

高压电场制备 W/O/W 复乳微囊的试验研究

张 瑶, 李保国*
(上海理工大学, 上海 200093)

摘 要: 为探索水溶性物质微囊化新方法, 利用高压电场微胶囊成型装置制备 W/O/W 型微囊, 内水相为蒸馏水, 油相为液体石蜡, 外水相为海藻酸钠溶液。研究了电压、液面距、推进速度、初乳/外相水溶液、海藻酸钠浓度对微囊粒径的影响。结果表明: 在成囊范围内, 电压、液面距和外水相海藻酸钠溶液浓度对微囊的粒径有较为显著的影响。在电压 3.15~4kV, 液面距 2.5~10cm, 海藻酸钠浓度 0.6%~1.2% 条件下, 可以制得微囊粒径范围为 50~1000 μm 之间, 大小均匀的复乳微囊。

关键词: 高压电场; 微胶囊; 液体石蜡; 复乳

Microencapsulation of W/O/W Multiple Emulsion with High-voltage Electrostatic Field

ZHANG Yao, LI Bao-guo*
(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Water-oil-water multiple emulsion was microencapsulated for water-soluble emulsion by the apparatus of electrostatic microencapsulation. The inner phase was distilled water, while the oil phase was paraffin liquid, and the external phase was NaAlg alginate solution. The effects of voltage applying length of the electric field, pushing speed, first emulsion of external emulsion, NaAlg alginate concentration on microcapsule diameter were evaluated. The results showed that voltage, electric field applying length height and NaAlg alginate concentration have great effects on microcapsule diameter range. The optimal conditions were: voltage 3.0~4.0kV, electric field applying length 2.5~10cm and NaAlg alginate concentration 0.6%~1.2%. Even microcapsules with diameter between 50~1000 μm are produced.

key words high electrostatic field microcapsule paraffin liquid multiple emulsion

中图分类号: TS201.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)02-0163-04

微胶囊能保护物质免受环境影响, 屏蔽味道, 改变物质状态或表面性能, 隔离活性成分, 降低挥发性和毒性, 控制持续释放等多种作用, 自二十世纪三十年代发明以来, 微胶囊技术已被广泛应用于医学、食品、农药、化妆品、金属切削、涂料、油墨、添加剂等领域^[1~3]。食品工业中有很大大一部分是水溶性物质, 如一些无机盐类、维生素类、香精、香料、食品功能性活性物质等, 其中一些不易贮存活易受外界因素干扰, 通过微胶囊化可克服这些缺点。目前, 人们对脂溶性物质微囊化已进行了大量的研究, 但对水溶性成分微囊化的研究还不是很充分。故探索既能具有较高的包封率, 又能不改变其亲水性质的微囊化方法具有重要的意义。

水溶性溶质微囊化的传统方法主要有单凝聚法、液中干燥法、喷雾干燥法和滴入冻凝法等, 单凝聚法往往需要调节溶液 pH 和温度, 引入甲醛等有机溶剂, 操作复杂。液中干燥法成囊过程中需要进行加热减压等操作步骤, 较复杂。喷雾干燥法存在蒸发温度高, 活性物质易失活, 制得的微囊囊膜脆性大等缺点。滴入冻凝法需要较大的温差, 不利于制备对温度敏感的物质微囊, 且微囊的粒径较大^[4~6]。此外, 传统方法还存在不能根据要求定量控制微囊的粒径, 调节粒径的范围比较窄。有些领域对微囊大小要求较严, 所以微囊的大小十分重要。

利用高压静电法可以克服现有方法的缺点, 成囊条件温和, 操作简单, 成囊性好, 粒径可控性强^[7]。但

收稿日期 2005-03-31

*通讯作者

基金项目: 上海市自然科学基金项目(05ZR14088); 上海市重点学科建设资助项目(T0503);

江苏省教育厅自然科学基金项目(01KJB360009)

作者简介: 张瑶(1979-), 女, 硕士, 主要从事食品、药品的微胶囊化研究。

高压静电场多采用水溶性壁材且在水溶液的环境制备微囊,在包覆水溶性芯材时,微囊包封率较低。本文采用高压静电复乳法进行了制备水溶性溶质微囊的探讨。并对其可行性和成囊性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高压电场微胶囊成型装置 上海理工大学研制;
AJ5805型微囊注射泵 安吉电子设备(上海)有限公司;
H97 恒温磁力搅拌器 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;
倒置生物显微镜 AE31 中国 Motic; 分析天平 FA1104 上海精科仪器厂。

海藻酸钠(分析纯) 上海精析化工科技有限公司;
碳酸钙(分析纯) 上海化学试剂公司; 液体石蜡(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 司盘 80(化学纯) 上海申宁医药化工有限公司; 吐温 80(化学纯) 中国医药上海化学试剂公司。

1.2 实验方法

根据 Matsumoto 的方法,通过两步乳化过程制备 $W_1/O/W_2$ 复乳聚合物。首先制备 W_1/O 初乳,将蒸馏水以 3/4 (V/V) 的比例滴入到油相液体石蜡(含 1% 司盘 80)中,边滴入边用恒温磁力搅拌器对混合物进行搅拌($1.0 \times 10^3 \text{ r/min}$, 5min),制得乳白色黏性液体初乳。然后,将 W_1/O 型初乳通过恒温磁力搅拌器($5.0 \times 10^3 \text{ r/min}$, 5 min)均匀的分散在海藻酸钠水溶液(含 1% 吐温 80)中,得到稳定的 $W_1/O/W_2$ 复乳。然后利用高压电场微胶囊成型装置制备微囊(如图 1):用注射器抽取适量所制复乳溶液,在注射泵作用下,以一定速度向下推压复乳溶液,与此同时在电场力的作用下,复乳溶液通过 7# 平针头克服黏滞力和表面张力,呈一定粒径的液滴落入盛有 CaCl_2 溶液的烧杯中,固化成不溶于水的 $W_1/O/W_2$ 型海藻酸钠微囊。

微囊粒径大小、均匀性和稳定性的测定:用倒置

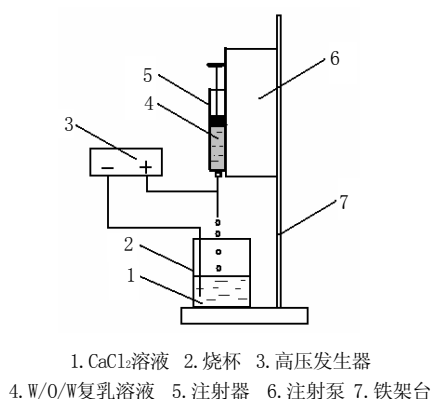


图1 高压电场制备微胶囊原理图
Fig.1 Microencapsulation in high electrostatic field

显微镜测定。取试样置载玻片上,在显微镜上观察三个不同的视野,在每个视野中随机选取 20 个微囊检测粒径大小,计算平均值。随机选取多个微囊观测它们的均匀性。将制备的微囊放置在冰箱中(4°C)保存一个月,再观测其形态,以此确定其稳定性。

为了考察电压、推进速度、液面距、初乳和外相水溶液的体积比以及海藻酸钠浓度等因素对制备微囊的影响,根据预实验分别确定以上各单因素实验范围如下:电压为 3.15~4.2kV,推进速度为 40~100mm/h,液面距为 3~11cm,初乳/外相水为 1/1~1/6,海藻酸钠的浓度在 0.6%~1.2% 之间。在以上各范围内均匀取几点进行实验。

2 结果与分析

2.1 电压对成囊的影响

预实验中当电压超过 4.2kV 时,针头产生喷射现象。导致制备的微囊粒径十分不均匀,微囊破碎较多,且底液上漂浮很多油滴,这可能因为此时的电场力使复乳液滴受力过大,产生非常细小的液滴,这增加了外力破坏复乳乳粒之间的吸附和范德华力的可能性,使油膜破裂的机会增加,使油相析出。制备的复乳微囊呈不透明状,是由于微囊中初乳液滴和外水相折射率不同导致。图 2 为电压和微囊粒径的关系。从图中可见,随着电压升高,微胶囊的平均直径快速减小;并且电压和粒径的大小成幂函数关系($y = 2E+07x^{-9.2201}$, $R^2 = 0.96$)。这和电场力和电压的幂函数关系相似,如公式(1),可以推测当其它条件确定时,可以通过对电压的调节在几十微米到几百微米的范围内对微囊粒径进行控制。

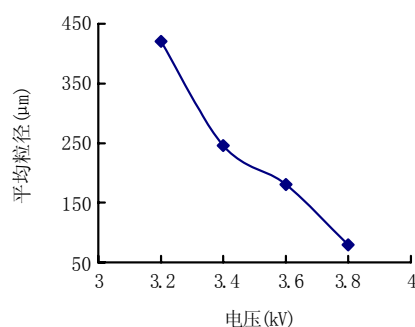


图2 电压与微囊粒径的关系曲线
Fig.2 Relation between voltage and microcapsule average diameter

2.2 推进速度对成囊的影响

图 3 为推进速度与微囊粒径之间的关系曲线。从图中可看出,随着溶液推进速度的提高,微囊的平均直径增大,并且两者成线性关系($y=1.1985x+113.59$, $R^2=0.92$)。这可能是因为推进速度提高,溶液向针尖的流速增大,

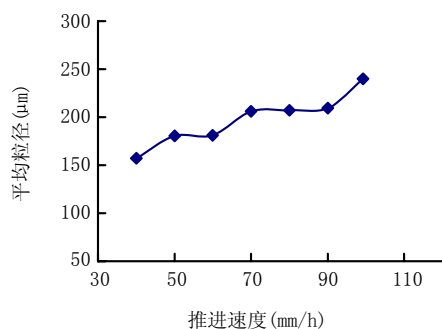


图3 推进速度和粒径的关系

Fig.3 Relation between push speed and microcapsule average diameter

形成微囊的速度增加,能够形成较大的微囊,因而制成的微胶囊均匀性好。提高推进速度,有利于提高生产效率和微胶囊的均匀性,但这也会使微胶囊的直径略微增大。另外,若推进速度过大,溶液形成线状易发生跳火现象。

2.3 液面距对成囊的影响

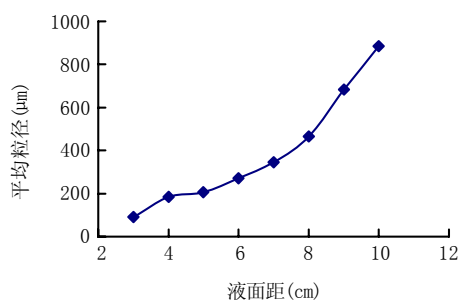


图4 液面距和粒径的关系

Fig.4 Relation between electric field height and microcapsule average diameter

图4为液面距与微囊粒径之间的关系曲线。从图中可以看出:在成囊范围内,当液面距逐渐增大时,微胶囊粒径逐渐增大,但粒径均匀性相对增加。粒径与液面距成显著的幂函数关系($y=13.27x^{1.7544}$, $R^2=0.97$)。从公式(1)中分析,当电压和其它条件都确定时,随着液面距的增加,液滴所受到的电场力逐渐减小,减小的速度和液面距呈幂函数关系。图4显示,液面距和微囊粒径也呈显著的幂函数关系。图4显示,液面距和微囊粒径也呈显著的幂函数关系,且呈正比。可以看出,通过调节液面距也同样能够在较大范围内控制微囊粒径大小。单位面积的电场力:

$$\rho = \frac{U^2 \epsilon}{2L^2} \quad (1)$$

U — 两级间的电压, ϵ — 介电常数, L — 液面距。

2.4 初乳 / 外相水溶液对成囊性的影响

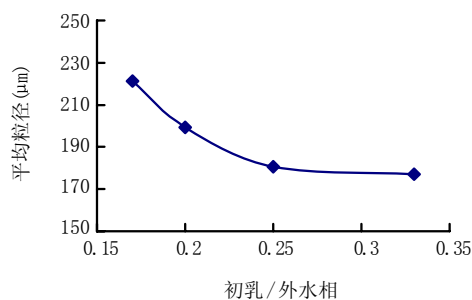


图5 初乳 / 外相水(V/V)与粒径的关系

Fig.5 Relation between first emulsion / external aqueous and microcapsule average diameter

图5是初乳 / 外相水的变化对粒径的关系曲线。图5显示,初乳 / 外相水的变化对粒径的大小影响不大。然而,随着初乳 / 外相水的增大,微囊粒径有所减小。这可能是因为 $W_1/O/W_2$ 型乳剂仍属于牛顿流体,其粘度取决于连续相的粘度,随着初乳 / 外相水的增加,外水相中的海藻酸钠溶液浓度相应略有降低,粘度也相应有所降低。导致微囊粒径减小。

2.5 海藻酸钠浓度对成囊性的影响

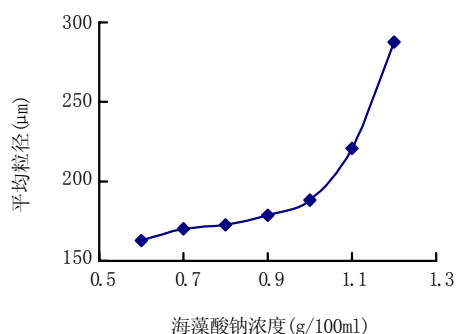


图6 海藻酸钠浓度和微囊粒径的关系曲线

Fig.6 Relation between NaAlg concentration and microcapsule average diameter

图6是外水相中海藻酸钠浓度和微囊粒径的关系曲线,从图中可以看出在海藻酸钠浓度超过1%时,微囊粒径迅速增大,这是因为复乳的粘度主要取决于海藻酸钠浓度,当海藻酸钠的浓度超过1%时,海藻酸钠的粘度增加速率变大,复乳的粘度增加的速率也增大,导致粒径的快速增大。同时,通过显微镜观察外水相海藻酸钠溶液浓度较低时制备的微囊,可以很清晰的看到微囊中的小油滴(如图7)。

3 结论

利用高压微胶囊成型装置制备了 $W/O/W$ 型复乳海藻酸钙微囊。研究发现在成囊范围内,电压、液面距和外水相海藻酸钠的浓度对微囊的粒径有较为显著的影响。电压增大,微囊粒径减小,液面距和海藻酸钠浓

杂色云芝漆酶用于提取人参总皂甙的研究

郭梅^{1,2}, 白东清^{2,3}, 蒲军², 杜连祥², 路福平²

(1. 天津农学院食品科学系, 天津 300384;

2. 天津科技大学生物工程学院 工业微生物重点实验室, 天津 300222

3. 天津农学院水产系 水生态重点实验室, 天津 300384)

摘要: 采用正交试验, 对水浸提取条件、漆酶酶解条件进行了研究。结果表明人参总皂甙最佳提取工艺为: 先用漆酶酶解, 每克人参加入 15ml 漆酶粗酶液(92U/ml), 在 30℃、pH3.5 的条件下酶解 1.5h, 然后水浸提取人参总皂甙。经过漆酶酶解处理后人参总皂甙提取率比水浸提取法提高了 70.9%。

关键词: 漆酶; 酶解; 人参总皂甙; 正交试验

Extraction Study on Ginsenosides with Laccase

GUO Mei^{1,2}, BAI Dong-qing^{2,3}, PU Jun², DU Lian-xiang², LU Fu-ping²

(1. Department of Food Science, Tianjin Agricultural College, Tianjin 300384, China

2. Key Laboratory of Industrial Microbiology, College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China 3. Key Laboratory of Ecology and Aquaculture, Department of Fishery Science, Tianjin Agricultural College, Tianjin 300384, China)

Abstract: The optimum conditions of enzymolysis and extraction process by orthogonal design were studied. The results showed that the optimum conditions of ginsenosides extraction technique were as follows: First, laccase treatment: 1g *Panax*

收稿日期: 2005-02-26

作者简介: 郭梅(1966-), 女, 高级工程师, 博士生, 研究方向为食品科学与生物工程。

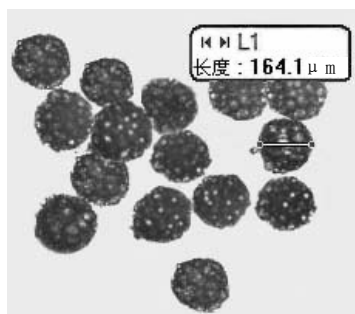


图7 海藻酸钠浓度较低的复乳微囊

Fig.7 Low NaAlg concentration multiple emulsion microcapsule

度增大, 微囊粒径增大。而推进速度和初乳/外相水对微囊的粒径影响不大。但推进速度增大, 微囊粒径略微增大, 初乳/外相水增大微囊粒径略微减小。另外, 随着粒径增大, 微囊表面光滑。显微镜下观察, 一个月后的微囊粒径没有明显变化, 微囊表面光滑圆整, 无

明显的涨溶现象, 说明复乳微囊具有一定的稳定性。分析得出高压电场制备复乳微囊不仅具有可行性, 而且可以在较宽的范围对微囊粒径进行控制。以上制备条件的考察, 为用于水溶性溶质微胶囊制备提供一种新方法。

参考文献:

- [1] Hunkeler D. Polymers for bioartificial organs[J]. Trends Polym Sci, 1997, 5(9): 286-293.
- [2] Latyshev V N, Naumov A G, Chirkin S A. Mechanisms releasing coolant lubricants from microcapsules during friction between metallic surfaces[J]. Trenie Iznos, 1999, 20(4): 433-438.
- [3] 李自成, 王浩红. 微胶囊及其应用简介[J]. 化学教学, 2003, 12: 24.
- [4] 张可达, 徐冬梅, 王平. 微胶囊化方法[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4): 476-477.
- [5] 朱盛山. 药物新剂型[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1993. 164-174.
- [6] 张永成, 方岩雄, 范会强, 等. 医药微胶囊技术[J]. 河北化工, 2002, (6): 7-8.
- [7] 李保国, 华泽钊, 刘占杰. 高压静电场制备微胶囊的研究[J]. 上海理工大学学报, 2000, 22(3): 189.