

现代食品加工新技术丛书

XIANDAI SHIPINJIAGONG XINJISHU CONGSHU

食品微胶囊、 超微粉碎加工技术

张峻 齐崑 韩志慧 等编著

Food



化学工业出版社

现代食品加工新技术丛书

食品微胶囊、超微粉碎加工技术

张峻 齐崑 韩志慧 等编著



化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

食品微胶囊、超微粉碎加工技术 / 张峻, 齐崑, 韩志慧等编著. —北京: 化学工业出版社, 2004.10
(现代食品加工新技术丛书)
ISBN 7-5025-6205-2

I. 食… II. ①张…②齐…③韩… III. ①微胶囊-技术-食品加工②粉碎-食品加工 IV. TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 108370 号

现代食品加工新技术丛书
食品微胶囊、超微粉碎加工技术

张峻 齐崑 韩志慧 等编著

责任编辑: 侯玉周

文字编辑: 贾婷

责任校对: 陈静

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 24¼ 字数 516 千字
2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6205-2/TS·209
定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

食品加工新技术是提升我国农产品加工业和食品制造业技术水平、提高我国农产品国际竞争力、缓解“三农”问题、保障食品安全的有效技术措施之一，是全面建设小康社会的重要技术保障。目前发达国家食品加工技术日新月异，以利用高新技术为特点的深加工食品层出不穷，高新技术为企业带来了丰厚的利润、巨大的国际市场和强劲的竞争力。我国食品加工业起步较晚，高新技术尚未得到有效应用。尤其是近几年，对国外出现的新技术以及传统技术的新应用，国内科研机构、企事业单位研究、开发、应用较少。许多企业几乎不了解目前国际市场上风行的食品加工新技术，以致无法采用新技术改造我国落后的加工工艺和设备，极大地限制了我国食品工业的发展。为此，化学工业出版社决定组织编写、出版一套以工程技术为主线的《现代食品加工新技术丛书》（以下简称《丛书》），以期利用高新技术推动我国农产品加工业和食品制造业的进步和发展。

《丛书》由十多位一直从事该领域研究开发的博士编写，分别介绍食品加工中的微胶囊和超微粉碎技术、辐照技术、包装技术、膜技术、超高压技术、无损检测技术、冷冻技术、生物技术等；重点介绍近几年，尤其是近5年来国外先进、实用的食品加工新技术以及传统技术的新应用。该套《丛书》既注重技术的基本原理、设备，也注重技术的工艺和具体应用；既注重技术的先进性、新颖性，也注重技术的实用性和科学性；图文并茂，理论联系实际，突出自身特点。《丛书》以工程技术为主线，即一项工程技术适用于多种食品加工，如微波技术既可用于各种蔬菜的干燥、杀菌，亦可用于各种果品、粮食等食品的干燥、杀菌，使读者阅读该套《丛书》后能够触类旁通，起到举一反三的作用。

中国农业科学院农产品加工研究所张德权博士参与了该套《丛书》的构思、设计与组稿，并做了大量工作，在此表示由衷的感谢。

该套《丛书》可供农产品加工、食品及相关专业科研人员，企事业单位的工程技术人员、管理人员阅读，也可作为大专院校相关专业的教学参考书。

化学工业出版社

2005年1月

前 言

微胶囊技术是一种利用天然或合成高分子材料,将固体、液体,甚至是气体物质包裹起来,形成具有半透性或密封囊膜的微小粒子的技术。该技术的研究始于20世纪30年代,经过几十年的发展,微胶囊制备技术日益成熟,应用范围也从最初的药物包覆和无碳复写纸扩展到食品、轻工、医药、石化、农业及生物技术等领域。利用微胶囊技术,解决了许多传统技术手段无法解决的工艺问题,研制出很多焕然一新的高新技术产品。超微粉碎技术则是制备超微粉体的一种重要手段,也是涉及化工、机械、材料、物理、化学等多门学科的一项高新技术。我国对超微粉碎的研究起步相对较晚,但近年来发展迅速,尤其是在食品加工处理中已显示出重要的实用价值和广阔的应用前景。

本书是在参阅国内外(主要是国外)相关文献的基础上编写而成,力求反映国外学者取得的科研成果以及较新的研究动态。全书分为两篇,第一篇介绍微胶囊技术,第二篇从基础理论、设备工艺及应用开发三方面对超微粉碎技术进行了介绍。第一篇共8章。在第一章中,介绍了微胶囊技术的基本概念、发展概况及应用领域。第二章及第三章分别介绍了微胶囊的制备材料及制备方法。第四章~第七章根据包埋对象、使用目的介绍了微胶囊技术在食品加工中的应用情况。第八章简要介绍了有关微胶囊控制释放的理论研究情况。第二篇共6章,内容包括超微粉碎概述、超微粉碎基础理论、超微粉体的表征与测试、超微粉碎与分级设备及工艺、超微粉体的分散与表面改性、超微粉碎在食品、中药及生物制品加工中的应用实例等。

本书第一章由张峻编写,第二章、第四章及第五章由张峻、齐欣、陈晓云共同编写,第三章由韩志慧编写,第六章由喻春皓编写,第七章及第八章由王康编写,第九章、第十四章由齐崑和张家箴编写,第十章、第十一章和第十三章由张家箴、齐崑编写,第十二章由齐崑、张家箴和崔庆义共同完成,苏荣欣、李秋瑾参与了第二篇部分图表的编辑整理和排版工作。此外,本书在编写过程中参阅了大量相关文献,因篇幅所限,未能一一列出,在此谨向这些文献的作者表示衷心的感谢!

由于时间仓促,加之作者学识水平有限,书中疏漏之处难免,敬请专家、读者批评指正。

编者

2004年9月于天津

内 容 提 要

本书是《现代食品加工新技术丛书》中的一本，是在参阅国内外（主要是国外）相关文献的基础上编写而成的，力求反映国外学者取得的科研成果以及较新的研究动态。

全书分为两篇，共 14 章。第一篇介绍微胶囊技术、微胶囊的制备材料和制备方法及其在食品加工中的应用；第二篇从基础理论、设备工艺及应用开发三个方面对超微粉碎技术进行介绍。

本书可供科研、生产部门的研究人员和工程技术人员阅读，也可供相关专业师生参考。

目 录

第一篇 食品加工微胶囊技术

第一章 绪论	1
第一节 微胶囊技术的基本概念	1
第二节 微胶囊技术的发展概况	5
第三节 微胶囊技术的应用领域	7
第二章 微胶囊的心材与壁材	13
第一节 心材	13
第二节 壁材	13
第三章 微胶囊制备方法	36
第一节 化学法	37
第二节 物理化学法	50
第三节 物理与机械法	65
第四节 微胶囊制备技术的新进展	82
第四章 微胶囊化食品	90
第一节 粉末油脂	90
第二节 粉末酒类	99
第三节 微胶囊饮料	100
第四节 人造鱼子酱	103
第五章 微胶囊化添加剂	105
第一节 香精微胶囊	105
第二节 色素微胶囊	119
第三节 甜味剂微胶囊	125
第四节 营养强化剂微胶囊	141
第五节 其他微胶囊化添加剂	149
第六章 微胶囊生物反应器	154
第一节 微胶囊酶反应器	154
第二节 微胶囊细胞反应器	165
第三节 微胶囊生物反应器在食品加工中的应用	174
第七章 微胶囊分离技术	179
第一节 概述	179
第二节 环糊精包埋分离方法	180

第三节	微胶囊-液液萃取	184
第四节	微胶囊-双水相萃取	185
第五节	磁性高分子微球分离方法	189
第八章	微胶囊控制释放理论	193
第一节	概述	193
第二节	微胶囊控制释放系统的机制与模型	193
第三节	控制释放系统的爆释	208
第四节	释放过程的比较	211

第二篇 食品加工超微粉碎技术

第九章	概述	213
第一节	超微粉碎与超微粉体简介	213
第二节	超微粉碎过程的特点	214
第三节	超微粉体的特性	214
第四节	超微粉碎技术的主要研究内容	218
第五节	超微粉体技术的研究进展与发展趋势	219
第六节	超微粉碎的应用领域与作用地位	220
第十章	超微粉碎的基础理论	223
第一节	颗粒的断裂	223
第二节	超微粉碎的能耗理论	225
第三节	粉碎过程中的物理化学变化	227
第十一章	超微粉体的表征与测量	231
第一节	颗粒尺寸的测定	231
第二节	颗粒形状	237
第三节	颗粒密度	237
第四节	比表面积	239
第五节	表面电性	241
第六节	表面成分	242
第十二章	超微粉碎设备与工艺概述	246
第一节	粉碎常用术语	246
第二节	粉碎方法及设备分类	247
第三节	辊压法——辊压粉碎机	248
第四节	辊碾法——Micros 超微粉碎机	249
第五节	高速旋转撞击法	251
第六节	球磨法	256
第七节	介质搅拌法	267
第八节	高速气流粉碎机	272

第九节	液流粉碎法	282
第十节	其他粉碎方法及设备介绍	285
第十一节	超微粉体的分级及其设备	290
第十二节	超微粉碎工艺概述	295
第十三章	超微粉体的分散及表面改性	301
第一节	超微粉体颗粒的团聚与分散	301
第二节	超微颗粒的表面改性	309
第十四章	超微粉碎技术与超微粉体的应用	315
第一节	食品与保健品	315
第二节	生物制品	329
第三节	医药	336
第四节	超微粉碎在纳米粉体制备中的应用	365
参考文献		373

第一篇 食品加工微胶囊技术

第一章 绪 论

第一节 微胶囊技术的基本概念

微胶囊技术是指利用天然或合成高分子材料，将分散的固体、液体，甚至是气体物质包裹起来，形成具有半透性或密封囊膜的微小粒子的技术。包裹的过程即为微胶囊化 (microencapsulation)，形成的微小粒子称为微胶囊 (microcapsule)。微胶囊化后可以实现许多目的：改善被包裹物质的物理性质 (颜色、外观、表观密度、溶解性)；使物质免受环境的影响，提高物质的稳定性；屏蔽味道和气味；降低物质毒性；将不相容的物质隔离；根据需要控制物质的释放等。

一、微胶囊的组成及结构

微胶囊由包裹材料和被包裹材料组成。微胶囊内被包裹的材料称作心材、核心物质、囊心物、活性物、芯、内相、核、有效载荷或填充物。包裹材料可称作壁材、囊壁、囊膜、载体、囊壳、涂层、保护膜或被膜等。本书将被包裹材料称为心材，包裹材料称为壁材。

由于心材、壁材和微胶囊化方法不同，微胶囊的大小、形态和结构变化较大。微胶囊的直径一般在 $1\sim 1000\mu\text{m}$ 范围内，直径小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒称为纳米颗粒或纳米微胶囊，直径大于 $1000\mu\text{m}$ 的颗粒称为微粒或大胶囊。含固体粒子的微胶囊形状与囊内固体形状接近，含液体或气体的微胶囊形状一般为球形，也有米粒状、肾形、块状、针状或不规则状。胶囊的外表面有光滑的，也有折叠的。微胶囊的结构也有多种，典型的有单核微胶囊 (连续的心材被连续的壁材包埋)、多核微胶囊 (心材被分隔成若干部分，嵌在壁材的连续相中)、双壁或多膜微胶囊 (连续的心材被双层或多层连续的壁材环绕) 及复合微胶囊 (用连续的壁材包裹多个微胶囊) 等 (见图 1-1)。

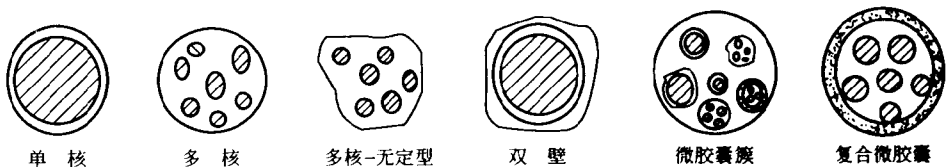


图 1-1 常见微胶囊的结构

二、微胶囊的命名

微胶囊通常可以有以下三种命名方法。

在所用的主要心材后加“微胶囊”，即：心材名称+微胶囊，例如维生素 E 微胶囊。

如果对壁材的了解比对心材的了解更多，那么则在壁材名称后加“微胶囊”，即：壁材的缩写+微胶囊，例如明胶微胶囊、海藻酸钠-聚赖氨酸-海藻酸钠微胶囊。

如果对壁材及心材材料都有所了解，则在心材及壁材名称后加“微胶囊”，即：心材-壁材缩写+微胶囊，例如维生素 E-明胶微胶囊。

三、微胶囊心材的释放类型

微胶囊心材的释放可以基于一种或几种控制机制，它们或是时间特定、地点特定、速率特定，也可以是激发条件特定。概括起来，可分为瞬间释放和缓慢释放两大类。瞬间释放是指通过各种物理（如机械压碎、撕裂、剥开、摩擦使之变形，加热使之熔化，微波法、超声波法改变磁场或电场）、化学（溶剂的溶胀或溶解、加入膨胀剂、萃取、pH 值变化等）或生化（酶反应）的方法使囊壳破裂，进而使心材迅速释放到外界环境。缓释微胶囊的囊壁大多具有半透性，其心材可以通过溶解、渗透、扩散的过程，不断缓慢地透过壁膜而释放到外界环境中。影响心材释放速度的因素有很多，如：心材与壁材的性质、心材与壁材的含量比例、囊壁硬度及厚度、孔隙率、囊壁高分子的结晶度、交联度、微胶囊的层次结构、微胶囊的粒径及粒径分布、表面带电情况、微胶囊壁两侧的浓度差等。

四、微胶囊的分类

根据微胶囊心材的释放类型，可以将微胶囊分为以下几种主要类型。

1. 缓释型微胶囊

该微胶囊的囊壁相当于一个半透膜，在一定条件下可允许心材物质透过，以延长心材物质的作用时间。根据壁材的来源不同，可分为天然高分子缓释材料及合成高分子缓释材料。合成高分子缓释材料，按其生物降解性能的不同，又可分为生物降解型和非生物降解型两大类。

2. 压敏型微胶囊

该微胶囊心材为待反应的物质，当压力作用于微胶囊超过一定极限后，胶囊壁破裂而流出心材物质。由于环境的变化，心材物质产生化学反应而显出颜色或产生其他现象。如无碳复写纸（压敏复写纸）即为典型的压敏型微胶囊。

3. 热敏型微胶囊

该微胶囊所包裹的心材物质可因温度升高，壁材软化或破裂而释放；或因温度的改变而发生分子重排或几何异构而产生颜色的变化。例如，壁材中含有碳酸钠、碳酸氢钠等膨胀剂的微胶囊，当温度上升到特定温度时膨胀剂受热分解或气化产生气体，使壁材破裂，从而释放出囊心物质。再如，以石蜡、硬化油脂等熔融物质为壁材的微胶囊，在常温下囊壁为固态，受热时壁材熔化为液态，囊心物质即被释放。

4. pH 敏感型微胶囊

该类型微胶囊的壁材在某一 pH 值范围内稳定，当 pH 值发生变化时，壁材会溶

解、降解、破裂，释放囊心物质。例如肠溶性微胶囊药物在胃的酸性环境中中心材几乎不释放，而在肠道的碱性环境中中心材就会缓慢释放。

5. 光敏型微胶囊

当壁材破裂后，心材中的光敏物质通过选择性吸收特定波长的光，发生感光或分子能量跃迁而产生相应的反应或变化。

6. 膨胀型微胶囊

壁材为热塑性高气密性物质，而心材为易挥发的低沸点溶剂，当温度升高到高于溶剂的沸点后，溶剂蒸发而使胶囊膨胀，冷却后胶囊依旧维持膨胀前的状态。

五、微胶囊化步骤

微胶囊化从广义上说就是以一种或几种物质为包裹材料，在介质中通过不同的成囊方法，将另一种或几种物质包埋起来，形成一种微小的囊体。尽管微胶囊化方法多种多样，但是微胶囊化过程大致可分为以下四个步骤。

(1) 心材悬浮 将预先分细的心材，分散于微胶囊化介质内悬浮。

(2) 三相体系的建立 将包裹壁材倒入含有心材的介质中分散，建立三相体系。

(3) 聚合物沉积 通过某种微胶囊化方法，将包裹壁材凝聚、聚集、沉积、涂层或包覆在已分散的心材周围，形成初级微胶囊。

(4) 囊壁的固化 上述形成的微胶囊囊壁一般不太稳定，尚需通过化学或物理方法进行硬化处理，以达到一定的机械强度。

六、微胶囊化的主要方法

目前还没有一种完善的分类方法可以系统地包括所有的微胶囊化方法，因为许多微胶囊化方法都是两种或两种以上方法的结合。通常，微胶囊化方法大致可分为化学法、物理化学法和机械法，具体方法约 20 多种。微胶囊化的主要方法见表 1-1。

表 1-1 微胶囊化的主要方法

化学法	界面聚合法		机械法	喷雾法	喷雾干燥法 喷雾冷冻法 喷雾包埋 喷雾缩聚
	原位聚合法	以水为介质 以有机溶剂为介质 以气体为介质			
锐孔-凝固浴法				旋转悬浮分离法 锅包法 多孔离心法 静电结合法 真空蒸发沉积法 蔗糖共结晶法 挤压法	
物理化学法	凝聚法 (相分离法)	水相分离法			单凝聚法 复凝聚法
		油相分离法			
	复相乳液法(干燥浴法) 熔化分散冷凝法 粉末床法				
机械法	空气悬浮成膜法(Wurster 法)			分子包埋法	

七、微胶囊的功能

微胶囊技术之所以能得到广泛应用，是由于通过对活性物质进行微胶囊化可以

实现许多目的，简言之，微胶囊具有改善和提高物质外观及其性质的能力，能够贮存微细状态的物质，并在需要时释放该物质。概括起来，微胶囊的功能主要有以下六点。

1. 改善物质的理化性质

(1) 固态化 微胶囊化后可将原先不易加工贮存的气体、液体或半固体物料转变成较稳定的固体粉末，从而具有良好的流动性和分散性，容易与其他原料混合均匀，便于运输、贮存和添加使用。例如，将液体油脂微胶囊化后可制成粉末油脂。另外，微胶囊产品在外观上虽然呈固态，其内部仍可维持液相，能良好地保持液相的反应性，该性质在某些场合特别有用。例如，在制造压敏复写纸时，用来包封无色染料；在彩色照相技术中，用来包囊显色药品；在聚合物固化或交联过程中，用来包埋交联助剂等。

(2) 改变物质密度或体积 物质的密度经微胶囊化后可以增加或减少。如：将密度大的固体制成含有空气或空芯的微胶囊后，体积增加，密度降低，可变成能漂浮在水面上的产品。

(3) 改变物质的性能 通过微胶囊化可以改变物质与所处介质的亲和性。如：将疏水性药物用亲水性壁材微胶囊化后，可提高其亲水性。

2. 控制释放

通过选择适合的壁材及微胶囊化方法，可对囊心物质的释放时间和释放速率进行控制，使其在适当条件下缓慢（长效）释放或立即（瞬间）释放。例如，无碳复写纸是目前大量使用的清洁型办公记录材料，其关键部分就是压敏的隐色基微胶囊，即利用微胶囊将结合后会产生颜色的两种原料隔离在囊壁的两侧，一旦书写或打印加压后微胶囊即破裂而发生反应并显色。

3. 保护心材

有些物质很容易受氧气、温度、水分、pH值、紫外线等环境因素的影响，微胶囊化后，可使该物质与外界环境相隔离，提高其稳定性。例如，维生素A棕榈酸酯广泛用于动物饲料添加剂，特别是用于产蛋鸡，若以明胶包埋后即可提高该化合物抗湿度和环境氧化的能力，提高其稳定性。另外，易挥发的物质经微胶囊化后，能够抑制挥发，延长贮存时间。如一种胶黏剂用的含甲苯的微胶囊，其稳定性实验结果表明，在室温下包裹的甲苯几乎不释放。

4. 降低对健康的危害，减少毒副作用

硫酸亚铁、乙酰水杨酸（阿司匹林）等药物微胶囊后可以通过控制其在消化系统中的释放速度来减轻肠胃疼痛。如：以烃作溶剂并以特定的乙基纤维素包埋的阿司匹林可以控制释放，与传统的阿司匹林制品相比可明显降低胃出血量。对于制药工业来说，可采用微胶囊技术制造靶制剂，达到定向释放的效果。

5. 屏蔽味道和气味

微胶囊化可以掩饰某些物质（如药物、食品添加剂）令人不愉快的味道和气味，扩大其应用范围。例如，氨基酸有维持机体生长发育的功能，能够治疗肝病及乙基

砷、苯中毒,但多数氨基酸的味道让人难以接受,而微胶囊化后,即可掩盖其臭味。再如,抗生素磺胺类药物苦味很大,微胶囊化可掩盖其苦味;有色泽和气味的中草药液微胶囊化后,亦可以掩蔽服用时的不良味道。

6. 隔离不相容组分

利用微胶囊技术能阻止活性成分之间发生化学反应。例如,将自由基引发剂(如过氧化苯甲酰)微胶囊化以后,与可固化的聚酯树脂相混合,在一般条件下聚酯树脂不会固化,但是在特定条件下,例如:当引发剂的微胶囊破裂时,会释放自由基引发剂,从而将聚酯树脂固化。再如,配制全价营养饲料时,常常要先后加入几种饲料添加剂,部分添加剂会相互作用,或与某种配料发生反应而造成不良影响,若采用微胶囊技术对其进行包埋隔离,即可使各种有效成分有序地释放以发挥作用。

第二节 微胶囊技术的发展概况

微胶囊技术的研究大约始于20世纪30年代,当时大西洋海岸渔业公司(Atlantic Coast Fishers)提出了在液体石蜡中,以明胶为壁材制备鱼肝油-明胶微胶囊的方法。20世纪50年代,微胶囊技术开始取得重大成果,其中利用机械方法制备微胶囊的先驱者是美国的Wurster,在40年代末他首先采用空气悬浮法制备微胶囊,并成功地用于药物包衣,至今仍常把空气悬浮法称为Wurster法。美国NCR(国家现金出纳)公司的Green是利用物理化学原理制备微胶囊的先行者,50年代初他发明了相分离复合凝聚法制备含油明胶微胶囊,取得了专利,并用于制备无碳复写纸,在商业上取得了极大成功,由此开创了以相分离为基础的物理化学制备微胶囊的新领域。50年代末到60年代,人们开始将聚合法应用于微胶囊的制备,发表了许多以高分子聚合反应为基础的以化学方法制备微胶囊的专利,其中以界面聚合反应的成功最引人注目。70年代以来,微胶囊制备技术日益成熟,应用范围也从最初的药物包衣和无碳复写纸扩展到食品、轻工、医药、石化、农业及生物技术等领域。从下述专利中即可大致看出微胶囊制备技术的发展过程。

1949年,威斯康星校友研究基金会提出了利用Wurster发明的空气悬浮法,将固体微粒微胶囊化的专利申请,并于1953年获得美国专利(US 2648609)。

1950年,通用邓洛普(General Dunloberge)公司提出采用双层锐孔方法制备海藻酸微胶囊的专利申请。

1953~1954年,NCR公司申请了2个利用凝聚法制备含油明胶微胶囊的专利,以及4个利用上述基本方法制备微胶囊型压敏复写纸的专利。

1957年,穆尔企业公司(Moore Business)提出了应用喷雾干燥法进行微胶囊化的专利申请。

1958年,NCR公司提出了有关含油聚苯乙烯微胶囊制备方法的专利申请。该法使用了单体,并应用了原位聚合反应的工艺。

1959年3月,埃索(Esso)研究公司提出了根据“凝固浴”法将发烟硝酸微胶囊化的方法及制备含有这种微胶囊组分的火箭燃料的专利申请。

1959年5月, IBM公司提出了以聚酰胺、聚酯、聚脲或聚氨酯为膜壳的微胶囊制备方法的专利申请。在这些方法中, 应用了界面聚合反应的工艺。

1960年2月, IBM公司提出专利申请, 通过聚合物溶液及聚合物非溶剂构成的有机溶液体系的相分离作用来制备微胶囊, 该方法特别适于制备含水溶液的微胶囊。

1960年8月, 美国西南研究院提出用一种多孔的离心板进行微胶囊化的专利申请。

1961年3月, 3M (Minnesota Mining and Manufacturing) 公司, 即美国明尼苏达矿业与制造公司, 提出了制备含油醛萜树脂微胶囊的专利申请。在该法中以预聚体为原料, 且在水相中实施了原位聚合。

1961年9月, NCR公司申请了以蜡质材料为壁材采用冷凝法制备微胶囊的专利。

1961年10月, NCR公司提出有关心材交换的专利申请。

1961年10月, 伊利诺伊 (Illinois) 技术研究所提出应用静电结合法制备具有尼龙或蜡囊壳的微胶囊的专利申请。

1961年11月, 美国国家研究院提出应用真空镀膜技术制备具有金属囊壳的微胶囊的专利申请。

1962年, 联合碳化物 (Carbide) 公司提出根据原位聚合法在气相中制备 Parylene 微胶囊的专利申请。

1963年, Gaunt 提出应用粉末床法将药物微胶囊化的专利申请。

1964年, 富士胶片公司提出利用微胶囊制造人工红细胞的专利申请。

1965年, 核原料与设备公司提出真空蒸发沉积法的专利申请。利用该法可将核燃料微粒用锆或铝微胶囊化。

1967年, 美国西南研究院提出了在气态介质中进行原位微胶囊化的专利申请, 同年该研究院还提出了一系列离心锐孔微胶囊化的专利申请。

1969年, 明尼苏达矿业与制造公司提出采用双液锐孔法制备微胶囊的专利申请。

1974年, 富士公司的 Miyano 等人发明了采用熔化分散冷凝装置制备微胶囊的专利 (US 3856699)。

1977年, Shank 获得了以微生物细胞为壁材包埋活性物质的专利 (US 4001480)。

1977年, Pilot 油墨公司的 Nakasuji 等人发明了制备可逆热变色材料微胶囊的专利 (US 4028118)。

1984年, Trimeddyne 公司的 Schmer 等人发明了利用微胶囊化酶制备人工生物器官的专利 (US 4431428)。

1984年, Neomed 公司的 Ecanow 发明了一系列用于人造合成血液的微胶囊的制备方法 (US 4439424)。

1987年, Connaught 实验有限公司的 Goosen 等人获得了以海藻酸钙包埋胰岛细胞的专利 (US 4673566)。

1990年, Wheatley 等人获得了以脂质体包埋活性物质的专利 (US 4900556)。

1991年, Devissaguet 等人获得了制备纳米胶囊的专利 (US 5049322)。

第三节 微胶囊技术的应用领域

一、在食品工业中的应用

微胶囊技术应用于食品工业,使许多传统的工艺过程得到简化,同时也使许多用通常技术手段无法解决的工艺问题得到了解决,极大推动了食品工业由低级初加工向高级深加工产业的转变。目前,利用微胶囊技术已开发出许多微胶囊化食品,如粉末油脂、粉末酒、胶囊饮料、固体饮料等,风味剂(风味油、香辛料、调味品)、天然色素、营养强化剂(维生素、氨基酸、矿物质)、甜味剂、酸味剂、防腐剂及抗氧化剂等微胶囊化食品添加剂也已大量应用于生产中。概括起来,微胶囊技术应用于食品工业可起到以下作用。

1. 改变物料的状态

能将液态、气态或半固态物料固态化,如粉末香精、粉末油脂、固体饮料等,以提高其溶解性、流动性和贮藏稳定性。这种固体产品可以很容易地与其他原料混合均匀,便于加工处理,也便于使用、运输和保存。

2. 保护敏感成分

可防止某些不稳定的食品原辅料挥发、氧化、变质,提高敏感性物质对环境因素(光、热、氧、温度、湿度、pH值)的耐受力,确保营养成分不损失,特殊功能不丧失。例如,应用于肉类香精和海鲜香精的美拉德反应产物是一种很重要的呈味物质,这种物质以液态形式存在时极不稳定,制成微胶囊产品后,稳定性得以提高,使用起来更加方便、广泛。

3. 控制心材释放

微胶囊产品可通过预先设计的溶解和释放机理,在最适时间以最适速率释放心材物质。例如,天然石膏有天然缓释 Ca^{2+} 的能力,因此在传统的豆腐生产中使用石膏可生产出细嫩的豆腐。 MgCl_2 没有缓释功能,但采用 MgCl_2 作为凝固剂生产出的豆腐风味更好。若采用微胶囊技术,将 MgCl_2 进行微胶囊化,使其缓慢释放 Mg^{2+} ,用于豆腐生产将会获得口感细嫩风味甚佳的产品。再如,在焙烤工业中使用膨松剂时,要求在面胚表面升温到某一程度,淀粉糊化和蛋白质变性已具备了保气功能后再产气。这样,生成的气体形成的气泡才不会溢散,从而使产品膨松性好,这是焙烤食品的关键工艺。采用微胶囊化技术,以具有一定耐温性的材料为壁材,所制备出的微胶囊膨松剂就会在温度升高到一定的程度后才破裂或熔化,释放出产气材料,这样即可有效地解决该工艺的难点,加工出高质量的焙烤食品。

4. 降低或掩盖不良味道

某些营养物质具有令人不愉快的气味或滋味,如臭味、辛辣味、苦味、异味等,这些味道可以用微胶囊技术加以降低或掩盖。制得的微胶囊产品在口腔中不熔化,而在消化道中溶解,释放出内容物,发挥营养作用。

5. 隔离组分

运用微胶囊技术将可能相互反应的组分分别微胶囊化后,就可稳定地共存于同一

物系中，各种有效成分有序地释放，分别在相应时刻发生作用，以提高和增进食品的风味和营养。例如，有些粉状食品对酸味剂十分敏感，因为酸味剂吸潮会引起产品结块，并且酸味剂所在部位 pH 值变化很大，导致周围色泽变化，使整包产品外观不雅。将酸味剂微胶囊化后，即可解决上述问题。

此外，应用微胶囊技术还可以延缓食品腐败变质，降低食品添加剂的毒理作用等。如能在保证质量的前提下，尽可能降低微胶囊的生产成本，其应用前景将更加广阔。

二、在化妆品中的应用

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，对皮肤有保健作用的胃蛋白酶，具有杀菌功能的溶菌酶，紫外线吸收剂、各种营养素、皮肤润湿剂等，经微胶囊化后使用，可使产品性能更加优越。目前，许多世界著名的化妆品均采用微胶囊技术，如 AVON 的唇膏、眼影和香水，Chates of Ritz 的保湿霜，Estee Lander 的摩擦去垢清洁膏等。

微胶囊化妆品具有以下特点。

① 提高维生素、酶等敏感成分的稳定性。

② 活性成分可定时或缓慢释放，起到长效、高效的效果。例如将除臭剂用水溶性高分子材料微胶囊化后，使用时囊壁可随着汗液的渗出被破坏，释放除臭成分，其释放速度依出汗程度而定，从而被高效利用。

③ 减少特殊添加剂对皮肤的刺激。如：果酸等对皮肤有良好的再生、抗衰老功效，但直接与皮肤接触会刺激皮肤，将其微胶囊化后既防止其对皮肤的刺激，又可以缓慢释放，为皮肤提供持久的保护作用。

④ 使不兼容物质共存。如：持久性染发剂通常分为染料与氧化剂两种成分，使用前再混合在一起，给包装和使用都带来了不便。利用微胶囊技术将两者之一或两者分别微胶囊化，可使它们稳定地共存于同一体系中，制得单一包装的微胶囊染发剂。染发时由于摩擦使囊壁破裂，两者才接触，进而发生反应。

⑤ 遮盖不良颜色和气味。在化妆品中加入磁性微粒，通过按摩可将皮肤外部死亡细胞及排泄物除去，有很好的嫩肤效果，但磁性微粒呈黑色影响洗面奶、磨砂膏等的外观，若用钛白粉与高分子化合物制成微胶囊后，则外观呈白色。

此外，以脂质体为包裹材料时，因脂质体与人体细胞膜结构相似，与细胞组织有很强的亲和力，作用于皮肤表面后，可以增强所携带的有效成分（如美白剂、营养素等）对皮肤的渗透性，使活性成分达到皮肤深层，起到深层和持久的护理作用，类脂膜材则滞留在皮肤表层和角质层起保湿作用。

三、在烟草加工中的应用

微胶囊技术在卷烟加香加料，弥补低焦油卷烟香味的损失，薄荷卷烟、新混合型卷烟以及烟草代用品等方面均具有开发潜力。在烟制品中可将微胶囊放置在滤嘴与烟支接头处，也可以集中放置在滤嘴中段成为复合滤嘴，在抽吸时发挥不同的作用。

例如，烟草在燃烧时通常会产生一些辛辣味道的有机物，如果在香烟中加入一些