

# 抗消化淀粉薄膜的结晶结构及 消化道靶向性研究

李晓玺, 陈玲, 李琳

(华南理工大学轻化工研究所, 淀粉与植物蛋白深加工教育部工程中心, 广东 广州 510640)

**摘要:**研究了抗消化淀粉薄膜的表面形貌和结晶结构。抗消化淀粉薄膜的表面粗糙,在 pH 为 1.2 和 6.8 的模拟缓冲液中分别浸泡 2 h 和 6 h 仍然保持完整;抗消化淀粉在成膜过程中发生结晶取向,其结晶形态为 B 型。体外模拟实验表明,抗消化淀粉薄膜在人工胃液和人工小肠液中都有良好的抗消化性能,且随着抗消化淀粉含量的增加,抗消化性能越显著。

**关键词:**抗消化淀粉薄膜;结晶结构;消化性能;消化道靶向性

中图分类号:TS236.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)01-0044-03

## Crystal structure and digestive tract-targeting of resistant starch film

LI Xiao-xi, CHEN Ling, LI Lin

(Engineering Research Center of Starch & Protein Processing of the Ministry of Education, Light Industry & Chemical Engineering Research Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The surface appearance and crystal structure of resistant starch (RS) film are investigated. The results show that the RS films show roughness and after continuous dissolution test of 2 hours' incubation in pH 1.2 (simulating stomach condition) followed by 6 h incubation in pH 6.8 (small intestine conditions) the surface of RS film can be still intact. The crystallization orientation of RS film is found during the film formation and its crystal structure is B-type. In-Vitro digestibility of these resistant starch films are determined in the simulated gastric fluid and simulated intestinal fluid. The resistant starch films have good digestion resistance ability and their digestion resistance ability increases as the resistant starch content increases, which shows their good colon-targeting.

**Key words:** resistant starch film; crystal structure; digestibility; digestive tract-targeting

淀粉薄膜由于具有良好的抑制氧气渗透及防止香味溢出的能力<sup>[1]</sup>,在医药、食品和工业等领域被用作包装材料,防止药品、食品及其他工业制品中有效成分、风味物质的损失和质变。而近几年来多肽、蛋白质药物的口服结肠靶向给药使这类载体材料备受关注<sup>[2-3]</sup>。抗消化淀粉具有不能被人体消化道内淀粉酶降解消化吸收,但能够被结肠中的微生物所降解的特性,而且抗消化淀粉本身还具有生理活性<sup>[4]</sup>,因此有望成为理想的多功能口服结肠靶向载体材料。笔者采用酶法对淀粉分子进行一定的修饰后,通过淀粉分子的重聚集获得了抗消化性能不同的抗消化淀粉,在此基础上通过铸膜的方式获得了抗消化淀粉薄膜,并研究了抗消化淀粉薄膜的表面形貌和结晶结构特征,以及抗消化淀粉薄膜在人工胃液和人工小肠液中的消化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料和仪器

Hylon V 玉米淀粉,美国 National Starch & Chemical 公司;耐热  $\alpha$ -淀粉酶,丹麦 Novo Nordisk 公司;葡萄糖淀粉酶,丹麦 Novo Nordisk 公司;胰淀粉酶,美国 Sigma 公司;透析袋,德国 Whatman 公司。

LEO 1530VP 场发射扫描电镜,德国 LEO 公司;Axioskop 40 A Pol 偏光显微镜,德国 Zeiss 公司;D/Max-III A X 射线衍射分析仪,日本 Rigaku 公司;UV-2102 PC 紫外可见分光光度计,上海 Unico 仪器有限公司。

### 1.2 抗消化淀粉薄膜的制备

称取一定量的淀粉样品,加水调成淀粉乳并调节 pH 在 5.0~5.5,在 100~160℃ 下不断搅拌,糊化

收稿日期:2007-09-24

基金项目:国家自然科学基金项目(20606014,20376027);国家自然科学基金重点项目(20436020);广东省科技攻关项目(2005A10903002);广州市科技成果推广项目(2005C13G0081)

作者简介:李晓玺(1977-),男,博士,讲师,主要研究方向为糖类物质及其药物制备与生物利用,xxlee@scut.edu.cn,020-87113252。

30 min,缓慢降温,加入一定量的普鲁兰淀粉酶,进行酶法切支反应,反应一定时间在4℃下凝沉重聚集处理,离心、过滤、干燥后过筛得抗消化淀粉产品。

将一定质量的抗消化淀粉样品与水混合、搅拌均匀,在100℃加热30 min后冷却至室温,流延于四氟乙烯盘中在40℃烘箱中烘干成膜。所得薄膜于37℃、相对湿度为44%的条件下保存7天后供分析测试用。抗消化淀粉薄膜的抗消化性能的测定采用AOAC方法<sup>[5]</sup>,以抗消化淀粉质量分数表示。

### 1.3 产物形貌、结构和结肠靶向性分析

将待测薄膜样品固定在载物台上,真空条件下镀金处理后,置于扫描电子显微镜下观察抗消化淀粉薄膜的表面形貌。将抗消化淀粉薄膜样品放于显微镜载物台上,选择适当的放大倍数及光亮度,采用反射偏振光观察和拍摄薄膜的结晶结构的变化情况。

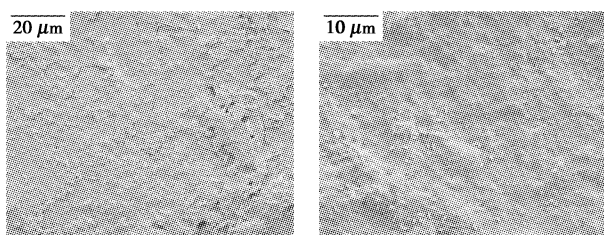
X射线衍射分析:薄膜置于样品池中,压紧后采用波长为0.1542 nm的Cu-K<sub>α</sub>射线,管压30 kV,管流30 mA,扫描区域 $2\theta = 4^\circ \sim 60^\circ$ ,采样步长为0.03°,扫描时间30 s,连续扫描。

按照2000年版中华人民共和国药典分别配制人工胃液和人工小肠液<sup>[6]</sup>。采用Jenkins提出的In-Vitro消化模型,分别称取一定量的抗消化淀粉薄膜样品浸入人工胃液和人工小肠液中,置于37℃水浴中振荡,间隔一定时间吸取上清液取样,采用苯酚-硫酸法测定总糖量,然后根据总糖量计算出被消化的淀粉量<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抗消化淀粉薄膜的表面形貌

图1(a)的扫描电镜照片可以看到,抗消化淀粉薄膜表面形态较粗糙。抗消化淀粉薄膜的表面形态除受成膜过程的具体条件影响外,抗消化淀粉本身的结构特征也是重要影响因素,抗消化淀粉薄膜实际是淀粉分子伸展、再折叠、重新聚集并脱去水分后



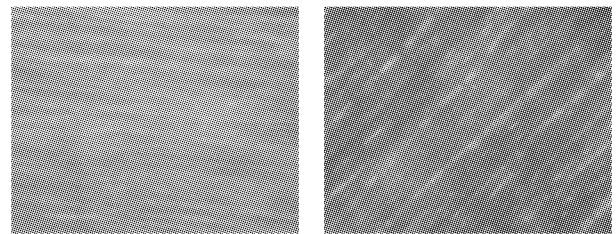
(a)抗消化淀粉薄膜, 放大1 000倍  
(b)消化后的薄膜, 放大3 000倍

图1 经模拟消化液消化前后的抗消化淀粉薄膜

形成的产物,其表面形态是整个过程的总体“印迹”。图1(b)是将抗消化淀粉薄膜先后浸于温度为37℃、pH分别为1.2和6.8的模拟胃缓冲液和小肠缓冲液中2 h和6 h,取出后经扫描电镜观察的结果,抗消化淀粉薄膜经模拟胃缓冲液和小肠缓冲液处理后仍然保持完整性。

### 2.2 抗消化淀粉薄膜的结晶结构

已有研究表明,淀粉糊在凝沉过程中会形成纤维状的互穿链,并聚集成网络结构<sup>[8]</sup>。在抗消化淀粉富集区中,分子间会进一步发生重组织,形成抗消化淀粉超分子纤维,这些纤维结构在脱水干燥过程中堆砌成抗消化淀粉薄膜。将薄膜置于偏光显微镜下观察,可以发现旋转变换不同的角度,具有不同的偏光特性(如图2所示),表明抗消化淀粉分子在成膜过程中,分子链发生了一定的结晶取向。



(a)17.6°,放大1 000倍 (b)21.3°,放大1 000倍

图2 不同方向上抗消化淀粉薄膜的偏光显微照片

此外,由X射线衍射研究(见图3)发现,经重聚集构建的抗消化淀粉成膜后,与颗粒态的抗消化淀粉相比,其结晶结构发生了改变。经过重聚集构建的抗消化淀粉的X射线衍射曲线出现B型结晶结构的特征衍射峰,同时也存在由于淀粉分子单螺旋结构造成的V型结晶结构<sup>[9]</sup>。可见经过重聚集构建的抗消化淀粉的结晶结构为B型和V型的复合体系。而抗消化淀粉薄膜具有B型结晶结构。

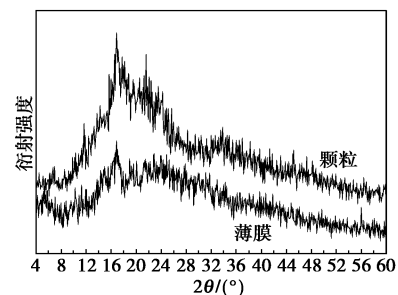
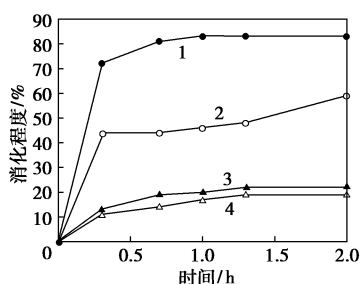


图3 抗消化淀粉颗粒及薄膜的X射线衍射图

### 2.3 抗消化淀粉薄膜的结肠靶向性

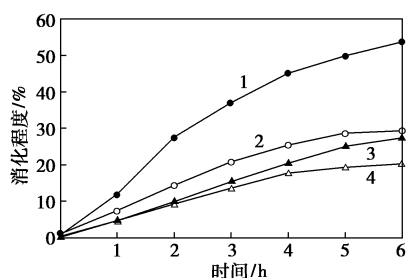
选取RS质量分数为35%、40%、50%的抗消化淀粉薄膜(分别标为薄膜1~3)作为样品,采用In-Vitro系统测定抗消化淀粉薄膜在人工胃液和人工

小肠液中的消化程度随时间的变化情况,结果如图 4 和图 5。与原淀粉薄膜相比,抗消化淀粉薄膜在模拟人体上消化道环境中的消化速度和程度大大降低,且随抗消化性能提高这一趋势越明显。所有样品均具有良好的抵抗胃酸水解的作用,且随着 RS 质量分数的提高,样品在人工胃液中的水解程度越低。同时,这些样品能够抵抗人工小肠液中胰淀粉酶的水解作用,随着样品 RS 质量分数的提高,其在人工小肠液中的水解程度逐渐降低。



1—淀粉薄膜;2—薄膜 1;3—薄膜 2;4—薄膜 3

图 4 不同 RS 质量分数的抗消化淀粉薄膜在人工胃液中的消化情况



1—淀粉薄膜;2—薄膜 1;3—薄膜 2;4—薄膜 3

图 5 不同 RS 质量分数的抗消化淀粉颗粒在人工小肠液中的消化情况

在人工胃液中,不同 RS 含量的抗消化淀粉薄膜主要是受酸的水解作用而发生降解。显然淀粉分子重聚集后形成有序的结晶体系,阻碍了  $H^+$  离子

渗入抗消化淀粉薄膜中,从而抑制了酸对淀粉分子的水解。在人工小肠液中,主要是胰酶对抗消化淀粉薄膜的水解作用。由于抗消化淀粉薄膜的有序结晶体系,从而阻隔淀粉酶靠近结晶区域的 D-葡萄糖甙键和阻碍淀粉酶活性基团中的结合部位与淀粉分子结合<sup>[10]</sup>,大大降低淀粉被酶解的程度,提高其抗消化性。从而抑制了淀粉酶对淀粉分子的酶促反应。

本实验所制备的抗消化淀粉薄膜能够抵抗人工胃液和人工小肠液中酸和酶的降解,可以顺利通过上消化道达到结肠,显示了其良好的结肠靶向性。

### 参考文献

- [1] Shamekh S, Myllärinen P. Film formation properties of potato starch hydrolysates[J]. *Starch/Stärke*, 2002, 54: 20 - 24.
- [2] Sinha V R, Kumria R. Microbially triggered drug delivery to the colon[J]. *Eur J Pharm Sci*, 2003, 18: 3 - 18.
- [3] Chen Ling, Li Xiaoxi, Li Lin, et al. Enzyme-resistant starch for oral colon-targeting drug delivery system[J]. *Key Materials Engineering*, 2005, 288/289: 129 - 132.
- [4] Yue P, Waring S. Functionality of resistant starch in food applications[J]. *Food Austri*, 1998, 50(12): 615 - 621.
- [5] Official methods of analysis of association of official analytical chemists international[S]. Gaithersburg: AOAC, 2000.
- [6] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 二部. 北京: 化学工业出版社, 2005: (附录) 72.
- [7] 李晓玺, 陈玲, 李琳, 等. 三氯氧磷交联程度对木薯淀粉体外消化性能和抗消化淀粉形成的影响[J]. *食品科学*, 2006, 27(6): 64 - 69.
- [8] Miles M J, Morris V J, Ring S G. The roles of amylose and amylopectin in gelation and retrogradation of starch[J]. *Carbohydr Res*, 1985, 135: 257 - 269.
- [9] Shama K, Bianco-Peled H, Shimoni E. Polymorphism of resistant starch type III[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54: 363 - 369.
- [10] Jane J L, Robyt J F. Structure studies of amylose-V complexes and retrograded amylose by action of alpha amylase, and a new method for preparing amyloextrins[J]. *Carbohydr Res*, 1984, 132: 105 - 118. ■

### 朗盛宣布将收购巴西 Petroflex 化工集团

2007 年 12 月 13 日,全球领先的特殊化学品集团朗盛公司宣布将收购巴西 Petroflex 公司约 70% 的股份,收购价格暂定折合 1.98 亿欧元。位于里约热内卢的 Petroflex 公司是一家上市公司,位列全球大型合成橡胶制造商行列。朗盛公司将购得的 Petroflex 公司股份还包括目前其大股东 Braskem 公司和 Unipar 公司所持股份,这一交易尚需相关反垄断机构的批准。朗盛公司还将在适当的时机依据巴西法律对剩余的普通流通股提出公开收购要约。

巴西 Petroflex 公司成立于 1962 年,是当时巴西领先的化学品集团巴西国家石油公司(Petrobras)的下属企业,并在 20 世纪 70 年代开始独立运营。此后数十年中,Petroflex 公司将其国际业务扩展到欧洲、亚洲和北美地区。2006 年,Petroflex 公司销售额约为 5 亿欧元。2007 年,该集团位于巴西伯尔南布克木州 Cabo、里约热内卢州杜克卡西亚斯市和南里奥格兰德州 Triunfo 镇的三大基地总产量

可望超过 40 万 t。其合成橡胶产品涵盖从胶乳到胶乳多种产品,拥有 70 个品牌,这些产品主要用于轮胎制造,此外还可生产管材和塑料。公司近 1/3 的产品用于出口,销往全世界 70 多个国家。

预计未来数年中,拉美橡胶市场可望实现高速增长。贺德满博士表示,根据朗盛公司掌握的信息,全球主要的轮胎制造商们目前正在投资近 10 亿欧元用于在拉美扩充产能。当前拉美地区的合成橡胶消费量要远低于各工业化国家的水平,也低于全球平均水平。

目前,朗盛公司在巴西的雇员人数超过 400 名,分布在圣保罗(São Paulo)、Porto Feliz 和圣莱奥波尔多(São Leopoldo)3 个地区。自 2005 年 1 月开始独立运营以来,公司在巴西实现了高达 2 位数的增长,2006 年公布的销售约为 1.6 亿欧元。就销售额来看,目前巴西是朗盛在美洲地区仅次于美国的第二大市场。(唐莹)