

文章编号: 1673-1689(2010)04-0488-03

淀粉-配体复合物的制备及结晶结构研究

刘延奇, 秦令祥, 王晓静

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 以 B-型微晶淀粉为原料, 经二甲亚砷溶解后, 分散到热水中, 随后加入一定比例的硬脂酸、单硬脂酸甘油酯、棕榈酸和异戊醇的乙醇溶液中, 再经过混合、结晶、离心分离、洗涤, 制得淀粉-配体复合物。采用 X-射线衍射仪对得到的复合物进行分析和测试, 结果发现在单硬脂酸甘油酯 : 淀粉质量比为 1 : 4 的和硬脂酸 : 淀粉质量比为 1 : 5 的条件下制备的 V-型复合物的晶型结构最优。

关键词: 淀粉-配体复合物; V-型; X-射线衍射; 结晶结构

中图分类号: TS 231

文献标识码: A

Preparation and Crystal Structure Characteristics of Starch-Ligand Complex

LIU Yan-qi, QIN Ling-xiang, WANG Xiao-jing,

(School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In the study, B-type microcrystal starch was firstly dissolved in DMSO and dispersed in the hot water, and then mixed with a certain proportion of the stearic acid, monostearin, palmitic acid and isoamyl alcohol, through crystallizing, centrifuging washing and formation of starch-ligand complex were acquired. X-ray diffractometer were used to analyze those complexes, the crystal structure of V-type complex was achieved at the ratio of monostearin to starch and stearic acid to starch is 1 : 4 and 1 : 5, respectively.

Key words: starch- ligand complex, V-types, X-ray diffraction, crystal structure

直链淀粉是由 α -1, 4-糖苷键连接而成的链状分子, 能够与一些无机或有机的基团进行络合, 形成螺旋状内络物。直链淀粉利用分子内氢键作用, 会与一些配合物如碘、脂类、醇、表面活性剂等发生络合, 形成单螺旋结构^[1]。其中最为人们熟知的是直链淀粉-脂类复合物, 这类复合物一般存在于自然界原淀粉中, 或在淀粉凝沉过程中形成, 或添加脂类促成。直链淀粉-配体复合物利用配体物质的疏水本质, 从水中向直链淀粉螺旋内部的弱极性环境转移, 因此配体的疏水部分在淀粉螺旋状结构的内

部, 而葡萄糖单元的羟基位于螺旋的外表面, 从而在内部形成一个较疏水的空腔, 这与环状糊精的结构相似。一般情况下螺旋结构的内径由配体的大小决定, 每个螺旋圈可以有 6、7、8 个葡萄糖单元组成^[2]。通常每个螺旋有 6 个葡萄糖残基, 每个复合物包含 2 个或 3 个螺旋, 螺旋结构外径为 1.35 nm, 内径为 0.54 nm, 轴向节距 0.81 nm, 其 X-射线衍射图在 12.9° 和 19.8° 处出现特征衍射峰呈 V 型结构^[3, 4]。

作者以短链直链淀粉形成的 B 型微晶为原料,

收稿日期: 2009-06-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20576127)。

作者简介: 刘延奇(1964—), 男, 河南辉县人, 工学博士, 教授, 主要从事天然聚合物改性及应用研究。

Email: liuyanqi@zzuli.edu.cn

与不同的配体复合,目的是进一步研究和探索淀粉复合物的复合作用,探索V-型淀粉结晶结构,为开发与应用提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

马铃薯淀粉,食用级,甘肃超兴淀粉制品有限公司生产;无水乙醇、二甲基亚砜、氯仿、硬脂酸、单硬脂酸甘油酯、棕榈酸和异戊醇均为分析纯。

1.2 实验仪器与设备

X-射线衍射仪:BurkerD8,德国布鲁克公司生产;高速冷冻离心机:GL-22M,赛特湘仪离心机仪器有限公司生产;循环水式多用真空泵:SHB III 郑州长城科工贸有限公司生产;增力电动搅拌器:JJ-1,江苏省金坛市医疗仪器厂生产;电热恒温水浴锅:北京市永光明医疗仪器厂生产。

1.3 实验方法

1.3.1 淀粉-配体复合物的制备 将4.0 g B-型淀粉溶解在25 mL热的二甲基亚砜中,并倒入375 mL热水,在电炉上煮沸30 min,然后在90 °C的水浴中恒温平衡。配体按质量比为1:3、1:4、1:5的比例溶解在20 mL预热好的体积分数为95%的乙醇溶液中,然后缓慢地注入淀粉溶液中,并充分混匀,每隔30 min搅拌一次,持续240 min,并恒温。之后,复合物溶液缓慢冷却至室温并保持12 h,再用高速冷冻离心机(6 000 r/min、6 °C、20 min)进行离心分离,弃去上清液,将沉淀的复合物用200 mL的蒸馏水洗涤,再离心分离。在室温下利用氯仿进行洗涤,去除多余的脂类,再利用装有纤维玻璃过滤器的坩埚抽滤,并用氯仿彻底的淋洗,然后自然晾干即可^[5]。

1.3.2 X-射线衍射测定 微晶淀粉粉末置于长方形铝片的孔中(孔大小为15 mm×20 mm,厚为115 mm),随后压紧,用BurkerD8型X-射线衍射仪测定,测试条件为:管电压3 kV,管电流20 mA,扫描速度4°/min,扫描区域5°~35°,采样步宽0.02°,扫描方式为连续,重复次数为1^[6,7]。

2 结果与讨论

2.1 淀粉-单硬脂酸甘油酯复合物

由图1可知,不同配比的淀粉-单硬脂酸甘油酯的X-射线衍射图在2θ为7.7°、13.04°、19.76°处都出现衍射峰,配比为1:3和1:5的衍射峰强度都不高,并且衍射峰较宽泛,配比为1:4的复合物衍射峰比较尖锐且强度也较高,这说明配比为1:4

的复合物中单硬脂酸甘油酯与淀粉络合能力更强,所形成的V-型结构更明显。

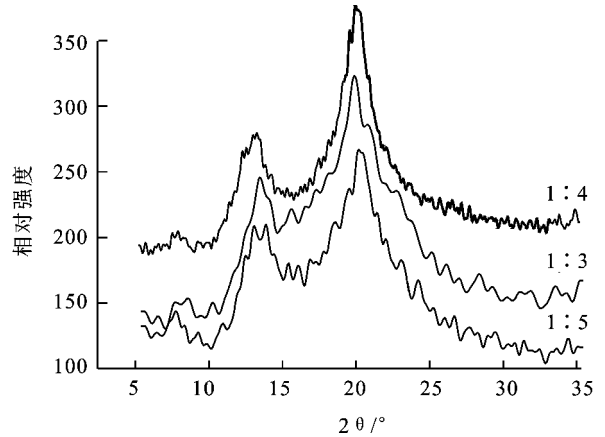


图1 不同配比的单硬脂酸甘油酯-淀粉复合物的X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of different combinations of single stearic acid glyceride - starch complex

2.2 淀粉-硬脂酸复合物

由图2可知,不同配比的硬脂酸-淀粉复合物的X-射线衍射图在2θ为7.44°、12.44°、20.12°、21.56°、24.16°处出现衍射峰,随着配比的增加,衍射峰的强度逐渐增强,衍射峰总面积也逐渐增大,配比1:5的衍射峰比其他配比的衍射特征峰强度高且尖锐。说明V-型结晶结构比较明显。

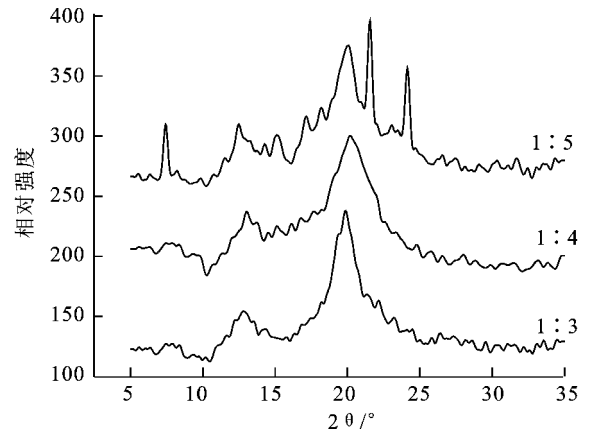


图2 不同配比的硬脂酸-淀粉复合物的X-射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction of different combinations of stearate - starch complex

2.3 淀粉-棕榈酸复合物

由图3可知,不同配比的棕榈酸-淀粉复合物的X-射线衍射图在2θ为7.4°、12.8°、20.04°处出现明显的特征衍射峰,是典型的V-型结构。配比1:5的衍射峰较宽泛,强度也较低,随着配比的增加,衍射峰的强度逐渐增大,峰越来越尖锐,结晶度也较好。

2.4 淀粉-异戊醇复合物

由图4可知,不同配比的异戊醇-淀粉复合物的

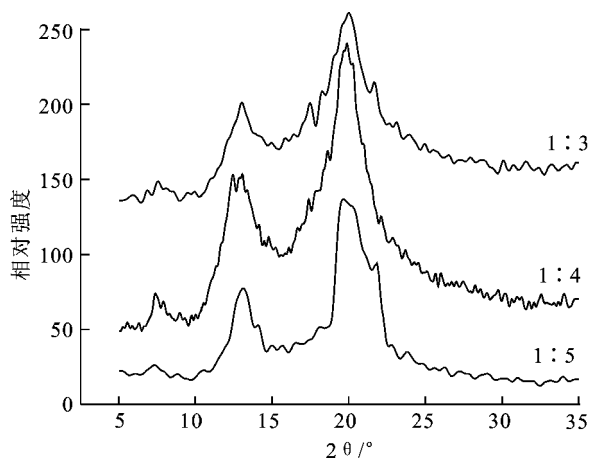


图3 不同配比的棕榈酸-淀粉复合物的X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction of different combinations of palmitate - starch complex

X射线衍射图在 2θ 为 9.8° 、 11.2° 、 15.2° 、 17° 、 18.2° 、 20.2° 、 23° 处分别出现特征衍射峰,图中 20.2° 处的衍射峰为V型结构的衍射峰,且比较弱,其它峰为典型的A型结晶结构。随着配比的减少,衍射峰的强度逐渐增大,峰也越来越尖锐,结晶度也逐渐增大,在配比1:5时结晶度达到了59.50%。

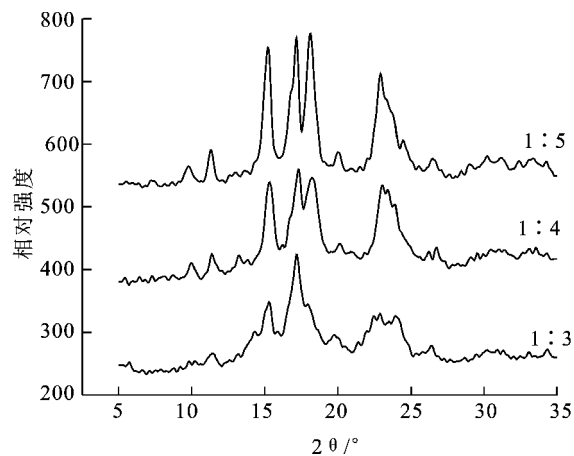


图4 不同配比的异戊醇-淀粉复合物的X射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction of different combinations of isoamyl alcohol - starch complex

3 结语

单硬脂酸甘油酯和硬脂酸与短链直链淀粉的复合结构相对较完整,当单硬脂酸甘油酯和硬脂酸与淀粉的比例分别为1:4和1:5时,形成的V型复合物的X-射线衍射峰最强。

参考文献(References):

- [1] 蔡丽明, 高群玉. 淀粉-脂类复合物的研究现状及展望[J]. 粮油加工, 2007, 2: 85-87.
CAI Li-ming, GAO Qun-yu. Research status and prospect in starch-lipid complexes[J]. *Cereals and Oils Processing* 2007, 2: 85-87. (in chinese)
- [2] Jeannette Nuessli, Jean Luc Putaux, Patricia Le Bail, et al. Crystal structure of amylose complexes with small ligands[J]. *International Journal of Biological Macromolecules* 2003, 33: 227-234.
- [3] Godet M C, Tran V, Delage M M, et al. Molecular modelling of the specific interactions involved in the amylose complexation by fatty acids[J]. *Int J Biol Macromol* 1993, 15: 11-16.
- [4] Immel S, Lichtenthaler F W. The hydrophobic topographies of amylase and its blue iodine complex[J]. *Strach*, 2000, 52: 1-8.
- [5] Gelders G G, Vanderstukken T C, Goesaert H, et al. Amylose-lipid complexation: a new fractionation method[J]. *Carbohydrate Polymers* 2004, 56: 447-458.
- [6] 刘延奇, 于九皋, 孙秀萍. B型淀粉球晶的制备及表征[J]. 精细化工, 2004, 21(2): 137-140.
LIU Yan-qi, YU Jiu-gao, SUN Xiu-ping. Preparation and characterization of B-typed starch spherocrystals[J]. *Fine Chemicals* 2004, 21(2): 137-140. (in Chinese)
- [7] 刘延奇, 于九皋, 孙秀萍. A型淀粉球晶的制备及表征[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(1): 31-34, 60.
LIU Yan-qi, YU Jiu-gao, SUN Xiu-ping. The preparation and characterization of A-type starch spherocrystals[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2004, 19(1): 31-34, 60. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)