

脂肪酸对糯米淀粉热特性的影响

冯晖¹, 卢帮贵², 李镁娟¹

(1. 河南食品工业科学研究所有限公司, 河南郑州 450053; 2. 河南农业大学食品科学技术学院, 河南郑州 450002)

摘要 [目的] 研究脂肪酸对糯米淀粉热特性的影响。[方法] 利用紫外分光光度计和差示扫描量热仪对硬脂酸、油酸与糯米淀粉形成复合物的性质进行测定。[结果] 试验表明, 硬脂酸和油酸均可与糯米淀粉形成复合物, 且硬脂酸比油酸更易与糯米淀粉复合。随着脂肪酸用量的增加, 复合指数表现出上升趋势, 当硬脂酸、油酸添加量分别为 7%、5% 时, 复合指数达到最大。DSC 分析表明, 添加硬脂酸、油酸的糯米淀粉起始糊化温度、峰值温度以及糊化焓均低于糯米原淀粉。随着脂肪酸用量的增加, 糯米淀粉的糊化焓值显著减小, 老化率明显降低。[结论] 试验可为研究速冻食品冻藏期间主要成分之间的相互作用以及改善糯米粉在食品加工中的品质特性提供理论参考。

关键词 糯米淀粉; 脂肪酸; 复合指数; 糊化焓; 老化

中图分类号 S511.2⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)09-04061-04

Effect of Fatty Acids on Thermal Properties of Waxy Rice Starch

FENG Hui et al. (Henan Province Food Industry Research Institute Co., Ltd, Zhengzhou, Henan 450053)

Abstract [Objective] To study effects of fatty acids on thermal properties of waxy rice starch. [Method] Ultraviolet spectrophotometer and differential scanning calorimetry were utilized to measure complexes formed by waxy rice starch with palmitic acid and stearic acid. [Result] The results showed that palmitic and stearic acid could both form complexes with waxy rice starch. And palmitic acid preferentially integrated with waxy rice starch compared with stearic acid. With the increase of fatty acids, complex index increased and the complex index reached maximum when palmitic acid and stearic acid was 7% and 5%. Thermal studies with DSC suggested that onset temperature, peak temperature and gelatinization enthalpy of waxy rice starch added with palmitic acid and stearic acid were lower than waxy rice starch. The gelatinization enthalpy of waxy rice starch significantly decreased with the increase of fatty acid. Retrogradation rate evidently decreased. [Conclusion] The study could provide theoretical reference for studying interaction of main components of quick-frozen food and improving properties of waxy starch in food processing.

Key words Waxy rice starch; Fatty acids; Complex index; Gelatinization enthalpy; Retrogradation

糯米又叫江米, 是稻米的一种, 是家庭经常食用的粮食之一^[1]。以稻米为主要原料的熟化食品, 随着贮存时间的延长, 会出现老化现象。大量试验表明, 谷物食品的老化主要是由于淀粉老化引起的^[2-3]。

糯米淀粉中支链淀粉可达到 95% 以上, 具有弱凝沉性、抗老化性和良好的冻融稳定性, 特别适合于冷冻及冷藏食品的加工^[4]。食品作为一个复杂的体系, 加工条件及储藏条件, 如油脂的加入、高温、温度波动都会影响淀粉的老化, 进而影响食品的品质。理论上, 淀粉能与脂肪酸分子发生络合形成复合物^[5-6]。Huang 等研究了糯单甘脂与玉米淀粉之间的相互作用, 指出各种单甘酯均可与支链淀粉分子形成配合体, DSC 测试表明, 单甘酯对支链淀粉分子老化有一定抑制作用^[7]。Nakazawa 等在研究热处理对淀粉结合硬脂酸能力的影响时发现, 加入硬脂酸可使马铃薯淀粉和木薯淀粉的起始糊化温度减小, 糊化温度范围增大^[8]。

笔者选取硬脂酸、油酸按照不同比例与糯米淀粉进行复合, 测定其对淀粉热特性的影响, 以期为研究速冻食品冻藏期间主要成分之间的相互作用以及改善糯米粉在食品加工中的品质特性提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料 原料: 糯米粉, 食用级, 购自家乐福超市。主要

试剂: 硬脂酸、油酸、无水乙醇、氯仿、氢氧化钠、冰乙酸、碘、碘化钾, 均为分析纯。主要仪器设备: TDL-5-A 高速离心机, 河南中良科学仪器有限公司; DHG-91485-III 电热鼓风干燥箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司; FA25 高剪切分散乳化机, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司; HJ-5 多功能搅拌机, 常州国华电器有限公司; SD-Basic 喷雾干燥仪, 嘉盛(香港)科技有限公司; HH-4 恒温水浴锅, 河南智诚科技发展有限公司; T6 新世纪紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; Q20 差示扫描量热仪, 美国 TA 仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 糯米淀粉精制 取 500 g 糯米粉过 100 目筛, 0.1% NaOH(W/V) 浸泡 18 h, 匀浆后过 200 目筛除去粗粒, 在室温下离心沉淀(3 000 r/min, 离心 15 min), 去除上清液, 刮掉表层黄色物质, 用碱液将沉淀制成悬浆离心(重复 3 次); 然后用 1.0 mol/L HCl 中和至 pH 6.5 后离心, 再用去离子水将沉淀制成悬浆离心(重复 3 次), 得到沉淀置入鼓风干燥箱中 40 °C 下干燥 24 h, 粉碎后过 100 目筛, 自封袋密封冷藏备用^[9]。

1.2.2 糯米淀粉复合物的制备 称取 10 g 精制的糯米淀粉, 加入 100 ml 蒸馏水, 将硬脂酸、油酸分别按 1%、3%、5%、7%、10%(W/W, 以淀粉为基准) 的比例溶解于 20 ml 无水乙醇中, 溶解后倒入淀粉乳中搅拌均匀, 用高剪切分散乳化机均质 2 min, 再在 80 °C 条件下恒温搅拌 2 h, 得到的样品用喷雾干燥器干燥, 样品收集于自封袋中, 密封备用。喷雾干燥参数: 进气温度 130 °C, 出口温度 70 °C, 进样流速 13.5 ml/min, 空气压缩机压力 0.3 MPa。

1.2.3 复合指数测定 准确称取 0.100 0 g 样品于 100 ml

基金项目 “十二五”农村领域国家科技计划课题(2012BAD37B07-09; 2012BAD37B07)

作者简介 冯晖(1981-), 男, 河南开封人, 从事速冻食品工艺与品质控制方向的研究, E-mail: saga0609@sina.com。

收稿日期 2013-03-26

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 NaOH 溶液,于沸水浴中分散 10 min 后定容。吸取碱分散液 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶,加水 50 ml,再加入 1 mol/L 乙酸溶液 1 ml,用水定容,显色 10 min 后,在波长 620 nm 处读取吸光度。重复测定 3 次,结果取平均值。

$$CI = \frac{A_s - A_{s-L}}{A_s} \times 100\%$$

式中,CI 为复合指数; A_s 为糯米淀粉吸光度值; A_{s-L} 为糯米淀粉复合物吸光度值。

1.2.4 差示扫描量热分析。用杜邦液体样品坩埚称取 4.0 mg 左右(干重)的样品,按 1:2.5 的比例(W/W)加入去离子水,密封后平衡 24 h。测试以空坩埚作为参比,载气为氮气。DSC 测试条件:扫描范围 30 ~ 135 °C,升温速率 5 °C/min。经过 DSC 程序升温糊化后的样品置于 4 °C 冰箱中,储存 18 d 后再次进行 DSC 测试,测试条件同上。

$$\text{老化率} = \frac{\Delta H'}{\Delta H} \times 100\%$$

式中, ΔH 为淀粉的糊化焓值; $\Delta H'$ 为淀粉的老化焓值。

1.2.5 数据处理。数据统计与处理采用 Excel 2003 和 SPSS 13.0 软件。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸对复合指数的影响 碘和淀粉可以发生显色反应,碘分子进入淀粉螺旋圈内,形成淀粉-碘复合物,直链淀粉为蓝色,支链淀粉为紫红色^[10]。而淀粉可以通过疏水相互作用与脂肪酸分子发生络合形成淀粉-脂肪复合物,这种复合物的形成会影响淀粉与碘的结合能力^[11]。由图 1 可以看出,随着硬脂酸、油酸添加量的增大,糯米淀粉复合物的复合指数表现出上升趋势,当硬脂酸、油酸添加量分别为 7%、5% 时,复合指数达到最大。这可能是因为糯米淀粉与脂肪酸复合后,支链淀粉外部分枝上的部分螺旋结构被脂肪酸分

子占据,减小了其结合碘分子的几率,与糯米原淀粉相比,表现出了较小的吸光度,因而复合指数增大^[12]。随着脂肪酸用量的提高,复合物形成数量增多,复合指数增大。当硬脂酸、油酸添加量分别为 7%、5% 时,支链淀粉与两者形成复合物数量达到饱和,再添加脂肪不会影响淀粉结合碘的能力,所以复合指数达到最大。

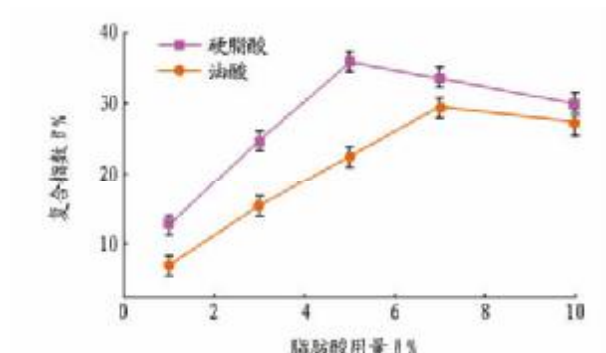
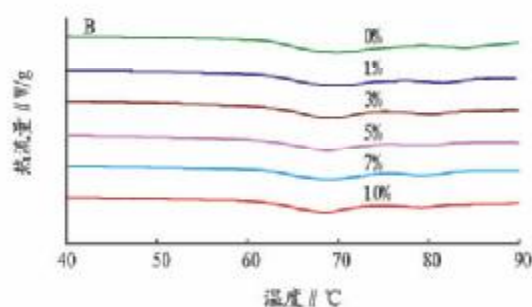
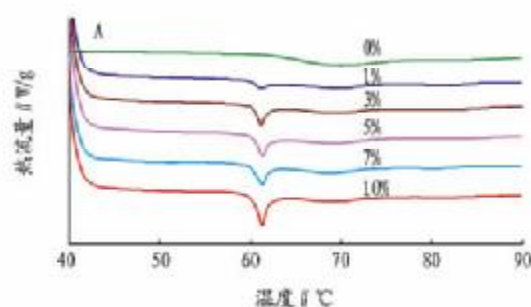


图 1 脂肪酸用量对复合指数的影响

硬脂酸与糯米淀粉形成复合物的复合指数均大于同添加量下的油酸。这说明与油酸相比,硬脂酸更易与淀粉分子结合,相同条件下,形成复合物数量更多。这可能是因为油酸为不饱和脂肪酸,其中含有的不饱和双键抑制了脂肪酸分子进入支链淀粉的分支结构中,不易与淀粉形成复合物^[13]。Zhou Zhongkai 等在研究硬脂酸与亚油酸对大米淀粉性质影响时发现,饱和脂肪酸更易于与淀粉分子形成复合物,对淀粉的老化焓值影响更大^[14]。

2.2 脂肪酸对糯米淀粉热特性的影响 从图 2 中可以看出,2 种脂肪酸与淀粉复合后 DSC 图谱中各个曲线出现了不同大小的吸收峰。其中图 2A 在 60 ~ 62 °C 温度范围内出现的尖锐凹峰是硬脂酸熔化的吸热峰,62 ~ 75 °C 出现的较为平缓的吸收峰是糯米淀粉复合物糊化的吸热峰。



注:A:硬脂酸;B:油酸。

图 2 糯米淀粉复合物的差示扫描量热

从表 1 可以看出,添加硬脂酸、油酸的糯米淀粉起始糊化温度(T_0)、峰值温度(T_p)与糯米原淀粉相比略有所减小。这可能是因为脂肪酸分子与支链淀粉分支发生络合后,加速了颗粒结晶结构的崩溃,降低了水分子进入淀粉颗粒内部的阻力,从而使 T_0 、 T_p 值降低。这与 Huang 等在研究单甘脂对蜡质玉米热特性影响时得出的结论相吻合^[7],单甘脂的加入降低了蜡质玉米淀粉的起始糊化温度和热焓值。

硬脂酸、油酸与糯米淀粉形成复合物的糊化焓(ΔH)均低于糯米原淀粉,并且随着脂肪酸用量的增加, ΔH 显著减小。Mestres C 等认为,淀粉糊化时淀粉-脂肪复合物的形成会放热^[15]。由此可知,随着脂肪酸用量的增加,复合物的形成量增大,淀粉糊化时吸收的热量被复合物形成放出的热量逐渐抵消,表现为 ΔH 数值减小。另外,硬脂酸与糯米淀粉形成复合物的 ΔH 均小于同添加量下的油酸。这可能是因

为与油酸相比,硬脂酸更易与糯米淀粉复合,相同用量下硬脂酸与淀粉形成复合的数量大于油酸,因而糯米淀粉糊化吸收热被抵消的更多。

2.3 脂肪酸对老化糯米淀粉热特性影响 老化糯米淀粉复

表 1 糯米淀粉复合物的热特性参数

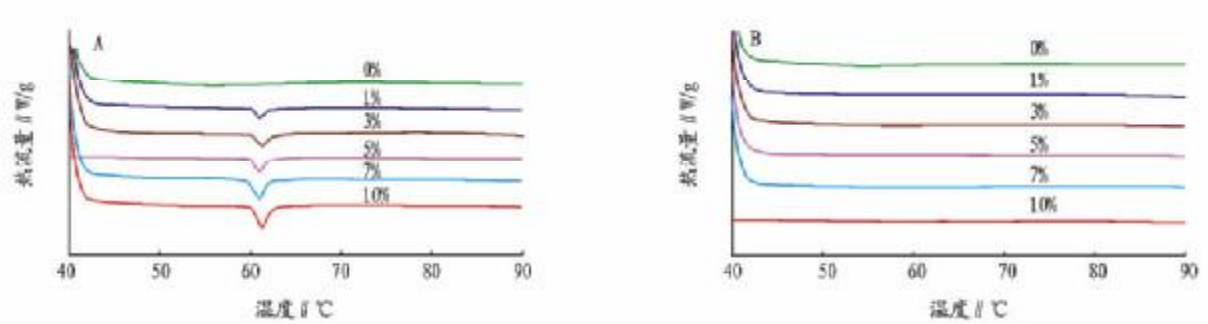
种类	脂肪酸用量 %	起始糊化 温度//℃	峰值糊化 温度//℃	结束糊化 温度//℃	糊化焓 (ΔH')//g
对照	0	62.32	68.80	73.28	2.377
硬脂酸	1	62.30	68.60	73.07	0.957 ^a
	3	62.23	68.24	72.87	0.835 ^d
	5	62.19	68.06	72.79	0.743 ^e
	7	62.18	68.02	72.34	0.668 ^b
	10	62.04	67.84	72.23	0.557 ^a
油酸	1	62.23	68.64	73.25	1.791 ^e
	3	62.15	68.55	73.22	1.640 ^d
	5	62.09	68.00	73.18	1.511 ^c
	7	62.02	67.97	73.13	1.486 ^b
	10	62.00	67.88	72.94	1.401 ^a

注:肩标字母不同表示同种脂肪酸同列中差异显著($P<0.05$)。

合物的差示扫描量热图见图 3。淀粉的回生,一般会发生在淀粉糊化后的冷却过程以及储藏过程中,该研究将经过 DSC

程序升温糊化后的糯米淀粉及其复合物置于 4℃ 冰箱中储藏 18 d,通过 DSC 测定包括淀粉结晶相转变过程的起始温度 T_0 、峰值温度 T_p 和结束温度 T_e ,以及加热过程中的相变焓 $\Delta H'$ 这 4 个指标。

将表 1 与表 2 进行比较可以看出,整体而言,老化淀粉的 T_0 、 T_p 值均低于淀粉老化前的 T_0 、 T_p 值,这主要是由于在淀粉老化过程中形成的聚合体及结晶体的晶体有序化程度不及原淀粉的晶体有序化程度高,加热易糊化。老化淀粉的相变焓 $\Delta H'$ 是老化淀粉再糊化所需要的热量,焓值大小表示老化的程度,焓值越高,老化程度越高^[16-17]。如表 2 所示,添加脂肪酸的老化糯米淀粉 $\Delta H'$ 均低于糯米原淀粉的 $\Delta H'$,并且 $\Delta H'$ 随着脂肪酸用量的增加而显著减小。这与表 1 中的糊化焓值表现出了相同的变化规律,所以需要老化率即老化焓值与糊化焓值的比值来更准确地衡量老化的程度。随脂肪酸用量的提高,糯米淀粉的老化率明显下降。硬脂酸添加量达到 10% 时,淀粉的老化率约为 13.1%,明显低于糯米原淀粉(91.5%)。结合老化焓值及老化率充分说明添加硬脂酸、油酸有效地抑制了糯米淀粉的老化。



注:A:硬脂酸;B:油酸。

图 3 老化糯米淀粉复合物的差示扫描量热

表 2 老化糯米淀粉复合物的热特性参数

种类	脂肪酸 用量//%	起始糊化 温度//℃	峰值糊化 温度//℃	结束糊化 温度//℃	糊化焓 (ΔH')//J/g	老化率 %
对照	0	48.02	57.29	63.53	2.175	91.50
硬脂酸	1	47.23	55.98	60.16	0.231 ^e	24.14
	3	47.04	55.08	60.03	0.189 ^d	22.63
	5	46.55	53.86	59.74	0.158 ^c	21.27
	7	46.12	52.87	59.27	0.105 ^b	15.72
	10	46.06	52.35	58.03	0.073 ^a	13.10
油酸	1	47.59	56.39	61.23	1.580 ^e	88.22
	3	47.26	55.60	59.14	1.096 ^d	66.83
	5	46.73	55.20	59.01	0.801 ^c	53.01
	7	46.25	54.33	58.81	0.504 ^b	33.91
	10	45.95	53.99	58.04	0.438 ^a	31.26

注:肩标字母不同表示同种脂肪酸同列中差异显著($P<0.05$)。

目前关于淀粉老化机理主要有以下几种:水分迁移、淀粉重结晶及淀粉与蛋白质之间相互作用。脂肪酸抑制糯米淀粉老化的原因可能是支链淀粉分子侧链形成螺旋结构包裹适当脂质形成复合物,抑制淀粉由无序非结晶状态转变为有序结晶状态,从而起到延缓老化的作用。

3 结论

含有大量支链淀粉的糯米淀粉可以与硬脂酸、油酸发生

不同程度的复合。与油酸相比,硬脂酸更易与淀粉结合形成复合物,随着硬脂酸、油酸添加量的增大,糯米淀粉复合物的复合指数表现出上升趋势,当硬脂酸、油酸添加量分别为 7%、5% 时,复合指数达到最大。

脂肪酸对糯米淀粉的热力学性质有显著影响。脂肪酸的添加加速了淀粉颗粒分子排列的无序化进程,使糯米淀粉的糊化起始温度、峰值温度以及糊化焓减小。随着脂肪酸用量的增加,糊化焓值显著减小。

添加脂肪酸抑制了支链淀粉的重结晶,随着脂肪酸用量的提高,糯米淀粉的老化率明显下降。

参考文献

[1] 姚艾东. 冷冻糯米团糕品质的研究[J]. 食品与发酵工业,2001(19):66-70.

[2] 李里特. 要把餐桌主食品作为食品工业发展的主流[J]. 食品工业科技,2000(3):5-7.

[3] 赵仁勇,王金水,崔建锋. 馒头老化指标的研究[J]. 中国粮油学报,2002,17(5):14-17.

[4] 高群玉,姜欣,黄立新,等. 糯米及其淀粉性质的研究-糯米粉糊的流变特性[J]. 郑州粮食学院学报,1999,20(3):33-37.

[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] 谢笔钧. 食品化学[M]. 北京:科学出版社,2005.

- [7] HUANG J J, WHITE P J. Waxy corn starch; monoglyceride interaction in a model system[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(1): 42-47.
- [8] NAKAZAWA Y, WANG Y J. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(3): 327-335.
- [9] WANG L F, WANG Y J. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(2): 291-296.
- [10] 惠会清. 用分光光度法确定碘和淀粉显色反应的定量测定条件[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(1): 60-62.
- [11] 缪铭, 江波, 张涛. 淀粉-脂质复合物的研究进展[J]. 现代化工(S1), 2007, 27(1): 83-87.
- [12] MARY C T, LES C. Analysis of complexes between lipids and wheat starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 60(1): 80-85.
- [13] KAUR K, SINGH N. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour[J]. Food Chemistry, 2000, 71(4): 511-517.
- [14] ZHOU Z K, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties[J]. Food Research International, 2007, 40(2): 209-214.
- [15] MESTRES C, MATENCIO F, PONS B, et al. A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry[J]. Starch-Strke, 1996, 48(1): 2-6.
- [16] SODHI N S, SINGH N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 70(1): 117-127.
- [17] LU S, CHEN L N, LI C Y. Correlations between the fine structure, physicochemical properties, and retrogradation of amylopectins from Taiwan Rice Varieties[J]. Cereal Chemistry, 1997, 74(1): 34-39.

(上接第 4047 页)

溶液浓度为横坐标绘制标准曲线, 计算回归方程。

表 1 梯度洗脱条件

时间//min	甲醇//%	1% 醋酸//%
0	25	75
13.0	25	75
15.0	30	70
35.0	75	25
37.0	25	75
45.0	25	75

1.2.5 精密度试验。精密吸取葛根混合对照品溶液, 按“1.2.3”的色谱条件分别进样 10.0 μl , 重复进样 5 次, 测得含量值, 计算 RSD 值。

1.2.6 稳定性试验。分别在 0.2、4、6、8、10 h, 精密吸取葛根混合对照品, 按“1.2.3”的色谱条件分别进样 10 μl , 测得含量值, 计算 RSD 值。

2 结果与分析

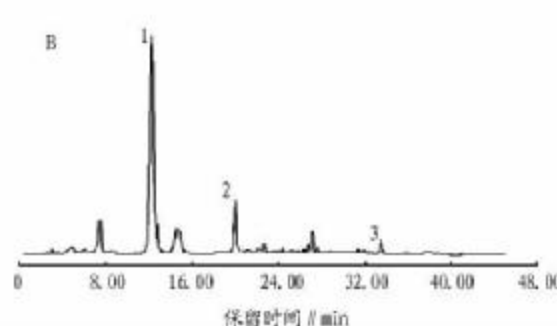
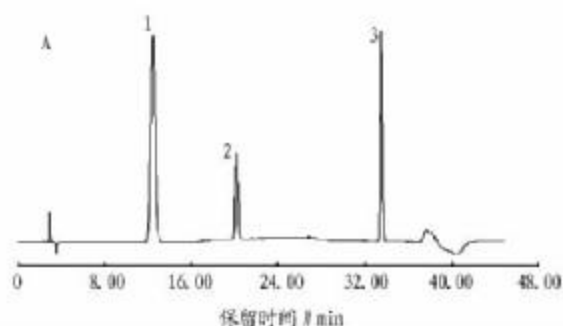
2.1 标准曲线绘制 计算得葛根素标准回归方程: $Y_1 =$

$45\ 700X_1 + 18\ 400$, $r = 0.999\ 3$, 线性范围为 $4.392 \sim 21.960\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。大豆苷标准回归方程: $Y_2 = 38\ 900X_2 + 3\ 670$, $r = 0.999\ 1$, 线性范围为 $1.332 \sim 6.660\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。大豆苷元标准回归方程: $Y_3 = 65\ 600X_3 + 9\ 440$, $r = 0.999\ 2$, 线性范围为 $1.188 \sim 5.940\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。结果表明, 葛根素、大豆苷、大豆苷元在线性范围内线性关系良好。

2.2 精密度试验结果 试验得出, 葛根素、大豆苷、大豆苷元含量的 RSD 值分别为 1.5%、1.4%、1.5%, 说明仪器精密度良好。

2.3 稳定性试验结果 试验得出, 葛根素、大豆苷、大豆苷元含量的 RSD 值分别为 0.8%、0.9%、1.1%, 表明葛根素、大豆苷、大豆苷元在 10.0 h 内稳定性良好。

2.4 样品含量测定 葛根素、大豆苷、大豆苷元对照品及样品 HPLC 色谱图如图 2。测得葛根总黄酮提取物中葛根素、大豆苷、大豆苷元的含量分别为 5.151%、0.819%、0.001%。



注: A. 混合对照品, B. 样品; 1. 葛根素, 2. 大豆苷, 3. 大豆苷元。

图 2 葛根素、大豆苷、大豆苷元混合对照品及葛根样品图谱

3 结论

试验利用高效液相色谱仪, 采取梯度洗脱法, 建立了同时测定葛根中葛根素、大豆苷、大豆苷元含量的检测方法, 为控制葛根药材及其制剂的内在质量提供了理论标准, 为葛根的综合开发利用提供参考。

参考文献

[1] 王苏静, 赵新杰. 葛根素的药理作用研究进展[J]. 内蒙古中医药, 2010,

2(1): 107-108.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010, 一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 312-314.

[3] 李志锐, 韩淑琴, 庄晓梅. 超声微波协同萃取葛根中葛根素工艺的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(21): 12849-12850, 12862.

[4] 庄晓梅, 韩淑琴, 李志锐. 葛根中总黄酮提取成分的 HPLC 测定[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(20): 12156-12157.