

水化时间对 V 型结晶淀粉及其麝香草酚复合物结构的影响

石林凡¹, 戴瑶琳¹, 赵倩¹, 任中阳¹, 翁武银^{1,2*}

(¹集美大学海洋食品与生物工程学院 福建厦门 361021)

(²厦门市海洋功能食品重点实验室 福建厦门 361021)

摘要 将 V 型结晶淀粉在不同水化时间下处理后复合麝香草酚, 从而探究水化程度对 V 型淀粉及其复合物结构的影响。采用 X-射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、差示量热扫描仪(DSC)对 V 型淀粉及其复合物进行表征, 并通过气相色谱仪测定麝香草酚含量。结果表明, 麝香草酚与 V 型结晶淀粉成功形成复合物, 且复合物均在 118 ℃左右出现吸热峰, 水化 72 h 的复合物吸热峰最高, 焓值为 (7.31 ± 0.29) J/g。XRD 结果显示, 随着水化时间由 0 h 延长至 72 h, V 型结晶淀粉结晶度由 35.2% 增加至 41.1%。水化处理 72 h 后, 淀粉中水分达到内外平衡, 颗粒表面的水涂层逐渐消失, 粗糙度变大。气相色谱表明复合物中麝香草酚含量与水化时间呈正相关关系。研究结果为开发天然高分子材料的微胶囊壁材提供理论基础。
关键词 V 型结晶淀粉; 麝香草酚; 水化时间; 包埋

文章编号 1009-7848(2023)11-0084-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.11.009

风味物质大多数为低分子质量的挥发性化合物, 可作为食品添加剂应用于食品感官特性的改良, 从而影响消费者对食品的接受度和满意度^[1]。麝香草酚又名百里香酚, 是一种从植物精油中提取的单萜酚类风味物质^[2]。近年来, 因其具有抗菌、抗炎、抗氧化、抗癌、护肝等多种生物活性而备受关注^[3-7]。然而, 麝香草酚存在刺激性气味强烈、稳定性差及挥发性强等问题, 严重限制了其实际应用^[8]。微胶囊包埋不仅可以有效防止风味成分在加工和储存过程中因蒸发、化学降解或与其它成分发生反应而造成的损失, 还可以提高风味分子的稳定性并控制风味分子在食品加工与贮藏过程中的释放程度^[9-11]。

淀粉基材料具有成本低、可再生、黏度低和抗氧化等优点, 是常用的微胶囊壁材^[12-13]。根据天然淀粉颗粒结晶结构的细胞单元参数和结构水数量的不同可分为 A、B 和 C 型^[14]。A 型结晶结构内具有少量迁移率较低且紧密结合的结合水, B 型结晶结构既具有低迁移率的水又包含较高迁移率的“弱结合水”, 而 C 型是 A 型和 B 型的混合物^[15]。研

究表明, 弱结合水是填充淀粉微晶内通道的水, 且淀粉颗粒的总结晶度通常随含水量的升高而不断增加^[16]。除 A、B 和 C 3 种结晶结构外, 直链淀粉在有适当配位剂(如碘、醇或脂肪等小客体分子)存在下易形成 V 型结晶结构^[17]。根据 V 型直链淀粉水合程度可分为 V_a 和 V_b 型结构, 将 V_a 型结晶淀粉暴露于一定相对湿度环境中, 可转化为 V_b 型淀粉^[18-19]。然而, 关于不同水合程度对 V 型结晶淀粉及其复合物结构的影响尚未见研究报道。

本文以不同水化程度的 V 型结晶淀粉为壁材, 采用固相封装法制备 V 型淀粉-麝香草酚复合物, 采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪及扫描电子显微镜对复合物进行表征, 探究不同水化程度的 V 型结晶淀粉及其复合物的结构变化, 明确 V 型结晶淀粉中水分子对复合麝香草酚的影响机制, 为开发新型风味分子包埋壁材提供理论参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

高直链玉米淀粉(食品级), 上海宜瑞安食品配料有限公司; 麝香草酚(色谱级), 阿拉丁试剂有限公司; 二甲基亚砜(分析纯), 国药试剂有限公司; 无水乙醇(分析纯), 西陇化工试剂有限公司; 乙酸乙酯(分析纯), 国药化工试剂有限公司。

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(32302141); “十四五”国家重点研发计划重点专项(2021YFD210020202, 2021YFD210020404)

第一作者: 石林凡, 女, 博士, 副教授

通信作者: 翁武银 E-mail: wwymail@jmu.edu.cn

1.2 设备与仪器

RH Basic 型磁力搅拌器, 国 IKA 有限公司; BHS-4 型恒温水浴锅, 福州泰美实验仪器有限公司; 50 mL 微型高压反应釜, 西安仪创仪器厂; DHG-9070A 型鼓风干燥箱, 厦门精艺兴业科技有限公司; DZF-6090 型真空干燥箱, 厦门德维科技有限公司; TD5A-WS 型离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; Ultima-IV 型 X-射线衍射仪, 日本理学株式会社; GC-2010plus 型气相色谱仪, 日本岛津公司; ETIS 50 型傅里叶红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司; FA2104 型电子分析天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; Phenom Pro 型扫描电镜, 荷兰 Phenom-World 公司; Q2000 差示量热扫描仪, 美国 TA 仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 V 型结晶淀粉的制备 参照 Shi 等^[20]的方法制备 V 型结晶淀粉, 并稍加修改。将淀粉(5%, 质量分数)溶解于二甲基亚砜水溶液(95%, 质量分数)中, 于沸水浴搅拌 1 h, 将热分散液加入 2.5 倍体积的无水乙醇中剧烈搅拌后离心(2 000×g, 10 min), 沉淀用无水乙醇洗涤 2 次后离心, 于鼓风干燥箱中 100 °C 干燥 3 h, 45 °C 过夜干燥 8 h。收集干燥粉末, 在乙醇溶液(40%, 体积分数)中 70 °C 水浴 1 h, 用无水乙醇洗涤后干燥即可得到 V_a 型淀粉。将 V_a 型淀粉置于相对湿度 75% 的环境中水化 6, 18, 24, 48, 72 h, 得到一系列 V_n 型淀粉。

1.3.2 麝香草酚复合物的制备 称取 V 型结晶淀粉与等量的麝香草酚于微型高压反应釜中, 于 70 °C 加热 30 min, 然后用 10 mL 无水乙醇清洗复合物 2 次, 除去未复合的麝香草酚。

1.3.3 复合物中麝香草酚含量的测定 参照 Shi 等^[20]的方法, 采用碱解离、乙酸乙酯萃取、气相色谱法测定样品中总麝香草酚含量。准确称量 5 mg 复合物于 1.5 mL 离心管中, 加入 0.1 mol/L KOH 溶液 0.5 mL, 用涡旋振荡器强力混合, 加入 0.5 mL 乙酸乙酯, 用旋涡混合器强力搅拌 30 s。将混合物离心(9 391×g, 1 min)后收集上清液, 采用气相色谱测定样品中总麝香草酚的含量。利用 HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)来分离样品, 气化室温度 220 °C, 分流比 10:1, 进样量 1.0 μL。程序初始温度 80 °C, 保持 1.0 min, 以 30 °C/min 升

至 250 °C, 保持 10.0 min。流速 1.19 mL/min, 检测器温度 250 °C, 尾吹气流量 30 mL/min。

1.3.4 X-射线衍射的测定 采用 X 射线衍射仪对淀粉及其复合物性质进行表征。测定条件: 测量角度 2θ 范围 5°~30°, 扫描速度 0.5°/min, 扫描步长 0.02°。采用 Jade 软件进行数据分析。

1.3.5 傅里叶红外光谱的测定 傅里叶变换红外光谱可以反映淀粉与客体分子之间的相互作用。将 V 型结晶淀粉和复合物与干燥的 KBr 于玛瑙研钵中混合均匀, 将混合物粉末灌注于压模器中, 压成透明薄片后扫描, 而液体风味化合物则直接滴在 KBr 晶体片之间。扫描范围 4 000~500 cm⁻¹, 每个样品平均扫描 16 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.6 扫描电镜的测定 采用台式扫描电镜观察 V 型结晶淀粉及其复合物的形貌特征。将样品通过导电胶固定在样品台上, 置于离子溅射仪中喷金, 观察淀粉颗粒形貌并拍摄照片。

1.3.7 热力学性质的测定 准确称取 1~2 mg 的 V 型结晶淀粉与 V 型结晶淀粉-麝香草酚复合物于样品盘中, 添加 3 μL 去离子水后密封, 使用空盘作为参比盘。将铝盘以 10 °C/min 的速率从 10 °C 升温至 150 °C, 使用 TA 软件分析相变特性。

1.3.8 数据处理 数据均为 3 次重复试验, 平均值以平均值±标准误差表示。采用 SPSS 19.0 软件进行统计学分析, 显著性检验采用 Duncan 多重比较, P<0.05 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 不同水化时间的 V 型结晶淀粉及其复合物的结晶性质

据报道, 将 V_a 型淀粉置于一定的湿度环境下可转化为 V_n 型, 两者之间的主要区别是水化程度^[21-22]。将 V_{6a} 型结晶淀粉置于 75% 相对湿度环境下一段时间, 水化时间对 V 型结晶淀粉结构的影响如图 1a 和表 1 所示。与图 1a 中 V_{6a} 型结晶淀粉(2θ=7.8°, 13.5°, 20.8°; 对应间距 d=1.132, 0.655, 0.427 nm)相比较, 水化 6 h 后 V 型淀粉的衍射峰向低角度偏移至 2θ=7.5°, 13.0°, 19.9°(对应间距 d=1.177, 0.680, 0.446 nm)。随着水化时间的增加, V 型淀粉衍射峰继续向较低角度偏移, 直至 72 h 后衍射峰的角度为 2θ=7.4°, 12.9°, 19.9°(对应

间距 $d=1.193, 0.685, 0.446$ nm) 且呈现典型的 V_{6h} 型结构, 表明 V 型结晶淀粉水化成功, 螺旋内部或螺旋间隙已经容纳足够的水分子。 V_{6h} 型结晶淀粉衍射峰的强度随水化时间的延长而增加, 并逐渐变得尖锐。此外, V 型结晶淀粉的结晶度也随水化时间的延长而增加, 其中 V_{6h} 的结晶度为 35.2%, 而 6, 18, 24, 48 h 和 72 h 水化后的 V 型淀粉结晶度分别变为 35.9%, 38.5%, 39.3%, 40.1% 和 41.1%。这是由于水化过程中 V 型淀粉暴露于一定湿度环境中, 水分子逐渐进入淀粉螺旋空腔, 螺旋通过水

合作用排列成结晶薄片, 而处于淀粉中一定比例的非晶体螺旋在水合过程中包裹水分子, 并通过氢键与水分子形成新的微晶, 从而导致淀粉晶体数量的增加^[23-24]。研究表明, 乙醇水溶液处理可以增加 A、B 和 V 型淀粉的结晶度^[25-26]。Cheetham 等^[15]研究发现淀粉结晶度随着含水量的增加呈线性上升趋势, 且水分的吸收是晶体形成的驱动力。Buleon 等^[27]报道了水在淀粉颗粒中具有促进结晶形成的作用, 结晶度随含水量的增加而上升。

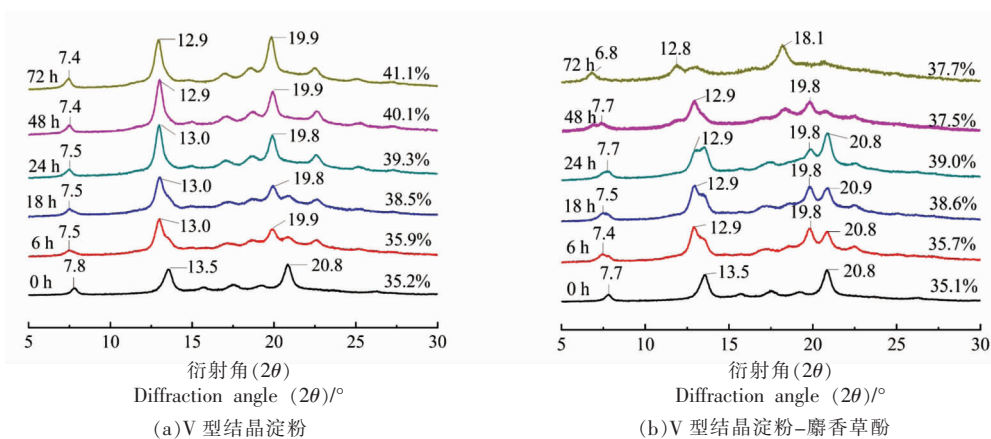


图 1 不同水化时间的 V 型结晶淀粉及其复合物的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of V-type starches and their inclusion complexes at different hydration times

将水化后的不同 V_h 型淀粉与麝香草酚复合, 结果如图 1b 所示。复合物分别在 6 h ($2\theta=19.8^\circ, 20.8^\circ$; 对应间距 $d=0.448, 0.427$ nm), 18 h ($2\theta=19.8^\circ, 20.9^\circ$; 对应间距 $d=0.448, 0.425$ nm) 和 24 h ($2\theta=19.8^\circ, 20.8^\circ$ 处; 对应间距 $d=0.448, 0.427$ nm) 出现明显的双峰结构, 呈现 V_{6h} 与 V_{6h} 型结晶结构共存的衍射图谱形式。其原因可能是在较短时间内 V 型淀粉没有水化完全, V_{6h} 型结构没有完全转化为具有柔性结构的 V_{6h} 型, 因此淀粉中的单螺旋结构不能扩张空腔来完全容纳麝香草酚分子, 复合物中既有 V_{6h} 型又有 V_{6h} 型结构。随着水化时间增至 48 h, 复合物开始呈现单一的 V_{6h} 的衍射模式, 而此时直链淀粉分子中, 麝香草酚未能完全进入淀粉螺旋空腔内。值得注意的是, 水化 72 h 后的 V 型淀粉呈现 V_{6h} 型结晶淀粉结构, 而在复合麝香草酚后转变为 V_7 型结晶结构, 这表明麝香草酚通过疏水作用进入直链淀粉的单螺旋空腔, 扩

张空腔尺寸, 从而形成由 7 个葡萄糖单位组成的单螺旋复合物。水化过程中淀粉螺旋间的间距不断增大, 水分子可塑化淀粉分子增加其灵活性, 使得 V_{6h} 型结晶淀粉转变为具有柔性结构的 V_{6h} 型结晶淀粉, 螺旋空腔具有足够的水分子可被置换, 从而促进 V_{6h} 型淀粉扩张其内腔尺寸来包埋麝香草酚分子^[28]。

由图 1b 中结晶度结果可知, 随着水化时间的延长, 结晶度逐渐上升。相关研究发现, 水化可导致淀粉颗粒的螺旋间距变大, 结晶度增加^[29-30]。V 型结晶淀粉在与麝香草酚形成复合物后整体的结晶度呈现逐渐降低的趋势, 这是因为复合过程中螺旋中的水分子被麝香草酚所置换, 麝香草酚可干扰螺旋的堆积, 从而导致复合物的结晶度降低。Shi 等^[20]将薄荷醇封装包埋于 V 型结晶淀粉中, 发现复合物的衍射峰失去尖锐峰型且结晶度下降, 这可能是由于水分子的损失, 螺旋堆积的可塑性

和稳定性下降所致。Zheng 等^[31]研究发现玉米淀粉包埋咖啡酸后,复合物中的结晶度明显降低,表明咖啡酸的加入破坏了淀粉的结晶度。另一方面,随着水化时间的延长,复合物的结晶度呈逐渐上升后下降的趋势。结晶度的上升是由于麝香草酚没

有完全进入螺旋空腔内,部分水分子的存在使得结晶度较高。随着麝香草酚不断进入单螺旋空腔,将水分子置换,干扰单螺旋堆积,使得复合物结晶度降低。

表 1 V 型结晶淀粉及其复合物的主要 XRD 峰及相应的间距

Table 1 Summary of main XRD peaks and corresponding d-spacings of V-type starches and their inclusion complexes

水化时间/h	衍射角/ $^{\circ}$		间距/nm	
	V 型结晶淀粉	麝香草酚复合物	V 型结晶淀粉	麝香草酚复合物
0	7.8	7.7	1.132	1.147
	13.5	13.5	0.655	0.655
	20.8	20.8	0.427	0.427
6	7.5	7.4	1.177	1.193
	13.0	12.9	0.680	0.685
	19.9	19.8	0.446	0.448
18		20.8		0.427
	7.5	7.5	1.177	1.177
	13.0	12.9	0.680	0.685
	19.8	19.8	0.448	0.448
24		20.9		0.425
	7.5	7.7	1.177	1.147
	13.0	12.9	0.680	0.685
	19.8	19.8	0.446	0.448
48		20.8		0.427
	7.4	7.7	1.193	1.147
	12.9	12.9	0.680	0.685
	19.9	19.8	0.446	0.448
72	7.4	6.8	1.193	1.298
	12.9	12.8	0.685	0.691
	19.9	18.1	0.446	0.490

2.2 不同水化时间的 V 型结晶淀粉及其复合物的红外分析

为了确定不同水化时间的 V 型结晶淀粉及其复合物的形成,对复合前、后的样品进行傅里叶变换红外光谱检测,结果如图 2 所示。 V_{66} 型结构在 3415 cm^{-1} 处的峰主要归因于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动,在 1651 cm^{-1} 的波段归因于淀粉中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。 $1154\sim 1022\text{ cm}^{-1}$ 区域内的峰主要归因于 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的拉伸振动, 852 cm^{-1} 处的峰主要归属于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 糖苷键的伸缩振动(图 2a)。 V 型结晶淀粉 3415 cm^{-1} 处的吸收峰经水化 6, 18, 24, 48 h 和 72 h 后分别转移至 $3370, 3396, 3420, 3419\text{ cm}^{-1}$ 和 3416 cm^{-1} 处,位于 1651 cm^{-1} 处的

吸收带主要发生红移,分别移动至 $1647, 1643, 1646, 1646\text{ cm}^{-1}$ 和 1645 cm^{-1} 处。该吸收带的变化主要是由于淀粉中存在的结合水引起的^[32]。在 856 cm^{-1} 处的吸收峰经 6, 18, 24, 48 h 和 72 h 水化后主要向高波数方向移动至 $858, 856, 858, 860\text{ cm}^{-1}$ 和 859 cm^{-1} 处。 706 cm^{-1} 处的吸收峰主要发生蓝移,分别移动至 $708, 712, 708, 711\text{ cm}^{-1}$ 和 711 cm^{-1} 处,表明水分子进入淀粉颗粒中,使得其结构发生改变。

傅里叶红外光谱显示麝香草酚分子位于 $1750\sim 1243\text{ cm}^{-1}$ 区域的特征峰,主要表现为麝香草酚酚基团的 $\text{C}=\text{C}$ 的拉伸、 $-\text{OH}$ 弯曲和 $-\text{CO}$ 拉伸,在指纹图谱区中 806 cm^{-1} 和 855 cm^{-1} 的共振

峰代表麝香草酚的1,2,4-取代环^[33](图2b)。V型结晶淀粉水化6,18,24,48 h和72 h后复合麝香草酚,由于麝香草酚官能团与淀粉之间的相互作用,使得位于3420~3370 cm^{-1} 处的吸收峰的O-H基团的伸缩振动整体向低频方向转移至3393,3295,3295,3281,3419 cm^{-1} 和3419 cm^{-1} 处。6种V型结晶淀粉中位于1651,1647,1643,1646,1646 cm^{-1} 和1645 cm^{-1} 处的吸收带在复合麝香草酚后分别移动至1654,1646,1647,1657,1646 cm^{-1} 和1646 cm^{-1} 处。位于指纹图谱

区856,858,856,858,860 cm^{-1} 和860 cm^{-1} 处主要由麝香草酚的1,2,4-取代环引起的共振峰的变化,对应的吸收峰分别移动至852,857,858,857,856 cm^{-1} 和857 cm^{-1} 处。V型结晶淀粉位于706,708,712,708,711 cm^{-1} 和711 cm^{-1} 处的吸收带主要偏移至707,711,710,709,711 cm^{-1} 和710 cm^{-1} 附近。综上可知,水化过程中V型结晶淀粉位于3420~3415 cm^{-1} 附近的峰的变化主要是-OH的伸缩振动引起,而复合后麝香草酚特征峰的变化表明复合物形成。

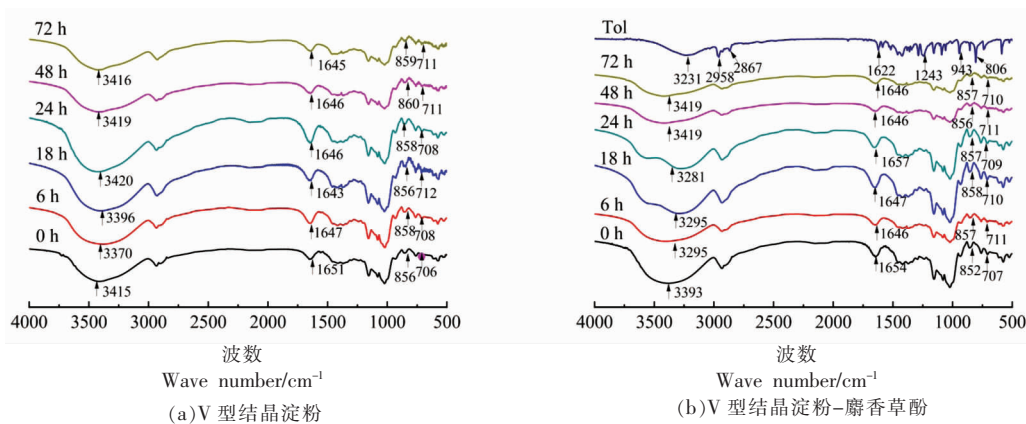


图2 不同水化时间的V型结晶淀粉及复合物的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of V-type starches and their thymol inclusion complexes at different hydration times

2.3 不同水化时间的V型结晶淀粉及其复合物的形貌特征

不同水化时间的V型结晶淀粉及其复合物的扫描电镜结果如图3所示。V_{6a}型结晶淀粉颗粒(图3 a1、a2)呈不规则形状,表面具有较多褶皱和部分粗糙且紧密附着气泡状的凸起,这可能是由于制备过程中淀粉颗粒之间的摩擦和洗涤搅拌的机械力所致。经6 h水化后(图3 b1、b2),淀粉颗粒表面部分位置开始变得光滑,仍具有较多凸起结构。随着水化时间延长至18 h(图c1、c2)和24 h(图3 d1、d2),淀粉颗粒表面的凸起逐渐减少并逐渐变得较为光滑,可能是在高湿度环境下大量的水分聚集在淀粉颗粒表面形成薄的水涂层,使淀粉颗粒呈现部分溶解状。Fan等^[34]指出在一定的的水化系统中,淀粉颗粒表面被水分子饱和,表面水的流动性降低。Roman-Gutierrez等^[35]采用环境扫描电子显微镜记录水化过程中淀粉颗粒微观结构的变化,结果发现淀粉颗粒间随水化时间的延长

形成连续的水相。水化48 h后(图3 e1、e2),V型淀粉颗粒光滑的表面逐渐消失且孔隙增多,这是由于表面的水涂层通过颗粒表面孔隙渗透到淀粉颗粒的内部区域。水化72 h后(图3 f1、f2),淀粉颗粒表面的水涂层完全消失,且在淀粉颗粒表面出现随机分布的孔洞,呈现粗糙表面并伴随着球形晶体的形成(图3 f1、f2),这与之前的研究结果相似,表明V型结晶片层倾向于聚集形成球形结构^[36-37]。此变化是由于水分从淀粉颗粒表面通过通道和孔洞迁移到颗粒内部中,使得内、外部水分达到平衡状态。Li等^[38]研究发现随着淀粉含水率的增加,淀粉颗粒表面出现裂纹和中心孔洞。V_{6a}型结晶淀粉复合麝香草酚后,复合物的形貌特征与水化72 h的V型结晶淀粉相一致。这是由于复合过程中包埋温度及乙醇洗涤,促进淀粉内、外部的的水分达到平衡状态,因此复合物外表面具有相同的形貌特征。

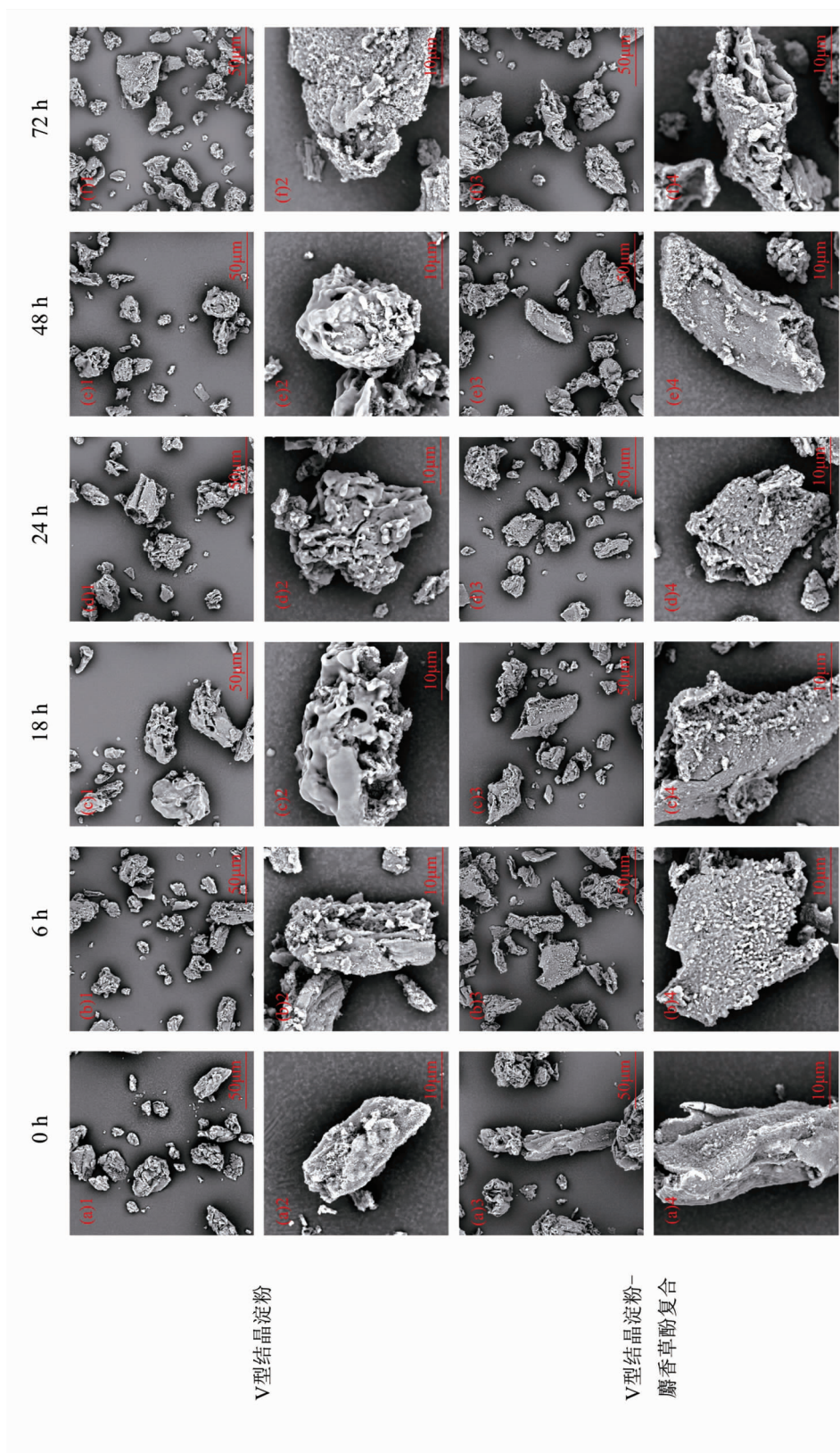


图 3 不同水化时间的 V 型结晶淀粉及其复合物的扫描电镜图
Fig.3 Scanning electronic microscopic photos of V-type starches and their thymol inclusion complexes at different hydration times

2.4 复合物的热力学特性

V型结晶淀粉-麝香草酚复合物的热力学性质见表2,吸热起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终止糊化温度(T_c)和焓值(ΔH)的变化已被证明反映淀粉的结晶度、结构和组成。对于复合物的DSC图谱,峰值温度反映复合物的热稳定性, ΔH 的大小则表示客体分子的含量。V型结晶淀粉未出现明显吸热峰,这与作者之前的研究^[20]相一致。复合物均在118℃左右出现吸热峰,表明V型结晶淀粉与麝香草酚成功形成复合物。值得注意的是,水化

6 h的复合物吸热峰较小, ΔH 值仅为 (0.29 ± 0.15) J/g,表明麝香草酚含量低。水化72 h的复合物吸热峰最大, ΔH 值为 (7.31 ± 0.29) J/g,其次是水化48,24 h和18 h,与麝香草酚包埋率一致(详见2.5节)。结果显示,水化时间与复合物焓值呈正相关关系,水化72 h的V型结晶淀粉能包埋更多的麝香草酚分子。随着水化时间的延长,水分子可促进淀粉分子的灵活性并增大淀粉螺旋间距^[28],麝香草酚分子通过疏水作用与螺旋空腔内的水分子置换,从而增加麝香草酚含量。

表2 V型结晶淀粉-麝香草酚复合物的热力学性质

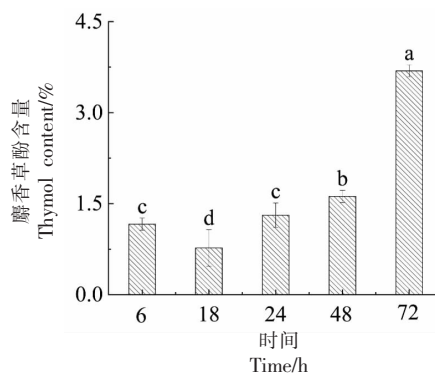
Table 2 Thermal properties of V-type starch-thymol inclusion complexes

水化时间/h	起始温度/℃	峰值温度/℃	最终温度/℃	焓值/J·g ⁻¹
0	-	-	-	-
6	104.58 ± 0.21 ^c	118.78 ± 0.33 ^a	132.56 ± 0.34 ^b	0.29 ± 0.15 ^c
18	108.22 ± 0.33 ^a	119.04 ± 0.35 ^a	131.44 ± 0.40 ^c	0.72 ± 0.24 ^d
24	104.18 ± 0.15 ^c	118.22 ± 0.32 ^a	132.22 ± 0.24 ^b	1.69 ± 0.20 ^c
48	105.62 ± 0.32 ^b	119.31 ± 0.29 ^a	130.27 ± 0.35 ^d	3.23 ± 0.27 ^b
72	103.97 ± 0.20 ^d	118.78 ± 0.20 ^a	131.17 ± 0.22 ^a	7.31 ± 0.29 ^a

注:表中数据为($\bar{x} \pm s$),不同小写字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。

2.5 复合物中麝香草酚的包埋率

随着水化时间的延长,复合物中麝香草酚的包埋率先降低后升高(图4)。由XRD结果可知,水化处理6,18,24 h后的V型结晶淀粉与麝香草酚复合后,呈现出 V_{6a} 与 V_{6b} 两种结晶结构共存的形式。水化处理48 h后的V型淀粉复合物呈现单一的 V_{6b} 的衍射模式。继续延长水化时间至72 h所得 V_{6b} 型淀粉复合麝香草酚后呈现 V_7 型结晶结构。随着水化时间的延长,水分子逐渐进入 V_{6a} 型螺旋空腔,使得单螺旋结构水化后变成具有柔性结构的 V_{6b} 型螺旋。麝香草酚分子的尺寸结构更适合于 V_{6b} 型螺旋空腔的尺寸,因此逐渐完美的晶体结构增加了麝香草酚包埋率。Ponce等^[39]研究 β -环糊精- β -环糊精-肉桂醛复合物和 β -环糊精-百里酚复合物的吸附水含量,结果发现客体分子吸附量随湿度的升高而增加,表明具有合适尺寸和疏水性的客体化合物分子将水分子置换,从而占据 β -CD的空腔形成复合物。结合DSC的数据可知,除6 h水化的样品外复合物中麝香草酚的含量(C)与焓值呈线性关系($C = 0.44 \times \Delta H + 0.43$, $R^2 = 0.98$),这意味着麝香草酚总含量主要与封装



注:图中数据为平均值±标准差,不同小写字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。

图4 不同水化时间的V型结晶淀粉复合物中麝香草酚含量

Fig.4 V-type starches and their thymol content in inclusion complexes at different hydration times

在复合物单螺旋中的麝香草酚呈正相关关系。值得注意的是,水化6 h后的样品具有较高的麝香草酚包埋率,可能是由于未被洗脱附着在淀粉颗粒表面或存在于淀粉非结晶区内的麝香草酚所致。

3 结论

本试验中将 V 型结晶淀粉置于相对湿度为 75% 的条件下水化,使 V_a 型淀粉转化为具有柔性结构的 V_h 型淀粉。采用固相包埋法,将不同水化程度的 V 型结晶淀粉与麝香草酚制成复合物。XRD 结果表明,随着水化时间的延长,V 型结晶淀粉的结晶度不断增加,而与麝香草酚形成复合物后结晶度整体呈下降趋势,水化 72 h 的 V_{6h} 型结晶淀粉与麝香草酚复合后转变为 V_7 型结晶结构。傅里叶红外光谱与差示量热扫描仪结果均证实麝香草酚被成功包埋于 V 型结晶淀粉分子中。扫描电镜结果显示水分子逐渐从淀粉颗粒表面渗透到内部,且当内、外部达到平衡后淀粉颗粒外表面呈现粗糙及多孔隙结构。不同水化时间处理的 V 型结晶淀粉复合麝香草酚后,均出现上述类似的形貌特征。气相结果表明复合物中麝香草酚的包埋率随水化时间的延长呈上升趋势。本研究结果为风味分子包埋提供参考。

参 考 文 献

- [1] CARNEIRO H C F, HOSTER K, REINECCIUS G, et al. Flavoring properties that affect the retention of volatile components during encapsulation process[J]. Food Chemistry: X, 2022, 13: 100230.
- [2] RATHOD N B, KULAWIK P, OZOGUL F, et al. Biological activity of plant-based carvacrol and thymol and their impact on human health and food quality[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 733-748.
- [3] BALAN D J, DAS M, SATHYA S, et al. Chitosan based encapsulation increased the apoptotic efficacy of thymol on A549 cells and exhibited nontoxic response in swiss albino mice[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 202: 620-631.
- [4] REYES-JURADO F, NAVARRO-CRUZ A R, C E OCHOA-VELASCO C E, et al. Essential oils in vapor phase as alternative antimicrobials: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(10): 1641-1650.
- [5] AHMADY A R, RAZMJOOEE K, SABER-SAMANDARI S, et al. Fabrication of chitosan-gelatin films incorporated with thymol-loaded alginate microparticles for controlled drug delivery, antibacterial activity and wound healing: *in-vitro* and *in-vivo* studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 223: 567-582.
- [6] GEYIKOGLU F, YILMAZ E G, ERO H S, et al. Hepatoprotective role of thymol in drug-induced gastric ulcer model[J]. Annals of Hepatology, 2018, 17(6): 980-991.
- [7] AMER S A, METWALLY A E, AHMED S A A. The influence of dietary supplementation of cinnamaldehyde and thymol on the growth performance, immunity and antioxidant status of monosex Nile tilapia fingerlings (*Oreochromis niloticus*) [J]. Egyptian Journal of Aquatic Research, 2018, 44(3): 251-256.
- [8] CHEN F P, KONG N Q, WANG L, et al. Nanocomplexation between thymol and soy protein isolate and its improvements on stability and antibacterial properties of thymol[J]. Food Chemistry, 2021, 334: 127594.
- [9] 曾小兰. 改性短直链淀粉对不同构型风味物质包合表征及稳定性研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.
- [10] ZENG X L. Study on inclusion characterization and stability of modified short amylose for different configuration flavor substances [D]. Shanghai: Shanghai University of Applied Technology, 2019.
- [11] REIS D R, AMBROSI A, LUCCIO M D. Encapsulated essential oils: A perspective in food preservation[J]. Future Foods, 2022, 5: 100126.
- [12] PREMJIIT Y, PANDHI S, KUMAR A, et al. Current trends in flavor encapsulation: A comprehensive review of emerging encapsulation techniques, flavour release, and mathematical modelling[J]. Food Research International, 2022, 151: 110879.
- [13] GUO Y B, QIAO D L, ZHAO S M, et al. Starch-based materials encapsulating food ingredients: Recent advances in fabrication methods and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 270: 118358.
- [14] 章智华, 钟舒睿, 鹏飞, 等. 微胶囊壁材及制备技术的研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(9): 246-253.
- [15] ZHANG Z H, ZHONG S R, PENG F, et al. Research progress of microcapsule wall materials and preparation technology[J]. Food Science, 2020, 41(9): 246-253.

- [14] BOGRACHEVA T Y, WANG Y L, HEDLEY C L. The effect of water content on the ordered/disordered structures in starches[J]. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 2001, 58(3): 247–259.
- [15] CHEETHAM N W H, TAO L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: An x-ray powder diffraction study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 36(4): 277–284.
- [16] BOGRACHEVA T Y, WANG Y L, WANG T L, et al. Structural studies of starches with different water contents [J]. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 2002, 64(5): 268–281.
- [17] GODET M C, BULEON A, TRAN V, et al. Structural features of fatty acid-amylose complexes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1993, 21(2/3): 91–95.
- [18] FRENCH A D, ZOBEL H F. X-ray diffraction of oriented amylose fibers. i. amylose dimethyl sulfoxide complex [J]. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 1967, 5(5): 457–464.
- [19] GUO J, ZIEGLER G R, KONG L. Polymorphic transitions of V-type amylose upon hydration and dehydration[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125: 107372.
- [20] SHI L, HOPFER H, ZIEGLER G R, et al. Starch-menthol inclusion complex: Structure and release kinetics [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105183.
- [21] GUO J Y, ZIEGLER G R, KONG L Y. Polymorphic transitions of V-type amylose upon hydration and dehydration[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125: 107372.
- [22] BAIL P L, BIZOT H, PONTOIRE B, et al. Polymorphic transitions of amylose-ethanol crystalline complexes induced by moisture exchanges[J]. *Starch - Stärke*, 1995, 47(6): 229–232.
- [23] QIAO D L, ZHANG B J, HUANG J, et al. Hydration-induced crystalline transformation of starch polymer under ambient conditions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 103: 152–157.
- [24] SHOGREN R L, FANTA G F, FELKER F C. X-ray diffraction study of crystal transformations in spherulitic amylose/lipid complexes from jet-cooked starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64(3): 444–451.
- [25] KONG L, LEE C, KIM S H, et al. Characterization of starch polymorphic structures using vibrational sum frequency generation spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(7): 1775–1783.
- [26] KONG L, ZIEGLER G R. Fabrication of pure starch fibers by electrospinning[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36(5): 20–25.
- [27] BULEON A, LE BAIL P, COLONNA P, et al. Phase and polymorphic transitions of starches at low and intermediate water contents [M]// *The Properties of Water in Foods ISOPOW 6*. Boston, MA: Springer, 1998: 160–178.
- [28] DA ROCHA NETO A C, DA ROCHA A B O, MARASCHIN M, et al. Factors affecting the entrapment efficiency of β -cyclodextrins and their effects on the formation of inclusion complexes containing essential oils[J]. *Food hydrocolloids*, 2018, 77: 509–523.
- [29] FAN H A, CHEN Z A, LI H A, et al. Ordered structure of preformed V-amylose inclusion complex with 5-heptadecylresorcinol [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 126: 107388.
- [30] LEMKE H, BURGHAMMER M, FLOT D, et al. Structural processes during starch granule hydration by synchrotron radiation microdiffraction[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1316–1324.
- [31] ZHENG Y X, TIAN J H, KONG X L, et al. Physicochemical and digestibility characterisation of maize starch-caffeic acid complexes[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 121: 108857.
- [32] HASANVAND E, FATHI M, BASSIRI A, et al. Novel starch based nanocarrier for vitamin D fortification of milk: Production and characterization [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2015, 96: 264–277.
- [33] CELEBIOGLU A, YILDIZ Z I, UYAR T. Thymol/cyclodextrin inclusion complex nanofibrous webs: Enhanced water solubility, high thermal stability and antioxidant property of thymol[J]. *Food Research International*, 2018, 106: 280–290.
- [34] FAN D M, GAO Y S, CHEN Y F, et al. Non-additive response of starch systems in different hydration states: A study of microwave-absorbing properties[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2017, 44: 103–108.
- [35] ROMAN-GUTIERREZ A D, GUILBERT S, CUQ B. Description of microstructural changes in wheat flour

- and flour components during hydration by using environmental scanning electron microscopy[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2002, 35(8): 730-740.
- [36] LALUSH I, BAR H, ZAKARIA I, et al. Utilization of amylose-lipid complexes as molecular nanocapsules for conjugated linoleic Acid [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(1): 121-130.
- [37] LESMES U, COHEN S H, SHENER Y, et al. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23 (3): 667-675.
- [38] LI Y, HU A J, WANG X Y, et al. Physicochemical and *in vitro* digestion of millet starch; Effect of moisture content in microwave[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 134: 308-315.
- [39] PONCE C, BUERA M P, ELIZALDE B E. Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (*Cinnamaldehyde* and *Thymol*) in β -cyclodextrin: Effect of interactions with water on complex stability[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 99(1): 70-75.

Effects of Hydration Time on Structure of V-type Starch and Its Thymol Inclusion Complexes

Shi Linfan¹, Dai Yaolin¹, Zhao Qian¹, Ren Zhongyang¹, Weng Wuyin^{1,2*}

¹College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian

²Xiamen Key Laboratory of Marine Functional Food, Xiamen 361021, Fujian)

Abstract The effect of hydration degree on the structure of V-type starch and its thymol inclusion complex was investigated by encapsulating the thymol into V-type starch treated at different hydration times. The X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and differential calorimetry (DSC) were used to characterize V-type starch and its inclusion complexes, and the content of thymol was determined by gas chromatography. The results showed that the successful complexation between V-type starches and thymol was formed, and the inclusion complex exhibited an endotherm with peak temperature at 118 °C. The inclusion complex after hydration for 72 h exhibited the largest endothermic peak with ΔH of (7.31 ± 0.29) J/g. The XRD results showed that the crystallinity of V-type starch increased from 35.2% to 41.1% as the hydration time increased from 0 h to 72 h. The water in internal and external of V-type starch granule reached balance after 72 h of hydration, and the water coating on the surface of the granules gradually disappeared and the particle roughness increased. The gas chromatography showed that the thymol content in the inclusion complex was positively correlated with hydration time. The research results provide a theoretical basis for the development of microcapsule wall materials of natural polymer materials, and are of great significance for the innovation and development of high-value applications of flavor compounds.

Keywords V-type starches; thymol; hydration time; encapsulation