

抑菌型除虫菊酯微胶囊的制备及性能

徐冉, 张保晴, 刘海容

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 为了提高天然除虫菊酯的抑菌性, 采用复凝聚法, 以大豆分离蛋白和水杨酸为壁材制备天然除虫菊酯微胶囊。以微胶囊的包封率和载药率为评价标准, 设计单因素和正交实验确定反应的最佳条件, 对微胶囊的形态、结构、热稳定性、缓释性、储存稳定性和抑菌性进行表征。结果表明, 大豆分离蛋白-水杨酸微胶囊制备的最佳条件为 pH 值 4.25、壁材质量分数 2.0%、芯壁质量比 0.5、大豆分离蛋白和水杨酸质量比 2:1。包封率可达 30.6%, 载药率最大可达 3.51%, 平均粒径为 38.3 μm 。微胶囊表面呈球状、完整无裂痕, FT-IR 分析结果表明除虫菊酯成功包埋, 200 $^{\circ}\text{C}$ 内微胶囊的热稳定性与缓释性良好, 保留了水杨酸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌良好的抑菌性, 对白色念珠菌无抑菌性。微胶囊在低温避光条件下的储存稳定性一般, 货架期应设为 3 个月。

关键词: 天然农药; 除虫菊酯; 微胶囊; 抑菌性; 大豆分离蛋白

中图分类号: TQ450.6

文献标志码: A

Preparation and Characterization of Antibacterial Natural Pyrethrin Microcapsules

XU Ran, ZHANG Baoqing, LIU Hairong

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to enhance the antibacterial properties of natural pyrethrins, a type of natural pyrethrin microcapsules was prepared using soy protein isolate (SPI) and salicylic acid (SA) as wall materials by complex coagulation method. Single-factor and orthogonal experiments were employed to optimize preparation conditions of pyrethrin microcapsules based on embedding rate and drug loading. The morphology, structure, thermal stability, slow-release capability, storage stability and antibacterial activity were characterized. The results indicate that the optimal conditions are pH 4.25, wall material concentration 2.0%,

core-wall ratio 0.5, and SPI/SA mass ratio 2:1. Under these conditions, the microcapsule exhibits an encapsulation efficiency of approximately 30.6%, a maximum drug loading capacity of 3.51%, and an average particle size of 38.3 μm . The microcapsule is spherical and complete, with a crack-free surface. FT-IR analysis confirms the successful embedding of pyrethroid components. Furthermore, the microcapsule demonstrates good thermal stability and sustained release performance at temperatures below 200 $^{\circ}\text{C}$. The effective antibacterial properties of salicylic acid against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* are retained but no antibacterial activity against *Candida albicans*. The storage stability of microcapsules under low-temperature and dark conditions is moderate, and a recommended shelf life of 3 months is suggested.

Keywords: natural pesticide; pyrethrin; microcapsules; antibacterial activity; soy protein isolate

除虫菊酯是目前世界上主流的植物源农药之一^[1], 也是一种针对昆虫的复合型神经毒剂。天然除虫菊酯的应用限制主要在于易光解易热解的特性^[2], 通过微胶囊技术可将其包封在保护性基质或壳材中, 提升在控释、溶解性和防潮性等方面的优势^[3]。徐冉等以 β -环糊精^[4]、正硅酸乙酯^[5] 壁材制备除虫菊酯微胶囊, 实现了天然除虫菊酯的微型封装和缓释, 并保留了天然除虫菊酯的良好杀虫特性。

作为生物高分子材料, 天然除虫菊酯微胶囊产品在储存过程中容易出现发霉状况, 影响产品的稳定性与有效性。为了增强微胶囊的抑菌性能, 研究人员不断改进微胶囊制备工艺, 主要途径有 2 种: ①将氯己定^[6]、茶多酚^[7] 等抑菌剂掺入微胶囊芯材中; ②将纳米银、纳米 TiO_2 等抑菌型颗粒^[8] 均匀分散到微胶囊的壁材中。尽管相关研究已取得显著进

收稿日期: 2024-05-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(22-4-ZD-09)

第一作者: 徐冉, 副教授, 硕士生导师, 工学博士, 主要研究方向为绿色材料。E-mail: carol.xuran@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

展,但是在材料选择、制备工艺、释放控制等方面需进一步优化。选择具有良好抑菌效果的壁材仍是提升微胶囊产品抑菌性和货架期的有效途径。

大豆分离蛋白的主要成分 β -大豆伴球蛋白具有甘露糖结构,具备一定的抑菌性^[9];同时,大豆分离蛋白资源丰富、价格低廉、功能性好^[10],具有良好的成膜性^[11]、阻氧性^[12]和两性性^[13],具备在微胶囊领域作为壁材的应用潜能。复凝聚法是大豆分离蛋白制备微胶囊过程中常用的物理化学方法之一,通常复合麦芽糊精、阿拉伯胶、壳聚糖、海藻酸钠等作为包封壁材,交联后形成紧密的网状膜将生物活性物质包裹在内,具有操作简单、成本低、负载率高等优点^[14]。Yuan等^[15]使用大豆蛋白与壳聚糖进行复凝聚,实现了藻油的微胶囊化,具有优异的包封率和氧化稳定性。水杨酸是一种具有杀菌防腐作用的酚类酸,可针对性满足微胶囊的抑菌性需求,具有良好的应用前景。因此,采用复凝聚法,以环保无毒、天然抑菌的高分子材料大豆分离蛋白作为主要壁材之一,优选水杨酸作为复配壁材,以提升天然除虫菊酯微胶囊产品的物化稳定性与抑菌性。

1 材料与amp;方法

1.1 实验试剂与仪器

(1)试剂。除虫菊酯原液(质量分数50%),森菊发展肯尼亚有限公司;大豆分离蛋白(SPI),汇泉生物科技有限公司;水杨酸(SA)、曲拉通X-100、冰醋酸、氢氧化钠均采购自国药集团化学试剂有限公司。本研究涉及的试剂除大豆分离蛋白为食品级外,其余均为分析纯。

(2)仪器。电子分析天平(FA2004型,上海精科天平厂),恒温磁力搅拌器(85-2型,上海司乐仪器厂),真空干燥箱(DZF-6020型,上海精宏实验设备有限公司),高速离心机(TG16-WS,上海卢湘仪离心机仪器有限公司),超声细胞破碎仪(SZ-2D,上海净信仪器有限公司),扫描电子显微镜(XL-30E型,Philips公司),冷冻干燥箱(SCIENTZ-12N型,宁波新芝生物科技有限公司),FT-IR傅里叶红外光谱仪(BRUKER VECTOR 22型,Bruker公司),精密pH计(PHS-3C型,上海雷磁有限公司),高效液相色谱仪(Waters 2695 HPLC-DAD,沃特世科技有限公司),综合热分析仪(Q600 SDT,TA公司),紫外分光光度计(UV-2600,岛津公司),马尔文激光粒度分析仪(Mastersizer 3000型,马尔文仪器有限公司),超

纯水制水机(Master touch-Q30,HITECH公司),全温振荡培养箱(HZQ-F160,苏州培英实验设备有限公司)等。

1.2 微胶囊的制备与优化

1.2.1 除虫菊酯微胶囊的制备过程

称取一定质量的大豆分离蛋白于纯水中,在40℃条件下搅拌溶解,另取一定质量的水杨酸加入纯水在40℃下水浴搅拌溶解。向大豆分离蛋白溶液中加入一定量的乳化剂,高速搅拌3 min后再加入一定量的除虫菊酯,搅拌1 h形成稳定的水包油(O/W)乳液。将水杨酸溶液倒入制备好的乳液中,用10%质量分数的冰醋酸调节pH值,在40℃下恒温搅拌2 h,随后冰水浴降温至4℃,同时缓慢搅拌4 h继续固化,冷藏过夜。将所得微胶囊乳液离心分离上清液后冷冻干燥,即得所需微胶囊粉末。

1.2.2 除虫菊酯微胶囊的制备条件优化

在复凝聚法制备微胶囊过程中,微胶囊的形成效率主要受pH值、壁材质量分数、壁材组分比例的影响,而芯壁质量比的设定则影响微胶囊的封装效果。因此,采用单因素和正交实验对复凝聚法制备大豆分离蛋白-水杨酸(SPI-SA)微胶囊的制备条件(pH值、壁材质量分数、芯壁质量比、大豆分离蛋白和多糖质量比)进行优化。

首先确定反应的最佳pH值。按照制备空白微胶囊的方法,将天然除虫菊酯原液替换为水进行实验,向体系中滴加冰醋酸调整pH值,测定体系在不同pH值下的浊度,由此缩小体系复凝聚的最佳pH值范围。在上述范围内,改变复凝聚时的pH值,比较所制得微胶囊的包封率,从而确定最佳pH值。

采用正交实验,选择壁材质量分数、芯壁质量比、大豆分离蛋白和水杨酸质量比3个因素,每个因素选3个水平,在最佳pH值条件下以微胶囊除虫菊酯的包封率为评价指标进行实验。正交实验各影响因子及水平设置如表1所示。

表1 正交实验各影响因子及水平设置

Tab.1 Coded levels and corresponding actual levels of factors investigated in orthogonal experiments

影响因子	不同水平下参考值		
	低(-1)	中(0)	高(1)
壁材质量分数/%	1.0	2.0	4.0
芯壁质量比	0.5	1.0	1.5
SPI和SA质量比	1	2	4

1.3 微胶囊的效果评定

采用高效液相色谱法对一定量微胶囊中天然除

虫菊酯各成分的总含量及游离含量进行测定,计算所测天然除虫菊酯微胶囊的包封率^[16]及载药率^[5]。

1.4 微胶囊的性能表征

(1)微胶囊的物化表征。采用扫描电镜对产物表面形貌进行观察。通过激光粒度仪的干法测试得到微胶囊粉末的平均粒径 D 以及粒径分散系数 δ 。使用傅里叶变换红外光谱仪,用KBr压片法处理样品并测定微胶囊的红外光谱。

(2)微胶囊的热稳定性分析。采用热重分析动态法对微胶囊的热稳定性进行分析。取5~10 mg干燥微胶囊粉末于氧化铝坩埚内,采用综合热分析仪,温度范围为50~600 °C,升温速率为10 °C·min⁻¹,保护气体为N₂。

(3)微胶囊的缓释性分析。参照葛艳蕊^[17]的方法,采用恒温热失重方法测定微胶囊的缓释性能。准确称量并记录一定量的干燥微胶囊,将其在设定温度下烘干6 h,每隔1 h取出,准确称量并记录,计算有效成分累积挥发率。每个温度下同时测定3份样品,通过以上方法测得恒温热失重实验数据。

(4)微胶囊的储存稳定性分析。取适量微胶囊粉末于容器中,分别置于4 °C避光冰箱和室温见风自然环境下(温度约为20~30 °C,湿度约为45%~65%),每间隔一段时间后取出并测定包封率,通过计算微胶囊内原药剩余率判断芯材的损失情况,从而判断微胶囊处于自然条件下的储存稳定性,并以一定配比的除虫菊酯原药稀释液作为参对比。

(5)微胶囊的抑菌性分析。对微胶囊的体外抑菌性进行测试,使用共培养-平板涂布计数法测定材料对于大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌的抑菌情况。用磷酸盐缓冲液(PBS)液体培养基分别将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌菌液稀释至10⁶ CFU·mL⁻¹(colony forming units per milliliter,指每毫升形成菌落的单位数),在锥形瓶内加入24 mL稀释后的菌液与1 mL过滤除菌后质量分数5%的天然除虫菊酯乳液;直接加入1 g微胶囊粉末样品至对应编号的锥形瓶内,再添加25 mL稀释后的菌液。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌放于恒温振荡器中,37 °C、200 r·min⁻¹振荡培养6 h,白色念珠菌放入恒温振荡器中,28 °C、200 r·min⁻¹培养18 h。培养完成后,用无菌PBS进行10倍稀释,取100 μL稀释液均匀涂布于相应的固体培养基上。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌采用LB固体培养基,放于37 °C恒温培养箱中培养18 h;白色念珠菌采用PDA固体培养基,

放于28 °C恒温培养箱中培养48 h,取出拍照并记录菌落数,取空白作为对照。

2 结果与讨论

2.1 复凝聚反应pH值的优化

首先根据不同pH值下各体系的浊度情况判断复凝聚反应最合适的pH值范围^[18]。由图1a可知,体系浊度随着pH值的降低先明显上升,并在4.25时达到最高点。pH值从4.25降至3.00,体系浊度无剧烈变化。因此,SPI-SA体系pH值在3.75~4.75之间浊度处于较高水平,此时壁材具有较好的凝聚条件。

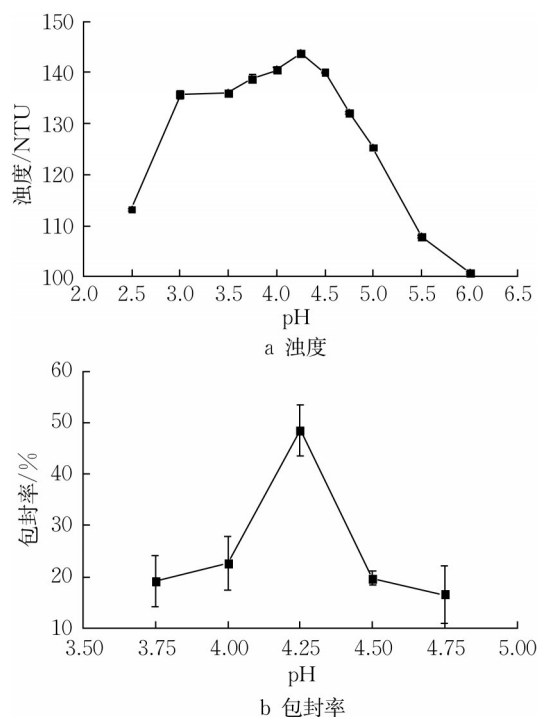


图1 pH值对SPI-SA微胶囊包封率的影响

Fig.1 Effect of pH value on the encapsulation efficiency of SPI-SA microcapsules

根据浊度实验结果,采用单因素实验,在相同条件下比较pH值分别为3.75、4.00、4.25、4.50、4.75时所制得SPI-SA微胶囊的包封率,结果如图1b所示。水杨酸与大豆分离蛋白所制备SPI-SA微胶囊的最佳pH值为4.25。

2.2 正交实验法优化SPI-SA微胶囊制备条件

在最佳pH值的基础上使用正交实验探究壁材质量分数、芯壁质量比、SPI和SA质量比3个重要因素对SPI-A微胶囊制备的相互作用,以包封率作为评价指标,实验结果见表2。

表2 SPI-SA微胶囊正交实验设计与结果

Tab.2 Orthogonal experimental design and results of SPI-SA microcapsules

实验序号	A:壁材质量分数	B:芯壁质量比	C:SPI和SA质量比	包封率/%
1	-1	-1	-1	46.17±5.23
2	-1	0	0	19.76±2.11
3	-1	1	1	39.98±3.84
4	0	0	1	39.64±8.74
5	0	1	-1	17.83±4.18
6	0	-1	0	54.24±8.96
7	1	1	0	29.10±4.36
8	1	-1	1	53.07±9.22
9	1	0	-1	26.15±10.69
K_1	1.059 1	1.534 8	0.901 5	
K_2	1.117 1	0.855 5	1.031 0	
K_3	1.083 1	0.869 0	1.326 8	
k_1	0.324 9	0.470 9	0.276 6	
k_2	0.342 8	0.262 5	0.316 3	
k_3	0.332 3	0.266 6	0.407 1	
因素主次	B>C>A			
优方案	$A_0B_{-1}C_0$			

注: K_1 、 K_2 、 K_3 分别表示在低、中、高3个水平下的实验结果总和; k_1 、 k_2 、 k_3 分别表示在低、中、高3个水平下的实验结果平均值。

由表2可知,对包封率影响最大的因素是芯壁质量比,其次为SPI和SA质量比,最后是壁材质量分数。经验证, $A_0B_{-1}C_1$ 方案的包封率低于正交表中包封率最大的 $A_0B_{-1}C_0$ 方案,确定最终SPI-SA微胶囊制备的最佳工艺条件为 $A_0B_{-1}C_0$,即壁材质量分数为2.0%,芯壁质量比为0.5,SPI和SA质量比为2:1。在上述最佳工艺条件下,所制备的SPI-SA微胶囊包封率约为30.6%,载药率最大可达3.51%,产率约为18.8%。

2.3 SPI-SA微胶囊的形貌分析

选取代表性样品粉末,观察其在扫描电子显微镜下的形貌。图2所示为以大豆分离蛋白和水杨酸为壁材的微胶囊扫描电镜照片。所制备的SPI-SA微胶囊呈球形,囊壁较为密实,表面相对粗糙,存在凹凸不平的情况。微胶囊粉末分散性较好,无团聚黏连现象。微胶囊周围的杂质较多,推测是由于水杨酸为小分子,因此形成的囊壁网络有所松散,容易出现更多的碎片。

2.4 SPI-SA微胶囊的粒径分析

图3所示为通过激光粒度仪测定的SPI-SA微胶囊的粒径分布。结果显示,SPI-SA微胶囊的平均粒径为38.3 μm ,粒径分布呈现2个主峰,其中40 μm 左右的主峰应为所制备的SPI-SA微胶囊,10 μm 左右的主峰应为壁材碎片,与扫描电镜结果基本相符。

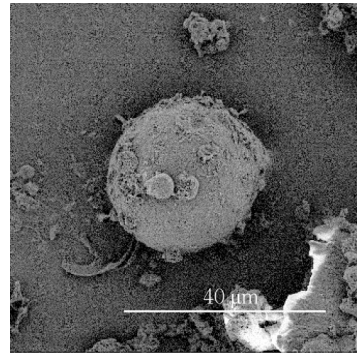


图2 SPI-SA微胶囊扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of SPI-SA microcapsules

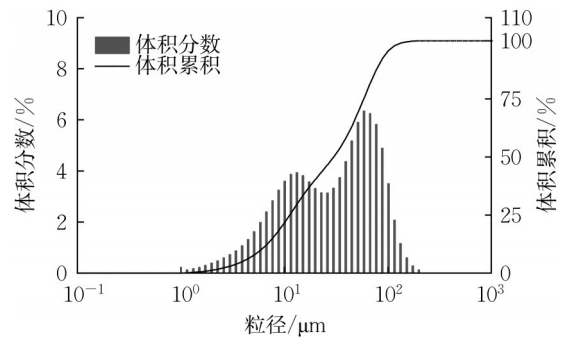


图3 SPI-SA微胶囊粒径分布

Fig.3 Particle diameter distribution of SPI-SA microcapsules

2.5 SPI-SA微胶囊的傅里叶红外光谱分析

SPI-SA微胶囊的红外光谱结果如图4所示。

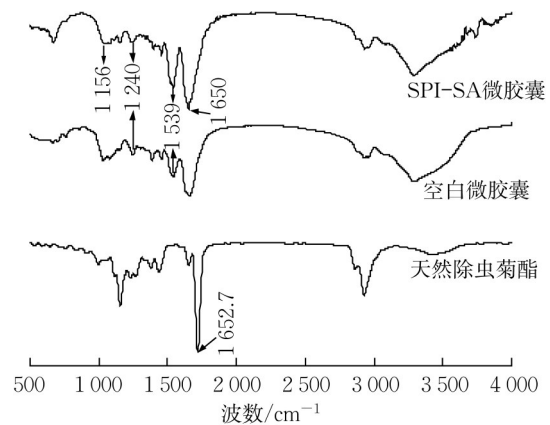


图4 SPI-SA微胶囊封装前后红外光谱

Fig.4 FT-IR of SPI-SA microcapsules before and after encapsulation

天然除虫菊酯的吸收峰包括在1652.7 cm^{-1} 处酮基的C=O伸缩振动特征峰、1156 cm^{-1} 处烷烃类C—O伸缩振动特征峰,均有一定程度的增强和变宽。对比空白微胶囊和SPI-SA微胶囊,大豆分离蛋白的吸收峰包括1650 cm^{-1} 附近酰胺I带的C=

O伸缩振动峰、 1539 cm^{-1} 附近酰胺Ⅱ带的N—H弯曲振动峰、 1240 cm^{-1} 附近酰胺Ⅲ带的C—O伸缩振动峰和C—O—C伸缩振动峰,均相互对应,峰强弱无显著变化,成囊前后大豆分离蛋白基团基本没有发生改变。据此可以判断,SPI-SA微胶囊将除虫菊酯成分包埋成功。

2.6 微胶囊的热稳定性分析

图5所示为所制备SPI-SA微胶囊的热重分析曲线。

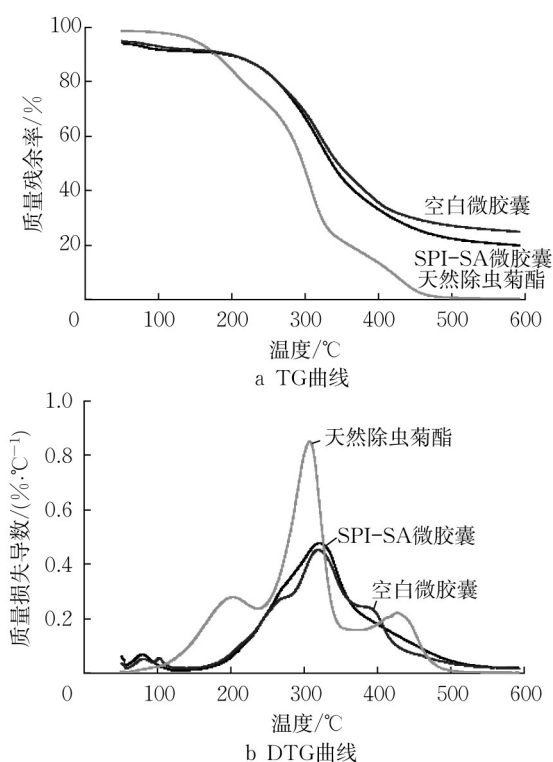


图5 SPI-SA微胶囊热重分析曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of SPI-SA microcapsules

在升温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中,SPI-SA微胶囊发生了少量质量损失,推测为自由水的损失;温度升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,第2次质量损失开始出现,至 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处质量损失速率达到最高,较天然除虫菊酯的最高降解速率对应温度稍有推迟,同空白微胶囊的质量损失趋势基本一致,封装后SPI-SA微胶囊的最高降解速率略大于空白微胶囊。温度升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,水杨酸首先发生分解,导致微胶囊囊壁出现破损,内部的芯材被释放,随后芯材与壁材共同发生了大量的质量损失。 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,微胶囊质量损失速率逐渐变缓,剩余天然除虫菊酯继续分解完全。综合以上分析可知,微胶囊在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内能够较好地保护天然除虫菊酯免受热分解的影响,而在超过 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下

无法提升天然除虫菊酯的热稳定性。

2.7 SPI-SA微胶囊的缓释性分析

采用恒温热失重方法对SPI-SA微胶囊的缓释性进行测定。图6所示为天然除虫菊酯、SPI-SA微胶囊在所设置的系列温度下分别放置2、4、6 h后的恒温失重曲线。对比图6a、b可知,当加热温度分别为 105 、 125 、 145 、 165 、 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,6 h后SPI-SA微胶囊中天然除虫菊酯的挥发率低于天然除虫菊酯的挥发率;当温度高于 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,SPI-SA微胶囊质量残余率的下降比天然除虫菊酯缓和。

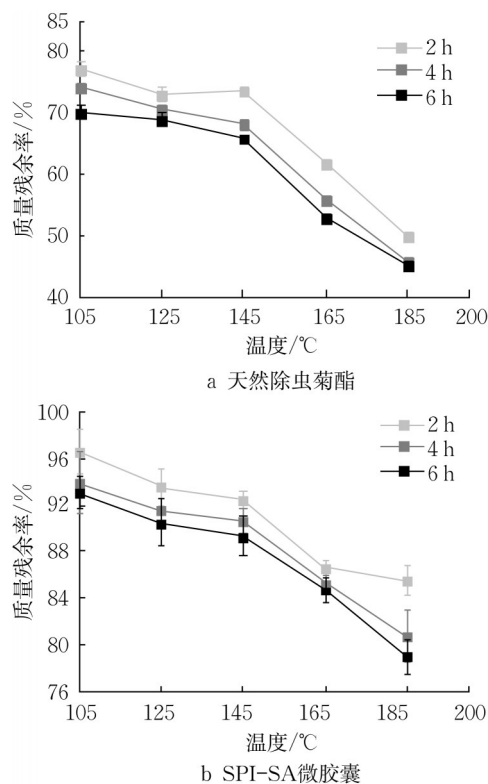


图6 不同温度和时间条件下的恒温失重曲线

Fig.6 Mass volatilization curves under different temperatures and times

图7所示为天然除虫菊酯和SPI-SA微胶囊在 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的恒温失重曲线。在1 h内,微胶囊中天然除虫菊酯质量有较为明显的损失,推测是微胶囊表面的天然除虫菊酯在高温下挥发;在6 h内,微胶囊中天然除虫菊酯的质量挥发低于天然除虫菊酯的质量挥发。在 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置6 h,天然除虫菊酯的质量损失率为 47.2% ,SPI-SA微胶囊的质量损失率为 15.3% 。结果表明,SPI-SA微胶囊在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下具备一定的缓释性。

2.8 SPI-SA微胶囊的储存稳定性分析

图8所示为所制备的SPI-SA微胶囊避光冷藏

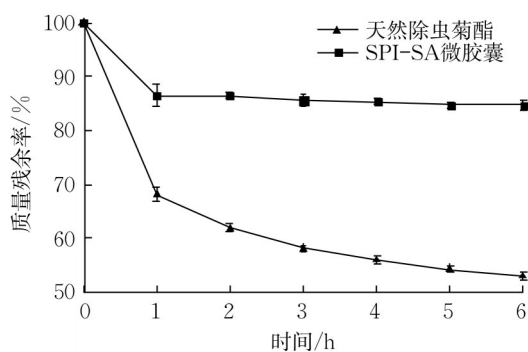


图7 165 °C下恒温失重曲线
Fig.7 Mass volatilization curve at 165 °C

于4 °C的冰箱5个月后,SPI-SA微胶囊的载药率及包封率变化曲线。可以看出,微胶囊的包封率先上升,此阶段微胶囊表面的除虫菊酯先挥发。储存1个月后,微胶囊内部封装的天然除虫菊酯逐渐渗出,包封率开始下降。载药率的下降速度相对较快,在第1个月内减少了约0.9%;储存至5个月,载药率为1.9%,下降了约44.8%。

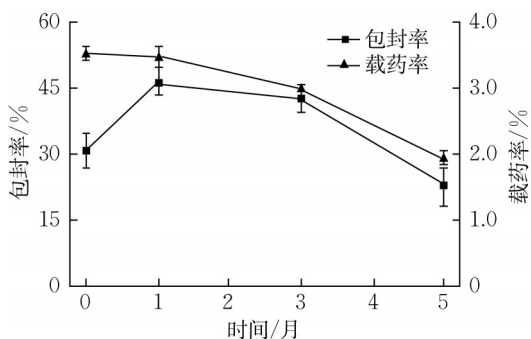


图8 4 °C避光条件下SPI-SA微胶囊的稳定性曲线
Fig.8 Stability curves of SPI-SA microcapsules under 4 °C dark conditions

图9所示为SPI-SA微胶囊自然光照下室温储存86 d后,微胶囊的载药率及包封率变化曲线。可以看出,SPI-SA微胶囊的包封率持续上升。微胶囊载药率下降速率相对稳定,且显著高于低温避光储存条件。至第28 d,载药率减少了约52.8%;至第86 d,微胶囊载药率为0.39%,下降了约88.8%。

在低温避光条件下,SPI-SA微胶囊储存5个月载药率下降较为明显,货架期设定为3个月较为适中。在室温自然光照条件下,SPI-SA微胶囊的载药率下降速度相对较快,但包封率变化平缓,具有一定的缓释性。因此,在室温自然光照下SPI-SA微胶囊的储存稳定性相对较差,推测与水杨酸本身容易光解的性质有关。

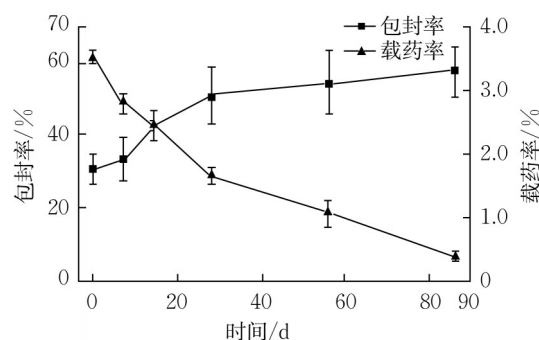


图9 室温自然光照条件下SPI-SA微胶囊的稳定性曲线
Fig.9 Stability curves of SPI-SA microcapsules under room temperature and light conditions

2.9 微胶囊的抑菌性分析

在所选用的壁材中,大豆分离蛋白具有一定的抑菌性,但相对较弱;水杨酸作为医药个护行业中常用的抑菌剂,对于细菌、真菌都具有良好的抗菌效果。为了验证水杨酸作为壁材后的抑菌效果,采用大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌作为革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌和真菌的代表菌种,对SPI-SA微胶囊进行了体外抑菌性测试,共设置空白对照、天然除虫菊酯、水杨酸、SPI-SA空白微胶囊和SPI-SA微胶囊5个实验组别。

图10所示为大肠杆菌体外抑菌性测试结果。实验结果显示,与空白对照组相比,天然除虫菊酯共培养后菌落数并无减少,无抑菌性;水杨酸、SPI-SA空白微胶囊、SPI-SA微胶囊共培养后的菌落数明显减少,抑菌率可分别达99.99%、98.71%、99.57%。

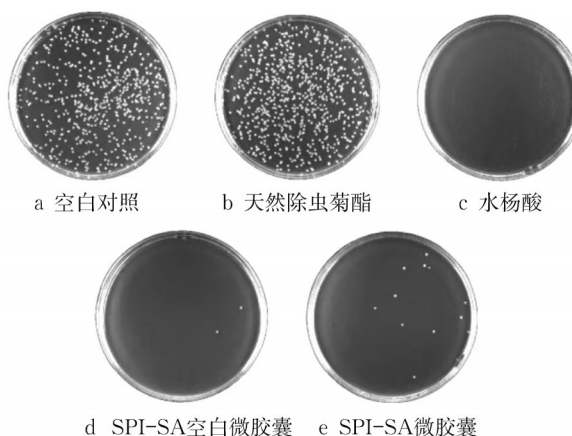


图10 大肠杆菌体外抑菌性测试结果
Fig.10 In vitro antibacterial activity of *Escherichia coli*

图11所示为金黄色葡萄球菌体外抑菌性测试结果。与空白对照组相比,天然除虫菊酯共培养后

菌落数并无减少,无抑菌性;水杨酸、SPI-SA 空白微胶囊、SPI-SA 微胶囊共培养后的菌落数明显减少,抑菌率可分别达 99.99%、99.57%、99.99%。

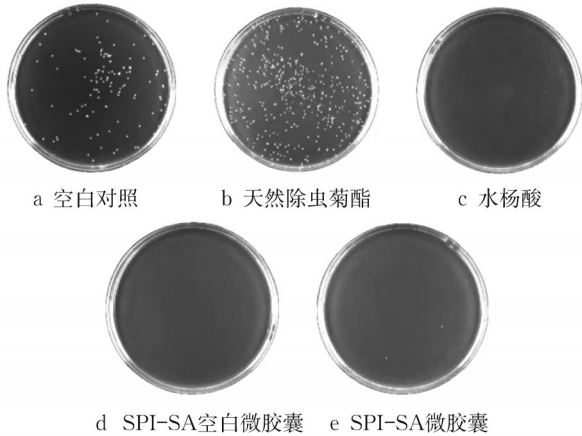


图 11 金黄色葡萄球菌体外抑菌性测试结果

Fig.11 In vitro antibacterial activity of *Staphylococcus aureus*

图 12 所示为白色念珠菌体外抑菌性测试结果。实验结果显示,天然除虫菊酯对白色念珠菌无抑菌性;水杨酸的培养基上无可见菌落,抑菌率可达 99.99%;SPI-SA 空白微胶囊和 SPI-SA 微胶囊共培养后的菌液浓度均高于空白对照,无抑菌性。因此,SPI-SA 微胶囊未能保留水杨酸对于白色念珠菌良好的抑菌性。推测是由于白色念珠菌生长最适宜的 pH 值为 5.5,而微胶囊制备过程改变了 pH 值条件,不但未能保留水杨酸对白色念珠菌的抑菌能力,而且为白色念珠菌提供了良好的生存环境,因此所制备的空白微胶囊和 SPI-SA 微胶囊经共培养后的菌落数显著高于空白对照组。

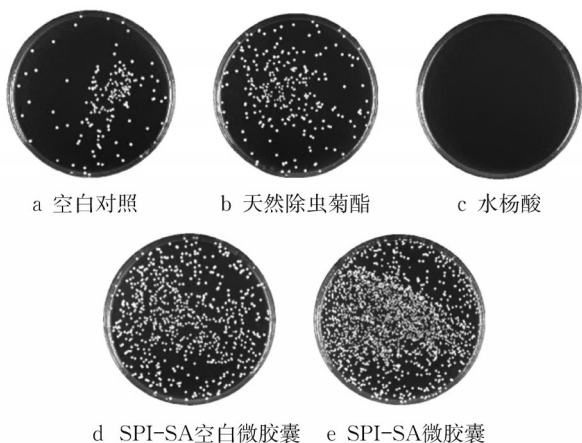


图 12 白色念珠菌体外抑菌性测试结果

Fig.12 In vitro antibacterial activity of *Candida albicans*

水杨酸是一种环境友好的安全型抗菌剂,其作用机制是产生活性氧,破坏细胞膜和细菌细胞壁等结构,导致蛋白质泄漏和细胞能量损失。水杨酸与微胶囊技术的结合,往往是将其作为芯材被包封而实现缓释。Song 等^[19]制备了水杨酸/ β -环糊精包合物,产物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有优异的抗菌性能。Ma 等^[20]合成了以聚脲甲醛为壁材、水杨酸为芯材的微胶囊,微胶囊中水杨酸的负载量约为 40%,对于金黄色葡萄球菌的抑菌率为 98.88%。相比之下,本研究中所制备的 SPI-SA 微胶囊在最佳制备条件下,水杨酸的添加量约为 22%,而对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99.99%,性能更为优异。

3 结语

以大豆分离蛋白和水杨酸为主要壁材,采用复凝聚法可将天然除虫菊酯封装在微胶囊中。SPI-SA 微胶囊制备的最佳条件为:pH 值 4.25、壁材质量分数 2.0%、芯壁质量比 0.5、SPI 和 SA 质量比 2:1。在此最佳反应工艺条件下制备的微胶囊包封率约为 30.6%,载药率最大可达 3.51%,平均粒径为 38.3 μm 。所制备的 SPI-SA 微胶囊在 200 $^{\circ}\text{C}$ 内具有良好的热稳定性和缓释性,适用于农田杀虫的应用场景;同时,SPI-SA 微胶囊保留了水杨酸的抑菌功能,对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌皆具有良好的抑菌效果。目前该微胶囊在产率与低温避光储存稳定性方面仍需进一步完善,以降低产品生产中的原料损耗与产品损失。

作者贡献声明:

徐 冉:项目规划与管理,实验规划,论文审阅及修订。

张保晴:数据分析,实验结果可视化,论文写作。

刘海容:方法设计,实验探究,数据整理。

参考文献:

- [1] ISMAN M B. Botanical insecticides in the twenty-first century: fulfilling their promise? [J]. Annual Review of Entomology, 2020, 65:233.
- [2] PAN L, FENG X, ZHANG H. Dissipation and residues of pyrethrins in leaf lettuce under greenhouse and open field conditions [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(7):822.
- [3] MARTINS I M, BARREIRO M F, COELHO M, et al. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245:191.

- [4] 徐冉, 黄虹, 袁建梅, 等. 以 β -环糊精制备除虫菊酯微胶囊及应用[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2019, 47(12):1772.
XU Ran, HUANG Hong, YUAN Jianmei, *et al.* Preparation of pyrethrins microcapsule by β -cyclodextrin and application[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2019, 47(12): 1772.
- [5] 徐冉, 刘海容, 崔婧媛. 基于正硅酸乙酯的农药缓释微胶囊制备优化及表征[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2022, 50(9):1339.
XU Ran, LIU Hairong, CUI Jingyuan. Synthesis optimization and characterization of pesticide sustained release microcapsule based on TEOS [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2022, 50(9): 1339.
- [6] ZHOU Y, HU K, GUO Z, *et al.* PLLA microcapsules combined with silver nanoparticles and chlorhexidine acetate showing improved antibacterial effect[J]. Materials Science and Engineering C, 2017, 78:349.
- [7] YANG H, LI Q, YANG L, *et al.* The competitive release kinetics and synergistic antibacterial characteristics of tea polyphenols/ ϵ -poly-L-lysine hydrochloride core-shell microcapsules against *Shewanella putrefaciens* [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(12):3542.
- [8] YANG S, ZHANG F, ZHAO J, *et al.* Synthesis of inorganic/organic hybrid-shell antibacterial polyurea microcapsules loaded with Ag/TiO₂ nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 691:133814.
- [9] YANG B, ZHANG X, BAO X, *et al.* Glycopeptide derived from soybean β -conglycinin inhibits the adhesion of *Escherichia coli* and *Salmonella* to human intestinal cells [J]. Food Research International, 2008, 41(6):594.
- [10] MATSUMURA Y, SIRISON J, ISHI T, *et al.* Soybean lipophilic proteins: origin and functional properties as affected by interaction with storage proteins [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017, 28:120.
- [11] 冯建岭, 彭云婷, 李迎秋. 大豆分离蛋白的功能特性及应用[J]. 粮食与食品工业, 2017, 24(6):37.
FENG Jianling, PENG Yunting, LI Yingqiu. Functional properties and applications of soy protein isolate [J]. Cereal & Food Industry, 2017, 24(6): 37.
- [12] SONG F, TANG D-L, WANG X-L, *et al.* Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(10):3369.
- [13] NISHINARI K, FANG Y, GUO S, *et al.* Soy proteins: a review on composition, aggregation and emulsification [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39:301.
- [14] TIMILSENA Y P, AKANBI T O, KHALID N, *et al.* Complex coacervation: principles, mechanisms and applications in microencapsulation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121:1276.
- [15] YUAN Y, KONG Z-Y, SUN Y-E, *et al.* Complex coacervation of soy protein with chitosan: constructing antioxidant microcapsule for algal oil delivery [J]. LWT, 2017, 75:171.
- [16] SOUSA F L, SANTOS M, ROCHA S M, *et al.* Encapsulation of essential oils in SiO₂ microcapsules and release behaviour of volatile compounds [J]. Journal of Microencapsulation, 2014, 31(7):627.
- [17] 葛艳蕊. 缓释型香精微胶囊的研制[D]. 北京:北京化工大学, 2005.
GE Yanrui. Study on the preparation of controlled release microcapsulation of rose perfume [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [18] 吕怡. 复合凝聚反应制备茉莉香精微/纳米胶囊及其机理研究[D]. 无锡:江南大学, 2013.
LÜ Yi. Preparation of jessmine essence micro/nano-capsule via complex coacervation and its mechanism research [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [19] SONG X, LI R, ZHANG Q, *et al.* Antibacterial effect and possible mechanism of salicylic acid microcapsules against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(19): 12761.
- [20] MA C, WANG W, KONG D, *et al.* A novel all-organic microcapsule with excellent long-term antibacterial and anti-corrosion performances [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 634: 553.