



张轩,韩小贤,李力,等. 小麦抗冻蛋白对冻融循环过程中淀粉结构和理化特性的影响[J]. 轻工学报, 2026,41(2):40-50.
ZHANG X, HAN X X, LI L, et al. Effect of wheat antifreeze protein on the structure and physicochemical properties of wheat starch during freeze-thaw cycles[J]. Journal of Light Industry, 2026,41(2):40-50.
DOI: 10. 12187/2026. 02. 004

小麦抗冻蛋白对冻融循环过程中淀粉结构和理化特性的影响

张轩,韩小贤,李力,马森

河南工业大学 粮油食品学院,河南 郑州 450001

摘要:【目的】探究小麦抗冻蛋白(Wheat Antifreeze Protein, WAFP)对冻融循环过程中小麦淀粉结构和理化特性的影响。【方法】向小麦淀粉中添加质量分数为0.5%的WAFP,通过测定不同冻融循环周期后淀粉的微观结构、粒径、晶体结构、短程有序结构、溶解度、膨胀度、糊化特性和热力学特性,研究其对冻融过程中淀粉结构和理化特性的影响。【结果】与对照组相比,WAFP的引入能显著降低淀粉颗粒表面塌陷和破损程度,维持其在冻融循环过程中粒径的稳定性,从而提高小麦淀粉的冻融稳定性;WAFP的添加会导致淀粉的结晶度明显下降,而短程有序性有所增强,对淀粉结构起到一定的保护作用;WAFP会导致淀粉的溶解度、起始温度和峰值温度降低,峰值黏度、崩解值、终止温度和糊化焓升高。【结论】WAFP是一种有效的冷冻保护剂,能通过抑制冰晶生长和重结晶,有效减轻冻融循环处理对小麦淀粉造成的机械损伤,保护淀粉的结构完整性,改善淀粉的理化特性。

关键词:小麦抗冻蛋白;冻融循环;小麦淀粉;结构;理化特性

中图分类号:TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2026)02-0040-11

0 引言

冷冻面团技术是面制品工业化生产的关键技术之一,能有效延长产品货架期并显著提升生产效率^[1],为面制品的远距离运输和标准化生产提供了核心解决方案,已广泛应用于面包、馒头、面条等主流面制品的工业化生产中。然而,在加工、运输、储藏等过程中,冷冻面团会不可避免地经历多次冻融循环,导致其品质发生劣变^[2]。具体而言,面团内

部冰晶的生长和重结晶会破坏面筋蛋白网络结构、降低酵母活性^[3]、改变淀粉的理化性质,最终导致面制品在外观、口感等感官品质及质构特性上的劣化。淀粉的微观结构、晶体特性及糊化行为等是决定面团流变学特性和烘焙品质的关键因素。冻融过程中,冰晶产生的机械应力和重结晶作用可能导致淀粉颗粒破损、结晶结构改变及分子链重排,进而影响面团的加工性能。为了改善冷冻面团及面制品品质,已有研究探索了多种抗冻剂的添加效

收稿日期:2025-07-21;修回日期:2025-10-05;出版日期:2026-04-15

基金项目:河南省杰出青年科学基金资助项目(252300421032);国家自然科学基金面上项目(32272249);河南省高校科技创新人才项目(23HASTIT033);河南省科技研发计划联合基金项目(232103810060)

作者简介:张轩(2002—),男,河南省新乡市人,河南工业大学硕士研究生,主要研究方向为谷物资源开发与利用。E-mail: 18439538579@163.com

通信作者:马森(1983—),男,河南省新乡市人,河南工业大学教授,博士,主要研究方向为谷物资源开发与利用。E-mail: masen@haut.edu.cn

果。陈宁等^[4]研究发现,罗勒籽胶能够有效抑制冻融循环导致的淀粉结晶度上升,减轻淀粉结构损伤,从而改善冷冻面团品质。王宏伟等^[5]研究发现,亚麻籽胶可以有效提高冻融淀粉的热稳定性,对冷冻面团起到较好的保护作用。然而,目前应用于淀粉改良的抗冻剂主要局限于亲水胶体与酶制剂,高昂的成本限制了其在实际生产中的大规模应用。

抗冻蛋白(Antifreeze Proteins, AFPs)是一类结构多样、在低温下具备抗冻功能的大分子蛋白质^[6],具备热滞活性、抑制冰晶重结晶及修饰冰晶形态等特性^[7],在冷冻食品领域展现出广阔的应用前景。有研究^[8]发现,AFPs可以通过减少可冻结水含量和保护面筋网络结构来改善冷冻面团品质,但其对淀粉颗粒结构及理化性质的影响研究较少。

基于此,本研究拟以小麦淀粉为对象,研究小麦抗冻蛋白(Wheat Antifreeze Protein, WAFP)在冻融循环过程中对小麦淀粉微观结构、粒径分布、晶体结构、短程有序性、糊化特性及热力学性质的影响规律,旨在从淀粉层面揭示WAFP改善冷冻面团品质的作用机制,为开发新型冷冻保护剂、延缓冷冻面团品质劣变提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料

小麦淀粉,新乡良润全谷物食品有限公司;WAFP,经丙酮沉淀法提取粗WAFP后,由SDS-PAGE胶蛋白回收获得,热滞活性为1.16℃,河南工业大学实验室自制。

1.2 主要仪器与设备

JHY-H80 L型低温试验箱,郑州格美制冷设备有限公司;LGJ-10C型冷冻干燥机,北京四环科学仪器厂;Sigma 300型场发射扫描电子显微镜(FESEM),德国卡尔蔡司股份公司;MASTERSIZER 3000型激光粒度仪、X'Pert3 Powder型X-射线多晶衍射仪,英国马尔文仪器公司;Nicolet 6700型傅里叶红外光谱分析仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;RVA-TM型快速粘度分析仪,瑞典波通仪器有限公司;TA Q20型差示扫描量热仪,美国TA仪器公司。

1.3 实验方法

1.3.1 冻融小麦淀粉制备 将250 mg WAFP溶于75 mL蒸馏水中,加入50 g小麦淀粉^[9],搅拌均匀,于-40℃低温试验箱中速冻2 h后,置于-20℃冰箱中冷冻22 h,再室温融解2 h,作为1次冻融循环,2次冻融循环为1个冻融循环周期^[10],分别处理1个、2个、3个、4个和5个冻融循环周期。待淀粉乳完全融解后,在3000 r/min条件下离心15 min,去除上清液,取出沉淀物并冷冻干燥,过100目筛,即得冻融小麦淀粉,记为WAFP组。以未添加WAFP制备的冻融小麦淀粉为对照组。

1.3.2 微观结构观察 参考黄芮等^[11]的方法,将淀粉喷金处理后置于FESEM样品台上,在5 kV加速电压下观察淀粉的微观结构,并放大1000倍采集图像。

1.3.3 粒径测定 参考赵贵婷^[12]的方法,使用激光粒度仪测定淀粉的粒径。以蒸馏水为分散介质,加入少量淀粉,超声使其分散均匀,控制遮光率为9%~11%。对淀粉颗粒在分散体系中累积分布占10%和50%时对应的粒径 D_{10} 、 D_{50} ^[13]及比表面积进行测定。

1.3.4 晶体结构测定 参考张素敏等^[14]的方法,使用X-射线多晶衍射仪测定淀粉的晶体结构,实验参数设置如下:射线源Cu K α ,电压40 kV,电流35 mA,扫描范围5°~40°,扫描速度5(°)/min。

1.3.5 短程有序结构测定 参考许可^[15]的方法,称取2 mg淀粉样品,以1:100质量比与KBr混合,研磨均匀后压片,置于傅里叶红外光谱分析仪中进行扫描,扫描范围4000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,累积扫描64次。

1.3.6 溶解度和膨胀度测定 参考马豪等^[16]的方法,称取适量淀粉($m_{\text{淀粉}}$),配制质量分数为2%的淀粉乳,于85℃水浴中振荡30 min,冷却后于3000 r/min条件下离心20 min。记录沉淀的质量(m_1),将上清液烘干至恒重(m_2),按下式计算淀粉的溶解度/g和膨胀度/(g·g⁻¹)。

$$\text{溶解度} = \frac{m_2}{m_{\text{淀粉}}} \times 100\%$$

$$\text{膨胀度} = \frac{m_1}{m_{\text{淀粉}} \times (100 - \text{溶解度})}$$

1.3.7 糊化特性测定 参照《小麦、黑麦及其粉类和淀粉糊化特性测定 快速粘度仪法》(GB/T 24853—2010)^[17]测定淀粉的糊化特性。

1.3.8 热力学特性测定 参考柴欣言等^[18]的方法,将3 mg 淀粉与7 μL 蒸馏水置于坩埚中,密封后室温平衡过夜,然后将坩埚置于差示扫描量热仪中进行测定,温度范围为20~100 °C,加热速率为10 °C/min, N₂ 流速为50 mL/min。

1.4 数据处理

所有实验均重复测定3次,利用IBM SPSS Statistics 27 软件进行数据处理和方差分析,结果表示为(平均值±标准差);采用Origin 2024 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 WAFP 对冻融循环过程中淀粉微观结构的影响

原小麦淀粉颗粒表面光滑、结构完整,一般由较大尺寸的椭圆形A型淀粉颗粒和较小尺寸的球形B型淀粉颗粒组成^[19]。经冻融循环处理后,冰晶的生长和重结晶对淀粉颗粒造成显著破坏,其结构完整性显著降低。冻融小麦淀粉的FESEM图如图1所示,其中A、B、C、D、E分别为第1至第5个冻融循环周期的对照组,A+、B+、C+、D+、E+分别为第1至第5个冻融循环周期的WAFP组。由图1可

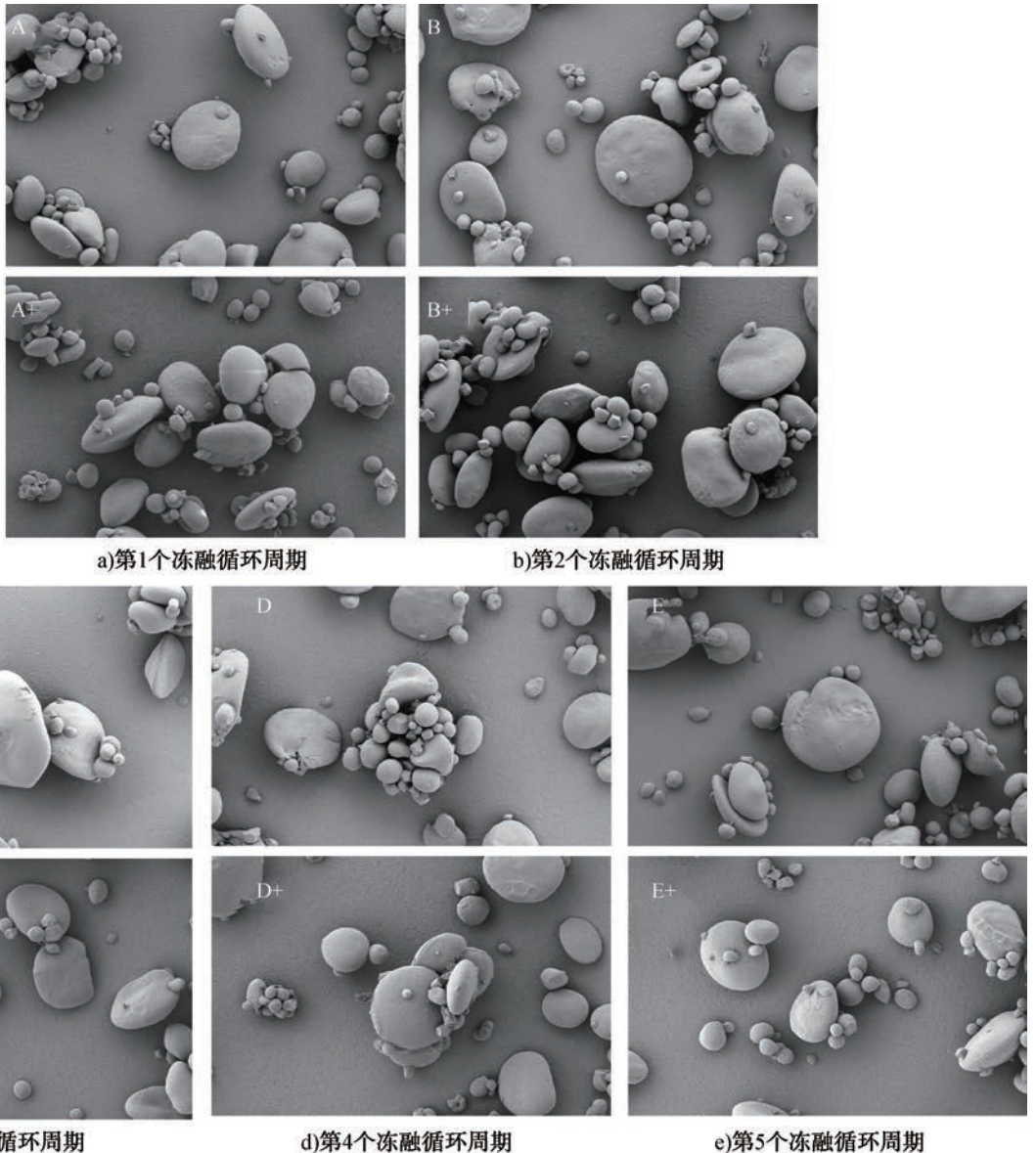


图1 冻融小麦淀粉的FESEM图

Fig. 1 FESEM images of wheat starch after freeze-thaw cycles

知,随着冻融循环的进行,对照组淀粉颗粒表面出现了不同程度的损伤,包括局部塌陷、出现折痕和豁口,这表明冰晶的反复生长和重结晶对淀粉颗粒产生了机械应力,破坏了淀粉颗粒的表面完整及内部结构^[20]。WAFP 组淀粉颗粒表面的塌陷程度减轻,豁口数量减少,整体受损程度较低。这可能一方面是因为 WAFP 抑制了冰晶的重结晶,减少了冻融循环时冰晶对淀粉颗粒表面的破坏;另一方面,WAFP 可与淀粉颗粒表面的特定位点结合,形成的复合物对淀粉颗粒具有一定的包覆与保护作用。

2.2 WAFP 对冻融循环过程中淀粉粒径的影响

小麦淀粉的粒径分布是表征其颗粒形态特征的重要参数,也是影响淀粉理化特性和冷冻面团烘焙品质的关键因素^[21]。冻融小麦淀粉的粒径与比表面积图如图 2 所示,其中不同小写字母表示样品具有显著性差异($P < 0.05$)。由图 2 可知,随着冻融循环的进行,对照组和 WAFP 组淀粉颗粒的 D_{10} 和 D_{50} 均显著减小,而比表面积均显著升高。这可能是因为冻融循环过程中冰晶反复形成与融化产生的机械应力对淀粉颗粒具有挤压作用,导致部分颗粒破碎。然而,对照组在第 5 个冻融循环周期出现 D_{10} 和 D_{50} 增大、比表面积降低的现象。这可能是因为冰晶反复挤压淀粉,使得受损淀粉颗粒重新聚集在一起,从而导致淀粉颗粒粒径增大。与对照组相比,WAFP 组的 D_{10} 和 D_{50} 均明显增大,比表面积降低,表明 WAFP 有效减缓了淀粉颗粒在冻融循环过程中的破碎。这可能是因为 WAFP 抑制了冰晶的重结晶,减轻了冰晶生长对淀粉颗粒的破坏;此外,WAFP 在淀粉颗粒表面形成包覆层,减少了冰晶与淀粉颗粒表面的直接接触,降低了机械应力对淀粉颗粒的破坏程度,进而使淀粉在冻融循环过程中维持相对稳定的粒径和比表面积。

2.3 WAFP 对冻融循环过程中淀粉晶体结构的影响

冻融小麦淀粉的 X-射线衍射图如图 3 所示。由图 3 可知,所有淀粉样品均在 15° 、 17° 、 18° 和 23° 处出现强衍射峰,其峰位特征与典型 A 型淀粉的

X-射线衍射标准图谱高度一致^[22],表明冻融处理未改变淀粉的结晶类型,这与 H. Tao 等^[20]的研究结果较一致。

冻融小麦淀粉的相对结晶度见表 1。由表 1 可知,与未冻融小麦淀粉相比,对照组的相对结晶度从 10.2% 分别升高到了 14.5%、13.8%、13.9%、12.7% 和 14.4%。这表明在冻融循环过程中,淀粉颗粒的表面结构发生变化,形成更为丰富的空腔和通道网络,促进了淀粉颗粒对水分子的吸附和渗

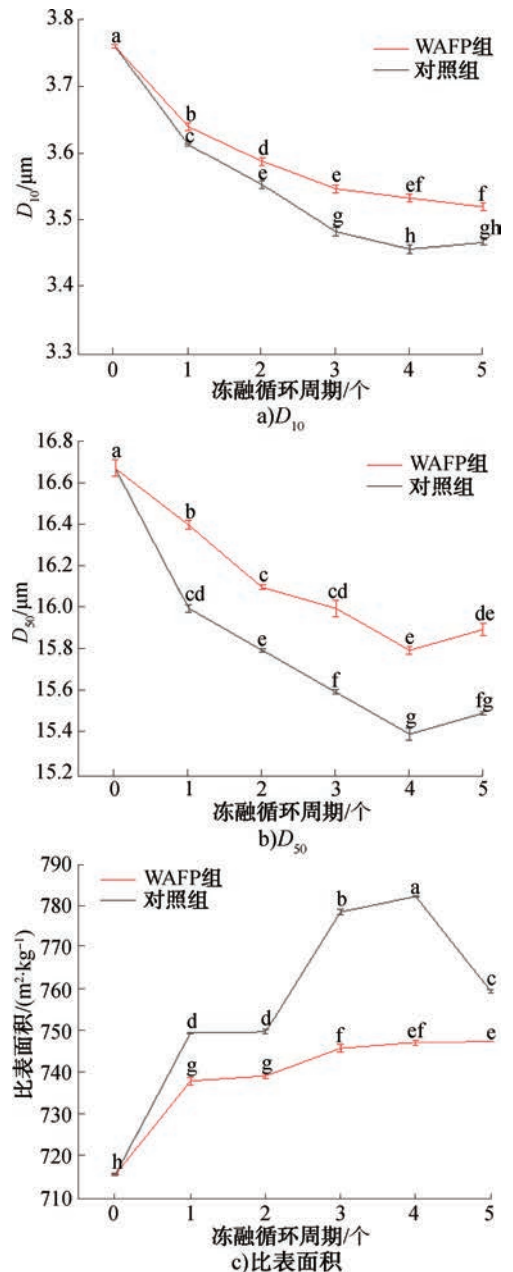


图 2 冻融小麦淀粉的粒径与比表面积
Fig. 2 Particle size and specific surface area of wheat starch after freeze-thaw cycles

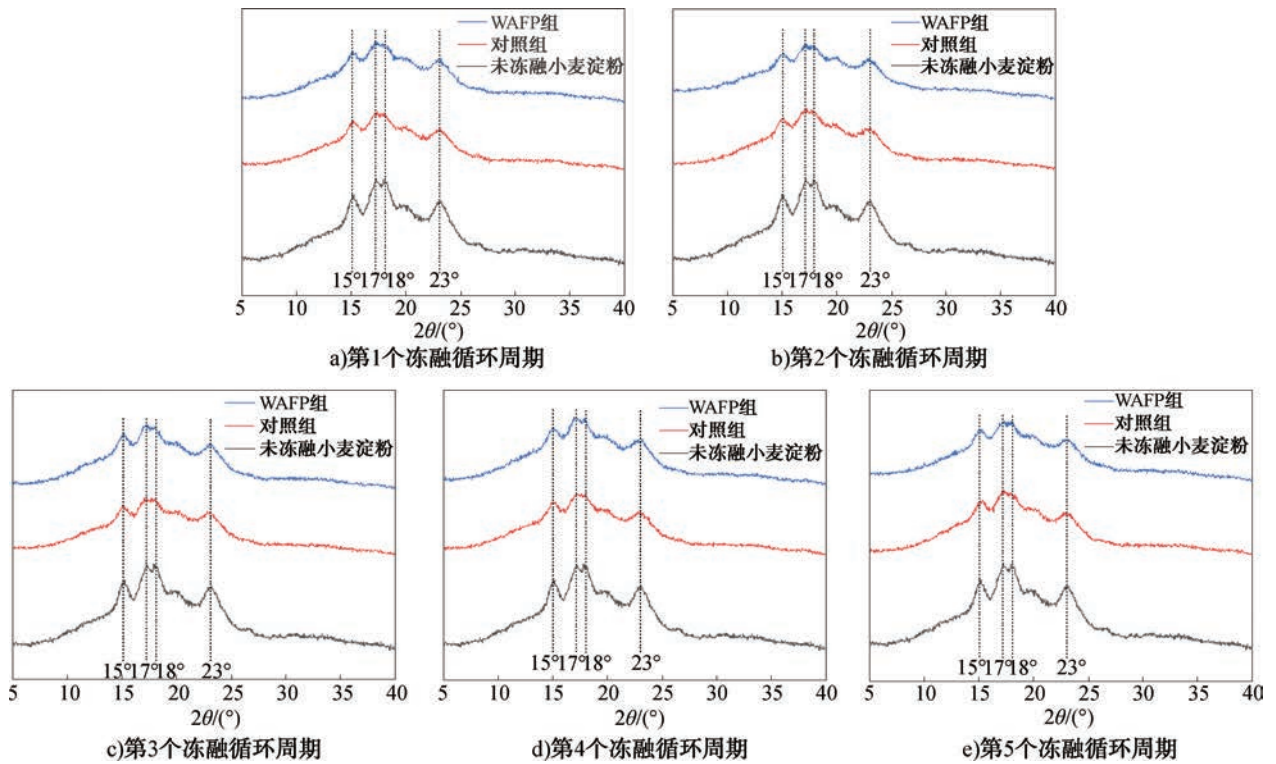


图3 冻融小麦淀粉的X-射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of wheat starch after freeze-thaw cycles

透,同时加速了无定形区域物质的溶出,这些变化提高了支链淀粉分子的流动性,为分子链的重排提供了热力学和动力学条件,从而促进了淀粉链的重新排列组合,使相对结晶度升高。随着冻融循环的进行,对照组的相对结晶度先降低后升高,这表明冰晶的生长会挤压、穿刺淀粉颗粒,这种机械应力直接作用于淀粉颗粒内部的结晶区域,导致部分微晶结构(微晶束)发生断裂、扭曲或崩解^[23]。在冰晶融化阶段,水分子通过冰晶破坏形成的空隙和裂缝渗透进入淀粉颗粒内部,与淀粉分子竞争形成氢键,削弱淀粉分子链之间原有的氢键连接,进一步破坏结晶区的稳定性,从而引起淀粉的相对结晶度降低。而后续相对结晶度的升高可能是因为冰晶重结晶导致淀粉颗粒出现脱水现象,体系的自由水含量降低,减轻了冰晶对淀粉有序结构的破坏作用。同时,重结晶形成的大尺寸冰晶在生长过程中对淀粉颗粒的无定形区域造成挤压,促使其分子链被压缩与致密化,进而改变无定形区的微观结构和分子间相互作用^[24],使淀粉链排列得更为紧凑,增加了淀粉的相对结晶度。与对照组相比,WAFP组

的相对结晶度明显降低。这可能是因为WAFP抑制了冰晶的生长^[25]和重结晶,降低了冰晶对淀粉无定形区域的压缩破坏,减少了内部可溶性物质的溶出,进而延缓了淀粉链的重排,表现为相对结晶度的降低。

2.4 WAFP对冻融循环过程中淀粉短程有序结构的影响

红外光谱峰比值 $R_{1047/1022}$ 是衡量淀粉颗粒内部短程有序程度的重要指标^[26],其值越高,表明淀粉结晶区的有序程度越高^[27],分子链排列越规整。冻融小麦淀粉的红外光谱峰比值见表2。由表2可知,与未冻融小麦淀粉相比,对照组的 $R_{1047/1022}$ 显著升高。在冻融循环过程中,体系内冰晶的形成与融化产生的机械应力使淀粉颗粒中无定形区的非晶态物质发生解聚与再分布,降低了无定形区物质的相对含量。同时,水分子的相态转变促使淀粉分子链间的氢键作用及范德华力重新调整,驱动淀粉分子链发生有序重排,提高了淀粉颗粒的短程有序程度。随着冻融循环的进行,对照组的 $R_{1047/1022}$ 逐渐降低,这可能是因为冻融循环导致淀粉颗粒内部

的无定形区比例增加。一方面,结晶结构的破坏会使部分结晶区域转变为无定形区;另一方面,淀粉分子链断裂产生的碎片也可能会进入无定形区^[5]。无定形区物质含量的增加意味着淀粉整体的有序度降低。与对照组相比,WAFP组的 $R_{1047/1022}$ 明显升高。这可能是因为WAFP通过抑制冰晶生长^[25]和重结晶,形成破坏性较低的小冰晶,从而有效保护了淀粉颗粒的物理完整性及其内部分子链的有序排列,显著减轻了冻融循环导致的有序结构破坏,这与王宏伟等^[5]的研究结果较一致。

红外光谱峰比值 $R_{995/1022}$ 能够表征淀粉分子的双螺旋结构的含量与有序程度^[28]。与未冻融小麦淀粉相比,经过2个冻融循环周期处理后,对照组的 $R_{995/1022}$ 显著下降,可归因于冰晶破坏了淀粉分子链间的氢键网络,导致淀粉分子排列转向无序状态,双螺旋结构解离。经多个冻融循环周期后,对照

表1 冻融小麦淀粉的相对结晶度

Table 1 Relative crystallinity of wheat starch after freeze-thaw cycles %

冻融循环周期/个	对照组	WAFP组
0	10.2±0.20 ^f	—
1	14.5±0.10 ^a	13.1±0.10 ^c
2	13.8±0.10 ^b	13.3±0.17 ^c
3	13.9±0.30 ^b	12.8±0.27 ^{de}
4	12.7±0.26 ^c	13.1±0.50 ^c
5	14.4±0.26 ^a	10.3±0.10 ^f

注:—表示无数据;同一指标中不同小写字母表示样品具有显著性差异($P<0.05$),下同。

表2 冻融小麦淀粉的红外光谱峰比值

Table 2 FTIR peak ratios of wheat starch after freeze-thaw cycles

指标	冻融循环周期/个	对照组	WAFP组
$R_{1047/1022}$	0	0.963±0.012 ^e	—
	1	1.070±0.017 ^{ab}	1.087±0.006 ^a
	2	1.033±0.012 ^b	1.047±0.021 ^{ab}
	3	0.990±0.010 ^d	1.031±0.047 ^{bc}
	4	0.983±0.040 ^{de}	1.002±0.015 ^c
	5	0.948±0.026 ^c	0.983±0.023 ^{de}
$R_{995/1022}$	0	1.084±0.007 ^b	—
	1	1.018±0.016 ^d	1.041±0.006 ^c
	2	1.040±0.007 ^c	1.047±0.003 ^{bc}
	3	1.087±0.004 ^b	1.089±0.008 ^b
	4	1.086±0.007 ^b	1.097±0.011 ^{ab}
	5	1.097±0.005 ^{ab}	1.099±0.003 ^a

组的 $R_{995/1022}$ 显著增加。在冰晶生长过程中产生的挤压应力直接作用于淀粉颗粒,致使淀粉无定形区域发生物理压缩与变形。在此应力驱动下,淀粉分子链发生迁移,分子间的范德华力与氢键等非共价相互作用重新激活与调整,显著增强了淀粉链间的相互作用,进一步诱导淀粉双螺旋结构发生重排,形成有序结构,最终促使淀粉分子体系的有序程度显著提升。与对照组相比,WAFP组的 $R_{995/1022}$ 明显增加。这可能是因为WAFP的亲水基团能够结合游离水,减少水分的流失,使更多水分以结合水形式保留在淀粉基质中。水分子作为淀粉分子链运动的重要增塑剂^[29],能够降低淀粉分子链段的玻璃化转变温度,提高分子链的柔韧性与迁移活性。保留的结合水与分子链形成动态氢键网络,促进了双螺旋结构的形成与稳定。

2.5 WAFP对冻融循环过程中淀粉溶解度和膨胀度的影响

淀粉的溶解度与膨胀度可间接表征淀粉与水分子之间的相互作用强度及淀粉分子通过氢键网络维系水分子的能力,与淀粉的晶体结构、分子链构象、颗粒形态等内在结构特征密切相关^[30]。冻融小麦淀粉的溶解度和膨胀度见表3。由表3可知,与未冻融小麦淀粉相比,对照组的溶解度显著升高,这可能是因为冰晶形成与生长过程中产生的机械应力破坏了淀粉颗粒结构,导致其热稳定性降

表3 冻融小麦淀粉的溶解度和膨胀度

Table 3 Solubility and swelling power of wheat starch after freeze-thaw cycles

指标	冻融循环周期/个	对照组	WAFP组
溶解度/%	0	5.57±0.01 ^d	—
	1	5.78±0.22 ^c	5.77±0.21 ^{cd}
	2	5.94±0.03 ^{bc}	5.55±0.04 ^d
	3	6.31±0.37 ^a	5.97±0.08 ^{bc}
	4	5.85±0.11 ^c	5.88±0.09 ^c
	5	6.17±0.08 ^{ab}	5.91±0.02 ^{bc}
膨胀度/ (g·g ⁻¹)	0	7.25±0.11 ^e	—
	1	7.70±0.01 ^c	7.80±0.16 ^{ab}
	2	7.67±0.33 ^c	7.56±0.18 ^d
	3	7.76±0.08 ^b	7.92±0.11 ^a
	4	7.54±0.08 ^d	7.67±0.01 ^c
	5	7.85±0.09 ^b	7.62±0.16 ^{cd}

低。在高温条件下,淀粉分子链与颗粒结构之间的相互作用减弱,晶体结构被破坏,进而促使更多淀粉分子链从颗粒内部溶出并与水分子结合^[31],最终表现为溶解度显著升高。这与张雯婧^[32]的研究结果较一致。与对照组相比,WAFP组的溶解度略有降低,这可能是因为WAFP有效抑制了冻融循环过程中冰晶的重结晶过程。WAFP通过调控冰晶的生长和重结晶,减少了淀粉颗粒内部游离物质的溶出,从而降低了热处理时淀粉的可溶性物质含量。

与未冻融小麦淀粉相比,对照组的膨胀度显著升高。这是因为反复的冻融循环促使淀粉分子链发生重排,形成更多有利于水分子渗透的空隙和通道,增大了淀粉与水分的接触面积,使得淀粉颗粒能够吸收更多的水分,进而导致膨胀度显著上升。此外,直链淀粉、脂类、蛋白质等成分对淀粉颗粒的膨胀具有抑制作用,有助于维持淀粉颗粒的完整性^[33]。在冻融循环过程中,冰晶的挤压作用会导致这些抑制性成分从淀粉颗粒中浸出而减少,使支链淀粉的膨胀能力得以充分展现^[34],进一步促进了淀粉颗粒膨胀。与对照组相比,WAFP组的膨胀度变化不明显。这可能是因为淀粉颗粒的膨胀度主要受其内部淀粉分子链间的相互作用网络调控^[35],这种作用强度及模式与直/支链淀粉的比例组成,分子量分布,支链淀粉的分支拓扑结构(包括分支密度、链长参数),淀粉分子的构象状态等因素密切相关^[36],而WAFP主要起到抑制冰晶生长和重结晶的作用,对淀粉分子链之间的相互作用影响较小,因此WAFP并未引起淀粉膨胀度的显著变化。

2.6 WAFP对冻融循环过程中淀粉糊化特性的影响

淀粉糊化是指淀粉在加热及水分存在条件下,颗粒吸水膨胀、结晶结构破坏,最终形成均匀糊状体系的过程^[37]。冻融小麦淀粉的糊化特性见表4。由表4可知,与未冻融小麦淀粉相比,对照组的峰值黏度显著增加,这与王宏伟等^[38]的研究结果较类似。这可能一方面是因为在冻融循环过程中,冰晶的生长和重结晶对淀粉颗粒产生机械应力,导致颗粒表面出现裂缝、破损,内部无定形区的可溶性物质流失,使淀粉颗粒与水分子的接触面积增大,支

链淀粉比例增加,促进了淀粉的吸水膨胀,导致峰值黏度增加;另一方面,冷冻时,淀粉分子运动减缓,部分氢键断裂,而解冻时,分子运动恢复,氢键可能在不同位置重新形成,改变了淀粉分子的聚集状态,使其在糊化过程中更容易发生相互缠绕、交联,形成更复杂的网络结构,进而增加峰值黏度。与对照组相比,WAFP组的峰值黏度明显提高,这可能是因为WAFP能抑制冰晶重结晶,减轻冰晶对淀粉颗粒的破坏,保持淀粉结构的完整性,进而增强淀粉在糊化时的持水能力,使峰值黏度升高。

崩解值是指淀粉糊化过程中,峰值黏度与最低黏度之间的差值^[39],该值量化了淀粉糊在高温下因颗粒破裂导致的黏度下降幅度,直接反映了淀粉颗粒的耐剪切能力和热稳定性。崩解值越低,表明淀粉颗粒的抗剪切能力越强,耐热性越好^[40]。由表4可知,与未冻融小麦淀粉相比,对照组的崩解值显著提高,表明冻融循环处理降低了淀粉的热稳定性。经过多次冻融循环后,WAFP组的崩解值低于对照组,表明WAFP能够有效减缓淀粉在长期冻融循环过程中的结构损伤。

回生黏度是反映淀粉糊在冷却过程中,淀粉分

表4 冻融小麦淀粉的糊化特性

Table 4 Pasting properties of wheat starch after freeze-thaw cycles

指标	冻融循环周期/个	对照组	WAFP组
峰值黏度	0	2148±18 ^c	—
	1	2187±23 ^c	2253±42 ^a
	2	2153±37 ^{de}	2250±18 ^{ab}
	3	2219±1 ^b	2239±4 ^{ab}
	4	2235±43 ^{ab}	2226±4 ^{ab}
	5	2180±20 ^{cd}	2189±8 ^c
崩解值	0	435±4 ^e	—
	1	466±6 ^{de}	479±21 ^d
	2	486±17 ^{cd}	543±29 ^{ab}
	3	505±37 ^c	525±33 ^b
	4	538±11 ^{ab}	534±25 ^{ab}
	5	548±54 ^a	503±44 ^c
回生黏度	0	866±3 ^e	—
	1	872±5 ^e	897±3 ^c
	2	890±39 ^{cd}	935±33 ^{ab}
	3	916±30 ^{bc}	917±18 ^{bc}
	4	937±25 ^{ab}	943±16 ^a
	5	918±46 ^{bc}	888±28 ^{cd}

子重新聚集和排列,从无序态向有序态转变的过程^[41]。与未冻融小麦淀粉相比,对照组的回生黏度显著增加,这可能是因为冻融过程中淀粉颗粒结构被破坏,导致部分直链淀粉流失,同时促进支链淀粉发生重排并形成新的结晶结构,从而使淀粉的回生黏度增加。与对照组相比,WAFP组的回生黏度略有上升,这可能是因为WAFP通过自身的亲水基团(如羟基、氨基)与水分子结合,减少了游离水转化为冰晶的比例,使淀粉分子周围的水分环境更稳定,导致回生时直链淀粉分子更易通过氢键相互作用形成有序结构,构建更为致密的结晶网络,从而提升回生黏度。

2.7 WAFP对冻融循环过程中淀粉热力学特性的影响

淀粉的热力学特性直接反映其在加热或冷却过程中分子间作用力、结晶结构及相转变的动态变化^[42]。冻融小麦淀粉的热力学特性见表5。由表5

表5 冻融小麦淀粉的热力学特性

Table 5 Thermodynamic properties of wheat starch after freeze-thaw cycles

指标	冻融循环周期/个	对照组	WAFP组
$T_0/^\circ\text{C}$	0	54.58±0.04 ^c	—
	1	54.85±0.24 ^b	54.62±0.11 ^c
	2	54.63±0.11 ^{bc}	54.43±0.18 ^c
	3	54.85±0.22 ^b	54.97±0.38 ^a
	4	54.82±0.28 ^b	54.65±0.01 ^{bc}
	5	54.60±0.07 ^c	54.78±0.33 ^{bc}
$T_p/^\circ\text{C}$	0	61.78±0.13 ^a	—
	1	60.94±0.03 ^b	60.87±0.09 ^c
	2	60.92±0.03 ^b	60.55±0.01 ^d
	3	61.08±0.25 ^b	61.03±0.30 ^b
	4	60.96±0.50 ^b	60.99±0.25 ^b
	5	60.87±0.15 ^c	61.07±0.08 ^b
$T_c/^\circ\text{C}$	0	67.90±0.33 ^a	—
	1	67.26±0.63 ^d	67.30±0.35 ^c
	2	67.31±0.52 ^c	67.33±0.16 ^c
	3	67.19±0.25 ^c	67.36±0.33 ^{bc}
	4	67.66±0.28 ^b	67.74±0.04 ^a
	5	67.62±0.24 ^b	67.48±0.03 ^{bc}
$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	0	10.51±0.22 ^e	—
	1	10.56±0.01 ^{de}	11.63±0.28 ^{cd}
	2	11.75±0.46 ^{bc}	11.06±0.16 ^{de}
	3	11.54±0.12 ^{cd}	11.74±0.35 ^b
	4	11.77±0.29 ^b	12.35±0.01 ^a
	5	11.74±0.30 ^b	12.33±0.19 ^a

可知,与未冻融小麦淀粉相比,对照组的起始温度(T_0)显著增加,而峰值温度(T_p)和终止温度(T_c)显著降低。这可能是因为冻融循环促进了支链淀粉的重新排列,形成了更有序、更稳定的双螺旋结构^[43],从而增强了淀粉的结晶性,这些高稳定性的结晶区需要更高的温度才能开始溶解糊化,因此导致 T_0 升高。反复冻融时,水分会逐渐渗透进入淀粉颗粒内部稳定结晶的间隙,通过氢键削弱分子间内聚力,破坏高稳定性结晶的结构完整性,从而导致 T_p 和 T_c 降低。与对照组相比,WAFP组的 T_0 和 T_p 明显降低, T_c 明显增加。这可能是因为WAFP通过形成细小、均匀的冰晶,减轻冻融循环对淀粉颗粒的损伤,减少淀粉内部脂类、蛋白质、直链淀粉等成分浸出,抑制支链淀粉重新排列,从而减弱淀粉双螺旋结构的有序化。

淀粉颗粒为半结晶结构,由结晶区和无定形区构成,糊化焓(ΔH)主要来源于结晶区的熔融与破坏。与未冻融小麦淀粉相比,对照组的 ΔH 显著增加,这可能是在冻融循环过程中淀粉分子链发生有序重排,促进了结晶区域的形成,提高了淀粉的结晶度,使得淀粉糊化时需要吸收更多热量以破坏分子间作用力,因此导致 ΔH 增加。与对照组相比,WAFP组的 ΔH 明显增加,这可能一方面是因为WAFP保护了淀粉颗粒免受冻融循环导致的结构无序化,保留了更多完整的初始结晶结构;另一方面,WAFP可能诱导淀粉分子在回生过程中形成排列更有序、结构更稳定的高质量新结晶,从而提高了淀粉的 ΔH 。

3 结论

本研究通过向小麦淀粉中添加WAFP,并对其进行冻融循环处理,研究了WAFP对冻融循环过程中小麦淀粉结构和理化性质的影响,得到如下结论:冻融循环处理破坏了淀粉颗粒的表面完整性及内部有序结构。添加WAFP能够有效缓解冻融循环过程中淀粉的品质劣变,一方面,WAFP通过抑制冰晶生长与重结晶,减轻了冻融循环对淀粉的机械损伤,降低了淀粉颗粒表面的塌陷与破损程度,维持了粒径的稳定性;另一方面,WAFP保护了淀粉的结晶结构和短程有序结构,提高了淀粉的糊化黏度、热转变温度和糊化焓。本研究有助于减缓淀粉基食品因冻融导致的

品质劣变,为提升淀粉基冷冻食品的品质稳定性提供了新的技术思路。

参考文献:

- [1] ZHANG H H, FAN H R, XU X M, et al. Deterioration mechanisms and quality improvement methods in frozen dough: An updated review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 143: 104251.
- [2] 马珂莹,黄峻榕,伏佳静,等.谷朊粉和小麦淀粉添加量对重组面团冻藏品质的影响[J].食品工业科技,2022,43(24):38-44.
MA K Y, HUANG J R, FU J J, et al. Effect of gluten and wheat starch on the frozen storage quality of reconstituted dough [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(24): 38-44.
- [3] SHAN S Y, CAMPANELLA O H. The effects of freeze-thaw cycles on the rheological properties of yeasted and non-yeasted frozen bread doughs [J]. Journal of Cereal Science, 2023, 112: 103691.
- [4] 陈宁,陈寒青.罗勒籽胶对冷冻面团中淀粉特性的影响[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2025,48(7):957-962.
CHEN N, CHEN H Q. Effect of basil seed gum on the properties of starch in frozen dough [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2025, 48(7): 957-962.
- [5] 王宏伟,李向杰,乔靖玥,等.亚麻籽胶对冷冻面团内淀粉微观结构和理化性能的影响[J].食品科学,2025,46(2):65-71.
WANG H W, LI X J, QIAO J Y, et al. Effect of flaxseed gum on the microstructure and physicochemical properties of starch in frozen dough [J]. Food Science, 2025, 46(2): 65-71.
- [6] ZHANG Y H, LI Z D, LU L, et al. Analysis of the sequence characteristics of antifreeze protein [J]. Life, 2021, 11(6): 520.
- [7] XIANG H, YANG X H, KE L, et al. The properties, biotechnologies, and applications of antifreeze proteins [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 661-675.
- [8] OBADI M, XU B. Characteristics and applications of plant-derived antifreeze proteins in frozen dough: A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 255: 128202.
- [9] 耿浩源.苜蓿冰结构蛋白对冷冻麦谷蛋白及速冻饺子皮的影响[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2018.
GENG H Y. Effect of Alfalfa ice structure proteins on frozen glutenin and frozen dumpling skins [D]. Harbin:

Harbin University of Commerce, 2018.

- [10] LIU X R, CHEN L C, CHEN L, et al. The effect of terminal freezing and thawing on the quality of frozen dough: From the view of water, starch, and protein properties [J]. Foods, 2023, 12(21): 3888.
- [11] 黄芮,李力,马森,等.麦麸膳食纤维混菌固态发酵的条件优化及特性分析[J].河南工业大学学报(自然科学版),2024,45(1):81-89.
HUANG R, LI L, MA S, et al. Fermentation optimization and characterization of wheat bran dietary fiber mixed with microbes in solid state [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2024, 45(1): 81-89.
- [12] 赵贵婷.自然发酵对小麦淀粉凉皮品质影响机制及调控[D].郑州:河南工业大学,2024.
ZHAO G T. The mechanism and regulation of natural fermentation on the quality of wheat starch liangpi [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2024.
- [13] 殷泽.粥米淀粉结构与理化性质对米粥食用品质影响的研究与应用[D].大庆:黑龙江八一农垦大学,2025.
YIN Z. Study and application of the influence of the structure and physicochemical properties of rice starch on the edible quality of rice porridge [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2025.
- [14] 张素敏,崔艳,陈振家,等.压热改性对黄米淀粉多尺度结构及理化性质的影响[J].食品工业科技,2024,45(18):80-87.
ZHANG S M, CUI Y, CHEN Z J, et al. Effects of autoclaving treatment modifications on multi-scale structure and physicochemical properties of yellow rice starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(18): 80-87.
- [15] 许可.面团冻藏过程中淀粉组分特性变化机制及其对馒头品质的影响[D].郑州:郑州轻工业大学,2021.
XU K. Understanding the change mechanism of starch characteristics isolated from frozen stored dough and their effect on steamed bread quality [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2021.
- [16] 马豪,刘玫,郑学玲,等.冷冻温度及龙柏叶抗冻蛋白对小麦淀粉结构和理化特性的影响[J].河南工业大学学报(自然科学版),2022,43(3):35-42.
MA H, LIU M, ZHENG X L, et al. Effects of freezing temperature and antifreeze protein from *Sabina chinensis* (Linn.) Ant. cv. Kaizuca leaves on structure and physicochemical properties of frozen wheat starch [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2022, 43(3): 35-42.
- [17] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.小麦、黑麦及其粉类和淀粉糊化特性测定 快速粘度仪法:GB/T 24853—2010[S].北京:中国标准出版社,2011.
General Administration of Quality Supervision, Inspection

- and Quarantine of the People's Republic of China. General pasting method for wheat or rye flour or starch—Using the rapid visco analyzer:GB/T 24853—2010[S]. Beijing:Standards Press of China,2011.
- [18] 柴欣言,严凯,金伟平,等.碳酸钠和沙蒿胶对小麦淀粉理化性质的影响[J].粮食与油脂,2024,37(11):20-26.
CHAI X Y, YAN K, JIN W P, et al. Effects of sodium carbonate and *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum on the physicochemical properties of wheat starch [J]. Cereals & Oils, 2024, 37(11):20-26.
- [19] HONG J, LI L M, LI C P, et al. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical, thermal, morphological, and structural properties of mechanically activated large A- and small B-wheat starch granules [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(10):2795-2804.
- [20] TAO H, WANG P, ALI B, et al. Structural and functional properties of wheat starch affected by multiple freezing/thawing cycles [J]. Starch-Stärke, 2015, 67(7/8):683-691.
- [21] TAO H, WANG P, WU F F, et al. Particle size distribution of wheat starch granules in relation to baking properties of frozen dough [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137:147-153.
- [22] 林子璇,董会龙,牛猛,等.湿碱面加工过程中蛋白质和淀粉的特性变化及淋油静置工艺优化[J].轻工学报,2023,38(1):34-44.
LIN Z X, DONG H L, NIU M, et al. Changes in the protein and starch characteristics of wet alkaline noodles during processing and optimization on stranding after oil sprinkle [J]. Journal of Light Industry, 2023, 38(1):34-44.
- [23] XU K, CHI C D, SHE Z Y, et al. Understanding how starch constituent in frozen dough following freezing-thawing treatment affected quality of steamed bread[J]. Food Chemistry, 2022, 366:130614.
- [24] LIU M, LI J, MA H, et al. Structural and physicochemical characteristics of wheat starch as influenced by freeze-thawed cycles and antifreeze protein from *Sabina chinensis* (Linn.) Ant. cv. Kaizuca leaves [J]. Food Chemistry (X), 2023, 20:100927.
- [25] 王多佳,曾俨,牟永潮,等.高寒地区冬小麦东农冬麦1号抗冻蛋白的研究[J].麦类作物学报,2009,29(5):823-826.
WANG D J, ZENG Y, MU Y C, et al. Research on antifreeze proteins of Dongnongdongmai 1 in high-cold area [J]. Journal of Triticeae Crops, 2009, 29(5):823-826.
- [26] LIU Y S, TAN L B, LI M Y, et al. *In vitro* digestibility, pasting and thermal properties, and structure of cross-linked *Arenga pinnata* (wumb.) merr. starch [J]. Starch-Stärke, 2023, 75(1/2):2200112.
- [27] 王艳,张煜松,刘兴丽,等.湿热处理对绿豆淀粉结构及理化特性的影响[J].轻工学报,2022,37(3):36-42.
WANG Y, ZHANG Y S, LIU X L, et al. Effect of heat moisture treatment on the structural and physicochemical properties of mung bean starch [J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(3):36-42.
- [28] SU H, TU J J, ZHENG M J, et al. Effects of oligosaccharides on particle structure, pasting and thermal properties of wheat starch granules under different freezing temperatures [J]. Food Chemistry, 2020, 315:126209.
- [29] 朱乐雯.苹果冷冻-热风联合干燥体收缩机制研究[D].洛阳:河南科技大学,2024.
ZHU L W. Study on volume shrinkage mechanism of freeze-hot air combined drying of apples [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2024.
- [30] 卢紫君,蔡芳,王少华,等.野葛与粉葛淀粉的结构及物化特性比较[J].现代食品科技,2021,37(8):109-118.
LU Z J, CAI F, WANG S H, et al. Comparison of structures and physicochemical properties of pueraria *Lobata* (Willd.) Ohwi and pueraria *Lobata* var. thomsonii starches [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8):109-118.
- [31] LIU Y F, CHEN J, LUO S J, et al. Physicochemical and structural properties of pregelatinized starch prepared by improved extrusion cooking technology [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175:265-272.
- [32] 张雯婧.朝鲜淫羊藿的活性成分及三种淀粉冻融性质的研究[D].天津大学,2012.
ZHANG W J. Studies on the active constituents of *Epimedium koreanum* Nakai and freeze-thaw characteristics and microstructure of three types of starches [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [33] VAMADEVAN V, BERTOFT E. Structure-function relationships of starch components [J]. Starch-Stärke, 2015, 67(1/2):55-68.
- [34] 宋永,贾璐泽,张一婷,等.金冠豆角籽粒淀粉组成及性质研究[J].食品工业科技,2024,45(7):59-67.
SONG Y, JIA L Z, ZHANG Y T, et al. Composition and properties of starch from golden crown bean [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(7):59-67.
- [35] 马豪.龙柏叶抗冻蛋白对冻藏小麦淀粉理化特性的影响[D].郑州:河南工业大学,2022.
MA H. Effect of antifreeze protein from *Sabina chinensis* (Linn.) Ant. cv. Kaizuca leaves on the physicochemical properties of frozen wheat starch [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.
- [36] FU Z Q, WANG L J, LI D, et al. Effects of partial gelatinization on structure and thermal properties of corn starch after spray drying [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4):1319-1325.
- [37] OYEYINKA S A, SINGH S, AMONSOU E O. A review on structural, digestibility and physicochemical properties of

- legume starch-lipid complexes[J]. *Food Chemistry*, 2021, 349:129165.
- [38] 王宏伟,王菲,贾梦圆,等. 酶制剂作用下淀粉超分子结构演变及其对冷冻面团馒头品质的影响[J]. *食品科学*, 2025, 46(19):89-97.
- WANG H W, WANG F, JIA M Y, et al. Effects of enzyme addition on the evolution of starch supramolecular structure and the quality of steamed bread made with starch from frozen dough [J]. *Food Science*, 2025, 46(19):89-97.
- [39] 李安平,蒋雅茜,周玉杰,等. 米糠膳食纤维对大米淀粉糊化特性的影响[J]. *江西农业大学学报*, 2015, 37(4):725-732.
- LI A P, JIANG Y X, ZHOU Y J, et al. Effects of rice bran dietary fiber particle size and addition dosage on the pasting properties of rice starch [J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2015, 37(4):725-732.
- [40] 郭可. 甘薯块根C-型淀粉结构特性及其对土壤温度变化的响应研究[D]. 扬州:扬州大学, 2023.
- GUO K. Structural characterization of C-type starch in sweet potato root tuber and its response to soil temperature change [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023.
- [41] 刘微,杜秉健,孙京超,等. 海藻糖对大米淀粉回生特性的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2023, 41(5):136-143.
- LIU W, DU B J, SUN J C, et al. Effect of trehalose on retrogradation properties of rice starch [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2023, 41(5):136-143.
- [42] 王丽,李淑荣,王辉,等. 淀粉热特性及其在食品加工利用中的研究进展[J]. *食品工业*, 2024, 45(8):222-225.
- WANG L, LI S R, WANG H, et al. Research progress on thermal properties of starch and its application in food processing and utilization [J]. *The Food Industry*, 2024, 45(8):222-225.
- [43] 张家萍,李文钊,余平莲,等. 硬脂酰乳酸钠对冷冻麻薯生胚品质改良效果及其机理研究[J]. *中国粮油学报*, 2025, 40(4):65-74.
- ZHANG J P, LI W Z, YU P L, et al. Improvement effect and mechanism of sodium stearyl lactate on the quality of frozen mochi dough [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2025, 40(4):65-74.

Effect of wheat antifreeze protein on the structure and physicochemical properties of wheat starch during freeze-thaw cycles

ZHANG Xuan, HAN Xiaoxian, LI Li, MA Sen

College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China

Abstract: [**Objective**] This study aims to explore the effects of wheat antifreeze protein (WAFP) on the structure and physicochemical properties of wheat starch during freeze-thaw cycles. [**Methods**] Wheat starch was supplemented with WAFP at a mass fraction of 0.5%. The microstructure, particle size, crystal structure, short-range order, solubility, swelling power, pasting properties, and thermodynamic properties of starch were determined after different cycles of freeze-thaw treatment to investigate its impact on the structural and physicochemical characteristics of starch throughout the freeze-thaw process. [**Results**] Compared with the control group, the addition of WAFP significantly mitigated the collapse and damage on the surface of starch granules, maintained the stability of particle size during freeze-thaw cycles, and thereby enhanced the freeze-thaw stability of wheat starch. The incorporation of WAFP resulted in a notable reduction in starch crystallinity while an improvement in short-range order, exerting a certain protective effect on the starch structure. Additionally, WAFP addition led to decreased solubility, onset temperature, and peak temperature of starch, as well as elevated peak viscosity, breakdown value, termination temperature, and gelatinization enthalpy. [**Conclusion**] WAFP serves as an effective cryoprotectant. By inhibiting the growth and recrystallization of ice crystals, WAFP can effectively alleviate the mechanical damage imposed on wheat starch granules by freeze-thaw cycles, preserve the structural integrity of starch, and ameliorate its physicochemical properties.

Key words: wheat antifreeze protein; freeze-thaw cycle; wheat starch; structure; physicochemical property

[责任编辑:杨晓娟 申慧珊]