



甘肃农业大学



微胶囊技术

microencapsulation technique





目 录



微胶囊技术概念



微胶囊的组成与结构



微胶囊的心材与壁材的选取



微胶囊的制备



微胶囊技术的应用

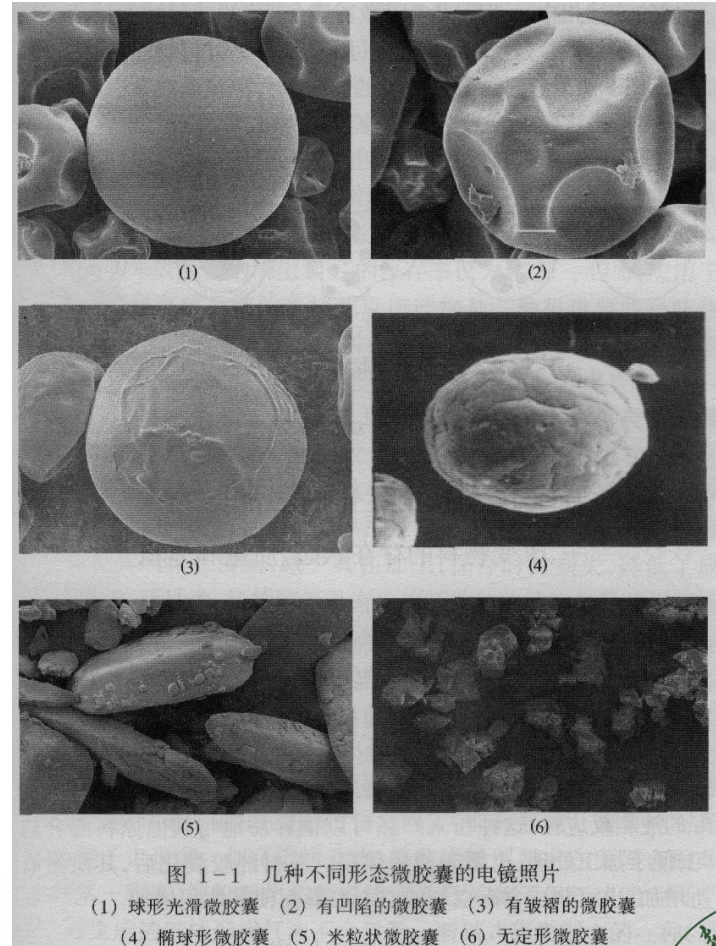




◆ 微胶囊概述

■ 微胶囊

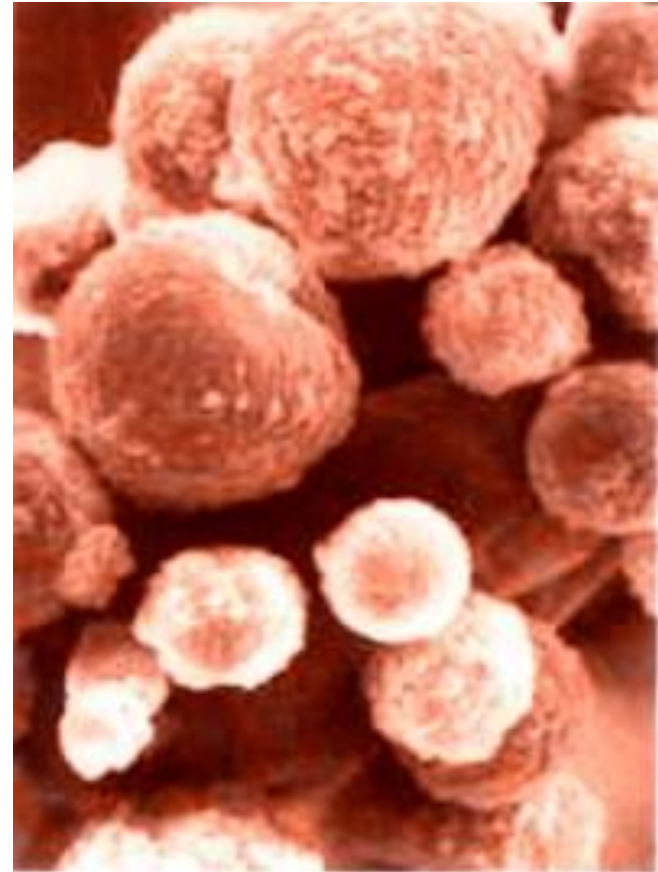
微胶囊 (microencapsule) 是一种能包埋和保护某些物质的具有聚合物壁壳的半透性或密封的微型“容器”或“包装物”。





■ 微胶囊技术

通过特殊方法，利用天然或合成的高分子材料包裹固体、液体甚至是气体物质，制成有囊壁的微型胶囊以及保留或截留其他物质的微粒，从而达到保护、控释等效果，这一过程称为微胶囊化，实现微胶囊化过程的技术称为微胶囊技术。





■ 微胶囊的特点

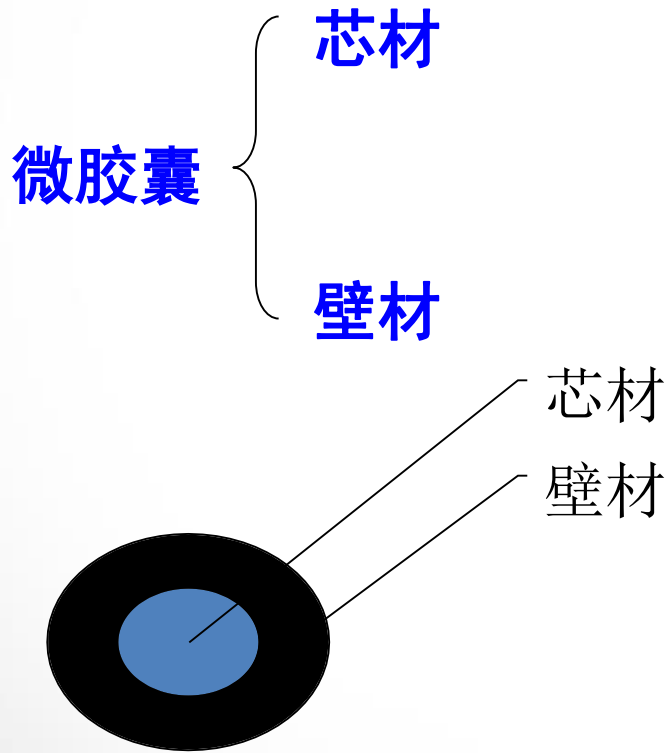
- ✓ 微胶囊造粒技术是将固体、液体或气体物质包埋、封存在一种微胶囊中成为一种固体微粒产品的技术。
- ✓ 与外界环境隔绝，保护原有色香味、性能和生物活性，防止营养物质破坏和损失；
- ✓ 微胶囊粒子的大小一般都在 $50\sim 200\mu\text{m}$ ，但有些产品可能会达到 $0.25\sim 1000\mu\text{m}$ 的更大范围。直径小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒称为纳米微胶囊，直径大于 $1000\mu\text{m}$ 的称为大胶囊。
- ✓ 当小于 $5\mu\text{m}$ 时因布朗运动加剧很难收集；当大于 $300\mu\text{m}$ 时表面静电摩擦因数会突然减小而失去微胶囊的作用。
- ✓ 微胶囊的壁厚一般在 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 。





◆ 微胶囊的组成与结构

■ 微胶囊的组成





■ 芯材

- ✓ 芯材可以是单一的固体、液体或气体，也可以是它们的混合物。
- ✓ 食品工业上主要是一些维生素类、酶类、挥发性香精香料、酸味剂、食品防腐剂及酒类等，或者是在多组分制品中，相互接触混合时容易对制品中的某些成分产生不良影响的一些物质；
- ✓ 另外“气体”芯材可理解成香精香料等易挥发的配料或添加剂。
- ✓ 芯材的选择具有一定的灵活性可以设计一些特殊用途的微胶囊产品。如能控制芯材释放速度的缓释产品。
- ✓ 作为芯材的物质很多，不同行业、不同用途有不同内容。如农业方面的芯材有除草剂、杀虫剂和化肥等，医药的芯材有阿司匹林、维生素和氨基酸等，化工的芯材有催化剂、黏合剂、燃料、增塑剂和有机溶剂等。





食品工业的芯材主要有：

- ✓ 生物活性物质：超氧化物歧化酶（SOD）、硒化物和免疫球蛋白等；
- ✓ 氨基酸：赖氨酸、精氨酸、组氨酸、胱氨酸等；
- ✓ 维生素类：维生素A、维生素B1、维生素B2、维生素C、维生素E等；
- ✓ 矿物元素：硫酸亚铁等；
- ✓ 食用油脂：米糠油、玉米油、麦胚油、月见草油、鱼油等；
- ✓ 酒类：白酒、葡萄酒、乙醇浸出物；
- ✓ 微生物细胞：乳酸菌、黑曲霉、酵母等；
- ✓ 甜味剂：天门冬酰苯丙氨酸甲酯、甜菊苷、甘草甜素和二氢查尔酮等；
- ✓ 酸味剂：柠檬酸、酒石酸、乳酸、磷酸和醋酸等；
- ✓ 防腐剂：山梨酸钾和苯甲酸钠等；
- ✓ 酶类：蛋白酶、淀粉酶、果胶酶、维生素酶等；
- ✓ 挥发性香精香油：橘子香精、柠檬香精、樱桃香精、薄荷油、冬青油等；
- ✓ 其它：焦糖色素、酱油等。





■ 壁材（膜材、包囊材料、成膜材料）

微胶囊技术实质上是一种包装技术,其效果的好坏与“包装材料”一壁材的选择紧密相关,而壁材的组成又决定了微胶囊产品的一些性能如:溶解性、缓释性、流动性等,同时它还对微胶囊化工工艺方法有一定影响,因此壁材的选择是进行微胶囊化首先要解决的问题。

选择壁材的原则是:

- ✓ 能与心材配伍但不发生化学反应;
- ✓ 安全卫生;
- ✓ 具备适当的渗透性、吸湿性、溶解性和稳定性。
- ✓ 高浓度时有良好的流动性,保证在微胶囊化过程中有良好的可操作性。
- ✓ 能够乳化芯材并能形成稳定的乳化体系。
- ✓ 在加工过程以及储存过程中能够将芯材完整的包埋在其结构中。
- ✓ 易干燥、脱溶
- ✓ 可食性与经济性





■ 微胶囊技术中常用壁材

无机材料和有机材料均可作为微胶囊的壁材，但常用的是有机高分子材料，包括天然和合成两大类。

□ 碳水化合物

- ✓ 植物胶：阿拉伯胶、琼脂、藻酸盐、瓜尔豆胶、罗望子胶、卡拉胶等；
- ✓ 多糖：黄原胶、阿拉伯半乳聚糖、半乳糖甘露聚糖、壳聚糖等；
- ✓ 淀粉：麦芽糊精、玉米糖浆、环糊精、蔗糖、乳糖、胶体、葡聚糖、玉米淀粉、马铃薯淀粉、变性淀粉等；
- ✓ 纤维素：羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、乙基纤维素、二醋酸纤维素、丁基醋酸纤维素、纤维素硝酸等；

□ 蛋白质：明胶、酪蛋白（酪蛋白酸钠）、大豆蛋白、玉米蛋白、乳清蛋白、谷蛋白、肽、麦醇蛋白、血红蛋白、鸡蛋清蛋白等；

□ 聚合物：聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯等；

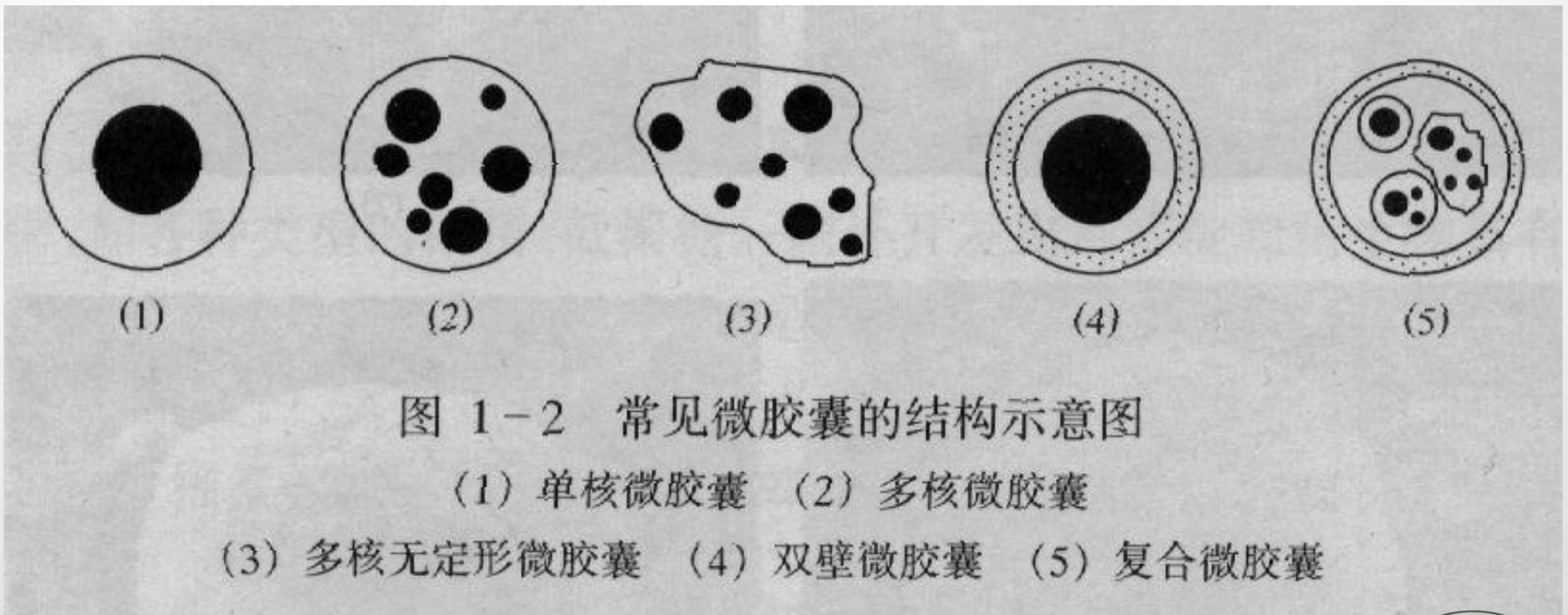
□ 脂类：石蜡、蜂蜡、硬脂酸甘油三酯、单甘酯、甘油二酯、油脂、氢化油、卵磷脂等。





■ 微胶囊的结构

微胶囊可呈现各种现状，如球形、肾形、粒状、谷粒状、絮状或片状。囊壁有单层、也有多层，囊壁包裹的核心有单核或多核。





■ 微胶囊的作用与局限

- 改变物料的存在状态、质量及体积，改善物质的理化性质：
 - ✓ 液体心材变成细粉状固体物质，便于加工、储藏与运输；
 - ✓ 同时其质量增加、体积增大；
 - ✓ 微胶囊使物料固态化可将不易加工贮藏的气体、液体或半固体物料转变成稳定的固体粉末，使物料具有良好的流动性和分散性，容易与其它物料混合均匀；
- 隔离物料间的相互作用，保护敏感物料（成份）：
 - ✓ 配料丰富的食品体系中某些成分间的直接接触会加速不良反应的进程，如一些金属离子会加速脂肪氧化、影响食品风味，微胶囊化可使配料隔开；
 - ✓ 另外不稳定的敏感性物料经微胶囊化后可减少环境中湿度、氧气、紫外线等的影响；
- 掩盖不良风味、降低挥发性：
 - ✓ 部分添加剂（某些矿物质、维生素等）带有明显的异味，经微胶囊化后可屏蔽味道或气味；
 - ✓ 部分添加剂（香精香料等）易挥发，经微胶囊化后可减少挥发；





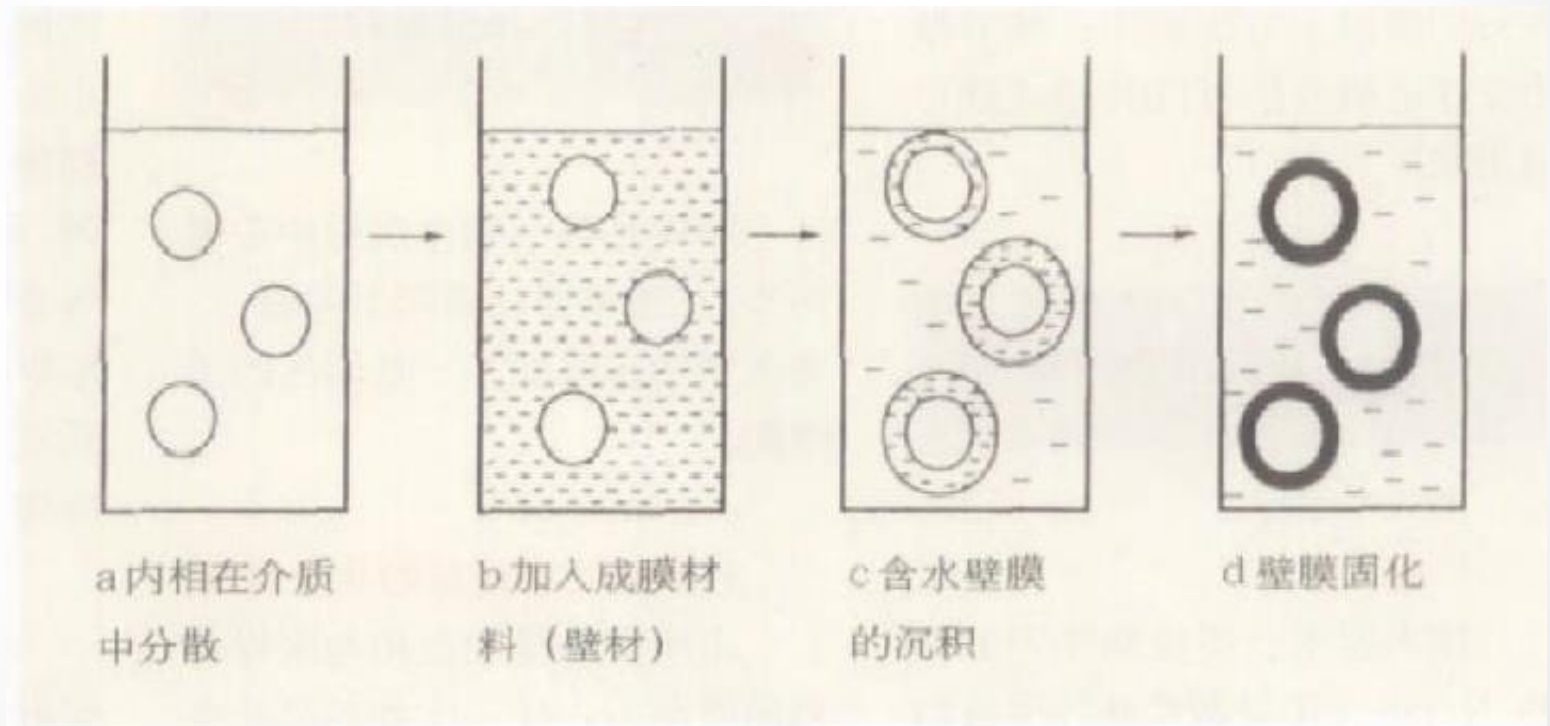
■ 微胶囊的作用

- 控制释放：利用微胶囊控制释放的特点可滞留一些挥发性化合物使其在最佳条件下释放。
- ✓ 如酸味剂在加工初期与其它配料混合可能会使部分配料（如蛋白质变性）发生变化而影响产品的品质，微胶囊化后可控制释放；
- ✓ 饮料加工上防腐剂与酸味剂直接接触会失效，防腐剂微胶囊化后可增强对酸的忍耐性；
- ✓ 通过预先设计并选取适当的壁材，还可实现特殊的释放模式以达到某种特殊托效果。如微胶囊化的低酸性杀菌是利用微胶囊缓释乙醇让定量乙醇在包装容器中形成一定的蒸气压，达到杀菌防腐的效果。
- 降低食品添加剂的毒副作用，减轻对健康的危害：微胶囊前后乙酰水杨酸对小白鼠的半数致死量LD₅₀分别为1750mg/kg和2823mg/kg，说明毒副作用大幅降低。
- 隔离不相溶组分：将一些难以水溶的营养成分微胶囊后添加。





■ 微胶囊化的基本步骤



心材分散入微胶囊化的介质中

壁材放入该分散体系中

通过某种方法将壁材聚集、沉积或包敷在已分散的心材周围

壁膜的固化





■ 微胶囊的质量评定

- 溶出速度：可反映心材的释放速度，溶出速度的测定一般是根据产品的具体形式确定，如片剂药物中微胶囊产品的溶出速度采用美国药典19版中描述的转蓝式释放仪测定，我国采用片剂仪或改进的烧杯法测定。
- 心材含量：测定方法视具体产品及不同的心材确定，如挥发油类微胶囊产品的含量测定通常以索氏提取法计算含油量；其它类型的降低食品添加剂的毒副作用，减轻对健康的危害：微胶囊前后微胶囊产品也可采用溶剂提取法或水提取法测定。
- 微胶囊大小：大多采用显微镜法，一般要求观测625个微胶囊，分别测定并计算其大小。





◆ 微胶囊化的方法

物理 机械法

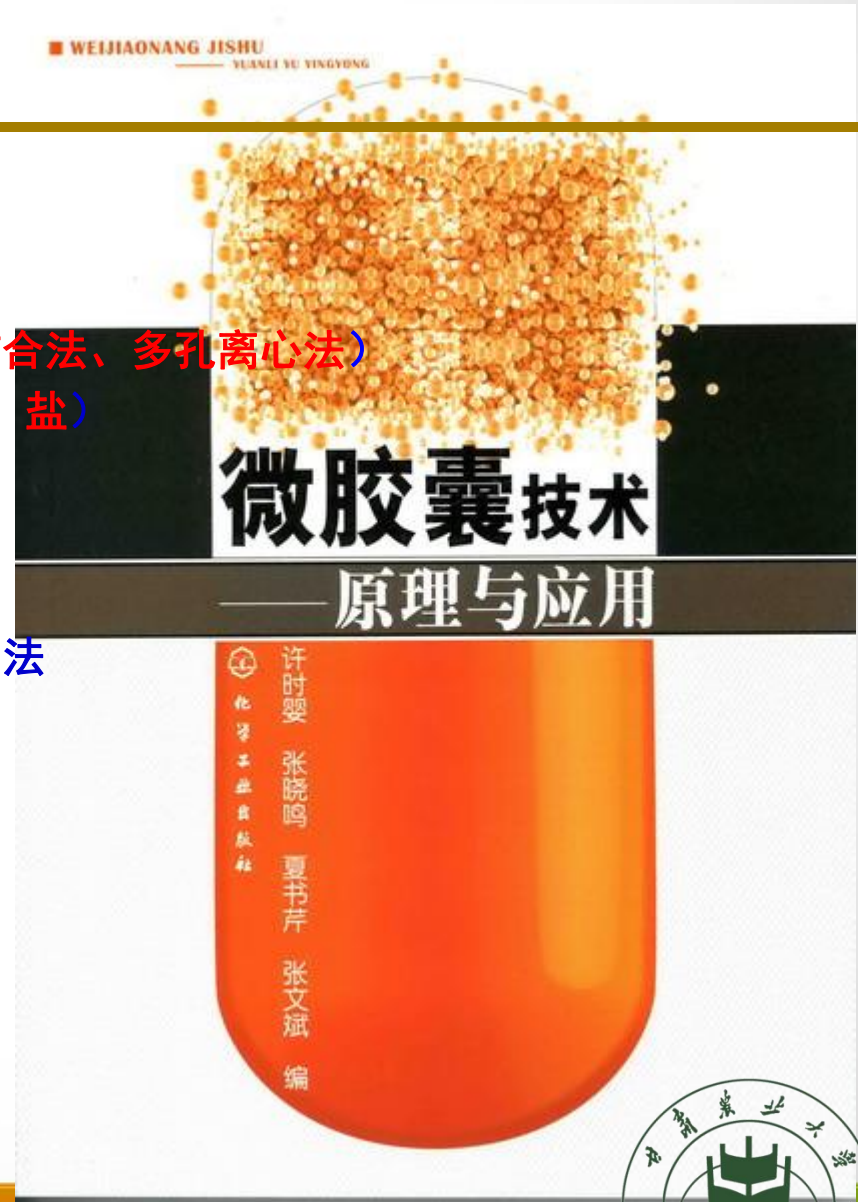
- 喷雾干燥法
- 喷雾冷凝法和急冷法
- 空气悬浮分离法
- 其它（真空蒸发沉积法、静电结合法、多孔离心法）

物理 化学法

- 凝聚法
 - 水相分离法（单、复、盐）
 - 油相分离法
 - 变温相分离法
- 囊心交换法
- 挤压法、离心挤压法、旋转分离法
- 锐孔法
- 粉末床法
- 熔化分散法
- 复相乳液法

化学法

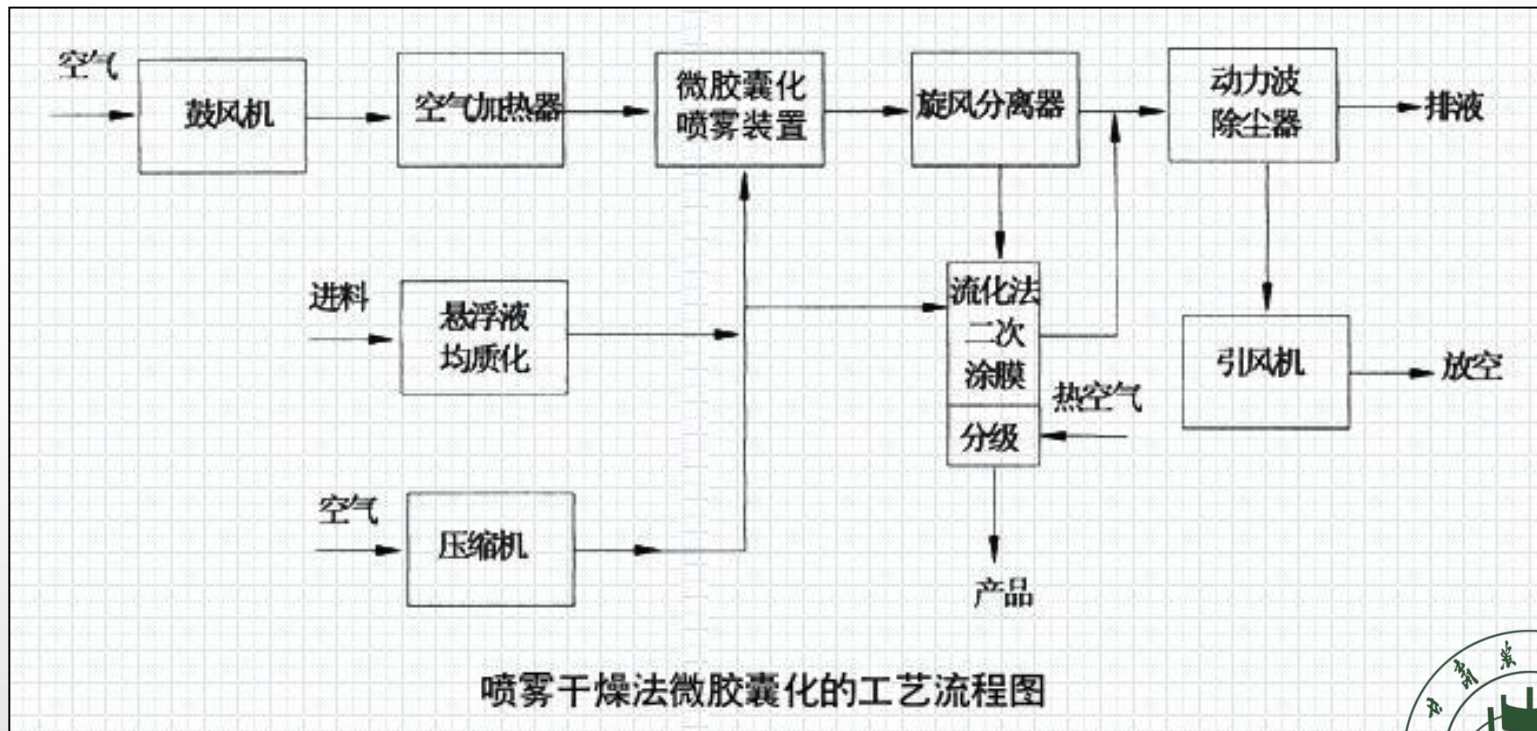
- 界面聚合法
- 原位聚合法
- 分子包裹法
- 辐射包裹法





■ 喷雾干燥法

原理：将囊心物质分散在预先经过液化的包囊材料的溶液中，将此混合液在热气流中进行雾化，以使溶解包囊材料的溶剂迅速蒸发，从而使囊膜固化并最终使得被包覆的囊心物质微胶囊化。





■ 喷雾干燥法微胶囊的初始溶液

调制由心材和壁材组成的胶囊化溶液（初始溶液），对整个微胶囊造粒过程影响很大。主要影响因素有：心材与壁材的比例、初始溶液浓度、黏度和湿度。根据性质不同可将初始溶液分为三种：

- 水溶液型：壁材能溶于水，而心材是油状或固体非水溶性的。成品一般为球形粒度 $5\sim 60\mu\text{m}$ ，囊粒具有多孔性且松密度较低，心材含量小于50%。
- 有机溶液型：有机溶液型初始溶液对疏水性材料、亲水性材料、能与水反应的材料微胶囊化都适合，壁材可使用非水溶性聚合物。成品多孔且易碎，但通过增加壁材含量可提高囊粒的结实度。
- 囊浆型：通过溶液为媒介制备微胶囊的其它方法（如水相分离法、油相分离法）在其微胶囊化液体介质中均较少粘结成团且可完全分散，但干燥相当困难。这种微胶囊化溶液中加入黏合剂再经喷雾干燥即可形成双壁微胶囊，其初始溶液称为囊浆型。

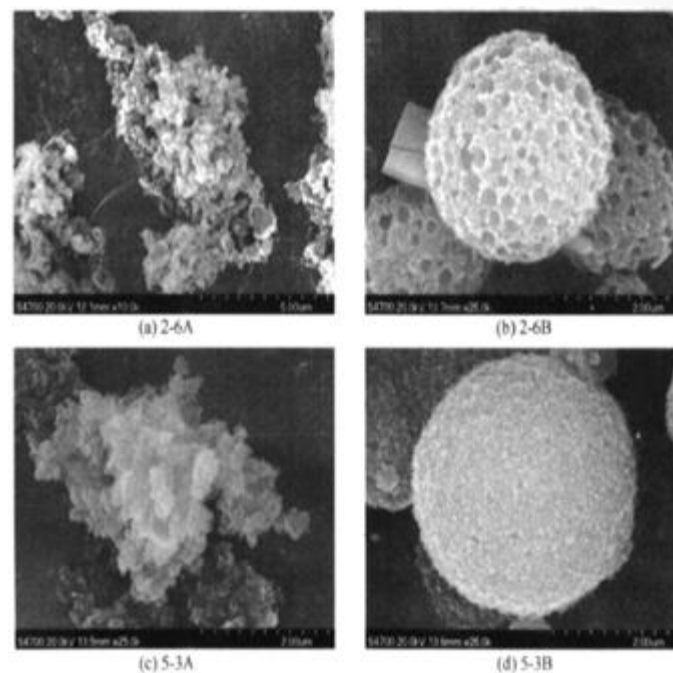




■ 喷雾干燥法微胶囊造粒的装置

喷雾干燥法微胶囊造粒的装置调由5个系统的设备组成：

- 初始溶液调制系统：包括调制缸、搅拌器等；
- 溶液输送雾化系统：包括：送料泵、雾化器等；
- 空气加热输送系统：包括空气过滤器、空气加热器和风机等；
- 气液接触干燥系统：干燥室。
- 成品分离、气体净化系统：包括卸料器、粉末回收器、除尘器等；



A—原料为聚脲树脂胶；B—原料为尿素和甲醛

图7 微胶囊的SEM照片

Fig. 7 SEM micrographs of the microcapsules





■ 喷雾干燥法微胶囊造粒最重要的装置—雾化器

目前使用的雾化器有离心式和气流式2种，而压力式雾化器通常不适合用于微胶囊造粒上。

✓ 离心式雾化器是将初始溶液送到高速旋转的圆盘上，利用离心力使之扩展成液体薄膜从盘缘甩出，并受到周围空气摩擦力的作用而破裂成液滴，再经干燥室完成干燥。微胶囊造粒通常采用圆盘式离心雾化器，有平滑式圆盘、多叶式圆盘、变形多叶式圆盘等。其中变形多叶式圆盘的叶片呈弯曲状，与离心泵的叶轮相似，特别适合微胶囊造粒工艺。离心转速一般为1~5万r/m。

✓ 气流式雾化器是利用高速气流对液膜的摩擦分裂作用而使液体雾化的，高速气流一般为压缩空气流，也可用蒸汽流。气流式雾化器有二流式、三流式、四流式等多种形式。二流式雾化器又可分为内混合式和外混合式。包含心材和壁材的初始溶液有泵送入雾化器的中央喷管，形成喷射速度不太大的射流。压缩空气则从中央喷管周围的环隙中流过，流速高达200~300m/s，甚至可超音速。由于压缩空气流与料液射流之间有很大的相对流速，剧烈的混合和摩擦作用将液体拉成细丝并很快断裂成球状小液滴，经干燥室完成干燥。





■ 喷雾干燥法微胶囊造粒最重要的装置—干燥室

利用雾化器对初始溶液进行雾化是喷雾微胶囊过程的第一步，雾化形成的液滴需在干燥室与干燥介质接触进行蒸发和干燥，而后与干燥介质混在一起的微胶囊颗粒（或粉末）通过分离设备将它们分离收集。

干燥室通常是立式（塔式）金属结构，不锈钢制造，干燥塔的底部结构有锥形底、平底和斜底三种，另外对于吸湿性较强的颗粒需有塔壁冷却措施。常用的冷却塔壁有三种：

- ✓ 由塔的圆柱体下部切线方向进入冷却空气扫过塔壁；
- ✓ 设置夹套，冷却空气由塔的圆柱体上部夹套进入从底部夹套排除出；
- ✓ 沿塔内壁装有旋转空气清扫器，通入冷空气冷却。

塔内热气流与雾滴的接触流动方向对微胶囊产品的质量影响很大。流动方向通常有顺流、逆流和混合流三种形式。



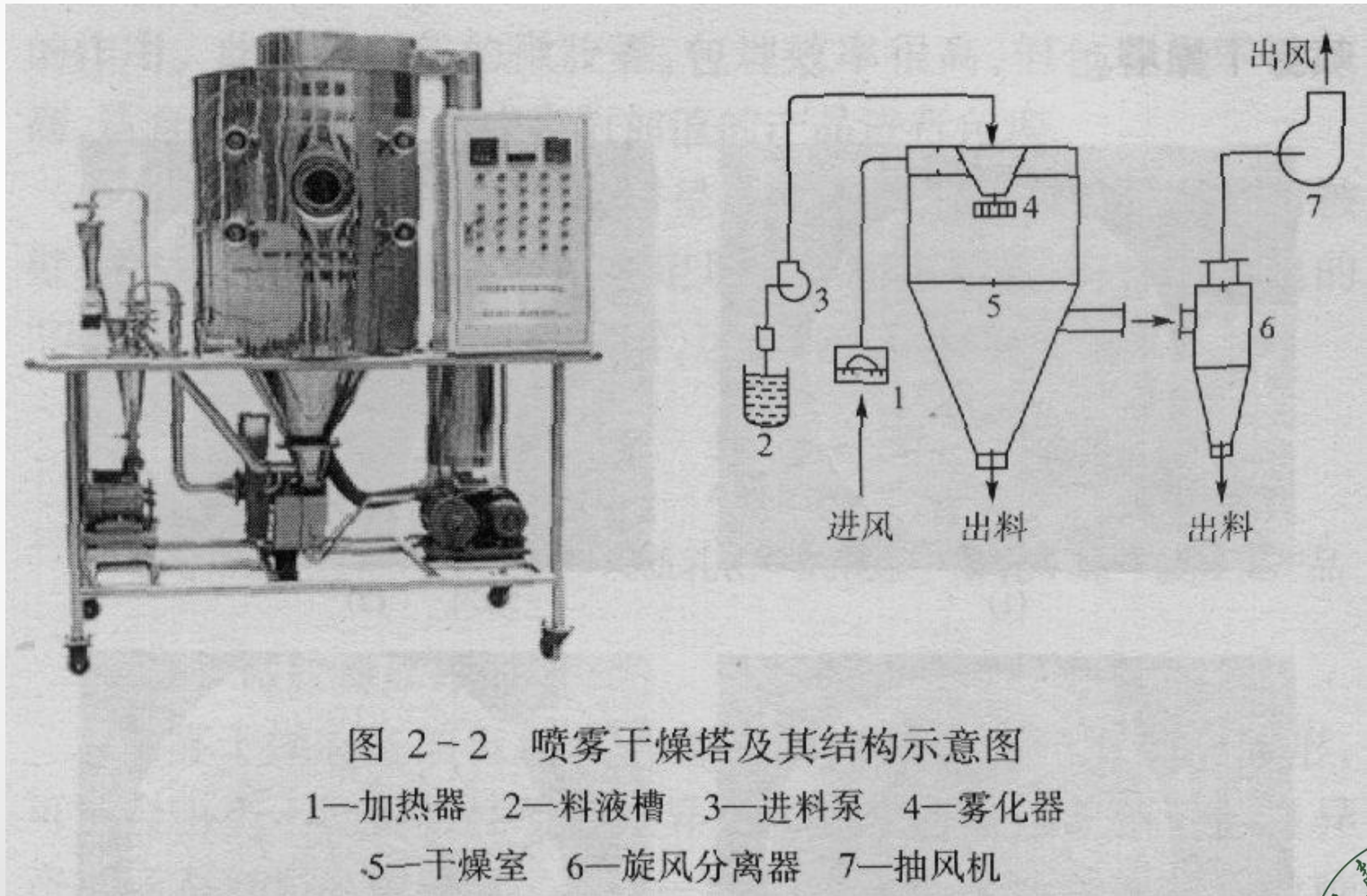


图 2-2 喷雾干燥塔及其结构示意图
1—加热器 2—料液槽 3—进料泵 4—雾化器
5—干燥室 6—旋风分离器 7—抽风机





■ 喷雾冷凝法和喷雾急冷法 (Spray cooling and Spray chilling)

将壁材加热至熔融状态后再加入心材调制成微胶囊化熔融液，利用雾化器形成熔融状微胶囊微细颗粒经冷凝使壁材固化，这种方法即喷雾冷凝法 (Spray cooling)。它与喷雾干燥法相似，但壁材液化方法和囊壁固化方式不同。

室温下为固态而在适当温度下可以熔融的物质如氢化植物油、脂肪酸酯、脂肪醇、蜡类、糖类、某些聚合物均可作为壁材用于喷雾冷凝法，适用于热敏性活性物质如维生素、矿物质（硫酸亚铁）、风味物质等。喷雾冷凝法微胶囊造粒设备与喷雾干燥法相似，只是空气加热输送设备变为冷气发生与输送设备、干燥室变为冷冻室。一般壁材熔融温度 $45\sim 75^{\circ}\text{C}$ ，称为喷雾冷凝法；若壁材熔融温度小于 45°C ($32\sim 45$)，需要更为急速的冷却才能使壁材固化，称为喷雾急冷法 (Spray chilling)。

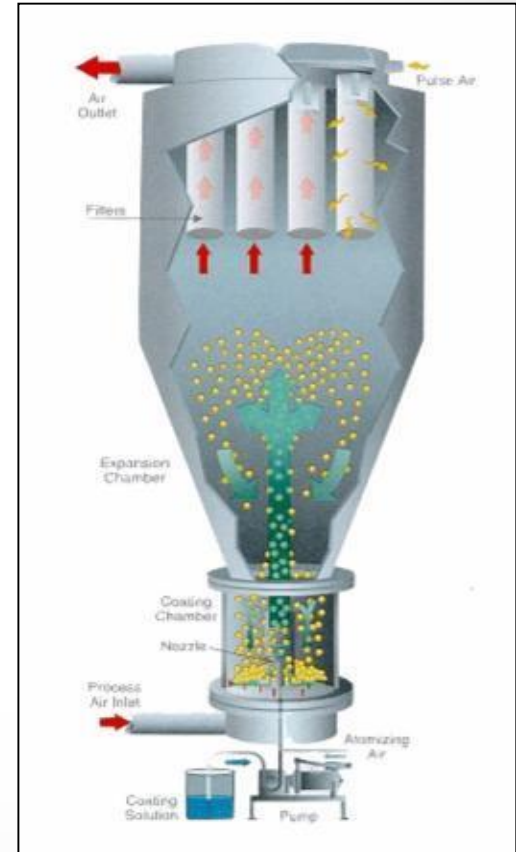




■ 空气悬浮微胶囊造粒法（Air suspension coating）

流态化技术是使固体微粒与气体接触转变成类似流体状态的操作单元。流态化技术与微胶囊技术结合即是空气悬浮微胶囊造粒法。系美国威斯康星大学D.E.Wurster教授最先提出，又称Wurster法。

Wurster法的原理：当空气气流流速界于临界流态化速度与悬浮速度之间时，固体心材颗粒在流化床所产生的湍流中剧烈翻滚运动，即向作悬浮运动的心材颗粒外表面喷射预先调制好的壁材溶液使心材表面湿润（包囊），后心材表面的成膜溶液被空气流干燥，形成一定厚度的薄膜，从而完成了微胶囊的包囊和固化。同时干燥的微胶囊经分离收集，而未干颗粒经过升起降落循环往复最后完成包囊、固化、干燥和分离。

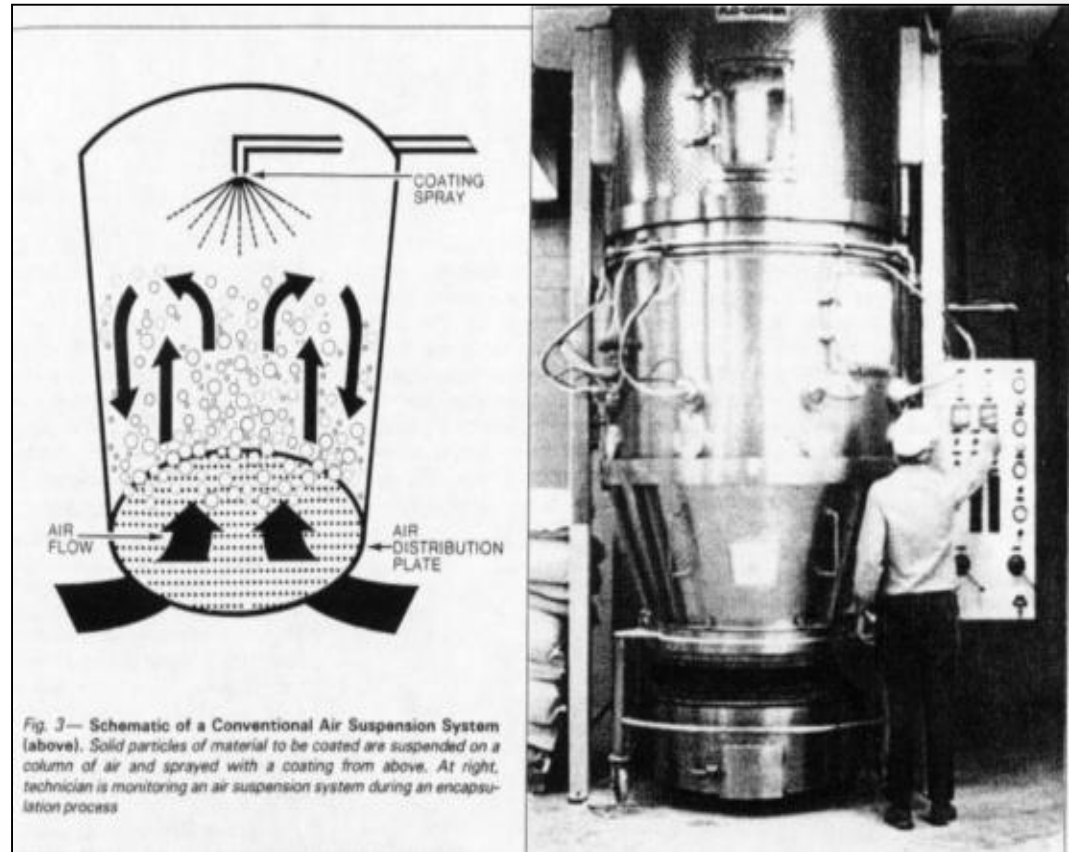




空气悬浮成膜法—Wurster法的装置

Wurster法的装置主要由直立的柱筒、流化床和喷雾管组成。柱筒分为成膜段和沉积段两部分，一般沉积段的截面积明显大于成膜段的截面积。

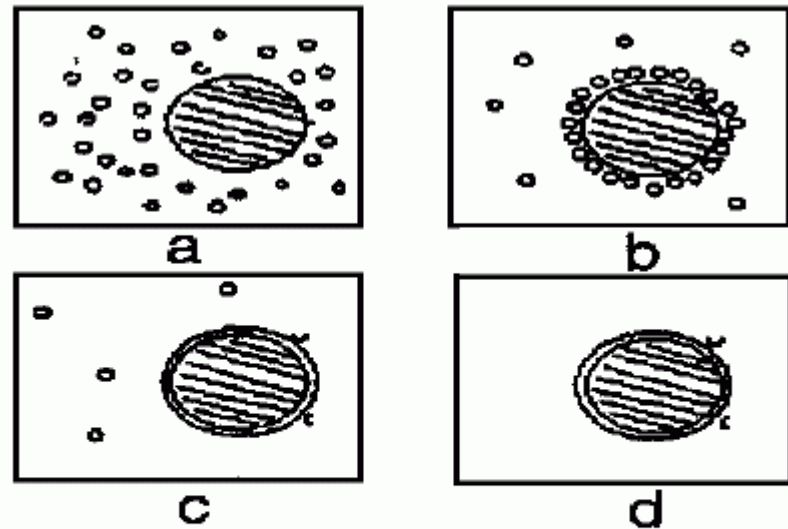
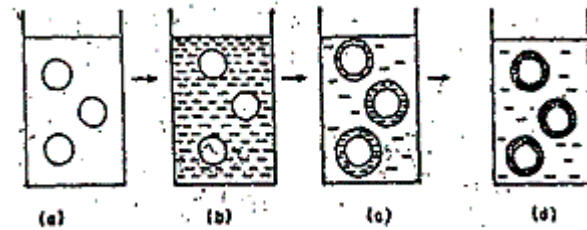
Wurster法微胶囊的局限是只能用于一定大小的固体颗粒心材，且较细的心材也易被排除的空气带走而损失。此外，由于颗粒在柱筒中上下左右运动黏性物料易凝集，且颗粒外观粗糙。





■ 水相分离法微胶囊造粒

在含有心材和壁材的初始溶液中加入另一种物质或溶剂或采用其它适宜方法使壁材的溶解度降低，从而从初始溶液中凝聚形成一个新相并分离出来，称为相分离法或凝聚相分离法。包括三种化学相的调制、囊壁层的析出和囊壁固化三个步骤。根据凝聚机理分为单凝聚法和复凝聚法。



(a) 分散后改变条件发生相分离形成两个新相; (b) 聚合物丰富相富积在囊心表面; (c) 壁材包覆囊心; (d) 固化形成微胶囊

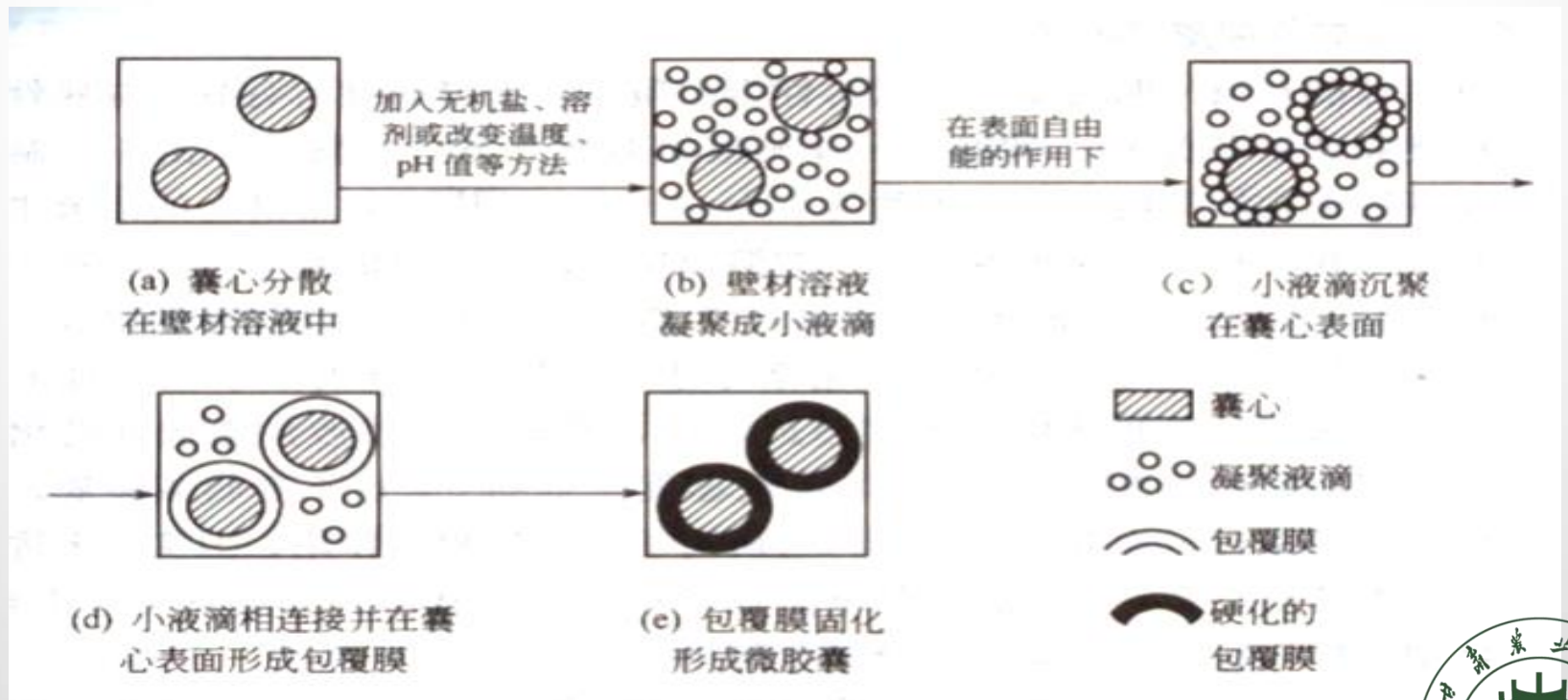
图 3 相分离法生产微胶囊过程





● 相分离法的过程

水相分离法是在芯材与包囊材料的混合溶液中加入非溶剂或不良溶剂、凝聚剂、凝聚诱导剂，或采用其它适当手段使材料的溶解度降低，从溶液中凝聚出来，沉积在被包裹的芯材表面形成微囊。

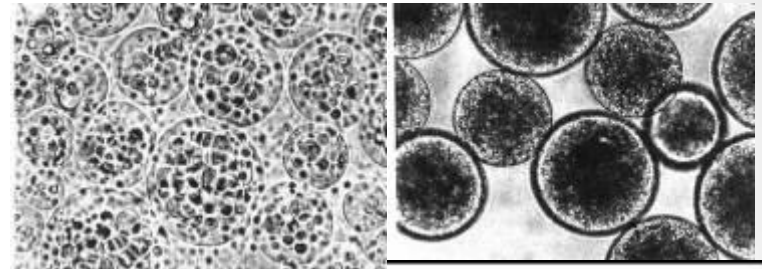




● 单凝聚法微胶囊造粒

以一种高分子聚合物为壁材溶解于水溶液中加入水不溶性的心材调成3种互不相溶的化学相，再通过凝聚剂使之与大量的水结合引起3相体系中壁材相的溶解度降低而凝聚出来完成微胶囊造粒。有3种情况：

✓ 沉淀溶剂（非溶剂）的单凝聚法：乙醇、丙酮、丙醇、异丙醇等沉淀溶剂（非溶剂—不能溶解壁材）。乙醇（丙酮、丙醇、异丙醇、甲醇、苯酚、间苯二酚等）加入明胶（壁材）水溶液中时明胶会分级沉淀析出。





● 单凝聚法微胶囊造粒

- ✓ 通过强亲水性盐的单凝聚法：利用硫酸钠、硫酸铵等强亲水性盐加入明胶（壁材）水溶液中时明胶会发生相分离现象而分级沉淀析出。可用于不溶于水的油或分散的固体微粒的微胶囊化。
- ✓ 通过调节pH的单凝聚法：在碱性或酸性条件下有些聚合物不能溶解，利用这种性质也可完成微胶囊造粒。一般对pH敏感的物质是一些分子链上带有脂肪族基团或芳香族基团的聚合物、含吡啶或胺基团的聚合物及明胶衍生物。

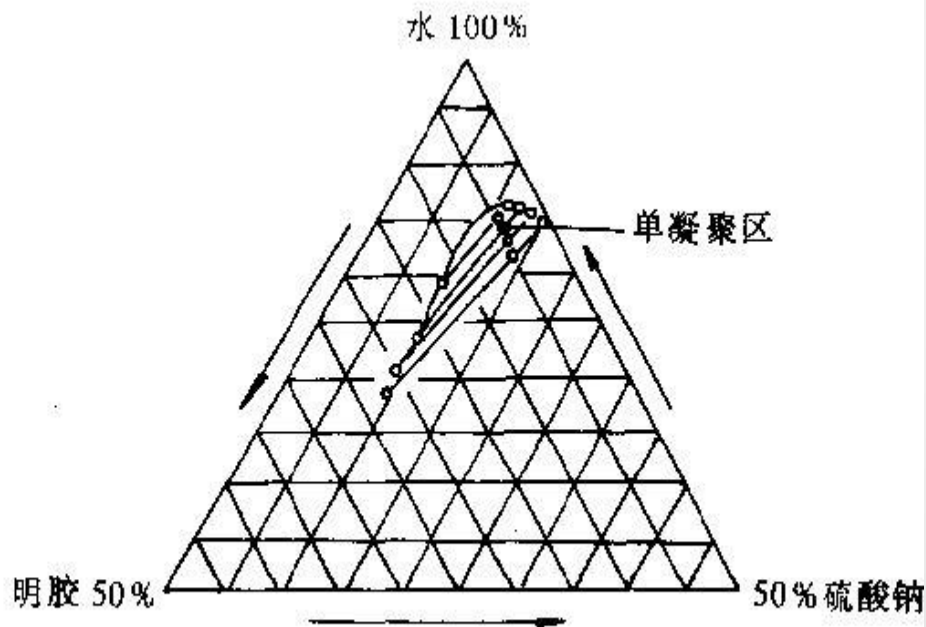


图 5-5 明胶- Na_2SO_4 -水的单凝聚三元相图





● 复凝聚法微胶囊造粒

当带正电荷与带副电荷的胶体水溶液混合时，由于电荷之间的互相作用形成一种复合物，导致溶解度降低并产生相分离现象，结果从水溶液中凝聚析出形成微胶囊，即复凝聚法。

✓ 高分子聚合物的选择：常用的带正电荷与带副电荷的胶体聚合物为明胶和阿拉伯胶。明胶是含有氨基和羧基的两性蛋白质，等电点 $\text{pH}4.8$ ， $\text{pH} > 4.8$ 带正电荷、

$\text{pH} < 4.8$ 带副电荷；阿拉伯胶仅含有羧基，它的水溶液带副电荷，不受 pH 的影响。在明胶和阿拉伯胶的稀水溶液中， pH 高于 4.8 时均为聚阴离子不发生反应，但当 pH 低于 4.8 时明胶变为聚阳离子而阿拉伯胶为聚阴离子，两者相互作用导致凝聚相的形成。

可供选择的聚阴离子还有藻酸钠、琼脂、羧甲基纤维素、聚乙烯基甲基醚-顺丁烯二酸酐共聚物、聚乙烯基苯磺酸、甲醛-萘磺酸缩聚物等。

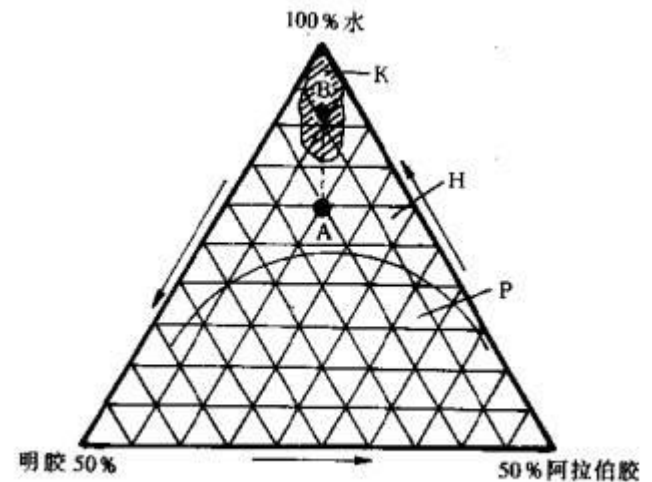


图 5-8 明胶-阿拉伯胶在 $\text{pH} 4.5$ 用水稀释的三元相图





● 复凝聚法微胶囊造粒

✓ 明胶和阿拉伯胶的相分离凝聚作用：将1%的明胶水溶液和1%阿拉伯胶水溶液以1:1混合，保温℃用醋酸调整pH为4.0，液体黏度增大变为不透明说明出现相分离——凝聚现象。它是可逆的，若增大体系的pH，则二相又恢复成一相。

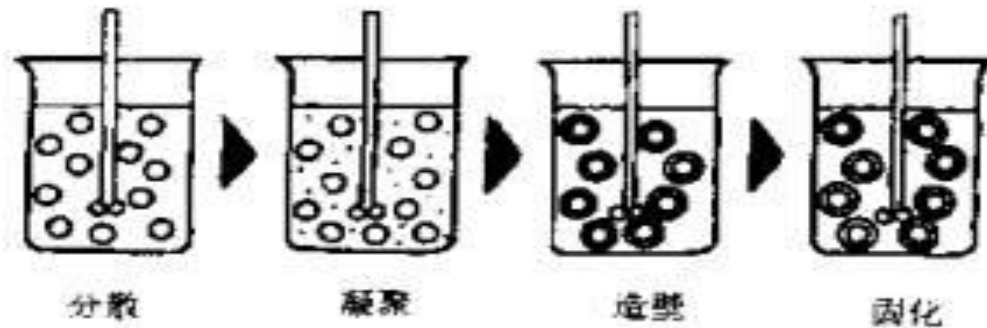
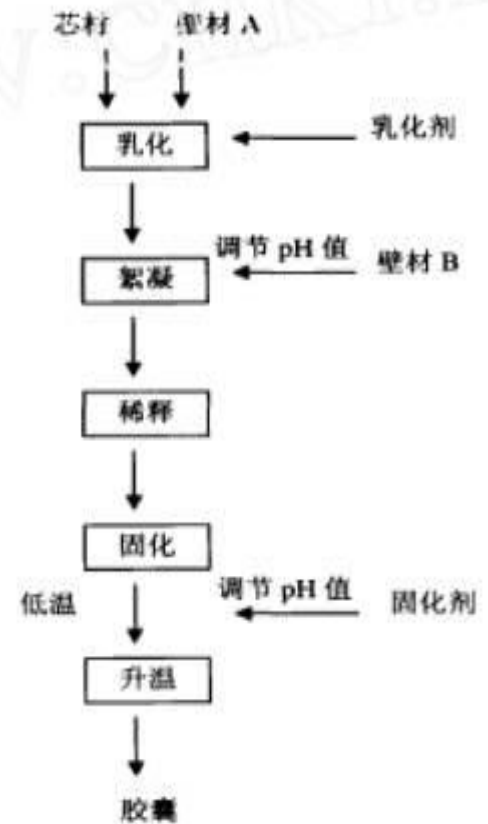


图 4-3 复合凝聚制造微胶囊的工艺流程

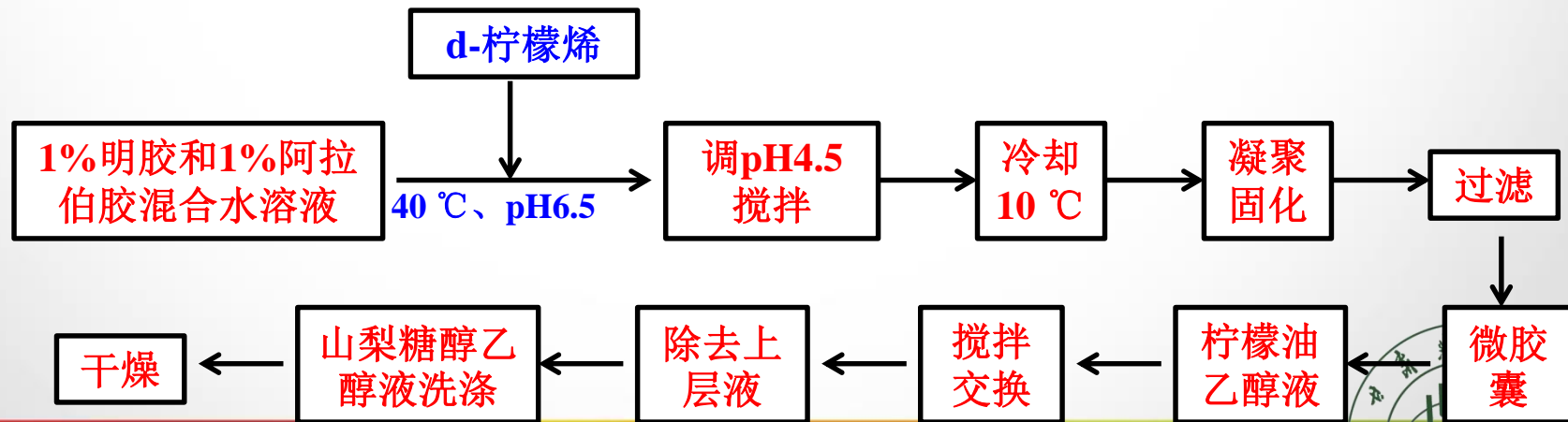




■ 囊心交换法微胶囊造粒

通过复凝聚法用明胶和阿拉伯胶将非极性溶剂微胶囊化后在囊壁尚保持高渗透性时用极性溶剂逐步置换囊中的非极性溶剂，从而实现极性溶剂的微胶囊化。完成交换后再用明胶的非溶剂（如乙醇、丙酮等）处理微胶囊，使明胶-阿拉伯胶囊壁变成非渗透性。

囊心交换法可实现大多数水溶性、高极性液体和低沸点液体的微胶囊化。如柠檬油兼含油溶性和水溶性成分，使用复凝聚法可先将d-柠檬烯（油性成分）微胶囊化后再用柠檬油交换d-柠檬烯。





■ 油相分离法微胶囊造粒

利用有机溶剂溶解壁材聚合物加入水溶性心材调制成3种互不相溶的化学相，再通过絮凝剂或其它方法使3相体系中的壁材溶解度下降而凝聚分离出来实现微胶囊化。使壁材溶解度下降而凝聚分离出来的絮凝剂包括3种情况：

- ✓ 能与溶解壁材聚合物的有机溶剂相结合的沉淀容积（非溶剂）；
- ✓ 另一种与壁材聚合物不相配伍的聚合物，2种聚合物可共存于同一种有机溶剂；
- ✓ 通过温度的变化使壁材聚合物在溶剂中的溶解度发生变化而凝聚析出。

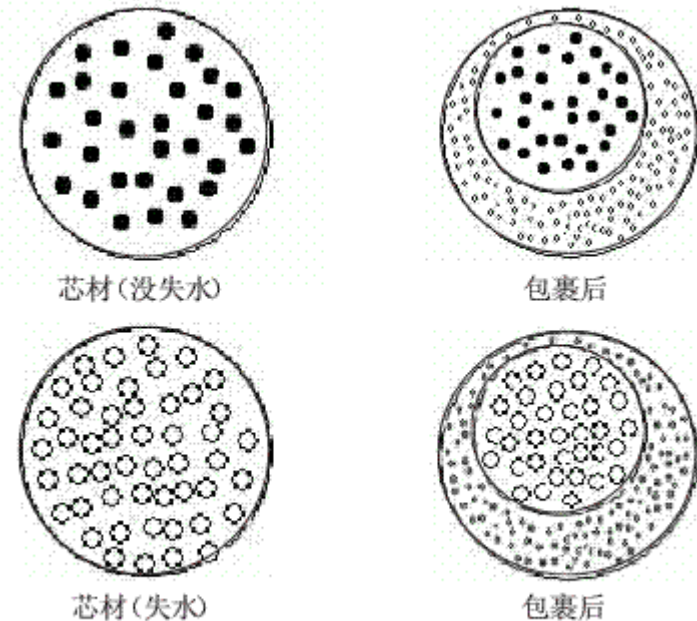


图5 芯材失水前后微胶囊包裹试验示意图





■ 挤压法 (Extrusion)

通过模孔在压力作用下挤成细丝状后再在固化液中借助力作用打断成颗粒的微胶囊造粒法。

例如：心材（香精）在合适的乳化剂和抗氧化剂作用下与呈熔融态的壁材（糖-水解淀粉混合物）乳化于密闭的加压容器中形成初始溶液，再经压力模头挤成一条条很细的细丝，落入兼冷凝和固化双重功能的异丙酮中，后经搅拌桨细丝打断成细小的棒状颗粒（1mm），再从异丙酮中分离出这些湿润颗粒，经干燥得到微胶囊产品。

挤压法微胶囊造粒的心材基本是在低温下完成操作，特别适合热不稳定物质的微胶囊化。已在香精香料、维生素C等产品上得到广泛应用。



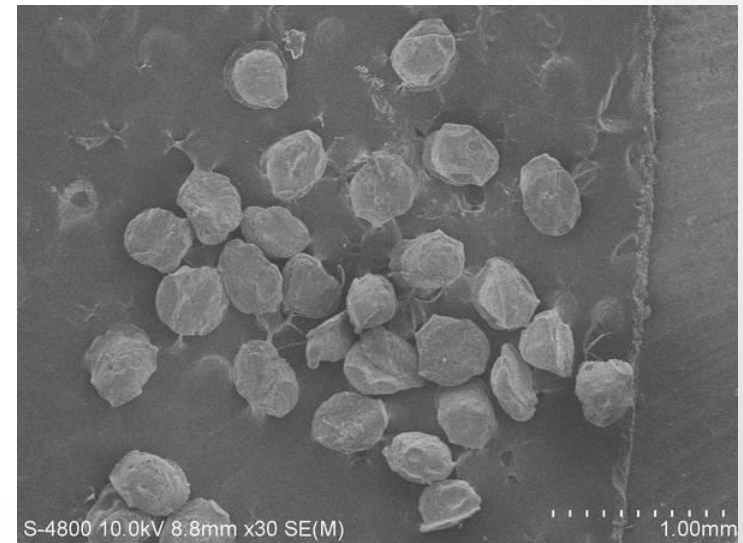
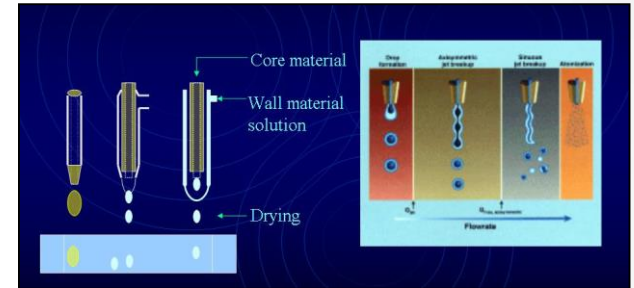


■ 锐孔法

通过模孔在压力作用下挤成细丝状后再在固化液中借助力作用打断成颗粒的微胶囊造粒法。

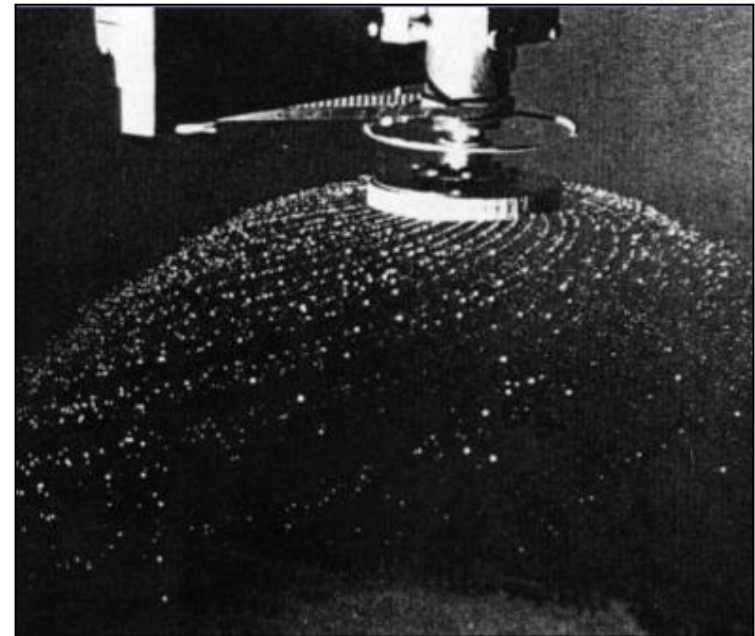
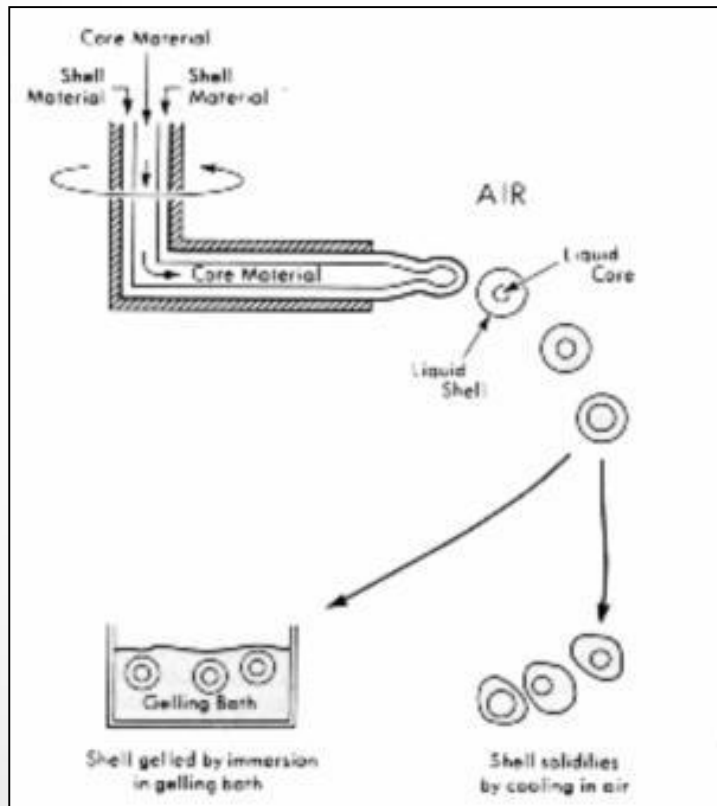
例如：心材（香精）在合适的乳化剂和抗氧化剂作用下与呈熔融态的壁材（糖-水解淀粉混合物）乳化于密闭的加压容器中形成初始溶液，再经压力模头挤成一条条很细的细丝，落入兼冷凝和固化双重功能的异丙酮中，后经搅拌桨细丝打断成细小的棒状颗粒（1mm），再从异丙酮中分离出这些湿润颗粒，经干燥得到微胶囊产品。

挤压法微胶囊造粒的心材基本是在低温下完成操作，特别适合热不稳定物质的微胶囊化。已在香精香料、维生素C等产品上得到广泛应用。





■ 离心挤压法 (Centrifugal extrusion)





■ 复相乳液法微胶囊造粒

将含有心材和壁材的初始溶液以微滴状态分散于挥发性介质中，调成W/O/W或O/W/O三相乳浊液后将挥发性分散介质急速从液滴中蒸除，形成囊壁再经加热、减压、搅拌、溶剂萃取、冷却或冻结等手段将囊壁中的溶剂除去，即为复相乳液法。根据心材与挥发性介质不同可分为2种：

✓ W/O/W复相乳液法：当心材溶液为水溶液时可选择W/O/W复相乳液法。将壁材聚合物溶解在一种与水不溶的溶剂（沸点与蒸气压比水高）中，再将心材水溶液分散在此溶液中形成W/O型乳化液；单独制备一种含有保护胶体稳定剂的水溶液在搅拌条件下加入上述分散液调制成【W/O】/W型复相乳液，经加热、减压或溶剂萃取除去囊壁中的溶剂固化形成微胶囊。





■ 复相乳液法微胶囊造粒

✓ **O/W/O复相乳液法**：当心材为油溶物质时可选择**O/W/O复相乳液法**，其实质是利用水溶性壁材对油溶性心材进行微胶囊化。先将心材乳化在聚合物水溶液中形成**O/W**型的第一乳液，后将其分散到稳定的油性材料（如液体石蜡或豆油）中形成**【O/W】/O**型的复相乳液，再经干燥脱水形成囊壁。

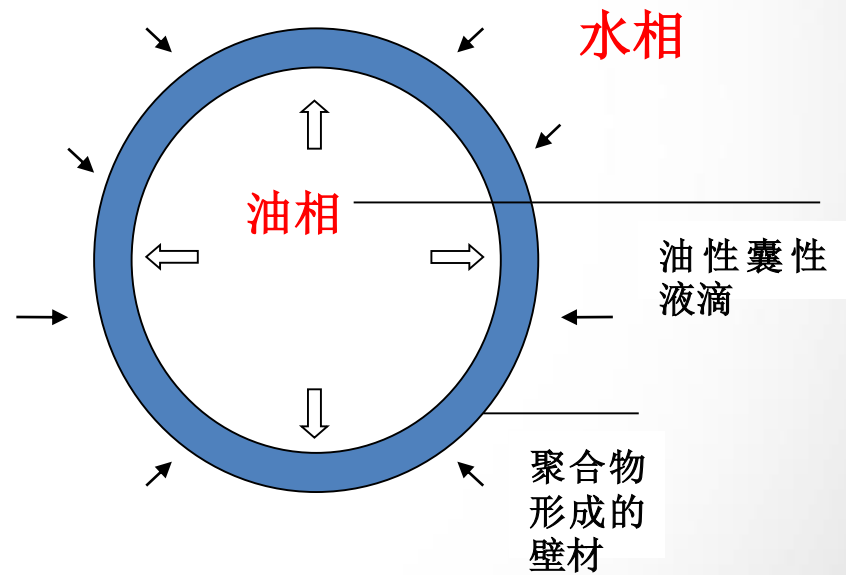
在**O/W/O复相乳液法**中较难控制的方面集中在相的转换。





■ 界面聚合法

- ✓ 将两种活性单体分别溶于水和有机溶剂，且囊芯溶于分散相溶剂中；
- ✓ 把两种不相混溶的液体混入乳化剂已形成乳液；
- ✓ 单体分别从两相内部向乳化液滴的界面移动；
- ✓ 迅速在相界面处反应生成聚合物将囊芯包裹形成微胶囊。





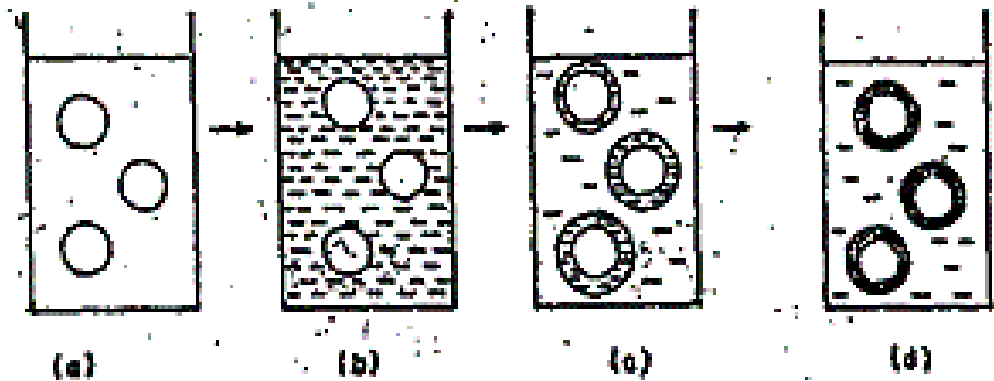
■ 原位聚合法

✓ 在原位聚合法微胶囊造粒过程中，单体及催化剂全部

位于于心材液滴的内部或外部。单体是可溶的，而聚合物是不溶的。

聚合反应发生于心材液滴的表面，生成的薄膜会覆盖心材液滴的全部表面；

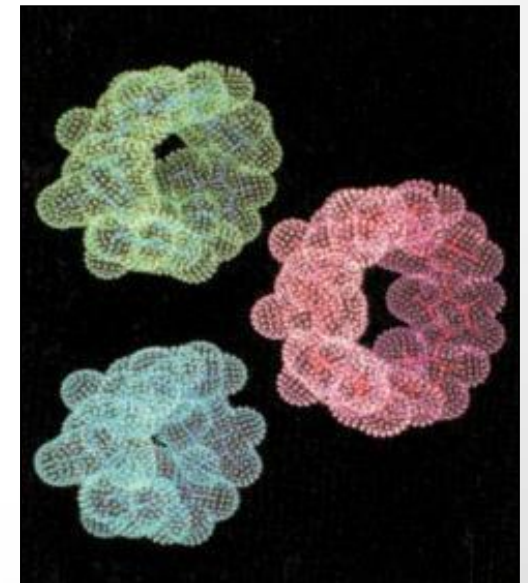
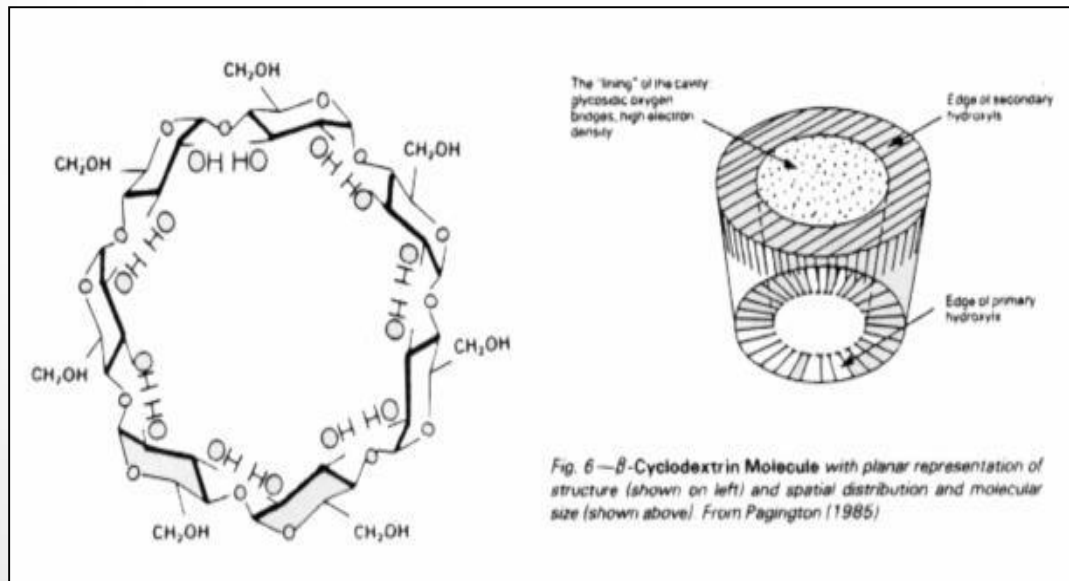
✓ 参加聚合反应的单体一种是水溶性、另一种是油溶性的，分别位于心液滴的内部和外部，并于心材液滴表面发生聚合反应形成聚合物薄膜；





■ 分子包裹法（包结络合物法Inclusion complexation）

利用 β -环糊精作为微胶囊化的包裹介质。环糊精是D-吡喃葡萄糖通过 α （1 \rightarrow 4）糖苷键连接而成的低度聚合物。其分子的环形结构中极性羟基基团位于环糊精的边缘，其单体表面具有亲水性；而氢和配糖的氧位于环形结构的内部具疏水性。因此，可以与疏水分子以共价键形成包合物。



• β -Cyclodextrin molecule with planar representation of structure (Dziezak,1988) β -环糊精





◆ 微胶囊技术的应用

■ 食品行业

● 饮料

微胶囊技术在软饮料方面的应用主要包括：茶饮料、果汁、蔬菜汁及果蔬汁饮料、固体饮料及其他饮料。可以最大限度地保持饮料原有的色“香”味“性能和生物活性、防止营养物质在加工贮藏中的破坏和损失。

● 乳制品

乳制品中添加的营养物质具有不愉快的气味、其性质不稳定易分解，影响产品质量。将这些添加物利用该技术包埋，可增强产品稳定性，使产品具有独特的风味，无异味、不结块，泡沫均匀细腻。主要用于生产果味奶粉、姜汁奶粉等。





- 糖果

糖果生产中天然的食品色素、香精、营养强化剂的物质易分解，因此，采用微胶囊技术可以对糖果进行调色、调香、调味处理以及营养强化和品质改善。

- 食品添加剂

- 酸味剂：包括肉制品用酸味剂、面团品质改良剂（主要指抗坏血酸）、其它用途的酸味剂，如磷酸。

- 风味与调味料：这方面是微胶囊技术在食品工业中应用最广的领域。最常见的如：柠檬油、薄荷油、蒜油、咖喱油等。





- 色素：一些天然色素在应用中存在溶解性与稳定性差的问题，微胶囊化后不仅可以改变溶解性能同时也提高了它的稳定性
- 甜味剂：湿度和温度等环境因素对甜味剂的品质影响很大，甜味剂经微胶囊化后，吸湿性明显降低，稳定性大大增强。
- 营养强化剂：维生素是一类重要的营养强化剂，但大多数具有令人不悦的气味，极易受外界环境的影响。采用微胶囊技术可以提高其稳定性，从而使其得到更多的应用。





□ 香精香料的粉末化

风味物质挥发性强，食品加工与储藏过程中的各种条件（温度、pH，压力、密闭或开放式、时间和投料顺序等）均会对产品的风味造成影响。应用微胶囊技术将液体香味物质包裹化或微胶囊化的固体粉末香味料后，可克服上述大部分的缺点，便于提高产品的质量。其优点表现在：

- ①保护香味物质避免直接受热、光和温度的影响而引起氧化变质；
- ②避免有效成分因挥发而损失；
- ③可有效地控制香味物质的释放；
- ④提高贮存、运输和应用时的方便性。

全世界的食品香料市场上，粉末香料已占相当大的比例，如在美国市场上这个比例达50%以上。常用在粉末香精香料的微胶囊化技术包括喷雾干燥法、分子包裹法、水相分离法、挤压法和囊心交换法等。





□ 香精香料的粉末化

喷雾干燥法是粉末香料最常用的微胶囊化方法，具有方法简单、操作方便、生产成本低等优点。可使用的壁材如明胶、卡拉胶、阿拉伯胶、变性淀粉和 β -环糊精等，若使用 β -环糊精则属于分子包裹法与喷雾干燥法的结合。

天然香味料与 β -环糊精形成微胶囊复合物中，香油所占的比例分别为：香兰素6.2%、菠萝子油6.9%、柠檬油8.7%、肉桂油8.7%、薄荷油9.7%、大蒜油10.2%、蒿油10.1%和芥子油10.9%。

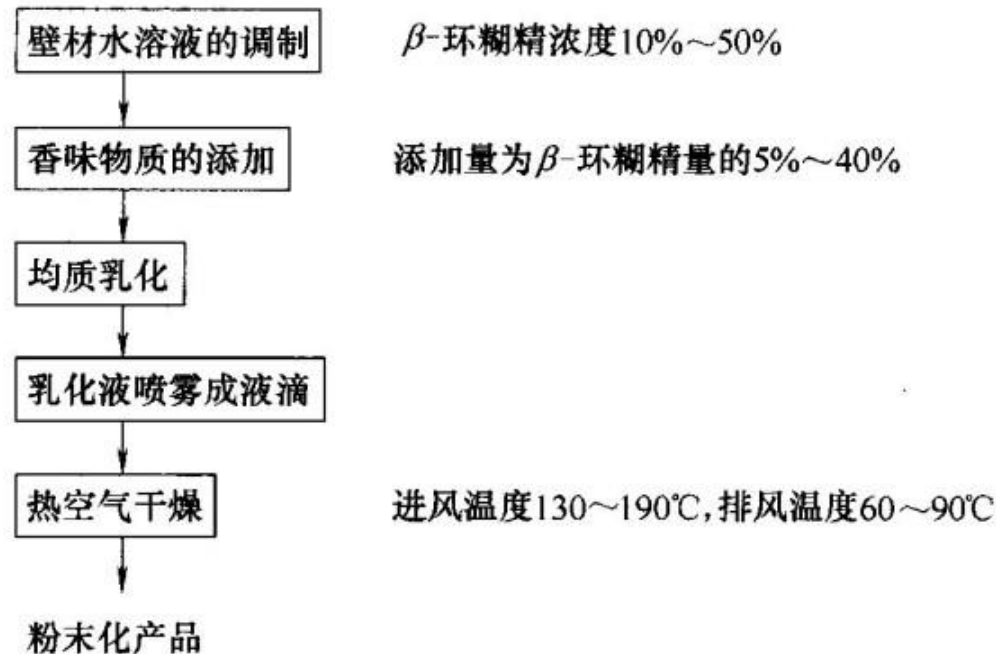


图 2-42 用 β -环糊精包裹并经喷雾干燥生产粉末化香料的工艺流程





□ 香精香料的粉末化

相比于喷雾干燥法，用水相分离法生产的粉末香料质量更好一些，表现在胶囊的结构更结实且无外表残留油的现象。在水相分离法中，粉末香料仅是单一的油滴被壁材所包裹，因此得到的每一个粉末颗粒仅含有一个微囊胞，而在喷雾干燥法中每个粉末颗粒中可以包含多个微囊胞。

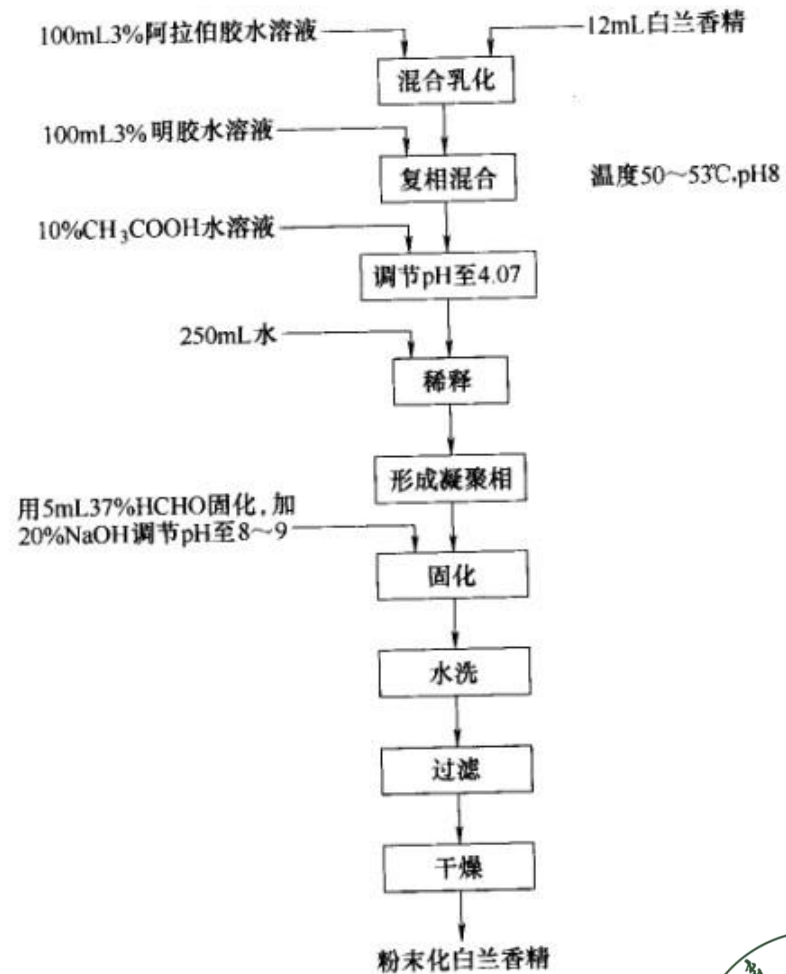


图 2-43 用水相分离法（复凝聚法）制备粉末化白兰香精的工艺流程图





□ 香精香料的粉末化

挤压法是生产粉末化香料的一种较新胶囊化法。特点是整个工艺的关键步骤基本上在低温条件下进行，而且能在人为控制的纯溶剂中进行，因此产品的质量较好。目前国外已问世了100多种采用挤压法生产的粉末香料，产品品质均较其他方法的来得好。尽管成本较高，但在对香料品质有特别要求的场合下，还是经常被应用。

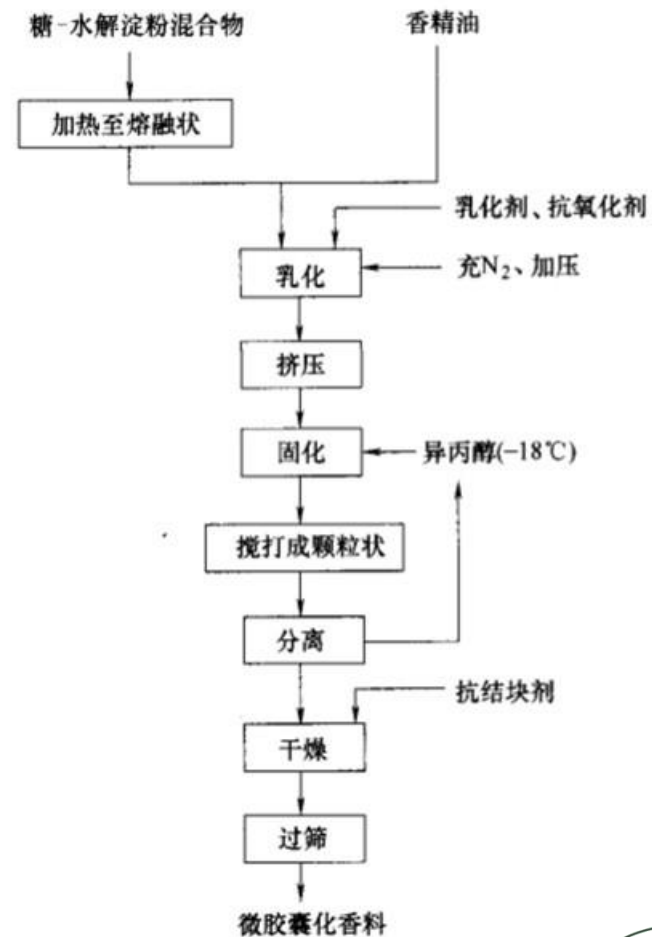


图 2-37 通过挤压法对香精油实现微胶囊化





□ 食用油脂的粉末化

食用油脂是日常生活及工业化食品加工的重要原料，在食品工业中占有重要的地位。在现代食品加工上，由于传统油脂的独特性质，给生产和运输带来诸多不便。对于固态脂肪酸来说，它的缺点集中体现在：

- ①不易称量、包装和存放；
- ②缺乏流动性、难以均匀混合入配料系统；
- ③与空气直接接触易腐败变质；
- ④给装容过的容器与加工机械带来清洗上的极大不便。





□ 食用油脂的粉末化

所有油脂（包括花生油、大豆油、小麦胚芽油、米糠油、玉米油、猪油、椰子油和棉籽油等）均可转化成粉末油脂。用来包裹油脂的壁材，包括明胶、阿拉伯胶、藻酸钠、卡拉胶、淀粉、变性淀粉、糊精、酪氨酸钠、植物蛋白和结晶纤维素等。配合使用的乳化剂诸如卵磷脂、单甘酯和蔗糖酯等，有时还添加些磷酸钙和食盐等作稳定剂。

经常应用的微胶囊化技术主要有喷雾干燥法、水相分离法和分子包裹法等。





□ 酒的粉末化

酒通常由酒精及挥发性芳香化合物、非挥发性呈味化合物（有机酸、糖分等）三大类成分组成。在酒的粉末化过程中需将水分去除掉而保存其他两类成分。酒的粉末化要求与前两种液体产品不同。

因此，用微胶囊技术制取粉末化酒，需选择一种适当的壁材将液体酒中的酒精和挥发性芳香化合物包裹，然后利用喷雾干燥法去除水分同时固化微胶囊颗粒。也可用喷雾冻结法形成微胶囊颗粒后，再进行冷冻干燥处理将水分去除掉。可供选择的壁材有明胶、阿拉伯胶、变性淀粉、 β -环状糊精和麦芽糊精等，若使用 β -环糊精则属分子包裹法与喷雾干燥法两种微胶囊技术的结合。





□ 微胶囊技术对食品添加剂的包囊化

食品添加剂微胶囊化的目的：

- ①提高稳定性。有些添加剂本身的物化性质不稳定，需用微胶囊化来隔离与外界环境的接触；
- ②避免对其他配料造成影响。有些食品添加剂加入丰富的食品配料系统中会对某种配料造成不良影响或相互间发生反应；
- ③降低毒性。部分食品添加剂毒性较大，经微胶囊化后可降低毒性；
- ④控制释放。确保能持久恒定地发挥作用。

应用微胶囊技术进行包囊化处理的食品添加剂有酸味剂、甜味剂、防腐剂、营养强化剂和生理活性物质（功能性食品添加剂）等。





➤ 微胶囊化酸味剂

酸味剂包括醋酸、柠檬酸、乳酸、磷酸、酒石酸和苹果酸等。由于酸味剂的酸味刺激性、会导致pH的下降、对某些敏感成分产生不良影响。另外柠檬酸的吸湿性强，易使产品发生吸水结块霉变现象。

喷雾干燥法、分子包囊法、油相分离法和空气悬浮法等均可用来制备微胶囊化酸味剂。目前有冷水中溶解、热水中溶解、或在较高温度下才能释放出的耐高温型微胶囊酸味剂产品。

耐高温型微胶囊酸味剂在焙烤后期当温度使囊壁熔化时才释放，这可延缓酸味剂与其他配料的过早接触，并避免可能出现的劣变；经胶囊化的柠檬酸或乳酸，在某些肉制品中可简化加工工艺，如可免去发酵灌肠中乳酸酵母培养的过程。且这种胶囊化酸味剂在生产初始阶段就可直接加入，不必担心会出现酸味剂与肉类蛋白质直接接触而引起蛋白质变性的这种不利影响。





➤ 微胶囊化甜味剂

食品甜味剂的种类很多，微胶囊化技术在甜味剂的应用尚不多。

天冬酰苯丙氨酸甲酯是一种二肽甜味剂，由天冬氨酸、苯丙氨酸和甲醇结合的二肽甲酯，甜味特性良好，甜度是蔗糖的180~200倍。但由于其酯键对热对酸不稳定，易分解导致甜味的丧失。应用微胶囊技术进行包囊处理可克服这方面缺点；

多元糖醇类甜味剂是一类有特殊用途的甜味剂，因为它们在人体内的代谢途径与胰岛素无关，故可供糖尿病人食用。但绝大多数的多元醇（如山梨醇、木糖醇和麦芽糖醇等）吸湿性大，易吸湿结块而给贮藏和应用带来诸多不便，含有这些甜味剂的固体或粉状食品也因易吸潮霉变而影响产品品质。如用微胶囊技术进行包囊处理，即可彻底解决这方面缺点。





➤ 微胶囊化防腐剂

防腐剂山梨酸、苯甲酸、山梨酸钾和苯甲酸钠的作用介质pH越低则杀菌效果越好，但酸的存在会对部分产品品质带来不良影响，通常用高熔点的硬化油作为壁材包裹山梨酸之类防腐剂。如将熔点为56~60℃的硬化牛脂加热至80~85℃使其熔化，加入等量经预先粉碎过筛的山梨酸粉末，混合均匀，形成胶囊化初始溶液。应用喷雾冻凝法得到微胶囊化的山梨酸颗粒产品。产品的平均粒径为160 μm，心材含量在50%左右。

乙醇微胶囊化低纯度杀菌防腐剂是用变性淀粉、乙基纤维素和硅胶等为壁材制成高浓度的微胶囊粉末产品。将这种微胶囊粉末装入具有一定透气性的塑料或纸袋中，放入装有食品的包装盒中，利用胶囊缓慢释放出的乙醇蒸气而达到杀菌防腐的目的。这种产品具有安全可靠方便等优点，唯一的要求是食品的外包装应该用乙醇气体不易透过的聚合物材料制成。





➤ 微胶囊化营养强化剂

营养素强化剂主要包括氨基酸、维生素和矿物元素等，都不同程度地存在某些问题，给实际生产带来不便。制备实例：

- ✓ 锐孔法制备蛋氨酸微胶囊：壁材选用熔点为 $56\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的牛脂肪，加热至 80°C 使其熔化；加入相当于牛脂肪35%数量的蛋氨酸粉末（直径 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ ），搅拌均匀后通过锐孔成型并落入由丙二醇与甲醇（2：1）组成的混合液（ 40°C ）中固化成膜，即制得蛋氨酸微胶囊颗粒，产品直径在 $0.5\sim 1\text{mm}$ 。
- ✓ 喷雾干燥法制备维生素E微胶囊：明胶为壁材，先配制3%的明胶水溶液，加入维生素E醋酸酯搅拌均匀形成稳定的乳化液，然后经喷雾干燥得到维生素E微胶囊颗粒，产品直径 $20\sim 400\mu\text{m}$ 。
- ✓ 喷雾干燥法制备维生素C微胶囊：壁材选用乙基纤维素，先将乙基纤维素溶解于丙醇溶剂中，加入维生素C粉末混合成均匀的悬浮液，经喷雾干燥脱除溶剂后即得维生素C微胶囊颗粒。
- ✓ 油相分离法制备硫酸亚铁微胶囊：乙基纤维素和聚乙烯为壁材，将15g乙基纤维素和16g聚乙烯溶解于1000mL环己烷中，加入100g硫酸亚铁粉末，搅拌均匀后加入300mL正己烷引起相分离凝聚形成胶囊囊壁，干燥后即得终产物硫酸亚铁微胶囊颗粒112g。





➤ 微胶囊化生物活性物质

生物活性物质包括膳食纤维、活性多糖、多不饱和脂肪酸、活性肽和活性蛋白质等十类。这些活性物质中的部分产品或由于本身性质不稳定，或由于易与其他配料发生相互作用等原因，也需用微胶囊技术进行包囊化处理，以提高它们在功能性食品中的可用性，并促进其生理功能的发挥。

二十碳五烯酸等多不饱和脂肪酸具有降低血清胆固醇、预防冠心病的独特功效。但因不饱和度高，极易受光、氧和热的作用而氧化变质，氧化产物不但没有功效反而对机体有害。通过微胶囊技术将其与外界环境隔离开，就可解决这一难题。对含15.5%二十碳五烯酸和9.7%二十二碳六烯酸的沙丁鱼油进行脱腥脱臭处理后，用明胶和阿拉伯胶依据复凝聚法对其进行微胶囊化，再用醋酸调节混合液pH至4.0并结合冷却处理促使胶囊壁固化，再经水洗干燥后即得性质稳定的微胶囊化颗粒产品，可作为保健食品直接食用。





■ 医药领域

在医药领域已有多类药物被制备成微胶囊制剂，如解热镇痛药、抗生素、多肽、维生素、抗癌药及诊断用药。药物微胶囊化的特点：

- ✓ 掩盖了药物的不良气味及口味
- ✓ 提高药物稳定性
- ✓ 防止药物在胃内失活或减少对胃的刺激
- ✓ 使液态药物固态化便于使用和贮存
- ✓ 使药物具有靶向性

此外，利用微胶囊技术研制的含血红蛋白的人造红细胞，可解决术后病人急需输血及由于战争造成伤员大量输血而血源不足的困扰。





◆ 化妆品行业

化妆品的添加剂，如对皮肤有增加柔软和润湿作用的木瓜蛋白酶、紫外线吸收剂、各种营养素等，经微胶囊化后使用，可使产品性能更加优越。微胶囊化妆品的特点：

- ✓ 提高维生素、酶等敏感成分的稳定性；
- ✓ 活性成分可定时或缓慢释放；
- ✓ 减少特殊添加剂对皮肤的刺激；
- ✓ 遮盖不良的颜色和气味。



含维生素E的豪微胶囊
对眼部细纹有改善作用





◆ 造纸行业

在造纸行业中，最先商品化的微胶囊产品是美国NCR公司发明的无碳复写纸，它是通过明胶与阿拉伯树胶的凝聚作用而制得的，其中的隐色染料用微胶囊保护起来，使这种复写纸可贮存达10年之久。

现在，微胶囊技术被广泛应用于生产热敏记录纸、含去垢剂的微胶囊纸巾、香料纸、印花防伪纸等。

