

复凝聚法制备罂粟籽油微囊 及其稳定性研究

王洪光,陈颜婷

(青岛科技大学 化工学院,山东 青岛 266042)

摘要:为了提高罂粟籽油的稳定性,通过复凝聚法制备罂粟籽油微囊。以阿拉伯胶和明胶为壁材,通过微囊化技术、喷雾干燥得到微囊。正交优化确定最佳配方,并考察芯壁比(罂粟籽油:阿拉伯胶/明胶)对微囊包封率、载药量的影响。结果表明,罂粟籽油微囊制备的最佳条件为:壁材浓度为2.0%,芯壁比1:3,pH 4.2,乳化剂浓度1.5%,此时包封率为76.9%。包封后罂粟籽油的氧化实验表明微囊可提高其存储稳定性。复凝聚法制备罂粟籽油微囊的工艺简单,产品稳定性好,在食品工业中具有较好的应用前景。

关键词:罂粟籽油;微囊;复凝聚法;喷雾干燥;稳定性

中图分类号:TS 221 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)01-0034-03

Preparation of poppy - seed oil microcapsules by complex coacervation and study on stability

WANG Hong - guang; CHEN Yan - ting

(Department of Pharmacy, Chemical Engineering Institute, Qingdao University
of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042)

Abstract: The study is aimed to enhance the stability of poppy - seed oil by microencapsulation technology. Poppy - seed oil microcapsules were successfully prepared using arabic gum and gelatin as wall materials by complex coacervation and spray drying. The optimal formulation was determined by orthogonal test. The core/wall ratio (or different mass ratios of oil to arabic gum/gelatin) on the property of poppy - seed oil microcapsules were evaluated. The optimum preparation conditions of poppy - seed oil microcapsules were achieved when the wall material concentration was 2.0%, core/wall ratio 1:3, pH 4.2, emulsifier concentration was 1.5%. The encapsulation efficiency was 76.9% at these conditions. The oxidation of encapsulated poppy - seed oil revealed that microcapsules can enhance the storage stability. The preparation of poppy - seed oil microcapsules by complex coacervation is simple, and the stability of poppy - seed oil is improved obviously. This method has a good application prospect in food industry.

Key words: poppy - seed oil; microcapsules; complex coacervation; spray drying; stability

罂粟籽油是从罂粟植物的种子中提取得到,它富含19.23%的油酸,66%的亚油酸和0.5%的 α -亚油酸,在抗癌、抗肿瘤和抗糖尿病等方面有重要作用^[1],是营养价值极高的调味品和食用油。但是由于亚油酸的分子结构特殊,极易发生氧化,因此,如何提高罂粟籽油在生产和储存过程中的稳定性是当前面临的一个巨大挑战。

目前,微囊技术已被广泛应用于医药、食品、农

药、化妆品和保健品等行业。它具有许多优点,如提高稳定性、减轻不愉快的味道、避免活性物质的降解等。此外,还可以将液态油脂转化成固体,使其在生产、储存和使用过程中更加便利^[2]。微囊的制备方法已被广泛报道,如相分离法、挤压法、复凝聚法、单凝聚法等,其中复凝聚法是最常用的一种方法^[3-4]。复凝聚法使用带相反电荷的两种高分子材料作为复合材料,在一定条件下交联且与药物凝聚成囊^[5],该方法具有操作简便、反应条件温和、载药量高等优点^[6]。

收稿日期:2015-06-17

作者简介:王洪光,1955年出生,男,教授。

通讯作者:陈颜婷,女,硕士研究生。

本实验通过复凝聚法以阿拉伯胶和明胶为壁材制备罂粟籽油微囊,喷雾干燥法得到干燥制备的微囊。考察了微囊制备的最佳条件,并对包封率、载药量和氧化稳定性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 主要材料

阿拉伯胶和明胶(食品级):南京添嘉生物科技有限公司;甘油(食品级):郑州鸿瑞食品添加剂有限公司;氢氧化钠(食品级):温州红丽化工有限公司;乙酸(食品级):济南圣和化工有限公司;戊二醛(分析纯):天津博迪化工股份有限公司;罂粟籽油:实验室自提;Schiff试剂:上海君瑞生物技术有限公司。

高速匀质化机:上海信谊制药厂;旋转蒸发器:Heidolph;喷雾干燥器:浙江上虞市华美仪器筛厂。

1.2 实验方法

1.2.1 微囊的制备

罂粟籽油微囊通过复凝聚法制备。在室温(25℃)下,将阿拉伯胶溶液(5.0%,W/V)和明胶溶液(5.0%,W/V)混合,不断搅拌,过夜。然后将罂粟籽油和甘油缓慢滴加到混合液中,经高速匀质化机以5000 r/min均化2 min,形成O/W乳液。调节转速为400 r/min,持续搅拌40 min,用乙酸溶液(20%,V/V)调节pH值至酸性。一段时间后,冰浴条件下将温度冷却至10℃,氢氧化钠溶液调节pH至碱性,再加入一定量的戊二醛溶液,保持在10℃下搅拌3 h,静置待微囊沉降完全,倾去上清液,过滤,用蒸馏水抽洗多次至无醛味,且用Schiff试剂检查洗出液至不显色为止。转移滤饼至蒸馏水中分散,喷雾干燥备用。

1.2.2 喷雾干燥

将上述溶液以3 mL/min的速度加入到喷雾干燥器,不断搅拌,使微囊分布均匀且稳定,同时保持入口和出口温度分别为160℃和90℃^[7]。微囊粉未经收集、干燥后贮藏,进行下一步研究。

1.2.3 包封率和载药量

精确称量2 g干燥的微囊,加入石油醚后剧烈振荡30 min,过滤,将滤液收集到一个预称重的100 mL圆底烧瓶中。将石油醚从样品中蒸发除去,测定总含油量。

将3 g粉末加入30 mL石油醚中,涡旋3 min。过滤,将滤液加入到预称重的100 mL圆底烧瓶中。将石油醚从样品中蒸发除去,称重即得表面油量。

微囊包封率和载药量的计算公式为:

$$\text{包封率} = (\text{总含油量} - \text{表面油量}) / \text{加入油量} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{载药量} = \text{总含油量} / \text{微囊的质量} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.4 氧化稳定性

氧化稳定性通过测定从粉末中提取的油的过氧化值(PV)来进行评价。过氧化值(PV)表示每千克油中过氧化物的含量^[8],是表示油脂和脂肪酸等被氧化程度的一种指标。为了考察罂粟籽油微囊的氧化稳定性,将干燥粉末置于密闭玻璃瓶中,40℃下放置8周。每周从玻璃瓶中取出5 g粉末进行测量。提取油的过程如1.2.3所述,将提取得到的油加入到30 mL氯仿-冰醋酸(2:3,V/V)混合溶液中,剧烈摇动至溶解,然后加入0.5 mL饱和碘化钾测试溶液,并摇动1 min。用水稀释后,用硫代硫酸钠溶液(0.01 mol/L)滴定。同时取未微囊化的罂粟籽油按上述操作,进行实验,作为空白组。

1.2.5 物理稳定性

物理稳定性是考察微囊的一个关键因素。将干燥的微囊密封在玻璃瓶中,放置于4℃的冰箱中储藏。分别于2周、1个月和3个月之后测量包封率和载药量,进行稳定性评价。

2 结果与分析

2.1 制备微囊的最佳pH

复凝聚法制备微囊过程中,囊材、芯材通过静电作用相互吸引,因此需要严格控制pH值^[9]。将溶液pH值调至明胶等电点以下时,明胶分子带正电荷,在此pH下阿拉伯胶仍带负电荷,两者具有相反的电荷,从而相互交联形成复合物。当pH值过高时,可能会由于低电离程度而不发生凝聚反应,但较低的pH值会导致微囊粘连^[10]。通过空白实验发现,当pH值在4.52和5.70之间时,该溶液是透明的;pH值从4.52下降到4.42的过程中,溶液变得浑浊;当pH值下降到4.30时,可以看到有少量沉淀;随着pH值持续下降至4.20,沉淀量继续增加,在pH值从4.20降到3.99的过程中,沉淀量较多。因此,溶液的pH值应控制在3.99和4.20之间,以确保该体系反应完全。

2.2 正交设计最佳配方的选择

选择壁材浓度、芯壁比、pH值、乳化剂浓度为影响因素,分别考察三个不同的水平,因素水平见表1。采用 $L_9(3^4)$ 正交设计,选择包封率为配方评价指标。结果如表2所示, $R_c > R_D > R_A > R_B$,表明各因素对包封率的影响大小是pH值 > 乳化剂浓度 >

壁材浓度 > 芯壁比。从 K 值可以得出,最佳配方为 A₁B₂C₃D₃,即壁材浓度 2.0%,芯壁比 1:3,pH 4.2,乳化剂浓度 1.5%。按该最佳配方制备微囊,测得包封率为 76.9%。

表1 正交试验 L₉(3⁴)的因素和水平

水平	A 壁材浓度 /%	B 芯壁比 /(W:W)	C pH 值	D 乳化剂浓度 /%
1	2.0	1:2	3.6	0.5
2	2.5	1:3	3.9	1.0
3	3.0	1:4	4.2	1.5

表2 L₉(3⁴)正交实验结果

编号	A	B	C	D	包封率/%
1	1	1	1	1	65.9
2	1	2	2	2	62.7
3	1	3	3	3	69.8
4	2	1	2	3	62.7
5	2	2	3	1	66.5
6	2	3	1	2	67.7
7	3	1	3	2	66.3
8	3	2	1	3	67.9
9	3	3	2	1	56.1
K ₁	66.13	64.97	67.17	62.83	
K ₂	65.63	65.70	60.50	65.57	
K ₃	63.43	64.53	67.53	66.80	
R	2.70	1.17	7.03	3.97	

2.3 包封率和载药量

测定不同芯壁比制得微囊的包封率和载药量,结果如表3所示。在不同的芯壁比条件下,微囊的包封率没有明显变化,但载药量随着芯壁比的变化明显,随着壁材的增加,包封率和载药量都趋于降低,这可能是由于壁材的过量使用,增加了载体比例,因此综合考虑,确定 1:3 为最佳芯壁比。

表3 芯壁比对微囊的包封率和载药量的影响

芯壁比(W:W)	包封率/%	载药量/%
1:3	76.9	18.2
1:4	76.1	13.7
1:6	75.4	10.5

2.4 氧化稳定性

通过测定 40 ℃ 下 8 周的存储期内罂粟籽油微囊的过氧化值(PV),对其氧化稳定性进行评价。结果如图1所示,在存储过程中,空白组 PV 在 2 周内维持相对稳定,但 5 周后,PV 急剧上升,储存 8 周后,PV 达到约 250 meq。微囊化的罂粟籽油储存 8 周后,PV 始终维持相对稳定,这表明微囊可以很好

地抑制罂粟籽油的氧化。

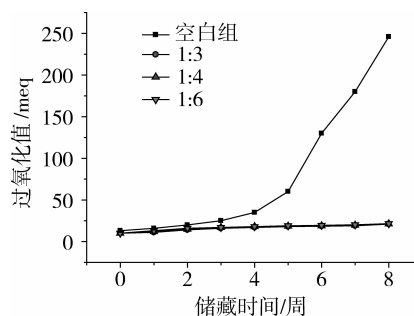


图1 罂粟籽油微囊的氧化稳定性

2.5 物理稳定性

经过 3 个月的存储之后,再次测量微囊的包封率和载药量,考察其物理稳定性。发现在存储 3 个月之后包封率和载药量没有明显变化,显示出了良好的物理稳定性。

3 结论

在本实验中,以阿拉伯胶和明胶为壁材,罂粟籽油为芯材,通过复凝聚法成功制备了罂粟籽油微囊,大大提高了其稳定性。将制备的微囊喷雾干燥后转变成可自由流动的干燥粉末,适宜连续化生产。氧化稳定性和物理稳定性结果表明,罂粟籽油等富含多不饱和脂肪酸的油脂通过微囊化技术可改善其氧化稳定性,在食品工业中具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 康健之. 神奇的御米油[J]. 中国医药指南,2007(1):92-95.
- [2] 孔祥正,廉洁,朱晓丽,等. 聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲氯化铵]/阿拉伯胶复凝聚法十二醇微胶囊的制备[J]. 高分子学报,2008,1(8):797-804.
- [3] 谢艳丽,蒋敏复. 凝聚法制备明胶、阿拉伯胶含油微胶囊工艺过程的研究[J]. 化学世界,2010(1):33-37.
- [4] 盖旭,李荣,姜子涛. 明胶-阿拉伯胶复凝聚法制备芥末油微胶囊[J]. 中国调味品,2013,38(9):48-51.
- [5] ZHENG L H, FANG M H, CHENG S Q, et al. Preparation and thermal properties of microencapsulated paraffin[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2004,21(2):200-202.
- [6] 韩路,吕春茂,赵明慧,等. 复凝聚法制备苹果多酚微胶囊[J]. 食品科学,2013,34(20):342-346.
- [7] 夏辉,刘欣荣. 甾醇酯微胶囊制备工艺研究[J]. 粮油食品科技,2012,20(1):30-33.
- [8] 吴姣,郑为完,周德红,等. 粉末油脂过氧化值测定方法的研究[J]. 中国油脂,2006,31(7):54-56.
- [9] BERKLAND C, KIPPER M J, NARASIMHAN B, et al. Microsphere size, precipitation kinetics and drug distribution control drug release from biodegradable polyanhydride microspheres[J]. Journal of Controlled Release,2004,94(1):129-141.
- [10] 董志俭,赵帅,孙丽平,等. CMC/阿拉伯胶/明胶复合凝聚橘油微胶囊的制备方法[J]. 中国食品学报,2013,13(6):69-76.