

棕榈酸、油酸对糯米淀粉热特性的影响

艾志录^{1,2,3}, 陈迪¹, 谢新华^{1,2}, 潘治利^{1,2}, 王娜^{1,2}, 索标^{1,2}, 黄忠民^{1,*}

(1.河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002; 2.速冻面米及调制食品河南省工程实验室, 河南 郑州 450002;

3.速冻面米及调制食品河南省高校重点实验室培育基地, 河南 郑州 450002)

摘要: 利用紫外分光光度计、X射线衍射仪和差示扫描量热仪(DSC)对棕榈酸、油酸与糯米淀粉复合物的性质进行测定。结果表明: 棕榈酸和油酸均可与糯米淀粉形成复合物, 且棕榈酸比油酸更易于与糯米淀粉复合。随着棕榈酸、油酸用量的增大, 复合物形成量增多, 糯米淀粉的吸光度显著降低; DSC分析表明: 添加油酸使糯米淀粉的起始糊化温度、峰值温度以及糊化焓减小, 而棕榈酸与糯米淀粉复合物的糊化焓随油脂添加量增加而显著增大。

关键词: 糯米淀粉; 脂肪酸; 吸光度; 糊化焓

Effect of Palmitic Acid and Oleic Acid on Thermal Properties of Waxy Rice Starch

AI Zhi-lu^{1,2,3}, CHEN Di¹, XIE Xin-hua^{1,2}, PAN Zhi-li^{1,2}, WANG Na^{1,2}, SUO Biao^{1,2}, HUANG Zhong-min^{1,*}

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Engineering Laboratory of Quick-frozen Flour-rice Food and Prepared Food, Zhengzhou 450002, China;

3. Henan Key Laboratory Cultivation Base of Quick-frozen Flour-rice Food and Prepared Food, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: This study was designed to evaluate the effects of palmitic acid and oleic acid on thermal properties of waxy rice starch. Waxy rice starch and its complexes with palmitic acid and oleic acid were characterized by UV spectroscopy, X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that palmitic and oleic acid could form complexes with waxy rice starch. Palmitic acid preferentially integrated with waxy rice starch when compared with oleic acid. In the presence of larger amounts of palmitic acid and oleic acid, their complexes with waxy rice starch were formed in higher quantities, with significantly reduced absorbance. DSC studies suggested a decrease in the onset temperature, peak temperature and gelatinization enthalpy of waxy rice starch in presence of oleic acid, but a significant increase in the gelatinization enthalpy waxy rice starch/palmitic acid complex with increasing addition of palmitic acid.

Key words: waxy rice starch; fatty acids; absorbance; gelatinization enthalpy

中图分类号: TS231

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)21-0020-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201321005

糯米作为一种稻米品种, 是生产中国传统食品——汤圆、粽子的重要原料。其淀粉中支链淀粉含量可达到95%以上, 因而具有弱凝沉性, 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^[1]。速冻汤圆作为一种主要的日常冷冻食品, 因其香甜软糯等特点深受消费者喜爱。速冻汤圆的制作工艺通常是以水磨糯米粉、植物油等作皮料, 以芝麻、花生、核桃、白糖、猪油等为馅料, 经成型、速冻、包装而成, 其复杂的食品体系中淀粉、脂肪含量较高^[2-3]。

淀粉作为一种天然高分子聚合物, 由直链和支链两种淀粉组成。其中, 直链淀粉是由 α -1,4糖苷键连接而

成的直链状分子, 它可以通过分子内氢键与一些无机或有机基团进行络合, 形成螺旋状内络物, 如碘、脂质等; 而支链淀粉是由D-葡萄糖聚合而成的分支状淀粉, 其直链部分为 α -1,4糖苷键连接, 分支处由 α -1,6糖苷键连接, 支链淀粉分支外部侧链平均含有20~30个葡萄糖残基, 并以螺旋结构形式存在, 从理论上能与脂肪酸分子发生络合形成复合物^[4-6]。淀粉-脂肪复合物的形成会对淀粉的溶解性、溶胀性、流变性、糊化及老化特性产生影响^[7-8]。Nakazawa等^[9]在研究热处理对淀粉结合棕榈酸能力的影响时发现, 加入棕榈酸可以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。

收稿日期: 2012-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071598; 31101341); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD37B06-06)

作者简介: 艾志录(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为速冻食品。E-mail: zhila@163.com

*通信作者: 黄忠民(1963—), 男, 高级工程师, 学士, 研究方向为速冻食品。E-mail: zmhuang2000@yahoo.com

本实验选取猪油中含量比较高的两种脂肪酸棕榈酸、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,以期研究速冻汤圆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 材料与试剂

糯米粉(食用级) 郑州三全股份有限公司。

棕榈酸、油酸、无水乙醇、氯仿、氢氧化钠、冰乙酸、碘、碘化钾均为分析纯。

1.2 仪器与设备

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; AL204-IC电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)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多功能搅拌器 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; BurkertD8 X射线衍射仪 德国布鲁克公司; Q20差示扫描量热仪 美国TA仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 糯米淀粉的精制

取500g糯米粉过100目筛, 0.1g/100mL NaOH浸泡18h, 匀浆后过200目筛除去粗粒, 在室温条件下3000r/min离心15min沉淀, 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1.0mol/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), 得到沉淀放入鼓风干燥箱中40℃条件下干燥24h, 粉碎后过100目筛, 再用氯仿-甲醇(体积比为2:1)溶液索式抽提36h, 再次烘干粉碎, 用封口塑料袋密封冷藏备用^[10]。

1.3.2 糯米淀粉复合物的制备

称取10g精制的糯米淀粉, 加入100mL蒸馏水, 将棕榈酸、油酸分别以淀粉为基准, 按质量分数1%、3%、5%、7%、10%的比例溶解于20mL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2min, 再在80℃条件下恒温搅拌2h, 得到的样品用喷雾干燥器干燥(进气温度: 130℃, 出口温度: 70℃, 进料流速: 13.5mL/min, 空气压缩机压力: 0.3MPa)。

1.3.3 吸光度测定

准确称取0.1000g样品于100mL容量瓶中, 加1mL无水乙醇, 充分湿润样品, 再加入9mL 1mol/L NaOH溶液, 于沸水浴中分散10min后定容。吸取碱分散液5.00mL

于100mL容量瓶, 加水50mL, 再加入1mol/L乙酸溶液1mL, 用水定容。显色10min后, 在620nm波长处测定吸光度。样品测定重复3次。

1.3.4 X射线衍射分析

取适量样品置于长方形铝片的孔中(15mm×20mm, 115mm), 随后压紧, 用BurkertD8 X射线衍射仪测定, 所用波长为0.1542nm的单色Cu2K α 射线。测试条件: 管压3kV, 管流20mA, 扫描速率2°/min, 扫描区域50°~35°, 采样步宽0.02°, 扫描方式为连续。

1.3.5 差示扫描量热分析

用杜邦液体样品坩埚称取4.0mg左右(干质量)的样品, 按质量比1:2.5的比例加入去离子水, 密封后隔夜放置平衡。以空坩埚作为参比, 载气为氮气。DSC测试条件: 扫描范围30~135℃, 升温速率5℃/min。

1.3.6 结晶度计算

相对结晶度按照下式计算。

$$X_c/\% = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

式中: X_c 为相对结晶度; A_c 为结晶区面积; A_a 为非结晶区面积。

样品的结晶度按照Nara等^[11]提出的方法进行计算。利用MDI Jade软件完成。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸用量对糯米淀粉吸光度的影响

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^[12-13]。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, 这种复合物的形成与淀粉-碘相类似^[14]。

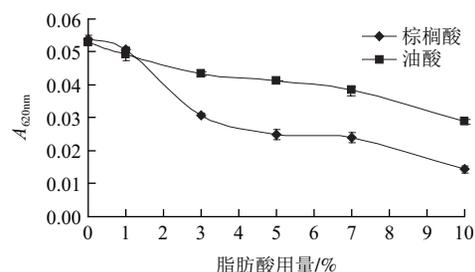


图1 脂肪酸用量对糯米淀粉吸光度的影响
Fig.1 Effects of complexation with fatty acids on the absorbance of waxy rice starch

由图1可知, 添加脂肪酸后的糯米淀粉吸光度低于糯米原淀粉, 并且随着脂肪酸用量的增加, 吸光度显著减小($P < 0.05$)。与油酸相比, 棕榈酸与淀粉复合后吸光度减小更明显。这可能是因为支链淀粉的螺旋结构被脂肪

酸分子占据后,减小了其结合碘分子的能力,与糯米原淀粉相比,表现出了较小的吸光度^[15]。脂肪酸用量的增大,增加了淀粉分子与脂肪酸分子结合的几率,更多的脂肪酸分子与淀粉形成复合物,减小了淀粉结合碘的几率,从而使吸光度显著降低。当脂肪酸添加量 $\geq 1.5\%$,棕榈酸与糯米淀粉复合后吸光度明显低于同添加量条件下的油酸,说明与油酸相比,棕榈酸更易与淀粉分子结合。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^[16]。Zhou Zhongkai等^[17]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。这与本研究结果相一致。

2.2 糯米淀粉复合物X射线衍射分析

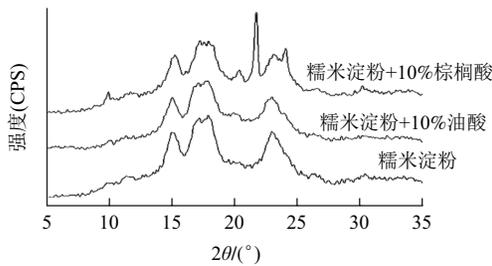


图2 糯米淀粉复合物的X射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of waxy rice starch complexes

表1 糯米淀粉复合物X射线衍射角及结晶度

Table 1 X-diffraction angle and crystallinity of waxy rice starch complexes

样品	$2\theta(^{\circ})$							结晶度/%
糯米淀粉	14.94	17.14	17.86	—	—	22.94	—	36.2
棕榈酸	—	—	—	—	21.58	—	24.22	—
糯米淀粉+10%棕榈酸	15.18	17.18	17.90	20.34	21.74	23.04	24.04	39.5
糯米淀粉+10%油酸	14.98	17.13	17.84	19.86	—	22.96	—	37.1

注:—,未检出。

由图2、表1可知,糯米淀粉在 2θ 为 14.94° 、 17.14° 、 17.86° 、 22.94° 处有很强的特征衍射峰,属于典型A型结构^[18]。添加10%棕榈酸的糯米淀粉复合物 2θ 为在大约 15.18° 、 17.18° 、 17.90° 、 20.34° 、 21.74° 、 23.04° 、 24.04° 处出现特征衍射峰,其中 21.74° 、 24.04° 的尖锐特征峰为纯棕榈酸的特征衍射峰。添加10%油酸的糯米淀粉复合物 2θ 为在 14.98° 、 17.13° 、 17.84° 、 19.86° 、 22.96° 附近有衍射峰。由此可见,与糯米淀粉相比,除去脂肪酸自身出现的衍射峰,棕榈酸、油酸形成的糯米淀粉复合物在 2θ 为 20° 附近出现不同强度的衍射峰,且添加棕榈酸和油酸的糯米淀粉复合物其结晶度分别为39.5%、37.1%,均高于糯米原淀粉(36.2%)。

2.3 脂肪酸对糯米淀粉热特性的影响

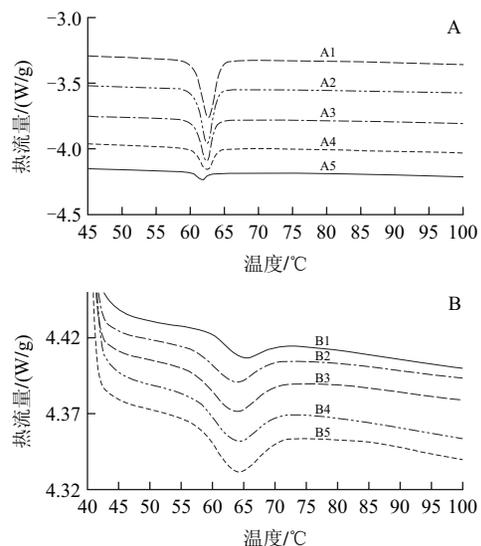
表2 糯米淀粉复合物的热特性参数

Table 2 Thermal properties of waxy rice starch complexes

脂肪酸及其用量	起始糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$	结束糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$	糊化焓(ΔH)/(J/g)	
空白	57.63	63.76	69.52	2.372	
棕榈酸	1%	60.13	61.67	62.84	1.747 ^e
	3%	60.39	62.34	62.71	5.465 ^d
	5%	60.66	62.38	61.78	8.649 ^e
	7%	60.81	62.41	61.65	11.460 ^b
	10%	60.57	62.62	62.14	14.020 ^a
油酸	1%	57.59	63.37	67.23	2.270 ^a
	3%	57.26	63.22	66.14	1.951 ^b
	5%	56.99	63.13	67.03	1.932 ^c
	7%	57.02	63.18	67.38	1.510 ^d
	10%	57.27	63.15	66.83	0.949 ^e

注:同列字母不同表示同种脂肪酸中差异显著($P < 0.05$)。

由表2可知,添加油酸的糯米淀粉起始糊化温度(T_0)、峰值温度(T_p)以及糊化焓(ΔH)均低于糯米原淀粉,并且随着油酸用量的增加, ΔH 显著减小。添加油酸使糯米淀粉 T_0 、 T_p 降低的原因可能是脂肪酸分子与支链淀粉分支上的螺旋结构发生络合形成复合物,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^[19]。另外,Mestres等^[20]认为淀粉糊化时淀粉-脂肪复合物的形成会放热。所以,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。这与Huang等^[21]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,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。



A. 棕榈酸; B. 油酸; 1~5.添加量分别为10%、7%、5%、3%、1%。

图3 糯米淀粉复合物的差示扫描量热图

Fig.3 Differential scanning calorimetry of glutinous rice starch complexes

棕榈酸添加量1%的糯米淀粉复合物 ΔH 值为1.747J/g, 低于糯米原淀粉, 与油酸表现出了相同的规律, 而添加量 $\geq 3\%$ 后, ΔH 值均大于糯米原淀粉, 且随脂肪酸用量的增大显著增加($P < 0.05$)。这可能是因为糯米淀粉复合物的DSC图谱在58~68℃之间出现吸收峰, 而实验测得棕榈酸大约在62~70℃有尖锐吸收峰, 糯米淀粉复合物的糊化温度范围与棕榈酸吸热温度范围部分重合, 图3A中曲线所显示的几个凹峰是复合物与棕榈酸峰型叠加的结果, 且棕榈酸熔化吸热焓值(271J/g)远大于复合物糊化焓值, 影响了糯米淀粉复合物热焓值变化规律的表达, 因而表现出糊化焓值显著增加。

3 结论

含有大量支链淀粉的糯米淀粉可以与棕榈酸、油酸发生不同程度的复合。与油酸相比, 棕榈酸更易与淀粉结合形成复合物。随着脂肪酸用量的增加, 糯米淀粉与棕榈酸、油酸复合量增大, 吸光度减小。

脂肪酸对糯米淀粉的热力学性质有显著影响。油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。棕榈酸由于吸热温度范围与糯米淀粉复合物糊化温度范围部分重合, 表现为糊化焓值随棕榈酸用量增加而显著增大。

参考文献:

- [1] 高群玉, 姜欣, 黄立新, 等. 糯米及其淀粉性质的研究: 糯米粉糊的流变学特性[J]. 郑州粮食学院学报, 1999, 20(3): 33-37.
- [2] 王韵. 速冻汤圆品质改良的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2005.
- [3] 鲁卉. 速冻汤圆生产工艺的探讨[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2000(2): 12-13.
- [4] 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.
- [5] 谢笔钧. 食品化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [6] CHIOU H, FELLOWS C M, GILBERT R G, et al. Study of rice-starch structure by dynamic light scattering in aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(1): 61-71.
- [7] 姜培彦, 马晓军. 脂质与淀粉相互作用及其对淀粉性质影响[J]. 粮食与油脂, 2007(11): 7-9.
- [8] 谢新华, 高向阳. 淀粉: 脂类复合物对蓝色小麦淀粉流变性的影响[J]. 麦类作物学报, 2011, 31(1): 60-63.
- [9] NAKAZAWA Y, WANG Y J. Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(3): 327-335.
- [10] WANG Linfeng, WANG Y J. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound[J]. Journal of Cereal Science, 2004, 39(2): 291-296.
- [11] NARA S, KOMIYA T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch[J]. Starch/Stärke, 1983, 35(12): 407-410.
- [12] 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.
- [13] 郭应龙, 陈杭, 陈小欢. 不同原淀粉及其羟丙基淀粉性质的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 116-119.
- [14] 缪铭, 江波, 张涛. 淀粉-脂质复合物的研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27: 83-87.
- [15] MARY C T, LES C. Analysis of complexes between lipids and wheat starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 60(1): 80-85.
- [16] KAUR K, SINGH N. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour[J]. Food Chemistry, 2000, 71(4): 511-517.
- [17] ZHOU Zhongkai, 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.
- [18] 马晓军, 李丽莎, 耿敏, 等. 羟丙基化水平对糯米淀粉理化性质及热特性的影响研究[J]. 食品科学, 2008, 29(4): 109-113.
- [19] 杜先锋, 许时婴, 王璋. NaCl和糖对葛根淀粉糊化特性的影响[J]. 食品科学, 2002, 23(7): 34-36.
- [20] MESTRES C, MATENCIO F, PONS B, et al. A rapid method for the determination of amylose content by using differential scanning calorimetry[J]. Starch/Stärke, 1996, 48(1): 2-6.
- [21] HUANG J J, WHITE P J. Waxy corn starch: monoglyceride interaction in a model system[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(1): 42-47.