

综合利用

维生素 E 微胶囊的理化性质表征

马云标,朱科学,周惠明

(江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122)

摘要:采用超声波辅助 β -环糊精(β -CD)对维生素 E 进行包埋,然后再加入乳清浓缩蛋白(WPC)对其进行二次包埋来制备维生素 E 微胶囊。通过扫描电镜(SEM)发现微胶囊产品与物理混合物的微观形态存在较大差异;在微胶囊产品的差示热扫描(DSC)图谱中出现了一个新的吸热峰;傅里叶变换红外光谱(FT-IR)显示,在微胶囊产品中没有发现维生素 E 的特征峰并且存在较强的氢键效应;微胶囊产品的 X-射线衍射图谱与物理混合物以及 β -环糊精的图谱大不相同,在多处变化明显;以上的实验结果证实了维生素 E 已经被 β -环糊精和乳清浓缩蛋白包埋,并且维生素 E 与 β -环糊精之间发生氢键作用形成包合物。

关键词:维生素 E 微胶囊;理化性质;SEM;DSC;FT-IR;X-射线衍射

中图分类号:TQ645.9

文献标志码:A

文章编号:1003-7969(2010)01-0055-05

Physicochemical characteristics of microencapsulated vitamin E

MA Yunbiao, ZHU Kexue, ZHOU Huiming

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Vitamin E was microencapsulated in β -cyclodextrin with ultrasound-assisted and then embedded in whey protein concentrate. The results of SEM showed that the microstructures of microcapsules were very different from that of physical mixtures. A new endothermic peak appeared on the DSC patterns of microencapsulated vitamin E. The result of FT-IR revealed that the characteristic peaks of vitamin E did not exist on IR spectrograms of microcapsules, and there was strong hydrogen bonding effect in products. There were many obvious changes on X-ray diffraction patterns of the microencapsulated vitamin E, compared to patterns of physical mixtures and β -cyclodextrin. These results showed that vitamin E had been embedded in β -cyclodextrin and whey protein concentrate, and there were strong hydrogen bonding effects between vitamin E and β -cyclodextrin.

Key words: microencapsulated vitamin E; physicochemical characteristics; SEM; DSC; FT-IR; X-ray

微胶囊技术是用成膜材料包埋一些具有反应活性、敏感性或挥发性的固体、液体或气体来保护芯材免受不利环境因素如温度、光线、氧气、湿度、pH 等影响,以此来提高产品的稳定性和货架期,扩展芯材的应用范围,并控制芯材释放的一种技术^[1-3]。维

生素 E 属于脂溶性的热敏物质,难以与水溶性物质混溶,因此难以均匀地添加到水溶性食品中,且紫外线、碱以及氧等都能破坏维生素 E,限制其在食品工业中的应用。将维生素 E 制成微胶囊,既能保持维生素 E 固有的性质,又能克服其易氧化和不溶于水的缺点。维生素 E 微胶囊产品可用于面包或点心制品、饮料、饼干类、保健食品以及营养强化食品等方面,具有广阔的应用前景。

β -环糊精(β -CD)有一个相对疏水的中心和一个相对亲水的表面,所以它在水中会和相适合的客体物质发生包结络合反应,从而使客体“镶嵌”在环中间,对客体物质起到一定的保护作用^[4,5]。但由于 β -环糊精的分子空间大小有限,并且传统的

收稿日期:2009-07-04

基金项目:国家科技支撑计划“功能因子生物活性稳态化技术的研究”(2006BAD27B04)

作者简介:马云标(1986),男,硕士研究生,主要从事方便食品及品质改良方面的研究工作(E-mail) mybaoxq@163.com。

通讯作者:周惠明,教授,博士生导师(E-mail) hmzhou@jiangnan.edu.cn。

β -环糊精法制备维生素 E 微胶囊反应时间较长,为了提高 β -环糊精法制备微胶囊时的载量、缩短微胶囊的制备时间,本文采用超声波辅助 β -环糊精对维生素 E 进行包埋,而后再加入壁材对其进行二次包埋。利用扫描电镜 (SEM)、差示热扫描 (DSC)、傅里叶变换红外光谱扫描 (FT-IR) 和 X-射线衍射技术对维生素 E 微胶囊进行分析表征。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂

天然维生素 E (90%): 江苏春之谷生物制品有限公司; 乳清浓缩蛋白 (WPC, 80%): 上海爱兰比国际贸易有限公司; β -环糊精, 无水乙醇, 石油醚 (30~60℃): 国药集团化学试剂公司的分析纯试剂。

1.2 仪器、设备

GZX-GF101-3S 电热恒温鼓风干燥箱, QUANTA-200 扫描电镜 (荷兰 FEI 公司), DSC-7 差示热扫描分析仪 (美国 Perkin Elmer 公司), NEXUS470 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), D8 Advance 型 X-射线衍射仪 (德国 Bruker AXS 公司)。

1.3 方法

1.3.1 维生素 E 微胶囊的制备 在维生素 E 与 β -环糊精的比例为 15:85、固形物含量为 15%、超声功率 360 W (溶液总质量为 160 g 左右)、超声时间为 45 min、乳清浓缩蛋白添加量为 3% 的条件下制备维生素 E 微胶囊。具体操作为: 称取一定量的 β -环糊精, 加到一定量的蒸馏水中, 于 70℃ 水浴下搅拌溶解, 然后将溶于少量无水乙醇的一定量的维生素 E 加到 β -环糊精溶液中, 搅拌均匀, 再将溶液置于超声波下处理一定时间, 而后加入乳清浓缩蛋白, 搅拌一定时间使溶液均匀, 静置, 抽滤, 50℃ 烘箱干燥 16 h, 研磨成粉, 得到微胶囊产品。所得到的微胶囊粉末用石油醚洗涤 2~3 次, 可以认为微胶囊表面基本没有维生素 E, 然后进行分析。

1.3.2 物理混合物的制备 称取与维生素 E 微胶

囊产品中相同比例的 β -环糊精、乳清浓缩蛋白以及芯材维生素 E, 置于研钵中, 研磨 5 min, 使其混合均匀, 即得到物理混合物。

1.3.3 微观结构的扫描电镜观察 将样品置于玻璃皿内, 用 1% 的四氧化锇气体固定, 用双面胶将其粘在样品台上, 离子溅射后用扫描电镜观察微胶囊产品和物理混合物表面结构。

1.3.4 DSC 分析 称取样品 (5.40 ± 0.02) mg 于铝盒中, 封口后放入 DSC 仪器中, 以空铝盒作为参比进行扫描。扫描范围为 30~250℃, 升温速率为 10℃/min, 氮气的流速为 20 mL/min^[6]。

1.3.5 傅里叶变换红外光谱扫描 利用 KBr 压片法制备固体样品, 液体采用液膜法进行扫描。分析条件为: 扫描波长 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32, 检测器 DTGS^[7]。

1.3.6 X-射线衍射分析 样品的 X-射线衍射分析采用铜靶, K α 射线 ($\lambda = 0.154$ nm), 功率为 1 600 W (40 kV × 40 mA), 采用 NaI 晶体闪烁计数器/固体探测器测量 X-射线的强度, 扫描范围为 4° ≤ 2 θ ≤ 50°, 步长为 0.02°, 扫描速度 4°/min。发散狭缝、防散射狭缝、接受狭缝设置分别为 1、1、0.1 mm^[8]。

2 结果与讨论

2.1 物理混合物和微胶囊的微观形态

用扫描电子显微镜对样品微观结构进行观察, 图 1 和图 2 分别为物理混合物和维生素 E 微胶囊产品的表面结构扫描电镜图。如图 1 所示, 由于物理混合物中维生素 E 没有被包埋, 颗粒之间聚集成团, 凝聚在一起。由图 2 可以发现, 用 β -环糊精进行包埋再用乳清浓缩蛋白进行二次包埋的微胶囊产品的颗粒大小以及其形态呈现出一种偏扁的不规则状态, 颗粒没有聚集在一起。微胶囊产品与物理混合物的微观形态存在着很大差异, 这表明微胶囊产品可能有新的固相存在^[9]。但是扫描电镜图并不能说明维生素 E 微胶囊就一定已经形成, 还需要进行佐证。



图 1 物理混合物的表面结构扫描电镜图

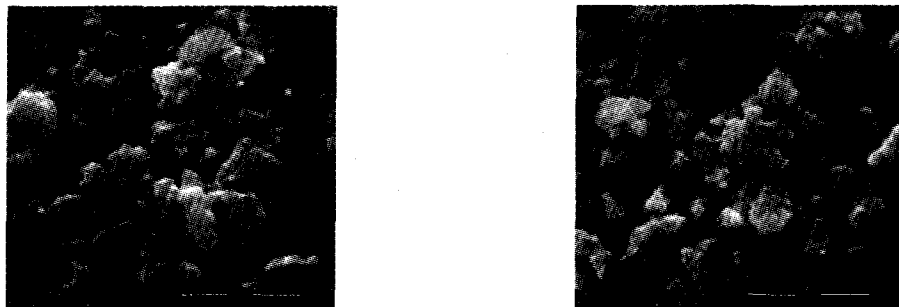


图2 维生素E微胶囊产品的表面结构扫描电镜图

2.2 微胶囊产品的 DSC 分析

DSC 是在温度程序控制下,测量输送给被测物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。当维生素 E 被 β -环糊精与乳清浓缩蛋白包埋后,维生素 E 微胶囊的产品的热力学性质可能会发生一定的变化,为了验证微胶囊的形成,采用 DSC 对产品进行热力学分析。

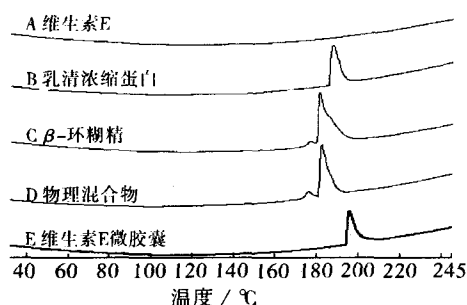


图3 几种样品的 DSC 图谱

图3为维生素E、 β -环糊精、乳清浓缩蛋白、物理混合物以及维生素E微胶囊的DSC图谱。如图3所示,维生素E在30~245℃的扫描范围内没有明显的吸热峰存在;乳清浓缩蛋白在187℃左右有明显的吸热峰; β -环糊精在176℃以及181℃左右有较强的吸热峰;物理混合物在175℃以及183℃有较为明显的吸热峰;维生素E微胶囊样品在196℃左右有相对强度较弱的吸热峰。从中可以发现物理混合物的DSC图谱基本上是芯材与壁材DSC图谱的叠加,没有产生新的吸热峰。比较物理混合物与维生素E微胶囊产品的DSC图谱,发现两者吸热峰的位置明显不同,在维生素E微胶囊产品的DSC图谱中,在175℃和183℃没有吸热峰出现,而在196℃左右出现了一个新的吸热峰,这个吸热峰在物理混合物的DSC图谱上是有的,这个峰可能是一种新的包合物解离的吸热,这说明维生素E已经被 β -环糊精和乳清浓缩蛋白包埋,并且维生素E与 β -环糊精可能发生相互作用形成了包合物。

2.3 微胶囊产品的 IR 分析

傅里叶变换红外光谱被广泛用于有机化合物的定性鉴定和结构分析,为了进一步说明维生素E微胶囊的形成,利用傅里叶变换红外光谱对微胶囊产品、物理混合物、 β -环糊精、乳清浓缩蛋白以及维生素E进行分析,实验结果如图4所示。

图4(A)维生素E的红外图谱中,在2926.24 cm^{-1} 有很强的亚甲基的伸缩振动,在2867.09 cm^{-1} 有很强的甲基的伸缩振动,在1463.17 cm^{-1} 有芳烃的特征峰即芯材维生素E的特征吸收峰。图4(B)的红外图谱显示, β -环糊精在3387.87 cm^{-1} 有强吸收峰,此为羟基的吸收峰,在2929.64 cm^{-1} 也有亚甲基的吸收峰,1200~1000 cm^{-1} 为 β -环糊精吡喃环醚键C—O—C的伸缩振动峰。从图4(C)的红外谱图中可见,所对应的酰胺I带的C=O吸收峰(1650.46 cm^{-1})和酰胺II带的N—H及C—N吸收峰(1530.56 cm^{-1})强度较大,这两个吸收峰也即为乳清浓缩蛋白的特征峰,但是由于 β -环糊精在4000~400 cm^{-1} 的出峰位置与乳清浓缩蛋白有较多的重叠区域,并且由于乳清浓缩蛋白的含量较少,所以乳清浓缩蛋白对产品以及物理混合物的红外光谱的影响可以不考虑。

从图4(D)的红外图谱中可以明显地看出,在2868.31 cm^{-1} 有甲基的伸缩振动,在1461.78 cm^{-1} 有维生素E芳烃的特征吸收峰,可以发现物理混合物的红外光谱基本上是由维生素E、 β -环糊精和乳清浓缩蛋白的红外光谱叠加而成。而在图4(E)维生素E微胶囊的红外图谱中没有发现维生素E的特征峰,这是因为维生素E已经被 β -环糊精和乳清浓缩蛋白包埋,使其特征性分子振动峰变得不明显,可以初步确定维生素E微胶囊已经形成。通过比较物理混合物与微胶囊产品的红外光谱可以发现,物理混合物在3404.43 cm^{-1} 有羟基伸缩振动,而微胶囊产品在3378.59 cm^{-1} 有强的羟基伸缩振动,伸缩振动波数移向低波数,并且吸收峰的强度增强,这也说明微胶囊产品中有较强的氢键效应,因为氢键的形成会使伸缩振动波数移向低波数、吸收强

度增强,而微胶囊产品中的氢键主要是由 β -环糊精与维生素E之间产生的,这也说明 β -环糊精与

维生素E通过氢键、疏水以及范德华作用形成了包合物,也即分子水平的微胶囊。

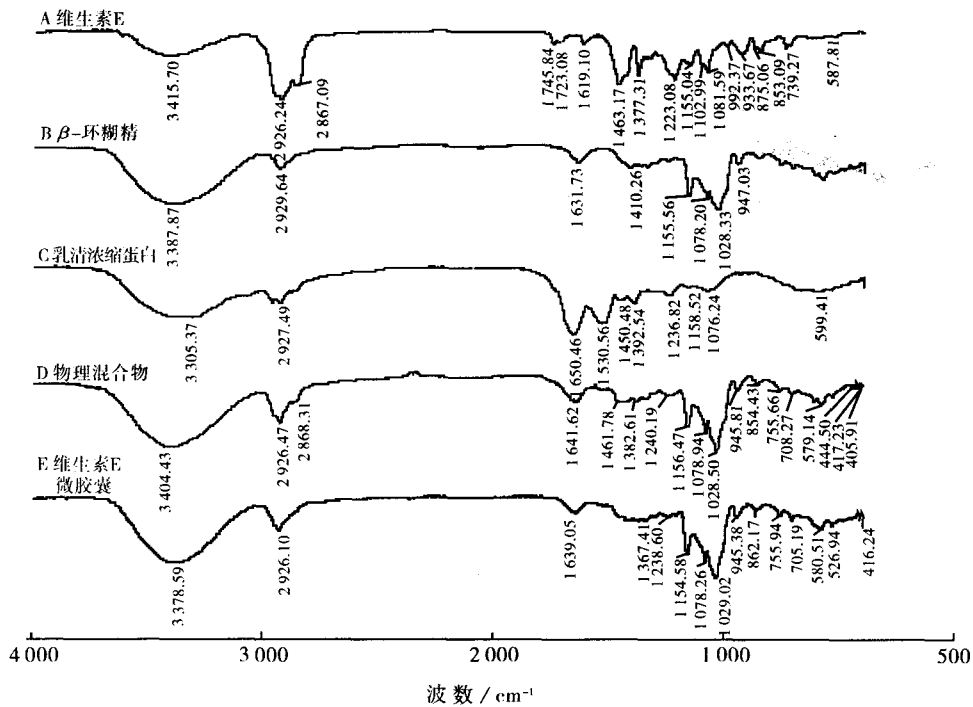


图4 几种样品的红外扫描图谱

2.4 微胶囊产品的X-射线衍射分析

X-射线衍射技术是研究晶体中分子三维结构几何性质与分子本身性质之间关系的一种技术,它可以用于对物质、尤其是晶体物质进行定性和定量分析;衍射线在空间的分布规律是由晶胞的大小、形状和位向决定的,衍射线束的强度则取决于原子的品种和它们在晶胞中的位置。为了研究维生素E被 β -环糊精和乳清浓缩蛋白包埋后,产品表面的晶体结构特征的变化,利用X-射线衍射技术对维生素E、 β -环糊精、乳清浓缩蛋白、物理混合物与维生素E微胶囊进行分析,结果见图5。

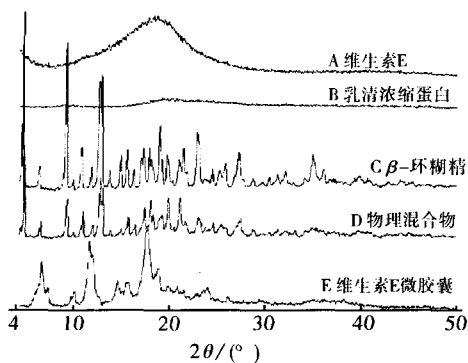


图5 几种样品的X-射线衍射图谱

如图5(A)(B)所示,维生素E和乳清浓缩蛋白的X-射线衍射图谱为一个较为钝的角,表明其具有非结晶性、无定形结构的特征;而 β -环糊精(图5

(C)),呈现出典型的晶体物质特征,在 2θ 为 4.701° (18.78\AA)、 9.220° (9.58\AA)和 12.899° (6.86\AA)处有3个强度较明显的衍射峰;物理混合物(图5(D))在 2θ 为 4.819° (18.32\AA)、 12.800° (6.91\AA)与 9.340° (9.46\AA)处有很强的衍射峰,同时由于维生素E以及乳清浓缩蛋白的存在,物理混合物的X-射线衍射图谱中既有较强的晶型结构衍射峰,又有无定形结构衍射峰($6^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 范围内)的存在;维生素E微胶囊产品(图5(E))则在 2θ 为 11.720° (7.54\AA)、 17.800° (4.98\AA)以及 6.699° (13.18\AA)处出现了新的强度较强的衍射峰。

通过比较可以发现物理混合物的衍射峰和 β -环糊精的衍射峰的出峰位置基本一致,没有新的衍射峰出现,但是由于维生素E以及乳清浓缩蛋白的存在,使衍射峰的强度发生了一定的变化。而微胶囊产品的图谱则与物理混合物以及 β -环糊精的图谱大不相同,在多处变化明显,多数峰消失、减弱或位移,这表明晶型结构已改变,呈现出新的物相,说明维生素E微胶囊已经形成。

3 结论

本研究采用超声波辅助 β -环糊精对维生素E进行包埋,而后再加入乳清浓缩蛋白壁材对其进行二次包埋来制备维生素E微胶囊。并利用扫描电镜、差示热扫描、傅里叶变换红外光谱扫描和X-射

线衍射对维生素 E 微胶囊产品进行表征。由扫描电镜图发现微胶囊产品与物理混合物的微观形态存在较大的差异;微胶囊产品的 DSC 图谱中出现了一个新的吸热峰;红外扫描图显示在微胶囊产品中未发现维生素 E 的特征峰并且存在较强的氢键效应;微胶囊产品的 X-射线衍射图谱与物理混合物以及 β -环糊精的图谱大不相同,在多处变化明显。实验结果证实了维生素 E 已经被 β -环糊精和乳清浓缩蛋白包埋,并且维生素 E 与 β -环糊精之间发生相互作用形成包合物。这也表明利用 β -环糊精二次包埋法来制备维生素 E 微胶囊是可行的。

参考文献:

- [1] BRAGA G K, OLIVEIRA W P. Manufacturing drug loaded chitosan microspheres by spray drying: development, characterization, and potential use in dentistry [J]. *Drying Technology*, 2007, 25(2):303-310.
- [2] SHAHIDI F, HAN X Q. Encapsulation of food ingredients [J]. *Crit Rev Food Sci Nutri*, 1993, 33:501-507.
- [3] HOGAN S A, MCNAMEE B F, ORIORDAN E D, et al. Microencapsulating properties of sodium caseinate [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49:1934-1938.
- [4] REINECCIUS T A. Encapsulation of flavors using cyclodextrins: comparison of flavor retention in alpha, beta and gamma types [J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(9):3271-3279.
- [5] ZHANG Qingfeng, JIANG Zitao, LI Rong. Complexation of allyl isothiocyanate with β -cyclodextrin and its derivatives and molecular microcapsule of allyl isothiocyanate in β -cyclodextrin [J]. *Eur Food Res Technol*, 2007, 225:407-413.
- [6] LEZCANO M. Complexation of several fungicides with β -cyclodextrin: determination of the association constants and isolation of the solid complexes [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(17):5036-5040.
- [7] AYALA-ZAVALA J F. Microencapsulation of cinnamon leaf (*Cinnamomum zeylanicum*) and garlic (*Allium sativum*) oils in β -cyclodextrin [J]. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2008, 60:359-368.
- [8] CACCIA F. Structure of neohesperidin dihydrochalcone/ β -cyclodextrin inclusion complex: NMR, MS, and X-ray spectroscopic investigation [J]. *J Agric Food Chem*, 1998(6):1500-1505.
- [9] HAIYEE Z A. Characterization of cyclodextrin complexes with turmeric oleoresin [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114:459-465.

· 广告 ·

敬请浏览

中国油脂网

www.chinaoils.cn

www.中国油脂网.com

顺洁牌 SYJ——羟基硬脂精(油脂抑晶剂)

(请按 GB 2760 使用)

羟基硬脂精(Oxystearin)是一种油脂添加剂,一般添加在二级油(高级烹调油)以上的精制油中。

我所拥有上海市特种食品卫生许可证:沪质监特食字(2008)第 0027 号。提供的是目前经济实用的抑晶剂(INS-387),联合国粮农组织(FAO)、世界卫生组织(WHO)规定,油中允许使用。国内外已普遍在精制油中使用抑晶剂。

在一级油(色拉油)中添加,可确保一级油冷冻试验合格。经我们实践,在菜籽、大豆二级油中加入 0.02%~0.05% 抑晶剂,在 0℃ 保持 5.5 h 以上仍透明,达到冷冻试验要求。对冬化脱蜡后的玉米油、葵花籽油等二级油中添加,也能达到同样的效果。

通过上海油脂二厂生产使用和稳定性试验,产品

稳定性好,抑晶效果显著,操作方便。从抑晶效果、产品色泽而言,优于美国 SCM 公司产品。

使用方法:将本品与精制油以 1:10 比例熔化(温度 > 100℃),通过定量泵,按一定比例加入即可。

上海市粮食科学研究所研制

上海新舜夏生物科技有限公司第一分公司生产

总经销:上海新舜夏生物科技有限公司

地址:上海市双流路 32 号

邮编:200336

电话:021-62916888

传真:021-62916888

联系人:刘光华 13661934006

http://www.xinshunxia.com