

Pickering 乳液法制备 PPI-TA-MD 微胶囊及其对南瓜籽油氧化稳定性的影响

Preparation of PPI-TA-MD microcapsules by Pickering emulsion method and its effect on oxidation stability of pumpkin seed oil

庄 虎¹ 杨晓钒² 刘兴乐¹ 雷雨晴^{2,3} 李述刚^{2,3}

ZHUANG Hu¹ YANG Xiao-fan² LIU Xin-le¹ LEI Yu-qing^{2,3} LI Shu-gang^{2,3}

(1. 湖北中烟工业有限责任公司, 湖北 武汉 430040; 2. 湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北 武汉 430068; 3. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

(1. China Tobacco Hubei Industrial Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430040, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430068, China; 3. School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230601, China)

摘要:目的: 改善南瓜籽油 (PSO) 的氧化稳定性, 促进 PSO 的开发利用。方法: 将豌豆分离蛋白 (PPI)-单宁酸 (TA) 稳定的 Pickering 乳液在麦芽糊精 (MD) 作为填充材料存在下, 通过喷雾干燥制备南瓜籽油微胶囊, 探究 PPI-TA-MD 包埋体系对 PSO 氧化稳定性的影响。结果: Pickering 乳液经喷雾干燥后, 可得到表面光滑的球状微胶囊粉末; 随着壁材中 TA 浓度的增加, 微胶囊显示出更小的粒径 [$(32.00 \pm 0.28) \mu\text{m}$], 相对较低的水分含量 [$(1.970 \pm 0.043)\%$] 和较高的堆积密度 [$(0.725 \pm 0.014) \text{g}/\text{cm}^3$]; 不同 TA 浓度的 PSO 微胶囊 FFA 释放率为 $39.63\% \sim 69.91\%$, 且随着 TA 浓度增大 FFA 释放速率减慢; 与封装在 PPI 中的 PSO 相比, 用作外壳材料的 PPI-TA 复合物提高了 PSO 的热稳定性、DPPH 自由基及 ABTS 自由基清除能力和氧化稳定性。结论: 以 PPI-TA-MD 为壁材的微胶囊可以改善 PSO 的抗氧化能力和氧化稳定性。

关键词: 豌豆; 分离蛋白; 单宁酸; 麦芽糊精; 南瓜籽油; Pickering 乳液; 微胶囊

Abstract: Objective: This study aimed to improve the oxidation, exploitation, and utilization of pumpkin seed oil (PSO).

基金项目: 新疆维吾尔自治区重大专项 (编号: 2022A02004-4); 安徽省农业科研系统专项 (编号: AHCYJSTX-NCPJG-15); 校企合作“武汉旭东食品有限公司特色坚果高值化开发利用关键技术”项目 (编号: W2020JSKF0457)

作者简介: 庄虎, 男, 湖北中烟工业有限责任公司工程师。

通信作者: 李述刚 (1979—), 男, 合肥工业大学教授, 博士。

E-mail: lishugang2020@hfut.edu.cn

收稿日期: 2022-11-05 **改回日期:** 2023-05-30

Methods: Pea protein isolate (PPI)-Tannic acid (TA) stabilized Pickering emulsion with Maltodextrin (MD) was used as the filling material, and prepared pumpkin seed oil microcapsules by spray drying. **Results:** After spray drying the Pickering emulsion, the smooth surface of the medium shell structure of microcapsule powder can be obtained. By increasing TA concentration, microcapsules showed smaller particle size [$(32.00 \pm 0.28) \mu\text{m}$], lower moisture content [$(1.970 \pm 0.043)\%$], and higher bulk density [$(0.725 \pm 0.014) \text{g}/\text{cm}^3$]. The FFA release rate of pumpkin seed oil microcapsules with different TA content was in the range of $39.63\% \sim 69.91\%$, and it slowed down when TA concentration increased. Compared with the PSO encapsulated in PPI, the PPI-TA composite used as the shell material improved the thermal stability, oxidation resistance and oxidation stability of PSO. **Conclusion:** These results indicated that PPI-TA-MD microencapsulation technology can improve the antioxidant capacity and oxidation stability of PSO.

Keywords: pea; protein isolate; tannic acid; maltodextrin; pumpkin seed oil; Pickering emulsion; microcapsule

南瓜籽油 (Pumpkin seed oil, PSO) 中含有丰富的必需脂肪酸和多种活性成分^[1], 对人体健康有多种益处, 包括预防前列腺、降血压和降低冠心病风险等^[2]。但由于 PSO 中多不饱和脂肪酸含量高 (PUFA > 80%), 易氧化, 且 PSO 水溶性差不易添加至食品基质中, 因此在食品工业中的利用率仍然很低^[3]。微胶囊技术可以利用天然的或者合成的高分子材料, 将 PSO 包埋在微小、密封的胶囊内, 将其转化为粉末。油脂微胶囊化可以赋予 PSO 良好的水分散性、热稳定性和氧化稳定性, 有利于运输、贮藏

和食用^[4-5]。

由于操作方便、成本低等,喷雾干燥法制备微胶囊已被广泛应用于液体油的封装,如亚麻籽油、鱼油和葵花籽油^[6-7]。喷雾干燥法制备微胶囊的主要载体材料包括乳化剂、乳化成膜剂和填充材料。填充材料包含一些淀粉水解物和小分子糖,如麦芽糊精(Maltodextrin, MD)、蔗糖和赤藓糖醇^[8]。这些填充材料的加入可以增加微胶囊的致密性和均匀性、改善流动性,降低成本^[9]。此外,亲水性乳化成膜剂(蛋白质和多糖)可在油滴表面吸附并形成弹性膜,保持油滴稳定,增强乳液在喷雾干燥雾化过程中的稳定性^[10]。豌豆分离蛋白(Pea protein isolate, PPI)具有均衡的氨基酸组成,是一种优质的植物蛋白资源。此外,与大豆蛋白相比,其致敏性较低,营养价值相对较高,且未经过基因改性。单宁酸(Tannic acid, TA)为五倍子中提取出的一种鞣质,能够有效地清除氧自由基,并具有抗氧化、捕捉自由基、抑菌等特性。由固体颗粒稳定的 Pickering 乳液由于其液滴大小可调节、良好的流变学特性、高稳定性和多功能性而引起了广泛关注^[11]。将喷雾干燥技术与 Pickering 乳液相结合用于南瓜籽油的封装有望提高南瓜籽油的封装效率和氧化稳定性。

研究拟将 PPI-TA 稳定的 Pickering 乳液在 MD 作为填充材料存在下,通过喷雾干燥制备 PSO 微胶囊,对 PSO 微胶囊的溶解度、粒径、电位、休止角、堆密度及包封效率等基本特性进行表征,并对 PSO 微胶囊的微观形貌、抗氧化性及体外消化特性等进行评价,旨在提供一种新型的 PSO 微胶囊的制备方法,进而为 PSO 的品质调控和开发利用提供理论与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

PPI:纯度>90%,上海源叶生物有限公司;

TA:纯度>98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

MD:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PSO:江西省吉水县健民天然香料油厂;

其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

小型喷雾干燥仪:BUCHIB290 型,上海万捷科技有限公司;

纳米粒度及电位测定仪:Zetasizer Nano-ZS 型,英国 Malvern 公司;

激光粒度仪:Mastersizer 2000 型,英国 Malvern 公司;

紫外可见分光光度计:TU-2600 型,苏州岛津仪器有限公司;

热重分析仪:SDTQ600 型,美国 TA 公司;

傅立叶变换红外光谱仪:Nicoletis-50 型,赛默飞世尔科技有限公司;

扫描电子显微镜:SU8010 型,日本 HITACHI 公司。

1.3 方法

1.3.1 Pickering 乳液的制备 将 PPI 粉末分散在去离子水中(10 g/100 mL),并在室温下搅拌 2 h,使其完全水化。在冰水浴中 400 W 超声处理 20 min(脉冲工作时间 2 s,间歇时间 4 s,探头直径为 12 mm),然后在室温下用 2 mol/L NaOH 或 HCl 分别将 PPI 和 TA 溶液(母液浓度为 10 mmol/L)调节 pH 至 7。通过预试验确定 PPI 和 MD(DE 值 16.5~19.5)的比例($m_{\text{PPI}} : m_{\text{MD}}$)为 1:2,将 PPI(5 g/100 mL)、TA(0~2 mmol/L)、MD(10 g/100 mL)在去离子水中混合,并在室温下搅拌 1 h,油相为 PSO,油水比($m_{\text{油}} : m_{\text{水}}$)为 1:9。使用 IKA18 型高速剪切乳化机在 12 000 r/min 下剪切 5 min 获得新鲜的 Pickering 乳液。根据 TA 浓度不同,分别记为 TA 0、TA 0.5、TA 1、TA 1.5 和 TA 2。

1.3.2 微胶囊的制备 用喷雾干燥设备对所制备的乳液进行喷雾干燥。入口空气温度(180±5)℃、出口空气温度(90±5)℃、进料速度 6 mL/min。收集微胶囊粉末并将其贮藏在玻璃干燥器中,以便进行后续表征。

1.3.3 微胶囊的基本特性表征

(1) 溶解度:称取微胶囊 0.5 g 置于干燥的离心瓶中,加入 10 mL 蒸馏水,磁力搅拌 30 min 后,1 000×g 离心 20 min。按式(1)计算溶解度。

$$S = \left(1 - \frac{m_2 - m_1}{0.5}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

S——溶解度,%;

m_1 ——离心瓶的质量,g;

m_2 ——离心后除去上清液的质量,g。

(2) 水分含量:采用烘箱干燥法测定微胶囊的含水量。准确称取一定质量的微胶囊样品于 100℃烘箱中干燥至恒重,水分含量通过损失重量除以微胶囊的原始重量来计算。

(3) 粒径和电位:根据 Zhang 等^[12]的方法,在测量之前,用 PBS 缓冲液将制备的 PPI-TA 复合物稀释至 0.2 mg/mL,以避免多重散射效应。

(4) 休止角:根据 Nasrin 等^[13]的方法。

(5) 堆密度:将喷雾干燥制得的微胶囊粉末填充到量筒中,然后通过粉末重量除以其所占体积来计算堆密度。

(6) 封装效率:根据 Gallotti 等^[14]的方法测量表面油(SO)含量。称取 0.5 g 微胶囊粉末于烧杯中,用 15 mL 石油醚洗涤 3 次,将过滤后的溶剂收集到蒸馏瓶中,并在 40℃下水浴蒸发去除石油醚。然后在 105℃下干燥烧瓶

至恒重,并称量其质量。通过初始清洁烧瓶和含有萃取油残渣的烧瓶之间的质量差计算 SO。

(7) 封装效率:根据 Anwar 等^[15]的方法测定总油(TO)含量。按式(2)计算封装效率(EE)。

$$E = \frac{T-S}{T} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

E ——封装效率, %;

T ——总油含量, %;

S ——表面油含量, %。

1.3.4 微胶囊的微观形貌 使用 SEM 观察微胶囊粉末的形态。用双面导电胶带将样品固定在金属平台上,在真空环境中镀金,然后在 500 倍和 1 500 倍放大倍数下,在 10 kV 加速电压下,通过 SEM 观察。

1.3.5 微胶囊的傅里叶红外光谱测定 用红外光谱法检测多酚作用引起的 PPI 二级结构的变化。将 1~2 mg 冻干样品与 200 mg KBr 混合并压成薄片。然后使用红外分光光度计从 400 cm^{-1} 扫描至 $4\,000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.6 微胶囊的热重分析 热重曲线(TGA)用热重分析仪测定。将 3~5 mg 样品置于铝坩埚中,并在恒定 N_2 流速下从 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.7 微胶囊的 X-射线衍射分析 参考 Zhu 等^[16]的方法。

1.3.8 微胶囊的抗氧化性测定

(1) DPPH 自由基清除率:配制 1 mmol/L DPPH 乙醇溶液,避光混合 1 h 使其充分溶解。向 PPI 溶液中加入多酚使得终体系中蛋白质质量浓度为 3 mg/mL ,多酚浓度为 1 mmol/L 。取 0.5 mL 复合物和 9.5 mL DPPH 溶液混合摇匀,静置 30 min 后测定混合溶液在 734 nm 处的吸光值,记为 A_1 ;取 0.5 mL 无水乙醇和 9.5 mL DPPH 溶液混合,静置 30 min 后测定其在 734 nm 处的吸光值,记为 A_0 。按式(3)计算 DPPH 自由基清除率。

$$D = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

D ——DPPH 自由基清除率, %。

(2) ABTS 自由基清除率:根据陈雨桐等^[17]的方法,按式(4)计算 ABTS 自由基清除率。

$$A = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

A ——ABTS 自由基清除率, %;

A_1 ——样品吸光度;

A_0 ——空白对照吸光度。

1.3.9 南瓜籽油的氧化稳定性 称量 1 g 喷雾干燥的微

胶囊粉末,并将其转移到装有 10 mL 去离子水的玻璃管中,然后添加 5 mL HCl 并在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下持续加热 1 h ;每次用 15 mL 石油醚和 15 mL 无水醚提取混合物 3 次,将过滤后的溶剂收集到蒸馏瓶中,并在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴蒸发去除萃取溶剂得到微胶囊粉末中的 PSO,然后使用氮气冲洗干燥。根据 Mancuso 等^[18]所述的方法测量被封装南瓜籽油的过氧化值(PV),并进行修改。称取 10 mg 提取油并转移至 5 mL 试管中。将 3 mL 甲醇—正丁醇混合物($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{正丁醇}}=2:1$)作为溶剂添加到试管中。随后,将 $15 \text{ } \mu\text{L}$ 3.94 mol/L 硫氰酸铵溶液和 $15 \text{ } \mu\text{L}$ 0.072 mol/L 氯化亚铁溶液依次添加到试管中。将最终的混合物在暗室中静置 20 min ,测定样品在 510 nm 处的吸光度。按式(5)和式(6)计算过氧化值。

$$X_1 = \frac{(A_s - A_b) \times M}{55.85 \times m_0}, \quad (5)$$

$$X_2 = \frac{X_1}{78.8}, \quad (6)$$

式中:

X_1 ——油的过氧化值, meq/kg;

X_2 ——油的过氧化值, g/100 g;

A_s 、 A_b ——样品和空白组的吸光度;

M —— Fe^{3+} 标准曲线的斜率;

m_0 ——样品的质量, g;

55.84——铁的相对原子质量。

1.3.10 微胶囊模拟胃肠道(GIT)消化分析 采用 pH-stat 法进行体外模拟消化^[19]。用胃蛋白酶(3.2 mg/mL)、氯化钠(2 mg/mL)和盐酸(0.6 mmol/L)在 pH 2.0 时制备模拟胃液(SGF)。此外,将 30 mL 胃消化液与胆汁提取物(5 mg/mL)、盐溶液(5 mmol/L CaCl_2 、 100 mmol/L NaCl)混合,加入胰脂肪酶(1.6 mg/mL)并将 pH 调至 7.0,制备模拟肠液。将一定质量的南瓜籽油微胶囊粉末分散在 15 mL PBS 缓冲液中,使初始悬浮液含有 $2 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 的油,然后与 SGF 等质量混合,将混合物的 pH 调至 2.0,并在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 持续消化 1 h 。之后将胃消化产物与一定量的模拟肠液混合后, pH 调至 7.0,在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 下连续消化 2 h 。通过 pH 值调节装置添加 NaOH 溶液(0.1 mol/L),中和生成的脂肪酸,按式(7)计算释放的游离脂肪酸(FFA)百分比。

$$F = \frac{V_1 - M_1 - M_2}{W_2 \times 2} \times 100\%, \quad (7)$$

式中:

F ——游离脂肪酸, %;

V_1 ——所消耗的 NaOH 的体积, mL;

M_1 ——NaOH 浓度, mol/L;

W_2 ——油脂的质量, g;

M_2 ——油脂的摩尔质量, 500 g/mol 。

1.3.11 数据处理 每组数据 3 次重复,利用 Origin 2017 软件处理数据与作图。使用 SPSS 23.0 软件对数据进行 ANOVA 差异显著性分析与 *t* 检验。

2 结果与分析

2.1 微胶囊的粒径、电位

图 1 显示了不同 TA 浓度的微胶囊的粒度分布、平均粒度($D_{3,2}$)和 zeta 电位。PSO 微胶囊的粒径呈单峰分布,并且随着壁材中 TA 浓度增大微胶囊的粒径分布变窄。对于不同 TA 浓度(0~2 mmol/L)的微胶囊,这些液滴的大小从 41.49 μm 减小至 32.00 μm 。这可能是由于 PPI-TA 复合物在喷雾干燥过程中发挥了比较关键的外壁材的作用,抑制了内部油滴的自由移动,有效阻止了粉末的聚集^[20]。微胶囊的 zeta 电位范围为 -25.2 ~ -32.6 mV,表明带负电荷的粉末颗粒在水溶液中可以重新分散,不易因静电排斥而絮凝或沉淀。

2.2 微胶囊的基本特性分析

2.2.1 含水量和溶解度 水分含量是决定微胶囊粉末流动性和贮藏稳定性的关键参数,低于 4% 的水分含量被认为具有良好的贮藏稳定性,可以防止微生物腐败^[21]。试验中所有微胶囊产品的水分质量分数约为 2%,符合粉末

制品水分含量的要求^[22]。由表 1 可知,随着壁材中 TA 浓度的增加,微胶囊的溶解性提高,可能是在喷雾干燥中 TA 与 PPI 紧密结合,导致壁材坚固且体积减小,同时 TA 有较强的亲水性,从而使微胶囊的溶解性增加。

2.2.2 堆密度和休止角 静态休止角反映了微胶囊的流动性,休止角小于 30° 说明微胶囊粉末的流动性较好,30°~55° 意味着有一定的凝聚力,超过 55° 意味着流动性差^[23]。由表 1 可知,随着壁材中 TA 浓度的增加微胶囊的休止角从 55° 减小到 44.7°,表明充当壁材的 PPI-TA 复合物提高了南瓜籽油微胶囊的流动性。鉴于喷雾干燥微胶囊粉末在贮存、加工和分销过程中的经济性和功能性,堆密度是其重要指标。与 PPI-MD 喷雾干燥得到的微胶囊相比,PPI-TA-MD 作为壁材的微胶囊堆密度值显著增加,最高值出现在 TA 浓度为 1 mmol/L 时,堆密度为 0.732 mg/mL,这可能是由于 TA 的添加降低了表面油含量,通过抑制粉末聚集促进流动性,使微胶囊松散,从而具有较高的堆密度。

2.2.3 封装效率 由表 1 可知,随着壁材中 TA 浓度的增加,封装效率从(40.7±0.41)% 增加至(49.4±1.07)%,说明 PPI-TA 在油-水界面上的吸附增强了对环境的稳定性,进而影响了喷雾干燥过程中的雾化行为,从而降低

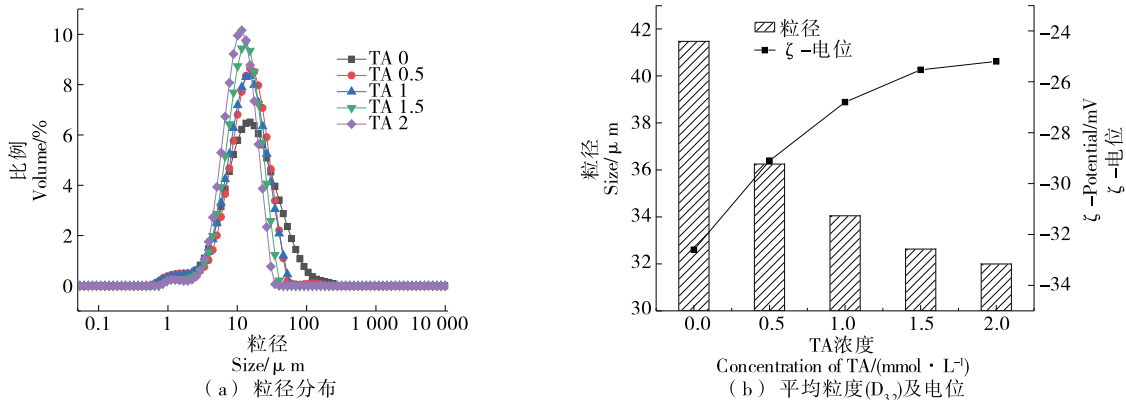


图 1 不同 TA 浓度的南瓜籽油微胶囊的粒径分布、平均粒度($D_{3,2}$)及电位

Figure 1 Size distribution, droplet size ($D_{3,2}$), zeta potential of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

表 1 TA 浓度对南瓜籽油微胶囊含水量、溶解性、休止角、堆积密度和封装效率的影响[†]

Table 1 Effects of TA concentrations on the moisture content, solubility, repose angle, bulk density and encapsulation efficiency of pumpkin seed oil microcapsules

TA 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	含水量/%	溶解性/%	休止角/(°)	堆密度/ (g · cm ⁻³)	封装效率/%
0.0	2.14±0.07 ^a	66.33±2.06 ^c	55.0±0.4 ^a	0.648±0.014 ^b	40.70±0.41 ^d
0.5	1.88±0.05 ^a	70.43±2.01 ^b	49.5±1.8 ^b	0.657±0.018 ^b	42.50±0.78 ^d
1.0	2.07±0.03 ^b	71.81±1.50 ^b	45.7±0.8 ^c	0.732±0.030 ^a	44.60±0.71 ^c
1.5	2.03±0.11 ^b	73.39±2.35 ^b	44.8±0.5 ^c	0.724±0.027 ^a	46.90±0.63 ^b
2.0	1.97±0.04 ^c	74.17±1.03 ^a	44.7±0.3 ^c	0.725±0.078 ^a	49.40±1.07 ^a

[†] 同列字母不同代表差异显著($P < 0.05$)。

了微胶囊粉末表面油覆盖率。

2.3 微胶囊的微观形貌

TA 不同含量微胶囊的 SEM 图像如图 2 所示,在 50 μm 的粒度范围内可以观察到粉末颗粒呈球形,没有明显的裂纹。通过进一步放大观察(1 500 倍),微胶囊的表面显示出轻微的凹陷和收缩,可能是由于蛋白质和多

酚组装的界面膜在干燥和冷却过程中脱水收缩形成的^[24]。以 PPI-MD 为壁材制备的微胶囊容易结块,并出现部分断裂结构,可能是由于喷雾干燥过程中乳液液滴崩塌以及表面存在较多南瓜籽油。随着壁材中 TA 浓度的增加,微胶囊表面变得更加光滑,并且表现出更小的粒径,与粒径的试验结果相一致。

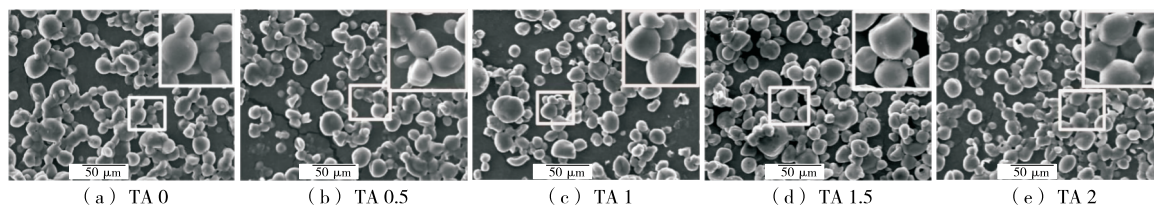


图 2 TA 不同浓度南瓜籽油微胶囊的 SEM 图像

Figure 2 SEM images (500× magnification) of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

2.4 微胶囊的傅里叶红外光谱分析

采用 OMNIC 软件对曲线进行基线校正,得到 PSO 微胶囊的红外光谱图如图 3 所示。用 PEAKFIT 软件对蛋白质酰胺 I 带进行拟合,得到蛋白质的二级结构含量如表 2 所示。PPI-MD 制备的微胶囊中蛋白质二级结构含量分别为 α-螺旋 18.74%、β-折叠 24.95%、β-转角 40.22%,无规卷曲 16.09%。当 TA 浓度为 2 mmol/L 时,微胶囊中蛋白质的二级结构 α-螺旋含量降至 14.94%、β-折叠含量增加至 30.15%、β-转角和无规卷曲无显著性变化。α-螺旋含量的减少可能是因为 TA 结合到 PPI 的疏水区域,破坏了蛋白质自身氢键网络结构,导致氢键重排,从而对以 PPI-TA-MD 复合物为壁材的 PSO 微胶囊的分子结构产生一定的影响^[25]。

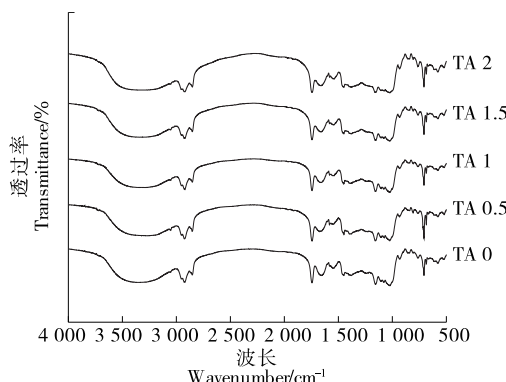


图 3 TA 不同浓度南瓜籽油微胶囊的红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

表 2 TA 不同浓度南瓜籽油微胶囊的二级结构[†]

Table 2 Secondary structures of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

TA 浓度/(mmol · L ⁻¹)	β-折叠/%	无规卷曲/%	α-螺旋/%	β-转角/%
0.0	24.95±1.15 ^d	16.09±0.37	18.74±0.41 ^b	40.22±1.53
0.5	26.10±1.39 ^{cd}	16.24±0.30	17.89±1.71 ^b	39.76±1.58
1.0	27.58±1.57 ^{bc}	16.45±0.17	15.67±1.18 ^a	40.31±0.63
1.5	28.98±0.73 ^{ab}	16.34±0.06	15.41±0.24 ^a	39.27±0.46
2.0	30.15±0.63 ^a	16.30±0.40	14.94±0.36 ^a	38.61±0.15

[†] 同列字母不同代表差异显著(P<0.05)。

2.5 微胶囊的 X-射线衍射分析

由图 4 可知,所有微胶囊在 19.3°附近有明显的强衍射峰。与 PPI-MD 喷雾干燥得到的微胶囊相比,以 PPI-TA-MD 为壁材的微胶囊在 9.3°附近处有一个微弱的衍射峰,且相对结晶度随着 TA 浓度的增加而逐渐降低(从 28.9%降至 22.1%),可能是由于 TA 浓度增加导致 PPI-TA 之间的交联逐渐增强。

2.6 微胶囊的热重分析

如图 5 所示,PSO 微胶囊有 3 个失重步骤:在 100 °C

下的质量损失,可能是水分蒸发所致;在 200~380 °C 时的质量损失,可能归因于微胶囊中壁材的热解,其中在 310~380 °C 热解速率进一步增加,可以解释为壁材中的 O—N 及 O—O 键等共价键及氨基酸的肽键被破坏;在 400~500 °C 的区间内出现失重,可能是由于油样暴露在高温环境下,被包封的 PSO 和壁材进一步热解。随着 TA 浓度的增加,各个阶段质量损失所对应的温度都有所增加,表明加入 TA 的微胶囊具有较强的耐热性,且 PSO 的热稳定性也有所增加。

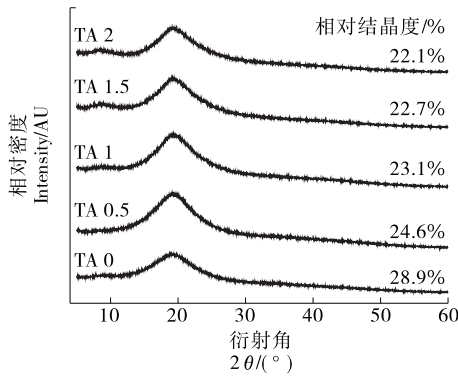


图 4 TA 不同浓度南瓜籽油微胶囊的 X-射线衍射谱图
Figure 4 XRD patterns of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

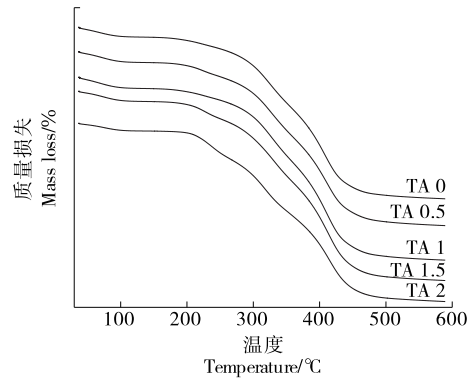


图 5 TA 不同浓度南瓜籽油微胶囊的热重分析曲线
Figure 5 TGA curves of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

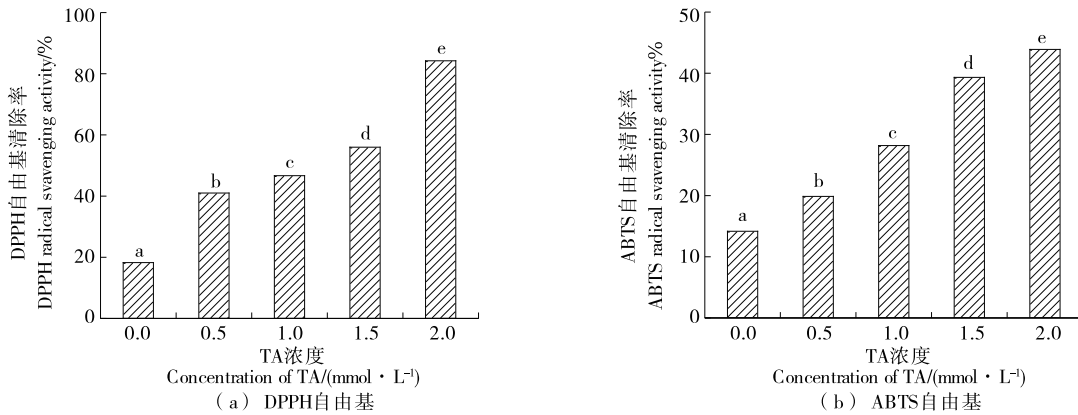
2.7 微胶囊的抗氧化活性分析

如图 6 所示,加入 TA 后,PSO 微胶囊的 DPPH 自由基和 ABTS 自由基清除能力都有所增加,并且在 TA 浓度为 2 mmol/L 时自由基清除能力最强,可能是因为加入 TA 引入了大量酚羟基,其能够有效清除体系内的自由

基,从而提高了 PSO 微胶囊的抗氧化活性^[26]。以上结果表明,以 PPI-TA-MD 为壁材的 PSO 微胶囊可表现出较高的抗氧化活性。

2.8 微胶囊模拟胃肠道(GIT)消化分析

如图 7 所示,与未经消化的微胶囊相比,经胃消化的



字母不同表示差异显著($P < 0.05$)

图 6 TA 不同浓度南瓜籽油微胶囊的抗氧化性

Figure 6 The antioxidant activity of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations

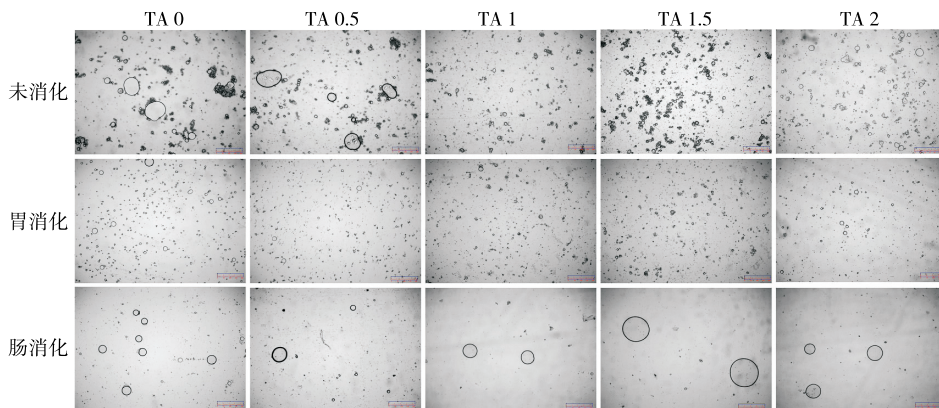


图 7 体外消化前后 TA 不同浓度的南瓜籽油微胶囊的光学显微镜图像

Figure 7 Optical images of pumpkin seed oil microcapsules with different TA concentrations before and after in vitro digestion

微胶囊发生部分团聚,并形成一些破碎的颗粒和释放的油滴;在小肠消化阶段,微胶囊表面的复合物稳定剂可被胆盐取代,脂肪被脂肪酶快速消化。在未添加 TA 的 PSO 微胶囊的小肠中可以发现一些小油滴,但添加 TA 的 PSO 微胶囊显示出较大的油滴,表明添加 TA 可以延缓油脂在胃肠液中的消化。类似地,图 8 中 FFA 释放曲线显示了相同的趋势,脂质水解速率在 2 000 s 前较快,然后减慢至平衡,FFA 释放值为 39.63%~69.91%,TA 浓度为 2 mmol/L 时 FFA 释放速率最慢。相关研究^[27]表明,脂质周围形成的界面膜阻碍了胆盐和脂肪酶在油水界面上的吸附,从而阻碍了脂质的消化。因此,加入 TA 的壁材延缓了 PSO 的释放,导致 PSO 的消化缓慢。

2.9 南瓜籽油的氧化稳定性分析

如图 9 所示,贮藏 30 d 后,未封装 PSO 的 PV 值显著

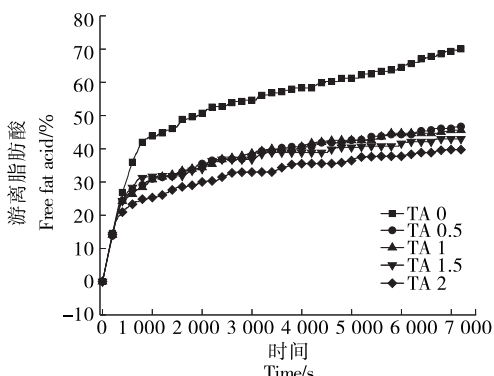


图 8 TA 浓度对南瓜籽油微胶囊在小肠中 FFA 释放曲线的影响

Figure 8 Effects of TA concentrations on the FFA release profiles of pumpkin seed oil microcapsules in small intestine

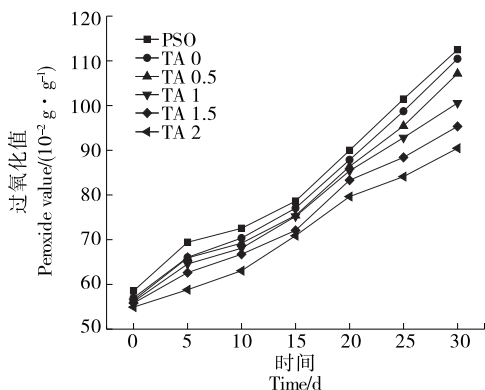


图 9 未封装的南瓜籽油(散装油)和被封装在微胶囊中的南瓜籽油在 25 °C 下贮藏 30 d 内过氧化值的变化

Figure 9 Changes in peroxide value of unencapsulated (bulk oil) and encapsulated PSO in microcapsules with different TA concentrations at 25 °C over 30 days of storage

高于被封装的 PSO,PPI-TA-MD 包裹的 PSO 的 PV 值低于包裹在 PPI-MD 中的 PSO,且随着 TA 浓度增大 PV 值降低,表明加入 TA 作为壳层材料可显著提高 PSO 的氧化稳定性。出现这种现象的原因可能是加入 TA 可与 PPI 发生相互作用从而可在油滴表面形成稳定的界面膜,在微胶囊的贮藏过程中,稳定的界面屏障可以明显减少氧气、金属离子等与油脂之间的相互作用,从而提高 PSO 的氧化稳定性。这些现象说明 PPI-TA-MD 复合物是延缓 PSO 氧化的一种优良壁材。

3 结论

以豌豆分离蛋白、单宁酸和麦芽糊精为壁材,以南瓜籽油为芯材,通过 Pickering 乳液法经喷雾干燥后制备南瓜籽油微胶囊,并探究了单宁酸浓度对南瓜籽油氧化稳定性的影响。试验结果表明:在壁材中加入单宁酸可使南瓜籽油微胶囊的表面更加光滑,呈现出较规则的球形结构,显示出更小和更均匀的粒径,且微胶囊粉末的流动性和溶解性显著改善,有相对较低的水分含量和较高的堆积密度。随着壁材中单宁酸浓度增大,南瓜籽油微胶囊的游离脂肪酸释放速率减慢,延缓了南瓜籽油的消化速率。与封装在豌豆分离蛋白中的南瓜籽油相比,用作外壳材料的豌豆分离蛋白—单宁酸复合物提高了南瓜籽油的抗氧化能力和氧化稳定性。后续需进一步研究豌豆分离蛋白—单宁酸的作用机理以及南瓜籽油微胶囊的具体应用场景。

参考文献

- [1] POTOČNIK T, RAK ČIŽEJ M, KOŠIR I J. Influence of seed roasting on pumpkin seed oil tocopherols, phenolics and antiradical activity[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 69: 7-12.
- [2] PATEL S, RAUF A. Edible seeds from cucurbitaceae family as potential functional foods: Immense promises, few concerns[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 91: 330-337.
- [3] 陈雅琪, 陈玲, 雷芬芬, 等. 南瓜籽油 Pickering 乳液的制备及其稳定性研究[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(11): 52-56.
CHEN Y Q, CHEN L, LEI F F, et al. Study on the preparation and stability of pumpkin seed oil Pickering emulsion[J]. Cereals & Oils, 2021, 34(11): 52-56.
- [4] 雷雨晴, 王康平, 余雄伟, 等. 卵白蛋白—菊糖—茶多酚微胶囊对石榴籽油稳定性的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(21): 58-65.
LEI Y Q, WANG K P, YU X W, et al. Stability of pomegranate seed oil loaded in ovalbumin-inulin-tea polyphenol microcapsules[J]. Food Science, 2020, 41(21): 58-65.
- [5] 陈春容, 王卉, 白燕. 鱼油微胶囊喷雾干燥工艺优化及贮藏稳定性研究[J]. 食品工业, 2022, 43(5): 96-100.
CHEN C R, WANG H, BAI Y. Optimization of spray drying process for fish oil microcapsule and study on its storage stability[J]. The

- Food Industry, 2022, 43(5): 96-100.
- [6] 赵星全, 高媛媛, 廖良坤, 等. 草果精油微胶囊的制备工艺优化及性质研究[J]. 食品工业科技, 2023, 44(4): 198-208.
ZHAO X Q, GAO Y Y, LIAO L K, et al. Optimization of preparation technology and properties of amomum tsaoko essential oil microcapsule[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(4): 198-208.
- [7] DROZLOWSKA E, BARTKOWIAK A, TROCIER P, et al. Formulation and evaluation of spray-dried reconstituted flaxseed oil-in-water emulsions based on flaxseed oil cake extract as emulsifying and stabilizing agent[J]. Foods, 2021, 10(2): 256.
- [8] LINKE A, WEISS J, KOHLUS R. Impact of the oil load on the oxidation of microencapsulated oil powders [J]. Food Chemistry, 2021, 341: 128153.
- [9] ENCINA C, VERGARA C, GIMÉNEZ 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.
- [10] ESPARZA Y, NGO T D, BOLUK Y. Preparation of powdered oil particles by spray drying of cellulose nanocrystals stabilized pickering hempseed oil emulsions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 598: 123823.
- [11] COMUNIAN T A, DA SILVA ANTERO A G, BEZERRA E O, et al. Encapsulation of pomegranate seed oil by emulsification followed by spray drying: Evaluation of different biopolymers and their effect on particle properties [J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 13(1): 53-66.
- [12] ZHANG B, SELWAY N, SHELAT K J, et al. Tribology of swollen starch granule suspensions from maize and potato[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 155: 128-135.
- [13] NASRIN T A, ANAL A K. Enhanced oxidative stability of fish oil by encapsulating in culled banana resistant starch-soy protein isolate based microcapsules in functional bakery products [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(8): 5 120-5 128.
- [14] GALLOTTI F, LAVELLI V, TURCHIULI C. Application of pleurotus ostreatus β -glucans for oil-in-water emulsions encapsulation in powder [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105841.
- [15] ANWAR S H, KUNZ B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(2): 367-378.
- [16] ZHU W, ZHANG Z. Preparation and characterization of catechin-grafted chitosan with antioxidant and antidiabetic potential [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 70: 150-155.
- [17] 陈雨桐, 梁宏闪, 李斌. 单宁酸对小麦醇溶蛋白结构及功能性质的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(6): 39-46, 52.
CHEN Y T, LIANG H S, LI B. Effects of tannic acid on the structure and functional properties of wheat gliadin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(6): 39-46, 52.
- [18] MANCUSO J R, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. The effects of surfactant type, pH, and chelators on the oxidation of salmon oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(10): 4 112-4 116.
- [19] HU J, HUANG C, GONG A, et al. Influence of pH on property and lipolysis behavior of cinnamaldehyde conjugated chitosan-stabilized emulsions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 587-595.
- [20] 姚云平, 陈丽媛, 刘丹, 等. 茶多酚微胶囊的理化特性及其在油脂中的抗氧化性能[J]. 中国油脂, 2021, 46(10): 116-120.
YAO Y P, CHEN L Y, LIU D, et al. Physicochemical characteristics of tea polyphenol microcapsules and its antioxidant properties in oils[J]. China Oils and Fats, 2021, 46(10): 116-120.
- [21] TONTUL I, TOPUZ A. Spray-drying of fruit and vegetable juices: Effect of drying conditions on the product yield and physical properties[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 63: 91-102.
- [22] 张东升, 徐淦, 王红连, 等. 猴头菇复合饮品澄清工艺研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(7): 233-236.
ZHANG D S, XU H, WANG H L, et al. Study on clarification process of compound drinks of *Hericium Erinaceus*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(7): 233-236.
- [23] DRUSCH S, SCHWARZ K. Microencapsulation properties of two different types of *n*-octenylsuccinate-derivatised starch [J]. European Food Research and Technology, 2006, 222 (1/2): 155-164.
- [24] LI C H, DAI T T, CHEN J, et al. Protein-polyphenol functional ingredients: The foaming properties of lactoferrin are enhanced by forming complexes with procyanidin [J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128145.
- [25] COSTA A M, NUNES J C, LIMA B N, et al. Effective stabilization of cla by microencapsulation in pea protein[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 157-166.
- [26] 谢虹, 罗志聪, 李熙灿. 茶黄素抗氧化化学机制研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(3): 23-26.
XIE H, LUO Z C, LI X C. Chemical mechanism of antioxidation of theaflavin[J]. Food & Machinery, 2018, 34(3): 23-26.
- [27] BORREANI J, LEONARDI C, MORAGA G, et al. How do different types of emulsifiers/stabilizers affect the in vitro intestinal digestion of O/W emulsions[J]. Food Biophysics, 2019, 14(3): 313-325.