

# 酵母浸膏 - 海藻酸钠 - 壳聚糖为壁材制备鱼油微囊的研究

万义玲, 洪鹏志\*, 邱彩虹

(广东海洋大学理学院, 广东 湛江 524088)

**摘 要:** 采用酵母浸膏 - 海藻酸钠 - 壳聚糖为壁材, 以自制南海低值鱼油为芯材, 采用层 - 层(LBL)组装技术制备鱼油微胶囊产品。以产品的外形、粒径大小、含油量、产率、效率、缓释性能作为评价指标, 对以酵母浸膏 - 海藻酸钠 - 壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊的最佳工艺条件进行了优化。结果表明: 以酵母浸膏 - 海藻酸钠 - 壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊产品其技术指标优于以壳聚糖 - 海藻酸钠为壁材制备鱼油微胶囊产品技术指标, 每吨鱼油微胶囊产品可节约成本 5000 元左右。

**关键词:** 酵母浸膏; 层 - 层组装; 鱼油微囊

Study on Preparation of Fish Oil Microcapsule Using Yeast Extract-Sodium Alginate-Chitosan as Wall

WAN Yi -ling, HONG Peng-zhi\*, QIU Cai-hong

(College of Sciences, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

**Abstract:** The microcapsule was prepared using yeast extract-sodium alginate-chitosan as wall and self-made fish oil as core by layer-by-layer(LBL) assembling technique. With surface structure, oil content, yield, efficiency and release property as evaluating guidelines, the preparation conditions were optimized. Results showed that yeast extract-sodium alginate-chitosan as wall superior to is sodium alginate - chitosan on the above indexes, and it can save ¥5000 per ton.

**Key words:** yeast extract; layer-by-layer assembling; fish oil microcapsule

中图分类号: TS225.24

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)07-0113-05

20 世纪 70 年代, Shank 发明了利用酵母细胞作为天然囊壁材料制备微胶囊的技术<sup>[1-5]</sup>。由于原料来源广泛、价格低廉; 获得的微胶囊产品大小均一、无毒、生物相容性好、易生物降解等, 越来越受到大家的青睐。但是, 目前用酵母细胞作壁材制备的微胶囊, 普遍存在产率、效率等技术指标不佳的问题, 产率、效率不超过 60%。而用壳聚糖 - 海藻酸钠作壁材制备的微胶囊, 产率、效率可达 90%, 但价格相对于酵母高出许多。

为了降低生产成本, 尽快实现鱼油微胶囊的产业化, 在鱼油(南海低值鱼)微胶囊化工艺的研究<sup>[6]</sup>基础上, 进一步改进工艺, 采用酵母浸膏 - 海藻酸钠 - 壳聚糖为壁材, 以自制鱼油为芯材, 采用层 - 层(LBL)组装技术<sup>[7-8]</sup>制备鱼油微胶囊产品。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与设备

酵母浸膏(生化试剂, 标准号: Q/320282NQ001-2005) 江苏省宜兴市江山生物制剂有限公司; 壳聚糖(chitosan, 生化试剂, 脱乙酸度 > 90%, 黏度 < 100cps) 上海绿鸟科技发展有限公司; 海藻酸钠(sodium alginate, 化学纯) 天津科密欧化学试剂开发中心; 司斑-80(span-80, 化学纯 CP) 温州市化学用料厂; 结晶紫内脂(CLV) 油溶液 自制。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; RE-52C 旋转蒸发器; FA1104 电子天平; 80-2 型电动离心机; Nikon YS 100 数码摄影生物显微系统; PHILIPS XL30-EDAX 电

收稿日期: 2007-09-26

基金项目: 广东省科技计划项目(B04056002)

作者简介: 万义玲(1962-), 男, 副教授, 硕士, 主要从事高分子溶液技术研究。E-mail: wyl196205@163.com

\* 通讯作者: 洪鹏志(1963-), 男, 教授, 硕士, 主要从事食品加工研究。E-mail: hongpengzhi@163.com

子显微镜(扫描电镜), HITACHI E-1010 离子溅射仪; ZRS-8G 智能溶出试验仪。

## 1.2 方法

### 1.2.1 鱼油微胶囊制备

采用酵母浸膏、海藻酸钠、壳聚糖为鱼油壁材。壁材按配方称取后, 将酵母浸膏用蒸馏水溶解, 煮沸灭活, 加入活性炭, 震荡后静置 10 min, 过筛, 壳聚糖用 36% 醋酸、海藻酸钠用蒸馏水分别在 60℃ 水浴溶解。鱼油在司盘中搅拌乳化, 加入上述酵母浸膏溶液、海藻酸钠溶液、壳聚糖溶液及聚乙烯醇溶液继续乳化。冰水浴冷却, 加碱调节反应液为碱性, 再加入戊二醛, 继续反应 1 h, 撤去冰水浴, 得到微囊乳状液。喷雾干燥。其基本工艺流程为:

原料(鱼油、水、酵母浸膏+海藻酸钠+壳聚糖)→乳化→冷却→调节 pH 值→凝聚交联→喷雾干燥→鱼油微胶。

### 1.2.2 鱼油微胶囊的检测、评价

#### 1.2.2.1 鱼油微胶囊产品的外形、粒径大小

在电镜或光学显微镜下鱼油微胶囊产品的外形为圆形、椭圆形, 粒径为微米级。

#### 1.2.2.2 鱼油微胶囊生产效果的评定

##### (1) 鱼油微胶囊产品表面油的提取

表面油定义为每 100g 油脂粉末表面吸附的油脂重量。准确称取鱼油微胶囊产品( $W_1$ )至干燥的三角瓶中, 加入 50ml 石油醚, 提取 20min, 其间不断轻轻震荡, 用已知重量的滤纸( $W_3$ )过滤样品, 再用 15ml 正己烷洗涤两次, 将三角瓶和滤纸移入 60℃ 烘箱中, 20min 后取出, 置于干燥器中冷却, 恒重, 称量( $W_4$ )。

$$\text{表面油含量}(\%) = \frac{W_1 + W_2 + W_3 - W_4}{W_1} \times 100$$

##### (2) 鱼油微胶囊产品总油的提取

总油定义为每 100g 油脂粉末中所含有的总的油脂重量。准确称取鱼油微胶囊产品( $W_1$ ), 至干燥的碘量瓶中, 加 pH 为 1 的 100ml 盐酸溶液, 在 60℃ 水浴上(3~5d)搅拌使样品充分溶解后, 依次加入石油醚和正己烷(体积比 1:1), 充分萃取后将上液移入已称重的小烧杯中( $W_2$ ), 重复萃取四次, 合并萃取液, 在 65℃ 水浴上, 0.07MPa 压力下蒸干溶剂, 至干燥器中冷却, 恒重, 称重( $W_3$ )。

$$\text{总油含量}(\%) = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \times 100$$

##### (3) 鱼油微胶囊产品效果评定指标

效率: 实际被包埋量与理论被包埋量的比值; 产率: 产品中所含总油与理论总油之比。

$$\text{效率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{产品表面含量}}{\text{产品中的总油含量}}\right) \times 100$$

$$\text{产率}(\%) = \frac{\text{产品中的总油含量}}{\text{乳化液中的总油含量}} \times 100$$

## 1.3 鱼油微胶囊产品的稳定性

### 1.3.1 鱼油微胶囊加速破坏实验

#### 1.3.1.1 对热的稳定性

取适量 5 份等量的鱼油微胶囊, 分别置于 5 个具塞三角瓶中, 在室温、40、60、80、100℃ 的水浴中加热, 定时 3 h 取出冷却到室温, 备用。

#### 1.3.1.2 对紫外光的稳定性

取适量 4 份等量的鱼油微胶囊, 分别置于 4 个具塞三角瓶中, 在紫外灯(15W)下分别照射 2、4、6、8 h 后取出, 备用。

#### 1.3.1.3 对微波的稳定性

取适量 4 份等量的鱼油微胶囊, 分别于微波(火力为 100%)条件下处理 30、60、90、120s 后取出, 备用。

### 1.3.2 鱼油微胶囊样品破囊

分别取加速氧化后的鱼油微胶囊样品置于不同的干燥三角瓶中, 并添加特丁基对苯二酚(TBHQ)作抗氧化剂, 加入 pH1 的盐酸作为破囊液, 于 55℃ 水浴中恒温搅拌 48 h, 使样品充分溶解。

### 1.3.3 鱼油的萃取

样品经破囊充分溶解后, 依次加入石油醚/正己烷(体积比 1:1)溶液, 充分萃取后将上层液移入已称重的平底烧瓶中, 重复萃取 4 次, 合并萃取液, 用旋转蒸发器在 50℃ 水浴中真空蒸干溶剂, 至干燥器中冷却, 恒重, 从而得出油重。

### 1.3.4 油脂过氧化值的测定

测定方法按 GB/T 5538 — 1995。

## 1.4 鱼油微胶囊产品的缓释性

在恒温式振荡器中调节温度 37℃, 转速 90r/min, 将微胶囊放入 100ml pH 为 1 的模拟胃液中释放 2h 后, 将微胶囊移入 100ml 的模拟小肠液 pH7.1 0.025mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和 0.025mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液中分别释放 2、4、6、8h, 分别提取其释放鱼油, 恒重, 称重, 计算释放率。

$$\text{释放率}(\%) = \frac{\text{释放油量}}{\text{样品的总油含量}} \times 100$$

## 2 结果与分析

### 2.1 鱼油微胶囊产品的外形、粒径大小确定

通过实验比较可以看出, 以酵母浸膏-壳聚糖-海

藻酸钠为壁材的鱼油微胶囊的效率、产率、黏度与以壳聚糖-海藻酸钠为壁材的鱼油微胶囊的效率、产率、黏度指标相当;但是壁材的价格大大降低了,而且鱼油微胶囊的外形,粒径大小更优(圆、小、均匀),含油量更高。以酵母浸膏-壳聚糖-海藻酸钠为壁材的鱼油微胶囊的效率、产率、含油量优于以干酵母为壁材的鱼油微胶囊的效率、产率、含油量;其他指标相当。因此,酵母浸膏-壳聚糖-海藻酸钠为目前价格性能比优秀的壁材。表征如下:(1)选取海藻酸钠-壳聚糖为壁材,在光学显微镜下鱼油微胶囊产品的外形见图1;(2)选取干酵母<sup>[6-7]</sup>为壁材,在光学显微镜下鱼油微胶囊产品的外形见图2;(3)选取酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材,在光学显微镜下鱼油微胶囊产品的外形见图3;(4)壁材的价格见表4。

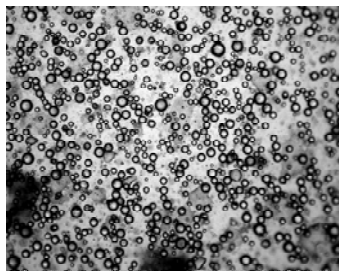


图1 壳聚糖-海藻酸钠为壁材( $\times 1000$ )

Fig.1 Microphoto of sodium alginate-chitosan as wall material ( $\times 1000$ )

表1 壳聚糖-海藻酸钠为壁材的鱼油微胶囊的表征

Table 1 Characterization of fish oil microencapsulation using sodium alginate-chitosan as wall

实验号/形状	效率(%)	黏度(mPa·s)	含油量(%)	大小( $\mu\text{m}$ )	产率(%)
1/圆形	91.66	58.14	61.83	6.4	87.35
2/圆形	92.54	57.62	62.27	6.1	87.21
3/圆形	91.85	57.68	61.98	6.3	87.17
平均值	92.02	57.81	62.03	6.3	87.24

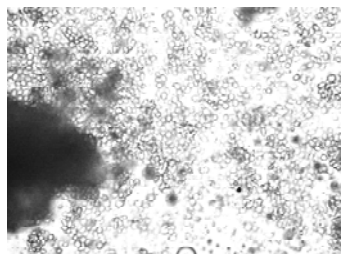


图2 干酵母为壁材( $\times 1000$ )

Fig.2 Microphoto of dry yeast as wall material ( $\times 1000$ )

## 2.2 工艺的改进

在原工艺的基础上,只改变壁材配方及工艺过程,

表2 干酵母为壁材的鱼油微胶囊的表征

Table 2 Characterization of fish oil microencapsulation using dry yeast as wall

实验号/形状	效率(%)	黏度(mPa·s)	含油量(%)	大小( $\mu\text{m}$ )	产率(%)
1/偏圆形	54.10	68.44	31.30	4.7	56.9
2/偏圆形	54.24	67.88	31.27	4.6	60.1
3/偏圆形	54.46	68.25	30.98	4.6	57.4
平均值	54.26	68.29	31.18	4.6	58.3

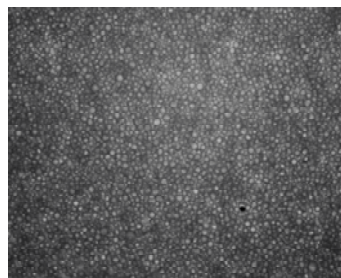


图3 酵母浸膏-壳聚糖-海藻酸钠为壁材( $\times 1000$ )

Fig.3 Microphoto of yeast extract-sodium alginate-chitosan as wall materials ( $\times 1000$ )

表3 酵母浸膏-壳聚糖-海藻酸钠为壁材的鱼油微胶囊的表征

Table 3 Characterization of fish oil microcapsule using yeast extract-sodium alginate-chitosan as wall

实验号/形状	效率(%)	黏度(mPa·s)	含油量(%)	大小( $\mu\text{m}$ )	产率(%)
1/圆形	90.21	58.44	68.87	4.1	88.53
2/圆形	89.98	56.86	68.24	4.0	88.64
3/圆形	90.80	57.65	69.15	4.1	88.78
平均值	90.33	57.65	68.75	4.1	88.65

表4 目前壁材的市场价格

Table 4 Latest market price of wall material

壁材	酵母浸膏	壳聚糖	海藻酸钠	废酵母(回收)
价格(元/吨)	13000	40000	35000	3000

其它工艺参数均不变。区别如下:

原工艺:原料(壳聚糖+海藻酸钠、鱼油、水)→乳化→凝聚交联→调节pH值→抽滤洗涤→鱼油微胶囊。通过正交试验得出,壁材最佳配比为壳聚糖:海藻酸钠=2.5:1。

改进后的工艺:原料(酵母浸膏+海藻酸钠+壳聚糖、鱼油、水)→乳化→冷却→调节pH值→凝聚交联→喷雾干燥→鱼油微胶。通过正交试验得出壁材最佳配比为酵母浸膏:海藻酸钠:壳聚糖=3:1:1。

原工艺制备的鱼油微胶囊产品的外观见图4。改进后工艺制备的鱼油微胶囊产品的外观见图5。

从图1和图3可以看出,改进后工艺制备的鱼油微胶囊产品要比原工艺制备的鱼油微胶囊产品成囊要均匀,成囊效果好。从图4上看,颗粒大、粗糙、带



图4 鱼油微胶囊产品的照片(原始工艺)

Fig.4 Photo of fish oil microcapsule (original technology)



图5 鱼油微胶囊产品的照片(改进工艺)

Fig.5 Photo of fish oil microcapsule (improved technology)

色；在制备过程中易聚结、分层，不适宜喷雾干燥。从图5上看，颗粒小，均匀细腻，无色，有食欲感；在制备过程中不易聚结、分层，适宜喷雾干燥。

### 2.3 喷雾干燥工艺参数的确定

对进料速度、喷雾干燥进风温度、出风温度三因素，分别取三个水平进行正交试验，采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表，对各种组合所得样品进行测定。经方差分析和极差分析得出鱼油微胶囊喷雾干燥的工艺参数为：进料速度220ml/h，喷雾干燥进风温度200℃，出风温度100℃。

### 2.4 鱼油微胶囊产品的稳定性

以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊具有很好的稳定性。对热的稳定性见图6，对紫外光的稳定性见图7，对微波的稳定性见图8。

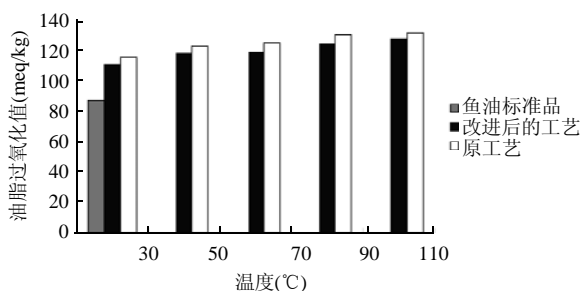


图6 鱼油微胶囊对热的稳定性

Fig.6 Stability of fish oil microcapsule to heat

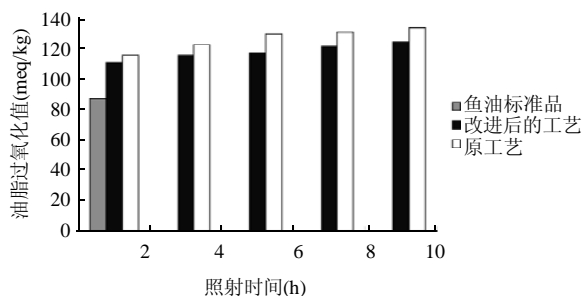


图7 鱼油微胶囊对紫外光的稳定性

Fig.7 Stability of fish oil microcapsule to ultraviolet light

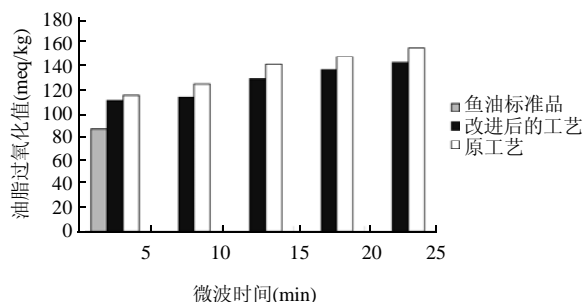


图8 鱼油微胶囊对微波的稳定性

Fig.8 Stability of fish oil microcapsule to microwave

### 2.5 鱼油微胶囊产品的缓释性

如表5所示，以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊的释放率和释放时间比以海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊更合理。

表5 鱼油微胶囊缓释实验

Table 5 Release experimental results of fish oil microcapsule

时间	原工艺的平均缓放率(%)	改进后的工艺的平均缓放率(%)
1	6.67	8.81
2	14.08	15.92
4	35.28	36.53
6	73.85	75.62
8	81.80	84.36
10	97.92	98.87

## 3 讨论

以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材，鱼油为芯材，采用层-层(LBL)组装技术制备粉末鱼油微胶囊的研究目前尚未见报道。与目前文献报道相关工艺研究相比，本工艺制备的粉末鱼油微胶囊具有以下优势和特点。

### 3.1 壁材

以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材，既保持了壳聚糖-海藻酸钠为壁材制备微胶囊效率、产率高、成

膜性好、不易霉变、保质期长等优点,又克服了壳聚糖和海藻酸钠为壁材价格较贵(每吨鱼油微胶囊产品可节约成本5000元左右),大小不一的缺点;既保持了酵母为壁材制备微胶囊价格价廉、大小均一等优点,又克服了酵母为壁材效率、产率低的缺点。因此,以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备微胶囊,其价格性能比优秀,一般为食品微胶囊的首选壁材。

### 3.2 外形、粒径大小

以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊成囊率更高,成膜性更好,规则园形;大小均一,粒径呈正态分布。

### 3.3 采用层-层(LBL)组装技术

基于聚合物阴阳离子静电作用的层-层(LBL)自组装概念。充分考虑到酵母浸膏带正电荷,海藻酸钠带负电荷,壳聚糖带正电荷,将自组装技术成功应用于微胶囊制备。拓宽了自组装技术的研究与应用范围,在基础研究与实际应用方面都具有重要的价值。

### 3.4 工艺

原工艺制备的鱼油微胶囊溶液,微粒易聚沉,不太适宜喷雾干燥,而改进后的工艺更适宜喷雾干燥。

### 3.5 缓释性能和稳定性能

以海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊的释放率和释放时间比以海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊更合理,具有很好的稳定性。

## 4 结 论

以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材采用层-层(LBL)组装技术制备微胶囊,既具有壳聚糖-海藻酸钠为壁材制备微胶囊效率、产率高的特点,又具有酵母为壁材制备微胶囊价格价廉、大小均一的特点。因此,以酵母浸膏-海藻酸钠-壳聚糖为壁材制备鱼油微胶囊产品在技术上是可行的,经济上是实惠的,技术指标是优良的,是一种极具开发潜力、市场竞争力强的产品。

### 参考文献:

- [1] SHANK J L, ILL M. Encapsulation process utilizing microorganisms and products produced thereby: US, 4001480[P]. 1997.
- [2] 梁治齐. 微囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 157-161.
- [3] NELSON G. Application of microencapsulation in textiles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242: 55-59.
- [4] 王金宇, 李淑芬, 田松江. 酵母细胞微囊化水杨酸甲酯[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 908-911.
- [5] 邹克琴, 王金宇, 李淑芬, 等. 利用干酵母细胞微胶囊化丁香油的研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(9): 206-209.
- [6] 万义玲, 洪鹏志, 邱彩虹. 鱼油(南海低值鱼)微胶囊化工艺的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(5): 120-125.
- [7] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. Sci, 1997, 277: 1232-1236.
- [8] 高长有, 沈家骢. 层-层组装聚合物中空微胶囊[J]. 自然科学进展, 2004, 14(5): 495-500.