

牛肉香精纳米微胶囊的制备研究

肖作兵¹, 叶琳^{1,2}, 章苏宁¹, 王进³, 李业成³

(1. 上海应用技术学院生物与食品工程系, 上海 200233

2. 上海水产大学食品学院, 上海 200090 3. 深圳冠利达波顿香料有限公司上海研发中心, 上海 200233)

摘要: 本文研究了以壳聚糖和三聚磷酸钠为载体, 采用离子凝胶化法以及喷雾干燥技术制备出装载牛肉香精的壳聚糖-三聚磷酸钠纳米微粒, 确定了其最佳制备工艺参数并通过透射电镜、动态激光光散射仪和紫外分光光度计对其进行了分析检测, 得到了香气稳定、粒径分布较好的纳米微粒香精产品。

关键词: 壳聚糖; 纳米胶囊; 牛肉香精

Study on Processing Technology of Beef Flavor-Loaded Nanocapsules

XIAO Zuo-bing¹, YE Lin^{1,2}, ZHANG Su-ning¹, WANG Jin³, LI Ye-cheng³

(1. Department of Biology and Food Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233, China; 2. College of Food Science, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China 3. Shanghai Research and Development Center, Shenzhen Guanlida Boton Flavors and Fragrances Co. Ltd., Shanghai 200233, China)

Abstract: On the base of using chitosan and tripolyphosphate as the carriers, the preparation of beef flavor-loaded nanoparticles was studied by adopting ionic gelation method and spray-drying technology. The optimal technical parameters were concluded and the products were tested by TEM, DLS and UV. It showed a good result of stable odor and particle size distribution.

Key words: chitosan; nanocapsules; beef flavor

中图分类号: TS264.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0155-03

肉味香精是近年来快速发展起来的一类食用香精, 广泛应用于方便面、膨化休闲食品及肉制品等新兴加香产品中, 其品质直接影响到加香产品的风味与质量^[1]。近年来对肉类香精的研究也逐渐成为国内外香料香精行业和食品行业的关注热点。

三聚磷酸钠与壳聚糖是两种分别带负电荷与正电荷且均为无毒、生物相容性好、可生物降解的天然高分子材料, 两者均因其好的成膜型性能而被广泛应用于药物载体等领域^[2]。三聚磷酸钠和壳聚糖主要通过静电相互作用形成微囊作为药物、生物制品、疫苗及细胞的载体^[3]。由于这两种材料作为载体已经被广泛应用于医药领域并表现出了诸多优点, 因此本文研究了以肉味香精中的牛肉香精为模型代表, 采用离子胶凝法制备装载牛肉香精的壳聚糖-三聚磷酸钠纳米微粒, 确定了最佳工艺参数并对其进行了分析检测。

1 材料与方 法

1.1 材 料

壳聚糖(食品级) 上海陶和生物科技发展有限公司;

三聚磷酸钠(TPP, 食品级) 上海星和食品有限公司; 冰醋酸(食品级) 河北石家庄利达化学品公司; 2, 3, 5-三甲基吡嗪(化学纯) 河北石家庄利达化学品公司; 丙二纯(化学纯) 国药集团上海化学试剂公司。

1.2 主要仪器和设备

透射电镜(JEM-1200-EXII)、电子天平(FA1004)、喷雾干燥器(B-191)、激光粒度仪(Mastersizer 2000)、机械搅拌器(JB90-D)、紫外分光光度计(Nicolet 550)。

1.3 方 法

1.3.1 牛肉香精的调配

本实验主要以10%冷榨姜油、呋喃酮、乙基麦芽酚、3-巯基-2-丁醇、2-甲基-3-甲硫基呋喃、乙酰丙酸甲硫基丙酯、5-甲基糠醛、斯里兰卡桂皮油、3-甲硫基丙醛、2-甲基四氢呋喃-3-硫醇、2, 3, 5-三甲基吡嗪、2-甲基四氢噻吩酮、3-甲硫基丙醛、4-乙基愈创木酚、菠萝甲酯、10%丁酸、10%乙酸、2-乙酰基噻唑、1%黑胡椒油以及双二(2-甲基-3-甲硫基呋喃)硫醚等^[4-5]原料按照一定的配比配制出带有酱牛肉特征香气的牛肉香精。

收稿日期: 2006-02-28

作者简介: 肖作兵(1965-), 男, 教授, 主要从事香料香精和食品添加剂等方面的研究。

1.3.2 纳米香精的制备与检测

将壳聚糖和三聚磷酸钠分别溶解在冰醋酸中, 在室温下将三聚磷酸钠滴加于壳聚糖中, 利用这两相间的相互作用力经过离子凝胶化后制得空白的壳聚糖-三聚磷酸钠微粒。然后将牛肉香精滴加到已溶解的三聚磷酸钠体系中, 两相经离子凝胶化后制得装载牛肉香精的壳聚糖-三聚磷酸钠纳米微粒。最后, 对上述制备的超细牛肉香精微囊溶液进行喷雾干燥并收集超细粉末牛肉香精。

用透射电镜观察空白壳聚糖-三聚磷酸钠微粒以及装载牛肉香精纳米微粒的形貌。测试前样品先用磷钨酸负染色, 经超声振荡分散后用毛细管滴加微粒溶液到透射电镜用铜网上, 铜网表面镀有碳膜。溶液在室温条件下自然干燥。然后置于透射电镜仪上观察, 电流加速电压为120kV。

用动态激光光散射仪测定空白壳聚糖-三聚磷酸钠微粒以及装载牛肉香精纳米微粒的颗粒粒径大小及分布。检测温度为25℃, 入射波长633nm, 检测角为90°, 所用光源为氩离子激光器。

本研究采用紫外光谱法进行定量分析, 选用牛肉香精中2,3,5-三甲基吡嗪这一组分为代表, 选取吸收峰灵敏度高、干扰小的291nm处为检测波长, 对装载牛肉香精的壳聚糖-三聚磷酸钠纳米微粒进行紫外检测, 并用(1)式计算壳聚糖-三聚磷酸钠纳米微粒中牛肉香精的装载量。

$$D=100m_1/m_2 \quad (1)$$

式中, D 为为香精装载量(%); m_1 为为牛肉香精纳米微粒的质量(mg); m_2 为为2,3,5-三甲基吡嗪质量(mg)。

2 结果与分析

2.1 两相浓度对纳米微粒制备的影响

在制备壳聚糖-三聚磷酸钠微粒时, 两相间的浓度对纳米微粒的制备和成型存在一定的影响, 当醋酸的用量为壳聚糖的1.75倍时, 所得的具体结果如图1所示。

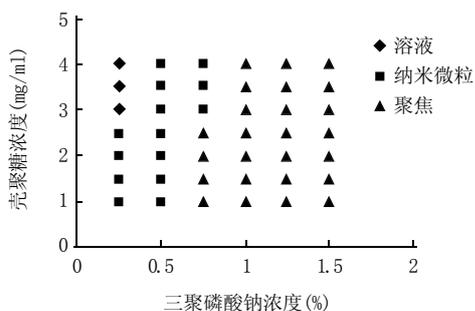


图1 两相浓度对微囊制备的影响

Fig.1 Identification on CS-TPP nanoparticles formation

从图1可以看出当两相浓度都过低时, 只是形成一般的溶液; 当两相浓度都超过一定的值时, 两相间的离子相互作用不利于颗粒的分散, 导致颗粒聚集在一起。而实验仅在上图所示的浓度范围内, 两相混合物经离子凝结作用形成纳米微粒, 溶液呈现明显的蓝光现象。

2.2 两相比对纳米微粒制备的影响

本实验是离子凝胶化法即利用两相混合物之间的离子凝结作用, 其中一相含有壳聚糖, 另一相含有三聚磷酸钠盐, 使阳离子基团的氨基和阴离子基团的相互作用形成微粒, 故这两相间的对比对纳米微粒的制备存在一定的影响, 当三聚磷酸钠的初始浓度为1.5mg/ml, 醋酸的用量为壳聚糖的1.75倍时, 所得的具体各配比间的实验结果如下表1所示。

表1 两相比的影响
Table 1 Influence of ratio of two phases

三聚磷酸钠浓度:壳聚糖浓度	现象
1:3	溶液澄清, 蓝光现象很明显。
1:4.5	放置一段时间后, 溶液中产生白色絮状物, 该体系不稳定。
1:5.5	两组溶液混合后立即产生白色絮状物, 该体系不稳定。
1:8	溶液澄清, 有淡淡的蓝光。
1:10	溶液澄清, 蓝光现象不明显。

由于聚合物的配比与浓度成正比的关系, 在进行反复实验后, 发现壳聚糖和三聚磷酸钠之间的配比在3~10之间, 可以形成较好的微粒。同时, 在三聚磷酸钠:壳聚糖=1:3时, 对混合溶液进行粒径测试, 得到粒径分布较好的微囊, 同时溶液澄清, 有很明显的蓝光现象, 通过透射电镜观察, 其外观现象也是最好的。

2.3 酸度对纳米微粒制备的影响

由于壳聚糖(CS)和三聚磷酸钠(TPP)均为高分子聚合物, 在使用冰醋酸对其进行溶解时它对微粒的制备和成型均有一定的影响。如果加入量太少, 所形成的壳聚糖溶液大部分是悬浊液, 并有少量的壳聚糖没有完全溶解, 只有延长溶解时间, 溶液才能溶解; 如果加入量太多, 对透射电镜的测试会产生一定的困难。因此, 在壳聚糖的浓度为1.5mg/ml, 三聚磷酸钠的浓度为0.5mg/ml经过一系列的对比实验后, 得出冰醋酸的加入量为壳聚糖质量的1.5~1.75倍左右即pH值在2.58~2.90之间, 制备出微粒的形貌和粒径分布比较理想。

2.4 微粒的粒径分布

从图3可以得出壳聚糖-三聚磷酸钠空白微粒的粒径分布较好, 但纳米微粒的含量较低, 可能有两方面的原因: (1)在进行混合溶解时, 滴加速度过快, 不利于颗粒的分散, 导致颗粒聚集在一起; (2)溶液中的氨根离子和钠离子在离子凝结过程中, 离子之间分配不均匀, 导致离子粒径大小不一。此外在粒径分析实验时, 样

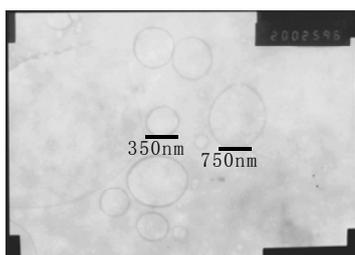


图2 空白微囊的透射电镜图
Fig.2 TEM of blank nanoparticles

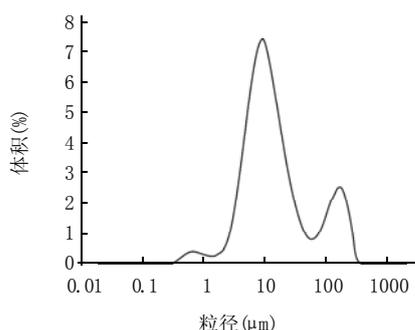


图3 空白微囊的粒径分布
Fig.3 Particle size distribution

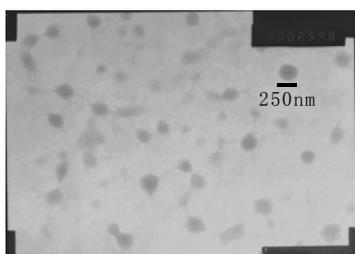


图4 装载香精微囊的透射电镜图
Fig.4 TEM of flavor nanoparticles

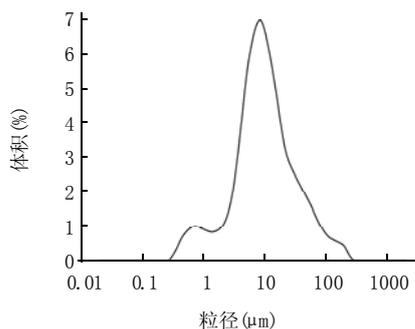


图5 装载香精微囊的粒径分布
Fig.5 Particle size distribution

品池中要加入一定量的纯水作为溶剂，但是加入后会使得溶液 pH 值降低，导致溶解度降低，使溶液中的部分颗粒沉淀出来。图2 通过透射电镜放大 20000 倍，可以明显的观察到空白纳米微粒的形貌，但是颗粒大小分配不均，颗粒的尺寸在 350~750nm 之间。

从图5 可以看出装载牛肉香精后微粒的粒径分布较

空白实验更好，纳米微粒的含量有所提高，可能有两个原因：(1) 加入香精后，使壳聚糖和三聚磷酸钠的配比和浓度达到一个较好的纳米颗粒成型范围；(2) 香精本身也带有一些负离子，正好弥补氨根离子和阴离子之间凝结过程中结合的不均匀。此外，从图2 和图4 中可以明显的观察到装载牛肉香精纳米微粒的形貌，其颗粒大小分配比较均匀，颗粒的尺寸在 250nm 左右。

2.5 纳米微粒的香精装载量

将一定量的纳米微粒香精经喷雾干燥后，称取 30mg 纳米微粒香精粉末，再用一定量的乙酸溶液将纳米微粒香精粉末溶解，溶解 2h，在 291nm 处进行紫外测定，根据 2, 3, 5- 三甲基吡嗪浓度—UV 吸光度标准曲线(图6)计算出 2, 3, 5- 三甲基吡嗪的浓度，进而得到 2, 3, 5- 三甲基吡嗪的质量，再根据公式(1)得到纳米香精的载香精量，测试后经计算得到纳米微粒中牛肉香精的装载量为 71.6%。

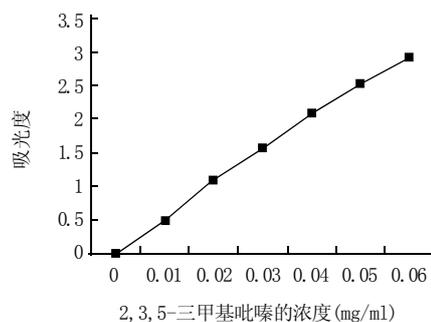


图6 2,3,5-三甲基吡嗪标准曲线
Fig.6 2,3,5-trimethyl-pyrazine standard curve

3 结论

以壳聚糖和三聚磷酸钠为载体，利用离子凝胶化法制备超细微囊牛肉香精是一种新的方法。结果表明两相的浓度、配比、酸度和溶解性等都会对纳米微粒的制备以及成型有一定的影响。使用透射电镜、激光散射粒径分析仪和紫外分光光度计对纳米微粒进行分析检测，得到了微粒的粒径分布较好、香气稳定、香精的装载量为 71.6% 的香精产品。

参考文献：

- 王林山, 赵美琳, 杨玉娟. 肉味香精及其在肉制品中的应用[J]. 食品与机械, 2004(5): 53-55.
- 赵硕, 常津, 卢剑, 等. 载药纳米微粒制备技术[J]. 化学通报, 2002, 65: 21-27.
- 李沙, 李馨儒, 侯新朴. 海藻酸钠-壳聚糖微囊的制备及载药性质的研究[J]. 中华临床医药, 2002, 3(14): 1-3.
- 方元超. 肉味及海鲜味香精调香中常用的香原料[J]. 中国食品添加剂, 2003(3): 35-41.
- 孙宝国. 食用调香术[M]. 中国石油出版社, 2003: 469-471.