

## 壳聚糖香精微胶囊的制备\*

孙爱兰<sup>1</sup> 谭天伟<sup>1</sup> 周荣琪<sup>2</sup> 杜以波<sup>3</sup> 南 伟<sup>3</sup>

1(北京化工大学生命科学与技术学院,北京,100029)

2(清华大学化工系,北京,100084) 3(北京化工大学化新科技股份有限公司,北京,100029)

**摘 要** 壳聚糖无毒、无害,易于生物降解,不污染环境,是一种理想的微胶囊壁材。以壳聚糖为壁材,采用喷雾干燥工艺对香精进行微胶囊化,通过对乳液稳定性能的测定评价了大豆卵磷脂、蒸馏单甘酯和吐温 60 复配乳化剂的性能,系统的探讨了壁材浓度、乳化剂用量、芯壁比等对微胶囊化效果的影响,确定了最佳工艺条件;测试并分析了微囊的形貌、包埋率和释放率等质量指标。

**关键词** 微胶囊,香精,壳聚糖,喷雾干燥

微胶囊香精是利用天然或合成的高分子材料对香精进行微胶囊加工处理,可避免香味物质直接受热、光的影响而引起氧化变质,避免有效成分挥发,有效控制香味物质的释放,提高香精的稳定性,并使其由液态转变成粉末<sup>[1]</sup>。微胶囊香精已广泛应用于食品、医药、空气清新剂、日化产品等多个领域,并迅速发展成为一种新颖的香料制品<sup>[2~4]</sup>。

壳聚糖是一种具有类似纤维素结构的线性高分子,是自然界中存在的一种碱性多糖,也是一种天然的阳离子聚合物,机械稳定性好,具有良好的生物相容性和生物降解性,其中含有亲水性的羟基和在一定条件下质子化的氨基,是一种理想的微胶囊壁材<sup>[5,6]</sup>。但目前还没有把壳聚糖作为壁材制备香精微胶囊的报道。

文中采用喷雾干燥法,对香精进行微胶囊化,系统地探讨了壳聚糖浓度、乳化剂用量、芯壁比等因素对微胶囊化效果的影响,经过实验确定了最佳工艺条件,制得了包埋率高、产品质量好的微胶囊。

## 1 材料和仪器设备

## 1.1 材 料

香精(柠檬醛、橙精油、橘子皮油、玫瑰型香精等),由清华大学周荣琪老师提供;壳聚糖,购自青岛百成海洋生物资源开发公司;单甘酯、卵磷脂、吐温 60 均为食品级。

## 1.2 仪器设备

第一作者:硕士研究生。

\*国家自然科学基金资助项目(No. 20136020)·北京市自然科学基金资助项目(No. 2032013)·教育部博士基金资助项目(No. 20030010004)

收稿时间:2004-11-29,改回时间:2005-01-19

电热恒温水浴锅(金坛市华峰仪器有限公司);Sp-2102 型可见-紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司);UV3000 紫外可见光谱扫描(日本岛津公司);精密天平(北京航天计算机公司);wp-15 型微型喷雾干燥机(原化工部北京化工研究院);索氏提取器(北京化学试剂公司);Uniq Up-800 透射电子显微镜(日本国日立公司)。

## 2 试验方法

## 2.1 微囊制备

配制一定质量分数的壳聚糖乙酸溶液,加入乳化剂复配溶液;把香精溶于无水乙醇中,在搅拌状态下,把香精溶液滴加到壳聚糖的乙酸溶液中,形成 O/W 乳状液。喷雾干燥,得到微胶囊产品。

## 2.2 微胶囊质量评定分析方法

## 2.2.1 乳液稳定性的测定

将乳化后得到的乳状液取 50 mL 在 1 000 r/min 条件下离心 10 min,放入 50 mL 的具塞量筒中,在 30℃ 水浴中静置 10 h,读取游离水层的体积,测定乳液的稳定系数,稳定系数/%=(分层体积/乳化液总体积)×100。

## 2.2.2 粘度的测定

用乌氏粘度计在恒温下进行粘度的测定。

## 2.2.3 微胶囊包埋率的测定。

用石油醚做溶剂,采用快速抽提法测定表面油含量,采用索氏提取法测定总油含量<sup>[7]</sup>。

包埋率/%=(总油含量-表面油含量)/原始添加量×100;包含率/%=(总油含量-表面油含量)/总油含量×100。

## 2.3 微胶囊形态及结构的测定

采用 Uniq Up-800 透射电镜观察微胶囊外观形

态。

## 2.4 微胶囊释放特性的测定

称取一定量的微囊用体积分数 95% 乙醇在索氏提取器上水浴抽提 3 h, 把提取出的香精乙醇溶液定容于 100 mL 的容量瓶中, 用分光光度计测吸光度, 由回归方程求出浓度。每隔 1 周取 1 份。与此同时, 将定量的香精乙醇溶液喷洒在无香的壳聚糖粉末上, 每隔 1 d 取 1 份进行索氏抽提, 测定吸光度, 由回归方程求出浓度。做出残留百分量与时间的关系曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微胶囊制备工艺条件的确定

#### 3.1.1 壳聚糖浓度的确定

对于香料等低沸点物质, 在适当的范围内增加壁材含量可以提高包埋率, 试验中保持其他因素不变, 在壳聚糖质量分数分别为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 条件下制备壳聚糖微胶囊, 试验结果如表 1 所示。

表 1 壳聚糖浓度对微胶囊化的影响 %

| 壳聚糖质量分数 | 包埋率   | 包含率   | 产品性状  |
|---------|-------|-------|-------|
| 1.0     | 36.00 | 54.93 | 球体性状好 |
| 1.5     | 65.43 | 80.75 | 球体性状好 |
| 2.0     | 88.80 | 91.32 | 球体性状好 |
| 2.5     | 67.45 | 76.50 | 产品易粘连 |

由表 1 可知, 随着壳聚糖质量分数的增加, 香精的包埋率增大, 这是因为进料中壁材量增加, 使得在干燥中液滴成膜速度增加, 低沸点物质损失减少, 从而提高包埋率。但壁材量过高, 包埋率不再提高, 反而下降, 这是由于雾化速度下降, 物料在雾化前停留时间增长, 低沸点物质损失增加, 且在浓度过高的情况下 (>3%), 粘度太大, 在喷雾时发生了严重的粘壁和堵喷口现象, 而且产品的质量也不好。

#### 3.1.2 香精用量的确定

试验中保持其他因素不变, 在香精/壳聚糖用量分别为 10、20、30、40、80 mg/g 条件下制备壳聚糖微胶囊, 试验结果如表 2 所示。

表 2 香精用量的影响

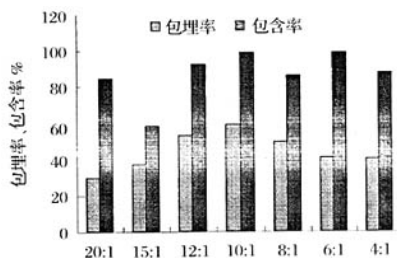
| 香精用量/mg·g <sup>-1</sup> | 包埋率/% | 包含率/% | 产品性状  |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 10                      | 53.75 | 74.40 | 球体性状好 |
| 20                      | 62.40 | 84.80 | 球体性状好 |
| 30                      | 58.13 | 72.50 | 球体性状好 |
| 40                      | 66.37 | 78.78 | 球体性状好 |
| 80                      | 48.63 | 84.50 | 产品易粘连 |

由表 2 可知, 随着香精加入量的增加, 包埋率在

香精用量为 20~40mg/g 时, 达到较大值, 包埋效果好。

#### 3.1.3 壳聚糖溶液与乙醇溶液之比的确定

在壳聚糖乙酸溶液中加入乙醇, 溶液的粘度会增加。乙醇过少, 香精的分散效果差, 壁材过剩; 乙醇过多, 溶液的粘度太大, 影响喷雾操作。对壳聚糖溶液与乙醇溶液体积比分别为 20:1、15:1、12:1、10:1、8:1、6:1、4:1 进行了试验, 试验结果如图 1 所示。



壳聚糖溶液与乙醇溶液体积比

图 1 壳聚糖溶液与乙醇溶液之比的影响

由图 1 可知, 在壳聚糖溶液与乙醇溶液之比为 12:1~4:1 时, 微囊产品都有较高的包含率, 但包埋率较低; 当壳聚糖溶液与乙醇溶液之比为 10:1 时, 包含率和包埋率都达到较大值。

#### 3.1.4 乳化温度的确定

试验中保持其他工艺条件不变, 改变乳化温度, 在乳化温度分别为 30、40、50、60、70℃ 条件下制备壳聚糖微胶囊, 试验结果如表 3 所示。

表 3 乳化温度的影响

| 乳化温度/℃ | 包埋率/% | 包含率/% | 产品性状  |
|--------|-------|-------|-------|
| 30     | 51.99 | 92.10 | 有丝状物  |
| 40     | 19.48 | 84.80 | 球体性状好 |
| 50     | 32.16 | 90.46 | 球体性状好 |
| 60     | 27.55 | 92.29 | 球体性状好 |
| 70     | 23.25 | 71.03 | 球体性状好 |

由表 3 可知, 选择乳化温度为 50~60℃ 为宜。这是因为温度偏低, 会导致乳化剂和部分物料得不到完全的溶解而使整个体系乳化作用减弱, 温度升高, 乳化剂能发挥其功效, 但当温度太高时, 易挥发的香精从乳化液中大量的挥发, 使得包含率和包埋率都下降。

#### 3.1.5 乳化剂的选择

##### 3.1.5.1 乳化剂的确定

单独使用某种表面活性剂, 除吐温 60 外, 其余 2 种表面活性剂对微胶囊的乳化作用都不明显。选取吐温 60 + 单甘酯、吐温 60 + 卵磷脂的复配进行试验,

试验结果如表 4、表 5 所示。

表 4 单甘酯和吐温 60 复配对乳化稳定性的影响

| 吐温 60 与单甘酯质量比 | HLB 值 | 粘度 /mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> | 乳化稳定性 /% |
|---------------|-------|--------------------------------------|----------|
| 1:2           | 6.87  | 52.8                                 | 0.94     |
| 1:1           | 8.8   | 44.3                                 | 0.94     |
| 2:1           | 10.7  | 46.1                                 | 0.94     |
| 3:1           | 11.7  | 41.1                                 | 0.94     |
| 4:1           | 12.3  | 41.9                                 | 0.94     |
| 5:1           | 12.7  | 42.7                                 | 0.93     |

表 5 吐温 60 和卵磷脂复配对乳化稳定性的影响

| 吐温 60 与卵磷脂质量比 | HLB 值 | 粘度 /mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> | 乳化稳定性 /% |
|---------------|-------|--------------------------------------|----------|
| 1:4           | 5.72  | 50.8                                 | 0.95     |
| 1:2           | 7.2   | 49.4                                 | 0.94     |
| 1:1           | 9.05  | 43.5                                 | 0.93     |
| 2:1           | 10.9  | 41.5                                 | 0.94     |
| 3:1           | 11.83 | 43.5                                 | 0.95     |
| 4:1           | 12.56 | 44.8                                 | 0.92     |

由表 4、表 5 可以看出,当吐温 60 与卵磷脂质量之比为 3:1、吐温 60 与单甘酯质量比为 3:1 时,乳化效果最好且有较小的粘度。

由乳化剂复配公式计算在吐温 60 与卵磷脂的质量比为 3:1、以及吐温 60 和单甘酯的质量比为 3:1 时的 HLB 值,乳状液在 HLB 值为 12 左右,有最好的乳化效果且有较小的粘度,这为选取其他表面活性剂及其复配确定了条件。

3.1.5.2 乳化剂添加量对乳化液稳定性的影响

以吐温 60 与卵磷脂质量比为 3:1 复配,测定乳化剂添加量分别为 0.05%、0.1%、0.2%、0.25%、0.3% 时乳化液的稳定性,同时测定了以此条件喷雾干燥得到壳聚糖微胶囊产品的包埋率。试验结果如表 6 及图 2 所示。

表 6 乳化剂添加量对乳化稳定性的影响

| 乳化剂添加量/% | 粘度/mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> | 乳化稳定性/% |
|----------|-------------------------------------|---------|
| 0.05     | 47.3                                | 0.94    |
| 0.1      | 43.8                                | 0.94    |
| 0.2      | 43.5                                | 0.95    |
| 0.25     | 42.5                                | 0.98    |
| 0.3      | 44.8                                | 0.96    |

由表 6 可以看出,当乳化剂用量为 0.25% 时,乳化效果最好且有较小的粘度;由图 2 也得出,当乳化剂含量为 0.25% 时,香精的包埋率最高。因此选择乳化剂添加量为 0.25%。

3.2 微囊的形态

采用最佳工艺条件时的壳聚糖香精微胶囊形态

结构如图 3 所示:由图 3 可以看出,壳聚糖微胶囊的表面光滑平整,成规则球形;平均粒径为 0.5~10 μm 左右。

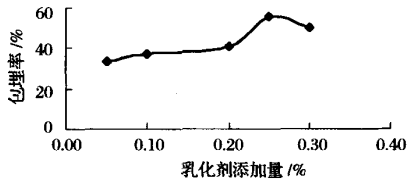
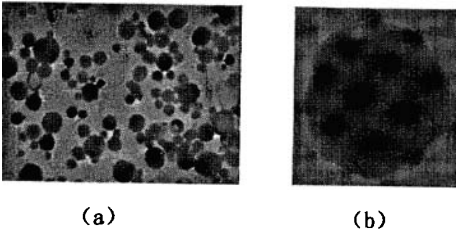


图 2 乳化剂添加量与其包埋率的关系



(a)放大 3 000 倍,(b)放大 40 000 倍

图 3 壳聚糖微囊的形态。

3.3 微胶囊释放特性的测定

香精直接喷洒、壳聚糖微胶囊的释放特性如图 4 所示。

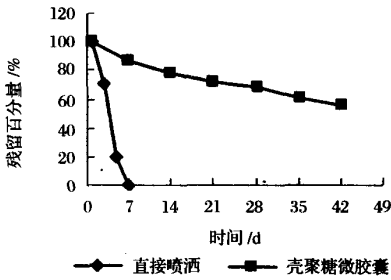


图 4 残余香精百分量与时间的关系

由图 4 可知,香精经微胶囊化处理后可以大大延缓其逸去速度。把香精直接喷洒在 7 d 内已基本挥发完全,而微胶囊化的香精可保持香气 2 个月后仍有 60% 的残留量。

4 结 论

利用喷雾干燥法可生产出高质量的微胶囊,使液态香味物质转变成固体颗粒,产品均一,被包埋于微胶囊内的香精有很好的保存效果。制备香精微胶囊的最佳工艺为:壳聚糖质量分数 2%,乳化温度 50℃,香精添加量 40 mg/g,乳化剂质量分数 0.25%。乳化剂的选择及添加量对微胶囊的效果有很大的影响,乳化剂互配能够达到很好的乳化效果。把香精微胶囊

化可以使香气释放速度减慢,使香精的留香时间大大增长。

### 参 考 文 献

- 1 刘 斌. 天然食用香料的微胶囊化[J]. 食品研究与开发, 2002,23(3):3~4
- 2 阎师杰,吴彩娥,郝利平. 核桃油微胶囊化工艺的研究[J]. 农业工程学报,2003,19(1):168~171
- 3 Kim In Hoi. Preparation and characterization of polyurethane microcapsules containing functional oil (Korea) [J]. Polymer,2002,26(3):400~409
- 4 Soo-Jin Park. Preparation and characterization of microcapsules containing lemon oil[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2001,241:502~508
- 5 王小红,马建标,何炳林. 甲壳素、壳聚糖及其衍生物的应用[J]. 功能高分子学报,1999,12(2):197~202
- 6 Genta I, Perugini P. Miconazole-loaded 6-oxychitin-chitosan microcapsules[J]. Carbohydrate Polymers,2003,52:11~18
- 7 王 璐,肖 刚,许时婴. 微胶囊化薄荷油缓释性能的测定[J]. 食品与发酵工业,2000,26(2):28~32

## Preparation of Chitosan Microcapsules of Essence

Sun Ailan<sup>1</sup> Tan Tianwei<sup>1</sup> Zhou Rongqi<sup>2</sup> Du Yibo<sup>3</sup> Nan Wei<sup>3</sup>

1(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

2(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

3(Beijing Huadahuaxin Technologies Co.LTD, Beijing, 100029, China)

**ABSTRACT** Chitosan is an ideal microencapsulation material because it is a bio-degradable natural polymer without toxicity. Essence microcapsules were prepared by emulsification-spray drying method. The morphology and release properties of the microcapsules were tested. The influencing factors including concentrations of chitosan, emulsifier and loading essence were discussed and an optimal formula was proposed.

**Key words** microcapsules, essence, chitosan, spray drying

### 行业动态

#### 华润啤酒公司投资1亿元人民币在宜昌建啤酒生产基地

日前,华润啤酒(中国)投资有限公司对外宣布:投资1亿元人民币,将破产的枝江京星啤酒厂建成年产10万t的宜昌啤酒生产基地。

近日,枝江市政府与华润啤酒(中国)有限公司举行了10万t啤酒项目投资协议签字仪式举行。根据协议,华润将投资枝江京星啤酒厂,主要生产“行吟阁”系列啤酒,这是华润啤酒在宜昌投资的第1个啤酒项目。至此,华润啤酒在全国的生产基地达到了39家。

枝江京星啤酒厂于1987年建成,年生产能力5万t,由于种种原因,经历几次合资、兼并和租赁后,于2004年8月破产。

华润雪花啤酒武汉有限公司总经理叶希耕介绍,枝江项目的总投资约1亿元,年内即向该厂投入5000万元资金,建立全新的啤酒生产设备,一期年产5万t的啤酒项目,将于2005年7月初投产。此后,还将再投入5000万元,提升生产能力,完善厂房的硬件设施,直至达到规划中10万t啤酒的生产能力。

华润啤酒公司介绍,该生产基地建成后,将在宜昌设立分公司。其间,华润雪花啤酒武汉有限公司将对其输出管理人才。

### 市场动态

#### 2005年国际功能饮料可达250亿美元

预计2005年国际功能饮料市场可以达到250亿美元的规模,全球人均每年功能饮料消费量达到7kg。但目前我国功能饮料市场仍处于起步,功能饮料人均年消费量仅有0.5kg,只有世界平均水平的1/4。在2003年中国饮料市场800亿元的总体规模中,功能饮料仅占2%强。专家预计,未来1~2年,功能饮料将迅速占到饮料市场的10%份额,这一市场发展空间巨大。