

# 高压静电法制备 滤棒香精微胶囊的实验研究

吴酉芝,李保国,户超

(上海理工大学食品科学与生物技术研究所,上海 200093)

**摘要:**研究了高压静电法制备香精微胶囊的新方法。实验得出:当乳化剂的加入量为4%,芯壁材比例1:1,推进速度90mm/h,壁材浓度为1.5%时,高压静电场法制备的微囊化香精的包埋率可达84.9%。制备的香精微胶囊能够抑制香精的释放,延长香精的滞留时间,提高温度使香精的释放加快。高压静电法制备的微胶囊,具有成囊条件温和、操作简单、成囊性好、粒径可控性强等优点。

**关键词:**滤棒香精,微胶囊,高压静电场

## Study on preparation of flavor microcapsules by high-voltage electrostatic field method

WU You-zhi, LI Bao-guo, HU Chao

(Food Science and Biotechnology Institute, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The new method to produce flavor microcapsules with high-voltage electrostatic field was studied. The experiment results showed that the optimized experimental parameters were: when the amount of emulsifier adding to 4%, the ratio between core and wall material 1:1, the promote speed of 90mm/h, and the concentration of wall material 1.5%, the rate of enveloping flavor was 84.9%. The microcapsulated flavor could inhibit the release of flavor and extend the residence time. Rising the temperature could speed up the release of flavor. The method of producing microcapsules with high-voltage electrostatic field had many advantages, such as mild conditions of preparation, simple operation, a good controlling of the size of microcapsules and so on.

**Key words:** filter flavor; microcapsules; high-voltage electrostatic field

中图分类号: TS264.3

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2010)05-0296-04

卷烟加香的作用在于改善卷烟的理化特性,使消费者获得特定的味觉、嗅觉和触觉的感受,并增进卷烟的可接受性<sup>[1]</sup>。加香的方法有很多种,有直接加入烟丝中,也有加到卷烟的其他辅料,如过滤嘴、卷烟纸和包装材料中,可以直接加入烟用香精,也可加入香精微胶囊<sup>[2]</sup>。目前,我国还没有在卷烟生产中实现微胶囊化加香的工业化,雍国平等对薄荷素油的微胶囊化应用卷烟加香进行了实验研究,评吸表明有愉快的薄荷香味<sup>[3]</sup>。在香烟滤嘴中添加香精微胶囊,不仅可以延长香烟的留香期,而且可以避免因烟丝高温燃烧带来的香气变味,被认为当前较为理想的卷烟加香方法。不过,添加到滤嘴中的香精微胶囊必须满足如下条件:延长留香期,香精释放均匀,能够在温和条件下释放。与其他香精微囊化方法相

比,高压静电制备的微胶囊方法具有成囊条件温和、粒径大小均匀、操作简单、成囊性好、粒径可控等特点<sup>[4]</sup>,适合于滤棒香精微胶囊的要求。本文运用高压静电场法制备滤棒香精微胶囊,期望获得大小均匀、储藏性好、包埋率较高、能够在温和条件下释放的香精微胶囊。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

薄荷醇 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;海藻酸钠 化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无水氯化钙 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;嘴棒专用薄荷香精 95541 上海爱普香料有限公司;吐温 80 化学纯,中国医药上海化学试剂公司;对二甲氨基苯甲醛 分析纯,上海三爱思试剂有限公司;无水乙醇 分析纯,宜兴市第二化学试剂厂出品;浓硫酸 分析纯,上海酷灵精细化工有限公司。

高压电场微胶囊成型装置 上海理工大学研制;AJ5805 型微囊注射泵 安吉电子设备有限公司;H97 恒温磁力搅拌器 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;倒置生物显微镜 AE31 中国 Motic;分析天

收稿日期:2009-07-30

作者简介:吴酉芝(1985-),男,在读硕士,研究方向:食品、药品的微胶囊化。

基金项目:上海市重点学科建设项目(T0503);上海市自然科学基金项目(05ZR140)。

平 FA1104 上海精科仪器厂;紫外可见光分析仪 日本岛津。

## 1.2 实验方法

1.2.1 制备流程 溶解海藻酸钠→向海藻酸钠溶液中加入乳化剂吐温 80→在快速搅拌中溶入香精→高压静电成囊

1.2.2 高压静电成囊过程 高压静电场微胶囊成型装置如图 1 所示。制备微囊过程为:用注射器抽取适量滤棒香精乳状溶液,在注射泵作用下,以一定速度向下推压乳状溶液,与此同时在电场力的作用下,乳状溶液通过平针头克服黏滞力和表面张力,呈一定粒径的液滴落入盛有  $\text{CaCl}_2$  溶液的量杯中,固化成不溶于水的海藻酸钙微囊<sup>[5]</sup>。

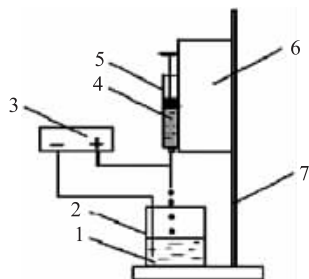


图1 高压电场制备微胶囊原理图

1.  $\text{CaCl}_2$  溶液; 2. 烧杯; 3. 高压发生器; 4. 香精乳状液; 5. 注射器; 6. 注射泵; 7. 铁架台

1.2.3 薄荷醇含量的测定 将适量薄荷醇溶于等体积醇水溶液中,然后在沸水浴中让薄荷醇溶液与比色剂按体积比 1:5 混合反应 2min,混合液反应变成红色,最后用紫外/可见分光光度计测定反应液在 550nm 处的吸光度,再根据薄荷醇标准校正曲线得出薄荷醇的量<sup>[6]</sup>。

1.2.3.1 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、3、……、10mL,分别在 100mL 容量瓶中定容,并标上 1~10 的标号,以备测定。

1.2.3.2 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,并搅拌,必要时可用冰浴。再称取 1.25g 对二甲氨基苯甲醛于 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。

1.2.3.3 薄荷醇校正曲线<sup>[7]</sup> 1.0mL 样品液与 5.0mL 比色剂混合,混匀后于沸水浴中加热 2min,冷却,以比色剂+醇水混合物为参比,在反应后 15min 内用分光光度计测定反应液在 550nm 处的吸光度,依据测定的吸光度值绘制其标准工作曲线。

1.2.4 包埋率测定 包埋率(%) = 实际包埋量/原始添加量 × 100%

1.2.5 香精微胶囊中薄荷醇的提取 将香精微胶囊样品置于圆底烧瓶中,加入少量蒸馏水,接上导管,将导管的另一端插入盛有等体积乙醇水溶液的容量瓶中,收集蒸发出来的薄荷醇气体<sup>[2]</sup>,如图 2 所示。为了加快收集薄荷醇速度,对装置进行了改进,采用

电炉加热,将在收集瓶和烧瓶间的冷凝装置改在收集瓶的后面。

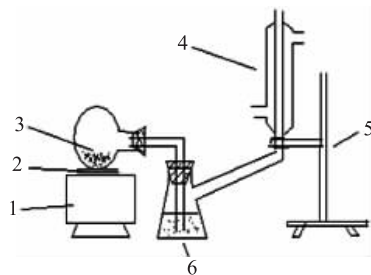


图2 香精微胶囊内薄荷醇提取装置

1. 微胶囊; 2. 石棉网; 3. 电炉; 4. 冷凝管; 5. 铁架台; 6. 收集液

1.2.6 正交实验 为了考查微囊化薄荷香精的制备工艺参数,设计了正交实验,正交实验因素及水平设置如表 1。

表1 正交实验因素水平表

因素	水平		
	1	2	3
A 乳化剂加入量(%)	2	3	4
B 芯壁材比例	1:1	0.8:1	0.6:1
C 推进速度(mm/h)	50	70	90
D 壁材浓度(%)	1	1.5	2

1.2.7 微胶囊粒径及均匀性 用倒置显微镜测定。取约 1g 试样置于培养皿里,滴入适量蒸馏水使微胶囊能够均匀地分布在培养皿表面,然后在显微镜上观察 20 个不同的视野,在每个视野中随机选取 15 个微囊检测粒径大小,然后通过数理统计方法获得微胶囊的粒径分布图。

1.2.8 缓控释性测定 将一定质量的滤棒香精微胶囊和未包埋滤棒香精分别置于香精挥发收集装置中,然后将两个装置置于 20℃ 恒温干燥箱内,以后每隔 3d 测定收集瓶中的薄荷醇浓度,再计算出薄荷醇的释放量。测定香精微胶囊前 30d 的释放情况。实验时四个缓释测定装置中分别放入含有等量薄荷醇的样品,释放量以每 1000g 薄荷醇每 3d 释放量计。

将一定质量的滤棒香精微胶囊分成两份,置于香精挥发收集装置中,然后将两个装置分别置于 20、40℃ 的恒温干燥箱内,以后每 4h 测定收集瓶中的薄荷醇浓度,再计算薄荷醇的释放量,测定香精微胶囊前 24h 的释放情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 薄荷醇校正曲线

薄荷醇校正曲线如图 3 所示,其线性回归方程为:  $y = 0.0748x + 0.0069$ , 相关系数  $R^2 = 0.9968$ ,  $y$  表示吸光度,  $x$  表示薄荷醇浓度 ( $10^{-3}$  g/mL)。

### 2.2 正交实验结果分析

从表 2 可以看出,包埋率最高的工艺参数组合是  $A_3B_1C_3D_2$ , 即当乳化剂的加入量为 4%, 芯壁材比例 1:1, 推进速度 90mm/h, 壁材浓度为 1.5% 时,包埋率最大,其次是  $A_1B_2C_2D_2$ , 这两组实验得到的包埋率均在 80% 以上,可以做为下一步实验的参数依据。

从表 2 极差比较可以看出,对香精微胶囊包埋率影响因素大小程度依次为:壁材浓度、芯壁材比例、推进速度、乳化剂加入比例。

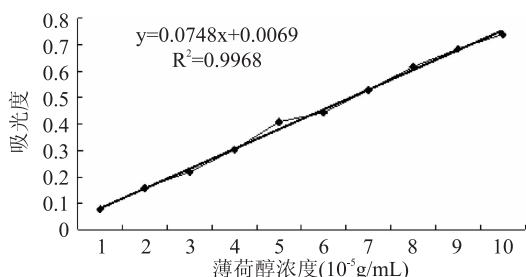


图3 薄荷醇测定标准曲线

表2 正交实验安排及结果

实验号	A	B	C	D	包埋率 (%)
1	2	1:1	50	1	70.6
2	2	0.8:1	70	1.5	80.4
3	2	0.6:1	90	2	56.2
4	3	1:1	70	2	61.5
5	3	0.8:1	90	1	73.6
6	3	0.6:1	50	1.5	63.7
7	4	1:1	90	1.5	84.9
8	4	0.8:1	50	2	60.4
9	4	0.6:1	70	1	70.0
K <sub>1</sub>	69.1	72.3	64.9	71.4	
K <sub>2</sub>	66.3	71.5	70.3	73.3	
K <sub>3</sub>	71.8	63.3	71.6	59.4	
R	5.5	9.0	6.7	13.9	

最佳参数

A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>

当壁材浓度达到2%以上时,不仅香精微胶囊的包埋率显著下降,而且在实验过程中经常会有针孔阻塞的现象,所以建议将壁材浓度设置在2%以下为宜。

上述包埋率最大的香精微胶囊如图4所示。从图4中可以看出,制备的海藻凝胶珠圆整,且分散性能好,微胶囊能够很好地把薄荷香精包裹在内,包埋率高,且具有良好的分散性。

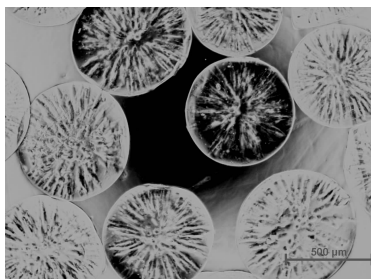


图4 香精微胶囊显微照片

### 2.3 微胶囊粒径及均匀性

实验测得微胶囊香精的平均粒径为487μm,粒径分布如图5所示,从图5可看出,微胶囊大小分布较为集中,86%的微胶囊粒径大小分布在460μm至510μm之间,说明高压静电方法能够制得较为均匀的香精微胶囊。

### 2.4 香精微胶囊的缓释性能

从图6中可以看出,香精及香精微胶囊的薄荷醇释放随着时间的延长,释放量增加。其中香精微胶囊的释放速率要低于香精,这说明,将香精微胶囊化,能够在一定程度上抑制香精的释放,延长香精的滞留时间。但由于只运用了海藻酸钠一种壁材,或形成的壁材膜的孔径较大,所以导致并没有显著地

抑制香精的释放。

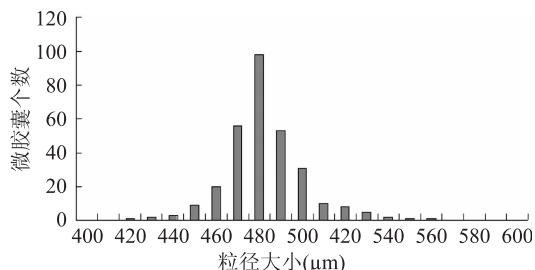


图5 微胶囊粒径分布图

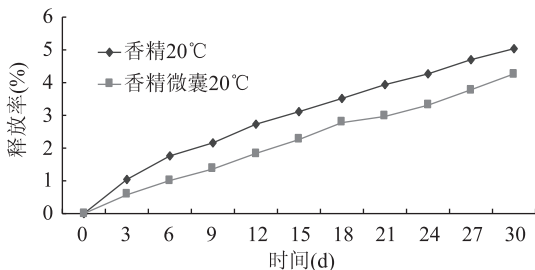


图6 香精及香精微胶囊释放图

### 2.5 香精微胶囊的控释性能

为了较好地评价香精微胶囊在吸烟时的释放情况,我们检测了香精微胶囊及香精在40°C下释放情况,如图7所示,香精微胶囊在40°C下的释放量要明显高于在20°C下的释放量,提高温度能够加速香精的释放,这为香精微胶囊添加于香烟滤棒提供了实验依据。

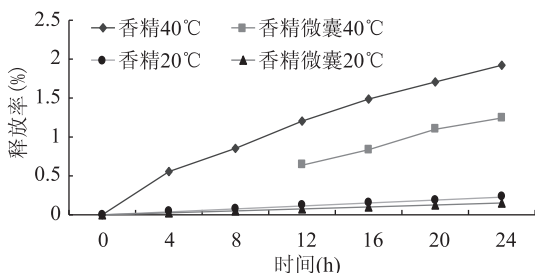


图7 香精及香精微胶囊缓释图

## 3 结论

3.1 利用高压静电成囊法能够很好地将滤棒香精包埋,包埋率可达80%以上,制备的香精微胶囊成球形,大小均匀,有一定的强度,分散好,而且由于是在常温下制备,香精成分挥发很少,能够很好地保持原有香精的气味。

3.2 通过正交优化实验,得到最佳实验参数组合是A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>,即当乳化剂的加入量为4%,芯壁材比例1:1,推进速度90mm/h,壁材浓度为1.5%时,包埋率最大。其次是A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,这两组实验得到的包埋率均在80%以上。

3.3 当壁材浓度达到2%以上时,不仅香精微胶囊的包埋率显著下降,而且在实验中经常会有针孔阻塞现象,所以将壁材浓度设置在2%以下为宜。

3.4 香精微胶囊对温度较为敏感,提高温度能够使香精的释放加快。吸烟时的滤嘴温度约为40°C,在此温度下,香精微胶囊的香精释放速度要明显高

(下转第333页)



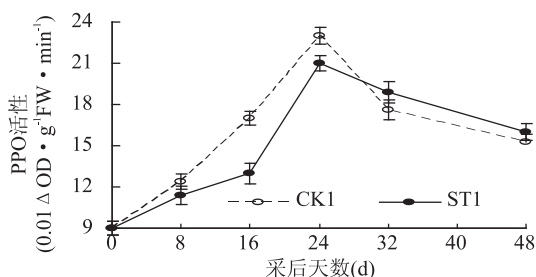


图3A 0°C贮藏时桃 PPO 活性的变化

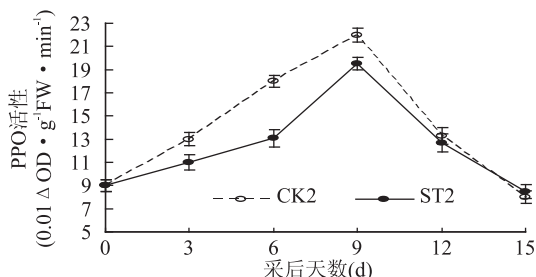


图3B 25°C贮藏时桃 PPO 活性的变化

身需要来看,高活性的 PPO 可以促使组织内的酚类物质被氧化成醌,利于阻止外界微生物的侵袭,起到保护健康组织继续完成生理功能的作用,同时在表现形式上成为褐变软化的重要标志。

### 3 讨论

桃果实作为典型呼吸跃变型果实,采后呼吸极为旺盛,很快成熟和衰老。采后大久保桃在常温贮藏期间具有明显的呼吸高峰,这是不耐贮藏的主要原因。冷藏可有效阻止成熟和衰老,主要问题是果肉褐变、绵化及风味丧失等,其中果肉褐变问题尤为突出。外界因素主要有低温、低氧、高二氧化碳伤害及矿物质元素缺乏等;内部因素有果实自身含有酚类物质、多酚氧化酶及氧浓度等。

肖红梅<sup>[8]</sup>等研究报道,浸钙可以防止桃果肉低温褐变。段玉权<sup>[9]</sup>等研究发现,1-MCP 处理能有效地抑制中华寿桃果肉褐变。1-MCP 其化学名称为1-甲基环丙烯,是植物组织中乙烯受体的竞争性抑制剂,它通过与乙烯受体相结合,使乙烯丧失与受体结合的机会,从而抑制乙烯的作用,延缓了植物衰老、组织软化和色泽变化。低温贮藏可以延缓果实硬度下降,降低呼吸速率,抑制膜透性增大,以及酚

类、丙二醛及超氧自由基等物质的生成。低温贮藏后期,PPO 才具有相对较高的活性,是引起褐变的重要原因。由于低温下只要存在一定数量的 PPO,组织褐变的发生和发展将直接取决于细胞中酚类物质高低以及细胞氧化还原水平<sup>[10]</sup>,所以,果实褐变是多种因素共同作用的结果,酚类物质含量、PPO 活性与活性氧自由基及其导致的膜脂过氧化共同参与了果实的褐变,衰老本身加速了褐变的发生。

本研究的自制保鲜剂综合了 1-MCP 和氯化钙的抑制褐变效果,并添加了一系列其他防腐保鲜剂,在一定程度上减轻了果肉褐变。核果类果实保鲜剂结合 MAP 气调冷藏,抑制采后桃果实褐变效果显著。

### 参考文献

[1] 赵朝辉,李里特.“绿化9号”水蜜桃的冰温贮藏[J]. 中国农业大学学报,1999,4(2):77-81.  
 [2] 陈秀芳,王坤范. 桃果实发育中褐变因子变化规律的研究[J]. 园艺学报,1995,22(3):230-234.  
 [3] 霍君生,侈代言,刘彩莉,等. 鸭梨果心褐变过程中膜质过氧化及细胞内微粘度的变化[J]. 园艺学报,1995,22(3):221-224.  
 [4] 高俊凤. 植物生理学实验技术[M]. 西安:世界图书出版公司,2001.  
 [5] Lee CY, Kagan V, Jaworski AW, et al. Enzymatic browning in relation to phenolic compounds and polyphenoloxidase activity among various peach cultivars [J]. Agril Food Chem, 1990, 38: 99-101.  
 [6] Montgonery MW, Sgarbieri Vc. Isoenzymes of banana polyphenoloxidase [J]. Phtochemistry, 1975, 14 (4): 1245-1249.  
 [7] 辛广,张维华,张兰杰,等. 南果梨多酚氧化酶的研究[J]. 沈阳农业大学学报,1997,28(4):274-277.  
 [8] 肖红梅,王薛修. 钙处理对桃采后生理和贮藏品质的影响[J]. 南京农业大学学报,1996,19(3):122-124.  
 [9] 段玉权,冯双庆,赵玉梅. 中华寿桃贮期褐变研究[J]. 沈阳农业大学学报,2002,33(2):129-133.  
 [10] Sisler E C, Serek M. Inhibitors of ethylene responses in plants at the receptor level: recent developments [J]. Physiologia Plantaum, 1997, 100:577-582.

(上接第 298 页)

于其在 20°C 储藏温度下的释放速率,这为该种方法运用于滤棒香精微胶囊提供了实验依据。

3.5 运用高压静电成囊法制备滤棒香精微胶囊,能够一定程度上抑制香精的释放,延长香精的滞留时间,不过,有待进一步对壁材进行优化,提高香精微胶囊的保留率。

### 参考文献

[1] 宋健.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2001:380-381.  
 [2] 刘谋盛,王平艳,刘唯涓,等.微胶囊技术在卷烟工业中的应用[J].昆明理工大学学报,2004,29(2):118-120.

[3] 王璐.微胶囊化薄荷油缓释性能的测定[J].食品与发酵工业,2000,26(2):28-32.  
 [4] 李保国,华泽钊,刘占杰.高压静电场制备微胶囊的研究[J].上海理工大学学报,2000,22(3):189-194.  
 [5] 张瑶,李保国.高压电场制备 W/O/W 复乳微囊的实验研究[J].食品科学,2006,27(2):163-166.  
 [6] 闫向阳,李光水,雍国平.凝聚法制备薄荷脑微胶囊技术研究[J].食品科学,2005,26(3):116-119.  
 [7] 刘立全,孙瑞申.薄荷醇吸附剂的研究[J].烟草科技,1988(3):18-21.  
 [8] 彭荣淮,徐华军,雍国平,等.相分离凝聚法制备薄荷醇微胶囊实验[J].烟草化学,2003(8):27-41.