

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171005405

艾蒿油-壳聚糖抗菌微胶囊的制备及其应用

王亚¹, 黄菁菁², 张如全²

(1. 武汉纺织大学 服装学院, 湖北 武汉 430073;

2. 武汉纺织大学 纺织纤维及制品教育部重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要 为研制用于医用非织造布抗菌整理的低毒高效广谱的天然抗菌剂, 采用乳化交联法, 制备艾蒿油-壳聚糖抗菌微胶囊。研究了艾蒿油与壳聚糖质量比、水相与油相的体积比、复乳搅拌速度对微胶囊的外观形态及尺寸的影响; 借助扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、马尔文粒度分析仪等对样品进行表征; 将抗菌微胶囊用于医用非织造布的整理并测试其抗菌性能。结果表明: 艾蒿油与壳聚糖的质量比为 2:1, 水相与油相的体积比为 1:5, 搅拌速度为 800 r/min 为最佳制备条件, 制得的微胶囊尺寸分布在 800~1 800 nm 之间, 均匀度好; 当微胶囊质量浓度为 20 g/L, 表面活性剂质量浓度为 2.0 g/L, 2D 树脂质量浓度为 120 g/L, 氯化镁质量浓度为 28 g/L, 热烘温度为 50 °C, 整理试样对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为 96.66% 和 98.88%。

关键词 壳聚糖微胶囊; 抗菌整理; 乳化化学交联法; 非织造布; 天然抗菌剂

中图分类号: TS 195; TS 176

文献标志码: A

Preparation and application of antimicrobial mug wort oil-chitosan microcapsules

WANG Ya¹, HUANG Jingjing², ZHANG Ruquan²

(1. College of Clothing Technology, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China; 2. Key Laboratory of Textile Fiber & Product, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan, Hubei 430073, China)

Abstract In order to develop a kind of low toxicity, high efficiency and broad spectrum natural antimicrobial agent used for antimicrobial finishing of medical nonwovens, the antimicrobial mug wort oil-chitosan microcapsules were prepared by emulsion crosslinking. The effect of mass ratio of mug wort oil to chitosan, volume ratio of water continuous phase to oil phase, speed of stirring on the appearance morphology and size of the microcapsules was investigated. The microcapsules were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transfer infrared red and a laser particle size analyzer. The results show that the optimal conditions are mass ratio of mug wort oil to chitosan of 2:1, volume ratio of water continuous phase to oil phase of 1:5, and the stirring speed of 800 r/min. The size of microcapsules is 800~1 800 nm, and the particle size distribution is narrow. When the mass concentrations of the microcapsules, the surfactant, 2D resin and magnesium chloride are 20 g/L, 2.0 g/L, 120 g/L and 28 g/L respectively, and the drying temperature is 50 °C. The finished samples show the antibacterial rate of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* reaches 96.66% and 98.88%, respectively.

Keywords chitosan microcapsule; antimicrobial finishing; emulsion crosslinking; nonwoven fabric; natural antimicrobial agent

艾蒿油(mug wort oil)是提取自菊科植物艾蒿干燥叶^[1]的一种天然抗菌物质,具有抗菌谱广、抗菌活性强等优点,并有抗炎、止血、降血压、降血

糖、平喘、免疫调节等多种药理作用^[2~3],但艾蒿油味道强烈,存在有效成分不稳定、贮藏不易等缺点,限制了其应用。使用微胶囊技术可提高艾蒿

收稿日期: 2017-10-17 修回日期: 2018-01-19

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目(2013CFA090)

第一作者简介: 王亚(1990—),女,硕士生。主要研究方向为医用防护服。

通信作者: 张如全, E-mail: zry2010@gmail.com。

油的稳定性,扩大其应用范围。微胶囊技术因其优异的缓释保护和改变物态的能力,在印染、医药、食品加工、纺织品功能整理等领域得到迅速发展和广泛应用^[4-6]。利用微胶囊技术将一些抗菌耐久性差、抗菌谱不够广的抗菌剂或抗菌物质包覆起来制成微胶囊抗菌剂,可改善抗菌剂的加工性能,扩大其应用范围,而后整理技术和微胶囊技术的结合可赋予医用防护材料更好的抗菌效果和保健功能^[7]。

目前医用防护材料的抗菌整理所采用的抗菌剂主要包括有机溶出型抗菌剂、无机纳米银离子及其化合物和壳聚糖等天然抗菌材料等^[7-9]。在实际应用中这些抗菌剂都存在一些缺陷:部分有机抗菌剂(如季铵盐等有机化合物)对皮肤有刺激性,安全性较低,且抗菌耐久性差;无机金属类抗菌剂(如银离子及其化合物)成本较高,抗菌迟效,且这些重金属离子与人体接触会被人体吸收,累积在体内,对人体造成伤害;天然抗菌剂对光、热敏感,遇化学药品不稳定,不易存储^[10]。

基于此,本文采用乳化交联法^[11],利用微胶囊技术将壳聚糖和艾蒿油 2 种天然抗菌物质相结合^[12],制成兼具艾蒿油抗菌谱广、抗菌活性强和壳聚糖良好的稳定性和无毒级安全性的艾蒿油-壳聚糖抗菌微球,并将其用于医用全棉非织造布的抗菌整理,用振动烧瓶法测试整理后样品的抗菌性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$),化学纯,上海麦克林生物化学试剂有限公司;艾蒿油,化学纯,吉安博锐香料有限公司;吐温 80,司班 80,液体石蜡,化学纯,戊二醛溶液 25%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;全棉水刺非织造布,面密度为 18 g/m²,深圳全棉时代科技有限公司。

VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪,布鲁克光谱仪器公司;JSE-IT300 A 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;ZEN3600 型马尔文粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司。

1.2 艾蒿油-壳聚糖微胶囊的制备

采用乳化化学交联法制备艾蒿油-壳聚糖微胶囊:将 2 mL 的纯乙酸溶于 98 mL 的去离子水中,制成体积分数为 2% 的乙酸溶液,称取 2 g 壳聚糖溶于 2% 的乙酸溶液(含 1% Tween80),再将艾蒿油-壳聚糖混合溶液加入 500 mL 圆底烧瓶中,并置于

40 °C 的恒温油浴锅中,通过高速机械搅拌 30 min 制得初乳;然后将一定质量的初乳滴入含有 2% Span80 的液体石蜡中,其中 Span80 为乳化剂,置于 40 °C 恒温的油浴锅中,一定速度下机械搅拌 2 h 制得复乳;取 25% 戊二醛溶液 3 mL 缓慢滴入复乳中,机械搅拌速度降至 500 ~ 600 r/min,交联固化 4 h 后得到微胶囊溶液;用石油醚洗去液体石蜡,异丙醇脱水,低速离心机分离出固态微胶囊,常温干燥 48 h,研磨制得艾蒿油-壳聚糖微胶囊粉末。

1.3 微胶囊性能表征方法

采用扫描电子显微镜对微胶囊粉末的微观形态放大 3 000 ~ 5 000 倍进行观察,对比不同条件下微胶囊成球形态和尺寸,确定其主要影响因素并进行分析。

使用傅里叶红外光谱仪分别对艾蒿油、壳聚糖和微胶囊进行扫描,对比其特征峰,确定微胶囊主要成分。

用马尔文粒度分析仪测试微胶囊尺寸和分布范围,并分析其分布状态。

1.4 医用非织造布整理工艺

工艺处方:抗菌整理剂(自制艾蒿油-壳聚糖微胶囊)质量浓度为 20 g/L,表面活性剂质量浓度为 2 g/L,2D 树脂质量浓度为 120 g/L,氯化镁质量浓度为 28 g/L。

工艺流程:医用全棉非织造布 → 浸渍整理液(三浸三轧) → 烘干(50 °C, 10 min)。

将待整理织物浸入到整理液中,浴比为 1:20,三浸三轧,轧液率为 100%,然后放入温度为 50 °C 的烘箱中,烘焙 10 min,即得到后整理织物。

1.5 抗菌性能测试

将整理后的全棉非织造布样和未经整理的空白布样,使用金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作为测试菌种,按照 GB/T 20944.3—2008《纺织品 抗菌性能的评价 第 3 部分:振荡法》测试其抗菌性能。

经过抗菌整理的布样和空白对照样在锥形烧瓶中与测试菌液振荡接触 18 h 后,比较空白布样与抗菌布样振荡烧瓶中的活菌浓度,按下式计算抑菌率。

$$Y = \frac{W_t - Q_t}{W_t} \times 100\%$$

式中:Y 为试样的抑菌率,%; W_t 为空白样即未经整理的布样振荡接触 18 h 后烧瓶内的活菌浓度的平均值,CFU/mL; Q_t 为整理试样振荡接触 18 h 后烧瓶内的活菌浓度的平均值,CFU/mL。

将整理后的布样,以革兰氏阳性菌代表菌种金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性菌代表菌种大肠杆菌为实验测试菌种,使用未经过抗菌整理的非织造布作

为对比样,选择适用于非溶出型纤维制品抗菌性能的振荡烧瓶法,测试整理后试样的抗菌性能。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊外观形貌分析

采用乳化交联法制备艾蒿油-壳聚糖微胶囊,初乳与复乳的体积比为 1:5,复乳的机械搅拌速度为 800 r/min,交联剂体积分数为 3% 时,制得微胶囊样品。在扫描电子显微镜下观察微胶囊的外观形态、粒径大小、分布以及杂质情况,结果如图 1 所示。可以看出:微胶囊形态完整,成球率高,球形度好;粒径大小较均匀,均在 2 μm 以下,分散性较好;微胶囊表面光滑。

2.1.1 艾蒿油与壳聚糖质量比对微胶囊形态影响

将艾蒿油与壳聚糖的质量比分别设定为 2:1、1:1 和 1:2,复乳的搅拌速度设置为 800、900 r/min 制备微胶囊。采用扫描电子显微镜观察其表面形貌,结果如图 2 所示。通过观察发现:在搅拌速度为

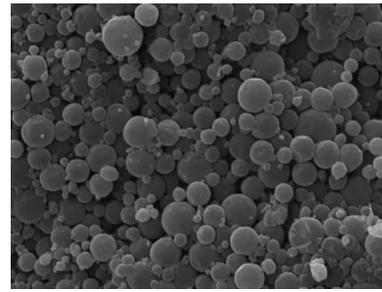


图 1 艾蒿油-壳聚糖微胶囊($\times 3\ 000$)

Fig. 1 Mug wort oil chitosan microcapsules($\times 3\ 000$)

800、900 r/min 2 个条件下,艾蒿油与壳聚糖的质量比为 2:1 时,微胶囊均成球性更好且无黏连,均匀度好;当二者质量比变为 1:1,搅拌速度为 900 r/min 时,微胶囊尺寸变小,但是黏连现象严重,搅拌速度为 800 r/min,碎屑较多,大小不均;当艾蒿油与壳聚糖质量比为 1:2 时,2 种搅拌速度下的微胶囊其碎屑和杂质均增多,成球性差。综上所述,将艾蒿油与壳聚糖的质量比设定为 2:1 时,微胶囊的形态、尺寸以及均匀度都为最佳。

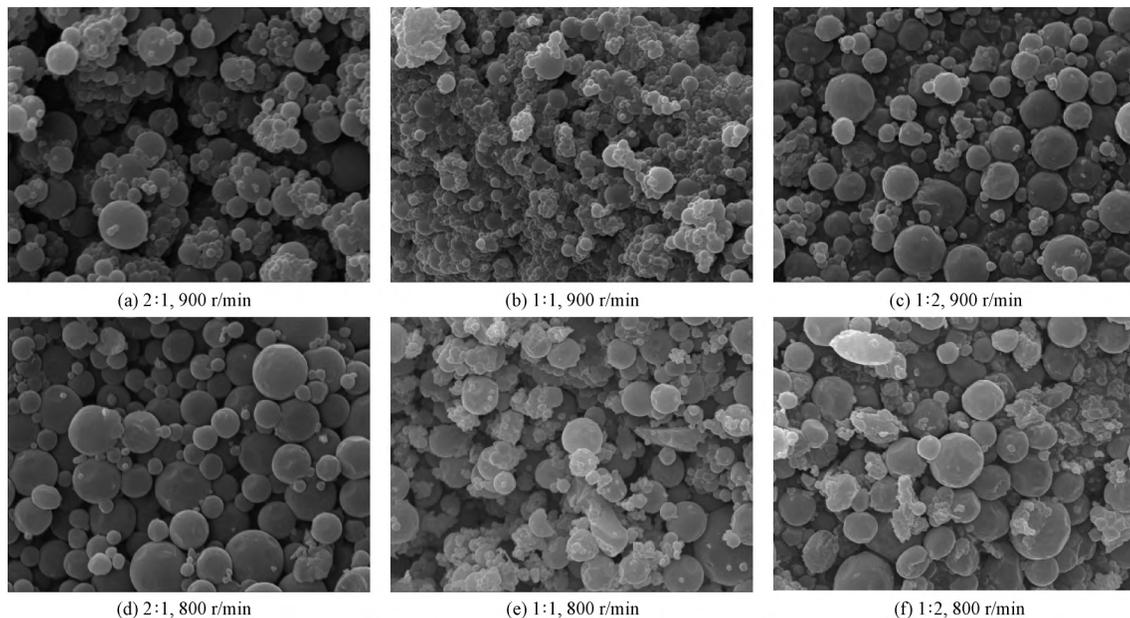


图 2 不同质量比艾蒿油与壳聚糖制得的微胶囊 SEM 照片($\times 5\ 000$)

Fig. 2 SEM images of microcapsules with different ratio of mug wort oil and chitosan($\times 5\ 000$)

2.1.2 水相与油相体积比对微胶囊形态影响

图 3 示出不同水相与油相体积比制得的微胶囊(搅拌速度为 800 r/min)。可见:当水相与油相即初乳与液体石蜡的体积比为 1:10 时,微胶囊的球体较大,且碎屑较多,成球度差;当水相与油相的比例为 1:5 时,球体大小适中,均匀度好,成球度高;当继续增加水相与油相的体积比到 3:10 时,虽然微胶囊的球体大小均匀,尺寸变得更小,但出现黏连现象,且球体表面粗糙,有碎屑附着。综上分析,水相与油相的最佳体积比为 1:5。

2.1.3 交联时搅拌速度对微胶囊形态影响

图 4 示出不同搅拌速度下制得微胶囊的 SEM 照片。可以看出:随着复乳的搅拌速度从 500 r/min 增加到 1 000 r/min,微胶囊的尺寸逐步变小;当搅拌速度增加到 900 r/min 时,微球由于过小而发生黏连现象;当速度达到 1 000 r/min 时,微胶囊已经交联成块状。经分析可知,复乳的最佳搅拌速度为 800 r/min,此时的微胶囊尺寸为 1~2 μm ,尺寸较小,均匀度好,且未发生黏连。

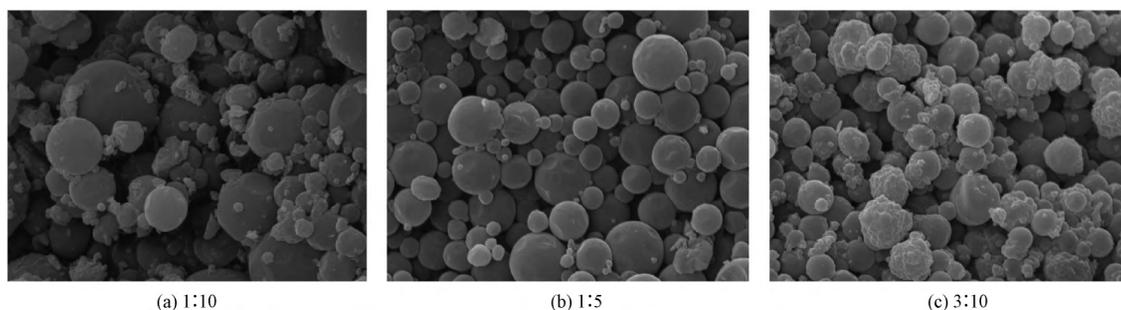


图 3 不同水相与油相体积比制得的微胶囊的 SEM 照片(×5 000)

Fig.3 SEM images of microcapsules with different ratio of water continuous phase and oily outer phase(×5 000)

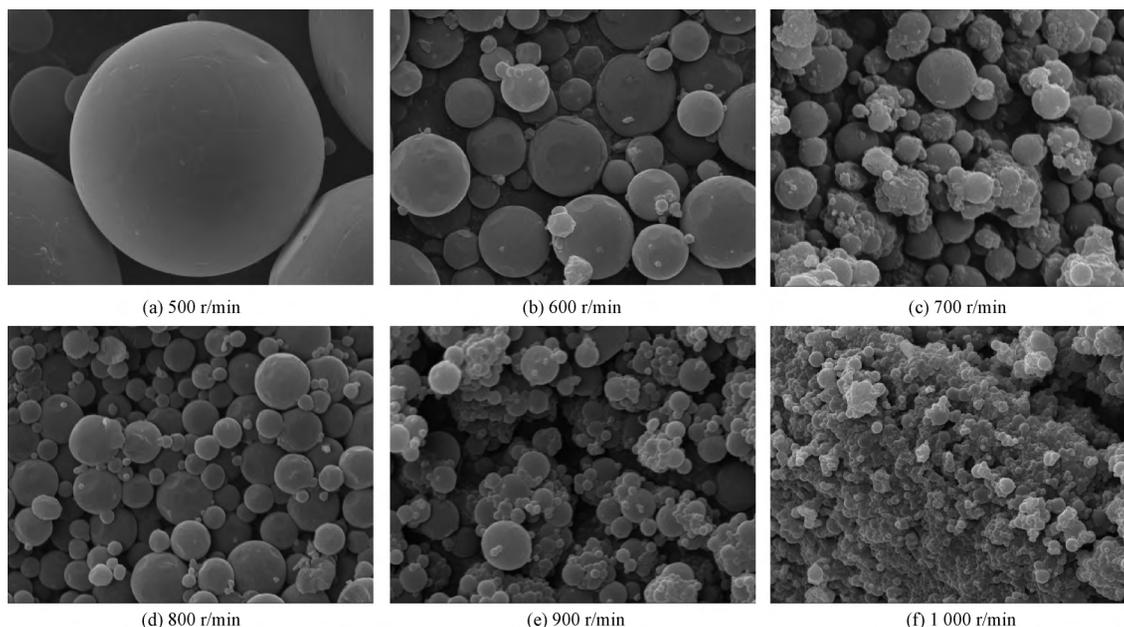


图 4 不同搅拌速度制得微胶囊的 SEM 照片(×5 000)

Fig.4 SEM images of microcapsules with different stirring speed(×5 000)

2.2 微胶囊粒径分析

图 5 为所制艾蒿油微胶囊粉末的粒径分布图。可以看到,大部分微胶囊的尺寸都分布在 800 ~ 1 800 nm 之间,平均粒径为 1 273 nm,其中 1 100 nm 左右所占比例最高,并呈正态分布。艾蒿油微胶囊粒径分布集中,均匀度好,粒径控制较好。通过分析比较可知,由马尔文激光粒度仪测定的微胶囊粒径略小于扫描电镜分析结果,这是由于在扫描电镜中观察发生团聚的微胶囊在测试溶剂乙醇的作用下分散,因此马尔文粒度分析仪的测试结果较电镜中观察的结果偏小,但更为准确客观。

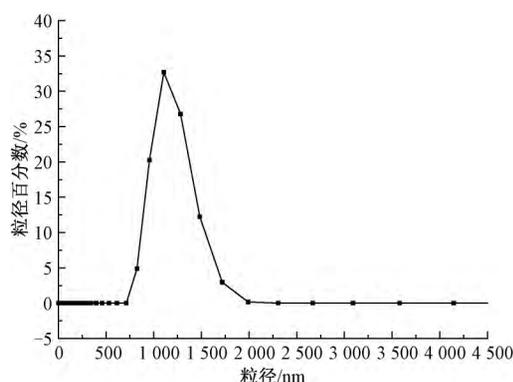


图 5 微胶囊粉末的粒径分析图

Fig.5 Particle distribution of microcapsule

2.3 微胶囊红外光谱分析

图 6 为艾蒿油、壳聚糖和艾蒿油-壳聚糖微胶囊的红外光谱曲线图。如图中艾蒿油的红外光谱曲线所示 3 437、2 934 cm^{-1} 处为艾蒿油的主要有效成分蒎烯醇 4 与 α -蒎烯醇的特征峰,即—OH 和—CH 的伸缩振动吸收峰。由图 6 微胶囊红外光谱曲线可知: 3 396 cm^{-1} 处氨基伸缩振动吸收峰变窄效

果明显,特征峰强度减弱;吸收峰从 1 597 cm^{-1} 处移到了 1 637 cm^{-1} ,这表明氨基发生变化,峰的强度减弱表明壳聚糖中的氨基酸分子参与了化学反应。在 1 726、1 346、1 248、1 195 cm^{-1} 等处艾蒿油的特征峰不明显,可能是由于艾蒿油为混合天然物质,含量较少,且可能是壳聚糖的酰胺基以及希夫碱的结构特征被掩盖,因此说明艾蒿油已经包裹壳聚糖微胶

囊中。

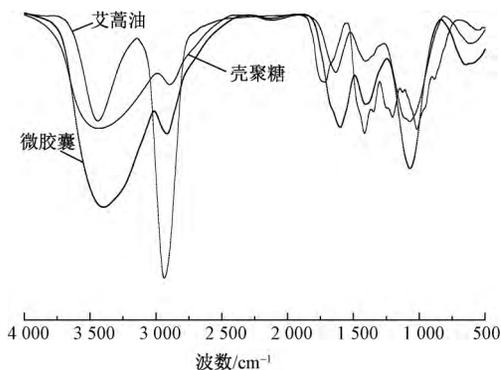


图 6 艾蒿油、壳聚糖和微胶囊红外光谱对比图

Fig. 6 Comparison image of mug wort oil , chitosan and microcapsules

2.4 微胶囊非织造布抗菌性能分析

将最佳优化方案条件下制备的抗菌微胶囊用于医用非织造布的整理。抗菌测试选用的振荡烧瓶法,是模拟人体穿衣环境适于非溶出性抗菌织物的测试方法。抗菌测试所选用的测试菌种分别为革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌代表菌种,以此来验证抗菌织物的抗菌效果及抗菌广度。

根据平板上的菌落数和抑菌率计算公式,艾蒿油-壳聚糖微胶囊医用抗菌非织造布对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为 96.66% 和 98.86%,说明通过艾蒿油-壳聚糖微胶囊整理过的全棉水刺非织造布对测试菌株的抑菌率均达到 95% 以上,表明艾蒿油-壳聚糖微胶囊天然抗菌剂可赋予全棉医用非织造布良好的抗菌性能。

3 结 论

1) 采用乳化交联法制备的艾蒿油-壳聚糖微胶囊的最佳条件:艾叶油与壳聚糖的质量比为 2:1,水相与油相的体积比为 1:5,搅拌速度为 800 r/min。

2) 实验制得的微胶囊平均粒径为 1 273 nm,呈正态分布,均匀度好。

3) 经过微胶囊整理过的全棉水刺非织造布对测试菌株的抑菌率均达到 95% 以上,表明艾蒿油-壳聚糖微胶囊天然抗菌剂可赋予全棉医用非织造布良好的抗菌性能。

FZXB

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 2015 中华人民共和国药典 [M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:89.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China, 2015 [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2015:89.

[2] 李真真,吕洁丽,张来宾,等. 艾叶的化学成分及药

理作用研究进展 [J]. 国际药学研究杂志,2016,43(6):1059-1066.

LI Zhenzhen, LV Jieli, ZHANG Laibin, et al. Chemical constituents and pharmacology activities of artemisia argyi; research advances [J]. J Int Pharm Res, 2016, 43(6):1059-1066.

[3] 韩轶,戴璨,汤璐瑛. 艾叶挥发油抗病毒作用的初步研究 [J]. 氨基酸和生物资源,2005,27(2):14-16.

HAN Yi, DAI Can, TANG Luying. A preliminary study of virus-inhibiting effect of volatile oil from artemisia argyi [J]. Amino Acids & Biotic Resources, 2005, 27(2):14-16.

[4] 李扬. 微胶囊技术与纺织品功能性整理 [J]. 纺织报告,2017(3):42-44.

LI Yang. Microencapsulation technology and textile functional finishing [J]. Textile Reports, 2017(3):42-44.

[5] 吴娇,万兴云,田平,等. 基于微胶囊技术的抗菌防螨黏胶纤维及其性能 [J]. 合成纤维,2017(1):17-20.

WU Jiao, WAN Xingyun, TIAN Ping, et al. Chinese medicine anti-microbial & anti-mite viscose fibers prepared by microcapsule [J]. Synthetic Fiber in China, 2017(1):17-20.

[6] 刘袖洞,于炜婷,王为,等. 海藻酸钠和壳聚糖聚电解质微胶囊及其生物医学应用 [J]. 化学进展,2008,20(1):126-139.

LIU Xiudong, YU Weiting, WANG Wei, et al. Polyelectrolyte microcapsules prepared by alginate and chitosan for biomedical application [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(1):126-139.

[7] LIU Gaoyan, GAO Haiqi, LI Kaijun. Fabrication of silver nanoparticle sponge leather with durable antibacterial property [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 54:338-348.

[8] ZHANG Y, LI Y, LI J, et al. Synthesis and antibacterial characterization of waterborne polyurethanes with gemini quaternary ammonium salt [J]. Science Bulletin, 2015, 60(12):1114-1121.

[9] HARKAT-MADOURI L, ASMA B, MADANI K, et al. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of essential oil of Eucalyptus globulus, from Algeria [J]. Industrial Crops & Products, 2015, 78:148-153.

[10] 商成杰. 纺织品抗菌及防螨整理 [M]. 北京:中国纺织出版社,2009:107-129.

SHANG Chengjie. Antibacterial and Anti-mite Finishing of Textiles [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2009:107-129.

[11] PAVANETTO F, PERUGINI P, CONTI B, et al. Evaluation of process parameters involved in chitosan microsphere preparation by the o/w/o multiple emulsion method [J]. Journal of Microencapsulation, 1996, 13(6):679-688.

[12] 吴红艳,赵紫华,李向红. SMS 无纺布抗菌整理及性能测试分析 [J]. 上海纺织科技,2017(5):27-29.

WU Hongyan, ZHAO Zihua, LI Xianghong. Antibacterial finish and antibacterial property of SMS nonwoven fabric [J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2017(5):27-29.