

新剂型香精及其包埋技术的应用

邓晶晶¹ 彭姣凤²

(1. 东莞波顿香料有限公司, 广东东莞 523000;

2. 深圳波顿香料有限公司, 广东深圳 518055)

摘要: 新剂型香精区别于传统液体香精的地方在于采用了包埋技术, 将各种保护性壁材以不同方式和过程包覆香精, 从而保护香精, 赋予香精更优越的性能。文中介绍了五种新剂型香精: 分子胶囊香精、纳米胶囊香精、微胶囊香精、颗粒香精、爆珠香精, 并阐述了其制备方法及优缺点。

关键词: 香精; 微胶囊香精; 包埋技术

Encapsulation technology applied in new form flavors

DENG Jing-jing¹, PENG Jiao-feng²

(1. Dongguan Boton Flavors & Fragrances Co., Ltd., Dongguan 523000, China;

2. Shenzhen Boton Flavors & Fragrances Co., Ltd., Shenzhen 518055, China)

Abstract: The difference between new form flavors and traditional liquid flavors is the application of encapsulation technology. Flavors and fragrances are encapsulated in the wall materials with various methods and processes, which may give the flavors protection and superior performance. Five new form flavors are summarized: molecular capsule flavor, nano-capsule flavor, microcapsule flavor, granule flavor and bead flavor.

Key words: flavors; microencapsulated flavors; encapsulation technologies

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)07-0308-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2018.07.056

引文格式: 邓晶晶, 彭姣凤. 新剂型香精及其包埋技术的应用[J]. 食品工业科技, 2018, 39(7): 308-314

传统的液体香精是由多种香料调配出来的一种混合物, 往往含有几十种不同的组分(醇、醚、酯、酮等), 其中某些组分可能具有很强的挥发性, 极易损失, 并容易受环境因素如 pH、光、氧、热等的影响而变质, 破坏了香精整体的香气香韵, 影响了加香产品的品质, 缩短其货架期。随着人们生活水平的提高, 生活理念的改变, 对加香产品的要求也越来越高, 从而使得作为加香产品灵魂的香精必须做出相应的改变, 无论是香精的剂型、制备技术、材料还是分析手段都在不断的更新发展。改变传统液体香精的形式, 开发性能更优的新剂型香精来满足下游加香产品的多样化需求是行业发展的趋势。

所谓新剂型香精是区别于传统液体香精的一种说法, 其与传统液体香精的实质区别在于通常用到了包埋技术, 具有一定的保护和缓释效果, 而且有更多的外在形式, 如液体型、膏体型、粉末型、颗粒型等。这些新剂型香精相比于液体香精具有以下优点^[1]: 1. 隔离作用。减少香精活性成分与外界环境的接触, 提高香精的稳定性, 防止其氧化变质; 掩蔽不

良风味如辛辣味、臭味、苦味、异味等; 降低与加香产品成分之间的化学反应, 防止和延缓食品的腐败。2. 降低挥发性。较好地保存易挥发的风味物质, 延长风味滞留期。3. 控制释放。预先设计的溶解和释放机理, 可提供特殊的释放方式。4. 改变物态。可以将液体或半固体香精香料转变成固体粉末或颗粒, 大大扩展其应用范围, 提高溶解性、流动性及储藏稳定性, 改进安全性, 产生新的外观和质地。

从广义上来说, 这些新剂型香精都是包埋体系, 但又存在不同之处, 为了便于区分与阐述, 笔者将其分为以下五类: 分子胶囊香精、纳米胶囊香精、微胶囊香精、颗粒香精、爆珠香精, 来说明其包埋技术的应用。

1 分子胶囊香精

分子胶囊香精是指利用高分子化合物分子结构中具有的几何空腔结构(如网状、线状、锥状空腔等), 通过物理化学方法在分子水平上对香精进行嵌合、包合, 使香精得以包埋, 人们形象的称之为“分

收稿日期: 2017-10-27

作者简介: 邓晶晶(1983-), 女, 硕士, 主要从事新剂型香精、微胶囊化技术、纳米技术方面的研究, E-mail: deng_jj@dbff.com。

回肠派伊尔结及其免疫调节作用的研究[J]. 免疫学杂志, 2008, 24(1): 49-52.

[31] 刘佳, 潘道东. 硒化乳酸菌胞外多糖对小鼠腹腔巨噬细胞免疫功能的影响[J]. 营养学报, 2013, 35(1): 35-38.

分子囊”是一种分子水平上的微胶囊化方法,按其原理可分为分子嵌合型和分子包合型香精。

1.1 分子嵌合型

分子嵌合型是通过熔融或溶解等方法使壁材分子的结构、构象发生改变,与香精混合后,再改变条件使香精嵌合到壁材分子形成的螺旋间隙或晶格中,如图1所示,这种香精在水中溶解时,壁材构象发生改变释放香精,具有典型的突释效果。



图1 分子嵌合型香精包埋原理示意图

Fig.1 Sketch map of encapsulating principle of molecule embedding flavor

彭姣凤等^[2]以聚乙二醇为原料,将其加热至60~80℃融化,向融化的聚乙二醇中加入一定量的香精,边加边搅拌,形成均匀的香精-聚乙二醇共融物,自然冷却或放入冰箱中加速冷却,研磨粉碎,即获得包埋香精的纳米分散体。聚乙二醇分子中每一单位内有两个单位的螺旋线,香精的分子量较低,当聚乙二醇与香精迅速固化时形成间质性固态液,在螺旋线间质空间中能包埋多量的香精分子,聚乙二醇化学性质稳定,不与香精发生作用,不会破坏香精的特征香气。采用熔融分散法制备包埋香精的纳米分散体胶囊,共熔物形成迅速,制备时间短,且制成的分散体较疏松、易粉碎。

分子嵌合型香精的优点在于制备工艺简单,条件温和易控,香精具有良好的水溶性,香气爆发性好;而缺点在于香精的载量有限。

1.2 分子包合型

分子包合型香精是运用超分子化学自组装技术所形成的微胶囊,环糊精及其衍生物是超分子微胶囊技术最重要的主体(即壁材),尤其以β-环糊精的分子结构最为合适,β-环糊精的分子结构如图2所示,外形呈锥状,内壁由指向空腔C3和C5上的氢原子及糖苷键氧原子构成,使其空腔内部有较高电子云密度,表现出一定疏水性;环糊精次面仲羟基则使其大口端和外壁表现为亲水性,另外,由于6位亚甲基存在,使其主面也表现出一定疏水性^[3]。β-环糊精这种内疏水外亲水的特征结构使其具有很多特别性能,能与各类客体包括有机分子、无机离子、配合物甚至惰性气体,通过范德华力、氢键等分子间相互作用形成主客体包合物,从而对客体具有屏蔽、控制释放、活性保护等功能,广泛应用于医药和食品领域。

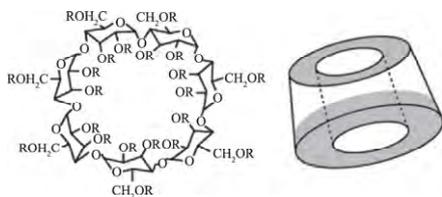


图2 β-环糊精分子结构图

Fig.2 Molecular structure of β-CD

分子包埋可以提高香精的稳定性、防止香气挥发、延长香精的半衰期,使其具有更好的稳定性、抗氧化能力,并能缓慢释放,能够应用于更多领域的加香要求。与分子嵌合型香精相比,由于环糊精形成的包合物是在单分子空腔内,而不是在晶格中,所以它在水中溶解时,包合物的形式仍然稳定,具有更好的缓控释放效果。

陶艳等^[4]采用β-环糊精包合玫瑰精油制备微胶囊香精,将其应用于洗衣粉中,模拟实际洗涤过程进行留香实验,采用固相微萃取的方式测定不同时间时香精在顶空空间的浓度,并与原始的玫瑰精油进行了对比,结果表明包合的微胶囊香精可以明显改善香精的留香效果。杨威^[5]自制了β-环糊精聚合物微球,用其包合丁香油,得到的香精微球表面比较光滑圆整,成球性好,所得香精微球的平均粒径为118.54 μm,包封率为93.8%,热重分析表明包合后的丁香油具有更好的热稳定性。

分子包合型香精的稳定性和缓释性较好,但其缺点在于受到包埋香精的分子大小和极性影响,并非所有香精分子都能与之络合。

2 纳米胶囊香精

纳米胶囊香精主要是指利用纳米复合、纳米乳化和纳米构建等技术在纳米尺度范围内对物质进行生物活性包埋,其实质是一种纳米胶囊,粒径小于1 μm^[6],是纳米技术和微胶囊化技术结合的产物。纳米胶囊的概念最早是由Narty等在上世纪70年代末首先提出来的^[7],其后他们致力于纳米范围的研究,发现纳米胶囊具有独特性质而使它在许多领域得到新的应用,特别是在药物纳米胶囊的研究中,发现具有良好的靶向性和缓释作用^[8],为纳米胶囊在其他领域的应用起到了良好的借鉴和推动作用。

根据现有文献报道,纳米胶囊香精可以是粉末型,也可以是液体型。

2.1 粉末型纳米香精

国内对纳米粉末香精研究较多,肖作斌等取得了一定成果,如:采用离子凝胶化法,以壳聚糖为载体,三聚磷酸钠为交联剂,制备了一系列装载了香精的壳聚糖-三聚磷酸钠纳米胶囊,包括肉味香精、甜橙香精、桂花香精等^[9-11],其形成主要靠正负电荷间的吸引作用,利用无毒副作用的三聚磷酸钠对壳聚糖进行离子诱导凝胶化而制备纳米粒,然后结合喷雾干燥法将体系中的溶剂去除,得到纳米粉末产品。纳米粉末香精缓释性能良好,留香时间会大大增长,但其制备方法存在一定的局限性,要得到纳米级的产物,各反应物原料的浓度必须非常低(通常为千分之几),体系中固形物含量很低,采用喷雾干燥的方法生产产率将非常低下,会造成一定的能源浪费。

另一种常用来制备香精纳米胶囊的方法是乳液聚合法,其基本原理^[12]是在存在表面活性剂的情况下,通过剧烈振荡或机械搅拌的方法,使不溶于溶剂的囊心和单体乳化分散到溶剂中,并大部分增溶至表面活性剂胶束里,用高能辐射作用或引发剂引发聚合反应,此时,增溶在胶束里的单体会很快发生聚

合,而仍分散在溶剂里的单体则会不断补充进入胶束里,直到单体全部转变成聚合物为止,生成的聚合物分子包覆在囊心周围形成纳米胶囊。胡静^[13]等在乳液体系下通过离子聚合法制备了聚氰基丙烯酸丁酯包覆玫瑰香精纳米胶囊,粒径分布均匀,约50~60 nm,粒子形状为圆球状,比普通玫瑰香精具有更好的热稳定性。

李志诚^[14]等以壳聚糖和海藻酸钠为壁材,古龙香精为芯材,在高速乳化条件下,通过复凝聚方法制备了纳米香精胶囊。结果表明,以三聚磷酸钠和氯化钙为预交联剂、以戊二醛为交联剂、在35℃下能制备出球形规整、粒径均匀、干态尺寸约为80 nm、湿态尺寸为160 nm的纳米级香精胶囊。但该方法需要用到戊二醛为交联剂,在环保及安全性方面有待进一步改善。

2.2 液体型纳米香精

液体型纳米香精往往采用微乳化/纳米乳化的体系来制备。传统的乳化香精是一般的乳化体系,稳定性比较差,香精体系容易受到破坏,产生分层、浮油、絮凝现象^[15],导致产品质量下降。纳米乳化香精、微乳化香精比普通乳化香精具有更好的稳定性,可以看作是液体型式的包埋体系,将香精处理到纳米尺寸,包裹在表面活性剂等形成的分子膜层中,从而减缓或控制香精香料在应用中的挥发。纳米乳液和微乳液还有一些区别:(1)制备纳米乳所需的表面活性剂比微乳要少,粒径比微乳稍大(微乳粒径1~100 nm,纳米乳粒径20~1000 nm);(2)微乳液是热力学稳定体系,而纳米乳不是,但相对于普通乳液,纳米乳仍具有抗沉降和乳析的动力学稳定特性;(3)微乳液一般能自发形成,无需外界能量的参与,而纳米乳不能自发形成,其制备需外界能量的参与,一般来自机械设备(高速搅拌器、超高压均质机和超声波发生器)或来自化学制剂的结构潜能^[16]。

陈冬^[17]等以辛烯基琥珀酸淀粉酯为乳化剂,采用超声波乳化法制备了姜油(姜提取物)纳米乳液,并探讨了环境因素如超声功率、超声时间、乳化剂浓度、姜油质量分数等对纳米乳液体系稳定性的影响。超声波乳化技术是目前制备纳米乳液的一项新兴技术,具有乳液粒径小、分布窄、乳液稳定、表面活性剂的需量小等优势。本课题组在制备纳米乳化/微乳化香精方面也做了大量的研究工作,成功制备了外观透明的柠檬、甜橙等一系列微乳化香精,当香精油载量低于12%时,所得产品的平均粒径在12.2~31.6 nm,加入水中时具有较高的透明度,在4.45℃储存30 d后,粒径仍处于纳米级别,稳定性很好^[18]。采用纳米乳液/微乳液作为包埋体系,能够很好的改善许多亲脂性香精香料的水溶性、稳定性,具有一定的保护和缓释效果,且工艺简单,反应条件温和,同时还拓展了应用范围,比如有些饮料需要澄清透明,纳米香精由于其分散相质点非常微小,处于纳米级别,加到水中具有澄清透明的性质,其环境稳定性也大大提高,非常适合此类透明饮料的加香要求。但在乳化剂种类选择复配以及如何使用较少的乳化剂增溶大量的香

精方面,都还值得深入研究。

3 微胶囊香精

微胶囊化技术诞生于上世纪50年代,隐色压敏复写纸的发明使微胶囊化技术第一次成功应用于商业中^[19]。微胶囊化香精的粒径在1~1000 μm范围,其制备方法有很多种,包括物理法、化学法、物理化学法,其中物理法是利用物理和机械原理来制备微胶囊,包括喷雾干燥法、空气悬浮法、包结络合法等;化学法主要利用单体小分子发生聚合反应生成高分子或膜材料并将芯材包覆,常使用的是界面聚合法和原位聚合法;物理化学法是通过改变条件(温度、pH等)使溶解状态的成膜材料从溶液中聚沉出来并将芯材包覆形成微胶囊,具体有凝聚法、油相分离法、干燥浴法、融化分散冷凝法等。

本文针对比较常见的几种方法介绍如下:

3.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法是制备微胶囊香精最广泛的工业化方法,市面上90%以上的微胶囊香精产品都是采用该法制备^[20]。其原理是:壁材在遇热时干燥形成一种网状结构,起着筛分作用。小分子物质如水或其他溶剂,因热蒸发而透过“网孔”顺利地移出,而分子较大的芯材则滞留在“网”内。通过选择不同物质或几种物质的混合作为壁材,可以人为地控制“网”孔的大小,达到包裹不同分子大小物质的目的。喷雾干燥的典型工艺流程如图3所示,将香精芯材乳化分散在壁材溶液中,乳液由泵送入喷雾干燥室,然后在热气流中雾化成为微小的颗粒,颗粒外壁的水溶剂迅速蒸发去除,壁材固化成膜包覆在香精芯材外面,形成微胶囊化的固体粉末。芯材物质通常是油溶性的香精香料,壁材一般是食品级的胶类,如明胶、植物胶、变性淀粉、糊精、或非胶类蛋白质等。众多研究者已经对喷雾干燥的工艺进行了深入的研究,壁材种类、芯壁比、物料的温度与湿度、进出口的温度等因素都会影响到产品质量^[21-22]。

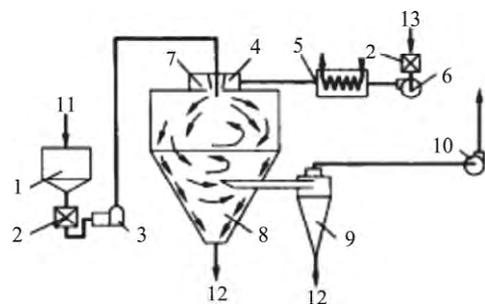


图3 喷雾干燥的典型工艺流程

Fig.3 Typical process of spray drying method

注:1-料罐;2-过滤器;3-泵;4-雾化器;5-空气加热器;

6-鼓风机;7-空气分布器;8-干燥室;9-旋风分离器;

10-排风机;11-进料;12-产品;13-空气。

喷雾干燥法所得产品为细粉末型,具有良好的水溶性。虽然采用较高温度的干燥介质,但是干燥速率高、时间短(一般为几秒),芯材的温度一般可保持在100℃以下,因此也适用于热敏性物质的干燥,而且喷雾干燥法操作简单,易实现连续化、自动化放

大生产,生产能力较高。但该方法的缺点在于由于是高温快速脱水,所形成的香精微胶囊表面具有较多气孔,抗氧化性不佳,同时粉末剂型的产品流动性较差,容易产生粉尘。

3.2 喷雾冷却法

喷雾冷却法与喷雾干燥过程有些类似,先将芯材香精先乳化进熔融壁材当中,再通过雾化器雾化成液滴,然后用冷空气快速冷却让壁材固化而将液态芯材包裹转化成粉末状^[23]。喷雾冷却与喷雾干燥的不同之处主要有以下两点:

壁材选用不同。喷雾冷却法的壁材一般选用某种植物油或其衍生物,如氢化植物油,也可选用其他类型的脂肪、硬脂酸酯、蜡质等。这些材料在室温下为固态而在适当温度下可以熔融。

干燥室内空气温度不同。一般喷雾干燥是用热空气将物料的水分蒸发,而喷雾冷却法则是用冷空气将干燥室内的温度冷却至室温或所需的冷冻温度,需远低于所用壁材的凝固点。

喷雾冷却法的适用面较窄,适用于保护水溶性的物料,通过调节壁材的熔点来控制芯材的释放,用此技术生产的香精应用于焙烤食品时,产品在烘烤受热时,香味才能挥发出来。该方法对保护热敏感的活泼物质有较大的优越性,但其缺陷在于设备能耗较大,产品储存条件较苛刻,需特定的贮藏温度^[24]。

3.3 凝聚法

凝聚法又分单凝聚法和复凝聚法两种。

单凝聚法是指以一种高分子化合物为壁材,将芯材乳化分散在其中,然后改变条件(如温度、pH、加入凝聚剂等),使壁材的溶解度下降凝聚析出,同时包覆香精成为微胶囊。单凝聚法多采用明胶为壁材,明胶作为一种由十八种氨基酸组成的天然高分子,具有独特的由溶胶到凝胶转变的性质。冷延国等^[25]以维生素E为芯材,选择了6种明胶为壁材,考察了明胶浓度、油胶比、冷凝时间和固化时间等影响因素,重点研究了在冷凝过程中凝冻速度不同的明胶对微胶囊产率、包覆率的影响规律。

复凝聚法是指以两种带相反电荷的物质作为壁材,芯材分散其中后,在一定条件下两种壁材由于电荷间的相互作用使溶解度下降而凝聚成微胶囊。壁膜形成后,还需通过加热、交联或去溶剂等方法使之进一步固化^[26]。然后用过滤、离心的方法收集胶囊,用适当溶剂洗涤,再通过喷雾干燥或流化床干燥等方法生成自由流动的分散颗粒。阿拉伯胶和明胶^[27-28]是最常用的壁材,阿拉伯胶在溶液中带有负电荷,明胶是两性高分子,在等电点(4.8~5.1)以上带负电荷,而等电点以下带正电荷,当把pH调节到明胶等电点以下时,带正电的明胶与带负电的阿拉伯胶发生静电作用而聚合,并对溶液中分散的芯材香精进行包覆成为微胶囊。这样带相反电荷能够发生复合凝聚反应的壁材组合还包括明胶-壳聚糖^[29]、明胶-海藻酸钠^[30-31]、乳清蛋白-阿拉伯胶^[32]等。

凝聚法的包埋率很高,可达85%~90%,同时复凝聚法制备的香精微胶囊具有更佳的耐热性和防潮

性。但其原材料成本较高,工艺过程复杂繁琐,聚合反应的敏感性使得操作难度加大。该方法商业化的另一限制因素是难以找到合适的安全环保的固化剂,目前复凝聚中常采用戊二醛交联固化,残留戊二醛的安全性是值得关注的问题,最好的办法是能够找到更加环保的固化剂,研究表明由转谷氨酰胺酶替代对人体有害的化学固化剂是可行的^[33-34]。

3.4 界面聚合法与原位聚合法

界面聚合法^[35]的原理是:将芯材乳化或分散在一个有壁材的连续相中,然后在芯材的表面通过单体聚合反应而形成微胶囊。参加聚合反应的单体,一种是水溶性的,另一种是油溶性的,它们分别位于芯材液滴的内部和外部,并在芯材液滴的表面上反应形成聚合物薄膜。界面聚合法可用于疏水性材料、亲水性材料的微胶囊化。在微胶囊化过程中,连续相与分散相均必须提供反应单体,一些易变的、不稳定的材料不适宜应用界面聚合法进行微胶囊化。界面聚合法制备微胶囊采用的壳体材料主要有:聚酰胺、聚磺酰胺、聚氨酯、聚脲以及环氧树脂等聚合物材料。冯喜庆^[36]等以对苯二甲酰氯和乙二胺为反应单体,以生梨香精为包覆芯材,通过界面聚合法制备出生梨香精聚酰胺微胶囊,并探索了乳化剂、搅拌速度、pH、芯壁比对所得香精微胶囊的影响,结果表明所得微胶囊多数呈球形结构、平均粒径为2 μm左右,具有良好的热稳定性。徐畅^[37]等以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和聚乙二醇(PEG)为反应单体,制备了聚氨酯壁材的缓释檀香油微胶囊。鲁希华^[38]等以二异氰酸酯和二胺为反应单体,制备了聚脲囊壁的香精纳米胶囊,可提高其热稳定性及缓释效果,能应用于日化产品的加香。

原位聚合法^[39]的原理是:将反应单体与引发剂全部加入分散相或连续相中,由于单体在单一相中是可溶的,而形成的聚合物在整个体系中是不可溶的,所以聚合反应在分散相上发生。聚合单体首先形成预聚体,最终在芯材表面形成胶囊外壳。原位聚合法制备微胶囊采用的壳体材料主要有脲醛树脂、密胺树脂。冯志洁^[40]通过实验研究得到了用于香精微胶囊壁材的蜜胺树脂预聚体制备的最佳工艺:n(三聚氰胺):n(甲醛)=1:3,反应温度70℃,pH8~9的条件下反应15~25 min。该工艺制备的香精微胶囊在显微镜观察下球形态良好,平均粒径较窄,约为1.5 μm,对香精的包覆良好,同时大幅提高了香精的耐热性能。陈岩^[41]等以脲醛树脂为壁材、非离子型吐温80为乳化剂包埋檀香香精,制备的微胶囊为球形结构,表面致密,可用于宣纸加香。

界面聚合法与原位聚合法的主要区别在于,在界面聚合法微胶囊化的过程中,分散相和连续相两者均要能够提供单体,而且两种以上不相容的单体分别溶解在不相容的两相中。而对于原位聚合法来说,单体仅由分散相或者连续相中的一个相提供。

界面聚合法与原位聚合法所形成的都是非水溶性的微胶囊香精产品,具有良好的密闭性、韧性和抗渗透性,且耐磨性、耐热性和耐水性良好,需要机械

破坏释放,具有长效缓释功能。但是这些化学聚合方法也有明显的弊端:所添加的有机物原材料的安全性限制了其在食品等行业的应用,一般只能应用于日化领域。

4 颗粒香精

粉末微胶囊香精由于流动性较差,在某些应用中颗粒状的香精产品更具优势。颗粒香精可以不是严格意义上的核-壳结构的微胶囊,它可以是微胶囊粉末借助粘结剂压缩或附聚而形成的颗粒,也可以通过合适的造粒方法将香精液滴包裹在载体材料中。由于造粒方法的区别,颗粒香精有球形、棒状或不规则形等,应用较广的制备方法有流化床喷雾法、热熔挤出法等。

4.1 流化床喷雾法

流化床喷雾法又称空气悬浮法,它是由美国威斯康星大学 D.E. Wurster 教授发明的,故通常又将这种方法称为 Wurster 法。其工艺过程是:先将固体的囊芯物质通过空气气流的作用分散悬浮在包囊室内,以其为模板,通过喷嘴将壁材溶液喷涂在循环流动的囊芯物质上,囊芯物质粒子悬浮在上升的空气流中,并靠承载气流本身的温度调节来使壁材溶液中的溶剂挥发,壁材析出沉淀在表面,经过反复多次循环,形成厚度适中的均匀壁膜,从而达到微胶囊化的目的^[42](图4)。

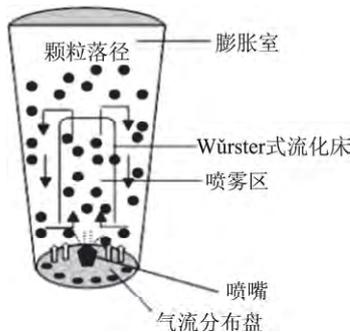


图4 典型流化床示意图

Fig.4 Sketch map of typical fluid-bed

流化床中颗粒的成长可以通过团聚和涂覆两种方法实现,如图5所示^[43]。团聚即两个或两个以上的粒子通过粘合剂形成“液桥”,团聚在一起形成一个大粒子,被粘合剂浸润的粒子与其周围粒子发生碰撞粘附在一起,溶剂蒸发后形成大颗粒;涂覆是通过喷淋液在母粒周围反复涂层,以晶核为中心,干燥后使颗粒增大,最终颗粒是以原始颗粒为基本粒子,形状与原始粒子相近。

流化床喷涂法在包覆芯材的过程中壁材分布均匀,从而减少了壁材的用量,包埋率可高达98%~99%,所得颗粒的粒径一般在50~5000 μm之间,适用于包埋固体的香料囊芯物质。对于液体香精,可先将其与壁材制成乳化液,然后喷涂在固体模板颗粒上,使香精嵌合包覆在干燥的壁材当中,但喷涂的香精载量不高,而且微胶囊产品长时间置于热空气中易导致香精中低沸点组分的挥发。流化床喷涂法所得的产品外观呈颗粒状,结构比较疏松,隔离作用

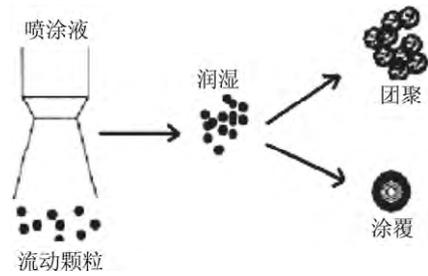


图5 流化床造粒中的团聚和涂覆过程示意图

Fig.5 Sketch map of agglomerating and coating process in fluid-bed granulation

欠佳。

4.2 热熔挤出法

热熔挤出法是制备颗粒香精最受推崇的方法之一,其过程是:将芯材物质分散于熔融了的碳水化合物等壁材中,同时加入乳化剂和抗氧化剂,然后将其通过一系列模孔挤压出来,并进入冷凝脱水液体(异丙醇)中,壁材凝固变硬,同时将芯材物质包埋于其中,得到一种硬糖状的包埋体系^[44]。1957年,Swisher首次成功地将其应用在了香精的微胶囊造粒上^[45]。热熔挤出法的壁材通常由蔗糖、麦芽糊精、葡萄糖浆、玉米糖浆、甘油和葡萄糖中的几种组成。早期的挤压设备比较简易,一般由一个压力反应器、模具和异丁醇槽所构成,如图6所示^[46]。

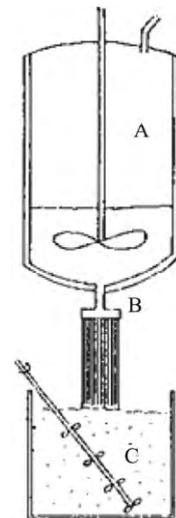


图6 挤压法示意图

Fig.6 Sketch map of extrusion method.

注:A-压力反应器;B-挤压模头;C-凝固浴。

近年来大多利用商业化的挤出机来进行香精的包埋造粒加工,如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等,以单螺杆挤出机为例,其熔融挤出的示意图如图7所示,物料在控温条件下强力输送被压缩、混合、混炼、剪断、熔融、成型等过程能在极短的时间里全部完成。

Benczedi等人^[47]将麦芽糊精等碳水化合物、乳化剂、少量水、香精混合均匀,投入单螺杆挤压机中,物料在挤压机的前端被加热到90~130℃熔融,挤出的条形物经出口的切刀切成小粒状。专利CN100420390C^[48]公开了一种耐高温微胶囊颗粒香

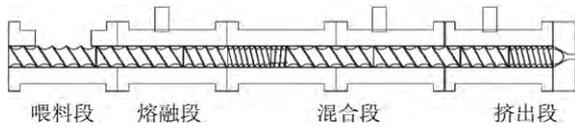


图7 熔融螺杆挤出示意图

Fig.7 Sketch map of melting extrusion by screw extruder

精,其过程是将麦芽糊精、改性淀粉、水不溶性多糖与香精、乳化剂混合均匀,经进料口进入挤压机,熔融段的温度控制在 90~130 °C 之间,熔融段之后的两段腔到三段腔的温度控制在 70~95 °C,挤出后的颗粒冷却后迅速包装。

热熔挤出所制得的颗粒香精流动性好,玻璃化壁材密封性较好,表面气孔非常少,包裹紧密,其防止挥发和抗氧化的效果也很突出,但用于包埋香精的商业生产设备要求专业要求较高,价格较昂贵,限制了该方法的推广应用,目前行业内只有少数的国际大公司有相关的产品和生产线。

5 爆珠香精

近年来,爆珠香精(即烟用胶囊)引起了市场的关注,多被用于香烟滤棒的加香^[49-51]。爆珠香精是外观为 2~4 mm 的液心小球。液体香精被外层的壁材外壳包覆,密封性较好,外壳具有一定硬度,应用时靠外力挤压破碎释放出香精,而破碎之前爆珠香精的外壳能够起到很好的保护作用。爆珠香精的存在不仅可防止香精的挥发变质,提高贮藏稳定性,使香烟在抽吸过程中更加生香,强化香气和特性,还能给消费者带来更为新奇有趣和舒适的体验。市面上的爆珠烟有万宝路等国外品牌,国内各大中烟公司也致力于烟用爆珠的研究^[52-54],陆续推出了多种爆珠烟,爆珠香精具有很大的应用前景。

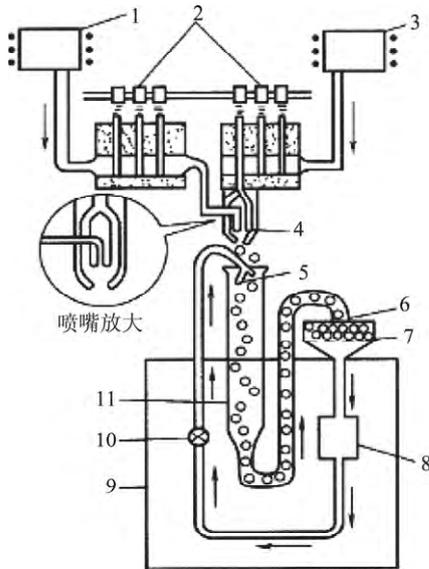


图8 滴丸机工作原理示意图

Fig.8 Sketch map of working principle of dropping pills machine

注:1.芯材槽;2.定量控制器;3.壁材槽;4.喷嘴;

5.冷却液出口;6.滴丸出口;7.滴丸收集箱;8.冷却液贮箱;

9.冷却箱;10.泵;11.冷却管。

爆珠香精一般使用滴丸机利用锐孔-凝固浴的原理来制备(图8),以明胶为主的壁材与香精芯材分别在双层滴头的外层和内层以不同的速度流出,使定量的壁材包裹定量的芯材后,滴入适当的媒介中,由于表面张力作用形成圆球形,并且壁材逐渐冷却凝固形成完全包覆的液芯香精滴丸^[46]。这种设备需要极高的精度,滴头的大小、滴制速度、壁材温度、凝固浴温度、壁材和芯材的粘度、比重等因素都会影响滴丸的质量,在工艺的每一步序中要求连续的监控。

爆珠香精具有外形美观、流动性好、密闭性好、抗氧化性强等优点,但其制备工艺较复杂,技术难度大。

6 展望

包埋技术已经有了几十年的发展历史,被广泛的应用于医药、农业、食品、纺织、化妆品行业。本文综述的仅仅是香精香料领域应用到包埋技术的一些香精产品,与其他单一物质芯材的包埋相比,香精的包埋具有更大的难度。香精通常是几十甚至上百种不同组分的混合物,它们的溶解性、极性各不相同,很难将所有组分完全包埋,而且各组分的挥发性也有较大差异,也给包埋增加了难度。而选择何种方法进行包埋则取决于终端产品的用途以及生产加工的条件,根据终端产品的应用需求来选择能够达到应用效果的包埋工艺。虽然微胶囊包埋的方法非常多,但有些行业由于材料安全性的限制,可选用的方法也十分有限,而经济上可行、能够实现商业化量产的香精包埋工艺也并不是很多,尽管目前已经有了相对成熟的包埋香精产品和商业化方法,但开发新形式的微胶囊香精产品、寻找新的适宜放大化生产的香精包埋技术一直是业内研发人员的关注重点,而最直接的途径就是借鉴和改良应用于其他领域的高新技术。

参考文献

[1]王璐,许时婴.香精香料微胶囊化[J].食品与发酵工业,1999,25(3):52-58.
 [2]彭皎凤,李建成,李庆廷.速溶性香精纳米分散体胶囊的制备与应用[J].香精香料化妆品,2008,6(3):22-25.
 [3]童林荟.环糊精化学-基础与应用[M].北京:科学出版社,2001:10-12.
 [4]陶艳,吴温珺,任喜平.环糊精包合玫瑰精油制备微胶囊香精的工艺研究[J].应用化工,2011,40(3):510-518.
 [5]杨威,李仲谨,安毅昆,等.丁香油/ β -环糊精聚合物香精微球的制备及性能表征[J].日用化学工业,2010,40(6):452-455.
 [6]杨小兰,袁娅,谭玉荣,等.纳米微胶囊技术在功能食品中的应用研究进展[J].食品科学,2013,34(21):359-368.
 [7]Narty JJ, Oppenheim RC, Speiser P. Nanoparticles a new colloidal drug deliveng system [J]. Pharm Acta Heir, 1978, 53(1):17-23.
 [8]张团红,胡小玲,乔吉超,等.纳米胶囊的制备与应用进展[J].材料科学与工程学报,2007,2(105):143-146.
 [9]肖作兵,叶琳,章苏宁.壳聚糖基肉味香精纳米胶囊化的制备[J].食品工业,2006(3):26-28.
 [10]肖作兵,黄丽娉,杨斌.纳米甜橙香精的制备研究[J].食

品工业 2007(6):38-40.

- [11]马双双,肖作兵,胡静,等.纳米桂花香精胶囊的制备研究[J].食品工业 2010(5):37-40.
- [12]孙健平,姜子涛,李荣.纳米微胶囊技术及其在食品中的应用[J].食品研究与开发 2010 31(5):184-187.
- [13]胡静,肖作兵,王明熙,等.聚氰基丙烯酸丁酯包覆玫瑰香精纳米胶囊的制备[J].功能材料 2011 41:225-228.
- [14]李志诚,石光,黄杨,等.复凝聚法制备壳聚糖/海藻酸钠纳米香精胶囊[J].精细化工 2012 29(4):378-382.
- [15]刘华杰,柳松.乳化香精的稳定性及其评价方法[J].中国调味品 2007(6):63-66.
- [16]康波,齐军茹,杨晓泉,等.纳米乳液的制备及稳定性研究进展[J].中国食品添加剂 2008(3):102-104.
- [17]陈冬,张晓阳,刘尧政.姜油纳米乳液超声波乳化制备工艺及其稳定性研究[J].农业机械学报 2016 47(6):250-258.
- [18]邓晶晶,彭姣凤,李庆廷.一种新型透明乳化香精的制备研究[J].中国食品添加剂 2011(1):89-95.
- [19]Green B K, Scheicher L. Pressure sensitive record materials [P]. US 2217507, 1955.
- [20]Deis RC. Spray-drying-innovative use of an old process [J]. Food Prod. Design, 1997 7:97-113.
- [21]Reineccius GA. Flavor encapsulation [J]. Food Rev. Int, 1989 5:147-176.
- [22]Rosenberg M, Kopelman IJ, Talmon, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materia [J]. J Agri Food Chem, 1991 38:1288-1294.
- [23]郑建仙.现代食品工程高新技术[M].北京:中国轻工业出版社,1997:51-102.
- [24]Taylor AH. Encapsulation systems and their applications in the flavor industry [J]. Food Flav. Ingred. Proc. Packag, 1983 4:48-52.
- [25]冷延国,黄明智,缪进康.明胶的单凝聚及其微胶囊化[J].明胶科学与技术,1998,18(3):113-121.
- [26]Baken JA. Microencapsulation of foods and related products [J]. Food Technol, 1973(5):34-44.
- [27]Siow LF, Ong CS. Effect of pH on garlic oil encapsulation by complex coacervation [J]. Journal of Food Processing & Technology 2013 4(1):1-5.
- [28]谢艳丽,蒋敏,陈鸿雁.复凝聚法制备明胶/阿拉伯胶含油微胶囊工艺过程的研究[J].化学世界 2010(1):33-37.
- [29]Ocak B. Complex coacervation of collagen hydrolysate extracted from leather solid wastes and chitosan for controlled release of Lavender oil [J]. Journal of Environmental Management, 2012 100:22-28.
- [30]包清彬,王春丽,孔凌.正交实验优化复凝聚法制备液体香精微胶囊工艺[J].食品科学 2015 36(10):34-37.
- [31]周小敏,于秋生,陈正行.复合凝聚法制备阿维菌素微胶囊[J].江苏农业科学 2013 41(6):104-107.
- [32]朱晓丽,刘力娜,张治国,等.乳清蛋白/阿拉伯胶复凝聚法制备载乙酸酯微胶囊及其表征[J].高分子学报 2009(10):1062-1068.
- [33]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.
- [34]黄晓丹,张晓鸣,董志俭,等.复凝聚法制备肉桂醛微胶囊的研究[J].食品工业科技 2008 29(3):63-66.
- [35]宋健,陈磊,李效军.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社 2001:53-60.
- [36]冯喜庆,刘文波.纸张用水溶性香精微胶囊的制备[J].中国造纸 2015 34(4):33-38.
- [37]徐畅,陈智杰,金黔宏,等.界面聚合法制备聚氨酯/檀香精油微胶囊[J].丝绸 2013 11:6-14.
- [38]鲁希华,叶凯,吴倩.一种以聚脲为囊壁的香精纳米胶囊及其制备方法[P].中国:104593151A 2015
- [39]杨毅,王亭杰,裴广玲,等.一步法制备脲醛树脂微胶囊过程的研究[J].高校化学工程学报 2005 19(3):338-343.
- [40]冯志洁.蜜胺树脂香精微胶囊的制备研究[J].日用化学产品科学 2014 37(7):33-42.
- [41]陈岩,易封萍.檀香香精微胶囊制备及其用于宣纸加香的研究[J].中国造纸 2012 31(11):34-39.
- [42]王可,程榕,杨阿三.流化床造粒的研究进展[J].河南化工 2003(3):1-3.
- [43]蒋斌.流化床喷雾造粒颗粒包覆过程的因素研究[D].天津:天津大学 2008.
- [44]周文华,杨辉荣,岳磊磊,等.香精香料微胶囊的研究新进展[J].香精香料化妆品 2003(4):29-33.
- [45]Swisher HE. Solid flavouring composition and method of preparing same [P]. US: 2809895, 1957
- [46]Rish SJ. Flavor Encapsulation. New Orleans: American Chemical Symposium Series, 1987:103-109
- [47]Benzcedi, Daniel, Bouquerand. Process for the preparation of granules for the controlled release of volatile compounds [P]. US: 6607771 2003.
- [48]侯亚龙,穆海波,罗昌荣.一种耐高温微胶囊颗粒香精及其制备方法[P].中国:100420390C 2006.
- [49]刘志华,刘春波,陈永宽,等.一种可以增加卷烟香气的滴丸[P].中国:101766332A.2010.
- [50]余耀,詹建波,李庚,等.烟支(透明爆珠) [P].中国:303162022S 2015.
- [51]宋旭艳,陈义坤,潘曦,等.一种用于烟用滴丸的薄荷香精溶剂[P].中国 104585880A 2015.
- [52]宋旭艳,熊斌,张耀华,等.一种烟用爆珠珠光包衣膜材料及珠光烟用爆珠的制备方法[P].中国:106418686A 2017.
- [53]彭黔荣,罗光杰,徐龙泉,等.一种烟用脆性胶囊及其制备方法[P].中国:105540073A 2016.
- [54]秦宁,谷欣,郑金河,等.一种烟用爆珠及其制备方法[P].中国:106666822A 2017.

(上接第262页)

HMBC NMR studies of flavonols and flavones in organic and aqueous mixtures [J]. Tetrahedron 2002 58(37):7423-7429.

[19]祝亚军,潘良军,赵良荣,等.山奈酚与水的氢键作用对其抗氧化活性影响的理论研究[J].天然产物研究与开发, 2013 25:792-795.

[20]翟广玉,渠文涛,朱玮,等.芦丁锗的合成、表征及生物活性研究[J].天然产物研究与开发 2013 25:166-169,176.

[21]谢伟玲,杨培慧,蔡继业.锗(IV)-槲皮素配合物的制备、表征及其抗氧化活性测定[J].分析化学,2010,12(38):1809-1812.