

淀粉的慢消化性能与酶水解速率研究*

缪 铭, 江 波, 张 涛

(江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡, 214122)

摘 要 研究了体外模拟条件下不同淀粉中营养片断,同时建立了酶水解动力学方程来探讨慢消化性能与酶水解速率的关系。结果表明,相比马铃薯与绿豆淀粉,玉米、蜡质玉米、小麦、糯米、大米等谷物淀粉属于理想的慢消化淀粉,它们的酶动力学水解速率小于 1h^{-1} ,而马铃薯与绿豆淀粉的水解速率大于 1h^{-1} 。淀粉的水解过程的反应动力学速率比 Englyst 法更能准确反映淀粉的消化性能。

关键词 消化性能,慢消化淀粉,体外模拟,水解动力学

1992年,Englyst等人依据淀粉的生物可利用性将淀粉分为易消化淀粉(RDS)、慢消化淀粉(SDS)及抗性淀粉(RS)等3类^[1,2]。其中SDS属于一类典型低血糖生成指数食物,具有缓慢吸收、持续释放能量、维持血糖稳态、预防和治疗代谢综合症的特性^[2~5],因而日益成为食品科学和现代营养学领域的一个研究热点。

目前,SDS作为一种新型的兼顾功能与营养的食品配料引起了国内外学者的兴趣,Hamaker等人^[2]对SDS的制备、性质和应用做了大量的研究,但尚不系统完善,未见商业化产品面市。而国内对SDS的研究还处于初级阶段,未见有详细的研究报道。本文采用体外模拟法酶水解原淀粉,考察分析其慢消化性能与消化动力学的参数,为准确科学评价SDS消化性能提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

普通玉米淀粉、糯米淀粉,无锡泰花淀粉有限公司;蜡质玉米淀粉,长春大成玉米开发有限公司;大米淀粉,江苏宝宝集团公司;马铃薯淀粉,云南润凯淀粉有限公司;小麦淀粉,上海欣发调味食品厂;绿豆淀粉,哈尔滨市哈达淀粉厂;Type VI-B猪胰 α -淀粉酶,美国Sigma公司;GL-L NEW糖化酶,无锡Genencor Bio-Product公司;葡萄糖测定试剂盒(GOD-

PAD),爱尔兰Megazyme公司;醋酸钠、3,5-二硝基水杨酸、无水乙醇等试剂,国药集团化学试剂有限公司。

721E可见分光光度计,上海精密仪器仪表有限公司;SHA-2冷冻水浴恒温振荡器,江苏亿通电子有限公司。

1.2 淀粉的营养片断分析

淀粉的营养片断分析参照Englyst等人^[1]提出的体外模拟酶水解法。称取200 mg淀粉样品置于试管中,添加15 mL pH 5.2的0.2 mol/L醋酸钠缓冲液,混匀后加入10 mL的猪胰 α -淀粉酶(290 U/mL)和糖化酶(15 U/mL),置于在37℃恒温水浴下振荡(转速为150 r/min)并准确计时。水解20或120 min后取出0.5 mL水解液加4 mL无水乙醇灭酶,然后将离心处理后的上清液用葡萄糖氧化酶法在510 nm比色测定产生的葡萄糖含量。

$$RDS = (G_{20} - FG) \times 0.9$$

$$SDS = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9$$

$$RS = TS - (RDS + SDS)$$

式中: G_{20} ,淀粉酶水解20 min后产生的葡萄糖含量(mg); FG ,酶水解处理前淀粉中游离葡萄糖含量(mg); G_{120} ,淀粉酶水解120 min后产生的葡萄糖含量(mg); TS ,样品中总淀粉含量(mg)。

1.3 淀粉的酶水解动力学

淀粉的酶水解动力学的测定根据Englyst与Zhang的方法改良^[1,6]。称取200 mg淀粉样品置于试管中,添加15 mL pH 5.2的醋酸钠缓冲液,混匀后加入10 mL的猪胰 α -淀粉酶(290 U/mL)和糖化酶(15 U/mL),置于在37℃恒温水浴下振荡(转速为150 r/min)并准确计时,水解不同时间(10、20、30、40、60、90、120、180 min)后取1 mL反应液并停止反

第一作者:博士研究生(江波教授为通讯作者)。

*国家自然科学基金重点资助项目(20436020),“十一五”国际科技支撑计划项目(2006BAD05A07-A-02),苏州市国际科技合作项目(SWH0702),江苏省农业科技攻关项目(BE2007314)

收稿日期:2008-05-15,改回日期:2008-06-27

应,然后采用 3,5-二硝基水杨酸法(DNS)法测定还原糖含量并计算水解率(%)。

$$\text{水解率}/\% = \frac{G_t \times 25 \times 0.9}{200}$$

式中: G_t , 淀粉酶水解 t 时间后产生的葡萄糖质量(mg)。

1.4 数据统计分析

各组实验数据均重复 3 次,然后用 SPSS 13.0 进行统计分析并以 $\pm s$ 表示,同时用 Origin 7.0 对酶水解动力学的数据进行方程拟合。

2 结果与分析

2.1 淀粉消化性能分析

表 1 不同淀粉中营养片断的体外消化分类 %

淀粉种类	RDS	SDS	RS
普通玉米	26.6±2.3	51.8±0.9	21.6±1.4
蜡质玉米	32.4±1.7	49.2±1.8	18.4±2.0
小麦	37.1±0.6	52.0±2.5	10.9±2.6
糯米	33.2±1.4	46.1±0.8	20.7±0.9
大米	30.6±2.5	45.3±1.3	24.1±2.1
马铃薯	8.3±0.2	16.9±1.1	74.8±0.9
绿豆	21.1±1.5	44.5±0.2	34.4±2.0

由表 1 可知,SDS 片断含量最高的是普通玉米、蜡质玉米、小麦、糯米、大米等谷物淀粉,其次是绿豆淀粉,最后是马铃薯淀粉,但是马铃薯淀粉主要由 RS 片断构成。淀粉颗粒层状结晶结构是由交替的无定形层和结晶层构成,一般当淀粉酶与其表面结合并进入颗粒内部,按照内-外逐层消化与并行消化的模式均匀水解无定形区与结晶区,破坏淀粉分子颗粒内维系空间螺旋结构的氢键及糖苷键,最后淀粉颗粒变成由越来越少层构成的锥形碎片^[2]。由于 A 型的谷物淀粉颗粒表面天然存在孔洞或通道^[9],相比 B 型的马铃薯淀粉,酶可以沿着螺旋方向更易进入颗粒中心并开始水解,因此 A 型谷物淀粉是理想的 SDS 材料,马铃薯淀粉属于 RS,这与 Englyst 等人报道的结论相一致^[1,7,8]。根据文献报道可知,豆类淀粉的直链淀粉含量高于其他谷类或块根类淀粉,导致直链淀粉-脂质复合物形成的量可能也高,而该复合物对淀粉颗粒糊化、膨胀和溶解具有强烈的抑制作用,酶水解耐受性强^[10],从而使绿豆淀粉中 SDS 测量值也较高。

2.2 体外消化动力学曲线

由图 1 可知,普通玉米、蜡质玉米、小麦、糯米、大

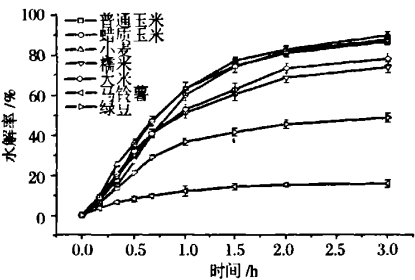


图 1 不同淀粉的体外水解率

米等谷物淀粉的水解率均高于马铃薯淀粉与绿豆淀粉,而且这些水解率曲线可以分为 2 个阶段:0~90 min 的时间内水解率快速升高;90~180 min 水解率增加缓慢并达到一个平衡值。随着水解的进行,谷物淀粉的水解率可达到或接近 100%,这表明该类淀粉中的 RS 含量可以忽略不计,但这与 Englyst 法测得谷物淀粉中 RS 值大都在 20%左右相矛盾。上述差异可以说明 Englyst 法所定义的 RS 不能完全抗酶解,简单以 20~120 min 内消化的淀粉不能准确定量 SDS,而淀粉酶水解动力学得到的消化速率可能更适合反映淀粉的慢消化性能。

Goñi 等人^[11]报道淀粉水解曲线遵循一级反应方程式: $C = C_{\infty} \times (1 - e^{-kt})$ 且 $C_{\infty} \leq 100\%$, 式中 C_{∞} 为平衡浓度(%), k 为一级反应动力学速率(h^{-1})。采用 Origin7.0 对图 1 中的数据进行曲线拟合,得出的方程特征参数见表 2 所示。

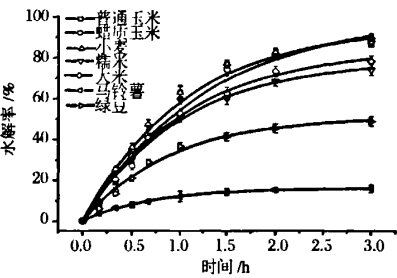


图 2 不同淀粉水解的预测动力学模型

由表 2 的结果可以看出,谷物类淀粉的体外消化速率不论在 0~180 min 或 20~120 min 均低于 $1h^{-1}$,而马铃薯淀粉与绿豆淀粉的消化速率大于 $1h^{-1}$,这可以推断出理想 SDS 的消化速率分布在 0~ $1h^{-1}$ 范围内,且与 Englyst 法相比,后者虽然具有较高的精确度,但难以反映淀粉水解起始阶段的情况,因此淀粉的消化速率更能准确体现出淀粉被酶水解过程的消化性能。

表 2 淀粉体外模拟水解动力学方程的特征参数

淀粉种类	0~180min		20~120min	
	$C_{\infty}/\%$	k/h^{-1}	$C_{\infty}'/\%$	k_1'/h^{-1}
普通玉米	95.0±0.93	0.944±0.127	100.0±0.40	0.882±0.056
蜡质玉米	100.0±0.32	0.783±0.093	100.0±0.06	0.801±0.161
小麦	96.4±0.49	0.988±0.129	98.8±2.12	0.960±0.015
糯米	78.8±1.56	0.986±0.051	79.7±0.54	0.979±0.029
大米	84.4±2.05	0.937±0.138	87.0±1.47	0.899±0.357
马铃薯	15.8±4.57	1.416±0.082	15.8±0.40	1.412±0.129
绿豆	51.0±1.43	1.115±0.094	51.4±0.58	1.116±0.061

3 结 论

采用 Englyst 法对不同品种淀粉中的营养片断分析,得出普通玉米、蜡质玉米、小麦、糯米、大米等谷物淀粉含有的 SDS 含量较高,而马铃薯淀粉中主要是 RS,绿豆淀粉的 SDS 含量介于两者之间,这表明谷物淀粉是理想的 SDS 原料。通过体外消化动力学曲线可知,淀粉的水解率变化更能反映淀粉的消化性能,由拟合方程推算出谷物淀粉的动力学速率小于 $1h^{-1}$,马铃薯与绿豆淀粉的大于 $1h^{-1}$,因而淀粉的体外消化消化速率更能准确科学评价淀粉的慢消化性能。

参 考 文 献

- Englyst H N, Kingman S M and Cummings J H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions[J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46 (suppl. 2): 33~50
- 缪 铭, 江 波, 张 涛, 等. 慢消化淀粉的研究与分析[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(3): 85~90
- Björck I, Asp N G. Controlling the nutritional properties of starch in foods - a challenge to the food industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 1994, 5(7): 213~218
- Seal C J, Daly M E, Thomas L C, et al. Postprandial carbohydrate metabolism in healthy subjects and those with type 2 diabetes fed starches with slow and rapid hydrolysis rates determined in vitro[J]. British Journal of Nutrition, 2003, 90(5): 853~864
- Ells L J, Seal C J, Kettlitz B, et al. Postprandial glycaemic, lipaemic and haemostatic responses to ingestion of rapidly and slowly digested starches in healthy young women[J]. British Journal of Nutrition, 2005, 94(6): 948~955
- Zhang G and Hamaker B R. Low α -amylase starch digestibility of cooked sorghum flours and the effect of protein [J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(5): 710~713
- Zhang G, Venkatachalam M, Hamaker B R. Structural basis for the slow digestion property of native cereal starches [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(11): 3 259~3 266
- Zhang G, Ao Z, Hamaker B R. Slow digestion property of native cereal starches [J]. Biomacromolecules, 2006, 7 (11): 3 252~3 258
- Fannon J E, Gray J A, Gunawan N, et al. The channels of starch granules[J]. Food Science Biotechnology, 2003, 12: 700~704
- 缪 铭, 江 波, 张 涛. 淀粉-脂质复合物的研究进展 [J]. 现代化工, 2007, 27(suppl. 1): 83~87
- Goñi I, Garcia-Alonso A, and Saura-Calixto F. A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index[J]. Nutrition Research, 1997, 17(3): 427~437

Slow Digestion Property and *in-vitro* Enzymatic Hydrolysis Rate of Starches

Miao Ming, Jiang Bo, Zhang Tao

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT In this paper, the relationship between slow digestion property and enzymatic hydrolysis rate of starches was investigated by measuring nutritional fractions and the establishment of *in vitro* hydrolysis kinetics. Cereal starches, such as starch from common maize, waxy maize, wheat, Glutinous rice and rice, were ideal slowly digestible starches compared with potato starch or mung bean starch. The starch digestion rate calculated using the exponential curve equation $C=C_{\infty} \times (1-e^{-k})$ was less than $1h^{-1}$ for cereal starches, whereas it was higher than $1h^{-1}$ for potato starch and mung bean starch. Starch digestibility was reflected exactly by digestion rate of hydrolysis kinetics rather than *in vitro* Englyst method.

Key words digestibility, slowly digestible starch, *in vitro*, hydrolysis kinetics