

复凝聚法制备2-苯乙醇微胶囊及稳定性研究

李荣国,尹学琼*,张松,周游,朱莉

(海南大学 海南省精细化工工程技术研究中心,海南 海口 570228)

摘要:以羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CMC)、海藻酸钠(sodium alginate, SA)为壁材,采用复凝聚法制备2-苯乙醇微胶囊。考察壁材用量对微胶囊中2-苯乙醇含量的影响,以确定微胶囊最佳制备条件。测试微胶囊在不同温度下对2-苯乙醇快速释放情况,以及微胶囊在长期贮藏中吸水量、表面形貌及缓释性能变化情况。通过最佳制备条件制备的微胶囊中包埋2-苯乙醇的含量最高,为1.42%。通过以CoCl₂作指示剂,在相同条件下制备CoCl₂微胶囊,能直观准确的考察微胶囊的吸水量与颜色变化之间的定量关系。CoCl₂微胶囊在贮藏过程颜色中随着吸水量的逐渐增加由蓝色转变为红色,其吸水量与颜色变化之间存在二次函数曲线关系。

关键词:2-苯乙醇;微胶囊;复凝聚法;稳定性;吸水性能

Preparation and Stability of Microcapsules of 2-Phenylethanol by Complex Coagulation Method

LI Rong-guo, YIN Xue-qiong*, ZHANG Song, ZHOU You, ZHU Li

(Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China)

Abstract: Microcapsules of 2-phenylethanol were prepared through complex coacervation method, using carboxymethyl chitosan (CMC) and sodium alginate (SA) as the wall materials. The effects of amounts of CMC and SA on the content of 2-phenylethanol were investigated to determine the optimum preparation conditions. The rapid released of 2-phenylethanol from microcapsules at different temperatures and the changed of water absorption, surface morphology and sustained released properties of microcapsules during long-term storage were measured. The highest content of 2-phenylethanol was 1.42 % in the microcapsules prepared under the optimum preparation conditions. Using CoCl₂ as an indicator, microcapsules of CoCl₂ were prepared under the same conditions and used to visually and accurately investigate the quantitative relationship between water absorption and color change of microcapsules. The color of microcapsules of CoCl₂ changed from blue to red as the water absorption increased during storage. The relationship between water absorption and color change was quadratic curve relationship.

基金项目:国家自然科学基金项目(21466011、21264007);海南省重点研发计划项目(ZDYF2018232)

作者简介:李荣国(1993—),男(黎),硕士研究生,研究方向:精细化工方面的研究工作。

*通信作者:尹学琼(1975—),女(汉),教授,博士,研究方向:生物资源的开发与利用。

黑龙江八一农垦大学学报, 2009, 21(4): 76-80

[17] 刘晓燕, 李大鹏. 米酒乳杆菌素 C2 生物稳定性的研究 [J]. 中国食品添加剂, 2010(4): 66-70

[18] 赵耀, 李玲, 刘飞扬, 等. 产广谱乳酸菌素乳酸菌的选育[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(11): 58-59, 91

[19] 刘君, 林俊芳, 郭丽琼, 等. 水产源乳酸菌的多样性及抑菌活性研究[J]. 水产科学, 2015, 34(6): 351-357

[20] 董雪凤, 杨子彪, 任发政. 乳酸菌与大肠杆菌相互作用的研究[J].

中国乳业, 2013(3): 54-56

[21] Vázquez J A, González M P, Murado M A. Effects of lactic acid bacteria cultures on pathogenic microbiota from fish [J]. Aquaculture, 2005, 245(1): 149-161

[22] 刘佳秀, 查振兴, 于文溪, 等. 海洋源乳酸菌在黄花鱼肉保鲜中的应用研究[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(6): 1-9

收稿日期: 2019-02-02

Key words: 2-phenylethanol; microcapsules; complex coacervation method; stability; water adsorption property

引文格式:

李荣国,尹学琼,张松,等.复凝聚法制备2-苯乙醇微胶囊及稳定性研究[J].食品研究与开发,2019,40(8):20-26

LI Rongguo, YIN Xueqiong, ZHANG Song, et al. Preparation and Stability of Microcapsules of 2-Phenylethanol by Complex Coagulation Method[J]. Food Research and Development, 2019, 40(8): 20-26

微胶囊技术是利用成膜材料将固体、液体或气体完全包裹,与外界隔离的一种技术过程^[1-2],微胶囊技术形成的微型容器称为微胶囊,其内部被包埋的物质称为芯材,芯材可以是气体、液体或固体,也可以是几种不同物质的混合体。包覆的芯材外层膜材料称为壁材,其包埋结构通常为单层结构或多层结构^[3]。微胶囊化可以改变芯材的物理形态、控制芯材的释放、改善芯材稳定性、减少有效物质的损失、降低芯材毒副作用^[4-5]。目前微胶囊技术已在食品、化工、医学、材料、环境、生物技术等诸多领域获得广泛应用^[6-7]。

2-苯乙醇也称 β -苯乙醇,化学名称为2-苯基乙醇(2-phenyl ethyl alcohol),2-苯乙醇是一种具有玫瑰花气味的透明液体。它具有抗菌、抗炎、保肝、抗病毒、免疫调节、增强记忆、强心等功效^[8-9]。苯乙醇是我国规定允许使用的食用香料,可应用在蜂蜜、面包和浆果等食品生产中,但由于2-苯乙醇在加工以及后续贮藏过程中容易挥发,失去其特征香味,不利于生产应用^[10]。因此,对2-苯乙醇进行微胶囊化处理,使其作为芯材包埋在微胶囊壁材内部,能够有效防止其挥发,并且可以实现控制释放,提高2-苯乙醇的安全利用价值^[11]。

羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CMC)是一种壳聚糖衍生物,具有良好的水溶性、乳化性、成膜性等特点,可用于微胶囊制备^[12]。海藻酸钠(sodium alginate, SA)是一种来源于海藻的线性阴离子天然多糖,具有良好的成膜性、生物可降解性和生物相容性,也常作为药物释放载体和微胶囊壁材^[13]。

本文以2-苯乙醇为芯材,选择水溶性良好的CMC、SA为壁材, CaCl_2 为交联剂,通过复凝聚法制备2-苯乙醇微胶囊。考察制备条件对微胶囊含油量、粒径以及表面形貌的影响,探索找出最佳制备条件,研究微胶囊的稳定性(快速释放、长期缓释性能、吸水对微胶囊结构的影响)。微胶囊在贮存期间,由于大部分壁材不可能很好的将芯材和外界环境完全隔绝,环境中的水分会随着时间的推移进入微胶囊中,这就需要精确考察微胶囊的吸水性能,但目前对于微胶囊的吸水性

能的研究相对较少,需要一种直观准确的方法考察微胶囊的吸水性能。而氯化钴(cobalt chloride, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)在环境中呈樱红色,遇热完全脱水时变成蓝色。依水化程度能呈现出蔚蓝、天青、淡蓝、青紫、紫红、粉红等色彩^[14]。因此本文创新的利用氯化钴的特性将其作为指示剂,制备了 CoCl_2 水分指示剂微胶囊,利用色差仪考察微胶囊吸水量与颜色变化之间的关系,以更简单快速判断微胶囊的吸水情况,为2-苯乙醇安全高效利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2-苯乙醇(>99.0%,色谱纯)、羧甲基壳聚糖(分析纯,水溶性,分子量:314 kDa)、海藻酸钠(化学纯,黏度: $[(200 \pm 20) \text{ mPa} \cdot \text{s}]$;阿拉丁公司;氯化钙(分析纯)、无水乙醇(分析纯):广州试剂厂;六水合氯化钴(分析纯):西陇化工。

1.2 仪器与设备

JJ-1 机械搅拌器、超声波清洗器:上海机械仪器公司;电子天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;CR-10 色差仪:柯尼卡美能达控股公司;Lambda 750 s 紫外-可见-近红外分光光度计:美国 PE 公司;S-3 000N 30 kV 扫描电子显微镜:日立公司;THZ-82 水浴恒温振荡器:金坛市盛蓝仪器制造有限公司;电子数显卡尺:Five sheep 公司;DHG-9030 A 电热恒温鼓风干燥箱:上海-恒科技有限公司;均质机:杭州精细设备厂。

1.3 方法

1.3.1 不同壁材含量微胶囊的制备

称取一定量 CMC 倒入装有 100 mL 去离子水的烧杯中,配成浓度分别为 6、8、10、12、14 mg/mL 溶液,通过机械搅拌溶解均匀,再使用均质机在 10 000 r/min 条件下均质 10 min;称取一定量 CaCl_2 倒入装有 50 mL 去离子水的烧杯中,配成浓度分别为 10、20、30、40、50 mg/mL 的溶液,通过机械搅拌溶解均匀,再使用均

质机在 6 000 r/min 条件下均质 10 min, 将溶解好的 CaCl_2 溶液逐滴缓慢滴入上述机械搅拌状态下的 CMC 溶液中; 称取一定量 SA 倒入装有 100 mL 去离子水的烧杯中, 配成浓度分别为 20、25、30、35、40 mg/mL 的溶液, 通过机械搅拌溶解均匀, 将 1 mL 的 2-苯乙醇逐滴加到继续搅拌的 SA 溶液中, 再使用均质机在 8 000 r/min 条件下均质 10 min, 将均质完成后的 2-苯乙醇/SA 溶液逐滴缓慢滴入到上述机械搅拌状态下的 CMC/ CaCl_2 混合液中。滴加完成后所得的微胶囊在烧杯中静置 1 h, 用去离子水洗涤几次、过滤后, 将所得到的颗粒置于真空干燥箱中干燥, 干燥条件为 60 $^{\circ}\text{C}$, 最终收集得到 2-苯乙醇微胶囊产品。

1.3.2 2-苯乙醇微胶囊含量测定

称取 0.2 g 的 2-苯乙醇倒入 50 mL 容量瓶中, 用无水乙醇定容至刻度线并摇匀, 配制成 4 mg/mL 母液。分别移取 200、400、600、800、1 000、1 200、1 400 μL 母液至 10 mL 容量瓶中, 加入无水乙醇定容摇匀, 配制成 0.08、0.16、0.24、0.32、0.40、0.48、0.56 mg/mL 的 2-苯乙醇标准样品, 再分别在 258 nm 波长条件下进行扫描。以吸光度为纵坐标, 浓度为横坐标绘制标准曲线, 得到线性回归方程: $Y=0.0116X-0.0156$, $R^2=0.997$ 。

称一定量微胶囊置于研钵中, 反复快速研磨均匀后将其移入 25 mL 容量瓶中, 加入无水乙醇定至刻度线并摇匀, 超声 1 h 后过滤, 在 258 nm 条件下检测滤液吸光度 Y , 通过标准曲线和所得吸光度计算出 2-苯乙醇含量。微胶囊中 2-苯乙醇含量计算公式如下:

$$2\text{-苯乙醇含量}/\% = \frac{Y+0.0156}{0.116} \times \frac{25}{m} \times 100$$

式中: Y 为滤液吸光度; m 为微胶囊质量, g。

1.3.3 2-苯乙醇微胶囊结构表征

采用扫描电镜观察 2-苯乙醇微胶囊的表面形貌。取适量微胶囊用双面胶贴于样品圆台上, 固定后进行喷金。喷金条件是: 抽真空至压力小于 10 Pa, 并持续 3 min ~ 4 min; 控制电流在 15 mA 以上; 喷金时间为 120 s。扫描电镜条件为: 电压为 10 kV, 样品放置高度为 15 mm。采用复凝聚法制备微胶囊的粒径较大, 故可直接使用游标卡尺量出微胶囊粒径。从样品中随机选取 50 个微胶囊颗粒, 用电子数显游标卡尺进行逐个测量, 并且对每个微胶囊从 3 个不同角度进行测量并取平均值为一个微胶囊的粒径, 最终 50 个微胶囊粒径的平均值为 2-苯乙醇微胶囊的平均粒径, 计算公式如下:

$$\text{平均粒径}/\text{mm} = \sum \frac{d_i}{n}$$

式中: d_i 为第 i 个微胶囊的粒径, mm; n 为微胶囊

的总个数。

1.3.4 2-苯乙醇微胶囊性能测试

1.3.4.1 微胶囊的快速释放性能

包埋含量最高编号为 CMC4 的微胶囊作为缓释试验样品, 称取 0.2 g 制备好的微胶囊置于 100 mL 的锥形瓶中, 准确量取 60 mL 无水乙醇加入锥形瓶中, 用橡皮塞将锥形瓶口密封, 放入水浴恒温振荡器内, 调节水温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 并以一定的频率震荡。然后在 10、20、40、60、80、100、120、180 min 时间节点时从溶液体系中取出少量液体, 并加入同等体积的无水乙醇。通过测试液体中 2-苯乙醇的吸光度, 计算出微胶囊随时间释放 2-苯乙醇到溶液中的浓度变化情况。以相同的条件对微胶囊在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 的加热条件下测试其快速释放性能, 考察温度对微胶囊释放性能的影响。

1.3.4.2 微胶囊的自然长期释放性能

将所制备 3 个系列微胶囊中各选取一组微胶囊放于密封袋中贮存一段时间, 分别从贮存 1、3、7、18、35 d 的样品中称取 0.2 g 微胶囊, 用研钵进行快速研磨, 迅速将其研磨好的粉末转入 25 mL 容量瓶内加入无水乙醇定容, 再放入超声波清洗器中超声 1 h 后过滤, 测试滤液的吸光度, 通过 1.3.2 中的标准曲线方程式求出溶液中 2-苯乙醇的浓度, 并计算出微胶囊在不同时间段释放出的 2-苯乙醇含量。

1.3.4.3 微胶囊的吸水性能

研究微胶囊吸水性能, 以水分指示剂 CoCl_2 代替 2-苯乙醇为芯材, 采用上述相同制备条件制备一组水分指示剂 CoCl_2 微胶囊。称取 2.9 g 水分 CoCl_2 微胶囊放在表面皿上, 置于常温空气中, 然后每隔一段时间对其进行称重, 同时通过色差仪测试样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值并记录, 观察这 3 个值或其中某一个值随吸水量的变化规律, 拟合计算吸水量与 L^* 、 a^* 、 b^* 值的关系。

1.4 数据处理

采用 Origin 9.0 和 Excel 2010 对数据进行处理作图, 采用 Photoshop 8.0 对图像进行编辑处理。

2 结果与分析

2.1 制备条件对微胶囊 2-苯乙醇含量的影响

采用单因素试验方法考察各壁材用量对微胶囊 2-苯乙醇含量、粒径和表面形貌的影响, 试验分成 3 个系列。首先确定 SA 浓度为 30 mg/mL、 CaCl_2 浓度为 30 mg/mL, CMC 浓度分别为 6、8、10、12、14 mg/mL, 相应编号为 CMC1、CMC2、CMC3、CMC4、CMC5; 其次确定 SA 浓度为 30 mg/mL、CMC 浓度为 12 mg/mL, CaCl_2 浓度分别为 10、20、30、40、50 mg/mL, 相应编号为 Ca1、

Ca2、Ca3、Ca4、Ca5;最后确定 CMC 浓度为 12 mg/mL、CaCl 浓度为 30 mg/mL,SA 浓度分别为 20、25、30、35、40 mg/mL,相应编号为 SA1、SA2、SA3、SA4、SA5,3 个系列试验所加入的 2-苯乙醇的量都为 1 mL,结果如图 1 所示。

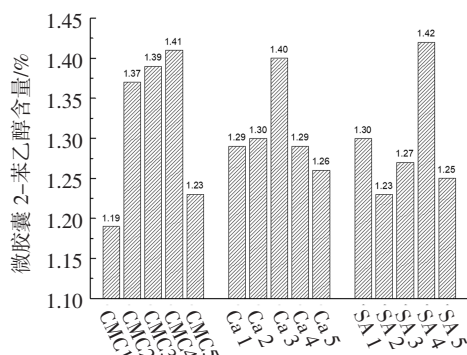


图 1 壁材用量对微胶囊中 2-苯乙醇含量的影响

Fig.1 The effect of wall material usage for 2-Phenylethanol content in microcapsules

由图 1 可知,壁材中 CMC、CaCl₂、SA 的用量对微胶囊中 2-苯乙醇含量存在一定影响。随着 CMC 用量的增加,微胶囊中 2-苯乙醇含量也随之增大。当 CMC 用量为 12 mg/mL 时,微胶囊包埋的 2-苯乙醇含量为 1.41 %,达最大值。可当 CMC 浓度高于 12 mg/mL 时,微胶囊中 2-苯乙醇含量反而会开始下降。随着 SA 含量的增加,微胶囊包埋 2-苯乙醇的含量也先增大后降低,当 SA 用量为 35 mg/mL 时,微胶囊中的 2-苯乙醇含量最高,为 1.42 %。CMC 与 SA 通过静电相互作用,当二者其中之一用量过大时,会有剩余的另一种壁材残留在溶液中,导致溶液电导率增大,从而使得微胶囊乳液不稳定,乳液中成球率降低,包埋率下降^[15]。另外,当溶液中 SA 的浓度逐渐增大,使得溶液的黏度也逐渐增大,导致体系中 CMC 与 CaCl₂ 混合不均匀,降低了微胶囊芯材的包埋效率^[16]。当 CaCl₂ 的用量为 30 mg/mL 时,微胶囊中含有 2-苯乙醇的量最高,为 1.40 %。因为 SA 与 CaCl₂ 中的钙离子交联生成的 SA 沉淀,能在芯材表面形成一层保护膜,此时交联效果最好,所形成的微胶囊包埋效果最佳。

所制备的微胶囊颗粒平均直径大小分布在 1.25 mm~1.53 mm 之间。当 CMC 用量为 10 mg/mL 时,微胶囊平均粒径最大为 1.37 mm。当 CaCl₂ 的用量为 10 mg/mL 时,微胶囊平均粒径最大为 1.53 mm。当 SA 的用量为 40 mg/mL 时,微胶囊平均粒径最大为 1.46 mm。

2.2 微胶囊的快速缓释性能

从制备的样品中选择 CMC4 微胶囊,固定水浴恒温振荡器的振动频率,通过在不同温度(30、50、70 ℃)

下对微胶囊的快速释放进行测试,研究其快速释效果,试验结果如图 2。

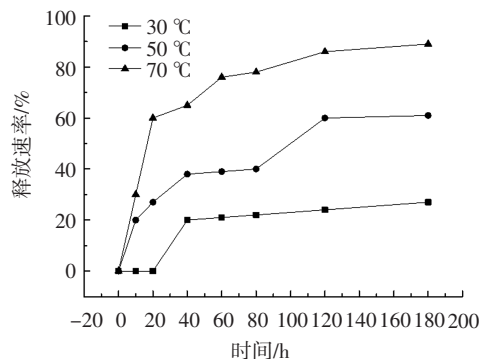


图 2 2-苯乙醇微胶囊在不同温度下的缓释曲线图

Fig.2 The release plot of 2-phenylethanol microcapsules at different temperatures

在较低温度 30 ℃下,样品在前 20 h 基本没有释放,40 h~200 h 范围内,释放率逐渐增加到 20 %~30 %。但是当温度增加到 50 ℃和 70 ℃时,微胶囊的缓释趋势均为前期释放速率较快,后期释放速率趋于平缓,这是由于释放开始时,包埋在微胶囊内表面和囊壁内的芯材 2-苯乙醇先释放,传质阻力小,所以释放速率大,当微胶囊外表层的 2-苯乙醇释放完毕后,微胶囊内部的 2-苯乙醇在向外释放过程中,传质阻力变大,释放速率逐渐趋于平缓^[17]。结果表明在较低温度下,微胶囊释放较慢,而由于芯材 2-苯乙醇蒸气压随着温度的升高而升高,产生更强的不规则运动,挥发性增加,故在温度较高时释放速率较快,释放曲线也呈现差异^[18]。因此,低温有助于 2-苯乙醇微胶囊的贮存。

2.3 微胶囊的自然长期缓释性能

从制备的样品中选择 CMC4(a)、SA4(b)、Ca3(c) 3组微胶囊,将它们装入密封袋中,放置在阴凉干燥处,不进行外界辅助处理使其自然释放,由此来观察微胶囊的长期释放效果,结果见图 3。

由图 3 可知,微胶囊中的 2-苯乙醇含量随着时间的推移而逐渐降低,前 7 d 2-苯乙醇的释放速率快,CMC4、Ca3、SA4 样品的 2-苯乙醇累积释放速率分别达到 12.86 %、23.1 %、17.16 %。而随着贮藏时间的推移,累计释放速率增加逐渐变缓,并在 35 d 后 CMC4、Ca3、SA4 样品累积释放速率才分别达到 24.67 %、32.77 %、31.17 %。这一现象是由于在刚制备出的样品,微胶囊粒径小,比表面积大,平均孔径大,并且在微胶囊微量内表面芯材释放速度快,所以开始时微胶囊释放速率大;随着时间的推移,微胶囊表层的芯材已经释放完全,内部芯材开始逐步向外释放,传质推动了减

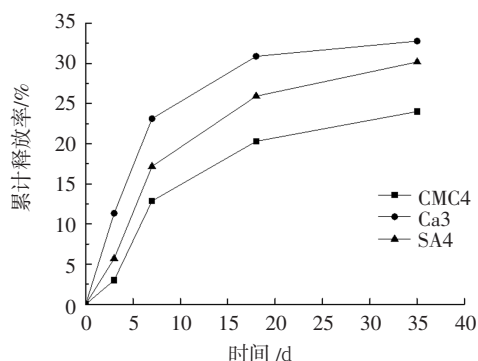


图3 微胶囊中2-苯乙醇长期释放速率曲线

Fig.3 2-phenylethyl alcohol long-term release rate curve of the microcapsules at different time

小,从而使得微胶囊释放速率降低^[9]。试验结果表明,微胶囊放置在密封袋中也会存在一定程度的释放,一方面是由于微胶囊表面及表层所含的2-苯乙醇进行扩散释放所致,而另一方面由于市场上所售的普通密封袋密封效果欠佳,导致微胶囊中的芯材容易挥发,同时外界水分会进入袋中,与微胶囊接触引起壁材溶胀,从而进一步促进芯材释放^[20]。因此,对2-苯乙醇进行微胶囊化处理稳定性得到较大提高,对内部芯材具有持久的释放作用。

2.4 微胶囊的表观形貌以及吸水性测试

不同存放时间下2-苯乙醇微胶囊的表面形貌如图4所示。

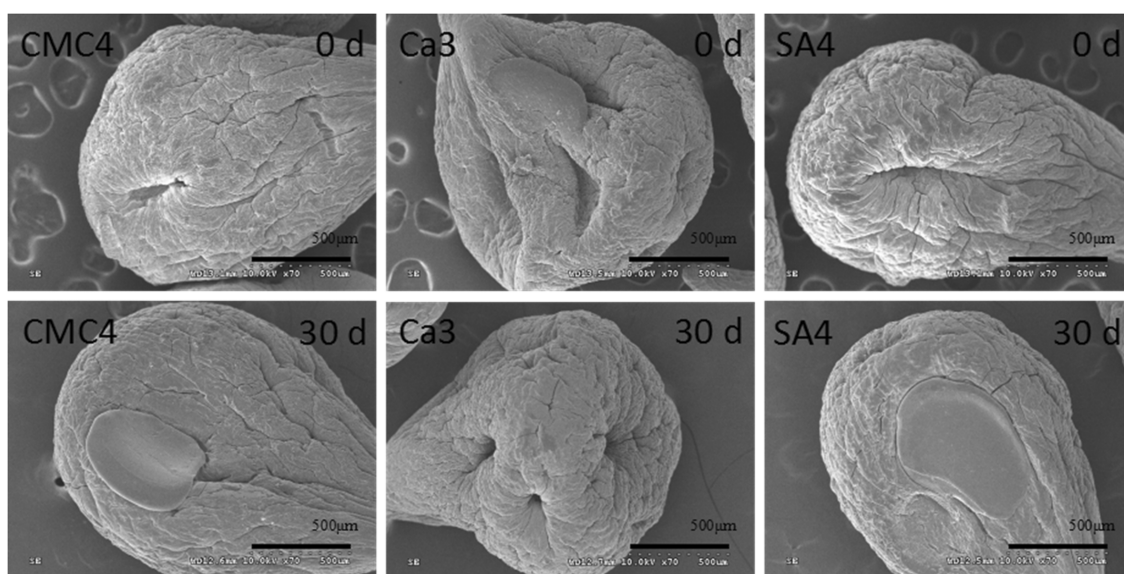


图4 2-苯乙醇微胶囊在新制备出时(0 d)以及贮藏30 d后的表观形貌微胶

Fig.4 The morphology of 2-phenylethyl alcohol microcapsules prepared at the time of preparation (0 d) and 30 days after storage

新制备的CMC4、Ca3、SA4 3组样品(0 d),微胶囊呈不规则球形,并在一端出现拖尾的现象,这是复凝聚法制备微胶囊的过程中,形成的微胶囊重量较大,在重力作用下导致微胶囊产生拖尾而呈现不规则形貌^[21],而且微胶囊表面出现一定程度的褶皱,并且有一定的裂纹,这是用复凝聚法制备微胶囊的干燥过程中,样品快速失水而造成的^[22]。将CMC4、Ca3、SA4 3组微胶囊放置30 d后,再对其表面形貌变化进行观察,从图中可看出,微胶囊在经过一段时间的贮存后,表面形貌变得比较圆润,而且裂纹减少,这是由于微胶囊在吸收水分后膨胀所致。

从制备的样品中选择CMC4(a)、SA4(b)、Ca3(c) 3组微胶囊装入市面可买到的密封袋中,在室内阴暗、室温为25℃左右的条件下贮藏,进行吸水性能测试,得到微胶囊在不同贮存时间的质量,如图5所示。

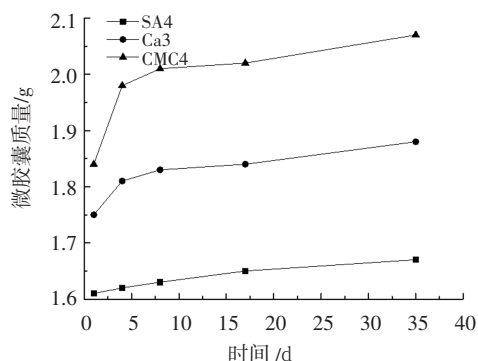


图5 2-苯乙醇微胶囊的吸水性能

Fig.5 Water absorption properties of 2-phenylethyl alcohol microcapsules

从图5可以看出,微胶囊在贮存过程中会逐渐吸收空气的水分,且其吸收水分的能力随着时间推移而逐渐再减小。贮存初始阶段(前7 d)时,微胶囊的吸水

能力较强,随着时间的推移,微胶囊的吸水能力下降。这可能的原因是在贮存初始阶段,制得的微胶囊刚刚干燥完成,其表面含水量较低,因此微胶囊的吸水能力会较强;但随着贮存时间的推移,微胶囊表面吸附的水分浓度逐渐与空气中的水分浓度接近,从而使吸附的水分逐渐向微胶囊的内部扩散,传质推动力减小,因此使微胶囊的吸水能力降低^[23]。试验表明在长时间的贮存中,选择的壁材能较好的限制环境的水分进入微胶囊内部,保护芯材。

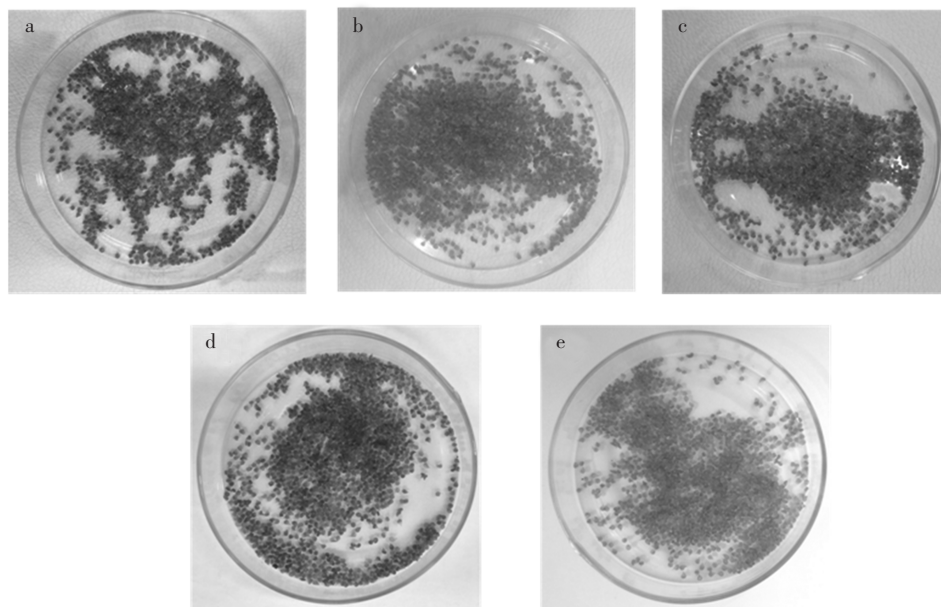
2.5 微胶囊吸水量与颜色变化的关系

以水分指示剂氯化钴(CoCl_2)作为芯材,根据上述

制备 2-苯乙醇微胶囊的条件,制备对应的 CoCl_2 微胶囊,利用色差仪测试 CoCl_2 微胶囊的 L^* 、 a^* 、 b^* 值(L^* 代表明暗度,正值说明样品比标准板偏亮,负值则偏暗; a^* 代表红绿色,正值说明样品比标准板偏红,负值则偏绿; b^* 值代表黄蓝色,正值说明样品比标准板偏黄,负值则偏蓝)^[24],找到微胶囊吸水量与其颜色变化的数学关系。

在表面皿中放入 2.9 g 新制备的指示剂微胶囊,并长时间置于常温空气中,微胶囊的颜色变化如图 6 所示。

图 6a 为新制备出的微胶囊,呈蓝色。在空气中放



a. 0 d; b. 1 d; c. 3 d; d. 7 d; e. 11 d。

图 6 含 CoCl_2 微胶囊颜色随放置时间的变化

Fig. 6 The Color of CoCl_2 microcapsules at different storage time

置一天后,部分微胶囊转变为蓝紫色,如图 6b 所示。再相隔 3 d 后,微胶囊全部转变为紫色,如图 6c 所示。7 d 后,放置在空气中的指示剂微胶囊变成粉色,如图 6d 所示。放置 11 d,微胶囊全部变成红色,如图 6e 所示。由于无水 CoCl_2 初始呈蓝色,在吸水后呈现红色,所以在刚制备出的指示剂微胶囊几乎不含水分,其颜色为无水 CoCl_2 初始颜色蓝色,随着微胶囊逐渐吸收空气中的水分,其颜色也随之由蓝紫色逐渐向粉红色转变,并再进一步吸水后呈红色。

对放置于常温空气中的指示剂微胶囊每隔一段时间,进行称重计算微胶囊的吸水量,利用色差仪对样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值进行检测,进而分析微胶囊吸水量和 L^* 、 a^* 、 b^* 值之间的对应关系。研究发现,微胶囊的吸水量与 b^* 值变化有着较高的拟合度,结果如图 7 所示。

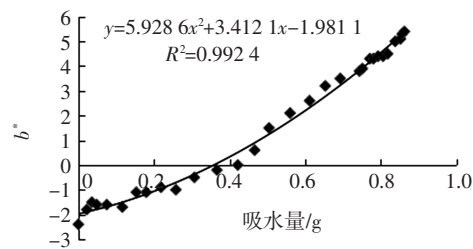


图 7 微胶囊吸水量与 CoCl_2 的 b^* 的变化曲线

Fig. 7 The relationship between absorbed water and b^* of CoCl_2 microcapsules

微胶囊的吸水量与 b^* 值变化呈现一种二次函数曲线关系,以微胶囊的吸水量为横坐标,以 b^* 值变化为纵坐标,可以得到拟合曲线公式为: $Y = 5.928 6X^2 + 3.412 1X - 1.981 1$, $R^2 = 0.992 4$,该结果有助于通过简单

测试微胶囊颜色变化来获得其吸水情况,从而了解微胶囊的结构变化。

3 结论

以羧甲基壳聚糖、海藻酸钠为壁材,2-苯乙醇为芯材,采用复凝聚法制得2-苯乙醇微胶囊,发现在微胶囊最佳制备条件下,2-苯乙醇包埋量最高可达1.42%。在普通塑料密封袋中贮存微胶囊,微胶囊中2-苯乙醇包埋量有所下降,35 d后的包埋量降至0.98%,表明需选择合适的贮存方式以保持微胶囊的品质。环境温度对微胶囊释放存在影响,通过调节使用温度可实现对2-苯乙醇的缓控释放。以 CoCl_2 作为指示剂制备了指示剂微胶囊,采用色差仪研究微胶囊吸水量与颜色变化关系之间的关系,并建立了两者的定量关系,发现它们存在二次函数曲线关系;在精油微胶囊中加入指示剂微胶囊,可以简便地观测分析微胶囊的含水量和微胶囊结构。本文所提供的研究方法和结果,对其他种类微胶囊的安全使用和贮藏亦具有一定指导意义。

参考文献:

- [1] Yang Z, Peng Z, Li J, et al. Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach[J]. Food Chemistry, 2014, 145(7): 272-277
- [2] Neubauer M P, Poehlmann M, Fery A. Microcapsule mechanics: From stability to function [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2014, 207(1): 65-80
- [3] Xie Y, Zou J. The Effects of Creep-recovery Characteristics of Wall Material on Morphology of Microcapsule[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science & Technology, 2017, 17(7): 9-16
- [4] Pothakamury U R, Barbosa-Cánovas G V. Fundamental aspects of controlled release in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 1995, 6(12): 397-406
- [5] Rao A V, Shiwnarain N, Maharaj I. Survival of Microencapsulated Bifidobacterium pseudolongum, in Simulated Gastric and Intestinal Juices[J]. Canadian Institute of Food Science & Technology Journal, 1989, 22(4): 345-349
- [6] Dima C, Pătrașcu L, Cantaragiu A, et al. The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of Coriandrum sativum, L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules[J]. Food Chemistry, 2015, 195(2): 39-48
- [7] Shamaei S, Seiedlou S S, Aghbashlo M, et al. Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 39: 101-112
- [8] Xue Z, Yan R, Yang B. Phenylethanoid glycosides and phenolic glycosides from stem bark of Magnolia officinalis [J]. Phytochemistry, 2016, 127: 50-62
- [9] Miha' M, Vereš R, Markoš J, et al. Intensification of 2-phenylethanol production in fed-batch hybrid bioreactor: Biotransformations and simulations[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2012, 57-58(1): 75-85
- [10] 沈靖轩, 肖维毅, 徐兰兰, 等. 苯乙醇微胶囊的稳定性及热释放行为研究[J]. 日用化学工业, 2017, 47(5): 277-280
- [11] Olivares A, Silva P, Altamirano C. Microencapsulation of probiotics by efficient vibration technology [J]. Journal of Microencapsulation, 2017, 34(7): 667-674
- [12] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. Progress in polymer science, 2006, 31(7): 603-632
- [13] 杨秀敏, 李芝, 王志. 啉虫脒/羧甲基壳聚糖微球的制备与控制释放性能的研究[J]. 河北农业大学学报, 2011, 34(4): 95-98
- [14] Liu X P, Zhao H L, Yu-Hui H E, et al. Measurement of Soil Water Diffusivity of Surface Soil from Sandy Croplands and Application Study of Cobalt Chloride Test Paper[J]. Journal of Soil & Water Conservation, 2007, 21(6): 147-150
- [15] Park S J, Shin Y S, Lee J R. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2001, 241(2): 502-508
- [16] Kai M P, Brighton H E, Fromen C A, et al. Tumor presence induces global immune changes and enhances nanoparticle clearance[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 861-870
- [17] 韩光涛, 杨子明, 彭政, 等. 广藿香油缓释微胶囊的制备及其性能分析[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 108-111
- [18] Kim H, Park C. Enzymatic synthesis of phenethyl ester from phenethyl alcohol with acyl donors[J]. Enzyme & Microbial Technology, 2017, 100: 37-44
- [19] Ramarao C, Ley S V, Smith S C, et al. Encapsulation of palladium in polyurea microcapsules[J]. Chemical Communications, 2002, 10(10): 1132-1133
- [20] Wang Z, Gao J, Ustach V, et al. Tunable Permeability of Crosslinked Microcapsules from pH-Responsive Amphiphilic Diblock Copolymers: A Dissipative Particle Dynamics Study[J]. Langmuir, 2017, 33(29): 72-88
- [21] Ach D, Briançon S, Broze G, et al. Formation of microcapsules by complex coacervation[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, 93(2): 183-191
- [22] Li R, Chen R, Liu W, et al. Preparation of enteric-coated microcapsules of astaxanthin oleoresin by complex coacervation[J]. Pharmaceutical Development & Technology, 2016: 1-26
- [23] 李昌宝, 李丽, 吴雪辉, 等. 罗汉果籽油微胶囊的乳化配方及其性质分析[J]. 南方农业学报, 2012, 43(8): 1203-1207
- [24] 曹连平, 王力民, 李锡军, 等. 色差仪的应用实践[J]. 印染, 2004, 30(24): 33-38

收稿日期: 2018-10-18