

天然胡萝卜素微胶囊工艺参数的探讨

何玲^a, 刘树文^b, 张新平^a

(西北农林科技大学 a 园艺学院, b 葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 以海藻酸钠为壁材, 对挤压凝聚复合法制取天然胡萝卜素微胶囊的主要参数进行了研究。结果表明, 壁材浓度、壁材和心材质量比、液滴下落速度对微胶囊化的产率和效率影响较大; 其最佳工艺参数为: 壁材浓度 20 g/L, 壁材与心材质量比为 3:1, 液滴下落速度为 60 滴/min, pH 为 5.0。选用人工挤压乳化法制备天然胡萝卜素微胶囊, 与天然胡萝卜素溶液相比, 其受外界环境的影响明显减弱, β 胡萝卜素分解速度减慢。

[关键词] 天然胡萝卜素; 海藻酸钠; 微胶囊; 挤压凝聚复合法

[中图分类号] TS201.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)02-0167-06

Study on the technology of microcapsule of natural carotene

HE Ling^a, LIU Shuwen^b, ZHANG Xinping^a

(a College of Horticulture, b College of Enology, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Important parameters of natural carotene microencapsulating with the composite method of extrusion and coagulating were researched. The results indicated that concentration of wall material, the proportion of wall material to core material and the dropping velocity had significant effects on microencapsulating efficiency and microencapsulating yield. The optimum technology parameters were obtained through orthogonal analysis as follows: the concentration of wall material was 20 g/L, the weight ratio of wall material to core material was 3:1, pH 5.0, and the dropping velocity was 60 drops/min. Compared with the natural carotene solution, the decomposition rate of β -carotene was slower and it was not easily affected by environmental factors.

Key words: natural carotene; alginate sodium; microcapsule; the composite method of extrusion and coagulating

天然胡萝卜素能清除体内自由基, 具有防癌、抗癌以及提高免疫与抗衰老的保健功能, 其微胶囊具有良好的稳定性和附水性, 为胡萝卜素的开发提供了更广泛的前提。目前, 天然胡萝卜素生产均已实现大规模工业化^[1], 但其在作为功能性添加剂或天然色素使用时对光、空气敏感, 加工过程中易损失, 而且天然胡萝卜素为脂溶性, 在生产过程中造成很大的不便。

通过微胶囊化可以减轻外界环境对敏感心材的影响程度, 提高其储存性能, 改善可操作性, 掩盖异味^[2]。目前, 食品工业中应用的微胶囊化方法很多, 主要有喷雾干燥法、挤压凝聚复合法^[2-4], 其中挤压

凝聚复合法具有操作简单、生产成本较低, 产品溶解性好, 适用于工业化生产等显著优点。

本试验以海藻酸钠为壁材, 对挤压凝聚复合法制取天然胡萝卜素微胶囊的主要工艺参数进行了研究, 以期天然胡萝卜素在食品中的广泛应用提供参考文献。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及设备

β 胡萝卜素, 生化试剂 (Sigma 公司); 胡萝卜 (市售)。

* [收稿日期] 2006-01-23

[作者简介] 何玲 (1965-), 女, 江苏宜兴人, 副教授, 主要从事果蔬加工研究。E-mail: linghe65@163.net

[通讯作者] 刘树文 (1965-), 男, 河北藁县人, 副教授, 主要从事葡萄酒工艺研究。E-mail: liushuwen@nwsauf.edu.cn

明胶、海藻酸钠、琼脂、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、卡拉胶,均为食用级;吐温80、正己烷,均为化学纯;无水硫酸钠、石油醚、丙酮和冰乙酸,均为分析纯。

HAN GP NG JA 2003 电子天平, KDC-160HR 高速冷冻离心机, LD4-2 低速离心机, UV-170 紫外分光光度计, 电热恒温水浴锅, 无菌注射器和 101A-4 恒温干燥箱。

1.2 天然胡萝卜素微胶囊制备工艺流程^[5-7]

壁材(用温水溶解)、心材(用适量正己烷溶解后,再用丙酮和石油醚等体积混合液配成一定浓度的溶液)、乳化剂(乳化剂为0.15%吐温80,用量为壁材与心材总体积的1/6) 乳化(16号针管挤压乳化5min) 挤压(9号针头挤出壁材、心材混合物) 30 g/L 氯化钙溶液凝聚10min 烘干(50℃) 成品保存。

1.3 不同壁材对天然胡萝卜素微胶囊化的影响

分别用明胶、琼脂、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠和卡拉胶进行溶解性、成膜性、乳化性,以及其在干燥过程中对心材的影响程度等进行比较试验。

1.4 天然胡萝卜素微胶囊制备工艺参数的确定

1.4.1 单因素优化试验 (1)以海藻酸钠为壁材制备微胶囊。在壁材质量浓度分别为5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 g/L, 凝聚温度为40℃, 凝聚pH值为4.5, 液滴下落速度为60滴/min, 壁材与心材质量比为3

1条件下制备微胶囊,比较壁材质量浓度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响。

(2)在壁材质量浓度为20 g/L, 凝聚温度为40℃, 凝聚pH值为4.5, 液滴下落速度为60滴/min, 壁材与心材质量比分别为0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4

1条件下制备微胶囊,比较壁材与心材质量比对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响。

(3)在壁材质量浓度为20 g/L, 凝聚温度为40℃, 液滴下落速度为60滴/min, 壁材与心材质量比为3:1, 凝聚pH值分别为2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0和7.5条件下制备微胶囊,比较凝聚pH值对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响。

(4)在壁材质量浓度为20 g/L, 壁材与心材质量比为3:1, 凝聚pH值为5.0, 液滴下落速度为60滴/min, 凝聚温度分别为25, 30, 35, 40, 45℃条件下制备微胶囊,比较凝聚温度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响。

(5)在壁材质量浓度为20 g/L, 壁材与心材质量

比为3:1, 凝聚pH值为5.0, 凝聚温度为40℃, 液滴下落速度分别为30, 60, 90, 120和150滴/min条件下制作微胶囊,比较液滴下落速度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响。

1.4.2 最佳工艺参数的确定 依据单因素试验结果,选取壁材质量浓度、壁材与心材质量比、凝聚pH、液滴下落速度4个因素进行L₉(3⁴)正交试验,以天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率为指标,确定最佳工艺参数。

1.5 乳化方法的选择

采用离心乳化方法和人工挤压乳化方法。离心乳化方法是在600 r/min离心5min;人工挤压乳化方法是,将所用的壁材、心材和乳化剂的混合液装入50mL注射器中,用16号针管反复作用于活塞,重复5min,再用9号针头挤出壁材、心材混合物。以天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率为指标,选择较好的乳化方法。按照最佳工艺参数制备天然胡萝卜素微胶囊,然后装入铝箔袋中封口,存放在4℃条件下,定时检测其天然胡萝卜素含量。

1.6 测定方法

1.6.1 天然胡萝卜素含量的测定 以β胡萝卜素含量计,按照β胡萝卜素含量的测定方法进行测定^[8]。

天然胡萝卜素/% = β胡萝卜素溶液浓度 × 2.500 × 1% = β胡萝卜素溶液浓度 × 25。

式中:2.500为1%β胡萝卜素溶液在450nm下的吸光值。

1.6.2 微胶囊化效果的检测指标和方法^[9] 用微胶囊化效率(Microencapsulating Efficiency, MEE)衡量天然胡萝卜素的被包埋程度:

$MEE/\% = (1 - \text{微胶囊表面天然胡萝卜素含量} / \text{微胶囊总天然胡萝卜素含量}) \times 100\%$ 。

微胶囊化产率(Microencapsulating Yield, MEY)是微胶囊产品的主要指标:

$MEY/\% = \text{微胶囊中天然胡萝卜素含量} / \text{原始加入的天然胡萝卜素含量} \times 100\%$ 。

微胶囊中天然胡萝卜素含量的测定:准确称取0.2g微胶囊样品加水至25mL。吸取5mL样液,加入提取剂(丙酮-石油醚=1:1)反复提取至上层提取液无色为止。合并有机溶剂,用无水硫酸钠脱水,有机层定容至50mL,在450nm下测吸光度,查标准曲线计算β胡萝卜素含量。

微胶囊表面天然胡萝卜素含量的测定:准确称取0.2g微胶囊样品于50mL离心管中,加入20mL

正己烷, 剧烈振荡 1 m in, 6 000 r/m in, 4 下离心 5 m in。取上清液以氮气吹干, 用丙酮 石油醚= 1 1 混合溶剂溶解, 在 450 nm 下测吸光度, 查标准曲线计算 β 胡萝卜素含量。

当MEE 达到80% 时认为合格。

表1 不同壁材对天然胡萝卜素微胶囊化的影响

Table 1 Effect of the wall material variety on microencapsulating

种类 Class	溶解性 Resolubility	成膜性 Film property	乳化性 Emulsibility	干燥对心材的影响 Effect of dry	用量/(g · L ⁻¹) Dose
明胶 Gelatin	溶于温水 Dissolved wam water	较好 Better	差 Errand	小 Small	10~ 120
琼脂 A gar	难溶于冷水 Bad dissolved cold water	差 Errand	差 Errand	大 Large	8~ 50
海藻酸钠 A lginate	溶于温水 Dissolved wam water	较好 Better	较好 Better	小 Small	1~ 27
CMC-Na	易分散于水 Good dissolved water	较差 More errand	较差 More errand	较大 More large	3~ 30
卡拉胶 Carragheenan	易分散于水 Good dissolved water better	较好 Better	较差 More errand	较大 More large	5~ 40

由表1 可以看出, 以明胶和海藻酸钠为制取天然胡萝卜素微胶囊的壁材, 在溶解性、成膜性等方面均有较好的效果, 乳化性明胶较差, 海藻酸钠较好。二者相比海藻酸钠的各项效果优于明胶。

2.2 天然胡萝卜素微胶囊制备工艺参数的确定

2.2.1 单因素优化试验结果 (1) 壁材质量浓度对微胶囊化产率和效率的影响。壁材质量浓度过低时, 形成的微胶囊外壳薄, 稳定性差; 壁材质量浓度过高时, 大量存在的壁材易形成大块凝胶而不利于形成微囊。由图1 可以看出, 天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率随着壁材质量浓度增加而增大, 达一定质量浓度后又下降, 在 20 g/L 时两者效果均较好。因此,

2 结果与分析

2.1 不同壁材对天然胡萝卜素微胶囊化的影响
溶解性、成膜性、乳化性直接影响微胶囊的效果^[6]。壁材对天然胡萝卜素微胶囊化的影响见表1。

壁材质量浓度以 20 g/L 为佳。

(2) 壁材与心材质量比对微胶囊化产率和效率的影响。当心材添加量增加, 即壁材与心材质量比较小时, 随着心材添加量的提高, 微胶囊表面吸附的表面油也升高, 从而造成微胶囊化效率下降, 而微胶囊化产率变化不大, 说明心材添加量的增加没有明显增加微胶囊总的包埋率。由图2 可以看出, 壁材与心材质量比对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率影响均较大。当壁材与心材质量比在 2 1~ 4 1 时, 天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率较为理想, 其中以壁材与心材质量比 3 1 为佳。

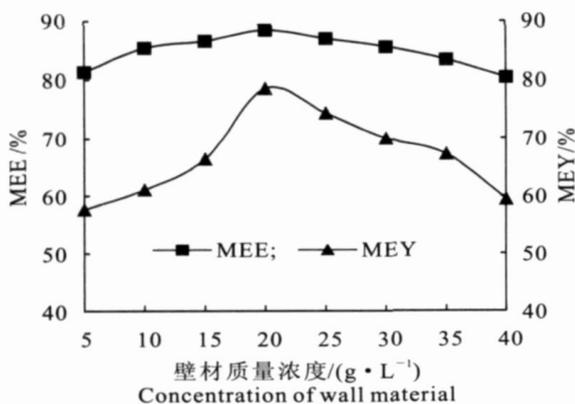


图1 壁材质量浓度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响

Fig. 1 Effect of the wall material concentration on MEY and MEE

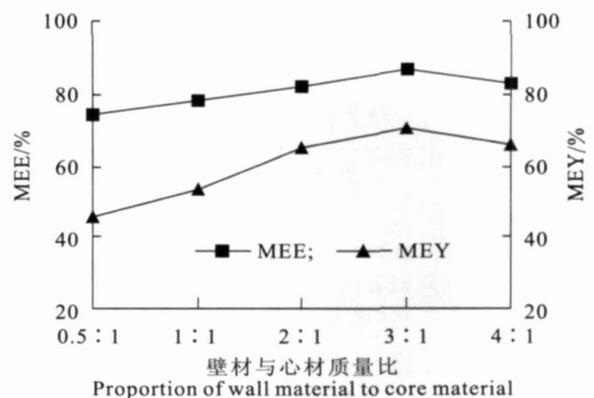


图2 壁材与心材质量比对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响

Fig. 2 Effect of the proportion of wall material to core material on MEY and MEE

(3) 凝聚pH 值对微胶囊化产率和效率的影响
pH 值对微胶囊性能的影响是由海藻酸钠所带电

荷、空间构象引起的。研究发现^[10], pH 值为 5.5 时, 制备的微胶囊强度最高; 高于或低于 5.5 时微胶囊

强度略有下降。海藻酸钠是糖醛酸的钠盐聚合物,在水溶液中带负电荷,在酸性条件下可形成凝胶。由图 3 可以看出,凝聚pH 值在4.0~5.5 时对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响较小,其中以pH 值5.0 为佳,pH 值< 4 时天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的变化不显著。

(4) 凝聚温度对微胶囊化产率和效率的影响。温

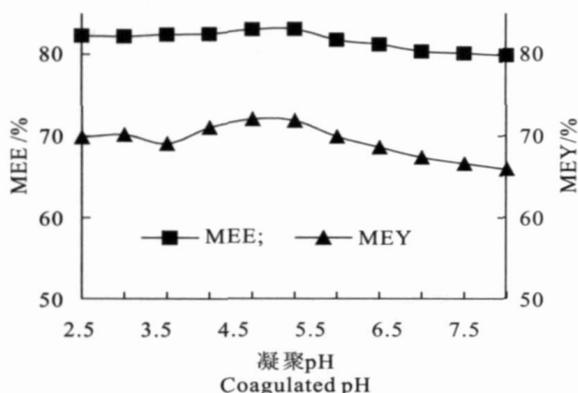


图3 凝聚pH 值对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响

Fig. 4 Effect of the coagulated pH value on MEY and MEE

度过高,壁材不能很好的沉积在心材周围形成微囊,已形成的微囊还可能破囊;温度过低壁材分子运动减弱,心材周围无足够的壁材,成膜反应不够充分,厚度和强度也不够,易破囊。由图 4 可以看出,凝聚温度过高和过低对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率都有一定影响,但影响不显著。综合考虑认为,凝聚温度以 40 为佳。

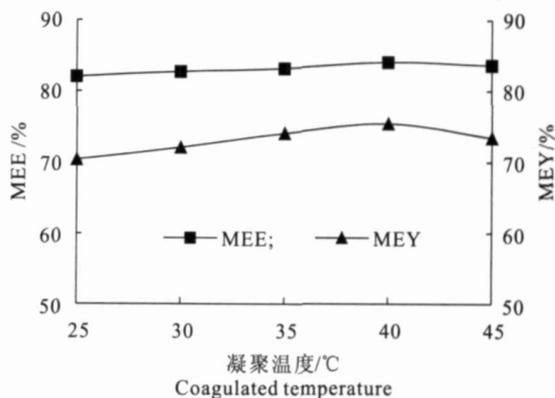


图4 凝聚温度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响

Fig. 4 Effect of the coagulated temperature on MEY and MEE

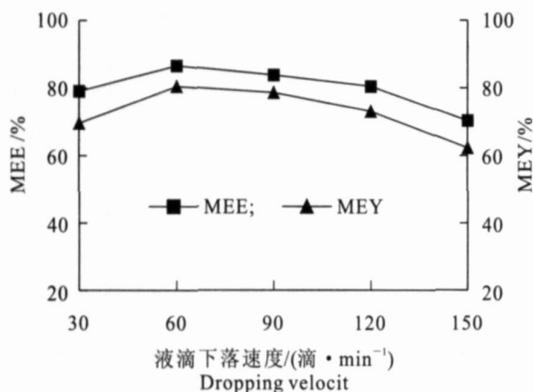


图5 液滴下落速度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率的影响

Fig. 5 Effect of the dropping velocity on MEY and MEE

(5) 液滴下落速度对微胶囊化产率和效率的影响。随着液滴下落速度增大微胶囊化产率和效率随之下降,液滴下落速度越快,微胶囊的颗粒越小,数量越多,所产生的微胶囊壁越薄,稳定性越差。同时,微胶囊表面吸附的表面油也升高,从而造成微胶囊化效率的下降。液滴下落速度过小,黏度过大,微胶囊粒度过大,微胶囊化效率下降。由图5 可以看出,液滴下落速

度对天然胡萝卜素微胶囊化产率和效率有一定影响,在 60 滴/m in 时微胶囊化产率和效率较高,之后略有下降。因此,液滴下落速度以 60 滴/m in 为佳。

2.2.2 最佳工艺参数的确定 通过上述单因素试验结果,选取壁材质量浓度、壁材与心材质量比、凝聚pH、液滴下落速度4 因素进行L₉(3⁴) 正交试验,正交试验及其方差分析结果见表 2,表 3。

由表 2 可以看出,每个正交试验处理的MEE 均达到80% 以上,符合微胶囊化的标准。制作微胶囊主要以MEY 的影响为主。由表 2 极差分析结果可知,影响天然胡萝卜素微胶囊化因素的大小顺序为A > B > D > C,即壁材质量浓度、壁材与心材质量比对天然胡萝卜素微胶囊化的影响最大,液滴下落速度的影响较大,凝聚pH 影响最小。用DPS 软件进行方差分析可知,壁材质量浓度(A)、壁材与心材质量比(B)和液滴下落速度(D)的影响均极显著,凝聚pH (C)影响不显著(表3)。说明前三者对天然胡萝卜素微胶囊化产率影响较大。因此,A₂B₂C₁D₁ 为最佳组合,即:壁材质量浓度为 20 g/L,壁材与心材质量比为 3 : 1,液滴下落速度为 60 滴/m in,pH 值为 5.0。按此最佳组合进行重复试验的MEE 为 96.56%,MEY 为 85.53%。

表2 天然胡萝卜素微胶囊制备工艺的L₉(3³)正交试验

Table 2 L₉(3³) orthogonal test of preparative technology on microcapsule of natural carotene

水平/因素 Level/factor	壁材质量浓度/ Wall material concentration A (g·L ⁻¹)	壁材与心材 质量比 Proportion of wall material to core material B	凝聚pH Agglomerate pH C	液滴下落速度/ Dropping velocity D (滴·m ⁻¹)	微胶囊化效率/% MEE	微胶囊化产率/% MEY
1	1(10)	1(2 1)	1(4 0)	1(60)	88.47	68.70
2	1	2(3 1)	2(4 5)	2(90)	86.56	72.73
3	1	3(4 1)	3(5 0)	3(120)	85.59	69.65
4	2(20)	1	2	3	89.84	78.86
5	2	2	3	1	89.63	85.54
6	2	3	1	2	88.70	77.48
7	3(30)	1	3	2	89.43	71.09
8	3	2	1	3	87.65	78.32
9	3	3	2	1	89.91	75.32
K ₁	211.08	218.65	224.5	229.56		
K ₂	241.88	236.59	226.91	221.30		
K ₃	224.73	222.45	226.28	226.83	T = 677.69	
k ₁	70.36	72.88	74.83	76.52		
k ₂	80.63	78.86	75.64	73.77		
k ₃	74.91	74.15	75.43	75.61		
R	10.27	5.98	0.81	2.75		

表3 正交试验结果的方差分析

Table 3 Analysis of variance of experimental results

方差来源 Source of variance	SS	df	MS	F	显著水平 Significant level
A	317.5744	2	158.78722	217.69567	**
B	119.1607	2	59.58036	81.68406	**
C	2.0830	2	1.04149	1.42787	
D	23.6136	2	11.80682	16.18703	**
误差 Error	5.83520	8	0.72940		
总和 Sum	468.40218				

注: *. 差异显著; **. 差异极显著。

Note: *. Non-significant difference; **. Most significant difference

2.3 乳化方法对微胶囊化效率和产率的影响 乳化法。

由表4可以看出,人工挤压乳化法优于离心乳

表4 乳化方法对天然胡萝卜素微胶囊化效率和产率的影响

Table 4 Effect of emulsified method on microcapsule %

	微胶囊化效率 MEE			微胶囊化产率 MEY		
	1	2	平均值 Mean	1	2	平均值 Mean
人工挤压乳化 Artificial spew emulsibility	96.66	96.54	96.56	86.28	84.78	85.53
离心乳化 Centrifugal emulsibility	90.09	89.82	89.96	70.67	69.19	69.93

注: 微胶囊化的工艺参数采用最佳工艺参数组合。

Note: Technological parameters of microcapsule were the combination of optimum parameters

2.4 天然胡萝卜素微胶囊产品的质量评价

按照最佳工艺参数制备的天然胡萝卜素微胶囊色泽透明,外观呈圆球形,直径在2.0~3.0 mm,包埋度达85%,MEY 95%,密度0.3~0.7 kg/m³,溶解性良好。

由表5可以看出,与天然胡萝卜素溶液相比,微胶囊化的天然胡萝卜素受外界环境的影响程度明显减弱,分解速度减慢。

表5 天然胡萝卜素微胶囊产品的贮藏试验结果

Table 5 Test of storage on natural carotene microcapsule g/kg

贮藏时间/d	天然胡萝卜素含量/ (g · kg ⁻¹) content of natural carotene	微胶囊化 胡萝卜素含量/ (g · kg ⁻¹) Content of natural carotene
0	250	250
5	236	250
10	189	247
15	128	239
20	76	226
25	43	221

3 讨论

1) 在试验过程中,同时还以海藻酸钠和明胶的等质量复合物为壁材进行对比,其微胶囊化产率和效率与以海藻酸钠为单一壁材制取的相差不大。从成本上考虑,以海藻酸钠为单一壁材制取天然胡萝卜素微胶囊为佳。

2) 本研究中人工挤压乳化方法的乳化效果优于离心乳化方法,其主要原因是壁材和心材在质量和状态上存在较大差异,壁材溶液呈凝胶状,心材是溶液,密度较壁材小,在离心过程中易发生分离;而人工挤压法在较大的压力下壁材与心材混合物通过很细的针孔,可以使心材、壁材和乳化剂充分接触和混合,将心材包裹到壁材之中^[11]。表明均质对微胶囊化有影响。

3) 按最佳组合进行试验,结果较李军等^[4]采用喷雾干燥法制备的微胶囊包埋率低,而较吴芳^[6]采用喷雾干燥法制备的微胶囊包埋率高。由于试验条

件的限制,挤压凝聚复合法其他处理的微胶囊包埋率较喷雾干燥法的低。其主要原因是在挤压过程中压力达不到或不均衡,同时无法使整个操作过程在密闭和避光的条件下进行。若有挤压凝聚微胶囊化方法的高压设备,用这种方法生产的天然胡萝卜素微胶囊既可以提高产率和包埋率,又可以降低成本。

4) 本研究采用挤压凝聚复合法制取天然胡萝卜素微胶囊的最佳工艺参数为:以20 g/L 海藻酸钠为壁材,壁材与心材质量比为3:1,液滴下落速度为60滴/min,凝聚pH为5.0,选用人工挤压,乳化剂为1.5 g/L 吐温80(用量为壁材与心材总体积的1/6)。液滴下落高度30 cm,采用30 g/L 氯化钙溶液凝聚10 min。

[参考文献]

- [1] 张柯达,徐东梅,王平. 综述微胶囊化方法[J]. 功能高分子学报, 2001(14): 474-480
- [2] Judie D D. Microencapsulation and encapsulated ingredients[J]. Food Technology, 1988, 4: 136-148
- [3] Gary A. Reineccus spray-drying of food flavours [J]. American Chemical Society, 1988(370): 55-66
- [4] 李军,胡小松. 喷雾干燥工艺参数对β胡萝卜素微胶囊的影响[J]. 中国食品添加剂, 2002(5): 31-35
- [5] Wang S B, Liu Y G, Lian J, et al. Effect of sodium alginate concentration on membrane strength and permeating property of poly-L-arginine group microcapsule [J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(7): 849-850
- [6] 吴芳. 天然胡萝卜素微胶囊的研制及应用[J]. 中国食品添加剂, 1997(3): 35-37
- [7] Li S. Alginate-chitosan microcapsules for renal arterial embolization[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2003, 12(3): 170-171
- [8] 樊明涛. 食品分析与检验[M]. 西安: 世界图书出版公司, 1998: 143-146
- [9] 王亮,张魁,张少宁,等. 微胶囊壁材选择对粉末油脂品质的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(2): 83-87
- [10] 王勇,解玉冰,马小军. 壳聚糖/海藻酸钠生物微胶囊的研究进展[J]. 生物工程进展, 1999, 19(2): 13-16
- [11] 王显伦. 凝聚法制备微胶囊技术研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1997, 18(3): 50-53