

# 辛烯基琥珀酸淀粉酯/海藻酸钠复合薄膜的结构性质分析

李晓玺<sup>1,2</sup>, 陆萍<sup>1</sup>, 钟怡平<sup>1</sup>, 陈玲<sup>1,2</sup>, 梁毅<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640) (2. 广东中轻枫泰生化科技有限公司, 广东茂名 525427)

**摘要:** 为了获得靶向人体消化道下端的功能因子微囊薄膜载体材料, 本研究通过改变辛烯基琥珀酸淀粉酯(OSAS)的取代度、分子量及海藻酸钠复合比例调控 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的载体性能, 利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、小角 X 射线散射 (SAXS) 系统探讨了海藻酸钠复合比例、OSAS 取代度和分子量对复合薄膜结构和载体性能的影响规律。结果发现, 海藻酸钠通过氢键与 OSAS 分子发生相互作用, 海藻酸钠复合比例和 OSAS 取代度的提高及 OSAS 分子量的适度降低可促进复合薄膜有序微区的形成, 诱导复合薄膜在胃液中的溶解率降低 12.10%~18.90%; 此外, 提高海藻酸钠复合比例和 OSAS 取代度可诱导复合膜材的快消化成分降低 3.6%~18.5%、抗消化成分提高 11.1%~29.9%。研究结果为 OSAS/海藻酸钠复合薄膜作为小肠末端或结肠靶向功能因子递送系统的载体材料奠定了基础。

**关键词:** 复合薄膜载体; 辛烯基琥珀酸淀粉酯; 海藻酸钠; 靶向控释系统

文章编号: 1673-9078(2020)03-167-174

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.022

## Structure and Properties of Octenyl Succinate Starch and Alginate Composite Films

LI Xiao-xi<sup>1,2</sup>, LU Ping<sup>1</sup>, ZHONG Yi-ping<sup>1</sup>, CHEN Ling<sup>1,2</sup>, LIANG Yi<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Zhongqing Font Biochemical Science and Technology Co. Ltd., Maoming 525427, China)

**Abstract:** In order to obtain film carrier materials for microencapsulating the functional factors targeting the lower end of the human digestive tract, this study regulated the carrier performance of octenyl succinate starch (OSAS)-sodium alginate composite film by changing the substitution degree of OSAS, molecular weight of OSAS, and sodium alginate-to-OSAS ratio of the composite. The effects of sodium alginate-to-OSAS ratio of the composite, and the substitution degree and molecular weight of OSAS on the film structure and carrier properties of OSAS-alginate composite films were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and small-angle X-ray scattering (SAXS). Results indicated that sodium alginate interacted with OSAS molecules *via* hydrogen bonding. The increase in the proportion of sodium alginate and the degree of OSAS substitution along with a moderate decrease in the molecular weight of OSAS could promote the formation of ordered microdomains of the composite film and induce a decrease of the dissolution rate for the composite film in gastric juice by 12.10%~18.90%. In addition, increasing the proportion of sodium alginate and OSAS substitution could induce the reduction of

引文格式:

李晓玺,陆萍,钟怡平,等.辛烯基琥珀酸淀粉酯/海藻酸钠复合薄膜的结构与性能研究[J].现代食品科技,2020,36(3):167-174

LI Xiao-xi, LU Ping, ZHONG Yi-ping, et al. Structure and properties of octenyl succinate starch and alginate composite films [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3): 167-174

收稿日期: 2019-08-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31771930); 广东省“扬帆计划”引进创新创业团队专项资助 (2014YT02S029)

作者简介: 李晓玺 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 淀粉新型修饰技术及营养功能递送研究

通讯作者: 陈玲 (1961-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品组分结构与营养调控

the fast-digested components of the composite film by 3.6%~18.5% and the increase of the anti-digestion components by 11.1%~29.9%. The results laid the foundation for the OSAS-sodium alginate composite film as a carrier material of the delivery systems for functional factors targeting the end of the small intestine end or the colon.

**Key words:** composite film carrier; octenyl succinate starch; sodium alginate; Targeting-controlled release system

社会不断发展,人们对日常膳食功能要求日益趋向营养化、健康化。因而,赋予食品一定的营养与预防疾病的功能,满足人们对健康的期望备受关注<sup>[1,2]</sup>。功能因子是指在人体特定部位能发挥特定功效的活性因子,包括蛋白质及多肽、脂质、益生菌等,其对人体的营养与健康及疾病预防发挥着重要作用<sup>[3]</sup>。然而,由于人体消化道生物环境条件的限制,功能因子在人体吸收前易发生降解或失去活性,因此,加强功能因子的靶向控释递送,口服功能因子的控制释放已经成为食品营养及医药健康领域的功能因子稳态化递送领域亟待解决的关键问题之一<sup>[1,4,5]</sup>。

人体消化道中小肠末端或结肠部位由于较温和的pH环境、较少的酶系及较长的转运时间而成为许多蛋白或多肽的靶向递送部位<sup>[6,7]</sup>。辛烯基琥珀酸淀粉酯(OSAS)因其良好的成膜性而被开发为功能因子的控释系统的包衣载体材料<sup>[8]</sup>。然而,较低取代度的OSAS不足以抵抗上消化道中消化酶的降解作用,且较高抗消化性能的高取代度OSAS只能在吡啶等有机试剂中反应得到,残留溶剂对人体具有潜在的危害作用。有研究发现,通过天然可食性多糖的复配可改善单一多糖制备的薄膜材料的性能,并有效提高活性成分在人体的生物利用度<sup>[9]</sup>。海藻酸钠作为天然可食性材料可被用作为结肠靶向控释载体的制备<sup>[10]</sup>。通过海藻酸钠与淀粉的复合作用可降低淀粉在上消化道的崩解或降解,利用该复合材料可提高活性因子的在消化道下端部位的稳态化递送效率<sup>[11]</sup>。但是,淀粉/海藻酸钠复合载体通常需要多价阳离子的交联以抑制其在消化道的崩解,操作相对繁琐<sup>[10,11]</sup>。Bourtoom等<sup>[12]</sup>发现,通过改变淀粉与非淀粉多糖的复合比例可调控淀粉在复合薄膜材料制备过程中分子重新取向行为,并改善复合薄膜的材料性能;Noga等<sup>[13]</sup>通过改变淀粉的分子量可诱导淀粉基递送载体的结构及其基因递送效率。因此,通过调控淀粉基复合薄膜的分子量和非淀粉组分(如海藻酸钠)的含量成为控制淀粉基靶向控释递送载体材料性能的潜在手段之一。

本研究通过考察海藻酸钠含量及OSAS取代度和分子量对OSAS/海藻酸钠复合薄膜材料结构的影响,探讨复合薄膜在胃液的溶胀与崩解行为,同时研究复合薄膜在上消化道中的消化酶解行为,筛选能在胃液及上消化道环境中稳定的复合薄膜材料,为功能因子

在人体消化道中的靶向控释递送奠定基础。

## 1 材料和方法

### 1.1 原料与仪器

主要原料和试剂:辛烯基琥珀酸酐,国药集团化学试剂有限公司;高直链淀粉G50,澳大利亚Penford公司;海藻酸钠,天津科密欧化学试剂有限公司;山梨醇,天津科密欧化学试剂有限公司;冰醋酸,江苏强盛功能化学股份有限公司;葡萄糖氧化试剂盒(葡萄糖氧化试剂盒,GOPOD),Megazyme公司;猪胰酶(P-7545)和淀粉葡萄糖苷酶(A3306)购自Sigma公司。

主要仪器设备:荷兰Panalytical公司的X射线衍射仪(X'Pert Prox);德国Zeiss公司的扫描电子显微镜(EVO18);美国PerkinElmer公司的动态热机械分析仪(Diamond);奥地利Anton Paar公司的小角X射线散射仪(SAXSess)以及流变仪(MCR302);德国Bruker公司的Tensor37傅里叶变换红外光谱仪;美国UNICO公司的UV-3802紫外分光光度计。

### 1.2 OSAS合成

称取一定量的G50淀粉,加蒸馏水配成一定浓度的淀粉乳溶液,用2%的NaOH溶液调节pH至8.5,35℃下搅拌预处理30min,之后均匀缓慢地滴加一定量的辛烯基琥珀酸酐溶液,同时用质量分数1%的NaOH溶液调节pH使之维持8.5,继续反应4h,反应过程中检测反应体系的pH使之维持在8.5,反应结束后,用1M盐酸溶液调pH至6.0,抽滤,用蒸馏水洗涤样品,清洗三次。在40℃烘箱中干燥至淀粉平衡水分以下,粉碎,过筛得到辛烯基琥珀酸淀粉酯(OSAS)<sup>[14]</sup>。根据酸碱滴定法<sup>[8]</sup>测定得到取代度分别为0.01、0.03和0.04的OSAS。

取代度为0.03、分子摩尔质量分别为 $1.26 \times 10^6$ 、 $2.34 \times 10^5$ 和 $8.85 \times 10^4$  g/mol,取代度分别为0.01和0.04、分子量为 $2.34 \times 10^5$  g/mol的OSA淀粉则通过适合取代度的OSA淀粉通过热裂解筛选而得<sup>[14]</sup>。

### 1.3 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的制备

称取一定质量的OSAS以及海藻酸钠分别充分溶

解于蒸馏水中,并于 100 °C 水浴糊化 30 min 后,混合并加入总固形物含量 25% (质量分数) 的山梨醇,在 80 °C 水浴下磁力搅拌 3 h 后,用流延法将其均匀倒入模具中,并在 45 °C 烘箱中烘 12 h 致其干燥成膜后,揭下并装入密封袋中,放置干燥器中保存备用。

### 1.3.1 OSAS/海藻酸钠比例对复合薄膜的影响

选取取代度为 0.03、分子量为  $2.34 \times 10^5$  g/mol 的 OSAS,以 8:1、8:2 和 8:3 的比例与海藻酸钠进行混合,制备 OSAS-海藻酸钠复合薄膜;同时,制备 OSAS 薄膜和海藻酸钠薄膜,考察 OSAS/海藻酸钠复合比例对复合薄膜结构和功能影响。

### 1.3.2 OSAS 取代度对复合薄膜的影响

选取分子量为  $2.34 \times 10^5$  g/mol、取代度分别为 0.01、0.03 和 0.04 的 OSAS,以 8:1 的比例与海藻酸钠进行混合,制备 OSAS-海藻酸钠复合薄膜,考察 OSAS 取代度对复合薄膜结构和功能影响。

### 1.3.3 OSAS 分子量对复合薄膜的影响

选取取代度为 0.03、分子量分别为  $1.26 \times 10^6$ 、 $2.34 \times 10^5$  和  $8.85 \times 10^4$  g/mol 的 OSAS,以 8:1 的比例与海藻酸钠进行混合,制备 OSAS-海藻酸钠复合薄膜,考察 OSAS 分子量对复合薄膜结构和功能影响。

## 1.4 OSAS/海藻酸钠分子间相互作用的表征

通过红外光谱仪测定的图谱推测 OSAS 与海藻酸钠的分子间相互作用。将制备好的 OSAS-海藻酸钠复合薄膜剪成直径为 5 mm 的小圆片,置于 Tensor37 红外光谱仪的衰减全反射附件上,并将其加紧。设置红外光谱的测定条件为: 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,以空气作为背景扫描 64 次,测定结束后,对所测定的谱图进行自动基线校正处理。

## 1.5 OSAS/海藻酸钠复合薄膜结晶结构分析

通过 X 射线衍射仪对经水分平衡后的 OSAS-海藻酸钠复合薄膜进行结晶测定,测试条件为: 管压 40 kV,管流 40 mA,波长 0.1542 nm 的单色 Cu-K $\alpha$  射线;步长为 0.033°,扫描速度 10 °/min,扫描范围 4~50 ( $2\theta$ )<sup>[15]</sup>。

## 1.6 OSAS/海藻酸钠复合薄膜有序微区结构

### 分析

采用配备有 PW3830 X 射线发生器 (PANalytical) 的 SAXSess 小角度 X 射线散射仪对 OSAS-海藻酸钠复合薄膜有序微区结构进行测定。将复合薄膜剪成大小为  $2 \times 0.8 \text{ cm}^2$  的矩形小片,固定于 SAXS 的膜材测

定配件进行测试。测试条件为: 管压 40 kV、管流 50 mA,波长 0.1542 nm 的单色 Cu-K $\alpha$  射线,测定时间 10 min,测定温度 26 °C。测试结束后,借助 PerkinElmer 存储荧光系统的 IP 读取器软件收集记录在影像板中的数据,并且利用 SAXSquant 3.0 软件和 SAXSquant 2D 软件对所得数据进行扣空白、归一化、消模糊处理<sup>[15,16]</sup>。

## 1.7 OSAS/海藻酸钠复合薄膜溶胀度和溶解度测试

胃中不存在淀粉或海藻酸钠相关的消化酶,因此利用盐酸将去离子水 pH 调至 1.2 并将其作为人模拟胃液。将准确称重质量为  $M_1$  的薄膜样品置于模拟胃液中浸泡 2 h 后取出,用蒸馏水清洗三次后,吸干样品表面水分,并称重记为  $M_2$ ,计算复合薄膜在模拟胃液环境中的增重率(即溶胀率):  $(M_2 - M_1) / M_1 \times 100\%$ 。另外,将胃液浸泡处理的复合薄膜置于 45 °C 烘箱中干燥 12 h 后,称重记为  $M_3$ ,计算其失重率(即溶解度):  $(M_1 - M_3) / M_1 \times 100\%$ <sup>[14]</sup>。

## 1.8 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的消化性能分析

参考 Englyst 方法<sup>[17]</sup>,OSAS-海藻酸钠复合薄膜的体外淀粉消化率,推测不同复合薄膜在小肠内可能发生的降解行为。称取 9 g 猪胰酶溶于 60 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min 后于 4000 r/min 离心 10 min,取出 34.5 mL 上清液倒入至烧杯中;将 3.15 mL 淀粉葡萄糖苷酶与 3.6 mL 去离子水混合均匀后取 4.5 mL 混入烧杯制成酶解液,即用即制。

称取 1 g 干重样品,并加入 20 mL 乙酸盐缓冲液 (0.1M, pH 5.2),于沸水浴中蒸煮 30 min 后,在 37 °C 下冷却 10 min。加入 5 颗玻璃珠后加入 5 mL 酶解液并在 37 °C 恒温水浴振荡器 (160 r/min) 中孵育。在消化 20 和第 120 min 后,分别取出 0.5 mL 反应液并与 20 mL 66% 乙醇混合进行灭酶处理,然后在 4000 r/min 转速下,离心 5 min。取 0.1 mL 上清液,加入 3 mL GOPOD,于 45 °C 水浴 20 min,于 510 nm 处测试吸光值并计算测定其葡萄糖含量。根据水解速率,复合薄膜分为快消化成分 RDC (在 20 min 内消化部分),慢消化成分 SDC (在 20 和 120 min 之间消化部分) 和抗消化成分 RC (在 120 min 内未消化部分)。公式如下:

$$\text{RDC} = G_{20} \times 0.9 / \text{TS} \times 100\%$$

$$\text{SDC} = (G_{120} - G_{20}) \times 0.9 / \text{TS} \times 100\%$$

$$\text{RC} = [\text{TS} - \text{RDC} - \text{SDC}] / \text{TS} \times 100\%$$

式中: G20 和 G120 分别表示淀粉消化 20 及 120 min 后的葡萄糖浓度; TS 为复合薄膜干基总量, 1 g。

### 1.9 数据统计分析

采用 SPSS 22.0 统计软件, 对实验数据采用单因素方差(One-way ANOVA)分析, 以均数±标准差( $\bar{x} \pm s$ )表示,  $p < 0.05$  为差异具有统计学意义。

## 2 结果与讨论

### 2.1 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的分子间相互作用

淀粉分子与其他组分相互作用导致淀粉红外吸收峰的红移或蓝移<sup>[18,19]</sup>。通过对 OSAS/海藻酸钠复合薄膜进行红外光谱测定, 可推测 OSAS 与海藻酸钠的相互作用力<sup>[18,19]</sup>。图 1 为不同比例 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的红外光谱图。其中, 海藻酸钠 3252  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰及 OSAS 的 3306  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰归属于羟基的伸缩振动。可以发现, 复合海藻酸钠可诱导 OSAS 的羟基伸缩振动峰的位置发生红移, 且随着海藻酸钠复合比例的增大, OSAS 的羟基归属峰红移现象越为明显, 表明 OSAS 与海藻酸钠存在一定的相互作用<sup>[18]</sup>。而对于海藻酸钠, 其结构基本单元为  $\beta$ -D-甘露糖醛酸和  $\alpha$ -L-古洛糖醛酸交替链接的线性分子, 分子间的羟基彼此之间形成了较强的氢键, 而 OSAS 的结构基本单元为连接有辛烯基琥珀酸酯基团的  $\alpha$ -D-葡萄糖, 二者复合后会抑制海藻酸钠分子间氢键的形成, 因而海藻酸钠羟基特征吸收峰会发生蓝移。根据两种高分子结构可以推测, 二者之间可能存在氢键相互作用力<sup>[19]</sup>, 复合海藻酸钠后 OSAS 薄膜的物理特性发生变化。

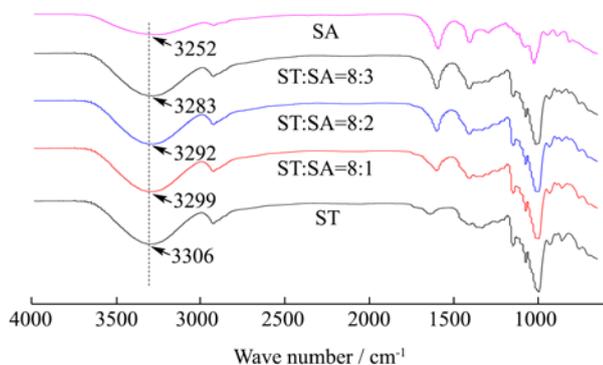


图 1 海藻酸钠薄膜、OSAS 薄膜以及 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectrogram of alginate film, OSA starch film and OSA starch/alginate films

注: SA: 海藻酸钠; ST: OSAS。

### 2.2 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的结晶结构

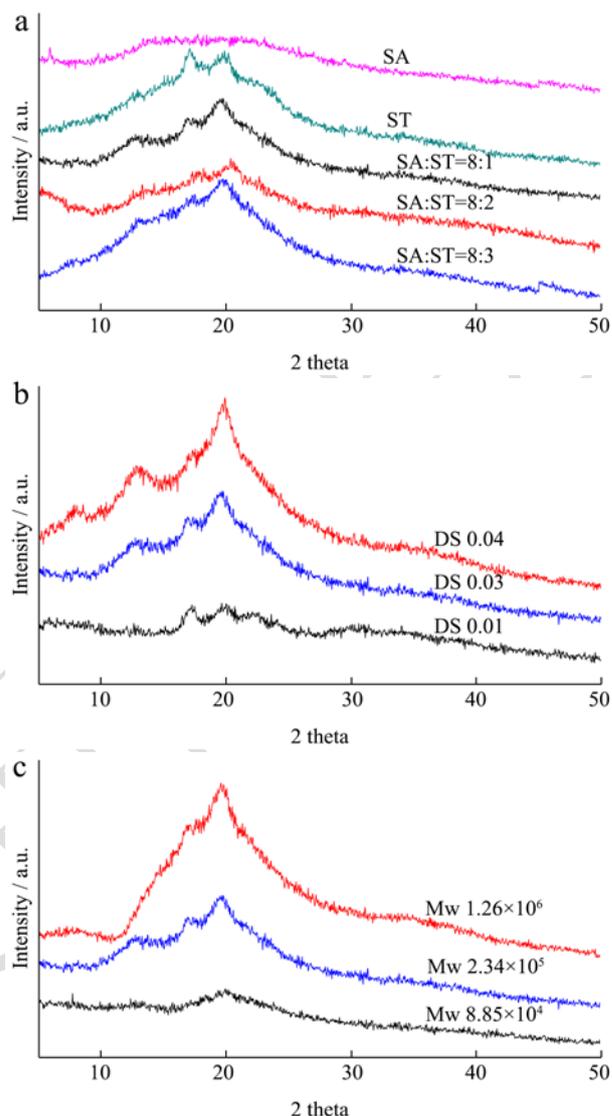


图 2 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱

Fig.2 The XRD pattern of OSA starch/alginate films with different OSA starch/alginate ratios

注: (a) OSAS/海藻酸钠不同比例复合薄膜; (b) 不同取代度 OSAS/海藻酸复合薄膜; (c) 不同分子量 OSAS/海藻酸复合薄膜。

图 2 为不同海藻酸钠添加量与不同取代度和分子量的 OSAS 构成 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的 XRD 图谱。由图 2a 可以看出, 海藻酸钠薄膜在 5~50°(2 $\theta$ ) 范围内呈现无定型构型; OSAS 薄膜在 17.0 和 19.8°(2 $\theta$ ) 处有较强衍射峰, 表明 OSAS 薄膜具有典型的 B 型和 V 型结晶的复合结构, 分别对应 OSAS 薄膜在制备过程中的淀粉分子双螺旋的有序排列及直链淀粉与辛烯基形成的络合物。当海藻酸钠与 OSAS 复合后, 复合薄膜的在 19.8°(2 $\theta$ ) 的 V 型结晶衍射峰依然清晰可见, 而 B 型结晶 17.0°(2 $\theta$ ) 的特征衍射峰强度降低, 并且随

着海藻酸钠复合量增加,  $17.0^\circ(2\theta)$ 特征衍射峰强度逐步下降。这表明海藻酸钠显著改变了 OSAS 在膜材制备过程中的分子取向与聚集。由 OSAS 与海藻酸钠相互作用的分析结果可知, 海藻酸钠可能通过氢键作用非共价作用结合 OSAS, 故海藻酸钠仅改变以氢键为主导作用力而形成的淀粉双螺旋结构、但不改变以疏水相互作用为主导作用力而形成的淀粉-辛烯基络合物的结构。

当海藻酸钠复配比例固定、OSAS 分子量不变时, OSAS/海藻酸钠复合薄膜的结晶结构受 OSAS 取代度影响(图 2b)。在取代度为 0.01 时, 复合薄膜表现为典型的 B+V 复合结晶构型; 而随着取代度的提高, 复合薄膜的 B 型结晶显著降低并在取代度为 0.04 时仅表现为 V 型结晶结构。这是因为辛烯基琥珀酸的引入诱导淀粉-辛烯基络合物的形成, 同时抑制淀粉双螺旋结构的重新取向与排列。

当海藻酸钠复配比例固定、OSAS 取代度不变时, OSAS/海藻酸钠复合薄膜的结晶结构受 OSAS 分子量影响(图 2c)。较高分子量的 OSAS 诱导 V 型结晶结构形成。随着分子量的降低, 复合薄膜逐步形成 B 型结晶结构, 这可能是由于淀粉分子量的减少, 断裂的分子链柔性增加, 易于重新取向形成 B 型晶粒<sup>[20]</sup>。当分子量进一步降低至  $8.85 \times 10^4$  g/mol 时, OSAS/海藻酸钠复合薄膜接近于无定型结构, 表明过渡破坏的分子链同时不利于淀粉双螺旋和单螺旋结构的形成。

### 2.3 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的有序微区结构

图 3 为不同海藻酸钠添加量与不同取代度和分子量的 OSAS 制备的 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的 SAXS 图谱。根据 SAXS 的散射原理, OSAS/海藻酸钠复合薄膜的 SAXS 曲线取决于有序微区和无定型区域的电子云密度差异, 其电子云密度差异大, SAXS 散射曲线在小角度区域的信号值较大<sup>[21,22]</sup>。OSAS/海藻酸钠复合薄膜的 SAXS 曲线在  $q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$  显著低于 OSAS 薄膜的散射强度, 是由于海藻酸钠改变了 OSAS 薄膜的有序或无定型结构<sup>[23]</sup>。从图 3a 可以看出, 随着海藻酸钠的添加量的增加, 复合薄膜的 SAXS 曲线散射强度先降低后升高, 表明复合薄膜的有序微区和无定型结构的电子云密度差先降低后提高<sup>[23,24]</sup>。根据图 2a 的结晶结果分析, 海藻酸钠含量的增加使得淀粉分子 B 型结晶的逐步减少, 对应有序微区的电子云密度降低。因此, 海藻酸钠可能在抑制有序微区形成的同时使无定型结构的有序化程度降低, 特别是在海藻酸钠

添加量较高(OSAS/海藻酸钠比例为 8:3)时, 海藻酸钠对无定型区域的无序化效应强于有序微区, 使得高海藻酸钠添加量的复合薄膜 SAXS 散射强度增大。复合薄膜有序微区与无定型区域的无序化进一步证实了海藻酸钠与 OSAS 的相互作用及其对淀粉分子链间的缠绕行为的影响。Bourtoom 等<sup>[12]</sup>也发现, 通过调控与非淀粉多糖的复合比例可显著改变淀粉在复合薄膜材料中的分子取向及淀粉薄膜的力学性能。表明通过调控淀粉与海藻酸钠的复合比例可显著调控复合膜的性质。

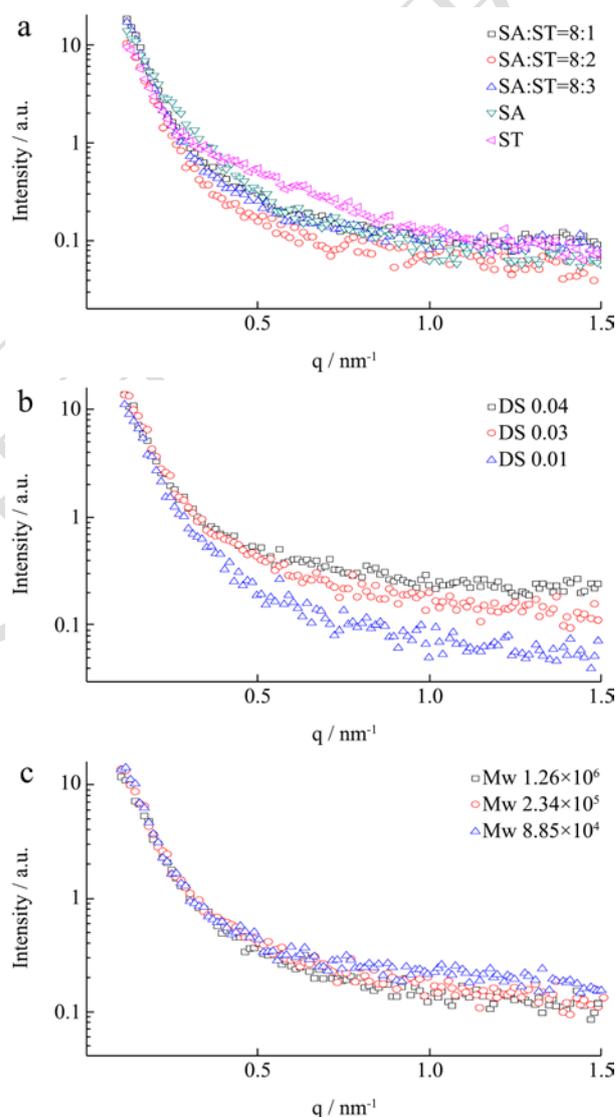


图 3 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的小角 X 射线散射 (SAXS) 图谱

Fig.3 The SAXS pattern of OSA starch/alginate films with different OSA starch/alginate ratios

注: (a) OSAS/海藻酸钠不同比例复合薄膜; (b) 不同取代度 OSAS/海藻酸复合薄膜; (c) 不同分子量 OSAS/海藻酸复合薄膜。

另一方面, 由图 3b 可以发现, 随 OSAS 取代度的提高, 复合薄膜的散射强度逐步增强。这是因为,

取代度的增大,促进了 OSAS 薄膜 V 型结晶结构的形成(图 2b),进而提高复合薄膜中有序微区的电子云密度。OSAS 取代度的变化,可能主要调控复合薄膜中的有序微区的比例,不显著调控海藻酸钠对复合薄膜无定型区域的影响。

根据 XRD 的结果,OSAS 的分子量显著影响复合薄膜的结晶结构,具体表现为:分子量的降低先提高后降低结晶含量。而从图 3c 的 SAXS 曲线可以发现,由海藻酸钠与分子量为  $1.26 \times 10^6$  g/mol 和  $2.34 \times 10^5$  g/mol 的 OSAS 制备成的复合薄膜 SAXS 曲线散射强度差异不显著;而当 OSAS 分子量进一步降低至  $8.85 \times 10^4$  g/mol 时,复合薄膜的 SAXS 曲线信号值增大,表明分子量的降低诱导复合薄膜电子云密度先不变后增大。结合 XRD 结果,可以推测出:分子量的降低首先诱导无定型区域的淀粉分子在海藻酸钠的协同下有序排列,形成有序化程度较高的无定型结构,最终导致有序微区和无定型区域的电子云密度不变;其次,OSAS 分子量进一步降低可能在有序微区(即 XRD 结果中的结晶)减少电子云密度的同时,OSAS 由于分子链的过渡破坏弱化 OSAS 分子与海藻酸钠分子间的相互作用,进而显著降低无定型区淀粉的有序化程度,诱导复合薄膜中有序微区与无定型结构的电子云密度差增大。这说明了 OSAS 分子量的改变可显著影响 OSAS 分子与海藻酸钠的相互作用,通过调控 OSAS 分子量可强化 OSAS 与海藻酸钠分子间的相互作用,进而提高复合薄膜的有序结构。

## 2.4 OSAS/海藻酸钠复合薄膜材料在胃液中的溶胀度和溶解度分析

表 1 为不同因素对 OSAS/海藻酸钠复合薄膜溶胀度和溶解度的影响结果。OSAS 膜的溶胀度和溶解度分别为 62.50% 和 65.40%,海藻酸钠膜的溶胀度和溶解度分别为 610.80% 和 27.60%。随着海藻酸钠复合量的增加,复合薄膜的溶胀度逐步上升(增加约 75%),溶解度逐步降低(降低约 18%)。这可能是因为海藻酸钠的羧基在酸性条件下充分质子化并形成胶状水化层<sup>[25]</sup>,促进复合薄膜溶的胀度并抑制高分子向水溶液的扩散。

OSAS 取代度的改变对复合薄膜的溶胀度和溶解度没有显著性影响。尽管随取代度的提高,复合薄膜的 V 型结晶增加(图 2b),可降低复合薄膜的溶胀度和溶解度;然而,辛烯基琥珀酸基团同时含有亲水性羧基基团,促进复合薄膜的水合作用及高分子的溶解能力。Wang 等<sup>[26]</sup>也发现,由于辛烯基琥珀酸基团的两亲性,OSAS 取代度增大并不能持续提高淀粉薄膜的疏水性或持续降低淀粉薄膜的溶胀度和溶解度。

OSAS 分子量的改变对复合薄膜的溶胀度和溶解度也无显著性影响。尽管 OSAS 分子量从  $1.26 \times 10^6$  g/mol 降低至  $2.34 \times 10^5$  g/mol 促进了 B 型结晶结构的形成(图 2c)及无定型区域的有序化取向(图 3c),但分子量的降低增加了 OSAS 分子的水合能力,最终使得复合薄膜的溶胀度和溶解度不发生改变。进一步降低淀粉的分子量( $8.85 \times 10^4$  g/mol),淀粉的有序化结构减少(图 3c),可促进复合薄膜的溶胀及高分子的溶解;然而,由图 1 可知,OSAS 与海藻酸钠分子间存在较强相互作用,当 OSAS 分子量降低,OSAS 分子链的柔性增加,OSAS 与海藻酸钠分子间的相互作用增强,进而抑制 OSAS-海藻酸钠复合体系的溶解及高分子的溶出。

表 1 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的溶胀度和溶解度

Table 1 The swelling power and solubility of OSA starch/alginate films

影响因素	因素水平	溶胀度/%	溶解度/%
OSAS-海藻酸钠比例	OSAS	65.20±6.10 <sup>d</sup>	65.40±5.10 <sup>a</sup>
	8:1	87.50±8.40 <sup>c</sup>	60.10±3.20 <sup>a</sup>
	8:2	96.20±4.30 <sup>c</sup>	52.20±4.50 <sup>b</sup>
	8:3	140.40±7.20 <sup>b</sup>	47.30±3.60 <sup>b</sup>
	海藻酸钠	610.80±18.20 <sup>a</sup>	27.60±2.70 <sup>c</sup>
OSAS 取代度	0.01	112.50±7.40 <sup>a</sup>	53.30±4.10 <sup>a</sup>
	0.03	111.60±8.60 <sup>a</sup>	48.70±4.30 <sup>a</sup>
	0.04	107.40±5.70 <sup>a</sup>	45.60±3.80 <sup>a</sup>
OSAS 分子量/ (g/mol)	$8.85 \times 10^4$	106.50±8.90 <sup>a</sup>	52.60±2.20 <sup>a</sup>
	$2.34 \times 10^5$	111.60±8.60 <sup>a</sup>	48.70±4.30 <sup>a</sup>
	$1.26 \times 10^6$	103.30±5.20 <sup>a</sup>	46.50±3.60 <sup>a</sup>

注:同一列数值后不同的字母表示数据间差异显著( $p < 0.05$ )。下表同。

表 2 OSAS/海藻酸钠复合薄膜的消化性能

Table 2 The digestibility of OSA starch/alginate films

影响因素	因素水平	快消化成分/%	慢消化成分/%	抗消化成分/%
OSAS-海藻酸钠比例	OSAS	56.90±0.80 <sup>a</sup>	21.40±0.50 <sup>a</sup>	21.70±1.30 <sup>d</sup>
	8:01	44.80±1.20 <sup>b</sup>	20.20±2.10 <sup>a</sup>	35.00±1.40 <sup>c</sup>
	8:02	44.60±1.50 <sup>b</sup>	16.00±1.40 <sup>b</sup>	39.40±0.80 <sup>b</sup>
	8:03	39.00±0.40 <sup>c</sup>	9.40±0.90 <sup>c</sup>	51.60±1.10 <sup>a</sup>
OSAS 取代度	0.01	37.40±0.50 <sup>b</sup>	29.80±1.70 <sup>a</sup>	32.80±1.10 <sup>c</sup>
	0.03	42.30±0.60 <sup>a</sup>	18.60±1.60 <sup>b</sup>	39.10±1.60 <sup>b</sup>
	0.04	38.40±1.20 <sup>b</sup>	16.60±0.70 <sup>c</sup>	45.00±1.70 <sup>a</sup>
OSAS 分子量/(g/mol)	8.85×10 <sup>4</sup>	52.10±0.80 <sup>a</sup>	9.30±1.80 <sup>b</sup>	38.60±0.90 <sup>b</sup>
	2.34×10 <sup>5</sup>	52.30±0.60 <sup>a</sup>	8.60±1.60 <sup>b</sup>	39.10±1.60 <sup>b</sup>
	1.26×10 <sup>6</sup>	41.00±0.80 <sup>b</sup>	18.90±1.80 <sup>a</sup>	41.00±1.30 <sup>a</sup>

## 2.5 OSAS/海藻酸钠复合薄膜材料消化性能分析

表 2 为不同因素对 OSAS/海藻酸钠复合薄膜消化性能的影响结果。OSAS 的快消化、慢消化和抗消化成分分别为 56.90%、21.40% 和 21.70%。随着海藻酸钠复合量的增加,快消化成分比例显著降低,同时伴随慢消化成分的逐步减少及抗消化成分的增加。海藻酸钠诱导复合薄膜的 B 型结晶减少(图 2a),但随海藻酸钠的含量增加,与海藻酸钠通过氢键相互作用发生复合的 OSAS 分子增加。由于海藻酸钠不被淀粉酶水解,因此,海藻酸钠-OSAS 非共价复合体系中海藻酸钠的物理屏蔽作用抑制了淀粉酶对 OSAS 的酶解,使得复合薄膜的抗消化性能增强。Ramírez 等<sup>[27]</sup>的研究结果发现,海藻酸钠以物理包裹及非共价结合淀粉分子的形式抑制淀粉的消化性能。因此,通过改变复合薄膜的海藻酸钠比例可调控复合膜的消化性能并构建靶向小肠末端或结肠的复合薄膜材料。

OSAS 取代度的增加诱导复合薄膜快消化成分含量先提高后降低。辛烯基琥珀酸酯中羧基的引入提高复合薄膜表面的局部亲水性,诱导复合薄膜局部水合,促进淀粉酶对 OSAS 分子的酶解;另一方面,疏水性辛烯基长链诱导淀粉分子中 V 型结晶结构的形成,同时辛烯基琥珀酸酯的空间位阻效应降低淀粉酶对 OSAS 分子的酶解。因此复合薄膜随 OSAS 取代度的提高慢消化成分和抗消化成分分别呈现降低和升高的趋势。这与前期研究结果一致<sup>[26]</sup>。通过提高 OSAS 取代度可制备得到靶向小肠末端或结肠的复合薄膜材料。

由图 2c 和图 3c 的结果可以发现,适当降低 OSAS 的分子量(从 1.26×10<sup>6</sup> g/mol 降低至 2.34×10<sup>5</sup> g/mol)可提高复合薄膜有序微区和无定型区域淀粉的有序化

程度,进而可抑制复合薄膜的消化性能<sup>[28]</sup>;然而,淀粉分支结构的复杂度的降低使得淀粉的粘度稀化,同时对淀粉酶特异性结合的空间位阻减小,最终淀粉遭受淀粉酶的侵袭可能性增大<sup>[29]</sup>。进一步降低 OSAS 分子量,复合薄膜的有序结构降低(图 2c),但复合薄膜的消化行为不发生明显改变,可能是因为 OSAS 分子链中短链易于海藻酸钠分子发生较强的相互作用力<sup>[13]</sup>,进而抑制淀粉酶对淀粉分子的降解。由此可见,OSAS 分子量的变化对复合薄膜的消化性能影响不大。而通过对 OSAS 取代度及 OSAS/海藻酸钠复合比例的调控,诱导复合膜的快消化成分降低 3.6%~18.5%、抗消化成分提高 11.1%~29.9%。

## 3 结论

通过调控 OSAS/海藻酸钠复合比例、OSAS 的取代度和分子量诱导 OSAS 和海藻酸钠在薄膜材料制备过程中的分子取向与聚集,进而理性控制复合薄膜在上消化道的溶胀及降解行为。研究发现,海藻酸钠通过氢键作用与淀粉结合并影响淀粉在复合薄膜材有序微区及无定型结构的分子取向,抑制 B 型淀粉结晶的形成;随着 OSA 取代度的增大及分子量的适度降低,V 型结晶和 B 型结晶的比例增大。此外,复合薄膜材海藻酸钠比例、OSAS 取代度和分子量的改变不显著增加复合薄膜材在胃液的崩解,并且海藻酸钠有利于抑制膜材在胃液崩解;通过提高复合薄膜材海藻酸钠的比例及 OSAS 取代度可显著降低复合薄膜材在上消化道的消化程度,而 OSAS 分子量的降低则促进复合薄膜材的消化行为。因此,可通过调控海藻酸钠复配含量及 OSAS 取代度制备靶向小肠末端或结肠部位的 OSAS/海藻酸钠复合薄膜包衣载体材料,从而促进淀粉基靶向控释递送系统在功能因子稳态化及活性保持中的应用。

## 参考文献

- [1] Gazem R A A, Chandrashekariah S A. Omega fatty acids in health and disease: a review [J]. *J Pharm Res*, 2014, 8(8): 1027-1044
- [2] Nestle M. Food politics: How the Food Industry Influences Nutrition and Health [M]. Univ of California Press, 2013
- [3] Pomeranz Y. Functional Properties of Food Components [M]. Academic Press, 2012
- [4] Ezhilarasi P, Karthik P, Chhanwal N, et al. Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: a review [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6(3): 628-647
- [5] Durán N, Marcato P D. Nanobiotechnology perspectives. Role of nanotechnology in the food industry: a review [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2013, 48(6): 1127-1134
- [6] Kosaraju S L. Colon targeted delivery systems: review of polysaccharides for encapsulation and delivery [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, 45(4): 251-258
- [7] Muheem A, Shakeel F, Jahangir M A, et al. A review on the strategies for oral delivery of proteins and peptides and their clinical perspectives [J]. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2016, 24(4): 413-428
- [8] Wang X, Li X, Chen L, et al. Preparation and characterisation of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components [J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3): 1218-1225
- [9] Macleod G S, Collett J H, Fell J T. The potential use of mixed films of pectin, chitosan and HPMC for bimodal drug release [J]. *Journal of Controlled Release*, 1999, 58(3): 303-310
- [10] Agüero L, Zaldivar-Silva D, Pena L, et al. Alginate microparticles as oral colon drug delivery device: a review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168: 32-43
- [11] Wang Q, Hu X, Du Y, et al. Alginate/starch blend fibers and their properties for drug controlled release [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(3): 842-847
- [12] Bourtoom T, Chinnan M S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2008, 41(9): 1633-1641
- [13] Noga M, Edinger D, Kläger R, et al. The effect of molar mass and degree of hydroxyethylation on the controlled shielding and deshielding of hydroxyethyl starch-coated polyplexes [J]. *Biomaterials*, 2013, 34(10): 2530-2538
- [14] 钟怡平. 辛烯基琥珀酸淀粉酯—海藻酸钠复合载体材料的制备及其体外释放行为[D]. 广州: 华南理工大学, 2017
- ZHONG Yi-ping. The preparation of octenyl succinic anhydride starch and alginate composite carrier material and its release property [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [15] Zhu J, Zhang S, Zhang B, et al. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 123-130
- [16] Chi C, Li X, Lu P, et al. Dry heating and annealing treatment synergistically modulate starch structure and digestibility [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019
- [17] Englyst H N, Kingman S, Cummings J. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions [J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 1992, 46: S33-50
- [18] Liu S, Cai P, Li X, et al. Effect of film multi-scale structure on the water vapor permeability in hydroxypropyl starch (HPS)/Na-MMT nanocomposites [J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 154: 186-193
- [19] Aydin M, Uyar T, Tasdelen MA, et al. Polymer/clay nanocomposites through multiple hydrogen - bonding interactions [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53(5): 650-658
- [20] Liu K, Chi C, Huang X, et al. Synergistic effect of hydrothermal treatment and lauric acid complexation under different pressure on starch assembly and digestion behaviors [J]. *Food Chemistry*, 2019, 278: 560-567
- [21] Zhong Y, Liu S, Huang C, et al. Effect of amylose/amylopectin ratio of esterified starch-based films on inhibition of plasticizer migration during microwave heating [J]. *Food Control*, 2017, 82: 283-290
- [22] Zhu J, Li X, Huang C, et al. Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(2): 874-881
- [23] Cameron R, Donald A. A small-angle X-ray scattering study of the annealing and gelatinization of starch [J]. *Polymer*, 1992, 33(12): 2628-2635
- [24] Zhang B, Li X, Liu J, et al. Supramolecular structure of A- and B-type granules of wheat starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 31(1): 68-73
- [25] Lozano-Vazquez G, Lobato-Calleros C, Escalona-Buendia H, et al. Effect of the weight ratio of alginate-modified tapioca starch on the physicochemical properties and release kinetics of chlorogenic acid containing beads [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 48: 301-311