FOOD & MACHINERY 食品与机械

Vol.32, No.7
Jul. 2016

DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.07.041

复凝聚法制备茶油微胶囊

Study on preparation of camellia seed oil microcapsule by complex coacervation

范方宇　蒋生旺　曹　颖　阚　欢　刘　云　郭　磊

FAN Fang-yu　JIANG Sheng-wang　CAO Yin　KAN Huan　LIU Yun　GUO Lei

（西南林业大学西南山地森林资源保育与利用省部重点实验室，云南 昆明　650224）

（*Key Laboratory of Southwest Mountain Forest Resources Conservation and Utilization, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan* 650224, *China*）

摘要：以明胶和阿拉伯胶为壁材，采用复凝聚法制备茶油微胶囊。通过对微胶囊成囊形态的观察，并结合微胶囊包埋率，确定制备条件；以包埋率为评价指标，通过正交试验优化获得最佳包埋工艺条件，通过累计释放研究获得胶囊保存条件。结果表明：包埋率较高的条件下，微胶囊呈圆形，分散好；最佳条件为壁材浓度 3%，芯材壁材质量比 1∶3，搅拌速度 900 r/min，反应温度 55 ℃，pH 4.6，搅拌时间 15 min，该条件下的包埋率为 88.49%；累积释放研究表明，微胶囊贮藏受湿度影响大，湿度越大，累计释放量越多。

关键词：复凝聚法；茶油；微胶囊；包埋率；累积释放

Abstract: Using gelatin and arabic gum as the wall material, studied the production process of camellia seed oil microcapsule by complex coacervation. The preparation conditions were determined by observing the morphology of microcapsules and the embedding rate. The orthogonal experiment was carried out to determine the optimum conditions, storage conditions were determined by cumulative release experiments. It was demonstrated that microcapsules are round and well disperse in the high embedding rate conditions; the embedding rate was 88.49% when the complex coacervation was carried as following conditions with the wall material concentration 3%, the ratio of core material to wall material 1∶3, stirring with a speed of 900 r/min, reaction temperature 55 ℃, pH 4.6, stirring with time of 15 min. Cumulative release demonstrated that microcapsule storage was affected by humidity, and the greater the humidity, the more accumulated release.

Keywords: complex coacervation; camellia seed oil; microcapsule; embedding rate; cumulative release

油茶为山茶科山茶属常绿木本植物，花果同期，油茶果仁含油 40%～60%，为中国新兴的优质食用油脂。据报道[1]，到 2020 年，中国的茶籽油预计年产量可达到 250 t。虽然茶油比较稳定，但在储存过程中，尤其受光、温度影响后仍然容易变质[2]，因此对其微胶囊化是茶油加工保存的重要方法之一。笔者[3]曾采用喷雾干燥法对其进行了相关的研究，结果表明茶油的微胶囊化可以提高茶油的储存稳定性，如 60 ℃加速氧化 10 d 后，茶油和微胶囊产品的 POV 值分别从初始的 11.61，12.58 meg/kg 升至 25.41，18.99 meg/kg，茶油微胶囊化后的抗氧化性有明显提高。

复凝聚法是微胶囊制备的常用方法，能对微胶囊的芯材起到保护作用，采用复凝聚法制备的微胶囊，其相对操作简单，反应条件温和，对芯材更具有保护作用。由于芯材已经包埋在壁材内部，即使采用喷雾干燥，其对芯材的保护效果仍优。目前已见报道[3]的茶油微胶囊制备方法为喷雾干燥法，但干燥过程对芯材的热敏性物质具有破坏作用。而采用复凝聚法制备微胶囊，是在温和条件下制备，对芯材的热敏性物质保存效果更好。目前还未曾见复凝聚法应用于茶油微胶囊制备的相关报道。

在众多复凝聚法制备微胶囊的研究中，阿拉伯胶、明胶是两种选择应用最多壁材的材料，其对人体无害，易降解[4]，且原料易得，操作方便。本研究拟采用明胶、阿拉伯胶为壁材，通过复凝聚法制备茶油微胶囊，对影响制备微胶囊的壁材浓度、芯材壁材比、搅拌速度、反应温度、pH 值、搅拌时间等进行研究；同时对贮藏时的稳定性进行分析，确定茶油微胶囊的储藏条件，以期为茶油微胶囊提供更多的加工方法、工艺，为茶油的深加工提供参考。

1　材料与方法

1.1　材料

茶油：普洱健源油脂有限公司；

阿拉伯胶、明胶、蒸馏单硬脂酸甘油酯、石油醚（沸程 30～60 ℃）、乙醚、无水乙醇、冰醋酸、氢氧化钠、甲醛：分析纯；

显微镜：NikonE-800 型，日本 Nikon 公司；

数显直流恒速搅拌器：JJ-6 型，常州迈科诺有限公司；

基金项目：云南省教育厅重点项目（编号：2013Z083）

作者简介：范方宇（1979—），男，西南林业大学讲师。
E-mail：ffy118@163.com

收稿日期：2015-11-28

喷雾干燥器:B-290 型,瑞士 Buchi 公司;

数显电子恒温水浴锅:HH-2 型,金坛市丹瑞电器厂;

pH 计:UB-7 型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 复凝聚茶油微胶囊的制备 将茶油加入一定质量分数的明胶溶液中,称取明胶和阿拉伯胶质量总浓度 2%的乳化剂(蒸馏单硬脂酸甘油酯)加入明胶溶液中,在一定恒温水浴条件下搅拌乳化分散 10 min。将阿拉伯胶加入明胶(阿拉伯胶与明胶质量比为 1∶1)分散液中,用 10%的冰醋酸溶液调节 pH 到一定值[5-6],继续恒温搅拌一定时间。在冰浴中将反应体系温度迅速冷却至 10 ℃以下,加入 37 g/100 g 甲醛交联固化 60 min,并调 pH 至 9.0 左右,搅拌后静置至微胶囊沉降完全,喷雾干燥得到微胶囊产品。喷雾干燥条件为进料流量 20 mL/min,进风温度 180 ℃,出口温度 75 ℃。

1.2.2 复凝聚法制备茶油微胶囊 分析壁材浓度、芯材与壁材比例、反应温度、pH 值、搅拌速度、搅拌时间等因素对微胶囊形态、包埋率的影响。同时,对较难确定的条件,采用正交试验法,以茶油包埋率为评价指标确定最佳工艺。

(1) 壁材浓度对微胶囊的影响:以芯材与壁材质量比 1∶2,搅拌速度 700 r/min,反应温度 45 ℃,pH 4.2,搅拌时间 10 min,取壁材浓度分别为:1%,2%,3%,4%,观察微胶囊的成囊效果及测定包埋率。

(2) 芯材壁材比对微胶囊的影响:根据壁材浓度影响试验结果的最佳值,以搅拌速度 700 r/min,反应温度 45 ℃,pH 4.2,搅拌时间 10 min,取芯材与壁材质量比分别为 1∶1,1∶2,1∶3,1∶4,1∶5,观察微胶囊的成囊效果及测定包埋率。

(3) 搅拌速度对微胶囊形态的影响:根据壁材浓度影响试验结果的最佳值,芯材壁材比为 1∶2,反应温度 45 ℃,pH 4.2,搅拌时间 10 min,取搅拌速度分别为 500,700,900,1 100 r/min,观察微胶囊的成囊效果及测定包埋率。

(4) 复凝聚反应温度对微胶囊形态的影响:根据壁材浓度、搅拌速度影响试验结果的最佳值,以芯材壁材质量比为 1∶2,pH 4.2,搅拌时间 10 min,取反应温度分别为:35,45,55,65 ℃,观察微胶囊的成囊效果及测定包埋率。

(5) pH 值对微胶囊形态的影响:根据壁材浓度、搅拌速度影响试验结果的最佳值,以芯材壁材质量比为 1∶2,反应温度 45 ℃,搅拌时间 10 min,取 pH 值分别为:3.4,3.8,4.2,4.6,观察微胶囊的成囊效果及测定包埋率。

(6) 搅拌时间对微胶囊形态的影响:根据壁材浓度、搅拌速度影响试验结果的最佳值以芯材壁材比为 1∶2,反应温度 45 ℃,pH 值为 4.2,取搅拌时间分别为:5,10,15,20 min,观察微胶囊的成囊效果及测定包埋率。

1.2.3 茶油微胶囊形态的观测 采用胶头滴管吸取少量茶油微胶囊,分散在载玻片上,并盖上盖玻片,置于显微镜下观测其形态,获取其形貌。

1.2.4 茶油微胶囊包埋率 表面油质量、总油质量的测定方法同参考文献[3]。包埋率按式(1)计算:

$$\phi=(1-\frac{m_1}{m_0})\times 100\%, \quad (1)$$

式中:

ϕ——微胶囊茶油包埋率,%;

m_1——表面油质量,g;

m_0——微胶囊总油质量,g。

1.2.5 茶油微胶囊的释放分析 参考文献[7]对茶油微胶囊的贮藏试验进行分析。将 5 g 样品置于温度分别为 25 ℃,相对湿度 RH 分别为 42.76%,75.28%的环境中[8]。前10 d,每 24 h 测一次;后 20 d,每间隔 5 d 测定微胶囊总油、表面油以及微胶囊内部含油,计算分析微胶囊的累积释放率。累积释放率按式(2)计算:

$$\varphi=(1-\frac{V_d}{V_0})\times 100\%, \quad (2)$$

式中:

φ——微胶囊累计释放率,%;

V_d——检测日微胶囊内总油,g;

V_0——测试前微胶囊包埋总油,g。

1.2.6 数据分析 所有试验均进行 3 次,取平均值为最后数据。

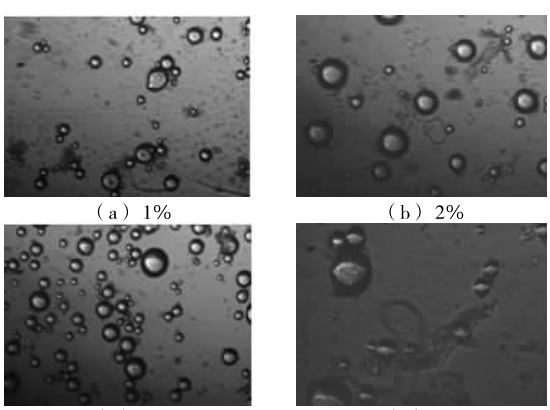
2 结果与分析

2.1 壁材浓度对微胶囊的影响

由图 1 可知,体系中壁材总浓度过低或过高,都不利于形成规整囊形、颗粒均匀的微胶囊产品。浓度过低,如 1%时,微胶囊成囊效果差,2%,3%时,包埋现象较好,微胶囊大小均匀,但在 2%时微胶囊的包埋率只有 69.38%;4%浓度时,壁材自身因为容易聚集成块,造成微胶囊大,芯材在干燥时容易破裂溢出。这主要是由于体系中含有大量带正负电荷的明胶、阿拉伯胶分子,它们在接触时急剧结合,凝聚在一起成为絮状物,甚至块状物。这与李存芝等[9]用明胶—壳聚糖体系为壁材制备麻油微胶囊时的现象一致。由图 2 可知,当壁材浓度为 3%时,其包埋率达到最高,为 76.42%。因此,选择成囊效果好,形态好,包埋率最高的 3%的壁材总浓度比较适宜。

2.2 芯材壁材质量比对微胶囊的影响

由图 3 可知,芯材壁材质量比对微胶囊的外观形态基本无影响,均形成均匀、规整的微胶囊,当芯材壁材质量比为 1∶1 时,发现类似油珠的颗粒,这主要是由于壁材量太少,在



(a) 1% (b) 2% (c) 3% (d) 4%

图 1 壁材浓度对成囊效果的影响

Figure 1 Effect of the wall material concentration on encapsulated morphology (×100)

搅拌乳化过程不能对芯材进行完全的包埋,导致外部有一些油滴的出现。在这种情况下,即使包埋率好,但是油脂的利用效率较差,因此也不提倡;当芯材壁材质量比为 1∶2,1∶3,1∶4,1∶5 时,形成的微胶囊形态差别不大,说明壁材的量足以包埋芯材。由图 4 也可以看出,在芯材壁材质量比 1∶3时,包埋率较好。考虑到微胶囊过程中,芯材的包埋率是判断微胶囊工艺好坏的一个标准,在保证产品质量条件下,芯材越多越好。因此为了优化工艺,将在正交试验中对芯材壁材质量比 1∶2,1∶3,1∶4 进行优化。

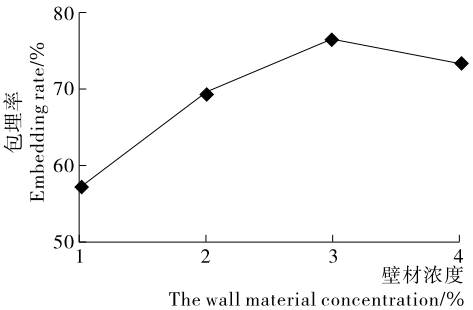


图 2　壁材浓度对微胶囊包埋率影响

Figure 2　Effect of the wall material concentration on embedding rate

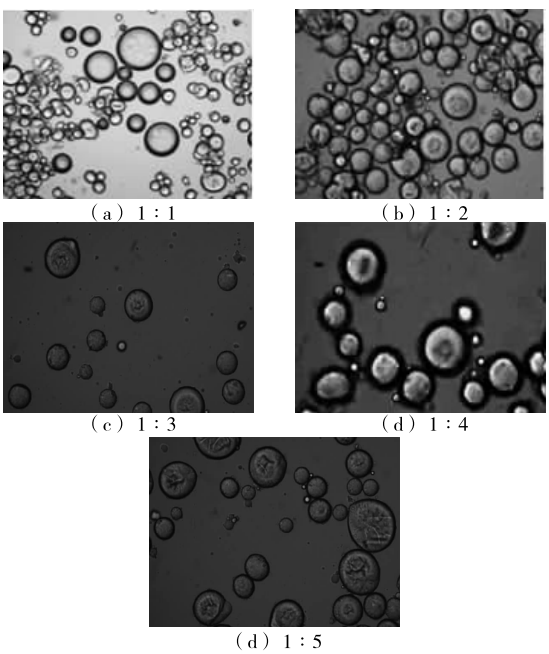


图 3　芯材壁材比对成囊效果的影响

Figure 3　Effect of the ratio of core material to wall material on encapsulated morphologys (×100)

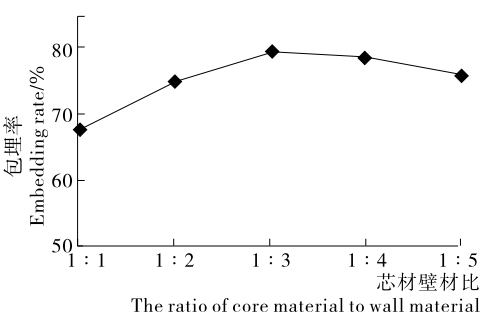


图 4　芯材壁材比对微胶囊包埋率影响

Figure 4　Effect of the ratio of core material to wall material on embedding rate

2.3　搅拌速度对微胶囊形态的影响

由图 5 可知,微胶囊反应过程中搅拌速度对微胶囊的成型有很大影响。搅拌速度越小,微胶囊形态越大、越不稳定,会使囊壁破裂。搅拌速度越快,越有利于微胶囊的成型,但是搅拌速度太快,会使微胶囊形态偏小,容易聚集,如 1 100 r/min。这与 Butstraen 等[10-11]在研究使用壳聚糖、阿拉伯胶为壁材,甘油三酯为芯材的微胶囊中的发现相一致。Butstraen 等[10]研究发现,以壳聚糖、阿拉伯胶为壁材时,搅拌速度 1 000 r/min,搅拌时间 15 min 时,呈囊效果比较好。从图 6 中也发现在 900 r/min 时,包埋率最高,达到 81.6%。因此选择搅拌速度为 900 r/min。

2.4　复凝聚反应温度对微胶囊形态的影响

由图 7 可知,35 ℃时,虽有微胶囊形成,但效果差。在图 8中,其包埋率只有 68.42%也说明低温不利于微胶囊的形成。45,55,65 ℃时,微胶囊数量较多,平均粒径居中,外观圆整,包埋效果好。复凝聚法制备微胶囊时,壁材和/或反应温度不同,其包埋率也是有区别的。这在文献[10～11]中也有很好的体现。在图 8 中,反应温度对包埋率也有比较明显的影响。因此为了确定合适的反应温度,将在后面的正交试验中对 45,55,65 ℃进行优化,选取最佳的反应温度。

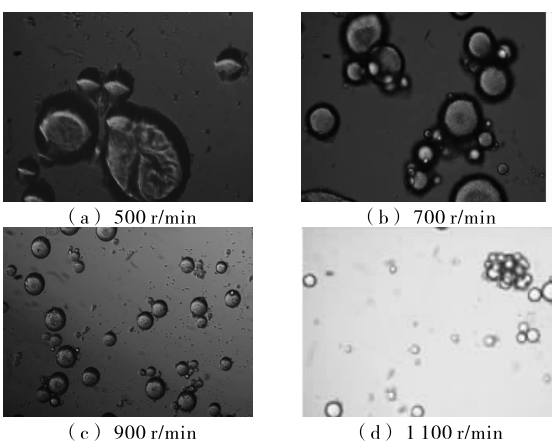


图 5　搅拌速度对成囊效果的影响

Figure 5　Effect of stirring speed on encapsulated morphologys (×100)

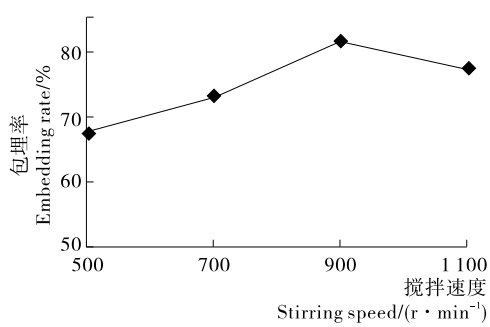


图 6　搅拌速度对微胶囊包埋率影响

Figure 6　Effect of stirring speed on embedding rate

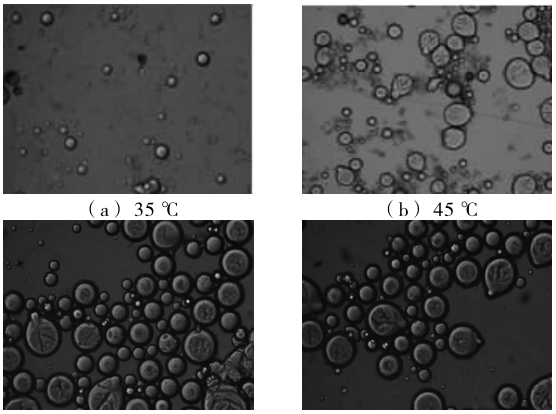


图 7 复凝聚反应温度对成囊效果的影响

Figure 7 Effect of reaction temperature on encapsulated morphologys (×100)

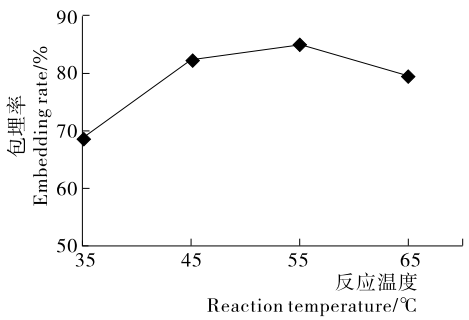


图 8 反应温度对微胶囊包埋率影响

Figure 8 Effect of reaction temperature on embedding rate

2.5 pH 值对微胶囊形态的影响

在弱酸性条件下带正电的明胶与带负电的阿拉伯胶能发生复凝聚反应,在搅拌条件下对微胶囊进行包裹[12]。由图 9 可知,随着 pH 值的增加,微胶囊的分散效果越好,越容易在喷雾干燥时形成稳定的颗粒。pH 值为 3.4 时可以观察到微胶囊聚集成团;pH 值为 3.8,4.2,4.6 时微胶囊的形态良好,可以看见微胶囊的形态完整,同时分散均匀。由图 10 可知,在 pH 值为 4.2 时,包埋率最高达到 82.32%。pH 值对微胶囊的成型具有重要的影响,为了得到最佳的反应pH值,

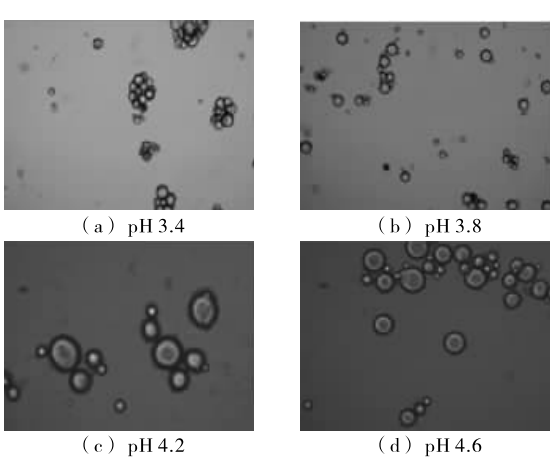


图 9 pH 值对成囊效果的影响

Figure 9 Effect of pH on encapsulated morphologys (×100)

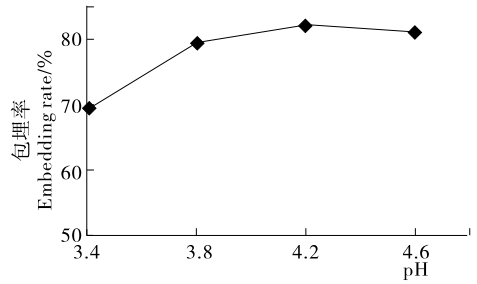


图 10 pH 值对微胶囊包埋率影响

Figure 10 Effect of pH on embedding rate

对 pH 3.8,4.2,4.6 进行正交试验优化。

2.6 搅拌时间对微胶囊形态的影响

由图 11 可知,当搅拌时间从 5 min 增加到 10 min 时,微胶囊的数量逐渐增多、圆整性好且变小,因为随着搅拌时间的增大,大微胶囊破坏分裂成小微胶囊;而当搅拌时间到达 15 min 以上时,微胶囊的数量随着时间的增加而减少。这主要是随时间的延长微胶囊形成的规则外形遭到破坏,一旦停止搅拌,阿拉伯胶、明胶之间的电荷作用减弱,会形成一定的混合物。可见搅拌时间对微胶囊成囊外观形状、粒径分布有很大的影响,因此对于搅拌时间的确定选用正交试验加以确定。通过图 12 发现,选择搅拌时间为 10～20 min 比较适宜。

2.7 茶油微胶囊优化试验

由表 2 可知,各因素对微胶囊包埋率影响的主次为 D>C>B>A。通过极差分析得到茶油微胶囊制备的最优条件

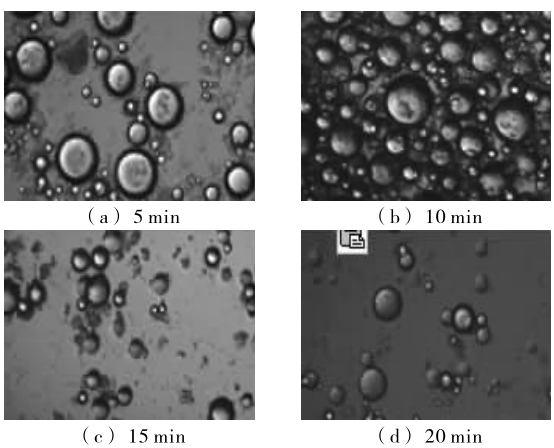


图 11 搅拌时间对成囊效果的影响

Figure 11 Effect of stirring time on encapsulated morphologys (×100)

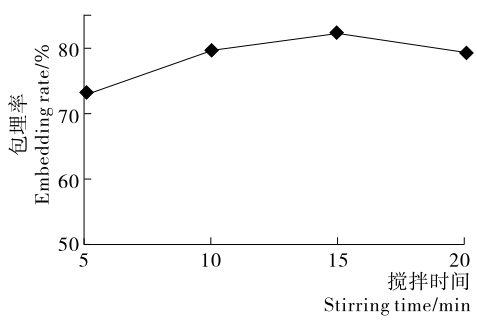


图 12 搅拌时间对微胶囊包埋率影响

Figure 12 Effect of stirring time on embedding rate

表 1　正交试验因素水平表

Table 1　Factors and levels of orthogonal test

水平	A 芯材壁材质量比	B 反应温度/℃	C pH 值	D 搅拌时间/min
1	1∶2	45	3.8	10
2	1∶3	55	4.2	15
3	1∶4	65	4.6	20

表 2　正交试验设计与结果分析

Table 2　Design and results analysis of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	包埋率/%
1	1	1	1	1	67.45
2	1	2	2	2	83.21
3	1	3	3	3	77.31
4	2	1	2	3	78.25
5	2	2	3	1	82.11
6	2	3	1	2	80.34
7	3	1	3	2	86.72
8	3	2	1	3	79.32
9	3	3	2	1	72.45
k_1	75.990	77.473	75.703	74.003	
k_2	80.233	81.547	77.970	83.423	
k_3	79.497	76.700	80.047	78.293	
R	4.243	4.847	6.344	9.420	

为 $A_2B_2C_3D_2$,即芯材壁材质量比 1∶3,反应温度55 ℃,反应体系 pH 4.6,搅拌时间 15 min。此组合在上述正交试验中不存在,因此对该条件进行 3 组验证实验,其包埋率分别为 89.79%,88.67%,87.00%,平均值为 88.49%,大于正交试验中第 7 号试验,说明优化得到了最佳的因素组合。用此法制备的微胶囊与文献[3]采用喷雾干燥制备的微胶囊相比,其包埋率略低 1.48%(采用喷雾干燥法制备微胶囊,优化后包埋率为 89.97%),说明两种方法在制备微胶囊时包埋率无明显区别。

2.8　微胶囊累积释放分析

由图 13 可知,相对湿度分别为 42.76%,75.28%,微胶囊在前 10 d 的累积释放呈现线性的直线上升,10 d 后的累积释放分别为 13.45%,35.49%。10 d 后二者呈现缓慢的释放过程。但是,在相对湿度为75.28%时的累积释放率远远大于湿度为 42.76%的量。说明微胶囊储存时湿度对其保存效果非常重要。这主要是湿度过大时,壁材在水分的作用下逐渐呈玻璃化状态,芯材逐渐释放。

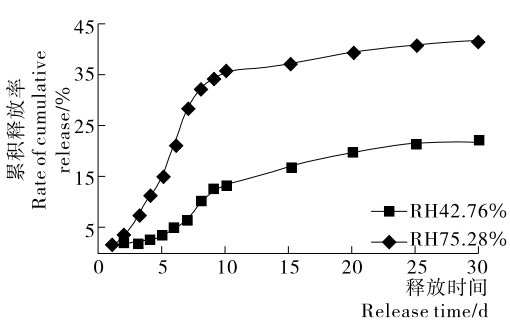


图 13　不同湿度下微胶囊累积释放曲线

Figure 13　Curves of cumulative release on different humidity

3　结论

对茶油采用复凝聚法制备微胶囊的方法可行,其最佳工艺条件为:以壁材浓度 3%,芯材壁材质量比 1∶3,搅拌速度 900 r/min,反应温度 55 ℃,pH 值 4.6,取搅拌时间15 min。此工艺条件下,平均包埋率为 88.49%。通过在相对湿度分别为 42.76%,75.28%的条件下对微胶囊的累积释放分析发现,湿度对其保存有着重要的影响,即使在湿度为 42.76%的条件下,经过 30 d 后,累积释放量也为 21.89%,因此微胶囊应该在干燥的条件下保存。

此外用复凝聚法技术生产茶油微胶囊,可以避免喷雾干燥时的高温对油脂质量的影响及损失的问题,具有独特的优越性,但目前多集中在实验室方面的研究中,其技术还不够成熟。

参考文献

[1] MA Jin-lin, YE Hang, RUI Yu-kui, et al. Fatty acid composition of Camellia oleifera oil[J]. Journal Für Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit, 2011, 6(1): 9-12.

[2] 沈晓俊, 董迪迪, 毛方华, 等. 山茶油的氧化稳定性及其调节血脂作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(12): 65-68.

[3] 范方宇, 董选刚, 常艳琼, 等. 喷雾干燥法制备茶油微胶囊的研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2013, 34(6): 73-76.

[4] LV Yi, ZHANG Xiao-ming, ZHANG Hai-yang, et al. The study of pH-dependent complexation between gelatin and gum arabic by morphology evolution and conformational transition [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1): 323-332.

[5] 李世伟, 石睿杨, 马春颖, 等. 复合凝聚 β-胡萝卜素微胶囊制备工艺研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 209-213.

[6] 张海洋, 吕怡, 倪悦, 等. 明胶/CMC 复合凝聚法制备微胶囊研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(5): 44-47.

[7] YANG Zi-ming, ZHENG Peng, LI Ji-hua, et al. Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach[J]. Food Chemistry, 2014, 145(7): 272-277.

[8] 范方宇. 草莓粉喷雾干燥加工工艺的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006: 40-41.

[9] 李存芝, 唐书泽, 汪勇, 等. 复凝聚法麻油微胶囊的制备[J]. 现代食品科技, 2010, 26(9): 952-955.

[10] BUTSTRAEN C, SALAÜN F. Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99(1): 608-616.

[11] WANG B, ADHIKARI B, BARROW C J. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin-sodium hexametaphosphate using complex coacervation[J]. Food Chemistry, 2014, 158(5): 358-365.

[12] 盖旭, 李荣, 姜子涛. 明胶—阿拉伯胶复凝聚法制备芥末油微胶囊[J]. 中国调味品, 2013, 38(9): 48-51.