

海藻酸钠-高直链玉米淀粉-共轭亚油酸三元体系的消化性质

赵阳¹, 陈海华¹, 王雨生^{1,2}, 黄娟¹, 尚梦珊¹

(1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109) (2. 青岛农业大学学报编辑部, 山东青岛 266109)

摘要: 探讨海藻酸钠-高直链玉米淀粉-共轭亚油酸三元体系 (AG-HACS-CLA) 的消化性质。采用水解度曲线法测定 AG-HACS-CLA 的体外消化特性, 并利用 X-射线衍射仪、傅里叶红外光谱分析仪对其结晶结构进行分析, 探讨其消化特性和结晶结构的内在联系。结果表明, 糊化前后的 AG-HACS-CLA 分别为低血糖指数食品和中血糖指数食品, 其预测血糖指数 (*pGI*) 分别为 47.06 和 58.27。AG-HACS-CLA 的体外消化特性受其结晶类型和结晶度影响, 其抗消化淀粉含量与微晶有关。AG-HACS-CLA 中, 淀粉与共轭亚油酸络合后, 形成有序度较高的 V 型结晶, 使 AG-HACS-CLA 中微晶相比不添加共轭亚油酸的样品提高了 3.5%。与具有 B 型结晶结构的天然高直链玉米淀粉相比, AG-HACS-CLA 结构稳定, 具有良好的抗消化性。海藻酸钠阻碍样品中分子间氢键的形成, 导致 AG-HACS-CLA 的微晶相比不添加海藻酸钠的样品减少了 7.1%, 抗消化淀粉含量降低了 20% 左右。

关键词: 海藻酸钠; 高直链玉米淀粉; 共轭亚油酸; 抗消化淀粉

文章编号: 1673-9078(2016)1-100-105

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.016

Digestion Properties of Sodium Alginate-high Amylose Corn Starch-conjugated Linoleic Acid Ternary Complex

ZHAO Yang¹, CHEN Hai-hua¹, WANG Yu-sheng^{1,2}, HUANG Juan¹, SHANG Meng-shan¹

(1.College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

(2.Editorial Department of Journal of Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Digestion properties were investigated for sodium alginate-high amylose corn starch-conjugated linoleic acid ternary complex (AG-HACS-CLA). The *in vitro* digestion properties of AG-HACS-CLA were measured by the hydrolysis curve method, the crystal structure of AG-HACS-CLA was determined by X-ray diffractometer and Fourier-transform infrared spectrometer analyses, and the relationship between the digestion properties and crystal structure of the complex were explored. The results showed that before gelatinization and pasting, AG-HACS-CLA was a low glycemic index food with a predicted glycemic index (*pGI*) of 47.06, while the gelatinized and pasted AG-HACS-CLA was a medium glycemic index food with a *pGI* of 58.27. The *in vitro* digestion properties of AG-HACS-CLA were influenced by the type of crystal and degree of crystallization, and the resistant starch content of AG-HACS-CLA was related to the microcrystal phase. A V-type crystal with a high degree of order was formed after the complexation of starch with CLA, so that the proportion of the microcrystal phase in AG-HACS-CLA increased by 3.5%, compared to the sample without addition of CLA. Compared to the natural HACS, with a B-type crystal structure, AG-HACS-CLA exhibited better structural stability and greater resistance to digestion. AG prevented the formation of intermolecular hydrogen bonds in AG-HACS-CLA. The proportion of AG-HACS-CLA in the microcrystal phase was decreased by 7.1% and the content of resistant starch in AG-HACS-CLA was decreased by 20% compared to that of the sample without addition of AG.

Key words: sodium alginate; high amylose corn starch; conjugated linoleic acid; resistant starch

淀粉的消化特性直接影响食品的营养价值。抗消

收稿日期: 2015-04-26

基金项目: 山东省高等学校优秀中青年骨干教师国际合作培养项目 (SD-20130875); 2014 年度国家级大学生创新创业训练计划项目 (SRTP-201410435031)

作者简介: 赵阳 (1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学

通讯作者: 陈海华 (1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学

化淀粉因能满足人们对低糖、低能量食品的需求而备受关注。淀粉与其他物质间的相互作用, 影响其消化特性^[1-2]。淀粉与脂肪酸^[2]、茶多酚^[1]、乳化剂^[3]等物质发生复合后, 均可形成 V 型结晶, 抗消化性显著提高。其中, 淀粉与脂肪酸形成的复合物因结晶度和晶体有序度较高, 且具有一定的热稳定性, 是良好的抗消化淀粉^[4-5]。亲水胶体也会影响淀粉的消化特性。陈

玲等^[6]报道, 添加亲水胶体能减少淀粉在上消化道中的水解。但大多数亲水胶体在人体小肠中可溶, 这对亲水胶体-淀粉复合体系的抗消化性有不利影响^[7]。

将亲水胶体与淀粉配合使用, 也可络合多种物质, 形成三元体系。但目前关于淀粉三元体系的消化特性和微观结构的研究较少。Grazielle 等^[8]在三偏磷酸钠的作用下制备高直链淀粉-果胶-双酚酸复合体系。Fernanda 等^[9]在相同条件下制备高直链淀粉-果胶复合体系的物理性质。比较以上两人的研究结果可知, 双酚酸与高直链淀粉-果胶二元复合体系之间发生了分子间的结合。Yang 等^[10]制备直链淀粉-环糊精-CLA 三元体系, 并揭示其结晶结构的形成过程及消化性质与结晶结构间的内在联系。江宇良等^[7]制备了在小肠中释放性良好的海藻酸盐-直链淀粉-盐酸小檗碱微球, 由此可知海藻酸盐具有促进直链淀粉在小肠中溶胀的作用, 可加快直链淀粉在小肠中的消化水解。

结晶类型和结晶度是影响淀粉及其复合物消化特性的重要因素。Chang 等^[2]制备出具有 V 型结晶的普通玉米淀粉-月桂酸复合体系, 其抗消化性优于具有 A 型结晶的普通玉米淀粉。沙晨希^[3]的研究表明, 高直链玉米淀粉-乳化剂的 V 型结晶, 比高直链淀粉的 B 型结晶消化缓慢。Seneviratne^[5]指出, 淀粉-脂肪酸复合体系的 V 型晶体易形成 RS, V 型晶体的结晶度越高, 对 α -淀粉酶的耐受性越好。然而, 关于亲水胶体-淀粉-脂肪酸三元体系消化特性与微观结构关系的研究, 国内外鲜有报道。

本课题组前期的研究表明, 海藻酸钠-高直链玉米淀粉-共轭亚油酸三元体系 (AG-HACS-CLA) 具有一定的抗消化性, 其中, 共轭亚油酸增加 AG-HACS-CLA 的抗消化淀粉含量, 而海藻酸钠降低 AG-HACS-CLA 的抗消化淀粉含量^[11]。结合前人研究成果推测, 海藻酸钠、共轭亚油酸均影响 AG-HACS-CLA 的结晶结构, 从而会影响其消化性质。为进一步研究 AG-HACS-CLA 的消化特性, 本试验采用水解度曲线法测定其体外消化特性, 并进行一级动力学方程拟合, 利用 X-射线衍射仪、傅里叶红外光谱分析仪测定 AG-HACS-CLA 的结晶结构。通过探讨 AG-HACS-CLA 消化特性与结晶结构的内在联系, 为淀粉复合体系的消化特性研究提供理论依据。

1 材料方法

1.1 材料

海藻酸钠 (AG): 青岛明月海藻集团有限公司; 高直链玉米淀粉 (HACS, 水分 11.2%, 直链淀粉

69.8%): 山东华农特种玉米开发有限公司; 共轭亚油酸 (CLA, 纯度 80.3%): 青岛澳海生物有限公司; 猪胰 α -淀粉酶 (19600U/g): 美国 Sigma 公司; 糖化酶 (100000U/g): 潍坊康地恩生物科技有限公司; 其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器

D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪: 德国布鲁克 AXS 有限公司; is10 型傅里叶红外光谱分析仪: 美国热电尼高力公司; FD8-3a 型真空冷冻干燥机: 美国西盟集团; RS9TTN 型离心机: 上海安亭科学仪器厂; MS NewClass 型分析天平: 瑞士 Mettler-Toledo 集团。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备

采用 DMSO/H₂O 法^[11]制备海藻酸钠-高直链玉米淀粉-共轭亚油酸三元体系。将海藻酸钠、高直链玉米淀粉、共轭亚油酸按一定比例混合, 按料液比 1:10 (m/V, 按淀粉计) 分散于 50% (V/V) 的 DMSO 水溶液中, 沸水浴中糊化 40 min 后, 冷却至 60 °C。量取糊液 9 倍体积的蒸馏水并预热到 60 °C, 将糊液缓慢滴入其中, 保温 15 min 形成结晶。3000 r/min 离心 20 min 取沉淀物, 用 50% (V/V) 的乙醇洗涤沉淀物 3 次, 冷冻干燥 48 h 即得样品。5 种样品名称如下:

NHACS (未经处理的高直链玉米淀粉); HACSO (不添加 AG、CLA, 将 NHACS 进行 DMSO/H₂O 处理后得到的样品); HACS-CLA (CLA:HACS 为 5:1 的样品); AG-HACS (AG:HACS 为 1:200 的样品); AG-HACS-CLA (AG:HACS:CLA 为 1:200:40 的样品)。

1.3.2 消化特性的测定

(1) 水解度曲线的绘制

根据缪铭等^[12]的方法绘制样品的水解度曲线。以葡萄糖为基准绘制还原糖标准曲线, 还原糖标准曲线如图 2 所示:

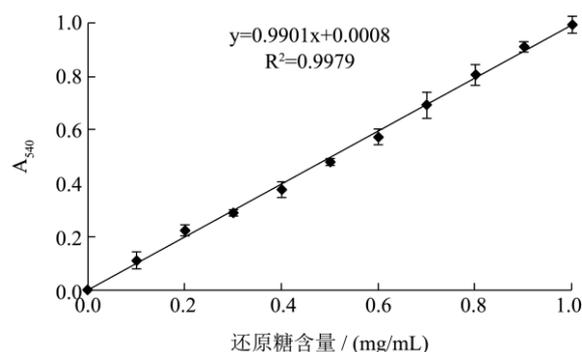


图 1 还原糖标准曲线

Fig.1 Standard curve of reducing sugar

将 5 种样品进行酶水解。样品水解一定时间后，采用 3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 比色法测定消化液中的还原糖含量，按公式 (1) 计算水解度，绘制 180min 内 5 种样品的水解度变化曲线。

$$\text{水解度}(\%) = G_t \times 250 \times 0.9 / 200 \times 100 \quad (1)$$

式中： G_t - t 时刻酶溶液中的还原糖含量 (mg/mL)。

(2) 营养片段分析

根据样品的水解度曲线，根据公式 (2) ~ (4) 计算样品中快速消化淀粉 (RDS)、慢速消化淀粉 (SDS)、抗性淀粉 (RS) 的含量。

$$\text{RDS}(\%) = (G_{20} - \text{FG}) \times 0.9 \times 100 / \text{TS} \quad (2)$$

$$\text{SDS}(\%) = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 \times 100 / \text{TS} \quad (3)$$

$$\text{RS}(\%) = (\text{TS} - \text{RDS} - \text{SDS}) \times 100 / \text{TS} \quad (4)$$

式中： G_{20} -水解 20min 后样品中的葡萄糖含量 (mg)；

G_{120} -水解 120min 后样品中的葡萄糖含量 (mg)；FG-水解前样品中的葡萄糖含量 (mg)；TS-样品中总淀粉干基含量 (mg)。

(3) 酶解动力学参数

根据 Mutungi 等^[13]的方法，对样品的水解度曲线进行动力学方程拟合，记录 C_∞ 、 k 等参数，以糊化后的普通玉米淀粉 (直链淀粉含量 26.2%) 为参比，根据公式 (6)、(7) 计算 180min 时的相对消化率 (Dr) 和预期血糖指数 (pGI)。动力学方程 (5) 如下：

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

式中： C -指还原糖含量； C_∞ -180 min 时的还原糖含量； k -水解速率常数； t -水解时间。

$$Dr(\%) = S / S_{CCS} \times 100 \quad (6)$$

式中： S -180 min 内样品水解曲线围成的面积； S_{CCS} -180 min 内糊化后的普通玉米淀粉水解曲线围成的面积；

$$pGI = 8.198 + 0.862 \times Dr \quad (7)$$

1.3.3 X-射线衍射分析

将样品放入玻璃样品架的凹槽内，用平整光滑的玻璃片压紧，刮去多余样品，使其表面平整。测试条件：单色 Cu-K α 射线，管电压 40 kV，管电流 40mA。扫描条件：连续扫描，2 θ 范围 4~45°，扫描速度 5°/min。记录样品的 X-射线衍射图谱。参照谢碧霞等^[14]的方法，采用 Jade5.0 软件计算样品微晶相、亚微晶相、非晶相百分比和绝对结晶度。

1.3.4 红外光谱分析

取适量样品按质量比 1:100 与 KBr 混合，研磨均匀后用压片机压片，取出薄片用红外光谱仪进行测试。记录透光率随波数 (600~4000 cm^{-1}) 的变化。

1.4 数据处理

采用 SPSS17.0 统计分析软件对数据进行差异显

著性分析；采用 Origin8.0 软件计算样品的体外消化动力学参数。

2 结果与分析

2.1 AG-HACS-CLA 三元体系的消化特性

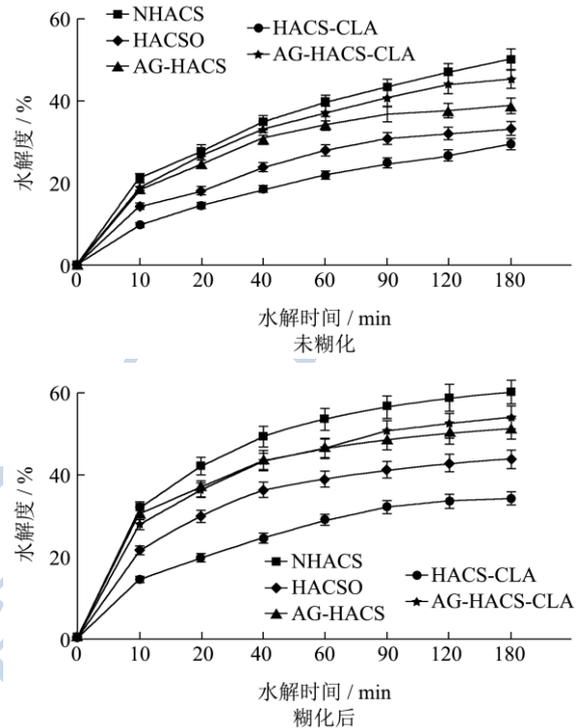


图 2 AG-HACS-CLA 三元体系的水解度曲线

Fig.2 Hydrolysis rate of AG-HACS-CLA complexes before and after gelatinization and pasting

表 1 AG-HACS-CLA 三元体系的体外消化动力学参数

Table 1 In vitro digestion kinetic parameters of AG-HACS-CLA ternary complexes

	样品名称	$ k $	C_∞	Dr	pGI
未糊化	NHACS	0.02	0.50	50.20	51.47
	HACSO	0.03	0.33	40.25	42.90
	AG-HACS	0.03	0.39	41.53	44.00
	HACS-CLA	0.02	0.29	32.85	36.52
	AG-HACS-CLA	0.03	0.45	45.08	47.06
糊化后	NHACS	0.03	0.60	65.49	64.65
	HACSO	0.03	0.44	47.63	49.25
	AG-HACS	0.03	0.51	57.09	57.41
	HACS-CLA	0.03	0.34	35.84	39.09
	AG-HACS-CLA	0.03	0.54	58.09	58.27

由图 2 可知，糊化后 5 种样品的水解度均大于未糊化的样品。水解初始阶段，水解度增加较快。随着水解时间的增加，水解度增势趋缓。在相同的水解时间，糊化前后的 5 种样品水解度大小顺序为 NHACS>

AG-HACS-CLA>AG-HACS>HACSO>HACS-CLA。

HACSO 的水解度低于 NHACS，说明经过 DMSO/H₂O 处理后，样品的抗消化性增加。这是由于淀粉发生了重结晶所致^[1]。HACS-CLA 的水解度低于 HACSO，说明 CLA 的络合增加了淀粉的抗消化性。这可能是由于 CLA 促进淀粉形成有序的结晶，增加其抗酶解性^[4]。AG-HACS 的水解度高于 HACSO，且 AG-HACS-CLA 的水解度高于 HACS-CLA，说明 AG 对淀粉的抗消化性不利，这可能是由于 AG 阻碍淀粉重结晶的形成^[15-16]。

由表 1 可知，糊化前后 5 种样品的 *k* 差别不大，均为 0.02 到 0.03 之间。糊化后样品的 *C_∞*、*Dr*、*pGI* 均大于未糊化的样品。糊化前后，5 种样品的 *C_∞*、*Dr*、*pGI* 大小顺序均为 NHACS>AG-HACS-CLA>AG-HACS> HACSO>HACS-CLA。5 中样品中，HACS-CLA 的抗消化性最强，AG-HACS-CLA 的抗消化性强于 NHACS。这均与水解度的测定结果一致。

以糊化后的普通玉米淀粉为参比计算样品的 *pGI*。未糊化的 5 种样品的 *pGI*<55，均为低 *GI* 食品，其他 4 种样品，为中 *GI* 食品。糊化后的样品中，HACSO、HACS-CLA 为低 *GI* 食品，NHACS、AG-HACS、AG-HACS-CLA 的 55<*pGI*<75，为中 *GI* 食品^[12]。

表 2 AG-HACS-CLA 三元体系中 RDS、SDS、RS 含量

Table 2 Content of RDS, SDS, and RS in AG-HACS-CLA complexes

		complexes		
样品名称		RDS/%	SDS/%	RS/%
未糊化	NHACS	27.96±0.08 ^c	18.79±0.08 ^a	53.24±0.16 ^e
	HACSO	18.32±0.04 ^d	13.72±0.02 ^b	67.96±0.06 ^b
	AG-HACS	24.75±0.07 ^c	12.98±0.04 ^b	62.27±0.11 ^c
	HACS-CLA	14.37±0.03 ^d	12.36±0.06 ^b	73.27±0.09 ^a
	AG-HACS-CLA	26.85±0.05 ^c	17.18±0.01 ^a	55.96±0.06 ^{de}
糊化后	NHACS	42.18±0.06 ^a	16.20±0.05 ^a	41.62±0.11 ^g
	HACSO	29.82±0.02 ^c	12.98±0.01 ^b	57.20±0.03 ^d
	AG-HACS	36.62±0.05 ^b	13.60±0.02 ^b	49.78±0.07 ^f
	HACS-CLA	19.68±0.04 ^d	13.72±0.03 ^b	66.60±0.07 ^b
	AG-HACS-CLA	36.12±0.04 ^b	16.32±0.02 ^a	47.56±0.06 ^f

注：不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异，相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异，*p*<0.05。

由表 2 可知，糊化前后的 5 种样品主要差别体现在 RDS、RS 含量。与未糊化的样品相比，5 种样品糊化后 RDS 含量增加，RS 含量降低。糊化前后的 5 种样品中 RS 含量 NHACS<AG-HACS-CLA<AG-HACS<HACSO<HACS-CLA，RDS 含量反之。与 HACS-CLA 相比，AG-HACS-CLA 的抗消化淀粉含量降低了 20%

左右。这与水解度的测定结果一致。

消化特性的测定结果说明，DMSO/H₂O 的重结晶作用和 CLA 的结合增加样品的抗消化性，AG 降低样品的抗消化性。

2.2 AG-HACS-CLA 三元体系的结晶特性

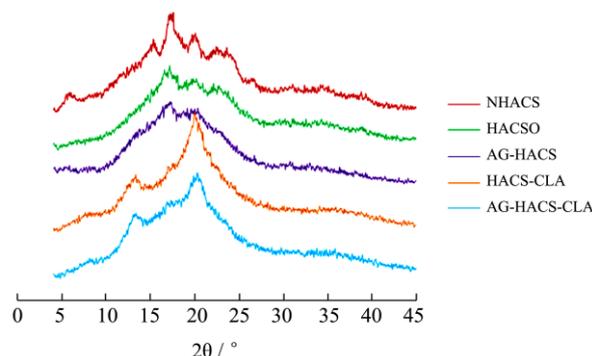


图 3 AG-HACS-CLA 三元体系的 X-射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of AG-HACS-CLA complexes

由图 3 可知，NHACS 在 2θ 为 5.6°、17° 处有较强的衍射峰，22°~24° 处出现双峰，是典型的 B 型结晶^[11]。与 NHACS 相比，HACSO 在 5.6° 的衍射峰消失，17° 处衍射峰强度降低，22° 处变为单峰且强度明显减弱。这说明经过 DMSO/H₂O 处理后，淀粉发生了重结晶。AG-HACS 与 HACSO 结晶类型相似，而 AG-HACS 在 22° 处的衍射峰消失。HACS-CLA、AG-HACS-CLA 在 2θ 为 7.8°、13.1° 和 20.1° 处出现衍射峰，这是典型的 V 型结晶衍射峰^[3]。其中，HACS-CLA 峰形尖锐且吸收强度高，这说明 HACS-CLA 形成的 V 型结晶程度和晶体有序度较高^[5]。AG-HACS-CLA 在 20.1° 的衍射峰与 HACS-CLA 相比有所减弱，这可能是 AG 降低了结晶的有序度。

淀粉的结晶相包括微晶相和亚微晶相两部分，二者在淀粉颗粒结构中所占比例之和为绝对结晶度^[14]。淀粉颗粒中的结晶相易形成抗消化的部分，其中微晶相的紧密度和有序度均高于亚微晶相，晶型相同的淀粉颗粒中，微晶相所占比例越高，淀粉的抗消化性越强^[3,5]。由表 3 可知，5 种样品间差异主要体现在微晶相和亚微晶相，而非结晶相和绝对结晶度的差异不显著。其中，HACS-CLA 中微晶相最高，达到 24.4%，比 HACSO 提高了 5%，AG-HACS-CLA 的微晶相也比 AG-HACS 提高了 3.5%，这说明与 CLA 发生络合导致样品中微晶相增加。AG-HACS 的亚微晶相最高，达到 27.7%，比 HACSO 提高了 6.6%，而 AG-HACS 的微晶相比 HACSO 降低了 5.6%。比较 HACS-CLA 与 AG-HACS-CLA 也可发现，AG-HACS-CLA 中微晶相比 HACS-CLA 降低了 7.0%，亚微晶相升高了 6.0%。

这可能是由于 AG 阻碍淀粉的重结晶，导致结晶的有序度和致密性降低，使微晶相减少、亚微晶相增加^[15]。

表 3 AG-HACS-CLA 三元体系的结晶度

Table 3 Degree of crystallinity of AG-HACS-CLA ternary complexes

样品名称	微晶相/%	亚微晶相/%	绝对结晶度/%	非结晶相/%
NHACS	17.91±0.03 ^b	20.94±0.01 ^b	38.85±0.04 ^{ab}	61.15±0.04 ^{ab}
HACSO	19.43±0.02 ^b	21.15±0.04 ^b	40.58±0.06 ^a	59.42±0.06 ^b
AG-HACS	13.88±0.04 ^c	27.70±0.02 ^a	41.58±0.06 ^a	58.42±0.06 ^b
HACS-CLA	24.40±0.01 ^a	14.58±0.05 ^c	38.98±0.06 ^{ab}	61.02±0.06 ^{ab}
AG-HACS-CLA	17.37±0.02 ^b	20.59±0.02 ^b	37.96±0.04 ^b	62.04±0.04 ^a

注：不同的小写字母表示同一列之间存在显著性差异，相同的小写字母表示同一列之间无显著性差异， $p < 0.05$ 。

综合分析 5 种样品的消化特性和结晶特性可知，AG-HACS-CLA 的抗消化性与结晶度之间具有一定联系。Seneviratne^[5]指出，淀粉-脂肪酸复合体系的 V 型晶体的结晶度越高，对 α -淀粉酶的耐受性越好。因此，HACS-CLA 中微晶相较多，同时具有较强的抗消化性。AG 阻碍淀粉重结晶的形成，在减少样品中微晶相的同时，使样品的抗消化性降低。

前期研究中，测得 HACS-CLA、AG-HACS-CLA 的脂肪酸复合指数^[11]分别为 32.4% 和 16.5%，即添加海藻酸钠，高直链玉米淀粉与 CLA 的络合能力降低。由此可以推测，高直链玉米淀粉与 CLA 充分络合，有利于 V 型结晶中微晶相的形成。微晶相有序度较高，具有良好的抗酶解性，构成了 HACS-CLA、AG-HACS-CLA 中的抗消化淀粉^[3,5]。

2.3 AG-HACS-CLA 三元体系的红外光谱分析

析

由图 4 可知，5 种样品的红外吸收图谱中峰型相似，与 NHACS 相比，AG-HACS-CLA 的红外吸收图

谱中没有新的振动峰。这说明 AG-HACS-CLA 三元体系中未形成新的基团。游离 CLA 在 2854.15 cm^{-1} 处表现出 C=O 伸缩振动，在 1708.07 cm^{-1} 处表现出饱和 C-H 伸缩振动（图中未给出）。而 HACS-CLA、AG-HACS-CLA 的红外吸收图谱中，2854.15 cm^{-1} 、1708.07 cm^{-1} 处几乎没有振动峰，这说明 CLA 进入了 HACS 螺旋结构内部，形成了与 HACS 结构不同的复合体系，导致 CLA 的特征峰被屏蔽^[3]。

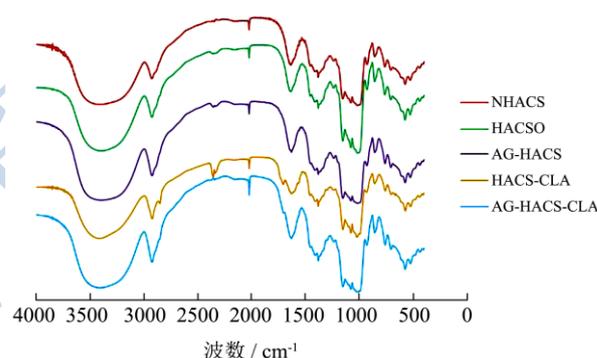


图 4 AG-HACS-CLA 三元体系的红外吸收图谱

Fig.4 FT-IR spectra of AG-HACS-CLA ternary complexes

表 4 AG-HACS-CLA 三元体系的红外吸收图谱解析

Table 4 Analysis of the FT-IR spectra of AG-HACS-CLA ternary complexes

样品名称	波数/ cm^{-1}					
	O-H 伸缩振动峰 (-OH)	C-H 伸缩振动峰	O-H 弯曲振动峰 (H_2O)	C-H 角振动峰	C-O 伸缩振动峰	C-H 弯曲振动峰
NHACS	3473.46	2921.26	1640.69	1385.81	1154.62	1080.02
HACSO	3489.16	2929.45	1636.31	1388.87	1154.90	1080.58
AG-HACS	3511.69	2927.24	1635.90	1388.85	1153.83	1076.74
HACS-CLA	3499.43	2924.14	1653.08	1386.64	1153.90	1077.30
AG-HACS-CLA	3499.91	2926.56	1636.44	1337.35	1153.88	1077.99

添加 AG 或 CLA，样品中 O-H 伸缩振动峰、O-H 弯曲振动峰有明显变化。振动峰的波数反映出化学键的强弱，其波数越低，表示某种基团数量越多，或某种相互作用力越强^[17]。淀粉分子内、分子间均存在大量氢键，因此 5 种样品中，NHACS、HACSO 的 O-H

伸缩振动峰的波数较低^[18]。添加 AG，淀粉分子内、分子间氢键作用力降低，因此 AG-HACS 的 O-H 伸缩振动峰波数分别比 NHACS、HACSO 升高了 38.2 cm^{-1} 、22.5 cm^{-1} ^[15]。与 B 型结晶的 NHACS 和重结晶淀粉 HACSO 相比，HACS-CLA 和 AG-HACS-CLA 中，维

持 V 型结晶结构的作用力不同^[19]。HACS-CLA 和 AG-HACS-CLA 中,分子内存在氢键和范德华力,分子间主要为疏水相互作用和范德华力^[20]。因此,HACS-CLA 和 AG-HACS-CLA 中氢键较少,O-H 伸缩振动峰波数比 NHACS 和 HACSO 增加。

比较 HACS-CLA 和 AG-HACS-CLA 可知,二者的 O-H 伸缩振动峰波数间不存在差异,由此可以推测,AG 阻碍 V 型结晶结构中分子间氢键的形成,而对分子内氢键的影响不大。AG 使 AG-HACS-CLA 的 O-H 弯曲振动峰比 HACS-CLA 降低了 16.6 cm^{-1} ,这说明 AG 增加了样品中的结构水,这也可能会降低结晶的有序性^[1]。

3 结论

体外消化特性的测定结果表明,5 种样品水解度大小顺序为 NHACS > AG-HACS-CLA > AG-HACS > HACSO > HACS-CLA,糊化前后的 AG-HACS-CLA 分别为低血糖指数食品和中血糖指数食品,其预测血糖指数分别为 47.06 和 58.27。X 射线衍射和傅里叶红外光谱分析结果表明,AG-HACS-CLA 的体外消化特性受其结晶类型和结晶度影响,其抗消化淀粉含量与微晶相有关。AG-HACS-CLA 中,淀粉与 CLA 络合后,形成有序度较高的 V 型结晶,使 AG-HACS-CLA 中微晶相比 AG-HACS 提高了 3.5%,其结构稳定,具有良好的抗消化性。AG 阻碍样品中分子间氢键的形成,导致 AG-HACS-CLA 的微晶相比 HACS-CLA 减少了 7.1%,抗消化淀粉含量降低了 20%。

参考文献

- [1] 柴艳伟.茶多酚对高直链玉米淀粉消化性的影响及机理 [D].无锡:江南大学,2013
CHAI Yan-Wei. Effect of tea polyphenol on the digestion of high amylose maize starch and the mechanism [D]. Wuxi: Jiang Nan University, 2013
- [2] Chang F D, He X W, Huang Q. The physicochemical properties of swelled maize starch granules complexed with lauric acid [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32: 365-372
- [3] 沙晨希.高直链玉米淀粉配合体的构建及其慢消化性研究 [D].无锡:江南大学,2013
SHA Chen-xi. Preparation and slow digestibility of high amylose corn starch inclusion complex [D]. Wuxi: Jiang Nan University, 2013
- [4] Lalush I, Bar H, Zakaria I, et al. Utilization of amylose-lipid complexes as molecular nanoeapsules for conjugated linoleic acid [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(1): 121-130
- [5] Seneviratne H D. Action of α -amylases on amylose-lipid complex superstructures [J]. Journal of Cereal Science, 1991, 13(2): 129-143
- [6] 陈玲,黄嫣然,李晓玺.淀粉基口服结肠靶向给药控释载体 [J].材料导报,2007,21(2):116-118
CHEN Ling, HUANG Yan-ran, LI Xiao-xi. Starch-based carrier for the oral colon-specific drug delivery system [J]. Materials Review, 2007, 21(2): 116-118
- [7] 江宇良,刘庆林.海藻酸钠/淀粉复合微球的制备及用于盐酸小檗碱的控制释放研究[J].时珍国医国药, 2010, 21(1): 25-26
JIANG Yu-liang, LIU Qing-lin Preparation of a lginate-starch b lend microspheres for controlled release of berberine hydrochloride [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2010, 21(1): 25-26.
- [8] Grazielle A S, Doris A C, Beatriz S F C, et al. Blends of cross-linked high amylose starch/pectin loaded with diclofenac [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91: 135-142
- [9] Fernanda M C. Doris AC, Beatriz SFC, et al. Physical properties of pectin-high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate [J]. Pharmaceutics, 2012, 423: 281-288
- [10] Yang Y, Gu Z B, Xu H, et al. Interaction between amylose and β -cyclodextrin investigated by complexing with conjugated linoleic acid [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 5620-5624
- [11] 赵阳,陈海华,黄娟,等.海藻酸钠-高直链玉米淀粉-共轭亚油酸三元体系的制备[J].青岛农业大学学报(自然科学版), 2015,32(3):205-210
ZHAO Yang, CHEN Hai-Hua, HUANG Juan, et al. Preparing of sodium alginate- high amylose corn starch-conjugated linoleic acid complex [J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science), 2015, 32(3): 205-210
- [12] Miao M, Jiang B, Jin Z Y, et al. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch [J]. Food Chemistry, 2011, 126: 506-513
- [13] Mutungi C, Onyango C, Rost F, et al. Structural and physicochemical properties and in vitro digestibility of recrystallized linear α -D-(1 \rightarrow 4) glucans derived from mild-acid modified cassava starch[J]. Food Research International, 2010, 43(4): 1144-1154

- [14] 谢碧霞,谢涛. 橡实淀粉多晶体系结晶度测定[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 56-58
XIE Bi-xia, XIE Tao. Determination on crystallinity of acorn starch in multi-crystal system [J]. Food Science, 2004, 25(1): 56-58
- [15] 赵阳,王雨生,陈海华,等. 海藻酸钠对小麦淀粉性质及馒头品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(1): 44-50
ZHAO Yang, WANG Yu-sheng, CHEN Hai-hua, et al. Effect of sodium alginate on the properties of wheat starch and qualities of steaming bread [J]. Journal of The Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(1): 44-50
- [16] Siddhesh N P, Kevin J E. Alginate derivatization: a review of chemistry properties and applications [J]. Journal of Biomaterials, 2012, 33: 3279-3305
- [17] Pawlak A, Mucha M. Thermogravimetric and FT-IR studies of chitosan blends [J]. Thermochimica Acta, 2003, 396(1): 153-166
- [18] 唐敏敏. 黄原胶对大米淀粉回生性质的影响及其机理初探 [D]. 无锡: 江南大学, 2013
- [19] Putseys J A, Lamberts L, Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: formation, identity and physico-chemical properties [J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51(3): 238-247
- [20] Stefan I, Frieder W, Lichtenthaler. The hydrophobic topographies of amylose and its blue iodine complex [J]. Starch, 2000, 52(1): 1-8