

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 2 日 (02.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/000529 A1

- (51) 国际专利分类号:
A23L 5/00 (2016.01) *B01D 15/08* (2006.01)
A23C 9/146 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/095876
- (22) 国际申请日: 2018 年 7 月 17 日 (17.07.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810677817.0 2018年6月27日 (27.06.2018) CN
- (71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 周鹏(ZHOU, Peng); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。胡锦涛(HU, Jinhua); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。庄丰辰(ZHUANG, Fengchen); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。李翔(LI, Xiang); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。金跃杰(JIN,

Yuejie); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

- (74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E501 张勇, Heilongjiang 150028 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: MICROCAPSULE WALL MATERIAL AND MICROCAPSULE BASED ON CONCENTRATED MILK PROTEIN

(54) 发明名称: 一种基于浓缩乳蛋白的微胶囊壁材及微胶囊

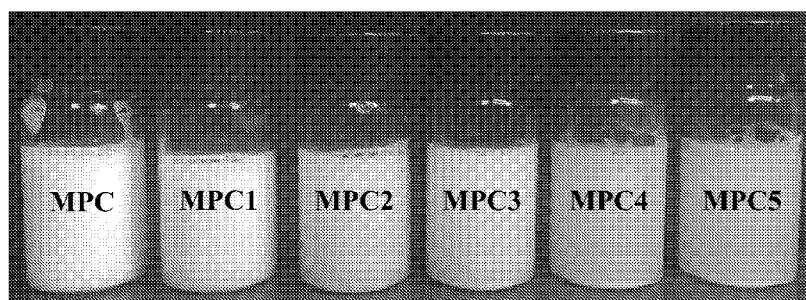


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of microcapsule manufacturing. Disclosed are a microcapsule wall material and a microcapsule based on a concentrated milk protein. The present invention performs a cation exchange treatment on the concentrated milk protein and then uses the treated concentrated milk protein as a wall material to manufacture a liquid-state or solid-state microcapsule. The manufactured microcapsule has improved physical and chemical stability, is suitable for use in protecting an active functional factor, and is applicable in the fields of food products, medicinal products, healthcare products, cosmetics, and daily chemicals.

(57) 摘要: 本发明公开了一种基于浓缩乳蛋白的微胶囊壁材及微胶囊, 属于微胶囊制备技术领域。本发明通过对浓缩乳蛋白进行阳离子交换处理, 然后使用处理后的浓缩乳蛋白作为壁材制备液状或者固状微胶囊。制备得到的微胶囊储藏时物理和化学稳定性都较好, 适用于保护活性功能因子应用于食品、药品、保健品、化妆品、日用化工等领域。



WO 2020/000529 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种基于浓缩乳蛋白的微胶囊壁材及微胶囊

技术领域

本发明涉及一种基于浓缩乳蛋白的微胶囊壁材及微胶囊，属于微胶囊制备技术领域。

背景技术

浓缩乳蛋白（milk protein concentrates, MPC）是通过超滤去除脱脂乳中大部分乳糖所制得的一种高蛋白乳粉，具有较好的功能特性和营养价值。就原料自身而言，MPC 有极大的应用优势。相比于传统的乳蛋白配料，如乳清浓缩/分离蛋白（whey protein concentrates/isolates, WPC/WPI）和酪蛋白酸钠（sodium caseinate, SC），MPC 的制备工艺更加简单，可基本实现连续化不间断生产，生产成本较低，生产方式也更绿色环保。但由于膜过滤技术的限制，MPC 的出现和发展起步较晚，目前其应用研究还十分有限。

在前期的研究过程中，本发明人团队探究了 MPC 在微胶囊领域应用的可能性。以不饱和脂肪酸为芯材、利用 MPC 作为微胶囊壁材制备了微胶囊，发现 MPC 作为微胶囊壁材可以保护不饱和脂肪酸，延缓其在储藏过程中氧化。但是，在研究过程中也发现，虽然 MPC 可以作为微胶囊壁材应用，经由喷雾干燥或者冷冻干燥等工艺手段制备微胶囊产品，但是与传统的乳蛋白微胶囊优质壁材 WPC 或者 SC 生产的产品相比，MPC 作为壁材对芯材的保护效果仍存在较大的缺陷，比如在包埋极易氧化的多不饱和脂肪酸共轭亚油酸（conjugated linoleic acid, CLA）时，WPC 可以提供 90%以上的包埋率，而 MPC 只能提供 80%左右的包埋率；在高温加速储藏实验中，被 MPC 包埋 CLA 的氧化速度也会高于 WPC 微胶囊，部分产品的氧化速度会差 7 倍左右。这些数据都表明虽然 MPC 可以用来制备微胶囊产品，但是对芯材的包埋率需要进一步提高，对芯材的物理化学稳定性的保护和改善效果也需要进一步提高，才能成为有市场竞争力的产品。

发明内容

为了解决上述问题，本发明提供了一种包埋效率高、芯材保护效果好的微胶囊壁材，以及制备得到的微胶囊产品。本发明对 MPC 进行预处理，与预处理后的 MPC 作为微胶囊壁材，其中预处理是使用离子交换树脂或者添加外源试剂调酸、螯合离子等进行处理。

本发明的第一个目的是提供一种适用于制备微胶囊的微胶囊壁材，为预处理后的 MPC（浓缩乳蛋白，milk protein concentrates）；所述预处理是使用以下任意一种方法进行处理：离子交换树脂、添加外源试剂调酸、螯合离子等。

在一种实施方式中，离子交换树脂与待处理的 MPC（干重）的质量比是 1：30~3：1，可选地为 2:3~4:3。

在一种实施方式中，所述离子交换树脂处理的条件是：每 100 g 蛋白溶液中分别加入离子交换树脂 0.1~30 g，搅拌处理一段时间。

在一种实施方式中，所述蛋白溶液中蛋白浓度为 1%~15%。

在一种实施方式中，所述离子交换树脂的加入量为每 100 g 蛋白溶液加入 0.1~30 g。

在一种实施方式中，所述离子交换树脂优选为强酸型阳离子交换树脂 Amberlite SR1L Na。

在一种实施方式中，所述离子交换树脂处理中的搅拌，是在 500~5000 rpm 的转速下搅拌 0.5~6 h。

在一种实施方式中，所述离子交换树脂处理中的搅拌，优选的转速为 1200~1500 rpm，优选的搅拌时间为 1~3 h。

在一种实施方式中，所述添加外源试剂调酸的条件是：在蛋白溶液中加入食品级酸化剂，比如盐酸、硫酸、醋酸或者葡萄糖内酯等，降低蛋白的 pH，再经过超滤工艺得到预处理 MPC。其中优化的处理方式是将 pH 降低至 5.6 附近，每种酸根据自身性质使用量不同，优化的关键点是不能造成超滤过程中易造成系统的堵塞。需要经过超滤才能得到预处理 MPC 是该实施方式相比于离子交换树脂处理的工艺复杂处和成本增加点。

在一种实施方式中，所述添加外源试剂螯合离子的条件是：在蛋白溶液中加入食品级离子螯合剂，包括 EDTA、柠檬酸、苹果酸和酒石酸盐等。其中优化的处理方式是添加钙离子螯合剂。相比于离子交换树脂处理的实施方法，该实施方法存在的缺陷是经由外源试剂螯合离子预处理后的 MPC 溶液中会含有较多的螯合剂。

在一种实施方式中，所述预处理是处理到脱钙率 45% 以上。

本发明的第二个目的是提供一种微胶囊，所述微胶囊是以预处理后的 MPC 作为微胶囊壁材；所述预处理是使用以下任意一种方法进行处理：离子交换树脂、添加外源试剂调酸或螯合离子等。

在一种实施方式中，所述离子交换树脂处理的条件是：在每 100 g 蛋白溶液中分别加入离子交换树脂 0~30 g，于 500~5000 rpm 的转速下搅拌 0.5~6 h，得到一系列不同的预处理 MPC 蛋白溶液。其中优选的离子交换树脂为强酸型阳离子交换树脂 Amberlite SR1L Na，其优选的加入量为每 100 g 蛋白溶液加入 5~12 g，优选的转速为 1200~1500 rpm，优选的搅拌时间为 1~3 h。

在一种实施方式中，离子交换树脂与待处理的 MPC（干重）的质量比是 1：30~3：1。

在一种实施方式中，所述微胶囊为液状（即各种形式的乳状液）或者固状。

在一种实施方式中，所述乳状液可以有很多形式，除了水包油，还有油包水、水包油包水、油包水包油、水包水包水及凝胶化内水相或者外水相或者内外水相等。

在一种实施方式中，所述固状，可以是上述任意一种乳状液干燥成粉末之后得到的微胶囊粉末。

在一种实施方式中，所述微胶囊的制备具体是：准确将预处理后的 MPC 溶液或者其喷干粉末配制得到一定浓度的蛋白溶液于 10 ~ 50 MPa 下均质 3 次后，按芯材：壁材=1：50 ~ 1：1 (w/w) 的比例加入芯材，搅拌均匀后，利用高速剪切分散机分散 2 min。再在 10 ~ 50 MPa 的压力下将混合液均质 2 ~ 6 次，得到均匀的乳状液；即为液状微胶囊的一种。

在一种实施方式中，所述微胶囊为固状；包括将制备得到的乳状液立即喷干制备得到微胶囊粉末，喷雾干燥的进口温度为 120 ~ 160 °C，通过调节雾化气体流量和蠕动泵的速度控制出口温度不变，出口温度为 60 ~ 90 °C。

所述芯材可以是各类对环境敏感的活性因子（如维生素、不饱和脂肪酸、益生菌、疫苗等），易挥发的物质（如精油等），需要改变气态或液态存在形式为固态应用形式的物质等。

在一种实施方式中，干物质预处理的乳蛋白与芯材的质量比为 50：1~1：1。

在一种实施方式中，均质的压力为 10 ~ 50 MPa，均质 2~6 次。

在一种实施方式中，喷雾干燥的进出口温度分别为 120~160°C、60~90°C。

本发明的第三个目的是提供所述微胶囊的应用，可以是应用于食品、药品、保健品、化妆品、日用化工等领域，包括改善活性功能因子的物理化学稳定性，或者改变其应用形式，使易于携带或再分散。

本发明的原理在于：通过预处理，改变 MPC 中蛋白的存在状态和蛋白组分之间的相互作用，使其在制备乳状液时能够形成连续的粘弹性界面膜，在进一步的干燥工艺中形成更加致密的壳层，保护芯材。

本发明的有益效果：

本发明提高了 MPC 作为壁材应用制备微胶囊产品的品质，改善了芯材的物理化学稳定性，提出了 MPC 的应用方向和领域，使 MPC 能成为有竞争力的乳蛋白配料，能够与 WPC、SC 等传统乳蛋白配料进行竞争。

本发明通过对浓缩乳蛋白进行预处理，有效地提高了其作为微胶囊壁材的包埋性能和保护性能，将芯材的包埋率从 80%左右提高到了 93%以上，同时通过对壁材致密性进行优化，改善了芯材的氧化稳定性，延缓了芯材的劣化，更好的保护其活性。

本发明的微胶囊，适用于保护活性功能因子应用于食品、药品、保健品、化妆品、日用化工等领域。

附图说明

图 1 不同脱钙率 MPC 溶液外观图像；

图 2 不同脱钙率 MPC 溶液的粒径分布；

图 3 乳蛋白-共轭亚油酸（CLA）乳状液的粒径分布及光学显微镜图像；

图 4 乳蛋白-共轭亚油酸（CLA）乳状液的透射电子显微镜图像，蛋白放大倍数：1-5000 倍；
2、3-50000 倍；

图 5 乳蛋白-共轭亚油酸（CLA）微胶囊粉末的扫描电子显微镜图像一；

图 6 乳蛋白-共轭亚油酸（CLA）微胶囊粉末的扫描电子显微镜图像二；

图 7 储藏过程中微胶囊粉末中 CLA 的过氧化物值（POV）的变化；

图 8 储藏过程中微胶囊化 CLA 的己醛含量变化；

图 9 储藏过程中微胶囊粉末中 CLA 保留率的变化。

具体实施方式

指标测定的方法：

1、微胶囊产率及微胶囊效率的测定

微胶囊中总油含量的测试主要参考了 Kim 等人的方法：取 1 g 微胶囊粉末于 50 mL 离心管中，加入 8 mL 50 ± 5 °C 的去离子水，充分混合，直到试样完全分散，放入流动水中冷却至室温。加入 40 mL 正己烷/异丙醇（3：1，v/v）的混合溶剂，室温下混合 20 min 后离心（1500 g，10 min），收集上层有机相后，将下层水相中按同样方法再提取一次。合并有机相于圆底烧瓶中，旋转蒸发掉有机溶剂后，将圆底烧瓶放入 45 °C 的烘箱中直至重量不再改变，利用差值法计算微胶囊中的总油含量。

微胶囊表面含油量的测试：将 4 g 微胶囊粉末加入到 60 °C 的石油醚中，轻微振荡混合 10 min 后，过滤，收集有机相于圆底烧瓶中。将圆底烧瓶置于 45 °C 真空干燥箱中直至重量不再改变，利用差值法计算表面含油量。

微胶囊产率（%）=总油含量/配方中共轭亚油酸添加量 $\times$ 100%

微胶囊包埋率（%）=100%—表面油含量/总油含量 $\times$ 100%

2、水分活度

利用 LabSwift-aw 水分活度仪测试微胶囊粉末的水分活度，仪器在测试前使用 $a_w=0.11$ 和 $a_w=0.23$ 的标准液进行校正。取适量微胶囊粉（1 g 左右）末于测试槽中，仪器自动平衡后读取数值。

3、微胶囊粉末中共轭亚油酸（CLA）的氧化稳定性测试

取 5 g 左右新鲜制备的 WPC-CLA、MPC-CLA、WPI+SC-CLA 微胶囊粉末装满 7.5 mL 的离心管（未压实，顶部不留空隙），密封后，用铝箔纸包裹，避光置于 35 °C 的恒温箱中储藏 45 天。而脱钙 MPC-CLA 微胶囊粉末在进行储藏实验时，方法稍作改变。取 5 g 左右的粉

未装满 7.5 mL 离心管并压实，除去粉末间的空气，密封避光储藏 30 天。

微胶囊的氧化稳定性主要通过：(1)氧化初级产物——过氧化物值(Peroxide Value, POV)；(2) ω -6 系列不饱和脂肪酸的代表性氧化挥发成分——己醛含量；(3) 共轭亚油酸的保留率来进行评价。

4、微胶囊粉末中 CLA 的过氧化物值 (POV) 的测试

本发明主要参考了 Smet 和 GB/T 5009.37-2003 对微胶囊粉末中 CLA 的过氧化物值进行了测试，具体操作如下：

取 0.25 g 储藏后的粉末于 7.5 mL 离心管中，加入 4.75 mL 的去离子水，混合 30min，制备成 5% (w/w) 的溶液。取 2 g 溶液于 15 mL 离心管中，加入 6 mL 三氯甲烷-甲醇混合溶液 (2:1, v/v)，涡旋振荡 30 s 后，于室温下离心 (12000 g, 20 min)。取 1 mL 下层有机相于 10 mL 棕色容量瓶中，加入 50 μ L FeCl₂ (3.5 g/L)，用三氯甲烷-甲醇 (7:3, v/v) 定容。向上述溶液中添加 50 μ L 的 KSCN 溶液 (300 g/L)，放置 5 min 后，于 500 nm 处测量吸光度值。过氧化物值的计算参考国标表示为：

$$X = (C - C_0) \times V_1 \div (m \times V_2 \times 55.84 \times 2) \quad (1)$$

注：X——试样中过氧化值含量 (meq/kg)；

C——由标准曲线上查得试样中铁的质量，单位为 μ g；

C₀——零管铁的质量，单位为 μ g；

V₁——试样稀释总体积，单位为毫升 (mL)；

V₂——测定时取样体积，单位为毫升 (mL)；

M——粉末试样中总油质量，单位为克 (g)；

5、微胶囊化 CLA 的己醛含量测试

利用 GC 2010 PLUS 气相色谱和 Turbo Matrix16 顶空进样器对微胶囊化 CLA 中的己醛含量进行测试，具体操作如下：

取 0.5 g 微胶囊粉末于 20 mL 顶空瓶中，加入 3 mL 去离子水以溶解壁材。顶空加热条件为 70 °C，恒温 30 min。色谱柱为 Rtx-Wax 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, ID)。载气为高纯氮气，升温程序为：40 °C 恒温 8 min 后，以 10 K/min 的速率升温至 230 °C，并恒温 7 min。进样器和检测器的温度分别为 180 °C 和 250 °C。测试不同浓度的己醛标准溶液，做出标曲以明确线性范围，根据峰面积大小计算微胶囊化 CLA 中的己醛含量，以 mg/100 g CLA 表示。

6、微胶囊化 CLA 的保留率的测试

本实验采用 Christie 等人的方法对微胶囊中的非酯化的共轭亚油酸进行提取和甲酯化，具体操作如下：首先，取 0.1 g 的微胶囊粉末于 2 mL 去离子水中，混合均匀后，加入 8 mL

三氯甲烷-甲醇混合溶液（2：1，v/v），漩涡振荡 30 s，离心（12000 g，20 min）。用注射器吸取 2.5 mL 离心后下层有机相于试管中，氮气吹干后（37 °C，15 min），加入 1 mL BF₃-甲醇溶液反应 10 min，进行甲酯化。甲酯化完全后，加入 2 mL 正己烷提取水相中的共轭亚油酸甲酯，将提取后的含有共轭亚油酸甲酯的正己烷用 5 mL×2 的去离子水清洗 2 次，以除去存留的甲醇等物质，无水硫酸钠吸取多余的水分后，待测。

利用 GC2010 PLUS 气相色谱测试共轭亚油酸含量，色谱柱采用 DB-WAX 毛细管柱（60 m×0.32 mm，ID），载气为高纯氮气，色谱柱升温程序为：160 °C 下恒温 3 min 后，以 2 °C/min 的速率升温至 220 °C，并在 220 °C 恒温 20 min。配置不同浓度的共轭亚油酸甲酯标准溶液，制作标曲。通过峰面积比值确定储藏样品中共轭亚油酸含量，计算储藏过程中共轭亚油酸的保留率。

为了更好的解释本发明，下面结合具体实施例对本发明进行进一步详细解释。

实施例 1：制备共轭亚油酸喷雾干燥微胶囊粉末

准确称取 120 g 浓缩牛乳蛋白（MPC485）粉末于 880 g 去离子水中，制备得到 12% 的蛋白溶液。加入 0.02% 的 NaN₃，搅拌过夜充分水合后，于 30 MPa 的压力下均质 3 次。每 100 g 蛋白溶液中分别加入 0、1.5、3、3.5、8、16 g 阳离子交换树脂 Amberlite SR1L Na，于 1500 rpm 的转速下搅拌 2 h，得到一系列不同的预处理的 MPC 蛋白溶液（编号分别为 MPC0、MPC1、MPC2、MPC3、MPC4、MPC5，经测定脱钙率分别为 0%、14.0%、27.6%、28.0%、45.2%、59.2%），备用。

准确称取不同的蛋白配置成质量浓度为 12% 的蛋白溶液，具体为分别称取 120 g WPC（乳清浓缩蛋白）、MPC、WPI+SC（乳清分离蛋白 WPI 与酪蛋白酸钠 SC，这两种蛋白混合比例为 1:4，w/w）以及预处理后的脱钙率分别为 0%、14.0%、27.6%、28.0%、45.2%、59.2% 的 MPC 粉末（MPC0、MPC1、MPC2、MPC3、MPC4、MPC5）于去离子水中，制备得到 12% 的蛋白溶液。分别加入 0.02% 的 NaN₃ 后，搅拌过夜充分水合，于 30 MPa 下均质 3 次后，备用。

将蛋白浓度为 12% 的上述溶液分别作为壁材使用，按芯材：壁材=1：8（w/w）的比例加入共轭亚油酸（CLA），搅拌均匀后，利用高速剪切分散机分散 2 min。在 30 MPa 的压力下将混合液均质 3 次，得到均匀的乳状液。

将制备得到乳状液立即喷干，喷雾干燥的进口温度为 160 °C，通过调节雾化气体流量和蠕动泵的速度控制出口温度不变，出口温度为 80 °C。雾化气体流速和蠕动泵流速分别约为

414 L/h 和 13.3 mL/min。收集新鲜制备的微胶囊于防水铝箔袋中，置于-70 °C 的超低温冰箱中保藏，样品使用前置于硅胶干燥器中平衡 2 h。

经过处理后的 MPC 呈现的溶液外观（图 1）和粒径分布显示（图 2）。脱钙 MPC 溶液中的钙离子会使得酪蛋白胶束中的胶体磷酸钙发生解离，而作为胶束骨架的胶体磷酸钙的变化必定会引起酪蛋白胶束结构的改变。使用拍照的方式对不同脱钙程度的 MPC 溶液的外观特征进行描述。图 1 显示，当脱钙率从 0% 增加到 28.0% 时，MPC 溶液的由乳白色变逐渐变成淡黄色；当脱钙率继续升高至 59.2% 时，MPC 壁材溶液相对澄清、透明，呈微黄色。蛋白溶液外观照片初步的表明脱钙率越高，MPC 中的胶束结构就越少。脱钙 MPC 溶液外观浊度的变化初步说明了溶液中胶束结构发生了解离。在此基础上，对脱钙 MPC 溶液中粒径的大小及分布进行了测试，如图 2 所示。当脱钙率为 0% 时，MPC 溶液中蛋白的粒径分布主要集中在 80~450 nm 之间，当脱钙率为 14.0% 时，脱钙 MPC 壁材溶液的粒径分布图在 45 nm 左右出现了一个新的小峰，说明此时 MPC 中的胶束发生了小规模的了解离，产生了一部分酪蛋白胶束碎片。随脱钙率的进一步上升，脱钙 MPC 溶液粒径分布图中小峰的体积占比越来越大，表明胶束进一步解离。当脱钙率为 59.2% 时，MPC 溶液的粒径分布主要位于 20~100 nm，即绝大多数的胶束都已经解离。

对不同乳蛋白-共轭亚油酸乳状液的光学显微镜图像和粒径分布、乳状液的透射电子显微镜图像、喷雾干燥所得的微胶囊粉末的扫描电子显微镜图像，以及储藏过程中微胶囊粉末中 CLA 的过氧化物值（POV）变化、己醛含量变化、CLA 保留率变化等等，进行分析，结果如图 1 至图 9 所示。

以 WPC，WPI+SC（不含胶束结构）的传统乳蛋白壁材作为参照，可知未经处理的 MPC 微胶囊效率比较低，处理后 MPC 制备所得的 MPC-CLA 微胶囊效率提升到与传统壁材可相比拟（表 1）。综合乳液的粒径和分布（图 3）、乳液的形貌（图 4）以及微胶囊粉末的形貌和内部结构（图 5、图 6）可知，MPC 中酪蛋白胶束结构的存在会导致乳状液中油滴粒径增大，对应的微胶囊效率降低，微胶囊中油脂分布不均匀，粉末表面凹陷程度较深，内壁中有较多的裂痕和孔洞。

表 1

	微胶囊效率（%）	水分活度
WPC	96.3±1.0	0.209±0.003
WPI+SC	95.6±0.3	0.229±0.005
MPC0	84.4±0.5	0.237±0.006
MPC1	92.1±1.4	0.235±0.002

MPC2	91.6±1.9	0.228±0.003
MPC3	91.7±0.2	0.227±0.002
MPC4	91.9±1.1	0.228±0.002
MPC5	93.2±1.0	0.229±0.001

乳蛋白-CLA 微胶囊在储藏过程中会发生氧化，具体来说，当微胶囊化的 CLA 与微胶囊内部空气以及粉末间的空气相接触时，不饱和脂肪酸链就会与氧气相互作用。首先生成初级氧化产物——氢过氧化物，此时可以观察到过氧化物值（POV 值）的升高。经过一段时间，氢过氧化物进一步分解，转化生成醛、酮、酸等导致产品风味异常的挥发性二级氧化产物。CLA 作为一种 ω -6 系列的多不饱和脂肪酸，其二级氧化产物中，己醛含量较高，因此常常选用己醛含量来表示 CLA 的二级氧化程度。从 POV 值（图 7）观察，35℃储藏 45 天后，WPI+SC 组 CLA 的 POV 值随储藏时间的增加先上升后下降，再上升；第 14 天时的 POV 值最高，为 27 meq/kg。WPC 组中 CLA 的 POV 值在整个储藏过程中变化不大，一直处于 20 meq/kg 以内。而 MPC 组中 CLA 的 POV 值呈先上升，后下降的趋势，第 7 天的 POV 值达到 146.1 ± 9.0 meq/kg，30 天后稳定在 80 meq/kg 左右。经过处理之后的 MPC 制备得到的微胶囊对 CLA 的氧化稳定性得到了改善。当脱钙率为 14.0 和 28.0% 时，对应微胶囊中 CLA 的初始 POV 值分别为 18.2 ± 3.5 和 16.0 ± 3.4 meq/kg，低于 MPC 组的初始 POV 值。但这两组 CLA 在储藏过程中的氧化速度更快，7 天后的 POV 值高达 102.0 ± 1.7 和 92.2 ± 0.9 meq/kg，高于 MPC 组。30 天后，POV 分别下降至 50.9 ± 4.0 和 28.9 ± 1.5 meq/kg。脱钙率 45.2% 组中 CLA 的 POV 值在储藏过程中始终低于对照组的 POV 值。脱钙率 59.2% 组中 CLA 的 POV 值在储藏的 30 天内始终处于相对较低水平（大约为 40 meq/kg）。

由于测量取点具有一定偶然性，POV 柱状图中的最高点不一定是储藏过程中 POV 值最大的点，所以 POV 值只能初步反应微胶囊化 CLA 的氧化情况。因此，还对储藏过程中微胶囊内 CLA 的己醛含量进行了测试。从己醛值的变化（图 8）观察，WPC 与 WPI+SC 组的初始己醛含量分别为 9.9 ± 0.1 和 13.3 ± 0.1 mg/kg；随储藏时间的增加而增加，储藏至第 30 天时，WPC 和 WPI+SC 组的己醛含量分别增加至 25.1 ± 0.7 和 57.7 ± 0.4 mg/kg。MPC 组第 45 天时的己醛含量为 295.4 ± 20.4 mg/kg，远远高于 WPC 和 WPI+SC 组中 CLA 的己醛含量。经过处理之后的 MPC 制备得到的微胶囊对 CLA 的氧化稳定性得到了改善。而脱钙率 14.0 和 28.0% 组的己醛含量总体高于脱钙率 0% 组样品，随储藏时间的增加先上升后下降。这可能是因为储藏后期己醛进一步分解，也可能是因为在储藏过程中从微胶囊中挥发至空气中，而在采样过程中未被收集到。脱钙率 45.2 和 59.2% 组的己醛含量随时间的延长一直在增加。总体看来，在储藏的绝大部分时间里，不同脱钙率 MPC 所制得的 CLA 微胶囊按所含己醛质量由高到低排序为：28.0% > 14.0% > 0% > 45.2 > 59.2%。

POV 值和己醛含量只能间接反应 CLA 的氧化程度，不能直观地表示储藏过程中微胶囊粉末中 CLA 含量的变化情况。为更加明确胶束结构对乳蛋白-CLA 微胶囊的氧化稳定性的影响，对储藏过程中，MPC 和 WPI+SC 组中 CLA 的两种主要同分异构体（c9,t11 和 t10,c12）的含量进行了选点测试（第 0、14、45 天），将其与购买的新鲜 CLA 中的同分异构体含量进行对比后，以保留率（%）方式表示（图 9）。结果发现，c9,t11 和 t10,c12 这两种 CLA 的主要异构体的氧化速度相同，含胶束结构的 MPC 组中 CLA 含量变化与不含胶束结构的 WPI+SC 组差别较大。第 0 天时，MPC 组微胶囊中 CLA 的保留率为 90.5%，WPI+SC 组中 CLA 的保留率却为 95.2%。35 °C 储藏 30 天后，MPC 组中 CLA 的保留率下降至 42.0%，而 WPI+SC 组中 CLA 的保留率储藏 45 天后仍高达 $78.5 \pm 1.5\%$ 。经过处理之后的 MPC 制备得到的微胶囊对 CLA 的保留率改善也得到了证实。脱钙率 14.0、28.0 和 59.2% 组中 CLA 在第 0 天保留率分别为 91.1%、95.3% 以及 98.6%，总体趋势为脱钙率越高，新鲜微胶囊样品中的 CLA 保留率就较高，这可能与喷干过程中微胶囊壳层形成的速度有关。脱钙程度越高，对应壁材 MPC 溶液中的水合能力较强的酪蛋白胶束数目就越少，喷干过程中的水分蒸发及微胶囊壳层的形成也越快，壳层愈致密。从而，雾化液滴内部的 CLA 与温度较高的干燥空气的接触时间就越短，CLA 的损失越少。脱钙率 14.0、28.0 和 59.2% 组微胶囊储藏 7 天后 CLA 的保留率分别下降至 64.0%、56.5% 以及 84.4%。储藏 30 天后 CLA 的保留率分别为 52.3%、43.4% 以及 70.7%。

由此可知，在储藏过程中，具有胶束结构的 MPC 组微胶囊中 CLA 的氧化速度和程度要高于不含胶束结构的 WPI+SC 组。也就是说酪蛋白胶束结构影响了 MPC 对芯材的保护效果。因此，与传统乳蛋白配料相比，MPC 要作为具有市场竞争力的微胶囊壁材得到应用，则其结构和性能都需要进一步改善。经过合适得加工处理之后，我们可以有效地提升 MPC 作为微胶囊壁材的应用特性，提高其微胶囊效率和对芯材的物理化学稳定性得保护。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权 利 要 求 书

1、一种微胶囊，其特征在于，所述微胶囊的壁材为预处理后的浓缩乳蛋白 MPC；所述预处理是使用以下任意一种方法进行处理：离子交换树脂、添加外源试剂调酸、螯合离子；当采用离子交换树脂时，离子交换树脂与待处理的 MPC（干重）的质量比是 1：30~3：1；所述预处理是处理到脱钙率 45%以上。

2、一种微胶囊，其特征在于，所述微胶囊的壁材为预处理后的浓缩乳蛋白 MPC；所述预处理是使用以下任意一种方法进行处理：离子交换树脂、添加外源试剂调酸、螯合离子等。

3、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，离子交换树脂与待处理的 MPC（干重）的质量比是 1：30~3：1。

4、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，所述离子交换树脂处理的条件是：每 100 g 蛋白溶液中分别加入离子交换树脂 0.1~30 g，搅拌处理一段时间。

5、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，所述离子交换树脂为强酸型阳离子交换树脂 Amberlite SR1L Na。

6、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，所述添加外源试剂调酸的条件是：在蛋白溶液中加入食品级酸化剂，降低蛋白的 pH，再经过超滤工艺得到预处理 MPC。

7、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，所述添加外源试剂螯合离子的条件是：在蛋白溶液中加入食品级离子螯合剂。

8、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，所述预处理是处理到脱钙率 45%以上。

9、根据权利要求 2 所述的微胶囊，其特征在于，所述微胶囊为液状或者固状。

10、根据权利要求 9 所述的微胶囊，其特征在于，所述微胶囊的制备具体包括：准确将预处理后的 MPC 溶液或者其喷干粉末配制得到一定浓度的蛋白溶液于 10~50 MPa 下均质多次后，按芯材：壁材=1：50~1：1（w/w）的比例加入芯材，搅拌均匀后，利用高速剪切分散机分散；再在 10~50 MPa 的压力下将混合液均质 2~6 次，得到均匀的乳状液；即为液状微胶囊的一种。

11、根据权利要求 9 所述的微胶囊，其特征在于，所述微胶囊为固状；包括将权利要求 9 制备得到的乳状液立即喷干或者冻干制备得到微胶囊粉末；喷雾干燥的工艺条件为：进口温度为 120~160 °C，通过调节雾化气体流量和蠕动泵的速度控制出口温度不变，出口温度为 60~90 °C；冷冻干燥的条件为，在液氮或者-80 °C 的条件下将液态乳状液冻结为固态，经由冷冻干燥仪制备得到冻干的微胶囊粉末。

12、根据权利要求 2-11 任一所述的微胶囊，其特征在于，所述芯材可以是任一对环境敏感的活性因子、易挥发的物质、需要改变气态或液态存在形式为固态应用形式的物质。

13、权利要求 2-12 任一所述微胶囊的应用。

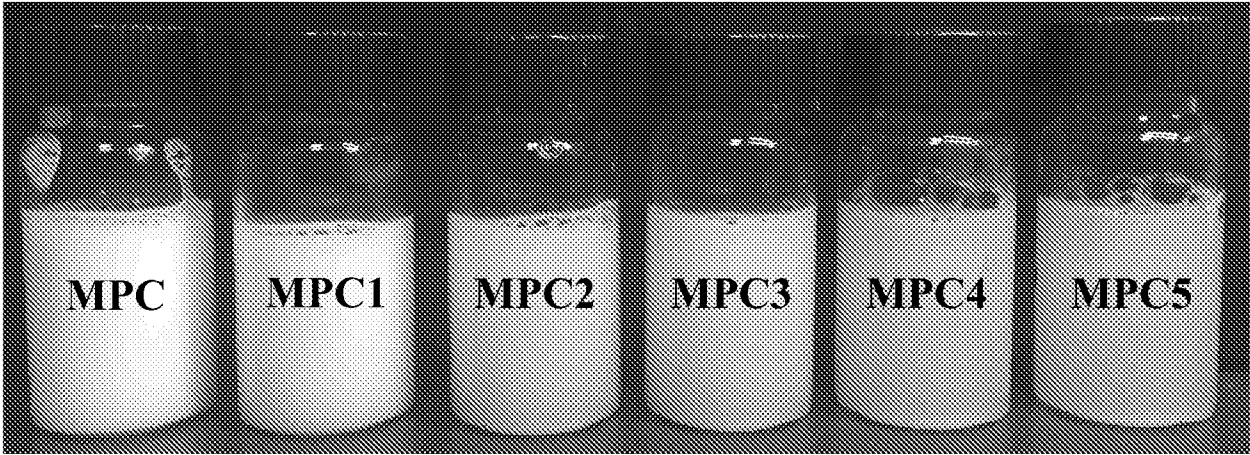


图 1

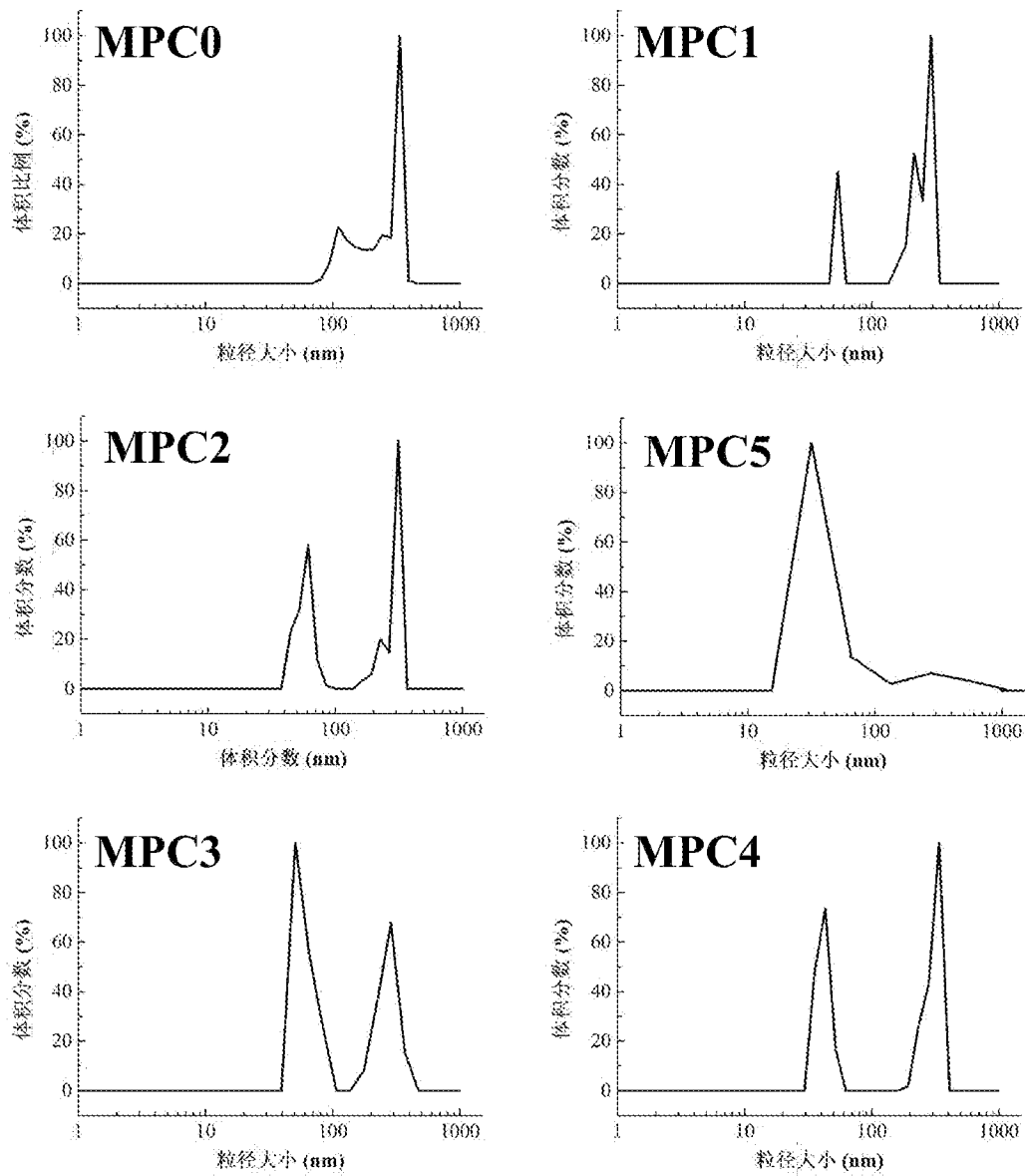


图 2

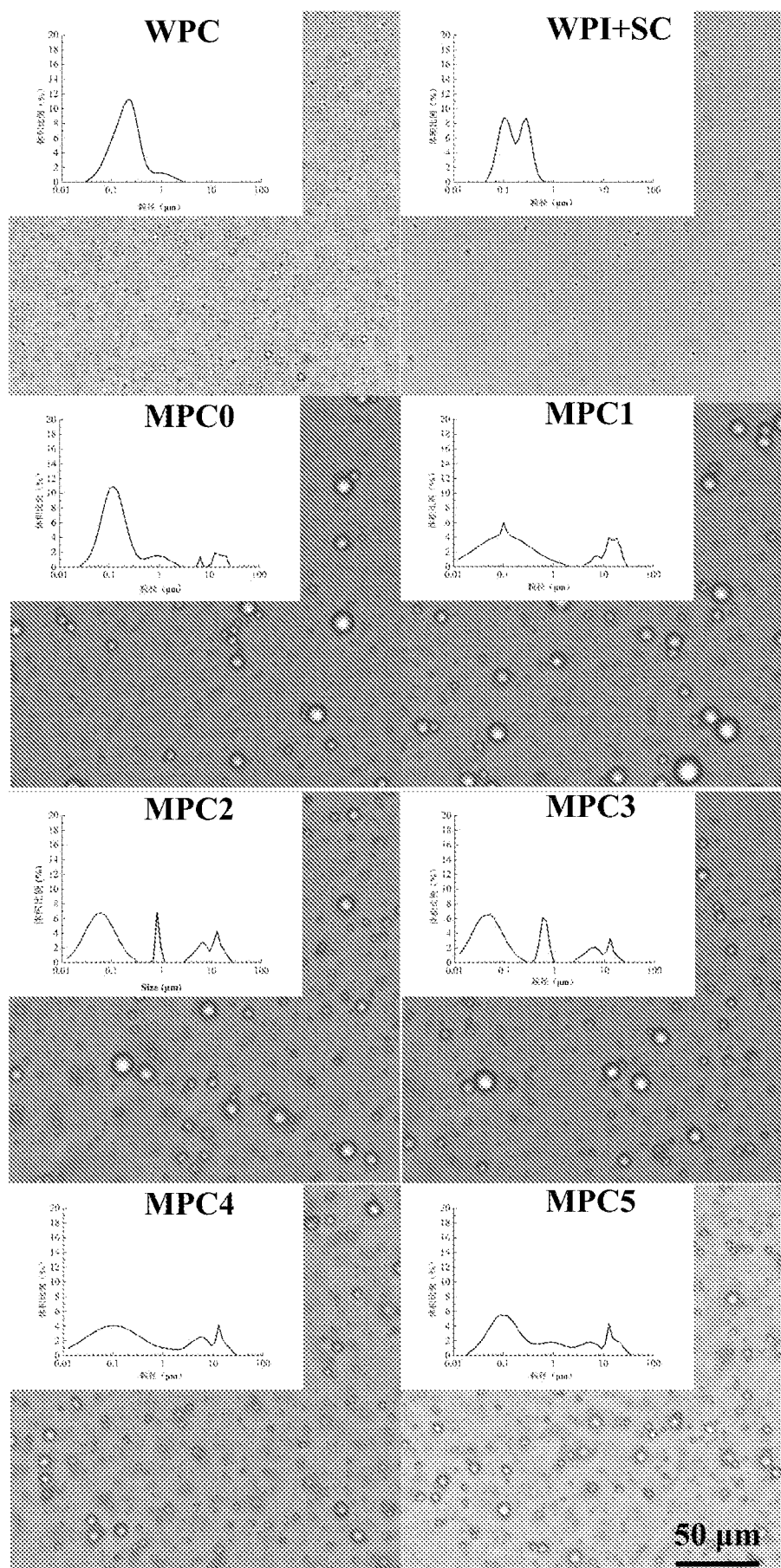


图 3

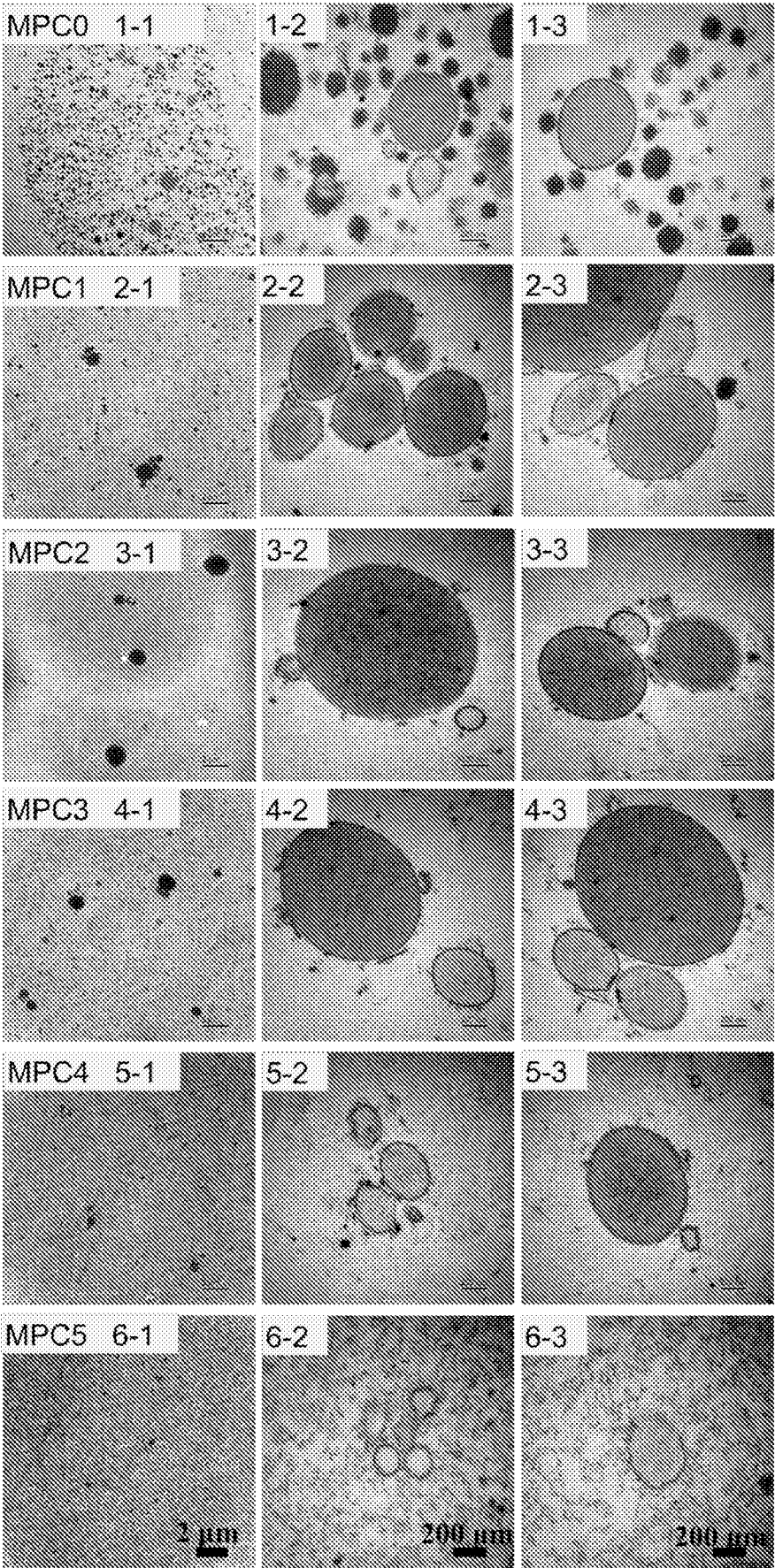


图 4

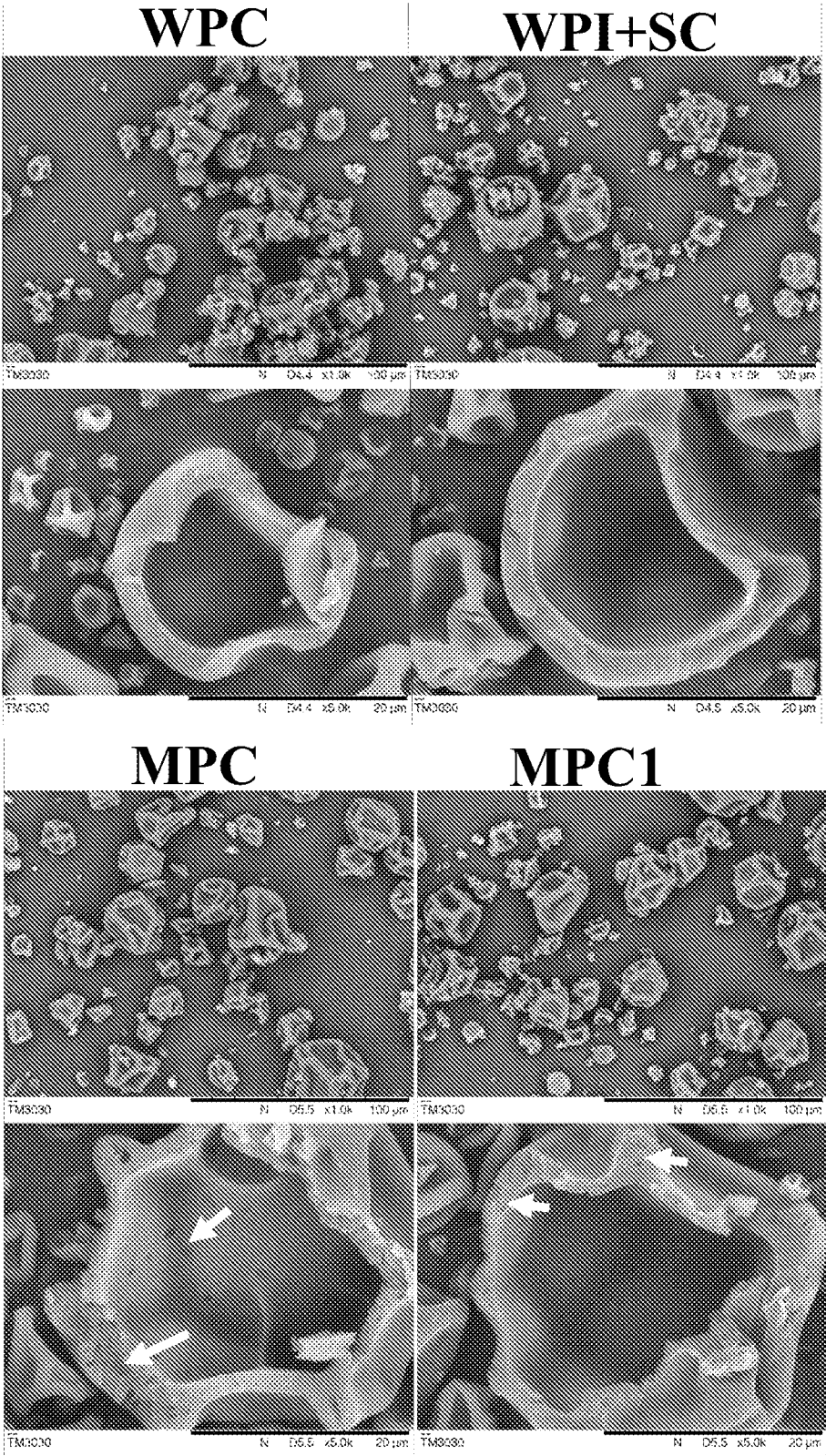


图 5

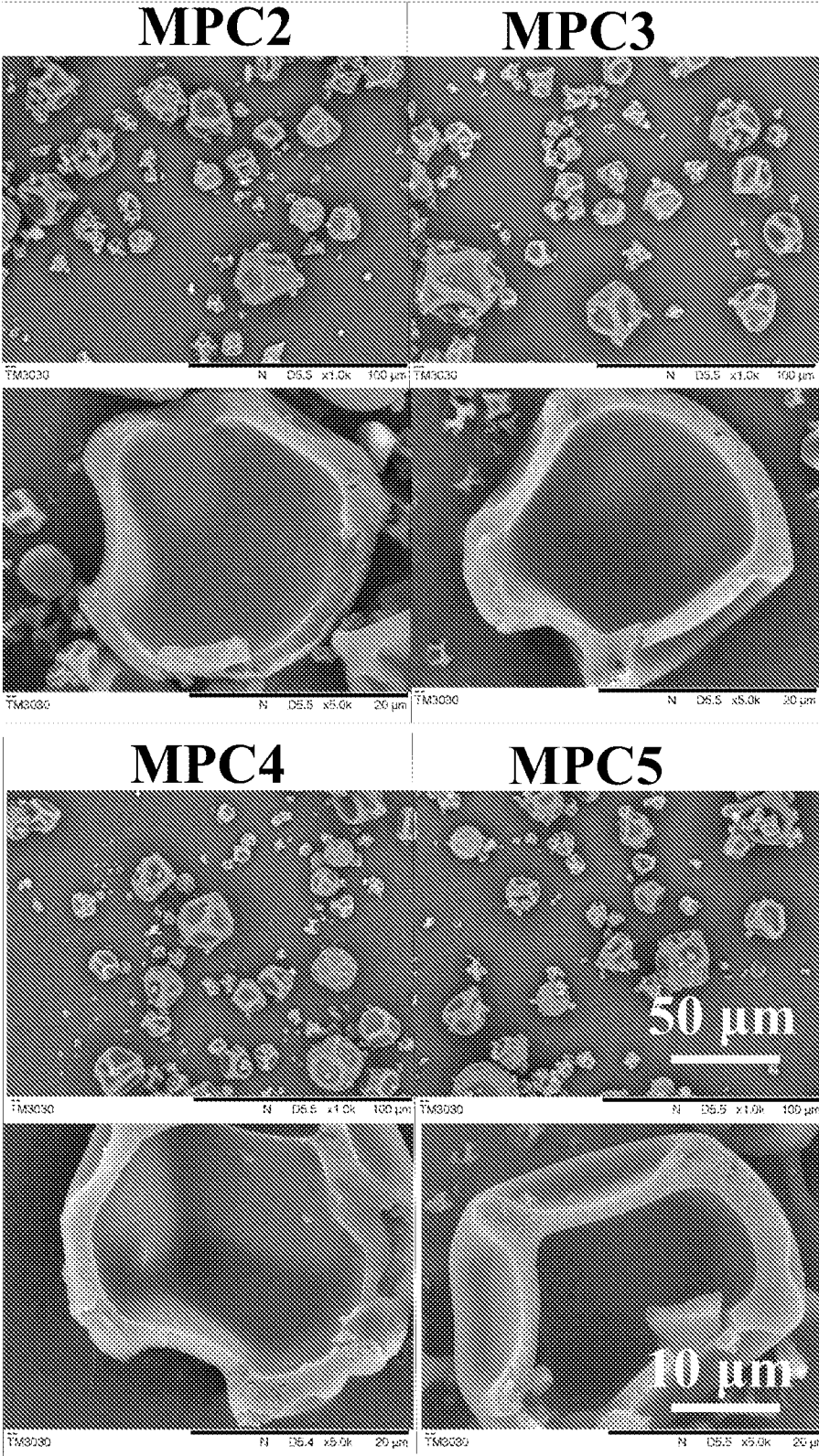


图 6

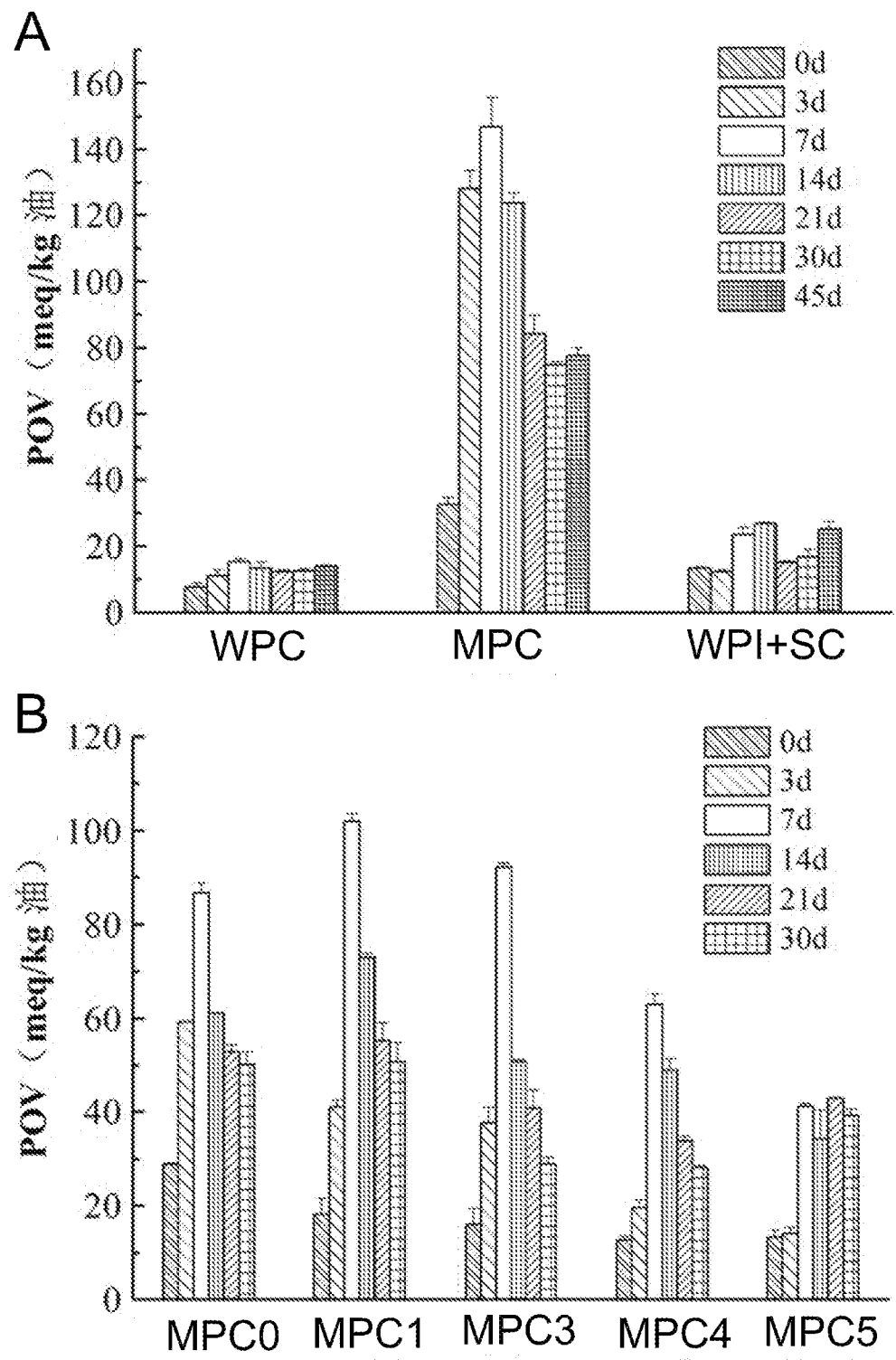


图 7

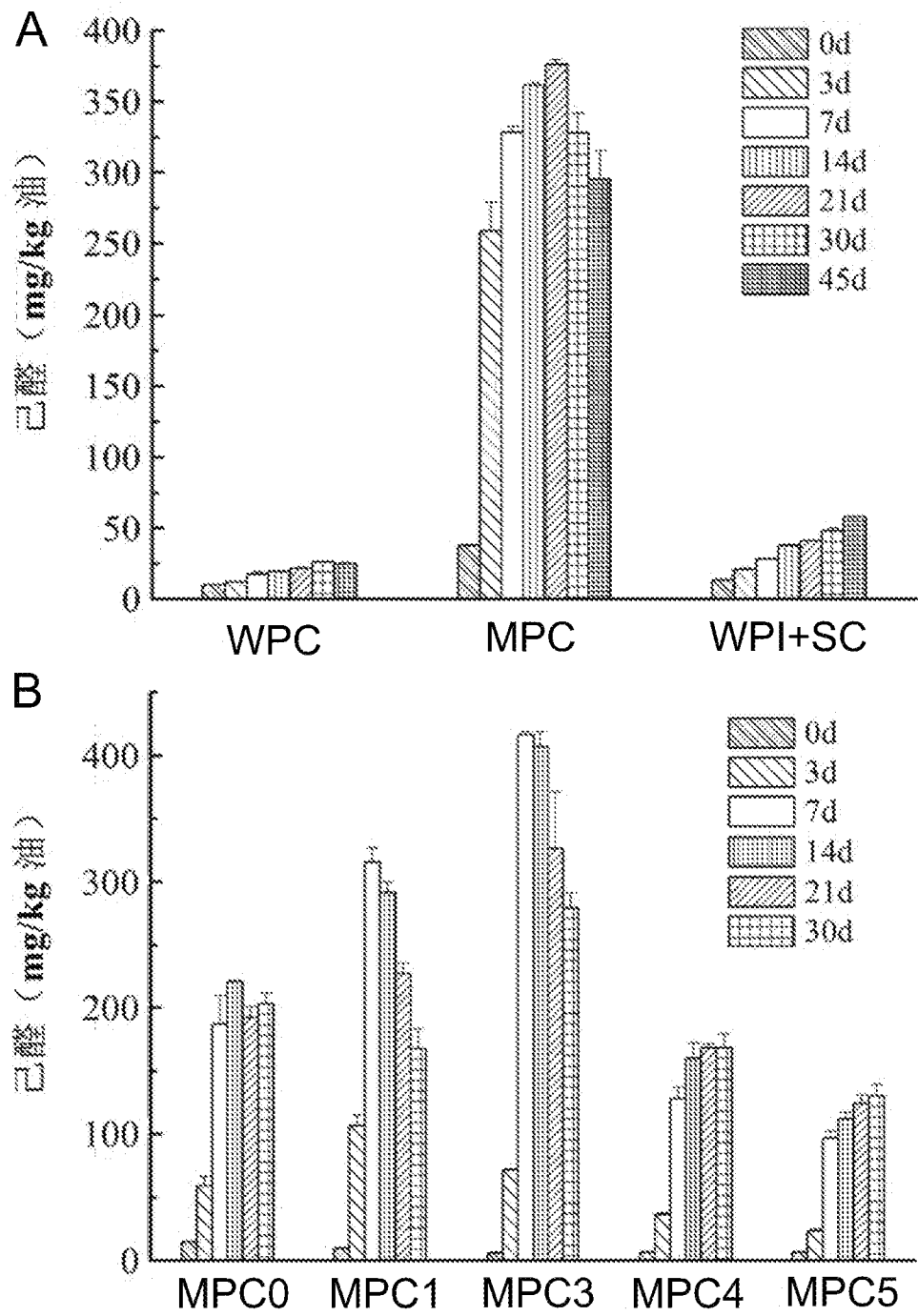


图 8

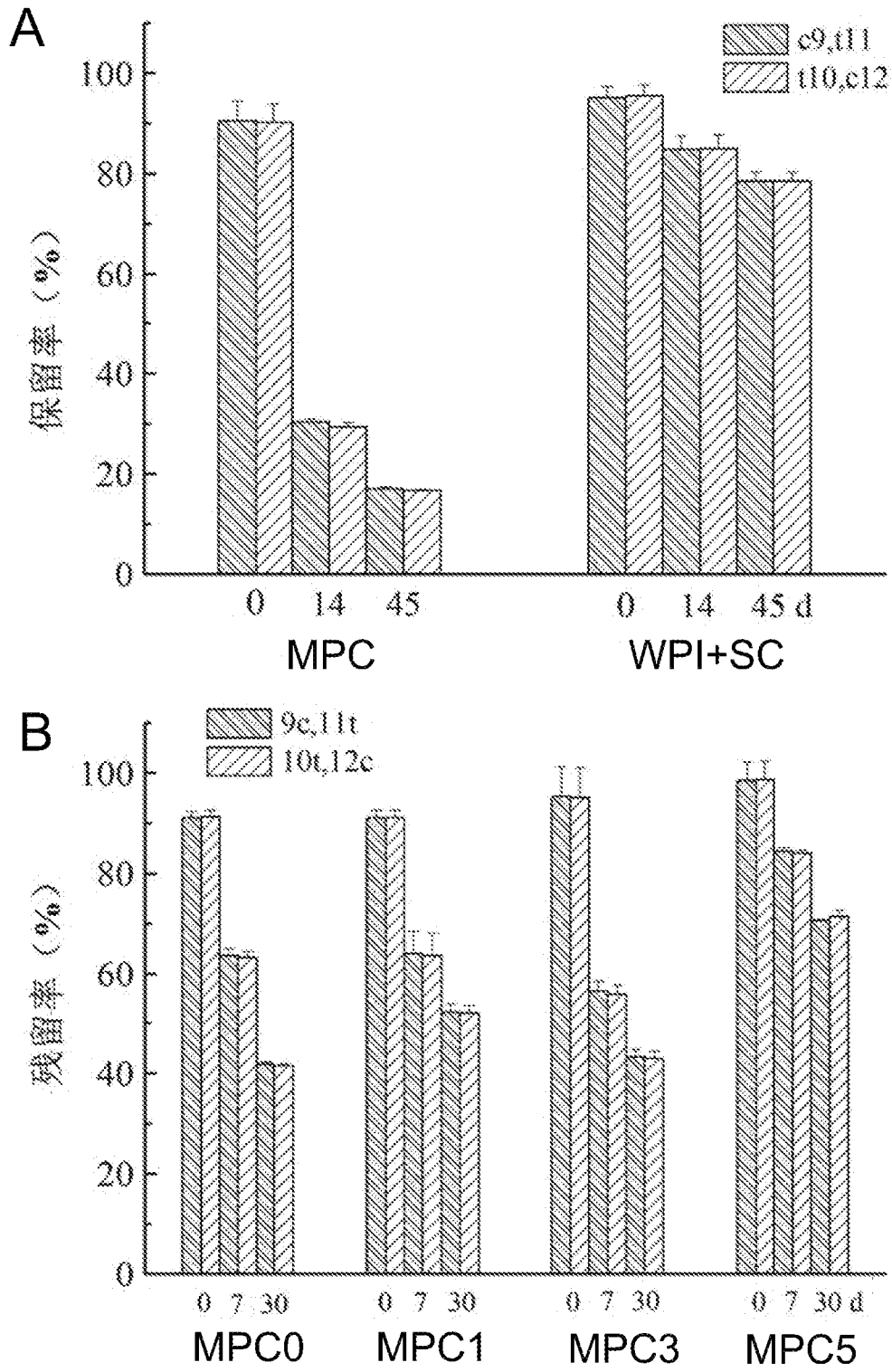


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/095876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L 5/00(2016.01)i; A23C 9/146(2006.01)i; B01D 15/08(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L; A23C; B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CJFD, CNKI, 超星读秀, SUPERSTAR DUXIU, 万方, WANFANG: 微囊, 微胶囊, 浓缩乳蛋白, 乳蛋白浓缩液, MPC, 壁材, 变性, 离子交换, 调酸, 整合, 脱钙, 喷雾干燥, 冷冻干燥, 均质; DWPI, SIPOABS, WOTXT, USTXT: milk protein concentrate, MPC, microcapsule, decalcification, ion exchange, wall materials, spray dry+, freeze dry+, homogeniz+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105685765 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 22 June 2016 (2016-06-22) description, embodiment 1	1-13
Y	刘大松 等 (LIU, Dasong et al.). "脱钙预处理对提高浓缩乳蛋白溶解性的影响 (Effect of Decalcification Pretreatment on the Solubility of Milk Protein Concentrate)" <i>食品与发酵工业 (Food and Fermentation Industries)</i> , Vol. 43, No. 05, 31 May 2017 (2017-05-31), ISSN: 0253-990X, p. 80, section 1.1 and p. 85, section 3	1-13
Y	CN 106417888 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 22 February 2017 (2017-02-22) claims 1 and 2	1-13
A	CN 101481404 A (CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY) 15 July 2009 (2009-07-15) entire document	1-13
A	CN 107095123 A (SHENYANG AGRICULTURAL UNIVERSITY) 29 August 2017 (2017-08-29) entire document	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2018

Date of mailing of the international search report

25 December 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/095876**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101816418 A (BEIJING SANYUAN FOODS CO., LTD.) 01 September 2010 (2010-09-01) entire document	1-13
A	WO 2006132553 A1 (FONTERRA CO-OPERATIVE GROUP LIMITED ET AL.) 14 December 2006 (2006-12-14) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/095876

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105685765	A	22 June 2016	None			
CN	106417888	A	22 February 2017	None			
CN	101481404	A	15 July 2009	CN	101481404	B	05 October 2011
CN	107095123	A	29 August 2017	None			
CN	101816418	A	01 September 2010	CN	101816418	B	18 July 2012
WO	2006132553	A1	14 December 2006	US	2008312423	A1	18 December 2008
				NZ	540633	A	24 December 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/095876

A. 主题的分类

A23L 5/00(2016.01)i; A23C 9/146(2006.01)i; B01D 15/08(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

A23L; A23C; B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CJFD, CNKI, 超星读秀, 万方:微囊, 微胶囊, 浓缩乳蛋白, 乳蛋白浓缩液, MPC, 壁材, 变性, 离子交换, 调酸, 螯合, 脱钙, 喷雾干燥, 冷冻干燥, 均质; DWPI, SIPOABS, WOTXT, USTXT:milk protein concentrate, MPC, microcapsule, decalcification, ion exchange, wall materials, spray dry+, freeze dry+, homogeniz+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 105685765 A (江南大学) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 说明书实施例1	1-13
Y	刘大松等. "脱钙预处理对提高浓缩乳蛋白溶解性的影响" 食品与发酵工业, 第43卷, 第05期, 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31), ISSN: 0253-990X, 第80页第1.1小节、第85页第3小节	1-13
Y	CN 106417888 A (江南大学) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 权利要求1-2	1-13
A	CN 101481404 A (中国农业大学) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 全文	1-13
A	CN 107095123 A (沈阳农业大学) 2017年 8月 29日 (2017 - 08 - 29) 全文	1-13
A	CN 101816418 A (北京三元食品股份有限公司) 2010年 9月 1日 (2010 - 09 - 01) 全文	1-13

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 11月 19日

国际检索报告邮寄日期

2018年 12月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李莎

电话号码 86-(20)-28950476

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/095876

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2006132553 A1 (FONTERRA CO OPERATIVE GROUP等) 2006年 12月 14日 (2006 - 12 - 14) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/095876

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105685765	A	2016年 6月 22日	无			
CN	106417888	A	2017年 2月 22日	无			
CN	101481404	A	2009年 7月 15日	CN	101481404	B	2011年 10月 5日
CN	107095123	A	2017年 8月 29日	无			
CN	101816418	A	2010年 9月 1日	CN	101816418	B	2012年 7月 18日
WO	2006132553	A1	2006年 12月 14日	US	2008312423	A1	2008年 12月 18日
				NZ	540633	A	2008年 12月 24日