

气相保鲜剂富马酸二甲酯微胶囊性能研究

庞秀芬, 赵青, 杨蓉

(西安理工大学应用化学系, 陕西 西安 710048)

摘要: 本实验以明胶-阿拉伯胶为壁材, 采用复凝聚法制备了芯材为富马酸二甲酯的微胶囊。正交试验考察其最佳工艺条件为明胶和阿拉伯胶的质量比为 1:4, 固化剂用量甲醛:明胶为 7:10, 乳化时间 30min, 反应温度 70℃, 在此工艺条件下, 富马酸二甲酯微胶囊的包埋率为 76.1%。红外光谱和电子显微镜证实富马酸二甲酯大部分被包覆。防霉实验证明微胶囊化后的富马酸二甲酯气相保鲜效果不变, 但从感官上对皮肤的刺激大大减小, 真正成为安全、高效的新型气相保鲜剂。

关键词: 富马酸二甲酯; 微胶囊; 保鲜剂

Study on Characteristics Microcapsule of Dimethyl Fumarate

PANG Xiu-fen, ZHAO Qing, YANG Rong

(Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract The dimethyl fumarate microcapsule was prepared by complex coacervation based on gelatin-acacia as wall material in this study. The optimum processing conditions were determined by orthogenesis tests. It was confirmed that most of dimethyl fumarate is encapsulated by IR spectroscopy and electron microscopy. The results showed that the effect of antimould of dimethyl fumarate microcapsule is consistent with original dimethyl fumarate but possible allergic reaction on human body is avoided. The dimethyl fumarate microcapsule is potent and promising preservative agent.

Key words: dimethyl fumarate; microcapsule; preservative agent

中图分类号: TS252.54

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)07-0138-03

富马酸二甲酯(简称DMF)是20世纪80年代开发的新型防腐保鲜剂, 具有低毒高效, 广谱抗菌, 化学稳定性好, 作用时间长, 适用的pH值范围宽等特点。能抑制30多种霉菌、酵母菌及细菌, 特别对肉毒梭菌和黄曲霉菌有很好的抑制作用^[1]。富马酸二甲酯具有触杀和熏蒸作用, 可用于气相防霉并兼有杀虫活性。广泛用于食品、粮食、果蔬、纺织品、皮革、化妆品、制药及饲料等行业^[2]。但由于富马酸二甲酯对人体皮肤有刺激性, 能引起皮肤过敏, 使其安全使用受到限制, 给生产带来不便。微胶囊技术可以有效减少活性物质对外界环境因素(如光、氧、水)的反应, 减少芯材向环境的扩散和蒸发, 控制芯材的释放, 掩蔽芯材的异味, 改变芯材的物理性质(包括颜色、形状、密度、分散性能)、化学性质等, 对于食品工业, 可以使纯天然的风味配料、生理活性物质融入食品体系, 并能保持生理活性。它可以使许多传统的工艺过程得到简化, 并且使许多无法解决的工艺问题得到解决^[3]。本实验采用微

胶囊技术, 以食用明胶-阿拉伯树胶为壁材, 用复凝聚法对芯材富马酸二甲酯进行包裹, 通过半透性微胶囊膜改进富马酸二甲酯对人体的刺激性, 同时发挥其气相防霉的优势, 提高生产安全性, 使其成为高效的防霉保鲜剂。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

富马酸二甲酯(DMF)(分析纯) 河南开封诚信化工厂; 食用明胶、阿拉伯树胶 天津市东丽区丽昌化工有限公司; 甲醛(37%~40%)、醋酸(10%) 天津市化学试剂六厂; 甲醇、氢氧化钠 天津市化学试剂三厂。

1.2 仪器

FTIR-8900 红外光谱仪 日本岛津公司; unico-2100 型分光光度计 尤尼科上海有限公司; SHB-B95 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; 电子天平 上海医用核子仪器厂; 恒温水浴锅 南京桑力电子设备

收稿日期: 2007-09-21

基金项目: 陕西省科技攻关项目(108-220217)

作者简介: 庞秀芬(1967-), 讲师, 硕士, 主要从事食品保鲜剂、抗氧化剂的开发研究。E-mail: pxfen@126.com

厂; 搅拌器 常州国华电器有限公司; 数码生物显微镜 上海永亨公司。

1.3 制备方法

1.3.1 富马酸二甲酯微胶囊的制备

称取 2.5g 明胶, 加入 47.5g 蒸馏水, 在 50℃ 水浴中溶解, 制备 5% 的明胶溶液; 另称取 10g 阿拉伯树胶, 在 50℃ 水浴中加蒸馏水 40g 溶解, 制备 20% 的阿拉伯树胶溶液。

在装有搅拌器的三口烧瓶中加入 15ml 阿拉伯树胶溶液和 1~2g 富马酸二甲酯, 水浴加热 60℃, 在高速搅拌下乳化 25min。然后向三口烧瓶中缓慢滴加 5% 的明胶溶液 20ml, 加 10% 的醋酸溶液调节 pH 值为 4.4, 反应 10min; 加 0.1mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 9.0, 用冰浴冷却至 10℃, 缓慢加入 0.5ml 甲醛溶液, 反应 30min; 将所得产品倒入烧杯中, 冰浴冷却结晶, 减压过滤, 在 55℃ 下干燥得微胶囊产品。用显微镜观察其结构, 用分光光度法测定富马酸二甲酯微胶囊的包埋率。

1.3.2 富马酸二甲酯微胶囊包埋率的测定

1.3.2.1 标准储备液的制备

准确称取 0.25g 富马酸二甲酯, 溶解于 100ml 甲醇中, 转移至 250ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度、摇匀, 得 1.0mg/ml DMF 标准储备液。用吸量管将上述标准液分别吸取 20、40、60、80ml 加入 100ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度、摇匀, 分别得到 0.2、0.4、0.6、0.8mg/ml DMF 标准储备液。

1.3.2.2 绘制标准曲线

在上述标准储备液中分别加入 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液 1.00ml 和 3.5mol/L 的 NaOH 溶液 0.8ml, 在 25℃ 时反应 13min, 转移至烧杯中加入 4mol/L 的 HCl 溶液 2.00ml, 加入 Fe(III) 显色剂 2.00ml, 显色 10min。以蒸馏水做空白, 在波长 510nm 处测定其吸光度。以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

1.3.2.3 富马酸二甲酯微胶囊包埋率的测定

准确称取富马酸二甲酯微胶囊样品 0.20g, 显色后, 在波长 510nm 处测定其吸光度, 通过标准曲线计算微胶囊化的富马酸二甲酯的含量。

$$\text{包埋率}(\%) = \frac{\text{DMF 总量} - \text{包覆后 DMF 含量}}{\text{DMF 总量}} \times 100$$

1.3.3 富马酸二甲酯和富马酸二甲酯微胶囊的防霉实验

采用外加法, 将富马酸二甲酯和富马酸二甲酯微胶囊 0.3g 分别装入透气性纸包, 分别与蛋糕(50g)装在包装袋中, 封口。在西安夏季常温(33~39℃)下, 放置观察霉变情况。

2 结果与分析

2.1 富马酸二甲酯微胶囊的工艺条件的确定

由于富马酸二甲酯是非水溶性的白色固体粉末, 因此可以用食用明胶与阿拉伯树胶为壁材, 采用复凝聚法对其进行微胶囊化, 影响工艺路线的因素主要有明胶和阿拉伯胶配比、乳化时间、反应温度、固化剂用量等。为考察出最佳工艺条件, 本实验以包埋率为考察指标, 设计了四因素三水平的正交试验 $L_9(3^4)$, 结果见表 1、2。

表 1 正交试验方案
Table 1 Orthogonal design $L_9(3^4)$

水平	因素			
	A 明胶:阿拉伯胶 (质量比)	B 乳化时间 (min)	C 固化剂用量 (甲醛:明胶)(质量比)	D 反应温度 (℃)
1	1:5	10	3:10	50
2	1:4	20	5:10	60
3	1:3	30	7:10	70

表 2 正交试验结果
Table 2 Results of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	包埋率(%)
1	1	1	1	1	58.3
2	1	2	2	2	59.4
3	1	3	3	3	64.7
4	2	1	2	3	71.6
5	2	2	3	1	75.7
6	2	3	1	2	72.3
7	3	1	3	2	68.4
8	3	2	1	3	69.7
9	3	3	2	1	71.2
K_1	60.8	67.5	66.8	68.4	
K_2	73.2	68.3	67.4	66.7	
K_3	69.8	69.4	69.6	67.1	
R	12.4	1.9	2.8	1.7	

由表 2 可知, 影响富马酸二甲酯微胶囊的因素是明胶和阿拉伯胶的质量比>固化剂用量>乳化时间>反应温度, 最佳的工艺条件是明胶和阿拉伯胶的质量比为 1:4, 固化剂用量甲醛: 明胶为 7:10, 乳化时间 30min, 反应温度 70℃。在最佳工艺条件下, 富马酸二甲酯微胶囊的包埋率为 76.1%。

2.2 通过显微镜观察富马酸二甲酯微胶囊的结构

采用复凝聚法制备了富马酸二甲酯微胶囊, 在电子显微镜下(放大倍数 100)观察了微胶囊的结构。结果如图 1、2 所示。

从图 2 中可以看出, 在富马酸二甲酯白色芯中包覆

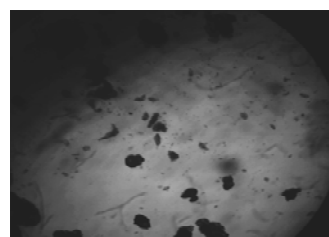


图 1 显微镜下富马酸二甲酯图(×100)

Fig.1 Microscopy of dimethyl fumarate(×100)

图2 显微镜下富马酸二甲酯微胶囊图($\times 100$)Fig.2 Microscopy of dimethyl fumarate microcapsules($\times 100$)

了一层褐色的壳,而图1中的富马酸二甲酯是粒度较大的实心颗粒。因此可以说明富马酸二甲酯已经较好的被包覆。且富马酸二甲酯粒度较大,而富马酸二甲酯微胶囊粒度较小。微胶囊粒度越小,结构越致密。

2.3 通过红外光谱考察包埋效果

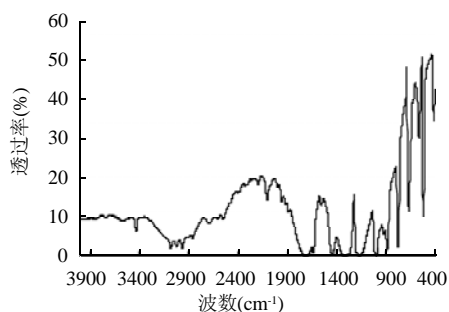


图3 富马酸二甲酯红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrogram of dimethyl fumarate

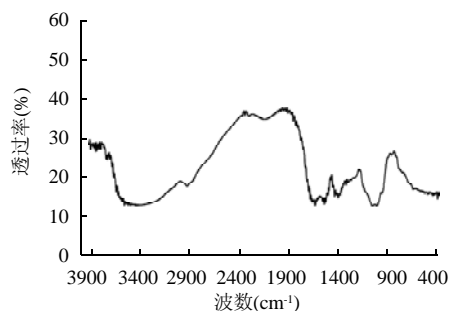


图4 富马酸二甲酯微胶囊红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrogram of dimethyl fumarate microcapsule

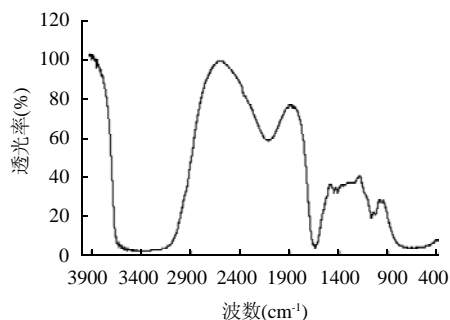


图5 明胶-阿拉伯树胶红外光谱图

Fig.5 Infrared spectrogram of gelatin-acacia

采用 FTIR-8900 红外光谱仪用 KBr 压片分别测定了富马酸二甲酯、富马酸二甲酯微胶囊以及 5% 明胶与 20% 阿拉伯树胶 1:4 的混合溶液的红外光谱图,结果如图 3~5 所示。

由图 3~5 可知,微胶囊的谱图与明胶和阿拉伯树胶混合溶液的谱图基本接近,而与富马酸二甲酯的谱图相差很大。如富马酸二甲酯中的 1635.5cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 995.2cm^{-1} 的反式 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动等,在富马酸二甲酯微胶囊的红外谱图中没有出现。这说明,富马酸二甲酯基本被包覆,进一步证实了本实验所述的复凝聚法制备富马酸二甲酯微胶囊的工艺路线是可行的,而且有很高的包埋率。

2.4 富马酸二甲酯微胶囊的防霉性能实验

将富马酸二甲酯和富马酸二甲酯微胶囊 0.3g 分别装入透气性纸包,与蛋糕(50g)封装在包装袋中,在西安夏季常温($33\sim 39^\circ\text{C}$)下,观察蛋糕的霉变情况。结果如表 3。

表3 气相 DMF 及 DMF 微胶囊的防霉效果

Table 3 Antimould effects of DMF and DMF microcapsules			
观察日期(d)	对照 0.0(mg/kg)	DMF300(mg/kg)	微胶囊 300(mg/kg)
3	—	—	—
4	+	—	—
5	+	—	—
6	++	—	—
7	++	—	—
8	+++	—	—
9	+++	—	—
10	+++	+	+

注:“—”无霉菌生长;“+”霉菌生长不超过 1/3 表面;“++”霉菌生长不超过 2/3 表面;“+++”霉菌生长超过 2/3 表面。

由表 3 可以看出,富马酸二甲酯与富马酸二甲酯微胶囊的气相保鲜效果相近,都是 10d 开始出现霉变,而不外加保鲜剂的蛋糕 3d 就开始霉变了。进一步说明富马酸二甲酯微胶囊化是可行的。而且,从感官上,微胶囊化的富马酸二甲酯对皮肤的刺激大大减小。

3 结论

本实验以食用明胶与阿拉伯树胶为壁材,采用复凝聚法制备了芯材为富马酸二甲酯的微胶囊,通过正交试验考察了最佳工艺条件。最佳的工艺条件为明胶和阿拉伯树胶的质量比 1:4,固化剂用量甲醛:明胶 7:10,乳化时间 30min,反应温度 70°C 。在此工艺条件下,富马酸二甲酯微胶囊的包埋率为 76.1%。通过红外光谱和电子显微镜进一步证实了富马酸二甲酯基本被包覆,外加法进行的蛋糕防霉实验说明了微胶囊化的富马酸二甲酯的气相保鲜效果不变,但是从感官上对皮肤的刺激大大减小。既提高了生产安全性,又发挥了富马酸二甲酯的气相防霉优势,使其有望成为高效的气相保鲜剂。

参考文献:

- [1] 张来存.富马酸二甲酯的开发应用[J].山西化工,2001,21(4):20-22.
- [2] 梅允福.防霉剂富马酸二甲酯的合成、应用和市场前景[J].云南化工,2000,27(4):10-11.
- [3] 宋健,陈磊,李效军.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2001:8-11.