

文章编号:1673-1689(2006)02-0060-06

以改性淀粉为壁材制备微胶囊化薄荷油

朱卫红, 许时婴*, 江波

(江南大学 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏无锡 214036)

摘要: 采用两种辛烯基琥珀酸酯化淀粉 HI-CAP100 和 N-LOK 为壁材, 薄荷油为芯材, 通过喷雾干燥法制备微胶囊化薄荷油, 研究了不同壁材和不同薄荷油载量对微胶囊化产品的产率、效率和保留率的影响。通过正交试验优化了微胶囊化工艺条件, 结果表明, 以 HI-CAP100 为壁材、薄荷油载量为质量分数 40% 的微胶囊化薄荷油产品的最佳工艺条件为: 固形物质量分数 45%, 均质压力 35 MPa、喷雾干燥进风温度 195 ℃。采用差示扫描量热分析法测定 HI-CAP100 为壁材的微胶囊化薄荷油产品的玻璃化转变温度为 53 ℃, 因此以辛烯基琥珀酸酯化淀粉为壁材制备的微胶囊化薄荷油产品在室温下具有良好的贮存稳定性。

关键词: 微胶囊; 薄荷油; 辛烯基琥珀酸酯化淀粉; 喷雾干燥

中图分类号: TS 201.1

文献标识码: A

Preparation of Microencapsulated Mint Oil Using Starch Octenylsuccinate

ZHU Wei-hong, XU Shi-ying*, JIANG Bo

(The Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036 China)

Abstract: Two kinds of starch octenylsuccinates were used as wall material to prepare the microencapsulated mint oil by spray drying. The effects of different starch and mint oil loading capacity on yield and encapsulation efficiency were studied. The optimal parameters by orthogonal experiments were obtained as follows: solids content 45%, homogenizing pressure 35 MPa and dryer inlet temperature 195 ℃. Furthermore, the glass transition temperature of microencapsulated mint oil measured by DSC was 53 ℃, which indicated that the microencapsulated mint oil with starch octenylsuccinate as wall material displayed good storage stability at room temperature.

Key words: microencapsulation; mint oil; starch octenylsuccinate; spray drying

微胶囊技术是一种用成膜材料将固体、液体或气体包覆形成微小粒子, 并在一定条件下将其释放出来的技术。被包覆的材料称为芯材, 包覆的材料称为壁材。采用微胶囊技术可以对很多食品配料如香精、色素、维生素、矿物质、酶制剂和微生物等进行包覆处理。将香精香料微胶囊化具有以下作

用: 防止风味成份的挥发、减少风味的损失; 减少风味物质和外界环境的接触, 从而防止变质; 使风味物质具有缓释或控释作用; 将液体香精变成固体粉末, 使其在食品加工和食品配方中使用更为方便。

薄荷油系由薄荷的新鲜茎和叶经水蒸气蒸馏得到的一种芳香植物油, 它不仅具有较强的药理作

收稿日期: 2005-04-30; 修回日期: 2005-06-11.

基金项目: 江苏省农业攻关项目(BE2004340).

作者简介: 朱卫红(1969-), 女, 江苏吴江人, 工程师, 食品科学与工程硕士研究生; * 通讯作者.

用,而且具有宜人的香味,在食品、医药和日用化工等方面有广泛的应用,但薄荷油极易挥发,长时间贮存可使其含量下降,制备微胶囊化薄荷油^[1-3]可降低薄荷油的挥发性,增加稳定性,并有利于其在食品中的应用。

采用喷雾干燥法制备微胶囊化精油具有操作方便、成本低廉、易于实现连续化、工业化生产,产品颗粒分散性和复水性好等优点,是目前使用最为广泛的微胶囊化方法,其理想的壁材应具有良好的乳化稳定性和成膜性、低粘度、无味、价格便宜等特点^[4]。阿拉伯胶被认为是采用喷雾干燥法制备香精香料微胶囊的传统壁材,20世纪30年代人们便以阿拉伯胶为壁材,用喷雾干燥法制备微胶囊化精油^[5]。由于阿拉伯胶价格昂贵,寻求香精香料微胶囊化的新型壁材已成为近年来研究的一个热点,将淀粉进行改性使其具有乳化性,可作为微胶囊壁材替代阿拉伯胶,降低成本。

辛烯基琥珀酸酯化淀粉是以淀粉衍生物(包括热解淀粉、酸解淀粉、酶解淀粉等)为原料,与辛烯基琥珀酸酐经酯化反应而得到的产物。FDA批准取代度不超过0.02的辛烯基琥珀酸酯化淀粉可作为食品添加剂。由于在淀粉中引入了疏水基,使得辛烯基琥珀酸酯化淀粉同时具有亲水和亲油的两性性质,辛烯基琥珀酸酯化淀粉不仅具有良好的乳化性质,还具有极佳的乳化稳定性^[6]和悬浮稳定性^[7]。与阿拉伯胶相比,采用辛烯基琥珀酸酯化淀粉作壁材制备的微胶囊化精油具有更高的微胶囊化效率^[8];You-Jin Jeon等人采用辛烯基琥珀酸酯化淀粉制备微胶囊化肉类香精^[9],龙明贵等人以此为壁材制备酱油粉^[10]。

作者以国民淀粉公司生产的两种辛烯基琥珀酸酯化淀粉 HI-CAP100 和 N-LOK 为壁材,薄荷油为芯材,制备载量高且稳定性好的微胶囊化薄荷油产品。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂及仪器

HI-CAP100, N-LOK: 国民淀粉有限公司产品;薄荷素油: 南通薄荷油厂产品;无水乙醚: 上海化学试剂公司; Ultra-turrax T25 型高速分散器: 德国 Janke & Kukul 公司制造; APV1000 型均质机: 丹麦 APV 公司制造; QZ-5 型高速离心喷雾干燥机: 无锡市林洲喷雾干燥设备厂制造; Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪: 英国 Malvern 公司制造; AR1000 流变仪: 英国 TA 公司制造; UV1100 紫外-可见分光光度计: 北京瑞利分析仪器公司制造; Pyris-1

DSC 热分析仪: 美国 PE 公司制造。

1.2 实验方法

1.2.1 壁材溶液静态流变性质的测定 采用 AR1000 流变仪, 选择 D 40 mm 平行板测量系统(平行板间距 0.5 mm), 测定不同浓度的壁材溶液在 20 ℃ 时表观粘度随剪切速率的变化, 并记录剪切速率为 11 s⁻¹ 时的表观粘度。

1.2.2 乳状液稳定性的测定 制备质量分数为 30% 的 HI-CAP100 和 N-LOK 溶液, 分别在其中加入不同质量的薄荷油, 搅拌, 高速分散器分散 1 min (22 000 r/min), 高压均质两次(一级均质压力为 30 MPa, 二级均质压力为 5 MPa), 制得不同薄荷油载量的乳状液。采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测定新制备的乳状液和 20 ℃ 放置 6 h 后的乳状液的粒径分布和平均粒径 $d_{0.5}$ 。

1.2.3 微胶囊化薄荷油的制备 将去离子水加热到 82 ℃, 在磁力搅拌器上边搅拌边加入一定量的 HI-CAP100 或 N-LOK 至其完全溶解, 冷却至室温后, 加入薄荷油, 搅拌均匀, 用高速分散器分散 1 min (22 000 r/min), 再进行高压均质两次(一级均质压力为 30 MPa, 二级均质压力为 5 MPa), 采用 QZ-5 型高速离心喷雾干燥机进行喷雾干燥, 进风温度为 195 ℃, 出风温度为 95 ℃, 制备微胶囊化薄荷油产品。

1.2.4 微胶囊化薄荷油的质量评定

1) 微胶囊化薄荷油产品总油的测定: 采用水蒸汽蒸馏法^[11]。

2) 微胶囊化薄荷油产品表面油的测定: 采用紫外分光光度法。

取一定质量浓度的薄荷油无水乙醚溶液, 进行紫外-可见扫描, 得薄荷油最大吸收峰为 λ_{max} 为 203 nm, 再取不同浓度的薄荷油无水乙醚溶液测定 203 nm 处的吸光值(以无水乙醚溶液为参比), 以吸光值 (A_{203nm}) 为纵坐标, 薄荷油质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标绘制薄荷油工作曲线(见图 1)。

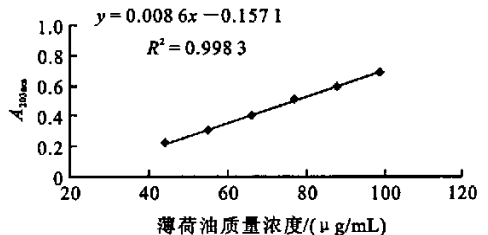


图1 薄荷油工作曲线

Fig. 1 Experimental curve of mint oil

称取一定量的微胶囊化薄荷油产品, 加入无水乙醚, 振荡、过滤, 重复 3 次, 合并滤液, 定容, 加入

无水硫酸钠脱水,在 203 nm 处测定吸光值 (A_{203nm}),计算微胶囊化薄荷油表面油的含量。

微胶囊化效率/% = 微胶囊包埋芯材的量 / (微胶囊包埋芯材的量 + 微胶囊表面未被包埋芯材的量) × 100%

微胶囊化产率/% = (微胶囊包埋芯材的量 + 微胶囊表面未被包埋芯材的量) / 投入产品中芯材的总量 × 100%

微胶囊保留率/% = 贮存一定时间的微胶囊包埋芯材的量 / 贮存前微胶囊包埋芯材的量 × 100%

1.2.5 微胶囊化薄荷油产品玻璃化转变温度的测定 采用 Pyris-1 DSC 热分析仪测定微胶囊化薄荷油产品的玻璃化转变温度,样品加到 DSC 的样品盒中,同时以空白为参照,从室温以 5 °C/min 升温至 90 °C,记录加热过程中的差热曲线,测定玻璃化转变温度。

2 结果与讨论

2.1 不同质量分数壁材溶液的静态流变性质

由图 2 可以看出,两种辛烯基琥珀酸酯化淀粉 HI-CAP100 和 N-LOK 溶液的粘度基本不随剪切速率的变化而变化,呈现牛顿流体的流动特性。

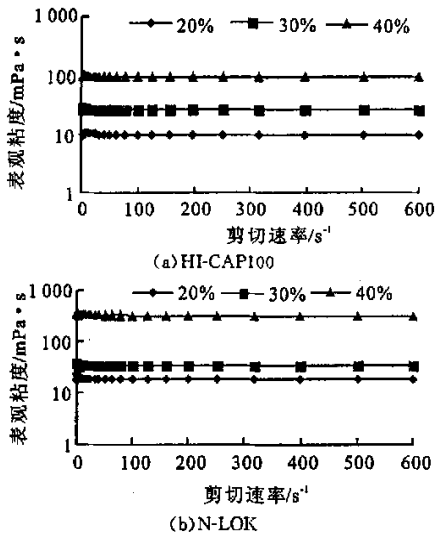


图 2 壁材质量分数对辛烯基琥珀酸酯化淀粉溶液表观粘度的影响

Fig.2 Effect of concentration on viscosity of starch octenylsuccinate solution

由图 3 可知,在相同的剪切速率(11 s⁻¹)下,随着质量分数的增加,HI-CAP100 溶液的粘度缓慢上升,甚至当质量分数高达 40% 时仍能保持低粘度(97.5 mPa·s),这有利于在进行喷雾干燥时提高固形物含量,是一种理想的微胶囊壁材;而 N-LOK 溶液当质量分数从 30% 升至 40% 时,粘度升高较快。

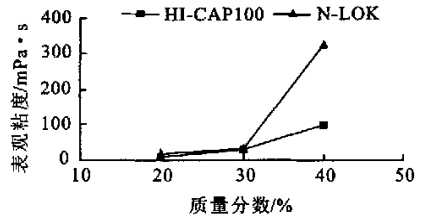


图 3 不同质量分数的辛烯基琥珀酸酯化淀粉溶液在剪切速率为 11 s⁻¹ 时的表观粘度

Fig.3 Apparent viscosity of starch octenylsuccinate solution with different concentration at 11s⁻¹

2.2 不同壁材和不同薄荷油载量对微胶囊化效率和产率的影响

分别以 HI-CAP100 和 N-LOK 为壁材制备具有不同薄荷油载量的微胶囊化薄荷油产品,测定其微胶囊化效率和产率。由图 4 可以看出,以 HI-CAP100 为壁材包埋薄荷油,随着薄荷油载量的提高,微胶囊化效率和产率均有所下降,但是当薄荷油载量为 40% 时,微胶囊化效率仍可达到 95.4%。在薄荷油载量相同的情况下,以 N-LOK 为壁材制备的微胶囊化薄荷油产品,无论是微胶囊化效率和产率都不如 HI-CAP100 为壁材制备的产品,而且随着薄荷油载量的提高,以 N-LOK 为壁材的产品微胶囊化效率和产率下降得较多。

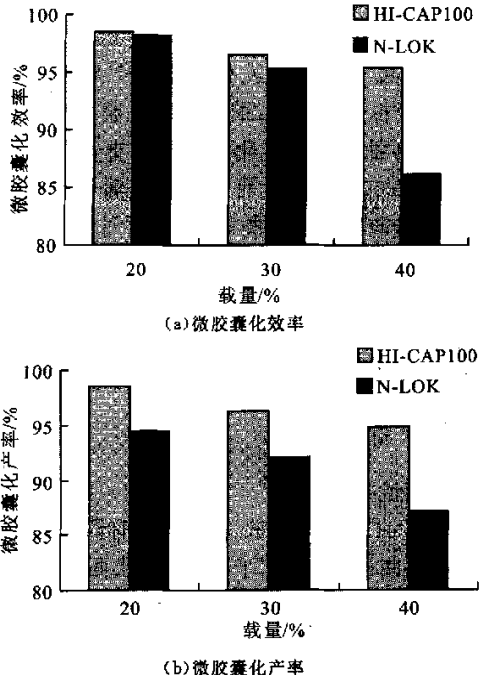


图 4 不同壁材和不同薄荷油载量对微胶囊化效率和产率的影响

Fig.4 Effect of different wall materials and mint oil loading capacity on encapsulation efficiency and encapsulation yield

2.3 不同壁材和不同薄荷油载量对微胶囊化薄荷油产品保留率的影响

采用 HI-CAP100 和 N-LOK 作壁材制备具有不同薄荷油载量的微胶囊化薄荷油产品,将其置于 40 ℃ 贮存,定期测定微胶囊化薄荷油的保留率。

由图 5 可知,采用两种辛烯基琥珀酸酯化淀粉作壁材制备的微胶囊化薄荷油产品在 40 ℃ 贮存均具有较高的保留率,在薄荷油载量和贮存条件相同的情况下,以 HI-CAP100 为壁材比以 N-LOK 为壁材制备的微胶囊产品具有更高的保留率,当薄荷油载量为 40% 时,以 HI-CAP100 为壁材制备的微胶囊化薄荷油产品在 40 ℃ 贮存 60 d,其保留率仍达到 97.8%,显示出很高的贮存稳定性。

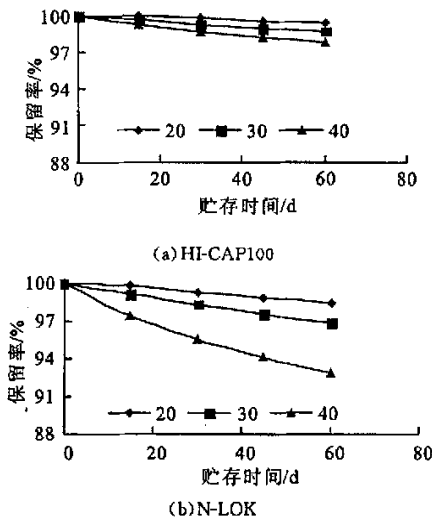


图 5 不同壁材制备的不同薄荷油载量的微胶囊化薄荷油产品在 40 ℃ 贮存时的保留率

Fig. 5 Effect of different wall materials and mint oil loading capacity on retention rate of encapsulated mint oil at 40 ℃

2.4 喷雾干燥工艺条件的优化

以 HI-CAP100 为壁材,薄荷油载量为 40%,采用喷雾干燥法制备微胶囊化薄荷油产品。采用

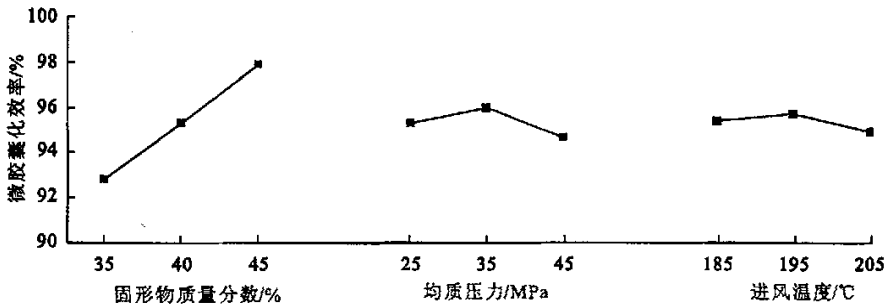


图 6 正交试验因素指标关系图

Fig. 6 Relationship between orthogonal experimental indexes and factors

三因素三水平正交试验表(见表 1),以产品的微胶囊化效率为指标,对喷雾干燥工艺条件进行优化。

表 1 喷雾干燥实验设计与结果

Tab. 1 Spray-drying experimental design and results

| 试验号 | 固形物质量分数/% | 均质压力/MPa | 进风温度/℃ | 微胶囊化效率/% |
|-------|-----------|----------|---------|----------|
| 1 | 1 (35) | 1 (25) | 1 (185) | 93.1 |
| 2 | 1 (35) | 2 (35) | 2 (195) | 93.6 |
| 3 | 1 (35) | 3 (45) | 3 (205) | 91.6 |
| 4 | 2 (40) | 1 (25) | 2 (195) | 95.5 |
| 5 | 2 (40) | 2 (35) | 3 (205) | 95.8 |
| 6 | 2 (40) | 3 (45) | 1 (185) | 94.5 |
| 7 | 3 (45) | 1 (25) | 3 (205) | 97.2 |
| 8 | 3 (45) | 2 (35) | 1 (185) | 98.6 |
| 9 | 3 (45) | 3 (45) | 2 (195) | 98.0 |
| K_1 | 92.8 | 95.3 | 95.4 | |
| K_2 | 95.3 | 96.0 | 95.7 | |
| K_3 | 97.9 | 94.7 | 94.9 | |
| 极差 | 5.1 | 1.3 | 0.8 | |

由图 6 可知,对微胶囊化效率影响最大的因素是进料的固形物质量分数,均质压力次之,喷雾干燥的进风温度对微胶囊化效率的影响最小。随着进料固形物质量分数的增加,微胶囊化效率逐渐提高,这是由于在喷雾干燥过程中,料液进入干燥塔与热空气接触,液滴表面的水分迅速挥发,很快在其表面形成一层能透过水分子却阻隔大多数挥发性物质通过的半透膜,提高进料的固形物质量分数有利于缩短液滴表面形成半透膜的时间,从而减少挥发性物质在干燥过程中的损失^[12],而过分提高进料的固形物含量将导致物料粘度太高从而不利于喷雾干燥。试验结果表明,喷雾干燥工艺的优化条件是固形物质量分数 45%、均质压力 35 MPa、进风温度 195 ℃。

2.5 影响乳状液稳定性的因素

2.5.1 均质压力 物料经均质后,体系中的乳化剂吸附在油滴表面以降低界面张力,形成稳定的乳状液。乳状液液滴的粒径大小是影响乳状液稳定性的一个重要参数,乳状液液滴粒径分布均一旦平均粒径小有利于壁材包覆在油滴表面并阻止乳状液在均质后发生聚结^[13]。在相同条件下,随着时间的延长,乳状液液滴的平均粒径增加的速度越慢,则表示壁材的乳化稳定性越好。由图7可知,随均质压力的提高,乳状液的平均粒径略有下降,但变化不大,这与 Young D. Kim^[13]的研究结果较为一致。

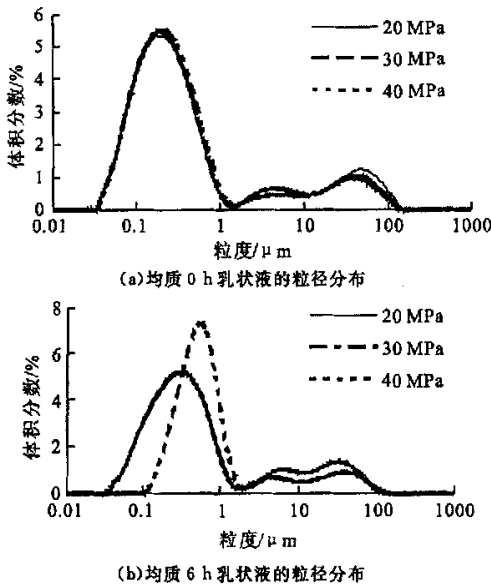


图7 均质压力对乳状液粒径分布的影响

Fig.7 Effect of homogenizing pressure on particle size distribution of emulsion

从表2可以发现,随着均质压力的提高,乳状液的稳定性具有先增加后减小的趋势,这是由于均质压力过高导致分散相颗粒变小,表面能急剧增加,使体系不稳定,因而有自动缩小界面的趋势,即小液滴重新合并变大。

表2 均质压力对乳状液稳定性的影响*

Tab.2 Effect of homogenizing pressure on emulsion stability (ES)

| 均质条件 | 一级均质压力/MPa | 二级均质压力/MPa | 0 h 的平均粒径 $d_{0.5}/\mu\text{m}$ | 6 h 后的平均粒径 $d_{0.5}/\mu\text{m}$ |
|------|------------|------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 20 | 5 | 0.288 | 0.371 |
| 2 | 30 | 5 | 0.281 | 0.357 |
| 3 | 40 | 5 | 0.280 | 0.662 |

* 采用 HI-CAP100 制备乳状液,薄荷油载量为 30%

此外,均质压力过高,乳状液液滴变小,增加大

量油-水界面面积,如果具有乳化性能的辛烯基琥珀酸酯化淀粉分子不能及时迁移到界面,亦会导致油滴间聚结速度加快,从而使乳状液变得不稳定。结果表明,均质压力为 35 MPa 时,形成的乳状液最稳定,而乳状液越稳定,则最终喷雾干燥效率越高。

2.5.2 不同壁材 由图8可知,在相同薄荷油载量 40% 的条件下,以 HI-CAP100 为壁材制备的乳状液较 N-LOK 为壁材制备的乳状液具有更小的平均粒径,说明 HI-CAP100 较 N-LOK 具有更强的乳化能力。从放置 6 h 后的乳状液平均粒径的测定情况看(见表3),HI-CAP100 为壁材制备的乳状液较 N-LOK 制备的乳状液平均粒径上升更缓慢,说明前者具有更好的乳化稳定性。

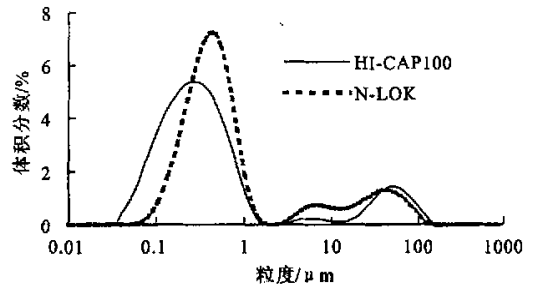


图8 不同壁材对乳状液粒径分布的影响

Fig.8 Effect of different wall materials on particle size distribution of emulsion

表3 不同壁材和不同薄荷油载量对乳状液稳定性的影响
Tab.3 Effect of different wall materials and mint oil loading capacity on ES

| 壁材 | 薄荷油载量/% | 0 h 的平均粒径 $d_{0.5}/\mu\text{m}$ | 6 h 后的平均粒径 $d_{0.5}/\mu\text{m}$ |
|--------|---------|---------------------------------|----------------------------------|
| HI-CAP | 20 | 0.278 | 0.358 |
| | 30 | 0.281 | 0.367 |
| | 40 | 0.326 | 0.504 |
| N-LOK | 20 | 0.479 | 0.617 |
| | 30 | 0.492 | 0.684 |
| | 40 | 0.510 | 0.826 |

* 均质条件:一级均质压力 30 MPa,二级均质压力 5 MPa

2.5.3 薄荷油载量 从图9和表3可以看出,随着薄荷油载量的提高,采用两种辛烯基琥珀酸酯化淀粉制备的乳状液的平均粒径均有所增加而稳定性则有所下降,这是由于随着分散相(薄荷油)体积分数的增加,乳状液的总界面面积增加,若辛烯基琥珀酸酯化淀粉分子不能及时迁移到油-水界面,则油滴间聚结速度加快,使乳状液不稳定。但即使当薄荷油载量高达 40% 时,由这两种壁材制备的乳状液在放置 6 h 后的平均粒径都小于 1 μm ,说明两者

均具有良好的乳压并稳定薄荷油的能力。

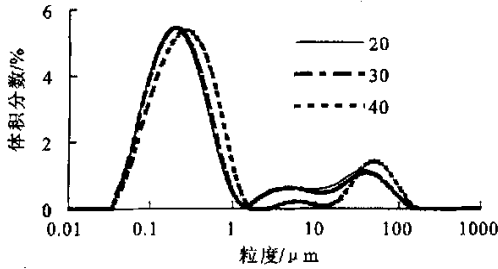


图9 薄荷油载量对乳状液粒径分布的影响

Fig. 9 Effect of mint oil loading capacity on particle size distribution of emulsion

2.6 微胶囊化薄荷油产品的玻璃化转变温度

玻璃态与橡胶态之间的转变,称为玻璃化转变,玻璃化转变时对应的温度为玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)。物质在 T_g 以下呈玻璃态,此时其自由体积几乎为0,体系粘度非常大,高达 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,分子流动阻力极大,因而体系中的分子扩散速率很小,分子间相互作用和反应速率亦很小,食品中常见的氧化、褐变、风味散失等都很缓慢^[14]。由图10可知,薄荷油载量为40%的微胶囊化薄荷油产品的玻璃化转变温度约为53℃,高于通常的贮存温度,贮存在室温下的微胶囊化薄荷油处于玻璃态,因而赋予微胶囊化薄荷油产

参考文献:

- [1] 陆宁,宛晓春,刘文琴.薄荷油一环状糊精包结效果的多指标综合评判[J].粮油食品科技,2004,12(2):23-24.
- [2] 丁燕飞,姚瑶,陶昱斐,等.薄荷油乙基纤维素微囊的制备[J].湖南中医学院学报,2003,23(3):21-22.
- [3] 彭荣淮,徐华军,雍国平,等.相分离-凝聚法制备薄荷醇微胶囊试验[J].烟草科技,2003,193(8):27-28.
- [4] Sara J. Risch and Gary A. Reineccius, Flavor Encapsulation [M]. Washington DC: American Chemical Society, 1988. 45-54.
- [5] Judie D Dziezak, Associate Editor. Microencapsulation and encapsulated ingredients[J]. Food Technology, 1988, 4: 136-151.
- [6] Luma Baydoun, Pascal Furrer, Robert Gurny. New Surface-active Polymers for ophthalmic formulations: evaluation of ocular tolerance [J]. European Journal of Pharmaceutics and Bio-pharmaceutics, 2004, 58: 169-175.
- [7] Ntawukulilyayo J D, De Smedt S C, Demeester J. Stabilisation of suspensions using sucrose esters and low substituted n-octenylsuccinate starch-xanthan gum associations[J]. International Journal of Pharmaceutics, 1996, 128: 73-79.
- [8] Gary A Reineccius. Carbohydrates for Flavor Encapsulation[J]. Food Technology, 1991, 3: 144-149.
- [9] You-Jin Jeon, Thava Vasanthan, Feral Temelli. The suitability of barley and corn starches in their native and chemically modified forms for volatile meat flavor encapsulation[J]. Food Research International, 2003, 36: 349-355.
- [10] 龙明贵,栗春富,杨健,等.变性淀粉应用于喷雾干燥微胶囊配料工艺探讨[J].中国调味品,2004,309(8):3-7.
- [11] Young D Kim, Charles V Morr. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particles [J]. Agriculture Food Chemistry, 1996,44:1314-1320.
- [12] Per Vilstrup. Microencapsulation of Food Ingredients [M]. England: Leatherhead Publishing, 2001. 153-156.
- [13] Young D Kim, Charles V Morr, Timothy W Schenz. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles[J]. Agriculture Food Chemistry, 1996,44: 1308-1313.
- [14] Fennema O R 著. 食品化学(第三版) [M]. 王璋,许时婴,江波,等译.北京:中国轻工业出版社,2003.43-67.

(责任编辑:李春丽)

品较好的贮存稳定性。

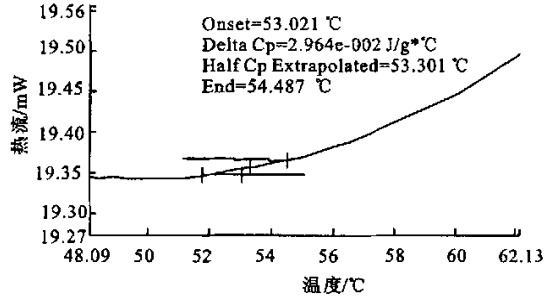


图10 微胶囊化薄荷油产品的玻璃化转变温度

Fig. 10 Glass transition temperature of encapsulated mint oil

3 结论

辛烯基琥珀酸酯化淀粉 HI-CAP100 是制备的微胶囊化薄荷油产品的理想壁材,它在包埋高载量薄荷油时具有高的微胶囊化产率、效率及保留率,喷雾干燥法制备微胶囊化薄荷油产品的最佳工艺条件为固形物含量45%、均质压力35 MPa、进风温度为195℃。微胶囊化薄荷油产品的玻璃化转变温度约为53℃,因此,微胶囊化薄荷油产品在常温下贮存处于玻璃态,具有较好的贮存稳定性。