

复凝聚法制作甜橙香精微胶囊工艺研究

Preparation of microcapsules encapsulating orange essential oil by complex coacervation

陈琳皓¹ 单 杨² 李高阳³ 付复华³

CHEN Lin-hao¹ SHAN Yang² LI Gao-yang³ FU Fu-hua³

(1. 中南大学隆平分院, 湖南 长沙 410125; 2. 湖南省农业科学院, 湖南 长沙 410125;

3. 湖南省农产品加工研究所, 湖南 长沙 410125)

(1. Longping Branch Graduate School, Central South University, Changsha, Hunan 410125, China;

2. Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China;

3. Hunan Agricultural Product Processing Institute, Changsha, Hunan 410125, China)

摘要:以阿拉伯胶及明胶为壁材,甜橙香精为芯材,采用复凝聚法制备球状多核甜橙微胶囊。研究壁材组成比例、芯壁比、pH、固化剂添加量对微胶囊产率和微胶囊效率、微胶囊装载量的影响。研究结果表明:当明胶和阿拉伯胶比例为 1.1:1.0($m:m$),芯壁比为 2.2:1.0($m:m$),pH 3.6,固化剂添加量为 0.16% 时,微胶囊的有效载量最高,达到 73.16%。

关键词: 复凝聚法;甜橙;香精;微胶囊

Abstract: Taking gum Arabic and gelatin as wall material, orange essence as core materials, the globular multi-core orange microcapsules was prepared by adopting compound condensation. Several problems were studied, including wall material ratio, the core wall ratio, pH, types of curing agent, adding quantity on production rate, efficiency of microcapsules microcapsule, and the influence of microcapsule loading capacity. By the response surface test, the results showed that the ratio of gelatin and Arabic gum was 1.1:1.0 ($m:m$), core wall ratio was 2.2:1 ($m:m$), pH 3.6, curing agent content was 0.16%, the microcapsules of highest loads effectively was 73.16%.

Keywords: complex coacervation; sweet orange; essence; microcapsules

香精是由人工合成的模仿水果和天然香料气味的浓缩芳香油^[1]。甜橙香精在食品生产中应用十分广泛,主要用于糖果、冰淇淋、饮料、饼干等方面^[2]。香精在储藏过程中,受光、温度、氧气等问题的影响,挥发性强,难以贮藏^[3-4]。将

液体香精微胶囊粉末化,既可以有效防止精油的挥发,延长香精贮藏时间,还便于运输,又能添加到食品中发挥作用^[5]。甜橙香精是广受大众喜爱的香精口味,将甜橙香精粉末化有较大的市场前景^[6]。

微胶囊技术是当今一项用途广泛而又发展迅速的新技术^[7]。复凝聚法是制备微胶囊的常用方法,其原理是使用两种或两种以上水溶性高分子电解质为成膜材料,在适当条件下,由于电荷中和成膜材料从溶液中凝聚,将芯材包覆形成微胶囊,是一种高效率实用微囊化方法^[8]。Yang Zi-ming 等^[9]通过复凝聚法制备得到香草油微胶囊,可以控制香草油的释放、增强其在食品工业中耐热性。Fernanda V. Leimann 等^[10]以聚乙烯和戊二醛交联的聚合物作为壁材,通过单凝聚法制备柠檬草精油微胶囊,所得到的微胶囊仍然具有广谱的抗菌活性。Subham Banerjee 等^[11]以碳水化合物和蛋白质为壁材,以花椒属精油为芯材,通过多重乳液溶剂蒸发技术制备得到微胶囊,适当控制处理变量可以使其包埋效率达到 83.80%。甲醛、戊二醛是复凝聚过程中常用的交联剂,但是因其对人体有毒性,很大程度上限制了该技术在食品行业中的应用,所以有采用谷酰转氨酶作为交联剂^[12]。

本研究拟以明胶、阿拉伯胶为壁材,通过复凝聚法制备球状多核结构的微胶囊,研究壁材组成比例、芯壁比、pH、固化剂及添加量对微胶囊理化性质的影响,通过对甜橙香精进行复凝聚包埋,为甜橙香精微胶囊广泛应用到食品中提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

明胶、阿拉伯胶:食品级,泰安市鼎力胶业有限公司;

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(编号:2012BAD31B02)

作者简介:陈琳皓,男,中南大学在读硕士研究生。

通讯作者:单杨(1963—),男,湖南省农业科学院研究员,博士。

E-mail: sy6302@sohu.com

收稿日期:2015-11-19

甜橙精油:食品级,湖南可菲香精有限公司;

谷氨酰胺转氨酶:食品级,泰州一鸣生物技术有限公司;

辛醇、乙酸、氢氧化钠:分纯度,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器

高速分散器:XHF-D型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

控温磁力搅拌器:85-2型,金坛市医疗仪器厂;

电子恒温不锈钢水浴锅:X-106型,上海龙仪器设备有限公司;

雷磁 pH 复合电极:E-201-C型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

电子天平:TZ10-N型,上海浦春计量有限公司;

1.2 方法

1.2.1 明胶—阿拉伯胶复凝聚微胶囊的制备 取一定质量明胶、阿拉伯胶分别充分溶解,向明胶溶液中加入一定质量的甜橙精油,均质(13 000 r/min,3 min),再加入阿拉伯胶溶液,均质(10 000 r/min,2 min)。混合液经 450 r/min 搅拌 30 min后,用 10%的醋酸缓慢调节 pH 至 3.5 左右,接着用 1 mol/L的 NaOH 调节 pH 至 6.0,加入谷氨酰胺转氨酶,低速搅拌 10 h,得到微胶囊分散液,冷冻干燥得到粉末。

1.2.2 明胶—阿拉伯胶单因素试验

(1) 芯壁比对微胶囊的影响:固定阿拉伯胶和明胶的比例为 1:1,pH 3.5,固化剂添加量为 0.12%,比较芯材和壁材的比例分别为 0.5:1,1:1,2:1,3:1,4:1 条件下的微胶囊粉末的微胶囊效率、产率、有效载量。选出最佳比例。

(2) 壁材比例对微胶囊的影响:固定芯壁比为 2:1,pH 3.5,固化剂添加量为 0.12%,比较明胶和阿拉伯胶比例分别为 2:1,1.5:1,1:2,1:1.5,1:1 条件下的微胶囊粉末的微胶囊效率、产率、有效载量。选出最佳比例。

(3) pH 对微胶囊的影响:固定阿拉伯胶和明胶的比例为 1:1,芯壁比为 2:1,固化剂添加量为 0.12%,比较醋酸调节 pH 值分别在 3.0,3.5,4.0,4.5,5.0 条件下的微胶囊粉末的微胶囊效率、产率、有效载量。选出最佳 pH。

(4) 固化剂添加量对微胶囊的影响:固定阿拉伯胶和明胶的比例为 1:1,芯壁比为 2:1,pH 3.5,固化剂添加量分别为 0%,0.06%,0.12%,0.18%,0.24%条件下的微胶囊粉末的微胶囊效率、产率、有效载量。选出最佳添加量。

1.2.3 响应面试验设计 为了探求复凝聚甜橙香精微胶囊最佳加工工艺条件,在单因素的基础上,综合考虑各个因素的影响效果及其评价指标,最终以芯壁比、壁材比例、pH、固化剂添加量为自变量,以有效载量为响应值设计四因素三水平的响应面试验,并采用 Design-Expert 软件进行回归模型分析。

1.2.4 微胶囊表面油、总油测定方法

(1) 微胶囊表面油测定:称取 1.0 g 甜橙香精微胶囊,放入试管中,用 20 mL 正己烷在轻微震动下浸提 30 s,立即用漏斗过滤,将滤液转移至已恒重的试管中,然后在 80 ℃下干燥至恒重,计算质量差值。

(2) 总油测定方法:称取一定质量的微胶囊,用滤纸包好,以石油醚为抽提液,在 60 ℃条件下抽提 10 h,再于 80 ℃条件下干燥至恒重,计算质量差值。

1.2.5 微胶囊效率、产率、有效载量的计算

$$R_1 = \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \times 100\%,$$
 (1)

$$R_2 = \frac{m_3}{m_4} \times 100\%,$$
 (2)

$$R_3 = \frac{m_3}{m_5} \times 100\%,$$
 (3)

式中:

R_1 ——微胶囊效率,%;

R_2 ——有效载量,%;

R_3 ——微胶囊产率,%;

m_1 ——表面油含量,g;

m_2 ——总油含量,g;

m_3 ——微胶囊精油含量,g;

m_4 ——微胶囊质量,g;

m_5 ——所加入精油总量,g。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 芯壁比对甜橙微胶囊效率、产率、载量的影响 由图 1可知,当芯壁比从 0.5:1 到 2:1 过程中,微胶囊载量不断增加,微胶囊效率与产率也不断增加,当芯壁比大于 2:1 时,微胶囊载量开始下降,效率与产率降低。这可能是当芯材含量低时,微胶囊壁较厚,包埋的精油较少,导致载量、产率、效率较低,当芯材含量过高时,使表面油的含量增加,微胶囊壁薄,后期干燥过程中容易出现外表面破壁现象,导致载量、产率、效率相对较低。

2.1.2 壁材组成比例对微胶囊效率、产率、载量的影响 由图 2可知,当明胶:阿拉伯胶比例为 1:1 时,微胶囊的载量最高,微胶囊的效率、产率最高。当明胶:阿拉伯胶为 2:1 时,有大量沉淀,湿囊液成团明显,颜色加深,当明胶:阿拉伯胶比例为 1:2 时,调节 pH 后溶液粘度较大,流动性差,

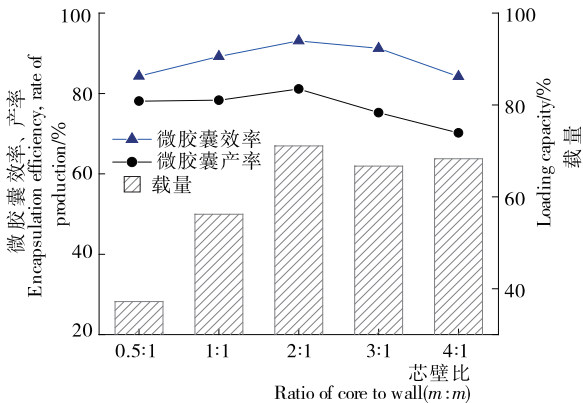


图 1 芯壁比对微胶囊包埋效率、产率和载量的影响

Figure 1 The influence of core wall ratio on encapsulation efficiency, rate of production and loading capacity of microcapsule

干燥后得到块状微胶囊。当明胶：阿拉伯胶比例为 1：1 时，正负离子相对均匀，成膜较好，壁材外观在显微镜下呈现球状形态，外表无缺口，载量、效率与产率都较高。

2.1.3 pH 对微胶囊效率、产率、载量的影响 由图 3 可知，当 pH 为 3.5 时，微胶囊的载量最高，微胶囊的效率、产率最高。随着 pH 的上升微胶囊的效率、产率迅速下降，主要原因是在强酸条件下有利于微胶囊的形成，pH 为 4 时，溶液迅速产生沉淀，当 pH 下降到 3.5 时，溶液粘度急剧下降，迅速形成球状微胶囊，当 pH 上升至 5 时，湿囊液形成微胶囊较少导致微胶囊的产率、效率与载量下降。

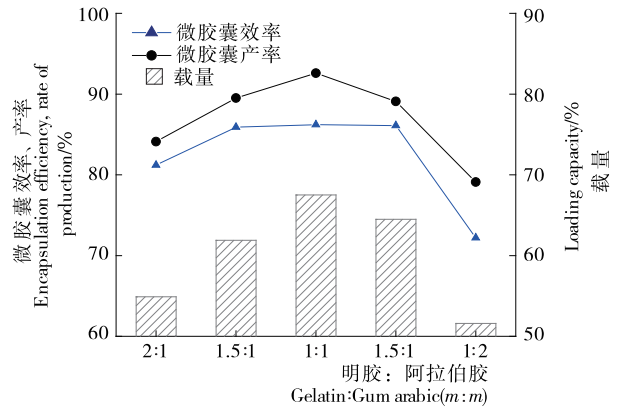


图 2 壁材组成比例对微胶囊包埋效率、产率和载量的影响
Figure 2 The influence of the wall proportion on encapsulation efficiency, rate of production and loading capacity of microcapsule

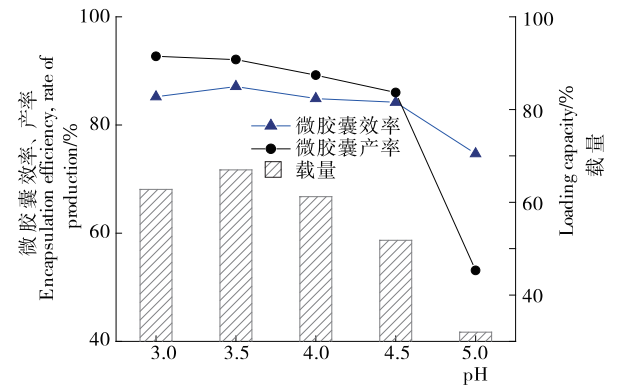


图 3 pH 值对微胶囊包埋效率、产率和载量的影响
Figure 3 The influence of pH on encapsulation efficiency, rate of production and loading capacity of microcapsule

2.1.4 固化剂添加量对微胶囊效率、产率、载量的影响 由图 4 可知，没有加入固化剂时，微胶囊的载量、效率与产率都不高，主要原因在于微胶囊形成膜的过程是一个可逆反应，固化剂能够抑制这个过程，形成稳定的微胶囊。随着固化剂添加量的增加，微胶囊的载量、效率与产率不断增加，当固化剂添加达到 0.12% 时，微胶囊的效率、产率趋于稳定，再增加固化剂的用量，效率、产率变化不大，载量还略有减少，综合考虑确定固化剂添加量在 0.12% 时，微胶囊化效果最好。

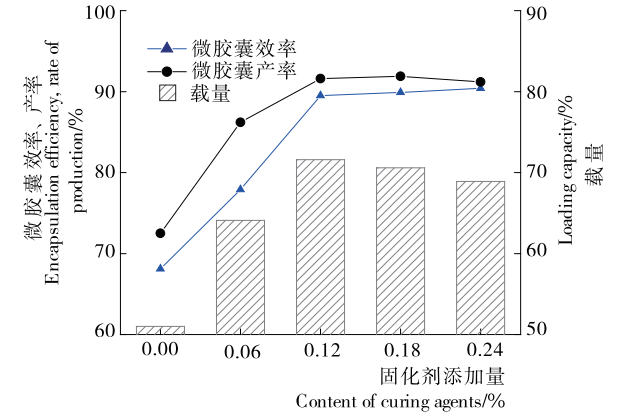


图 4 固化剂添加量对微胶囊包埋效率、产率和载量的影响
Figure 4 The influence of curing agent content on encapsulation efficiency, rate of production and loading capacity of microcapsule

2.2 制备微胶囊工艺优化

2.2.1 响应面试验 以单因素试验为基础，对芯壁比、壁材比例、pH、固化剂添加量四因素进行响应面分析试验，以微胶囊有效载量为响应值，试验因素编码见表 1，结果见表 2。

2.2.2 回归模型的确定与显著性分析 利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 2 进行二次多项回归拟合试验和方差分析，考察芯壁比、壁材比例、pH、固化剂添加量对有效载量的影响，得到表 3 回归方程方差分析表，利用软件进行拟合所得多元二次回归方程：

$$Y=68.90+1.17A+0.18B+0.49C+3.51D-0.20AB+0.90AD+0.32BC+0.57BD+0.85CD-1.01A^2-1.51B^2-1.75C^2-1.47D^2. \tag{4}$$

由表 3 可知，所得回归方程极显著 ($P<0.0001$)，失拟项检测不显著 ($0.0729>0.05$)，说明此回归方程理想，用方程拟合 4 个因素与有效载量之间的关系式可行。决定系数 $R^2=0.9339$ ，说明有效载量与实际值之间有良好的拟合度。综合以上分析可知：该模型与实际情况拟合较好，可用于预测有效载量的变化情况。根据不同单因素对有效载量的影响来看，A、D 对有效载量影响极显著，固化剂添加量对微胶囊有效载量影响最为显著，响应值变化最大，同时曲线比较陡，而壁材比例对微胶囊有效载量影响最小，响应值变化小，同时曲线比较平缓，其影响顺序 $D>A>C>B$ ，即固化剂添加量>芯壁比>pH>壁材比例。两因素交互作用对有效载量的影响见图 5。

表 1 试验设计因素及编码水平				
Table 1 Test design factors and code level				
水平	A 芯壁比	B 壁材比例	C pH	D 固化剂添加量/%
-1	1.8 : 1	1.2 : 1	3.2	0.08
0	2 : 1	1 : 1	3.5	0.12
1	2.2 : 1	1 : 1.2	3.8	0.16

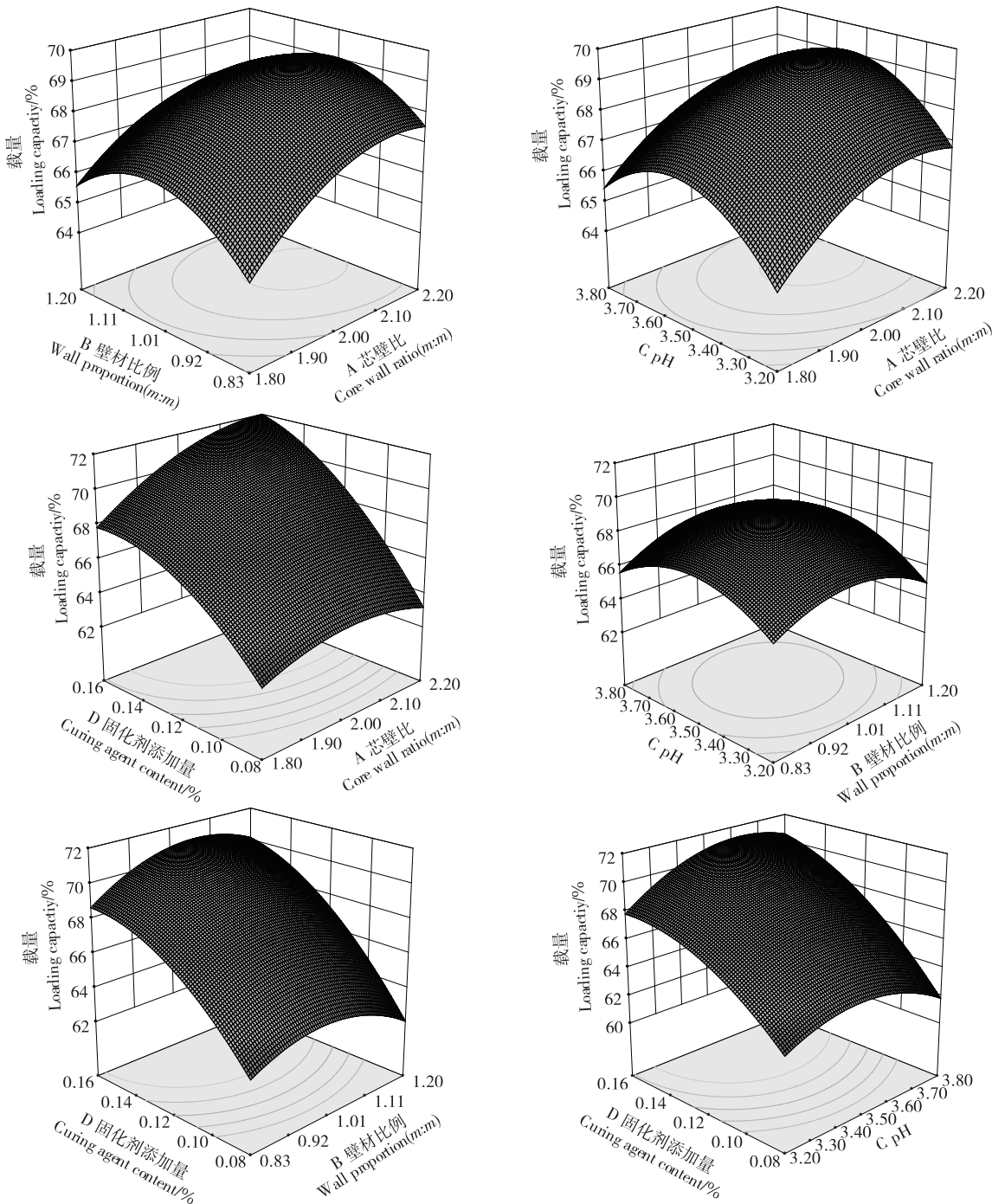


图 5 两因素交互作用对有效载量影响的响应面图

Figure 5 Two factors on the impact of interaction on effective load response surface figure

2.2.3 最佳工艺条件的验证 通过 Design-Expert 8.0.6 软件对响应值进行优化分析,得到最佳工艺条件为 A(2.2)、B(1.06)、C(3.62)、D(0.16%),即芯壁比 2.2 : 1,壁材组成比例 1.06 : 1,pH 3.62,固化剂添加量 0.16%,微胶囊有效载量为 72.331 7%,为了方便实际操作,芯壁比为 2.2 : 1,壁材组成比例为 1.1 : 1、pH 为 3.6、固化剂添加量为 0.16%,得到微胶囊有效载量为 73.16%,达到了理论值的 99% 以上,说明采用响应面法优化工艺得到的条件参数可靠。

3 结论

通过 Design-Expert 8.0.6 软件,以芯壁比、壁材组成比例、pH、固化剂添加量为自变量,微胶囊有效载量为响应值,运用响应面分析法对试验结果进行分析,得到回归模型拟合度好,误差小,对试验结果进行了分析,具有一定的应用价值。最终,得到当明胶和阿拉伯胶比例为 1 : 1.1(m : m),芯壁比为 2.2 : 1(m : m),pH 为 3.5,固化剂添加量为 0.16% 时,微胶囊的有效载量最高,达到 73.16%。

表 2 响应面试验分析结果

Table 2 The response surface analysis of experimental result

试验号	A	B	C	D	有效载量/%
1	0	−1	0	1	67.9
2	0	0	0	0	68.2
3	0	0	1	1	70.8
4	0	1	−1	0	65.9
5	0	−1	−1	0	65.2
6	0	1	1	0	67.8
7	1	0	0	1	73.2
8	−1	−1	0	0	64.8
9	−1	0	0	1	68.9
10	−1	0	1	0	64.8
11	1	0	−1	0	67.5
12	0	0	0	0	68.6
13	0	0	0	0	69.2
14	0	−1	0	−1	63.8
15	0	0	0	0	69.6
16	1	1	0	0	66.5
17	−1	0	−1	0	65.1
18	0	1	0	−1	62.8
19	1	0	0	−1	63.2
20	0	−1	1	0	65.8
21	0	0	−1	−1	61.2
22	0	0	1	−1	61.5
23	−1	0	0	−1	62.5
24	1	0	1	0	67.2
25	0	0	−1	1	67.1
26	−1	1	0	0	64.8
27	0	0	0	0	68.9
28	1	−1	0	0	67.3
29	0	1	0	1	69.2

表 3 回归方程各项的方差分析[†]

Table 3 The regression equation of various analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	211.66	14	15.12	14.13	< 0.000 1
A	16.33	1	16.33	15.27	0.001 6
B	0.40	1	0.40	0.38	0.549 1
C	2.90	1	2.90	2.71	0.121 9
D	147.70	1	147.70	138.06	< 0.000 1
AB	0.16	1	0.16	0.15	0.704 8
AC	0.01	1	0.01	0.000 06	0.999 7
AD	3.24	1	3.24	3.03	0.103 7
BC	0.42	1	0.42	0.39	0.539 8
BD	1.32	1	1.32	1.24	0.284 9

续表 3

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
CD	2.89	1	2.89	2.70	0.122 5
A ²	6.60	1	6.60	6.16	0.026 3
B ²	14.76	1	14.76	13.79	0.002 3
C ²	19.77	1	19.77	18.48	0.000 7
D ²	14.03	1	14.03	13.12	0.002 8
残差	14.98	14	1.07		
失拟项	13.82	10	1.38	4.76	0.072 9
纯误差	1.16	4	0.29		
总和	226.64	28			

† 决定系数 0.933 9;C.V 1.55%。

今后的研究可考虑更多的影响因子,如温度、搅拌时间、搅拌速度等,进一步分析该模型的合理性以及稳定性。

参考文献

[1] 蔡茜彤,段小明,冯叙桥,等. 微胶囊技术及其在食品添加剂中的应用与展望[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 247-251.

[2] 于蒙,沙漠,刘珊珊,等. 甜杏仁油微胶囊化工艺响应面法优化[J]. 食品与机械, 2102, 28(1): 222-226.

[3] 励建荣,董志俭,赵帅,等. CMC—阿拉伯胶—明胶复合凝聚橘油微胶囊的制备方法[J]. 中国食品学报, 2013, 13(6): 69-76.

[4] 刘万龙. 复凝聚法制备薰衣草精油微胶囊及其性能表征的研究[D]. 上海:上海应用技术学院, 2014: 11-14

[5] 李高阳,李忠海,任国谱. 配方食品中功能油脂及其微胶囊化研究进展[J]. 食品与机械, 2011, 27(2): 156-160.

[6] 冯岩. 复合凝聚法制备维生素 E 微胶囊的研究[D]. 无锡:江南大学, 2008: 23-28.

[7] 王芳,王文琼,包怡红,等. 复凝聚法制备山核桃油微胶囊的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(3): 209-214.

[8] 韩畅路,吕春茂,赵明慧,等. 复凝聚法制备苹果多酚微胶囊[J]. 食品科学, 1984, 34(20): 342-346.

[9] Yang Zi-ming, Peng Zheng, Li Ji-hua, et al. Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 272-277.

[10] Leimann F V, Gonçalves O H, Machado R A F, et al. Antimicrobial activity of microencapsulated lemongrass essential oil and the effect of experimental parameters on microcapsules size and morphology[J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(2): 430-436.

[11] Banerjee S, Chattopadhyay P, Ghosh A, et al. Influence of process variables on essential oil microcapsule properties by carbohydrate polymer-protein blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(2): 691-697.

[12] 陈琳,李荣,姜子涛,等. 复凝聚法紫苏油微胶囊的制备及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(3): 232-237.