

淀粉-脂质/脂肪酸复合物研究进展

赵小云¹, 黄琪琳^{1*}, 张宾佳¹, 曾令军², 张甲奇², 文兴²

(1. 华中农业大学食品科学与技术学院/国家大宗淡水鱼加工技术研发中心(武汉), 湖北武汉 430070; 2. 杭州普罗星淀粉有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘要: 淀粉-脂质/脂肪酸复合物作为新型改性淀粉已成为国内外学者的研究热点, 它是利用生物大分子之间的相互作用形成独特的复合体系实现对淀粉的改性, 最终扩大了淀粉的应用范围。文中综述了淀粉-脂质/脂肪酸复合物的制备方法、影响因素、形成机理、微观结构和稳定性、对淀粉特性的影响及应用领域的研究进展, 并对其存在的问题进行分析, 以期为我国改性淀粉的发展提供新思路。

关键词: 淀粉-脂质/脂肪酸复合物; 制备方法; 影响因素; 形成机理; 微观结构; 淀粉特性; 应用

Research Progress of Starch-Lipid /Fatty acid Complexes

ZHAO Xiaoyun¹, HUANG Qilin^{1*}, ZHANG Binjia¹, ZHENG Lingjun², ZHANG Jiaqi², WEN Xing²

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University/National R & D Center for Conventional Freshwater Fish Processing(Wuhan), Wuhan 430070, China; 2. Hangzhou Prostar Co.Ltd, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Starch - lipid/ fatty acid complex, as a new type of modified starch, has become a research hotspot or frontier at home and abroad. It utilizes the interactions between macromolecules to form a unique composite system to modify the starch and finally develop its application. In this paper, research progress of the preparation methods, the influence factors, formation mechanism, the microstructure and the stability of starch - lipid/ fatty acid complex were reviewed, as well as the influence of the complex on starch properties and the application of starch - lipid/ fatty acid complex. Besides, the existing problems of the complex were analyzed in order to provide new ideas for the development of modified starch in China.

Keywords: starch-lipid/fatty acid complex; preparation methods; the influence factors; formation mechanism; microstructure; starch property; application

中图分类号: TS231;TS221 文献标志码: A

DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20190729-398

淀粉是最丰富的碳水化合物, 广泛存在于大米、小麦、玉米等谷物和马铃薯、木薯等块茎中。天然淀粉颗粒由直链淀粉和支链淀粉组成, 其基本结构单元是 α -D-吡喃葡萄糖, 直链淀粉是由 α -1,4-糖苷键连接而成的线性螺旋大分子, 形成无定型区, 能够与一些无机或有机配体进行络合, 形成包合物^[1], 支链淀粉是 α -1, 4 糖苷键和 α -1, 6 糖苷键连接而成的高度分支的树杈结构, 主要形成结晶区, 其侧链以双螺旋结构存在。淀粉颗粒由一层层的结晶区和无定型区交错排布而形成独特的半结晶结构, 在偏振光场下, 可以观察到清晰的偏光十字^[2]。

淀粉具有独特的化学和物理性质及营养功能, 其消耗量远远超过所有其他食品亲水胶体。在食品工业中淀粉是重要的增稠剂、成膜剂、粘合剂, 大量用于布丁、汤汁、色拉调味汁、婴儿食品、

基金项目: 杭州普罗星有限公司研发项目

第一作者简介: 赵小云(1993-), 女, 博士, 研究方向为食品大分子结构与功能特性。E-mail: 76305052@qq.com

*通讯作者简介: 黄琪琳(1974-) (ORCID: 0000-0002-5226-5655), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品大分子结构与功能特性。E-mail:hql@mail.hzau.edu.cn

馅饼、蛋黄酱等。天然淀粉有诸多缺点,限制了其在工业上的应用,经过改性处理,克服了其性质和功能上的不足,使淀粉的抗老化、抗消化、热力学和机械性能得到提高,糊的透明度、色泽和成膜性得以改善。经过的数十年发展,由不同的改性方法获得功能各异的改性淀粉已应用在工业生产的各个领域,如脂肪替代品、生物可降解包装材料、热塑性材料和可食用膜^[3],淀粉改性也逐渐成为一种革命性的加工技术和市场趋势^[4],其主要的改性方法包括四种:化学改性、物理改性、酶法改性和基因改性^[5]。

淀粉-脂质/脂肪酸复合物是一种新型的绿色改性淀粉,目前已成为研究热点和前沿领域。它是利用天然高分子之间相互作用,实现共聚改性,以形成具有独特加工特性及功能性质的复合体系,最终扩大了天然分子的应用范围^[6]。淀粉与油脂相互作用,油脂具有粘性,粘附在淀粉颗粒表面,包裹住整个淀粉颗粒,形成淀粉-脂质复合物^[7];淀粉与游离脂肪酸相互作用,脂肪酸进入直链淀粉螺旋结构的疏水空穴中或与淀粉羟基反应生成酯键,形成淀粉-脂肪酸复合物^[8]。淀粉-脂质/脂肪酸复合物的形成,使淀粉的形态结构、理化性质、热力学性质、流变学性质及消化性发生了改变^[9-10],最终影响淀粉的功能特性及应用。目前淀粉-脂质/脂肪酸复合物作为新型抗消化淀粉、生物活性载体、控制释放体系、生物降解材料、脂肪替代品和食品改良剂备受关注^[11]。

1 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的制备方法

淀粉-脂肪酸复合物的制备,通常先采用不同的方法处理淀粉,使淀粉颗粒破碎,直链淀粉溢出,然后与添加的脂肪酸复合物形成复合物;淀粉-脂质复合物通常将淀粉和油脂混合后采用加热、高压或蒸煮法处理,使淀粉与油脂重组形成复合物。其制备方法如下:

1.1 二甲亚砜溶剂法

二甲亚砜是一种具有较大偶极距和高介电常数的油状液体,由于其广泛用于医药、表面清洗剂、萃取剂、电化学和聚合物溶剂而被誉为万能溶剂。利用二甲亚砜极强的溶解性,将淀粉和脂肪酸均匀溶解并发生相互作用可制备直链淀粉-脂肪酸复合物^[12],此方法制备出直链淀粉-脂肪酸复合物悬浮液,不需要加热处理,并可通过超声和均质处理减小复合物尺寸,提高其在溶液中的分散性及贮藏稳定性。

Seo 等^[13]将高直链玉米淀粉溶于二甲亚砜溶剂制备成悬浮液,并将溶于乙醇的亚油酸添加到淀粉悬浮液中,分别在不同的反应条件下制备直链淀粉-亚油酸复合物,实验结果表明,在不同的条件下,亚油酸的回收率不同,在中性 pH 条件下反应 6 h,亚油酸的回收率达最大,有 67.7%的亚油酸与淀粉结合形成复合物。经 X-射线衍射分析,直链淀粉-亚油酸复合物呈 V_{61} 晶体结构。

1.2 碱溶法

淀粉与脂肪酸溶解在一定浓度的 KOH 溶液中,加 HCl 中和后,将混合物缓慢冷却过夜后即可得 V 型直链淀粉-脂肪酸复合物。

Marinopoulou 等^[14]采用碱溶法将直链淀粉溶于 KOH 溶液中搅拌并加热到 95℃,至淀粉完全溶解后,冷却到不同温度(30/50/70℃),脂肪酸与淀粉的处理相似,之后将淀粉和脂肪酸溶液均匀混合并调节 pH 至 4.6,最后离心分离复合物。研究结果表明,复合物的形态是独立于无定型区的层状结构,傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,当脂肪酸与淀粉结合成复合物时,羰基吸收峰发生转变。

1.3 高静水压技术

高静水压是一种新型的食品杀菌技术,同时也能改善食品的质构,它可以使食品结构变得致密且内部分子作用力如氢键、离子键和疏水相互作用等发生改变。高静水压可用于制备非热改性淀粉,能形成致密的淀粉凝胶网络结构,降低淀粉老化、改变淀粉的粘弹性和消化性,同时也可用于淀粉-脂质/脂肪酸复合物的制备。在高压处理过程中,淀粉破裂,直链淀粉释放,促使单螺旋结构及淀粉-

脂质/脂肪酸复合物的形成, 后经冻干过筛处理可制得颗粒态的复合物。

Jia 等^[15]的研究中, 使用了高静水压制备了莲藕直链淀粉和三种长链脂肪酸的复合物, 复合物的晶体结构为 V_6 型, 结晶度和复合指数值随制备压力的增加而降低, 且在所有的处理条件中直链淀粉-油酸复合物的相对结晶度和复合指数值最高; Guo 等^[16]采用高静水压方法制备莲子直链淀粉-脂肪酸复合物并研究了复合物的结构和热力学特性, 结果表明, 该方法制备的复合物结构更紧密, 且具有较少的无定型区, 在不同的压力条件下, 复合物随脂肪酸的链长的增加表现出不同的特性。

1.4 高压均质法

近些年, 高压均质技术由于其环境友好和低能耗等优点成为一种新兴的淀粉-脂质/脂肪酸复合物的制备方法。高剪切力使脂质和脂肪酸分散均匀, 加强了复合效率, 同时高压均质过程中产生的高压、机械剪切力、空穴作用和湍流能量使淀粉颗粒破裂且分子量减小。高压均质法可制备较小尺寸的颗粒复合物。

Chen 等^[8]采用高压均质法 (70-100 MPa) 制备淀粉-单硬脂酸酯复合物并研究了复合物的结构和流变学特性, 结果表明, 均质高压破坏了支链淀粉分支结构使复合物的分子量和分子尺寸减小, 此外, 淀粉-脂质复合物出现了新的粘度峰, 且粘度变化与均质压有关; Meng 等^[9]采用高压均质法 (0-100 MPa) 制备玉米淀粉-硬脂酸复合物, 在不同的硬脂酸添加浓度 (0.5-8%) 和不同的压力条件下研究复合物的粘度、热力学等方面的特性, 实验结果表明, 随着硬脂酸添加量和均质压力的增加, 复合系数逐渐增加, 并且在添加 4% 的硬脂酸和 100 MPa 压力条件下复合率最大达 60%。

1.5 微流化法

动态高压微流化法 (Dynamic High Pressure Microfluidization, DHPM) 作为一种新型的技术广泛应用于化工和制药领域, 流体携带固体颗粒在高剪切压 (200 MPa) 下快速 (小于 3 s) 通过微通道反应室, DHPM 降低了聚合物的分子量并且重新组装大分子。直链淀粉由于其线性分子链的特征更有利于淀粉-脂质/脂肪酸复合物的形成。该技术不使用有机溶剂, 不破坏热敏性分子, 特别适用于食品工业。

Chen 等^[17]首次使用 DMPH 法制备莲子淀粉和不同链长的脂肪酸复合物, 并对其晶体结构和消化性进行分析, 研究表明, 莲子淀粉-辛酸复合物的复合率最高达 86.3%, 并且随脂肪酸链长降低其晶体结构由 V_{6II} 到 V_{6I} 型转变。

1.6 蒸煮法

蒸煮法包括蒸汽喷射蒸煮法和挤压蒸煮法。淀粉和脂质/脂肪酸混合并分散均匀后, 以蒸汽喷射或模具口挤压的方式使其形成淀粉-脂质/脂肪酸复合物。在这一过程中, 高压蒸汽或挤压口产生高温和高压剪切力导致淀粉颗粒破碎并与脂质/脂肪酸均匀混合, 脂质/脂肪酸包裹在淀粉内部形成淀粉-脂质/脂肪酸复合物。脂质可以选用动植物油或乳化剂等, 这种方法可以实现复合物的工业化生产, 但其高温高剪切力对不饱和脂肪酸会产生不良影响。

Garzóna 等^[18]采用蒸汽喷射蒸煮法制备小麦粉/蜡质玉米淀粉-大豆棉籽油复合物, 出口压力 275.8 kPa (140 °C), 蒸气压 448.2 kPa (155 °C), 泵流速 1 L/min, 淀粉与油脂的质量比为 100:40, 并分析了复合物的糊化性质; DE Pilli 等^[19]采用挤压蒸煮法制备米淀粉-油酸复合物并比较了游离脂肪酸和真实的含脂食品与米淀粉形成复合物的差异, 结果表明, 复合物的形成与水分含量密切相关, 并且食品中的其他组分也会影响淀粉-脂质复合物的形成。

1.7 水热处理法

水热处理通常包括两种: 湿热处理 (Heat-Moisture Treatment, HMT) 和 热处理 (Annealing, ANN)。

HMT 是一种重要的物理改性方法, 通常指淀粉在低水分含量 (< 30% w/w) 和较高的温度下处理, 其温度高于玻璃化转变温度, 低于糊化温度; ANN 通常在较高的水分含量 (> 70%) 和较温和的低温下处理。由于热能和水分的共同作用, 一方面使淀粉分子发生降解, 直链淀粉含量增加, 促使直链

淀粉与脂肪酸复合物的形成，另一方面淀粉颗粒溶胀易与油脂混合，形成淀粉-脂质复合物。

黄强等^[7]采用水热法制备淀粉-脂质复合物，将黄油、棕榈油、大豆油等食用油脂与小麦淀粉按质量比 1:5 共混，然后分别对其进行热处理制备淀粉-油脂复合物，并对复合物性质进行研究，结果表明，淀粉与油脂复合后，其结晶结构由 A 型转变为 A + V 型，其中棕榈油更易与小麦淀粉形成稳定的复合物。Mapengo 等^[20]采用 HMT 和 ANN 法制备玉米淀粉和硬脂酸复合物，并比较上述两种方法制备的复合物的糊化特性，结果表明，HTM 法制备的玉米淀粉-硬脂酸复合物有更高的粘度，而 ANN 法制备的玉米淀粉-硬脂酸复合物糊化性能与原淀粉相比无显著性差异。Exarhopoulos 等^[21]采用热处理法制备淀粉-脂肪酸复合物，第一种模式是将不同链长的脂肪酸溶液添加到固体淀粉颗粒中，均匀混合后加热制备直链淀粉-脂肪酸复合物，第二种模式是将淀粉溶于水中加热成糊状，再添加一定量的脂肪酸溶液，混合均匀继续加热制备出淀粉-脂肪酸复合物，实验结果表明，直链淀粉-脂肪酸复合物的形成发生在糊化过程中，糊化后的淀粉分子链更伸展，更容易与脂肪酸复合，并且复合物的结晶度与加热温度、脂肪酸链长和淀粉成分密切关系。

表 1 淀粉-脂质/脂肪酸的制备方法
Table 1 The methods of starch-lipid/fatty acid

制备方法	原理	优点	缺点	适宜性	文献
二甲亚砜溶剂法	利用二甲亚砜极强的溶解性，将淀粉和脂质/脂肪酸溶解并发生相互作用。	不需要加处理，适合热敏性分子与直链淀粉的复合。	需要化学试剂，环境不友好。	悬浮液复合物	[12]
碱溶法	在碱液中，淀粉能形成分散性较好的淀粉糊，将脂质/脂肪酸加入淀粉糊中，再用酸中和后可以制备复合物。	不需要加热处理，不破坏热敏性分子	需要化学试剂参与反应，环境易污染。	悬浮液复合物	[14]
高压处理技术	在超高压处理过程中，密封腔内产生了极高的静压导致物料被液体介质剧烈压缩，该过程使淀粉在常温下即可发生糊化，导致直链淀粉暴露出来并与脂质/脂肪酸反应形成复合物。	常温下反应，不破坏热敏性分子。	需要高能输入，高压装置，成本高。	固体颗粒态复合物	[12,28]
高压均质法	高压液流在通过均质阀微小的间隙时会产生的高压、机械剪切力、空穴作用和湍流能量使淀粉颗粒破裂且分子量减小，直链淀粉从淀粉颗粒中释放与脂质/脂肪酸复合。	非热加工，环境友好，短时高效。	需要高能输入，高压装置，成本高。	小尺寸的颗粒态复合物	[8,9]
微流化法	流体携带固体颗粒在高剪切压（200 MPa）下快速（小于 3 s）通过微通道反应室，该方法降低了聚合物的分子量并且重新组装大分子。	不适用溶剂，非热处理，不破坏热敏性分子，短时高效。	设备昂贵，生产成本高，产量低。	小尺寸的颗粒复合物	[17]
蒸煮法	高压蒸汽或挤压口产生高温和高压剪切力导致淀粉颗粒破碎并与脂质/脂肪酸均匀混合形成复合物。	不使用溶剂，产量高，适合工业化生产。	采用热处理，热敏性分子易破坏。	颗粒态淀粉-脂质复合物	[1,3]
水热处理法	水和热能的共同作用下，一方面使淀粉分子发生降解，直链淀粉含量增加，促使直链淀粉与脂肪酸复合物的形成，另一方面淀粉颗粒溶胀	不使用化学试剂，绿色环保，适合工业化生产。	加热处理，热敏性脂肪酸易破坏。	颗粒态淀粉-脂质复合物	[23,28]

易与脂质混合，形成淀粉-脂质复合物。

2 淀粉-脂质/脂肪酸复合物制备的影响因素

2.1 淀粉-脂肪酸复合物形成的影响因素

淀粉-脂肪酸复合物的形成与诸多因素有关，如淀粉种类、聚合度、脂肪酸的碳链长、不饱和度、淀粉与脂肪酸比例、反应条件等。

2.1.1 淀粉类型

一般来讲，直链淀粉易与脂肪酸形成复合物，并且随直链淀粉含量的增加，淀粉-脂肪酸的复合率增加^[22]。淀粉的聚合度反映了淀粉链的长度，淀粉链长能结合更多脂肪酸，但是淀粉链过长时会降低空间构象的有序性，妨碍复合物晶体的形成；淀粉链过短，尤其是当聚合度小于 20 时则不能与脂肪酸形成复合物^[22]。

2.1.2 脂肪酸碳链长及饱和度

当脂肪酸碳数小于 12 时，复合率将随着碳链长度的增加而升高；当碳数大于 12 时，复合率随着碳链长度的增加而降低。短链脂肪酸易溶于水溶液中，而不易与直链淀粉疏水螺旋空腔相互作用；较长链脂肪酸具有疏水性，易留在直链淀粉疏水螺旋空腔内；若碳链过长，则不易与直链淀粉接触，复合效率反而降低，但复合物的稳定性提高^[23,13]。脂肪酸的饱和度会直接影响淀粉-脂肪酸复合物的形成，饱和脂肪酸比不饱和脂肪酸易形成复合物，并且随着不饱和度的升高，复合物的稳定性降低^[24-25]。

2.1.3 淀粉与脂肪酸比例

淀粉与脂肪酸的比例是影响淀粉-脂肪酸复合物形成及特性的关键因素。Li 等^[26]使用甘薯淀粉与不同浓度（0.1%-5.0%）的棕榈酸复合，研究不同浓度的棕榈酸对复合物特性的影响，结果表明，随着棕榈酸浓度的增大，淀粉脂肪酸复合物的复合率先增加后降低，当添加浓度为 2%时达到最大复合率 26.9%，并且复合物的水溶性、膨胀力、糊化能力降低，抗性淀粉含量和冻融稳定性增加。

2.1.4 不同反应条件

不同的反应温度会形成不同的晶体结构，当温度升高时复合物的结晶度增加且复合物的稳定性提高^[27]。当反应温度低于 90 °C 时，形成 I 型复合物，当反应温度高于 90 °C 时，得到 II 型复合物，其中 II 型淀粉-脂肪酸复合物可根据相变转换温度和分子排布的有序程度，又分成 II_a 型和 II_b 型淀粉-脂肪酸复合物^[28]。制备压力不同，淀粉与脂肪酸的复合率也不同，增加压力，淀粉与脂肪酸均匀混合且淀粉颗粒破碎，直链分子逸出更利于复合。

pH 和反应时间也会影响淀粉-脂肪酸复合物的合成。Seo 等^[29]在不同 pH 和不同反应时间下使用二甲亚砜法制备直链淀粉-亚油酸复合物，当淀粉和亚油酸质量比 10:1、中性 pH、90 °C 反应 6 h 时制备的复合物回收率最高。随反应时间的加长，复合物回收率增加并在 6 h 时达到最大，过度反应会导致淀粉-脂肪酸复合物的降解，同时也会导致多不饱和脂肪酸亚油酸的氧化，回收率反而降低。在中性 pH 条件下反应最好，酸性条件下，淀粉分子溶解度降低并且加剧了淀粉分子的降解，在碱性条件下，由于淀粉分子内和分子间氢键减少，其溶解性相对增加，同时淀粉-脂肪酸复合物在碱性条件下溶解度也会增加，从而导致淀粉-脂肪酸复合物的回收率降低。

2.1.5 淀粉改性

脂肪酸主要与线性长直链淀粉相互作用，形成复合物。因此，通过淀粉改性增加线性直链淀粉的含量，可以增加脂肪酸与直链淀粉的复合率。Arijaje 等^[30]使用异淀粉酶和 β -淀粉酶对马铃薯淀粉、普通大豆淀粉和高直链玉米淀粉进行改性后与硬脂酸复合，结果表明，酶改性淀粉与硬脂酸结合呈现更多的 V 型晶体；Park 等^[31]对高直链玉米淀粉交联化和糊精化后与鱼油复合，结果表明，淀粉糊

精化提高了脂肪酸与淀粉的复合效率但降低了复合物的回收率，辛烯基琥珀酸酯交联淀粉与脂肪酸的复合率也有所降低，源于淀粉改性及糊精化后直链淀粉与辛烯基琥珀酸取代基作用形成分子内复合物，从而抑制了直链淀粉与脂肪酸的复合；Reddy 等^[32]用酶法对高支链玉米淀粉进行脱支处理，大大提高了淀粉-硬脂酸的复合率，脱支淀粉产生了更多流动性好的线性淀粉分子，能更有效的形成淀粉-脂肪酸复合物。

2.2 淀粉-脂质复合物形成的影响因素

影响淀粉与脂质复合的因素主要包括淀粉和油脂的种类、pH、加热温度及水分含量等。

淀粉-油脂复合物加工中使用的生淀粉包括：普通玉米淀粉、蜡质玉米淀粉、高直链玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、大米淀粉、改性淀粉等，其膨胀度一般在 5-45 之间，适宜的膨胀度有利于淀粉与油脂重组。食用油脂包括大豆油、 红花油、玉米油、菜籽油、紫苏油、亚麻籽油、葵花籽油、花生油、棉籽油、橄榄油、棕榈油等；可食用油脂替代品如乳化剂、磷脂、甘油酯等也可用于制备淀粉-脂质复合物；食用油脂碘值通常高于 100，碘值高于 140 的食用油脂更好，这些高碘值油脂在加热过程中更容易与淀粉重组，其添加量为淀粉的 0.005%-5% wt。为了有效抑制淀粉-油脂复合过程中油脂的氧化气味及油脂氧化导致淀粉的降解，通常使用 pH 调节剂使混合物的 pH 在 6.5-10 范围内。淀粉与油脂复合的热处理中，若温度高于 150℃，淀粉颗粒破碎分子降解，导致淀粉粘度降低，不利于与油脂复合，且原有持水能力丧失，若添加到肉制品中导致产量降低，因此加热温度一般控制在 40℃-130℃范围内^[33]。采用蒸煮法制备淀粉-脂质复合物，复合物形成与水分含量和温度密切相关，水分含量和温度的提高均有利于淀粉与脂质的复合^[19]。

表 2 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的影响因素

Table 2 The effect factors of the starch-lipid/fatty acid complexes			
影响因素	淀粉-脂肪酸复合物	淀粉-脂质复合物	文献
淀粉种类	直链淀粉易与脂肪酸形成复合物，直链淀粉含量增加，复合率增加，淀粉聚合度<20 时，不易复合，聚合度增大，复合率增加，过大复合率反而降低。	淀粉的膨胀度一般在 5-45 之间，适宜的膨胀度有利于淀粉与脂质重组。	[22,33]
脂肪酸链长	脂肪酸碳数<12 时，复合率随碳链增加而增大，碳数>12 时，复合率随碳数增大而降低。	磷脂、甘油单酯等分子质量小，结构简单的脂质易于复合。	[13,23]
饱和度	饱和脂肪酸比不饱和脂肪酸易形成复合物。不饱和度越高，越难复合且稳定性降低。	油脂碘值通常高于 100，碘值高于 140 的油脂更好，这些高碘值油脂在加过程中更容易与淀粉重组。	[24-25,33]
添加量	淀粉与脂肪酸的最佳添加量比一般为 10:1 左右。	油脂添加量一般为淀粉 0.005%-5% wt。	[26,33]
温度	当反应温度低于 90 ℃时，形成I型复合物，当反应温度高于 90 ℃时，得到II型复合物；温度升高，复合物结晶度和稳定性增加。	加热温度一般控制在 40℃-130℃ 范围内。	[28,33]
pH	中性条件下反应较好。	淀粉与脂质混合物的 pH 在 6.5-10 范围内较好。	[29,33]

3 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的形成机理

3.1 淀粉-脂肪酸复合物的形成机理

直链淀粉在氢键的作用下发生卷曲形成 α -螺旋结构，其亲水基团在外部，疏水基团在内部组成疏水腔，易与脂肪酸的疏水性碳链发生疏水相互作用形成直链淀粉-脂肪酸复合物；支链淀粉与脂肪

酸也可发生复合,但主要是较长的侧链和配体之间,支链淀粉由于具有较短的侧链和较低的聚合度及其高度分支结构的空位阻作用,导致配体与其结合的能力远远低于直链淀粉,即使发生复合也很难被 X-射线衍射和红外光谱等研究手段检测出,所以目前淀粉与脂肪酸的复合主要是研究直链淀粉与脂肪酸间的相互作用^[34]。

直链淀粉-脂肪酸复合物形成的基本过程:在外在条件(如热处理、高压、溶剂等)并有水存在,淀粉颗粒发生溶胀并破裂,直链淀粉从淀粉颗粒溢出;直链淀粉螺旋结构内部的非极性区域与脂肪酸疏水性碳链发生相互作用,形成左手单螺旋结构,直链淀粉与脂肪酸复合产生具有一定热力学稳定性的 V-型晶体^[35]。其形成过程示意图可由图 1^[36-37]表示

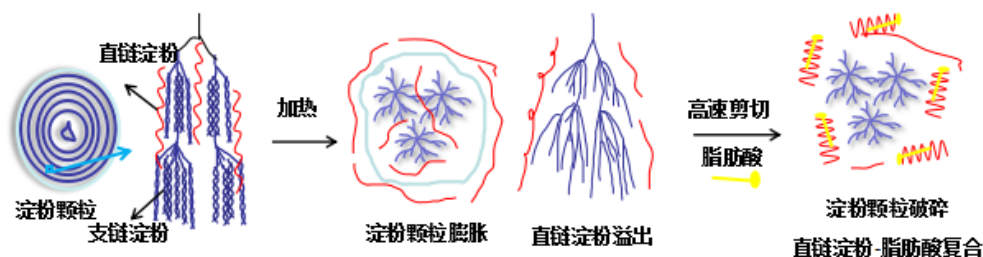


图 1 直链淀粉-脂肪酸复合物形成过程示意图^[36-37]

Fig 1 Formation model of amylose-fatty acid complex

3.2 淀粉-脂质复合物的形成机理

可与淀粉复合的脂质包括油脂、磷脂、甘油单酯等。淀粉-油脂复合物的形成,一般将淀粉进行水热处理使淀粉发生溶胀形成淀粉糊,然后添加油脂混合均匀后继续加热或者淀粉与油脂混合均匀后再进行水热处理,糊化过程中油脂粘附在淀粉外表面,冷却粉碎后可制得颗粒态的淀粉-油脂复合物^[38]。上述油脂附着在淀粉表面的复合物,其傅里叶红外谱图中没有出现新基团的特征峰,表明淀粉与油脂之间没有发生化学反应^[7,34]。也有研究表明,部分油脂、磷脂及甘油单酯等脂质可与溢出的直链淀粉疏水螺旋相互作用,形成直链淀粉-脂质包合物^[7,39-41],其形成机理与直链淀粉-脂肪酸复合物的形成机理相似,只是直链淀粉包合油脂的程度微小^[41]。淀粉-油脂复合物具有水溶性和乳化能力^[33],其水溶性和乳化能力可通过改变 pH 调节剂和油脂的添加量进行调节。淀粉-油脂复合物形成过程示意图如图 2^[38,42]所示。

此外,淀粉和油脂共混物若采用蒸煮法处理,油脂被水分包围形成水包油型乳液后包裹在淀粉颗粒外也形成淀粉-油脂复合物。

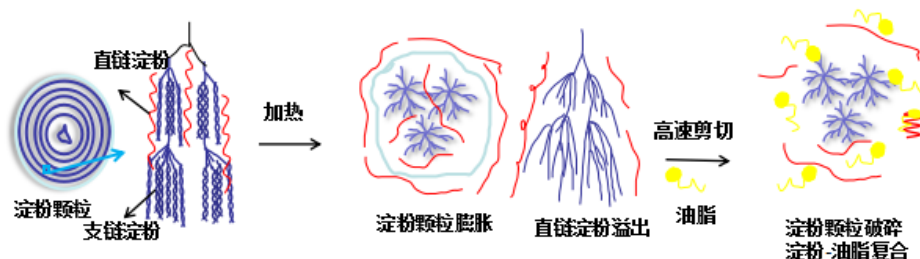


图 2 淀粉-油脂复合物形成过程示意图^[38,42]

Fig 2 Formation model of starch-lipids complex

4 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的微观结构及其稳定性

4.1 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的微观结构

淀粉-脂肪酸复合物的晶体类型为左手单螺旋 V 型晶体，脂肪酸疏水端位于淀粉螺旋腔体内，直链淀粉-脂肪酸复合物和支链淀粉-脂肪酸复合物都可用这一结构表示，但两种类型的复合物在超分子水平上存在差异^[36]。支链淀粉不会阻止复合物的形成，但能抑制晶体的形成并影响晶体尺寸^[43]。淀粉-脂肪酸复合物多呈半结晶结构和无序结构，其形态多为球形或片层状^[15]，结合的脂肪酸分布在直链淀粉螺旋中或少量支链淀粉螺旋内，未结合的脂肪酸可能分布在结晶区或无定型区的螺旋间隙；淀粉晶体组织结构也会发生改变，直链淀粉-脂肪酸复合物和部分支链淀粉组成了结晶段，而支链淀粉侧链、没有复合的直链淀粉和游离脂肪酸组成了无定型区，这两部分交替排列^[44]。直链淀粉-脂肪酸复合物的球晶体假设构象和脂肪酸分布示意图如图 3^[34]所示。

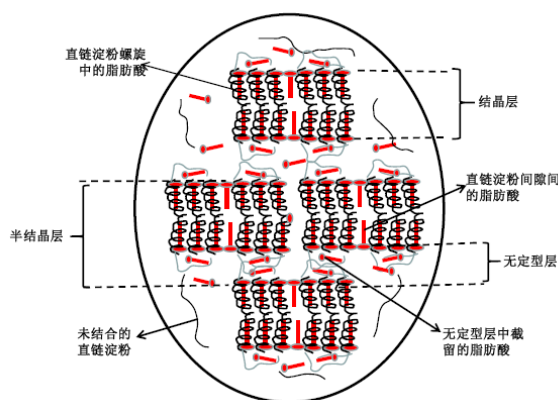


图 3 直链淀粉-脂肪酸复合体的球晶体假设构象和脂肪酸分布示意图^[34]

Fig. 3 Diagram of hypothetical conformation and fatty acid distribution of spherulite within amylose-fatty acid complex

淀粉-脂质复合物的晶体呈原天然淀粉晶型（A、B 或 C 型）和 V 型的混合晶体，通常添加的油脂包裹在淀粉外表面，不影响晶型的改变，而部分油脂、磷脂及甘油单酯等小分子脂质与直链淀粉可以形成复合物，使其呈 V 型晶体结构。文献报道，直链淀粉-油脂复合物的 V 型晶体熔融峰有时并不被差示扫描量热仪（DSC）检测出，可能是由于甘油三酯分子中三个脂肪酸的空间位阻影响直链淀粉与油脂形成螺旋包合物，使直链淀粉和油脂的相互作用呈多样化且很微弱，表明直链淀粉与油脂复合程度很小^[39-40]。

4.2 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的稳定性

目前关于淀粉-脂质/脂肪酸复合物的稳定性研究还比较少。Garzóna 等^[45]对淀粉-油脂复合物的氧化稳定性进行了分析，将复合物在 37℃ 储存 62 天，当储存条件相同，复合物在滚式干燥机中同一天的转数不同时氧化程度不同，表明其氧化程度可能与复合物中的金属含量相关。干燥机中有部分金属磨损，复合物在干燥过程中可能混入金属离子，与金属部位接触越多，混入的金属离子含量也就越多，金属离子作为油脂氧化的促氧化剂，会导致复合物在储藏过程中发生氧化，产品品质降低货架期缩短。干燥的淀粉-油脂复合物货架期大约是 9 周（37℃），随着储藏温度的降低货架期延长。Anna 等^[43]研究了直链淀粉-脂肪酸复合物的稳定性，发现直链淀粉螺旋结构可有效提高不饱和脂肪酸的氧化稳定性，且采用 DMSO 法制备的复合物其直链淀粉疏水腔保护腔内不饱和脂肪酸，防止其氧化降解的效果优于采用碱溶法制备的复合物。Li 等^[26]研究了山药淀粉-棕榈酸复合物的冻融稳定性及抗氧化性，研究发现冻融 3 次后与原山药淀粉相比，复合物的水分渗出较少，并且棕榈酸添加浓度为 2% 时冻融稳定性和 PPH 自由基清除能力最高。

5 淀粉-脂质/脂肪酸复合物对淀粉性质的影响

添加脂质或脂肪酸后,淀粉原有的流变学性质、糊化性质、热力学性质及体外消化性质等均发生变化,这些变化的原因主要是淀粉-脂肪酸复合物的形成及油脂包裹在淀粉颗粒外表面,水分子难于进入淀粉颗粒内部,抑制了淀粉颗粒的溶胀,从而影响淀粉的糊化和消化等特性。

5.1 淀粉-脂质/脂肪酸复合物对淀粉流变学特性的影响

淀粉-脂质/脂肪酸复合物的形成使淀粉粘度等发生变化,并且粘度变化也与反应条件有关。一方面,添加植物油,油脂包裹在淀粉表面限制溶胀,导致黏度降低,但使淀粉凝胶强度增强^[44];另一方面,淀粉-脂质/脂肪酸复合物的形成阻止了淀粉内部分子的交联结合,降低了持水能力并且改变了淀粉凝胶网络结构,抑制凝胶形成^[8]。淀粉分子质量影响其流变学性质,高压均质法提供高剪切力和压力,使淀粉颗粒破碎,淀粉链长缩短,淀粉及复合物的粘度降低,并且随压力增大粘度逐渐降低^[46];若采用热处理法制备复合物,在糊化过程的不同阶段,淀粉粘度的变化也会有所不同^[47]。

5.2 淀粉-脂质/脂肪酸复合物对淀粉糊化老化性质的影响。

添加脂质或脂肪酸,淀粉的糊化性质存在差异,且与淀粉的种类有关。添加植物油,会使淀粉糊化温度略有降低,而添加脂肪酸会使糊化温度升高,木薯淀粉易溶胀添加脂质或脂肪酸后其糊化性质无明显变化^[39];淀粉与油脂相互作用,油脂在淀粉颗粒表面形成网络结构,加热过程中,由于油脂物理阻碍作用及直链淀粉-脂肪酸复合物的形成,淀粉颗粒的溶胀受到抑制^[42],从而限制了糊化进程;也有研究发现,添加脂肪酸并不会改变淀粉的糊化进程,但会抑制淀粉晶体的熔融,并且老化样品中淀粉-脂肪酸复合物的含量比糊化样品中的多^[48]。淀粉-脂质/脂肪酸复合物都会抑制淀粉老化,是因为直链淀粉-脂肪酸复合物形成单螺旋结构,不易在老化过程中重新形成双螺旋,从而阻止了老化进程^[40];

5.3 淀粉-脂质/脂肪酸复合物对淀粉热力学性质的影响

添加脂质或脂肪酸后,淀粉对热的稳定性提高。若采用水热法制备复合物,一方面直链淀粉分子间及直链淀粉与支链淀粉分子间的相互作用减小了淀粉分子链的移动性,使淀粉裂解温度增加;另一方面,直链淀粉-脂肪酸复合物及淀粉颗粒表面油层的形成,使水分子进入淀粉颗粒内部受阻,淀粉不易膨胀,也导致更高的裂解温度^[40]。此外,随着脂肪酸碳链的增长和制备温度的提高,复合物的裂解温度更高,对热更稳定^[43]。

5.4 淀粉-脂质/脂肪酸复合物对淀粉消化特性的影响

直链淀粉-脂肪酸复合物被称为第五类抗性淀粉(RS5),油脂或脂肪酸与淀粉复合后会产生两方面的影响:一方面减小了淀粉颗粒的膨胀能力,使酶进入颗粒内部的机会降低,直链淀粉不易被水解^[49,39];另一方面,淀粉-脂质/脂肪酸晶体复合物的形成阻止了淀粉与酶络合,提高了淀粉对消化酶的抗性^[41]。添加油脂,淀粉颗粒表面覆盖一层油膜,水分吸收、热量传递和颗粒膨胀空间受到抑制,酶进入颗粒内部受阻,淀粉不易被消化^[42];若淀粉经水热处理,会促使支链淀粉双螺旋胶束形成和不溶性的直链淀粉-脂肪酸复合物增多,从而导致慢消化淀粉和抗性淀粉含量增加;若淀粉经过脱支酶改性,形成更多的直链淀粉-脂肪酸复合物,导致淀粉体外消化时间延长,抗性淀粉含量增加^[50],可见淀粉的抗消化性与直链淀粉-脂质/脂肪酸复合物的合成量呈正相关。

6 淀粉-脂质/脂肪酸复合物的应用前景

6.1 绿色改性淀粉

目前市场上的淀粉改性多使用化学法,而淀粉-脂质/脂肪酸复合物是生物大分子之间相互作用形成的聚合物,不引入化学试剂,是一种绿色安全且功能良好的改性淀粉。Reddy等^[51]用水热法制备高直链玉米淀粉和硬脂酸复合物,结果表明,水热处理过程增加了支链淀粉的相互作用,直链淀粉-脂肪酸复合物的形成使淀粉粘度降低、相对结晶度增加、不易胶凝化且在酸性条件下的稳定性提高,

淀粉功能特性得到改善,成为化学试剂交联改性淀粉的替代品。Maphalla 等^[52]通过对不同种类的淀粉与硬脂酸复合物功能特性进行研究,发现添加硬脂酸可以制备出高粘度无凝胶化的淀粉,且淀粉对冷冻和剪切的稳定性提高,由于脂质和淀粉都是食品成分,二者复合制备的改性淀粉减小了人们对化学合成品的恐惧。

6.2 新型抗性淀粉

直链淀粉-脂肪酸复合物被称为第五类抗性淀粉,线性直链淀粉与脂肪酸结合,脂肪酸包含在直链淀粉螺旋结构中形成复合物,使直链淀粉含量减少而降低了酶对淀粉的水解,不易被消化,不引起血糖的升高,可用于调节代谢综合征,如 II-型糖尿病、肥胖症、高血压和心脏病等。Okumus 等^[53]研究了棕色扁豆淀粉和不同脂肪酸组成复合物的消化性,研究结果表明,添加脂肪酸和脂质后,抗性淀粉成分明显增加,快速消化淀粉含量急剧下降;郭宏伟等^[23]研究了红豆淀粉-脂肪酸复合物的消化特性,与红豆原淀粉相比,红豆淀粉-脂肪酸的复合物中快速消化淀粉含量降低,慢消化淀粉及抗性淀粉含量增加,淀粉抗消化性增加,但随碳链长度和不饱和度的增加,红豆淀粉-脂肪酸复合物的抗消化性降低。

6.3 生物可降解材料

淀粉-脂质/脂肪酸复合物具有良好的机械性能、热力学性能和阻气性能,可作为新型的生物可降解材料。Oyeyinka 等^[54]研究了硬脂酸改性的花生淀粉基薄膜的理化性质和机械性能,研究表明,添加 2.5%的硬脂酸的淀粉基薄膜的透气性降低了 17%,随着硬脂酸添加浓度的增加,薄膜的透明度降低,熔融温度明显提高,但硬脂酸对淀粉基薄膜的机械性能产生消极影响,当添加 2.5%的硬脂酸对淀粉基薄膜改性时,其透气性和热力学稳定性得到改善并对其机械张力影响较小。

6.4 可食用性膜和涂层

淀粉-脂质/脂肪酸复合物可作为可食用膜和涂层,用于果蔬农产品的保鲜和延长食品的货架期,该薄膜具有质量安全,成本低廉,包装性能良好等一系列的特点,正逐渐成为新型食品包装材料的热门方向。Bravin 等^[55]使用淀粉和大豆油复合物制备的可食用涂层用于延长干面包产品的货架期,该涂层具有良好的机械性能及水汽阻隔性能,控制了水分迁移产品货架期得以延长。

6.5 微胶囊壁材和活性成分载体。

功能性脂肪酸如油酸、亚油酸、亚麻酸、EPA、DHA 等具有较高的不饱和度,不溶于水、不稳定且易被氧化。淀粉-脂质/脂肪酸复合物作为一种天然高分子聚合物,可以作为微胶囊的壁材对脂肪酸进行包埋,使其水溶性和稳定性得以提高并可实现控制释放;同时直链淀粉作为必需脂肪酸的载体,可提高必需脂肪酸的生物利用率。林若慧等^[56]对不饱和脂肪酸-淀粉复合物的氧化稳定进行研究,实验结果表明,脂肪酸与直链淀粉复合后,其热稳定性和氧化稳定性都得到提升;常情情等^[57]通过对蜡质玉米淀粉进行脱支处理后与共轭亚油酸复合得到直链淀粉-共轭亚油酸复合物,结果表明,该复合物具有良好的水溶性,氧化稳定性及控制释放性,复合物安全无毒,为直链淀粉包埋功能性客体分子提供理论支撑,具有良好的应用前景。

6.6 低热量低脂食品生产

淀粉-脂质/脂肪酸复合物作为新型的脂肪替代品、风味载体和绿色食品添加剂,在冰激凌、面包、奶酪等食品中应用可改善食品质构、提供润滑的口感、释放良好风味。Sajilata 等^[58]使用高直链玉米淀粉-菜籽油复合物替代牛肉馅饼中的脂肪,产品具有较高的水分含量及产量,馅饼柔软多汁,富有弹性,具有良好的感官性能;Garzon 等^[59]将小麦面粉/蜡质玉米淀粉-起酥油复合物添加到面粉中替代起酥油,制作的饼干更薄更酥脆,色泽明亮;Singh 等^[60]用高直链玉米淀粉、油酸及不同含量的起酥油制备复合物替代冰激凌蛋糕中的起酥油,制品中仅含 1%-13%的脂肪,通过对水、糖和淀粉比例进行优化蛋糕能达到最佳的感官和质地。

6.7 米面制品的生产

淀粉-脂质/脂肪酸复合物影响淀粉的糊化和老化,因此会使米面制品的品质发生改变,直链淀粉-脂质复合物能减小淀粉类食品的黏度,提高其冻融稳定性,延缓面包、饼干等的老化,延长其货架

期,还可以作为面团的调节剂与面包屑的软化剂^[12]。申倩等^[61]研究了小麦淀粉-小麦胚芽油复合物对面条品质的影响,实验结果表明,添加小麦胚芽油后,面条的吸水率变化不大,干物质损失率降低,其硬度和咀嚼性变小,回复性变化不明显,面条的最大拉伸力和拉断距离变大,添加小麦原淀粉-脂质复合物的面条内部结构更疏松。李宏升等^[62]把桂朝大米米粉和脂肪酸复合物添加到大米粉中制成米粉,并对米粉品质进行研究,实验结果表明复合物的添加使断粉条率和蒸煮损失相对减小,米粉的硬度减小、弹性和咀嚼性增大并且米粉老化得到明显改善。

6.8 肉类制品的生产

淀粉-脂质复合物具有较好的水溶性及乳化能力,可改善食品质构及持水能力,因此肉制品加工过程中的滴汁现象被抑制,产品的稳定性及产量提高。同时复合物制备过程中不使用高温,油脂氧化气味被抑制,肉制品的风味得到改善。淀粉-脂质复合物可添加到各种类型的产品中如固体或凝胶类的畜肉制品和海产品,有效提高产品产量,也可作为增稠剂、稳定剂和食品改良剂改善肉类制品的质量。例如用油脂改性淀粉制作的牛排汉堡多汁且具有更强的弹性及咀嚼性;添加油脂改性淀粉制作的炸鸡产量更高且柔嫩多汁;蒸鱼糜中添加油脂改性淀粉有更好的凝胶强度、质构和口感^[15]。

7 结语

淀粉-脂质/脂肪酸复合物的研究虽取得一定进展,但还存在很多问题,主要包括:

(1)目前,国外对淀粉-脂质/脂肪酸复合物的研究较多,国内刚刚起步,且多集中于直链淀粉-脂肪酸复合物的研究,高直链玉米淀粉受到国内外学者的广泛关注。直链淀粉通过疏水性作用形成复合物进而保持配体的特性与应用价值,因此,V型淀粉广泛应用于食品、医药等领域。支链淀粉分支结构的位阻与脂肪酸复合较难,但仍有部分长侧链可以与脂肪酸复合,其复合机制目前尚未得到深入研究;

(2)淀粉-脂质/脂肪酸复合物虽有很多制备方法,但是很少得到商业化应用,原因是缺乏有经济效益且可再生的制备方法,因此应开发新型高效的制备技术,或者结合其他改性技术,提高淀粉-脂质/脂肪酸复合物的复合率及稳定性,探索出更多更好的改性品种,满足日益增长的市场需求,整体上提高我国在改性淀粉方面的研究水平;

(3)淀粉-脂肪酸复合物的表征已有较多研究,但还不够深入,直链淀粉与脂肪酸的相互作用及分子结构、分子质量大小等微观特性还不了解,因此还应加大对复合物精细结构的研究,这对了解其构效关系十分重要;

(4)直链淀粉-脂肪酸复合物尚未投入到实际生产中,除了制备技术的限制外,淀粉-脂肪酸复合物的稳定性还缺乏研究,食品基质复杂,复合物直接添加到食品中其性质的改变还是未知的,这都会限制其在实际应用中的发展,因此要加快复合物稳定性的研究,为其在储藏、加工等方面提供理论依据;

目前,通过水热法制备的淀粉-油脂复合物有望成为新型的改性淀粉得到商业化的应用和发展,日本对油脂改性淀粉研究较多,且生产方法已获得诸多专利。将食用油脂与淀粉混合进行热处理,油脂与淀粉重组制备出油脂改性淀粉,该方法操作简单且成本较低适合规模化生产;使用的原淀粉和食用油脂的种类繁多,没有明确的限制,提高了淀粉资源的利用率;制备的油脂改性淀粉稳定性及产量都得到了提高,具有巨大的盈利空间;油脂改性淀粉具有良好的水溶性及乳化性,可添加到不同类型的食品中使用,明显改善产品的质构、弹性、咀嚼性、持水性和风味等,拓展了改性淀粉应用范围。油脂改性淀粉的开发,将使我国淀粉资源得到充分利用,为解决我国淀粉资源大量积压的问题提供了思路,同时也探索出了经济安全的新型改性淀粉品种,满足了市场需求,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 刘延奇, 秦令祥, 吴史博, 等. 淀粉-脂质复合物的相互作用及研究进展[J]. 食品科技, 2009,34(07): 209-213. DOI: 10.13 684/j.cn ki.spkj.2009.07.016.
- [2] 常丰丹. 颗粒态淀粉脂质复合物的制备、理化性质及其形成机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015: 1-2.
- [3] 叶发银, 赵国华. 纳米级改性淀粉及食品应用研究进展 [J] . 食品与发酵工业, 2018, 44(2) : 256 -265; 272. DOI:10.13 995/j.cnki.11-1802 /ts.014875.
- [4] BHUPINDER K, FAZILAH A, AJEEV B, et al. Progress in starch modification in the last decade[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26: 398-404. DOI:10.1016/j.foodhyd.2011.02.016.
- [5] 杨莹, 黄丽婕. 改性淀粉的制备方法及应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013,34(20): 381-385. DOI:10.13386/j.issn100 2-030 6.2 013.20.086.
- [6] 刘晴晴. 淀粉与脂肪酸复合物的共聚形成及微观性质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 1-2.
- [7] 黄强, 丁丽, 舒琴, 等. 食用油脂与加热方式对小麦淀粉结构和体外消化性的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2018, 45(11): 9-15. DOI:10.3969 / j.issn.1000-565X.2018.11. 002.
- [8] CHEN Bingyan, GUO Bin, SONG Miao, et al. Paste structure and rheological properties of lotus seed starch-glycerin monostearate complexes formed by high-pressure homogenization, Food Research International. 2018,103: 380-389. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2017.10.069>.
- [9] MENG Shuang, MA Ying, SUN Dawen, et al. Properties of starch-palmitic acid complexes prepared by high pressure homogenization[J]. Journal of Cereal Science ,2014,59:25-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2013.10.012>.
- [10] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N, et al . Structural characterization and thermal properties of amylose-fatty acid complexes prepared at different temperatures[J]. Food Hydrocolloids, 2016,58: 224-234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.02.034>.
- [11] JIN Zengyu, Functional Starch and Applications in Food[EB]. 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1077-5>.
- [12] 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(09): 245-249.
- [13] SEO T R, KIM H Y, LIM S T. Preparation and characterization of aqueous dispersions of high amylose starch and conjugated linoleic acid complex[J]. Food Chemistry, 2016,211 :530-537. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.078>.
- [14] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N, et al. Structural characterization and thermal properties of amylose-fatty acid complexes prepared at different temperatures[J]. Food Hydrocolloids, 2016,58: 224-234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.02.034>.
- [15] JIA Xiangze, SUN Siwei, CHEN Bingyan , 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.053>.
- [16] GUO Zebin Guo, JIA Xiangze, SONG Miao, et al. Structural and thermal properties of amylose-fatty acid complexes prepared via high hydrostatic pressure[J]. Food Chemistry , 2018,264: 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.032>.
- [17] CHEN Bingyan, GUO Bin, SONG Miao, et al. Preparation and characterization of lotus seed starch-fatty acid complexes formed by microfluidization[J]. Journal of Food Engineering, 2018 ,237: 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.020>.
- [18] GARZÓN G A, GAINES C S, PALMQUIST D E. Use of wheat flour-lipid and waxy maize starch-lipid composites in Wire-Cut formula cookies[J]. Journal of food science, 2003,68(2): 654-659.
- [19] DE PILLI T , DEROSSA 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. DOI:10.1016/j.ifset.2011.07.011
- [20] MAPENGO C R, RAY S S, EMMAMBUXA M N. Pasting properties of hydrothermally treated maize starch with added stearic acid[J]. Food Chemistry ,2019,289: 396-403. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.130>
- [21] EXARHOPOULOS S, RAPHAELIDES S N. Morphological and structural studies of thermally treated starch-fatty acid systems[J]. Journal of Cereal Science ,2012,55: 139-152. DOI:10.1016/j.jcs.2011.10.011.

- [22] LIU Hongsheng, YU Long, SIMON G E, et al. Effects of annealing on gelatinization and microstructures of corn starches with different amylose/amylopectin ratios[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 662-669. DOI:10.1016/j.carbpol.2009.02.010.
- [23] 郭宏伟, 许秀颖, 赵城彬, 等. 淀粉-脂质复合物的研究进展[J]. 食品工业, 2018, 39(06): 237-240.
- [24] LESMES U, COHEN S H, SHENER Y, et al. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23: 667-675. DOI:10.1016/j.foodhyd.2008.04.003.
- [25] LIU Pengfei, SUN Shenglin, HOU Hanxue, et al. Effects of fatty acids with different degree of unsaturation on properties of sweet potato starch-based films[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 351-357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.033>.
- [26] LI Xia, GAO Xiaoxiao, LU Jun, et al. Complex formation, physicochemical properties of different concentration of palmitic acid yam (*Dioscorea pposita* Thunb.) starch preparation mixture[J]. LWT - Food Science and Technology, 2019, 101: 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.032>.
- [27] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N, et al. An investigation into the structure, morphology and thermal properties of amylo maize starch-fatty acid complexes prepared at different temperatures[J]. Food Research International, 2016, 90: 111-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.035>.
- [28] 缪铭, 江波, 张涛. 淀粉-脂质复合物的研究进展[J]. 现代化工, 2007(S1): 83-87. DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2007.s1.070.
- [29] SEO T R, KIM J Y, LIM S T. Preparation and characterization of crystalline complexes between amylose and C18 fatty acids[J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 64: 889-897. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.078>.
- [30] ARIJAJE E O, WANG Y J. Effects of enzymatic modifications and botanical source on starch-stearic acid complex formation[J]. Starch/Stärke, 2016, 68: 700-708. DOI: 10.1002/star.201500249.
- [31] PARK E Y, CHOI S M, LIM S T, et al. Effects of dextrinization and octenylsuccinylation of high amylose starch on complex formation with ω -3 fatty acids (EPA/DHA)[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 357-362. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.10.012>.
- [32] REDDY C K, REDDY, LEE D J. Enzymatic debranching of starches from different botanical sources for complex formation with stearic acid[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 856-863. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.059>.
- [33] KAWAI S, KOBAYASHI I, GOTO M. Oil-or fat-processed starch and method for producing same[P]. US2014087052, 2014-03-27.
- [34] 贾祥泽. 超高压致莲子直链淀粉-脂肪酸复合物的形成机理及其理化特性的研究[D]. 福建: 福建农林大学, 2018: 1-4.
- [35] 贾祥泽, 陈秉彦, 赵蓓蓓, 等. 直链淀粉-脂质复合物的形成及其结构性性质研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(03): 276-284. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201703047.
- [36] 孟爽. 高压均质法制备玉米淀粉-脂质复合物及其结构性性质研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015: 9-14.
- [37] MIAO Lange, ZHAO Siming, ZHANG Binjia, et al. Understanding the supramolecular structures and pasting features of adlay seed starches[J]. Food Hydrocolloids, 2018(83): 411-418. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.034>.
- [38] 陈旭. 蛋白和脂质对淀粉消化特性的影响机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 18-20.
- [39] AI Yongfeng, HASJIM J, JANE J L. Effects of lipids on enzymatic hydrolysis and physical properties of starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 120-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.092>.
- [40] CHEN Xu, HE Xiaowei, FU Xiong, et al. Complexation of rice starch/flour and maize oil through heat moisture treatment: Structural, in vitro digestion and physicochemical properties International[J]. Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 557-564. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiomac.2017.01.105>.
- [41] OKUMUS B N, ZEYNEP T C, KEVSEK 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.157>.
- [42] CHEN Xu, HE Xiaowei, FU Xiong, 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.04.025>.
- [43] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N, et al. Morphological characteristics, oxidative stability and enzymic hydrolysis of amylose-fatty acid complexes[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 141: 106-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.062>.

- [44] LU Xuanxuan, SHI Ce, ZHU Jieyu, et al. Structure of starch-fatty acid complexes produced via hydrothermal treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.034>.
- [45] GARZ G A, WAMERB K, FELKERA F C, et al. Oxidation of Soybean Oil During Storage of Starch-Oil Composites[J]. J. Food Sci. 2004, 81(9): 861-866.
- [46] MENG Shuang, MA Ying, SUN Dawen, et al. Properties of starch-palmitic acid complexes prepared by high pressure homogenization[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 59: 25-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2013.10.012>.
- [47] TANG M C, COPELAND L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67: 80-85. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.04.016
- [48] WANG Shujun, WANG Jinrong, YU Jinglin, 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.086>.
- [49] 尚佳萃, 刘洁, 刘亚伟. 木薯淀粉-油酸/亚油酸复合物制备工艺研究[J]. 食品工业, 2017, 38(06): 25-28.
- [50] LIM J H, KIM H R, CHOI S J et al. Complexation of Amylosucrase-Modified Waxy Corn Starch with Fatty Acids: Determination of Their Physicochemical Properties and Digestibilities[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(6): 1362-1370.
- [51] REDDY C K, CHOI S M, LEE Dongjin et al. Complex formation between starch and stearic acid: Effect of enzymatic debranching for starch[J]. Food Chemistry, 2018, 244: 136-142. DOI: 10.1111/1750-3841.14647.
- [52] MAPHALLA T G, MOHAMMAD N E. Functionality of maize, wheat, teff and cassava starches with stearic acid and xanthan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 970-978. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.004>.
- [53] OKUMUS B N, ZEYNEP T C, KEYSER 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.157>.
- [54] OYEYINKA S A, SUREN S, et al. Physicochemical and Mechanical Properties of Bambara Groundnut Starch Films Modified with Stearic Acid[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(1): 118-123. DOI: 10.1111/1750-3841.13559.
- [55] BARBARA B, DONATELLA P, ALESSANDRO S. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 76: 280-290. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.05.021.
- [56] 林若慧. 脂肪酸-直链淀粉复合物的制备及其氧化稳定性的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2011: 8-11.
- [57] 常情情. 直链糊精与共轭亚油酸复合物的制备、表征及性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 5-8.
- [58] SAJILATA M G, SINGHAL R S. Specialty starches for snack foods[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59: 131-151. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.08.012
- [59] GARZON G A, MCKEITH F K, GOODING J.P, et al. Characteristics of Low-fat Beef Patties Formulated with Carbohydrate-Lipid Composites[J]. Journal of food science, 2008, 68(6): 2050-2056.
- [60] SINJH M, JEFFREY A. BYARS. Jet-Cooked High Amylose Corn Starch and Shortening Composites for Use in Cake Icings [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(8): 530-535. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02364.x.
- [61] 申倩. 小麦原淀粉-脂类复合物对面条品质的影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018: 27-58.
- [62] 李宏升. 大米淀粉-脂肪酸复合物的制备、性质及对米粉品质影响的研究[D]. 广西: 广西大学, 2017: 50-65.