 时,

多次剪切对 HPDSP 屈服应力的影响。由图 6 可见, 当糊液质量分数在 6wt% 时, 屈服应力 τ_{01} 随剪切循环次数的增加而下降, 在第 1~2 次剪切时下降明显, 但在 3~4 次剪切之后趋于稳定。第 1 次剪切循环和第 6 次剪切循环相比, CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的屈服应力分别从 15.98 和 12.35 Pa 下降到 14.62 和 10.52 Pa, 说明在静态结构完整时, HPDSP 水溶液的屈服应力是受剪切历史影响。而屈服应力 τ_{02} 几乎不受剪切循环次数的影响, 在 6wt% 的质量分数时, 经 6 次剪切循环之后, 相较首次循环, CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的屈服应力没有下降, 说明在高剪切速率后的结构重建期, HPDSP 的屈服应力具有较好的抗剪切历史能力。CS-HPDSP 的屈服应力总体高于 WS-HPDSP, 与其较强的胶变性一致。

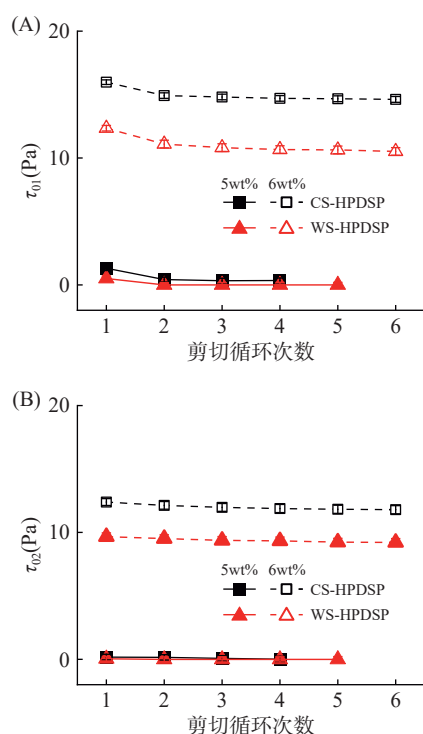


图 6 5 °C 下 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 糊液多次剪切循环次数与屈服应力的关系曲线
Fig.6 Curves of shear circles-yield stress about CS-HPDSP and WS-HPDSP paste at 5 °C

2.3 温度与质量分数对羟丙基双淀粉磷酸酯的 3iTT 触变性的影响

三阶段触变性测试(3iTT)是模拟瞬时剪切应力/剪切速率对材料变形和恢复性能影响的方法, 比起触变环法可以提供更加稳态的剪切环境, 更准确地评估剪切历史的影响, 在食品如酱汁类分散体的加工、贮藏、运输和使用等过程具有重要的意义^[30]。图 7 展示了 HPDSP 在不同温度条件下由瞬时剪切速率引起的黏度的触变行为。由图 7 可见, 在第一阶段的低速剪切(0.1 s^{-1})区域, 两种 HPDSP 均表现出较高的表观黏度, 原因可能是体系中淀粉分子相互缠绕, 分子间摩擦力较强, 同时在恒定低剪切下黏度几

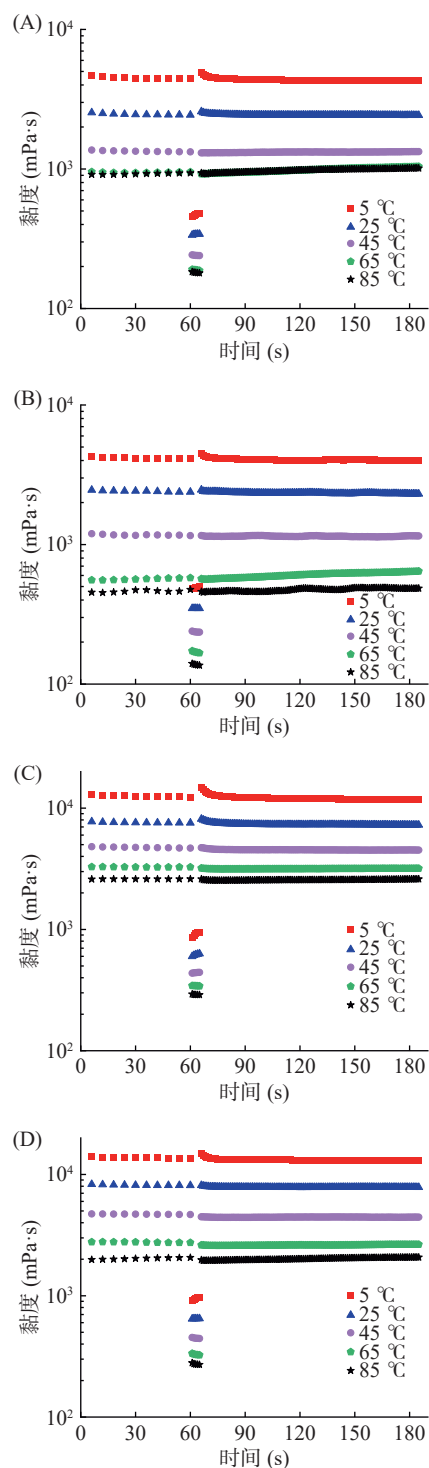


图 7 不同温度下 CS-HPDSP(5wt%)(A)、WS-HPDSP (5wt%)(B)、CS-HPDSP(6wt%)(C)和 WS-HPDSP (6wt%)(D)的 3iTT 触变性黏度曲线
Fig.7 3iTT viscosity curves of CS-HPDSP (5wt%) (A), WS-HPDSP (5wt%) (B), CS-HPDSP (6wt%) (C), and WS-HPDSP (6wt%) (D) at different temperatures

乎不发生改变。在第二阶段施加时长为 5 s 的高速剪切(100 s^{-1})过程中, 受瞬时外力剪切的作用, 体系中淀粉分子取向性排列并产生流动行为, 分子间的摩擦力减弱, 表现为黏度明显下降。在第三阶段撤去高速剪切后, 淀粉分子的取向性流动随即消失, 结构逐渐恢复, 体系回复到高黏度的状态。但由于触变性的存在, 淀粉糊液黏度无法马上回复至原来水平。此

外, 5wt% 和 6wt% 的两种 HPDSP 样品均表现出一定的胶变性质, 即在高速剪切后的低速剪切阶段表现出短时间内(10 s 以内)的高于第一阶段(低速剪切阶段)的黏度。对于低温样品(5 °C 和 25 °C 样品), 这种胶变行为更为明显。随着温度升高, 胶变性逐渐减弱。当高于 45 °C 后, CS-HPDSP 的胶变性基本丧失, 而 WS-HPDSP 在高于 25 °C 时已基本丧失胶变性, 说明 CS-HPDSP 的胶变性稍强于 WS-HPDSP, 该现象与触变环的结果一致, 可能是支链淀粉含量高的样品中, 淀粉分子间相互纠缠、相互缔合和交联程度较强, 导致整体弹性较强, 受剪切历史的影响较直链淀粉较小^[12]。

图 8 展示了不同温度条件下, 由瞬时剪切速率引起的 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 糊液储能模量(G')和损耗模量(G'')的时间依赖性行为。在低剪切应变的第一阶段, 所有曲线都显示出 G' 大于 G'' , 表明两种 HPDSP 糊液在半稀溶液及浓溶液/溶胶状态时, 弹性特性高于黏性特性, 即淀粉糊具有一定的结构强度, 表现为近似胶体的特性。第二阶段施加高速剪切后, 样品的内部结构受到破坏, 表现为第三阶段恢复低剪切条件后的 G'_a 明显低于高速剪切前的 G'_0 。此时体系的弹性在高速剪切结束后 0~50 s 储能模量减弱, 但弹性仍占主导地位, 表现为稍弱的凝胶强度, 并在变形后逐渐恢复(重建)结构, 具有明显的时间依赖性。通过公式(2)和(3)可确定两种 HPDSP 的在不同温度和不同浓度的变形率和恢复率, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 浓度对两种淀粉的变形率和恢复率影响不大, 但和淀粉支化度有关系。当质量分数为 5wt% 时, WS-HPDSP 变形率高于同温度条件下的 CS-HPDSP。CS-HPDSP 在超过 25 °C 后变形率基本保持在同一水平。而随着温度升高, WS-HPDSP

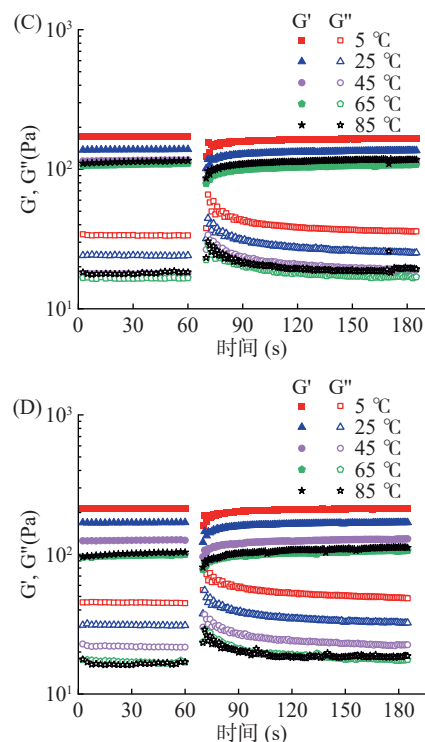


图 8 不同温度下 CS-HPDSP(5wt%)(A)、WS-HPDSP(5wt%)(B)、CS-HPDSP(6wt%)(C)和 WS-HPDSP(6wt%)(D)3ITT 触变性储能模量(G')和损耗模量(G'')曲线

Fig.8 Thixotropic storage modulus (G') and loss modulus (G'') curves of CS-HPDSP (5wt%) (A), WS-HPDSP (5wt%) (B), CS-HPDSP (6wt%) (C) and WS-HPDSP (6wt%) (D) at different temperatures

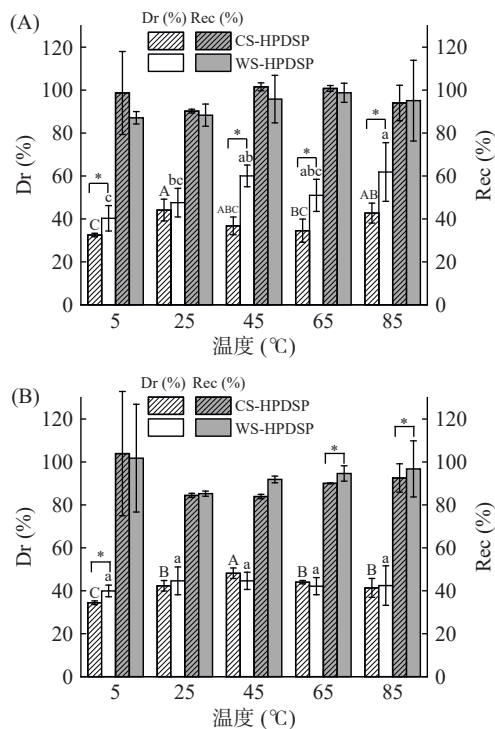
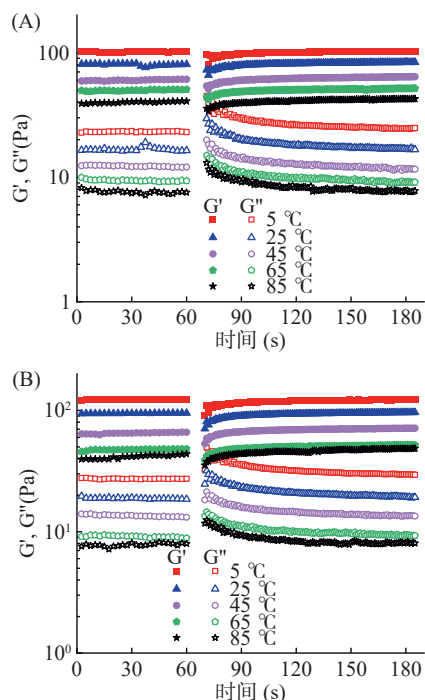


图 9 不同温度下 5wt%、6wt% CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 的变形率(A)和恢复率(B)

Fig.9 Deformation rate (A) and recovery rate (B) of 5wt%, 6wt% CS-HPDSP and WS-HPDSP at different temperatures

注: A~C 和 a~c 分别代表 CS-HPDSP 和 WS-HPDSP 在不同温度下的显著性差异($P<0.05$); *代表同温度下两种淀粉之间的显著性差异($P<0.05$)。

的变形率整体上有增大的趋势(40.29%~61.85%),可能是由温度升高,淀粉分子间的相对运动加剧及淀粉链解缠结,抵抗变形的阻力降低,从而引起的更高的变形率^[34]。另外,HPDSP在高速剪切结束的第50 s可基本恢复至剪切前的初始状态的80%以上,温度和质量分数均对其影响不大,说明两种改性淀粉均具有较好的维持体系稳定的能力。综合3iTT结果表明,在本研究的测定时间范围内,剪切历史在施加剪切后很短的时间内(<1 min)造成影响。因此,HPDSP虽然存在一定的触变性,但其稳定能力依然较强。总体而言,CS-HPDSP受剪切历史的影响更大,总体稳定性更低。

3 结论

本研究讨论了两种链支比玉米淀粉制备的羟丙基双淀粉磷酸酯糊液的临界质量分数和不同温度及质量分数条件下的屈服应力及触变性。结果表明,HPDSP糊液的稀溶液-半稀溶液和半稀溶液-浓溶液临界质量分数分别约为3wt%和6wt%。触变环结果表明HPDSP的触变性与浓度和温度有关,6wt%的HPDSP在低温时表现出较强触变性,而高温时触变降低,可能的原因是质量分数增加时,淀粉分子间相互缠结程度越紧密,剪切前后的黏度和模量变化更大,触变性更强,而温度升高加剧了分子间的相对运动,淀粉分子交联程度减小,剪切历史对其影响较小,恢复较快。3iTT触变性结果表明,HPDSP在瞬时剪切后变形和恢复特性均具有时间依赖性。屈服应力分析表明同条件下CS-HPDSP的屈服应力高于WS-HPDSP,可以提供更强的增稠能力。但WS-HPDSP的触变性低于CS-HPDSP,受剪切历史的影响更小,因此在加工和使用过程中稳定性较好。

HPDSP作为一种常见的食品增稠剂,与原淀粉相比具有良好的流变性质。本研究对HPDSP屈服应力和触变性的探讨,对其在液体食品中的增稠效果及其对食品胶体的品质影响具有一定的现实意义。在实际应用中,食品是复杂的多组分体系。本研究尚未对HPDSP与其他典型食品组分如蛋白质、脂质等组成的复杂体系进行流变特性探究,未来将针对HPDSP对典型食品分散体系的应用及增稠机理展开更深入的研究。

参考文献

[1] HIMASHREE P, SENGAR A S, SUNIL C K. Food thickening agents: Sources, chemistry, properties and applications-A review[J]. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 2022, 27: 100468.

[2] 杨俊丽,熊小兰,李克文,等.羟丙基二淀粉磷酸酯的应用研究进展[J].*精细与专用化学品*, 2022, 30(3): 22-25. [YANG J L, XIONG X L, LI K W, et al. Progress in application of hydroxypropyl distarch phosphate[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2022, 30(3): 22-25.]

[3] 吕哲,田博,田颖,等.蜡质羟丙基二淀粉磷酸酯糊液性能研究[J].*当代化工*, 2021, 50(11): 2741-2744,2766. [LÜ Z, TIAN B, TIAN Y, et al. Study on the application of waxy corn hydrox-

ypopyl distarch phosphate[J]. *Modern Chemical Research*, 2021, 50(11): 2741-2744,2766.]

[4] ZHU F, CUI R. Comparison of physicochemical properties of oca (*Oxalis tuberosa*), potato, and maize starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 601-607.

[5] VAMADEVAN V, BERTOFT E. Structure-function relationships of starch components[J]. *Starch-Starke*, 2015, 67(1-2): 55-68.

[6] SUTHSIRI P, DUDSADEE U, LEONARD M. Linear and nonlinear rheological behavior of native and debranched waxy rice starch gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 85: 1-9.

[7] ONG E E S, O BYRNE S, LIOU J L. Yield stress measurement of a thixotropic colloid[J]. *Rheologica Acta*, 2019, 58(6-7): 383-401.

[8] 李瑞琪,韦越,郭亚龙,等.复杂流体的屈服应力及其测定与应用[J].*中国制笔*, 2020(2): 21-31. [LI R Q, WEI Y, GUO Y L, et al. The yield stress of complex fluid and its determination and application[J]. *China Writing Instruments*, 2020(2): 21-31.]

[9] LARSON R G, WEI Y. A review of thixotropy and its rheological modeling[J]. *Journal of Rheology*, 2019, 63(3): 477-501.

[10] WANG B, LI D, WANG L J, et al. Anti-thixotropic properties of waxy maize starch dispersions with different pasting conditions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(4): 1130-1139.

[11] 牛艺臻,刘传富.羟丙基二淀粉磷酸酯对面粉及馒头品质的影响研究[J].*农产品加工*, 2021(15): 6-8. [NIU Y Z, LIU C F. Effects of hydroxypropyl distarch phosphate on flour characteristics and steamed bread qualities[J]. *Farm Products Processing*, 2021(15): 6-8.]

[12] 李惠.低水分活度卡仕达酱配方工艺优化[J].*中国食品添加剂*, 2021, 32(7): 97-101. [LI H. Optimization of formulation technology of low water activity kastar sauce[J]. *China Food Additives*, 2021, 32(7): 97-101.]

[13] 倪伟,米杰,孙仲麒,等.羟丙基二淀粉磷酸酯对虾糜凝胶特性及其蛋白结构的影响[J].*水产学报*, 2021, 45(7): 1181-1190. [NI W, MI J, SUN Z Q, et al. Effects of hydroxypropyl distarch phosphate on the gel properties and protein structure of shrimp surimi[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2021, 45(7): 1181-1190.]

[14] ALEXANDER B, VELAUG M, MILAD K, et al. Rheological characterization of polyanionic cellulose solutions with application to drilling fluids and cuttings transport modeling[J]. *Applied Rheology*, 2018, 28(2): 25154.

[15] 周琪.淀粉在热和剪切力作用下结构演变与相变研究[D].南京:南京财经大学,2021. [ZHOU Q. Structural evolution and phase transition of starch under thermal and shear condition[D]. Nanjing: Nanjing University of Finance and Economics, 2021.]

[16] WANG X Y, LIU S Y, AI Y F. Gelation mechanisms of granular and non-granular starches with variations in molecular structures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107658.

[17] LIU S, YUAN T Z, WANG X, et al. Behaviors of starches evaluated at high heating temperatures using a new model of Rapid Visco Analyzer-RVA 4800[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 217-228.

[18] 李雪萍.变性淀粉对果膏抗冻特性的影响[D].广州:华南农业大学,2016. [LI X P. Effect of modified starches on the freeze-thaw stability of fruit paste[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.]

[19] AI Y, HASJIM J, JANE J. Effects of lipids on enzymatic hydrolysis and physical properties of starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 120-127.

[20] XIE F, HALLEY P J, AVÉROUS L. Rheology to understand

and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(4): 595–623.

[21] 孟波, 杨成, 刘晓亚, 等. 支链淀粉稀溶液和半稀溶液的流变性质[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2007, 6(1): 91–95.

[MENG B, YANG C, LIU X Y, et al. Shape, Molecular weight, rheological properties of amylopectin in dilute and semi-dilute solutions[J]. *Journal of Southern Yangtze University (Natural Science Edition)*, 2007, 6(1): 91–95.]

[22] 黄哲, 王锐. 明胶水溶液流变学行为的研究[J]. 明胶科学与技术, 2012(2): 64–69. [HUANG Z, WANG R. Study on rheology behavior of gelatin aqueous solution[J]. *The Science and Technology of Gelatin*, 2012(2): 64–69.]

[23] 左小博, 苏小琴, 房升, 等. 玉米淀粉在离子液体中流变学特性的研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(3): 113–117. [ZUO X B, SU X Q, FANG S, et al. Study on rheological properties of corn starch in the ionic liquid[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(3): 113–117.]

[24] 罗发兴, 聂丽红, 汪明振, 等. 交联羟丙基淀粉在蚝油中的应用[J]. 食品工业科技, 2009, 30(8): 204–205. [LUO F X, NIE L H, WANG M Z, et al. Application of cross-linking hydroxypropyl starch in oyster sauce[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009, 30(8): 204–205.]

[25] 何绍凯, 郭振福, 杨文英, 等. 不同原料羟丙基二淀粉磷酸酯性能比较及在酸乳中应用[J]. 食品科技, 2014, 39(11): 274–278.

[HE S K, GUO Z F, YANG W Y, et al. Difference in the properties among the hydroxypropyl distarch phosphates from various raw starches and their applications in yoghurt production[J]. *Food Science and Technology*, 2014, 39(11): 274–278.]

[26] 郭硕, 刘景圣, 郑明珠. 热处理过程中食品组分与淀粉相互作用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(1): 17–24.

[GUO S, LIU J S, ZHENG M Z. Research progress on the interaction between food components and starch during heat treatment[J].

Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(1): 17–24.]

[27] 徐兵. 脱支淀粉-魔芋复合凝胶的制备及特性研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021. [XU B. Preparation and characterization of debranched starch-konjac composite gel[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2021.]

[28] ADAMCZYK G, KRYSZYJAN M, JAWORSKA G. The effect of the addition of dietary fibers from apple and oat on the rheological and textural properties of waxy potato starch[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 321.

[29] 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.

[30] IRANI M I M, RAZAVI S M A, ABDEL-AAL E M, et al. Influence of variety, concentration, and temperature on the steady shear flow behavior and thixotropy of canary seed (*Phalaris canariensis*) starch gels[J]. *Starch-Starke*, 2016, 68(11-12): 1203–1214.

[31] MOLLER P, MEWIS J, BONN D. Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice[J]. *Soft Matter*, 2006, 2(4): 274–283.

[32] SCHRAMM GEBHARD. 实用流变测量学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 140–143. [SCHRAMM GEBHARD. A practical approach to rheology and rheometry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 140–143.]

[33] YILMAZ M T, KUTLU G, TULUKCU E, et al. Rheological characteristics of Salvia sclarea seed gum solutions at different hydration temperature levels: Application of three interval thixotropy test (3ITT)[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 71: 391–399.

[34] ROMÁN L, REGUILÓN M P, GÓMEZ M. Physicochemical characteristics of sauce model systems: Influence of particle size and extruded flour source[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 219: 93–100.