

钙离子对小麦淀粉-低酯甜菜果胶复配体系糊化和流变特性的影响

王 心, 张 萌, 刘 笑, 梁乃国, 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 以小麦淀粉(WS)和低酯甜菜果胶(LP)为原料组成复配物体系,研究钙离子添加(0.5, 1.0, 1.5 mmol/L)对 WS/LP 复配体系糊化和流变特性的影响。结果表明:随着钙离子添加量的提高,复配体系的峰值黏度、崩解值、终值黏度和回生值均显著增加($P<0.05$)。添加钙离子后,复配体系屈服应力(σ_0)提高,稠度系数(K)降低,仍表现出剪切变稀的特征,而复配体系的储能模量(G')和损耗模量(G'')均随添加量的增加呈逐渐增加的趋势。钙离子提高了复配体系的硬度、胶着性和咀嚼性,而体系的内聚性未发生显著变化($P>0.05$)。红外光谱结果表明添加钙离子后复配体系未形成新的共价键。此外,微观结构结果显示,随钙离子浓度的增加,复配体系的孔径增大,孔壁厚度增加。钙离子可显著改善 WS/LP 复配体系的糊化和流变性质,研究结果可为 WS/LP 复配体系在食品中的应用提供参考。

关键词 低酯甜菜果胶; 钙离子; 小麦淀粉; 糊化性质; 流变性质

文章编号 1009-7848(2023)09-0044-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.09.005

淀粉是一种由葡萄糖单元通过糖苷键连接而成的天然高分子碳水化合物,它不仅是人类日常生活中的主要能量供给物质,还被作为稳定剂、增稠剂和黏合剂广泛应用于食品和非食品工业中^[1]。小麦淀粉(wheat starch, WS)是小麦籽粒中含量最为丰富的组分,约占其质量的 65%,对小麦食品的质量起着重要作用。WS 在食品加工中主要被用于制作脂肪替代品、河粉及凉皮等,同时,还被作为胶黏剂和增稠剂等广泛应用于纺织、造纸、化妆品等工业中^[2]。然而,天然小麦淀粉在加工过程中仍存在许多缺点,使其在某些食品中的应用受到限制。

目前,在食品加工中淀粉与亲水性胶体的复配体系已被使用,可克服天然淀粉在加工过程中表现的不耐受蒸煮、剪切、酸碱和易老化等缺陷^[3]。然而,淀粉/亲水性胶体复配体系常与其它配料共同存在于食品中,因此很多因素都会对复配体系的理化特性产生影响^[4]。其中,盐离子对复配体系的影响最为显著。近年来国内外学者就盐离子类型、浓度和价态等条件对淀粉/亲水性胶体复配体

系的影响做了广泛探讨。Samutsri 等^[5]研究发现,盐离子对大米淀粉/离子型胶体复配体系的影响要大于大米淀粉/非离子型胶体复配体系。Luo 等^[6]研究了凉草粉多糖/玉米淀粉体系,发现 KCl 和 NaCl 主要通过静电屏蔽作用影响复配体系,添加盐离子抑制了糊化过程中玉米淀粉的膨胀,使淀粉颗粒保持完整,显著提高了复配体系的糊化黏度。蔡旭冉等^[7]对马铃薯淀粉/黄原胶复配体系的研究表明,加入盐离子降低了复配体系的峰值黏度、终值黏度和崩解值,增加了复配体系的假塑性。

甜菜果胶(sugar beet pectin, SBP)是甜菜加工的副产品,相比于其它来源果胶 SBP 具有较高的蛋白质和阿魏酰基含量,因而呈现出较高的表面活性和乳化稳定性^[8]。然而,SBP 较低的分子质量和较高的乙酰基含量,使其无法通过调节糖、酸比和添加钙离子的方式形成凝胶,在一定程度上限制了其应用^[9]。目前,酸法、碱法和酶法等手段被用来降低 SBP 酯化度制备低酯甜菜果胶(low methoxyl sugar beet pectin, LP),从而提高 SBP 对钙离子的敏感性^[10]。近年来,其它来源的果胶被加入淀粉中,研究表明果胶能够不同程度地改善淀粉的加工特性^[11]。然而,关于 LP 对淀粉加工特性的影响尚未见报道,也未见盐离子对 LP/淀粉复配体系理化性质影响的报道。

本研究选取 WS 和 LP 为原料,探讨钙离子添

收稿日期: 2022-09-15

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: 王心,女,硕士生

通信作者: 徐磊 E-mail: dapangxulei@163.com

加量对 WS/LP 复配体系糊化、流变、质构及微观结构的影响,以期为 WS/LP 复配体系在食品加工中的应用提供试验参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

WS, 山东渠风食品科技有限公司; SBP, 德国 Herbstreith&Fox KG 公司; 浓盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、氯化钙、溴化钾, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

DHR-1 流变仪, 美国 TA 仪器公司; 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; Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo 公司。

1.3 方法

1.3.1 LP 的制备 参照 Zhang 等^[12]的方法, 采用碱法制备 LP。取 20.0 g SBP 溶于 2 L 去离子水中, 过夜搅拌均匀, 用 1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值到 12.0, 于 25 ℃下反应 30 min 后立即用 1 mol/L HCl 调节溶液 pH 值到 7.0, 终止反应。然后, 将反应液按体积比 1:3 加入无水乙醇, 静置 2 h, 过滤得果胶沉淀, 将滤渣于 45 ℃烘箱热风干燥 24 h, 磨粉过 100 目筛, 备用。

1.3.2 糊化特性的测定 采用流变仪的 Starch Pasting Cell 附件测定样品的糊化性质^[13]。于铝筒中加入 25 mL 去离子水, 接着加入 WS 和 LP 使其质量分数分别达到 6% 和 0.25%, 得 WS/LP 复配体系。然后, 向复配体系中添加钙离子, 使其添加量分别达到 0, 0.5, 1.0 和 1.5 mmol/L, 将不同钙离子添加量的样品分别记为 WSLP、WSLP0.5Ca、WSLP1.0Ca 和 WSLP1.5Ca。记录所有样品升温过程中的黏度变化, 测试程序如下:首先将样品加热至 50 ℃并保持 1 min, 接着以 12 ℃/min 的恒定速率将温度从 50 ℃升至 95 ℃, 并在 95 ℃保持 2.5 min。然后, 以相同的速率冷却至 50 ℃, 并保持 2 min。在试验前 10 s 搅拌速度设置为 960 r/min, 而在其余时间搅拌速度设置为 160 r/min。

1.3.3 流变特性的测定 参照李妍等^[14]的方法并稍作修改。采用平板夹具进行流变特性测定, 平板

直径为 40 mm, 间隙设置为 1 000 μm。取 1.3.2 节制备的淀粉糊, 趁热转移到流变仪上, 然后刮去板外多余样品, 25 ℃下平衡 5 min 后开始试验。

静态流变特性测定: 温度 25 ℃, 剪切速率先从 0.1~100 s⁻¹ 递增, 再从 100~0.1 s⁻¹ 递减。采用 Herschel-Bulkley 模型对试验数据点进行回归拟合, 公式如下:

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma^n \quad (1)$$

式中: σ —剪切应力, Pa; σ_0 —屈服应力, Pa; K —稠度系数, (Pa·sn); γ —剪切速率, s⁻¹; n —流动特征指数。

动态频率扫描测定: 温度 25 ℃, 设置频率范围 0.15~15 Hz, 应变 2%, 记录储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随频率的变化。

蠕变特性测定: 控制应力恒定为 1.0 Pa, 保持 120 s, 记录样品蠕变柔量 (J) 随时间的变化, 采用 Burgers 模型^[15]对试验数据点进行回归拟合, 公式如下:

$$J = J_0 + J_m \times [1 - \exp(-t/\lambda)] + t/\eta_0 \quad (2)$$

式中: J —柔量/Pa⁻¹; J_0 —瞬时柔量, Pa⁻¹; J_m —延迟柔量, Pa⁻¹; λ —延迟时间/s; η_0 —剪切速率 s。

1.3.4 质构特性的测定 参照张晶等^[16]的方法并稍作修改。取 1.3.2 节制得的淀粉糊, 趁热装进塑料圆筒(直径 22 mm×深度 25 mm)中, 密封后于 4 ℃储存 24 h, 使样品完全形成凝胶。随后, 待凝胶恢复至室温, 选用 TA-AACC36 探头进行 TPA 质构分析。测量参数设置: 测试前、测试中和测试后的速度均为 1 mm/s, 压缩形变 30%, 触发力 5 g, 可恢复时间 5 s。

1.3.5 红外光谱扫描 收集 1.3.2 节制得的淀粉糊, 冷冻干燥后研磨, 过 100 目筛。取干燥的样品与 KBr 按质量比 1:50 混合, 然后将混合物充分研磨成细粉, 压成透明薄片后用傅里叶红外光谱仪测量。扫描次数 64 次, 波数范围 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹。

1.3.6 微观结构的测定 收集 1.3.2 节制得的淀粉糊, 真空冷冻干燥。将干燥后的样品切成薄片后固定于样品台的双面导电胶带上, 真空喷金后置于扫描电子显微镜(SEM)样品室中, 在 5 kV 的加

速电压下放大 100 倍进行形貌观察并拍照。

1.4 数据处理

所有试验至少重复测定 3 次,采用 SPSS 20.0 软件进行方差分析($P<0.05$),用 OriginPro 2021 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 钙离子对 WS/LP 复配体系糊化特性的影响

加热淀粉悬浮液,当达到糊化温度时,淀粉颗粒迅速吸水膨胀,体系黏度升高,淀粉颗粒从有序状态转变为无序状态,而后降温时淀粉分子迅速发生重排形成凝胶网络结构,记录糊化过程中黏度的变化获得淀粉的糊化参数。添加钙离子对 WS/LP 复配体系糊化特征值的影响见表 1。添加 LP 后,WS 的峰值黏度和崩解值显著降低($P<0.05$),终值黏度显著升高($P<0.05$),而回生值和

糊化温度未发生显著变化($P>0.05$)。这可能是由于 LP 可以覆盖在淀粉颗粒表面,从而抑制淀粉颗粒在糊化过程中的吸水膨胀^[17]。而在 WS/LP 复配体系中添加钙离子后,随着浓度的提高,复配体系的峰值黏度、崩解值、终值黏度和回生值均逐渐升高($P<0.05$),而糊化温度未发生显著变化($P>0.05$),这与郑炯等^[4]的试验结果相似。复配体系黏度的增加可能是由于添加钙离子后形成果胶凝胶网络,提高了连续相的黏度,从而导致体系中淀粉颗粒或浸出的直链淀粉分子浓度增加^[14]。然而,Yuliarti 等^[18]报道添加钙离子降低了木薯/低甲氧基果胶复配体系的黏度,产生这种差异可能是由于不同研究中所采用的钙离子、果胶浓度不同,当添加量较高时形成的凝胶网络结构较强,具有较高的水合能力,可能在一定程度上限制淀粉颗粒的吸水膨胀与淀粉分子的渗出,最终降低了体系的黏度。

表 1 钙离子添加量对 WS/LP 复配体系糊化特征参数的影响
Table 1 Effect of calcium ion addition on pasting parameters of WS-LP blends

样品	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/℃
WS	141.43 ± 2.19 ^c	53.62 ± 2.82 ^b	253.18 ± 4.19 ^e	165.37 ± 3.25 ^d	85.23 ± 0.29 ^a
WSLP	126.65 ± 0.28 ^d	36.22 ± 0.57 ^d	262.29 ± 2.93 ^d	171.86 ± 4.16 ^d	85.19 ± 0.30 ^a
WSLP0.5Ca	137.59 ± 5.11 ^c	40.51 ± 1.12 ^c	277.87 ± 3.17 ^e	180.79 ± 2.19 ^c	85.22 ± 0.18 ^a
WSLP1.0Ca	174.00 ± 2.73 ^b	55.74 ± 1.58 ^b	321.44 ± 5.28 ^b	203.18 ± 5.82 ^b	85.47 ± 0.29 ^a
WSLP1.5Ca	275.38 ± 4.00 ^a	84.27 ± 2.11 ^a	463.96 ± 12.06 ^a	272.85 ± 4.13 ^a	85.30 ± 0.26 ^a

注:WS 指小麦淀粉样品,而 WSLP、WSLP0.5Ca、WSLP1.0Ca、WSLP1.5Ca 分别指含 0,0.5,1.0,1.5 mmol/L 钙离子的小麦淀粉/低酯甜菜果胶复配体系;同列不同字母表示显著差异($P<0.05$),下同。

2.2 钙离子对 WS/LP 复配体系静态流变特性的影响

由图 1 可知,所有样品的黏度均随剪切速率的增加而降低,表明所有样品均为假塑性流体,具有剪切变稀的特征。随着剪切速率的提高,淀粉分子链之间的缠结逐渐减少,因而表现出剪切变稀的行为,在其它淀粉与亲水胶体复配体系中也报道了类似的结果^[19]。添加 LP 后,WS 的黏度略有增加,而后随着钙离子添加量的增加 WS/LP 复配体系的黏度也逐渐升高。这种趋势与糊化特性分析结果是一致的。

由图 2 可知,所有样品的剪切应力均随剪切速率的增加而增大。采用 Herschel-Bulkley 模型对样品的静态流变曲线进行拟合,结果见表 2。所有

拟合方程的 R^2 值均大于 0.99,表明拟合度较好。所有样品的流动特征指数(n)都小于 1,均为典型的假塑性流体。在添加 LP 后,WS 的上行曲线和下行曲线的屈服应力(σ_0)均增大,而稠度系数(K)均降低。随着钙离子添加量的增加,WS/LP 复配体系的上行和下行曲线的 σ_0 均逐渐增大,而 K 均逐渐降低,表明钙离子对复配体系具有很好的增稠作用。随着钙离子添加量的增加,一方面形成果胶凝胶结构,另一方面淀粉分子的局部浓度提高,促进了淀粉分子链相互缠结,因而体系显示出较高的黏度。添加 LP 并未影响 WS 的滞后环面积,而随着钙离子添加量的增加,WS/LP 复配体系的滞后环面积先略有降低,后呈逐渐升高的趋势。

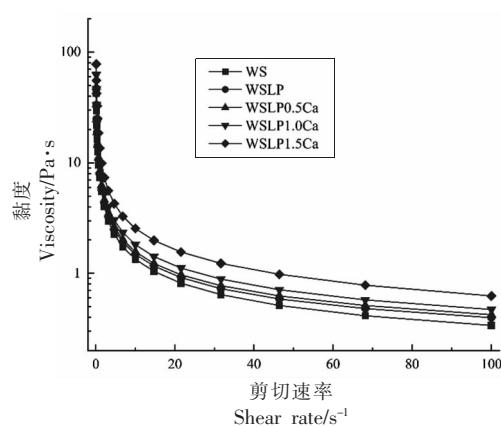


图1 钙离子添加量对WS/LP复配体系黏度的影响

Fig.1 Effect of calcium ion addition on viscosity of WS-LP blends

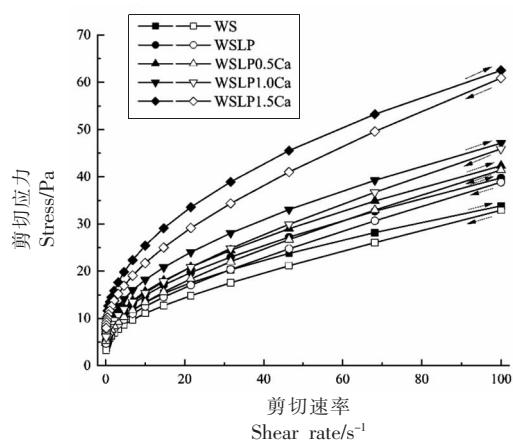


图2 钙离子添加量对WS/LP复配体系静态流变曲线的影响

Fig.2 Effect of calcium ion addition on flow curves of WS-LP blends

表2 WS/LP复配体系Herschel-Bulkley模型参数

Table 2 Parameters of Herschel-Bulkley model for WS-LP blends

样品	滞后环面 积/Pa·s ⁻¹	上行线				下行线			
		σ_0/Pa	$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n	R^2	σ_0/Pa	$K/\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n	R^2
WS	215.56	3.50	3.29	0.48	0.9983	3.58	1.88	0.59	0.9974
WSLP	207.98	4.25	3.18	0.52	0.9996	4.95	1.65	0.65	0.9991
WSLP0.5Ca	196.85	4.27	3.49	0.52	0.9982	5.22	1.81	0.65	0.9995
WSLP1.0Ca	257.70	5.54	3.84	0.52	0.9997	5.93	2.19	0.63	0.9998
WSLP1.5Ca	362.46	6.18	6.73	0.46	0.9990	7.76	3.65	0.58	0.9987

2.3 钙离子对WS/LP复配体系动态流变特性的影响

动态流变学可用于评估半固态食品的黏弹性与结构, WS/LP复配体系的动态频率扫描曲线如图3所示。所有样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')均随频率的增加而增加, 且 G' 总是大于 G'' , 表明弹性成分比黏性成分占主导地位, 表现出类似固体的行为。与WS相比, 添加LP后, 样品 G' 变化不大, 而 G'' 略有增加。添加钙离子后, WS/LP复配体系的 G' 和 G'' 均随添加量的增加呈逐渐增加的趋势, 这表明钙离子可以显著改善WS/LP复配体系的黏弹性。这归因于钙离子的加入促进了果胶凝胶网络的形成, 使其水合能力提高, 从而增强了体系中淀粉分子间的相互作用, 进而有助于形成网络结构, 并增强黏弹性。与本研究结果一致, 杨英等^[20]研究发现钙离子可以提高海藻酸钠/大米淀粉复配体系的黏弹性。

2.4 钙离子对WS/LP复配体系蠕变特性的影响

由图4可知, 施加应力时应变急剧增加, 而后随着应力的持续施加应变继续增加, 所有样品对应力均呈非线性响应, 符合Burgers模型。表3为用Burgers模型对样品蠕变拟合参数, R^2 在0.8404~0.9576之间。与WS相比, 添加LP后, 样品瞬时柔量(J_0)和延迟柔量(J_m)均降低; 添加钙离子后, WS/LP复配体系的 J_0 和 J_m 均随添加量的增加呈逐渐降低趋势。蠕变柔量与凝胶系统的变形和流动特性有关^[21]。添加钙离子后WS/LP复配体系的蠕变柔量降低是因其具有更低的流动性和变形性。延迟时间(λ)与体系在特定应力下实现完全变形所需的时间成正比, 而剪切速率(η_0)可用于表征体系的流体行为^[22]。添加LP后, WS的 λ 和 η_0 均增加, 而后随钙离子的添加, WS/LP复配体系的 λ 和 η_0 呈逐渐升高的趋势。上述结果也表明钙离子的增加增强了WS/LP复配体系的凝胶强度。这

归因于钙离子的添加促进了果胶凝胶网络的形成,进而增加了淀粉分子链之间的相互作用,从而

降低了凝胶系统的可变形性和流动性,因此降低了 J_0 和 J_m 的值,而提高了 λ 和 η_0 的值。

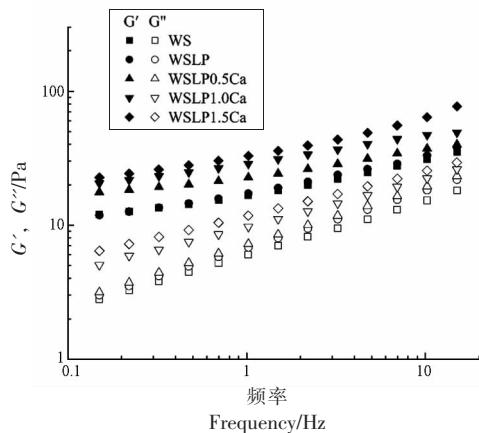


图3 WS/LP 复配体系的储能模量和损耗模量随频率变化曲线
Fig.3 Change curves of storage modulus and loss modulus with frequency of WS-LP blends

Fig.3 Change curves of storage modulus and loss modulus with frequency of WS-LP blends

表3 WS/LP 复配体系 Burgers 模型参数

Table 3 Parameters of Burgers model for WS-LP blends

样品	$J_0 \times 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}$	$J_m \times 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}$	λ/s	$\eta_0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	R^2
WS	6.01	10.56	0.17	2.38	0.8404
WSLP	5.24	6.55	0.89	3.01	0.8886
WSLP0.5Ca	5.29	5.33	1.27	3.56	0.8691
WSLP1.0Ca	4.79	5.14	1.44	3.63	0.9126
WSLP1.5Ca	3.25	2.77	2.83	5.14	0.9576

2.5 钙离子对 WS/LP 复配体系质构特性的影响

由表4可知,添加LP后,WS的硬度、内聚性、弹性、胶着性和咀嚼性都显著增加($P<0.05$)。在WS/LP复配体系中,随着钙离子添加量的增加,体系的硬度、胶着性和咀嚼性都显著增加($P<0.05$),而体系的内聚性在添加钙离子后未发生显著变化($P>0.05$)。此外,复配体系凝胶的弹性随着钙离子添加量的增加呈现先下降后上升的趋势。上述结果表明,添加钙离子可有效改变WS/LP复

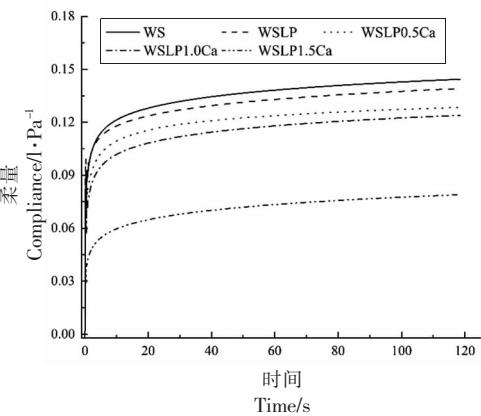


图4 钙离子添加量对 WS/LP 复配体系蠕变曲线的影响

Fig.4 Effect of calcium ion addition on creep curves of WS-LP blends

配体系的凝胶结构。添加钙离子,促进了果胶凝胶网络的形成,同时也增加了淀粉分子之间的相互作用,从而加强了复配体系的凝胶结构,改善了凝胶的质构特性。类似地,郑炯等^[4]称,钙离子添加到豌豆淀粉/低酯果胶复配体系中使体系的硬度和咀嚼性增加。Agudelo等^[23]也发现含有钙离子的木薯淀粉/低酯果胶复配体系具有更高的凝胶强度和弹性。

表4 钙离子添加量对 WS/LP 复配体系质构的影响

Table 4 Effect of calcium ion addition on textural properties of WCS-CSBP blends

样品	硬度/g	内聚性	弹性/mm	胶着性/g	咀嚼性/mJ
WS	$102.29 \pm 1.69^{\text{d}}$	$0.77 \pm 0.08^{\text{b}}$	$4.89 \pm 0.25^{\text{b}}$	$79.00 \pm 1.93^{\text{c}}$	$3.80 \pm 0.55^{\text{c}}$
WSLP	$136.33 \pm 5.13^{\text{c}}$	$1.01 \pm 0.05^{\text{a}}$	$5.37 \pm 0.17^{\text{a}}$	$138.00 \pm 4.55^{\text{b}}$	$7.30 \pm 0.23^{\text{b}}$
WSLP0.5Ca	$154.51 \pm 1.90^{\text{b}}$	$0.94 \pm 0.09^{\text{a}}$	$5.01 \pm 0.09^{\text{b}}$	$145.00 \pm 7.10^{\text{b}}$	$7.10 \pm 0.19^{\text{b}}$
WSLP1.0Ca	$154.04 \pm 2.57^{\text{b}}$	$0.92 \pm 0.10^{\text{a}}$	$5.30 \pm 0.20^{\text{a}}$	$142.00 \pm 2.17^{\text{b}}$	$7.40 \pm 0.27^{\text{b}}$
WSLP1.5Ca	$164.33 \pm 4.05^{\text{a}}$	$0.99 \pm 0.03^{\text{a}}$	$5.24 \pm 0.12^{\text{a}}$	$162.00 \pm 3.50^{\text{a}}$	$8.30 \pm 0.40^{\text{a}}$

2.6 钙离子对 WS/LP 复配体系红外光谱的影响

目前红外光谱被广泛用于表征淀粉的官能团及短程有序结构^[24]。钙离子添加量对 WS/LP 复配体系红外光谱的影响如图 5 所示。样品在 3 384 cm⁻¹ 处的较强吸收峰由 O-H 的伸缩振动引起, 2 930 cm⁻¹ 处的尖峰由 C-H 的伸缩和弯曲振动引起。1 648 cm⁻¹ 处的峰与样品的含水量有关, 为淀粉无定形区结合水的弯曲振动引起^[25], 而 1 156 和 1 022 cm⁻¹ 附近的峰与 C-O 的伸缩振动有关。在 4 000~400 cm⁻¹ 范围, WS 在添加 LP 以及 WS/LP 复配体系在添加钙离子后红外光谱均未出现新的峰, 表明样品中没有形成新的共价键。在复配体系中添加钙离子可能主要通过改变氢键、静电或疏水作用影响体系的理化特性^[26]。

2.7 钙离子对 WS/LP 复配体系微观结构的影响

采用 SEM 观察样品糊化后形成的凝胶微观结构, 结果见图 6。图中均未观察到明显的淀粉颗粒结构, 表明淀粉颗粒已完全糊化。WS 糊化后呈致密的类蜂窝状结构, 添加 LP 后, 孔径增大, 孔壁表面变得更光滑。Liu 等^[27]在土豆淀粉中添加果胶类多糖也有类似的现象。随着钙离子浓度的增加, WS/LP 复配体系的孔径逐渐增大, 孔壁厚度逐渐增加。这可能是由于添加钙离子后, 淀粉分子以及

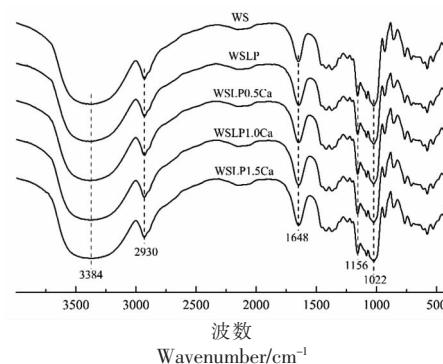


图 5 钙离子添加量对 WS/LP 复配体系红外光谱的影响

Fig.5 Effect of calcium ion addition on FTIR spectra of WS-LP blends

果胶多糖之间的相互作用增强, 水分子被固定, 因而在冷冻干燥后水分蒸发形成更大的孔隙^[24]。添加钙离子后孔壁厚度增加, 表明孔壁结构变得更加刚性, 这也可能在一定程度上提高 WS/LP 复配体系的硬度。当钙离子浓度达 1.5 mmol/L 时, WS/LP 复配体系形成大小不均匀的孔洞, 这可能是由于高浓度钙离子诱导的 LP 交联使其与淀粉分子的相容性降低所致。这也解释了进一步提高钙离子浓度, WS/LP 复配体系的凝胶硬度反而降低(结果未呈现)。

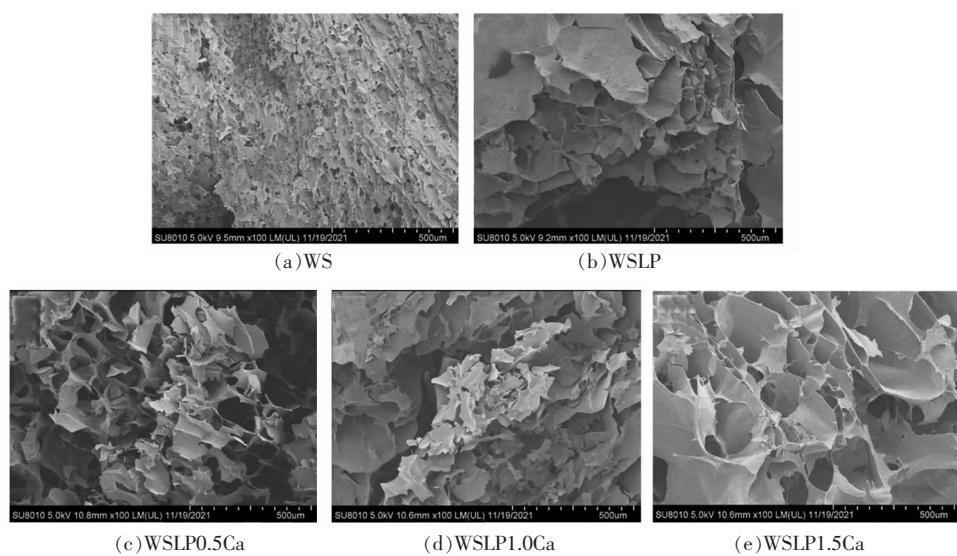


图 6 钙离子添加量对 WS/LP 复配体系微观结构的影响

Fig.6 Effect of calcium ion addition on microstructures of WS-LP blends

3 结论

本研究表明, 添加钙离子改变了 WS/LP 复配

体系的糊化和流变特性。钙离子使复配体系的峰值黏度、崩解值、终值黏度和回生值增加($P<0.05$),

而对糊化温度影响不大($P>0.05$)。添加钙离子后,复配体系仍为假塑性流体,而其 σ_0 提高, K 降低, G' 和 G'' 均随添加量的增加而逐渐增加。复配体系的硬度、胶着性和咀嚼性在添加钙离子后均显著提高($P<0.05$)。此外,红外光谱结果表明添加钙离子后复配体系并未形成新的共价键,而微观结构观察发现,添加钙离子后,复配体系的孔径增大,孔壁厚度增加。本研究可为淀粉/亲水胶体复配体系在复杂食品体系中的应用提供一定参考。在后续研究中,将对其他盐离子及pH值等因素对WS/LP复配体系的糊化和流变特性的影响做更深入的研究。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 项丰娟, 苏磊, 张秀南, 等. 小麦淀粉的研究现状[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(16): 212–219.
XIANG F J, SU L, ZHANG X N, et al. Research status of wheat starch[J]. Food Research and Development, 2021, 42(16): 212–219.
- [3] APPELQVIST I A M, DEBET M R M. Starch – biopolymer interactions – a review [J]. Food Reviews International, 1997, 13(2): 163–224.
- [4] 郑炯, 余彬彬, 曾瑞琪, 等. 不同盐离子对豌豆淀粉/低酯果胶复配体系理化特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(7): 101–108.
ZHENG J, YU B B, ZENG R Q, et al. Effects of different salt ions on physicochemical properties of pea starch/low methoxyl pectin composite system[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45 (7): 101–108.
- [5] SAMUTSRI W, SUPHANTHARIKA M. Effect of salts on pasting, thermal, and rheological properties of rice starch in the presence of non-ionic and ionic hydrocolloids[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87 (2): 1559–1568.
- [6] LUO Y, SHEN M Y, HAN X Y, et al. Gelation characteristics of *Mesona chinensis* polysaccharide – maize starches gels: Influences of KCl and NaCl[J]. Journal of Cereal Science, 2020, 96: 103108.
- [7] 蔡旭冉, 顾正彪, 洪雁, 等. 盐对马铃薯淀粉及马铃薯淀粉-黄原胶复配体系特性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(9): 1–5.
CAI X R, GU Z B, HONG Y, et al. Effect of different salts on properties of potato starch and potato starch/xanthan gum composite system[J]. Food Science, 2012, 33(9): 1–5.
- [8] CHEN H M, FU X, LUO Z G. Effect of molecular structure on emulsifying properties of sugar beet pulp pectin[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 54: 99–106.
- [9] PIPPEN E L, MCCREADY R M, OWENS H S. Gelation properties of partially acetylated pectins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(2): 813–816.
- [10] BUCHHOLT H C, CHRISTENSEN T M I E, FALLESEN B, et al. Preparation and properties of enzymatically and chemically modified sugar beet pectins[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(2): 149–161.
- [11] 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.
- [12] ZHANG T, WANG Z M, YU S J, et al. Effects of pH and temperature on the structure, rheological and gel-forming properties of sugar beet pectins[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 116: 106646.
- [13] ZHANG H C, HE F L, WANG T, et al. Thermal, pasting, and rheological properties of potato starch dual-treated with CaCl₂ and dry heat[J]. LWT, 2021, 146: 111467.
- [14] 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.
- [15] MA Y S, ZHANG H, JIN Y M, et al. Impact of superheated steam on the moisture transfer, structural characteristics and rheological properties of wheat starch [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107089.

- [16] 张晶, 张美莉. β -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 β -glucan on gel properties and retrogradation of oat starch [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(8): 91–101.
- [17] MA Y S, PAN Y, XIE Q T, et al. Evaluation studies on effects of pectin with different concentrations on the pasting, rheological and digestibility properties of corn starch[J]. Food Chemistry, 2019, 274: 319–323.
- [18] YULIARTI O, GUSTI E, CHIANG J H, et al. Rheological and microstructural properties of native cassava starch-low methoxyl pectin in a fruit filling gel system[J]. LWT, 2021, 146: 111568.
- [19] JI X L, YIN M S, HAO L R, et al. Effect of inulin on pasting, thermal, rheological properties and *in vitro* digestibility of pea starch gel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 1669–1675.
- [20] 杨英, 何璐, 向忠琪. 海藻酸钠与钙离子对大米淀粉糊化的影响[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(2): 37–42.
- YANG Y, HE L, XIANG Z Q, et al. Effect of sodium alginate and calcium ions on the gelatinization of rice starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(2): 37–42.
- [21] BRANDNER S, BECKER T, JEKLE M. Wheat dough imitating artificial dough system based on hydrocolloids and glass beads[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 223: 144–151.
- [22] WITCZAK M, JUSCZAK L, ZIOBRO R, et al. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part I: Rheological and thermal properties of gluten-free dough[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(2): 353–360.
- [23] AGUDELO A, VARELA P, SANZ T, et al. Native tapioca starch as a potential thickener for fruit fillings. Evaluation of mixed models containing low-methoxyl pectin[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 297–304.
- [24] YANG F, QIU Q L, MIAO T, et al. Interaction between potato starch and *Tremella fuciformis* polysaccharide[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 127: 107509.
- [25] YE J P, YANG R, LIU C M, et al. Improvement in freeze-thaw stability of rice starch gel by inulin and its mechanism[J]. Food Chemistry, 2018, 268: 324–333.
- [26] WEBER F H, CLERICI M T P S, COLLARS-QUEIROZ F P, et al. Interaction of guar and xanthan gums with starch in the gels obtained from normal, waxy and high-amylose corn starches [J]. Starch-Stärke, 2009, 61(1): 28–34.
- [27] 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* digestibility of potato starch [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106810.

Effects of Calcium Ion on Gelatinization and Rheological Properties of Wheat Starch-Low Methoxyl Sugar Beet Pectin Blend

Wang Xin, Zhang Meng, Liu Xiao, Liang Naiguo, Chen Xiaoming, Xu Lei*

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

Abstract In this experiment, the effects of calcium ion addition at different levels (0.5, 1.0, 1.5 mmol/L) on gelatinization and rheological properties of wheat starch-low methoxyl sugar beet pectin (WS/LP) blend were investigated. The results showed that peak viscosity, breakdown value, final viscosity and setback value of the blend were increased remarkably with the increase of calcium ion concentration ($P<0.05$). After adding calcium ion into the blend, the yield stress (σ_0) was increased, the consistency coefficient (K) was decreased, while still exhibited shear thinning behavior. The storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the blend were gradually heightened with calcium ion increasing. Calcium ion addition raised the hardness, adhesion and chewability of the blend, while the cohesion had no significant change ($P>0.05$). Infrared spectra results indicated that the blend did not form a new covalent bond after the addition of

calcium ion. Moreover, with the increase of calcium ion concentration, the pore diameter of the blend was gradually increased, and the pore wall thickness was gradually enhanced. Calcium ion can significantly improve the gelatinization and rheological properties of WS/LP blend, and the result of this study may provide a reference for the application of the blend in food.

Keywords low-methoxyl sugar beet pectin; calcium ion; wheat starch; gelatinization properties; rheological properties