

# 百里香精油/多孔淀粉微胶囊的制备及性能研究

付秋莹<sup>1</sup>, 宋海燕<sup>1,2</sup>

(1.天津科技大学, 天津 300222; 2.中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津 300222)

**摘要:** **目的** 制备一款环境友好可降解且具有缓释效果的植物精油微球囊。**方法** 采用不同酶水解条件制得多孔淀粉(PS), 通过植物精油吸附率对其吸附性能进行评价; 探究羧甲基壳聚糖(CMCS)和海藻酸钠(SA)的浓度对百里香精油(TEO)主要成分的缓释效果, 以确定微胶囊最佳的制备条件。采用GC-MS分析在室温(温度为 $(30\pm 1)^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度为 $(50\pm 3)\%$ )密闭体系下微胶囊主要成分的释放规律。**结果** 当CMCS和SA的质量分数分别为1.2%和2.4%时, 制得的CMCS-SA-PS/TOE微胶囊具有优异的缓释效果。在封闭体系中, 14 d 麝香草酚的累计释放率为19.18%。**结论** CMCS和SA包覆的微胶囊具有良好的缓释性能, 可以延长TEO的主要成分麝香草酚在室温下的释放时间。

**关键词:** 百里香精油; 多孔淀粉; 微胶囊; 气体成分; 释放过程

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)07-0077-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.010

## Preparation and Properties of Thyme Essential Oil/Porous Starch Microcapsules

FU Qiu-ying<sup>1</sup>, SONG Hai-yan<sup>1,2</sup>

(1.Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;

2.Key Laboratory of Food Packaging Materials and Technology of China Light Industry, Tianjin 300222, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare an environmentally friendly, degradable and slow-release plant essential oil microsphere. The adsorption rate of plant essential oil was used to evaluate the adsorption performance of porous starch (PS) prepared under different enzyme hydrolysis conditions. The sustained release effect of CMCS and SA concentration on the main components of thyme essential oil (TEO) was explored to determine the best preparation conditions. GC-MS was used to analyze the release rule of main components of microcapsules in a closed system at  $(30\pm 1)^{\circ}\text{C}$  and  $(50\pm 3)\%$  RH. When the mass fractions of CMCS and SA were 1.2% and 2.4%, respectively, CMCS-SA-PS/TOE microcapsules prepared had excellent sustained release effect. In the closed system, the cumulative release rate of 14 d thymol was 19.18%. Microcapsules coated by CMCS and SA have good slow release performance and they can prolong the release time of thymol (the main component of TEO) at room temperature.

**KEY WORDS:** thyme essential oil; porous starch; microcapsule; gas composition; release process

百里香精油(TEO)具有绿色安全、污染低、环境友好、可降解等特性,正逐步替代化学合成类防腐剂,成为生鲜果蔬类食品保鲜防腐的首选材料<sup>[1-2]</sup>。百里香精油在常温下具有挥发性,在不与

食品接触的情况下,其广谱抑菌性就可发挥出抗菌抗病毒的作用。植物精油的广谱抑菌效果可以使其在较低浓度下表现出良好的杀菌抑菌效果<sup>[3]</sup>。由于植物精油的芳香会因为这种强烈的挥发性扩散到空气中,掩

收稿日期: 2019-09-17

基金项目: 天津市自然科学基金(17JCTPJC55800); 国家重点研发计划(2016YFD0400106)

作者简介: 付秋莹(1995—),女,天津科技大学硕士生,主攻功能性包装材料。

通信作者: 宋海燕(1977—),女,博士,天津科技大学教授、硕导,主要研究方向为物流包装材料、技术与设备。

盖果蔬原有的香气,进而抑制了植物精油作为保鲜防腐剂在食品包装领域的应用<sup>[4]</sup>,如何让精油微量高效且保持长久的抑菌效果是植物精油作为食品保鲜剂面临的首要难题。

多孔淀粉(PS)是一种通过改性获得的淀粉,具有天然淀粉的来源广泛、成本低廉、生物相容性以及绿色安全可降解等优点<sup>[5]</sup>;同时多孔淀粉表面和内部的孔洞结构使其具备较高的比表面积,这样的结构可使其作为一种天然的吸附剂被应用于食品、制药、农业和轻工业领域,也可用作催化剂、吸附剂、电镀或载药等材料<sup>[6-7]</sup>,因此,多孔淀粉的应用正逐渐成为热点话题。

微胶囊技术以具有特殊功效的物质为芯材,通过外层包覆聚合物或形成无机物壁,从而达到提高芯材稳定性、降低其挥发性的效果<sup>[8-9]</sup>。羧甲基壳聚糖(CMCS)是壳聚糖的一种衍生物,在具备壳聚糖本身良好的成膜性、生物可降解性和安全性的同时,水溶性得到了显著提高<sup>[10]</sup>。海藻酸钠(SA)是从海藻中提取的一种线状多糖,分子链中的大量羧基可以与二价离子结合形成水凝胶或不溶性聚合物,可将其包覆在具有特殊功能的芯材外,形成微胶囊结构<sup>[11-12]</sup>。以壳聚糖和海藻酸钠为壁材的微胶囊作为靶向药物被广泛应用于生物医药领域,在抗菌保鲜剂方向的应用较少。李荣国等<sup>[13]</sup>探究了CMCS-SA-2-苯乙醇微胶囊壁材用量对其稳定性和吸水性的影响。文中以CMCS和SA为壁材,利用—NH<sub>2</sub>和—COOH的静电吸引形成电子层包附淀粉微球,形成CMCS-SA-PS/TEO微胶囊,从而减缓TEO挥发,达到缓释效果。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料有玉米淀粉(食品级)、柠檬酸、磷酸氢二钠、 $\alpha$ -淀粉酶(生物试剂)、糖化酶(生物试剂)、氢氧化钠、百里香精油、麝香草酚(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、海藻酸钠、羧甲基壳聚糖,未标注材料均为分析纯,购自天津景泓鑫商贸有限公司。实验仪器见表1。

### 1.2 百里香精油成分分析

#### 1.2.1 定性分析

通过GC-MS分析精油的主要成分,用正己烷将10  $\mu$ L百里香精油稀释1000倍,取1  $\mu$ L样品进样。

色谱条件(GC):色谱柱为VF-5MS(长度 $\times$ 内径为30.0 m $\times$ 0.25 mm,膜厚为0.25  $\mu$ m);进样口温度为250  $^{\circ}$ C;压力为100 kPa;载气为高纯度氦气;初始温度为60  $^{\circ}$ C,保持4 min;以4  $^{\circ}$ C/min的速度升温至240  $^{\circ}$ C,保持2 min;随后以8  $^{\circ}$ C/min的速度升

表1 实验仪器

Tab.1 Experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
磁力搅拌机	H285-2	北京中兴伟业仪器有限公司
傅里叶红外光谱仪	VECTOR 22	布鲁克仪器公司
扫描电子显微镜	FEI_Apreo	美国捷克公司
X射线衍射仪	Ultima IV	日本理学公司
气相色谱质谱联用仪	DZFGCMS-QP2010Ultra	日本岛津仪器公司
鼓风干燥箱	XMTD-7000	上海坤天试验仪器有限公司
离心机	L550	长沙湘仪离心机仪器有限公司

温至300  $^{\circ}$ C,保持5 min。

质谱条件(MS):电离源为EI电离源,离子源温度为200  $^{\circ}$ C,接口温度为220  $^{\circ}$ C。

#### 1.2.2 定量分析

用正己烷将麝香草酚标准品配成质量浓度为0.1 g/L的标准液,再将标准液稀释成质量浓度为0.01, 0.02, 0.04, 0.08 g/L的待测液。分别取1  $\mu$ L待测液进样,条件同1.2.1节一样,随后绘制浓度-出峰相对面积标准曲线。

## 1.3 样品制备

### 1.3.1 多孔淀粉的优化制备

文中采用正交试验优化多孔淀粉的制备工艺,以酶与淀粉的质量比、缓冲溶液酸碱度和反应温度为因素进行三因素三水平正交试验。将玉米淀粉与柠檬酸/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液按质量比为1:8的比例混合,室温下搅拌30 min后向淀粉液中加入 $\alpha$ -淀粉酶和糖化酶,在水浴条件下反应8 h,随后加入浓度为0.1 mol/L的NaOH使酶失活终止反应,所得产物在3000 r/min下离心10 min,最后用去离子水洗涤3次。沉淀物用烘箱干燥,随后对其研磨筛选待进一步实验。

表2 正交试验因素水平

Tab.2 Levels and factors of orthogonal experiment

水平	因素		
	酶与淀粉的质量比	缓冲溶液酸碱度	反应温度/ $^{\circ}$ C
1	0.015:1	4.5	45
2	0.020:1	5.0	50
3	0.025:1	5.5	55

### 1.3.2 微胶囊制备

称取1 g PS/TEO微球,并加入SA充分搅拌1 h;随后逐滴加入CMCS,并进行高速搅拌,使用注射器

将混合液滴入 CaCl<sub>2</sub> 溶液,并在凝固浴中固化 60 min;最后用去离子水反复洗涤数次以去除表面残留物,干燥后得到 CMCS-SA-PS/TEO 微胶囊。

表 3 原料配比

Tab.3 Raw material ratio

样品编号	CMCS 质量分数/%	SA 质量分数/%
CK	0	0
A	0.9	2.4
B	0.9	3.2
C	1.2	2.4
D	1.2	3.2

## 1.4 性能表征

1) 吸附性。采用差重法评价多孔淀粉对百里香精油的吸附效果,称取质量为  $m_1$  (g) 的多孔淀粉,并向其逐渐滴加入过量百里香精油,高速搅拌至二者充分混合,随后在离心机内高速离心;最后在室温下静置一段时间,去除表面吸附物,测量最终质量为  $m_2$  (g)。按照式 (1) 计算百里香精油吸附率。

$$\text{吸附率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

2) SEM 分析。在 2000 倍下观察样品的表面微观形态。

3) XRD 分析。测试范围为 5°~60°,记录样品每 5°衍射角的衍射强度。

4) FTIR 分析。取 0.02 g 样品与 0.14~0.16 g 的 KBr 均匀混合,将其压成晶体薄片,设置测试范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。根据 GBT 6040—2002 分析样品的官能团。

## 1.5 缓释性能表征

通过 GC-MS 分析了 14 d 内微胶囊在室温(温度为(30±1) °C,相对湿度为(50±3)%) 封闭体系下的静态顶空成分,并根据百里香酚标准曲线评价微胶囊的缓释效果。

色谱条件(GC): 色谱柱为 RTX-17MS(长度×内径为 30.0 m×0.25 mm,膜厚为 0.25 μm);分流比为 10:1;柱流速为 1 mL/min;进样口温度为 250 °C;压力为 100 kPa;初始温度为 60 °C,保持 2 min;以 5 °C/min 的速度升温至 200 °C,保持 5 min;随后以 10 °C/min 的速度升温至 300 °C,保持 2 min;质谱条件(MS)不变。

## 2 结果与讨论

### 2.1 百里香精油成分分析

百里香精油总离子流见图 1,可知精油的离子流集中在 20~25 min,由此分析得出百里香精油含有 9

种化学成分,其中具有抗菌活性有 4 种物质,分别为麝香草酚(质量分数为 65.62%)、香芹酚(质量分数为 15.62%)、茴香脑(质量分数为 12.99%)和丁香酚(质量分数为 2.84%),根据标准曲线算得百里香精油中的麝香草酚含量为 301.34 mg/g。

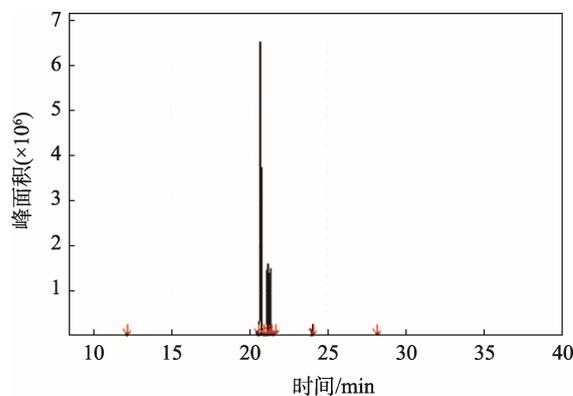


图 1 百里香精油总离子流

Fig.1 Total ion current of thyme essential oil

### 2.2 多孔淀粉吸附性能分析

正交试验结果见表 4,可以看出,试验 4 条件下制得多孔淀粉的百里香精油吸附性最佳,故通过正交试验确定了多孔淀粉的最佳制备工艺:酶与淀粉的质量比为 0.020:1,缓冲溶液的 pH=4.5,反应温度为 50 °C,此时的吸附率达到了 23.51%,其中麝香草酚含量为 70.84 mg/g。

表 4 正交试验结果

Tab.4 Results of orthogonal experiment

序号	影响因素			百里香精油 吸附率/%
	酶与淀粉 质量比	缓冲溶液 酸碱度	反应温度/°C	
1	0.015:1	4.5	45	8.69
2	0.015:1	5.0	50	17.83
3	0.015:1	5.5	55	11.76
4	0.020:1	4.5	50	23.51
5	0.020:1	5.0	55	19.87
6	0.020:1	5.5	45	14.43
7	0.025:1	4.5	55	9.68
8	0.025:1	5.0	45	19.14
9	0.025:1	5.5	50	16.83

### 2.3 多孔淀粉 SEM 分析

天然淀粉和不同酶处理条件下的多孔淀粉在 2000 倍扫描电镜下观察到的表面形态见图 2。可以观察到天然淀粉是一种表面圆滑的多边形颗粒(见图 2a);图 2b 中的多孔淀粉整体形状虽然没有发生明显变化,整体上也呈多边形颗粒状,但表面变得粗糙,

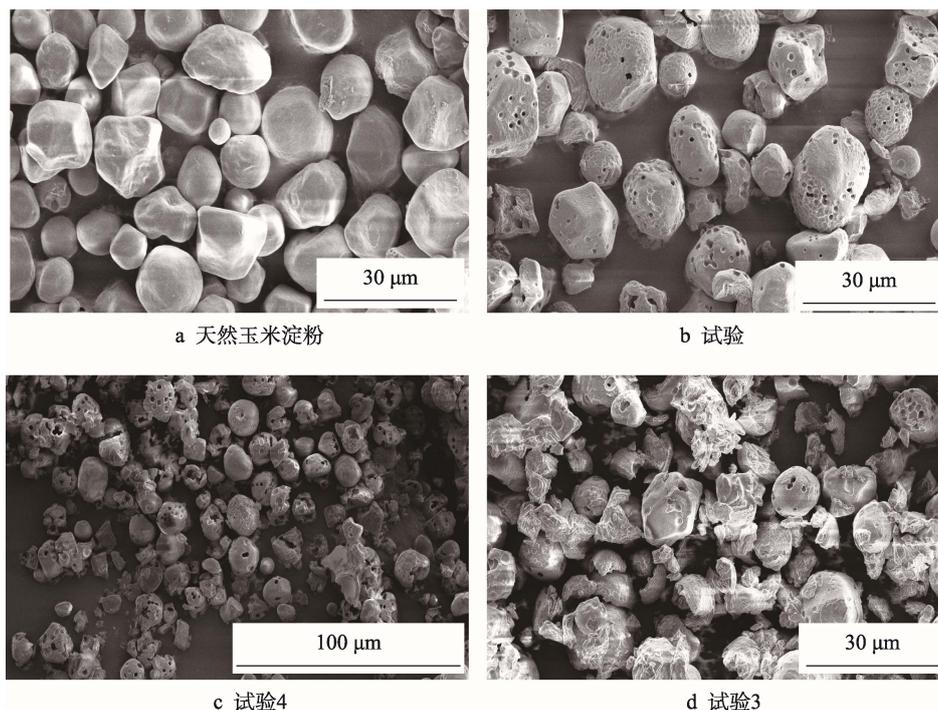


图2 扫描电镜结果  
Fig.2 SEM

这是多孔玉米淀粉经酶解后得到的常规微孔；试验4条件下制备的多孔淀粉见图4c，发现存在一些微孔（从淀粉颗粒的表面延伸到内部）和大的内腔，这些结构有利于提供高比表面积，使得其具有优良的吸附性能，这是由于部分微孔相连使得孔洞尺寸增加；随着酶促反应进一步加剧（见图4d，酶与淀粉质量比为0.015:1，缓冲溶液的pH=5.5，反应温度为55℃），淀粉表面孔洞数量增加，大量孔洞连接使得淀粉结构变得脆弱，颗粒发生崩解破碎，使淀粉不再具有多孔结构，因此吸附率也随之降低。SEM分析表明，多孔淀粉的吸附性与其表面微观结构相吻合，微孔大小、深度和数量的变化合理解释了吸附率的变化。

## 2.4 多孔淀粉 XRD 分析

通过X-射线衍射试验分析酶水解对淀粉结晶和无定形区的影响，XRD结果见图3。结果表明，天然玉米淀粉呈现A型结晶图形，具有谷物淀粉的特征<sup>[14]</sup>，在 $2\theta$ 为 $15^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $18^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $24^\circ$ 处经受反射；与淀粉相比，多孔淀粉酶促反应后峰位无明显变化，这表明多孔淀粉结晶区的有序结构没有受到破坏。多孔淀粉强度略有提升，这说明在酶促反应过程中，水解主要发生在淀粉非晶区，反应将非晶区破坏，进而使结晶区比例增加，多孔淀粉的结晶度高于天然玉米淀粉，因此，多孔淀粉比原淀粉更难溶解，这样的结构使得多孔淀粉在壁材溶液中保持了更好的稳定性，避免了因溶解造成的精油外溢等问题。

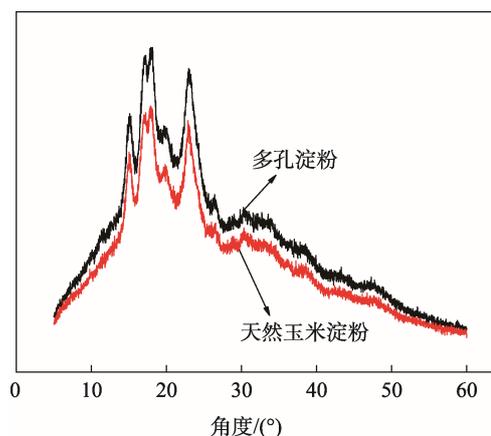


图3 XRD图  
Fig.3 X-ray

## 2.5 多孔淀粉 FTIR 分析

傅里叶红外光谱分析结果见图4，可以看出，多孔淀粉的吸收峰强度与天然玉米淀粉不同，这是由于多孔淀粉具有孔状结构，孔隙的大小影响了淀粉颗粒的密度，因此导致其官能团特征吸收峰的强度降低<sup>[15]</sup>，因此，多孔淀粉吸收峰强度低于玉米淀粉。多孔淀粉的主要吸收峰并没有明显变化，说明酶促反应既不会让天然玉米淀粉添加新的官能团，也不会改变淀粉分子的主要基团，因此，二者红外光谱谱图相似，淀粉基质的分子结构基本不变。PS/TOE微球红外光谱图中出现了一些新的谱带，这是因为样品中存在百里香精油，其含有多种成分，因此，这些谱带多而杂。

在  $1744\text{ cm}^{-1}$  处出现的峰是百里香精油的主要成分百里香酚的特征峰,证明多孔淀粉成功吸附了百里香精油<sup>[16]</sup>。

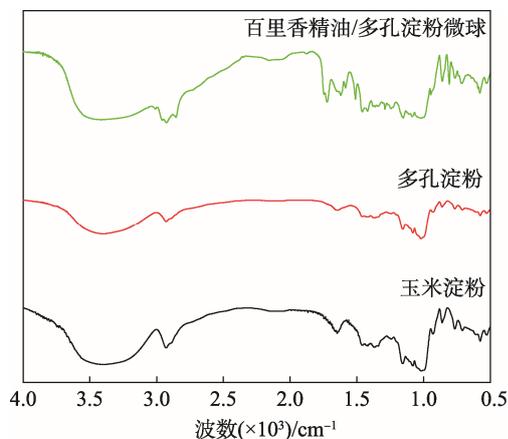


图 4 傅里叶红外光谱  
Fig.4 FT-IR

## 2.6 精油释放性能分析

微胶囊的缓释性能见图 5, CK 组未进行包封的 PS/TEO 微球释放率最高,这是因为常温下仅依靠吸附而结合在多孔淀粉孔隙和表面的植物精油极易挥发;14 d 时麝香草酚释放率达到了 83.57%,且释放曲线的斜率远远高于微胶囊组,这说明壁材的包封达到了麝香草酚缓释的效果。A 组微胶囊第 14 天的释放率为 34.91%,远高于其他微胶囊组,这可能是因为此时微胶囊的壁材浓度低、包封效果差;B 组微胶囊释放虽然缓慢,但在第 11 天时释放量突增,这可能是因为 SA 浓度过高,微胶囊体系不稳定;C 组微胶囊首日释放率仅为 8.03%,前 5 日累计释放率低于 13%,14 d 的累计释放量仅为 19.18%,这可能是因为 CMCS 与 SA 浓度适中,释放率平稳,微胶囊表现出了良好的缓释效果;D 组微胶囊由于壁材浓度较高,CMCS 与 SA 形成了致密的电子层,因此其初始释放率较低。

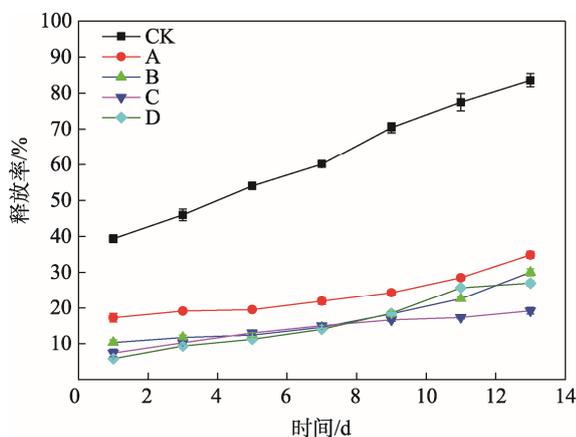


图 5 微胶囊的缓释性能

Fig.5 Sustained release performance of microcapsule

## 3 结语

1) 在酶水解法制备多孔淀粉试验中,当酶与淀粉的质量比为  $0.020:1$ ,缓冲溶液  $\text{pH}=4.5$ ,反应温度为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,多孔淀粉对百里香精油的吸附率最佳,可达到 23.51%,此时麝香草酚含量为  $70.84\text{ mg/g}$ 。

2) 以 CMCS, SA 为壁材, PS/TEO 微球为芯材,采用锐孔-凝固法可以成功制备 CMCS-SA-PS/TEO 微胶囊,与微球仅依靠吸附的结合相比,微胶囊缓释麝香草酚的效果更佳。

3) 在室温条件下(温度为  $(30\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度为  $(50\pm 3)\%$ ),当 CMCS 与 SA 的浓度相差较大时,微胶囊体系不稳定,14 d 内麝香草酚的释放率不稳定。

4) 当 CMCS 与 SA 的浓度较高时,CMCS 与 SA 形成了致密的电子层将 PS/TEO 微球包覆,释放量较低,初始释放率仅为 5.52%。

5) 当 CMCS 质量分数为 1.2%、SA 质量分数为 2.4% 时,微胶囊在封闭体系下,麝香草酚释放量平稳,14 d 内累计释放率为 19.18%。

## 参考文献:

- [1] 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—203.  
GUAN Wen-qiang, LI Shu-fen. Research Progress on Application of Natural Plant Extracts in Fresh-keeping of Fruits and Vegetables[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2006, 22(7): 200—203.
- [2] SCIENCE E. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety[M]. Pittsburgh: American Academic Press, 2016: 92—95.
- [3] HERATH H, ABEYWICKRAMA K. In Vitro Application of Selected Essential Oils and Their Major Components in Controlling Fungal Pathogens of Crown Rot in Embul Banana (Musa Acuminata-AAB)[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 43(3): 440—447.
- [4] 韩旭旭,王玉涵,王鑫.植物精油在水果保鲜领域的应用研究及展望[J].食品研究与开发,2018,39(23):204—208.  
HAN Xu-xu, WANG Yu-han, WANG Xin. Application Research and Prospect of Plant Essential Oil in Fruit Preservation Field[J]. Food Research and Development, 2018, 39(23): 204—208.
- [5] ASHWAR B A, GANI A, SHAH A, et al. Preparation, Health Benefits and Applications of Resistant Starch-A Review[J]. Starch-Strke, 2016, 68(3/4): 15.
- [6] MURUA-PAGOLA B, BERISTAIN-GUEVARA C I, MARTINEZ-BUSTOS F. Preparation of Strach Derivatives Using Reactive Extrusion and Evaluation of Modified Starch as Shell Materials for Encapsulation of Flavoring Agents by Spray Drying[J]. Journal of

- Food Engineering, 2009, 91(3): 380—386.
- [7] JONG-YEA KIM, KERRY C, HUBE R. Corn Starch Granules with Enhanced Load-carrying Capacity via Citric Acid Treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2013(91): 39—47.
- [8] DORDEVIC V, BALANC B, BELSCAK-CVITANOVIC A, et al. Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds[J]. Food Engineering Reviews, 2015, 7(4): 452—490.
- [9] 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(4): 247—251.
- CAI Qian-tong, DUAN Xiao-ming, FENG Xu-qiao, et al. Microcapsule Technology and Its Application and Prospect in Food Additives[J]. Food and Machinery, 2014(4): 247—251.
- [10] 周中凯, 王俊轩, 李莹. 壳寡糖修饰抗性淀粉的物化与消化特性研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(5): 16—19.
- ZHOU Zhong-kai, WANG Jun-xuan, LI Ying. Physicochemical and Digestive Characteristics of Resistant Starch Modified with Chitosan Oligosaccharide[J]. Grains and Fats, 2017, 30(5): 16—19.
- [11] HOSSEINI S M, HOSSEINI H, MOHAMMADIFAR M A, et al. Preparation and Characterization of Alginate and Alginate-resistant Starch Microparticles Containing Nisin[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103(3): 573—580.
- [12] 向俊, 樊蕊, 王磊, 等. 柠檬醛微胶囊化研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2014(9): 176—183.
- XIANG Jun, FAN Rui, WANG Lei, et al. Advances in the Research of Microencapsulation of Citral[J]. Chinese Food Additive, 2014(9): 176—183.
- [13] 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 Rong-guo, YIN Xue-qiong, ZHANG Song, et al. Preparation and Stability of 2-Phenylethanol Microcapsules by Complex Condensation Method[J]. Food Research and Development, 2019, 40(8): 20—26.
- [14] LIANG Y, ZHANG B S, GAO D X, et al. Progress of Research on the Crystallinity and Non-crystallinity of Starch[J]. Chemistry 2002, 65: 33—38.
- [15] LEI M, JIANG F C, CAI J, et al. Facile Microencapsulation of Olive Oil in Porous Starch Granules: Fabrication, Characterization, and Oxidative Stability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 755—761.
- [16] 王晓娟, 张正健, 高萌, 等. MFC 气凝胶的制备及其精油缓释性能研究[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 110—116.
- WANG Xiao-juan, ZHANG Zheng-jian, GAO Meng, et al. Preparation of MFC Aerogel and Its Sustained Release Property of Essential Oil[J]. Packaging Engineering, 2018, 15: 110—116.