

响应面法优化菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的制备工艺

敖颖^{1,2,3,4}, 徐飞^{2,3,4}, 朱科学^{2,3,4}, 吴刚^{2,3,4}, 张彦军^{2,3,4*}

1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430000; 2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533; 3. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室, 海南万宁 571533; 4. 国家热带植物种质资源库木本粮食种质资源分库, 海南万宁 571533

摘要: 为确定快速粘度计 (rapid visco analyzer, RVA) 制备菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的最佳工艺条件, 探讨椰子油添加量、复合时间、复合温度 3 个因素对菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数的影响。在此基础上, 利用 Box-Behnken 响应面法优化 RVA 制备菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的工艺条件。此外, 对比了菠萝蜜淀粉和复合物的糊化特性、膨胀力和溶解性。结果表明, 菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的最佳制备条件参数为: 椰子油添加量为 4%, 复合时间为 2.40 min, 复合温度为 90.70 °C。在最佳条件下, 菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数理论值为 24.64%, 实际验证值为 24.33%, 拟合模型预测值与实际验证结果吻合。复合物的糊化温度、峰值黏度和谷值黏度高于原淀粉, 而最终黏度和回生值有所下降, 说明复合物的热稳定性提高; 复合物的形成阻止了淀粉膨胀, 导致膨胀力和溶解度相较原淀粉明显降低。

关键词: 菠萝蜜淀粉; 菠萝蜜淀粉-椰子油复合物; 复合指数; 响应面; 优化

中图分类号: TS234 文献标识码: A

Process Optimization of Jackfruit Starch-coconut Oil Complex by Response Surface Methodology

AO Ying^{1,2,3,4}, XU Fei^{2,3,4}, ZHU Kexue^{2,3,4}, WU Gang^{2,3,4}, ZHANG Yanjun^{2,3,4*}

1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430000, China; 2. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning, Hainan 571533, China; 3. Key Laboratory of Processing Suitability and Quality Control of the Special Tropical Crops of Hainan Province, Wanning, Hainan 571533, China; 4. Sub Centre of Germplasm Resource for Woody Grain, National Tropical Plants Germplasm Resource Center, Wanning, Hainan 571533, China

Abstract: In order to determine the optimal conditions for the preparation of jackfruit starch-coconut oil complexes by Rapid Visco Analyzer (RVA), the influence of addition of coconut oil, complexation time and complexation temperature on the complexation index of jackfruit starch-coconut oil complexes was studied. The Box-Behnken response surface method was used to optimize the process conditions for the preparation of jackfruit starch-coconut oil complexes. The optimal preparation parameters of the jackfruit starch-coconut oil complexes were 4% of the addition of coconut oil, 2.40 min of complexation time, 90.70 °C of complexation temperature, respectively. Under the optimal condition, the experimental value of complex index was 24.33%, which was in good agreement with the value predicted by the model (24.64%). The gelatinization temperature, peak viscosity, and trough viscosity of jackfruit starch-coconut oil complexes were higher than those of the raw starch, while the final viscosity and setback value were lower than those of the raw starch. This indicated the thermal stability of the complex was improved. The swelling ability of the starch was restricted when the jackfruit starch-coconut oil complexes was formed, resulting in the lower swelling power and a lower solubility than those of the raw starch.

收稿日期 2022-03-23; 修回日期 2022-07-20

基金项目 国家自然科学基金项目 (No. 31671816, No. 31801499); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金项目 (No. 1630142020005)。

作者简介 敖颖 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全。*通信作者 (Corresponding author): 张彦军 (ZHANG Yanjun), E-mail: zhangyanjun0305@163.com。

Keywords: jackfruit starch; jackfruit starch-coconut oil complexes; complex index; response surface methodology; optimization

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2023.09.015

淀粉作为食品的主要成分,对加工食品的水分保持、黏度、质地、稠度、保质期和消化有重要影响^[1]。许多加工谷物食品的质量属性源于淀粉的特殊糊化和回生特性,这些特性受添加剂的强烈影响^[2]。而许多食品中使用脂类或乳化剂来改善最终食品的口感和质量^[3]。当淀粉经历糊化和回生时,直链淀粉-脂质复合物的形成降低了淀粉在水中的溶解度和膨胀力,改变了糊的流变性质,提高了胶凝温度,降低了凝胶硬度,延缓了回生并降低了对酶水解的敏感性^[4-9]。因此,淀粉-脂质复合物的形成及其对淀粉系统功能的影响引起了食品工业和人类营养学的关注^[10]。目前,淀粉-脂质复合物已被广泛研究,使用的大多数脂质是脂肪酸和单甘油酯^[11-13],然而,对淀粉与油脂的复合物有待进一步深入研究。

制备复合物的试验条件是影响复合指数的重要因素。TANG 等^[14]利用 RVA 制备了小麦淀粉与脂质复合物,研究结果表明,脂肪酸与淀粉形成复合物存在一个最佳浓度范围。D'SILVA 等^[15]利用 RVA 制备了苜蓿与硬脂酸的复合物,研究发现随着糊化时间的延长,复合物的糊化黏度明显增加。GARCIA 等^[16]研究发现,淀粉-脂质复合物的类型与复合温度紧密相关, I 型配合物是在快速成核后的低络合温度 (<60 °C) 下形成的,它们的解离温度低于 100 °C。相比之下,具有较高解离温度 (>100 °C) 的半结晶 II 型配合物是在高络合温度 (>90 °C) 下通过缓慢成核形成的。长时间加热可以诱导 I 型向 II 型复合体的转化,也有利于 II 型复合体的直接形成^[6-7, 17]。脂肪酸的添加量、反应时间和反应温度是影响淀粉脂质复合物的复合指数和结构的关键因素。但是目前关于淀粉与脂质复合物复合指数的影响因素的研究都集中在淀粉与脂肪酸复合物上,而关于淀粉与油脂复合物复合指数的影响因素的研究鲜有报道。根据前人的研究,椰子油可能是一种能与淀粉形成复合物的优质油脂。据 ZHENG 等^[18]报道,短链脂肪酸更容易与淀粉形成复合物。KAWAI 等^[12]观察到月桂酸与马铃薯淀粉的络合能力高于肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸。椰子油富含中短链脂肪酸,含量最多的是月桂酸,含量达 46%~50%^[19]。

因此,选择椰子油为配合体,与菠萝蜜淀粉制备淀粉-油脂复合物。

本研究拟以菠萝蜜淀粉为原料,采用 RVA 制备菠萝蜜淀粉-椰子油复合物。首先采用单因素试验探究椰子油的添加量、复合时间和复合温度对复合物复合指数的影响,为响应面试验奠定基础,再进一步通过响应面优化法确定制备复合物的最佳工艺条件,对比原淀粉和复合物的糊化特性、膨胀度和溶解性之间的差异,探究椰子油对菠萝蜜淀粉的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试材料 菠萝蜜种子由中国热带科学院香料饮料研究所提供;椰子油购自海南美椰食品科技有限公司;其余试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备 TechMaster 型快速黏度分析仪,利亚 Perten 公司;SPECORD 250PLUS 型紫外分光光度仪,耶拿公司;Malvern MASTERSIZER3000 型粒径分析仪, Malvern 公司; D1-system 多功能 X-射线衍射仪, Bede 公司; Nicolet6700 型衰减全反射傅里叶变换近红外,美国 Thermo 公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司; LXJ-IIB 型离心机,海安亭科学仪器厂;中孚冷链 TFDX0.250 型真空冷冻干燥机,山东烟台中孚冷链设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 菠萝蜜淀粉的提取 根据 ZHANG 等^[20]的方法稍作改进,菠萝蜜种子在-20 °C 下储存 6 h,然后在电热鼓风干燥箱中干燥 1.5 h。当外壳稍微干燥且内皮湿润时,将种子放入脱壳机中进行快速去皮。将蒸馏水以 4:1 (V:V) 的比例加至多功能磨浆机中,对种子进行粗粉碎,然后在胶体磨中研磨 2 min,混合物通过 200 目筛过滤,然后离心 (2000 r/min, 30 min, 20 °C),弃上清液。将沉淀物重新悬浮在 0.5 mol/L 硫代硫酸钠溶液 (沉淀物:溶液为 1:1, V:V) 中 36 h,期间以规则的间隔搅拌。离心 (3000 r/min, 15 min, 20 °C),排出上清液,刮去上层棕色沉淀物。剩余沉淀物用 1.0 mol/L 盐酸中和至 pH 7.0,并用蒸馏水洗涤

2次，并过滤沉淀物，剩余沉淀物进一步用50%乙醇洗涤3次，再进行真空冷冻干燥获得菠萝蜜淀粉。

1.2.2 复合物的制备 称取2.5g淀粉于样品筒中，按照一定比例加入椰子油混匀，再加入蒸馏水至总重量为28.0g。将搅拌器置于样品筒中，旋转搅拌器，使样品充分混匀。将样品筒放入快速黏度分析仪(RVA)。在起始温度(50℃)下平衡1min，以12℃/min的升温速率上升到复合温度，复合时间过后以12℃/min的速率使温度下降到50℃，再平衡2min。通过编辑测定程序改变复合温度和复合时间。运行结束后，取出样品，并置于玻璃培养皿内，快速冷却后冷冻干燥，粉碎，过100目筛备用。

1.2.3 制备淀粉-椰子油复合物的单因素试验 通过单因素试验，探究椰子油的添加量、复合时间和复合温度对菠萝蜜淀粉-椰子油复合物复合指数的影响，每个因素选取5个水平进行试验，确定最优复合条件。

(1) 椰子油添加量对复合指数的影响。控制复合时间为2.5min，复合温度为95℃，设置椰子油添加量为1%、2%、3%、4%、5%进行试验，考察椰子油添加量对复合指数的影响。

(2) 复合时间对复合指数的影响。控制椰子油添加量为5%，复合温度为95℃，设置复合时间为1.0、2.5、5.0、10.0、15.0min进行试验，考察复合时间对复合指数的影响。

(3) 复合温度对复合指数的影响。控制椰子油添加量为5%，复合时间为2.5min，设置反应温度为80、85、90、95、100℃进行试验，考察复合温度对复合指数的影响。

1.2.4 制备淀粉-椰子油复合物响应面优化试验 根据单因素试验结果确定各个因素的水平范围，采用Box-Behnken试验设计，以椰子油添加量、复合温度和复合时间为试验因素，复合指数作响应值，进行三因素三水平的响应面设计与分析试验(表1)。

表1 响应面试验因素水平表
Tab. 1 Response surface test factor level table

| 因素 Factor | 水平 Level | | |
|-----------|----------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| A 添加量/% | 3 | 4 | 5 |
| B 时间/min | 1.0 | 2.5 | 4.0 |
| C 温度/℃ | 85 | 90 | 95 |

1.2.5 复合指数 按CHEN等^[21]的方法测定复合指数(complexation index, CI)。称取0.3g淀粉样品，分散于5mL蒸馏水中，在水浴中煮沸20min。离心(5000g, 10min, 20℃)后，提取50μL上清液，并与4mL稀释碘溶液0.1%(w/w)I₂和2%(w/w)KI混合。用紫外分光光度计对样品进行分析，并测量样品在610nm处的吸光度。对照样品为不含椰子油的淀粉样品。复合指数按以下公式计算：

$$CI = \frac{ABS_{control} - ABS_{sample}}{ABS_{control}} \times 100\%$$

式中，CI为淀粉与椰子油的复合指数，%；ABS_{control}为不含椰子油的空白样品的吸光度；ABS_{sample}为含有椰子油的样品的吸光度。

1.2.6 膨胀力和溶解度 根据ZHANG等^[20]的方法，将0.5g(干基)样品与45mL蒸馏水在离心管中混合，并分别加热至55、65、75、85、95℃，保持30min，期间不断震荡，然后冷却至25℃，平衡5min，然后在25℃，以3000r/min离心20min。将上清液倒入蒸发皿中，在100℃下干燥4h，称量上清液干燥物和沉淀物。吸水性(solubility, S)和膨胀力(swelling power, SP)的计算公式如下：

$$S = \frac{A}{W} \times 100\%$$

$$SP = \frac{P}{W(1-S)} \times 100\%$$

式中，A为离心后上清液烘干恒重后的质量，g；W为干基淀粉的质量，g；P为离心后沉淀物的质量，g。

1.3 数据处理

所有试验至少重复3次，使用SPSS 25.0软件对数据进行统计学分析，使用Origin 2018软件绘制图表。

2 结果与分析

2.1 椰子油添加量对复合指数的影响

椰子油添加量对复合指数的影响结果如图1所示。结果表明，复合指数随着椰子油添加量的增加不断升高，添加量从2%增加到4%时复合指数显著升高，椰子油添加量在4%~5%时，复合指数趋于平缓。因此，选取椰子油的添加量为3%、4%、5%。HU等^[22]研究了棕榈酸的添加量对山药淀粉-棕榈酸复合物复合指数的影响，结果表明当

棕榈酸浓度达到 2% 时, 复合指数最高, 之后随着棕榈酸浓度升高复合指数降低, 这与本研究结果相似, 可能是因为当油脂浓度达到一定程度时, 油脂更加倾向于自聚, 而不是与葡聚糖结合形成复合物。

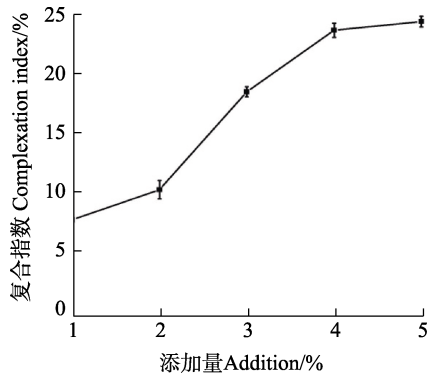


图 1 椰子油添加量对复合指数的影响
Fig. 1 Effect of coconut oil addition on complexation index

2.2 复合时间对复合指数的影响

复合时间对复合指数的影响结果如图 2 所示。结果表明, 椰子油添加量和复合温度固定时, 1.0~15.0 min 复合时间范围内, 菠萝蜜淀粉与椰子油形成复合物的复合指数整体呈增加趋势, 在 2.5 min 时复合指数的增加较为明显, 随后菠萝蜜淀粉与椰子油的复合指数变化趋于平缓。因此, 选取菠萝蜜淀粉与椰子油复合物制备的制备时间为 1.0、2.5、4.0 min。据 ZHOU 等^[23]的报道, 长时间加热可以诱导 I 型向 II 型复合体的转化, 也有利于 II 型复合体的直接形成。这可能是在 2.5 min 后, 随着时间的延长, 复合指数并无明显变化的原因, 即在 2.5 min 后复合物逐渐由 I 型向 II 型转变, 但复合物的量并未显著变化。

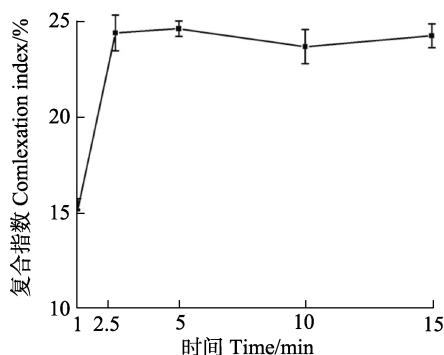


图 2 复合时间对复合指数的影响

Fig. 2 Effect of complexation time on complexation index

2.3 复合温度对复合指数的影响

随着反应温度的升高, 复合指数先上升后降低, 温度超过 95 °C 后, 复合指数随反应温度的升高而降低 (图 3)。因此, 选取菠萝蜜淀粉与椰子油复合物制备的制备温度为 85、90、95 °C。据前人研究 I 型无定形复合物在 94~110 °C 会发生熔融现象, 导致部分复合物分解, 致使复合物数量减少^[24-25]。所以在复合温度为 95 °C 时复合指数降低的现象, 可能是由于 I 型复合物分解导致。

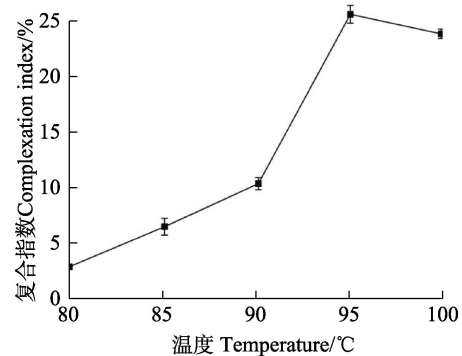


图 3 复合温度对复合指数的影响
Fig. 3 Effect of complexation temperature on complexation index

2.4 响应面法优化菠萝蜜淀粉-椰子油复合物制备工艺

2.4.1 Box-Behnken 试验设计及结果 响应面方法是一种能够更有效地收集统计和数学参数, 以开发、改进和优化作为过程的方法^[26]。以单因素试验结果为基础, 确定各个因素的水平范围, 采用 Design-Expert 8.06 软件 Box-Behnken 原理建立数学模型, 以椰子油的添加量、复合时间和复合温度为试验因素, 以复合指数为响应值, 进行响应面试验设计, 试验结果如表 2 所示, 随着椰子油的添加量、复合时间和复合温度的变化, 椰子油复合指数产生了显著性差异。

2.4.2 回归模型的显著性检验及方差分析 利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 2 数据进行分析, 得到菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数与各因素之间的二次多元回归拟合方程: $R=23.82-0.57A-4.60B+2.03C-1.25AB+0.18AC+0.77BC-2.36A^2-7.66B^2-6.55C^2$ 。其中, R 为复合指数, A 、 B 、 C 分别表示椰子油添加量、复合时间、复合温度各因素。模型 $R^2=0.9961$, 说明拟合程度较好, 且 $R^2_{Adj}=0.9912$, $R^2_{Pre}=0.9701$, 方差相差很小, 表明此模型可信度高, 可以用来分析和预测菠萝蜜淀

粉-椰子油复合物最佳制备工艺。为了确定模型的可行性，对此模型进行了方差分析，结果如表 3 所示，模型 $P < 0.01$ ，表示回归方程极显著。失拟项 $P > 0.05$ ，表示模型失拟不显著，该试验误差较小，与实际要求相符，说明上述二次回归方程可以预测响应值。一次项中 B 和 C 的 $P < 0.01$ ，说明复合时间和复合温度对响应值有极显著的影响。A 的 $P < 0.05$ ，说明椰子油添加量对响应值有显著影响。3 个因素对复合指数的影响大小顺序为：复合温度 > 复合时间 > 椰子油添加量。交互项 AB， $P < 0.01$ ，表示添加量与复合时间的交互作用对响应值的影响极显著。交互项 BC， $P < 0.05$ ，表示复合时间与反应温度的交互作用对响应值的影响显著。

2.4.3 各因素交互作用的影响 响应面法在有效确定自变量的最优值方面起着关键作用，在此条件下因变量可以达到最大响应值^[27]。与响应面分析相比，响应面图可以直观形象地显示出两两单因素之间的交互作用对响应值产生的影响^[28]。在响应面中，固定某个因素，改变其他因素引起响应值变化，若响应面走势较陡，表明该因素对响应值影响显著^[29]。响应面优化模型因素（椰子油添加量、复合时间、复合温度）两两交互作用对复合物的复合指数影响的三维响应曲面图及等高

线图如图 4 所示。

表 2 Box-Behnken 试验设计及结果
Tab. 2 Box-Behnken experiment design and results

| 编号 No. | 因素 Factor | | | 复合指数 Complexation index/% |
|-----------|-------------------|--------------|---------------------|------------------------------|
| | 添加量 A Addition | 时间 B Time | 温度 C Temperature | |
| 1 | 0 | 1 | -1 | 10.34 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 24.73 |
| 3 | -1 | 0 | 1 | 17.26 |
| 4 | 0 | 1 | 1 | 15.34 |
| 5 | -1 | 1 | 0 | 18.78 |
| 6 | -1 | -1 | 0 | 17.63 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 23.86 |
| 8 | -1 | 0 | -1 | 14.14 |
| 9 | 0 | -1 | 1 | 15.77 |
| 10 | 1 | 1 | 0 | 16.13 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 24.24 |
| 12 | 1 | 0 | -1 | 13.53 |
| 13 | 1 | -1 | 0 | 18.73 |
| 14 | 0 | -1 | -1 | 13.07 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 24.95 |
| 16 | 1 | 0 | 1 | 17.38 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 24.67 |

表 3 回归模型的方差分析
Tab. 3 Variance analysis of regression model

| 来源 Source | 平方和 Sum of squares | 自由度 df | 均方 Mean square | F 值 F value | P 值 P value | 显著性 Significance |
|----------------|-----------------------|-----------|-------------------|----------------|----------------|---------------------|
| 模型 | 344.43 | 9 | 38.27 | 200.88 | <0.0001 | ** |
| A | 2.11 | 1 | 2.11 | 11.07 | 0.0127 | * |
| B | 51.61 | 1 | 51.61 | 270.92 | <0.0001 | ** |
| C | 26.85 | 1 | 26.85 | 140.94 | <0.0001 | ** |
| AB | 3.52 | 1 | 3.52 | 18.45 | 0.0036 | ** |
| AC | 0.13 | 1 | 0.13 | 0.70 | 0.4306 | 不显著 |
| BC | 1.32 | 1 | 1.32 | 6.94 | 0.0337 | * |
| A ² | 23.5 | 1 | 23.50 | 123.36 | <0.0001 | ** |
| B ² | 78.22 | 1 | 78.22 | 410.56 | <0.0001 | ** |
| C ² | 180.64 | 1 | 180.64 | 948.20 | <0.0001 | ** |
| 残差 | 1.13 | 7 | 0.19 | | | |
| 失拟项 | 0.57 | 3 | 0.19 | 1 | 0.4779 | 不显著 |
| 净误差 | 0.76 | 4 | 0.19 | | | |
| 总和 | 345.76 | 16 | | | | |

注：*表示差异显著 ($P < 0.05$)；**表示差异极显著 ($P < 0.01$)； $R^2=0.9961$, $R^2_{Adj}=0.9912$, $R^2_{Pre}=0.9701$ 。

Note: * means significant difference ($P < 0.05$); ** means extremely significant difference ($P < 0.01$); $R^2=0.9961$, $R^2_{Adj}=0.9912$, $R^2_{Pre}=0.9701$.

由图 4A 和 4B 可以看出,在固定复合温度为 90 ℃时,椰子油添加量和复合时间交互作用对复合指数影响的变化。当椰子油添加量一定时,随着复合时间的延长,复合指数呈先增加后减小的趋势。当复合时间一定时,随着椰子油添加量的增加,复合指数呈先增加后减小的趋势。在椰子油添加量为 3.96%,复合时间为 2.42 min 时,菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数达到最大值。

由图 4C 和 4D 可以看出,在固定复合时间为 2.5 min 时,椰子油添加量和复合温度交互作用对复合指数影响的变化。当椰子油添加量一定时,随着复合温度的升高,复合指数呈先增加后减小的趋势。当复合温度一定时,随着椰子油添加量的增加,复合指数呈先上升后下降的趋势。在椰子油添加量为 3.96%,复合温度为 90.68 ℃时,菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数达到最大值。

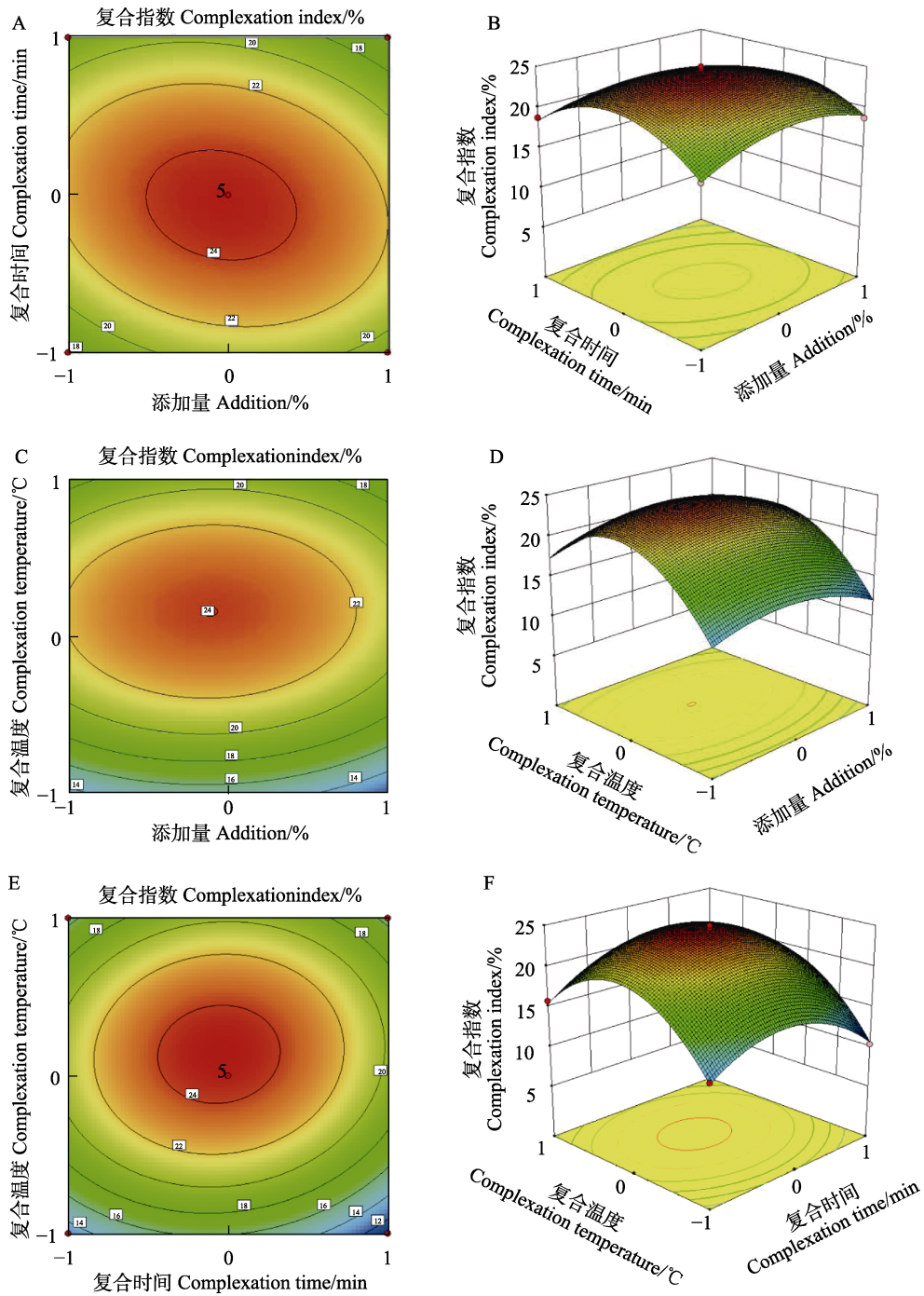


图 4 各因素交互作用对复合指数的影响

Fig. 4 Influence of the interaction of various factors on complexation index

由图 4E 和 4F 可以看出,在固定添加量为 4% 时,复合时间和复合温度交互作用对复合指数影响的变化。当复合时间一定时,随着复合温度的升高,复合指数表现出先升高后降低的趋势。当复合温度一定时,复合指数随着复合时间的延长,呈先上升后下降的趋势。在复合时间为 2.42 min,复合温度为 90.68 °C 时,菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数达到最大值。

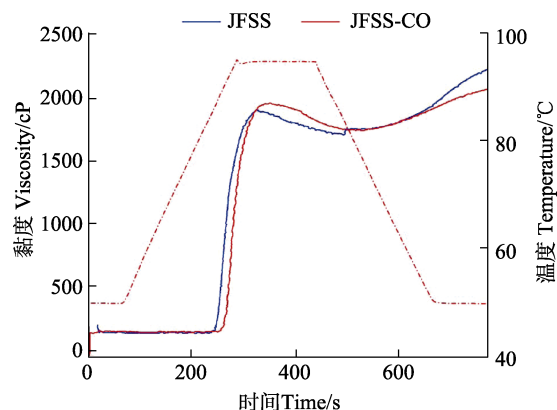
综上所述可以得出结论,菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的最佳制备条件是:椰子油添加量为 3.96%,复合时间为 2.42 min,复合温度为 90.68 °C。根据二次多项式模型的回归系数显著性(表 3)和三维响应面图中的斜率梯度(图 4),发现在 3 个因素中,复合温度是影响复合指数的最显著因素,其次是反应时间和椰子油添加量。

2.4.4 验证试验 通过 Design-Expert 8.0.6 软件分析优化结果,得出 RVA 制备菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的最佳工艺条件:椰子油添加量为 3.96%,复合时间为 2.42 min、复合温度为 90.68 °C。此条件下菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数的预测值为 24.64%。考虑到方便实际操作,将预测最佳条件调整为椰子油添加量 4.00%,复合时间 2.40 min,复合温度 90.70 °C,为检验回归模型的可靠性与准确性,在此条件下进行了 3 次平行试验,得到的复合指数为 24.33%,与回归模型预测结果一致,说明响应面得到的优化工艺参数具有准确性和可靠性,有一定实用价值。

2.5 糊化特性

图 5 和表 4 分别表示菠萝蜜淀粉与菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的黏度曲线及其糊化特性参数。

菠萝蜜淀粉-椰子油复合物糊化特性的检测条件是制备复合物的最佳条件,即椰子油添加量为 4.00%,复合时间为 2.40 min,复合温度为 90.70 °C。图 5 和表 4 显示原淀粉与复合物的糊化特性有显著差异,在添加椰子油后菠萝蜜淀粉的糊化特性发生了明显变化,这归因于淀粉分子内部的重新排列以及淀粉和椰子油之间的相互作用。添加椰子油后,菠萝蜜淀粉糊化温度均有所升高,这可能是由于分子链的重排形成有序的双螺旋支链淀粉簇,这种刚性结构可以限制淀粉溶胀。复合物糊化温度升高,说明复合物热稳定性更好。由表 4 可知,添加椰子油后,菠萝蜜淀粉的峰值黏度和谷值黏度明显上升,而最终黏度和回生值有所下降,最终黏度的降低可能是因为直链淀粉-椰子油复合物的生成延缓了淀粉糊化,抑制了淀粉颗粒的膨胀,导致最终黏度降低。



虚线为 RVA 升温曲线。

The dashed line indicates the RVA temperature rise curve.

图 5 菠萝蜜原淀粉和其复合物的黏度曲线

Fig. 5 Viscosity curves of native jackfruit seed starch and complexes

表 4 菠萝蜜淀粉和复合物的糊化特性参数

Tab. 4 Pasting characteristics of jackfruit seed starch and complexes

| 样品 Sample | 峰值黏度 Peak viscosity | 谷值黏度 Trough viscosity | 最终黏度 Final viscosity | 崩解值 Breakdown | 回生值 Setback |
|--------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 菠萝蜜淀粉 | 1756±21.55 ^b | 1564±10.50 ^b | 2115±6.51 ^b | 192±32.05 ^b | 552±17.01 ^a |
| 菠萝蜜淀粉-椰子油复合物 | 1930±13.87 ^a | 1697±33.08 ^a | 2077±11.50 ^a | 232±46.82 ^a | 379±21.59 ^b |

注: 同列不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P < 0.05$).

2.6 膨胀力和溶解度

菠萝蜜淀粉和复合物的溶解度和膨胀力如图 6 所示,膨胀力表示淀粉在特定蒸煮条件下的水合能力,膨胀力可用于评估淀粉颗粒的无定形和结晶区域内淀粉链之间的相互作用程度。当淀粉

在过量的水中加热时,由于氢键断裂,其晶体结构被破坏,水分子通过氢键与直链淀粉和支链淀粉暴露的羟基连接起来,这导致颗粒膨胀和溶解度的增加。这种相互作用的程度受直链/支链比以及直链和支链在分子量/分布方面的特性的影响。

原淀粉和复合物的溶解度和膨胀度均随温度的升高而增大。这是因为温度的升高,可使淀粉颗粒的结晶结构破坏加剧,淀粉颗粒结晶区中断裂的氢键数目增多,使游离水更易于渗入淀粉颗粒内部,因此溶解度和膨胀度提高。在添加椰子油后,菠萝蜜淀粉的溶解度和膨胀力均明显降低,可能是淀粉-脂质复合物的形成阻止了淀粉的膨胀。贾祥泽^[30]测定了莲子直链淀粉和莲子直链淀粉-脂肪酸复合物的溶解度和膨胀力,其复合物的膨胀力和溶解度明显低于原淀粉,与本研究结果一致。

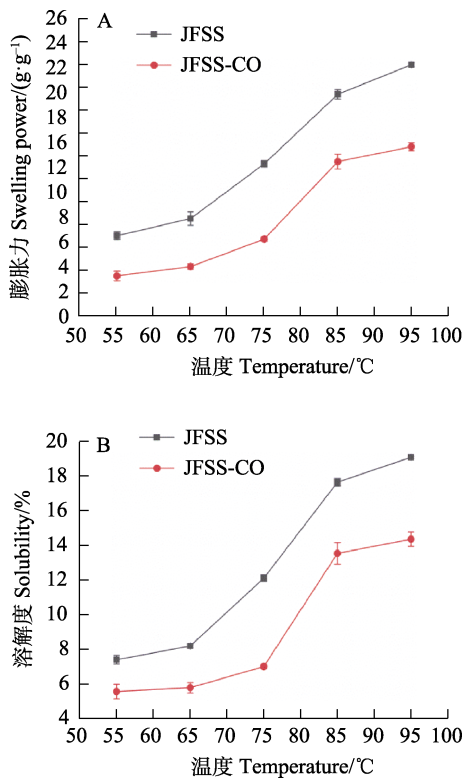


图 6 菠萝蜜淀粉和复合物的膨胀力 (A) 和溶解度 (B)
Fig. 6 Swelling power (A) and solubility (B) of jackfruit starch and the complexes

3 讨论与结论

LI 等^[31]以不同浓度 (0.1%~5.0%) 的棕榈酸和山药淀粉为原料,制备淀粉-棕榈酸复合物,研究棕榈酸浓度对复合物性质的影响,研究发现随着棕榈酸浓度的增加,山药淀粉-棕榈酸复合指数先增加后降低。当棕榈酸浓度为 2% 时,复合指数最高 (26.39%)。这与本研究结果相似,本研究中随着椰子油浓度的增加,复合指数不断增加,在椰子油添加量达到 4% 后,复合指数趋于平缓。SEO 等^[17]以高直链玉米淀粉和 C18 脂肪酸 (硬脂

酸、油酸、亚油酸和 α -亚麻酸) 为原料,在不同温度、pH 和反应时间 (3、6、24、48 h) 下制备淀粉-脂肪酸复合物,研究表明,随反应时间增加到 24 h,硬脂酸和油酸的复合指数逐渐增加,但将反应时间延长至 48 h 时,其复合指数反而下降;亚麻酸的复合指数在反应 6 h 后达到最大值 (67.54%),随后复合指数持续下降。这表明持续热处理会导致脂肪酸氧化降解,氧化后的脂肪酸无法与直链淀粉形成复合物,从而使复合指数降低。在本研究中的单因素试验中,复合时间增加到 2.5 min 后复合指数趋于平缓,与上述文献的研究结果有所不同,这可能是不同的试验方法导致的。尚佳萃^[32]以木薯淀粉和油酸为原料,在不同油酸添加量、搅拌时间和复合温度下,制备木薯淀粉-油酸复合物,研究得出,固定油酸添加量和搅拌时间,调节复合温度为 75、80、85、90、95 °C,复合指数随温度的升高先增加后降低,复合温度为 90 °C 时,复合指数最高。这可能是由于木薯淀粉与油酸复合形成了 I 型无定形复合物, I 型复合物的熔融温度为 94~110 °C,所以过高的温度会使淀粉-脂肪酸复合物熔化,导致复合指数降低。与本研究结果相似,复合指数随着复合温度的增加先升高后降低,在 90.70 °C 时达到最大值。

本研究通过单因素试验和响应面试验优化了 RVA 制备菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的最佳工艺,以复合物的复合指数为响应值进行响应面分析,并对比了原淀粉和复合物的糊化特性、膨胀力和溶解度差异性,研究结果表明,各因素对菠萝蜜淀粉-椰子油复合物复合指数的影响程度为:复合温度>复合时间>椰子油添加量。椰子油添加量和复合时间交互作用对复合指数的影响极显著,复合时间和复合温度交互作用对复合指数的影响显著。RVA 制备菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的最佳工艺参数:椰子油添加量为 4%,复合时间为 2.40 min,复合温度为 90.70 °C。在最佳条件下得到的菠萝蜜淀粉-椰子油复合物的复合指数理论值为 24.64%,实际验证值为 24.33%,拟合模型与实际验证具有一致性。采用最佳工艺制备的菠萝蜜淀粉-椰子油复合物与原淀粉相比,糊化温度、峰值黏度和谷值黏度均有明显上升,而最终黏度和回生值有所下降,膨胀力和溶解度明显降低,使菠萝蜜淀粉的糊化特性和吸水性得到改善,对淀粉与油脂复合物的制备具有一定参考价值。

参考文献

- [1] WANG S J, CHAO C, CAI J J, NIU B, COPELAND L, WANG S. Starch-lipid and starch-lipid-protein complexes: a comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(3): 1056-1079.
- [2] YU Z, WANG Y S, CHEN H H, LI Q Q, WANG Q. The gelatinization and retrogradation properties of wheat starch with the addition of stearic acid and sodium alginate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 77-86.
- [3] WANG S J, WANG J R, YU J L, WANG S. Effect of fatty acids on functional properties of normal wheat and waxy wheat starches: a structural basis[J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 285-292.
- [4] REDDY C K, CHOI S M, LEE D J, LIM S T. Complex formation between starch and stearic acid: effect of enzymatic debranching for starch[J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 136-142.
- [5] CHEN B Y, GUO Z B, MIAO S, ZENG S X, JIA X Z, ZHANG Y, ZHENG B D. Preparation and characterization of lotus seed starch-fatty acid complexes formed by microfluidization[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 237: 52-59.
- [6] CAI J J, CHAO C, NIU B, COPELAND L, YU J L, WANG S, WANG S J. New insight into the interactions among starch, lipid and protein in model systems with different starches[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106323.
- [7] GARCIA M C, FRANCO C M L. Effect of glycerol monostearate on the gelatinization behavior of maize starches with different amylose contents[J]. *Starch-Stärke*, 2015, 67(1/2): 107-116.
- [8] KAWAI K, TAKATO S, UEDA M, OHNISHI N, VIRIYARATTANASAK C, KAJIWARA K. Effects of fatty acid and emulsifier on the complex formation and *in vitro* digestibility of gelatinized potato starch[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(7): 1500-1510.
- [9] PANYOO A E, EMMAMBUX M N. Amylose-lipid complex production and potential health benefits: a mini-review[J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(7/8): 1600203.
- [10] 陈龙. 油炸过程中淀粉结构变化与吸油特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
CHEN L. Investigation on the structural changes and oil absorption of starch during frying[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019. (in Chinese)
- [11] 童姝. 籼米淀粉-脂质复合物的制备、结构表征及消化特性研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020.
TONG S. Study on the preparation, structure characterization and digestive properties of indica rice starch-lipids complex[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020. (in Chinese)
- [12] KAWAI K, TAKATO S, SASAKI T, KAJIWARA K. Complex formation, thermal properties, and *in-vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27(1): 228-234.
- [13] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N, KONTOMINAS M G. Structural characterization and thermal properties of amylose-fatty acid complexes prepared at different temperatures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 58: 224-234.
- [14] TANG M C, COPELAND L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(1): 80-85.
- [15] D'SILVA T V, TAYLOR J R N, EMMAMBUX M N. Enhancement of the pasting properties of teff and maize starches through wet-heat processing with added stearic acid[J]. *Journal of Cereal Science*, 2011, 53(2): 192-197.
- [16] GARCIA M C, PEREIRA-DA-SILVA M A, TABOGA S, FRANCO, C M L. Structural characterization of complexes prepared with glycerol monoestearate and maize starches with different amylose contents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148: 371-379.
- [17] SEO T R, KIM J Y, LIM S T. Preparation and characterization of crystalline complexes between amylose and C18 fatty acids[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 64(2): 889-897.
- [18] ZHENG M G, CHAO C, YU J L, COPELAND L, WANG S, WANG S J. Effects of chain length and degree of unsaturation of fatty acids on structure and *in vitro* digestibility of starch-protein-fatty acid complexes[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(8): 1872-1880.
- [19] 沈晓君, 李瑞, 邓福明, 宋菲, 夏秋瑜. 初榨椰子油在烘焙食品中的应用[J]. *中国油脂*, 2019, 44(8): 147-149.
SHEN X J, LI R, DENG F M, SONG F, XIA Q Y. Application of virgin coconut oil in baking field[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(8): 147-149. (in Chinese)
- [20] ZHANG Y J, ZHU K X, HE S Z, TAN L H, KONG X Q. Characterizations of high purity starches isolated from five different jackfruit cultivars[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 785-794.
- [21] CHEN C J, FU W Q, CHANG Q, ZHENG B D, ZHANG Y, ZENG H L. Moisture distribution model describes the effect of water content on the structural properties of lotus seed resistant starch[J]. *Food Chemistry*, 2019, 286: 449-458.
- [22] HU L L, ZHENG Y, PENG Y J, YAO C, ZHANG H X. The optimization of isoamylase processing conditions for the preparation of high-amylose ginkgo starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 86: 105-111.
- [23] ZHOU X, WANG R, ZHANG Y X, YOO S H, LIM S T.

- Effects of amylose chain length and heat treatment on amylose-glycerol monocaprate complex formation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(1): 227-232.
- [24] 陈旭. 蛋白和脂质对淀粉消化特性的影响机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
CHEN X. Mechanism for the digestion properties of starch influenced by lipid and protein[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [25] YAN H, LU Q. Physicochemical properties of starch-wheat germ oil complex and its effects on water distribution and hardness of noodles[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 135: 110211.
- [26] AYDAR A Y. Utilization of response surface methodology in optimization of extraction of plant materials[J]. *Statistical Approaches with Emphasis on Design of Experiments Applied to Chemical Processes*, 2018, 10: 157-169.
- [27] CHELLADURAI S J S, K. M, RAY A P, UPADHYAYA M, NARASIMHARAJ V S G. Optimization of process parameters using response surface methodology: a review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 37: 1301-1304.
- [28] 于欢, 李露, 王思爽, 马丽颖, 刘秋爽, 钟炳昌, 张慧锋. 响应面法优化酶法提取蜜环菌多肽及其抗疲劳活性[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(23): 85-91.
YU H, LI L, WANG S S, MA L Y, LIU Q S, ZHONG B C, ZHANG H F. Optimization of enzymatic hydrolysis of *Armillaria mellea* Vahl exFr peptides by response surface methodology and its anti-fatigue ability[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(23): 85-91. (in Chinese)
- [29] 钟雪瑶, 王少曼, 张彦军, 徐飞, 谭乐和, 于寒松, 吴刚. 响应面法优化面包果淀粉的酶法提取工艺[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(21): 139-144.
ZHONG X Y, WANG S M, ZHANG Y J, XU F, TAN L H, YU H S, WU G. Optimization of enzymatic extraction technology of starch from breadfruit by response surface methodology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(21): 139-144. (in Chinese)
- [30] 贾祥泽. 超高压致莲子直链淀粉—脂肪酸复合物的形成机理及其理化特性的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2018.
JIA X Z. Formation mechanism and physicochemical properties of lotus seed amylose-fatty acid complexes induced by ultra-high pressure treatment[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018. (in Chinese)
- [31] LI X, GAO X X, LU J, MAO X H, WANG Y, FENG D M, CAO J G, HUANG L Q, GAO W Y. Complex formation, physicochemical properties of different concentration of palmitic acid yam (*Dioscorea pposita* Thunb.) starch preparation mixtures[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 101: 130-137.
- [32] 尚佳萃. 木薯淀粉脂类包合物的制备及特性研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2017.
SHANG J C. Preparation and properties of starch-lipid complexes[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2017. (in Chinese)