



V型结晶淀粉-西瓜香精复合物对刺参肠肽风味改良的作用机制

杨照青 翁武银 任中阳 石林凡

Mechanism of V-type crystalline starch-watermelon essence inclusion complex for improving the flavor of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) intestinal peptide

YANG Zhaoqing WENG Wuyin REN Zhongyang SHI Linfan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11964/jfc.20210412799>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



V型结晶淀粉-西瓜香精复合物对刺参肠肽 风味改良的作用机制

杨照青¹, 翁武银^{1,2}, 任中阳¹, 石林凡^{1*}

(1. 集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 集美大学, 厦门市海洋功能食品重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘要: 为了有效改善刺参肠肽浓厚的腥臭味, 扩大其在食品工业中的应用, 实验通过固相封装法制备了V型结晶淀粉-西瓜香精复合物, 并利用X射线衍射仪(XRD)及傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)及扫描电子显微镜(SEM)对复合物进行表征。同时, 将V型结晶淀粉-西瓜香精复合物添加到刺参肠肽中, 考察刺参肠肽在不同温度(4、25、50℃)贮藏过程中的风味变化。结果显示, V型结晶淀粉与天然西瓜香精形成复合物, 包埋率为63.8%(质量分数), 结晶度由39.5%下降至28.9%, 焓值为13.0 J/g。复合物在1 023和1 158 cm⁻¹处的吸收峰强度显著低于V型结晶淀粉, 且C-H弯曲振动特征峰从856移动至839 cm⁻¹。电子鼻和感官分析综合评价结果显示, 不同贮藏温度下的淀粉基复合物中西瓜香精均具有缓释特性, 可掩盖刺参肠肽本身的腥臭味并赋予清香果味, 提高消费者的可接受度。研究表明, 天然西瓜香精已成功封装于淀粉基载体中, 并能够有效改善肠肽风味, 延长香精的留香时间。研究结果将丰富和发展水产及其制品的风味品质改善理论, 为水产品的高值化应用提供理论参考。

关键词: 刺参; 肠肽; V型结晶淀粉; 西瓜香精; 风味; 包埋; 控制释放

中图分类号: TS 254.9

文献标志码: A

刺参 (*Apostichopus japonicus*) 富含蛋白质、维生素、脂肪酸及微量元素等营养物质, 是一种昂贵的滋补珍品^[1]。刺参肠作为副产物常被简单加工成动物饲料或当作垃圾处理。研究发现, 刺参肠含有较丰富的钒、锰、硒等无机元素, 对人体糖代谢具有较好的改善调节作用^[2]。近年来, 酶解法制备的刺参肠肽因具有抗氧化、抗疲劳、抗衰老、抗肿瘤、降血糖和降血压等生理作用而备受关注^[3]。然而, 刺参肠肽具有浓厚的腥味, 严重影响着消费者的接受度。因此,

刺参肠肽的风味改良成为产品推广亟待解决的技术难题之一^[4]。

风味物质在消费者对食品接受和满意度中发挥关键性作用^[5]。水产制品中通常会通过添加呈愉悦香味的天然香精等物质, 此方法不仅具有良好的去腥作用, 而且风味协调后可起到增香作用^[6]。张海燕等^[7]将花鲈 (*Lateolabrax japonicus*) 鱼片浸泡在0.01%(体积分数)的薄荷香精中, 利用薄荷醇具有的除臭和去腥等作用降低鱼肉的腥味值。然而, 风味物质通常属于低

收稿日期: 2021-04-29 修回日期: 2021-06-03

资助项目: 福建省自然科学基金(2020J05137); 福建省中青年骨干教师教育科研项目(JAT190341)

第一作者: 杨照青(照片), 从事食品加工与安全研究, E-mail: 1511968483@qq.com

通信作者: 石林凡, E-mail: linfanshi@jmu.edu.cn



分子量、易挥发的有机分子,对温度、光照和水分敏感^[8],因此降低风味成分的挥发对于保持食品品质的稳定尤为重要。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、化学降解或与其他成分发生反应造成损失,还可以提高风味分子的稳定性并控制风味分子在食用中的释放程度^[8-9]。研究表明,性能良好的微胶囊主要取决于壁材的组成与选择^[10]。因此,开发新型包埋壁材已经成为食品风味分子稳定性和控制释放研究的热点之一。

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^[11]。直链淀粉可形成具有亲水性外表面和疏水性内腔的单螺旋结构,通过疏水相互作用、氢键和扩散作用等方式包埋非极性客体分子。这种单螺旋结构密集地堆叠在一起形成V型结晶结构,称为V型结晶淀粉。研究表明,V型结晶淀粉可封装薄荷醇分子,且复合物的包埋率及释放特性均得到显著改良^[12]。邵苗等^[13]为了改善咖啡因本身的不良风味,分别以V型结晶淀粉、多孔玉米淀粉和膨胀淀粉为壁材制备咖啡因-淀粉基微胶囊,结果表明,V型结晶淀粉对咖啡因的包埋量和包埋效率分别为45.90 mg/g和65.27%,显著高于多孔玉米淀粉和膨胀淀粉制备的微胶囊。Tian等^[14]研究发现,高直链淀粉可与肉桂醛形成V型复合物来延缓肉桂醛的释放,从而提出淀粉基材料是食品工业中用于封装风味物质的固相载体,在控制风味释放方面具有较大的优势。

虽然水产品风味改良方法较多,但利用天然香精-淀粉基微胶囊改良刺参肠肽风味研究尚未见报道。本研究以V型结晶淀粉为壁材,天然西瓜香精为芯材,采用固相封装技术制备V型结晶淀粉-西瓜香精复合物,探究V型结晶淀粉固相包埋天然西瓜香精的机制,阐明V型结晶淀粉-西瓜香精复合物对刺参肠肽风味改良的机理,为水产品风味调控提供理论基础,对创新和丰富水产品加工基础理论具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

刺参肠肽为实验室提供;高直链玉米淀粉(Hylon-7)购自上海宜瑞安食品配料有限公司;二甲基亚砜、无水乙醇及氯化钠等均为分析级,

购自西陇化工试剂有限公司;天然西瓜香精(HEK1207)购自上海味易威德公司。

1.2 仪器与设备

RH Basic 加热磁力搅拌器,德国 IKA 有限公司;FA2104 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;UV-2600A 紫外-可见分光光度计,中国上海元析仪器有限公司;Q2000 差示量热扫描仪,美国 TA 仪器有限公司;TD5A-WS 台式低速离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司;NICOL-ETIS 50 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;Phenom Pro 台式扫描电子显微镜,荷兰 Phenom-World 公司;Ultima-IV 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社;微型高压反应釜,西安仪创仪器厂;PEN3.5 电子鼻恶臭分析仪,德国 AIRSENSE 公司。

1.3 实验方法

V 型结晶淀粉的制备 将高直链玉米淀粉(Hylon-7)用二甲基亚砜溶液(95%,体积分数)调成干基质量分数为5%的淀粉浆液,并于沸水浴中持续加热搅拌1 h。将所得热分散液与2.5倍体积的无水乙醇搅拌均匀后离心(2 200×g, 10 min),得到的沉淀物用无水乙醇溶液洗涤3次,离心(2 200×g, 10 min)后将所得淀粉置于100℃烘箱中干燥3 h,再于40℃下干燥12 h。将烘干的粉末与乙醇水溶液(40%,体积分数)搅拌混合后于70℃水浴锅中恒温1 h,离心(2 200×g, 10 min)后弃上清液。将沉淀用无水乙醇洗涤3次,离心(2 200×g, 10 min)后在上述条件下干燥。将获得的淀粉粉末放置在相对湿度为75%的环境中水化24 h,得到V型结晶淀粉。

V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物的制备 采用固体封装法在微型高压反应釜中制备V型结晶淀粉-西瓜香精复合物。精确称取V型结晶淀粉与西瓜香精(1:1,质量分数)于50 mL反应釜中搅拌使其均匀混合,密闭后置于70℃烘箱中反应30 min得到固体粉末,真空干燥12 h得到V型结晶淀粉-西瓜香精复合物。

复合物中西瓜香精含量的测定 精确称取50 mg的V型结晶淀粉-西瓜香精复合物粉末,溶于10 mL无水乙醇中,涡旋5 min以萃取复合物中的西瓜香精,离心(7 050×g, 10 min)后取上清液过0.25 μm微孔滤膜得到样品液,测定波

长 $\lambda = 207 \text{ nm}$ 处样品液的吸光值。参考侯文菁^[15]的方法, 以无水乙醇溶解的西瓜香精作为标准品进行测定, 根据西瓜香精标准曲线计算出复合物中西瓜香精的包埋量。复合物的包埋率 ($Y, \%$) 计算公式:

$$Y(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中, m_1 为复合物中西瓜香精的质量 (mg), m_2 为复合物的总质量 (mg)。

X-射线衍射的测定 利用 X-射线衍射仪对 V 型结晶淀粉与 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物粉末进行测定。测试条件: Cu-K α 射线, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 测量扫描角度 2θ 范围为 $5\sim 30^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描步长为 0.02° 。淀粉的相对结晶度计算为结晶峰面积与总衍射面积的比率, 利用 MDI JADE 6.5 软件进行计算。

相对结晶度 ($X_c, \%$) 的计算公式:

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

式中, A_c 为结晶峰面积, A_a 为非结晶区面积。

傅里叶变换红外光谱的测定 精确称取 V 型结晶淀粉和 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物样品, 再按照质量比为 1 : 100 加入干燥溴化钾粉末, 充分混合、研磨后, 压制成薄片。液体西瓜香精的测定采用 KBr 涂膜法, 取少量均匀涂覆于预先制备好的空白溴化钾薄片表面。将薄片置于仪器样品架上进行光谱扫描, 波长范围为 $4000\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 2 cm^{-1} 。

差示扫描量热的测定 准确称取 1~2 mg 的 V 型结晶淀粉与 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物于样品盘中, 添加去离子水 (1 : 3, 质量比) 后平衡 3 h, 并以空盘作为参比盘。测试条件: 温度范围 $20\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。氮气作保护气, 用 TA 软件分析相变特性^[16]。

扫描电子显微镜观察 利用扫描电子显微镜对比观察 V 型结晶淀粉与 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物的形貌特征。用导电双面胶将待测样固定于样品台上, 吹扫多余样品后于真空条件下表面喷镀一层铂金, 观察淀粉颗粒形貌并拍摄照片。

感官评定 根据相关文献^[17]略有改动, 建立天然西瓜香精和 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物改良刺参肠肽风味的感官评定标准。选取

10 名经过专业培训和具有 3 个月以上的感官评定经验的人员, 男女生各 5 人组成评定小组, 对贮存在不同温度下 ($4, 25, 50 \text{ }^\circ\text{C}$) 天然西瓜香精和 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物对刺参肠肽风味的改良效果进行评价。通过简单描述法与评分检验法, 对样品反映出的鱼腥味、肉香味、青草味、果香味、哈喇味强度进行评分, 其中 1~3 分表示气味强度较低, 4~6 分表示气味强度中等, 7~10 分表示气味强度较高。感官环境为室温 ($25\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), 室内无其他干扰物质。

缓释性能的测定 为了探究天然西瓜香精和 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物在不同贮藏温度下对刺参肠肽风味的改良效果, 实验将刺参肠肽与复合物按照 1 : 1 (质量比) 混合后装入电子鼻样品瓶中, 并将刺参肠肽与天然西瓜香精按照 1 : 0.6 (质量比) 均匀混合后作为对照组。将上述样品在 $4, 25$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下贮存一段时间, 并分别于 0、1、5、16、20、24、28 d 利用 PEN3.5 电子鼻恶臭分析仪测定刺参肠肽的风味变化^[18]。

1.4 数据分析

用 Excel 2016 软件和 Origin 8.0 软件对数据进行分析处理及绘图, 将所有采集的数据结果记录为平均值 \pm 标准偏差, 各组实验分别重复 3 次。

2 结果

2.1 V型结晶淀粉-西瓜香精复合物的包埋率

为了测定复合物中西瓜香精的含量, 根据实验数据进行线性回归分析, 得到西瓜香精的标准曲线方程为 $Y = 0.0795X + 0.0181$ ($R^2 = 0.995$), 计算可得复合物中西瓜香精的包埋率为 63.8% (质量分数)。V 型结晶淀粉对西瓜香精具有良好的包埋性。

2.2 V型结晶淀粉及其复合物的结晶性质

V 型结晶淀粉在 2θ 为 $7.6, 13.0$ 和 19.8° (对应的 d-spacing 为 1.178、0.685 和 0.446 nm) 显示出典型的 V 型特征峰, 这与之前研究一致^[19]。V 型结晶淀粉包埋西瓜香精后, 特征峰向左偏移至 $7.3, 12.9$ 和 19.7° (对应的 d-spacing 为 1.191、0.687、0.449 nm), 且 7.3 和 12.9° 处特征峰强度减

弱, 而 19.7° 处特征峰的强度增大且变得尖锐, 但没有出现新的特征峰 (图 1)。值得注意的是, 样品的相对结晶度由 39.5% 减小至 28.9%, 这可能是由于 V 型结晶淀粉与西瓜香精分子成功形成复合物而导致的。

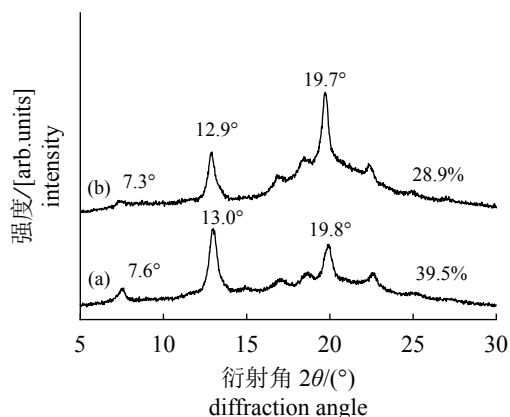


图 1 V 型结晶淀粉 (a) 及其复合物 (b) 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of V-type starch (a) and inclusion complexes (b)

2.3 傅里叶变换红外光谱分析

天然西瓜香精、V 型结晶淀粉、V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物在 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 区域的傅里叶变换红外光谱如图 2 所示。研究发现, 天然西瓜香精主要由醇、醛、酯类等风味物质组成。在红外光谱图中, 西瓜香精在 3300 cm^{-1} 处的吸收峰主要归因于 O-H 的伸缩振动, 2971 和 2933 cm^{-1} 处吸收峰是由于风味物质中的 C-H 键的摇摆振动, 1659 cm^{-1} 处则归因于 C=C 双键的伸缩振动, 1416 、 1377 、 1046 、 991 、 923 和 838 cm^{-1} 的吸收峰归因于香精风味分子中 C-H、O-H、C-O-H、C-O 的伸缩振动^[15,20]。V 型结晶淀粉在 3393 cm^{-1} 处吸收峰归因于 O-H 基的伸缩振动, 2930 cm^{-1} 处的吸收峰则为亚甲基 C-H 拉伸振动, 1648 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_2 的反对称伸缩振动, 1150 cm^{-1} 处的振动峰则归因为 C-O 以及 C-C 键的伸缩振动, 1081 cm^{-1} 吸收峰归属为 C-H 键的弯曲振动; 1023 cm^{-1} 处吸收峰为 C-O 的伸缩振动, 931 cm^{-1} 处为 C-O-H 弯曲振动吸收峰^[21-22], 此结果与以往报道一致^[23]。值得注意的是, 复合物在 3416 cm^{-1} 处由于 O-H 伸缩振动可以观察到一个宽峰, 且特征峰发生蓝移, 表明淀粉分子与香精分子形成氢键。此外, 复合物中 1023 和 1158 cm^{-1} 处吸收

峰强度显著低于 V 型结晶淀粉吸收峰强度, 且 C-H 弯曲振动特征峰由 856 移动至 839 cm^{-1} 。

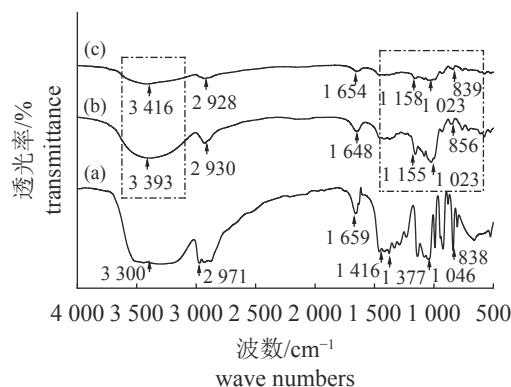


图 2 西瓜香精 (a)、V 型结晶淀粉 (b) 及其复合物的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of watermelon essence (a), V-type starch (b) and inclusion complexes (c)

2.4 差示扫描量热分析 (DSC)

V 型结晶淀粉与西瓜香精形成复合物的热力学性质如图 3 所示。虽然天然高直链玉米淀粉中含有少量的脂质 (如棕榈酸、硬脂酸和亚油酸), 但制备过程应该已经除去这些内源性脂质。因此, 在 V 型结晶淀粉中没有观察到 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 范围内的吸热峰, 这与以往报道的情况相同^[24]。V 型淀粉在加热过程中均未在 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 左右显示出明显的吸热。在复合物的 DSC 曲线中, T_p 值反映复合物的热稳定性, 并受客体分子性质及结晶结构片层厚度的影响, ΔH 的大小则表示客体分子的含量。与 V 型结晶淀粉相比, 复合物出现一个较宽的吸热峰 [ΔH 值为 $(13.00 \pm 1.67)\text{ J/g}$]。

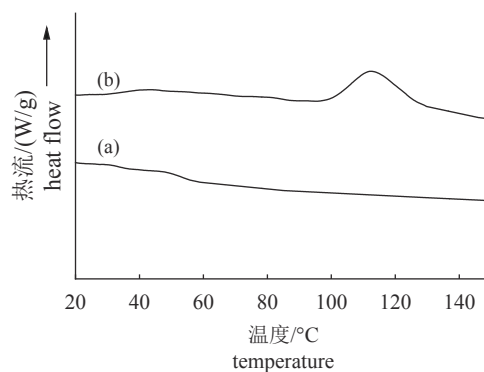
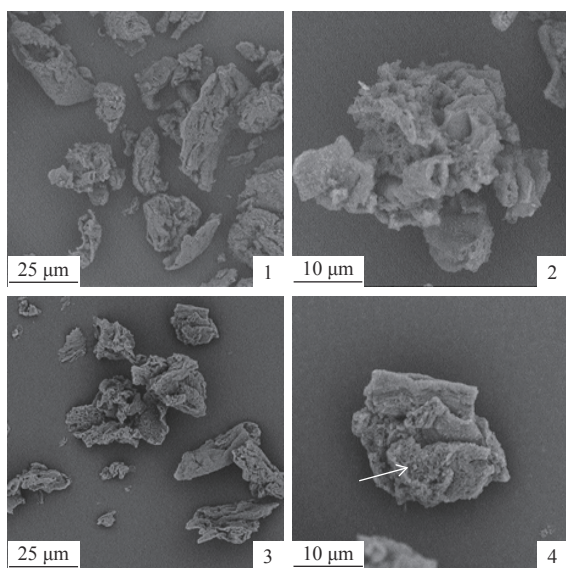


图 3 V 型结晶淀粉 (a) 及其复合物 (b) 的差示扫描量热分析图

Fig. 3 DSC images of V-type starch (a) and watermelon essence inclusion complexes (b)

2.5 V型结晶淀粉及其复合物的形貌特征

V型结晶淀粉颗粒为无序不规则形态, 表面呈珊瑚状且布满褶皱和沟壑(图版-1, 2), 与之前的研究结果相一致^[25]。复合西瓜香精后淀粉颗粒的形态结构变化并不明显(图版-3), 这可能是由于西瓜香精风味分子主要被封装在V型结晶淀粉中的单螺旋空腔内, 因而对其外貌结构影响不大。值得注意的是, 西瓜香精复合物表面布满微孔且黏附着一些小颗粒(图版-4, 箭头所示), 这可能是少许西瓜香精分子因物理作用而吸附于V型结晶淀粉表面。结合X射线衍射结果可知, 西瓜香精中绝大部分的风味分子由于氢键、范德华力等相互作用被封装于V型结晶淀粉的单螺旋空腔中, 从而引起了其晶体结构的变化, 此结论与课题组前期利用V型结晶淀粉固体封装乙烯气体的结果相吻合^[26]。



图版 V型结晶淀粉(1和2)及其西瓜香精复合物(3和4)的扫描电镜图

Plate SEM images of V-type starch (1 and 2) and watermelon essence inclusion complexes (3 and 4)

2.6 V型结晶淀粉-西瓜香精复合物的感官评价

刺参肠肽及其西瓜香精-淀粉基复合物在不同温度条件下贮藏过程中风味变化的感官分析结果显示, 贮藏过程可分为3个阶段: 贮藏前期(0~5 d)、中期(5~16 d)及后期(20~28 d)。新鲜刺参肠肽呈现浓郁的鱼腥味和哈喇味, 感官强度值最高为9.0且气味令人难以接受(图4-a), 并且其腥味随着贮藏时间的延长而增强。当贮藏温度为4℃时, 添加天然西瓜香精的肠肽样品

在贮藏的前中期, 西瓜香精缓慢挥发使样品伴有淡淡的果香味, 鱼腥味略有减弱由9.0下降至6.5; 后期样品果香味由4.0增加至6.8, 青草味略有增强, 感官评分值由4.5增加至5.5, 鱼腥味减弱, 且评分值由8.0下降至6.3。值得注意的是, 添加淀粉-西瓜香精复合物的刺参肠肽与未添加香精的肽粉前期鱼腥味强度评分差异不显著(评分值分别为8.5和9.0), 但果香和青草味略有增加(从2.0增加至5.0)。该样品贮藏后期鱼腥味显著减弱(从9.0下降至6.0), 呈现出清新的果香味, 且感官评分值为8.0(图4-b)。

当贮藏温度为25℃时, 添加天然西瓜香精的肠肽样品贮藏前期鱼腥味和哈喇味减弱, 分别由9.3和8.5均下降至6.0, 果香味强度由1.5增大至7.2。随着贮藏时间延长, 样品中香气强度逐渐减弱而无法掩盖鱼腥味, 导致感官评分值由7.0下降至5.5。淀粉-西瓜香精复合物与肽粉混合后的样品随着贮藏时间的增加, 果香味强度由5.0上升至8.0, 鱼腥味从7.0下降至5.3, 总体感官香味浓度适中(图4-c)。

当贮藏温度为50℃时, 天然西瓜香精与肠肽混合的样品在贮藏前期呈现出较浓郁的果香味, 鱼腥味强度值由9.0减小至2.0且基本无不良风味, 果香味感官评分值达到最高分8.5。贮藏中期, 样品果香味强度值由8.5下降至4.5, 鱼腥味从4.0上升至6.0, 导致样品总体感官评价较差。贮藏后期, 样品果香味完全丧失且产生难闻的异味, 哈喇味由2.1增加至7.0, 鱼腥味强度达到8.2, 极大地限制了消费者的接受度。添加淀粉基复合物的肠肽样品贮藏前期果香味强度值为5.0, 鱼腥味强度值为6.5, 综合评价较好。随着贮藏时间延长, 果香味浓度增强至6.5而鱼腥味强度值仅为2.0, 且贮藏中期与后期风味差异不大, 果香味和鱼腥味强度值分别为7.0和3.0, 样品可接受度较高(图4-d)。

2.7 V型结晶淀粉-西瓜香精复合物的缓释性能

将天然西瓜香精与其淀粉基复合物分别加入刺参肠肽中, 并在不同温度(4、25、50℃)下贮藏一段时间, 西瓜香精及其复合物对刺参肠肽风味改良的释放曲线如图5所示。将天然西瓜香精添加入刺参肠肽中, 该样品在4、25和50℃下贮藏28 d后的累积释放率分别为27.1%、58.8%和95.2%, 且释放速率随温度的升高而显著加快。

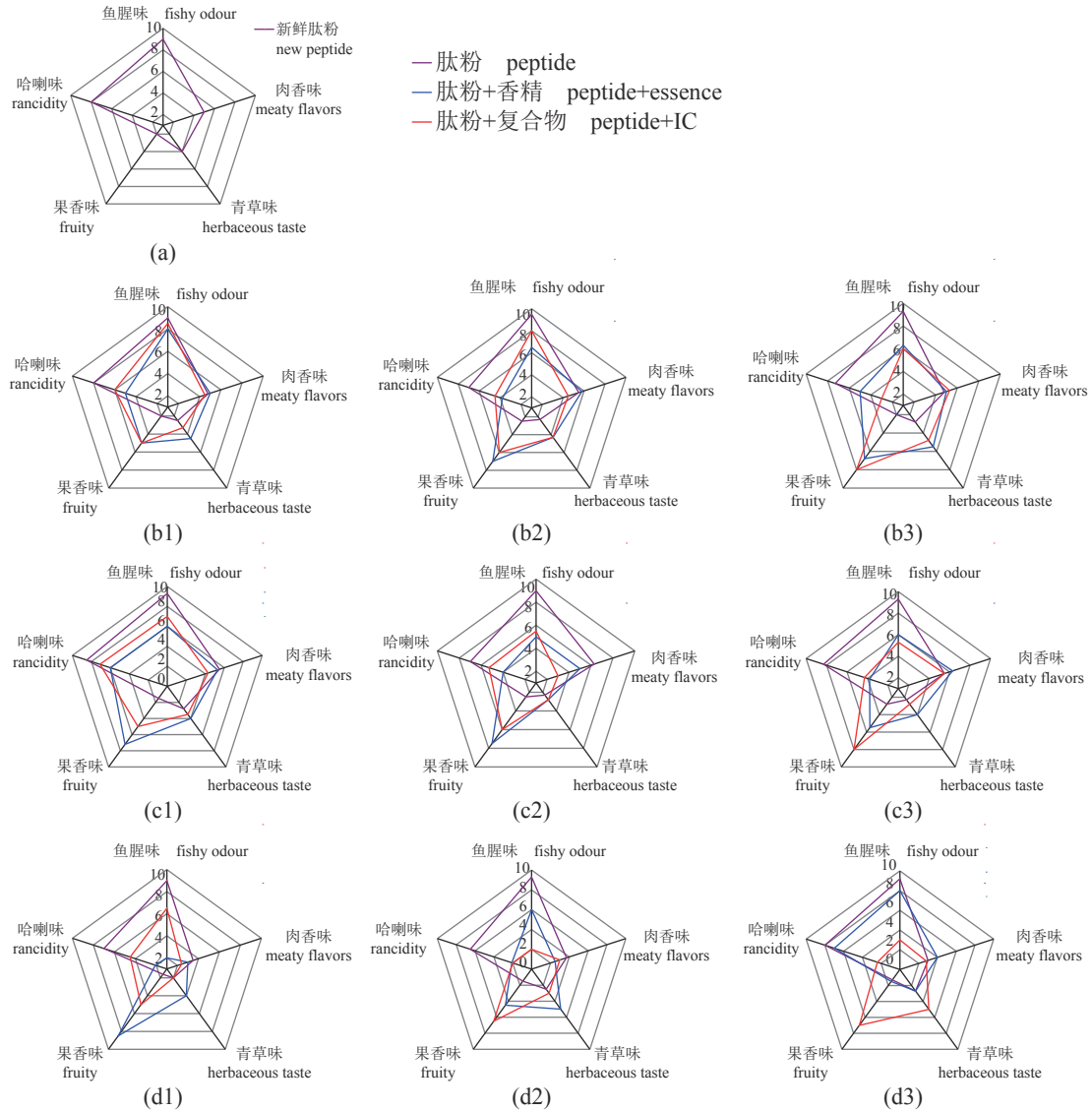


图 4 不同温度下贮藏刺参肠肽及其西瓜香精-淀粉基复合物的感官评价

(a) 新鲜肽粉, (b) 4 °C, (c) 25 °C, (d) 50 °C; 1. 前期 (0~5 d), 2. 中期 (5~16 d), 3. 后期 (20~28 d)

Fig. 4 Sensory evaluation of *A. japonicus* intestinal peptide and watermelon essence-starch inclusion complexes during storage at different temperatures

(a) new peptide, (b) 4 °C, (c) 25 °C, (d) 50 °C, 1. early stage (0-5 d), 2. medium stage (5-16 d), 3. late stage (20-28 d)

值得注意的是, 该样品在 50 °C 条件下贮藏 24 h 后的累积释放率高达 80.7%, 表现出快速释放的特性, 并且随着贮藏时间的增加接近完全释放 (图 5-c)。因此, 将天然西瓜香精加入刺参肠肽中仅有助于在低温、短时间内改良样品的风味。

将西瓜香精制备成淀粉基复合物后再加入刺参肠肽中, 该样品在 4、25 和 50 °C 下贮藏 28 d 后的累积释放率分别为 11.1%、32.5% 和 67.6%, 且均随着温度的升高而速率加快, 但远低于直接加入西瓜香精样品的释放速率。贮藏温度为 50 °C 时, 随着时间的延长, 该样品累积释放速

率较快, 且贮藏 1 和 28 d 累积释放速率之差为 48.5%。值得注意的是, 4 °C 下贮藏的添加复合物后肠肽的风味释放率曲线最为缓慢 (图 5-a), 贮藏 1 和 28 d 的累积释放速率之差仅为 6.46%。

3 讨论

3.1 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物形成及结构表征

直链淀粉具有外表面亲水、内腔疏水的单螺旋结构, 能与低分子量有机化合物 (如香精挥

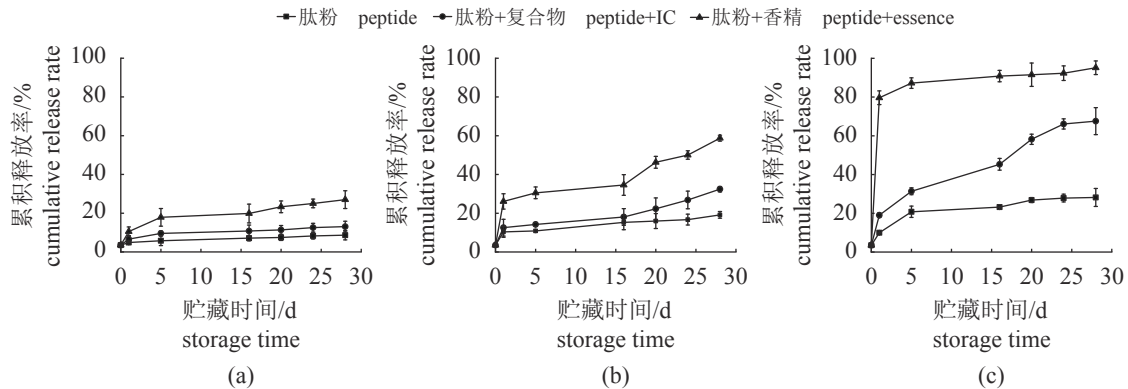


图5 不同温度下刺参肠肽及其西瓜香精-淀粉复合物中挥发性成分的累积释放率

Fig. 5 Cumulative release rate of volatile components in *A. japonicus* peptide and watermelon essence-starch inclusion complexes (IC) during storage at different temperatures

(a) 4 °C, (b) 25 °C, (c) 50 °C

发物)通过氢键或范德华力等相互作用力进行复合从而保持和稳定风味物质^[27]。本研究以V型结晶淀粉和天然西瓜香精为原料,通过固相封装法制备复合物,其包埋率约为63.8%(质量分数)。刘延奇等^[28]采用B型结晶淀粉与风味物质正己醇作为原料,分别以水和醇为溶剂制备复合物,其包埋率分别为9.8%和4.3%(质量分数)。Wulff等^[29]利用直链淀粉复合癸醛、(E)-2-辛烯醛、己酮、(E)-2-壬醛等香精化合物,其包埋率范围为5.7%~10.4%(质量分数)。Feng等^[30]将直链淀粉与直链脂肪醇(C₆-C₉)和 α -萘酚采用密闭加热封装法制备风味复合物,其包埋率范围为45.0%~50.0%(质量分数)。综上表明,V型结晶淀粉对西瓜香精具有良好的包埋性,且复合物的制备方式及客体分子的结构对包埋率具有较大的影响。

广角X射线衍射对V型淀粉结晶结构的表征可得到直链淀粉的螺旋构象及其复合物的相关信息^[31]。本研究制备的V型淀粉具有疏水性空腔的左手单螺旋结晶结构,这与以往研究一致^[18]。V型结晶淀粉与西瓜香精密封复合过程中,西瓜香精分子在加热和压力的作用下进入到淀粉的单螺旋空腔内,从而使复合物的结晶度减小。Zheng等^[32]发现,玉米淀粉与咖啡酸复合后的相对结晶度由35.7%减少至19.8%,推测咖啡酸易与淀粉分子形成氢键,阻碍直链淀粉和支链淀粉双螺旋结构的形成,从而破坏淀粉原有的结晶结构。Chen等^[33]指出,将莲子淀粉与单硬脂酸甘油酯高压均质复合后可形成典型的V型结构,且在90 MPa下样品的相对结晶度由47.7%下降至28.27%,这主要归因于高压对淀粉基复

合物的双螺旋结构具有破坏作用。

傅里叶变换红外光谱测定V型结晶淀粉与其复合物官能团所对应红外吸收峰的位置和强度的变化,有助于进一步分析V型结晶淀粉与西瓜香精的复合情况^[34]。复合物与V型结晶淀粉的光谱图相似,这表明西瓜香精主要被封装于V型结晶淀粉的单螺旋空腔内部。Lu等^[35]也发现淀粉与6种不同的脂肪醇分子间能够形成氢键,从而导致复合物的红外光谱发生蓝移。研究报道,红外光谱的振动频率主要由化学键连接的原子质量和化学键的强度决定^[36]。淀粉基复合物红外光谱吸收峰的变化可能由于西瓜香精中的风味分子进入直链淀粉的单螺旋空腔中,导致分子间的伸缩振动及相互作用力的改变。

差示扫描量热法是考察淀粉与客体分子形成复合物的热力学特性的常用方法之一^[12]。V型结晶淀粉未出现显著吸热峰,结合X射线衍射可知V型结晶淀粉包含具有“空腔”结构的螺旋,可用于容纳客体分子,例如风味物质等。复合物出现一个显著的吸热峰,表明V型结晶淀粉与西瓜香精成功形成复合物,与XRD和傅里叶红外光谱的结果一致。淀粉与薄荷酮、百里酚形成复合物,DSC测试中仅在90~120 °C范围内出现单一的吸热峰^[37]。Feng等^[30]也报道了直链淀粉与直链脂肪醇(C₆-C₉)复合后,其复合物在95~104 °C出现吸热峰。

3.2 V型结晶淀粉-西瓜香精复合物对刺参肠肽的风味改良

天然西瓜香精由多种低沸点、易挥发的有

机分子组成。将西瓜香精直接添加到刺参肠肽中,样品的香味随温度的升高而越发浓郁,感官综合分较高。随着贮藏温度升高和时间延长,天然西瓜香精中风味物质大量减少且不稳定的风味化合物在高温下分解从而产生异味,导致肠肽不良风味加重。因此,该方法只能够在低温短期内赋予肠肽良好的风味,这不利于刺参肠肽的长期贮藏与应用。将西瓜香精制备成淀粉基复合物后再添加入刺参肠肽中,风味物质累积释放率显著低于直接添加香精的样品。这归因于淀粉基复合物较好的稳定性可达到控释西瓜香精的效果,从而使肠肽在长期贮藏及销售过程中保持良好的风味,提高消费者的接受度。类似的应用在以往研究中也有报道,风味物质薄荷醇在 25 °C 下贮藏 7 d 后基本完全丧失香味,而与淀粉形成复合物后在 25 °C 贮藏 120 d 后依旧能闻到香味,且香味保留率约为 61.0% (质量分数)^[38-39]。Hausch 等^[40]指出,具有类似爆米花香气的风味化合物 2-乙酰-1-吡咯啉极易挥发且不稳定,将其封装于高直链淀粉后在相对湿度为 0% 下贮藏 14 d 后依然能够保持 50% 以上的风味,从而极大延长了 2-乙酰-1-吡咯啉的留香时间。冯涛等^[41]利用直链淀粉作为壁材制备的薄荷酮微胶囊具有良好的缓释性能,赋予口香糖清香并持久的风味属性。

4 结论

本研究利用固体封装方法制备 V 型结晶淀粉-西瓜香精复合物,并将其添加到刺参肠肽中探究其风味变化的机制。X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热仪与扫描电镜结果均证明本实验中天然西瓜香精已成功封装于淀粉基载体中。电子鼻和感官评价结果可知,不同贮藏温度下的复合物中西瓜香精均具有缓释特性,可掩盖刺参肠肽本身的腥臭味并赋予样品清香果味,提高消费者的可接受度。作为绿色、安全、高效的封装壁材,淀粉基微胶囊可保护易挥发的风味物质,并对刺参肠肽的风味具有良好的改善作用。

参考文献 (References):

[1] 王远红,于明明,王冬燕,等.花刺参、梅花参和绿刺参营养成分分析[J].营养学报,2010,32(4):397-398.

<https://www.china-fishery.cn>

Wang Y H, Yu M M, Wang D Y, *et al.* Analysis of the nutritional components of *Stichopus variegates*, *Thelenota ananas* and *Stichopus chloronotus* Boandt[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2010, 32(4): 397-398(in Chinese).

[2] 刘小芳,薛长湖,王玉明,等.乳山刺参体壁和内脏营养成分比较分析[J].水产学报,2011,35(4):587-593.

Liu X F, Xue C H, Wang Y M, *et al.* Comparative analysis of nutritive composition in body wall and internal organs of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) at Rushan[J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(4): 587-593(in Chinese).

[3] 袁文鹏,张绵松,刘昌衡,等.仿刺参肠酶解条件的优化及其抗疲劳活性的研究[J].食品工业,2015,36(8):163-167.

Yuan W P, Zhang M S, Liu C H, *et al.* Study on the optimization of hydrolysis conditions of intestine of sea cucumber *Apostichopus japonicus* and its anti-fatigue activity[J]. The Food Industry, 2015, 36(8): 163-167(in Chinese).

[4] Hajfathalian M, Ghelichi S, Garcia-Moreno P J, *et al.* Peptides: production, bioactivity, functionality, and applications[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(18): 3097-3129.

[5] Madene A, Jacquot M, Scher J, *et al.* Flavour encapsulation and controlled release-a review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2006, 41(1): 1-21.

[6] 邢贵鹏,黄卉,李来好,等.罗非鱼加工副产物脱腥工艺及其腥味物质分析[J].食品工业科技,2019,40(20):140-145.

Xing G P, Huang H, Li L H, *et al.* Deodorization process of tilapia processing by-products and its fishy odor component analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(20): 140-145(in Chinese).

[7] 张海燕,吴燕燕,李来好,等.响应面法优化海鲈鱼片脱腥工艺[J].食品与发酵工业,2019,45(11):143-149.

Zhang H Y, Wu Y Y, Li L H, *et al.* Optimized deodorization process of *Lateolabrax japonicus* fillets by response surface methodology[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(11): 143-149(in Chinese).

[8] Saifullah M, Shishir M R I, Ferdowsi R, *et al.* Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: a critical review[J].

中国水产学会主办 sponsored by China Society of Fisheries

- Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 230-251.
- [9] 刘万龙, 陈合兴, 何洛强, 等. 缓释香精微胶囊技术的研究进展[J]. *香料香精化妆品*, 2019(4): 82-88, 92.
Liu W L, Chen H X, He L Q, *et al.* Research progress on encapsulation and controlled release technologies for flavour and fragrance[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2019(4): 82-88, 92(in Chinese).
- [10] da Costa S B, Duarte C, Bourbon A I, *et al.* Effect of the matrix system in the delivery and *in vitro* bioactivity of microencapsulated oregano essential oil[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110(2): 190-199.
- [11] 孔令焱, 周静怡, 胡中山, 等. 淀粉基壁材对风味物质包埋与释放的国际研究进展[J]. *粮油食品科技*, 2021, 29(1): 31-40.
Kong L Y, Zhou J Y, Hu Z S, *et al.* International research progress on encapsulation and release of flavor substances by starch-based wall materials[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29(1): 31-40(in Chinese).
- [12] Shi L F, Hopfer H, Ziegler G R, *et al.* Starch-menthol inclusion complex: structure and release kinetics[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105183.
- [13] 邵苗, 李松南, 张斌, 等. 咖啡因-淀粉微胶囊的制备、结构表征及形成机理[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(4): 7-12.
Shao M, Li S N, Zhang B, *et al.* Preparation, structural characterization and formation mechanism of caffeine-starch microcapsules[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(4): 7-12(in Chinese).
- [14] Tian Y Q, Zhu Y Q, Bashari M, *et al.* Identification and releasing characteristics of high-amylose corn starch-cinnamaldehyde inclusion complex prepared using ultrasound treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(2): 586-589.
- [15] 侯文菁. 环糊精缓释香精的制备及缓释机制研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2020.
Hou W J. Preparation of cyclodextrin-based sustained-release flavor and its release mechanism[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2020 (in Chinese).
- [16] 田耀旗, 徐学明, 金征宇, 等. β -环糊精抑制淀粉回生初探[J]. *食品科学*, 2008, 29(6): 49-51.
Tian Y Q, Xu X M, Jin Z Y, *et al.* Pilot study on inhibition of β -cyclodextrin against starch retrogradation[J]. *Food Science*, 2008, 29(6): 49-51(in Chinese).
- [17] 张梅超. 牡蛎蛋白酶解液风味改善及其运动饮料的研制 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Zhang M C. Studies on improvement of oyster hydrolysates flavor and technology of oyster sports beverage[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014 (in Chinese).
- [18] Rodríguez S D, Bernik D L. Flavor release by enzymatic hydrolysis of starch samples containing vanillin-amylose inclusion complexes[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2): 635-640.
- [19] Gao Q, Zhang B, Qiu L Z, *et al.* Ordered structure of starch inclusion complex with C10 aroma molecules[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 105969.
- [20] 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.
Zeng X L. Study on the encapsulation behavior and stability of octenyl succinate short-glucan-chain with different conformational flavors.[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2019 (in Chinese).
- [21] Warren F J, Gidley M J, Flanagan B M. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure-a joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 139: 35-42.
- [22] 孙素琴, 周群, 陈建波. 中药红外光谱分析与鉴定 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Sun S Q, Zhou Q, Chen J B. Analysis of traditional Chinese medicine by infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010 (in Chinese).
- [23] 任静, 刘刚, 欧全宏, 等. 淀粉的红外光谱及其二维相关红外光谱的分析鉴定[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(17): 58-64.
Ren J, Liu G, Ou Q H, *et al.* Starch discrimination with fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR)[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(17): 58-64(in Chinese).
- [24] Kong L Y, Ziegler G R. Formation of starch-guest inclusion complexes in electrospun starch fibers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 38: 211-219.
- [25] Shi M M, Liang X W, Yan Y Z, *et al.* Influence of ethanol-water solvent and ultra-high pressure on the stability of amylose-n-octanol complex[J]. *Food Hydrocol-*

- loids, 2018, 74: 315-323.
- [26] 石林凡. V型结晶淀粉与葫芦脲负载乙烯气体及其控释机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- Shi L F. Encapsulation of ethylene gas into V-starch and cucurbit[*n*]urils: structure and release kinetics[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [27] Arvisenet G, Voilley A, Cayot N. Retention of aroma compounds in starch matrices: competitions between aroma compounds toward amylose and amylopectin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(25): 7345-7349.
- [28] 刘延奇, 肖欣欣, 李红, 等. V型直链淀粉-正己醇复合物的制备及表征[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(3): 24-28.
- Liu Y Q, Xiao X X, Li H, *et al.* Preparation and characterization of V-type amylose-hexanol complex[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 27(3): 24-28(in Chinese).
- [29] Wulff G, Avgenaki G, Guzman M S P. Molecular encapsulation of flavours as helical inclusion complexes of amylose[J]. *Journal of Cereal Science*, 2005, 41(3): 239-249.
- [30] Feng T, Wang H, Wang K, *et al.* Preparation and structural characterization of different amylose-flavor molecular inclusion complexes[J]. *Starch-Stärke*, 2018, 70(1-2): 1700101.
- [31] Le Bail P, Rondeau C, Buléon A. Structural investigation of amylose complexes with small ligands: helical conformation, crystalline structure and thermostability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2005, 35(1-2): 1-7.
- [32] 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.
- [33] Chen B Y, Zeng S X, Zeng H L, *et al.* Properties of lotus seed starch-glycerin monostearin complexes formed by high pressure homogenization[J]. *Food Chemistry*, 2017, 226: 119-127.
- [34] 史苗苗, 刘华玲, 周亚萍, 等. 直链淀粉复合物制备及表征的研究进展[J]. *食品工业*, 2018, 39(9): 245-249.
- Shi M M, Liu H L, Zhou Y P, *et al.* Progress on preparation and characterization of amylose complexes[J]. *The Food Industry*, 2018, 39(9): 245-249(in Chinese).
- [35] Lu H, Zhen T Y, Dong X Y, *et al.* Formation and characterization of debranched starch-alcohol complexes with six aliphatic alcohols[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 140: 110805.
- [36] 王敬尊, 王霆. 如何解释红外谱图[J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 90-97.
- Wang J Z, Wang T. How to interpret infrared (IR) spectra[J]. *University Chemistry*, 2016, 31(6): 90-97(in Chinese).
- [37] 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.
- [38] Ades H, Kesselman E, Ungar Y, *et al.* Complexation with starch for encapsulation and controlled release of menthone and menthol[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 45(2): 277-288.
- [39] Heinemann C, Zinsli M, Renggli A, *et al.* Influence of amylose-flavor complexation on build-up and breakdown of starch structures in aqueous food model systems[J]. *LWT*, 2005, 38(8): 885-894.
- [40] Hausch B J, Little J A, Kenar J A, *et al.* Starch-flavor complexation applied to 2-Acetyl-1-pyrroline[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(44): 11718-11728.
- [41] 冯涛, 荣志伟. 直链淀粉-薄荷酮微胶囊的制备、表征及应用[J]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2012, 12(4): 261-265, 269.
- Feng T, Rong Z W. Preparation and structure characterization of amylose-menthone microcapsules and their application[J]. *Journal of Shanghai Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 12(4): 261-265, 269(in Chinese).

Mechanism of V-type crystalline starch-watermelon essence inclusion complex for improving the flavor of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) intestinal peptide

YANG Zhaoqing¹, WENG Wuyin^{1,2}, REN Zhongyang¹, SHI Linfan^{1*}

(1. College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Xiamen Key Laboratory of Marine Functional Food, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Sea cucumber intestinal peptide has antioxidant, anti-cancer and anti-fatigue effects, while the strong fishy smell restricts its application in food industry. In this study, watermelon essence was entrapped into V-type crystalline starch using solid encapsulation method. The inclusion complex (IC) was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). Meanwhile, the IC was added to sea cucumber intestinal peptide, and the flavor of mixed samples stored at different temperatures (4, 25, 50 °C) were investigated. The results showed that the natural watermelon flavor was introduced into V-type crystalline starch, and the encapsulation rate of IC was 63.8% (*W/W*). Compared with V-type crystalline starch, the crystallinity of IC decreased from 39.5% to 28.9%, and the enthalpy value was 13.0 J/g. The intensities of peak at 1 023 and 1 158 cm⁻¹ were significantly lower than those of V-type crystalline starch, and the characteristic peak of C-H bending vibration at 856 moved to 839 cm⁻¹. The electronic nose and sensory analysis showed that the watermelon flavor stored at different temperatures exhibited controlled release characteristics. The IC could mask the odor of sea cucumber peptide and give samples a fruity flavor, thereby enhancing the acceptability of consumers. In conclusion, natural watermelon flavor has been successfully encapsulated in V-type crystalline starch, and can effectively improve the flavor of intestinal peptides and prolong the flavor retention time of the essence. These results will enrich and develop the flavor quality improvement theory of aquatic products, and provide the theoretical reference for high-value application of aquatic products.

Key words: *Apostichopus japonicus*; intestinal peptide; V-type crystalline starch; watermelon essence; flavor; encapsulation; controlled release

Corresponding author: SHI Linfan. E-mail: linfanshi@jmu.edu.cn

Funding projects: Natural Science Fundation of Fujian Province (2020J05137); Education Research Projects of Young and Middle-aged Teachers in Fujian Province (JAT190341)