

# 碱法制备的 4 种淀粉-脂肪酸包合物的热力学性质研究

秦福敏<sup>1</sup>, 陈海华<sup>1</sup>, 王雨生<sup>1,2</sup>, 胡尊英<sup>1</sup>

(1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109) (2. 青岛农业大学学报编辑部, 山东青岛 266109)

**摘要:** 采用差示扫描量热仪、热重分析仪和 X-射线衍射仪研究绿豆淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉和马铃薯淀粉对 HCl/KOH 法制备的淀粉-脂肪酸包合物糊化和热分解性质、玻璃化转变温度 ( $T_g$ )、结晶结构等的影响。研究表明, 淀粉与脂肪酸复合后晶型变为 V 型。在薯类淀粉-硬脂酸包合物中, 马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度、 $T_g$  和热分解稳定性最高, 木薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度、 $T_g$  和热分解稳定性最低。在薯类淀粉-油酸包合物中, 木薯淀粉-油酸包合物的糊化焓值 ( $\Delta H$ ) 最高, 热分解稳定性最小; 甘薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  最低, 热分解稳定性最大。比较马铃薯淀粉和绿豆淀粉, 马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度、热分解稳定性高于绿豆淀粉-硬脂酸包合物; 马铃薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  和  $T_g$  高于绿豆淀粉-油酸包合物。

**关键词:** 碱法; 淀粉-脂肪酸包合物; 热性质

文章编号: 1673-9078(2016)11-248-254

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.11.038

## Thermal Properties of Four Kinds of Starch-fatty Acid Inclusion Complexes Prepared by Alkaline Method

QIN Fu-min<sup>1</sup>, CHEN Hai-hua<sup>1</sup>, WANG Yu-sheng<sup>1,2</sup>, HU Zun-ying<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

(2. Editorial Department of Journal of Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** The effect of mung bean starch, cassava starch, sweet potato starch, and potato starch on the gelatinization properties, thermal decomposition properties, glass transition temperature ( $T_g$ ), and crystal structure of starch-fatty acid inclusion complexes prepared by HCl/KOH method were studied by differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer, and X-ray diffractometer. The results showed that the crystal form of the starches was transformed to V-type after complexation with fatty acids. The highest gelatinization temperature,  $T_g$ , and thermal decomposition stability were present in potato starch-stearic acid inclusion complexes, while those of cassava starch-stearic acid inclusion complexes were the lowest. Among the three kinds of root and tube starch-oleic acid inclusion complexes, the cassava starch-oleic acid inclusion complex had the highest gelatinization enthalpy ( $\Delta H$ ) and the lowest thermal decomposition stability, but the sweet potato starch-oleic acid inclusion complex had the lowest  $\Delta H$  and the highest thermal decomposition stability. The gelatinization temperature and thermal decomposition stability of potato starch-stearic acid inclusion complexes were higher than those of mung bean starch-stearic acid inclusion complexes, while the  $\Delta H$  and  $T_g$  of potato starch-oleic acid inclusion complexes were higher than those of mung bean starch-oleic acid inclusion complexes.

**Key words:** alkaline method; starch-fatty acid inclusion complexes; thermal properties

淀粉是膳食中主要的碳水化合物, 脂肪酸也是重要的食品成分。糊化后的淀粉与脂肪酸复合形成包合物可以抑制淀粉颗粒的膨胀, 并提高其结构稳定性,

收稿日期: 2015-12-02

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2016GM17); 山东省高等学校中青年骨干教师国际合作培养项目 (SD-20130825); 国家级大学生创新教育立项 (CX-201510435035); 青岛农业大学研究生创新计划项目 (QYG201419)

作者简介: 秦福敏 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学

通讯作者: 陈海华 (1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学

可以作为脂肪替代物、食品稳定剂、药物辅料、化妆品组分和降解包装材料等, 应用广泛<sup>[1]</sup>。

不同种类的淀粉与脂肪酸复合后的包合物理化性质不同。Tang 等<sup>[2]</sup>研究表明, 饱和脂肪酸与小麦淀粉的复合能力高于不饱和脂肪酸。Harmeet 等<sup>[3]</sup>研究发现粳稻米淀粉与脂质的复合能力高于糯米淀粉。郭东旭<sup>[4]</sup>研究表明小麦淀粉-油酸复合物的微晶相比比例低于小麦淀粉-硬脂酸包合物。Kawai<sup>[5]</sup>等研究发现马铃薯淀粉-脂肪酸包合物的糊化起始温度随着脂肪酸的碳

链长度的增加而升高,随着脂肪酸不饱和度的增加而减小。Zabar 等<sup>[6]</sup>研究发现马铃薯直链淀粉-亚油酸包合物的熔融焓值小于马铃薯直链淀粉-硬脂酸包合物。Kibar 等<sup>[7]</sup>研究发现玉米淀粉-油酸包合物的玻璃化转变温度低于玉米淀粉-硬脂酸包合物。以上研究表明淀粉和脂肪酸种类均影响淀粉-脂肪酸包合物的性质。然而目前关于淀粉种类对淀粉-硬脂酸或油酸包合物热学性质、热分解和结晶结构的影响规律的报道较少。

因此本试验选取木薯淀粉、甘薯淀粉、马铃薯淀粉及绿豆淀粉等 4 种淀粉,利用 HCl/KOH 法制备淀粉-硬脂酸或油酸包合物,采用差示扫描量热仪、热重分析仪和 X-射线衍射仪系统探究:具有不同晶型的薯类淀粉,同时研究具有相同晶型、但直链淀粉含量不同的淀粉即绿豆淀粉和马铃薯淀粉,对淀粉-硬脂酸或油酸包合物热学性质和结晶结构的影响规律,并为其应用提供理论参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

木薯淀粉(TS,水分 9.5%,直链淀粉 19.4%):南京甘汁园糖业有限公司;红薯淀粉(SPS,水分 9.9%,直链淀粉 17.7%)、马铃薯淀粉(PS,水分 9.3%,直链淀粉 20.9%)和绿豆淀粉(MBS,水分 6.1%,直链淀粉 36.9%):山东金城股份有限公司;硬脂酸(SA):天津博迪化工股份有限公司;油酸(OA,纯度 97%):天津巴斯夫化工有限公司;其余试剂均为分析纯。

### 1.2 试验仪器

MS New Class 分析天平:瑞士梅特勒-托利多公司;752 型紫外可见分光光度计:上海光谱仪器有限公司;DSC1 型差示扫描量热仪:瑞士梅特勒-托利多公司;TGA1 型热重分析仪:瑞士梅特勒-托利多公司;D8 ADVANCE X-射线衍射仪:德国布鲁克 AXS 有限公司;IS10 型傅里叶红外变换光谱分析仪:美国热电尼高力公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品制备

参照 Zabar 等<sup>[8]</sup>的方法,称取 6 g 淀粉溶于 80 mL 预热到 90 °C 的 KOH (0.01 mol/L) 溶液。称取 0.6 g 脂肪酸溶于 120 mL 预热到 60 °C 的 KOH(0.01 mol/L) 溶液中。将淀粉溶液与脂肪酸溶液混合置于 60 °C 水浴中,用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 至 4.7,搅拌 1 h,冷却至室温后,以 3000 r/min 离心 20 min,沉淀用 50%

的乙醇洗涤,重复三次,沉淀物经冷冻干燥即得淀粉-脂肪酸包合物。

#### 1.3.2 淀粉-脂肪酸包合物 X-射线衍射分析

采用单色 Cu-K $\alpha$  射线,管电压 40 KV,管电流 40 mA 进行连续扫描,2 $\theta$  范围 4 °~40 °,扫描速度 5 °/min。记录样品的 X-射线衍射图谱,采用 Jade 5.0 软件计算样品的结晶度。

#### 1.3.3 淀粉-脂肪酸包合物热学性质的测定

参照 Zabar 等<sup>[6]</sup>的方法,取 1.3.1 中样品 7 mg 于铝坩埚中,加入 21 mg 水,密封后置于室温平衡过夜,测定淀粉-脂肪酸包合物的糊化性质。扫描温度范围为 30 °C~135 °C,升温速率为 5 °C/min。记录糊化起始温度( $T_0$ )、糊化峰值温度( $T_p$ )、糊化终止温度( $T_c$ )和糊化焓值( $\Delta H$ )。

#### 1.3.4 淀粉-脂肪酸包合物玻璃化转变温度的测定

参照谢涛<sup>[9]</sup>的方法,取 1.3.1 中样品 5mg 于铝坩埚中,按质量比为 1:2 加水,密封后置于室温平衡过夜,扫描程序:先以 5 °C/min 的降温速率从 40 °C 扫描到-20 °C,在-20 °C 下保持 10 min,再以 5 °C/min 的升温速率扫描到 40 °C,记录包合物的玻璃化转变温度( $T_g$ )。

#### 1.3.5 淀粉-脂肪酸包合物热重分析

参照 Mansaray 等<sup>[10]</sup>的方法,取 1.3.1 中样品 3~5 mg,置于坩埚中,氮气速率为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min,加热温度范围为 30~800 °C,测定样品热分解曲线。采用 STARe V13.0 软件对热重分析数据进行处理。

## 1.4 数据处理

采用 SPSS 17.0 统计分析软件对数据进行方差分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉-脂肪酸包合物的 X-射线衍射图谱分析

4 种淀粉及原淀粉-脂肪酸包合物的 X-射线衍射图和相对结晶度见图 1。原淀粉的种类以及淀粉-脂肪酸包合物的形成会影响衍射图谱和相对结晶度。由图 1 可知,淀粉与脂肪酸复合后晶体结构发生变化。绿豆淀粉在 15.3 °、17.3 °、23.2 °处有衍射峰,属于 C 型晶体结构。木薯淀粉和甘薯淀粉在 15.2 °、23.1 °处有衍射峰,在 17.2 °、18.1 °处有双峰,属于典型的 A

型晶体结构。马铃薯淀粉在 5.6°、15.1°、19.8°和 23.1° 处出现中等强度的衍射峰，在 17.2°处出现强衍射峰，17.9°处出现弱衍射峰，属于典型的 C 型晶体结构。各种淀粉与脂肪酸复合后在 13.1°、20.1°处均有衍射峰，此峰为 V 型结构的特征峰，表明淀粉与脂肪酸复合后改变了晶体类型，导致包合物的热稳定性也发生改变。谢涛等<sup>[11]</sup>、Lesmes 等<sup>[12]</sup>研究发现淀粉与脂肪酸可形成 V 型包合物。由图 1 还可以看出，4 种原淀粉-硬脂酸包合物在 22°、24°附近各出现了一个衍射峰，这可能是由于硬脂酸溶解度低、发生聚集所形成的峰<sup>[13,14]</sup>。Zabar 等<sup>[8]</sup>、Lesmes 等<sup>[15]</sup>也发现由于未复合的硬脂酸聚集，导致淀粉-硬脂酸包合物在 22°附近出现衍射峰。

淀粉-脂肪酸包合物的相对结晶度主要与包合物的形成、支链淀粉侧链的双螺旋等有关<sup>[14]</sup>。由图 1 可以看出，4 种淀粉-脂肪酸包合物的相对结晶度均低于对应的原淀粉，这意味着在包合物的形成过程中，原淀粉支链部分的双螺旋结构（即半结晶结构）被破坏，因而包合物的相对结晶度降低。谢涛等<sup>[11]</sup>、Chang 等<sup>[14]</sup>均报道淀粉-脂肪酸包合物的相对结晶度低于原淀粉。4 种淀粉-油酸包合物的相对结晶度均低于相应的淀粉-硬脂酸包合物，表明脂肪酸中的双键可能抑制包合物的结晶。郭东旭<sup>[4]</sup>研究表明小麦淀粉-油酸包合物的微晶相比例低于小麦淀粉-硬脂酸包合物。由图 1 也可以看出，2 种脂肪酸对甘薯淀粉的相对结晶度影响最大，对马铃薯淀粉的相对结晶度影响最小。薯类淀粉-硬脂酸包合物中，木薯淀粉-硬脂酸包合物的相对

结晶度最大，甘薯淀粉-硬脂酸包合物最小；而薯类淀粉-油酸包合物中，马铃薯淀粉-油酸包合物的相对结晶度最大，甘薯淀粉-油酸包合物最小。比较马铃薯淀粉和绿豆淀粉，马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的相对结晶度低于绿豆淀粉-硬脂酸包合物；马铃薯淀粉-油酸包合物的相对结晶度高于绿豆淀粉-油酸包合物。

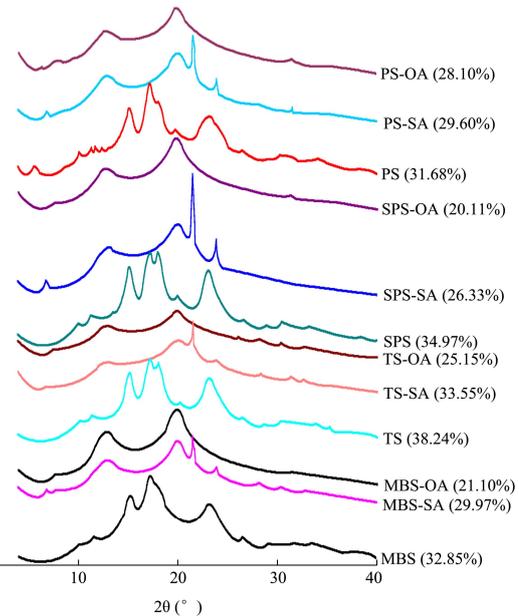


图 1 淀粉-脂肪酸包合物的 X-射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of starch-fatty acid inclusion complexes

注：括号中的数字表示相对结晶度。

## 2.2 淀粉-脂肪酸包合物的热性质分析

表 1 硬脂酸和油酸对不同种类淀粉-脂肪酸包合物热性质的影响

Table 1 Effect of stearic acid and oleic acid on the thermal properties of different kinds of starch-fatty acid inclusion complexes

样品	峰 1			
	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>p</sub> /°C	T <sub>e</sub> /°C	ΔH/(J/g)
MBS	Native			
	-SA	53.43±0.16 <sup>a</sup>	55.27±0.17 <sup>a</sup>	57.50±0.43 <sup>a</sup>
	-OA			10.48±0.28 <sup>b</sup>
TS	Native			
	-SA	52.97±0.11 <sup>b</sup>	54.49±0.16 <sup>b</sup>	56.61±0.37 <sup>a</sup>
	-OA			14.62±0.12 <sup>a</sup>
SPS	Native			
	-SA	53.38±0.02 <sup>ab</sup>	55.13±0.06 <sup>a</sup>	56.91±0.06 <sup>a</sup>
	-OA			15.28±0.20 <sup>a</sup>
PS	Native			
	-SA	53.36±0.06 <sup>ab</sup>	55.12±0.13 <sup>a</sup>	57.18±0.21 <sup>a</sup>
	-OA			10.78±0.09 <sup>b</sup>

转下页

接上页

样品		峰 2			
		$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
MBS	Native	56.81±0.35 <sup>f</sup>	64.31±0.95 <sup>d</sup>	70.34±2.01 <sup>b</sup>	14.16±0.21 <sup>b</sup>
	-SA	93.05±3.03 <sup>b</sup>	102.78±3.76 <sup>ab</sup>	110.79±4.54 <sup>a</sup>	10.76±0.02 <sup>d</sup>
	-OA	93.30±0.13 <sup>b</sup>	98.62±0.02 <sup>bc</sup>	101.30±0.01 <sup>a</sup>	8.43±0.03 <sup>c</sup>
TS	Native	56.83±0.24 <sup>f</sup>	64.13±0.04 <sup>d</sup>	70.11±0.22 <sup>b</sup>	15.37±0.25 <sup>a</sup>
	-SA	88.22±0.96 <sup>bc</sup>	95.26±0.11 <sup>c</sup>	101.30±3.78 <sup>a</sup>	6.40±0.17 <sup>f</sup>
	-OA	82.72±0.65 <sup>d</sup>	94.95±0.02 <sup>c</sup>	106.02±0.01 <sup>a</sup>	10.60±0.06 <sup>d</sup>
SPS	Native	64.72±0.03 <sup>c</sup>	69.72±0.01 <sup>d</sup>	74.80±0.01 <sup>b</sup>	12.89±0.07 <sup>c</sup>
	-SA	87.77±0.67 <sup>cd</sup>	96.01±0.52 <sup>c</sup>	109.63±0.21 <sup>a</sup>	5.56±0.11 <sup>g</sup>
	-OA	84.65±0.88 <sup>cd</sup>	94.40±0.18 <sup>c</sup>	103.26±3.17 <sup>a</sup>	6.87±0.16 <sup>f</sup>
PS	Native	61.40±0.16 <sup>ef</sup>	66.79±0.06 <sup>d</sup>	74.67±0.00 <sup>b</sup>	13.18±0.04 <sup>c</sup>
	-SA	102.78±0.28 <sup>a</sup>	107.14±3.72 <sup>a</sup>	110.46±2.08 <sup>a</sup>	6.57±0.16 <sup>f</sup>
	-OA	93.22±0.23 <sup>b</sup>	96.38±0.11 <sup>bc</sup>	101.30±0.68 <sup>a</sup>	8.81±0.23 <sup>c</sup>

注: 不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异,  $p < 0.05$ 。

原淀粉及淀粉-脂肪酸包合物的 DSC 吸热峰的热特性参数如表 1 所示。从 DSC 吸热峰的热特性参数可以看出, 4 种原淀粉及对应的淀粉-油酸包合物在升温过程中, 只有 1 个吸热峰, 为包合物的糊化吸热峰; 4 种原淀粉-硬脂酸包合物在升温过程中, 有 2 个不同的吸热峰, 其中峰 1 (53 °C~55 °C) 为未复合的硬脂酸的吸热峰, 这与 X-ray 的结果相一致 (见图 1)。峰 2 (93 °C~110 °C) 为原淀粉-脂肪酸包合物的糊化吸热峰<sup>[16]</sup>。Kawai 等<sup>[5]</sup>研究也表明马铃薯淀粉-硬脂酸包合物有峰 1 存在。

根据淀粉与脂肪酸形成的包合物的熔融温度不同, 包合物通常分为两种: I型包合物的熔融温度在 100 °C左右, II型包合物的熔融温度高于 110 °C<sup>[16]</sup>。由表 1 可以看出, 4 种淀粉-脂肪酸包合物的离解温度均在 100 °C左右, 因此推测这 4 种淀粉-脂肪酸所形成的包合物为I型包合物, 这可能是因为本试验中包合物的形成温度较低 (60 °C), 因而更有利于形成I型包合物。Karkalas 等<sup>[16]</sup>研究发现马铃薯直链淀粉-脂肪酸包合物在 60 °C条件下形成I型包合物。

与原淀粉相比, 加入硬脂酸、油酸后,  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  均显著升高, 这可能是因为脂肪酸与原淀粉、尤其是与其中的直链淀粉形成了包合物, 抑制了淀粉颗粒的吸水膨胀, 从而导致其糊化起始、峰值、终止温度升高<sup>[12]</sup>。这一结果也说明脂肪酸的添加能阻碍淀粉糊化。谢涛等<sup>[9]</sup>研究发现添加脂肪酸后淀粉的糊化温度升高。表 1 的结果还表明, 各种淀粉-油酸包合物的糊化温度  $T_p$  明显低于淀粉-硬脂酸包合物。Kawai 等<sup>[5]</sup>研究表明马铃薯淀粉-油酸包合物的  $T_p$  值低于马铃薯淀粉-硬脂酸包合物。比较薯类淀粉-硬脂酸包合物的

糊化温度可知, 马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  最高, 且  $T_p$  接近 110 °C; 木薯淀粉-硬脂酸包合物的  $T_p$ 、 $T_c$  最低; 甘薯淀粉-硬脂酸包合物的  $T_o$  最低。4 种淀粉-油酸包合物的  $T_p$  均在 94 °C以上, 但不同淀粉-油酸包合物的  $T_p$  无显著差异。比较马铃薯淀粉和绿豆淀粉, 马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度  $T_o$ 、 $T_p$ 、 $T_c$  高于绿豆淀粉-硬脂酸包合物; 马铃薯淀粉-油酸包合物与绿豆淀粉-油酸包合物的糊化温度无显著差异。

由表 1 还可以看出, 4 种淀粉-脂肪酸包合物的熔融吸热峰  $\Delta H$  均低于原淀粉。这可能是因为糊化过程中, 淀粉-脂肪酸包合物的形成会释放热量, 因而淀粉糊化时吸收的热量可能被包合物形成所放出的热量逐渐抵消, 表现为  $\Delta H$  降低<sup>[17]</sup>。Zhou 等<sup>[17]</sup>发现淀粉-脂肪酸包合物的  $\Delta H$  值低于原淀粉。除绿豆淀粉外, 3 种薯类淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  值均高于硬脂酸。Kawai 等<sup>[5]</sup>研究发现马铃薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  值高于马铃薯淀粉-硬脂酸包合物。本文研究结果与其相一致。3 种薯类淀粉-硬脂酸包合物的  $\Delta H$  差异不显著。比较薯类淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  可知, 木薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  最高, 其次为马铃薯淀粉-油酸包合物, 甘薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  最低。比较马铃薯淀粉和绿豆淀粉, 马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的  $\Delta H$  低于绿豆淀粉-硬脂酸包合物; 马铃薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  高于绿豆淀粉-油酸包合物。

### 2.3 淀粉-脂肪酸包合物的玻璃化转变温度

玻璃化转变是指非晶态聚合物从玻璃态到橡胶态或从橡胶态到玻璃态的转变, 其特征温度称为玻璃化

转变温度  $T_g$ <sup>[18]</sup>。 $T_g$ 对确定食品的加工及储存条件、预测货架期等具有重要意义。

由表2可知,各种淀粉-脂肪酸包合物的玻璃化转变温度  $T_g$  均比原淀粉低,表明硬脂酸和油酸的加入降低了淀粉的  $T_g$ 。这可能是因为脂肪酸的两亲特性影响包合物中水分子的分布<sup>[7]</sup>。谢涛等<sup>[9]</sup>、Raphaelides 等<sup>[19]</sup>的研究均表明加入脂肪酸能降低淀粉的  $T_g$ 。除马铃薯淀粉-油酸包合物的  $T_g$  与其对应的硬脂酸包合物基本一致外,其余3种淀粉-油酸包合物的  $T_g$  均高于对应的硬脂酸包合物。Kibar 等<sup>[7]</sup>研究发现玉米淀粉-油酸包合物的  $T_g$  低于玉米淀粉-硬脂酸包合物,本文研究结果与其不一致,这可能是因为本文中淀粉-脂肪酸包合物的制备方式是 HCl/KOH 法,而 Kibar 等<sup>[7]</sup>采用正己烷溶解脂肪酸与淀粉混合制备样品。与对应的原淀粉相比,添加硬脂酸使马铃薯淀粉的  $T_g$  变化最小,降低了约 0.8 °C,对绿豆淀粉的  $T_g$  影响最大,降低了约 1.7 °C;淀粉-油酸包合物中,添加油酸对木薯淀粉和甘薯淀粉的  $T_g$  影响最小。比较薯类淀粉-硬脂酸包合物的  $T_g$  可知,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的  $T_g$  最高,甘薯淀粉-硬脂酸包合物次之,木薯淀粉-硬脂酸包合

物最低。比较薯类淀粉-油酸包合物的  $T_g$  可知,马铃薯淀粉-油酸包合物最低,甘薯淀粉-油酸包合物和木薯淀粉-油酸包合物的  $T_g$  无显著差异。各种淀粉-脂肪酸包合物的  $T_g$  相比,绿豆淀粉-硬脂酸包合物、绿豆淀粉-油酸包合物的  $T_g$  均最低。

表2 硬脂酸和油酸对不同种类淀粉-脂肪酸包合物玻璃化转变温度的影响

Table 2 Effect of stearic acid and oleic acid on the glass transition temperature of different kinds of starch-fatty acid inclusion complexes

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	样品	$T_g/^\circ\text{C}$
Native	-13.26±0.17 <sup>ab</sup>	Native	-12.98±0.06 <sup>a</sup>
MBS -SA	-14.97±0.66 <sup>c</sup>	SPS -SA	-14.15±0.05 <sup>abc</sup>
-OA	-14.65±0.06 <sup>c</sup>	-OA	-13.06±0.25 <sup>a</sup>
Native	-12.90±0.16 <sup>a</sup>	Native	-12.96±0.05 <sup>a</sup>
TS -SA	-14.46±0.35 <sup>debc</sup>	PS -SA	-13.82±0.19 <sup>abc</sup>
-OA	-13.05±0.64 <sup>a</sup>	-OA	-13.81±0.45 <sup>abc</sup>

注:不同的小写字母表示表中数据之间存在显著性差异,  $p < 0.05$ 。

表3 硬脂酸和油酸对不同种类淀粉-脂肪酸包合物热分解参数的影响

Table 3 Effect of stearic acid and oleic acid on the thermal decomposition parameters of different kinds of starch-fatty acid inclusion complexes

样品	阶段1		阶段2'		阶段2		
	热分解温度范围/ $^\circ\text{C}$	质量损失/%	热分解温度范围/ $^\circ\text{C}$	质量损失/%	热分解温度范围/ $^\circ\text{C}$	质量损失/%	平均降解速率/(%/min)
Native	30~126	12.79			257~356	68.98	6.97
MBS -SA	30~122	11.57	122~235	4.58	235~381	69.14	4.74
-OA	30~124	11.64			237~363	70.76	5.62
Native	30~124	13.14			258~360	67.84	6.65
TS -SA	30~123	11.32	123~237	6.34	237~365	64.63	5.05
-OA	30~123	11.47			235~368	69.75	5.24
Native	30~125	13.15			247~359	68.61	6.13
SPS -SA	30~122	9.76	122~244	8.34	244~364	66.27	5.52
-OA	30~123	10.87			242~367	70.47	5.64
Native	30~124	13.25			258~351	65.84	7.08
PS -SA	30~123	10.81	123~247	5.57	247~367	67.11	5.59
-OA	30~123	11.84			235~364	66.47	5.15
样品	阶段3			最快反应速率对应温度/ $^\circ\text{C}$	800 °C的残重/%		
	热分解温度范围/ $^\circ\text{C}$	质量损失/%	平均降解速率/(%/min)				
Native	356~492	5.52	0.41	318.5	7.92		
MBS -SA	381~502	3.17	0.26	315.3	8.82		
-OA	363~509	7.27	0.50	314.8	9.67		

转下页

接上页

	Native	360~488	5.68	0.44	319.2	10.04
TS	-SA	365~493	4.11	0.32	307.7	11.2
	-OA	368~494	4.41	0.35	312.0	11.06
	Native	359~483	4.97	0.40	318.7	8.42
SPS	-SA	364~498	4.38	0.33	318.5	8.67
	-OA	367~493	4.79	0.38	316.5	9.98
	Native	351~492	6.77	0.48	315.2	11.1
PS	-SA	367~486	4.15	0.35	314.7	9.9
	-OA	364~529	9.98	0.40	308.8	5.98

## 2.4 淀粉-脂肪酸包合物的热重分析

原淀粉及原淀粉-脂肪酸包合物的 TGA 的热降解参数及热降解动力学参数见表 3。由表 3 可以看出,原淀粉及淀粉-油酸包合物的热重曲线可分为三个阶段,第一阶段温度范围为 30 °C~130 °C,质量损失为 7~13%,主要是由于样品内存在的水分及样品表面结合水分的除去和小分子碳氢化合物的分解造成的<sup>[10]</sup>;第二阶段温度范围为 230 °C~370 °C,主要是淀粉或淀粉-脂肪酸包合物的解聚和分解过程<sup>[20]</sup>,平均降解速率为 5.5%/min,总的质量损失在 64~71%;第三阶段可能是中间产物的完全分解,对应的温度范围为 370 °C~500 °C,这一阶段的总重量损失和平均降解速率均低于第二阶段,样品的热分解在 500 °C 基本完成。而淀粉-硬脂酸包合物分为四个阶段,其中 120 °C~240 °C 内的质量损失可能是由于未复合的硬脂酸热分解造成的。

淀粉的分解温度与其相对分子质量、晶体类型和化学修饰有关,分解温度高,表明其稳定性高。由表 3 可以看出,4 种淀粉-脂肪酸包合物的第二阶段(230 °C~370 °C)起始分解温度均小于对应的原淀粉,表明硬脂酸和油酸的添加降低了淀粉的热分解稳定性,这可能是由于淀粉与脂肪酸复合后使淀粉的晶体类型的改变所致。此外,4 种淀粉-硬脂酸包合物的起始分解温度略高于对应的淀粉-油酸包合物的起始分解温度,这与 DSC 测定的糊化温度的结果一致。由表 3 还可以看出,第二阶段的淀粉-脂肪酸包合物的质量损失略高于对应的原淀粉,且淀粉-油酸的质量损失略高于对应的淀粉-硬脂酸。除绿豆淀粉外,3 种薯类淀粉-硬脂酸包合物的热分解稳定性高于相应的油酸包合物。根据包合物第二阶段分解的起始温度与热分解稳定性的关系可以看出,在薯类淀粉-硬脂酸包合物中,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的热分解稳定性最大,甘薯淀粉-硬脂酸包合物次之,木薯淀粉-硬脂酸包合物最低。薯类淀粉-油酸包合物中,甘薯淀粉-油酸包

合物的热分解稳定性最大,木薯淀粉-油酸包合物和马铃薯-油酸包合物的热分解稳定性无显著差异。比较马铃薯淀粉和绿豆淀粉,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的热分解稳定性大于绿豆淀粉-硬脂酸包合物;马铃薯淀粉-油酸包合物的热分解稳定性低于绿豆淀粉-油酸包合物。

4 种淀粉-脂肪酸包合物的最快反应速率对应的温度均低于对应的原淀粉;除木薯淀粉外,其余 3 种淀粉-硬脂酸包合物的最快反应速率对应的温度略高于对应的淀粉-油酸包合物。800 °C 时剩余的质量主要为灰分。由表 3 可以看出,除马铃薯淀粉,其余 3 种淀粉与硬脂酸或油酸包合物在 800 °C 时剩余的灰分含量均大于对应的原淀粉;其中,木薯淀粉-硬脂酸或油酸包合物的 800 °C 时的灰分含量均为最高。

## 3 结论

淀粉与脂肪酸复合后晶型均变为 V 型。4 种淀粉-脂肪酸包合物中,甘薯淀粉-脂肪酸包合物相对结晶度最小。比较各种淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度可知,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度最高,木薯淀粉-硬脂酸包合物的  $T_p$ 、 $T_c$  最低,甘薯淀粉-硬脂酸包合物的  $T_o$  最低。不同淀粉-油酸包合物的  $T_p$  无显著差异。3 种薯类淀粉-硬脂酸包合物的  $\Delta H$  差异不显著。在薯类淀粉-油酸包合物中,木薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  最高,甘薯淀粉-油酸包合物的  $\Delta H$  最低。在薯类淀粉-脂肪酸包合物中,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的玻璃化转变温度  $T_g$  最高,马铃薯淀粉-油酸包合物的  $T_g$  最低。比较薯类淀粉-脂肪酸包合物的热分解稳定性,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物最大,甘薯淀粉-油酸包合物最大。比较马铃薯淀粉和绿豆淀粉,马铃薯淀粉-硬脂酸包合物的糊化温度和热分解稳定性高于绿豆淀粉-硬脂酸包合物;马铃薯淀粉-油酸包合物的相对结晶度、 $\Delta H$  和  $T_g$  高于绿豆淀粉-油酸包合物。

## 参考文献

- [1] Eliasson A C, Kim H R. A dynamic rheological method to study the interaction between starch and lipids [J]. *Journal of Rheology*, 1995, 39(6): 1519-1534
- [2] Tang M C, Copeland L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 80-85
- [3] Guraya H S, Kadan R S, Champagne E T. Effect of rice starch-lipid complexes on *in vitro* digestibility, complexing index, and viscosity [J]. *Cereal Chemistry*, 1997, 74(5): 561-565
- [4] 郭东旭.小麦淀粉-脂肪酸复合物理化性质的研究[D].河南农业大学,2014  
GOU Dong-xu. Study on physicochemical properties of wheat starch-fatty acid complexes [D]. Henan Agricultural University, 2014
- [5] Kawai K, Takato S, Sasaki T, et al. Complex formation, thermal properties, and *in vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures [J]. *Food Hydrocolloid*, 2012, 27: 228-234
- [6] Zabar S, Lesmes U, Katz I, et al. Studying different dimensions of amylose-long chain fatty acid complexes: molecular, nano and micro level characteristics [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23: 1918-1925
- [7] Kibar E A A, Göneng I, Us F. Effects of fatty acid addition on the physicochemical properties of corn starch [J]. *International Journal of Food Properties*. 2004, 17(1): 204-218
- [8] Zabar S, Lesmes U, Katz I, et al. Structural characterization of amylose-long chain fatty acid complexes produced via the acidification method [J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24: 347-357
- [9] 谢涛,张儒.锥栗直链淀粉-脂肪酸包合物的热特性[J].中国粮油学报,2012,7:38-41  
XIE Tao, ZHANG Ru. Thermal properties of castanea henryi Amylose-fatty acid complex [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 7: 38-41
- [10] Mansaray K G, Ghaly A E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1999, 17: 19-23
- [11] 谢涛,张儒.锥栗直链淀粉-脂肪酸包合物的结构特性[J].中国粮油学报,2012,5:31-34  
XIE Tao, ZHANG Ru. Structural properties of castanea henryi amylose-fatty acid complexes [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 5: 31-34
- [12] Lesmes U, Shahar H C, Yizhak S, et al. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23: 667-675
- [13] Lalush I, Bar H, Zakaria I, et al. Utilization of amylose-lipid complexes as molecular nanocapsules for conjugated linoleic acid [J]. *Biomacro Molecules*, 2005, 6(1): 121-130
- [14] Chang F D, He X W, Huang Q. The physicochemical properties of swelled maize starch granules complexed with lauric acid [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(2): 365-372
- [15] Lesmes U, Mclements D J. Structure-function relationships to guide rational design and fabrication of particulate food delivery systems [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2009, 20(10): 448-457
- [16] Karkalas J, Morrison W R, Pethrick R A, et al. Some factors determining the thermal properties of amylose inclusion complexes with fatty acids [J]. *Carbohydrate Research*, 1995, 268(2): 233-247
- [17] Zhou Z K, Kevin R, Stuart H, et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties [J]. *Food Research International*, 2007, 40(2): 209-214
- [18] Rasanen J, Blanshard M V, Mitchell J R, et al. Properties of frozen wheat doughs at subzero temperatures [J]. *Journal of Cereal Science*, 1998, 28(1): 1-14
- [19] Raphaelides S N, Arsenoudi K, Exarhopoulos S, et al. Effect of processing history on the functional and structural characteristics of starch-fatty acid extrudates [J]. *Food Research International*, 2010, 43: 329-341
- [20] Aggarwal P, Dollimore D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 319(1): 17-25