

羧甲基淀粉钠/酪蛋白酸钠协同包埋柠檬香茅精油及微胶囊抑菌性能研究

李雪瑞, 刘秀徽, 周继伟, 王瀚墨, 吴昕怡, 朱志妍, 范方宇, 田浩

Preparation of Lemongrass Essential Oil Microcapsules by Synergistic Encapsulation with Sodium Carboxymethyl Starch and Sodium Caseinate and Its Antibacterial Properties

LI Xuerui, LIU Xiuwei, ZHOU Jiwei, WANG Hanmo, WU Xinyi, ZHU Zhiyan, FAN Fangyu, and TIAN Hao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110289>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海藻酸钠薰衣草精油微胶囊的制备及其性能研究

Preparation and Performance Study of Sodium Alginate Lavender Essential Oil Microcapsules

食品工业科技. 2019, 40(23): 47-53 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.23.008>

草果精油微胶囊的制备工艺优化及性质研究

Optimization of Preparation Technology and Properties of *Amomum tsaoko* Essential Oil Microcapsule

食品工业科技. 2023, 44(4): 198-208 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022050017>

牛至精油羧甲基纤维素活性包装膜制备及其抗氧化和抗菌性能研究

Preparation of Oregano Essential Oil-Carboxymethyl Cellulose Active Packaging Films and Their Antioxidant and Antibacterial Properties

食品工业科技. 2019, 40(12): 90-96 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.015>

复合海藻酸钠益生菌微胶囊研究进展

Research Progress on Probiotic Microcapsules by Compound Sodium Alginate

食品工业科技. 2024, 45(3): 372-377 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030156>

沙棘籽油微胶囊的制备及氧化稳定性评价

Preparation and Oxidation Stability of Sea Buckthorn Seed Oil Microcapsules

食品工业科技. 2020, 41(20): 169-176 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.20.027>

缓释型精油微胶囊壁材的研究进展

Research Progress on Wall Materials for Sustained Release Microcapsules of Essential Oils

食品工业科技. 2022, 43(2): 405-410 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020110275>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李雪瑞, 刘秀徽, 周继伟, 等. 羧甲基淀粉钠/酪蛋白酸钠协同包埋柠檬香茅精油及微胶囊抑菌性能研究 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(20): 78–86. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110289

LI Xuerui, LIU Xiuwei, ZHOU Jiwei, et al. Preparation of Lemongrass Essential Oil Microcapsules by Synergistic Encapsulation with Sodium Carboxymethyl Starch and Sodium Caseinate and Its Antibacterial Properties[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(20): 78–86. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110289

· 研究与探讨 ·

羧甲基淀粉钠/酪蛋白酸钠协同包埋柠檬香茅精油及微胶囊抑菌性能研究

李雪瑞^{1,2}, 刘秀徽¹, 周继伟¹, 王瀚墨¹, 吴昕怡¹, 朱志妍¹, 范方宇³, 田 浩^{1,*}

(1. 云南省农业科学院农产品加工研究所, 云南昆明 650205;

2. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070;

3. 西南林业大学生命科学学院, 云南昆明 650224)

摘 要: 为了研究柠檬香茅精油在延长泡菜货架期方面的应用。本研究以柠檬香茅精油为芯材, 羧甲基淀粉钠、酪蛋白酸钠为壁材制备柠檬香茅精油微胶囊, 考察羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠的质量比对柠檬香茅精油微胶囊的理化性能、微观形态、热稳定性等的影响, 评估微胶囊化对精油中化学成分及泡菜中主要致病菌抑菌活性的影响。结果表明, 羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠质量比为 1:5、1:9 时, 精油包埋率无显著性差异 ($P>0.05$), 分别为 98.29%、96.90%, 其外观为球状、块状, 随酪蛋白酸钠含量的增加, 微胶囊表面的微孔逐渐减少, 空洞变小。热失重曲线中最大失重速率的温度随酪蛋白含量增加而向高温方向移动, 最高达 314.27 °C, 纯精油仅为 106.27 °C。气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 结果表明精油微胶囊处理保留了诸如橙花醇 (34.69%)、乙酸香叶酯 (27.41%)、芳樟醇 (5.65%)、石竹烯 (6.50%) 等抑菌成分。这使得柠檬香茅精油微胶囊对泡菜中枯草芽孢杆菌 (主要的腐败菌) 及表皮葡萄球菌 (引起包装袋胀袋的细菌) 有较强的抑菌性, 其最小抑菌浓度分别为 97.66、195.31 $\mu\text{g/mL}$, 最大杀菌浓度均为 1562.5 $\mu\text{g/mL}$ 。综上所述, 羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠作为包封剂制备柠檬香茅精油微胶囊具有可行性, 且对泡菜中主要腐败菌有抑制效果。这为进一步探究柠檬香茅精油在延长泡菜货架期上的应用提供思路。

关键词: 柠檬香茅精油, 微胶囊, 羧甲基淀粉钠, 酪蛋白酸钠, 抑菌性能, 泡菜

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)20-0078-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110289



本文网刊:

Preparation of Lemongrass Essential Oil Microcapsules by Synergistic Encapsulation with Sodium Carboxymethyl Starch and Sodium Caseinate and Its Antibacterial Properties

LI Xuerui^{1,2}, LIU Xiuwei¹, ZHOU Jiwei¹, WANG Hanmo¹, WU Xinyi¹, ZHU Zhiyan¹,
FAN Fangyu³, TIAN Hao^{1,*}

(1. Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China;

2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

3. College of Life Science, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: To investigate the application of lemongrass essential oil in extending the shelf life of pickle. This study used lemongrass essential oil as the core material, sodium carboxymethyl starch and sodium caseinate as wall materials to prepare lemongrass essential oil microcapsules, and examined the effects of the mass ratio of sodium carboxymethyl

收稿日期: 2023-11-26

基金项目: 云南特色蔬菜绿色精深加工技术研究与应用 (202202AE090017)。

作者简介: 李雪瑞 (1990-), 女, 硕士研究生, 助理研究员, 研究方向: 农产品精深加工, E-mail: lxr@yaas.org.cn。

* 通信作者: 田浩 (1982-), 男, 博士研究生, 副研究员, 研究方向: 特征成分精准加工体系研究, E-mail: tianhao@yaas.org.cn。

starch to sodium caseinate on physicochemical properties, microscopic morphology, thermal stability, and others of lemongrass essential oil microcapsules. Furthermore, the effects of microencapsulation on the chemical composition of the essential oil and the antibacterial activity against major pathogenic bacteria in pickle was evaluated. Results showed that when the mass ratio of sodium carboxymethyl starch to sodium caseinate was 1:5 and 1:9, there was no significant difference in the essential oil encapsulation rate ($P>0.05$), which was 98.29% and 96.90%, respectively. The appearance was spherical and blocky. With the increasing sodium caseinate content, the micropores on the surface of the microcapsules gradually decreased, and the cavities became smaller. The thermogravimetric curves showed that the temperature corresponding to the maximum weight loss rate of microcapsules was increased with the increasing casein content, reaching a maximum of 314.27 °C, while that of pure essential oil was only 106.27 °C. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) results showed that essential oil microcapsulation treatment retained multiple antibacterial ingredients of essential oils such as nerol (34.69%), geranyl acetate (27.41%), linalool (5.65%) and caryophyllene (6.50%). This conferred lemongrass essential oil microcapsules strong antibacterial properties against the main spoilage bacteria *Bacillus subtilis* in pickle and *Staphylococcus epidermidis*, the bacteria that cause packaging bags to bulge, with the minimum inhibitory concentration of 97.66 µg/mL for *Bacillus subtilis* and 195.31 µg/mL for *Staphylococcus epidermidis*, and the maximum bactericidal concentration of 1562.5 µg/mL for both bacteria. In summary, it is feasible to use sodium carboxymethyl starch and sodium caseinate as encapsulating agents to prepare lemongrass essential oil microcapsules, with a desirable inhibitory effect on the main spoilage bacteria in pickle. This research would provide a new perspective for further exploring the application of lemongrass essential oil in extending the shelf life of pickle.

Key words: lemongrass essential oil; microcapsules; sodium carboxymethyl starch; sodium caseinate; antibacterial properties; pickle

香茅 [*Cymbopogon citrate* (DC.) Starf] 是香茅属多年生草本, 从香茅中提取的油状物即为香茅草精油, 带有强烈的柠檬气味, 抑菌作用显著, 但其热稳定性不佳, 难以直接用作抑菌剂^[1-2]。精油微胶囊化既能实现对营养物质的保护, 亦具备更高的稳定性、还可作为载体, 掩盖植物精油的不良气味, 可开发食品防腐保鲜剂^[3]。目前已有研究以 β -环糊精为壁材, 以饱和水溶液法^[4] 及溶液流延法^[5] 制备香茅精油微胶囊; 以胆固醇、大豆卵磷脂及氯仿为壁材, 采用薄膜-超声分散法制备柠檬草精油纳米脂质体^[6]; 以明胶、阿拉伯胶或羧甲基纤维素为壁材, 采用复合凝聚法制备微胶囊^[7]; 以三聚氰胺-甲醛预聚物与聚丙烯酸改性剂的原位聚合合法制备^[8]; 以海藻酸盐、吐温 80 制备柠檬香茅纳米乳液制剂^[9]; 利用聚乳酸羟基乙酸共聚物(PLGA), 通过乳化/溶剂扩散技术制备香茅草精油供药纳米颗粒^[10]; 以麦芽糖糊精、明胶为壁材, 通过冷冻干燥法制备微胶囊^[11]; 以壳聚糖和三聚磷酸钠为壁材, 利用离子交联法制备香茅精油微胶囊^[12]。但目前为止, 柠檬香茅精油微胶囊的包埋率最高仅为 92.24%, 通过改变微胶囊壁材及包埋方法以提高精油包埋率成为研究热点。羧甲基淀粉钠(Carboxymethyl starch, 简称 CMS)是一种阴离子淀粉醚, 具有电负性、冷水可溶胀等特点, 可通过聚合作用及形成氢键来提高包埋物的稳定性, 从而提供缓释功能^[13]。早期研究者用水解后的玉米淀粉在羧甲基化的变性淀粉部分取代阿拉伯胶作微胶囊化壁材, 发现 CMS 部分取代阿拉伯胶对提高固形物浓度有利, 但对乳状液的乳化稳定性不利^[14]。羧甲基淀粉钠与亲水性胶体复配可以增加乳液体系的稳定性, 比如羧甲基淀粉钠-黄原胶复配体系可用于蓝莓花青素及紫

檀芪包埋。但是包埋物、亲水性胶体种类不同, 其复配效果亦存在差异。前人已将酪蛋白酸钠与果胶、壳聚糖、醇溶蛋白和海藻酸钠等进行复配^[15-16], 目前研究中缺乏对羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠复配体系的特性研究, 相互之间的作用机制也不明确, 且尚未见到此复配体系在柠檬香茅精油微胶囊包埋中的应用。

根据前期对亲水性胶体的筛选, 选择了亲水性胶体中带有正电荷的酪蛋白酸钠与羧甲基淀粉钠复配。基于此, 本研究以柠檬香茅精油为芯材, 以羧甲基淀粉钠、酪蛋白酸钠为壁材, 采用冷冻干燥法制备柠檬香茅精油微胶囊, 分析其理化性能及微观形态, 进一步探究此微胶囊对泡菜中主要腐败微生物的抑菌活性, 以期延长泡菜货架期提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

柠檬香茅精油 法国 Florihana 公司; 酪蛋白酸钠 上海麦克林生化科技有限公司; 羧甲基淀粉钠 食用级, 河南久化生物科技有限公司; 石油醚 国药集团化学试剂; 氨水 广东光华科技股份有限公司; 乙醚 重庆川东化工有限公司; LB 肉汤培养基、营养肉汤培养基、琼脂粉 生工生物工程股份有限公司。

DLK-2060D 真空冻干机 宁波新芝生物科技股份有限公司; IKA T18 数显型高速分散机 德国 IKA 公司; HVE-50 高温高压蒸汽灭菌锅 日本 Hirayama 公司; SPARK 10M 多功能酶标仪 瑞士 TECAN; SW-CJ-2FD 洁净工作台 苏净安泰公司; 7890A-5975C 型气质联用仪(GC-MS) 美国安捷伦科技有限公司; SDT600 同步热分析仪 美国 TA 仪

器公司; Tensor27 傅里叶红外光谱 德国 Bruker 公司; Sigma300 扫描电子显微镜 德国 ZEISS 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 微胶囊的制作 参考臧芳波等^[12]的方法,并稍作修改。将酪蛋白酸钠(BR,来源于牛奶)溶于蒸馏水中,高速搅拌溶解,加入羧甲基淀粉钠充分混合,之后放入 4 ℃ 冰箱中,充分水合 24 h。根据前期一系列实验的比例探索,将羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠的质量比例设置为 9:1、5:1、1:1、1:5、1:9,所有壁材均为食品级。将过夜水合后的溶液放入高速均质机,以 10000 r/min 均质 15 min,在上述混合液中用注射器以每秒一滴的速度滴入精油,混合液置于冰水浴中。之后将均质好的混合液置于-80 ℃ 冷阱中降温,真空冷冻干燥箱中冻干得到微胶囊粉末。

1.2.2 包埋率测定 参照赵国瑜等^[17]的方法,准确称取 1.000~2.000 g 已制备的微胶囊粉末用 30 mL 石油醚振荡 3 min 后过滤,再用 10 mL 石油醚清洗滤纸上固体残渣,这样重复操作 3 次后合并滤液。将洗涤液转移到预先恒重的烧杯中,置于 70 ℃ 水浴锅上蒸发石油醚。当已无明显石油醚液体存在时,将烧杯于 70 ℃ 烘箱中干燥 1 h,每隔 0.5 h 称量 1 次,至称量前后干燥烧瓶的质量不超过 0.1 mg。准确称量,按照式(1)计算表面油含量。

$$\text{表面油含量}(m_1, \%) = \frac{M_1 - m_0}{M} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

式中, M_1 为干燥后烧杯的重量, g; m_0 为空烧杯的质量, g; M 为样品的质量, g。

参照范方宇等^[18]的方法,准确称取 1.000~2.000 g 微胶囊粉末,加入 10 mL 60 ℃ 蒸馏水中充分溶解,倒入分液漏斗中并加入 1 mL 氨水摇匀,加入 10 mL 无水乙醇,充分摇匀,然后加入 25 mL 乙醚,摇匀后放出气体并加入 25 mL 石油醚,静置分层,取上层液,在 70 ℃ 水浴中蒸发石油醚和乙醚,再置于 70 ℃ 烘箱中烘干,准确称量,按照式(2)计算总的精油含量。

$$\text{微胶囊总的精油含量}(m_2, \%) = \frac{M_2 - m_0}{M} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中, M_2 为干燥后烧杯的重量, g; m_0 为空烧杯的质量, g; M 为样品的质量, g。

$$\text{包埋率}(\%) = (1 - m_1/m_2) \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

式中, m_1 为表面油含量, g; m_2 为微胶囊总的精油含量, g。

1.2.3 微胶囊粉末的色泽评价及微观形态观察 参照刘双双等^[19]的方法,对微胶囊粉末进行色泽观察。参考张丽红等^[20]的方法采用扫描电子显微镜观察香茅精油微胶囊的表面形貌,将 10 mg 左右精油微胶囊分散在贴有导电胶的样品台上,并将多余的粉末吹去,喷金后,采用扫描电子显微镜观察其结构。电子枪加速电压为 15 kv。

1.2.4 微胶囊的傅里叶红外光谱(FTIR)表征 参照李丹等^[21]的方法并做修改,取 1~2 mg 微胶囊粉末和 150 mg 溴化钾(提前在烘箱中干燥)充分研磨,通过压片机制成完整、均匀、半透明的薄片样品然后用红外光谱仪测量。光谱扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.2.5 热稳定性分析 参考臧芳波等^[12]的方法,称取样品 3~10 mg 置于坩埚中,在同步热分析仪上开始测定,测试温度范围是 30~600 ℃,升温速率是 10 ℃/min,载气为氮气。

1.2.6 GC-MS 分析 参考 Lü 等^[22]的方法并做改进,称取 100 mg 微胶囊和精油样品经乙酸乙酯预处理,0.22 μm 微孔滤膜过滤后 GC-MS 进样分析。色谱柱为 HP-5MS(30.0 m×250 μm , 0.25 μm);起始温度 35 ℃ 保持 1 min,以 5 ℃/min 的速度升至 220 ℃ 保持 25 min,以 20 ℃/min 的速度升至 280 ℃ 保持 2 min;气化室温度 280 ℃;传输线温度 300 ℃;载气 He;载气流量 1.0 mL/min;精油样品分流比 50:1,微胶囊样品不分流测试;进样量 1 μL 。

质谱条件: EI 源;电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;四极杆 150 ℃;扫描模式为 Scan;扫描质量范围为 35~500 u。

1.2.7 抑菌性测定 培养基配制:在 250 mL 试剂瓶中加入 100 mL 蒸馏水,混合 2.5 g LB 肉汤培养基后进行 121 ℃、15 min 的高压灭菌得到 LB 液体培养基。在相同的步骤下,再加入 1.5 g 琼脂粉,高压灭菌后冷却并倒入 15 mL 一次性无菌平皿中得到 LB 固体培养基。另外,在 250 mL 试剂瓶中加入 100 mL 蒸馏水,溶解 1.8 g 营养肉汤培养基后于 115 ℃、30 min 高压灭菌得到营养肉汤(NB)。

细菌悬液制备:在细菌培养管中加入 LB 液体培养基,分别从金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、产气肠杆菌、铜绿假单胞菌和表皮葡萄球菌固体培养基上挑取单菌落加入液体培养基中,振荡培养过夜(15 h)。将待测样本于紫外灯下照射 30 min 灭菌,备用。

实验分精油组和微胶囊组,每组设置 3 个平行,另设置对照组 1(5% 乙醇加菌液)、对照组 2(5% 乙醇加 LB 液体培养基)。用营养肉汤将产气肠杆菌稀释至 10^5 CFU/mL,用 LB 液体培养基分别将其他菌液稀释至 10^5 CFU/mL,备用。设置样品精油的初始浓度为 30 mg/mL,样品微胶囊的初始浓度为 50 mg/mL,在 96 孔板中依次二倍稀释样品溶液。将 96 孔板置于恒温培养箱中 37 ℃ 培养 24 h,拍照并记录浑浊孔附近第一个清澈孔的样品浓度即为最小抑菌浓度(MIC)。培养结束后,各取第一个浑浊孔及其前两个孔进行涂板,放于恒温培养箱 37 ℃ 培养 18 h,取出拍照并记录菌落数,当涂布平板长出的菌落数 ≤ 5 CFU,则此涂布的样品浓度为最大杀菌浓度(MBC)。

1.3 数据处理

采用 Origin 2021 软件处理数据并绘图, SPSS

20.0 软件进行标准差及差异显著性分析(当 $P < 0.05$ 时, 差异显著), 采用 LSD、Duncan 多重比较的统计方法。

2 结果与分析

2.1 微胶囊包埋率分析

羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠复配具有很好的协同性, 两者复配可以增加乳液体系的稳定性, 但两者的混合比例会影响其相互之间的作用方式^[13]。当羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠质量比依次为 9:1、5:1、1:1、1:5、1:9 时, 其包埋率分别为 39.93%、44.43%、68.29%、98.29%、96.90%(图 1)。微胶囊中随酪蛋白酸钠含量增加, 羧甲基淀粉钠含量减少, 柠檬香茅精油包埋率增加, 壁材质量比为 1:5、1:9 时精油包埋率无显著性差异($P > 0.05$), 但是当壁材质量比为 1:9 时, 精油包埋率开始降低, 可能是由于此时亲水性胶体酪蛋白酸钠含量过高, 干扰了其与羧甲基淀粉钠之间的相互作用从而导致包埋率降低。

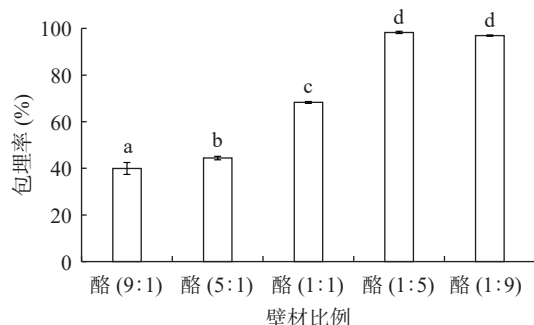


图 1 不同壁材质量比香茅精油微胶囊包埋率

Fig.1 Embedding rate of lemongrass essential oil microcapsules in different wall materials

注: 不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.2 微胶囊的表观颜色及微观形态观察

同时随酪蛋白酸钠含量增加, 微胶囊色泽由乳白色转为浅黄色至橘皮色(图 2)。

羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠质量比不同制得的柠檬香茅精油微胶囊的 SEM 图, 见图 3。结果显示, 羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠颗粒的外观为球形(图 3a、图 3b), 但酪蛋白酸钠壁材易破裂, 两者作为壁材制得微胶囊后外观为球形、块状, 球形数量少于块状, 可能是由于冷冻干燥过程中微胶囊内部水分挥发, 壁材凹陷皱缩成为片状。随酪蛋白酸钠含量的增加, 球形、块状表面的微孔逐渐减少, 空洞变小, 柠檬香茅精油不易从空洞中扩散, 包埋率增加, 但当壁材质量比为(羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:9)时, SEM 图显示微胶囊表面虽然空隙变小但是有团聚物粘附(图 3g), 可能是由于壁材比例不恰当, 酪蛋白酸钠含量太高, 这与精油微胶囊的包埋率正好对应。

2.3 微胶囊红外吸收图谱

如图 4 所示, 羧甲基淀粉的特征吸收峰有羧酸盐- COO^- (1604 、 1423 cm^{-1}), 其中 1604 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的对称和不对称伸缩振动^[23-24], 烷烃 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动(2933 cm^{-1}), 取代苯上的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动(858 cm^{-1}), 烯烃 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动(996 cm^{-1}), 酯类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的振动吸收峰(1162 cm^{-1})^[25]。酪蛋白酸钠的特征吸收峰有烷烃类 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动(2962 cm^{-1}), 酰胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动(1656 cm^{-1}), 酰胺 I 带 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动(1537 cm^{-1}), 烷烃类 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲变形振动(1450 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动(1242 、 1083 cm^{-1})^[26]。精油的特征吸收峰有饱和碳原子上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动(2861 、 2922 、 2967 cm^{-1}), 酰胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰(1675 cm^{-1}), 烯烃类 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动(1449 cm^{-1}), 烷烃类 $-\text{CH}_3$ 对称弯曲振动吸



图 2 不同壁材质量比香茅精油微胶囊外观性状

Fig.2 Visual appearance of lemongrass essential oil microcapsules with different wall material mass ratio

注: a. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=9:1; b. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=5:1; c. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:1; d. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:5; e. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:9。

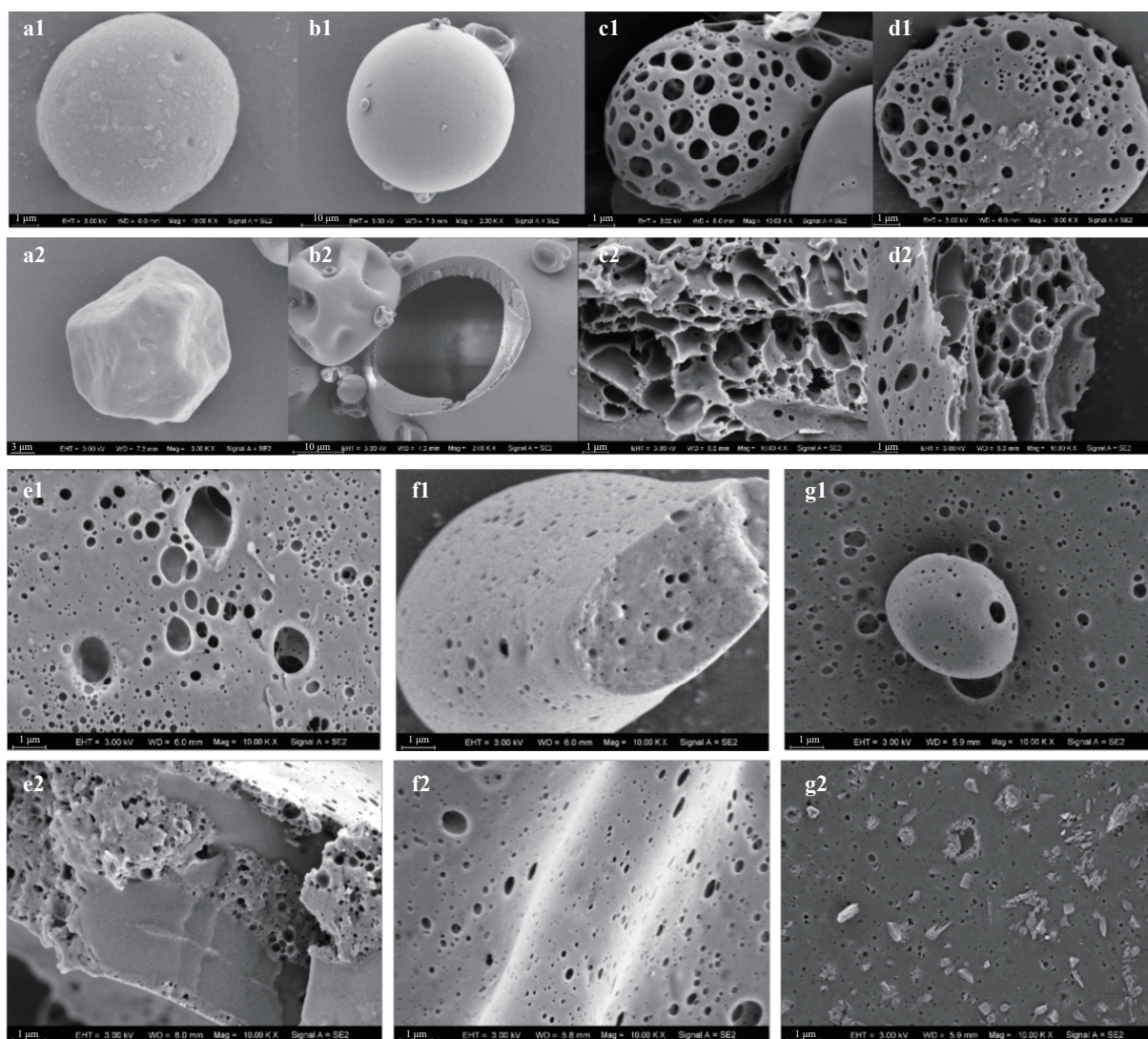


图3 不同壁材质量比香茅精油微胶囊的 SEM 图

Fig.3 SEM images of lemongrass essential oil microcapsules with different wall material mass ratio

注: a1~a2. 羧甲基淀粉钠; b1~b2. 酪蛋白酸钠; c1~c2. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=9:1; d1~d2. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=5:1; e1~e2. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:1; f1~f2. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:5; g1~g2. 羧甲基淀粉钠:酪蛋白酸钠=1:9; 1 为观察到的球状形态, 2 为观察到的块状形态。

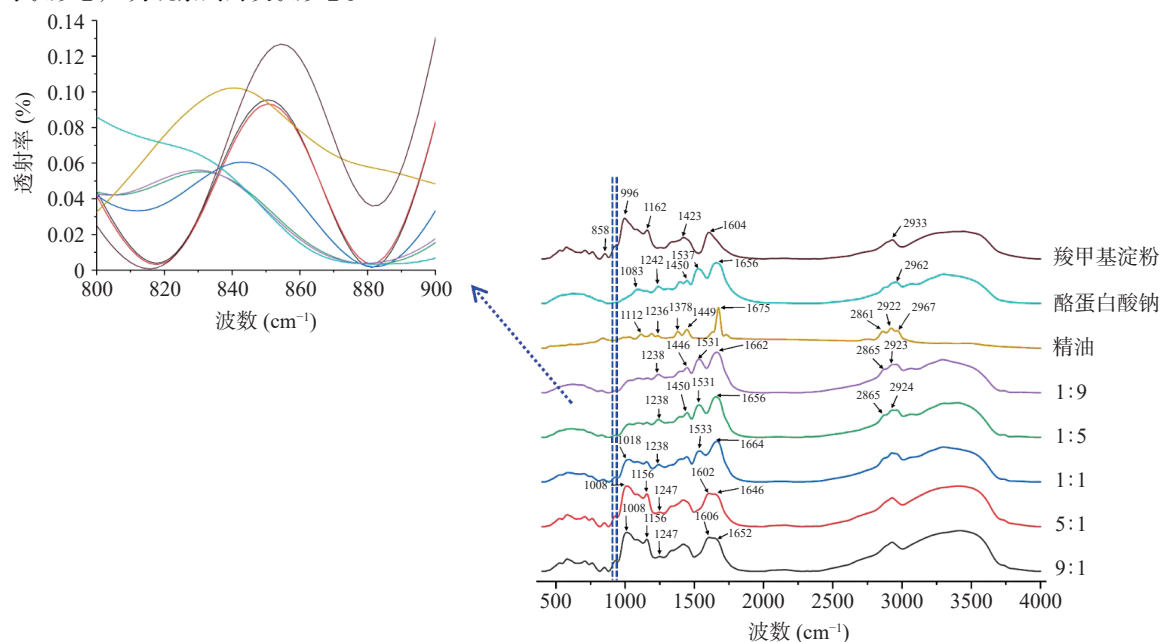


图4 不同壁材质量比香茅精油微胶囊的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectrum of lemongrass essential oil microcapsules with different wall material mass ratio

收峰 (1378 cm^{-1}), C-O 伸缩振动吸收峰 (1112 、 1236 cm^{-1})^[12]。精油微胶囊的特征吸收峰包含酰胺 I 带 C=O 伸缩振动峰 (1652 、 1646 、 1664 、 1656 、 1662 cm^{-1}), 饱和碳原子上的 C-H 伸缩振动 (2865 、 2923 cm^{-1}) (壁材比: $1:5$ 、 $1:9$), 且 C=O 吸收峰位置整体左移变宽, 说明制备的微胶囊中含有柠檬香茅精油, 精油的烯烃类 C=C 伸缩振动 (1449 cm^{-1}) 减弱, 烷烃类-CH₃ 对称弯曲振动吸收峰 (1378 cm^{-1}) 消失, 可能是由于精油被包埋的缘故。比较其他特征峰, 代表性特征峰大多重叠, 但是在波长 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 精油在 839 cm^{-1} 处有明显的 C-H 弯曲振动, 精油微胶囊 ($9:1$ 、 $5:1$) 在 850 cm^{-1} 处有吸收峰, 与羧甲基淀粉的 854 cm^{-1} 很相近, 这是由于此壁材比例处羧甲基淀粉含量较高, 因此两者的吸收峰波长很接近, 但此比例下微胶囊中精油的包埋率也较低。当羧甲基淀粉与酪蛋白酸钠的比例为 $1:1$ 时, 此吸收峰左移, 波长为 843 cm^{-1} , 当壁材比例变为 $1:5$ 、 $1:9$ 时, 吸收峰继续左移, 波长为 831 cm^{-1} , 这与微胶囊中随酪蛋白含量增加, 包埋率不断增加的趋势

一致。

2.4 微胶囊热稳定性

由热重分析(TG)曲线及微商热重分析(DTG)曲线可知(图 5), 热失重为 1 个阶段, 柠檬香茅精油挥发的温度在 $33.86\sim 146.34\text{ }^{\circ}\text{C}$, 峰值在 $106.27\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此阶段质量损失为 120.17% , 主要是精油中杂质、水分及挥发性成分的散失。随着羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠的质量比由 $9:1$ 至 $1:9$, 微胶囊的质量损失率由 65.418% 至 78.387% 再降低到 75.778% , 热失重曲线中最大失重速率的温度在向高温方向移动, 最高达 $314.27\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可能是随着酪蛋白酸钠含量增加, 其与羧甲基淀粉钠结合得更紧密, 大分子链间的相互作用增强, 对精油的阻隔作用增加, 微胶囊内部的柠檬香茅精油降解速率减缓, 微胶囊稳定性增加, 这与前人研究结果一致^[13]。与精油的热失重曲线中温度相比, 柠檬香茅精油微胶囊处理后其最大失重速率的温度增加, 均高于 $146.34\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柠檬香茅精油微胶囊在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前质量较稳定, 说明微胶囊处理起到保护精油的作用, 升高其分解温度。

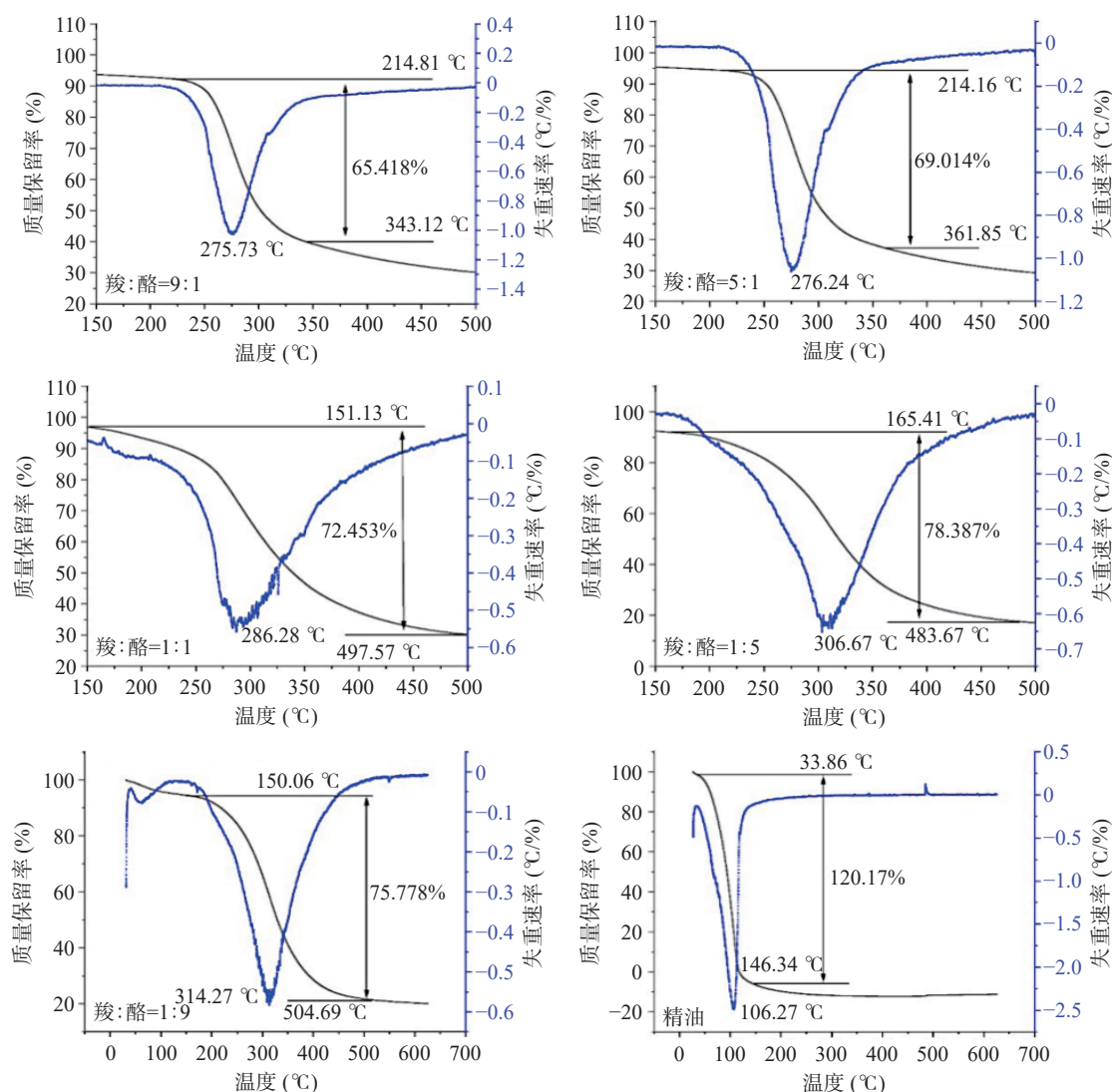


图 5 不同壁材质量比香茅精油微胶囊的 TG 及 DTG 曲线

Fig.5 TG and DTG curves of lemongrass essential oil microcapsules with different wall material mass ratio

2.5 包埋后精油的成分变化

由表 1 可知,精油中主要的挥发性化学成分包括橙花醇(0.86%)、芳樟醇(4.50%)、 γ -衣兰油烯(5.73%)、香叶醇(29.75%)、乙酸香叶酯(27.66%)、茨烯(4.91%)、橙花醛(4.05%)、柠檬醛(4.66%)、石竹烯(8.39%),许智萍等^[27]在香茅草精油中也分析出香叶醇、橙花醛、乙酸香叶酯等主要成分。与精油相比,微胶囊中主要的挥发性化学成分橙花醇(34.69%)、芳樟醇(5.65%)、 γ -衣兰油烯(6.12%)相对含量增加,可能是由于精油中挥发掉的成分镶嵌在了微胶囊中^[22]。香叶醇(0.08%)、乙酸香叶酯(27.41%)、茨烯(4.69%)、橙花醛(3.58%)、石竹烯(6.50%)等相对含量降低,可能是被壁材选择性包封^[28],也可能是微胶囊过程中由于其低沸点而挥发。

2.6 柠檬香茅精油微胶囊对泡菜中腐败菌的抑菌活性

泡菜是我国一种历史悠久的蔬菜加工制品,在常温流通过程中,其内部的微生物会持续生长,使得泡菜发粘、长白花甚至胀袋,因此泡菜的保存问题亟待解决^[29]。枯草芽孢杆菌是导致泡菜腐败的主要微生物之一^[30],其可导致泡菜生花。金黄色葡萄球菌是常见的食源性致病菌^[31],产气肠杆菌是泡菜中具有产组胺特性的微生物之一^[32]。铜绿假单胞菌、表皮葡萄球菌是主要的产气菌,易引起包装胀袋的问题^[33],同时枯草芽孢杆菌、假单胞菌也会导致泡菜质地变软^[34]。由表 2 可知,柠檬香茅精油对金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、产气肠杆菌、铜绿假单胞菌、表皮葡萄球菌均有抑菌作用,其最小抑菌浓度分别为 15、3.75、15、15、1.875 mg/mL,最大杀菌浓度分别为 15、7.5、15、15、7.5 mg/mL(表 3)。精油微胶囊

表 1 柠檬香茅精油及精油微胶囊的化学成分

Table 1 Chemical composition of lemongrass essential oil and essential oil microcapsules

类型	名称	CAS	相对保留时间	相对含量(%)	
				精油	微胶囊
萜烯类	茨烯	79-92-5	8.475	4.91	4.69
烯烃	反式,1,2-二(1-甲基乙基)环丁烷	19465-02-2	10.935	1.31	1.42
萜烯类	罗勒烯	13877-91-3	11.657	0.61	0.15
酮类	4-壬酮	4485-09-0	12.399	2.95	2.21
呋喃类	3-甲基-2-(3-甲基-2-丁烯基)呋喃	15186-51-3	13.145	0.16	2.58
醇类	芳樟醇	78-70-6	13.226	4.50	5.65
呋喃类	2-3,3-环氧-2-甲基丁烷-3-甲基呋喃	92356-06-4	15.378	1.06	0.63
醇类	橙花醇	106-25-2	17.109	0.86	34.69
醛类	橙花醛	141-27-5	17.519	4.05	3.58
单萜醇类	香叶醇	106-24-1	17.88	29.75	0.08
萜烯醛类	柠檬醛	5392-40-5	18.46	4.66	—
萜烯类	α -衣兰烯	14912-44-8	20.683	0.53	0.31
酯类	乙酸香叶酯	105-87-3	21.074	27.66	27.41
萜烯类	石竹烯	87-44-5	21.946	8.39	6.50
萜烯类	α -石竹烯	6753-98-6	22.801	0.86	0.70
萜烯类	γ -衣兰油烯	30021-74-0	24.298	5.73	6.12
萜烯醚类	(-)-氧化石竹烯	1139-30-6	25.963	2.00	3.28

表 2 柠檬香茅精油及精油微胶囊对泡菜中主要腐败菌的最小抑菌浓度

Table 2 Minimum inhibitory concentration (MIC) of lemongrass essential oil and essential oil microcapsules against the main spoilage bacteria in pickles

样品	最小抑菌浓度(MIC)				
	金黄色葡萄球菌	枯草芽孢杆菌	产气肠杆菌	铜绿假单胞菌	表皮葡萄球菌
精油	15 mg/mL	3.75 mg/mL	15 mg/mL	15 mg/mL	1.875 mg/mL
微胶囊	97.66 μ g/mL	97.66 μ g/mL	—	—	195.31 μ g/mL

表 3 柠檬香茅精油及精油微胶囊对泡菜中主要腐败菌的最大杀菌浓度

Table 3 Maximum bactericidal concentration (MBC) of lemongrass essential oil and essential oil microcapsules against the main spoilage bacteria in pickles

样品	最大杀菌浓度(MBC)				
	金黄色葡萄球菌	枯草芽孢杆菌	产气肠杆菌	铜绿假单胞菌	表皮葡萄球菌
精油	15 mg/mL	7.5 mg/mL	15 mg/mL	15 mg/mL	7.5 mg/mL
微胶囊	—	1562.5 μ g/mL	—	—	1562.5 μ g/mL

对金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、表皮葡萄球菌的最小抑菌浓度分别为 97.66、97.66、195.31 $\mu\text{g/mL}$, 对产气肠杆菌、铜绿假单胞菌的最小抑菌浓度未测出。精油微胶囊对枯草芽孢杆菌、表皮葡萄球菌的最大杀菌浓度分别为 1562.5、1562.5 $\mu\text{g/mL}$ 。研究结果显示, 柠檬香茅精油的主要成分为香叶醇(29.75%)、乙酸香叶酯(27.66%)、石竹烯(8.39%)及茨烯(4.91%)等, 对霉菌、细菌有很强的杀菌力^[35-37], 可作为食品添加剂加入到食品中起到抑菌防腐的作用。但是精油中的这些挥发性成分易挥发, 精油包埋制成微胶囊能保留精油中的主要抑菌成分。

3 结论

本文围绕羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠复配制备柠檬香茅精油微胶囊的理化性质、热稳定性和抑菌效果展开讨论。研究结果显示, 羧甲基淀粉钠与酪蛋白酸钠协同包埋柠檬香茅精油的包埋率可达 95% 以上。微观形态观察发现, 随酪蛋白酸钠含量的增加, 微胶囊表面的微孔逐渐减少, 空洞变小。同时微胶囊的热稳定性呈现随酪蛋白含量增加而增强的趋势, 精油微胶囊处理保留了精油中诸如橙花醇(34.69%)、乙酸香叶酯(27.41%)、石竹烯(6.50%)、 γ -衣兰油烯(6.12%)、橙花醛(3.58%)、芳樟醇(5.65%)等抑菌成分, 降低了精油中有效成分的挥发。柠檬香茅精油微胶囊对泡菜中金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、产气肠杆菌、铜绿假单胞菌、表皮葡萄球菌有较强的抑菌性, 其中对金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、表皮葡萄球菌的最小抑菌浓度分别为 97.66、97.66、195.31 $\mu\text{g/mL}$, 对枯草芽孢杆菌、表皮葡萄球菌的最大杀菌浓度分别为 1562.5、1562.5 $\mu\text{g/mL}$ 。这为进一步探究柠檬香茅精油在延长泡菜货架期上的应用提供思路。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 李佳敏, 孙飞龙, 史宇, 等. 植物精油微胶囊在食品保鲜中的应用研究进展[J]. 现代食品科技, 2024, 40(1): 332-339. [LI J M, SUN F L, SHI Y, et al. Research progress in the application of essential oil microcapsules in food preservation[J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1): 332-339.]
- [2] VERMA R S, SINGH S, PADALIA R C, et al. Essential oil composition of the sub-aerial parts of eight species of *Cymbopogon* (Poaceae)[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 142: 111830-111839.
- [3] 王慧, 杨子明, 周闯, 等. 纳米微胶囊技术及其在植物精油中的应用[J]. 高分子通报, 2018(9): 41-46. [WANG H, YANG Z M, ZHOU C, et al. Nanometer microcapsule technology and its application in plant essential oils[J]. Polymer Bulletin, 2018(9): 41-46.]
- [4] 杨欣, 姜子涛, 李荣. 柠檬草精油与 β -环糊精及其衍生物包结行为的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 96-100. [YANG X, JIANG Z T, LI R. Inclusion reactions of β -cyclodextrin and its derivatives with *Cymbopogon citratus* volatile oil[J]. Food Science, 2009, 30(23): 96-100.]
- [5] 陈智杰. 包埋柠檬草精油的聚乙烯醇/淀粉活性抑菌抗氧化薄膜的制备及其在大黄鱼保鲜中的应用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021. [CHENG Z J. Preparation of poly (vinyl) alcohol/starch antimicrobial and antioxidant active film embedded with lemongrass oil and its application on preservation of large yellow [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021.]
- [6] 崔海英, 戴锦铭, 柏梅, 等. 柠檬草精油纳米脂质体抗不同材质表面金黄色葡萄球菌生物膜的研究[J]. 中国食品添加剂, 2017(3): 55-60. [CUN H Y, DAI J M, BAI M, et al. Lemongrass oil nanoliposomes against *S. aureus* biofilm formed on different materials[J]. China Food Additives, 2017(3): 55-60.]
- [7] LIU C H, ZHOU H J, LIU J Y, et al. Preparation of antibacterial lemongrass oil microcapsules and their application in cotton fabrics[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 627: 271-274.
- [8] UMIGA B, UMIGA B, RAVNJAK D, et al. Antimicrobial paper coatings containing microencapsulated *Cymbopogon citratus* oil[J]. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2019, 9(8): 470.
- [9] MARTINA C, GIUSEPPE C, FRANCESCO L, et al. Alginate-assisted lemongrass (*Cymbopogon nardus*) essential oil dispersions for antifungal activity[J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1528.
- [10] ALMEIDA K B, RAMOS A S, NUNES J B, et al. PLGA nanoparticles optimized by box-behnken for efficient encapsulation of therapeutic *Cymbopogon citratus* essential oil[J]. *Colloids and Surfaces, B. Biointerfaces*, 2019, 181: 935-942.
- [11] MARTINS W, JSFD A, FEITOSA B F, et al. Lemongrass (*Cymbopogon citratus* DC. Stapf) essential oil microparticles: development, characterization, and antioxidant potential[J]. *Food Chemistry*, 2021, 355(2): 129644.
- [12] 臧芳波, 李冲, 韩雪, 等. 香茅精油微胶囊的制备及表征分析[J]. 中国调味品, 2023, 48(1): 191-195. [ZANG F B, LI C, HAN X, et al. Preparation and characterization analysis of citronella essential oil microcapsules[J]. China Condiment, 2023, 48(1): 191-195.]
- [13] 蔡旭冉. 羧甲基淀粉钠与黄原胶复配体系特性及其应用研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020. [CAI X R. Study on properties and application of carboxymethyl starch and xanthan gum combinations[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020.]
- [14] 张燕萍, 刘秋育. 变性淀粉作微胶囊壁材研究初探[J]. 食品工业科技, 1998(1): 20-21, 19. [ZHANG Y P, LIU Q Y. Study on modified starch as wall material of microcapsules[J]. Science and Technology of Food Industry, 1998(1): 20-21, 19.]
- [15] 白雪, 田忠华, 赵悦琳, 等. 以高粱醇溶蛋白和酪蛋白酸钠为壁材制备粉末油脂的工艺优化[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(2): 33-37. [BAI X, TIAN Z H, ZHAO Y L, et al. Process optimization of oil powder using kafirin and sodium caseinate as wall materials[J]. Journal of Cereals & Oils, 2021, 34(2): 33-37.]
- [16] 孙妍. 米糠蛋白-阿拉伯胶-酪蛋白酸钠复合纳米颗粒的制备及性质研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2022. [SUN Y. Preparation and properties of rice bran protein-gum arabic-sodium caseinate composite nanoparticle[D]. Shenyang: Liaoning University, 2022.]
- [17] 赵国瑜, 范方宇, 槐晋东. 纳米 SiO_2 /明胶茶油微胶囊的制备及性能[J]. 精细化工, 2022, 39(2): 367-374, 402. [ZHAO G Y, FAN F Y, HUAI J D. Preparation and properties of nano- SiO_2 /gelatin camellia oil microcapsules[J]. Fine Chemical, 2022, 39(2): 367-374, 402.]

- [18] 范方宇,董选刚,常艳琼,等.喷雾干燥法制备茶油微胶囊的研究[J].河南工业大学学报,2013,34(6):73-76. [FAN F Y, DONG X G, CHANG Y Q, et al. Study on preparation of camellia seed oil microcapsule by spray drying[J]. Journal of Henan University of Technology, 2013, 34(6): 73-76.]
- [19] 刘双双,那治国,徐飞,等.壁材对香草兰精油微胶囊物性与释放特性的影响[J].食品科学,2019,40(3):129-134. [LIU S S, NA Z G, XU F, et al. Effects of wall materials on properties and release characteristics of vanilla essential oil microcapsules[J]. Food Science, 2019, 40(3): 129-134.]
- [20] 张丽红,黄梦,王桂琰,等.木姜子精油微胶囊制备工艺优化及其品质分析[J].食品工业科技,2022,43(2):157-165. [ZHANG L H, HUANG M, WANG G Y, et al. Preparation process optimization and quality analysis of *Litsea pungens* hemsl essential oil microcapsules[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 157-165.]
- [21] 李丹,汪秀妹,梁杰,等.复合凝聚法制备槲皮素微胶囊及其表征[J].食品研究与开发,2023,44(15):127-135. [LI D, WANG X M, LIANG J, et al. Quercetin microcapsules: preparation by complex coacervation and characterization[J]. Food Research and Development, 2023, 44(15): 127-135.]
- [22] LÜ H X, HUO S S, ZHAO L L, et al. Preparation and application of cinnamon-*Litsea cubeba* compound essential oil microcapsules for peanut kernel postharvest storage[J]. Food Chemistry, 2023, 415: 135734.
- [23] 刘钟栋,孙有宁,陈建慧.糯小麦羧甲基淀粉钠的微波合成及性质研究[J].中国食品添加剂,2010(3):103-107. [LIU Z D, SUN Y N, CHEN J H. Studies on the properties and microwave synthesis of waxy wheat carboxy methyl starch[J]. China Food Additives, 2010(3): 103-107.]
- [24] 吕伟,刘祥,李谦定.高粘度羧甲基淀粉钠的研究进展[J].材料导报,2006,20(6):22-27. [LÜ W, LIU X, LI Q D. Advances in research of carboxymethyl starch sodium with high viscosity[J]. Material Reviews, 2006, 20(6): 22-27.]
- [25] 钟振声,钟艳萍,孙昂.马铃薯交联-羧甲基淀粉钠的结构与性能[J].华南理工大学学报,2011,39(3):22-27. [ZHONG Z S, ZHONG Y P, SUN A. Structure and properties of potato cross-linked carboxymethyl starch[J]. Journal of South China University of Technology, 2011, 39(3): 22-27.]
- [26] 王擎宇,王梦遥,黄慧敏,等.果胶/酪蛋白酸钠复合运载体系的构建及对番茄红素的控释机理[J].食品科学,2020,41(11):83-89. [WANG Q Y, WANG M Y, HUANG H M, et al. Construction of pectin/sodium caseinate composite delivery system and controlled release mechanism of incorporated lycopene from it[J]. Food Science, 2020, 41(11): 83-89.]
- [27] 许智萍,范源洪,何璐,等.云南香茅草精油含量及主要化学成分分析[J].热带农业科学,2020,40(11):115-120. [XU Z P, FAN Y H, HE L, et al. Essential oil content and chemical composition of citronella in Yunnan[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2020, 40(11): 115-120.]
- [28] YUAN C, WANG Y L, LIU Y W, et al. Physicochemical characterization and antibacterial activity assessment of lavender essential oil encapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 130: 104-110.
- [29] 李佳,赵旭,李欣蔚,等.一种复合防腐剂对不同泡菜防腐效果的研究[J].粮食与食品工业,2022,29(2):25-27. [LI J, ZHAO X, LI X W, et al. Study on the preservative effect of a compound preservative on different pickles[J]. Cereal and Food Industry, 2022, 29(2): 25-27.]
- [30] 王猛.四川泡菜腐败过程中腐败细菌的分离鉴定及其腐败特性分析[D].成都:西华大学,2016. [WANG M. Isolation, identification and characteristics analysis of spoilage bacteria in Sichuan pickle during the deteriorating process[D]. Chengdu: Xihua University, 2016.]
- [31] 燕平梅,宋敏丽,赵文婧.东北泡菜中抑菌微生物的分离筛选及鉴定[J].中国调味品,2020,45(3):53-56. [YAN P M, SONG M L, ZHAO W J. Isolation, screening and identification of bacteriostatic microorganisms in pickles of northeast China[J]. China Condiment, 2020, 45(3): 53-56.]
- [32] 徐赛男.浙东传统腌冬瓜危害性成分形成规律及控制研究[D].宁波:宁波大学,2015. [XU S N. Study on the formation and control of harmful components of traditional pickled winter melon in eastern Zhejiang Province[D]. Ningbo: Ningbo University, 2015.]
- [33] 朱翔,李恒,邓奥宇,等.泡辣椒中产气微生物的分离及鉴定[J].食品与发酵科技,2017,53(4):97-101. [ZHU X, LI H, DENG A Y, et al. Isolation and identification of gas-spoilage in Bubble Pepper[J]. Food and Fermentation Sciences and Technology, 2017, 53(4): 97-101.]
- [34] 马国涵.应用乳酸菌制剂控制传统东北酸菜腐败的研究[D].锦州:渤海大学,2019. [MA G H. Research on control of spoilage of Traditional Northeast Suancai by using lactic acid bacteria preparation[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019.]
- [35] KAUR H, BHARDWAJ U, KAUR R. *Cymbopogon nardus* essential oil: A comprehensive review on its chemistry and bioactivity[J]. Journal of Essential Oil Research, 2021, 33(3): 205-220.
- [36] THIELMANN J, THEOBALD M, WUTZ A, et al. *Litsea cubeba* fruit essential oil and its major constituent citral as volatile agents in an antimicrobial packaging material[J]. Food Microbiology, 2021, 96: 103725.
- [37] SEIBERT J B, VIEGAS J, ALMEIDA T C, et al. Nanostructured systems improve the antimicrobial potential of the essential oil from *Cymbopogon densiflorus* leaves[J]. Journal of Natural Products, 2019, 82(12): 3208-3220.