

蚕豆淀粉-脂肪酸复合物负载白藜芦醇的结构特征与消化行为

孙慧君, 徐艺璇, 宋文丹, 段安琪, 叶文强, 杨瑜, 余叶青, 余振宇*

(安徽农业大学食品与营养学院, 安徽省特色农产品高值化利用工程研究中心, 农业农村部江淮农产品精深加工与资源利用重点实验室, 安徽合肥 230036)

摘要: 白藜芦醇 (RES) 因稳定性差、生物利用度低而应用受限, 淀粉-脂肪酸复合物可提高对其的包埋保护效果, 但脂肪酸碳链长度的影响规律尚不明确。为探究不同链长脂肪酸对蚕豆淀粉复合物负载 RES 的稳定性和释放特性的影响, 本文以蚕豆淀粉 (FBS) 为原料, 分别构建正癸酸 (DA)、月桂酸 (LA)、肉豆蔻酸 (MA) 和棕榈酸 (PA) 四种脂肪酸改性的二元复合物, 并分别包埋 RES, 对所得 FBS-FA-RES 复合物的负载率、分子光谱学特征、体外消化和 3D 打印效果等指标进行测定。负载率与分子光谱学结果均表明, 随脂肪酸链长增加, 复合物对 RES 负载率先升后降, 在链长为 12 时形成的 FBS-LA-RES 复合物达到最高 (47.53%), 且此时复合物与 RES 相互作用最强。模拟消化实验结果表明, 相较于 FBS-RES, FA 的引入增强了 FBS-FA-RES 复合物对白藜芦醇的消化稳定性, 当 FA 链长为 12 时, FBS-LA-RES 三元复合结构稳定性更高, 可实现白藜芦醇最高的消化保留率。3D 打印结果显示, FBS-LA-RES 复合物 3D 打印成型精度高, 展现出作为功能性食品基材料的应用潜力。本研究可为蚕豆淀粉基复合壁材的优化设计及白藜芦醇的高效递送提供理论依据与技术支持, 推动功能性食品的开发与应用。

关键词: 蚕豆淀粉; 脂肪酸; 白藜芦醇; 结构特性; 消化特性

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.6.0771

Structural Characteristics and Digestive Behavior of Resveratrol-Loaded Faba Bean Starch-Fatty Acid Complexes

SUN Huijun, XU Yixuan, SONG Wendan, DUAN Anqi, YE Wenqiang, YANG Yu, YU Yeqing, YU Zhenyu*

(College of Food and Nutrition, Anhui Agricultural University, Anhui Engineering Research Center for High-value Utilization of Characteristic Agricultural Products, Key Laboratory of Jianghuai Agricultural Products Deep Processing and Resource Utilization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hefei 230036, China)

Abstract: Resveratrol (RES) has limited applications due to its poor stability and low bioavailability. Starch-fatty acid complexes can improve the encapsulation and protection of RES, but the influence of fatty acid chain length remains unclear. To investigate the effects of different chain-length fatty acids on the stability and release properties of RES loaded in faba bean starch complexes, faba bean starch (FBS) was used to construct binary complexes with four fatty acids, namely decanoic acid (DA), lauric acid (LA), myristic acid (MA), and palmitic acid (PA). Each complex was then used to encapsulate RES, and the resulting FBS-FA-RES complexes were evaluated for RES loading capacity, molecular spectroscopic characteristics, in vitro digestibility, and 3D printing performance. Both loading capacity and molecular spectroscopy results showed that as the fatty acid chain length increased, the RES loading capacity of the complexes first increased and then decreased, reaching the highest value (47.53%) for the FBS-LA-RES complex formed at a chain length of 12, where the interaction between the complex and RES was the strongest. In vitro digestion results indicated that, compared with FBS-RES (without fatty acid), the introduction of FA enhanced the digestive stability of RES in the FBS-FA-RES complexes, with the highest RES retention achieved by the FBS-LA-RES ternary complex at a chain length of 12, indicating superior structural stability. 3D printing results showed that the FBS-LA-RES complex exhibited high printing accuracy, demonstrating its potential as a functional food ingredient. This study provides a theoretical basis and technical support

收稿日期: 2026-05-19; 修回日期: 2026-06-26; 接受日期: 2026-06-26

基金项目: 安徽农业大学稳定与人才引进项目 (rc352008); 安徽省高等学校科学研究重点项目 (2024AH050479); 安徽省重点研究与开发计划项目 (2023n06020038; 2023n06020039)

作者简介: 孙慧君 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学、农产品精深加工, E-mail: 1693953866@qq.com

通讯作者: 余振宇 (1992-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品化学、农产品精深加工, E-mail: yuzhenyuHF@163.com

for the optimal design of faba bean starch-based composite wall materials and the efficient delivery of RES, thereby promoting the development and application of functional foods.

Keywords: faba bean starch; fatty acid; resveratrol; structural characteristics; digestive properties

淀粉是人类膳食中碳水化合物的主要来源,其消化速率直接影响餐后血糖水平,长期摄入高血糖生成指数的淀粉类食品是肥胖、II型糖尿病等代谢疾病的重要诱因。根据消化特性,淀粉可分为快速消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)和抗性淀粉(RS)^[1],其中RS经大肠微生物发酵可产生短链脂肪酸,进而维持肠道健康。淀粉-脂肪酸复合物作为第五类抗性淀粉(RS5)^[2],依靠淀粉分子链可通过疏水相互作用包裹脂肪酸烷基链,形成稳定的螺旋结构^[3],即可阻碍消化酶与淀粉糖苷键的结合,延缓淀粉水解,又可借助内部疏水空腔包埋脂溶性活性物质,且具备良好的生物相容性、可降解性及食品安全性,是调控淀粉消化特性、构建活性物质递送系统的理想壁材。目前该复合壁材已广泛用于食品活性物质递送体系,可对多酚、天然色素、益生菌及功能性油脂进行包埋与靶向递送,能够隔绝外界环境及胃肠道恶劣环境对活性物质的破坏,提升多酚稳定性、减缓热敏色素降解、保护益生菌耐受胃酸环境,还可抑制油脂氧化并掩盖不良风味,同时该递送体系适配3D打印、静电纺丝等新型食品加工技术,可实现功能载体与成型食品一体化加工。作为壁材的核心组分,淀粉来源、直链淀粉含量及脂肪酸链长的差异,会直接影响复合物的螺旋缠绕紧密程度、晶体结构及稳定性,进而决定其壁材性能与应用效果^[4]。

白藜芦醇(Resveratrol, RES)作为典型脂溶性活性物质,需借助淀粉-脂肪酸复合壁材实现高效包埋与递送以改善其疏水性强、易降解、生物利用度极低的问题^[5]。目前,相关研究多聚焦于淀粉与脂肪酸的二元复合物,Hao等^[6]采用超声处理制备玉米淀粉与月桂酸(C12)、肉豆蔻酸(C14)、棕榈酸(C16)的复合壁材,发现壁材酶解总量随脂肪酸碳链长度增加而提高,其中淀粉-月桂酸复合壁材的复合程度及RS含量最高;Chen等^[7]则通过高压微射流技术制备莲子淀粉与六种饱和脂肪酸的复合壁材,结果显示,随着脂肪酸碳链长度增加,壁材体外消化率逐步下降,且短链脂肪酸形成的壁材具有更高的复合率和更稳定的V6型晶体结构。上述研究均未涉及淀粉-脂肪酸-活性物质三元递送体系,脂肪酸链长对蚕豆淀粉-脂肪酸复合壁材包埋白藜芦醇的结构及递送特性的调控机制仍不明确。

蚕豆淀粉(Faba bean starch, FBS)直链淀粉占比高于其他天然淀粉,约为35%~47%^[8],而直链淀粉是淀粉-脂肪酸复合壁材形成稳定螺旋结构的核心物质,高直链淀粉含量使其具备形成致密、稳定复合壁材的天然优势。此外,蚕豆淀粉天然呈椭圆形、表面光滑,结晶型为C型^[9],与脂肪酸复合后可转变为结构更致密的V型晶体,进一步提升壁材的稳定性与包埋能力。目前,蚕豆淀粉的利用程度相较于其他豆类淀粉偏低,其高值化利用潜力未被充分挖掘,将其用于制备淀粉-脂肪酸复合壁材并包埋白藜芦醇,可实现蚕豆淀粉高值化利用与活性物质高效递送的双重目标。目前,针对蚕豆淀粉-不同链长脂肪酸复合壁材及其中三元递送体系的研究较为匮乏,脂肪酸链长对该复合壁材多尺度结构的调控规律,以及体外释放特性的影响仍属研究空白。

基于此,本研究以蚕豆淀粉为核心原料,选取不同链长脂肪酸为复合配体、白藜芦醇为活性物质,制备三元递送体系。考察不同链长的脂肪酸(Fatty Acid, FA)对复合体系颗粒形貌、结构特征、Zeta电位及RES包埋率的影响。并进一步探究三元复合体系体外模拟胃肠道消化释放特性以及复合体系在3D打印性能方面的应用。本研究旨在填补蚕豆淀粉基复合壁材及三元递送体系的研究缺口,以期开发基于天然淀粉和脂肪酸包埋活性成分的递送载体,为蚕豆淀粉高值化利用及高效淀粉基复合壁材的设计提供理论支撑与新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蚕豆淀粉,烟台双塔食品股份有限公司;正癸酸(Decanoic Acid, DA),上海麦克林生化科技股份有限公司;月桂酸(Lauric Acid, LA),西陇化工股份有限公司;肉豆蔻酸(Myristic Acid, MA),西陇化工股份有限公司;棕榈酸(Palmitic Acid, PA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇,华天生物科技有限公司;溴化钾,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙酸,国药集团化学试剂有限公司;总抗氧化能力(DPPH)法测试盒,苏州科铭生物技术有限公司; α -淀粉酶,上海源叶生物技术有限公司;胃蛋白酶,上海源叶生物技术有限公司;胰蛋白酶,上海源叶生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

G70F20CN1L-DG 型微波炉, 广东格兰仕微波生活电器制造有限公司; Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司; VICTOR Nivo 酶标仪, 美国 Perkin Elme 公司; D/max X-射线衍射仪, 日本理学电机公司; S-4800 冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立 Hitachi 公司; TA Q5000IR TGA 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; FOODBOT D1 3D 打印机, 杭州世音科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物负载白藜芦醇的制备

将蚕豆淀粉与蒸馏水按 1:10 比例混合, 分别配制质量浓度 10 mg mL^{-1} 的正癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸及棕榈酸乙醇溶液。将各脂肪酸溶液依次加入淀粉悬浮液中, 置于 45°C 水浴搅拌 10 min, 再进行微波处理 150 s。所得样品采用无水乙醇超声清洗, 以 4500 r min^{-1} 转速离心 15 min, 收集沉淀物, 经干燥、研磨、过筛后密封备用。随后将上述二元复合物配制为 8 wt.% 淀粉乳液, 添加 1 wt.% 白藜芦醇, 于 95°C 恒温持续加热搅拌 1 h; 冷却至室温后, 再用乙醇反复洗涤后冻干保存。样品分别记为 FBS-DA-RES、FBS-LA-RES、FBS-MA-RES 和 FBS-PA-RES。制备不加入脂肪酸的蚕豆淀粉-白藜芦醇复合物作为对照组, 命名为 FBS-RES。

1.3.2 白藜芦醇标准曲线的绘制

根据 Lv 等^[10]的方法, 准确配制质量浓度为 0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mg mL^{-1} 白藜芦醇标准溶液, 306 nm 处测吸光度, 以白藜芦醇浓度 (x) 为横坐标, 吸光度 (y) 为纵坐标, 绘制标准曲线。最终线性回归方程为: $y=0.1419x+0.0021$, 线性相关系数 $R^2=0.9963$, 白藜芦醇含量在检测范围内具有良好线性关系。

1.3.3 抗氧化活性测定

使用试剂盒测定样品的总抗氧化能力 (根据 DPPH 自由基清除率来确定)。称取 0.1 g 样品, 加入 1 mL 提取液, 充分混匀并冰浴。在离心力 10000 g , 4°C 下离心 10 min, 取上清液, 冰浴待测。根据公式 (1) 计算 DPPH 自由基清除率。

$$A = \frac{A_1 - A_0}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

A ——样品的 DPPH 自由基清除率, %;

A_0 ——不加样品的溶液的吸光度;

A_1 ——含不同样品的溶液的吸光度。

1.3.4 白藜芦醇负载率测定

称取 100 mg 1.3.1 小节制备的 FBS-FA-RES 复合物加入到 1 mL 50% 的乙醇中。然后将混合物涡旋 30 s 以完全分散, 并用超声处理 15 min 以从复合物中提取 RES, 在 4500 r min^{-1} 条件下离心 15 min 后收取上清液。重复超声提取 3 次, 将所有上清液收集在一起。利用紫外分光光度计在 306 nm 处测定上清液的吸光度, 并代入标准曲线计算 RES 的浓度。根据公式 (2) 计算负载率。

$$B = \frac{C \times N \times V}{m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

B ——样品负载率, %;

C ——上清液中 RES 的浓度, $\mu\text{g mL}^{-1}$;

N ——RES 上清液的稀释因子;

V ——提取液总体积, mL;

m ——复合体系样品的重量, mg。

1.3.5 微观结构观察

用棉签蘸取适量试样, 均匀涂布在导电胶表面并固定于样品台。经喷镀金膜处理 (30 s) 后, 将样本转移至

扫描电子显微镜,于加速电压 5 kV 下进行微观结构表征。放大倍数为 1 000、2 500 和 5 000 倍。

1.3.6 FTIR 光谱测定

参考 Zhang 等^[11]的方法稍作修改。称量 1 mg 样品与 100 mg KBr 粉末于玛瑙研钵中充分研磨。取适量混合粉末装入压片模具,在 20 MPa 压力下保持 30 s 压制均匀透明薄片,薄片无裂纹、无白斑可上机检测。设置仪器扫描波数范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,单次样品累计扫描 32 次,同步扫描空白 KBr 薄片作为背景基线,扣除背景后采集各样品红外吸收光谱。

1.3.7 晶体结构测定

参考 Zhan 等^[12]的方法稍作修改。取适量淀粉样品平铺在铜片中央,保持样品平整并刮去周边残余部分,将铺有样品的铜片放入 X 射线衍射仪的凹槽中,采取步进扫描法,利用 X 射线的衍射现象测定淀粉的晶体结构。根据 Ahmad 等^[13]的方法计算相对结晶度,并用 MDI Jade6 软件拟合。

1.3.8 热特性的测定

采用热重分析仪测定样品的热性能。取适量样品于专用固体坩埚,以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 加热至 600 $^{\circ}\text{C}$,整个实验过程在氮气环境中以 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率进行。

1.3.9 蚕豆淀粉-脂肪酸-白藜芦醇复合体系释放特性的测定

参考 Meng 等^[14]的方法,采用 α -淀粉酶 (10 $\text{U} \cdot \text{mg}^{-1}$)、胃蛋白酶 (1.5 $\text{U} \cdot \text{mg}^{-1}$) 与胰蛋白酶 (4 $\text{U} \cdot \text{mg}^{-1}$) 配制模拟唾液 (SSF)、模拟胃液 (SGF) 及模拟肠液 (SIF)。考察白藜芦醇体外释放行为时,先将 10 mL 复合体系与等体积 SSF 混合,37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 2 min;取 10 mL 混合液与等体积 SGF 混匀,37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 30、60 min;再取 10 mL 该液与等体积 SIF 混合,37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 30、60、90、120 min。各时间点取样,于 306 nm 处测定吸光度,白藜芦醇保留率以其浓度百分比表示,按公式 (3) 计算。

$$R = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

R ——样品保留率, %;

C ——处理后的白藜芦醇浓度;

C_0 ——是原始白藜芦醇的浓度。

1.3.10 复合体系的 Zeta 电位

测定复合体系的 Zeta 电位,使用纳米激光粒度仪在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下进行测定。测定前样品用蒸馏水稀释 10 倍以避免多重散射效应。

1.3.11 复合体系的 3D 打印

分别称取 3 g 1.3.1 小节所制备的样品与 45 mL 蒸馏水于 50 mL 烧杯中,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下进行磁力搅拌,持续 15 min。随后迅速将混合好的胶体转移到材料筒中,确保材料筒中没有气泡,然后再进行打印。3D 打印模型是一“H”字体模型。具体打印参数如下:喷嘴直径 0.84 mm,打印温度 70 $^{\circ}\text{C}$,层高设定 0.7 mm,打印速度 15 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.3.12 数据处理

利用 Origin 2024 软件绘图,各试验重复 3 次取平均值。运用 SPSS 26.0 软件的单因素检验进行显著性分析,整个分析过程采用最小显著差异法。结果表示为平均值 $\pm$ 标准差, $P < 0.05$ 表示差异显著性。

2 结果与分析

2.1 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的抗氧化活性分析

从表 1 可以看出,随着脂肪酸链长度的增加 ($\text{C}10 \sim 12$),DPPH 自由基清除率呈上升趋势,在脂肪酸链长为 12~16 时,清除率随链长增加呈下降趋势。相比于未引入脂肪酸的 FBS-RES 复合物, FBS-FA-RES 复合物的清除率均增加,分别增加了 10.40% (FBS-DA-RES)、22.60% (FBS-LA-RES)、15.30% (FBS-MA-RES)、2.93% (FBS-PA-RES),说明 FA 的引入可以提高复合物的 DPPH 自由基清除能力,其中 FBS-LA-RES 复合物的清除率最高。

当脂肪酸碳链长度超过 12 时,复合物清除率下降,可能的原因是长烷烃链与淀粉形成的复合物结构稳定性下降^[15],长碳链脂肪酸因空间位阻较大,难以与淀粉螺旋空腔形成致密有序的 V 型结晶,导致复合物结构松散、相对结晶度降低。这种结构缺陷会削弱对白藜芦醇的包埋保护作用,使其在体系中更易提前释放或降解,从而降低抗氧化活性;同时,松散的结构也可能减弱淀粉与脂肪酸之间的协同效应,影响自由基清除能力。综合来看,碳链长度为 12 的月桂酸 LA 更有利于形成结构稳定的复合物,从而使白藜芦醇的抗氧化性能较优。

表 1 FBS-FA-RES 的 DPPH 自由基清除率、荷载率和相对结晶度

Table 1 DPPH radical scavenging rate, loading rate, and relative crystallinity of FBS-FA-RES			
样品	DPPH 自由基清除率/%	荷载率/%	相对结晶度/%
FBS-RES	20.84±0.26 ^e	29.61±0.64 ^e	12.49±1.22 ^d
FBS-DA-RES	31.24±0.84 ^c	40.96±0.61 ^c	24.04±0.90 ^c
FBS-LA-RES	43.44±1.46 ^a	47.53±0.67 ^a	28.26±0.57 ^a
FBS-MA-RES	36.14±2.59 ^b	42.93±0.47 ^b	26.62±0.66 ^b
FBS-PA-RES	23.76±1.06 ^d	38.62±0.45 ^d	22.84±0.51 ^c

注：同一系列数据不同字母表示差异性显著（P<0.05）。

2.2 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物对白藜芦醇荷载率的分析

表 1 为 FBS-RES 和不同碳链长度 FA 的 FBS-FA-RES 复合物的白藜芦醇荷载率, FBS-RES、FBS-DA-RES、FBS-LA-RES、FBS-MA-RES 和 FBS-PA-RES 复合物的荷载率分别为 29.61%、40.96%、47.53%、42.93%和 38.62%,可以发现,所有 FBS-FA-RES 复合物的白藜芦醇荷载率均高于 FBS-RES,结果表明,FA 的引入可对 FBS 荷载白藜芦醇产生影响。未经过修饰的 FBS 整体呈亲水性,而白藜芦醇属于疏水性功能因子,受二者极性差异的影响,纯 FBS 对白藜芦醇的荷载能力有限,FA 的引入使 FBS-FA 复合物具备两亲性,长链疏水烃基的聚集行为诱导疏水空腔的形成,该结构可实现对白藜芦醇的有效荷载。

FA 碳链长度对 FBS-FA-RES 复合物的白藜芦醇荷载率具有明显的调控作用,随着链长的增加,荷载率呈现先上升后下降的趋势,其中, C12 复合物的白藜芦醇荷载率最高,达 47.53%。这表明链长为 12 的 LA 能够更好的促进淀粉与脂肪酸之间的疏水相互作用^[16],使复合物具有更好的疏水性能,促进了 FBS-LA-RES 复合物内疏水空腔的形成。

2.3 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的微观结构分析

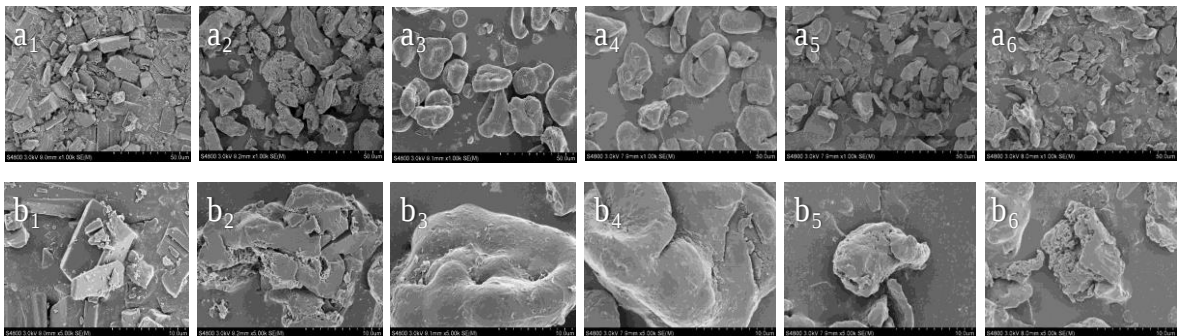


图 1 FBS-FA-RES 的微观结构图

Fig.1 Microstructure diagram of FBS-FA-RES

注：a.1000× b.5000× 下标 1~6 分别为 RES、FBS-RES、FBS-DA-RES、FBS-LA-RES、FBS-MA-RES、FBS-PA-RES。

RES、FBS-RES 和 FBS-FA-RES 复合物的微观形貌如图 1 所示。RES 的微观结构呈现为不规则片状晶体,颗粒大小不均,表面粗糙,具有明显的棱角和边缘。FBS-RES 和 FBS-FA-RES 复合物表面较为粗糙,边缘轮廓模糊,表面存在一些空腔结构,同时可观察到部分颗粒发生变形与塌陷,这可能是因为 RES 作用于 FBS-RES 和 FBS-FA-RES 复合物颗粒表面形成孔隙^[17]。另外,与 FBS-RES 相比, FBS-FA-RES 复合物的结构更为致密,这一结构特征使 FBS-FA-RES 复合物在消化过程中有效抵抗消化酶的作用,减缓消化速度、降低消化程度^[18]。FA 的

引入使 FBS-FA-RES 复合物呈现出比 FBS-RES 更紧密的结构特征。这一现象表明, FA 的存在有利于 FBS 与 RES 之间的相互作用, 并且 RES 也可以促进 FBS 与 FA 之间的疏水相互作用。观察发现, FBS-LA-RES 复合体系的结构最为紧密, 说明 FA 链长为 12 的 FBS-LA-RES 复合体系分子间相互作用更强。

2.4 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的红外光谱分析

傅里叶变换红外光谱是表征分子结构的有效手段。如图 2 所示, 白藜芦醇在 1589 cm^{-1} 显示出明显的吸收峰, 这归因于白藜芦醇分子中苯环的 C=C 骨架伸缩振动^[19], 观察发现, 在所有淀粉-脂肪酸-白藜芦醇复合物的光谱中, 该苯环特征峰的强度均显著减弱甚至接近消失。这一现象表明白藜芦醇的苯环结构被有效地包裹在淀粉-脂肪酸所形成的疏水空腔或螺旋结构内部, 其振动受到了空间限制, 从而使其红外特征信号被大幅掩盖。此外, 白藜芦醇在 3271 cm^{-1} 的特征性峰是由 -OH 振动产生^[19], 在复合物的红外光谱中均未发现, 表明白藜芦醇通过非共价相互作用与淀粉结合形成复合物。加入白藜芦醇后, 复合物的 -OH 峰值从 3456 cm^{-1} 红移到 3443 cm^{-1} , 峰变得更宽。这可能是由于白藜芦醇与淀粉中的羟基结合, 导致羟基数量减少并形成更多氢键, 结果表明氢键可能是白藜芦醇与淀粉-脂肪酸之间的主要相互作用力^[20]。这种相互作用既是驱动包埋过程的动力, 也进一步稳定了复合物的整体结构。

包埋成功主要归因于淀粉与脂肪酸在加热作用下能够形成 V 型结晶结构, 这种结构内部呈现疏水性, 为疏水性的白藜芦醇分子提供了包埋环境。不同碳链长度的脂肪酸与淀粉形成的复合物, 其空腔尺寸和结构稳定性存在差异, 这可能导致它们对白藜芦醇的包埋率有所不同。然而, 从红外光谱的整体特征来看, 所有复合物均实现了对白藜芦醇的有效包埋。

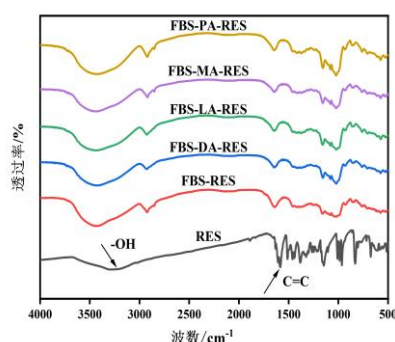


图 2 FBS-FA-RES 的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrum of FBS-FA-RES

2.5 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的晶体结构分析

通过 X 射线衍射技术对蚕豆淀粉-脂肪酸-白藜芦醇复合物的晶体结构和长程分子有序进行表征。如图 3b 所示, 纯 RES 在 2θ 约为 8.5° 和 16.0° 等处呈现一系列尖锐且高强度的衍射峰, 这是其本身高度有序结晶结构的特征。前文分析所述, 淀粉-脂肪酸复合物呈现典型的 V 型晶体结构, 当体系中进一步加入白藜芦醇后, 可以发现, 原有的 RES 特征峰几乎完全消失, 所有复合物在 13° 、 20° 附近均出现特征衍射峰, 且峰强度增强, 表明体系中 V 型晶体结构的含量有所增加。研究表明, V 型晶体结构是淀粉与其他食品组分形成复合物的重要标志, 这也表明, 蚕豆淀粉-脂肪酸-白藜芦醇三元复合物的形成^[20]。这表明, 白藜芦醇在包埋过程中已从原有的晶体状态转变为非晶态, 并被有效地包埋于淀粉-脂肪酸构建的基质中, 形成了新的物相。

由表 1 可知, 四种脂肪酸改性复合物的相对结晶度依次为 FBS-DA-RES 24.04%、FBS-LA-RES 28.26%、FBS-MA-RES 26.62%、FBS-PA-RES 22.84%, 均高于对照组 FBS-RES (12.49%), 该变化表明脂肪酸的存在促进了淀粉分子间的有序重组, 形成更规整的结构。然而, 随着脂肪酸碳链长度 (C10:0 至 C16:0) 的增加, 相对结晶度并非单调变化, 而是呈现先升高后降低的趋势。具体而言, 当链长从 C10:0 增加至 C12:0 时, 相对结晶度由 24.04% 上升至 28.26%, 原因是 LA 碳链长度适配淀粉螺旋空腔, 能有效嵌入内部, 促进双螺旋结构的有序堆积; 碳链继续增至 C14:0 (MA) 时, 复合物的相对结晶度保持了较高值 (26.62%)。此外, 当碳链进一步延长至 C16:0 (PA)

时, 样品相对结晶度降至所有复合物中的最低值 (22.84%), 该下降趋势表明, 随着脂肪酸链长增加, 烷基链的空间位阻效应增强, 碳链间易发生自聚集, 破坏淀粉分子链的有序排列, 导致相对结晶度下降。具体而言, 较长的碳链因分子空间位阻增大, 碳链间易发生自聚集现象, 破坏淀粉分子链的有序排列, 形成结构疏松的晶体结构, 在包埋过程中, 白藜芦醇分子可能更容易渗入, 甚至可能与淀粉发生竞争性相互作用, 进一步破坏长程有序结构, 协同导致相对结晶度降低。

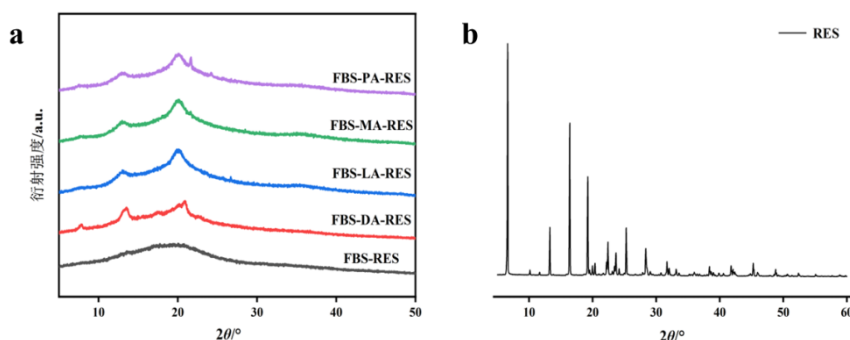


图3 晶体结构图

Fig.3 Crystal structure diagram

注: (a) FBS-FA-RES 的晶体结构图; (b) RES 的晶体结构图。

2.6 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的热力学特性分析

热重分析可用于确认被测样品的热稳定性和热分解机制等信息, 对于确定样品的最高加工温度十分重要。图 4a 反映了蚕豆淀粉-脂肪酸-白藜芦醇复合物在 0~600 °C 的温度范围内样品质量损失情况。在初始阶段 (0~200 °C) 主要为水分蒸发, 主要分解阶段 (200~400 °C) 对应淀粉、脂肪酸及白藜芦醇的分解。

不同复合物在升温过程中质量损失趋势接近, 但是 FBS-LA-RES 复合物质量残留率始终最高, 说明其热稳定性相对较好。最大质量损失温度值是衡量样品热稳定性的关键指标, 最大质量损失温度值越高, 热稳定性越好。由图 4b 可知, FBS-LA-RES 的最大热分解温度值最高, 为 310.77 °C, 较 FBS-RES 复合物提高约 4.31 °C, FBS-DA-RES、FBS-MA-RES、FBS-PA-RES 复合物的最大热分解温度值分别为 309.65、309.77、307.71 °C, 均高于 FBS-RES 体系, 表明淀粉-脂肪酸复合物的形成通过构建稳定的疏水环境^[21], 有效延缓了白藜芦醇的热分解, 其中 FBS-LA-RES 复合物因相对结晶度更高, 热稳定性提升更明显。随着脂肪酸碳链延长, 空间位阻效应增强, 使得形成的复合物结晶度低、结构松散、分子间作用力弱, 导致热降解时易发生结构解体, 故热降解温度下降。这与短链脂肪酸更易形成热稳定性强、有序度高的复合物的规律相符^[22]。

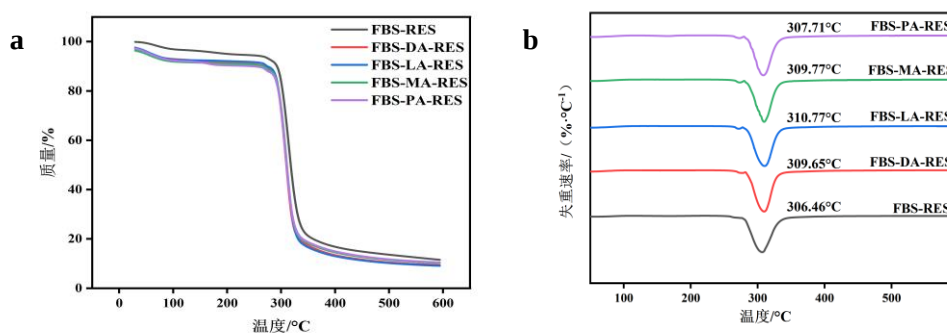


图4 FBS-FA-RES 的热力学特性图

Fig.4 Thermodynamic properties diagram of FBS-FA-RES

注: (a) TGA、(b) DTG。

2.7 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇释放特性的分析

通过模拟口腔、胃和肠道消化过程,研究三元复合物的消化稳定性。不同样品在消化不同阶段的保留率百分比被测量,如图5所示。结果表明,所有FBS-FA复合物对RES的保护作用均显著优于FBS-RES,证明复合物的形成可有效增强RES在消化过程中的稳定性。其中,FBS-LA-RES的保留率最高,而FBS-PA-RES最低,该结果表明复合体系的抗消化能力与XRD表征结果一致,表明淀粉酶对淀粉的水解作用受长程有序结构的影响。实验结果表明,在脂肪酸与淀粉形成复合物的基础上,引入RES可通过与V型结晶结构的疏水相互作用,进一步提高复合体系的抗消化能力,其中FBS-LA-RES因结晶度最高、结构最致密,对消化酶的抵抗作用最强。

在口腔模拟消化液(SSF)阶段中,复合样品的保留率百分比未发现显著差异。此阶段虽存在唾液 α -淀粉酶,但其作用时间极短,且淀粉-脂肪酸复合物形成的V型结晶结构,其表面能形成一个抗酶解的物理屏障,酶在短时间内无法有效渗透和破坏此结晶核心^[23],因此保留率维持较高百分比。在模拟胃液(SGF)下进一步消化,C10~C16复合物的保留率分别下降到79.08%、84.25%、80.67%、78.12%,而FBS-RES的保留率下降到73.61%,这些结果表明,淀粉-脂肪酸复合物可以增强白藜芦醇化合物在胃环境中的稳定性。当上述混合物加入模拟肠液(SIF)进行消化时,保留率明显下降,主要原因是胰 α -淀粉酶对淀粉基质的酶解作用。酶分子攻击并水解淀粉主链的 α -1,4糖苷键,导致复合物的结构崩解,RES被快速、大量地暴露出来,且较长的作用时间进一步加剧了结构的破坏程度和RES的释放^[24]。

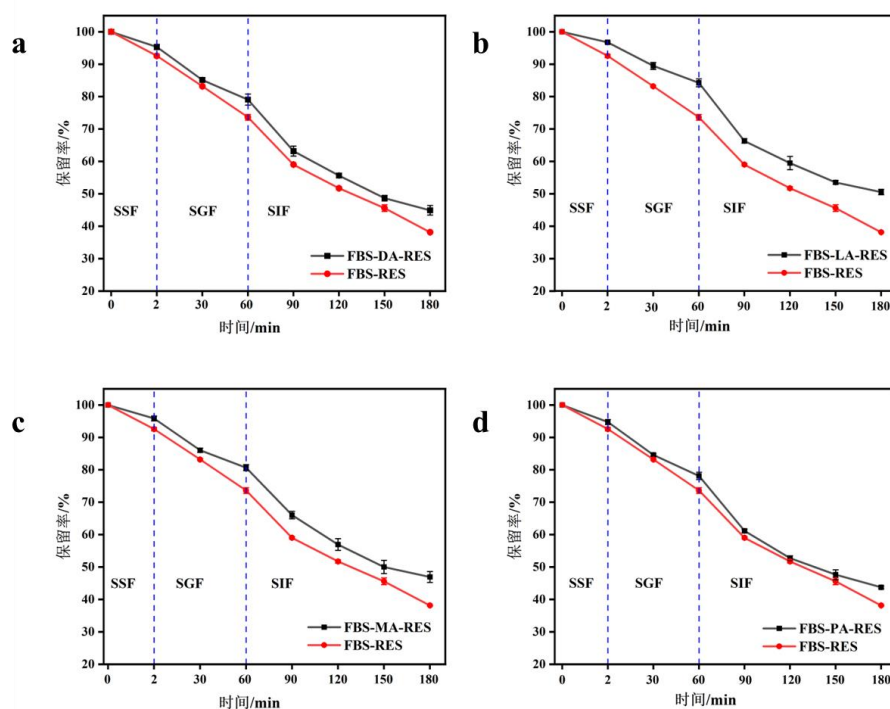


图5 SSF, SGF 和 SIF 中 FBS-FA-RES 的释放特性

Fig.5 Release characteristics of FBS-FA-RES in SSF, SGF, and SIF

注: (a) FBS-DA-RES、(b) FBS-LA-RES、(c) FBS-MA-RES、(d) FBS-PA-RES。

2.8 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的 Zeta 电位分析

如图6所示,在微波条件下制备的FBS-FA复合物包埋RES后,其消化前后的Zeta电位呈现显著差异,其根本原因在于脂肪酸链长调控的V型结晶结构完整性及其在消化过程中的差异稳定性。消化前,FBS-LA-RES复合物表现出最高的Zeta绝对值,作为中等碳链脂肪酸,与蚕豆淀粉分子链的疏水相互作用及氢键结合最为匹配,微波辅助下更易形成短程有序、排列致密的V型结晶结构。研究表明,V型复合物的结晶度越高,其结构越稳定^[25]。在FBS-LA-RES复合物中,较高的结晶度使得复合物表面电荷分布均匀,故Zeta电位绝对值最高;而16碳碳链过长,导致脂肪酸分子在淀粉疏水区域的渗透与排列受限,形成的复合物结晶度较低、结构疏松,表面电荷易发生屏蔽效应,Zeta电位绝对值最低;10碳与14碳的碳链长度介于LA与PA之间,其与淀粉的相互作用强度及形

成的结晶结构规整性居中，因此 Zeta 电位绝对值也处于中间且相对接近的水平。

消化过程中，胰 α -淀粉酶作用于复合物表面的无定形区域，破坏其结构完整性，导致表面电荷分布紊乱^[26]。酶解产生的样品碎片重新聚集，同时疏水区域暴露导致颗粒间的静电排斥作用减弱，整体电荷密度下降。此外，白藜芦醇的包埋进一步调控了酶解行为，在 FBS-LA-RES 复合物中，白藜芦醇与 V 型结晶结构通过疏水相互作用紧密结合，酶解时不易释放，结构破坏较小；而在结构相对松散的 FBS-PA-RES 复合物中，白藜芦醇更易释放，使更多的酶解位点暴露，结构更易被降解，因此 Zeta 电位绝对值下降。

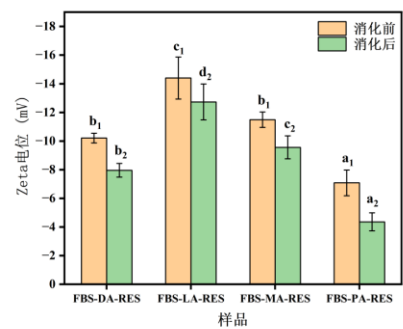


图 6 FBS-FA-RES 消化前后的 Zeta 电位图

Fig.6 Zeta potential diagram of FBS-FA-RES before and after digestion

注：图中不同小写字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)。

2.9 蚕豆淀粉-脂肪酸复合物荷载白藜芦醇的 3D 打印特性分析

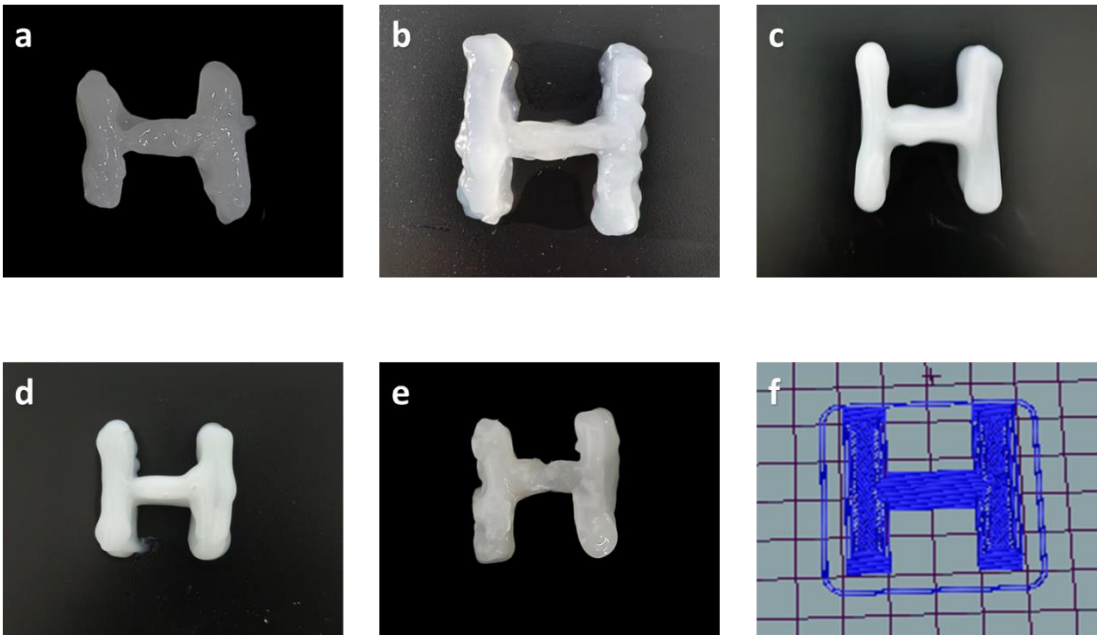


图 7 FBS-FA-RES 的 3D 打印性能

Fig.7 3D Printing performance of FBS-FA-RES

注：打印产品的外观来自 FBS-RES (a)、FBS-DA-RES (b)、FBS-LA-RES (c)、FBS-MA-RES (d)、FBS-PA-RES (e)、模型图像 (f)。

3D 打印技术凭借其精准成型、可定制结构的优势，为淀粉在功能因子包载及多孔材料构建领域提供了全新发展路径，打破了传统淀粉基材料成型的局限。基于此，本研究选取不同链长脂肪酸制备的 FBS-FA-RES 复合物，系统探究其 3D 打印适用性。由不同样品的 3D 打印成品外观如图 7 所示，所有打印样品均呈现预设的“H”外观，表明复合物具备基本的打印可行性。观察发现，3D 打印的 FBS-RES 复合产品凝胶强度较弱。脂肪酸链长对复合

物 3D 打印成型效果影响较大, FBS-LA-RES 的打印样品边缘清晰, 形状更完整, 成型精度高。当脂肪酸链长增加时, 打印样品成型精度下降, 链长为 16 的 FBS-PA-RES 复合物的“H”型轮廓模糊且底部微陷, 成型稳定性较差。打印过程中, 机械剪切作用使体系获得流动能力, 确保样品的顺利挤出, 挤出后分子间作用力快速重建, 维持成型结构。综上, 碳链长度为 12 的 LA 对应的 FBS-LA-RES 复合物打印适配性最优, 可用于制备面向特殊人群的复杂结构膳食, 满足个性化营养需求。

3 结论

脂肪酸碳链长度影响 FBS-FA 复合物对 RES 的增稳增效。较之 FBS-RES, 随着脂肪酸碳链长度从 10 增加到 16, FBS-FA 复合物对 RES 的荷载率和热降解温度均有所升高, 说明 FBS-FA 可作为良好的壁材实现对 RES 的有效荷载与稳定保护。其中碳链为 12 的 FBS-LA 复合物对 RES 的荷载能力最强, 保护效果最突出。结构分析表明, 淀粉、脂肪酸与白藜芦醇间存在较强的分子相互作用, 使三元复合结构稳定性增加。体外模拟消化实验表明, RES 的消化保留率在 FBS-LA-RES 复合物的荷载下最高, 且该三元复合物凝胶强度最强, 3D 打印成型性与形状保持性最好, 在功能性食品载体及精准营养制品开发中具有良好应用潜力。

参考文献

- [1] ZHANG G, HAMAKER B R. Slowly digestible starch: concept, mechanism, and proposed extended glycemic index [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2009, 49(10): 852-867.
- [2] LI S, WANG S, WANG Y, et al. Preparation, characterisation and in vitro digestibility of potato starch-fatty acid complexes [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2023, 58(9): 4872-4880.
- [3] CHOISNARD L, WOUESSIDJEWE D, PUTAUX J L. Polymorphism of crystalline complexes of V-amylose with fatty acids [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 555-564.
- [4] QIN R, ZHU J, LI G, et al. Effects of fatty acid chain length on structure and in vitro enzymatic digestibility of type 5 resistant starch [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2023, 58(11): 5829-5837.
- [5] SILVA P M, GONCALVES C, PASTRANA L M, et al. Recent advances in oral delivery systems of resveratrol: foreseeing their use in functional foods [J]. *Food & Function*, 2023, 14(23): 10286-10313.
- [6] HAO Z, LI Z, ZHOU Q, et al. Investigation of the effect of ultrasonication on starch-fatty acid complexes and the stabilization mechanism [J]. *Food Research International*, 2024, 191: 114711.
- [7] CHEN B, GUO Z, MIAO S, et al. Preparation and characterization of lotus seed starch-fatty acid complexes formed by microfluidization [J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 237: 52-59.
- [8] GUILLON F, CHAMP M M J. Carbohydrate fractions of legumes: uses in human nutrition and potential for health [J]. *British Journal of Nutrition*, 2002, 88(S3): 293-306.
- [9] HE W, WEI C. Progress in C-type starches from different plant sources [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 73: 162-175.
- [10] LV W, ZHANG L, ZHANG M, et al. Digestibility modulating and 3D printing of gliadin/resveratrol nanoparticle-filled starch gels [J]. *Food Chemistry*, 2025, 474: 143136.
- [11] ZHANG M, XU S, ZUO Z, et al. Modulation of rice starch physicochemical properties and digestibility: the role of highland barley non-starch polysaccharide fractions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 279: 135206.
- [12] ZHAN Q, YE X, ZHANG Y, et al. Starch granule-associated proteins affect the physicochemical properties of rice starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105504.
- [13] AHMAD M, GANI A, MASOODI F A, et al. Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151: 85-91.
- [14] MENG W, WU Y, ZHOU Q, et al. Study on the encapsulation mechanism of collagen hydrogel for apigenin [J]. *Journal of Future Foods*, 2026, 6(5): 831-836.
- [15] GE Y, SHI Y, WU Y, et al. Preparation, structure, and in-vitro hypoglycemic potential of debranched millet starch-fatty acid composite resistant starch [J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 20: 100929.
- [16] 赵小云, 黄琪琳, 张宾佳, 等. 淀粉-脂质/脂肪酸复合物研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(15): 338-347.

- [17] SONG X, HE G, RUAN H, et al. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch [J]. *Starch-Stärke*, 2006, 58(2): 109-117.
- [18] 刘明月.不同脂肪酸对淀粉-脂肪酸-OSA 复合物结构、消化和姜黄素释放特性的影响[D].长沙:中南林业科技大学,2024.
- [19] AHMAD M, GANI A. Ultrasonicated resveratrol loaded starch nanocapsules: characterization, bioactivity and release behaviour under in-vitro digestion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117111.
- [20] YU J, ZHU B, DOU Y, et al. Formation and in vitro digestion of sorghum starch-resveratrol complex nanoparticles and the corresponding mechanism [J]. *Food Chemistry*, 2025, 492: 145457.
- [21] YANG D, GUO Q, LI R, et al. Amylose content controls the V-type structural formation and in vitro digestibility of maize starch-resveratrol complexes and their effect on human gut microbiota [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 327: 121702.
- [22] LI QI, DONG Y, GAO Y, et al. Functional properties and structural characteristics of starch-fatty acid complexes prepared at high temperature [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(32): 9076-9085.
- [23] ZHENG B, LI R, CHEN L. Control of starch molecular weight by enzyme treatment facilitates the formation of V-type starch-resveratrol complexes in a high-pressure homogenization environment and their modulation effects on the gut microbiota [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2024, 72(47): 26524-26535.
- [24] WU X, JIANG Y, WANG X, et al. Structural and in vitro starch digestion properties of starch-fatty acid nanocomplexes: effect of chain lengths and degree of unsaturation of fatty acids [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(15): 7239-7248.
- [25] AHMMED R, PAFF A, KONG L, et al. Effect of resistant starch type 5 on gut health through modulating gut microbiota [J]. *Engineering Microbiology*, 2026, 6(1): 100250.
- [26] WANG Y, HAN T, LIU T, et al. New insights into starch, lipid, and protein interactions-colon microbiota fermentation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 335: 122113.