

不同蛋白微射流喷雾干燥制备鱼油微胶囊性能研究

李 杨 徐静雯 于静雯 郭增旺 滕 飞 王中江
(东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 以乳清分离蛋白(Whey protein isolated, WPI)、大豆分离蛋白(Soybean protein isolated, SPI)和豌豆分离蛋白(Pea protein isolated, PPI)分别与麦芽糊精作为复合壁材,卵磷脂作为乳化剂,将微射流处理后的乳液进行喷雾干燥,制备鱼油微胶囊。采用激光粒度分布仪、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪等对3种蛋白制备的鱼油微胶囊性能进行研究比较。结果表明:乳液的粒径分布从大到小依次为SPI、PPI、WPI,乳化性质从优到劣依次为WPI、PPI、SPI;WPI制备的乳液粒径最小,微胶囊的包埋率最高、氧化稳定性最好;WPI制备的微胶囊呈球形,表面较为完整,SPI和PPI制备的微胶囊表面存在凹陷和少量孔洞;WPI含有高含量 α -螺旋和无序结构,更有利于包埋;3种鱼油微胶囊在200℃以下均具有良好的热稳定性,满足一般食品的加工条件,而SPI制备的微胶囊热稳定性最高。因此,除热稳定性外,以WPI制备的鱼油微胶囊性质明显优于SPI和PPI。

关键词: 鱼油;微胶囊;微射流;乳清分离蛋白;大豆分离蛋白;豌豆分离蛋白

中图分类号: TS225.2⁺4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)03-0350-08 OSID: 

Effect of Protein Types on Structure and Stability of Fish Oil Microcapsules

LI Yang XU Jingwen YU Jingwen GUO Zengwang TENG Fei WANG Zhongjiang
(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Whey protein isolate (WPI), soy protein isolate (SPI) and pea protein isolate (PPI) were used as composite wall materials with maltodextrin, respectively, and lecithin was used as an emulsifier to encapsulate fish oil. The properties of fish oil microcapsules prepared by three proteins were determined by laser particle size analyzer, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analyzer. The particle size distribution result in descending order was SPI, PPI and WPI, and the emulsifying properties in descending order was WPI, PPI and SPI. The emulsion prepared by WPI showed the smallest particle size, the highest embedding rate and the best oxidation stability. The results of scanning electron microscopy showed that the microcapsule prepared by WPI was spherical and the surface was relatively intact. There were pits and a few holes on the surface of the microcapsules prepared by SPI and PPI. The FTIR of microcapsules revealed that WPI contained high content of α -helix and disordered structure, which were more conducive to encapsulate. Thermogravimetric analysis showed that the three fish oil microcapsules had good thermal stability at temperature below 200℃, which could meet the processing conditions of general food, while the microcapsules prepared by SPI had the highest thermal stability. Therefore, the properties of fish oil microcapsule prepared by whey protein isolate except for thermal stability were better than that prepared by soybean protein isolate and pea protein isolate.

Key words: fish oil; microcapsule; microfluidization; whey protein isolate; soybean protein isolate; pea protein isolate

0 引言

鱼油是 ω -3多不饱和脂肪酸,如二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的良好来源,对各种疾病的预防

和治疗具有积极作用^[1-4]。但是,由于鱼油中不饱和脂肪酸的含量极高,易发生氧化,产生酸、醛、酮类

以及各种氧化物等,并产生异味,降低了脂质的营养质量^[5]。微胶囊技术可使鱼油与外界环境隔绝,进而有效地保护不饱和脂肪酸不被氧化,并改善食品中 ω -3 脂肪酸的稳定性和释放性^[6]。微胶囊特性易受乳液制备条件影响,因此对乳液稳定性起着关键作用,鱼油乳液粒径越小,乳液均一性和稳定性越好,微胶囊产品的包埋率越高^[7]。与传统高压均质技术相比,微射流技术压力更高、碰撞能力更大、流体速度更快,乳化剂或表面活性物质对油滴暴露出更多的疏水基团或结合位点,制备出的乳液更稳定、更均匀^[8]。已有学者应用微射流技术进行了相关研究^[9-10]。

在微胶囊制备过程中,壁材的选择对喷雾干燥生产微胶囊产品至关重要^[11]。近年来,乳清蛋白(WPI)和大豆蛋白(SPI)被广泛用作包埋油脂的壁材,这些蛋白具有良好的乳化特性和成膜性能,能在乳化过程中展开结构、吸附到油水界面,形成阻止油滴合并的包裹层,以斥力作用稳定所形成的乳液^[12]。豌豆分离蛋白(PPI)与大豆蛋白相似,可作为微胶囊化的新型壁材^[13]。文献[14]用 WPI 和卵磷脂制备的微胶囊表现出良好的包埋率和再分散性。文献[15]用大豆蛋白成功地包埋了鱼油,研究了乳化过程和蛋白质与油比率对微胶囊性质和油脂稳定性的影响。文献[16]使用 PPI 作为乳化剂,与麦芽糊精一起包埋 Miglyol 812N(一种中链甘油三酯)进行了研究。单一壁材大多数很难制备出高包埋率的鱼油微胶囊,因此实际应用中往往根据壁材各自的物理化学特性,将两种或两种以上壁材进行复配。麦芽糊精乳化性差,但因具有补充包埋、增强油脂抗氧化性等功能而常作为壁材填充剂^[17]。卵磷脂作为一种天然的表面活性剂,具有两亲分子结构,常被用作功能性乳化剂来改善食品乳状液的乳化效果^[18]。

本文用乳清分离蛋白、大豆分离蛋白、豌豆分离蛋白分别与麦芽糊精作为复合壁材,卵磷脂作为乳化剂包埋鱼油,经微射流处理后进行喷雾干燥,以制备鱼油微胶囊,对不同蛋白制备的微胶囊性能进行比较研究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆分离蛋白(蛋白质量分数 91.6%)、鱼油(含二十碳五烯酸 8.48%、二十二碳六烯酸 15.85%),均购自山东禹王实业有限公司;豌豆分离蛋白(蛋白质量分数 82.1%),西安维珍生物科技有限公司;乳清分离蛋白(蛋白质量分数 92.1%),

郑州明瑞化工产品有限公司;麦芽糊精,广州成硕生化试剂有限公司;卵磷脂,上海源叶生物科技有限公司;SDS(十二烷基硫酸钠)、石油醚、乙醇、无水乙醚、三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠等均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

Ultra-Turrax T25 型高速分散器,德国 IKA 公司;M-110EH30 型高压微射流均质机,上海鲤跃精密机械贸易有限公司;BL-6000Y 型喷雾干燥机,上海比朗仪器制造有限公司;S-3400N 型扫描电子显微镜,日本日立公司;VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;Pyris 1 TGA 型热重分析仪,美国 PERKINELMER 公司;UV-2600 型紫外分光光度计,日本岛津公司;Bettersize2000 型激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 乳液和微胶囊的制备

根据文献[19]的方法进行适当修改。将蛋白与麦芽糊精以质量比 3:1 溶于 600 mL 温水中,固形物质量分数为 8.6%。同时使 3 g 卵磷脂完全溶于鱼油中,蛋白与鱼油料液比为 3 g/mL,再将加入乳化剂的鱼油倒入壁材溶液中进行乳化处理。先经高速分散机在 12 000 r/min 条件下高速乳化 10 min 后再用微射流 40 MPa 处理 10 min,将乳化后的乳状液用喷雾干燥法制成鱼油微胶囊,进口温度为 180℃,出口温度为 80℃,流速为 6 mL/min。

1.3.2 乳液粒径

乳液颗粒大小分布采用激光粒度仪测定,以去离子水作为分散介质,结果基于颗粒折射率 1.450、颗粒吸收率 0.001 计算。

1.3.3 乳化活性与乳化稳定性测定

将复合壁材配制成 0.02 g/mL 溶液,取 9 mL 样品与 3 mL 鱼油混合,用高速分散机在 10 000 r/min 的条件下乳化 1 min,然后从底部取 50 μ L 乳状液,立即加入 5 mL 0.1% SDS 溶液,混匀后在 500 nm 处测定其吸光度 A_0 ,以 SDS 溶液作空白对照^[20]。从 0 min 开始每隔 10 min 测定一次吸光度 A_t ,共测 6 次。乳化活性指数(EAI)和乳化稳定性指数(ESI)计算公式为

$$E_{AI} = \frac{2 \times 2.303A_0V}{10\,000c\theta} \tag{1}$$

$$E_{SI} = \frac{A_t}{A_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中 E_{AI} ——乳化活性指数, m^2/g
 E_{SI} ——乳化稳定性指数, %
 c ——蛋白质质量浓度, g/mL

V ——稀释倍数
 θ ——乳状液中油相体积分数,取 25%

1.3.4 微胶囊包埋率测定

微胶囊表面油含量测定参照文献[21]的方法。称取 1.5 g 微胶囊粉末(质量 m),加入 30 mL 沸程 30 ~ 60℃ 石油醚轻微振荡 5 min,浸提后过滤。滤渣用 15 mL 石油醚洗涤后过滤。将滤液全部转移至质量恒定的圆底烧瓶(质量 m_1)中,旋转蒸发石油醚,105℃ 干燥至质量恒定(质量 m_2)。表面油质量分数计算公式为

$$W_1 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \tag{3}$$

微胶囊总油含量测定参照文献[21]的方法。称取 1 g 微胶囊粉末(质量 m_3),充分溶解于 10 mL 60℃ 热水中,冷却至室温(20℃),加入 1.25 mL 氨水,65℃ 水浴 5 min,冷却后加入 10 mL 无水乙醇,振荡 1 min,再加入无水乙醚和石油醚各 25 mL,振荡 1 min,4 800 r/min 离心 15 min,将上清液转移至质量恒定的圆底烧瓶(质量 m_4)中,旋转蒸发萃取液,105℃ 干燥至质量恒定,置于干燥器中冷却至室温后称量(质量 m_5)。总油质量分数计算公式为

$$W_2 = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \times 100\% \tag{4}$$

微胶囊包埋率计算公式为

$$Y = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100\% \tag{5}$$

1.3.5 微观结构

将不同壁材的微胶囊粉末粘在有双面胶的操作台上,离子溅射镀金,然后用扫描电子显微镜(SEM)在 5 kV 电压下观察微胶囊的微观结构。

1.3.6 红外光谱

将样品与 KBr 经干燥处理后,称取约 5 mg 样品与 200 mg KBr 研磨均匀,然后压片,测定傅里叶变换红外光谱。扫描范围 4 000 ~ 500 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。采用 Peakfit 4.12 软件对谱图酰胺 I 带 1 600 ~ 1 700 cm^{-1} 波数范围内特征峰进行分析。

1.3.7 氧化稳定性

将鱼油微胶囊粉末放在棕色试剂瓶中,在 60℃ 的密闭容器内进行加速氧化试验,每隔 5 d 测定样品的过氧化值。

参照文献[22]的方法进行过氧化值的测定。称取样品 2 ~ 3 g(精确至 0.001 g)置于 250 mL 碘量瓶中,加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液(体积比 2:3),轻轻振摇使试样完全溶解。加入 1 mL 饱和 KI 溶液,塞进瓶塞,并轻轻振摇 0.5 min,放置在暗

处 3 min。取出后加 100 mL 水,摇匀后立即用 0.01 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色时,加 1 mL 0.01 g/mL 淀粉指示剂,继续滴定并快速搅拌至溶液蓝色消失为终点。进行 3 次平行实验,并以 SDS 溶液作空白实验。过氧化值计算公式为

$$P = 1\,000(V_2 - V_1)N/W \tag{6}$$

式中 P ——过氧化值,mmol/kg
 V_1 ——空白消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积,mL
 V_2 ——样品消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积,mL
 N —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度, mol/L
 W ——样品质量,g

1.3.8 热稳定性

用 Pyris 1 TGA 型热重分析仪分析不同壁材制备的鱼油微胶囊间热稳定性差异。在氮气流(30 mL/min)下将样品(5 mg)从 30℃ 加热至 500℃ (10℃/min)。

1.4 数据处理与分析

采用 Origin 9.0 软件进行制图,采用软件 SPSS 22.0 对 3 次平行实验的数据进行显著性分析($P < 0.05$ 表示差异显著)和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 乳液粒径

平均粒径直接地反映出乳液中液滴的大小,液滴大小对乳液性质有很大影响,PDI(聚合物分散性指数)表征液滴分散情况,PDI 越小,液滴分散性越好,体系越稳定^[23]。粒径分布曲线中具有单峰分布以及峰较窄或峰下面积较小的乳液表示均匀且稳定的乳液^[24]。由图 1(图中不同小写字母表示差异显著)可知,WPI 制备的乳液平均粒径和 PDI 显著小于 SPI 和 PPI 乳液($P < 0.05$)。从图 1 可以看出所有乳液粒径分布曲线基本都呈单峰,说明 3 种蛋白均显示出良好的乳化能力以形成细乳液。同时,乳液中液滴的尺寸越小,蛋白质的乳化能力越高,说明 WPI 和 PPI 的乳化能力较好,而 SPI 的乳化能力较差。根据粒径分布曲线可以看出,SPI 和 PPI 乳液的平均粒径较高主要是由于存在高度絮凝的油滴,其粒径大于 5 μm ,文献[25]也得出相同的结果,SPI 乳液比其它菜豆分离蛋白稳定的乳液具有更高的絮凝倾向。文献[26]指出,WPI 比 SPI 制备的乳状液平均粒径更小,体系稳定性更优。而在相似浓度下,PPI 制备的乳液液滴比用 SPI 制备的乳液液滴更小,使得 SPI 成为较差的乳化剂^[27]。

2.2 乳化活性和乳化稳定性

在亲脂性成分作为微胶囊芯材的情况下,包封材料具有良好的乳化性能是基本要求。乳化活性是

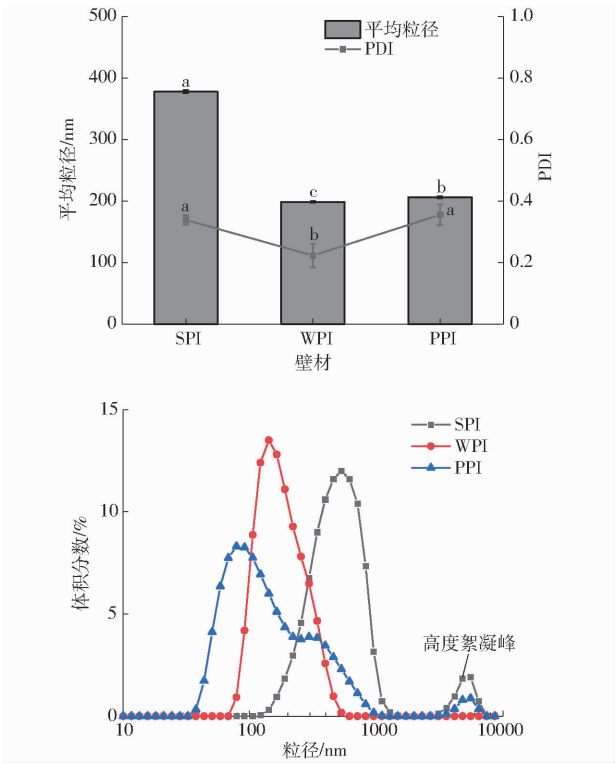


图 1 蛋白种类对鱼油乳液平均粒径、PDI 和粒径分布的影响

Fig.1 Effects of protein types on mean particle size, PDI and particle size distribution of fish oil emulsions

蛋白质吸附到界面能力的量度,而乳化稳定性是测量在限定时间段内吸附层的稳定性。3 种壁材的乳化活性和乳化稳定性如图 2 所示。3 种壁材的乳化活性和乳化稳定性都随着时间的增加而下降。从图 2 中可以看出,WPI 的乳化活性最好,PPI 的乳化活性较 SPI 强一些 ($P < 0.05$),与粒径结果一致。在测定的 50 min 内,WPI 的乳化稳定性显著高于 SPI 和 PPI ($P < 0.05$),对于 SPI 和 PPI,20 min 前 PPI 的乳化稳定性下降趋势较缓,30 ~ 40 min 时 SPI 的表现更好 ($P < 0.05$),50 min 时两者的乳化稳定性无显著差异 ($P > 0.05$)。蛋白质的组成和结构影响它们在界面处不同构象变化的吸附和适应,乳清蛋白无序结构含量高,分子柔性好,可在油水界面产生更好的构象变化,表现出更高的乳化活性和稳定性^[20]。在低离子强度条件下,来自菜豆的 7S 球蛋白在 pH 值 4.2 ~ 7.0 下表现出比大豆更好的溶解性、乳化能力和乳化稳定性^[28]。文献[29]也指出在较低的油浓度(质量分数小于 10%)下,PPI 通过提供更小的液滴,表现出比 SPI 更好的乳化能力。

2.3 包埋率

表面油含量和包埋率是判断微胶囊质量的重要指标,有较高包埋率的微胶囊对鱼油的保护作用较好,而表面油含量与包埋率呈负相关。不同蛋白制备的鱼油微胶囊包埋率如表 1 所示。结果

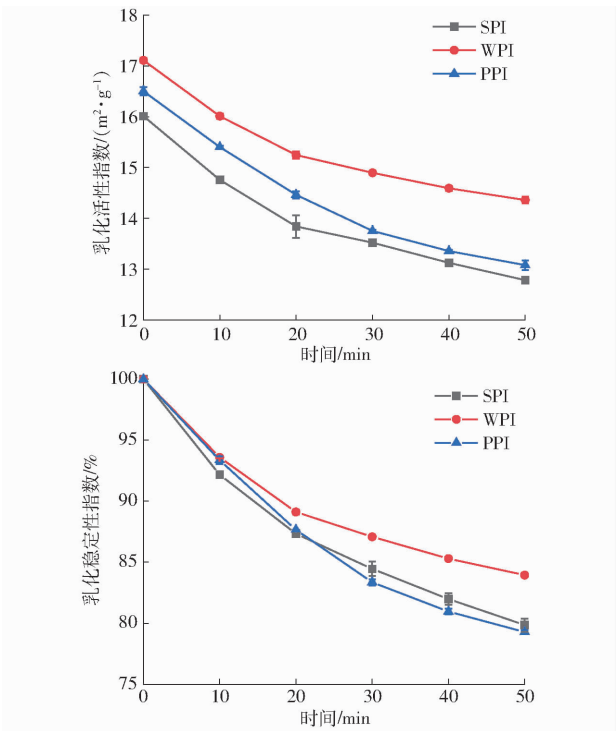


图 2 不同壁材的乳化活性和乳化稳定性
Fig.2 Emulsifying activity and emulsion stability of different wall materials

表明,WPI 制备的鱼油微胶囊包埋率最高(95.34%),较 SPI 和 PPI 分别高出 4.11、7.63 个百分点($P < 0.05$),且表面含油率最低(1.68%),较 SPI 和 PPI 分别低 1.11、1.87 个百分点($P < 0.05$)。所以,以 WPI 为壁材的微胶囊包埋效果最好,SPI 次之,PPI 最差。结合图 3 分析可能是因为 SPI 和 PPI 颗粒表面有凹陷增大了表面积且存在少量孔洞导致对鱼油的包埋效果不好。乳清蛋白的包埋率最高,可能与乳液粒径有关。具有更小粒径的原始乳液经喷雾干燥后得到的粉末能包裹住更多的油,且粉末表面的游离油更少^[30]。文献[31]的研究结果表明,以豌豆分离蛋白和改性淀粉复合物比以合成乳化剂 Tween 20 和 SDS 制备的 DHA 微胶囊液滴尺寸小,显示出更少的微胶囊表面油、更高的包埋率和更少的氧化。

表 1 不同蛋白制备的鱼油微胶囊性质比较

Tab.1 Comparison of characteristics of fish oil microcapsules prepared with different proteins %

壁材	表面油质量分数	总油质量分数	包埋率
SPI	(2.79 ± 0.33) ^b	(31.81 ± 0.42) ^b	(91.23 ± 0.12) ^b
WPI	(1.68 ± 0.14) ^c	(36.05 ± 0.17) ^a	(95.34 ± 0.28) ^a
PPI	(3.55 ± 0.26) ^a	(28.89 ± 0.34) ^c	(87.71 ± 0.19) ^c

注:同一列不同字母表示数值间有显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.4 扫描电子显微镜

用 3 种蛋白制备的鱼油微胶囊表面形态可以

通过扫描电子显微镜观察。从图 3 中可以看出相同处理下,不同蛋白制成的鱼油微胶囊在表面结构和大小上存在一定的差异。图 3a 和图 3c 中颗粒表面都有明显的凹陷,图 3b 中大部分颗粒均呈球形,大小均一且表面凹陷较少。同时,用 SPI 和 WPI 制备的胶囊表面无孔洞,而用 PPI 制备的胶囊表面有少量孔洞。微胶囊表面的凹痕可能是由喷雾干燥过程中高温使胶囊内部的空气膨胀引起内外气压的不同,当冷却时壁材收缩所致^[32],是喷雾干燥法制备微胶囊的普遍特征。在高喷雾干燥速率下,干燥颗粒内部空气或蒸汽的热膨胀可以平整凹痕,但也可能使囊膜破裂,导致孔洞的形

成^[33]。稳定的乳液可以避免热膨胀或机械力引起的破裂,乳液的稳定性与粒径直接相关,所以平均粒径较小、粒径分布较窄的 WPI 乳液稳定性更好,形成的微胶囊颗粒更完整。但是,同一样品中微胶囊颗粒大小也存在一定差异,这与乳液从高压喷枪中喷出时的雾滴大小有直接关系^[34]。文献[24]的研究发现来自芸豆、红豆和绿豆 3 种分离蛋白的微胶囊化性质比大豆分离蛋白差,尽管它们的乳化能力更优,原因在于微胶囊化性质主要与界面性质有关,尤其是界面蛋白质浓度。SPI 在界面处有更好的吸附与较高量的吸附蛋白质相关,并形成相对较好的粘弹性界面膜。

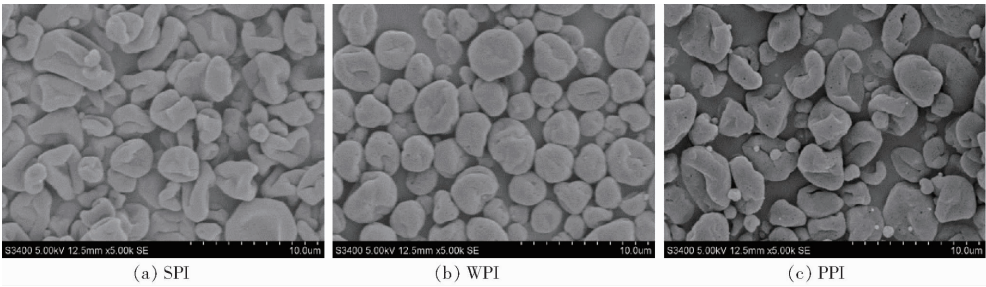


图 3 不同蛋白制备的鱼油微胶囊表面形态

Fig. 3 Outer morphologies of fish oil microcapsules prepared with different proteins

2.5 红外光谱分析

通过红外光谱对分子的基团和化学键进行检测,在图 4 中发现 3 种微胶囊粉末在 $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 处有强烈的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰, $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,853\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键反对称和对称伸缩振动, $1\,737\text{ cm}^{-1}$ 处为脂肪酸酯键中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,证实了微胶囊中鱼油的存在^[21,35]。利用去卷积方法对酰胺 I 带($1\,600\sim1\,700\text{ cm}^{-1}$)进行拟合,分析含蛋白质复合壁材形成的微胶囊二级结构差异。结果表明,SPI 的决定系数 $R^2=0.993\,29$,WPI 的决定系数 $R^2=0.999\,73$,PPI 的决定系数 $R^2=0.999\,66$,如图 5 所示。蛋白酰胺 I 带峰的归属如下: $1\,610\sim1\,640\text{ cm}^{-1}$ 为 β -折叠, $1\,650\sim1\,660\text{ cm}^{-1}$ 为 α -螺旋, $1\,660\sim1\,700\text{ cm}^{-1}$ 为 β -转角, $1\,640\sim1\,650\text{ cm}^{-1}$ 为无规卷曲^[36]。对拟合曲线(图 5)各个子峰积分面积

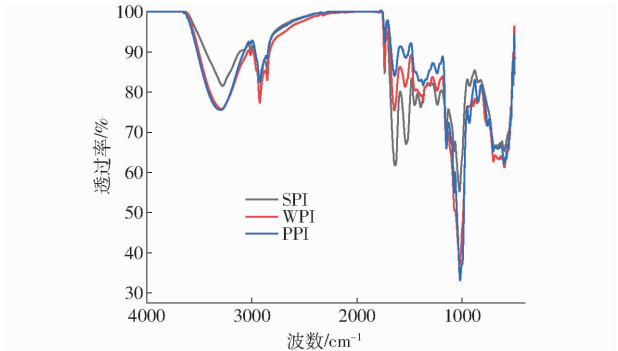


图 4 鱼油微胶囊红外光谱图

Fig. 4 FTIR image of fish oil microcapsules

叠加即得蛋白质 4 种二级结构的含量,计算结果列于表 2。 α -螺旋和 β -折叠因含有较多氢键而使蛋白质的二级结构趋于规则,属于刚性结构; β -转角和无规卷曲不存在氢键或其他相互作用,属于柔性结构^[37]。由图 5 和表 2 可知,WPI 制备的微胶

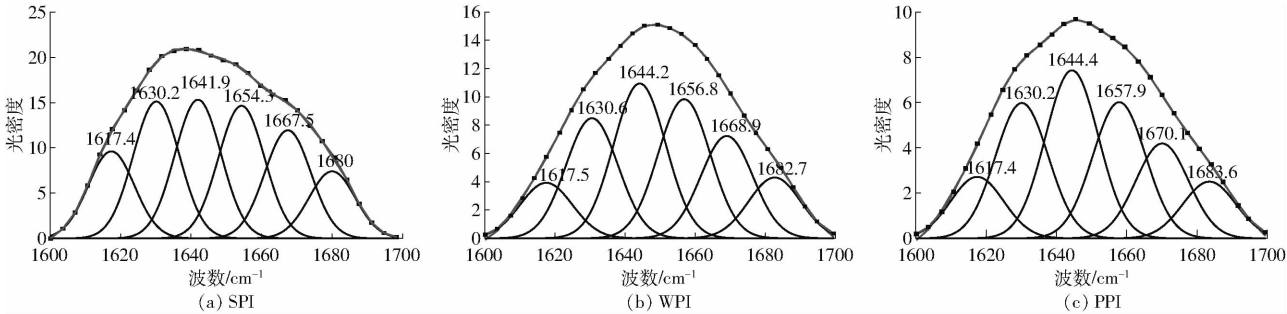


图 5 酰胺 I 带的 FTIR 曲线和高斯曲线拟合图谱

Fig. 5 FTIR curves and Gauss curve fitting of amide I band

囊中柔性结构相对含量为 50.26%，较 SPI 和 PPI 微胶囊分别高 3.45、1.29 个百分点 ($P < 0.05$)，无序结构含量多，蛋白质柔性好，有利于蛋白质在油-水界面上发生广泛的构象转变，乳化能力强^[38]，所以 WPI 表现出最好的乳化活性和乳化稳定性。文献[39]对比了乳清蛋白、大豆分离蛋白

分别与麦芽糊精共混作为微胶囊壁材，发现乳清蛋白的 α -螺旋含量高，制备的微胶囊表面更光滑、完整，本实验结果也符合这一规律，原因在于大部分 α -螺旋结构具有两亲（亲水亲油）性，一侧是疏水侧链，另一侧是亲水残基，有利于蛋白质在界面处的快速吸附和定向^[40]。

表 2 酰胺 I 带曲线拟合结果及谱带指认

Tab.2 Fitting results of amide I band curve and identification of secondary structures						
SPI		WPI		PPI		谱带指认
峰位置/cm ⁻¹	相对含量/%	峰位置/cm ⁻¹	相对含量/%	峰位置/cm ⁻¹	相对含量/%	
1 617. 37	(33. 40 ± 0. 05) ^a	1 617. 53	(27. 75 ± 0. 12) ^c	1 617. 44	(30. 16 ± 0. 07) ^b	β-折叠
1 630. 13		1 630. 57		1 630. 16		
1 641. 94	(20. 68 ± 0. 04) ^c	1 644. 16	(24. 48 ± 0. 07) ^b	1 644. 41	(25. 74 ± 0. 06) ^a	无规卷曲
1 654. 29	(19. 79 ± 0. 08) ^c	1 656. 83	(21. 99 ± 0. 11) ^a	1 657. 87	(20. 86 ± 0. 10) ^b	α-螺旋
1 680. 01	(26. 13 ± 0. 09) ^a	1 668. 97	(25. 78 ± 0. 05) ^b	1 670. 08	(23. 23 ± 0. 05) ^c	β-转角
1 667. 44		1 682. 61		1 683. 52		

注：同一行不同字母表示有显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.6 氧化稳定性

过氧化值是评价鱼油氧化程度的重要指标，在储存期内过氧化值的变化小说明壁材能够有效地将鱼油包埋，降低鱼油被氧化的几率。从图 6 中可以看出，3 种蛋白制备的鱼油微胶囊过氧化值都随着时间的延长而增加，其中以乳清蛋白为壁材的微胶囊表现出较好的氧化稳定性，过氧化值的变化最小。WPI 的主要成分是 β -乳球蛋白和 α -乳白蛋白，它们含有半胱氨酸残基、二硫键和巯基官能团，可以清除自由基以抑制脂质氧化^[41]。另外，颗粒表面的孔洞会增加微胶囊对环境气体的通透性，降低芯材的抗氧化性，同时高含量表面油与空气直接接触也会加速氧化，所以 SPI 和 PPI 制成的微胶囊表面有凹陷或孔洞，表面油含量高，导致它们在氧化稳定性上的表现较 WPI 稍差。

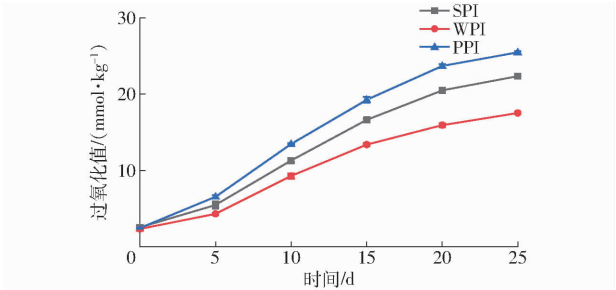


图 6 鱼油微胶囊氧化稳定性

Fig. 6 Oxidative stability of fish oil microcapsules

2.7 热稳定性

通过热重分析比较鱼油微胶囊之间的热稳定性差异(图 7)。根据热重曲线，胶囊的热解过程大致可分为 4 个阶段，首先是 30 ~ 105℃，3 类微胶囊的质量损失率大约都为 4%，这部分损失主要由微胶

囊中自由水的蒸发导致；第 2 阶段为 105 ~ 200℃，该阶段主要是结合水和挥发性分解物的损失，质量损失率约为 9%；第 3 阶段为 200 ~ 350℃，该阶段失重明显。温度高于 200℃ 时，壁材和鱼油都开始分解失重^[42]，化学键断裂，产生 CO₂、H₂O 和 CH₄等中间产物，壁材被破坏，芯材加速释放。由图 7 可以看出，温度达到 320℃ 前，SPI 和 PPI 为壁材的微胶囊质量损失都小于 WPI 为壁材的微胶囊，继续升温，PPI 制备的微胶囊质量损失加快，超过 WPI 制备的微胶囊。在 350℃ 时，3 种微胶囊的质量损失率分别为 52%、58% 和 65%，其中 SPI 制备的微胶囊质量损失最少，热稳定性最高。原因可能在于 SPI 在界面处有更好的吸附，形成的膜粘弹性更高，经喷雾干燥后形成的胶囊结构致密，高温下水分蒸发后表面硬化，壁材的分解更难，所以热稳定性更好^[43]。第 4 阶段为 350 ~ 500℃，随着温度的升高，中间产物进一步完全裂解并碳化。在 200℃ 以下，鱼油微胶囊的质量损失很少，说明具有良好的热稳定性，能满足一般食品的加工条件。

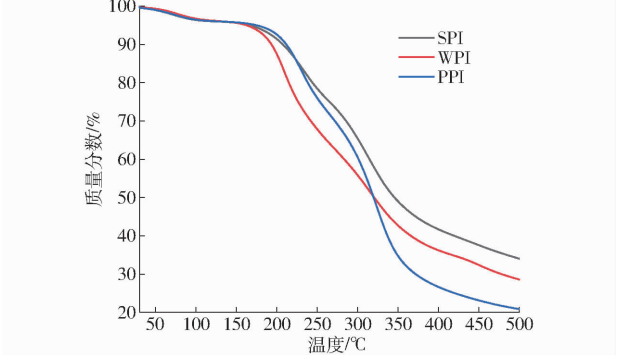


图 7 鱼油微胶囊热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curves of fish oil microcapsules

3 结束语

以乳清分离蛋白、大豆分离蛋白和豌豆分离蛋白分别与麦芽糊精作为复合壁材,卵磷脂作为乳化剂,将微射流处理后的水包油乳液进行喷雾干燥以制备鱼油微胶囊。对3种微胶囊的性能进行比较发现:乳液粒径从大到小依次为SPI、PPI、WPI,乳化性质从优到劣依次为WPI、PPI、SPI;在3种微胶囊中,WPI为壁材的微胶囊包埋率最高、氧

化稳定性最好;WPI制备的微胶囊微观结构呈球形,表面较为完整,SPI和PPI制备的微胶囊表面存在凹陷和少量孔洞,导致包埋效果不好;WPI的 α -螺旋和无序结构含量高,更有利于包埋;温度在200℃以下,3种鱼油微胶囊都具有良好的热稳定性,能满足一般食品的加工条件,其中SPI制备的微胶囊热稳定性最高。因此,除热稳定性外,用乳清分离蛋白制备鱼油微胶囊性质要优于其他两种蛋白。

参 考 文 献

- [1] ARAB-TEHRANY E, JACQUOT M, GAIANI C, et al. Beneficial effects and oxidative stability of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 25(1): 24–33.
- [2] RAFFAELE D C, ROSALINDA M, ALESSANDRA B, et al. n-3 fatty acids in the treatment of diabetic patients: biological rationale and clinical data[J]. Diabetes Care, 2007, 30(4): 1012–1026.
- [3] ALESSANDRA M, ENRICO V, MARCO M, et al. n-3 PUFAs and cardiovascular disease prevention[J]. Future Cardiol, 2010, 6(3): 343–350.
- [4] KRALOVEC J A, ZHANG S, WEI Z, et al. A review of the progress in enzymatic concentration and microencapsulation of omega-3 rich oil from fish and microbial sources[J]. Food Chemistry, 2012, 131(2): 639–644.
- [5] QURAT-UL-AIN, ZIA K M, ZIA F, et al. Lipid functionalized biopolymers: a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93: 1057–1068.
- [6] BAKRY A M, ABBAS S, ALI B, et al. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2016, 15(1): 143–182.
- [7] 黄善军,李军杰,熊善柏,等. 基于喷雾干燥技术制备自乳化鱼油微胶囊的工艺优化[J]. 中国油脂,2017,42(9):94–99.
HUANG Shanjun, LI Junjie, XIONG Shanbai, et al. Optimization of preparation of self-emulsified fish oil microcapsule by spray drying[J]. China Oils and Fats, 2017, 42(9): 94–99. (in Chinese)
- [8] 李良,周艳,滕飞,等. 射流空化对大豆蛋白美拉德反应及产物乳化特性的影响[J/OL]. 农业机械学报,2019,50(8): 372–378.
LI Liang, ZHOU Yan, TENG Fei, et al. Effects of jet cavitation on Maillard reaction and conjugate structure and emulsifying properties of soy protein isolate[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(8): 372–378. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20190841&flag=1&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2019.08.041. (in Chinese)
- [9] OLIVIERE B, POTIN F, CASES E, et al. Modulation of the emulsifying properties of pea globulin soluble aggregates by dynamic high-pressure fluidization[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018, 47: 292–300.
- [10] JAFARI S M, ASSADPOOR E, BHANDARI B, et al. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying[J]. Food Research International, 2008, 41(2): 172–183.
- [11] GHARSALLAOUI A, CHAMBIN R O, VOILLEY A, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview[J]. Food Research International, 2007, 40(9): 1107–1121.
- [12] SHARIF H R, WILLIAMS P A, SHARIF M K, et al. Current progress in the utilization of native and modified legume proteins as emulsifiers and encapsulants—a review[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 76: 2–16.
- [13] BAJAJ P R, TANG J, SABLANI S S. Pea protein isolates: novel wall materials for microencapsulating flaxseed oil[J]. Food & Bioprocess Technology, 2015, 8(12): 2418–2428.
- [14] WANG S, YAN S, TU Z, et al. Influence of soy lecithin concentration on the physical properties of whey protein isolate-stabilized emulsion and microcapsule formation[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 207: 73–80.
- [15] LUCIANA D G, PABLO R S, ADRIANA N M. Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 891–901.
- [16] GHARSALLAOUI A, SAUREL R, CHAMBIN O, et al. Utilisation of pectin coating to enhance spray-dry stability of pea protein-stabilised oil-in-water emulsions[J]. Food Chemistry, 2010, 122(2): 447–454.
- [17] 李军杰,熊善柏,刘茹. 鱼油的微胶囊化及其影响因素[J]. 中国油脂,2015,40(6):19–23.
LI Junjie, XIONG Shanbai, LIU Ru. Microencapsulation of fish oil and its impact factors[J]. China Oils and Fats, 2015, 40(6):19–23. (in Chinese)
- [18] SINGH V K, PANDEY P M, AGARWAL T, et al. Development of soy lecithin based novel self-assembled emulsion hydrogels [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 55: 250–263.
- [19] COSTA A M M, NUNES J C, LIMA B N B, et al. Effective stabilization of CLA by microencapsulation in pea protein[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 157–166.
- [20] 石燕,王姝杰,涂宗财,等. 油脂微胶囊乳化剂卵磷脂与壁材乳清分离蛋白相互作用研究[J]. 中国食品学报,2018, 18(9):46–52.

- SHI Yan, WANG Shujie, TU Zongcai, et al. The interaction between lecithin and whey protein isolate as emulsifier and wall material in oil microcapsules[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(9): 46–52. (in Chinese)
- [21] 李柯宏. 微胶囊化鱼油的制备及其在奶糖中的应用研究和工厂设计[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
LI Kehong. The preparation of microencapsulated fish oil and its application in milk candy and plant design[D]. Nanchang: Nanchang University, 2018. (in Chinese)
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品中过氧化值的测定: GB/T 5009.227—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [23] 江连洲, 蔡玉曼, 马春芳, 等. 鱼油纳米乳液载体体系构建与稳定性研究[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(10): 387–395.
JIANG Lianzhou, QI Yuman, MA Chunfang, et al. Formation and stability of fish oil enriched biocompatible nano-emulsion [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(10): 387–395. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20181045&flag=1&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.10.045. (in Chinese)
- [24] PRIMOZIC M, DUCHEK A, NICKERSON M, et al. Effect of lentil proteins isolate concentration on the formation, stability and rheological behavior of oil-in-water nanoemulsions[J]. Food Chemistry, 2017, 237: 65–74.
- [25] LIU F, CHEN Z, TANG C H. Microencapsulation properties of protein isolates from three selected *Phaseolus legumes* in comparison with soy protein isolate[J]. LWT—Food Science and Technology, 2014, 55(1): 74–82.
- [26] 刘宁, 李骋, 金星辰, 等. 不同蛋白对水包油型乳状液稳定性影响[J]. 食品科技, 2017, 42(12): 69–73.
LIU Ning, LI Cheng, JIN Yuchen, et al. Effects of different types of protein on the stabilities of O/W emulsions[J]. Food Science and Technology, 2017, 42(12): 69–73. (in Chinese)
- [27] O'SULLIVAN J, MURRAY B, FLYNN C, et al. The effect of ultrasound treatment on the structural, physical and emulsifying properties of animal and vegetable proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 53: 141–154.
- [28] KIMURA A, FUKUDA T, ZHANG M, et al. Comparison of physicochemical properties of 7S and 11S globulins from pea, fava bean, cowpea, and French bean with those of soybean—French bean 7S globulin exhibits excellent properties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 10273–10279.
- [29] BURGER T G, ZHANG Y. Recent progress in the utilization of pea protein as an emulsifier for food applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 25–33.
- [30] SOOTTITANTAWAT A, YOSHII H, FURUTA T, et al. Microencapsulation by spray drying: influence of emulsion size on the retention of volatile compounds[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(7): 2256–2262.
- [31] YILDIZ G, DING J, GAUR S, et al. Microencapsulation of docosahexaenoic acid (DHA) with four wall materials including pea protein-modified starch complex[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 114: 935–941.
- [32] SADEK C, SCHUCK P, FALLOURD Y, et al. Buckling and collapse during drying of a single aqueous dispersion of casein micelle droplet[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 161–166.
- [33] ENCINA C, VERGARA C, GIM N B, et al. Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 56: 46–60.
- [34] BOTREL, ALVARENGA D, FERNANDES D B, et al. Influence of wall matrix systems on the properties of spray-dried microparticles containing fish oil[J]. Food Research International, 2014, 62: 344–352.
- [35] CHATTERJEE S, JUDEH Z M A. Impact of encapsulation on the physicochemical properties and gastrointestinal stability of fish oil[J]. LWT—Food Science and Technology, 2015, 65: 206–213.
- [36] 李杨, 王中江, 王瑞, 等. 不同热处理条件下大豆分离蛋白的红外光谱分析[J]. 食品工业科技, 2016, 37(8): 104–109.
LI Yang, WANG Zhongjiang, WANG Rui, et al. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of soybean isolate protein at different heat treatment conditions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(8): 104–109. (in Chinese)
- [37] 杨小斌, 周爱梅, 王爽, 等. 蓝圆鲐鱼油微胶囊的结构表征与体外消化特性[J]. 食品科学, 2019, 40(1): 117–122.
YANG Xiaobin, ZHOU Aimei, WANG Shuang, et al. Structure characterization and in vitro digestibility of microencapsulated decapterus maruadsi fish oil[J]. Food Science, 2019, 40(1): 117–122. (in Chinese)
- [38] 谢笔钧. 食品化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 274.
- [39] 石燕, 刘凡, 葛辉, 等. 微胶囊形成过程中蛋白质二级结构变化的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1815–1819.
SHI Yan, LIU Fan, GE Hui, et al. Study on secondary structural changes of protein in the formation of microcapsule by FTIR spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7): 1815–1819. (in Chinese)
- [40] FENNEMA O R. Food chemistry [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 281.
- [41] TAHERIAN A R, BRITTEN M, SABIH H, et al. Ability of whey protein isolate and/or fish gelatin to inhibit physical separation and lipid oxidation in fish oil-in-water beverage emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 868–878.
- [42] 张亚婷. 大豆蛋白酶解/糖基化接枝复合改性制备微胶囊壁材的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
ZHANG Yating. Research on microcapsule wall material preparation via soy protein isolate combined modification of enzymatic hydrolysis and glycosylation[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015. (in Chinese)
- [43] 王姝杰. 牡丹籽油微胶囊的制备及其释放行为研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017.
WANG Shujie. Preparation and release behavior of peony seed oil microencapsulation[D]. Nanchang: Nanchang University, 2017. (in Chinese)