

饱和水溶液法制备核桃油包合物工艺

纪俊敏, 霍宗娥, 赵静静, 霍旭丽, 张振山
(河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 以收率和包合率为指标, 采用饱和水溶液法制备核桃油- β -环糊精包合物, 通过单因素和正交试验确定优化工艺条件, 并考察产品氧化稳定性和水溶性。结果表明: 最佳制备工艺条件为核桃油与 β -环糊精质量比1:4、包合时间4.5h、包合温度65℃, 此条件下包合率达81.6%、收率达61.6%; 经紫外分光光度法检测, 核桃油- β -环糊精已形成包合物, 核桃油- β -环糊精包合物可明显提高核桃油的氧化稳定性和水溶性。

关键词: 正交试验; 核桃油; β -环糊精; 包合物

Preparation of Cyclodextrin Inclusion Complex of Walnut Oil by Saturated Aqueous Solution Method

Ji Jun-min, HUO Zong-e, ZHAO Jing-jing, HUO Xu-li, ZHANG Zhen-shan
(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Walnut oil was encapsulated with β -cyclodextrin by saturated water solution. Based on a comprehensive evaluation of inclusion complex yield and inclusion efficiency, the optimal inclusion conditions were determined by one-factor-at-a-time and orthogonal array design methods to be: ratio of walnut oil and β -CD 1:4 (g/g), inclusion time 4.5 h, and inclusion temperature 65 °C, under which, the inclusion efficiency was 81.6% and the inclusion complex yield 61.6%. UV spectrometric determination demonstrated the successful inclusion of walnut oil. The inclusion complex was a white powder-like solid and its solubility increased with increasing temperature. The storage stability of walnut oil was improved significantly after inclusion.

Key words: orthogonal array design; walnut oil; β -cyclodextrin; inclusion complex

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)14-0052-04

核桃油中含有大量的亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸(含量高达90%以上), 其中亚麻酸含量达15.8%^[1]。但由于 α -亚麻酸含有多个不饱和键, 容易被氧化, 而且口感不好, 所以为了增加 α -亚麻酸的稳定性, 防止氧化损失, 除去不良气味, 而且因核桃油属油溶性物质, 难以与水溶性物质混溶, 难以均匀地添加于食品中, 而微胶囊技术则是解决这一问题的有效途径。 β -环糊精包合物具超微结构, 为碳水化合物, 能被人体吸收、利用, 进入机体后断链开环形成直链低聚糖, 参与代谢, 无积蓄作用, 无毒。由于包含是一种物理过程, 不发生化学反应, 因此客体物质仍保持原有性质和作用, 而且, 由于客体分子存在于环糊精空腔内, 从而减少它与外界环境的接触, 提高其稳定性^[2-8]。常用的制备方法有饱和水溶液法、溶液搅拌法、研磨法、冷冻干燥法、喷雾干燥法等。本实验采用饱和水溶液法制备核桃油 β -环糊精包合物, 并用正交试验筛选工艺条件, 得出最佳工艺条件, 并对包合物主要理化性质进行鉴定。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

核桃仁 郑州市购。

β -环糊精(药用级)、石油醚、无水乙醇、硫代硫酸钠、无水乙醚均为分析纯。

BS210S型分析天平(感量0.0001g) 北京塞多利斯天平有限公司; SHZ-D(III)水循环多用真空泵 巩义市英峪予华仪器厂; 84-2型数显搅拌恒温电热套 浙江余姚工业仪表厂; JJ-1增力电磁搅拌器 金坛市医疗仪器厂; DZF-6050真空干燥箱 上海申贤恒温设备厂; TU-1810紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司; 小型电动粉碎机、热风干燥箱、索氏抽提器。

1.2 方法

1.2.1 原料预处理及核桃油的制备工艺流程

核桃→核桃仁→去皮→80℃烘干→粉碎→索氏抽提(温度控制在60℃左右)→核桃油

收稿日期: 2010-08-29

作者简介: 纪俊敏(1977—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为油脂及植物蛋白。E-mail: jjm77@haut.edu.cn

1.2.2 核桃油主要理化指标测定

酸价的测定采用 GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》；过氧化值的测定采用 GB/T 5538—2005《动植物油脂：过氧化值测定》；水分含量的测定采用 GB/T 5009.3—2003《食品中水分的测定》；折光指数的测定采用 GB 5527—85《植物油脂检验：折光指数》。

1.2.3 核桃油-β-环糊精包合物的制备

采用饱和水溶液法制备核桃油-β-环糊精包合物，具体操作过程如下：取一定量的β-环糊精，加入适量蒸馏水(一般按每克环糊精溶于25g蒸馏水)^[2,4,9-11]，搅拌均匀加热使其全部溶解，制得饱和溶液，冷却后，将溶解在少量无水乙醇中的核桃油缓慢滴入已冷却的β-环糊精水溶液中，恒温搅拌一定时间，冷却至室温，在冰箱0~4℃中静置24h，析出粒子状固体，静置，减压抽滤，分别用温蒸馏水和无水乙醇洗涤两次，于60℃真空干燥，得固体包合物。

1.2.4 包合物包合效果的评定

通常情况下，采用包合率和收率作为指标来考察包合效果^[2,6-12]。

1.2.4.1 包合率

精密称取上述一定质量的β-环糊精包合物，将包合物置索氏提取器中，用石油醚回流提取包合物中的核桃油，回流至馏出液中无核桃油为止，减压蒸馏除尽石油醚，精密称重。并按《中国药典》(2000版)微囊、微球与脂质体制剂指导原则计算包合率和收得率。

$$\text{包合率}/\% = \frac{\text{包合物中核桃油的量}}{\text{核桃油加入量}} \times 100$$

1.2.4.2 收率

$$\text{收率}/\% = \frac{\text{包合物质量}}{\text{核桃油加入质量} + \beta\text{-环糊精质量}} \times 100$$

包合率是考察包合效果的主要指标，包合率越高包合效果越好，同时，包合物收得率在工业生产上具有经济意义，所以最终考察两指标的综合评分。综合评分 = 收率 × 0.4 + 包合率 × 0.6。

1.2.5 包合物的鉴定

采用以下几种方法进行鉴定。外观：考察包合物的感官特性、含水量、密度、渗油情况、溶解度；溶解度法：因难溶性物质包合后溶解度增大，通过测定包合物在不同温度的水溶液中的溶解度，考察其在水中的溶解性；紫外-可见分光光度法：从紫外可见吸收曲线与吸收峰的位置和高度来判断核桃油与β-环糊精是否产生包合作用，形成包合物。

1.2.6 微胶囊贮藏稳定性

将胶囊化的核桃油与未微胶囊化的核桃油分别置于60℃培养箱中贮存，定期取样测定样品的过氧化值，比较二者的氧化速率。

过氧化值测定方法采用 GB/T 5538—2005《动植物油脂：过氧化值测定》测定。其中胶囊化的核桃油测定之前先分离出包合物中的核桃油，具体方法如下：精确称取10g左右产品，加水25mL形成均匀体系，精确移取5mL，加入混合溶剂丙酮-石油醚(1:1, V/V)反复提取至下层无色，将提取液合并，以无水硫酸钠脱水，称量。

2 结果与分析

2.1 核桃油主要理化指标

经测定，核桃油的主要理化指标为酸价0.38mg KOH/g、过氧化值0.42mmol/kg、水分含量0.19%、折光指数1.4735。

2.2 单因素试验

2.2.1 包合时间对核桃油-β-环糊精包合物制备的影响

固定核桃油与β-环糊精质量比为1:4、包合温度为60℃，考察包合时间对核桃油-β-环糊精包合物制备的影响，结果见图1。

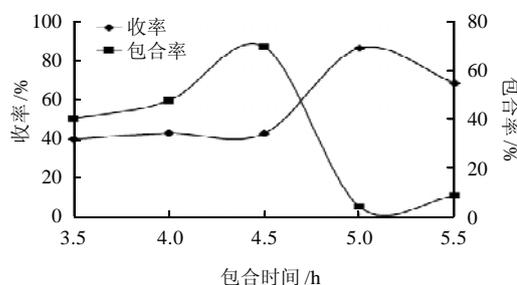


图1 包合时间对包合率和收率的影响

Fig.1 Effect of inclusion time on inclusion complex yield and inclusion efficiency

由图1可以看出，在一定时间内核桃油-β-环糊精包合物的包合率和收率随时间的延长而不断增加，因为包合过程实际上是一个分子间相互碰撞的过程，适当延长搅拌时间，可以使包合反应进行的更完全，但时间太长，包合时间对结果影响变小。这可能是当包合物充分形成后，β-环糊精的空腔已经饱和，延长包合时间，形成的乳液稳定性变差，壁材和油脂发生分离，使包合率降低；而且时间过长，水的蒸发量增大，油的颜色加深，加速其氧化，会导致包合率及收率下降。具体的反应机理还有待进一步的研究。

2.2.2 包合温度对核桃油-β-环糊精包合物制备的影响

固定核桃油与β-环糊精质量比为1:4(g/g)、包合时

间为 4.5h, 考察包含温度对核桃油- β -环糊精包合物制备的影响, 结果如图 2 所示。

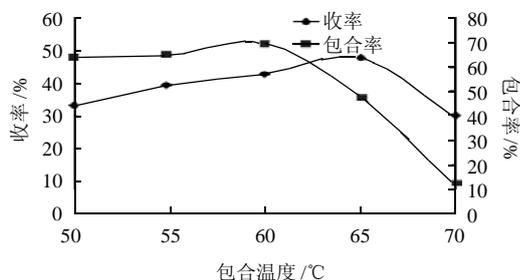


图 2 包含温度对包含率和收率的影响

Fig.2 Effect of inclusion temperature on inclusion complex yield and inclusion efficiency

由图 2 可知, 包含温度过低, β -环糊精在水中溶解度较小, 不利于包络结合过程, 影响包含向产物方向进行。随反应温度的升高, 包含率和收率不断增加, 这主要是随着温度的升高, 分子间运动加剧, 分子间碰撞机率增加, 但温度太高, 则分子间运动过于激烈, 对形成的包络物起破坏作用, 不利于包络反应进行, 而且温度越高, 核桃油越容易氧化, 其稳定性降低。

2.2.3 β -环糊精的用量对核桃油- β -环糊精包合物制备的影响

固定包含时间为 4.5h、包含温度为 60°C, 考察 β -环糊精的用量对核桃油- β -环糊精包合物制备的影响, 结果如图 3 所示。

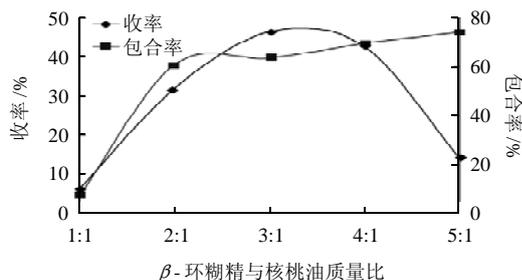


图 3 β -环糊精用量对包含率和收率的影响

Fig.3 Effect of ratio of walnut oil to β -CD on inclusion complex yield and inclusion efficiency

由图 3 可以看出, 当 β -环糊精与核桃油的质量比大于 2:1 时, 包含率的变化不是很大, 当 β -环糊精与核桃油的质量比达到 3:1 时, 收率达到最大值, 而且随着比例的继续增大, 收率出现了下降的趋势。

2.3 包含工艺优化正交试验

根据单一因素结果, 选择合理的参数范围, 采用 $L_9(3^3)$ 正交试验优化包含配方。3 因素分别为包含时间、

包含温度、核桃油与 β -环糊精质量比, 通过极差分析, 得到较适宜的包含工艺。

表 1 $L_9(3^3)$ 包含工艺优化正交试验设计及结果
Table 1 $L_9(3^3)$ orthogonal array design and corresponding experimental results

试验号	A 包含时间/h	B 包含温度/°C	C 核桃油与 β -环糊精质量比	收率/%	包含率/%	综合评分
1	4	55	1:3	2.5	8.3	5.98
2	4	60	1:3.5	39.5	40.2	39.92
3	4	65	1:4	6.7	78.6	49.84
4	4.5	55	1:3.5	33.8	57.4	47.96
5	4.5	60	1:4	42.6	69.6	58.80
6	4.5	65	1:3	36.4	71.7	57.58
7	5	55	1:4	29.7	58.8	47.16
8	5	60	1:3	37.1	75.1	59.90
9	5	65	1:3.5	68.0	47.6	55.76
k_1	31.91	33.7	41.15			
k_2	54.78	52.87	47.88			
k_3	54.27	54.39	51.93			
R	22.87	20.69	10.78			

由表 1 可以看出, 在转速恒定时影响包含率的包含条件中各因素主次为包含时间>包含温度>核桃油与 β -环糊精质量比, 最好的因素水平组合为 $A_2B_3C_3$, 即包含时间 4.5h、包含温度 65°C、核桃油与 β -环糊精质量比 1:4。

按上述最佳工艺条件进行验证实验。精密称取 β -环糊精 40g, 加适量蒸馏水, 水浴加热使溶解, 再降至 65°C, 不断搅拌, 在搅拌条件下, 将 10g 核桃油慢慢加入 β -环糊精水溶液中, 继续搅拌包含 4.5h, 冷却, 置冰箱中冷藏 24h, 滤过, 包合物于低温干燥。包合物的平均收得率为 61.6%、包含率为 81.6%。两项指标均优于正交设计中的最大值。

2.4 包合物的品质特性研究

2.4.1 产品感官评定和物理性质检测^[13]

核桃油中不饱和脂肪酸含量较高, 易发生氧化, 采用环糊精包含技术对核桃油进行包含, 使核桃油分子进入环糊精空腔并形成水溶性包合物, 从而减少它与外界环境的接触, 可以提高核桃油稳定性。对包含前与包含后核桃油的理化性能进行研究。包含前, 核桃油为浅黄色, 无异味。包含后产品感官评定和物理性质检测结果为: 产品洁白细腻, 有淡淡的油香味、无不良气味、无异味; 含水量 1.47% (< 5%); 密度 0.42g/mL; 无渗油现象; 热水冲调溶解性良好, 凉水冲调搅拌后溶解性良好。

2.4.2 溶解度法分析

分别在 20、40、60、80、100°C 条件下用水溶解包合物, 并绘制溶解度曲线, 结果如图 4 所示。

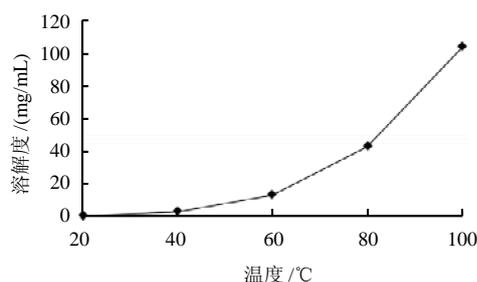


图4 包合物溶解度随温度的变化

Fig.4 Solubility vs. temperature curve of the inclusion complex

由图4可以看出, 包含后的核桃油水溶性有了明显提高, 而且热水冲调溶解性更好, 可以很好地添加到水溶性食品如奶粉中, 冲调饮用。

2.4.3 紫外光谱鉴定

分别将 β -环糊精(β -CD)、包合物、 β -环糊精与核桃油的混合液和核桃油分别用蒸馏水、蒸馏水、蒸馏水-无水乙醚、无水乙醚配成溶液, 在200~800nm波长范围内进行紫外光谱扫描。结果 β -CD无紫外吸收, 故 β -CD对核桃油包合物的测定无干扰。核桃油和包合物的紫外扫描图谱一致, 最大吸收峰在波长234nm处, 该峰为共轭二烯的特征吸收峰。因此包合物无化学键存在, 仅为物理包合作用^[14]。

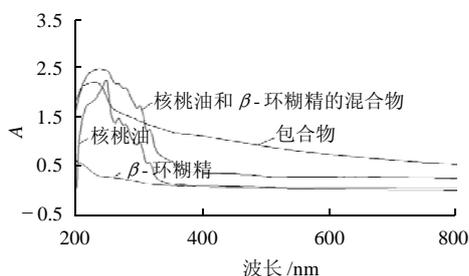


图5 紫外光谱扫描曲线

Fig.5 UV-Vis scanning spectra of β -cyclodextrin, walnut oil, and their inclusion complex and physical mixture

2.5 微胶囊化核桃油贮藏稳定性

将核桃油微胶囊与未经微胶囊化处理的核桃油在60°C培养箱中进行加速氧化实验, 定期取样测定油脂的过氧化值, 比较二者的氧化速率, 结果如图6所示(对于包合物, 先游离出包含在其中的核桃油, 再测定其过氧化值)^[15]。

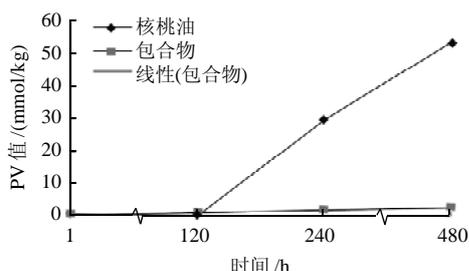


图6 核桃油加速氧化变化曲线

Fig.6 Accelerated oxidation curves of walnut oil and its inclusion complex

由图6可见, 油和微胶囊置于60°C环境中在初始阶段过氧化值的变化都比较缓慢, 但3h之后, 未微胶囊化的核桃油过氧化值急速增加, 而核桃油微胶囊的过氧化值增加速度还是比较缓慢。分析其原因, 可能是未微胶囊化的核桃油中含有一定量的VE, 在初始阶段, 由于VE的抗氧化作用, 使得核桃油氧化比较慢, 当VE被氧化后, 油脂失去了保护作用, 氧化速度急剧增加。而核桃油微胶囊处于壁材膜的保护之下, 油脂的氧化速度与氧气透过壁材的速度有关, 致密的微胶囊壁材结构能有效地阻止氧气的渗透, 所以微胶囊化处理可显著地延长油脂的保质期。

3 结论

本实验采用饱和溶液法对核桃油进行包合, 该法操作温度低、设备简单。单因素和正交试验相结合的方法对饱和水溶液法制备核桃油 β -环糊精包合物的工艺条件进行优化, 对主要因素进行分析, 结果表明: β -环糊精与核桃油质量比4:1、包合时间4.5h、包合温度65°C能够取得很好的包合效果, 且核桃油的利用率较高。

采用紫外光谱法对核桃油- β -环糊精包合物、 β -环糊精、核桃油样品及两者物理混合物的结构进行检测。检测结果表明包合物结构与混合物相比发生了显著变化, 在吸收峰的位置和强度上均有显著不同。表明核桃油与 β -环糊精产生了包合反应, 形成了包合物。核桃油- β -环糊精包合物洁白细腻, 有淡淡的油香味、无不良气味、无异味。包合后, 核桃油由脂溶性变为水溶性, 且无渗油情况。

参考文献:

- [1] 万本屹, 董海洲, 李宏, 等. 核桃油的特性及营养价值的研究[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(5): 18-20.
- [2] 乔秀文, 但建明, 赵文斌, 等. α -亚麻酸- β -环糊精包合物制备工艺的研究[J]. 石河子大学学报, 2004, 22(3): 259-261.
- [3] 黄英雄, 华聘聘. 用于油脂微胶囊化的一些壁材[J]. 粮食与油脂, 2002(1): 56-57.
- [4] 李伟, 丁宵森. 番茄红素 β -环糊精包合物的制备[J]. 食品科技, 2002(10): 39-40.
- [5] MARTIN E M, VALLE D. Cyclodextrins and their uses: a review[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(9): 1033-1046.
- [6] 袁跃华, 田茂忠. 环糊精的包合作用及其应用[J]. 雁北师范学院学报, 2003, 19(5): 37-41.
- [7] CHAO Jianbin, ZHANG Bingtai. Preparation and study on the solid inclusion complex of cloxacillin sodium with β -cyclodextrin[J]. Spectrochimica ACTA, 2007, 68(1): 108-112.
- [8] DONG Zhenming, LIU Xiuping, ZHANG Guomei, et al. Study on vitamin K₃-cyclodextrin inclusion complex and analytical application [J]. Spectrochimica ACTA, 2003, 59(9): 2073-2079.
- [9] 刘毅, 张丽艳, 谢宇, 等. 综合评价法优化蒜油的 β -环糊精包合工艺[J]. 中草药, 2009, 40(7): 1077-1078.
- [10] 姚茂君, 刘飞. 猕猴桃籽油的微胶囊化研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(11): 59-62.
- [11] 冯卫华, 刘邻渭, 许克勇. 猕猴桃籽油微胶囊化技术研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(1): 234-237.
- [12] 陈根洪, 程超. 山苍子油提取与微胶囊化研究[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(5): 108-110.
- [13] 牛广财, 朱丹, 李志江, 等. 南瓜籽油微胶囊化的研究[J]. 中国农学通报, 2007, 23(9): 181-185.
- [14] 冯光柱, 李喜红, 赵俊庭. β -胡萝卜素与 β -CD包结物的制备及其稳定性[J]. 食品与机械, 2004, 20(2): 12-15.
- [15] 马林, 黄小燕. 微胶囊抗氧化剂对油脂稳定性作用的研究[J]. 食品工业科技, 2005(4): 61-93.