

油脂深加工

基于复合壁材的薏米糠油微胶囊制备及热稳定性研究

赵 婕¹, 王明力^{1,2}, 汤 翠^{1,3}, 万良钰¹

(1. 贵州大学 酿酒与食品工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学 发酵工程与生物制药省重点实验室, 贵阳 550025;
3. 六盘水市农业委员会, 贵州 六盘水 553000)

摘要: 研究基于复合壁材的薏米糠油微胶囊制备工艺, 以包埋率为响应值, 在单因素试验基础上, 采用响应面法优化喷雾干燥制备薏米糠油微胶囊的工艺, 并分析了微胶囊的热稳定性和玻璃化转变温度(T_g)。结果表明: 以阿拉伯胶(AG)和麦芽糊精(MD)为复合壁材, 在壁材配比(AG与MD质量比)1:1.3、芯壁质量比1:3.2、固形物含量31%、乳化分散15 min、30 MPa均质2次、进风温度180℃的条件下, 薏米糠油微胶囊包埋率为87.09%; 热重分析表明薏米糠油微胶囊的热稳定性良好, 差示量热扫描分析其 T_g 为35.1℃。

关键词: 薏米糠油; 微胶囊; 复合壁材; 热稳定性; 响应面法

中图分类号: TS224; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)03-0070-05

Preparation and thermostability of adlay bran oil microcapsule based on compound wall materials

ZHAO Jie¹, WANG Mingli^{1,2}, TANG Cui^{1,3}, WAN Liangyu¹

(1. College of Wine and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Guizhou Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biological Pharmacy, Guiyang 550025, China;
3. Agriculture Commission of Liupanshui City, Liupanshui 553000, Guizhou, China)

Abstract: Preparation of adlay bran oil microcapsule based on compound wall materials was studied. With embedding rate as response value, the preparation process of adlay bran oil microcapsule by spray drying was optimized by response surface methodology based on single factor experiment, and the thermostability and glass transition temperature(T_g) of adlay bran oil microcapsule were analyzed. The results showed that with Arabic gum (AG) and maltodextrin (MD) as compound wall materials, under the conditions of mass ratio of AG to MD 1:1.3, mass ratio of core material to wall material 1:3.2, solid content 31%, emulsion dispersion 15 min, homogeneous twice at 30 MPa and air inlet temperature 180℃, the embedding rate of adlay bran oil microcapsule was 87.09%. Thermogravimetric analysis revealed that the thermostability of the adlay bran oil microcapsule was good, and its T_g was 35.1℃ according to the differential calorimeter scanning analysis.

Key words: adlay bran oil; microcapsule; compound wall materials; thermostability; response surface methodology

薏米糠是薏苡仁的种皮组织, 占整个薏米总质量

的6%~10%, 含油量为20%~23%^[1], 薏米糠油中油酸含量最高为50.70%, 亚油酸及其同分异构体含量超过35%, 总不饱和脂肪酸含量为87.40%^[2]。薏米糠油中还含有一些功能活性成分^[3]。Wu等^[4]通过GC-MS检测发现薏米糠油中的甘蔗脂肪醇、植物甾醇和油酰胺的含量明显高于抛光薏仁和带壳薏仁。薏米糠油中的活性成分被发现具有抗癌^[5]、抗炎^[6]、抗过敏^[7]以及免疫调节^[8]等生理功能, 具有

收稿日期: 2017-07-20; 修回日期: 2017-12-23

基金项目: 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项(黔科合中药字[2011]5077号); 贵州省重大专项(黔科合重大专项字(2014)6023)

作者简介: 赵 婕(1992), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品资源利用(E-mail) lzzhaojie92@163.com。

通信作者: 王明力, 教授(E-mail) wmlgycn@163.com。

较高的营养价值和药用价值。

微胶囊技术是一种将分散的固体、液体或气体包埋形成粉末状微粒,保护敏感性物料,改善物料加工特性的技术^[9]。在油脂加工方面,微胶囊技术作为一种减缓油脂氧化酸败的有效方法,被广泛应用于油脂贮藏以提高其货架期。Quispe - Condori等^[10]利用喷雾干燥和冷冻干燥法制备亚麻油微胶囊。Hashjin等^[11]用阿拉伯胶(AG)、麦芽糊精(MD)为壁材包埋短链脂肪酸,发现壁材种类和比例能显著影响微胶囊结构和尺寸。

薏米糠油是一种不饱和脂肪酸含量较高的功能性油脂,在贮运中易发生氧化变质,将其制备成微胶囊能有效缓解薏米糠油的氧化变质。吴育廉^[12]、李卫红^[13]等以 β -环糊精为壁材,制备薏苡仁酯和薏苡仁油微胶囊,包埋率分别为64.6%和84.6%。目前,对薏米糠油的研究主要集中在生理活性方面,对其微胶囊技术的研究较少。本研究以薏米糠油为芯材,采用复合壁材对薏米糠油进行包埋,在单因素试验的基础上,通过响应面法优化喷雾干燥法制备薏米糠油微胶囊的工艺,以制备出包埋率高、稳定性好的微胶囊产品。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

薏米糠油:自制。大豆分离蛋白(SPI)、阿拉伯胶(AG)、 β -环糊精(β -CD)和麦芽糊精(MD),食品级,河南千志商贸有限公司;其他试剂均为市售分析纯。

1.1.2 仪器与设备

XHF-D高速分散器:宁波新芝生物科技股份有限公司;GJJ-0.06/40高压均质机:上海诺尼轻工机械有限公司;NDJ-1旋转黏度计:上海天平仪器厂;B-290mini喷雾干燥器:瑞典BUCHI有限公司;TG/DTA7300热重-差热综合分析仪:日本精工纳米有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 喷雾干燥法制备薏米糠油微胶囊

将复合壁材中具有乳化性能的壁材(SPI、AG)溶于蒸馏水中,完全溶解后加入薏米糠油,利用壁材的乳化性在磁力搅拌条件下乳化薏米糠油;加入另一种壁材作为填充剂,搅拌均匀后混合液在高速分散器中乳化分散15 min,30 MPa均质2次。样品乳化液在进料流量4 mL/min的条件下进行喷雾干燥,制备薏米糠油微胶囊。

1.2.2 乳化液黏度的测定

取一定体积的乳化液,用旋转黏度计测定乳化液在25℃时的黏度。

1.2.3 微胶囊包埋率的测定

表面油含量的测定:参照Venil等^[14]的方法测定表面油含量。

总油含量的测定:采用罗兹-哥特式法^[15]测定总油含量。

微胶囊产品的包埋率计算:包埋率=(总油含量-表面油含量)/总油含量 \times 100%。

1.2.4 微胶囊产品的热重(TG)分析和差示量热扫描(DSC)分析

用热重-差热综合分析仪,从30℃开始以10℃/min的速率进行程序升温,至800℃后结束,绘制薏米糠油微胶囊的TG曲线,并对AG、MD及薏米糠油进行DSC分析。

2 结果与分析

2.1 复合壁材的选取

分别将SPI和 β -CD、AG和MD、SPI和MD按质量比1:1,AG、SPI和MD按质量比1:1:1进行复配,在固形物含量30%、芯壁质量比1:4、进风温度150℃的条件下进行喷雾干燥。以乳化液黏度、微胶囊包埋率和喷雾干燥情况为指标,综合确定最佳复配类型。表1为4种配方下薏米糠油微胶囊乳化液黏度、包埋率以及喷雾干燥情况。

表1 4种配方下微胶囊的包埋效果

复合壁材	黏度/(mPa·s)	包埋率/%	喷雾干燥情况
SPI和 β -CD	51 \pm 0.47 ^{ab}	63.42 \pm 1.29 ^b	堵塞喷头,轻微粘壁现象
AG和MD	29 \pm 0.12 ^c	70.34 \pm 0.93 ^a	喷雾状态较好,无粘壁现象
AG、SPI和MD	56 \pm 0.61 ^a	46.02 \pm 1.23 ^c	堵塞喷头,粘壁现象严重
SPI和MD	48 \pm 0.23 ^b	60.74 \pm 1.27 ^b	轻微粘壁现象

注:表中同列数据不同字母表示差异显著性($P < 0.05$)。

由表1可知,不同配方的乳化液黏度有较大差异,复合壁材为AG和MD乳化液的黏度最小;而含SPI的乳化液黏度均偏大,这是由于SPI的乳化性和

起泡性较强,在均质分散的过程中易产生大量的气泡。喷雾干燥情况与黏度大小直接相关,黏度过大在喷雾干燥的过程中容易造成喷头堵塞,且粘壁现

象比较严重。对包埋率分析可知,复合壁材为 AG 和 MD 的微胶囊包埋率显著高于其他 3 种复合壁材 ($P < 0.05$),复合壁材为 SPI 和 β -CD 与 SPI 和 MD 的微胶囊包埋率无显著差异。综合分析,选择 AG 和 MD 作为复合壁材。

2.2 单因素试验

2.2.1 壁材比对微胶囊包埋率的影响

在固形物含量 30%、芯壁质量比 1:4、进风温度 150 °C 的条件下,考察壁材配比 (AG 与 MD 质量比) (1:3、1:2.5、1:2、1:1.5、1:1、1.5:1) 对微胶囊包埋率的影响,结果见图 1。

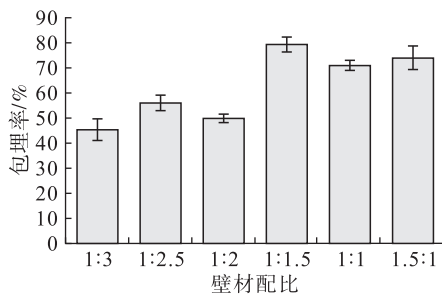


图 1 壁材比对微胶囊包埋率的影响

由图 1 可知,微胶囊的包埋率随着 AG 含量的增加呈现先增加后降低的趋势。AG 含量过低则不能完全乳化和包埋芯材,形成的乳化液不稳定,造成微胶囊的包埋率较低;MD 作为壁材填充剂,其含量过低不利于形成致密的囊膜,使得微胶囊化效率会有所下降。因此,选取壁材配比为 1:1.5。

2.2.2 芯壁质量比对微胶囊包埋率的影响

在固形物含量 30%、壁材配比 1:1、进风温度 150 °C 的条件下,考察芯壁质量比 (1:7、1:5、1:3、1:2、1:1) 对微胶囊包埋率的影响,结果见图 2。

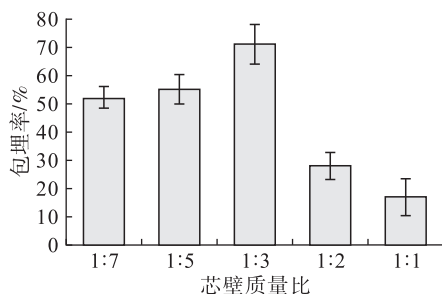


图 2 芯壁质量比对微胶囊包埋率的影响

由图 2 可知,芯壁质量比在 1:3 时,包埋率最高为 71%。增加薏米糠油的含量能够提高微胶囊的载油量,从而增大微胶囊的包埋率。当包埋达到饱和后,增加芯材的比例,造成表面油含量增大,降低微胶囊的包埋率,故选择芯壁质量比为 1:3。

2.2.3 固形物含量对微胶囊包埋率的影响

在壁材配比 1:1、芯壁质量比 1:4、进风温度

150 °C 的条件下,考察固形物含量 (10%、20%、30%、40%、50%) 对微胶囊包埋率的影响,结果见图 3。

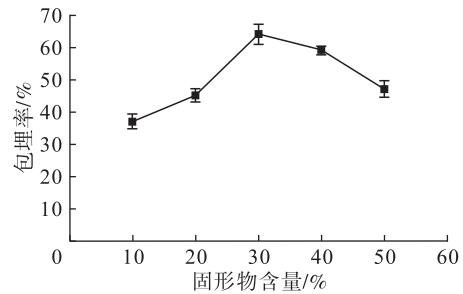


图 3 固形物含量对微胶囊包埋率的影响

由图 3 可知,固形物含量为 30% 时包埋率最高。增加固形物含量,喷雾时液滴中的壁材更容易成膜且致密性提高,Reineccius^[16] 也发现高固形物含量能得到更理想的微胶囊产品。但当固形物含量过高时,乳化液的黏度较大,容易造成喷头堵塞,同时水分蒸发速度受到影响,使得液滴表面脱水太慢,喷雾时易出现粘壁现象。因此,选取 30% 为最佳的固形物含量。

2.2.4 进风温度对微胶囊包埋率的影响

在壁材配比 1:1、芯壁质量比 1:4、固形物含量 30% 的条件下,考察进风温度 (150、160、170、180、190 °C) 对微胶囊包埋率的影响,结果见图 4。

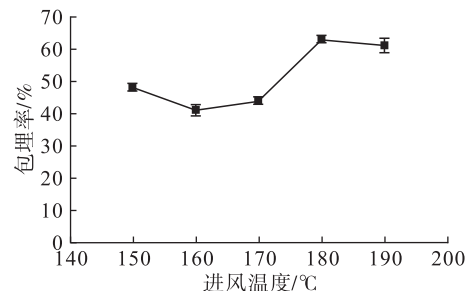


图 4 进风温度对微胶囊包埋率的影响

由图 4 可知,喷雾干燥进风温度为 180 °C 时,微胶囊的包埋率最高。进风温度低,微胶囊中的水分不能被完全蒸发,造成产品水分含量高,不利于贮藏;进风温度过高,水分蒸发太快,囊壁容易产生裂纹,使芯材从微胶囊内逸出,影响微胶囊产品的稳定性和包埋效果。因此,选择喷雾干燥进风温度为 180 °C。

2.3 响应面优化试验

2.3.1 响应面试验设计及结果

在单因素试验的基础上,固定进风温度为 180 °C,以壁材配比 (A)、芯壁质量比 (B)、固形物含量 (C) 为变量,包埋率 (Y) 为响应值,结合 Box - Behnken 试验设计优化薏米糠油微胶囊的制备工艺,响应面因素水平见表 2,响应面试验设计与结果见表 3。

表2 响应面试验因素水平

水平	A 壁材配比	B 芯壁质量比	C 固形物含量/%
1	1:2.0	1:4	25
0	1:1.5	1:3	30
-1	1:1.0	1:2	35

表3 响应面试验设计与结果

试验号	A	B	C	包埋率/%
1	1	1	0	70.13
2	0	0	0	85.67
3	0	-1	1	57.47
4	-1	0	-1	73.34
5	0	0	0	86.11
6	0	0	0	85.13
7	1	-1	0	49.28
8	0	-1	-1	50.71
9	1	0	-1	63.74
10	0	1	1	70.34
11	-1	0	1	77.79
12	-1	-1	0	64.34
13	-1	1	0	75.49
14	0	0	0	87.09
15	0	0	0	84.57
16	0	1	-1	65.26
17	1	0	1	69.10

对表3中的响应面试验结果进行多元回归分析,得到各个因素与薏米糠油微胶囊包埋率之间的多元二次回归模型方程: $Y = 85.71 - 4.84A + 7.43B + 2.71C + 2.43AB + 0.23AC - 0.42BC - 5.43A^2 - 15.48B^2 - 9.29C^2$ 。

回归模型方差分析见表4。

表4 回归模型方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	2 347.55	9	260.84	246.53	<0.000 1**
A	187.31	1	187.31	177.04	<0.000 1**
B	441.34	1	441.34	417.14	<0.000 1**
C	58.59	1	58.59	55.38	0.000 1**
AB	23.52	1	23.52	22.23	0.002 2**
AC	0.21	1	0.21	0.20	0.671 6
BC	0.71	1	0.71	0.67	0.441 0
A ²	124.07	1	124.07	117.26	<0.000 1**
B ²	1 008.42	1	1 008.42	953.11	<0.000 1**
C ²	363.64	1	363.64	343.70	<0.000 1**
残差	7.41	7	1.06		
失拟项	3.70	3	1.23	1.33	0.381 1
纯误差	3.70	4	0.93		
总和	2 354.96	16			

注:* $P < 0.05$,显著;** $P < 0.01$,极显著。

由表4可知,模型具有高度显著性($P < 0.000 1$),失拟项不显著($P > 0.05$),说明模型与试验拟合程

度好,试验误差小。模型的回归系数 $R^2 = 0.996 9$,调整系数 $R_{Adj}^2 = 0.992 8$,表示因素和响应值之间的回归相关性和可信度较高,可以用此模型对微胶囊化薏米糠油的工艺进行分析和预测。 A 、 B 、 C 、 AB 、 A^2 、 B^2 和 C^2 对微胶囊包埋率的影响极显著($P < 0.01$),交互项 AC 和 BC 对微胶囊包埋率的影响不显著。根据表4中 F 值的大小,分析各因素对包埋率的影响。各因素对响应值的影响程度大小为:芯壁质量比(B) > 壁材配比(A) > 固形物含量(C)。

2.3.2 最佳工艺条件的确定

利用 Design Expert 软件对非线性回归模型进行求解,确定出最佳的包埋条件为:壁材配比 1:1.3,芯壁质量比 1:3.21,固形物含量 30.68%。在最佳条件下的理论预测包埋率可以达到 87.63%。实际操作时,按照壁材配比 1:1.3,芯壁质量比 1:3.2,固形物含量 31%的条件进行 3 次平行验证试验,测得实际包埋率为 87.09%,与预测值的误差为 0.62%。预测值与实际值接近,说明响应面法得到的最佳工艺参数可靠。

2.4 热重(TG)分析(见图5)

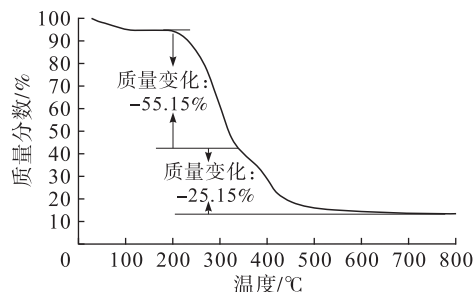


图5 薏米糠油微胶囊 TG 曲线

由图5可知,在程序升温情况下,薏米糠油微胶囊的质量有较大变化,主要可以分为3个阶段。第一阶段在 30 ~ 112 °C,微胶囊质量的变化主要为微胶囊中的水分及表面油脂氧化分解造成的质量损失,占整个微胶囊质量的 5% ~ 6%。第二阶段是 200 ~ 353 °C, TG 曲线迅速下降,其质量损失达到 55.15%,说明薏米糠油微胶囊在该阶段发生了分解,薏米糠油暴露出来被氧化分解造成质量损失。第三个阶段为 353 ~ 550 °C,该范围的质量损失为 25%左右,其质量变化主要来源于囊壁中壁材的分解。根据微胶囊中薏米糠油氧化分解的温度范围可知,薏米糠油微胶囊的热稳定性较好。

2.5 差示量热扫描(DSC)分析

DSC 能分析微胶囊颗粒发生相变时的起始温度,并了解微胶囊产品的耐热情况。AG、MD 及薏米糠油微胶囊的琉璃化转变温度(T_g)见表5。

表5 AG、MD与薏米糠油微胶囊的玻璃化转变温度

样品	$T_g/^\circ\text{C}$
AG	85.1
MD	34.6
薏米糠油微胶囊	35.1

由表5可知,AG、MD和薏米糠油微胶囊的 T_g 分别为85.1、34.6 $^\circ\text{C}$ 和35.1 $^\circ\text{C}$,薏米糠油微胶囊的 T_g 介于AG和MD之间。薏米糠油微胶囊的 T_g 为35.1 $^\circ\text{C}$,高出常温贮藏条件,将产品置于常温贮藏时可保证微胶囊处于玻璃态,此时体系中分子扩散和化学反应速率较低^[17],在薏米糠油微胶囊中表现为氧化、薏米糠油逸失等现象缓慢。表明微胶囊技术能有效减缓油脂氧化,有助于提高薏米糠油的稳定性,延长其货架期。

3 结论

本试验用具有乳化性的复合壁材对薏米糠油进行包埋,制备薏米糠油微胶囊。响应面法优化喷雾干燥制备薏米糠油微胶囊的最佳包埋条件为:壁材配比(AG与MD质量比)1:1.3,芯壁质量比1:3.2,固形物含量31%,乳化分散15 min,30 MPa均质2次,进风温度180 $^\circ\text{C}$ 。在最佳包埋条件下,薏米糠油微胶囊包埋率为87.09%。通过TG和DSC分析薏米糠油微胶囊的热稳定性,其 T_g 为35.1 $^\circ\text{C}$,热稳定性较好,在常温下贮藏呈玻璃态,具有良好的贮藏稳定性,表明微胶囊技术能提高薏米糠油对热的稳定性,有利于延长薏米糠油的贮藏期。提高微胶囊的包埋率和载油量能拓宽其应用范围,本试验方法中未额外添加乳化剂,减少了乳化剂的使用,制备的微胶囊包埋率一般,因此需要进一步探究,在保证包埋率的同时提高微胶囊的载油量。

参考文献:

[1] HUANG B W, CHIANG M T, YAO H T, et al. The effect of adlay oil on plasma lipids, insulin and leptin in rat [J]. *Phytomedicine*, 2005, 12(6/7): 433 - 439.

[2] 蔡莹,汪岳刚,吴金鸿,等. 超临界 CO_2 流体提取薏仁米糠油及其脂肪酸成分分析[J]. *食品与药品*, 2012, 14(9): 309 - 312.

[3] 林莉,秦礼康,刘荣林,等. 响应面法优化水酶法提取薏米糠油工艺研究[J]. *中国油脂*, 2015, 40(4): 1 - 5.

[4] WU T T, CHARLES A L, HUANG T C. Determination of the contents of the main biochemical compounds of adlay (*Coxi lachrymal - jobi*) [J]. *Food Chem*, 2007, 104(4):

1509 - 1515.

[5] LEE M Y, LIN H Y, CHENG F, et al. Isolation and characterization of new lactam compounds that inhibit lung and colon cancer cells from adlay (*Coix lachryma - jobi* L. var. *ma - yuen* Stapf) bran [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(6): 1993 - 1939.

[6] HUANG D W, WU C H, SHIH C K, et al. Application of the solvent extraction technique to investigation of the anti - inflammatory activity of adlay bran [J]. *Food Chem*, 2014, 145(7): 445 - 453.

[7] CHEN H J, SHIH C K, HSU H Y, et al. Mast cell - dependent allergic responses are inhibited by ethanolic extract of adlay (*Coix lachryma - jobi* L. var. *ma - yuen* Stapf) testa [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(4): 2596 - 2601.

[8] CHEN H, LIN Y, CHIANG W. Immunomodulatory activity of adlay bran and its phenolic components [J]. *Planta Med*, 2010, 76(12): 1162 - 1165.

[9] FRASCARELI E C, SILVA V M, TONON R V, et al. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying [J]. *Food Bioprod Process*, 2012, 90(3): 413 - 424.

[10] QUISPE - CONDORI S, SALDAÑA M D A, TEMELLI F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2011, 44(9): 1880 - 1887.

[11] HASHTJIN A M, ABBASI S. Nano - emulsification of orange peel essential oil using sonication and native gums [J]. *Food Hydrocoll*, 2015, 44(44): 40 - 48.

[12] 吴育廉,刘义. 以 β -环糊精为壁材制备薏苡仁酯微胶囊的工艺研究[J]. *现代食品科技*, 2006, 22(4): 179 - 180.

[13] 李卫红,王喜明,赵红革. 薏苡仁油 β -环糊精包合工艺研究[J]. *中药新药与临床药理*, 2014, 25(5): 624 - 628.

[14] VENIL C K, KHASIM A R, ARULDASS C A, et al. Microencapsulation of flexirubin - type pigment by spray drying: characterization and antioxidant activity [J]. *Int Biodeter Biodegr*, 2016, 113: 350 - 356.

[15] 王永华. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2011.

[16] REINECCIUS G A. The spray drying of food flavors [J]. *Dry Technol*, 2004, 22(6): 1289 - 1324.

[17] 程丹,傅玉颖,梅子,等. 响应曲面法优化酵母微胶囊化核桃油工艺[J]. *中国食品学报*, 2013, 13(11): 28 - 34.