

沙棘籽油微胶囊的制备及其性质研究

Preparation and properties of spray dried sea-buckthorn seed oil microcapsules

刘光宪^{1,2} 周巾英¹ 祝水兰¹ 熊慧薇¹ 冯健雄¹

LIU Guang-xian^{1,2} ZHOU Jin-ying¹ ZHU Shui-lan¹ XIONG Hui-wei¹ FENG Jian-xiong¹

(1. 江西省农业科学院, 江西 南昌 330200; 2. 江西师范大学, 江西 南昌 330022)

(1. Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang, Jiangxi 330200, China;

2. Jiangxi Normal University, Nanchang, Jiangxi 330022, China)

摘要:以沙棘籽油为芯材,采用 CAS/MD、OSA/MD、WPI/GA/MD 3 种壁材配方,通过喷雾干燥制备沙棘籽油微胶囊,并对微胶囊的性质和微观结构进行研究,用气相色谱法测定微胶囊化前后沙棘籽油脂肪酸含量变化。结果表明:3 种配方的微胶囊产品均具有较低的含水量和较高的溶解性,其中以 CAS/MD 为壁材制备的沙棘籽油微胶囊包埋率最高,微胶囊粒径小,表面光滑,热稳定性良好,壁厚度均一,沙棘籽油在胶囊中分布均匀,喷雾干燥制备过程未对沙棘籽油中的功能性成分产生影响。

关键词:沙棘籽油;喷雾干燥;微胶囊;性质;微观结构;脂肪酸

Abstract: The sea-buckthorn seed oil microcapsules were prepared by spray drying technique with three kinds of recipes (CAS/MD, OSA/MD, WPI/GA/MD). The properties and microstructure of sea-buckthorn seed oil microcapsules were studied. Moreover, the content of fatty acid in sea-buckthorn seed oil before and after microencapsulation was determined by gas chromatography. The results showed that the microcapsules of the three formulations had low water content and high solubility. The encapsulation efficiency of sea-buckthorn seed oil microcapsule prepared with CAS/MD as wall material was highest. The sea-buckthorn seed oil microcapsules had small particle size, smooth surface, good thermal stability and uniform wall thickness. The distribution of seabuckthorn seed oil in capsules was uniform. The process of spray drying did not affect the functional components in sea-buckthorn seed oil.

Keywords: sea-buckthorn seed oil; spray drying; microcapsule;

properties; microstructure; fatty acid

沙棘为胡颓子科沙棘属落叶灌木,在中国西北、华北等地区种植广泛,具有极强的生存能力。研究^[1-2]发现,沙棘籽的含油量为 1.4%~13.7%,不饱和脂肪酸含量高达 71.2%~76.0%,其中亚油酸含量高达 35.6%~39.0%, α -亚麻酸次之,含量达 27.8%~33.4%。沙棘籽油是一种有效的保健品和理想的天然药物原料,可广泛应用于保健食品、医药和化妆品行业^[3]。由于沙棘籽油中不饱和脂肪酸含量较高,容易受到外界环境影响而发生氧化酸败,采用微胶囊化技术将沙棘籽油进行包埋,可提高油脂在加工和贮藏过程中的稳定性、延长货架期,同时将油脂由液态转化为较稳定的固态,具有更好的操作性,能拓展其在食品中的应用范围。已有学者采用此方法对芝麻油^[4]、月见草油^[5]、石榴籽油^[6]、山苍子油^[7]等不饱和脂肪酸含量较高的功能性油脂进行包埋,显著提升了这些油脂的抗氧化能力。

目前,对沙棘籽的研究主要集中于油脂提取^[8]、脂肪酸组成分析^[1]、蛋白肽制备^[9]及功能特性研究^[3]等方面。但采用喷雾干燥技术对沙棘籽油微胶囊化的研究较少,且主要集中于喷雾干燥工艺优化,而在壁材筛选、荧光标记法检验包埋率、微胶囊产品性质评价等方面鲜见报道^[10],优质壁材的筛选关乎微胶囊的包埋率及产品的加工特性。为此,本研究拟采用不同壁材制备沙棘籽油微胶囊,比较包埋效果,并对其性质进行研究,以期沙棘籽的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酪氨酸钠(CAS):食品级,郑州科旭化工有限公司;
乳清分离蛋白(WPI):食品级,郑州明瑞化工产品有限公司;
变性淀粉(OSA):食品级,实验室自制;
阿拉伯胶(GA):食品级,天津海滨捷成化工有限公司;

基金项目:江西省农业科学院青年基金(编号:2015CQN002);江西省科技计划(编号:20151BBF60021)

作者简介:刘光宪,男,江西省农业科学院助理研究员,江西师范大学在读博士研究生。

通信作者:冯健雄(1963—),男,江西省农业科学院研究员,学士。

E-mail: fjsx630320@163.com

收稿日期:2017-06-05

麦芽糊精(MD):食品级,江西金穗丰糖业有限公司;
沙棘籽油:食品级,江西雪松天然药用油有限公司;
异硫氰酸荧光素异构体 I、尼罗红染料:光谱纯,北京索莱宝科技有限公司;
盐酸、石油醚、无水乙醇、正己烷等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

高压均质机:GYB60-6S 型,上海东华高压均质机有限公司;
喷雾干燥机:MDRP-5 型,无锡市现代喷雾干燥设备有限公司;
激光粒度仪:Nicomp 380 ZLS 型,美国 PPS 公司;

环境扫描显微镜:Quanta200F 型,美国 FEI 公司;
激光扫描共聚焦显微镜:LSM710 型,德国 Zeiss 公司;
差示扫描量热仪:DSC8000 型,美国 PE 公司;
分散机:T25 型,德国 IKA 公司;
气相色谱仪:6890N 型,配 FID 检测器,美国安捷伦公司。

1.3 试验方法

1.3.1 沙棘籽油微胶囊的制备 按表 1 制备沙棘籽油微胶囊,将壁材溶解于蒸馏水中,再将已溶有乳化剂的沙棘籽油加入壁材溶液中,采用分散机将两相混匀,得到预乳状液,再经高压均质后喷雾干燥得沙棘籽油微胶囊,其中喷雾干燥进料速率 25 r/min,进风温度 180 ℃,出风温度 90~95 ℃。

表 1 沙棘籽油微胶囊配方

Table 1 The formulation for the microencapsulation of sea-buckthorn seed oil								%
配方	酪氨酸钠	乳清分离蛋白	阿拉伯胶	麦芽糊精	变性淀粉	乳化剂	沙棘籽油	固形物
CAS/MD	5	—	—	56.7	—	3.3	35	40
OSA/MD	—	—	—	51.7	10	3.3	35	40
WPI/GA/MD	—	10	3	48.7	—	3.3	35	40

1.3.2 包埋率的测定

(1) 表面油含量的测定:参照文献[11]修改如下:称取沙棘籽油微胶囊 2 g(m_0)于锥形瓶中,用 40 mL 石油醚浸提 1 min 后,过滤,再用 25 mL 石油醚洗涤滤渣,过滤,用已恒重的平底烧瓶(m_1)收集滤液,并旋蒸回收滤液中的石油醚,105 ℃烘干至恒重得平底烧瓶的质量(m_2)。表面组含量按式(1)计算:

$$C=\frac{m_2-m_1}{m_0}\times100\%,$$

式(1)

式中:
C——表面油含量,%;
 m_0 ——沙棘籽油微胶囊质量,g;
 m_1 ——平底烧瓶空瓶质量,g;
 m_2 ——平底烧瓶和沙棘籽油质量,g。

(2) 总油含量的测定:采用碱性乙醚提取法^[12]。
(3) 包埋率按式(2)计算:

$$C=(1-\frac{m_1}{m_2})\times100\%,$$

式(2)

式中:
C——包埋率,%;
 m_1 ——表面油含量,g;
 m_2 ——产品总油含量,g。

1.3.3 粒度的测定 取少量的沙棘籽油微胶囊溶解在 40 ℃超纯水中得到复原乳状液,取 100 μL 复原乳状液用超纯水稀释至 5 mL,用激光粒度仪测定其平均粒径及分布。
1.3.4 水分含量的测定 准确称取 1 g 微胶囊样品于 105 ℃的烘箱中重复干燥至前后 2 次质量差不超过 2 mg。干燥前后微胶囊样品的质量差即为样品的水分含量。
1.3.5 溶解度的测定 参照文献[13]修改如下:准确称取微胶囊样品 1 g 溶解于 25 mL 蒸馏水中,并不停搅拌。将溶解的样品转入离心管中经 3 000 r/min 离心 10 min 后,倾去上

清液,加入少量蒸馏水,再次离心分离上清液,用少量蒸馏水将沉淀洗至已恒重的蒸发皿中,105 ℃干燥至恒重,前后质量差即为样品的溶解度。
1.3.6 DSC 分析 称取 2.0 mg 样品置于铝盒,用差示扫描量热仪测定样品的玻璃态转化温度,扫描温度 -10~200 ℃,扫描速度 10 ℃/min,空铝盒作参比。
1.3.7 微观结构测定

(1) 表观形态:采用环境扫描电镜观察。取少量沙棘籽油微胶囊撒在粘有导电胶带的样品台上,去除多余的微胶囊后置于样品室中,调整加速电压为 8 kV,放大 3 000 倍数对样品进行表面结构观察。
(2) 内部结构:采用激光共聚焦显微镜观察。以 FITC 和 Nile Red 分别标记酪氨酸钠和沙棘籽油,根据配方制备荧光标记的沙棘籽油微胶囊。将此沙棘籽油微胶囊样品用石油醚分散后平铺于载玻片上,分别在 490,512 nm 的激发光下通过断层扫描法观察微胶囊的内部结构^[1]。
1.3.8 脂肪酸含量的测定 称取 5 g 微胶囊置于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 石油醚,超声振荡 10 min,过滤,再用 20 mL 石油醚洗涤滤渣 2 次,最后将滤液 45 ℃旋蒸回收石油醚得到油脂。脂肪酸甲酯化方法及色谱条件设置参考文献[14]。

2 结果与分析

2.1 沙棘籽油微胶囊性质分析

壁材的选择对微胶囊的包埋率和稳定性有重要的影响。3 种壁材制备的沙棘籽油微胶囊产品的表面油、包埋率、粒径、分散系数、水分含量及溶解度的结果见表 2。由表 2 可知:

(1) CAS/MD 复合壁材制备的样品表面油含量最低,其包埋率最高,可达 96.81%,与 Ixtaina 等^[15]用酪氨酸钠和乳糖复配作为壁材包埋莢欧鼠尾草精油的效果相近。以 OSA/MD

表 2 不同配方沙棘籽油微胶囊性质的比较[†]

Table 2 Comparison of characteristics of microencapsulated sea-buckthorn seed oil with different formulations

配方	表面油/%	包埋率/%	粒径/ μm	分散系数	水分含量/%	溶解度/%
CAS/MD	$1.81\pm0.41^{\text{a}}$	$96.81\pm1.80^{\text{a}}$	$0.44\pm0.03^{\text{a}}$	$0.24\pm0.06^{\text{a}}$	$1.99\pm0.13^{\text{a}}$	$96.03\pm0.43^{\text{a}}$
OSA/MD	$2.47\pm0.38^{\text{b}}$	$92.75\pm1.62^{\text{b}}$	$0.51\pm0.02^{\text{b}}$	$0.39\pm0.04^{\text{b}}$	$1.86\pm0.09^{\text{a}}$	$95.27\pm0.49^{\text{a}}$
WPI/GA/MD	$4.27\pm0.29^{\text{c}}$	$85.84\pm1.66^{\text{c}}$	$0.67\pm0.06^{\text{c}}$	$0.54\pm0.05^{\text{c}}$	$1.92\pm0.06^{\text{a}}$	$94.74\pm0.52^{\text{a}}$

[†] 同列相同字母表示无显著性差异($P>0.05$),不同字母表示差异显著($P\leq 0.05$)。

复合壁材制备的微胶囊包埋率为 92.75%,而以 WPI/GA/MD 为壁材制备的微胶囊产品包埋率略低,是由于乳清浓缩蛋白的乳化性比酪氨酸钠低,此外,由于阿拉伯胶中存在 2%左右的蛋白片段,使其具有一定的乳化性^[16],在乳状液形成过程中,阿拉伯胶与乳清分离蛋白在油滴表面发生竞争性吸附,也可能导致乳液稳定性降低而包埋率下降。

(2) 以 CAS/MD 为壁材制备的样品粒径及分散系数较小,乳液稳定性高。

(3) 不同配方制备的微胶囊水分含量并没有显著性差异($P>0.05$)。有研究^[5,7]表明,乳状液的固形物含量及喷雾干燥的条件与微胶囊的水分含量有关。在沙棘籽油微胶囊的制备过程中,由于所有样品的干燥条件一致,水分充分蒸发,所有样品中水分含量均低于干燥固体粉末水分含量的最大限度(3%~4%),因此,可以保证微胶囊在货架期内的稳定性,有利于产品的长期储藏。

(4) 不同配方的微胶囊样品均显示出较高的溶解度,并且无显著性差异($P>0.05$),是因为所使用的微胶囊壁材均具有很好的水溶性,提高了微胶囊产品的溶解度,有利于沙棘籽油微胶囊在各种食品配方中的应用。此外,Regiane 等^[17]研究发现,溶解度还与微胶囊的油脂载量有关,随着芯材油脂浓度的增大,疏水性也增加,在溶解的过程中,与水相的相互作用减少,可能导致溶解度降低。

2.2 热稳定性分析

由图 1 可知,沙棘籽油微胶囊在 69.02 °C 发生玻璃态转变。这表明在室温条件下沙棘籽油微胶囊能够保持稳定的玻璃态,该状态下微胶囊的分子流动阻力和分子黏度都较大,整个体系分子扩散速率以及分子间反应速率很小,形态

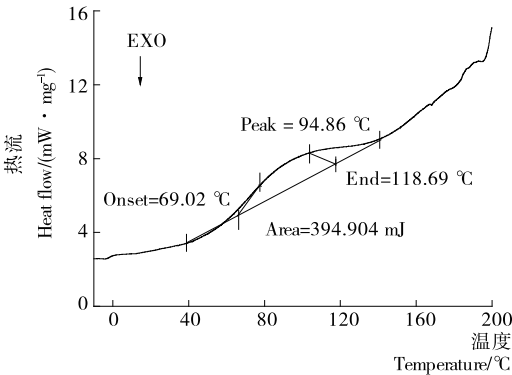


图 1 沙棘籽油微胶囊的 DSC 分析图

Figure 1 Differential scanning calorimetry analysis of sea-buckthorn seed oil microcapsules

结构未发生变化,囊壁通透性小,从而保证了微胶囊芯材物质性质的稳定,其营养成分也得到有效的保护。由此可见,沙棘籽油微胶囊表现出了良好的热稳定性。

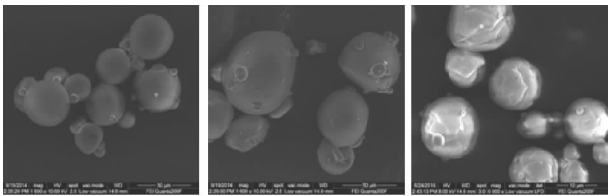
2.3 脂肪酸含量的变化

由表 3 可知,沙棘籽油主要脂肪酸组成为棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、 α -亚麻酸。其中多不饱和脂肪酸亚油酸和 α -亚麻酸的含量均比较高。经过喷雾干燥微胶囊化后,不饱和脂肪酸的相对含量略有降低,但变化不大,表明高压均质及喷雾干燥等制备过程对沙棘籽油中的脂肪酸组分及相对含量基本没有影响,采用喷雾干燥法制备的沙棘籽油微胶囊可以有效地保护沙棘籽油中的营养物质。

2.4 微观形态分析

2.4.1 SEM 分析 由图 2 可知,3 种微胶囊均呈球形,其中以 CAS/MD、OSA/MD 2 种壁材制备的微胶囊表面光滑,无明显的孔洞和破裂,具有较好的致密性。微胶囊结构的完整性有利于保护油脂,延长产品的货架期。以 WPI/GA/MD 为壁材制备的微胶囊部分表面粗糙且略有凹陷,但未发现明显的破裂和空洞,可能是在喷雾干燥的冷却阶段,在高速率喷雾的情况下,液滴水分迁移,壁材的固化先于热气流,导致壁材不均匀收缩从而形成凹陷和褶皱^[18]。

2.4.2 CLSM 分析 为了验证壁材的包埋效果,选择包埋效果最佳的 CAS/MD 为壁材荧光标记后的沙棘籽油微胶囊群体和个体进行激光共聚焦扫描见图 3。被 Nile Red 标记的沙棘籽油在 512 nm 的激发光下呈现红色,经 FITC 标记的 CAS 在 488 nm 的激发光下呈现绿色。由图 3 可知,微胶囊呈球形,单核结构,沙棘籽油分布在酪氨酸钠与麦芽糊精形成的囊壁结构中心,并完全被截留于囊壁结构所包围的腔体内部。研究^[19]显示,这种核壳结构有利于提高微胶囊的载油量和包埋率,此外微胶囊壁厚也较为均一,囊壁结构具有一定的机械强度和致密性,有利于保护芯材物质,提高微胶囊的氧化稳定性。



(a) CAS/MD (b) OSA/MD (c) WPI/GA/MD

图 2 3 种复合壁材制备沙棘籽油微胶囊的表面结构

Figure 2 Outer structure of microcapsule of sea-buckthorn seed oil with different wall materials ($\times 3\,000$)

表 3 微胶囊化前后沙棘籽油微胶囊脂肪酸含量的变化[†]

Table 3 Changes of fatty acid content of sea-buckthorn seed oil microcapsules before and after microencapsulation

%

脂肪酸名称	结构缩写	沙棘籽油 (微胶囊化前)	微胶囊化后		
			CAS/MD	OSA/MD	WPI/GA/MD
棕榈酸	C _{16:0}	9.35±0.00	9.65±0.02	9.76±0.15	9.72±0.00
硬脂酸	C _{18:0}	2.88±0.09	2.84±0.02	2.82±0.04	2.91±0.05
棕榈油酸	C _{16:1}	0.92±0.03	0.87±0.04	0.85±0.01	0.84±0.00
油酸	C _{18:1}	25.13±0.27	25.03±0.21	25.01±0.42	25.02±0.17
亚油酸	C _{18:2}	33.04±0.26	32.58±0.43	32.39±0.11	32.85±0.19
α-亚麻酸	C _{18:3}	28.68±0.46	28.04±0.23	28.20±0.57	27.57±0.35
ΣSFA		12.23±0.09 ^a	12.49±0.04 ^b	12.58±0.19 ^b	12.63±0.08 ^b
ΣMUFA		26.05±0.30 ^a	25.90±0.25 ^a	25.66±0.43 ^a	25.86±0.17 ^a
ΣPUFA		61.72±0.72 ^a	60.62±0.68 ^{ab}	60.59±0.68 ^{ab}	60.42±0.54 ^b

[†] SFA 为饱和脂肪酸,MUFA 为单不饱和脂肪酸,PUFA 为多不饱和脂肪酸;同行相同字母表示差异不显著(P>0.05),不同字母表示差异显著(P≤0.05)。

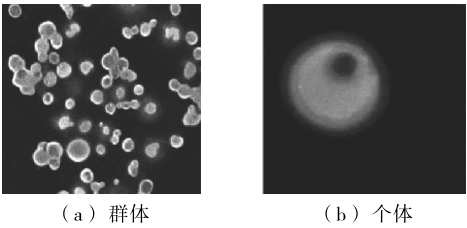


图 3 沙棘籽油微胶囊群体及个体激光共聚焦图片

Figure 3 CLSM images of the microencapsulated sea-buckthorn seed oil

3 结论

研究制备了以 CAS/MD、OSA/MD、WPI/GA/MD 为壁材的 3 种沙棘籽油微胶囊,通过测定和比较微胶囊的性质及结构,发现以 CAS/MD 为壁材制备的微胶囊表面油含量较低,包埋率高,平均粒径较小,分布均匀,水分含量低,溶解度高,热稳定性良好;通过对 3 种配方制备的微胶囊的 SEM 观察分析,表明 CAS/MD、OSA/MD 2 种壁材制备的微胶囊表面光滑,没有出现孔洞或裂缝现象,且 CAS/MD 的包埋效果优于 OSA/MD;气相色谱法分析脂肪酸,表明喷雾干燥制备过程未对沙棘籽油的脂肪酸组分产生影响,可以有效地保护油脂的功能特性和营养价值。该研究结果可为沙棘籽油在食品领域的开发和应用提供理论依据,但微胶囊的抗氧化性、耐热耐冷性等还需进一步研究。

参考文献

[1] 薄海波,秦榕.沙棘果油与沙棘籽油脂肪酸成分对比研究[J].食品科学,2008,29(5):378-381.

[2] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等.沙棘籽油中脂肪酸的分析[J].鞍山师范学院学报,2011,13(4):39-42.

[3] 臧茜茜,邓乾春,从仁怀,等.沙棘油功效成分及药理功能研究进展[J].中国油脂,2015,40(5):76-81.

[4] 刘楠楠.喷雾干燥法制备芝麻油微胶囊的研究[J].食品与机械,2013(1):219-222.

[5] 高媛媛,郑为完,杨婧,等.以雪莲果汁为壁材制备月见草油微胶囊粉末[J].食品科学,2011,32(16):136-140.

[6] GOULA A M, ADAMOPOULOS K G. A method for pome-

granate seed application in food industries: seed oil encapsulation [J]. Food and Bioproducts Processing, 2012, 90(4): 639-652.

[7] 付红军,彭湘莲,钟海雁.喷雾干燥法制备山苍子油微胶囊的研究[J].食品与机械,2016,32(11):187-190.

[8] 魏贞伟,邵弘,王俊国,等.超临界 CO₂萃取沙棘籽油及热敏性物质分析[J].食品科学,2012,33(24):97-100.

[9] 黄鹏,苏宁,王昌涛.沙棘生物活性肽的制备及功效研究[J].食品与机械,2010,26(6):67-69.

[10] 徐海萍.亚麻籽胶为壁材制备沙棘油微胶囊研究[J].青海师范大学学报:自然科学版,2012,28(2):48-51.

[11] 范方宇,董选刚,常艳琼,等.喷雾干燥法制备茶油微胶囊的研究[J].河南工业大学学报:自然科学版,2013,34(6):73-76.

[12] 周德红,郑为完,石燕,等.月见草油微胶囊粉末油脂中油脂过氧化值测定之提油方法的研究[J].食品科技,2006,31(7):215-218.

[13] 白明味,孙泽威,龙国徽,等.热处理对全脂大豆蛋白质分子结构特征,溶解度和体外消化率的影响[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2016,44(11):31-38.

[14] 涂宗财,张朋,王辉,等.草鱼鱼油钾法提取及其脂肪酸组成分析[J].南昌大学学报:理科版,2012,36(4):367-372.

[15] CHITPRASERT P, SUTAPHANIT P. Holy basil (Ocimum sanctum Linn.) essential oil delivery to swine gastrointestinal tract using gelatin microcapsules coated with aluminum carboxymethyl cellulose and beeswax[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(52): 12 641-12 648.

[16] IXTAINA V Y, JULIO L M, WAGNER J R, et al. Physico-chemical characterization and stability of chia oil microencapsulated with sodium caseinate and lactose by spray-drying[J]. Powder Technology, 2015, 271: 26-34.

[17] DE BARROS FERNANDES R V, MARQUES G R, BORGES S V, et al. Effect of solids content and oil load on the microencapsulation process of rosemary essential oil [J]. Industrial Crops and Products, 2014, 58: 173-181.

[18] 龙吉云.高含量天然维生素 E 油微胶囊化研究[D].南昌:南昌大学,2011:57.

[19] LAMPRECHT A, SCHÄFER U, LEHR C. Structural analysis of microparticles by confocal laser scanning microscopy [J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2000, 1(3): 10-19.