

## 交联甜菜果胶对蜡质玉米淀粉糊化、流变及老化特性的影响

许欢，张倩，闫璟圆，王心，王晓乐，陈晓明，徐磊\*

(淮阴工学院生命科学与食品工程学院 江苏淮安 223003)

**摘要** 为探究交联甜菜果胶(CSBP)与蜡质玉米淀粉(WCS)的相互作用,将不同质量分数的CSBP添至WCS中,制备WCS-CSBP复配体系,对其糊化、流变及老化特性进行研究。结果表明:随着CSBP添加量的增加,复配体系的崩解值、回生值、峰值黏度和终值黏度逐渐增加( $P<0.05$ ),而糊化温度未发生显著变化( $P>0.05$ )。添加CSBP后,复配体系稠度系数K和滞后环面积增加( $P<0.05$ ),剪切稳定性降低,储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 增大。粒径分析表明,添加CSBP可以促进WCS颗粒的溶胀,复配体系的D50从46.19 μm增加至175.95 μm( $P<0.05$ )。添加CSBP质量分数越高,复配体系凝胶表面孔隙越大,孔结构密度越低,孔壁变厚越显著。此外,CSBP的添加可显著降低复配体系储藏过程中的凝胶强度( $P<0.05$ )和淀粉分子的重结晶,表现出较好的抗老化性。添加CSBP可显著改善WCS的理化性质,研究结果可为CSBP在淀粉基食品中的开发与应用提供理论参考。

**关键词** 交联甜菜果胶；蜡质玉米淀粉；糊化；流变；老化

文章编号 1009-7848(2023)06-0103-09 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.06.012

甜菜果胶(sugar beet pectin, SBP)是从甜菜粕中获得的一种阴离子多糖,因具有的复杂大分子结构,而表现出良好的乳化活性,在食品和饮料工业中都具有较大的应用前景<sup>[1]</sup>。SBP较高的乙酰化程度和较低的分子质量阻碍了分子链的紧密结合,因而无论在钙离子还是在足够的糖、酸条件下都无法形成凝胶结构<sup>[2]</sup>。然而,SBP侧链含有大量的阿魏酸基团,经漆酶和过氧化物酶等氧化酶催化后可形成交联甜菜果胶(cross-linked sugar beet pectin, CSBP)。相较于SBP,CSBP表现出更高的凝胶、乳化活性<sup>[3]</sup>。

淀粉,由直链和支链淀粉构成,是一种价格低廉且可再生、可降解的植物资源。淀粉资源的开发与利用一直以来都受到广泛的重视,淀粉及其衍生物目前已作为增稠剂、黏合剂、稳定剂等被广泛应用于食品、化妆品和饲料等加工领域。蜡质玉米淀粉(waxy corn starch, WCS),支链淀粉含量超过95%,与普通玉米淀粉相比具有显著不同的物理和化学性质,在淀粉糊稳定性、透明度和回生倾向

等方面均有明显改善<sup>[4]</sup>。然而,天然WCS在应用过程中存在一些缺陷,包括不耐热、酸和剪切,易老化回生等,不能满足某些产品加工和贮藏的要求,使其应用受到限制<sup>[5]</sup>。有研究发现,非淀粉多糖可与淀粉分子发生氢键、电荷等相互作用,使得加工过程中淀粉结构发生变化,进而改善淀粉基产品的口感和质地,延缓淀粉回生,提高产品保水性<sup>[6]</sup>。这些理化性质的改善与多糖种类、浓度、分子质量、加工方法及淀粉类型等多种因素相关。张晶等<sup>[7]</sup>发现在小麦淀粉中添加β-葡聚糖可以降低凝胶的硬度,增加弹性,并增强淀粉的热稳定性和抗老化性;Qiu等<sup>[8-9]</sup>发现玉米纤维胶能够降低玉米淀粉的峰值黏度,提高终值黏度,并抑制淀粉的长期回生;Ma等<sup>[10-11]</sup>发现魔芋葡甘露聚糖可以提高玉米淀粉的流变性能,抑制淀粉糊化过程中的颗粒膨胀及直链淀粉溶出,且多糖分子质量越高对淀粉理化性质的影响越明显。目前将CSBP与WCS复配的研究报道较少见。

本研究以WCS-CSBP复配体系为研究对象,通过糊化特性、流变及老化性质的分析,研究CSBP与WCS间的相互作用,以期为提高WCS产品质量,以及将CSBP作为功能性配料添至淀粉基食品中提供参考。

收稿日期: 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(31801581);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX21\_1500, SJCX21\_1502)

第一作者: 许欢,女,硕士生

通信作者: 徐磊 E-mail: dapangxulei@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

WCS, 甘肃昆仑生化有限责任公司; SBP, 德国 Herbstreith&Fox KG 公司; 漆酶, 夏盛(北京)生物科技开发有限公司; 盐酸、氢氧化钠、乙醇, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

DHR-1 流变仪, 美国 TA 仪器公司; Mastersizer 2000 激光粒度仪, 英国 Malvern 公司; SU8010 型场发射扫描电镜, 日本日立株式会社; CT3-25k 质构仪, 美国 Brookfield 公司; D8 型 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), 德国 Bruker 公司。

### 1.3 方法

**1.3.1 CSBP 的制备** 准确称量 10 g SBP, 加入 1 L 去离子水, 充分搅拌均匀。使用 1 mol/L NaOH 调节 SBP 溶液 pH 至 6.0, 然后按 2 000 U/g SBP 添加漆酶, 于 45 ℃ 反应 30 min。反应结束后立即加入 3 倍体积的无水乙醇, 离心得到沉淀, 烘箱 50 ℃ 干燥 24 h 后研磨过 100 筛, 得到 CSBP 备用。

**1.3.2 糊化性质的测定** 采用流变仪的 Starch pasting cell 附件进行糊化性质的测定<sup>[12]</sup>。准确称取 1.5 g WCS 于流变仪铝盒中, 加入 25 mL 质量分数分别为 0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4% 的 CSBP 溶液。糊化程序如下: 首先在 50 ℃ 保持 1 min, 接着以 12 ℃/min 的速率升温到 95 ℃ 并保持 2.5 min, 然后以 12 ℃/min 的速率降温到 50 ℃ 并保持 2 min, 控制搅拌桨的速率在前 10 s 为 960 r/min, 其余时间均为 160 r/min。

**1.3.3 流变学特性的测定** 采用 Ma 等<sup>[10]</sup>的方法并稍作修改。取 1.3.2 节中所制得的淀粉糊, 趁热加载至流变仪的帕尔贴板上, 利用塑料刮板刮去多余样品, 选用平板直径为 40 mm, 设置间隙为 1 000 μm。

**静态流变特性的测定:** 在 25 ℃ 条件下, 剪切速率( $\gamma$ )从 0.1~100 s<sup>-1</sup> 递增, 再从 100~0.1 s<sup>-1</sup> 递减, 记录剪切应力 ( $\tau$ ) 随  $\gamma$  的变化。采用 Power Law 方程对试验数据进行拟合分析, 方程如下:

$$\tau = K\gamma^n \quad (1)$$

式中:  $\tau$ —剪切应力, Pa;  $K$ —稠度系数, Pa·s<sup>n</sup>;  $\gamma$ —剪切速率, s<sup>-1</sup>;  $n$ —流动特征指数。

**动态黏弹性质的测定:** 应变扫描时, 在温度 25 ℃、频率 1 Hz 条件下, 应变从 0.1%~250% 递增; 频率扫描时, 在温度 25 ℃、2% 应变条件下, 频率从 0.15~15 Hz 递增。记录样品储能模量( $G'$ )及损耗模量( $G''$ )随应变、频率的变化。

**1.3.4 糊化 WCS 粒径的测定** 分别配制不同浓度的 CSBP 溶液 50 mL, 然后加入 1.0 g 淀粉制得 WCS 悬浮液, 充分混匀后 95 ℃ 糊化 20 min。待温度降至 25 ℃ 后, 使用去离子水将上述淀粉糊稀释。随后吸取适量稀释后的样品至激光粒度仪样品池, 使遮光率达到 15%~20%。测定时设置分散剂水的折射率为 1.33, 颗粒折射率为 1.530。

**1.3.5 微观结构的观察** 取 1.3.2 节中制备的糊化样品, 真空冷冻干燥 48 h 后切成适当大小的薄片, 采用导电双面胶固定样品, 于真空状态下喷金处理后放在 SEM 中观察, 放大倍数为 500, 扫描电压为 5 kV。

**1.3.6 回生 WCS 凝胶强度的测定** 分别准确量取 25 mL 不同浓度的 CSBP 溶液, 再加入 12.5 g WCS 制成淀粉悬浮液, 在 95 ℃ 加热 30 min 使其糊化, 冷却至室温, 然后分别置于 4 ℃ 冷藏 5, 10, 15 d。每个样品重复测定 3 次, 选用 TA39 探头, 测试速度为 1 mm/s, 探头压缩 10 mm 深度过程中感受到的最大力即为凝胶强度。

**1.3.7 回生 WCS 晶体结构的测定** 取 1.3.6 节中制备的冷藏 15 d 的凝胶样品, 冻干后研磨过 100 目筛, 备用。使用 XRD 对样品进行晶型进行扫描, 采用铜靶 Cu K $\alpha$ , 管压为 40 kV, 扫描范围 20 为 5~50°, 扫描速率为 5.0°/min, 步长为 0.02°。

### 1.4 数据处理

使用 SPSS 20.0 软件对数据进行统计分析 ( $P<0.05$  表示差异显著), 利用 OriginPro 2021 软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 CSBP 对 WCS 糊化特性的影响

淀粉糊化是淀粉颗粒随着温度的升高从晶态向非晶态转变的过程, 在此过程中可发生淀粉颗粒的吸水、膨胀、结晶结构破坏和直链淀粉渗出等现象<sup>[11]</sup>。由图 1 可知, 添加 CSBP 后, 复配体系的糊化曲线整体上移, 并且上移幅度随着 CSBP 添加

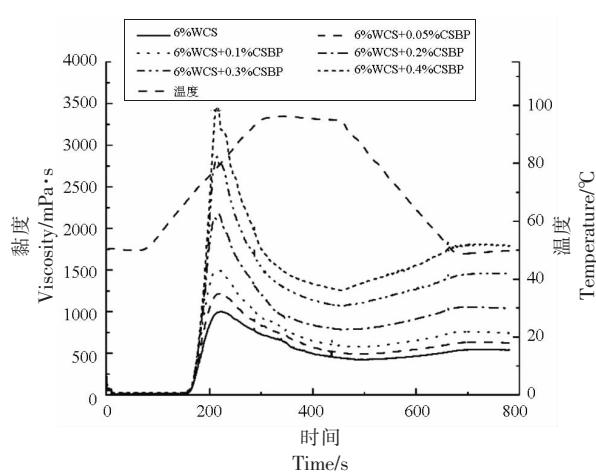


图 1 WCS/CSBP 复配体系的糊化曲线  
Fig.1 Pasting curves of WCS-CSBP blends

量的增加而增大。从表 1 可以看出,CSBP 显著增加了复配体系的峰值黏度和终值黏度 ( $P<0.05$ ),且黏度的升高与 CSBP 添加量呈正相关。先前的研究也表明多糖可以增加淀粉糊的黏度<sup>[13-14]</sup>。上述结果可能是由于 CSBP 和 WCS 复配体系的两相性质所致。一方面,CSBP 是亲水性大分子具有良好的增稠性能,处于淀粉糊的连续相,糊化过程中淀粉颗粒的吸水膨胀可使连续相中 CSBP 浓度提

高,随着 CSBP 添加量的增加复配体系黏度随之增大<sup>[15]</sup>。另一方面,CSBP 可以包裹在 WCS 颗粒周围,增加其在糊化过程中的溶胀体积<sup>[16]</sup>。此外,CSBP 与淀粉颗粒糊化过程渗漏出的直链、支链淀粉分子的相互作用,或溶出的淀粉链之间的相互作用也可能在一定程度上提高复配体系的黏度。

由表 1 可知,WCS/CSBP 复配体系的崩解值显著高于对照组 WCS ( $P<0.05$ ),表明淀粉糊的稳定性变差,在加工过程对热处理和机械剪切的耐受性降低。这是由于体系黏度增加导致对膨胀淀粉颗粒施加更大的剪切力,易导致淀粉颗粒的破坏。添加 CSBP 后,复配体系的回生值显著升高 ( $P<0.05$ ),表明 WCS 的短期回生得到了促进。这一结果可能是由于 CSBP 与淀粉分子竞争吸附水分,提高了淀粉分子的局部浓度,促进了淀粉分子的移动重排。与 WCS 相比,添加 CSBP 后,复配体系的糊化温度未发生显著变化 ( $P>0.05$ )。然而,Zhang 等<sup>[17]</sup>报道添加果胶可以显著提高玉米淀粉的糊化温度 ( $P<0.05$ ),Ren 等<sup>[18]</sup>研究发现凉草粉多糖可显著降低红薯淀粉的糊化温度 ( $P<0.05$ )。产生这种差异的原因可能是由于不同多糖分子与淀粉颗粒之间竞争水的能力不同。

表 1 WCS/CSBP 复配体系的糊化参数  
Table 1 Pasting parameters of WCS-CSBP blends

交联甜菜果胶 添加量/%	峰值黏度/ mPa·s	崩解值/ mPa·s	终值黏度/ mPa·s	回生值/ mPa·s	糊化温度/ ℃
0	1 000.22 ± 3.22f	576.78 ± 0.32f	541.16 ± 0.53f	117.18 ± 0.81f	64.57 ± 0.36a
0.05	1 215.70 ± 1.27e	725.29 ± 3.10e	625.21 ± 3.11e	135.39 ± 1.20e	64.42 ± 0.31a
0.1	1 499.97 ± 0.82d	921.48 ± 2.19d	742.58 ± 1.27d	164.24 ± 0.76d	64.38 ± 0.17a
0.2	2 172.40 ± 18.11c	1 387.92 ± 9.17c	1 039.23 ± 4.20c	254.22 ± 0.89c	64.31 ± 0.28a
0.3	2 861.47 ± 10.48b	1 792.41 ± 7.19b	1 454.5 ± 10.01b	385.71 ± 3.11b	64.24 ± 0.39a
0.4	3 472.46 ± 12.39a	2 215.19 ± 11.21a	1 792.3 ± 10.90a	534.58 ± 5.21a	64.12 ± 0.41a

注:位于同一列中标有不同字母表示数据之间存在显著差异 ( $P<0.05$ ),下同。

## 2.2 CSBP 对 WCS 静态流变学特性的影响

由图 2 可知,WCS/CSBP 复配体系所有样品的剪切应力在整个剪切速率范围内均随着剪切速率的增加而增大,表现出剪切稀化的特征。表 2 为用 Power Law 模型对复配体系流变数据拟合所得参数,  $R^2$  均在 0.995 以上,表明该模型较为合适。

稠度系数  $K$  反映样品的黏度大小,添加 CS-

BP 后,复配体系上行曲线和下行曲线的  $K$  值均随着添加量的增加而逐渐增大 ( $P<0.05$ ),这与糊化特性中观察到的 CSBP 使 WCS 黏度增加的结果一致(表 1)。因此,如 2.1 节所述,糊化过程中 CSBP 与淀粉颗粒以及淀粉分子的相互作用可能是造成这种结果的原因。流动特征指数  $n$  是表征样品流动行为类型的参数,  $n$  值越趋近于 1 表示

该样品越趋近于牛顿流体。复配体系所有样品的  $n$  值在 0.448~0.505 之间, 均小于 1, 表明 WCS/CSBP 复配体系为典型的剪切稀化型假塑性流体。这种剪切变稀现象可能是由于随着剪切速率的增加凝胶网络中分子内和分子间键合被破坏, 流动阻力降低<sup>[19]</sup>。在玉木耳多糖添加对玉米淀粉静态流变特性影响的研究中也发现了类似现象<sup>[20]</sup>。

由图 4 可知, 所有样品的上行和下行流动曲线之间形成一个滞后环, 呈现强烈的触变效应, 这是由于淀粉糊不耐受剪切, 因而在连续剪切过程中导致凝胶网络结构损坏所致。滞后环面积可表征凝胶触变性的强弱, 面积越大说明样品受到外界的破坏程度越大, 同时也更难恢复到原来的状态。由表 2 可知, 随着 CSBP 添加量的增加体系滞后环面积呈逐渐增加的趋势 ( $P<0.05$ ), 表明 CSBP

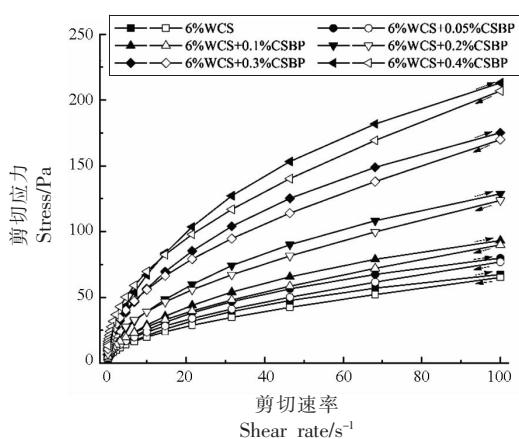


图 2 WCS/CSBP 复配体系的静态流变曲线

Fig.2 Flow curves of WCS-CSBP blends

可以增强 WCS 的触变性, 使 WCS 对剪切力更敏感, 不易恢复。

表 2 WCS/CSBP 复配体系静态流变曲线 Power Law 模型参数

Table 2 Parameters of Power Law model for the flow curves of WCS-CSBP blends

交联甜菜果胶添加量/%	滞后环面积/ $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$	上行线			下行线		
		$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	$n$	$R^2$	$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	$n$	$R^2$
0	362.45	7.21	0.487	0.997	6.63	0.489	0.997
0.05	453.49	8.81	0.480	0.997	7.97	0.485	0.996
0.1	502.44	9.97	0.487	0.997	9.35	0.484	0.996
0.2	588.59	12.92	0.501	0.998	13.47	0.475	0.997
0.3	755.40	19.54	0.479	0.999	20.17	0.456	0.997
0.4	790.90	21.39	0.505	0.998	25.55	0.448	0.997

### 2.3 CSBP 对 WCS 动态流变学特性的影响

动态黏弹性是弱凝胶体系的一个重要参数, 在食品加工特性表征和质量控制方面具有重要意义。储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  分别反映体系的弹性和黏性性质, 值越大表明体系的弹性或黏性越强。

应变扫描不仅可以获得测试样品的线性黏弹性区, 还可以对凝胶体系的强弱进行判定。不同 CSBP 添加量的 WCS/CSBP 复配体系  $G'$  和  $G''$  随应变的变化趋势如图 3a、3b 所示。从图 3a 中可知复配体系线性黏弹性区为 0.01%~10%, 超过这个区域样品凝胶结构损坏,  $G'$  急剧减小, 故在频率扫描时选择 2% 应变值进行。所有样品的  $G''$  在整个应变扫描范围内相对稳定。CSBP 的添加可增强凝胶体

系的强度, 随着其添加量的增加凝胶体系的  $G'$  和  $G''$  均呈增加趋势。

由图 3c、3d 可知, 所有样品的  $G'$  和  $G''$  均随频率增加而增大, 且  $G'$  与  $G''$  均无交叉,  $G'$  均远大于  $G''$ , 表现为一种典型的弱凝胶流变行为<sup>[21]</sup>。相较于原淀粉, 添加 CSBP 后, 随着添加量的增大体系的  $G'$  和  $G''$  均逐渐增加, 在频率 15 Hz 时, 添加 0.4% CSBP 的 WCS/CSBP 复配体系  $G'$  和  $G''$  分别增长了 4.68 和 3.17 倍。这可能一方面是由于 CSBP 和淀粉通过氢键等分子间作用力彼此交联, 且这种作用力强于直链和支链淀粉分子间的作用力, 另一方面 CSBP 较强的凝胶性能可包裹在淀粉颗粒表面, 促使形成较强的凝胶网络结构, 从而使 WCS/CSBP 复配体系表现出更好的黏弹性<sup>[22]</sup>。

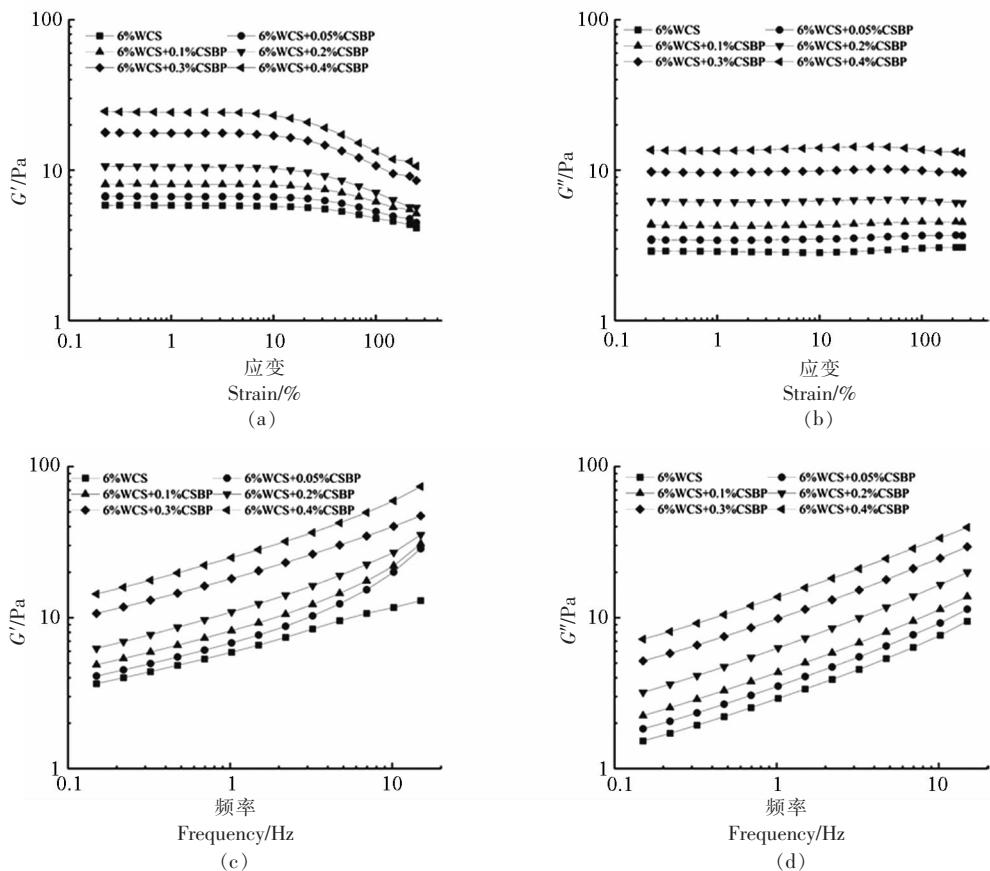
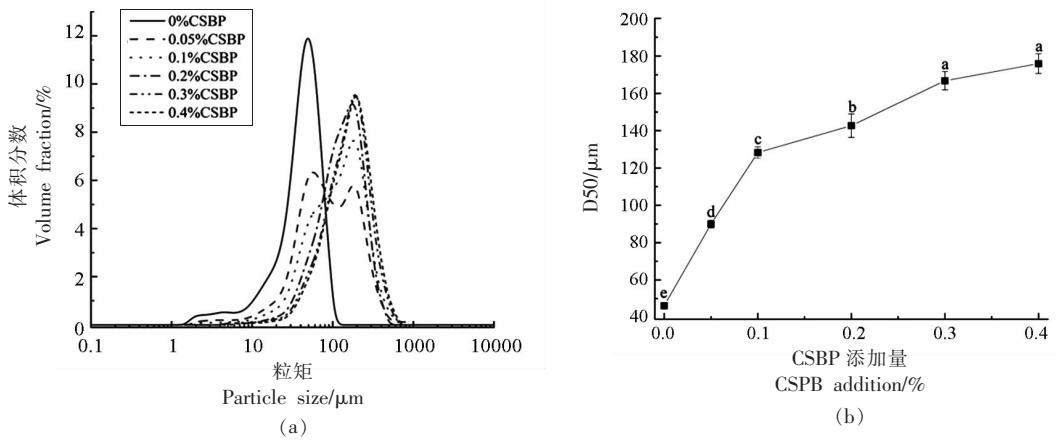
图3 WCS/CSBP复配体系的储能模量  $G'$ (a,c)、损耗模量  $G''$ (b,d)随应变、频率的变化曲线

Fig.3 Change curves of storage modulus, loss modulus with strain and frequency of WCS-CSBP blends

#### 2.4 CSBP 对糊化 WCS 粒径的影响

添加不同含量 CSBP, WCS/CSBP 复配体系糊化后颗粒粒径分布和 D50 变化如图 4 所示。从图

4a 中可以看出, WCS 糊化后粒径主要分布在 10~100  $\mu\text{m}$  之间, 峰值出现在 40  $\mu\text{m}$  附近。随着 CSBP 添加量的增加, 复配体系颗粒粒径增大, 体积分布



注:D50 表示粒径小于该值的颗粒占总颗粒的 50%;同一指标不同字母表示数据之间存在显著差异( $P<0.05$ ),下同。

图4 WCS/CSBP复配体系的颗粒粒径分布和 D50 曲线

Fig.4 Particle size distribution and D50 of WCS-CSBP blends

图向右移动。在添加量 0.05% 时呈明显的双峰分布, 随后左边较小粒径处的峰消失, 仅在较大粒径处形成一个新的峰。未糊化 WCS 颗粒 D<sub>50</sub> 约为 16.57 μm<sup>[23]</sup>, 糊化后 D<sub>50</sub> 显著增加达到 46.19 μm ( $P<0.05$ ), 随着 CSBP 的增加,WCS/CSBP 复配体系 D<sub>50</sub> 呈逐渐增加的趋势, 0.4% 添加量时达到 175.95 μm。此试验结果也可部分解释 2.1 节复配体系糊化黏度增加的原因。在其它多糖-淀粉复合体系中也得到了糊化后粒径增加的结果, 这可能是由于多糖的包裹效应增加了淀粉颗粒的刚性, 使其在糊化过程中可以充分膨胀而不崩解<sup>[24]</sup>。

## 2.5 CSBP 对 WCS 凝胶微观结构的影响

添加不同含量 CSBP 后,WCS/CSBP 复配体系凝胶微观结构的变化如图 5 所示, 所有图中均未观察到淀粉颗粒结构, 表明淀粉已完全糊化。由图 5a 可以看出, 未添加 CSBP 的 WCS 凝胶结构类似于蜂巢状, 呈现均匀多孔、相互交联的网络结构, 孔壁较薄。当添加 CSBP 后, 凝胶网络结构发生较大改变, 表面孔洞增大, 孔结构密度降低, 孔壁变

厚(图 5b~5f)。在其它果胶类多糖-淀粉复配体系中也报道了类似的结果<sup>[25]</sup>。据报道, 淀粉凝胶网络中的孔隙为凝胶干燥前网络结构内水的位置。随着 CSBP 浓度的增加, 一方面 CSBP 的包裹效应使 WCS 淀粉颗粒中的淀粉分子不易渗漏, 导致不足以形成致密的网络结构, 另一方面 WCS 溶出的直链、支链淀粉分子与 CSBP 之间的分子间作用力增强, 因而水分子更易被固定, 形成了更大的孔隙。同时, 壁厚随着 CSBP 添加量的增加而增加, 表明壁结构变得更加刚性, 可使凝胶体系剪切稳定性增强。

## 2.6 CSBP 对回生 WCS 凝胶强度的影响

硬度是米糕、面包等淀粉基食品最主要的感官特性之一, 然而淀粉基食品在贮存过程中, 老化将引发淀粉基食品的硬度显著增加, 使其食用品质降低。因此硬度变化在淀粉基食品评价中也是最重要的指标之一。

从图 6 可知, 在贮存过程中,WCS/CSBP 复配体系凝胶强度均呈总体升高的趋势。然而, 随着 CSBP 添加量的增加复配体系凝胶强度呈逐渐降低的趋势。从第 5 天到第 15 天, 未添加 CSBP 的样品组的凝胶强度增加了 124.67 g, 而 0.4% CSBP 添加量的样品组的凝胶强度仅增加了 66.67 g。说明加入 CSBP 之后,WCS/CSBP 复配体系中淀粉的结晶过程被抑制, 老化速率降低。Zhang 等<sup>[17]</sup>研究发现, 将高、低分子质量果胶添加到玉米淀粉中, 贮存过程中其凝胶强度均显著低于对照组。此外, 王存堂等<sup>[26]</sup>研究也发现, 将黑豆皮乙醇提取物添加到大米淀粉中, 其凝胶强度显著下降( $P<0.05$ ), 同时凝胶老化过程中强度增加的速度也得到了抑制。WCS 因其直链淀粉含量较低, 因此无法在其糊化后的初期冷却过程中借助直链淀粉主导的短期回生迅速形成具有一定强度的凝胶网络结构, 然而在长期老化过程中,WCS 的支链淀粉分子可以借助直链淀粉形成的结晶为核心, 通过分子间、分子内的氢键作用缓慢形成长链且有序的结晶结构, 从而引起 WCS 凝胶储藏过程中硬度的逐渐增大<sup>[27]</sup>。加入 CSBP 之后, 一方面果胶穿透淀粉内部, 使淀粉分子链之间的空间距离增加, 另一方面果胶分子的羟基可与淀粉分子的羟基之间形成氢键相互作用, 降低了淀粉分子间羟基作用

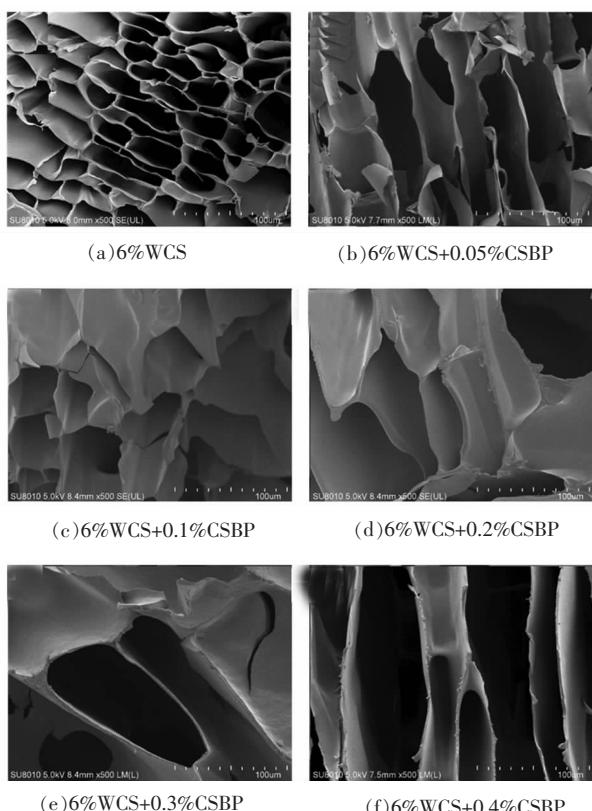


图 5 WCS/CSBP 复配体系的微观结构

Fig.5 Microstructures of WCS-CSBP blends

而形成的氢键，从而阻碍了淀粉回生过程中有序结构的形成，降低了 WCS 凝胶的强度。

### 2.7 CSBP 对回生 WCS 晶体结构的影响

通过测定结晶区的长程有序结构，XRD 可以评价淀粉样品的老化特性。从图 7 可知，天然 WCS 在  $15^\circ$  和  $23^\circ$  处呈现较强的单衍射峰，而在  $17^\circ$  和  $18^\circ$  附近处呈现较强的双衍射峰，为谷物淀粉典型的 A 型晶峰<sup>[28]</sup>。淀粉在糊化后晶体结构被破坏，特征结晶峰消失，然而糊化后的淀粉在低温储藏过程中分子链可发生重排，引发回生现象，回生程度越强结晶度也随之增加，XRD 图谱中衍射峰越高越窄。未添加 CSBP 的 WCS 老化 15 d 后仅在  $17^\circ$  左右出现较强衍射峰，这主要是由于支链淀粉的重结晶引起。加入不同添加量的 CSBP 后  $17^\circ$  处峰强度显著减弱，这可能是由于 CSBP 可以抑制支链淀粉重排。本研究表明，加入 CSBP 可抑制 WCS 的老化，这与凝胶强度结果一致。在支链极限糊精-WCS 复配体系研究中也得到类似的结果<sup>[29]</sup>。

## 3 结论

本研究表明，不同添加量的 CSBP 显著改变了 WCS 的糊化、流变和老化性质。添加 CSBP 后，WCS-CSBP 复配体系的崩解值、回生值、峰值黏度和终值黏度显著增大 ( $P<0.05$ )，而糊化温度未发生改变 ( $P>0.05$ )。随 CSBP 添加量的增加，体系的增稠效果及剪切稀化现象更明显 ( $P<0.05$ )， $G'$  和  $G''$  均呈增加趋势。添加 CSBP 使体系糊化后粒径显著增大 ( $P<0.05$ )，同时凝胶结构的孔隙变大、孔壁变厚。储藏过程中，WCS-CSBP 复配体系的凝胶强度随着 CSBP 添加量的增加逐渐降低 ( $P<0.05$ )，老化得到延缓。研究结果为 CSBP 对淀粉基食品理化特性影响的研究提供了基础数据。

## 参 考 文 献

- [1] BINDEREIF B, EICHH?FER H, BUNZEL M, et al. Arabinan side-chains strongly affect the emulsifying properties of acid-extracted sugar beet pectins [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 106968.
- [2] ROMBOUTS F M, THIBAULT J F. Feruloylated
- [3] JUNG J Y, WICKER L. Laccase mediated conjugation of sugar beet pectin and the effect on emulsion stability[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 168–173.
- [4] ZHENG B, GUO X B, TANG Y K, et al. Development changes in multi-scale structure and functional properties of waxy corn starch at different stages of kernel growth [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 335–343.
- [5] ACHAYUTHAKAN P, SUPHANTHARIKA M. Pasteing and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 9–17.
- [6] 蔡旭冉, 顾正彪, 洪雁, 等. 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].

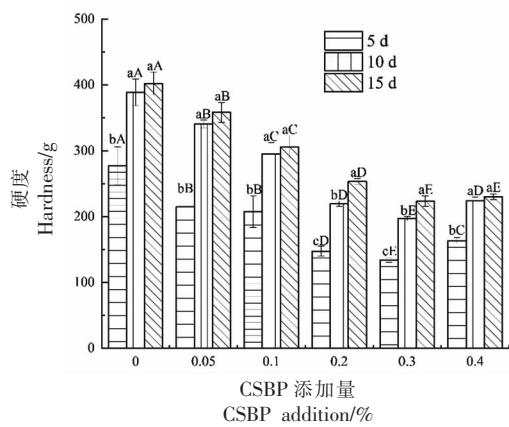


图 6 WCS/CSBP 复配体系的凝胶强度

Fig.6 Gel strength of WCS-CSBP blends

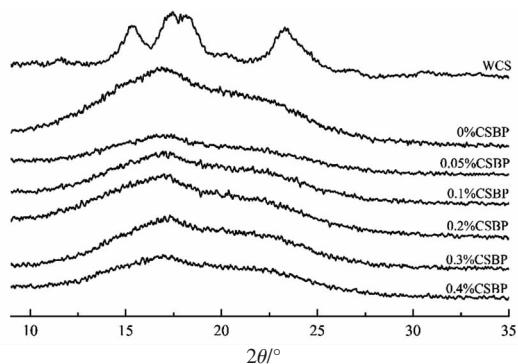


图 7 WCS/CSBP 复配体系的 XRD 图

Fig.7 X-ray diffraction profile of WCS-CSBP blends

pectic substances from sugar-beet pulp[J]. Carbohydrate Research, 1986, 154(1): 177–187.

- [3] JUNG J Y, WICKER L. Laccase mediated conjugation of sugar beet pectin and the effect on emulsion stability[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 168–173.
- [4] ZHENG B, GUO X B, TANG Y K, et al. Development changes in multi-scale structure and functional properties of waxy corn starch at different stages of kernel growth [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 335–343.
- [5] ACHAYUTHAKAN P, SUPHANTHARIKA M. Pasteing and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 9–17.
- [6] 蔡旭冉, 顾正彪, 洪雁, 等. 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 X R, GU Z B, HONG Y, et al. Effects of guar gum and xanthan gum on pasting and rheological properties of native and modified potato starch[J]. Food Science, 2011, 32(17): 22–26.
- [7] 张晶, 张美莉.  $\beta$ -葡聚糖对燕麦淀粉凝胶特性及老化的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(8): 91–101.
- ZHANG J, ZHANG M L. Effects of  $\beta$ -glucan on gel properties and retrogradation of oat starch [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(8): 91–101.
- [8] QIU S, YADAV M P, CHEN H, et al. Effects of corn fiber gum (CFG) on the pasting and thermal behaviors of maize starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 246–252.
- [9] QIU S, YADAV M P, ZHU Q M, et al. The addition of corn fiber gum improves the long-term stability and retrogradation properties of corn starch[J]. Journal of Cereal Science, 2017, 76: 92–98.
- [10] MA S P, ZHU P L, WANG M C. Effects of konjac glucomannan on pasting and rheological properties of corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 234–240.
- [11] MA S P, ZHU P L, 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.
- [12] ZHANG H C, HE F L, WANG T, et al. Thermal, pasting, and rheological properties of potato starch dual -treated with  $\text{CaCl}_2$  and dry heat [J]. LWT, 2021, 146: 111467.
- [13] ZHENG M, YOU Q X, LIN Y, et al. Effect of guar gum on the physicochemical properties and in vitro digestibility of lotus seed starch[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 286–291.
- [14] CORREA M J, FERRERO C, PUPPO C, et al. Rheological properties of rice-locust bean gum gels from different rice varieties[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 31(2): 383–391.
- [15] CHEN L, TIAN Y Q, ZHANG Z P, et al. Effect of pullulan on the digestible, crystalline and morphological characteristics of rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 383–390.
- [16] LIU K, HAO Y C, CHEN Y, et al. Effects of dry heat treatment on the structure and physicochemical properties of waxy potato starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 1044–1050.
- [17] ZHANG B, BAI B, PAN Y, et al. Effects of pectin with different molecular weight on gelatinization behavior, textural properties, retrogradation and in vitro digestibility of corn starch[J]. Food Chemistry, 2018, 264: 58–63.
- [18] REN Y M, JIANG L, WANG W J, et al. Effects of *Mesona chinensis* Benth polysaccharide on physicochemical and rheological properties of sweet potato starch and its interactions[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 99: 105371.
- [19] GAŁKOWSKA D, PYCIA K, JUSZCZAK L, et al. Influence of cassia gum on rheological and textural properties of native potato and corn starch[J]. Starch - Stärke, 2014, 66(11/12): 1060–1070.
- [20] 李妍, 崔维建, 赵城彬, 等. 玉米淀粉-玉木耳多糖复配体系理化及结构性质[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 58–64.
- LI Y, CUI W J, ZHAO C B, et al. Physicochemical and structural properties of corn starch-*Auricularia cornea* Ehrenb. polysaccharide blends[J]. Food Science, 2021, 42(4): 58–64.
- [21] ZHOU D N, ZHANG B, CHEN B, et al. Effects of oligosaccharides on pasting, thermal and rheological properties of sweet potato starch[J]. Food Chemistry, 2017, 230: 516–523.
- [22] LIU W M, WANG R R, LI J W, et al. Effects of different hydrocolloids on gelatinization and gels structure of chestnut starch[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 120: 106925.
- [23] 王立东, 侯越, 刘诗琳, 等. 气流超微粉碎对玉米淀粉微观结构及老化特性影响[J]. 食品科学, 2020, 41(1): 86–93.
- WANG L D, HOU Y, LIU S L, et al. Effect of jet milling on microstructure and aging characteristics of maize starch[J]. Food Science, 2020, 41(1): 86–93.
- [24] LUO Y, HAN X Y, SHEN M Y, et al. *Mesona chinensis* polysaccharide on the thermal, structural and digestibility properties of waxy and normal maize starches[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106317.
- [25] LIU C M, ZHANG H B, CHEN R Y, et al. Effects of creeping fig seed polysaccharide on pasting, rheological, textural properties and in vitro di-

- gestibility of potato starch [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106810.
- [26] 王存堂, 高增明, 张福娟, 等. 黑豆皮乙醇提取物对大米淀粉理化性质及回生性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(2): 47–53.
- WANG C T, GAO Z M, ZHANG F J, et al. Effect of ethanol extract of black soybean coats on the physico-chemical properties and retrogradation of rice starch [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(2): 47–53.
- [27] 王存堂, 高增明, 姜辰昊, 等. 茶叶乙醇提取物对蜡质玉米淀粉回生性质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 53–60.
- WANG C T, GAO Z M, JIANG C H, et al. Effect of ethanol extract of tea on the retrogradation of waxy corn starch [J]. Food Science, 2021, 42(6): 53–60.
- [28] YU M T, XU Z H, JI N, et al. Inhibition of normal and waxy corn starch retrogradation by sodium borohydride [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 341–348.
- [29] WANG L L, XU J, FAN X R, et al. The effect of branched limit dextrin on corn and waxy corn gelatinization and retrogradation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 116–122.

## Effect of Cross-linked Sugar Beet Pectin on the Gelatinization, Rheological and Retrogradation Properties of Waxy Corn Starch

Xu Huan, Zhang Qian, Yan Jingyuan, Wang Xin, Wang Xiaole, Chen Xiaoming, Xu Lei\*

(School of Life Science and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, Jiangsu)

**Abstract** In order to explore the interaction between cross-linked sugar beet pectin (CSBP) and waxy corn starch (WCS), different amounts of CSBP were added to WCS to prepare WCS-CSBP blends, and their gelatinization, rheological and retrogradation properties were investigated. The results showed that with the addition of CSBP, the breakdown, setback value, peak value and final viscosities of the blends gradually increased ( $P<0.05$ ), while the gelatinization temperatures showed no significant difference ( $P>0.05$ ). After addition of CSBP, both the consistency coefficient ( $K$ ) value and hysteresis area of the blends increased ( $P<0.05$ ), the shear stability decreased, and the storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) increased. Particle size analysis suggested that addition of CSBP could promote the swelling of WCS particles, and the D50 of the blends increased remarkably from 46.19 to 175.95  $\mu\text{m}$  ( $P<0.05$ ). As the CSBP concentration increased, the pore size of the blend gel surface became larger, the pore structure density became lower, and the pore wall thickness became higher. In addition, the incorporation of CSBP significantly decreased the gel strength ( $P<0.05$ ) and the recrystallization of starch molecules during the storage of the blends, indicating a good anti-retrogradation property. The addition of CSBP can significantly improve the physicochemical properties of WCS, and the results of this study can provide an important reference for the application of CSBP in starch-based foods.

**Keywords** cross-linked sugar beet pectin; waxy corn starch; gelatinization; rheological; retrogradation