

挤压体系中可得然胶对小麦淀粉回生特性和冻融稳定性的影响

王莉¹, 王鹏², 于小帅³, 毕崇慧¹, 马雨心¹, 李凡¹, 李国德⁴,
段玉敏¹, 肖志刚^{1*}

(1. 沈阳师范大学粮食学院, 沈阳 110034; 2. 渤海大学食品科学与工程学院, 锦州 121013;
3. 沈阳农业大学食品学院, 沈阳 110866; 4. 沈阳师范大学科研处, 沈阳 110034)

摘要: 小麦淀粉的回生现象和较差的冻融稳定性是限制面制品加工的重要原因。为探索一种有效抑制小麦淀粉回生及改善其冻融稳定性的方法, 该文研究了挤压体系中不同质量分数的可得然胶对小麦淀粉回生特性和冻融稳定性的影响, 利用差示扫描量热仪、X-射线衍射和傅里叶红外光谱等技术表征了可得然胶-小麦淀粉复合物的分子结构, 并结合化学试剂处理、质构仪和扫描电镜探讨了可得然胶与小麦淀粉的结合机制。结果表明: 随着可得然胶浓度的增加, 可得然胶-小麦淀粉复合物的回生值和析水率先降低后增加; 与挤压小麦淀粉相比, 添加质量分数 0.6% 的可得然胶能够显著提高小麦淀粉的糊化温度, 并降低小麦淀粉的相对结晶度、短程有序性和碘结合力, 抑制了直链淀粉的重结晶; 挤压体系中可得然胶与小麦淀粉主要通过氢键和弱的静电相互作用结合, 使小麦淀粉的结构更加致密, 从而抑制小麦淀粉的回生并改善其冻融稳定性, 该研究可为开发抗回生和低析水率的挤压小麦淀粉基食品提供参考。

关键词: 可得然胶; 小麦淀粉; 挤压; 冻融稳定性; 回生值

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202310048

中图分类号: TS236

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-01-0331-08

王莉, 王鹏, 于小帅, 等. 挤压体系中可得然胶对小麦淀粉回生特性和冻融稳定性的影响[J]. 农业工程学报, 2024, 40(1): 331-338. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202310048 <http://www.tcsae.org>

WANG Li, WANG Peng, YU Xiaoshuai, et al. Effects of curdlan on wheat starch retrogradation and freeze-thaw stability in the extrusion system[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(1): 331-338. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202310048 <http://www.tcsae.org>

0 引言

淀粉是小麦中的主要成分, 约占小麦质量的 70%~80%, 小麦淀粉(wheat starch, WS)可作为增稠剂、稳定剂和脂肪替代品广泛应用于食品^[1]。小麦淀粉主要由直链淀粉(25%)和支链淀粉(75%)组成, 其内部是由葡萄糖单元通过 α -1,4糖苷键和 α -1,6糖苷键连接而成^[2]。直/支链淀粉比和内部结构特征导致了小麦淀粉在储存时存在易回生和析水率高的缺陷, 不仅影响了淀粉基产品的品质, 还缩短了货架期^[3]。因此, 需要采用有效的技术手段改变天然小麦淀粉的结构和性质, 以拓宽其在现代面制品中的应用范围。

常采用物理、化学、生物及复合方法进行淀粉改性, 潘泊利等^[4]利用磁场辅助冻结面条, 降低了淀粉的老化程度。马蕾等^[5]研究发现发酵处理改变了玉米淀粉的结

构性质, 从而改善了玉米粉的加工特性。相比于其他物理方法, 挤压法作为一种“绿色”物理加工技术, 具有产量高、易于操作、集成化程度高等优势, 其产生的高温、高压、高剪切及水合作用会显著改变淀粉的结构和理化特性, 如王崑仑等^[6]利用双螺杆挤压和高温干燥使糙米淀粉变得更易糊化。于小帅等^[7]发现挤压处理促进淀粉与脂质分子的有效结合, 从而改变淀粉的结构与理化性质。因此, 挤压机除了可以用于淀粉的改性处理, 还可以作为生化反应器促进淀粉与其他生物大分子(如脂质、蛋白、多糖)的结合^[7-9]。除挤压处理外, 有研究发现利用亲水胶体与淀粉的相互作用可以调控淀粉的性质^[10]。

可得然胶(curdlan)是一种微生物胞外线性多糖类亲水胶体, 也是一种膳食纤维及改善胃肠道健康的益生元, 与其他亲水胶体不同的是可得然胶不溶于水, 能在高剪切力和热水中溶解及调控黏度, 并在加热条件下形成具有致密三螺旋结构的热不可逆凝胶, 其加热溶解的成胶过程与淀粉糊化过程能够同时进行, 这为可得然胶与淀粉的相互作用提供了更多可能性^[11-12]。此外, 可得然胶具有良好的持水性和抗冻性, 在适宜加工条件下与淀粉进行复合能够赋予淀粉更好的功能特性^[13]。LIANG等^[14]研究发现添加 0.5% 浓度的可得然胶能最大程度限制冷冻面条的水分迁移, 改善冷冻面条的冻融稳定性。

收稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072139, 32001742); 沈阳市粮油深加工重点实验室课题基金资助(2023001, 2023009); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(RC210305); 辽宁省民生科技计划项目(2021JH2/10200021)

作者简介: 王莉, 硕士生, 研究方向为粮食油脂及植物蛋白工程。
wangli3230@126.com

*通信作者: 肖志刚, 博士, 教授, 研究方向为粮食油脂及植物蛋白工程。
E-mail: zhigang_xiao@126.com

李才明等^[15]研究发现挤压过程中添加可得然胶会使米粉凝胶网络更加致密并延缓米粉的老化。尽管可得然胶对淀粉冻融稳定性和回生特性的影响取得了一定的研究进展,但是挤压体系下不同添加量的可得然胶对小麦淀粉冻融稳定性和回生特性的影响还未见报道,小麦淀粉与可得然胶在挤压体系中的分子结合机制也尚不明确。因此,本文研究了挤压体系下不同质量分数(0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%)的可得然胶对小麦淀粉回生特性和冻融稳定性的影响,并利用扫描电镜、傅里叶红外光谱、X-射线衍射等技术对淀粉的颗粒形貌、短程有序结构和晶体结构进行了表征。同时,阐明了挤压体系下可得然胶与淀粉分子的结合机制,以期可得然胶在挤压小麦淀粉基食品中的应用提供理论依据和实践指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小麦淀粉(主要成分:淀粉含量 85.32%;蛋白质含量 0.88%;脂肪含量 0.10%;灰分 0.20%;水分含量 13.50%,均为质量分数),封丘县华丰粉业有限公司;可得然胶,江苏一鸣生物股份有限公司;碘、碘化钾、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、尿素、氯化钠,天津大茂化学试剂有限公司,所有化学试剂均为分析纯。

UVTE-36 双螺杆挤压机,长沙创享食品科技有限公司;UV-1200S 型紫外分光光度计,翔艺(上海)仪器有限公司;SU3400 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),美国 Thermo Scientific 公司;D2PHASER 型 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),德国布鲁克 AXS 有限公司;TAQ20 差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC),美国 TA 公司;CT3 质构仪,美国 BROOKFIELD 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品的制备

在前期预试验的基础上,在 WS 中加入 5 种不同质量分数的可得然胶(0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%),混合均匀后进行双螺杆挤压操作。喂料速度为 15 kg/h,进水速度为 7 kg/h,螺杆转速为 180 r/min,喂料区、混合区、蒸煮区和冷却区的温度分别设置为 50、85、85、50 °C。将挤出物置于 45 °C 的电热鼓风干燥箱中干燥 24 h,磨粉,过筛。未经处理的小麦淀粉为对照组,实验组为挤压小麦淀粉(extruded wheat starch, EWS)以及挤压可得然胶-小麦淀粉复合物(extruded curdlan-wheat starch complexes, ECSC)。

1.2.2 糊化特性的测定

按照 GB/T 24853—2010《小麦、黑麦及粉类和淀粉糊化特性测定-快速粘度仪法》规定,称取 3 g 干基样品,25 g 水充分混匀后加入到快速粘度仪(rapid visco-analyzer, RVA)的专用测量铅杯中,样品以 12.2 °C/min 的速度从

50 °C 加热到 95 °C,在 95 °C 保持 2.5 min,以 11.8 °C/min 的速度从 95 °C 冷却到 50 °C,并在 50 °C 保持 2 min,测定样品的黏度,实验重复 3 次。

1.2.3 冻融稳定性的测定

根据叶江平^[16]方法稍加修改测定析水率。将样品配制成质量分数为 8% (w/w 干基) 的悬浮液,水浴加热冷却形成淀粉凝胶,放置于 -20 °C 下冷冻 22 h,再解冻 2 h,如此冻融 1、2、3、4 次。将解冻的淀粉凝胶装入带有滤纸和底部孔洞的 10 mL 注射器中(质量 m_1),再放置于 50 mL 离心管中(质量 m_2),称量总质量为 m_3 。在 4 000 r/min 条件下,离心 15 min,取出带有凝胶的注射器,称量水和离心管的质量(质量 m_4)。试验重复 3 次,析水率按照式(1)进行计算:

$$S = \frac{m_4 - m_2}{m_3 - m_2 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 S 为析水率。

1.2.4 热力学特性的测定

将 4 mg (干基) 淀粉样品和 10 mg 蒸馏水混合并密封在铝盘中。在 4 °C 平衡 24 h 后,以 10 °C/min 的速度从 0 °C 加热至 120 °C。以空盘为对照,记录起始温度、峰值温度、终止温度和糊化焓值。

1.2.5 X-射线衍射的测定

参考李才明等^[15]的方法,将样品粉碎并过 0.150 mm 筛,将样品紧密地装入样品架中使用 X 射线衍射仪分析样品的 X 射线图案,样品测试条件:扫描速度为 5°/min,范围为 5~40°,扫描步幅为 0.02°,利用 Jade 6.5 软件计算样品的相对结晶度,以结晶区面积与总面积之比计算样品的相对结晶度。

1.2.6 傅里叶红外光谱的测定

将样品与溴化钾混合充分研磨压片,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次。借助 OMNIC 软件对 800~1 200 cm^{-1} 谱图进行基线校正和反卷积处理,计算样品在 1 047 cm^{-1} /1 022 cm^{-1} 处的吸光度比值。

1.2.7 测定样品的碘结合力与直链淀粉含量

根据韩蕊等^[17]方法稍加修改。加入 10 mL 体积分数 90% DMSO 溶解 50 mg 样品,然后稀释至 25 mL。取 5 mL 样品,加 1 mL 碘溶液(0.2% I_2 , 2% KI)定容到 50 mL。混匀,避光静置 15 min,在 400~800 nm 范围内全波段扫描,计算 $A_{600 \text{ nm}}/A_{500 \text{ nm}}$ 的比值,记为碘结合力,试验重复 3 次。利用直/支链淀粉试剂盒测定直链淀粉含量,试验重复 3 次。

1.2.8 测定样品的分子间作用力

参考 YANG 等^[18]的方法并稍作修改,根据前文研究结果进一步探究挤压 0.6% 可得然胶-小麦淀粉复合物的相互作用力。然后将其溶解在不同浓度的尿素或氯化钠溶液(0.2、0.4 和 0.6 mol/L)中,将制备好的样品在 85 °C 下水浴 15 min,冷却,并在 4 °C 下保存过夜。

随后将得到的凝胶在室温下平衡 30 min, 并使用 CT3 质构仪测定凝胶强度。测试条件: 速度为 1 mm/s, 压缩度为 40%, 触发力为 5 g。

1.2.9 观察表观形貌

将挤压干燥后的淀粉使用粉碎机粉碎, 过 100 目筛。将粉碎好的样品粉末均匀固定在导电双面胶的铝平板上, 真空喷金后在加速电压 1.0 kV 下放大 500 倍观察样品表观形貌。

1.2.10 数据处理与分析

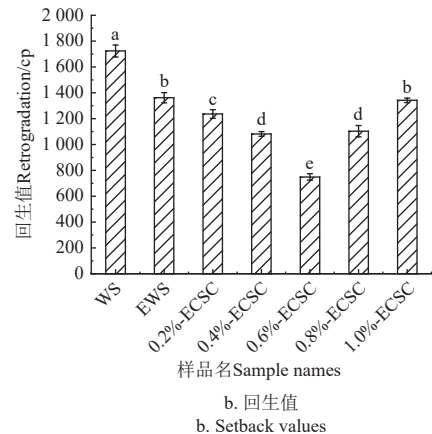
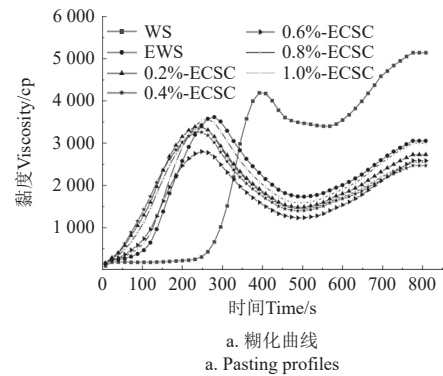
实验结果以平均值±标准偏差表示。实验数据经 SPSS 19.0 软件进行统计学分析, 采用单因素方差分析 (analysis of variance, ANOVA) 对平均值进行 Duncan 检验, 显著性水平设为 0.05。

2 结果与分析

2.1 挤压体系中可得然胶对小麦淀粉糊化特性的影响

如图 1a 所示, 与 WS 相比, EWS 和所有 ECSC 糊化曲线整体下移。EWS 糊化黏度整体上低于 WS, 这可能是由于挤压处理破坏了淀粉颗粒的完整性, 导致淀粉膨胀度降低, 浸出直链淀粉减少, 进而降低了淀粉的峰值黏度^[19]。所有 ECSC 的峰值黏度、谷底黏度和最终黏度均降低, 表明挤压体系下添加可得然胶降低了小麦淀粉的糊化黏度。这是由于挤压产生的高温、高压和高剪切作用增强了淀粉分子与可得然胶分子之间的相互作用, 使得 ECSC 中浸出的直链淀粉含量下降^[20]。当添加低质量分数的可得然胶 (0.2%、0.4%、0.6%), ECSC 的糊化黏度随着可得然胶质量分数的提高而降低; 当添加高质量分数的可得然胶 (0.8%、1.0%), ECSC 的糊化黏度呈现逐渐增加的趋势, 说明过高质量分数的可得然胶会增加 ECSC 的糊化黏度。这是因为可得然胶的增稠性和强持水性可以限制 ECSC 中淀粉分子链的移动, 从而增加其糊化黏度^[21]。

回生值是评价淀粉回生难易程度的重要指标, 回生值越低, 淀粉抗回生能力越强^[22]。回生是指已糊化的淀粉分子从无序状态到有序状态的过程, 主要归因于淀粉分子的重新排序和再结晶^[23]。如图 1b 所示, 与 WS 相比, EWS 回生值显著降低 21%, 表明挤压处理能够抑制小麦淀粉的回生。挤压处理会使支链淀粉发生降解, 并抑制直链淀粉的重结晶, 从而降低了小麦淀粉的回生值^[24]。在挤压体系中, 随着可得然胶质量分数的增加, ECSC 的回生值呈现先降低后增加的趋势, 质量分数为 0.6% 的可得然胶对淀粉回生的抑制效果最为明显, 这可能是由于挤压产生的湿热效应、高压和高剪切作用破坏了可得然胶的三螺旋结构, 使其更容易渗透到溶胀的淀粉颗粒中, 阻碍了淀粉分子链重新形成有序的结晶结构^[15,25]。但加入高质量分数 (0.8%、1.0%) 的可得然胶, 有部分可得然胶分子可能会被吸附到小麦淀粉颗粒的表面, 这在一定程度上促进了淀粉分子链的聚集^[26]。



注: WS 为小麦淀粉, EWS 为挤压小麦淀粉, ECSC 为挤压可得然胶-小麦淀粉复合物, 不同小写字母表示具有显著性差异 ($P < 0.05$), 下同。
Note: WS was wheat starch, EWS was extruded wheat starch, ECSC was extruded curdlan-wheat starch complexes, and different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$), the same as below.

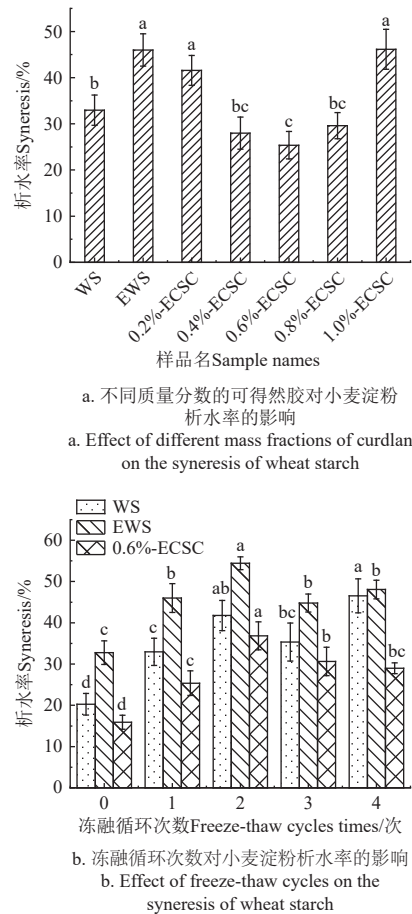
图 1 挤压体系中不同质量分数的可得然胶对小麦淀粉糊化曲线及回生值的影响

Fig.1 Effect of different mass fractions of curdlan on the pasting profiles and setback values of wheat starch in the extrusion system

2.2 挤压体系中可得然胶对小麦淀粉冻融稳定性的影响

冻融稳定性是淀粉的重要功能特性, 反映了淀粉抵抗冻融过程中可能出现的不良物理变化的能力, 通常用析水率评估淀粉的冻融稳定性^[16]。研究表明淀粉的回生速率与析水率密切相关, 较高的回生速率通常会导致较大的冰量和较低的保水能力, 从而导致析水率增加^[27]。如图 2a 所示, 在同一冻融循环次数下, 与 WS 相比, 经一次冻融后 EWS 的析水率显著增加 40%, 这是由于挤压处理破坏了淀粉的结构, 浸出的直链淀粉增加, 并且在冷冻过程中形成的较大冰晶会破坏淀粉凝胶的结构, 使淀粉的析水率升高^[28]。随着可得然胶含量的增加, ECSC 的析水率呈先下降后增加的趋势, 与 WS 相比, 添加质量分数 0.6% 可得然胶的 ECSC 析水率显著降低 23%, 这是由于可得然胶具有抵抗外部温度变化的能力和强持水性, 能够抑制结合水向自由水的转化, 延缓了冰晶的形成, 从而抵御冰晶对淀粉凝胶结构的损伤^[12]。而添加高质量分数的可得然胶使 ECSC 的析水率增加, 这可能是由于过高浓度的可得然胶的凝胶强度增加了挤压过程中螺杆对复合物的摩擦和剪切作用, 从而降低了 ECSC 的持水能力^[14]。如图 2b 所示, 随着冻融循环次数的增加, ECSC 的析水率先增加后降低或趋于平缓, 这与张珊等^[29]

研究结果保持一致。相比于 WS 和 EWS，0.6%-ECSC 的析水率最终趋于平缓，这可能是由于淀粉凝胶经冻融后形成的蜂窝状网络结构重新吸收了部分水^[20,30]，而可得然胶的加入抑制了这种回吸作用。冻融稳定性实验结果进一步说明，挤压体系中添加可得然胶能够抑制小麦淀粉的回生。



注：同一样品不同小写字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$)。
Note: Different lowercase letters for the same sample indicate significant differences ($P<0.05$).

图2 挤压体系中不同质量分数的可得然胶及冻融循环次数对小麦淀粉析水率的影响
Fig.2 Effect of different mass fractions of curdlan and freeze-thaw cycles on the syneresis of wheat starch in the extrusion system

2.3 挤压体系中可得然胶对淀粉热特性的影响

如表1所示，与WS相比，EWS的糊化起始温度、峰值温度和糊化焓值均显著降低，表明挤压处理降低了WS的热稳定性。据报道，糊化起始温度主要与淀粉分子的无定形区有关，而结晶区是影响糊化峰值温度的主要因素^[31]。与EWS相比，添加不同质量分数可得然胶的ECSC的糊化起始温度显著提高，而添加低质量分数可得然胶（0.2%、0.4%）的ECSC的糊化峰值温度和终止温度显著降低，表明可得然胶的加入改变了挤压淀粉分子内部结晶区与无定形区的比例^[15]。与EWS相比，低质量分数可得然胶（0.2%、0.4%）的加入显著降低ECSC的糊化焓值，而高质量分数可得然胶（0.8%、1.0%）的加入显著提高了ECSC的糊化焓值，表明不同质量分数

的可得然胶显著影响了ECSC的糊化焓值。由于挤压处理可以破坏淀粉的结晶区和无定形区，会导致部分淀粉分子糊化，而可得然胶在淀粉糊化过程中与淀粉链通过氢键发生非共价结合，削弱了淀粉链之间的耦合力，干扰了直链淀粉的重结晶，降低了ECSC的糊化焓值，进而抑制了ECSC的回生^[32]。当过量的可得然胶加入时，可能会有部分可得然胶附着在淀粉表面，使得淀粉分子需要吸收更多的能量才能糊化^[33]，这与伏佳静等^[34]研究结果一致。

表1 挤压体系中不同质量分数的可得然胶对小麦淀粉的热力学特性的影响
Table 1 Effect of different mass fractions of curdlan gum on thermal properties of wheat starch in the extrusion system

样品名 Sample names	起始温度 Temperature of onset/℃	峰值温度 Temperature of peak/℃	终止温度 Temperature of conclusion/℃	糊化焓 Enthalpy of gelatinization. (J·g ⁻¹)
WS	49.97±0.35a	61.29±0.04a	77.31±1.35a	11.63±0.94a
EWS	44.80±0.10e	56.92±0.19c	66.78±0.43b	2.49±0.04 d
0.2%-ECSC	46.13±0.35 d	53.87±0.12 d	61.06±0.59 d	1.15±0.12e
0.4%-ECSC	47.27±0.42c	55.11±0.45e	61.66±0.90 d	1.13±0.07e
0.6%-ECSC	47.60±0.50c	58.32±0.41b	68.19±0.31b	2.45±0.06 d
0.8%-ECSC	47.37±0.55c	58.12±0.18b	67.56±0.44b	8.33±0.24c
1.0%-ECSC	48.43±0.32b	55.56±0.63 d	64.58±1.09c	10.52±0.88b

注：同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)，下同。
Note: Different letters in the same column indicate significant differences ($P<0.05$), the same as below.

2.4 挤压体系中可得然胶对淀粉晶体结构的影响

X-衍射图谱中的不同峰型代表不同的结晶类型，并且衍射峰越强，相对结晶度越高，表明回生程度越强^[15]。如图3所示，WS在衍射角度为15°，17°，18°，20°，23°附近出现衍射峰，是典型的A型晶体峰。与WS相比，EWS在衍射角度为20°附近出现了新的衍射峰，相对结晶度由29.99%降低至10.19%（表2），表明挤压处理抑制了淀粉的回生。

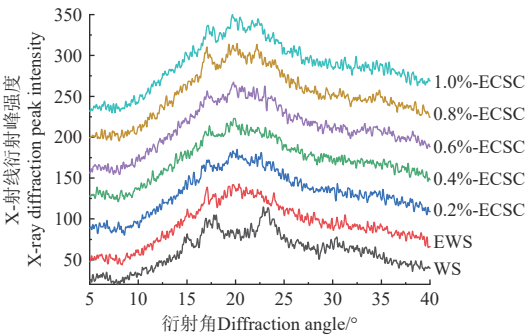


图3 样品的X-射线衍射图谱
Fig.3 X-ray diffraction patterns of samples

表2 挤压体系中不同质量分数的可得然胶对小麦淀粉相对结晶度的影响
Table 2 Effect of different mass fractions of curdlan on the relative crystallinity of wheat starch in the extrusion system

样品名 Sample names	相对结晶度 Relative crystallinity/%
WS	29.99±0.06a
EWS	10.19±0.05b
0.2%-ECSC	7.79±0.11c
0.4%-ECSC	6.80±0.58 d
0.6%-ECSC	4.83±0.50 g
0.8%-ECSC	5.84±0.31f
1.0%-ECSC	6.08±0.31e

这是由于挤压处理破坏了淀粉颗粒，并使直链淀粉浸出，导致直链淀粉与淀粉内源脂质复合形成 V 型晶体结构^[7]。与 EWS 相比，ECSC 的衍射角度在 17°、20°、22°和 24°处显示出峰强度增强，表明 ECSC 是 B+V 型的混合晶型，这可能由于可得然胶自身或者可得然胶与淀粉之间发生相互作用，导致 ECSC 的晶型发生改变，进而相对结晶度也发生改变^[35]，可得然胶质量分数从 0.2% 增加至 1.0% 时，ECSC 的相对结晶度先降低后增加，添加 0.6% 可得然胶的 ECSC 的相对结晶度降低至 4.83%（表 2），适量可得然胶的加入可能会降低螺杆对淀粉分子的剪切和摩擦作用，从而保留部分淀粉分子的有序结构^[36]，而高质量分数的可得然胶的加入提高了 ECSC 的相对结晶度，这与糊化焓值的变化趋势一致。

2.5 挤压体系中可得然胶对淀粉短程有序结构的影响

如图 4 所示，相较于 WS，EWS 和添加不同质量分数可得然胶的 ECSC 的红外图谱中没有新的吸收峰出现或特征吸收峰的消失，表明挤压处理和添加可得然胶均没有引起官能团的产生和消失，这可能是由于挤压体系中可得然胶与小麦淀粉分子通过氢键等非共价相互作用结合^[18]。随着可得然胶浓度的增加，3 300 cm⁻¹ 附近-OH 的吸收峰发生蓝移，表明 ECSC 中的氢键强度随着可得然胶浓度的增加而增强。1 047 cm⁻¹ 与 1 022 cm⁻¹ 处的吸收峰分别与淀粉的结晶区和无定形区有关^[34]，两处吸收峰的比值 ($R_{1\,047/1\,022}$) 用来表示淀粉短程有序结构， $R_{1\,047/1\,022}$ 越大，表示淀粉分子短程有序度越高^[5]。与 WS 相比，EWS 具有较低的 $R_{1\,047/1\,022}$ ，表明挤压处理破坏了淀粉的短程有序结构，这与王丽爽等^[22] 研究结果相类似。随着可得然胶质量分数的增加，ECSC 的 $R_{1\,047/1\,022}$ 具有先降低后升高的趋势，说明挤压体系中不同添加量的可得然胶与淀粉的结合程度不同，从而对淀粉晶体结构具有差异化的影响，这与相对结晶度的结果一致。

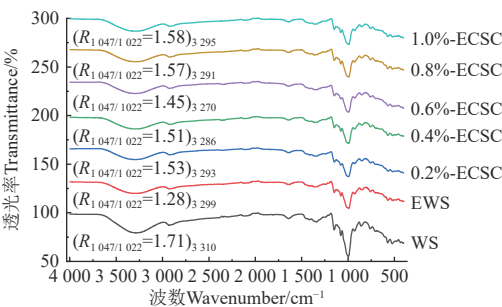


图 4 样品的傅里叶红外光谱及短程有序度
Fig.4 Infrared spectra and short-range ordering of samples

2.6 挤压体系中可得然胶对小麦淀粉碘结合力的影响

碘结合力可用来评估淀粉与碘结合能力的强弱，也能够间接反映直链淀粉的相对含量^[37]。从表 3 可知，EWS 的碘结合力和直链淀粉含量都高于 WS，主要是因为挤压处理导致淀粉的双螺旋结构解体和直链淀粉的浸出，增大了淀粉分子与碘的结合能力^[38]。不同添加量可得然胶对直链淀粉浸出程度有不同的影响，可得然胶质量分数由 0.2% 升至 0.6% 时，ECSC 的碘结合力逐渐降低，与 EWS 相比，添加 0.6% 可得然胶的 ECSC 浸出的

直链淀粉含量显著降低了 26.5%，可得然胶含量的继续增加提高了 ECSC 的碘结合力和浸出的直链淀粉含量，这可能是由于适量的可得然胶首先与淀粉分子内的直链淀粉相结合，降低了淀粉与碘的结合能力，而高质量分数的可得然胶增加了 ECWC 内部直链淀粉的含量，增大了直链淀粉与碘的结合能力，这与韩蕊等^[17] 和 LUO 等^[28] 的研究结果一致，实验结果也表明，挤压体系中不同质量分数的可得然胶与淀粉的结合程度不同。

表 3 挤压体系中不同质量分数的可得然胶对小麦淀粉的碘结合力及直链淀粉含量的影响

extrusion system		
样品名 Sample names	碘结合力 Iodine binding	直链淀粉含量 Amylose content/(mg·g ⁻¹)
WS	1.11±0.02e	178±2.08b
EWS	1.62±0.03a	185±3.21a
0.2%-ECSC	1.56±0.03bc	180±2.52ab
0.4%-ECSC	1.53±0.03bcd	155±1.53 d
0.6%-ECSC	1.50±0.03 d	136±2.52e
0.8%-ECSC	1.55±0.01bc	164±4.51c
1.0%-ECSC	1.57±0.02bcd	167±1.53 d

2.7 挤压体系中可得然胶与小麦淀粉的分子间作用力分析

上述实验结果表明，质量分数为 0.6% 的可得然胶添加量是挤压体系中可得然胶对小麦淀粉特性产生不同影响的关键点，因此选取含有 0.6% 可得然胶的 ECSC 作进一步研究。非淀粉多糖和淀粉之间存在的相互作用力主要包括静电相互作用和氢键^[18]。通过傅里叶红外光谱的分析，推测出可得然胶与小麦淀粉之间存在着氢键。为了进一步验证推测，通过添加尿素和氯化钠试剂破坏分子间相互作用力来确定挤压体系下淀粉与可得然胶的结合方式，前者主要破坏氢键但对静电相互作用影响不大，后者主要破坏静电相互作用但不影响氢键^[18]。如图 5 所示，添加尿素降低了 ECSC 的凝胶强度。尿素浓度从 0.0 mol/L 增加到 0.6 mol/L，凝胶强度由 1 329.70 g 下降到 276.17 g，表明可得然胶与小麦淀粉的相互作用主要是依靠氢键。

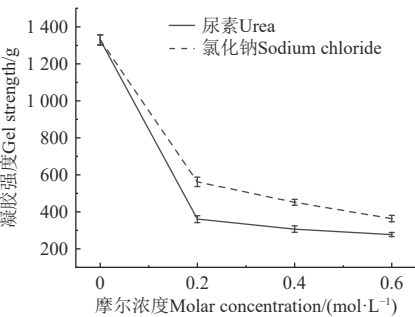


图 5 挤压 0.6% 可得然胶-小麦淀粉复合物的分子间作用力变化
Fig.5 Intermolecular forces changes for extruded 0.6%curdlan-wheat starch complexes

氯化钠浓度从 0.0 mol/L 增加到 0.6 mol/L 对挤压复合物凝胶的强度表现出相同的影响且降低幅度较小，表明可得然胶与小麦淀粉分子之间存在弱静电相互作用^[39]，这与 LASCOMBES 等^[40] 研究结果一致。上述结果表明

挤压体系中淀粉与可得然胶主要以氢键和弱的静电相互作用发生非共价结合,进而延缓了淀粉的回生并增强了淀粉的冻融稳定性。

2.8 挤压体系中可得然胶对淀粉表现形貌的影响

图6是样品的表现形貌图,WS呈椭圆形和球形颗粒状,表面光滑(图6a)。EWS颗粒完整性严重受损,表面变得粗糙,淀粉颗粒变大且形态不规则(图6b),这是由于挤压形成的湿热效应、剪切力和高压作用使小麦淀粉结构被严重破坏,形成更不规则和更粗糙的颗粒,也促进了淀粉颗粒的聚集,使淀粉颗粒变大^[9]。在ECSC中,可得然胶的存在使淀粉分子链的移动受到限制,淀粉结构更加致密,淀粉颗粒变小(图6c),这可能是由于可得然胶和小麦淀粉在挤压的热处理下通过氢键相互作用阻碍了淀粉链的重结晶,这有利于抑制淀粉的回生^[41]。

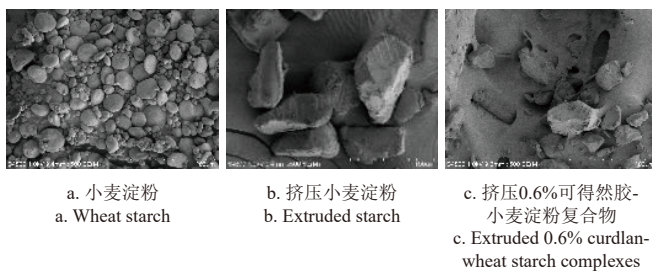


图6 样品的扫描电镜图
Fig.6 Scanning electron microscope of samples

3 结 论

1) 挤压处理破坏了小麦淀粉的表现形貌,并且由于挤压产生的剪切力、高压与湿热效应破坏了小麦淀粉分子的晶体结构和短程有序结构,从而有利于小麦淀粉与可得然胶结合。

2) 在挤压体系中,可得然胶的添加量显著影响了小麦淀粉的糊化特性、冻融稳定性、抗回生能力和碘结合能力,添加低质量分数(0.2%~0.6%)的可得然胶可改善小麦淀粉的冻融稳定性,并抑制其回生,而添加高质量分数可得然胶(0.8%、1.0%)则具有相反的趋势,其中,0.6%质量分数的可得然胶是抑制小麦淀粉回生的最佳添加量。

3) 傅里叶红外光谱和分子间作用力分析进一步表明,在挤压体系中可得然胶与小麦淀粉分子之间主要以氢键和弱的相互作用力结合,进而抑制小麦淀粉的回生并改善其冻融稳定性。

[参 考 文 献]

- [1] CUI X R, WANG Y S, CHEN Y, et al. Understanding the digestibility of wheat starch-cafeic acid complexes prepared by hot-extrusion 3D printing technology[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 141: 108692
- [2] 陶晗. 小麦淀粉在冻藏过程中品质劣变机理及其对面团品质影响的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
TAO Han. Wheat starch deterioration during frozen storage: mechanism and effect on the quality of dough [D]. Wuxi: Jiangnan University. 2017. (in Chinese with English Abstract)
- (in Chinese with English abstract)
- [3] CHEN L, REN F, ZHANG Z, et al. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 415-421.
- [4] 潘治利, 吴阳阳, 申佳晋, 等. 磁场辅助冻结对冷冻熟制面条品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(14): 312-318.
PAN Zhili, WU Yangyang, SHEN Jiajin, et al. Effects of magnetic field-assisted freezing on the quality of frozen noodles[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(14): 312-318. (in Chinese with English abstract)
- [5] 马蕾, 梁建芬. 不同发酵处理对玉米粉加工特性及淀粉粒结构的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(14): 303-311.
MA Lei, LIANG Jianfen. Effects of different fermentation treatments on the processing characteristics of maize flour and starch granules structure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(14): 303-311. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [6] 王崑仑, 管立军, 高扬, 等. 糙米速食米粥工艺优化及其结构表征[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(S1): 310-320.
WANG Kunlun, GUAN Lijun, GAO Yang, et al. Processing optimization and structural characterization of instant brown rice porridge[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(S1): 310-320. (in Chinese with English abstract)
- [7] 于小帅, 张俊杰, 王鹏, 等. 挤压制备高直链玉米淀粉脂工艺优化及结构功能特性[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(19): 277-284.
YU Xiaoshuai, ZHANG Junjie, WANG Peng, et al. Optimization processes and structural properties of high amylose corn starch-lipid complex synthesized via extrusion[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(19): 277-284. (in Chinese with English abstract)
- [8] 于殿宇, 王彤, 唐洪琳, 等. 挤压法制备富钙强化重组大米的工艺优化及其结构表征[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(22): 291-298.
YU Dianyu, WANG Tong, TANG Honglin, et al. Process optimization and structure characterization of calcium-fortified recombinant rice prepared by extrusion[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(22): 291-298. (in Chinese with English abstract)
- [9] HE H, CHI C, XIE F, et al. Improving the in vitro digestibility of rice starch by thermomechanically assisted complexation with guar gum[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 105637.
- [10] 饶晨露. 挤出耦合亲水胶体及阿魏酸调控板栗淀粉回生及消化性质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
RAO Chenlu. Study on retrogradation and digestion properties of chestnut starch regulated by extruded coupled with hydrocolloid and ferulic acid [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [11] XIAO M, JIANG M, WU K, et al. Investigation on curdlan dissociation by heating in water[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70: 57-64.
- [12] 曲卓婷, 梁赢, 刘玫, 等. 可得然胶对冻融循环处理冷冻熟面质特性影响[J]. *河南工业大学学报 (自然科学版)*, 2021, 42(6): 33-38.

- QU Zhuoting, LIANG Ying, LIU Mei, et al. Effect of curdlan on textural properties of frozen cooked noodles treated by freeze-thaw cycles[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(6): 33-38. (in Chinese with English abstract)
- [13] LIANG Y, QU Z, LIU M, et al. Effect of curdlan on the quality of frozen-cooked noodles during frozen storage[J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 95: 103019.
- [14] LIANG Y, QU Z, LIU M, et al. Further interpretation of the strengthening effect of curdlan on frozen cooked noodles quality during frozen storage: Studies on water state and properties[J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128908.
- [15] 李才明, 陈荻, 陆瑞琪, 等. 可得然胶对米粉加工及食品品质的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(16): 23-28.
- LI Caiming, CHEN Di, LU Ruiqi, et al. Effect of curdlan on processing and eating quality of rice noodles[J]. *Food Science*, 2021, 42(16): 23-28. (in Chinese with English abstract).
- [16] 叶江平. 挤压改性影响大米淀粉冻融稳定性和体外消化性的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019
- YE Jiangping. Impact of extrusion modification on freeze-thaw stability and in vitro digestibility of rice starch [D]. Nanchang: Nanchang University, 2019. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [17] 韩蕊, 许秀颖, 侯景瑶, 等. 冻融循环次数对超声改性玉米淀粉凝胶特性和结构的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(2): 9-17.
- HAN Rui, XU Xiuying, HOU Jingyao, et al. Effects of ultrasonically modified corn starch gels on properties and structure during freeze-thaw cycles[J]. *Food Science*, 2023, 44(2): 9-17. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [18] YANG F, DU Q, MIAO T, et al. Interaction between potato starch and Tremella fuciformis polysaccharide[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 127: 107509.
- [19] YU X, WANG L, ZHANG J, et al. Effects of screw speed on the structure and physicochemical properties of extruded reconstituted rice composed of rice starch and glutelin[J]. *Food Structure*, 2023, 36: 100313.
- [20] ZHANG C, LIM S T. Physical modification of various starches by partial gelatinization and freeze-thawing with xanthan gum[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106210.
- [21] 俞珊, 段孟霞, 童彩玲, 等. 可得然胶功能性质及其在食品中的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(19): 277-284.
- YU Shan, DUAN Mengxia, TONG Cailing, et al. Progress in research on functional properties of curdlan and Its application in food[J]. *Food Science*, 2022, 43(19): 277-284. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [22] 王丽爽, 王可心, 岳喜庆, 等. 挤压处理对淀粉-米谷蛋白复合体系回生特性及流变特性的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(19): 35-42.
- WANG Lishuang, WANG Kexin, YUE Xiqing, et al. Effect of extrusion treatment on retrogradation and rheological properties of rice starch/glutelin composites system[J]. *Food Science*, 2023, 44(19): 35-42. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [23] JI N, LIU C, ZHANG S, et al. Effects of chitin nano-whiskers on the gelatinization and retrogradation of maize and potato starches[J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 543-549.
- [24] LIU Y, CHEN J, WU J, et al. Modification of retrogradation property of rice starch by improved extrusion cooking technology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 192-198.
- [25] YAN JINGKUN, CAI WUDAN, WANG CHUN, et al. Macromolecular behavior, structural characteristics and rheological properties of alkali-neutralization curdlan at different concentrations[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105785.
- [26] CHEN R, WILLIAMS P A, CHONG D, et al. The interaction of pectin with wheat starch and its influence on gelatinization and rheology[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 136: 108288.
- [27] ZHANG Y, QI J, ZENG W, et al. Properties of dietary fiber from citrus obtained through alkaline hydrogen peroxide treatment and homogenization treatment[J]. *Food Chemistry*, 2020, 311: 125873.
- [28] LUO Y, SHEN M, LI E, et al. Effect of Mesona chinensis polysaccharide on pasting, rheological and structural properties of corn starches varying in amylose contents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115713.
- [29] 张珊, 倪春蕾, 张高鹏, 等. 小分子糖对马铃薯淀粉晶体结构、糊化特性和冻融稳定性的影响[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(8): 49-59.
- ZHANG Shan, NI Chunlei, ZHANG Gaopeng, et al. Effects of low molecular weight saccharides on crystal structure, gelatinization and freeze-thaw stability of potato starch[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(8): 49-59. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [30] YE J, HU X, ZHANG F, et al. Freeze-thaw stability of rice starch modified by improved extrusion cooking technology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 113-118.
- [31] 廖雪勤, 汪楠, 胡荣, 等. 不同超声处理时间对莲藕淀粉理化性和结构特性的影响[J/OL]. *食品科学*, 2023-07-14. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20230714.0948.024.html>.
- LIAO Xueqin, WANG Nan, HU Rong et al. Effects of different ultrasound treatment time on physicochemical and structural properties of lotus root starch[J/OL]. *Food Science*: 2023-07-14. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20230714.0948.024.html>. (in Chinese with English abstract)
- [32] 王磊鑫, 吴娜娜, 吕莹果, 等. 挤压蒸煮加工米糠可溶和不溶膳食纤维对米淀粉性质的影响及其相互作用分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(16): 107-113.
- WANG Leixin, WU Nana, Lyu Yingguo, et al. Effect of soluble and insoluble dietary fibers from extrusion cooked rice bran on the properties of rice starch and their interactions[J]. *Food Science*, 2022, 43(16): 107-113. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [33] MA S, ZHU P, WANG M. Effects of konjac glucomannan on pasting and rheological properties of corn starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 234-240
- [34] 伏佳静, 马珂莹, 蒲华寅, 等. 可得然胶改善凉皮冷藏保存品质的机理研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(11): 90-97.
- FU Jiajing, MA Keying, PU Huayin, et al. Mechanism of curdlan to improve liang pi quality during refrigeration[J]. *Journal of Food and Biotechnology*, 2022, 41(11): 90-97. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [35] 李铭. 超声协同可得然胶提升大豆分离蛋白功能特性及在鸡胸肉 3D 打印中的应用[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2023.
- LI Ming. Enhancement of functional properties of soy isolate

- protein by ultrasonic-assisted curdlan gel and its application in 3D printing of chicken breast [D]. Xianyang: Northwest Agriculture and Forestry University, 2023. (in Chinese with English Abstract) (in Chinese with English abstract)
- [36] VON BORRIES-MEDRANO E, JAIME-FONSECA M R, AGUILAR-MENDEZ M A. Starch-guar gum extrudates: Microstructure, physicochemical properties and in-vitro digestion[J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 891-899.
- [37] AMOAKO D B, AWIKA J M. Resistant starch formation through intrahelical V-complexes between polymeric proanthocyanidins and amylose[J]. *Food Chemistry*, 2019, 285: 326-333.
- [38] YU X, WANG L, ZHANG J, et al. Understanding effects of glutelin on physicochemical and structural properties of extruded starch and the underlying mechanism[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 304: 120513.
- [39] FANG F, LUO X, BEMILLER J N, et al. Neutral hydrocolloids promote shear-induced elasticity and gel strength of gelatinized waxy potato starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 107: 105923.
- [40] LASCOMBES C, AGODA-TANDJAWA G, BOULENGUER P, et al. Starch-carrageenan interactions in aqueous media: Role of each polysaccharide chemical and macromolecular characteristics[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 176-189.
- [41] HE H, BIAN H, XIE F, et al. Different effects of pectin and κ-carrageenan on the multiscale structures and in vitro digestibility of extruded rice starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111: 106216.

Effects of curdlan on wheat starch retrogradation and freeze-thaw stability in the extrusion system

WANG Li¹, WANG Peng², YU Xiaoshuai³, BI Chonghui¹, MA Yuxin¹, LI Fan¹, LI Guode⁴,
DUAN Yumin¹, XIAO Zhigang^{1*}

(1. College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China; 2. College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China; 3. College of Food, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 4. College of Research Office, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: Frozen pasta products have been ever increasingly favored in recent years, because of their convenience. Wheat starch is one of the most important components of buns, noodles, and cookies in the staple and leisure foods. The performance and quality of starch-based foods can depend seriously on the processing of wheat starches. Furthermore, starch-based foods easily lose water to be hard in the storage of retrogradation, indicating reduced elasticity. Therefore, it is very necessary to enhance the structure and properties of wheat starch. Starch can also be often modified by physical, chemical, biological and composite methods. Among them, physical modification has been widely used to modulate the properties of starch using hydrophilic colloids, due to their environmental friendliness, excellent performance and lower energy. Fortunately, the curdlan can be expected to compound with the starch for better functional properties, due to the excellent resistance to freeze-thaw stability and dehydration, water-holding, extreme stability, and emulsifying properties. In addition to being a prebiotic, curdlan can also improve the gastrointestinal health. The extrusion can be used as a biochemical reactor to promote the combination of wheat starch and curdlan, particularly for the high yield, easy operation, high degree of integration, and high temperature. The reason is that the high pressure, high shear and hydration can be generated to significantly change the structure and physicochemical properties of starch during operation. The complexes of curdlan and wheat starch can then be prepared to change the physicochemical properties of starch. The retrogradation and syneresis of wheat starch during freezing have been two of the most important limiting steps in the development of pasta products. This study aims to explore an effective way to inhibit the retrogradation and syneresis of wheat starch gels during freeze-thaw cycles. The composites with different concentrations of curdlan-wheat starch were investigated in the extrusion system. The effects of curdlan addition on the structural properties and freeze-thaw stability of wheat starch were analyzed using differential scanning calorimetry, X-ray diffractometry, and Fourier infrared spectrometry. In addition, the binding mechanism of curdlan-wheat starch composites in the extrusion field was revealed by combining the chemical reagents, Texture Analyzer and Scanning Electron Microscope. The results showed that the retrogradation of curdlan-wheat starch composites decreased and then increased with the increasing concentration of curdlan, while the syneresis rate showed a trend of decreasing and then increasing. The freeze-thaw stability of wheat starch was significantly improved to markedly inhibit the retrogradation with the addition of 0.6% curdlan in the extrusion system. The pasting temperature of wheat starch increased with the addition of 0.6% curdlan, compared with extruded starch. There was a decrease in the relative crystallinity, short-range ordering, and iodine binding of wheat starch, where the recrystallization of amylose was suppressed. Texture Analyzer and Scanning Electron Microscope revealed that the curdlan-wheat starch composites were dominated by the hydrogen bonding and weak electrostatic interaction forces in the extruded system. Furthermore, the curdlan-wheat starch composites presented a more intact and dense structure, indicating better freeze-thaw stability. The retrogradation was also effectively inhibited. The finding can provide a strong reference to produce wheat starch-based foods with resistance retrogradation and low syneresis using an extrusion process.

Keywords: curdlan; wheat starch; extrusion; freeze-thaw stability; retrogradation