

淀粉-硫胺素递送体系构建及其消化特性研究

王艳¹, 谢金晖¹, 孙立瑞¹, 窦博鑫¹, 辛嘉英^{1,2}, 张娜^{1*}

(¹ 哈尔滨商业大学食品学院 哈尔滨 150028

² 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 为解决硫胺素在体内保留时间短、靶向性不足的问题,本研究采用水热法构建大米淀粉-硫胺素递送体系(DM-VB)。通过调控淀粉分子结构的打开与聚合实现体系构建,详细探究温度、时间、淀粉液质量分数和硫胺素添加量对该递送体系的结构稳定性、硫胺素负载能力与释放特性的影响。利用扫描电镜、X-射线衍射等多种技术手段解析结构,阐明淀粉与硫胺素主要通过氢键相互作用,小部分硫胺素分子能进入淀粉螺旋空腔,且硫胺素负载量显著影响释放特性,负载量越高,慢消化淀粉含量越高。研究结果表明,构建的淀粉-硫胺素递送体系稳定性良好、具缓慢释放性,在功能性食品领域应用潜力佳,不仅为水溶性小分子递送开辟新思路,还助力深入了解淀粉基功能性食品制备方法与控制释放机理,对推动功能性食品发展意义重大。

关键词 淀粉; 硫胺素; 结构; 消化特性

文章编号 1009-7848(2025)02-0158-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2025.02.014

硫胺素作为人体必需的维生素,在维持神经系统、心血管系统正常生理机能方面扮演着举足轻重的角色,是保障机体健康运转的关键营养素之一^[1]。然而,现实中硫胺素面临着诸多困境,一方面人体日常摄入量常显不足,难以满足机体需求;另一方面,其在消化道中极易降解,导致在体内的保留时间短暂,且缺乏精准靶向性,无法高效作用于所需部位,极大地削弱了硫胺素本应发挥的功效。

营养学家建议硫胺素的摄入量为男性 1.4 mg/d,女性 1.3 mg/d,孕妇 1.5 mg/d,而熟米饭每 100 g 仅含有 0.02 mg 硫胺素^[2]。向淀粉类食品中添加硫胺素,使特殊人群及时补充硫胺素的相关研究备受关注^[3]。近年来,国外多项研究^[4]聚焦于不同淀粉类型构建递送体系的探索,取得了一定成果,揭示了淀粉独特的理化性质在保护和控释活性物质方面的潜力。国内研究指出了本土特色淀粉资源用于活性物质递送的可行性及优势^[5],为后续研究拓宽了思路。淀粉分子结构上有丰富的羟

基基团,可通过引入硫胺素制备功能性淀粉基载体,在保护硫胺素免受蛋白酶降解的同时提高其生物利用度。在硫胺素的递送体系中,淀粉基载体可保护硫胺素在胃部环境下不被降解,在 pH 值、酶环境和葡萄糖等触发下实现硫胺素的可控释放和吸收^[6],进而可研发新型功能性缓慢消化稻米淀粉。本研究通过构建稳定性优异、具备缓慢释放特性的淀粉-硫胺素递送体系,为水溶性小分子的递送开辟全新路径,增加硫胺素的生物可及性和生物利用率。

本试验中使用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、核磁(NMR)、傅里叶红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(ROMAN)等方法,检测递送体系是否被稳定构建。同时,研究不同淀粉液质量分数对淀粉硫胺素递送体系结构特性的影响,制备稳定的淀粉-硫胺素递送体系。通过硫胺素与淀粉分子之间的作用调控,提高硫胺素在体内的保留时间并赋予其靶向性。例如:糖尿病患者因长时间的控制饮食而致硫胺素缺乏^[7],他们体内的硫胺素的含量相对于其他人群相对较低。采用淀粉对硫胺素的包裹保护,研发新型功能性缓慢消化稻米淀粉。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米淀粉,碱法自提取;硫胺素,山东滨州金

收稿日期: 2024-02-29

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2021C051);黑龙江省“百千万”工程科技重大专项支撑行动计划(2021ZX12B07)子课题(2021ZX12B07-2)

第一作者: 王艳,女,博士,教授

通信作者: 张娜 E-mail: foodzhangna@163.com

盛新材料有限公司;碘化钾,上海展云化工有限公司;氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司;盐酸,天津市鑫铂特化工有限公司。

1.2 仪器

FT-IRC97951 傅里叶红外光谱,美国 PerkinElmer 公司;SU8100 扫描电子显微镜,日立科学仪器有限公司;Avance D8 X-射线衍射仪,布鲁克(北京)科技有限公司;Dxr2xi 拉曼光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;UV2550 紫外-可见分光光度计,常州精达仪器制造有限公司。

1.3 方法

1.3.1 淀粉-硫胺素(DM-VB)递送体的构建 准确称取 5.0 g 的稻米淀粉(DM)置于烧杯中,缓慢加入 150 mL 蒸馏水,充分混匀后在恒温水浴搅拌锅摇动 30 min,保持温度为 70 °C,使淀粉糊化均匀。结束后将淀粉液室温冷却至 55 °C,加入硫胺素,随后放入油浴锅复配 2 h,待淀粉液冷却后离心留下沉淀物用乙醇冲洗,置于 50 °C 烘箱内烘至恒重。

1.3.2 硫胺素负载率测定 参考 Joo 等^[8]的方法,经过 12 h 均匀振荡吸附后,离心舍去上清液,取沉淀物在 40 °C 下干燥 12 h,打磨成粉备用。一定质量浓度的 DM-VB 溶液 100 mL 进行离心,取离心上清液测定上清液中硫胺素的含量。递送体系负载效果的计算方法见式(1)。

$$LR(\%) = m_g/m_t \times 100 \quad (1)$$

式中:LR 为负载率,%; m_g 为硫胺素的质量,g; m_t 为反应前淀粉和硫胺素的总质量,g。

1.3.3 扫描电镜分析 参考 Ryplida 等^[9]的方法,将导电胶贴在 SEM 载物台上,将制备好的样品用棉棒充分分散在导电胶上,稍加施压使样品置于导电胶胶基处,吹去过量黏附的样品,随后在真空条件下用离子溅射镀膜仪对样品喷碳镀金,取出后利用电子显微镜观察,加速电压 15.00 kV,调整至不同倍数,对颗粒形态进行选择拍照并保存。

1.3.4 X-射线衍射分析 参考 Galińska 等^[10]的方法,将待测样品研磨至粉末状放于长方形铝片的孔中(孔大小为 15 mm×20 mm,厚度为 115 mm),随后压紧,利用波长为 0.1542 nm 的单色 Cu-K α 射线对样品进行辐射。在 40 kV 管压、40 mA 管内电流条件下,以 5 °/min 的扫描速度对样品进行 5°~

90°扫描,连续扫描 1 s。结晶度按式(2)计算。

$$\text{相对结晶度}(\%) = A_c/(A_c+A_a) \times 100 \quad (2)$$

式中: A_c 为结晶区面积,cm²; A_a 为非结晶区面积,cm²。

1.3.5 核磁分析 根据 Nivelte 等^[11]的方法,利用 ¹H NMR 谱图分析淀粉样品,将 20 mg 样品溶解在氘代二甲基亚砜中,25 °C 下进行测定,采用软件 MestReNova 14 处理图谱,得到样品的 ¹H NMR 谱。

1.3.6 傅里叶变换红外光谱测定 根据 Warren 等^[12]的研究,采用常规压片法,取适量稻米淀粉、稻米淀粉-硫胺素复合物置于傅里叶变换红外光谱仪中,扣除平衡空白背景,在波数范围为 4 000~450 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹ 的条件下,扫描收集样品的红外光谱,观察淀粉分子基团变化。

1.3.7 拉曼光谱测定 参考 Talala 等^[13]的研究,采用拉曼光谱仪测定,激光光源为波长 532 nm 的绿色二极管。测试条件:输出功率为 150 W,扫描次数为 32 次,曝光时间为 10 s,光谱扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。使用 Origin 软件计算 480 cm⁻¹ 处特征峰的半高峰宽(FWHM),以表征淀粉的短程有序结构。

1.3.8 硫胺素含量测定 硫胺素含量测定参照《食品中硫胺素(维生素 B₁)的测定》(GB/T 5009.84-2003)中的方法执行^[14]。

1.3.9 体外消化率的测定 参考 Zulkafflee 等^[15]的方法并加以修改,将样品研磨过 100 目筛以模拟人类咀嚼效果,然后将每个样品(0.2 g)与醋酸缓冲液混合(pH=5.2,20 mL),并向每个样品中添加胰蛋白酶(250 U/mL,10 mL)和糖化酶(10 000 U/mL,5 μ L)放入 37 °C,150 r/min 中恒温水浴振荡锅中,在水解 0,20,40,60,80,100,120,140 min 后分别取出 0.5 mL 水解液放入离心管中并加入适量无水乙醇灭酶,并进行离心处理(8 min、4 000 r/min)后取上清液用 DNS 法测定还原糖含量并计算淀粉水解率。快消化(RDS)、慢消化(SDS)、抗性淀粉(RS)含量计算方法见式^[16]:

$$\text{水解率}(\%) = \text{还原糖的释放量}/\text{样品质量} \times 100 \quad (3)$$

$$RDS(\%) = (G_{20}-FG) \times 0.9/TS \times 100 \quad (4)$$

$$SDS(\%) = (G_{120}-G_{20}) \times 0.9/TS \times 100 \quad (5)$$

$$RS(\%) = (TS - RDS - SDS) / TS \times 100 \quad (6)$$

式中:FG为酶水解前游离还原糖的质量,mg;TS为样品中总淀粉质量,mg; G_{20} 为酶解20 min后产生的还原糖质量,mg; G_{120} 为酶解120 min后产生的还原糖质量,mg。

1.3.10 硫胺素体外释放率的测定 胃液用pH=1.2的缓冲液模拟,缓冲液由250 mL 0.2 mol/L盐酸和147 mL 0.2 mol/L的KCl混合制成。肠液用pH=7.4的缓冲液模拟,缓冲液由250 mL 0.1 mol/L磷酸二氢钾和195.5 mL 0.1 mol/L氢氧化钠混合制成。

将100 mg含有硫胺素的递送体系样品溶解,放入透析袋中,在100 r/min的转速下,在300 mL的每种介质烧杯中进行硫胺素释放,恒温水浴维持温度37℃,每隔30 min取样2 mL溶液,测量递送体系中的硫胺素释放量,然后在烧杯中将其恢复到原始值,每种浓度取3次测量的平均值,试验持续8 h,模拟消化时间。

1.4 数据分析

试验均重复3次,使用Origin 2018软件绘图,采用SPSS Statistics 23.0软件对数据进行处

理,利用ANOVA进行差异显著性分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 淀粉-硫胺素递送体系的构建

在水热体系下,借助淀粉的糊化协同重聚作用制备淀粉-硫胺素递送体系系统时,硫胺素添加量、反应温度、淀粉液质量分数和时间的不同均会对硫胺素负载量产生影响,如图1所示。硫胺素添加量对体系的负载量有显著的影响,当添加量为1 g时,负载量最高可以达到16.9%;温度为50℃时,负载量最高达到了14.8%;淀粉液质量分数为6%时,负载量最高为20.2%;反应时间2 h时,负载量最高为20.1%。由图可见时间的变化对负载量的影响较小,可能是反应2 h时,体系趋于饱和,随着时间的增加,硫胺素逐渐流失导致负载量缓慢降低,这与Chatterjee等^[17]的研究结果一致。淀粉液质量分数对负载量的影响最大,可能是因为当淀粉的含水量过高时,水分子由淀粉的孔隙进入颗粒内部,水分对淀粉的溶胀作用使淀粉颗粒发生了膨胀,加大了淀粉分子链间的距离,使部

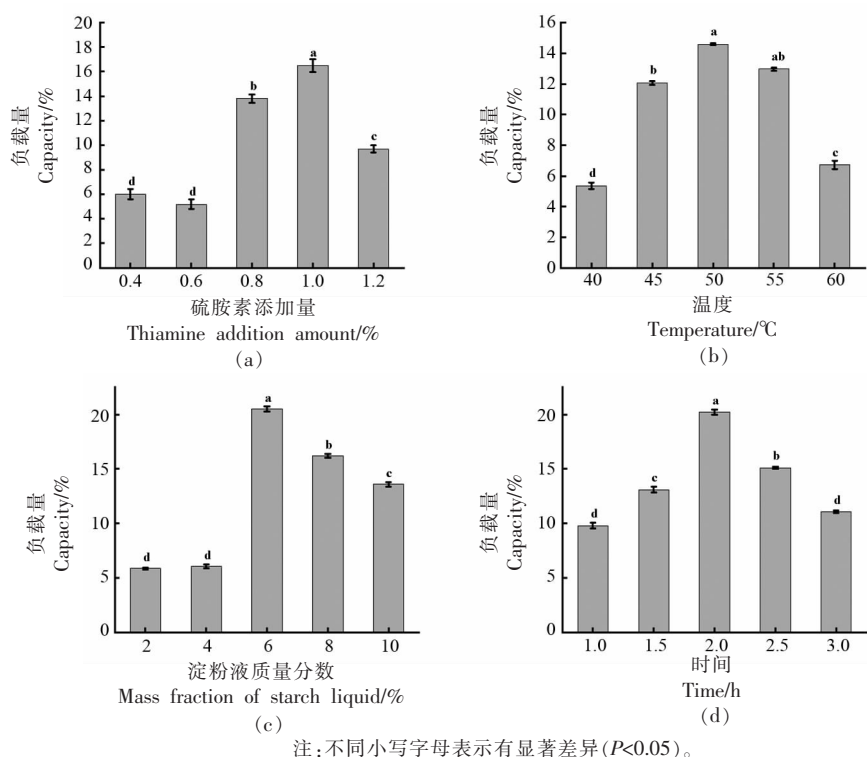


图1 硫胺素添加量、温度、淀粉液质量分数、时间的不同对体系负载量的影响

Fig.1 Effects of thiamine addition amount, temperature, mass fraction of starch liquid and time on system loading

分直链淀粉溶出^[18-19]。因此选用淀粉液质量分数不同的试验组进行递送体系互作机制的探究。

2.2 淀粉-硫胺素递送体系机制

2.2.1 大米淀粉和 DM-VB 微观结构的变化 用扫描电子显微镜观察了大米淀粉和 DM-VB 微观结构的变化,如图 2 所示。随着硫胺素进入大米淀粉的分子腔,淀粉的结晶度发生了变化,硫胺素的位置和空间结构也发生了变化。因此,可以通过观察形态的变化来验证 DM-VB 递送体系的形成。扫描电子显微镜分析表明,大米淀粉(图 2a)颗粒大小不等,呈不规则的多角形,且棱角显著。虽然

DM-VB 的形态与天然大米淀粉相比变化不大,但与硫胺素混合后表现出一定的团聚现象,随着淀粉液质量分数的增加,团聚现象更加显著。另一方面,DM-VB 递送体系结合紧密,聚集体形状不规则,淀粉颗粒表面有孔洞。可能是由于水热作用产生了大量气泡^[20],使淀粉表面不均匀且布满了大量的微孔。同时推测,结构的改变是由于水热处理使淀粉部分糊化,削弱了直链淀粉的结晶化现象。此外,还观察到淀粉扩张的通道形成了光滑致密的网状结构,使硫胺素可以很容易地进入淀粉颗粒,并与其结合。

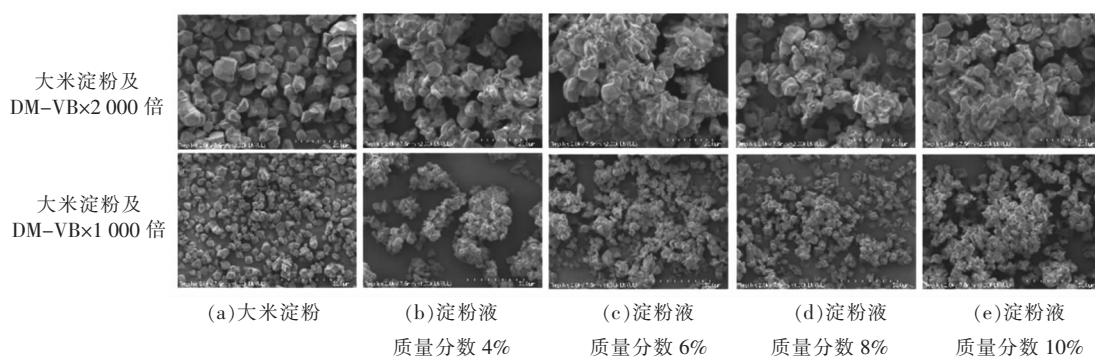


图 2 淀粉-硫胺素递送体系的 SEM 图

Fig.2 SEM image of starch-thiamine delivery system

2.2.2 大米淀粉和 DM-VB 晶型结构的变化 从图 3 中可以看出,原大米淀粉在 2θ 值为 15° , 17° , 18° 和 23° 处有明显的衍射峰,表明大米淀粉具有典型的 A 晶型峰,这与 Sun 等^[21]的研究结果一致,他们发现谷物类淀粉主要是以 A 型晶体颗粒为主。加入硫胺素后,淀粉-硫胺素递送体系均在 13.0° 和 20.0° 处出现明显的衍射峰,表明淀粉与硫胺素之间形成了 V 型晶体,这一结果表明硫胺素可进入淀粉螺旋空腔,从而与淀粉分子产生相互作用。有文献研究发现淀粉-小分子相互作用的 XRD 图谱在衍射角为 22° 和 24° 出现了额外的衍射峰,被认为是过量的游离小分子自聚集形成的晶体,也有认为是小分子晶体嵌入复合物的双螺旋结构所致。本文研究体系中未检测出游离硫胺素的衍射峰,说明在研究体系中大米淀粉和硫胺素分子基本完成结合,且能形成结晶结构较好的递送体系。

从表 1 相对结晶度的变化来看,不同制备条

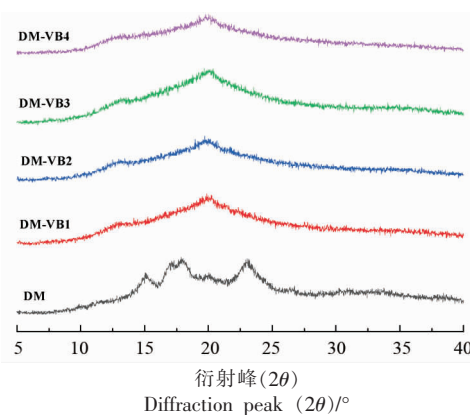


图 3 淀粉-硫胺素递送系统的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of starch-thiamine delivery system

件下,递送体系的相对结晶度整体小于单一淀粉组。值得注意的是,即使在淀粉液质量分数较高的试验组中(DM-VB2 和 DM-VB3),相对结晶度仍达到 18.7% 和 17.9%。这个现象主要归因于淀粉散射体中存在亚微观尺度上的非均匀有序结构,在多数情况下,宏观上表现为无定型状态的高分子

表1 淀粉-硫胺素递送系统的相对结晶度
Table 1 Relative crystallinity of starch-thiamine delivery systems

样品	负载量/%	相对结晶度/%
DM	0.00	11.75 ± 0.35 ^c
DM-VB1	20.1 ± 0.23 ^b	14.30 ± 0.17 ^d
DM-VB2	23.72 ± 0.15 ^a	18.70 ± 0.11 ^a
DM-VB3	16.96 ± 0.32 ^b	17.9 ± 0.23 ^c
DM-VB4	16.26 ± 0.24 ^a	16.34 ± 0.15 ^b

注:DM代表原大米淀粉;DM-VB1至DM-VB4分别代表淀粉液质量分数4%、6%、8%和10%时的试验组;不同小写字母表示有显著差异($P < 0.05$)。

链在局部区域具有不同方向的有序结晶微区,这类链折叠片晶虽然不是严格意义上的长程有序结构,但同样会引起散射干涉。相较而言,这种非均匀微晶的散射现象在DM-VB2中有所减弱,说明硫胺素分子能够抑制淀粉链在亚微观尺度上的自组装堆积。与DM-VB2(18.70%)相比,当淀粉液质量分数较低时,递送体系的相对结晶度明显较低,而高质量分数的淀粉液并没有显著改变递送体系的相对结晶度,这可能是因为在低质量分数中,由

于双螺旋的运动作用,DM-VB的吸水膨胀在改变晶体结构中发挥着更大的作用,6%淀粉液质量分数的递送体系具有最高的相对结晶度(18.70%)。

2.2.3 大米淀粉和DM-VB化学位移的变化 ^1H 核磁共振技术能够对分子中氢的核磁共振效应进行表征,从而更直观地确定被检物质的分子结构^[22]。图4中显示,与原大米淀粉对比,递送体系中硫胺素上不同氢质子化学位移无明显变化。这表明DM-VB的相互作用并未改变硫胺素的结构,而是通过非共价相互作用力进行结合。硫胺素对递送体系的影响更多体现在DM-VB负载程度与峰面积/峰分裂之间。

氢谱上的化学位移会受到极性基团和形成氢键数目的影响。当极性基团在分子内产生电场时,分子内其余部分的电子云密度会随之发生变化,从而影响其它核的屏蔽常数。此外,形成氢键数目越多,质子去屏蔽效应越强,化学位移增加。从图4中可以观察到淀粉与硫胺素作用后,硫胺素的质子发生偏移,这主要由于递送体系中淀粉和硫胺素的相互作用主要以氢键为主,这与SEM分析结果一致。

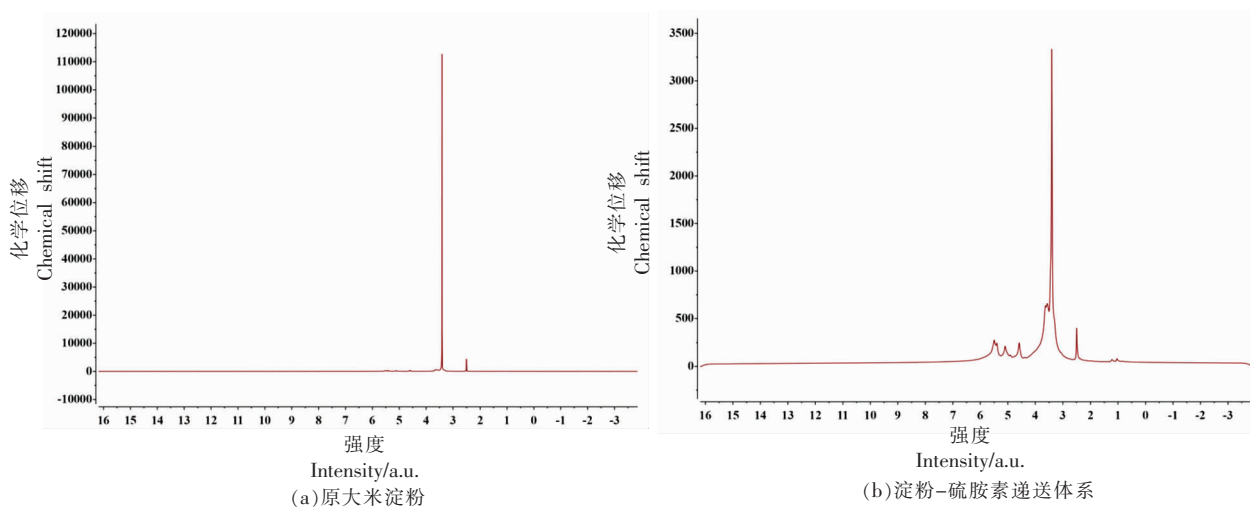


图4 淀粉-硫胺素递送系统的 ^1H NMR

Fig.4 ^1H NMR of starch-thiamine delivery system

2.2.4 大米淀粉和DM-VB分子结构的变化 图5为对照大米淀粉和DM-VB的红外光谱图。其中,在波数3305 cm^{-1} 附近的宽峰和2930 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为淀粉分子链中脱水葡萄糖单元的O-H和C-H伸缩振动峰,波数1645 cm^{-1} 附近的吸收峰为淀粉无定形结合水中O-H的伸缩振

动峰。图中硫胺素在波数2916 cm^{-1} 和2846 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为硫胺素- CH_2 的非对称和对称伸缩振动峰,波数1700 cm^{-1} 附近的吸收峰为硫胺素基团的伸缩振动峰。由该图可见,4个试验组出现了硫胺素的基团的特征吸收峰,因此可以推断出淀粉与硫胺素之间通过氢键相结合。

此外,研究表明淀粉在 $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 022\ \text{cm}^{-1}$ 附近红外吸收特征峰的峰强变化分别反映了淀粉结晶结构和无定形结构的变化(本测试样品对应的吸收特征峰波数为 $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 017\ \text{cm}^{-1}$,其比值 $R_{1040/1017}$ 可以表征淀粉颗粒的表面短程有序结构。 $R_{1022/995}$ 值可以反映双螺旋结构的变化^[23]。

淀粉与硫胺素相互作用后淀粉颗粒短程有序结构变化如表 2 所示。该表数据显示,DM-VB 的短程有序化结构高于 DM,说明硫胺素的加入能促进大米淀粉分子链的重排,有助于短程有序化结构的形成,这是由于硫胺素分子与淀粉中直链淀粉分子通过疏水和氢键相互作用形成单螺旋包合结构或 V 型结晶结构,增强了淀粉颗粒的表面有序排列。此外,对于硫胺素来说,随着淀粉质量分数和温度等条件的增加,大米淀粉硫胺素递送系统的 R 值随之增大,短程有序结构增强,表明体系中淀粉分子数量和温度等条件的增加,有助于硫胺素与淀粉分子形成短程有序结构更高的体系。硫胺素分子的疏水性越强,其与淀粉分子进行相互作用的范德华力越大,得到的体系结构更稳定,更易形成有序结晶区。而且,随着淀粉液质量分数的不同,DM 和 DM-VB 的表面短程有序结构呈现先增加后降低的趋势,表明随着体系淀粉分子的增多,与硫胺素的作用几率增大,形成更多的单螺旋复合物及有序化结构,而当质量分数增加到一定程度后(6%),体系的淀粉分子密度较大,阻碍了硫胺素分子链的取向和运动,增加其进入淀粉分子单螺旋空腔的难度,故与淀粉的负载率降低,说明硫胺素分子会少量插入螺旋空腔,导致其递送体系的 R 值也相应降低,继续增加淀粉质量分数这种变化趋势更加明显。

2.2.5 大米淀粉和 DM-VB 化学键的变化 由图 6 可知,不同负载量的递送体系拉曼光谱在 $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现一个硫胺素特征吸收峰,且相对应的峰强与负载量成正比,表明淀粉分子中成功引入了硫胺素特征基团,进一步证实递送过程中硫胺素分子与淀粉分子发生以氢键结合方式相互作用进行递送。需要指出的是,此类特征基团没有出现在红外图谱中,这是因为对于具有对称中心的基团来说,红外光谱和拉曼光谱具有一定的互斥规律,而硫胺素所产生的分子特征振动均属于对

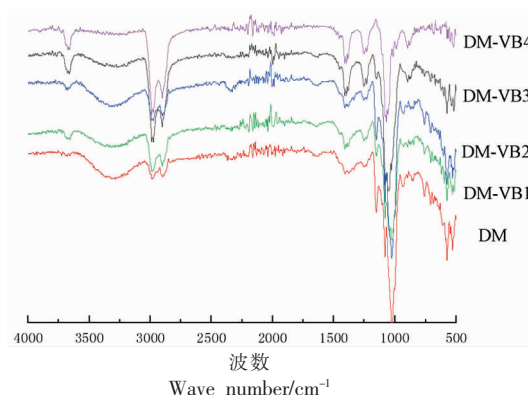


图 5 淀粉-硫胺素递送系统的红外光谱

Fig.5 Infrared spectrum of starch-thiamine delivery system

表 2 淀粉-硫胺素递送系统的红外光谱参数

Table 2 Infrared spectral parameters of starch-thiamine delivery system

样品	$R_{1040/1017}$	$R_{1022/995}$
DM	1.43 ± 0.02^a	0.64 ± 0.03^c
DM-VB1	1.47 ± 0.02^a	0.71 ± 0.03^a
DM-VB2	1.76 ± 0.02^a	0.68 ± 0.01^{bc}
DM-VB3	1.17 ± 0.03^a	0.63 ± 0.00^c
DM-VB4	1.45 ± 0.05^a	0.63 ± 0.02^c

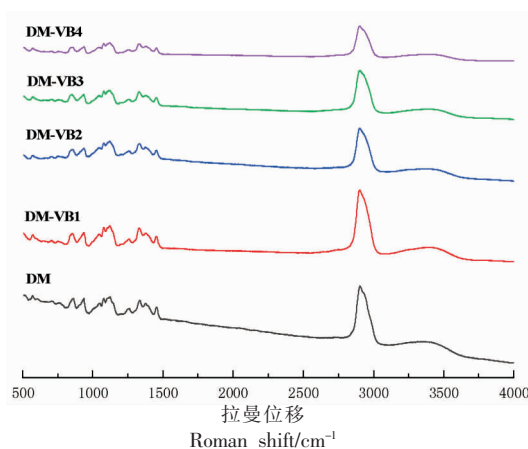


图 6 淀粉-硫胺素递送系统的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of starch-thiamine delivery systems

称振动,红外响应较差。Wiercigroch 等^[24]也发现了相似的结论,他们指出相较于红外光谱,拉曼光谱更容易识别此类基团。通过细节可以发现,淀粉分子中同一类化学基团在拉曼光谱与红外光谱上表现出近似的吸收波数,说明在淀粉分子的特征基

团方面,拉曼光谱同红外光谱具有一致性。其中 2 910, 1 460, 1 380, 1 340, 1 260 cm^{-1} 归属于淀粉分子中 C-H 类振动信息; 1 400 cm^{-1} 和 1 128 cm^{-1} 归属于淀粉分子中 C-O 类振动信息^[25]; 940, 865, 480 cm^{-1} 等归属于淀粉分子中葡萄糖吡喃环上的骨架振动信息^[26]。与原淀粉相比,经处理后的淀粉在上述特征区域内的吸收峰相对强度呈现规律性的缓慢减弱,通过 2.2.4 节的红外光谱分析可知,相应波数的 C-C 键及 C-O 键的相关振动依然可以检测到。这一结果表明递送过程无法完全破坏淀粉分子中的化学键。在递送过程中,淀粉与硫胺素主要以氢键进行递送,而拉曼光谱吸收峰的消失也可归因于此。拉曼光谱结果表明淀粉分子的一级结构单元(葡萄糖)变得松散,为了继续维持体系的空间稳定性,淀粉葡萄糖单元上的化学键会发生伸缩、扭曲,导致部分化学基团的对称振动强度逐渐减弱,直至消失,说明通过氢键结合并不是唯一的作用方式,进而证实了 XRD 与 FTIR 图谱分析出有小部分硫胺素分子通过淀粉螺旋空腔与其作用的结论。

2.3 淀粉-硫胺素递送体系的消化特性

表 3 为通过对淀粉和淀粉硫胺素递送体系在小肠中的消化速率进行计算得到的淀粉各消化片段的情况。由表可知,硫胺素加入淀粉中后,其快消化淀粉含量虽然出现了下降趋势,但下降幅度不大;硫胺素与大米淀粉进行相互作用,使其快消化淀粉含量降低,慢消化和抗性淀粉含量上升,主要增加了慢消化淀粉的含量。当淀粉液质量分数为 6% 时,对淀粉的消化片段影响最大,其中快消化淀粉含量降低了 24.96%,慢消化淀粉上升了 17.13%,抗性淀粉上升了 5.9%;慢消化淀粉含量的提高意味着硫胺素与淀粉在水热处理条件下产

生相互作用之后,因其与酶的络合导致淀粉消化率降低。

Li 等^[27]通过研究功能因子对改性大米淀粉消化特性的影响发现,功能因子添加量是影响淀粉消化速率与慢消化淀粉含量的主要因素,添加功能因子后,大米淀粉的抗性淀粉和慢消化淀粉含量显著上升,与本试验研究结果一致。硫胺素之所以可以抑制淀粉消化,主要是硫胺素与大米淀粉形成了不易水解的高抗水解性大米淀粉硫胺素递送体系,几近可以将其视为慢消化淀粉;且水热处理本身也会增加大米淀粉中慢消化淀粉的含量,在淀粉糊化吸水过程中,硫胺素与淀粉颗粒在水热作用下均匀分散,由于硫胺素的羟基结构通过氢键与淀粉的羟基结合,会抑制短期回生,进而形成 2 种效果:促进消化和形成网状结构以抑制消化。在小肠消化过程中,递送体系的抗水解性、热处理导致的淀粉硫胺素递送体系中慢消化淀粉含量的上升以及硫胺素在热处理过程中将大米淀粉进行了“包裹”,使其具有更好的功能活性,这 3 个因素综合影响了大米淀粉在小肠中的消化特性,进一步佐证了淀粉硫胺素的互作机制且说明硫胺素与大米淀粉相互作用确实会影响大米淀粉的消化特性。

2.4 淀粉-硫胺素递送体系的释放特性

2.4.1 在胃肠中的释放行为 图 7 为 DM-VB 在体外胃肠消化模拟中硫胺素释放量的趋势图,可以看出随着消化的进程,模拟胃液释放时,硫胺素的释放量开始逐渐上升,1~3 h 上升较快,6 h 后趋于平稳,硫胺素释放量在 50%~60% 之间没有出现大幅度的变化(图 7a),这与 Sopade 等^[28]和 Guo 等^[29]的结果一致;DM-VB 在肠中释放量较在胃中含量低,2~5 h 时硫胺素释放量显著上升,6 h 后达到平稳释放(图 7b),这与 Akila 等^[30]通过模拟体外消化过程中维生素释放变化得出维生素 B 在胃、肠内释放量差异不显著的结论相一致。综合本试验对大米淀粉载运硫胺素的试验结果来看,当淀粉液质量分数越高时,递送体系硫胺素释放量最大,且不同淀粉液质量分数递送体系之间差异较为明显,主要是因为淀粉液质量分数不同导致淀粉颗粒出现了形状的改变,通过胃肠释放结果来看,6 h 后硫胺素释放量趋于平稳,说明 6 h 后

表 3 淀粉-硫胺素递送系统的消化特性

Table 3 Digestive characteristics of starch-thiamine delivery system

样品	RDS/%	SDS/%	RS/%
DM	74.93 ± 0.30 ^a	12.53 ± 0.61 ^d	13.06 ± 0.21 ^c
DM-VB1	52.93 ± 0.21 ^b	26.46 ± 0.57 ^b	21.03 ± 0.25 ^b
DM-VB2	49.97 ± 0.15 ^d	29.66 ± 0.17 ^a	18.96 ± 0.15 ^c
DM-VB3	50.96 ± 0.15 ^c	27.10 ± 0.50 ^b	21.96 ± 0.15 ^a
DM-VB4	48.66 ± 0.49 ^e	24.76 ± 0.40 ^c	18.00 ± 0.10 ^d

体内仍可保留硫胺素,且符合人体硫胺素补充范围。通过扫描电镜可知,淀粉液质量分数为 10% 时,淀粉颗粒的由原来的椭圆状变成了海绵蜂窝状,这种颗粒状态易结合也易解离硫胺素,所以当

淀粉硫胺素递送体系处于胃肠消化的酸性环境中更易释放,通过相关研究证明在胃消化过程中硫胺素的释放主要是由胃酸导致,胃蛋白酶对其影响不显著,而在肠中主要是肠蛋白酶在起作用。

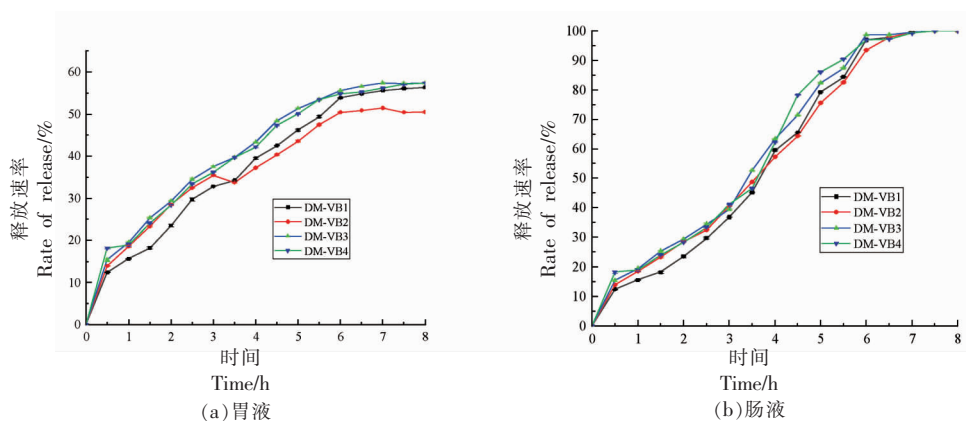


图 7 不同淀粉液质量分数下 DM-VB 的硫胺素释放量

Fig.7 Thiamine release from DM-VB at different mass fraction of starch solution

2.4.2 淀粉-硫胺素递送体系的靶向性 人体胃肠道在有食物存在的条件下,胃中 pH 值约为 1.2,小肠的 pH 值约为 7.2。本研究根据 pH 值差异研究了淀粉-硫胺素递送体系在体外人体肠胃中的累积释放特性,如图 8 所示。DM-VB 在 0.5 h 的释放率为 15% 左右,说明递送体系在胃中开始释放,释放速率较慢;0.5~2 h 时硫胺素释放速率缓慢持续增,证明递送体系在大肠中缓慢有序释放,同时,DM-VB1 初期释放的速率明显低于其它样品,可能的原因是淀粉液质量分数低时,体系的结构较稳定,防止了体系的崩解行为发生。在 2~6 h 进一步观察到了淀粉-硫胺素递送体系的快速释放,这可能是由于用淀粉包裹的硫胺素分子通常表现出特有的快速释放特性,同时说明了递送体系主要在结肠处靶向释放。体系最终在 6~8 h 阶段趋于稳定,可以看出 6.5 h 后硫胺素释放率达到了 100%,这说明递送体系在结肠中已完全靶向释放。此研究结果表明递送体系在胃和大肠中释放小部分,大部分主要在结肠处靶向释放,说明了淀粉-硫胺素递送体系靶向结肠的有效性,同时有助于实现递送体系缓释这一作用在本试验得到验证。

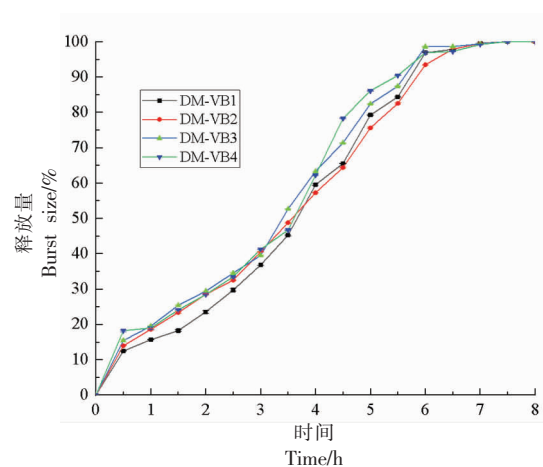


图 8 淀粉-硫胺素递送体系的累积释放曲线

Fig.8 Cumulative release curve of starch-thiamine delivery system

3 结论

本研究通过水热调控淀粉分子结构的打开与聚合,实现了淀粉-硫胺素递送体的构建。淀粉与硫胺素分子之间产生的相互作用是在氢键和非共价键的吸附力的协同下产生的,且部分硫胺素会进入到淀粉的螺旋空腔中进行形成了稳定性良好的递送体结构;通过探讨添加硫胺素对大米淀粉的体外淀粉消化率的影响,发现硫胺素的加入提高了硫胺素在体内的保留时间并赋予了其靶向

性。综上,通过对淀粉-硫胺素递送体系的研究,后续可以更加深入了解淀粉基功能性食品的制备方法和控制释放机理。

参 考 文 献

- [1] MROWICKA M, MROWICKI J, DRAGAN G, et al. The importance of thiamine (vitamin B₁) in humans[J]. *Bioscience Reports*, 2023, 43(10): BSR20230374.
- [2] FLYNN A, KEHOE L, HENNESSY Á, et al. Estimating safe maximum levels of vitamins and minerals in fortified foods and food supplements[J]. *European Journal of Nutrition*, 2017, 56: 2529–2539.
- [3] DAVE L A, HODGKINSON S M, ROY N C, et al. The role of holistic nutritional properties of diets in the assessment of food system and dietary sustainability[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2023, 63(21): 5117–5137.
- [4] ASLAM S, AKHTAR A, NIRMAL N, et al. Recent developments in starch-based delivery systems of bioactive compounds: Formulations and applications [J]. *Food Engineering Reviews*, 2022, 14(2): 271–291.
- [5] 张冬柏. 国内外功能性配料的发展趋势及研究热点 [J]. *饮料工业*, 2014, 17(3): 1–2.
ZHANG D B. Development trend and research hotspot of functional ingredients at home and abroad [J]. *Beverage Industry*, 2014, 17(3): 1–2.
- [6] COMUNIAN T, BABAZADEH A, REHMAN A, et al. Protection and controlled release of vitamin C by different micro/nanocarriers [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(12): 3301–3322.
- [7] PACEI F, TESONE A, LAUDI N, et al. The relevance of thiamine evaluation in a practical setting[J]. *Nutrients*, 2020, 12(9): 2810.
- [8] JOO J, KIM B, LEE S, et al. Development of an isotope dilution mass spectrometry method for accurate determination of thiamine in diverse food matrices[J]. *Food Analytical Methods*, 2020, 13: 348–357.
- [9] RYPLIDA B, LEE K D, IN I, et al. Light - induced swelling - responsive conductive, adhesive, and stretchable wireless film hydrogel as electronic artificial skin [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(32): 1903209.
- [10] GALIŃSKA A, GALIŃSKI C. Mechanical joining of fibre reinforced polymer composites to metals – A review. Part II: Riveting, clinching, non-adhesive form-locked joints, pin and loop joining[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1681.
- [11] NIVELLE M A, BEGHIN A S, BOSMANS G M, et al. Molecular dynamics of starch and water during bread making monitored with temperature-controlled time domain ¹H NMR[J]. *Food Research International*, 2019, 119: 675–682.
- [12] WARREN F J, PERSTON B B, ROYALL P G, et al. Infrared spectroscopy with heated attenuated total internal reflectance enabling precise measurement of thermally induced transitions in complex biological polymers[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(8): 3999–4006.
- [13] TALALA T, KAIKKONEN V A, KERÄNEN P, et al. Time-resolved Raman spectrometer with high fluorescence rejection based on a CMOS SPAD line sensor and a 573-nm pulsed laser[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2021, 70: 1–10.
- [14] AL-AHMARY K M. A simple spectrophotometric method for determination of thiamine (vitamin B₁) in pharmaceuticals[J]. *European Journal of Chemistry*, 2014, 5(1): 81–84.
- [15] ZULKAFFLEE N S, MOHD REDZUAN N A, HANAFI Z, et al. Heavy metal in paddy soil and its bioavailability in rice using *in vitro* digestion model for health risk assessment [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(23): 4769.
- [16] SHU X L, JIA L M, YE H X, et al. Slow digestion properties of rice different in resistant starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(16): 7552–7559.
- [17] CHATTERJEE N S, ANANDAN R, NAVITHA M, et al. Development of thiamine and pyridoxine loaded ferulic acid-grafted chitosan microspheres for dietary supplementation [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 53: 551–560.
- [18] TEJPAL C S, CHATTERJEE N S, ELAVARASAN K, et al. Dietary supplementation of thiamine and pyridoxine-loaded vanillic acid-grafted chitosan mi-

- crosspheres enhances growth performance, metabolic and immune responses in experimental rats[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 1874–1881.
- [19] SAIFULLAH M, SHISHIR M R I, FERDOWSI R, et al. Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 86: 230–251.
- [20] CALABRESE L, PALAMARA D, PIPEROPOULOS E, et al. Deviceful LiCl salt hydrate confinement into a macroporous silicone foam for low-temperature heat storage application[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7(3): 100463.
- [21] SUN X, SUN Z, SALEH A S M, et al. Understanding the granule, growth ring, blocklets, crystalline and molecular structure of normal and waxy wheat A-and B-starch granules[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 121: 107034.
- [22] 江祥富. 微波效应下绿原酸对莲子淀粉糊化过程为影响的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2022.
JIANG X F. Effect of chlorogenic acid on gelatinization process of lotus seed starch under microwave effect[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2022.
- [23] BAI X, ZHANG M, ZHANG Y, et al. Effect of thermal treatments and non-starch fraction on *in vitro* starch digestibility of oat bran[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(12): e17219.
- [24] WIERCIGROCH E, SZAFRANIEC E, CZAMARA K, et al. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 185: 317–335.
- [25] KADRI R, BRESSON S, AUSSÉNAC T. Effect of alginate proportion in glycerol-reinforced alginate-starch biofilms on hydrogen bonds by raman spectroscopy[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(15): 8846.
- [26] BOYACI I H, TEMİZ H T, GENİŞ H E, et al. Dispersive and FT-Raman spectroscopic methods in food analysis[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(70): 56606–56624.
- [27] LI C, YU W, GILBERT R G. The effects of starch molecular fine structure on thermal and digestion properties of rice starch[J]. *Foods*, 2022, 11(24): 4012.
- [28] SOPADE P A, GIDLEY M J. A rapid *in vitro* digestibility assay based on glucometry for investigating kinetics of starch digestion[J]. *Starch - Stärke*, 2009, 61(5): 245–255.
- [29] GUO L, GOFF H D, CHEN M, et al. The hydration rate of konjac glucomannan after consumption affects its *in vivo* glycemic response and appetite sensation and *in vitro* digestion characteristics [J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 122: 107102.
- [30] AKILA S R V, MISHRA S, HARDACRE A, et al. Kernel structure in breads reduces *in vitro* starch digestion rate and estimated glycaemic potency only at high grain inclusion rates [J]. *Food Structure*, 2019, 21: 100109.

Construction of a Starch-thiamine Delivery System and Studies of Its Digestive Properties

WANG Yan¹, XIE Jinhui¹, SUN Lirui¹, DOU Boxin¹, XIN Jiaying^{1,2}, ZHANG Na^{*}

¹College of Food Science, Harbin University of Commerce, Harbin 150028

²State Key Laboratory of Carbonyl Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The objective of this study was to address the challenges posed by the short retention time and inadequate targeting of thiamine *in vivo*. To this end, a rice starch-thiamine delivery system (DM-VB) was engineered through a hydrothermal method, whereby the opening and polymerization of the starch molecular structure were regulated. The impact of temperature, time, starch concentration, and thiamine addition on the structural stability, thiamine loading capacity, and release characteristics of the delivery system was thoroughly investigated. The structural integrity of the system was examined through scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The findings revealed that the primary interac-

tion mode between starch and thiamin was through hydrogen bonding, with a subset of thiamin molecules accessing the helical cavity of starch. The loading amount of thiamin exhibited a substantial influence on the release characteristics, with higher loading amounts correlating to higher contents of slow-digested starch. The results demonstrated that the constructed starch-thiamin delivery system exhibits excellent stability and slowed release, which suggested significant potential for application in the domain of functional foods. This finding not only unveiled a novel approach for the delivery of water-soluble small molecules but also provided a comprehensive understanding of the preparation method and release control mechanism of starch-based functional foods. This knowledge was of paramount importance for the advancement of functional food development.

Keywords starch; thiamine; structure; digestive properties