

微胶囊技术的应用及其发展

刘永霞, 于才渊

(大连理工大学化工学院工程研究室, 辽宁 大连 116012)

摘要:微胶囊化方法是功能性材料制备中一项重要的应用技术,近年来受到普遍关注。本文中详细地介绍了几种重要的胶囊制备方法及其在食品、渔业、医药和生物化工领域的应用实例,指出了该技术的发展前景。

关键词:微胶囊;纳米微胶囊;功能材料

中图分类号:TB34 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2003)03-0036-05

Application and Recent Progress of Microencapsulation Technology

LIU Yong-xia, YU Cai-yuan

(School of Chemical Engineering, Dalian
University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Microencapsulation is an important technology of the production of functional powders, and in recent years more and more attention is paid to it. Several important microencapsulation technologies and applications in the field of food, fish industry, medicine, biochemical engineering, et al. are introduced, and the progress of microencapsulation technology is also pointed out.

Key words: microcapsule; nano-microcapsule; functional materials

微胶囊技术是指利用成膜材料将固体、液体或气体囊于其中,形成直径几十微米至上千微米的微小容器的技术^[1]。微小容器被称为微胶囊,器壁被称为壁材或壳材,而其内部包覆的物质则称为芯材或囊芯。含固体的微胶囊形状一般与固体相同,含液体或气体的微胶囊的形状一般为球形。

从不同的角度出发,微胶囊有多种分类方法:从芯材来看,分为单核和复核微胶囊;从壁材结构来看,可分为单层膜和多层膜微胶囊;从壁材的组成来看,分为无机膜和有机膜微胶囊;从透过性来讲,又

分为不透和半透微胶囊,半透微胶囊通常也称为缓释微胶囊。

微胶囊具有保护物质免受环境的影响,降低毒性,掩蔽不良味道,控制核心释放,延长存储期,改变物态便于携带和运输,改变物性使不能相容的成分均匀混合,易于降解等功能^[2~4]。这些功能使微胶囊技术成为工业领域中有有效的商品化方法。美国的NRC公司利用微胶囊技术于1954年研制成第一代无碳复写纸微胶囊^[5~6],并投放市场,从此,微胶囊技术得到突飞猛进的发展。

1 微胶囊技术简介

微胶囊技术从20世纪30年代发展至今已有60多年的历史。随着新材料的不断出现,到目前为止,微胶囊化的方法已将近200种^[7],但还没有一套系统的分类方法。目前人们大致上将其分为:物理法、物理化学法和物理机械法^[8]。微胶囊化方法选择的依据主要是生产要求的粒子平均粒径、芯材及壁材的物理化学特性、微胶囊的应用场合、控制释放的机理、工业生产的规模及生产成本等。本文主要介绍其中的锐孔-凝固浴法、凝聚相分离法、喷雾干燥法和流化床喷涂法。之所以介绍这几种方法,主要是因为它们都适用于工业大规模生产。

锐孔-凝固浴法:是指将喷嘴喷出的微粒通过多联化而后形成微胶囊。该法是Mabbs于1940年和Rabool于1950年提出的^[9]。此法一般是以可熔(溶)性高聚物作原料包覆囊芯,而在凝固浴中(水或溶液)固化形成微胶囊,固化过程可能是化学反应,也可能是物理过程。它采用的成膜材料多为海藻酸钠、聚乙烯醇、明胶、蜡和硬化油脂等。由于在凝固浴中发生固化反应,一般进行得很快,因此含有囊芯的聚合物壁膜在到达凝固浴之前预先形成,这就需要锐孔装置(滴管是最简单的一种)。图1为该法流程图。

此项技术的关键除芯壁材的配比外,是否在凝固浴中加入搅拌也是相当重要的,如王显伦^[9]在制

收稿日期:2002-11-22

第一作者简介:刘永霞(1973-),女,硕士研究生。

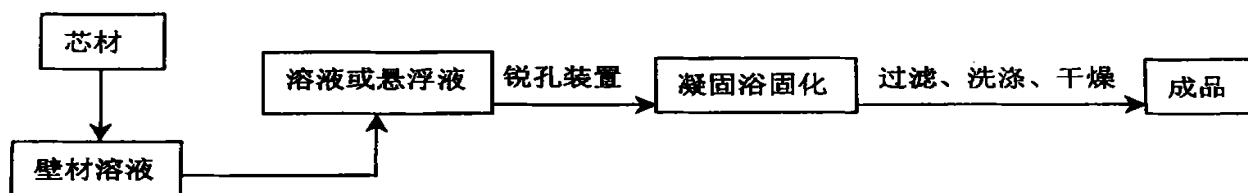


图 1 锐孔—凝固浴制备微胶囊流程图

备植物油微胶囊时,由于凝固浴中没有采用搅拌,使制的微胶囊成型效果不好,为薄片状。锐孔成型是以液体形式落入固化液中,因此微胶囊的大小与锐孔有直接的关系。锐孔一般在 0.5 mm 以上,因而所得到的微胶囊颗粒较大,包埋率低,但设备较简单,投资少、操作灵活。

喷雾干燥法:它是一种成本低,操作灵活,具有良好的产品质量,应用广泛的方法,所得的粒子直径一般在 10~1 600 μm 之间。此过程首先是将囊芯物质

分散在含有壁材的溶液中形成油包水型(w/o)或水包油型(o/w)乳液,乳液通过气流雾化成液滴,均匀地分散于热气流中,使溶解壁材的溶剂迅速蒸发固化,将囊芯物质包覆在其中形成微胶囊。这种方法适合于一些热敏性物质,因为雾滴在干燥室中停留时间很短,一般只有几秒钟,虽然入口温度有时近 200 $^{\circ}\text{C}$,但由于液滴在蒸发过程中需要带走大量的热,使液滴只有在快要干时温度才略有上升,因此,对热敏性的核心影响不大。图 2 为该法流程图。

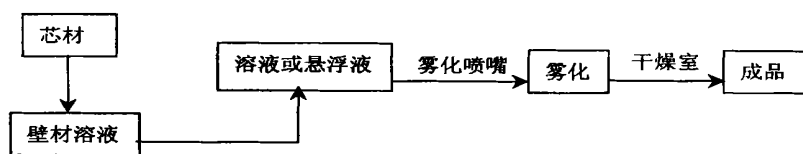


图 2 喷雾干燥法制备微胶囊的流程图

用此种方法制微胶囊,液滴的分散状况是影响产品性能的重要因素,因此乳化剂、分散剂、稳定剂的种类、用量以及机械搅拌的效果对微胶囊的粒度分布、壁膜厚度等有很大的影响。

凝聚相分离法:这是一种采用改变温度,在溶液中加入无机盐电解质或成膜材料的非溶剂,创造条件诱发两种成膜材料间相互结合等措施,使壁材和芯材混合液产生相分离的方法。分离后的混合液,一个是壁材浓度高的富相,另一是壁材浓度低的贫相,形成的富相具有流动性,能够稳定地环绕在囊芯的周围而形成微胶囊。

根据分散介质的不同,凝聚相分离技术可分为水相分离法和油相分离法,而水相分离法又根据成膜材料的不同而分为复相凝聚法和单相凝聚法。如果芯壁材的混合液中只有一种水溶性的高分子,利用加入非溶剂或电解质的方法使水溶性高分子从溶液中析出包覆在囊芯周围形成微胶囊的方法称为单相凝聚法,复相凝聚法则是利用两种带相反电荷的水溶性高分子电解质做成膜材料,在它们相互混合的过程中发生凝聚,从而使成膜材料在溶液中析出

的方法。所制得的颗粒经过滤、洗涤和干燥,形成可自由流动的分散的微胶囊颗粒。

图 3(a)~(e)为凝聚相分离法制备胶囊的示意图。

这种制备微胶囊的工艺方便、简单、反应速度快、效果好,不需要昂贵复杂的设备,可以在常温下进行,避免了由于要求严格控制温度给操作带来的困难,但是成本较高。用此种方法制得的微胶囊粒径在 2~1 200 μm 之间。比喷雾干燥法制得的微胶囊致密性要好,且颗粒直径相对较小。

流化床喷涂法:此法又称为空气悬浮包埋法。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^[2,10]。将囊芯颗粒置于流化床中,通入空气使囊芯分散悬浮在承载空气中,然后将溶解或熔化的壁材通过雾化喷头,喷洒在循环流动的囊芯粒子上,并沉淀于表面,经过反复多次循环,形成厚度适中均匀的壁膜。

根据壁材溶液加入流化床位置的不同,可有 3 种喷涂方法:顶端喷涂、底端喷涂和法向喷涂^[2],如图 3 所示。

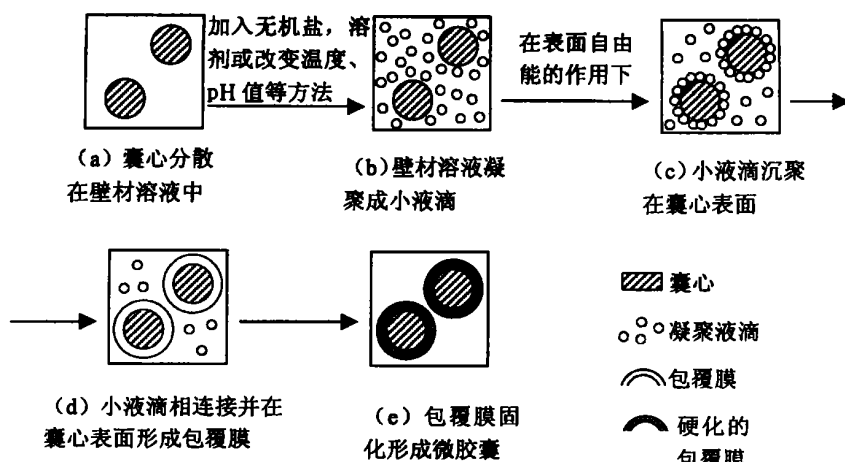


图3 凝聚相分离法制备微胶囊的过程

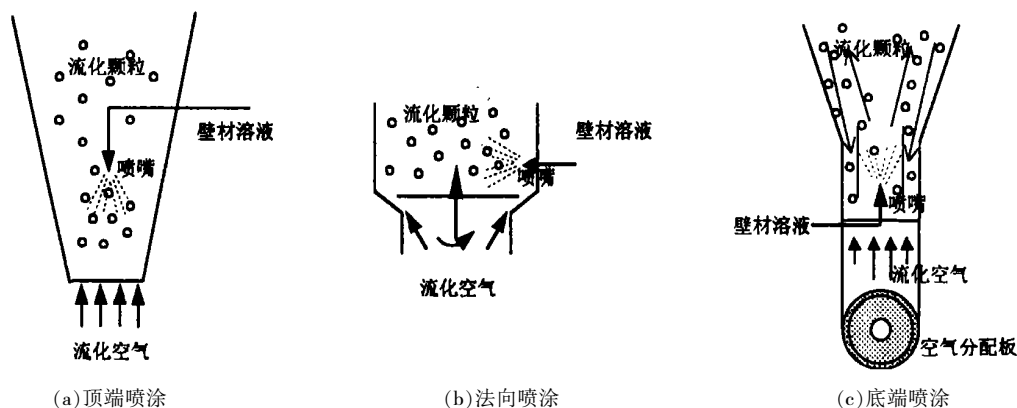


图4 3种流化床喷涂法制备微胶囊的示意图

这3种方法各有利弊,其中顶端喷涂由于它的用途广,雾滴尺寸范围大的设备操作的简单性,已被广泛成功的用于食品工业。法向喷涂是一种较新的喷涂技术,颗粒在3种力的作用下,在干燥室内做螺旋式运动,所得的产品质量比底端喷涂要好。与其它两种方法相比,底端喷涂形成的膜厚不均一,喷涂后大颗粒的膜较小颗粒的膜要厚。

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%,但所得的颗粒较大,粒径一般在50~5000 μm 之间,它可成功地对大小不同、形状不规则的固体颗粒进行包埋。

2 微胶囊技术的应用

微胶囊技术从提出到现在虽然只有几十年的时间,但是目前已得到了广泛的应用。从最初的药物包覆和无碳复写纸扩展到食品添加剂、农药、医药、饲料、涂料、粘合剂、印刷、催化剂、液晶、纺织等各个

领域无不留有微胶囊的痕迹^[11~14]。

2.1 微胶囊技术在渔业方面的应用

在渔业生产中,以前主要以捕捞为主,近年来随着渔业的发展逐步转变为养殖业为主,但由于生物饵料有限,限制了养殖业的发展,因此对开发新型饲料提出了更高的要求,现今已开发出微胶囊化人工合成的饵料^[15~16]。如M·Yufra以混合维生素、乳化肽、酪朊、水解鱼蛋白、糊精的混合物为芯材,用表面聚合反应技术制成鱼饲料微胶囊,也有研究者以喷雾干燥法制备鱼饲料,但是这种方法由于溶剂的快速蒸发,使表面膜的致密性差,要想得到致密性较好的微胶囊产品,还可以在微胶囊化后再进行表面涂层。

人工合成饵料不仅含有幼苗所需的营养成分,具有一定的保存期,而且在水中它还满足幼苗的口径(10~500 μm),具有分散性和浮游性,进食前不溶解进食后在酸性消化液下,迅速溶解,被幼苗消化吸收。这种微胶囊对于研究幼苗对营养物质的需求

也是有效的,根据幼苗生长的不同时期、不同环境,适当地调节芯材的组成和含量,使其更适合幼苗的生长需要^[15]

2.2 在食品工业中的应用

微胶囊技术在食品及调味品方面的应用十分广泛。长期以来,人们都是将天然香辛料直接加入菜肴调味,而有些香辛料如花椒、大料等,由于本身的特性决定了它在菜肴中不能被充分利用,造成了很大的浪费,同时又给使用带来了许多的不利。在科学技术突飞猛进的今天,人们对调味品提出了更高的要求,要求使用方便,易于携带,储存时间长。从香辛料中提取的挥发性油是承味主体,为了减少它的挥发氧化,多采用喷雾干燥法制备微胶囊的技术将其转变为固体粉末,如花椒油微胶囊、大蒜油微胶囊等^[17~18],Thevenet, F^[19]等人研制的柑橘微胶囊, Rosenberg M^[20]研制的酯微胶囊,他们均采用阿拉伯胶为壁材。虽然阿拉伯胶的成膜性很好,但是由于它的价格较昂贵,使它的使用受到了限制。现在多数研究者以碳水化合物、胶类及蛋白质类物质的混合物为壁材,这样既可以降低成本,又保证了成膜效果好、包埋率高^[21~22]。如谢良采用大豆分离蛋白与麦芽糊精的混合物为壁材(1:8),采用喷雾干燥法制成茴香油微胶囊,包埋率达到 95.2%^[23]。向云峰以明胶和阿拉伯胶的混合物为壁材(1:1),采用水相分离法制备大蒜油微胶囊,包埋率达到 79.4%^[24]。

我国是一个粮食大国,如果开发以碳水化合物为壁材的食品微胶囊,将会有很大的市场。实验证明,用水解淀粉代替阿拉伯胶制备微胶囊取得了很好的效果,但是由于水解淀粉的成膜性相对较差,还需要添加一定的乳化剂^[25]。

维生素 C 是人体不可缺少的成分,人需要补充维生素 C,但是维生素 C 不稳定,将其制成微胶囊则解决了维生素 C 的稳定性问题。

大豆的综合开发利用是目前世界各国科技人员都热中的课题,利用廉价的大豆蛋白可以改变人们的营养水平,尤其是在人们热衷于绿色食品的今天,有着更广大的市场^[26]。但是由于大豆所特有的气味,使它不能像乳类饮料那样畅销。现在利用各种风味微胶囊,将它们直接加入到大豆制品中,例如加入到大豆酸奶及大豆冰激淋中能很好地掩盖其豆腥味,使产品具有良好的滋气味,而且包埋的香味物质不易挥发^[27]。

除了将食品添加剂微胶囊化,食品、营养素、酶

等也可进行微胶囊处理

2.3 在医药中的应用

微胶囊技术在医药业应用更是普遍,利用微胶囊技术可以使药物有控制地释放,降低药物毒性,屏蔽气味,减少对人体器官的刺激,如消炎镇痛药直接服用对胃粘膜刺激很大,长期服用有造成胃溃疡的危险。利用化学法,通过加热、萃取、冷却或冻结等方式制成微胶囊后,可以延长药物释放时间,减少对胃壁的刺激。现在人们正在利用微胶囊技术研制人造细胞,如:红血球、酶人造细胞等。利用界面聚合法制备的含血红蛋白的人造红血球细胞,解决了手术后病人急需输血及由于战争或自然灾害造成伤员大量输血而血源不足的困扰。

利用微胶囊壁膜具有半透膜的特点,可以模拟人类肾脏功能而制成人工肾脏装置——肾渗透装置。肾渗透装置是排泄和维持体液平衡的解毒装置,它是由 Ahel Rowterr 和 Turner 在 1913 年提出原理,1944 年 Kolff 应用于临床治疗实验,在它的治疗过程中已挽救了无数的慢性肾功能不全的生命。

2.4 在生物化工方面的应用

这里尤其值得一提的是生物微胶囊的固定化技术,它是指把游离的细胞或酶固定于限定的空间区域,使其保持活性并可以反复使用的技术。解玉冰^[28]等人利用海藻酸钠/聚赖氨酸/海藻酸钠(APA)微胶囊固定化培养酵母细胞,在 18 批半连续发酵中,每毫升中最高细胞密度可达 6.7×10^{10} 个,(APA 微胶囊)葡萄糖的利用率都接近 100%,1 L 培养液相应的乙醇产量为 49.2 g,发酵时间也可由悬浮培养的 16.7 h 缩短为 5 h,按发酵液中的乙醇浓度计,单个微胶囊的表观体积为 82.0 g/(L·h),比普通的连续培养要高 10 倍。

2.5 在其它方面的应用

微胶囊技术也用于涂料工业。把具有香味和驱虫效果及其它功能微胶囊助剂加入到涂料中,使涂料具有各种特殊性能。微胶囊技术应用于农药,可降低皮肤毒性,提高残存物的活性,降低土壤迁移,提高抗紫外线的辐射能力,降低植物毒性。还有许多工业领域应用微胶囊化技术,如:胶粘剂、发泡剂、阻燃剂等。

3 微胶囊技术的发展前景

国外尤其是日本,每年申报的有关微胶囊技术的专利就达上百件。同国外相比,我国的微胶囊技术还处于起步阶段,微胶囊主要以进口为主,因此还

需要进一步开发微胶囊技术的应用场合及基础理论的研究。

现在微胶囊技术已被国际上列为 21 世纪重点研究开发的高新技术。随着微胶囊技术的纵深发展出现了一种静电喷雾法制备微胶囊的技术,这种方法制备的微胶囊的粒径较均匀且为纳米级。由于这一显著特点,使得这一技术受到日益广泛的关注^[30]。纳米微胶囊,它是纳米技术中纳米加工学和纳米材料的综合,是一门交叉性学科。由于纳米微胶囊具有独特性质,使它的应用领域更为广泛。美国 IBM 公司首席科学家 Armstrong 曾说过:纳米技术将成为 21 世纪信息时代的核心^[29]。微胶囊技术也将成为本世纪的另一闪光点。

目前影响微胶囊技术发展的主要因素是壁材的开发。随着人们对微胶囊认识的不断深入,随着新材料、新设备的不断出现,微胶囊技术将在人类文明发展史上大放异彩。

参考文献:

- [1] 管 蓉,艾昭全,李建宗.高分子材料在微胶囊新技术中的应用[J].高分子材料科学与工程,1997,13(5):134—138.
- [2] Dewettink K, Huyghebaet A. Fluidized bed coating food technology[J]. Trends in Food Science & Technology, 1999, 10: 163—168.
- [3] Raze Arshady, et al. Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation; a methodological survey[J]. Polym Eng and Sci, 1993, 33(14): 865—876.
- [4] 吴克刚,余纳哲,等.油脂喷雾干燥微胶囊化的研究[J].食品科学,1998,19(1):34—34.
- [5] Green B K, et al. Manifold Record Material[P]. 美国专利 2730456, 1956—06—10.
- [6] Green B K. Oil-containing Microscopic and Method of Making Them[P]. 美国专利 2800458, 1957—07—23.
- [7] Benita S. Microencapsulation: methods and industrial applications[M]. Washington: Acs Book & Journals Division, 1996.
- [8] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [9] 王显伦. 锐孔法制备微胶囊技术研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1995, 16(4): 21—26.
- [10] Hideki Ichikawa, Kazuhiro Fujioka. Use of ion-exchange resins to prepare 100 μm-sized microcapsules with prolonged drug-release by the Wurster process[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001, 216: 67—76.
- [11] Finch C A. Polymers for microcapsule walls[J]. Chemistry and Industry, 1985, 22: 752—756.
- [12] 罗 艳,陈小立,陈水林. 香味微胶囊整理织物游离甲醛与留香效果的研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 5—8.
- [13] Naka Y, Kaetsu I, Hayashi K. Preparation of microspheres by radiation-induced polymerization (I): mechanism for the formation of monodisperse poly (diethylene glycoldimethacrylate) microspheres[J]. J Polym Sci: Polym Chem 1991, 29: 1197—1202.
- [14] 涂 云,牛亚斌,刘 璞,等. 微胶囊缓释破胶剂的室内研制[J]. 油田化学, 1997, 14(3): 213—217.
- [15] Yufera M, Pascual E, et al. A highly efficient microencapsulated food for rearing early larvae of marine fish[J]. Aquaculture, 1999, 177: 249—256.
- [16] Jones D A, Mumford J G, Gabott P G. Microcapsules as artificial food particles for aquatic filter feeders[J]. Nature (London), 1974, 247: 233—235.
- [17] 刘建辉,闫小平. 花椒油微胶囊制备工艺的研究[J]. 中国调味品, 1997, (6): 6—7.
- [18] 陈 雄,马 丽,乔 昕. 大蒜油微胶囊的研制[J]. 中国调味品, 2000, (1): 12—13.
- [19] Thevenet F. Acacia Gums: natural encapsulation agent for food ingredients[A]. In: Risch S J and Reineccius G A eds. Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients [C]. ACS Symposium Series 590, American Chemical Society: Washington D.C., 1995. 161—168.
- [20] Reineccius G A, Ward F M, Whorton C, et al. Developments in Gums Acacia for the encapsulation of flavors[A]. In: Risch S J and Reineccius G A eds. Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients [C]. ACS Symposium Series 590, American Chemical Society: Washington D.C.
- [21] Sheu T H, Roeberg M. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems[J]. J Food Sci, 1995, 60(1): 98—103.
- [22] Bhandari B R, Dumoulin E D, Richard H M J, et al. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate[J]. J Food Sci, 1992, (1): 217—221.
- [23] 谢 良,许时婴,王 璋. 茴香油喷雾干燥微胶囊化工艺的研究[J]. 中国调味品, 1997, (5): 16—19, 28.
- [24] 向云峰,文 岭. 大蒜油微胶囊制备工艺的实验研究[J]. 食品工业, 1995, (5): 29—1.
- [25] 张燕萍,刘秋育,变性淀粉作微胶囊壁材研究初探[J]. 食品工业科技, 1998, (1): 18—19.
- [26] 孔保华,孟祥晨. 微胶囊的质量评定及在大豆制品中的应用[J]. 中国粮油学报, 1998, 13(5): 56—59.
- [27] 孔保华. 风味发酵豆奶系列的研究[J]. 农牧产品开发, 1995, (9): 10—12.
- [28] 解玉冰,马小军,等. 生物微胶囊用于固定化酵母细胞的发酵[A]. 第七届全国生物化工学术会议论文[C]. 中国化工学会, 1996. 154—57.
- [29] Loscertales I G, Barrero A, Guerrero I, et al. Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets[J]. Science, 2002, 295: 1698—1702.
- [30] 张立德. 超微粉机制备与应用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.