

喷雾干燥法制取油脂微胶囊技术研究进展

姚翔, 陶宁萍, 王锡昌

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘要: 油脂微胶囊现已广泛应用于食品工业, 本文简要介绍了油脂微胶囊技术, 概述了喷雾干燥法的生产工艺, 总结了近年来喷雾干燥技术的发展和现状, 以期为进一步研究提供参考。

关键词: 喷雾干燥; 微胶囊; 油脂

中图分类号: TS224; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)12-0085-05

Progress of Lipid Microencapsulation by Spray-drying

YAO Xuan, TAO Ning-ping, WANG Xi-chang

(College of Food Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: Microencapsulation of lipid has been widely used in food industry recently. In this review the technologies of lipid microencapsulation were briefly introduced, and the process technology, the developments and improvements of spray-drying were also summarized to provide references for further research.

Key words: spray-drying; microencapsulation; oil and fat

微胶囊技术是利用天然或合成高分子材料(壁材), 将固体、液体或气体(芯材)经包裹形成一种具有半透性或密封囊膜的微型胶囊, 并在一定条件下能控制芯材释放的技术。其大小通常在1~1000 μm之间, 形状有球形、米粒形、针形、方形或不规则形等^[1]。微胶囊技术具有保护活性物质, 减少外界因素比如光、氧和水分等的影响, 减少芯材向环境扩散或蒸发, 控制芯材释放以及掩蔽芯材不良风味, 改变物质物理性质(包括颜色、形状、密度、体积和分散性能等)和化学性质(如反应性能), 便于加工和处理等优点。20世纪30年代, 人们设想用天然高分子材料对微小液滴进行包裹, 开始了微胶囊技术的研究。1953年以无碳复写纸的商业化生产为代表开始走向实用化。以后又经过20多年的发展, 产生了众多的微胶囊化方法, 才构成了系统的微胶囊技术。由于微胶囊技术的成本较高, 在很长一段时间内限制了其在食品工业上的应用。近年来, 随着人们对食品营养和风味要求的不断提高, 微胶囊制品以其独特的功能越来越得到重视, 不断推出新的产品和方法, 极大地推进了微胶囊技术的发展, 并成为现代食品工程高新技术之一。

食品中的油脂不仅是组成人类膳食结构的必需成分, 而且具有提高风味、柔软性、口溶性、保水性、防止老化等功能, 是食品工业中应用最广泛的原材料

收稿日期: 2007-08-01

作者简介: 姚翔(1984-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与卫生

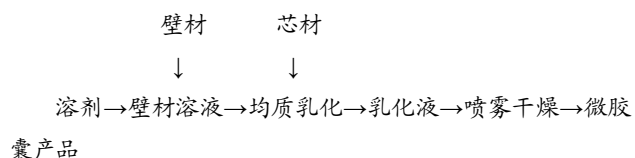
之一^[2]。但传统的油脂极易因环境中热、湿、光和氧而变质, 而微胶囊技术能使油脂与环境中这些因素隔离从而控制其挥发, 以保证较长的货架期。将油脂微胶囊化, 可以使油脂在食品中充分发挥其功能特性的基础上, 减少外界环境对油脂的影响, 且具有更好的操作性、储存稳定性和水溶分散性, 还可以进行营养强化以及提高消化吸收率, 从而拓展其在食品中的应用范围。

美国早在1945年就开始了微胶囊化油脂的研究。Parksr Davis公司最早于1951年将猪油制成了干燥稳定、无油腻感的固体脂肪颗粒。现在微胶囊化油脂已成为食品行业热门的研究开发方向。由于微胶囊化油脂良好的贮藏和使用性能, 现已广泛应用于乳制品、婴儿食品、焙烤食品、冷饮、糖果以及肉制品的加工中。

1 喷雾干燥技术

微胶囊化有多种方法, 大致可分为化学方法、物理方法和机械方法三大类。其中常用的有界面聚合法、锐孔法、水相分离法、凝聚法、空气悬浮法、喷雾干燥法、粉末床法以及真空蒸发沉积法等。但由于生产成本或技术上的原因, 用于食品生产中的微胶囊化方法并不多, 其中, 喷雾干燥法在油脂微胶囊生产中应用最为广泛。相对来讲, 喷雾干燥法生产成本低, 工艺简单, 可连续生产。

喷雾干燥是将某种物质水溶液以液滴状态喷入到热空气中, 当其水分蒸发后, 分散在液滴中的物质即被干燥并得到球状粉末的过程, 它是一种脱水的方法, 同时也是制取微胶囊的主要方法, 其操作简便, 成本较低, 被广泛使用。喷雾干燥法制取微胶囊产品的基本工艺流程为:



喷雾干燥过程主要包括原料预处理、均质乳化及喷雾干燥三部分。预处理过程主要是将芯材与壁材溶液混合, 加入乳化剂, 搅拌均匀, 然后经均质后形成乳化液, 此乳花液由泵送入喷雾干燥室, 经雾化后形成微小球状颗粒。其中壁材在遇热时形成一种网状结

构, 起着筛分作用, 水或其它溶剂等小分子物质因热蒸发而透过“网孔”顺利移出, 分子较大的芯材滞留在“网”内, 使微胶囊成型。油脂的喷雾干燥工艺过程中的两个关键是壁材的选择和工艺参数的确定。

1.1 壁材的选择

用于喷雾干燥制取微胶囊的壁材应具有高度水溶性、良好乳化性、成膜性、且不易吸潮, 还要求高浓度壁材溶液应具有较低粘度。食品中喷雾干燥微胶囊化所使用壁材主要有以阿拉伯胶为代表植物胶、碳水化合物(主要指糊精、水解多糖、变性淀粉)和蛋白质。蛋白质乳化能力和易成膜性对脂类物质保留率有很大作用, 但它存在冷水溶解性差、和羧基发生反应及价格较高等缺点。碳水化合物表面活性及溶液低粘度对乳化液稳定不利, 但它们对壁材中多功能基质形成起着重要作用。

表1 喷雾干燥法制得油脂微胶囊的壁材组成及其包埋率^[3-5]

Table 1 Wall compositions and encapsulation efficiencies of oil microencapsulation by spray-drying

芯材	壁材组成	芯材:壁材	包埋率/%
鱼油	大豆分离蛋白、麦芽糊精 (1:1)	1:2.5	96.90
茴香油	大豆分离蛋白与多糖复合	-	96.80
猪油	玉米淀粉、琼脂 (1:2)	1:1.083	95.70
甜橙油	阿拉伯胶、麦芽糊精 (1:2.5)	1:3	90.25
共轭亚油酸	乳清浓缩蛋白	1:4	89.60
榛仁油	大豆分离蛋白、麦芽糊精 (1:1.25)	1:2	87.36
猕猴桃籽油	大豆分离蛋白、麦芽糊精 (1:1)	1:1.5	85.50
小豆蔻香精油	牧豆树胶	1:4	83.60
丁香油	阿拉伯胶、麦芽糊精 (1:1)	1:12	73.36
核桃油	大豆分离蛋白、麦芽糊精、黄原胶 (9:3:1)	1:1.625	71.80
芝麻油	大豆分离蛋白、麦芽糊精 (1:1)	1:4.55	55.50

注: “-”表示未知芯壁材比。

表1是部分科研工作者采用不同芯材喷雾干燥制得油脂微胶囊的研究成果, 由于使用的芯材、壁材及其配比不同, 喷雾设备也有差异, 制得的微胶囊成品包埋率差异也很大。此外, 德国的 S. Drusch 和 K. Schwarz^[6]选用粘度不同的两种淀粉分别对鱼油进行包埋, 结果表明, 在含油量 50%时, 较低粘度的淀粉表面油含量较低; Stephan Drusch 等^[7]还使用葡萄糖浆或海藻糖分别与淀粉复配喷雾干燥制备鱼油微胶囊。两种壁材包埋的鱼油微胶囊的粒径、油滴大小和密度等性质均无明显差异, 但与葡萄糖浆和淀粉复配作为壁材的微胶囊相比, 海藻糖和淀粉包埋的鱼油微胶囊氧化速率较低; 在另一研究中, Stephan Drusch 等^[8]使用糖用甜菜胶作为新的壁材对鱼油微胶囊化, 表现了较好的包埋率和抗氧化性能, 但鱼油含量高达 50%

时, 其表面油含量也较高, 因此在芯材负荷上有一定限制; 印度的 Javed Shaikh 等^[9]分别使用阿拉伯胶和变性淀粉为壁材对黑胡椒油通过喷雾干燥制取微胶囊, 氧化稳定性实验结果表明, 阿拉伯胶能更好的对黑胡椒油起到保护作用; 而 Dattanand Kanakdande^[10]则分别使用阿拉伯胶、麦芽糊精和变性淀粉对小茴香油进行包埋, 氧化稳定性实验表明, 三种壁材分别使用时阿拉伯胶对小茴香油保护最佳, 但 4:1:1 的阿拉伯胶、麦芽糊精和变性淀粉复配作为壁材时效果更好。随着微胶囊技术发展, 开发新的壁材物质是微胶囊技术研究一个重要课题。

1.2 工艺参数的确定

在喷雾干燥微胶囊化的过程中, 产品结构的致密程度、芯材是否被破坏和产品水分含量等都与进出风

温度有关。适当提高进出风温度可以提高微胶囊的包埋率。这是由于进风温度提高,水分蒸发速度加快,壁材在油滴表面迅速形成保护膜,从而减少了内部易挥发成分的挥发;出风温度较高,有利于缩短产品颗粒的降速干燥过程,迅速形成完整致密的壁结构,降低表面油的挥发损失,从而提高产率和包埋率。当进风温度过低,不但微胶囊化包埋率和产率较低,而且由于产品中水分含量较高,喷雾干燥时粘壁现象严重,影响产品的收集,同时,水分过高会影响产品的保存;出风温度过低则意味着微胶囊的热负荷提高,从而引起心材的挥发增强,并且,由于产品水分含量较高,同样粘壁现象严重。Rencecius^[11]认为过高的进风温度会因水分的急剧蒸发而发生类似于气球胀破的“破泡”现象,从而使产品的表面积大大增加,效率明显下降而产率下降不多;而出风温度过高,会导致产品因过度受热而开裂,同样使微胶囊化包埋率下降。

此外在喷雾干燥过程中还应适当调节风速,以达到最佳的喷雾干燥效果。若喷雾干燥风速过高,颗粒轻,将导致颗粒被吸附在玻璃壁上,风速过大也可能使得微胶囊粉末碰撞玻璃壁后油脂外露,黏附在壁上,使产率和包埋率降低;而如果喷雾干燥风速过小,则会造成油脂干燥受热时间过长,从而引起油脂的氧化变质,而且风速过小还有可能使部分颗粒沉降在干燥器壁上,降低产率;同时还需要调节喷雾干燥的风速使得微胶囊正好在流程中干燥完毕,以保证微胶囊的质量。

2 研究进展和技术创新

2.1 多重乳液技术

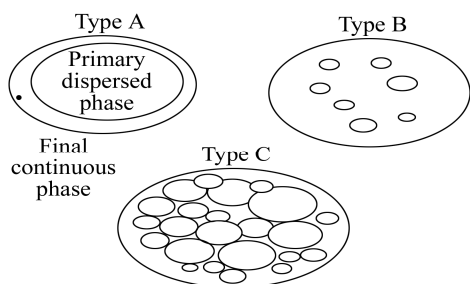


图1 W/O/W 双重乳液系统示意图

Fig.1 Schematic presentation of W/O/W double emulsions

多重乳液是一种乳化液中还包含乳化液的复杂系统,其分散相内还含有更小的分散相^[12]。水包油包水(W/O/W)(如图1)和油包水包油(O/W/O)双重乳液是多重乳液的两种主要类型。

Tadros 和 Dickinson^[13]指出使用 W/O/W 双重乳液将风味复合物包埋于内部水相中能降低食物在烹调和

储存过程中风味复合物的快速挥发散失,基于此提出了许多将风味物质包埋于双重乳液系统中以保护食物并控制其在烹调、储存过程中散失的专利。A. Edris 和 B. Bergnstahl^[13]将橙油包埋于 O₁/W/O₂ 双重乳液系统的内部(O₁为橙油,W为水,O₂为植物油),以乳糖和酪蛋白酸钠作为壁材,使用喷雾干燥技术进行二次包埋,橙油-水乳液能进一步被包埋入另一种油的内部形成双重乳液。虽然包埋率仅有 44.5%,但喷雾干燥双重乳液能生成第二层外壳以最大程度保护橙油并形成流动性高的风味粉末,光学显微镜显示喷雾干燥对橙油双重乳液几乎没有破坏作用。新西兰的 Jiahong Su 等^[14]用大豆油以及聚蓖麻油酸甘油酯与酪蛋白酸钠单独或共同使用制备初步的油包水(W/O)乳液,再用酪蛋白酸钠作为乳化剂制备成水包油包水(W/O/W)双重乳液,包埋率高于 90%,同时还表明聚蓖麻油酸甘油酯与酪蛋白酸钠存在协同效应,因此可以适当减低乳化剂的浓度。中国海洋大学的韩玉谦^[15]等以变性淀粉为主要壁材,以鱼油为芯材,采用糊精、甲壳素等壁材进行连续多次包埋,经喷雾干燥得到鱼油多膜微胶囊,包埋率达 94.01%,得到的微胶囊颗粒大小均一、颗粒圆整、表面光滑完整、无裂纹和凹陷。

Reineccius^[16]指出已微胶囊化的风味物质若再进行第二次包埋将更长久地抑制其快速挥发,从而保证最大化地控制其挥发散失。流化床包埋是普遍使用的二次包埋技术之一,喷雾干燥法制取的微胶囊化风味物质在液态油脂中被再次喷雾,然后固化形成其第二保护层^[17]。虽然多重乳液法在制备更稳定的油脂微胶囊方面有一定的应用潜力,但目前这方面的研究还较少。

2.2 流化床喷雾干燥

流化床的基本原理是通过热气流的作用使芯材粉粒悬浮或有规则快速运转,接着把壁材溶液于流化床中喷雾形成包衣区,芯材颗粒在包衣区被反复包涂和干燥,达到微胶囊化的目地。而流化床喷雾干燥的主要流程如图2所示,物料在干燥室内进行第一级干燥(喷雾干燥),干燥后的大部分细粉直接进入下面的流化床内,少量的细粉跑出干燥室,被旋风分离器收集,经管道回到流化床;细粉在流化床内进行第二级干燥(流化床干燥)。一级干燥后,在流化床内并未完全干燥的细粉相互粘附而生成多孔的团结构,并且进一步干燥,直至水分含量和颗粒度均达到要求才由出料阀排出^[18]。

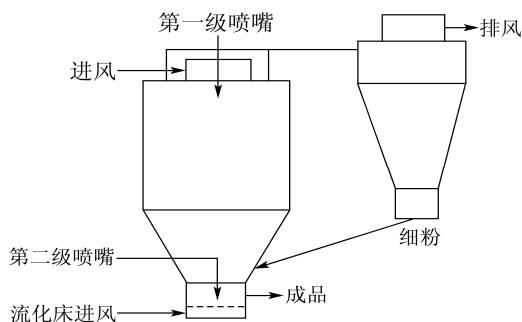


图2 流化床喷雾干燥示意图

Fig.2 Schematic drawing of processing modes for fluid bed spray-drying

流化床喷雾干燥与传统喷雾干燥相比，具有热利用率高、能通过分级和聚结达到产品的粒度要求、可使干燥产品达到很低的含水量、具有二次喷头可进行二次包埋以及可使物料在较低温度下排出以保证物料质量等优点。

2.3 喷雾冻凝法

喷雾冻凝法是从喷雾干燥法衍生的一种微胶囊化方法，它是将芯材乳化或均匀、稳定地混悬于已液化的壁材中，利用雾化装置将其在冷气流中雾化成微细液滴，液态壁材遇冷凝固成型，将芯材包埋形成微胶囊^[19]。

喷雾冻凝法的设备与操作和喷雾干燥法相似，但用冷风使熔融状态的壁材凝固代替了热风干燥。对于较敏感的、易于氧化的油脂，适于采用此种方法进行微胶囊化，同时也能掩蔽某些油脂（如鱼油）的异味。此种方法在油脂微胶囊化方面应用不多，但前景较好。

2.4 冷冻干燥法

冷冻干燥法是指通过升华从冻结的乳化液中去除水分形成微胶囊的过程。配制好的乳化液低温冻结后置于冷冻干燥装置中，通入氮气冷冻干燥后，得到微胶囊产品。

传统的喷雾干燥微胶囊化油脂过程中的高温会加速油脂中易氧化成分的氧化（如鱼油中的多不饱和脂肪酸）。德国的 Katrin Heinzlmann 和 Knut Franke^[20] 用 1:1 配比的酪蛋白酸钠和乳糖作为壁材对鱼油使用冷冻干燥法制取微胶囊，达到了 81.60%的包埋率，且制得的鱼油微胶囊具有更好的氧化稳定性。

2.5 超临界流体技术

超临界流体是指处在其临界温度和临界压力以上状态的流体，如图 3 所示。它密度与液体相近，黏度却与气体相近，具有良好的流动及传递性能^[21]。超临界流体微胶囊化技术就是以超临界流体对物质的溶解特性，作为壁材的溶剂代替传统采用的有机溶剂和

水溶剂，将芯材分散或乳化在壁材的超临界流体溶液中，经喷嘴喷射时超临界流体快速膨胀并雾化，此过程温度、压力突然变化使壁材的过饱和度骤然升高，引起壁材在极短时间内围绕芯材快速沉积形成包埋膜，实现微胶囊化，图 4 即为超临界流体微胶囊化设备的模型示意图^[22]。

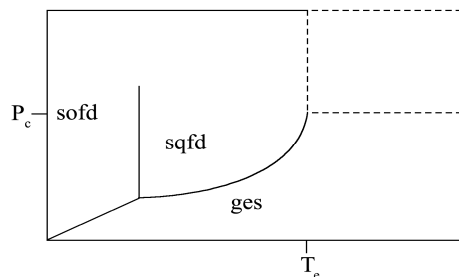


图3 超临界流体示意图（相图）

P_c, 临界压力 T_c, 临界温度

Fig.3 Phase diagram for a single substance

P_c, critical pressure; T_c, critical temperature

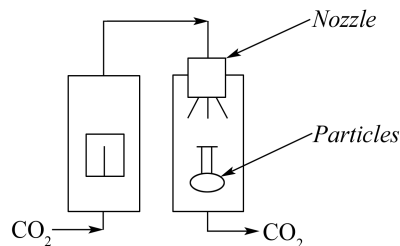


图4 超临界流体微胶囊化模型示意图

I: 萃取室; II: 结晶室

Fig.4 Schematic drawing of processing modes for particle formation utilizing supercritical fluids

I, extraction chamber; II, crystallization chamber

采用超临界流体微胶囊技术可以大大减少甚至不使用有机溶剂，可以减少溶剂的成本，也有利于保护环境，但在实际应用中，许多超临界微胶囊化方法很难直接应用于油脂的包埋，且操作装置的成本也较高，因此目前此种方法应用并不广泛。

2.6 模糊数学的应用

模糊数学是研究和处理模糊性现象的数学理论和方法，是研究现实世界中许多界限不分明甚至是很模糊的问题的数学工具，其在模式识别、人工智能等方面有广泛的应用。微胶囊的评价品质涉及到多项指标，模糊综合评价避免了只用单项指标评价的主观性，因此是一种客观、科学、合理的评价方法，从而实现了模糊控制，为微胶囊的品质评价提供了模型参考。

江南大学的谢岩黎^[23]等应用喷雾干燥技术制备维生素 A 微胶囊，以微胶囊化效率、产率和保留率为评价指标，用模糊数学的方法处理实验数据得到模糊

综合评价价值,并对模糊综合评价价值进行回归拟合,获得回归方程,最终得到制备维生素 A 微胶囊较优的工艺参数。

3 结论和展望

在众多微胶囊化方法中,喷雾干燥法因具有成本低廉、工艺简单、易实现大规模工业化生产、并具有良好产品质量等优点,从而得到广泛使用。但喷雾干燥法也存在一些缺点:包埋量大时包埋率不高,且芯材会吸附于微胶囊表面,引起氧化和挥发损失;微胶囊颗粒太小使得产品流动性差;微胶囊表面出现微孔和缝隙,囊壁致密性较差,不能有效阻止外界环境对芯材的影响,对芯材的掩蔽不彻底;干燥温度较高可能造成高挥发性物质的损失和热敏性物质的破坏等。因此,针对实际应用中出现的问题和不足,出现了众多的技术改进甚至是革新,相信随着研究的进一步深入,将会有更多种壁材材料、更合理的壁材配比以及更新和实用的工艺方法应用于油脂包埋,以满足人们各种不同的需要。

参考文献

- [1] 李彦杰,刘雄,阚健全,等.鱼油微胶囊技术研究[J].粮食与油脂,2004,4:3-5
- [2] 张峻,齐崑,韩志慧,等.食品微胶囊、超微粉碎加工技术[M].北京:化学工业出版社,2005:90
- [3] 朱迅涛,许时婴.以大豆蛋白制备微胶囊化鱼油的研究(I)[J].中国油脂,1998,23(5):31-34
- [4] Mun-Hee Suh, Sang-Ho Yoo, Hyeon Gyu Lee. Antioxidative activity and structural stability of microencapsulated γ -oryzanol in heat-treated lards [J]. Food Chemistry, 2007, 100:1065-1070
- [5] 王春杰,徐仲伟,宁正祥.喷雾干燥法制备微胶囊化甜橙油的研究[J].食品与发酵工业,2006,32(9):56-60
- [6] S.Drusch, K.Schwarz. Microencapsulation properties of two different types of *n*-octenylsuccinate-derivatised starch [J]. Eur Food Res Technol,2005,00
- [7] Stephan Drusch, Yvonne Serfert, Annick Van Den Heuvel, *et al.* Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose [J]. Food Research International,2006,39:807-815
- [8] Stephan Drusch. Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21:1223-1228
- [9] Javed Shaikh, Rajesh Bhosale, Rekha Singhal. Microencapsulation of black pepper oleoresin [J]. Food Chemistry, 2006,94:105-110
- [10] Dattanand Kanakdande, Rajesh Bhosale, Rekha S.Singhal. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2007,67:536-541
- [11] Fereidoon Shahidi, Xiao-Qing Han. Encapsulation of food ingredients [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition,1993,33(6):501-547
- [12] Nissim Garti. Progress in Stabilization and Transport Phenomena of Double Emulsions in Food Applications [J]. Lebensm.-Wiss.u.-Technol.,1997,30:222-235
- [13] A.Edris, B.Bergstahl. Encapsulation of orange oil in a spray dried double emulsion [J]. Nahrung/Food, 2001,45 (2): 133-137
- [14] Jiahong Sua, John Flanagan, Yacine Hemar, *et al.* Synergistic effects of polyglycerol ester of polyricinoleic acid and sodium caseinate on the stabilisation of water-oil-water emulsions [J]. Food Hydrocolloids,2006,20:261-268
- [15] 韩玉谦,蒋新,李钊,等.鱼油多膜微胶囊制备工艺的研究[J].食品科学,2004,25(12):128-131
- [16] Reineccius, G.A.. Food Rev.International,1989:147
- [17] Hui, C.L., G.A.Reineccius. In:Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients [J]. ACS Symposium Series,1995,590:180
- [18] 陈卫栋,宋载儿.喷雾干燥技术在微胶囊化食品中的应用[J].中国油脂,2002,27(5):58-59
- [19] 吴克刚,柴向华.食品微胶囊技术[M].北京:中国轻工业出版社,2006:24-25
- [20] Katrin Heinzelmann, Knut Franke. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1999,12:223-229
- [21] 吴克刚,柴向华.食品微胶囊技术[M].北京:中国轻工业出版社,2006:75
- [22] M.Sihvonen, E.Järvenpää, V.Hietaniemi, *et al.* Advances in supercritical carbon dioxide technologies [J]. Trends in Food Science & Technology,1999,10:217-222
- [23] 谢岩黎,周惠明,钱海峰.模糊数学在维生素 A 微胶囊工艺参数优化中的应用研究[J].食品与生物技术学报,2006, 25 (6):29-33