

可得然胶-大米淀粉异质多糖共混体系热不可逆凝胶物性分析

卢家毅^{1,2}, 刘永柱², 谢靖怡¹, 邓雅丹¹, 林芊薇¹, 蔡然¹, 唐婧琳¹, 朱建华^{1,3*}

(1. 韶关学院食品学院, 广东韶关 512005) (2. 华南农业大学国家植物航天育种工程技术研究中心, 广东广州 510642) (3. 韶关学院广东省粤北食药资源利用与保护重点实验室, 广东韶关 512005)

摘要: 为提升大米淀粉(RS)物性和拓展其应用领域, 该研究采用流变、扫描电镜、低场核磁及XRD等分析技术系统研究了可得然胶(CL)添加量对CL-RS共混体系热不可逆凝胶结构与性能的影响。结果表明: 当CL添加量达到0.60%质量分数阈值时, 与对照组相比, 糊化温度降低1.69℃, 回生黏度提升25.00%, 析水率降低47.73%, 横向弛豫时间 T_{22} 缩短58.01%至6.45 ms; 较0.40% CL添加组, 其储能模量峰值提升40.20%, 降温末 G' 值增加21.46%, 咀嚼性提高24.76%。CL添加量 $\leq 0.60\%$ 时, 回生黏度、各相变温度节点的黏弹模量和咀嚼性、结合水峰面积占比值(A_{21})均随CL添加量增加呈显著提升趋势, 而水分子横向弛豫时间 T_{22} 及 T_{23} 值、凝胶析水率则持续降低, 伴随微观结构孔隙率降低且分布均匀性改善。超阈值添加(0.80%)则导致降温末 G' 与咀嚼性分别回落11.37%及42.89%, 微观结构由多孔网络转变为致密层状。CL的引入促使RS通过增强氢键交联密度构建稳定的三维网络。综上所述, CL添加量阈值效应可有效调控RS基材共混凝胶性能, 为开发含RS新型异质多糖食品提供了理论参考。

关键词: 可得然胶; 大米淀粉; 异质多糖共混体系; 热不可逆凝胶; 阈值效应

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.4.0282

Physicochemical Property Analysis of Thermally Irreversible Gels on Curdlan-Rice Starch Heteropolysaccharide Blends

LU Jiayi^{1,2}, LIU Yongzhu², XIE Jingyi¹, DENG Yadan¹, LIN Qianwei¹, CAI Ran¹, TANG Jinglin¹, ZHU Jianhua^{1,3*}

(1. Henry FoK School of Food Science and Technology, Shaoguan University, Shaoguan, 512005, China)(2. National Engineering Research Center of Plant Space Breeding, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)(3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Utilization and Conservation of Food and Medicinal Resources in Northern Region, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Abstract: In order to improve the physical properties of rice starch (RS) and expand its application fields, analytical techniques such as rheological analysis, scanning electron microscopy (SEM), low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), and X-ray diffraction (XRD) were used to systematically study the influence of curdlan (CL) addition amount on the structure and properties of the thermally irreversible gel of the CL-RS blends. It was found that when the CL addition amount reached the threshold of 0.60%, compared with the control, the gelatinization temperature was decreased by 1.69 °C, the retrogradation viscosity was increased by 25.00%, the syneresis rate was reduced by 47.73%, and the transverse relaxation time T_{22} was shortened by 58.01% to 6.45 ms. Compared with the group with 0.40% CL addition, the peak value of the storage modulus was increased by 40.20%, the G' value at the end of cooling was increased by 21.46%, and the chewiness was improved by 24.76%. When the CL addition amount was $\leq 0.60\%$, the retrogradation viscosity, the viscoelastic modulus at each phase-change temperature node, the chewiness, and the ratio of the bound-water peak area (A_{21}) were increased significantly with the increase of the CL addition amount, while the transverse relaxation times T_{22} and T_{23} of water molecules, and the gel syneresis rate were decreased. Meanwhile, the porosity of the microstructure was decreased and the distribution uniformity was improved. When the CL addition was exceeded the threshold (0.80%), a reduction of 11.37% in G' at the end of cooling and a 42.89% decrease in chewiness were observed, accompanied by a transformation of the

收稿日期: 2025-03-02; 修回日期: 2025-04-26; 接受日期: 2025-05-01

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(2022A1515010772); 韶关学院大学生创新创业训练计划项目 (Sycxey2024078)

作者简介: 卢家毅 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 稻米淀粉等食品多糖结构与功能研究, E-mail: jiayilu1616@163.com

通讯作者: 朱建华 (1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品高分子体系结构与功能研究, E-mail: jhuazh@163.com

microstructure from a porous network to a dense layered structure. The mechanism was attributed to CL-induced enhancement of hydrogen-bond crosslinking density, which facilitated the formation of stable three-dimensional RS networks. In conclusion, the properties of the RS-based blend gel were effectively regulated by the threshold effect of CL addition amount, and a theoretical reference was provided for the development of new RS-based heterogeneous polysaccharide blend system foods.

keywords: curdlan gum; rice starch; heteropolysaccharide blends; thermo-irreversible gel; threshold effect

大米淀粉 (Rice Starch, RS) 约占稻米主要组分质量分数的 75%, 其功能特性受到分子链构象 (直链/支链淀粉比例)、颗粒结晶形态及非淀粉组分 (如表面蛋白-脂质复合物) 的界面作用等多重结构因素的调控^[1]。其中, 高直链淀粉质量分数含量 (>25%) 可显著增强 RS 的凝胶强度与热稳定性, 这与其在糊化过程中氢键重构形成的三维网络密度密切相关^[2]。淀粉凝胶化本质是动态相变过程——糊化阶段颗粒吸水膨胀导致分子链解缔合, 降温阶段通过链段重排形成有序结构^[3]。然而, 单一 RS 体系存在凝胶持水性弱、抗回生性差等缺陷, 这严重制约其在食品工业中的应用拓展^[4]。

为突破 RS 的功能局限, 异质多糖共混策略备受关注, 共混改性技术一方面可以显著提升单一食品高分子体系性能, 同时降低成本并赋予亲水胶体新的特性^[5,6]。研究表明, 引入 β -葡聚糖类多糖可通过分子缠结效应改善 RS 凝胶网络, 例如普鲁兰多糖的添加不仅影响直链淀粉的短期回生, 亦显著抑制支链淀粉的长期回生过程^[7]。微生物胞外多糖-可得然胶 (Curdlan, CL) 由 β -1,3-糖苷键构成的线性多糖, 由于其升温过程可形成热不可逆性凝胶, 作为凝胶剂及质构改良剂等被广泛应用于食品生产制造^[8]。值得注意的是, CL 因其独特的热不可逆凝胶特性, 在淀粉基共混亲水胶体改性中展现出特殊潜力。与纯淀粉相比, 添加 CL 可改变淀粉凝胶制品的物性及网络结构^[9]。目前虽有少量文献关于应用 CL-RS 体系报道, 但多集中于大米制品性质改良方面^[10,11]。关于 CL 对 RS 溶胶-凝胶转变过程流变等物性的变化规律及其分子机制尚鲜见报道。

该研究选用华南特色稻种“华航香银针”提取 RS, 重点解析 CL 添加量 (0.00%~0.80%, 质量分数, 下同) 对异质多糖 CL-RS 共混体系热不可逆凝胶的构效关系: ①通过流变-质构联用技术揭示氢键/疏水作用对凝胶粘弹特性的阈值效应; ②结合 LF-NMR 与 SEM 阐明 CL 对凝胶网络拓扑结构及水分分布的影响作用; ③建立 CL 添加量与凝胶功能特性 (持水率、抗回生性) 的定量构效关系, 以期拓展大米淀粉应用及开发淀粉基食品提供参 考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器设备

可得然胶 (Curdlan, CL): 食品级 (纯度 \geq 95%), 安徽中南生物科技有限公司; 大米淀粉 (RS): 实验室自制 (制备方法详见 1.2.1), 原料为华航香银针精米 (直链淀粉含量为 15.05%、水分含量为 12.23%, 国家植物航天育种工程技术研究中心提供); 氢氧化钠 (分析纯), 国药集团。

Mixolab 2 混合实验仪, 法国肖邦技术公司; MCR92 型旋转流变仪, 奥地利安东帕公司; TMS-Pro 型质构分析系统 (配备 P/0.5R 柱形探头), 美国 FTC 公司; TM3030 型台式扫描电镜显微成像系统, Hitachi 公司; MesoMR23-040V-I 型低场核磁共振仪, 苏州纽迈分析仪器股份有限公司; Miniflex 600 型 X 射线衍射仪, Shimadzu Corporation; FTIR-8400S 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大米淀粉的碱法制备

参照靳宇丹等^[12]建立的碱提取工艺, 按质量比 1:5 将 500 g 脱脂大米粉与 0.20% (文中采用的添加量表述均为质量分数添加量, 下同) NaOH 溶液混合, 经磁力搅拌 (800 r/min) 连续反应 4 h。反应体系经离心处理 (4 000 r/min, 10 min) 后弃上清, 采用去离子水反复洗涤沉淀物至中性 (pH 试纸检测)。收集沉淀物经真空冷冻干燥后, 通过 100 目标准筛获得大米淀粉 (RS) 备用。

1.2.2 CL-RS 共混溶液的配制

配制 CL 梯度质量分数添加量体系 (0.00%、0.20%、0.40%、0.60%和 0.80%): 精确称取 CL 粉末, 加入去离

子于 25 °C 下磁力搅拌 30 min 至完全溶解。随后按 10.00% 比例将 RS 粉末均匀分散于 CL 溶液中, 制备得 CL-RS 共混溶液。

1.2.3 糊化特性表征

采用 Mixolab 2 混合试验仪进行糊化特性分析, 程序设置为: 初始平衡阶段 (30 °C/1 min) → 升温阶段 (4 °C/min 至 90 °C/7 min) → 降温阶段 (4 °C/min 至 50 °C/5 min)。记录特征参数: 糊化温度 (PT, °C)、峰值黏度 (PV, N·m)、谷值黏度 (TV, N·m)、终值黏度 (FV, N·m)、崩解值 (BD=PV-TV) 及回生值 (SB=FV-TV)。

1.2.4 动态流变学分析

采用 MCR92 流变仪 (平行板 PP50, 间距 1 mm) 进行温度扫描实验: 第一阶段线性升温 (25→85 °C, 0.5 °C/min), 第二阶段恒温 (85 °C/10 min), 第三阶段线性降温 (85→25 °C, 0.5 °C/min), 全程固定应变 0.5%、频率 1 Hz。频率扫描 (应变设为 0.5%) 在 0.1~100 Hz 范围内进行, 振幅扫描 (频率固定为 10 Hz) 应变范围为 0.1%~100% 应变) 预先确定线性黏弹区, 记录储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的频率/应变依赖性。

1.2.5 热不可逆共混凝胶制备

将 CL-RS 共混溶液按 1.2.4 所述温度程序进行热处理, 待体系冷却至 25 °C 后, 用于以下表征: 质构剖面分析、析水性质测定、微观结构观察、水分状态分析、结晶结构及分子相互作用研究。

1.2.6 质构特性评价

采用 TA.XT Plus 质构仪 (P/0.5R 探头) 进行 TPA 测试。样品 (1×1×1 cm³) 经 4 °C 平衡 24 h 后, 设定参数: 预测试速度 1 mm/s, 测试速度 1 mm/s, 回程速度 1 mm/s, 形变量 70%, 触发力 0.1 N。测定硬度、弹性、内聚性、咀嚼性等参数。

1.2.7 析水性质测定

$$W = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

W——析水率, %;

W₁——室温下平衡 30 min 后的 CL-RS 共混凝胶质量, g;

W₂——平衡后经 3 000 r/min 离心处理后的 CL-RS 共混凝胶质量, g。

1.2.8 微观形貌表征

取凝胶中心部位经速冻后, 采用冷冻干燥机 (-50 °C, <10 Pa) 脱水 48 h。样品断面喷金处理 (IB-5 离子溅射仪, 10 mA/60 s) 后, 使用 Hitachi TM3030 扫描电镜 (15 kV, WD 8 mm) 观察微观结构。

1.2.9 水分状态分析

低场核磁分析水分分布主要参考张昊伟等^[13]的方法。采用纽迈 MesoMR23-060H-I 核磁共振分析仪, 取 10.00±0.01 g 样品于 25 mm 核磁管中, 应用 CPMG 序列测定横向弛豫时间 (T₂)。参数设定: 共振频率 23 MHz, 回波时间 0.09 ms, 重复间隔 2 500 ms, 累加次数 8 次, 采集回波数 1 500。

1.2.10 X 射线衍射 (XRD) 分析

冻干样品经液氮淬冷后, 采用 X 射线衍射仪 (Cu Kα, λ=0.154 nm) 进行广角衍射分析。测试条件: 管电压 40 kV, 管电流 15 mA, 扫描范围 5~50° (2θ), 步长 0.02°, 扫描速率 4 °/min。

1.2.11 分子相互作用表征

使用 FTIR 光谱仪 (ATR 附件) 采集 4 000~400 cm⁻¹ 范围红外光谱。参数设置: 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描累加 32 次, 背景扣除大气中 CO₂ 及水蒸气干扰。所有光谱经 OMNIC 9.2 软件进行基线校正及归一化处理。

1.2.12 数据统计处理

除流变测试结果外, 实验数据以均值±标准差表示 (n=3), 采用 Origin 9.0 进行图形绘制, SPSS 21.0 进行单因素方差分析 (ANOVA, Duncan 检验, α=0.05)。

2 结果分析

2.1 糊化特性分析

由表 1 可知, 当 CL 添加量 (质量分数, 下同) 为 0.40% 时, 混合体系的糊化温度较对照组升高 0.66 °C, 主要由于 CL 分子通过氢键优先结合自由水, 降低淀粉颗粒的吸水效率, 延缓了糊化起始温度, 同时 CL 形成的三维网络包裹淀粉颗粒, 抑制其热运动及分子链展开, 这一机制与小麦淀粉-可得然胶体系的研究结果一致^[14]。王莉等^[15]也观察到类似现象, 挤压体系中可得然胶通过氢键作用限制淀粉分子链的展开, 导致糊化温度上升。当添加 0.60% CL 时, 糊化温度转而降低 1.69 °C, 可能源于过量 CL 引发相分离, 导致网络结构局部崩塌, 释放被束缚的淀粉分子链, 加速了糊化进程。峰值黏度随 CL 添加量呈先升后降趋势, 与对照组相比, 低质量分数阶段 (0.20%≤CL 添加量≤0.40%) 峰值黏度相应提升 3.03%~8.48%, 归因于 CL 分子填充淀粉颗粒间隙, 延缓崩解过程, 增强体系刚性; 高质量分数阶段 (CL 添加量≥0.60%), 峰值黏度转而下降, 过量 CL 引发微区相分离, 导致黏弹性响应失稳。回生黏度值随 CL 添加量提高呈显著上升趋势, 尤其在 CL 添加量为 0.80% 时抑制效果突出, 增幅达 117.65%。李才明等^[11]在米粉体系中观察到 0.60% CL 使糊化温度升高 5.00 °C, 与该研究中低质量分数添加阶段的温度提升趋势一致, 但高质量分数添加阶段的温度下降幅度差异现象揭示了对异质多糖体系的依赖性。综上, CL 添加量对 CL-RS 共混体系糊化特性呈现显著的阈值调控效应, 为开发可控糊化淀粉基功能材料提供了可行性。

表 1 CL-RS 共混体系糊化特征值

Table 1 Pasting characteristics of the CL-RS blends

CL 质量分数/%	糊化温度/°C	峰值黏度/Nm	谷值黏度/Nm	终值黏度/Nm	崩解黏度/Nm	回生黏度/Nm
0.00	73.77±0.42 ^{ab}	1.65±0.08 ^{ab}	0.84±0.07 ^a	1.18±0.04 ^b	0.8±0.02 ^b	0.34±0.07 ^c
0.20	73.57±1.05 ^{ab}	1.70±0.25 ^a	0.68±0.25 ^c	1.14±0.19 ^b	1.02±0.01 ^a	0.46±0.06 ^{bc}
0.40	74.43±0.95 ^a	1.79±0.02 ^a	0.69±0.09 ^c	1.25±0.01 ^b	1.10±0.07 ^a	0.56±0.10 ^{bc}
0.60	72.08±0.45 ^c	1.67±0.01 ^{ab}	0.67±0.04 ^c	1.31±0.03 ^b	1.00±0.05 ^a	0.64±0.02 ^b
0.80	72.63±0.31 ^{bc}	1.46±0.07 ^b	0.72±0.13 ^b	1.46±0.16 ^a	0.73±0.2 ^b	0.74±0.12 ^a

注: 同列糊化指标不同字母之间表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 流变性质分析

2.2.1 溶胶-凝胶转变过程 G' , G'' 随 t 的变化结果分析

图 1 显示, 除对照样外, 添加 CL 共混体系 G' 、 G'' 随 t 的变化曲线的演进趋势相似。CL-RS 共混溶液体系溶胶-凝胶转变过程黏弹性演变主要经历了三个阶段, 温控程序各节点温度值处 G' 值均随 CL 添加量呈先增加后降低趋势。在 25~70 °C 区间, 所有体系的 G' 、 G'' 均随温度升高呈下降趋势, 此阶段对应于淀粉颗粒吸水膨胀导致的网络解聚过程。值得注意的是, 与对照组相比, CL 添加体系 (0.20%~0.80%) 的 $T_{谷值}$ 较对照组向低温偏移 4.00~6.00 °C (表 2), 表明 CL 可能通过 CL 在淀粉颗粒表面形成疏水微区, 抑制水分子渗透速率途径加速淀粉网络解聚。当温度升至 70~85 °C 时, $T_{峰值}$ 随 CL 添加量增加呈先增加后降低趋势, 偏移幅度为 1.92~2.91 °C, 体系黏弹模量呈指数增长 (G' 增速达 0.18~0.66 Pa/s), 显著高于对照组 (0.007 7 Pa/s), 此时 CL 的 β -1,3-糖苷键构象促进其与直链淀粉的共组装, 同时 CL 的糊化作用促进共混凝胶的形成, 添加量 0.60% CL 组 G' 峰值达 391.45 Pa, 远高于对照组 G' 峰值, 较 0.40% 组则提高了 40.20%。恒温阶段 (85 °C 保持 10 min), CL 添加体系的平均 G' 衰减速率 (-0.037 ~ -0.26 Pa/s) 显著低于对照组 (+0.025 Pa/s), 显示 CL 网络对热致老化的抑制作用。降温阶段 (85→25 °C) 呈现独特的黏弹性复苏现象, 当 CL 添加量为 0.60% 时, 降温终点 G' (340.89 Pa) 较恒温 G' 初始值提升 16.13%, 归因于 CL-RS 共混凝胶网络的动态自组装; CL 添加量为 0.80% 时, 降温终点 G' 由峰值回落 11.37%, 伴随 $T_{谷值}$ 降低 0.99 °C, 过量 CL 引发微相分离, 导致网络连续性破坏, 恒温-降温阶段, 导致网络重构的 CL 添加量阈值效应明显, CL 添加量≤0.60% 时通过“分子桥联效应”增强网络重构能力, CL>0.60% 时因相分离引发能量耗散, 抑制弹性恢复。Wang 等^[16]发现, 50.00% 可得然胶通过增强氢键使高温模量 (G') 显著提升了 252.00%, 但需避免相分离导致的低温黏弹性波动。李才明等^[11]表明, 添加≤0.60% 的可得然胶能优化米粉制备过程溶胶-凝胶转变进程, 降低蒸煮损失, 但可得然胶 CL 添加量≥0.80% 时显著降低米粉的短期回生, 从而影响米粉的加工成型。研究人员在考察 CL-RS 体系时 CL 添加量改变体系黏弹模量的阈值存在差异可能主要是因为 CL 的聚合度及 RS 的淀粉成分亚组分质量分数含量不同所致。综上, CL 添加量对 CL-RS 共混体系动态流变行为呈现显著的相变调控特性。

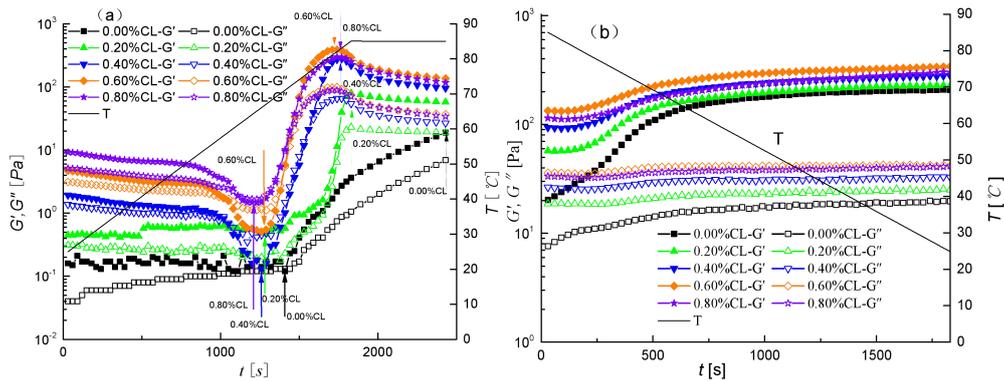


图1 CL-RS 共混体系溶胶-凝胶转变过程 G' 、 G'' 随 t 的变化曲线

Fig.1 G' , G'' versus t cures of CL-RS blends during sol-gel transition

注：(a) 为升温及恒温阶段，其中实线或虚线箭头所指弹性模量谷值或峰值分别为对应谷值或峰值温度所在位置；(b) 为降温阶段。

表2 CL-RS 共混体系溶胶-凝胶转变过程流变学特征参数

Table 2 Rheological characteristic parameters of CL-RS blends during sol-gel transition

CL 质量分数/%	$T_{谷值}/^{\circ}C$	$G'_{谷值}/Pa$	$T_{峰值}/^{\circ}C$	$G'_{峰值}/Pa$	$G'_{恒温始}/Pa$	$G'_{恒温末}/Pa$	$G'_{降温末}/Pa$
0.00	71.09	0.12	85.00*	18.911	3.64	18.91	207.68
0.20	67.09	0.13	85.00**	79.84	79.84	57.60	227.4
0.40	66.08	0.52	83.08	279.21	219.28	95.60	280.66
0.60	66.08	0.51	82.09	391.45	293.55	136.01	340.89
0.80	65.09	1.45	83.08	296.84	251.11	117.01	302.14

注：*恒温末温度，**恒温始温度。

2.2.2 动态流变特性分析

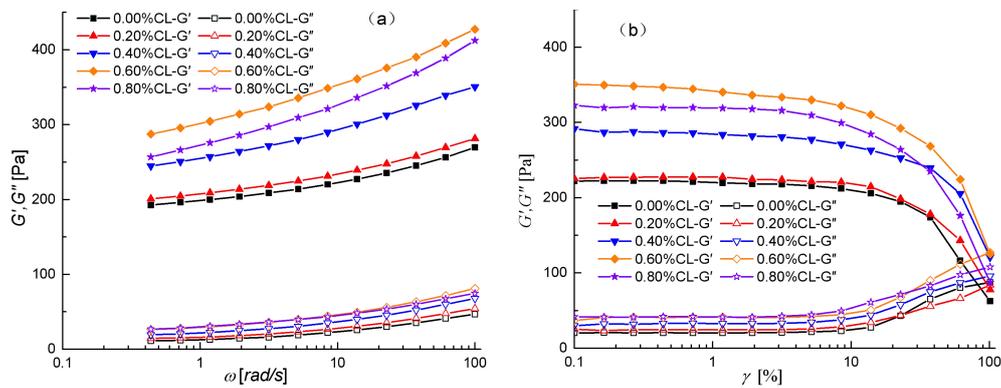


图2 CL-RS 共混凝胶频率扫描 (a) 及振幅扫描 (b) 图

Fig.2 Frequency sweep (a) and amplitude sweep (b) plots of CL-RS blend gels

图2a 显示低质量分数区 (CL 添加量 $\leq 0.40\%$), G' 、 G'' 的频率依赖性与对照组相比有较小提升, 表明 CL 通过氢键介导的"分子桥联效应"增强网络结构, 抑制淀粉链段松弛运动。此现象与凉粉草多糖-红薯淀粉体系的线性响应趋势存在显著差别, 凸显 CL 异质界面的特殊拓扑约束作用^[17]。高质量分数区 (CL $\geq 0.60\%$), G' 、 G'' 的频率敏感性显著增强, 主因 CL 自聚集形成的层状网络与淀粉相发生微区相分离, 产生界面摩擦效应, 此时 CL 的 β -1,3-糖苷键构象通过疏水作用形成刚性骨架, 限制淀粉分子重排自由度, 导致储能模量 (G') 在 100 rad/s 较 10 rad/s 时有显著提升。研究人员在考察凉粉草多糖-淀粉异质多糖共混体系时, 亦发现共混凝胶黏弹性与频率直接依赖关系均存在随非淀粉多糖添加量增加黏弹模量对频率依赖性增强的现象, 随着凉粉草多糖的加入, 凉粉草多糖-淀粉凝胶的 $\tan \delta$ 值显著降低^[17]。上述结果表明调整 CL 添加量可显著改变体系的频率响应特性。

图2b 显示 CL $\leq 0.60\%$ 时, 共混凝胶屈服应力随 CL 添加量呈增长趋势, 0.60% CL 组屈服应力值及对应 LVER

范围则呈降低趋势。此阶段 CL 通过氢键-疏水协同作用构建三维互穿网络, 增强体系结构刚性。CL 添加量 $>0.60\%$ 后, 屈服应力值及 LVER 均由峰值回落, 表明过量 CL 引发异质相界面缺陷, 导致应力集中点增多。此现象与卡拉胶-淀粉体系中因卡拉胶于 $20\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下形成凝胶而抑制淀粉凝胶化导致的相分离规律具有相似性, 但 CL 体系因热不可逆凝胶特性呈现更显著的屈服滞后效应^[18]。综上, CL 质量分数添加量对体系力学响应存在非线性调控特征。

2.3 凝胶质构性质分析

表 3 CL-RS 共混凝胶质构特性
Table 3 Textural parameters of CL-RS blend gels

CL 质量分数/%	硬度/N	粘附性/mJ	弹性/%	咀嚼性/mJ	胶黏性/N	内聚性/%
0.00	1.94±0.67 ^d	2.24±0.19 ^d	0.72±0.18 ^b	17.4±10.86 ^b	2.54±0.30 ^d	0.75±0.08 ^b
0.20	2.62±0.08 ^d	3.06±0.01 ^d	0.98±0.02 ^a	31.42±2.5 ^{ab}	2.33±0.19 ^d	0.89±0.05 ^a
0.40	6.63±1.65 ^c	4.72±0.59 ^c	0.93±0.08 ^a	35.79±22.71 ^a	5.19±0.84 ^c	0.74±0.04 ^b
0.60	19.35±1.12 ^b	9.50±0.74 ^b	0.41±0.05 ^c	44.65±2.42 ^{ab}	11.96±0.67 ^b	0.62±0.04 ^c
0.80	22.19±1.56 ^a	11.00±0.52 ^a	0.44±0.02 ^c	25.50±1.05 ^{ab}	14.08±0.68 ^a	0.66±0.03 ^{bc}

注: 同列质构指标不同字母之间表示差异显著 ($P < 0.05$)。

由表 3 可知硬度、粘附性及胶黏性随 CL 添加量 ($0.00\%\sim 0.80\%$) 呈单调递增趋势, 其中 0.80% CL 组硬度达 22.19 N , 远高于对照组对应值, 较 0.60% CL 组提升 14.68% , 此现象源于 CL 网络对淀粉基质的增强效应, Wang 等^[19]发现 CL 的加入强化硬度等质构性质可消减 RS 凝胶因热处理而导致的质构劣化趋势。弹性与内聚性在 0.20% CL 时达到峰值 (弹性值 0.98% , 内聚性 0.89%), 较对照组分别提升 36.11% 和 18.67% ; 咀嚼性于 0.60% CL 时出现最大值 (44.65 mJ), 较 0.40% CL 组提高 24.76% 。此梯度阈值现象表明, 弹性参数受短程氢键主导, 而咀嚼性等综合指标与长程网络拓扑结构密切相关。低质量分数区 (CL 添加量 $\leq 0.60\%$), CL 通过 β -1,3-糖苷键的刚性骨架作用增强网络完整性, 其与直链淀粉的疏水缔合使咀嚼性显著提升; 高质量分数区 (CL 添加量 $>0.60\%$), CL 自聚集形成的层状结构破坏网络均质性, 导致 0.80% CL 组弹性与内聚性同步衰减, 分别由峰值回落 55.10% 及 25.84% 。研究人员也在多种异质多糖共混体系中发现添加亲水胶体可提升大米淀粉凝胶质构性质, 但正向协增效应的多糖阈值添加量会因多糖的自身结构及与异质多糖的相容性等方面不同而存在差异, 其中不同配比 ($10/0$ 、 $9/1$ 、 $8/2$ 、 $7/3$ 、 $6/4$ 、 $5/5$) 的大米淀粉 (RS) 与木薯淀粉 (TS) 共混体系的与对照纯 RS 体系相比具更强的凝胶强度与更优的冻融稳定性^[20], 而麦冬多糖则降低大米凝胶的硬度, 与对照相比添加 2.00% 的麦冬多糖可导致共混凝胶硬度值下降幅度达 50.84% ^[21]。综上, CL 添加量对 CL-RS 共混凝胶质构特性呈现多维阈值响应特征, 不同的质构特性参数达到峰值时对应的添加量阈值存在差异。

2.4 凝胶持水性质分析

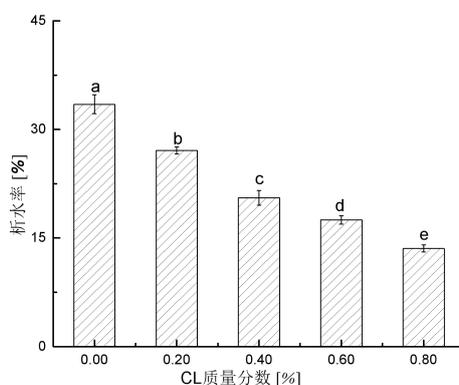


图 3 CL-RS 共混凝胶析水率图

Fig.3 Syneresis rate of CL-RS blend gels

注: 图中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图3表明RS可以显著降低CL-RS凝胶的析水率,随CL质量分数增大,CL-RS凝胶的析水率呈下降趋势,与对照相比,当CL质量分数达0.20%后,析水率降低幅度达19.04%,随CL添加量达0.60%,析水率降低幅度进一步下探至47.73%,主要因为低质量分数增效区(CL添加量 \leq 0.60%)可得然胶的羟基与淀粉分子链间形成氢键,强化凝胶网络结构,抑制水分子的自由移动,显著减少水分迁移和析出。CL添加量 $>$ 0.60%,析水率降幅显著趋缓,0.80%CL组较0.60%组仅额外降低7.69%,表明CL自聚集引发的相分离削弱网络连续性。王莉等^[15]发现在研究CL对小麦淀粉体系凝胶性质时发现,在挤压过程中添加0.60%可得然胶可使挤压可得然胶-小麦淀粉复合物析水率显著降低23.00% ($P<0.05$),并归因于可得然胶具有抵抗外部温度变化的能力和强持水性,从而抑制结合水向自由水的转化所致。综上,改变可得然胶质量分数可通过分子间氢键作用力优化凝胶网络,抑制水分迁移对共混凝胶析水性产生显著影响。

2.5 共混凝胶微观结构分析

由图4可知在低质量分数区(CL添加量 \leq 0.20%),凝胶呈现多片层叠加结构,表面粗糙度较对照组降低,孔隙率较对照组下降,表明CL通过氢键填充作用初步优化网络致密性;阈值优化区(CL添加量为0.40%~0.60%),孔隙分布均匀性指数增加,平均孔径呈细化趋势,形成"蜂窝-层状"复合拓扑结构,其储能模量(G')与孔径呈强正相关;相分离区(CL添加量 \geq 0.80%),微观结构转变为致密层片状,层间距显著小于低质量分数添加量组,孔隙率回升,与流变学 G' 衰减及咀嚼性下降呈现同步响应。该研究发现CL的结构优化阈值(0.60%)显著异于其他多糖体系,凉粉草多糖-淀粉体系致密化阈值通常为0.05%,主因线性分子链的快速缠结所致^[17]。卡拉胶-淀粉体系中微观结构优化的卡拉胶添加量阈值低至0.75%,含有0.75%KC和4.00%蜡质淀粉的共混凝胶在储存期间最为稳定,因两种成分相分离趋势最弱,从而形成了均匀的凝胶结构^[22]。CL的独特优势在于 β -1,3-糖苷键构象赋予的热不可逆凝胶特性,使其在高温加工中维持网络稳定性。

上述结果表明CL添加量对CL-RS共混凝胶微观结构的调控可呈现显著的相态演化特征。

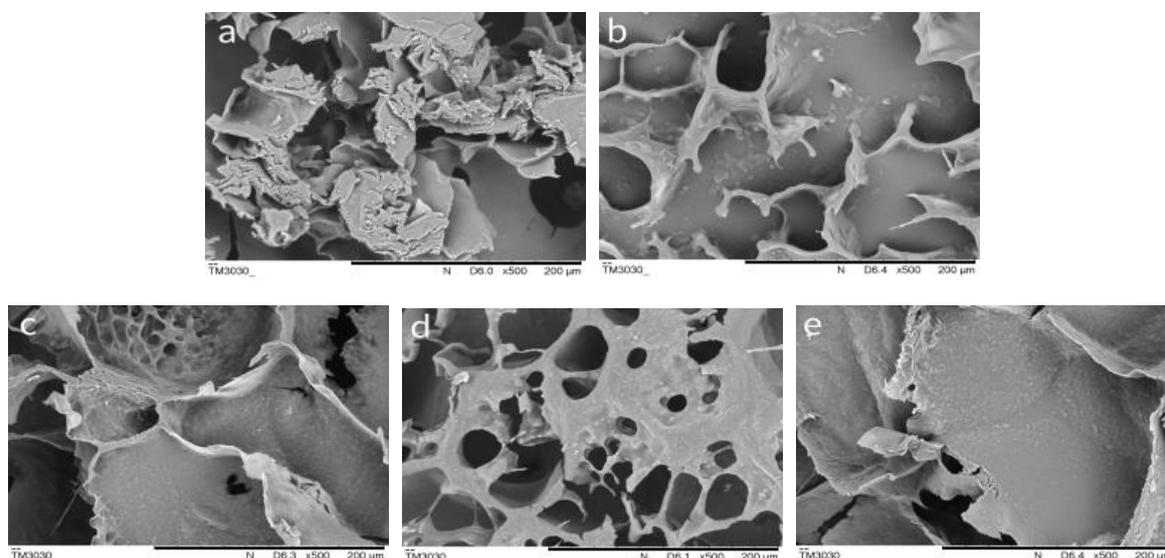


图4 CL-RS共混凝胶扫描电镜图

Fig.4 SEM images of CL-RS blend gels

注: a为对照样; b、c、d及e依次为添加质量分数0.20%, 0.40%, 0.60%及0.80%CL的样品。

2.6 CL-RS共混凝胶水分分布规律分析

在横向弛豫图谱(T_2)中, T_2 越大,表明该状态的水分被凝胶网络结构束缚得越弱,水分流动性越大;反之 T_2 越小,束缚力越强,水分流动性弱^[23]。由图5及表4可以看出,随着CL质量分数的增加,CL-RS凝胶的 T_2 (T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23})均呈现减小趋势,表明添加CL可促进CL-RS凝胶网络结构,进而对各部分水分的束缚力增强。表3横向弛豫时间(T_2)分析表明,与对照样相比,含0.60%CL共混凝胶的 T_{21} 值由0.91ms降至0.52ms,降幅达42.86%,对应结合水比例 A_{21} 从0.73%提升至1.10%,表明CL通过羟基介导的氢键网络增强极性水分子束缚。

半结合水弛豫时间 T_{22} 值随 CL 添加量呈下降趋势, 0.60% CL 组达最小值 6.45 ms, 较对照组显著降低 58.01%, 印证 CL 网络对水分扩散动力学的强抑制作用, 自由水信号强度 A_{23} 衰减不明显, 但其弛豫时间 T_{23} 由 115.13 ms 缩短至 83.27 ms, 降幅达 27.67%, 证实 CL 拓扑缠结效应显著限制水分相分离。上述结果主要源于低质量分数区 (CL 添加量 $\leq 0.60\%$), CL 通过 β -1,3-糖苷键构象与直链淀粉形成"分子笼"结构, 抑制水分迁移路径; 高质量分数区 (CL 添加量 $> 0.80\%$), 相分离导致局部网络崩塌, 但 T_{22} 值 (7.57 ms) 仍显著低于对照 (15.36 ms), 表明 CL 自聚集形成的次级网络仍具备水分约束优势。姜帅等^[24]在法兰克福香肠体系中 CL 的持水强化规律发现了类似现象, 其中添加 0.30% 可得然胶的各处理组与未加胶组相比, 每种水分的 T_2 均向弛豫时间短的方向偏移, 尤其是 T_{21} 的弛豫时间移动最为显著 ($P < 0.01$)。综合凝胶水分分布规律及持水性质分析结果可知, CL-RS 共混凝胶体系中, 可得然胶的加入可能通过疏水交联主导的异质网络互穿、相分离抑制及动力学阻滞机制, 显著提升了凝胶的动态持水能力, 尽管强结合水 (A_{21}) 增幅有限, 但弱结合水和结构束缚水的协同作用导致了析水率大幅下降。

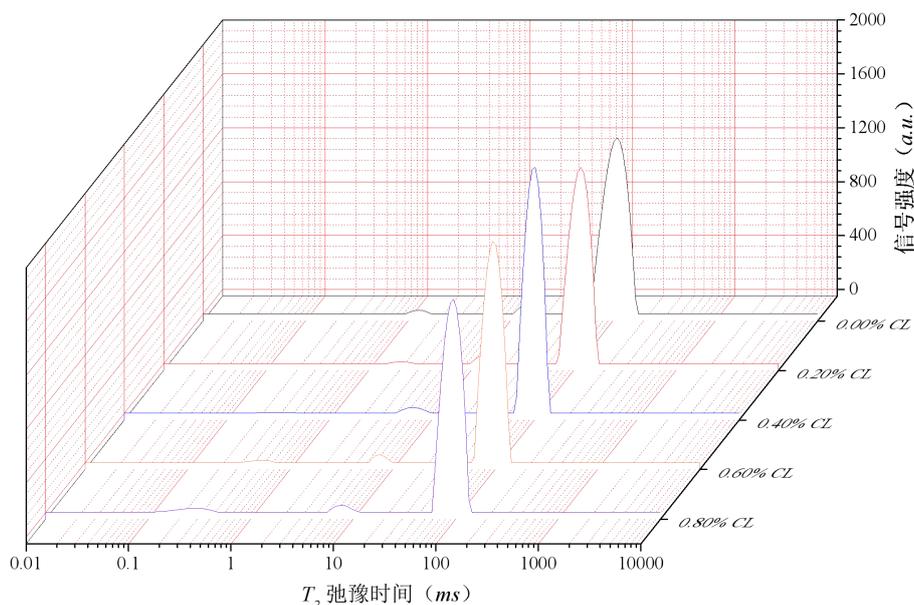


图 5 CL-RS 凝胶 T_2 弛豫图谱

Fig.5 T_2 relaxation diagram of CL-RS blend gels

表 4 CL-RS 共混凝胶不同状态水弛豫时间及相对占比

Table 4 The relaxation time and relative content of CL-RS blend gels for water with different states

CL 质量分数/%	T_{21}/ms	$A_{21}/\%$	T_{22}/ms	$A_{22}/\%$	T_{23}/ms	$A_{23}/\%$
0.00	0.91±0.47 ^{ab}	0.73±0.46 ^b	15.36±7.59 ^a	3.66±0.12 ^a	115.13±4.62 ^a	95.61±0.46 ^b
0.20	1.30±0.39 ^a	0.84±0.12 ^b	12.72±3.17 ^{ab}	3.44±0.06 ^a	111.69±0.96 ^a	95.72±0.07 ^b
0.40	0.87±0.04 ^{ab}	0.70±0.12 ^b	6.53±0.32 ^b	2.31±0.13 ^b	82.62±2.63 ^b	96.99±0.06 ^a
0.60	0.52±0.13 ^b	1.10±0.53 ^b	6.45±1.56 ^b	2.35±0.12 ^b	83.27±2.44 ^b	96.55±0.45 ^{ab}
0.80	0.57±0.09 ^b	2.22±1.01 ^a	7.57±1.4 ^b	2.39±0.18 ^b	84.63±1.82 ^b	95.9±1.19 ^b

注: T_{21} : 结合水, T_{22} : 不易流动水, T_{23} : 自由水, A_2 : 相对占比。注: 同列水分弛豫指标不同字母之间表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.7 XRD 分析

图 6a 显示未糊化的天然 RS 呈现典型 A 型结晶 ($2\theta \approx 15^\circ, 17^\circ, 23^\circ$), 与文献报道的粳米及籼米淀粉特征 XRD 衍射峰位置类似^[25]。图 6b 表明经历溶胶-凝胶转化热处理后所有样品 ($0.00\% \leq CL$ 添加量 $\leq 0.80\%$) 均发生 A \rightarrow V 型结晶转变, 特征峰位移至 $2\theta \approx 19.80^\circ$, 表明糊化过程完全破坏淀粉颗粒的天然晶体秩序。CL 添加未改变 V 型结晶构型 ($\Delta 2\theta < 0.3^\circ$), 但使特征峰半峰宽收窄, 表明 CL 通过氢键-疏水协同作用优化了结晶区分子排列规整度, 主要原因可能是 CL 羟基与直链淀粉螺旋空腔形成动态氢键网络, 抑制支链淀粉重结晶所致。Zhang 等^[26]在蜡质大米淀粉 (WRS) 和亚麻籽胶 (FG) 共混体系时也发现了类似的变化现象, 单一 WRS 呈现出 A 型晶体结构, 衍射峰位于 $15^\circ, 17^\circ, 18^\circ$ 和 23° (2θ), 所有 WRS-FG 共混凝胶的特征衍射峰消失, WRS-FG 共混凝胶在 12° 至

24° (2θ) 之间显示出扩散且宽阔的峰,这可能是由于淀粉与 FG 之间的相互作用,导致了长程有序结构的形成,表明淀粉在凝胶化后晶体结构被破坏,淀粉分子链在加热和冷却后重新排列,导致淀粉凝胶中出现单一或狭窄的峰。综上,添加 CL 对经历溶胶-凝胶转变过程的糊化后 RS 的晶体结构无明显影响,在不改变晶型的前提下,可通过分子界面作用优化结晶区拓扑秩序。

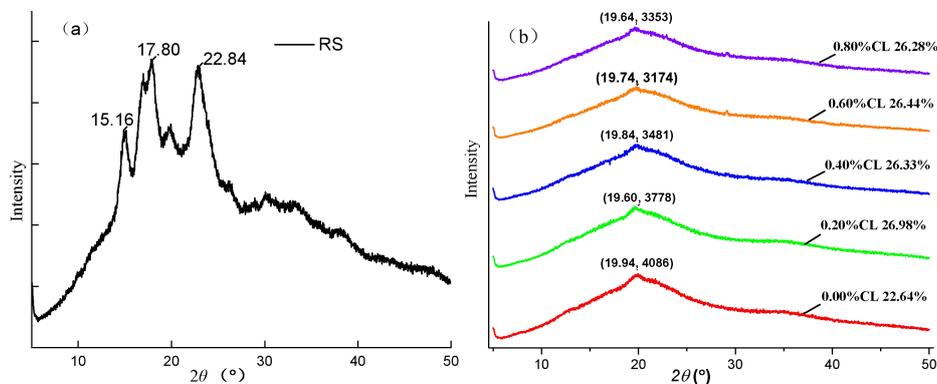


图 6 天然 RS (a) 和 CL-RS 共混凝胶 (b) 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD spectrum of nature RS (a) and CL-RS (b) blend gels

2.8 FT-IR 光谱分析

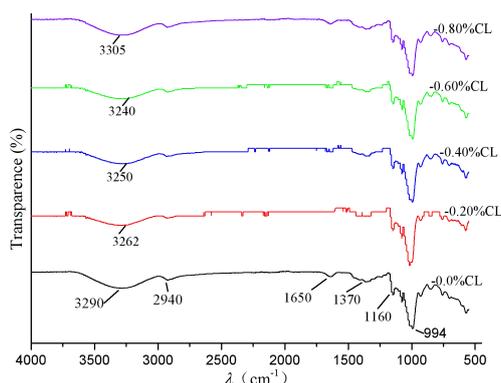


图 7 CL-RS 共混凝胶 FT-IR 图

Fig.7 FTIR spectrum of CL-RS blend gels

如图 7 所示,所有 CL-RS 共混凝胶样品的红外光谱均呈现相似模式且无新吸收峰出现,表明在共混凝胶制备过程中未发生显著的化学结构变化和共价键形成, Yang 等^[27]在考察玉米淀粉 (CS) 和乳清分离蛋白 (WPI) 两种异质高分子共混物体系时发现整个 FTIR 范围内 (400~4 000 cm⁻¹) 仅检测到 CS 和 WPI 的特征峰,这说明在热处理过程中 CS 与 WPI 之间未发生共价相互作用。添加 0.20% CL 样 O-H 伸缩振动峰半峰宽较对照组增加约 12.32%,峰位由 3 290 cm⁻¹红移约 28.00 cm⁻¹至 3 262 cm⁻¹,表明 CL 与 RS 间形成弱氢键交联,阈值优化区 (CL 添加量为 0.60%), O-H 峰强度达最大值,半峰宽约收窄至对照组的 90.00%,表明 CL 与直链淀粉螺旋通过氢键构建致密网络。但高质量分数区 (CL 添加量为 0.80%) O-H 峰位蓝移约 15.00 cm⁻¹且强度回落至对照组水平,表明相分离导致氢键网络局部解离,与 XRD 检测的层状结构重构现象形成机理得到相互印证。结晶敏感峰 (1 080 cm⁻¹) 峰强度随 CL 添加量增加呈下降趋势,印证 CL 通过拓扑约束抑制支链淀粉重结晶。此外,氢键主导阶段 (CL ≤ 0.60%), C-O 峰 (1 160 cm⁻¹) 强度较对照样提升约 22.00%,表明 CL 的 β-1,3-糖苷键通过醚键偶极作用增强网络交联度。氢键密度峰值 (0.60% CL) 与流变学 G' 最大值点 (391.45 Pa) 比较吻合,揭示网络强度与分子键合的定量关联^[2]。综上, FTIR 分析显示 CL-RS 共混凝胶中, CL 和 RS 两类异质多糖分子间不存在共价键作用,主要存在氢键相互作用且在添加量达到阈值前随添加量增加氢键作用强度呈增加趋势。

3 结论

可得然胶 (CL) 对大米淀粉 (RS) 基共凝胶的物性调控呈现显著的非线性阈值效应, 其作用机制与异质多糖间的动态相互作用密切相关。研究发现, CL 的引入未破坏大米淀粉固有的分子有序排列特性, 两者在糊化过程中通过非共价作用形成具有单一晶体相的共混体系。当 CL 添加量低于临界阈值时 ($\leq 0.60\%$), 氢键介导的溶胶-凝胶动态转变主导体系演变, 不仅显著增强黏度稳定性并抑制淀粉回生现象, 还通过构建多孔-层状复合网络结构同步优化持水性能与咀嚼特性; 然而, 当 CL 添加量超过临界阈值 ($> 0.60\%$) 后, 自聚集效应取代分子间协同作用成为主导机制, 引发相分离并导致黏弹性模量下降, 微观结构由多孔网络向致密层状转变, 最终造成质构性能的整体劣化。值得注意的是, 阈值点附近 CL 与 RS 分子间氢键与疏水作用的动态协同平衡, 以及自缔合与异质缔合的竞争关系, 仍是解析体系非线性响应的关键科学问题。该研究揭示了通过精准调控 CL 添加量可定向设计共凝胶糊化行为、流变-质构关联及网络拓扑结构的可行性, 为开发基于异质多糖协同增效的新型食品胶体体系提供了理论依据, 其阈值调控特性为功能性仿生食品理性设计开辟了创新路径。

参考文献

- [1] 曹仁杰,刘平稳,陈国威,等.大米淀粉制备与应用研究进展[J].粮食与食品工业,2024,31(2):16-20.
- [2] CUI C L, JIA Y Z, SUN Q, et al. Recent advances in the preparation, characterization, and food application of starch-based hydrogels [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 291: 119624.
- [3] 邹来,张佳乐,李卓,等.不同产地大米淀粉分子结构与其凝胶性能的关联性[J].食品科学,2024,11:1-17.
- [4] BERTOFT E, BLENNOW A, HAMAKER B. Perspectives on starch structure, function, and synthesis in relation to the backbone model of amylopectin [J]. Biomacromolecules, 2024, 25(9): 5389-5401.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] CHEN L, REN F, ZHANG Z P, et al. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 415-421.
- [8] VERMA D K, NIAMAH A K, PATEL A R, et al. Chemistry and microbial sources of curdlan with potential application and safety regulations as prebiotic in food and health [J]. Food Research International, 2020, 133: 109136.
- [9] YU H Z, CHI S Y, LI D, et al. Effect of gums on the multiscale characteristics and 3D printing performance of potato starch gel [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2022, 80: 103102.
- [10] GAO L, GUAN M H, QIN Y, et al. Utilization of heat-induced curdlan gel to improve the cooking qualities of thermally sterilized fresh rice noodles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 262: 129693.
- [11] 李才明,陈荻,陆瑞琪,等.可得然胶对米粉加工及食用品质的影响[J].食品科学,2021,42(16):23-28.
- [12] 靳宇丹,王涛,冯伟,等.提取方法对大米淀粉结构与理化性质的影响[J].食品与生物技术学报,2024,6:31-39.
- [13] 张昊伟,伍娟,辛孟瑶,等.超声协同TG酶处理乳清蛋白/马铃薯蛋白水解物复合凝胶的特性[J].现代食品科技,2023,39(8):148-155.
- [14] ZHAO B B, WU C J, FU S J, et al. Effect of curdlan on improving dough rheological properties and performance of corresponding steamed bread [J]. LWT-Food Science and Technology, 2024, 196: 115877.
- [15] 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.
- [16] WANG J, MA Q H, CAI P X, et al. On the investigation of composite cooling/heating set gel systems based on rice starch and curdlan [J]. Food Chemistry, 2024, 438: 137960.
- [17] REN Y M, RONG L Y, SHEN M Y, et al. Interaction between rice starch and Mesona chinensis Benth polysaccharide gels: Pasting and gelling properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 240: 116316.
- [18] CHAUDEMANCHE C, BUDTOVA T. Mixtures of pregelatinised maize starch and κ -carrageenan: Compatibility, rheology and gelation [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(4): 579-589.
- [19] WANG J, LIU Y X, ZHAO M, et al. Effect of curdlan addition and thermal sterilization on the structural and properties of rice starch gel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271(2): 132593.
- [20] SUN D, YOO B. Effect of tapioca starch addition on rheological, thermal, and gelling properties of rice starch [J]. LWT-Food Science and

Technology, 2015, 64(1): 205-211.

- [21] 豁银强,刘松继,陈江平等.麦冬多糖对大米淀粉凝胶化及凝胶特性的影响[J].中国粮油学报,2020,35(11):48-53.
- [22] LIU B, ZHU S, ZHONG F, et al. Modulating storage stability of binary gel by adjusting the ratios of starch and kappa-carrageenan [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 268: 118264.
- [23] BARANOWSKA H M, SIKORA M, KRYSZYJAN M, et al. Analysis of the retrogradation processes in potato starches blended with non-starchy polysaccharide hydrocolloids by LF NMR [J]. Food Biophysics, 2020, 15: 64-71.
- [24] 姜帅,陈益春,曹传爱,等.可得然胶和加水量对法兰克福香肠品质特性的影响[J].食品科学,2018,39(14):57-66.
- [25] 王德生,王睿,商文婷,等.不同品种大米理化性质的探究[J].食品研究与开发,2021,42(11):8-16.
- [26] ZHANG X P, SHEN H S, QIAO J Y et al. Impact of flaxseed gum on the aggregate structure, pasting properties, and rheological behavior of waxy rice starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules. 2024, 270(1): 132421.
- [27] YANG C H, ZHONG F, GOFF H D, et al. Study on starch-protein interactions and their effects on physicochemical and digestible properties of the blends [J]. Food Chemistry, 2019, 280: 51-58.