

鱼油多膜微胶囊制备工艺的研究

韩玉谦¹, 蒋新^{1,*}, 李钊², 冯晓梅¹, 管华诗¹

(1. 中国海洋大学国家海洋药物工程技术研究中心, 山东 青岛 266101;

2. 青岛大学天然色素研究所, 山东 青岛 266071)

摘 要: 研究以变性淀粉为主要壁材, 以超临界 CO₂ 萃取无腥鱼油为芯材, 采用糊精、甲壳素等壁材进行连续多次包埋, 经喷雾干燥得到鱼油多膜微胶囊。着重探讨了壁材组合、配比等对鱼油多膜微胶囊效率的影响, 并通过正交实验确定了鱼油多膜微胶囊喷雾干燥的最佳工艺条件。

关键词: 多膜微胶囊; 喷雾干燥; 变性淀粉; 制备技术

The Study on the Preparation of Multi-Film Microencapsulated Fish Oil

HAN Yu-qian¹, JIANG Xin^{1,*}, LI Shan², FENG Xiao-mei¹, GUAN Hua-shi¹

(1. National Engineering Research Center for Marine Drugs, China Ocean University, Qingdao 266101, China

2. Institute of Natural Pigment, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: In this paper, the multi-film microencapsulation of fish oil was made by the spray drying technique. The effects of the group and the proportion of the wall materials to the efficiency of microencapsulation were discussed. The optimum technology of spray drying was determined by orthogenesis test.

Key words: multi-film microencapsulation; spray drying; modified starch; preparation

中图分类号 TS225.24

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)12-0128-04

微胶囊是以天然的或合成的高分子材料为壁材, 将液体、固体或气体(芯材)经包裹所形成的一种具有半透性或密封囊膜的一种微型胶囊(直径一般在 10~1000 μm)的技术。通过对物质进行微胶囊化可以实现许多目的: 可改善被包裹物质的物理性质(颜色、外观、表观密度、溶解性); 提高物质的稳定性, 改善被包裹物质的反应活性、耐久性、压敏性、热敏性和光敏性; 屏蔽气味; 使药物具有靶向功能、缓释功能等。鉴于微胶囊化带来的巨大优越性, 所以微胶囊技术目前已经在医药、农业和化工等方面得到了广泛的应用。

鱼油中含有丰富的 DHA 和 EPA, 其中的 DHA 是一种促进大脑神经发育的重要营养素, 对胎儿以及婴幼儿的大脑及视神经的发育起着关键的作用, 但由于鱼油非常容易氧化及存在鱼腥味限制了鱼油的加工及应用。将鱼油微胶囊化不但可以保护活性物质, 而且可以改变鱼油的物理状态、掩盖鱼油的不良风味。近年来国内外对鱼油的微胶囊化进行了一些研究^[1~3], 但大多存在壁材价格高、包埋效率低、鱼油腥味重等缺点。本文以无腥鱼油为芯材, 以变性淀粉为主壁材, 研究通过连续多次的乳化包埋技术制备鱼油多膜微胶囊并进行相关评价。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无腥鱼油(超临界 CO₂ 萃取, 自制, DHA ≥ 50%, EPA ≥ 20%); 食用变性淀粉(CLEAGUM C001 型); 明胶、糊精、黄原胶 均为国产食品级; 甲壳胺(脱乙酰度 82.7%, 平均分子量为 2.5 × 10⁵ 道尔顿)。

1.2 主要仪器与设备

高剪切乳化机(FA-25 型); 高压均质机(DYB-203 型); 喷雾干燥机(WZ-5 型); 扫描电子显微镜(JSM-840 型 日本电子光学公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 鱼油多膜微胶囊的制备

连续芯材料被多层连续的涂层环绕的微胶囊称为多膜微胶囊^[4], 鱼油多膜微胶囊的制备工艺路线为:

壁材1 壁材2 壁材3
↓ ↓ ↓
壁材溶解 → 过滤 → 一次乳化 → 二次乳化 → 三次乳化
→ 均质 → 喷干 → 多膜微胶囊

根据情况和需要可以进行更多次的包埋, 从而制备

收稿日期 2004-08-20

*通讯作者

作者简介: 韩玉谦(1962-), 男, 教授, 主要从事海洋药物及超临界 CO₂ 萃取技术的研究与开发。

多膜微胶囊。

1.3.2 鱼油多膜微胶囊感官状态评价

按固形物浓度为20%，鱼油包埋量为25% 配制乳化液，按1.3.1的工艺路线制得鱼油多膜微胶囊，对比不同配方产品感官状态。

1.3.3 乳化液稳定性测定方法^[6]

将壁材加适量的蒸馏水加热溶解，过滤，放冷，将无腥鱼油在高剪切乳化机的搅拌下加入到胶液中乳化5min，然后取100ml 乳化液于具塞量筒中，置40℃恒温水浴中放置24h，读取游离水层的体积，计算乳化液的稳定性。

$$\text{乳化液的稳定性}(\%) = \frac{\text{乳化液总含水量} - \text{游离水量}}{\text{乳化液总含水量}} \times 100\%$$

1.3.4 表面油测定

精密称取微胶囊化鱼油产品(W_1)至干燥的三角瓶(W_2)中，加入30ml 石油醚，提取5min，期间不断震荡，用已知重量的滤纸(W_3)过滤样品，并用10ml 石油醚洗涤滤纸两次，将三角瓶和滤纸移入烘箱中60℃烘干至恒重(W_4)。

$$\text{表面油含量}(\%) = \frac{W_1 + W_2 + W_3 - W_4}{W_1} \times 100\%$$

1.3.5 总油测定

精密称取微胶囊化鱼油产品(W_1)至研钵中，加入15ml 氯仿:甲醇=1:1 混合溶液，研磨10min，过滤，滤渣用15ml 氯仿洗涤两次，合并洗涤液转移至分液漏斗中，加入20ml 水振摇，静置过夜，吸去上清液，加入适量无水硫酸钠干燥脱水，转移至已烘至恒重(W_2)的圆底烧瓶中，减压浓缩蒸除溶剂，置烘箱中105℃干燥至恒重(W_3)。

$$\text{总油含量}(\%) = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \times 100\%$$

1.3.6 微胶囊表面形态的观察

取少量微胶囊的粉末均匀洒至贴了双面胶的样品台上，吹去多余的粉末，采用离子镀膜仪喷金后用扫描

电子显微镜观察微胶囊的表面形态。

1.3.7 微胶囊内部形态的观察

取少量微胶囊的粉末均匀洒至贴了双面胶的样品台上，吹去多余的粉末，用超薄切片机切割样品台上的粉末，立即喷金，用扫描电子显微镜观察微胶囊内部形态。

2 结果与讨论

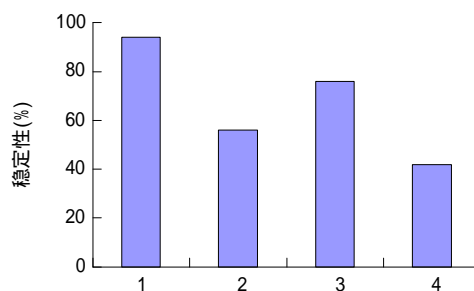
2.1 多膜微胶囊壁材组成的筛选

2.1.1 不同壁材组成的多膜微胶囊产品感官状态评价

根据不同壁材的性质和通过初步的鱼油微胶囊制备实验，确定了制备多膜微胶囊的五组壁材组合。表1为得到的多膜微胶囊产品的感官状态评价情况，从表1的结果可以看出，选用明胶做壁材的微胶囊色泽都呈淡黄色，且不易在水中分散。而选用变性淀粉做壁材的产品呈乳白色，不但色泽较好，而且很容易在水中分散。由实验结果还可以看出，凡是采用甲壳素进行多膜包埋的微胶囊产品基本上没有鱼腥味，而未采用甲壳素进行多膜包埋的产品都存在少许鱼腥味。实验结果表明选用变性淀粉为主要壁材，结合甲壳素进行多膜包埋，得到的鱼油多膜微胶囊感官状态最好。

2.1.2 多膜微胶囊壁材乳化液的稳定性

在微胶囊的制备过程中，乳化液的稳定性是一项非常重要的考察指标，它能直接影响到最终产品的质量。为考察乳化液的稳定性，在通过感官状态评价确定变性淀粉为主要壁材的前提下，分别配制了以下四组乳化



1: 变性淀粉 + 黄原胶; 2: 变性淀粉 + 糊精; 3: 变性淀粉 + 甲壳素; 4: 变性淀粉 + β -环糊精。

图1 乳化液稳定性的考察

表1 产品感官状态评价

实验号	壁材组成	色泽	分散性	气味
1	明胶 + 黄原胶 + 糊精	淡黄色粉末	不易分散	气味纯正，有少许鱼腥味
2	明胶 + 黄原胶 + 糊精 + 甲壳素	淡黄色粉末	不易分散	气味纯正、基本无鱼腥味
3	变性淀粉 + 黄原胶	乳白色粉末	分散性好	气味纯正、有少许鱼腥味
4	变性淀粉 + 糊精	乳白色粉末	分散性好	气味纯正、有少许鱼腥味
5	变性淀粉 + 糊精 + 甲壳素	乳白色粉末	分散性好	气味纯正、基本无鱼腥味

液,按乳化液稳定性测定方法进行测定,以观察各组配方乳化液的稳定性。

由图1可以看出,在乳化液中添加黄原胶或甲壳素都会增加乳化液的稳定性,其中黄原胶对乳化液的稳定性最好,甲壳素次之, β -环糊精对乳化液的稳定性最差。 β -环糊精是一种具有中空结构的多糖,据文献介绍是一种较好的壁材,但在应用中发现添加 β -环糊精的乳化液特别不稳定,在喷干过程中会发生乳化液分层现象。虽然在乳化液中添加黄原胶对乳化液的稳定性最好,但制备的多膜微胶囊感官状态评价一般,因此,从乳化液的稳定性和制备的多膜微胶囊感官状态评价指标综合考虑,选用甲壳素效果最好。

2.1.3 不同壁材组合微囊化效率对比

微囊化效率是指实际被包埋量与理论被包埋量的比值。是衡量鱼油被包埋程度的一个重要指标。微囊化效率 $= (1 - \text{产品表面油含量} / \text{产品总油含量}) \times 100\%$

为考察不同配方微胶囊的微囊化效率,对1.3.2所得到的五组微胶囊分别测定表面油含量、总油含量,计算微囊化效率,通过微囊化效率指标对不同壁材组合进行效果评价。

表2 不同壁材组成微囊化效率

实验组号	表面油含量(%)	总油含量(%)	微囊化效率(%)
1	5.24	24.39	78.52
2	2.69	23.96	88.77
3	3.81	24.34	84.35
4	2.50	23.76	89.48
5	1.47	24.43	93.98

由表2结果可以看出,凡是采用甲壳素进行多膜包埋的微胶囊表面油含量都较低,微囊化效率较高,而未采用甲壳素进行多膜包埋的微胶囊表面油含量较高,微囊化效率较低,这是因为用甲壳素形成的囊膜均匀致密,从而弥补主壁材形成囊膜时存在的缺陷,将芯材进行二次或多次有效包埋,形成多膜微胶囊,因此微囊化效率较高。由表2还可以看出实验组号5的壁材组合微囊化效率最高,即采用变性淀粉为主壁材,分别采用糊精和甲壳素进行多膜包埋微囊化效率最高。

2.2 壁材对比对多膜微胶囊化效率的影响

在确定了多膜微胶囊的壁材组合后,为获得最佳的壁材配比,通过测定不同壁材配比制备的多膜微胶囊的

表3 壁材对比对多膜微胶囊化效率的影响

实验号	变性淀粉:糊精:甲壳素	微胶囊化效率(%)
6	5:5:1	89.25
7	5:4:1	94.01
8	5:3:1	91.36
9	5:2:1	86.79

微胶囊化效率,确定壁材的最佳配比。乳化液总固形物浓度为20%,鱼油:壁材=1:2。

表3是壁材对比对微胶囊化效率影响的实验结果,可以看出,以变性淀粉为主壁材,分别采用糊精和甲壳素进行不同壁材配比的多膜包埋的微囊化效率均比较高。6号配方和9号配方的微囊化效率均低于90%,这可能是由于甲壳素所占的比例所引起的。前期实验表明,甲壳素是影响该壁材组合的主要因素,由于低浓度甲壳素溶液的粘度就比较高,所以限制了甲壳素的添加量,6号配方甲壳素的添加量可能偏低,造成微囊包埋的不彻底,影响微囊化的效率,9号配方甲壳素的添加量可能偏高,致使乳化液的粘度偏高,影响喷雾干燥的效率,造成微囊化效率降低。7号配方和8号配方的微囊化效率均高于90%,说明这两个配方均比较合理,最终确定的壁材配比为7号配方,其组成及配比为变性淀粉:糊精:甲壳素=5:4:1。

2.3 多膜微胶囊喷干工艺条件的确定

表4 喷干工艺优化的正交试验方案 $L_9(3^3)$

水平	A进风温度(°C)	B喷干压力(kg/cm ²)	C出风温度(°C)
1	180	2	80
2	160	4	70
3	140	6	60

多膜微胶囊的制备是通过离心喷雾干燥的方法进行制备的,影响喷干效果的主要影响因素为喷干机的进风温度、出风温度及喷干压力。为获得最佳喷干工艺,采用表4的三因素三水平进行正交试验。乳化液固形物浓度为20%,鱼油:壁材=1:2。

正交实验的结果表明影响喷雾干燥的因素依次是 $A > C > B$,即进风温度 $>$ 出风温度 $>$ 喷干压力。最佳工艺为:进风温度:160°C,喷干压力:4 kg/cm²,出风温度:60°C。

2.4 多膜微胶囊颗粒形态的观察

图2、图3分别是以变性淀粉和黄原胶为壁材组合的多膜微胶囊颗粒的表面形态和内部形态的观察结果。

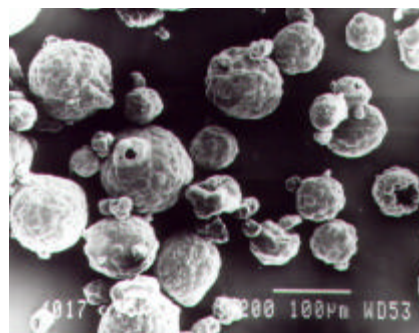


图2 多膜微胶囊颗粒表面形态的观察

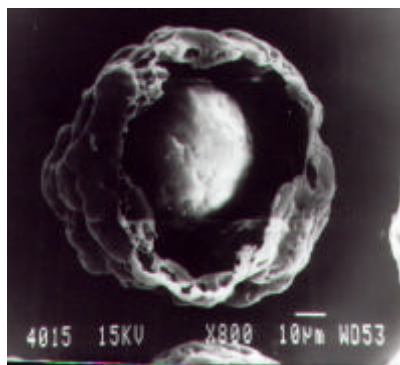


图3 多膜微胶囊颗粒内部形态的观察

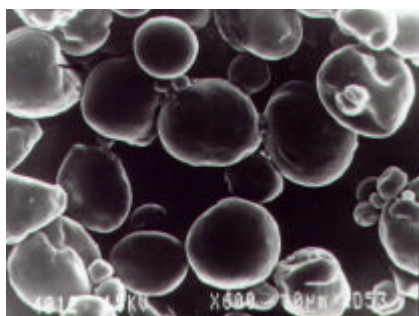


图4 多膜微胶囊颗粒表面形态的观察

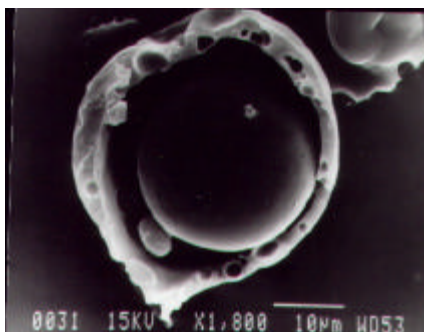


图5 多膜微胶囊颗粒内部形态的观察

由图2可以看出,微胶囊产品呈球形,粒径分布一般在 $30\sim 150\mu\text{m}$ 之间,说明颗粒大小不均,差别较大。另外,微胶囊颗粒的表面比较粗糙,并且有的颗粒表面存在裂痕和空隙,说明微胶囊包埋效果不理想。从图3的微胶囊颗粒内部形态可以看出,微胶囊呈中空球形,内部为一较大的液滴,但环形壁比较粗糙,厚薄不均,说明壁材组合选择不当。

图4、图5分别是以变性淀粉、糊精和甲壳素为壁材组合的多膜微胶囊颗粒的表面形态和内部形态的观察结果。由图4可以看出,微胶囊呈球形,粒径分布一般在 $10\sim 50\mu\text{m}$ 之间,颗粒大小比较均一,颗粒圆整,表面光滑完整,无裂纹和凹陷,证明该壁材组合的多膜微胶囊包埋的整体效果相对比较理想。从图5的微胶囊颗粒内部形态可以看出,微胶囊是一个空心圆球,周围是一层均匀致密的环形壁,内部为一个较大的油滴,说明壁材组合选择较适当,包埋效果好。

3 结 论

3.1 通过对鱼油多膜微胶囊产品感官状态的评价、多膜微胶囊壁材乳化液的稳定性的考察和微囊化效率的对比,确定了以变性淀粉、糊精和甲壳素为形成鱼油多膜微胶囊的最佳壁材组合。

3.2 确定了以变性淀粉、糊精和甲壳素为壁材组合的壁材配比为 $5:4:1$ 。

3.3 通过正交化试验确定了鱼油多膜微胶囊的喷雾干燥的最佳工艺为:进风温度: 160°C ,喷干压力: $4\text{kg}/\text{cm}^2$,出风温度: 60°C 。

3.4 用扫描电镜对鱼油多膜微胶囊颗粒的表面形态和内部形态的进行了观察,发现得到的微胶囊颗粒大小均一、颗粒圆整、表面光滑完整、无裂纹和凹陷,证明该壁材组合的多膜微胶囊包埋的整体效果比较理想,大大提高了鱼油的微囊化效率和储存稳定性。

参考文献:

- [1] 方承志,方诩,汤静琦.鱼油微胶囊技术的研究[J].广西大学学报(自然科学版),1998,(1):42-45.
- [2] 梁治齐.微胶囊技术及其应用(第一版)[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [3] 陈莹.微胶囊化粉末油脂制品的生产与应用[J].中国食品工业,1997,(2):28-30.
- [4] 宋健,陈磊,李效军.微胶囊技术及应用(第一版)[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 黄英雄,华聘聘.用于油脂微胶囊化一些壁材[J].粮食与油脂,2002,(1):26-29.
- [6] 吴克刚,余刚哲.油脂喷雾干燥微胶囊化的研究[J].食品科学,1998,19(1):34-37.

信 息

法借助DNA测试工具提高奶酪质量

法国食品安全组织的科研人员利用DNA工具,分析冷藏24h后的天然牛奶和奶酪的细菌数量,及时采取相应措施,切断可能的污染源,从而提高最终产品的质量。科学家发现:在新鲜的样品中,主导细菌为乳酸菌,冷藏后,乳酸菌数量急剧下降。此时,一些可影响制品质量的细菌,如李斯特菌就可能滋生,因此,及时发现并加以控制显得十分重要。