

脂肪酸链长对高直链玉米淀粉—脂质复合物结构及理化性质的影响

Effects of fatty acid chain length on structure and physicochemical properties of high amylose corn starch-lipid complexes

江佳妮¹ 向贵元¹ 邓佳宜¹ 韩文芳¹ 周梦舟²

JIANG Jia-ni¹ XIANG Gui-yuan¹ DENG Jia-yi¹ HAN Wen-fang¹ ZHOU Meng-zhou²

蒋志荣³ 肖华西¹ 林亲录¹ 李 勃⁴ 李江涛¹

JIANG Zhi-rong³ XIAO Hua-xi¹ LIN Qin-lu¹ LI Bo⁴ LI Jiang-tao¹

(1. 中南林业科技大学稻谷及副产物深加工国家工程研究中心, 湖南 长沙 410004;

2. 湖北工业大学, 湖北 武汉 430068; 3. 长沙荣业智能制造有限公司, 湖南 长沙 410000;

4. 江苏康之源粮油有限公司, 江苏 宿迁 223800)

(1. National Engineering Research Center for Rice and By-Product Deep Processing, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China; 2. Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430068, China; 3. Changsha Rongye Intelligent Manufacturing Co., Ltd., Changsha, Hunan 410000, China; 4. Jiangsu Kangzhiyuan Grain and Oil Co., Ltd., Suqian, Jiangsu 223800, China)

摘要:目的:探究淀粉—脂质复合物的形成机理。方法:采用 12~18 个碳链的脂肪酸与脱支/非脱支高直链玉米淀粉复合,利用差示扫描量热仪、X-射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪等分析复合物的热特性、结晶结构及有序结构等,探究脂肪酸链长及脱支/非脱支高直链玉米淀粉对淀粉—脂肪酸复合物结构及性质的影响。结果:脱支处理的淀粉与脂肪酸的复合率随碳链的增长而降低,其中月桂酸复合率最高(15.00%);未脱支处理的淀粉与脂肪酸的复合率随碳链的增长先升高后下降,其中软脂酸复合率(13.73%)最高。复合物的热特性、结晶结构、分子有序度等与其复合程度有关,淀粉和脂肪酸复合后,糊化峰值温度升高,热稳定性升高,经复合后,淀粉由 B 型结晶结构转变为 V 型。结论:脂肪酸链长及淀粉脱支对淀粉—脂质复合物结构及理化性质具有较大影响。

关键词:脂肪酸;链长;淀粉—脂质复合物;脱支;热特性

Abstract: Objective: This study aimed to investigate the formation mechanism of starch-lipid complex. Methods: Using different fatty acids with carbon chain length of C₁₂~C₁₈ to complex with debranched / non-debranched high amylose corn starch, by measuring the thermal properties, crystalline structure and ordered structure of the complexes with differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectrometer, the effects of fatty acid chain length and debranched/non-debranched high amylose corn starch on the structure and properties of starch-fatty acid complexes were explored. Results: The compound degree of debranched starch and fatty acid decreased with the increase of carbon chain length, and the composite rate of lauric acid (15.00%) was found highest. The degree of composite of non-debranched starch and fatty acids increased first and then decreased with the increase of carbon chain length, and the composite rate of palmitic acid (13.73%) was the highest. The thermal properties, crystal structure and ordered structure of the complexes were related to the compound degree. After forming complexes with fatty acid, the crystal structure of high amylose corn starch changed from B-type to V-type. Conclusion: Fatty acid chain length and starch debranching had great influence on the structure and physicochemical properties of starch-lipid complex.

Keywords: fatty acid; chain length; starch-lipid complex; debranched; thermal properties

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:31801497);湖南省教育厅科学研究优秀青年项目(编号:19B606, 21B0230);长沙市重大专项(编号:kh2003013)

作者简介:江佳妮,女,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通信作者:李江涛(1986—),男,中南林业科技大学讲师,博士。

E-mail:ljthd@163.com

收稿日期:2021-12-09

淀粉是自然界含量最丰富的多糖之一,也是常见食物的主要成分之一,主要由直链淀粉和支链淀粉组成^[1]。基于淀粉的消化程度,可将其分为快消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)^[2]。抗性淀粉是指那些在健康人体肠道不能被消化吸收的淀粉,可以通过多种处理方式获得,具有预防肥胖、调节肠道免疫功能等作用。由直链淀粉和脂质相互作用结合而成的复合物即 RS5,作为一种新型的抗性淀粉逐渐受到人们的广泛关注^[3-6]。

淀粉-脂质复合物的形成,归因于淀粉与脂肪酸(FA)之间的相互作用,当淀粉在有脂肪酸存在的情况下发生糊化,线性的直链淀粉由于氢键的作用而发生卷曲形成左螺旋空腔,脂质分子的疏水尾部可进入螺旋空腔,借助于疏水相互作用与淀粉连接在一起,形成稳定的复合物^[7]。而复合物的形成不仅受脂质的饱和程度、溶解度、链长以及添加量的影响,还与直链淀粉的链长以及复合条件有关^[8]。

淀粉-脂质复合物作为抗性淀粉中的新品类,性能优越,因低溶解度、良好的稳定性与成膜性和较强的抗消化性,以及作为抗性淀粉所具备的益生元特性^[9],被广泛应用于食品和医疗领域。研究^[10-13]表明,淀粉-脂质复合物的形成主要受脂质、淀粉以及复合条件的影响,但关于不同链长的脂肪酸配体以及不同直链淀粉含量的淀粉影响复合物形成的研究尚未见报道。文章拟以高直链玉米淀粉为原料,探讨不同脂肪酸链长以及脱支/非脱支处理对淀粉-脂质复合物的结构特性和理化性质的影响,旨在为淀粉-脂质复合物的形成提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高直链玉米淀粉(HACS):直链淀粉质量分数为 71%,北京祥玉生物科技有限公司;

普鲁兰酶(EC 3.2.1.41);西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

月桂酸(C_{12:0}, LA)、软脂酸(C_{16:0}, PA)、硬脂酸(C_{18:0}, SA);上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

其余试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

差示扫描量热仪:DSC Q2000 型,美国沃特斯公司;

傅里叶红外光谱分析仪:IRTracer-100 型,日本岛津公司;

X-射线衍射仪:Ultima IV 型,日本理学公司;

高压灭菌锅:GI54DWS 型,美国致微仪器有限公司;

恒温磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-4 型,常州润华电器有限公司;

可见分光光度计:V1800 型,尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

(1) 脱支高直链玉米淀粉制备:根据文献^[14]修改如下:精确称取 8.0 g 高直链玉米淀粉(HACS),取 80 mL 醋酸盐缓冲液(pH 5.5)混合制成 10%的分散液,121 °C 高压蒸汽灭菌 30 min,冷却至 55 °C,加入普鲁兰酶(40 U/g 淀粉)反应 12 h,用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 7,煮沸 15 min,得到脱支高直链玉米淀粉,命名为 DHA7。

(2) 脱支高直链玉米淀粉与脂肪酸(DHA7-FA)的复合:将不同链长的脂肪酸(5%)溶解于 2 mL 无水乙醇中,并分别加至脱支淀粉匀浆中,90 °C 搅拌 30 min,冷却,继续搅拌 1 h,4 000 r/min 离心 30 min,用 50%热乙醇溶液洗涤 3 次,分别得到脱支高直链玉米淀粉-月桂酸复合物(DHA7-LA)、脱支高直链玉米淀粉-软脂酸复合物(DHA7-PA)以及脱支高直链玉米淀粉-硬脂酸复合物(DHA7-SA),将洗涤后的沉淀干燥、研磨,过 100 目筛备用。

(3) 高直链玉米淀粉与脂肪酸(HACS-FA)的复合:对照样品未进行脱支处理,其余操作与脱支样品一致,得到高直链玉米淀粉-月桂酸复合物(HACS-LA)、高直链玉米淀粉-软脂酸复合物(HACS-PA)以及高直链玉米淀粉-硬脂酸复合物(HACS-SA)。将原淀粉于 121 °C 灭菌 30 min,90 °C 搅拌 30 min,冷却,继续搅拌 1 h,得到空白对照样品(HACS-0),离心、干燥、研磨,过 100 目筛备用。

1.3.2 复合指数测定 准确称取(100.0±0.5) mg 淀粉脂质复合物加入到含有 1 mL 无水乙醇和 9 mL NaOH (1 mol/L)溶液的试管中,沸水浴 10 min,冷却,加水定容至 100 mL。准确移取 5.0 mL 样品至 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 乙酸(1 mol/L)溶液,去离子水定容,再加 2 mL 碘试剂,摇匀,静置 10 min。测定 620 nm 处吸光度,每组样品平行测定 3 次,并按式(1)计算复合物的络合指数(CI)。

$$C_1 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

C₁——络合指数,%;

A₀——HACS-0 的吸光值;

A——复合物吸光值。

1.3.3 X-射线衍射分析 使用 X-射线衍射仪于 40 kV、40 mA Cu-Kα 辐射(λ = 0.154 06 nm),扫描速度 2 (°)/min,步长 0.02°,3°~35°(2θ)范围内进行扫描,每组样品平行测定 3 次,并按式(2)计算相对结晶度。

$$R_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

R_c ——相对结晶度, %;

A_c ——结晶区面积;

A_a ——无定形区面积。

1.3.4 傅里叶红外光谱测定 使用傅里叶红外光谱分析仪于 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 进行扫描, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 64 次, 每组样品平行测定 3 次, 并利用 OMNIC 软件对波谱进行分析。

1.3.5 差示扫描量热分析 称取 3 mg 干燥的淀粉样品, 加入 $7\text{ }\mu\text{L}$ 超纯水, 室温下平衡过夜。使用空白铝盘作参考, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 每组样品平行测定 3 次, 分别记录糊化起始温度 (T_o)、糊化峰值温度 (T_p)、糊化终止温度 (T_c) 及热焓 (ΔH)。

1.3.6 溶解度和膨胀度测定 称取 0.6 g 样品, 与蒸馏水配成 30 mL 2% 的悬浮液, 沸水浴 30 min, 冷却, $3\,000\text{ r}/\text{min}$ 离心 10 min, 将上清液倒入培养皿中, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重, 分别按式(3)、式(4)计算溶解度和膨胀度。

$$S = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (3)$$

$$S_w = \frac{m_2}{m_0(100 - S)} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

S ——溶解度, %;

S_w ——膨胀度, %;

m_1 ——上清液干重, g;

m_2 ——沉淀重, g;

m_0 ——样品干重, g。

1.3.7 数据处理与分析 采用 Origin 2019 软件绘图; 采用 Execl 2019 和 SPSS 25 软件进行数据统计分析, 显著性分析水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 淀粉-脂质复合物的复合指数

由表 1 可知, 脂肪酸链长对淀粉-脂质复合物复合率有一定影响, HACS-FA 组中, HACS-LA、HACS-PA 的复合指数分别为 11.82%, 13.73%, 随着脂肪酸碳链长的增加, 其与直链淀粉单螺旋内部的疏水作用力逐渐增强, 与淀粉的结合能力也越强^[15], 因此复合物的络合指数 (CI 值) 逐渐增大, 与 Kaur 等^[16] 的研究结果一致。而 HACS-SA 的 CI 值降低, 可能是硬脂酸的碳链过长, 难以均匀分散在淀粉基质中, 也不利于进入直链淀粉单螺旋内, 从而减少了与淀粉的接触和复合。

DHA7-FA 组中, 复合物的 CI 值与脂肪酸碳链长呈反比, 复合率最高的是 DHA7-LA。这是由于碳链较短的脂肪酸在淀粉糊中的分散度好, 能够与其充分接触, 有利

表 1 HACS-FA 和 DHA7-FA 的 CI 值[†]

Table 1 CI values of HACS-FA and DHA7-FA

样品	复合指数/%	样品	复合指数/%
HACS-LA	11.82 ± 1.08^b	DHA7-LA	15.00 ± 1.12^a
HACS-PA	13.73 ± 1.65^{ab}	DHA7-PA	12.93 ± 0.06^{ab}
HACS-SA	8.11 ± 0.09^c	DHA7-SA	11.14 ± 1.60^b

[†] 同列字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

于复合物的形成^[17]; 并且在淀粉酶解脱支过程中, 破坏了淀粉的分子结构, 改变了螺旋内部的疏水性, 因而可以快速进入到 DHA7 内部与之结合。此外, 与同一脂肪酸复合时, DHA7-FA 组的 CI 值均高于对应的 HACS-FA 组, 是因为脱支处理增加了原淀粉中的直链淀粉含量。而相比直链淀粉, 支链淀粉过短的碳链长以及分支结构之间的空间位阻作用都不利于其与脂质复合, 因此, 不同链长的脂肪酸及脱支处理对淀粉-脂质复合物的生成均有一定影响, 一般来说, 12~16 个碳原子的脂肪酸更有利于复合物的形成。

2.2 结晶特性

由表 2 和图 1 可知, HACS 在 5.3° , 15.1° , 17.3° , 19.8° , 22.1° , 24.0° 处均有较高强度的衍射峰, 脂肪酸的加入以及脱支处理改变了淀粉的结晶结构。脱支及压热处理并未改变淀粉的晶型, 但 DHA7 和 HACS-0 的各衍射峰强度有所下降, HACS-0 甚至呈弥散衍射特征, 未出现明显的尖锐峰。

不同链长的 FA 与不同前处理的淀粉复合后, 在 7° , 13° , 20° 附近处出现了不同强度的 V 型结晶特征衍射峰, 说明复合物均为 V 型结晶结构^[8]。DHA7-FA 组中, DHA7-LA 在 20° 处的衍射峰明显相比 DHA7-PA、DHA7-SA 的更尖锐; 而 HACS-FA 组中, HACS-PA 的峰又比 HACS-LA 和 HACS-SA 的更尖锐, 且 DHA7-FA 组在 20° 处的衍射峰强度均高于对应的 HACS-FA 组。通常衍射峰的强度与复合物的生成量呈正相关, 表明 DHA7 与 FA 的复合程度比 HACS 高, 而 DHA7-LA 和 HACS-PA 又分别是这两组中复合程度最好的, 与 CI 值的测定结果一致。此外 HACS-PA、HACS-SA 在 22° , 24° 附近处出现衍射峰, 归因于游离 FA 的聚集^[12]。而 DHA7-SA 和 DHA7-PA 的聚集衍射峰明显降低甚至消失, 可能是因为脱支酶解使淀粉糊化的初始黏度降低, 使得 FA 能够更充分地与之混合, 从而减少聚集。

根据复合物的结晶度可知, HACS 的结晶度 (23.11%) 明显高于 DHA7 (17.95%) 和 HACS-0 (11.44%) 的, 可能是因为压热、脱支等处理, 破坏了淀粉的结晶结构。对于淀粉-脂质复合物, 支链淀粉侧链分支的螺旋结构、直链淀粉含量、复合物的生成量、脂肪酸含量等均会影响其结晶度^[18]。HACS-FA 的结晶度降

表 2 HACS-FA 和 DHA7-FA 的特征峰及结晶度[†]

Table 2 Characteristic peaks and degree of crystallinity of HACS-FA and DHA7-FA

样品	2 θ /(°)	结晶度/%	20°峰面积比/%
HACS	5.3,15.1,17.3,19.8,22.1,24.0	23.11	10.50±1.35 ^b
HACS-0	16.8,19.7,21.9	11.44	4.40±2.25 ^c
HACS-LA	7.2,12.8,16.5,19.8	17.47	6.90±1.16 ^c
HACS-PA	5.4,7.2,12.9,16.9,19.7,21.5,24.0	19.63	9.90±2.89 ^{bc}
HACS-SA	5.2,7.7,12.9,17.8,19.7,21.6,24.1,31.4	16.35	5.40±2.11 ^c
DHA7	5.4,7.2,16.8,19.7,22.0	17.95	8.40±1.62 ^b
DHA7-LA	5.6,7.5,13.0,16.8,19.9,22.1	26.29	15.90±2.80 ^a
DHA7-PA	5.9,7.4,13.0,16.8,19.9,22.1	23.35	10.20±1.78 ^b
DHA7-SA	5.3,7.3,12.8,16.6,19.7,21.6,24.0	21.38	9.70±3.07 ^b

[†] 字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

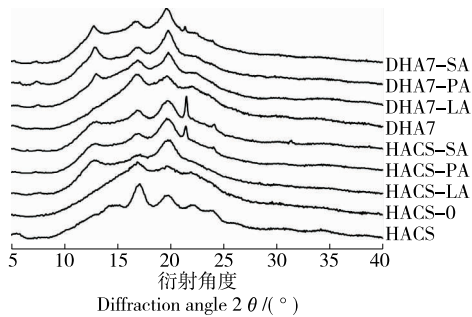


图 1 HACS-FA 和 DHA7-FA 复合物的 X-衍射
Figure 1 X-ray diffraction of HACS-FA and DHA7-FA complexes

低,可能是在复合物的形成过程中,HACS 中支链淀粉的侧链分支螺旋结构被破坏,导致相对结晶度降低。而 DHA7-FA 的结晶度升高,可能是复合物生成量高,形成了更多的高度有序结构,且与 12~16 个碳的 FA 所形成的复合物更容易形成这种有序结构,且脱支处理能增强这一趋势。

2.3 淀粉-脂质复合物的有序结构

由图 2 可知,DHA7 及 HACS-0 与原淀粉 HACS 相比,1 630 cm^{-1} 处多出一个峰,为 H_2O 的反对称伸缩振动峰;2 900 cm^{-1} 处的信号峰为葡萄糖环上亚甲基的伸缩振动^[19]。HACS-0 和 DHA7 在 2 900 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰减弱,说明压热、搅拌均质等处理破坏了淀粉中氢键的秩序;而与 FA 复合后,2 900 cm^{-1} 处的振动峰随碳链长度的增加,峰强和峰的尖锐度均有所增强,表明复合物形成后— CH_2 基团的数量增加,可能是因为脂肪酸中的 C—H 随碳链的增长而增多,与淀粉中的— CH_2 发生了叠加,与陈海华等^[20]的研究结果一致。而游离脂肪酸在 1 703 cm^{-1} 处的 C=O 振动峰并未出现,可能是脂质分子进入了淀粉螺旋内部,因此该部分的信号被屏蔽,进而证明了淀粉-脂质复合物的形成^[21]。

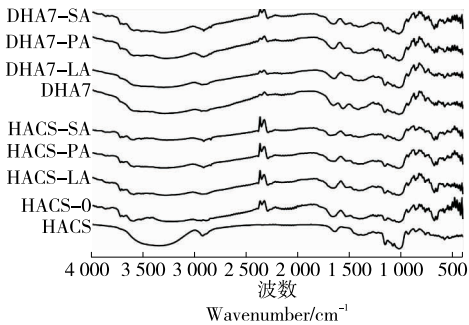


图 2 HACS-FA 和 DHA7-FA 复合物红外光谱图
Figure 2 Infrared spectra of HACS-FA and DHA7-FA complexes

2.4 淀粉-脂质复合物的热特性

由表 3、图 3 和图 4 可知,75~108 $^{\circ}\text{C}$ 的峰 2 代表 I 型复合物的解离;102~125 $^{\circ}\text{C}$ 的峰 3 代表 II 型复合物的解离,而 55~70 $^{\circ}\text{C}$ 的峰 1 可能是未复合或 50%乙醇洗涤后留存在淀粉螺旋结构间隙的 FA 的熔融峰,这与前人^[22-23]的研究结果一致。

峰 2 中,在 HACS 组,HACS-SA 具有最高的 T_p 值,因此热稳定性最好,可能是因为长链脂肪酸与淀粉螺旋腔之间存在较强的疏水相互作用;焓变与络合物的解离有关,碳链较短的脂肪酸在糊化淀粉中具有良好的分散性,有助于与单螺旋淀粉形成复合物,因此 HACS-LA 具有最高的 ΔH ,与 Li 等^[24]的研究结果一致。但在 DHA7 组中,DHA7-SA 拥有最低的 T_p 值,可能是由于复合程度的降低,而焓值的变化可能与脱支处理有关,具体的影响机制有待进一步验证。此外,所有复合物的 ΔH 均低于原淀粉 HACS 的,可能是由于温度升高过程中,未复合的淀粉与脂肪酸重新复合,放出了热量,与复合物解离吸收的热量部分相抵,表现为糊化焓值降低^[25]。

峰 3 中,HACS 和 DHA7 组均表现出随着脂肪酸链长的增加, T_o 、 T_p 、 T_c 均有不同程度的增加。Shuang

等^[26]研究表明,脂质碳链越长,疏水性越强,更倾向于保留在淀粉分子疏水螺旋腔内。因此,越长的烃链与淀粉螺旋内部的疏水相互作用越大,需要更高的温度来破坏这些键;且较长的脂质链改善了复合物的结晶特征,特别是微晶尺寸,从而导致熔融温度升高^[27]。

2.5 淀粉-脂质复合物的溶解度与膨胀度

由表 4 可知,当淀粉未与脂肪酸复合时,溶解度和膨胀度均表现为 DHA7>HACS-0>HACS,可能是由于样品制备过程中压热、脱支及机械搅拌等处理,使得淀粉颗粒进一步被破碎,分子量也随脱支处理而减小,使得溶解

度增加。

FA 对淀粉溶解度有显著影响^[28]。一方面是由于未洗净的脂肪酸附着在复合物表面,形成脂质薄层,一定程度上阻碍了水分的进入。另一方面可能是因为脂肪酸进入到淀粉疏水空腔内与之重新形成稳定的螺旋结构,减少了直链淀粉糊化后的浸出,而糊化过程中直链淀粉与支链淀粉的相互嵌入,也可在一定程度上减少淀粉溶出。溶解度大小为 DHA7-SA>DHA7-PA>DHA7-LA,与 2.1 结果一致,表明脂肪酸与淀粉复合程度越高,水分进入其内部结晶结构的难度越大。但在 HACS-FA 组中,

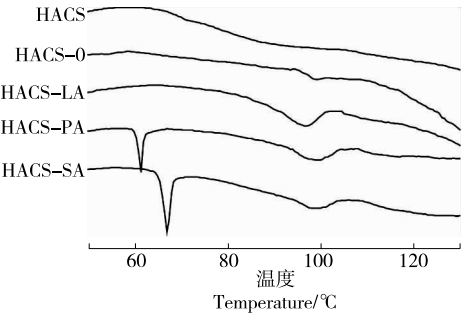


图 3 HACS-FA 的 DSC 图谱

Figure 3 The DSC spectrum of HACS-FA

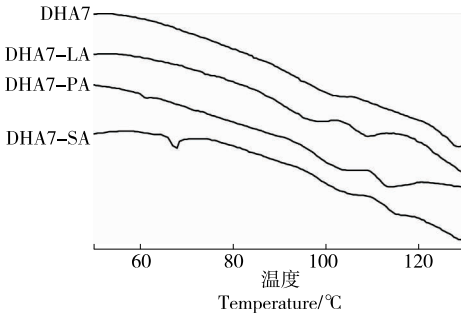


图 4 DHA7-FA 的 DSC 图谱

Figure 4 The DSC spectrum of DHA7-FA

表 3 脂肪酸链长对 HACS-FA 和 DHA7-FA 复合物热特性的影响[†]

Table 3 Effect of fatty acid chain length on thermal properties of HACS-FA and DHA7-FA complexes

样品	峰 1				峰 2	
	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
HACS	\	\	\	\	75.21 ± 0.17^e	87.08 ± 0.41^c
HACS-0	\	\	\	\	94.93 ± 0.80^a	98.95 ± 1.72^{ab}
HACS-LA	\	\	\	\	88.51 ± 0.34^d	97.10 ± 0.25^b
HACS-PA	58.71 ± 0.18^c	60.73 ± 0.03^b	62.13 ± 0.62^b	1.89 ± 0.12^b	91.74 ± 1.37^c	97.78 ± 0.12^b
HACS-SA	63.52 ± 0.32^b	67.17 ± 0.07^a	69.44 ± 0.32^a	3.38 ± 0.04^a	93.96 ± 0.89^{abc}	99.08 ± 1.15^{ab}
DHA7	\	\	\	\	94.00 ± 1.33^{ab}	101.46 ± 0.35^a
DHA7-LA	\	\	\	\	93.83 ± 0.37^{abc}	96.67 ± 1.24^b
DHA7-PA	58.85 ± 0.15^c	61.07 ± 0.35^b	62.94 ± 0.07^b	1.77 ± 0.40^b	91.84 ± 0.48^{bc}	101.07 ± 2.00^a
DHA7-SA	64.81 ± 0.21^a	67.65 ± 0.35^a	68.97 ± 0.33^a	2.16 ± 0.32^b	94.14 ± 1.43^a	100.91 ± 2.03^a

样品	峰 2		峰 3		峰 3	
	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
HACS	103.18 ± 0.39^{cd}	4.16 ± 0.14^a	\	\	\	\
HACS-0	102.09 ± 0.31^d	0.52 ± 0.06^d	\	\	\	\
HACS-LA	103.25 ± 0.18^{cd}	3.72 ± 0.34^{ab}	105.65 ± 0.24^c	111.85 ± 3.61^c	119.04 ± 0.33^c	1.27 ± 0.09^c
HACS-PA	104.59 ± 0.14^{bc}	3.28 ± 0.31^b	109.55 ± 1.52^a	114.03 ± 0.32^b	125.65 ± 3.69^a	1.54 ± 0.25^b
HACS-SA	104.87 ± 1.15^{bc}	2.04 ± 0.24^c	109.42 ± 1.93^a	117.13 ± 2.36^a	123.43 ± 2.96^b	1.25 ± 0.15^c
DHA7	105.98 ± 0.16^{ab}	0.78 ± 0.15^d	\	\	\	\
DHA7-LA	102.26 ± 0.59^d	1.53 ± 0.14^c	102.95 ± 0.07^d	108.02 ± 0.49^d	114.83 ± 2.32^d	1.81 ± 0.06^a
DHA7-PA	107.44 ± 2.09^a	1.71 ± 0.28^c	108.67 ± 0.34^{ab}	112.73 ± 0.98^c	118.92 ± 3.17^c	1.63 ± 0.07^b
DHA7-SA	108.24 ± 1.30^a	1.53 ± 0.54^c	108.02 ± 0.84^{ab}	117.52 ± 2.73^a	122.03 ± 4.54^b	1.55 ± 0.11^b

[†] “\”表示未测出,同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

表 4 HACS 和 DHA7 与不同链长脂肪酸复合后的溶解度和膨胀度[†]

Table 4 Solubility and swelling degree of HACS and DHA7 with different chain length fatty acids

样品	溶解度	膨胀度
HACS	5.96±0.76 ^e	4.64±0.25 ^e
DHA7	19.64±0.50 ^a	7.52±0.10 ^{ab}
DHA7-LA	9.32±0.39 ^d	6.67±0.18 ^d
DHA7-PA	10.41±0.13 ^d	7.30±0.17 ^{bc}
DHA7-SA	13.44±0.06 ^c	7.32±0.19 ^{bc}
HACS-0	15.32±0.48 ^b	7.81±0.15 ^a
HACS-LA	19.31±0.42 ^a	7.17±0.17 ^{bc}
HACS-PA	13.17±0.49 ^c	7.10±0.25 ^c
HACS-SA	13.30±1.05 ^c	7.40±0.26 ^{bc}

[†] 同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

HACS-SA 与 HACS-PA 的溶解度几乎无差异,可能是因硬脂酸本身的强疏水性平衡了复合程度带来的差异。

3 结论

试验表明,脂肪酸碳链长度及淀粉脱支均会影响淀粉—脂质复合物的形成及其理化性质。当高直链玉米淀粉与脂肪酸形成复合物时,12~16 个碳原子的脂肪酸更有利于复合物的形成;当碳链过长时,由于疏水作用力较大,不利于其与直链淀粉复合;但脱支处理后,可能是由于直链淀粉含量进一步增大,脂肪酸的溶解度及与淀粉的接触程度对复合物形成的影响反而更大。与脂肪酸复合后,淀粉—脂质复合物均转变为典型的 V 型结晶,且特征峰强度随复合率的增加而增强,脱支处理更能增强这一趋势,形成更多的高度有序结构。同时随着复合率的增加,热稳定性也有所增强,溶解度越低,可膨胀度变化并不明显,焓值随脂肪酸碳链长度的增加而下降,且脱支处理会影响这一趋势,但具体的影响机制有待进一步研究。

参考文献

[1] 徐舒简,李兆丰. 面条制品常用淀粉及其衍生物研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(6): 208-213.

XU Shu-jian, LI Zhao-feng. Research progress on starch and its derivatives in noodles[J]. Food & Machinery, 2020, 36(6): 208-213.

[2] KAIMAL A M, MUJUMDAR A S, THORAT B N, et al. Resistant starch from millets: Recent developments and applications in food industries[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 111: 563-580.

[3] 王丽丽, 赵思明, 林亲录, 等. 冷链米饭多尺度结构的变化及慢消化淀粉形成机制[J]. 食品与机械, 2021, 37(6): 18-23.

WANG Li-li, ZHAO Si-ming, LIN Qin-lu, et al. Multi-scale structural changes and slowly digestible starch formation of cold-chain cooked rice[J]. Food & Machinery, 2021, 37(6): 18-23.

[4] OKUMUS B N, TACER-CABA Z, KAHRAMAN K, et al. Resistant starch type V formation in brown lentil (*Lens culinaris* Medikus) starch with different lipids/fatty acids[J]. Food Chemistry, 2018, 240: 550-558.

[5] 屈青云, 许伟, 胡源, 等. 抗性淀粉饮食模式下 L-茶氨酸对大鼠肠道免疫功能的调节作用[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 32-39.

QU Qing-yun, XU Wei, HU Yuan, et al. Effect of L-theanine on intestinal immunity of rats under resistant starch feeding[J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 32-39.

[6] 黄志强, 唐健, 白永亮, 等. 抗性淀粉及其防治肥胖症的研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(4): 250-253.

HUANG Zhi-qiang, TANG Jian, BAI Yong-liang, et al. Research progress on resistant starch and prevention and cure on obesity[J]. Food & Machinery, 2012, 28(4): 250-253.

[7] CHENG L, FENG T, ZHANG B, et al. A molecular dynamics simulation study on the conformational stability of amylose-linoleic acid complex in water[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 196: 56-65.

[8] LU H, YANG Z, YU M, et al. Characterization of complexes formed between debranched starch and fatty acids having different carbon chain lengths [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 167: 595-604.

[9] REDDY C K, CHOI S M, LEE D, et al. Complex formation between starch and stearic acid: Effect of enzymatic debranching for starch[J]. Food Chemistry, 2018, 244: 136-142.

[10] 赵小云, 黄琪琳, 张宾佳, 等. 淀粉—脂质/脂肪酸复合物研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(15): 338-347.

ZHAO Xiao-yun, HUANG Qi-lin, ZHANG Bin-jia, et al. Recent progress in research on starch-lipid/fatty acid complexes[J]. Food Science, 2020, 41(15): 338-347.

[11] GODET M C, BIZOT H, BULÉON A, et al. Crystallization of amylose-fatty acid complexes prepared with different amylose chain lengths[J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 27(1): 47-52.

[12] ALVAREZ-RAMIREZ J, VERNON-CARTER E J, CARRILLO-NAVAS H, et al. Effects of cooking temperature and time on the color, morphology, crystallinity, thermal properties, starch-lipid complexes formation and rheological properties of roux[J]. LWT, 2018, 91: 203-212.

[13] CHAO C, YU J, WANG S, et al. Mechanisms underlying the formation of complexes between maize starch and lipids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(1): 272-278.

[14] QIN R, YU J, LI Y, et al. Structural changes of starch-lipid complexes during postprocessing and their effect on in vitro enzymatic digestibility[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(5): 1 530-1 536.

[15] 谢涛, 张儒. 锥栗直链淀粉—脂肪酸复合物的溶胀、酶解与糊特性[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 42-45.

- XIE Tao, ZHANG Ru. Swelling, enzymatic hydrolysis and pasting properties of amylose-fatty acid complex of castanea henryi[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(6): 42-45.
- [16] KAUR K, SINGH N. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour[J]. Food Chemistry, 2000, 71(4): 511-517.
- [17] MENG S, MA Y, CUI J, et al. Preparation of corn starch-fatty acid complexes by high-pressure homogenization[J]. Starch - Stärke, 2014, 66(9): 809-817.
- [18] CERVANTES-RAMÍREZ J E, CABRERA-RAMÍREZ A H, MORALES-SÁNCHEZ E, et al. Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 116555.
- [19] 张佳艳, 熊建文, 崔娜, 等. 脂质类型对淀粉-脂质复合物性质的影响[J]. 食品工业, 2021, 42(4): 235-238.
- ZHANG Jia-yan, XIONG Jian-wen, CUI Na, et al. Effect of types of lipid on the properties of rice starch-lipid complexes[J]. The Food Industry, 2021, 42(4): 235-238.
- [20] 陈海华, 王雨生, 王慧云, 等. 脂肪酸碳链长度与不饱和度对脂肪酸-普通玉米淀粉包合物体外消化性质的影响[J]. 现代食品科技, 2016, 32(2): 19-26.
- CHEN Hai-hua, WANG Yu-sheng, WANG Hui-yun, et al. Effect of fatty-acid chain length and unsaturation in fatty acid-normal corn starch complexes on in vitro digestibility[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(2): 19-26.
- [21] WANG L, WANG W, WANG Y W, et al. Effects of fatty acid chain length on properties of potato starch-fatty acid complexes under partially gelatinization[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 2 121-2 134.
- [22] REDDY C K, LEE D, LIM S, et al. Enzymatic debranching of starches from different botanical sources for complex formation with stearic acid[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 856-863.
- [23] CAI C X, TIAN Y Q, SUN C R, et al. Resistant structure of extruded starch: Effects of fatty acids with different chain lengths and degree of unsaturation[J]. Food Chemistry, 2022, 347: 131510.
- [24] LI Q, DONG Y, GAO Y, et al. Functional properties and structural characteristics of starch-fatty acid complexes prepared at high temperature[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(32): 9 076-9 085.
- [25] ZHOU Z, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties[J]. Food Research International, 2007, 40(2): 209-214.
- [26] SHUANG M, YING M, JIE C, et al. Preparation of corn starch-fatty acid complexes by high-pressure homogenization[J]. Starch-Stärke, 2014, 66: 809-817.
- [27] YANG Y, WANG L, LI Y, et al. Investigation the molecular degradation, starch-lipid complexes formation and pasting properties of wheat starch in instant noodles during deep-frying treatment[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 287-293.
- [28] MAPENGO C R, RAY S S, EMMAMBUX M N. Pasting properties of hydrothermally treated maize starch with added stearic acid[J]. Food Chemistry, 2019, 289: 396-403.
-
- (上接第 24 页)
- [10] GAO Pei, JIANG Qi-xing, XU Yan-shun, et al. Esterase activities of autochthonous starter cultures to increase volatile flavor compounds in Chinese traditional fermented fish (Suan yu)[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(1): 663-672.
- [11] 何捷, 蔡春芳, 王永玲, 等. 4 种烹饪方式对中华绒螯蟹感官及风味品质的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 53-59.
- HE Jie, CAI Chun-fang, WANG Yong-lin, et al. Effect of cooking condition on the sensory and flavor quality of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. Food and Machinery, 2017, 33(6): 53-59.
- [12] 姜慧娴, 张瑞娟, 焦阳, 等. 加热方式对南美白对虾和南极磷虾肉糜中的游离氨基酸含量的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 241-248.
- JIANG Hui-xian, ZHANG Rui-juan, JIAO Yang, et al. Effects of different heating methods on the contents of free amino acids in minced shrimp of *penaeus vannamei* and *Euphausia superba*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(11): 241-248.
- [13] 汪倩. 燕麦麸猪肉丸的配方优化及烹饪、储藏和复热对其品质影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 56.
- WANG Qian. Studies on the development of oat bran pork meatballs and the effects of cooking, storage and reheating to its qualities[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017: 56.
- [14] 杨昭, 姚玉静, 黄佳佳, 等. 家常烹调方法对酱油游离氨基酸的影响[J]. 中国调味品, 2020, 45(4): 152-157.
- YANG Zhao, YAO Yu-jing, HUANG Jia-jia, et al. Effects of home cooking methods on free amino acids in soy sauce[J]. China Condiment, 2020, 45(4): 152-157.
- [15] 金燕. 蟹肉风味的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011: 68.
- JIN Yan. Research in flavor of crab meat[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2011: 68.
- [16] 葛孟甜, 李肖婵, 林琳, 等. 我国四个地区河蟹蟹肉挥发性物质的比较[J]. 中国调味品, 2019, 44(4): 16-22.
- GE Meng-tian, LI Xiao-chan, LIN Lin, et al. Comparison of volatile compounds in crab meat from four regions in China[J]. China Condiment, 2019, 44(4): 16-22.
- [17] ZHUANG Ke-jin, WU Na, WANG Xi-chang, et al. Effects of 3 feeding modes on the volatile and nonvolatile compounds in the edible tissues of female Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(4/5/6): S968-S981.
- [18] 李柳冰, 林婷婷, 曾晓房, 等. 前处理方式对鸽汤品质及风味的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 15-22.
- LI Liu-bing, LIN Ting-ting, ZENG Xiao-fang, et al. Effects of pre-treatment methods on quality attributes and flavor of pigeon soup[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 15-22.