

微藻油微胶囊贮藏稳定性的初步研究

韩丹, 熊华*, 白春清, 张忠, 刘玉珍, 徐井水
(南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要: 制备微藻油微胶囊产品, 通过对其理化性质的测定, 考察产品在贮藏期间的稳定性。结果表明: 微胶囊水分含量为 3.68%, 包埋率为 94.30%, 平均粒径为 497.9nm, 溶解度为 94.37% 时, 在贮藏过程中较为稳定; 扫描电镜结果证实了微胶囊较好的包埋效果, 能够对芯材起到保护作用; 差示扫描热分析(DSC)结果显示, 微胶囊的热溶解温度较高, 其完整结构能够在大多数加工过程中稳定存在, 在贮藏过程中热稳定性虽有所下降, 但变化不大。在耐热强度实验中, 微胶囊破坏率随温度升高而增高, 表明微胶囊应低温贮藏。

关键词: 微藻油; DHA; 微胶囊; 理化性质; 稳定性

Storage Stability of Microalgal Oil Microcapsules

HAN Dan, XIONG Hua*, BAI Chun-qing, ZHANG Zhong, LIU Yu-zhen, XU Jing-shui
(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The storage stability of microalgal oil microcapsules was investigated by determining physico-chemical properties. The moisture content, the encapsulation efficiency, the average particle size and the solubility of freshly prepared microalgal oil microcapsules were 3.68%, 94.30%, 497.9 nm and 94.37%, respectively. All these indexes were relatively stable during 180 d storage. The core material was found to be well protected under scanning electron microscopy (SEM). DSC analysis indicated that the Tm of microalgal oil microcapsules was high, suggesting that the complete structure of microcapsules can exist stably during thermal processing. A slight decrease in the thermal stability was seen during storage. With the temperature increasing, the microcapsule damage rate increased in heat resistant strength test, suggesting that microalgal oil microcapsules should be stored at low temperature.

Key words: micro-algal oil; DHA; microcapsule; physico-chemical properties; stability

中图分类号: TS227

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)17-0123-04

微藻油是从单细胞海洋藻类中提取的功能性油脂, 其主要的功能活性成分是二十二碳六烯酸(DHA)、花生四烯酸、亚麻酸等对人体具有重要生理作用的多不饱和脂肪酸^[1]。微藻油与另一种 DHA 主要来源的深海鱼油相比, 脂肪酸组成较为简单, DHA 含量高, 几乎不含对婴幼儿生长发育有抑制作用的二十碳五烯酸(EPA)^[2], 因此微藻油与深海鱼油相比, 对孕妇、哺乳期妇女、婴幼儿和儿童更安全。微藻油中富含的 DHA 属于 ω -3 型多不饱和脂肪酸, 对光、热、氧等因素不稳定, 极易氧化, 使营养保健和生理活性功能丧失。因此, 改善和提高微藻油的稳定性, 是一个亟待解决的问题, 研究微藻油的稳定特性成为微藻油合理利用的关键问题之一。

微胶囊具有改变物质外观及性质, 以及延长和控制

膜内物质的释放, 提高储存稳定性, 使其免受环境影响, 掩蔽不良味道, 将不可混溶成分隔离, 改变物态便于携带和运输, 改变物性使不能相容的成分均匀混合, 易降解等特点^[3-4]。微胶囊的壁材为芯材提供适合的内部环境, 并将芯材和外部环境隔离开来, 防止其同外部环境的物质发生反应, 当需要释放芯材的时候, 用加压、加温或辐射等方法破坏囊材^[5]。因此, 制备微藻油微胶囊可以有效保护其功能性成分 DHA 免受外界环境影响, 改善其易氧化、易丧失生理活性的特点。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

微藻油 武汉百奥科技发展有限公司; 麦芽糊精

收稿日期: 2009-06-15

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD27B04)

作者简介: 韩丹(1984-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与保藏。E-mail: hd_an_1221@163.com

* 通讯作者: 熊华(1957-), 男, 教授, 硕士, 研究方向为微胶囊与功能性食品。E-mail: huaxiong100@yahoo.com.cn

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; 吐温-80 上海申宇医药化工有限公司; 环糊精 郁南县永光环状糊精有限公司; 石油醚(分析纯) 天津市永大化学试剂开发中心。

1.2 仪器与设备

HITACHI S-570 型电子扫描显微镜 日本日立公司; 梅特勒-托利 HR83 型水分测定仪 东莞市吉之堇电子仪器有限公司; NICOMP 380/ZLS 纳米粒度分析仪 美国 PSS 公司; DSC PYRIS DIAMOND 差示扫描量热仪 美国 PE 公司; FA1004 电子分析天平 上海上平仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 微藻油 DHA 微胶囊的制备

按配方定量称取所需材料, 将麦芽糊精、酪蛋白、单甘酯、稳定剂等溶解于 65~70℃ 的水中; 将吐温-80 加入到玉米油中, 预热到 70℃ 后在充氮条件下加入藻油; 在快速搅拌下将油相加入到水相中, 混匀后经高压均质得稳定乳液, 喷雾干燥即得微藻油微胶囊产品。

1.3.2 水分含量的测定

用梅特勒-托利多 HR83 型水分测定仪测定微胶囊产品中水分含量。

1.3.3 表面形态与内部结构的观察

采用电子扫描显微镜(SEM)观察海藻油微囊粉末表面形态及内部结构。

先在样品台上贴上一层双面胶, 将微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 100 μm)供 SEM 观察微囊产品表面形态, 加速电压为 20kV。

撒少许微囊粉末在贴了双面胶的样品台上, 稍稍压实, 使一部分粉末陷入双面胶的胶基中, 用刀片刮去表面的粉末, 然后轻刮双面胶的胶面, 立即喷金, 然后用 SEM 观察微囊产品的内部结构, 加速电压为 20kV。

1.3.4 微胶囊包埋率的测定

将新制备的微囊样品真空包装贮藏 6 个月, 每 60d 取出一包测定包埋率, 考察其稳定性。

微胶囊包埋率的测定方法: 准确称取 2g 左右的样品(m)至恒重的三角瓶(m_1)中, 加入 30ml 石油醚(沸程 30~60℃), 不时振荡, 提取 10min。用已知质量的滤纸(m_2)过滤样品, 并用 10ml 石油醚洗涤三角瓶和滤纸。将三角瓶和滤纸转移到 60℃ 烘箱中, 20min 后取出, 冷却称重(m_3)。平行测定 3 次计算包埋率。

$$\text{包埋率}(\%) = \left(1 - \frac{m+m_1+m_2-m_3}{m \times n}\right) \times 100$$

式中: n 为配料中芯材的含量。

1.3.5 微胶囊化产品溶解度的测定

将新制备的微囊样品与真空包装贮藏 6 个月后的样品分别进行溶解度分析, 考察微囊样品溶解度的稳定性。

溶解度测定方法^[6]: 称取 5g 微囊样品至 50ml 小烧杯中, 用 38ml 25~30℃ 的水。分数次将样品溶解, 并转移至 50ml 离心管中, 用离心机离心 10min, 倾去上清液; 再加入 38ml 25~30℃ 的水, 上下摇动, 使沉淀悬浮, 再次离心, 倾去上清液后, 用少量水将沉淀洗入已知重量的称量皿中, 先在沸水浴中蒸干水分, 再移入干燥箱至恒重。溶解度的计算公式为:

$$\text{溶解度}(\%) = \left[1 - \frac{W_2 - W_1}{(1-B) \times W}\right] \times 100$$

式中: W 为样品质量(g); W_1 为称量皿质量(g); W_2 为称量皿 + 不溶物质量(g); B 为样品含水率(%)。

1.3.6 平均粒度的测定

将新制备的微囊样品与真空包装贮藏 6 个月后的样品分别进行粒度分析, 验证微囊样品粒度的稳定性。

粒度测定方法: 将微藻油微囊粉末用蒸馏水溶解并稀释到一定浓度后, 用激光纳米粒度分布仪对微囊产品的粒度进行测定。

1.3.7 微胶囊产品的差示热扫描分析

将新制备的微囊样品与真空包装贮藏 6 个月后的样品分别进行 DSC 分析, 验证微囊样品的热稳定性。称取微囊化产品 5mg, 将样品置于铝制坩埚内, 放置时尽量将样品平铺在坩埚的底部, 压紧, 将死体积减至最小。用冲压模将坩埚密封, 放入量热池内。设置升温程序后, 开始测定, 记录样品的 DSC 曲线, 利用差示扫描量热法对微囊化产品进行热力学分析。

DSC 操作条件: 升温速率为 10℃/min; 起始平衡温度为 20℃; 终止温度为 260℃; 氮气流量为 20~30ml/min。

1.3.8 微胶囊耐热强度的测定^[7]

取少量制备胶囊均匀的涂在表面皿上, 分别在 65、75 和 85℃ 下干燥 4h, 然后取干燥后的样品, 测定其包埋率, 并计算出在各温度下的破坏率。

$$\text{破坏率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{处理后样品包埋率}}{\text{初始样品包埋率}}\right) \times 100$$

2 结果与分析

2.1 水分含量测定结果

微囊的水分含量为 3.68%。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^[8]。本产品符合微胶囊产品含水率要求。但水分含量相对偏高,主要是为了尽量避免DHA氧化,在喷雾干燥过程中控制进、出风温度相对偏低所致。

2.2 表面形态与内部结构

微胶囊的许多性质都与其结构有关。微胶囊对芯材的保留能力和保护作用取决于壁的完整性,微胶囊粉末的流动性也与颗粒的形态有关。因此,对微胶囊表面形态及内部结构的观察是非常重要的^[9]。

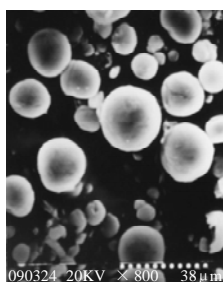


图1 微藻油微胶囊表面结构扫描电镜图

Fig.1 SEM observation of outer morphology of microalgal oil microcapsules

图1为微藻油微胶囊产品放大800倍的表面结构扫描电镜照片。微藻油经微胶囊化后颗粒呈圆球形,表面较光滑,这与产品流动性良好一致;囊壁完整性较好,能够将芯材与外界环境隔绝,避免不良因素影响;颗粒大小有差异。部分颗粒有轻微裂纹,可能是由于在高压电子束的轰击下,微胶囊囊壁破裂而成。

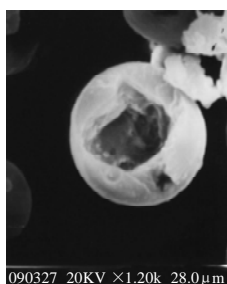


图2 微藻油微胶囊内部结构扫描电镜图

Fig.2 SEM observation of inner morphology of microalgal oil microcapsules

图2为微藻油微胶囊产品放大1200倍的内部结构扫描电镜照片。微胶囊产品颗粒为一个空心圆球,颗粒内部是一个空穴,周围是有一定厚度的环形壁,芯材应以小液滴状均匀地分散于壁中^[10]。囊壁厚度均匀,结构较为紧密,这与产品的耐贮藏性是一致的^[9]。

实验结果表明该产品包埋效果较好,应该能够较好的保护微藻油免受外界环境影响,从而证实了配方和工艺的合理性。

2.3 微胶囊包埋率的变化

微胶囊化效率即包埋率是评定微胶囊产品包埋效果的重要指标之一,微胶囊化效率高则裸露于微胶囊表面的芯材就少,芯材与外界环境接触得少,有效成分损失就少。

表1 微藻油微胶囊包埋率

Table 1 Change in encapsulation efficiency of microalgal oil microcapsules during storage

贮藏时间(d)	0	60	120	180
包埋率(%)	94.30	93.92	93.51	93.09

从表1可以看出,新制备的微藻油微胶囊包埋率为94.30%,微胶囊包埋率较高,而且贮藏6个月后样品的包埋率仍有93.09%,包埋率变化不大,这说明微胶囊壁材成膜性好,囊壳有一定的致密性且耐环境变化能力强,贮藏稳定性好。

2.4 微胶囊化产品溶解性的变化

微胶囊的溶解性与粒度、分散性和流动性都具有相关性。如果粒度太小,则粒子的表面能过大,可能导致加水后,粒子之间相互粘连接块,溶解性变差;如果产品粒度过大,颗粒无空隙结构,则溶解性差,若颗粒有蜂窝状空隙,则溶解性较好;只有粒度合适,溶解性才好^[11]。新制备微胶囊产品溶解度为94.37%,贮藏6个月后溶解度为82.13%,溶解性仍然良好,表明此配方及工艺制备的微藻油微胶囊溶解性较好,产品粒度合适。但溶解度有所下降,可能是由于在本次制备微胶囊的实验中未加入分散剂,使得微胶囊在贮藏过程中出现了颗粒间隙变小,及贮存期间由于油脂微量泄露造成的微囊粉末粘连造成的结团现象,导致贮藏后溶解度的下降。

2.5 平均粒径的变化

表2 微藻油微胶囊平均粒径

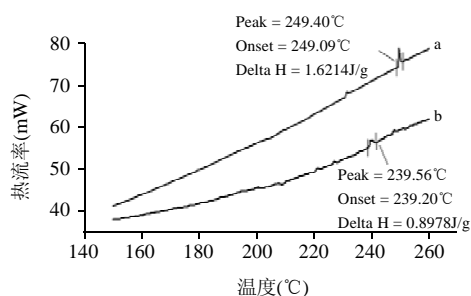
Table 2 Comparison of average particle size of microalgal oil microcapsules before and after 6-month storage

样品	平均粒径 d (nm)	标准差 S
新制备样品	497.9	0.453
贮藏6个月后样品	542.1	1.498

在微胶囊化工艺中,若芯材为液态,则微胶囊的粒度取决于初始乳液的形成情况,芯材的乳化效果将直接影响微胶囊的粒径及其分布。在其他条件相同的情况下,乳化效果越好,乳化液滴越小越均匀,成品微胶囊平均粒径越小,分布越窄^[12]。如表2,复水后的微胶囊溶液平均粒径为497.9nm,分布较窄且均匀,证明其乳化效果良好,且溶解性较好。

如表 2 所示, 真空包装贮藏 6 个月后, 平均粒径为 542.1nm, 较贮藏前偏大, 且分布变宽, 可能由于本产品在生产过程中未加入分散剂, 有研究表明, 加入分散剂对微胶囊粒子大小和分布影响显著, 因为分散剂可使微胶囊粒子更好的分散, 聚集现象减少^[13]。因此, 产品在贮藏一段时间后, 可能出现了粒子的聚集现象, 使粒径变大, 分布变宽。

2.6 微胶囊产品的差示扫描热分析



a. 新制备微胶囊样品 DSC 曲线; b. 贮藏 6 个月后微胶囊样品 DSC 曲线。

图 3 微藻油微胶囊的 DSC 差示扫描热分析图谱

Fig.3 Comparison of DSC curve of microalgal oil microcapsules before and after 6-month storage

DSC 是一种热分析技术, 它是在程序升温下, 测量输给样品和参考物的热量差随温度变化的一种技术^[14]。如果样品在升温或降温的过程中结构发生变化, 样品就可能吸热或放热, DSC 曲线上就会出现一个吸热峰或放热峰, 从 DSC 曲线上可以找到结构发生转变的温度^[15]。由图 3 中新制备样品 DSC 曲线的吸热峰可以得出, 样品热溶解温度(T_m)为 249.40°C, 溶解热焓为 1.6214J/g, 证明制备的微藻油微胶囊的热溶解温度较高, 应该能够在大多数食品加工过程中以微胶囊原有结构稳定存在。贮藏 6 个月后, 样品热溶解温度(T_m)为 239.56°C, 溶解热焓为 0.8978J/g, 热溶解温度及热焓值均较新制备样品低, 说明其在加工过程中的稳定性较新制备样品差, 但仍高于大多数食品加工温度, 热稳定性仍较好。且贮藏后的 DSC 曲线出现了较多杂峰, 可能是由于在包装过程中混入微量杂质, 或在贮藏过程中, 由于自身分解等化学反应的发生, 导致游离的杂质出现引起的。

2.7 微胶囊耐热强度的分析

表 3 微藻油微胶囊的耐热强度

Table 3 Heat resistant strength of microalgal oil microcapsules

处理温度(°C)	包埋率(%)	破坏率(%)
65	93.42	0.93
75	92.07	2.36
85	90.55	3.98

从表 3 可以看出, 随着温度升高, 微胶囊的破坏率变大, 但微囊粉未经 85°C, 4h 处理后, 其包埋率仍在 90% 以上, 说明微胶囊产品的耐热稳定性较好。但同时也应注意微胶囊应低温贮藏, 避免长时间高温环境使其破壁, 丧失对芯材的保护能力, 导致油脂氧化产生对人体有害的氧化产物。

3 结论

通过对微藻油微胶囊理化性质的测定, 进行初步的稳定性研究, 测定微胶囊水分含量为 3.68%, 包埋率为 94.30%, 平均粒径为 497.9nm, 溶解度为 94.37%, 并发现微囊粉末样品各指标在贮藏过程中均较为稳定; 扫描电镜结果显示了微胶囊囊壁完整性较好且均匀、紧密, 说明微胶囊包埋效果较好, 能够对芯材起到保护作用; 差示扫描热分析结果显示, 微胶囊的热溶解温度较高, 其完整结构能够在大多数加工过程中稳定存在, 贮藏一段时间后热稳定性有所下降, 但变化不大。通过耐热强度实验证实微胶囊耐热强度较好, 但同时表明微胶囊产品应避免在高温条件下贮藏。

参考文献:

- [1] 潘冰峰, 李祖义. 利用海洋微藻生产富含 DHA 的单细胞油脂[J]. 生物工程进展, 2000, 20(6): 43-45.
- [2] 吴克刚, 孟宏昌. 婴幼儿配方奶粉强化 DHA 和 AA 的研究[J]. 中国乳品工业, 2004, 32(2): 40-43.
- [3] ARSHADY R, GEORGE M H. Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation: a methodological survey[J]. Polymer Engineering and Science, 1993, 33(14): 865-876.
- [4] 吴克刚, 余纲哲. 油脂喷雾干燥微胶囊化的研究[J]. 食品科学, 1998, 19(1): 34-34.
- [5] 王东辉, 赵裕蓉. 微胶囊的应用及研究进展[J]. 化工新型材料, 1999, 27(3): 11-14.
- [6] 孔保华, 郑冬梅, 林淑英. 鱼油微胶囊技术的研究[J]. 食品工业科技, 1999, 20(5): 8-10.
- [7] 刘文波. 壳聚糖超微胶囊的制备及应用研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2005.
- [8] 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(4): 92-95.
- [9] 谢良, 许时婴, 王璋. 用扫描电镜(SEM)研究微胶囊化茴香油的超微结构[J]. 中国调味品, 1999(12): 11-14.
- [10] 朱迅涛, 许时婴. 以大豆蛋白制备微胶囊化鱼油的研究(II): 微胶囊化鱼油的工艺研究[J]. 中国油脂, 1998, 23(6): 35-38.
- [11] 石燕. 微胶囊化西藏酥油的制备、微结构及其性质研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [12] 冯薇, 葛艳蕊, 张淑琴, 等. 香精微胶囊粒径及其分布的影响因素研究[J]. 河北科技大学学报, 2004, 25(4): 21-23.
- [13] 张伦生, 吴明华, 罗艳, 等. 染料微胶囊粒径大小和分布的影响因素[J]. 印染助剂, 2002, 19(1): 38-40.
- [14] 石海信, 熊拯, 方怀义. 淀粉物态性质分析中 DSC 的应用[J]. 广东化工, 2009, 36(3): 13-15.
- [15] 黄友如, 华欲飞, 裘爱泳. 差示扫描量热技术及其在大豆蛋白分析中的应用[J]. 粮食加工, 2004(2): 58-61.