

果胶/壳聚糖/魔芋胶三元复合膜的结构及应用性能分析

王虹霞, 丁克毅, 刘军*

(西南民族大学 化学与环境保护学院, 四川 成都 610041)

摘要: 选取果胶、壳聚糖和魔芋胶3种天然高分子多糖,采用溶液共混法制备了不同质量比例的果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜,用IR、XRD、DSC表征其结构,并测试了复合膜的力学性能、透光率、吸湿性、溶胀度、体外降解和抗菌性等性能。结果表明:果胶、壳聚糖、魔芋胶分子间有很好的相容性并发生了一定的相互作用;当魔芋胶的质量为果胶与壳聚糖总质量的30%时,复合膜的力学性能最好、吸湿性最低、溶胀度达到509%,体外降解性能比果胶/壳聚糖复合膜好,还具有一定的抗菌性,具备了替代明胶作为药用胶囊膜材料和可食性包装膜材料的潜质。

关键词: 果胶;壳聚糖;魔芋胶;复合膜;体外降解性

中图分类号: Q 539 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2015)04—0407—06

Analysis Studie on the Structure and Application of Pectin-Chitosan -Konjacgum Composite Membrane

WANG Hongxia, DING Keyi, LIU Jun*

(College of Chemistry & Environmental Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: The accidents caused by gelatin have received extensive attention recently. This study aimed to make pectin a viable replacement of gelatin. In the study, pectin/chitosan/konjacgum composite membrane was prepared by solution blending with different mass ratios. The membrane was characterized by IR, XRD and DSC to detect its swelling degree, water vapor permeability (WAP), light transmittance, in vitro degradation, and antimicrobial activity. The results indicated that pectin and chitosan were compatible and interacted with each other. The composite membrane had the lowest water vapor transmittance and relatively low air permeability if their mass ratio was 1:1, where the swelling degree could be reached 48.7%. Meanwhile, the membrane showed a good in vitro degradation and antimicrobial properties. The composite membrane prepared under the optimal condition has great potential as capsule packaging materials and edible packaging materials.

Keywords: pectin, chitosan, konjacgum, composite membrane, antimicrobial properties

收稿日期: 2014-06-07

基金项目: 四川省科技创新苗子工程资助项目(2012CZ008);西南民族大学研究生创新科研重点项目(CX2013SZ14)。

*通信作者: 刘军(1966—),女,四川绵阳人,副教授,主要从事高分子可食性复合材料研究。E-mail:liujun106@sohu.com

果胶(PEC)广泛存在于高等植物的果实、根、茎、叶的细胞内,是一种分子中含有一COOH的大分子亲水植物胶,主要结构单元是果胶酸和半乳糖醛酸,能与带相反电荷的聚合物形成复合物。它具有抗菌、止血、消肿、止泻、降血脂、抗辐射等作用,是一种优良的药物制剂基质^[1-2],也可作为一种新型的天然食品膜型防腐剂。壳聚糖(CS)是一种分子中含有一NH₂的大分子,可在酸性条件(2<pH<6)下由于氨基质子化而溶于水,其所成膜具有很好的力学性能。壳聚糖具有广谱抑菌性、生物相容性、低毒性、生物降解性和可食用性,在生物医用材料、食品等行业得到了广泛的应用。魔芋葡甘聚糖(KGM)是一种非离子型多糖,也具有抗菌性、水溶性和生物可降解性,与大多数食用胶混合时,表现出良好的互溶性、协同性和增效性,在食品、医药等^[3]领域应用历史悠久。

与广泛采用的动物性药用胶囊相比,目前商品化的植物胶囊具有制品易脆,材料成型性差,崩解时间不易控制的缺陷。因此,对植物多糖类物质改性以制备优质药用胶囊的研究较多,但多数集中在对植物纤维素的改性上^[4]。作者在前期对果胶/壳聚糖复合膜研究的基础^[5]上,在膜综合性能最佳果胶/壳聚糖等比例混合的甲酸溶液中,加入一定量魔芋胶溶液,搅拌、混合、涂膜,制备不同配比的果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜,在表征复合膜微观结构的基础上,研究分析影响其机械、物理及生物性能的因素,为用果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜替代明胶制备药用胶囊膜材料以及可食性包装膜材料提供参考。

1 材料与方法

果胶:酯化度66%~69%,相对分子质量50 000~150 000,医用级,衢州果胶有限公司产品;壳聚糖:脱乙酰度≥85%,相对分子质量10 000~50 000,天津市瑞金特化学品公司产品;魔芋胶:型号WRAA1220,成都路特实业有限公司产品;胃蛋白酶:酶活力>1200 u/g,上海伯奥生物科技有限公司产品;大肠杆菌(CMCC44102)、枯草芽孢菌(CMCC63501)和金黄色葡萄球菌(CMCC26003),广东环凯微生物科技有限公司产品;营养琼脂、牛肉浸膏和蛋白胨:北京奥博星生物技术有限责任公司产品;其余试剂均为分析纯。

NICOLET is50 傅立叶变换红外吸收光谱仪:美

国DIGILAB公司产品;XRD-6 X射线衍射仪:北京普析通用仪器有限公司产品;UV-1950紫外分光光度计:北京普析通用仪器有限公司产品;AGS-J电子万能试验机:扬州拓实实验机械有限公司产品;Q2000 DSC测试仪:美国TA公司产品。

2 实验

2.1 复合膜的制备

2.1.1 果胶/壳聚糖复合膜的制备 按文献[6]的方法制备等质量比的果胶/壳聚糖复合膜。

2.1.2 果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜的制备 按文献[5]的方法制备等质量比的果胶/壳聚糖成膜甲酸溶液,在搅拌下分别加入占果胶和壳聚糖总质量10%、20%、30%、40%的魔芋胶水溶液,继续搅拌2 h,除泡,延流涂膜,于45℃烘干后备用。

2.2 膜的结构表征

FT-IR 分析:将1 cm×1 cm复合膜分别置于NICOLET is50 FT-IR 光谱仪的探针处进行分析。

XRD 分析:电压为36 kV,电流为20 mA,功率为2 kW,扫描速度为4°(2θ)/min。

DSC 分析:将果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜剪碎,称取5.0 g样品放入铝盘,密封。温度扫描范围是20~250℃,升温速率是10℃/min,N₂保护。采用空的密封铝盘作为参照。

2.3 膜的性能测试

2.3.1 力学性能、透光率、溶胀性能、体外降解、抗菌性测试 上述5种性能的测试均按文献[5]的方法进行。

2.3.2 吸湿性的测试 将复合膜剪成大小为20 mm×20 mm的正方形,置于称量瓶中,然后将其放在干燥器内,于25℃、100%相对湿度条件下放置,待其质量恒定后,测其自身质量变化。

$$W_0 = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\%$$

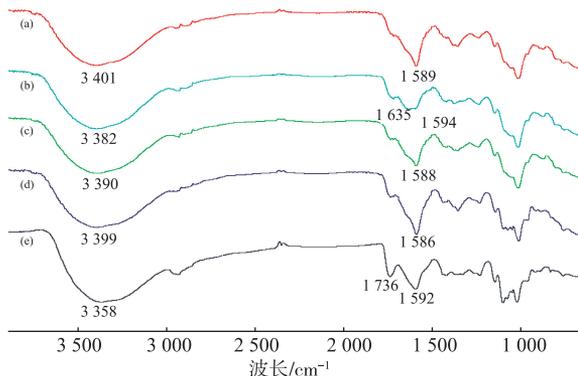
式中,W₀为吸湿率;M₁为膜吸潮前的质量;M₂为膜吸潮后的质量。

3 结果与讨论

3.1 FT-IR 分析

FT-IR是探讨分子结构的有力手段,振动谱带的强度、宽度和峰的位置都对分子水平的高聚物构象及分子环境的改变很灵敏。作者利用差谱等手段来确定共混分子间相互作用的变化和强弱,即体

系的相容程度^[6]。将魔芋胶添加到果胶/壳聚糖复合膜中,对复合膜微观结构引起的变化表现在FT-IR谱图中,见图1。



(a) PEC/CS/KGM 40%膜、(b) PEC/CS/KGM 30%膜、(c) PEC/CS/KGM 20%膜、(d) PEC/CS/KGM 10%膜和(e) PEC/CS膜

图1 复合膜的IR谱图

Fig. 1 IR spectra of composite membrane

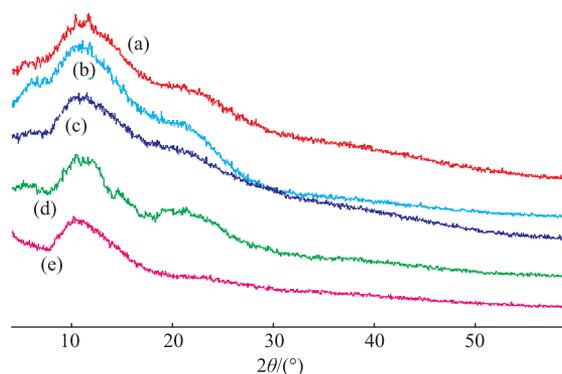
从图1中可以看出,将魔芋胶添加到果胶/壳聚糖复合膜中后,3 350~4 000 cm^{-1} 左右的羟基伸缩振动峰增强并向低波数方向位移,那么分子间的氢键必定增强,即分子间相互作用一定增大^[7],这说明果胶、壳聚糖、魔芋胶之间的相容性增大。但是当魔芋胶的质量分数超过30%后,羟基伸缩振动峰增大,说明相容性减弱。从图1中还可以看出,随着魔芋胶质量分数增加,PEC/CS复合膜中1 736 cm^{-1} 处的羰基吸收峰强度逐渐减弱,待其质量分数超过30%后,峰强度略有增加。这也说明了果胶、壳聚糖、魔芋胶分子之间存在一定的相容性,当魔芋胶的质量分数在30%时相容性最好。

3.2 XRD分析

将魔芋胶添加到果胶/壳聚糖复合膜引起复合膜微观结构引起的变化,导致X射线衍射谱图的变化表现在图2中。

若果胶、壳聚糖、魔芋胶之间没有相互作用,或相互作用很微弱,那么各组份在复合膜中会出现各自的结晶区,共混膜的衍射谱图会按各组份衍射峰强度简单叠加。从图2可以看出,随着魔芋胶含量增加,峰强度增大,峰形也更尖锐。这说明,魔芋胶的加入,果胶、魔芋胶、壳聚糖之间强烈的相互作用,打破了果胶/壳聚糖复合膜的稳定结构,使一定的壳聚糖结晶区显现出来。当魔芋胶的质量分数为30%时,复合膜的吸收峰最弱,说明此时果胶、魔芋胶、壳聚糖通过交联、分子内与分子间氢键等作

用,使分子链相互缠绕,形成了稳定的网络结构^[8],同时也证明了果胶、魔芋胶、壳聚糖之间存在良好的相容性。



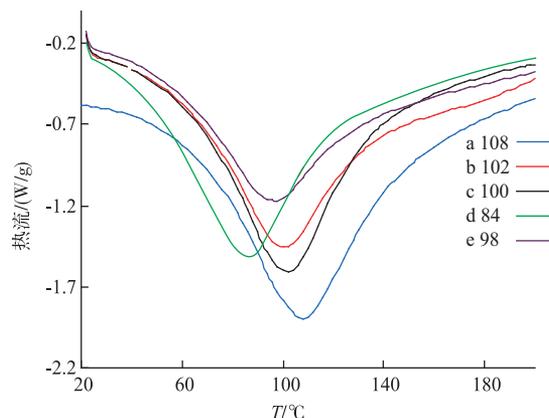
(a) PEC/CS/KGM 10%膜、(b) PEC/CS/KGM 20%膜、(c) PEC/CS/KGM 30%膜、(d) PEC/CS/KGM 40%膜和(e) PEC/CS膜

图2 复合膜的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of composite membrane

3.3 DSC分析

由于大多数物质随着温度的变化,热容将变化,结构也将变化,在这些变化发生时将会伴随着能量的变化,因此可用热分析技术对其进行研究。通过DSC图谱的分析,可知样品组成成分之间是否发生弱或强的相互作用情况,结果见图3。



(a) PEC/CS膜、(b) PEC/CS/KGM 10%膜、(c) PEC/CS/KGM 20%膜、(d) PEC/CS/KGM 30%膜和(e) PEC/CS/KGM 40%膜

图3 复合膜的DSC谱图

Fig. 3 DSC spectra of composite membrane

从图3可以看出,魔芋胶的加入使果胶/壳聚糖复合膜的吸热峰发生了一定的变化,总体趋势向低温方向移动,说明魔芋胶、果胶与壳聚糖之间发生了相互作用,具有一定的相容性^[9]。

3.4 力学性能分析

为满足可食性包装材料、胶囊壳膜材料的要

求,可食性膜必须有一定的力学强度、刚性和粘弹性,即具有一定的耐磨性、耐裂性和柔韧性,而拉伸强度和断裂伸长率是表征这些性能的主要指标。魔芋胶的质量分数对PEC/CS/KGM复合膜中的拉伸强度和断裂伸长率的影响如图4所示。

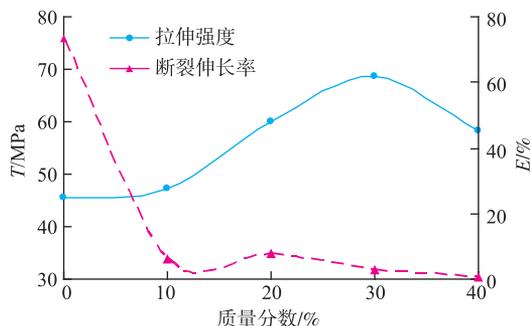


图4 PEC/CS复合膜和PEC/CS/KGM复合膜的力学性能

Fig. 4 Mechanical property of PEC/CS and PEC/CS/KGM composite membrane

从图4可以看出,由于魔芋胶的加入,PEC/CS/KGM复合膜的拉伸强度较PEC/CS复合膜的拉伸强度大,断裂伸长率有明显降低。随着魔芋胶含量的增加,PEC/CS/KGM复合膜的拉伸强度先增大后减小,当魔芋胶的质量分数在20%时,拉伸强度达到最大值为68.54 MPa,较PEC/CS复合膜的拉伸强度增大了51.04%。而PEC/CS/KGM复合膜的断裂伸长率随着魔芋胶质量分数增加没有明显的变化,均在10%以下。这是由于果胶、壳聚糖、魔芋胶中含有大量的亲水基团,可以形成分子内、分子间氢键,魔芋胶的加入,使得果胶/壳聚糖共混物的结构在一定程度上重新排列,魔芋胶与两种多糖分子充分作用,使得分子间的联结总体上更加紧密,因而三者通过不同链之间的相互作用和缠结而形成互穿聚合物网络^[10],严重阻碍了分子链的旋转和运动,提高了复合膜的规整性和致密度,因此PEC/CS/KGM复合膜的拉伸强度提高,而其断裂伸长率下降。总的来说,PEC/CS/KGM复合膜的力学强度较大,柔韧性较小,但由于食品内包装膜材料其韧性要求不高,因此PEC/CS/KGM复合膜能达到食品内包装膜的力学性能要求,可以作为食品内包装膜材料。

3.5 透光率分析

膜的透光率是判断两种高分子相容性好坏的辅助手段之一,透光率高表明高分子相容性良好。果胶、壳聚糖、魔芋胶之间存在着强烈的分子间氢

键作用和良好的相容性,从图5可以看出,随着魔芋胶含量增加,复合膜的透光率先增大后减小。当魔芋胶含量为30%时,透光率最大,果胶、壳聚糖、魔芋胶的相容性最好,这与力学性能的结果一致。

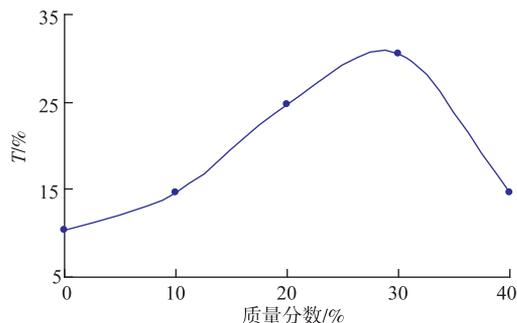


图5 PEC/CS复合膜和PEC/CS/KGM复合膜的透明度

Fig. 5 Light transmittance of PEC/CS and PEC/CS/KGM composite membrane

3.6 吸湿性分析

吸湿性是评价包装材料对内装物保护性的一个重要指标。传统的明胶胶囊容易吸水,不适用于易吸湿药物储存。图6为膜的吸湿性能。

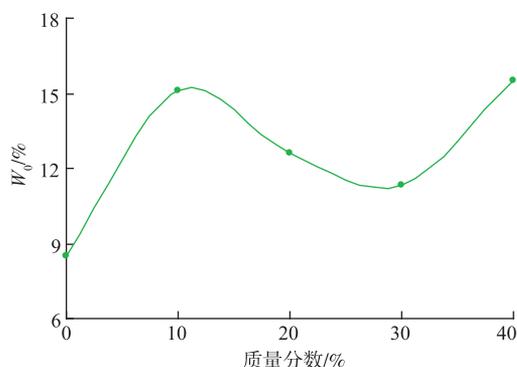


图6 果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜的吸湿性能

Fig. 6 Moisture absorption of PEC/CS/KGM

从图6可以看出,魔芋胶的加入增加了果胶/壳聚糖复合膜的吸湿强度,但是总体影响不大。这是因为魔芋胶本身具有强吸水性,将其加入到吸水率很小的果胶/壳聚糖复合膜中,在共混过程中,由于强烈氢键的存在,魔芋胶破坏了果胶—壳聚糖已形成的稳定结构,分子链之间相互作用而从新缠绕形成互穿聚合物网络。随着魔芋胶含量的增大,复合膜的吸湿率呈现出先增加后降低,再增加的趋势。当魔芋胶的质量分数为30%时,果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜的吸湿率最低。这是由于在该质量分数时,果胶、壳聚糖、魔芋胶形成的结构最致密、稳定,直接从吸湿性能表现出来。

3.7 溶胀性能分析

溶胀度可以反映复合膜中亲水基团的情况,“有活性”的亲水基团越多,或基团亲水性越好,则复合膜的溶胀度越高。胶囊膜材料的最适溶胀度一般在300%~500%^[11]。魔芋葡甘聚糖是一种非离子型高分子多糖,分子中含有大量的羟基、羧基等亲水性基团,这使得魔芋葡甘聚糖极易分散于水中,具有良好的水溶性和持水性。魔芋胶对果胶/壳聚糖复合膜溶胀性能影响结果如表1。

表1 果胶/壳聚糖/魔芋胶比对膜性能的影响

Table 1 Absorption rate of PEC/CS/KGM composite membranes

| 魔芋胶质量分数/% | 溶胀度/% |
|-----------|-------|
| 0 | 487 |
| 10 | 624 |
| 20 | 831 |
| 30 | 509 |
| 40 | 955 |

从表1可以看出,与复合膜的吸湿性能相似,魔芋胶的加入总体增加了果胶/壳聚糖/魔芋胶的溶胀性能。这是因为魔芋胶具有强吸水性,能够提高复合膜的溶胀性能。当魔芋胶质量分数为30%时,果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜的溶胀度最小为509%,比较符合胶囊的最适溶胀度范围,并且与果胶/壳聚糖/魔芋胶结构性能分析相符合,也与力学性能、吸湿性能等性质一致。

3.8 体外降解性能分析

2010年版药典规定,药物胶囊囊壳在进入人体胃中降解释放出药物的时间为10 min。为考察复合膜在人体中的降解情况,实验采用模拟人工胃液来研究膜的降解。果胶/壳聚糖复合膜、果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜在水和模拟人工胃液中的降解情况见表2。

从表2可以看出,魔芋胶的加入缩短了果胶/壳聚糖复合膜的体外降解时间,因为魔芋胶、果胶分子中含有大量的羟基、羧基等亲水基团,而魔芋胶吸水性强,溶解快速。当其加入到果胶/壳聚糖复合膜中,能够增加复合膜的溶胀度,加快膜片碎裂降解形成小碎片。果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜在人工胃液中的开始碎裂降解的时间比果胶/壳聚糖复合膜更接近药典规定的囊材降解时间,说明该复合膜

具有做胃部用药胶囊材料特性。

表2 膜的体外降解性能

Table 2 In vitro degradation performance of composite membranes

| 膜材料 | 水 | 人工胃液 |
|------------------|----------|-----------------------|
| PEC/CS | 少量溶胀,不溶解 | 少量溶胀,约40 min开始碎成许多小碎片 |
| PEC/CS/KGM (10%) | 溶胀,不溶解 | 溶胀,约21 min开始碎成许多小碎片 |
| PEC/CS/KGM (20%) | 溶胀,不溶解 | 溶胀,约17 min开始碎成许多小碎片 |
| PEC/CS/KGM (30%) | 溶胀,不溶解 | 溶胀,约26 min开始碎成许多小碎片 |
| PEC/CS/KGM (40%) | 溶胀,不溶解 | 溶胀,约10 min开始碎成许多小碎片 |

3.9 抗菌性分析

果胶、壳聚糖、魔芋胶均有一定的抗菌性能,为了探究果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜对常见细菌的抗菌性能,作者选用大肠杆菌、枯草芽孢菌、金黄色葡萄球菌进行抗菌实验研究。复合膜的抗菌结果见表3所示。

表3 复合膜抗菌活性

Table 3 Bacteriostasis activity of the composite membrane

| 菌种 | 抑菌圈直径/mm | | |
|------------------|----------|-------|---------|
| | 大肠杆菌 | 枯草芽孢菌 | 金黄色葡萄球菌 |
| PEC/CS | 20.0 | 18.0 | 17.0 |
| PEC/CS/KGM (10%) | 14.0 | 14.5 | 15.5 |
| PEC/CS/KGM (20%) | 15.5 | 16.0 | 14.5 |
| PEC/CS/KGM (30%) | 17.0 | 16.0 | 16.5 |
| PEC/CS/KGM (40%) | 16.0 | 14.0 | 15.0 |

从表3可以看出,果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜具有一定的抗菌性能,但总体抗菌性能较果胶/壳聚糖复合膜弱。这是由于魔芋胶的加入,破坏了果胶/壳聚糖复合膜的结构,在共混过程中,由于分子间存在强烈氢键作用,分子链从新缠绕组合,形成新的网络结构,掩蔽了一些抗菌活性基团^[12-13]。

4 结 语

果胶、壳聚糖、魔芋胶均是天然线型高分子多糖,具有良好的生物相容性和可降解性。向果胶/壳

聚糖复合膜中添加魔芋胶,不仅提高了复合膜的力学性能,同时增大了膜的溶胀度,加快了复合膜的体外降解时间。实验结果表明:当魔芋胶的质量分数为30%时,果胶/壳聚糖/魔芋胶复合膜的力学性

能最好,吸湿性较小,溶胀度达到509%,体外降解性能较好,具有一定抗菌性,综合考虑,该比例的复合膜作为胃部用药胶囊材料和可食性包装材料具有很大潜力。

参考文献:

- [1] Jindal M, Kumar V, Rana V, et al. An insight into the properties of Aegle marmelos pectin-chitosan cross-linked films[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2013, 52: 77-84.
- [2] 罗海莉,王清章,严守雷,等. 壳聚糖及其与纳米SiO₂复合涂膜对莲藕贮藏品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(4): 518-522.
LUO Haili, WANG Qingzhang, YAN Shoulei, et al. Effect of chitosan and chitosan-based coatings on the storage quality of lotus Rhizomes[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(4): 518-522. (in Chinese)
- [3] 肖丽霞,王丽霞,陆蒸. 魔芋葡甘聚糖的酯化及其产物特性[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(1): 34-37.
XIAO Lixia, WANG Lixia, LU Zheng, et al. Studies on estenrifiable modification of konjac glucomann and its properties[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2005, 24(1): 34-37. (in Chinese)
- [4] Christopher Carrick, Marcus Ruda, Bert Pettersson, et al. Hollow cellulose capsules from CO₂ saturated cellulose solutions—their preparation and characterization[J]. **RSC Advances**, 2013, 3, 2462-2469.
- [5] 丁克毅,王虹霞,刘军,王洁雪,等. 果胶/壳聚糖抗菌膜结构及性能分析[J]. 西南民族大学学报:自然科学版, 2014, 40(5): 680-685.
DING Keyi, WANG Hongxia, LIU Jun, et al. Analysis on the Structure and practice properties of pectin/chitosan composite Membrane[J]. **Journal of Southwest University of National Natural(Science)**, 2014, 40(5): 680-685. (in Chinese)
- [6] 柯林斯J贝勒斯. 聚合物科学实验[M]. 北京:科学出版社, 1985.
- [7] 魏德卿,夏怡,旷文峰. 阴离子型聚氨酯水分散液与明胶相互作用的研究[J]. 高分子学报, 1997(4): 404-409. (in Chinese)
- [8] Chen P H, Kuo T Y, Kuo J Y, et al. Novel chitosan-pectin composite membranes with enhanced strength, hydrophilicity and controllable disintegration[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2010, 82(4): 1236-1242.
- [9] Kamlesh Kumari, Usha Rani. Controlled release of metformin hydrochloride through crosslinked blends of chitosan-starch[J]. **Pelagia Research Library**, 2011, 2(2): 48-54.
- [10] 罗学刚. 高纯魔芋葡甘聚糖制备与热塑改性[M]. 北京:科学出版社, 2012.
- [11] 傅明连,郑炳云,陈彰旭,等. 羧甲基纤维素/壳聚糖高吸水性树脂的制备与性能[J]. 莆田学院学报. 2012, 5(19): 75-78.
FU Minglian, ZHEN Bingyun, CHEN Zhangxu, et al. Preparation and properties of high water absorption resin of carboxymethyl cellulose/ chitosan[J]. **Journal of Putian University**, 2012, 5(19): 75-78. (in Chinese)
- [12] Kong M, Chen X G, Xing K, et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review[J]. **International Journal of Food Microbiology**, 2010, 144(1): 51-63.
- [13] Rao M S, Kanatt S R, Chawla S P, et al. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2010, 82(4): 1243-1247.