

均质和杀菌条件对核桃油微胶囊化的影响及贮藏稳定性

王明明¹, 陈银艳¹, 余智瑾², 盛 军¹, 赵存朝^{1,3,*}

(1.云南农业大学食品科学技术学院, 云南 昆明 650201; 2.昆明生物制造研究院有限公司, 云南 昆明 650201;

3.云南省高原特色农业产业研究院, 云南 昆明 650201)

摘要: 为研究不同均质及杀菌条件下乳化液特性与微胶囊包埋率、表面油质量分数之间的相关性, 通过LUMiSizer 611分散体分析仪探究不同条件下乳化液稳定性、粒径大小和粒径分布规律对微胶囊包埋率的影响, 并对最优条件下的微胶囊形貌和贮藏稳定性进行分析。结果表明, 在均质压力40 MPa、均质温度65 °C和杀菌条件为85 °C/15 min时乳化液不稳定性指数和平均粒径最小, 粒径分布离散度总体呈下降趋势, 此时包埋率分别为95.38%、97.12%和94.23%; 在上述最适工艺条件下核桃油微胶囊平均粒径为6.62 μm, 表面油质量分数为1.03%, 微胶囊化包埋率为96.41%, 在扫描电镜下观察微胶囊表面和内部结构良好, 具有良好的包埋效果。加速贮藏实验表明, 与未包埋的核桃油相比, 核桃油微胶囊具有良好的氧化稳定性; 在不同条件下经过35 d贮藏, 其保留率下降幅度有所不同, 将微胶囊于低温、避光、无氧或氧气含量很少条件下保存时效果最佳。本研究可为核桃油乳液和微胶囊产品的均质和杀菌工艺选择以及应用提供理论依据。

关键词: 核桃油; 均质条件; 杀菌条件; 粒径; 包埋率; 稳定性

Effects of Homogenization and Sterilization Conditions on Microencapsulation and Storage Stability of Walnut Oil

WANG Mingming¹, CHEN Yinyan¹, YU Zhijin², SHENG Jun¹, ZHAO Cunchao^{1,3,*}

(1. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Kunming Biological Manufacturing Research Institute Co. Ltd., Kunming 650201, China;

3. Yunnan Plateau Characteristic Agricultural Industry Research Institute, Kunming 650201, China)

Abstract: In order to study the correlation between emulsion properties and microencapsulation rates and surface oil contents under different homogenization and sterilization conditions, the effects of emulsion stability, particle size, and particle size distribution on microencapsulation efficiency under different conditions were measured using a LUMiSizer 611 dispersion analyzer, and the morphological properties and storage stability of microcapsules under optimal conditions were analyzed. The results showed that the homogenization pressure and temperature and the sterilization conditions that provided the smallest emulsion stability index and average particle size were 40 MPa, 65 °C and 85 °C/15 min, respectively. Under these conditions, particle size distribution was less scattered, and encapsulation rates of 95.38%, 97.12% and 94.23% were obtained, respectively. The average particle size of walnut oil microcapsules was 6.62 μm, with a surface oil content of 1.03% and an encapsulation rate of 96.41%. The surface and internal structure of the microcapsules were found to be good by scanning electron microscopy (SEM) indicating good encapsulation efficiency. Under accelerated storage conditions, walnut oil microcapsules showed better stability than free walnut oil. After 35 days of storage under different conditions, the reduction in the retention rate of walnut oil microcapsules varied, and the highest retention rate was achieved under the conditions of low temperature, darkness, and no oxygen or low oxygen concentration. This study could provide a theoretical basis for the selection and application of homogenization and sterilization processes for walnut oil emulsion and microcapsule products.

Keywords: walnut oil; homogenization conditions; sterilization conditions; particle size; encapsulation rate; stability

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230605-037

中图分类号: TS222.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 06-0199-09

收稿日期: 2023-06-05

基金项目: 云南农业大学第十五届学生创新创业行动基金项目(2022XGKY025); 云南省省市一体化专项(202302AN360002)

第一作者简介: 王明明(1998—)(ORCID: 0009-0006-0441-6160), 男, 硕士研究生, 研究方向为营养代谢免疫学。

E-mail: 1697614059@qq.com

*通信作者简介: 赵存朝(1990—)(ORCID: 0009-0005-8653-7929), 男, 研究实习生, 硕士, 研究方向为食品科学。

E-mail: zcc272744372@163.com

引文格式:

王明明, 陈银艳, 余智瑾, 等. 均质和杀菌条件对核桃油微胶囊化的影响及贮藏稳定性[J]. 食品科学, 2024, 45(6): 199-207. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230605-037. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Mingming, CHEN Yinyan, YU Zhijin, et al. Effects of homogenization and sterilization conditions on microencapsulation and storage stability of walnut oil[J]. Food Science, 2024, 45(6): 199-207. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230605-037. <http://www.spkx.net.cn>

核桃油是采用核桃仁为原料压榨而成的植物油, 作为天然的植物油脂, 含有丰富的不饱和脂肪酸、生育酚、蛋白质、甾醇、膳食纤维等^[1], 具有抗氧化和抗炎^[2]、预防动脉粥样硬化、高血压、抗癌等慢性病的作用^[3-4]。但是核桃油在生产加工过程中容易被氧气、光照、水分等影响造成氧化哈败, 使其不容易贮藏, 导致浪费资源^[5]。Yang Peizhou^[6]制备的牡丹籽油微胶囊可以有效防止外界环境对芯材的影响, 提高了牡丹籽油微胶囊的热稳定性。戚登斐^[7]采用喷雾和冷冻干燥制备的核桃油微胶囊均能有效防止核桃油氧化, 且喷雾干燥效果更好。因此, 将油脂微胶囊化能有效地控制氧化, 有利于延长贮藏期, 保护其营养成分, 微胶囊化油脂可作为食品添加剂应用到食品中, 赋予食品独特的功能性质, 满足消费者对色、香、味、质构以及营养的需求, 其发展前景广阔。微胶囊技术是将一些具有反应活性、敏感性或挥发性的液体或固体包封形成微小粒子, 微小粒子的粒径在纳米、微米、甚至毫米的范围。其中, 喷雾干燥法是目前食品工业中最常用的微胶囊化方法^[8], 操作简单且便于工业化生产。

干燥所得粉末的微胶囊化效率与乳液稳定性密切相关^[9]。乳液粒径越小则越有利于包埋^[10], 阻碍氧气的的能力更强, 要制备获得具有良好分散性的粉末油脂产品, 需保证粉末油脂原料乳液具有良好的稳定性^[11]。刘盛楠等^[12]研究了均质压力对乳状液稳定的影响, 结果表明, 随着均质压力的增加, 乳液黏度和平均粒径逐渐减小, 微胶囊的包埋率越高。Fattahi等^[13]发现在不同均质条件下甘草精油乳状液的乳液粒径和表面电荷均发生显著变化。徐振波^[14]研究均质次数对乳液平均粒径的影响发现, 初始乳液的平均粒径随均质次数的增加表现出先降后升的趋势, 次数为2时, 乳液粒径最小, 稳定性最好。刘婷玉^[15]研究了不同杀菌条件对乳液稳定的影响, 结果表明超高温瞬时杀菌 (ultra-high temperature instantaneous sterilization, UHT) 乳液表现出较大的粒径和黏度。目前, 对于核桃油微胶囊的研究大多停留在工艺优化和理化性质上, 对于乳液稳定性及微胶囊包埋率相关性的研究鲜有报道, 研究乳液稳定性及微胶囊包埋率相关性有助于解决核桃油微胶囊包埋效果差的问题, 拓宽其在食品领域的应用范围。

本研究从微观角度分析均质和杀菌条件引起的乳液稳定性、平均粒径及分散程度的变化, 进一步研究表面油质量分数、包埋率指标的变化规律, 选择最佳的工艺条件, 并评估对外界环境对微胶囊的影响, 旨在为核桃油 and 不同芯材粉末油脂深加工和工艺优化提供理论参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

核桃油为实验室自制; 核桃仁、麦芽糊精 河南万邦实业有限公司; 葡萄糖浆 上海西诺迪斯有限公司; 稳定剂 (HA-7301、HA-7261) 昆山市迈吉森复合材料有限公司; 酪蛋白酸钠 山东吉聚生物科技有限公司; 石油醚 (分析纯) 天津市风船化学试剂科技有限公司; 乙醚、三氯甲烷、冰乙酸 重庆万盛川东化工有限公司。

1.2 仪器与设备

YP 20002电子天平 上海光正医疗仪器有限公司; JJ-6A-6H六联动恒温搅拌器 常州智博瑞机器制造有限公司; JNM 80胶体磨 温州市亚昌机械制造有限公司; SRH60-70高压均质机 上海申鹿均质机有限公司; SP-1500喷雾干燥机 上海顺仪实验设备有限公司; LUMiSizer 611分散体分析仪 德国LUM仪器公司。

1.3 方法

1.3.1 粗乳液的制备

准确称取2.5% (以体系质量计, 下同) 麦芽糊精、2%酪蛋白酸钠、1.5%核桃蛋白溶解于去离子水中, 置于65℃恒温水浴锅搅拌30 min, 制得水相。称取2%乳化剂加入已称好的8%核桃油中, 于65℃恒温水浴锅搅拌至乳化剂溶解, 制得油相。在65℃搅拌状态下将油相加入水相中, 使油相与水相充分混匀 (1:9, *V/V*), 搅拌30 min, 制得乳状液粗乳液 (以上所有相对含量均以乳液总质量为基准)。

1.3.2 单因素试验

保持原材料和工艺流程一致的前提下, 以均质压力、均质温度和杀菌条件为因素, 考察每个单因素对核桃油乳液稳定性、平均粒径、粒径分散程度和微胶囊包埋率及喷雾干燥后粉末平均粒径的影响, 可得最佳制备工艺。研究不同均质压力 (35、40、45 MPa)、均质温度 (60、65、70℃)、杀菌条件 (65℃/30 min、

85 °C/15 min、125 °C/5 s) 对核桃油乳液稳定性、平均粒径、粒径分散程度和微胶囊包埋率及粒径的影响。测定某个单因素时, 其他因素固定为均质压力40 MPa、均质温度65 °C、杀菌条件85 °C/15 min。

1.3.3 核桃油微胶囊的制备

将经过不同条件处理的乳液进行喷雾干燥, 在进风和出风温度分别为180 °C和70 °C、流速为400 mL/h的条件下制备核桃油微胶囊颗粒^[16]。

1.3.4 乳状液粒径大小及分布的测定

采用LUMiSizer 611分散体分析仪测定乳状液的粒径大小及其分布, 参考Chung等^[10]的研究设置参数: 分散相为乳液, 折射率为1.52, 分散剂为去离子水, 分散剂折射率为1.33; 样品的平均粒径用 d_{43} 值表示, 平均粒径越小, 证明产品稳定性越好。

1.3.5 乳状液稳定性的测定

采用LUMiSizer 611分散体分析仪测定样品在离心作用下红外透光率的变化并绘制谱线。仪器的工作原理如图1所示, 近红外光源照射样品管中的样品, 得到透光率变化谱图, 进一步可计算不稳定性指数及Slope值, 比较不同条件下制备的核桃油乳状液的稳定性差异。其中, 不稳定性指数反映了样品的整体分层情况, 其值越接近于1, 乳液分层越严重; 越接近于0, 表示乳液分层现象越不明显, 稳定性越好^[17]。测样条件: 谱线1 000 条、速率872 r/min、温度25 °C、时间间隔30 s。不稳定性指数通过式(1)计算:

$$\frac{\Delta T_j}{\Delta T_{\max}} = \frac{\sum_{j=r_{\text{start}}}^{r_{\text{end}}} T_{i,j}^{\text{diff}}}{(90 - T_1) \times (r_{\text{end}} - r_{\text{start}})} \quad (1)$$

式中: T_1 为(初始)轮廓/s; $T_{i,j}^{\text{diff}}$ 为从所有轮廓 T_i 减 T_j /s; T_i 为从时间 t_0 到 t_i 的所有增量相加/s; ΔT_{\max} 为最后的平均透射率与开始平均透射率的差值乘以样品终点位置和起点位置的差值%; r_{start} 、 r_{end} 分别为开始及结束时样品的高度/nm; i 、 j 为某一位置的颗粒浓度的高度/nm; 90为颗粒的填充高度。

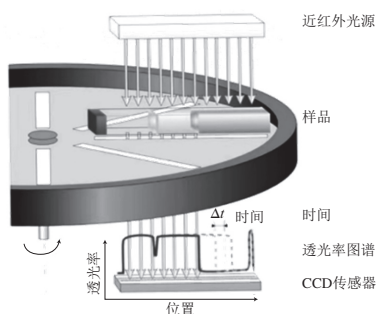


图1 应用LUMiSizer评价乳状液稳定性的原理示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the principle of LUMiSizer for evaluating the stability of emulsion

1.3.6 表观形态观察

参考Huang Haohe等^[18]的方法, 并略有改动, 取少量

干燥的核桃油微胶囊撒于带有双面胶的样品台, 然后放置于离子溅射仪中, 在10 mA电流的条件下进行喷金, 用扫描电子显微镜观察微胶囊形态结构。

1.3.7 核桃油微胶囊包埋率的测定

油脂包埋率指样品表面油与总油脂的百分比, 它是用来衡量微胶囊包埋效果的一个重要指标^[19], 通过式(2)计算:

$$\text{包埋率}/\% = \left(1 - \frac{\text{表面油含量}}{\text{总油含量}}\right) \times 100 \quad (2)$$

1.3.7.1 总油质量分数的测定^[20]

将微胶囊经粉碎和过筛处理并称取适量的样品(m)放于质量恒定的锥形瓶中, 加入60 mL石油醚, 摇匀, 温度40 °C、功率60 W条件下超声15 min, 过滤到已知质量的锥形瓶(m_1)中, 放置在水浴锅中蒸干, 105 °C烘箱烘干至质量恒定(m_2), 通过式(3)计算总油质量分数:

$$\text{总油质量分数}/\% = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (3)$$

1.3.7.2 表面油质量分数的测定

参考Limwikan^[21]的方法作如下修改: 称取2 g喷雾干燥后的核桃油微胶囊粉末(m_3)于250 mL锥形瓶中, 加入20 mL的石油醚, 不断振荡使其充分摇匀, 将超声完成的样品过滤到恒定质量的锥形瓶(m_3)中, 吸取10 mL石油醚、振荡摇匀, 蒸干石油醚, 置于烘箱中烘干至恒定质量(m_4), 通过式(4)计算表面油质量分数:

$$\text{表面油质量分数}/\% = \frac{m_4 - m_3}{m_5} \times 100 \quad (4)$$

1.3.7.3 微胶囊粒径的测定

取少许微胶囊用蒸馏水稀释, 使之分散均匀, 再取一部分分散液, 采用激光粒度分析仪测定平均粒径, 颗粒折射率为1.590, 分散剂折射率为1.330, 每次实验重复测定3次。

1.3.7.4 微胶囊保留率的测定

微胶囊保留率的测定按照李景彤^[22]的方法, 称取一定质量的核桃油微胶囊样品, 微胶囊总油质量分数为 ω_A , 微胶囊表面油质量分数为 ω_B , 采用测定表面油的方法, 测定贮藏一定时间后核桃油微胶囊的表面油质量分数为 ω_C 。核桃油微胶囊保留率的计算如式(5)所示:

$$\text{保留率}/\% = \frac{\omega_A - \omega_C}{\omega_A - \omega_B} \times 100 \quad (5)$$

1.3.8 核桃油微胶囊的稳定性分析

1.3.8.1 核桃油微胶囊贮藏稳定性测定

将核桃油微胶囊和核桃油在63 °C培养箱中进行加速氧化实验, 连续放置两周, 每隔一天测定样品的过氧化值。称取一定量核桃油微胶囊, 石油醚超声波处理30 min, 然后过滤蒸发得到核桃油。称取2~3 g样品(m)和锥形瓶, 加入氯仿-冰醋酸混合溶液(4:6, V/V), 再加入1 mL碘化钾溶液, 摇匀, 避光放置30 min, 取

出加入100 mL蒸馏水和1 mL可溶性淀粉溶液, 摇匀, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色溶液消失, 记录消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积^[23]。过氧化值的计算如式(6)所示:

$$p/(\text{mmol/kg}) = \frac{(V-V_0)C}{m \times 2} \times 1000 \quad (6)$$

式中: p 为过氧化值/(mmol/kg); V 为消耗硫代硫酸钠溶液体积/mL; V_0 为空白实验消耗硫代硫酸钠溶液体积/mL; c 为硫代硫酸钠溶液的浓度/(mol/L); m 为样品质量/g; 1000为换算系数。

1.3.8.2 外界环境稳定性对微胶囊的影响

分别在光照(自然光)或避光(25℃、有氧)、4℃或25℃(避光、有氧)以及有氧或无氧(25℃、避光)条件下, 每隔一周测定核桃油微胶囊的保留率, 每组测定重复3次, 持续5周。

1.4 数据处理

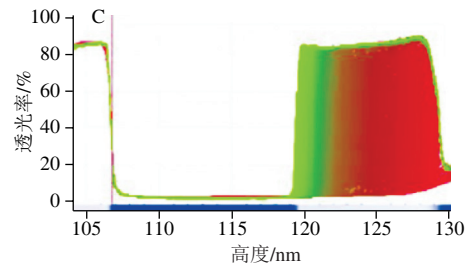
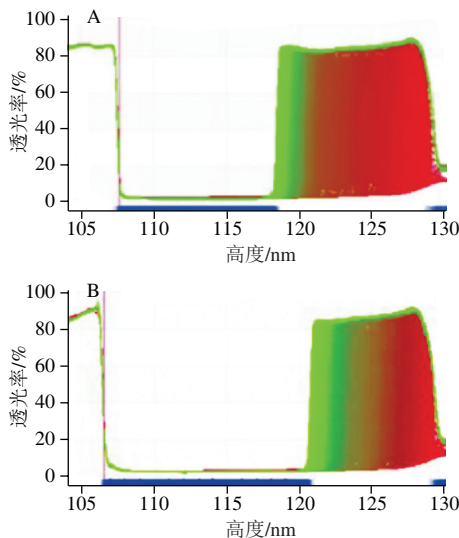
每组实验至少重复3次, 结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Excel和OriginPro 8.0软件对数据进行处理和作图, 统计学分析使用SPSS Statistics 22软件, 以 $P < 0.05$ 为具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 均质压力对核桃油乳液理化指标的影响

2.1.1 均质压力对核桃油乳液稳定性的影响

背散指纹图谱反映透光率随时间的变化过程。横坐标对应样品管的位置, 左边是样品管的顶部, 右边是样品管的底部; 纵坐标是透光率数值。由图2可知, 实验开始时所有样品均匀, 随着实验的进行, 样品管118.5~130 cm透光率逐渐升高, 由8%升高至90%左右, 说明该区域内(118.5~130 cm)颗粒向样品界面方向迁移, 颗粒减少, 该区域逐渐变澄清, 同时样品出现清晰的上浮层。样品管129~130 cm在实验进行一定时间后透光率出现小幅度的降低, 说明该样品出现了少量沉淀。



A~C.分别为均质压力35、40、45 MPa。

图2 不同均质压力条件下样品指纹图谱

Fig. 2 Fingerprint patterns of samples under different homogenization pressures

为了清晰显示样品之间的峰形差异, 此处主要以上浮层的厚度占整个样品高度的比例反映。其中35 MPa时样品在顶部存在一个约10.8 mm厚的上浮层, 占整个样品的47.8%。40 MPa时样品在顶部存在一个约13.1 mm厚的上浮层, 占整个样品的57.7%。45 MPa时样品在顶部处存在一个约12.5 mm厚的上浮层, 占整个样品的53.9%。其中40 MPa时样品的乳析层占整个样品的57.7%, 推测该样品最稳定。这表明在一定范围内随着均质压力的升高, 可以有效减小脂肪球的粒度, 进而改善顶部脂肪的聚集情况, 但高强度剪切作用产生的紧密空化泡会屏蔽剪切力对液滴的影响, 导致平均粒径增加, 稳定性变差^[7,24]。由图3可知, 随着均质压力的升高, 不稳定性指数呈现先下降后上升的趋势, 当均质压力为40 MPa时, 不稳定性指数最小, 乳状液最稳定。

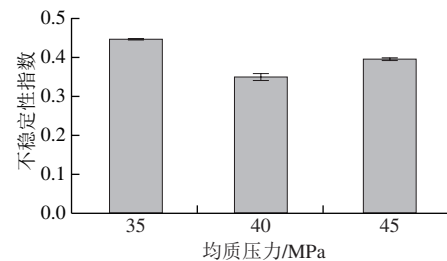


图3 不同均质压力下样品不稳定性指数

Fig. 3 Instability indexes of samples under different homogenization pressure

2.1.2 均质压力对核桃油乳液粒径分布、平均粒径的影响

由图4A可知, 所有乳液中粒径呈类正态分布, 且粒径分布较均匀, 主要集中在1.29~3.36 μm之间, 随着均质压力的升高, 粒径分布曲线整体向低粒径区域移动, 其中40、45 MPa样品粒径分布曲线几乎重合, 由图4B可知, 随着均质压力增加, 核桃油乳液平均粒径呈现先下降后上升的趋势, 均质压力达到40 MPa时, 核桃油乳液的平均粒径显著降低($P < 0.05$), 继续增大均质压力平均粒径无显著变化($P > 0.05$)。结合乳液不稳定性指数分析结果可知, 乳液平均粒径和稳定性存在相关关系, 平均粒径越小乳液稳定性越高。

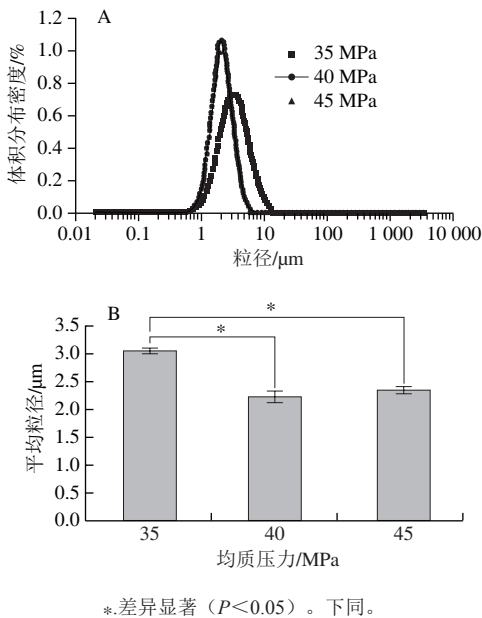


图4 均质压力对粒径分布(A)和平均粒径(B)的影响
Fig. 4 Effect of homogenization pressure on particle size distribution (A) and average particle size (B)

2.1.3 均质压力对微胶囊包埋率和粒径的影响

由表1可知, 40 MPa微胶囊的平均粒径为8.09 μm, 且包埋率最高(95.38%), 这可能是因为在一定范围内提高均质压力时乳化液颗粒分布更加均一, 乳状液趋于稳定, 这有利于形成颗粒大小均匀的乳化液, 进一步有助于形成表面光滑且均匀的微胶囊粉末^[25]。综上所述, 选择40 MPa作为最优均质压力。

表1 不同均质压力下微胶囊表面油含量、包埋率及平均粒径
Table 1 Surface oil contents, encapsulation rates and average particle sizes of microcapsules under different homogenization pressures

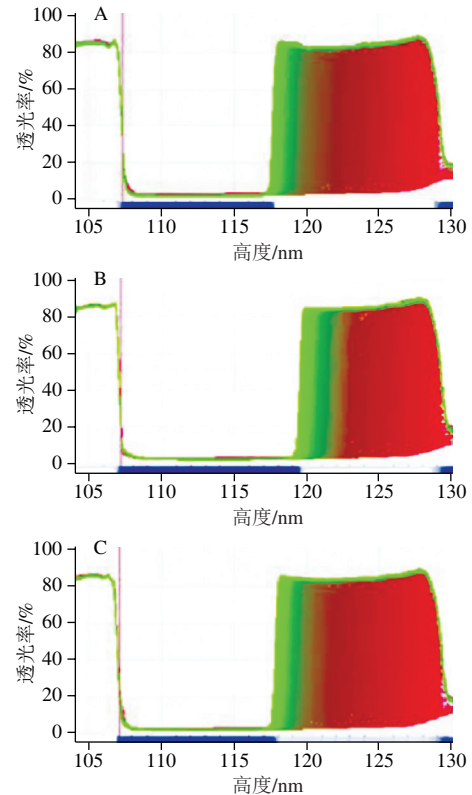
均质压力/MPa	表面油质量分数/%	包埋率/%	平均粒径/μm	粒径分布离散程度
35	3.15±0.06 ^c	89.37±0.22 ^a	13.77±0.65 ^d	5.88±0.31 ^a
40	1.37±0.06 ^d	95.38±0.19 ^f	8.09±0.11 ^b	2.53±0.10 ^b
45	1.58±0.05 ^b	94.66±0.17 ^e	13.70±0.13 ^c	2.65±0.01 ^b

2.2 均质温度对核桃油乳液理化指标的影响

2.2.1 均质温度对核桃油乳液稳定性的影响

从图5可知, 样品的分离行为和2.1.1节结果几乎相同, 都主要表现为上浮并伴随少量沉淀, 其中, 60 °C样品在顶部处存在一个约10.2 mm厚的上浮层, 乳析层占整个样品的44.9%。65 °C样品在顶部处存在一个约12.2 mm厚的上浮层, 乳析层占整个样品的54.0%。70 °C样品在顶部处存在一个约10.6 mm厚的上浮层, 乳析层占整个样品的45.9%。其中65 °C样品的乳析层占整个样品的54.0%, 推测该样品最稳定。这表明在一定范围内, 随着均质温度的升高, 促进了壁材的完全水解, 但温度过高则会破坏乳化液的稳定性, 而温度过低则会使乳化液的黏度过大, 也会影响混合的充分程度^[26]。由图6可知, 随

着均质温度的升高, 不稳定性指数呈现先下降后上升的趋势, 当均质温度为65 °C时, 不稳定性指数最低, 此时乳状液最稳定, 与指纹图谱的结果相同。



A~C.分别为均质温度60、65、70 °C。
图5 不同均质温度条件下样品的指纹图谱
Fig. 5 Fingerprints of samples at different homogenization temperatures

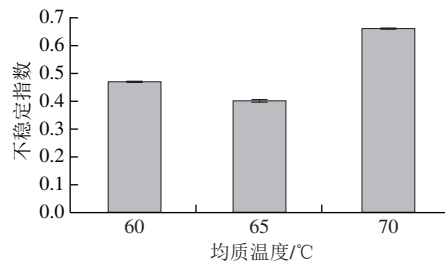


图6 不同均质温度条件下样品的不稳定性指数
Fig. 6 Instability indexes of samples at different homogenization temperatures

2.2.2 均质温度对核桃油乳液粒径分布、平均粒径的影响

由图7A可知, 所有乳液中粒径呈类正态分布, 且粒径分布较为均匀, 主要集中在1.39~3.91 μm之间, 随着均质温度的升高, 粒径分布曲线整体略微向低粒径区域移动, 其中60、70 °C样品粒径分布曲线几乎重合, 65 °C样品粒径较为集中, 由图7B可知, 随着均质温度升高, 核桃油乳液平均粒径呈现先下降后上升的趋势, 均质温度达到65 °C时, 核桃油乳液的平均粒径最低, 为2.15 μm, 继续增加均质温度平均粒径显著增大 (P < 0.05)。

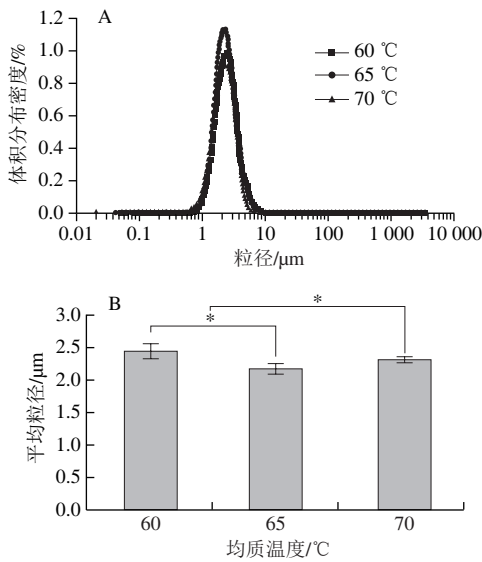


图7 不同均质温度对粒径分布(A)和平均粒径(B)的影响

Fig. 7 Effect of homogenization temperature on particle size distribution (A) and average particle size (B)

2.2.3 均质温度对微胶囊包埋率和粒径的影响

由表2可知,随着温度的升高,包埋率呈现先上升后下降的趋势,均质温度65 °C时,平均粒径为3.98 μm,此时包埋率最高(97.12%),这可能是因为在一定范围内温度升高,壁材的黏度不断下降,均质的混合物形成的液滴越小,粒度的分布范围越集中,有利于形成均一的乳化液及包埋效果较好的微胶囊,但当温度继续升高时,破坏了油脂与亲油基团之间的亲和力,微粒的布朗运动加剧,容易相互撞击而聚结在一起,致使乳化液的稳定性变差^[21],从而导致微胶囊包埋率降低。不同均质温度条件下的粒径分布相差不大,综上所述,选择65 °C作为最优均质温度。

表2 不同均质温度条件下微胶囊表面油含量、包埋率及平均粒径

Table 2 Surface oil contents, encapsulation rates, and average particle sizes of microcapsules under different homogenization pressures

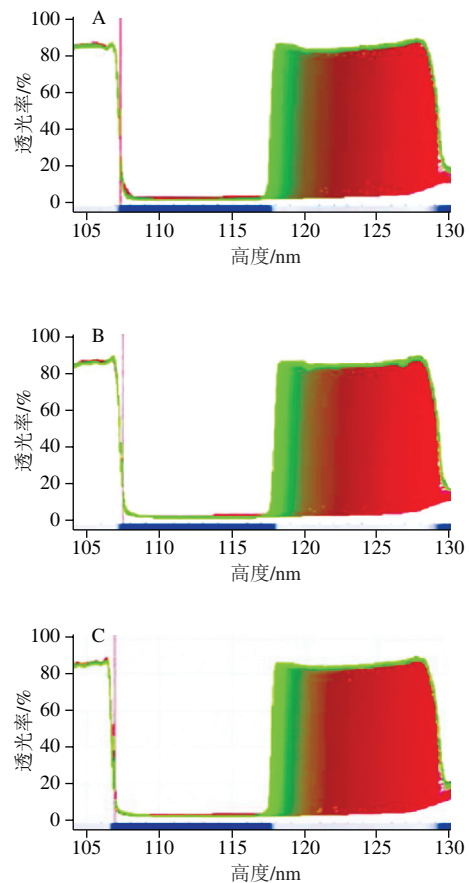
均质温度/°C	表面油质量分数/%	包埋率/%	平均粒径/μm	粒径分布离散程度
60	2.39±0.07 ^a	91.95±0.22 ^a	7.15±0.05 ^a	2.08±0.03 ^b
65	0.85±0.06 ^c	97.12±0.19 ^c	3.98±0.11 ^c	2.74±0.10 ^a
70	1.35±0.05 ^b	95.45±0.16 ^b	6.73±0.17 ^b	2.13±0.08 ^b

2.3 杀菌条件对核桃油乳液理化指标的影响

2.3.1 杀菌条件对核桃油乳液稳定性的影响

从图8可知,样品的分离行为都主要表现为上浮并伴随少量沉淀,其中65 °C/30 min条件下样品在顶部处存在一个约11.3 mm厚的上浮层,乳析层占整个样品的50.1%。85 °C/15 min条件下样品在顶部处存在一个约11.5 mm厚的上浮层,乳析层占整个样品的50.6%。125 °C/5 s条件下样品在顶部处存在一个约10.8 mm厚的上浮层,乳析层占整个样品的47.6%。其中85 °C/15 min条件下样品的乳析层占整个样品的50.6%,推测该样品最稳

定。由图9可知,UHT杀菌处理样品不稳定性指数最高,经过巴氏杀菌的样品稳定性较好,在85 °C/15 min条件下乳状液的稳定性最高。Zhao Luping等^[27]对油脂体系进行巴氏灭菌,油脂体稳定性较高,这与本研究结果一致。



A~C.分别为杀菌条件65 °C/30 min、85 °C/15 min、125 °C/5 s。

图8 不同杀菌条件下样品的指纹图谱

Fig. 8 Fingerprints of samples under different sterilization conditions

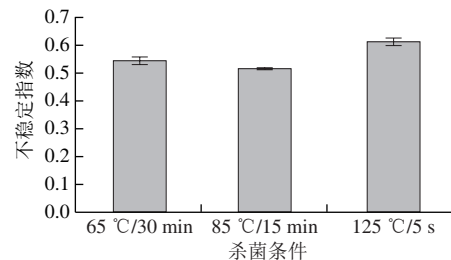


图9 不同杀菌条件下样品的不稳定性指数

Fig. 9 Instability indexes of samples under different sterilization conditions

2.3.2 杀菌条件对核桃油乳液粒径分布、平均粒径的影响

由图10A可知,所有乳液中粒径呈类正态分布,其中65 °C/30 min、85 °C/15 min样品粒径分布曲线几乎重合,主要集中在0.72~3.39 μm之间,UHT杀菌的粒径分布曲线整体向高粒径区域移动,主要集中在2.14~13.25 μm,从图10B可知,巴氏杀菌处理样品与UHT杀菌处理样品均

有显著差别 ($P < 0.05$)，可能是由于较高的温度破坏蛋白质特定的弱键和肽键排列，使得蛋白质聚集，致使油脂体乳液液滴聚集形成大液滴；其次，高温会加速蛋白质和脂肪等大分子物质在体系中的运动，导致颗粒快速聚集形成更大的颗粒物质，使得粒径变大^[28-29]，此外，本研究发现经过不同巴氏杀菌的油脂体系粒径没有发生显著变化 ($P > 0.05$)，这与Zaaboul等^[30]的研究一致。

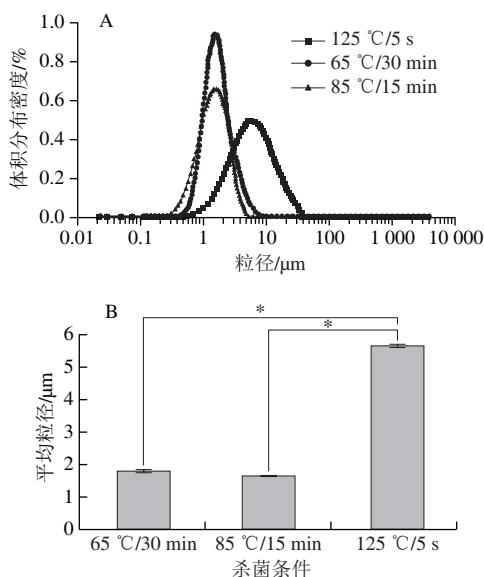


图10 不同杀菌条件对粒径分布(A)和平均粒径(B)的影响
Fig. 10 Effects of different sterilization conditions on particle size distribution (A) and average particle size (B)

2.3.3 杀菌条件对微胶囊包埋率和粒径的影响

由表3可知，当杀菌条件为85 °C / 15 min时，平均粒径为6.22 μm，其包埋率最高(94.23%)，UHT处理的样品包埋率最低，粒径较大，这可能是温度过高导致其中的蛋白质变性，从而使乳状液的粒径变大，稳定性变差，导致粉末的包埋率变低。综上所述，选择85 °C / 15 min作为最优杀菌条件。

表3 不同杀菌条件下微胶囊表面油、包埋率及平均粒径

Table 3 Surface oil contents, encapsulation rates, and average particle sizes of microcapsules under different sterilization conditions

杀菌条件	表面油含量/%	包埋率/%	平均粒径/μm	粒径分布离散程度
65 °C / 30 min	1.92 ± 0.04 ^a	93.57 ± 0.14 ^b	9.30 ± 0.07 ^b	2.02 ± 0.02 ^c
85 °C / 15 min	1.71 ± 0.08 ^a	94.23 ± 0.26 ^b	6.22 ± 0.08 ^c	2.14 ± 0.03 ^b
125 °C / 5 s	3.75 ± 0.08 ^b	87.37 ± 0.27 ^a	21.93 ± 0.54 ^a	3.15 ± 0.04 ^a

2.4 核桃油微胶囊的包埋率和粒径与原料乳液稳定性和粒径的相关性

将上述9个不同条件下的核桃油微胶囊的包埋率、粒径与乳状液的稳定性和粒径进行相关性分析，结果如表4所示，核桃油微胶囊包埋率、粒径分别与乳状液的稳定性和粒径之间均呈显著相关。

表4 核桃油微胶囊的包埋率、粒径与乳化液的稳定性和粒径之间的相关性

Table 4 Correlation between encapsulation rates, particle sizes, and emulsion stability and particle sizes of walnut oil microcapsules

指标	微胶囊包埋率	微胶囊粒径	乳状液粒径	乳状液稳定性
微胶囊包埋率	1			
微胶囊粒径	0.823**	1		
乳状液粒径	-0.807	0.866**	1	
乳状液稳定性	-0.676*	0.525	0.550	1
平均值	93.23%	10.10 μm	2.62 μm	0.47
标准差	3.14%	5.52 μm	1.19 μm	0.08

注：*：差异显著 ($P < 0.05$)；**：差异极显著 ($P < 0.01$)。

2.5 核桃油微胶囊基础理化指标

由表5可知，在均质压力40 MPa、均质温度65 °C和杀菌条件85 °C / 15 min条件下，核桃油微胶囊平均粒径为6.62 μm，表面油质量分数为1.03%，微胶囊化包埋率高达为96.41%，

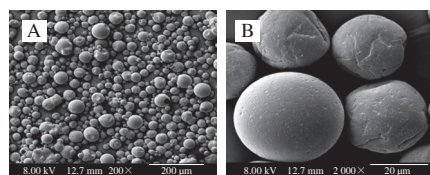
表5 核桃油微胶囊理化指标

Table 5 Physicochemical indexes of walnut oil microcapsules

指标	总油质量分数/%	表面油质量分数/%	包埋率/%	平均粒径/μm
核桃油微胶囊	28.77 ± 1.32	1.03 ± 0.06	96.41 ± 0.24	6.62 ± 0.07

2.6 表观形态观察结果

从放大200倍的扫描电镜照片可以看出，核桃油微胶囊成品整体呈现球形，颗粒大小一致性较好，仅小部分发生黏连现象(图11A)，这是因为在核桃油微胶囊制备过程中有少量的核桃油未被包埋而分散在乳化液中，在喷雾干燥后依附于完整包埋的微胶囊成品上^[31]。从放大2000倍扫描电镜照片可以看出，微胶囊形态完整、呈球形，粉末表面致密、光滑、连续、颗粒有部分向内的褶皱(图11B)，但对微胶囊整体包埋效果影响不大，说明这种处理条件下壁材可有效地将核桃油包覆完全，包埋效果好。



A、B分别为放大200、2000倍。

图11 核桃油微胶囊的扫描电镜图

Fig. 11 Scanning electron microscopic images of walnut oil microcapsules

2.7 核桃油微胶囊贮藏稳定性结果分析

由图12可知，未经过处理的核桃油过氧化值表现出先上升后下降的趋势，变化较大，核桃油的过氧化值在前10天不断上升，这可能是由于温度过高核桃油中不饱和脂肪酸双键被破坏，过氧化物不断累积；但第10天后，核桃油的过氧化值又开始下降，这可能是由于其中的过

氧化物积累到一定程度,被高温降解为醛、酮等物质。核桃油微胶囊粉末的过氧化值从刚开始的1.57 mmol/kg 上升到第10天的4.56 mmol/kg,变化较小,因为微胶囊化核桃油有壳体的保护,核桃油在内部,无法与外界氧化物质接触,从而减缓了氧化的发生^[32]。第10天上升较快,可能因为温度较高导致壁材结构破坏,芯材被释放,过氧化值急速升高。

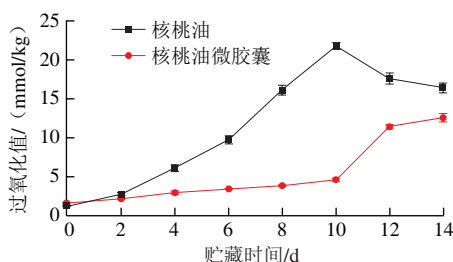
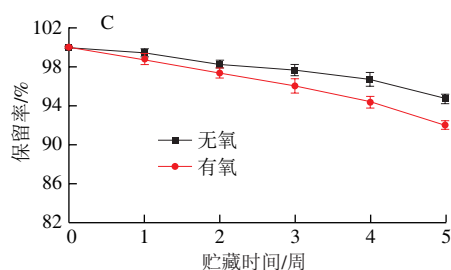
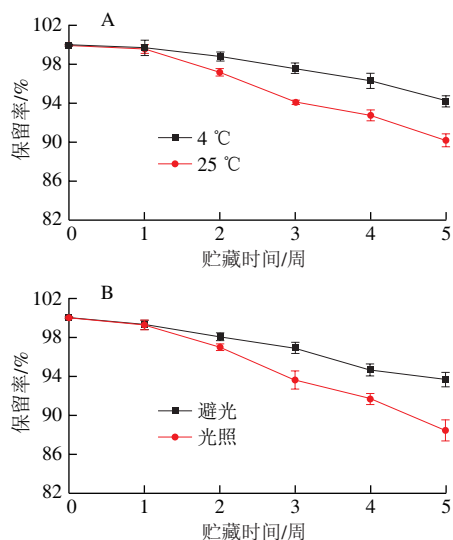


图12 核桃油微胶囊与核桃油的过氧化值

Fig. 12 Peroxide values of free and microencapsulated walnut oil

2.8 外界环境对核桃油微胶囊稳定性的影响

从图13可以看出,随着贮藏时间的延长,不同温度、光照和氧气条件核桃油微胶囊的保留率呈下降趋势,4℃核桃油微胶囊的释放速率明显慢于25℃。这可能是因为贮藏温度越高,壁材分子和芯材分子的运动越剧烈,加速了芯材的释放,这与Han等^[33]研究结果一致。黑暗条件下核桃油微胶囊的释放速率明显比光照条件下慢。这可能是因为光照会破坏核桃油分子中不饱和双键的结构^[23]。此外,在开始阶段有无氧气对核桃油微胶囊的保留率影响较小,从第3周开始,无氧条件下的核桃油微胶囊释放速率明显比有氧条件下缓慢。这可能是因为微胶囊能有效防止核桃油与氧气接触,短间接触氧气对微胶囊的分解影响不大。因此,在长期贮存、加工和使用过程中,核桃油微胶囊应贮藏在低温、避光、无氧或氧气含量较少的环境下,可延长其保质期。



A~C.分别为不同温度、光照、氧气条件。

图13 外界环境对核桃油微胶囊稳定性的影响

Fig. 13 Effect of external environment on the stability of walnut oil microcapsules

3 结论

本实验从微观角度研究均质压力、均质温度及杀菌条件和乳化液的稳定性、平均粒径、粒径分布离散度、表面油质量分数、包埋率指标间的内在关联。确定最优工艺参数:均质压力40 MPa、均质温度65℃、杀菌条件85℃/15 min。在上述工艺条件下,乳化液不稳定性指数和平均粒径最小,粒径分布离散度总体呈下降趋势,核桃油微胶囊平均粒径为6.62 μm,表面油质量分数为1.03%,微胶囊化包埋率为96.41%;在扫描电镜下观察微胶囊表面和内部结构良好,具有良好的包埋效果;从贮藏稳定性结果可知,经过微胶囊化的核桃油稳定性比核桃原油好,贮藏时间更长;从外界环境对微胶囊稳定性结果可知,核桃油微胶囊贮藏在低温、避光、无氧或氧气含量较少的环境下可以延长货架期。本研究可为优化核桃油微胶囊工艺条件和判定体系稳定性的研究提供参考。

参考文献:

- [1] ZHANG J J, GAO Y, ZHAO M L, et al. Detection of walnut oil adulterated with high-linoleic acid vegetable oils using triacylglycerol pseudotargeted method based on SFC-QTOF-MS[J]. Food Chemistry, 2023, 416: 135837. DOI:10.1016/J.FOODCHEM. 2023.135837.
- [2] FREGAPANE G, GUI SANTES-BATAN E, OJEDA-AMADOR R M, et al. Development of functional edible oils enriched with pistachio and walnut phenolic extracts[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125917. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125917.
- [3] ABDALLAH I B, TLILI N, MARTINEZ-FORCE E, et al. Content of carotenoids, tocopherols, sterols, triterpenic and aliphatic alcohols, and volatile compounds in six walnuts (*Juglans regia* L.) varieties[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 972-978. DOI:10.1016/j.foodchem. 2014.10.095.
- [4] ESCRICH E, MORAL R, GRAU L, et al. Molecular mechanisms of the effects of olive oil and other dietary lipids on cancer[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2007, 51(10): 12279-1292. DOI:10.1002/mnfr.200700213.
- [5] 张莹. 油茶籽油微/软胶囊的制备及其活性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022. DOI:10.27047/d.cnki.ggudu.2022.001993.
- [6] YANG P Z. Preparation and characterization of emulsion-based peony seed oil microcapsule[J]. Journal of Oleo Science, 2020, 69(3): 219-226. DOI:10.5650/jos.ess19235.

- [7] 戚登斐. 核桃油微胶囊工艺优化及生理功能评价[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020. DOI:10.27292/d.cnki.gsfu.2020.000712.
- [8] OTALORA M C, WILCHES-TORRES A, CASTAÑO J A G, et al. Spray-drying microencapsulation of andean blueberry (*Vaccinium meridionale* Sw.) anthocyanins using prickly pear (*Opuntia ficus indica* L.) peel mucilage or gum arabic: a comparative study[J]. *Foods*, 2023, 12(9): 1811. DOI:10.3390/FOODS12091811.
- [9] CARNEIRO H C F, TONON R V, GROSSO C R F, et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(4): 443-451. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2012.03.033.
- [10] CHUNG C, SHER A, ROUSSET P, et al. Impact of oil droplet concentration on the optical, rheological, and stability characteristics of O/W emulsions stabilized with plant-based surfactant: potential application as non-dairy creamers[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 913-919. DOI:10.1016/j.foodres.2017.12.019.
- [11] HUANG T, TU Z C, ZOU Z Z, et al. Glycosylated fish gelatin emulsion: rheological, tribological properties and its application as model coffee creamers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 105552.1-105552.10. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105552.
- [12] 刘盛楠, 刘书来, 丁玉庭, 等. 均质压力及喷雾干燥温度对鱼油微胶囊化的影响[J]. *食品科技*, 2012, 37(10): 101-106. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2012.10.026.
- [13] FATTAHI R, SEYEDAIN A M. A comparative study on the effect of homogenization conditions on the properties of the film-forming emulsions and the resultant films[J]. *Food Chemistry*, 2021, 352: 129319. DOI:10.1016/J.FOODRES.2022.111746.
- [14] 徐振波. 冷溶型低饱和、低反式脂肪酸粉末油脂的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- [15] 刘婷玉. 燕麦原料和热处理对高蛋白燕麦乳稳定性的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021. DOI:10.27630/d.cnki.gzky.2021.000630.
- [16] ZHANG X Y, ZHANG B, GE X Z, et al. Fabrication and characterization of whey protein-citrate mung bean starch-capsaicin microcapsules by spray drying with improved stability and solubility[J]. *Foods*, 2022, 11(7): 1049. DOI:10.3390/foods11071049.
- [17] 韩丽丽, 侯占群, 文剑, 等. 紫苏籽油乳状液的制备及其稳定性评价[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(4): 144-149. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201604026.
- [18] HUANG H H, HUANG C X, YIN C, et al. Preparation and characterization of β -cyclodextrin-oregano essential oil microcapsule and its effect on storage behavior of purple yam[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(13): 4849-4857. DOI:10.1002/jsfa.10545.
- [19] 王青. 甜杏仁油微胶囊制备工艺及其性能的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2010. DOI:10.7666/d.d171887.
- [20] 杜明睿. 牡丹籽油微胶囊的制备及其生物学特性的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020. DOI:10.27101/d.cnki.ghfgu.2020.001354.
- [21] LIMWIKRANT W. Effects of wall material on medium-chain triglyceride (MCT) oil microcapsules prepared by spray drying[J]. *Pharmaceutics*, 2022, 14(6): 1281. DOI:10.3390/pharmaceutics14061281.
- [22] 李景彤. 红松松仁油微胶囊的制备及生理功能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015. DOI:10.7666/d.D754662.
- [23] LUO S Y, HE Y P, ZHU L H, et al. Comprehensive evaluation on the encapsulation performances of melamine-formaldehyde microcapsules affected by core oils[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 659: 130794. DOI:10.1016/J.COLSURFA.2022.130794.
- [24] 齐兵, 赵慧博, 赵慧敏, 等. 均质条件对核桃乳稳定性的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(7): 201-207. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020060227.
- [25] 周麟依, 任双鹤, 郭亚男, 等. 均质工艺对制备鱼油微胶囊结构和理化性质的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(5): 99-105. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200302-033.
- [26] 符群, 钟明旭, 王萍. 不同干燥方式对黑果腺肋花楸果粉品质的影响[J]. *中南林业科技大学学报*, 2021, 41(1): 180-187. DOI:10.14067/j.cnki.1673-923x.2021.01.019.
- [27] ZHAO L P, CHEN Y M, CAO Y Y, et al. The integral and extrinsic bioactive proteins in the aqueous extracted soybean oil bodies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(40): 9727-9733. DOI:10.1021/jf403327e.
- [28] NI Y, TANG X S, FAN L P. Improvement in physical and thermal stability of cloudy ginkgo beverage during autoclave sterilization: effects of microcrystalline cellulose and gellan gum[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 135: 1-6. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110062.
- [29] 刘勇勇, 管骁, 黄凯, 等. 杀菌条件对藜麦乳饮料贮藏稳定性的影响[J]. *包装与食品机械*, 2023, 41(1): 14-18. DOI:10.3969/j.issn.1005-1295.2023.01.003.
- [30] ZAABOUL F, RAZA H, CHEN C, et al. The impact of roasting, high pressure homogenization and sterilization on peanut milk and its oil bodies[J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 270-277. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.12.047.
- [31] DE OLIVEIRA ALENCAR D D, DE SOUZA E L, DA CRUZ ALMEIDA E T, et al. Microencapsulation of *Cymbopogon citratus* D.C. stapf essential oil with spray drying: development, characterization, and antioxidant and antibacterial activities[J]. *Foods*, 2022, 11(8): 1111. DOI:10.3390/foods11081111.
- [32] ZHANG Y Y, PANG X Y, ZHANG S W, et al. Buttermilk as a wall material for microencapsulation of omega-3 oils by spray drying[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 127: 109320. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109320.
- [33] HAN H T, CHA Y J. Shelf life extension of non-dairy cream with the addition of natural antioxidants[J]. *Journal of the Korean Society of Food Science & Nutrition*, 2011, 40(5): 747-752. DOI:10.3746/jkfn.2011.40.5.747.