

茶多酚在钙交联果胶/壳聚糖复合膜中的缓释性研究

王卉, 邵东旭, 赵由之, 胡锐, 丁文慈

(琼州学院食品科学与工程系, 海南三亚 572022)

摘要: 分别制备了果胶/壳聚糖复合膜和钙交联的果胶/壳聚糖复合膜, 研究不同配比对膜溶胀性的影响以及茶多酚在钙交联复合膜中的释放行为。结果表明, 果胶/壳聚糖膜随着配比的增加, 溶胀率随之变化, 溶胀率最小的膜是果胶与壳聚糖之比为 1:0.5, 2 h 的溶胀率为 9.5。钙交联果胶/壳聚糖膜的溶胀率与钙含量有关, 适量的钙交联使膜的溶胀率降低, 其最小溶胀率在 6h 只有 2.1, 过量的钙会导致膜的溶胀率增大。茶多酚在交联膜中的缓释规律与溶胀率一致, 释放率随着钙交联度的增加而减少, 但过量的钙使得释放率变大, 可通过调节钙用量来控制茶多酚的释放率; 茶多酚释放率随着茶多酚含量的增加而增大, 在 pH=3 的溶液中释放速率大于 pH=9 的溶液。

关键词: 果胶; 壳聚糖; 茶多酚; 溶胀率; 缓释

文章编号: 1673-9078(2013)4-719-721

Controlled Release of Tea Polyphenols from Calcium-crosslinked Pectin/Chitosan Complex Films

WANG Hui, SHAO Dong-xu, ZHAO You-zhi, HU Rui, DING Wen-ci

(Department of Food Science and Technology, Qiongzhou University, Sanya Hainan, 572022)

Abstract: Pectin/chitosan films and calcium-crosslinked pectin/chitosan complex films were prepared. The effect of different proportions on swelling ratio of films and the release rate of tea polyphenols from crosslinked films were investigated. The results indicated that the lowest swelling ratio of pectin/chitosan films was 9.5 after 2 h when the pectin-chitosan ratio was 1:0.5. The swelling ratio of calcium-crosslinked pectin/chitosan films varied with calcium content and the lowest one was only 2.1 after 6 h. The excess calcium caused increase of the swelling ratio. The controlled release rule of tea polyphenols from crosslinked films agreed with swelling ratio of the films and the release rate can be controlled by calcium content. The release rate decreased with increasing calcium crosslink level, but increased with excess calcium content. The release rate increased with increasing tea polyphenols contents. Tea polyphenols released faster in solution at pH3 than that at pH9.

Key words: pectin; chitosan; tea polyphenols; swelling ratios; controlled release

抗菌性膜是指在成膜材料中添加抗菌剂, 通过抗菌剂的缓释等作用达到抗菌、延长保鲜效果的一种功能性膜^[1-2]。可食性抗菌膜主要分为多糖薄膜和蛋白质薄膜两大类, 常用的多糖类有淀粉、纤维素、壳聚糖、葡甘聚糖、海藻酸钠等^[1-3]。果胶类多糖是果蔬原料当中对质构影响较大的物质, 果胶口味清新、清爽, 以果胶为基质的可食性膜有潜在的开发前景和价值^[4-6]。果胶是由多个半乳糖醛酸聚合而成, 对于低酯果胶来说, 果胶分子的游离羧基可以与钙离子通过配位键形成类似“蛋盒模式”的二聚体进而相互作用形成凝胶网络, 钙交联低酯果胶被应用于调节释药速率^[7-8]。

收稿日期: 2012-12-11

基金项目: 琼州学院引进人才科研启动基金 (QYXB201104)

作者简介: 王卉 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品加工与贮藏

果胶和壳聚糖是天然多糖, 无毒, 具有生物相容性, 壳聚糖有良好的成膜性和广谱抗菌性^[9]。在酸性溶液中, 壳聚糖氨基带正电, 能与聚阴离子果胶通过静电吸引形成高分子复合物^[10-11]。果胶/壳聚糖复合聚电解质在药物控释领域有广泛应用^[12-14], 但研究抗菌剂在果胶/壳聚糖膜中的缓释还不多。

本试验先制备不同配方组成的果胶/壳聚糖膜, 通过溶胀率找出最佳果胶和壳聚糖配比, 再以钙离子交联, 研究茶多酚在钙交联的果胶/壳聚糖膜上的释放率。

1 材料和仪器

1.1 材料与设备

低酯果胶购于浙江衢州, 酯化度 30~40%; 壳聚

糖购于国药集团化学试剂有限公司, 脱乙酰度 > 90.0%; 茶多酚购于杭州禾田生物公司, 纯度 > 95%; 其他试剂为分析纯。

紫外可见分光光度 UV2550, 日本岛津; 酸度计 PHS-2C, 上海艾测电子科技有限公司; 水浴振荡器 SHA-B, 江苏金坛亿通电子有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9245A, 上海齐欣科学仪器; 电子天平 CP214; 上海沪粤明科学仪器。

1.2 试验方法

1.2.1 膜的制备

果胶/壳聚糖膜的制备: 在 3% 的果胶溶液中, 加入甘油(2%, *m/m*)作为增塑剂, 加热至 60 °C, 缓慢滴加 1% 壳聚糖稀乙酸溶液(果胶与壳聚糖含量比分别为 1:0.1、1:0.3、1:0.5、1:0.7、1:0.9), 搅拌 0.5 h, 将所得混合液倒入塑料培养皿中, 在 50 °C 成膜。

钙交联的果胶/壳聚糖膜的制备: 在上述果胶与壳聚糖比为 1:0.5 的混合液中, 再加入 1% CaCl₂ 溶液(果胶:壳聚糖:氯化钙质量比分别为 1:0.5:0.1、1:0.5:0.2、1:0.5:0.3), 搅拌均匀, 倒入塑料培养皿中, 在 50 °C 成膜。

含茶多酚的交联复合膜的制备: 在果胶溶液中加入茶多酚, 搅拌均匀, 再滴加 1% 壳聚糖稀乙酸溶液, 其余步骤与钙交联的果胶/壳聚糖膜的制备相同。茶多酚含量分别为成膜材料的 1%、3% 和 5%。

所有膜均置于相对湿度为 50% 的干燥器中, 25 °C 下保存一天再进行测试。

1.2.2 膜溶胀率的测定

将制成的膜剪成 2 cm × 2 cm 大小, 放入含有磷酸盐缓冲溶液(pH=6.8)的烧杯中, 置于恒温振荡仪中, 于 25 °C 恒温振荡, 每隔一定时间取出, 用滤纸吸干膜表面水分并记录膜此时质量 *W_t*。膜的溶胀率按下式进行计算: $SR = (W_t - W_0) / W_0$ 。

注: *SR* 为膜的溶胀率; *W₀* 为膜初始质量; *W_t* 为溶胀过程中不同时刻膜的质量。

1.2.3 茶多酚膜缓释研究

茶多酚标准曲线的制作: 精确称取 100.0 mg 茶多酚样品溶解于蒸馏水中, 定容至 100 mL, 分别吸取茶多酚标准溶液 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加水 9 mL 和酒石酸亚铁溶液 10 mL, 充分混匀, 再加 pH=7.5 磷酸盐缓冲溶液至刻度。静置 15 min 在 540 nm 处测吸光度, 以试剂空白溶液作参比, 测定吸光度。

缓释测定: 将制成的茶多酚膜剪成 2 cm × 2 cm 大小, 精确称量后放入含有 50 mL 缓冲溶液的烧杯中, 置于恒温振荡仪中, 于 25 °C 恒温振荡, 每隔一定时

间取出 1 mL(同时补充 1 mL 的空白缓冲液)于 50 mL 容量瓶中, 按上述方法用紫外-可见分光光度计检测吸光度, 由标准曲线确定含量。按式计算累积释放率:

$$Q_t\% = (M_t / M_0) \times 100\%$$

注: *Q_t*%, *t* 时刻茶多酚的累积释放率; *M_t*, *t* 时刻释放出茶多酚的量; *M₀*, 释放开始时刻膜中茶多酚的含量。

2 结果与分析

2.1 膜的溶胀率

表 1 不同配比果胶/壳聚糖膜的溶胀率

Table 1 The swelling ratio of pectin/chitosan films with different proportions

果胶:壳聚糖(<i>m/m</i>)	1:0.1	1:0.3	1:0.5	1:0.7	1:0.9
溶胀率	14.2±0.3	11.4±0.5	9.5±0.2	12.3±0.3	16.7±0.4

表 1 是不同配比的果胶/壳聚糖膜在磷酸盐缓冲液中振荡 2 h 的溶胀率。由表 1 可知, 随着果胶中壳聚糖含量的增加, 溶胀率逐渐变小, 这是由于壳聚糖中质子化的氨基和果胶中电离的羧基通过静电引力结合, 形成聚电解质络合物, 形成较强的三维网络, 使膜致密性增大, 空隙变小。当果胶与壳聚糖比例为 1:0.5 时, 溶胀率最小, 说明在 1:0.5 时, 壳聚糖中质子化的氨基和果胶中电离的羧基量基本相当, 达到最佳复合, 膜的致密性最高。当壳聚糖的量继续增大, 体系中存在过量的未于果胶中羧酸结合的氨基正离子, 由于静电排斥作用, 使得复合膜的空隙增大, 孔道畅通, 溶胀率增大。

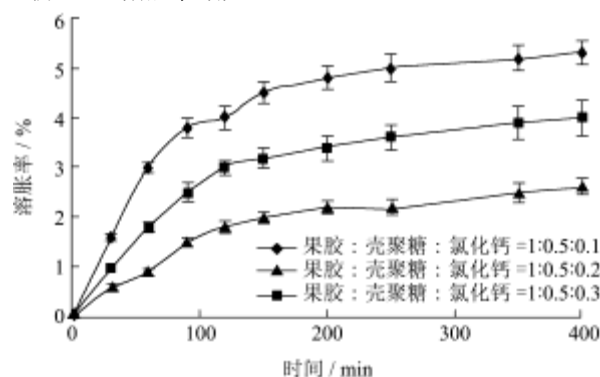


图 1 钙交联的果胶/壳聚糖膜的溶胀曲线

Fig.1 The swelling ratio curves of calcium-crosslinked pectin/chitosan films

图 1 是加入钙交联的果胶/壳聚糖膜(1:0.5)的溶胀曲线, 由图可知, 初始阶段膜溶胀很快, 之后缓慢增加, 最后达到平衡。随着钙含量的增加, 膜的交联度增大, 导致溶胀率随之下降。果胶:壳聚糖:氯化钙质量比为 1:0.5:0.2 的膜溶胀速率最慢, 溶胀率最小, 但当钙离子浓度继续增大, 溶胀率又变大。这是由于在钙交联的果胶/壳聚糖复合膜中, 果胶和壳聚糖通过

静电吸引形成大分子络合物,少量的钙离子可以与络合物内未反应的果胶羧基交联,使网状结构收缩,孔道变小,故膜的溶胀率变小。当钙离子浓度继续增大,过量的钙离子使壳聚糖与果胶的羧基静电吸引减弱,导致复合膜的网状结构疏松,溶胀率变大。

2.2 茶多酚的缓释

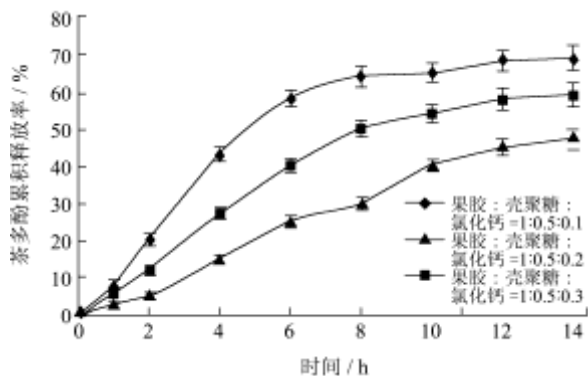


图2 茶多酚在钙交联的果胶/壳聚糖膜中的释放曲线

Fig.2 The release curves of tea polyphenols from calcium-crosslinked pectin/chitosan films

图2是在pH=6.8缓冲溶液中,3%含量的茶多酚从钙交联的果胶/壳聚糖膜中的释放曲线。从图中可以看出,茶多酚初始释放速率较快,在果胶:壳聚糖:氯化钙质量比为1:0.5:0.1的膜中,茶多酚于8h内达到释放平衡。随着膜中钙离子的增加,释放速率降低,在果胶:壳聚糖:氯化钙质量比为1:0.5:0.2的膜中,茶多酚释放率缓慢增加,大概13h才达平衡,说明随着钙交联度的增加,膜网络中空隙变小,茶多酚扩散变得更困难,而钙含量继续增加到膜比例为1:0.5:0.3时,由于网状结构疏松,释放速率又增大,这一结果与膜的溶胀率一致。以上结果也说明,可通过调节钙交联剂用量,改变网络交联度来控制茶多酚的释放速率。

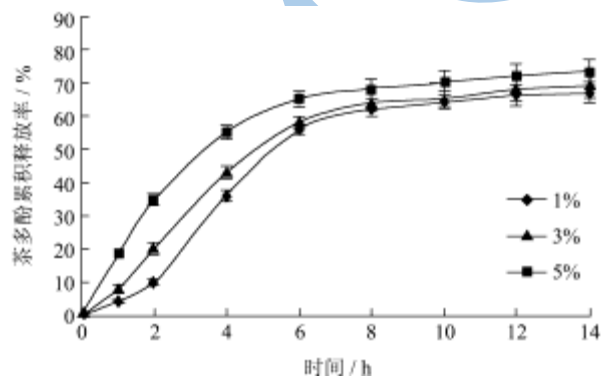


图3 不同含量的茶多酚在交联膜中的释放曲线

Fig.3 The release curves of tea polyphenols with different contents from crosslinked film

图3是不同茶多酚含量的交联膜(果胶:壳聚糖:氯化钙为1:0.5:0.1)在pH=6.8缓冲溶液中的释放曲线,由图可见,随着茶多酚含量的增大,初始释放速率明

显增大,这是由于随着茶多酚含量增多,膜中含有未被交联包封的游离茶多酚也相应增多,这部分游离的茶多酚会以较快的速率释放;随着膜的溶胀,包裹在交联网络结构中的茶多酚缓慢释放到溶液中。

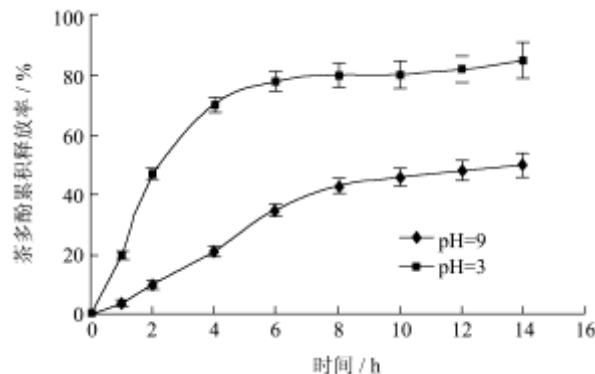


图4 茶多酚在不同pH缓冲溶液中的释放曲线

Fig.4 The release curves of tea polyphenols in buffer solutions with different pH

将载有3%茶多酚含量的交联膜(果胶:壳聚糖:氯化钙为1:0.5:0.1)分别置于pH=3和pH=9的缓冲溶液中,测定茶多酚释放率(见图4)。结果表明:在酸性条件下,茶多酚释放大,且速率明显高于碱性条件。这是由于果胶/壳聚糖交联膜是两性聚电解质,膜中存在着-COOH、-NH₂、-OH等多种极性基团,在不同pH的溶液中,其离子化程度不同,而呈现出不同的性能。在溶液pH值较低时,网络上氨基质子化,静电斥力和亲水性增加,导致膜结构较疏松,释放速率上升。在碱性环境中游离胺基含量增多,胺基之间及胺基与羧基间形成氢键增加,致使聚电解质分子链结合紧密,释放速率下降。

3 结论

3.1 当果胶:壳聚糖=1:0.5时,果胶/壳聚糖复合膜的溶胀率最小,说明两者相互之间的作用力较强,为最佳配比。

3.2 氯化钙的加入有助于进一步交联果胶/壳聚糖膜,使膜的网络结构更致密,孔道变小,膜的溶胀性降低,过量的钙会影响果胶与壳聚糖的结合,导致膜的网状结构疏松。

3.3 茶多酚在交联膜中的缓释性能与溶胀率一致,可以通过控制钙离子的质量浓度来控制膜内物质的传递性能。

3.4 茶多酚释放速率随着交联膜中茶多酚含量的增加而增大,且在酸性溶液中释放速率大于碱性溶液。

参考文献

[1] 蔡丹丹,肖凯军,王兆梅,等.缓释抗菌膜的抗菌性研究[J].现

- 代食品科技,2012,3:267-269
- [2] Ojagh S, Rezaei M, Razavi S, et al. Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout [J]. Food Chemistry, 2010, 120: 193-198
- [3] 邓靖,谭兴和,周晓媛.丁香油-海藻酸钠可食性抗菌膜的研制[J].[食品工业科技,2009,30\(6\):302-305](#)
- [4] 张晶莹,王朝瑾,沈宗霖.橙皮果胶可食性保鲜膜的应用[J].食品与发酵工业,2012,38(3):128-13
- [5] Maftoonazad N, Ramaswamy H S, Moalemiyan M, et al. Effect of pectin-based edible emulsion coating on changes in quality of avocado exposed to Lasiodiplodia theobromae infection [J]. Carbohydrate Polymers, 2007,68(2):341-349
- [6] [朱丹实,郭晓飞,刘昊东](#),等.可食性大豆皮果胶膜的制备及膜性质研究[J].食品科学,2011,32(8):116-120
- [7] 吴嘉怡,张钧寿,胡林森.果胶及果胶钙在缓、控释制剂中的应用[J].药学进展,2001,25(2):90-92
- [8] Sriamornsak P, Sungthongjeen S, Puttipatkhachorn S. Use of pectin as a carrier for intragastric floating drug delivery: Carbonate salt contained beads [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(3): 436-445
- [9] 高献礼,刘玉江,刘安军,等.壳聚糖和 N,O-羧甲基壳聚糖对金黄色葡萄球菌抑菌活性的研究[J].现代食品科技, 2005, 21(1):25-30
- [10] 王筱平,余兆祥.壳聚糖/果胶聚电解质配合物的制备及其性能研究[J].化学世界,2002,5:261-263
- [11] 李作为,张立彦.pH 敏感性壳聚糖/果胶复合物对牛血清蛋白的负载及缓释[J].食品科技,2011,36(6):92-95
- [12] 郑学芳,杨华,王立升.壳聚糖/果胶及其衍生物水凝胶的制备与在药物控制释放中的应用[J].高分子材料科学与工程,2009,25(4):105-108
- [13] 窦岩,李俊杰,姚康德.壳聚糖-明胶-果胶膜对骨髓基质干细胞的细胞行为研究[J].生物医学工程与临床, 2007, 11(4): 255-258
- [14] 刘贺,王雪,郭晓飞,等.果胶-壳聚糖复合凝胶网络色素扩散动力学[J].食品科学,2011,32(9):72-75