

超声协同构建预制 V 型淀粉-没食子酸复合物 降低淀粉消化速率

王亮¹, 何婷^{1,2}, 李乐怡³, 赵雷¹, 刘旭炜¹, 王凯^{1*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (2. 肇庆学院食品与制药工程学院, 广东肇庆 526061)

(3. 华南农业大学广州都柏林国际生命科学与技术学院, 广东广州 510642)

摘要: 淀粉消化速率可影响餐后血糖水平, 因此调控其消化行为对开发健康淀粉基食品具有重要意义。该研究以高链玉米淀粉为原料, 预制 V 型淀粉, 构建其与没食子酸 (GA) 的复合体系, 并在复合过程中引入超声处理, 系统分析对复合物结构及体外消化性的影响。X 射线衍射结果表明, 预制处理后淀粉形成 V 型结晶结构, 且 GA 复合协同超声处理未改变晶型组成。复合物中 GA 负载量为 $13.52 \text{ mg g}^{-1} \text{ DW}$, 经超声处理后提高至 $15.39 \text{ mg g}^{-1} \text{ DW}$ 。红外光谱分析表明, 各处理样品未发现新的特征吸收峰。短程有序性结果表明, 与 GA 复合提高了复合物有序度, 而超声处理使复合物有序度降低但仍高于预制 V 型淀粉。粒径及形貌分析显示, GA 复合促进颗粒聚集, 而超声处理有助于改善复合物体系分散性。体外消化结果表明, 与预制 V 型淀粉相比, 复合过程中协同超声处理得到的样品消化速率最低为 0.033 min^{-1} , 说明 GA 复合协同超声处理可降低淀粉复合物的消化速率, 研究结果为淀粉功能特性调控及相关食品体系设计提供新的思路。

关键词: 预制 V 型淀粉; 没食子酸; 超声处理; 消化性

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.7.0669

Ultrasound-Assisted Gallic Acid Complexation of Preformed V-Starch Reduces Starch Digestibility

WANG Liang¹, HE Ting^{1,2}, LI Leyi³, ZHAO Lei¹, LIU Xuwei¹, WANG Kai^{1*}

(1.College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China) (2.School of Food & Pharmaceutical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing, 526061, China) (3.Guangzhou Dublin International College of Life Sciences and Technology, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The digestion rate of starch directly affects postprandial blood glucose levels, and regulating starch digestibility is important for the development of health-oriented starch-based foods. In this study, high amylose maize starch was used to prepare preformed V-type starch. Gallic acid (GA) was introduced to form starch complexes, and ultrasound treatment was applied during the complexation process. The effects of GA complexation and ultrasound treatment on structure and in vitro digestibility of starch complexes were systematically investigated. X-ray diffraction analysis showed that pre-treatment resulted in the formation of V-starch, and GA complexation and ultrasound treatment did not alter the crystalline pattern. The GA loading content in starch complexes was $13.52 \text{ mg g}^{-1} \text{ DW}$ and increased to $15.39 \text{ mg g}^{-1} \text{ DW}$ after ultrasound treatment. Fourier transform infrared spectroscopy showed that no new characteristic absorption peaks appeared in all treated samples. Short-range order analysis showed that GA complexation increased the structural order of starch complexes, whereas ultrasound treatment reduced the degree of order, although the value remained higher than that of preformed V-starch. Particle size distribution and morphological analysis showed that GA complexation promoted particle aggregation, whereas ultrasound treatment improved system dispersion. In vitro digestion results showed that the complex obtained by ultrasound-assisted complexation exhibited the lowest digestion rate (0.033 min^{-1}) compared with preformed V-starch. The results suggest that the combination of GA complexation and ultrasound treatment effectively reduces starch digestibility. The findings provide new insights into starch functionality regulation and the design of starch-based food systems.

Key words: preformed V-starch; gallic acid; ultrasound treatment; digestibility

收稿日期: 2026-04-29; 修回日期: 2026-06-09; 接受日期: 2026-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22578149); 肇庆学院博士启动项目 (250031)

作者简介: 王亮 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工, E-mail: wonglscau@163.com

通讯作者: 王凯 (1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品加工, E-mail: kaiwang@scau.edu.cn

淀粉作为人类膳食中最重要的碳水化合物来源之一,其消化速率直接影响餐后血糖水平。过快的淀粉消化会导致血糖迅速升高,并与肥胖及代谢综合征等慢性疾病密切相关^[1,2]。因此,通过调控淀粉的消化速率以维持餐后血糖稳态,已成为食品营养领域的重要研究方向^[3]。已有研究表明,淀粉的消化特性与其晶体结构、短程有序结构及颗粒形态密切相关,其中较高的结构有序性或更致密的颗粒结构可降低消化酶对底物的可及性,从而减缓其消化过程^[4,5]。因此,通过调控食品组分及加工条件改善淀粉结构以降低其消化性,已成为近年来的研究热点^[6]。

植物多酚是一类具有多元酚结构的天然活性物质,具有多种生理功能^[7]。研究表明,多酚可作为客体分子进入直链淀粉形成的单螺旋空腔中,形成V型包合复合物,从而降低淀粉的消化速率^[6,8,9]。多酚-淀粉V型复合物多通过热机械处理或共沉淀制备,但通常需要较为苛刻的加工条件(如高温、高压或有机溶剂环境),可能影响多酚的结构稳定性及功能特性^[10]。因此,有学者提出先将淀粉预制成V型结构,再将多酚分子引入预先形成的淀粉单螺旋空腔中构建包合复合物,不仅能进一步降低淀粉消化速率,还可从而降低多酚的热降解风险并提高其利用率^[11]。

在多酚类化合物中,没食子酸(GA)因其分子结构简单、分子量小且含有多个酚羟基而受到关注^[12]。其较小的分子尺寸有利于进入淀粉单螺旋结构,而丰富的羟基官能团可在一定程度上调控淀粉结构,从而影响其消化行为^[13,14]。然而,目前相关研究多集中于原淀粉体系,对于其对预制V型淀粉的结构调控作用仍缺乏系统认识,尤其是其对淀粉结构及消化特性的影响机制尚不明确。同时,在复合过程中引入物理处理手段以实现结构的进一步调控仍有待深入探讨。

超声处理作为常用的物理加工手段,能够改善体系分散性并促进组分间接触,在淀粉改性及复合体系构建中具有应用潜力^[15]。已有研究表明,超声可在不显著改变淀粉晶型的前提下调控其微观结构,从而影响其功能特性^[16,17]。然而,其在多酚-淀粉复合体系中的作用,尤其是在预制V型淀粉体系中的协同调控效应仍缺乏系统研究。

基于此,该研究以高链玉米淀粉为原料,制备预制V型淀粉,并构建其与没食子酸的复合体系,同时在复合过程中协同超声处理,系统分析没食子酸复合及超声处理对淀粉晶型结构、短程有序性、颗粒特征及体外消化行为的影响。研究结果可为多酚复合及物理调控协同作用下的淀粉结构调控机制提供理论依据,并为慢消化淀粉及功能性食品的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高链玉米淀粉(直链淀粉含量约为50%),从法国罗盖特公司购买;没食子酸和福林酚,购自上海源叶生物科技有限公司;D-葡萄糖(GOPOD法)检测试剂盒,爱尔兰Megazyme公司;猪胰 α -淀粉酶,美国Sigma公司;其他所使用的所有化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

MR Hei-Tec型磁力搅拌器,德国海道尔夫仪器设备有限公司;LC-IID型超声细胞破碎仪,无锡新上家生物科技有限公司;SC-3612型低速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;DHG-9053A型鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SU8600型扫描电子显微镜,日本日立公司;Ultima IV型X射线衍射仪,日本株式会社理学;721型紫外可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;Mastersizer 3000型激光粒度分析仪,美国马尔文公司。

1.3 实验方法

1.3.1 预制V型淀粉及其与没食子酸复合物的制备

参考文献方法并作适当修改制备预制V型淀粉及其与没食子酸的复合物^[18]。称取8 g淀粉于200 mL玻璃瓶中,加入160 mL体积分数95% DMSO溶液,在磁力搅拌条件下于沸水浴中加热1 h,使淀粉充分糊化。糊化结束后,立即将热淀粉溶液加入3倍体积无水乙醇中沉淀,抽滤后用无水乙醇洗涤2次。将所得沉淀重新分散于160 mL体积分数40%的乙醇水溶液中,于70℃糊化1 h。糊化完成后,立即以3倍体积无水乙醇洗涤、抽滤2次。所得沉淀经烘干、研磨后,即得预制V型淀粉。参考文献所用淀粉与多酚的比例^[18],称取300 mg预制V型淀粉和30 mg GA,加入1.5 mL体积分数50%的乙醇水溶液,混匀后于70℃复合1 h,复合结束后经无水乙醇洗

漆、抽滤、烘干和研磨,得到预制 V 型淀粉-GA 复合物。超声辅助复合组则在 70 °C 复合 30 min 后,采用配有 8 mm 变幅杆的细胞破碎仪进行超声处理 15 min,输出功率为 200 W,工作方式为开 5 s、关 5 s,超声处理过程中使用水浴以保持样品温度恒定在 70 °C,超声结束后继续保温 15 min,再经相同后处理得到超声辅助预制 V 型淀粉-GA 复合物。为考察超声作用,设置不加 GA 的同处理对照组,其余条件保持一致。最终共获得 4 种样品:预制 V 型淀粉、预制 V 型淀粉-GA 复合物(称为 HAMS-GA 复合物)、超声处理预制 V 型淀粉(UT-V 型淀粉)、和超声辅助预制 V 型淀粉-GA 复合物(称为 UT-HAMS-GA 复合物)。

1.3.2 复合物结晶结构

采用 X 射线衍射仪(XRD)进行结晶结构分析。XRD 的参数如下:电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV,使用具有 Cu K α 辐射的 X 射线源($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$);样品扫描角度(2θ)范围从 4°到 35°;步长间隔为 0.02°;扫描速度设置成 10°min^{-1} [19]。

1.3.3 复合物中没食子酸负载量的测定

采用福林酚比色法测定复合物中 GA 负载量($\text{mg g}^{-1}\text{DW}$) [20]。称取 30 mg(干基重)复合物于 2 mL 离心管中,再加 0.9 mL DMSO 于离心管中,用振荡金属浴加热到 80 °C 使复合物完全溶解。完全溶解后再加 0.9 mL 无水乙醇使淀粉沉淀,随后用 $10\ 000\ \text{r min}^{-1}$ 离心 5 min。取 0.1 mL 上清液加入 0.5 mL 福林酚溶液,混匀后再加 1.5 mL Na_2CO_3 溶液(质量分数 15%),用去离子水定容至 10 mL。避光反应 2 h 后,用分光光度计在 765 nm 波长处测吸光值 A_{765} ,并代入标准曲线换算出相应的含量,其中 GA 标准曲线方程为: $A_{765}=0.001\ 1x+0.010\ 7$ ($R^2=0.998\ 7$)。复合物的 GA 负载量 ω 用下式计算:

$$\omega = \frac{m_1}{m} \quad (1)$$

式中:

ω ——复合物的 GA 负载量, $\text{mg g}^{-1}\text{DW}$;

m_1 ——被结合在淀粉内的 GA 质量, mg;

m ——复合物干基重, g。

1.3.4 复合物短程有序结构

采用溴化钾压片法获取复合物的红外光谱,波数范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。每个样品平均扫描 64 次得到对应的光谱图,所得光谱在软件 OMNIC 9 (Thermo Electric Corporation, Chicago, IL, USA) 进行去卷积处理,范围为 $1\ 200\sim 800\ \text{cm}^{-1}$,以 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 吸光度比值 $R_{1047/1022}$ 评价短程有序结构[14]。

1.3.5 复合物粒径分布

使用激光粒度仪对样品粒径进行分析,使用乙醇为分散剂,分散剂和样品的折射率分别为 1.36 和 1.52[21]。

1.3.6 复合物表面形貌

使用扫描电子显微镜观察样品的表面形态。所有样品先固定在一根表面贴有双面导电胶的铝制短棒上,用洗耳球轻轻吹去未被粘黏的样品粉末,使用真空镀膜仪溅射镀上一层金后在 5 kV 的加速电压下观察其表面形态[22]。

1.3.7 复合物体外消化性

通过体外模拟消化,测定复合物的消化性[23,24]。以复合物含干基重为 50 mg 的淀粉为准,准确称取预制 V 型淀粉和复合物。向待消化样品中加 9 mL 醋酸缓冲溶液(pH 值 6.0)后放于 37 °C 的水浴中温育 15 min 后加入 1 mL 混合酶液(含有 0.015 U/mg 淀粉的 α -淀粉酶和 12.5 μL 淀粉葡萄糖苷酶),混匀后 37 °C 水浴保温,在酶水解的第 0、10、20、40、60、80、100、120、150 和 180 min 取消消化液于无水乙醇灭活,离心取上清液,采用 D-葡萄糖(GOPOD 法)试剂盒测定在 510 nm 的吸光值,并换算淀粉消化率。

1.3.8 数据处理

所有实验至少重复 3 次,实验数据以平均值 $\pm$ 标准偏差表示。使用 Origin 2021 和 Excel 2021 软件对实验数据进行计算并分析,利用统计分析软件 SPSS 25 中的 ANOVA 和 Duncan 分析对实验数据进行显著性分析,样品之间的显著性差异设置为 $P<0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 结晶结构

预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的 XRD 的图谱如图 1 所示。由图 1 可知，高链玉米淀粉（HAMS）在 5.7°、15.2°、17.1°、19.8°和 22.1°处出现衍射峰，表明其呈典型 B 型结晶结构。经预制处理后，得到的样品在 7.5°、13.0°和 20.0°（2θ）处出现新的衍射峰，这些峰被认为是典型的 V 型结晶结构特征峰^[25]，说明成功制备预制 V 型淀粉。此外，在 17.0°和 22.5°（2θ）附近仍可观察到较弱的 B 型衍射峰，这可能来源于部分残余或转化的 B 型结晶结构^[26]。与没食子酸复合后，样品在 7.5°、13.0°和 20.0°（2θ）仍具有 V 型结晶衍射峰，且在 17.0°和 22.5°（2θ）处具有 B 型结晶衍射峰，样品仍表现出典型的 V 型结晶特征，并保留弱 B 型衍射峰，表明没食子酸的引入未改变预制 V 型淀粉的晶型组成。经 200 W 超声处理的预制 V 型淀粉（UT-V 型淀粉）亦呈现相似的衍射特征，说明该条件下超声处理不会引起样品晶型的明显变化，这与文献报道结果一致^[27]。此外，在与没食子酸复合过程中协同超声处理得到的复合物（UT-HAMS-GA 复合物）衍射峰的位置与 HAMS-GA 复合物及 UT-V 型淀粉基本一致，进一步表明没食子酸复合及超声处理均未对样品的晶型产生显著影响。

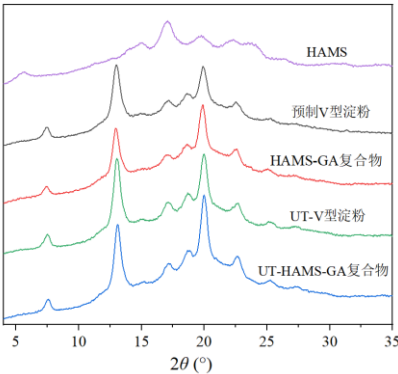


图 1 高链玉米淀粉、预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of native high amylose maize starch (HAMS), preformed V-starch and its gallic acid complexes

注：HAMS 为高链玉米淀粉、GA 为没食子酸、HAMS-GA 复合物为高链玉米淀粉-没食子酸复合物，UT-V 型淀粉为超声处理的预制 V 型淀粉，UT-HAMS-GA 复合物为超声处理的预制 V 型淀粉与没食子酸的复合物。

2.2 复合物中没食子酸负载量

复合物中没食子酸的负载量如表 1 所示。由表 1 可知，预制 V 型淀粉与没食子酸复合物（HAMS-GA 复合物）中没食子酸的负载量为 13.52 mg g⁻¹ DW，这说明没食子酸与预制 V 型淀粉复合成功。经超声处理的复合物（UT-HAMS-GA 复合物）的没食子酸的负载量增加了到 15.39 mg g⁻¹ DW。这一结果表明预制 V 型淀粉与没食子酸复合的过程中协同超声处理可以提高复合物中没食子酸的负载量。类似的结果在文献中亦有报道，前人使用超声处理淀粉与可食用玫瑰多酚混合溶液后，同样测得经过超声处理的复合物多酚负载量比无超声处理的复合物高^[28]。这一结果可能与超声处理对体系分散状态的改善有关。超声作用可促进体系均一化并增加有效接触机会，从而在一定程度上提高没食子酸在淀粉中的分布与负载效率^[29]。

表 1 复合物中没食子酸（GA）的负载量

Table 1 Gallic acid (GA) loading capacity of the complexes

样品名称	预制 V 型淀粉	HAMS-GA 复合物	UT-V 型淀粉	UT-HAMS-GA 复合物
GA 负载量/(mg g ⁻¹ DW)	n/d	13.53±0.52	n/d	15.39±0.80

注：“n/d”表示未检测到 GA，“DW”表示为复合物干基重。GA 为没食子酸、HAMS-GA 复合物为高链玉米淀粉-没食子酸复合物，UT-V 型淀粉为超声处理的预制 V 型淀粉，UT-HAMS-GA 复合物为超声处理的预制 V 型淀粉与没食子酸的复合物。

2.3 短程有序结构

没食子酸、预制 V 型淀粉及其复合物的 4 000~400 cm⁻¹ 范围内的红外光谱如图 2a 所示。从图可以看出，没食子酸在 496 cm⁻¹、1 668 cm⁻¹和 1 101 cm⁻¹处具有明显的红外峰，这些红外峰是分别由 O-H、C=O 和 O-H 键振动所引起的。对于预制 V 型淀粉而言，在 3 750~3 000 cm⁻¹ 范围内出现宽而强的吸收带，对应于羟基（O-H）的伸缩振动。在约 2 930 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于亚甲基（-CH₂-）的 C-H 伸缩振动，而在约 1 640 cm⁻¹ 处的吸收峰通常与吸

附水的 O-H 弯曲振动有关^[30]。当预制 V 型淀粉与没食子酸复合后,所得复合物(HAMS-GA 复合物)未观察到新的特征吸收峰,表明复合过程中未形成新的共价键,其相互作用不太可能是共价相互作用。同时,复合物中未检测到没食子酸的特征吸收峰,这可能是由于体系中没食子酸含量较低,导致其特征峰强度较弱甚至低于仪器检测限^[31]。对于经过超声处理的预制 V-型淀粉(UT-V 型淀粉)来说,其红外图谱与未经超声处理的预制 V 型淀粉样品基本一致,说明超声处理未引起其化学结构的明显改变。在与没食子酸复合过程中协同超声处理得到的复合物(UT-HAMS-GA 复合物)的特征峰位置与经超声处理的预制 V 型淀粉基本一致,且未出现新的吸收峰,进一步表明超声处理未改变预制 V 型淀粉与没食子酸复合体系的化学结构。这可能说明超声主要通过物理作用(如空化效应)改善体系分散性并促进分子接触,而未引入新的化学键。因此,其对复合物的影响更可能体现在分子间相互作用强度或结构有序性上,而非官能团的变化。

为了探究与没食子酸复合及超声处理对复合物有序结构的影响,对淀粉指纹图谱区域 $1\ 200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 进行去卷积处理。其中 $1\ 047\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 分别代表了淀粉的有序结构和无定形结构,因此 $1\ 047/1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 的比率(用 $R_{1047/1022}$ 表示)可以反映淀粉的短程有序性^[14],结果如图 2b 所示。由图可知,预制 V 型淀粉的 $R_{1047/1022}$ 值为 0.95,经过与没食子酸复合得到的复合物样品 $R_{1047/1022}$ 值增加到 1.50,表明与没食子酸复合促进了淀粉分子链的有序重排,提高了复合物的短程有序性。对于经超声处理后的预制 V 型淀粉,其 $R_{1047/1022}$ 值由 0.95 小幅提高至 0.98,说明超声处理在一定程度上促进了淀粉分子链的重排,但对其短程有序结构的影响较为有限。相比之下,在与没食子酸复合过程中协同超声处理后,所得复合物 $R_{1047/1022}$ 值为 1.23,虽高于单独超声处理组,但低于未超声处理的复合物组。这表明,尽管超声处理有助于改善体系分散性并促进没食子酸与淀粉的接触,但其产生的空化效应及剪切作用可能对原有有序结构产生一定干扰,从而在一定程度上削弱了没食子酸诱导的结构有序化程度。

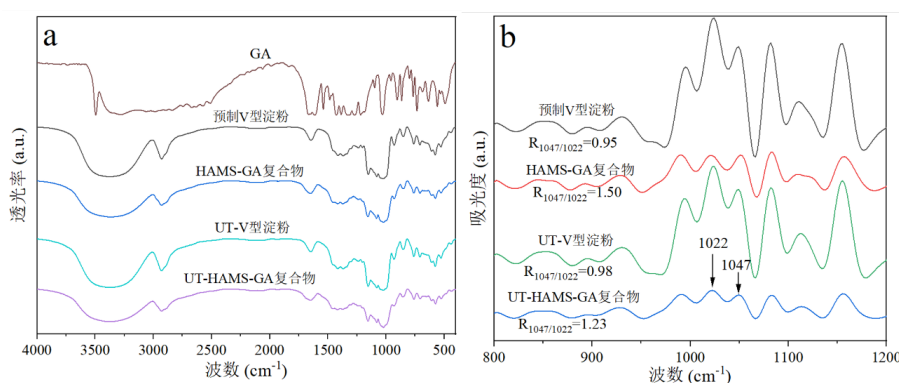


图 2 没食子酸、预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的红外光谱图和去卷积图谱

Fig.2 Fourier transform infrared spectra and the deconvoluted spectra of gallic acid (GA), preformed V-starch and its gallic acid (GA) complexes

注:图 a 为红外光谱图,图 b 为去卷积图谱及 $R_{1047/1022}$ 值。GA 为没食子酸、HAMS-GA 复合物为高链玉米淀粉-没食子酸复合物,UT-V 型淀粉为超声处理的预制 V 型淀粉,UT-HAMS-GA 复合物为超声处理的预制 V 型淀粉与没食子酸的复合物。

2.4 粒径分布

图 3 为预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的粒径分布曲线。从下图可知,预制 V 型淀粉的粒径分布曲线呈现双峰分布,说明体系中存在不同尺度的颗粒结构。与没食子酸复合后,粒径分布转变为单峰分布,且峰位向较大粒径方向移动,表明没食子酸的引入促进了颗粒间的相互作用,使体系中较大粒径组分占比增加,并在一定程度上提高了分布的集中性。经超声处理后的预制 V 型淀粉(UT-V 型淀粉)仍呈双峰分布,但整体分布向小粒径方向偏移;相比之下,在没食子酸复合过程中协同超声处理得到的样品(UT-HAMS-GA 复合物)相较于 HAMS-GA 复合物仍以单峰分布为主,且峰位进一步向大粒径方向移动,说明超声对不同体系具有差异化的调控作用。

为了进一步定量分析粒径分布特征,计算得到 D10、D20 和 D50 粒径参数,分别表示粒径小于该值的颗粒占总体积的 10%、20%和 50%,结果如表 2 所示。与预制 V 型淀粉相比,与没食子酸复合后(HAMS-GA 复合物),样品的 D10、D20 及 D50 均有所提高(D50 由 $62.05\ \mu\text{m}$ 升高至 $92.60\ \mu\text{m}$),表明与没食子酸复合可能促进了颗粒间的结合,使复合物形成粒径更大的聚集结构。经超声处理的预制 V 型淀粉(UT-HAMS-GA 复合物)其 D50 与

预制 V 型淀粉相比, 降至 26.45 μm , 说明超声处理促进了颗粒分散或原有聚集体的解离, 从而使体系中小粒径组分增加。相比之下, 在与没食子酸复合过程中引入超声处理得到的复合样品 (UT-HAMS-GA 复合物) 的粒径上升 (D50 增加至 134.00 μm), 远高于未超声处理的复合组, 表明在和没食子酸复合的过程下, 超声处理促进颗粒进一步聚集, 这可能是由于超声促进了没食子酸与预制 V 型淀粉的均匀结合, 通过空化效应和颗粒间碰撞促进颗粒的重排与再聚集, 从而形成更大的结构单元。

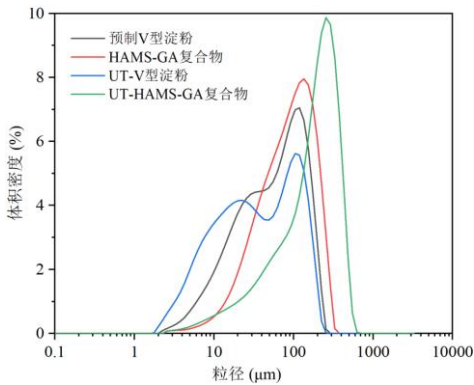


图 3 预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的粒径分布

Fig.3 Particle size distribution of preformed V-starch and its gallic acid complexes

注: GA 为没食子酸、HAMS-GA 复合物为高链玉米淀粉-没食子酸复合物, UT-V 型淀粉为超声处理的预制 V 型淀粉, UT-HAMS-GA 复合物为超声处理的预制 V 型淀粉与没食子酸的复合物。

表 2 预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的粒径分布值

Table 5 Particle size distribution parameters of preformed V-starch and its gallic acid complexes

样品名称	D10/ μm	D20/ μm	D50/ μm
预制 V 型淀粉	11.40 $\pm$ 0.71 ^{ab}	20.45 $\pm$ 1.06 ^b	62.05 $\pm$ 7.57 ^b
HAMS-GA 复合物	23.90 $\pm$ 1.41 ^{ab}	39.55 $\pm$ 1.34 ^a	92.60 $\pm$ 6.79 ^b
UT-V 型淀粉	5.82 $\pm$ 0.86 ^b	9.12 $\pm$ 1.96 ^b	26.45 $\pm$ 9.83 ^c
UT-HAMS-GA 复合物	33.15 $\pm$ 16.76 ^{ab}	58.05 $\pm$ 23.41 ^a	134.00 $\pm$ 18.38 ^a

注: 表格内同一列的不同字母样品的粒径代表具有显著性差异 ($P<0.05$)。GA 为没食子酸、HAMS-GA 复合物为高链玉米淀粉-没食子酸复合物, UT-V 型淀粉为超声处理的预制 V 型淀粉, UT-HAMS-GA 复合物为超声处理的预制 V 型淀粉与没食子酸的复合物。

2.5 表面形貌

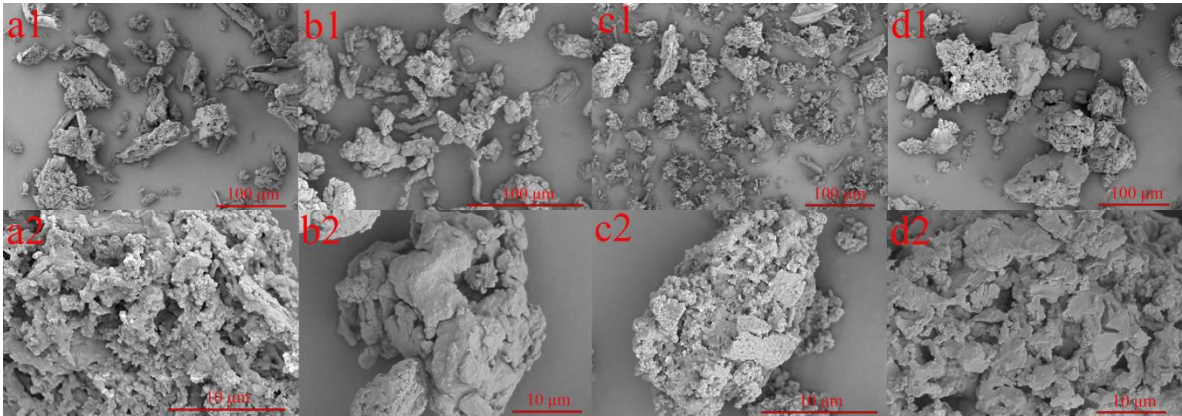


图 4 预制 V 型淀粉及其与没食子酸复合物的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of preformed V-starch and its gallic acid complexes

注: 图中 a 为预制 V 型淀粉、b 为高链玉米淀粉-没食子酸复合物, c 为经超声的预制 V 型淀粉, d 复合物为超声处理的预制 V 型淀粉与没食子酸的复合物, 字母后的编号 1、2 表示从小到大的放大倍数。

图4为预制V型淀粉及其与没食子酸复合物在不同放大倍数下的表面形貌。从图4a可以看出,预制V型淀粉在低倍下呈现明显的团聚结构,而在高倍下可观察到颗粒表面较为粗糙且结构不规则。与没食子酸复合后(图4b),样品在低倍下呈现块状聚集体,在高倍下表现出更为致密的结构特征,表明与没食子酸复合可能促进了复合物的结构聚集与重排。经超声处理后的预制V型淀粉(图4c)在低倍下表现为聚集体尺寸减小且分布较为均一,表明超声对淀粉的聚集产生干扰。相比之下,在与没食子酸复合过程中引入超声处理得到的复合样品(图4d)表现为低倍下呈聚集结构,但高倍下可见明显的破碎和剥离现象。此外,在高倍镜下观察发现,相比未进行超声处理的样品(图a2和b2),经超声处理的样品(图c2和d2)表面出现了明显的裂痕和微孔,这可能与超声空化作用有关,表明超声处理能够在一定程度上改变复合物的表面结构。

2.6 体外消化性

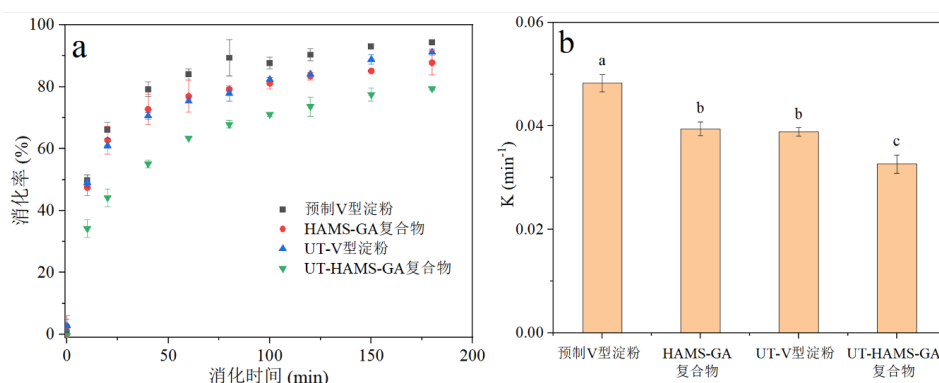


图5 预制V型淀粉及其与没食子酸复合物的消化曲线和消化速率常数

Fig.5 Digestion curves and digestion rate constant of preformed V-starch and its gallic acid complexes

注:图a为消化曲线,图b为消化速率常数。柱状图内的不同字母代表具有显著性差异($P < 0.05$)。GA为没食子酸、HAMS-GA复合物为高链玉米淀粉-没食子酸复合物,UT-V型淀粉为超声处理的预制V型淀粉,UT-HAMS-GA复合物为超声处理的预制V型淀粉与没食子酸的复合物。

通过体外模拟消化实验评价了预制V型淀粉及其与没食子酸复合物的消化特性,其消化曲线如图5a所示。由图可知,所有样品的消化趋势相似,在前20 min均表现出快速消化,随后进入缓慢消化阶段,到最后180 min时达到消化平衡^[32]。在整个消化过程中,预制V型淀粉的消化率始终最高,而经与没食子酸复合或超声处理后的样品消化率均有所降低。相比之下,在与没食子酸复合过程中协同超声处理得到的复合样品表现出最低的消化率。该结果表明,无论是与没食子酸复合还是超声处理,均可在一定程度上抑制淀粉的消化,而两者协同作用时抑制效果最为显著。

为了更好地研究样品之间的消化差异性,根据消化曲线拟合得出相应的消化速率常数K值(K值越大,说明淀粉消化速率越快),结果如图5b所示。预制V型淀粉的消化速率常数最大,为 0.048 min^{-1} 。与没食子酸复合后,复合物的消化速率常数显著降低至 0.040 min^{-1} ,说明与没食子酸复合后降低了复合物的消化速率。将预制V型淀粉超声处理后,得到样品的消化速率常数K值为 0.039 min^{-1} ,说明超声处理也可以降低预制V型淀粉的消化速率。而在与没食子酸复合过程中协同超声处理得到的复合物(UT-HAMS-GA复合物)的速率常数显著下降至 0.033 min^{-1} ,这一结果说明在复合过程中协同超声处理可进一步降低样品的消化速率。

复合物的消化特性与多种因素有关,如淀粉结构、样品处理过程、粒径等。结合上述实验结果可知,与没食子酸复合后样品的消化速率显著降低,这可能与没食子酸的引入导致复合物体系结构发生改变有关,从而在一定程度上限制了淀粉链的构象变化,并降低了消化酶对底物的可及性。同时,FTIR结果显示,与预制V型淀粉相比,HAMS-GA复合物的 $R_{1047/1022}$ 值升高,说明其短程有序性增强。较高的有序结构通常具有更致密的分子堆积,不利于酶的渗透与作用,从而减缓淀粉的酶解过程。粒径分布与表面形貌结果进一步支持了上述结论。与没食子酸复合后得到的复合物粒径增大且表面形貌趋于致密,表明颗粒间相互作用增强并形成较大的聚集结构,这可能在一定程度上形成物理屏障,阻碍酶与淀粉分子的接触。与没食子酸复合过程中协同超声处理得到的复合物(UT-HAMS-GA复合物)表现出更低的消化速率常数,这可能与更高的没食子酸负载量以及更均匀的分散结

构有关。超声处理一方面促进了没食子酸在淀粉体系中的均匀分布,另一方面通过调控颗粒结构,使多酚对淀粉的“包覆”或屏蔽作用更加有效,从而进一步抑制淀粉的消化。但由于体外消化模型与体内实际生理环境之间仍存在一定差异,超声协同没食子酸复合对预制V型淀粉消化特性的调控作用及其相关机制仍有待进一步通过体内模型研究加以验证。

3 结论

本研究以高链玉米淀粉为原料,制备了预制V型淀粉,并在此基础上构建了预制V型淀粉-没食子酸复合物,进一步考察了超声处理对复合过程及样品性质的影响,并讨论了复合物结构变化与消化行为之间的关系。结果表明,预制V型淀粉能够与没食子酸形成复合物。复合后,样品的晶型结构未发生明显改变,也未观察到新的特征吸收峰,说明没食子酸的引入并未改变预制V型淀粉的主要结晶结构,也未形成明显的新化学键。与此同时,没食子酸复合提高了样品的短程有序程度,并促进颗粒聚集,表明复合过程主要改变了淀粉分子的局部有序排列和颗粒聚集状态。体外消化结果进一步表明,没食子酸复合后样品消化速率降低,说明上述结构变化及没食子酸的引入共同影响了淀粉的消化行为。

在复合过程中引入超声处理后,复合物中没食子酸负载水平进一步提高,颗粒分散性得到改善,样品消化速率进一步降低。由此说明,超声处理并不是通过改变淀粉晶型结构发挥作用,而可能是通过促进没食子酸与预制V型淀粉的结合、调节颗粒聚集状态及分散性,进一步增强复合体系对淀粉消化行为的调控效果。综合来看,预制V型淀粉-没食子酸复合物的消化特性与没食子酸负载水平、短程有序结构以及颗粒结构状态密切相关,而超声处理可在复合过程中进一步优化上述结构特征。本研究为利用预制V型淀粉构建多酚复合体系及调控淀粉消化特性提供了实验依据,也为慢消化淀粉基食品的开发提供了参考。

参考文献

- [1] CHISBERT M, CASTELL A, VINOY S, et al. The impact of slowly digestible and resistant starch on glucose homeostasis and insulin resistance [J]. *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care*. 2024, 27(4): 338-343.
- [2] FREITAS D, LAZARIDOU A, DUIJSENS D, et al. Starch digestion: A comprehensive update on the underlying modulation mechanisms and its in vitro assessment methodologies [J]. *Trends in Food Science & Technology*. 2025, 159: 104969.
- [3] 王怀斌,彭星光,刘宏生,等.碳水化合物食品血糖生成指数数值体外、体内预测方法的研究进展[J].*食品科学*.2023,44(15):407-417.
- [4] WANG R, LI M, BRENNAN M A, et al. Complexation of starch and phenolic compounds during food processing and impacts on the release of phenolic compounds [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2023, 22(4): 3185-3211.
- [5] ZHU R, LI X, REN J, et al. Manipulating starch crystalline structure for controlled digestibility and glycemic response [J]. *Carbohydrate Polymers*. 2026, 373: 124662.
- [6] DENG N, DENG Z, TANG C, et al. Formation, structure and properties of the starch-polyphenol inclusion complex: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*. 2021, 112: 667-675.
- [7] RUDRAPAL M, RAKSHIT G, SINGH R P, et al. Dietary polyphenols: Review on chemistry/sources, bioavailability/metabolism, antioxidant effects, and their role in disease management [J]. *Antioxidants (Basel, Switzerland)*. 2024, 13(4): 429.
- [8] HE T, WANG K, ZHAO L, et al. Interaction with longan seed polyphenols affects the structure and digestion properties of maize starch [J]. *Carbohydrate Polymers*. 2021, 256: 117537.
- [9] 韩笑,黄青,张璐.植物多酚抑制淀粉的消化特性及其应用研究进展[J].*中国食品学报*.2025,8:428-439.
- [10] TAN L, KONG L. Starch-guest inclusion complexes: Formation, structure, and enzymatic digestion [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2020, 60(5): 780-790.
- [11] KONG L, ZIEGLER G R. Formation of starch-guest inclusion complexes in electrospun starch fibers [J]. *Food Hydrocolloids*. 2014, 38: 211-219.
- [12] NAG S, MAJUMDER S. Starch, gallic acid, their inclusion complex and their effects in diabetes and other diseases-A review [J]. *Food Science & Nutrition*. 2022, 11(4): 1612-1621.
- [13] CHI C, LI X, ZHANG Y, et al. Modulating the in vitro digestibility and predicted glycemic index of rice starch gels by complexation with gallic acid [J]. *Food Hydrocolloids*. 2019, 89: 821-828.

- [14] HE T, ZHAO L, WANG L, et al. Gallic acid forms V-amylose complex structure with starch through hydrophobic interaction [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024, 260: 129408.
- [15] GUPTA R K, ESWARAN U G M, KUMAR S, et al. Synergistic modification of starch polysaccharide via sequential treatments with ultrasonic and cold plasma technology [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2025, 1: 2025-2042.
- [16] SU Q, HU H, WEI Y, et al. Synergistic heat-moisture-ultrasound modification enhances starch-glutelin interactions: A pathway to tailored physicochemical properties and reduced digestibility in purple rice blends [J]. *Carbohydrate Polymers*. 2025, 369: 124267.
- [17] KUSUMAWARDANI S, LUANGSAKUL N. Impact of crystalline type on starch-polyphenol complexation under sequential gelatinization and ultrasonication [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2026, 128: 107834.
- [18] ZHOU J, GUO J, GLADDEN I, et al. Complexation ability and physicochemical properties of starch inclusion complexes with C18 fatty acids [J]. *Food Hydrocolloids*. 2022, 123: 107175.
- [19] GAO Q, SUN Y, HE R, et al. Molecular encapsulation of cinnamaldehyde in V-type starch: The role of solvent and temperature [J]. *Food Hydrocolloids*. 2023, 136: 108285.
- [20] WANG S, WU T, CUI W, et al. Structure and in vitro digestibility on complex of corn starch with soy isoflavone [J]. *Food Science & Nutrition*. 2020, 8(11): 6061-6068.
- [21] YANG W, KONG X, ZHENG Y, et al. Controlled ultrasound treatments modify the morphology and physical properties of rice starch rather than the fine structure [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019, 59: 104709.
- [22] SUJKA M, JAMROZ J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour [J]. *Food Hydrocolloids*. 2013, 31(2): 413-419.
- [23] ZHENG Y, CHEN T, LI K, et al. V-type starch-galloyl-based polyphenol complex stimulates GLP-1 and PYY secretion and improves satiety in mice [J]. *Carbohydrate Polymers*. 2025, 366: 123904.
- [24] 赵卫,麦洛,颜培瑶,等.藜麦粉的添加提高辣条坯抗消化性[J/OL].现代食品科技,1-10[2026-04-21].
- [25] HAN B, MA Q, YAN S, et al. Recent advances in the formation, characterization, and applications of starch-polyphenol complexes: A review [J]. *Food Chemistry*. 2026, 517: 148593.
- [26] GUO J, ZIEGLER G R, KONG L. Polymorphic transitions of V-type amylose upon hydration and dehydration [J]. *Food Hydrocolloids*. 2022, 125: 107372.
- [27] ZHU F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch [J]. *Trends in Food Science & Technology*. 2015, 43(1): 1-17.
- [28] XU B, ZHANG C, LIU Z, et al. Starches modification with rose polyphenols under multi-frequency power ultrasonic fields: Effect on physicochemical properties and digestion behavior [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2023, 98: 106515.
- [29] BONTO A P, TIOZON R N, SREENIVASULU N, et al. Impact of ultrasonic treatment on rice starch and grain functional properties: A review [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021, 71: 105383.
- [30] GU T, ZHANG X, GONG Y, et al. An investigation into structural properties and stability of debranched starch-lycopene inclusion complexes with different branching degrees [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, 233: 123641.
- [31] GAO Q, BIE P, TONG X, et al. Complexation between high-amylose starch and binary aroma compounds of decanal and thymol: Cooperativity or competition? [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2021, 69(39): 11665-11675.
- [32] HE T, ZHANG X, ZHAO L, et al. Insoluble dietary fiber from wheat bran retards starch digestion by reducing the activity of alpha-amylase [J]. *Food Chemistry*. 2023, 426: 136624.