

壁材比例对复合凝聚法天然 V_E 微胶囊
包埋效果的影响

The Influence of Wall material proportion to Preparation of Complex
coacervation natural V_E microencapsulation embedding effect

强军锋

QIANG Jun-feng

(西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

(Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an, Shaanxi 710054, China)

摘要:根据壁材特性及凝胶工艺,以明胶和海藻酸钠为壁材,5%氯化钙溶液为固化剂,采用复合凝聚法制备天然 V_E 微胶囊。研究两种壁材比例对天然 V_E 微胶囊的微观形貌、粒径分布及其包埋效果的影响。结果表明,当明胶与海藻酸钠质量比为 3:1 时,制得的微胶囊形状规则,粒径适中且分布在 30~60 μm,平均粒径 35.17 μm,产率和效率以及固态时的有效载量均达到最高。

关键词:天然维生素 E;微胶囊;复合凝聚法;包埋

Abstract: Nature V_E Microcapsules was produced by using Composite gel method. This method of producing Nature VE Microcapsules was based on the properties of wall material and Complex coacervation process. Gelatin and Alginate were used as wall materials, and 5% of calcium chloride was chose as curing agent. The influence of two different proportion of wall material to Nature V_E Microcapsules Morphology and the effects of particle size distribution and embedding were also researched. The results showed that the production rate and efficiency as well as the solid effective loads were highest when the ratio of gelatin wall at materials; alginate = 3:1, combining with the shape of produced microencapsulation a rule spherical and particle size distribute appropriate ranging from 30 μm to 60 μm, and the average particle size at 35.17 μm.

Keywords: natural vitamin E; microcapsules; complex coacervation; inclusion

天然维生素 E(简称天然 V_E)是人体所必需的一类营养物质,是一类高效安全的天然抗氧化剂,其活性是合成 V_E 的

3~7 倍^[1-4]。天然 V_E 作为一种强而有效的自由基清除剂能够保护机体免遭自由基的攻击,在防治心血管疾病、治疗恶性肿瘤、增强人体免疫功能以及延缓人体机能损伤等诸多方面具有显著的效果,被人们广泛应用于日常生活中^[5-7]。但是,由于天然 V_E 是脂溶性物质,在水溶性食品中无法很好地应用。此外,天然 V_E 很容易被氧化,使其营养价值大打折扣,所以通常需要密封、避光保存,这些都限制了天然 V_E 在食品工业中的应用^[8-9]。将天然 V_E 微胶囊化是解决这一问题的有效途径^[10-12]。目前, V_E 微胶囊的生产主要采用喷雾干燥法,高温环境下的鼓风干燥使得 V_E 损失较大。复合凝聚法^[13-15] 是一种温和的微胶囊制备方法,它是利用两种或两种以上带有相反电荷的聚合物形成复合型壁材,将芯材分散在壁材溶液中,在适当的条件下,使得高分子电解质发生静电作用,溶解度降低并自发地发生相分离,凝聚成微胶囊。有关复合凝聚法制备天然 V_E 微胶囊的研究报道较少,主要是以甲醛或戊二醛为固化剂,而在微胶囊的制备中固化剂不同,壁材的选型及配比差异较大^[16-17]。本试验拟用氯化钙为固化剂,以明胶和海藻酸钠为壁材,采用复合凝聚法制备天然 V_E 微胶囊,研究壁材比例对微胶囊包埋效果的影响,确定最佳壁材比例,旨在为天然 V_E 的微胶囊化和拓宽其应用范围提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要药品

天然 V_E: 纯度 90%, 西安蓝天生物工程有限公司;
明胶: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;
海藻酸钠、冰醋酸、盐酸、氢氧化钠、无水氯化钙: 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司;
正己烷、无水乙醇、无水乙醚: 分析纯, 天津市富宇精细

基金项目:陕西省社会发展科技攻关计划(编号:2012K17-04-02);西安科技大学博士启动基金项目(编号:2012QDJ024)

作者简介:强军锋(1974—),男,西安科技大学副教授,博士。
E-mail: qjfcamel@163.com

收稿日期:2016-11-25

化工有限公司；
无水硫酸钠:分析纯,天津市红岩化学试剂厂。

1.2 主要仪器

电子天平:LT500B型,常熟市天量仪器有限责任公司；
数显恒温水浴锅:HH-1型,常州荣冠实验分析仪器厂；
定时电动搅拌器:JJ-1型,金坛市华峰仪器有限公司；
生物显微镜:XSP-3C型,上海中恒仪器有限公司；
高速离心机:TGL-16G型,上海安亭科学仪器；
循环水多用真空泵:SHB-B95A型,西安太康生物科技有限公司；
颗粒图像处仪:PIP8.1型,珠海欧美克科技有限公司；
超声波清洗器:KQ-300V型,昆山市超声有限公司；
激光粒度仪:LS-POP(III)型,珠海欧美克科技有限公司；
紫外可见光分度计:UV-1600型,上海佑科仪器仪表有限公司；
电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9053A型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试验步骤

取明胶和海藻酸钠两种壁材分别配制成1.5%溶液,将两种壁材溶液混合均匀,搅拌下按芯壁配比(质量比)为1:2加入天然VE,乳化2~3 min,形成均匀的乳状液。滴加10%的醋酸溶液调节体系pH=4,使明胶与海藻酸钠发生凝聚,以上步骤在40℃水浴中完成。然后将其移至10℃左右冰水浴中,并用10%的氢氧化钠溶液调节体系pH为6.0,加入5%的氯化钙溶液,维持低速搅拌,使微胶囊固化,得到微胶囊分散液。静置分层,移除上清液,下层抽滤后水洗,得到湿囊。经烘箱干燥,研磨或破碎后即可得微胶囊化天然VE粉。

1.4 性能表征

用显微镜观察微胶囊的形态,激光粒度仪检测微胶囊粒径分布,并通过产率和效率表征微胶囊的包埋效果。天然VE的含量是计算产率和效率的关键,由天然VE标准曲线得知吸光度与浓度的关系,则可通过测定吸光度来计算VE含量^[18-19]。

1.4.1 VE标准曲线 称取0.2 g VE标准样品5份,分别溶于10,5,4,2,1 mL无水乙醇中,溶解摇匀。以乙醇为空白,在285 nm处测定吸光度,以吸光度对浓度进行线性拟合,测得VE样品的标准曲线。

1.4.2 微胶囊化产率 微胶囊化产率按式(1)计算:

$$X = \frac{M_1}{M} \times 100\%, \tag{1}$$

式中:
X——微胶囊化产率,%;
M₁——微胶囊中天然VE总量,g;
M——加入的天然VE总量,g。
M₁的测定采用乙醇—紫外分光光度法,将微胶囊在乙醇中振荡破壁提取后,根据标准曲线计算M₁的量。

1.4.3 微胶囊化效率 微胶囊化效率按式(2)计算:

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%, \tag{2}$$

式中:
S——微胶囊化效率,%;
M₁——微胶囊中天然VE总量,g;
M₂——微胶囊表面天然VE的量,g。
M₂的测定采用乙醚洗涤微胶囊,过滤,蒸馏除去乙醚,然后加入乙醇到合适浓度,根据标准曲线计算M₂的量。

1.4.4 固态微胶囊的有效载量 微胶囊的有效载量按式(3)计算:

$$Y = \frac{M_2 - M_1}{M_3} \times 100\%, \tag{3}$$

式中:
Y——微胶囊的有效载量,%;
M₁——微胶囊中天然VE总量,g;
M₂——微胶囊表面天然VE的量,g;
M₃——微胶囊的质量,g。

2 结果与分析

2.1 天然VE样品标准曲线

本试验根据壁材的性能特点,结合天然VE的理化指标选择明胶和海藻酸钠作为复合型壁材。

天然VE样品标准曲线的测试方法是以吸光度(y)对浓度(x)进行线性拟合,得到图1,由图1可得天然VE样品的标准曲线方程为:y=0.003 5x+0.006 58,R²=0.987 5。

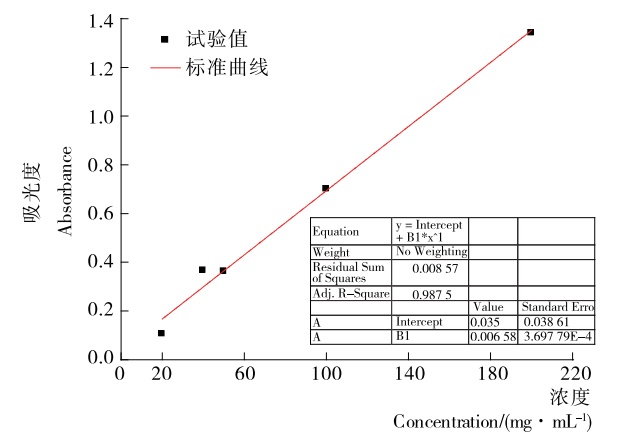


图1 天然VE的标准曲线
Figure 1 Standard curve for nature vitamin E

2.2 壁材比例对VE微胶囊形态的影响

复合凝聚法形成均一稳定的复合型壁材的关键在于需要异种电性的壁材且电荷量要相等,这样壁材之间的正负电荷相互吸引,通过离子间作用力将这两种聚电解质结合形成稳定的复合壁材,再将分散的VE油包覆起来,形成微胶囊。而适当的壁材比例可以使得正负电荷量相等,形成稳定的体系,得到规则球形且粒径大小较为均匀的微胶囊;正负电荷不等时,受到电荷影响及油滴间的静电作用使得微胶囊形状不规则且大小不一。

由图2可见,当明胶:海藻酸钠<3:1时,制得的微胶囊产品形状不规则,囊壁表面不光滑,芯材包覆不均匀,颗粒之间易粘连聚集;当明胶:海藻酸钠=3:1时,制得的微胶

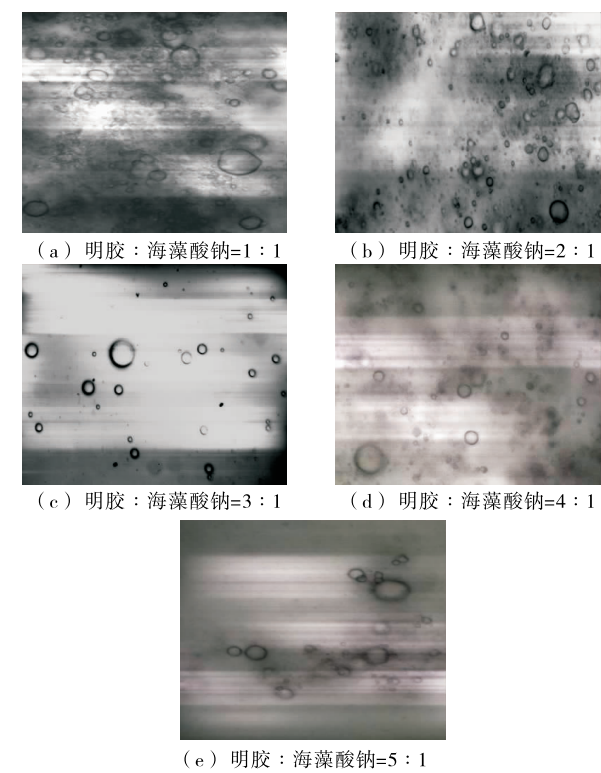


图 2 壁材比例对 V_E 微胶囊显微形态的影响($\times 400$)

Figure 2 Morphology of V_E microcapsules under different wall material ratios was prepared under the microscope ($\times 400$)

囊产品为规则球体,颗粒大小分布适中;当明胶:海藻酸钠 $>3:1$ 时,微胶囊产品虽是较规则球体,但有团聚倾向。

2.3 壁材比例对 V_E 微胶囊粒径分布的影响

壁材比例不同使得混合后得到的复合型壁材溶液内正负电荷量不等,再加上小油滴静电作用的影响,使得油滴对不同电性壁材的吸引力不同,导致形成的微胶囊粒径大小有所差异。当两种高分子电解质总的静电荷为零时,相互作用最为强烈,形成的复合凝聚物的量也最大。由图 3 可知,当明胶:海藻酸钠 $=1:1$ 时,微胶囊粒径分布较宽,大小相差较大;当明胶:海藻酸钠 $=2:1$ 时,粒径分布较为均匀,粒径较小,主要分布于 $10\sim 30\ \mu\text{m}$,平均粒径 $18.61\ \mu\text{m}$;当明胶:海藻酸钠 $=3:1$ 时,粒径适中,主要分布在 $30\sim 60\ \mu\text{m}$,平均粒径 $35.17\ \mu\text{m}$;当明胶:海藻酸钠 $=4:1$ 时,粒径分布较为集中,整体粒径偏小,主要分布在 $8\sim 30\ \mu\text{m}$,平均粒径 $13.97\ \mu\text{m}$;当明胶:海藻酸钠 $=5:1$ 时,粒径分布不均匀,且普遍较小,分布范围在 $0.2\sim 20.0\ \mu\text{m}$ 。

2.4 壁材比例对 V_E 微胶囊包埋效果的影响

壁材的电荷量影响微胶囊产品的包埋效果,而壁材电荷量与壁材的比例紧密相关。微胶囊的包埋效果是通过计算其表面、内部和总 V_E 含量来表示的,壁材电荷量及小油滴的静电作用导致壁材对芯材的包埋量不同进而导致包埋效果不同,而电荷量相等时经计算其产品的包埋效果最好。由表 1 可知,当壁材比例明胶:海藻酸钠 $=3:1$ 时,所得微胶囊产品的产率和效率以及固态时的有效载量均达到最高。

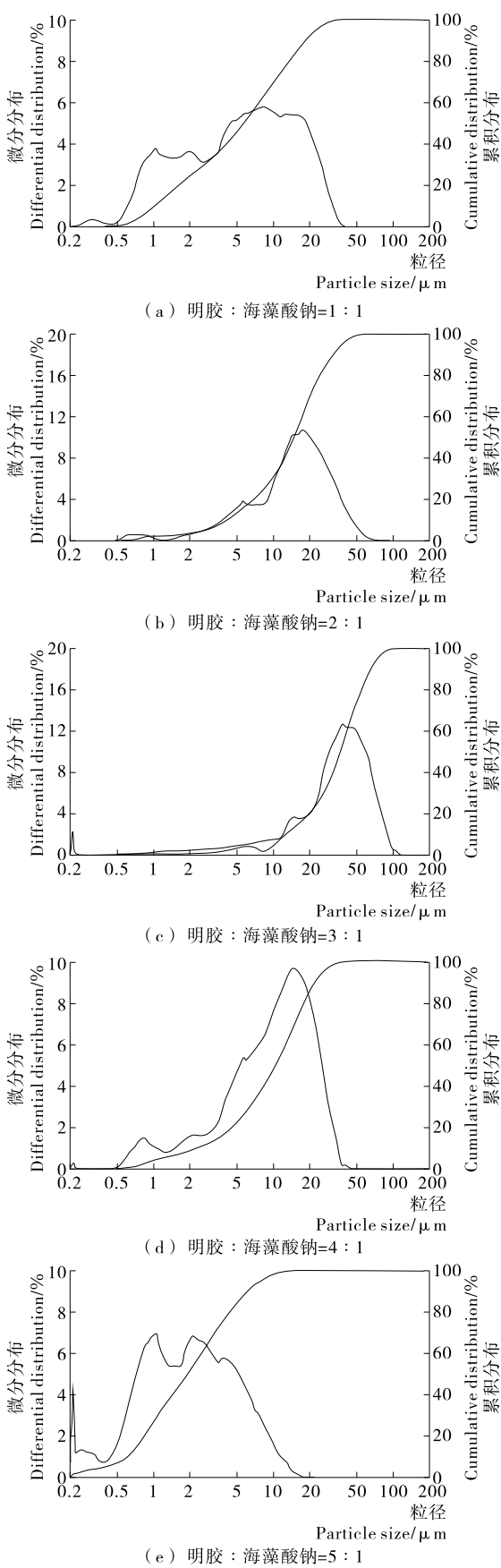


图 3 壁材比例对 V_E 微胶囊粒径的影响

Figure 3 The distribution of the microcapsules in the different wall material ratio was obtained by V_E

表 1 壁材比例对 V_E微胶囊包埋效果的影响

Table 1 The embedding effect of microcapsules prepared by a certain proportion of wall material

壁材比例 (质量比)	产率/%	效率/%		固态有效 载量/%
		研磨前	研磨后	
1 : 1	41.3	48.0	46.8	44.6
2 : 1	52.7	60.2	55.4	53.1
3 : 1	74.7	72.5	67.9	69.6
4 : 1	67.1	70.6	65.3	62.3
5 : 1	49.4	46.6	44.6	47.1

3 结论

本试验选用明胶和海藻酸钠作为壁材原料,采用复合凝聚法对天然 V_E进行微胶囊化,研究了壁材比例对包覆产物的微观形貌、粒径及其分布、微胶囊产率和效率、固体载药量等的影响,得出以下结论:

(1) 以明胶和海藻酸钠为壁材,以氯化钙为固化剂,适用于复合凝聚法制备天然 V_E微胶囊;

(2) 当明胶与海藻酸钠的质量比为 3 : 1 时,制得的微胶囊为规则球体;粒径适中且分布在 30 ~ 60 μm,平均粒径 35.17 μm;产率达到 74.7%;研磨前后的效率最高,分别为 72.5%和 67.9%;固态载药量达到 69.6%。

由于复合凝聚法制备天然 V_E微胶囊的质量还与壁材浓度、芯壁配比、体系 pH 和固化时间等因素有关,本研究还未涉及,将在后续研究中报道。

参考文献

[1] 王晓敏,李昌蝶,王继鑫,等. 保健食品天然维生素 E 胶囊质量考核研究[J]. 云南师范大学学报: 自然科学版, 2015, 35(3): 70-74.

[2] MEHMOOD T. Optimization of the canola oil based vitamin E nanoemulsions stabilized by food grade mixed surfactants using response surface methodology[J]. Food Chemistry, 2015, 183 (15): 1-7.

[3] 张飞. 维生素 E 及其中间体绿色化学研究[J]. 化工管理, 2015

(3): 207-209.

[4] HATEGEKIMANA J, BWENGYE M K, MASAMBA K G, et al. Formation and stability of vitamin e enriched nanoemulsions stabilized by octenyl succinic anhydride modified starch[J]. International Journal of Food Engineering, 2014, 10(4): 633-643.

[5] 师景双,王成忠,赵乃峰. 从小麦胚芽里提取天然维生素 E 的试验研究[J]. 粮食加工, 2011, 36(4): 43-46.

[6] 李永进,丁辉,徐世民. 蒸馏技术在提取天然维生素 E 方面的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(1): 65-68.

[7] 王义永,繆飞,许新德,等. 硫酸对大豆油脱臭馏出物中天然 V_E和植物甾醇的影响[J]. 中国食品添加剂, 2014(3): 152-157.

[8] 王延琴,杨伟华,周大云,等. 棉籽油天然维生素 E 的提取工艺研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(27): 288-292.

[9] 罗超杰,刘爱琴,杨金成,等. 喷雾干燥条件对合成维生素 E 酯酸酯干粉品质的影响[J]. 中国食品添加剂, 2015(3): 127-132.

[10] 李玲,薛斌,高丽,等. 天然维生素 E 及其制备工艺研究[J]. 广东化工, 2011, 38(8): 103-105.

[11] OZTURK B, ARGIN S, OZILGEN M, et al. Formation and stabilization of nanoemulsion-based vitamin e delivery systems using natural surfactants: Quillaja saponin and lecithin[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 188: 256-263.

[12] 王永义,章城亮,许新德. 天然维生素 E 提纯技术进展[J]. 中国食品添加剂, 2014(2): 203-207.

[13] 范方宇,蒋生旺,曹颖,等. 复凝聚法制备茶油微胶囊[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 181-185.

[14] 李世伟,石睿杨,马春颖,等. 复合凝聚 β-胡萝卜素微胶囊制备工艺研究[J], 食品与机械, 2012, 28(6): 209-213.

[15] 蔡茜彤,段小明,冯叙桥,等. 微胶囊技术及其在食品添加剂中的应用与展望[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 247-251.

[16] 龚银华,葛亮,朱家壁. 天然维生素 E 微乳制剂的流变性研究[J]. 广东化工, 2014, 41(5): 23-24.

[17] 王登武,王芳,赵晓鹏. 复合凝聚法制备双相核材料纳米胶囊[J]. 精细化工, 2012(7): 632-636.

[18] 敖慧君,黄清松. 维生素 E 微胶囊的制备工艺研究[J]. 赣南医学院学报, 2015, 35(1): 33-35.

[19] 孙昱,吴文忠,李延志,等. 一种天然维生素 E 微囊的制备及其性能表征[J]. 大连工业大学学报, 2011, 30(6): 399-403.

(上接第 110 页)

[20] RANI M R S, BHATTACHARYA K R. Rheology of rice-flour pastes: Relationship of paste breakdown to rice quality, and a simplified Brabender viscograph test [J]. Journal of Texture Studies, 1995, 26(5): 587-598.

[21] 邹珍友,彭肖鹏,李杏,等. ⁶⁰Co-γ 射线对粳米黏度的影响及机理分析[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 146-149.

[22] WU Dian-xing, SHU Qing-yao, WANG Zhong-hua, et al. Effect of gamma irradiation on starch viscosity and physico-chemical properties of different rice [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(1): 79-86.

[23] REDDY C K, SURIYA M, VIDYA P V, et al. Effect of γ-irradiation on structure and physico-chemical properties of Amorphophallus paeoniifolius starch[J]. International Journal of Bio-

logical Macromolecules, 2015, 79: 309-315.

[24] YUJI M, KOJI O, MICHIKAZU H. Differences in amylase content, mylographic characteristics and storage proteins of grain on primary and secondary rachis branches in rice [J]. Japanese Journal of Crop Science, 1995, 64(3): 601-606.

[25] LIM S, LEE S, KIM D, et al. Varietal variation of amylogram properties and its relationship to other eating quality characteristics in rice [J]. Korean Journal of Breeding (Korea Republic), 1995, 27(3): 268-275.

[26] VANDEPUTTE G E, VERMEYLEN R, GEEROMS J, et al. Rice starches(III): Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture [J]. Journal of Cereal Science, 2003, 38(1): 61-68.

[27] 三上隆司,河野元信. 日本大米食味评价方法及相关仪器应用现状[J]. 北方水稻, 2007, 5(6): 10-12.