

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.01.008

李彩云, 袁洁瑶, 刘艳兰, 等. 稻米中脂质对淀粉性质影响的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 56-65.

LI C Y, YUAN J Y, LIU Y L, et al. Research progress of lipids influencing starch properties in rice[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(1): 56-65.

稻米中脂质对淀粉性质影响的研究进展

李彩云, 袁洁瑶, 刘艳兰, 吴苏喜, 易翠平✉

(长沙理工大学 食品与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 脂质是稻米中除淀粉、蛋白质以外的一种重要组分, 不仅具有独特的营养价值, 且对淀粉的功能特性有很大影响。概述了稻米中脂质的种类、结构、分布及含量, 讨论了淀粉与脂质的相互作用机理、结构特征与影响因素, 及淀粉与脂质相互作用对淀粉特性的影响, 包括溶胀、糊化、流变、回生和消化特性, 为进一步研究稻米中淀粉与内源性脂质的相互作用及其对稻米淀粉性质的影响提供参考, 有助于稻米品质改良及功能性稻米的开发。

关键词: 稻米; 淀粉; 脂质; 相互作用; 结构; 特性

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)01-0056-10

网络首发时间: 2022-12-26 11:32:09

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail//11.3863.TS.20221223.1009.002.html>

Research Progress of Lipids Influencing Starch Properties in Rice

LI Cai-yun, YUAN Jie-yao, LIU Yan-lan, WU Su-xi, YI Cui-ping✉

(School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: Lipid is an important component except starch and protein in rice, which not only has unique nutritional value but also has a great impact on the functional properties of starch. In this paper, the species, structure, distribution, and content of lipids in rice were summarized, and the mechanism, structure characteristics and influencing factors of starch-lipid interaction were discussed. The interaction effects on the properties of starch, including swelling, gelatinization, rheology, retrogradation and digestive ability were reviewed. This paper provided useful information on understanding the interaction between starch and endogenous lipids in rice as well as its influence on the starch properties, which could promote the improvement of rice quality and the development of functional rice.

Key words: rice; starch; lipid; interaction; structure; features

收稿日期: 2022-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072265; 31771899); 长沙理工大学引进博士启动经费

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 32072265; No. 31771899); Changsha University of Science and Technology Research Starting Funding

作者简介: 李彩云, 女, 1998 年出生, 在读硕士生, 研究方向为谷物化学与品质。E-mail: 2498337060@qq.com.

通讯作者: 易翠平, 女, 1973 年出生, 博士, 教授, 研究方向为粮食深加工。E-mail: 109823769@qq.com.

作为世界一半以上人口的主食之一，大米中的营养成分，如淀粉、蛋白质和脂质，是人们日常饮食的重要组成部分^[1]。与丰富的淀粉和蛋白质成分相比，内源性脂质是稻谷籽粒中一类含量较少但重要的营养物质，对稻米的贮藏、加工和食味品质方面有重要贡献^[2]。脂质在贮藏期间易分解、氧化，加速稻米的陈化变质^[3]，从而导致稻米的理化性质和感官品质等发生明显的改变。研究表明，稻米中脂肪酸的含量与其食味值呈显著负相关，随着脂肪酸值的降低，稻米的食味口感也随之改善^[4]。在食品加工方面，对淀粉中添加脂质以提高淀粉品质的研究已有大量报道^[2]。

淀粉与脂质相互作用机理类似于淀粉与碘等物质结合的作用模式，螺旋状直链淀粉与配体形成 V 型晶体结构^[5]。直链淀粉和脂质之间的复合物，如脂肪酸、溶血磷脂和单酰基甘油酯，可以显著地改变淀粉的特性和功能^[6]。例如，与脂质的复合降低淀粉在水中的溶解度，改变糊体的流变特性，降低溶胀能力，延缓回生，降低对酶水

解的敏感性等^[7]。因此，淀粉的结构组成和理化特性将直接影响稻米的食味和加工品质^[2]。本文综述了稻米脂质种类、结构、分布及含量，详细讨论了淀粉-脂质复合物的形成机理、结构特征及影响复合物形成的主要因素，并概述了淀粉与脂质相互作用对淀粉溶胀力、糊化特性、流变特性、回生特性、消化特性的影响，以期为稻米的品质改良和功能性稻米的开发提供理论参考。

1 稻米脂质分类、结构及含量

稻谷籽粒(图 1)包括颖壳(16%~28%)和颖果(72%~84%)。颖果分为果皮(1%~2%)，种皮、珠心和糊粉层(4%~6%)，亚糊粉层、胚(2%~3%)和胚乳(89%~94%)^[8]。稻米中的脂质约占粒重的 0.3%~3%^[9]，在不同的结构部分分布不均匀。大约 34%~37%分布在胚中，19%~26%分布在麸皮中，少部分与淀粉颗粒络合形成复合物存在于胚乳中。胚乳中的脂质主要分布在胚乳层外围，离核心越近淀粉晶体越致密，脂类含量越低^[10]。

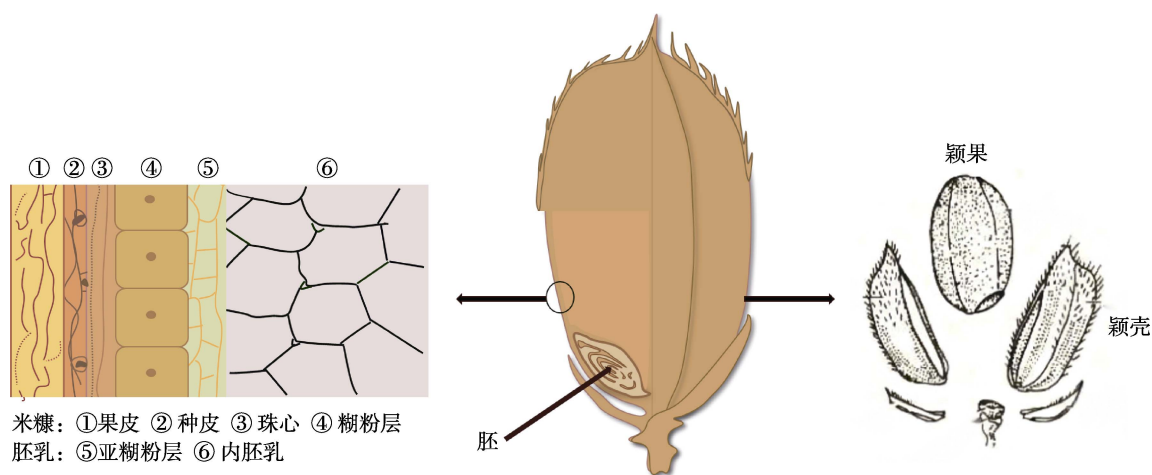
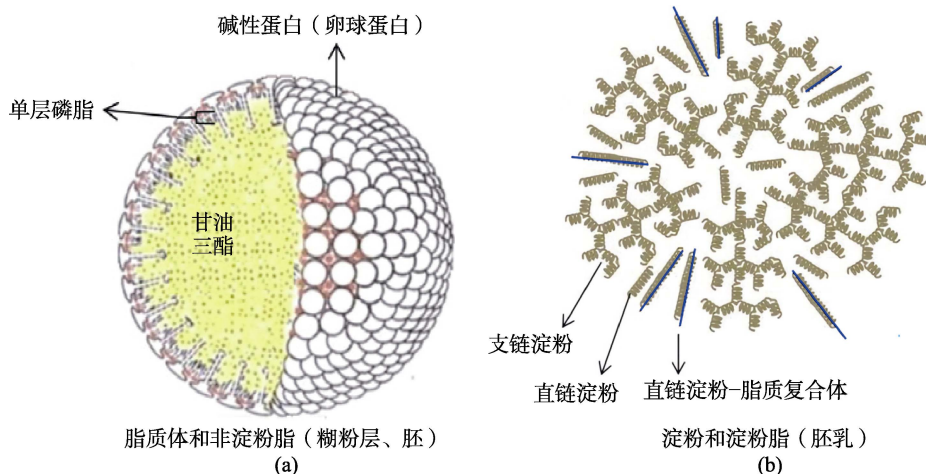


图 1 稻谷籽粒结构

Fig.1 Rice grain structure

根据化学结构的不同，脂质可分为甘油三酯(TAG)、游离脂肪酸(FFAs)、磷脂(PLs)、糖脂(GLs)和非皂化物(如生育酚和角鲨烯)等几类^[11]。其中甘油三酯是稻谷中最主要的非极性脂，被单层磷脂和丰富的碱性蛋白包围(如图 2)，是水稻脂质最重要的储存形式，主要分布在胚、糊粉层和亚糊粉层^[9]。磷脂是在稻谷中含量较低的极性脂，是细胞膜、油脂体表面和其他细胞器

膜的关键脂质成分，占总籽粒脂质的 10%。目前在稻谷中只发现了甘油磷脂(GPLs)，主要包括磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰肌醇(PI)等。它们是米糠和胚芽中的主要磷脂，占总磷脂的 80%^[11]。稻谷中磷脂是种子膜的重要组成部分，主要有磺基异鼠李糖双酰甘油、单半乳糖甘一酯、单半乳糖甘二酯、双半乳糖甘一酯、双半乳糖甘二酯，主要分布在胚和糊粉层^[12]。

图 2 淀粉脂与非淀粉脂^[11]Fig.2 Starch lipid and non-starch lipid^[11]

根据与淀粉结合与否,脂质可分为淀粉脂质(SL)和非淀粉脂质(NSL),也称为内部淀粉脂质和淀粉表面脂质^[2]。非淀粉脂质与淀粉颗粒的表层结合松散,主要存在形式是以圆球体、脂肪体、以及与细胞膜、蛋白体等结合形态,主要包括甘油酯类(TAG、PLs、GLs)、甾醇类和游离脂肪酸^[13]。而淀粉脂质与胚乳内淀粉颗粒结合,这部分脂质主要为单酰基脂类,即溶血磷脂酰胆碱(LPC)、溶血磷脂酰乙醇胺(LPE)和游离脂肪酸^[14]。溶血磷脂(LPLs)是磷脂的一个亚类,其中LPC和LPE是稻米胚乳中主要的溶血磷脂组分,主要与直链淀粉形成复合物,少部分也能与分支度大于73的支链淀粉形成复合物^[15],淀粉-溶血磷脂复合物约占水稻淀粉脂质的50%^[11]。稻米的脂肪酸组成为油酸(C18:1,32%~46%)、亚油酸(C18:1,21%~36%)、棕榈酸(C16:0,23%~28%),还有少量硬脂酸(C18:0,1.4%~2.4%)、亚麻酸(C18:3,0.4%~1.3%)等,与淀粉相结合的主要是棕榈酸(C16:0)和亚油酸(C18:1)^[16]。非淀粉脂质在胚中的分布为14%~18%,在麸皮中为51%~62%,在亚糊粉层和内胚乳中为25%~33%,而48%~71%的淀粉脂质位于胚乳内^[9]。

稻米脂类含量受籽粒品种、种植环境、贮藏时间、加工精度和提取方法等因素的影响^[17-18]。Yu等^[19]测定了92个稻米种类的脂肪含量,发现不同品种之间存在差异,其中糯稻脂肪含量为3.07%,粳稻为2.85%,籼稻为2.71%。与粳稻相

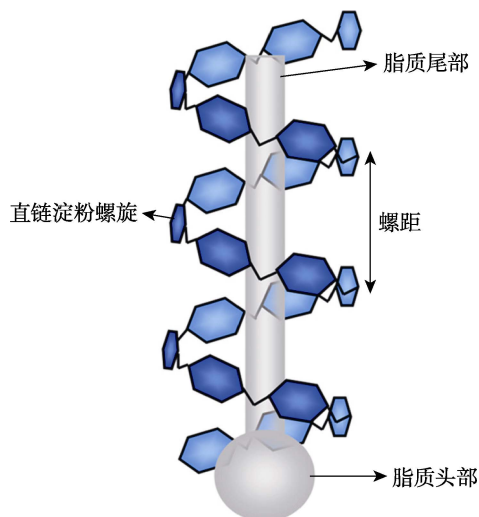
比,籼稻麸皮和精米中的棕榈酸、硬脂酸、亚麻酸和花生酸含量显著较高,甘油糖脂和鞘糖脂也有较大差异^[9]。糙米的总脂含量约为1%~4%,将米糠(种皮、糊粉层、胚)去除后制成精米,精米脂类含量约为0.2%~2%,随着碾制精度的提高脂类含量降低^[20],糯性精米中非淀粉脂可以忽略不计^[21]。

2 淀粉与脂质的相互作用机理及影响因素

2.1 淀粉-脂质复合物的形成机理及结构特征

复合物可天然存在于淀粉中,也可在有脂质存在的淀粉凝胶化过程及随后的冷却过程中形成^[22]。合适脂质配体的存在诱导葡萄糖单元的亲水性羟基排列在螺旋的外表面,而亚甲基和葡萄糖苷键的氧排列在内部形成一个具有疏水腔的单个左手螺旋^[23]。脂质分子尾部是疏水基团,它可以通过疏水相互作用进入螺旋空腔,而脂质头部是极性羧基,由于空间位阻和静电斥力的作用,它不能进入螺旋中,所以脂质配体的极性头在螺旋腔外,而它的脂肪族链则在螺旋腔中,最后形成稳定的淀粉-脂质复合物^[24],结构如图3所示^[5]。

复合物的形成和稳定涉及一系列非共价相互作用,包括氢键、疏水相互作用和范德华力^[25]。形成复合物的推动力是脂质配体的疏水性质,在水溶液中,配体向直链淀粉螺旋内的弱极性环境迁移。稳定复合物结构的力包括分子内的键,如范德华力和氢键,发生在沿着螺旋的转折之间,稳定单链螺旋。另一方面是分子间力稳定了直链

图 3 淀粉-脂质复合物结构模型^[5]Fig.3 The structure model of starch-lipid complex^[5]

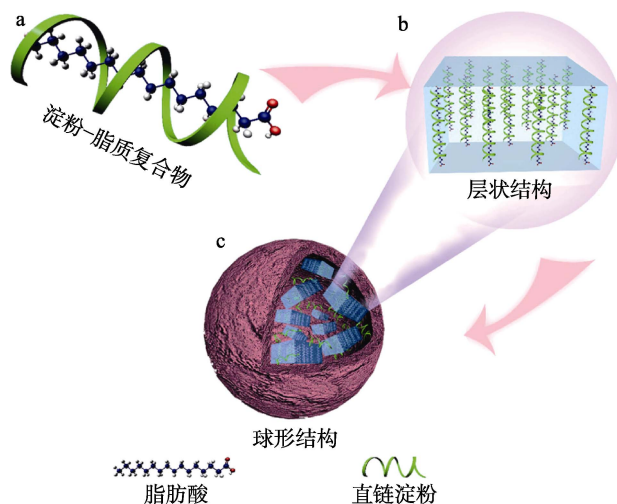
淀粉与其配体之间的相互作用，螺旋结构表面亲水，内部疏水，有利于疏水相互作用的形成^[5]。

一般情况下，一个脂质分子的络合需要 18~24 个葡萄糖单位，有 2~4 个螺旋圈，每圈包含 6 或 8 个葡萄糖残基，螺旋结构外径为 1.35 nm，内径为 0.54 nm，轴向节距为 0.81 nm^[26]。支链淀粉的一些外分支具有大约 15~25 个葡萄糖单位的平均链长，因此也可以部分参与复合物的形成^[27]。但是，由于分子链长度相对较短，且存在着空间位阻的限制，使其与脂质的络合能力远比直链淀粉弱^[24]。

直链淀粉和配体之间经过初始的分子结合后，螺旋进一步堆叠成晶体片层，其螺旋垂直于层状堆叠的平面，然而，这些层状结构是如何进一步发展成 V 型结构的，目前还没有达成共识。这些晶体是定向形成 10 nm 厚的六边形片状，还是呈球状或放射状堆叠尚不确定^[5]。Rajesh G 等^[28]提出，晶片和间隙间的非晶态区域被包裹在微米级球晶中。淀粉-脂质复合物的层状结构和球状结构如图 4 所示^[23]。

根据淀粉-脂质复合物的熔融温度可将其分为松散的 I 型复合物和半结晶的 II 型复合物两类，它们的区别在于结晶程度和排列的完善程度。I 型复合物的熔融温度比 II 型熔融温度低 10~30 °C，具有无序的晶体衍射图。II 型复合物显示典型的 V 型结构。II 型复合物的热稳定性强于 I 型复合物，但其形成速率低于 I 型复合物。在加

热条件下，I 型复合物可以转化为 II 型复合物。形成的结构类型取决于所用脂质的类型和进行复合物形成的条件^[29]。

图 4 淀粉-脂质复合物的层状结构 (A) 和球状结构 (B)^[23]Fig.4 Lamellar structure (A) and globular structure (B) of starch-lipid complex^[23]

2.2 影响淀粉-脂质复合物形成的主要因素

淀粉-脂质复合物的形成受淀粉、脂质的结构和性质的影响。淀粉来源、直链淀粉/支链淀粉比、直链淀粉聚合度、脂质类型、脂质碳链长度和不饱和度、脂质的化学结构都影响复合物的形成^[30]。温度、反应时间、水分、络合体系的 pH 值或离子强度等形成条件也对复合物的形成有影响^[31]。

2.2.1 淀粉

淀粉结构是决定淀粉-脂质复合物形成的关键因素。不同品种的大米淀粉与脂质形成不同复合程度的复合物^[32]。Gelders 等^[33]研究发现直链淀粉链越长，与脂质形成复合物的结晶度和解离温度更高。直链淀粉的含量也是决定复合物的产率和结晶度的一个重要因素。随着直链淀粉含量的增加，其与脂质配体间的接触机会增大，从而促使更多复合物形成^[34]。蜡质淀粉由于其直链淀粉含量较低，其络合能力远低于正常淀粉和高直链淀粉^[35]。直链淀粉的聚合度也会影响复合物的形成以及复合物的形态和晶体结构。复合物的解离温度、稳定性和晶粒尺寸一般随直链淀粉链长增加而增加。然而，如果直链淀粉链过长，会导致构象紊乱，晶体结构缺陷。另一方面，如果长度太短，就会干扰晶体的形成^[36-37]。

一般来说,直接脱分支酶可分为普鲁兰酶和异淀粉酶。Liu 等^[31]研究了普鲁兰酶脱分支对不同玉米淀粉-月桂酸单甘油酯复合物性质的影响,结果表明,脱支处理后的淀粉与脂质之间有着更高的络合能力。淀粉的脱分支增加了可与脂质相互作用的线性葡聚糖链的数量^[30]。Zhang 等^[38]也发现脱分支可以促进 II 型配合物的形成。虽然异淀粉酶也可以水解支链淀粉分支点上的 α -1,6 糖苷键,释放线性淀粉链,但它不能水解由 2~3 个葡萄糖残基组成的侧支。与异淀粉酶的水解反应相比,普鲁兰酶的脱支过程能更有效地形成更短的侧支链。异淀粉酶通常需要与其他酶结合来提高淀粉的络合能力^[31,39]。

2.2.2 脂质

能与直链淀粉形成复合物的脂质包括 FFAS、单甘油酯(MAG)和 LPLs。和 MAG 相比,FFAS 和淀粉形成复合物的能力较弱,但是形成的复合物稳定性更强。由于空间位阻,甘油二酯(DAG)和 TAG 均不能形成复合物。然而体系中存在的甘油三酯能影响复合物的形成^[40]。

脂质碳链越长,形成的复合物越稳定,解离温度越高,配合物产率越低。这主要归因于长碳链与直链淀粉螺旋内部具有更强的疏水相互作用而形成更稳定的配合物,因而需要更高的温度使其解离。较长链的脂质形成复合物所需的活化能增加,因为需要额外的能量来诱导脂质和直链淀粉螺旋之间形成较强的疏水相互作用,此外,由于长碳链溶解度较低也导致络合能力下降^[41]。溶解度越高,越有利复合物的形成。但链长为 10 个或更少碳原子的脂质无法诱导复合物的形成,可能是因为它们在水中溶解度太大,不能在疏水螺旋腔中适当保留。最适形成复合物的碳链长度可能是 14、16 或 18 个碳原子^[5]。

脂质不饱和度越高,其空间位阻效应越大,复合物的热稳定性越差^[42]。Tang 等^[43]发现在与小麦淀粉复合时,配合物的结晶度和热稳定性随着脂肪酸不饱和度的增加而降低,而络合指数随脂肪酸中双键数量的增加而增加。不饱和度增加,可能由于提高脂肪酸的溶解度而促进复合物形成,也可能由于增加脂肪酸的空间位阻而抑制复

合物的形成^[44]。复合物的颗粒大小分布与脂质的不饱和度相关,不饱和度越高可能形成的颗粒更大,从而导致粒径范围更大。顺式不饱和脂肪酸由于其空间构象呈弯曲状,因此受到空间位阻的影响而不易进入到直链淀粉螺旋空腔中,但反式不饱和脂肪酸双键两侧的碳原子可以自由转动,可形成一定程度上的线性链,而这些线性链在形成复合物时需要更大的螺旋空腔,这可能也是导致不饱和脂肪酸形成的复合物颗粒尺寸较大的原因^[5]。

配体浓度和溶解度决定了复合物形成的程度,而形成配合物的最佳浓度范围根据脂质的性质而不同^[43]。高浓度配体有利于复合物的形成,当超过某一浓度时,由于其溶解度较差,脂质更容易形成自体聚集,而不是与直链淀粉形成复合物^[34]。另外,配体与直链淀粉的比例是影响直链淀粉复合物特性的决定性因素。当配位浓度越小,直链淀粉就越容易维持原来的双螺旋构象,与形成复合物所需的单螺旋构象竞争^[45]。

2.2.3 形成条件

复合温度、反应时间、水分含量、pH 值等因素也会在一定程度上影响淀粉-脂质复合物的形成、结构特征和理化性质^[46]。较高的复合温度($>90\text{ }^{\circ}\text{C}$)和较长的反应时间能够增强淀粉与脂质的相互作用,进一步促进复合物形成,尤其是结构有序的 II 型复合物^[34]。高水分含量会阻碍淀粉与脂质共混物获得复合物形成所需的活化能,进而抑制复合物的形成,而低水分含量则有利于复合物的形成,特别是 II 型复合物^[46]。Gelders 等^[36]研究发现在 10%水分含量下制备的 I 型配合物呈半结晶 V 型,而在高水分含量下得到非常弱的 V 型信号。因此,高复合温度和低水分含量能在一定程度上提高复合物的结构有序度。

在中性 pH 条件下,直链淀粉-脂质复合物容易形成不溶沉淀^[34,36]。在电解质存在的情况下,pH 值小于 7 时,可通过沉淀获得含有脂肪酸的不溶性复合物,这是由于脂肪酸中离子化的羧基基团使复合物的初始聚集对 pH 和盐浓度更敏感。在弱碱性溶液中,有利于复合物的形成,由于可溶性的盐能够立即与直链淀粉发生相互作用,从而阻止直链淀粉回生。另外,在高 pH 溶液中,

脂肪酸由于和碱发生中和反应而提高其溶解度,也可以促进复合物的形成^[23]。

3 脂质对稻米淀粉性质的影响

稻米中的脂质对淀粉的理化性质有重要影响^[47],它们能包裹住淀粉颗粒,也可以在淀粉糊化时与直链淀粉相互作用,或者存在于天然淀粉颗粒中。淀粉-脂质复合物影响抗性淀粉的形成和含量,也会影响淀粉在水中的溶解度和溶胀能力、糊化特性、流变学特性、回生和消化特性等。

3.1 溶胀力

淀粉中天然存在的脂质能够减小淀粉颗粒的膨胀,阻止直链淀粉的逸出。Debet 等^[48]报道表明,淀粉的溶胀能力与脂质含量有明显的相关性,快速溶胀的淀粉脂肪含量相对较低。部分淀粉-脂质复合物天然存在于淀粉中,其热稳定性很高,在很高的温度下也不容易破裂,导致谷类淀粉糊化的溶胀性变差。添加外源性脂质也会抑制淀粉膨胀,因为脂质会与加热过程中浸出的直链淀粉形成复合物,主要附着在淀粉颗粒表面形成疏水层,阻碍水分向淀粉内渗透,从而抑制淀粉颗粒吸水膨胀。Zhang 等^[49]研究脱脂对淀粉理化性质的影响,发现高脂大米突变品种的溶胀力最低,且脂质的去除促进了淀粉在水中的溶解,导致溶胀力增加。

3.2 糊化性质

淀粉的糊化是在水分子存在下,淀粉被加热,淀粉颗粒吸收水分开始膨胀,部分直链淀粉从颗粒中浸出并形成连续的基质,体系粘度逐渐增加,最终导致淀粉颗粒凝胶化^[50]。脂质的存在能够影响到淀粉糊化特性^[49]。

Zhou 等^[51]将硬脂酸和亚麻酸添加到大米淀粉中,可以增强淀粉的疏水性,大大降低淀粉的溶解性能,从而抑制淀粉的溶胀,进而抑制其糊化性能。其中,饱和脂肪酸抑制作用更明显,可能因为它与直链淀粉的复合结构更稳定。Nelles 等^[52]发现随着加热时间的延长,出现了第二个吸热高峰,这是直链淀粉与内源性脂质复合形成的结果。复合物的形成增加了分子间和分子内的氢键,并保持了在加热过程中淀粉颗粒的完整性,

从而限制颗粒膨胀并降低峰值粘度和最终粘度,且使得糊化温度增加^[8]。这种影响程度取决于脂质的链长和极性。链长较短的脂肪酸在冷却阶段具有较高的峰值粘度,这是由于短链脂肪酸与直链淀粉具有更强的络合能力。脂质链长越长且浓度越高,会延缓淀粉悬浮液的糊化。而淀粉和单甘油酯或卵磷脂之间形成的复合物通过充当颗粒间的连接区来诱导凝胶化,会增加淀粉糊的峰值粘度。其次,支链淀粉外分支也可通过氢键与脂质复合,从而增加颗粒残余物的刚性,使得凝胶粘度增加^[23]。

3.3 流变学特性

淀粉糊的流变性质能够预测、解释流动和形变以及不同淀粉基食品处理时发生的质地变化。一般情况下,淀粉糊粘性随温度、剪切速率、剪切时间的改变而呈动态变化,可分为三个阶段,淀粉悬浮液不断溶解、膨胀,在达到糊化温度后,其储能模量(G')和损耗模量(G'')逐渐增大,损失因子($\tan\delta$)减小;随着温度的升高, G' 减小, $\tan\delta$ 增大,表明膨胀颗粒的崩解;停止升温后, G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 均增大,表明形成淀粉凝胶网络^[53]。

淀粉与脂质相互作用影响淀粉的粘弹性。一方面,淀粉表面脂质会抑制淀粉颗粒的溶胀,使其溶解度发生变化,导致其粘度降低。另一方面,复合物的形成阻止了淀粉内部分子的交联结合,改变了淀粉凝胶网络结构,抑制凝胶形成^[54]。Li 等^[55]研究了碳链长度和不饱和度对淀粉-脂肪酸复合物动态流变性质的影响,随着脂肪酸碳链的延长, G' 和 G'' 均减小,但 $\tan\delta$ 值增大,表明不同类型脂肪酸与淀粉之间相互作用的程度不同从而导致粘度不同。

3.4 回生

淀粉的回生是指糊化后的淀粉在降温冷却过程中,淀粉分子从无序逐渐趋于有序而重结晶的现象。淀粉回生可分为两个阶段:短期回生是指直链淀粉的有序缠绕和结晶;而长期回生是指支链淀粉外侧短链的重结晶^[56]。

在淀粉基食品体系中添加脂质,通常会延缓

食品加工和贮存中的淀粉老化现象^[41], 单甘油酯和卵磷脂等乳化剂是目前食品工业中通常采用的抗老化剂, 抗老化效果显著^[57]。脂质影响淀粉回生的几个方面有: 直链淀粉的回生与复合物的形成有某种竞争机制, 对淀粉链的重组有一定的影响, 复合物形成所产生的空间位阻也会抑制直链淀粉分子之间的交联, 从而延缓了淀粉短期回生, 使支链淀粉重结晶晶种源浓度降低, 从而延缓淀粉回生整个过程; 另外, 添加脂质, 或加工过程中淀粉-脂质复合物的形成, 阻碍了颗粒对水的吸收和膨胀, 因此在加热过程中直链淀粉更少, 也对淀粉的回生起到一定的减缓作用; 脂质与支链淀粉的外分支相互作用, 抑制淀粉长期回生^[57]。

3.5 消化特性

脂质与淀粉作用形成的复合物是 RS5 型抗性淀粉, 对于提高稻米抗性淀粉含量具有重要贡献^[2]。复合物的形成会产生两方面的影响: 一方面阻碍了酶与底物的结合。复合物中直链淀粉构象向螺旋结构的转变改变了糖苷键的扭转角, 使直链淀粉分子结构发生改变, 这影响了淀粉水解酶的结合活性, 在一定程度上提高了直链淀粉对酶消化的抗性; 另一方面, 复合物由于分子排列的有序性高、结构致密使之不易被酶消化。且结晶度越高的复合物更耐酶降解^[58]。因此, V-型结晶结构的形成通过影响淀粉的分子结构和颗粒有序性, 减缓了淀粉的消化速率及程度。Ahmadi-Abhari 等^[59]研究发现直链淀粉-脂质复合物的形成不只是影响复合直链淀粉链的消化率, 也会影响淀粉的整体消化率。

淀粉-脂质复合物的酶抗性受到多种因素的影响, 如直链淀粉含量、脂质配体的分子结构以及直链淀粉-脂质复合物的晶体结构^[60]。研究表明, 需要直链淀粉 $DP \geq 60$ 才能产生稳定的 II 型复合物^[25]。直链淀粉和长链饱和单甘油酯之间形成的复合物通常比短链或更不饱和单甘油酯的复合物更耐体外消化。II 型复合物比 I 型复合物更能抑制淀粉消化, 复合物的结晶度与体外淀粉消化率呈负相关^[60]。

Amina Khatun 等^[61]研究表明, 水稻籽粒中的甘油三酯 (TAG)、磷脂酰胆碱 (PC) 和溶血磷

脂 (LPL) 等内源性脂质与淀粉消化呈负相关。Zheng 等^[62]发现在湿热处理 (HMT) 过程中大米淀粉-脂质复合物的形成使得大米淀粉具有消化耐受性。与饲喂未处理大米淀粉的小鼠相比, 饲喂湿热处理大米淀粉的小鼠其血糖、血脂、氧化应激和肝功能代谢水平/指数变低。在体外实验中, 主要体现在淀粉水解率的降低。Wang 等^[63]研究发现添加了脂肪酸的淀粉样品比原淀粉的消化率低。Zhang 等^[2]研究表明稻米抗性淀粉含量与脂类含量极显著正相关。

4 总结

复合物的形成降低了稻米淀粉的溶胀能力和溶解度, 延缓淀粉凝胶化和回生, 并减缓其酶消化速度。虽然淀粉-脂质相互作用的研究取得了一定进展, 但仍存在一些问题: 目前对脂质影响淀粉理化性质的研究方式多为外源添加脂质和脱脂处理, 但由于外源添加脂质与稻米内源性脂质不同, 且脱脂处理不一定完全, 残留的脂类和溶剂也会对测定结果造成干扰; 由于原料、制备方法或分析方法的不同, 淀粉-脂质复合物聚集体的微观结构各有不同, 呈现出片状晶体、球状晶体、多孔块状等不同的形貌, 因此需进一步研究淀粉-脂质相互作用对两者精细结构的影响及机理。近年来, 基于质谱的脂质组学逐渐应用在稻谷脂质的检测当中, 通过这种手段对稻谷中的脂质进行定性定量, 有利于深入探究水稻脂质积累和代谢机理, 加强对淀粉与脂质相互作用的研究。

参考文献:

- [1] 黄珊珊, 张东, 段晓亮, 等. 稻谷中的脂质分布、组成、功能以及检测方法研究进展[J/OL]. 食品科学: 1-10 [2022-10-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220621.1550.009.html>. HUANG S S, ZHANG D, DUAN X L, et al. Research progress on distribution, composition, function and detection methods of lipids in rice[J/OL]. Food science: 1-10 [2022-10-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220621.1550.009.html>.
- [2] 张秀琼. 胚乳脂类对稻米品质和消化特性的影响[D]. 浙江大学, 2018. ZHANG X Q. Effect of endosperm lipids on rice quality and digestive properties[D]. Zhejiang University, 2018.
- [3] 李央, 刘昆仑, 陈复生. 稻谷储藏期脂质陈化的研究进展[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(8): 1-3.

- LI Y, LIU K L, CHEN F S. Research progress on lipid aging of rice during storage period[J]. *Journal of Cereals and Oils*, 2015, 28(8): 1-3.
- [4] 习敏, 季雅岚, 吴文革, 等. 水稻食味品质形成影响因素研究与展望[J]. *中国农学通报*, 2020, 36(12): 159-164.
- XI M, JI Y L, WU W G, et al. Study on influencing factors of rice eating quality and its prospect[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2020, 36(12): 159-164.
- [5] PUTSEYS J A, LAMBERTS L, DELCOUR J. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties[J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51(3): 238-247.
- [6] COPELAND L, BLAZEK J, SALMAN H, et al. Form and functionality of starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(6): 1527-1534.
- [7] AMAGLIANI L, O'REGAN J, KELLY A L, et al. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch[J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 70(70): 291-300.
- [8] JULIANO B O, TUANO. Gross structure and composition of the rice grain. In *Rice*, (4th ed.)[M]. AACCI International Press, 2019, 31-53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811508-4.00002-2>.
- [9] TONG C, BAO J. Rice lipids and rice bran oil. *Rice: Chemistry and Technology*, (4th ed.)[M]. AACCI, 2019, 131-168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811508-4.00005-8>.
- [10] ZHOU Z, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Composition and functional properties of rice[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 37(8): 849-868.
- [11] LIU L, WATERS D L E, ROSE T J, et al. Phospholipids in rice: Significance in grain quality and health benefits: A review[J]. *Food Chemistry*, 2013, 139(1-4): 1133-1145.
- [12] 余纲哲, 钱军. 稻谷贮藏过程中四种甘油糖脂的变化[J]. *郑州粮食学院学报*, 1986, (1): 5-9.
- SHE G Z, QIAN J. Changes of four glycerolipids during rice storage[J]. *Journal of Zhengzhou Grain College*, 1986, (1): 5-9.
- [13] 张秀琼, 吴殿星, 袁名安, 等. 稻米脂类的功能特性及其生物调控[J]. *核农学报*, 2019, 33(6): 1105-1115.
- ZHANG X Q, WU D X, YUAN M A, et al. Functional properties and biological regulation of rice lipids[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2019, 33(6): 1105-1115.
- [14] CHOUDHURY N H, JULIANO B O J P. Lipids in developing and mature rice grain[J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(6): 1063-1069.
- [15] 童川, 颜韶兵, 包劲松. 碾磨方式和米粉粒径对稻米溶血磷脂含量的影响[J]. *核农学报*, 2018, 32(1): 95-103.
- TONG C, YAN S B, BAO J S. Effect of milling method and rice flour particle size on lysophospholipid content in rice[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2018, 32(1): 95-103.
- [16] KITAHARA K, TANAKA T, SUGANUMA T, et al. Release of bound lipids in cereal starches upon hydrolysis by glucoamylase[J]. *Cereal Chemistry*, 2007, 74(1): 1-6.
- [17] PIGGOTT J R, MORRISON W R, CLYNE J J I J O F S, et al. Changes in lipids and in sensory attributes on storage of rice milled to different degrees[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 26(6): 615-628.
- [18] VOAHANGINIRINA R, ELIE R. Effects of planting location and storage time on lipids and fatty acids contents of some Madagascan rice varieties[J]. *African Journal of Agricultural Research*, 2007, 2(8): 349-351.
- [19] 于永红, 周鹏, 段彬伍, 等. 水稻脂肪含量分布及与食味品质的相关性分析[J]. *浙江农业科学*, 2007, (6): 669-671.
- YU Y H, ZHOU P, DUAN B W, et al. Analysis of rice lipid content distribution and correlation with food taste quality[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2007, (6): 669-671.
- [20] 王立峰, 张磊, 姚轶俊, 等. 碾磨程度对大米特征组分和米粉品质特性的影响[J]. *食品与机械*, 2019, 35(5): 195-201.
- WANG L F, ZHANG L, YAO Y J, et al. Effect of the milling degree on the characteristic components and the quality characteristics of rice flour[J]. *Food and Machinery*, 2019, 35(5): 195-201.
- [21] AZUDIN M N, MORRISON W R. Non-starch lipids and starch lipids in milled rice[J]. *Journal of Cereal Science*, 1986, 4(1): 23-31.
- [22] CHAO C, HUANG S, YU J, et al. Molecular mechanisms underlying the formation of starch-lipid complexes during simulated food processing: A dynamic structural analysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 244: 116464.
- [23] WANG S, CHAO C, CAI J, et al. Starch-lipid and starch-lipid-protein complexes: A comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food and Food Safety*, 2020, 19(3): 1056-1079.
- [24] 王翠萍, 晁琛, 王书军. 基于分子动力学模拟研究淀粉与脂质和蛋白质的相互作用: 现状分析与未来趋势[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(7): 44-56.
- WANG C P, CHAO C, WANG S J. Study on the interactions of starch and lipids and proteins based on molecular dynamics simulation: current analysis and future trends[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(7): 44-56.
- [25] OBIRO W C, RAY S S, EMMAMBUX M N. V-amylose structural characteristics, methods of preparation, significance, and potential applications[J]. *Food Reviews International*, 2012, 28(4): 412-438.
- [26] GODET M C, TRAN V, DELAGE M M, et al. Molecular modelling of the specific interactions involved in the amylose complexation by fatty acids[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1993, 15(1): 11-16.
- [27] ELIASSON A C. Interactions between starch and lipids studied by DSC[J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 246(2): 343-356.
- [28] BHOSALE R G, ZIEGLER G R. Preparation of spherulites from amylose-palmitic acid complexes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(1): 53-64.
- [29] 刘延奇, 秦令祥, 吴史博, 等. 淀粉-脂质复合物的相互作用及研究进展[J]. *食品科技*, 2009, 34(7): 209-213.
- LIU Y Q, QIN L X, WU S B, et al. The interaction and research progress of starch-lipid complex[J]. *Food Technology*, 2009, 34(7): 209-213.
- [30] 江佳妮, 向贵元, 邓佳宜, 等. 脂肪酸链长对高直链玉米淀

- 粉-脂质复合物结构及理化性质的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(3): 25-31.
- JIANG J N, XIANG G Y, DENG J Y, et al. Effect of fatty acid chain length on the structure and physicochemical properties of maize starch-lipid complex[J]. Food and Machinery, 2022, 38(3): 25-31.
- [31] LIU P, KANG X, CUI B, et al. Effects of amylose content and enzymatic debranching on the properties of maize starch-glycerol monolaurate complexes[J]. Carbohydr Polym, 2019, 222: 115000.
- [32] 李宏升, 曹世阳, 林莹. 大米淀粉-脂质复合物的制备工艺的研究[J]. 食品工业, 2017, 38(10): 105-108.
- LI H S, CAO S Y, LIN Y, et al. The preparation methods of rice starch-lipid compounds[J]. Journal of Food Industry, 2017, 38(10): 105-108.
- [33] GODET M C, BOUCHET B, COLONNA P, et al. Crystalline amylose-fatty acid complexes: morphology and crystal thickness[J]. 1996, 61(6): 1196-1201.
- [34] GARCIA M C, PEREIRA-DA-SILVA M A, TABOGA S, et al. Structural characterization of complexes prepared with glycerol monooleate and maize starches with different amylose contents[J]. Carbohydr Polym, 2016, 148: 371-379.
- [35] GURAYA H S, KADAN R S, CHAMPAGNE E T, et al. Effect of rice starch-lipid complexes on in vitro digestibility, complexing index, and viscosity[J]. Cereal Chemistry, 1997, 74(5): 561-565.
- [36] GELDERS G G, VANDERSTUKKEN T C, GOESAERT H, et al. Amylose-lipid complexation: a new fractionation method[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(4): 447-458.
- [37] GODET M C, BIZOT H, BULEON A. Crystallization of amylose-fatty acid complexes prepared with different amylose chain lengths[J]. Carbohydr Polym, 1995, 27(1): 47-52.
- [38] ZHANG B, HUANG Q, LUO F X, et al. Structural characterizations and digestibility of debranched high-amylose maize starch complexed with lauric acid[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 174-181.
- [39] LIU G, HONG Y, GU Z, et al. Pullulanase hydrolysis behaviors and hydrogel properties of debranched starches from different sources[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45(3): 351-360.
- [40] CHAO C, YU J, WANG S, et al. Mechanisms underlying the formation of complexes between maize starch and lipids[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2017: 272-278.
- [41] 褚绍言, 孙冰华, 田潇凌, 等. 淀粉-脂质复合物的形成及其性质的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(12): 206-211.
- CHU S Y, SUN B H, TIAN X L, et al. Research progress on the formation and properties of starch-lipid complexes[J]. Food Research and Development, 2021, 42(12): 206-211.
- [42] ZABAR S, LESMES U, KATZ I, et al. Studying different dimensions of amylose-long chain fatty acid complexes: Molecular, nano and micro level characteristics[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(7): 1918-1925.
- [43] TANG M C, COPELAND L J C P. Analysis of complexes between lipids and wheat starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(1): 80-85.
- [44] SUN S, JIN Y, HONG Y, et al. Effects of fatty acids with various chain lengths and degrees of unsaturation on the structure, physicochemical properties and digestibility of maize starch-fatty acid complexes[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106224.
- [45] OKUMUS B N, TACER-CABA Z, KAHRAMAN K, et al. Resistant starch type V formation in brown lentil (*Lens culinaris* Medikus) starch with different lipids/fatty acids[J]. Food Chemistry, 2017, 240: 550-558.
- [46] SEO T R, KIM J Y, LIM S T. Preparation and characterization of crystalline complexes between amylose and C18 fatty acids[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(2): 889-897.
- [47] 莫西亚, 易翠平, 祝红, 等. 籼稻后熟对米粉品质的影响研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(6): 11-17.
- MO X Y, YI C P, ZHU H, et al. Review of indica post-ripening on the qualities of rice noodle[J]. Food and Machinery, 2021, 37(6): 11-17.
- [48] DEBET M R, GIDLEY M J. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(3): 452-465.
- [49] ZHANG X, SHE Y, ZHANG N, et al. The effects of internal endosperm lipids on starch properties: Evidence from rice mutant starches[J]. Journal of Cereal Science, 2019, 89: 102804.
- [50] 童姝. 籼米淀粉-脂质复合物的制备、结构表征及消化特性研究[D]. 浙江工商大学, 2020.
- TONG S. Preparation, structure characterization and digestion characteristics of indica rice starch-lipid complex[D]. Zhejiang Gongshang University, 2020.
- [51] ZHOU Z, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties[J]. Food Research International, 2007, 40(2): 209-214.
- [52] NELLES E M, DEWAR J, BASON M L, et al. Maize starch biphasic pasting curves[J]. Journal of Cereal Science, 2000, 31(3): 287-294.
- [53] 谭洪卓, 谭斌, 刘明, 等. 淀粉流变学特性的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2008, (4): 215-200.
- TAN H Z, TAN B, LIU M, et al. Research progress of starch rheology[J]. Journal of The Chinese Cereals and Oils Association, 2008, (4): 215-200.
- [54] 石少侠, 董瑶瑶, 李琪, 等. 淀粉-脂质复合物功能及营养特性研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(9): 238-245.
- SHI S X, DONG Y Y, LI Q, et al. Progress on the function and nutritional properties of starch-lipid complex[J]. Food Science, 2020, 41(9): 238-245.
- [55] LI Q, 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.
- [56] MILES M J, MORRIS V J, ORFORD P D, et al. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch[J]. International Journal of Food Engineering, 2014, 135(2):

- 271-281.
- [57] 田耀旗. 淀粉回生及其控制研究[D]. 江南大学, 2011.
TIAN Y Q. Study on starch regeneration and its control[D]. Jiangnan University, 2011.
- [58] 孙圣麟. 脂肪酸类型与淀粉来源对复合物结构和消化性能影响的研究[D]. 江南大学, 2021.
SUN S L. Study of the influence of fatty acid type and starch source on complex structure and digestive properties[D]. Jiangnan University, 2021.
- [59] AHMADI-ABHARI S, WOORTMAN A J J, HAMER R J, et al. Assessment of the influence of amylose-LPC complexation on the extent of wheat starch digestibility by size-exclusion chromatography[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 4318-4323.
- [60] PANYOO A E, EMMAMBUX M N. Amylose-lipid complex production and potential health benefits: A mini-review[J]. Starch-Strke, 2016, 69:7-8.
- [61] KHATUN A, WATERS D, LIU L. The impact of rice protein on in vitro rice starch digestibility[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 109: 106072.
- [62] ZHENG B, WANG H, SHANG W, et al. Understanding the digestibility and nutritional functions of rice starch subjected to heat-moisture treatment[J]. Journal of Functional Foods, 2018, 45: 165-172.
- [63] WANG S J, WANG J R, YU J L, et al. Effect of fatty acids on functional properties of normal wheat and waxy wheat starches: A structural basis[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 285-292. 
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。