

凝聚法制备薄荷脑微胶囊技术研究

闫向阳¹, 李光水², 雍国平²

(1.中国科技大学烟草与健康研究中心, 安徽 合肥 230052; 2.中国科技大学化学系, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 研究了凝聚法制备薄荷脑微胶囊的工艺过程和方法。采用海藻酸钠和明胶为壁材, 通过正交实验, 确定了微胶囊化的较佳工艺条件, 即海藻酸钠浓度溶液 1%, 明胶溶液浓度 6%, pH 值为 4.1, 温度 40℃。薄荷脑用量为 1.0g 左右。此条件下制备的微胶囊效果最佳。

关键词: 微胶囊; 凝聚法; 薄荷脑; 制备

Study on the Preparation of Microcapsuled Menthol by Complex Coagulation

YAN Xiang-yang¹, LI Guang-shui², YONG Guo-ping²

(1.Research Center of Tobacco and Health, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, China; 2.Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, China)

Abstract: The technological processes about preparing microcapsulation with complex coagulating method were studied. The sodium alginate and gelatin were used as shell-material and menthol as core-material. And the optimal technological conditions of making the microcapsule were determined through orthogonal experiment in the paper. The results showed that the optimal conditions were as follows: concentration of sodium alginate and gelatin, 1% and 6%, respectively, pH 4.1, temperature 40℃ and weight of menthol 1g.

收稿日期: 2003-11-03

作者简介: 闫向阳(1965-), 讲师, 主要从事烟草加工及香料保护等的研究。

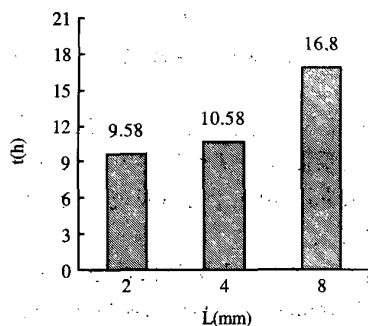


图8 土豆厚度与冻干时间关系

间延长; 若物料太厚, 又加重冻干机负荷, 增加平均传热阻力和水蒸气从升华界面逸出的平均传质阻力, 从而使传导到升华界面的热量减少, 水蒸气的逸出速率减小, 升华阶段的干燥时间大幅度增加。因此, 物料厚度应通过大量的试验来确定最佳厚度。在 DF-03H 型冻干机上冻干土豆的厚度应在 4mm 时最好^[3]。

3 结 论

- 3.1 土豆共晶点、共熔点分别为: -22.5℃、-16.8℃。
- 3.2 预处理工艺为: 热烫温度 95℃, 热烫时间 1min。
- 3.3 冷冻干燥的最佳工艺为: 厚度 4mm, 快速预冻, 加热温度 40℃, 干燥室压力 30Pa, 抽真空时冷阱温度 -35℃。

参考文献:

- [1] 许克勇, 冯卫华. 薯类制品加工工艺与配方(第一版)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2001.
- [2] 马宁. 食品共晶共熔点及其测试系统的研究[D]. 硕士论文, 1998.
- [3] 程远霞. 特色蔬菜冷冻干燥过程模拟及试验研究[D]. 硕士论文, 1999.
- [4] 丁正斌, 张勋. 冷冻干燥工艺简介[J]. 真空与低温, 2, (1):

Key words: micro capsulation; complex coagulating method; menthol; preparation

中图分类号: TQ427.6

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2005)03-0116-04

微胶囊的制备技术起源于20世纪50年代,在70年代中期得到迅猛发展,出现了许多新的微胶囊产品和技术,常见的有相分离法^[1]、界面聚合法^[2]、溶剂蒸发法^[3]、流化床法^[4]、锐孔-凝固浴法^[5]等。近年来微胶囊技术在农业、食品、医药等行业中广泛应用。

复凝聚法又称相分离法,是NCR公司于1962年提出的。该工艺大致由下列三步组成^[7]:①被包裹物在聚电解质水溶液中的分散;②加入带相反电荷的另一种聚电解质水溶液,这样在芯材周围形成沉析;③凝聚层的凝聚与固化。

薄荷脑是一种用途广、用量大的香料,有特征的薄荷凉味,广泛应用于食品、烟草、日化及医药中,但其扩散力强,易升华,透发而不持久,给生产储运带来不便。将薄荷脑微胶囊化可提高其稳定性^[8],而相关报道很少^[9]。本研究采用相分离法制备了薄荷脑微胶囊,并通过正交实验得到了较佳的制备工艺条件。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

GKC双孔可控硅控温水浴锅 南通市沪通实验仪器厂;JJ-1型定时电动搅拌器 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;ZK-82B型真空干燥箱 上海市实验仪器厂;ZX-Z-05型旋片式真空泵 浙江临海市精工真空设备厂;FA1104型电子天平 上海天平仪器厂;752C型紫外-可见分光光度计 上海第三分析仪器厂。

明胶 上海明胶厂出品 化学纯;海藻酸钠 广东汕头西陇化工厂 化学纯;薄荷脑(白猫牌) 江苏南通薄荷厂 纯净;Tween 60 上海化学试剂公司 化学纯;25%戊二醛溶液 上海化学试剂公司;对一二甲基苯甲醛 北京化工厂 分析纯;液体石蜡 江苏鸿声化工厂 化学纯;冰醋酸 河南开封化工厂 分析纯;浓硫酸 安徽蚌埠化学试剂厂 分析纯。

1.2 薄荷脑的标准工作曲线测定

1.2.1 标准溶液的配制

准确称取0.1g薄荷脑,用等体积的醇水溶液在100ml的容量瓶中定容,并振荡;再分取定容后的溶液1、2、3ml、……,10ml分别在100ml容量瓶中定容。并标上1~10的标号,以备测定。

1.2.2 比色剂的配制

用量筒量取100ml蒸馏水于800ml的烧杯中再量取160ml浓硫酸,缓缓倒入水(浓硫酸:水为1.6:1)中,边搅拌。必要时可用冰浴。再称取1.25g对一二甲基苯甲醛

于100ml的烧杯中加入适量配制好的硫酸溶液将其溶解。然后移入250ml的容量瓶中定容。将配制好溶液保存在棕色试剂瓶中,置于阴凉处。

1.2.3 标准工作曲线的绘制

用配制好的标准溶液在最大吸收峰550nm处依次测定其吸光度,依据测定的吸光度值绘制其标准工作曲线,求出回归方程,得到相关系数。

1.3 微胶囊的制备

称取一定量的明胶加入适量温水,配制成所需浓度的溶液。

称取一定量的海藻酸钠溶于一定量的热水中,搅拌至完全溶解。

乳化剂的配制:取0.2g Tween60在热水中充分溶解,配制成0.2%的溶液。

薄荷脑在明胶水溶液中的乳化:取适量乳化剂加入由少量液体石蜡熔融薄荷脑溶液中,充分混合乳化。保持温度40℃,将其加入同温度的明胶溶液中,乳化4h,形成均一稳定的相液。

微胶囊化:采用调节pH值法。当pH值<4.8时,明胶正电荷。而在3.6~4.5之间时带有较多的正电荷。与带负电荷的海藻酸钠相互作用,致使微胶囊形成。再用戊二醛、NaOH固化,分离,水洗,醚洗,干燥,粉碎得产品。

1.4 正交实验条件的选择

选取海藻酸钠和明胶溶液的浓度比、凝聚时的pH值、温度和薄荷脑投用量作为实验因素,分别选取3个水平,采用正交表 $L_9(3^4)$,确定本次实验的正交条件和水平,见表1。

表1 凝聚法 $L_9(3^4)$ 正交实验因素及水平选择表

因素	海藻酸钠/明胶浓度(%/%)	pH值	温度(℃)	薄荷脑投用量(g)
1	1/4	3.8	30	1.0
2	1/6	4.1	40	1.5
3	1/8	4.4	50	2.0

1.5 包埋效果的测定

称取一定量的样品放于蒸馏烧瓶中,回流2~3h,接着蒸馏,直到蒸干(一般为7~8h)。接收瓶中预先放入一定量的醇水溶剂,防止挥发。将馏出液稀释至 10^{-5} g/ml浓度范围,在最大吸收峰处测定其吸光度。依据测定的吸光度,利用回归方程可以计算出馏出液的浓度,进而可以计算样品包埋度和包埋率。

包埋率 = 实际包埋量 / 总油投入量

包埋度 = 实际包埋量 / 得到的微胶囊重量

2 结果与讨论

2.1 薄荷脑的标准工作曲线

在最大吸收峰波长为 550nm 处分别测定标准溶液的吸光度, 并绘制出标准工作曲线, 见图 1。

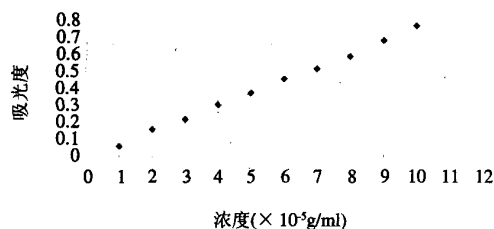


图1 薄荷脑标准工作曲线

我们得到该标准工作曲线的一元线性回归方程为:
 $A=0.0752C+0.0029$, 相关系数 $R^2=0.9985$ 。

2.2 由正交实验确定最佳工艺条件

根据确定的各因素和水平的条件, 选择 $L_9(3^4)$ 表进行正交实验, 结果见表 2。

表2 复凝聚法 $L_9(3^4)$ 正交实验及包埋效果测定表

实验号	海/明 (%/%) A	pH 值 B	温度 (°C) C	薄荷脑量 (g) D	包埋度 (%) R_1	包埋率 (%) R_2
1	1/4	3.8	30	1.0	12.05	34.252
2	1/6	3.8	40	1.5	9.22	40.625
3	1/8	3.8	50	2.0	4.9	28.34
4	1/4	4.1	40	2.0	16.373	68.526
5	1/6	4.1	50	1.0	17.91	76.361
6	1/8	4.1	30	1.5	9.86	54.693
7	1/4	4.4	50	1.5	13.26	45.862
8	1/6	4.4	30	2.0	11.554	58.786
9	1/8	4.4	40	1.0	15.158	80.398
I _j	13.894	8.723	11.155	15.04		
II _j	12.895	14.714	13.584	10.78		
III _j	9.973	13.324	12.023	10.942		
极差(R_1)	3.92	5.99	2.43	4.26		
I' _j	49.547	34.41	49.244	63.67		
II' _j	58.59	66.53	63.183	47.06		
III' _j	54.477	61.682	50.188	51.884		
极差(R_2)	9.04	32.12	13.94	16.61		
较好水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₁		
综合主次	4	1	3	2		

注: 凝聚搅拌时间为 15min^[4]。

由以上分析可知利用海藻酸钠和明胶制备薄荷脑微胶囊的最佳工艺条件为: $A_2B_2C_2D_1$, 即: 海藻酸钠 1%/明胶 6%, pH 值 4.1, 温度 40℃, 薄荷脑投用量 1.0g。一般而言, 要求包埋率和包埋度越大越好。包埋率越大, 表明包埋效果越好; 包埋度大, 表明壁材用量少,

相对有效成分含量提高。我们以包埋率为主要考虑因素, 包埋度为辅, 从四个不同的方面对正交实验结果进行分析。

2.2.1 海藻酸钠与明胶浓度的影响

海藻酸钠的浓度高于 2% 时, 溶液的粘度过高, 不利于相分离和分散凝聚; 当浓度过低时, 溶液中壁材的量不足以包埋大部分香料, 使香料的利用率降低。实验表明以 1% 的海藻酸钠作为初始液较好。而明胶溶液在 1% 以下不发生凝聚作用, 当浓度高于 6% 时, 粘度较高, 制出的产品粘度高, 成糊状, 既难分离也难干燥。预实验的效果也证明了这一点。从正交试验的结果我们也可以看出, 这个较佳的配比是海藻酸钠溶液 1%/明胶溶液 6%。在该配比下, 包埋率最高, 包埋度也是较高。但与其它因素相比, 它的包埋率的极差最小。

2.2.2 pH 值的影响

本实验使用的明胶等电点在 4.0 左右。而 pH 值在 4.0~4.5 是明胶带有较多的正电荷, 凝聚的效果较好。当 $pH < 4.8$ 时, 发生凝聚反应的明胶和海藻酸钠分子间的结合力增强, 分子间的间隙缩小, 表现出较好的疏水性, 加快了它与海藻酸钠凝聚的过程^[10]。但随着 pH 值继续降低, 当 $pH < 3.6$ 时, 凝聚过程变慢, 并且有部分凝聚物溶解。从正交试验的结果我们也可以看出, 这个较佳的值是 4.1。在该值下, 微胶囊的包埋率和包埋度均较高, 而且影响最大。pH 值过高或过低, 都不能使凝聚作用进行得很好。

2.2.3 温度的影响

温度对凝聚反应有较大的影响。当温度低于 35℃ 时, 明胶即凝胶化; 而温度高于 80℃ 时, 明胶分子会开始缓慢分解。如果加热 1h, 凝聚效果就降低 50%^[7]。当温度高于 60℃ 时, 虽然乳化稳定性增强, 但小液滴的运动加剧, 导致部分壁材破裂, 不能较好的对油脂包裹。温度较低时, 明胶不能很好的在薄荷脑表面凝聚; 温度较高时, 会导致壁材的破裂。实验发现, 40℃ 时效果较好, 50℃ 时的包埋效果反而下降。在 40℃ 时, 包埋率最高, 包埋度虽稍有下降, 但相差不大。综合考虑, 选择 40℃。

2.2.4 薄荷脑的投用量

当芯壁比小于 4 时, 包埋率保持在 70% 左右。要想得到较高又较为稳定的包埋率, 芯壁比最好在 1:2 的水平。本次实验的芯壁比在 22.2%~80%。由于总投料量较低, 故本次实验的包埋度偏低。当薄荷脑为 1.0g 时, 微胶囊的包埋率和包埋度均较高。如果加大投料量, 能得到较高的包埋度, 但包埋率降低。如果减少投料量, 包埋率会增加, 但包埋度却降低很快。进一

微波法从柑桔皮中提取类黄酮

张熊禄

(赣南师范学院化学与生命科学系, 江西 赣南 341000)

摘 要: 介绍了以柑桔皮为原料用微波法提取类黄酮方法, 通过正交试验, 并对该方法进行了最佳条件的探讨。得出最优化提取条件为: 功率 30%, 提取时间 3.0h, 料液比 1g:8ml, 提取次数为 4 次。在此条件下, 类黄酮提取率为 3.12%。

关键词: 柑桔; 类黄酮; 微波; 提取

Microwave Method Used to Extract Flavone from Citrus Peel

ZHANG Xiong-lu

(Department of Chemistry and Life Science, Gannan Normal College, Gannan 34100, China)

Abstract: The paper introduced conditions to extract flavone from citrus peel by microwave irradiation. The optimum conditions were studied to extract flavone by alternative experiments, the optimum conditions were: power 30 percent, time 3h, proportion of citrus and liquid 1 gram to 8 milligram. Respectively, extraction of times 4 and the Flavanoid yield percent 3.12.

收稿日期: 2003-12-09

作者简介: 张熊禄(1955-), 男, 教授, 从事有机化学教学与有机合成及天然产物提取研究。

步实验表明: 当薄荷脑为 0.5g, 包埋率几乎没有增加, 包埋度却降低一半。也就是微胶囊的功效降低了一倍。

3 结 论

3.1 本次实验采用明胶和海藻酸钠为壁材, 通过调节 pH 值获得薄荷脑微胶囊, 其较佳制备工艺条件为: 海藻酸钠浓度溶液 1%/ 明胶溶液浓度 6%, pH 值为 4.1, 温度 40℃, 薄荷脑投用量为 1.0g 左右。

3.2 制备的微胶囊色白或黄, 颗粒不均匀, 得率较高, 易结块, 粉碎后粒度较好, 基本没有薄荷脑的凉味。

3.3 微胶囊在常温下较稳定, 但随着温度的升高, 稳定性有所下降; 酸性条件下较稳定; 在超声波条件下稳定性较差。

参考文献:

- [1] R Yang, H Xu, Y P Zhang. Preparation, physical property and thermal physical property of phase change microcapsual slurry and phase change emulsion[J]. Solar Energy Material and Solar Cells, 2003, 80: 405-416.
- [2] N Yamazaki, Y Z Du, M Nagai, et al. Preparation of

polyepoxide microcapsual via interfacial polyaddition reaction in W/O and O/W emulsion systems[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2003, 29: 159-169.

- [3] S Takada, Y Yamagata, M Misaki, et al. Sustained release of human growth hormone from microcapsules prepared by a solvent evaporation techniche[J]. J of Controlled Release, 2003, 88: 229-242.
- [4] H Ichikawa, M Arimoto, Y Fukumori. Design of microcapsules with hydrogel as a membrane component and their preparation by a spouted bed[J]. 2003, 130: 189-193.
- [5] 吴彩娥, 闫师杰, 寇晓虹, 等. 锐孔法制作核桃油微胶囊的研究[J]. 食品工业科技, 2002, 23(2): 18-20.
- [6] Dziezak J D. Microcapsulation and Encapsulates[J]. Food Technology, 1988, 42(4): 138.
- [7] 宋健, 陈磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社; 精细化工出版中心, 2001.
- [8] 李光水, 雍国平, 肖凌. 香味微胶囊的释放模型及机理探讨[J]. 食品工业科技, 1998, (2): 7-8.
- [9] 李光水, 肖凌. 薄荷醇-变性淀粉微胶囊的实验研究[J]. 食品科学, 1998, 19(7): 40-42.
- [10] 刘学文, 刘晓虎. 液体油脂粉末化中新型壁材的应用研究[J]. 中国油脂, 2001, (5): 95-99.