

doi:10.12301/spxb202300358

文章编号:2095-6002(2024)03-0139-08

引用格式:宁珂,李松原,赵凯.直链淀粉-香叶醇包合物的制备及其性质[J].食品科学技术学报,2024,42(3):139-146.



NING Ke, LI Songyuan, ZHAO Kai. Preparation and properties of amylose-geraniol inclusion complex[J]. Journal of Food Science and Technology, 2024,42(3):139-146.

直链淀粉-香叶醇包合物的制备及其性质

宁珂, 李松原, 赵凯*

(哈尔滨商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要:为探究直链淀粉含量对直链淀粉-香叶醇包合作用的影响,以蜡质玉米淀粉为原料,采用普鲁兰酶进行脱支处理,通过控制酶解条件制备不同直链淀粉含量的壁材,对香叶醇进行包合,以包埋率为指标评价制备的包合物对香叶醇的保护作用,并通过X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、红外光谱仪、差示扫描量热仪和热重分析仪对包合物的形貌结构和稳定性进行表征。结果表明:直链淀粉含量与包埋率之间无线性关系,直链淀粉质量分数为5.86%时,包埋率最高,为9.05%。X-射线衍射结果表明,包合物形成后,衍射峰位置改变,包合作用改变了壁材晶型,由A型变为A+V型,同时提高了包合物稳定性。扫描电镜结果显示,壁材随直链淀粉含量的提高,表面越加凹陷,而包合物局部表面较为完整。红外光谱分析结果表明,随包埋率升高,特征峰发生蓝移,包合物中未出现香叶醇的特征峰。热焓特性分析表明,随着包埋率升高,相变焓及热重二阶段失重率均增高,进一步验证包合物的形成提高了香叶醇的稳定性。对蜡质玉米淀粉脱支处理后,基于形成的直链淀粉对香叶醇进行包合,能够使香叶醇稳定性提高,有望为直链淀粉包埋活性物质应用研究提供参考。

关键词:蜡质玉米淀粉;直链淀粉;香叶醇;包合物;结构特征;酶解**中图分类号:**TS326.9**文献标志码:**A

香叶醇(geraniol)是一种无环类异戊二烯单萜,存在于玫瑰精油、柠檬草精油、紫苏精油等挥发性油分中^[1-3]。香叶醇可作为香精、香料广泛应用于食品和化妆品工业中^[4]。香叶醇挥发性强、水溶性差、易氧化,不利于工业应用;但若香叶醇能与直链淀粉形成包合物,则可提高香叶醇的稳定性,扩展其应用范围。

淀粉以颗粒状形态广泛存在于植物中,天然淀粉颗粒的晶型可分为A、B和C型3种。V型结构是直链淀粉由于内部疏水外部亲水的特殊结构与疏水性物质络合形成的独特构象,在原淀粉中不存在^[5-6]。在两亲性或疏水性客体存在时,直链淀粉可被诱导发生构象变化,从双螺旋结构转化成单个左螺旋结构,此时亲水基团位于螺旋的外表面,疏

水基团位于内部,因此能通过疏水相互作用形成包合物,对客体分子起到保护作用^[7-8]。

蜡质玉米淀粉的直链淀粉含量在2%以下,但与普通玉米淀粉相比,蜡质玉米淀粉分子摩尔质量大,聚合度高,经脱支处理后获得的葡萄糖分子分布均匀,葡萄糖分子再经链化重组后能获得聚合度较为均一的直链淀粉^[9]。淀粉酶法脱支可采用普鲁兰酶或异淀粉酶,普鲁兰酶相比于异淀粉酶能更有效生成较短的侧支链,单独使用时前者效率更高^[10-11]。淀粉脱支处理能够提高包合物的形成率和稳定性。Seok等^[12]用普鲁兰酶处理后的普通和高直链玉米淀粉对共轭亚油酸进行包合,发现酶解支链有助于包合物的形成。Liu等^[13]发现,脱支处

收稿日期:2023-06-16

基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2020C062)。

Foundation: Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (LH2020C062)。

第一作者:宁珂,女,硕士研究生,研究方向为淀粉化学与工艺学。

*通信作者:赵凯,男,教授,博士,主要从事淀粉化学与加工机理方面的研究。

理能够产生线性淀粉,可有效与甘油单月桂酸酯形成包合物。Fan 等^[14]发现,蜡质玉米淀粉无法与烷基间苯二酚形成包合物,直链淀粉含量越高形成的包合物结晶度越高。近年来,对天然活性物质进行包埋以克服自身缺陷已成为食品科学领域的研究热点之一。然而,还未见有关以脱支后的直链淀粉为载体对香叶醇进行包埋的报道。

本研究拟通过普鲁兰酶对蜡质玉米淀粉进行脱支处理,得到不同直链淀粉含量的壁材,对香叶醇进行包合,以找出包埋率最高的酶解条件,并对包合物的结构进行表征,以期揭示直链淀粉包合香叶醇的内在规律,深入探究包合作用形成的机制。本研究旨在增强香叶醇的稳定性,改善香叶醇的包埋率,并为蜡质玉米淀粉作为包埋载体在食品和医药领域的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蜡质玉米淀粉,山东保龄宝生物股份有限公司;普鲁兰酶(2 000 U/g),沧州夏盛酶生物技术有限公司;磷酸氢二钠,天津基准化学试剂有限公司;柠檬酸,天津欣泰怡科技有限公司;碘化钾,天津市北联精细化学品有限公司;碘、盐酸,汕头市陇西化工股份有限公司;氯化钾、乙醇、甲苯,天津市富宇精细化工有限公司;氢氧化钾,天津市凯通化学试剂有限公司;甲基橙,天津市光复科技发展有限公司。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、HH-ZK4 型双列四孔水浴锅,巩义市予华仪器有限公司;TG16-WS 型台式高速离心机,上海卢湘仪实验仪器有限公司;DHG-9203A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;BS224S 型分析天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;888 Titrand 型电位滴定仪,瑞士 Metrohm 公司;SHA-C 型水浴恒温振荡器,杭州旌斐仪器科技有限公司;Alpha1-2LDplus 型冷冻干燥机,德国 Vacuubrand 公司;PHS-25 型 pH 计,上海雷磁仪器科学仪器有限公司;SB-5200DT 型超声清洗机,宁波新芝公司;L Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪、DSC4000 型差示扫描量热仪、STA6000 型热重分析仪,美国 Perkin Elmer 公司;Smart Lab(9) 型 X-射线衍射仪,日本 Rikagu 理学公司;SU8020 型扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.3 实验方法

1.3.1 不同直链淀粉含量壁材的制备

参考 Sun 等^[15]方法,配制质量分数为 10% 的淀粉乳,糊化后进行单因素实验,分别选取酶解时间(2、4、6、8、10、12 h)、pH 值(4.0、4.5、5.0、5.5、6.0)、温度(40、45、50、55、60、65 ℃)、普鲁兰酶添加量(20、40、60、80、100、120 U/g)为单因素。根据单因素实验结果设计正交试验,酶解时间设定为 2、4、6 h,pH 值为 4.0、4.5、5.0,温度为 40、45、50 ℃,普鲁兰酶添加量为 80、100、120 U/g。

1.3.2 直链淀粉含量的测定

参考 Murty 等^[16]对样品进行脱脂处理。取 83 g 碘化钾、2 g 碘、37 g 氯化钾,去离子水定容至 1 L 配置碘原液,稀释碘原液至原体积 10 倍作为标定液。称取脱脂样品 100 mg 进行测定,加入去离子水 1 mL、1 mol/L 的氢氧化钾 5 mL、2~3 滴甲基橙,用 0.5 mol/L 盐酸中和,最后加入 0.5 mol/L 碘化钾 10 mL,进行电位滴定,根据碘吸收值确定直链淀粉含量。

1.3.3 直链淀粉-香叶醇包合物的制备

结合单因素实验和正交试验,选取直链淀粉含量由低到高的 5 个梯度的脱支淀粉(直链淀粉含量 2.45%、5.86%、9.24%、11.70%、15.26%)作为壁材,80 ℃保持 15 min,向其中加入 0.3 mol 香叶醇,保持 1 h 制备包合物^[17],并分别记为 1、2、3、4、5 组。以葡萄糖为 1 mol 计,确保添加了过量的香叶醇。

1.3.4 包埋率的测定

参考冯涛等^[18]方法,以乙醇为空白对照,在扫描波长 190~600 nm 处测定香叶醇的紫外全波长扫描光谱,确定最大吸收波长。将香叶醇标准品稀释到对应质量浓度 0.1~0.6 mg/mL,在最大吸收波长下测吸光度并绘制标准曲线。

取一定量的包合物,用无水乙醇配置成质量浓度为 5 mg/mL 的溶液,6 000 r/min 离心 10 min,取上清液,测定其在最大吸收波长处的吸光度,代入标准曲线计算游离香叶醇的质量浓度。采用超声波法(超声功率 360 W,40 ℃,30 min)完全破坏包合物结构令包埋的香叶醇游离出来,6 000 r/min 离心 10 min,取上清液测定香叶醇最大吸收波长处的吸光度,代入标准曲线计算总香叶醇质量浓度。包埋率计算见式(1)。

$$\text{包埋率} = 1 - \frac{\rho(\text{游离香叶醇})}{\rho(\text{总香叶醇})} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.5 包合物结晶特性分析

采用 X-射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测定蜡质玉米淀粉和包埋率最高的样品及其对应壁材的结晶特性。测试条件:电压为 40 kV, 电流为 200 mA, 衍射角 (2θ) 的旋转范围为 $3^{\circ} \sim 40^{\circ}$, 扫描速度为 $1.2^{\circ}/\text{min}$, 步长 0.02° 。结晶度通过 Origin 计算, 通过晶体面积与总面积的比值计算相对结晶度^[19]。

1.3.6 包合物微观结构的观察

将蜡质玉米淀粉和包埋率高、中、低的包合物及其对应壁材表面喷金后放入扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 检测, 放大倍数为 2 000 倍^[20]。

1.3.7 包合物短程有序性的测定

取包埋率高、中、低的包合物, 用红外光谱仪在波数为 $4\,000 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处分析香叶醇和脱支后的蜡质玉米淀粉壁材之间的化学相互作用^[21]。

1.3.8 包合物热焓特性分析

称取 5 组样品各 2 mg, 在动态氮气气氛下 ($50\text{ mL}/\text{min}$), 设定温度为 $20 \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测定差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 曲线^[22]。

1.3.9 包合物热稳定性分析

采用钢标定仪器, 5 组样品各取约 5 mg 置于小坩埚中。热重分析 (thermogravimetric analysis, TGA) 仪升温区间为 $30 \sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气为保护气^[23]。分别记录样品热重曲线 (thermogravimetric curve, TG 曲线), 通过一阶导数计算得到微商热重曲线 (derivative thermogravimetric curve, DTG 曲线)。

1.4 数据处理

所有实验均重复 3 次, 数据以平均值 $\pm$ 标准偏差表示。利用 SPSS 与 Excel 数据处理软件对数据进行分析, Duncan 多重比较进行差异显著性分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。使用 Origin 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同直链淀粉含量包合物的香叶醇包埋率分析

通过单因素实验初步确定普鲁兰酶脱支蜡质玉米淀粉的处理条件, 结合正交试验得到优化组合。

实验结果表明, 影响直链淀粉含量的因素从大到小依次为脱支时间、酶添加量、脱支温度、pH 值。优化的蜡质玉米淀粉脱支条件为脱支时间 2 h, 酶添加量 $100\text{ U}/\text{g}$, 脱支温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 值 4.5, 此时直链

淀粉含量最高, 为 15.26%。

结合单因素实验和正交试验结果, 从直链淀粉含量 2.45% ~ 15.26% 选取 5 个梯度的壁材对香叶醇进行包埋 (1 ~ 5 组直链淀粉含量分别为 2.45%、5.86%、9.24%、11.70%、15.26%), 香叶醇包埋率见图 1。由图 1 可知, 随直链淀粉含量的增加, 包埋率呈先升高后下降趋势, 包埋率依次为 3.41%、9.05%、5.23%、3.43%、1.83%, 直链淀粉含量为 5.86% 时包埋率最高, 包埋率与直链淀粉含量并无线性关系。其他文献的包埋方法, 如两亲性三嵌段共聚、环糊精、水包油乳液体系等的包埋率虽然高于本研究的包埋率, 但这些方法存在制作工序复杂、提取条件苛刻和成本高昂等问题, 故脱支淀粉对于香叶醇的包埋有一定的应用优势。直链淀粉形成包合物的先决条件是直链淀粉由有序状态转化为无序状态, 而直链淀粉的无序化需要能量, 直链淀粉的含量越高, 需要的能量越多^[24]。在本研究中直链淀粉含量与包埋率无线性关系, 可能是因为包埋时加热条件相同, 导致直链淀粉含量较高的壁材在同等条件下无序化更少, 所以对香叶醇的包埋效果降低; 也可能是因为淀粉经普鲁兰酶处理后, 在水解支链形成直链淀粉的同时, 也水解了具有少量分支结构的直链淀粉, 增大直链淀粉含量的同时增加了短直链淀粉的比例, 而聚合度过低的直链淀粉无法与疏水性分子形成包合物^[13,25]。

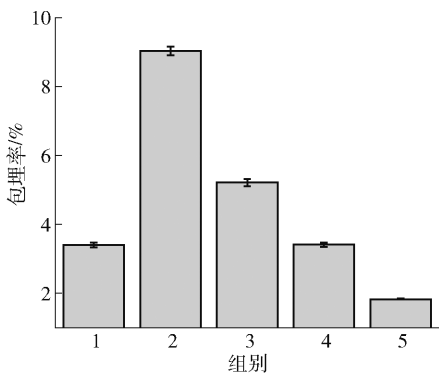


图1 不同直链淀粉含量壁材制备的包合物的香叶醇包埋率

Fig.1 Geraniol embedding rate of inclusion complexes prepared by wall materials with different amylose content

2.2 直链淀粉-香叶醇包合物的结晶特性分析

蜡质玉米淀粉、直链淀粉壁材和直链淀粉-香叶醇包合物的 X-射线衍射结果如图 2。由图 2 可知, 结晶区的特征是有突出尖锐的峰, 无定形区呈弥

散状态^[26]。已知 A 型晶体在 15°、17°、18°、23°附近有强衍射峰,V 型晶体在 7.6°、13.1°、19.8°附近有强衍射峰^[27]。蜡质玉米淀粉在 14.82°、16.80°、17.54°、22.56°呈现出典型的 A 型结晶特征峰。直链淀粉壁材在 14.42°、16.62°、18.86°、21.64°有衍射峰,壁材仍保留了 A 型结晶结构的特征峰,但峰强度大幅降低。直链淀粉壁材与蜡质玉米淀粉晶型一致,说明壁材由原淀粉经糊化、酶解、冻干等过程未形成新晶型。包合物在 13.84°、16.59°、19.42°、21.54°有衍射峰,其中 13.84°、19.42°是 V 型结晶结构衍射峰,而 16.59°、21.54°等仍属 A 型结晶,说明包合作用的发生改变了晶型,包合物属于 A + V 型结构。直链淀粉与香叶醇在 80℃下进行包合,结合包合物的热焓特性和热分解温度可以看出,该包合物具有较强的热稳定性,晶型属于 A + V_{II}型结构^[28-30]。

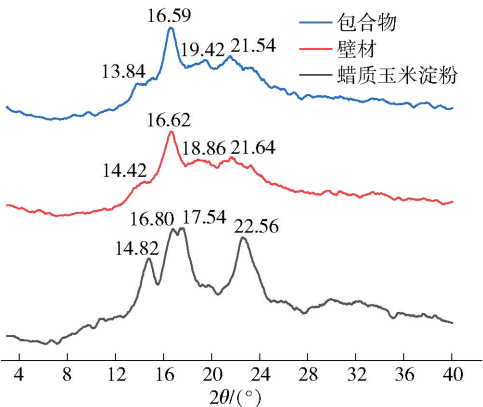


图2 蜡质玉米淀粉、直链淀粉壁材和直链淀粉-香叶醇包合物的 X-射线衍射分析

Fig.2 X-ray diffraction analysis of waxy corn starch, amylose wall material and amylose-geraniol inclusion complex

直链淀粉与香叶醇形成包合物后,衍射峰位置发生改变,说明香叶醇诱导淀粉颗粒内部释放出的直链淀粉与其结合,形成 V 型结晶,抑制直链淀粉双螺旋结构的形成。包合物的稳定性与 X-射线衍射峰形状相关,衍射特征峰的高度高则稳定性强,特征峰宽则稳定性低^[31],包合物的峰形与壁材相比峰高且窄,说明包合物稳定性高于壁材。

经计算蜡质玉米淀粉、直链淀粉壁材、包合物结晶度分别为 43.31%、53.92%、59.67%。结晶度升高可能由以下 2 方面引起:1) 有研究证实较高的络合温度,会有明显的晶体生长^[29],本研究络合温度为 80℃,结合结晶度看确有明显增加;2) 脱支形成短的线性葡聚糖,可增大结晶区^[32]。

2.3 直链淀粉-香叶醇包合物的颗粒形貌特征分析

蜡质玉米淀粉、直链淀粉壁材和直链淀粉-香叶醇包合物的微观结构见图 3。由图 3 可知,蜡质玉米淀粉颗粒形态完整,表面光滑,颗粒之间存在缝隙,彼此无黏连。壁材、包合物呈块状形态,表面粗糙,存在细小孔洞,结构破碎,块状结构大小及形状不规整,存在相互黏连的情况。对比原淀粉与壁材、包合物,可知蜡质玉米淀粉原有的完整颗粒结构被破坏。支链淀粉受热后从颗粒内部溢出,经由酶解生成葡聚糖、短直链淀粉及部分未脱支的支链淀粉,在冻干过程中发生回生现象,重新聚集结晶形成块状结构,呈现出壁材表面随直链淀粉含量提高,越加凹陷、不平整的现象。对比壁材与其制备的包合物,包合物出现局部位置表面较为平整的现象,但也存在局部位置更加不平整的现象。这可能是因为香叶醇填充了壁材表面孔洞^[33],而包合物制备过程中

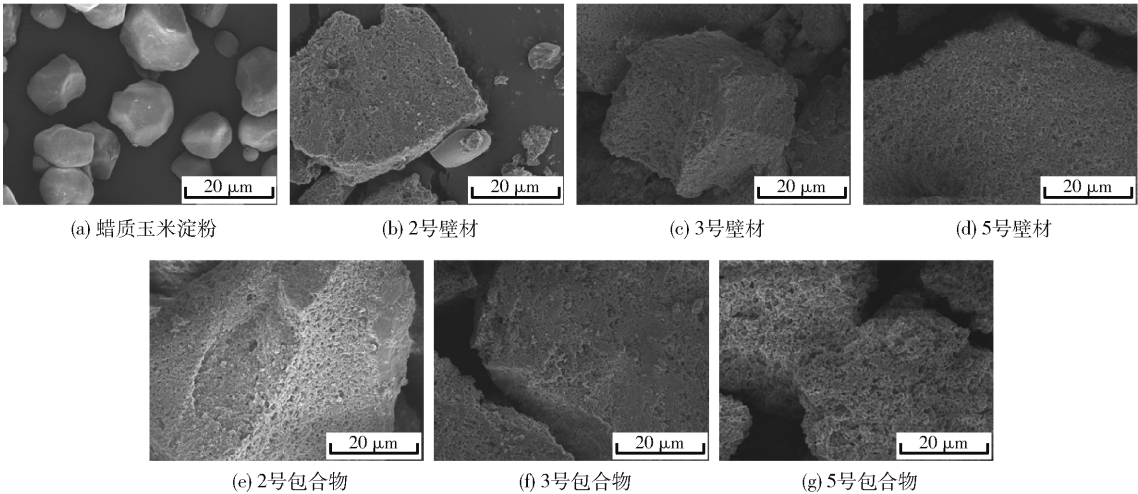


图3 蜡质玉米淀粉、直链淀粉壁材和直链淀粉-香叶醇包合物的微观结构

Fig.3 Microstructure of waxy corn starch, amylose wall material and amylose-geraniol inclusion complexes

二次加热相对于壁材一次加热对淀粉表面网状结构造成了二次破坏。

2.4 直链淀粉-香叶醇包合物短程有序性分析

由于1号和4号包合物的包埋率相差不大,且包埋率与3号和5号包合物相近,所以选取2、3、5号包合物进行红外光谱检测,结果见图4。支链淀粉较短的侧链和其高度分支造成的空间位阻,可阻碍直链淀粉与香叶醇结合形成单螺旋包合物,原淀粉经脱支处理破坏了原有支链结构形成短直链淀粉,使包含可能性增大,香叶醇与直链淀粉因氢键缔合作用结合后,增强的氢键作用造成波长移动、波形变化、发生蓝移,这与肖遥等^[34]结果一致。包合物区别于原淀粉、壁材的成分为香叶醇,香叶醇主要官能团为C=C,其振动峰主要在1680~1620 cm⁻¹,图4中未出现明显的香叶醇特征振动峰及其他新的

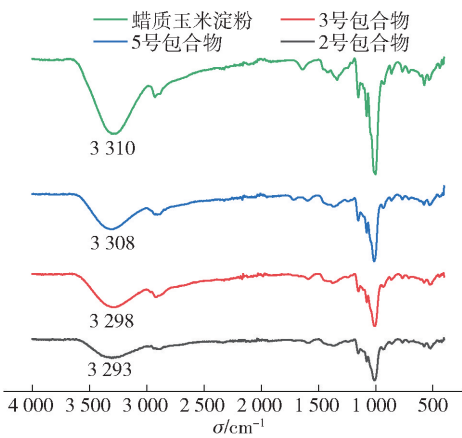


图4 蜡质玉米淀粉及直链淀粉-香叶醇包合物红外光谱
Fig. 4 Infrared spectra of waxy corn starch and amylose-geraniol inclusion complexes

振动峰,结合X-射线衍射结果,香叶醇可能存在包含在直链淀粉外的部分,由于疏水相互作用推进,使其倾向于存留于螺旋内,两者并未通过化学键结合,也未形成新的化学键,香叶醇掩藏于直链淀粉螺旋空腔中,导致香叶醇特征峰未显现。

2.5 直链淀粉-香叶醇包合物热焓特性分析

图5和表1分别为直链淀粉-香叶醇包合物的差示扫描量热曲线和参数。由图5、表1可知,5组包合物直链淀粉含量不同、包埋率不同,壁材直链淀粉含量逐渐增加对于包合物的起始相变温度、峰值温度、终止温度波动影响并不大,但根据包埋率的变化,相变过程中焓值变化趋势明显,包埋率高则焓变值高。

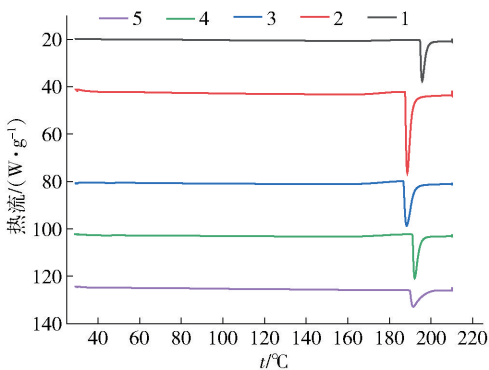


图5 直链淀粉-香叶醇包合物差示扫描量热曲线
Fig. 5 Differential scanning calorimetry curve of amylose-geraniol inclusion complexes

直链淀粉与疏水物质之间的络合是一个可逆的过程,直链淀粉与疏水物质之间存在范德华力和氢键,力的作用发生在螺旋的转弯之间,稳定单个链螺旋^[35]。在不加水的情况下,若香叶醇被包含在直链

表1 直链淀粉-香叶醇包合物的差示扫描量热参数

Tab. 1 Differential scanning calorimetry parameters of amylose-geraniol inclusion complexes				
组别	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
1	193.61 ± 2.66 ^a	195.41 ± 0.60 ^a	199.13 ± 1.01 ^a	243.12 ± 1.01 ^d
2	186.22 ± 1.68 ^c	187.25 ± 1.65 ^c	191.98 ± 0.81 ^c	556.26 ± 0.81 ^a
3	186.53 ± 1.40 ^c	187.70 ± 1.18 ^c	192.55 ± 0.80 ^c	382.29 ± 1.17 ^b
4	192.35 ± 2.49 ^{ab}	193.40 ± 1.58 ^{ab}	196.10 ± 1.17 ^b	272.03 ± 1.62 ^c
5	189.59 ± 0.79 ^{bc}	191.77 ± 0.52 ^b	196.85 ± 0.27 ^b	198.72 ± 0.27 ^e

T_0 为起始温度, T_p 为峰值温度, T_c 为终止温度, ΔH 为相变过程的焓值。不同小写字母表示同列数据差异显著($P < 0.05$)。

淀粉内部,包合物受热到一定温度时香叶醇便会从直链淀粉内部释放,转变为游离的状态,在热谱图中会观察到相应吸热峰。包埋率越高,则客体分子与壁材之间相互作用越强,稳定性越高,破坏包合物结构所需的热量越高。从图5可以看出,包埋率最高

的2号包合物吸热峰最强,且在200℃左右出现相应的吸热峰。这与Nuessli等^[28]发现直链淀粉-香叶醇包合物的熔融温度在90℃左右相差巨大。这是由于实验过程中并未加水平衡,与加水相比反应活性较低导致^[36]。

2.6 直链淀粉-香叶醇包合物的热稳定性分析

直链淀粉-香叶醇包合物的热重曲线和微商热重曲线见图 6 和图 7。由图 6 可知,所有包合物在 20~650℃ 的加热过程中,存在 3 次失重情况,第一阶段 100℃ 左右;第二阶段 200℃ 左右,包埋率高的样品失重曲线显现更加明显;第三阶段 300℃ 左右。100℃ 的失重可能由于包合物水分达到沸点汽化流失造成,200℃ 的失重可能由于香叶醇受热从直链淀粉螺旋内部释放导致,这与差示扫描量热法检测到的包合物相变发生的温度一致。300℃ 的失重可能是由于剩余的直、支链组分开始受热分解导致,残留率不断降低,从最终残留率看,直链淀粉含量越高,最终残留率越低。

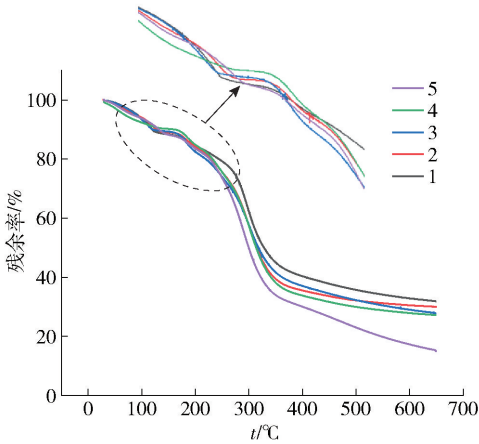


图 6 直链淀粉-香叶醇包合物的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curve of amylose-geraniol inclusion complexes

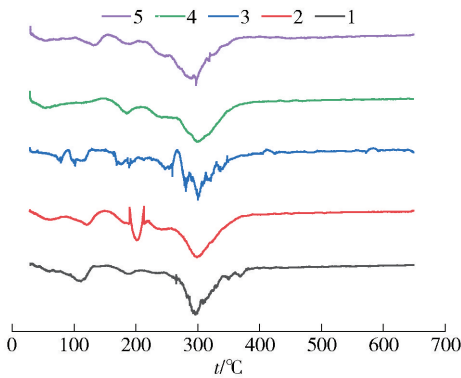


图 7 直链淀粉-香叶醇包合物的微商热重曲线

Fig.7 Derivative thermogravimetric curve of amylose-geraniol inclusion complexes

通过图 7 可更清晰看到失重的温度范围,对 200℃ 左右的峰面积进行计算,1、2、3、4、5 号包合物在 200℃ 的失重率分别为 2.210%、2.572%、

2.490%、2.311%、1.513%,可以发现包埋率最高的 2 号包合物的失重率也最高,并且包埋率越高,第二阶段香叶醇失重率越高。这是由于香叶醇可在常温挥发,而形成包合物后在 200℃ 左右时才会释放,提高了香叶醇的热稳定性。

3 结 论

通过对蜡质玉米淀粉进行脱支处理,研究了直链淀粉含量对香叶醇包合作用的影响,并对其包合物的结构进行表征。结果表明,优化脱支条件为脱支时间 2 h, pH 值 4.5, 脱支温度 45℃, 酶添加量 100 U/g, 在此处理条件下直链淀粉质量分数可达 15.26%。直链淀粉含量与包埋率之间无线性关系,直链淀粉质量分数为 5.86% 时包埋率最高,为 9.05%。对生成的包合物结构进行表征,红外光谱分析结果表明,直链淀粉和香叶醇通过氢键结合,包埋率越高氢键键合作用越强,包合物越稳定;XRD 分析结果表明,包合作用使壁材结构由 A 型变成 A + V 型,包合物结晶度增加;SEM 分析结果表明,包合物制备过程中完全破坏了淀粉颗粒结构,包合作用可填补部分壁材表面上的细小孔洞;DSC 结果表明,随着包埋率增加,包合物焓值增加,香叶醇的释放需要更高的温度;热重结果表明,包埋率越高,香叶醇失重率越高。

香叶醇由于稳定性较差会限制其在食品工业中的应用,现有的香叶醇包埋载体存在制作工艺复杂、成本高昂等问题,而使用价格低廉的淀粉对其进行包埋能够解决这一问题。在今后的研究中,可基于直链淀粉作为包埋载体的现有研究,更深入探究蜡质淀粉的脱支条件以及直链淀粉主体链长的分布对活性物质包埋的影响,以期探索更好的包埋效果,提高包埋率。本研究旨在为后续直链淀粉对疏水活性物质的包埋提供参考。

参考文献:

[1] DEMIREL S. Geraniol and β -citronellol participate in the vasorelaxant effects of *Rosa damascena* Miller essential oil on the rat thoracic aorta [J]. *Fitoterapia*, 2022, 161: 105243.

[2] YOUNIS N S, ELSEWEDY H S, SOLIMAN W E, et al. Geraniol isolated from lemon grass to mitigate doxorubicin-induced cardiotoxicity through Nrf2 and NF- κ B signaling [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2021, 347:

- 109599.
- [3] MASUMOTO N, KORIN M, ITO M. Geraniol and linalool synthases from wild species of perilla [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(10): 1068–1075.
- [4] BERGMAN M E, BHARDWAJ M, PHILLIPS M A. Cytosolic geraniol and citronellol biosynthesis require a nudix hydrolase in rose-scented geranium (*Pelargonium graveolens*) [J]. *The Plant Journal*, 2021, 107(2): 493–510.
- [5] CHEETHAM N W H, TAO L P. 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.
- [6] ZHOU J Y, GUO J Y, GLADDEN I, et al. Complexation ability and physicochemical properties of starch inclusion complexes with C₁₈ fatty acids [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107175.
- [7] PUTSEYS J A, LAMBERTS L, DELCOUR J A. Amylose-inclusion complexes: formation, identity and physicochemical properties [J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51(3): 238–247.
- [8] IMMEL S, LICHTENTHALER F W. The hydrophobic topographies of amylose and its blue iodine complex [J]. *Starch-Stärke*, 2000, 52(1): 1–8.
- [9] LI P, HE X W, DHITAL S, et al. Structural and physicochemical properties of granular starches after treatment with debranching enzyme [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 351–356.
- [10] LIU G D, HONG Y, GU Z B, et al. Pullulanase hydrolysis behaviors and hydrogel properties of debranched starches from different sources [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 45: 351–360.
- [11] LIU G D, GU Z B, HONG Y, et al. Structure, functionality and applications of debranched starch: a review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 63: 70–79.
- [12] SEOK J Y, LEE D J, LIM S T, et al. Preparation and characterization of inclusion complexes between debranched maize starches and conjugated linoleic acid [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 503–509.
- [13] LIU P F, KANG X M, CUI B, et al. Effects of amylose content and enzymatic debranching on the properties of maize starch-glycerol monolaurate complexes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 222: 115000.
- [14] FAN H R, CHEN Z J, MA R L, et al. Effect of alkyl chain length and amylose/amylopectin ratio on the structure and digestibility of starch-alkylresorcinols inclusion complexes [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133: 107900.
- [15] SUN Q J, LI G H, DAI L, et al. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation [J]. *Food Chemistry*, 2014, 162: 223–228.
- [16] MURTY V L N, CHOUDHURY D, BAGCHI P. Physicochemical studies of water chestnut starch (*trapa bispinosa roxb*) [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962, 40(12): 2260–2266.
- [17] TAPANAPUNNITIKUL O, CHAISERI S, PETERSON D G, et al. Water solubility of flavor compounds influences formation of flavor inclusion complexes from dispersed high-amylose maize starch [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(1): 220–226.
- [18] 冯涛, 曾小兰, 王珂, 等. 短链葡聚糖-姜黄素纳米乳液的制备及结构表征 [J]. *农业工程学报*, 2019, 35(1): 303–309.
- FENG T, ZENG X L, WANG K, et al. Preparation and structure characterization of short glucan chain-curcumin nano-emulsion [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(1): 303–309.
- [19] 万芊. 多酚与玉米淀粉的相互作用及其对淀粉消化和加工特性的影响 [D]. 无锡: 江南大学, 2018:10.
- WAN Q. Interaction between polyphenol and corn starch and its effects on digestibility and processing properties of starch [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018:10.
- [20] 程玮玮. 淀粉均相脱支化及其包结络合功能因子的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014:31.
- CHENG W W. Study on Homogeneously Debranching of Starch and Its Application as an Inclusion Carrier of Functional Substances [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014:31.
- [21] NEE T W, RING L C, ARUMUGAM V, et al. Sustained release geraniol nanoparticles inhibit human axillary odor-causing bacteria [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2019, 44(1): 103–109.
- [22] RANGELOV A, STOYANOV S, ARNAUDOV L, et al. Novel mechanochemical approach for wheat starch-LPC complex formation [J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 76: 72–75.
- [23] 荣志伟, 李红蕾, 王彦超, 等. 直链淀粉与不同风味分子包合物的制备及其结构表征 [J]. *食品科学*, 2012, 33(17): 15–20.
- RONG Z W, LI H L, WANG Y C, et al. Preparation and structural characterization of inclusion complexes of amylose with different flavor molecules [J]. *Food Sci-*

- ence, 2012, 33(17): 15–20.
- [24] ZHOU X, HE S, JIN Z Y. Impact of amylose content on the formation of V-type granular starch[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 146: 109257.
- [25] GODET M C, BIZOT H, BULÉON A. Crystallization of amylose: fatty acid complexes prepared with different amylose chain lengths [J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 27(1): 47–52.
- [26] 郭宏伟, 赵城彬, 吴玉柱, 等. 红豆淀粉-脂质复合物结构及体外消化性质[J]. 食品科学, 2019, 40(21): 21–27.
- GUO H W, ZHAO C B, WU Y Z, et al. Structure and *in vitro* digestibility of adzuki bean (*Vigna angularis*) starch-lipid complexes [J]. Food Science, 2019, 40(21): 21–27.
- [27] 钟莉. V 型结晶淀粉的制备及其包埋和控释乙烯应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019:18–19.
- ZHONG L. Preparation of V-Starch and Its Application in Ethylene Encapsulation and Controlled Release[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019:18–19.
- [28] NUESLI J, PUTAUX J L, BAIL P L, et al. Crystal structure of amylose complexes with small ligands[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2003, 33(4/5): 227–234.
- [29] GELDERS G G, VANDERSTUKKEN T C, GOESAERT H, et al. Amylose-lipid complexation: a new fractionation method [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(4): 447–458.
- [30] KARKALAS J, MA S, MORRISON W R, et al. Some factors determining the thermal properties of amylose inclusion complexes with fatty acids [J]. Carbohydrate Research, 1995, 268(2): 233–247.
- [31] ZHOU X, WANG R, ZHANG Y X, et al. Effects of amylose chain length and heat treatment on amylose-glycerol monocaprate complex formation [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 227–232.
- [32] LIU W, HONG Y, ZHENG BIAO G, et al. In structure and *in-vitro* digestibility of waxy corn starch debranched by pullulanase [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 67: 104–110.
- [33] 孟昕, 周裔彬. 脱支粳米淀粉包含三种风味物质的研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(24): 203–208.
- MENG X, ZHOU Y B. Research of debranched indica rice starch including three kinds of aroma compounds [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(24): 203–208.
- [34] 肖遥, 曹悦, 任顺成, 等. 多酚与玉米淀粉相互作用研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 45–51.
- XIAO Y, CAO Y, REN S C, et al. Study on the interaction between polyphenols and corn starch[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(1): 45–51.
- [35] YAMASHITA Y, MONOBE K. Single crystals of amylose V complexes. III. Crystals with 81 helical configuration[J]. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1971, 9(8): 1471–1481.
- [36] 时君友, 顾继友, 王垚, 等. DSC 法研究水分对 PMDI 与淀粉及复合变性淀粉反应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 106–109.
- SHI J Y, GU J Y, WANG Y, et al. DSC analysis of the effect of moisture on the reactions of PMDI with the starch and modified starch[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(8): 106–109.

Preparation and Properties of Amylose-Geraniol Inclusion Complex

NING Ke, LI Songyuan, ZHAO Kai*

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: In order to investigate the effect of amylose content on the inclusion of amylose-geraniol, using waxy maize starch as raw material, geraniol was included by wall materials with varying amylose contents prepared by enzymatic hydrolysis with different pullulanase debranching conditions. The embedding rate

the grain ultrastructure. This is due to the dense structure, thick cell walls, and poor permeability of highland barley seeds. To address these issues, high pressure treatment was introduced during the glutaraldehyde fixation and resin penetration steps. Additionally, the concentrations of the glutaraldehyde fixative solution, osmium acid fixative solution, and resin soaking solution were adjusted to suit the characteristics of highland barley grains. The samples were observed under different reagent concentrations and high pressure treatment conditions. By comparing the differences, the optimal reagent concentrations and high pressure ranges were selected, and the suitable experimental conditions were further refined through orthogonal experiments. The optimal pre-treatment conditions for TEM of highland barley grains were determined as follows: glutaraldehyde volume fraction of 4.5%, osmium acid concentration of 15 g/L, acetone to epoxy resin volume ratio of 1:1 in the resin soaking solution treated overnight, high pressure treatment of 50 MPa for both glutaraldehyde fixation and resin soaking, and a treatment time of 10 minutes. Under these conditions, the epidermal cell wall of highland barley grains remained intact without breakage. The aleurone layer structure was complete and clear, with no cavities. The cell structure of the endosperm layer was complete and regularly shaped, and the starch grains were intact and unwrinkled. These conditions are optimal for preparing high-quality transmission electron microscopy samples of highland barley grains.

Keywords: highland barley grains; transmission electron microscope; preparation of samples; high pressure processing; ultrastructure

(责任编辑:叶红波)

(上接第 146 页)

was used as the index to evaluate protection of the inclusion complex on geraniol, and the morphology and stability of the inclusion complex were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, infrared spectrometer, differential scanning calorimeter and thermogravimetric analyzer. The results showed that there was no linear relationship between the content of amylose and the embedding rate, and the highest embedding rate was 9.05%, acquired at an amylose concentration of 5.86%. X-ray diffraction results indicated that the position of the diffraction peaks changed after the formation of the inclusion complex and the inclusion changed the crystalline pattern of the wall material from A-type to A + V-type. The stability of the inclusion complex was improved. Scanning electron microscopy results showed that the surface of the wall material became more and more concave with the increase of the content of amylose, while the local surface of the inclusion complex was relatively intact. Infrared spectrum results revealed that the characteristic peaks were blue shifted with the increase of the embedding rate, and the characteristic peaks of geraniol did not appear in the inclusion complex. The analysis of the enthalpy characteristics indicated that the enthalpy of phase transformation and the rate of thermogravimetry second stage weight loss increased with the increase of embedding rate. The above result further conformed that inclusion complex formation improved the stability of geraniols. In summary, the debranching treatment of waxy corn starch and the inclusion of geraniol based on the formed amylose could improve the stability of geraniol, and this study hoped to provide a reference for the embedding of active substances by amylose.

Keywords: waxy maize starch; amylose; geraniol; inclusion complex; structural characterization; enzymatic hydrolysis

(责任编辑:张逸群)