

单凝聚法制备壳聚糖硬脂酸钠为壁材的鱼油微胶囊

王洪玲, 刘长霞, 郭晶兰, 张 宁, 范小振, 崔维真

(沧州师范学院 化学与化工学院, 河北 沧州 061000)

摘要:为探究疏水性壳聚糖衍生物的应用, 丰富微胶囊壁材的选择, 选取壳聚糖硬脂酸钠为壁材, 鱼油为芯材, 采用单凝聚法制备鱼油微胶囊, 通过单因素实验和正交实验对制备条件进行了优化, 同时采用红外光谱、X-射线衍射光谱、扫描电镜和热重分析仪对鱼油微胶囊的结构、形貌和热稳定性进行了表征。结果表明: 适宜的鱼油微胶囊制备条件为壁芯质量比 1:1、乳化剂吐温-20 质量浓度 14.40 g/L (芯材质量 1 g 时, 加入乳化剂溶液 200 mL)、超声功率 720 W, 此条件下鱼油包埋率为 $(50.00 \pm 0.47)\%$; 所制备的鱼油微胶囊粒径分布均匀, 热稳定性较好, 存放 18 个月后, 热稳定性几乎无变化。疏水性壳聚糖硬脂酸钠壁材制备简便, 通过单凝聚法成囊后, 能有效保持微胶囊热稳定性。

关键词:鱼油微胶囊; 疏水性; 壳聚糖硬脂酸钠; 单凝聚法; 包埋率

中图分类号: TS225.2; TS201.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)11-0026-05

Preparation of fish oil microcapsules with chitosan sodium stearate as wall material by single coacervation method

WANG Hongling, LIU Changxia, GUO Jinglan, ZHANG Ning,
FAN Xiaozhen, CUI Weizhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University,
Cangzhou 061000, Hebei, China)

Abstract: In order to explore the application of hydrophobic chitosan derivatives and enrich the choice of microcapsule wall materials, the fish oil microcapsules were prepared by single coacervation method with hydrophobic chitosan sodium stearate as wall material and the fish oil as core material. The preparation conditions of fish oil microcapsules were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment, and the structure, morphology and thermal stability of fish oil microcapsules were characterized by the FT-IR, XRD, SEM and thermal gravimetric analyzer. The results showed that the optimal preparation conditions for fish oil microcapsules were obtained as follows: mass ratio of wall material to core material 1:1, mass concentration of emulsifier Tween-20 14.40 g/L (when the core material mass was 1 g, the dosage of emulsifier solution was 200 mL), and ultrasonic power 720 W. Under these conditions, the fish oil embedding rate was $(50.00 \pm 0.47)\%$. The fish oil microcapsules had uniform particle size distribution and good thermal stability. After 18 months of storage, there was almost no change in thermal stability. The hydrophobic chitosan sodium stearate wall material was easy to prepare, and after being formed into a capsule by single coacervation method, it could effectively maintain the thermal stability of the microcapsule.

Key words: fish oil microcapsules; hydrophobic property; chitosan sodium stearate; single coacervation method; embedding rate

收稿日期: 2020-12-21; 修回日期: 2021-06-25

基金项目: 河北省重点研发计划自筹项目(18213202); 沧州师范学院科研创新团队资助(cxtld1901)

作者简介: 王洪玲(1983), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为天然产物化学(E-mail) qingwhling@163.com。

通信作者: 崔维真, 教授(E-mail) LiuJun3026934@163.com。

鱼油是保健食品的原料, 富含多不饱和脂肪酸

二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA),能有效增进心血管活力、改善大脑机能、提高记忆力等^[1-2]。然而,多不饱和脂肪酸富含双键,接触光、热、氧气后易变质,使鱼油的应用有一定局限性^[3]。鱼油微胶囊化是贮存和运输鱼油的主要方式,壁材的包封可以使鱼油与外界环境隔离,防止氧化,掩盖鱼油的腥味,改善口感^[4]。

壳聚糖是一种天然的聚阳离子化合物,具有良好的生物相容性、抗菌性、抗氧化性和生物降解性^[5-7],是制备微胶囊的理想壁材,在食品微胶囊化方面应用广泛^[8-9]。然而,壳聚糖的亲水性、酸性环境中易溶性和生物降解性等,使壳聚糖壁材存在稳定性差和贮藏性差等问题^[10]。壳聚糖与其他大分子化合物作为复合壁材包封鱼油时,壁材成分间虽然可以功能互补或协同增效^[2,11],但是需要喷雾干燥、冷冻干燥等干燥设备^[12]。与壳聚糖相比,疏水性壳聚糖衍生物壁材在酸性环境中的溶解性降低,稳定性增强,模拟肠胃环境时,可有效缓解微胶囊芯材突释,提高口服药物的稳定性^[13]。同时,疏水性壳聚糖衍生物壁材基于自身良好的生物相容性,能促使药物活性成分通过细胞磷脂层进入人体,在药物、功能食品等方面应用广泛^[12];疏水性壳聚糖衍生物壁材热稳定性良好,利于贮存过程中保护芯材^[14]。壳聚糖硬脂酸盐作为一种疏水性壳聚糖衍生物,制备方法简单,具有强的油脂吸附性能且不受介质pH影响^[15]。为此,本文以壳聚糖硬脂酸钠为壁材,采用单凝聚法进行鱼油的微胶囊化,无需特殊干燥设备,为开发功能性鱼油、精油等胶囊化壁材提供了新的思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

壳聚糖(脱乙酰度85.7%,黏度200 mPa·s),济南海得贝海洋生物工程有限公司;鱼油(纽徕佛牌,DHA含量11.4 g/100 g,EPA含量14.3 g/100 g),深圳市生命力生物保健科技江苏有限公司;醋酸、硬脂酸、氢氧化钠、乙醇、石油醚均为分析纯;吐温-20为化学纯。

Nicolet-iS5 傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;TM3030 台式扫描电镜,日本日立高新技术那珂事业所;ZRY-2P 高温综合热分析仪;TD3000 X-射线衍射仪;RCT basic IKA 磁力加热搅拌器;FS-1800N 超声波处理器。

1.2 实验方法

1.2.1 壁材的制备

以壳聚糖为原料,参考文献[16]采用半湿研磨

法制备水溶性壳聚糖醋酸盐。以壳聚糖醋酸盐为原料,参考文献[15]的方法制备壳聚糖硬脂酸钠:将一定量壳聚糖醋酸盐溶于去离子水中,于75℃下趁热滴入硬脂酸钠水溶液(壳聚糖氨基与硬脂酸钠物质的量比1:1),在1500 r/min下持续搅拌30 min,经抽滤、洗涤、干燥,即得壳聚糖硬脂酸钠。

1.2.2 鱼油微胶囊的制备

参照文献[17]的方法并做一定改动。将1.0 g鱼油和200 mL一定浓度的吐温-20水溶液混合,于500 r/min下搅拌均匀,得到鱼油乳状液;在去离子水中,对壳聚糖硬脂酸钠进行超声均质处理,细化壁材。将乳状液与均质化的壳聚糖硬脂酸钠混合,继续超声均质处理,促进壁材与乳状液混合,然后于1000 r/min下搅拌10 min,再向其中逐滴滴加无水乙醇,鱼油微胶囊析出,减压抽滤,水洗,60℃烘干,即得鱼油微胶囊产品。

1.2.3 鱼油微胶囊包埋率的测定

参考SC/T 3505—2006测定鱼油微胶囊表面含油量,参考文献[18]测定鱼油微胶囊总含油量,按下式计算包埋率(Y)。

$$Y = (1 - W_1/W_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为鱼油微胶囊产品表面含油量; W_2 为鱼油微胶囊产品总含油量。

1.2.4 鱼油微胶囊结构表征

红外光谱(FT-IR)分析:取少量样品和适量KBr在研钵中充分研磨,15 MPa压力下压片约20 s,扫描范围400~4000 cm^{-1} 。

X-射线衍射(XRD)分析:将样品研磨、压片,在X-射线衍射仪中检测,测定条件为Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)、电压10 kV、电流40 mA、扫描速率0.01 ($^\circ$)/s,扫描范围4 $^\circ$ ~50 $^\circ$ 。

扫描电镜(SEM)分析:在少量去离子水中超声分散鱼油微胶囊,转移到硅片上,60℃真空干燥,置于离子溅射仪中喷金60 s,SEM观察其形貌。

1.2.5 鱼油微胶囊热稳定性的测定

分别称取少量鱼油、壳聚糖硬脂酸钠、鱼油微胶囊于坩埚中,记录40~610℃范围内加热过程中样品失重曲线(升温速率10℃/min)。

2 结果与分析

2.1 鱼油微胶囊制备条件优化

2.1.1 单因素实验

2.1.1.1 壁芯比的影响

在乳化剂质量浓度14.4 g/L、超声功率720 W条件下,考察壁芯比(质量比)对鱼油微胶囊包埋率的影响,结果见图1。

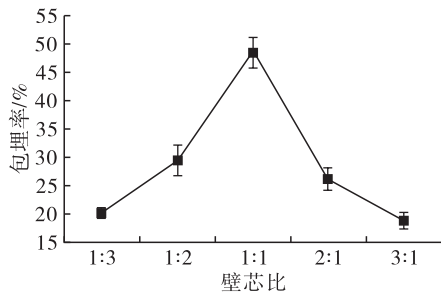


图1 壁芯比对包埋率的影响

由图1可知,随着壁芯比的增大,包埋率先增大后减小,在壁芯比为1:1时包埋率最高,达到50%左右。当壁材用量较小时,鱼油乳状液液滴不能被有效包埋,容易相互碰撞形成更大的乳状液液滴吸附在壁材表面^[19],表面油含量增加,容易造成黏连,降低了鱼油包埋率,且壁材用量小,囊壁薄,稳定性下降,不利于贮存。壁材用量过多,乳状液黏度增大,影响了壁材和芯材的均匀分散,不能实现有效包埋,且鱼油微胶囊的囊壁较厚,包埋率降低,易造成壁材的浪费使生产成本提高^[20]。

2.1.1.2 乳化剂质量浓度的影响

在壁芯比1:1、超声功率720 W条件下,考察乳化剂质量浓度对鱼油微胶囊包埋率的影响,结果见图2。

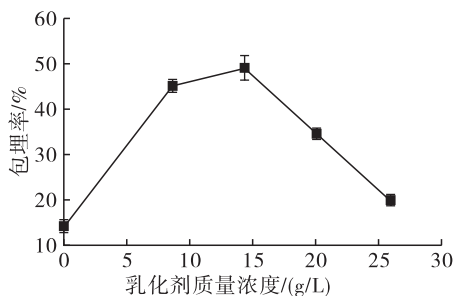


图2 乳化剂质量浓度对包埋率的影响

由图2可知,随着乳化剂质量浓度的增加,包埋率呈先增加后下降的趋势,当乳化剂质量浓度为14.40 g/L时,包埋率最高。乳化剂用量较低时,乳化效果不好,不能形成均匀的鱼油乳状液,不利于壁材对鱼油的包埋,包埋率较低;随着乳化剂用量的增加,鱼油乳状液变得均匀、稳定,包埋率升高;继续增加乳化剂浓度,鱼油乳状液的黏度增加,发生粘壁现象^[21],在壁材溶液中不能均匀分散,导致包埋率降低。

2.1.1.3 超声功率的影响

超声利于壁材和芯材的充分均匀分散,使乳状液中的固体颗粒得到超微细化,增加乳状液稳定性^[22]。在壁芯比1:1、乳化剂质量浓度14.40 g/L条件下,考察超声功率对鱼油微胶囊包埋率的影响,结果见图3。

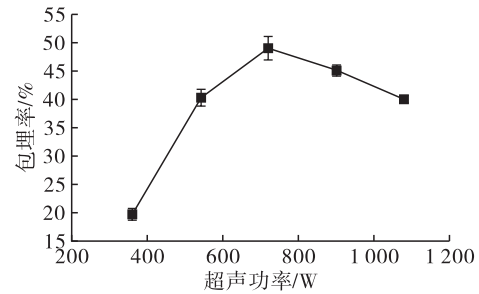


图3 超声功率对包埋率的影响

由图3可知,当超声功率为720 W时,包埋率最高。超声功率较低时,壁材分散效果差,包埋率低;随着超声功率增大,壁材颗粒细化程度增加,鱼油乳状液和壁材混合均匀程度增加^[23],有利于鱼油微胶囊的形成,包埋率提高;超声功率过高时,乳状液粒径大小变化不明显,但混合溶液温度升高,鱼油乳状液稳定性降低^[21],导致包埋率下降。

2.1.2 正交实验

在单因素实验基础上,以包埋率为指标,以壁芯比(A)、乳化剂质量浓度(B)和超声功率(C)为实验因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验,优化鱼油微胶囊制备工艺条件。正交实验因素水平见表1,正交实验设计与结果见表2。

表1 正交实验因素水平

水平	A 壁芯比	B 乳化剂质量浓度/(g/L)	C 超声功率/W
1	1:2	8.64	540
2	1:1	14.40	720
3	2:1	20.16	900

表2 正交实验设计与结果

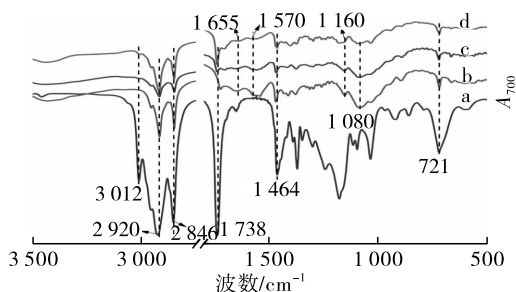
实验号	A	B	C	包埋率/%
1	1	1	1	15.60
2	1	2	2	30.00
3	1	3	3	10.30
4	2	1	2	40.00
5	2	2	3	35.00
6	2	3	1	40.30
7	3	1	3	7.80
8	3	2	1	20.13
9	3	3	2	20.20
k_1	18.63	21.13	25.34	
k_2	38.43	28.38	30.07	
k_3	16.04	23.60	17.70	
R	22.39	7.24	12.37	

由表2可见,各因素对鱼油微胶囊包埋率影响的主次顺序为壁芯比>超声功率>乳化剂质量浓度。制备鱼油微胶囊的最优工艺条件为 $A_2B_2C_2$,即壁芯比1:1、乳化剂质量浓度14.40 g/L、超声功率720 W。在优化的工艺参数条件下进行5次平行实

验,得到鱼油微胶囊包埋率为 $(50.00 \pm 0.47)\%$ 。刘晓丽等^[24]在超声辅助下,采用复合壁材制备的鱼油微胶囊包埋率为77%。本文鱼油包埋率较低,可能是由于单一壁材致密性差,有待于进一步改进。

2.2 鱼油微胶囊的结构表征

2.2.1 红外光谱表征(见图4)

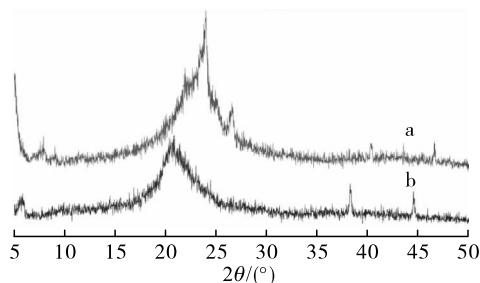


注:a.鱼油;b.壳聚糖硬脂酸钠;c.新制鱼油微胶囊;d.存放18个月鱼油微胶囊。

图4 样品红外光谱图

由图4可见,1738 cm^{-1} 处振动峰为芯材鱼油的C=O振动峰,3012 cm^{-1} 处振动峰属于鱼油不饱和脂肪酸顺式C=C—H的伸缩振动^[23]。壁材壳聚糖硬脂酸钠红外光谱图中1655、1570 cm^{-1} 处分别为酰胺I带、质子化氨基($-\text{NH}_3^+$)的振动峰^[15],1160、1080 cm^{-1} 处的振动峰为壳聚糖硬脂酸钠糖苷链中C—O—C伸缩振动^[14]。图4a、图4b在2920、2846、1464、721 cm^{-1} 处出现甲基和亚甲基的C—H伸缩振动峰^[14-15],这是由于壁材和芯材结构中都存在烷烃长链。在新制鱼油微胶囊红外光谱图中存在芯材鱼油、壁材壳聚糖硬脂酸钠的上述特征峰,峰位置几乎无变化,说明壁材与芯材通过物理混合形成鱼油微胶囊。鱼油3012、1738、1464 cm^{-1} 处的特征吸收峰,经微胶囊化后变得较弱,说明鱼油被壁材包埋在内部,振动峰减弱^[25]。存放18个月后的鱼油微胶囊红外光谱图与新制鱼油微胶囊红外光谱图特征峰没有变化,说明鱼油微胶囊稳定性较好。

2.2.2 X射线衍射表征(见图5)



注:a.鱼油微胶囊;b.壳聚糖硬脂酸钠。

图5 样品X-射线衍射图

由图5可见,壁材壳聚糖硬脂酸钠在 2θ 为 5° 附近出现小的衍射峰,在 2θ 为 20° 附近出现较强衍射峰,说明壳聚糖与硬脂酸形成了离子复合物,具有一定程度的结晶度^[15]。壳聚糖硬脂酸钠包埋鱼油形成微胶囊后,在 2θ 为 $20^\circ \sim 25^\circ$ 范围内出现了尖锐衍射峰。与壁材比较,鱼油微胶囊峰强度增加且 2θ 增加,说明鱼油微胶囊形成过程中,鱼油长烷基链与壳聚糖硬脂酸钠烷基链相互作用排列更加规则,结晶度升高。

2.2.3 SEM表征(见图6)

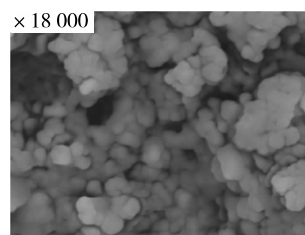
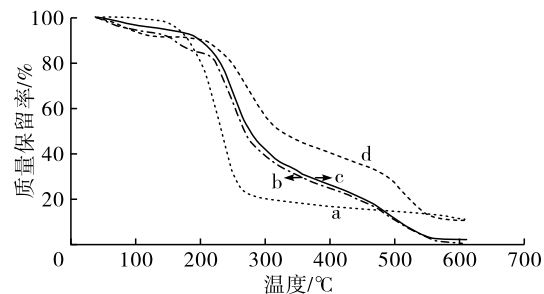


图6 鱼油微胶囊的SEM图

由图6可知,鱼油微胶囊成球状,粒径分布比较均匀,成囊效果较好,另外微粒间存在较大程度的黏连,这是由鱼油微胶囊表面油的存在和少量乳化剂的残留造成的^[26]。

2.2.4 热重(TG)分析(见图7)



注:a.鱼油;b.新制鱼油微胶囊;c.存放18个月鱼油微胶囊;d.壳聚糖硬脂酸钠。

图7 样品TG曲线

由图7可见,芯材鱼油在150 $^\circ\text{C}$ 开始分解,210 $^\circ\text{C}$ 质量损失率约30%,至其沸点250 $^\circ\text{C}$ 左右时^[14],质量损失率达80%。壁材壳聚糖硬脂酸钠在40~100 $^\circ\text{C}$ 为表面水蒸发引起的少量失重,100~210 $^\circ\text{C}$ 较为稳定,几乎无失重,210~550 $^\circ\text{C}$ 发生热分解,质量损失大。新制鱼油微胶囊的热解过程大致可分为4个阶段:第一阶段40~100 $^\circ\text{C}$,鱼油微胶囊中壁材表面的自由水蒸发引起少量失重^[20],质量损失率约为5.7%;第二阶段100~210 $^\circ\text{C}$,质量损失率约为10.6%,质量损失率高于壁材,主要是由于鱼油微胶囊表面油的挥发所致;第三阶段210~300 $^\circ\text{C}$,壁材分解,被包埋的鱼油蒸发、氧化分解^[27],

质量急剧下降,质量损失率约为 47%;第四阶段 300~550℃,壁材和芯材中的有机物进一步裂解并炭化,此阶段鱼油微胶囊的失重曲线斜率与壁材类似,说明此时鱼油已挥发、热解完毕。在鱼油微胶囊中,壳聚糖硬脂酸钠对鱼油的包封保护,使鱼油在 210℃之前,质量损失显著减小,热稳定性较单纯鱼油有很大提升。存放 18 个月的鱼油微胶囊与新制鱼油微胶囊热失重趋势极其类似,仅在 100~216℃比新制鱼油微胶囊质量损失率更小些,这是因为新制鱼油微胶囊含有较多水分,说明单凝聚法制备的壳聚糖硬脂酸钠为壁材的鱼油微胶囊稳定性良好,能提高鱼油贮存稳定性。

3 结论

采用单凝聚法制备了以疏水性壳聚糖硬脂酸钠为壁材的鱼油微胶囊。通过单因素实验和正交实验得出适宜工艺条件为壁芯比 1:1、乳化剂吐温-20 质量浓度 14.40 g/L(芯材质量 1 g 时,加入乳化剂溶液 200 mL)、超声功率 720 W,在此条件下鱼油包埋率为(50.00±0.47)%。所制备的鱼油微胶囊为球形颗粒,微粒间存在黏连现象。鱼油经壳聚糖硬脂酸钠包埋,热稳定性较单独存在时有明显提高,在 210℃以下质量损失较少,且鱼油微胶囊经 18 个月存放,仍具备较好的热稳定性。

参考文献:

- [1] 江连洲,王朝云,古力那孜·买买提努,等.干燥工艺对鱼油微胶囊结构和品质特性的影响[J].食品科学,2020,41(3):86-92.
- [2] 石龙贵,齐玉刚,刘彦平,等.CS/GA 鱼油微胶囊辅助降血脂功能研究[J].中国油脂,2013,38(8):44-47.
- [3] 彭茜,戴志远,宋恭帅,等.壳聚糖微胶囊对鱼油品质的影响[J].中国食品学报,2020,20(5):222-230.
- [4] 夏树华,姜元荣,张余权,等.鱼油在食品领域中的应用技术综述[J].食品科学,2012,33(11):299-302.
- [5] 陈婷,赵九阳,刘玉梅.明胶-壳聚糖抗菌膜中啤酒花提取物的释放行为[J].食品科学,2020,41(3):151-158.
- [6] 黄国宏.壳聚糖及其衍生物在食品工业中的应用[J].食品研究与开发,2015,36(8):131-134.
- [7] 邹文中,邹艾一,潘志民,等.低分子量壳聚糖与茶多酚复配物的抗氧化性[J].食品工业,2014,35(6):192-195.
- [8] JAVID A, RAZA Z A, HUSSAIN T. Chitosan microencapsulation of various essential oils to enhance the functional properties of cotton fabric[J]. J Microencapsul, 2014,31(5):461-468.
- [9] 刘成圣,胡莉,范冰,等.壳聚糖食品微胶囊的制备及其控制释放[J].食品工业科技,2010,31(2):334-338.
- [10] 章智华,钟舒睿,彭飞,等.微胶囊壁材及制备技术的研究进展[J].食品科学,2020,41(9):246-253.
- [11] 康吟,陶宁萍.鱼油微胶囊化壁材的分类及应用[J].北京水产,2006(4):49-52.
- [12] 康宁,刘长霞,范小振.壳聚糖基壁材在精油/鱼油微胶囊化方面的应用进展[J].化工进展,2019,38(3):1509-1516.
- [13] CHATTERJEE S, JUDEH Z M A. Impact of encapsulation on the physicochemical properties and gastrointestinal stability of fish oil[J]. LWT - Food Sci Technol,2016,65(1):206-213.
- [14] CHATTERJEE S, JUDEH Z M A. Encapsulation of fish oil with N - stearyl O - butylglyceryl chitosan using membrane and ultrasonic emulsification processes [J]. Carbohydr Polym,2015,123(6):432-442.
- [15] 刘长霞,马长水,邢宇斌.壳聚糖硬脂酸盐制备新方法及其结构性能研究[J].食品工业科技,2017,38(8):276-279.
- [16] 刘长霞,陈国华,孙明昆.水溶性固体壳聚糖盐的制备及其性能研究[J].化学工程,2007,35(6):45-48.
- [17] 刘学文,刘晓虎.壳聚糖在液体油脂粉末中的应用研究[J].四川食品与发酵,2001,34(1):46-58.
- [18] 宋敏,何健东,龚智强,等.复凝聚法制备金枪鱼鱼油微胶囊的工艺优化[J].食品工业,2015,36(3):132-137.
- [19] 李飞雨,袁兴铃,邹涵,等.复凝聚法制备鱼油微胶囊工艺研究[J].中国油脂,2019,44(2):46-50.
- [20] 赵婕,王明力,汤翠,等.基于复合壁材的薏米糠油微胶囊制备及热稳定性研究[J].中国油脂,2018,43(3):70-74.
- [21] 王艺颖,夏文水,许艳顺,等.壳聚糖微胶囊对淡水鱼油保护作用的研究[J].科学养鱼,2016,48(6):76-78.
- [22] 丁俭,隋晓楠,王婧,等.超声处理大豆分离蛋白与壳聚糖复合物对 O/W 型乳液稳定性的影响[J].食品科学,2018,39(13):74-80.
- [23] 黄善军,李军杰,熊善柏,等.基于喷雾干燥技术制备自乳化鱼油微胶囊的工艺优化[J].中国油脂,2017,42(9):94-99.
- [24] 刘晓丽,詹长庆,詹小北,等.超声辅助制备草鱼鱼油微胶囊及其贮藏稳定性和降血脂作用研究[J].食品与机械,2019,35(9):163-168.
- [25] 杨小斌,周爱梅,王爽,等.蓝圆鲈鱼油微胶囊的结构表征与体外消化特性[J].食品科学,2019,40(1):117-122.
- [26] 刘恺,胡莉,党奇峰,等.壳聚糖/阿拉伯胶复凝聚鱼油微胶囊的制备及性质研究[J].功能材料,2017,48(8):8107-8112.
- [27] 郑云龙,王进美,孙正琪,等.壳聚糖/明胶抗菌微胶囊的制备及其应用[J].化工进展,2020,39(3):1137-1144.