

关于食品微胶囊技术



1 发展简史

- 在微胶囊化领域里，**Wuster**和**Green**是两位伟大的先驱者。
- 微胶囊化始于本世纪30年代，但发展非常迅速。迄今有一百多个研究室在开发微胶囊技术。
- 隐色压敏复写纸的发明是微胶囊化技术第一次成功应用于商业中。
- 应用范围扩大到医药，农用化学品，黏胶剂和夜晶等各个领域。

11936年11月：大西洋海岸渔业公司(Atlantic Coast Fishers)提出了适用于在液体石蜡中，制备含**鱼肝油明胶微胶囊**的专利申请。

11940年10月，明胶产品有限公司提出了采用一种同心的三层锐孔，创备含**药物双壁微胶囊**的专利申请。

11949年1月：威斯康星校友研究基金会提出了利用Wurster发明的空气悬浮法，将**固体微粒微胶囊化**的专利申请。

11950年4月：东方柯达(Eastman Kodak)公司提出了将彩色照片用的乳液和三种基色颜料包敷(即微胶囊化)**制备混合颗粒**的专利申请。

11950年11月：通用邓洛普(General Dunloberge)公司提出了通过使用一种双层锐孔来制**褐藻酸微胶囊**的专利申请。

- 1953—1954年：NCR公司提出了利用凝聚法制备含油明胶微胶囊之基本方法的二个专利，以及利用上述基本方法制备微胶囊型压敏复写纸的四个专利。除日本外，全世界都应用了这个专利。
- 1956年3月：NCR公司提出了有关光电材料微胶囊化的专利申请。
- 1957年4月：NCR公司提出了有关彩色摄影用的化合物微胶囊化工艺的专利申请。
- 1957年8月：穆尔企业公司(Moore Business)提出了有关应用喷雾干燥工艺的微胶囊专利申请。
- 1957年11月：通用安尼莱因(Aniline)胶片公司提出用乙基纤维素将照相乳液微胶囊化后成混合的细粒状的专利申请。

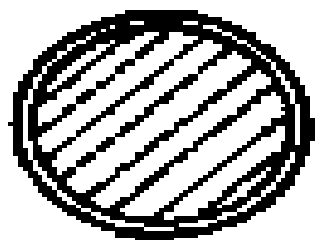
- 1958年3月；静电复印(xerox)公司提出了制备含有液体显像调节剂的微胶囊的专利申请。
- 1958年5月；NCR公司提出了利用微胶囊化制备热敏粘合剂的专利申请。
- 1958年6月；NCR公司提出了有关含油的聚苯乙烯微胶囊制备方法的专利申请。该法中使用了单体，并应用了原位聚合反应的工艺。
- 1958年12月；厄普约翰(Upjohn)公司提出了近20个专利申请。它们均是有关“乳液”的微胶囊化方法。在这些专利中，有的改进了NCR的凝聚方法，应用了增稠剂；有的提出了在有机溶剂体系中的相分离方法；有的提出了明胶微胶囊固化的方法.....类似的一些方法。1963年，所有的这些专利全都转让给了NCR公司。

2 基本概念

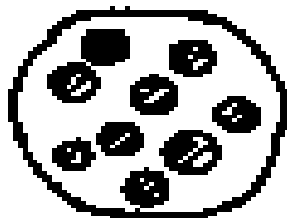
- **微胶囊**：指一种具有聚合物壁壳的微型容器或包物。其大小一般为**5-200 μm** 不等，形状多样，取决于原料与制备方法。
- **微胶囊化**：制备微胶囊的过程称为微胶囊化。
- **微胶囊化技术**：指将固体、液体或气体包埋在微小而密封的胶囊中，使其只有在特定条件下才会以控制速率释放的技术。其中，被包埋的物质称为**芯材**，包括香精香料、酸化剂、甜味剂、色素、脂类、维生素、矿物质、酶、微生物、气体以及其它各种饲料添加剂。包埋芯材实现微囊胶化的物质称为**壁材**。

- **芯材：**可为油溶性、水溶性化合物或混合物，其状态可为粉末、固体、液体或气体。可包囊物的品种极其繁多，如交联剂、催化剂、化学反应剂、显色剂、给湿剂、药物、杀虫剂、矿物油、水溶液、染料、颜料、洗涤剂、食品、液晶、溶剂、气体、疏水化合物及无机胶体等。
- **壁材：**可用作微胶囊包囊材料的有天然高分子、半合成高分子和合成高分子材料，视所包囊物质（囊心物）的性质，油溶性囊心物需选水溶性包囊材料，水溶性囊心物则选油溶性包囊材料，即包囊材料应不与囊心物反应，不与囊心物混溶。高分子包囊材料本身的性能也是选择包囊材料所要考虑的因素，如渗透性、稳定性、溶解性、可聚合性、粘度、电性能、吸湿性及成膜性等。

微胶囊的不同结构图



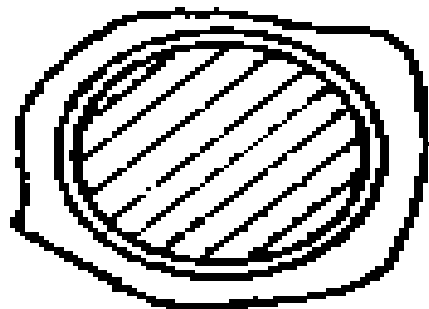
单核



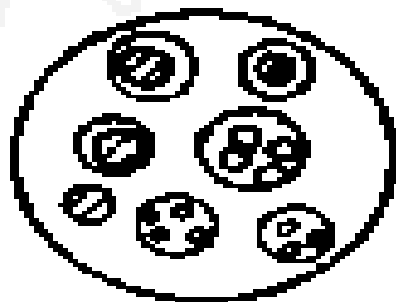
多核



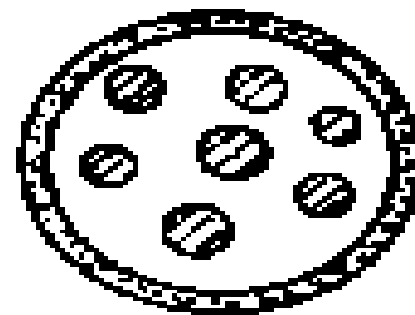
多核—无定型



双壁



微胶囊簇



复合微胶囊

微胶囊的分类

- 缓释型
- 压敏型
- 热敏型
- 光敏型
- 膨胀型

微胶囊的功能

1 粉末化

将不易加工贮存的气体、液体原料固体化,从而提高其溶解性、流动性和贮藏稳定性,如粉末香精、粉末食用油脂、粉末乙醇等。例如:将液体油脂作为心材,选择适当的壁材,运用微胶囊技术就可产生出固体粉末油脂,非常方便地添加于各种食品原料中。有报导说,在国外,目前约有数十种微胶囊产品的粉末油脂作为食品工业原料,应用于各类营养保健食品或功能型食品。

2 降低挥发性

防止风味成分的挥发,减少风味损失。

3 降低毒性

减少食品添加剂的毒理作用等，如硫酸亚铁阿司匹林等药物包裹后，可通过控制释放速度来减轻对肠胃副作用。对于制药工业来说，可采用微胶囊技术制造靶制剂，达到定向释放效果。

4 提高物质的稳定性(易氧化，易见光分解，易受温度或水分影响的物质)

许多食品添加剂制成微胶囊产品后,由于有壁材的保护,能够防止其氧化,避免或降低紫外线、温度和湿度等方面的影响,确保营养成分不损失,特殊功能不丧失。

5 能使不相容成分均匀地混合

运用微胶囊技术,将可能相互反应的组分分别制成微胶囊产品,使它们稳定在一个物系中,各种有效成份有序地释放,分别在相应时刻发生作用,以提高和增进食品产品的风味和营养。例如:有些粉状食品对酸味剂十分敏感。因为酸味剂吸潮会引起产品结块;并且酸味剂所在部位pH 值变化很大,导致周围色泽变化,使整包产品外观不雅。将酸味剂微胶囊化以后,可延缓对敏感成分的接触和延长食品保存期限。

6 掩味

某些营养物质具有令人不愉快的气味或滋味,这些味道可以用微胶囊技术加以掩蔽。这种微胶囊产品在口腔里不溶化,而在消化道中才溶解,释放出内容物,发挥营养作用。

7 隔离活性成分

能保持食品中微量营养素和生理活性物质对人体的活性作用。

8 控制心材释放和作用的时间和数量

微胶囊产品经由预先设计的溶解和释放的机理,可提供特殊的释放方式。

释放的方式

- 扩散
- 膜层破裂
- 降解

3 微胶囊的常用壁材

碳水化合物 变性淀粉、麦芽糊精、玉米糖浆、环糊精、蔗糖、乳糖、茁霉多糖、纤维素、胶体、葡聚糖

蛋白质 明胶、大豆蛋白、乳清蛋白、酪蛋白酸钠、谷蛋白、肽、麦醇溶蛋白、血红蛋白、鸡蛋清蛋白

脂类 石蜡、蜂蜡、硬脂酸甘油三酯、单甘酯、甘油二酯、油、脂肪、氢化油、卵磷脂

3.1 碳水化合物

- 麦芽糊精、玉米淀粉糖浆

这两种碳水化合物本身不具备乳化能力,成膜能力也差,但它们具有高浓度时低粘度的特点,因此如果与其他具有乳化性的壁材配合后,可提高体系的固形物浓度,有利于降低干燥能耗,减少生产成本。

- 环糊精

也不具备乳化能力,但其分子中疏水性空腔能同具有一定大小与形状的疏水性分子形成稳定的非共价复合物,从而起到稳定心材,掩盖心材异味的的作用。

- **壳聚糖**主要用在复凝聚法微胶囊技术,
- **纤维素及其衍生物**主要用在水溶性食品添加剂如甜味剂、酸味剂以及酶或细胞的包埋剂。
- **蔗糖**具有溶解速度快、热稳定性高、价格低、来源广的特点,常被用来作为微胶囊的壁材,以往的研究主要限于在挤压法、共结晶两种微胶囊化工艺中使用,最近已开始有将蔗糖用作喷雾干燥法微胶囊工艺的壁材的报道。
- 具有乳化性能的碳水化合物只有**辛酰基琥珀酸酯化变性淀粉**,这种淀粉分子结构中同时包含亲水亲脂基团,因此具备乳化心材的能力,且已被FDA正式批准使用,它还具备高固形物浓度时低粘度的特点,比传统的阿拉伯胶具有更强的优越性。

3.2 胶质

- ❖ 海藻胶、瓜儿胶、卡拉胶可分别用于高脂食品, 风味料, 汤料与果汁等的包埋剂。
- ❖ 阿拉伯胶由于含有约1 %左右具乳化性的蛋白质, 能够乳化心材, 而且溶解性能好, 因此在微胶囊技术中用途最为广泛, 研究最多, 它主要应用在风味料的微胶囊化技术中, 但阿拉伯胶的来源价格高且供应不稳定。
- ❖ 黄原胶是一种微生物多糖, 虽然和海藻胶、瓜儿胶、卡拉胶一样不具乳化能力, 但它在溶液中粘度较大, 利于改善乳状液的流变性, 增加乳化体系的稳定性, 另外在体系固形物含量较低时添加适量的黄原胶, 可以提高进料粘度, 这对于喷雾干燥过程中形成较大的雾滴十分有利, 因此在体系中使用黄原胶有利于微胶囊化工艺过程的实现, 便于降低生产成本, 黄原胶来源广, 其价格与其他胶质相比也不算贵, 因此黄原胶是较为实用的一种微胶囊壁材辅料。

3.3 脂质

- 脂质一般用作喷雾冷却法微胶囊工艺的壁材,主要用于水溶性材料或固体物质等的微胶囊技术,以它为壁材的微胶囊产品在水中不溶解但具有一定条件释放的功能。
- **卵磷脂**应用于微胶囊技术的主要在于它在较低温度下就可形成卵磷脂胶束,因而可用于生物活性物质如酶类的微胶囊。卵磷脂作为乳化剂与其他壁材如聚乙烯复配可对甜味剂、风味料等进行微胶囊化,作为一种营养强化剂,它本身也已被制成微胶囊化产品。
- 脂质体微胶囊化技术主要应用在医学上作为药物载体,除保持药物的生理活性外,还有定向释放的作用,**该技术对于食品工业而言尚不现实。**

3.4 蛋白质

- ❖ 主要在于其乳化性能,能够在两相界面形成有良好粘弹性的界面膜,从而有效促进微胶囊过程。
- ❖ 研究表明**乳清蛋白**能与**麦芽糊精**配合作为奶油或挥发性良好的微胶囊化壁材。
- ❖ **明胶**是亲水胶体,也是一种重要的蛋白源,已成为许多食品中的重要功能性成分,有许多广泛的用途,明胶同时具备乳化性,成膜性,而且也易溶于水,符合作为胶囊壁材中蛋白源要求。另一方面,明胶还有价格低,来源广的优势,更适合于工业化大生产中使用,实际上明胶也是微胶囊技术中至今为止用得最为广泛的一种蛋白源。目前为止大部分报道主要集中于明胶与其他一些离子型多糖采用复凝聚法形成微胶囊。

选择原则

- 1 如果囊心是亲油性物质，一般宜选用亲水性聚合物作壁材，反之则选用非水溶性物质。
- 2 包囊壁材在包覆‘核心物质’时，具有成膜性和粘着力。
- 3 包壁材料与核心物质不起化学反应，同时考虑渗透性、吸湿性、溶解性和乳化性。
- 4 包壁材料一定要符合食品卫生要求。
- 5 材料要来源广泛，易得、成本比较低廉。

4 微胶囊化的方法

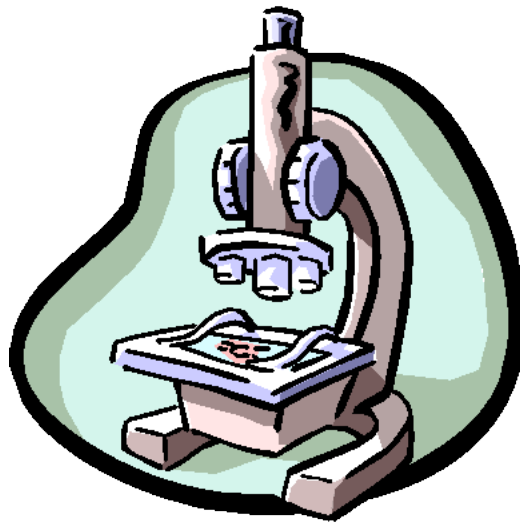
- 物理法 { 空气悬浮法、喷雾干燥法、喷雾凝冻法、
真空蒸发沉积法、静电结合法、包络络合法
- 化学法 { 界面聚合法、原位聚合法、
分子包裹法、辐射包裹法
- 物化法 { 水相分离法、油相分离法、孔膜挤压法、
熔化分散法、粉末床法、囊心交换法、
锐孔-凝固浴法、复相乳液法(干燥浴法)

- **物理法：**物理法是利用物理和机械原理的方法制备微胶囊，主要有**空气悬浮法、喷雾干燥法、包结络合法**等。
- **化学法：**主要利用单体小分子发生聚合反应生成高分子或膜材料并将芯材包覆，常使用的是**界面聚合法和原位聚合法**。
- **物理化学法：**通过改变条件(温度、pH值、加入电解质等)使溶解状态的成膜材料从溶液中聚沉出来并将芯材包覆形成微胶囊，具体有**凝聚法、油相分离法、干燥浴法、熔化分散冷凝法**等。

微胶囊的制作方法

分类	具体方法	壁材	应用领域
化学法	界面聚合法	聚酰胺,聚氨酯,聚脲,聚酯	全色热敏纸、感压复写纸、黏合剂、农药、热膨胀
	原位聚合法	乙烯基聚合物,三聚氰(酰)胺,尿素树脂	剂、化妆品、感压复写纸、油墨、黏合剂
	锐孔-凝固浴法	海藻酸、明胶	医药、香料
物理化学方法	水相分离法	明胶	药品、感压复写纸、香料
	油相分离法	有机溶剂、可溶的聚合物	药品、酶
	干燥浴法	聚苯乙烯、明胶、	药品
	溶化分散法与冷凝法 其它	聚乙烯、石蜡	医药品、香料、饲料
机械方法	空气悬浮法成膜法	聚合物、医药品、氧化铝、农药、炭素	医药品、农药
	喷雾干燥法	明胶、淀粉、PVA、纤维素	
	静电结合法	蜡、聚酰胺、聚氨酯	食品、医药品、农药、化妆品
	真空蒸发沉积法	金属、石蜡	医药品
	气体微胶囊法		

4.1 物理法



4.1.1 空气悬浮法

☞ 空气悬浮法

该方法是一种适合于多种包囊材料的微胶囊化技术。其工艺过程是先将固体粒状的囊心物质分散悬浮在承载气流中，然后在包囊室内将包囊材料喷洒在循环流动的囊心物质粒子上，囊心物质粒子悬浮在上升的空气流中，并靠承载气流本身的湿度调节来对产品实行干燥。该方法可以使包囊材料以溶剂、水溶液乳化剂分散系统成热溶物等形式包囊，通常只适用于包制固体的囊心物质，目前一般多用于香精香料以及脂溶性维生素等的微胶囊化。

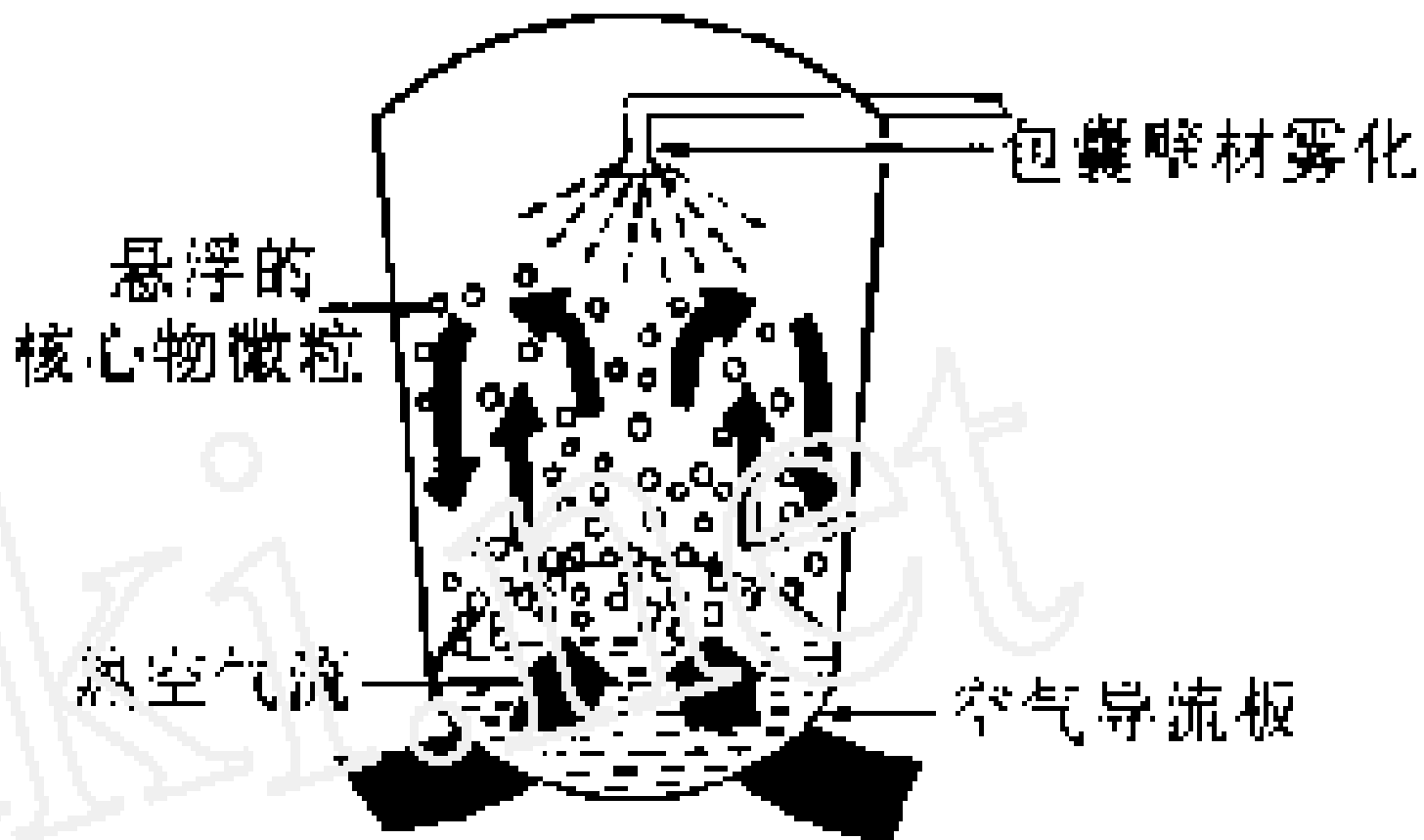


图 4 空气悬浮法原理图

4.1.2 喷雾干燥法

☞ 喷雾干燥法

喷雾干燥是食品工业中应用最普遍的一种微胶囊技术、其工艺过程经济且灵活，所使用的设备适应性强、产品质量好。喷雾干燥法也是最古老的包埋方法之一，早在1930年就已应用于香料的包埋。

喷干法是最常用和成本最低廉的微胶囊化方法。该法微胶囊造粒的原理是：首先制备乳化分散相，即把芯材分散在已液化的壁囊材中混合形成溶液，后加入乳化剂，热分散体系经均质变成水包油型乳状液，最后进行喷雾干燥即可。

喷雾干燥法

喷雾干燥法的工艺流程如下所示：

囊材和囊心物质→混合→均质、乳化→乳化液→在热空气中雾化和干燥→脱水→微胶囊产品

喷雾干燥的过程主要包括4个部分：

预处理、乳化部分、均质部分、喷雾干燥

喷雾干燥法

预处理过程主要是将芯材（如香科、油脂等）与壁材溶液混合(壁材一般是食品级的胶类，如明胶、植物胶、变性淀粉、糊精、或非胶类蛋白质)，然后加入乳化剂，经均质后形成水包油的乳状液，此溶液由泵送入喷雾干燥室，溶液经雾化后形成微小的球状颗粒，颗粒的外壁为水溶性物料。尽管喷雾干燥的过程处于中高温，但在造粒过程中外层水分快速蒸发时，芯材的温度可保持在100℃以下，物料受热时间一般为几秒钟。

☞ 喷雾干燥法

喷干法制造微胶囊的过程中，芯材与壁材的比例、进料的温度与湿度、干燥空气进出口温度等因素都会影响产品的质量：

- 适当的范围内增加壁材含量可以大幅度提高包埋率
- 进料温度不能太高，必须考虑到低沸点挥发成分的挥发
- 提高空气入口温度可提高包埋率、降低表面的挥发物含量，且进料的固形物含量越高，这种作用就越强。

喷雾干燥法

喷雾干燥法最适于亲油性液体物料的微胶囊化，芯材的憎水性越强，包埋效果越好。该方法主要优点是干燥速率高、时间短，物料温度较低，对于喷雾干燥工艺来说，虽然采用较高温度的干燥介质，但是液滴中含有大量溶剂存在时，物料的表面温度一般不超过热空气的湿球温度，因此非常适用于热敏性物质的干燥，产品纯度高，具有良好的分散性和溶解性；生产过程简单，操作控制方便，易于实现大规模工业化生产。

喷雾干燥法

缺点是单位产品的耗热量大，设备的热效率低，介质消耗量大。另外，干燥器的体积较大，基建费用高。喷雾干燥的产品通常粒度较小，溶解性高，但在干燥时可能存在分散困难。喷雾干燥法的另一个问题是芯材有可能残存在微胶囊的表面、因此存在被氧化的可能，而氧化后会使产品产生异味。

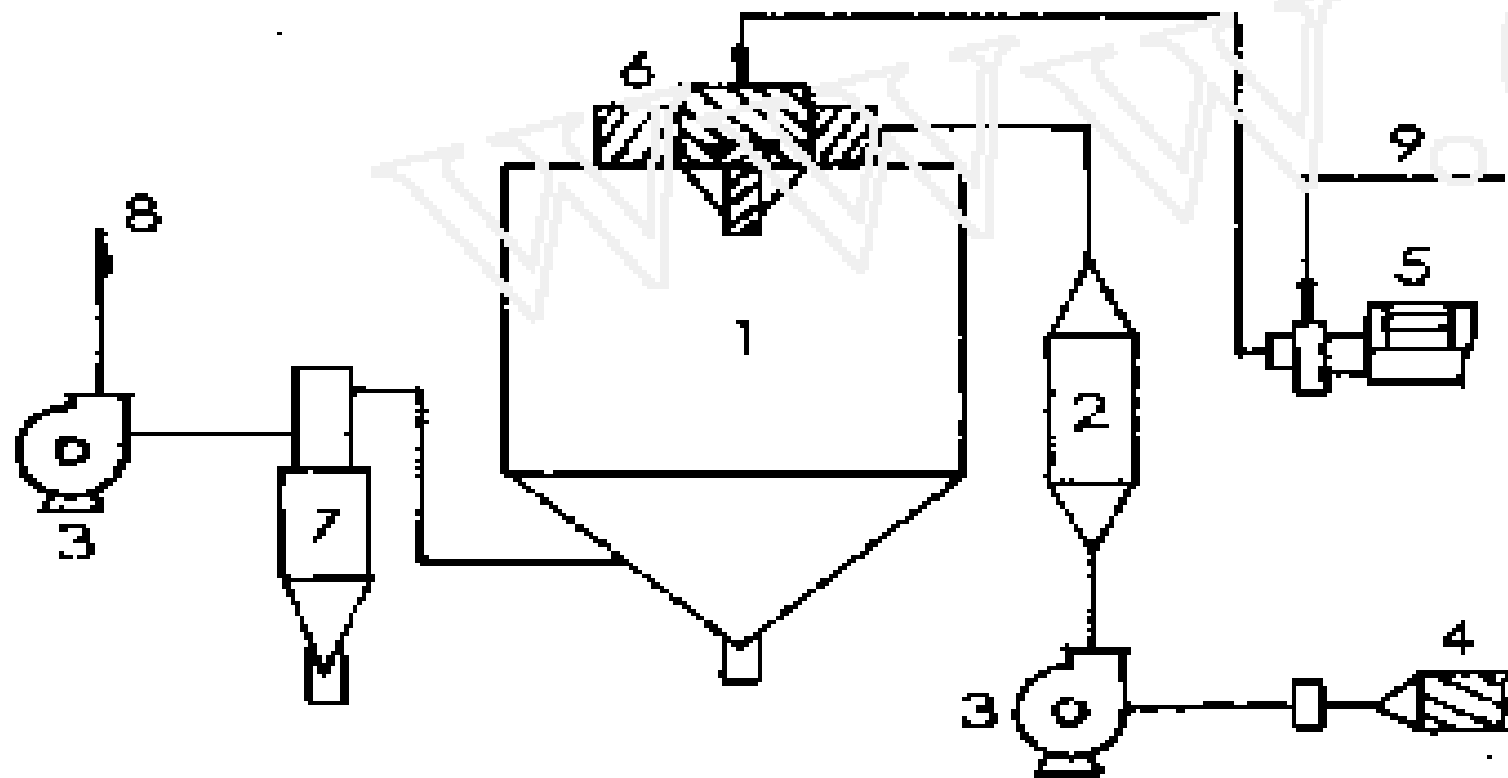


图 3 喷雾干燥装置

图示说明：1-喷雾干燥塔 2-空气加热器
 3-风机 4-空气过滤器 5-进料泵 6-喷头
 7-旋风分离器 8-废气管 9-进料管

4.1.3 喷雾凝冻法

🔗 喷雾凝冻法（喷雾冷冻法与喷雾冷却法）

与喷雾干燥过程类似，不同点主要有以下两点：干燥室内空气的温度及包壁材料的选用。

一般的喷雾干燥是用热空气将物料的水份蒸发，而冷却喷雾和冷冻喷雾则是用冷空气将干燥室内的温度冷却到室温或所需冷冻温度，远低于所用壁材如脂质（硬脂酸）或蜡质的凝固点。

- **喷雾凝冻法**（喷雾冷冻法与喷雾冷却法）

对于冷冻喷雾，壁材一般选用某种植物油或其衍生物，也可选用其他类型的脂肪，熔点在 $45^{\circ}\text{C}\sim 122^{\circ}\text{C}$ 的硬脂酸酯具有提高微胶囊产品的分散性并有一定的乳化效果。

冷冻喷雾最早用在固体食品添加剂的包埋，如硫酸亚铁、酸味剂、维生素、固体香精、敏感物料及不溶于一般溶剂中的特殊物料。

- **喷雾凝冻法**（喷雾冷冻法与喷雾冷却法）

液态物料转换成固态后，也能进行冷冻喷雾。加工后的产品外形像珍珠粒，可溶于水，但芯材只能在壁材的熔点下才能释放。

由于能够通过调节壁材的熔点控制芯材的释放，这一技术适用于保护许多水溶性的物料，用此技术生产的香精应用于烘烤食品时，产品在烘烤受热时，香味才能挥发出来。

喷雾凝冻法（喷雾冷冻法与喷雾冷却法）

这两种工艺适用面较窄，对于香料等易挥发或对热特别敏感或太不稳定易氧化的芯材适合在低温下使溶剂去除，使壁材凝聚形成微胶囊。水溶性的芯材如矿物质、酶、水溶性维生素、酸味剂等；固体芯材如硫酸亚铁、固体风味料等。

- **喷雾冷冻法举例：**

1. 将药物及稳定剂溶液分散到疏水性载体高分子的有机溶剂中(常用二氯甲烷)形成**油包水乳液**.
2. 混合液经喷雾装置进入到冷的酒精中
3. 有机溶剂中界面封以液氮, 在 -70°C 温度下乙醇将微球中的有机溶剂不断抽提, 经过滤、干燥即可得包载药物的微胶囊.

- 此方法制得的药物包封率可接近**100%**.



4.1.4 溶剂脱水法

溶剂脱水法

这是针对上述喷雾干燥法的不足而被开发出来的一种新型的微胶囊化技术。

其主要的**工艺原理**就是首先将含有一定包裹材料的水溶性囊心及其乳化液制成均匀的混合液，然后再将这种液体混合到一定的极性溶剂中，利用液体溶剂吸收微囊液滴中的水分从而达到干燥的目的，最终形成一种结构坚实的微型胶囊颗粒并从溶液中沉淀出来。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/925220331013011132>