

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.04.014

栾茜玉, 陈妍, 张一秀, 等. 海藻酸钠与刺槐豆胶协同作用对绿豆淀粉的短期和长期老化影响[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(4): 112-120.
LUAN Q Y, CHEN Y, ZHANG Y X, et al. Synergistic effects of sodium alginate and locust bean gum on short- and long-term retrogradation of mung bean starch[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(4): 112-120.

海藻酸钠与刺槐豆胶协同作用对绿豆淀粉的短期和长期老化影响

栾茜玉¹, 陈妍¹, 张一秀¹, 王雨生¹, 于真¹, 陈海华^{1,2}✉

(1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109;
2. 青岛农业大学 巴瑟斯未来农业科技学院, 山东 青岛 266109)

摘要:以海藻酸钠(SA)、刺槐豆胶(LBG)和绿豆淀粉(MBS)为原料,采用动态流变仪、质构仪、差示扫描量热仪、X-射线衍射仪和低场核磁共振仪探究了SA、LBG及不同复配比例的SA-LBG混合物对MBS老化的影响及其影响机理。结果显示,添加SA、LBG和SA-LBG混合物均能降低老化MBS凝胶的硬度、老化焓值、重结晶速率常数(k)、相对结晶度和水的流动性,提高其损失因子。低场核磁共振结果发现SA-LBG混合物提高了MBS凝胶的自旋-自旋弛豫时间(T_2)。SA、LBG和SA-LBG混合物均能延缓MBS凝胶老化,其中SA-LBG混合物抗老化效果更显著。当SA与LBG以1:1质量比复配时,SA-LBG混合物具有最强的协同作用,能有效抑制淀粉老化。这主要是由于SA与LBG的协同作用及SA、LBG和淀粉之间的氢键和静电相互作用均能减缓淀粉分子之间的相互作用,抑制淀粉的重结晶。为引入SA-LBG复合物提高MBS基食品品质提供一定的理论依据。

关键词: 绿豆淀粉; 老化; 海藻酸钠; 刺槐豆胶; 协同作用

中图分类号: TS231 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)04-0112-09

网络首发时间: 2024-07-02 10:49:23

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240701.1707.015>

Synergistic Effects of Sodium Alginate and Locust Bean Gum on Short- and Long-term Retrogradation of Mung Bean Starch

LUAN Qian-yu¹, CHEN Yan¹, ZHANG Yi-xiu¹, WANG Yu-sheng¹, YU Zhen¹, CHEN Hai-hua^{1,2}✉

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China; 2. Barthurst Future Agri-Tech Institute, Qingdao Agriculture University, Qingdao, Shandong 266109, China)

Abstract: In this study, sodium alginate (SA), locust bean gum (LBG) and mung bean starch (MBS) were

收稿日期: 2024-04-30

基金项目: 日照市创新领军人才(团队)(日政字[2021]64号); 国家大学生创新教育计划项目(202310435114); 青岛农业大学研究生创新项目(QNYCX22098); 山东青少年教育科学规划项目大学生学术课题(23BSH155)

Supported by: Project of Rizhao Innovation Leading Talent (Team) (No.Rizheng[2021]-64); National Undergraduate Creative Education Program (No.202310435114); Qingdao Agricultural University Postgraduate Innovation Program (No.QNYCX22098); College Student Academic Project of Shandong Youth Education Science Planning Project (No.23BSH155)

作者简介: 栾茜玉, 女, 1996年出生, 硕士, 研究方向为多糖结构与功能性质。E-mail: qauluanqianyu@163.com

通信作者: 陈海华, 女, 1973年出生, 博士, 教授, 研究方向为粮油精深加工。E-mail: haihchen@163.com

used as raw materials. Dynamic rheometer, texture analyzer, differential scanning calorimeter, X-ray diffractometer and low-field nuclear magnetic resonance were used to explore the effects of SA, LBG and SA-LBG mixtures with different compounding ratios on MBS aging and their influence mechanisms. The results showed that adding SA, LBG and SA-LBG mixture can reduce the hardness, aging enthalpy value, recrystallization rate constant (k), relative crystallinity and water mobility of aged MBS gel, and increase its loss factor. Low-field NMR results found that the SA-LBG mixture increased the T_2 of MBS gel. The results show that SA, LBG and SA-LBG mixture can delay the aging of MBS gel, among which the anti-aging effect of SA-LBG mixture is more significant. SA-LBG mixture at mass ratio of 1:1 exhibited a strongest synergistic effect on inhibiting MBS gel retrogradation. This may be due to that the synergistic effects between SA and LBG, as well as hydrogen binding among SA, LBG and starch, which could prevent interactions between starch molecules and inhibit starch recrystallization. These findings might provide useful information for improving MBS-based products' shelf-life with introduction of SA-LBG.

Key words: mung bean starch; retrogradation; sodium alginate; locust bean gum; synergistic effects

绿豆是东南亚地区主要的豆科作物之一,其淀粉含量为 54.7%~58.0%,是人类饮食中抗性淀粉的主要来源。绿豆淀粉(Mung bean starch, MBS)具有良好的颗粒稳定性、高抗剪切性和抗膨胀性。MBS 凝胶透明度较高且凝胶形成能力较强,被认为是生产粉丝的优良原料。MBS 中直链淀粉含量为 40.4%~41.8%,明显高于其他谷物^[1]。直链淀粉易在氢键作用下发生自重排形成有序结晶结构,导致淀粉发生老化。这使高直链淀粉含量的绿豆淀粉老化速度较快,缩短了绿豆淀粉产品的货架期,限制其在食品中的应用。目前对 MBS 研究主要集中于提高其溶解度、结构特性^[2]和消化性质^[3]等,而关于抑制 MBS 老化的研究相对较少,因此,迫切需要一种有效的方法来延缓 MBS 老化。抑制淀粉老化方法主要包括酶处理、化学改性、物理改性(如多糖、脂肪酸、多羟基化合物)等。酶处理反应时间难以控制;化学改性易残留化学试剂,存在安全隐患。添加多糖是抑制淀粉老化的简单安全的方法,如黄原胶、海藻酸钠、鼠尾草胶、刺槐豆胶(Locust bean gum, LBG)等。淀粉和多糖的相互作用以及多糖强亲水性,能抑制淀粉聚集和重结晶^[4],从而抑制淀粉老化。然而以上研究主要集中于单一多糖抑制大米淀粉、小麦淀粉或玉米淀粉老化。相较于单一多糖,两种多糖可能存在协同作用(如乙酰化己二酸双淀粉酯与田菁胶),能更有效延缓淀粉老化^[4]。

LBG 是一种植物种子半乳甘聚糖,由 β -(1,4)-糖苷键连接的 D-吡喃甘露糖的线性骨架和 α -(1,6)-糖苷键连接的 D-吡喃半乳糖的侧链组成^[5]。由于 LBG 在相对较低浓度下具有较高黏度,在食品领域被广泛用作稳定剂和脂肪替代品^[5]。Upadhyay 等^[6]发现 LBG 水合作用较强,能显著降低淀粉与水分子之间的相互作用,延缓淀粉老化速度。LBG 具有较长的半乳糖侧链和高生物相容性,能与多糖发生协同作用(如卡拉胶、黄原胶、瓜尔胶和海藻酸钠),且 LBG 与多糖协同作用的强弱与多糖浓度有关,协同作用随多糖浓度升高而增强,达到“峰值”后,随多糖浓度升高而逐渐减弱。Arda 等^[7]发现卡拉胶的持水能力和凝胶强度随 LBG 浓度增加呈先升高后降低趋势,LBG 与卡拉胶比例为 1:8,表现出最强的协同作用。Higiro 等^[8]发现黄原胶与 LBG 比例为 6:4 时,黄原胶-LBG 混合物黏度和弹性最强,存在最强的协同作用。目前对 LBG 与多糖协同作用的研究主要集中于黄原胶、卡拉胶、瓜尔胶,对海藻酸钠(Sodium alginate, SA)的研究较少。SA 常作为增稠剂、抗老化剂和乳化剂应用于食品工业中。Upadhyay 等^[6]在交联剂作用下,研究了 LBG 与 SA 比例对凝胶珠粒径及药物荷载能力的影响,而无交联剂作用下 LBG 与 SA 二者之间的“协同峰”比例还尚未研究。此外,关于 LBG 与多糖协同作用研究主要为协同作用对淀粉乳液流变性能、冻融稳定性

及淀粉凝胶吸水性能等方面的影响。而 LBG 与 SA 的协同作用对 MBS 老化影响尚未研究。因此,本研究主要探究不同复配比例的 SA 与 LBG 对 MBS 短期和长期老化的影响,并分析其抑制机理,为 LBG-SA 混合物作为潜在抗老化剂提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿豆淀粉 (MBS): 无锡市九鼎食品有限公司; 海藻酸钠 (SA): 青岛明月海藻集团有限公司; 刺槐豆胶 (LBG): 北京索莱宝科技有限公司。

1.2 仪器与设备

AR224CN 电子天平: 上海奥豪斯仪器有限公司; 1 型差示扫描量热仪 (DSC): 瑞士梅特勒-托利多公司; MCR102 型动态流变仪: 奥地利安东帕公司; TA-XT Plus 型物性测定仪: 英国 Stable Micro Systems 公司; NMI20-040 V-I 低场核磁共振: 苏州纽迈分析仪器股份有限公司; D8 ADVANCE X-射线衍射仪: 德国布鲁克 AXS 有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

制备总固体浓度为 10% 的 MBS 淀粉悬浊液, 悬浊液含有 2% SA (w/w, 占淀粉干基)、2% LBG (w/w, 占淀粉干基) 或 SA-LBG 混合物 (如表 1 所示)。随后, 悬浊液在 95 °C 水浴加热 15 min, 加热过程中不断搅拌进行淀粉糊化。将糊化样品冰水浴快速冷却至 4 °C, 并在 4 °C 储存 1、3、7 d, 得到老化 MBS 和 MBS-多糖凝胶。其中, 10% 纯 MBS 凝胶作为对照。

表 1 样品组成和样品名称缩写

Table 1 List of abbreviations in the samples used in tables and figures %

样品	SA 浓度	LBG 浓度
MBS	0	0
MBS-A ₂	2.0	0
MBS-A _{1.5} -L _{0.5}	1.5	0.5
MBS-A ₁ -L ₁	1.0	1.0
MBS-A _{0.5} -L _{1.5}	0.5	1.5
MBS-L ₂	0	2.0

1.3.2 流变特性测定

按照 1.3.1 的方法制备 5% (w/w, 占 MBS 干

基) 的 MBS-多糖糊化样品, 参照 Chen 等^[9]方法测定糊化样品的流变特性。

1.3.3 凝胶硬度测定

凝胶硬度测定参照 Chen 等^[9]方法并适当修改。以 1 mm/s 测试速度和 5 g 触发力将凝胶压缩至 10 mm。

1.3.4 老化特性测定

将 1.3.1 制备的老化样品冷干后磨粉、过 100 目筛。凝胶的糊化和老化特性参照 Chen 等^[9]方法并适当修改。称取样品粉末 3 mg, 加入蒸馏水 9 mg, 升温范围 30~115 °C。

1.3.5 结晶特性测定

参照 Chen 等^[9]等方法测定 1.3.4 中样品粉末的结晶特性, 并计算样品的相对结晶度 (Relative crystallinity, RC)。

1.3.6 低场核磁共振 (LF-NMR)

采用 1.3.1 制备的糊化样品测定其水分分布, 参照 Chen 等^[9]等方法并适当修改。进样时间 3 000 ms, 回波时间 0.600 ms, 回波数量为 6 000, 半回波时间 $\tau=7 \mu\text{s}$ 。

1.4 数据处理

所有实验至少重复 3 次, 结果以平均值 $\pm$ 标准差表示。采用 SPSS 25.0 软件中 Duncan's 多重比较法对数据进行差异显著性分析 ($P < 0.05$ 为显著差异), 使用 Origin 2021 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 流变特性分析

损耗因子 ($\tan\delta$) 能监测绿豆淀粉中支链淀粉聚集的变化。如图 1 所示, 所有样品 $\tan\delta$ 值均小于 1, 且随着扫描时间延长而降低, 表明所有样品呈具有弹性特征类固体状态。这与 Luo 等^[10]的研究结果一致。这可能是渗出的直链淀粉之间通过氢键形成具有双螺旋结构的聚合物和凝胶网络^[10]。

相同扫描时间时, MBS-多糖的 $\tan\delta$ 值高于 MBS, 表明多糖增强了 MBS 黏性性质, 延缓了 MBS 的短期老化。这可能是多糖与直链淀粉的相互作用阻碍了凝胶网络的形成^[11]。此外, 多糖的添加限制了直链淀粉的渗出, 抑制弹性凝胶的形成^[12]。

含有 SA-LBG 混合物 MBS 的 $\tan\delta$ 值高于添

加单一多糖的 MBS, 表明 SA 与 LBG 存在协同作用。随着 SA-LBG 混合物中 LBG 含量升高, MBS 的 $\tan\delta$ 值不断增大, MBS-A₁-L₁ 的 $\tan\delta$ 值最高, 扫描 120 min 后 MBS-A₁-L₁ 的 $\tan\delta$ 值比 MBS-A₂ 高约 58%, 表明 MBS-A₁-L₁ 具有更强的黏性特征, 当 SA 与 LBG 复配比例为 1:1 时, 能更好的延缓 MBS 短期老化。Zhang 等^[4]也发现含有乙酰化己二酸二淀粉-田菁胶混合物的小麦淀粉的 $\tan\delta$ 值高于含有单一多糖的小麦淀粉的 $\tan\delta$ 值。Higiro 等^[8]也发现黄原胶-LBG 比例为 1:1 时, 混合物的黏度最大。这可能是 SA 与 LBG 持水能力较强, 能与直链淀粉有效争夺水分^[9]。此外, SA 中羧基与 LBG 中羟基可能发生弱静电相互作用^[9], SA-LBG 形成的静电复合物与直链淀粉结合, 阻碍了直链淀粉自聚集, 抑制 MBS 短期老化^[11]。随着 SA-LBG 混合物中 LBG 含量进一步提高, MBS 的 $\tan\delta$ 值迅速下降, 这与 He 等^[13]研究结果一致, LBG-卡拉胶凝胶中 LBG 含量过多会降低凝胶黏度。这可能是由于过量 LBG 干扰 LBG 与 SA 相互作用, 降低凝胶网络强度^[7]。因此, 当 SA 与 LBG 复配比例为 1:1 时有最佳协同作用, 能提高 MBS 凝胶的弹性, 抑制 MBS 的短期老化。

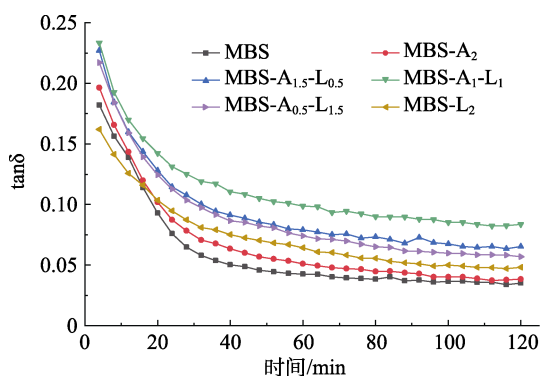


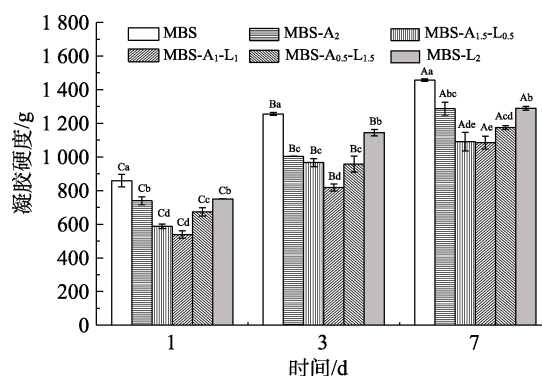
图 1 不同 SA 和 LBG 复配比的 MBS 的时间扫描曲线

Fig.1 Time sweep rheograms of MBS with different ratios between SA and LBG

2.2 凝胶硬度分析

如图 2 所示, 所有样品凝胶硬度随储存时间的延长呈升高趋势。Hu 等^[14]也发现大米淀粉凝胶硬度有类似的变化趋势, 这可能是直链淀粉和支链淀粉重结晶形成有序结构所致^[15]。相同储存时间下, 添加 SA、LBG 或 SA-LBG 能降低 MBS 凝胶硬度, 表明添加多糖能使 MBS 凝胶强度变弱,

并抑制 MBS 老化。在 4 °C 储存 3 d 后, MBS-A₂、MBS-L₂ 和 MBS-A₁L₁ 凝胶硬度比 MBS 分别低了 20%、9%和 35%, 这一结果与之前研究发现的黄原胶降低老化大米淀粉凝胶硬度的结果是一致的^[16]。这可能是多糖较强的亲水性能抑制淀粉分子的溶胀, 阻碍淀粉凝胶网络的形成^[17]。MBS-A₂ 凝胶硬度显著低于 MBS-L₂, 说明与 LBG 相比, SA 抑制 MBS 凝胶老化作用更强。这可能是 SA 的羧基影响淀粉的无定型区和结晶区, 导致淀粉链的解离^[9]。这与 Chen 等^[9]的研究结果是一致的。添加 SA-LBG 混合物的 MBS 凝胶硬度均低于添加单一多糖的 MBS, 说明 SA 与 LBG 的协同作用能降低老化 MBS 凝胶的硬度。相同储存时间, MBS-A₁-L₁ 凝胶具有最低的硬度, 储存 7 d 后, MBS-A₁-L₁ 硬度比 MBS 低 362 g, 这表明 SA 与 LBG 的复配比例为 1:1 时, 存在最强的协同作用, 能阻碍 MBS 凝胶的长期老化。这可能是 LBG 的非分支或光滑区域能与 SA 的双螺旋结构结合, 而 LBG 的分支区域在分子间起交联作用^[18]。Zhang 等^[4]发现添加复配比例为 1:4 的乙酰化己二酸二淀粉和田菁胶混合物时, 小麦淀粉具有最低的凝胶硬度。因此, 当 LBG 与 SA 以 1:1 比例复合可以增加二者的交联位点, 此时 SA 与 LBG 的氢键作用最强, SA-LBG 混合物的吸水能力最强, 能有效与淀粉分子竞争可利用水, 阻止淀粉分子



注: 小写字母不同表示相同储存时间内不同样品差异显著; 大写字母不同表示同一样品不同贮存时间差异显著。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences between different samples during the same storSAe time; Different capital letters indicate significant difference in storSAe time of the same sample.

图 2 不同储存时间的 MBS 及 MBS-多糖的凝胶硬度

Fig.2 Firmness of MBS or MBS-polysaccharide at different storSAe time

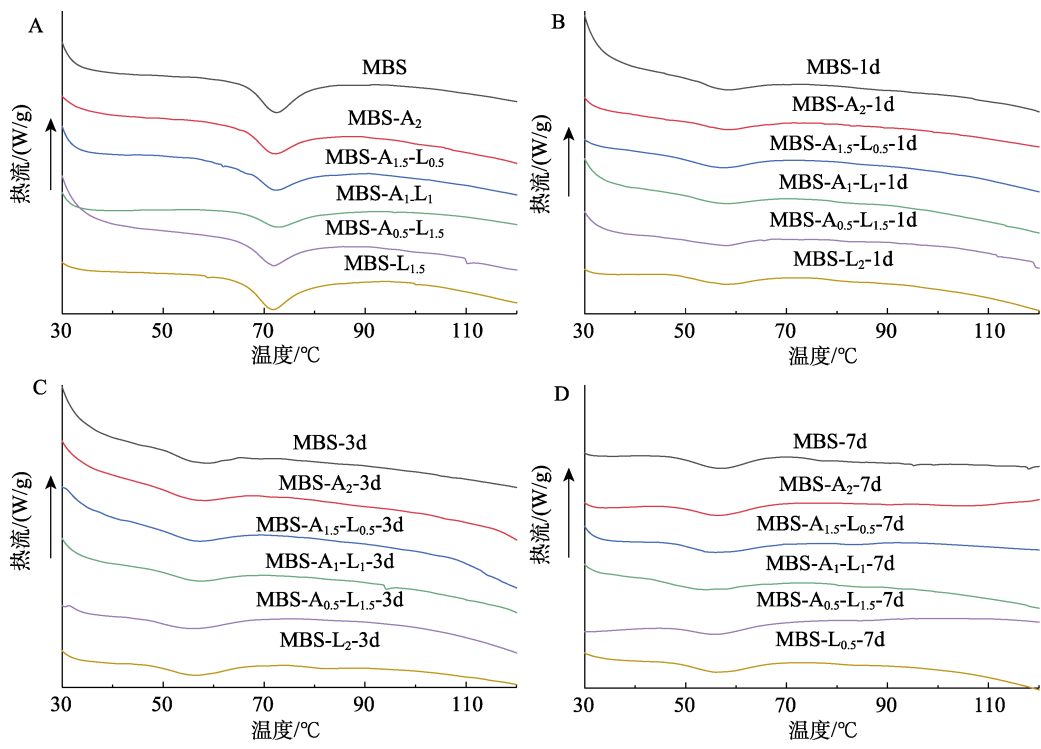
之间的重结晶^[19]。

2.3 热特性分析

ΔH_g 是指糊化过程中淀粉结晶熔融和/或展开淀粉侧链通过氢键形成的双螺旋展所需的能量。如图 3A 和表 2 所示,所有样品在约 70 °C 处都观察到一个大的糊化吸热峰。添加多糖能显著降低 MBS 的 ΔH_g , 且添加两种多糖 MBS 的 ΔH_g 低于添加单一多糖 MBS, 说明 LBG 与 SA 的协同作用能抑制 MBS 糊化。其中, MBS-A₁-L₁ 具有最低的 ΔH_g , 表明当 LBG 与 SA 的比例为 1 : 1 时具有最佳的协同作用, 更有效抑制 MBS 的糊化。这可能

是 LBG 与 SA 之间较强的协同作用减少了淀粉糊化过程中可用水的含量^[20]。多糖与淀粉的相互作用改变了晶体和非晶质地之间的耦合力^[21]。

老化焓值 (ΔH_r) 是指储存过程中熔融支链淀粉形成的结晶或双螺旋所需要的能量。如图 3B、C 和 D 所示。在 4 °C 储存不同时间的所有样品在 60 °C 以下都有一个老化吸热峰, 老化峰值温度要显著低于糊化温度, 这表明在老化淀粉样品中形成了不完美结晶体^[22]。如表 2 所示, 所有样品的 ΔH_r 随储存时间延长而增大, 表明在储存过程中淀粉凝胶老化程度加深。这与 Chen 等^[9]研究结果



注：A：糊化；B：4 °C 储存 1 d；C：4 °C 储存 3 d；D：4 °C 储存 7 d。
Note: A: gelatinized; B: stored at 4 °C for 1 d; C: stored at 4 °C for 3 d; D: stored at 4 °C for 7 d.

图 3 MBS 及 MBS-多糖混合物的热力学曲线
Fig.3 Thermodynamic curves of MBS and MBS-polysaccharide mixtures

表 2 MBS 及 MBS-多糖混合物糊化焓值、老化焓值和 Avrami 参数
Table 2 Gelatinization enthalpy, retrogradation enthalpy and Avrami parameters for MBS and MBS-polysaccharide gels

样品	ΔH_g /(J/g)	ΔH_r /(J/g)			Avrami 参数(0<t≤7)		
		1 d	3 d	7 d	R ²	n	k
MBS	8.98±0.25 ^a	5.60±0.46 ^a	6.08±0.07 ^a	6.81±0.04 ^a	0.960	0.189	0.959
MBS-A ₂	8.00±0.10 ^b	4.28±0.11 ^b	5.38±0.10 ^b	6.00±0.02 ^b	0.994	0.307	0.778
MBS-A _{1.5} -L _{0.5}	7.66±0.18 ^c	3.38±0.10 ^c	4.46±0.15 ^c	5.26±0.41 ^c	0.999	0.355	0.590
MBS-A ₁ -L ₁	6.68±0.08 ^d	2.96±0.07 ^d	3.84±0.08 ^d	4.68±0.05 ^d	0.993	0.388	0.574
MBS-A _{0.5} -L _{1.5}	7.36±0.01 ^c	3.26±0.16 ^c	4.22±0.04 ^c	5.18±0.11 ^c	0.997	0.375	0.579
MBS-L ₂	7.87±0.06 ^b	3.97±0.04 ^c	4.38±0.28 ^c	5.31±0.14 ^c	0.920	0.236	0.679

注：同一列的不同字母表示样品间的显著性差异 (P<0.05)。
Note: Different letters in the same column indicate significant differences between samples (P<0.05).

一致。这可能是直链淀粉侧链通过氢键形成双螺旋结构所致。相同储存时间下,添加 SA 或 LBG 均能降低 MBS 的 ΔH_r ,表明添加多糖能抑制 MBS 重结晶。此外,添加 SA-LBG 混合物的 MBS 的 ΔH_r 低于仅添加 SA 或 LBG 的 MBS,其中 MBS-A₁-L₁ 有最低的 ΔH_r 。例如,储存 7 d 后, MBS-A₁-L₁ 的 ΔH_r 比 MBS 和 MBS-A₂ 分别低 2.13 J/g 和 1.32 J/g。因此,当 SA 与 LBG 复配比例为 1:1 时,强协同作用能最有效抑制 MBS 长期老化。

2.4 老化动力学

如表 2 所示,老化样品的 R^2 范围是 0.92~0.99,表明样品 ΔH_r 良好拟合了 Avrami 方程。 n 值取决于晶体成核方式和晶体尺寸, $n < 1$ 和 $1 < n < 2$ 分别表示瞬间成核和连续成核。 k 值取决于晶体生长和晶体成核常数, k 值越小,晶体生长速率越低^[19]。所有样品 n 值均小于 1,表明所有样品成核方式为瞬时成核机制。添加多糖能降低 MBS 的 k 值,表明多糖能减缓淀粉老化速率。此外,含有 SA-LBG 混合物的 MBS 的 k 值小于添加 SA 或 LBG 的 MBS 凝胶,表明 LBG 与 SA 之间协同作用有效抑制 MBS 长期老化。MBS-A₁-L₁ 的 k 值最小为 0.574,表明 SA 与 LBG 复配比例为 1:1 时具有最强的协同作用,抑制 MBS 老化能力最强。这可能是多糖分散在淀粉分子中阻碍了淀粉分子之间的交联,抑制淀粉重结晶^[9]。也可能是 LBG 与 SA 之间较强的氢键和静电相互作用,破坏了淀粉链之间的氢键,延缓淀粉老化^[23]。

2.5 X 射线衍射图谱

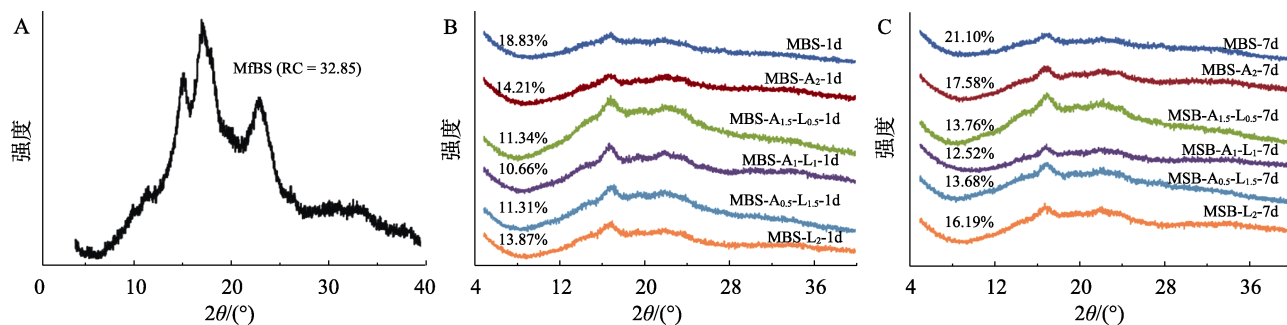
如图 4 所示,天然 MBS 表现为典型的 C 型

结晶结构(图 4A),储存后所有样品在 2θ 为 17° 和 23° 处均有较强的衍射峰,呈现出 B 型结晶结构,这表明 MBS 老化使其结晶结构由 C 型转变为 B 型。这可能是淀粉链与水分子之间的相互作用,使直链淀粉和支链淀粉变得更有序^[24]。但多糖的添加对 MBS 结晶结构没有显著影响,这表明多糖不影响淀粉的结晶类型。这与 Li 等^[25]的研究结果一致。

RC 值常被用于评估支链淀粉的重结晶程度^[4]。随着储存时间延长,所有样品 RC 值均升高,表明储存过程中淀粉样品的老化程度增加。这与 Zheng 等^[26]的研究结果一致。这可能是储存过程中支链淀粉的重结晶形成了有序结构^[10]。在相同储存时间下,添加多糖能降低 MBS 的 RC 值。储存 7 d 后,与 MBS 相比,添加 SA 或 LBG 的 MBS 凝胶 RC 值降低了 3.5%~4.9%。表明多糖能有效抑制淀粉重结晶和老化。Luo 等^[24]也发现黄原胶能降低大米淀粉 RC 值。此外,相比添加单一多糖的 MBS 凝胶,添加 SA-LBG 混合物的 MBS 凝胶的 RC 值较低,且 MBS-A₁-L₁ 具有最低的 RC 值,说明 SA-LBG 混合物在复配比例为 1:1 时, LBG 和 SA 的协同效应最强,显著延缓 MBS 老化。这可能是多糖和淀粉分子之间形成的氢键能抑制直链淀粉和支链淀粉的重结晶,进而抑制 MBS 的老化^[24]。

2.6 弛豫时间

淀粉体系中水的流动性对淀粉老化有重要影响,可通过低场核磁共振的自旋-自旋弛豫时间(T_2)来监测。在淀粉体系中, T_2 表示水分子与淀粉分子的结合程度, T_2 越低,表示水分子与淀



注: A: MBS; B: 4 °C 储存 1 d; C: 4 °C 储存 7 d。

Note: A: MBS; B: stored at 4 °C for 1 d; C: stored at 4 °C for 7 d.

图 4 MBS 及 MBS-多糖凝胶的 X 射线衍射图谱和 RC 值

Fig.4 X-ray diffraction profiles and RC values of MBS and MBS-polysaccharides gels

粉分子的结合越紧密,水分子流动性低^[22]。如表 3 所示,随储存时间的延长,所有样品的 T_2 均逐渐降低,表明储存过程中淀粉发生了老化,淀粉凝胶中水的流动性降低。这可能是淀粉凝胶中有更多的水分子留在结晶结构中,淀粉分子和水分子的紧密结合促进有序结构形成^[22]。这与 Zhang 等^[22]的研究结果一致。在相同储存时间下,添加 SA 或 LBG 能显著提高 MBS 的 T_2 , 储存 7 d 后, MBS- L_2 的 T_2 比 MBS 高 12 ms。这表明添加多糖提高了淀粉凝胶中水分子的流动性。这可能是 SA 与 LBG 具有较强的水结合能力,抑制了淀粉与水分子的紧密结合,促进了水分子的迁移,减少了淀粉结晶结构中保留的水分子,延缓了 MBS 的长期老化^[9]。在相同储存时间下,添加 SA-LBG 混合物的 MBS 凝胶的 T_2 高于添加单一 SA 或 LBG 的 MBS 凝胶, 储存 7 d 后, MBS- A_1-L_1 的 T_2 比 MBS- A_2 高 33 ms。这表明 SA-LBG 混合物显著提高 MBS 凝胶中水的流动性。Luo 等^[24]也发现添加黄原胶-植物蛋白水解物混合物的大米淀粉凝胶的 T_2 显著高于添加单一黄原胶或单一植物蛋白水解物的大米淀粉凝胶。这可能是渗出的直链淀粉与多糖之间的氢键作用、SA 与 LBG 之间的协同作用、以及多糖较强的水结合能力,抑制了直链淀粉和支链淀粉的聚集及淀粉分子与水分子的紧密结合,使淀粉重结晶受到抑制,从而延缓 MBS 的长期老化^[4]。

根据弛豫时间的差异,淀粉凝胶中水的存在状态可分别为结合水(0.01~10 ms, T_{21})、不易流动水(40~200 ms, T_{22})和自由水(1 000~10 000 ms, T_{23}),它们常被用来评价淀粉-水体系中不同组分水的流动性^[24],相应的,峰面积比例分别标记为 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} ,表示水中不同组分(T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23})的含量。如表 3 所示,随着储藏时间的延长,所有淀粉凝胶中的 T_{21} 和 T_{22} 逐渐降低,但储存 7 d 后,所有样品的 T_{21} 消失。Zheng 等^[27]也发现贮藏 3 d 后,莲子淀粉凝胶中的 T_{21} 无法检测到。Zhao 等^[28]发现随着储存时间的延长,小麦淀粉凝胶中的 T_{22} 逐渐降低。说明结合水向不易流动水与凝胶网络的结合更紧密。这可能是储存时间延长,淀粉分子之间交联形成有序结构,能将水分子固定

有序结构中,减弱了淀粉凝胶中水的流动性^[24]。

T_{23} 在储存 1 d 时无法检测,但储存 3 d 后可以检测到,表明 MBS-多糖体系中的自由水迁移主要发生在储存后期,此时淀粉开始回生。这可能是回生过程中,淀粉分子通过氢键聚集形成不溶性聚集体并发生结构重排,形成了致密的网络结构,降低了水的流动性,但同时导致部分不易流动水从网络结构中挤出,转变为自由水^[29]。Chen 等^[29]也发现大米淀粉-普鲁兰凝胶储存 0~7 d 无法检测到 T_{23} , 延长储存时间能检测到 T_{23} 。Luo 等^[10]也发现随着储藏时间的延长,仙草多糖-玉米淀粉凝胶的 T_{23} 逐渐降低。添加 SA 或 LBG 后, MBS 的 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 升高,说明多糖的添加可以增强与淀粉链紧密连接的水的流动性。这可能是多糖与淀粉链之间的氢键相互作用以及 SA 或 LBG 的高亲水性,能减弱淀粉-淀粉之间的相互作用,抑制淀粉凝胶有序结构的形成,减弱淀粉与水分子的紧密结合,延缓淀粉的老化^[4]。与添加单一多糖相比,添加 SA-LBG 混合物的 MBS 的 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} 值较高,且 MBS- A_1-L_1 具有最高的 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} ,说明与添加单一多糖相比,SA 与 LBG 之间存在协同作用,能显著提高 MBS 中水的流动性,这与 Zhang 等^[4]研究结果一致。这可能是 SA 与 LBG 之间的协同作用能更有效的减弱淀粉分子之间的重排和聚集,延缓 MBS 凝胶的老化^[4]。

随着储存时间的延长,所有样品的 A_{21} 和 A_{22} 显著降低, A_{23} 显著升高。储存 7 d 后, MBS 的 A_{22} 比储存 1 d 的 MBS 显著降低约 10%,而储存 7 d 的 MBS 的 A_{23} 比储存 3 d 的 MBS 显著提高约 42%。这说明延长储存时间能增加自由水比例,部分结合水在储存过程中转变为自由水,表明淀粉老化程度随着储存时间延长而加深。这之前研究发现大米淀粉的 A_{21} 和 A_{22} 随储存时间延长而下降是一致的^[16]。这可能是淀粉在老化过程中形成了不溶性的聚集体,降低了淀粉凝胶的持水能力,导致淀粉凝胶中水的渗出^[22]。添加多糖后, MBS 的 A_{21} 和 A_{22} 逐渐增加,而 A_{23} 则呈现降低的趋势。这说明多糖的添加降低了 MBS 中自由水的占比,提高结合水的占比。这与 Zheng 等^[26]的

研究结果相似。这可能是 SA 或 LBG 提供的空间位阻以及淀粉与多糖的氢键相互作用,削弱了淀粉链的交联,阻止了淀粉结晶结构的形成,限制自由水的渗出,减少自由水的占比^[29]。此外,在相同储存时间下, MBS-A₁-L₁ 具有最高的 A₂₁ 和

A₂₂ 和最低 A₂₃, 表明 SA 和 LBG 之间的协同作用能减少自由水的比例,延缓淀粉的老化。这可能是淀粉与 SA 分子之间的静电相互作用以及淀粉分子与 LBG-SA 混合物之间的氢键相互作用,限制结合水进入 MBS 结晶区,抑制了 MBS 老化^[24]。

表 3 MBS 及 MBS-多糖凝胶在 4 °C 储存 1~7 d 的弛豫时间
Table 3 The spin-spin relaxation time of MBS and MBS-polysaccharide gels stored at 4 °C for 1~7 d

样品	T ₂ /ms	T ₂₁ /ms	T ₂₂ /ms	T ₂₃ /ms	A ₂₁ /%	A ₂₂ /%	A ₂₃ /%
1d							
MBS	84.840 ± 2.164 ^d	0.433 ± 0.083 ^d	114.976 ± 4.931 ^c	N.D.	0.107 ± 0.013 ^f	99.893 ± 0.512 ^a	N.D.
MBS-A ₂	108.430 ± 1.395 ^c	0.498 ± 0.041 ^d	86.975 ± 3.724 ^d	N.D.	0.458 ± 0.085 ^e	99.542 ± 0.493 ^a	N.D.
MBS-A _{1.5} -L _{0.5}	118.330 ± 1.607 ^c	0.658 ± 0.027 ^c	132.194 ± 4.050 ^b	N.D.	1.442 ± 0.021 ^b	98.558 ± 0.319 ^b	N.D.
MBS-A ₁ -L ₁	168.310 ± 1.932 ^a	1.150 ± 0.037 ^a	174.753 ± 5.172 ^a	N.D.	1.624 ± 0.013 ^a	98.376 ± 0.261 ^b	N.D.
MBS-A _{0.5} -L _{1.5}	132.470 ± 3.016 ^b	0.870 ± 0.046 ^b	132.194 ± 3.721 ^b	N.D.	0.921 ± 0.092 ^c	99.079 ± 0.609 ^a	N.D.
MBS-L ₂	103.760 ± 2.637 ^c	0.433 ± 0.062 ^d	114.976 ± 4.073 ^c	N.D.	0.652 ± 0.035 ^d	99.348 ± 0.593 ^a	N.D.
3d							
MBS	53.420 ± 1.392 ^f	0.123 ± 0.005 ^c	57.224 ± 2.018 ^c	3 102.267 ± 9.731 ^e	0.000 ± 0.000 ^e	94.319 ± 0.379 ^c	5.681 ± 0.087 ^a
MBS-A ₂	60.670 ± 1.871 ^e	0.201 ± 0.017 ^c	77.474 ± 1.925 ^c	3 764.936 ± 6.183 ^d	0.002 ± 0.000 ^d	94.602 ± 0.297 ^c	5.396 ± 0.039 ^a
MBS-A _{1.5} -L _{0.5}	74.250 ± 1.507 ^c	0.215 ± 0.021 ^c	86.975 ± 2.734 ^b	4 977.024 ± 7.391 ^b	0.026 ± 0.002 ^c	96.526 ± 0.306 ^b	3.448 ± 0.013 ^b
MBS-A ₁ -L ₁	100.030 ± 1.062 ^a	0.281 ± 0.019 ^b	100.000 ± 1.073 ^a	5 722.368 ± 9.319 ^a	0.054 ± 0.005 ^a	98.077 ± 0.391 ^a	1.868 ± 0.008 ^c
MBS-A _{0.5} -L _{1.5}	87.480 ± 1.391 ^b	0.321 ± 0.026 ^a	75.646 ± 3.067 ^c	4 977.024 ± 8.259 ^b	0.037 ± 0.003 ^b	96.565 ± 0.258 ^b	3.398 ± 0.026 ^b
MBS-L ₂	65.450 ± 1.906 ^d	0.163 ± 0.037 ^d	65.793 ± 2.360 ^d	4 328.761 ± 4.370 ^c	0.004 ± 0.001 ^d	94.791 ± 0.179 ^c	5.204 ± 0.041 ^a
7d							
MBS	43.220 ± 0.981 ^f	N.D.	43.288 ± 2.491 ^c	1 232.847 ± 10.271 ^c	N.D.	90.140 ± 0.571 ^b	9.860 ± 0.017 ^a
MBS-A ₂	50.370 ± 1.375 ^e	N.D.	43.288 ± 1.834 ^c	1 417.474 ± 8.654 ^d	N.D.	91.421 ± 0.395 ^b	9.364 ± 0.053 ^b
MBS-A _{1.5} -L _{0.5}	61.710 ± 1.530 ^c	N.D.	65.793 ± 2.043 ^b	1 629.751 ± 5.307 ^b	N.D.	91.421 ± 0.207 ^b	8.579 ± 0.074 ^c
MBS-A ₁ -L ₁	83.560 ± 1.094 ^a	N.D.	75.646 ± 1.931 ^a	1 773.817 ± 7.218 ^a	N.D.	93.376 ± 0.613 ^a	6.624 ± 0.062 ^c
MBS-A _{0.5} -L _{1.5}	75.180 ± 1.273 ^b	N.D.	57.224 ± 2.607 ^c	1 532.847 ± 5.091 ^c	N.D.	92.687 ± 0.216 ^b	7.313 ± 0.037 ^d
MBS-L ₂	55.200 ± 1.734 ^d	N.D.	49.770 ± 1.037 ^d	1 232.847 ± 7.350 ^c	N.D.	90.945 ± 0.375 ^b	9.055 ± 0.091 ^b

注: 同一列的不同字母表示相同储存时间的样品间的显著性差异 (P<0.05), N.D.表示没有数据。

Note: Different letters in the same column indicate significant differences between samples of the same storage time (P<0.05), N.D. indicates no data.

3 结论

本文探究了 SA 与 LBG 之间的协同作用对 MBS 老化的影响。结果表明 SA 与 LBG 具有协同抑制 MBS 老化的作用。二者复配比为 1 : 1 时协同作用最强,抑制 MBS 老化的效果最佳。MBS-A₁-L₁ 显示出最高的 tanδ 值以及最低的凝胶硬度、老化动力学常数、相对结晶度和自由水比例。核磁共振结果表明 SA-LBG 混合物可以抑制淀粉与水分子之间的紧密连接,使较少的水分子留在结晶区,从而阻止了非晶态向结晶态转变。这可能是 SA 和 LBG 的持水能力较强,且 SA 与 LBG 之间的弱静电相互作用及其与淀粉分子之间的氢键相互作用,能抑制 MBS 的重结晶和老化。结果表

明 SA-LBG 混合物能有效延长 MBS 基食品的货架期。

参考文献:

[1] DHULL S B, TANWAR M, KHATKAR S K, et al. Exploring the effects of thermal and non-thermal modification methods on morphological, functional, and pasting properties of mung bean starch[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2024, 92: 103581.

[2] WANG N, DONG Y, DAI Y, et al. Influences of high hydrostatic pressure on structures and properties of mung bean starch and quality of cationic starch[J]. Food Research International, 2023, 165: 112532.

[3] DUYEN T T M, HUONG N T M, PHI N T L, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestibility of mung-

- bean starches varying amylose contents under citric acid and hydrothermal treatments[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 651-658.
- [4] ZHANG D, LIN Z, LEI W, et al. Synergistic effects of acetylated distarch adipate and sesbania gum on gelatinization and retrogradation of wheat starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 171-179.
- [5] KHOOBBAKHT F, KHORSHIDI S, BAHMANYAR F, et al. Modification of mechanical, rheological and structural properties of agar hydrogel using xanthan and locust bean gum[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 147: 109411.
- [6] UPADHYAY M, ADENA S K R, VARDHAN H, et al. Locust bean gum and sodium alginate based interpenetrating polymeric network microbeads encapsulating Capecitabine: Improved pharmacokinetics, cytotoxicity & in vivo antitumor activity[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 104: 109958.
- [7] ARDA E, KARA S, PEKCAN Ö. Synergistic effect of the locust bean gum on the thermal phase transitions of κ -carrageenan gels[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(2): 451-459.
- [8] HIGIRO J, HERALD T J, ALAVI S. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution[J]. Food Research International, 2006, 39(2): 165-175.
- [9] 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.
- [10] LUO Y, XIAO Y, SHEN M, et al. Effect of *Mesona chinensis* polysaccharide on the retrogradation properties of maize and waxy maize starches during storage[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105538.
- [11] ZHANG K, LI X, LI J, et al. Tunable controlling the retrogradation rate of wheat starch using different fractions of *Artemisia sphaerocephala* *Krasch polysaccharide*[J]. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 2021, 26: 100272.
- [12] 房子蔚, 王雨生, 于真, 等. 油酸和麦芽糖醇混合物对玉米淀粉老化特性的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 109-116.
- FANG Z W, WANG Y S, YU Z, et al. Effects of oleic acid and maltitol mixtures on the retrogradation properties of corn starch [J]. Food Science, 2022, 43(20): 109-116.
- [13] HE H, YE J, ZHANG X, et al. κ -Carrageenan/locust bean gum as hard capsule gelling agents[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 417-424.
- [14] HU Y, HE C, ZHANG M, et al. Inhibition from whey protein hydrolysate on the retrogradation of gelatinized rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 105840.
- [15] 王心, 闫璟圆, 张倩, 等. 甜菜果胶对小麦淀粉老化的影响 [J]. 中国食品学报, 2023, 23(7): 169-76.
- WANG X, YAN J Y, ZHANG Q, et al. Effect of sugar beet pectin on the retrogradation of wheat starch[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(7): 169-76.
- [16] LUO Y, NIU L, ZHANG S, et al. Effect of grass carp skin protein hydrolysates on the retrogradation tendency of gelatinized rice starch in the presence of non-ionic and ionic hydrocolloids during cold storage[J]. Starch-Stärke, 2019, 71: 1800260.
- [17] LIU J, XU B. A comparative study on texture, gelatinisation, retrogradation and potential food application of binary gels made from selected starches and edible gums[J]. Food Chemistry, 2019, 296: 100-108.
- [18] GARCÍA-GARCÍA E, TOTOSAUS A. Low-fat sodium-reduced sausages: Effect of the interaction between locust bean gum, potato starch and κ -carrageenan by a mixture design approach[J]. Meat Science, 2008, 78(4): 406-413.
- [19] QIU S, PUNZALAN M E, ABBASPOURRAD A, et al. High water content, maltose and sodium dodecyl sulfate were effective in preventing the long-term retrogradation of glutinous rice grains - A comparative study[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105247.
- [20] FUNAMI T, KATAOKA Y, OMOTO T, et al. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2a. Functions of guar gums with different molecular weights on the gelatinization behavior of corn starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(1): 15-24.
- [21] TANG M, HONG Y, GU Z, et al. The effect of xanthan on short and long-term retrogradation of rice starch[J]. Starch - Stärke, 2013, 65: 702-708.
- [22] ZHANG M, SUN C, WANG X, et al. Effect of rice protein hydrolysates on the short-term and long-term retrogradation of wheat starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 1169-1175.
- [23] XU H, FAN Q, HUANG M, et al. Combination of carrageenan with sodium alginate, gum arabic, and locust bean gum: Effects on rheological properties and quiescent stabilities of partially crystalline emulsions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127561.
- [24] LUO Y, NIU L, LI D, et al. Synergistic effects of plant protein hydrolysates and xanthan gum on the short-and long-term retrogradation of rice starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 144: 967-977.
- [25] LI S, ZHANG M, REN X, et al. Effects of oat β -glucan on the retrogradation behavior of rice starch and its potential mechanism [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 260: 129509.
- [26] ZHENG M, LIN Y, WU H, et al. Water migration depicts the effect of hydrocolloids on the structural and textural properties of lotus seed starch[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126240.
- [27] ZHENG M, SU H, YOU Q, et al. An insight into the retrogradation behaviors and molecular structures of lotus seed starch-hydrocolloid blends[J]. Food Chemistry, 2019, 295: 548-555.
- [28] ZHAO Q, TIAN H, CHEN L, et al. Interactions between soluble soybean polysaccharide and starch during the gelatinization and retrogradation: Effects of selected starch varieties[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106765.
- [29] CHEN L, TIAN Y, TONG Q, et al. Effect of pullulan on the water distribution, microstructure and textural properties of rice starch gels during cold storage[J]. Food Chemistry, 2017, 214: 702-709. 
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。