

陈海华教授主持“淀粉改性和品质改善”特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.05.008

徐澎聪, 栾茜玉, 王雨生, 等. 挤压与低温贮藏对玉米淀粉-月桂酸复合物理化及消化性质的影响[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(5): 130-138.

XU P C, LUAN Q Y, WANG Y S, et al. Effect of cool storage on the physicochemical properties and digestibility of extruded common corn starch-lauric acid complex[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(5): 130-138.

# 挤压与低温贮藏对玉米淀粉-月桂酸复合物理化及消化性质的影响

徐澎聪<sup>1</sup>, 栾茜玉<sup>1</sup>, 王雨生<sup>1</sup>, 陈海华<sup>1,2</sup>✉

(1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109;

2. 青岛农业大学 巴瑟斯未来农业科技学院, 山东 青岛 266109)

**摘要:** 采用挤压处理结合低温贮藏制备普通玉米淀粉-月桂酸复合物 (common corn starch-lauric acid complex, CSLA), 通过差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC)、X 射线衍射仪等方法系统探究了挤压处理结合低温贮藏对 CSLA 糊化度、复合指数、热性质、结晶结构及消化性质的影响规律。结果表明, 与挤压处理相比, 挤压处理结合低温贮藏有利于形成普通玉米淀粉-月桂酸复合物, 复合指数由 29% 增加至 35%, 相对结晶度由 25.20% 增加至 31.82%; 挤压处理结合低温贮藏能降低复合物的消化能力, 使复合物抗性淀粉 (resistant starch, RS) 含量由 38.07% 升高至 49.82%。热性质的结果表明: 挤压处理结合低温贮藏使普通玉米淀粉与月桂酸形成了热稳定性稍差的 V<sub>I</sub>-型复合物, 熔融温度为 89.95~101.33 °C, 而普通玉米淀粉与内源性脂质形成了热稳定性较高的 V<sub>II</sub>-型复合物, 熔融温度为 106.73~117.48 °C。研究结果可为具有较低消化能力的淀粉-脂肪酸复合物和抗消化淀粉食品的制备提供参考。

**关键词:** 低温贮藏; 挤压处理; 普通玉米淀粉-月桂酸复合物; 理化性质; 消化性质

**中图分类号:** TS231   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1007-7561(2022)05-0130-09

**网络首发时间:** 2022-09-05 10:00:33

**网络首发地址:** <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20220902.1818.013.html>

## Effect of Cool Storage on the Physicochemical Properties and Digestibility of Extruded Common Corn Starch-Lauric Acid Complex

XU Peng-cong<sup>1</sup>, LUAN Qian-yu<sup>1</sup>, WANG Yu-sheng<sup>1</sup>, CHEN Hai-hua<sup>1,2</sup>✉

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China; 2. Barthurst Future Agri-Tech Institute of Qingdao)

**收稿日期:** 2022-06-26

**基金项目:** 日照市创新领军人才(团队)(日政字[2021]64号); 山东省自然科学基金项目(ZR2016CM17); 青岛农业大学研究生创新立项(QNYCX20029)

**Supported by:** Innovation leader talent (team) of Rizhao City (No.2021-64); Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2016CM17); Qingdao Agricultural University Postgraduate Creative Education Program (No.QNYCX20029)

**作者简介:** 徐澎聪, 男, 1993 年出生, 硕士, 研究方向为食品化学。E-mail: xpc12072@163.com.

**通讯作者:** 陈海华, 女, 1973 年出生, 博士, 教授, 研究方向为食品化学。E-mail: haihchen@163.com.

Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China)

**Abstract:** Common corn starch-lauric acid complex (CSLA) was prepared by extrusion treatment combined with cool storage. The effects of extrusion treatment combined with cool storage on the gelatinization degree, complexing index, thermal properties, crystal structure and digestive properties of CSLA were systematically investigated by means of differential scanning calorimetric analysis (DSC) and X-ray diffraction analysis (XRD). The results showed that compared with extrusion treatment, extrusion treatment combined with cool storage was beneficial to the formation of common corn starch-lauric acid complex, the complexing index increased from 29% to 35%, and the relative crystallinity increased from 25.20% to 31.82%. Extrusion treatment combined with cool storage can reduce the digestibility of the compound and increase the content of RS from 38.07% to 49.82%. The results of thermal properties showed that extrusion treatment combined with cool storage made common corn starch and lauric acid form  $V_{I-}$  type complex with low thermal stability, and the melting temperature was 89.95~101.33 °C, while common corn starch and endogenous lipids formed a  $V_{II-}$  type complex with high thermal stability, and the melting temperature was 106.73~117.48 °C. The results can provide reference for the preparation of starch-fatty acid complex with low digestibility and the preparation of anti-digestibility starch food.

**Key words:** cool storage; extrusion treatment; common corn starch-lauric acid complex; physicochemical properties; digestibility

玉米种植历史悠久,世界范围内广泛种植。2012年起,我国玉米的种植面积和产量均首次超越水稻,成为我国第一大粮食作物<sup>[1]</sup>。玉米中淀粉含量最高,约为 64%~78%,玉米淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成。根据直链淀粉含量不同,玉米可分为普通玉米、蜡质玉米、高直链玉米。普通玉米来源广泛、价格低廉。普通玉米淀粉通常是由 23%~27%的直链淀粉和 73%~77%的支链淀粉组成,淀粉糊黏度高,易形成凝胶,在食品工业中常用作增稠剂、稳定剂、胶凝剂<sup>[2]</sup>。脂肪酸是构成油脂的重要组分,油脂是食品加工的重要配料,能有效改善食品的风味、口感、外观和货架期。食品加工中,脂肪酸可通过疏水相互作用与淀粉相互作用,形成具有单链螺旋结构的淀粉-脂肪酸复合物,提高淀粉的抗消化能力<sup>[3-4]</sup>,避免餐后血糖水平急剧升高,为人们提供健康有益的低血糖食品<sup>[5]</sup>。

淀粉-脂肪酸复合物制备方法很多,如 HCl/KOH 法、二甲亚砜/ $H_2O$  法、蒸汽喷射法、挤压蒸煮法等<sup>[5]</sup>。与其他方法相比,挤压法制备淀粉-脂肪酸复合物具有加工周期短、能耗低、生产加工连续性强等优点<sup>[6]</sup>。Bhatnagar 等<sup>[7]</sup>和 Cervantes-Ramírez 等<sup>[1]</sup>研究表明挤压处理能促进

淀粉与脂肪酸形成淀粉-脂肪酸复合物。与单一挤压处理相比,挤压处理后再进行低温贮藏处理能有效提高淀粉的抗消化性。Neder-Suárez 等<sup>[6]</sup>研究表明挤压玉米淀粉经低温冷藏处理后,抗性淀粉含量明显增加。Zhang 等<sup>[8]</sup>研究表明挤压处理结合低温贮藏能提高大米淀粉的相对结晶度和老化焓值。目前挤压处理结合低温贮藏主要集中于单一淀粉消化性质的研究,挤压法制备淀粉-脂肪酸复合物的研究也多集中于复合物理化性质、晶体结构、消化性质等方面,然而挤压处理结合低温贮藏制备淀粉-脂肪酸复合物及其对复合物的结构和消化性质影响的研究很少。本研究以普通玉米淀粉和月桂酸为原料,采用差示扫描量热仪、X 射线衍射仪等方法系统研究了挤压处理结合低温贮藏对普通玉米淀粉-月桂酸复合物糊化度、复合指数、热性质、结晶结构及消化性质的影响,以期为淀粉-脂肪酸复合物和抗消化淀粉食品的制备提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

普通玉米淀粉:诸城兴贸玉米开发有限公司;月桂酸:天津市巴斯夫化工有限公司;猪胰  $\alpha$ -淀

粉酶 ( $1.96 \times 10^4$  U/g): 美国 Sigma 公司; 糖化酶 ( $1 \times 10^5$  U/g): 潍坊康地恩生物科技有限公司; 其余试剂均为分析纯。

## 1.2 仪器与设备

DS30-II 实验双螺杆主机 (螺杆直径 30 mm, 长径比 22.67, 螺杆长度 820 mm, 圆形模头, 模孔直径为 4 mm): 济南赛信机械有限公司; MB25 水分测定仪: 奥豪斯仪器(常州)有限公司; DSC1 型差示扫描量热仪: 瑞士 Mettler-Toledo 集团; is10 型傅里叶红外光谱分析仪: 美国热电尼高力公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 样品制备

#### (1) 挤压普通玉米淀粉

将普通玉米淀粉的水分含量调至 40%, 装入密封袋中, 室温下平衡水分 12 h。设置双螺杆挤压机机腔三个区的温度分别为: 40 °C、100 °C、120 °C, 主机转速 15 Hz, 喂料速度 15 Hz。挤出后样品分为两部分: 一部分样品直接在 40 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 粉碎过 100 目筛, 记为 CS40; 另一部分置于 4 °C 储藏 12 h, 再在 40 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 粉碎过 100 目筛, 样品记为 CSR40。未经挤压处理的淀粉样品记为对照 CS。

#### (2) 挤压普通玉米淀粉-月桂酸复合物

向普通玉米淀粉中添加 4% 的月桂酸, 混合均匀后将水分含量调至 40%, 装入密封袋中, 室温下平衡水分 12 h。设置双螺杆挤压机机腔三个区的温度分别为: 40 °C、100 °C、120 °C, 主机转速 15 Hz, 喂料速度 15 Hz。挤出后样品分为两部分: 一部分样品直接在 40 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 粉碎过 100 目筛, 记为 CSLA40; 另一部分置于 4 °C 储藏 12 h, 再在 40 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 粉碎过 100 目筛, 样品记为 CSLAR40。

### 1.3.2 糊化度测定方法

称取 50 mg 样品置于 10 mL 离心管中, 加入 4 mL 醋酸缓冲液 (pH 4.75), 置于 59 °C 水浴中。加入 1 mL 糖化酶 (50 U/mL), 混匀。水浴震荡 45 min, 期间每隔 10 min 涡旋一次。然后沸水浴加热 10 min, 灭酶。3 500 r/min 离心 10 min。取

上清液 50  $\mu$ L, 用 DNS 法测定还原糖含量。未经挤压处理的普通玉米淀粉作为空白对照, 其他操作处理同上。糊化度为样品吸光值与全糊化样品吸光值的比值。

### 1.3.3 复合指数的测定

参照作者<sup>[5]</sup>之前的实验方法, 并进行改进。称取 0.01 g 样品, 加入 0.1 mL 无水乙醇, 再加入 0.9 mL NaOH 溶液, 沸水浴 10 min。沸水浴后加入 2 mL 乙醇和 5 mL 水, 3 500 r/min 离心 10 min。取上清液 0.12 mL, 加入 2.88 mL 水和 4 mL 碘液, 静置 10 min, 在 690 nm 条件下测定吸光值。复合指数 (complex index, CI) 计算公式如下:

$$CI = (\text{原淀粉的吸光值} - \text{复合物的吸光值}) / \text{原淀粉的吸光值} \times 100\%$$

### 1.3.4 热性质分析

参照赵阳等<sup>[9]</sup>的方法, 准确称取样品干重 7 mg, 置于铝坩埚中, 样品与水的质量比为 1 : 3, 压盖后常温静置 24 h 以平衡水分。设定温度扫描范围 30~130 °C, 升温速率 10 °C/min, 记录起始糊化温度 ( $T_o$ )、峰值糊化温度 ( $T_p$ )、终止糊化温度 ( $T_c$ ) 和糊化焓 ( $\Delta H$ )。

### 1.3.5 X 射线衍射分析

参照陈海华等<sup>[4]</sup>的方法, 采用单色 Cu-K $\alpha$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA,  $2\theta$  扫描范围  $4^\circ \sim 45^\circ$ , 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ 。测定 CSLA 复合物的 X 射线衍射图谱。利用 Jade 5.0 软件对 X 射线图谱进行分析, 计算样品的相对结晶度。

### 1.3.6 营养片段分析

#### (1) 葡萄糖标准曲线的测定

采用 3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 法测定还原糖含量。在 540 nm 波长测定光透射强度, 并绘制葡萄糖标准曲线。拟合葡萄糖浓度与吸光值关系方程为:  $y = 1.2207x - 0.0322$ ,  $R^2 = 0.9967$ , 其中  $x$  为葡萄糖浓度, 单位 mg/mL,  $y$  为 540 nm 透射光相对强度。

#### (2) 营养片段测定

根据 Englyst 等<sup>[10]</sup>的方法, 称取 400 mg 样品于 50 mL 离心管中, 加入 25 mg 瓜尔豆胶, 5 个玻璃球, 20 mL 缓冲液 (pH 5.2), 于 37 °C 下平衡 5 min。加入 10 mL 酶液 (猪胰  $\alpha$ -淀粉酶

290 U/mL, 糖化酶 15 U/mL), 每支离心管加酶时间间隔 1 min, 便于准确计时。在 37 °C 下水浴震荡, 频率为 160 次/min。20 min、120 min 时, 取 1 mL 酶解液, 加于事先准备的 9 mL 66% 的乙醇中, 涡旋, 3 500 r/min 离心 3 min。取 0.5 mL 上清液用 DNS 法测定葡萄糖的浓度。

根据葡萄糖标准曲线, 计算样品中快速消化淀粉(RDS)、慢速消化淀粉(SDS)、抗性淀粉(RS)的含量。

$$RDS(\%) = (G20 - FG) \times 0.9 \times 100 / TS$$

$$SDS(\%) = (G120 - G20) \times 0.9 \times 100 / TS$$

$$RS(\%) = (TS - RDS - SDS) \times 100 / TS$$

式中: G20—水解 20 min 后样品中的葡萄糖含量(mg); G120—水解 120 min 后样品中的葡萄糖含量(mg); FG—水解前样品中的葡萄糖含量(mg); TS—样品中总淀粉干基含量(mg)。

#### 1.4 数据分析

每组实验重复三次, 利用 Jade 5.0 软件对 X-ray 图谱进行分析, 采用 SPSS17.0 对数据进行统计学分析, 采用 Origin 进行数据图表分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 糊化度

谷物挤出过程中, 受到高温、高压和高剪切力的作用, 淀粉的结晶区发生熔融、糊化及降解, 由颗粒状态转变为熔融状态。糊化度反映糊化淀粉占样品总质量的比值, 是淀粉糊化与降解综合作用的结果<sup>[11]</sup>。如图 1 所示, CS40 的糊化度为 89%。与 CS40 相比, 添加脂肪酸后, CSLA40 的糊化度明显下降至 75%, 说明添加月桂酸能降低普通玉米淀粉的糊化度。Wang 等<sup>[12]</sup>研究发现添加脂肪酸能降低小麦淀粉的糊化程度。Singh 等<sup>[13]</sup>发现添加硬脂酸与肉豆蔻酸能抑制淀粉颗粒的溶胀, 影响淀粉糊化。这可能是挤压过程中, 高温、高压和高剪切作用导致淀粉颗粒破碎、发生糊化, 糊化淀粉易与脂肪酸形成淀粉-脂肪酸复合物, 抑制淀粉颗粒的溶胀<sup>[14]</sup>。另一个原因可能是脂肪酸包裹在淀粉颗粒表面, 形成一层油膜, 阻碍淀粉与水分子之间接触, 影响淀粉的糊化程度<sup>[4]</sup>。与 CS40 相比, CSR40 的糊化度略有降低, 但不明

显。这可能是糊化淀粉通过挤压机模口被挤出时, 其压力由高压骤降至常压, 水分迅速蒸发汽化, 使糊化淀粉固定化, 因而低温贮藏对 CSR40 的糊化度影响较小<sup>[15]</sup>。

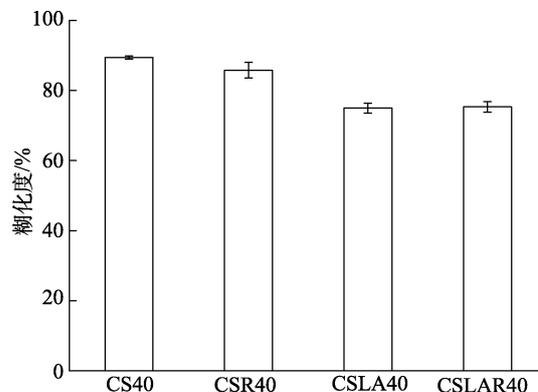


图 1 低温贮藏对挤压普通玉米淀粉-月桂酸复合物糊化度的影响

Fig.1 Effect of cool storage on gelatinization degree of extruded common corn starch-lauric acid complex

与 CSLA40 相比, CSLAR40 的糊化度变化不明显, 说明低温贮藏不影响挤压淀粉-脂肪酸复合物的糊化度。这与贺平<sup>[16]</sup>研究结果一致, 他发现 4 °C 低温贮藏的糯米淀粉-月桂酸复合物的老化焓值略有增加, 但变化不明显, 说明脂肪酸存在时, 低温贮藏对淀粉老化无明显影响。这可能是挤压过程中形成的淀粉-脂肪酸复合物抑制了低温贮藏过程中直链淀粉双螺旋结构的形成, 因而低温贮藏对糊化度的影响较小<sup>[17]</sup>。

### 2.2 复合指数

复合指数可以表征淀粉-脂肪酸复合物的数量。淀粉与脂肪酸结合后, 与碘结合能力降低, 通过测定淀粉-碘复合物的含量, 可以反映淀粉与脂肪酸结合的程度<sup>[18]</sup>。由图 2 可知, CSLA40 的复合指数为 29%, 表明普通玉米淀粉与月桂酸经挤压处理后形成了淀粉-脂肪酸复合物。Mercier 等<sup>[19]</sup>研究表明双螺杆挤压处理能使淀粉与脂肪酸形成 V 型复合物。这可能是挤压过程中的高温、高压和高剪切力促使淀粉颗粒糊化形成具有疏水空腔的单螺旋结构, 能通过疏水相互作用与脂肪酸络合形成复合物<sup>[9]</sup>。经老化处理, CSLAR40 的复合指数为 35%, 比 CSLA40 提高了约 6%, 说明低温贮藏能进一步提高淀粉与脂肪酸之间的复

合程度。Sun 等<sup>[18]</sup>研究表明较低复合温度下能提高玉米淀粉与油酸的复合程度。

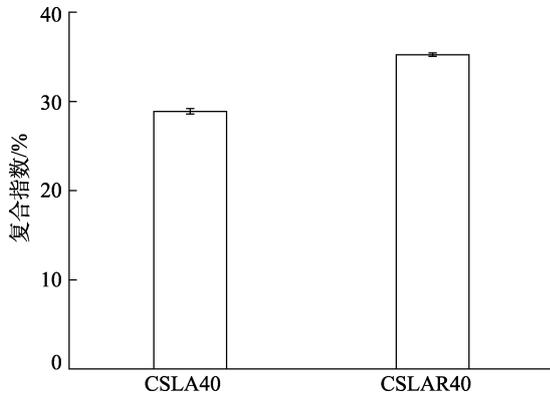


图 2 低温贮藏对挤压普通玉米淀粉-月桂酸复合物复合指数的影响

Fig.2 Effect of cool storage on complexing index of extruded common corn starch-lauric acid complex

### 2.3 热性质分析

由图 3 和表 1 可知,普通玉米淀粉在 65~76 °C 存在一个吸热峰。这与 Wang 等<sup>[20]</sup>研究结果一致。CS40 存在两个吸热峰,温度范围分别为 46~60 °C 和 105~115 °C,第一个吸热峰的温度范围低于原淀粉,对应支链淀粉重结晶和内源性 V<sub>II</sub>-型淀粉-脂肪酸复合物的熔融。Hasjim 等<sup>[21]</sup>研究发现挤压处理普通玉米淀粉在 41~73 °C 和 104~120 °C 出现两个吸热峰。Sievert 等<sup>[22]</sup>研究发现热处理后的玉米淀粉和小麦淀粉分别在 40~70 °C 和 100~124 °C 存在两个吸热峰。第一个吸热峰可能是低温贮藏导致糊化的支链淀粉分子链重结晶<sup>[22]</sup>。第二个吸热峰出现的原因可能是淀粉中存在少量内源性脂肪酸,挤压过程中与淀粉形成了淀粉-脂肪酸复合物<sup>[22]</sup>。CSLA40 存在三个吸热峰,糊化温度范围分别为 38~44 °C、91~101 °C 和 106~117 °C,分别对应月桂酸结晶的熔融峰、V<sub>I</sub>-型淀粉-脂肪酸复合物的熔融峰和 V<sub>II</sub>-型淀粉-脂肪酸复合物的熔融峰。CSLAR40 则有四个吸热峰,温度范围分别为 38~44 °C、47~58 °C、89~101 °C 和 106~117 °C。上述结果表明挤压后部分月桂酸以游离状态存在,未与淀粉形成复合物。Reddy 等<sup>[23]</sup>发现淀粉与硬脂酸混合物经热处理后分别在 63~67 °C、97~115 °C 和 112~135 °C 出现三个吸热峰,分别对应硬脂酸、V<sub>I</sub>-型淀粉-脂肪酸复

合物和 V<sub>II</sub>-型直链淀粉-脂肪酸复合物的熔融峰。Wang 等<sup>[20]</sup>研究表明普通玉米淀粉-月桂酸复合物中存在游离月桂酸、V<sub>I</sub>-和 V<sub>II</sub>-型淀粉-脂肪酸复合物的熔融峰。与 CSLA40 相比,CSLAR40 在 47~58 °C 出现吸热峰,这可能与低温贮藏过程中淀粉重结晶有关<sup>[22]</sup>。

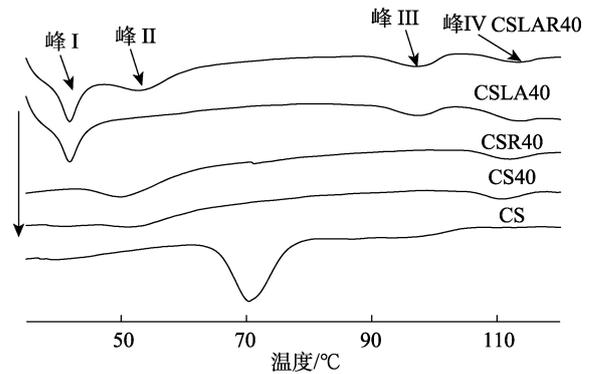


图 3 挤压处理结合低温贮藏的普通玉米淀粉-月桂酸复合物的 DSC 曲线

Fig.3 DSC thermal curves of extruded common corn starch-lauric acid complex

与 CS 相比,挤压处理或挤压处理结合低温贮藏后所有淀粉样品的糊化焓值均显著降低,这与 Cervantes-Ramírez 等<sup>[1]</sup>研究结果一致。这可能是挤压处理导致部分淀粉糊化<sup>[1]</sup>。与 CS40 相比,CSR40 对应峰 II 的糊化焓升高 2.47 J/g,说明低温贮藏促进了淀粉的老化。房子蔚等<sup>[24]</sup>研究表明低温贮藏能够提高普通玉米淀粉的老化焓值。这可能是贮藏过程中淀粉分子重新排列发生重结晶<sup>[24]</sup>。与 CSLA40 相比,CSLAR40 对应峰 III 的熔融焓值升高,与复合指数增加的结果一致。房子蔚等<sup>[24]</sup>和 Yu 等<sup>[2]</sup>研究表明低温贮藏使普通玉米淀粉-油酸复合物和小麦淀粉-硬脂酸复合物的熔融焓值增加。这可能是低温贮藏更有利于直链淀粉与月桂酸相互作用形成稳定的直链淀粉-脂肪酸复合物<sup>[25]</sup>,导致糊化焓值升高。与 CS40 相比,CSR40、CSLA40 和 CSLAR40 对应峰 IV 的糊化焓值无显著差异,说明低温贮藏和添加月桂酸均对峰 IV 的糊化焓值无显著影响。此外,CS40 和 CSR40 均未出现峰 III。上述结果表明淀粉与内源性脂肪酸形成的复合物以 V<sub>II</sub>-型复合物为主,而淀粉与外源性脂肪酸形成的复合物以 V<sub>I</sub>-型复合物为主。

表 1 挤压处理结合低温贮藏的普通玉米淀粉-月桂酸复合物热特性参数

Table 1 Effect of cool storage on thermal properties of extruded common corn starch-lauric acid complex

样品	峰 I				峰 II			
	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
CS	-	-	-	-	64.85±0.06 <sup>a</sup>	69.63±0.11 <sup>a</sup>	76.07±0.17 <sup>a</sup>	12.65±0.21 <sup>a</sup>
CS40	-	-	-	-	46.09±0.28 <sup>c</sup>	52.97±0.02 <sup>b</sup>	60.95±0.36 <sup>b</sup>	2.07±0.16 <sup>c</sup>
CSR40	-	-	-	-	43.14±0.47 <sup>d</sup>	50.52±0.78 <sup>c</sup>	59.87±0.32 <sup>c</sup>	4.54±0.88 <sup>b</sup>
CSLA40	38.51±0.02	41.27±0.11	44.15±0.21	4.66±0.31	-	-	-	-
CSLAR40	38.46±0.12	41.15±0.25	43.74±0.22	4.35±0.16	47.29±0.16 <sup>b</sup>	52.72±0.13 <sup>b</sup>	58.65±0.23 <sup>d</sup>	2.44±0.10 <sup>c</sup>

样品	峰 III				峰 IV			
	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
CS	-	-	-	-	-	-	-	-
CS40	-	-	-	-	105.02±0.55 <sup>b</sup>	110.47±0.26 <sup>b</sup>	115.45±0.62 <sup>a</sup>	1.48±0.26 <sup>a</sup>
CSR40	-	-	-	-	106.05±0.82 <sup>ab</sup>	110.97±0.47 <sup>b</sup>	116.77±0.37 <sup>a</sup>	1.31±0.52 <sup>a</sup>
CSLA40	90.70±0.33	96.65±0.12	101.16±0.08	1.77±0.07	106.28±0.47 <sup>ab</sup>	112.01±0.24 <sup>a</sup>	117.36±1.05 <sup>a</sup>	1.57±0.32 <sup>a</sup>
CSLAR40	89.85±0.26	96.51±0.25	101.33±0.03	2.51±0.08	106.73±0.32 <sup>a</sup>	112.39±0.37 <sup>a</sup>	117.48±0.63 <sup>a</sup>	1.47±0.08 <sup>a</sup>

注: 同列数据, 小写字母不同表示差异显著 ( $P<0.05$ ), 相同表示差异不显著 ( $P>0.05$ ), 下同。

Note: Different lower case letters in the same column indicated the mean values were significantly different ( $P<0.05$ ). Same lower case in the same column indicated the mean values were insignificantly different ( $P>0.05$ ).

## 2.4 X 射线衍射结果分析

由图 4 可知, CS 在  $2\theta$  为  $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$  和  $23^\circ$  处存在衍射峰, 表现为典型的 A-型结晶结构。这与 Wang 等<sup>[20]</sup>和陈海华等<sup>[4]</sup>研究结果一致。CS40 在  $2\theta$  为  $13^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $23^\circ$  存在衍射峰, 表现为 A+V 型结晶结构。与 CS 相比, CS40 的衍射峰发生明显变化,  $2\theta$  为  $13^\circ$  和  $20^\circ$  处出现新的衍射峰,  $2\theta$  为  $17^\circ$  和  $18^\circ$  处的双峰变为  $17^\circ$  的单峰。Li 等<sup>[26]</sup>研究表明挤压处理的普通玉米淀粉和高直链玉米淀粉均呈现“A+V 型”结晶结构。Chen 等<sup>[14]</sup>研究表明热处理的玉米淀粉结晶结构由 A-型转变为“A+V 型”。这可能是挤压处理导致淀粉结晶区熔融、糊化或者降解, 引起淀粉晶型的改变。另一个原因可能是原淀粉中存在少量的内源性游离脂肪酸, 挤压过程中与淀粉形成 V-型结构的淀粉-脂肪酸复合物<sup>[20]</sup>。CSLA40 和 CSLAR40 在  $2\theta$  为  $13^\circ$  和  $20^\circ$  处存在两个较强的衍射峰,  $2\theta$  为  $7^\circ$  处存在一个较弱的衍射峰, 呈现 V-型结晶结构, 说明挤压过程中形成了淀粉-月桂酸复合物。此外, CSLA40 和 CSLAR40 在  $2\theta$  为  $21.6^\circ$  处存在一个衍射峰, 可能是复合物中游离月桂酸的结晶峰。Wang 等<sup>[20]</sup>研究表明普通玉米淀粉-月桂酸复合物具有 V-型结晶结构。Cervantes-Ramírez 等<sup>[1]</sup>研究表明玉米淀粉与硬脂酸、油酸形成 V-型复合物。Chang 等<sup>[27]</sup>研究认为  $2\theta$  为  $21^\circ$  的衍射峰对应

月桂酸的结晶峰。Wang 等<sup>[20]</sup>研究表明淀粉-月桂酸复合物存在游离脂肪酸衍射峰。本文与其结果一致。与 CSLA40 相比, CSLAR40 在  $2\theta$  为  $17^\circ$  处的衍射峰增强, 可能与老化的淀粉分子链有关<sup>[28]</sup>。Reddy 等<sup>[23]</sup>研究表明低温贮藏使高直链玉米淀粉-硬脂酸复合物在  $2\theta$  为  $17^\circ$  处的衍射峰强度增强。这可能是低温贮藏能促进直链淀粉重结晶, 使衍射峰强度增强<sup>[28]</sup>。

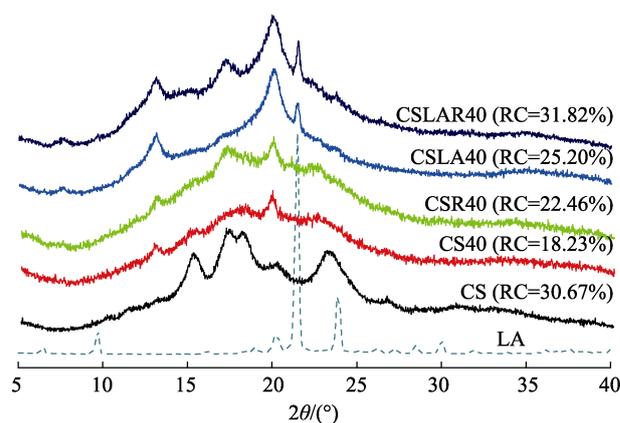


图 4 挤压处理结合低温贮藏的普通玉米淀粉-月桂酸复合物的 X 射线衍射图谱和 RC 值

Fig. 4 X-ray diffraction pattern and RC values of CSLA prepared by extrusion combined with cool storage

与 CS 相比, CS40 的相对结晶度 RC 从 30.67% 下降至 18.23%。Zhang 等<sup>[8]</sup>和 Li 等<sup>[26]</sup>研究表明挤压处理使大米淀粉、普通玉米淀粉和高直链玉米淀粉 RC 值降低。本研究结果与其一致。

这可能是挤压过程中的高温、高压及剪切作用导致淀粉糊化, 结晶结构被破坏, 淀粉有序度降低<sup>[19]</sup>。与 CS40 相比, CSR40 的 RC 值从 18.23% 明显增加至 22.46%。这与 DSC 结果中 CSR40 老化焓值增加的结果相一致。Yu 等<sup>[2]</sup>研究表明 4 °C 贮藏时小麦淀粉的 RC 值明显增加。Zhang 等<sup>[8]</sup>研究表明低温冷藏处理能提高小麦淀粉的 RC 值。本文研究结果与其类似。这可能是低温贮藏能促进淀粉分子链重新排列, 形成有序的双螺旋结构<sup>[8]</sup>。与 CS40 相比, CSLA40 的 RC 值从 18.23% 增加至 25.20%。Liu 等<sup>[29]</sup>研究表明添加没食子酸能提高大米淀粉的相对结晶度。这可能是淀粉与脂肪酸复合后, 促进淀粉形成有序的 V-型结晶结构<sup>[29]</sup>。与 CSLA40 相比, CSLAR40 的 RC 值从 25.20% 增加至 31.82%, 说明低温贮藏能够促进淀粉-脂肪酸复合物的形成。Yu 等<sup>[2]</sup>研究表明低温贮藏有助于提高小麦淀粉-脂肪酸复合物的 RC 值。本研究结果与其一致。这可能是由于淀粉的相对结晶度主要取决于支链淀粉双螺旋结构和淀粉-脂肪酸复合物的含量<sup>[27]</sup>, 淀粉-脂肪酸复合物含量增加, 相对结晶度增加。

## 2.5 营养片段分析

依据水解速率快慢, 淀粉可分为快速消化淀粉 RDS, 缓慢消化淀粉 SDS 和抗性淀粉 RS<sup>[10]</sup>。由表 2 可知, 挤压处理和低温贮藏显著影响了玉米淀粉的 RDS 和 RS 含量。与 CS 相比, CS40 的 RDS、SDS 含量明显升高, 但 RS 含量却明显降低。这可能是挤压处理能破坏淀粉的结晶结构, 引起淀粉糊化, 导致淀粉分子链伸展, 因而淀粉酶容易作用于淀粉链, 使淀粉被水解<sup>[30]</sup>。陈海华等<sup>[4]</sup>研究表明与原淀粉相比, 糊化后普通玉米淀粉的 RDS 和 SDS 含量升高, RS 含量下降。Robin 等<sup>[30]</sup>和 Zhang 等<sup>[31]</sup>研究表明挤压处理普通玉米淀粉、菠萝蜜种子淀粉, RDS 含量增加, RS 含量下降。本研究与其一致。与 CSG 相比, CS40 的 RDS 含量降低, RS 含量增加。这可能是挤压处理时淀粉的水分含量较低, 只有部分淀粉发生糊化<sup>[31]</sup>。与 CS40 相比, CSR40 的 RDS 含量降低 2.6%, SDS 含量增加 3.1%, 表明低温贮藏能促进

淀粉老化, 抑制淀粉的消化。Neder-Suárez 等<sup>[6]</sup>研究表明冷藏处理能够增强玉米淀粉的抗消化能力, 本文与其研究结果一致。这可能是挤压处理引起淀粉糊化, 而后在低温贮藏时, 糊化的直链淀粉分子与支链淀粉分子侧链、直链淀粉分子之间通过氢键发生重结晶, 使淀粉消化速率下降<sup>[8]</sup>。这与 DSC 测定的 CSR40 老化焓值增加的结果一致。与 CS40 相比, CSLA40 的 RDS 和 SDS 含量分别下降了 3.4% 和 7.2%, RS 含量增加 10.7%, 说明添加月桂酸能够提高淀粉的抗消化能力。Kawai 等<sup>[32]</sup>研究表明淀粉-脂肪酸复合物的形成能够降低淀粉的消化性。Okumus 等<sup>[33]</sup>发现扁豆淀粉与脂肪酸复合后 RS 含量明显增加, RDS 含量显著下降。作者<sup>[5]</sup>之前研究表明与小麦淀粉相比, 小麦淀粉-油酸复合物的 RDS 含量下降, RS 含量增加。本研究与其一致。这可能是月桂酸进入淀粉螺旋空腔内部与淀粉结合, 阻碍了淀粉酶对淀粉的作用, 提高其抗消化性<sup>[3]</sup>。与 CSLA40 相比, CSLAR40 的 RDS 与 SDS 含量分别降低 2.8%、9.0%, RS 含量增加 11.8%, 说明低温贮藏能够提高普通玉米淀粉-月桂酸复合物的抗消化能力。Qin 等<sup>[25]</sup>研究表明低温贮藏能够提高高直链玉米淀粉-肉豆蔻酸复合物的 RS 含量, 本研究与其相似。这可能是低温贮藏有利于形成具有抗消化性的直链淀粉双螺旋结构和淀粉-脂肪酸复

表 2 挤压处理结合低温贮藏的普通玉米淀粉-月桂酸复合物的营养片段含量

Table 2 RDS, SDS and RS contents of CSLA prepared by extrusion combined with cool storage %

样品	RDS	SDS	RS
CS	36.56±0.31 <sup>c</sup>	4.53±1.25 <sup>f</sup>	58.92±0.94 <sup>a</sup>
CSG	50.44±0.62 <sup>a</sup>	32.85±1.33 <sup>a</sup>	16.71±0.71 <sup>f</sup>
CS40	45.44±3.20 <sup>b</sup>	27.15±1.25 <sup>c</sup>	27.41±1.95 <sup>d</sup>
CSR40	42.88±2.19 <sup>bc</sup>	30.23±1.33 <sup>b</sup>	26.89±0.86 <sup>e</sup>
CSLA40	42.01±0.18 <sup>cd</sup>	19.92±2.83 <sup>d</sup>	38.07±3.00 <sup>e</sup>
CSLAR40	39.26±2.30 <sup>dc</sup>	10.92±0.00 <sup>c</sup>	49.82±2.30 <sup>b</sup>

注: 同列数据, 小写字母不同表示差异显著 ( $P < 0.05$ ), 相同表示差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 下同。CSG 为全糊化的普通玉米淀粉。

Note: Different lower case letters in the same column indicated the mean values were significantly different ( $P < 0.05$ ). Same lower case in the same column indicated the mean values were insignificantly different ( $P > 0.05$ ). CSG represented the fully gelatinized common corn starch.

合物,使抗性淀粉含量增加,抗消化能力增强<sup>[25]</sup>。复合指数的结果也表明低温贮藏后普通玉米淀粉-脂肪酸复合物含量增加,与RS含量变化趋势相符合。

### 3 结论

本文研究了挤压处理结合低温贮藏对普通玉米淀粉-月桂酸复合物理化性质和消化性质的影响。与挤压处理相比,挤压处理结合低温贮藏有利于普通玉米淀粉-月桂酸复合物的形成,表现为复合指数增加,相对结晶度升高。挤压处理结合低温贮藏能提高淀粉的抗消化能力,这可能是低温贮藏有利于支链淀粉的重结晶和淀粉-脂肪酸复合物的形成,使抗性淀粉含量增加。与挤压处理相比,挤压处理结合低温贮藏使普通玉米淀粉的糊化焓值增加,相对结晶度升高,这可能是贮藏过程中淀粉分子重新排列发生重结晶导致。上述结果表明挤压处理结合低温贮藏可为制备具有抗消化性的淀粉-脂肪酸复合物提供理论基础。

### 参考文献:

- [1] CERVANTES-RAMÍREZ J E, CABRERA-RAMIREZ A H, MORALES-SÁNCHEZ E, et al. Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: e116555.
- [2] YU Z, WANG Y S, CHEN H H, et al. 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] CUI R, OATES C G. The effect of amylose-lipid complex formation on enzyme susceptibility of sago starch[J]. Food Chemistry, 1999, 65(4): 417-425.
- [4] 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 H H, WANG Y S, WANG H Y, 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.
- [5] 徐澎聪, 王雨生, 陈海华, 等. 制备方法对小麦淀粉-油酸包合物的热性质及消化性质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 7-12.  
XU P C, WANG Y S, CHEN H H, et al. Effect of preparation methods on thermal properties and digestibility of wheat starch-oleic acid inclusion complexes[J]. Food Science, 2017, 38(3): 7-12.
- [6] NEDER-SUÁREZ D, AMAYA-GUERRA C A, QUINTERO-RAMOS A, et al. Physicochemical changes and resistant-starch content of extruded cornstarch with and without storage at refrigerator temperatures[J]. Molecules, 2016, 21(8): e1064.
- [7] BHATNAGAR S, HANNA M A. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches[J]. Cereal Chemistry, 1994, 71(6): 582-587.
- [8] ZHANG Y J, LIU W, LIU C M, et al. Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology[J]. Food Chemistry, 2014, 158: 255-261.
- [9] 赵阳, 王雨生, 陈海华, 等. 共轭亚油酸对小麦淀粉理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(10): 21-24.  
ZHAO Y, WANG Y S, CHEN H H, et al. Effect of conjugated linoleic acid on the physicochemical properties of wheat starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(10): 21-24.
- [10] ENGLYST H N, KINGMAN S M, CUMMINGS J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions[J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46(S2): 33-50.
- [11] CAI W, DIOSADY L L. Model for gelatinization of wheat starch in a twin-screw extruder[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(4): 872-875.
- [12] WANG S J, WANG J R, YU J L, et al. Effect of fatty acids on functional properties of normal wheat and waxy wheat starches: A structural basis[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 285-292.
- [13] SINGH J, SINGH N, SAXENA S K. Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 52: 9-16.
- [14] CHEN X, HE X W, ZHANG B, et al. Structure, physicochemical and in vitro digestion properties of ternary blends containing swollen maize starch, maize oil and zein protein[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 76: 88-95.
- [15] 杨铭铎. 谷物淀粉膨化 $\alpha$ 化的研究[J]. 中国粮油学报, 1988(1): 53-58.  
YANG M D. Study on  $\alpha$ -expansion of cereal starch[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 1988(1): 53-58.
- [16] 贺平. 低温预冷对糯米淀粉凝胶老化特性的影响[D]. 郑州: 河南农业大学, 2016.  
HE P. Effects of low temperature on retrogradation of waxy rice starch gel[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2016.
- [17] CHEN X, HE X W, FU X, et al. Complexation of rice starch/flour and maize oil through heat moisture treatment: Structural, in vitro digestion and physicochemical properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 557-564.
- [18] SUN S L, HONG Y, GU Z B, et al. An investigation into the structure and digestibility of starch-oleic acid complexes prepared under various complexing temperatures[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 138: 966-974.

- [19] MERCIER C, CHARBONNIERE R, GREBAUT J, et al. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch[J]. *Cereal Chemistry*, 1980, 57(1): 4-9.
- [20] WANG Y S, LIU W H, ZHANG X, et al. Preparation of V<sub>II</sub>-type normal cornstarch-lauric acid complexes with high yield and stability using a combination treatment of debranching and different complexation temperatures[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154: 456-465.
- [21] HASJIM J, JANE J L. Production of resistant starch by extrusion cooking of acid-modified normal-maize starch[J]. *Journal of Food Science*, 2009, 74(7): C556-C562.
- [22] SIEVERT D, POMERANZ Y. Enzyme-resistant starch. II. Differential scanning calorimetry studies on heat-treated starches and enzyme-resistant starch residues[J]. *Cereal Chemistry*, 1990, 67(3): 217-221.
- [23] REDDY C K, CHOI S M, LEE D J, et al. Complex formation between starch and stearic acid: Effect of enzymatic debranching for starch[J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 136-142.
- [24] 房子蔚, 王雨生, 于真, 等. 油酸和麦芽糖醇对玉米淀粉老化特性的影响[J/OL]. *食品科学*. (2022-02-26)[2022-07-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220224.1729.010.html>.  
FANG Z W, WANG Y S, YU Z, et al. Effects of different proportions of oleic acid and maltitol mixture on the retrogradation properties of corn starch[J/OL]. *Food Science*. (2022-02-26)[2022-07-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220224.1729.010.html>.
- [25] QIN R B, YU J L, LI Y F, 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): 1530-1536.
- [26] LI M, HASJIM J, XIE F W, et al. Shear degradation of molecular, crystalline, and granular structures of starch during extrusion[J]. *Starch-Stärke*, 2014, 66(7-8): 595-605.
- [27] CHANG F D, HE X W, HUANG Q. The physicochemical properties of swelled maize starch granules complexed with lauric acid[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(2): 365-372.
- [28] LI Q Q, WANG Y S, CHEN H H, et al. Retardant effect of sodium alginate on the retrogradation properties of normal cornstarch and anti-retrogradation mechanism[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 69: 1-9.
- [29] LIU Y F, CHEN L, XU H S, et al. Understanding the digestibility of rice starch-gallic acid complexes formed by high pressure homogenization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 134: 856-863.
- [30] ROBIN F, HEINDEL C, PINEAU N, et al. Effect of maize type and extrusion-cooking conditions on starch digestibility profiles[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2016, 51(6): 1319-1326.
- [31] ZHANG Y T, ZHANG Y J, LI B, et al. *In vitro* hydrolysis and estimated glycemic index of jackfruit seed starch prepared by improved extrusion cooking technology[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 1109-1117.
- [32] KAWAI K, TAKATO S, SASAKI T, et al. Complex formation, thermal properties, and *in-vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27(1): 228-234.
- [33] 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. ㉞
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 ( <http://lspkj.ijournal.cn> )、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。