

甘油增塑剂浓度对羟丙基淀粉-琼脂复配软胶囊囊皮性能的影响

蔡幸哲¹, 余龙¹, 胡凯甄¹, 陈家奕¹, 刘宏生¹, 缪承杜^{2*}

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 广州辐锐高能技术有限公司, 广东省工业钴-60伽玛射线应用工程技术研究中心, 广东广州 511458)

摘要: 为寻求传统明胶软胶囊囊皮替代物, 本研究以羟丙基淀粉(HPS)和琼脂(AG)为原料, 甘油(G)为增塑剂, 采用流延法成功制备了不同甘油含量的复配软胶囊囊皮; 并探究甘油浓度对复配囊皮性能的影响, 阐明其作用机理。红外结果表明, 复配囊皮中HPS与AG之间存在氢键相互作用; 热重结果表明甘油的添加使得HPS与AG相容性降低, 随着甘油质量分数升高(0~20%, m/m), 复配囊皮热稳定性提高; 复配囊皮在600 nm处的吸光度先增大后减小, 甘油含量10% (m/m) (10% G+HPS+AG)复配囊皮吸光度最大(0.60), 遮光性好; 复配囊皮水接触角(WCA)呈先增大后减小趋势, 15% G+HPS+AG复配囊皮WCA最大(86.17°), 疏水性好; 拉伸测试结果表明, 15% G+HPS+AG复配囊皮具备较好的杨氏模量(17.47 MPa), 拉伸强度(3.17 MPa)和断裂伸长率(94.17%), 满足稳定生产条件; 与传统明胶囊皮相比, 15% G+HPS+AG复配囊皮在干燥贮存条件下更加柔软, 具备良好的储存稳定性, 且原料均为非动物源, 安全性更好。结果表明, HPS-AG复配体系在软胶囊囊皮领域表现出良好的应用潜力, 为淀粉基软胶囊囊皮的工业化生产提供了理论基础。

关键词: 羟丙基淀粉; 琼脂; 甘油; 软胶囊囊皮

文章编号: 1673-9078(2024)04-167-176

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.4.0537

Effects of Glycerol Plasticizer Concentration on the Properties of Hydroxypropyl Starch-agar Composite Soft Capsule Shells

CAI Xingzhe¹, YU Long¹, HU Kaizhen¹, CHEN Jiayi¹, LIU Hongsheng¹, MIAO Chengdu^{2*}

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangzhou Furui High Energy Technology Co. Ltd., Guangdong Industrial ⁶⁰Co Gamma Ray Application Engineering Technology Research Center, Guangzhou 511458, China)

Abstract: In order to identify a suitable substitute for traditional gelatin soft capsule shells, a series of composite soft capsule shells with different glycerol concentrations were prepared based on a casting method, using hydroxypropyl starch (HPS) and agar (AG) as raw materials and glycerol (G) as a plasticizer. The effects of glycerol concentration on the properties

引文格式:

蔡幸哲, 余龙, 胡凯甄, 等. 甘油增塑剂浓度对羟丙基淀粉-琼脂复配软胶囊囊皮性能的影响[J]. 现代食品科技, 2024, 40(4): 167-176.

CAI Xingzhe, YU Long, HU Kaizhen, et al. Effects of glycerol plasticizer concentration on the properties of hydroxypropyl starch-agar composite soft capsule shells [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(4): 167-176.

收稿日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(32272340)

作者简介: 蔡幸哲(1998-), 女, 硕士, 研究方向: 功能碳水化合物, E-mail: 202020126228@mail.scut.edu.cn

通讯作者: 缪承杜(1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 生物化学, E-mail: 94433153@qq.com

of the composite capsule shells were investigated. Fourier transform infrared spectroscopic analysis revealed hydrogen bond interactions between HPS and AG in the composite capsule shell, whereas the findings of thermogravimetric analysis indicated that the addition of glycerol reduces the compatibility between HPS and AG, thereby leading to an increase in the thermal stability of the composite capsule shells with an increase in glycerol concentration (0~20%, *m/m*). Absorbance of the composite material at 600 nm initially increased and subsequently declined with increasing glycerol concentration, with maximum absorbance (0.60) being recorded for composite capsule shells with a 10% (*m/m*) glycerol concentration (10% G+HPS+AG), thus indicating good opacity. Similarly, the water contact angle (WCA) of the composite capsule shells initially increased with increasing glycerol concentration prior to a subsequent decline, with the highest value (86.17°) being obtained for the 15% G+HPS+AG composite capsule shells, indicating good hydrophobicity. The 15% G+HPS+AG composite capsule shells also had good Young's modulus (17.47 MPa), tensile strength (3.17 MPa), and elongation at break (94.17%), thereby meeting the requirements for stable production. Compared with the traditional gelatin soft capsule shells, the 15% G+HPS+AG composite shells were softer under dry storage conditions and had good storage stability. Moreover, given that the raw materials are of non-animal origin, this would ensure better safety. Our findings indicate that the HPS-AG composite system has promising application prospects in the field of soft capsule shell production, and will provide a theoretical foundation for the industrial manufacture of starch-based soft capsule shells.

Key words: hydroxypropyl starch; agar; glycerol; soft capsule shell

软胶囊是指将油性液体、混悬液或乳浊液等半固体物质封闭于软质囊皮内的一种制剂^[1]，由于其具备良好的密封性和储存性、生物利用率高及方便携带等优点，被广泛应用于医药、保健品和化妆护肤品行业^[2]。目前，软胶囊囊皮所用原料以动物明胶（Gelatin, Gel）为主，明胶具有良好的成膜性，形成的囊皮具有较好的机械性能，但其存在熔融温度较低、高温下容易粘连，动物源成分存在传播疯牛病风险、容易受到特殊文化者排斥等缺陷^[3]。因此，寻找明胶替代材料以制备植物软胶囊囊皮已成为研究热点。

近年来，淀粉基软胶囊囊皮研究引起了广泛关注。淀粉由于其成膜性好、来源广泛、价格便宜，被认为是最具潜力的明胶替代物。但天然淀粉具有易回生、耐热性差等缺点，需经过改性以用于软胶囊囊皮制备^[1]。羟丙基淀粉（Hydroxypropyl Starch, HPS）具有出色可加工性、良好的成膜性和粘度稳定性^[4]，同时羟丙基的引入可有效抑制淀粉的老化回生。然而，HPS 凝胶冻力低，无法满足传统工艺制备软胶囊的要求^[5]，因而通常需与其他食用凝胶复配，以改善其凝胶性能，从而制备出性能良好的淀粉基软胶囊囊皮。琼脂（Agar, AG）具有极强的凝胶能力，且形成的凝胶具有热可逆性，广泛应用于食品和医药领域^[6]，目前关于羟丙基淀粉和琼脂复配的研究鲜见报道。同时，软胶囊制备过程中通常需要添加增塑剂来改善囊皮性能以满足加工要

求^[7]，其中增塑剂用量与软胶囊成品质量密切相关。

因此，本实验以羟丙基淀粉和琼脂作为原料制备淀粉基复配软胶囊囊皮，选用甘油（Glycerol, G）作为增塑剂。通过预实验确定 HPS 质量分数为 25% (*m/m*)，AG 质量分数为 5% (*m/m*)，采用流延法制备不同甘油含量的复配囊皮。利用拉伸仪对其机械强度进行测定，同时表征复配囊皮的表面化学特性、结晶度、热稳定性、透光率、微观结构和表面疏水性，探究甘油浓度对复配囊皮性能的影响及其作用机理，为淀粉基软胶囊囊皮的工业化生产提供理论基础和技术依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

羟丙基淀粉（食品级），购自杭州普罗星淀粉有限公司；琼脂（食品级），购自美国 Sanland Chemical 公司；250 冻力明胶（食品级），购自河南富源明胶有限公司；甘油（分析纯），购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器设备

BS210S 型电子分析天平，德国 Sartorius 公司；ASTM D638 型力学定能测定仪，美国 Instron 公司；Tensor 37 型傅里叶变换红外光谱仪、D8 ADVANCE A25 型 X-射线衍射仪，德国 Bruker 公司；DSC 8000 型热重分析仪，美国 PerkinElmer 公司；WFZ

UV-3802型紫外分光光度计, 上海洪富仪器仪表有限公司; FTA 200型接触角测定仪, 美国 First Ten Angstroms 公司; Phenom Pro 型电子扫描电镜, 荷兰 Phenom 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 HPS-AG 复配囊皮的制备

采用流延法制备复配囊皮, 胶液的制备配方如表 1 所示, 制备方法如下:

(1) HPS 胶液制备: 称取一定量的 HPS 淀粉、甘油与去离子水混合, 在 95 °C 下缓慢搅拌, 糊化 30 min, 至样品充分溶解; 制备好的胶液在 95 °C 下保温 2 h 除尽气泡。

(2) Gel、Gel+G 胶液制备: 称取一定量的 250 冻力明胶, 将一定量的去离子水与甘油共混后添加至明胶颗粒中, 在 25 °C 下溶胀 2 h, 将溶胀后的明胶于 60 °C 下缓慢搅拌 30 min 至完全融化; 将上述制备好的胶液在 60 °C 下保温 2 h 除尽气泡。

(3) HPS-AG 胶液制备: 称取一定量的 HPS 淀粉、甘油与去离子水混合, 在 95 °C 下缓慢搅拌, 糊化 30 min, 再加入一定量 AG, 在 95 °C 下缓慢搅拌 30 min, 至样品充分溶解; 制备好的胶液在 95 °C 下保温 2 h 除尽气泡。

将上述制备好的胶液倒入玻璃平板中, 于 45 °C 下烘干 12 h。测试前所有囊皮均在低于 20% 的湿度下平衡 10 d 以上。

表 1 样品编号及制备样品所需原料 (g)

Table 1 Sample's ID and contents of material

编号	Gelatin	HPS	AG	H ₂ O	Glycerol
Gel	65.00	—	—	65.00	—
Gel+G	65.00	—	—	39.00	26.00
HPS	—	36.93	—	93.07	—
AG	—	—	7.74	122.26	—
0% G+HPS+AG	—	36.93	7.74	85.33	—
5% G+HPS+AG	—	36.93	7.74	78.83	6.50
10% G+HPS+AG	—	36.93	7.74	72.33	13.00
15% G+HPS+AG	—	36.93	7.74	65.83	19.50
20% G+HPS+AG	—	36.93	7.74	59.33	26.00

1.3.2 表面化学特性测试

采用傅里叶红外变化光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 对囊皮表面化学特性进行测试分析, 利用衰减全反射技术可以反映出样品表层 (<5 μm) 的结构信息。将平衡湿度后的囊

皮压制成适宜大小用于分析, 在室温下以 4 cm⁻¹ 的分辨率进行扫描, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹, 共扫描 64 次。

1.3.3 结晶结构测试

将平衡水分后的囊皮压制成适宜大小, 利用 X-射线衍射仪 (X-ray Diffractometry, XRD) 分析样品的结晶特性。分析条件为: Cu Kα 为特征射线, 扫描速度为 10°/min, 步宽为 0.02°, 电流和管压分别为 40 mA 和 40 kV, 扫描区域 2θ: 起始角 5°, 终止角 50°。

1.3.4 热重测试

采用热重分析仪 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) 对囊皮的热稳定性进行测试分析, 将囊皮裁剪成合适大小 (约 4 mg) 平铺于测试坩埚中, 在 20 mL/min 流速的氮气氛围中进行测试, 测试温度范围为 30~580 °C, 升温速率为 10 °C /min。

1.3.5 透光性能测试

将平衡水分后的囊皮裁剪成 1 cm×2 cm 的长条, 贴于石英比色皿内壁。利用紫外-可见光分光光度计测定其透光率 (Transmittance, T), 波长检测范围为 200~1 000 nm, 扫描间隔为 1 nm。取 600 nm 处的透光率计算吸光度 (Absorbance, A), 透光率与吸光度转换由下式 (1) 计算, 由于囊皮厚度不同, 最终吸光度以下式 (2) 进行统一修正。

$$A_0 = -\lg T \quad (1)$$

$$A = \frac{A_0 \times 0.5}{d} \quad (2)$$

式中:

T—透光率, %;

A₀—初始吸光度, L/(g·cm);

A—最终吸光度, L/(g·cm);

d—囊皮厚度, mm。

1.3.6 微观形貌表征

将平衡水分后的囊皮压制成合适大小固定于样品台, 在 20 mA 下喷金处理 60 s, 15 kV 电压下, 采用扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察囊皮表面微观结构, 放大倍率为 1 000 倍。同时将囊皮于液氮中进行冷冻淬断, 相同条件下进行喷金后, 观察囊皮断面微观结构。

1.3.7 水接触角测试

利用接触角测定仪测定囊皮在空气中的静态水接触角 (Water Contact Angle, WCA), 表征囊皮

表面亲水性。在室温下进行接触角测定,将 5 μL 水快速滴加于样品表面,在囊皮的不同位置测量 5 次,计算平均值。

1.3.8 力学性能测试

利用美国 Instron 公司的 ASTM D638 拉伸仪对囊皮进行力学性能测试,测试样品均压制成哑铃型,中间的矩形尺寸为 2 mm \times 12 mm,杨氏模量(Young's Modulus, YM)、拉伸强度(Tensile Strength, TS)和断裂伸长率(Elongation at Break, EAB)在 100 mm/min 的拉伸速度下测定。每个样品重复 5 次,计算平均值。

1.3.9 数据分析

所有试验结果都经过至少三次测定以获得数据,数据以平均值 \pm 标准差表示,利用 Origin 2021 软件进行作图分析。

2 结果与讨论

2.1 复配囊皮的表面化学特性分析

图 1 显示了不同复配囊皮的红外光谱图。Gel+G 囊皮中 1 635 cm^{-1} 和 1 546 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于酰胺 I 带(C=O 伸缩振动)和酰胺 II 带(N-H 弯曲振动),是肽键的主要吸收峰,表明了蛋白质的存在。2 932 cm^{-1} 和 2 886 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于 $-\text{CH}_2-$ 基团与 $-\text{CH}_3$ 基团中 C-H 的伸缩振动。1 600~1 700 cm^{-1} 的弱吸收峰归因于无定形区域中水的 O-H 伸缩振动^[8]。HPS (film) 在 3 282 cm^{-1} 的吸收峰与分子间氢键和羟基(O-H)伸缩振动有关,HPS-AG 复配囊皮该峰出现于 3 302 cm^{-1} 处,发生了明显的红移现象,O-H 基团的吸收峰波数变化证实 HPS 与 AG 之间存在明显的氢键相互作用^[9]。HPS 在 1 000 cm^{-1} 的吸收峰和 AG 在 1 039 cm^{-1} 的吸收峰为多糖特征吸收峰,是由 C-O、C-C 伸缩振动和 C-O-H 弯曲振动引起的^[9]。AG (powder) 和 AG (film) 在 930 cm^{-1} 和 886 cm^{-1} 处的吸收峰归因于琼脂中的半乳糖结构,是琼脂最具代表性的特征吸收峰^[10];在 1 366 cm^{-1} 的吸收峰是由硫酸盐基团引起的^[11]。添加 HPS 后,AG 在 886 cm^{-1} 和 1 366 cm^{-1} 的吸收峰消失,1 039 cm^{-1} 的多糖特征吸收峰发生偏移,以上结果表明,HPS 与 AG 之间存在明显的相互作用^[9]。实验结果表明,甘油的添加量对红外光谱图的影响较小,说明甘油对主要官能团不存在破坏作用,但添加甘油可显著增强 O-H 吸收峰,说明

添加甘油可以显著影响复配囊皮中氢键的数量。

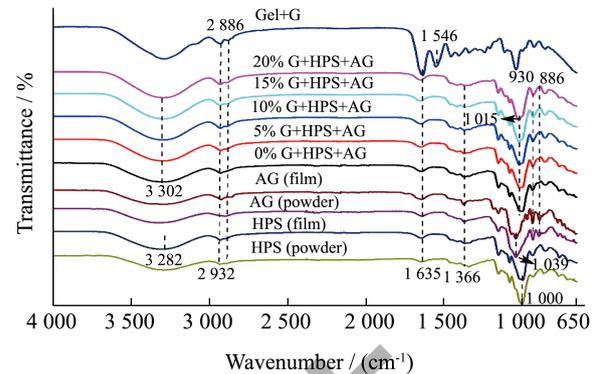


图 1 不同甘油质量分数下 HPS-AG 复配囊皮的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of HPS-AG compound capsule shell at different glycerol concentrations

2.2 复配囊皮的结晶结构

图 2 为不同复配囊皮的 XRD 图谱,可以观察到 HPS (powder) 在 2θ 为 15°、17°、18°、23° 附近存在明显结晶峰,为典型的 A 型晶型结构。HPS (film) 仅在 2θ 为 19° 附近存在一个无定形宽峰,说明在制备囊皮的糊化过程中 HPS 的 A 型结晶双螺旋结构被完全破坏,HPS (film) 在实验的储存条件下未发生重结晶。AG (powder) 仅在 2θ 为 19° 附近显示无定形宽峰,14° 处显示轻微肩部,说明 AG (powder) 不具备明显的结晶结构,而 AG (film) 在 2θ 为 13.5° 处存在较为明显的结晶峰,该结果与 Wu 等^[12]的研究结果一致。这可能是由于在溶液成膜和干燥过程中,琼脂高分子链由于氢键相互作用形成紧密的双螺旋构成强大的三维网络,由此形成微晶结构^[13]。通过对比 AG (film) 与 0% G+HPS+AG 复配囊皮的 XRD 图谱可知,添加 HPS 后 AG 的结晶峰消失,说明 HPS 的存在会阻碍 AG 高分子链的聚集,阻碍其形成氢键,从而抑制 AG 结晶。

对比 0% G+HPS+AG 和 5% G+HPS+AG 复配囊皮的 XRD 图谱可知,添加甘油后复配囊皮的主宽峰宽度减小,强度增大,这表明甘油与 HPS 和 AG 之间相互作用,使得囊皮结构有序程度提升。该结果与 Bergo 等^[14]的实验结果一致,通过往淀粉膜中添加甘油,XRD 图谱显示在 $2\theta \approx 20^\circ$ 处观察到一些结晶峰的趋势。这可能是由于甘油的添加增大了高分子的迁移率,使其结构有序性增强,允许部分微晶形成^[14]。实验结果表明随着甘油添加量的增大,HPS-AG 复配囊皮峰值变化较小,并未形成明显结晶峰。该现象与 Gel+G 囊皮一致,可知在实验条件

下 Gel+G 囊皮与 HPS-AG 复配囊皮均未发生明显重结晶, 体现二者良好的贮存稳定性。

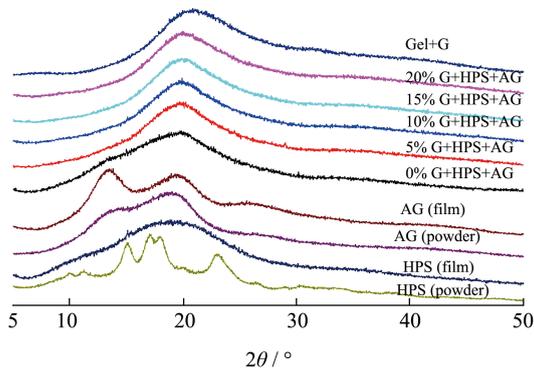


图 2 不同甘油质量分数下HPS-AG复配囊皮的XRD曲线图

Fig.2 XRD of HPS-AG compound capsule shell at different glycerol concentrations

2.3 复配囊皮热重分析

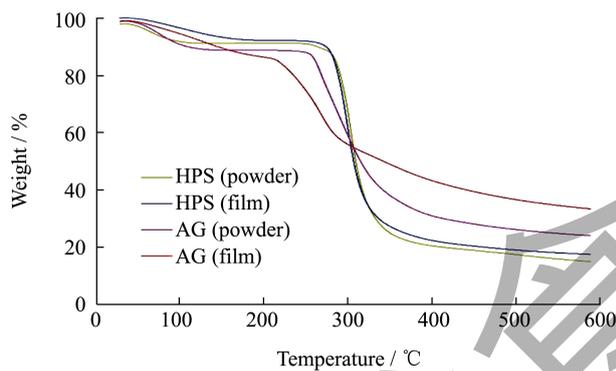


图 3 不同甘油质量分数下HPS-AG复配囊皮的热重曲线

Fig.3 TG curves of HPS-AG compound capsule shell at different glycerol concentrations

图 3 和 4 为不同复配囊皮的 TG 和 DTG 曲线图。样品的第一个降解阶段在 200 °C 以前, 该阶段质量的损失通常与样品中自由水与结合水的损失有关^[15]。由于甘油的热分解, 可以在 243 °C 附近观察到一个热降解峰^[16]。Gel+G 囊皮在 320 °C 的降解峰

是由于明胶的分解; HPS (film) 在 299 °C 的降解峰归因于 HPS 的热降解; AG (film) 在 268 °C 的降解峰归因于 AG 的热降解。

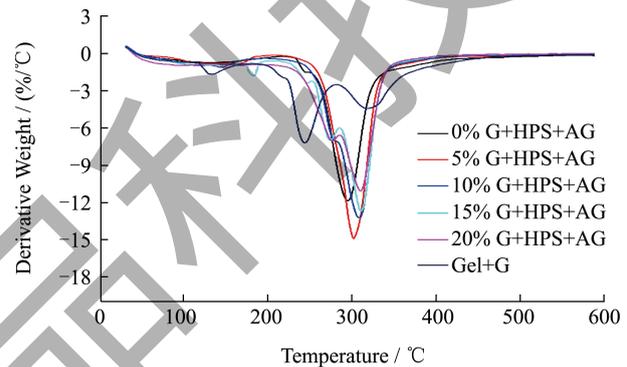
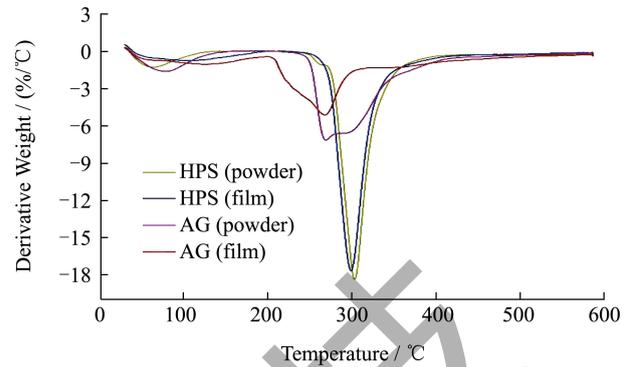


图 4 不同甘油质量分数下HPS-AG复配囊皮的失重速率曲线

Fig.4 DTG curves of HPS-AG compound capsule shell at different glycerol concentrations

在甘油的热降解峰以后, 0% G+HPS+AG 和 5% G+HPS+AG 复配囊皮仅在 295 °C 和 301 °C 处出现单个热降解峰, 说明 HPS 与 AG 之间具有一定的相容性, HPS 的添加提升了 AG 的热降解温度^[17]。随着甘油浓度的进一步增大, 10% G+HPS+AG、15% G+HPS+AG 和 20% G+HPS+AG 复配囊皮分别出现了两个热降解峰, 分别位于 275 °C 和 310 °C 附近, 分别对应 AG 和 HPS 的特征降解峰, 说明 AG 与 HPS 之间相容性降低, 发生一定程度的分离^[18]。同时随着甘油添加量的增大, 不论是 0% G+HPS+AG 和 5% G+HPS+AG 复配囊皮的单峰还是 10% G+HPS+AG、15% G+HPS+AG 和 20% G+HPS+AG 复配囊皮中的特征双峰, 其峰值温度均有所提升, 说明在实验的浓度范围内, 随着甘油的添加量的增大, 复配囊皮的热稳定性有所提升。Huo 等^[19]的研究结果表明, 甘油的存在会与 AG 或淀粉之间形成新的氢键, 从而提升囊皮的热稳定性。同时甘油会与 AG 竞争与 HPS 的氢键结合位点, 因此

随着甘油添加量的增大，HPS 与 AG 之间的相容性反而有所降低。与 Gel+G 囊皮相比，HPS-AG 复配囊皮的热降解峰温度均低于 Gel 的热降解峰温度，因此 Gel+G 囊皮具备更高的热降解温度。

2.4 复配囊皮透光性分析

利用紫外分光光度计对不同囊皮的透光性能进行了测试，其紫外光谱图如图 5 所示。除了纯 AG 囊皮，其余囊皮在 200~1 000 nm 波段扫描范围内，透光率呈现类似的变化趋势。当波长达到 600 nm 时，囊皮的透光率曲线趋于平稳，600 nm 处的波长常用于薄膜透光率的测定^[20]。因此选取波长 600 nm 处的透光率转化为吸光度。由于囊皮的厚度不同，需要将该吸光度值对应囊皮厚度进行统一校准，由此绘制图 6。

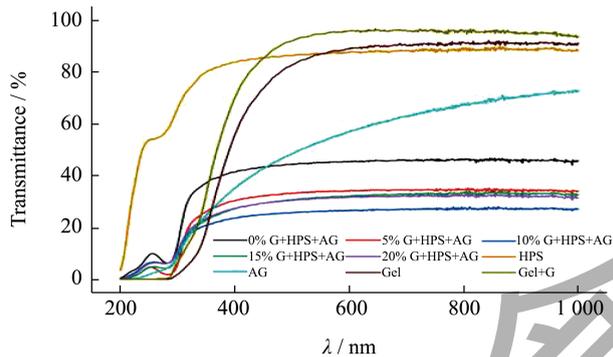


图 5 不同甘油质量分数下 HPS-AG 复配囊皮的全波段紫外光谱图

Fig.5 Full band ultraviolet spectrograms of HPS-AG compound capsule shell at different glycerin concentrations

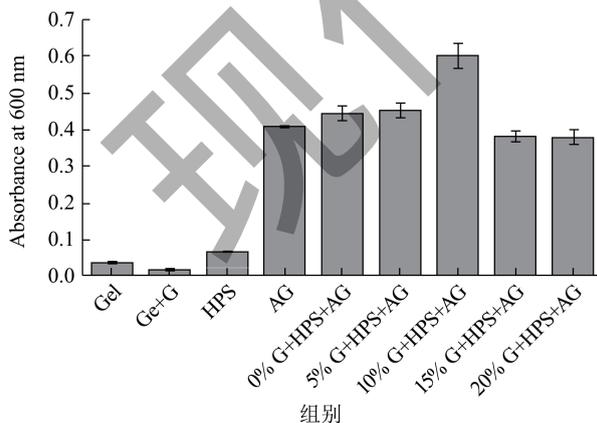


图 6 不同甘油质量分数下 HPS-AG 复配囊皮在 600 nm 处的吸光度

Fig.6 The absorbance of HPS-AG compound capsule shell at 600 nm at different glycerol concentrations

由图 6 可知，HPS-AG 复配囊皮的吸光度值均显著高于 Gel+G 囊皮，说明其具备较好的阻光性，更适用于包裹光敏性内容物。实验结果表明 HPS-AG 复配囊皮的吸光度值均高于纯 HPS 和纯 AG 囊皮，随着甘油量添加量的增大，复配囊皮的吸光度值先增大后减小，在甘油添加量为 10% (m/m) 时，囊皮吸光度最高为 0.60。目前关于甘油对膜材光学性能影响的研究较多：Liang 等^[21]发现，随着甘油添加量的增大，薄膜的吸光度升高；而 Fu 等^[22]发现，甘油含量更高的薄膜透光性更好，吸光度更低。甘油主要通过影响薄膜成分的相容性、表面宏观平整度和内部微观结构的有序性来影响薄膜的吸光度值^[18,22,23]。结合 2.3 TGA 的分析结果可知，随着甘油添加量的增大，HPS 与 AG 的相容性降低，两相界面的光散射会导致囊皮透光率的降低，因此 10% G+HPS+AG 复配囊皮吸光度的升高是由于 HPS 与 AG 相容性降低引起的^[18]。但随着甘油浓度的进一步增大，当甘油添加量为 15% (m/m) 和 20% (m/m) 时，复配囊皮的吸光度反而下降。这可能是由于甘油的添加可以增大高分子的迁移率，使得复配囊皮内部结构有序性增强，从而促进可见光通过复配囊皮，降低复配囊皮吸光度值^[23]。这与 2.2 XRD 的结果一致，对比 0% G+HPS+AG 和 5% G+HPS+AG 复配囊皮的 XRD 谱图可知添加甘油后 HPS-AG 复配囊皮结构的有序程度增大。

2.5 复配囊皮微观形貌表征

图 7 显示了不同复配囊皮的表面和截面扫描电镜图。实验结果表明 Gel、Gel+G、HPS 和 AG 囊皮表面和截面均较为光滑，说明体系均一性较好。Gel 和 Gel+G 囊皮截面边缘的裂纹可能是囊皮在干燥过程中失水引起的干裂^[24]。由图可知，与 Gel+G 囊皮相比，HPS-AG 复配囊皮表面粗糙度较高。0% G+HPS+AG 复配囊皮的表面较为平整，但也存在少量不均匀的突起。添加甘油后复配囊皮表面形成明显的细团块，截面也出现少量团块结构，说明 HPS 与 AG 之间的相容性下降。该结果与 2.3 的 TGA 分析结果保持一致，证实添加的甘油会与 AG 竞争和 HPS 的氢键结合位点（与 HPS 竞争与 AG 的氢键结合位点），从而导致 HPS 与 AG 相容性下降，复配囊皮表面和截面变得更为粗糙。目前已有研究表明，淀粉与 AG 之间相容性降低会导致复配薄膜表面粗糙度增大^[12]。

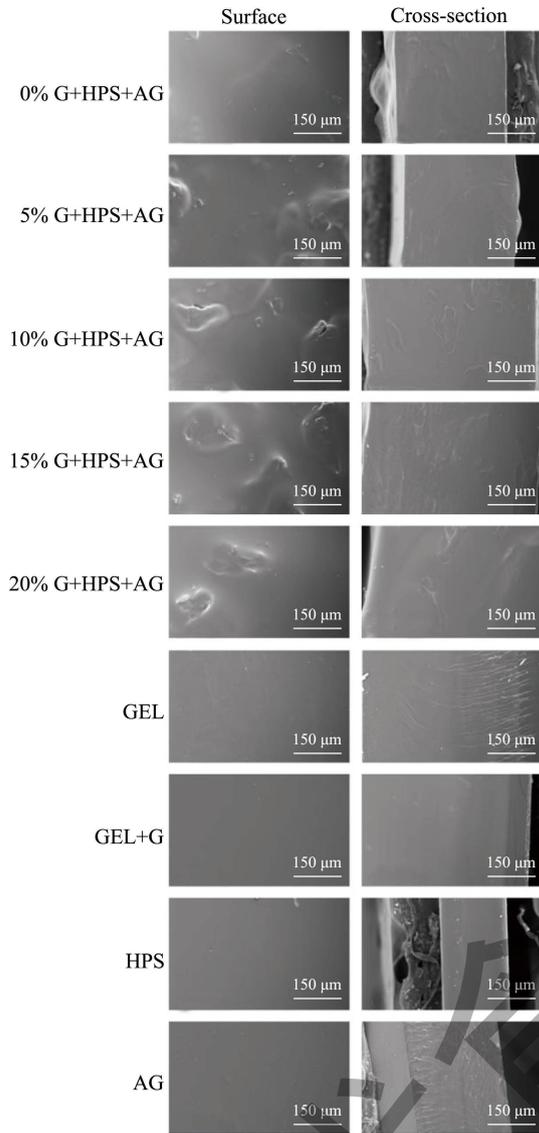


图7 不同甘油质量分数下HPS-AG复配囊皮的表面、截面扫描电镜图

Fig.7 SEM diagrams of surface and cross-section of HPS-AG compound capsule shell at different glycerin concentrations

2.6 复配囊皮水接触角分析

表2和图8为不同囊皮的水接触角。通过WCA可以评估囊皮表面的疏水性和润湿性。对比 $t=0$ s 和 $t=30$ s 的 WCA 可知，当水滴在囊皮表面时由于水分的吸收和蒸发，WCA 通常随着时间的推移而减小^[25]。实验结果表明 Gel+G 囊皮表面的疏水性最好，在 $t=0$ s 和 $t=30$ s 时 WCA 均最大，分别为 99.49° 和 90.10° 。与 Gel+G 囊皮相比，HPS-AG 复配囊皮的 WCA 均较小，说明 HPS-AG 复配囊皮表面亲水性高于 Gel+G 囊皮，其较适合

包裹油性内容物。为了提升复配囊皮的表面疏水性，可在囊皮表面涂覆适当的疏水性材料，以用于亲水性内容物的包裹^[26]。由 2.5 SEM 分析结果可知，HPS-AG 复配囊皮表面较高的粗糙度有利于疏水性材料的涂覆与保留。随着甘油添加量的增大，HPS-AG 复配囊皮的 WCA ($t=0$ s) 呈先增大后减小的趋势，在 15% G+HPS+AG 处 WCA 最大，为 86.17° 。结合 2.5 SEM 结果分析，15% G+HPS+AG 复配囊皮 WCA 较高可能是由于囊皮表面粗糙度较高。已有研究表明，材料表面微米或纳米级别的粗糙结构可以赋予材料更高的疏水性^[27]。而 20% G+HPS+AG 复配囊皮 WCA 减小可能是因为高浓度的甘油使得复配囊皮含水量升高，囊皮表面亲水性提升，因此 WCA 减小^[25]。

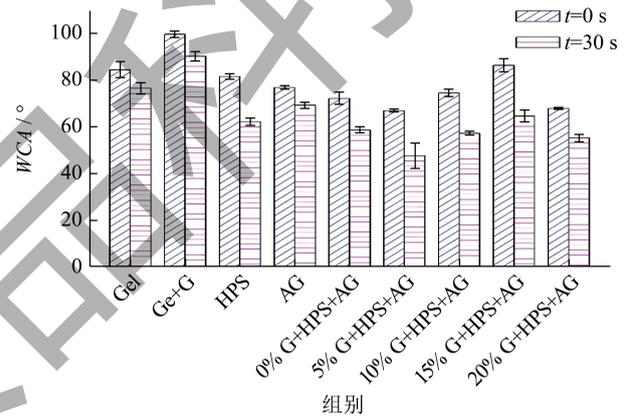


图8 不同甘油质量分数下HPS-AG复配囊皮的接触角

Fig.8 WCA of HPS-AG compound capsule shell at different glycerin concentrations

2.7 复配囊皮力学性能分析

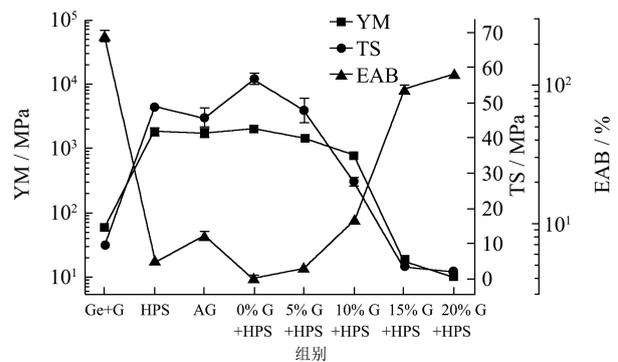
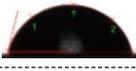
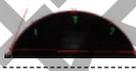


图9 不同甘油质量分数下HPS-AG复配囊皮力学性能

Fig.9 Mechanical properties of HPS-AG compound capsule shell at different glycerol concentrations

表 2 HPS-AG复配囊皮接触角
Table 2 WCA of HPS-AG compound capsule shell

编号	$t=0$ s 时 WCA/ $^{\circ}$	图片	$t=30$ s 时 WCA/ $^{\circ}$	图片
Gel	84.27 ± 3.43		76.31 ± 2.48	
Gel+G	99.49 ± 1.43		90.10 ± 1.88	
HPS	81.35 ± 1.11		62.06 ± 1.57	
AG	76.70 ± 0.68		69.13 ± 1.42	
0% G+HPS+AG	72.04 ± 2.74		58.49 ± 1.35	
5% G+HPS+AG	66.77 ± 0.49		47.49 ± 5.51	
10% G+HPS+AG	74.34 ± 1.60		57.10 ± 0.79	
15% G+HPS+AG	86.17 ± 2.95		64.46 ± 2.62	
20% G+HPS+AG	67.69 ± 0.32		55.09 ± 1.60	

由图 9 可知,随着甘油质量分数的增大,HPS-AG 复配囊皮的 YM 和 TS 逐渐减小,EAB 逐渐增大,这与 Sandhu 等^[28]的研究结果是一致的。这是由于甘油作为保湿剂在相同条件下能使囊皮保留更多水分,甘油和水均可作为囊皮的增塑剂,减小高分子之间的相互作用力,使高分子链更具流动性和柔性,拉伸过程中高分子链更容易发生位移,囊皮更容易发生形变^[29]。其中当甘油质量分数为 15% (m/m) 时,囊皮表现出较好的 EAB,为 94.17%。同时其 YM 和 TS 分别为 17.47 MPa 和 3.17 MPa,满足稳定生产条件,表现出了制备软胶囊囊皮的良好潜力。Ock 等以木薯淀粉 (25.4%, m/m)、IC (8.8%, m/m)、甘油 (18.6%, m/m) 和 D-山梨糖醇 (5.4%, m/m) 为原料,使用薄膜涂布机制备的淀粉基软胶囊囊皮 (50% RH 下平衡) TS 和 EAB 分别为 21.54 MPa 和 120.23%,本实验制备的 HPS-AG 复配囊皮在更低的湿度条件下表现出良好的柔软性和韧性^[30]。但与

Gel+G 囊皮相比,其 EAB 较低,后续可通过三元复配或添加一定量的离子进一步增强其性质。

3 结论

对不同甘油含量的 HPS-AG 复配囊皮的性能进行了研究。红外结果表明,复配囊皮中 HPS 与 AG 之间存在氢键相互作用;热重结果表明,甘油的添加使得 HPS 与 AG 相容性降低,随着甘油质量分数升高,复配囊皮热稳定性提高;复配囊皮吸光度和 WCA 先增大后减小,10% G+HPS+AG 复配囊皮遮光性最好,15% G+HPS+AG 复配囊皮疏水性最强;拉伸测试结果表明,15% G+HPS+AG 复配囊皮具备较好的机械强度,满足稳定生产条件;与传统明胶囊皮 (Gel+G) 相比,15% G+HPS+AG 复配囊皮在干燥贮存条件下更加柔软,具备良好的储存稳定性,且原料均为非动物源,安全性更好。结合不同甘油浓度复配囊皮的结晶结构、热稳定性和微观

结构等性能分析,可阐明甘油对HPS-AG复配囊皮性能的影响机理:(1)低质量分数下甘油的存在可能促进HPS与AG之间的结合;(2)高质量分数下甘油会与AG竞争与HPS之间的氢键结合位点(与HPS竞争与AG之间的氢键结合位点),导致HPS与AG之间的相容性降低;(3)甘油的存在可能使得高分子迁移率提升,囊皮内结构的有序程度增大。以上结果表明,HPS-AG复配体系表现出了制备淀粉基软胶囊囊皮的良好潜力,可为今后淀粉基软胶囊囊皮的工业化生产提供理论和实践基础。

参考文献

- [1] 曾建成,黄朝霞,吴晓春,等.非明胶软胶囊囊材研究进展[J].现代食品科技,2012,28(9):1266-1271.
- [2] 刘谋泉,孔美兰.普鲁兰多糖软胶囊囊壳生产工艺及稳定性研究[J].食品科学,2009,30(6):57-59.
- [3] 李佳,陈皓玉,张文慧,等.响应面法优化植物软胶囊囊皮制备工艺[J].中国药学杂志,2019,54(11):894-899.
- [4] FENG M Y, YU L, ZHU P T, et al. Development and preparation of active starch films carrying tea polyphenol [J]. Carbohydrate Polymer, 2018, 196: 162-167.
- [5] FU Z, ZHANG L, REN M H, et al. Developments in hydroxypropylation of starch: A review [J]. Starch, 2019, 71(1-2): 1800167.
- [6] XIAO Q, WENG H F, NI H, et al. Physicochemical and gel properties of agar extracted by enzyme and enzyme-assisted methods [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 530-540.
- [7] SHIMOKAWA Y, HAYAKAWA E, TAKAHASHI K, et al. Pharmaceutical formulation analysis of a gelatin-based soft capsule film sheet containing phytic acid using near-infrared spectroscopy [J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2019, 53: 101126.
- [8] DANKAR I, HADDARAH A, OMAR F E L, et al. Characterization of food additive-potato starch complexes by FT-IR and X-ray diffraction [J]. Food Chemistry, 2018, 260: 7-12.
- [9] GUERRERO P, ETXABIDE A, LECETA I, et al. Extraction of agar from *Gelidium sesquipedale* (Rodhopyta) and surface characterization of agar based films [J]. Carbohydrate Polymer, 2014, 99: 491-498.
- [10] STANCIOFF D. Infrared and chemical studies on algal polysaccharides [C]. Proceedings of International Seaweed Symposium, 1969: 595-609.
- [11] WANG X J, GUO C F, HAO W H, et al. Development and characterization of agar-based edible films reinforced with nano-bacterial cellulose [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 722-730.
- [12] WU Y, GENG F Y, CHANG P R, et al. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film [J]. Carbohydrate Polymer, 2009, 76(2): 299-304.
- [13] FREILE P Y, MADERA S T, ROBLEDO D, et al. Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical morphological and structural changes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(2): 244-252.
- [14] BERGO P V A, CARVALHO R A, SOBRAL P J A, et al. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration [J]. Packaging Technology and Science, 2008, 21(2): 85-89.
- [15] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for food packaging applications [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10-11): 1629-1652.
- [16] RHIM J W, WANG L F, HONG S I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33(2): 327-335.
- [17] JI Z L, LIU H S, YU L, et al. pH controlled gelation behavior and morphology of gelatin/hydroxypropylmethylcellulose blend in aqueous solution [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 104: 105733.
- [18] WANG Y F, YU L, XIE F W, et al. Morphology and properties of thermal/cooling-gel bi-phasic systems based on hydroxypropyl methylcellulose and hydroxypropyl starch [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 101: 46-52.
- [19] HUO W Q, XIE G C, ZHANG W X, et al. Preparation of a novel chitosan-microcapsules/starch blend film and the study of its drug-release mechanism [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 87: 114-122.
- [20] FANG Y, TUNG M A, BRITT I J, et al. Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(1): 188-193.
- [21] LIANG T Q, WANG L J. Preparation and characterization of a novel edible film based on Artemisia sphaerocephala Krasch gum: Effects of type and concentration of plasticizers [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 502-508.
- [22] FU Z Q, GUO S X, SUN Y, et al. Effect of glycerol content on the properties of potato flour films [J]. Starch, 2021, 73(5-6): 2000203.
- [23] GAO W, ZHU J, KANG X M, et al. Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 148: 111820.
- [24] ALHASSAN A A, NORZIAH M H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties

- as affected by plasticizers [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 26(1): 108-117.
- [25] SALARBASHI D, TAJIK S, SHOJAEE A S, et al. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated *Zataria multiflora* Boiss and *Mentha pulegium* essential oils [J]. *Food Chemistry*, 2014, 146: 614-622.
- [26] CHAVARRÍA R M, ACUÑA A D, MADRIGAL R G L. Gelatin and non-gelatin soft gel capsules: A review [J]. *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 2021, 12(2): 19-29.
- [27] CHEN J, LONG Z, WANG J H, et al. Preparation and properties of microcrystalline cellulose/hydroxypropyl starch composite films [J]. *Cellulose*, 2017, 24(10): 4449-4459.
- [28] SANDHU K S, SHARMA L, KAUR M, et al. Physical, structural and thermal properties of composite edible films prepared from pearl millet starch and carrageenan gum: Process optimization using response surface methodology [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 143: 704-713.
- [29] DELIMA B C, CREPALDI M I, OSCAR D O S, et al. Biodegradable films based on commercial κ -carrageenan and cassava starch to achieve low production costs [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 582-590.
- [30] OCK S Y, LIM W S, PARK G D, et al. Physical and mechanical properties of plant-derived soft-shell capsules formulated with hydroxypropyl starches from different botanical sources [J]. *Polymer Testing*, 2020, 91: 106871.