

# 脂肪酸碳链长度与不饱和度对脂肪酸-普通玉米淀粉包合物体外消化性质的影响

陈海华<sup>1</sup>, 王雨生<sup>1,2</sup>, 王慧云<sup>1</sup>, 秦福敏<sup>1</sup>

(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:** 采用 HCl/KOH 法制备了脂肪酸-普通玉米淀粉包合物, 并采用水解度曲线法测定了包合物的体外消化性质, 利用 X-射线衍射仪、红外变换光谱分析仪分析了包合物的结晶结构。研究表明, 7 种脂肪酸均在结晶温度为 60 °C 时与玉米淀粉的复合能力最强。除亚麻酸外, 玉米淀粉与其余 6 种脂肪酸的最佳复合比例均为 10:1。不同脂肪酸与玉米淀粉形成包合物所需时间不同。脂肪酸与普通玉米淀粉的复合能力随脂肪酸链长及不饱和度的增加逐渐减弱。随着脂肪酸链长及不饱和度的增加, 脂肪酸-玉米淀粉包合物的缓慢消化淀粉含量增加, 水解率、相对消化率和血糖指数均降低。普通玉米淀粉与脂肪酸复合之后, 晶型由 A 型转变为 V<sub>1</sub> 型, 结晶度随脂肪酸链长及不饱和度增加而逐渐降低。红外光谱分析结果也表明普通玉米淀粉与脂肪酸形成了络合物。

**关键词:** 普通玉米淀粉; 脂肪酸; 包合物; 消化性能; 结晶结构

文章编号: 1673-9078(2016)2-19-26

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.004

## Effect of Fatty-acid Chain Length and Unsaturation in Fatty Acid-normal Corn Starch Complexes on *in vitro* Digestibility

CHEN Hai-hua<sup>1</sup>, WANG Yu-sheng<sup>1,2</sup>, WANG Hui-yun<sup>1</sup>, QIN Fu-min<sup>1</sup>

(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:** Fatty acids (FAs) and normal corn starch (NCS) complexes prepared by the HCl/KOH method, were analyzed for *in vitro* digestibility in terms of the curve for degree of hydrolysis. Additionally, the crystal structure was analyzed using an X-ray diffractometer and a Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer. The results identified seven fatty acids that exhibited the strongest complexation capability with corn starch at the crystallization temperature of 60 °C. FT-IR spectroscopy confirmed FA-NCS complexation. Except for linolenic acid, the optimal complexation ratio for the six remaining FAs to NCS was 10:1. The time to form inclusion complexes with corn starch varied between the FAs. With increasing chain length and degree of unsaturation, the complexation ability of the FAs with NCS decreased gradually and the content of slowly digestible starch increased, whereas the hydrolysis rate, relative digestion rate, and glycemic index decreased. After forming complexes with FAs, the crystal structure of NCS changed from A to V<sub>1</sub>, while the degree of crystallinity decreased gradually with increasing FA chain length and degree of unsaturation.

**Key words:** normal corn starch; fatty acids; complex; digestibility; crystal structure

淀粉是植物性食品的主要成分之一, 作为膳食中主要的碳水化合物, 是人体不可或缺的能量来源<sup>[1]</sup>。传统的淀粉食物中, 快速消化淀粉含量较高, 因此摄入后血糖升高较快, 并且提供大量能量<sup>[1]</sup>。而近年来, 糖尿病、尿毒症、肥胖症发病率日益增加, 低糖、低能量食品日益受到人们青睐。因此, 有必要采取措施

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: 陈海华 (1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向为食品化学

降低淀粉的消化性以满足人们对健康的追求。

脂肪酸能够与糊化后的淀粉络合, 形成具有特殊结晶结构的脂肪酸-淀粉包合物<sup>[2]</sup>。Chang<sup>[3]</sup>、Lalush<sup>[4]</sup>、沙晨希<sup>[5]</sup>等人的研究均表明脂肪酸与淀粉能形成具有 V-型晶体结构的包合物。包合物中 V-型晶体结构的形成影响淀粉的消化性质。Holm<sup>[6]</sup>、Soong<sup>[7]</sup>、Kawai<sup>[8]</sup>等人的研究表明, 脂肪酸与淀粉形成包合物能显著降低淀粉的消化性。因此, 将脂肪酸-淀粉包合物应用于膳食, 不仅能够满足人们对低糖、低能量食品的需求, 更能够提高食品的营养价值。脂肪酸-淀粉包合物的制备方法有热熔法、DMSO/H<sub>2</sub>O 法、HCl/KOH 法等,

其中 HCl/KOH 法因安全无毒、简便易行而被广泛应用于脂肪酸-淀粉包合物的制备。

脂肪酸-淀粉包合物的消化性能与淀粉的组成、晶体结构等有关<sup>[1]</sup>。张斌<sup>[9]</sup>、Zhang 等<sup>[10]</sup>报道,玉米淀粉由于颗粒表面存在天然通道,利于酶沿着通道由内而外水解,是制备慢消化淀粉的理想材料。目前关于脂肪酸-淀粉包合物的报道,主要集中于制备方法和工艺对其结构与性质的影响,脂肪酸的链长和饱和度对玉米淀粉消化性及结构的影响规律,以及脂肪酸-淀粉包合物的结构与消化性能间的关系,没有详细研究。

本文以普通玉米淀粉为原料,采用 HCl/KOH 法制备脂肪酸-普通玉米淀粉包合物,以复合指数为指标确定其最佳制备工艺,并分析包合物水解后的营养片段及其水解速率,利用 X-射线衍射仪、红外变换光谱分析仪初步分析包合物的结晶结构,揭示包合物结晶结构和消化性质之间的关系。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

普通玉米淀粉(NCS,直链淀粉含量26.2%):山东东都食品有限公司;豆蔻酸(MA):上海山浦化工有限公司;棕榈酸(PA)、硬脂酸(SA):天津博迪化工股份有限公司;油酸(OA,纯度97%):天津巴斯夫化工有限公司;亚油酸(LA,纯度95%):安庆市中创生物科技有限公司;共轭亚油酸(CLA,纯度80.3%):青岛澳海生物有限公司;亚麻酸(LOA,纯度80.4%):北京豪尔思科技有限公司;猪胰 $\alpha$ -淀粉酶(19600U/g):Sigma-Aldrich公司;糖化酶( $10^5$ U/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 试验设备

D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪:德国布鲁克 AXS 有限公司; Nicolet is10 型傅里叶变换红外光谱分析仪: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。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 FA-NCS 包合物的 HCl/KOH 法制备

参考 Shiran<sup>[11]</sup>的方法,称取 6 g NCS,溶于 80 mL 预热到 90 °C 的 0.01 mol/L KOH 溶液。按照 NCS:FA 质量比为 8:1、9:1、10:1、11:1、12:1 称取一定质量的 FA 溶于 120 mL 预热到对应结晶温度的 KOH (0.01

mol/L) 溶液中。将淀粉溶液与 FA 溶液在对应的结晶温度下混合,调节 pH 至 4.7,搅拌反应一定时间后,冷却、离心,用 50%乙醇(V/V)水洗 3 次并离心,弃去上清液,将沉淀冷冻干燥 48 h 得到 FA-NCS 包合物样品。空白样品(不加 FA)做同样处理。

#### 1.3.2 FA-NCS 复合指数的测定

称取 0.5 g FA-NCS 包合物,加入 20 mL 蒸馏水沸水浴糊化 20 min 后与 25 mL 蒸馏水混合,离心,取上清液 0.4 mL,分别加入 8.6 mL 蒸馏水和 1 mL 碘液(含有 2.0% KI 和 1.3% I<sub>2</sub> 的水溶液),混匀、显色,于 690 nm 下测定吸光值。复合指数(CI)按下式计算:

$$CI = (\text{空白吸光值} - \text{包合物吸光值}) / \text{空白吸光值} \times 100\%$$

#### 1.3.3 FA-NCS 包合物消化性的测定

##### 1.3.3.1 葡萄糖标准曲线的测定

参考 Miao 等<sup>[12]</sup>的方法,采用 3,5-二硝基水杨酸(DNS)比色法测定还原糖的含量,还原糖的标准曲线如图 1 所示。

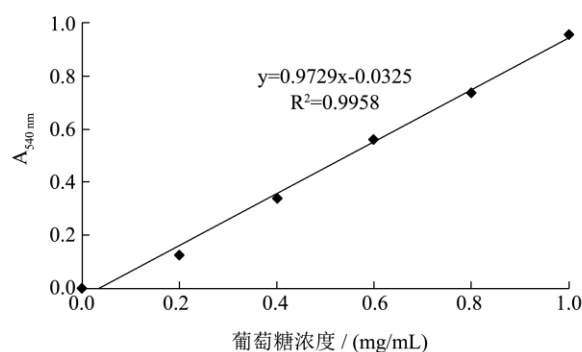


图 1 葡萄糖标准曲线

Fig.1 Standard curve of glucose

##### 1.3.3.2 FA-NCS 包合物的营养片段分析

参考缪铭<sup>[1]</sup>的方法,将 FA-NCS 包合物进行酶解,并计算样品的快速消化淀粉(RDS)、慢速消化淀粉(SDS)、抗性淀粉(RS)的含量。

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

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

$$RS (\%) = (TS - RDS - SDS) \times 100 / TS$$

式中: G<sub>20</sub>-酶解 20min 后样品中的葡萄糖含量(mg); G<sub>120</sub>-酶解 120min 后样品中的葡萄糖含量(mg); FG-酶解前样品中的葡萄糖含量(mg); TS-样品中总淀粉干基含量(mg)。

##### 1.3.3.3 FA-NCS 包合物的酶解动力学

参考缪铭<sup>[1]</sup>的方法,将 FA-NCS 包合物进行酶解,并计算样品的水解速率。根据谢涛等<sup>[13]</sup>的方法,将水解曲线进行一级动力学拟合,计算 C<sub>∞</sub>、k 等参数,以 NCS 为参比,计算 180min 时的相对消化率(Dr)和预期血糖指数(pGI)。

①水解率

$$\text{水解率}(\%) = G_{(t)} \times 25 \times 0.9 \times 100 / 500$$

式中:  $G_{(t)}$ — $t$ 时刻酶解液中的葡萄糖含量(mg)。

②酶解动力学参数

动力学方程:

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

式中:  $C$ —还原糖含量;  $C_{\infty}$ —180 min 时的还原糖含量;  $k$ —水解速率常数;  $t$ —水解时间(h)。

$$D_r(\%) = S / S_{NCS} \times 100;$$

式中:  $S$ —180 min 内包合物水解曲线围成的面积;  $S_{NCS}$ —180 min 内 NCS 水解曲线围成的面积。

$$pGI = 8.198 + 0.862 \times D_r$$

1.3.4 FA-NCS 包合物的 X-射线衍射分析

选用玻璃样品架,将样品放入样品架的凹槽内,用平整光滑的玻璃片压紧,刮去多余样品,使其表面平整。采用单色 Cu-K $\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA 进行连续扫描,2 $\theta$  范围 4°~45°,扫描速度 5°/min。记录样品的 X-射线衍射图谱,采用 Jade5.0 软件计算样品的微晶相比例。

1.3.5 FA-NCS 包合物的红外光谱分析

取适量 FA-NCS 复合物样品按照质量比 1:100 与 KBr 混合,置于研钵中研磨均匀后用压片机压片,取出样品薄片于红外光谱仪上测试。记录透光率随波数(600~4000  $\text{cm}^{-1}$ )的变化。

1.4 数据处理

采用 SPSS17.0 统计分析软件对数据进行方差分析;采用 Origin8.0 软件计算样品的体外消化动力学参数;采用 Omnic 9 软件对红外分析数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 NCS 与 FA 制备工艺的确定

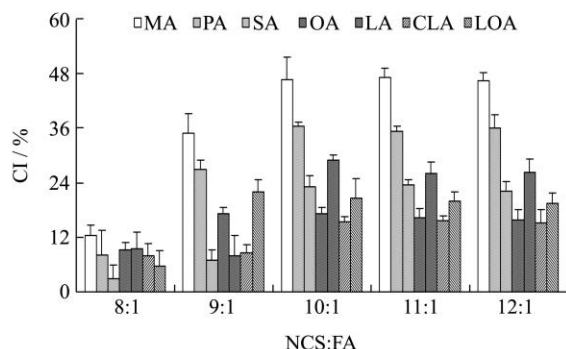


图2 复合比例对 FA-NCS 包合物 CI 值的影响

Fig.2 Effect of complexation ratio of NCS to FA on CI values of FA-NCS complexes

脂肪酸与淀粉复合后占据了淀粉的螺旋空腔,使淀粉与碘结合的能力下降,表现为 CI 值升高<sup>[4]</sup>。随着 NCS 与 FA 复合比例的增加,包合物的 CI 先逐渐增加后趋于平缓。除 NCS 与 LOA 的复合比例为 9:1 外, NCS 与其余 6 种 FA 的复合比例为 10:1 时,包合物的 CI 值最高。

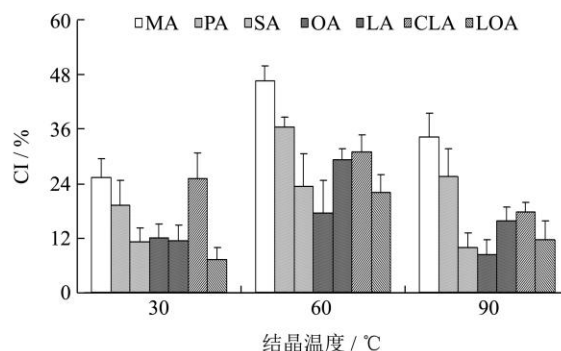


图3 结晶温度对 FA-NCS 包合物 CI 值的影响

Fig.3 Effect of crystallization temperature on the CI value of FA-NCS complexes

随着结晶温度的升高,FA-NCS 包合物的 CI 值先增加后降低。当结晶温度为 60 °C 时,所有脂肪酸与 NCS 形成的包合物的 CI 值最高。FA 与 NCS 之间的疏水相互作用是一个吸热过程,加热有利于二者的复合,但当温度过高时,淀粉的螺旋结构易被破坏,不利于与 FA 形成复合物<sup>[5]</sup>。因此,选择 FA-NCS 包合物的最佳结晶温度为 60 °C。

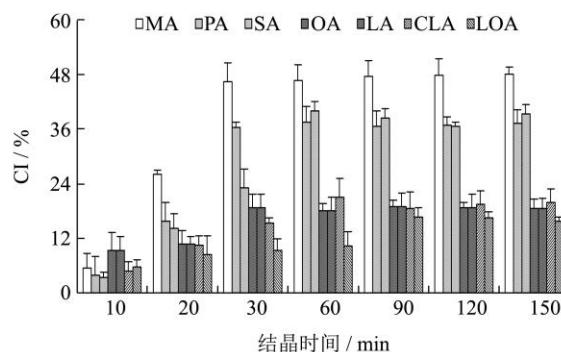


图4 结晶时间对 FA-NCS 包合物 CI 值的影响

Fig.4 Effect of crystallization time on the CI value of FA-NCS complexes

FA-NCS 包合物的 CI 值随结晶时间的延长先明显增加而后保持恒定。当结晶时间为 30 min 时,MA-NCS、PA-NCS、OA-NCS 的 CI 值最高。SA-NCS、LA-NCS、CLA-NCS、LOA-NCS 的 CI 值分别在 60 min、120 min、60 min、90 min 时达到最大。

结合图 2~图 4 可以看出,与饱和脂肪酸-NCS 包合物相比,不饱和脂肪酸-NCS 包合物的 CI 值较低。这说明双键的存在可能阻碍 FA 进入 NCS 的双螺旋结

构,影响 NCS 与 FA 的复合,从而导致 CI 值降低。Tang 等<sup>[14]</sup>研究表明,饱和脂肪酸-小麦淀粉复合体系的 CI 值高于不饱和脂肪酸-小麦淀粉复合体系的 CI 值。Zhou 等<sup>[16]</sup>也指出不饱和和双键的存在阻碍油酸与大

米淀粉的复合。

## 2.2 FA-NCS 包合物的体外消化性质

### 2.2.1 酶解后 FA-NCS 包合物的营养片段分析

表 1 FA-NCS 包合物中 RDS、SDS、RS 的含量

Table 1 Contents of RDS, SDS, and RS in FA-NCS complexes

样品	糊化前			糊化后		
	RDS/%	SDS/%	RS/%	RDS/%	SDS/%	RS/%
NCS	30.59±1.02 <sup>a</sup>	8.67±0.05 <sup>f</sup>	60.74±0.74 <sup>e</sup>	65.25±1.02 <sup>a</sup>	20.55±0.05 <sup>g</sup>	14.20±0.74 <sup>e</sup>
MA-NCS	20.67±0.09 <sup>bc</sup>	15.59±0.07 <sup>e</sup>	63.74±0.25 <sup>bc</sup>	59.22±0.09 <sup>b</sup>	24.69±0.07 <sup>f</sup>	16.09±0.25 <sup>d</sup>
PA-NCS	21.08±1.11 <sup>b</sup>	16.18±0.10 <sup>e</sup>	62.74±0.14 <sup>d</sup>	57.92±1.11 <sup>c</sup>	25.21±0.10 <sup>f</sup>	16.87±0.14 <sup>d</sup>
SA-NCS	20.99±0.95 <sup>bc</sup>	16.05±0.09 <sup>e</sup>	62.96±0.25 <sup>d</sup>	53.37±0.95 <sup>d</sup>	27.92±0.09 <sup>e</sup>	18.71±0.25 <sup>c</sup>
OA-NCS	18.32±0.15 <sup>d</sup>	18.35±0.08 <sup>d</sup>	63.33±0.35 <sup>bc</sup>	50.55±0.15 <sup>c</sup>	29.73±0.08 <sup>d</sup>	19.72±0.35 <sup>b</sup>
LA-NCS	15.59±0.57 <sup>e</sup>	20.22±0.21 <sup>c</sup>	64.19±0.09 <sup>b</sup>	48.62±0.57 <sup>f</sup>	32.44±0.21 <sup>c</sup>	18.94±0.09 <sup>bc</sup>
CLA-NCS	11.25±1.05 <sup>g</sup>	23.58±0.15 <sup>a</sup>	65.17±0.11 <sup>a</sup>	38.77±1.05 <sup>h</sup>	40.62±0.15 <sup>a</sup>	20.61±0.11 <sup>a</sup>
LOA-NCS	12.58±0.69 <sup>f</sup>	22.86±0.11 <sup>b</sup>	64.56±0.23 <sup>ab</sup>	42.25±0.69 <sup>g</sup>	37.87±0.11 <sup>b</sup>	19.88±0.23 <sup>ab</sup>

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,  $p < 0.05$ , 下同。

由表 1 可以看出,FA 的链长和不饱和度影响 FA-NCS 包合物的营养片段。与糊化前的包合物相比,糊化后 FA-NCS 包合物中 RDS、SDS 含量明显升高,但 RS 含量却明显降低。这表明糊化后的 FA-NCS 包合物更易于被淀粉酶酶解。这可能是由于糊化后,包合物中的淀粉分子伸展,能够与酶的结合位点充分暴露,利于酶解,从而使糊化后的包合物的营养片段发生改变。

与 NCS 相比,糊化前后 FA-NCS 包合物中 RDS 的含量明显下降,表明包合物的形成抑制 NCS 的消化。随着 FA 碳链长度的增加,糊化前 FA-NCS 包合物中 RDS 的含量基本不变,糊化后 FA-NCS 包合物的 RDS 含量逐渐下降,且变化幅度较糊化前大。随着 FA 不饱和程度的增加,糊化前后 FA-NCS 包合物的 RDS 含量均逐渐下降,其中 CLA-NCS 包合物的下降幅度最大,分别由 30.59%、65.25% 下降至 11.25%、38.77%。这表明 FA 在抑制 NCS 快速消化方面有重要贡献。

与 NCS 相比,糊化前后 FA-NCS 包合物中 SDS 的含量均明显增加,表明包合物的形成影响 NCS 的消化速率,使其消化更加缓慢。这可能是由于 HCl/KOH 法制备包合物的过程中使淀粉链发生重结晶,无定形区的堆积密度增加,使 SDS 的含量增加<sup>[5]</sup>。随着 FA 的链长及不饱和度的增加,FA-NCS 包合物的 SDS 含量均逐渐增加。本文与 Kawai 等<sup>[17]</sup>研究结果基本一致。Kawai 等<sup>[17]</sup>报道,随着 FA 双键数目的增加,FA-马铃薯淀粉复合物的 SDS 含量略有增加。

与 NCS 相比,糊化前后 FA-NCS 包合物中 RS 的含量均略有升高,这可能是由于 FA 与淀粉结合后使

其结构更加牢固,能够减缓酶对淀粉的作用。随着 FA 链长及不饱和度的变化,RS 的含量变化不大。

以上结果充分表明,FA-NCS 包合物的形成能降低 NCS 的消化性能。这可能是由于 FA 进入 NCS 的螺旋内部与其紧密结合,阻碍了酶对 NCS 的作用,从而降低其消化性<sup>[5]</sup>。其中,不饱和脂肪酸尤其是 CLA 与 NCS 形成的包合物对于 NCS 消化性的降低有重要贡献。Kawai 等<sup>[17]</sup>指出,月桂酸和 OA 均能大幅度降低 FA-马铃薯淀粉复合体系的消化性。本文结果与其出现差异的原因一方面可能是由于淀粉的晶体结构不同,NCS 为 A 型晶体结构,马铃薯淀粉为 B 型晶体结构,从而使酶对其作用方式不同;另一方面可能是由于制样方法导致的,Lesmes 等<sup>[18]</sup>指出,复合物的消化性能受制样方法的影响。本文采用 HCl/KOH 法制样,而 Kawai 等<sup>[17]</sup>采用热熔法制样。

### 2.2.2 FA-NCS 包合物的酶解动力学

由图 5 可以看出,糊化后 FA-NCS 包合物的水解率明显高于糊化前。与上文包合物中营养片段分析的研究结果一致。酶解 10 min 内,FA-NCS 包合物的水解率急剧上升。酶解 10 min~40 min,FA-NCS 包合物的水解率增速缓慢,继续延长酶解时间,水解率基本趋于平衡。

无论糊化前与糊化后,FA-NCS 包合物的形成显著抑制 NCS 的水解。水解 10 min 时,对于颗粒样品,FA-NCS 包合物的形成使 NCS 的水解率约下降 6.78%~46.79%;对于糊化后的样品,FA-NCS 包合物的水解速率低于 NCS 约 15.35%~42.34%。水解相同的时间,随着 FA 碳链长度及不饱和度的增加,包合物

的水解率逐渐下降,其中 CLA-NCS 包合物的水解率最低。不饱和脂肪酸-NCS 包合物的水解率低于饱和脂肪酸-NCS 包合物的水解率。这表明不饱和脂肪酸对降低淀粉消化性更有利。这可能是由于 FA-NCS 包合物在水解过程中,FA 逐渐被释放,但饱和 FA 由于其熔融温度高于水解温度 37 °C,易发生自身结晶而与 NCS 分离,不再影响 NCS 的水解;而不饱和 FA 由于其熔融温度低,在水解液中仍与 NCS 结合在一起,从而继续降低 NCS 的消化速率。本文研究结果与前人研究结果一致。Crowe 等<sup>[19]</sup>研究表明,月桂酸降低淀粉的酶解速率。Guraya 等<sup>[20]</sup>研究表明,脂质的碳链越长,对大米淀粉消化性的改善越有利。Lesmes 等<sup>[18]</sup>研究表明,随着 FA 双键数目的增加,FA 的释放量下降,这说明脂肪酸-淀粉的水解速率下降。

由表 2 可以看出,FA 与 NCS 的包合影响 NCS 的体外消化动力学参数。糊化后的  $C_{\infty}$  高于糊化前,  $D_r$ 、 $pGI$  均低于糊化前。

与对照相比,FA-NCS 包合物的  $k_1$  值在糊化前后均无明显变化。随着 FA 碳链长度及不饱和度的增加,  $C_{\infty}$ 、 $D_r$  和  $pGI$  均逐渐降低,与上文中包合物营养片段的分析结果一致。糊化前样品的  $C_{\infty}$ 、 $D_r$  和  $pGI$  分别低于 NCS 约 20.04~39.77%、17.79~42.33%、16.25~36.49%;糊化后样品的  $C_{\infty}$ 、 $D_r$  和  $pGI$  分别低于 NCS 约 6.04~36.35%、17.13~37.25%、6.50~34.01。比较 CLA-NCS 和 LA-NCS 包合物可知,共轭双键的存在降低了 NCS 的  $C_{\infty}$ 、 $D_r$  和  $pGI$ 。

表 2 FA-NCS 包合物的体外消化动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of *in-vitro* digestion of FA-NCS complexes

样品	糊化前				糊化后			
	$k_1$	$C_{\infty}$	$D_r$	$pGI$	$k_1$	$C_{\infty}$	$D_r$	$pGI$
NCS	0.030	0.729	100.00	92.40	0.038	0.968	100.00	94.40
MA-NCS	0.032	0.685	92.87	88.26	0.041	0.774	82.21	79.06
PA-NCS	0.028	0.676	89.79	85.59	0.042	0.752	76.44	74.09
SA-NCS	0.032	0.647	86.7	82.91	0.032	0.715	73.33	71.41
OA-NCS	0.032	0.566	76.04	73.74	0.034	0.707	70.08	68.61
LA-NCS	0.034	0.538	72.66	70.83	0.037	0.673	66.76	65.75
CLA-NCS	0.031	0.464	62.75	62.29	0.031	0.583	57.67	57.91
LOA-NCS	0.029	0.521	69.96	68.50	0.033	0.638	63.16	62.65

### 2.3 FA-NCS 包合物的 X-射线衍射分析

由图 6 可以看出, NCS 与 FA-NCS 的衍射图谱有明显差异。与 NCS 相比, FA-NCS 包合物的峰形、衍射角发生了变化,表明包合物的形成改变了 NCS 的结晶结构。

由表 3 可知, NCS 在 15.3°、23.5° 处有明显的衍

射峰,在 17.1°、18.2° 处有双峰,属于典型的 A 型晶体结构。NCS 与 FA 包合后,17.1°、18.2° 处的双峰变为单峰且强度明显减弱,在 13.1°、20.1° 处出现了新的衍射峰,为 V 型结构的特征峰。Putseys 等<sup>[21]</sup>报道,直链淀粉包合物的结晶结构为 V-型。结合图 6 还可以看出,FA-NCS 包合物的峰形较为平缓且吸收强度低,由 Seneviratne<sup>[22]</sup>、沙晨希<sup>[5]</sup>的报道可推测出 FA-NCS

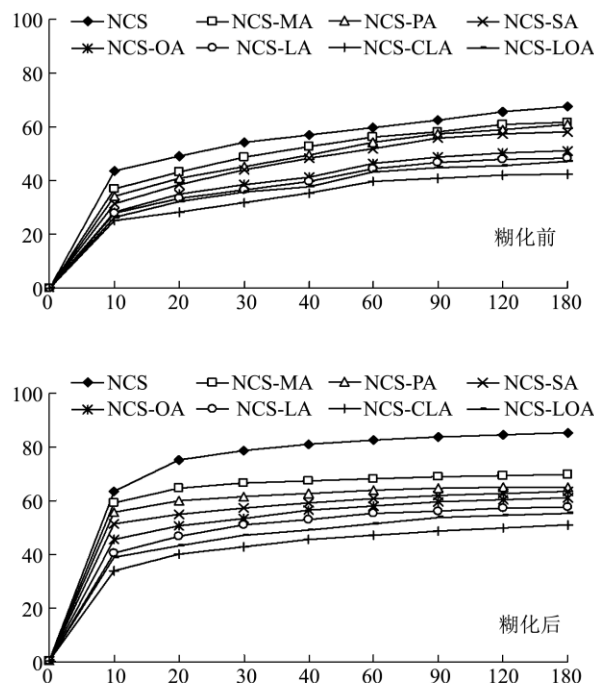


图 5 糊化前后 FA-NCS 包合物的水解率

Fig.5 Hydrolysis rates of FA-NCS complexes before and after pasting

射峰,在 17.1°、18.2° 处有双峰,属于典型的 A 型晶体结构。NCS 与 FA 包合后,17.1°、18.2° 处的双峰变为单峰且强度明显减弱,在 13.1°、20.1° 处出现了新的衍射峰,为 V 型结构的特征峰。Putseys 等<sup>[21]</sup>报道,直链淀粉包合物的结晶结构为 V-型。结合图 6 还可以看出,FA-NCS 包合物的峰形较为平缓且吸收强度低,由 Seneviratne<sup>[22]</sup>、沙晨希<sup>[5]</sup>的报道可推测出 FA-NCS

包合物晶体属于  $V_1$  型晶体。与 OA-NCS、LA-NCS、CLA-NCS、LOA-NCS 包合物不同的是, MA-NCS、PA-NCS、SA-NCS 包合物在  $22^\circ$ 、 $24^\circ$  附近亦有衍射峰。有研究指出, 包合物在  $22^\circ$ 、 $24^\circ$  附近的衍射峰可能是由于 FA 溶解度低而发生聚集所出现的峰<sup>[3, 4]</sup>。Chang<sup>[3]</sup>、张斌<sup>[9]</sup>等采用 X-射线衍射仪扫描月桂酸-淀粉复合物, 发现图谱在  $21.39^\circ$ 、 $23.97^\circ$  处出现衍射峰, 推测该峰可能是由月桂酸聚集引起。Tang 等<sup>[14]</sup>指出, 溶解度较低的脂肪酸可能会发生部分聚集而结晶。这表明本研究样品制备中所采用的 3 次醇水洗涤不足以将未复合的 MA、PA、SA 这些低溶解度的脂肪酸彻底洗去。Lesmes 等<sup>[18]</sup>指出, 醇水洗涤次数越多, SA 的衍射峰越弱。但 Biais 等<sup>[23]</sup>的研究则指出, 同样的醇水洗涤处理足以将葵酸、己酸完全除去, 出现这种

差异的原因可能是脂肪酸的碳链长度不同, 在醇水中的溶解度不同引起的。

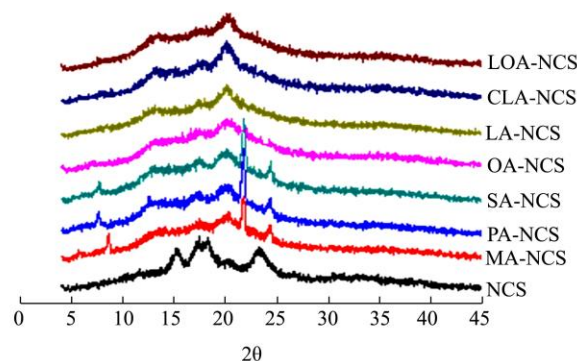


图 6 FA-NCS 包合物的 X-射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction patterns of FA-NCS complexes

表 3 FA-NCS 包合物的结晶度

Table 3 Degree of crystallinity of FA-NCS complexes

样品	2θ	晶型	微晶相/%	绝对结晶度/%	非结晶相/%
NCS	15.3°、17.1°、18.2°、23.5°	A	18.05	34.25	65.75
MA-NCS	13.1°、20.1°、21.7°、24.3°	V	11.93	29.18	70.82
PA-NCS	13.1°、20.1°、22.2°、24.0°	V	12.72	28.50	71.50
SA-NCS	13.1°、20.1°、21.7°、24.3°	V	13.14	27.32	72.68
OA-NCS	13.1°、20.1°	V	13.93	27.02	72.98
LA-NCS	13.1°、20.1°	V	12.94	26.44	73.56
CLA-NCS	13.1°、20.1°	V	11.93	25.56	74.44
LOA-NCS	13.1°、20.1°	V	12.56	26.61	73.39

FA-NCS 包合物的微晶相比例和结晶度均低于 NCS, 非晶相比例高于 NCS。NCS 与 FA 包合后微晶相比例下降约 22.83~33.91%, 结晶度下降约 14.80~22.81%, 与 Chang 等<sup>[3]</sup>报道的月桂酸-NCS 包合物的结晶度低于 NCS 的结论一致。随着 FA 碳链长度的增加, FA-NCS 包合物的微晶相比例略有增加。随着 FA 双键数目的增加, FA-NCS 包合物的微晶相比例略有降低, 其中 CLA-NCS 包合物的微晶相比例最低。随着 FA 碳链长度及双键数目的增加, FA-NCS 包合物的结晶度逐渐降低, 与 Siswoyo 等<sup>[24]</sup>的报道结果一致。

综合分析 FA-NCS 包合物的消化性和结晶特性可知, 包合物的消化性质与其结晶结构之间存在一定的联系。Shin<sup>[25]</sup>和 Gurary 等<sup>[26]</sup>研究认为, 通过提高淀粉无定型区的堆积密度、降低结晶区的完美晶体的数量可以实现淀粉的慢消化性。因此, 随着 FA 碳链长度及双键数目的增加, FA-NCS 包合物的结晶度逐渐降低, 缓慢消化淀粉的含量则逐渐增加。

## 2.4 FA-NCS 包合物的红外光谱分析

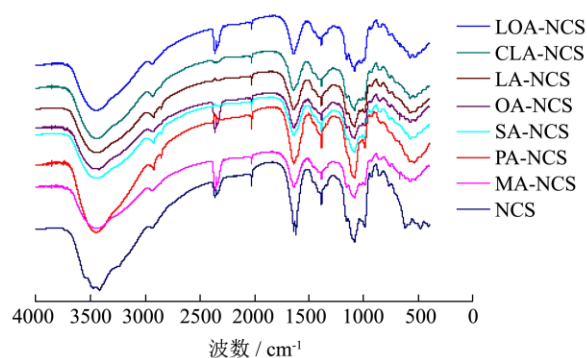


图 7 FA-NCS 包合物的红外光谱图

Fig.7 FT-IR spectra of FA-NCS complexes

图 7 是 NCS 及 FA-NCS 包合物在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  波数的红外变换光谱分析图谱。 $2933.85\text{ cm}^{-1}$  附近的峰是亚甲基的伸缩振动峰,  $3473.67\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰是淀粉中羟基氢键的伸缩振动峰, 是淀粉的特征吸收峰。游离脂肪酸在  $1703\text{ cm}^{-1}$  附近会有 C=O 基团的振动峰, 在  $1240\sim 1249\text{ cm}^{-1}$  附近会有 -COOH 基团的振动峰, 而 FA-NCS 包合物中并未出现该峰, 表明 FA 已与 NCS 形成包合物, 致使 FA 的特征峰被屏蔽。沙晨希<sup>[5]</sup>的研

究也指出, 乳化剂进入淀粉螺旋内部, 使酯类的特征峰被屏蔽, 进而证明乳化剂与淀粉形成了络合物。

表 4 FA-NCS 包合物的红外图谱解析

Table 4 Infrared spectral analysis of FA-NCS complexes

样品	出峰波数/cm <sup>-1</sup> 及可能官能团				
	淀粉中-OH	-CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	βCH、βOH (各面内弯曲振动)	C-O、C-C
NCS	3473.67	2933.85	1638.20	1384.68	1081.44
MA-NCS	3455.93	2919.99	1635.07	1384.75	1081.36
PA-NCS	3447.94	2916.37	1637.07	1384.69	1081.87
SA-NCS	3443.14	2917.58	1635.68	1384.67	1081.42
OA-NCS	3445.01	2927.99	1635.07	1384.75	1081.36
LA-NCS	3445.69	2926.61	1634.23	1384.75	1080.88
CLA-NCS	3448.12	2926.71	1635.07	1384.73	1080.84
LOA-NCS	3451.22	2928.73	1636.21	1384.67	1079.67

由表 4 可知, NCS 与 MA、PA、SA、OA 包合之后, 1081.44 cm<sup>-1</sup> 处出峰波数基本不变, 而与 LA、CLA、LOA 包合之后该峰出峰波数略有降低。与 NCS 相比, NCS-FA 包合物在 1384.68 cm<sup>-1</sup> 处出峰波数不变, 表明 NCS 与 FA 的包合并未明显影响 C-H、O-H 的面内弯曲振动。NCS 与 FA 形成包合物之后, 1638.20 cm<sup>-1</sup> 附近的水峰略微向低波数方向移动, 但整体变化不大。与 NCS 相比, 包合物样品在 2933.85 cm<sup>-1</sup> 处的吸收强度和峰的尖锐性均有所增强, 出峰波数降低, 表明 NCS-FA 包合物形成后-CH<sub>2</sub> 基团的数量增加, 这可能是由于 FA 与 NCS 中-CH<sub>2</sub> 基团发生了叠加。饱和脂肪酸-NCS 的包合物在此处的出峰波数低于不饱和脂肪酸-NCS 包合物, 表明饱和 FA 与 NCS 的复合能力较强, 与 FA-NCS 包合物的 CI 值变化一致。NCS 与 FA 复合后 3473.67 cm<sup>-1</sup> 处的出峰波数分别降低为 3443.14~3451.22 cm<sup>-1</sup>, 这可能是因为脂肪酸中的羟基与淀粉中的羟基叠加, 分子内氢键作用力增强, 进一步说明 FA 与 NCS 形成了络合物。但脂肪酸碳链长度及不饱和程度对包合物在此处的出峰波数影响不大。

### 3 结论

FA-NCS 包合物的形成影响 NCS 的消化性质及其结构性质, 主要表现在: 与 NCS 相比, NCS-FA 包合物中 SDS 含量增加, 并且随 FA 链长及不饱和度的增加而增加; FA-NCS 包合物糊化后的消化性比糊化前的消化性增强; FA-NCS 包合物的水解速率、Dr、pGI 均随 FA 碳链长度及不饱和度的增加而降低; FA-NCS 包合物的晶体结构为 V<sub>I</sub> 型, 包合物的结晶度随 FA 链长及不饱和度的增加而降低; 红外光谱分析结果表明 NCS 与 FA 形成了包络络合物。

### 参考文献

[1] 缪铭.慢消化淀粉的特性及形成机理研究[D].无锡:江南大学,2009  
MIAO Ming. Characteristic and formation mechanism of slowly digestible starch [D]. Wu Xi: Jiang Nan University, 2009

[2] Nuessli J, Putaux J L, Bail P L, et al. Crystal structure of amylose complexes with small ligands [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2003, 33: 227-234

[3] 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.

[4] Lalush I, Bar H, Zakaria I. Utilization of amylose-lipid complexes as molecular nanocapsules for conjugated linoleic acid [J]. Biomacromolecules, 2005, 6: 121-130

[5] 沙晨希.高直链玉米淀粉配合体的构建及其慢消化性研究[J].无锡:江南大学,2013  
SHA Chen-xi. Preparation and slow digestibility of high amylose corn starch inclusion complex [D]. Wu Xi: Jiang Nan University, 2013

[6] Holm J, Bjorck I, Ostrowska S, et al. Digestibility of amylose-lipid complexes *in vitro* and *in vivo* [J]. Starch Starke, 1983, 35(9): 294-297

[7] Soong Y Y, Goh H J, Henry C J K. The influence of saturated fatty acids on complex index and *in vitro* digestibility of rice starch [J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2013, 64(5): 641-647

[8] Kawai K, Takato S, Sasaki T. Complex formation, thermal properties, and *in-vitro* digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures [J]. Food Hydrocolloids, 2012, (27): 228-234

[9] 张斌.慢消化淀粉的制备、性质及其消化机理研究[D].广州:华南理工大学,2011

- ZHANG Bin. Slowly digestible starch: preparation, characterizations and mechanism [D]. Guang Zhou: South China University of Technology, 2011
- [10] Zhang G Y, Venkatachalam M, Hamaker B R. Structural basis for the slow digestion property of native cereal starches [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 3259-3266
- [11] Shiran Z, Lesmes U, Katz I, et al. Structural characterization of amylose-long chain fatty acid complexes produced via the acidification method [J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24: 347-357
- [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] 谢涛,唐正辉,亢灵涛,等.贮藏条件对湿热处理锥栗淀粉理化特性的影响[J].现代食品科技,2015,31(4):203-209  
XIE Tao, TANG Zeng-hui, KANG Ling-tao, et al. Effects of storage conditions on physicochemical properties of castanea henryi starches by heat-moisture treatment [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(4): 203-209
- [14] Tang M C, Copeland L. Analysis of complexes between lipids and wheat starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 80-85
- [15] 吴克刚,林若慧,柴向华.酸碱沉淀法制备脂肪酸-直链淀粉复合物的研究[J].农业机械,2012,3:79-82  
WU Ke-gang, LIN Ruo-hui, CHAI Xiang-hua. Preparation of fatty acids-amylose complex by the method of acid precipitation [J]. *Agricultural Machinery*, 2012, 3: 79-82
- [16] Zhou Z K, Robard K, Helliwell S, et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties [J]. *Food Research International*, 2007, 40: 209-214
- [17] Kawai K, Takato S, Sasaki T, et al. Complex formation, thermal properties, and in-vitro digestibility of gelatinized potato starch-fatty acid mixtures [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27: 228-234
- [18] 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
- [19] Crowe T C, Sophie A Seligman, Copeland L. Inhibition of enzymic digestion of amylose by free fatty acids in vitro contributes to resistant starch formation [J]. *Journal of Nutrition*, 2000, 130(8): 2006-2008
- [20] Guraya H S, Kadan R S, Champagne E T. Effect of rice starch-lipid complexes on in vitro digestibility, complexing index, and viscosity [J]. *Cereal Chemistry*, 1997, 74(5): 561-565
- [21] Putseys J A, Lamberts L, Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: formation, identity and physicochemical properties [J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51: 238-247.
- [22] Seneviratne H D. Action of  $\alpha$ -amylases on amylose-lipid complex superstructures [J]. *Journal of Cereal Science*, 1991, 13(2):129-143
- [23] Biais B, Bail L P, Robert P, et al. Structural and stoichiometric studies of complexes between aroma compounds and amylose. Polymorphic transitions and quantification in amorphous and crystalline areas [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66(3): 306-315
- [24] Siswoyo T A, Morita N. Physicochemical studies of defatted wheat starch complexes with mono and diacyl-*sn*-glycerophosphatidylcholine of varying fatty acid chain lengths [J]. *Food Research International*, 2003, 36: 729-737
- [25] Shin S I, Kim H J, Ha H J, et al. Effect of hydrothermal treatment on formation and structural characteristics of slowly digestible non-pasted granular sweet potato starch [J]. *Starch - Starke*. 2005, 57(9): 421-430
- [26] Guraya H S, Kadan R S, Champagne E T. Effect of enzyme concentration and storage temperature on the formation of slowly digestible starch from cooked debranched rice starch [J]. *Starch - Starke*, 2001, 53(3-4): 131-139