

茶多酚微胶囊的理化特性及其在油脂中的抗氧化性能

姚云平¹, 陈丽媛¹, 刘丹¹, 于森航¹, 李昌模^{1,2}

(1. 天津科技大学 食品科学与工程学院, 食品营养与安全教育部重点实验室, 天津 300457;

2. 桂发祥十八街麻花食品(天津)有限公司, 天津 300221)

摘要: 为了提高茶多酚在油脂体系中的利用度, 以辛烯基琥珀酸淀粉钠为壁材, 通过喷雾干燥法制备茶多酚微胶囊。对茶多酚微胶囊的形貌特征、粒度分布、溶解度和热稳定性进行分析, 并将其应用于大豆油中, 通过测定加速氧化过程中的全氧化值进行货架期预测。结果表明: 茶多酚微胶囊颗粒粒径分布均匀, 球体表面凹陷, 热稳定性好; 在 25 °C 下, 添加 200 mg/kg 茶多酚微胶囊的大豆油货架期可以延长至 249.89 d, 与未添加茶多酚微胶囊的大豆油相比货架期延长了 79 d。

关键词: 辛烯基琥珀酸淀粉钠; 茶多酚; 微胶囊; 抗氧化性; 货架期

中图分类号: TS202.3; TS201.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2021)10-0116-05

Physicochemical characteristics of tea polyphenol microcapsules and its antioxidant properties in oils

YAO Yunping¹, CHEN Liyuan¹, LIU Dan¹, YU Miaohang¹, LI Changmo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Food Nutrition and Safety of Ministry of Education, College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Gui Faxiang

18th Street Mahua Food (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300221, China)

Abstract: In order to improve the utilization of tea polyphenols in oil systems, tea polyphenol microcapsules were prepared by using sodium starch octenyl succinate as wall material and spray drying method. The morphology, particle size distribution, solubility and thermal stability of tea polyphenol microcapsules were analyzed. The tea polyphenol microcapsules were added in soybean oil, and the shelf life of the oil was predicted by measuring the total oxidation value in the accelerated oxidation process. The results showed that the particle size distribution of the tea polyphenol microcapsules was uniform, the spherical surface was concave, and the thermal stability was good. At 25 °C, the shelf life of the soybean oil with 200 mg/kg tea polyphenol microcapsules could be up to 249.89 d, which was 79 d longer than that of soybean oil without tea polyphenol microcapsules.

Key words: sodium starch octenyl succinate; tea polyphenols; microcapsules; antioxidant property; shelf life

茶多酚是从茶叶中提取的天然物质, 具有调节机体免疫功能^[1]、延缓细胞衰老^[2]、抗癌^[3-4]、抗氧化^[5-6]等多种生理功能, 被广泛应用于医疗保健、食品、日用化妆品等行业。但由于含有大量的酚羟基结构, 茶多酚脂溶性差, 在油脂和富油食品中的使用

受限。

目前, 将茶多酚添加到油脂体系中发挥其抗氧化作用已有相关报道^[7], 也有学者对茶多酚进行改性增加其脂溶性。茶多酚的改性方法主要有溶剂法、乳化法、化学改性法。溶剂法易导致油脂的烟点升高, 挥发物检测不合格^[8]; 乳化法易导致油脂的挥发物含量、水分指标不合格; 而化学改性法虽可提高茶多酚的脂溶性, 但茶多酚的抗氧化能力减弱, 且存在副产物多、溶剂残留等问题^[9]。

微胶囊技术是一种将固态、液态或气态材料作为芯材包在微型密封颗粒中的技术, 微胶囊直径范

收稿日期: 2020-12-03; 修回日期: 2021-08-02

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1606202); 国家自然科学基金青年基金项目(31901650)

作者简介: 姚云平(1985), 女, 讲师, 博士, 研究方向为油脂营养与安全(E-mail) yaoyunping1314@163.com。

通信作者: 李昌模, 教授(E-mail) licm@tust.edu.cn。

围1~1 000 nm,可用作微胶囊壁材的材料有蛋白质类、多糖类、植物胶类、淀粉及其衍生物类。辛烯基琥珀酸淀粉钠是两亲化合物,乳化性能高,作为微胶囊壁材展现出的优良性能受到了广泛关注,成为微胶囊壁材应用的热点^[10]。因此,本文以提高茶多酚在油脂体系中的溶解度为出发点,拟以辛烯基琥珀酸淀粉钠为壁材,包埋茶多酚制备脂溶性茶多酚微胶囊,进一步拓展其应用范围,以期在水溶性功能成分在脂质食品体系中的应用提供理论和实验基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

茶多酚(98%)、辛烯基琥珀酸淀粉钠、硫代硫酸钠、没食子酸、碘化钾、酚酞、氢氧化钾、异辛烷、可溶性淀粉、冰乙酸、异丙醇、2,4-二硝基苯肼、*p*-茴香胺试剂,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;特丁基对苯二酚(TBHQ,98%),分析纯;蔗糖酯(HLB值=5),分析纯,三菱化学株式会社;一级大豆油,中粮福临门食品营销有限公司提供。

1.1.2 仪器与设备

Evolution 300 紫外-可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司;SU-1510 扫描电子显微镜,日本日立公司;Bettersize 2000B 激光粒度仪,丹东百特仪器有限公司;TGA-Q50 热重分析仪,美国TA公司;BA-PW1000 喷雾干燥器。

1.2 实验方法

1.2.1 茶多酚微胶囊的制备

取500 mL烧杯,加入5 g辛烯基琥珀酸淀粉钠和100 mL超纯水,在室温下磁力搅拌30 min,使辛烯基琥珀酸淀粉钠完全溶解;再迅速加入1 g蔗糖酯,继续搅拌30 min,使蔗糖酯溶解;按芯壁质量比1:4加入茶多酚,搅拌1 h,使茶多酚完全均匀分散于体系中;将茶多酚溶液均质后进行喷雾干燥(进风温度100℃,出风温度40~45℃,进料流速3.5 mL/min),制得茶多酚微胶囊。

1.2.2 茶多酚包埋率的计算

包埋率按公式(1)计算。

$$Y = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y 为茶多酚包埋率; m_0 为微胶囊茶多酚总含量,g; m_1 为微胶囊表面茶多酚含量,g。

茶多酚微胶囊中茶多酚总含量根据芯壁比等计算获得,而表面茶多酚含量采用福林酚比色法测定。福林酚试剂在碱性条件下可氧化茶多酚的羟基基团并显蓝色,在765 nm波长处有最大吸收,据此用没食子酸

作校正标准曲线($y = 0.0946x + 0.0396, R^2 = 0.9997$)进行定量。取0.1 g茶多酚微胶囊溶于15 mL水中,涡旋摇匀2 min,将上清液适量稀释后进行测定,根据标准曲线方程计算微胶囊表面茶多酚含量。

1.2.3 茶多酚微胶囊的理化特性分析

形貌特征:用牙签沾取适量的样品于导电碳胶带上,用洗耳球吹去多余粉末,进行喷金处理,通过扫描电子显微镜采集图像进行分析。

粒度分布:将样品放入乙醇中使其分散均匀,通过激光粒度仪测定样品的粒度分布。

溶解性:取一定质量的大豆油于透明玻璃瓶中,分别按300、600、900 mg/kg的添加量加入茶多酚或茶多酚微胶囊(以儿茶素含量为基准)并搅拌,观察大豆油是否出现浑浊现象。

热稳定性:通过热重分析仪测定样品的热稳定性。称取5 mg茶多酚微胶囊平铺于坩埚中,升温(升温程序:2 min从室温(25℃)升至35℃,平衡900 s使炉体温度与样品温度一致,氮气环境下以5℃/min升至600℃),测定质量变化情况。

1.2.4 茶多酚微胶囊在油脂中的抗氧化能力测试

1.2.4.1 油样的制备

以未加抗氧化剂的大豆油为空白,以添加200 mg/kg TBHQ的大豆油为对照组。向大豆油中分别添加100、200 mg/kg的茶多酚微胶囊(以儿茶素含量为基准),得到茶多酚微胶囊组。

1.2.4.2 油样的加热处理

准确称取100 g油样于烧杯中,置于(60±1)℃恒温干燥箱中,分别于0、2、4、6、8 d取样20 g,冷却至室温,氮吹并于-20℃保存待分析。准确称取100 g油样置于(180±1)℃油浴进行加热,分别在加热0、1、3、5 h时取样20 g,冷却至室温,氮吹并于-20℃保存待分析。

1.2.4.3 油脂氧化指标的测定

根据GB 5009.227—2016测定过氧化值,根据GB/T 24304—2009测定*p*-茴香胺值,按下式计算全氧化值^[11-12]。

$$V_T = 2 \times V_{PO} + V_{p-AN} \quad (2)$$

式中: V_T 为油样全氧化值,mmol/kg; V_{PO} 为油样过氧化值,mmol/kg; V_{p-AN} 为油样*p*-茴香胺值。

1.2.4.4 油脂货架期的预测

将装有油样的烧杯敞口置于(60±1)℃恒温烘箱中,持续8 d,每隔2 d取样检测过氧化值和*p*-茴香胺值。根据测试油样在不同时间的全氧化值拟合回归方程,将全氧化值的最高允许限量30 mmol/kg作为大豆油货架期的终点,计算添加茶多酚微胶囊

的大豆油在 60℃ 下的货架期。依据 60℃ 与 25℃ 货架期寿命系数为 16 倍计算^[7], 预测油样在 25℃ 下的货架期。

2 结果与讨论

2.1 茶多酚微胶囊的理化特性

按照 1.2.1 方法以辛烯基琥珀酸淀粉钠为壁材, 茶多酚为芯材, 蔗糖酯为乳化剂, 通过喷雾干燥

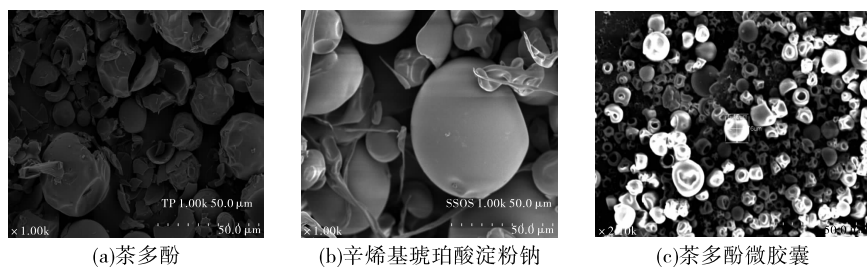


图 1 茶多酚微胶囊的扫描电镜图

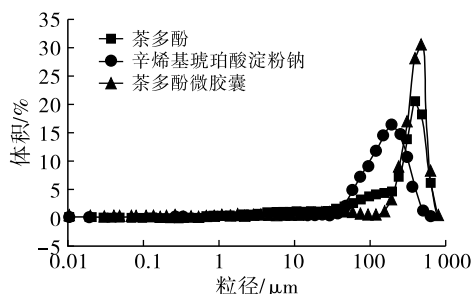


图 2 茶多酚微胶囊的粒度分布

由图 1、图 2 可知: 茶多酚为大小不一的球状颗粒, 表面有皱褶, 平均粒径为 477 μm , 比表面积为 0.027 m^2/g ; 辛烯基琥珀酸淀粉钠呈现较为规则的椭球形或圆形, 颗粒完整且表面光滑, 平均粒径为 287 μm , 比表面积为 0.167 m^2/g ; 茶多酚微胶囊颗粒呈现圆球形, 无粘连结块现象, 表面凹陷(可能是

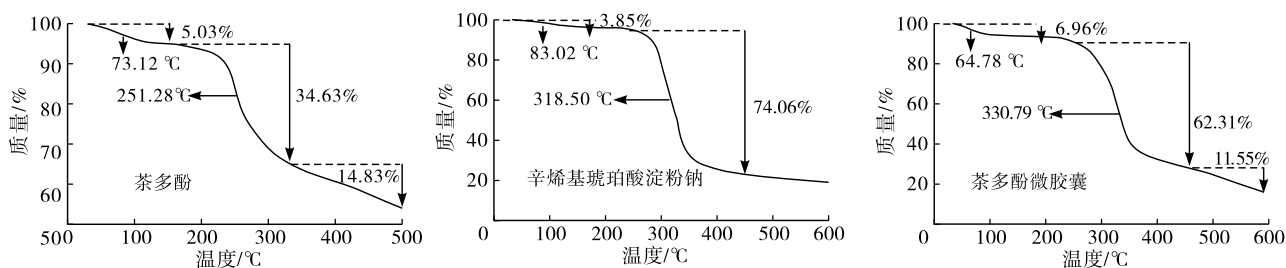


图 3 茶多酚微胶囊的热重图

由图 3 可知, 茶多酚微胶囊在 25 ~ 600℃ 之间一共发生了 3 次失重, 总共失重 80.82%。第 1 次失重发生在室温到 65℃ 左右, 失重率为 6.96%, 是由自由水和结合水的蒸发量较多导致的; 第 2 次失重最大, 发生在 330.79℃, 失重率为 62.31%, 与茶多酚(最大失重温度 251.28℃) 和辛烯基琥珀酸淀粉钠(最大失重温度 318.50℃) 相比, 茶多酚微胶囊最大失重温度提高, 说明茶多酚微胶囊结构稳定致密; 第

法制备茶多酚微胶囊, 经测定所得微胶囊茶多酚包埋率为 94.26%。对所制备的茶多酚微胶囊进行理化特性分析。

2.1.1 形貌特征及粒度分布

对茶多酚、辛烯基琥珀酸淀粉钠、茶多酚微胶囊的形貌特征进行分析, 并对其粒度分布进行测定, 结果分别见图 1 和图 2。

在喷雾干燥过程中失去水分造成的), 茶多酚微胶囊平均粒径(490 μm) 大于茶多酚和辛烯基琥珀酸淀粉钠的平均粒径。结果说明辛烯基琥珀酸淀粉钠对茶多酚的包埋作用改变了自身的理化性质, 经喷雾干燥后颗粒大小发生变化。

2.1.2 溶解性

按 1.2.3 方法测试茶多酚微胶囊的溶解性。结果表明: 添加到大豆油中的茶多酚会沉淀在底部, 这是因为茶多酚含有大量的酚羟基结构, 难溶于油脂; 而添加 300、600、900 mg/kg 茶多酚微胶囊的大豆油澄清透明。结果说明以辛烯基琥珀酸淀粉钠为壁材, 利用喷雾干燥法制备的茶多酚微胶囊在很大程度上改善了茶多酚在油脂中的溶解性。

2.1.3 茶多酚微胶囊的热稳定性(见图 3)

3 次失重阶段从 350℃ 开始, 失重率为 11.55%。茶多酚微胶囊在 350℃ 质量持续下降, 失重速率减缓, 最终形成了表面致密、坚固而内部多孔疏松的黑色焦化物^[13-14]。说明茶多酚微胶囊表现出较好的热稳定性。

2.2 茶多酚微胶囊在油脂中的抗氧化能力

2.2.1 60℃ 加热不同时间的过氧化值

将油样在 (60 ± 1)℃ 条件下进行加速氧化实

验,考察油样过氧化值随加热时间的变化情况,结果如图4所示。

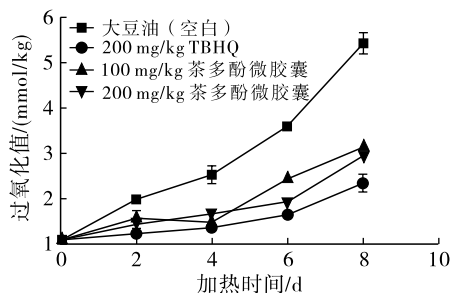


图4 60℃下油样过氧化值随加热时间的变化

由图4可知,在8 d的加速氧化时间内,未添加抗氧化剂的大豆油过氧化值呈明显上升趋势(增加了4.29 mmol/kg),添加200 mg/kg TBHQ的大豆油过氧化值升幅最小(增加了1.19 mmol/kg),添加100 mg/kg和200 mg/kg茶多酚微胶囊的大豆油过氧化值增量(2.05 mmol/kg和1.90 mmol/kg)均高于添加200 mg/kg TBHQ的大豆油,与以往的研究结果即茶多酚在油脂中的抗氧化能力次于TBHQ一致^[7]。在4 d的加速氧化时间内,茶多酚微胶囊添加量对大豆油的抗氧化效果差异不显著;加速氧化时间在4~8 d时,添加200 mg/kg茶多酚微胶囊的大豆油的过氧化值比添加100 mg/kg茶多酚微胶囊的大豆油低。

2.2.2 180℃加热不同时间的过氧化值

将油样在(180±1)℃条件下进行高温加速氧化实验,考察油样过氧化值随加热时间的变化情况,结果如图5所示。

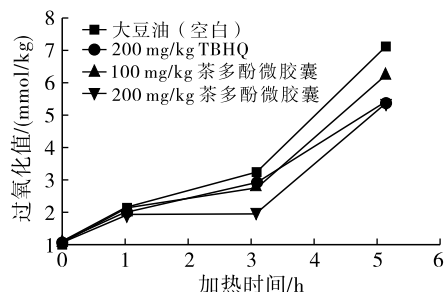


图5 180℃下油样过氧化值随加热时间的变化

由图5可知,随着加热时间的延长,所有油样的过氧化值均呈增加趋势,但TBHQ和茶多酚微胶囊的添加均抑制了大豆油中过氧化物的形成。加热1 h之前,空白组、对照组及茶多酚微胶囊组油样过氧化值无显著性差异;加热1~5 h时,随着茶多酚微胶囊添加量的增加,大豆油中过氧化物的生成量显著降低,且添加200 mg/kg茶多酚微胶囊的大豆油的过氧化值均低于添加相同剂量TBHQ的大豆油(除加热5 h)。这是由于茶多酚微胶囊在180℃条件下壁材破裂,使包裹在内的茶多酚完全释放,与大豆油中的脂质自由基或含氧脂质自由基反应,终止链反应而抑制油脂氧化。而加热到5 h时,添加200 mg/kg茶多酚微胶囊的大豆油的过氧化值与添加相同剂量TBHQ的大豆油相同,这可能是由于部分茶多酚被高温裂解,与脂质自由基反应能力减弱导致过氧化物含量增加。

2.2.3 油脂货架期预测

通过60℃烘箱法测得油样的过氧化值和*p*-茴香胺值,结果见表1。

表1 样品在加速氧化过程中的过氧化值与*p*-茴香胺值

样品	过氧化值/(mmol/kg)					<i>p</i> -茴香胺值				
	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d
大豆油(空白)	1.12±0.02 ^b	2.01±0.03 ^d	2.58±0.14 ^d	3.59±0.07 ^d	5.41±0.24 ^d	2.87±0.06 ^b	4.00±0.04 ^a	5.27±0.12 ^b	6.81±0.24 ^d	8.39±0.53 ^c
200 mg/kg TBHQ	1.17±0.03 ^c	1.26±0.03 ^a	1.38±0.12 ^a	1.68±0.03 ^a	2.36±0.14 ^a	2.85±0.06 ^b	4.03±0.06 ^a	5.16±0.13 ^a	6.16±0.12 ^a	6.84±0.13 ^b
100 mg/kg 茶多酚微胶囊	1.07±0.05 ^a	1.59±0.11 ^c	1.58±0.05 ^b	2.46±0.05 ^c	3.12±0.04 ^c	2.78±0.10 ^a	4.67±0.06 ^c	5.54±0.23 ^c	6.21±0.24 ^b	6.68±0.25 ^a
200 mg/kg 茶多酚微胶囊	1.09±0.06 ^a	1.47±0.11 ^b	1.68±0.04 ^c	1.95±0.03 ^b	2.99±0.12 ^b	2.92±0.08 ^c	4.44±0.07 ^b	5.27±0.12 ^b	6.38±0.24 ^c	6.88±0.22 ^b

注:同列数据后的不同小写字母表示差异显著,即 $p < 0.05$ 。

根据表1结果计算油样全氧化值,并预测添加茶多酚微胶囊大豆油的货架期,对大豆油的全氧化值进行回归,得到回归方程和相关系数,结果见表2。根据一级反应回归方程,预测添加TBHQ和茶多酚微胶囊的大豆油在25℃(室温)下货架期的理论值,结果见表3。

由表3可知,大豆油空白样品在25℃条件下货架期为170.88 d,添加TBHQ和茶多酚微胶囊都可以延长大豆油的货架期。茶多酚微胶囊添加量为100 mg/kg时可延长货架期至238.51 d,添加量为200 mg/kg时可延长货架期至249.89 d。与大豆油空白样品相比,添加200 mg/kg茶多酚微胶囊可将

货架期延长 79 d。

表 2 加热大豆油全氧化值(60℃)的回归方程

样品	回归方程	相关系数(R^2)
大豆油(空白)	$Y = 5.4149e^{0.1603x}$	0.9962
200 mg/kg TBHQ	$Y = 5.2708e^{0.0990x}$	0.9987
100 mg/kg 茶多酚微胶囊	$Y = 5.4757e^{0.1141x}$	0.9557
200 mg/kg 茶多酚微胶囊	$Y = 5.4505e^{0.1092x}$	0.9837

注:Y 为全氧化值,mmol/kg;x 为储存时间,d。

表 3 添加不同浓度茶多酚微胶囊的大豆油货架期(25℃)

样品	货架期预测/d
大豆油(空白)	170.88
200 mg/kg TBHQ	281.05
100 mg/kg 茶多酚微胶囊	238.51
200 mg/kg 茶多酚微胶囊	249.89

3 结 论

本文利用辛烯基琥珀酸淀粉钠为壁材,包埋茶多酚制备脂溶性茶多酚微胶囊,对茶多酚微胶囊的理化特性以及其对大豆油的抗氧化能力进行分析。结果表明,这种制备方法可以使天然抗氧化剂茶多酚在大豆油中的溶解量提高到 900 mg/kg。在大豆油体系中,200 mg/kg 的茶多酚微胶囊可以有效抑制油脂氧化,延长货架期;在 180℃ 高温条件下,茶多酚微胶囊的抗氧化效果优于 TBHQ。因此,脂溶性茶多酚微胶囊将会成为一种极具潜力的天然抗氧化剂。

参考文献:

- [1] ZHANG R, LIU L L, WANG X W, et al. Dietary tea polyphenols induce changes in immune response and intestinal microbiota in Koi carp, *cyprinus carpio*[J/OL]. Aquaculture,2020,516:734636[2020-02-03]. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.734636>.
- [2] AHMED N A, RADWAN N M, ABOUL H S, et al. The antioxidant effect of green tea mega EGCG against electromagnetic radiation - induced oxidative stress in the hippocampus and striatum of rats [J]. Electromagn Biol Med, 2017,36:63-73.
- [3] FUJIKI H, SUEOKA E, WATANABE T, et al. Synergistic enhancement of anticancer effects on numerous human cancer cell lines treated with the combination of EGCG, other green tea catechins, and anticancer compounds[J]. J Cancer Res Clin,2015,141:1511-1522.
- [4] CHUNG L Y, CHEUNG T C, KONG S K, et al. Induction of apoptosis by green tea catechins in human prostate cancer DU145 cells[J]. Life Sci, 2001, 68:1207-1214.
- [5] YAN Z M, ZHONG Y Z, DUAN Y H, et al. Antioxidant mechanism of tea polyphenols and its impact on health benefits[J]. Anim Nutr, 2020,6:115-123.
- [6] ANNUNZIATA G, MAISTO M, SCHISANO C, et al. Colon bioaccessibility and antioxidant activity of white, green and black tea polyphenols extract after in vitro simulated gastrointestinal digestion [J/OL]. Nutrients, 2018,10(11):1711[2020-12-03]. <https://doi.org/10.3390/nu10111711>.
- [7] 邓金良,刘玉兰,肖天真,等. 不同抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性及预测货架期的影响[J]. 中国油脂,2019,44(8):35-40.
- [8] 应乐,蒋晓翠,姚波. 脂溶性茶多酚抗氧化性能的研究及应用[J]. 中国食品添加剂,2012(S1):110-117.
- [9] 聂芋,孔琪,沈春艳. 豆油脂肪酸茶多酚的制备及其在油脂中的抗氧化性能[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(3):93-95.
- [10] COMUNIAN T A, MONTERRY - QUINTERO E S, THOMAZINI M. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray - dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch - based carrier systems[J]. Food Bioprod Process, 2013, 91(1):28-36.
- [11] GHNIMI S, BUDILARTO E, KAMAL - ELDIN A. The new paradigm for lipid oxidation and insights to microencapsulation of *omega* - 3 fatty acids[J]. Compr Rev Food Sci F, 2017,16(6):1206-1218.
- [12] PATSIOURA A, ZIAIIFAR A M, SMITH P, et al. Effects of oxygenation and process conditions on thermo - oxidation of oil during deep - frying [J]. Food Bioprod Process, 2017,101:84-99.
- [13] BISWAS B, PANDEY N, BISHT Y, et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk[J]. Bioresour Technol, 2017, 237:57-63.
- [14] ALBIS A, ORTIZ E, SUAREZ A, et al. TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*) [J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 115:275-283.