

# 四种复合壁材对微胶囊大豆油的性能影响

俞毅舒, 童群义\*

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

**摘要:**研究了4种复合壁材对喷雾干燥微胶囊大豆油的性能影响。4种复合壁材由阿拉伯胶(AG)、辛烯基琥珀酸淀粉酯(OSA)、羧甲基纤维素钠(CMC)、卡拉胶(CAR)、麦芽糊精(MD)、大豆分离蛋白(SPI)复配形成。以微胶囊效率、热稳定性、玻璃化转变温度(Tg)和表面形态表征微胶囊性能。结果表明:四种微胶囊均在250℃发生降解, CAR-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊, 微胶囊效率最高, 为95.10%, Tg为48.9℃; CMC-SPI-MD制备的微胶囊, 微胶囊效率和Tg最低; 而由AG-MD及OSA-MD制备的微胶囊, 其微胶囊效率和Tg居两者之间。扫描电镜图(SEM)显示微胶囊呈球形, 大部分颗粒表面无显著缝隙和孔洞, 但CAR-SPI-MD制备的微胶囊部分颗粒表面存在缝隙和孔洞, 需要进一步实验。  
**关键词:**复合壁材, 微胶囊, 性能

## The influence of four blended wall materials on soybean oil microencapsulation

YU Yi-shu, TONG Qun-yi\*

(Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The influence of four blended wall materials on spray-dried soybean oil microencapsulation was studied. Those four blended wall materials were composed by arabic gum (AG), starch octenylsuccinate (OSA), sodium carboxymethylcellulose (CMC), carrageenin (CAR), maltodextrin (MD), soy protein isolate (SPI). The performance of microencapsulation was characterized by microencapsulation efficiency, thermal stability, glass transition temperature (Tg) and surface morphology. All samples were broken down at 250℃, the microencapsulation efficiency of microencapsulation made by CAR-SPI-MD wall material was the highest which was 95.10%, and its glass transition temperature (Tg) was 48.9℃. The microencapsulation made by CMC-SPI-MD had the lowest microencapsulation efficiency and Tg, and both of the microencapsulation made by AG-MD and OSA-MD had moderate value. According to scanning electron microscope (SEM), the particles were rounded, and most of them had no distinct fissures and holes, but there were some fissures and holes around the particle surface made by CAR-SPI-MD, so further studies were needed to improve it.

**Key words:** blended wall material; microencapsulation; performance

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)23-0069-04

微胶囊技术是一种包埋技术, 即将分散的固体、液体或气体包裹形成细微粒子的技术方法, 意在保护敏感性物料, 改善物料加工特性以及控制其在贮藏和使用过程中的释放<sup>[1]</sup>。喷雾干燥是将食品从液体状态(溶液、乳化液、分散液)转变为粉末状态的常用方法<sup>[2]</sup>。喷雾干燥制备微胶囊使用的壁材必须具有良好的溶解性、乳化性、成膜性并且在高浓度下仍能保持低粘性。常用的壁材往往是小分子糖、蛋白质以及亲水胶体等的复配<sup>[3]</sup>。目前食品微胶囊方面主要研究的方向是: 满足微胶囊效率以及保护芯材免受环境破坏的最佳壁材体系的筛选; 保证微胶囊长期稳定(微生物、物理和化学稳定性)的最佳贮藏条件的筛选。麦芽糊精没有乳化性, 但因具有补充包埋、增强油脂抗氧化性等功能<sup>[4]</sup>而常作为壁材填充

剂。阿拉伯胶是最常用的微胶囊壁材, 但其性质不稳定、成本高。辛烯基琥珀酸淀粉酯因具有与阿拉伯胶相似的乳化性、成膜性以及“高浓低粘”性, 近年来常被作为微胶囊壁材。羧甲基纤维素钠和卡拉胶是常用的增稠剂, 少量添加就能达到稳定乳化液的目的。羧甲基纤维素钠具有良好的干燥性和成膜性, 而卡拉胶能与蛋白质类相互作用, 在乳化液的周围形成保护层, 能有效阻止油滴的扩散。但单一的羧甲基纤维素钠或卡拉胶无法达到乳化稳定性要求, 需添加一定比例的蛋白质类(如大豆分离蛋白)。本文以麦芽糊精为填充剂, 分别与阿拉伯胶、辛烯基琥珀酸淀粉酯、羧甲基纤维素钠及卡拉胶复配形成4种复合壁材, 且为满足乳化要求, 在后两种壁材中添加一定比例的大豆分离蛋白。以大豆油为脂类的模型, 依据微胶囊效率、耐热性、玻璃化转变温度以及表面形态等理化指标, 重点研究4种复合壁材对微胶囊大豆油性能的影响, 比较各种复合壁材在微胶囊大豆油指标上的差异。

收稿日期: 2012-06-21 \* 通讯联系人

作者简介: 俞毅舒(1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 碳水化合物科学与工。

表2 四种微胶囊产品的物理参数

Table 2 Physicochemical parameters of four microencapsulation samples

复合壁材	D <sub>32</sub> (μm)	SPAN	表面油含量 SO (mg/g)	微胶囊化效率 EE (%)
AG-MD	0.51	2.22	23.33 ± 0.58 <sup>b</sup>	92.79 ± 0.10 <sup>b</sup>
OSA-MD	0.58	2.88	19.17 ± 0.24 <sup>a</sup>	94.06 ± 0.51 <sup>c</sup>
CMC-SPI-MD	5.40	3.06	34.17 ± 0.84 <sup>c</sup>	89.47 ± 0.32 <sup>a</sup>
CAR-SPI-MD	14.21	1.30	15.83 ± 0.10 <sup>a</sup>	95.10 ± 0.32 <sup>d</sup>

注:上标 a~d 指示显著性差异 ( $p < 0.05$ ), 表 3 同。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

阿拉伯胶 上海凌峰化学试剂有限公司; 辛烯基琥珀酸淀粉 苏州朗福物资有限公司; 大豆分离蛋白 南通光合生物技术有限公司; 羧甲基纤维素钠 杭州恒威工贸有限公司; 卡拉胶 滕州市通达海藻工程技术有限责任公司; 麦芽糊精 鲁洲集团; 大豆油 福临门一级大豆油。

激光粒度分析仪 S3500 美国 Microtrac 公司; QZ-5 高速离心喷雾干燥机 锡山市林洲干燥机厂; 热分析系统 TGA/SDTA851e 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司; 差示扫描量热仪 Pyris dsc 美国 Pekin Elmer 公司; 日立场发射扫描电子显微镜观察 日立高新技术有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 微胶囊制备过程 将不同配比的壁材(复合壁材各成分比例由前期实验所得,具体如表1)置于蒸馏水中,水浴 60℃ 溶解,壁材总固形物含量为 20wt%。壁材溶液冷却至室温,加入大豆油,芯壁比为 1:5 (w/w)。高速捣碎机分散 2min (转速为 10000r/min),经高压均质机均质,压力 30MPa,温度 50℃,均质 2 次。喷雾干燥进风温度 190℃,出风温度 90~95℃,进料温度 50℃,进料泵速度 15r/min,压缩空气 0.3MPa。获得的样品用塑封袋密封,置于干燥器中,避光保藏。

表1 不同复合壁材成分表

Table 1 The composition of different blended wall materials

复合壁材	壁材比例
AG-MD	AG(25%);MD(75%)
OSA-MD	OSA(25%);MD(75%)
CMC-SPI-MD	CMC(3%);SPI(15%);MD(82%)
CAR-SPI-MD	CAR(2%);SPI(20%);MD(78%)

1.2.2 水分含量测定 105℃ 烘箱法<sup>[5]</sup>。

1.2.3 微胶囊粒度及 SPAN 的测定 取少量微胶囊粉末置于无水乙醇中,漩涡混合仪振荡 10min,使其充分分散。以 D<sub>32</sub> (MA) 表征微胶囊平均直径<sup>[6-7]</sup>, SPAN 值表征均一性<sup>[6,8]</sup>,其定义如下:

$$\text{SPAN} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad \text{式(1)}$$

式中: D<sub>10</sub>、D<sub>50</sub>、D<sub>90</sub> 分别表示累计分布 10%、50%、90% 所对应的颗粒直径。

1.2.4 微胶囊表面油(SO)含量、微胶囊效率(EE)的测定 准确称取微胶囊 2.00g (W<sub>1</sub>),置 50mL 离心管中,加入 20mL 石油醚,振荡 5min 过滤,滤液滤至恒重的小烧杯(W<sub>2</sub>)。用 30mL 石油醚洗涤离心管、滤

纸、玻璃漏斗,分三次添加。合并滤液至小烧杯中,60℃ 烘至恒重(W<sub>3</sub>)<sup>[9]</sup>。

$$\text{SO}(\text{mg/g 微胶囊}) = \left( \frac{W_3 - W_2}{W_1} \right) \times 1000 \quad \text{式(2)}$$

大豆油不具挥发性,故假定微胶囊总油量(TO)与乳化液中初始大豆油含量相等。因此微胶囊效率(EE)<sup>[6]</sup>定义如下:

$$\text{EE}(\%) = \left( \frac{\text{TO} - \text{SO}}{\text{TO}} \right) \times 100 \quad \text{式(3)}$$

1.2.5 微胶囊热稳定性测定 用热分析系统(TGA)测定微胶囊热稳定性,取 8.0~9.0mg 样品置于坩埚中,扫描温度为 25~500℃,升温速率 10℃/min,所有操作均在流动 N<sub>2</sub> 下进行<sup>[10-11]</sup>。

1.2.6 微胶囊玻璃化转变温度(Tg)测定 用差示扫描量热仪(DSC)测定微胶囊的 Tg,取 (5.0 ± 0.2) mg 样品置于铝盒中,以空铝盒为空白,扫描温度 20~100℃,升温速率 10℃/min<sup>[11]</sup>。

1.2.7 表面形态 取少量样品,用双面胶固定在样品台上,扫描电子显微镜观察微胶囊表面形态,加速电压 1.0kV。

1.2.8 统计分析 各项指标重复测定 3 次,取其平均值,SPSS19.0 进行显著性分析 ( $p < 0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合壁材对微胶囊效率(EE)的影响

四种微胶囊表面油含量在 15~35mg/g 微胶囊之间,微胶囊效率在 89%~96% 之间,如表 2 所示。根据公式(3),微胶囊效率与表面油含量呈负相关,表面油含量越低,微胶囊效率越高。CAR-SPI-MD 复合壁材制备微胶囊表面油最低,微胶囊效率最高,为 95.10%。乳化液粘度影响微胶囊效率。AG-MD 和 OSA-MD 复合壁材制备的乳化液粘度低于 20cp;而 CMC-SPI-MD 和 CAR-SPI-MD 复合壁材制备的乳化液,由于卡拉胶、羧甲基纤维素钠、大豆分离蛋白的增稠作用,使体系粘度增高。一方面,粘度的增加降低雾化液滴内部油滴的扩散,使其难以迁移到颗粒表面,从而降低表面油含量,提高微胶囊效率;另一方面,粘度的增加减缓雾化液滴内部循环运动,促使干燥前期表面半透性外壳的快速形成<sup>[12-13]</sup>,从而有效阻隔油滴的向外扩散,降低表面油,提高微胶囊效率。壁材干燥性能亦是用表面外壳的形成速率来评价<sup>[3]</sup>。但 CMC-SPI-MD 复合壁材制备微胶囊效率最低,这可能是雾化时液滴受速度梯度、湍流等作用影响,被剪切成小颗粒液滴,使包埋在内部的油滴暴露,造成表面油增加<sup>[14]</sup>,微胶囊效率降低。

### 2.2 复合壁材对微胶囊热稳定性的影响

图1显示了4种微胶囊样品在25~500℃范围内的质量变化。4种样品在250℃开始出现显著降解,表明其理化性质发生大的变化。在250~500℃之间,样品的质量损失来源于壁材降解、大豆油脂肪酸的降解和断裂。4种样品在这一阶段的降解率分别为:AG-MD 60.83%; OSA-MD 64.46%; CMC-SPI-MD 57.01%; CAR-SPI-MD 60.92%。4种样品在200℃附近亦出现失重台阶,其质量损失是由于样品中结合水的蒸发。发生这一现象的原因是与微胶囊化学结合的那部分水分在干燥过程中重结晶<sup>[10-11]</sup>。在25~105℃之间的质量损失为体系自由水的蒸发,其损失率在3.0%~3.5%之间。

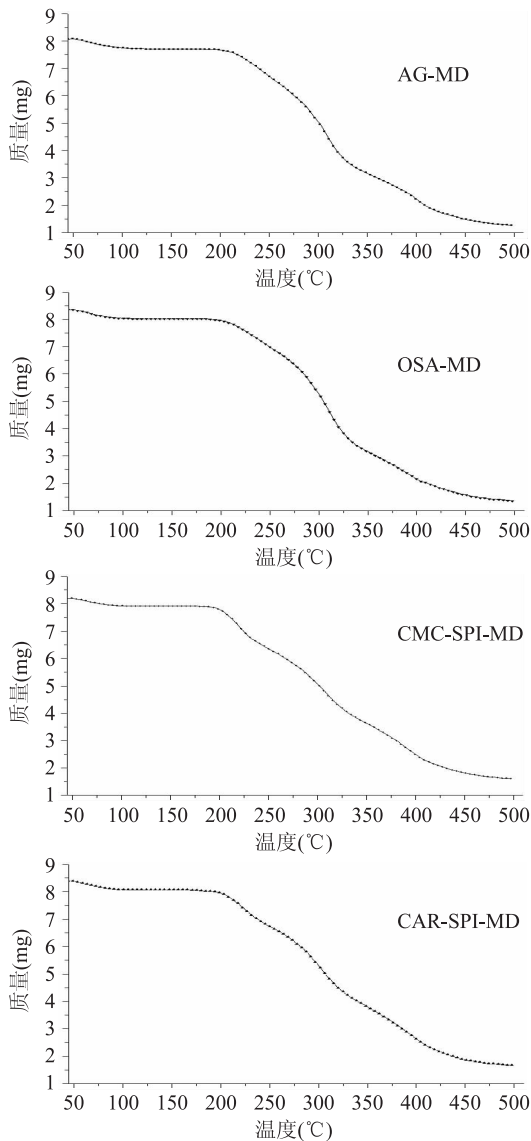


图1 四种微胶囊产品的热重分析曲线(TGA)

Fig.1 TGA curve of four microencapsulation samples

### 2.3 复合壁材对微胶囊玻璃化转变温度(Tg)的影响

表3显示了四种微胶囊产品的Tg值以及最终水分含量。水是一种小分子增塑剂<sup>[15]</sup>,体系含水量越高,Tg就越低。由表3可以得到,除CMC-SPI-MD复合壁材制备的样品外,其余3种样品的含水量无显著的差异( $p < 0.05$ ),其中CAR-SPI-MD复合壁材

制备的微胶囊Tg最高,为48.9℃,而CMC-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊含水量最低,但Tg亦最低,为42.3℃。Tg反映贮藏温度,当环境温度小于42℃时,4种样品均能保持良好的稳定性,且CAR-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊稳定性最佳。

表3 四种微胶囊产品的玻璃化转变温度(Tg)以及水分含量

复合壁材	Tg(℃)	含水量(%)
AG-MD	46.68 ± 0.30 <sup>c</sup>	2.96 ± 0.08 <sup>b</sup>
OSA-MD	42.77 ± 0.20 <sup>b</sup>	3.13 ± 0.08 <sup>b</sup>
CMC-SPI-MD	42.32 ± 0.15 <sup>a</sup>	2.64 ± 0.10 <sup>a</sup>
CAR-SPI-MD	48.89 ± 0.30 <sup>d</sup>	2.99 ± 0.03 <sup>b</sup>

### 2.4 微胶囊表面形态

研究微胶囊表面形态至关重要,微胶囊效率与颗粒表面结构的完整性、孔隙度相关。图2是4种样品的扫描电镜图(SEM),大部分颗粒均呈球形。4种微胶囊表面都存在凹痕(如标注所示),且小颗粒粉末凹痕程度比大颗粒严重(OSA-MD复合壁材制备的微胶囊最严重,AG-MD次之,而后两者几乎不存在)。其原因是在同等干燥速率下,小颗粒往往导致壁材快速固化,因而很难平整凹痕,Leonardo等也作出了相同的结论<sup>[16]</sup>。4种微胶囊的粒径及SPAN值见表2,壁材显著影响颗粒尺寸,CAR-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊颗粒最大,但SPAN值最低,其颗粒的均一性最佳。

值得注意的是,CMC-SPI-MD复合壁材及CAR-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊,部分颗粒表面存在裂缝、孔洞。这使微胶囊对环境气体的通透性降低,不利于对芯材物质的保护并且降低其保留率。

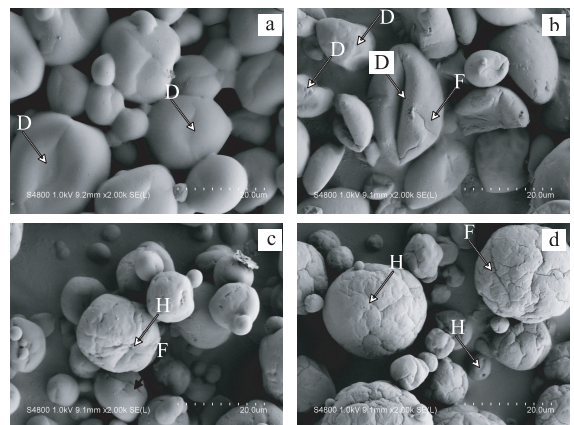


图2 四种微胶囊产品的扫描电子显微镜图(SEM)

Fig.2 Scanning electron microscope(SEM) of four microencapsulation samples

注:a:AG-MD复合壁材制备的微胶囊;  
b:OSA-MD复合壁材制备的微胶囊;  
c:CMC-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊;  
d:CAR-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊;  
D:凹痕;H:孔洞;F:裂缝。

### 3 结论

复合壁材类型对微胶囊颗粒大小影响显著,CAR-SPI-MD复合壁材制备的微胶囊颗粒最大,均一性最

好,SPAN 值在 1.3。微胶囊效率受乳化液粘度影响,其中 CAR-SPI-MD 复合壁材制备的微胶囊表面油含量最低,为 15.83mg/g 微胶囊,效率最高,为 95.10%。在 25~500℃ 热稳定测试中,4 种微胶囊均在 250℃ 左右发生降解,说明 200℃ 以下,产品均能保持良好的热稳定性。另外在玻璃化转变温度的测试中,4 种样品的 Tg 值均高于 42℃,因而在低于 40℃ 贮藏,产品均能保持良好的稳定性,其中 CAR-SPI-MD 复合壁材制备的产品 Tg 值最高,为 48.9℃。基于 SEM 图,CMC-SPI-MD 和 CAR-SPI-MD 复合壁材制备的微胶囊,小部分颗粒表面存在裂缝和孔洞,这是 CAR-SPI-MD 复合壁材在各项理化指标突出的情况下,唯一存在的不足,需进一步实验改善其表现形态。

### 参考文献

- [1] Bonilla E, Azuara E, Beristain C I, et al. Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices [J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24: 633-640.
- [2] Renata B, Egle B, Jurate Z, et al. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2007, 55: 3027-3036.
- [3] Adem G, Gaëlle R, Odile C, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview [J]. *Food Research International*, 2007, 40: 1107-1121.
- [4] 杨佳. 微胶囊壁材的分类及其性质比较 [J]. *食品发酵与工业*, 2009, 35(5): 122-126.
- [5] 黄伟坤. *食品检验与分析* [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- [6] Renata V T, Carlos R F G, Míriam D H. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying [J]. *Food Research International*, 2011, 44: 282-289.
- [7] Masoud N N, Rassoul K, Seyed A M. Effect of drying process and wall material on the properties of encapsulated cardamom oil [J]. *Food Biophysics*, 2011(6): 68-76.
- [8] Jinapong N, Suphantharika M, Jannong P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 84(2): 194-205.
- [9] 王家良, 王永斌, 陈龙. 八角油树脂微胶囊的制备 [J]. *中国粮油学报*, 2008, 23(3): 107-110.
- [10] Alexandre L P, Tereza C R. Microencapsulation of the natural urucum pigment with chitosan by spray drying in different solvents [J]. *African Journal of Biotechnology*, 2008, 7(17): 3107-3114.
- [11] 项惠丹. 抗氧化微胶囊壁材的制备及其在微胶囊化鱼油中的应用 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [12] Seid M J, Elham A, Yinghe H, et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying [J]. *Drying Technology*, 2008, 26(7): 816-835.
- [13] Huynh T V, Caffin N, Bhandari B, et al. Optimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology [J]. *Drying Technology*, 2008, 26(3): 357-368.
- [14] Sootitawat A, Yoshii H, Furuta T, et al. Microencapsulation by spray drying: influence of emulsion size on the retention of volatile compounds [J]. *Food Engineering and Physical Properties*, 2003, 68: 2256-2262.
- [15] Bell L N, White K L. Thiamin stability in solids as affected by the glass transition [J]. *Journal Food Science*, 2000, 65(3): 498-501.
- [16] Maria I T, Leonardo R A, Marcos F, et al. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 24: 653-658.
- [17] 郑学玲. 小麦麸皮戊聚糖的分离制备, 理化性质及功能特性研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2002.
- [18] Bacic A, Stone B. Chemistry and organization of aleurone cell wall components from wheat and barley [J]. *Functional Plant Biology*, 1981, 8(5): 475-495.
- [19] Anson N M, Van Den Berg R, Havenaar R, et al. Ferulic acid from aleurone determines the antioxidant potency of wheat grain (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(14): 5589-5594.
- [20] 袁小平. 酶解麦麸制备阿魏酰低聚糖及其生物活性的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [21] Adom K K, Sorrells M E, Liu R H. Phytochemicals and antioxidant activity of milled fractions of different wheat varieties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(6): 2297-2306.

(上接第 68 页)

*Cereal Science*, 2004, 39(3): 387-393.

[7] Antoine C, Peyron S, Mabille F, et al. Individual contribution of grain outer layers and their cell wall structure to the mechanical properties of wheat bran [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(7): 2026-2033.

[8] 张璟, 欧仕益, 张宁, 等. 酶解麦麸制备低聚糖和阿魏酸的研究 [J]. *广州食品工业科技*, 2003, 17(1): 17-22.

[9] Yu L, Haley S, Perret J, et al. Free radical scavenging properties of wheat extracts [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(6): 1619-1624.

[10] 滕道祥, 马利华, 秦卫东. 牛蒡多酚的分离纯化及清除 DPPH 自由基的研究 [J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2011, 34(5): 762-765.

[11] Parker M L, Ng A, Waldron K W. The phenolic acid and polysaccharide composition of cell walls of bran layers of mature wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Avalon) grains [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, 85(15): 2539-2547.

[12] Hemery Y, Lullien-Pellerin V, Rouau X, et al. Biochemical

markers: Efficient tools for the assessment of wheat grain tissue proportions in milling fractions [J]. *Journal of Cereal Science*, 2009, 49(1): 55-64.

[13] 郑学玲. 小麦麸皮戊聚糖的分离制备, 理化性质及功能特性研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2002.

[14] Bacic A, Stone B. Chemistry and organization of aleurone cell wall components from wheat and barley [J]. *Functional Plant Biology*, 1981, 8(5): 475-495.

[15] Anson N M, Van Den Berg R, Havenaar R, et al. Ferulic acid from aleurone determines the antioxidant potency of wheat grain (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(14): 5589-5594.

[16] 袁小平. 酶解麦麸制备阿魏酰低聚糖及其生物活性的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2006.

[17] Adom K K, Sorrells M E, Liu R H. Phytochemicals and antioxidant activity of milled fractions of different wheat varieties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(6): 2297-2306.