

补骨脂挥发油微胶囊包埋工艺优化及其在卷烟中的应用

徐 达¹,苏加坤^{1*},蔡继宝¹,罗娟敏¹,张文惠²

(1.江西中烟工业有限责任公司 技术研发中心,江西 南昌 330096; 2.江西中医药大学,江西 南昌 330006)

摘要:采用β-环糊精作为壁材制备补骨脂挥发油微胶囊,通过单因素试验和正交试验考察了芯材与壁材比例、包埋温度、研磨时间、乳化剂添加量对包埋工艺的影响。结果表明:β-环糊精包埋补骨脂挥发油的最优工艺条件为:芯材和壁材比例(质量比)1:10、包埋温度50℃、反应时间2h、乳化剂添加量0.4%。按照上述最优工艺条件对补骨脂挥发油进行包埋,补骨脂挥发油的包埋率可达62.3%,补骨脂挥发油利用率为81.4%。将此补骨脂挥发油微胶囊按0.02g/支的用量添加到卷烟滤嘴中,卷烟的药草香韵增加明显,香气质、烟气浓度均有不同程度的提高。

关键词:补骨脂挥发油;β-环糊精;微胶囊;工艺优化

中图分类号:TQ657+.4;TS45 文献标志码:A 文章编号:1004-3268(2015)07-0148-05

Optimization of Microencapsulation of Psoralen Volatile Oil by β-cyclodextrin and Application of Microcapsules in Cigarettes

XU Da¹,SU Jiakun^{1*},CAI Jibao¹,LUO Juanmin¹,ZHANG Wenhui²

(1. Technology Center, China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang 330096, China;

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China)

Abstract: The manufacture of microcapsules of psoralen volatile oil by imbedding method using β-cyclodextrin as the wall materials was investigated. The influence of the ratio of core to wall, concentration of emulsifier, temperature and reaction time on the microencapsulation efficiency was evaluated. The optimum conditions were as follows: the ratio of core to wall was 1:10, the concentration of emulsifier was 0.4%, the embedding temperature was 50℃, and reaction time was 2 h. Under the condions, the imbedding rate of psoralen volatile oil was 62.3%, and the utilization rate was 81.4%. The results showed that the flavor of tobacco was improved when the microcapsules were added to a cigarette with 0.02 g.

Key words: psoralen volatile oil; β-cyclodextrin; microcapsules; process optimization

近年来,天然高分子材料作为烟用香精缓释制剂的相关研究受到世界各国研究者的关注^[1-4]。微胶囊技术是一种利用天然或合成高分子材料将某些固体、液体、气体物质包埋起来,形成具有半通透性或密封囊膜的微小粒子的技术。其中,微胶囊的制备过程中,被包裹的物质称为芯材,包裹物质称为壁

材。微胶囊技术因具备较好的香气缓释效果而广泛应用于食品香料、纺织行业。在烟草行业,现有的香精加入方法主要是直接往烟丝中加入香精,或者在滤嘴中加入粘附有香精的香线^[5-6]。这2种方法的缺点是香精滞留时间较短,香精释放不均匀。将烟用香精微胶囊化后,向滤嘴中添加香精微胶囊被认

收稿日期:2015-01-26
基金项目:江西中烟工业有限公司项目(赣烟工科计2012-12)
作者简介:徐 达(1987-),男,湖北咸宁人,助理工程师,硕士,主要从事烟用香料、烟草生物技术方面的研究。
E-mail:xuda99@126.com
* 通讯作者:苏加坤(1981-),男,安徽蚌埠人,工程师,博士,主要从事烟草化学方面的研究。E-mail:sujiakun@126.com

为是较为理想的卷烟加香方法,这样既能延长香精的保留期,又能避免烟丝高温燃烧而使香精变质的缺点。

作为一种无毒、安全、易生物降解的天然高分子材料, β -环糊精是性能优良的微胶囊壁材^[7-11]。 β -环糊精由淀粉经酶解后形成环状结构,其环的外侧由葡萄糖的多羟基组成,具有亲水性;内壁由疏水性的 C-H 键和环氧基组成,呈疏水性,在水溶液中可选择性结合疏水性芯材,形成具有外部亲水、内部疏水的特殊结构,即分子水平的微胶囊。本研究拟用 β -环糊精为壁材,对具有浓郁药草香特征的补骨脂挥发油进行包埋,通过研究其包埋工艺,以期得到具有风格特征明显、持香稳定的烟用微胶囊产品,并将其应用在卷烟滤嘴中,为天然烟用香精香料的微胶囊化及应用提供技术依据。

1 材料和方法

1.1 供试材料

补骨脂挥发油由江西中烟工业有限责任公司技术研发中心自制; β -环糊精(食用级)由国药集团化学试剂有限公司生产;石油醚(30~60℃沸程)、吐温 80、无水乙醇等均为分析纯。

1.2 试验仪器设备

主要仪器:MR Hei-standard 磁力加热搅拌器(德国 Heidolph 公司生产)、FD240 型电热干燥箱(德国 Binder 公司生产)、HH-6 型恒温水浴锅(常州国华电器有限公司生产)、MH-1000 调温型电热套(北京科伟永兴仪器有限公司生产)、LX-300 冷却水循环机(北京长流科学仪器公司生产)、CP2245 电子天平(德国 Sartorius 公司生产)。

1.3 补骨脂挥发油微胶囊的制备方法

以 β -环糊精为壁材,按 β -环糊精:水体积比 1:6 用蒸馏水溶解,加入一定量的乳化剂吐温 80,搅拌形成 β -环糊精饱和溶液;取适量补骨脂挥发油(芯材),按补骨脂挥发油与乙醇体积比 1:10 溶解后,逐滴加入到 β -环糊精饱和水溶液中并进行搅拌,控制包埋温度和反应时间。反应完成后,待溶液冷却至室温后将其放在 4℃ 冰箱中静置 24 h,抽滤,50℃ 干燥至恒质量,得补骨脂挥发油微胶囊产品。

1.4 补骨脂挥发油微胶囊包埋工艺的单因素试验

1.4.1 芯材与壁材比例 按照 1.3 的试验方法,控制包埋温度为 50℃、乳化剂添加量为 0.2%、反应时间为 1 h,考察芯材与壁材的质量比(1:6、1:8、1:10、1:12、1:14)对微胶囊包埋效果的影响。

1.4.2 包埋温度 根据 1.4.1 的试验结果选择最

优的芯材与壁材比例,控制乳化剂添加量为 0.2%、反应时间为 1 h,考察包埋温度(20、30、40、50、60℃)对微胶囊包埋效果的影响。

1.4.3 反应时间 根据 1.4.1 和 1.4.2 的试验结果,选择最优的芯材与壁材比例、包埋温度,控制乳化剂添加量为 0.2%,考察反应时间(0.5、1、2、3、4 h)对微胶囊包埋效果的影响。

1.4.4 乳化剂添加量 根据 1.4.1、1.4.2 和 1.4.3 的试验结果,选择最优的芯材与壁材比例、包埋温度和反应时间,考察乳化剂添加量(0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%)对 β -环糊精水溶液乳化液稳定性和微胶囊包埋效果的影响。

1.5 补骨脂挥发油微胶囊包埋工艺的正交试验

根据 1.4 单因素的试验结果,按照表 1 设计正交试验 $L_9(3^4)$,考察芯材与壁材比例、包埋温度、反应时间、乳化剂添加量对微胶囊包埋效果的综合影响。

表 1 微胶囊包埋工艺的正交试验设计

| 水平 | 因素 | | | |
|----|----------------|---------------|---------------|-----------------|
| | 芯材和壁材 比例(A) | 包埋温度 (B)/℃ | 反应时间 (C)/h | 乳化剂添 加量(D)/% |
| 1 | 1:8 | 40 | 1 | 0.2 |
| 2 | 1:10 | 50 | 2 | 0.3 |
| 3 | 1:12 | 60 | 3 | 0.4 |

1.6 测定项目及方法

微胶囊的包埋效果主要由挥发油的包埋率和利用率 2 个指标表征,测定方法如下:取制得的补骨脂挥发油微胶囊 20 g,均分成两部分,一部分直接提取挥发油,即产品中总的补骨脂挥发油含量;另一部分用石油醚和去离子水各洗涤 2 次,洗去微胶囊表面油性物质,抽滤,收集滤饼提取挥发油,即微胶囊化油性物质的含量。挥发油含量按照中国药典挥发油测定法^[12]测定,计算补骨脂挥发油的包埋率。包埋率=微胶囊化油性物质的含量/产品中总的补骨脂挥发油含量×100%;利用率=产品中总的补骨脂挥发油含量/包埋前加入的补骨脂挥发油量×100%。

乳化液稳定系数的测定方法:将反应得到的微胶囊乳液放入带刻度具塞试管中,在 20℃ 条件下以 2 000 r/min 离心 20 min,观察离心后的乳化层及游离层高度,计算乳化液稳定系数。乳化液稳定系数=(乳化液总高度-游离层高度)/乳化液总高度×100%。

1.7 补骨脂挥发油微胶囊在卷烟滤棒中的应用

依据正交试验所得的最优微胶囊制备工艺制备补骨脂挥发油微胶囊,并将其添加于“金圣”某款卷

烟滤嘴中,以未添加微胶囊的卷烟为空白对照。微胶囊添加量根据前期试验,按 0.02 g/支添加,组织 5 位评烟委员进行感官评吸,参考中式卷烟风格感官评价方法^[13],对微胶囊产品的药草香稳定性、香气质、香气量、协调性进行评价。

2 结果与分析

2.1 补骨脂挥发油微胶囊包埋工艺的单因素试验结果

2.1.1 芯材与壁材比例 从图 1 可以看出,随着壁材含量的增加,补骨脂挥发油的包埋率和利用率先逐渐升高后降低,且芯材与壁材比例为 1:10 时,包埋率、利用率均达到最大,分别为 49.1%、80.4%。这是因为 β -环糊精的空腔体积是一定的,壁材含量较低时难以完全包埋住补骨脂挥发油,故提高壁材的含量有助于改善包埋效果,提高芯材的利用率。然而,随着 β -环糊精含量的继续增加,分子空腔体积会出现过剩,补骨脂挥发油无法充分利用 β -环糊精的分子空腔,从而导致包埋率和利用率下降,故选择 1:10 作为最优的芯材与壁材比例进行后续的试验研究。

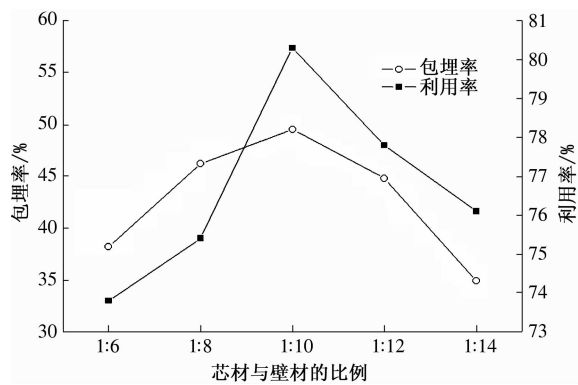


图 1 芯材与壁材比例对微胶囊包埋效果的影响

2.1.2 包埋温度 由图 2 可见,随着包埋温度的升高,补骨脂挥发油的包埋率和利用率先逐渐升高后降低,且包埋温度为 50℃ 时,包埋率、利用率均达到最大,分别为 49.3%、81.2%。这是因为当 β -环糊精:水体积比 1:6 时, β -环糊精在温度较低的水溶液中溶解度较小,固态的分子难以与补骨脂挥发油形成微胶囊,所以在包埋过程中适当提高温度有益于提高包埋效果。但当包埋温度超过 50℃ 时,容易造成挥发油的损失,且不利于包埋反应的进行,所以包埋率和利用率均下降,故选择最优包埋温度为 50℃ 进行后续的试验研究。

2.1.3 反应时间 从图 3 可以看出,随着反应时间的增加,补骨脂挥发油的包埋率和利用率逐渐升高,

当研磨时间为 2 h 时,包埋率及利用率均达到最大,分别为 58.1%、81.3%,超过 2 h 后则呈下降趋势。这是因为在适宜的时间范围内,反应时间越长,包埋反应进行得越完全,故而包埋率越高,但过长的反应时间会导致芯材的挥发损失,造成包埋率和利用率下降,故选择最优反应时间为 2 h 进行后续的试验研究。

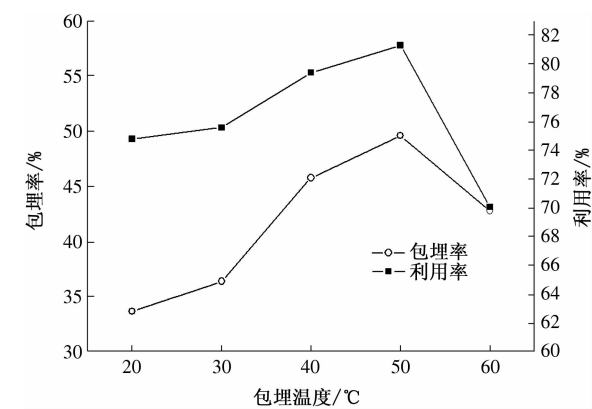


图 2 包埋温度对微胶囊包埋效果的影响

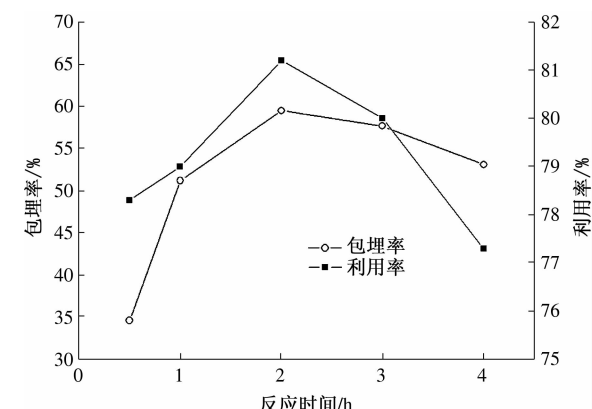


图 3 反应时间对微胶囊包埋效果的影响

2.1.4 乳化剂添加量 乳化剂在微胶囊包埋过程中起着非常重要的作用,油溶性物质是否能均匀稳定地分散于 β -环糊精水溶液中直接影响到微胶囊的包埋率和利用率。通过调节乳化剂的添加量可以控制乳化液的稳定性。由表 2 可以看出,随着乳化剂吐温 80 添加量的增加,乳化液的稳定性逐渐增加,当添加量增加到 0.3%~0.4% 时,乳化效果较好,乳化液的黏度相对较小且流动性好;当添加量

表 2 乳化剂添加量对 β -环糊精水溶液稳定性的影响

| 乳化剂添加量/% | 稳定系数/% | 描述 |
|----------|--------|----------------|
| 0.1 | 30 | 流动性好,4℃静置后分层 |
| 0.2 | 55 | 流动性好,4℃静置后分层 |
| 0.3 | 90 | 流动性好,4℃静置后分层 |
| 0.4 | 100 | 流动性较好,4℃静置后不分层 |
| 0.5 | 100 | 流动性一般,4℃静置后不分层 |

继续增加到 0.5% 时,乳化液由于黏度较大,流动性变的较差。从图 4 可以看出,从包埋率的角度来看,当吐温 80 的添加量为 0.3% 时,包埋效果最佳,其中补骨脂挥发油的包埋率可达 62.1%,利用率为 81.5%。

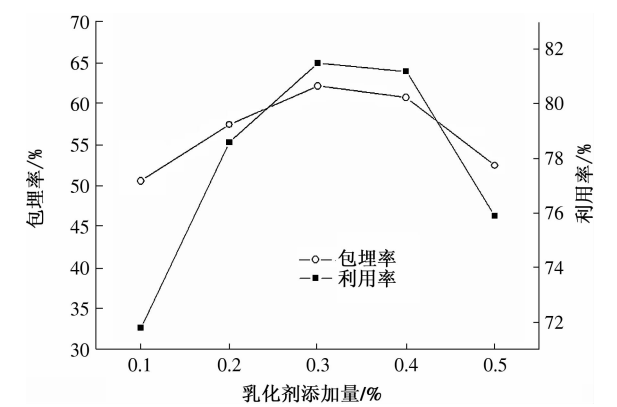


图 4 乳化剂添加量对微胶囊包埋效果的影响

2.2 补骨脂挥发油微胶囊包埋工艺的正交试验结果

由表 3 可知,以微胶囊的包埋率为评价标准,影响微胶囊包埋工艺的因素表现为包埋温度 > 反应时间 > 芯材和壁材比例 > 乳化剂添加量。最佳反应条件为:芯材和壁材比例(质量比) 1: 10、包埋温度 50 ℃、反应时间 2 h、乳化剂添加量 0.4%。按照上

述最优工艺条件进行补骨脂挥发油微胶囊包埋处理,经检测,补骨脂挥发油的包埋率为 62.3%,利用率可达 81.4%。

表 3 微胶囊包埋工艺的正交试验结果

| 试验号 | 因素 | | | | 包埋率/% |
|-------|------|------|------|------|-------|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 43.4 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 59.1 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 48.6 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 58.9 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 59.5 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 52.1 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 51.2 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 57.1 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 54.7 |
| k_1 | 50.4 | 51.2 | 50.9 | 52.5 | |
| k_2 | 56.8 | 58.6 | 57.6 | 54.1 | |
| k_3 | 54.3 | 51.8 | 53.1 | 54.9 | |
| R | 6.4 | 7.4 | 6.7 | 2.4 | |

2.3 补骨脂挥发油微胶囊在卷烟中的应用结果

如图 5、图 6 所示,与未添加微胶囊的卷烟样品相比,添加补骨脂挥发油微胶囊后,在香气风格方面,卷烟的药草香特征更加明显,果香、豆香等香韵均有所增加,且各香韵的协调性与未添加微胶囊的卷烟样品基本一致;在舒适感特征、烟气特征方面,

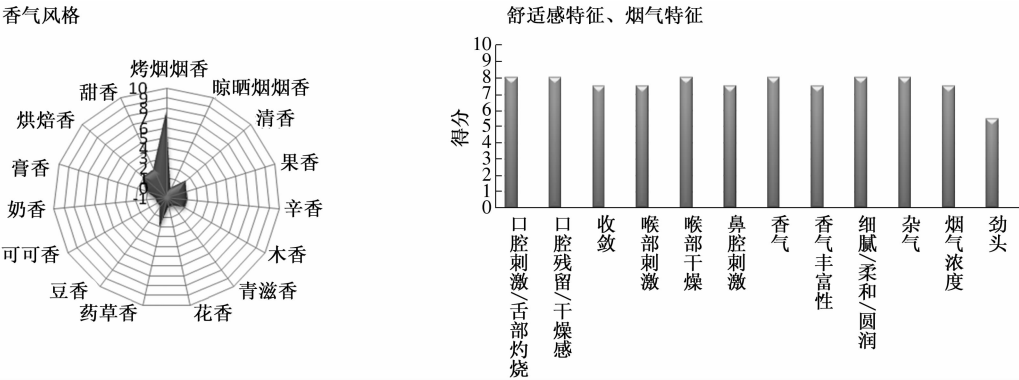


图 5 中式卷烟风格感官评价结果(未添加微胶囊)

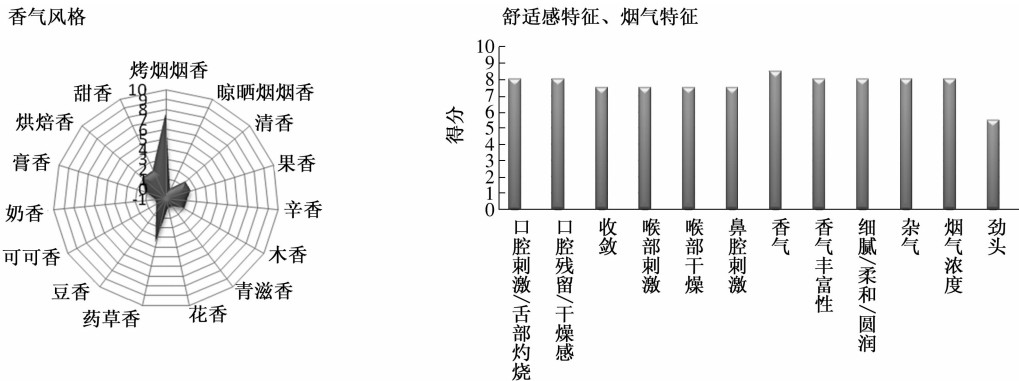


图 6 中式卷烟风格感官评价结果(添加微胶囊)

卷烟的香气、香气丰富性、烟气浓度也有至少 0.5 分的提高。该微胶囊在卷烟中的应用试验表明:添加补骨脂挥发油微胶囊的卷烟样品在香气质、烟气浓度方面均有不同程度的改善,且能突出卷烟的药草香特征。

3 结论

通过单因素试验和正交试验确定了 β -环糊精包埋补骨脂挥发油的最优工艺条件,即芯材(补骨脂挥发油)和壁材(β -环糊精)比例(质量比)1:10、包埋温度 50 ℃、反应时间 2 h、乳化剂添加量 0.4%。按照上述最优工艺条件,补骨脂挥发油的包埋率可达 62.3%,利用率为 81.4%。将补骨脂挥发油微胶囊添加到卷烟产品中发现,添加补骨脂挥发油微胶囊的卷烟样品在香气质、烟气浓度方面均有不同程度的改善,且能突出卷烟的药草香特征。目前,对于补骨脂挥发油的包埋尚处于实验室制备阶段,大规模工业化生产的条件有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Singh J, Kaur L, McCarthy O J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(1):1-22.
- [2] 万亚芬. 微胶囊技术及其在食品中的应用[J]. *食品工业科技*, 2006, 27(4):200-202.
- [3] 葛艳蕊,冯薇,王奎涛. 缓释型食用玫瑰香精微胶囊的制备[J]. *食品科技*, 2004(10):13-15,19.
- [4] 朱海燕,杨剑,张兴. 香精微胶囊制备技术新进展及其发展趋势分析[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(2):108-112.
- [5] 刘谋盛,王平艳,刘唯涓,等. 微胶囊技术在卷烟工业中的应用[J]. *昆明理工大学学报:理工版*, 2004, 29(2):118-120,125.
- [6] 冯斌,王明锋,宫玉鹏,等. 清甜香型特征烟用微胶囊的制备工艺及优化[J]. *食品工业*, 2013, 34(3):140-143.
- [7] 李柱,陈正行,罗昌荣,等. β -环糊精制备微胶囊化甜橙油的研究[J]. *香料香精化妆品*, 2004, 12(6):17-21.
- [8] 孙爱兰,谭天伟,周荣琪,等. 壳聚糖香精微胶囊的制备[J]. *食品与发酵工业*, 2005, 31(3):60-63.
- [9] 陆宁,宛晓春,刘文琴. 薄荷油 β -环状糊精包结效果的多指标综合评判[J]. *粮油食品科技*, 2004, 12(2):23-24.
- [10] 王伟,薛智慧,江英,等. 喷雾干燥制备薰衣草精油微胶囊工艺的研究[J]. *农产品加工*, 2010(6):74-76.
- [11] 吴仁海,王恒亮,张永超,等. 2,5-二苯乙炔基噻吩 β -环糊精微胶囊的研制与性能研究[J]. *河南农业科学*, 2011, 40(1):90-93.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [13] 武怡,曾晓鹰,朱保昆,等. 中式卷烟风格感官评价方法区域适应性分析[J]. *烟草科技*, 2012(9):5-9.
- [8] 韩庆功,刘超,陈金山,等. 犬腹腔巨大恶性纤维组织细胞瘤病例[J]. *中国兽医杂志*, 2014, 50(8):71-73.
- [9] Dos H, Hong I H, Park J K, *et al.* Two different types of malignant fibrous histiocytomas from pet dogs[J]. *J Vet Sci*, 2009, 10(2):169-171.
- [10] Choi H, Kwon Y, Chang J, *et al.* Undifferentiated pleomorphic sarcoma (malignant fibrous histiocytoma) of the head in a dog [J]. *J Vet Med Sci*, 2011, 73(2):235-239.
- [11] 刘士龙,谷文光. 恶性纤维组织细胞瘤起源和分类及其治疗的研究进展[J]. *中华肿瘤防治杂志*, 2011, 18(10):812-815.
- [12] Alagha O M, Igboke A A. Malignant fibrous histiocytoma: Between the past and the present[J]. *Arch Pathol Lab Med*, 2008, 132(6):1030-1035.
- [13] Wu T H, Shih C W, Huang J S, *et al.* Unusual hematogenous brain metastasis in malignant fibrous histiocytoma of the maxillary sinus[J]. *Int J Clin Oncol*, 2012, 17(1):69-74.
- [14] Huerter M E, Hammadeh R, Zhou Q, *et al.* Recurrent angiomatoid fibrous histiocytoma: A case report and review of the literature[J]. *Ochsner J*, 2014, 14(3):441-444.
- [15] 郭华,熊焰,农琳,等. 33 例恶性纤维组织细胞瘤病理学重新诊断评估[J]. *北京大学学报:医学版*, 2008, 40(4):374-378.
- [16] Kong X, Zhao D, Lin G, *et al.* Recurrent painful perianal subcutaneous angiomatoid fibrous histiocytoma: A case report and review of the literature[J]. *Medicine (Baltimore)*, 2014, 93(28):e202.

(上接第 142 页)