

脱脂对淀粉结构的拉曼光谱影响

史苗苗, 李丹, 闫溢哲, 刘延奇*

郑州轻工业学院食品与生物工程学院 (郑州 450002)

摘要 为了研究脱脂对不同淀粉结构变化规律, 对马铃薯淀粉、红薯淀粉、玉米淀粉进行脱脂处理, 使用拉曼光谱仪检测并分析其结构变化规律。结果表明, 与原淀粉相比, 脱脂处理除去了淀粉中的荧光性杂质, 三种淀粉的拉曼光谱特征峰强度降低, 马铃薯淀粉和红薯淀粉特征衍射峰位置和相对峰面积未变化, 脱脂处理对玉米淀粉影响较大, 1 125.17, 1 516.66 cm^{-1} 处特征峰位置发生了偏移, 特征峰相对峰面积发生减小。

关键词 脱脂; 马铃薯淀粉; 红薯淀粉; 玉米淀粉; 拉曼光谱

Effect of Defatting on the Raman Spectrum of Starch

SHI Miaomiao, LI Dan, YAN Yizhe, LIU Yanqi*

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

Abstract In order to study the influence of defatting on the Raman spectrum of starch, using the potato starch, sweet potato starch and corn starch as raw materials, the changes of the structure of defatting starch are tested by Raman spectra. Results show that defatting process removes most fluorescent materials of the natural starch, leading to substantial decrease in peak intensity, Raman peak position and the relative peak area of potato starch and sweet potato starch hardly change. However, after purification, the position and relative peak area of Raman peak of corn starch change a lot, the region at 1 125.17, 1 516.66 cm^{-1} changes, the progress of degreasing makes the relative peak area of Raman characteristic peak gradually decrease.

Keywords defatting; potato starch; sweet potato starch; corn starch; Raman spectra

淀粉是一种天然的可再生生物材料, 在农业、食品、制药和医疗行业具有广阔的应用价值^[1]。淀粉颗粒包括主成分(直链淀粉和支链淀粉, 共占淀粉颗粒干重的98%~99%)和副成分(蛋白质、脂质、戊聚糖和矿物质)^[2]。而副成分的存在, 会对淀粉的检测造成干扰, 使杂峰增多。淀粉经过脱脂纯化后, 大部分杂质和荧光物质被除去, 拉曼光谱中谱线的基线降低。

根据X-射线衍射图谱, 可将淀粉的结晶结构分为A型(玉米、红薯等谷物类淀粉)、B型(马铃薯、芭蕉芋等块茎类淀粉)、C型(香蕉、某些豆类或由A型、B型转化而来)、V型(直链淀粉和非极性物质络合形成^[3-4])。不同晶型结构淀粉的拉曼光谱, 在特征峰位置、强度、半宽等方面的差异, 可以作为鉴别不同淀粉结晶结构的依据。

拉曼光谱可使用的范围很广, 成本低, 不损坏样品, 且方便易行。拉曼光谱可用于中药检测、生物蛋白检测、饮用水的质量检测等^[5-7]。在对淀粉进行一系列的不同处理时, 淀粉的结构发生轻微、剧烈或不发生变化。这些变化可以通过拉曼光谱来表征。某些化学键会发生拉伸和弯曲变形, 使电子基态的分子发生振动跃迁^[8], 在图谱中表现为特征峰峰强度或位移的变化。通过研究拉曼光谱图中的特征峰位置、强度, 可以表征分子振动或转动, 反映链的骨架振动。

目前, 研究淀粉结构大多数采用X-射线衍射(X-

RD)、红外光谱(IR)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等, 应用拉曼光谱检测淀粉结构的研究甚少, 国内仅有吴跃等^[9]利用激光共聚焦显微拉曼光谱检测糯米淀粉的回生, 黄晓仪等^[10]通过拉曼光谱检测不同酪蛋白含量的玉米淀粉/酪蛋白共混体系。国外通过拉曼光谱中振动强度变化判断直链淀粉含量^[11], Christopher Mutungi等^[12]利用拉曼信号与淀粉粉末结晶度之间的相关性, 来校准测定实际结晶度。

试验采用拉曼光谱仪测试分析脱脂对马铃薯淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉的影响, 并运用Peakfit v4.12软件对其拉曼光谱谱图进行分析, 研究其结构变化规律, 为淀粉的开发和应用提供了重要理论依据和实践价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉(食品级), 河南恒祥进出口有限公司; 红薯淀粉(食品级), 南乐县金鑫淀粉制品有限公司; 玉米淀粉(食品级), 成武大地玉米开发有限公司; 正癸醇: 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇(分析级), 天津市富宇精细化工有限公司; 浓盐酸(分析级), 开封市芳晶化学试剂有限公司; 异丙酮(分析级), 上海阿拉丁生化科技股份有

限公司。

1.2 仪器与设备

Acton Spectra Pro500i型拉曼光谱仪(英国雷尼绍贸易有限公司); SHB-III型循环水式真空泵(郑州长城科工贸有限公司); DZKW-D-2型数显恒温水浴锅(北京光明医疗器械厂); LG10-2.4A型高速离心机(北京医用离心机厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉的脱脂纯化

称量100 g天然马铃薯淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉,分别置于500 mL的三口烧杯中,加入200 mL异丙酮纯溶液,上置冷凝管,加热至沸腾后,回流30 min,使用布氏漏斗进行减压抽滤,滤饼用无水乙醇反复淋洗3~4次,收集滤饼,在室温下晾干,得到脱

脂淀粉。

1.3.2 样品的拉曼光谱测试

拉曼光谱测试采用英国Renishaw的Inviaplus型显微共聚焦拉曼光谱,激发光源为半导体激(532 nm),激光功率为50 mW,20倍长焦物镜背向散射测量模式,扫描次数20次,曝光时间为10 s。取少量样品放入铝杯中,使用100 mV的激光照射,在180°范围内收集散射辐射,波数范围为100~3 250 cm^{-1} [13]。

1.3.3 数据处理

利用Origin 6.0作图软件对数据进行处理、绘图。使用PeakFit v4.12对数据进行分峰拟合处理。

2 结果与分析

2.1 脱脂对不同淀粉拉曼光谱的影响分析

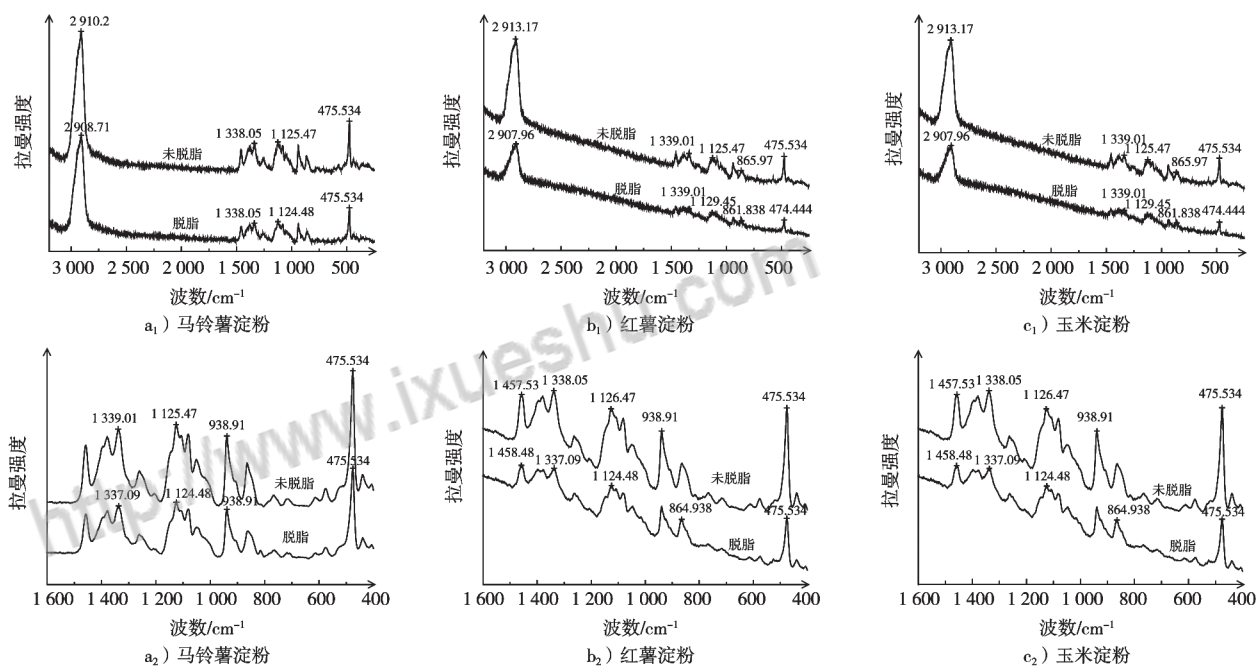


图1 天然和脱脂淀粉的拉曼光谱与局部拉曼光谱

表1 不同淀粉的拉曼图谱分析 cm^{-1}

样品	特征衍射峰强度			
	475.53	1 125.47	1 338.05	2 908.71
马铃薯原淀粉	17 554.74	11 405.11	11 003.65	43 339.42
脱脂马铃薯淀粉	12 536.50	8 521.90	8 193.43	33 394.16
红薯原淀粉	17 778.01	15 600.25	17 685.34	19 446.08
脱脂红薯淀粉	12 302.02	13 437.24	15 406.49	17 074.56
玉米原淀粉	11 966.30	9 155.86	9 105.31	25 209.77
脱脂玉米淀粉	7 772.54	15 600.25	9 440.61	21 238.42

淀粉的分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 含有C—H, C—O—C, C=C, C—C—C, C=O, —CH₂和C—OH等官能团,每一种官能团对应着不同的拉曼谱峰。使用拉曼光谱检测淀粉,通过研究拉曼光谱图中的特征峰位置、强度,可以表征分子振动或转动,可以反映链的骨架振动。淀粉的拉曼光谱分为3个区间:200~800,

800~1 600和1 600~3 200 cm^{-1} 。439.39, 475.5和576 cm^{-1} 是由葡萄糖单元中吡喃环的骨架振动产生的,475.53 cm^{-1} 处存在一个强峰,是由C—C—C骨架振动引起,是淀粉的特征峰,Vandenabeele、Veij等[14-15]利用此处的振动来区别淀粉和凝胶。在800~1 600 cm^{-1} ,存在很多杂峰,这个区域主要是由于葡萄糖单体的振动产生,如:861.84 cm^{-1} 处的峰是由于C—O—C的环运动引起;938.91 cm^{-1} 和1 049.98 cm^{-1} 处的峰分别是源于C—O—C和C—OH的拉伸运动;1 125 cm^{-1} 处的振动谱带是C=O伸缩和C—OH弯曲振动;1 337.09 cm^{-1} 处的峰是由于C—OH, CH₂—的弯曲振动引起的。2 908.71 cm^{-1} 附近出现的峰是CH的对称和反对称伸缩振动[16-18]。

脱脂前后马铃薯淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉

的拉曼光谱图及其图谱分析见图1和表1。从图1和表1中可以看出,不同淀粉的主要散射特征峰出现在475.5, 1 125.47, 1 338.05和2 908.71 cm⁻¹处,其中475.53 cm⁻¹和2 908.71 cm⁻¹处的峰,峰型尖锐,峰强度高,特别是马铃薯淀粉,在2 908.71 cm⁻¹处,峰强度达到了43 339.42。脱脂后,淀粉的峰强度明显降低,是由于在纯化过程中除去了很多荧光性杂质和醇洗时发生了脱水。玉米淀粉纯化后变化较大,处于475.534, 2 908.71 cm⁻¹的拉曼光谱降低,而1 125.17, 1 338.05 cm⁻¹处的拉曼光谱升高,且在1 125.17, 1 516.66 cm⁻¹处,淀粉的拉曼光谱发生了偏移,说明异丙酮的脱脂纯化会对玉米淀粉的化学键产生影响,使淀粉结构发生复杂的变化。无定型淀粉中含有大量荧光物质,基线高,特征峰面积小。从局部拉曼光谱图可以看出,在800~1 600 cm⁻¹之间,散射峰较多,结构复杂,说明多种化学键叠加^[19]。

2.2 分峰处理研究脱脂对不同淀粉拉曼光谱的影响

分析

图2显示了马铃薯淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉脱脂前后在2 000~800 cm⁻¹范围内的分峰图谱。对不同种类的淀粉进行分峰,可以获得淀粉的每个官能团的吸收峰及其峰面积。图2中,横坐标表示波数,纵坐标表示峰强度,上侧曲线是经过拟合后的谱线,下侧曲线为拟合分离出的谱线,标出分离峰的中心位置。将图2中各特征峰曲线进行分析处理,得出的特征峰的相对峰面积列于表2中。

在表2中,为了消除检测过程中因处理方式不同带来的峰面积的不可比性,以1 033, 1 085和1 130 cm⁻¹处吸收峰之和为标准峰,计算800~1 600 cm⁻¹内各吸收峰的相对峰面积^[20]。R_x按式(1)计算。

$$R_x = P_x / P_{\text{标}} \quad (1)$$

式中:R_x为X位置处吸收峰相对峰面积;P_x为分峰所得X位置处吸收峰面积;P_标为分峰所得1 033, 1 085和1 130 cm⁻¹处吸收峰总面积。

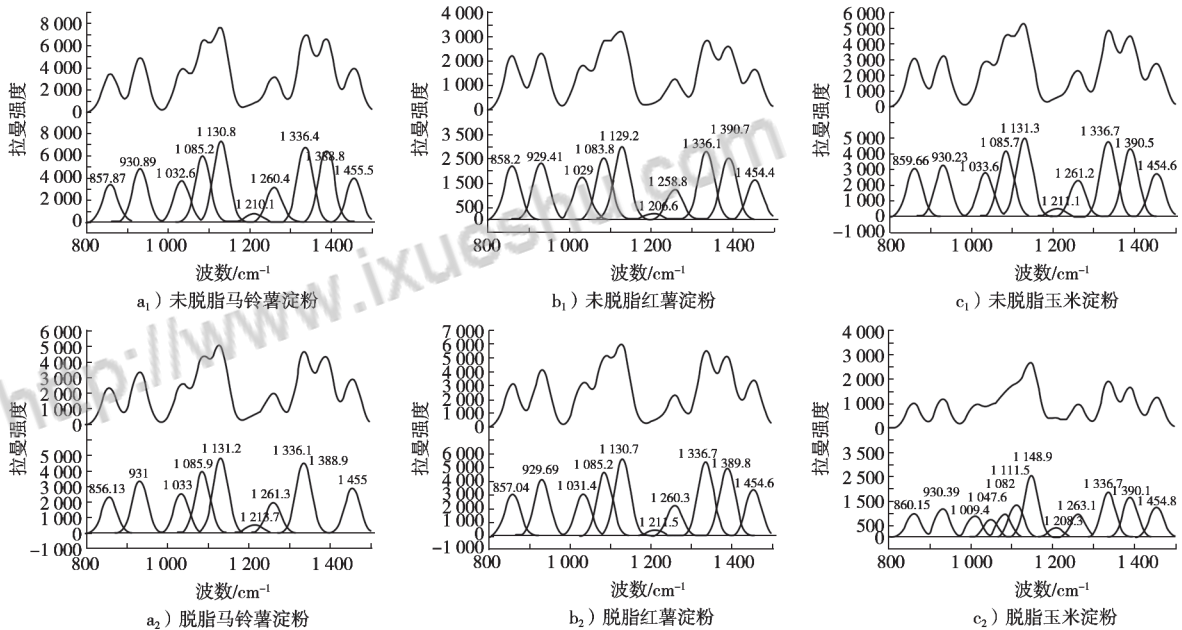


图2 天然和脱脂淀粉的分峰图谱

表2 Peakfit分峰拟合后所得拉曼吸收峰的相对峰面积

样品	特征峰相对峰面积									
	856 cm ⁻¹	931 cm ⁻¹	1 033 cm ⁻¹	1 085 cm ⁻¹	1 131 cm ⁻¹	1 213 cm ⁻¹	1 261 cm ⁻¹	1 336 cm ⁻¹	1 388 cm ⁻¹	1 455 cm ⁻¹
马铃薯原淀粉	0.20	0.29	0.22	0.35	0.43	0.04	0.18	0.41	0.38	0.23
脱脂马铃薯淀粉	0.21	0.30	0.22	0.35	0.42	0.03	0.18	0.40	0.37	0.25
红薯原淀粉	0.23	0.30	0.23	0.35	0.42	0.03	0.17	0.40	0.37	0.25
脱脂红薯淀粉	0.30	0.32	0.24	0.35	0.41	0.04	0.17	0.38	0.35	0.23
玉米原淀粉	0.26	0.27	0.24	0.35	0.42	0.05	0.19	0.40	0.37	0.23
脱脂玉米淀粉	0.15	0.18	-	0.15	-	0.06	0.15	0.29	0.25	0.19

马铃薯和红薯原淀粉与其纯化淀粉相比,相对峰面积基本不变,表明马铃薯淀粉和红薯淀粉纯化后,结晶结构没有发生变化。玉米淀粉脱脂后峰位置

改变,相对峰面积改变,1 033, 1 131 cm⁻¹处的峰消失,在1 009, 1 047, 1 111和1 148 cm⁻¹出现分离峰,说明淀粉结构发生变化。对三种淀粉在2 908.71 cm⁻¹

处分峰进行处理, 设置标准峰为2 911, 2 965 cm⁻¹处特征峰面积之和。

图3显示了马铃薯淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉脱脂前后在2 908 cm⁻¹处的分峰图谱, 表2显示了淀粉相对峰面积。2 908.71 cm⁻¹处特征峰是由CH对称伸缩和反对称伸缩引起, 该键不易受影响, 故经过脱脂处理

后, 峰位移基本不变, 马铃薯、红薯淀粉的相对峰面积基本无变化, 玉米淀粉的相对峰面积减小, 这表明种类不同的淀粉在此处相对峰面积基本一样, 纯化对该处化学键结构影响不大, 玉米淀粉的化学键较易受到影响。

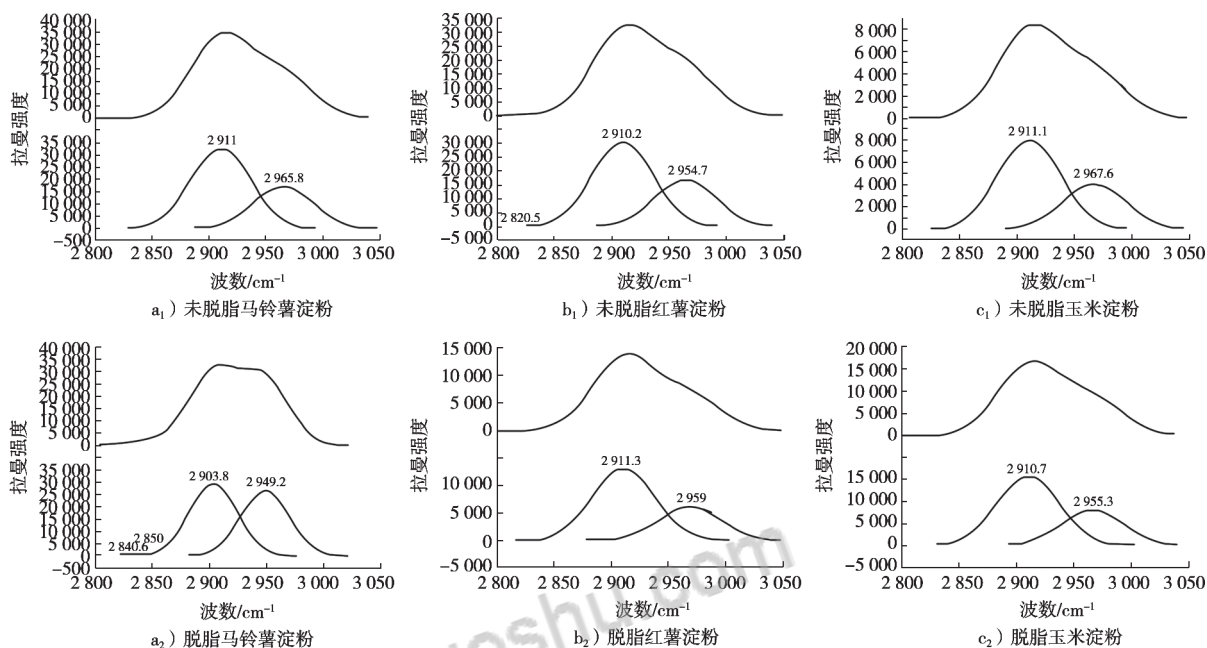


图3 天然和脱脂淀粉的分峰图谱

表3 Peakfit分峰拟合后所得拉曼吸收峰的相对峰面积

样品	特征衍射峰面积		相对峰面积R
	2 911 cm ⁻¹	2 965 cm ⁻¹	
马铃薯原淀粉	2.140 × 10 ⁶	1.125 × 10 ⁶	0.34
脱脂马铃薯淀粉	8.025 × 10 ⁵	4.134 × 10 ⁵	0.34
红薯原淀粉	2.033 × 10 ⁶	1.128 × 10 ⁶	0.36
脱脂红薯淀粉	8.982 × 10 ⁵	4.191 × 10 ⁵	0.32
玉米原淀粉	1.059 × 10 ⁶	5.386 × 10 ⁵	0.34
脱脂玉米淀粉	5.463 × 10 ⁵	2.757 × 10 ⁵	0.34

3 结论

试验对马铃薯淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉进行了脱脂处理, 然后使用拉曼光谱仪对各样品进行分析研究。结果表明, 脱脂会除去很多荧光性物质, 使淀粉特征峰强度大幅度下降。从相对峰面积分布可以看出, 马铃薯、红薯脱脂后各位置的相对峰面积基本不变, 玉米淀粉脱脂后某些峰消失或产生, 变化较大。在800~1 600 cm⁻¹之间, 拉曼光谱显示出了大量的振动信息, 这表明此处的化学键高度重叠, 非常复杂。

参考文献:

[1] JOHN E F, RICHARD J. Surface pores of starch granules[J]. Cereal Chem, 1992(169): 284-288.

[2] SCHIRMER M, JEKLE M, BECKER T. Starch gelatinization and its complexity for analysis[J]. Starch/Stärke, 2015, 67(1-2): 30-41.

[3] ZOBEL H F. Starch crystal transformation and their industrial importance[J]. Starch/Stärke, 1988(40): 1-7.

[4] HIZUKURI S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules[J]. Carbohydrate Research, 1985, 141(2): 295-306.

[5] 孔梦红, 吴杜轩, 陈相柏. 拉曼光谱定性和定量检测青蒿素研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(3): 778-782.

[6] 胡智萍, 王肖丽, 张振龙, 等. 不同衬底上生物膜与Aβ蛋白的相互作用的研究[J]. 光散射学报, 2016, 28(2): 168-174.

[7] 申晓波, 郝世明. 生活用水的拉曼光谱分析[J]. 广西物理, 2009, 30(2): 22-24.

[8] HARNKARNSUJARIT N, KAWAI K, SUZUKI T. Impacts of freezing and molecular size on structure, mechanical properties and recrystallization of freeze-thawed polysaccharide gels[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016(68): 190-201.

[9] 吴跃, 林亲录, 陈正行, 等. 激光共聚焦显微拉曼光谱法测定大米淀粉回生[J]. 中国食品学报, 2013, 12(11): 204-209.

[10] 黄晓仪, 李晓玺, 林静韵, 等. 玉米淀粉/酪蛋白复合物凝

食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂GC/MS/SIM分析

赵海娟¹, 董振山², 李文伟¹, 李树恒², 张峻松^{2*}

1. 河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂(安阳 455000); 2. 郑州轻工业学院食品与生物工程学院(郑州 450002)

摘要 为研究食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂的含量, 采用超声辅助二氯甲烷萃取, GC/MS/SIM的检测方式, 建立食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂含量的检测方法。结果表明, 柠檬酸酯类增塑剂含量在0.001~0.1 mg/mL范围内呈良好线性, 线性相关系数 $R^2 > 0.99$, 检出限范围为0.061~0.066 $\mu\text{g/g}$ 。2种柠檬酸酯类增塑剂的平均回收率为91.46%~107.73%, RSD为1.69%~4.73% ($n=6$)。运用该方法检测26种食品包装材料, 仅有4种包装材料中存在柠檬酸三丁酯和乙酰柠檬酸三丁酯2种增塑剂。

关键词 食品包装材料; 柠檬酸酯类增塑剂; GC/MS/SIM

Analysis of Citrate Ester Plasticizer in Plastic Food Packaging by GC/MS/SIM

ZHAO Haijuan¹, DONG Zhenshan², LI Wenwei¹, LI Shuheng², ZHANG Junsong^{2*}

1. Anyang Cigarette Factory, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd. (Anyang 455000);

2. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry (Zhengzhou 450001)

Abstract A method was established by ultrasonic-assisted extraction of methylene chloride and GC/MS/SIM for analyzing two kinds of citrate ester plasticizer in plastic food packaging materials. The results showed that the contents of two kinds of citrate ester plasticizer were in the range of 0.001–0.1 mg/mL, and the linear correlation coefficient R^2 was more than 0.99. The range of the detection limit was 0.061–0.066 $\mu\text{g/g}$. The average recoveries of the two citrate ester plasticizers were 91.46%–107.73%, and RSD was 1.69%–4.73% ($n=6$). Using the method to analyze the 26 kinds of food plastic packaging materials, there were four kinds of packaging materials containing citrate ester plasticizer.

Keywords food packaging materials; citrate ester plasticizer; GC/MS/SIM

增塑剂在塑料材料中常作为添加剂被使用, 在塑料材料中被大量地应用^[1], 具有改进塑料柔软性、提

高制品可塑性、增加塑料耐温性能、提高塑料可加工性和抗张强度等优点^[2-3]。目前最广泛应用的是邻苯类

胶的质构特性和结构研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(12): 1429–1431.

[11] ALMEIDA M R, ALVES R S, NASCIMBEM L B L R, et al. Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis[J]. Analytical and Bio-analytical Chemistry, 2010, 397(7): 2693–2701.

[12] MUTUNGIA C, PASSAUERB L, ONYANGOC C, et al. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ^{13}C CP/MASNMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2012(87): 598–606.

[13] LIU Y Q, XU Y, YAN Y Z, et al. Application of Raman spectroscopy in structure analysis and crystallinity calculation of corn starch[J]. Starch/Stärke, 2015(67): 612–619.

[14] VANDENABEELE P, WEHLING B, MOENS L, et al. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 40(7): 261–274.

[15] VEIJ M, VANDENABEELE P, HALL K A, et al. Fast detection and identification of counterfeit antimalarial tablets

by Raman spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007(40): 297–307.

[16] KIZIL R, IRUDAYARAJ J, SEETHARAMAN K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FT-IR spectroscopy[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(14): 3912–3918.

[17] BENZERDJEB A M, MOKHTARI I N T, RAHAL M S. Normal coordinates analyses of disaccharides constituted by D-glucose, D-galactose and D-fructose units[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 68(2): 284–299.

[18] GUSSEM K D, VANDENABEELE P, VERBEKEN A, et al. Raman spectroscopic study of *Lactarius spores* (Russulales, Fungi)[J]. Spectrochim Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(13–14): 2898–2908.

[19] 刘延奇, 肖欣欣, 郑苗苗, 等. V型直链淀粉-醇类复合物定性定量分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(04): 132–134.

[20] 李祥, 秦志宏, 卜良辉, 等. 炼焦煤的官能团结构分析及其黏结性产生机理[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(4): 385–393.



论文写作，论文降重，
论文格式排版，论文发表，
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，
英文翻译，提供全流程发表支持
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

<http://free.paperyy.com>

3<http://www.ixueshu.com>

http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT<http://ppt.ixueshu.com>
