

综合利用

大米淀粉-脂肪酸复合物制备工艺的影响因素研究

曹世阳, 李宏升

(广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

摘要:以大米淀粉和硬脂酸、油酸、亚油酸为原料,通过红外光谱及分光光度分析技术探究大米淀粉-脂肪酸复合物的生成,以及大米原料、脂肪酸不饱和度及复合物制备工艺对复合指数的影响规律,并采用单因素试验和正交试验确定最优复合方案。结果表明:试验所制备的大米淀粉-脂肪酸是复合物而非混合物;在试验水平范围内随着直链淀粉含量的升高、脂肪酸不饱和度的减少,复合指数呈增大趋势;随着硬脂酸添加量的增加、反应温度的升高、反应时间的延长,复合指数总体呈现先增大后趋于稳定趋势;在硬脂酸添加量4%、反应温度80℃、反应时间50 min条件下,大米淀粉-硬脂酸复合物的复合指数最高,为21.06%。

关键词:大米淀粉-脂肪酸复合物;红外光谱;影响因素;制备工艺

中图分类号:TS236.9;O636.12 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)01-0116-05

Factors affecting the preparation of rice starch - fatty acid complex

CAO Shiyang, LI Hongsheng

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Rice starch, stearic acid, oleic acid and linoleic acid were used as raw materials, the rice starch - fatty acid complex formation and effects of rice raw material, fatty acid unsaturation degree and complex preparation process on the composite index were investigated by infrared spectroscopy and spectrophotometry, and single factor experiment and orthogonal experiment were used to determine the optimal composite scheme. The results indicated that the rice starch - fatty acid complex was prepared rather than a blend. The composite index increased with the increase of amylose content in the range of test level and the decrease of fatty acid unsaturation degree. With the increase of stearic acid dosage, reaction temperature and reaction time, the composite index first increased then stabilized. Under the conditions of stearic acid dosage 4%, reaction temperature 80℃ and reaction time 50 min, the composite index of rice starch - stearic acid complex was the highest, reaching 21.06%.

Key words: rice starch - fatty acid complex; FT - IR; effect factor; preparation process

淀粉是由支链淀粉和直链淀粉组成的半晶体高分子聚合物,是大多数谷物的主要成分^[1],脂肪酸作为重要的食品成分对其相关品质具有重要影响。以 $\alpha-1,4$ 糖苷键连接而成的直链淀粉呈紧密线性双螺旋结构的无定形态随机地分布于支链淀粉链集群中。直链淀粉葡萄糖单元的羟基位于双螺旋结构的外表面使其具有亲水性,而内部非极性区的疏水性空腔,在一定程度上与环状糊精的结构较为相似,

通过疏水相互作用使其能够与一些配合物发生络合^[2-4]。直链淀粉在高剪切力或热力作用下双螺旋结构解开,构象发生改变后形成具有疏水螺旋腔的单螺旋结构^[5],脂类尾部基团靠疏水作用进入淀粉螺旋结构内部,直链淀粉利用分子内氢键作用与之络合,形成稳定的V-型淀粉-脂肪酸复合物。淀粉-脂肪酸复合物可显著改善淀粉基物料的质地和结构稳定性,同时还可作为某些高级脂肪酸(DHA、CLA等)的氧化保护载体^[6],此外淀粉-脂类复合物具有食品稳定剂、脂肪替代物等多种潜在的应用^[5]。研究表明淀粉-脂类复合物显著影响淀粉的糊化、老化及理化特性^[7-9],通过添加脂肪酸可明

收稿日期:2017-05-15;修回日期:2017-09-25

作者简介:曹世阳(1989),男,在读硕士,研究方向为农产品加工(E-mail)1587919390@qq.com。

显改善淀粉的抗消化性等^[10]。

目前对于淀粉性质的研究多集中于物理或化学改性,而关于脂类复合物的研究较少,且缺乏较系统的工艺探究。本试验以大米淀粉和脂肪酸为原料,运用红外光谱及分光光度分析技术探究并确定最优大米淀粉原料、脂肪酸类型,同时采用单因素试验及正交试验确定大米淀粉-硬脂酸最佳复合工艺,以期为淀粉深加工和淀粉-硬脂酸复合物的制备提供理论依据及技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

越南504碎米、泰国茉莉香米、九逢大米、珍桂大米,广西南宁市售。硬脂酸、油酸、亚油酸;无水乙醇、氢氧化钠、冰乙酸、碘、碘化钾,均为分析纯。

722型分光光度计;SKD-600自动凯氏定氮仪;PW16顶置式电子搅拌机;TD6台式低速自动平衡离心机;SD-Basic喷雾干燥仪,嘉盛(香港)科技有限公司;Nicolet 6700傅里叶红外变换光谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司。

1.2 试验方法

1.2.1 大米淀粉的制备

大米淀粉制备工艺参照王喜萍^[11]和李玥^[12]的方法并作适当修改。大米经万能粉碎机粉碎后取120目筛下物,料液比1:5,在0.3%氢氧化钠溶液中浸泡6 h,5 000 r/min转速下离心15 min后弃去上清液及表面物质,水洗后调pH至中性,重复以上操作直至上清液pH为中性,沉淀物经喷雾干燥后即成大米淀粉。

1.2.2 大米淀粉复合物的制备

称取大米淀粉(10.0±0.1)g加入100 mL蒸馏水,将硬脂酸、油酸、亚油酸按3% (以淀粉质量为基础)比例溶解于20 mL无水乙醇中,之后倒入淀粉乳中搅拌混匀,高剪切分散乳化机均质2 min后,85℃条件下恒温搅拌30 min,冷却至室温。5 000 r/min

离心15 min,去除上清液,沉淀物用无水乙醇-水溶液(1:1)洗涤,离心,重复以上操作3次。样品静置冷却后喷雾干燥即得大米淀粉-脂肪酸复合物。

1.2.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

取大米淀粉-脂肪酸复合物粉末及对照样与干燥溴化钾按质量比1:100混匀研磨均匀后过筛,然后将混合物置于双层空心纸片中心处,以10~20 MPa的压强挤压3~8 s,压片成型后进行红外扫描,波长范围4 000~400 cm⁻¹。

1.2.4 复合指数的测定

准确称取0.100 0 g样品于100 mL容量瓶中,加1 mL无水乙醇,充分湿润样品,再加入9 mL 1 mol/L氢氧化钠溶液,沸水浴中分散10 min后定容。吸取分散液5.00 mL于100 mL容量瓶,加入50 mL蒸馏水、1 mol/L乙酸溶液1 mL及1 mL碘试剂用蒸馏水定容。显色10 min后,在620 nm处读取吸光度。大米淀粉-脂肪酸复合物复合指数=(大米淀粉的吸光度-大米淀粉-脂肪酸复合物的吸光度)/大米淀粉的吸光度×100%。

1.2.5 大米淀粉主要成分含量的测定

水分含量:GB/T 5009.3—2010直接干燥法;蛋白质含量:GB/T 5009.5—2010凯氏定氮法;总淀粉含量:GB/T 5009—2008酶水解法;直链淀粉含量:GB/T 15683—2008;粗脂肪含量:GB/T 14772—2008;灰分:GB/T 22427.1—2008。

1.2.6 统计与分析

采用Excel 2007、SPSS 17.0及Origin 86软件对试验结果进行分析及处理数据。

2 结果与分析

2.1 FT-IR分析

傅里叶红外光谱可以表征淀粉分子特征的变化,通过红外光谱还可分析大米淀粉-脂肪酸复合物是否有新基团生成。图1是大米淀粉、脂肪酸和淀粉-脂肪酸复合物的红外光谱图。

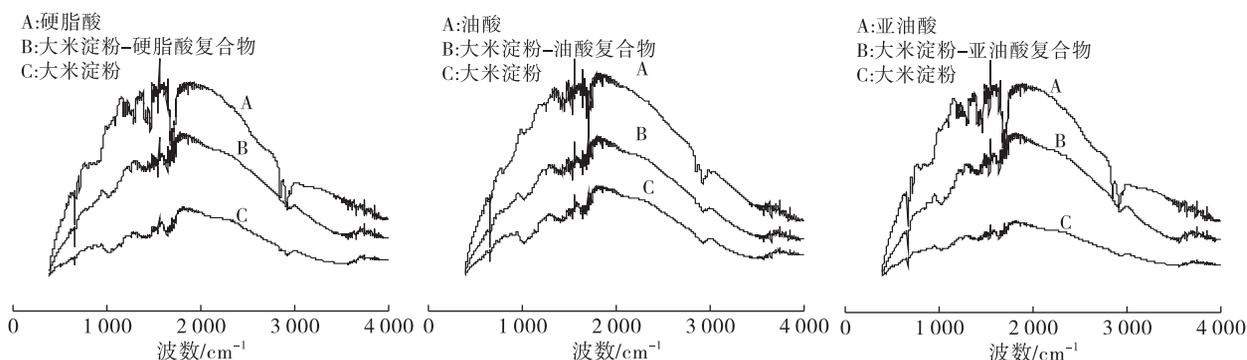


图1 大米淀粉、脂肪酸及大米淀粉-脂肪酸复合物的红外光谱图

由图 1 可知, $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近为淀粉的—CH 伸缩振动峰, $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 附近是—OH 特征吸收峰, 是淀粉类物质共有峰^[13], 脂肪酸的特征吸收峰为 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C=O 伸缩振动以及 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 附近的饱和—CH 伸缩振动^[11]。复合物在 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近存在两个峰, 处于—CH 伸缩振动峰范围内, 与脂肪酸和淀粉相比较, 大米淀粉与脂肪酸结合后没有生成新的特征峰, 无新基团生成。不同复合物的红外光谱显示脂肪酸在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C=O 伸缩振动峰和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 附近的羧酸的—OH 伸缩振动峰在复合物的光谱图中明显减弱, 这

是因为淀粉的疏水基团在淀粉链螺旋结构的内部形成螺旋疏水腔, 脂肪酸中烃基的疏水基团依靠疏水作用进入螺旋疏水腔内形成淀粉-脂肪酸复合物, 在一定程度上屏蔽了脂肪酸的特征吸收峰^[8, 12]。分析可知, 因复合物无特征吸收峰出现, 没有产生新的基团, 所以大米淀粉和脂肪酸形成了复合物而非淀粉和脂肪酸的混合物。

2.2 大米原料及脂肪酸饱和度对复合指数的影响

制备的大米淀粉的主要组成见表 1, 大米原料及脂肪酸种类对复合指数的影响见图 2。

表 1 大米淀粉的主要组成

大米品牌	水分	总淀粉	直链淀粉	蛋白质	粗脂肪	灰分
504 碎米	12.38 ± 0.16^a	77.68 ± 0.52^a	15.86 ± 0.32^a	0.65 ± 0.18^a	0.67 ± 0.04^a	0.45 ± 0.03^a
茉莉香米	12.46 ± 0.17^a	78.67 ± 0.33^{ab}	17.37 ± 0.21^b	0.82 ± 0.20^a	0.63 ± 0.03^a	0.41 ± 0.05^a
珍桂	12.29 ± 0.13^a	79.95 ± 0.45^b	20.03 ± 0.37^c	0.77 ± 0.15^a	0.54 ± 0.06^a	0.53 ± 0.05^a
九逢	12.10 ± 0.22^a	78.03 ± 0.56^a	23.71 ± 0.46^d	0.78 ± 0.14^a	0.71 ± 0.10^a	0.56 ± 0.04^a

注:表中数据均以干物质计,同一列不同小写字母为差异性显著($p < 0.05$)。

由表 1 可知, 4 种大米的直链淀粉含量两两之间均存在显著性差异, 总淀粉含量在 77% ~ 80% 之间, 水分、蛋白质、粗脂肪及灰分相互之间均无显著性差异, 所选大米淀粉的蛋白质含量较低, 为 0.65% ~ 0.82%, 说明优化后的碱法提取淀粉纯度较高, 处理后的样品已达到了淀粉-脂肪酸复合物研究的要求^[12]。

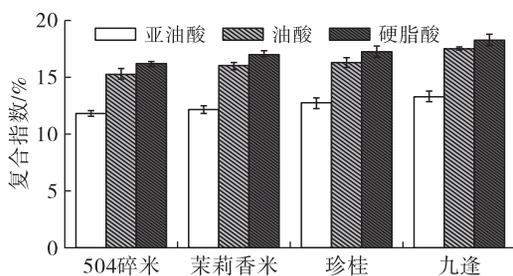


图 2 大米原料及脂肪酸种类对复合指数的影响

淀粉分子的双螺旋结构与脂肪酸分子通过疏水作用发生络合形成大米淀粉-脂肪酸复合物。由图 2 可知, 同种脂肪酸与不同品牌的大米淀粉形成复合物的复合指数不同, 且随着直链淀粉含量的增加呈增大趋势。通过 $\alpha-1,4$ 糖苷键连接而成的直链状分子由于分子内氢键作用易与脂肪酸络合进而形成单螺旋结构^[5]; 而具有高度“树杈分支”结构的支链淀粉则不利于脂肪酸进入淀粉内部与之络合。脂肪酸的饱和度对复合物的形成影响较大, 其中硬脂酸更易与淀粉络合形成复合物, 因脂肪酸分子占据了支链淀粉的螺旋结构, 进而降低了结合碘分子的能力^[14], 复合指数较大, 不

饱和脂肪酸(油酸和亚油酸)因 C=C 双键空间位阻较大抑制了其进入支链淀粉分子的分支结构中^[10], 不易发生复合, 随着不饱和双键的增多复合指数降低。综合分析可知, 饱和脂肪酸更易与淀粉分子形成复合物, 随着大米淀粉中直链淀粉含量的升高, 脂肪酸不饱和和 C=C 双键的减少, 复合指数增大。选取直链淀粉含量较高的九逢大米和硬脂酸进行后续试验。

2.3 大米淀粉-硬脂酸复合物的制备

2.3.1 单因素试验

2.3.1.1 硬脂酸添加量对复合指数的影响

固定反应温度 $80\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间 30 min, 研究硬脂酸添加量对复合指数的影响。结果见图 3。

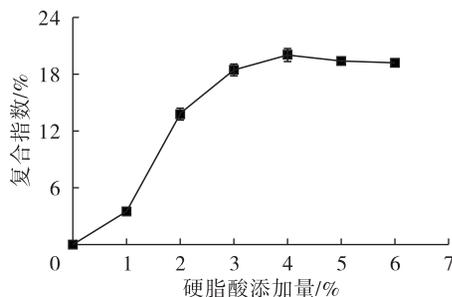


图 3 硬脂酸添加量对复合指数的影响

由图 3 可知, 在试验水平范围内随着硬脂酸添加量的增多, 复合指数呈现先增大后逐渐趋于稳定的趋势。硬脂酸添加量的增大, 提高了淀粉分子与硬脂酸分子结合的概率, 更多的硬脂酸分子与淀粉形成复合物, 减小了淀粉结合碘的概率, 从而使吸光

度显著降低,复合指数增加。当硬脂酸添加量为1%时,因大米淀粉的含量相对较高,使脂肪酸分子与淀粉分子充分的络合;随着硬脂酸添加量的继续增加,由于硬脂酸易与淀粉分子发生络合反应,大米淀粉-硬脂酸复合物大量形成,复合指数急剧增加。当硬脂酸添加量过多时,因无适宜的淀粉分子与之络合复合指数无明显变化。因此,当硬脂酸添加量为4%左右时,大米淀粉-硬脂酸复合物络合程度达最大值。

2.3.1.2 反应温度对复合指数的影响

固定硬脂酸添加量4%、反应时间30 min,研究反应温度对复合指数的影响。结果见图4。

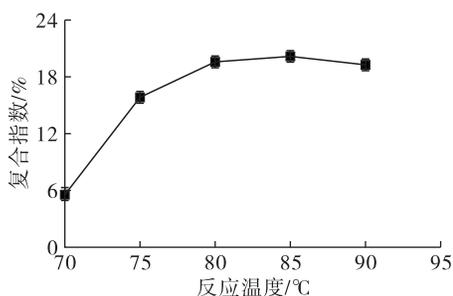


图4 反应温度对复合指数的影响

由图4可知,在试验水平范围内随着反应温度的升高,复合指数呈现先增大后稳定的趋势。70℃条件下,因温度太低不利于硬脂酸的融化、淀粉糊化程度较低,淀粉分子不能与硬脂酸充分接触,大米淀粉-硬脂酸复合程度不完全;随着反应温度的升高,大米淀粉的结晶区和无定形区易形成多孔结构,硬脂酸可与淀粉形成复合物^[15-16]。在70~80℃条件下,淀粉-脂肪酸因晶核的快速形成复合指数呈急剧增大趋势,直链淀粉的螺旋结构被快速固定,且呈随机分布,此反应温度下形成的复合物为I型;随着反应温

度的继续升高,晶核生长速度减慢,复合物逐渐由I型向结晶程度逐渐致密、排列更有规则、热稳定性较强的II型转变,复合指数无明显变化。分析可知,大米淀粉、硬脂酸在80℃条件下形成I型复合物,之后随着反应温度的继续升高,复合指数无明显变化。

2.3.1.3 反应时间对复合指数影响

固定硬脂酸添加量4%、反应温度80℃,研究反应时间对复合指数的影响。结果见图5。

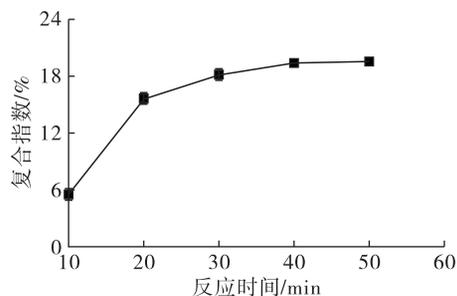


图5 反应时间对复合指数的影响

由图5可知,在试验水平范围内随着反应时间的延长,大米淀粉-硬脂酸复合程度呈增大趋势,但若反应时间过长复合指数的增长趋势降低。10 min时,因搅拌时间过短,硬脂酸难溶于水,与大米淀粉不能充分有效接触,复合指数较低;随着反应时间延长,大米淀粉分子与硬脂酸能够充分接触,形成较多的淀粉-硬脂酸复合物,复合指数增大。30 min后,复合指数无明显提高。

2.3.2 正交试验

在单因素试验基础上,以硬脂酸添加量、反应温度、反应时间为因素,复合指数为指标,进行三因素三水平的正交试验,优化大米淀粉-硬脂酸复合物制备工艺条件。正交试验设计及结果见表2。

表2 正交试验设计及结果

试验号	A 硬脂酸添加量	B 反应温度	C 反应时间	D 空列	复合指数/%
1	1(3%)	1(75℃)	1(30 min)	1	17.02
2	1	2(80℃)	2(40 min)	2	19.35
3	1	3(85℃)	3(50 min)	3	19.10
4	2(4%)	1	2	3	18.54
5	2	2	3	1	21.06
6	2	3	1	2	19.85
7	3(5%)	1	3	2	18.43
8	3	2	1	3	19.44
9	3	3	2	1	19.86
k_1	18.49	18.00	18.77	19.31	
k_2	19.82	19.95	19.25	19.21	
k_3	19.24	19.60	19.53	19.03	
R	1.33	1.95	0.76	0.28	

由表2可知,反应温度对大米淀粉-硬脂酸复

合指数影响较大,其次是硬脂酸添加量、反应时间;

最适宜复合工艺组合为 $A_2B_2C_3$, 即硬脂酸添加量 4%、反应温度 80 °C、反应时间 50 min。最佳复合工艺条件下大米淀粉-硬脂酸复合物的复合指数最高, 为 21.06%。

3 结论

红外光谱分析显示, 大米淀粉-脂肪酸形成的是复合物而非混合物; 试验范围内复合指数随大米直链淀粉含量的升高而升高, 随脂肪酸不饱和度的升高而降低。大米淀粉-硬脂酸复合指数随硬脂酸添加量的增加、反应温度的升高、反应时间的延长呈先增大后趋于稳定趋势, 影响因素主次顺序为反应温度 > 硬脂酸添加量 > 反应时间; 制备大米淀粉-硬脂酸复合物最佳工艺条件为硬脂酸添加量 4%、反应温度 80 °C、反应时间 50 min, 此条件下复合指数最高, 为 21.06%。

参考文献:

- [1] LAN W, BIJUN X, JOHN S, et al. Physicochemical properties and structure of starches from Chinese rice cultivars [J]. *Food Hydrocoll*, 2010, 24(2): 208-216.
- [2] POLACZEK E, STARZYK F, MALENNKI K, et al. Inclusion complexes of starches with hydrocarbons [J]. *Carbohydr Polym*, 2000, 43: 291-297.
- [3] 刘延奇, 秦令祥, 吴史博, 等. 淀粉-脂质复合物的相互作用及研究进展 [J]. *食品科技*, 2009, 34(7): 211-212.
- [4] 覃小丽, 王永华, 钟金锋. 不同反应温度下 T1 脂肪酶催化油酸与甘油酯化反应动力学研究 [J]. *中国油脂*, 2017, 42(2): 34-37.
- [5] 蔡丽明, 高群玉. 淀粉-脂类复合物的研究现状及展望 [J]. *粮油加工*, 2007(2): 85-87.
- [6] 缪铭, 江波, 张涛. 淀粉-脂质复合物的研究进展 [J]. 现
- (上接第 98 页)
- [6] 高红日, 郑联合, 陈艳, 等. 饲用椰子油粉末制备工艺研究 [J]. *饲料广角*, 2011(11): 29-32, 45.
- [7] 张宇翔, 李雪, 张云竹, 等. 椰子油基结构油脂微胶囊制备及其性质研究 [J]. *食品科技*, 2017, 42(4): 167-171.
- [8] 黄玉林, 王慧, 陈卫军, 等. 天然椰子油微胶囊的质量评价 [J]. *中国油料作物学报*, 2013(10): 475-478.
- [9] ZHANG K, ZHANG H M, HU X C, et al. Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation [J]. *Colloid Surface B: Biointerfaces*, 2012, 89: 61-66.
- [10] ZHOU D, PAN Y, YE J. Preparation of walnut oil microcapsules employing soybean protein isolat and maltodextrin with enhanced oxidation stability of walnut oil [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2017, 83: 292-297.
- 代化工, 2007(6): 83-87.
- [7] GELDERS G G, GOESAERT H, DELCOUR J A. Amylose-lipid complexes as controlled lipid release agents during starch gelatinization and pasting [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 1493-1499.
- [8] MANGALA S L, UDAYASANKAR K, THARANATHAN R N. Resistant starch from processed cereals: the influence of amylopectin and non-carbohydrate constituents in its formation [J]. *Food Chem*, 1999, 64: 391-396.
- [9] JOHN K, SONG M, WILLIAM R, et al. Some factors determining the thermal properties of amylose inclusion complexes with fatty acids [J]. *Carbohydr Res*, 1995, 268(2): 233-247.
- [10] TANG M C, COPELAND L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2007, 67: 80-85.
- [11] 王喜萍. 淀粉含量测定方法的研究初探 [J]. *粮油食品科技*, 2002, 9(2): 37-38.
- [12] 李玥. 大米淀粉的制备方法及物理化学特性研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2008: 22.
- [13] 邵俊. 聚乳酸/淀粉共混物的制备与表征 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 32-34.
- [14] MARY C T, LES C. Analysis of complexes between lipids and wheat starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2007, 60(1): 80-85.
- [15] YUTA N, YA-JANES W. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction [J]. *Carbohydr Polym*, 2004, 57(3): 327-335.
- [16] 赵赛茹, 张丽霞, 黄纪念, 等. 高温焙炒对芝麻及芝麻油主要成分的影响 [J]. *中国油脂*, 2016, 41(2): 34-38.
- [11] 黄英雄, 孙红明, 华聘聘. 微胶囊化粉末油脂制品表面油测定方法的研究 [J]. *中国油脂*, 2002, 27(4): 61-63.
- [12] GOYAL A, SHARMA V, SIHAG M K, et al. Development and physico-chemical characterization of microencapsulated flaxseed oil powder: a functional ingredient for omega-3 fortification [J]. *Powder Technol*, 2015, 286: 527-537.
- [13] 张学鹏. 红花籽油微胶囊的制备、性质及其应用研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
- [14] 谢艳丽, 蒋敏, 陈鸿雁. 复凝聚法制备明胶/阿拉伯胶含油微胶囊工艺过程的研究 [J]. *化学世界*, 2010, 51(1): 33-37, 48.
- [15] CHEW S C, TAN C P, LONG K, et al. In-vitro evaluation of kenaf seed oil in chitosan coated-high methoxyl pectin-alginate microcapsules [J]. *Ind Crop Prod*, 2015, 76: 230-236.