

不同微胶囊化方法 对叶黄素微胶囊性能的影响

齐金峰¹, 熊华^{1,*}, 陈振林^{1,2}, 白春清¹, 谢明勇¹, 邓泽元¹, 郑为完¹

(1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047;

2.贺州学院化学与生物工程系, 广西贺州 542800)

摘要:以麦芽糊精、酪蛋白为壁材, 分别用喷雾干燥、冷冻干燥制备叶黄素微囊。用 8% HPMC 的乙醇水溶液作为包衣剂, 对喷雾干燥制备的叶黄素微胶囊进行二次包埋。以微胶囊化效率、表面形态等理化性质及贮存稳定性为主要指标, 考察三种微胶囊化方法制备的叶黄素微囊的性能, 并与美国进口的 5% 冷水溶叶黄素微囊产品进行比较。结果表明, 二次包埋法制备的叶黄素微囊的性能最优, 喷雾干燥法制备的叶黄素微囊的性能次之。

关键词:叶黄素, 微胶囊, 喷雾干燥, 冷冻干燥, 二次包埋

Effects of different microencapsulation methods on the property of lutein microcapsule

QI Jin-feng¹, XIONG Hua^{1,*}, CHEN Zhen-lin^{1,2}, BAI Chun-qing¹,

XIE Ming-yong¹, DENG Ze-yuan¹, ZHENG Wei-wan¹

(1.State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2.Department of Chemistry and Biology Engineering, Hezhou University, Hezhou 542800, China)

Abstract: Lutein microcapsule was prepared by spray drying or freeze drying using maltodextrin and casein as wall materials. The spray dried lutein powder was further encapsulated in 8% HPMC alcohol aqueous solution. Taking storage stability and physico-chemical properties like microencapsulating efficiency and surface appearance as the main estimating indexes, the three lutein powder prepared by different microencapsulating methods was investigated and compared with 5% American lutein powder dissolved in cold water. The results showed: the best lutein powder was prepared by double encapsulation, and the second was by spray drying.

Key words: lutein; microcapsule; spray drying; freeze drying; twice embedding

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)01-0065-04

叶黄素(lutein)又名“植物黄体素”,属于类胡萝卜素的一种。研究表明,叶黄素不仅是优异的天然抗氧化剂和天然黄色素,而且还具有保护视觉、延缓早期动脉硬化及抗癌等多种生理功能^[1-3],素有“植物黄金”之美称。美国FDA1995年批准叶黄素作为食品营养补充剂和着色剂,我国也在GB2760-1996中将其列入食品添加剂允许使用品种。然而叶黄素属脂溶性色素,具有高度不饱和性,易被氧化,这些特点限制了叶黄素作为营养强化剂和天然色素在食品中的应用。李大婧等^[4]研究发现,叶黄素对温度、光照、氧气、pH、还原剂及氧化剂等因素非常敏感,因

此叶黄素晶体应低温、避光、真空保存。许时婴等人认为微胶囊技术可以很好地解决叶黄素的不稳定性和水不溶性问题^[5]。目前国内关于叶黄素的研究主要集中于提取、理化性质及其稳定性方面,对于叶黄素微囊制备方面的研究很少。本文以麦芽糊精、酪蛋白为壁材,分别用喷雾干燥、冷冻干燥及二次包埋制备叶黄素微囊,以微胶囊化效率、表面形态等理化性质及贮存稳定性为主要指标,探讨不同的微胶囊化方法对叶黄素微囊性能的影响,以期获得水溶性和氧化稳定性和在功能产品中的可用性等性能较佳的叶黄素微胶囊制备方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

77%叶黄素晶体 中化青岛生物技术有限公司;5%冷水溶叶黄素微囊 美国进口;麦芽糊精 孟州市鑫源有限责任公司;酪蛋白 河南曙光生物科技有限公司;HPMC 晨旭纤维素有限公司;

收稿日期:2008-05-05 *通讯联系人

作者简介:齐金峰(1983-),女,硕士,研究方向:粮食、油脂加工。

基金项目:国家“十一五”支撑计划课题(2006BAD27B04);国家“十一五”863计划课题(2008AA10Z332);教育部长江学者和创新团队发展计划课题(IRT0540)。

分析所用化学试剂 均为分析纯。

FA1004 电子分析天平 上海上平仪器公司;
755B 紫外可见分光光度计 上海精密科学仪器有限公司;
HITACHIS-570 型电子扫描显微镜 日本日立公司;
HR83 型水分测定仪 中国梅特勒-托利;
SKP-02.250 电热恒温培养箱 黄石市恒丰医疗器械有限公司;
超低温保存箱 青岛海尔股份有限公司;
ALPHA 1-2 型冷冻干燥机 德国 Martin Christ 公司;
SLS 高压均质机 上海申鹿均质机有限公司;
DDB-210 电子蠕动泵 浙江象山石浦海天电子仪器厂;
MDR.P-5 型离心、压力二流体喷雾干燥机 锡山市现代喷雾干燥机厂;
多功能制粒/包衣机 无锡市三诚药化设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 叶黄素微胶囊的制备工艺流程及操作要点

水相 }
油相 } → 搅拌混合 → 均质 → 乳化液 →

喷雾干燥 → 喷雾干燥粉 → { 二次包埋 → 二次包埋粉
喷雾干燥粉
冷冻干燥 → 冷冻干燥粉

1.2.1.1 水相 麦芽糊精、大豆蛋白、盐等在 65~70℃ 下搅拌溶解。

1.2.1.2 油相 将叶黄素晶体预先溶于无水乙醇, 乳化剂溶解于 65℃ 的玉米油中, 然后在搅拌条件下将叶黄素的乙醇溶液缓慢加入到玉米油中。

1.2.1.3 均质 将水相与油相在搅拌下混合, 40~50MPa 二次均质得到稳定的乳化液。

1.2.1.4 喷雾干燥 取部分乳化液在进风温度 185℃、出风温度 85~95℃ 条件下喷雾干燥, 得到喷雾干燥叶黄素微胶囊粉。

1.2.1.5 冷冻干燥 剩余乳化液放入培养皿中, 乳化液厚度不超过 2cm, 在 -80℃ 下预冷冻 2h。然后将预冷冻样品放入真空冷冻干燥机内, 在 -54℃、450mbar 条件下真空冷冻干燥 24h, 得到冷冻干燥叶黄素微胶囊粉。

1.2.1.6 二次包埋 取部分喷雾干燥粉过 60 目筛, 用 8% HPMC 的乙醇水溶液作为包衣剂, 在多功能制粒/包衣机中, 于进风温度 75℃、物料温度 45℃ 条件下进行二次包埋, 获得叶黄素微胶囊二次包埋粉。

1.2.2 叶黄素含量测定^[6] 称取 100mg 叶黄素微胶囊粉置于 100mL 棕色容量瓶中, 加入 5mL 蒸馏水, 超声 10min, 使其溶解后, 用无水乙醇定容至 100mL。然后取 1mL 溶解液于 25mL 棕色容量瓶中, 加无水乙醇至刻度, 以无水乙醇为空白, 在 445nm 波长下测定吸光度, 按下式计算叶黄素微胶囊粉中叶黄素含量:

$$\text{叶黄素含量}(\%) = \frac{A_{445} \times 2500}{2550 \times m} \times 100\%$$

式中: A_{445} —最大吸收波长(445nm)的吸光度值;
 m —样品质量(g); 2550—叶黄素在乙醇中的消光系数; 2500—稀释倍数。

1.2.3 微胶囊化效率的测定 微胶囊化效率是微胶囊样品的重要指标。采用无水乙醇直接萃取法测定微胶囊表面叶黄素含量, 其方法为: 准确称取 2g 左

右的样品(m)至恒重的三角瓶(m_1)中, 加入 30mL 无水乙醇, 不时振荡, 提取 10min。用已知质量的滤纸(m_2)过滤样品, 并用 10mL 无水乙醇洗涤三角瓶和滤纸。将三角瓶和滤纸转移到 60℃ 烘箱中, 20min 后取出, 冷却称重(m_3), 按下式计算表面叶黄素含量和微胶囊化效率。样品中叶黄素含量按照 1.2.2 中方法测定。

$$\text{微胶囊表面叶黄素含量}(\%) = \frac{m_3 - m_1 - m_2}{m \times n} \times 100\%$$

式中: n 为样品中叶黄素含量。

微胶囊化效率(%) = (1 - 微胶囊表面叶黄素含量/样品中叶黄素含量) × 100%

每种样品微胶囊化效率平行测定 3 次, 取其平均值。

1.2.4 表面形态的观察方法 用电子扫描显微镜(SEM)观察叶黄素微胶囊的表面形态。先在样品台上贴上一层双面胶, 将微胶囊粉末轻轻撒在上面并吹去多余的粉末, 然后在样品上喷金(厚度 100μm)供 SEM 观察, 加速电压为 10kV, 观察时间应尽可能短些, 以免电子束长时间照射引起人工损伤。

1.2.5 水分含量测定 用 HR83 型水分测定仪测定。

1.2.6 叶黄素微囊溶解性的评价^[7] 分别取喷雾干燥、冷冻干燥及二次包埋的叶黄素微囊各 1g 加入烧杯中, 置于恒温水浴锅中, 再加入 30mL 与水浴同温的蒸馏水, 分别测定在 25、30、35、40、45、50、60℃ 条件下完全溶解所需的时间。用同样的方法测定进口叶黄素微囊的溶解性, 考察不同方法制备的叶黄素微胶囊的溶解性能。

1.2.7 叶黄素微囊贮存稳定性的评价 以叶黄素保留率为指标, 考察常温和 60℃ 加速氧化时不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊的贮存稳定性。将喷雾干燥粉、冷冻干燥粉、二次包埋粉及进口叶黄素微囊在常温暗处放置, 每隔一周取样测定叶黄素含量。同时将四种样品置于 60℃ 恒温培养箱中加速氧化, 每隔 5h 测定叶黄素的含量。按下式计算叶黄素保留率:

$$\begin{aligned} \text{叶黄素保留率}(\%) \\ = \frac{\text{贮存一定时间后样品中叶黄素含量}}{\text{原样品中叶黄素含量}} \times 100\% \end{aligned}$$

2 结果与讨论

2.1 不同微胶囊化方法对叶黄素微囊表面形态的影响

不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊 SEM 照片见图 1。由图 1 可以看出, 不同微胶囊化方法制备的样品表面形态相差较大。图 1(a)喷雾干燥的叶黄素微囊呈圆球形, 表面比较光滑, 囊壁相对完整, 颗粒直径在 10~100μm 之间。在喷雾干燥器内, 乳化液雾化成小液滴, 水分由于高温而挥发, 壁材在芯材表面成膜, 从而形成一定形状的微胶囊。图 1(b)冷冻干燥粉呈不规则的块状, 这是因为乳化液在 -80℃ 下预冷冻时, 自由水形成冰晶, 破坏了原有的乳化体系, 且冰晶在真空冷冻干燥时, 升华后留下孔道, 故冷冻干燥粉疏松多孔, 呈不规则的块状。图 1(c)喷雾干燥粉经过再次包埋后, 颗粒变大, 大部分呈球

形,直径在 100~500 μm 范围内。图 1(d)进口叶黄素微囊呈颗粒状,两侧凹陷,大量微小的微胶囊附着在颗粒表面,直径在 800 μm ~1mm 之间。

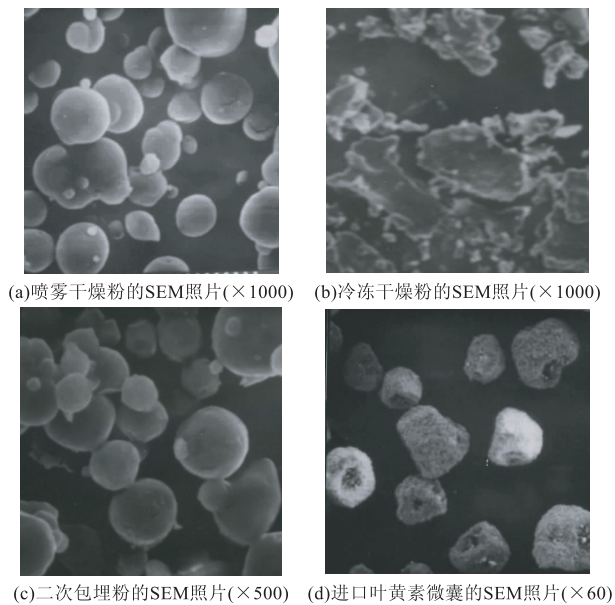


图 1 不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊表观形态

2.2 不同微胶囊化方法对微胶囊化效率的影响

喷雾干燥粉、冷冻干燥粉、二次包埋粉及进口叶黄素微囊的微胶囊化效率测定结果见图 2。

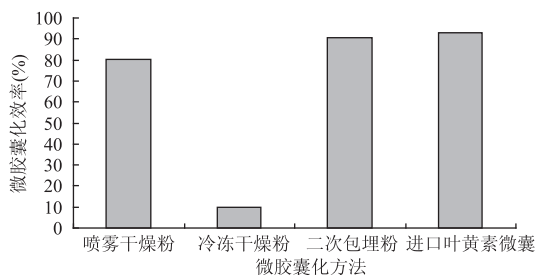


图 2 不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊微胶囊化效率

微胶囊化效率是衡量包埋效率的指标,反映有多少芯材物质未被包埋而留在微胶囊产品的表面。微胶囊化效率高,则芯材裸露于微胶囊表面的数量少,与外界环境接触的数量就少,微胶囊产品比较稳定,有效成分损失少,贮藏期长,因此微胶囊化效率是生产微胶囊产品的重要指标。

由图 2 可以看出,同一种乳化液,用喷雾干燥和冷冻干燥制备的样品微胶囊化效率相差较大,喷雾干燥粉的微胶囊化效率远远高于冷冻干燥粉。这是因为喷雾干燥时乳化液雾化形成小液滴,芯材被水相包裹起来,水分挥发后壁材在芯材表面成膜,表面芯材含量低;而冷冻干燥过程中,预冷冻使水分结成冰晶,体积发生变化,破坏了均质后形成的芯材外层的“液态膜”,芯材暴露,表面芯材含量增加,故微胶囊化效率低。二次包埋粉微胶囊化效率最高,接近于进口叶黄素微囊。二次包埋粉由喷雾干燥粉再次包埋所得,微胶囊化效率明显提高。

2.3 不同微胶囊化方法对水分含量的影响

喷雾干燥粉、冷冻干燥粉、二次包埋粉及进口叶

黄素微囊中水分含量测定结果如图 3 所示。

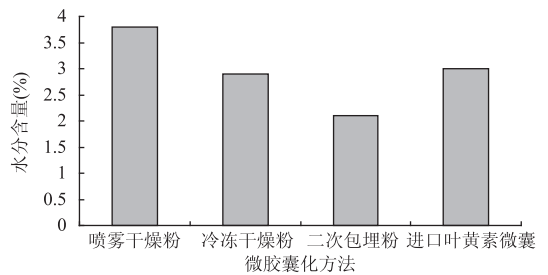


图 3 不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊水分含量

对一般的粉末产品,含水率是一个重要的指标,过多的水分使产品结块、霉变。通常微胶囊产品的含水率要求控制在 2%~5% 之间^[6]。图 3 的结果显示,不同微胶囊化方法对样品水分含量的影响差异性不显著。冷冻干燥粉水分含量为 3.8%,喷雾干燥粉水分含量为 2.9%,二次包埋粉水分含量 2.1%,三者水分含量均低于 5%,进口叶黄素微囊水分含量为 3%,符合微胶囊产品水分含量的要求。因此,三种微胶囊化方法制得的叶黄素微囊均可适于长期保存。

2.4 不同微胶囊化方法对叶黄素微囊溶解性的影响

不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊的溶解性能如图 4 所示。

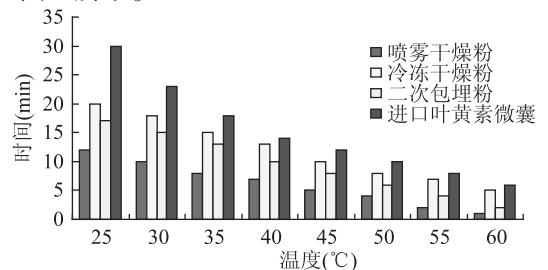


图 4 不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊的溶解性能

由图 4 可看出,不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊溶解性明显优于进口叶黄素微囊,同一温度条件下喷雾干燥粉的溶解性能最好,其次是二次包埋粉,喷雾干燥经过二次包埋后对溶解性影响不大,最后是冷冻干燥粉。随着温度的升高,四种样品的溶解性均明显提高。

2.5 不同微胶囊化方法对叶黄素微囊贮存稳定性的影响

常温及 60 $^{\circ}\text{C}$ 加速氧化时,喷雾干燥粉、冷冻干燥粉、二次包埋粉及进口叶黄素微囊叶黄素保留率变化分别见图 5、图 6。按照 1.2.2 中方法测得喷雾干燥粉、冷冻干燥粉及二次包埋粉的叶黄素含量依次为 4.9%、5.1%、4.6%,与进口叶黄素微囊中叶黄素的含量 5% 接近,因此可进行对照分析。

图 5 和图 6 结果显示,常温和加速氧化时,贮存时间内四种样品随着放置时间的延长叶黄素保留率均降低,加速氧化时四种样品叶黄素保留率下降速度远远高于常温放置,因为温度升高,加速了叶黄素的氧化。同一温度下,冷冻干燥粉降低速度最快,其次是喷雾干燥粉,二次包埋粉下降最慢,其保留率变化与进口样品相差不大。由于叶黄素具有高度不饱和和结构,冷冻干燥过程中“液态膜”的破坏使已乳化的

(下转第 71 页)

表6 感官评分与RVA各参数的相关关系

| 参数 | 峰值粘度 | 最低粘度 | 衰减值 | 最终粘度 | 回生值 | 峰值时间 | 消减值 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 感官评分 | 0.922** | 0.886** | 0.947** | 0.895** | 0.894** | 0.952** | -0.982** |

表7 感官评分与面团粉质参数的相关关系

| 参数 | 吸水率 | 形成时间 | 稳定时间 | 弱化度 | 粉质指数 |
|------|----------|----------|---------|--------|--------|
| 感官评分 | -0.972** | -0.992** | 0.952** | -0.653 | -0.555 |

可以认为,混合粉的快速粘度特性比面团粉质特性能更好地预测脱脂豆粉挂面的感官评分(品质),这可能主要是因为大豆蛋白质非面粉自身组分。

3 结论

脱脂豆粉的添加使面粉的峰值粘度下降,使面团粉质特性呈劣变趋势。

脱脂豆粉挂面品质决定于混合粉的特性,与脱脂豆粉的添加量有关。少量的脱脂豆粉添加可改善面团的粉质特性和提高挂面的感官评分。脱脂豆粉添加量在9%以上,挂面质构各参数的变化速率变小。

感官评分与混合粉的特性(RVA各参数和粉质参数)的相关性分析表明,相对粉质参数而言,RVA参数能更好地预测脱脂豆粉挂面的品质。

参考文献:

[1] 殷涌光,刘静波.大豆食品工艺学[M].北京:化学工业出版社,2006.
 [2] Keshun Liu 著,江连洲主译.大豆化学加工工艺与应用[M].哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,2005.
 [3] 王尔惠.大豆蛋白质生产新技术[M].北京:中国轻工业出版社,1999.

[4] 张艳,阎俊,H Yoshida,等.中国面条的标准化实验室制作与评价方法研究[J].麦类作物学报,2007,27(1):158~165.
 [5] Byung-kee Baik, Zuzanna Czuchajowska, Yeshajahu Pomeranz. Role and contribution of starch and protein contents and quality to texture profile analysis of oriental noodles[J]. Cereal Chemistry, 1994, 71(4):315~320.
 [6] 张晓燕. 面条专用小麦品种品质的研究[D]. 郑州:河南工业大学硕士论文,2006.
 [7] Hou G, Kruk M, Petrusich J. Relationship between flour properties and Chinese instant fried noodle quality for selected U. S. wheat flours and Chinese commercial noodle flour[J]. J Chinese Cereals Oils Assn, 1997, 12(4):7~13.
 [8] 李云. 大豆蛋白聚集及共凝胶性质研究[D]. 无锡:江南大学硕士论文,2007.
 [9] 郭波莉,张国权,罗勤贵,等. 大豆分离蛋白对面条品质的影响研究[J]. 粮食加工, 2005(1):45~47.
 [10] 郑刚,胡小松,李全宏,等. 脱脂大豆对面团流变学特性及用其制成面条品质的影响[J]. 食品科学, 2007, 28(4):99~102.

(上接第67页)

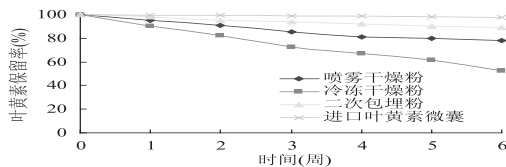


图5 不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊常温下的贮存稳定性

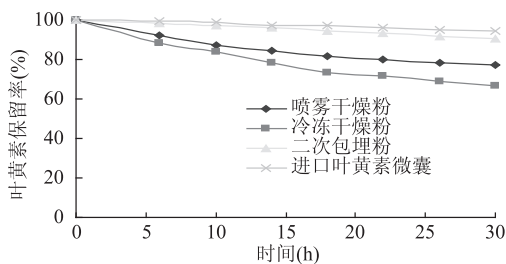


图6 不同微胶囊化方法制备的叶黄素微囊60°C加速氧化时的贮存稳定性

好的叶黄素微囊失去表面壁材的保护,裸露于表面,外界环境因素如氧气、光照及温度等促使其氧化。二次包埋粉由于是喷雾干燥粉经过再次包埋,壁材保护作用比喷雾干燥粉更明显,叶黄素与外界环境隔离,比喷雾干燥粉不容易被氧化。由此可见,二次包埋粉的贮存稳定性显著高于喷雾干燥粉和冷冻干燥粉,与进口叶黄素微囊稳定性接近。

3 结论

以麦芽糊精、酪蛋白为壁材,用喷雾干燥、冷冻干燥及二次包埋三种微胶囊化方法制备叶黄素微胶囊。综合考察微胶囊化效率、表面形态及贮存稳定性等理化指标,确定二次包埋法制备的叶黄素微囊的性能最优,接近于美国进口的5%冷水溶叶黄素微囊,喷雾干燥法制备的叶黄素微囊性能次之。

参考文献:

[1] 朱海霞,郑建仙. 叶黄素(Lutein)的结构、分布、物化性质及生理功能[J]. 中国食品添加剂, 2005(5):54~55.
 [2] 任红,杨洋,史德芳. 叶黄素在功能性食品中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(4):145~146.
 [3] 于晓丽. 叶黄素产品研究[J]. 内蒙古石油化工, 2005(5):2~3.
 [4] 李大婧,方桂珍,刘春泉,等. 叶黄素酯和叶黄素稳定性的研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(1):112~116.
 [5] 许时婴,张晓鸣,夏书琴,等. 微胶囊技术-原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.222.
 [6] 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):12.
 [7] 杜静玲,谭天伟. V_A 棕榈酸酯微胶囊的制备及性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(1):48~50.