

喷雾干燥法制备山苍子油微胶囊的研究

Preparation of microcapsules made of the oil from *Litsea cubeba* by spray drying method

付红军^{1,2}

彭湘莲^{1,2}

钟海雁^{1,2}

FU Hong-jun^{1,2} PENG Xiang-lian^{1,2} ZHONG Hai-yan^{1,2}

(1. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南长沙 410004;

2. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 湖南长沙 410004)

(1. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China; 2. National Engineering Laboratory for Rice and Byproducts Processing, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:采用喷雾干燥法制备山苍子油微胶囊,探讨不同壁材对乳液稳定性和山苍子油微胶囊表面形貌的影响,并优化山苍子油微胶囊的制备工艺。扫描电子显微镜观测结果表明,以羟丙基- β -环糊精/阿拉伯胶(HP- β -CD/AG)为壁材制备的山苍子油微胶囊为颗粒大小均匀、流动性好的圆球形,其他壁材制备的山苍子油微胶囊出现凹陷、皱缩和聚集现象。制备山苍子油微胶囊的优化工艺条件为: $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO} 6.0$,进料流量 3.10 mL/min,进风温度 171.0 °C,该条件下山苍子油包埋率为 83.80%,包埋率与 3 个因素之间的二次多项回归模型合理可靠。

关键词:山苍子油;喷雾干燥;微胶囊;表面形貌

Abstract: *Litsea cubeba* oil microcapsule were prepared by spray drying method. The effect of several shell materials on emulsion stability and surface morphology of microcapsule was investigated, and process conditions of *Litsea cubeba* oil microcapsule were optimized. The results of scanning electronic microscope (SEM) showed that *Litsea cubeba* oil microcapsule prepared with hydroxypropyl- β -cyclodextrin/ arabic gum (HP- β -CD/AG) as wall material is similar to smooth spheres with uniform size and good fluidity, and dents, wrinkles and aggregation for microcapsules prepared with other wall materials were observed. The embedding rate of *Litsea cubeba* oil in microcapsule was 83.80% under optimum conditions of $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO} 6$, feed flow rate inlet 3.10 mL/min at air temperature at 171.0 °C. The quadratic regression model between embedding rate and three factors was found reasonable and reliable.

Keywords: *Litsea cubeba* oil; spray drying method; microcapsule;

基金项目:湖南省重点研发计划项目(编号:2015SK20723, 2015SK2072);湖南省教育厅优秀青年项目(编号:16B282);湖南省科技计划项目(编号:2012NK3103)

作者简介:付红军(1975—),男,中南林业科技大学讲师,博士。

E-mail: hj0730@163.com

收稿日期:2016-09-18

surface morphology

山苍子油是从山苍子果实中提取的植物精油,具有柠檬香气,可直接用于日化香精和食用香精,同时具有抗菌^[1-2]、抗氧化^[3]和驱避昆虫^[4-5]等多种生物活性,在食品和医药工业中具有广泛的应用前景。然而,山苍子油易挥发,不溶于水以及贮存过程中容易变质等缺陷限制了其应用。因此,将山苍子油微胶囊化,提高其稳定性、水溶性以及有效控制香气释放,对于山苍子油的高附加值产品开发十分必要。

微胶囊化是利用天然或合成的高分子材料包覆固体、液体或气体物质制成有囊壁的微型胶囊的技术,目的在于保持物质原有的色香味和生物活性,防止营养物质的破坏和损失以及控释。微胶囊化的主要方法有乳液喷雾干燥法^[6-7]、包合法^[8]和复凝胶法^[9]等。喷雾干燥法是乳化液被雾化成微细液滴分散在高温气流中脱水干燥,微细液滴水分迅速蒸发,从而实现成膜和干燥,该方法具有成本低廉,工艺简单,易于产业化的特点,在植物精油的微胶囊制备方面具有良好的应用前景。陈根洪等^[10]以 β -环糊精为壁材,采用饱和水溶液法制备了山苍子油微胶囊,该研究采用单一壁材对山苍子油进行包埋,未考察壁材对微胶囊的表面形貌的影响。目前中国未见喷雾干燥法制备山苍子油微胶囊,并考察壁材对微胶囊表面形貌影响的研究报道。

本研究拟采用喷雾干燥法制备山苍子油微胶囊,探讨不同壁材对山苍子油微胶囊表面形貌的影响,并以包埋率为考察指标,优化山苍子油微胶囊的制备工艺,以期山苍子油微胶囊制备及产业化应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

山苍子油(LCO):湘西自治州产山苍子果实,采用水蒸

气蒸馏法提取;

β -环糊精(β -CD):分析纯,天津市光复精细化工研究所;

羟丙基 β -环糊精(HP- β -CD):化学纯,西安敬业生物药物科技有限公司;

可溶性淀粉(SS)、明胶:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;

阿拉伯树胶(AG):化学纯,佛山市化工实验厂;

黄原胶(XG):化学纯,郑州龙生化工产品有限公司;

其他试剂均为分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

小型喷雾干燥仪:B-290型,瑞士BUCHI实验室仪器公司;

环境扫描电子显微镜:Quanta 450型,美国FEI公司;

高剪切分散乳化机:FA25型,德国FLOKO公司;

电子天平,ES200HA型,长沙湘平科技发展有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-S11.4型,金坛市大地自动化仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 喷雾干燥法制备山苍子油微胶囊 准确称取 16 g 羟丙基 β -环糊精和 16 g 阿拉伯胶加入 400 mL 热蒸馏水中溶解,然后加入 8 g 山苍子油和 1.0 g 吐温 80,搅拌均匀,转移至分散乳化机中,10 000 r/min 匀质乳化 1 h,得到稳定的乳白色乳液。乳液在设定的进风温度和进料流量条件下进行喷雾干燥,最后在分离器里收集山苍子油微胶囊。

1.2.2 山苍子油乳液稳定性 以 HP- β -CD、XG、AG、明胶、SS,以及复合壁材羟丙基 β -环糊精/阿拉伯胶(HP- β -CD/AG)和 β -环糊精/阿拉伯胶(β -CD/AG)为壁材,考察壁材对山苍子油乳液稳定性的影响。

1.2.3 山苍子油微胶囊的表面形貌 以 HP- β -CD/AG、HP- β -CD、AG、SS 为壁材,考察壁材对山苍子油微胶囊的表面形貌的影响。

1.2.4 山苍子油微胶囊的制备工艺优化 在预试验和前人研究^[11-12]的基础上,选取壁材与芯材比($W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$)、进料流量和进风温度 3 个影响因素,以包埋率为响应值,采用 Box-Behnken 试验设计优化山苍子油微胶囊的制备工艺,因素和水平见表 1。

1.2.5 表面油、总油和包埋率的测定 根据文献[6]和[11]修改如下:准确称取山苍子油微胶囊 W_1 g 加入锥形瓶中,然后加入 50 mL 石油醚,搅拌 20 min 后进行真空抽滤,将滤液倒入干燥的锥形瓶(W_2)中,然后在 90 °C 鼓风干燥箱烘 1 h,

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels

水平	A $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$	B 进料流量/ (mL · min ⁻¹)	C 进风温度/°C
-1	2	3	170
0	4	4	180
1	6	5	190

干燥器中冷却后称重(W_3),表面油含量按式(1)计算:

$$\Delta W_1 = W_3 - W_2, \quad (1)$$

式中:

ΔW_1 ——表面油含量,g;

W_2 ——锥形瓶重量,g;

W_3 ——锥形瓶和表面油的重量之和,g。

准确称取山苍子微胶囊 W_1 g 用索氏提取法提取 7~8 h,将剩余的产品在 105 °C 的烘箱中烘 3 h,冷却后称重(W_4),总油含量按式(2)计算:

$$\Delta W_2 = W_1 - W_4, \quad (2)$$

式中:

ΔW_2 ——总油含量,g;

W_1 ——山苍子油微胶囊重量,g;

W_4 ——锥形瓶和总油的重量之和,g。

包埋率按式(3)计算:

$$c = (1 - \frac{\Delta W_1}{\Delta W_2}) \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

c ——包埋率,%。

1.2.6 扫描电子显微镜(SEM)分析 取适量山苍子油微胶囊,对其表面形貌进行扫描电镜观测。金/钼合金为镀靶,真空喷金镀膜,电流:18 mA,电压:5 kV,运行时间:120 s。

2 结果与分析

2.1 不同壁材对山苍子油乳液稳定性的影响

由表 2 可知,HP- β -CD/AG、HP- β -CD、AG、SS 4 种壁材与山苍子油制备的乳液稳定,不分层。而 β -CD/AG为壁材时的乳液不稳定,出现分层,以明胶为壁材时的乳液有沉淀,易堵塞喷口,而 XG 为壁材时的乳液呈胶状。

表 2 壁材种类对乳液稳定性的影响

Table 2 Effect of wall materials on emulsion stability

壁材种类	$W_{壁材} : W_{LCO}$	乳液外观和稳定性
HP- β -CD/AG ($W_{HP-\beta-CD} : W_{AG} = 1 : 1$)	4 : 1	乳白色,不分层
HP- β -CD	4 : 1	乳白色,不分层
β -CD/AG ($W_{\beta-CD} : W_{AG} = 1 : 1$)	4 : 1	乳白色,静置 0.5 h 有分层
AG	4 : 1	乳白色,不分层
SS	4 : 1	乳白色略显透明,不分层
明胶	4 : 1	乳白色,有残余明胶沉淀
XG	4 : 1	呈胶状,无法乳化

2.2 不同壁材对山苍子微胶囊表面形貌的影响

由图 1~4 可知,复合壁材 LCO/HP- β -CD/AG 制备的山苍子油微胶囊形貌大多为光滑圆球形,微胶囊颗粒大小较为均匀;以 HP- β -CD 为壁材时,山苍子油微胶囊形态部分为圆球形,部分微胶囊表面出现凹陷,并且颗粒之间出现聚集现象;以 AG 和 SS 为壁材时,山苍子油微胶囊表面多呈凹陷、皱缩现象,并且颗粒之间有聚集。微胶囊表面形貌是影

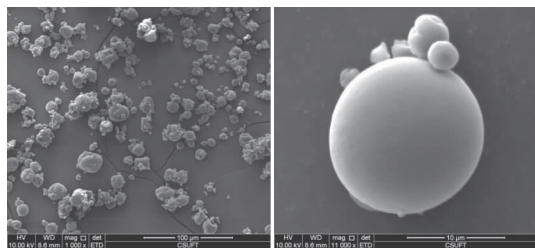


图 1 LCO/HP-β-CD/AG 微胶囊的 SEM

Figure 1 SEM of LCO/HP-β-CD/AG microcapsule

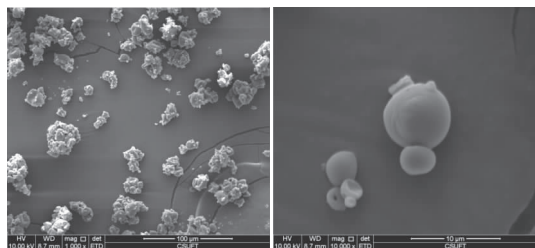


图 2 LCO/HP-β-CD 微胶囊的 SEM

Figure 2 SEM of LCO/HP-β-CD microcapsule

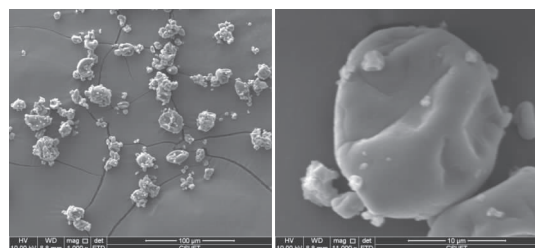


图 3 LCO/AG 微胶囊的 SEM

Figure 3 SEM of LCO/AG microcapsule

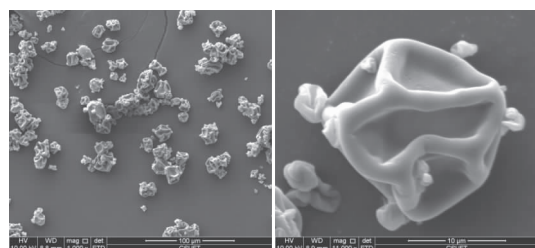


图 4 LCO/SS 微胶囊的 SEM

Figure 4 SEM of LCO/SS microcapsules

响产品流动性能和使用性能的重要因素,光滑圆球形颗粒的流动性好,微胶囊颗粒出现凹陷、皱缩和聚集,则流动性就差^[6],试验中也发现以复合壁材 LCO/HP-β-CD/AG 制备的山苍子油微胶囊产品流动性很好,而其他壁材的微胶囊产品流动性稍差。因此,在后续试验中采用复合壁材 LCO/HP-β-CD/AG 进行山苍子油微胶囊制备工艺研究。

2.3 山苍子油微胶囊的制备工艺优化

以 HP-β-CD/AG 为壁材,包埋率为考察指标,Box-Behnken 试验设计优化山苍子油微胶囊的制备工艺,试验结果和方差分析分别见表 3、4。

以微胶囊中山苍子油的包埋率为响应值,利用 Design-Expert 软件对表 3 的试验结果进行二次多元回归拟合,其二次多项回归模型为:

$$Y = 83.38 + 2.95A - 0.24B - 1.12C - 0.27AB - 0.47AC + 0.07BC - 3.04A^2 - 0.26B^2 - 0.89C^2 \quad (4)$$

表 4 方差分析表明,该回归模型极显著($P < 0.001$),失拟项不显著($P > 0.05$),此外模型的调整决定系数为 $R^2_{adj} = 0.9425$,上述结果说明该模型拟合度和可靠度均较好,试验误差较小,具有统计学意义,能够用该模型对微胶囊中山苍子油的包埋率进行分析和预测^[13]。

二次多项回归模型的响应曲面图见图 5~7。由图 5~7 和表 4 的 P 值可知, $W_{HP-β-CD/AG} : W_{LCO}$ 和进风温度对包埋率的影响极显著,进料流量影响不显著。 $W_{HP-β-CD/AG} : W_{LCO} \times$ 进料流量、 $W_{HP-β-CD/AG} : W_{LCO} \times$ 进风温度,以及进料流量 \times 进风温度的交互作用不显著。各因素对包埋率的影响次序

表 3 Box-Behnken 试验设计结果

Table 3 Results of Box-Behnken experiment design

试验号	A $W_{HP-β-CD/AG} : W_{LCO}$	B 进料流量	C 进风温度	Y 包埋率/%
1	0	1	-1	83.03
2	1	0	1	80.18
3	-1	1	0	76.54
4	0	1	1	81.19
5	-1	-1	0	76.72
6	1	-1	0	84.15
7	-1	0	-1	77.76
8	0	0	0	83.09
9	0	0	0	83.22
10	0	0	0	83.82
11	1	1	0	82.87
12	0	-1	1	81.28
13	-1	0	1	76.19
14	0	-1	-1	83.40
15	1	0	-1	83.64

表 4 回归模型的方差分析[†]

Table 4 Variance analysis of model

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	117.40	9	13.04	26.48	0.001 1	**
A	69.80	1	69.80	141.70	<0.000 1	**
B	0.46	1	0.46	0.94	0.377 9	
C	10.10	1	0.10	20.51	0.006 2	**
AB	0.30	1	0.30	0.61	0.468 7	
AC	0.89	1	0.89	1.81	0.236 0	
BC	0.02	1	0.02	0.04	0.849 7	
A ²	34.23	1	34.23	69.48	0.000 4	**
B ²	0.25	1	0.25	0.51	0.505 2	
C ²	2.92	1	2.92	5.93	0.059 0	
残差	2.46	5	0.49			
失拟项	2.16	3	0.72	4.75	0.178 9	
纯误差	0.30	2	0.15			
总变异	119.86	14				

[†] ** 表示极显著($P < 0.01$), * 表示显著($P < 0.05$)。

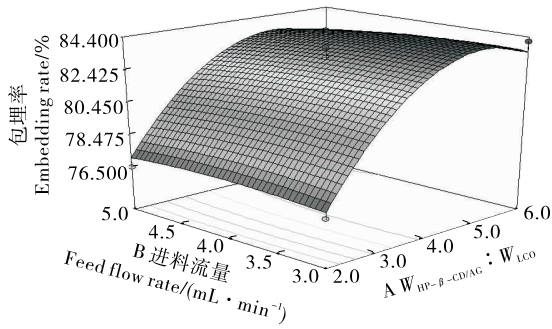


图5 进料流量和 $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ 对山苍子油包埋率交互影响的响应面图

Figure 5 Response surface plot showing the effect of feed flow rate and $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ on embedding rate of LCO

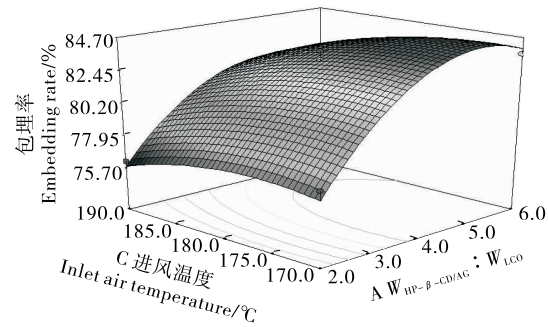


图6 进风温度和 $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ 对山苍子油包埋率交互影响的响应面图

Figure 6 Response surface plot showing the effect of inlet air temperature and $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ on embedding rate of LCO

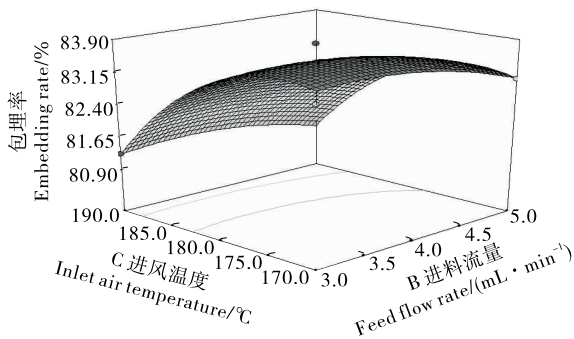


图7 进风温度和进料流量对山苍子油包埋率交互影响的响应面图

Figure 7 Response surface plot showing the effect of inlet air temperature and feed flow rate on embedding rate of LCO

是： $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO} >$ 进风温度 $>$ 进料流量。

Design-Expert 软件对回归方程求解,得到山苍子油微胶囊制备的优化工艺条件为: $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ 6.0,进料流量 3.11 mL/min,进风温度 171.29 °C,预测山苍子油的包埋率为 84.31%。为了试验操作方便,制备条件修正为: $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ 6.0,进料流量 3.10 mL/min,进风温度 171.0 °C,该条件下进行重复 3 次实验,山苍子油包埋率为

83.80%,预测值与实际值吻合度较高,说明根据该模型得到的工艺参数准确、可靠。

3 结论

采用喷雾干燥法制备了山苍子油微胶囊。以 HP- β -CD/AG 为壁材制备的山苍子油微胶囊为圆球形,微胶囊颗粒大小较为均匀,流动性好,其他壁材制备的山苍子油微胶囊存在凹陷、皱缩和聚集现象。利用 Design-Expert 软件建立了山苍子油微胶囊包埋率与 $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ 、进料流量及进风温度的二次多项回归模型,并证实该模型合理可靠,制备山苍子油微胶囊的优化工艺条件为: $W_{HP-\beta-CD/AG} : W_{LCO}$ 6.0,进料流量 3.10 mL/min,进风温度 171.0 °C,山苍子油包埋率为 83.80%。但均质乳化条件对山苍子油包埋率的影响有待进一步研究,比如水用量,复合壁材中各物质的用量,均质乳化时间等,这也是本试验的不足之处。

参考文献

- [1] SU Yu-chang, HO Chen-lung. Essential oil compositions and antimicrobial activities of various parts of *Litsea cubeba* from Taiwan [J]. Natural product communications, 2016, 11 (4): 515-518.
- [2] TIWARI B K, VALDRAMIDIS V P, DONNELL C P O, et al. Application of natural antimicrobials for food preservation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57 (14): 5 987-6 000.
- [3] HWANG J K, CHIO E M, LEE J H. Antioxidant activity of *Litsea cubeba* [J]. Fitoterapia, 2005, 76(7/8): 684-686.
- [4] NOOSIDUM A, PRABARIPAI A, CHAREONVIRIYAPHAP T, et al. Excito-repellency properties of essential oils from *Melaleuca leucadendron* L., *Litsea cubeba* (Lour.) Persoon, and *Litsea salicifolia* (Nees) on *Aedes aegypti* (L.) mosquitoes [J]. Journal of Vector Ecology, 2008, 33(2): 305-312.
- [5] NARARAK J, SATHANTRIPHOP S, CHAUHAN K, et al. Avoidance behavior to essential oils by anopheles minimus, a malaria vector in Thailand [J]. Journal of the American Mosquito Control Association, 2016, 32(1): 34-43.
- [6] 吴克刚, 柴向华. 单细胞 AA 油喷雾干燥微胶囊化壁材包埋性能的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(5): 797-802.
- [7] 刘楠楠. 喷雾干燥法制备芝麻油微胶囊的研究 [J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 219-222.
- [8] 旷春桃, 李湘洲, 韩艳利, 等. 山苍子精油与 β -环糊精衍生物的包合作用研究 [J]. 中国食品学报, 2014, 14(11): 214-221.
- [9] 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.
- [10] 陈根洪, 程超. 山苍子油提取与微胶囊化研究 [J]. 中国粮油学报, 2005, 20(5): 108-110.
- [11] 潘艳, 冷静, 李师豪, 等. 喷雾干燥法制备肉桂精油微胶囊化工艺条件的优化 [J]. 中国调味品, 2014, 39(6): 48-52.
- [12] 顾林, 宋明军, 汪志君. 喷雾干燥条件对姜油树脂微胶囊的影响 [J]. 食品科学, 2009, 30(24): 193-196.
- [13] 杨锡洪, 高学丽, 解万翠, 等. 微波辅助碱-酶法提取酵母 β -1,3-葡聚糖工艺优化 [J]. 食品与机械, 2016, 32(2): 145-148.