

蒸煮条件下马铃薯淀粉与大豆肽的相互作用及其产物结构特性的探究

罗明昌¹, 吴乐萍², 王一竹², 张友姿², 曾 怡², 朱宝燕¹, 张福荣¹, 陈 旭^{2*}

(1. 东莞东美食品有限公司, 东莞 523279; 2. 东莞理工学院化学工程与能源技术学院, 食品营养健康工程与智能化加工研究中心, 中国轻工业健康食品开发与营养调控重点实验室, 东莞 523808)

摘 要: **目的** 探讨在蒸煮条件下马铃薯淀粉(potato starch, PS)和大豆肽(soybean peptide, SPT)复合物的相互作用及其对淀粉消化性的影响机制。**方法** 通过在模拟热加工条件下制备成马铃薯淀粉-大豆肽复合物(potato starch-soybean peptide, PS-SPT)。采用现代分析仪器对 PS-SPT 的形貌特征、结构特性、功能特性和消化特性进行探究。**结果** SPT 使淀粉起糊温度升高, 峰值粘度、崩解值和回生值均降低。在模拟热加工条件下 SPT 的加入能促进淀粉分子重排形成局部有序聚集集体, 使无序化结构向有序化结构转变, 从而增加了淀粉聚集体的致密性。SPT 的加入会降低快消化淀粉(rapidly digestible starch, RDS)的含量, 增加慢消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)及抗性淀粉(resistant starch, RS)的含量。SPT 的分子量对淀粉的形貌特征、结构特性、功能特性和消化特性影响不大。**结论** 研究结果可以提高人们对食品多组分间相互作用的认识, 为构建含 SDS 和 RS 的新型低餐后血糖生成指数(glycemic index, GI)食品的加工方法提供重要的理论指导。

关键词: 马铃薯淀粉; 大豆肽; 构效关系; 消化特性

Investigation of the interaction between potato starch and soybean peptide under cooking conditions and the structural properties of their products

LUO Ming-Chang¹, WU Le-Ping², WANG Yi-Zhu², ZHANG You-Zi², ZENG Yi²,
ZHU Bao-Yan¹, ZHANG Fu-Rong¹, CHEN Xu^{2*}

(1. Dongguan Dongmei Food Co., Ltd., Dongguan 523279, China; 2. Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation of China National Light Industry, Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation, School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

ABSTRACT: Objective To study the interaction between potato starch (PS) and soybean peptide (SPT) under cooking conditions and its influence mechanism on starch digestibility. **Methods** The potato starch-soybean peptide complex (PS-SPT) was prepared under simulated thermal processing conditions. The morphological characteristics, structural characteristics, functional characteristics and digestive characteristics of PS-SPT were investigated by

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目(2020A1515011341)、东莞理工学院高层次人才(创新团队)科研启动项目(KCYCXPT2017007)、广东省创新强校工程创新团队项目(2021KCXTD035)、2021 年东莞市社会科技发展重点项目(20211800904672)

Fund: Supported by the Guangdong Natural Science Foundation of China (2020A1515011341), the Institute of Science and Technology Innovation of Dongguan University of Technology (KCYCXPT2017007), the Foundation for Innovation Team in Higher Education of Guangdong, China (2021KCXTD035), and the Dongguan Social Science and Technology Development Key Project in 2021 (20211800904672)

***通信作者:** 陈旭, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能碳水化合物和食品组分互作。E-mail: chenxu@dgut.edu.cn

***Corresponding author:** CHEN Xu, Ph.D, Lecturer, School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China. E-mail: chenxu@dgut.edu.cn

modern analytical instruments. **Results** SPT increased the starch gelatinization temperature and decreased the peak viscosity, disintegration value and retrogradation value. Under the simulated thermal processing conditions, the addition of SPT could promote the starch molecular rearrangement to form locally ordered aggregates, and make the disordered structure change to the ordered structure, thus increasing the compactness of starch aggregates. The addition of SPT would decrease the content of rapidly digestible starch (RDS) and increase the content of slowly digestible starch (SDS) and resistant starch (RS). The molecular weight of soybean peptide had little effect on the morphological, structural, functional and digestive properties of starch. **Conclusion** The research results can improve people's understanding of the interaction between food components, and provide important theoretical guidance for constructing the processing method of new low postprandial glycemic index (GI) food containing SDS and RS.

KEY WORDS: potato starch; soybean peptide; structure-activity relationship; digestibility

0 引言

2019 年国际糖尿病联盟(The International Diabetes Federation, IDF)数据显示,全球糖尿病患者数高达 4.63 亿,中国糖尿病患者数达 1.16 亿,占比达到 25%,位居世界第一^[1]。我国糖尿病与肥胖症患者增长速度惊人,严重影响人们的身心健康,其防控形势相当严峻。淀粉作为膳食的重要组成部分,其消化性与糖尿病人的糖代谢密切相关。餐后血糖生成指数(glycemic index, GI)是反映食物引起血糖升高程度的指标^[2]。GI 取决于快消化淀粉(rapidly digestible starch, RDS)、慢消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)和抗性淀粉(resistant starch, RS)的含量^[3]。长期摄入高 GI 食物对人体有潜在危害,特别是会加重 II 型糖尿病和肥胖患者的病情,而低 GI 食物引起糖代谢和餐后血糖应答反应比较微弱,因此更适合糖尿病人和肥胖患者食用^[4]。

食物组分间互作对淀粉的消化有显著影响,其中蛋白质能明显降低淀粉的消化率^[5-7]。经过变性或酶水解的蛋白质能够促进淀粉与蛋白质之间的相互作用,可以限制淀粉水合和酶解作用。与生豌豆蛋白相比,水解豌豆蛋白能够通过氢键增强与淀粉之间的相互作用,更显著地降低淀粉酶对淀粉的消化^[8]。与原大豆蛋白相比,大豆蛋白经水解后产生的肽能显著降低淀粉中的 RDS 含量,对淀粉的消化率影响更大^[9]。相比酶解程度低的米蛋白水解产物,酶解程度高的米蛋白水解产物与米淀粉复合物的消化率更低^[10]。

大豆肽(soybean peptide, SPT)是以大豆蛋白为原料,通过酶解、酸解或生物发酵等方式得到的多肽,大豆肽不仅能提供部分必需的氨基酸,还具有高溶解、易吸收、低粘度、降血压、抗氧化、降低胆固醇等诸多优良的特性^[11]。有研究表明 SPT 的加入能显著改善原大米淀粉的冻融稳定性、溶解度、膨胀度、糊化和老化性质,同时可以降低其 RDS 含量^[12]。本课题组前期研究发现马铃薯淀粉-大豆肽复合物(potato starch-soybean peptide, PS-SPT)消化性在湿热处理不同水分条件下呈现不同程度降低趋势,而且 SPT 的不

同添加量对其理化、结构和消化特性有不同的影响^[13-15]。前期通过研究发现 SPT 的加入会通过混合型竞争性抑制降低 α -淀粉酶的活性^[16]。

本研究在模拟热加工条件下,构建不同分子量 SPT 与 PS 的复合物,对 PS-SPT 的理化特性、结构特性、功能特性和体外消化性进行测定。利用布拉班德粘度仪分析 PS-SPT 的粘度特性;利用小角 X-射线散射仪(small-angle X-ray scattering, SAXS)、X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和红外光谱分析 PS-SPT 的结构特性;利用扫描电子显微镜分析 PS-SPT 的形貌特征;采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)探究 PS-SPT 的糊化特性;利用 Englyst 体外消化法测定 PS-SPT 的消化性,探究模拟热加工条件下不同分子量 SPT 与 PS 互作及其对淀粉消化性的影响机制。研究结果将为含蛋白/肽类功能性低 GI 膳食食品的开发提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉(食用级,甘肃蓝天马铃薯产业发展有限公司);大豆肽(食用级,西安绿如泉生物科技有限公司);猪胰酶(8×USP/mg)、淀粉葡萄糖苷酶(≥ 260 U/mL)(美国 Sigma-Aldrich 公司);葡萄糖氧化酶/过氧化物酶葡萄糖检测试剂盒(glucose oxidase/peroxidase enzymatic glucose assay kit, GOPOD)(爱尔兰 Megazyme 国际有限公司);乙酸钠、无水乙醇、溴化钾(分析纯,天津大茂化学厂)。

1.2 仪器与设备

EVO18 扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司);SAXSess mc2 小角 X 射线散射仪(奥地利 Anton Paar 公司);D8 Advance X-射线衍射仪、Vector33 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司);微型 VISCO-AMYLO-GRAPH 布拉班德微型粘度仪(德国 Brabender 公司);TG16K-II 离心机(长沙东旺实验仪器有限公司);FA2104 电子天平(精度为

0.0001 g, 上海民桥精密科学仪器有限公司); DHG-9030A 恒温鼓风干燥烘箱(上海齐欣科学仪器有限公司); MA35 水分测定仪(德国赛多利斯仪器系统有限公司); TDL-60B 磁力恒温加热搅拌器(上海安亭科学仪器厂); DSC3 差式扫描量热计(瑞士梅特勒-托利多有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 马铃薯淀粉-大豆肽复合物的制备

称取干基普通马铃薯淀粉(30 g)与适量去离子水混合配制成 10% 的淀粉乳溶液, 加入淀粉干基质量 10% 的不同分子量大小的 SPT, 充分涡旋混匀, 将混合物置于 100 °C 水浴条件下蒸煮 30 min 使其完全糊化, 冷却到室温后进行冷冻干燥。所制得的 PS-SPT 经研磨粉碎过筛并密封低温储存。将 PS-SPT 分别标记为 PS-SPT₁ 和 PS-SPT₂。其中, SPT₁ 的分子量为 (468.3±5.6) Da, SPT₂ 的分子量为 (684.0±10.3) Da。PS 空白对照样在不加 SPT 前提下采用同样的方法制备, 标记为 PS_{control}。

1.3.2 扫描电子显微镜测定

将 PS_{control} 和 PS-SPT 用导电双面胶固定在样品台上, 置于真空条件下喷金。设置电镜发射电压为 1 kV, 用扫描电镜选取多个角度拍摄 PS_{control} 和 PS-SPT 的颗粒形貌。

1.3.3 差示扫描量热仪测定

称取 PS_{control} 和 PS-SPT (3 mg, 基于干基淀粉质量), 加入适量去离子水配制成 30% 的淀粉乳, 密封条件下在室温平衡水分 4 h。以空白铝盘作对照, 使用差示量热扫描仪在密封的铝盘中以 10 °C/min 的速率将样品从 30 °C 至 120 °C 进行扫描, 并分析确定热力学特征参数起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_c)和焓变(ΔH)变化。

1.3.4 布拉班德粘度测定

称取 2.4 g 干基 PS_{control} 和 PS-SPT 样品, 加入去离子水配制成 6% 的样品乳, 转移至布拉班德粘度测量杯。设置布拉班德粘度仪参数: 初始温度 30 °C, 设置升温速率为 6 °C/min, 温度升至 95 °C 时保持温度 5 min, 设置降温速率为 7.5 °C/min, 冷却至 50 °C 保温 5 min 结束, 记录保存粘度与温度曲线。记录起糊温度(pasting temperature, PT)、峰值粘度(peak viscosity, PV)、热糊粘度(hot paste viscosity, HV)、冷糊粘度(cold paste viscosity, CV)、崩解值(breakdown, BD)和回生值(setback, SB)。

1.4 结晶特性

1.4.1 小角 X 射线散射

将 PS_{control} 和 PS-SPT 配制成含量为 60% 的溶液, 在 20 °C 平衡 24 h 后使用, 设置条件为: 50 mA、40 kV, 放射源为波长 0.1542 nm 的单色 Cu K α 射线, PS-SPT 样品与影像板间距为 261.2 mm。将 PS_{control} 和 PS-SPT 放置在粘贴样品池中, 暴露在入射的 X 射线单色光束中 10 min, 由此得到样品的散射强度 I 与散射矢量的模 q 之间的关系。依据 Woolf-Bragg 方程(式 1)可以计算样品的半结晶层厚度^[17]。

$$d_{\text{Bragg}} = \frac{2\pi}{q} \quad (1)$$

其中 q 为散射矢量的模, A^{-1} , d_{Bragg} 为半结晶层厚度, A 。

1.4.2 X 射线衍射

在进行 X 射线衍射分析前, PS_{control} 和 PS-SPT 在 100% 的相对湿度和 25 °C 的室内平衡 24 h。使用 X 射线衍射仪测定, 测定条件为: 靶型: Cu K α ($\lambda=0.154$ nm); 管压: 40 kV; 管流: 40 mA; 扫描范围: $2\theta=4\sim35^\circ$; 扫描速度: $2^\circ/\text{min}$; 温度: 25 °C。样品的相对结晶度计算见公式(2):

$$\text{相对结晶度}/\% = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (2)$$

其中 A_c 为结晶区面积, A_a 为非结晶区面积^[18]。

1.5 红外光谱分析

将 PS_{control} 和 PS-SPT 在红外灯的照射下置于玛瑙研钵中磨为细粉, 然后加入溴化钾粉末充分混合后继续研磨。将研磨好的混合粉末压片, 使用傅里叶红外光谱仪进行红外特性分析。光谱扫描范围在 $4000\sim400$ cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 光谱累计扫描 64 次得到红外光谱^[19]。

1.6 体外消化性测定

参照 Englyst 方法进行体外消化性的测定并作适当修改^[20-21]。称取 PS_{control} 和 PS-SPT (600 mg, 基于干基淀粉质量), 放置于 50 mL 离心管中。在离心管中加入 20 mL 配制好的乙酸钠缓冲溶液, 涡旋混匀并置于 37 °C 水浴中。在每个离心管中加入 5 mL 含有猪胰酶(3×10^3 USP)和淀粉葡萄糖苷酶(40 U)的混合酶, 分别在 20 min 和 120 min 取出酶解液, 淀粉葡萄糖释放量采用 GOPOD 进行测定。其中, RDS、SDS 和 RS 的计算如式(3)、(4)和(5)所示。

$$\text{RDS}/\% = (G_{20} - \text{FG}) \times 0.9 / \text{TS} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{SDS}/\% = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 / \text{TS} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{RS}/\% = [\text{TS} - (\text{RDS} + \text{SDS})] / \text{TS} \times 100\% \quad (5)$$

式(3)~(5)中: G_{20} —淀粉水解 20 min 酶解液的葡萄糖含量, mg;

FG—酶解前淀粉中游离的葡萄糖含量, mg;

G_{120} —淀粉水解 120 min 酶解液的葡萄糖含量, mg;

TS—样品中总淀粉含量, mg。

1.7 统计分析

使用 MDI Jade 6.0 计算结晶度。使用 Origin 2018 作图。平均值和显著性差异使用邓肯多重范围检验进行分析。实验结果用 SPSS 26.0 统计软件测出最小显著性差异, 显著性水平设在 $P<0.05$ 。字母不同代表有显著性差异。

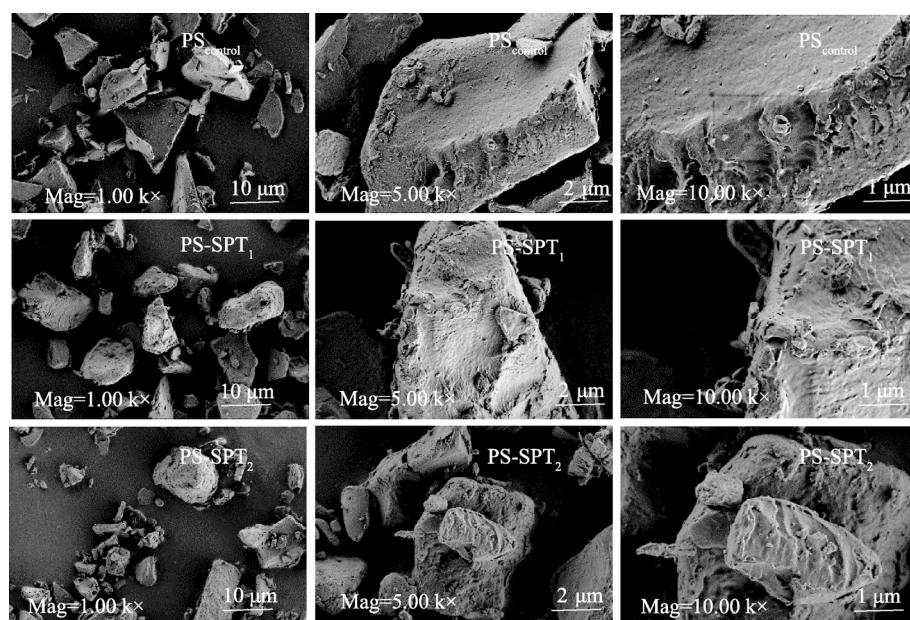
2 结果与分析

2.1 PS-SPT 的形貌特征

PS_{control} 和 PS-SPT 的扫描电镜图如图 1 所示。原 PS

颗粒表面较光滑, 呈不规则的椭圆形, 没有突出的棱角或直边^[22]; 而 $PS_{control}$ 呈碎片状, 表面呈粗糙褶皱状。由于淀粉颗粒被破碎, 结晶结构被破坏, 因此更容易被淀粉酶所

消化酶解。SPT 的加入使 PS-SPT 形貌粗糙度增大, 褶皱变多。且不同分子量的 SPT 对 PS-SPT 的显微形貌特征无明显差异。



注: $PS_{control}$ 表示马铃薯淀粉空白对照样; $PS-SPT_1$ 表示分子量为 (468.3 ± 5.6) Da 的马铃薯淀粉-大豆肽复合物; $PS-SPT_2$ 表示分子量为 (684.0 ± 10.3) Da 的马铃薯淀粉-大豆肽复合物。

图 1 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的扫描电子显微镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

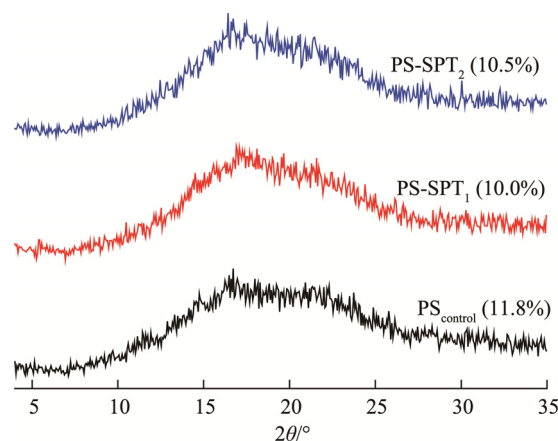
2.2 PS-SPT 的结晶结构

完全糊化的 PS 在室温条件下放置一段时间后, 浊度增加, 沉淀析出, 沉淀物不能再溶解, 对酶作用抵抗力增加, 不易被淀粉酶降解, 这时会产生一些非常明显的老化特性^[23]。 $PS_{control}$ 和 PS-SPT 的结晶特性如图 2 所示。由图 2 可知, PS-SPT 在 17° 、 22° 处有微弱的衍射峰, 且在 $17^\circ \sim 18^\circ$ 处双峰消失, 由此判断 PS-SPT 在蒸煮过程中结晶结构遭到破坏, SPT 的加入未对复合物的结晶类型产生显著影响。经计算可得, $PS_{control}$ 的结晶度为 11.8%, $PS-SPT_1$ 和 $PS-SPT_2$ 大豆肽样品结晶度分别为 10.0% 和 10.5%, 可能归因于淀粉糊经冷却、冷冻及其冷冻干燥过程中发生老化而产生少量的淀粉微晶。与 $PS_{control}$ 对比, $PS-SPT_1$ 和 $PS-SPT_2$ 大豆肽样品结晶度有所下降, 说明大豆肽的存在轻微地阻碍了淀粉老化进程^[24]。

2.3 PS-SPT 的分形结构

$PS_{control}$ 和 PS-SPT 的半结晶特性如图 3 和表 1 所示。根据 Woolf-Bragg 方程可计算样品的半结晶层厚度 d_{Bragg} , 又称之为 Bragg 层间距, 从而判断大豆肽的加入对淀粉层状结构的影响。图 3 在 q 值为 $0.06 \sim 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ 处散射峰消失, 表明 PS-SPT 在蒸煮过程中其半结晶层被完全破坏^[25]。与 $PS_{control}$ 相比, PS-SPT 的图与其基本相似, 说明也不存在半

结晶层结构。



注: 括号内为 $PS_{control}$ 和 PS-SPT 的结晶度。

图 2 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的 X-射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

淀粉聚集体的小角 X 射线散射强度与分形维数之间的关系遵循并通过 Power Law 公式 $I \sim q^{-\alpha}$ 计算, α 由 SAXS 双对数曲线在低 q 范围内的回归线斜率得到。分形几何学可以用来描述一组无序目标体介于几何有序与几何无序之间的自相

似结构^[26]。淀粉的分形分为质量分形和表面分形, 分别对应质量分形维数 D_m 和表面分形维数 D_s 。所有 PS-SPT 的 α 均介于 1 和 3 之间, 表明 PS-SPT 在蒸煮过程中由表面分形向质量分形转变。对于质量分形而言, 线性排列、表面相似排列和规则排列的散射体的 D_m 分别等于 1、2 和 3^[27]。结合表 1 数据, 说明 PS-SPT 结构介于线性排列和表面相似排列之间。表明在蒸煮过程中由于淀粉分子重聚集和取向重排形成局部有序聚集体, 使无序化结构向有序化结构转变, 从而增加了淀粉聚集体的致密性。与 PS_{control} 相比, 加入 SPT 之后使复合物体系的 α 和 D_m 明显升高, 表明在模拟热加工过程中, 由于 SPT 分子的作用促进淀粉分子重排形成局部有序聚集体, 使无序化结构向有序化结构转变, 从而增加了淀粉聚集体的致密性, 表现为复合物结构趋向于表面相似排列。这主要归因于 SPT 分子与 PS 分子之间的相互作用, 形成了局部更致密的聚集体结构, 这与短程有序结构的结果保持一致(表 1)。

2.4 马铃薯淀粉-大豆肽复合物糊体系的亚微观结构

为了更好地表征 PS-SPT 的亚微观结构, 将小角散射曲线进行 Lorentz 变换后得到 Kratky 散射曲线如图 4 所示, 可以定量分析淀粉糊体系的亚微观结构。通过观察 Kratky 散射曲线, 若在低 q 值处出现较强的峰形, 表明散射体网络体系中存在不均匀结构。从图 4 可知, 不管马铃薯淀粉空白对照样, 还是马铃薯淀粉-大豆肽复合物样品, 在 q 值为 0.06~0.08 $\text{\AA}^{-1}$ 处有明显的散射峰, 表明其在亚微观尺度上存在微相结构的不均匀性。与 PS 相比, PS-SPT 散射峰强度减弱, 说明 SPT 分子的加入减弱了体系的均匀性, 使其变得更加不均匀, 这证明了蒸煮过程中 SPT 分子促使局部有序结构的生成使得体系的电子云分布呈现更加不均匀的状态从而降低了体系网络结构的均匀性^[28]。

2.5 马铃薯淀粉-大豆肽复合物的红外分析

PS_{control} 和 PS-SPT 的红外光谱图如图 5 所示。对于 PS_{control} 而言, 其基本组成单元是 α -D-(+)-脱水葡萄糖单元, 主要特征基团是 C_2 和 C_3 所连接的仲醇羟基, C_6 连接的伯醇羟基及 α -D-吡喃环结构。这些结构特征在图 5 中的红外吸收峰位置及结构分别为: 3381 cm^{-1} 为 O-H 伸缩振动; 2930 cm^{-1} 为 C-H 的伸缩振动; 1644 cm^{-1} 为 H_2O 的弯曲振动; 1082 cm^{-1} 为与仲醇羟基相连的 C-O 的伸缩振动; 1015 cm^{-1} 为与伯醇羟基相连的 C-O 的伸缩振动。上述红外光谱特征

表明了马铃薯淀粉空白对照样含有伯、仲醇羟基的 α -D-吡喃环结构特征。从图 5 中可以看出, PS-SPT 中 C-H 的伸缩振动峰的幅度有少量变化, 归因于其葡萄糖单元 C-H 的变形。PS-SPT 的特征吸收峰位置并未发生明显的位移现象, 同时也没有发现新的特征吸收峰的形成。SPT 分子肽链中有大量的羰基、氨基和极性基团, 可同时作为氢的供体和受体, SPT 的侧链基团可能通过氢键等与 PS 发生相互作用^[29], 但并未发生共价相互作用。淀粉红外光谱图中 995、1047 cm^{-1} 附近处的吸收峰是淀粉链有序性的结构特征, 而淀粉链无序排列形成的无定形区则在 1022 cm^{-1} 处产生吸收峰^[30]。根据二者特征峰强度的比值 $R_{1045/1022}$ 可以表征淀粉表面短程有序结构的强弱。SPT 的加入会增强淀粉表面短程有序结构, 而且 SPT₁ 对其影响更大(表 1)。

2.6 马铃薯淀粉-大豆肽复合物的粘度分析

PS_{control} 和 PS-SPT 的粘度曲线及特征值如图 6 和表 2 所示。与 PS_{control} 相比, PS-SPT 的 PT 升高, 表明 SPT 的加入使 PS 糊化更加困难^[12]。粘度代表淀粉与水结合能力, 粘度越大, 淀粉氢键越容易断裂与水结合。与 PS_{control} 相比, PS-SPT 的 PV、HV、CV 均呈现降低趋势, 表明 SPT 的加入抑制 PS 的氢键断裂, 降低了 PS 与水结合的能力, 使复合物体系难以膨胀^[31]。整体来说, 与 PS-SPT₂ 相比, PS-SPT₁ PT 略高, PV 略低, 表明 SPT₁ 对 PS 的粘度影响更大。

BD 是在加热过程中, 淀粉吸水膨胀, 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 保温过程, 通过分子剪切作用, 粘度不升反降, 这是粘度不稳定和淀粉糊的粘结的一个状态。SPT 的加入明显降低马铃薯淀粉的 BD 值, 即加强了 PS 的热稳定性。PS-SPT₁ 比 PS-SPT₂ 的 BD 小, 说明 SPT₁ 形成的复合物样品体系更加稳定。SB 表示淀粉糊逐渐冷却时, 在淀粉分子之间, 特别是直链淀粉分子之间发生一些重聚合所带来的粘度增加值, 此时发生了淀粉分子的回生或重排。SPT 能够降低 PS 的 SB, 使其凝沉性略微减弱。PS-SPT₁ 比起 PS-SPT₂ 的回生值小, 表明 SPT₁ 能够略微抑制 PS 的短期回生。综上可知, SPT 能够增加 PS 的热稳定性, 降低淀粉的粘度, 降低短期回生。不同分子量 SPT 减弱粘度能力有较小的差异, SPT₁ 对 PS 的粘度的影响略大。

表 1 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的 SAXS 和短程有序性参数

Table 1 SAXS and short-range ordering parameters of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

种类	$q/\text{\AA}^{-1}$	$d/\text{\AA}$	$I/(\text{a.u.})$	α	r^2	D_m	$R_{1045/1022}$
PS _{control}	0.1167	0.507	608.6	1.37	0.9859	1.37	1.0548
PS-SPT ₁	0.1167	0.507	619.9	1.52	0.9948	1.52	1.2023
PS-SPT ₂	0.1167	0.507	661.4	1.78	0.9903	1.78	1.1312

注: q 表示峰散射矢量的模; d 为半结晶层状结构的厚度; I 为散射峰的散射强度; r^2 为拟合度; D_m 为分形维数; $R_{1045/1022}$ 为表征淀粉双螺旋结构的相对有序性; α 由 SAXS 双对数曲线在低 q 范围的回归线斜率得到。

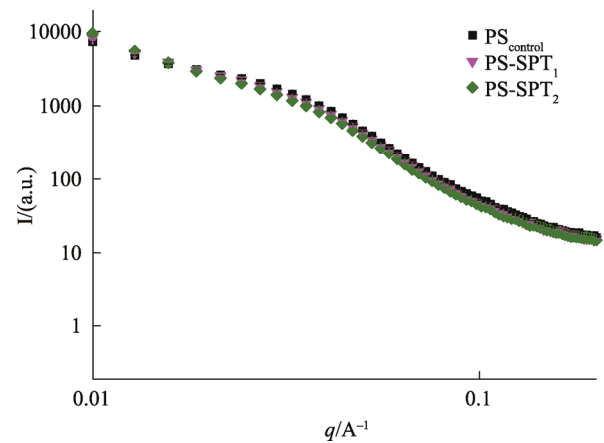
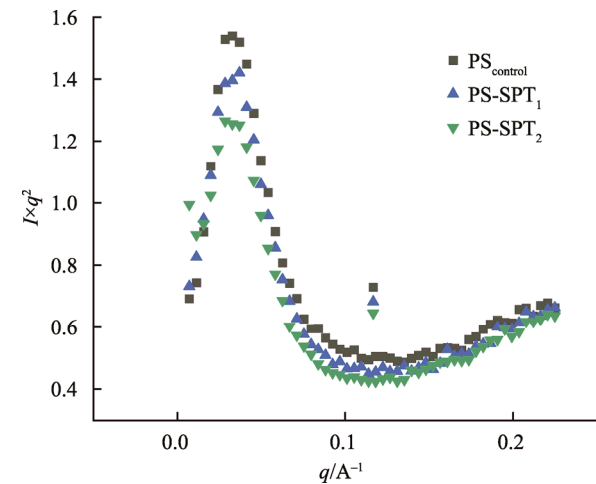


图 3 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的 SAXS 散射图

Fig.3 SAXS scattering diagram of potato starch control and its starch-soybean peptide complex



注: q 表示峰散射矢量的模; I 为散射峰的散射强度。

图 4 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的 Kratky 曲线
Fig.4 Kratky curve of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

2.7 马铃薯淀粉-大豆肽复合物的热力学特性

PS_{control} 和 PS-SPT 的热力学特性如表 3 所示。从图 6 可知, PS 糊化后在冷藏过程重结晶形成了淀粉老化峰, 与前面结晶度结果保持一致(图 2)。从表 3 中得知, 起始糊化温度 T_o 、糊化峰值温度 T_p 、糊化终止温度 T_c 均随

着 SPT 的加入呈现增大趋势, 且较大的分子量影响更大。 ΔH 可以反映淀粉的老化程度, 吸热峰面积表示的热焓变 ΔH 与淀粉的老化程度呈正相关关系。PS-SPT₂ 会略微抑制淀粉的老化, 而 PS-SPT₁ 会略微促进淀粉的老化。但整体来看 PS_{control} 和 PS-SPT 的 ΔH 无显著性差异。 T_c-T_o 可以反映形成老化结晶结构的稳定性, PS-SPT₁ 比 PS-SPT₂ 数据大, 说明 PS-SPT₁ 形成的老化结晶结构更稳定。

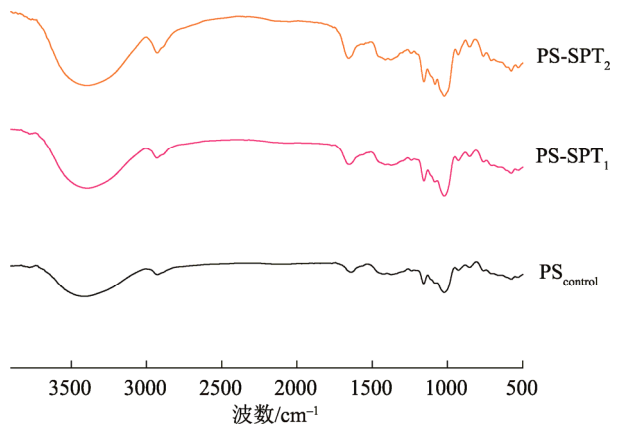


图 5 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的红外光谱图

Fig.5 Infrared spectra of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

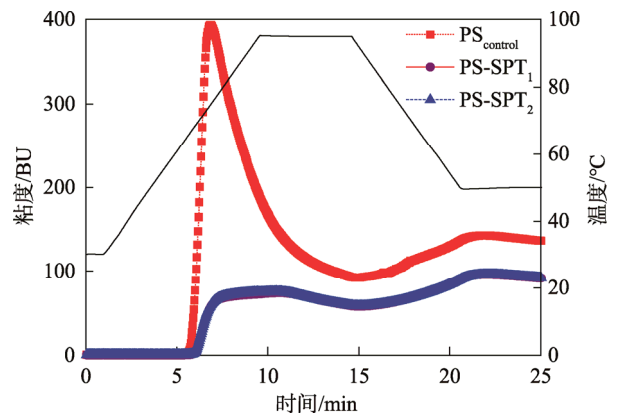


图 6 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的粘度曲线图

Fig.6 Viscosity curve of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

表 2 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的粘度数据表
Table 2 Viscosity data sheet of potato starch control and its starch-soybean peptide complex

样品	PT/°C	PV/BU	HV/BU	CV/BU	BD/BU	SB/BU
PS _{control}	61.1	390.8	89.3	137.0	301.5	47.7
PS-SPT ₁	65.6	74.2	57.1	92.5	17.1	35.4
PS-SPT ₂	65.5	76.9	58.8	95.0	18.1	36.2

注: PT 为起糊温度; PV 为峰值粘度; HV 为热糊粘度; CV 为冷糊粘度; BD 为崩解值; SB 为回生值。

表 3 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的热力学特征值表($n=3$)
Table 3 Thermal characteristic values of potato starch control and its starch-soybean peptide complex ($n=3$)

样品	热力学特征值				
	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	$T_c-T_0/^{\circ}\text{C}$
PS _{control}	45.32±0.77 ^b	53.01±0.76 ^b	60.12±1.04 ^b	3.89±0.78 ^a	14.80±1.74 ^a
PS-SPT ₁	46.72±1.22 ^b	54.60±0.18 ^a	62.18±0.41 ^a	4.09±0.97 ^a	15.45±1.23 ^a
PS-SPT ₂	49.71±1.46 ^a	54.71±1.19 ^a	62.25±0.40 ^a	3.60±0.68 ^a	12.54±1.48 ^b

注: T_0 为起始糊化温度; T_p 为峰值糊化温度; T_c 为终止糊化温度; ΔH 为焓变; 采用 SPSS Statistics 26.0 进行 Duncan's least significant test 方法分析, 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.8 马铃薯淀粉-大豆肽复合物的消化特性

PS_{control} 和 PS-SPT 的消化性结果如表 4 所示。经过高温完全糊化处理, PS 到达颗粒解体阶段, 颗粒结构被完全破坏, 更利于其与淀粉酶结合水解^[5]。PS_{control} 中 RDS 含量为 94.52%, PS-SPT₁ RDS 含量为 87.92%, PS-SPT₂ RDS 含量为 86.77%。PS-SPT 的 RDS 总体略呈下降趋势。可见 SPT 能够减少 PS 的 RDS 含量, 抑制 PS 的酶解。PS-SPT₁ 中 RDS 含量与 PS-SPT₂ 相差不大, 表明 SPT 的分子量大小 [(468.3±5.6) Da 和 (684.0±10.3) Da] 对于抑制 PS 酶解的效果无显著性差异($P>0.05$)。从 SDS 角度来看, PS_{control} 的 SDS 含量为 2.52%, 在加入不同分子量 SPT 样品后 SDS 含量分别为 3.28% 和 3.94%, 由此可见 SPT 可以增加 PS 中的 SDS 含量, 但是增幅不明显。根据 RS 含量分析, PS_{control} 本身 RS 含量极少, 仅占 2.96%, 但加入 SPT 样品后 RS 含量明显增加, 分别为 8.80% 和 9.29%。但整体来看, SPT 的分子量对淀粉的消化性影响无显著差异($P>0.05$)。

因此, SPT 的加入可以有效降低 PS 的 RDS 含量, 提高 SDS 和 RS 含量, 表明 SPT 可以降低 α -淀粉酶对 PS 的水解率, 从而降低 GI, 这对于现有的改善膳食结构有积极作用。

表 4 马铃薯淀粉空白对照样及其淀粉-大豆肽复合物的消化性数据表($n=3$)
Table 4 *In vitro* digestibility of potato starch control and its starch-soybean peptide complex ($n=3$)

样品	RDS/%	SDS/%	RS/%
PS _{control}	94.52±1.61 ^a	2.52±1.97 ^a	2.96±1.83 ^b
PS-SPT ₁	87.92±1.54 ^b	3.28±0.71 ^a	8.80±2.23 ^a
PS-SPT ₂	86.77±1.44 ^b	3.94±1.62 ^a	9.29±1.75 ^a

注: RDS 为快消化淀粉; SDS 为慢消化淀粉; RS 为抗性淀粉; 采用 SPSS Statistics 26.0 进行 Duncan's least significant test 方法分析, 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

3 结 论

本研究在模拟热加工体系下构建马铃薯淀粉-大豆肽的复合体系, 并用现代分析技术探究 PS-SPT 结构特性。

SPT 的加入会降低 RDS 的含量, 增加 SDS 及 RS 的含量。SPT 能够增加 PS 的热稳定性, 降低淀粉的峰值粘度, 且降低短期回生。在模拟热加工条件下 SPT 的加入能促进淀粉分子重排形成局部有序聚集体, 使无序化结构向有序化结构转变, 从而增加了淀粉聚集体的致密性。研究结果表明, SPT 加入到 PS 类食品中, 可以达到有效降低血糖生成指数的目的。研究结果可以深化人们对蛋白质/肽调控淀粉消化机制的认识, 为构建含 SDS 和 RS 的新型低 GI 食品的加工方法提供重要的理论指导。

参考文献

[1] https://diabetesatlas.org/upload/resources/material/20191218_144638_wp_factsheet_en.pdf [Z].

[2] 姚滢秋. 中国营养学会发布《中国居民膳食营养素参考摄入量》2013 年修订版[J]. 营养学报, 2014, 36(4): 308.
YAO YQ. China Nutrition Society issued the 2013 Revision of reference intake of dietary nutrients for Chinese residents [J]. ACTA Nutr Sin, 2014, 36(4): 308.

[3] FATEMEH S, MEHDI S, MINOO M, *et al.* Association between dietary glycemic index and glycemic load and glioma: A case-control study [J]. Nutr Neurosci, 2021. DOI: org/10.1080/1028415X.2021.1980844

[4] 田宝明. 低血糖指数挂面的研制及其对糖尿病大鼠糖脂代谢影响的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
TIAN BM. Development and glucolipid metabolism evaluation of fine dried noodles with low glycemic index in STZ-diabetic rats [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.

[5] WANG J, ZHAO S, MIN G, *et al.* Starch-protein interplay varies the multi-scale structures of starch undergoing thermal processing [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 175: 179–187.

[6] ZHANG Y, QIU C, CORKE H, *et al.* Extraction and characterization of starch granule-associated proteins from rice that affect *in vitro* starch digestibility [J]. Food Chem, 2019, 276(15): 754–760.

[7] ZHANG BJ, QIAO DL, ZHAO SM, *et al.* Starch-based food matrices containing protein: Recent understanding of morphology, structure, and properties [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 114: 212–231.

[8] 王菁. 不同种类及剂量全谷物对糖脂代谢及相关机制的研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
WANG Q. Study on different kinds and doses of whole grains on glucolipid metabolism and its mechanism [D]. Nanjing: Southeast University, 2019.

[9] LOPEZ-BARON N, SAGNELLI D, BLENNOW A, *et al.* Hydrolysed pea proteins mitigate *in vitro* wheat starch digestibility [J]. Food Hydrocolloid,

- 2018, 79: 117–126.
- [10] CHI C, LI X, ZHANG Y, *et al.* Understanding the mechanism of starch digestion mitigation by riceprotein and its enzymatic hydrolysates [J]. Food Hydrocolloid, 2018, 84: 473–480.
- [11] 段志强. 大豆肽的制备及其在食品中的应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- DUAN ZQ. Preparation of soybean peptide and its application in food [D]. Shanghai: East China Normal University, 2015.
- [12] 付田田, 靳凤芳, 牛丽亚, 等. 大豆肽和豌豆肽对大米淀粉理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(6): 53–58, 67.
- FU TT, JIN FF, NIU LY, *et al.* Effect of pea peptides and soybean peptides on physicochemical properties of rice starch [J]. J Cere Oils Ass, 2019, 34(6): 53–58, 67.
- [13] MALGORZATA P, KATARZYN D. Effects of heat-moisture treatment conditions on the physicochemical properties and digestibility of field bean starch (*Vicia faba* var. minor) [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 182: 425–433.
- [14] CHEN X, LUO J, FU L, *et al.* Structural, physicochemical, and digestibility properties of starch-soybean peptide complex subjected to heat moisture treatment [J]. Food Chem, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.124957
- [15] CHEN X, ZHANG Y, ZHAO H, *et al.* Effects of heat moisture treatment on the structural, physicochemical, and digestibility properties of potato starch-soybean peptide complexes [J]. Int J Food Sci Technol, 2021. DOI: org/10.1111/ijfs.15295
- [16] ZHU J, CHEN X, LUO J, *et al.* Insight into the binding modes and mechanisms of inhibition between soybean-peptides and α -amylase based on spectrofluorimetry and kinetic analysis [J]. LWT, 2021, 142, 110977.
- [17] WANG H, ZHANG B, CHEN L, *et al.* Understanding the structure and digestibility of heat-moisture treated starch [J]. Int J Biol Macromol, 2016, 88: 1–8.
- [18] LIANG ZL, CHEN X, LUO J, *et al.* Addition of amino acids to modulate structural, physicochemical, and digestive properties of corn starch-amino acid complexes under hydrothermal treatment [J]. Int J Biol Macromol, 2020, 160: 741–749.
- [19] 任静, 刘刚, 欧全宏, 等. 淀粉的红外光谱及其二维相关红外光谱的分析鉴定[J]. 中国农学通报, 2015, 31(17): 58–64.
- REN J, LIU G, OU QH, *et al.* Starch discrimination with fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and two-dimensional correlation infrared spectroscopy (2D-IR) [J]. Chin Agric Sci Bull, 2015, 31(17): 58–64.
- [20] ENGLYST HN, KINGMAN SM, CUMMINGS JH. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. Eur J Clin Nutri, 1992, 46(2): 33–50.
- [21] CHEN X, LUO J, LIANG Z, *et al.* Structural and physicochemical/digestion characteristics of potato starch-amino acid complexes prepared under hydrothermal conditions [J]. Int J Biol Macromol, 2020, 145(15): 1091–1098.
- [22] 程冰, 张乐乐, 安艳霞, 等. 马铃薯抗性淀粉结构特征及体外消化特性的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6975–6981.
- CHENG B, ZHANG LL, AN YX, *et al.* Researched on structural characteristics and *in vitro* digestibility of potato resistant starch [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(17): 6975–6981.
- [23] 马文睿. 微波加热对马铃薯淀粉糊化过程中晶体及分子结构的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- MA WR. Effect of micro wave heating on the crystallinity and molecular structure of potato starch during gelatinization progress [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [24] 卞华伟, 刘誉繁, 郑波, 等. 湿热处理对不同直链淀粉含量大米淀粉多尺度结构和消化性能的影响[J]. 现代食品科技, 2018, 34(12): 40–44, 18.
- BIAN HW, LIU YF, ZHENG B, *et al.* Effects of moist heat treatment on multi-scale structure and digestibility of rice starch with different amylose content [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(12): 40–44, 18.
- [25] 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.
- CHEN X. Mechanism for the digestion properties of starch influenced by lipid and protein [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [26] MARTIN JE, HURD AJ. Scattering from fractals [J]. J Appl Crystallogr, 1987, 20: 61–78.
- [27] 陈玲, 赵月, 张攀峰, 等. 不同品种马铃薯淀粉的结构[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2013, 41(1): 133–138.
- CHEN L, ZHAO Y, ZHANG PF, *et al.* Structure of potato starch from different varieties [J]. J South China Univ Technol (Nat Sci Ed), 2013, 41(1): 133–138.
- [28] 郑波. 热挤压 3D 打印构建大米淀粉-儿茶素复合物的消化性能及抗肥胖机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- ZHENG B. The mechanism study on digestibility and anti-obesity effects of rice starch-catechin complex constructed by hot-extrusion 3D printing [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [29] 岳晓霞, 王梁, 张根生, 等. 四种食品添加剂对马铃薯淀粉老化性的影响[J]. 中国调味品, 2014, 39(12): 94–96, 104.
- YUE XX, WANG L, ZHANG GS, *et al.* Effect of four kinds of food additives on retrogradation of potato starch [J]. Chin Condiment, 2014, 39(12): 94–96, 104.
- [30] 夏书磊. 谷物糊化特性的测定方法与相关性研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2017.
- XIA SL. Methods to determine the gelatinization properties of grain and correlation studies [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2017.
- [31] 宋杨宇. 结冷胶对马铃薯淀粉性质影响及相互作用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- SONG YY. Effects of gellan gum on properties of potato starch and study on their interaction [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



罗明昌, 高级工程师, 主要研究方向为变性淀粉及其食品生产工艺。
E-mail: dgimc@126.com



陈旭, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能碳水化合物和食品组分互作。
E-mail: chenxu@dgut.edu.cn