

复合凝聚球状多核薄荷油微胶囊的耐热性研究

董志俭^{1,2}, 张晓鸣^{2,*}, 许时婴², 马 勇¹

(1.渤海大学生物与食品科学学院, 辽宁 锦州 121000; 2.江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 本实验通过复合凝聚法制备球状多核薄荷油微胶囊, 并研究不同工艺参数对微胶囊耐热性能的影响。实验结果表明, 在芯壁比低于 2:1、壁材浓度为 1%、pH4.0 的条件下, 能够制备耐热性能较好的球状多核微胶囊, 此种微胶囊的耐热性随固化剂甲醛用量的增加而增加; 转谷氨酰胺酶能够很好地替代甲醛, 且能制备出耐热性更好的、可食用的复合凝聚微胶囊。

关键词: 微胶囊; 复合凝聚法; 薄荷油; 固化剂; 转谷氨酰胺酶

Study on Heat Resistance of Spherical Multinuclear Microcapsules of Peppermint Oil Processed by Complex Coacervation

DONG Zhi-jian^{1,2}, ZHANG Xiao-ming^{2,*}, XU Shi-ying², MA Yong¹

(1.College of Biotechnology and Food Science, Bohai University, Jinzhou 121000, China;

2.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The spherical multinuclear microcapsules of peppermint oil were prepared by complex coacervation, and the effects of various process parameters on the heat resistance of microcapsules were investigated. When core to wall ratio, wall material concentration and pH value are lower than 2:1, 1% and 4.0 respectively, the microcapsules with stronger heat resistance can be obtained. Moreover, the heat resistance of microcapsules increases following with the amount increase of bridged agent formaldehyde. Also, transglutaminase can be used instead of formaldehyde to produce highly heat-resistant and edible microcapsules.

Key words: microcapsule; complex coacervation; peppermint oil; bridged agent; transglutaminase

中图分类号: R944.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)05-0120-04

复合凝聚是两种带有相反电荷的高分子电解质在水溶液中发生相互作用形成复合凝聚物, 这种复合凝聚物沉积在乳状液滴的周围, 再经凝胶化、固化后形成稳定的微胶囊^[1]。通过这种方法生产出的微胶囊具有十分稳定的囊壁结构, 即使在高温、高湿的环境中, 依然能够保持完整的结构, 具有良好的控制释放的特性, 并且能很好地分散在水中。

复合凝聚微胶囊根据其内部结构可以分为单核微胶囊和多核微胶囊。单核微胶囊是一个油滴外面包着一层复合凝聚物; 多核微胶囊是许多单核微胶囊的聚集体。迄今为止, 国内外的报导主要集中在如何生产单核微胶囊, 通常采用特殊种类的壁材^[2], 添加抗结块剂^[3], 或者改变硬化处条件^[4]等方法, 制备单核微胶囊。但这使得生产过程变得更加复杂, 增加了生产成本。与单核

微胶囊相比, 多核微胶囊更易于生产, 这对工业化生产和应用是很有意义的。而且多核微胶囊具有更好的缓释特性。因为单核微胶囊的囊壁厚度通常是不均匀的, 较薄的部分容易破裂, 快速地释放内部的芯材; 而多核微胶囊即便有局部的破损, 余下的芯材也会有壁材复合凝聚物的保护, 芯材得以缓慢地释放。通过改变制备过程的工艺参数, 调整微胶囊的载量、粒径大小以及固化程度, 能够制备符合实际要求的缓释性较高的多核微胶囊。因此了解加工条件是如何影响球状、多核微胶囊的释放特性是很有必要的。

尽管复合凝聚微胶囊具有很好的控制释放特性, 却仍然没有被广泛应用在食品中, 除了昂贵的加工成本外, 一个重要的问题就是在硬化过程中普遍采用的甲醛和戊二醛等致癌物质作为桥联剂。近年来国外有报道采

收稿日期: 2007-06-20

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD27B04)

作者简介: 董志俭(1977-), 男, 讲师, 博士, 研究方向为功能性食品配料与添加剂。E-mail: dongzhijian97@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 张晓鸣(1965-), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学。E-mail: xmzhang@jiangnan.edu.cn

用转谷氨酰胺酶作为桥联剂,生产热稳定的风味油微胶囊,并取得了良好的固化效果^[5]。TG固化的微胶囊能够被安全地食用,使得此种微胶囊能够充分发挥其耐受高温、高湿和控制释放的特点,有望在口香糖、饮料、汤料、焙烤食品、油炸食品中得到广泛地应用。

本实验通过复合凝聚法制备球状多核薄荷油微胶囊,主要研究不同工艺参数对薄荷油微胶囊的耐热性的影响,并对甲醛固化和转谷氨酰胺酶固化的微胶囊的耐热性进行比较。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

明胶 上海明胶厂;阿拉伯胶 上海润创食品有限公司;薄荷素油 南通薄荷油厂;甲醛 北京化工厂;转谷氨酰胺酶 泰州一鸣生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

RW20. N 悬臂式搅拌器 广州仪科实验室技术有限公司;FJ-200 高速分散器 上海标本模型厂;TS100/TS100-F 倒置显微镜 日本 Nikon 公司;Mastersizer2000 激光粒度分析仪 英国 Malvern 公司;Quanta-200 扫描电子显微镜 荷兰 FEI 公司;GZ-150 高速离心喷雾干燥机 无锡阳光干燥设备厂。

1.3 方法

1.3.1 微胶囊的制备方法

配制一定浓度的明胶、阿拉伯胶溶液,将二者混合后,加入一定量的薄荷油,并用高速分散器进行乳化。在 40℃ 下,低速搅拌乳状液,同时降低 pH,进行复合凝聚反应。一段时间后,降温到 15℃ 以下,加入一定量的甲醛溶液,然后提高 pH 值到 10,进行固化处理。30 min 后,升温到 40℃。过滤,洗涤,得到一定含水量的湿微胶囊,或在洗涤后加水得到大约 10% 固形物含量的微胶囊悬浮液,再经喷雾干燥得到干燥的微胶囊粉末。当采用转谷氨酰胺酶作为固化剂时,在 15℃ 下调 pH 值到 6.0,加入一定量的转谷氨酰胺酶(转谷氨酰胺酶:明胶=1:4),固化 6 h,过滤,洗涤。

1.3.2 含水量的测定

取一定量(m_1)的湿囊放于 200℃ 烘箱中烘干脱水,测得残余物的质量为 m_2 ,含油的体积为 v_2 ,同时测得 m_1 湿囊含油的体积为 v_1 (v_1 、 v_2 均采用水蒸汽蒸馏法测得)。按下式计算含水率 η_1 :

$$\eta_1(\%) = \frac{(m_1 - m_2) - \rho(v_1 - v_2)}{m_1} \times 100$$

式中: ρ 为油的密度(g/ml)。

1.3.3 微胶囊的保留率的测定

将含水量为 85% 的微胶囊(含油 v_3)悬浮液放置在 200℃ 的烘箱中,加热一段时间后,取出并测残余物的含油量 v_4 (v_3 、 v_4 均采用水蒸汽蒸馏法测得)。按下式计算保留率 η_2 。

$$\eta_2(\%) = \frac{v_4}{v_3} \times 100$$

1.3.4 微胶囊的粒度分布

微胶囊的粒径分布由激光粒度分析仪测定。将准备好的待测样品注入装有洁净水的 1000ml 烧杯中,稀释至一定的倍数进样,得到微胶囊的粒径分布。

1.3.5 微胶囊的显微镜观察

取一滴固化后的微胶囊溶液,将其放于载玻片上,用倒置显微镜观察并拍照。

1.3.6 微胶囊的扫描电镜观察

在电镜的进样台上贴上双面胶,然后将少许微胶囊粉末撒于胶面上,吹去多余的粉末。喷金后用扫描电子显微镜观察微胶囊产品的表面结构,加速电压为 20kV。

2 结果与分析

2.1 球状多核薄荷油微胶囊的形态和粒径

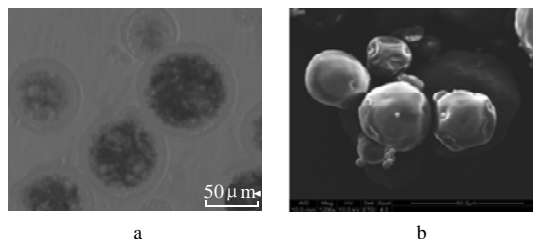


图1 球状多核微胶囊的形态显微镜图片(a)和扫描电镜图片(b)
Fig.1 Morphology of spherical multinuclear microcapsules under microscope (a) and SEM (b)

由图 1a 可知,球状多核微胶囊内含有大量的被壁材复合凝聚物隔开的小油滴,这是由于在复合凝聚过程中,首先形成了大量的单核微胶囊,单核微胶囊间彼此碰撞聚集成大的球状多核微胶囊。通过此种方法能够得到单分散的、具有较高的球形度的多核微胶囊。Weisz 等通过单凝聚法制备微胶囊,需要严格控制反应条件,才能得到分散性较好的微胶囊^[6],而本实验在较为宽松的反应条件下,就可制备单分散性较好的微胶囊。Charpentier 等通过复合凝聚法制备多核微胶囊球形度较差且胶囊内被包裹的油滴粒径差别较大^[7]。

由图 1b 可知,微胶囊具有连续、光滑的表面结构,没有缝隙,但存在些凹凸结构和小孔。表面凹凸结构可能是由于喷雾干燥过程中,在较高的温度和气流

的共同作用下,微胶囊的结构发生改变所致。囊壁上小孔的存在,说明此种微胶囊尽管具有十分稳定的刚性结构,但依然会从表面的小孔中缓慢地释放内部芯材。

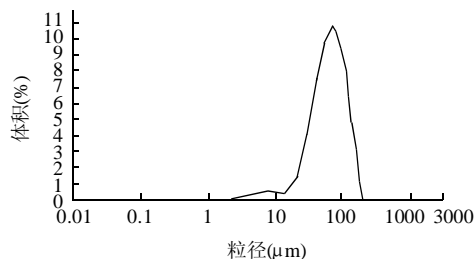


图2 球状多核微胶囊的粒径分布曲线

Fig.2 Particle size distribution curve of spherical multinuclear microcapsules

由图2可知,此种微胶囊平均粒径大约为 $84\mu\text{m}$,粒径呈正态分布,大小较为均一。前期实验表明,微胶囊的粒径受芯壁比、搅拌速度、pH值的影响较大,可以通过调整这些工艺参数,制备一定粒径大小的微胶囊^[8]。

2.2 芯壁比对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

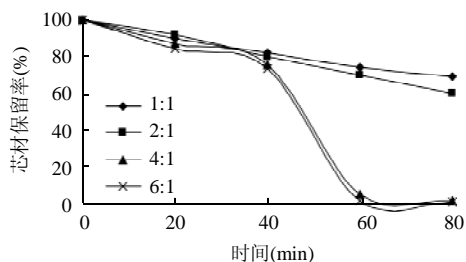


图3 芯壁比对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

Fig.3 Effects of core to wall ratio on heat-resistant property of spherical multinuclear microcapsules of peppermint oil

由图3可知,在前40min,芯壁比对微胶囊的释放量影响不大,随着芯壁比的增加,微胶囊的释放速度明显提高。当芯壁比为4:1和6:1时,60min后的芯材保留率低于5%。因为在释放的开始阶段,微胶囊中悬浮液中含有大量的水分,复合凝聚微胶囊在水相中释放较为缓慢,芯壁比对释放速率影响较小。40min后,微胶囊中的水分已基本脱去,干的微胶囊开始在高温下释放芯材,芯壁比高的微胶囊具有高的载量^[8],壁材的保护性变差,能够快速地释放芯材。Huang等^[9]和Nihant等^[10]研究发现,随着芯壁比的增加,微胶囊的释放速度加快,原因是芯壁比的不断增加会导致芯材周围壁材含量的减少。这与本实验得出的结论是一致的。因此制备耐热性较好的微胶囊,应根据实际体系的要求,选择芯壁比小于2:1的微胶囊。

2.3 壁材浓度对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

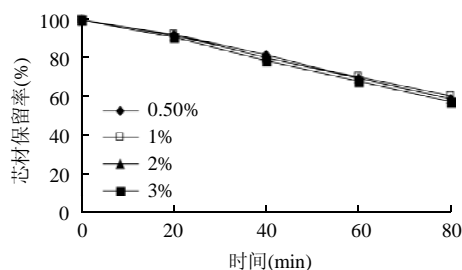


图4 壁材浓度对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

Fig.4 Effects of wall concentration on heat-resistant property of spherical multinuclear microcapsules of peppermint oil

如图4所示,壁材浓度的变化对微胶囊的释放速率影响不大。随着壁材浓度的增加,所形成的复合凝聚物的量相应的增加^[11],但芯壁比保持不变,微胶囊的载量并未发生变化^[8],因而壁材对芯材的保护效果大致相当,微胶囊的耐热性能基本相同。复合凝聚微胶囊的壁材浓度一般不能超过3%,前期实验表明,当壁材浓度为2%和3%时,很难制备球状多核的微胶囊,因此对于制备耐热的球状多核微胶囊,壁材浓度应选择1%^[8]。

2.4 pH值对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

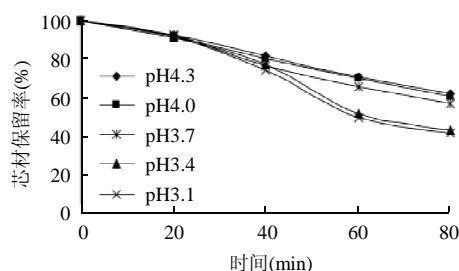


图5 pH值对球状多核薄荷油微胶囊的耐热性的影响

Fig.5 Effects of pH on heat-resistant property of spherical multinuclear microcapsules of peppermint oil

如图5所示,pH值由4.3降到4.0,微胶囊的芯材释放速率变化不大,在此pH值范围内,微胶囊的载量变化不大^[8],因而耐热性质也较为接近。继续降低pH值,芯材的释放速率在40min后明显提高,这可能是由于pH值低于4.0时明胶分子所带的正电荷量超过阿拉伯胶所带的负电荷量,壁材分子之间的静电排斥力增强,囊壁上的孔隙加大,壁材对芯材的保护性降低。Shen等研究了不同pH值条件下制备的蒜精油复合凝聚微胶囊在80℃水溶液中的释放规律,实验结果表明,当pH值从3.9降到3.3时,精油的释放速率下降^[12]。Takenaka等研究了不同pH值条件制备的复合凝聚微胶囊在37℃水溶液中的释放规律,所得结论是:随着pH值的降低,释放速率增加,原因是随着pH值降低微胶囊壁厚度减小,芯材扩散增强^[13]。Daniels等也证实了在等电点pH值条件下,芯材释放最为缓慢,高于或低于此pH值都

会导致芯材释放的加快^[14]。本实验与 Takenka 和 Daniels 得出的结论基本一致。因此在制备耐热微胶囊时, 选择 pH4.0 较为合适。

2.5 甲醛用量对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

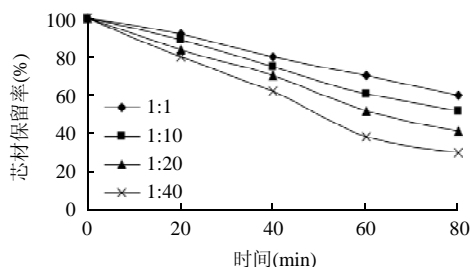


图6 甲醛用量对球状多核薄荷油微胶囊耐热性的影响

Fig.6 Effects of formaldehyde to gelatin ratio on heat-resistant property of spherical multinuclear microcapsules of peppermint oil

如图6所示, 随着甲醛加入量的增加, 芯材的释放速率明显下降, 表明了增加甲醛用量, 壁材中明胶分子之间的桥联密度增加, 微胶囊的固化程度增强, 在高温下依然能够保持稳定的结构, 芯材释放速率较为缓慢。Bachtsi 等通过复合凝聚法制备了含油的PVA微胶囊, 并研究了它的释放性质^[15]。他们也证实增加壁材的桥联度, 芯材的释放速率减慢。

2.6 转谷氨酰胺酶固化和甲醛固化微胶囊的耐热性比较

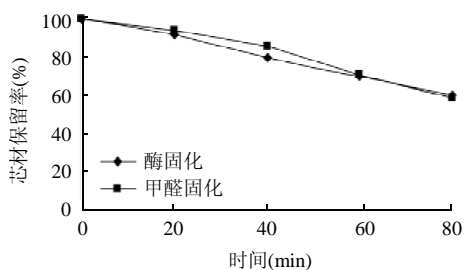


图7 不同固化剂对多核薄荷油微胶囊的耐热性的影响

Fig.7 Effects of different bridged agents on heat-resistant property of spherical multinuclear microcapsules of peppermint oil

转谷氨酰胺酶是一种天然存在的酶, 它能够显著提高蛋白膜的机械性能及阻氧性能。复合凝聚微胶囊的囊壁是一种含有明胶的膜, 因此转谷氨酰胺酶能够对复合凝聚微胶囊进行固化。由图7可知, 转谷氨酰胺酶固化的球状多核微胶囊较甲醛固化的微胶囊的释放速率更为缓慢。前期实验表明, 转谷氨酰胺酶固化和甲醛固化的微胶囊具有相似的表面结构和粒径分布^[8], 因此转谷氨酰胺酶可以很好地替代甲醛作为复合凝聚微胶囊的固化剂。

3 结论

本实验通过复合凝聚法制备了球状多核微胶囊, 并

研究了芯壁比、壁材浓度、pH值、固化剂用量对微胶囊耐热性的影响。实验结果表明, 芯壁比超过2:1时, 微胶囊的耐热性显著降低; 壁材浓度对微胶囊的耐热性影响不大, 1%的壁材浓度有利于制备耐热性较好的球状多核微胶囊; pH低于4.0, 微胶囊的耐热性逐渐下降; 随着甲醛用量增加, 微胶囊的耐热性增强。转谷氨酰胺酶固化较甲醛固化的微胶囊具有更好的耐热性, 能够替代甲醛制备可食用的复合凝聚微胶囊。

参考文献:

- [1] GOUIN S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends[J]. Trends In Food Science & Technology, 2004, 15: 330-347.
- [2] IWASKI H, SHIOI S, KOUNO J. Process for producing microcapsules: US, 4010038[P]. 1977.
- [3] MATSUKAWA H, SAEKI K, SHIMADA T. Process for preparing microcapsules containing hydrophobic oil drops: US, 3944502[P]. 1976.
- [4] SAEKI K, MATSUKAWA H. Process for hardening microcapsules containing hydrophobic oil droplets: US, 3956172[P]. 1976.
- [5] SOPER J C, THOMAS MT. Enzymatically protein-encapsulating oil particles by complex coacervation: US, 6039901[P]. 2000.
- [6] WEISZ G, KNOCH A, LAICHER A, et al. Simple coacervation of hydroxypropyl methylcellulose phthalate- I Temperature and pH dependency of coacervate formation[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1995, 124: 87-96.
- [7] CHARPENTIER C A, BENOIT J P, GADILLE P, et al. Preparation of rhizobacteria-containing polymer microparticles using a complex coacervation method[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 1998, 144: 179-190.
- [8] DONG Z J, TOURE A, JIA C S, et al. Effect of processing parameters on the formation of spherical multinuclear microcapsules encapsulating peppermint oil by coacervation[J]. Journal of Microencapsulation, 2007, 24 (7): 634-646.
- [9] HUANG Y Y, CHUNG T W, TZENG T W. Drug release from PLA/PEG microparticulates[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1977, 156: 9-15.
- [10] NIHANT N, GRANDFILS C, JEROME R, et al. Microencapsulation by coacervation of poly(lactide-co-glycolide) IV. Effect of the processing parameters on coacervation and encapsulation[J]. Journal of Controlled Release, 1995, 35: 117-125.
- [11] REMUÑÁN-LÓPEZ C, BODMEIER R. Effect of formulation and process variables on the formation of chitosan-gelatin coacervates[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1996, 135: 63-72.
- [12] SHEN L Y, LIN S J, CHAN S R. Properties of essential oil microcapsules prepared by phase separation/coacervation[J]. Journal of Chinese Agricultural Chemical Society, 1992, 30: 307-320.
- [13] TANKENAKA H, KAWASHIMA Y, LIN S Y. The effect of wall thickness and amount of hardening agent on the release characteristics of sulfamethoxazole microcapsules prepared by gelatin-Acacia complex coacervation[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1979, 27: 3054-3060.
- [14] DANIELS R, MITTERMAIER E M. Influence of pH adjustment on microcapsules obtained from complex coacervation of gelatin and acacia [J]. Journal of Microencapsulation, 1995(12): 591-599.
- [15] BACHTSI A R, KIPARISSIDES C. Synthesis and release studies of oil-containing poly(vinyl alcohol) microcapsules prepared by coacervation [J]. Journal of Controlled Release, 1996, 38: 49-58.