

滑子菇多糖对玉米淀粉理化特性的影响

赵 辉^{1,2}, 张艳荣^{1,2*}, 杨 岩¹, 樊红秀¹, 刘婷婷^{1,2}, 王大为^{1,2}

¹吉林农业大学食品科学与工程学院 长春 130000

²农业农村部食用菌加工技术集成科研基地 长春 130000)

摘要 研究了不同质量浓度滑子菇多糖对玉米淀粉的糊化特性、流变特性、质构特性、热力学特性以及微观结构的影响,探究滑子菇多糖与玉米淀粉间的作用机理,揭示多糖对淀粉品质形成影响的量效关系。结果表明:滑子菇多糖可提高滑子菇多糖-玉米淀粉复配体系的黏度和糊化温度,延缓糊化过程。当滑子菇多糖质量浓度为 0.9 g/mL 时,复配体系的崩解值为 1.77 mPa·s,回生值为 3.63 mPa·s,糊化焓为 3.95 J/g,表明此时抗老化效果最佳且稳定性最好。随着多糖质量浓度的增加,复配体系的黏弹性和假塑性逐渐增强,流动性逐渐降低。红外光谱分析表明,滑子菇多糖与玉米淀粉间通过氢键发生相互作用,且在多糖质量浓度为 0.9 g/mL 时氢键作用最强。冷冻电镜结果表明当滑子菇多糖质量浓度为 0.6 g/mL 时,复配体系的微观结构呈孔隙均匀的蜂窝状。

关键词 滑子菇多糖; 玉米淀粉; 理化特性

文章编号 1009-7848(2023)02-0100-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.02.010

滑子菇(*Pholiota nameko*)又名珍珠菇、光帽鳞伞,现主产区为我国河北北部、辽宁、黑龙江等地^[1]。滑子菇富含多种营养物质,其中多糖含量高达 57.12%^[2],具有抗氧化^[3]、降血脂^[4]等生理活性。滑子菇多糖(*Pholiota nameko polysaccharide*, PNP)是一种高分子黏性多糖,具备较强的增稠及凝胶特性^[5],在食品以及保健品中可用作增稠剂、胶凝剂、乳化稳定剂^[6]。

玉米淀粉(Corn starch, CS)资源丰富、廉价易得^[7],具有良好乳化性、增稠性、胶凝性、保水性等功能特性,在奶类制品、布丁、菜肴中常用作增稠稳定剂以提高食品的质地^[8]。然而,天然的玉米淀粉热稳定性较差,抗剪切能力弱,对酸的耐受性低,且淀粉易老化^[9],导致产品口感以及品质变劣,降低产品的货架期^[10]。

为改善淀粉在加工特性方面的不足,目前国内外采用物理、化学、生物法对天然淀粉的结构及理化性质进行改善^[11-13]。物理改性方法是目前最节约环保、简单快捷的方法,近年来在天然淀粉中加入非淀粉多糖以改善淀粉的不足^[14]。例如,Xiao 等^[15]发现罗望子多糖对淀粉糊的回生有抑制作用,可

以限制长期贮存过程中的水分散失。Xie 等^[16]发现无花果多糖提高了马铃薯淀粉的加工特性,显著降低了淀粉的消化率。Kong 等^[17]发现冬虫夏草多糖的添加对淀粉分子的凝胶化和消化率以及产品的物理质量有重要影响。Abdellatif 等^[18]发现在糯米粉中加入双孢菇多糖会影响淀粉颗粒的分解、凝胶和重新聚集,进而影响食品基质的流变和物理特性。

相关文献研究表明,多糖对淀粉的加工学特性的影响取决于多糖的种类、结构、分子质量以及原淀粉的来源^[19-21],而 PNP 具有良好的增稠乳化性,在对淀粉基食品中的应用有很大潜力。目前有关 PNP 对淀粉基食品理化特性的影响机理尚未见研究报道。本文以 PNP 为研究对象,利用多功能糊化黏度仪、流变仪、冷冻电子显微镜等技术探究 PNP 对 CS 糊化特性、流变学特性、质构特性、热特性以及微观结构的影响,旨在探讨 PNP 与 CS 间的相互作用,揭示 PNP 对 CS 品质形成的量效关系。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

滑子菇,东宁英奈尔山产品责任有限公司;玉米淀粉,吉林敖东生物科技股份有限公司;无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司;正丁醇(分析

收稿日期: 2022-02-22

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20210202058NC)

第一作者: 赵辉,女,硕士生

通信作者: 张艳荣 E-mail: xcpyfzx@163.com

纯级)、三氯甲烷(分析纯级),上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

FCF 型高压反应釜,长春吉豫科教仪器设备有限公司;JMS-80DBX 胶体磨,山东龙兴化工机械集团;RST-CC 型多功能糊化黏度仪,美国博勒飞仪器有限公司;DiscoveryHR-1 流变仪,美国 TA 有限公司;TA.XTplus 型质构仪,山东盛泰仪器有限公司;25XX 型差示扫描量热分析仪,深圳希创辉科技公司;IR PRESTIGE-21 傅里叶变换红外光谱仪,天津恒创立达科技发展有限公司;Mini-Flex-600-C 型 X-射线衍射仪,日本理学株式会社;Phenom-World BV 型冷冻电子显微镜,荷兰飞纳科学仪器有限公司。

1.3 PNP 的提取

滑子菇除杂、清洗,将 20 g 湿重滑子菇按料液比 1:20 加入蒸馏水,用高压反应釜在 110 °C, 1 MPa 下进行加压蒸煮 50 min, 室温冷却后用胶体磨进行匀浆处理,离心取上层清液,55 °C 减压浓缩至原体积的 1/3,再加入 4 倍体积的 90% 乙醇,在 4 °C 冰箱中醇沉过夜,离心(3 800 r/min, 20 min)取沉淀,加 4 倍体积的水进行复溶,加入 1/4 Sevage 试剂($V_{\text{正丁醇}}:V_{\text{氯仿}}=1:4$)除蛋白,吸取上清液,用冻干机冻干,即得 PNP,备用。

1.4 测试样品的制备

准确称取 7.2 g 玉米淀粉,添加不同质量浓度的 PNP(0,0.3,0.6,0.9,1.2,1.5 g/mL),再向混合物中加入 120 mL 的去离子水,干基为 6%。磁力搅拌 20 min,使样品均匀混合。配制成不同质量浓度的滑子菇多糖-玉米淀粉复配体系(PNP-CS)。

1.5 糊化曲线的测定

将准备好的样品倒入铝质坩锅中,用小型螺旋桨充分预搅后,将铝制坩锅卡入多功能糊化黏度仪的旋转塔中,按下塔帽启动测量。测定程序设置如下:旋转浆以 200 s⁻¹ 的剪切速率进行测量,悬浮液在初始温度 50 °C 下平衡 10 s,然后以 3.92 °C/min 的速率升温至 97 °C,在 95 °C 下保持 6 min,再以 12 °C/min 的速率降温至 50 °C,保持 50 °C 到程序终止(总时长 65 min)。

1.6 流变特性的测定

将 1.5 节中糊化后的样品,立刻转置平皿中,

静置 5 min,以冷却至室温。使用 40 mm 不锈钢夹具进行动态黏弹性和静态流动扫描测试,测试时用滴管吸取一定量的样品缓慢滴于样品台上,防止产生气泡,平板下降至与样品接触后,用擦镜纸擦拭掉多余样品,平行板边缘涂上一层硅油,以防止测试过程中水分的蒸发。固定夹具间隙为 1 000 μm,测试温度为 25 °C。

动态流变性测定条件如下:模式选择振荡频率,应变为 1%,角频率为 0.1~100 rad/s,记录样品 G' 、 G'' 的变化。

静态流变性测定条件如下:模式选择流动扫描,剪切速率 0.1~500 s⁻¹,记录样品黏度、剪切应力的变化。

1.7 热力学特性的测定

配制不同质量浓度(0,0.3,0.6,0.9,1.2,1.5 g/mL)的 PNP 溶液 5 mL,加入 2.5 g CS,磁力搅拌 20 min,使样品分散均匀。用移液器枪移取 10 μL 样品,于 DSC 专用坩锅中,用压盖器压严,在 4 °C 冰箱中平衡 24 h 后测试。测试参数:20 °C 保温 60 s,以 10 °C/min 的升温速率升温至 110 °C,并在扫描过程中用氮气(30 mL/min)吹扫样品周围。

1.8 质构分析

将 1.5 节中糊化后的样品转移到内径为 25 mm、高度为 15 mm 的玻璃容器中。将成形的糊状物在 4 °C 下储存 24 h 以形成凝胶。将形成的凝胶用带 30 kg 重力感应源质构分析仪进行测定,选择 P 36r 探头,TPA 测试模式,将样品压缩 2 次,时间间隔为 5 s。测量期间的温度为 25 °C。测试前、测试和测试后的速度为 1 mm/s。测试距离为 4 mm。

1.9 红外光谱扫描分析

将 1.5 节中糊化后的样品,于 4 °C 冰箱冷藏 24 h,放入冷冻冰箱冷冻 12 h,于真空冷冻干燥机中冻干(0.05 MPa, -55 °C),将冻干后的样品粉碎,过 200 目筛,于 80 °C 烘箱中烘干至恒重。取 2 mg 样品,按 1:100 的质量比加入溴化钾,在玛瑙坩锅中研磨成粉末后压成薄片。通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定其结构,波长范围 4 000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,记录吸收峰。

1.10 X 射线扫描

将 1.5 节中糊化后的样品,于 4 °C 冰箱冷藏

24 h,放入冷冻冰箱冷冻 12 h,于真空冷冻干燥机中冻干(0.05 MPa, -55 ℃),将冻干后的样品粉碎,过 200 目筛,于 80 ℃烘箱中烘干至恒重。取 0.5 g 样品放置在载玻片的凹槽内,用盖玻片将样品压实,用力向侧方拉拽,使样品呈一个平面并无裂痕,擦净多余样品。设置参数:发散狭缝 1.25°,防发散狭缝 1.25°,接收狭缝 0.3 mm,扫面范围 2°~60°,步宽 0.02°,扫描速度 4°/min。

1.11 冷冻电镜观察

将 1.5 节中糊化后的样品转移到内径为 25 mm、高度为 15 mm 的玻璃容器中。将成形的糊状物在 4 ℃下储存 24 h 以形成凝胶。将 PNP-CS 用双面胶固定于样品杯上,-25 ℃进行预冷,将样品冻透后放入样品槽中,使舱门内部环境为真空环境,于电子冷冻显微镜下观察并拍照。试验条件为电压值:5 kV;放大倍数:44.8 μm,6 000 倍。

1.12 数据分析

同一试验条件下至少设计 3 个平行样,取其平均值,使用 SPSS Statistics Software 22.0 对试验数据进行 ANOVA 差异显著性分析, $P < 0.05$ 为显著性差异。采用 Origin 8.0 进行绘图分析。使用 Jade6 计算结晶度。

2 结果与分析

2.1 糊化特性

由表 1 可知,当 PNP 质量浓度为 0~1.5 g/mL 时,复配体系的峰值黏度从 54.75 mPa·s 增加至 93.1 mPa·s,谷值黏度从 46.01 mPa·s 增加至 88.11 mPa·s,最终黏度从 53.16 mPa·s 增加至 92.89 mPa·s,出现这种现象的原因可能是:一是 PNP 是亲水性胶体,它的加入会影响复配体系内自由的水分配,导致流动相中的水分大量减少^[22],提高了淀粉颗粒的刚性,增强了 PNP 与 CS 的相互作用,使 PNP 与 CS 分子之间的交联更为紧密^[23]。二是 PNP 拥有良好的增稠性能,多糖附着在淀粉颗粒表面,增加了淀粉颗粒的体积,从而使 PNP-CS 复配体系黏度升高^[24]。糊化温度升高,表明 PNP 减缓了糊化的过程,这可能由于淀粉颗粒表面水活性的降低。

回生值是最终黏度与谷值黏度之差,表示膨化淀粉颗粒的重新缔合程度以及短期老化程度^[25]。

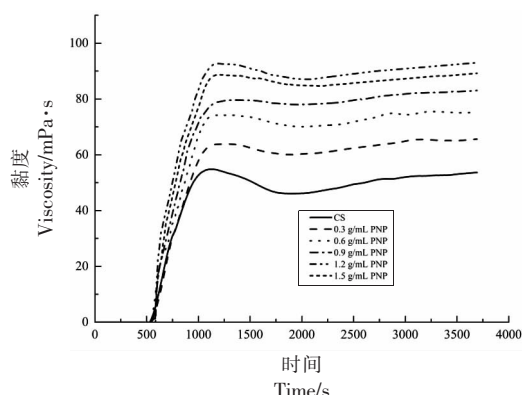


图 1 PNP-CS 复配体系的糊化曲线

Fig.1 Gelatinization curves of PNP-CS compound system

由表 1 可知,随着 PNP 质量浓度的增加,PNP-CS 复配体系的最终黏度增加,回生值先降低再升高,在质量浓度为 0.9 g/mL 时,PNP-CS 复配体系的回生值最低,表明此时 PNP 与溢出的直链淀粉相互作用最强,PNP 干扰了直链淀粉的重排,阻碍淀粉初始网络结构的形成,延缓玉米淀粉的短期老化^[26]。

崩解值是峰值黏度与谷值黏度之差,表示淀粉颗粒的损伤程度以及稳定性^[27]。从表 1 中可以看出,随着 PNP 质量浓度的增加,崩解值呈现先降低后升高的趋势,当多糖质量浓度为 0.9 g/mL 时,PNP 对 CS 的保护作用最为明显,这是因为适量的多糖可以提高热处理和机械的抵抗力,低质量浓度的 PNP 可以包裹在 CS 颗粒的表面,抑制了淀粉颗粒的断裂;高质量浓度的 PNP 与 CS 分子之间形成了更紧密的交联,限制了淀粉颗粒的降解。

2.2 流变特性

2.2.1 静态流变学 由图 2 可知,随着剪切速率的增大,PNP-CS 复配体系的剪切应力逐渐增大,造成这种现象的原因是 PNP 的加入使 PNP 分子和 CS 分子间通过氢键相互作用更强,分子间的纠缠力更大,使 PNP-CS 复配体系发生流动的外力更大^[28]。由图 3 可知,随着剪切速率的增加,PNP-CS 复配体系的表现黏度逐渐降低,表现出剪切稀化的假塑性行为。与 CS 相比,PNP 的加入提高了 PNP-CS 复配体系的黏度。这是由于 PNP 本身具有良好的增稠性,PNP 加到 CS 里后,可以附着在

表 1 PNP-CS 复配体系的糊化特性参数

Table 1 Gelatinization characteristic parameters of PNP-CS compound system

PNP 质量浓度/ g·mL ⁻¹	峰值黏度/ mPa·s	谷值黏度/ mPa·s	最终黏度/ mPa·s	崩解值/ mPa·s	回生值/ mPa·s	糊化温度/ ℃
0.0	54.75 ± 0.76 ^a	46.01 ± 0.85 ^a	53.16 ± 0.91 ^a	8.74 ± 0.99 ^c	7.14 ± 0.08 ^f	75.17 ± 0.04 ^a
0.3	65.63 ± 1.30 ^b	60.45 ± 1.33 ^b	66.60 ± 1.01 ^b	5.18 ± 0.44 ^d	6.16 ± 0.33 ^e	75.73 ± 0.04 ^b
0.6	75.57 ± 0.88 ^c	71.09 ± 0.83 ^c	76.34 ± 0.81 ^c	4.48 ± 0.30 ^b	5.26 ± 0.07 ^d	76.53 ± 0.05 ^c
0.9	80.42 ± 1.16 ^d	78.65 ± 1.15 ^d	82.28 ± 1.50 ^d	1.77 ± 0.10 ^a	3.63 ± 0.41 ^c	77.86 ± 0.11 ^d
1.2	89.32 ± 0.96 ^e	84.77 ± 0.78 ^e	89.21 ± 0.99 ^e	4.56 ± 0.40 ^{bc}	4.44 ± 0.25 ^b	78.25 ± 0.09 ^e
1.5	93.10 ± 1.61 ^f	88.11 ± 1.66 ^f	92.89 ± 1.54 ^e	4.99 ± 0.37 ^{cd}	4.78 ± 0.02 ^a	78.60 ± 0.07 ^f

注:同一列里不同字母表示差异显著($P < 0.05$),下同。

CS 表面,增加了淀粉颗粒溶胀的体积,从而促使表观黏度上升,这与糊化特性分析结果一致,PNP

能够增加体系黏度。

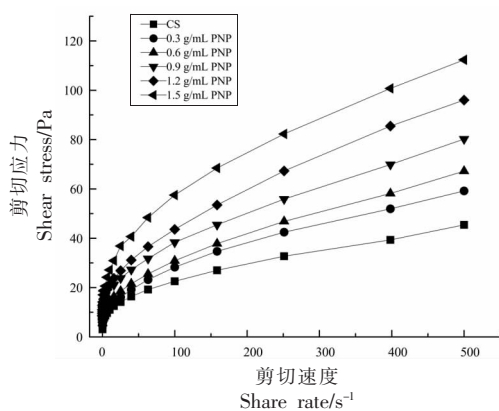


图 2 PNP-CS 复配体系静态流变曲线

Fig.2 Steady shear flow curves of PNP-CS compound system

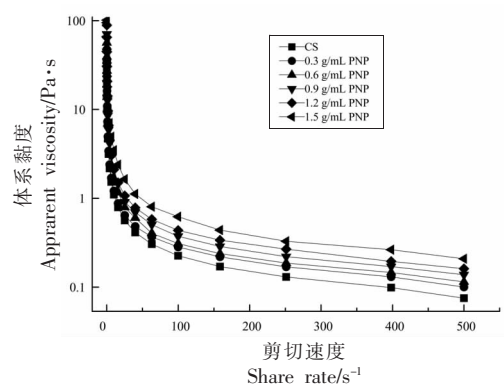


图 3 PNP-CS 复配体系黏度曲线

Fig.3 Apparent viscosity curves of PNP-CS compound system

所有样品的流变曲线用幂律模型描述剪切速率与黏度之间的相关性, R^2 均大于 0.99,具有显著的相关性。由表 2 可知,稠度系数 K 值随着 PNP 质量浓度的增加逐渐增大,这是由于随着 PNP 的增加 PNP-CS 复配体系的黏度逐渐上升所导致

的。 n 值远低于 1,说明 PNP-CS 复配体系为非牛顿流体,表现出假塑性行为。随着 PNP 质量浓度的增加, n 值逐渐减小,表明 PNP 能减慢复配体系的流动速度,使其假塑性增强。

表 2 PNP-CS 复配体系静态流变拟合曲线

Table 2 Steady shear flow fitting curves of PNP-CS compound systems

PNP 质量浓度/g·mL ⁻¹	流体指数(n)	稠度系数(K)/Pa·s	决定系数(R^2)
0.0	0.281 ± 0.004 ^e	6.49 ± 0.29 ^f	0.9930~0.9962
0.3	0.274 ± 0.002 ^{de}	7.61 ± 0.30 ^e	0.9967~0.9984
0.6	0.268 ± 0.001 ^{cd}	9.59 ± 0.38 ^d	0.9936~0.9969
0.9	0.267 ± 0.003 ^c	11.69 ± 0.28 ^c	0.9924~0.9956
1.2	0.250 ± 0.001 ^b	14.13 ± 0.73 ^b	0.9968~0.9992
1.5	0.243 ± 0.007 ^a	20.68 ± 0.54 ^a	0.9993~0.9996

2.2.2 动态流变学 由图4~5可知,储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随着 PNP 质量浓度的增大显著增大,这可能是因为 PNP 分子和 CS 分子相互交联,复配体系内部的分子链之间的缠结点增多,PNP 与 CS 之间的相互作用略强于直链淀粉与支链淀粉的相互作用,从而强化了凝胶体系的网络结构,提高 PNP-CS 复配体系的黏弹性。此外, G'' 远低于 G' ,说明此复配体系呈固体行为,是典型的弱凝胶系统。由图6可知, $\tan\alpha$ 随着 PNP 质量浓度的增加而增加,因此,可以推断 PNP 对 CS 的黏性影响较大,这与糊化特性、质构特性分析结果一致。

2.3 热力学特性

从表3可知,随着 PNP 质量浓度的增高,起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p) 也随之升高,这是因为 PNP 与 CS 竞争可利用水,PNP 质量浓度越大,可利用水越少,从而减缓淀粉的吸水膨胀,因此 T_0 、 T_p 升高。

ΔH 可以表示短期回生率, ΔH 越小,回生程度越小,抗老化效果越强。由表3可知,随着 PNP 质量浓度的增加, ΔH 先降低后上升,在 PNP 质量浓度为 0.9 g/mL 时, ΔH 最低,抗老化效果最强。此外, ΔH 还可以表示凝胶化过程中破坏淀粉结晶区的双螺旋结构所需要的能量,淀粉颗粒从有序结构变成无序结构的转变引起的焓值的变化^[29]。 ΔH 先降低后升高,表明低质量浓度 PNP 使复配体系的结构变得不规则,形成了有序度弱、结晶度差的网络结构,从而使破坏淀粉颗粒结构所需的能量变低,高质量浓度 PNP 使复配体系的直链淀粉重排速度加快,形成了结晶度强的网络结构。

2.4 质构特性

由表4可知,随 PNP 质量浓度的增高,硬度显著下降,这是因为低质量浓度的 PNP 包裹在 CS 颗粒表面,限制了直链淀粉的溢出,直链淀粉重新排列速度变缓慢,凝胶网络结构不紧密,导致凝胶硬度下降,这与糊化特性、冷冻电镜的测试结果相一致,因此可以推断,PNP 可以延缓老化,从而减缓了凝胶变硬的速度^[30]。高质量浓度的 PNP 减弱了分子间的氢键作用,加快了直链淀粉溢出与重排,因此硬度下降不显著。由表4还可以看出,随着多糖质量浓度的增加,PNP-CS 复配体系的黏附

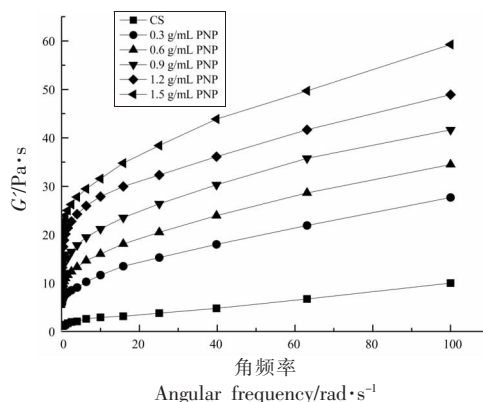


图4 PNP-CS 复配体系动态储能模量曲线
Fig.4 Energy storage modulus curves of PNP-CS compound system

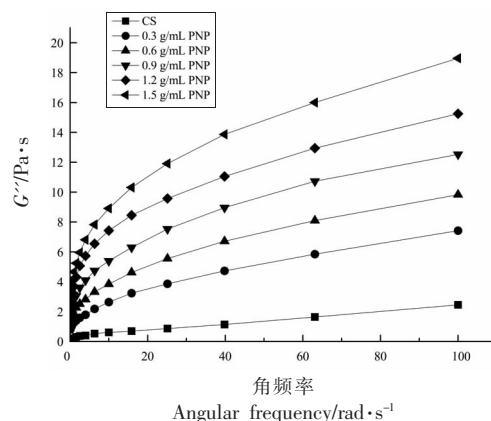


图5 PNP-CS 复配体系动态损耗模量曲线
Fig.5 Loss modulus curves of PNP-CS compound system

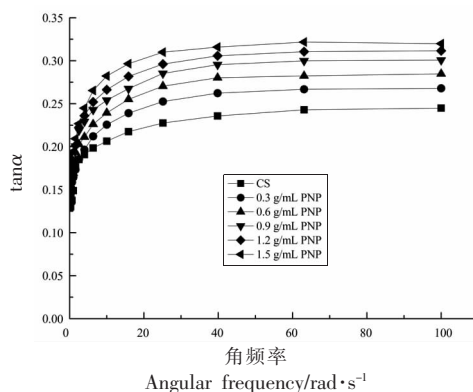


图6 PNP-CS 复配体系的损耗角正切值变化曲线
Fig.6 Loss Angle tangent change curves of PNP-CS compound system

性逐渐增大,这与糊化特性试验结果一致。随着 PNP 质量浓度的增加,PNP-CS 复配体系的弹性变化不显著。

表 3 PNP-CS 复配体系热力学特性参数

Table 3 Thermodynamic characteristics of PNP-CS compound systems

PNP 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	起始温度(T_0)/ $^{\circ}\text{C}$	峰值温度(T_p)/ $^{\circ}\text{C}$	糊化焓值(ΔH)/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
0.0	66.76 ± 0.13^a	70.83 ± 0.16^a	4.95 ± 0.03^f
0.3	67.16 ± 0.11^b	71.26 ± 0.08^b	4.54 ± 0.15^e
0.6	67.36 ± 0.03^c	71.45 ± 0.04^c	4.36 ± 0.07^d
0.9	67.47 ± 0.03^{cd}	71.72 ± 0.03^d	3.95 ± 0.04^a
1.2	67.56 ± 0.03^{de}	71.90 ± 0.02^e	4.23 ± 0.01^b
1.5	67.62 ± 0.01^f	71.64 ± 0.03^d	4.39 ± 0.08^c

表 4 PNP-CS 复配体系质构特性参数

Table 4 Texture parameters of PNP-CS compound systems

PNP 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	硬度/g	黏附性/ $\text{g}\cdot\text{s}$	弹性	回复性
0.0	147.61 ± 1.89^f	-7.64 ± 0.82^a	0.66 ± 0.19^a	0.26 ± 0.02^e
0.3	118.67 ± 0.35^e	-15.43 ± 0.39^b	0.68 ± 0.02^a	0.15 ± 0.00^d
0.6	76.95 ± 0.18^d	-23.61 ± 0.31^c	0.68 ± 0.02^a	0.12 ± 0.00^{cd}
0.9	37.76 ± 0.49^c	-27.56 ± 0.25^d	0.67 ± 0.02^a	0.11 ± 0.01^{bc}
1.2	35.74 ± 0.66^b	-30.62 ± 0.26^e	0.66 ± 0.01^a	0.08 ± 0.02^{ab}
1.5	32.98 ± 0.40^a	-31.40 ± 0.34^e	0.67 ± 0.01^a	0.06 ± 0.01^a

注:黏附性中的负号仅代表受力方向为向上的力,不代表黏附性大小,其大小由数值的绝对值大小决定。

2.5 X 射线扫描

由图 7a 可知,糊化前的 CS 衍射角在 15.2° 和 23.1° 有特征单峰,在 $17^{\circ}\sim 18^{\circ}$ 之间有特征双峰,是典型的 A 型淀粉结晶,由图 7b 可知,糊化后的 PNP-CS 复配体系衍射角在 16.3° 和 20.2° 有连续的 2 个衍射峰。PNP 的添加虽不能改变晶型结构,但糊化不仅晶型结构被改变,特征峰消失,而且衍射峰变宽变钝,说明糊化严重破坏了淀粉颗粒,扰乱了结晶区淀粉,使直链淀粉的重新排列受抑制。

由表 5~6 可知,未糊化的 CS 的结晶度高达 43.04% ,随着 PNP 质量浓度的增加,结晶度逐渐降低。糊化使 NP-CS 复配体系结晶度显著降低,

糊化后的 CS 的结晶度降至 19.06% ,下降幅度高达 55.7% 。由表 6 可知,当 PNP 质量浓度在 $0\sim 0.9$ g/mL 范围时,随着多糖质量浓度的增加,结晶度下降,在 PNP 质量浓度为 0.9 g/mL 时,PNP-CS 复配体系的结晶度最低,只有 13.13% ,下降幅度高达 69.5% 。这是由于低质量浓度 PNP 分子与 CS 之间竞相吸收游离的水分,使淀粉不能与水充分结合,进而抑制回生过程中直链淀粉的重结晶。当多糖质量浓度大于 0.9 g/mL 时,结晶度增加幅度较小,高质量浓度 PNP 使复配体系的直链淀粉重排速度加快,这与 DSC 研究结果一致。

表 5 PNP-CS 复配体系的相对结晶度(糊化前)

Table 5 Relative crystallinity of PNP-CS compound systems (before gelatinization)

PNP 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	结晶度/ $\%$
0	16 372	46 138	39 817	29 547	174 509	43.04
0.3	13 560	16 877	34 307	26 807	137 776	39.92
0.6	10 745	49 000	39 413	25 948	197 660	38.76
0.9	9 570	31 684	32 923	25 112	164 390	37.66
1.2	10 774	23 008	25 560	24 313	140 754	37.28
1.5	12 120	26 309	28 707	24 380	154 810	37.15

注: $A_1\sim A_4$ 分别表示晶区衍射峰的峰面积; A_5 表示非晶区衍的总面积。

表6 PNP-CS 复配体系的相对结晶度(糊化后)

Table 6 Relative crystallinity of PNP-CS compound systems (after gelatinization)

PNP 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	A_1	A_2	A_3	结晶度/%
0	23 804	22 135	195 030	19.06
0.3	23 450	13 493	174 960	17.43
0.6	12 715	13 098	142 602	15.33
0.9	7 320	17 336	163 170	13.13
1.2	10 702	12 994	154 692	13.28
1.5	10 740	16 723	175 446	13.53

注: A_1 ~ A_2 分别表示晶区衍射峰的峰面积; A_3 表示非晶区衍射的总面积。

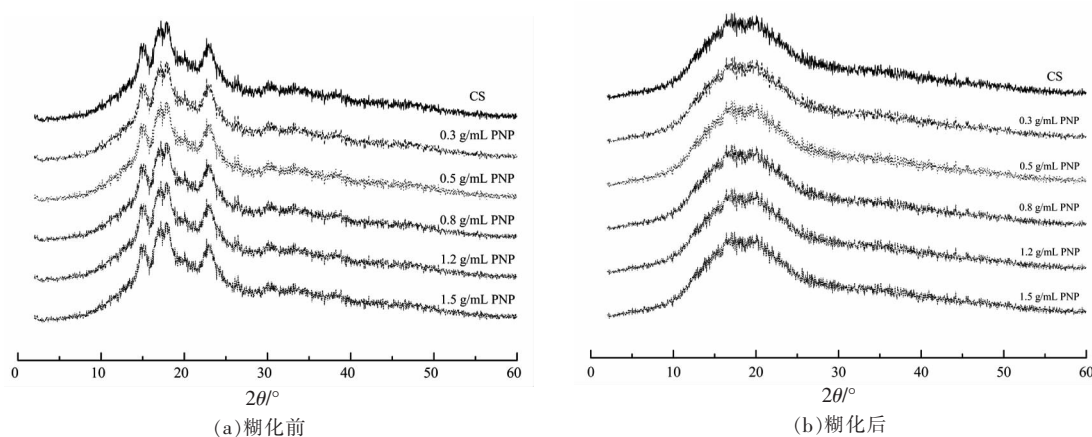


图7 PNP-CS 复配体系糊化前(a)、糊化后(b)的X射线图谱

Fig.7 The XRD of PNP-CS compound system before (a) and after (b) gelatinization

2.6 红外光谱扫描分析

红外光谱图可以通过峰强度、峰形、谱带频率的变化,描述大分子之间的相互作用力。 $3\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰是O-H伸缩振动引起的, $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 处为对称-CH和反对称拉伸- CH_2 和振动吸收峰, $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是-CHO伸缩振动, $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是C-O-O的伸缩振动, $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是CH弯曲振动, $1\ 200\sim 750\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是多糖类吸收峰, $1\ 155\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是C-C键伸缩振动, $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 处尖锐吸收峰是淀粉中C-O-H的脱水葡萄糖环中的C-O键伸缩振动^[31]。

由图8可知,添加PNP后未出现新的吸收峰,与CS相比,PNP-CS复配体系的吸收峰出现的位置非常相似,表明在PNP-CS复配体系中没有发生共价键结合,PNP与CS是通过氢键结合的。随着PNP质量浓度的增加,吸收峰强度先升高后降低,在PNP质量浓度为 $0.9\ \text{g/mL}$ 时,吸收峰强度最大,表明适当质量浓度的PNP使复配体系中的氢键作用增强,抑制了直链淀粉的浸出及

重新排列,延缓了玉米淀粉的老化以及重结晶。当PNP质量浓度大于 $1.2\ \text{g/mL}$ 时,随着PNP质量浓度的增加,直链与支链淀粉分子链段之间的距离加大,使PNP-CS复配体系中的氢键作用减弱,加快了直链淀粉浸出及重排,因此吸收峰减弱。

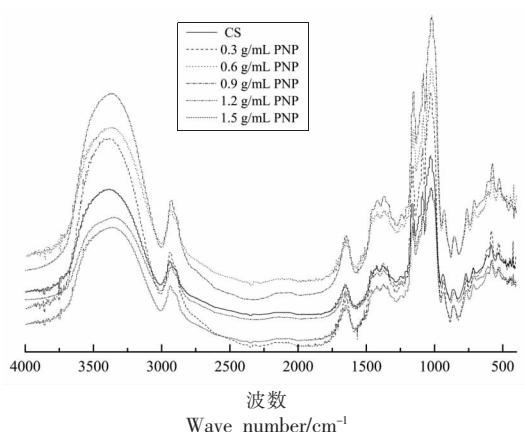


图8 PNP-CS 复配体系的红外光谱图

Fig.8 FT-IR spectrogram of PNP-CS compound system

2.7 冷冻电镜观察

由图 9 可知,随着 PNP 质量浓度的增加,PNP-CS 复配体系孔隙尺寸变大,孔隙结构密度变低,增加了孔壁的灵活性。孔隙的大小还与水分子的分布有关,孔隙变大,表明淀粉与水分子的结合受抑制的程度越大,从而影响了 PNP-CS 的凝胶特性。此外,亲水胶体中的羟基可通过氢键使淀粉分子重新聚集,随着 PNP 质量浓度的增加,氢键的作用力增强,使多糖分子与淀粉分子之间的作用力强于直链淀粉与支链淀粉之间的作用力,产

生了更大的孔洞。当 PNP 质量浓度为 0.6 g/mL 时(图 9c),PNP-CS 的内部结构呈孔隙均匀的蜂窝状。当 PNP 质量浓度的大于 0.6 g/mL 时(图 9c、9d),PNP-CS 复配体系的孔隙变得不规则,凝胶网络结构变得不完整,出现裂痕,凝胶强度降低,表明 PNP 能够有效抑制淀粉的老化,提示适当质量浓度的 PNP 可以改善凝胶微观结构,使凝胶网络结构更均匀,而高质量浓度的 PNP 使凝胶网络结构出现较大孔洞,可抑制淀粉的凝沉及老化。

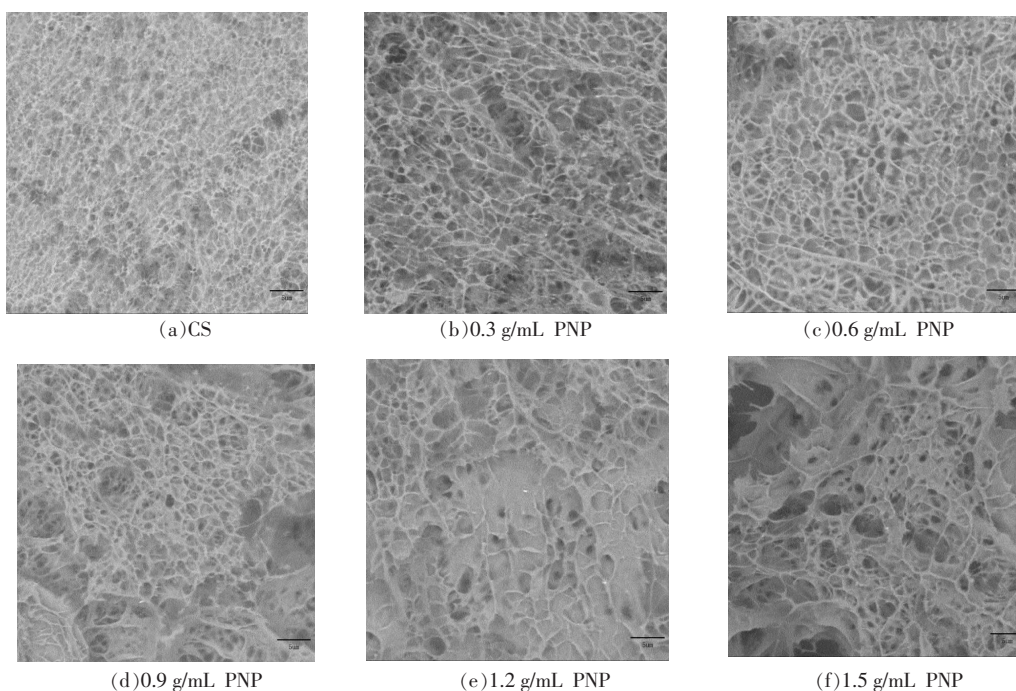


图 9 PNP-CS 复配体系的微观结构

Fig.9 Microstructure of PNP- CS compound system

3 结论

本研究表明,不同的 PNP 质量浓度对 CS 的糊化特性、流变特性、质构特性、热力学特性、以及微观结构均具有显著影响。随着 PNP 质量浓度的增大,复配体系的峰值黏度、谷值黏度、终值黏度、糊化温度不断增加,当 PNP 质量浓度为 0.9 g/mL 时,回生值、崩解值最低,表明 PNP 提高了复配体系黏度和稳定性。流变结果表明,PNP-CS 复配体系是典型的非牛顿流体,PNP 的添加可使 PNP-CS 的流动性降低,假塑性增强,体系黏弹性升高。在

PNP 质量浓度为 0.9 g/mL 时,其凝胶硬度、糊化焓、结晶度最低,表明可有效延缓玉米淀粉老化。FT-IR 结果表明,PNP 与 CS 是通过氢键发生相互作用的,低质量浓度 PNP 使复配体系氢键作用增强,高质量浓度 PNP 使复配体系氢键作用减弱。从电镜图中看出,当 PNP 质量浓度为 0.6 g/mL 时,PNP-CS 的内部结构呈孔隙均匀的蜂窝状。PNP 的添加不仅提高了 CS 的营养价值,而且改善了 CS 的物化特性,减慢 CS 老化速度,延长货架期。以上结论为 PNP 在淀粉基食品中的应用奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] 黄年来, 林志彬, 陈国良, 等. 中国食药菌学[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2010: 359-428.
HUANG N L, LIN Z B, CHEN G L, et al. Chinese edible and medicinal microbiology[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Literature Publishing House, 2010: 359-428.
- [2] 向莹, 陈健. 滑子菇营养成分分析与评价[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 238-242.
XIANG Y, CHEN J. Analysis and evaluation of nutritional components in fruit body of *Pholiota nameko* [J]. Food Science, 2013, 34(6): 238-242.
- [3] 陈晓宁. 滑菇子实体胞内外多糖的提取纯化及抗氧化功能研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018.
CHEN X N. Study on extraction, purification and antioxidant activities of intracellular and extracellular polysaccharides of *Pholiota nameko* fruit bodies[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018.
- [4] 王谦, 张俊刚, 王士奎, 等. 黄伞发酵提制物调节血脂作用的研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2006, 26(1): 101-103.
WANG Q, ZHANG J G, WANG S K, et al. The effect study of ferment extract of *Pholiota adiposa* on adjusting blood lipids[J]. Journal of Hebei University (Natural Science), 2006, 26(1): 101-103.
- [5] ABREU H, SIMAS F F, SMIDERLE F R, et al. Gelling functional property, anti-inflammatory and antinociceptive bioactivities of β -D-glucan from the edible mushroom *Pholiota nameko*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 122: 1128-1135.
- [6] SOVRANI V, JESUS L I, SIMAS-TOSIN F F, et al. Structural characterization and rheological properties of a gel-like β -d-glucan from *Pholiota nameko* [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 169: 1-8.
- [7] WANG B, DONG Y Q, FANG Y X, et al. Effects of different moisture contents on the structure and properties of corn starch during extrusion[J]. Food Chemistry, 2022, 368:130804.
- [8] XIAO W H, SHEN M Y, REN Y M, et al. Controlling the pasting, rheological, gel, and structural properties of corn starch by incorporation of debranched waxy corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 123: 107136.
- [9] MA S, ZHU P, WANG M C, et al. Effect of konjac glucomannan with different molecular weights on physicochemical properties of corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 663-670.
- [10] CHEN Y, WANG Y S, ZHANG X, et al. Retardant effect of different charge-carrying amino acids on the long-term retrogradation of normal corn starch gel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 189: 1020-1028.
- [11] SINGH B, SHARMA V. Influence of gamma radiation on the physicochemical and rheological properties of sterculia gum polysaccharides [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 92: 112-120.
- [12] KHANDAL D, MIKUS P Y, DOLE P, et al. Radiation processing of thermoplastic starch by blending aromatic additives: Effect of blend composition and radiation parameters[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 84: 218-222.
- [13] ZHONG Y Y, HERBURGER K, KIRKENSGAARD J J, et al. Sequential maltogenic α -amylase and branching enzyme treatment to modify granular corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106904.
- [14] WITCZAK T, WITCZAK M, ZIOBRO R, et al. Effect of inulin and pectin on rheological and thermal properties of potato starch paste and gel[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 124: 72-79.
- [15] XIAO Y H, LIU S C, SHEN M Y, et al. Effect of different *Mesona chinensis* polysaccharides on pasting, gelation, structural properties and *in vitro* digestibility of tapioca starch -*Mesona chinensis* polysaccharides gels [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105327.
- [16] XIE F, ZHANG H, NIE C Q, et al. Structural characteristics of tamarind seed polysaccharides treated by high-pressure homogenization and their effects on physicochemical properties of corn starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117661.
- [17] KONG X R, ZHU Z Y, ZHANG X J, et al. Effects of cordyceps polysaccharides on pasting properties and *in vitro* starch digestibility of wheat starch [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105604.
- [18] ABDELLATIEF A, ZHU S K, WEI P, et al. Rheological and quality characteristics of composite gluten-free dough and biscuits supplemented with

- fermented and unfermented *Agaricus bisporus* polysaccharide flour[J]. Food Chemistry, 2019, 271: 193–203.
- [19] 张凯, 王鑫, 马永强, 等. 甜玉米芯多糖对淀粉及消化酶的影响[J]. 食品工业, 2019, 40(7): 199–202.
- ZHANG K, WANG X, MA Y Q, et al. Effects of sweet corn cob polysaccharides on starch and digestive enzymes[J]. Food Industry, 2019, 40(7): 199–202.
- [20] XIE F, ZHANG H, NIE C Q, et al. Structural characteristics of tamarind seed polysaccharides treated by high-pressure homogenization and their effects on physicochemical properties of corn starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117661.
- [21] 刘璐. 非淀粉多糖对淀粉消化性的影响及其作用机制[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.
- LIU L. The Effect and mechanisms of non-polysaccharides on starch digestibility[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017.
- [22] 刘素臣. 基于凉粉草多糖-不同类型淀粉相互作用形成的凝胶特性及新型黑凉粉制品研发[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- LIU S C. Properties of mixed gels based on the interaction between *Mesona chinensis* polysaccharide and different types starch systems and the development of new *Mesona chinensis* jelly[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.
- [23] 许智婷. 玉米淀粉与多糖混合体系的糊化及流变学特性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- XU Z T. Gelatinization and rheological properties of cornstarch-polysaccharide system[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [24] LUO Y, SHEN M Y, LI E P, et al. Effect of *Mesona chinensis* polysaccharide on pasting, rheological and structural properties of corn starches varying in amylose contents[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230: 115713.
- [25] NAWAB A, ALAM F, HAQ M A, et al. Effect of guar and xanthan gums on functional properties of mango (*Mangifera indica*) kernel starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 630–635.
- [26] 王慧云, 赵阳, 陈海华, 等. 亚麻多糖对薯类改性淀粉糊化特性和冻融稳定性的影响[J]. 中国食品学报, 2014, 14(7): 176–184.
- WANG H Y, ZHAO Y, CHEN H H, et al. Effect of flaxseed polysaccharide on the pasting properties and freeze-thaw stability of modified tuber starch[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(7): 176–184.
- [27] 孙宇, 徐文, 余平, 等. 加工精度对大米理化特性、糊化特性以及食用品质的影响[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(8): 29–33.
- SUN Y, XU W, YU P, et al. Effect of degree of milling on the physicochemical characterization, pasting properties and edible quality of rice[J]. Cereals & Oils, 2021, 34(8): 29–33.
- [28] 陈龙. 普鲁兰多糖对大米淀粉性质的影响及机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- CHEN L. Effects and mechanism investigation of pullulan on the properties of rice starch[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [29] LIU S C, LIN L H, SHEN M Y, et al. Effect of *Mesona chinensis* polysaccharide on the pasting, thermal and rheological properties of wheat starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 945–951.
- [30] 李妍, 吴天昊, 吴玉柱, 等. 多糖对玉米淀粉回生及消化特性的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(8): 78–90.
- LI Y, WU T H, WU Y Z, et al. Effect of *Auricularia cornea* Ehrenb. polysaccharide on the retrogradation and digestion of corn starch[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(8): 78–90.
- [31] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析: 第3版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 388–389.
- WENG S P, XU Y Z. Fourier transform infrared spectroscopy analysis: 3rd edition[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 388–389.

Effects of *Pholiota nameko* Polysaccharide on Physicochemical Properties of Corn Starch

Zhao Hui^{1,2}, Zhang Yanrong^{1,2*}, Yang Yan¹, Fan Hongxiu¹, Liu Tingting^{1,2}, Wang Dawei^{1,2}

(¹College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130000

²Edible Fungus Processing Technology Integrated Scientific Research Base,
Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Changchun 130000)

Abstract The effects of different mass concentrations of *Pholiota nameko* polysaccharides on pasting, rheological, texture, thermodynamic properties and microstructure of corn starch were studied. To explore the interaction mechanism between polysaccharides and corn starch and reveal the dose-effect relationship between polysaccharides and starch quality. The results showed that *Pholiota nameko* polysaccharide could improve the viscosity and gelatinization temperature of the compound system, indicating that the polysaccharide delayed the gelatinization process. When the mass concentration of *Pholiota nameko* polysaccharides was 0.9 g/mL, the breakdown value of the compound system was 1.77 mPa·s, the setback value was 3.63 mPa·s and the gelatinization enthalpy was 3.95 J/g, indicating that the anti-aging effect and stability of the compound system were the best. With the increase of polysaccharide mass concentration, the viscoelasticity and pseudoplasticity of the complex system gradually increased, and the flow index gradually decreased. Fourier transform infrared spectroscopy analysis showed that the interaction between the polysaccharides and corn starch was through hydrogen bond, and the hydrogen bond interaction was the strongest when the polysaccharide mass concentration was 0.9 g/mL. The results of cryo-electron microscopy showed that the microstructure of the compound system was honeycomb with uniform pores when the polysaccharide mass concentration was 0.6 g/mL.

Keywords *Pholiota nameko* polysaccharide; corn starch; physical and chemical properties