不同壁材对 β 胡萝卜素微胶囊性质的影响

薛露^{1,2}, 彭珍^{1,2}, 关倩倩^{1,2}, 熊涛^{1,2,*}

(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. 南昌大学 食品学院, 江西 南昌 330031)

摘要:探究不同壁材(明胶、阿拉伯胶、麦芽糊精)对其通过相同工艺所形成的 β 胡萝卜素微胶囊性质影响。对 β 胡萝卜素微胶囊的包埋率、溶解性、颜色强度、壁材与芯材之间新生成的官能团、 ζ 电位、粒径、高温稳定性进行评估。结果表明:壁材对包埋率、壁材与芯材之间新生成的官能团、粒径、高温稳定性无显著性影响。结构上带有共轭体系的阿拉伯胶有着更亮的颜色强度,作为蛋白的明胶由于氢键的存在导致其所形成的微胶囊溶解度更低。壁材对微胶囊的水溶液的 ζ 电位有着显著性影响。同时,X衍射证明不同壁材在形成的微胶囊过程当中均无晶体的形成,但是壁材的成膜性严重影响着微胶囊表面的光滑性。研究结果表明壁材较大地影响着 β 胡萝卜素微胶囊的理化性质,因此壁材选择需更加慎重。

关键词: β 胡萝卜素;微胶囊;壁材;工艺;理化性质

Effects of Different Wall Materials on the Characteration of β -carotene Microcapsulation

XUE Lu^{1,2}, PENG Zhen^{1,2}, GUAN Qian-qian^{1,2}, XIONG Tao^{1,2,*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, Jiangxi, China; 2. School of Food Science & Technology, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China)

Abstract: The objective of this study was to evaluate the influence of different wall materials (gelatin, gum arabic, maltodextrin) on the characteristics of β -carotene microcapsulation, which produced by the same process conditions. β -carotene microcapsulations were evaluate with regard to encapsulation efficiency, solubility, color intensity, new functional group between wall material and corn material, ζ potential, particle size, higher thermal stability. The results showed that there were no significant difference on encapsulation efficiency, new functional group between wall material and corn material, particle size and higher thermal stability. Gum arabic with conjugated system in structure had higher color intensity. Gelatin as protein could affect solubility because of hydrogen bond. Wall materials also influenced ζ potential distribution. At same time, X-ray diffraction showed no crystals were formed during any of the processes of three microcapsulation. But film-forming property of wall materials seriously affected the smoothness of microcapsulation surface. The result showed that wall materials largely affected part of properties of β -carotene microcapsulation. So we should be more careful when choose wall materials.

Key words: β -carotene; microcapsulation; wall materials; technology; properties

引文格式:

薛露, 彭珍, 关倩倩, 等. 不同壁材对 β 胡萝卜素微胶囊性质的影响[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14):47-54

XUE Lu, PENG Zhen, GUAN Qianqian, et al. Effects of Different Wall Materials on the Characteration of β -carotene Microcapsulation[J]. Food Research and Development, 2020, 41(14):47-54

维生素 A 是重要的营养成分,不仅能够提高视力和预防夜盲症,还能够适当的提高免疫能力、促进生长发育、提高肠胃功能^[1-3]、甚至可以预防和延缓肿瘤的发生^[3]。但是人类自身无法合成维生素 A,必须从饮食中获得适量的维生素 A,如胡萝卜、枸杞等。β 胡萝卜素是类胡萝卜素中维生素 A 活性最高的物质,对维生素 A 的转化也是最有效的^[1,4]。β 胡萝卜素除了作为主要维生素 A 的来源外,还具有抗氧化的作用,由于 β 胡萝卜素独特的共轭双键结构,其抗氧化性主要表现在清除自由基的能力,并保护机体不被破坏^[5-6]。β 胡萝卜素作为蔬菜成分只有 20%~50% 被吸收,因为 β 胡萝卜素的生物利用率主要取决于其所在食品基质中,同时由于 β 胡萝卜素的共轭双键,导致其容易异构化与氧化^[7]。因此微胶囊技术常常应用到 β 胡萝卜素当中,并起着保护的作用。

微胶囊技术是指用高分子成膜性材料将其他物质(芯材)包裹起来形成非均相微小颗粒的技术^[8]。微胶囊不仅可以保护芯材,防止其被外界环境破坏,还可以保持核内物质的挥发性并控制芯材的释放^[9]。目前微胶囊技术已应用到食品、微生物、医学、农业、化妆等行业。β 胡萝卜素微胶囊已成为研究热点,因为 β 胡萝卜素微胶囊不仅可以保护 β 胡萝卜素,防止其被破坏,而且溶于水后的 β 胡萝卜素微胶囊生物利用度更高^[10-11]。

喷雾干燥是将液态物料以雾滴状态分散到热气流中,瞬间完成传热和传质的过程,使雾滴中的水分迅速蒸发为气体的一种方法。微胶囊的制备过程当中常常用到喷雾干燥技术,喷雾干燥干燥室内温度与微胶囊的包埋率有关,较高的进风口温度会促进微胶囊玻璃体形成,微胶囊包埋率也随之增大^[12];喷雾干燥进料的速率对水分的蒸发充分度有着影响,进一步可以影响微胶囊产品的得率^[13];甚至喷雾干燥的喷雾压力也可以影响到微胶囊产品的得率^[14],更有人单独研究喷雾干燥的工艺对 β 胡萝卜素的影响^[15]。所以喷雾干燥这一过程对微胶囊的形成也显得至关重要。

本研究在参考大量文献及试验的条件下,选择合适的喷雾干燥条件,以常见的明胶(gelatin)、阿拉伯胶(gum arabic)、麦芽糊精(maltodextrin)为壁材,分别形成以明胶为壁材的 β 胡萝卜素微胶囊(G-microcapsulation)、以阿拉伯胶为壁材的 β 胡萝卜素微胶囊(GA-microcapsulation)、以麦芽糊精为壁材的微胶囊(M-microcapsulation),并通过一系列试验比较 3 种微胶囊产品的性质,以壁材差异性来评价 β 胡萝卜素微胶囊,为选择 β 胡萝卜素微胶囊壁材提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

明胶、阿拉伯胶、麦芽糊精、蔗糖:食品级,安徽省来发食品贸易有限公司;大豆油:市售;正己烷、环己烷、异戊醇:分析纯,西陇科学股份有限公司;SE-11 蔗糖脂肪酸:食品级,北京鑫达食品添加剂有限公司;β 胡萝卜素(纯度 96%):上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计(752s):上海精密科学仪器有限公司;多功能酶标仪(Multiskan FC);美国 Thermo 公司;高速混合剪切乳化机(FM200):上海弗鲁克流体机械制造公司;恒温磁力搅拌器(90-1):上海精科实业有限公司;离心机(AnkeLXJ-IIIB):上海安亭科学仪器厂;高压均质机(GYB):上海华东高压均质机厂;小型喷雾干燥仪(B-290):瑞士 BUCHI 公司;X 衍射仪(D8 ADVANCE):德国 BRUKER 公司;热重分析仪(TGA 4000)、差示扫描量热仪(DSC 8000):美国 PE 公司;粒度和电位测量仪(Zetasizer nano zs90):英国马尔文公司;场发射扫描电镜带能谱仪(JSM 6701F):日本电子公司;智能型傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700):美国热电尼高力公司。

1.3 方法

1.3.1 β 胡萝卜素油悬液(油相制备)

β 胡萝卜素油悬液参照文献[16]制备,其中有机试剂正己烷与 β 胡萝卜素质量比为 10:1,经磁力搅拌器搅拌,搅拌速度 300 r/min,搅拌温度 50℃,搅拌时间 30 min。然后添加大豆植物油,添加量为 β 胡萝卜素的 10 倍,继续使用磁力搅拌器搅拌,搅拌速度 300 r/min,搅拌温度 75℃,搅拌时间 3 h。

1.3.2 水相制备

按壁材与蔗糖质量比为 5:1 溶解在蒸馏水中,壁材与蔗糖:蒸馏水=3:20(质量比),以 50℃ 水温搅拌辅助溶解。按图 1 所示,制备 β 胡萝卜素微胶囊。

1.3.3 乳化稳定性

水相和油相混合经过高速剪切和高压均质之后得到乳状液,将其静置 12 h。读取游离水层体积,乳化稳定性公式如下:

$$\text{乳化液的稳定性}/\% = \frac{\text{乳化液总体积}(\text{mL}) - \text{乳化液游离水层体积}(\text{mL})}{\text{乳化液总体积}(\text{mL})} \times 100 \quad (1)$$

1.4 微胶囊的 β 胡萝卜素含量测定

微胶囊的 β 胡萝卜素含量测定分为微胶囊表面 β 胡萝卜素含量与总 β 胡萝卜素含量测定。微胶囊表面 β 胡萝卜素含量采用外标法测定,由正己烷溶解,建立

图1 β胡萝卜素微胶囊制作过程

Fig.1 Forming process of β-carotene microcapsulation

β胡萝卜素含量与吸光度之间的关系^[17]。称取 0.02 g 左右 β胡萝卜素微胶囊样品,溶解于 20 mL 正己烷中,充分摇匀振荡 1 min,然后经过离心 5 000 r/min 5 min,取上清液 1 mL 于 50 mL 棕色容量瓶中,正己烷定容至 50 mL,于 450 nm 下测定其吸光值。总 β胡萝卜素含量用异丙醇:环己烷体积比=3:1 混合有机试剂溶解,称取 0.01 g 左右的 β胡萝卜素样品于 100 mL 容量瓶中,用异丙醇和环己烷混合有机试剂定容至 100 mL,异丙醇和环己烷混合有机试剂作为空白对照,于 450 nm 处测定其吸光值,按下列公式计算总 β胡萝卜素含量(X)^[17]:

$$X/\% = \frac{A \times 100}{E_{1\text{cm}}^{1\%} \times W} \quad (2)$$

式中:A 为测得的吸光值;W 为样品称重,g; $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 为最大吸收波长处在混合溶剂中 β胡萝卜素最大吸收系数,2230。

1.5 微胶囊的包埋率

微胶囊的包埋率根据如公式:

$$\text{微胶囊包埋率}/\% = \left(1 - \frac{\text{微胶囊表面 } \beta \text{胡萝卜素含量}}{\text{微胶囊总 } \beta \text{胡萝卜素含量}}\right) \times 100 \quad (3)$$

1.6 微胶囊溶解性测定

以 GB/T 11903-1989《水质 色度的测定》来辅助考察微胶囊溶解性,主要采用稀释倍数法^[18],稀释的倍数即为溶液色度。指标成分法测微胶囊溶解性为主,称取 0.5 g 左右,20 mL 蒸馏水溶解,并搅拌辅助溶解。过滤滤去未溶解的微胶囊成分,并于 55 °C 下干燥 48 h,称量未溶解的微胶囊质量,按下列公式计算溶解度:

$$\text{溶解度}/(\text{g/mL}) = \frac{\text{总微胶囊质量}(\text{g}) - \text{未溶解微胶囊质量}}{20} \times 100 \quad (4)$$

1.7 分光测色仪分析

以颜色强度 C* 为指标,用分光测色仪分别测量 3 种微胶囊的颜色强度,其中分光测色仪的测量波

长范围为 400 nm~700 nm,波长间隔 10 nm。

1.8 微胶囊产品红外光谱分析

采用 KBr 压片法制样,通过 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transformation infra red, FIRT)记录不同壁材及不同壁材形成微胶囊和 β胡萝卜素的红外光谱图,波长范围 400 cm^{-1} ~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。

1.9 X-衍射分析

称取 0.2 g 样品于全自动 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪样品盒中,采用连续扫描。分析条件:室温 25 °C, Cu 靶(K α 射线,波长=1.541 87 nm),电压:40 kV,电流:40 mA,扫描速率:2 °/min,步宽:0.02°,扫描范围为 5°~80°(2 θ)。

1.10 微胶囊表面形态观察

用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察微胶囊的表面形态,将微胶囊撒在贴有双面胶的扫描电镜样品台上,吹去多余粉末,然后喷金,置于电子显微镜样品台上,电压 10 kV,选择合适且清晰的画面观察,并拍照。

1.11 ζ 电位和粒径检测

室温 25 °C 下准确称取 0.1 g 微胶囊样品溶于 20 mL 蒸馏水中,通过粒度和电位测量仪,测定溶解后微胶囊的粒度分布和 ζ 电位。

1.12 热重分析

热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)往往用来分析样品的热稳定性,分别对 β胡萝卜素, G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation 进行热重分析。分析温度范围:40 °C~800 °C,扫描速率:10 °C/min,分析环境:氮气。

1.13 数据处理

表面 β胡萝卜素含量、总 β胡萝卜素含量、溶解度、分光测色分析 ζ 电位与粒径数据均重复测定 3 次,使

用 SPSS 22.0 软件对数据进行统计学处理,所有数据以 $\bar{X} \pm s$ 的形式表示(色度除外),并使用 Origin 9.0 作图。

2 结果与分析

2.1 微胶囊的制备

β 胡萝卜素虽为脂溶性维生素,但其在油脂的溶解性并不理想,需要一定的条件加以溶解,如研磨法,将 β 胡萝卜素油溶液研磨成悬浊液后加入水相^[19];直接熔融法,将油相升温到 150 °C 左右,促进 β 胡萝卜素的溶解^[20];高温高压法,β 胡萝卜素同样需要经过高温高压^[21];超临界流体法,采用超临界流体溶解 β 胡萝卜素^[22]。研磨法、直接熔融法、高温高压都会直接或间接接触高温,但 β 胡萝卜素高温条件下会发生异构化,由生物效价较高的反式异构化成生物效价较低的顺式^[17];但超临界流体目前还只是适合实验室生产 β 胡萝卜素微胶囊,并不适合工业化生产。本文 β 胡萝卜素油悬液保证了制备过程不接触高温,可以有效的防止其异构化。

乳化稳定性是影响微胶囊的包埋率的关键因素之一^[23],影响乳化稳定性往往由乳化剂的种类及添加量决定,如许波等^[14]采用多种乳化剂的复配使稳定性达到最佳,也有人^[24]通过添加交联剂使乳状液更稳定,但往往交联剂有一定的毒性,不宜采取。除乳化剂外,壁材及壁材与芯材的比例均会影响包埋率^[25]。本文通过添加 SE-11 蔗糖脂肪酸酯(含蔗糖脂肪酸单酯、蔗糖脂肪酸多酯、游离蔗糖),使乳化稳定性效果达到最佳。微胶囊的包埋率与乳化稳定性见表 1。

表 1 微胶囊的包埋率与乳化稳定性

Table 1 Encapsulation efficiency and emulsion stability of microcapsulation

总类	包埋率/%	乳化稳定性/%
G-microcapsulation	99.16±0.89	100.00±0.00
GA-microcapsulation	98.82±0.97	100.00±0.00
M-microcapsulation	98.94±1.08	100.00±0.00

由表 1 可知,G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation 之间包埋率并无显著性差异($p>0.05$),因此推断通过添加合适的乳化剂可以消除壁材之间差异性对微胶囊包埋率的影响。

2.2 微胶囊的溶解性

溶解性是微胶囊的一个重要理化指标,在考察溶解性时,目前主要有以色度考察溶解性、粘度考察溶解性、指标成分溶解考察溶解性。本文以指标成分溶解法为主,以 GB/T 11903-1989 为辅来考察溶解性。微

胶囊的溶解性与色度见表 2。

表 2 微胶囊的溶解性与色度

Table 2 Solubility and chrominance of microcapsulation

总类	溶解度/(mg/mL)	色度
G-microcapsulation	27.44±2.31	200
GA-microcapsulation	33.32±0.29	500
M-microcapsulation	29.44±1.57	300

GA-microcapsulation 的溶解性最佳,辅助考察溶解性的色度也是最佳;G-microcapsulation 的溶解性最低,辅助考察溶解性的色度也是最低。微胶囊溶解能力与壁材本身有关,因为阿拉伯胶在常温下溶解质量分数可达 40 %^[26];以蒸馏水溶解,pH 值中性条件下,明胶蛋白质分子间氢键与分子内氢键不易被打破,易形成胶团结构,使的明胶肽链不能充分展开和分散^[27],导致其中性条件下溶解度较低。故以蛋白为壁材的微胶囊,其溶解度会有一定程度降低。

2.3 分光测色分析

强烈的色彩颜色与强度会给人带来视觉冲击,并增强其吸引力,而且样品的颜色比其他风味信息更重要^[28],甚至颜色在食品的风味感知中也发挥作用。不同微胶囊的颜色强度见图 2。

* 代表两者具有显著性差异, $p<0.05$ 。

图 2 不同微胶囊的颜色强度

Fig.2 Color intensity of different microcapsulation

不同壁材形成微胶囊,其中 GA-microcapsulation 颜色强度最佳,3 种微胶囊形成的颜色强度之间存在显著性组间差异($p<0.05$),故壁材对微胶囊颜色强度的影响十分明显。颜色强度之间差异性来自壁材结构的不同,遂造成了微胶囊颜色强度之间的差异性。根据共轭学说,阿拉伯胶的共轭体系使得其颜色强度要强于其他两种微胶囊的颜色强度,同时根据有机化合物电子结构学说,阿拉伯胶具有较多活性较大的 π 电子,导致颜色强度也要强于其他两种微胶囊^[29]。

2.4 红外光谱分析

通过红外光谱来分析不同壁材、 β 胡萝卜素、及不同壁材包裹的微胶囊之间官能团的变化。明胶、麦芽糊精、阿拉伯胶、 β -胡萝卜素、G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation 的红外光谱图见图 3。

图 3 明胶、麦芽糊精、阿拉伯胶、 β -胡萝卜素、G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation 的红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of gelatin, maltodextrin, gum arabic, β -carotene, G-microcapsulation, GA-microcapsulation, M-microcapsulation

如图 3 所示,从 β 胡萝卜素微胶囊红外光谱图可见,30 448.5⁻¹ 伸缩振动、3 029.62 cm⁻¹ 处不饱和-CH 伸缩振动、2 918.16 cm⁻¹ 和 2 850.64 cm⁻¹ 分别为饱和-CH 反对称和对称伸缩振动、1 606.50 cm⁻¹ 处共轭双键伸缩振动、1 383.97 cm⁻¹ 处的-CH₃ 的弯曲振动、964.50 cm⁻¹ 处反式稀烃的面外振动、775.13 cm⁻¹ 处不饱和-CH 面外弯曲振动。在不同壁材形成的微胶囊红外光谱中,3 029.62 cm⁻¹ 处不饱和-CH 伸缩振动、964.50 cm⁻¹ 处反式稀烃的面外振动、775.13 cm⁻¹ 处不饱和-CH 面外弯曲振动都消失,说明 β 胡萝卜素被不同壁材有效包裹起来,导致其特征峰的消失。3 种微胶囊红外光谱图中,同时出现了一个 1 746.00 cm⁻¹C=O 振动拉伸新的吸收峰,这与 Jain A 等^[20]的微胶囊红外光谱图形成的新峰一致,这表明在微胶囊的形成过程中,不同壁材与填充物之间均发生了酯化。3 种壁材红外光谱图均在 1 025 cm⁻¹ 处有伸缩振动,可能来自羧酸、酯或醚,能够与羟基形成氢键,作为形成壳膜的连接键^[31]。相对 3 种壁材的红外光谱图,其所形成的微胶囊红外光谱图在 2 926.97 cm⁻¹ 和 2 856.16 cm⁻¹ 处吸收峰加强,且其指纹区的峰带变宽,也证实了氢键的存在。由红外光谱可知,3 种不同壁材其所形成的微胶囊,其新生产的官能团与结构相似。

2.5 X-衍射分析

X-衍射用来研究不同壁材、 β 胡萝卜素、不同壁

材微胶囊的结构。明胶、麦芽糊精、阿拉伯胶、 β -胡萝卜素、G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation 的 X-衍射谱图见图 4。

图 4 明胶、麦芽糊精、阿拉伯胶、 β -胡萝卜素、G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation 的 X-衍射谱图
Fig.4 X-RD spectra of gelatin, maltodextrin, gum arabic, β -carotene, G-microcapsulation, GA-microcapsulation, M-microcapsulation

如图 4 所示, β 胡萝卜素显示出较强的晶体衍射峰,其 2 θ 与粉末衍射数据库中的一致(JCPDS cards, No. 14-0912),特征峰分别位于 12.005 3、14.711 5、15.669 1、16.929 6、19.074 6、22.108 5、24.863 2^[32]。3 种微胶囊 X-衍射图均无 β 胡萝卜素的特征衍射峰,这也表明 3 种壁材所形成的微胶囊将 β 胡萝卜素有效包裹起来。从 3 种壁材到其所形成的微胶囊过程中,X-衍射图没有显示出任何特征峰,这说明壁材及其形成的微胶囊都是无定形的,所以在微胶囊形成的任何过程中没有形成晶体,故 3 种壁材所形成的微胶囊对 β 胡萝卜素释放模式及稳定性不会产生任何影响^[31]。

2.6 微观结构观察

微胶囊的电镜扫描如图 5 所示,为 3 种壁材所形成的微胶囊电镜扫描图。

麦芽糊精所形成微胶囊(图 5C)表面光滑。表面光滑与壁材的成膜性相关^[33],故麦芽糊精的成膜性最佳。

A 明胶形成的微胶囊

B 阿拉伯胶形成微胶囊

C 麦芽糊精形成的微胶囊

图5 微胶囊的电镜扫描图

Fig.5 SEM images of microcapsulation

成膜性相对较差的壁材,如明胶,阿拉伯胶,水分挥发后,整体颗粒收缩,使其表面出现大量的褶皱^[17]。同时明胶所形成的微胶囊和阿拉伯胶所形成的微胶囊粒分布不均匀,部分表面不规则,液滴在干燥时的干燥速率差异,造成应力不均,也可以形成褶皱凹陷^[34]。同时也有文献报道这可能是扫描电镜的预处理所致,因为预处理时要在材料表面镀一层金粉,如此高温会使表面部分水分蒸发,从而导致褶皱^[35]。但整体上来说3种微胶囊微观形态基本呈现球形,表面无裂痕,相互黏连和破损颗粒很少,说明β胡萝卜素已被壁材完好的包埋,壁材也具有良好完整性,但壁材对微胶囊表面的光滑性有着一定程度影响。

2.7 ζ 电位与粒径分布

ζ 电位与粒径的大小影响着溶解后微胶囊的稳定性,粒径越大越容易产生沉淀,导致不均一的现象产生^[36]。ζ 电位绝对值越大,由于电荷的相互排斥作用,使得颗粒之间不易形成凝聚,使得溶解后的微胶囊可以稳定分布在液体中^[37]。本试验中不同壁材所制得的微胶囊ζ 电位与粒径分布结果如图6所示。

ζ 电位绝对值最大的为麦芽糊精形成的微胶囊,明胶形成的微胶囊ζ 电位绝对值最小,但是明胶形成

A 阿拉伯胶所形成微胶囊

B 明胶所形成微胶囊

的微胶囊ζ 电位为正,这是溶解后明胶微胶囊溶液 pH 值位于明胶等电点以下^[38],且壁材对ζ 电位影响存在极显著性差异($p < 0.001$)。粒径分布中,平均粒度最小的为 M-microcapsulation,平均粒度最大的为 GA-microcapsulation,其中 G-microcapsulation 的粒径分布存在两个峰,粒径分布更广,其溶液的稳定性更差。根据

C 麦芽糊精所形成的微胶囊
图 6 微胶囊的 ζ 电位与粒径分布

Fig.6 ζ potential and Particle size distribution of microcapsulation

ζ 电位和粒径分布, M-microcapsulation 溶液稳定性最好。ζ 电位和粒径除了受壁材的影响外, 还受其他因素的影响, 如乳化时的搅拌速度对粒径的影响, pH 值对 ζ 电位的影响^[39], 故提高搅拌速度、适当调节 pH 值均可提高微胶囊溶液的稳定性, 但其能否消除壁材对稳定性差异性影响还值得深究。

2.8 热重分析

图 7 分别记录了 β 胡萝卜素、M-microcapsulation、GA-microcapsulation、G-microcapsulation 重量随温度变化关系。

图 7 β 胡萝卜素、M-microcapsulation、GA-microcapsulation、G-microcapsules 热重分析图

Fig.7 TAG image of β-carotene、M-microcapsulation、GA-microcapsulation、G-microcapsules

从图 7 中可知, 温度扫描从 40 °C~200 °C 时, M-microcapsulation、GA-microcapsulation、G-microcapsules 有着稍微失重的趋势, 其失重来自微胶囊的水分丢失; 温度扫描从 250 °C~500 °C, β 胡萝卜素、M-microcapsulation、GA-microcapsulation、G-microcapsules, 出现明显的失重, 其开始随着温度的升高而分解。在高温条件下, M-microcapsulation、GA-microcapsulation、G-microcapsules 同时出现质量的丢失, 这表明不同壁材所形成的微胶囊在高温条件下对 β 胡萝卜素没有保护作用, 这也与 Jain A 等^[31]的研究一致。

3 结论

本文以相同的工艺制备 G-microcapsulation、GA-microcapsulation、M-microcapsulation, 比较不同壁材所形成微胶囊的差异性, 并分析造成差异性的原因。当需要选择溶解良好的 β 胡萝卜素微胶囊时, 应该避免选择蛋白类壁材; 当需要颜色强度良好的 β 胡萝卜素微胶囊时, 应该选择结构上带有共轭体系或结构上带有较多 π 电子的壁材; 当需要 β 胡萝卜素微胶囊溶解后稳定性依旧良好时, 除了提高乳化搅拌速度、适当调节 pH 值外, 选择合适的壁材也显得至关重要。壁材对 β 胡萝卜素微胶囊表面光滑程度的影响也十分明显, 微胶囊表面的光滑程度是否影响其它理化性质, 如吸湿性, 流散性等, 则需要进一步研究。总而言之, 制备微胶囊时, 壁材的选择显得十分重要。

参考文献:

- [1] GRUNE T, LIETZ G, PALOU A, et al. β-Carotene Is an Important Vitamin A Source for Humans[J]. Journal of Nutrition, 2010, 140(12): 2268S-2285S
- [2] HASKELL M J. The challenge to reach nutritional adequacy for vitamin A: β-carotene bioavailability and conversion--evidence in humans[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2012, 96(5): 1193S-1203S
- [3] PARKER R S. β-Carotene Metabolism and Cancer[M]. Berlin:Springer, 1997: 552-555
- [4] YEUM K J, RUSSELL R M. Carotenoid bioavailability and bioconversion[J]. Annual Review of Nutrition, 2002, 22(1): 483-504
- [5] 赵文恩, 韩雅珊. 类胡萝卜素清除活性氧自由基的机理 [J]. 化学通报, 1999(4): 25-27
- [6] 朱秀灵, 车振明, 徐伟, 等. β-胡萝卜素的生理功能及其提取技术的研究进展[J]. 现代食品科技, 2004, 20(2): 158-162
- [7] ROCHAABA G A. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules[J]. Food & Bioproducts Processing Transactions of the Institution O, 2012, 90(1): 37-42

- [8] 毛田野,余红伟,陆刚,等.微胶囊技术应用及展望[J].弹性体,2018,28(2):75-79
- [9] RISCH S J. Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients[M]. Washington,DC:American Chemical Society, 1995:196-203
- [10] THÜRMAN P A, JOACHIM S, CHRISTOPH Z, et al. Plasma concentration response to drinks containing beta-carotene as carrot juice or formulated as a water dispersible powder[J]. European Journal of Nutrition, 2002, 41(5): 228-235
- [11] HO N H, INBARAJ B S, CHEN B H. Utilization of Microemulsions from *Rhinacanthus nasutus*(L.) Kurz to Improve Carotenoid Bioavailability[J]. Sci Rep, 2016, 6(1):25426
- [12] 卢蓉蓉,张国农.喷雾干燥微胶囊技术中的玻璃化转变[J].中国乳品工业,2001,29(6):24-27
- [13] KANOJIA G, WILLEMS G J, FRIJLINK H W, et al. A Design of Experiment approach to predict product and process parameters for a spray dried influenza vaccine[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2016, 511(2): 1098-1111
- [14] 许波. β -胡萝卜素微胶囊制备工艺的研究[D].武汉:华中科技大学,2011
- [15] 李军,胡小松.喷雾干燥工艺参数对 β -胡萝卜素微胶囊化的影响[J].中国食品添加剂,2002(5):31-35
- [16] R·英格尔 B 鲁.制备类胡萝卜素乳液的方法:中国,CN201080010067.3[P]. [2012-02-01]
- [17] 许新德.高含量类胡萝卜素微胶囊干粉/微粒的制备及其性质研究[D].杭州:浙江大学,2007
- [18] 宣肇菲,张胜军,谭培功,等.水质色度测定——稀释倍数法探讨[J].干旱环境监测,2010,24(2):126-128
- [19] 李健东. β -胡萝卜素微胶囊化工艺研究[D].杭州:浙江大学,2007
- [20] 张莉华,许新德,吕红萍,等.不同制备方法对 β -胡萝卜素微胶囊制品颜色、异构体及水分散粒径的影响[J].食品工业科技,2016,37(8):163-166
- [21] KOWALSKI R E, MERGENS W J, SCIALPI L J. Process for the manufacture of carotenoid compositions:The European, EP199701-06957[P]. [2004-03-24]
- [22] REVERCHON E. Process for the production of micro and/or nano particles:The European,EP2005/054489[P]. [2001-03-15]
- [23] 赵斌,张根旺,杨天奎,等.磷脂微胶囊化乳液稳定性的研究[J].中国粮油学报,2008,23(6):120-126
- [24] AL-SHANNAQ R, FARID M, AL-MUHTASEB S, et al. Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 132: 311-318
- [25] DENG X X, ZHONG C, QIANG H, et al. Spray-drying microencapsulation of β -carotene by soy protein isolate and/or OSA-modified starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12): 40399
- [26] 张建荣,舒云波,马晓伟,等.阿拉伯胶的性质研究[J].农产品加工(学刊),2009(4):62-63
- [27] 王晨光,李牛,项寿鹤.不同pH值条件下明胶溶解度的测定[J].明胶科学与技术,2010,30(3):141-142
- [28] PIQUERAS-FISZMAN B, ALCAIDE J, ROURA E, et al. Is it the plate or is it the food? Assessing the influence of the color (black or white) and shape of the plate on the perception of the food placed on it[J]. Food Quality & Preference, 2012, 24(1): 205-208
- [29] 王玉湘.物质的颜色与结构[M].北京:北京师范大学出版社,1991
- [30] JAIN A, THAKUR D, GHOSHAL G, et al. Microencapsulation by Complex Coacervation Using Whey Protein Isolates and Gum Acacia: An Approach to Preserve the Functionality and Controlled Release of β -Carotene[J]. Food & Bioprocess Technology, 2015, 8(8): 1635-1644
- [31] JAIN A, THAKUR D, GHOSHAL G, et al. Characterization of microcapsulated β -carotene formed by complex coacervation using casein and gum tragacanth[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 87:101-113
- [32] PAN X, PING Y, MING J. Simultaneous nanoparticle formation and encapsulation driven by hydrophobic interaction of casein-graft-dextran and β -carotene[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2007, 315(2): 456-463
- [33] 吴肖.牛肉风味热反应体系的建立及稳定性研究[D].广州:华南理工大学,2007
- [34] 王璐怡,李云飞,刘临洁,等.牛初乳免疫球蛋白IgG微胶囊的制备及其释放性能[J].食品科学,2013,34(11):152-156
- [35] 孙新虎.番茄红素微胶囊包埋的研究[D].无锡:江南大学,2004
- [36] CARVALHO, A G S, SILVA, et al. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes[J]. Food Research International, 2014, 61(7): 236-245
- [37] MÁRQUEZ A L, SALVATORE G N, OTERO R G, et al. Impact of freeze-thaw treatment on the stability of calcium-fortified soy beverages[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 62(1): 474-481
- [38] 郭明勋,于玲.明胶微胶囊化技术[J].明胶科学与技术,2000(3):113-122
- [39] BELŠČAKCVITANOVIĆ A, BUŠIĆ A, BARIŠIĆ L, et al. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 57: 139-152

收稿日期:2019-06-26