

挤压制备高直链玉米淀粉脂工艺优化及结构功能特性

于小帅¹, 张俊杰², 王 鹏², 辛 广¹, 王海观², 王振国²,
元 沅², 肖志刚^{1*}

(1. 沈阳农业大学食品学院, 沈阳 110866; 2. 沈阳师范大学粮食学院, 沈阳 110034)

摘 要: 为提高淀粉-脂质复合物制备效率, 拓宽其在低血糖指数食品中的应用, 以高直链玉米淀粉和胡麻油为原料, 双螺杆挤压为核心制备技术, 复合指数为评价指标, 采用单因素和正交优化试验获取最佳制备工艺条件, 并对复合物结构及特性进行测定分析。结果表明, 优化工艺参数为胡麻油与淀粉质量比 0.24、喂料水分 40%、机筒温度 125 °C、螺杆转速 150 r/min, 在此条件下复合物的复合指数为 85.63%。通过傅里叶红外光谱及形态学观察, 表明胡麻油与淀粉分子发生结合, 说明双螺杆挤压制备淀粉脂是可行的; 挤压淀粉-脂质复合物表现较强的热稳定性、抗消化特性和较低的黏弹性。根据以上结果可知挤压处理促进淀粉与脂质分子的有效复合, 进而改变淀粉分子的结构及理化特性, 研究结果可为淀粉-脂质复合物在低血糖指数食品中的应用提供参考。

关键词: 挤压; 结构; 功能特性; 淀粉-脂质复合物; 复合指数

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.19.030

中图分类号: TS236.9

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-19-0277-08

于小帅, 张俊杰, 王鹏, 等. 挤压制备高直链玉米淀粉脂工艺优化及结构功能特性[J]. 农业工程学报, 2022, 38(19): 277-284. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.19.030 http://www.tcsae.org

Yu Xiaoshuai, Zhang Junjie, Wang Peng, et al. Optimization processes and structural functional properties of high amylose corn starch-lipid complex synthesized via extrusion[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(19): 277-284. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.19.030 http://www.tcsae.org

0 引 言

淀粉和脂质是构成食品的重要组成部分, 对食品的质地、风味和营养发挥着关键作用。淀粉和脂质在加工过程中可形成复合物, 且淀粉-脂质复合物具有显著的抗消化特性^[1-2]。淀粉-脂质复合物形成过程主要包括三个阶段: 在水热环境下直链淀粉分子链由缠绕卷曲状态向单螺旋结构转变, 形成疏水空腔; 在疏水作用力驱动下, 脂质进入直链淀粉疏水螺旋腔; 形成左手单螺旋淀粉-脂质复合物^[3]。

脂质和直链淀粉作为形成淀粉-脂质复合物的主要成分, 月桂酸^[4]、硬脂酸^[5]、玉米油等脂类物质^[6-8]和小麦^[7]、莲子^[9-10]、大米等淀粉^[11]已被用作制备淀粉-脂质复合物, 且上述研究共同表明脂质来源和直链淀粉含量直接影响淀粉与脂质的复合效果。然而, 以胡麻油和高直链玉米淀粉为原料制备淀粉-脂质复合物还未见报道。胡麻油含有人体必需的二十二碳六烯酸 (Docosahexaenoic Acid, DHA) 和二十碳五烯酸 (Eicosapentaenoic Acid, EPA), 且能够降低患癌症和心脑血管疾病的风险^[8]。因此, 在淀粉中加入胡麻油不仅可以改善淀粉的消化性也能增加淀

粉营养特性。相比于小麦和大米淀粉, 高直链玉米淀粉中直链淀粉含量更高, 其与脂肪酸发生复合, 可提高复合物的热稳定性和抗消化性。此外, 复合效果还受制备方法 (化学法、物理法、酶法) 的影响。其中, 化学法生产效率高, 但制备过程中产生的废液可能会污染环境; 物理法工艺简单且绿色环保, 但对设备要求较高; 酶法具有专一性强、安全性高等优点, 但价格昂贵且引入的酶需要去除^[12-13]。

挤压作为物理改性淀粉的常用手段之一, 已成功应用于淀粉-脂质复合物的制备。Cervantes-Ramírez 等^[6]借助单螺杆挤压机制备玉米淀粉-硬脂酸复合物, 结果发现淀粉与脂质的复合显著影响玉米淀粉的糊化特性、吸水指数和溶解度。Bhatnagar 等^[14]使用单螺杆挤压机挤压玉米淀粉和不同碳链长度脂肪酸混合物, 结果表明挤压处理可促进淀粉与短链脂肪酸的有效复合。Pilli 等^[15]利用双螺杆挤压机以大米淀粉和亚油酸为原料成功制备淀粉-脂质复合物, 并发现复合指数与喂料水分和机筒温度具有显著的相关性 ($P < 0.05$)。基于上述研究, 可以推测脂质在剪切应力、热和压力的协同诱导作用下与淀粉形成复合物。相比于微波、高压均质等仅能提供单一热效应或力学效应的物理制备方法, 挤压法具有产量高、易于操作、集成化程度高的优势^[13,16]。因此, 本研究采用双螺杆挤压技术, 以高直链玉米淀粉 (High Amylose Corn Starch, HACS) 和胡麻油 (Fax Oil, FO) 为原料, 探究胡麻油与淀粉质量比、喂料水分、机筒温度与螺杆转速

收稿日期: 2022-04-29 修订日期: 2022-07-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32072139)

作者简介: 于小帅, 博士生, 研究方向为粮食油脂及植物蛋白工程。

Email: yuxiaoshuai@163.com

*通信作者: 肖志刚, 博士, 教授, 研究方向为粮食油脂及植物蛋白工程。

Email: zhigang_xiao@126.com

等因素对复合指数的影响,明确挤压制备淀粉-脂质复合物(HACS-FL complex)的最佳工艺条件;解析挤压前后复合物微观结构和理化性质的差异,以期扩展高直链玉米淀粉在抗消化食品中的应用,对提升高质量玉米淀粉脂的生产效率具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

高直链玉米淀粉(主要成分及质量分数分别为直链淀粉 69.32%,蛋白质 0.62%,脂肪 0.046%,灰分 0.35%,含水率 7.82%),漯河恒瑞淀粉科技有限公司;胡麻油,宁夏索米亚生态农业科技有限公司; α -淀粉酶(100 U/mg, Cas: 9000-90-2)、糖化酶(10×104 U/mL, Cas: 9032-08-0), Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。

双螺杆挤压机(DS56-III, 济南赛信膨化机械有限公司),螺杆外径为 24 mm,螺杆长径比为 25:1,沿挤压机方向机筒可分为喂料区、混合区、蒸煮区和冷却区;CEBG 型混料机,南通斯铂格机械有限公司;UV1800-型紫外分光光度计,上海美普达仪器有限公司;SU3500 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;A1R 型激光共聚焦显微镜,日本 Nikon 公司;Nicolet FT-IR 红外光谱仪,美国 Thermo Scientific 公司;D2PHASER 型 X-射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;TA Q20 差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter),美国 TA 公司;DHR-1 流变仪,美国 TA 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 淀粉-脂质复合物制备

按照试验设计称取一定质量的高直链玉米淀粉与不同比例的胡麻油加入混料机中在室温(25±1)℃以 100 r/min 搅拌 15 min 混合均匀,以 8 kg/h 喂入挤压机,在前期大量预试验结果基础上,分别将喂料区、混合区、冷却区温度设定为 25、40、和 40℃。在一定的螺杆转速下,调节不同的机筒蒸煮区温度和喂料水分进行挤压处理。将挤出物在 40℃烘箱中干燥 10 h,然后研磨过 80 目筛网(网孔径:0.18 mm)后得淀粉-脂质复合物样品。未挤压淀粉-胡麻油混合物设定为对照混合物。

1.2.2 复合指数测定

根据 Tu 等^[5]的方法并做了一些修改进行复合指数(Complex Index, CI)的测定。将淀粉-脂质复合物(20 mg, 干基)加入 8 mL 二甲基亚砷溶液,将悬浮液涡旋,然后在沸水浴中加热,直到淀粉完全糊化。待溶液冷却至室温后,将 25 mL 蒸馏水加入糊化样品中,再把样品涡旋 5 min,并以 5 000 r/min 离心 10 min。将 500 μ L 上清液与 15 mL 蒸馏水、2 mL 碘溶液(0.002 5 mol/L I₂/0.0065 mol/L KI)充分混合。在 620 nm 处测定吸光度,不含胡麻油的淀粉样品作为对照组,并通过下式算得淀粉-脂质复合指数。

$$\text{复合指数(CI)} = \frac{(\text{对照组样品吸光度} - \text{挤压复合物吸光度})}{\text{对照组样品吸光度}} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.3 挤压制备淀粉-脂质复合物的单因素试验

在前人研究^[6,15]和预试验基础上,以保证复合物复合

效果良好、便于挤压操作为原则,选择胡麻油与淀粉质量比(0.06、0.12、0.18、0.24、0.30)、喂料水分(30%、35%、40%、45%、50%)、机筒温度(65、85、105、125、145℃)、螺杆转速(90、110、130、150、170 r/min)等为主要影响因素,以淀粉-脂质复合指数为衡量指标,研究不同因素对复合效果的影响。

1.2.4 挤压制备淀粉-脂质复合物的正交试验

在单因素试验基础上,进行 L₉(3⁴)正交实验设计研究上述 4 个因素对粉-脂质复合指数的影响,确定挤压处理的最佳工艺参数。表 1 为正交试验因素水平表。

表 1 正交因素水平表

Table 1 Orthogonal factor level table

水平 Levels	质量比 Mass ratio A	喂料水分 Feed moisture B/%	机筒温度 Barrel temperature C/℃	螺杆转速 Screw speed D/(r·min ⁻¹)
1	0.18	35	105	130
2	0.24	40	125	150
3	0.30	45	145	170

1.2.5 傅里叶红外光谱

将干燥后的样品与溴化钾粉末按照 1:100 的比例在玛瑙研钵中均匀研磨并进行压片处理,置于 FT-IR 红外光谱仪中进行扫描。波长范围为 400~4 000 cm⁻¹,扫描次数 32 次,借助 Peak Fit v4.12 软件计算样品在 1 047 cm⁻¹/1 022 cm⁻¹处的吸光度比,分析样品中淀粉分子的短程有序性^[17]。

1.2.6 表观形貌

1) 扫描电镜

将少量样品粉末混匀固定在含有双面胶带的铝板上,并对样品进行喷金处理,加速电压 15 kV 下进行测定,观察样品的表观形貌(3 000×)。

2) 激光共聚焦显微镜

根据 Jia 等^[18]的方法有所改进,将样品(20 mg, 干基)加入 5 mL 荧光混合染液(异硫氰酸荧光素,0.25%;尼罗红 0.025%)并置于避光环境搅拌反应 10 h,用滴管吸取少量样品溶液置于载玻片上,用激光共聚焦显微镜观察样品内部结构。异硫氰酸荧光素和尼罗红的激发/发射波长分别为 488/518 nm 和 568/625 nm。

1.2.7 X-射线衍射

参考 Qin 等^[19]的方法测定样品的晶型:衍射角为 4°~40°(2 θ),扫描速度 4°/min,并利用 JADE 6.0 软件计算样品相对结晶度(Relative Crystallinity, RC)。

1.2.8 热力学特性测定

用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC)测定样品的热力学特性。准确称取 2.5 mg(干基)样品并加入 7.5 μ L 蒸馏水密封于铝盘中,在室温下平衡 12 h 再进行测定。测试条件:温度扫描范围 25~140℃,升温速率 10℃/min。

1.2.9 流变学特性测定

根据 Liu 等^[20]的方法并作修改。利用高压锅将样品进行糊化,然后将样品糊置于流变仪的平板上进行测定。测试均采用 CP-50 锥形板,以对数取点的方式从 0.01~100 s⁻¹进行速率扫描,记录样品的稳态剪切黏度。在应变

为 0.5% 条件下进行扫描（线性黏弹区内），扫描频率为 0.01~100 Hz，记录扫描过程中储能模量（ G' ）和损耗模量（ G'' ）的变化。

1.2.10 体外消化特性测定

参考 Englyst 等^[21]的方法测定样品的体外消化率。称取样品（200 mg，干基）于烧杯中，加入 15 mL 醋酸钠缓冲液（pH 值 5.2，0.2 mol/L），沸水浴中振荡糊化 20 min 后，冷却至室温加入 α -淀粉酶（290 U/mL）和糖化酶（15 U/mL）混合酶溶液 10 mL，于 37 °C 水浴中振荡反应，在 20 和 120 min 时，分别取出 1 mL 水解液，采用 DNS 法测定样品中还原糖含量并计算总淀粉（Total Starch, TS）、快消化淀粉（Rapidly Digestible Starch, RDS）、慢消化淀粉（Slowly Digestible Starch, SDS）和抗性淀粉（Resistant Starch, RS）含量。

1.2.11 数据处理与分析

分别利用 Origin 8.5 和 SPSS 19.0 软件进行数据绘图和方差分析，试验结果以平均值 \pm 标准差表示，不同小写

字母代表差异性显著（ $P<0.05$ ）。所有试验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 不同因素对复合效果的影响

复合指数（CI）是表征淀粉与脂质复合能力的关键参数，复合指数越高表示淀粉与脂质复合程度越高^[13]。

2.1.1 胡麻油与淀粉质量比对复合指数的影响

其他因素（喂料水分：40%、机筒温度：105 °C、螺杆转速：130 r/min）保持不变，研究胡麻油与淀粉质量比对复合指数的影响规律。由图 1a 可知，复合指数在质量比 0.06~0.24 内呈增加趋势，由 13.52% 升高至 62.69%，而当质量比进一步增加至 0.30 时，复合指数降至 56.13%。这是由于在一定范围内油脂比例的增加有利于与淀粉与脂质分子间氢键和疏水相互作用的形成，而体系中含有过多的油脂时直链淀粉含量不足以提供与脂质分子的结合位点导致较低的复合指数，而且过高的油脂含量不利于复合体系的贮存稳定性。因此，较佳胡麻油与淀粉质量比为 0.24。

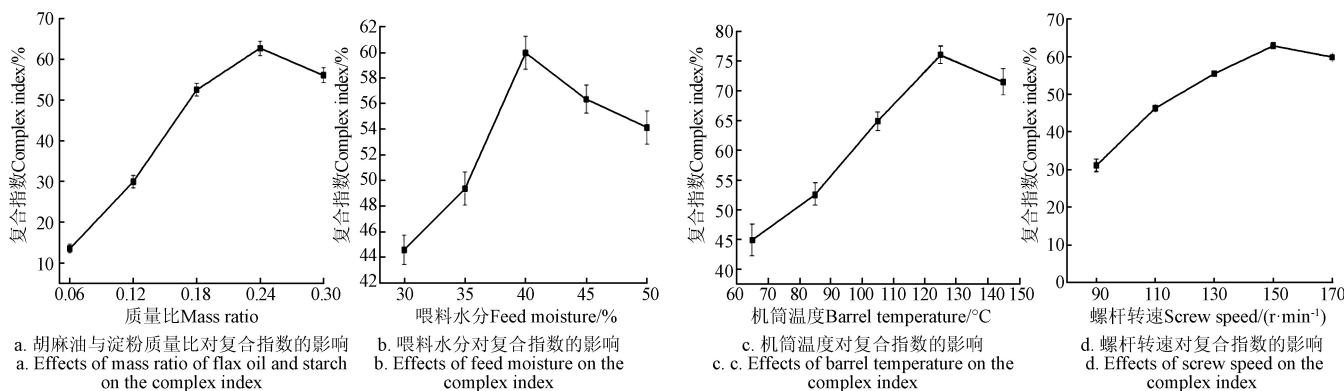


图 1 不同因素对复合指数的影响

Fig.1 Effects of different factors on the complex index

2.1.2 喂料水分对复合指数的影响

其他因素（质量比：0.18、机筒温度：105 °C、螺杆转速：130 r/min）保持不变，研究喂料水分对复合指数的影响规律。由图 1b 可知，在喂料水分 30%~40% 内，复合指数随着随喂料水分的增加而不断提高（44.57%~59.06%），这可能是由于适量的水分利于淀粉颗粒的溶胀和糊化，便于脂质分子进入淀粉颗粒内部发生复合反应，而当喂料水分继续增加至 45%~50% 时，复合指数降至 54.12%，这是由于过高的水分不利于形成淀粉与脂质分子间的疏水相互作用，此外，过高的水分会引发较高的蒸汽压阻碍淀粉与脂质分子复合^[15]。因此，较佳喂料水分为 40%。

2.1.3 机筒温度对复合指数的影响

其他因素（质量比：0.18、喂料水分：40%、螺杆转速：130 r/min）保持不变，研究机筒温度对复合指数的影响规律。由图 1c 可知，复合指数在机筒温度 65~125 °C 内呈快速增加的趋势，由 44.93% 增加至 77.16%，这是因为温度的升高利于淀粉发生部分糊化，促使更多直链淀粉分子与脂质分子结合；然而，机筒温度进一步提高导致复合指数有所降低，这主要是由于过高的挤压温度会

引发淀粉分子的热降解，不利于淀粉与脂质分子间氢键作用力的形成；而且随着挤压温度的升高，会提高能耗降低能量利用率。因此，较佳机筒温度为 125 °C。

2.1.4 螺杆转速对复合指数的影响

其他因素（质量比：0.18、喂料水分：40%、机筒温度：105 °C）保持不变，研究螺杆转速对复合指数的影响规律。由图 1d 可知，复合指数随螺杆转速增加呈先上升后下降的趋势，在 150 r/min 时达到最大值 62.91%，随着螺杆转速进一步增加至 170 r/min 时，复合指数下降至 59.88%。可能是因为较低的螺杆转速产生的剪切力和摩擦力比较小，不利于直链淀粉分子的溶出和释放；而当螺杆转速过高时强大的剪切力会降解直链淀粉分子进而破坏直链淀粉的疏水螺旋腔，影响胡麻油与淀粉的复合效果。因此，较佳螺杆转速选择为 150 r/min。

2.2 正交试验结果与分析

根据单因素试验设计正交试验参数，由表 2 可知，各因素对复合指数影响的主次顺序为 $A>B>C>D$ ，最优组合为 $A_2B_2C_2D_2$ 。由于根据正交试验表得到的最佳组合并未包含在正交表的 9 个试验中，将最佳组合进行对比验证试验，结果显示样品复合指数为 85.63%，大于最大复

合指数的正交试验的 6 号样 (84.07%)，所以最终确定最佳工艺条件为 $A_2B_2C_2D_2$ ，即胡麻油与淀粉质量比 0.24，喂料水分 40%，机筒温度 125 ℃，螺杆转速 150 r/min。

表 2 正交试验结果分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiment					
试验号 Test No.	质量比 Mass ratio A	喂料水分 Feed moisture B/%	机筒温度 Barrel temperature C/℃	螺杆转速 Screw speed D/(r·min ⁻¹)	复合指数 CI/%
1	1(0.18)	1(35)	1(105)	1(130)	78.92±1.84
2	1	2(40)	2(125)	2(150)	83.78±0.71
3	1	3(45)	3(145)	3(170)	68.58±1.57
4	2(0.24)	1	2	3	81.48±0.51
5	2	2	3	1	84.03±0.46
6	2	3	1	2	84.07±0.64
7	3(0.30)	1	3	2	80.45±1.22
8	3	2	1	3	83.57±0.20
9	3	3	2	1	82.72±0.45
k1	77.09	80.28	82.19	81.89	
k2	83.19	83.79	82.66	82.77	
k3	82.25	78.46	77.69	77.89	
R	6.10	5.34	4.97	4.89	

2.3 挤压处理对淀粉-胡麻油复合物结构的影响

2.3.1 傅里叶红外光谱分析

图 2a 中 3 300 cm⁻¹ 为高直链玉米淀粉 (HACS) 羟基 O-H 伸缩振动吸收峰，2 920 cm⁻¹ 为淀粉分子内部 C-H 伸缩振动吸收峰^[6]。对照混合物 (混料机混合) 和挤压复合物在 2 850 cm⁻¹ 出现新的特征峰，对应为脂类物质的 C-H 伸缩振动吸收峰。对照混合物 1 745 cm⁻¹ 出现 C=O 弯曲振动吸收峰^[10]，然而，与对照混合物相比，挤压复合物 C=O 吸收峰向低波数方向移动 (1 743 cm⁻¹)，说明挤压更加有效促进了淀粉与脂质的复合^[3]。

前人研究表明样品在 1 047 和 1 022 cm⁻¹ ($R_{1047/1022}$) 的吸光度比值可用来表征淀粉分子短程有序性^[17]。由表 3 可知，与高直链玉米淀粉相比，对照混合物中淀粉分子的短程有序性无显著变化 ($P>0.05$)，表明在混料机物理混合胡麻油与淀粉并未明显改变淀粉分子内部短程有序结构的数量。然而，挤压处理后复合物中淀粉分子 $R_{1047/1022}$ 值显著升高 ($P<0.05$)，可能是由于挤压产生的热和机械力学效应促进了淀粉脂质复合物形成 V 型结晶，提高淀粉分子的短程有序性^[5]。

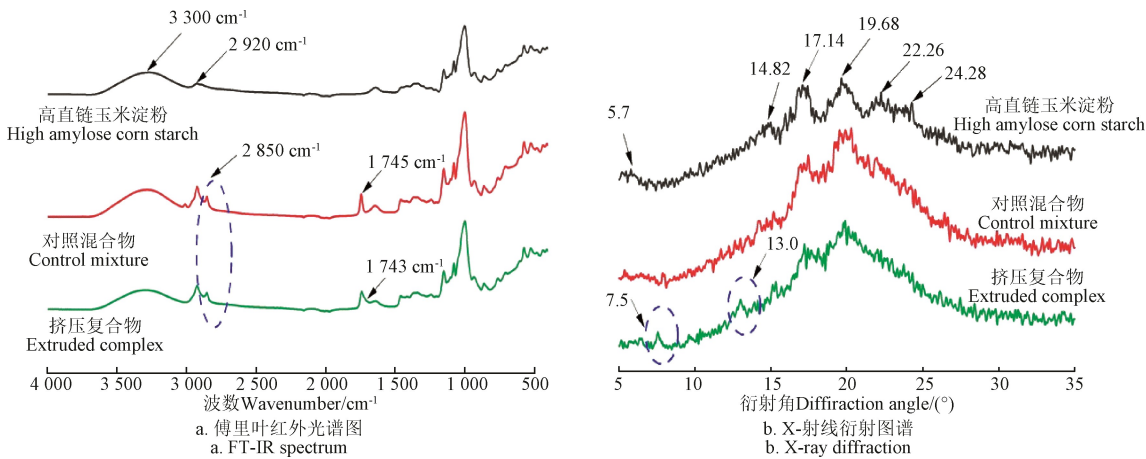


图 2 样品傅里叶红外光谱图和 X-射线衍射图谱分析
Fig.2 FT-IR spectrum and X-ray diffraction of samples

表 3 样品吸光度比值和相对结晶度

Table 3 Absorbance ratio ($R_{1047/1022}$) and relative crystallinity of samples		
样品 Samples	吸光度比值 Absorbance ratio	相对结晶度 Relative crystallinity/%
高直链玉米淀粉 High amylose corn starch	0.703±0.011b	25.27±0.13a
对照混合物 Control mixture	0.704±0.012b	25.23±0.05a
挤压复合物 Extruded complex	0.713±0.015a	22.04±0.04b

注： $R_{1047/1022}$ 表示红外光谱中 1 047 cm⁻¹ 和 1 022 cm⁻¹ 处吸光度比值；同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: $R_{1047/1022}$ represents the ratio of absorbance at 1 047 cm⁻¹ and 1 022 cm⁻¹ in the FT-IR spectrum; The different letters represent significant differences between the data in the same column ($P<0.05$).

2.3.2 结晶结构分析

样品的 X-射线衍射图谱见图 2b，HACS 在衍射角为 5.7°、14.82°、17.14°、19.68°、22.26°和 24.28°出现特征衍射峰，表现为典型 B 型晶体结构^[22]，对照混合物的衍

射峰与 HACS 衍射峰基本一致，表明混料机物理混合淀粉与胡麻油未改变淀粉的晶型。然而，挤压复合物在衍射角为 7.5°和 13°出现新的衍射峰，表明挤压处理促进了淀粉与脂质的复合进而使得玉米淀粉晶体结构由 B 型转化为 V 型。此外，与 HACS 相比，对照混合物中淀粉的相对结晶度无显著性差异 ($P>0.05$)，表明此时加入胡麻油未显著改变淀粉的长程有序性。挤压复合物中淀粉具有较低相对结晶度 (22.04%)，这是由于挤压产生的水热效应、剪切力和摩擦力导致复合物中淀粉分子内和分子间的氢键断裂，部分双螺旋结构解体，破坏了淀粉的结晶结构，结晶区转变为无定型区^[23-24]。

2.3.3 微观结构分析

1) 表面形貌

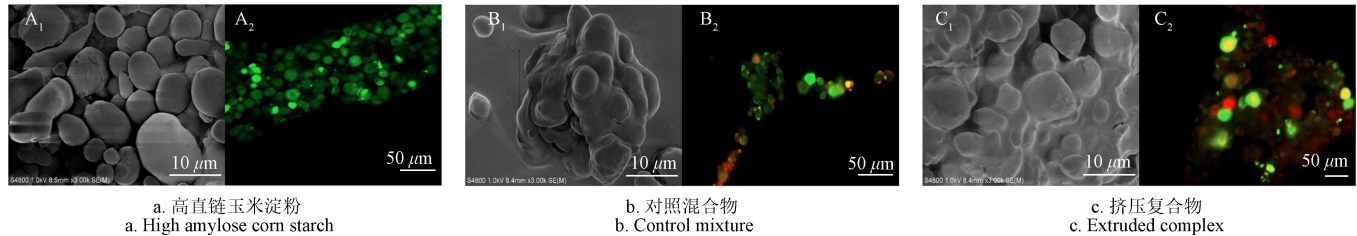
图 3 是样品的微观结构图，由图 3A₁ 可知，HACS 呈现椭球形和细长型且表面光滑，扫描电镜结果显示与先前报道保持一致^[22]。图 3B₁ 显示对照混合物中淀粉颗粒发

生聚集，这可能是因为在物理混合的作用下脂质的加入引发淀粉分子粘连。由图 3C₁ 可知，淀粉颗粒呈现层状堆积且表面出现碎片化，这是由于挤压处理促使淀粉与胡麻油发生复合并形成致密结构，同时，高温、高压及高剪切力导致淀粉颗粒碎裂。

2) 内部结构

激光共聚焦显微图中，绿色区域代表淀粉颗粒，红

色区域表示脂质分子。由图 3A₂ 可知，HACS 呈现强烈的绿色荧光信号且未出现红色区域，表明本试验所采用高直链玉米淀粉纯度较高。图 3B₂ 显示绿色和红色区域处于分离状态，说明淀粉和脂质处于游离态未发生明显的复合，图 3C₂ 显示挤压复合物中绿色和红色区域处于互相渗透状态，表明脂质与淀粉分子发生有效复合，这与 X-射线结果保持一致。



注：扫描电镜标尺 10.0 μm；激光共聚焦标尺 50 μm；绿色区域代表淀粉颗粒，红色区域表示脂质分子。
Note: Scale of scanning electron microscopy 10.0 μm; Scale of confocal laser scanning microscopy 50 μm; Green areas represent starch molecules and red areas represent lipid molecules.

图 3 样品扫描电镜和激光共聚焦显微镜图
Fig.3 Scanning electron and confocal laser scanning microscopy micrographs of samples

2.4 挤压处理对淀粉-胡麻油复合物特性的影响

2.4.1 热力学特性分析

样品的热力学特性参数如表 4 所示，HACS 峰值糊化温度为 97.24 ℃，糊化焓值为 13.05 J/g，与 HACS 相比，对照混合物中淀粉具有较低的峰值糊化温度，表明混料机物理混合胡麻油与淀粉会降低淀粉的热稳定性。然而，挤压处理显著提高复合物中淀粉峰值糊化温度至 118.12 ℃，可能是因为挤压处理促进淀粉和胡麻油的复合，增强了淀粉的热稳定性。Putseys 等^[25-26]指出根据峰值糊化温度可判断淀粉-脂质复合物形成的类型，即峰值糊化温度低于 100 ℃对应 I 型复合物；高于 105 ℃对应 II 型复合物。因此，可推测挤压处理制备的玉米淀粉-胡麻油复合物属于 II 型复合物，表现出更佳的热稳定性。与 HACS 相比，对照混合物中淀粉具有较低的糊化焓值，表明此时胡麻油的加入降低了淀粉糊化所需要的能量。挤压处理之后，复合物中淀粉焓值显著升高至 15.45 J/g，较高的焓值是因为挤压处理促进脂质与淀粉分子发生复合，使短链淀粉分子与脂质分子重排形成新的短程有序晶体^[9,13]，提高了淀粉糊化所需的能量，这与形态学和短程有序结果保持一致。

2.4.2 流变学特性分析

1) 表观黏度分析

由图 4a 可知，所有样品的表观黏度随着剪切速率的增加而降低，表现出典型的剪切稀化行为。通过对比可知，对照混合物体系内淀粉的表观黏度低于 HACS 的黏度，这是因为脂质分子的引入抑制了淀粉分子糊化时淀粉链段的缠结，弱化了体系缠结区^[27]。挤压处理进一步降低了复合物中淀粉的表观黏度，这是由于挤压处理造成直链和支链淀粉分子的降解和分子链的断裂，减少了淀粉分子链之间的缠结^[28-29]；同时，挤压引发的淀粉与脂质分子的复合会形成空间位阻效应抑制淀粉分子的溶胀，表现为淀粉表观黏度的近一步降低。

2) 频率扫描分析

图 4b 为 HACS 和淀粉-脂质复合物体系的动态模量变化曲线。由图可知，在整个频率范围内，所有样品的储能模量 (G') 均高于损耗模量 (G'')，且具有明显的频率依赖性，表明此时淀粉分子之间形成三维网络结构，呈现出弱凝胶黏弹性行为^[30]。对照混合物的淀粉凝胶与 HACS 凝胶相比， G' 和 G'' 无明显变化，说明此时加入胡麻油对淀粉糊的黏弹性无显著影响。经过挤压处理后淀粉-胡麻油复合物体系中淀粉凝胶的 G' 和 G'' 大幅降低，表明挤压复合物中淀粉凝胶黏弹性减小。这可能是因为挤压处理产生的剪切力和高温效应破坏淀粉网状结构的连续性，此外，胡麻油与淀粉分子间的结合会使淀粉分子间产生额外的空间位阻，阻碍淀粉凝胶网络的生成^[31-32]。与对照混合物淀粉凝胶 G' 和 G'' 相比，挤压处理对 G' 的变化大于 G'' ，表明挤压促进淀粉与胡麻油复合后对淀粉凝胶的弹性部分有更显著影响。

2.4.3 消化特性分析

为了扩展挤压淀粉-胡麻油淀粉复合物在抗消化食品中的应用，评估了样品的体外消化率。如表 4 所示，与 HACS 相比，对照混合物中快消化淀粉 (RDS)、慢消化淀粉 (SDS) 和抗性淀粉 (RS) 含量无显著性差异

表 4 样品热力学特性和体外消化特性

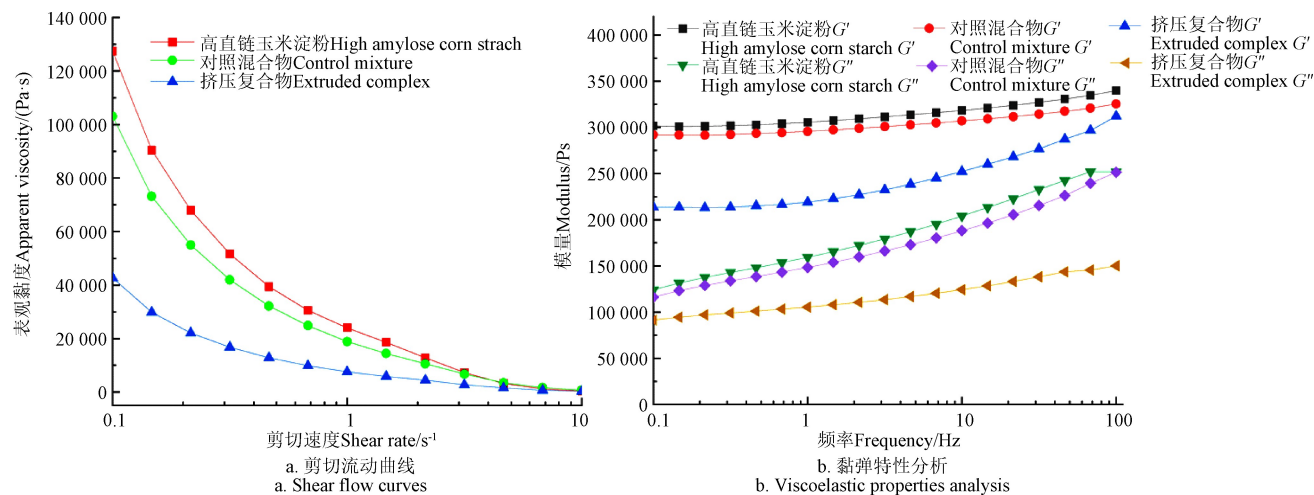
Table 4 Thermal properties and *in vitro* digestion properties of samples

样品 Samples	峰值糊化温度 Peak gelatinization temperature/℃	焓值 Enthalpy/(J·g ⁻¹)	快消化淀粉 含量 Rapidly digestible starch content/%	慢消化 淀粉含量 Slowly digestible starch content/%	抗性 淀粉含量 Resistant starch content/%
高直链玉米淀粉 High amylose corn starch	97.24±0.93b	13.05±1.12b	41.95±0.12a	23.68±1.3ab	34.37±1.19c
对照混合物 Control mixture	81.60±0.89c	10.30±0.69c	40.53±0.55ab	24.00±0.73a	35.47±0.90bc
挤压复合物 Extruded complex	118.12±1.45a	15.45±1.29a	12.95±0.79c	6.93±1.01c	80.12±0.37a

注：同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different letters in the same column are significant different ($P<0.05$).

($P>0.05$), 说明混料机物理混合胡麻油与淀粉未改变高直链玉米淀粉的消化特性。挤压复合物中 RDS、SDS 和 RS 含量分别为 12.95%、6.93% 和 80.12%, 表明在挤压环境下添加胡麻油显著降低了 RDS 和 SDS 含量却提高了玉米淀粉中 RS 含量, 从而增强了玉米淀粉的抗消化特性。先前的研究证实 II 型结晶复合物能够提高淀粉抵

抗 α -淀粉酶和糖化酶的能力^[33], 这与本文的结果保持一致。挤压复合物中淀粉的抗消化性得到提高的原因可能是挤压处理促进了淀粉与胡麻油的复合, 复合物的形成能够有效阻碍酶与淀粉的接触与结合, 另一方面, 由扫描电镜可知复合物中淀粉呈现致密结构, 会限制酶对淀粉的水解。



注: G' 为储能模量; G'' 为损耗模量。

Note: G' represent storage modulus; G'' represent loss modulus.

图 4 样品流变学特性分析

Fig.4 Rheological properties of samples

3 结论

1) 通过单因素和正交优化试验得出高直链玉米淀粉-胡麻油复合物的最佳制备工艺参数为: 胡麻油与淀粉质量比为 0.24、喂料水分 40%、机筒温度 125 °C、螺杆转速 150 r/min。最优条件下, 复合物的复合指数为 85.63%。

2) 红外分析结果中 2 850 和 1 743 cm^{-1} 新特征吸收峰的出现, 证实淀粉与胡麻油发生有效复合, 且复合之后淀粉的短程有序性有所增加; 形态学结构表明挤压促进了胡麻油与淀粉分子复合并引发淀粉层状堆叠聚集; 与高直链玉米淀粉相比, 混料机混合胡麻油与淀粉未改变淀粉的晶型, 但挤压复合物中淀粉相对结晶度显著降低 ($P<0.05$) 且内部呈现 V 型晶体结构。

3) 挤压处理形成了 II 型淀粉-脂质复合物, 且具有更好的热稳定性; 稳定致密的结构抑制酶可及性, 进而降低淀粉的体外消化率。

[参 考 文 献]

- [1] Tang M, Copeland L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(1): 80-85.
- [2] 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.
- [3] 孙圣麟. 脂肪酸类型与淀粉来源对复合物结构和消化性能影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.

Sun Shenglin. Effects of Fatty Acid Types and Starch

Sources on Structures and Digestibility of Their Complexes[D]. Guangzhou: South China of Technology, 2021. (in Chinese with English Abstract)

- [4] Zhang B, Huang Q, Luo F X, et al. Structural characterizations and digestibility of debranched high-amylose maize starch complexed with lauric acid[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28: 174-181.
- [5] Tu D K, Ou Y J, Zheng Y X, et al. Effects of freeze-thaw treatment and pullulanase debranching on the structural properties and digestibility of lotus seed starch-glycerin monostearin complexes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177: 447-454.
- [6] 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.
- [7] Meng S, Ma Y, Sun D W, et al. Properties of starch-palmitic acid complexes prepared by high pressure homogenization[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 59: 25-32.
- [8] Diwan B, Gupta P. Synthesis of MCFA and PUFA rich oils by enzymatic structuring of flax oil with single cell oils[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 133: 109928.
- [9] Zheng Y X, Ou Y J, Zhang Y, et al. Physicochemical properties and in vitro digestibility of lotus seed starch-lecithin complexes prepared by dynamic high pressure homogenization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 196-203.
- [10] Kang, X M, Jia S Q, Gao W, et al. The formation of starch-lipid complexes by microwave heating[J]. Food Chemistry, 2022, 382: 132319.
- [11] Cui J, Zheng B, Liu Y F, et al. Insights into the effect of

- structural alternations on the digestibility of rice starch-fatty acid complexes prepared by high-pressure homogenization[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 136: 110294.
- [12] Wang S J, Copeland L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review[J]. Food & Function, 2013, 4(11): 1564-1580.
- [13] Wang S J, Chen C, Cai J J, et al. Starch-lipid and starch-lipid-protein complexes: A comprehensive review[J]. Comprehensive Reviews in Food science and Food Safety, 2020, 19: 1056-1079.
- [14] Bhatnagar S, Milford A H. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches[J]. Cereal Chemistry, 1994, 71(6): 582-587.
- [15] Pilli D T, Derossi A, Talja R A, et al. Study of starch-lipid complexes in model system and real food produced using extrusion-cooking technology[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2011, 12: 610-616.
- [16] 叶向库, 申德超. 低温挤出-多酶协同降解玉米中淀粉的机理[J]. 农业工程学报, 2019, 35(14): 291-299.
- Ye Xiangku, Shen Dechao. Mechanism of starch degradation of corn grist degermed by extruded at low-temperature and multienzyme synergistic degradation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(14): 291-299. (in Chinese with English abstract)
- [17] Tian X L, Wang Z, Wang X X, et al. Mechanochemical effects on the structural properties of wheat starch during vibration ball milling of wheat endosperm[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 206: 306-312.
- [18] Jia X Z, Sun S W, Chen B Y, et al. Understanding the crystal structure of lotus seed amylose-long-chain fatty acid complexes prepared by high hydrostatic pressure[J]. Food Research International, 2018, 111: 334-341.
- [19] 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, 1530-1536.
- [20] Liu J, Yu X S, Wang Y D, et al. A cleaner approach for corn starch production by ultrasound-assisted laboratory scale wet-milling[J]. Food Science and Technology Research, 2020, 26(4): 469-478.
- [21] 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: 33-50.
- [22] Liu J, Wang Y D, Fang G H, et al. Effect of ultrasound-assisted Isolation on yield and properties of high-amylose starch from amylomaize[J]. Starch-Starke, 2019, 71: 1800292.
- [23] 庄海宁, 冯涛, 金征宇, 等. 挤压加工参数对重组米生产过程及产品膨胀度的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 349-356.
- Zhuang Haining, Feng Tao, Jin Zhengyu, et al. Effect of extrusion parameters on production process and expansion ratio of reformed rice[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(9): 349-356. (in Chinese with English abstract)
- [24] 戚明明, 彭慧慧, 宋佳琳, 等. 挤压和酶解挤压对豌豆淀粉体外消化率、蛋白质结构和流变特性的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(1): 76-82.
- Qi Mingming, Peng Huihui, Song Jialin, et al. Effects of extrusion and enzymatic hydrolysis on the *in vitro* starch digestibility, protein structure and rheological properties of pea flour[J]. Food Science, 2022, 43(1): 76-82. (in Chinese with English abstract)
- [25] Putseys J A, Derde L J, Lambers L, et al. Production of tailor made short chain amylose-lipid complexes using varying reaction conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78: 854-861.
- [26] Putseys J A, Lamberts L, Delcour J A, Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51: 238-247.
- [27] Chen B Y, Guo Z B, Zeng S X, et al. Paste structure and rheological properties of lotus seed starch-glycerin monostearate complexes formed by high-pressure homogenization[J]. Food Research International, 2018, 103: 380-389.
- [28] Wang N, Wu L R, Zhang F S, et al. Modifying the rheological properties, *in vitro* digestion, and structure of rice starch by extrusion assisted addition with bamboo shoot dietary fiber[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131900.
- [29] 刘艳香, 谭斌, 刘明, 等. 添加剂对高水分挤压组织化蛋白理化性质的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(1): 294-302.
- Liu Yanxiang, Tan Bin, Liu Ming, et al. Effects of food additives on physicochemical properties of high moisture extrusion textured composite protein[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(1): 294-302. (in Chinese with English abstract)
- [30] Liu C M, Liang R H, Dai T T et al. Effect of dynamic high pressure microfluidization modified insoluble dietary fiber on gelatinization and rheology of rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 55-61.
- [31] 王健一, 汤俊杰, 江祥富, 等. 微波法制备莲子淀粉-绿原酸复合物及其流变特性分析[J]. 食品科学, 2021, 42(23): 129-136.
- Wang Jianyi, Tang Junjie, Jiang Xiangfu, et al. Preparation of lotus seed starch-chlorogenic acid complexes by microwave irradiation and its rheological properties[J]. Food Science, 2021, 42(23): 129-136. (in Chinese with English abstract)
- [32] 段庆松, 段玉敏, 肖志刚, 等. 挤压稳定化处理对米糠各组蛋白结构及功能性质的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(19): 283-290.
- Duan Qingsong, Duan Yumin, Xiao Zhigang, et al. Effects of extrusion stabilization on protein structure and functional properties of rice bran components[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(1): 294-302. (in Chinese with English abstract)
- [33] Golay A, Koellreutter B, Bloise D, et al. The effect of muesli or cornflakes at breakfast on carbohydrate metabolism in type 2 diabetic patients[J]. Diabetes Research and Clinical Practice, 1992, 15(2): 135-141.

Optimization processes and structural functional properties of high amylose corn starch-lipid complex synthesized via extrusion

Yu Xiaoshuai¹, Zhang Junjie², Wang Peng², Xin Guang¹, Wang Haiguan², Wang Zhenguo²,
Yuan Yuan², Xiao Zhigang^{1*}

(1. College of Food, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: Low glycemic index (GI) food can be very necessary to alleviate the ever-increasing prevalence of diabetes, particularly for the high-quality living standards and health care services. Among them, the starch-lipid complexes can serve as a new type of resistant starch for excellent anti-digestive properties in recent years. High amylose corn starch (HACS) is considered an ideal raw material for the preparation of starch-lipid complexes, due mainly to the high amylose content. Meantime, the twin-screw extrusion has been successfully applied to fabricate the starch-lipid complexes. It is a high demand to enhance the preparation efficiency of starch-lipid complexes for scale production in anti-digestive food. The purpose of this study was to optimize the extrusion process for better structure and physicochemical properties of HACS-lipid complexes using single-factor and orthogonal experiments. Among them, the complex index (CI) was selected as the indicator. The high-amylose corn starch and flax oil were used as the material to prepare the complexes using twin-screw extrusion. The process parameters were adjusted separately, including the mass ratio, feed moisture, barrel temperature, and screw speed. The extruded complex was dried at 40 °C in an oven for 10 h, and then ground and passed through an 80-mesh sieve. The highest CI reached 85.63%, when the optimal parameters were 0.24 of flax oil-to-starch ratio, 40% of feed moisture, 125 °C of barrel temperature, and 150 r/min of screw speed. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) pattern found the new peaks at 2 850 and 1 743 cm⁻¹ in the extruded starch-lipid complex, corresponding to the C-H and C=O vibration absorption peak of lipid molecules in the complex. Moreover, the C=O vibration absorption peak of the extruded complex was shifted to the lower wavenumber, compared with the control. It infers that the lipid molecules combined with the starch were at the actions of shearing, friction force, and heat moisture during extrusion. Specifically, the extrusion first broke the hydrogen bonds of starch molecules to expose the hydrophobic helical cavity, where the lipid molecules were entered under hydrophobic interaction. The morphologies showed that the complexation induced the stacking and aggregation of starch granules. The *V*-type crystalline *X*-ray diffraction (XRD) pattern was found in the extruded complex, indicating the feasible preparation of the complexes after twin-screw extrusion. Compared with the control and HACS, there was a higher gelatinization enthalpy in the extruded complex, indicating that more energy was required to gelatinize the complex. By contrast, the extruded complex demonstrated a lower apparent viscosity, storage modulus, and loss modulus, compared with the control. Additionally, there was the highest total amount of slowly digestible starch (SDS) and resistant starch (RS) in the extruded complex among all samples, indicating the better anti-digestible properties of the complex. It can be concluded that the extrusion can promote the effective complexation between the starch and fax oil, thus altering the structure and physicochemical properties of corn starch. Therefore, the starch-lipid complex prepared by twin-screw extrusion can be expected to serve as a potential material for low GI food production.

Keywords: extrusion; structure; functional properties; starch-lipid complexes; complex index