

纯胶与 β -环糊精2种包合材料的比较

王洛临^{1,2*}, 周蓉¹, 陈卉¹, 谢媛¹, 陈朋¹

(1. 广州中医药大学, 广州 510405;

2. 广东省中医药工程技术研究院, 广东省中医药研究开发重点实验室, 广州 510095)

[摘要] 目的:比较纯胶与 β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD)的包合效果。方法:以包合率与包合物收率为指标,选取纯胶与 β -CD为包合材料,采用高压均质机、磁力搅拌器、超声波细胞破碎仪、超声波清洗器4种方法分别对羌活、连翘、辛夷挥发油进行包合,通过单因素试验优选包合工艺,包合物进行差示扫描量热分析与红外光谱表征。结果:纯胶的包合率明显高于 β -CD,包合物收率略低于 β -CD。挥发油已被纯胶包合,红外谱图中纯胶包合物的最大吸收峰相对于纯胶有向高频数迁移,表明纯胶包合物为一新生物相,且包合效果稳定。结论:以纯胶为包合材料,采用磁力搅拌法制备包合物的工艺简单且包合效果好。

[关键词] 辛烯基琥珀酸淀粉钠; 超声法; 超声波细胞破碎法; 高压均质法; 磁力搅拌法; β -环糊精

[中图分类号] R283.6;R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)13-0024-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015130024

Comparative Study of Two Kinds of Inclusion Materials on Purity Gum and β -Cyclodextrin

WANG Luo-lin^{1,2*}, ZHOU Rong¹, CHEN Hui¹, XIE Yuan¹, CHEN Peng¹ (1. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chinese Medicine Research and Development, Guangdong Research Institute of Traditional Chinese Medicine Manufacturing Technology, Guangzhou 510095, China)

[Abstract] **Objective:** A comparative study on inclusion effect of purity gum and β -cyclodextrin (β -CD). **Method:** With inclusion rate of volatile oil and yield of inclusion complex as indexes, purity gum and β -CD as inclusion materials, four kinds of inclusion technique were adopted to inclusion of volatile oil from *Notopterygii Rhizoma et Radix*, *Forsythiae Fructus* and *Magnoliae Flos*, inclusion process was optimized by single factor test, differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectrum was used to characterize technology of inclusion complex. **Result:** Inclusion rate of purity gum was significantly higher than β -CD, but recovery of inclusion complex of purity gum was slightly lower than β -CD. DSC diagram of purity gum inclusion curve did not appear characteristic peaks of volatile oil showed that oil has been involved. Maximum absorption peak of purity gum inclusion in infrared spectrum graph with respecting to purity gum have migrated to high frequency, it showed purity gum inclusion was a new biological phase, and inclusion effect was stable. **Conclusion:** Taking purity gum as inclusion material, magnetic stirring method for inclusion technique to prepare inclusion complex, not only process is simple, and has good effect of inclusion.

[Key words] starch sodium octenylsuccinate; ultrasonic method; ultrasonic cell-break method; high pressure homogenization; magnetic stirring method; β -cyclodextrin

纯胶又名辛烯基琥珀酸淀粉钠,是低取代度的淀粉与辛烯基琥珀酸酐发生反应生成的一种特种变性淀粉酯类产品,呈白色或微黄色粉末状,无臭无味,不溶于冷水、乙醇、乙醚、三氯甲烷,在水中加热可吸水膨胀,高温时可成胶状。纯胶类似于阿拉伯胶,可作为增稠剂与稳定剂用于生产食品添加剂,如制备八角茴香乳化油^[1]、亚麻油微胶囊^[2]、糯米淀粉质无蛋沙拉酱^[3]、低脂蛋黄酱^[4]等,且其高浓度

水溶液可进行喷雾干燥,干燥后粉末又可溶于水形成乳浊液。根据纯胶的物理特性及近期研究发现,纯胶可用于中药挥发油的固体粉末化^[5]。本实验拟比较纯胶与 β -环糊精(β -CD)2种包合材料,优选纯胶的包合方法,采用差示扫描量热仪、红外扫描仪进行纯胶包合物的表征及基础性研究,为纯胶在食品、药品、保健品等方面的开发应用提供参考。

[收稿日期] 20141014(004)

[通讯作者] *王洛临,硕士生导师,主任中药师,从事中药制剂研究, Tel:020-83501292, E-mail:455542291@qq.com

1 材料

MM. 2-SRH60-70 型高压均质机(北京卓川电子科技有限公司), Qsonica Q500 经济型超声波细胞破碎仪(美国 Misonix 公司), DC-1500 实验型喷雾干燥机(上海达程试验设备有限公司)。β-环糊精(β-CD, 孟州市华兴生物化工有限责任公司), 纯胶(德清三富食品有限公司), 羌活挥发油、辛夷挥发油、连翘挥发油(广东一方制药有限公司), 水为纯净水, 试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 纯胶包合物的制备 称取纯胶 80 g, 在匀速搅拌下将其缓缓溶于 3 倍量水中, 持续搅拌至溶液均匀, 无结块; 在匀速搅拌过程中, 缓慢加入羌活挥发油 10 mL, 分别采用高压均质机(40 MPa)、磁力搅拌器(1 000 ~ 1 200 r·min⁻¹)、超声波细胞破碎仪(探头 6 mm, 振幅 50%, 超声时间 5 s, 停止时间 15 s, 功率 500 W)、超声波清洗器(功率 100 W) 4 种仪器搅拌 1 h, 混悬液进行喷雾干燥(进风温度 86 °C, 出风温度 180 °C, 蠕动泵速度 330 r·min⁻¹), 得羌活挥发油包合物粉末。同法制备辛夷挥发油、连翘挥发油的纯胶包合物。

2.2 β-CD 包合物的制备 称取 β-CD 80 g, 加水制成 β-CD 饱和水溶液, 匀速搅拌时缓慢加入羌活挥发油 10 mL, 分别于高压均质机、磁力搅拌器、超声波细胞破碎仪、超声波清洁器 4 种仪器中搅拌 1 h, 搅拌条件同 2.1 项, 混悬液低温静置 24 h, 减压过滤, 置于真空干燥机(60 °C, -0.1 MPa)中干燥, 粉碎过 100 目筛, 得羌活挥发油 β-CD 包合物粉末。同法制备辛夷挥发油、连翘挥发油的 β-CD 包合物。

2.3 空白回收试验 量取挥发油 10 mL(n=2), 置于 250 mL 圆底烧瓶中, 加 15 倍量水, 连接挥发油测定装置, 按 2010 年版《中国药典》一部附录 X D 甲法测定, 计算辛夷、连翘、羌活挥发油的空白回收率分别为 95%, 96%, 95%。

2.4 挥发油相对密度的测定 精密量取 3 种挥发油各 1.0 mL, 分别置于样品盘中精密称量, 计算辛夷、连翘、羌活挥发油的相对密度分别为 0.882, 0.850, 0.888 g·mL⁻¹。

2.5 包合物的检测 分别量取以上包合物各 20 g, 放入 500 mL 圆底烧瓶中, 加 15 倍量水, 按 2010 年版《中国药典》一部附录 X D 甲法测定, 使用挥发油测定器, 连续加热 5 h, 放置 >1 h, 计算包合物中实际含油量、包合物收率及挥发油包合率, 见表 1~3。由于干燥方法不同, 故纯胶的最佳包合物收率略低

于 β-CD 的最佳包合物收率, 但纯胶的最佳包合率明显高于 β-CD 的最佳包合率, 综合考虑, 纯胶的包合效果优于 β-CD, 且喷雾干燥的工艺简单, 耗时较短, 其中以磁力搅拌法的包合效果为最佳。

表 1 不同挥发油包合物含油量的测定

Table 1 Determination for Oil content of different inclusion complex of volatile oil mL

品名	辛夷		连翘		羌活	
	纯胶	β-CD	纯胶	β-CD	纯胶	β-CD
均质	1.82	0.92	1.85	0.66	1.92	1.10
磁力	2.15	1.75	2.00	1.95	2.05	1.75
超声	1.55	0.43	1.48	0.48	1.22	0.45
细胞破碎	0.78	1.25	0.83	1.25	0.75	1.42

表 2 不同挥发油包合物收率的测定

Table 2 Yield of different inclusion complex of volatile oil %

品名	辛夷		连翘		羌活	
	纯胶	β-CD	纯胶	β-CD	纯胶	β-CD
均质	87.82	88.94	89.26	88.13	86.63	88.88
磁力	90.07	91.19	91.52	92.65	92.26	93.38
超声	85.57	87.82	87.00	85.87	86.63	86.63
细胞破碎	82.19	90.07	82.48	89.26	82.13	91.13

注: 包合物收率 = $m_{\text{包合物}} / (V_{\text{挥发油}} \times \text{挥发油相对密度} + m_{\beta\text{-CD或纯胶}}) \times 100\%$ 。

表 3 不同挥发油包合率的测定

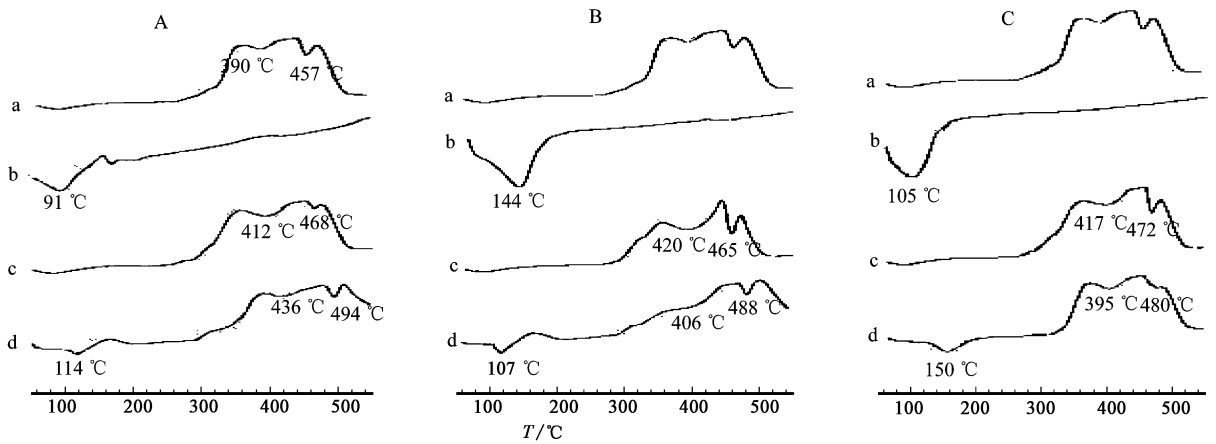
Table 3 Inclusion rate of different volatile oil %

品名	辛夷		连翘		羌活	
	纯胶	β-CD	纯胶	β-CD	纯胶	β-CD
均质	76.63	38.74	77.89	27.79	80.84	46.32
磁力	90.53	73.68	84.21	82.11	86.32	73.68
超声	65.26	18.11	62.32	20.21	51.37	18.95
细胞破碎	32.84	52.63	34.95	52.63	31.58	59.79

注: 包合率 = $\text{实际含油量} / (V_{\text{挥发油}} \times \text{空白回收率}) \times 100\%$ 。

2.6 包合物的表征

2.6.1 差示扫描量热仪(DSC) 测试条件 为铝坩埚, 参比物 Al₂O₃, 气氛氮气, 升温速率 15 °C·min⁻¹, 升温范围 50 ~ 500 °C。纯胶、挥发油、纯胶与挥发油的物理混合物、纯胶与挥发油的包合物的 DSC 曲线见图 1, 其中纯胶包合物选用磁力搅拌法制备。结果显示纯胶、纯胶包合物、物理混合物的 DSC 曲线存在明显不同。纯胶具有 2 个特征峰, 分别为 390, 457 °C 处的吸收峰; 3 种挥发油的纯胶包合物 DSC 曲线类似于纯胶, 羌活包合物的特征峰 412, 468 °C, 辛夷包合物的特征峰 420, 465 °C, 连翘包合物的特征峰 417, 472 °C, 纯胶包合物的 DSC 曲线未出现挥发油的吸收峰, 但 2 个特征峰均有向高温区迁移的现象, 且峰形与峰面积皆各有变化, 表明纯胶包合物为一新生的物相, 且包合效果稳定。



A. 羌活挥发油; B. 辛夷挥发油; C. 连翘挥发油

图1 纯胶(a),挥发油(b),纯胶与挥发油的包合物(c),纯胶与挥发油的物理混合物(d)的DSC

Fig.1 DSC of purity gum (a), volatile oil (b), purity gum inclusion (c), physical mixture of purity gum and volatile oil (d)

2.6.2 红外扫描仪 采用KBr压片法测定3种挥发油、纯胶包合物、挥发油与纯胶的物理混合物、纯胶的红外光谱。纯胶包合物采用磁力搅拌法制备,分辨率 4 cm^{-1} ,自动扣除大气背景,扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,扫描数32次,增益值1,温度 $(25\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 $30\%\sim 40\%$ 。结果显示纯胶在 3435.10 cm^{-1} 有最大吸收峰,为羟基的伸缩振动峰,在 2925.78 cm^{-1} 处有中等强度 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰。羌活挥发油的最大吸收峰在 2927.96 cm^{-1} 处,羌活包合物的最大吸收峰在 3046.54 cm^{-1} 处;辛夷挥发油的最大吸收峰在 2924.83 cm^{-1} 处,辛夷包合物的最大吸收峰在 3426.99 cm^{-1} 处;连翘挥发油的最大吸收峰在 2922.73 cm^{-1} 处,连翘包合物最大吸收峰在 3424.04 cm^{-1} 处。说明纯胶包合物的红外光谱中未出现挥发油的吸收峰,表明挥发油被纯胶包合完全,故其红外光谱曲线类似于纯胶,但有明显差别。证明纯胶在包合过程中可能与挥发油产生了相互作用,形成了一种新的物相。

3 讨论

β -CD在水中溶解性小,包合物溶液易分层,不利于喷雾干燥,而使用真空干燥,包合物的干燥工艺复杂、时间周期长,不适合工业化大生产。而纯胶具有乳化稳定的作用,其包合物溶液久置后无沉淀现象,在食品方面,纯胶已在大生产中成熟应用,且已有明确的相关规定,联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)评价纯胶用于食品的使用范围无限制^[7],世界食品添加剂专家联合委员会(JECFA)的安全性评估规定 β -CD每日允许的摄取量(ADI)被限制为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明纯胶用于药物包合物大生产中具有极大可能性。

纯胶的制备工艺流程简单且耗时短,其包合率明显高于 β -CD,包合物收率与 β -CD基本持平。纯胶的最佳包合方法为磁力搅拌法,磁力搅拌法早已运用到大生产中,生产型的磁力搅拌器与实验型无差异,且具有耐腐蚀、耐高压、耐高温、高真空、密封性好等特点,因此在实际生产中,纯胶替代 β -CD作为包合材料是可行的。纯胶具有润湿、增溶、防治蛋白质凝聚等作用^[8],在实际生产中,不仅适用于挥发油的包合,同样适用于氨基酸、蛋白质类药材有效成分的包合。

[参考文献]

- [1] 石海信,洪春关,谭铭基,等. 辛烯基琥珀酸淀粉酯在乳化八角茴油中的应用[J]. 中国食品添加剂,2010,(5):210-215.
- [2] 杨宝玲,陈焯. 玉米淀粉-辛烯基琥珀酸淀粉酯制备亚麻油微胶囊[J]. 农业工程学报,2010,26(7):364-368.
- [3] 马晓军,孙慧敏. 糯米淀粉质无蛋沙拉酱工艺及流变学性质研究[J]. 食品工业科技,2009,30(1):75-78.
- [4] Thaiudom S, Khantarat K. Stability and rheological properties of fat-reduced mayonnaises by using sodium octenyl succinate starch as fat replacer[J]. Procedia Food Sci,2011,1(1):315-321.
- [5] 王亮,吕国军,廖翰,等. 响应面法优化辛烯基琥珀酸淀粉酯-莪术油乳剂的乳化工艺研究[J]. 世界中医药,2013,8(3):329-331.
- [6] 彭颖,姜子涛,李荣. 辛烯基琥珀酸淀粉酯包埋肉桂精油微胶囊的研究[J]. 中国调味品,2011,36(12):48-51,75.
- [7] 林红辉,郑为完,赵伟学,等. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的合成及应用研究[J]. 食品科学,2008,29(8):314-317.
- [8] 蔡翠杏,汪波,李文芬,等. 影响辛烯基琥珀酸淀粉酯乳化效果的因素[J]. 北京师范大学学报:自然科学版,2012,48(2):149-152.

[责任编辑 刘德文]