



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160107

## 生姜挥发油微胶囊的固化与性能

王丽霞<sup>1</sup>, 王无畏<sup>1</sup>, 赵韶华<sup>2</sup>, 冯 烁<sup>1</sup>, 钱 佳<sup>1</sup>, 王崧瑀<sup>1</sup>

(1. 食品营养与安全教育部重点实验室, 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457;

2. 石家庄以岭药业股份有限公司, 石家庄 050035)

**摘要:** 以明胶和海藻酸钠为壁材, 采用复凝聚法制备生姜挥发油微胶囊. 研究不同固化剂对微胶囊成囊性及稳定性的影响, 结果表明氯化钙的固化效果最佳. 扫描电子显微镜观察生姜挥发油微胶囊颗粒呈较规则的球形且饱满; 成品微胶囊包埋率为  $(68.22 \pm 2.26)\%$ , 载油量为  $(36.74 \pm 1.76)\%$ , 平均粒径为  $187.6 \mu\text{m}$ . 热重分析(TGA)结果显示生姜挥发油微胶囊的热重损失明显低于生姜挥发油, 表现出显著的热稳定性. 体外释放实验结果表明, 在 pH 6.8 条件下生姜挥发油微胶囊累积释放总量高于在 pH 1.2 条件下, 其累计释放总量分别是 44.09% 和 36.80%.

**关键词:** 生姜挥发油; 微胶囊; 固化剂; 性能; 体外释放

中图分类号: TS221 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2017)04-0015-05

## Properties and Curing of Ginger Volatile Oil Microcapsules

WANG Lixia<sup>1</sup>, WANG Wuwei<sup>1</sup>, ZHAO Shaohua<sup>2</sup>, FENG Shuo<sup>1</sup>, QIAN Jia<sup>1</sup>, WANG Songyu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Shijiazhuang Yiling Pharmaceutical Co., Ltd., Shijiazhuang 050035, China)

**Abstract:** The preparation of ginger volatile oil microcapsules using gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex was investigated. The study of the capsule and the stability of microcapsules indicated that the best curing agent is calcium chloride. Scanning electron microscopy (SEM) indicated that the ginger volatile oil microcapsules were spherical and full. The encapsulation efficiency of ginger volatile oil microcapsules was  $(68.22 \pm 2.26)\%$ . The oil loading rate was  $(36.74 \pm 1.76)\%$  and the average particle size was  $187.6 \mu\text{m}$ . Thermogravimetric Analysis (TGA) showed that ginger volatile oil microcapsules exhibited higher thermal stability than ginger volatile oil, and thus resulted in less weight loss. The release study in vitro indicated that the cumulative release rate of ginger volatile oil from microcapsules was much higher when pH was 6.8 (44.09%) than when pH was 1.2 (36.80%).

**Key words:** ginger volatile oil; microcapsule; curing agent; property; release

生姜, 又名百辣云、地辛、鲜(生)姜, 属多年生宿根草本植物<sup>[1-3]</sup>. 姜科属植物大约含有 85 种药草类植物<sup>[4]</sup>, 生姜是药食同源的药材. 生姜中提取出的生姜挥发油具有特殊的生理功能, 是姜中重要的活性成分<sup>[5]</sup>, 其主要的功能作用有抗氧化、抗微生物、镇痛抗炎、保肝护肝、免疫调节活性<sup>[3, 6]</sup>.

生姜挥发油稳定性差, 在温度超过  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  时风味成分就会发生劣变<sup>[7]</sup>. 在外界光照和空气条件下, 生姜挥发油中的某些成分会聚合形成大分子, 这类大分

子不具挥发性, 从而使得挥发油整体理化性质发生改变<sup>[8]</sup>. 随着贮存时间的延长, 生姜挥发油中的香气成分由于强挥发性含量会减少, 贮藏条件也会使其其中的一些呈香物质发生改变<sup>[9-10]</sup>. 微胶囊技术的应用, 可以改变挥发油的物理性质并对其进行相应的保护, 产品的贮藏和运输也得到相应的改善<sup>[11]</sup>.

前期以明胶和海藻酸钠为壁材研究了复凝聚法制备生姜挥发油微胶囊最佳工艺<sup>[12]</sup>. 本实验确定了生姜挥发油微胶囊的最优固化剂, 使微胶囊稳定性得

收稿日期: 2016-03-27; 修回日期: 2016-06-23

基金项目: 河北省省级省校科技合作开发资金资助项目

作者简介: 王丽霞(1966—), 女, 天津人, 研究员, wanglixia@tust.edu.cn

到提高. 并对其缓释性能进行了初探, 为体内释放、动物实验研究微胶囊化生姜挥发油的生物活性提供参考. 以外观形貌、粒径、热重分析为指标, 初步探究生姜挥发油微胶囊的性能.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 实验原料与试剂

生姜挥发油, 成都不兹生物科技有限公司; 明胶, 药品级, 上海晶纯生化科技股份有限公司; 海藻酸钠, 食品级, 青岛明月海藻集团有限公司; 谷氨酰胺转氨酶(TG 酶), 食品级, 天津市诺奥科技发展有限公司; 氯化钙、甲醇、戊二醇、醋酸、醋酸钠、柠檬酸钠, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司.

#### 1.1.2 仪器与设备

JSM6380LV 型扫描电镜, 日本电子株式会社; BT-9300S 型激光粒度分析仪, 英国马尔文仪器有限公司; TGAQ500 型热重分析仪, 美国 TA 仪器公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 生姜挥发油微胶囊的制备

称取 0.60 g 明胶, 在 40 °C、60 mL 热水中搅拌溶解, 加入 1.40 mL 生姜挥发油, 高速均质. 向明胶-生姜挥发油乳化液中逐滴加入 1.0% 的海藻酸钠溶液 10 mL, 用 5% 的醋酸和醋酸钠溶液调节 pH 至 3.5. 反应 1 h 后, 将体系置于冰浴中, 使温度降低至 5 ~ 10 °C, 加入固化剂持续搅拌 1 h, 得到的湿态微胶囊用双蒸水清洗, 经抽滤、冻干, 得到微胶囊成品.

#### 1.2.2 固化剂的选择

复凝聚形成的微胶囊, 连接壁材间的主要为静电吸引力、分子间作用力及氢键等较弱的共价键. 胶囊稳定性较低, 当体系 pH、温度升高, 这些键都会破坏. 固化剂的作用是在微胶囊壁材间原有的网状结构基础上, 与某一壁材进一步形成聚合网状结构, 使微胶囊表面得到固化, 形成稳定的微胶囊结构. 食品领域中应用最多的是谷氨酰胺转氨酶(TG 酶), 但 TG 酶价格高、用量大, 限制了在工业生产中的应用<sup>[13-15]</sup>. 实验选取氯化钙、TG 酶来考察固化剂对生姜挥发油微胶囊包埋效果的影响.

氯化钙固化条件: 复凝聚反应完全后, 用冰水浴降温至 5 ~ 10 °C, 滴入一定量的浓度为 0.01 g/mL 的氯化钙(与反应液体积比为 1 : 1)溶液, 持续搅拌 1 h 使生姜挥发油微胶囊固化.

TG 酶固化条件: 复凝聚反应完全后, 加入一定量的 TG 酶(酶活力 100 U, TG 酶与明胶质量比为 1 : 4)为固化剂, 用 5% 的氢氧化钠溶液调节体系 pH 为 6.0, 保持反应温度 40 °C, 持续搅拌反应 8 h 使生姜挥发油微胶囊固化.

1.2.3 生姜挥发油微胶囊扫描电子显微镜(SEM)观察  
通过扫描电子显微镜对制备好的生姜挥发油微胶囊进行观察<sup>[16]</sup>.

#### 1.2.4 生姜挥发油微胶囊成品包埋率和载油量的测定

称取确定含量生姜挥发油制得的成品生姜挥发油微胶囊, 放入研钵中, 加入无水乙醇研磨, 加入柠檬酸钠促进破壁, 转移整体溶液至锥形瓶中, 振荡 30 min 充分溶出生姜挥发油. 收集溶液, 用无水乙醇定容到确定的体积, 在 232 nm 处测定吸光度, 代入标准曲线  $y = 0.0296x + 0.124$  ( $R^2 = 0.9995$ ), 得到包埋的挥发油质量. 生姜挥发油微胶囊的包埋率和载油量分别按照式(1)和式(2)进行计算.

$$\text{包埋率} = \frac{\text{包埋的挥发油质量}}{\text{生姜挥发油质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{载油量} = \frac{\text{包埋的挥发油质量}}{\text{生姜挥发油微胶囊质量}} \times 100\% \quad (2)$$

#### 1.2.5 生姜挥发油微胶囊粒径的测定

取生姜挥发油微胶囊于粒度仪容器内, 以蒸馏水为分散剂, 对微胶囊体进行超声波分散, 测定粒径.

#### 1.2.6 生姜挥发油微胶囊热重分析(TGA)

用热重分析仪分别对明胶、海藻酸钠、明胶-海藻酸钠复凝聚物、生姜挥发油和生姜挥发油微胶囊进行热重分析. 初始温度为 0 °C, 以 10 °C/min 的升温速率加热至 300 °C, 整个过程均在吹扫气和保护气(均为高纯 N<sub>2</sub>, 其中吹扫气流量 20 mL/min, 保护气流量 50 mL/min)的环境下进行. 得到各样品的热重分析结果, 考察生姜挥发油微胶囊的热性质<sup>[17]</sup>.

#### 1.2.7 生姜挥发油微胶囊体外释放实验

将生姜挥发油微胶囊分别放入 0.1 mol/L 盐酸(pH 1.2)溶液和磷酸盐缓冲溶液(pH 6.8)中, 考察其在模拟胃液和肠液酸性环境中的释放情况, 探究微胶囊包埋的缓释作用<sup>[18]</sup>.

称取生姜挥发油微胶囊 5.0 g, 置于 50 mL 人工胃液中, (37 ± 0.5) °C 恒温水浴, 搅拌速率 100 r/min, 在 10、20、30、60、120、180、240、300 min 时取样. 向取样液体中加入乙醚和石油醚, 振荡静置分层后, 用旋转蒸发器蒸干上层液体<sup>[7]</sup>, 所得的生姜挥发油用无水乙醇稀释, 用紫外分光光度计测定吸光度, 计算得到生姜挥发油量. 在人工肠液中重复以上步骤. 微胶

囊累积释放量通过式(3)计算。

$$\text{累计释放量} = \frac{\text{最大释放时生姜挥发油含量}}{\text{起始样品中生姜挥发油含量}} \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 不同固化剂对微胶囊包埋率的影响及扫描电子显微镜结果

添加固化剂可提高生姜挥发油微胶囊的包埋率(图1),与未添加固化剂相比这种增高不显著( $P > 0.05$ )。结合相应的扫描电镜图(图2),添加固化剂可使制备的微胶囊成囊性和稳定性更好。经过冷冻干燥后,未添加固化剂的微胶囊表现出较明显的皱缩现象,经过固化剂固化后的微胶囊形态保留较完整。

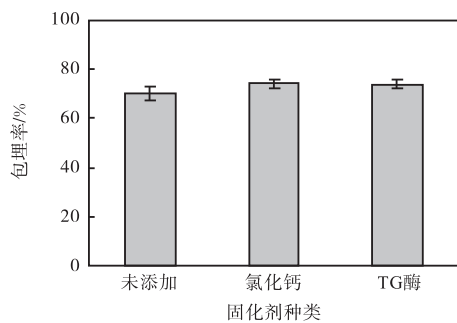
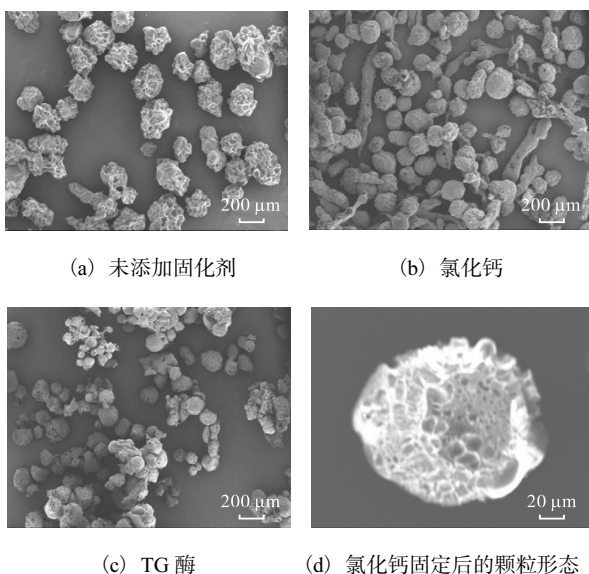


图1 不同固化剂对生姜挥发油微胶囊包埋率的影响

Fig. 1 Influence of different curing agents on encapsulation efficiency of ginger volatile oil microcapsules



(c) TG酶 (d) 氯化钙固定后的颗粒形态

图2 生姜挥发油微胶囊扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron micrographs of ginger volatile oil microcapsules

综合分析, TG酶的固化效果较好,但需要一定的温度( $> 40\text{ }^\circ\text{C}$ )以及较长的固化时间( $> 8\text{ h}$ )<sup>[17]</sup>;氯化钙固化的微胶囊形态较好,微胶囊间分散性好于TG酶固化的微胶囊,氯化钙本身无毒性,因此实验最终选取氯化钙作为固化剂对制得的湿态微胶囊进行固化。

通过图2(b)和(d)可以发现所制得的生姜挥发油微胶囊未出现团聚或网状交联现象,分散性较好,颗粒成较规则的球形,进一步观察局部微胶囊形态,其表面大致光滑且颗粒饱满。

### 2.2 生姜挥发油微胶囊包埋率和载油量结果

经固化后的微胶囊冷冻干燥得到最终的生姜挥发油微胶囊成品,对3个批次微胶囊包埋率和载油量进行测定,结果见表1。平均湿态微胶囊包埋率为 $(73.81 \pm 2.21)\%$ 、成品包埋率为 $(68.22 \pm 2.26)\%$ 、载油量为 $(36.74 \pm 1.76)\%$ 。与湿态微胶囊包埋率相比,冻干后成品的包埋率下降很多。因为冷冻干燥过程中,部分微胶囊破壁,致使包埋率下降,因此冷冻干燥对微胶囊有一定的损伤<sup>[18]</sup>。

表1 生姜挥发油微胶囊的包埋率和载油量( $n = 3$ )

Tab. 1 Encapsulation efficiency and oil loading rate of ginger volatile oil microcapsules ( $n = 3$ )

样品	湿态包埋率/%	成品包埋率/%	载油量/%
1	$73.54 \pm 2.23$	$68.44 \pm 2.11$	$36.67 \pm 1.72$
2	$73.27 \pm 1.98$	$67.94 \pm 2.56$	$37.34 \pm 2.01$
3	$74.62 \pm 2.43$	$69.25 \pm 1.97$	$36.51 \pm 1.63$
平均值	$73.81 \pm 2.21$	$68.22 \pm 2.26$	$36.74 \pm 1.76$

### 2.3 生姜挥发油微胶囊粒径分布

生姜挥发油微胶囊的粒径分布如图3所示。

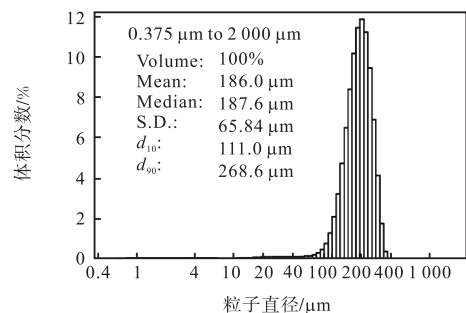


图3 生姜挥发油微胶囊的粒径分布

Fig. 3 Particle-size distribution of ginger volatile oil microcapsules

由图3可知,样品的粒径分布范围相对较窄,球形度和均匀度相对较好。制备的生姜挥发油微胶囊平均粒径为 $187.6\text{ }\mu\text{m}$ ,粒径偏大,主要是由制备工艺所决定的,本实验为海藻酸钠逐滴滴入明胶与生姜挥

发油的乳化液中形成凝胶微囊,没有直接混合高速搅拌,因此形成的生姜微胶囊的粒径较大.

### 2.4 生姜挥发油微胶囊热重分析

由于生姜挥发油本身的热敏性,实验选取 0~300 °C 的范围考察各物质的热失重情况. 明胶、海藻酸钠、复凝聚物、生姜挥发油和生姜挥发油微胶囊的 TGA 热重分析如图 4 所示. 由图 4 可知,明胶、海藻酸钠、复凝聚物和生姜挥发油微胶囊在分解前显示出相似的失重图线,是由于小分子物质的分解及水分的蒸发. 随着温度继续升高,大分子有机物开始分解. 生姜挥发油在选取的温度范围内,表现出剧烈地分解和较大的热损失,进一步说明其具有热敏性. 在 100~200 °C 时复凝聚物损失非常小基本可以忽略不计,而生姜挥发油微胶囊稍有损失,这主要是由于微胶囊表面残余吸附的挥发油随温度升高发生释放. 在 200~300 °C 时发生了生姜挥发油微胶囊的热失重,在此温度范围内,由于明胶和海藻酸钠的静电作用力遭破坏,包埋在明胶和海藻酸钠中的生姜挥发油不断分解;而复凝聚物和生姜挥发油微胶囊的热重损失要好于其他 3 种物质,表现出一定的热稳定性. 这可能是由于伴随着明胶与海藻酸钠之间的交联形成,裹挟了一些小分子如 CO<sub>2</sub> 等,在成囊过程中未得到清除,从而为微胶囊提供了热阻<sup>[19]</sup>. 由图 4 可知,生姜挥发油微胶囊能对芯材生姜挥发油起到显著的热保护作用.

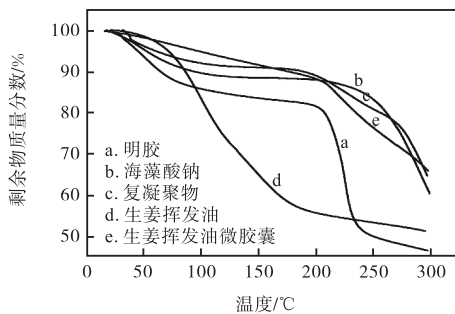


图 4 明胶、海藻酸钠、复凝聚物、生姜挥发油和生姜挥发油微胶囊的 TGA 热重分析

Fig. 4 TGA thermograms of sodium alginate, gelatin, gelatin-alginate complex coacervate, ginger volatile oil, and ginger volatile oil microcapsules

### 2.5 生姜挥发油微胶囊体外释放

生姜挥发油微胶囊体外释放曲线如图 5 所示. 由图 5 可知,在释放反应初始阶段,生姜挥发油微胶囊在 pH 1.2 和 pH 6.8 条件下的释放量均较少,主要原因是干态的微胶囊在水溶液中表面吸水溶胀需要一个过程. 随着反应进行,释放量得到提高,当

反应进行到 30 min,微胶囊在 pH 6.8 的释放有突释的情况. 在 pH 1.2 的释放量有提高,但不如 pH 6.8 条件下的释放量提高显著;最终反应 300 min 的释放量来看,在 pH 6.8 条件下的累积释放总量也比 pH 1.2 条件下的累积释放量总量高,分别是 44.09% 和 36.80%. 生姜挥发油微胶囊在水溶液中的释放主要是由于微胶囊囊壁吸水溶胀,囊壁间空间孔洞得到扩张,使被包埋的芯材溶出. 在 pH 6.8 条件下释放量显著提高,表明微胶囊在此 pH 条件下的吸水溶胀程度较在 pH 1.2 条件下的程度要高,可能原因是微胶囊壁材是由明胶与海藻酸钠在低 pH 条件下复凝聚反应制备得到的. 在低 pH 溶液中,壁材间的静电吸引作用稳定,在高 pH 条件下,明胶与海藻酸钠间的这种交联作用倾向于解络合,导致微胶囊的吸水溶胀度更高<sup>[20]</sup>,揭示了由明胶与海藻酸钠复凝聚制备的微胶囊具有一定的缓释作用,有利于药物在肠道内的吸收.

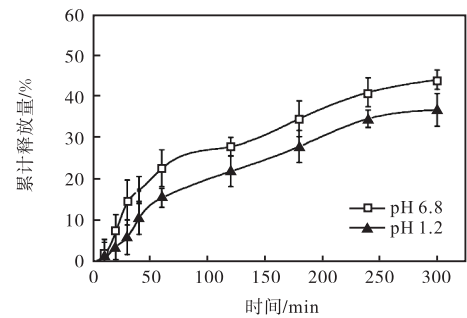


图 5 生姜挥发油微胶囊体外释放曲线

Fig. 5 Release profile of ginger volatile oil microcapsules in vitro

## 3 结论

通过复凝聚法制得的生姜挥发油微胶囊,最佳固化剂为氯化钙,成品颗粒呈较规则的球形且饱满;包埋率可达 (68.22±2.26)%,载油量为 (36.74±1.76)%;平均粒径为 187.6 μm. TGA 结果显示复凝聚物和生姜挥发油微胶囊的热重损失要低于明胶、海藻酸钠以及生姜挥发油本身,生姜挥发油微胶囊表现出显著的热稳定性. 体外释放实验结果显示,生姜挥发油微胶囊在 pH 6.8 条件下的累积释放总量比 pH 1.2 条件下的累积释放总量高,分别是 44.09% 和 36.80%,并在 pH 6.8 条件下出现突释的情况,揭示了本实验制备的生姜挥发油微胶囊可能具有一定的缓释作用. 这为体内释放以及动物实验研究微胶囊化生姜挥发油的

生物活性提供参考依据。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 李莉峰,徐立伟. 生姜综合利用研究进展及前景分析[J]. 农业科技与设备,2011,205(7):17-19.
- [ 2 ] Chapchaimoh K,Wiset L,Poomsaad N,et al. Thermal characteristics of heat pump dryer for ginger drying[J]. Applied Thermal Engineering,2015,95:491-498.
- [ 3 ] An K,Zhao D,Wang Z,et al. Comparison of different drying methods on Chinese ginger (*Zingiber officinale Roscoe*): Changes in volatiles, chemical profile, antioxidant properties, and microstructure[J]. Food Chemistry,2016,197:1292-1300.
- [ 4 ] Jelled A,Fernandes Â,Barros L,et al. Chemical and antioxidant parameters of dried forms of ginger rhizomes[J]. Industrial Crops and Products,2015,77:30-35.
- [ 5 ] Sabulal B,Dan M,Kurup R,et al. Caryophyllenrich rhizome oil of *Zingiber nimmonii* from South India: Chemical characterization and antimicrobial activity[J]. Phytochemistry,2006,67(22):2469-2473.
- [ 6 ] Misawa K,Hashizume K,Yamamoto M,et al. Ginger extract prevents high-fat diet-induced obesity in mice via activation of the peroxisome proliferator-activated receptor  $\delta$  pathway[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry,2015,26(10):1058-1067.
- [ 7 ] Ding S H,An K J,Zhao C P,et al. Effect of drying methods on volatiles of Chinese ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) [J]. Food and Bioprocess Processing,2012,90(3):515-524.
- [ 8 ] Adib-Hajbaghery M,Hosseini F S. Investigating the effects of inhaling ginger essence on post-nephrectomy nausea and vomiting[J]. Complementary Therapies in Medicine,2015,23(6):827-831.
- [ 9 ] Zhou H,Deng Y,Xie Q. The modulatory effects of the volatile oil of ginger on the cellular immune response in vitro and in vivo in mice[J]. Journal of Ethnopharmacology,2006,105(1/2):301-305.
- [ 10 ] Mesomo M C,Corazza M L,Ndiaye P M,et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2013,80:44-49.
- [ 11 ] Variyar P S,Gholap A S,Thomas P. Effect of  $\gamma$ -irradiation on the volatile oil constituents of fresh ginger (*Zingiber officinale*) rhizome[J]. Food Research International,1997,30(1):41-43.
- [ 12 ] Wang L,Yang S,Cao J,et al. Microencapsulation of ginger volatile oil based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin,2016,64(1):21-26.
- [ 13 ] 宋文龙,丛丽娜,王红英. 枯草芽孢杆菌发酵条件的优化及微生态制剂的研制[J]. 食品工业科技,2013,34(17):206-209.
- [ 14 ] 冯岩. 复合凝聚法制备维生素 E 微胶囊的研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [ 15 ] 张海洋. 明胶/CMC 复合凝聚微胶囊及新型固化剂研究[D]. 无锡:江南大学,2010.
- [ 16 ] Lü L,Yang Z,Chen G,et al. Synthesis and characterization of a new polymeric microcapsule and feasibility investigation in self-healing cementitious materials[J]. Construction and Building Materials,2016,105:487-495.
- [ 17 ] Devi N,Kakati D K. Smart porous microparticles based on gelatin/sodium alginate polyelectrolyte complex[J]. Journal of Food Engineering,2013,117(2):193-204.
- [ 18 ] Li J,Wang H,Yang B,et al. Control-release microcapsule of famotidine loaded biomimetic synthesized mesoporous silica nanoparticles: Controlled release effect and enhanced stomach adhesion in vitro[J]. Materials Science and Engineering,2016,58:273-277.
- [ 19 ] Anwar S H,Kunz B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying[J]. Journal of Food Engineering,2011,105(2):367-378.
- [ 20 ] Liu W G,Li X W,Ye G X,et al. A novel pH-sensitive gelatin-DNA semi-interpenetrating polymer network hydrogel[J]. Polymer International,2004,53(6):675-680.

责任编辑:郎婧