

肉桂精油微囊化及其在果蔬保鲜中的应用

薛琼, 刘跃军, 向贤伟, 吴若梅

(湖南工业大学, 株洲 412008)

摘要: **目的** 以壳聚糖、海藻酸钠为壁材, 以肉桂精油为芯材, 采用复凝聚法制备壳聚糖微胶囊, 并将其应用于水果保鲜中。 **方法** 通过光学显微镜、扫描电子显微镜、傅里叶转化红外光谱等, 确定微胶囊的最佳工艺参数、芯壁比及添加质量分数, 并以芒果为实验对象, 研究添加不同微胶囊质量分数的壳聚糖溶液对芒果保鲜效果的影响。 **结果** 当壳聚糖/海藻酸钠质量比为 1:2, 氯化钙质量分数为 1%, pH 值为 5, 戊二醛质量分数为 60%, 交联时间为 60 min, 芯壁比为 4:1 时, 制备形成的壳聚糖微胶囊成球效果较好; 微胶囊在壳聚糖溶液中的添加质量分数为 4% 时, 以其涂膜的芒果保鲜效果最佳。 **结论** 肉桂精油经囊化后有效减少了气味、延缓了挥发, 在果蔬保鲜中有较重要的现实意义。

关键词: 壳聚糖; 海藻酸钠; 肉桂精油; 微胶囊; 保鲜效果

中图分类号: TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)05-0050-05

Microcapsulation of Cinnamon Essential Oil and Its Application in Preservation of Fruits and Vegetables

XUE Qiong, LIU Yue-jun, XIANG Xian-wei, WU Ruo-mei

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

ABSTRACT: Taking chitosan and sodium alginate as wall materials, cinnamon oil as the core material, alginate-chitosan microcapsules were prepared through the complex coacervation method, and applied to preservation of fruits. Optical microscope (OM), Scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize the technological parameters, core-wall ratio and added quantity of microcapsules. The preservation effect of chitosan solution with the different added quantity of microcapsule was analyzed, using mango as the experiment object. When chitosan/sodium alginate concentration ratio was 1:2, calcium chloride dosage was 1%, pH was 5, glutaraldehyde dosage was 60%, crosslinking time was 60 min, and core-wall mass ratio was 4:1, smooth chitosan microcapsules were prepared. When the content of microcapsules in chitosan solution was 4%, the preservation effect of mango was the best. The microencapsulation of cinnamon essential oil could effectively reduce the odor and delay volatilization, with important practical significance in the preservation of fruits and vegetables.

KEY WORDS: chitosan; sodium alginate; cinnamon essential oil; microcapsule; preservation effects

植物精油多提取于香辛料及中草药植物的花、叶、茎或果实, 具有抑菌活性强、无刺激作用、毒副作用小、安全性高等优点^[1-2]。特别是肉桂精油、丁香精油对细菌、霉菌和酵母菌的抑制作用明显优于山梨酸钾, 尤其是针对水果采后在贮藏运输期间发生最普

遍、最严重的霉菌^[3-5]。植物精油由分子量相对较小的简单化合物组成, 均有沸点低、易在常温下挥发等特点^[6-7]。提高植物精油的持效性和缓释性是目前植物精油用于果蔬保鲜研究的关键问题^[8-9]。同时, 将植物精油与壳聚糖复合后其抗菌效果明显增大, 相互作用

收稿日期: 2015-11-29

基金项目: 湖南工业大学自然科学研究项目(2014HZX04); 湖南省教育厅科学研究项目(14C0338)

作者简介: 薛琼(1981—), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学讲师, 主要从事包装材料的测试与功能材料的研发。

能起到协同增大的效果。这里旨在采用复凝聚法制备壳聚糖/海藻酸钠包覆肉桂精油并将其应用于果蔬保鲜,以期高效、安全的食品天然防腐保鲜剂的开发和植物精油在果蔬保鲜中的应用提供参考。

1 实验

1.1 材料与主要仪器

化学试剂:壳聚糖,生化试剂,国药集团化学试剂有限公司;肉桂精油,食品级,广州兄达化妆品有限公司;海藻酸钠,化学纯,上海山浦化工有限公司;吐温80,化学纯,天津密科欧化学试剂公司;冰醋酸、戊二醛水溶液(50%)、氢氧化钠、氯化钙、无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;察氏培养基、牛肉膏、蛋白胨、琼脂,均为微生物试剂,杭州微生物试剂有限公司。

主要仪器:电子分析天平,DF-101S,梅特勒-托利多仪器有限公司;恒温恒湿箱,HWS-250,上海精宏实验设备有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,河南予华仪器有限公司;冷冻干燥机,FD-1C-50型,北京博医康实验仪器有限公司;低速台式离心机,TDZ4-WS型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;电热恒温培养,DHP-9082型,北京东联弘达仪器股份公司;扫描电子显微镜,PHENOM G2 PRO型,荷兰飞纳公司;生物显微镜,OLTMPUSBX51型,日本奥林巴斯;傅里叶变换红外光谱仪,NICOLET380型,美国热电-尼高力仪器公司。

1.2 壳聚糖/海藻酸钠微球的制备及单因素确定

复凝聚法用水代替有机溶剂,壳聚糖分子链上带正电— NH_3^+ ,海藻酸钠分子链上带负电— COO^- ,在静电作用下正负电荷相互吸引形成聚电解质膜。这种方法往往不牢固,可采用醛类对微胶囊进一步交联固化。只有当复凝聚的两种物质电荷数相等时才能获得最大产率,而电荷数主要受pH值和各原料质量浓度影响。

将一定量的肉桂精油滴入海藻酸钠溶液,加入吐温80(混合溶液质量分数为20%)在2600 r/min下搅拌2 min,后调整速度为600 r/min;然后将溶有 CaCl_2 的壳聚糖溶液缓慢滴入海藻酸钠溶液并用冰醋酸调节溶液pH值。加入一定量戊二醛,水浴升温至50℃使其充分固化。用蒸馏水稀释后离心,用醋酸溶液(1%)和氢氧化钠(5%)水浴45℃洗涤微囊数次,再用无水乙

醇洗涤数次后进行冷冻干燥,以获得微黄粉末。考察壁材壳聚糖/海藻酸钠质量比为2:1,1:1,1:2,1:3, CaCl_2 的质量分数为1%,2%,3%(相对于海藻酸钠的质量分数),pH值为3,4,5,7,戊二醛质量分数为30%,60%,90%(相对于壳聚糖的质量分数),交联时间为30,60,90 min,芯壁比为1:1,2:1,3:1,4:1,5:1时,对微胶囊形貌、产率和包覆率的影响。采用单因素控制法时选择壳聚糖/海藻酸钠质量比为1:2,氯化钙质量分数为1%,pH值为5,戊二醛质量分数为60%,交联时间为60 min,芯壁比为4:1,为基本配方。

1.3 壳聚糖复合溶液的制备

将一定量最佳工艺参数制备的微胶囊溶于质量分数为2.0%的壳聚糖溶液中,搅拌,使其在溶液中充分分散,制得微胶囊添加质量分数分别为2%,4%,6%的壳聚糖复合溶液,并将未经处理的溶液作为对照。

1.4 涂膜工艺

购买大小均匀、新鲜饱满、成熟度一致的芒果,用蒸馏水清洗晾干后留用。将芒果浸入复合溶液中进行涂膜,控制涂膜时间为1 min左右,然后迅速捞出风干,分成若干组。将各组用于保鲜效果评定的芒果散放在恒温培养箱中,控制每组芒果数为8个,温度为25℃。

1.5 微球表征、抑菌与保鲜效果评定

采用生物显微镜、扫描电子显微镜对微球形貌进行表征,分析微球的成球效果;利用傅里叶变换红外光谱仪,评价微球内肉桂精油的存在,于4000~400 cm^{-1} 下摄谱。

微胶囊产率及微胶囊包覆率计算:

$$\text{微胶囊产率} = m_1/m_2 \times 100\%$$

式中: m_1 为干燥后微胶囊质量(g); m_2 为微胶囊原材料质量之和(g)。

$$\text{微胶囊包覆率} = m_a/m_b \times 100\%$$

式中: m_a 为微胶囊破乳后肉桂精油含量(g); m_b 为肉桂精油原始添加量(g)。

无水乙醚作为溶剂,微胶囊破乳后采用GB 5009.6—85索氏提取法测定微胶囊肉桂精油总量 m_a 。

选用霉菌类毛霉菌、细菌类大肠杆菌为实验菌种。按GB/T 21510—2008《纳米无机材料抗菌性能检测方法》中的方法来培养微生物,采用察氏培养基作为毛霉菌的培养基,于25℃条件下培养72 h,大肠杆菌的培养基按牛肉膏蛋白胨固体培养基的配方配制,

于37℃条件下培养15 h。按照微生物的抑菌圈检测方法^[10],对微胶囊添加质量分数分别为0%(CK),2%,4%,6%的壳聚糖复合溶液和空白组(未浸泡溶液的滤纸)评定抗菌效果。

由10名同学,每隔3 d,按芒果感官指标评分标准^[11],观察芒果的外观变化(如颜色、光泽、有无汁液溢出、有无霉变、腐烂等),给出评分并取平均值,共观察15 d。评分标准如下:9分代表良好,即表皮有光泽、鲜艳,果实饱满,无皱缩现象,无霉点;7分代表较好,即表皮开始变暗,有点皱缩,有零星霉点;5分代表一般,即表皮暗褐,皱缩多,有一些黑斑,散发乙烯气味;3分代表较差,即表皮暗褐,有干皱现象,很多霉点,局部腐烂,有霉酸味,几乎不可食用;1分代表极差,即腐烂严重,不可食用。

2 结果与分析

2.1 壁材比的确定

壳聚糖/海藻酸钠质量比为2:1,1:1,1:2,1:3时微胶囊光学显微镜图见图1。当壳聚糖用量较多时,形成的微胶囊产率低。当海藻酸钠用量较多时,则微胶囊产率较高但成球效果不好,较多团聚在一起。只有当壳聚糖、海藻酸钠质量比为1:2时,能够获得成球效果好、产率较多的微胶囊。

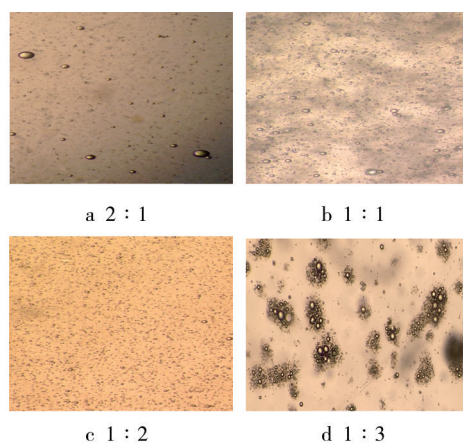


图1 不同壳聚糖/海藻酸钠浓度比的微球显微镜图($\times 500$)
Fig.1 The optical micrographs of microcapsules with different chitosan/sodium alginate concentration ratio

2.2 CaCl_2 用量的确定

CaCl_2 质量分数为1%,2%,3%时对微胶囊成球效果的影响及与对照组的比较见图2。当溶有氯化钙的壳聚糖溶液滴入海藻酸钠溶液后马上会形成不溶于

水的海藻酸钙并固化成微囊,带有正电的壳聚糖会被吸附在海藻酸钙微囊的表面或进入内部,即海藻酸钠的固化主要靠钙离子,与壳聚糖间的离子作用是辅助的。由图2可知,随着氯化钙质量分数的增大,微胶囊产率增大。当氯化钙质量分数达到2%以上,钙离子与海藻酸钠的物理交联速度过快而形成尺寸较大的微胶囊,因此氯化钙的质量分数控制在1%较适合。

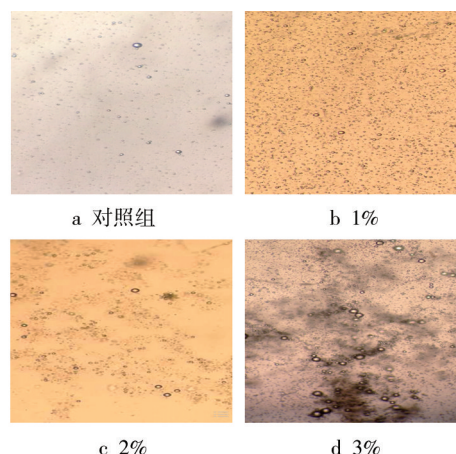


图2 不同 CaCl_2 用量的微胶囊显微镜图($\times 500$)

Fig.2 The optical micrographs of microcapsules with different dosage of calcium chloride

2.3 pH值的确定

复凝溶液的pH值会影响壳聚糖质子化程度,导致壳聚糖与海藻酸钠的静电作用程度不同,从而影响微胶囊表面膜的致密程度而导致芯材包覆率不高。图3为pH值为3,4,5和7情况下所制备的微囊光学显微镜图。pH值为2与pH值为4的情况下微球的数目都相对较少;在pH值为5的情况下微球数目虽然较多,但是有部分微球粘在一起;在pH值为3的情况下,微囊的形态最好,微球数量多且分散,可得复凝聚反应的最佳初始pH值为3。

2.4 交联剂用量及交联时间的确定

不同交联剂用量和交联时间的微胶囊显微镜图见图4。当交联剂与壳聚糖体积比为1:3时,由于交联剂用量低使微囊与戊二醛之间交联不充分,导致微囊强度不够而发生塌陷,造成微囊粒径较大、产率较低;交联剂与壳聚糖体积比为2:3时,微球尺寸小而均匀,分散性好,微球成形更加规整;再增加交联剂用量就会造成交联过度,微球间开始互相黏着,球形变差。交联时间过短会导致效率较低,微囊沉降不完全;交联反应时间过长,则会导致过度交联,使得微囊形状

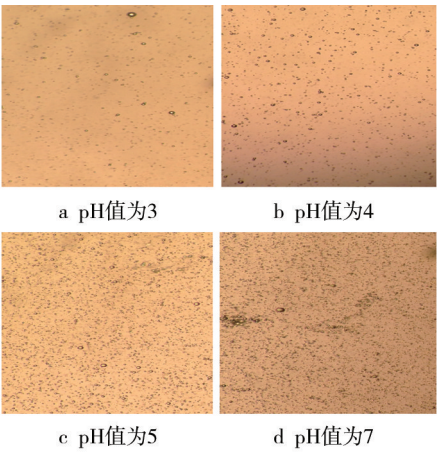


图3 不同pH的微胶囊显微镜图(×500)
Fig.3 The optical micrographs of microcapsules with different pH

不规则,分散性变差;当交联时间为 60 min 时,能够获得产量较高、球形较好的微囊。

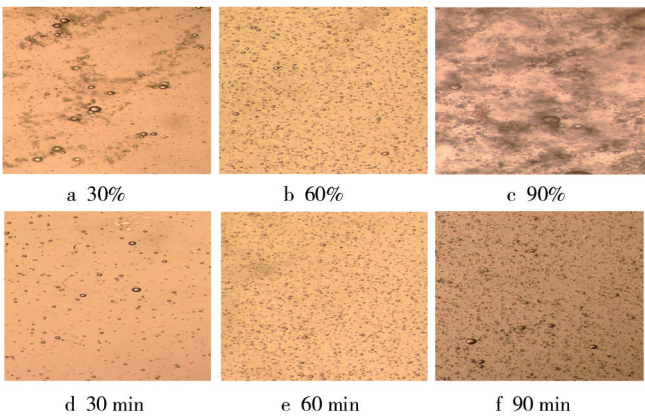


图4 不同交联剂用量和交联时间的微胶囊显微镜图(×500)
Fig.4 The optical micrographs of microcapsules with different dose-
age of crosslinking agent and crosslinking time

2.5 芯壁比的确定

不同芯壁比微胶囊的包覆率和产率见表1,不同芯壁比微胶囊的SEM图见图5。由表1、图5可知,芯壁比为1:1时,微胶囊的尺寸较小且产率较低;随着芯材比例的增加,微胶囊的产率和尺寸逐渐变大。当芯壁比达5:1时,微胶囊产率较高且尺寸明显增大,但由于芯材比例较大导致微胶囊破裂而造成形态不规整,且部分粘在一起。当芯壁比为4:1时,形状比较规整饱满,无破裂和变形现象,微胶囊产率达94.3%,精油包覆率达84.2%,因此4:1为最佳芯壁比。

壳聚糖/海藻酸钠微球和包覆肉桂精油壳聚糖/海藻酸钠微胶囊的红外光谱图见图6。曲线2中在1203.64,2360.25,3742.66 cm⁻¹附近出现的新特征峰,

表1 不同芯壁比微胶囊的包覆率和产率
Tab.1 Ecapsulation rates and yield of microcapsules with dif-
ferent core-wall ratio

芯壁比	包覆率/%	产率/%
1:1	38.5	75.6
2:1	56.5	90.5
3:1	62.4	92.1
4:1	84.2	94.3
5:1	70.6	88.7

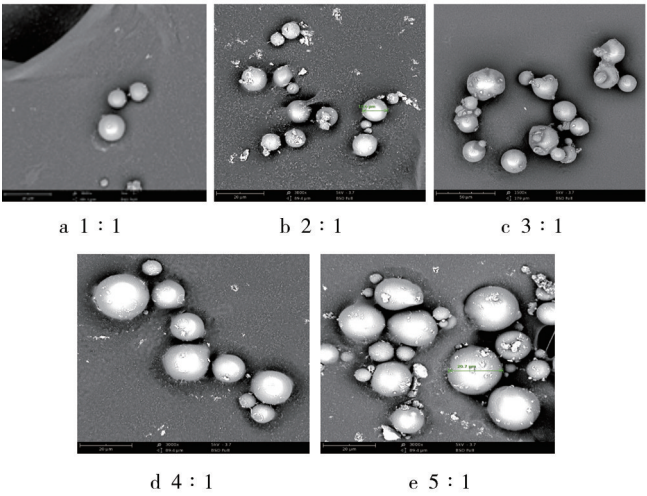


图5 不同芯壁比的微胶囊SEM图
Fig.5 The SEM photograph of microcapsules with different ore-wall
ratio

分别为肉桂精油中醋酸丁子香酯和苯甲基安息香酯C—O—C、肉桂醛内醛基C—H以及丁子香酚内自由羟基—OH产生的伸缩振动,而在1600~1450 cm⁻¹为芳环和烯烃的多重吸收峰。由此可见壳聚糖/海藻酸钠微胶囊中已包覆一定量的肉桂精油。

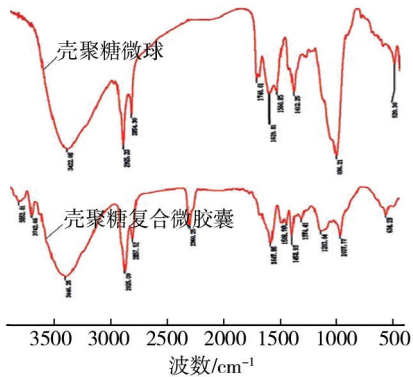


图6 壳聚糖/海藻酸钠微球与肉桂精油微胶囊FTIR图
Fig.6 The FTIR spectra of chitosan/ sodium alginate microspheres
and cinnamon oil microcapsules

2.6 肉桂精油微胶囊在果蔬保鲜中的应用

由图7可知,包覆肉桂精油壳聚糖/海藻酸钠微胶囊的含量越多,即肉桂精油含量越多,对毛霉菌和大肠杆菌的抑制效果越好。由图8可知,涂膜组的感官评分比对照组感官评分高,同时保鲜效果随着微胶囊含量的增加而提高。当微胶囊质量分数达到4%时可有效延缓芒果保鲜期6 d,这归功于肉桂精油与壳聚糖的协同抗菌作用,以及少量的微胶囊能提高壳聚糖的结晶性能,从而改善壳聚糖的气体透过性。当微胶囊质量分数为6%时,其在溶液中的分散性较差从而导致保鲜效果呈下降趋势。

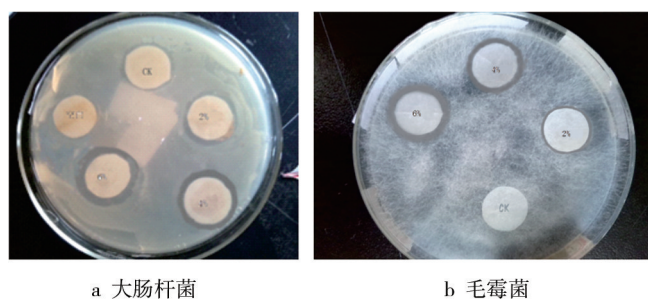


图7 不同肉桂精油微胶囊用量的抗菌效果

Fig.7 The anti-bacterium-circles with different dosage of cinnamon oil microcapsules

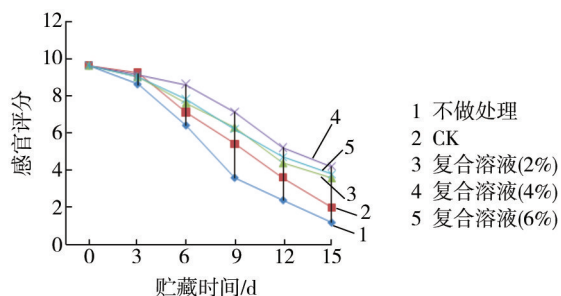


图8 芒果在贮藏期间的感官评分

Fig.8 The grading of Mango' sensory indicator during preservation

3 结语

当壳聚糖/海藻酸钠质量比为1:2,氯化钙质量分数为1%,pH值为5,戊二醛质量分数为60%,交联时间为60 min,芯壁比为4:1时,制备形成的微胶囊成球效果较好,精油包覆率较高。微胶囊在壳聚糖溶液中的添加质量分数为4%时,以其涂膜的芒果保鲜效果最佳。以水取代有机溶剂,壳聚糖、海藻酸钠作为壁材,采用复凝聚法将其微胶囊化后可有效减小气味、延缓

挥发,这将是其在未来食品保鲜包装中的主要发展趋势^[12-13]。

参考文献:

- [1] 张蓓,段小明,冯叙桥,等. 植物源涂膜保鲜剂在果蔬贮藏中的研究与发展分析[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(6):26—36.
- [2] 关文强,李淑芬. 天然植物提取物在果蔬保鲜中应用研究进展[J]. 农业工程学报,2006,22(7):200—204.
- [3] 胡林峰,许明录,朱红霞. 植物精油抑菌活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2011,23(2):384—391.
- [4] 周斌. 果蔬保鲜膜的研究进展[J]. 包装学报,2012(4):16—20.
- [5] 滑艳稳,申亚倩,安永超. 不同保鲜薄膜对无花果保鲜性能的比较研究[J]. 包装学报,2014(2):6—11.
- [6] 李志诚,石光,黄杨,等. 复凝聚法制备壳聚糖/海藻酸钠纳米香精胶囊[J]. 精细化工,2012,29(4):378—382.
- [7] 刘晓丽,钟少枢,吴克刚,等. 丁香和肉桂精油气相抑菌活性研究[J]. 食品与发酵工业,2010(1):21—24.
- [8] 王家荣,金谊,刘望才,等. 海藻酸钠-壳聚糖-海藻酸钠生物微胶囊的制备[J]. 宁波大学学报,2007,20(4):516—519.

(下转第88页)

- ogy, 2014(1):37—39.
- [12] 余露,谭书明,王贝贝. 复合精油微胶囊化及释放动力学研究[J]. 食品工业科技, 2013(6):31—33.
YU Lu, TAN Shu-ming, WANG Bei-bei. Microencapsulation and Release Kinetic Equation of Compound Oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013(6):31—33.
- [13] 陈燕,陈计峦,田金虎. 薄荷精油微胶囊包埋工艺研究[J]. 食品工业, 2014, 35(4):32—34.
CHEN Yan, CHEN Ji-luan, TIAN Jin-hu. Research on Microencapsulation of Peppermint Oil[J]. Food Industry, 2014, 35(4):32—34.
- [14] 徐晶,刘欢,夏光辉. β -环糊精包埋柠檬醛微胶囊工艺优化及其缓释性能[J]. 食品科学, 2014, 35(14):82—86.
XU Jing, LIU Huan, XIA Guang-hui. Optimized Microencapsulation in β -cyclodextrin and Sustained-Release Properties of Citral[J]. Food Science, 2014, 35(14):82—86.
- [15] 宋洪涛,郭涛,赵明宏. 苏合香 β -环糊精包合物的理化性质考察[J]. 药剂与工艺, 2002, 33(6):500—502.
SONG Hong-tao, GUO Tao, ZHAO Ming-hong. Study on Physicochemical Properties of Storax β -cyclodextrin Inclusion Complex[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2002, 33(6):500—502.
- [16] 王娣,许晖,汪张贵. 百里香精油的微胶囊制备及其缓释性能的研究[J]. 食品科学, 2013(6):60—63.
WANG Di, XU Hui, WANG Zhang-gui. Microencapsulation and Controlled-Release Properties of Thymus Oil[J]. Food Science, 2013(6):60—63.
- [17] DOBNER M, SCHWAIGER S, JENEWEIN H. Antibacterial Activity of Leontopodium Alpinum[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2003(9):301—303.
- [18] 沈萍,范秀荣,李广武. 微生物学实验[M]. 北京:高等教育出版社, 1999.
SHEN Ping, FAN Xiu-rong, LI Guang-wu. Microbiology[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999.
- [19] 蔡元峰,薛纪越. 富镁和贫镁坡缕石及其酸浸蚀产物的红外吸收光谱研究[J]. 地质论评, 2005, 51(1):92—99.
CAI Yuan-feng, XUE Ji-yue. FTIR Spectra of Magnesium-rich, Magnesium-poor and Acid Leached Palygorskites[J]. Geological Review, 2005, 51(1):92—99.
- [20] 赵慧峰,祖成奎,刘永华. 铝酸钙玻璃中羟基对红外透过性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(2):201—204.
ZHAO Hui-feng, ZU Cheng-kui, LIU Yong-hua. Effect of Hydroxyl Groups on Infrared Transmittance of Calcium Aluminate Glasses[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(2):201—204.

(上接第54页)

- [9] 杨红,关文强,杨家荣. 丁香精油及其与壳聚糖复合物对水果采后病原菌的抑制作用[J]. 植物保护, 2006, 32(4):70—73.
YANG Hong, GUAN Wen-qiang, YANG Jia-rong. Inhibitory Effect of Clove Oil and Its Combination with Chitosan on the Pathogens of Postharvest Fruits[J]. Plant Protection, 2006, 32(4):70—73.
- [10] 周德庆. 微生物学实验教学[M]. 北京:高等教育出版社, 2006.
ZHOU De-qing. Experimental Microbiology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [11] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2002.
HUANG Wei-kun. Food Testing and Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002.
- [12] 黄玲,林桂顺,刘淑芳. 单凝聚法制备壳聚糖-艾蒿油微胶囊抗菌剂的研究[J]. 印染助剂, 2006, 23(12):13—15.
HUANG Ling, LIN Gui-shun, LIU Shu-fang. Research on the Preparation of Chitosan-Artemisiaargyllem Oil Microcapsule Anti-Bacterial Agent by Monophase Coagulation[J]. Textile Auxiliaries, 2006, 23(12):13—15.
- [13] 薛琼,邓靖,赵德坚,等. 壳聚糖包覆肉桂精油对葡萄保鲜的应用研究[J]. 包装学报, 2015, 7(1):12—17.
XUE Qiong, DENG Jing, ZHAO De-jian, et al. Research on Effects of Chitosan Coated Cinnamon Essential Oil Applied in Grape Storage[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1):12—17.