

赵康云, 朴春红, 张思维, 等. 亚糊化热处理对玉米淀粉-胡椒碱复合物功能特性的影响 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(6): 82-88.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050354

ZHAO Kangyun, PIAO Chunhong, ZHANG Siwei, et al. Effects of Sub-gelatinization Heat Treatment on Functional Properties of Corn Starch-Piperine Complex[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(6): 82-88. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050354

· 研究与探讨 ·

亚糊化热处理对玉米淀粉-胡椒碱复合物 功能特性的影响

赵康云^{1,2,3,4}, 朴春红^{1,*}, 张思维^{2,3,4}, 王金梦^{1,2,3,4}, 覃亚娟^{2,3,4}, 徐 飞^{2,3,4}, 陈小爱^{2,3,4}, 张彦军^{2,3,4,*}

(1. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林长春 130118;

2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533;

3. 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南万宁 571533;

4. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室, 海南万宁 571533)

摘 要: 为探究在亚糊化温度下胡椒碱负载于玉米淀粉对其结构和理化特性的影响, 本研究选用玉米淀粉在 60 °C 下制备亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物, 并通过扫描电镜、快速糊化粘度测定仪、差示扫描量热、傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射等进行了表征。结果表明, 胡椒碱成功负载到亚糊化玉米淀粉上, 负载率为 39.45%; 扫描电镜结果显示淀粉颗粒膨胀的裂隙内部成功负载胡椒碱, 粒径从天然玉米淀粉的 15.20 μm 增大到亚糊化玉米淀粉的 25.80 μm, 再到亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的 81.90 μm; 胡椒碱的加入降低了亚糊化玉米淀粉的峰值粘度和谷值粘度; 复合物红外光谱未产生新的基团或化学键, 但胡椒碱的加入增强了玉米淀粉与胡椒碱的分子内和分子间氢键作用; X-射线衍射表明相对结晶度从天然玉米淀粉的 23.52% 升高到亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的 28.15%, 但是亚糊化处理未改变玉米淀粉的晶型结构; 与天然玉米淀粉相比, 亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的凝胶焓值显著 ($P < 0.05$) 降低。亚糊化玉米淀粉负载胡椒碱, 胡椒碱的加入对亚糊化玉米淀粉的结构影响较小, 但对其理化性质产生了显著的影响, 并为淀粉与胡椒碱之间的相互作用和复合机理提供重要依据。

关键词: 热处理, 亚糊化, 淀粉-胡椒碱复合物, 结构, 理化特性

中图分类号: TS236.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)06-0082-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050354

本文网刊:



Effects of Sub-gelatinization Heat Treatment on Functional Properties of Corn Starch-Piperine Complex

ZHAO Kangyun^{1,2,3,4}, PIAO Chunhong^{1,*}, ZHANG Siwei^{2,3,4}, WANG Jinneng^{1,2,3,4}, QIN Yajuan^{2,3,4}, XU Fei^{2,3,4},
CHEN Xiaoi^{2,3,4}, ZHANG Yanjun^{2,3,4,*}

(1. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

2. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, China;

3. National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Wanning 571533, China;

4. Key Laboratory of Processing Suitability and Quality Control of the Special Tropical Crops of
Hainan Province, Wanning 571533, China)

Abstract: In order to explore the effect of piperine-corn starch complex on its structure and physicochemical properties at sub-gelatinization temperature, corn starch was used in this study to prepare sub-gelatinized corn starch-piperine complexes at 60 °C. Gelatinization viscometer, differential scanning calorimetry, fourier transform infrared spectroscopy and X-ray

收稿日期: 2022-05-30

基金项目: 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金 (1630142022007); 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2022SHFZ122)。

作者简介: 赵康云 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: zkyjla@163.com。

* 通信作者: 朴春红 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 生物反应器与功能性食品, E-mail: piaochunhong9111@163.com。

张彦军 (1982-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 热带作物加工, E-mail: zhangyanjun0305@163.com。

diffraction were used to characterize the complex. The results showed that piperine was successfully loaded on the sub-gelatinized corn starch with the loading rate of 39.45%. The scanning electron microscope results showed that piperine was successfully loaded in the swelled cracks of starch granules. The particle size increased from 15.20 μm (natural corn starch) to 25.80 μm (sub-gelatinized corn starch) and 81.90 μm (sub-gelatinized corn starch-piperine complex). The addition of piperine reduced the peak viscosity and trough viscosity of the sub-gelatinized corn starch. No new group or chemical bond was observed in the infrared spectrum of the complex while the addition of piperine enhanced the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding between corn starch and piperine. X-ray diffraction showed that the relative crystallinity was increased from 23.52% (native corn starch) to 28.15% (sub-gelatinized corn starch-piperine complex) while the crystalline structure of the corn starch was not changed during the sub-gelatinized treatment. Compared to the native corn starch, the gelatinization enthalpy of the sub-gelatinized corn starch and the sub-gelatinized corn starch-piperine complex significantly decreased. The addition of piperine showed little effect on the structure of the sub-gelatinized corn starch, but it showed a significant impact on its physicochemical properties. This study would provide an important basis for the interaction and complex mechanism between starch and piperine.

Key words: heat treatment; sub-gelatinization; starch-piperine complex; structure; physicochemical properties

胡椒碱(Piperine, PIP)是胡椒中引起辣味的主要成分。胡椒果实中胡椒碱的含量为 1%~10% 不等,根据胡椒品种、成熟度、生长条件和加工方式而定^[1]。胡椒作为一种中药,具有抑制癫痫、止痛、风湿和发烧的作用^[1-2],而胡椒中发挥主要功效的活性物质是胡椒碱,胡椒碱的其他有益作用已有较多报道,具有抗炎、护肝和抗焦虑的功效^[3-5]。此外,胡椒碱还可以提高不同药物的生物利用度和治疗潜力^[6],然而,由于胡椒碱的低水溶性(18 °C 时为 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和较差的溶出度,其生物利用度受到极大限制^[7]。为了提高胡椒碱的生物利用度,研究人员采用淀粉凝胶和亲水材料等将胡椒碱负载到各种载体上^[8]。Anissian 等^[9]将胡椒碱负载到壳聚糖纳米颗粒上用于治疗癫痫症,该研究表明,与游离胡椒碱相比,负载胡椒碱的壳聚糖纳米粒子对癫痫发作的行为体征具有更显著的抑制作用。

淀粉是一种非常重要且普遍的天然生物聚合物,存在于大多数植物的果实和根茎中。不同来源的淀粉中直链淀粉和支链淀粉比例影响着淀粉的各种特性^[10]。直链淀粉和长支链淀粉具有很强的疏水性客体小分子容纳能力,形成左螺旋结构^[11],包合物主要通过葡萄糖残基和客体小分子上的氢键或范德华力等非共价相互作用结合。淀粉颗粒在亚糊化温度下会发生膨胀,冷却到室温又恢复原状而不会破坏淀粉颗粒结构的物理改性,称为膨胀淀粉(Swelled starch, SS)或亚糊化淀粉(Sub-gelatinization starch, SS)。亚糊化淀粉是一种绿色、经济的物理改性淀粉方法,可用于食品和制药等行业。最近,亚糊化淀粉因其高负载率和缓释能力,作为负载小分子的优势日渐凸显^[12]。有文献报道,将叶黄素封装在亚糊化玉米淀粉中,提高了叶黄素稳定性和缓释消化^[13]。将生物活性客体化合物封装在亚糊化玉米淀粉中的详细研究仍非常有限,其结构和特性还需进一步阐明。

亚糊化法制备复合物具有工艺简单、绿色和高生物相容性等优点,在未来食品和医药领域有广阔应用前景。因此,本研究制备亚糊化玉米淀粉与胡椒碱

形成复合物,考察亚糊化玉米淀粉(Sub-gelatinization corn starch, SCS)与胡椒碱复合物的构效关系。通过多种方法对复合物形态结构和对淀粉特性的影响进行表征,以期提高胡椒碱水溶性,为胡椒碱在淀粉基食品中的应用提供思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米淀粉(纯度 98%) 上海源叶生物有限公司;胡椒碱(纯度 98%)、KBr(光谱纯) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇等试剂 均为国产分析纯。

DF-101S 恒温水浴磁力搅拌器 郑州市亚荣仪器有限公司;高速冷冻离心机 美国 Beckman Coulter 公司;TechMaster 快速黏度分析仪 瑞典 Perten 仪器公司;Phenom ProX 台式显微能谱一体机 荷兰 Phenom-World 科学仪器有限公司;Nicolet 6700 衰减全反射傅立叶变换近红外光谱仪 美国 Thermo 公司;Mastersizer 3000 激光粒度分析仪 英国 Malvern 仪器有限公司;TA.XT plus 质构分析仪 英国 Stable Micro System 公司;SmartLab 3KW X 射线衍射仪 日本理学株式会社;TA Q2000 差示扫描量热仪 美国 TA 仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的制备 亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物(SCS-PIP)根据 Li 等^[13]的方法稍修改后制备。即 100.00 mL 蒸馏水中加入 10.00 g 淀粉(干基),在 60 °C 恒温水浴磁力搅拌 1 h,然后将 200.00 mg 胡椒碱溶于 5.00 mL 乙醇,完全溶解后逐滴加入淀粉溶液中,避光继续在同等温度下恒温水浴磁力搅拌 1 h。得到的复合物离心(2500 r/min)弃去上清液,用乙醇洗涤离心两次,以去除淀粉表面游离的胡椒碱,保留上清液,再用蒸馏水洗涤离心,弃去上清液,将沉淀冷冻干燥,密封保存备用。

1.2.2 胡椒碱负载率

1.2.2.1 胡椒碱标准曲线绘制 参考 Shao 等^[14]方

法并稍加改动,准确称取一定量的胡椒碱标准品,用乙醇溶液作为溶剂,配制浓度为0、10、20、30、40、50 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准溶液,在300~400 nm范围内用全波长扫描仪扫描测定,确定最大吸收波长为342 nm,以吸光度为纵坐标,胡椒碱浓度为横坐标,回归方程为 $y=0.06323x-0.0215$, $R^2=0.99987$ 。

1.2.2.2 胡椒碱负载率测定 合并1.2.1节乙醇离心液,用全波长扫描仪在342 nm波长处测定吸光度值,计算胡椒碱溶液中游离含量,乙醇溶液作为空白,根据式(1)计算胡椒碱负载率。

$$\text{LE}(\%) = \left(\frac{m - m_1}{m} \right) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

式中:LE(Loading efficiency),胡椒碱负载率,%; m ,加入的胡椒碱质量,mg; m_1 ,游离胡椒碱质量,mg。

1.2.2.3 胡椒碱及其复合物的溶解性测定 取两支相同的试管加入等量蒸馏水,分别称取200.00 mg胡椒碱和200.00 mg亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物置于试管中,在漩涡振荡仪上振荡均匀,观察两者的溶解性。

1.2.3 颗粒形貌观察 将少量样品用双面导电胶固定在样品台上,抽真空喷金,放在扫描电子显微镜上观察在10 kV的加速电压下观察样品,样品在5000 $\times$ 放大倍数下进行拍照。

1.2.4 粒径分布分析 采用激光粒度分析仪湿法测定样品的粒径,加入样品的量根据遮光度数值来定,分散均匀后开始测定,粒径分布按照体积加权平均(D[4,3])来计。

1.2.5 糊化曲线的测定 使用快速糊化粘度分析仪分析淀粉样品的糊化特性。分别准确称取2.00 g天然玉米淀粉、亚糊化玉米淀粉和复合物样品置于空的快速糊化粘度测定仪铝罐中,水分含量12%,加入20.00 mL蒸馏水,搅拌混匀成悬浮液,安装到RVA上,按照AACC标准程序1进行测定。

1.2.6 热特性测定 称取约3.00 mg样品和6.00 μL 蒸馏水置于铝坩埚中,压片密封,用空坩埚作为对照。温度范围25~110 $^{\circ}\text{C}$,升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流速100 mL/min,记录升温曲线。

1.2.7 短程有序性 样品与溴化钾粉末按照1:100混合,在研钵中研磨,进行压片。置于红外光谱仪中分析,用溴化钾压片为背景,波长范围4000~400 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} ,扫描64次。在1200~800 cm^{-1} 范围内傅里叶自去卷积,半峰宽19,增强因子1.9,并计算在1052和1022 cm^{-1} 处的吸光度比值。

1.2.8 X射线衍射分析 用X射线衍射仪测定淀粉晶型结构和相对结晶度。将样品先进行水分平衡,用Cu-K α 铜靶(40 kV, 20 mA)对淀粉进行了测定,扫描范围为4 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$,扫描速度是5 $^{\circ}/\text{min}$,步长为0.02 $^{\circ}$ 。得到的结果用MDI Jade 6.5软件进行处理,

通过比较结晶峰下的面积与结晶区和非晶区的总面积来定量估算淀粉的相对结晶度。

1.3 数据处理

每组试验均重复三次,使用Origin 8.5软件对数据处理绘图,IBM SPSS26进行统计分析,选择单因素ANOVA检验,显著水平为 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 胡椒碱负载率与溶解性

图1是PIP和SCS-PIP分散在水中,漩涡振荡后的照片,胡椒碱不溶于水,悬浮在表面(图1A),因为18 $^{\circ}\text{C}$ 时,胡椒碱在水中的溶解度仅为40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为了克服胡椒碱水溶性的局限,将胡椒碱负载到淀粉颗粒上,根据公式(1)计算得到胡椒碱的负载率为39.45%。如图1B所示,SCS-PIP完全分散在水中,这是由于形成复合物后,具有高度亲水性、粒径小和比表面积大等优点,负载PIP的SCS-PIP复合物有效改善了胡椒碱单体难溶于水的问题。

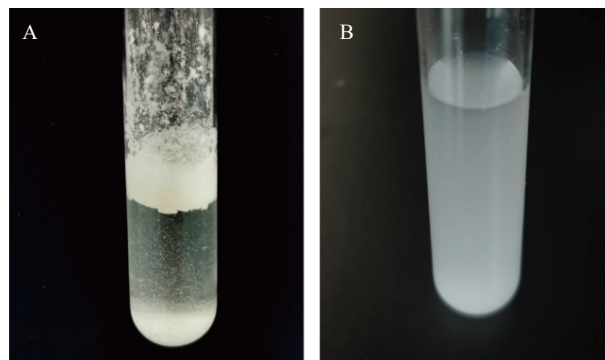


图1 胡椒碱及其复合物溶解性照片

Fig.1 Solubility photographic images of piperine and complexes

注:A. PIP溶解性差漂浮在水表面;B. 负载PIP的SCS-PIP复合物完全分散在水溶液中。

2.2 颗粒形貌与粒径分布

天然玉米淀粉、亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的颗粒形貌和粒径分布如图2和表1所示。天然玉米淀粉颗粒保持完整,粒径为15.20 μm ,经亚糊化处理后的玉米淀粉颗粒膨胀,观察到表面略有胀裂,粒径为25.80 μm ,显著大于天然玉米淀粉($P<0.05$)。Thakur等^[15]得出结论,玉米淀粉吸水膨胀主要发生在60 $^{\circ}\text{C}$,这与本研究观察到亚糊化玉米淀粉颗粒胀裂相符合。亚糊化玉米淀粉负载胡椒碱形成复合物的颗粒表面附着有胡椒碱结晶,粒径达到81.90 μm ,显著大于天然玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉($P<0.05$),表明胡椒碱的加入对玉米淀粉粒径有显著影响,抑制了玉米淀粉颗粒在冷却阶段的恢复,使淀粉颗粒内部空间容纳一部分胡椒碱。Ma等^[16]研究表明,湿热处理可以改变淀粉表面通道结构。亚糊化复合后表面附着的胡椒碱是因为玉米淀粉在亚糊化温度下吸水膨胀,胡椒碱进入淀粉颗粒内部,冷却后大部分已经进入里面,只有少部分裸露

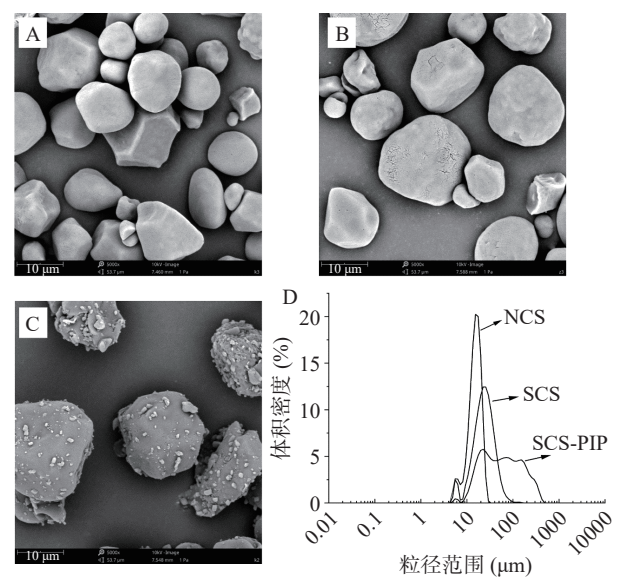


图2 天然玉米淀粉(A. NCS)、亚糊化玉米淀粉(B. SCS)和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物(C. SCS-PIP)的扫描电镜图(5000×)和粒径分布图(D)

Fig.2 SEM images (5000×) of natural corn starch (A. NCS), sub-gelatinization corn starch (B. SCS) and sub-gelatinization corn starch-piperine complexes (C. SCS-PIP) and granule size distributions (D)

表 1 NCS、SCS 和 SCS-PIP 粒径分布				
Table 1 Granule size distribution of NCS, SCS and SCS-PIP				
名称	D[4,3](μm)	D[3,2](μm)	D(0.5)(μm)	D(0.9)(μm)
NCS	15.20±0.10 ^e	13.43±0.06 ^e	15.23±0.58 ^e	21.13±0.21 ^c
SCS	25.80±0.70 ^b	19.30±0.30 ^b	26.97±6.01 ^b	42.50±1.30 ^b
SCS-PIP	81.90±2.90 ^a	35.33±0.65 ^a	47.50±1.45 ^a	199.33±87.66 ^a

注: D[4,3]为体积加权平均直径; D[3,2]为表面加权平均直径; D(0.5)为体积中值直径; D(0.9)为90%的颗粒小于此直径; 同一列中字母不同的值差异显著, $P<0.05$ 。

在外,用乙醇溶液洗涤离心两次依旧存在,表明这些胡椒碱与玉米淀粉已经结合,SEM 只能看到颗粒表面状态,胡椒碱是否对淀粉内部结构也有影响,进一步通过其他表征方式探究。

2.3 糊化特性

天然玉米淀粉、亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的糊化特性如图 3 和表 2 所示。亚糊化玉米淀粉的峰值粘度、谷值粘度、最终粘度、糊化温度和糊化时间显著($P<0.05$)高于天然玉米淀粉的,崩解值 249.33 cP 和回生值 206.33 cP 显著降低($P<0.05$)。糊化温度和糊化时间的增加是淀粉结晶区域的增加,亚糊化处理显著($P<0.05$)提高了玉米

淀粉的热稳定性,这是由于亚糊化的淀粉颗粒中无定形区域的有序性增强所致^[17]。峰值粘度升高可归因于颗粒膨胀和直链淀粉渗出以及淀粉链间相互作用的增强,谷值粘度升高可能是亚糊化处理后限制了一个分子的羟基与另一个分子的亲和力,在 RVA 冷却过程中抑制淀粉颗粒的直链淀粉重新排布,最终粘度也升高。试验发现胡椒碱的加入可显著($P<0.05$)降低峰值粘度、谷值粘度、最终粘度和糊化时间,而崩解值和回生值显著($P<0.05$)升高。一方面淀粉与胡椒碱结合限制了淀粉颗粒糊化过程的膨胀,淀粉链与胡椒碱之间分子间和分子内氢键的增加降低了峰值粘度。另一方面,虽然直链和支链都可以与胡椒碱相互作用,但通常支链淀粉与胡椒碱形成简单的结合,这是由于胡椒碱的加入增大了支链淀粉分支点的空间位阻,影响了淀粉颗粒的重组,进而影响到峰值粘度^[18]。这与 Gelders 等^[19]研究的直链淀粉与脂肪酸的糊化特性趋势一致,但与 Zhang 等^[20]研究淀粉、蛋白质和游离脂肪酸的结果不同,这是因为添加客体物质不同,与淀粉的相互作用不同。崩解值和回生值的增加,是因为加热阶段胡椒碱进入淀粉内部,与淀粉分子形成复合物,使得崩解值增加,而冷却阶段,由于分子间相互作用和空间位阻的影响,抑制了淀粉颗粒的重组,终值粘度增加,同时回生值增加^[18]。在 RVA 加热过程中,淀粉和部分负载胡椒碱的直链淀粉解离,冷却过程中直链淀粉、胡椒碱和支链淀粉形成新的直链淀粉-胡椒碱复合物和直链淀粉-支链淀粉网络结构。

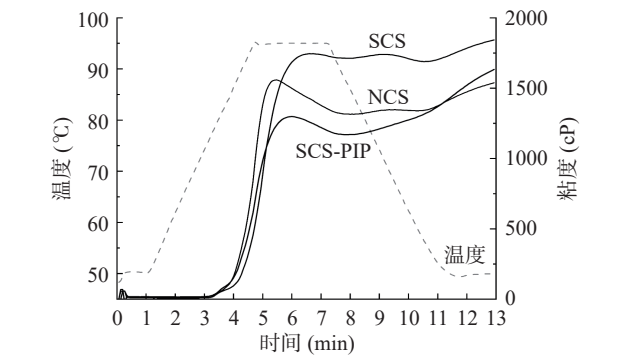


图3 NCS、SCS 和 SCS-PIP 糊化特性曲线

Fig.3 NCS, SCS and SCS-PIP pasting characteristics curves

2.4 热特性

淀粉的热特性对淀粉基体系的进一步加工非常重要,差示扫描量热法的 T_o 、 T_p 、 T_c 、 T_c-T_o 和 ΔH 参

表 2 NCS、SCS 和 SCS-PIP 糊化特性							
Table 2 Gelatinization characteristics of NCS, SCS and SCS-PIP							
名称	峰值粘度(cP)	谷值粘度(cP)	崩解值(cP)	最终粘度(cP)	回生值(cP)	糊化温度(℃)	糊化时间(min)
NCS	1555.33±16.17 ^b	1306.00±22.11 ^b	249.33±6.81 ^a	1512.33±22.28 ^c	206.33±27.21 ^b	84.08±1.10 ^b	5.49±0.03 ^c
SCS	1709.67±43.56 ^a	1656.67±33.02 ^a	53.00±13.75 ^c	1806.33±37.53 ^a	149.67±4.51 ^c	87.67±0.99 ^a	6.53±0.12 ^a
SCS-PIP	1249.33±16.80 ^c	1166.33±24.11 ^c	128.00±7.55 ^b	1630.33±30.09 ^b	464.00±6.00 ^a	85.86±0.65 ^{ab}	6.10±0.17 ^b

注: 同一列中字母不同的值差异显著, $P<0.05$ 。

数如表3所示。玉米淀粉亚糊化处理后 T_0 、 T_p 和 T_c 均显著 ($P<0.05$) 增大, 而 T_c-T_0 和 ΔH 的值减小。亚糊化处理提高了淀粉的热稳定性, 胡椒碱的加入抑制了淀粉颗粒的加热膨胀, 糊化起始温度升高, 糊化温度范围变窄, 天然玉米淀粉与亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的 ΔH 值从 11.11 J/g 降至 7.82 J/g, ΔH 值的变化反映了在加热和糊化过程中融化的双螺旋含量的变化^[21], 这与前面糊化特性相符合, De 等^[22] 报道的马铃薯淀粉也有类似的结果。亚糊化处理的玉米淀粉保留了晶体颗粒的完整性, 热特性的改变可能是直链淀粉与支链淀粉相互作用增强, 抑制了淀粉膨胀, 延缓淀粉糊化, 红外谱图中氢键的增强也证明了这一点。未发现胡椒碱的吸热峰, 因为胡椒碱的熔融温度 (135 °C) 高于淀粉的糊化温度, 淀粉的糊化不会影响到胡椒碱的分解, 而胡椒碱的加入对淀粉的糊化产生影响, ΔH 值与负载小分子的数量和复合物的结晶度有关^[23]。Zhang 等^[24] 在亚糊化玉米淀粉与油酸复合物研究中得出结论, 亚糊化处理是一种有效促进亚糊化淀粉与更多极性或非极性组分复合的有效方法。

表3 NCS、SCS 和 SCS-PIP 的热特性
Table 3 Thermal properties parameters of NCS,
SCS and SCS-PIP

名称	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	T_c-T_0 (°C)	ΔH (J/g)
NCS	65.65±0.53 ^a	69.77±0.76 ^c	75.51±0.44 ^b	9.86±0.93 ^a	11.11±0.12 ^a
SCS	70.95±0.47 ^b	72.24±0.91 ^b	76.33±0.54 ^b	5.38±0.19 ^b	8.87±0.15 ^b
SCS-PIP	72.56±0.52 ^a	74.60±0.52 ^a	77.87±0.42 ^a	5.31±0.32 ^b	7.82±0.38 ^c

注: T_0 : 起始温度; T_p : 峰值温度; T_c : 结束温度; T_c-T_0 : 糊化温度范围; ΔH : 凝胶焓; 同一列中字母不同的值差异显著, $P<0.05$ 。

2.5 短程有序性

图4显示了天然玉米淀粉、亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物的红外光谱图, 可以看到并没有新的化学键或官能团产生, 说明亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物中玉米淀粉和胡椒碱之间不存在共价相互作用。图4A中 3380 cm^{-1} 附近的吸光度是氢键的变化^[25], 归因于亚糊化处理的淀粉分子间和分子内氢键的增强, 胡椒碱的加入使得一部分淀粉分子内氢键变成与胡椒碱之间的氢键, 这也证实了胡椒碱与淀粉之间更有可能是氢键和疏水作用等非共价相互作用结合的。 $R_{1052/1022}$ 表示淀粉的短程有序性, 表4总结了天然玉米淀粉、亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物在 1052 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度比, 与天然玉米淀粉相比, 亚糊化处理和加入胡椒碱增加了淀粉短程有序程度, 表明亚糊化状态下加入胡椒碱会影响淀粉的短程有序结构, 但胡椒碱的加入没有显著影响, 因为在亚糊化状态下淀粉的可逆膨胀将胡椒碱物理截留以及非共价相互作用^[26]。Wang 等^[27] 研究不同温度处理玉米淀粉的结构变化中, 有着相同的结果, 对照组与 50 和 60 °C 短程有序性无差异, 70~90 °C 时产生显著性差异。罗明昌等^[28]

在使用淀粉包埋亚麻籽油研究中发现, 在 60 °C 时复合物的短程有序性与对照组相比也没有发生变化。

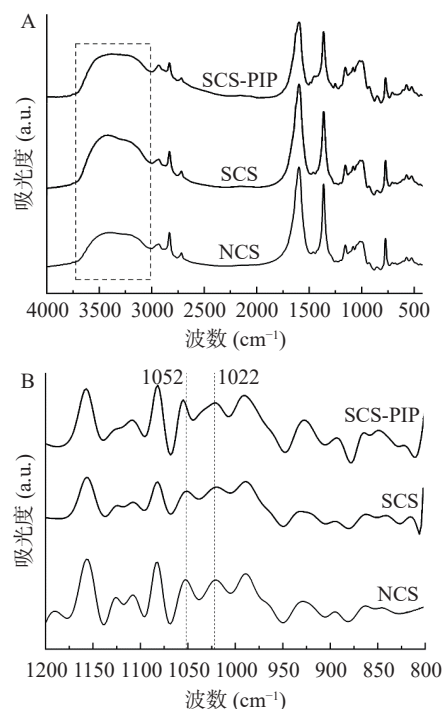


图4 NCS、SCS 和 SCS-PIP 傅里叶变换红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of NCS, SCS and SCS-PIP

注: A.4000~400 cm^{-1} 全波长图; B.1200~800 cm^{-1} 傅里叶去卷积图。

2.6 X 射线衍射分析

普遍认为, 淀粉的结晶区主要由支链淀粉组成, 无定形区由直链淀粉组成。根据 XRD 分析, 淀粉结晶结构可分为 A、B、C 和 V 型, A 型淀粉在 15°、17°、18°和 23°处有四个明显的特征峰^[29]。如图5所示, 天然玉米淀粉、亚糊化玉米淀粉和亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物均为 A 型结晶, 表明亚糊化处理淀粉和亚糊化淀粉负载胡椒碱不会改变淀粉的晶型结构。表4中经亚糊化处理后玉米淀粉的相对结晶度从 23.52% 下降到 22.98%, 但是加入胡椒碱后相对结晶度升高到 28.15%, 这与糊化特性结果相一致。与 Zhang 等^[24] 玉米淀粉-油酸复合物结果不同, 这是

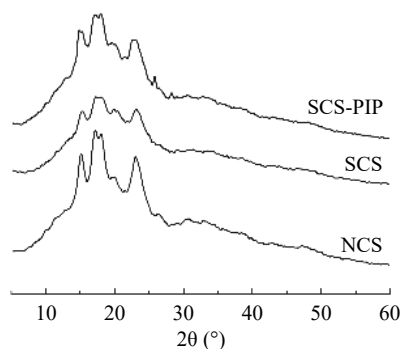


图5 NCS、SCS 和 SCS-PIP X 射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of powder NCS, SCS and SCS-PIP

表 4 NCS、SCS 和 SCS-PIP 短程有序性和相对结晶度

Table 4 Short-range ordering and relative crystallinity of NCS, SCS and SCS-PIP

名称	$R_{1052/1022}$	相对结晶度(%)	结晶类型
NCS	0.81 ± 0.07^b	23.52 ± 1.27^b	A
SCS	0.85 ± 0.11^a	22.98 ± 2.38^b	A
SCS-PIP	0.87 ± 0.01^a	28.15 ± 2.65^a	A

注: $R_{1052/1022}$ 为样品在 1052 和 1022 cm^{-1} 处的吸光度之比; 同一列中字母不同的值差异显著, $P < 0.05$ 。

因为淀粉先亚糊化处理, 在沸水浴中与油酸复合, 最终淀粉完全糊化, 失去原有结晶状态, 而本试验全程都是在亚糊化温度下进行, 淀粉颗粒与水分子可逆结合, 淀粉发生膨胀, 未破坏淀粉颗粒结构。

3 结论

本研究采用亚糊化法制备了亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物, 并对复合物的负载率、形态、结构和热特性进行了表征。胡椒碱的负载率为 39.45%, 与游离胡椒碱相比, 亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物在水溶液中具有更好的分散性, 从而提高了胡椒碱的水溶性。亚糊化处理使淀粉颗粒膨胀, 粒径从 15.20 μm 增大到 25.80 μm , 与胡椒碱形成复合物的粒径达到 81.90 μm 。亚糊化处理淀粉的峰值粘度从 1555.33 cP 增加到 1709.67 cP, 但是胡椒碱的加入又使峰值粘度降低到 1249.33 cP, 因为膨胀的淀粉有利于胡椒碱的进入, 从而增大了亚糊化玉米淀粉空间位阻。红外光谱中未出现新的化学键或官能团, 但观察到氢键增强, 表明亚糊化处理增强了淀粉分子内氢键, 胡椒碱的加入与淀粉分子间产生氢键相互作用, 胡椒碱与淀粉的结合是非共价相互作用。亚糊化处理的玉米淀粉保留了其结晶结构, 与胡椒碱复合后限制了玉米淀粉的糊化, ΔH 值从 11.11 J/g 降至 7.82 J/g, 显著 ($P < 0.05$) 降低了玉米淀粉的凝胶焓, 说明胡椒碱改变了淀粉与水的相互作用。本研究结果揭示了淀粉与胡椒碱相互作用, 亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物提高了胡椒碱的水溶性, 该方法工艺简单、绿色, 制备的亚糊化玉米淀粉-胡椒碱复合物为提高胡椒碱的生物利用度提供新思路, 为淀粉-胡椒碱药物缓释的开发提供理论参考。目前胡椒碱的负载率为 39.45%, 接下来计划进一步提高负载率, 开展复合物稳定性和缓释相关评价研究。

参考文献

[1] STOJANOVIC-RADIC Z, PEJCIC M, DIMITRIJEVIC M, et al. Piperine-A major principle of black pepper: A review of its bioactivity and studies[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2019, 9(20): 1-29.

[2] GORGANI L, MOHAMMADI M, NAJAFPOUR G D, et al. Piperine-the bioactive compound of black pepper: From isolation to medicinal formulations[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2017, 16(1): 124-140.

[3] LIU C, YUAN Y, ZHOU J, et al. Piperine ameliorates insulin resistance via inhibiting metabolic inflammation in monosodium glutamate-treated obese mice[J]. *BMC Endocrine Disorders*, 2020,

20(1): 1-15.

[4] MORSY M A, YOUNIS N S, EL-SHEIKH A, et al. Protective mechanisms of piperine against acetaminophen-induced hepatotoxicity may be mediated through TGFBRAP1[J]. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 2020, 24(19): 10169-10180.

[5] GILHOTRA N, DHINGRA D. Possible involvement of GABAergic and nitriergic systems for antianxiety-like activity of piperine in unstressed and stressed mice[J]. *Pharmacological Reports*, 2014, 66(5): 885-891.

[6] JUNSAENG D, ANUKUNWITHAYA T, SONGVUT P, et al. Comparative pharmacokinetics of oxyresveratrol alone and in combination with piperine as a bioenhancer in rats[J]. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 2019, 19(1): 1-10.

[7] CHINTA G, B. SYED S, COUMAR M S, et al. Piperine: A comprehensive review of Pre-Clinical and clinical investigations[J]. *Current Bioactive Compounds*, 2015, 11: 156-169.

[8] TELANGE D R, PANDHARINATH R R, PETHE A M, et al. Calcium ion-sodium alginate-piperine-based microspheres: Evidence of enhanced encapsulation efficiency, bio-adhesion, controlled delivery, and oral bioavailability of isoniazid[J]. *AAPS Pharm Sci Tech*, 2022, 23(4): 99.

[9] ANISSIAN D, GHASEMI-KASMAN M, KHALILI-FOMESHI M, et al. Piperine-loaded chitosan-STPP nanoparticles reduce neuronal loss and astrocytes activation in chemical kindling model of epilepsy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 973-983.

[10] CORNEJO-RAMÍREZ Y I, MARTÍNEZ-CRUZ O, DEL TORO-SÁNCHEZ C L, et al. The structural characteristics of starches and their functional properties[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2018, 16(1): 1003-1017.

[11] CONDE-PETIT B, ESCHER F, NUESLI J. Structural features of starch-flavor complexation in food model systems[J]. *Trends In Food Science & Technology*, 2006, 17(5): 227-235.

[12] CHANG F, HE X, FU X, et al. Effects of heat treatment and moisture contents on interactions between lauric acid and starch granules[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(31): 7862-7868.

[13] LI S N, WANG C, FU X, et al. Encapsulation of lutein into swelled cornstarch granules: Structure, stability and *in vitro* digestion[J]. *Food Chemistry*, 2018, 268: 362-368.

[14] SHAO M, LI S, TAN C P, et al. Encapsulation of caffeine into starch matrices: Bitterness evaluation and suppression mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 173: 118-127.

[15] THAKUR R, PRISTIJONO P, SCARLETT C J, et al. Starch-based films: Major factors affecting their properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 1079-1089.

[16] MA M, CHEN X, ZHOU R, et al. Surface microstructure of rice starch is altered by removal of granule-associated proteins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 121: 107038.

[17] WANG S J, WANG J R, WANG S K, et al. Annealing improves paste viscosity and stability of starch[J]. *Food Hydrocol-*

loids, 2017, 62: 203–211.

[18] DENG N, DENG Z, TANG C, et al. Formation, structure and properties of the starch-polyphenol inclusion complex: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 112: 667–675.

[19] GELDERS G G, GOESAERT H, DELCOUR J A. Amylose-lipid complexes as controlled lipid release agents during starch gelatinization and pasting[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(4): 1493–1499.

[20] ZHANG G, HAMAKER B R. A three component interaction among starch, protein, and free fatty acids revealed by pasting profiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(9): 2797–2800.

[21] CHEN X, HE X W, FU X, et al. *In vitro* digestion and physicochemical properties of wheat starch/flour modified by heat-moisture treatment[J]. Journal of Cereal Science, 2015, 63: 109–115.

[22] DE LA ROSA-MILLÁN J. Physicochemical, molecular, and digestion characteristics of annealed and heat-moisture treated starches under acidic, neutral, or alkaline pH[J]. Cereal Chemistry, 2017, 94(4): 770–779.

[23] CHAO C, YU J L, WANG S, et al. Mechanisms underlying the formation of complexes between maize starch and lipids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(1): 272–278.

[24] ZHANG X, WANG Y H, CHEN H U. Effect of annealing

temperature on morphology and physicochemical properties of corn-starch complexed with oleic acid and molecular dynamics simulation[J]. Cereal Chemistry, 2019, 96(1): 668–677.

[25] XU H, ZHOU J, LIU X, et al. Methods for characterizing the structure of starch in relation to its applications: A comprehensive review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021: 1–18.

[26] GANGOPADHYAY A, SAHA R, BOSE A, et al. Effect of annealing time on the applicability of potato starch as an excipient for the fast disintegrating propranolol hydrochloride tablet[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022, 67: 103002.

[27] WANG B, GAO W, KANG X, et al. Structural changes in corn starch granules treated at different temperatures[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106760.

[28] 罗明昌, 朱宝燕, 吴晨宇, 等. 淀粉包埋亚麻籽油粉末的制备及其性质分析[J]. 现代食品科技, 2022, 38(2): 190–196.

[LUO M C, ZHU B Y, WU C B, et al. Preparation of flaxseed oil starch powder oil and its properties[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(2): 190–196.]

[29] POZO C, RODRÍGUEZ-LLAMAZARES S, BOUZA R, et al. Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(12).