

非淀粉多糖提高高分支麦芽糊精黏弹特性的研究

慕思雨, 高旭升, 孟宇行, 段翠翠, 马福敏, 李晓磊*, 李 丹*

(长春大学农产品加工技术吉林省重点实验室, 长春 130022)

摘要: 目的 探究非淀粉多糖对酶法制备高分支麦芽糊精黏弹特性的影响。**方法** 利用 α -葡萄糖基转移酶 (α -glucanotransferase, α -GT) 和马铃薯淀粉制备高分支麦芽糊精, 并对其分子量、分支度和消化性进行测定。采用动态流变仪分别测试黄原胶、桃胶、香豆胶、刺槐豆胶和魔芋胶 5 种非淀粉多糖对高分支麦芽糊精的增稠效果。选取增稠效果适中、稳定性高的香豆胶按不同质量比与高分支麦芽糊精混合, 进行振荡流变测试。通过傅里叶红外光谱对混合体系的结构进行表征。**结果** 所得高分支麦芽糊精重均分子量为 2.78×10^6 g/mol, 聚合度 (degree of polymerization, DP) ≤ 5 的超短链含量为 52.09%, 消化率显著降低。测得的剪切流变曲线均符合 Herschel-Bulkley 模型 (决定系数 $R^2 > 0.99$), 增稠效果魔芋胶 > 刺槐豆胶 > 香豆胶 > 黄原胶 > 桃胶, 体系稳定性香豆胶 > 桃胶 > 刺槐豆胶 > 魔芋胶 > 黄原胶。振荡流变测定结果表明, 随着香豆胶含量的增加, 储能模量、损耗模量和损耗角正切 $\tan \delta$ 均逐渐减小, 混合体系由黏性液体逐渐偏向于弹性固体。傅里叶红外光谱结果表明, 随着香豆胶在体系中的含量增加, 指纹区峰值强度下降。**结论** α -GT 改性马铃薯淀粉, 可以制备出一种分支度高、分子量低且具有缓慢消化特性的高分支糊精。5 种非淀粉多糖均可增加高分支麦芽糊精的黏弹特性, 且当高分支糊精与香豆胶的质量比例为 5:1 时, 黏度最大, 弹性最小, 混合体系具有更好的协同增稠效果。

关键词: 非淀粉多糖; 香豆胶; 高分支麦芽糊精; 黏弹特性; 流变学

Enhancement of viscoelastic properties of high-branched maltodextrin by non-starchy polysaccharides

MU Si-Yu, GAO Xu-Sheng, MENG Yu-Hang, DUAN Cui-Cui, MA Fu-Min, LI Xiao-Lei*, LI Dan*

(Key Laboratory of Agro-products Processing Technology, Education Department of Jilin Province, Changchun University, Changchun 130022, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of non-starch polysaccharides on viscoelastic properties of high-branched maltodextrin prepared by enzymatic method. **Methods** High-branched maltodextrin was prepared by using α -glucosyl transferase (α -GT) and potato starch, and its molecular weight, branching degree and digestibility were determined. The thickening effect of 5 kinds of non-starch polysaccharides, including xanthan gum, peach gum, fenugreek gum, locust bean gum and konjac gum, on high-branched maltodextrin was tested by dynamic rheometer. Coumarin gum with moderate thickening effect and high stability was mixed with high-branched maltodextrin

基金项目: 吉林省教育厅科学技术研究项目 (JJKH20220609KJ)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of Jilin Provincial Science and Technology Department (JJKH20220609KJ)

*通信作者: 李晓磊, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。E-mail: xiaolei97@163.com

李 丹, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。E-mail: drlidan@sina.com

*Corresponding author: LI Xiao-Lei, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology at Jilin Provincial University, Educational Department of Jilin Provincial Government, Changchun University, Changchun 130022, China. E-mail: xiaolei97@163.com

LI Dan, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology at Jilin Provincial University, Educational Department of Jilin Provincial Government, Changchun University, Changchun 130022, China. E-mail: drlidan@sina.com

according to different mass ratios, and the oscillatory rheological test was carried out. The structure of the hybrid system was characterized by Fourier infrared spectroscopy. **Results** The weight average molecular weight of the obtained high-branched maltodextrin was 2.78×10^6 g/mol, the content of ultra-short chains with degree of polymerization (DP) ≤ 5 was 52.09%, and the digestibility was significantly reduced. The measured shear rheological curves were in accordance with Herschel-Bulkley model (coefficient of determination $R^2 > 0.99$). The thickening effect of konjac gum > locust bean gum > fenugreek gum > xanthan gum > peach gum, system stability of fenugreek gum > peach gum > locust bean gum > konjac gum > xanthan gum. The oscillatory rheological measurement results show that the storage modulus, loss modulus and loss Angle tangent $\tan \delta$ gradually decrease with the increase of the content of gummy gum, and the mixed system gradually shifts from viscous liquid to elastic solid. The results of Fourier transform infrared spectroscopy showed that the peak intensity of the fingerprint region decreased with the increase of the content of coumarin gum in the system. **Conclusion** A highly branched dextrin with high branching degree, low molecular weight and slow digestion property can be prepared by modification of potato starch with α -GT. All the 5 kinds of non-starch polysaccharides can increase the viscoelastic properties of high-branched maltodextrin. When the mass ratio of high-branched dextrin to coumarin is 5:1, the viscosity is the maximum and the elasticity was the minimum, and the mixed system has better synergistic thickening effect.

KEY WORDS: non-starch polysaccharide; fenugreek gum; high-branched maltodextrin; viscoelastic characteristics; rheology

0 引言

麦芽糊精是淀粉质原料经低度水解、精制、喷雾干燥而制成的低分子量葡聚糖^[1]。由于麦芽糊精溶解性好、耐热性和持水性强^[2], 且具有适度的甜味, 广泛应于糖果、咖啡、冰淇淋等食品的工业生产中。但是, 由于麦芽糊精中含有较多的 α -1,4 键, 易被小肠黏膜上的酶快速水解, 可在短时间内释放出大量葡萄糖, 引起血糖急剧上升, 具有导致肥胖症或 II 型糖尿病的潜在风险^[3]。最近研究发现, 利用 α -葡萄糖基转移酶(α -glucanotransferase, α -GT)对淀粉进行体外改性, 将易于人体肠道酶消化的 α -1,4 键转化为不易消化的 α -1,2^[4]、 α -1,3^[5]、 α -1,6 键^[6], 增加产物麦芽糊精分支度, 可有效减缓消化速率, 改善其引起血糖急剧上升的弊端^[7], 降低导致肥胖症和糖尿病的风险^[8], 可作为低升糖指数 (glycemic index, GI) 食品中的添加剂。但酶改性后的淀粉黏度降低^[9], 导致其不适用于酸奶、果汁等需要增稠的食品。

非淀粉多糖(non-starch polysaccharides, NSP)是一种分子量大、结构复杂的碳水化合物, 具有降血糖、抗氧化等生物活性及高黏度等性质^[10], 因其来源广泛、种类繁多, 工业上多用非淀粉多糖作为增稠剂来提高食品的黏弹特性^[11]。如: 魔芋胶具有良好的水溶性、凝胶性和增稠性, 不易被人体消化并且可以改善人体肠道菌群^[12]; 刺槐豆胶具有较好的透明度、溶胀性和增稠性, 常与其他胶复配用作增稠剂和凝胶剂等^[13]; 香豆胶可促进消化、降血糖、控制血清胆固醇水平^[14]; 黄原胶可用作乳化剂和增塑剂, 提高产品的流变性和韧性^[15]; 桃胶具有抗氧化、改善血糖水

平、提高免疫力等作用, 在食品中可以起到增稠、乳化、凝固等效果^[16]。

因非淀粉多糖主要含有人体自身无法消化的 β -1,4-糖苷键, 把高分支麦芽糊精和非淀粉多糖结合, 不仅可以具有缓慢消化的优点, 还可以改善其黏度较低的缺点。本研究从乳酸菌中纯化出一种 α -GT, 用其与马铃薯淀粉反应制备具有高分支的新型麦芽糊精, 分别添加魔芋胶、刺槐豆胶、香豆胶、黄原胶、桃胶 5 种非淀粉多糖, 测定混合溶液的剪切流变性质, 并选出一种, 以不同质量比与高分支糊精混合, 测定混合体系的振荡流变特性, 为高分支麦芽糊精在低 GI 食品应用中提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉 S5651-potatostarch(美国 Sigma 公司); 黄原胶、魔芋胶、桃胶、刺槐豆胶(实验室自制); 香豆胶(河北食化食说原料有限公司); 冰醋酸、乙酸钠、磷酸、磷酸钠、无水乙醇(分析纯)、溴化钾(光谱级)、异丙基- β -D-硫半乳糖苷(纯度 $\geq 99\%$)、LB 培养基(生物试剂)[阿拉丁试剂(上海)有限公司]; GOD-POD 标准试剂盒(长春汇力生物技术有限公司)。

1.2 仪器与设备

Discovery HR3 旋转型流变仪(美国 TA 公司); C-MAG HS7 磁力搅拌器(德国 IKA 公司); HX-201 恒温循环水槽(常州恒隆仪器有限公司); AUW120D 十万分之一电子天平(日

本岛津有限公司); ICS-3000 高效离子色谱仪(美国 Dionex 公司); ED40 电化学检测器、CarboPac PA-200 膜阴离子交换柱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); GPC-十八角激光光散射仪(美国 Wyatt 公司); Shodex OH-pak SB-806&805 排阻色谱柱(日本 Showa Denko K.K 公司); Centrifuge 5430 高速离心机(德国 Eppendorf 公司); PerkinElmer Frontier 红外光谱仪(美国珀金埃尔默公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 糖基转移酶的纯化及酶活测定

参考 RYU 等^[17]的方法, 将 α -GT 基因重组质粒转化到大肠杆菌 BL21 (DE3) 感受态细胞中, 并将转化成功的细胞加入含 40 μ g/mL 卡那霉素的 LB 培养基中, 在 37°C 的条件下培养 6 h 后, 加入 250 μ L 异丙基- β -D-硫半乳糖苷溶液, 继续在 37°C 条件下诱导 2 h, 随后将菌体进行超声波破碎, 所得液体即为粗酶液, 用镍-硝三乙酸(Ni-nitritotriacetic acid, Ni-NTA)亲和层析柱进行纯化, 得到 α -GT 纯酶液。

在 70 μ L 磷酸钠缓冲液(50 mmol/L, pH 6.0)中加入 10 μ L 直链淀粉[1% (*m*:*V*)], 加入 20 μ L α -GT 纯酶液并 40°C 下反应 10 min, 随后煮沸以停止反应, 反应结束后, 将 100 μ L 的反应物与 0.02% (*m*:*V*)碘/碘化钾溶液(1 mL)混合, 以不加酶液的混合体系为对照组, 在 620 nm 处测量吸光度, 并计算对照组与实验组所测吸光度的差值^[18]。

α -GT 活性的一个单位(U)定义为在 620 nm 处每 10 min 降低 1.0 的吸光度所需的酶量。

1.3.2 高分支麦芽糊精的制备

将马铃薯淀粉悬浮在 200 mmol/L pH 6.0 的醋酸-醋酸钠缓冲液中(5%, *m*:*V*), 90°C 糊化 30 min 后, 冷却, 并用 α -GT (5 U/mg 底物)在 40°C 处理 24 h 后, 煮沸 10 min 使酶失活, 4000 r/min 离心 10 min, 去除杂质, 并用无水乙醇沉淀后干燥研磨。

1.3.3 高分支麦芽糊精的分支度测定

采用高效阴离子交换色谱法与电化学检测器测定样品的链长分布情况。取 10 mg 样品, 溶于 0.9 mL 水中, 沸水浴加热 1 h 后冷却至室温, 并加入 80 μ L 100 mmol/L 醋酸钠缓冲液(pH 6.0)及 20 μ L 脱支酶液(25 U), 混匀后 40°C 反应 48 h 后, 煮沸停止反应。利用 0.45 μ m 尼龙膜对样品反应液进行过滤, 并注入 CarboPac PA-200 膜阴离子交换柱(用 150 mmol/L NaOH 洗脱液以 1.0 mL/min 的流速预平衡 20 min)。流动相由 150 mmol/L NaOH 溶液(A 液)和含 600 mmol/L 的 150 mmol/L NaOH 溶液(B 液)组成, 进行梯度洗脱, 洗脱液 B 液在 100 min 从 0 线性增加到 100%^[19]。

1.3.4 高分支麦芽糊精分子量测定

参考 LI 等^[20]的测定方法, 将 5 mg 淀粉或高分支糊精样品溶解在 1 mL 去离子水中, 利用 0.45 μ m 尼龙膜对样品液进行过滤, 并注入配有两个串联色谱柱的高效尺寸排阻色谱多角度激光散射折射(high performance size

exclusion chromatography-multi angle laser scattering- refractive index, HPSEC-MALLS-RI)仪器中。洗脱液为 0.02%叠氮钠溶液(*m*:*V*), 系统流速为 0.5 mL/min, 洗脱时间 60 min。使用 Astra 软件(Wyatt Technology)计算分子量, dn/dc 值设定为 0.146^[21]。

1.3.5 高分支糊精消化性的测定

称取 10 mg 淀粉或高分支糊精与 0.5 mL 100 mmol/L pH 6.0 磷酸-醋酸钠缓冲液在 5 mL 离心管中混合, 将猪胰腺 α -淀粉酶(32 U)与处理好的 α -淀粉消化酶(33 U)混合后加入淀粉或糊精溶液中, 在 37°C、200 r/min 转速的条件下进行反应^[22], 取反应时长 10、20、30、60、120、180、360 min 的反应液加入无水乙醇中终止反应, 并采用 GOD-POD 标准试剂盒对其葡萄糖含量进行测定^[23]。

1.3.6 5 种非淀粉多糖对高分支麦芽糊精剪切流变性影响

参考戴丽媛等^[24]的方法, 将黄原胶、香豆胶、魔芋胶、桃胶、刺槐豆胶 5 种非淀粉多糖, 分别与制备好的高分支麦芽糊精混合, 糊精与多糖的质量比为 4:1, 加入蒸馏水, 配制成固液比为 5% (*m*:*V*)的混合物溶液, 100°C 水浴条件下, 磁力搅拌 30 min 后, 25°C 保温 10 min, 随后进行剪切流变测定, 并根据实验结果选择其中一种非淀粉多糖进行后续振荡流变测定。

1.3.7 香豆胶对高分支麦芽糊精振荡流变性的影响

参考付雪侠等^[25]的方法, 将高分支麦芽糊精与香豆胶按 5:1、4:1、3:1、2:1、1:1 的质量比混合, 加入蒸馏水配制成 5% (*m*:*V*)的溶液, 100°C 水浴条件下, 磁力搅拌 30 min 后, 25°C 条件下保温 10 min, 随后进行振荡流变测定。

1.3.8 高分支糊精-香豆胶混合体系的傅里叶红外波谱分析

按照 1.3.7 制备 5 种比例的香豆胶-高分支糊精混合体系, 100°C 水浴 30 min 后, 将样品放在 105°C 烘箱中 24 h, 干燥后磨粉、过 100 目筛。将样品与溴化钾以 1% (*m*:*m*)比例混合, 压片后进行测定。测定波长范围为 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 累计扫描 64 次, 测得样品的红外光谱。

1.4 数据处理

每组数据进行 3 次平行实验, 结果取平均值, 并利用 SPSS 26 软件进行统计学分析, $P < 0.05$ 表示差异具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 高分支糊精的结构特征及消化性测定

2.1.1 高分支麦芽糊精的分支度

由表 1 可知, 酶改性后的高分支糊精的超短链 $\text{DP} \leq 5$ 的比例显著增加, 由 34.10% 增加到 52.09%, 超短链结构的增加不利于淀粉双螺旋结构的形成^[26]; 其 A 链 $\text{DP} 6\sim 12$ 比例增加, 形成不具有完整结晶的双螺旋结构^[27]; B1 链 $\text{DP} 13\sim 24$ 比例显著降低。B2 链 $\text{DP} 25\sim 36$ 的比例由 9.47% 显著下降到 1.57%, 且不含有 B3 链($\text{DP} \geq 37$), B2 和 B3 链构

成淀粉颗粒的半结晶区和无定形区^[28], 其含量显著降低说明 α -GT 能够影响链之间氢键的作用力, 不利于较长的结晶螺旋结构形成^[29]。综上所述, α -GT 导致马铃薯淀粉的长支链转化为短支链, 对淀粉的分支链重排有显著影响。

表 1 马铃薯淀粉与高分支麦芽糊精侧链长度分布
Table 1 Side chain length distribution of potato starch and high-branched maltodextrin

样品类型	DP \leq 5	DP 6~12	DP 13~24	DP 25~36	DP \geq 37
马铃薯淀粉	34.10 \pm 0.15	30.46 \pm 0.90	25.51 \pm 0.72	9.47 \pm 0.26	2.82 \pm 0.15
高分支糊精	52.09 \pm 0.40*	31.72 \pm 1.40	14.61 \pm 1.81*	1.57 \pm 0.22*	—

注: 聚合度(degree of polymerization, DP); *与马铃薯淀粉相比, 数据差异有统计学意义($P<0.05$), 下同; —表示未检出。

2.1.2 高分支麦芽糊精的分子量

由表 2 可以看出, 马铃薯淀粉的重均分子量(weight-average molecular weight, Mw)为 1.39×10^7 g/mol、数均分子量(number-average molecular weight, Mn)为 5.42×10^6 g/mol; 高分支麦芽糊精的 Mw 下降至 2.78×10^6 g/mol, Mn 下降至 1.42×10^6 g/mol。多分散指数(polydisperse index, PDI)越大, 表明淀粉的分子量分布越宽, 分子大小差异越大。相较于马铃薯淀粉, 高分支麦芽糊精的 PDI 有所上升, 这说明 α -GT 酶增加了高分支糊精的分散程度^[30]。

马铃薯淀粉的 Z 均旋转半径(Rz)为 159.37 nm, 高分支麦芽糊精的 Rz 显著增加至 169.90 nm; 马铃薯淀粉的分子密度(ρ)为 2.98 g/mol/nm³, 而高分支麦芽糊精的 ρ 显著下降至 0.82 g/mol/nm³; 马铃薯淀粉的回转比体积(specific volume of gyration, SVg)为 0.97 cm³/g, 高分支麦芽糊精的 SVg 显著升高至 4.00 cm³/g; 经过酶改性后, Rz 和 SVg 显著增大, 而 ρ 显著减小, 说明 α -GT 酶增加了短支链的密度和聚合物间的距离。综上所述, α -GT 酶不仅可以降低分子量, 还可以大幅度改变产物的分子形状, 得到分散度较高的高分支麦芽糊精^[31]。

2.1.3 高分支糊精的消化性

由图 1 结果可知, 随着水解反应的时间增加, 马铃薯淀粉及高分支糊精的水解曲线总体呈现上升趋势($P<0.05$)。由折线图可以看出, 在相同水解时间内, 高分支糊精释放出的葡萄糖含量均小于天然马铃薯淀粉, 由此说明改性后的高分支糊精具有缓慢消化的特性, 同时也表明 α -GT 使产物构型发生改变, 提高了产物的分支度^[20], 这与上述侧链长度的分布结果相符合。

表 2 马铃薯淀粉与高分支麦芽糊精分子量及结构特征

Table 2 Molecular weight and structural characteristics of potato and high-branched maltodextrin

样品种类	重均分子量 Mw/(g/mol)	数均分子量 Mn/(g/mol)	多分散指数	Z 均旋转半径 Rz/nm	分子密度 ρ /(g/mol/nm ³)	回转比体积 SVg/(cm ³ /g)
马铃薯淀粉	$1.39\pm 0.11\times 10^7$	$5.42\pm 0.91\times 10^6$	2.33 ± 0.25	159.37 ± 16.76	2.98 ± 1.10	0.97 ± 0.32
高分支麦芽糊精	$2.78\pm 0.02\times 10^6$ *	$1.42\pm 0.39\times 10^6$ *	2.42 ± 0.49	169.90 ± 6.36 *	0.82 ± 0.47 *	4.00 ± 1.64 *

2.2 非淀粉多糖对高分支麦芽糊精黏弹特性影响

2.2.1 5 种非淀粉多糖对高分支麦芽糊精剪切流变性的影响

对高分支糊精水溶液进行剪切流变测定, 无法测出其剪切流变上、下行曲线数据, 这说明高分支糊精的黏度极低, 流动性高。根据 2.1.2 分子量测定结果表明, 可能由于改性后的高分支麦芽糊精分子间距离增大, 导致分子间的相互作用较弱, 黏弹性降低^[32]。添加非淀粉多糖后, 测得混合体系剪切流变曲线结果如图 2 所示, 利用 Herschel-Bulkley 方程 $\tau=\tau_0+K\dot{\gamma}^n$ 对所得曲线进行拟合, 式中, τ 表示剪切应力, Pa; τ_0 表示屈服应力, Pa; K 表示稠度系数, Pa/s; $\dot{\gamma}$ 表示剪切速率, s⁻¹; n 表示流体指数^[33]。各混合物方程的拟合参数见表 3。

由图 2 可知, 增稠效果表现为高分支麦芽糊精-魔芋胶>高分支麦芽糊精-刺槐豆胶>高分支麦芽糊精-香豆胶>高分支麦芽糊精-黄原胶>高分支麦芽糊精-桃胶。随着剪切速率由 0.1 s⁻¹ 增加至 300 s⁻¹, 再立刻由 300 s⁻¹ 下降至 0.1 s⁻¹, 形成混合体系的上行曲线和下行曲线, 这 5 种体系的上行曲线均高于下行曲线。这说明剪切速率的增加破坏了混合体系内部的三维网状结构, 导致混合体系无法完全恢复成最初的状态。而上行曲线和下行曲线形成近似闭合的触变环, 可通过触变环的面积大小来反应混合体系变形后恢复能力大小, 环的面积越小, 则混合体系恢复能力越大, 体系稳定性越高^[34]。由表 3 可知, 体系稳定性高分支麦芽糊精-香豆胶>高分支麦芽糊精-桃胶>高分支麦芽糊精-刺槐豆胶>高分支麦芽糊精-魔芋胶>高分支麦芽糊精-黄原胶。加入不同非淀粉多糖后, 其流体指数 n 均小于 1, 这说明 5 种不同的混合物均属于假塑性流体, 具有剪切稀化的性质^[35], 当混合物受到剪切力作用时, 其内部分子具有被拉直或分散开的趋势, 导致分子键断裂, 有利于混合物的流动, 使黏度下降。稠度系数 K 越大, 液体黏度越大, 流动性越低^[36], 各样品 K 值依次为高分支麦芽糊精-魔芋胶>高分支麦芽糊精-刺槐豆胶>高分支麦芽糊精-香豆胶>高分支麦芽糊精-黄原胶>高分支麦芽糊精-桃胶。

综上, 高分支麦芽糊精-魔芋胶体系稠度系数过高, 体系流动性低; 高分支麦芽糊精-黄原胶和高分支麦芽糊精-桃胶体系稠度系数较低, 增稠效果较差, 而高分支麦芽糊精-刺槐豆胶和高分支麦芽糊精-香豆胶的两个体系的黏性较为适中, 二者稠度系数接近, 不具有显著性差异, 而香豆胶的触变环面积最小, 说明添加香豆胶的混合体系具有最大的稳定性, 故选择香豆胶按不同比例与高分支糊精混合, 用以进行动态黏弹特性的测定。

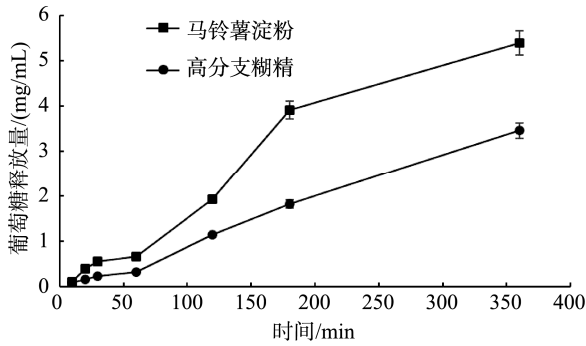
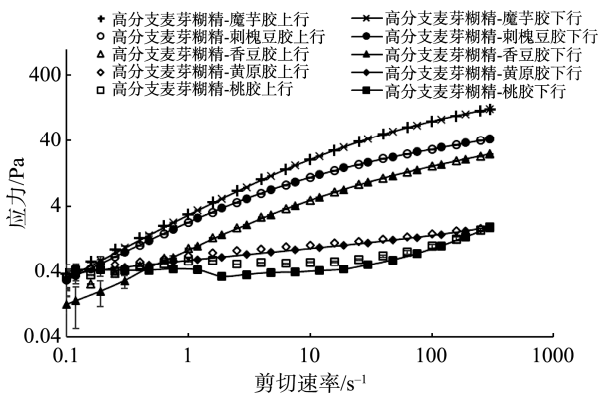


图 1 马铃薯淀粉与高分支糊精消化性曲线
Fig.1 Digestibility curve of potato starch versus high-branched dextrin



注: 图中横、纵坐标均取对数, 图 3~4 相同。
图 2 不同种类非淀粉多糖与高分支糊精混合物剪切流变曲线

Fig.2 Shear rheological curves of mixtures of different kinds of non-starch polysaccharides and high-branched dextrin

2.2.2 不同含量香豆胶对高分支糊精的动态黏弹性影响

储能模量 G' 表示混合物变形后回弹的指标, 表示其存储弹性形变能量的能力, G' 越大则表示混合物变形后恢复原有状态的能力更强; 损耗模量 G'' 又称黏性模量, 是指混合物在发生形变时, 由于黏性形变(不可逆)而损耗的能量大小, 反映了黏性大小。 G' 与 G'' 随角频率 ω 增加而上升,

表现为一种典型的弱凝胶动态流变学谱图。

随着混合体系中香豆胶含量的增加, 储能模量和损耗模量逐渐减小, 混合物弹性成分存储的能量不断减小, 同时, 以热的形式损耗的能量也在减小^[37], 混合体系的黏性和弹性均随之下降。这可能是由于在香豆胶含量较低时, 可与麦芽糊精分子之间通过羟基形成氢键, 削弱了原本糊精与水溶液之间的氢键相互作用, 使得颗粒间的相互作用增强, 形成了较为复杂稳定的网状结构^[38]; 但随着香豆胶含量的增加, 超出体系中水分子的氢键饱和度, 不利于形成稳定的三维网状结构, 因此, 混合体系的黏性和弹性均有所下降。

损耗角正切 $\tan\delta$ 是 G'' 与 G' 的比值^[39], $\tan\delta$ 越大, 表明体系的黏性比例越大, 流动性强, 反之则弹性比例较大。5 种不同质量比的高分支麦芽糊精-香豆胶混合物的损耗角正切 $\tan\delta$ 值与角频率 ω 的关系结果如图 4 所示。在香豆胶含量一定时, 随着角频率 ω 的增加, 混合体系的 $\tan\delta$ 值均有所下降; 在角频率不变时, 随着香豆胶含量的增加, 混合体系的 $\tan\delta$ 值亦随之下降, 这说明随着角频率和香豆胶含量的增加, 混合体系黏性比例减小, 弹性比例增大。

G' 与 G'' 的交点即 $\tan\delta=1$ 点, 称为流动点, 该点处的样品为凝胶状态^[40]; $\tan\delta>1$ 时, 体系偏向黏性液体; $\tan\delta<1$ 时, 体系偏向弹性固体。当高分支麦芽糊精与香豆胶混合比例为 5:1 时, 其 $\tan\delta$ 测定值均大于 1, 此时体系不具有流动点, 且偏向黏性液体。当混合比例为 4:1 时, 体系流动点在 35~40 rad/s 区间内; 混合比例为 3:1 时, 体系流动点在 0~6 rad/s 区间内; 混合比例为 2:1 时, 体系流动点在 0~3 rad/s 区间内; 混合比例为 1:1 时, 其 $\tan\delta$ 测定值均小于 1, 此时体系不具有流动点, 且偏向于弹性固体^[41]。由此说明, 随着香豆胶含量增加, 混合体系逐渐由高频区移至低频区, 并逐渐由黏性液体过渡到弹性固体。

综上, 当高分支糊精与香豆胶的质量比例为 5:1 时, 黏度最大, 弹性最小, 混合体系具有更好的协同增稠效果。

表 3 非淀粉多糖与高分支麦芽糊精混合物方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters of mixture equation between non-starch polysaccharide and high-branched maltodextrin

样品	触变环面积 (Pa/s)	上行线			下行线		
		流体指数 n	稠度系数 K /(Pa/s)	决定系数 R^2	流体指数 n	稠度系数 K /(Pa/s)	决定系数 R^2
高分支糊精-刺槐豆胶	54.21±11.85 ^b	0.32±0.014 ^c	8.48±1.59 ^b	0.997	0.32±0.009 ^d	8.19±1.51 ^b	0.997
高分支糊精-黄原胶	155.87±38.77 ^a	0.16±0.012 ^d	3.88±1.34 ^c	0.997	0.23±0.004 ^c	3.71±1.18 ^c	0.997
高分支糊精-魔芋胶	137.53±18.39 ^{ab}	0.12±0.004 ^b	11.34±0.83 ^a	0.995	0.13±0.004 ^b	10.65±0.64 ^a	0.995
高分支糊精-桃胶	29.90±8.33 ^b	0.87±0.046 ^a	0.01±0.01 ^d	0.991	0.99±0.043 ^a	0.01±0.01 ^d	0.994
高分支糊精-香豆胶	7.79±0.004 ^b	0.38±0.022 ^b	7.39±1.12 ^b	0.993	0.39±0.020	7.28±0.10 ^b	0.997

注: 同列不同小写字母表示平均值之间差异显著($P<0.05$)。

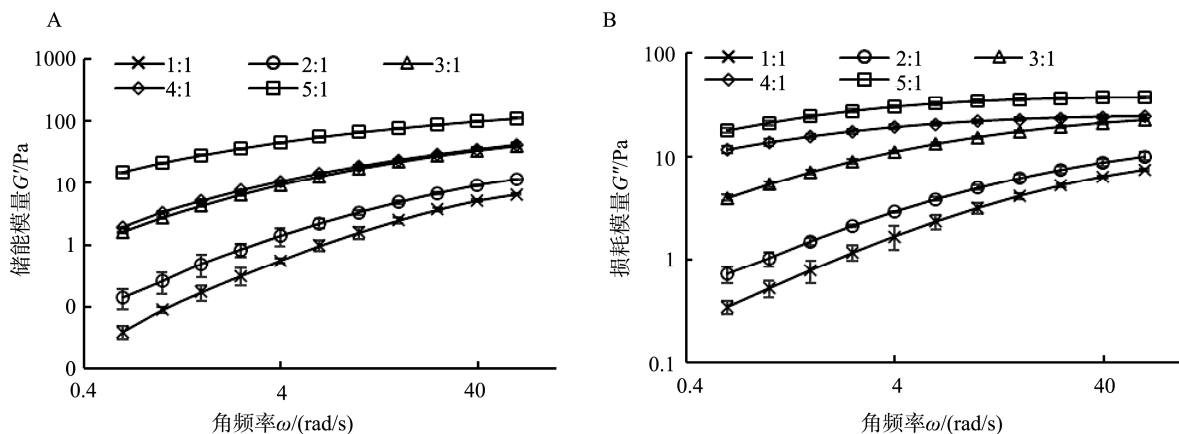


图 3 不同比例香豆胶与高分支麦芽糊精混合物储能模量(A)和损耗模量(B)与角频率关系变化曲线
Fig.3 Curves of the relationship between storage modulus (A), loss modulus (B) and angular frequency in mixtures of different proportions of fenugreek gum and high-branched maltodextrin

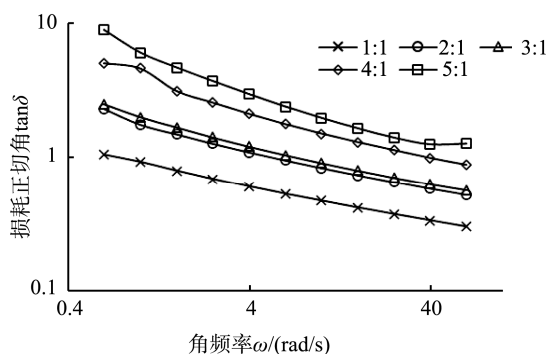


图 4 不同比例香豆胶与高分支麦芽糊精混合物损耗角正切与角频率关系变化曲线
Fig.4 Curves of the relationship between the tangent of the loss angle and the angular frequency of the mixture of different proportions of fenugreek gum and high-branched maltodextrin

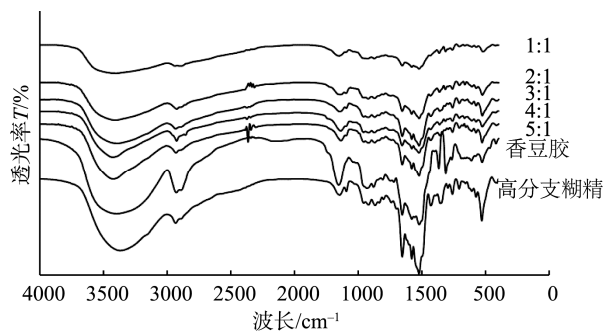


图 5 高分支糊精与香豆胶混合体系 FT-IR 图谱
Fig.5 FT-IR chromatograms of the mixed system of high-branched maltodextrin and fenugreek gum

2.3 高分支糊精-香豆胶混合体系的傅里叶红外光谱分析

由图 5 可见, 在 3400 cm⁻¹ 处为 O-H 键的伸缩振动, 2900 cm⁻¹ 附近为饱和 C-H 键的伸缩振动吸收峰, 1600 cm⁻¹ 处为 C=H 的伸缩振动吸收峰; 930 cm⁻¹ 处为 C-O-C₄ 糖苷键的对称伸缩振动^[42]。将添加了不同比例香豆胶的混合体系与空白组红外光谱图进行比较, 发现在波谱图中并没有新峰出现, 说明高分支麦芽糊精与香豆胶发生相互作用后, 并没有新的共价键产生, 说明高分支糊精与香豆胶是通过非共价相互作用(氢键)而连接到一起。随着香豆胶添加量增加, 指纹区内峰值强度下降, 这说明, 麦芽糊精和香豆胶的相互作用在一定程度上改变了糊精和香豆胶内部结构, 香豆胶含量越多, 二者通过氢键的连接就越紧密, 对糊精和香豆胶结构的改变就越大^[43], 这也在一定程度上解释了随着香豆胶含量增多, 高分支糊精-香豆胶体系逐渐由黏性液体偏向弹性固体的原因。

3 结论

本研究结果显示, α-GT 酶可作用于马铃薯淀粉, 制备出具有高分支特性的麦芽糊精。相较于天然马铃薯淀粉, 高分支糊精 DP ≤ 5 的超短链含量增加至 52.09%; 重均分子量 Mw 降低至 2.78 × 10⁶ g/mol, 且消化性显著降低。5 种非淀粉多糖均可增加高分支麦芽糊精的黏弹特性。根据剪切流变实验结果, 选择黏度适中、稳定性高的香豆胶作为实验对象, 分别以不同比例与高分支糊精混合。随着香豆胶含量增加, 香豆胶和麦芽糊精的混合体系逐渐由黏性液体转变为弹性固体, 且混合体系的流动点逐渐由高频区移动至低频区。傅里叶红外图谱说明高分支糊精和香豆胶通过氢键相互作用, 随着香豆胶含量的增加, 其与高分支糊精的氢键相互作用越紧密, 混合体系更偏向弹性固体。综上, 香豆胶可有效增加高分支糊精的黏度, 当高分支糊精与香豆胶的质量比例为 5:1 时, 黏度最大, 弹性最小, 混合体系具有更好的协同增稠效果, 可以扩大高分支麦芽糊精在低 GI 食品中的应用范围。

参考文献

- [1] 应欣, 卢玉, 李义, 等. 麦芽糊精的功能特性及其应用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(12): 131-137.
YING X, LU Y, LI Y, *et al.* Advances in functional properties and applications of maltodextrin [J]. J Chin Cereal Oil Ass, 2019, 34(12): 131-137.
- [2] 周泗牛, 陈杰, 陈娜君, 等. 麦芽糊精替代脂肪对冰淇淋浆料流变学特性的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(19): 155-158.
ZHOU SN, CHEN J, CHEN NJ, *et al.* Impact of rheological properties on ice cream mixes with fat replaced by maltodextrin [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(19): 155-158.
- [3] 李才明, 李阳, 顾正彪, 等. 麦芽糊精的支化修饰及其特性研究进展[J]. 中国食品学报, 2018, 18(10): 1-8.
LI CM, LI Y, GU ZB, *et al.* Research progress on the branching modification and properties of maltodextrin [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2018, 18(10): 1-8.
- [4] BRISON Y, PIJNING T, MALBERT Y, *et al.* Functional and structural characterization of α -(1 \rightarrow 2) branching sucrose derived from DSR-E glucanases [J]. J Biol Chem, 2012, 287(11): 7915-7924.
- [5] MONCHOIS V, WILLEMOT RM, REMAUD-SIMEON M, *et al.* Cloning and sequencing of a gene coding for a novel dextranase from *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-1299 synthesizing only alpha (1-6) and alpha (1-3) linkages [J]. Gene, 182(1-2): 23-32.
- [6] MAAREL MJ, LEEMHUIS H. Starch modification with microbial alpha-glucanotransferase enzymes [J]. Carbohydr Polym, 2013, 93(1): 116-121.
- [7] 张晶, 刘亚伟, 方宏兵. 修饰麦芽糊精在食品工业中的应用[J]. 食品工业科技, 2010, 31(10): 426-429.
ZHANG J, LIU YW, FANG HB. Application of modified maltodextrin in food industry [J]. Sci Technol Food Ind, 2010, 31(10): 426-429.
- [8] WEI B, XIA W, WANG L, *et al.* Diverse prebiotic effects of isomaltodextrins with different glycosidic linkages and molecular weights on human gut bacteria *in vitro* [J]. Carbohydr Polym, 2022, 279: 118986.
- [9] 谷长生, 朱圣文, 颜健斌, 等. 酶改性玉米淀粉表征及流变性质的研究[J]. 粮油食品科技, 2007, (4): 31-32.
GU CS, ZHU SW, YAN JB, *et al.* The study of property of rheology and characterization of enzymatic modified corn starch [J]. Sci Technol Cereals Oils Foods, 2007, (4): 31-32.
- [10] CHEN X, WANG Y, SHEN M, *et al.* The water-soluble non-starch polysaccharides from natural resources against excessive oxidative stress: A potential health-promoting effect and its mechanisms [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 171: 320-330.
- [11] 彭杰, 张晖, 王立, 等. 燕麦 β -葡聚糖-麦芽糊精体系流变学性质的研究[J]. 食品工业科技, 2008, (9): 63-65, 68.
PENG J, ZHANG H, WANG L, *et al.* Study on rheological properties of oat β -glucan-maltodextrin system [J]. Sci Technol Food Ind, 2008, (9): 63-65, 68.
- [12] CHEN J, LIU C, CHEN Y, *et al.* Structural characterization and properties of starch/konjac glucomannan blend films [J]. Carbohydr Polym, 2008, 74(4): 946-952.
- [13] 杜徐楠. κ -卡拉胶/刺槐豆胶混合凝胶的协同作用机理及应用[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- DU XN. Synergistic mechanism and application of κ -carrageenan/locust bean gum gel [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [14] 李涛, 刘晓艳, 王楠楠, 等. β -甘露聚糖酶部分水解香豆胶对自然衰老小鼠的抗衰老作用[J]. 食品科学, 2022, 43(9): 111-119.
LI T, LIU XY, WANG NN, *et al.* Anti-aging effect of partially hydrolyzed fenugreek gum by β -mannanase on naturally aging mice [J]. Food Sci, 2022, 43(9): 111-119.
- [15] 刘树萍, 张佳美, 李乐桐, 等. 黄原胶对黑豆豆腐牛肉丸的品质影响研究[J]. 中国调味品, 2023, 48(1): 64-68.
LIU SP, ZHANG JM, LI LT, *et al.* Study on the effect of xanthan gum on the quality of beef mealballs with black soybean tofu [J]. Chin. Cond, 2023, 48(1): 64-68.
- [16] 向燕茹, 李祖岷, 陈建伟. 原桃胶的性质、加工及组分研究与食品、医药应用概况[J]. 食品工业科技, 2019, 40(19): 321-325.
XIANG YR, LI ZD, CHEN JW. Study on the properties, processing and components of original peach gum and its application in food and medicine [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(19): 321-325.
- [17] RYU JJ, LI X, LEE ES, *et al.* Slowly digestible property of highly branched α -limit dextrins produced by 4,6- α -glucanotransferase from *Streptococcus thermophilus* evaluated *in vitro* and *in vivo* [J]. Carbohydr Polym, 2022, 275: 118685.
- [18] KIM KYH. The action mode of *Thermus aquaticus* YT-1 4-alpha-glucanotransferase and its chimeric enzymes introduced with starch-binding domain on amylose and amylopectin [J]. Carbohydr Polym, 2007, 67(2): 164-173.
- [19] LEE CK, LE QT, KIM YH, *et al.* Enzymatic synthesis and properties of highly branched rice starch amylose and amylopectin cluster [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(1): 126-131.
- [20] LI D, FEI T, WANG Y, *et al.* A cold-active 1,4- α -glucan branching enzyme from *Bifidobacterium longum* reduces the retrogradation and enhances the slow digestibility of wheat starch [J]. Food Chem, 2020, 324: 126855.
- [21] SORNDÉCH W, SAGNELLI D, MEIER S, *et al.* Structure of branching enzyme and amyloamylase modified starch produced from well-defined amylose to amylopectin substrates [J]. Carbohydr Polym, 2016, 152: 51-61.
- [22] LI X, WANG Y, MU S, *et al.* Structure, retrogradation and digestibility of waxy corn starch modified by a GtfC enzyme from *Geobacillus* sp. 12AMOR1 [J]. Food Biosci, 2022, 46: 101527.
- [23] SHIN H, SEO DH, SEO J, *et al.* Optimization of *in vitro* carbohydrate digestion by mammalian mucosal α -glucosidases and its applications to hydrolyze the various sources of starches [J]. Food Hydrocolloid, 2019, 87: 470-476.
- [24] 戴丽媛, 付雪侠, 季香青, 等. 香豆胶与玉米淀粉混合物流变特性的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(24): 9221-9225.
DAI LY, FU XX, JI XQ, *et al.* Study on rheological properties of the mixture of coumarin gum and corn starch [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(24): 9221-9225.
- [25] 付雪侠, 戴丽媛, 曾承, 等. 酸奶对玉米淀粉流变特性的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(24): 9183-9186.
FU XX, DAI LY, ZENG C, *et al.* Effect of yogurt on rheological properties of corn starch [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(24): 9183-9186.
- [26] 常然然. 重结晶型抗性淀粉制备、消化过程及降解规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.

- CHANG RR. Study on preparation, digestion and glycolysis of recrystallization resistant starch [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [27] BI Y, ZHANG Y, JIANG H, *et al.* Molecular structure and digestibility of banana flour and starch [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 72: 219–227.
- [28] 李春燕, 封超年, 张容, 等. 作物籽粒淀粉结构的形成与相关酶关系的研究进展[J]. *生命科学*, 2005, (5): 77–83.
- LI CY, FENG CN, ZHANG R, *et al.* Advances in studies on the relationship between starch structure and relevant enzymes in crop grains [J]. *Chin Bull Life Sci*, 2005, (5): 77–83.
- [29] LI B, ZHANG Y, XU F, *et al.* Supramolecular structure of *Artocarpus heterophyllus* Lam seed starch prepared by improved extrusion cooking technology and its relationship with *in vitro* digestibility [J]. *Food Chem*, 2021, 336: 127716.
- [30] ZENG F, CHEN F, KONG F, *et al.* Structure and digestibility of debranched and repeatedly crystallized waxy rice starch [J]. *Food Chem*, 2015, 187: 348–353.
- [31] LI D, FU X, MU S, *et al.* Potato starch modified by *Streptococcus thermophilus* GtfB enzyme has low viscoelastic and slowly digestible properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 183: 1248–1256.
- [32] CHRONAKIS IS, KASAPIS S, RICHARDSON RK, *et al.* Small deformation rheological properties of maltodextrin-milk protein systems [J]. *Carbohydr Polym*, 1996, 29(2): 137–148.
- [33] WANG B, WANG LJ, LI D, *et al.* Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose [J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 472–481.
- [34] 柴春祥. 黄原胶对马铃薯淀粉糊流变特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2007, 28(8): 115–117.
- CHAI CX. The effect of xanthan gum on the rheological properties of potato starch paste [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2007, 28(8): 115–117.
- [35] 顾娟, 洪雁, 顾正彪. 荞麦淀粉理化性质的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(4): 36–39.
- GU J, HONG Y, GU ZB. Studies on the physical and chemical properties of buckwheat starch [J]. *Food Ferment Ind*, 2008, 34(4): 36–39.
- [36] 李荣华. 乳蛋白对凝固型酸奶流变学特性及微观结构的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2007.
- LI RH. The effect of milk protein on the rheological properties and microstructure of coagulated yogurt [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2007.
- [37] 岳小鹏, 杜鑫, 徐永建. 高浓竹浆黑液高温动态黏弹性研究[J]. *中国造纸*, 2017, 36(11): 19–23.
- YUE XP, DU X, XU YJ. Study on high temperature dynamic viscoelasticity of high consistency bamboo pulp black liquor [J]. *China Pulp Pap*, 2017, 36(11): 19–23.
- [38] 钱晶晶, 杜先鋒. 葛根淀粉糊流变学特性的研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(10): 31–38.
- QIAN JJ, DU XF. Study on rheological properties of kudzu starch paste [J]. *J Chin Cereal Oil Ass*, 2016, 31(10): 31–38.
- [39] 董贝贝, 黄峻榕. 八种淀粉糊化和流变特性及其与凝胶特性的关系[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- DONG BB, HUANG JR. Pasting, rheological properties and the relationship with gel properties of eight kinds of starch [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2017.
- [40] 马晨阳, 谢长英. 牙膏中常用增稠剂聚合物的流变性能研究[J]. *口腔护理用品工*, 2021, 31(6): 10–14.
- MA CY, XIE CY. Study on rheological properties of common thickener polymer in toothpaste [J]. *Oral Care Ind*, 2021, 31(6): 10–14.
- [41] 李洪军, 阚建全, 王光慈, 等. 糖和亲水胶体对葛根淀粉流变学特性影响的研究[J]. *中国粮油学报*, 1998, 13(3): 13–15.
- LI HJ, KAN JQ, WANG GC, *et al.* Effects of sugars and hydrocolloids on rheological properties of puerariae starch [J]. *J Chin Cereal Oil Ass*, 1998, 13(3): 13–15.
- [42] SIEVERT D, POMERANZ Y. Differential scanning calorimetry studies on heat-treated starches and enzyme-resistant starch residues [J]. *Cere Chem*, 1990, 67(3): 217–221.
- [43] 周中凯, 许倩倩, 孔静. 蜡质玉米淀粉和灵芝多糖复合球磨复合物理化性质的研究[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(10): 86–90.
- ZHOU ZK, XU QQ, KONG J. Study on compound physical properties of waxy corn starch and *Ganoderma lucidum* polysaccharide by mixed ball milling [J]. *Cere Oils*, 2020, 33(10): 86–90.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介

慕思雨, 硕士研究生, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: 229484481@qq.com

李晓磊, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: xiaolei97@163.com

李丹, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: drlidan@sina.com