

不同濃度交鏈劑及熱處理對幾丁聚醣微膠囊包覆檸檬精油之影響

Different concentrations of crosslinking agents and heat treatment of chitosan microcapsules Containing lemon essential oil

邱佩琪¹、張志鵬¹

Pei-Chie Qiu¹、Chih-Pong Chang¹

¹ 中國文化大學紡織工程學系

¹Department of Textile Engineering,
Chinese Culture University

E-mail: chie92714@gmail.com

E-mail: cpchang@staff.pccu.edu.tw

摘要

本研究以食品級幾丁聚醣為殼材，檸檬精油為芯材，經由液中硬化法製備幾丁聚醣 W/O 型微膠囊，將濃度 3.5% 的幾丁聚醣膠體與染色後之檸檬精油以 1:15 之殼芯比混合，先以 1000rpm 進行第一段分散後，再以 10000rpm 進行第二段分散形成懸浮液，分別滴入 3%、5%、10% 之氫氧化鈉水溶液中進行交鏈，製成微膠囊，並以 80°C 之去離子水隔水加熱 10min，探討熱處理對微膠囊外觀成形性及釋放性之影響。本研究也發現經熱處理後之幾丁聚醣微膠囊，表面較未處理之幾丁聚醣微膠囊平整，而熱處理後之微膠囊表面孔洞有縮小之現象，且熱處理有利於減緩精油的釋放速度。

關鍵詞：幾丁聚醣、液中硬化法、W/O 型微膠囊、熱處理、釋放性

Abstract

Food grade chitosan shell material, lemon essential oil as a core material via hardened prepared by several chitosan W / O type microcapsules in a liquid, the concentration of 3.5% chitosan Colloid and dyeing lemon essential oil is mixed in a ratio of 1:15 shell core, first at 1000rpm after the first paragraph of the dispersion, and then at 10000rpm to the second dispersed to form a suspension, was added dropwise to 3%, 5%, 10% of the sodium hydroxide aqueous solution cross-linking made of microcapsules, and heated for 10 min to 80 ° C deionized water aquitard, explore the appearance formability and the release of heat treatment on of the microcapsules. It also found that after heat treatment, chitosan microcapsules surface than untreated chitosan microcapsule formation, narrowing the phenomenon of the microcapsule surface pores after the heat treatment, and heat treatment will help slow down the release rate of the essential oils .

Keywords: chitosan solution hardening method, the W / O type micro capsules, heat treatment, releasability

1. 前言

幾丁質(chitin)在自然界中分布時分廣泛，主要存在於甲殼類動物之外殼、昆蟲及真菌類之細胞壁中。幾丁質經去乙酰基反應後可製成具有高加工性與高附加價值之幾丁聚醣(chitosan)[1]。幾丁聚醣是一種多功能、不容易造成環境負擔的生化材料，具有很好的生物相容性，毒性低及抗菌性[2]，且很少引起身體的過敏反應。在一些研究中，幾丁聚醣具有多方面的生物活性，包括降膽固醇、降血壓、應加免疫功能等。幾丁聚醣廣泛應用在醫藥、食品加工、工業化學應用等範疇[3]。

檸檬精油是從檸檬植物(Citrus Limon)果皮中提取的，檸檬屬於芸香科。檸檬精油不論產量及用途都是果類精油里面最多的，萃取自果皮，

采冷壓法壓榨，其氣味清香可以提振精神，幫助思緒的澄清、消除倦怠感，並具健胃、幫助消化，因富含維他命 C、維他命 B，又具有天然果酸，對於皮膚上的斑點、細紋也有改善的作用，可以是皮膚美容盛品。

檸檬精油能改善循環系統功能，包括促進血液循環，以降低血壓，止鼻血。改善靜脈曲張，它可以增強免疫系統，淨化身體，改善消化系統功能，分解脂肪團，治療消化不良和便秘。檸檬精油具有撫慰和緩解頭疼和偏頭疼的作用，通過綜合身體內的酸性物質，對治療關節炎和風濕病也有幫助。還有助於清潔痤瘡，清潔油膩皮膚和頭髮，以及去掉死皮細胞。

所謂的微膠囊，就是粒徑在數微米至數千微

米間之微小容器，即是以薄膜將內容物包覆起來，所形成的微小膠囊狀容器。早於 1950 年代，微膠囊包覆技術早被應用於無碳複寫紙上，其所衍生出來的技術，更急速擴展其應用於食品、醫藥、農業、化妝保健、環保、工業等各領域[4]。微膠囊包覆技術是以高分子材料作為殼材，利用機械法、物理化學法及化學法等方法包覆核芯材料製成微膠囊，而微膠囊具備增進穩定化作用、制放作用、保護芯材、不相容成份之混合作用及能將液態物質轉化為固態粉末等功能[5]。

根據高韻琴等人之研究[6]，市售常見之 7 種精油，在 37°C 下利用紅外線水分儀進行制放測試，可知檸檬精油於 60 min 時已釋放 84% 精油，其釋放速率較快於其他市上常見之 6 種精油，故本研究選擇檸檬精油為微膠囊之核芯材料，並以食品級幾丁聚醣作為殼膜材料，期望經由微膠囊包覆之後可使檸檬精油達到緩釋效果，以第一段轉速使檸檬精油快速分散於幾丁聚醣膠體中，再藉由第二段較高轉速，改變芯材粒徑之大小，利用液中硬化法製備幾丁聚醣 W/O 型微膠囊。

2. 理論與實驗

液中硬化包覆法，此法是將預先調整好大小的核芯材料，於其表面用高分子殼膜溶液予以包覆，再加入到交鏈劑中使殼膜交鏈固化，而成微膠囊。因本法是利用小孔洞來調整微膠囊之大小，故又稱孔洞包覆法。所製得的微膠囊尺寸均比較大，其粒徑約為 mm 左右。

幾丁聚醣固化的理論，去乙醯化之後的幾丁質粉末會產生 -NH₂ 基團，而去乙醯化度達到某一程度之後可將之溶解於有機酸中形成膠狀體，其原因為 -NH₂ 自酸中取得一個 -H⁺ 使之形成 -NH₃⁺ 而成為游離態，本研究使用的固化原理為聚 -NH₃⁺ 膠狀態幾丁聚醣滴入氫氧化鈉溶液中，其中氫氧化鈉的 -Na⁺ 會被游離態 -NH₃⁺ 的 H⁺ 所取代，而將幾丁聚醣還原為 -NH₂，轉為固體。

實驗材料使用了幾丁聚醣(食品級，去乙醯化度 92.1%)作為殼膜材料，檸檬精油(第一化工)作為核芯材料，並以冰醋酸(第一化工)作為幾丁聚醣之溶劑，油性-寶藍 2N 染料(第一化工)將精油染色，以利實驗觀察，氫氧化鈉(第一化工)則是作為本研究之交鏈劑；而實驗儀器使用恆溫磁石攪拌機(祥泰精機股份有限公司 EWS-45D)先將幾丁聚醣配置成膠體，以均質機(祥泰精機 HG-300D)將精油與幾丁聚醣膠體攪拌均勻，並以烘箱(祥泰精機股份有限公司 OVEN453)將幾丁

聚醣微膠囊表面水分去除，因本研究配置的比例較為精密，故以微量天平(祥泰精機股份有限公司 Precisa XB220)作為重量測量工具，恆溫水槽(EWS-45D 祥泰精機)則是為了固定熱處理時之溫度，以雷射粒徑分析儀(300RF MAL300075.Malvem)進行芯材粒徑分析，並以掃描式電子顯微鏡(SEM, JSM-6335FNT, UK OXFORD)觀察微膠囊之表面，再經由紅外線水分儀(AD-47 1 5 A&D Company)進行微膠囊釋放分析。

取不同比例之幾丁聚醣粉末，溶入 2% 醋酸水溶液中形成 3.5% 幾丁聚醣膠體，然後將已染色的檸檬精油(油性染料：檸檬精油=1：50)與幾丁聚醣膠體(染色精油：幾丁聚醣膠體=1：15)混合，以均質機 1000rpm 均勻分散 30min 後，再以均質機以 10000rpm 之轉速攪拌 10min 進行第二段分散，將幾丁聚醣/檸檬精油混合之懸浮液體裝入針筒中(針頭 Size:25mm*0.55mm)，擠壓滴入 3%、5%、10%NaOH 水溶液內固化 30 分鐘後水洗至中性後，製成微膠囊，並將所製成的微膠囊以 80 °C 去離子水隔水加熱 10min，以 SEM(掃描式電子顯微鏡)觀察微膠囊表面之變化。探討不同濃度交鏈劑及熱處理對於微膠囊表面及釋放性之影響。

釋放測試：取已製備好之微膠囊樣本 1g 至於烘箱中，使其表面乾燥。取出後放置於鋁箔盤中，再將待測樣本置於紅外線水分儀中，在室溫(25°C)下進行釋放，每隔五分鐘紀錄一次，並整理數據。

3. 結果與討論

3.1 以不同濃度交鏈劑交鏈對幾丁聚醣微膠囊表面之影響

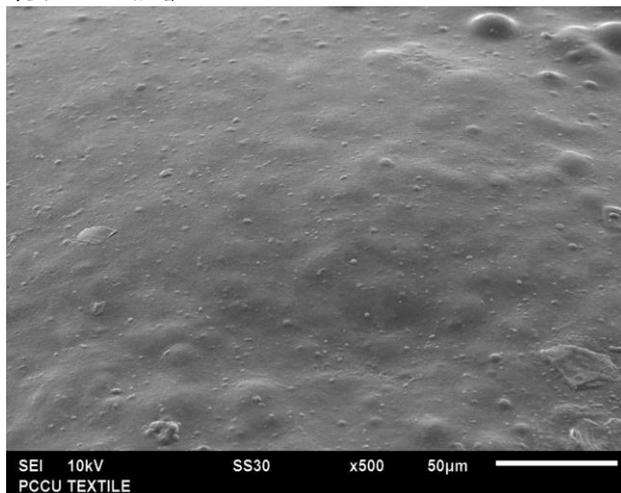


圖 1. 以 3% NaOH 與幾丁聚醣微膠囊交鏈 30min，

表面放大 500 倍之 SEM 圖。

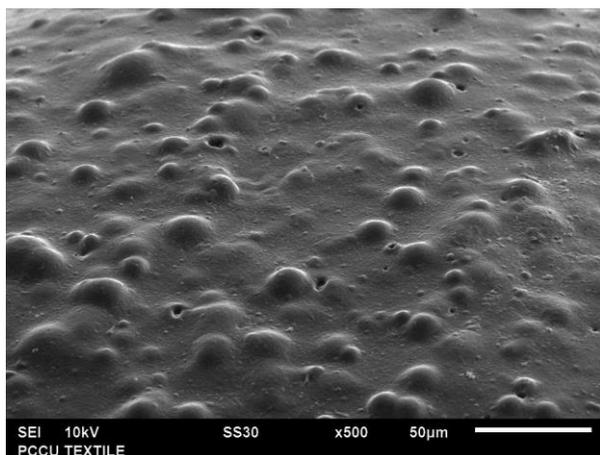


圖 2. 以 5% NaOH 與幾丁聚醣微膠囊交鏈 30min，表面放大 500 倍之 SEM 圖。

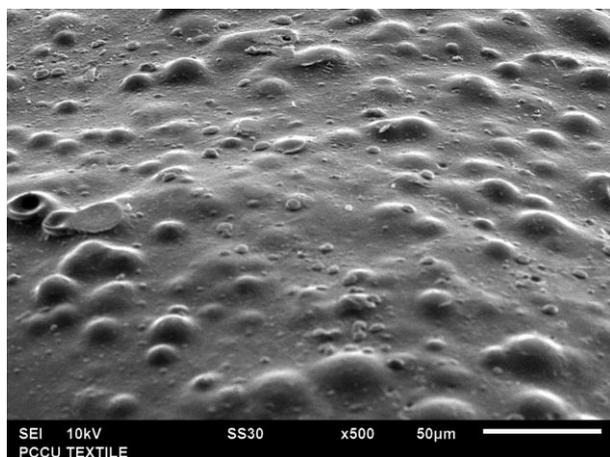


圖 3. 以 10% NaOH 與幾丁聚醣微膠囊交鏈 30min，表面放大 500 倍之 SEM 圖。

以 3.5%幾丁聚醣膠體，與檸檬精油以 1:15 之殼芯比混合，第一段分散 1000rpm，第二段分散 10000rpm，分別以 3%、5%、10%之 NaOH 水溶液進行交鏈 30min，水洗至中性，烘乾後以掃描式電子顯微鏡放大 500 倍觀察微膠囊之表面，由圖 1、圖 2、圖 3 可以發現，交鏈劑濃度越高，微膠囊之表面孔洞越多，且越不平滑，由圖 1 可以發現與 3%NaOH 交鏈後之微膠囊表面幾乎沒有顆粒，由於交鏈劑濃度不高，懸浮液滴滴入交鏈劑中，短時間內尚未完全交鏈，故其表面與液體接觸形成平滑之外觀，而圖 2、圖 3 之微膠囊因交鏈劑濃度較高，當懸浮液滴滴入交鏈劑中，短時間內與交鏈劑交鏈，故其外觀呈現凹凸不平，且因交鏈時間長達 30min，其表面有些許孔

洞出現。

3.2 熱處理對幾丁聚醣微膠囊表面孔洞之影響

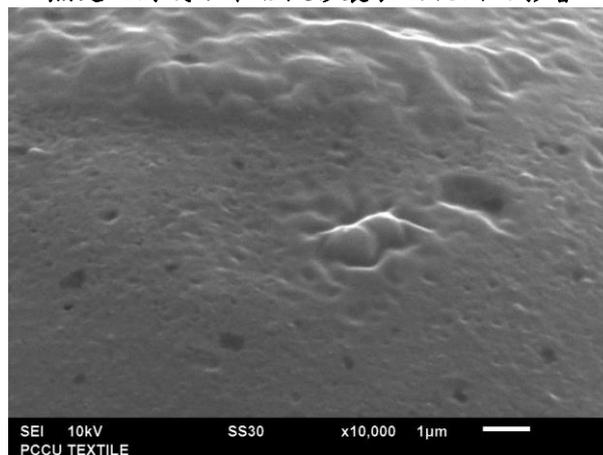


圖 4. 未經熱處理之幾丁聚醣微膠囊表面放大 10000 倍之 SEM 圖。

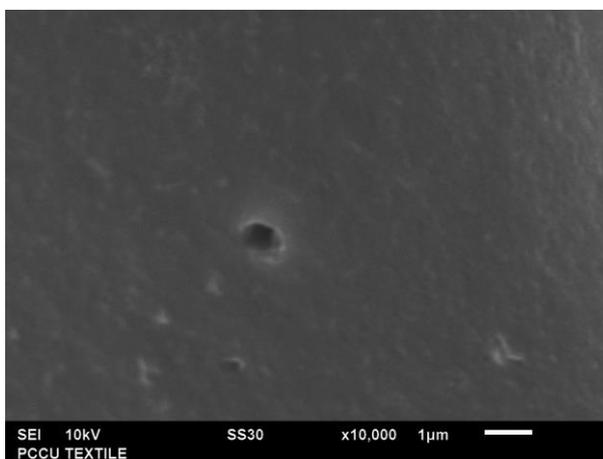


圖 5. 熱處理之幾丁聚醣微膠囊表面放大 10000 倍之 SEM 圖。

將 3.5%幾丁聚醣膠體，以 1:15 之殼芯比與染色精油混合，經 1000rpm 進行第一段分散，10000rpm 進行第二段分散後，以 3%NaOH 進行交鏈 30min，水洗至中性，再以 80°C 去離子水進行隔水加熱處理 10min 後，以掃描式電子顯微鏡放大 10000 倍觀察微膠囊之表面，由圖 4 可以發現，未經熱處理之幾丁聚醣微膠囊表面凹凸不平，且表面含有大量之孔洞，由圖 5 可以發現，經熱處理之幾丁聚醣微膠囊表面較為平滑，且孔洞數量明顯減少，因此，本研究觀察發現，熱處理有助於改善微膠囊表面之孔洞數量，藉由減少孔洞數量，減緩精油釋放速率，達到精油緩釋之效果。

3.3 以不同濃度交鏈劑交鏈對幾丁聚醣微膠囊釋放性之影響

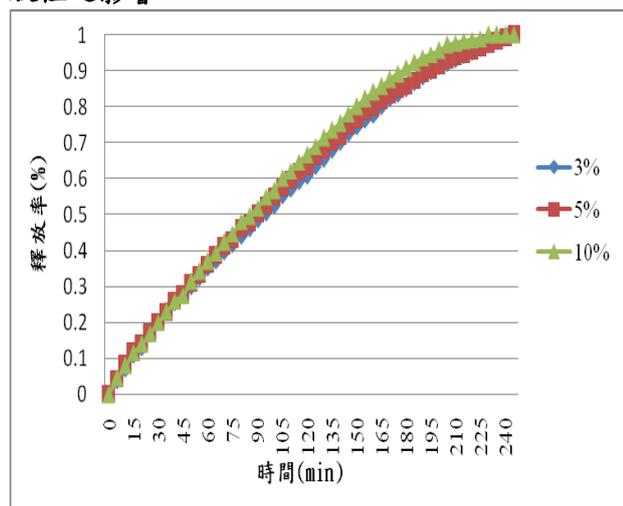


圖 6. 以濃度 3%、5%、10%NaOH 交鏈之幾丁聚醣微膠囊之釋放曲線。

將 3.5% 幾丁聚醣膠體，以 1:15 之殼芯比與染色精油混合，經 1000rpm 進行第一段分散，10000rpm 進行第二段分散後，分別以 3%、5%、10%NaOH 進行交鏈 30min，水洗至中性，再以 80°C 去離子水進行隔水加熱處理 10min，製成樣本；取已製備好之微膠囊樣本各 1g 至於烘箱中，使其表面乾燥。取出後放置於鋁箔盤中，再將待測樣本置於紅外線水分儀中，在室溫 (25°C) 下進行釋放，每隔五分鐘紀錄一次，並整理數據。由圖 6 可以發現經濃度 3%、5%、10%NaOH 交鏈之微膠囊，釋放曲線並無太大之差異，由此可推斷，不同濃度交鏈劑對微膠囊之釋放性影響不大，而就成本上之考量，本研究將以 3% 作為固定之交鏈劑濃度。

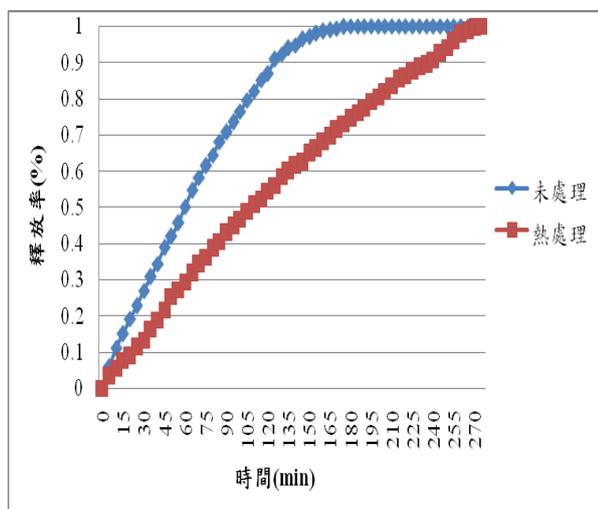


圖 7. 未經熱處理及熱處理後之幾丁聚醣微膠囊之釋放曲線。

將 3.5% 幾丁聚醣膠體，以 1:15 之殼芯比與染色精油混合，經 1000rpm 進行第一段分散，10000rpm 進行第二段分散後，與 3%NaOH 進行交鏈 30min，水洗至中性，製成未處理之樣本，再以 80°C 去離子水進行隔水加熱處理 10min，製成熱處理後之樣本；取已製備好之微膠囊樣本各 1g 至於烘箱中，使其表面乾燥。取出後放置於鋁箔盤中，再將待測樣本置於紅外線水分儀中，在室溫 (25°C) 下進行釋放，每隔五分鐘紀錄一次，並整理數據。由圖 7 可以發現，未經熱處理之幾丁聚醣微膠囊，釋放經 140 分鐘後釋放曲線趨於平緩，精油之釋放量亦逐漸減少，至幾乎不再釋放；而經過熱處理之幾丁聚醣微膠囊，釋放經 250 分鐘後釋放曲線才逐漸趨於平緩，精油之釋放量也在釋放經 250 分鐘後才逐漸減少，可以發現，熱處理後之樣本釋放時間比未處理之樣本釋放時間多出 110 分鐘，由此可見，熱處理有利於減緩幾丁聚醣微膠囊精油之釋放速率。

4. 結論

以 3%、5%、10% 之 NaOH 與幾丁聚醣微膠囊進行交鏈 30min，由 SEM 圖放大 500 倍，可以發現與 3%NaOH 交鏈之微膠囊，表面平滑，且孔洞較少，有利於減緩精油之釋放。

觀察未經熱處理及熱處理之幾丁聚醣微膠囊之表面 SEM 圖，發現經熱處理之幾丁聚醣微膠囊表面較為平滑，且孔洞數量明顯減少，此現象有助於減緩精油釋放速率。

以不同濃度交鏈劑交鏈之微膠囊，釋放曲線趨勢並無太大差異，由此可見不同濃度交鏈劑對微膠囊之釋放性影響不大。

熱處理後之樣本釋放時間比未處理之樣本釋放時間多出 110 分鐘，由此可見，熱處理有利於減緩幾丁聚醣微膠囊精油之釋放速率。

5. 謝誌

本研究感謝鄭傑夫先生、林昭羽先生、李欣鐸小姐的用心指導，以及全組組員吳韶華小姐、黃芸小姐、范婷惠小姐、彭永睿先生、蔡厚需先生、楊梅琳小姐、賴昀辰小姐的協助幫忙，使本實驗得以順利完成，特此一併深致感謝。

6. 參考文獻

1. 徐郁文、謝明孝、謝曉濤、張志鵬，幾丁聚醣包覆肥料膠囊之製備及其緩釋性之探討，華岡紡織期刊，第十七卷，第三期，第 281~289 頁，2010
2. Quan Gan, Tao Wang, "Chitosan nanoparticle as protein delivery carrier—Systematic examination of fabrication conditions for efficient loading and release," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 59, pp. 24 - 34, 2007.
3. 曾厚，Chitin 與 Chitosan 之應用與發展現況，生物產業，第八卷，第二期，第 20~25 頁，1997
4. 王振熙，微膠囊與微膠囊包覆技術，微觀化學工程專刊，第四十二卷，第二期，28-40 (1995)
5. 謝明孝、陳忠益、謝文權、張志鵬，不同去乙酰化度幾丁聚醣包覆精油微膠囊之製備及其緩釋性之探討，華岡紡織期刊，第十四卷，第二期，第 189~193 頁，2007
6. 高韻琴、黃國雄、曹春暉、張志鵬，不同緩釋劑對幾丁聚醣微膠囊包覆檸檬精油之界面性質及其緩釋性探討，華岡工程學報，第二十七期，第 19~26 頁，2011
7. 高韻琴、張志鵬，幾丁聚醣微膠囊包覆揮發性精油之製備及其緩釋性之探討，華岡紡織期刊，第十二卷，第一期，第 34~41 頁，2005
8. 黃新珍、張志鵬，幾丁聚醣包覆揮發性精油微膠囊之製備與其緩釋效果之探討，華岡紡織期刊，第十三卷，第一期，第 58~65 頁，2006
9. 謝明孝、陳忠益、謝文權、張志鵬，不同去乙酰化度幾丁聚醣包覆檸檬精油微膠囊之製備及其緩釋性之探討，華岡紡織期刊，第十五卷，第四期，第 383~390 頁，2008