

油脂深加工

大鲵油微胶囊制备工艺优化及其理化性质研究

王 寒^{1,2}, 于华忠^{1,2}, 罗庆华^{1,2}, 魏梦雅^{2,3}, 王建文⁴

(1. 吉首大学 林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 张家界 427000; 2. 吉首大学 大鲵资源保护与综合利用湖南省工程实验室, 湖南 张家界 427000; 3. 吉首大学 土木工程与建筑学院, 湖南 张家界 427000; 4. 张家界金鲵生物工程股份有限公司, 湖南 张家界 427000)

摘要:以 β -环状糊精和阿拉伯胶为壁材,通过喷雾干燥法制备大鲵油微胶囊。通过单因素实验和正交实验研究进风口温度、进料速率、均质时间和均质转速对大鲵油微胶囊包埋率的影响,并研究微胶囊产品的理化性质。结果表明:大鲵油微胶囊制备的最佳工艺条件为进风口温度 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、进料速率 3.5 mL/min 、均质时间 9 min 和均质转速 $10\ 000\text{ r/min}$,在此条件下大鲵油微胶囊包埋率达到 94.73% 。所得微胶囊水分含量为 $(3.05\pm 0.04)\%$,休止角为 $(35.41\pm 0.37)^{\circ}$,休止角在 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 之间,堆密度为 0.28 g/cm^3 ,粒径为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$,表面油和总油含量分别为 0.58 g/100 g 和 11.07 g/100 g ;微胶囊粉末黏度小,形状规则,表面光滑,流动性较好。表明所得大鲵油微胶囊品质良好。

关键词:中国大鲵;油;微胶囊;制备工艺;理化性质

中图分类号:TS225.2;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)10-0069-05

Optimization of preparation process and physicochemical properties of Chinese giant salamander oil microcapsule

WANG Han^{1,2}, YU Huazhong^{1,2}, LUO Qinghua^{1,2}, WEI Mengya^{2,3}, WANG Jianwen⁴

(1. Key Laboratory of Hunan Forest Products and Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 2. Hunan Engineering Laboratory for Chinese Giant Salamander's Resource Protection and Comprehensive Utilization, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 3. College of Civil Engineer and Architecture, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 4. Zhangjiajie Jinni Biotechnology Co., Ltd., Zhangjiajie 427000, Hunan, China)

Abstract: With β -cyclodextrin and arabia gum as wall material, Chinese giant salamander oil microcapsule was prepared by spray drying method. The effects of air inlet temperature, feeding rate, homogenization time and homogenization speed on the embedding rate of Chinese giant salamander oil microcapsule were studied by single factor experiment and orthogonal experiment, and the physicochemical properties of microcapsule were studied. The results showed that the optimal preparation conditions of Chinese giant salamander oil microcapsule were obtained as follows: air inlet temperature $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, feeding rate 3.5 mL/min , homogenization time 9 min and homogenization speed $10\ 000\text{ r/min}$. Under these conditions, the embedding rate of Chinese giant salamander oil microcapsule was 94.73% . The moisture content, re-

pose angle, bulk density and particle size of microcapsule were $(3.05\pm 0.04)\%$, $(35.41\pm 0.37)^{\circ}$, 0.28 g/cm^3 and $5\sim 10\ \mu\text{m}$, respectively. The repose angle was between 30° and 45° . The contents of surface oil and total oil were 0.58 g/100 g and 11.07 g/100 g , respectively. The Chinese giant salamander oil microcapsule powder had lower viscosity, regular shape, smooth surface and good liquidity. The quality of the Chinese giant salamander oil microcapsule obtained

收稿日期:2018-01-17;修回日期:2018-06-27

基金项目:大鲵资源保护与综合利用工程实验室开放项目(DNGC1601, DNGC1711);湖南省大学生创新项目(CX2017B711);张家界市科技计划课题(大鲵油微胶囊技术及其生物活性的研究)

作者简介:王 寒(1990),男,硕士研究生,研究方向为森林食品开发与利用(E-mail)863196980@qq.com。

通信作者:罗庆华,教授,在读博士(E-mail)lqh700930@126.com。

was good.

Key words: Chinese giant salamander; oil; microcapsule; preparation process; physicochemical property

中国大鲵 (*Andrias davidianus*) 属于两栖纲、有尾目、隐鳃鲵科, 是我国特有的珍稀物种, 国家二级保护动物^[1]。大鲵具有滋阴补肾、补血行气的功效, 被誉为“水中人参”^[2]。研究发现, 大鲵油中不饱和脂肪酸(UFA)含量为 66.05% ~ 69.81%, 多不饱和脂肪酸(PUFA)含量为 27.60% ~ 34.68%^[3-4], 具有预防心肌梗塞、降低血脂、抗氧化、抗衰老等作用^[5-6]。由于不饱和脂肪酸的双键结构, 大鲵油对氧气、光和热极为敏感, 容易氧化, 产生令人不愉悦的气、滋味^[7]。将大鲵油进行微胶囊化不仅可以有效防止大鲵油因氧气、光照等因素造成的氧化变质, 也可以实现大鲵油均匀分散, 掩盖鱼腥味, 有效控制大鲵油的释放, 提高消化吸收率, 延长产品货架期^[8]。本研究团队前期采用喷雾干燥的方法制备大鲵油微胶囊, 通过响应面法优化微胶囊的材料组成, 得到包埋率为 88.06%^[9]。本实验通过对制备工艺参数进行研究, 进一步提高其包埋率, 并对制得的微胶囊理化性质进行研究, 为大鲵油产品开发提供基础, 积极推动大鲵产品的精深加工。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

精制大鲵油: 实验室自制, 采用木瓜蛋白酶从大鲵尾部脂肪组织中提取^[10], 大鲵尾部脂肪由张家界金鲵生物工程股份有限公司提供。

石油醚、无水乙醇等均为分析纯; β -环状糊精、阿拉伯胶、大豆分离蛋白均为食品级, 河南中泰食化有限公司生产。

1.1.2 仪器与设备

喷雾干燥机, 长沙海凌生物科技有限公司; FJ200-SH 高速数显均质机; HH-系列恒温水浴锅; GX-9146MBE 数显鼓风恒温干燥箱; JSM6510 扫描电子显微镜, 日本电子公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大鲵油微胶囊的制备

以 β -环状糊精和阿拉伯胶为壁材, 以大鲵油为芯材, 按照壁材配比 (β -环状糊精与阿拉伯胶质量比) 3.44:1、壁芯材配比 5.37:1、壁材添加量 6.46% 的比例配好, 溶解后, 加入 2% 乳化剂大豆分离蛋白^[9], 经高速分散后在一定的转速下均质一段时间得到乳化液, 在一定的进料速率下经高温喷雾

干燥即得到大鲵油微胶囊成品。

1.2.2 微胶囊化效果的评定

采用包埋率指标评价大鲵油微胶囊化的效果^[11], 计算公式如下:

$$\text{包埋率} = \left(1 - \frac{\text{微胶囊产品表面油含量}}{\text{微胶囊产品总油含量}}\right) \times 100\%$$

表面油含量: 准确称取适量 (m_3) 样品到烧杯中, 加入石油醚, 搅拌 2 min 后过滤到质量为 m_1 的锥形瓶中, 用石油醚洗涤烧杯和滤纸, 在 75 °C 下烘干至恒重 (m_2)。进行 3 次平行实验。

$$\text{表面油含量} = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \times 100\%$$

总油含量: 准确称取适量 (m_6) 样品到烧杯中, 加入石油醚, 超声波破碎 30 min 后过滤到质量为 m_4 的锥形瓶中, 用石油醚洗涤烧杯和滤纸, 在 75 °C 下烘干至恒重 (m_5)。进行 3 次平行实验。

$$\text{总油含量} = \frac{m_5 - m_4}{m_6} \times 100\%$$

1.2.3 微胶囊产品水分含量的测定

根据 GB 5497—1985 105 °C 恒重法, 称取 5 g 大鲵油微胶囊产品放置于烘箱中, 105 °C 下烘干 3 ~ 5 h, 称至恒重。

1.2.4 微胶囊产品流动性测定

通过休止角法测定大鲵油微胶囊产品的流动性。采用固定圆锥法测定休止角, 将粉体注入到某一有限直径的圆盘中心上, 直到粉体堆积层斜边的物料沿圆盘边缘自动流出为止, 停止注入, 测定休止角^[12]。

1.2.5 微胶囊产品堆密度的测定

堆密度是指粉体质量除以该粉体所占体积求得的密度。用至少 35 cm³ 的粉末洒在圆柱状的样品收集容器上, 垂直方向用一个抹刀在容器的顶部平稳地移动, 仔细地刮掉多余的粉末。注意抹刀要在垂直方向运动, 防止从容器压紧或切除粉末。移除容器边缘的任何物质, 称粉末的质量^[13]。微胶囊堆密度按下式计算:

$$\rho = M/V$$

式中: ρ 为微胶囊堆密度, g/cm³; M 为微胶囊质量, g; V 为容器容积, cm³。

1.2.6 微胶囊产品粒径的测定与外形结构观察

取适量样品, 均匀分散后用双面胶贴于样品台

上,真空喷金后用扫描电镜(SEM)观察微胶囊,并测量微胶囊直径,随机取30粒进行测量,取平均值。并观察微胶囊产品的表面结构。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 进风口温度对微胶囊包埋率的影响

在进料速率3 mL/min、均质时间5 min、均质转速8 000 r/min条件下,考察不同进风口温度下大鲛油微胶囊的包埋率,结果见图1。

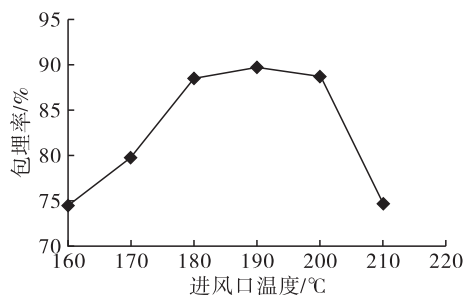


图1 不同进风口温度下大鲛油微胶囊的包埋率

由图1可知,随着进风口温度的升高,微胶囊包埋率呈现出先增加后降低的趋势,在进风口温度达到190 °C时包埋率达到最高,为89.72%,当进风口温度大于190 °C时,微胶囊包埋率反而下降。适当升高进风口温度可以提高包埋率,但过高的温度会使包埋率降低。其原因可能是,温度较低时,雾化后的液滴不容易干燥,大部分会粘结在干燥塔上;适当升高温度后,雾化后的液滴迅速干燥,使得微胶囊囊壁水分迅速蒸发,形成致密的微胶囊膜结构,使微胶囊包埋率提高;温度过高会使微胶囊表面水分蒸发过快,导致微胶囊囊壁出现破裂,包埋率降低^[14]。因此,在优化实验中选择进风口温度为190 °C。

2.1.2 进料速率对微胶囊包埋率的影响

在进风口温度180 °C、均质时间5 min、均质转速8 000 r/min条件下,考察不同进料速率下大鲛油微胶囊的包埋率,结果见图2。

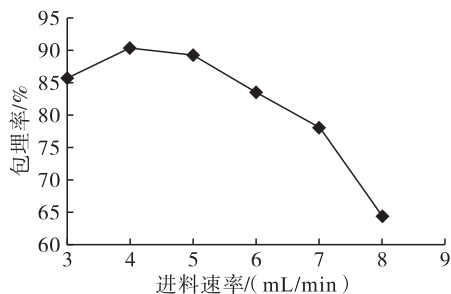


图2 不同进料速率下大鲛油微胶囊的包埋率

由图2可知,随着进料速率的增大,大鲛油微胶囊包埋率呈现先增加后降低的趋势,这是因为进料速率较小时,产品粒度小,粉体在干燥过程中损失较

多,当进料速率增加到一定程度时,液滴与外界热空气能量交换达到平衡,使得微胶囊包埋率提高;当进料速率继续增大,而雾化器条件不变,导致液滴雾化不完全,喷雾效率不高,能量交换不完全,易发生粘壁的情况,使得微胶囊包埋率降低^[15]。因此,选择进料速率4 mL/min进行优化实验。

2.1.3 均质时间对微胶囊包埋率的影响

在进风口温度180 °C、进料速率3 mL/min、均质转速8 000 r/min条件下,考察不同均质时间下大鲛油微胶囊的包埋率,结果见图3。

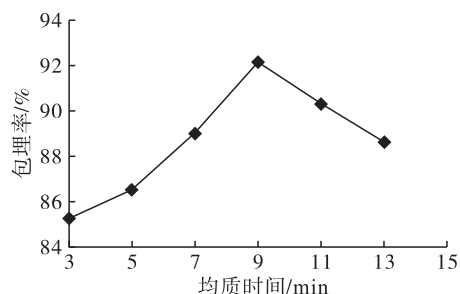


图3 不同均质时间下大鲛油微胶囊的包埋率

由图3可知,随着均质时间的延长,微胶囊包埋率逐渐增加,当均质时间长于9 min时,微胶囊包埋率开始降低。其原因可能是,当均质时间较短时,部分微胶囊材料未能均质充分,使得雾化不完全,液滴较大,干燥不彻底,出现材料粘壁现象,导致微胶囊包埋率不高;随着均质时间的延长,微胶囊材料均质逐渐彻底,微胶囊包埋率增加;当均质时间超过9 min后,过长时间的均质,导致在均质过程中,刀片将已经形成的微胶囊液滴打碎,使得微胶囊包埋率降低。因此,选择均质时间9 min进行优化实验。

2.1.4 均质转速对微胶囊包埋率的影响

在进风口温度180 °C、进料速率3 mL/min、均质时间5 min条件下,考察不同均质转速下大鲛油微胶囊的包埋率,结果见图4。

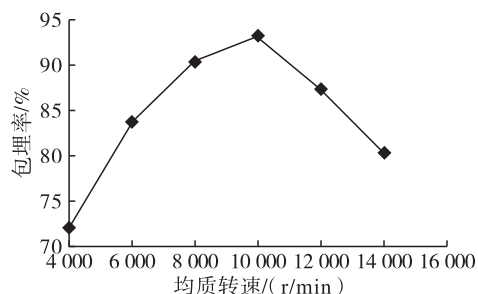


图4 不同均质转速下大鲛油微胶囊的包埋率

由图4可知,随着均质转速的提高,大鲛油微胶囊包埋率呈现出先增加后降低的趋势。其原因可能是,在均质转速较低时,微胶囊材料均质不彻底,雾化后的液滴较大,容易粘附在干燥塔壁上,使微胶囊

包埋不完全;当均质转速逐渐提升,微胶囊材料均质逐渐完全,使得雾化后的液滴较小,容易干燥,微胶囊包埋率逐渐提高;当均质转速继续增加,使得已经包埋好的微胶囊液滴被打散,大鲛油不能被微胶囊材料包覆,微胶囊包埋率降低。因此,选取均质转速 10 000 r/min 进行优化实验。

2.2 正交实验

基于单因素实验的结果,选取影响大鲛油微胶囊包埋率各因素最佳水平做正交实验,对结果进行极差分析,以确定最优制备工艺参数。采用 $L_9(3^4)$ 正交表,以进风口温度(A)、进料速率(B)、均质时间(C)和均质转速(D)作为 4 个考察因素,选取 3 个水平进行实验。正交实验的因素及水平见表 1,正交实验设计及结果见表 2,正交实验方差分析见表 3。

表 1 正交实验的因素及水平

水平	A/℃	B/(mL/min)	C/min	D/(r/min)
1	185	3.5	8	9 000
2	190	4.0	9	10 000
3	195	4.5	10	11 000

表 2 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	包埋率/%
1	1	1	1	1	79.83
2	1	2	2	2	86.17
3	1	3	3	3	83.70
4	2	1	2	3	93.54
5	2	2	3	1	87.35
6	2	3	1	2	85.77
7	3	1	3	2	91.75
8	3	2	1	3	84.19
9	3	3	2	1	86.25
k_1	83.23	88.37	83.26	84.48	
k_2	88.89	85.90	88.65	87.90	
k_3	87.40	85.24	87.60	87.14	
R	5.66	3.13	5.39	3.42	

表 3 正交实验方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F	显著性
A	59.320	2	16.267	*
B	20.567	2	5.640	
C	56.615	2	15.525	*
D	21.950	2	6.019	
误差	5.470	3		

注:F 临界值为 8.65; * 表示影响显著。

由表 2 与表 3 可知,以微胶囊包埋率为指标,综合评价极差大小,结果显示各因素影响主次顺序为 $A > C > D > B$,即进风口温度 > 均质时间 > 均质转速 > 进料速率,进风口温度和均质时间对微胶囊包

埋率影响显著。在实验范围内包埋率最佳的因素水平组合为 $A_2B_1C_2D_2$,即进风口温度 190℃、进料速率 3.5 mL/min、均质时间 9 min 和均质转速 10 000 r/min。在最佳工艺条件下进行验证实验,得到大鲛油微胶囊的包埋率为 94.73%,与优化前包埋率为 88.06% 相比,通过优化包埋率提高了 6.67 个百分点。

2.3 大鲛油微胶囊理化性质

大鲛油微胶囊产品呈粉末状,颗粒均匀,色泽一致,呈乳白色,无杂质,微有鱼腥味,无酸败等异味,产品与水混合能形成乳液状均匀分散于水中。大鲛油微胶囊理化性质见表 4。

表 4 大鲛油微胶囊理化性质

项目	指标
水分含量/%	3.05 ± 0.04
休止角/(°)	35.41 ± 0.37
堆密度/(g/cm ³)	0.28
粒径/ μm	5 ~ 10
表面油含量/(g/100 g)	0.58
总油含量/(g/100 g)	11.07

由表 4 可知,大鲛油微胶囊的水分含量为 $(3.05 \pm 0.04)\%$,符合 SC/T 3505—2006 小于等于 5 要求,水分含量较低,微胶囊不易结块霉变。休止角是指在重力场中,粒子在粉体堆积层的自由斜面上滑动时所受重力和粒子之间摩擦力达到平衡而处于静止状态下测得的最大角,通常球形颗粒的粉末流动性最好,而颗粒形状不规则、尺寸小、表面粗糙的粉末,其流动性差。测得大鲛油微胶囊休止角为 $(35.41 \pm 0.37)^\circ$,休止角在 $30^\circ \sim 45^\circ$ 之间,微胶囊堆密度为 0.28 g/cm^3 ,粒径为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,说明微胶囊粉末黏度小,形状规则,表面光滑,流动性较好。微胶囊表面油含量和总油含量分别为 0.58 g/100 g 和 11.07 g/100 g ,微胶囊表面油含量少,说明微胶囊包埋过程中油脂挥发少,表面破损少,保证了微胶囊总油含量和质量。

2.4 大鲛油微胶囊产品外形结构观察(见图 5、图 6)

由图 5 和图 6 可知,喷雾干燥后的微胶囊成球形,颗粒较均匀,粒径多在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间,表面较为光滑、致密、略有坍塌凹痕和极少颗粒有裂纹。凹痕对微胶囊影响较小,但不利于微胶囊的流动和分散^[16],凹痕是喷雾干燥微胶囊产品比较容易造成的问题,可能是由于颗粒在干燥和冷却过程中发生收缩造成的,可以通过适当提高干燥速率减少凹痕的产生^[17];极少部分微胶囊表面有裂纹或空洞是由于

微胶囊在喷雾干燥过程中微胶囊液滴包裹空气,温度升高体积膨胀致使微胶囊胀裂。

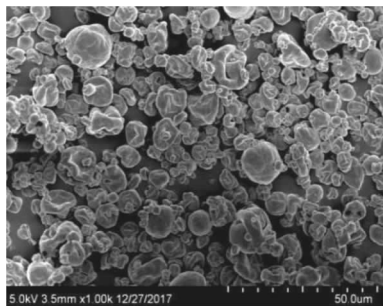


图5 大鲛油微胶囊1 000倍扫描电镜图

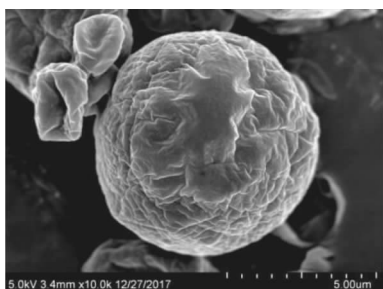


图6 大鲛油微胶囊10 000倍扫描电镜图

3 结论

(1)以 β -环状糊精和阿拉伯胶为壁材,对喷雾干燥法大鲛油微胶囊制备工艺参数进行优化。得到最佳工艺条件为进风口温度 190°C 、进料速率 3.5 mL/min 、均质时间 9 min 和均质转速 $10\ 000\text{ r/min}$,在此条件下得到的大鲛油微胶囊包埋率为 94.73% ,通过优化将包埋率提高了 6.67 个百分点。

(2)大鲛油微胶囊的水分含量为 $(3.05 \pm 0.04)\%$,休止角为 $(35.41 \pm 0.37)^{\circ}$,休止角在 $30^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 之间,堆密度为 0.28 g/cm^3 ,粒径为 $5 \sim 10\ \mu\text{m}$,微胶囊粉末黏度小,形状规则,表面光滑,流动性较好。微胶囊表面油含量和总油含量分别为 0.58 g/100 g 和 11.07 g/100 g 。微胶囊表面油含量少,说明微胶囊包埋过程中油脂挥发量少,表面破损少,保证了微胶囊总油含量和质量。微胶囊产品结构致密,表面光滑,略有凹痕,品质良好。

参考文献:

[1] 雒林通,万红玲,兰小平,等.中国大鲛资源现状及保护遗传学研究进展[J].广东农业科学,2011,38(17):100-103.

[2] 王苗苗,罗庆华,王海磊,等.张家界大鲛肌肉营养成分分析[J].营养学报,2015,37(4):411-413.

[3] 罗秦,孙强,叶欣,等.粗大鲛油的精制及其脂肪酸组成分析[J].中国油脂,2014,39(7):5-8.

[4] 胡代花.超声辅助提取大鲛肝脏油脂及其脂肪酸组成分析[J].中国油脂,2017,42(6):12-15.

[5] ASLIBEKYAN S, JENSEN M K, CAMPOS H, et al. Genetic variation in fatty acid elongases is not associated with intermediate cardiovascular phenotypes or myocardial infarction[J]. Eur J Clin Nutr, 2012,66(3):353-359.

[6] JAMES J, GREG C, ELIZABETH H, et al. Nutrition, brain aging and neurodegeneration[J]. J Neuro Sci, 2009,29(41):12795-12801.

[7] 路宏波.富多不饱和脂肪酸鱼油的微胶囊化研究[D].江苏无锡:江南大学,2008.

[8] GANGURDE A B, ALI M T, PAWAR J N, et al. Encapsulation of vitamin E acetate to convert oil to powder microcapsule using different starch derivatives[J]. J Pharma Investig, 2016,47(6):1-16.

[9] 王寒,于华忠,罗庆华,等.响应面法优化大鲛油微胶囊制备工艺[J].中国油脂,2017,42(9):106-111.

[10] 王苗苗,罗庆华,王海磊,等.酶解法提取大鲛尾部油的工艺研究[J].中国油脂,2015,40(4):6-10.

[11] 王悦.全价林蛙微胶囊产品的工艺研究及产品开发[D].长春:吉林大学,2015.

[12] 李景彤.红松松仁油微胶囊的制备及生理功能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.

[13] 欧阳鸿武,刘咏,王海兵,等.球形粉末堆积密度的计算方法[J].粉末冶金材料科学与工程,2002,7(2):87-92.

[14] 胡婷婷,王茵,吴成业.响应面法优化虾青素微胶囊制备工艺[J].食品科学,2014,35(12):53-59.

[15] 张雯雯,郑华,冯颖,等.正交试验优化余甘子果汁微胶囊化工艺[J].食品科学,2015,36(2):25-29.

[16] 邱伟芬,李敏,汪海峰,等.正交试验优化番茄红素微胶囊化工艺[J].食品科学,2012,33(10):45-50.

[17] PEDROZA- ISLAS R, VERNON- CARTER E J, DURAN- DOMINGUEZ C, et al. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation. I. Microcapsule particle size, morphology and microstructure[J]. Food Res Int, 1999,32(3):367-374.