

改性多孔淀粉包埋肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊的制备及性质研究

曹俊英¹, 徐超², 章中^{*1}

(1. 宁夏大学 食品与葡萄酒学院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏吴王米业集团有限公司, 宁夏 银川 750021)

摘要: 为了延缓肉桂精油(CEO)的挥发,通过冷冻干燥法制备微胶囊,探究以改性多孔淀粉(MPS)和黄原胶(XG)为壁材包埋肉桂精油和焦亚硫酸钠的微胶囊工艺,并对微胶囊进行表征和抑菌效果研究。结果表明:制备肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊的最适条件是 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=20:1$ 、 $V(\text{CEO}):m(\text{MPS})=0.67\text{ mL}:1\text{ g}$ 、 $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5):m(\text{MPS})=1:100$,CEO的包埋率为68.73%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的包埋率72.42%;微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌均有明显的抑菌效果,根据敏感指数大小,4种菌的排序为霉菌>酵母菌>枯草芽孢杆菌>大肠杆菌。因此,改性多孔淀粉和黄原胶作为复配壁材有利于微胶囊的包埋。将肉桂精油和焦亚硫酸钠制备成微胶囊达到长效抑菌的效果,为拓宽其在果蔬保鲜中的应用提供理论依据。

关键词: 改性多孔淀粉;肉桂精油;焦亚硫酸钠;微胶囊

中图分类号:S 511.22 文章编号:1673-1689(2022)04-0074-10 DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.04.010

Preparation and Properties of Modified Porous Starch Embedded Cinnamon Essential Oil and Sodium Metabisulfite Microcapsules

CAO Junying¹, XU Chao², ZHANG Zhong^{*1}

(1.School of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Ningxia Haowang Rice Industry Group Co., Ltd., Yinchuan 750021, China)

Abstract: To explore the microencapsulation process of using modified porous starch (MPS) and xanthan gum (XG) as wall materials to embed cinnamon essential oil and sodium metabisulfite. In order to delay the volatilization of cinnamon essential oil (CEO), microcapsules were prepared by freeze-drying, and the microcapsules were characterized and their antibacterial effects were studied. The optimal conditions for preparing cinnamon essential oil and sodium metabisulfite microcapsules are $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=20:1$, $V(\text{CEO}):m(\text{MPS})=0.67\text{ mL}:1\text{ g}$, $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5):m(\text{MPS})=1:100$, CEO's the embedding rate is 68.73%, and that of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ is 72.42%. Microcapsules have obvious antibacterial effects on *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, yeast and mold, and the sensitivity index is: mold>yeast>*Bacillus subtilis*>*E.coli*. Modified porous starch and xanthan gum as composite wall materials are beneficial to the embedding of microcapsules. Cinnamon essential oil and sodium metabisulfite are prepared into microcapsules to achieve long-term antibacterial effects and broaden

收稿日期: 2021-06-07

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划重大(重点)项目(2018BBF02010)。

*通信作者: 章中(1977—),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事食品营养与质量控制研究。E-mail: zhangzhong99@126.com

its application in the preservation of fruits and vegetables.

Keywords: porous starch, cinnamon essential oil, sodium metabisulfite, microcapsules

焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)是一种常见的食品添加剂,通常被用在果蔬的保鲜中,尤其在葡萄的保鲜中较为常见;肉桂精油(CEO)因其具有较强的抑菌效果而得到广泛的使用。在保鲜行业,通常将单一的焦亚硫酸钠或者肉桂精油应用在果蔬中,二者同时应用鲜少报道。

微胶囊的壁材起着固定和包覆的作用,壁材应具有较好的乳化性及稳定性^[1-3],因此微胶囊壁材的选择至关重要。单一的多孔淀粉也可以用作壁材,但是制备出的微胶囊并不稳定。目前多项研究表明,两种或两种以上壁材的复合使用有利于提高微胶囊负载量以及稳定性等。黄原胶是相对长的刚性阴离子多糖,由微生物发酵产生,是一种非吸附性多糖,具有高表观黏度、强剪切稀化特性和强增稠能力^[4]。因此,作者选用改性碎米多孔淀粉与黄原胶复合后,对肉桂精油和焦亚硫酸钠进行包埋形成微胶囊,研究其缓释和抑菌效果,后续可以应用在果蔬的保鲜领域中。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

改性多孔淀粉:作者所在实验室自制;黄原胶(AR)、焦亚硫酸钠(AR):上海麦克林生化科技有限公司产品;肉桂精油:吉安市华硕香料油有限公司产品;无水乙醇(AR):天津市大茂化学试剂厂制造;二氧化硫速测盒:广东达元绿洲食品安全科技股份有限公司产品;大肠杆菌、酵母菌、枯草芽孢杆菌:宁夏食品微生物应用技术与安全控制重点实验室提供;一次性培养皿:浙江博美特医用塑料有限公司产品;LB培养基、YPD培养基:北京索莱宝科技有限公司产品。

1.2 实验仪器与设备

TCL-10B 高速离心机:上海安亭科学仪器厂制造;FTIR S2 傅里叶变换红外光谱仪:美国 PERKIN ELMER 公司产品;ZEISS EV018 扫描电镜:德国卡尔蔡司公司产品;UV-9000S 双光束紫外可见分光光度计:上海元析仪器有限公司产品;JDG-0.2 真空冻干试验机:兰州科进真空冻干技术有限公司产

品;Agilent7890B-5977B 气相色谱质谱联用仪:安捷伦公司产品;BSP-250 生化培养箱:上海博讯实业有限公司产品;医疗设备厂制造;LRH-150-B 生化培养箱:韶关市泰宏医疗器械有限公司产品;D8 A25 型 X 射线衍射仪:德国布鲁克有限公司产品;FA25 超净工作台:北京东联哈尔仪器制造有限公司产品;均质机:佛鲁克(上海)有限公司产品;高压灭菌锅:上海申安医疗器械厂制造。

1.3 实验方法

1.3.1 肉桂精油的 GC-MS 成分测定 使用气相色谱质谱联用仪测量肉桂精油的成分。色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,电离电压为 70 eV。初始柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 150 $^{\circ}\text{C}$,并保持 2 min;然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;最后进入质谱进行定性分析^[4-7]。

1.3.2 改性碎米多孔淀粉包埋肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊的制备 根据 Li 等的方法^[8]做了简单的修改,称取 0.25 g 黄原胶放入热水中,同时进行搅拌,黄原胶完溶解后,用高速均质机均质 2 min,静置 24 h 后冷藏备用。吸取 3.35 mL 肉桂精油加入 5.0 g 改性碎米多孔淀粉中,混合均匀,用保鲜膜封口后在冰箱冷藏 30 min 后取出,称取多孔淀粉质量 1%的焦亚硫酸钠溶解在黄原胶溶液中,再加入改性多孔淀粉和肉桂精油中,温和均质 2 min,在磁力搅拌 1 h,待溶液冷却至室温后,放入冰箱中冷藏静置 24 h,离心后冷冻干燥 5 h,将样品放在棕色玻璃瓶中并保存在冰箱(4 $^{\circ}\text{C}$)中备用。其他配制比例微胶囊按上述方法进行制备。

1.3.3 包埋率的测定 焦亚硫酸钠包埋率用二氧化硫试剂盒测定。肉桂精油包埋率测定:精确称量 0.1 g 微胶囊样品并与 10 mL 无水乙醇混合,使用涡旋器涡旋分散 5 min,浸泡 24 h,使微胶囊充分释放,将该溶液用无水乙醇定容至 50 mL 后,从中取 10 mL 液体,以 2 000 r/min 的速度离心 10 min,取上清液 1 mL 用无水乙醇定容至 10 mL,使用紫外可见分光光度计测定其在 287 nm 处的吸光度,利用标准曲线计算上清液中肉桂精油的体积^[9]。用以下方程

式计算肉桂精油包埋率:

$$I = \frac{n_1}{n_2} \times 100$$

式中: I 为包埋率, %; n_1 、 n_2 分别代表被包裹入微胶囊的精油总体积和开始加入精油的总体积, mL。

1.3.4 微胶囊的形态表征 在粘贴有导电双面胶带的铝制样品架上均匀地涂覆少许原淀粉、超声处理淀粉和改性多孔淀粉粉末, 用金溅射涂布机在真空状态下给样品镀一层薄薄的金层, 通过 SEM 在 3 kV 的加速电压下对淀粉的表面形态特征予以观察。

1.3.5 淀粉颗粒 X-晶体射线衍射测定 使用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的结晶形态及结晶度。样品于 45 °C 烘箱中烘干处理 12 h。在 40 kV 的电压和 40 mA 的电流下运用 Cu-K α 辐射 (K-Alpha1=1.540 598, K-Alpha2=1.544 426, K-Alpha2/K-Alpha1=0.5)。固定发散狭缝值为 0.38 mm, 规定 5~40° (2 θ) 扫描范围。

1.3.6 傅里叶变换红外光谱分析 用 FTIR S2 傅里叶变换红外光谱仪测定改性碎米多孔淀粉和微胶囊的红外光谱。将不同样品与固体 KBr 粉末混合, 并将约 40 mg 该混合物颗粒干燥制成片剂进行测定。在 500~4 000 cm⁻¹ 的波数范围内记录透射率。

1.3.7 微胶囊缓释性能测定 肉桂醛累积释放率的测定^[10]: 选取包埋率最佳的肉桂精油微胶囊、肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊, 分别记作 MPS/XG-CEO 和 MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅, 对这 2 组微胶囊进行肉桂醛累积释放率的测定。具体测定方法: 挑选 2 个相同规格的敞口杯, 用蒸馏水清洗干净烘干后备用, 分别称取一定质量的 2 种微胶囊放置于杯中, 避光、敞口、室温放置, 每隔 4 d 测定其释放率。

二氧化硫累积释放率的测定: 选取包埋率最佳

的含有焦亚硫酸钠的微胶囊 (MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅) 组进行二氧化硫累积释放率的测定。具体测定方法: 挑选相同规格的带盖保鲜盒, 用蒸馏水清洗干净烘干后备用, 称取一定质量的微胶囊放置于保鲜盒中, 室温封口放置, 每隔 4 d 用二氧化硫试剂盒测定二氧化硫释放率。

1.3.8 微胶囊的抑菌效果实验 分别制备 LB 培养基和 YPD 培养基备用。选取大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌作为供试菌种。分为 3 组: 肉桂精油组、MPS/XG-CEO 组和 MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅ 组。利用梯度稀释法将过夜培养的大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌的菌悬液稀释至一定浓度, 取 100 μ L 用涂布棒均匀涂在平板上, 用已灭过菌的滤纸片分别浸泡精油和微胶囊湿囊后平稳置于已接好菌的平板培养基中间, 用无菌水作为对照组, 每组设 3 个平行, 将上述平板分别置于 37、28 °C 恒温培养箱中培养, 采用十字交叉法测定菌圈直径^[11], 取平均值。

1.3.9 数据处理 采用 Origin 8.0、TBtools 和 The Unscrambler X 10.4 软件构建图。

2 结果与分析

2.1 肉桂精油的 GC-MS 成分分析

为了探究肉桂精油中起抑菌作用的主要物质, 采用 GC-MS 对肉桂精油的化学成分进行检测 (见图 1), 计算结果如表 1 所示。由此表可知, 共鉴定出 21 种肉桂精油化合物, 占肉桂精油总质量的 99.99%, 其中相对含量较多的主要成分为醛类 (78.85%), 在醛类中又主要以肉桂醛 (46.17%) 和 2'-甲氧基肉桂醛 (20.09%) 为主, 此结果和孙凤蕊的结果^[12]一致。

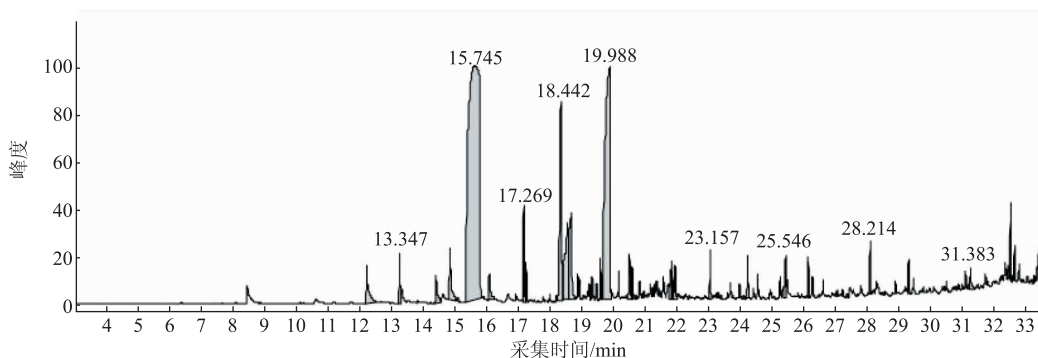


图 1 肉桂精油的总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagram of cinnamon essential oil

表 1 肉桂精油的成分

Table 1 Components of cinnamon essential oil

化合物	分子式	保留时间/min	相对含量/%	相对峰面积/%
醛类	苯丙醛	C ₉ H ₁₀ O	13.347	0.97
	2-甲氧基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₂	14.935	1.65
	肉桂醛	C ₉ H ₈ O	15.745	46.17
	(Z)-3-苯基丙烯醛	C ₉ H ₈ O	18.442	5.84
	2'-甲氧基肉桂醛	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	19.988	20.09
	视黄醛	C ₂₀ H ₂₈ O	18.635	4.13
酯类	苯甲酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	23.157	0.80
	苯甲酸-2-苯乙酯	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	24.339	0.70
	肉桂酸苄酯	C ₁₇ H ₁₆ O ₂	28.214	0.76
醇类	肉桂醇	C ₉ H ₁₀ O	16.177	0.64
	α-没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	22.052	0.69
	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	12.306	1.45
	香叶基芳樟醇	C ₂₀ H ₃₄ O	26.253	0.61
烯类	月桂烯	C ₁₅ H ₂₄	17.269	1.55
	桉烯	C ₁₅ H ₂₄	19.693	0.63
	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	20.695	0.50
	可可烯	C ₁₉ H ₁₈ O ₂	31.383	0.51
酚酸类	肉桂酸	C ₉ H ₈ O ₂	18.768	4.89
	顺-2-甲氧基肉桂酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	21.911	0.59
	2-甲氧基肉桂酸	C ₉ H ₁₀ O ₂	18.270	5.70
脂肪酸	正十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	25.546	1.12

图 2 是肉桂精油成分的 TBtools 聚类热图分析。对同种肉桂精油样品成分进行了 3 次平行聚类分析,以热图的形式显示结果。由图 2 可以看出,肉

桂精油挥发性成分主要分为 5 类:醛类、酯类、醇类、烯类、酚酸类;醛类中又主要以肉桂醛占比最多 (66.26%)。

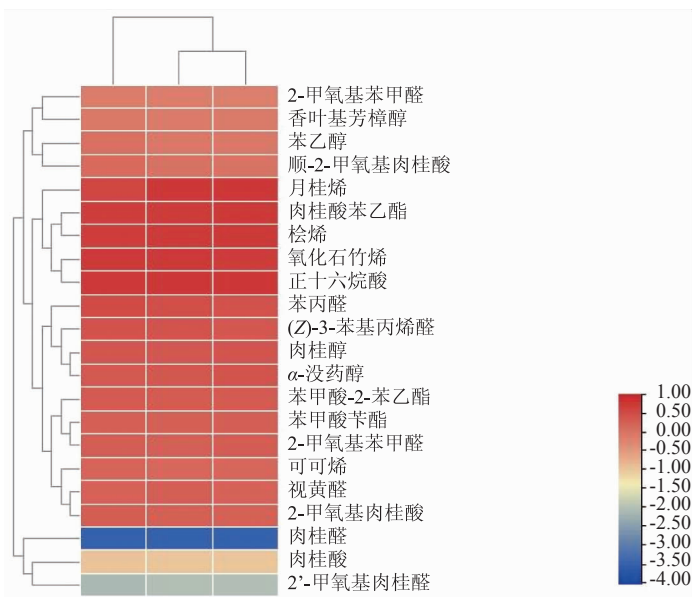


图 2 肉桂精油的 TBtools 聚类热图分析

Fig. 2 TBtools heat map analysis of cinnamon essential oil

由图 3 可知,3 次肉桂精油样品点之间的距离较近或重叠,说明肉桂精油样品的 3 次重复性较好,得到的数据较稳定^[13];共提取出 2 个主要挥发成分,第一主成分 PC-1 肉桂醛对抑菌效果的贡献率为 100%,这和肉桂精油定性化合物鉴定报告结果相同,基本代表了肉桂精油样品的全部特征信息^[14],说明肉桂精油中起抑菌作用的主要物质是肉桂醛。该结果和图 2 肉桂精油成分的 TBtools 聚类热图分析结果相似。

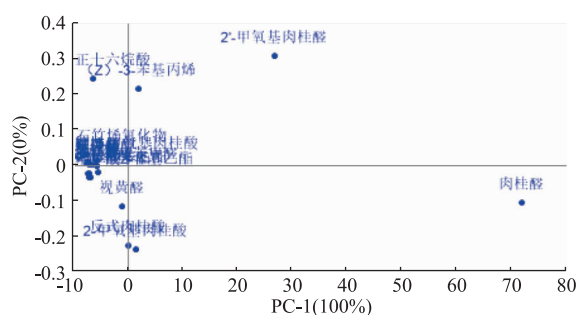


图 3 肉桂精油 PCA 分析

Fig. 3 PCA analysis of cinnamon essential oil

2.2 微胶囊的包埋率计算

用 MPS/XG 作为双壁材包埋 CEO 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

的多种微胶囊的 CEO 包埋率和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 包埋率如表 2~3 所示。肉桂精油微胶囊 (MPS/XG-CEO) 中 CEO 的包埋率随着 MPS/XG 质量比减少和肉桂精油的添加量的增多而随之提高,但影响不显著,可能是由于改性多孔淀粉的黏度到了一定程度后其变化不再显著提高 CEO 的包埋率和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的包埋率^[15]。芯材中 CEO 与 MPS 体积质量比为 0.67 mL:1 g 和 0.78 mL:1 g 时肉桂精油的包埋率相差 (1.5±0.5)%,相差范围较小,考虑到肉桂精油的成本,选取肉桂精油添加量为 0.67 mL/g (以改性多孔淀粉质量计);肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊 (MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 中 CEO 的包埋率和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的包埋率有着同样的现象。因此,制备肉桂精油微胶囊 (MPS/XG-CEO) 的最适条件是 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=20:1$ 、 $V(\text{CEO}):m(\text{MPS})=0.67 \text{ mL}:1 \text{ g}$,CEO 的包埋率为 69.75%;制备肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊 (MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 的最适条件是 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=20:1$ 、 $V(\text{CEO}):m(\text{MPS})=0.67 \text{ mL}:1 \text{ g}$, $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5):m(\text{MPS})=1:100$,CEO 的包埋率为 68.73%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的包埋率为 72.42%;总体而言,改性多孔淀粉和黄原胶作壁材具有良好的负载肉桂精油和焦亚硫酸钠的潜力。

表 2 肉桂精油微胶囊的包埋率

Table 2 Embedding rate of CEO microcapsules

芯材		CEO 包埋率/%		
		壁材 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=20:1$	壁材 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=40:1$	壁材 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=60:1$
$V(\text{CEO}):m(\text{MPS})$	0.56 mL:1 g	65.58±0.54	64.28±0.57	62.41±0.94
	0.67 mL:1 g	69.75±1.31	67.88±1.41	66.86±1.25
	0.78 mL:1 g	70.16±0.93	69.47±1.15	68.35±1.41

表 3 肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊的包埋率

Table 3 Embedding rate of CEO and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ microcapsules

芯材 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 质量 分数/%	壁材 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=20:1$		壁材 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=40:1$		壁材 $m(\text{MPS}):m(\text{XG})=60:1$	
	CEO 包埋率/%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 包埋率/%	CEO 包埋率/%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 包埋率/%	CEO 包埋率/%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 包埋率/%
0.5	64.39±1.15	69.83±0.91	63.21±1.49	68.13±1.02	62.09±1.31	67.62±1.02
1.0	68.73±1.16	72.42±0.91	67.19±0.79	71.83±0.62	66.40±0.85	70.11±1.52
1.5	69.31±1.01	71.54±0.61	68.89±1.02	70.76±0.95	67.81±1.09	69.76±0.78

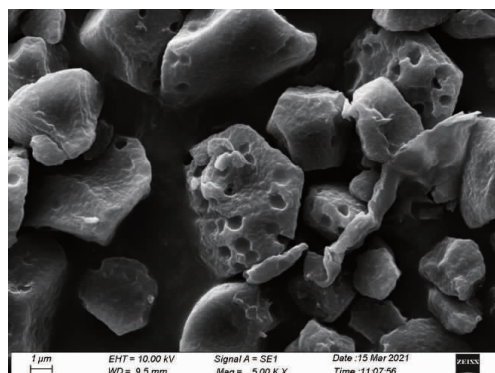
注:表中肉桂精油和改性多孔淀粉的体积质量比为 $V(\text{CEO}):m(\text{MPS})=0.67 \text{ mL}:1 \text{ g}$ 。

2.3 微胶囊的形态表征

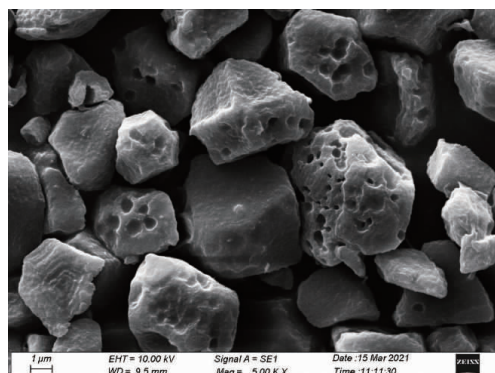
通过图 4 发现,经冷冻干燥后的微胶囊在外观上和改性多孔淀粉相似,因内部吸附了肉桂精油、

焦亚硫酸钠,壁材添加了黄原胶的原因,微胶囊球的棱角略减弱,表面略光滑,说明黄原胶的加入可能使得通过非共价键结合的多孔改性淀粉和肉桂

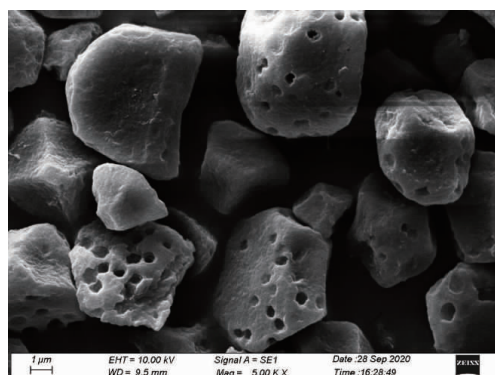
精油结合更加牢固^[16]。



(a) 肉桂精油微胶囊 (MPS/XG-CEO)



(b) 肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊 (MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅)



(c) 改性多孔淀粉

图4 微胶囊和改性多孔淀粉的SEM图像

Fig. 4 SEM images of microcapsules and MPS

2.4 微胶囊的XRD分析

为了研究包埋对肉桂精油和焦亚硫酸钠结晶度的影响,进行了XRD测定。MPS、Na₂S₂O₅、XG、MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅、MPS/XG的XRD光谱图在2θ为5~40°的特征衍射峰如图5所示。原始Na₂S₂O₅在19、20、21、22、32、34、37°处显示特征峰。但观察图5中的MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅曲线发现,当焦亚硫酸钠被包埋在MPS/XG中时,焦

亚硫酸钠的以上特征峰消失,这说明焦亚硫酸钠已被成功包埋^[17]。MPS/XG-CEO微胶囊的XRD图谱与普通MPS/XG的XRD图谱不同。MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅微胶囊的图谱均显示4个主要峰,分别位于2θ为15.9、17.02、17.36、22.9°,以及2θ为15.1、16.86、17.01、22.6°,与MPS、MPS/XG相比,微胶囊的特征峰都发生了向左偏移。MPS光谱峰变化表明,MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅的络合是成功的。Munhuweyi等也报道了对于肉桂精油在微胶囊中的包封^[16],与本文中结论类似。

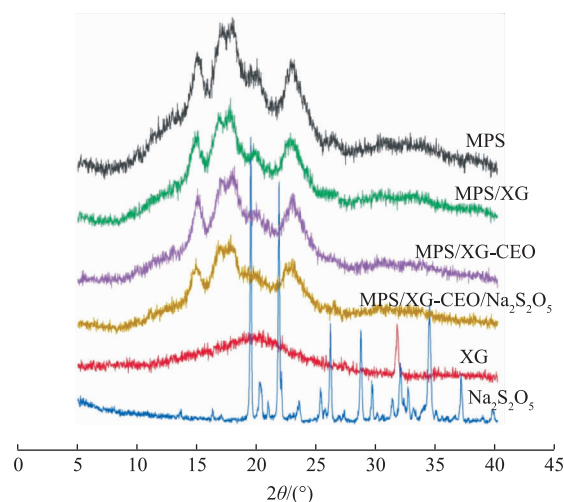


图5 MPS、Na₂S₂O₅、XG、MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅、MPS/XG的X晶体衍射图

Fig. 5 X crystal diffraction pattern of MPS、Na₂S₂O₅、XG、MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅、MPS/XG

2.5 微胶囊的FTIR分析

将肉桂精油和焦亚硫酸钠及改性多孔淀粉和黄原胶的FTIR光谱与MPS/XG、MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅进行了比较(见图6),以确定壁材(MPS/XG)和芯材(肉桂精油和焦亚硫酸钠)直接的相互作用。肉桂精油在1 626 cm⁻¹和1 677 cm⁻¹处显示特征峰,对应于苯环的拉伸吸收和醛基的C=O的拉伸^[18];肉桂精油在748 cm⁻¹和682 cm⁻¹处的明显吸附峰分别归因于苯环和烯烃的C—H振动。傅里叶变换红外光谱分析表明,在将肉桂精油包含到改性多孔淀粉和黄原胶基质中时,微胶囊的特定波段位置存在差异。由于在微胶囊形成过程中客体分子失去振动和弯曲,对于MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅的红外光谱,两个FTIR波段几乎完全被非常强烈和广泛的MPS波段所掩盖。

所制备的微胶囊在 $3\ 430^{-1}$ 和 $3\ 438\ \text{cm}^{-1}$ 处的 OH 基团的吸收带经历了光谱的显著展宽, 并且峰向较低频率 $3\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 移动。微囊化后 FTIR 的变化表明肉桂精油、焦亚硫酸钠和改性多孔淀粉之间通过氢键发生了相互作用, 此外, MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的微胶囊中 CEO 的吸收在 $748\ \text{cm}^{-1}$ 处消失, 在 $1\ 124\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收减弱, 在 $2\ 927\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收加强; MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的微胶囊中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的吸收在 $651\ \text{cm}^{-1}$ 处消失, 在 $1\ 185\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收减弱, 在 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收加强。红外光谱吸收的变化表明肉桂精油和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 与改性多孔淀粉和黄原胶相互作用形成了 MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 与 Yang 等的研究结果^[15] 类似。

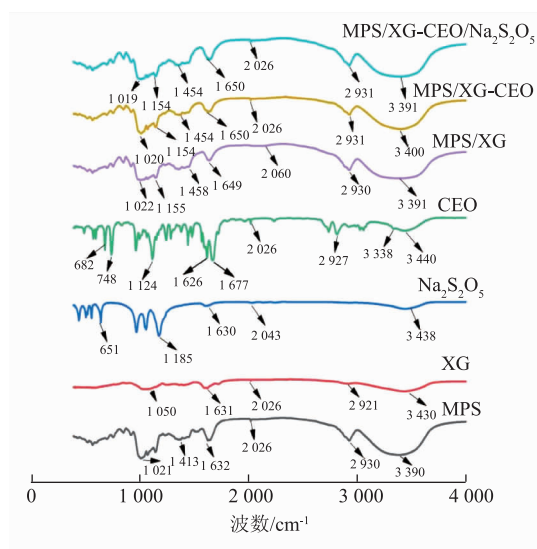


图 6 肉桂精油、改性多孔淀粉、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、XG、MPS/XG-CEO、MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、MPS/XG 的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 6 Fourier infrared spectra of cinnamon essential oil, MPS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, XG, MPS/XG-CEO, MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, MPS/XG

2.6 微胶囊的缓释性能分析

如图 7 所示, 常温贮藏期间, 2 组微胶囊包埋的肉桂精油中主要成分肉桂醛的累积释放率逐步增加, 说明肉桂醛在被改性多孔淀粉和黄原胶包埋后能够逐步释放到环境中, 结果证实了以改性多孔淀粉和黄原胶为壁材制备的微胶囊能够有效控制肉桂精油的释放, 减少肉桂精油损失^[18]。2 组微胶囊在前 3 天的释放速率都明显较快, 这是因为刚开始的

时候微胶囊内部含有较多的肉桂精油, 较大的内外压力差造成的^[19]。经过 24 d 的释放后, MPS/XG-CEO 和 MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的累积释放率分别为 73.00%、77.88%, 释放速率相当。

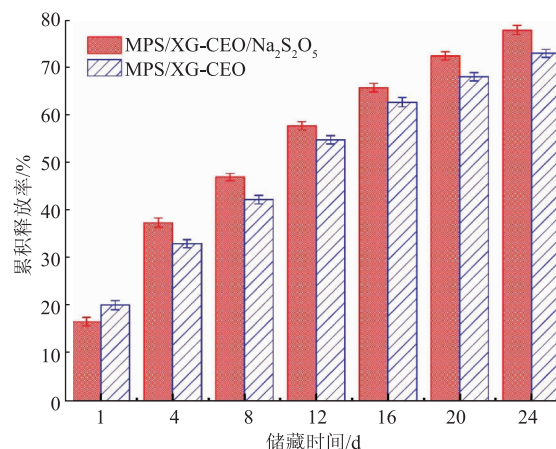


图 7 室温 24 d 内微胶囊中肉桂醛累积释放率

Fig. 7 Cumulative release rate of cinnamaldehyde in microcapsules within 24 days at room temperature

改性多孔淀粉和黄原胶包埋肉桂精油和焦亚硫酸钠后, 焦亚硫酸钠通过与散布在微胶囊周围的水蒸气反应, 生成二氧化硫, 再通过改性多孔淀粉上的孔洞来扩散和释放^[20]。如图 8 所示, 贮藏期间, MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 中二氧化硫累积释放率逐步增加, 前期和后期释放速率缓慢, 中间释放速率稍快, 可能是储藏中期保鲜盒中的水蒸气增多, 导致

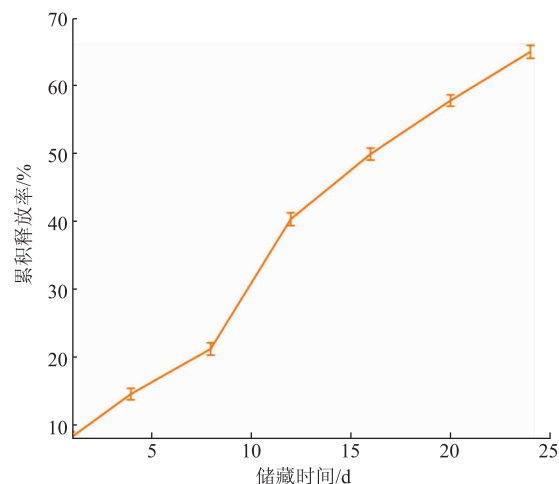


图 8 24 d 内微胶囊中二氧化硫累积释放率

Fig. 8 Cumulative release rate of sulfur dioxide in microcapsules within 24 days

湿度增多,二氧化硫的释放率变快,说明焦亚硫酸钠在被改性多孔淀粉和黄原胶包埋后能够生成二氧化硫并逐步释放到环境中。结果证实了以改性多孔淀粉和黄原胶为壁材制备的焦亚硫酸钠微胶囊能够有效控制二氧化硫的释放。

2.7 微胶囊的抑菌效果分析

肉桂精油和其微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌的抑制效果如表4所示。由表中可以看出,在对大肠杆菌的抑制实验中:第1天时,

肉桂精油组、MPS/XG-CEO组和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 组的抑菌圈直径分别是19.68、14.12、15.89 mm,第2天时分别为9.63、12.19、13.48 mm,可见第1天肉桂精油的抑菌圈直径大于两组微胶囊的抑菌圈直径,但是在第2天快速下降,而两组微胶囊的抑菌圈直径下降速度平缓;第3天时,肉桂精油组的抑菌圈直径下降至5.26 mm,MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 两组微胶囊的抑菌圈直径分别为10.27、11.24 mm。

表4 肉桂精油和微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌的抑菌效果

Table 4 Antibacterial effect of cinnamon essential oil and its microcapsules on *E. coli*, *Bacillus subtilis*, yeast and mold

样品	时间/d	抑菌圈直径/mm			
		大肠杆菌	枯草芽孢杆菌	酵母菌	霉菌
MPS/XG-CEO	1	14.12±0.52	18.36±0.45	32.25±0.68	42.41±0.54
	2	12.19±0.37	16.35±0.54	29.59±0.42	35.24±0.58
	3	10.27±0.58	13.65±0.04	27.65±0.33	30.28±0.51
MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1	15.89±0.56	19.63±0.26	36.59±0.47	43.30±0.57
	2	13.48±0.34	18.26±0.61	35.24±0.21	39.53±0.21
	3	11.24±0.18	15.39±0.24	33.56±0.42	36.56±0.31
肉桂精油	1	19.68±0.24	21.86±0.49	41.02±0.82	44.38±0.24
	2	9.63±0.48	9.32±0.05	28.36±0.24	29.31±0.14
	3	5.26±0.20	6.37±0.13	14.23±0.19	15.61±0.14

注:以无菌水作为对照实验,培养时间内,抑菌圈直径均为0。

在对枯草芽孢杆菌的抑制实验中:第1天时,肉桂精油组、MPS/XG-CEO组和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 组的抑菌圈直径分别是21.86、18.36、19.63 mm,第2天时分别为9.32、16.35、18.26 mm,可见第1天肉桂精油的抑菌圈直径大于两组微胶囊的抑菌圈直径,但是在第2天快速下降,而两组微胶囊的抑菌圈直径下降速度平缓;第3天时,肉桂精油的抑菌圈直径下降至6.37 mm,MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 两组微胶囊的抑菌圈直径分别为13.65、15.39 mm。

在对酵母菌的抑制实验中:第1天时,肉桂精油组、MPS/XG-CEO组和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 组的抑菌圈直径分别是41.02、32.25、36.59 mm,第2天时分别为28.36、29.59、35.24 mm,可见第1天肉桂精油的抑菌圈直径大于两组微胶囊的抑菌圈直径,但是在第2天快速下降,而两组微胶囊的抑菌圈直径下降速度平缓;第3天时,肉桂精油的抑菌圈直径下降至14.23 mm,MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 两组微胶囊的抑菌圈直径分别为27.65、33.56 mm。

在对霉菌的抑制实验中:第1天时,肉桂精油组、MPS/XG-CEO组和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 组的抑菌圈直径分别是44.38、42.41、43.30 mm,第2天时分别为29.31、35.24、39.53 mm,可见第1天肉桂精油的抑菌圈直径大于两组微胶囊的抑菌圈直径,但是在第2天快速下降,而两组微胶囊的抑菌圈直径下降速度平缓;第3天时,肉桂精油的抑菌圈直径下降至15.61 mm,MPS/XG-CEO和MPS/XG-CEO/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 两组微胶囊的抑菌圈直径分别为30.28、36.56 mm。

实验结果表明肉桂精油和其微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌的抑制效果存在共同的特点(见图9)。随着实验时间的增加,纯肉桂精油及其微胶囊的抗菌活性随之减弱,微胶囊表现出比纯肉桂精油更持久的抗菌性能^[12]。培养24 h后,纯肉桂精油及其微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌都具有明显的抑制作用,且纯肉桂精油的抑菌圈直径最大,但当培养时间延长至48~72 h时,纯肉桂精油的抑菌效果明显降低,反而微胶囊的抑菌效果较好。这是由于肉桂精油极其不

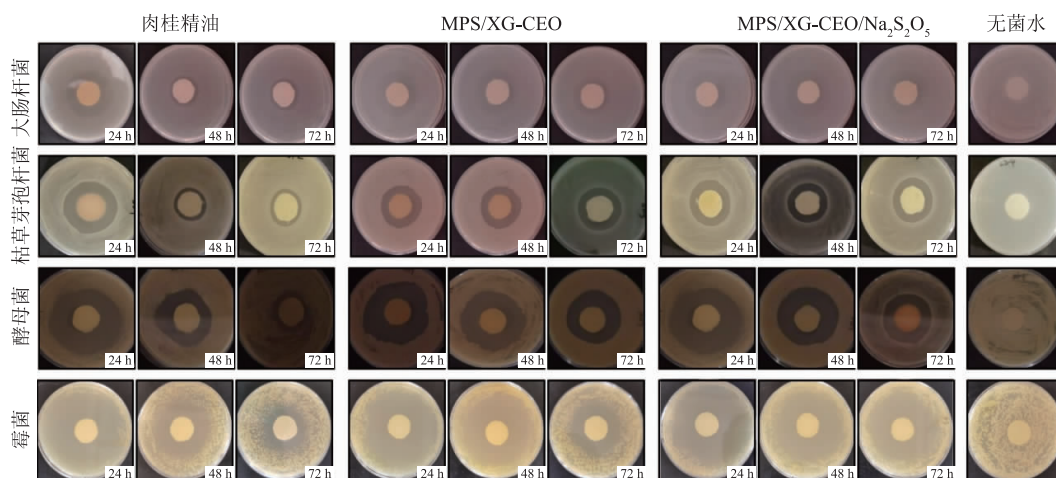


图9 肉桂精油和其微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌的抑菌效果

Fig. 9 Antibacterial effect of cinnamon essential oil and its microcapsules on *E. coli*, *Bacillus subtilis*, yeast and mold

稳定,极易挥发,在第1天就大量释放出来,而微胶囊里的改性多孔淀粉和黄原胶可以良好地保护肉桂精油,降低其不稳定性,使得抑菌物质慢慢释放,延长肉桂精油的抑菌作用发挥时间^[21-22]。另外,对比表4和图9可知,肉桂精油及其微胶囊对霉菌和酵母菌的抑制作用强于枯草芽孢杆菌和大肠杆菌,且在抑制效果的持久力方面,肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊(MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅)的抑菌时间最长,肉桂精油微胶囊(MPS/XG-CEO)次之,纯肉桂精油最差。肉桂精油中的肉桂醛等物质会使细胞内含物向外渗透,阻碍细胞正常代谢最终导致死亡^[23],霉菌和酵母菌的化学组成相对简单,而大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的结构较为丰富,这类型结构对细胞有一定程度的保护效果^[24]。将肉桂精油微胶囊化后,肉桂精油的挥发性成分受到保护,并且这些挥发性成分在微胶囊化后损失缓慢且较少。因此,微胶囊中肉桂精油强大的抗菌性能得以长期保留^[12]。

3 结语

在常温环境中,两组微胶囊包埋的肉桂醛的累积释放率逐步增加,证实了以改性多孔淀粉和黄原胶为壁材制备的微胶囊能够有效控制肉桂精油的释放,减少精油挥发;储藏期间,肉桂精油和焦亚硫酸钠微胶囊(MPS/XG-CEO/Na₂S₂O₅)中的二氧化硫的累积释放率也逐步增加;通过滤纸片法分析了肉桂精油及其两组微胶囊对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和霉菌的抑菌效果,结果表明对4种菌均有明显的抑制效果,且根据敏感指数大小,4种菌的排序为霉菌>酵母菌>枯草芽孢杆菌>大肠杆菌。上述结论表明,肉桂精油和焦亚硫酸钠被微胶囊化后,其稳定性得到了显著提高,为植物精油和焦亚硫酸钠的应用拓宽了范围,因此可以更好地将两种类型物质微胶囊应用在保鲜领域中。

参考文献:

- [1] JANISZEWSKA-TURAK E. Carotenoids microencapsulation by spray drying method and supercritical micronization[J]. **Food Research International**, 2017, 99(2): 891-901.
- [2] NAJJAA H, CHE R, ELFALLEH W, et al. Freeze-dried, oven-dried and microencapsulation of essential oil from *Allium sativum* as potential preservative agents of minced meat[J]. **Food Science & Nutrition**, 2020, 8(4): 75-91.
- [3] MOSCHAKIS T, MURRAY B S, DICKINSON E. Microstructural evolution of viscoelastic emulsions stabilised by sodium caseinate and xanthan gum[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2005, 284(2): 714-728.
- [4] WANG Y L, YAN C, LIU Y W, et al. Fabrication of kappa-carrageenan hydrogels with cinnamon essential oil/hydroxypropyl-β-cyclodextrin composite: evaluation of physicochemical properties, release kinetics and antimicrobial activity[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2021, 170: 593-601.

- [5] NGAMEKAUE N, CHITPRASERT P. Effects of beeswax-carboxymethyl cellulose composite coating on shelf-life stability and intestinal delivery of holy basil essential oil-loaded gelatin microcapsules[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019, 135: 1088-1097.
- [6] CECILIA C, CARLO B, CHIARA C, et al. Room temperature ionic liquids: new GC stationary phases with a novel selectivity for flavor and fragrance analyses[J]. **Journal of Chromatography A**, 2012, 125: 268-281.
- [7] ABDELWAHAB I, MARIOD A, TAHA E, et al. Chemical composition and antioxidant properties of the essential oil of *Cinnamomum altissimum* Kosterm. (Lauraceae)[J]. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017, 10(1): 131-135.
- [8] LI H T, VAN THI H, MARK T, et al. Encapsulation of *Lactobacillus plantarum* in porous maize starch[J]. **LWT – Food Science and Technology**, 2016, 74: 542-549.
- [9] 彭颖. 肉桂精油的提取及其微胶囊化的研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2012.
- [10] ALINAQI Z, KHEZRI A, REZAEINIA H. Sustained release modeling of clove essential oil from the structure of starch-based bio-nanocomposite film reinforced by electrosprayed zein nanoparticles[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2021, 173: 193-202.
- [11] DJAMEL A, MABROUK H, SALAH H, et al. Prediction of the antibacterial activity of garlic extract on *E. coli*, *S. aureus* and *B. subtilis* by determining the diameter of the inhibition zones using artificial neural networks[J]. **LWT – Food Science and Technology**, 2017, 82: 287-295.
- [12] 孙凤蕊. 肉桂油提取工艺的研究及优化[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [13] LI Y Q, KONG D X, WU H. Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy[J]. **Industrial Crops and Products**, 2013, 41(1): 269-278.
- [14] 陈佩. 主成分分析法研究及其在特征提取中的应用[D]. 西安: 陕西师范大学, 2014.
- [15] YANG K, LIU A P, HU A X, et al. Preparation and characterization of cinnamon essential oil nanocapsules and comparison of volatile components and antibacterial ability of cinnamon essential oil before and after encapsulation[J]. **Food Control**, 2020, 28: 123-135.
- [16] MUNHUWEYI K, CALEB O J, VAN REENEN A J, et al. Physical and antifungal properties of β -cyclodextrin microcapsules and nanofibre films containing cinnamon and oregano essential oils[J]. **LWT – Food Science and Technology**, 2017, 36: 394-409.
- [17] 吴丽荣. 碎米多孔淀粉的超声酶法制备及功能成分的包埋应用[D]. 银川: 宁夏大学, 2020.
- [18] WANG Y L, YUAN C, LIU Y W, et al. Fabrication of kappa-carrageenan hydrogels with cinnamon essential oil/hydroxypropyl- β -cyclodextrin composite: evaluation of physicochemical properties, release kinetics and antimicrobial activity[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2021, 170: 593-601.
- [19] NGAMEKAUE N, CHITPRASERT P. Effects of beeswax-carboxymethyl cellulose composite coating on shelf-life stability and intestinal delivery of holy basil essential oil-loaded gelatin microcapsules[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019, 135: 1088-1097.
- [20] 邢亚阁. 微囊化亚硫酸盐防腐保鲜剂的研制与应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2009.
- [21] JING H, ZHANG Y, XIAO Z, et al. Preparation and properties of cinnamon-thyme-ginger composite essential oil nanocapsules[J]. **Industrial Crops and Products**, 2018, 122: 85-92.
- [22] WU J L, LIU H, GE S Y, et al. The preparation, characterization, antimicrobial stability and *in vitro* release evaluation of fish gelatin films incorporated with cinnamon essential oil nanoliposomes[J]. **Food Hydrocolloids**, 2015, 6: 17-25.
- [23] CHEN W Y, CHENG F Y, SWING C J, et al. Modulation effect of core-wall ratio on the stability and antibacterial activity of cinnamaldehyde liposomes[J]. **Chemistry and Physics of Lipids**, 2019, 223: 790-804.
- [24] HADIDI M, POURAMIN S, ADINEPOUR F, et al. Chitosan nanoparticles loaded with clove essential oil: characterization, antioxidant and antibacterial activities[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2020, 236: 116075-116088.