

玉米淀粉-脂质复合物对曲奇饼干体外消化和 血糖生成指数的影响

陈雪华^{1,2}, 陈 山², 陈 旭^{1*}, 邹水洋^{1*}, 邱华贤¹

(1. 东莞理工学院化学工程与能源技术学院, 中国轻工业健康食品开发与营养调控重点实验室, 食品营养健康工程与智能化加工研究中心, 东莞 523808; 2. 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

摘 要: **目的** 探究玉米淀粉-脂质复合物的结构和消化特性以及对曲奇饼干的体外消化特性与血糖生成指数的影响。**方法** 利用水热法制备了不同脂质(包括饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸)与玉米直链淀粉的复合物, 通过傅里叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)与 X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)探究了淀粉分子短程和长程有序性。**结果** 淀粉-脂质复合物的形成使快消化淀粉(rapidly digestible starch, RDS)含量降低, 慢消化淀粉(slowly digestible starch, SDS)和抗性淀粉(resistant starch, RS)含量部分增加。水热法制备中通过疏水相互作用得到的淀粉-脂质复合物利用氢键链接使其结构更加稳定, 体外消化速率呈降低趋势。其中玉米淀粉-卵磷脂复合物、玉米淀粉-硬脂酸复合物与玉米淀粉-肉豆蔻酸复合物为 V+B 型晶体结构, 玉米淀粉-大豆油复合物与玉米淀粉-玉米油复合物的晶型结构未发生改变。在 5 种淀粉-脂质复合物中, 玉米淀粉-卵磷脂复合物的水解率最低, 水解指数预估血糖指数分别为 44.65%、64.22%, 所对应的曲奇饼干的水解指数与预估血糖指数也最低, 分别为 51.68%、68.08%。**结论** 玉米淀粉-卵磷脂复合物适合作为新型淀粉-脂质复合物用于开发具有低血糖指数的饼干食品。

关键词: 淀粉-脂质复合物; 体外消化; 预估血糖指数

Effects of maize starch-lipid complexes on *in vitro* digestion and glycemic index of cookies

CHEN Xue-Hua^{1,2}, CHEN Shan², CHEN Xu^{1*}, ZOU Shui-Yang^{1*}, QIU Hua-Xian¹

(1. Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation, Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation of China National Light Industry, School of Chemical Engineering and Energy

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)、广东省创新强校创新团队项目(2021KCXTD035)、2021 年东莞市社会科技发展重点项目(20211800904672)、2019 年东莞市社会科技发展一般项目(2019507140771)

Fund: Supported by the Guangdong Province Natural Science Foundation of China (2020A1515011341), the Institute of Science and Technology Innovation of Dongguan University of Technology (KCXCXPT2017007), the Foundation for Innovation Team in Higher Education of Guangdong Province (2021KCXTD035), the Dongguan Social Science and Technology Development Key Project in 2021 (20211800904672), and the Dongguan Social Science and Technology Development General Project in 2019 (2019507140771)

***通信作者:** 陈 旭, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能碳水化合物及淀粉功能化修饰与调控。E-mail: chenxu@dgut.edu.cn

邹水洋, 博士, 副教授, 主要研究方向为粮油食品加工、微生物工程。E-mail: zsy2046@163.com

***Corresponding author:** CHEN Xu, Ph.D, Lecturer, Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation, Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation of China National Light Industry, School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China. E-mail: chenxu@dgut.edu.cn

ZOU Shui-Yang, Ph.D, Associate Professor, Engineering Research Center of Health Food Design & Nutrition Regulation, Key Laboratory of Healthy Food Development and Nutrition Regulation of China National Light Industry, School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China. E-mail: zsy2046@163.com

Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China; 2. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the structural and digestive properties of maize starch-lipid complexes and their effects on the *in vitro* digestive properties and glycaemic index of cookies. **Methods** The complex of maize amylose with different lipids (including saturated fatty acids and unsaturated fatty acids) were prepared by hydrothermal method. The short-range and long-range order of starch molecules were investigated by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and X-ray diffractometer (XRD). **Results** The formation of starch-lipid complexes reduced the partial content of rapidly digestible starch (RDS), and increased slowly digestible starch (SDS) and resistant starch (RS). The structure of starch-lipid complexes prepared by hydrophobic interaction were more stable by hydrogen bonding, and the *in vitro* digestion rate decreased. Among them, maize starch-lecithin complexes, maize starch-stearic acid complexes and maize starch-myristic acid complexes were V+B type of crystal structure, and the maize starch-soybean oil complexes and maize starch-corn oil complexes crystal structures did not change. Among 5 kinds of starch-lipid complexes, the hydrolysis percentage of maize starch-lecithin complexes had the lowest, and the hydrolysis index was 44.65% and estimate the glycemic index value was 64.22%. The corresponding cookies also had the lowest hydrolysis index and estimate the glycemic index values of 51.68% and 68.08%, respectively. **Conclusion** The maize starch-lecithin complexes are suitable as novel starch-lipid complexes for the development of low glycemic index cookies.

KEY WORDS: starch-lipid complexes; *in vitro* digestion; estimate the glycemic index

0 引 言

糖尿病是一种以高血糖为特征的慢性代谢性疾病,威胁着世界上大多数国家的公共健康^[1]。根据国际糖尿病联盟(International Diabetes Federation, IDF)统计,2021 年全球大约有 5.37 亿成年人患有糖尿病,其中我国糖尿病防控形势非常严峻,已成为世界上糖尿病患者人数最多(约 1.41 亿人)的国家^[2]。通过胃肠消化从淀粉中释放出的单糖是餐后血糖升高的主要来源,因而糖尿病患者的膳食中需要限制淀粉类食物的摄入^[3]。近年来,低血糖指数(glycemic index, GI)食品的研发是目前食品领域的研究热点。许多学者寻求合理的膳食加工方式或食物组分互作机制,以降低淀粉类食品的血糖生成指数。

淀粉依据体外消化性可以分为 3 类: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)^[4]。SDS 和 RS 可以起到控制血糖、预防结肠癌和减少肥胖症发生的作用^[5]。在疏水相互作用的驱动下,脂肪酸、芳香族化合物以及其他小的配体分子进入由直链淀粉分子形成的螺旋腔,从而形成了淀粉-脂质复合物单螺旋结构^[6]。淀粉-脂质复合物被称为 RS5 型抗性淀粉,可以抵抗淀粉酶的水解^[7-8]。康雪敏^[9]研究发现淀粉-脂质复合物提高了面条的热稳定性,同时有序的晶体结构的增多提高了淀粉样品的消化酶抗性。将拥有抗消化性的淀粉-脂质复合物应用于食品中对现代食品工业的发展具有重要意义,因此探究淀粉-脂质复合物在真实食品体系中的消化特性将是研究关键所在。

淀粉-脂质复合物的制备方法中,物理手段由于绿色安全已在食品中被普遍应用^[10-11]。AI 等^[12]利用水热法探究不同脂质对淀粉物理特性的影响,解释淀粉与脂质的相互作用机制。崔峻等^[13]探究微波对淀粉油酸复合物的影响,发现较低的微波温度条件下可以表现出较高的 SDS 和 RS 含量。

本研究利用水热法制备不同脂质(包括饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸)与玉米直链淀粉的复合物,并将其应用于曲奇饼干中进行 GI 的研究。通过傅立叶红外光谱与 X-射线衍射分析淀粉-脂质复合物的结构特性,结合 Englyst 体外消化法和一级动力学方法测定淀粉-脂质复合物的体外消化性,从而阐明淀粉-脂质复合物的构效关系机制。在此基础上,测定含淀粉-脂质复合物的曲奇饼干的 GI,并阐明不同种类的脂肪酸与淀粉复合物对曲奇饼干 GI 的影响机制。研究结果将深化人们对淀粉-脂质复合物在焙烤类食品应用的认识,为低 GI 食品的开发提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

直链玉米淀粉(maize amylose, MA)(食品级直链玉米淀粉含量为 65%,河南麦优田贸易有限公司);大豆卵磷脂(soybean lecithin, SL)(食品级,河南新百维食品科技有限公司);硬脂酸(stearic acid, SA)、肉豆蔻酸(myristic acid, MA)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);食品级大豆油(soybean oil, SO)、玉米油(corn oil, CO)(食品级,益海嘉里食品营销有限公司);胃蛋白酶(≥ 400 U/mg)、猪胰 α -淀粉酶(8 U/mg)、淀粉葡萄糖苷酶(≥ 260 U/mL)(美国 Sigma-Aldrich 公司);D-葡萄糖检测试剂盒(爱尔兰 Megazyme 公司);冰乙酸(分析纯,上海麦克林生

化科技有限公司); 氢氧化钠醋酸钠、无水乙醇(分析纯, 天津大茂化学厂)。

1.2 仪器与设备

MR Hei-Tec 磁力搅拌加热器(德国 Heidolph 公司); DZF-6050 真空干燥机(上海一恒公司); 3-30KS 冷冻离心机(德国 Sigma 公司); EVOLUTION220 紫外可见光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); iS50 傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); D8ADVANCE 广角 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); A40 烤箱(青岛海氏公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 淀粉-脂质复合物的制备

参考常丰丹^[14]的方法并略有改动, 取 20 g 直链玉米淀粉, 将直链玉米淀粉与蒸馏水配制成浓度为 10% (w:w) 的分散液。取 3 g 脂质溶于无水乙醇, 配制溶液浓度为 10% (w:w)。将直链玉米淀粉溶液放入预热到 98 °C 的水浴锅中加热搅拌 30 min, 然后加入配制好的脂质溶液继续加热搅拌 1.5 h。随后将淀粉-脂质复合物冷却至室温随后离心, 真空干燥样品, 分别得到 AS-SL、MA-MA、MA-SA、MA-CO、MA-SO。在不加脂质相同条件下处理所得样品为对照组 MA, 仅加入无水乙醇的处理样品为 MA-EA。

1.3.2 淀粉-脂质复合物体外消化性的测定

根据 ENGLYST 等^[4]所述的方法测定空白玉米淀粉与淀粉-脂质复合物的 RDS、SDS 与 RS 含量。取样品干重 600 mg, 加入 20 mL 醋酸钠缓冲液(pH 5.2)水浴(37 °C, 160 r/min), 加入猪胰 α -淀粉酶与淀粉葡萄糖苷酶混合液 5 mL。在 20 和 120 min 各取 0.25 mL 酶解液, 加入 10 mL 66%乙醇, 于 3500 r/min 离心 10 min。取上清液, 通过 GOPOD 测定样品在酶解 20 min 与 120 min 时释放的葡萄糖含量。以干淀粉为基础计算淀粉样品的 RDS、SDS 和 RS 的含量:

$$\text{RDS}/\% = (G_{20} - G) \times 0.9 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SDS}/\% = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{RS}/\% = 100 - (\text{RDS} + \text{SDS}) \times 100\% \quad (3)$$

式(1)~(3)中: G_{20} 为反应 20 min 酶解液的葡萄糖含量, mg; G_{120} 为反应 120 min 酶解液的葡萄糖含量, mg; G 为初始葡萄糖含量(以 0 计), mg。

1.3.3 淀粉-脂质复合物预估血糖指数的测定

参照 SOPADE 等^[15]方法, 将样品(50 mg, db)加入 2 mL 蒸馏水中, 置于 37 °C 水浴锅内, 进行磁力搅拌。加入 5 mL 的胃蛋白酶溶液(10 mg/mL)酶解 30 min。加入 5 mL 的 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液, 再加 20 mL 的 0.2 mol/L 醋酸钠缓冲液。然后加入 5 mL 混合酶液(猪胰 α -淀粉酶与淀粉葡萄糖苷酶)进行消化。在 10、20、30、45、60、90、120、180 min 时, 分别取 0.5 mL 消化液, 置于已加入 1.5 mL 95% (V:V)乙醇溶液的 2 mL 离心管中。于 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 通过 GOPOD 测定样品的葡萄糖含量。

计算公式如(4):

$$\text{Dt} = A \times \frac{0.1 \text{ mL} \times 1 \text{ mg/mL}}{A_s} \times \frac{V \times D}{W} \times 10 \times \frac{162}{180} \quad (4)$$

式(4)中: $\frac{162}{180}$ 为葡萄糖与淀粉转换系数; Dt 为淀粉质量, %; A 为样品吸光值; A_s 为标准样品吸光值; W 为样品干基质量, mg; V 为消化液的体积, mL; D 为稀释倍数。

根据样品在不同时间点的葡萄糖含量, 绘制淀粉水解率和时间关系图, 进行一阶动力学拟合, 拟合方程为式(5)。计算水解曲线面积(area under curve, AUC), 见式(6)与水解指数(hydrogenated index, HI), 见式(7)。

$$C = C_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

$$\text{AUC} = C_{\infty}(t - t_0) - \frac{C_{\infty}}{k} [1 - \exp^{-k(t-t_0)}] \quad (6)$$

$$\text{HI}/\% = \frac{\text{AUC}_{\text{样品}}}{\text{AUC}_{\text{标准品}}} \times 100\% \quad (7)$$

式(5)中: C 为时间 t 的样品水解率; C_{∞} 为平衡时样品水解率; k 为消化动力学常数。

根据 GOÑI 等^[16]的方程[式(8)]计算预估血糖指数(estimate the glycemic index, eGI)值:

$$\text{eGI} = 39.71 + 0.549\text{HI} \quad (8)$$

1.3.4 傅里叶红外光谱分析

取一定质量样品与溴化钾以 1:100 (w:w) 的比例混匀压片, 置于 FT-IR 中光谱扫描。以空气为背景, 扫描波段为 4000~400 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。用 OMNIC8.0 对红外图谱进行分析处理, 选取波长范围为 800~1200 cm^{-1} 进行去卷积处理, 半峰宽 19 cm^{-1} , 增强因子 1.9, 读取波数为 1022 和 1047 cm^{-1} 的峰强, 并计算峰比率表示 $R_{1047/1022}$ ^[17]。

1.3.5 结晶性质的测定

将平衡好水分的淀粉样品置于样品池中, 采用管压为 40 kV, 管流为 40 mA, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$ 的 Cu-K α 辐射条件, 测试条件参考秦仁炳等^[18]方法。起始角为 5°, 终止角为 35°, 步长为 0.02, 扫描速度为 2°/min。采用 Jade 6.0 软件进行结晶度计算。

1.3.6 曲奇饼干的制备工艺流程与工艺要点

基本配方与工艺: 黄油 60 g、糖粉 10 g、赤藓糖 14 g、食盐 1 g、4 mL 乳清液(乳清液:水=40%:60%, w:w)、低筋面粉 46 g、高筋面粉 16 g、淀粉-脂质复合物 20 g、杏仁粉 10 g。烘烤温度为上火 175 °C、下火 150 °C, 烘烤时间 14 min。曲奇饼干的制备工艺流程见图 1。

1.3.7 曲奇饼干的消化率 eGI 值测定

方法同 1.3.3。

1.3.8 统计分析

采用 SPSS 20.0 软件对数据进行单因素方差分析和显著性误差分析($P < 0.05$), 采用 Origin 进行作图。

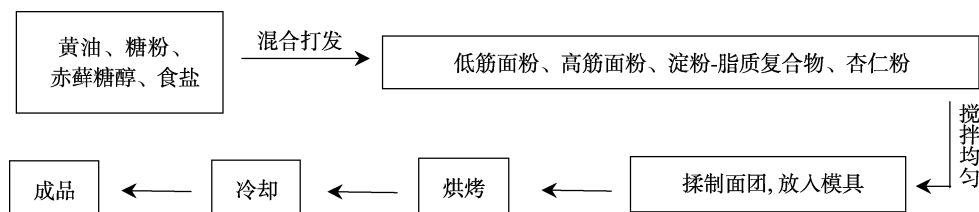


图 1 曲奇饼干的制备工艺流程图

Fig.1 Cookies preparation process flow chart

2 结果与分析

2.1 淀粉-脂质复合物的体外消化性与水解率曲线

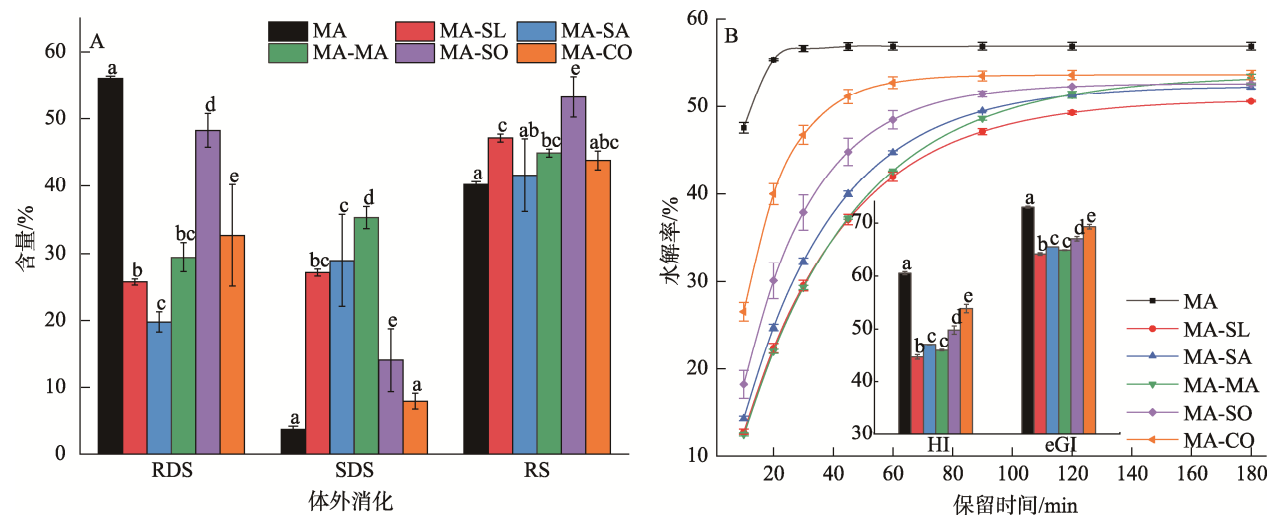
不同淀粉-脂质复合物的 RDS、SDS 与 RS 含量如图 2 所示。由图 2A 可知, 与对照组相比, RDS 呈现不同程度的降低趋势。MA-SL、MA-SA、MA-MA、MA-SO、MA-CO 中 RDS 含量较 MA 分别降低了 30.33%、36.27%、26.62%、7.79% 和 23.41%。这可能是具有短烃链的肉豆蔻酸与直链淀粉疏水腔的相互作用最强, 而油脂中的大量油酸和亚油酸与直链淀粉结合较少。HOLM 等^[19]的研究表明, 脂类的低溶解度和空间位阻是淀粉复合物对消化酶敏感性降低的两个主要原因。SDS 含量较 MA 分别升高了 23.35%、25.17%、31.52%、10.29%、4.17%。与对照组相比, 淀粉-脂质复合物的 SDS 含量显著提高, 这表明淀粉链进行重排, 具有较高的局部分子密度, 可获得较高酶解抗性^[20]。淀粉-脂质复合物的形成使得淀粉分子粒径增大, 与消化酶接触的相对面积减小^[21]。其中 MA-SO 与 MA-CO 产生的 SDS 含量较少, 这表明形成的淀粉-脂质复合物较稳定, 酶解时间对此类淀粉-脂质复合物影响较小。RS 含量较 MA 分别升高了 6.97%、1.43%、4.73%、13.11% 和 3.62%。在淀粉-脂质复合物中 MA-SA 的 RS 含量最少, 这可能是由于 SA 碳链较长, 复合产生的淀粉晶体结构不牢固, 淀粉-脂质复合物的抗消化性随着脂肪酸碳链长度的增加而降低^[22]。

淀粉-脂质复合物的体外消化消化率与其对应的 HI 和 eGI 值如图 2B 所示。从图 2B 中可以看出 MA 的水解率在 20 min 内开始剧烈增加到 55% 左右, 在后续实验中基本保持不变。MA-SL、MA-SA 与 MA-MA 的水解率曲线相似, 且在 10 min 到 60 min 之间呈现较快的上升趋势, 与 MA 相比水解时间延缓 40 min, 可能归因于其复合物的形成增加了淀粉的堆积密度, 延缓淀粉颗粒吸水膨胀^[23]。通过淀粉结构基质的堆积密度影响酶的扩散, 吸收和催化作用来控制其消化速率^[22,24]。其中 MA-CO 与 MA-SO 的水解率在 1 h 内剧烈增加, 并高于其他 3 种淀粉-脂质复合物, 这是由于 CO 和 SO 中的脂肪酸与淀粉形成的复合物含量较少。CO 和 SO 是几种饱和程度不同的脂肪酸混合物, 由于低溶解度, 很难进入直链淀粉单螺旋内部。从图 2B 中可以看出淀

粉-脂质复合物的水解率曲线比 MA 的水解率曲线低, 说明淀粉-脂质复合物有一定的延缓血糖生成的作用。从图 2B 可以看出 MA-SL、MA-MA 与 MA-SA 的 HI 与 eGI 值较低, 其结果与体外消化三片段结果保持一致(图 2A)。结果发现体外消化三片段实验中 MA-SO 的抗性淀粉含量最高, 但 SDS 含量较低。而 MA-SL、MA-MA 与 MA-SA 的 SDS 与 RS 含量均较高, RDS 含量较低, 因此这 3 种淀粉-脂质复合物具有很好的缓慢消化作用。而 MA-SL 的 HI 与 eGI 值最低, 分别为 44.65% 与 64.22%。这可能是由于两性的 SL 更容易进入淀粉单螺旋内部从而形成淀粉-脂质复合物, 说明 MA-SL 在本研究中具有良好的延缓血糖生成作用, 可以作为低血糖指数食品的原料。

2.2 淀粉-脂质复合物的短程有序结构

淀粉-脂质复合物的红外光谱图如图 3 所示, 5 种淀粉-脂质复合物样品的 FT-IR 图相似, 在 1705、2846 cm^{-1} 处出现特征吸收峰分别为饱和脂肪酸 C=O 的收缩振动峰与脂肪酸亚甲基的 C-H 不对称拉伸振动峰^[25]。游离脂肪酸的羰基振动峰出现在约 1701 cm^{-1} 。由图 3 可知与直链淀粉复合后该波段发生的峰转移归因于脂肪酸分子间的氢键被脂肪酸的羰基和直链淀粉羟基之间形成的氢键取代, 与 ZHENG 等^[26]和 CHEN 等^[27]报道吻合。2928 cm^{-1} 处为淀粉-CH₂ 的伸缩振动峰^[28]。与对照组相比, 淀粉-脂质复合物中-CH₂ 的伸缩振动峰发生红移, 表明复合物中-CH₂ 更加稳定。1745 cm^{-1} 附近为不饱和脂肪酸 C=O 的特征吸收峰^[29]。而添加 SO、CO 与 SL 的淀粉-脂质复合物在 1730 cm^{-1} 附近出现吸收峰, 这说明上述复合物中发生红移使得 C=O 更加稳定。其中 995 cm^{-1} 出为 C-O-H 的收缩振动峰, 与淀粉分子脱水葡萄糖单位 C₆ 上羟基的分子内氢键有关^[30]。由图 3 可知脂质的加入使得 995 cm^{-1} 处的吸收峰往波数低的方向移动, 可能其分子内原有氢键被破坏转而形成分子间氢键, 使淀粉-脂质复合物更加稳定^[31]。1047 cm^{-1} 与 1022 cm^{-1} 处的吸收峰强度分别代表淀粉晶体结构与非晶结构的数量。两处吸收峰强度的比值($R_{1047/1022}$)可用于表征淀粉结构的短程有序性, 比值越高代表淀粉结构的短程有序性越好, 结构越紧密^[32]。从表 1 中可以看出 MA 的 $R_{1047/1022}$ 比值高于淀粉-脂质复合物, 说明脂质的添加降低了淀粉的短程有序性, 与文献报道一致^[17,33]。



注: 1. A 为淀粉-脂质复合物消化特性, B 为淀粉脂质复合物水解率曲线与 eGI 值; 2. 不同小写字母表示同一指标不同组别间差异显著 ($P<0.05$), 下图 5 同。

图 2 淀粉-脂质复合物的体外消化性与水解率曲线($n=4$)
Fig.2 *In vitro* digestibility and hydrolysis percentage curves of starch lipid complexes ($n=4$)

表 1 直链淀粉及淀粉脂质复合物的短程有序性和相对结晶度参数

Table 1 Relative crystallinity short-range ordering parameters of amylose starch and starch lipid complexes

样品	MA	MA-SL	MA-SA	MA-MMA	MA-SO	MA-CO
$R_{1047/1022}$	0.76	0.50	0.58	0.51	0.61	0.57
相对结晶度/%	19.4	25.2	27.9	21.9	24.3	22.0

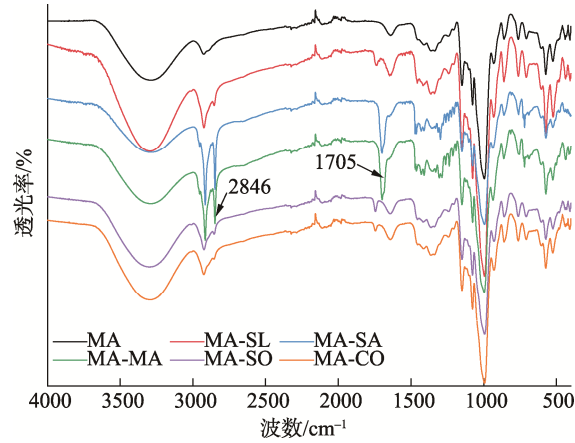
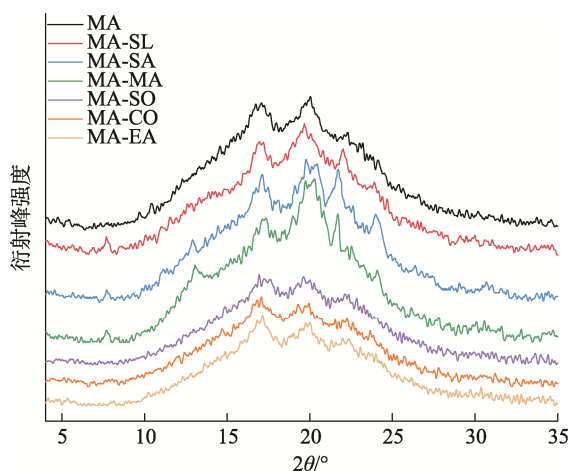


图 3 直链淀粉与淀粉-脂质复合物的红外光谱图
Fig.3 FT-IR spectrum of amylose starch and starch lipid complexes

2.3 淀粉与不同种类脂质相互作用的结晶性质测定

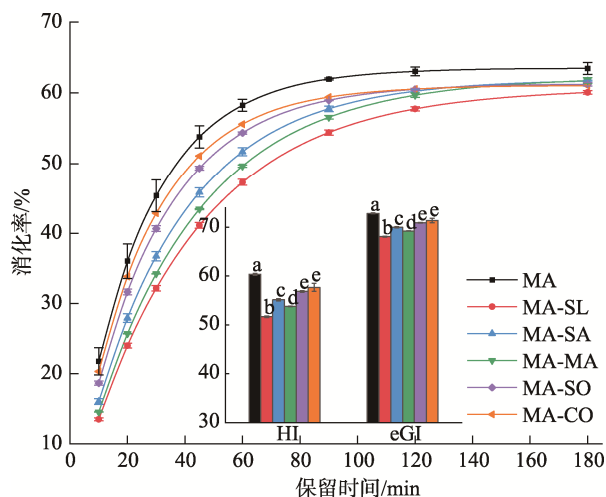
直链淀粉与不同淀粉-脂质复合物的 XRD 衍射图谱如图 4 所示。从图 4 中得知, MA 表现出的 B 型淀粉特征, 在 5.6、17、19.4 和 22.2°处具有较强衍射峰, 是由于在制备空白样品时淀粉加热后冷却发生老化所致^[34]。通常, V_a 图案在 7.4、12.9 和 19.8°处出现衍射峰, 而 V_h 在 7.8、13.6 和 20.7°处出现衍射峰^[35-38]。淀粉-脂质复合物在 7.8、17、19.8、21.8°附近出现特征衍射峰, 即淀粉-脂质复合物呈现典型

的 B 型或 V_h 型晶体结构。其中 MA-MMA、MA-SA 与 MA-SL 在 7.8°与 19.8°附近出现强衍射峰, MA-MMA 与 MA-SA 在 12.9°附近出现弱衍射峰, 即表明具有 V 型晶体结构。可以推断出 SL、MA、SA 与淀粉之间的作用方式是脂肪酸进入直链淀粉螺旋结构的疏水空腔中形成的淀粉-脂质复合物从而阻碍淀粉葡萄糖苷酶与猪胰 α -淀粉酶的消化^[39]。根据图谱所示, MA-MMA 的相应特征峰的峰形变得尖锐, 表明复合物形成更多结晶区, 结晶完整性更高。从图 4 可以看出淀粉-脂质复合物也具有 B 型晶体结构衍射峰, 说明淀粉仍有部分未与脂肪酸形成复合物。而 MA-SO 与 MA-CO 在图中没有产生新峰, 这可能是由于甘油三酯分子的 3 个脂肪酸与直链淀粉形成螺旋复合物的空间位阻, SO 和 CO 中的脂肪酸与直链淀粉之间的相互作用可能是弱的。SO 与 CO 中的一种或多重脂肪酸与直链淀粉形成复合物是合理的, 这限制了淀粉膨胀, 从而降低 RDS 含量^[12], 这与淀粉消化率实验结果一致。因此, 含有 SO 与 CO 的淀粉-脂质复合物的 XRD 衍射图谱中没有显示 V 型晶体结构特征峰。而 MA-EA 没有表现出 V 型晶体结构, 说明制备方法不存在无水乙醇与淀粉结合形成 V 型晶体结构。如图 4 所示, MA 的相对结晶度为 19.4%, 淀粉-脂质复合物的相对结晶度有所提高。这表明脂肪酸与淀粉形成复合物, 其具有有序的晶型结构, 起到降低消化率的作用。

图 4 直链淀粉与淀粉-脂质复合物的 XRD 衍射图谱($n=4$)Fig.4 XRD patterns of amylose starch and starch lipid complexes ($n=4$)

2.4 淀粉-脂质复合物对应曲奇饼干的消化率 eGI 值分析

从图 5 中可以看出添加 MA 的饼干水解率最高, 淀粉-脂质复合物的添加会导致水解率曲线降低, 说明淀粉-脂质复合物可以降低血糖生成。从图 5 中可以看出饼干的水解率在 10~60 min 内快速升高, 60~180 min 之间也呈现升高趋势。这是由于曲奇饼干中添加的其他粉类具有较高的蛋白质与膳食纤维, 起到延缓血糖升高并持续提供能量的作用^[40]。可以看出添加 MA-SO 与 MA-CO 的曲奇饼干的 HI 与 eGI 值较高且相差较小, 表明添加此类淀粉-脂质复合物在曲奇饼干中延缓水解能力较差。添加 MA-SL 的饼干 HI 与 eGI 值较小, 分别为 51.68% 与 68.08%。其中 MA-SL 的抗性淀粉含量在实验中相对较高且 MA-SL 与添加 MA-SL 的饼干 HI 与 eGI 值都为最低。可以说明 MA-SL 在本研究中具有良好的延缓血糖生成作用。

图 5 淀粉-脂质复合物及对应曲奇的水解率曲线($n=4$)Fig.5 Hydrolysis percentage curves of starch lipid complexes and corresponding cookies ($n=4$)

3 结论与讨论

本研究采用水热法制备了 5 种淀粉-脂质复合物, 结果表明, 制备的淀粉-脂质复合物 SDS 含量部分明显提高, RS 含量增加。FT-IR 证明了淀粉与脂质之间通过氢键链接使淀粉-脂质复合物结构更稳定。XRD 表明淀粉-脂质复合物形成了 V 型晶体结构与 B 型晶体结构混合物, 且 MA-MA 与 MA-SL 的相对结晶度较高表明其结构更有序、不易被消化。而 MA-SO 与 MA-CO 的晶体结构未发生改变, 但依然起到抗消化作用。淀粉-脂质复合物可以延缓葡萄糖的生成, 其中 MA-SL 淀粉与饼干的 HI 与 eGI 值最低, 抗消化性效果最好, 表明 MA-SL 作为新型抗性淀粉具有较低的消化性, 在功能食品行业具有较好的应用前景。该曲奇饼干具有缓慢释放血糖、持续提供能量的作用, 为糖尿病患者休闲食品摄入方面提供了参考。

参考文献

- [1] XIAO JB, HOGGER P. Dietary polyphenols and type 2 diabetes: Current insights and future perspectives [J]. *Curr Med Chem*, 2015, 22(1): 23–38.
- [2] IDF Diabetes Atlas Ninth edition 2021 [EB/OL]. [2021-11-08]. <https://diabetesatlas.org/data/en/> [2021-11-25].
- [3] ZHANG H, JIANG Y, PAN J, *et al.* Effect of tea products on the *in vitro* enzymatic digestibility of starch [J]. *Food Chem*, 2018, 243: 345–350.
- [4] ENGLYST HN, KINGMAN S, CUMMINGS J. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. *Eur J Clin Nutr*, 1992, 46: 33–50.
- [5] DUPUIS JH, LIU Q, YADA RY. Methodologies for increasing the resistant starch content of food starches: A review [J]. *Comp Rev Food Sci Food*, 2014, 13(6): 1219–1234.
- [6] SHI L, HOPFER H, ZIEGLER GR, *et al.* Starch-menthol inclusion complex: Structure and release kinetics [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 97: 105183.
- [7] JANE JL, ROBYT JF. Structure studies of amylose-V complexes and retro-graded amylose by action of alpha amylases, and a new method for preparing amyloextrins [J]. *Carbohydr Res*, 1984, 132(1): 105–118.
- [8] LIU Y, CHEN L, XU H, *et al.* Understanding the digestibility of rice starch-gallic acid complexes formed by high pressure homogenization [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 134: 856–863.
- [9] 康雪敏. 淀粉-脂质复合物的构建及对面制品的影响[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2020.
- [10] KANG XM. Construction of starch-lipid complex and its effect on flour products [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2020.
- [11] CAHYANA Y, WIJAYA E, HALIMAH TS, *et al.* The effect of different thermal modifications on slowly digestible starch and physicochemical properties of green banana flour (*Musa acuminata* colla) [J]. *Food Chem*, 2019, 274: 274–280.
- [12] MARTA H, CAHYANA Y, ARIFIN HR, *et al.* Comparing the effect of four different thermal modifications on physicochemical and pasting properties of breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch [J]. *Int Food Res J*, 2019, 26(1): 269–276.
- [13] AI Y, HASJIM J, JANE JL. Effects of lipids on enzymatic hydrolysis and physical properties of starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(1): 120–127.
- [14] 崔峻, 陈玲, 李冰, 等. 微波制备淀粉-油酸复合物及其消化特性的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(1): 13–18.
- [15] CUI J, CHEN L, LI B, *et al.* Preparation of starch-oleic acid complexes under microwave irradiation and their digestion properties [J]. *J Food Saf*

- Qual, 2020, 11(1): 13–18.
- [14] 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.
- CHANG FD. Preparation, properties, and mechanism of granular starch-lipid complex [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [15] SOPADE PA, GIDLEY MJ. A rapid *in-vitro* digestibility assay based on glucometry for investigating kinetics of starch digestion [J]. Starch Starke, 2009, 61(5): 245–255.
- [16] GOÑI IG, SAURA-CALIXTO F. A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index [J]. Nutr Res, 1997, 17(3): 427–437.
- [17] 项丰娟, 秦仁炳, 王硕, 等. 淀粉-脂质复合物制备及其体外益生作用[J]. 天津科技大学学报, 2020, 35(4): 14–20, 46.
- XIANG FJ, QIN RB, WANG S, *et al.* Preparation of starch-lipid complex and its probiotic effect *in vitro* [J]. J Tianjin Univ Sci Technol, 2020, 35(4): 14–20, 46.
- [18] 秦仁炳, 王书军, 项丰娟, 等. 淀粉-脂质复合物在热加工过程中的结构变化及其对体外消化性影响[J]. 食品科学, 2021, 42(1): 47–51.
- QIN RB, WANG SJ, XIANG FJ, *et al.* Structural changes of starch-lipid complexes during autoclaving treatment and their effect on *in vitro* enzymatic digestibility [J]. Food Sci, 2021, 42(1): 47–51.
- [19] HOLM J, BJORCK I, OSTROWSKA S, *et al.* Digestibility of amylose-lipid complexes *in vitro* and *in vivo* [J]. Starch Starke, 1983, 35: 294–297.
- [20] CHANG R, LU H, BIAN X, *et al.* Ultrasound assisted annealing production of resistant starches type 3 from fractionated debranched starch: Structural characterization and *in-vitro* digestibility [J]. Food Hydrocolloid, 2021, 110: 106141.
- [21] 解明显, 李安平, 毛立波, 等. 3 种晶型淀粉与月桂酸复合对其形貌结构和消化特性的影响[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(1): 53–60.
- XIE MY, LI ANP, MAO LB, *et al.* Effects of three crystalline starch compounds with Lauric acid on morphology, structure and digestion characteristics [J]. J Chin Cere Oils Asso, 2021, 36(1): 53–60.
- [22] 郭宏伟, 赵城彬, 吴玉柱, 等. 红苕淀粉-脂质复合物结构及体外消化性质[J]. 食品科学, 2019, 40(21): 21–27.
- GUO HW, ZHAO CB, WU YZ, *et al.* Structure and *in vitro* digestibility of adzuki bean (*Vigna angularis*) starch-lipid complexes [J]. Food Sci, 2019, 40(21): 21–27.
- [23] ZHANG B, HUANG Q, LUO FX, *et al.* Structural characterizations and digestibility of debranched high-amylose maize starch complexed with lauric acid [J]. Food Hydrocolloid, 2012, 28(1): 174–181.
- [24] ANNOR GA, MARCONE M, CORREDIG M, *et al.* Effects of the amount and type of fatty acids present in millets on their *in vitro* starch digestibility and expected glycemic index (eGI) [J]. J Cere Sci, 2015, 64: 76–81.
- [25] LEE CJ, MOON TW. Structural characteristics of slowly digestible starch and resistant starch isolated from heat-moisture treated waxy potato starch [J]. Carbohydr Polym, 2015, 125: 200–205.
- [26] ZHENG M, CHAO C, YU J, *et al.* Effects of chain length and degree of unsaturation of fatty acids on structure and *in vitro* digestibility of starch-protein-fatty acid complexes [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(8): 1872–1880.
- [27] CHEN B, ZENG S, ZENG H, *et al.* Properties of lotus seed starch-glycerin monostearin complexes formed by high pressure homogenization [J]. Food Chem, 2017, 226: 119–127.
- [28] ZHOU ZK, HUA ZT, YANG Y, *et al.* Molecular characteristics of new wheat starch and its digestion behaviours [J]. J Integrat Agric, 2014, 13(5): 1146–1153.
- [29] SAFAR M, BERTRAND D, ROBERT P, *et al.* Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance [J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71(4): 371–377.
- [30] VAN SJJG, TOUNOIS H, DE WD, *et al.* Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy [J]. Carbohydr Res, 1995, 279: 201–214.
- [31] GUO T, HOU H, LIU Y, *et al.* *In vitro* digestibility and structural control of rice starch-unsaturated fatty acid complexes by high-pressure homogenization [J]. Carbohydr Polym, 2021, 256: 117607.
- [32] WANG S, WANG J, WANG S, *et al.* Annealing improves paste viscosity and stability of starch [J]. Food Hydrocolloid, 2017, 62: 203–211.
- [33] 白芸. 不同种类及脱支处理对淀粉与脂质相互作用的影响研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- BAI Y. Effects of different kinds and debranching treatment on the interaction between starch and lipid [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019.
- [34] ZHOU X, WANG R, ZHANG Y, *et al.* Effects of amylose chain length and heat treatment on amylose-glycerol monostearate complex formation [J]. Carbohydr Polym, 2013, 95(1): 227–232.
- [35] TOZUKA Y, TAKESHITA A, NAGAE A, *et al.* Specific inclusion mode of guest compounds in the amylose complex analyzed by solid state NMR spectroscopy [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54(8): 1097–1101.
- [36] BHATNAGAR S, HANNA MA. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches [J]. Cere Chem, 1994, 71(6): 582–586.
- [37] BILIADERIS CG, SENEVIRATNE HD. On the supermolecular structure and metastability of glycerol monostearate-amylose complex [J]. Carbohydr Polym, 1990, 13(2): 185–206.
- [38] GODET MC, BIZOT H, BULÉON A. Crystallization of amylose-fatty acid complexes prepared with different amylose chain lengths [J]. Carbohydr Polym, 1995, 27(1): 47–52.
- [39] CHEN B, GUO Z, ZENG S, *et al.* Paste structure and rheological properties of lotus seed starch glycerin monostearate complexes formed by high-pressure homogenization [J]. Food Res Int, 2018, 103: 380–389.
- [40] 陈艳, 龚莎娜, 吴跃. 糙米蛋糕血糖生成指数变化研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(11): 160–164.
- CHEN Y, GONG SN, WU Y. Change of blood glucose index of brown rice cake [J]. Food Res Dev, 2020, 41(11): 160–164.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



陈雪华, 硕士研究生, 主要研究方向为淀粉的功能性研究与应用。
E-mail: cxh132654@163.com



陈旭, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能碳水化合物及淀粉功能化修饰与调控。
E-mail: chenxu@dgut.edu.cn



邹水洋, 博士, 副教授, 主要研究方向为粮油食品加工、微生物工程。
E-mail: zsy2046@163.com