

# 淀粉包埋亚麻籽油粉末的制备及其性质分析

罗明昌<sup>1</sup>, 朱宝燕<sup>1</sup>, 吴晨宇<sup>2</sup>, 冯一农<sup>2</sup>, 黄强<sup>2\*</sup>

(1. 东莞东美食品有限公司, 广东东莞 523055) (2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 亚麻籽油因其高含量的不饱和脂肪酸, 在空气中极易氧化变质, 导致感官品质下降。粉末油脂技术不仅使油脂对环境的抵御能力增加, 而且还降低或掩盖了油脂的不良味道、气味等。本文以普通玉米淀粉和蜡质玉米淀粉为原料, 利用反溶剂法制备了 V 型淀粉, 与一定比例的亚麻籽油干法加热制备粉末油脂, 并研究了复合温度对其理化性质的影响。V 型淀粉的吸油能力较好(1.54 g/g), 优于商业多孔淀粉(1.08 g/g)。动态光散射及 X 射线衍射显示, 随着温度的升高, V 型淀粉制备的油脂粉末的粒径逐渐降低、相对结晶度逐渐增大, 表明 V 型淀粉的单螺旋疏水空腔参与了对油脂的吸附。激光共聚焦结果显示, 温度升高油脂的扩散速度加快, 较高温度下表现出了更程度的复合; 红外光谱显示, 随着复合温度上升, 1060/1022  $\text{cm}^{-1}$  峰值从 0.81 升至 1.07, 表明 AS-NMS 的短程分子有序性升高。该研究以 V 型淀粉为包埋壁材, 生物相容性高, 工艺简单绿色, 为粉末油脂的加工利用提供了新思路。

**关键词:** 亚麻籽油; V 型淀粉; 油脂粉末; 包埋; 油脂稳定性

文章编号: 1673-9078(2022)02-190-196

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.2.1197

## Preparation of Flaxseed Oil Starch Powder Oil and Its Properties

LUO Mingchang<sup>1</sup>, ZHU Baoyan<sup>1</sup>, WU Chenbei<sup>2</sup>, FENG Yinong<sup>2</sup>, HUANG Qiang<sup>2\*</sup>

(1. Dongguan Dongmei Food Co. Ltd., Dongguan 523055, China)

(2. College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Flaxseed oil oxidizes easily and deteriorates in air because of its high unsaturated fatty acid content, leading to the deterioration of its sensory qualities. Powder oil technology not only greatly increases the ability of oil to resist degradation in harsh environments, but also reduces or conceals the unpleasant taste and odor of oil. In this study, V-type crystalline starches were prepared using normal maize and waxy maize starch as raw materials using the anti-solvent method, and powder oil was prepared by dry heating with various proportions of flaxseed oil. The effects of complex temperatures on the physical and chemical properties of powder oil were investigated. The oil-absorption capacity of V-type starch (1.54 g/g) was superior to that of commercial porous starch (1.08 g/g). Dynamic light scattering and X-ray diffraction analyses showed that the size and relative crystallinity of the powder oil prepared from V-type starch decreased gradually, indicating that the hydrophobic cavities in V-type starch were involved in oil adsorption. Laser confocal microscopy results showed that the diffusion rate of oil accelerated as the temperature was increased, and the degrees of complexity were higher at higher temperatures. The peak value at 1060/1022  $\text{cm}^{-1}$  increased from 0.81 to 1.07 as the complex temperature was increased, indicating an increase in the short-range molecular order of anti-solvent normal maize starch. This study revealed that V-type starch can be used as an embedding material that shows high biocompatibility and a simple green processing ability, providing a foundation for the processing and utilization of powder oil.

**Key words:** flaxseed oil; V-type starch; powder oil; encapsulation; oil stability

引文格式:

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,+163

LUO Mingchang, ZHU Baoyan, WU Chenbei, et al. Preparation of flaxseed oil starch powder oil and its properties [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(2): 190-196, +163

亚麻籽是世界上最重要的油料作物之一, 作为食

收稿日期: 2021-10-28

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (2019A1515012174)

作者简介: 罗明昌(1966-), 男, 高级工程师, 研究方向: 淀粉深加工, E-mail: dmshichang@126.com

通讯作者: 黄强(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 功能碳水化合物,

E-mail: qiangh@scut.edu.cn

品和纺织原料已有 5000 多年的历史<sup>[1]</sup>。亚麻籽富含  $\alpha$ -亚麻酸 (ALA, 18:3n-3), 是  $\omega$ -3 多不饱和脂肪酸 (PUFAs) 的最优来源, 其含量高于鱼油、大豆、玉米和海藻<sup>[2]</sup>。因此, 近几十年来, 对  $\omega$ -3 不饱和脂肪酸比例显著的食用油源的需求不断增加, 极大地促进了亚麻籽油作为功能食品的消费。亚麻籽油因其 PUFAs 组成而受到消费者的青睐, 具有多种有益的生

理和功能特性,包括促进脑神经的发育,增强记忆力,提高免疫力,预防脑血栓和心肌梗死<sup>[3-9]</sup>。然而,常温贮藏期间亚麻籽油极易氧化变质,最终影响亚麻籽油类产品的货架期,限制了其在食品工业中的应用<sup>[10,11]</sup>。因此,在食品药品领域,制备一种绿色环保、安全无害、易于加工的油脂替代势在必行。

粉末油脂一般是以蛋白质及碳水化合物为包埋壁材,将液态油脂制备成粉末的一类油脂制品。它能够延缓芯材与氧气的接触,从而加强油脂的抗氧化能力。研究发现,将亚麻籽油进行包埋处理成粉末油脂是一种可行性很高的改善亚麻籽油品质的办法。Fioramonti等<sup>[12]</sup>以浓缩乳清蛋白和海藻酸钠为原料,设计了水包油双层乳液并通过喷雾干燥制备了亚麻籽油粉末油脂。麦芽糊精含量最高的粉状微胶囊的包封率可达84%,油脂粉末在18℃和4℃保存6个月后,过氧化值和巴比妥酸值保持不变,在20℃保存6周后,过氧化值没有超过冷榨油允许的最大值。Gomes等<sup>[13]</sup>利用蛋白质水解物或完整蛋白质与麦芽糊精相结合进行亚麻籽油微胶囊化,并研究了其脂质氧化稳定性。结果发现贮藏30d后,碱性蛋白酶水解蛋白的过氧化值分别比用完整蛋白或风味酶水解蛋白包裹的样品低95%和96%,这归因于其较高的抗氧化能力。Elik等<sup>[14]</sup>采用喷雾冷冻干燥法对16种不同配方的富类胡萝卜素亚麻油进行包封。结果表明,喷雾冻干技术具有较低的包封率和较好的流动性能,类胡萝卜素的添加使得产品在氧化方面更加稳定。

关于淀粉基载体包埋亚麻籽油的研究目前还比较少。多孔淀粉是一种无毒、经济的吸附剂,广泛应用于食品、制药和环境等行业。近年来,多孔淀粉因其高吸附性和缓释性而受到越来越多的关注<sup>[15]</sup>。有文献表明,利用多孔淀粉包埋延长了油的保质期和稳定性<sup>[16]</sup>。在大多数情况下,在适当的条件下(油/淀粉=4/1,40℃,70~80min),通过机械搅拌,将多孔淀粉与油搅拌以促进油的渗透和扩散<sup>[17]</sup>。Belingeri等<sup>[18]</sup>采用加速氧化法,以过氧化值和共轭二烯(CD)为指标,评估了多孔淀粉包埋的高油酸葵花籽油的氧化水平。结果表明,与散装油相比,光对包封油中CD增加的影响减小。值得注意的是,多孔淀粉的油脂包埋率相对较低,而且当环境条件(如温度、湿度)发生变化时,多孔淀粉的结构容易发生变化,稳定性较差。因此,需要开发一种新型淀粉基包埋壁材作为替代品,来更好地应用于油脂加工工业。

V型淀粉可与疏水客体分子络合从而形成单螺旋结构,可用于生物活性化合物的递送,并在改善食品质量、延长产品货架期和增强药物吸收方面发挥重要

作用<sup>[19]</sup>。本研究以玉米淀粉为原料,利用反溶剂法制备V型淀粉,探究其复合温度与油脂吸附的构效关系,并对粉末油脂的理化性质进行表征。通过物理吸附和V型空腔络合得到的亚麻籽油粉末油脂,工艺简单绿色,生物相容性高,应用前景广阔。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

普通玉米淀粉(食品级),吉林中粮生化能源销售有限公司;蜡质玉米淀粉(食品级),秦皇岛骊骅股份有限公司;商业多孔淀粉N-Zorbit,美国Ingredion公司;亚麻籽油(食品级, $\alpha$ -亚麻酸含量>54%),山西宝山鼎盛科技有限公司;溴化钾(分析纯),天津启轮化学有限公司;尼罗红(分析纯),美国Sigma-Aldrich公司;无水乙醇(分析纯),广东光华科技股份有限公司;一次性塑料平皿(60mm×15mm),美国CORNING有限公司。

### 1.2 仪器与设备

DL-5-B型离心机,上海安亭科学仪器厂;MR Hei-Tec型磁力加热搅拌器,德国heidolph公司;NewClassic ME型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;Phenom Pro型台式扫描电子显微镜,荷兰Phenom-World公司;Zetasizer Nano ZSE型纳米粒度仪,英国Malvern公司;D8 ADVANCE型X射线衍射仪,德国Bruker AXS公司;DHG-9030A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;XW-80A型旋涡混合器,上海精科实业有限公司;TCS.SP5型激光共聚焦显微镜,德国LEICA公司;Nicolet IS50-Nicolet Continuum型傅立叶红外光谱分析仪,美国Thermo Fisher Scientific公司。便携式数码相机,日本佳能公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 V型结晶淀粉的制备

V型结晶淀粉的制备参考Huang等人<sup>[20]</sup>的方法并进行改进,具体步骤为:称取6g(干基)淀粉溶于100mL去离子水中,溶液置于水浴(100℃)中加热1h,滴加两倍体积的无水乙醇(V/V),反应完成后,将沉淀离心(1800×g,20min),使用无水乙醇洗涤三次,离心后在烘箱(40℃)中烘干,研磨粉碎,过100目筛,即得到V型淀粉。

#### 1.3.2 最大油脂吸附能力测定

最大油脂吸附能力测定采用Ahmad等人<sup>[21]</sup>的方

法并进行改进,具体步骤为:分别称取 1 g 原淀粉、V 型淀粉和商业多孔淀粉置于 50 mL 离心管中,加入 10 g 亚麻籽油,置于自动涡旋仪混合振荡 30 s,然后在磁力搅拌 30 min,将处理后的样品于 1800×g 下离心,利用胶头滴管和滤纸吸出沉淀中的多余油份,当滤纸上没有额外的油/水时,测量沉淀物的重量。

吸油能力计算如下:

$$\text{吸油能力} / (\text{g} / \text{g}) = (W - W_0) / W$$

式中:

$W_0$ ——干淀粉重量, g;

$W$ ——离心后沉淀重量, g。

将吸完油的淀粉置于干净透明的一次性塑料平皿中,使用数码相机对其表现形态进行拍照记录。

### 1.3.3 不同复合温度下粉末油脂的制备

分别称取 1 g 原淀粉、V 型淀粉或商业多孔淀粉置于自封袋中,每袋中加入 0.6 g 亚麻籽油干混并分别置入 60、70、80、90、100 °C 烘箱中加热 0.5 h,将所得样品取出置于干净透明的一次性平皿中,使用数码相机拍摄其表现形态。

### 1.3.4 动态光散射测定粒径

使用纳米粒度仪对粉末油脂的粒径分布进行分析,将一定浓度的粉末样品分散至无水乙醇中,超声分散 30 min 后,取上清液置于仪器中进行测试。

### 1.3.5 扫描电镜 (SEM) 观察微观形貌

利用 SEM 研究了粉末油脂样品的表面形貌<sup>[22]</sup>。干燥的粉末油脂颗粒被撒在附在样品支架上的双面胶带上,并在真空蒸发器中涂上一层薄薄的金(真空度 <0.1 MPa, 300 s)。获得的样品在 15 kV 的加速电压下被 Phenom Pro 电子显微镜放大 1000 倍 (Phenom-world, 荷兰)。

### 1.3.6 激光共聚焦显微镜 (CLSM) 观察油脂分布

称取 0.1 g AS-NMS 或 N-Zorbit 于离心管(铝箔纸包裹)中,再加入 1 mL 蒸馏水和 100 μL 尼罗红染色剂[1% (m/m)],涡旋振荡(100×g, 30 min)。在载玻片上滴加 1 滴淀粉悬浮液,盖上盖玻片,于 488 nm 激光下利用 CLSM 观察粉末油脂中的油脂分布情况。

### 1.3.7 X 射线衍射 (XRD) 分析

XRD 衍射图能够得出淀粉晶型和结晶率的变化。实验使用 D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射分析仪, Cu-Kα 射线 (0.154 nm) 辐射,设置电压及电流(分别为 40 kV 和 40 mA),设置扫描速率及范围(分别为 0.5 °/min 和 4 °~35 °)。使用 Jade 6.5 软件分析数据。相对结晶度由以下公式<sup>[23]</sup>得出:

$$\text{相对结晶度} / \% = Ac / (Ac + Aa) \times 100\%$$

式中:

Ac——结晶区;

Aa——非结晶区。

### 1.3.8 傅立叶转换红外光谱 (FT-IR) 分析

使用 FT-IR 光谱仪 (IS50, Thermo Fisher Scientific, USA) 和 DLATGS 检测器获得粉末油脂的 FT-IR 光谱。采用 Zhang 等人<sup>[24]</sup>的方法,将粉末状样品 (2 mg) 与 KBr (150 mg) 混合,研磨成细粉并压成薄片。以空气为背景,记录 4000~400 cm<sup>-1</sup> 的光谱,累积 64 次扫描,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。所有光谱在 1200 和 800 cm<sup>-1</sup> 范围内采用 OMNIC 8.2 自动基线校正,并以 19 cm<sup>-1</sup> 的半带宽和 1.9 的增强因子进行反卷积处理<sup>[25]</sup>。

### 1.3.9 数据处理与分析

使用 SPSS 19.0 软件分析数据,数据以平均值±标准差表示 (n=3)。利用 Tukey 检验和单向方差分析比较均值差异。当  $p < 0.05$  代表存在显著性差异,使用 Origin 2017 软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淀粉最大油脂吸附能力比较

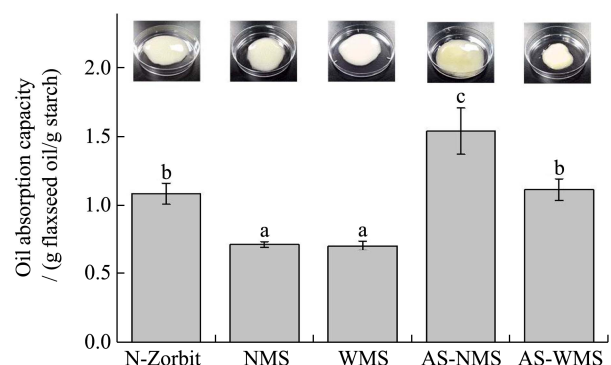


图 1 原淀粉、V 型淀粉以及商业多孔淀粉的最大吸油能力及表现形态

Fig.1 Maximum oil absorption capacity and apparent morphology of native starch, V-type starch, and commercial porous starch

注:柱形图上字母不同表示差异显著,  $p < 0.05$ 。插图为不同淀粉吸油后的表现图片; NMS: 普通玉米淀粉; WMS: 蜡质玉米淀粉; AS-NMS: 普通玉米淀粉制备的 V 型淀粉; AS-WMS: 蜡质玉米淀粉制备的 V 型淀粉。

原淀粉、V 型淀粉和商业多孔淀粉的最大油脂吸附能力如图 1 所示。从图中可以看出,普通玉米淀粉和蜡质玉米淀粉对亚麻籽油的吸附能力较弱,分别为 0.71 和 0.70 g/g。这是由于原淀粉结构相对致密,颗粒表面由支链淀粉的双螺旋结晶结构组成,直链淀粉的穿插在支链淀粉之间,形成稳定的半晶体结构,尽管

玉米淀粉颗粒具有从表面到内部的微小通道，但其数量较少，且尺寸为纳米级，无法为液体油脂提供更多的负载位点，与 Chen 等<sup>[26]</sup>的研究结果相似。V 型淀粉中 AS-NMS 的油脂吸附能力最强 (1.54 g/g)，从图中油脂粉末的颜色也可看出，相比其他粉末油脂颜色较深。AS-WMS 油脂吸附能力为 1.11 g/g，与商业多孔淀粉 (1.08 g/g) 效果相当。AS-WMS 在吸附相同量的亚麻籽油后体积较少，结构为半固体，这可能是因为蜡质玉米淀粉在制备成 V 型淀粉后，表面的孔洞相比于酶解淀粉更大，油脂穿过表层向颗粒内部运动所致。然而，AS-NMS 相比于 AS-WMS 具有更高的直链淀粉含量，当淀粉加热糊化后，直链淀粉溢出，在乙醇的作用下重新诱导形成单螺旋复合物。通过自组装形成的 V 型淀粉具有纳米尺寸的粒径范围，比表面积增大，同时表面具有疏松多孔的结构，更适合包埋液态油脂；AS-WMS 的粒径仍然为微米范围，虽然表面仍具有一些孔洞，但是无法通过疏水相互作用对油脂进行包埋，因此相比于 AS-NMS，吸油能力较差。

### 2.2 复合温度对粉末油脂表观形貌的影响

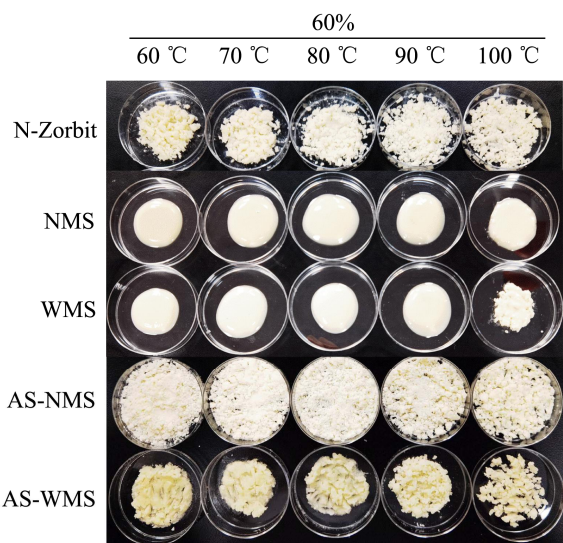


图2 原淀粉、V 型淀粉以及商业多孔淀粉在不同复合温度 (60~100 °C) 下制备粉末油脂的表观形态

Fig.2 Apparent morphology of powder oil at different temperatures (60~100 °C) of native starch, V-type starch and commercial porous starch

注: NMS: 普通玉米淀粉; WMS: 蜡质玉米淀粉; AS-NMS: 普通玉米淀粉制备的 V 型淀粉; AS-WMS: 蜡质玉米淀粉制备的 V 型淀粉。

在 60% 亚麻籽油添加比例下，复合温度对粉末油脂表观形貌的影响如图 2 所示。从图中可以看出，随着复合温度的升高，淀粉样品的吸油能力增加，表现为粉末油脂由半固态向固态转变。V 型淀粉中的 AS-NMS 在不

同温度复合得到的粉末油脂均保持粉末状，AS-WMS 与 N-Zorbit 效果相当，随着复合温度升高，粉末油脂均向粉末状态转变，这些结果说明了复合温度的增加能促进油脂分子运动速度加快，促使亚麻籽油向 V 型淀粉颗粒内部扩散，表面油脂减少，“颗粒感”增强。同时温度升高降低了亚麻籽油黏度，使之渗透扩散能力增强，从而使 V 型淀粉包埋率增大<sup>[27]</sup>。不同复合温度下两种原淀粉形成的淀粉油脂混合物均保持半固态，无法形成粉末状，这与图 1 的吸油能力结果相吻合。

### 2.3 复合温度对粉末油脂粒径和微观形态的影响

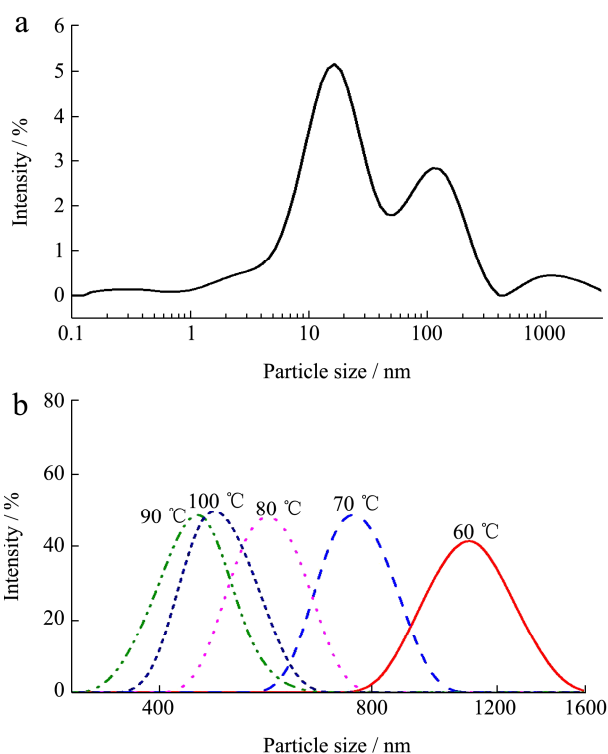


图3 V 型淀粉 (a) 和不同温度下 (60~100 °C) 制备的 V 型淀粉 (AS-NMS) 粉末油脂 (b) 的粒径分布

Fig.3 The particle size of AS-NMS (a) and powder oil (b) prepared at different temperatures (60~100 °C)

以 AS-NMS 样品为代表研究了不同复合温度制备的粉末油脂的粒径变化，结果如图 3 所示。从图 3a 中可以看出，反溶剂法制备的 V 型淀粉主要有两个峰，粒径峰值分别为 20 nm 和 100 nm，峰值粒径在 1 μm 左右存在少量的淀粉聚集体，表明反溶剂法制备的 V 型淀粉粒子尺寸主要为纳米级，远低于原淀粉和多孔淀粉的粒径，为亚麻籽油的吸附提供了更大的比表面积。随着复合温度的升高，粉末油脂的粒径逐渐减小，平均粒径由 60 °C 的 1100 nm 降低至 90 °C 的 418 nm (图 3b)，这是因为温度的升高加速了油脂向淀粉颗



粒的扩散,使油脂在淀粉颗粒中的分布更为均匀,淀粉颗粒不易聚集。继续提高复合温度至 100 °C,粒径有所上升,这可能是由于油脂分子势能增大,V型淀粉内部包埋的油脂分子之间引力减小,导致油脂分子向外运动扩散所致。

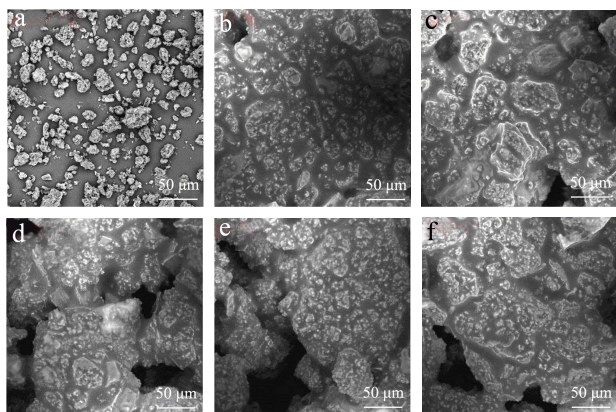


图4 V型淀粉(AS-NMS)在不同温度下(60~100 °C)制备粉末油脂的扫描电镜图

Fig.4 The SEM graphs of powder oil (AS-NMS) at different temperatures (60~100 °C)

注: a: AS-NMS; b: 60 °C; c: 70 °C; e: 80 °C; d: 90 °C; f: 100 °C。

淀粉的 SEM 照片见图 4,反溶剂法制备的 V 型淀粉(AS-NMS)为不规则形状颗粒,部分颗粒聚集成较大粒子,与粒径分布结果一致。V 型淀粉制备成

粉末油脂后,由于表面油脂含量较多,不同复合温度制备的粉末油脂微观形貌没有显著差异,油脂将淀粉颗粒团聚在一起,形成具有一定轮廓的团聚状态。复合温度的升高会加速油脂的热运动及对颗粒内部的渗透,进而降低粉末油脂团聚程度和颗粒尺寸,这与粒径分布结果吻合。

采用激光共聚焦显微镜观测复合温度对油脂吸附的影响,结果如图 5 所示。从图中可以看出,淀粉颗粒中的油脂被尼罗红染色,呈现红色亮点,商业多孔淀粉能明显观察到红色亮点分布在淀粉颗粒表面和内部,随着复合温度的升高,多孔淀粉油脂粉末红色区域增加,说明在较高温度下淀粉吸附油脂的速率增加,更多油脂由表面向内部扩散。AS-NMS 制备的粉末油脂粒径较小,为纳米尺寸,因此在 CLSM 的放大倍数下,较难观察单个颗粒的油脂负载及分布情况。但从整个区域范围来看,我们根据红色点的密集程度,可以定性分析出其结合的含量,同时观察视野里游离的较大粒径油滴的情况,不难得出复合温度升高对 V 型淀粉粉末脂质的复合程度的影响规律。以上结果表明,复合温度升高加速了油脂向淀粉颗粒的扩散,使油脂负载能力提升,颗粒聚集减少。但当复合温度达 100 °C 时,发现游离的油滴增加,可能是温度继续升高导致油脂分子势能增大,V 型淀粉内部包埋的油脂分子之间引力减小,油脂分子开始向外运动扩散所致。这一现象与粒径的结果相一致。

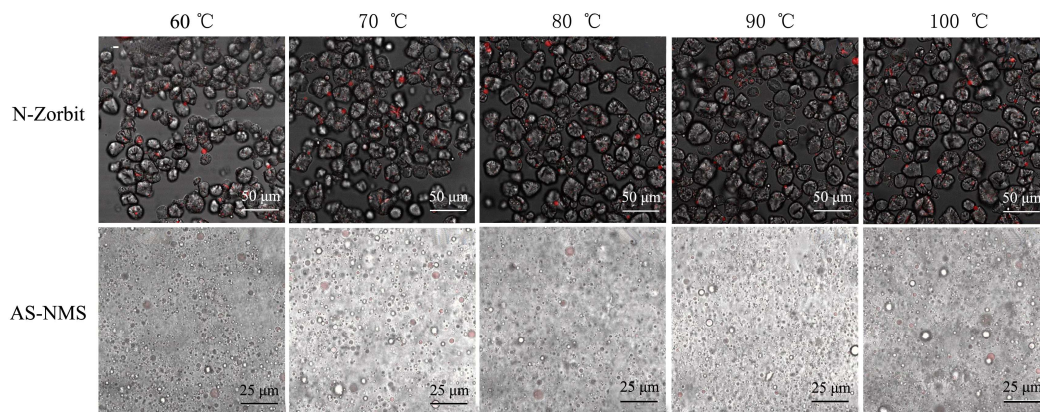


图5 不同温度下(60~100 °C)多孔淀粉(N-Zorbit)和V型淀粉(AS-NMS)制备粉末油脂的CLSM图谱

Fig.5 CLSM spectra of powder oil prepared by commercial porous starch (N-Zorbit) and V-type starch (AS-NMS) at different temperatures (60~100 °C)

## 2.4 粉末油脂的结晶性质

V 型淀粉及其不同复合温度下制备的粉末油脂的 XRD 结果见图 6。V 型淀粉(AS-NMS)的结晶峰出现在 7.8°、13.5°和 20.7°附近,这是 V 型淀粉典型的 V<sub>6</sub> 型特征峰<sup>[28,29]</sup>。AS-NMS 制备的粉末油脂在 7.6°、13.2°及 20.0°附近出现结晶峰,在不同复合温度下,结晶峰的位置没有发生改变,说明温度的升高并不会影响 AS-NMS

粉末油脂的结晶形态,但结晶度有小幅增加,这归因于 V 型复合物络合作用,油脂与 V 型淀粉复合后进入单螺旋空腔,进而增大了 V 型衍射峰的信号强度,这与多孔淀粉吸附油脂方式的有显著区别。值得注意的是,与 V 型淀粉相比,粉末油脂的特征吸收峰由 20.7°向较低的峰值移动。根据布拉格定律,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , 衍射峰向更小的  $2\theta$  位移,表明平面间距离增大(d)。这可能是由于当 V 型淀粉吸附亚麻籽油时,更多的油脂分子进入 V 型淀粉

的单螺旋疏水空腔结构, 导致形成了更大尺寸的螺旋空腔。这一现象与 Fu 等<sup>[30]</sup>的研究结果吻合。

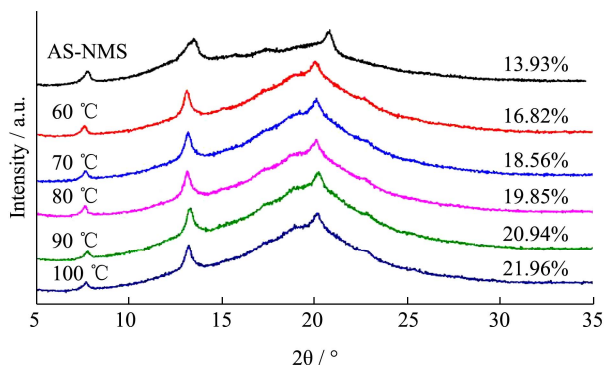
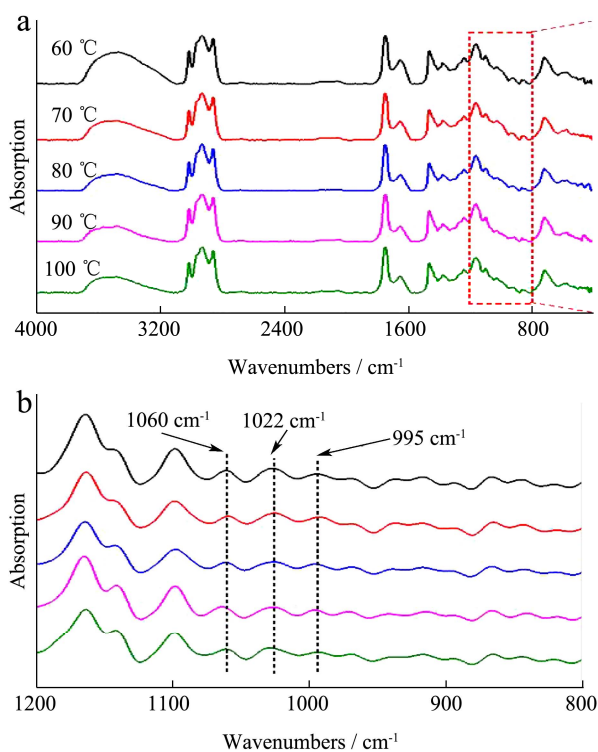


图 6 V 型淀粉 (AS-NMS) 及其在不同温度下 (60~100 °C) 制备粉末油脂的 X 射线衍射图

Fig.6 The XRD patterns of powder oil (AS-NMS) prepared at different temperatures (60-100 °C)

### 2.5 粉末油脂的分子结构



Sample	Absorption ratio	
	1060/1022cm <sup>-1</sup>	1022/995cm <sup>-1</sup>
60 °C	0.81	1.78
70 °C	0.80	1.39
80 °C	0.93	1.35
90 °C	1.07	1.28
100 °C	0.91	1.38

图 7 不同温度下 (60~100 °C) V 型淀粉 (AS-NMS) 制备粉末油脂的 FT-IR 图谱

Fig.7 The FT-IR spectra of powder oil (AS-NMS) prepared at different temperatures (60-100 °C)

注: (a) 4000~400 cm<sup>-1</sup> 的 FT-IR 图谱; (b) 1200~800 cm<sup>-1</sup> 去卷积的 FT-IR 图谱; (c) 1060/1022 cm<sup>-1</sup>、1022/995 cm<sup>-1</sup> 吸收比。

淀粉分子水平上的结构变化, 如淀粉链构象、螺旋度、结晶度、回生过程和含水量等, 在 FT-IR 光谱中表现较为明显<sup>[31,32]</sup>。在 1200~800 cm<sup>-1</sup> 的特征峰为 C-O 键和 C-C 键拉伸振动, 该区域的红外光谱主要吸收带对应波长分别为 1045 cm<sup>-1</sup>、1022 cm<sup>-1</sup> 和 995 cm<sup>-1</sup>, 其中 1045 cm<sup>-1</sup> 处主要为淀粉的有序结构, 1022 cm<sup>-1</sup> 处主要为无定形淀粉拉伸形成, 因此对无定形结构很敏感, 995 cm<sup>-1</sup> 处是碳水化合物螺旋的键合<sup>[33,34]</sup>。不同复合温度制备的粉末油脂的 FT-IR 图谱如图 7 所示, 从图中可以看出, 粉末油脂红外光谱主要吸收带对应波长分别为 1060 cm<sup>-1</sup>、1022 cm<sup>-1</sup> 和 995 cm<sup>-1</sup>。随着复合温度的升高, 1060/1022 cm<sup>-1</sup> 峰强呈现出上升的趋势, 表明温度的升高使淀粉分子短程结构有序性增加, 相对地 1022/995 cm<sup>-1</sup> 峰强呈现下降的趋势, 表明温度的升高使淀粉分子的无定形区域减少。与 XRD 结果相一致, 亚麻籽油与 V 型淀粉复合后, 部分进入淀粉的单螺旋疏水空腔形成 V 型复合物, 进而增加了长程和短程的分子有序性。

### 3 结论

与原淀粉和商业多孔淀粉相比, 反溶剂法制备的 V 型淀粉具有显著更高的油脂吸附能力, 与 60% 的亚麻籽油复合后仍能维持较好的粉末形态; 随着温度的升高, 油脂的扩散速度加快, AS-NMS 与亚麻籽油表现出了更程度的复合, 粉末油脂粒径随之降低。复合温度的升高使淀粉的 V 型结晶度增大, 分子长程有序性升高, 表明 V 型淀粉的单螺旋疏水空腔参与了对油脂的吸附; 随着复合温度上升, AS-NMS 的短程分子结构有序性升高, 无定形区减少。本研究通过物理吸附和 V 型空腔络合相结合得到的粉末油脂, 工艺简单绿色, 生物相容性高, 为粉末油脂的加工利用提供了新思路。后续将继续开展淀粉基壁材的结构优化以及氧化稳定性相关评价研究。

### 参考文献

[1] Singh K, Mridula D, Rehal J, et al. Flaxseed: a potential source of food, feed and fiber [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2011, 51(3): 210-222

[2] Wu S, Wang X, Qi W, et al. Bioactive protein/peptides of flaxseed: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 92: 184-193

[3] Burdge G C, Calder P C. Conversion of  $\alpha$ -linolenic acid to

- longer-chain polyunsaturated fatty acids in human adults [J]. *Reproduction Nutrition Development*, 2005, 45(5): 581-597
- [4] Carneiro H C F, Tonon R V, Grosso C R F, et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(4): 443-451
- [5] Goyal A, Sharma V, Sihag M K, et al. Effect of microencapsulation and spray drying on oxidative stability of flaxseed oil and its release behavior under simulated gastrointestinal conditions [J]. *Drying Technology*, 2016, 34(7): 810-821
- [6] Gumus C E, Decker E A, McClements D J. Formation and stability of  $\omega$ -3 oil emulsion-based delivery systems using plant proteins as emulsifiers: lentil, pea, and faba bean proteins [J]. *Food Biophysics*, 2017, 12(2): 186-197
- [7] Tzang B S, Yang S F, Fu S G, et al. Effects of dietary flaxseed oil on cholesterol metabolism of hamsters [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(4): 1450-1455
- [8] Hano C, Corbin C, Drouet S, et al. The lignan (+)-secoisolaricresinol extracted from flax hulls is an effective protectant of linseed oil and its emulsion against oxidative damage [J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2017, 119(8): 1600219
- [9] Kchaou H, Jridi M, Nasri M, et al. Design of gelatin pouches for the preservation of flaxseed oil during storage [J]. *Coatings*, 2020, 10(2): 150
- [10] 杨国燕. DSC 和 Rancimat 法测定亚麻籽油氧化稳定性研究 [J]. *粮食与油脂*, 2014, 27(8): 29-32  
YANG Guoyan. Determination of oxidation stability of flaxseed oil by DSC and Rancimat [J]. *Grain and Oil*, 2014, 27(8): 29-32
- [11] Sharif H R, Goff H D, Majeed H, et al. Physicochemical properties of  $\beta$ -carotene and eugenol co-encapsulated flax seed oil powders using OSA starches as wall material [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 73: 274-283
- [12] Fioramonti S A, Stepanic E M, Tibaldo A M, et al. Spray dried flaxseed oil powdered microcapsules obtained using milk whey proteins-alginate double layer emulsions [J]. *Food Research International*, 2019, 119: 931-940
- [13] Gomes M H G, Kurozawa L E. Influence of rice protein hydrolysate on lipid oxidation stability and physico-chemical properties of linseed oil microparticles obtained through spray-drying [J]. *LWT*, 2021, 139: 110510
- [14] Elik A, Yanik D K, Göğüş F. A comparative study of encapsulation of carotenoid enriched-flaxseed oil and flaxseed oil by spray freeze-drying and spray drying techniques [J]. *LWT*, 2021, 143: 111153
- [15] Sam S, Haffner S, Davidson M H, et al. Relationship of abdominal visceral and subcutaneous adipose tissue with lipoprotein particle number and size in type 2 diabetes [J]. *Diabetes*, 2008, 57(8): 2022-2027
- [16] Li C, Lou T, Yan X, et al. Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106: 768-774
- [17] Patel A R, Dewettinck K. Edible oil structuring: an overview and recent updates [J]. *Food & Function*, 2016, 7(1): 20-29
- [18] Belingheri C, Giussani B, Rodriguez-Estrada M T, et al. Oxidative stability of high-oleic sunflower oil in a porous starch carrier [J]. *Food Chemistry*, 2015, 166: 346-351
- [19] Obiro W C, Ray S S, Emmambux M N. V-amylose structural characteristics, methods of preparation, significance, and potential applications [J]. *Food Reviews International*, 2012, 28(4): 412-438
- [20] Huang L, Li S, Tan C P, et al. Solid encapsulation of lauric acid into "empty" V-type starch: Structural characteristics and emulsifying properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 267: 118181
- [21] Ahmad M, Gani A, Hassan I, et al. Production and characterization of starch nanoparticles by mild alkali hydrolysis and ultra-sonication process [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-11
- [22] Barrera G N, Calderón-Domínguez G, Chanona-Pérez J, et al. Evaluation of the mechanical damage on wheat starch granules by SEM, ESEM, AFM and texture image analysis [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1449-1457
- [23] Rabek J F. Experimental methods in polymer chemistry: applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers [J]. UK: Wiley-Interscience Chichester, 1980: 505
- [24] Zhang B, Huang Q, Luo F, et al. Effects of octenylsuccinylation on the structure and properties of high-amylose maize starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(4): 1276-1281
- [25] Wang J, Ren F, Yu J, et al. Novel green synthesis of octenyl succinic anhydride esters of granular starch [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(44): 16503-16514

