

以壳聚糖为主要囊材的微胶囊技术及其在包装领域的应用研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.04.006

李 雪^{1, 2} 匡文轩^{1, 2}
王 军^{1, 2}

1. 江南大学
机械工程学院
江苏 无锡 214122
2. 江苏省食品先进制造装备
技术重点实验室
江苏 无锡 214122

摘 要: 对微胶囊技术以及微胶囊化的意义进行了概述; 对微胶囊的制备方法进行了综述, 阐述了各种方法的原理、适用范围和优缺点; 阐述了以壳聚糖为主要囊材的微胶囊形成机理, 并对影响微胶囊制备的相关因素进行了评述; 最后对微胶囊技术在包装行业的应用前景进行了展望, 指出了微胶囊颗粒细化、高质量化、绿色化的发展方向。

关键词: 壳聚糖; 微胶囊技术; 制备方法; 微胶囊机理

中图分类号: TB489

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)04-0048-10

0 引言

通俗地说, 微胶囊技术就是将分散均匀的固体颗粒、液体及气体物质用功能材料包裹起来形成微胶囊, 使其在特定条件下控制释放速率的技术。在 20 世纪 30 年代, 关于微胶囊技术的研究开始出现。微胶囊技术发展迅速, 至 20 世纪 50 年代, 美国的现金出纳公司 (National Cash Register Company, NCR) 利用微胶囊技术制备了无碳复写纸并应用于商业中, 从而开创了微胶囊技术应用的新时代^[1], 这是微胶囊技术第一次在包装领域中的应用。经过几十年的发展, 微胶囊制备工艺日益完善, 应用领域不断扩大, 如今微胶囊技术正向着微细化 (纳米微胶囊)、高品质化、绿色环保化方向发展。

微胶囊技术之所以能得到较好的研究和发展, 是因为在形成微胶囊时, 囊材可以很好地将芯材与外界环境隔离, 芯材自身的功能可以完好无损地得到应用。微胶囊的释放方式则是适当地破坏微胶囊, 将芯

材通过囊材渗透出来, 而囊材的性质决定芯材释放的速率。微胶囊具有方便运输的优点, 当微胶囊芯材为液体时, 由囊材将其包裹而形成微胶囊固体形式, 这对储存、运输产生了极大的便利。例如包装用的黏合剂, 黏合剂本身黏度较大, 将黏合剂制成微胶囊后, 防止了黏合剂的粘连, 这样微胶囊不但没有改变黏合剂的性质, 而且使得黏合剂变成固态形式存在。目前, 微胶囊技术被广泛应用于医药、食品、日常用品、功能性材料等领域^[2-6], 尤其在包装工业中, 之前许多包装技术的功能问题, 通过微胶囊技术可得以解决, 并且能提高产品的附加值。

1 微胶囊技术概述

1.1 芯材及囊材

微胶囊的粒径很小, 属于微米级, 其粒径一般在 1~1 000 μm 之间, 它由芯材和囊材 2 部分组成。微胶囊的形状各异, 多种多样, 主要有图 1 所示的几种

收稿日期: 2017-03-31

作者简介: 李 雪 (1993-), 女, 山东淄博人, 江南大学硕士生, 主要研究方向为运输包装,
E-mail: 1525169745@qq.com

通信作者: 王 军 (1982-), 男, 安徽巢湖人, 江南大学教授, 博士, 主要从事运输包装方面的教学与研究,
E-mail: wangj_1982@jiangnan.edu.cn

类型。

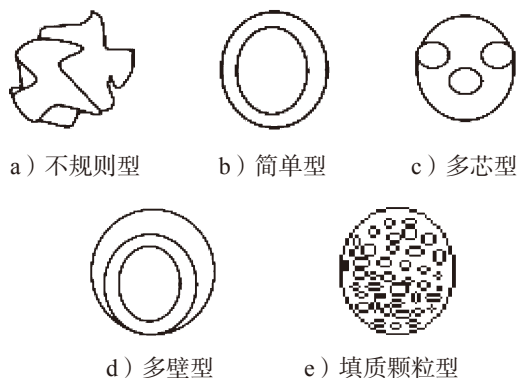


图 1 微胶囊形状分类

Fig. 1 Microcapsule shape classification

芯材可以分为 3 类：水溶性聚合物、油性聚合物和混合物。对芯材的形态没有要求，可以是固体，

也可以是液体或气体^[7]。常见的微胶囊芯材见表 1。

微胶囊外部用于包覆芯材的成膜材料为囊材，囊材的选择是微胶囊制备所要考虑的关键。囊材要具有成膜性好、生物相容性好、无毒性 and 可降解的特性，且不能与芯材发生反应。目前常用的囊材分为天然材料、半合成材料和合成材料 3 大类，主要有植物胶类（如阿拉伯胶、黄原胶、卡拉胶等）、淀粉及其衍生物类（如羧甲基淀粉、低聚糖）、糊精类（如麦芽糊精、环糊精等）、糖类（如蔗糖、麦芽糖等）、纤维素类（如甲基纤维素、羧甲基纤维素等）、蛋白质类（明胶、酪蛋白及其盐类、大豆分离蛋白等）和脂类（石蜡、蜂蜡、卵磷脂等）。实际应用中，很少只用一种包膜材料来实现微胶囊化，而是常用 2 种或 2 种以上的囊材复合来达到要求的包覆效果，且从最初的单层微胶囊发展到双层、三层微胶囊^[32]。

表 1 制备微胶囊常用的芯材分类

Table 1 Preparation of commonly used core materials for microcapsule

类 别	可 用 作 芯 材 的 物 质
精油	丁香精油 ^[8] 、薄荷油 ^[9] 、柠檬油 ^[10] 、姜黄油 ^[11] 、百里香精油 ^[12] 等
油树脂	花椒油树脂 ^[13] 、姜油树脂 ^[14] 、大蒜油树脂 ^[15] 等
脂肪及功能性油脂	核桃油 ^[16] 、猕猴桃籽油 ^[17] 、油茶籽油 ^[18] 、亚麻油 ^[19] 、苏子油 ^[20] 、松籽油 ^[21] 、EPA, DHA ^[22] 等
维生素	VD (vitamin D) ^[23] 、VE (vitamin E) ^[24] 、VC (vitamin C) ^[25] 等
天然色素	β -胡萝卜素 ^[26] 、姜黄素 ^[27] 、叶黄素 ^[28] 、原花青素 ^[29] 、番茄红素 ^[30] 、茶多酚 ^[31] 等

1.2 微胶囊化的意义

微胶囊化技术应用于包装领域的意义^[33-36]在于：

- 1) 芯材被囊材包覆其中，隔离并保护了芯材，能有效地降低外界环境对芯材的破坏；
- 2) 改变物料的状态，将液体或半固体的活性物质以微胶囊固体的形式存在，便于运输和贮存；
- 3) 囊材自身的缓释作用，能够或快或慢地人为控制芯材的释放，从而使芯材最大程度地发挥作用；
- 4) 囊材自身壁垒的作用，可以掩盖芯材自身的味道等。

2 微胶囊制备方法

微胶囊的制备方法可以分为 3 大类，即物理法、物理化学法、化学法，每一大类又可以分成若干种方法。此部分内容是对近 10 a 采用的各种制备方法的原理、适用范围和优缺点进行归纳总结。

2.1 物理制备方法

微胶囊的物理制备方法与化学法及物理化学法

相比，其机械设备的成本较高，且机械运行复杂。常用的物理制备方法的原理、适用范围和优缺点如表 2 所示。

常用的物理法制备微胶囊的工艺流程如下。

1) 喷雾干燥法。先将囊材溶解成溶液，与芯材混合后，用喷雾器将混合溶液在热气流中雾化，使囊材的溶剂蒸发，进行干燥固化，形成微胶囊。通过喷雾干燥，颗粒尺寸可以非常容易地更改到适合调试的可控释放形态，并得到其他理想的粉末性能。喷雾干燥法最适用于亲油性液体物料的微胶囊化，芯材的憎水性越强，包埋效果越好。喷雾干燥法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 2 所示。

2) 喷雾冷却法。该方法的原理与喷雾干燥法基本相同，不同的是使用降温凝固制成微胶囊，后续处理方法不同。目前已经应用于制备复合维生素微胶囊，也可用于水溶性物质的微胶囊化。喷雾冷却法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 3 所示。

表 2 微胶囊物理制备方法的原理、适用范围及优缺点

Table 2 The principle, scopes of application, and pros and cons of physical prepared microcapsules

方 法	原 理	适用范围	优 缺 点
喷雾干燥法 ^[33]	先将囊材溶解成溶液，与芯材混合，用喷雾器将混合溶液在热气流中雾化，使囊材的溶剂蒸发，进行干燥固化，形成微胶囊	适合于固态和液态的芯材。囊材：阿拉伯胶、碳水化合物、明胶、纤维素等；芯材：香料、油树脂、维生素等	优点：成本低，工艺简单，适宜工业化生产；缺点：囊材的包裹率不高，设备耗能较大
喷雾冷却法 ^[34]	先将囊材溶解成溶液，与芯材混合，用喷雾器将混合溶液在热气流中雾化，使囊材的溶剂蒸发，降温凝固成微胶囊	适合油脂、添加剂、香料等	优点：对水溶性物质的芯材具有缓释和保护作用
空气悬浮法 ^[7]	垂直气流使芯材悬浮，囊材溶解成溶液，经喷嘴喷射于芯材表面，热气流使溶剂干燥形成微胶囊	适合石蜡等固体芯材	优点：制得的微胶囊囊材厚度适中且均匀
挤压法 ^[33,35]	将囊材制成溶液，混合芯材，然后将混合溶液挤压进入冷却介质中，囊材包裹芯材后变硬，形成微胶囊	囊材：琼脂、碳水化合物、明胶、等；芯材：维生素、香精油等热敏性物质	优点：制得的微胶囊囊膜致密，阻隔性好，能够防止芯材本身性质的流失；缺点：囊材种类较少
分子包埋法 ^[36]	利用 β - 环糊精疏水性空腔结构，芯材必须有疏水性的一端，疏水性芯材的一端进入 β - 环糊精囊材结构的空腔中，利用分子之间的作用力形成微胶囊	囊材：具有空腔疏水性结构的 β - 环糊精及其衍生物；芯材：具有疏水性一端的物质，如色素、香精油、油树脂等	优点：成本低、操作简单，产品稳定；缺点：芯材和囊材需要具有疏水性的结构，要求较高，种类较少
溶剂蒸发法 ^[37]	将芯材和囊材有序地加入有机溶液中，将得到的溶液加入与囊材不相容的溶液，加热使溶剂蒸发囊材析出成微胶囊	囊材：非水溶性有机物；芯材：活性物质	优点：操作方便，成本较低，可以大规模批量生产

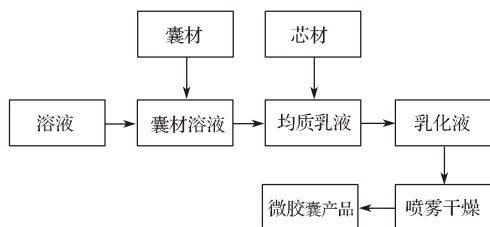


图 2 喷雾干燥法制备微胶囊产品基本流程

Fig. 2 The basic process of producing microcapsule by spray drying method

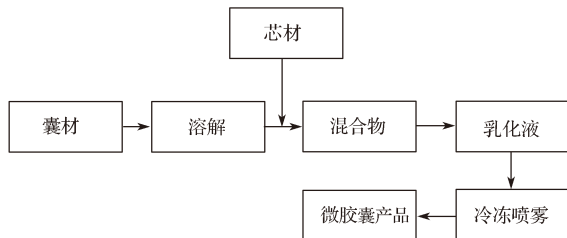


图 3 喷雾冷却法制备微胶囊产品基本流程

Fig. 3 The basic process of producing microcapsule by spray cooling method

3) 空气悬浮法。空气悬浮法制备微胶囊是一种流态化操作过程，需要有底喷流化装置，垂直气流使芯材悬浮，囊材溶解成溶液，经喷嘴喷射于芯材表面，热气流使溶剂固化干燥形成微胶囊产品。该方法制得的微胶囊囊材厚度适中且均匀。空气悬浮法制备微胶

囊产品的基本工艺流程如图 4 所示。

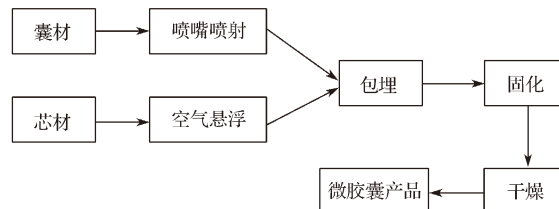


图 4 空气悬浮法制备微胶囊产品基本流程

Fig. 4 The basic process of producing microcapsule by air suspension method

4) 挤压法。将囊材制成溶液，混合芯材，然后将混合溶液挤压进入冷却介质中，通过挤压，囊材包裹芯材后变硬形成微胶囊产品。此方法制得的微胶囊囊膜致密，阻隔性好，能够较好地保持芯材本身的性能，适合于热敏感性芯材，不过囊材种类较少。以香精油做芯材为例，挤压法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 5 所示。

5) 分子包埋法。此方法的芯材必须具有疏水性，利用囊材具有的疏水性空腔结构以及分子之间的作用力形成微胶囊，常用的囊材是具有空腔结构的 β - 环糊精，芯材与囊材混合后经干燥处理得到微胶囊产品。分子包埋法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 6 所示。

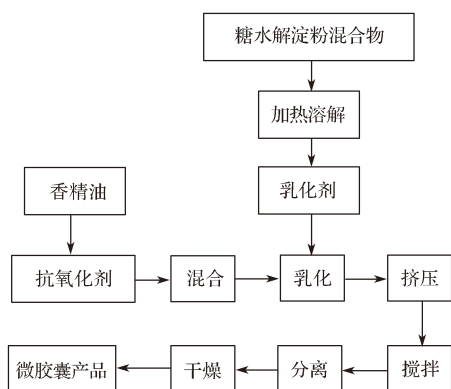


图 5 挤压法制备微胶囊产品基本流程

Fig. 5 The basic process of producing microcapsule by extrusion method

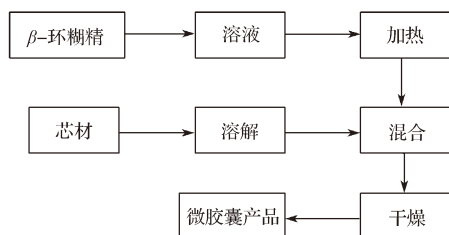


图 6 分子包埋法制备微胶囊产品基本流程

Fig. 6 The basic process of producing microcapsule by molecular embedding method

6) 溶剂蒸发法。将芯材、囊材依次分散于有机溶液中, 然后加入与囊材不相容的溶剂中, 加热使溶剂蒸发, 这时囊材析出, 形成微胶囊产品。该方法操作简单, 可以进行大规模生产, 并且成本较低。溶剂蒸发法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 7 所示。

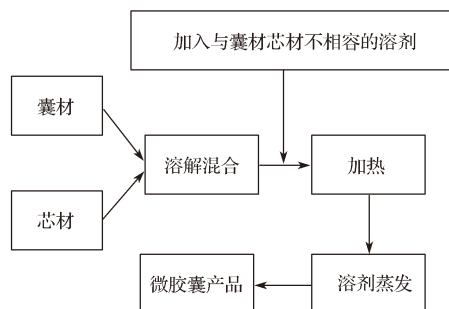


图 7 溶剂蒸发法制备微胶囊产品基本流程

Fig. 7 The basic process of producing microcapsule by solvent evaporation method

2.2 物理化学制备方法

通过改变 pH 值、温度等外界环境制备微胶囊的方法称为物理化学法。常用的物理化学制备方法的原理、适用范围和优缺点如表 3 所示。

表 3 微胶囊物理化学制备方法的原理、适用范围及优缺点

Table 3 The principle, scopes of application, and pros and cons of physical chemistry prepared microcapsules

方 法	原 理	适用范围	优 缺 点
单凝聚法 ^[38-39]	将囊材制成溶液, 芯材溶于其中, 向溶液中加入凝胶剂, 使凝胶剂与溶液中大部分的水结合, 从而降低囊材的溶解度而析出成微胶囊	囊材: 果胶、明胶、聚乙烯醇等; 芯材: 精油、油脂	优点: 不需要有机交联剂, 不需要有机溶剂, 工艺简单; 缺点: 成本高, 微胶囊微粒较大
复凝聚法 ^[40-41]	利用异种电荷相互吸引的原理, 将 2 种带有不同电荷的水溶性聚合物进行溶解, 形成囊材溶液, 与芯材进行混合, 2 种囊材相互吸引包裹芯材, 使得囊材的溶解度降低, 凝聚成微胶囊产品	囊材: 海藻酸钠、明胶、琼脂等; 芯材: 香精油、油脂等	优点: 芯材是不溶于水的物质, 得到的微胶囊较好; 缺点: 成本较高
水相分离法 ^[38]	将水溶性囊材溶于水中, 与芯材混合, 形成的聚合物在水溶液中均相分离, 凝聚成微胶囊产品	囊材: 明胶、阿拉伯胶; 芯材: 热敏性物质	优点: 只需改变溶液体系的 pH 值, 降低液体的挥发性, 使得高分子不溶于水而沉降得到微胶囊产品
油相分离法 ^[39]	将囊材制成溶液, 将芯材也加入其中, 再加入一种与囊材不相容的溶剂, 引发相分离形成微胶囊	囊材: 聚乙烯、聚苯乙烯等	缺点: 芯材在 2 种溶剂中不能发生反应, 因而种类受到限制
干燥浴法 (复相乳化法) ^[40]	将芯材与囊材混合进行乳化, 形成液滴分散于介质中, 采用加压、加热等手段, 将囊材中溶剂去除, 再与介质分离形成微胶囊。W/O/W 型和 O/W/O 型是根据微胶囊化介质的不同形成的 2 种方法	水浴干燥法 W/O/W 型应用于过氧化氢酶的微胶囊化; 油浴干燥法 O/W/O 型可用于鱼肝油的微胶囊化	缺点: 产品质量不很稳定
熔化分散法 (冷凝法) ^[41]	囊材为蜡状物质, 将芯材分散于囊材中, 受热并形成微粒, 冷却固化后形成微胶囊	囊材: 石蜡; 芯材: 热敏性物质等	优点: 无需复杂的设备, 易于操作; 缺点: 制备的微胶囊稳定性差

常用的物理化学法制备微胶囊的工艺流程如下。

1) 单凝聚法。将芯材分散于一种高分子囊材中, 加入凝聚剂后, 由于大量的水分与凝聚剂结合, 使囊材溶解度下降凝聚成微胶囊。该工艺简单, 易于控制, 且包覆率较高, 可以制得粒径不同的微胶囊, 但相应的成本较高。以明胶做囊材为例, 单凝聚法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 8 所示。

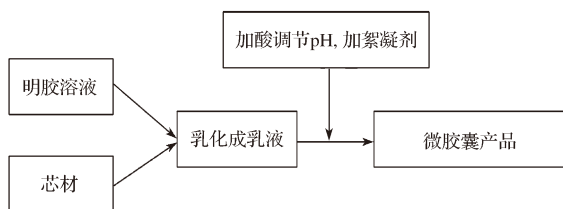


图 8 单凝聚法制取微胶囊产品工艺流程

Fig. 8 The basic process of producing microcapsule by single condensation method

2) 复凝聚法。复凝聚法与单凝聚法的不同之处在于囊材是 2 种带有相反电荷的物质, 将芯材包埋其中, 改变 pH 值、温度以及溶液浓度, 使 2 种囊材由于电荷间的相互作用, 溶解度下降而凝聚成微胶囊析出, 该方法对非水溶性芯材具有高效、高产的特点。以明胶-阿拉伯胶混合物做囊材为例, 复凝聚法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 9 所示。

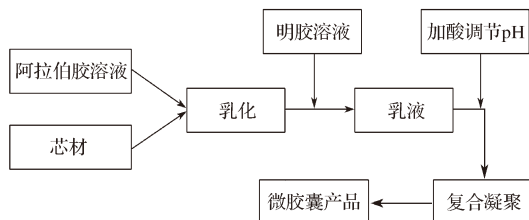


图 9 复凝聚法制取微胶囊产品工艺流程

Fig. 9 The basic process of producing microcapsule by complex agglomeration method

3) 油相分离法。油相分离法是将凝聚物在油中进行分离, 制备微胶囊产品。其囊材和芯材形成自由流的凝聚相, 并使其稳定地环绕在芯材微粒的周围, 再向囊材的有机溶液中加入一种与囊材不相容的溶剂, 引发相分离形成微胶囊。该方法适合水溶性或亲水性物质的微胶囊化。以 PEG6000 做囊材为例, 油相分离法制备微胶囊的基本工艺流程如图 10 所示。

4) 水相分离法。水相分离法是将凝聚物在水溶液中进行分离, 制备微胶囊产品。水相分离法与油相分离法不同在于将水溶性的囊材溶于水中, 与芯材混合, 形成的聚合物在水溶液中均相分离, 凝聚成

微胶囊产品, 适合于热敏性物质的微胶囊化。水相分离法只需改变溶液体系的 pH 值, 降低液体的挥发性, 使得高分子不溶于水, 从而沉降得到微胶囊产品。以明胶做囊材为例, 水相分离法制备微胶囊的基本工艺流程如图 11 所示。

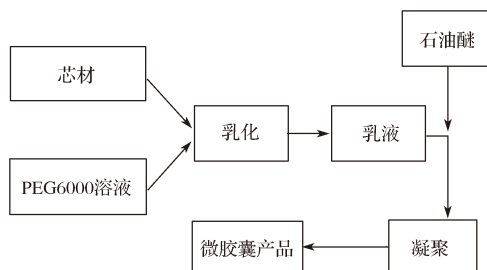


图 10 油相分离法制备微胶囊产品工艺流程

Fig. 10 The basic process of producing microcapsule by oil phase separation method

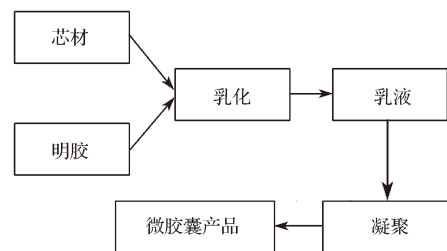


图 11 水相分离法制备微胶囊产品工艺流程

Fig. 11 The basic process of producing microcapsule by water phase separation method

5) 干燥浴法。将芯材与囊材混合进行乳化, 形成液滴分散于介质中, 采用加压、加热等手段将囊材中溶剂去除, 再与介质分离, 经过挥发、离心形成微胶囊。水浴干燥法 (W/O/W 型) 和油浴干燥法 (O/W/O 型) 是根据微胶囊化介质不同形成的 2 种方法。目前 W/O/W 型主要应用于过氧化氢酶的微胶囊化, O/W/O 型主要用于鱼肝油的微胶囊化。干燥浴法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 12 所示。

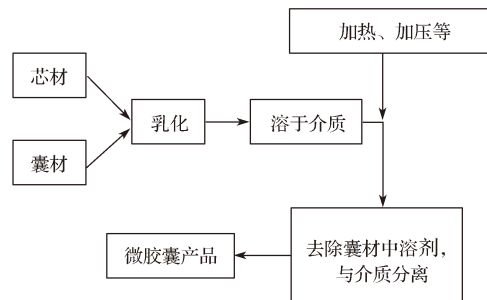


图 12 干燥浴法制备微胶囊产品工艺流程

Fig. 12 The basic process of producing microcapsule by dry bath method

6) 熔化分散法。熔化分散法制备微胶囊产品的基本工艺流程如图 13 所示。

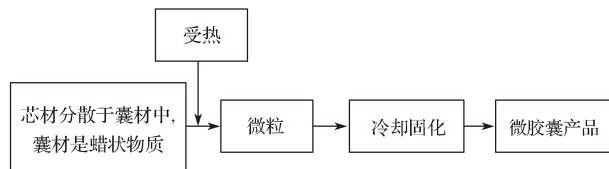


图 13 熔化分散法制备微胶囊产品工艺流程

Fig. 13 The basic process of producing microcapsule by melting dispersion method

熔化分散法的囊材是蜡状物质如石蜡等，芯材是热敏性物质，将芯材分散于囊材中受热并形成微粒，冷却固化后形成微胶囊。该方法无需复杂的设备，易于操作，但是制备的微胶囊稳定性较差。

2.3 化学制备方法

化学法是利用化学的基本原理，以化学反应为主，将小分子单体聚合反应成高分子即成膜材料，将芯材包覆其中形成微胶囊。常用的化学制备方法的原理、适用范围和优缺点如表 4 所示。

表 4 微胶囊化学制备方法的原理、适用范围及优缺点

Table 4 The principle, scopes of application, and pros and cons of chemistry prepared microcapsules

方 法	原 理	适用范围	优 缺 点
锐孔法 ^[31]	将囊材聚合物溶解，再将芯材加入其中，将混合液用锐孔装置加到另一种溶液中，从而将胶囊析出	囊材：聚乙烯醇（PVA）、明胶等； 芯材：对紫外光敏感的物质	优点：不需要有机溶剂，操作简单，微胶囊粒径小
原位聚合 ^[24]	单体或者其可溶性凝聚体、催化剂，形成低聚物，然后在芯材的表面发生凝聚反应，形成微胶囊	囊材：聚苯乙烯（PS）、聚氨酯（PU）等； 芯材：水溶性、油性物质	缺点：单体反应前必须是可溶的，反应后聚合物是不可溶的且成本较高
界面聚合 ^[24]	将两种单体分别溶于不同的溶剂之中，然后将一种溶液分散到另一种溶液之中，在两种溶液的界面发生反应，形成微胶囊	囊材：聚氨酯、聚酰胺（PA）等；芯材：活性物质	优点：芯材可以很好地得到保护，利用率高；缺点：芯材要耐酸碱性，不能与单体发生反应

3 以壳聚糖为主要囊材的微胶囊化

3.1 壳聚糖微胶囊形成机理

1) 降低壳聚糖溶解度。利用单凝聚法制备微胶囊时，将芯材溶于囊材壳聚糖溶液中，加入凝胶剂，凝胶剂与溶液中大部分的水结合，以此降低壳聚糖的溶解度来形成微胶囊。由于壳聚糖为阳离子高分子，需在稀酸溶液中被溶解。溶液中存在的其他阴离子与壳聚糖的溶解性具有密切关系。若溶液中存在醋酸盐、乳酸盐时，壳聚糖的溶解度会提高，这种现象称为盐溶^[38]；若溶液中存在磷酸盐、硫酸盐时，壳聚糖所带正电荷被大量中和，从而降低了壳聚糖的溶解度，使壳聚糖沉淀析出^[38]。单凝聚法这种物理制备方法就是利用这个原理，向壳聚糖稀酸溶液中滴加凝聚剂制备得到微胶囊。

2) 异种电荷间相互作用。利用异种电荷相互吸引的原理，将 2 种带有不同电荷的水溶性聚合物进行溶解，利用囊材之间的相互吸引作用包裹芯材，使得囊材的溶解度降低，凝聚成微胶囊产品。由于壳聚糖溶液中有大量的正电荷，可选择任何阴离子高分子来与其复合，利用相反电荷间的相互作用，降低囊材的

溶解度，从而形成微胶囊。

3) 形成乳液后交联固化。将芯材与囊材混合后进行乳化，形成液滴分散于介质中，采用加压、加热等手段，将囊材中溶剂去除，再与介质分离形成微胶囊。W/O/W 型和 O/W/O 型是根据微胶囊化介质的不同形成的 2 种方法，即水浴干燥法和油浴干燥法。此方法是制备微胶囊常用的方法，传统的乳化方式一般有机械搅拌、超声法，其缺点是微胶囊粒径不均匀。对于不同的芯材和囊材，微胶囊化时所采用的具体方法也有所不同。

3.2 制备壳聚糖微胶囊的影响因素

1) 单凝聚法。单凝聚法的关键是降低壳聚糖在溶剂中的溶解度。影响壳聚糖凝聚的因素较多，有壳聚糖的脱乙酰度、浓度、温度等。

王玮等^[41]采用单凝聚法制备壳聚糖微胶囊，对影响微胶囊制备的因素进行了评价。实验得出壳聚糖的质量分数达到 0.1% 左右时，壳聚糖囊材形成的微胶囊质地均匀。随着壳聚糖浓度的增加，微粒的粒径也随之增大，同时壳聚糖黏度增加，使得微胶囊的形成越困难。当体系的反应温度达到 50 ℃ 时，微

胶囊较理想,温度对微胶囊粒径均匀性有重要影响,温度太高或太低对微胶囊的形成都不利。温度过高,溶液中溶剂蒸发太快,部分微胶囊会黏连在一起;温度太低,溶剂蒸发太慢,使得壳聚糖囊材之间黏度降低,微胶囊也不易形成。电解质对胶凝的影响:由于壳聚糖为阳离子聚合物,阴离子对于壳聚糖微胶囊的形成影响较大,溶液中阴离子电荷数越多,电荷之间的作用加强,对微胶囊形成越有利。

2)复凝聚法。王玮等^[41]以壳聚糖-海藻酸钠复合微囊成囊为例,采用复凝聚法制备壳聚糖微胶囊,对影响微胶囊制备的因素进行了评价。

壳聚糖的脱乙酰度影响:当壳聚糖脱乙酰度增大时,壳聚糖的黏度会降低,壳聚糖的酸溶液中所带的阳离子电荷会增加,与带负电荷的高分子发生静电反应越困难。所以壳聚糖脱乙酰度越大对微胶囊的形成越不利,脱乙酰度是否合适是影响微胶囊形成的关键因素。

壳聚糖和芯材海藻酸钠浓度的影响:复凝聚法中,当高分子材料2种相反电荷数量一样时才能获得最优的制备条件。而且囊材壳聚糖和芯材海藻酸钠的浓度也不能过高,否则会导致粒径随浓度的增加而增加,从而有较大面积的黏连。

3)乳化固化法。乳液的固化方法是用去除溶剂的方法除去壳聚糖溶液中的水分,从而使微胶囊固化。壳聚糖结构上的氨基有利于用化学反应的方法固化凝胶。该方法是最常用的制备方法,王玮等^[41]对相关影响因素进行了评价。

壳聚糖浓度对成囊的影响:囊粒径会随浓度的增加而增加,使得微胶囊之间不易分散开,此时微胶囊对芯材的裹包效率将提高。当壳聚糖浓度过小时,制备的微胶囊强度较差。交联剂用量对成囊的影响:随着交联剂用量的增加,高分子之间的孔隙变小,囊材对芯材的裹包越紧密,但也会出现微囊不易分开的问题。

4 微胶囊技术在包装领域的发展前景

在我国,微胶囊技术在印刷包装领域的应用才刚刚起步,不像在医学方面的应用已经比较成熟。作为包装行业引进的一项新技术,事实证明了其对包装行业产生了积极作用。在抗菌活性包装材料方面,通过微胶囊技术控制其释放速率,提高抗菌剂在全降解活性包装材料热加工过程中的稳定性,从而延长食

品的货架寿命。例如,周春禾等^[39]利用囊材为特殊疏水结构的 β -环糊精,以尤加利精油为芯材,得到具有抗菌功能的微胶囊,并利用沉浸凝胶法制备抗菌性纤维素薄膜。

微胶囊技术的成本较高及囊材选取较困难,使得微胶囊技术发展受阻,所以必须先解决2方面的问题:一方面是对与微胶囊技术理论方面的研究还不成熟,对于微胶囊芯材释放机理问题的研究、多相介质中芯材释放的传导问题的研究报道较少;另一方面是微胶囊的制备成本较高,且囊材在安全性选择上要求较高。微胶囊制备对囊材的要求非常高,与芯材、基材的相容性需要考虑,所应用的领域是否需要耐高温、耐湿等也是囊材需要考虑的因素。

微胶囊结构的独特性使得此技术与包装印刷领域的结合成为国内外的一大发展热点,从而引起了国内外相关行业人员的兴趣和重视。目前,从微胶囊技术在包装行业的发展来看,其发展的空间十分乐观。微胶囊技术被要求向着微细化(纳米微胶囊)、高品质化、绿色环保化的方向发展,这也是包装行业一致的目标,相信微胶囊技术将会被普遍应用于包装印刷行业。

参考文献:

- [1] 徐静逸,吴潮波,张大德,等.微胶囊技术与影像材料[J].信息记录材料,2005,6(4):31-36.
XU Jingyi, WU Chaobo, ZHANG Dade, et al. Microcapsule Process Technology and Imaging Materials[J]. Information Recording Materials, 2005, 6(4): 31-36.
- [2] DUBEY R, SHAMI T C, RAO K U B. Microencapsulation Technology and Applications[J]. Defence Science Journal, 2009, 59(1), 82-95.
- [3] NAZZARO F, ORLANDO P, FRATIANNI F, et al. Microencapsulation in Food Science and Biotechnology[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2012, 23(2): 182-186.
- [4] GOUIN S. Microencapsulation: Industrial Appraisal of Existing Technologies and Trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2004, 15(7/8): 330-347.
- [5] SUNDER L T, ACHHRISH G, KESHARI J, et al. Microencapsulation Techniques and Its Application: A Review[J]. The Pharma Research, 2010, 3(1): 112-116.
- [6] BANSODE S S, BANARJEE S K, GAIKWAD D D.

- Microencapsulation: A Review[J]. International Journal of Pharma-Ceutical Sciences Review and Research, 2010, 1(2): 38-43.
- [7] 罗 艳, 陈水林. 微胶囊技术 [J]. 环球科技, 1999, 10(183): 3.
LUO Yan, CHEN Shuilin. Microcapsule Technology[J]. Global Technology, 1999, 10(183): 3.
- [8] 郝喜海, 孙 森, 邓 靖, 等. 丁香精油微胶囊抗菌包装薄膜 [J]. 塑料, 2012, 41(1): 64-66.
HAO Xihai, SUN Miao, DENG Jing, et al. Microcapsule Antibacterial Film from Clove Oil[J]. Plastics, 2012, 41(1): 64-66.
- [9] 董志俭, 沈 煜, 夏书芹, 等. 复合凝聚球状多核薄荷油微胶囊的壁材选择及固化研究 [J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(8): 40-44.
DONG Zhijian, SHEN Yu, XIA Shuqin, et al. The Selection of Wall Material and the Investigation of Hardening Process About Spherical Multinuclear Microcapsules Encapsulating Peppermint Oil by Coacervation[J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(8): 40-44.
- [10] YULIANI S, BHANDARI B, RUTGERS R, et al. Application of Microencapsulated Flavor to Extrusion Product[J]. Food Reviews International, 2004, 20(2): 163-185.
- [11] 董志俭, 李 欢, 励建荣, 等. 微胶囊化姜黄油对冷藏鲢鱼鱼丸的保鲜效果 [J]. 食品工业科技, 2015, 36(18): 341-344.
DONG Zhijian, LI Huan, LI Jianrong, et al. Effect of Curcuma Oil Microencapsulated on the Quality of Silver Carp Fish-Ball During Chilled Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(18): 341-344.
- [12] 王 娣, 许 晖, 汪张贵, 等. 百里香精油的微胶囊制备及其缓释性能 [J]. 食品科学, 2013, 34(6): 60-63.
WANG Di, XU Hui, WANG Zhanggui, et al. Microencapsulation and Controlled-Release Properties of Thymus Oil[J]. Food Science, 2013, 34(6): 60-63.
- [13] 向云峰, 杨佳祝, 李光辉, 等. 花椒油树脂微胶囊生产工艺的研究 [J]. 四川大学学报 (自然科学版), 1996, 33(6): 760-764.
XIANG Yunfeng, YANG Jiazhu, LI Guanghui, et al. Studies on Microencapsulation Process of Xanthoxylum Oleoresin[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 1996, 33(6): 760-764.
- [14] 蒋和体, 刘晓丽. 酵母胞壁微胶囊化姜油及其释放规律的研究 [J]. 中国粮油学报, 2005, 20(6): 91-93.
JIANG Heti, LIU Xiaoli. Microencapsulation of Gingerin with Yeast Cell Wall: Technology and Inclusion Releasing Investigation[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2005, 20(6): 91-93.
- [15] 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.
CHEN Xiong, MA Li, QIAO Xin. Research and Producing Garlic Oil Microcapsule[J]. China Condiment, 2000(1): 12-13.
- [16] 阎师杰, 吴彩娥, 寇晓虹, 等. 核桃油微胶囊化工艺的研究 [J]. 农业工程学报, 2003, 19(1): 168-171.
YAN Shijie, WU Cai'e, KOU Xiaohong, et al. Technology of Walnut Oil Microencapsulation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2003, 19(1): 168-171.
- [17] 冯卫华, 刘邻渭, 许克勇. 猕猴桃籽油微胶囊化技术研究 [J]. 农业工程学报, 2004, 20(1): 234-237.
FENG Weihua, LIU Linwei, XU Keyong. Microencapsulation of Kiwi Fruit Seed Oil[J]. Transactions of The Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004, 20(1): 234-237.
- [18] 王承南, 钟海雁, 谢碧霞. 油茶籽油微胶囊凝聚法工艺技术的研究 [J]. 中南林学院学报, 2001, 21(4): 28-31.
WANG Chengnan, ZHONG Haiyan, XIE Bixia. The Polymeric Microencapsulation of Oil-Tea Camellia Seed Oil[J]. Journal of Central South Forestry University, 2001, 21(4): 28-31.
- [19] 黄凤洪, 夏伏建, 王江薇, 等. 亚麻油粉末油脂制备的研究 [J]. 中国油料作物学报, 2002, 24(4): 65-68.
HUANG Fenghong, XIA Fujian, WANG Jiangwei, et al. Study on the Microencapsulation of Linseed Oil[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2002, 24(4): 65-68.
- [20] 崔 凯, 丁霄霖. 苏子油的微胶囊化技术研究 [J]. 中国粮油学报, 1997, 12(6): 36-39.
CUI Kai, DING Xiaolin. Study on the Microencapsulation of Perilla Oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 1997, 12(6): 36-39.
- [21] 何东平, 李丽娟, 付 帅. 松籽制取松籽油及其微胶囊化的研究 [J]. 中国油脂, 2003, 28(2): 34-36.
HE Dongping, LI Lijuan, Fu Shuai. Production of Pine Nut Oil and Its Microencapsulation[J]. Chinese Grease, 2003, 28(2): 34-36.
- [22] 殷小梅, 许时婴. EPA DHA 的微胶囊化: 壁材的筛选 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(1): 33-36.
YIN Xiaomei, XU Shiyong. Microencapsulations of EPA and DHA: Wall-Material Selection[J]. Food and Fermentation Industries, 2000, 26(1): 33-36.

- [23] 李 强, 谭天伟. 维生素 D2 微囊的制备与研究 [J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2): 6-9.
LI Qiang, TAN Tianwei. Preparation Microcapsules for Vitamin D2 Microcapsules[J]. Food and Fermentation Industries, 2004, 30(2): 6-9.
- [24] 郑茂强, 金征宇, 张燕萍. 微胶囊化 VE 油制备、表征及其释放规律的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(11): 91-94.
ZHENG Maoqiang, JIN Zhengyu, ZHANG Yanping. Preparation, Characterization and Release Rate of CCOMD-Vitamin E Microcapsule[J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 32(11): 91-94.
- [25] SHARMA R, LAL D. Fortification of Milk with Microencapsulated Vitamin C and Its Thermal Stability[J]. Journal of Food Science and Technology, 2005, 42(2): 191-194.
- [26] 何 玲, 刘树文, 张新平. 天然胡萝卜素微胶囊工艺参数的探讨 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(2): 167-172.
HE Ling, LIU Shuwen, ZHANG Xinping. Study on the Technology of Microcapsule of Natural Carotene[J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2007, 35(2): 167-172.
- [27] 刘树兴, 胡小军, 杨大庆, 等. 微胶囊化姜黄色素的制备与性质研究 [J]. 食品科学, 2004, 25(11): 164-167.
LIU Shuxing, HU Xiaojun, YANG Daqing, et al. Study on the Preparation and Property of Microencapsulation Curcumin[J]. Food Science, 2004, 25(11): 164-167.
- [28] 张莉华, 许新德, 陈少军, 等. 微胶囊叶黄素理化性质及其稳定性研究 [J]. 中国食品添加剂, 2007(1): 92-95.
ZHANG Lihua, XU Xinde, CHEN Shaojun, et al. Studies on the Physical and Chemical of Properties of Microencapsulated Lute in and Its Stability[J]. China Food Additives, 2007(1): 92-95.
- [29] 张连富, 杜彦山, 牟德华. 原花青素的微胶囊化研究 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 64-66.
ZHANG Lianfu, DU Yanshan, MOU Dehua. Study on the Microencapsualtion of Proanthey Anidins[J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 32(2): 64-66.
- [30] 孙传庆, 胡小明, 朱金玲, 等. 番茄红素的微胶囊化研究和稳定性实验 [J]. 食品科技, 2007(2): 166-170.
SUN Chuanqing, HU Xiaoming, ZHU Jinling, et al. Study on Microencapsulation Technology of Natural Lycopene and Its Stability[J]. Food Science and Technology, 2007(2): 166-170.
- [31] 孙兰萍, 许 晖, 张 斌, 等. 食品成分微胶囊制备技术及发展趋势展望 [J]. 农产品加工·学刊, 2008(5): 12-17.
SUN Lanping, XU Hui, ZHANG Bin, et al. Current Technologies and Trends of Preparation of Food Ingredients Microcapsules[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2008(5): 12-17.
- [32] 陈小威, 孙尚德, 周文雅. 微胶囊技术及其在功能性食品中应用的研究进展 [J]. 农产品加工·学刊, 2012(11): 139-142.
CHEN Xiaowei, SUN Shangde, ZHOU Wenya. Progress in Microcapsules Techniques Applications in Functional Foods[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2012(11): 139-142.
- [33] 王林山. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用 [J]. 冷饮与速冻食品工业, 2004, 10(2): 41-44.
WANG Linshan. Microencapsulating Techniques and Application in Food Industry[J]. Beverage & Fast Frozen Food Industry, 2004, 10(2): 41-44.
- [34] 刘殿林, 崔宏宇. 微胶囊技术原理及其在食品工业中的应用 [J]. 天津农业科学, 1999, 5(4): 26-29.
LIU Dianlin, CUI Hongyu. Principles of Microencapsulation and Its Application in Food Industry[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 1999, 5(4): 26-29.
- [35] 张可达, 徐冬梅, 王 平. 微胶囊化方法 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4): 474-480.
ZHANG Keda, XU Dongmei, WANG Ping. Microencapsulation Method[J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(4): 474-480.
- [36] 李光水, 冯治田, 丁东杰. 溶剂脱水法微胶囊的实验初报 [J]. 烟草科技, 1997(1): 33.
LI Guangshui, FENG Zhitian, DING Dongjie. Experimental Study on Solvent Dehydration Microcapsule[J]. Tobacco Science and Technology, 1997(1): 33.
- [37] 崔福德. 药剂学 [M]. 5 版. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 367-369.
CUI Fude. Pharmaceutics[M]. 5th ed. Beijing: People's Health Publishing House, 2004: 367-369.
- [38] 钱亮亮. β -环糊精肉桂醛包合物在食品包装中的基础研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
QIAN Liangliang. Basic Research on the Application of CIN- β -CD Inclusion Complex in Food Packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [39] 周春禾, 王建清, 金政伟. 尤加利精油制备微胶囊抗菌纤维素薄膜 [J]. 包装工程, 2011, 32(1): 40-42.
ZHOU Chunhe, WANG Jianqing, JIN Zhengwei.

- Preparation of Microcapsule Antibacterial Cellulose Film from Eucalyptus Oil[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 40–42.
- [40] 魏靖明, 张志斌, 冯 华, 等. 海藻酸钠作为药物载体材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(8): 20–22.
- WEI Jingming, ZHANG Zhibin, FENG Hua, et al. Study on Alginate as Drug Carrier Material[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(8): 20–22.
- [41] 王 玮, 金邻豫, 白 颖, 等. 不同方法制备壳聚糖微囊形成机理初探 [J]. 河南大学学报 (医学版), 2010, 29(4): 253–257.
- WANG Wei, JIN Linyu, BAI Ying, et al. Preliminary Study on the Possible Mechanisms of Chitosan Microcapsules Prepared by Various Methods[J]. Journal of Henan University (Medical Science), 2010, 29(4): 253–257.

Microcapsule Technology with Chitosan as the Main Wall Material and Its Application in Packaging

LI Xue^{1,2}, KUANG Wenxuan^{1,2}, WANG Jun^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi Jiangsu 214122, China)

Abstract: The concept and basic principle of microcapsule technology were expounded with the significance of microcapsules. The preparation methods of microcapsules were summarized including the principles, scopes of application and relative merits. The formation mechanism of microcapsules with chitosan as the main wall material was described, and the related factors affecting the preparation of microcapsules were reviewed. Finally, the prospects of the development of microcapsule technology in packaging industry were viewed, with the development direction in fine, high quality, environmentally friendly, cost-effective microcapsule indicated.

Keywords: chitosan; microcapsule technology; preparation methods; microcapsule mechanism