

负载多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸离子凝胶的制备及性能分析

李秀霞¹, 马莹莹¹, 蔡路昀², 励建荣^{1*}, 谢晶³, 沈琳⁴

(¹渤海大学食品科学与工程学院 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心 辽宁锦州 121013

²浙江大学宁波科创中心 浙江宁波 315100

³上海海洋大学食品学院 上海 201306

⁴大连东霖食品股份有限公司 辽宁大连 116100)

摘要 采用离子凝胶化法制备负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶,并对其进行结构表征和性能分析。结果表明: ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶对单宁酸、山奈酚、褐藻多酚和这 3 种多酚混合物的包埋率均达到 80%以上,负载单宁酸的凝胶粒径最大,为 2 160.33 nm,不包埋多酚的复合水凝胶热变性温度和焓值分别为 137.16 °C和 63.67 J/g,包埋单宁酸后水凝胶的热变性温度和焓值增加,分别为 138.45 °C和 86.53 J/g,而包埋山奈酚和褐藻多酚的水凝胶的热变性温度分别降为 134.54 °C和 135.32 °C,焓值分别降为 53.75 J/g 和 59.88 J/g,复合凝胶更适合于水溶性单宁酸的包埋,且单宁酸的加入增进了复合凝胶对山奈酚等疏水性多酚的包埋率。多酚是以非晶态结构存在于复合凝胶中,几种多酚的包埋效果顺序为:单宁酸>3 种多酚混合物>褐藻多酚>山奈酚。

关键词 多酚; ϵ -聚赖氨酸; 聚天冬氨酸; 离子凝胶; 性能分析

文章编号 1009-7848(2023)02-0040-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.02.004

褐藻多酚(Phlorotannin, PTN)是褐藻中多酚化合物的总称,红棕色粉末,为间苯三酚衍生物或聚合物,具有抗氧化、抑菌、降血脂等多种生物活性功能^[1]。单宁酸(Tannic acid, TA)又称鞣酸,淡黄色粉末,易溶于水,分子中含有大量酚羟基,可与其它物质形成氢键及静电相互作用等,热稳定性增加^[2]。山奈酚(Kaempferol, KAE)为黄色结晶状粉末,疏水性多酚,溶于热乙醇,具有抗氧化、抗癌、抗炎和抗菌等功效。以上 3 种多酚均广泛应用于食品、保健品等领域^[3]。然而,由于多酚类化合物携带大量活泼的酚羟基,性质不稳定,对 pH 值和光照等环境因素敏感,易氧化失活^[4],因此,如何提高多酚的稳定性是其应用上所面临的难题。

人体消化道的 pH 值由低到高逐渐递增,其中胃液 pH 值约为 1.2,小肠液 pH 值约为 6.8,开发不在胃中分解而在小肠中靶向释放的多酚包埋材料是多酚保健品研发的关键。酸度敏感性材料通常具有可解离成离子的基团,随着环境 pH 值和解离程度发生变化。筛选合适的离子凝胶,可使

阴阳离子聚合物通过电荷作用发生交联,凝胶化形成纳米颗粒。利用此种材料在不同 pH 值条件下的收缩和膨胀性差异,可实现生物活性成分的肠道靶向释放。一些高分子聚合物具有这一靶向释放效果,壳聚糖-三聚磷酸钠凝胶在模拟胃液(SGF, pH=1.2)和模拟肠液(SIF, pH=6.8)中的体外药物释放试验表明其具有良好的 pH 值响应性^[5],而海藻酸钠和壳聚糖等聚离子化合物形成的凝胶也具有相似的 pH 值响应性释放效果^[6]。氨基酸是生物分子最基本的单元,组氨酸、谷氨酸和天冬氨酸等带电荷氨基酸有着优异的生物活性性质和特殊功能,可用于制备 pH 值敏感性材料^[7]。分子中含有大量氨基或羧基的聚氨基酸,具有超强的离子凝胶形成能力^[8-9]。聚赖氨酸和聚谷氨酸形成的聚离子胶束在 pH 6.8 时解离更快^[10],是良好的肠道靶向释放壁材。

为实现多酚在肠道中的靶向释放,本研究选取 ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸通过正、负电荷作用制备 pH 值敏感性离子凝胶,通过离子凝胶自组装作用将多酚封装到凝胶中,实现复合凝胶在偏酸性环境中保持稳定,在中性环境中膨胀释放包埋物的目的,以提高多酚的生物利用率。本研究内容对于多酚生物活性保持及其在食品及保健品开

收稿日期: 2022-02-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0901106)

第一作者: 李秀霞,女,博士,副教授

通信作者: 励建荣 E-mail: lijr6491@163.com

发中的应用具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

ϵ -聚赖氨酸(MW<5 000 u)购自上海麦克林生化科技有限公司;聚天冬氨酸(4 000 u<MW<5 000 u)购自合肥博美生物科技有限责任公司;褐藻多酚(纯度 $\geq 95\%$)购自天门恒昌化工有限公司;山奈酚(纯度 $\geq 99\%$)、单宁酸(纯度 $\geq 98\%$)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;Folin 酚试剂购自北京索莱宝科技有限公司;其余试剂均为分析纯级,购自国药集团化学试剂有限公司。

Free Zone2.5 真空冷冻干燥机,美国 Labconco 公司;Q2000 差示扫描量热仪,美国 TA 仪器有限公司;90Plus 纳米粒度分析仪,美国 Brookhaven 有限公司;Scimitar2000 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Agilent 公司;Ultima IV X 射线粉末衍射仪,日本 Rigaku 公司;S-4000 场发射扫描电镜,日本日立公司。

1.2 方法

1.2.1 ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸浓度比对凝胶浊度的影响 分别取 5 mg/mL 的 ϵ -聚赖氨酸水溶液 5 mL 加入试管中,然后取 5 mL 不同质量浓度的聚天冬氨酸水溶液(0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12 mg/mL)缓慢加入到试管中,另取一个试管加入 5 mL 聚天冬氨酸水溶液,不加 ϵ -聚赖氨酸水溶液,每个样本旋涡混合均匀,测定波长 550 nm 处的吸光度^[1]。

1.2.2 ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸质量浓度比对凝胶粒径与电位的影响 采用基于动态光散射技术的 Zeta 激光粒度仪对 1.2.1 节中的样品进行粒径与电位的测定,参数设定为:温度 25 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 2 min,分散剂为水,每个样品进行 3 次试验,蒸馏水调零^[2]。

1.2.3 负载多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶的制备 准确称取一定量的山奈酚、单宁酸、褐藻多酚,将其分别溶于热乙醇、去离子水和无水乙醇,制成质量浓度均为 0.1 mg/mL 的 3 种多酚溶液。将 3 mL 各溶液以及 3 种溶液的混合液(3 种溶液各 1 mL)依次加入 5 mL 5 mg/mL 的 ϵ -聚赖氨酸水溶液中,磁力搅拌并混合均匀,而后缓慢加

入 5 mL 1.2.1 节中优化出的最佳质量浓度聚天冬氨酸水溶液,使阳离子聚合物与阴离子聚合物发生静电相互作用,封装多酚,以不加多酚的溶液为空白对照,得到负载不同多酚的水凝胶溶液,真空冷冻干燥,备用。

1.2.4 包埋率与包载量的测定 取 1.2.3 节中包埋过多酚的凝胶溶液 5 mL 置于离心管中,4 500 \times g 离心 10 min,取 1 mL 上清液于试管中,向试管中加入 1.25 mL 的福林酚试剂,待其避光反应 5 min 之后,再加入 3.0 mL 10%碳酸钠溶液,并在室温下避光反应 60 min 后,用紫外分光光度计测其在波长 760 nm 处的吸光度值,根据多酚标准曲线方程换算出游离的多酚含量,以不加多酚的水溶液为对照,每个样品 3 个平行。包埋率(LE)和包载量(LC)的计算公式如下:

$$\text{包埋率}(\%) = \frac{(m_{\text{总}} - m_{\text{游}})}{m_{\text{总}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{包载量}(\%) = \frac{(m_{\text{总}} - m_{\text{游}})}{m_{\text{干燥}}} \times 100 \quad (2)$$

式中, $m_{\text{总}}$ ——多酚的总投入量,g; $m_{\text{游}}$ ——溶液中游离的多酚量,g; $m_{\text{干燥}}$ ——冷冻干燥之后微粒的质量,g。

1.2.5 粒径的测定 对 1.2.3 节中的样品进行粒径的测定,每个样品进行 3 次平行试验,用蒸馏水稀释与调零。

1.2.6 热稳定性的测定 通过差示扫描量热仪(DSC)检测样品的热变性温度与热焓值,称取 5 mg 干燥后的粉末于坩埚中,压盖密封,空坩埚做对照,在氮气下,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从 20 $^{\circ}\text{C}$ 加热到 250 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 1 min,每组 3 个平行。

1.2.7 X 射线粉末衍射的测定 利用射线衍射仪研究样品的晶体结构,将样品放在样品槽中压平,采用 Cu-K α 射线($\lambda=0.1542$ nm)以 10 $^{\circ}/\text{min}$ 的速度进行连续扫描。扫描范围 5 $^{\circ}$ 到 90 $^{\circ}$,X 射线发生器的管流 30 mA、管压 36 kV,每组 3 个平行^[3]。

1.2.8 扫描电镜分析 将冻干的凝胶粉末固定在贴有导电胶的样品托盘上,并在真空下喷金,在 3.0 kV 的电压下调整适当的倍数观察样品的微观形态。

1.3 统计分析

采用 SPSS 20.0 软件对试验数据进行处理,

均值比较采用单因素方差分析 (One-way ANOVA) 以及邓肯氏 (Duncan's) 法, 取 95% 置信度 ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 聚合物质量浓度对比水凝胶浊度的影响

聚合物溶液是澄清透明的, 而带相反电荷的两种聚合物发生静电相互作用可能形成不可溶的物质^[14-15]。浊度测定可以检测混合物中不溶性物质的存在, ϵ -聚赖氨酸水溶液澄清透明, 随着聚天冬氨酸质量浓度的增加, 浊度先增加再降低 (图 1), 直到聚天冬氨酸的质量浓度为 5 mg/mL 时, 浊度达到最大 3.143, 浊度达到最大值时, 溶液的电位接近于零, 聚合物之间的静电斥力减小而发生聚集^[11], 而浊度越大静电相互作用越强, 物质被包埋的越完全, 因此, 聚天冬氨酸质量浓度为 4~6 mg/mL 是适宜范围。

2.2 聚合物质量浓度对粒径和电位的影响

ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸的质量比不同, 使得阴、阳离子聚合物上所带电荷密度比值发生变化, 直接影响聚合物之间的静电相互作用, 溶液的性质也会发生改变。从图 2 可见, 聚天冬氨酸的质量浓度为 4~5 mg/mL 时粒径较大, 此质量浓度下阴、阳离子之间存在较强的静电相互作用, 可形成包裹活性物质的体系。随着聚天冬氨酸质量浓度的增加, 溶液的电荷由正到负, 当聚天冬氨酸的质量浓度为 4 mg/mL 时, 溶液的 ζ 值为 -0.83, 溶液电荷接近于零。继续增加阴离子的质量浓度, 电荷逐渐降低到 -13.2, 这表明阳离子聚合物已经完全与阴离子聚合物结合, 增大阴离子的质量浓度后溶液中存在大量未结合的 COO^- , 因此电荷为负^[16]。齐宝坤等^[17]研究发现溶液的 $|\zeta|$ 值越大, 溶液表面带电荷越多, 分子间排斥力越强, 静电相互作用减弱, 有效粒径降低, 与本试验中的结果一致。

2.3 包埋率与包载量的分析

包埋率是指在药物载体中所包封的药物总量, 包载量是指药物载体系统单位重量的载药量。由图 3 可知, 山奈酚、褐藻多酚、单宁酸和 3 种多酚混合物的包埋率均达到 80% 以上, 并且 ϵ -聚赖氨酸-单宁酸-褐藻多酚-山奈酚-聚天冬氨

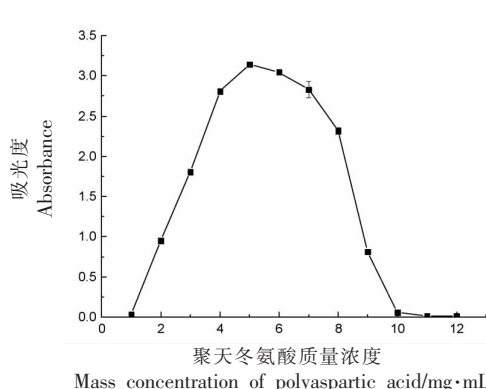


图 1 聚天冬氨酸质量浓度对水凝胶溶液浊度的影响

Fig.1 Effect of mass concentration of polyaspartic acid on turbidity of hydrogel solution

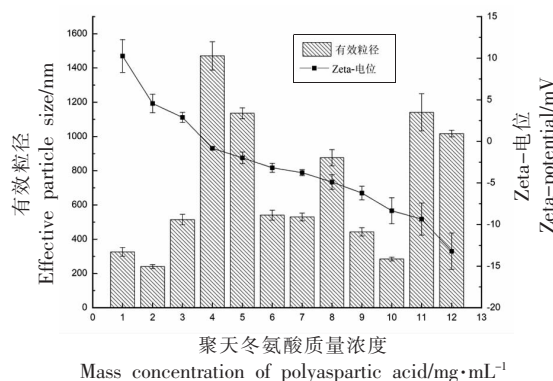
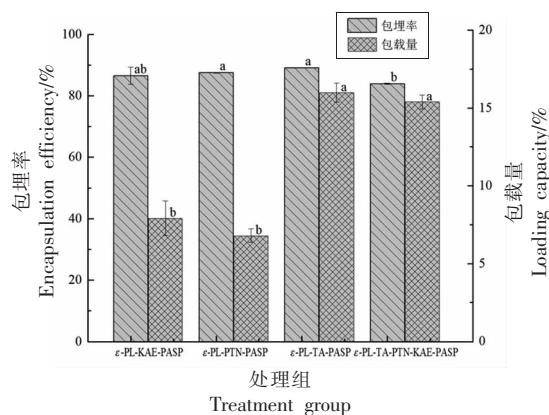


图 2 聚天冬氨酸质量浓度对水凝胶溶液粒径与电位的影响

Fig.2 Effect of mass concentration of polyaspartic acid on particle size and potential of hydrogel solution



注: 不同字母表示相同指标的各组之间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 3 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶对褐藻多酚、山奈酚、单宁酸的包埋率和包载量的影响

Fig.3 Effect of ϵ -polylysine/polyaspartic acid hydrogels on the encapsulation efficiency and loading capacity of polyphenols, kaepferol and tannic acid

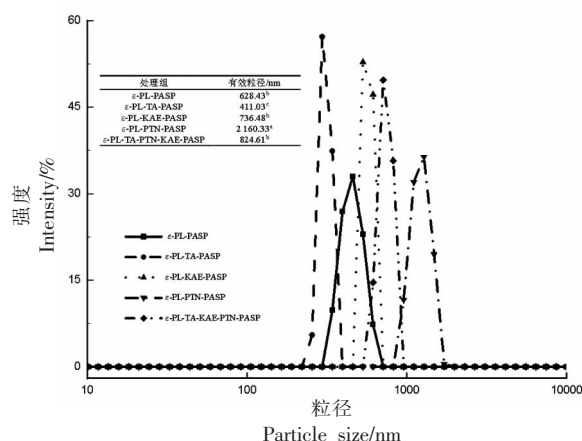
酸组 (ϵ -PL-TA-PTN-KAE-PASP) 组的包埋率与另两组 [ϵ -聚赖氨酸-褐藻多酚-聚天冬氨酸 (ϵ -PL-PTN-PASP) 和 ϵ -聚赖氨酸-单宁酸-聚天冬氨酸 (ϵ -PL-TA-PASP)] 的包埋率相比显著降低 ($P < 0.05$), 与 ϵ -聚赖氨酸-山奈酚-聚天冬氨酸 (ϵ -PL-KAE-PASP) 的包埋率相比无显著性差异 ($P > 0.05$), 这是因为山奈酚和褐藻多酚具有疏水性, 而单宁酸是水溶性多酚, 能更大程度的进入到 ϵ -PL-PASP 溶液中, 从而使包埋率增加。同时对其包埋率的测定结果也更明显的表现出了这一特征, ϵ -PL-KAE-PASP 和 ϵ -PL-PTN-PASP 的包埋率显著降低 ($P < 0.05$), 单宁酸的加入能够增加凝胶对山奈酚和褐藻多酚的包埋率与包埋量, 这可能是由于单宁酸的加入改变了溶液中粒径的大小, 体系变得更加稳定, 加强了包埋的效果。

2.4 粒径与电位分析

在未包封多酚之前的 ϵ -PL-PASP 的粒径是 824.61 nm (图 4), 包封山奈酚和褐藻多酚之后, 凝胶粒径分别减小到 411.03 nm 和 628.43 nm, 包封单宁酸之后粒径增加到 2 160.33 nm, 包埋 3 种混合多酚的溶液粒径虽有所增加, 但无显著性差异 ($P > 0.05$), 这可能是因为山奈酚和褐藻多酚与 ϵ -PL-PASP 之间的疏水相互作用使粒径减小^[18]。单宁酸是亲水性多酚, 加入之后能快速进入到 ϵ -PL-PASP 溶液中使粒径增加, 3 种多酚混合之后由于疏水作用大于亲水作用粒径略微增加。由此可知, 单宁酸的加入增进了凝胶对疏水多酚的包埋效果。

2.5 热稳定性分析

差示扫描量热法是一种热分析方法, 通过温度范围的扫描可以测定各组分之间的热稳定性, 热变性温度越高说明稳定性越强, 破坏其结构所需的能量越大, ΔH 值就越大^[19]。由图 5 可知, 各样品组之间均有 2 个放热峰, 且第 1 个峰比第 2 个峰更为明显, 从表 1 中可以看出, 以未包封多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸 (ϵ -PL-PASP) 作为空白组, 它的第 1 个峰的热变性温度 (T_m) 为 137.16 $^{\circ}\text{C}$, 焓值 (ΔH) 为 63.67 J/g, 与空白组相比, 包封单宁酸之后 T_m 增加, ΔH 显著增加 ($P < 0.05$), 包埋褐藻多酚和山奈酚之后水凝胶的 T_m 降低, ΔH 无显著性差异 ($P > 0.05$), 负载 3 种混合多酚之后 T_m



注: 同一列上标字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 4 负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶溶液的粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of encapsulation of different polyphenols in ϵ -polylysine-polyaspartic acid hydrogel solution

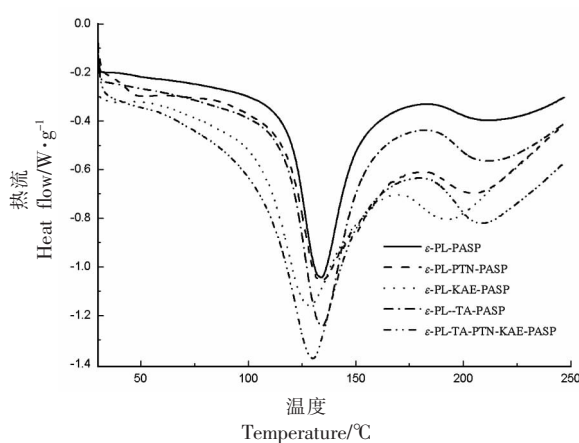


图 5 负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶溶液的 DSC 图

Fig.5 DSC of encapsulation of different polyphenols in ϵ -polylysine-polyphenol-polyaspartic acid hydrogel solution

降低, ΔH 增加, 峰形无明显的差异, 这说明 3 种多酚都被包封, 并且以非晶态存在^[20]。负载单宁酸之后溶液体系的稳定性更强, 而山奈酚和褐藻多酚存在疏水基团, 减弱了 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸之间的相互作用, 导致溶液体系的稳定性变差。第 2 个热变性温度在 205~215 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 负载多酚之后 T_m 升高, ΔH 增加, 这说明破坏其结构所需要的能量更大。结果表明, ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸溶液

表1 负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶的热变性温度和焓值Table 1 Thermal denaturation temperature and enthalpy of encapsulation of different polyphenols in ϵ -polylysine-polyaspartic acid hydrogel

处理组	放热峰 1		放热峰 2	
	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
ϵ -PL-PASP	$137.16 \pm 2.75^{\text{ab}}$	$63.67 \pm 3.00^{\text{b}}$	$208.87 \pm 0.84^{\text{c}}$	$9.21 \pm 0.86^{\text{c}}$
ϵ -PL-PTN-PASP	$135.32 \pm 1.57^{\text{ab}}$	$59.88 \pm 1.49^{\text{b}}$	$209.89 \pm 4.20^{\text{b}}$	$18.53 \pm 0.84^{\text{b}}$
ϵ -PL-KAE-PASP	$134.54 \pm 2.22^{\text{ab}}$	$53.75 \pm 0.85^{\text{b}}$	$205.76 \pm 0.31^{\text{c}}$	$10.35 \pm 0.90^{\text{c}}$
ϵ -PL-TA-PASP	$138.45 \pm 4.66^{\text{a}}$	$86.53 \pm 1.05^{\text{a}}$	$213.31 \pm 4.55^{\text{a}}$	$18.68 \pm 0.31^{\text{b}}$
ϵ -PL-TA-PTN-KAE-PASP	$131.00 \pm 1.07^{\text{b}}$	$70.28 \pm 2.62^{\text{a}}$	$215.35 \pm 3.89^{\text{a}}$	$22.13 \pm 1.14^{\text{a}}$

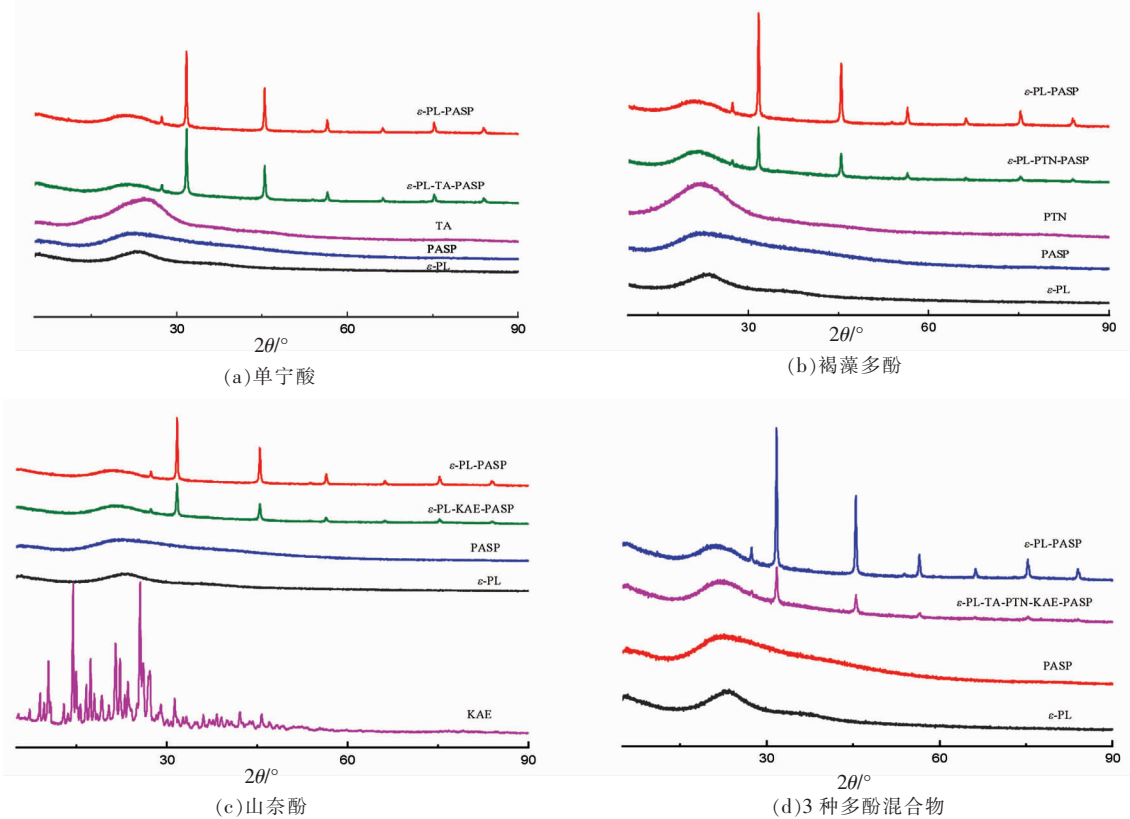
注:同一列上标字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

体系能够达到包封不同多酚的作用,且更利于水溶性多酚的包封,3种多酚混合之后亲水性多酚可以促进疏水性多酚的包埋^[21]。

2.6 X射线粉末衍射分析

X射线粉末衍射是研究先进材料的结晶性质和成分的最常用的方法,原材料 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PL)、聚天冬氨酸(PASP)、单宁酸(TA)、山奈酚(KAE)、褐藻多酚(PTN)以及 ϵ -PL-PASP、 ϵ -PL-TA-PASP、 ϵ -PL-PTN-PASP、 ϵ -PL-KAE-PASP、

ϵ -PL-TA-PTN-KAE-PASP 5种水凝胶的XRD表征如图6所示,特征峰的尖锐度代表复合材料的结晶程度^[22]。从图6中可以看出, ϵ -聚赖氨酸的 $2\theta=23.5^\circ$,聚天冬氨酸的 $2\theta=20.3^\circ$,这是 ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸特有的晶体结构,当 ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸通过静电相互作用结合之后,原有的特征峰发生左移 $2\theta=19.7^\circ$,并且在 28.1° , 31.2° , 40.8° , 55.7° , 67.9° , 72.8° 和 82.4° 出现新的特征峰,根据布拉格方程 $d(\text{\AA})=\lambda/2\sin\theta$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$)得出对

图6 负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶的XRD图Fig.6 XRD of encapsulation of different polyphenols in ϵ -polylysine-polyphenol-polyaspartic acid hydrogel

应间距 d 值为 1.63, 1.49, 1.18, 0.93, 0.83, 0.81, 0.78 Å, 这可能与 ϵ -聚赖氨酸和聚天冬氨酸中 C-H 键和 C=O 键的伸缩振动有关, 也可能是 NH^+ 和 COO^- 之间的静电相互作用所引起的^[23]。负载不同多酚之后所有的特征峰均存在, 19.7° 的峰变得平缓, 新的特征峰的峰值减小, 这可能是由于 ϵ -聚赖氨酸中的 $-\text{NH}_2$ 和多酚中 $-\text{OH}$ 之间氢键的形成有关, 从而导致晶体结构被破坏。结果表明, 不同的多酚以非晶态结构成功包裹在 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶中。

2.7 微观形貌分析

负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶的表面形貌如图 7 所示, 从图 7 中可以看出, 由于 ϵ -聚赖氨酸与聚天冬氨酸之间的静电相互作用, 水凝胶内部呈现类似球状结构, 这种结构能

改善体系的稳定性, 增强水凝胶的溶胀, 达到包封不同生物活性成分的效果, 更有利于药物的递送^[24]。包封不同多酚之后微观结构发生很大的差异, 负载单宁酸和 3 种混合多酚的水凝胶呈现出大小均匀的球型结构, 在水凝胶中分布松散的现象, 这更好地说明了溶液体系的基质已经完全被生物活性分子所占据, 单宁酸已经被包裹在溶液体系中。负载山奈酚和褐藻多酚之后球形结构出现黏连现象, 并呈现聚集状态, 表面平滑度降低, 这可能是因为山奈酚和褐藻多酚属于疏水性物质与 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸之间的亲水基团发生静电斥力, 导致一部分多酚滞留在溶液外而未被包裹, 结果表明, ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶对 3 种多酚的包埋效果是单宁酸 > 3 种多酚混合物 > 褐藻多酚 > 山奈酚。

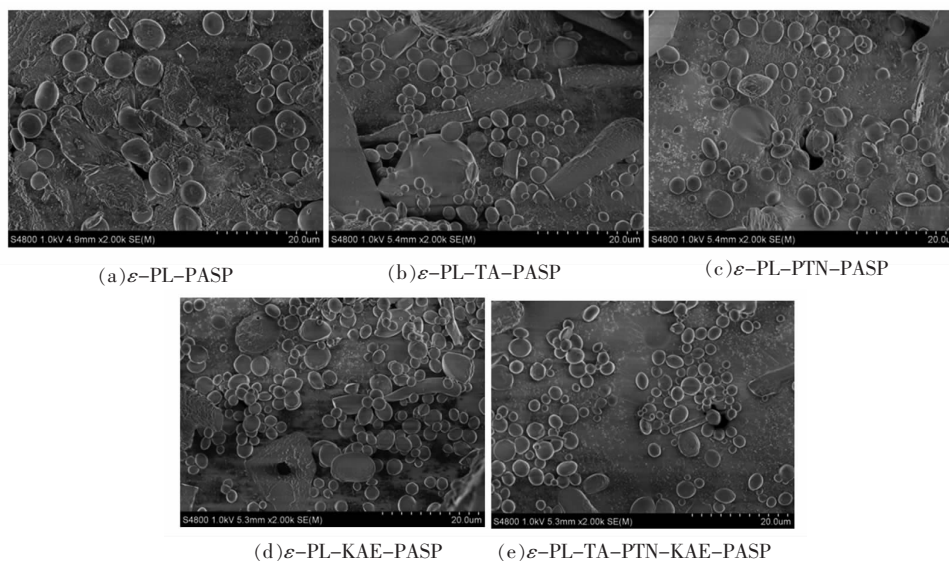


图 7 负载不同多酚的 ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸水凝胶的扫描电镜图

Fig.7 Scanning electron microscope (SEM) of encapsulation of different polyphenols in ϵ -polylysine-polyphenol-polyaspartic acid solution

3 结论

通过阳离子 ϵ -聚赖氨酸和阴离子聚天冬氨酸之间的静电相互作用自组装成 ϵ -PL-PASP 水凝胶, 并应用于亲水性多酚单宁酸和疏水性多酚山奈酚、褐藻多酚及 3 种多酚混合物的包封, 并对包封多酚后凝胶的理化性能进行了分析。结果表明, 在 5 mg/mL ϵ -聚赖氨酸溶液中加入等量 4 mg/mL 聚天冬氨酸溶液时, ϵ -聚赖氨酸/聚天冬氨酸

水凝胶的稳定性最好; 此聚合物体系更适合于亲水性多酚的包封, 并且单宁酸的加入可以促进对疏水多酚的包埋; 包埋单宁酸之后体系较稳定, 而包埋山奈酚和褐藻多酚后体系稳定性差, 热变性温度和焓值降低; 多酚以无定形的非晶态结构包被于复合水凝胶中, 包埋效果顺序为: 单宁酸 > 3 种多酚混合物 > 褐藻多酚 > 山奈酚。

参 考 文 献

- [1] 魏玉西, 徐祖洪. 褐藻中相对高分子质量褐藻多酚的抗氧化活性研究[J]. 中草药, 2003, 34(4): 317-319.
WEI Y X, XU Z H. Studies on antioxidative activity of high molecular weight polyphenols from two kinds of brown algae [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2003, 34(4): 317-319.
- [2] 艾雨为, 任素霞, 董莉莉, 等. 聚乳酸/单宁酸复合材料的制备与性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2021, 52(2): 192-197.
AI Y W, REN S X, DONG L L, et al. Preparation and properties of poly lactic acid/tannic acid composites [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2021, 52(2): 192-197.
- [3] 张立夏. 羧甲基壳聚糖-山奈酚脂质体的制备及抗肿瘤活性的研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2020.
ZHANG L X. Preparation and study on antitumor activity of carboxymethyl chitosan coated kaempferol liposomes[D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2020.
- [4] SHIBATA T, KAWAGUCHI S, HAMA Y, et al. Local and chemical distribution of phlorotannins in brown algae[J]. Applied Phycology, 2004, 16(4): 291-296.
- [5] 张欣, 谢闯, 陈峰, 等. 壳聚糖亚微粒稳定的 Pickering 乳液制备 pH 响应微胶囊[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2019, 52(4): 36-42.
ZHANG X, XIE C, CHEN F, et al. Preparation of pH-responsive microcapsules from pickering emulsion stabilized by chitosan particles[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2019, 52(4): 36-42.
- [6] 王宏丽, 陈风雷, 陈涛, 等. 海藻酸钠/壳聚糖缓释微球的制备及性能[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2010, 32(4): 469-472.
WANG H L, CHEN F L, CHEN T, et al. Preparation and property of alginate/chitosan microspheres for controlled releasing[J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition), 2010, 32(4): 469-472.
- [7] GYENES T, TORMA V, GYARMATI B, et al. Synthesis and swelling properties of novel pH-sensitive poly (aspartic acid) gels[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(3): 733.
- [8] 窦春妍, 李政, 何贵东, 等. γ -聚谷氨酸水凝胶的制备及其应用[J]. 化学进展, 2018, 30(8): 1161-1171.
DOU C Y, LI Z, HE G D, et al. Preparation and application of γ -polyglutamic acid hydrogel [J]. Process in Chemistry, 2018, 30(8): 1161-1171.
- [9] KUMAR P S, ANKIT J, AAKANCHA J, et al. Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery[J]. European Polymer Journal, 2019, 120: 109191.
- [10] WANG Y, HUANG L, SHEN Y, et al. Electrostatic interactions between polyglutamic acid and polylysine yields stable polyion complex micelles for deoxypodophyllotoxin delivery[J]. International Journal of Nanomedicine, 2017, 12: 7963-7977.
- [11] MUNDO J L M, LIU J, TAN Y, et al. Characterization of electrostatic interactions and complex formation of γ -poly-glutamic acid (PGA) and γ -poly-L-lysine (PLL) in aqueous solutions[J]. Food Research International, 2019, 128: 108781.
- [12] MUNDO J L M, ZHOU H, TAN Y, et al. Stabilization of soybean oil-in-water emulsions using polypeptide multilayers: Cationic polylysine and anionic polyglutamic acid[J]. Food Research International, 2020, 137: 109304.
- [13] ZHOU B, JIN X, LI J, et al. Vacuum-assisted layer-by-layer electrospun membranes: Antibacterial and antioxidative applications [J]. RSC Advances, 2014, 4(8): 54517-54524.
- [14] KIZILAY E, KAYITMAZER A B, DUBIN P L. Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2011, 167(1/2): 24-37.
- [15] FRICIU M M, LE T C, ISPASSZABO P, et al. Carboxymethyl starch and lecithin complex as matrix for targeted drug delivery: I. Monolithic mesalamine forms for colon delivery [J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 2013, 85(3): 521-530.
- [16] HUANG G Q, XIAO J X, JIA L, et al. Complex coacervation of O-carboxymethylated chitosan and gum arabic[J]. International Journal of Polymeric Materials & Polymeric Biomaterials, 2015, 64(4): 198-204.

- [17] 齐宝坤, 李杨, 王中江, 等. 不同品种大豆分离蛋白 Zeta 电位和粒径分布与表面疏水性的关系[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 114–118.
- QI B K, LI Y, WANG Z J, et al. Relationship between surface hydrophobicity and Zeta potential as well as particle size distribution of soybean protein isolates from different varieties [J]. Food Science, 2017, 38(3): 114–118.
- [18] MA J, ZHANG J P, CHI L, et al. Preparation of poly (glutamic acid) shielding micelles self-assembled from polylysine-b-polyphenylalanine for gene and drug codelivery [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(6): 1427–1431.
- [19] BISWAL D R, SINGH R P. Characterization of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(4): 379–387.
- [20] TIJING L D, PARK C H, CHOI W L, et al. Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting[J]. Composites Part B, 2013, 44(1): 613–619.
- [21] CHEN W, GU B, WANG H, et al. Development and evaluation of novel itraconazole-loaded intravenous nanoparticles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 362(1/2): 133–140.
- [22] RAI A B, SMSAB C, RI D, et al. Sugar palm (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr) cellulosic fibre hierarchy: A comprehensive approach from macro to nano scale [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(3): 2753–2766.
- [23] 凌妍, 钟娇丽, 唐晓山, 等. 扫描电子显微镜的工作原理及应用[J]. 山东化工, 2018, 47(9): 78–79.
- LING Y, ZHONG J L, TANG X S, et al. The principle and application of scanning electron microscope[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(9): 78–79.
- [24] LI Y, YANG L. Driving forces for drug loading in drug carriers[J]. Journal of Microencapsulation, 2015, 32(3): 255–272.

Preparation of ϵ -Polylysine/Polyaspartic Hydrogel Loaded with Polyphenols and Its Performance Analysis

Li Xiuxia¹, Ma Yingying¹, Cai Luyun², Li Jianrong^{1*}, Xie Jing³, Shen Lin⁴

¹College of Food Science and Technology, Bohai University, National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, Liaoning

²Ningbo Science Innovation Center of Zhejiang University, Ningbo 315100, Zhejiang

³College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306

⁴Dalian DongLin Food Co. Ltd., Dalian 116100, Liaoning

Abstract ϵ -Polylysine/polyaspartic hydrogel loaded with different polyphenols was prepared by ion gelation method, and structure characterization and performance analysis of complex hydrogel was investigated. The embedding ratio of ϵ -polylysine/polyaspartic ammonia hydrogel for tannic acid, kaempferol, brown algae polyphenols and three mixed polyphenols were all above 80%. The hydrogel loaded with tannic acid has the largest particle size (2 160.33 nm), the thermal denaturation temperature and enthalpy value of composite hydrogels without polyphenols was 137.16 °C and 63.67 J/g, respectively, the thermal denaturation temperature and enthalpy values of the composite hydrogels loaded with tannic acid increased to 138.45 °C and 86.53 J/g, respectively, while the thermal denaturing temperature of the hydrogels loaded with kaempferol and brown algae polyphenol decreased to 134.54 °C and 135.32 °C, respectively, and the enthalpy decreased to 53.75 J/g and 59.88 J/g, respectively. Indicating that the compound hydrogel was more suitable for embedding water-soluble tannic acid, and the embedding efficiency of the composite gel to kahanol and other hydrophobic polyphenols was enhanced by the addition of tannic acid. Therefore, polyphenols were coated in ϵ -polylysine/polyaspartic acid hydrogel with an amorphous structure, and the embedding effect of the these polyphenols was as follow: tannin > tannin / three mixed polyphenols of acid > brown algae polyphenols > kaempferol.

Keywords polyphenol; ϵ -polylysine; polyaspartic acid; hydrogel; performance analysis