

甘油对高直链玉米淀粉成膜性能的影响

刘 早, 陈 玲, 李 丹, 蒲华寅, 王雪毓, 杜云翔, 李晓玺*

(华南理工大学轻工研究所, 广东 广州 510640)

摘 要: 研究甘油添加量为 0~40% 的高直链玉米淀粉糊的流变性能。采用流延法将添加了甘油量为 0~40% 的高直链玉米淀粉糊成膜, 并对其结晶结构和耐酸性能进行研究。制备以 VB₁ 为功能因子的淀粉薄膜包衣微丸, 系统考察不同甘油添加量的高直链玉米淀粉包衣微丸在模拟人体消化道环境中的控缓释性能。结果表明: 随着甘油添加量的增加, 高直链玉米淀粉糊的黏度下降, 膜的结晶性能和耐酸性能下降。通过调节甘油添加量和包衣厚度, 使得高直链玉米淀粉能够抵御胃酸的作用而到达小肠, 包衣后的微丸具有一定的控缓释功能。

关键词: 甘油; 高直链玉米淀粉; 膜性能

Effect of Glycerol on Film-forming Capability of High-amylose Cornstarch

LIU Zao, CHEN Ling, LI Dan, PU Hua-yin, WANG Xue-yu, DU Yun-xiang, LI Xiao-xi*

(Light Industry and Chemical Engineering Research Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Investigations on the rheological property of high-amylose cornstarch paste with glycerol (0—40%) were carried out. High-amylose cornstarch paste with glycerol revealed a film-forming characteristic. The film obtained was evaluated for crystal structure and acid resistance. Furthermore, thiamine micro-pills coated with this starch film were prepared to study the controlled release in simulated in vitro gastrointestinal digestion. Results indicated that larger amount of glycerol addition resulted in a reduction in viscosity of high-amylose cornstarch paste, crystallization capability and acid resistance. The micro-pills with the coating of this film could enhance the resistance to degradation in gastric acid and the controlled release of core functional factor through adjusting amount of glycerol addition and thickness of coating film.

Key words: glycerol; high-amylose cornstarch; film property

中图分类号: O636.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)21-0059-04

随着社会经济发展和人们收入、消费水平的日益提高^[1], 食品的功能也从提供人体所需热量进阶到补充人体所需营养物质^[2], 而且人们不再满足于单纯摄取足够的营养素^[3], 而是从生理角度希望能对其更好的吸收和利用。但是功能因子易受体外光、热、气压等自然条件和体内消化液、酶体系、肠道菌群等生物条件的影响而不稳定, 从而造成人体吸收利用度低, 一定程度上限制了功能因子产品的发展。通过适合的控缓释载体材料包埋加以保护, 制备出微胶囊、包衣微丸等控缓释性新品, 以达到解决目前食品稳态化和高效性吸收利用的问题^[4]。

高直链玉米淀粉成膜具有较好的透明度、抗张强度

和水不溶性, 并且无毒、无污染, 被认为具有很好的成膜性能^[5], 因而被广泛应用于食品和药物载体材料的研究^[6], 是理想的微胶囊壁材。但是没有添加增塑剂的高直链玉米淀粉膜十分脆弱, 难以控制成型, 从而限制了其应用范围。甘油作为最常见的小分子增塑剂^[5], 易和淀粉形成氢键, 使淀粉分子间氢键被取代, 破坏淀粉的高结晶度, 使之具有热塑性^[7]。因此以甘油作为其增塑剂一直被人们研究^[8]。

本实验研究添加不同甘油量的高直链玉米淀粉糊的流变曲线, 并采取流延法将其成膜, 对膜的结晶结构及耐胃酸性能进行测试, 研究不同甘油添加量对高直链玉米淀粉糊流变参数以及成膜性能的影响, 并对甘油添

收稿日期: 2009-06-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(20606014); “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD27B04);

广东省自然科学基金研究团队项目(05200617)

作者简介: 刘早(1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为糖类物质及其药物的制备与生物利用。

E-mail: zao.liu@mail.scut.edu.cn

* 通讯作者: 李晓玺(1979—), 男, 副教授, 研究方向为糖类物质及其药物的制备与生物利用。E-mail: xxlee@scut.edu.cn

加量的变化对高直链玉米淀粉糊的流变性能及成膜性能的影响机理进行探讨。在此基础上制备高直链玉米淀粉薄膜包衣微丸,通过测试其在模拟体内消化环境下的功能因子释放量,以证实其具有控缓释功能。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

高直链玉米淀粉(食品级) 澳大利亚 Penford 公司。

甘油(分析纯) 江苏强盛化工有限公司; VB₁(药用级) 湖北恒硕生化有限公司; 其他试剂均为分析纯

1.2 仪器与设备

Xpert PRO 型 X 射线仪 荷兰 Panlytical 公司; WACE-1080 型高压灭菌锅 韩国 DAIHAN Scientific 公司; R/S-SST 流变仪 美国 Brookfield 公司; Mini-250 多功能制丸包衣机 深圳市信宜特科技有限公司; WBF-I 多功能流化床实验机 重庆英格造粒包衣有限公司; D-800LS 智能药物溶出仪 天大天发科技有限公司; UV-3802 紫外可见分光光度计 上海尤尼柯仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 淀粉糊的制备

配制 4% 浓度的淀粉乳,于 120℃, 0.11MPa 压力下糊化 120min。冷却至室温(25℃),取 100ml 分别加入 0%、10%、20%、30%、40% 的甘油,搅拌均匀。

1.3.2 淀粉糊流变性的测试

使用 R/S-SST 流变仪,在 60s 的时间内将剪切速率(γ)由 0s⁻¹ 提速到 100s⁻¹,并记录下在不同的剪切速率下淀粉糊黏度的变化。

1.3.3 淀粉膜的制备

取等量体积的淀粉糊平铺于面积相同的塑料平板表面,静置于 60℃ 烘箱中干燥 8h 后取出,冷却至室温后揭膜并观察成膜情况。

1.3.4 X-射线衍射分析

将淀粉薄膜平铺于样品池,采用波长为 1.542 埃的单色 Cu-K α 射线。测试条件为:管压 40kV,管流 40mA,扫描区域 $2\theta=4^\circ\sim60^\circ$,步长 0.033°,连续扫描,扫描时间为 15s。

1.3.5 膜耐胃酸性能测定

将淀粉膜放置于温度为 45℃ 的烘箱内烘 12h 至衡重后取出,称得每个样品的质量并编号。将淀粉膜置于模拟人工胃液中浸泡,分别于 30、60、90、120min 取出,放入 45℃ 烘箱中烘干至衡重,然后称取重量。重复 3 次。

1.3.6 淀粉水溶性薄膜包衣微丸的制备

以 VB₁ 为模型药物,微晶纤维素与药用淀粉按一定

比例混匀后加蒸馏水制软材。采用挤出-滚圆法制备丸芯。50℃ 烘干 12h,过 30~40 目筛待用。采用流化床底喷进行微丸的淀粉水溶性薄膜包衣。

1.3.7 体外模拟释放方法

以 VB₁ 作为功能因子,按照 2005 年版《中华人民共和国药典》规定的桨法测定。采用紫外分光光度法测定 VB₁ 释放量。

2 结果与分析

2.1 甘油不同添加量对淀粉糊流变性的影响

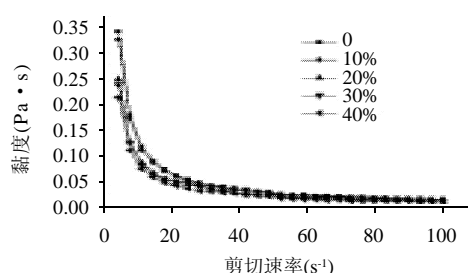


图1 甘油不同添加量对淀粉糊流变性的影响

Fig.1 Effect of glycerol addition amount on viscosity of high-amylose cornstarch paste

由图 1 可知,添加不同的甘油含量的高直链玉米淀粉糊总体呈现假塑性流体的流变特性。当测定温度相同时,高直链玉米淀粉糊的黏度随剪切速率的增大而减小。在同一剪切速率下,当甘油添加量为 0~40% 时,高直链玉米淀粉糊的黏度随着甘油添加量的增加而减小。甘油添加量为 10% 时,黏度降低并不明显;当甘油添加量为 20% 时,高直链玉米淀粉糊的黏度下降趋势增加;甘油添加量达到 30% 和 40% 时,高直链玉米淀粉糊的黏度下降幅度减小。然而在甘油添加量为 0~40% 的范围里,高直链玉米淀粉糊流动的非牛顿行为变化不大。当剪切速率大于 60s⁻¹ 时,添加了不同甘油量的高直链玉米淀粉糊黏度相近。

一般认为,淀粉分子极性基团或氢键的强烈相互作用,在分子链间形成了许多范德华交联,使得淀粉分子链成为刚性链。增塑剂分子进入淀粉之间,破坏其交联结点,使得分子量减少;同时,增塑剂进入也使淀粉分子间距离增大。这两方面的因素都使分子链柔性增加^[9],从而使得淀粉糊黏度降低。章悦等^[10]通过研究认为小分子的甘油能够使淀粉分子链间的氢键纠缠作用减弱,结构化程度降低。本研究也发现添加甘油后,淀粉分子链间氢键数量逐渐减少,氢键间作用力进一步减弱,黏度下降幅度随之增加。

2.2 不同甘油添加量对淀粉膜结晶结构的影响

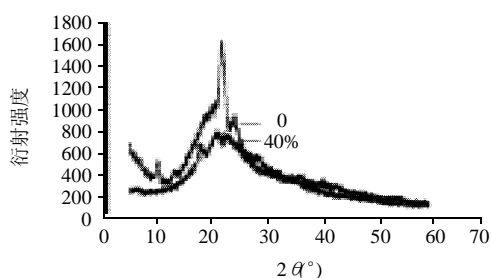


图2 不同甘油添加量的淀粉膜X射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of cornstarch film with different amounts of added glycerol

从图2可知,未添加甘油的淀粉薄膜在 $2\theta=9.5^\circ$ 和 $2\theta=21.3^\circ$ 有较强的衍射峰,表明该淀粉的结晶结构是B型和V型结晶形态的混合物。当加入甘油后,其薄膜的结晶结构发生了改变,薄膜在 $2\theta=9.5^\circ$ 和 $2\theta=21.3^\circ$ 处的衍射峰消失,而在 2θ 为 17.4° 、 20.4° 和 22.5° 出现了新衍射峰,但衍射峰强度较弱。由此可见,甘油的添加增加了淀粉分子链的迁移率^[11],使得淀粉分子骨架延展和软化,增加了运动性和柔韧性^[12],降低了淀粉膜结晶结构的密集程度^[13],从而使得淀粉成膜的结晶度下降。

2.3 不同甘油添加量对淀粉膜耐胃酸性能的影响

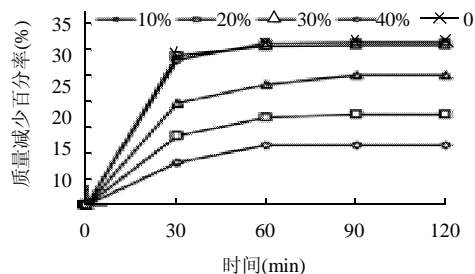


图3 不同甘油添加量对淀粉膜耐胃酸性能的影响

Fig.3 Effect of glycerol addition amount on gastric acid resistance of cornstarch film

由图3可见,不同甘油添加量成膜在人工胃液里质量损失大致成抛物线趋势,在浸泡的前30min里质量损失较大,随后的质量损失趋于平缓。甘油添加量为0%时,淀粉膜在胃酸里浸泡2h的质量损失为31.07%;甘油添加量为10%时,淀粉膜在胃酸里浸泡2h的质量损失为11.61%;当甘油添加量为40%时,淀粉膜的质量损失达到31.71%,与甘油添加量为0%的淀粉膜质量损失接近。随着甘油添加量的增加,淀粉膜的质量损失增加。

甘油添加量为0%的淀粉膜由于过脆,塑性差,在人工胃液浸泡的最初阶段便裂解了,所以质量损失较大。由X射线衍射图谱也可知,甘油的添加使得高直

链玉米淀粉膜的结晶结构降低。而低结晶度高无定形区域的物质更易被酸解^[14]。甘油是相对较小的亲水性分子,能够插入邻近的聚合物分子链中,减小分子间作用力,降低淀粉膜的结晶程度,促进液体分子的迁移^[15]同时也促进了淀粉膜的酸解。从而随着甘油添加量的增加,淀粉膜被酸解的程度变大。

2.4 不同甘油添加量包衣微丸缓控释放性能测定

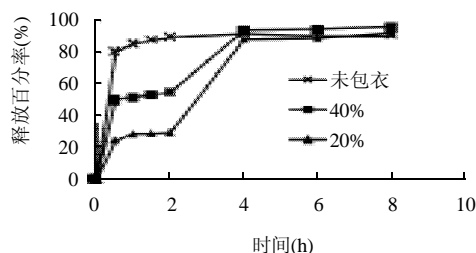


图4 不同甘油添加量包衣微丸缓控释放曲线

Fig.4 Controlled-release curves of thiamine micro-pills coated with cornstarch film with different amounts of added glycerol

由图4可以看出,包衣微丸能够抵御胃的消化而到达小肠,从而使得更多的功能因子被保留至小肠中释放。而且,当甘油添加量为20%时,包衣微丸具有了较好的控缓释功能。

3 结论

3.1 甘油的添加使淀粉分子链伸展开来、链的柔性增加。当甘油的添加量在0~40%的范围内时,随着甘油添加量的增加,高直链玉米淀粉糊的黏度下降。

3.2 未添加甘油的淀粉薄膜属于B+V型结晶结构。当加入甘油后,其薄膜的结晶结构发生了改变,其衍射峰均有所降低,说明甘油的加入使淀粉包衣膜的结晶程度降低,增加淀粉分子链的延展性和柔韧性,达到了增塑的目的。

3.3 当甘油的添加量在0%~40%的范围时,高直链玉米淀粉膜的耐胃酸性能随着甘油添加量的上升而下降。由此,要增强淀粉膜的耐胃酸性,增塑剂甘油的添加量应控制在10%~20%之间。

3.4 通过模拟体内消化实验,甘油添加量为20%的淀粉薄膜包衣微丸具有较好的控缓释能力。

参考文献:

- [1] 房慧. 功能性食品及配料改善公众营养与健康[J]. 食品安全导刊, 2009(1): 54-56.
- [2] NICKLAUS S. Development of food variety in children[J]. Appetite, 2009, 52(1): 253-255.
- [3] 注文陆, 王庆华, 李道明. 功能性食品的最新进展与开发[J]. 食品工业科技, 1996(2): 84-86.

- [4] 孙兰萍, 许晖, 张斌, 等. 食品成分微胶囊制备技术及发展趋势展望[J]. 农产品加工, 2008(5): 12-17.
- [5] FORSSELL P M, HULLEMAN S H D, MYLLÄRINEN P J, et al. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches[J]. Carbohydr Polym, 1999, 39: 43-51.
- [6] FREIRE C, PODCZEK F, VEIGA F, et al. Starch-based coatings for colon-specific delivery. Part II: Physicochemical properties and *in vitro* drug release from high amylose maize starch films[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2009, 72(3): 587-594.
- [7] 安美清. 增塑剂甘油对以淀粉为填料的聚乙烯醇泡沫塑料性能的影响研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006(5): 56-63.
- [8] SONG Y, ZHENG Q, WANG Z. Equibiaxial extensional deformation and stress relaxation of glycerol plasticized wheat gluten at different concentrations[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 414-420.
- [9] 马德柱, 何平笙, 徐种德, 等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [10] 章悦, 庭关桂, 刘益明. 甘油增塑PVA流变性及可纺性[J]. 合成纤维, 1991(4): 24-28.
- [11] ZIANI K, OSES J, COMA V, et al. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation[J]. LWT - Food Science and Technology, 2008, 41(10): 2159-2165.
- [12] LOURDIN D, DELLA-VALLE G, COLONNA P. Influence of amylase content on starch films and foams[J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 27: 275-280.
- [13] ALVES V D, MALI S, BELÉIA A, et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 941-946.
- [14] CASE S E, CAPITANI T, WHALEY J K, et al. Physical properties and gelation behavior of a low-amylopectin maize starch and other high-amylose maize starches[J]. Journal of Cereal Science, 1998, 27(3): 301-314.
- [15] SMITS I A L M, KRUISKAMP P H, van SOEST G J J, et al. Vliegenthart interaction between dry starch and plasticisers glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53(4): 409-416.