

多酚/壳聚糖复合材料的研究进展

荆迎军 蒋悦颖 禹雪晴

(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘 要 壳聚糖是自然界唯一的阳离子多糖,具有良好的生物相容性,是一种安全无毒的生物大分子。多酚具有很强的抗氧化能力和自由基清除活性。多酚/壳聚糖复合材料兼具二者的生物活性。综述了多酚/壳聚糖复合材料的制备、特性及应用方面的研究进展。

关键词 壳聚糖,多酚,复合材料,进展

Research progress on polyphenol/chitosan composite

Jing Yingjun Jiang Yueying Yu Xueqing

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology,
Tianjin 300130)

Abstract Chitosan, a unique cationic polysaccharide in the nature, is a biocompatible and non-toxic bio macromolecule. Polyphenol has powerful antioxidant and radicals scavenging activities. The polyphenol/chitosan composites have the biological activities of both polyphenol and chitosan. The research progress on the preparation, properties and applications of polyphenol/chitosan composites were summarized.

Key words chitosan, polyphenol, composite, progress

壳聚糖是自然界唯一的阳离子多糖,储量丰富。壳聚糖不仅具有可生物降解、生物相容性等许多优良的特性,还具有抗氧化、提高机体免疫活性等生物活性^[1]。因此,在食品、生物医药等领域得到了广泛的研究和应用。美国批准壳聚糖作为食品添加剂使用^[2],我国也批准壳聚糖作为食品增稠剂和药物辅料,是一种十分理想的天然生物材料。近年来,将壳聚糖和其他生物活性物质进行复合以提高其生物活性,成为了新的研究方向之一。

多酚是一类广泛存在于植物中的次级代谢产物,是具有重要生理生化功能的天然化合物^[3]。由于含有若干酚羟基结构,多酚具有良好的抗氧化活性,能够抵抗紫外线的辐射,降低活性氧的伤害,是一种优良的天然抗氧化剂^[4],同时在抗衰老、抗病毒、抗癌、抗菌等方面也具有良好的效果^[5]。但是,多酚的化学性质活泼,在水溶液或生理溶液中不太稳定,大大降低了其的作用效果和利用率^[6]。将多酚与性质稳定的壳聚糖制备成多酚/壳聚糖复合材料,则可达到增效的目的。多酚/壳聚糖复合材料主要是制备成多酚/壳聚糖微粒、多酚/壳聚糖膜和多

酚/壳聚糖水凝胶,在食品与生物医药领域具有广泛的应用前景。

1 多酚/壳聚糖微粒

1.1 多酚/壳聚糖微粒的制备

多酚/壳聚糖微粒是以天然生物高分子壳聚糖为基质,制备成粒径从纳米到几百微米大小的微粒或微囊,将多酚包覆其中,具有载药量高、多酚释放可控、生物利用率高等优点。

目前多酚/壳聚糖微粒常用的制备方法是离子凝胶法,也称离子交联法,即通过壳聚糖氨基的正电荷与离子交联剂的负电荷之间的相互作用,产生凝胶化,从而将多酚物质包封在壳聚糖微粒或微囊中。Dube 等^[7]在 700r/min 的搅拌转速下,将三聚磷酸钠溶液逐滴加入到儿茶素与壳聚糖的乙酸溶液中,经过离心、冷冻干燥后,得到平均直径为 163nm 的纳米粒。

乳化交联法是另一种常见的多酚/壳聚糖微粒的制备方法,即将多酚/壳聚糖溶液与油相成分进行混合,形成油包水的微乳液,再进行交联反应得到。

Sanna 等^[8]将聚乳酸乙醇酸和白藜芦醇溶解在乙酸乙酯溶液中,其后逐滴加入到聚乙烯醇和壳聚糖的乙酸溶液中,混合成油包水的状态,然后再加入到聚乙烯醇溶液中,形成水包油乳液,最终制得几微米到几十微米大小的微球。通过真空挥发除去有机物,得到包封白藜芦醇的壳聚糖微囊。此外,利用自组装技术制备多酚/壳聚糖微粒,由于不需额外使用化学交联剂,近几年受到关注。张茵等^[9]将茶多酚溶解于壳聚糖乙酸溶液,然后逐滴加入到明胶溶液中,得到了茶多酚/明胶/壳聚糖纳米粒。

1.2 多酚/壳聚糖微粒的缓释特性

壳聚糖是一种线性生物大分子,在离子交联剂的作用下,形成网络状或微囊结构的微粒,能够将多酚包封在微粒内部,实现多酚的缓释,保护多酚的活性,增强多酚的作用效果。Trifković 等^[10]制备的百里香酚/壳聚糖微囊在人工胃液环境下的释放速率比未经过包封的百里香酚延长了 3h。Zhang 等^[11]制备的儿茶素/壳聚糖微囊在人工胃肠环境下也具有良好的缓释效果。pH 是影响缓释效果的一个重要因素,Pulicharla 等^[12]发现壳聚糖/草莓多酚纳米粒在中性环境下多酚的缓释效果最好,释放率也最高,过高或过低的 pH 都不利于多酚的释放。Yao 等^[13]在研究茶多酚/壳聚糖微粒时也发现了类似的结果。

1.3 多酚/壳聚糖微粒的应用

多酚/壳聚糖微粒兼具多酚的抗氧化和壳聚糖的优良特性,并具缓释效果,因此在食品和生物医药领域具有良好的应用潜力。Dube 等^[14]研究了大鼠口服表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)/壳聚糖纳米微粒,发现能够增加小肠对 EGCG 的吸收,有效保持 EGCG 在血浆和空肠环境下的稳定性,EGCG 在血液和小肠环境下的浓度得到了显著提高,增加了 EGCG 的生物利用率。Siddiqui 等^[15]研究了 EGCG/壳聚糖纳米微球对黑色素瘤生长的影响,发现无论是在体外还是在体内,EGCG/壳聚糖纳米微粒都可以有效抑制黑色素瘤细胞的生长并促进其凋亡。Zhang 等^[16]将茶多酚-Zn 化合物包封在壳聚糖纳米微粒中,发现该微粒比茶多酚具有更强的抗氧化活性和稳定性,且对大肠杆菌和李斯特氏菌有明显的抑制作用。

2 多酚/壳聚糖膜

2.1 多酚/壳聚糖膜的制备

壳聚糖还具有良好的成膜性能,目前多酚/壳聚

糖膜主要有制膜和涂膜两种方式。多酚/壳聚糖制膜通常以壳聚糖为基质,加入增塑剂或交联剂,通过分子间的相互作用形成具有多孔网格状结构的薄膜,具有良好的通透性、延展性和弹性。王卉等^[17]以甘油为增塑剂,制备了负载茶多酚的果胶/壳聚糖复合膜;彭勇等^[18]以甘油和聚乙二醇 200 为增塑剂,制备了壳聚糖茶多酚复合膜。多酚/壳聚糖涂膜是把含多酚物质的壳聚糖溶液以涂布、浸渍和喷洒等形式直接喷涂于物体表面,干燥后形成薄膜,称之为涂膜。该方法简单易行,但膜的强度较低,通常直接应用于食品表面,制备成可食性膜。杨胜平等^[19]将壳聚糖和茶多酚溶解于乙酸溶液,刷在带鱼段表面形成涂膜用于防腐保鲜。

2.2 多酚/壳聚糖膜的特性及应用

壳聚糖成膜后,负载的多酚均匀分布在膜中,形成的多酚/壳聚糖膜具有良好的抗氧化、抗菌等活性以及阻氧性、保湿、透气、安全无毒的优点,在食品防腐保鲜、包装材料以及生物医药方面具有很好的应用潜力。高艳阳等^[20]制备了茶多酚/壳聚糖复合膜,复合膜的自由基清除率和抗氧化性都有所提高。Peng 等^[21]将不同浓度的绿茶提取物和红茶提取物加入到壳聚糖薄膜中,研究了茶多酚/壳聚糖复合薄膜的物化特性和抗氧化能力。实验结果表明,茶多酚的加入可以有效降低壳聚糖薄膜的水蒸汽渗透率和增强其抗氧化能力。Li 等^[22]将 0.2% 的茶多酚和迷迭香萃取物与 1.5% 壳聚糖混合,在大黄鱼表面涂膜,能使大黄鱼的储存时间延长 8~10d。Qin 等^[23]将壳聚糖甘油溶液与多酚溶液混合后,进行脱气干燥制备多酚/壳聚糖复合膜用于猪肉的储藏,储藏期延长了 6d,并抑制了硫代巴比妥酸值和高铁肌红蛋白的增加。

3 多酚/壳聚糖水凝胶

3.1 多酚/壳聚糖水凝胶的制备

壳聚糖水凝胶具有三维网状结构,在水溶液中吸收水分而发生溶胀,但又不溶解,常用作药物缓释载体材料。将多酚物质和壳聚糖混合后制备的多酚/壳聚糖水凝胶综合了多酚生物活性及壳聚糖的优良特性,具有良好的应用价值。陈曦等^[24]利用壳聚糖与儿茶酚类衍生物通过席夫碱反应,得到了可用于伤口处理的壳聚糖/儿茶酚类的水凝胶,制备过程无需引入其他化学试剂,安全无毒。

3.2 多酚/壳聚糖水凝胶的特性及应用

由于多酚/壳聚糖水凝胶的生物活性及高含水

的特性,在生物医药领域有广泛的应用,特别是在创伤的治疗方面得到了很好的应用。Tsai 等^[25]研究制备了阿魏酸/壳聚糖缓释凝胶,有效解决了阿魏酸的生物稳定性问题,并能延长用药的持续时间,在治愈角膜灼伤上,阿魏酸/壳聚糖水凝胶有很大的应用潜力。Lišková 等^[26]将邻苯三酚和没食子酸加入到由壳聚糖、 β -甘油磷酸钠和碱性磷酸酶组成的水凝胶中用于治疗骨增生疾病。实验结果表明,邻苯三酚、没食子酸的加入对水凝胶的凝胶动力学和生物适应性没有影响,并可以提高水凝胶的抗氧化活性和抑菌能力,可以有效延缓大肠杆菌的生长。因此,多酚化合物的加入对于骨增生疾病的治疗有积极的影响。

4 结语

多酚化合物具有强抗氧化性和自由基清除活性,而壳聚糖是具有良好生物相容性的天然生物大分子。将二者结合制备多酚/壳聚糖复合材料,能够使二者的优良特性得到互补提高,有望成为食品和生物医药领域的新型复合材料。

参考文献

- [1] 胡可,陈明睿,兰维杰,等.壳聚糖/聚乳酸复合抗菌材料的研究现状[J].化工新型材料,2016,44(5):25-27.
- [2] No H K, Meyers S P, Prinyawiwatkul W, et al. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(5): R87-R100.
- [3] Lu W, Kelly A L, Miao S. Emulsion-based encapsulation and delivery systems for polyphenols[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 47: 1-9.
- [4] Henning S M, Niu Y, Liu Y, et al. Bioavailability and antioxidant effect of epigallocatechin gallate administered in purified form versus as green tea extract in healthy individuals[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2005, 16(10): 610-616.
- [5] Min K, Kwon T K. Anticancer effects and molecular mechanisms of epigallocatechin-3-gallate[J]. Integrative Medicine Research, 2014, 3(1): 16-24.
- [6] Krook M A, Hagerman A E. Stability of polyphenols epigallocatechin gallate and pentagalloyl glucose in a simulated digestive system[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 112-116.
- [7] Dube A, Ng K, Nicolazzo J A, et al. Effective use of reducing agents and nanoparticle encapsulation in stabilizing catechins in alkaline solution[J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 662-667.
- [8] Sanna V, Roggio A M, Pala N, et al. Effect of chitosan concentration on PLGA microcapsules for controlled release and stability of resveratrol[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 531-536.
- [9] 张茵,孟晨,常俊,等.自组装法制备茶多酚-明胶-壳聚糖纳米粒及其性质表征[J].中国药科大学学报,2014,45(2):178-184.
- [10] Trifković K T, Milašinović N Z, Djordjević V B, et al. Chitosan microbeads for encapsulation of thyme (*Thymus serpyllum* L.) polyphenols[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 901-907.
- [11] Zhang L, Kosaraju S L. Biopolymeric delivery system for controlled release of polyphenolic antioxidants[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(7): 2956-2966.
- [12] Pulicharla R, Marques C, Das R K, et al. Encapsulation and release studies of strawberry polyphenols in biodegradable chitosan nanoformulation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88: 171-178.
- [13] Yao Q I N, Wang H, Karuppanapandian T, et al. Chitosan green tea polyphenol complex as a released control compound for wound healing[J]. Chinese Journal of Traumatology (English Edition), 2010, 13(2): 91-95.
- [14] Dube A, Nicolazzo J A, Larson I. Chitosan nanoparticles enhance the plasma exposure of (-)-epigallocatechin gallate in mice through an enhancement in intestinal stability[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2011, 44(3): 422-426.
- [15] Siddiqui I A, Bharali D J, Nihal M, et al. Excellent anti-proliferative and pro-apoptotic effects of (-)-epigallocatechin-3-gallate encapsulated in chitosan nanoparticles on human melanoma cell growth both in vitro and in vivo[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2014, 10(8): 1619-1626.
- [16] Zhang H, Jung J, Zhao Y. Preparation, characterization and evaluation of antibacterial activity of catechins and catechi-Zn complex loaded β -chitosan nanoparticles of different particle sizes[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 82-91.
- [17] 王卉,邵东旭,赵由之,等.茶多酚在钙交联果胶/壳聚糖复合膜中的缓释性研究[J].现代食品科技,2013,29(4):719-721,744.
- [18] 彭勇,李云飞,项凯翔.绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J].农业工程学报,2013,29(14):269-276.
- [19] 杨胜平,谢晶,佟懿,等.壳聚糖结合茶多酚涂膜保鲜带鱼的效果[J].江苏农业学报,2010,26(4):818-821.
- [20] 高艳阳,赖仰洲,李昭昭,等.基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备与性能研究[J].化工新型材料,2016,44(6):178-180,183.
- [21] Peng Y, Wu Y, Li Y. Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 59: 282-289.
- [22] Li T, Hu W, Li J, et al. Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Food Control, 2012, 25(1): 101-106.