DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2017.04.002

以螺旋藻为主壁材的亚麻油微胶囊制备

张茜青， 齐 崴*， 王梦凡， 黄仁亮， 苏荣欣， 何志敏
（天津大学 化工学院，天津 300072）

摘要： 以螺旋藻为主要壁材，以亚麻油为芯材，通过喷雾干燥技术制备微胶囊。考察了喷雾干燥工艺参数及进料配方对微胶囊产品质量的影响，筛选出明胶和麦芽糊精作为辅助壁材，并对微胶囊产品的性能进行了一系列表征。研究结果表明：单一螺旋藻壁材包埋亚麻油微胶囊的最佳制备条件为空气压力 3 bar，空气流速 4.3 m/s，进口温度 190 ℃，进料流量 900 mL/h，进料质量分数 10%，芯壁材质量比 1:3，在此条件下微胶囊包埋率为 48.85%。与单一螺旋藻壁材相比，复合壁材微胶囊具备更高的包埋率，以螺旋藻为主壁材，以明胶和麦芽糊精为辅助壁材制备的亚麻油微胶囊包埋率可提升至 75.36%。通过表征分析及性能检测可知，喷雾干燥制备的螺旋藻微胶囊表面光滑，颗粒圆、尺寸小，平均粒径为 7.20 μm，且抗氧化性与市售螺旋藻粉相比提高 47.7%。螺旋藻与明胶、麦芽糊精复配制得的微胶囊具有良好的热稳定性和储存稳定性，当温度由 40 ℃升至 200 ℃时，复合壁材微胶囊的质量保持率为 82.96%；复合壁材微胶囊能有效延缓芯材亚麻油的氧化进程，且室温储存 30 d 后微胶囊芯材保留率仍维持在 80%以上。

关键词： 螺旋藻；亚麻油；喷雾干燥；微胶囊
中图分类号：TS 201.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673—1689(2017)04—0343—09

Microencapsulation of Flaxseed Oil Using Spirulina as Main Wall Material

ZHANG Xiqing， *QI Wei**， *WANG Mengfan*， *HUANG Renliang*， *SU Rongxin*， *HE Zhimin*
（School of Chemical Engineering and Technology，Tianjin University，Tianjin 300072，China）

Abstract： The microencapsulation of flaxseed oil using spirulina as main wall material was prepared by spray drying. The effects of spray drying process parameters and formula on the microencapsulated powders were investigated in this study. Gelatin and maltodextrin were selected as the supplementary wall materials. The characteristics of the powders were studied. The optimum technological parameters for microencapsulation of flaxseed oil using spirulina by spray drying were as follows：3 bar of air pressure，4.3 m/s of fan speed，190 ℃ of inter temperature，900 mL/h of feed speed，10% of feed concentration，and 1:3 of the weight ratio of core material to wall material. The microencapsulation efficiency was thus improved to 48.85 %. The compound wall materials provided higher microencapsulation efficiency compared with the single wall material. The microencapsulation efficiency increased to over 75% with 5% spirulina，10% gelatin and 5%

收稿日期： 2015-04-28
基金项目： 国家 863 计划项目(2013AA102204)。
* **通信作者：** 齐 崴(1973—)，女，天津人，工学博士，教授，博士研究生导师，主要从事酶工程与技术研究。E-mail：qiwei@tju.edu.cn
引用本文： 张茜青，齐崴，王梦凡，等. 以螺旋藻为主壁材的亚麻油微胶囊制备[J]. 食品与生物技术学报，2017，36(04)：343-351.

maltodextrin. The results indicated that the powders encapsulated by spirulina possessed small particle size and smooth surface with the average particle diameter of 7.20 μm. Moreover,the oxidation resistance of microcapsules was increased by 47.7% ,comparing with commercially available spirulina powders. Flaxseed oil microencapsulated by compound wall materials of spirulina,gelatin and maltodextrin had good thermal stability and storage stability. The microencapsulation retention reached to 82.96% when temperature increased from 40 ℃ to 200 ℃. The lipid oxidation of flaxseed oil could be effectively prevented by compound wall materials,which showed a higher retention rate of 80% for core material after 30 days storage at room temperature.
Keywords: spirulina,flaxseed oil,spray drying,microencapsulation

从动植物中提取的蛋白质通常具备优异的生物相容性、生物可降解性、两亲性以及良好的功能特性,如:水溶性、乳化性和发泡能力等,因此常被用作理想的微胶囊壁材来封装敏感物质[1-2]。

螺旋藻属于蓝藻门颤藻科[4],所含营养物质种类多、浓度高,被誉为“超级食物”。螺旋藻的蛋白质含量高达 60%~70%, 远高于其他动植物蛋白源[5],且螺旋藻所含蛋白质的消化吸收率高达 95%以上[6],是优质的蛋白源。由于藻细胞可以合成各种氨基酸,且氨基酸组成比例与人体所需的 8 种必需氨基酸含量相近[7],因此螺旋藻被联合国誉为“未来最理想的食品之一”,联合国粮农组织(FAO)的报告也指出应大力开发螺旋藻的潜在价值[8-10]。螺旋藻除含有大量蛋白质外,还含有丰富的营养物质,如螺旋藻多糖、维生素、矿物质、胡萝卜素、叶绿素及不饱和脂肪酸等[11-13],因此具有抗氧化、抗辐射、降血压、降血脂、抗凝血及抗癌等多种生理功效[14-16],在食品及保健品领域极具应用价值。

亚麻油是一种从亚麻籽中提取的多不饱和食用油,富含 α-亚麻酸,且总脂肪质量分数的 57%都是有益于健康的 ω-3 脂肪酸[17]。α-亚麻酸具有促进智力发展,调节免疫系统,降低血脂及抑制恶性肿瘤等生理功效[18]。由于不饱和脂肪酸含量较高,亚麻油在加工、运输及储藏的工程中易被氧化并释放不良风味,使其产品保质期缩短[19];而喷雾干燥技术最适于油性芯材的微胶囊化, 且制得的产品含水量低,包埋效果好,对芯材具有保护功效[20]。

螺旋藻作为功能性食品在保健品行业应用广泛, 但以螺旋藻作为微胶囊壁材的研究尚无报导。作者以螺旋藻为主要壁材,以亚麻油为芯材,借助喷雾干燥技术开发出一种新型微胶囊,既增强了壁材的生物功能性,又对芯材亚麻油加以保护,提高了微胶囊的应用价值。通过对工艺参数的优化,对复合壁材的筛选,确定了最适合的工艺条件,制备出质量优异的微胶囊产品, 并对产品的抗氧化性、热稳定性、储存稳定性及壁材结构进行了考察。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

螺旋藻粉(蛋白质质量分数大于 60%):陕西慈源生物技术有限公司产品;明胶、阿拉伯胶:阿拉丁试剂有限公司产品;麦芽糊精(DE 11%~14%),天津博鑫生物科技有限公司产品;糊精、羧甲基纤维素钠、亚麻油:天津光复科技发展有限公司产品;魔芋葡甘露聚糖:自制;总抗氧化能力试剂盒:碧云天生物技术公司产品。

1.2 仪器与设备

SD-06AG 型喷雾干燥仪:英国 LabPlant 公司产品;HFJ-10 型内切式匀浆机:天津恒奥有限公司产品;DV-II 型旋转粘度计:美国 Brookfield 公司产品;Hei-VAP Advantage 型旋转蒸发仪: 德国 Heidolph 公司产品;Max-190 型多功能酶标仪: 美国 Molecular Devices 公司产品;全自动多功能滴定仪:德国 Schott 公司产品;DKL-610C 型烘箱:上海雅马托有限公司产品。

1.3 方法

1.3.1 螺旋藻微胶囊的制备 配制一定浓度的螺旋藻溶液,加入特定比例的芯材亚麻油,常温下搅拌, 内切式匀浆机高速分散 2 min (转速 20 000 r/min)作为进料液。设定喷雾干燥仪的各操作参数,包括:空气压力、空气流速、进口温度和进样速度,喷雾干燥制备微胶囊。

1.3.2 进料液粘度和乳化稳定性的测定 粘度测定:采用旋转粘度计在室温 25 ℃下测定不同配方的进料液粘度。

乳化稳定性测定:采用分层体积数法,将不同配方的进料液经均浆机高速均质乳化后,倒入 50 ml 量筒内,常温静置 6 h,观察乳化液的分层情况。

1.3.3 复合壁材微胶囊的制备 分别配制一定浓度的糊精、阿拉伯胶、明胶、羧甲基纤维素钠、麦芽糊精、魔芋葡甘露聚糖溶液,按比例加入螺旋藻粉,充分搅拌溶解,按芯壁材质量比为 1:3 加入芯材亚麻油,常温下搅拌,内切式匀浆机高速分散 2 min(转速 20 000 r/min)作为进料液。喷雾干燥仪操作参数设定为:空气压力 3 bar;空气流速 4.3 m/s;进口温度 190 ℃;蠕动泵进料速度 900 mL/h。

1.3.4 微胶囊产品质量的测定 微胶囊产品的质量主要以微胶囊的包埋率作为考察指标,而产品收率与微胶囊的经济效益相关,也可作为参考指标。微胶囊包埋率及微胶囊产品收率的计算公式如下:

$$微胶囊包埋率(\%)=\left(1-\frac{m_1}{m_2}\right)\times 100\%$$

$$微胶囊收率(\%)=\left(\frac{m_3}{m_4}\right)\times 100\%$$

式中,m_1 为微胶囊未包埋芯材质量;m_2 为初始料液中芯材质量;m_3 为干燥后微胶囊总质量;m_4 为进料液中芯壁材总质量。

微胶囊包埋率的测定参照 Helena 等[21]的方法做了一定改进:准确称取 1 g 样品,加入 10 mL 正己烷,室温下振荡 2 min 以萃取未包埋的亚麻油,过滤,滤渣用 20 mL 正己烷洗涤 3 遍,合并所有滤液放入圆底烧瓶中(m_1),30 ℃蒸馏出正己烷,再放入 60 ℃烘箱中烘至恒重,称其质量(m_2)。根据文献所述,由于亚麻油不挥发,微胶囊未包埋芯材质量为(m_2–m_1),微胶囊产品中总芯材含量可假定等于初始进料液中加入的芯材量。

1.3.5 微胶囊产品的表征分析 形貌分析:取少量样品,真空溅射镀金,S–4800 场发射扫描电子显微镜观察微胶囊表面形态结构。抗氧化性检测:采用总抗氧化能力检测试剂盒(ABTS 法)对微胶囊样品进行抗氧化性测定,以 Trolox 作为标准品,样品的抗氧化能力用 Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC) 来表示。红外光谱测定:采用 TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪检测复合壁材微胶囊的红外光谱,分析其化学结构。热重分析:采用 Mettler 型热重分析仪,控制氮气流量为 40 mL/min,升温速率为 15 ℃/min,从 40 ℃升温至 500 ℃,测定复合壁材微胶囊产品的 TGA 热失重曲线,以温度变化作为横坐标,以微胶囊粉末的质量保持率作为纵坐标,质量保持率即样品在某一温度下的质量与升温前质量之比。

1.3.6 微胶囊产品储存稳定性的测定 微胶囊产品储存稳定性从芯材保留率及芯材氧化程度两方面进行考察。

芯材保留率测定:将微胶囊产品室温条件下储存 30 d,每天取 1 g 样品测其芯材包埋率,方法见 1.3.3,微胶囊芯材保留率的计算公式如下:

$$芯材保留率(\%)=\left(\frac{B_1}{B_2}\right)\times 100\%$$

式中,B_1 为储存一定时间后的微胶囊包埋率;B_2 初始微胶囊包埋率。

芯材氧化程度测定:将微胶囊产品与普通亚麻油 60 ℃条件下储存 20 d 后,准确称取 1 g 微胶囊,加入 20 mL 热水,使样品充分溶解后,加入 20 mL 正己烷充分萃取,将萃取液移出,重复萃取 3 次,合并收集所有萃取液,旋蒸脱除有机溶液,将萃取出的芯材亚麻油根据国标法 GB/T 5538–2005 测量其过氧化值。同样方法测量储存 20 d 后的普通亚麻油过氧化值作为对照实验。

2 结果与讨论

2.1 进料液粘度和乳化稳定性的测定

进料液的粘度和乳化稳定性对后续的喷雾干燥过程及产品的最终质量有极大影响。进料液的粘度与其乳化稳定性密切相关,并影响着喷雾干燥时的雾化效果。通常低粘度的进料液乳化稳定性较差,在喷雾干燥进料过程中,油相芯材易与水相壁材分离,造成微胶囊包埋率下降;但过高粘度的进料液由于分散不均匀,在喷雾干燥时雾化效果较差,干燥不够充分,会造成微胶囊产品质量的下降。

由表 1 可知,进料液的粘度随着壁材螺旋藻含量的增加而升高,当螺旋藻质量分数达 10%及以上时,进料液乳化稳定性较优,静置 6 h 后未见分层现象,有利于后续喷雾干燥微胶囊的制备。此外,由配方 1 与配方 6 相比可知,在螺旋藻浓度相同的情况下,复合壁材明胶与麦芽糊精的加入使进料液固形

物含量增大,粘度在适当范围内增加,乳液稳定性增强,提升了进料液状态。

表 1 不同配方进料液的粘度和乳化稳定性

Table 1 Effect of the material formulation on the viscosity and stability of feed emulsion

配方	进料液的粘度/(mPaos)	分层高度/cm
1	9.1	0.20
2	58.1	不分层
3	385.7	不分层
4	47.4	不分层
5	59.2	不分层
6	56.4	不分层

* 配方 1、2、3 的芯壁比均为 1:3, 壁材螺旋藻质量分数分别为 5%、10%、15%;配方 4、5 的芯壁比分别为 1:4 和 1:2, 壁材螺旋藻质量分数均为 10%;配方 6 复合壁材的芯壁比为 1:3,壁材质量分数为 10%明胶、5%麦芽糊精和 5%螺旋藻。

2.2 喷雾干燥工艺参数及进料配方的选择

喷雾干燥技术因工艺简单、生产成本低、可连续生产等优点常被用于食品微胶囊的加工[22-24]。在制备微胶囊的过程中,喷雾干燥设备的工艺参数及芯壁材的进料配方都对产品的质量及收率有着至关重要的影响。作者使用的英国 Labplant 公司的 SD-06 型喷雾干燥仪有以下多个参数可调控:空气压力、空气流速、进口温度及进样速度。通过对以上操作参数及进料样品浓度、芯壁材比例的调控和优化,可得到螺旋藻微胶囊的最佳制备参数。

喷雾干燥仪的空气压力影响着喷嘴的雾化效果, 当压力增大时促进了进料液体的分裂和破碎,增强了雾化效果,形成的微胶囊粒径较小;但空气压力过大可能会使微胶囊壁膜过薄,在干燥过程中易发生芯材泄露。根据实验结果图 1(a)所示,当空气压力设为 3 bar 时微胶囊包埋率及收率最高。空气流速决定了微胶囊的干燥时间及在旋风分离器中的分离效果,当空气流速过低时,微胶囊干燥时间过长,芯材油脂易氧化变质,且部分微胶囊颗粒会沉降在干燥器壁上使产率降低。适当加快空气流速, 有益于提高产品的质量与产量, 实验结果图 1(b)所示,空气流速最佳值应设为 4.3 m/s(已达到设备极限值)。进口温度是喷雾干燥技术中的一个重要参数,决定了微胶囊的干燥速率和产品最终的含水量。当进口温度较低时,水分蒸发速率下降,高密度微胶囊壁膜的形成导致内部水分无法及时蒸发,得到的产品含水量高、流动性差且容易聚集。但过高的进口温度会导致水分过度蒸发,使微胶囊壁膜破裂,芯材泄露,无法得到保护[25]。由实验结果图 1(c) 可知, 当进口温度为 190 ℃时最利于生产微胶囊。进料速度也需要适当调控,进料太慢会使物料干燥过度,造成芯材变质损失;进料太快则干燥能力不足,壁材含水量较高,形成的壁膜不够致密,微胶囊外壁的密封性变差,易泄露芯材,造成产品粘壁现象严重,致使质量下降。实验中,进料速度为 450 mL/h 时,虽然得到微胶囊产品的包埋率及产率较高,但蠕动泵速度过慢料液中的固形物易在管路中分层沉淀,堵塞喷针,影响实验的连续性。综合考虑,蠕动泵的进料速度设为 900 mL/h 较为适宜(图 1(d))。

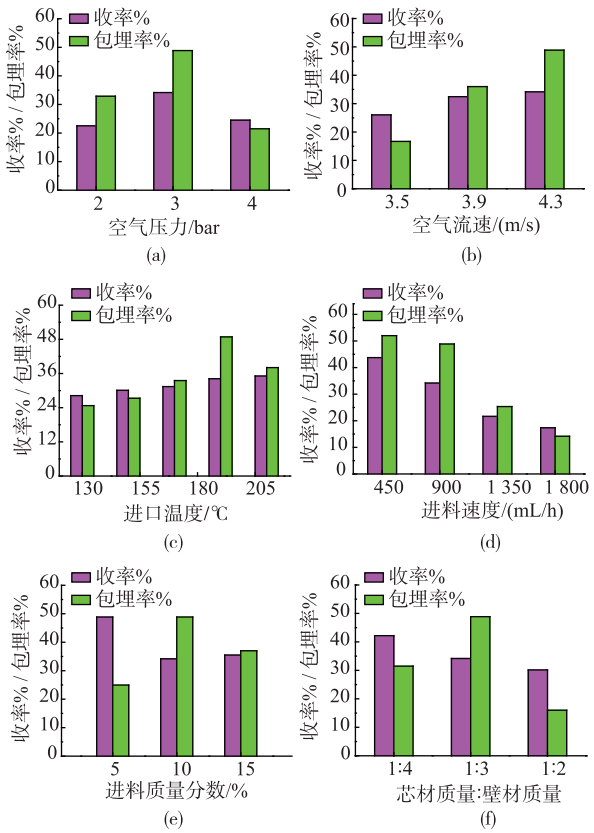


图 1 喷雾干燥仪工艺参数及进料配方对微胶囊产品质量的影响

Fig. 1 Effects of spray drying parameters and material formulation on the efficiency and yield of microencapsulation

此外,进料配方即进料浓度、芯壁材比例也影响着产品的质量及收率[26]。进料浓度与微胶囊的制

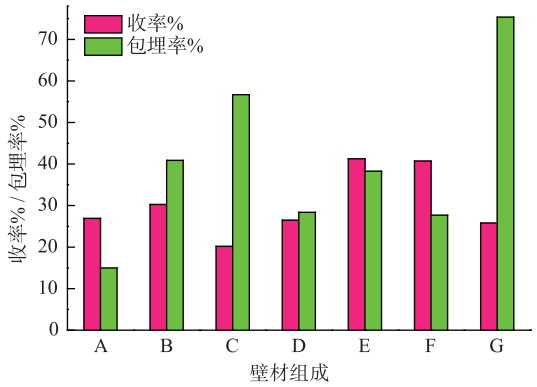
备成本相关,增大进料浓度,会使溶液中物质间的相互作用增强,进料液乳化稳定性提升,喷雾干燥效果较好;但浓度过大时,溶液粘度增加,易堵塞喷针,在喷雾干燥过程中也不易均匀分散,不利于连续生产。在实验过程中,增大进口浓度时产品挂壁现象较为严重,致使收率降低,因此进料浓度选择固形物质量分数为 10%时较为经济,见图 1(e)。芯材与壁材的比例主要影响微胶囊的壁厚,芯壁比越大,形成的微胶囊壁膜越薄,微胶囊的力学稳定性较差,未包埋的芯材易粘附在微胶囊表面,造成产品收率与包埋率下降;但芯壁比过小,会使进料液粘度增大,影响后期的喷雾干燥,产品质量反而有所下降,且微胶囊壁膜过厚,芯材含量过少将降低产品的经济效益。通过实验结果图 1(f)可知,芯壁材质量比例为 1:3 最佳。

2.3 不同壁材对产品质量的影响

喷雾干燥技术所使用的微胶囊壁材通常需要具备良好的流变性、成膜性、乳化性及溶解性,粘度较低、易干燥,且形成的囊壁致密性好,能够充分保护芯材,价格便宜,安全无毒[27]。单一壁材往往无法同时满足上述要求,因此不同种类的壁材搭配使用能够有效提升壁材性能,制备出更加优质的微胶囊。食品类微胶囊的壁材通常采用天然的生物聚合物,如蛋白质、树胶、纤维素和糖类等,将这些不同种类的天然物质混合使用以增强产品质量,是微胶囊壁材发展的一个趋势。

主要选取了喷雾干燥技术中常用的几种壁材如糊精,麦芽糊精,明胶,阿拉伯胶,羧甲基纤维素(carboxymethylcellulose,简称 CMC),以及魔芋葡甘露聚糖(KonjacMannan,简称 KGM)与螺旋藻混合进行喷雾干燥,制备芯材为亚麻油的微胶囊,以确定最优的复合壁材。根据 2.1 的实验结果,取螺旋藻质量分数为 10%,复合壁材与螺旋藻质量比为 1:1,由于 CMC 与 KGM 溶液粘度较大,故适量降低这两种物质进料液的固形物含量,以确保喷雾干燥过程顺利进行。

由图 2 的实验结果可以看出,当螺旋藻与明胶复配时,制得的微胶囊包埋率较高,但收率较差;当螺旋藻蛋白与麦芽糊精复配时,制得的微胶囊包埋率适中,而产品收率较高。明胶的乳化性、成膜性较好,且易溶于水、粘度低、来源广,常被用作微胶囊壁材[28],但通过本实验发现,相较于其他壁材明胶的干燥性能较差,粘壁现象严重,造成产率下降。相同工艺条件下,单独以质量分数 10%的明胶作为壁材制备的亚麻油微胶囊产率仅为 4.58%,但微胶囊包埋率可达 74.08%。麦芽糊精具有易溶解、易干燥、低粘度以及囊壁致密的特点,但成膜性和乳化性较差,所制得的微胶囊对芯材的包埋性较差。同样条件下,将质量分数为 10%的麦芽糊精作为单一壁材制备亚麻油微胶囊,产品收率与明胶相比提高到 18.07%,但微胶囊包埋率较低,为 38.08%。故将明胶与麦芽糊精、螺旋藻三者混合制备微胶囊,以获取最佳包埋率的微胶囊,并适当提升产品收率。使用单一壁材螺旋藻制备的微胶囊包埋率最高达到 48.85%,而螺旋藻、明胶、麦芽糊精三者混合制备的复合壁材微胶囊包埋率明显提升,达到 75.36%。



* 图中 7 种微胶囊的壁材配比(质量分数)分别为 A.10%螺旋藻+10%糊精;B.10%螺旋藻+10%阿拉伯胶;C.10%螺旋藻+10%明胶;D.10%螺旋藻+2% CMC;E.10%螺旋藻+10%麦芽糊精;F.5%螺旋藻+1% KGM;G.5%螺旋藻+10%明胶+5%麦芽糊精

图 2 不同壁材对微胶囊产品质量的影响

Fig. 2 Effects of different wall materials on the efficiency and yield of microencapsulation

2.4 微胶囊的结构表征及粒径分布

2.4.1 复合壁材微胶囊的形貌表征 不同复合壁材制备的微胶囊形貌特征各有不同,在喷雾干燥过程中因水分快速蒸发而使微胶囊表面发生皱缩甚至破裂的现象较为常见。通常微胶囊的几何形状及表面的光滑程度都与产品的质量相关,微胶囊表面越光滑,形状越规整,则对芯材的保护效果越好,使芯材不易发生泄漏或粘附在微胶囊外表面。因此,通过观察微胶囊的形貌特征也可在一定程度上判断微胶囊的产品质量。

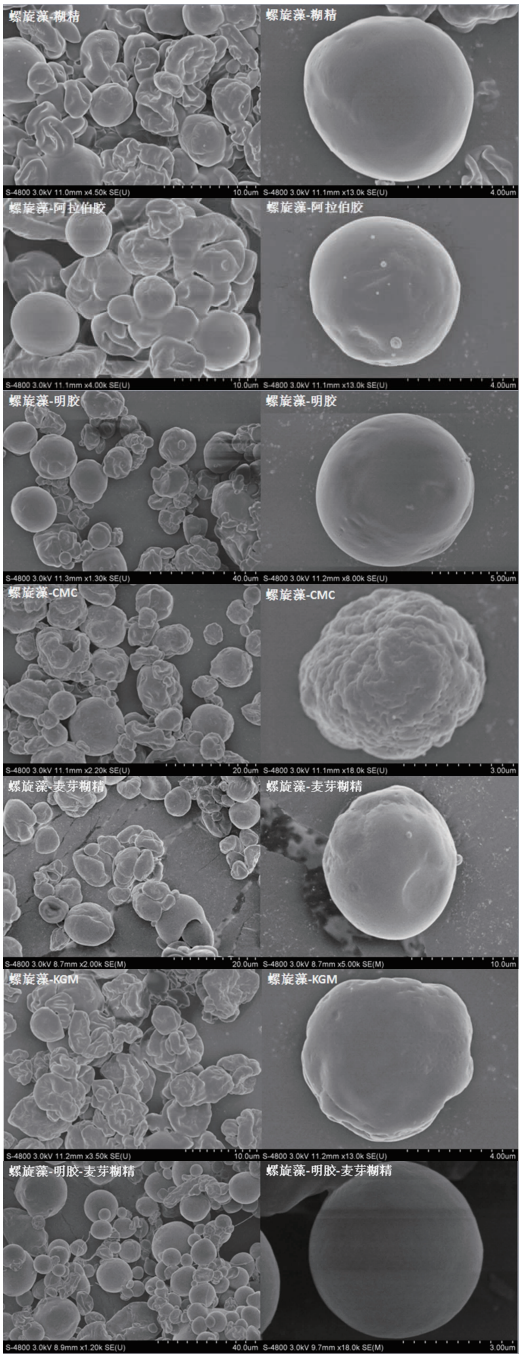


图 3　不同复合壁材微胶囊的扫描电镜图

Fig. 3　SEM images of different microencapsulated powders

由图 3 可以看出，螺旋藻与糊精混合制备的微胶囊部分表面较光滑，但部分表面凹陷、皱缩现象较为严重；螺旋藻与阿拉伯胶复合制备的微胶囊分散性较差，部分微胶囊粘连在一起；螺旋藻与明胶复合制备的微胶囊颗粒表面光滑，球形较为圆整，分散性较好；螺旋藻与 CMC 复合制备的微胶囊形状较不规则，表面粗糙，有皱痕及凹陷；螺旋藻与麦芽糊精复合制备的微胶囊表面较光滑，分散性较好，但有部分微胶囊发生破碎；螺旋藻与 KGM 复合制备的微胶囊形状不规则，且皱缩严重并发生团聚，分散性较差。综合考虑各复合壁材微胶囊的包埋率、产率及形貌特征，作者选择了明胶、麦芽糊精、螺旋藻 3 种物质作为最佳复合壁材，通过对各壁材所占比例的调整，最终制备的微胶囊大部分为表面光滑的圆球形，这种结构的微胶囊对芯材的保护性最好，能有效防止芯材的渗漏，且产品分散性好，不易团聚粘连。

2.4.2　微胶囊粒径分布　通过图 4 所示的天然螺旋藻粉与喷雾干燥制备的微胶囊的显微镜照片及粒径分布图可以看出：螺旋藻蛋白粉仍保留了螺旋状藻体的部分卷曲结构，颗粒尺寸较大，分布范围广，平均粒径为 27.27 μm。而喷雾干燥后的螺旋藻微胶囊尺寸小，分布范围窄，平均粒径为 7.20 μm，已完全破坏了最初的螺旋状结构，更有利于藻体内营养物质的充分释放，且颗粒分散性较好，有利于其在食品工业中的应用。

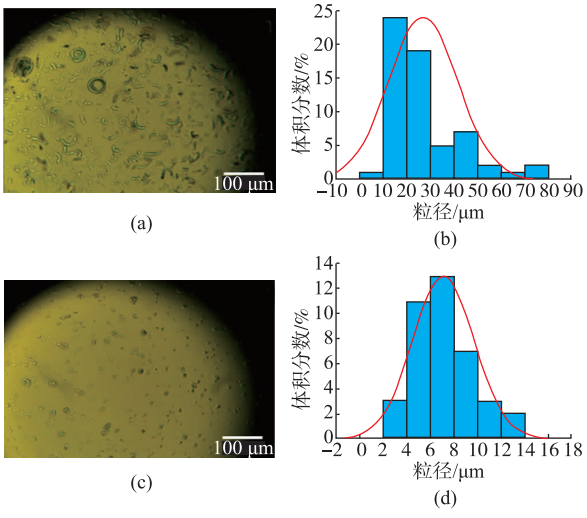


图 4　天然螺旋藻粉与喷雾干燥微胶囊的显微镜照片及粒径分布图

Fig. 4　Microphotograph and size distribution of natural spirulina powder and microcapsules by spray drying

2.4.3　微胶囊壁材结构分析　利用傅里叶红外光谱可分析各壁材的化学结构，以此推测壁材间的相互作用。由图 5 可以看出，麦芽糊精的特征峰主要出现在 3 420 cm^{-1}（O–H 键伸缩振动），2 926 cm^{-1}

(C–H 键伸缩振动),1 655 cm^{-1}(C=O 键伸缩振动),1 419 cm^{-1} (α–CH2 弯曲),1 382 cm^{-1} (O–H 键结合),1 157、1 082 cm^{-1} (C–O 键伸缩振动),928 cm^{-1} (=CH 和=CH_2 结合),847、762 cm^{-1} (C–H 结合及环皱折运动)[29]。明胶在 3 420 cm^{-1} 处出现的特征峰是由于 N–H 键的伸缩振动,在 1 635 cm^{-1} 处呈现的是酰胺 I 带的 C=O 伸缩振动峰,在 1 550 cm^{-1} 处呈现的是酰胺 II 带的C–N 键伸缩振动及 N–H 键变形,在酰胺 III 带的1 240~670 cm^{-1} 范围内,明胶的特征峰强度较低,与文献相符[30]。螺旋藻蛋白粉中除了蛋白质,还含有少量的糖类,因此除了蛋白质的酰胺 I 带特征峰1 657 cm^{-1},酰胺 II 带特征峰 1 541 cm^{-1} 之外,在1 154、1 079、1 034 cm^{-1} 处还存在糖类物质的 C–O 和 C–C 伸缩振动吸收峰,但根据吸收峰的强度可以看出,螺旋藻粉中蛋白质的含量最高[31]。将这 3 种物质混合作为复合壁材制备的微胶囊则兼具了各个壁材的特征峰,而峰位及峰强度的改变则说明 3 种壁材间有较强的相互作用,蛋白质的氨基酸与周围介质会形成氢键,造成峰位出现偏移,而麦芽糊精的加入及喷雾干燥过程的影响都会改变两种蛋白质中原有的化学键数量,因此微胶囊的红外谱图中峰的位置和强度都发生了变化。

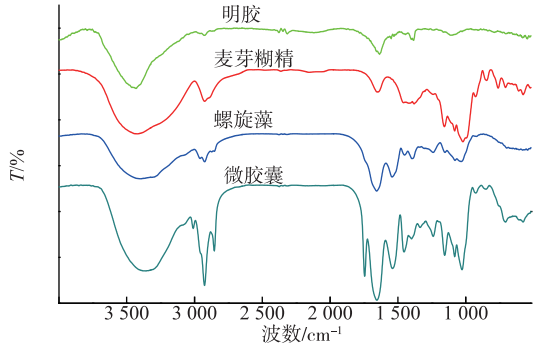


图 5 螺旋藻、明胶、麦芽糊精及复合壁材微胶囊的红外光谱

Fig. 5 FT–IR spectra of spirulina, gelatin, maltodextrin and spirulina–gelatin–maltodextrin microcapsules

2.5 微胶囊产品的性能表征

2.5.1 抗氧化性 螺旋藻蛋白具有一定的抗氧化性[32],为考察喷雾干燥过程对螺旋藻抗氧化性的影响,作者根据 ABTS 法,使用总抗氧化能力检测试剂盒对天然的螺旋藻粉以及各复合壁材的微胶囊产品进行了抗氧化能力测试,产品的抗氧化能力用 Trolox Equivalent Antioxidant Capacity(TEAC)来表示,即每克样品的抗氧化性与相当量的 Trolox 的抗氧化性相同。

表 2 不同壁材微胶囊的抗氧化性

Table 2 Oxidation resistance of microcapsules with different wall materials TEAC/(nmol/g)

壁材组成	螺旋藻质量分数/%	螺旋藻质量:其他壁材质量	抗氧化性/g
天然螺旋藻	–	–	0.313 2
螺旋藻微胶囊	75.0	1:0	0.462 6
螺旋藻-糊精微胶囊	37.5	1:1	0.207 6
螺旋藻-阿拉伯胶微胶囊	37.5	1:1	0.139 1
螺旋藻-明胶胶囊	37.5	1:1	0.163 6
螺旋藻-CMC 微胶囊	62.5	5:1	0.332 1
螺旋藻-KGM 微胶囊	62.5	5:1	0.237 6
螺旋藻-麦芽糊精微胶囊	37.5	1:1	0.136 0
螺旋藻-明胶-麦芽糊精微胶囊	18.8	1:3	0.087 2

如表 2 所示,经过喷雾干燥的螺旋藻微胶囊的抗氧化性最高,约为 0.462 6 mmol/g,比天然螺旋藻蛋白高 47.7%,其原因可能与颗粒粒径减小有关,粒径越小,颗粒中所含的抗氧化物质越容易释放出来。此外,复合壁材微胶囊的抗氧化性与单纯螺旋藻为壁材制备的微胶囊抗氧化性相比要低一些,这是因为复合壁材中螺旋藻含量较少,因此导致产品的总抗氧化性下降。

2.5.2 热稳定性 微胶囊技术常用来提高芯材的热稳定性,通过壁材的保护作用,微胶囊产品的热稳定性能够得到很大改善。如图 6 热重分析曲线所示,由螺旋藻-明胶-麦芽糊精 3 种壁材复合制备的微胶囊,在温度升高到 200 ℃时微胶囊的质量保持率仍为 82.96%;该微胶囊样品直至温度升高到 300 ℃时,质量才显著降低,表明此时壁材理化性质发生了较大变化,开始出现分解,使芯材溶出;在 300~500 ℃之间,微胶囊质量的显著损失主要由壁材受热分解,被包埋的芯材释放流失所致。由此可知,本实验所制得的微胶囊壁材具有良好的热稳定性,可用于包埋一些受热易分解的芯材。

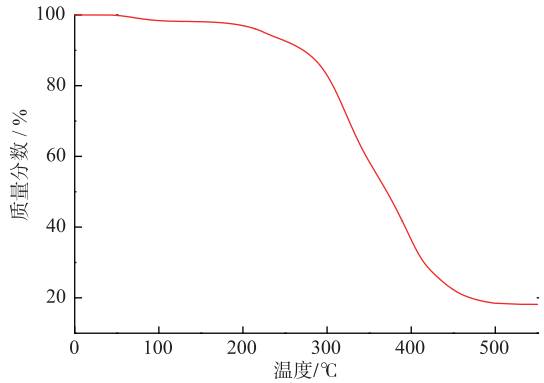


图 6 螺旋藻–明胶–麦芽糊精微胶囊的热重分析曲线(TGA)

Fig. 6 TGA curve of spirulina –gelatin –maltodextrin microcapsules

2.5.3 储存稳定性 在实际应用中,微胶囊的储存稳定性决定着微胶囊产品的货架寿命,若芯材在储存期间从壁材中大量泄漏,或芯材性质发生变化,都会导致整个微胶囊产品质量下降,大大降低了其使用价值。因此,只有具备良好储存稳定性的微胶囊才有深入开发的价值。微胶囊的芯材保留率指的是在一定条件下贮存一定时间后,微胶囊产品中芯材含量与初始微胶囊中芯材含量之比,它反映的是微胶囊对芯材物质的保护作用,是评价微胶囊质量的重要指标。将所制得的螺旋藻–明胶–麦芽糊精复合壁材微胶囊在室温下储存 30 d 后,其芯材保留率仍在 80%以上,且芯材释放速率稳定,说明壁材没有发生破损,微胶囊具备良好的储存稳定性。

由于亚麻油易氧化变性,将亚麻油微胶囊化后能有效延缓其氧化进程。考察了螺旋藻-明胶-麦芽糊精复合壁材包埋亚麻油微胶囊和普通亚麻油在高温环境下的氧化程度,采用国标法 GB/T 5538–2005 测定了两种亚麻油的过氧化值,结果发现高温氧化 20 d 后普通亚麻油过氧化值为 374.9 mmol/kg,微胶囊化亚麻油过氧化值为 29.2 mmol/kg,复合壁材对芯材亚麻油起到良好的保护作用,有效延缓其氧化进程,进一步提升了微胶囊的储存稳定性。

3 结 语

通过对喷雾干燥工艺参数及进料配方的优化,制备了以螺旋藻为壁材,以亚麻油为芯材的新型微胶囊。为进一步提高微胶囊包埋率,经筛选确定明胶和麦芽糊精为复合壁材,制备的以螺旋藻、明胶、麦芽糊精为壁材,以亚麻油为芯材的复合壁材微胶囊,其包埋率高达 75.36%,但产品收率仍需进一步提高。经检测分析,所制备的以螺旋藻为壁材的微胶囊尺寸小,平均粒径为 7.20 μm,形貌好,抗氧化性与螺旋藻粉相比提高了 47.7%,而复合壁材微胶囊也具备一定的抗氧化性,且热稳定性和储存稳定性良好,可作为功能性食品深入开发。

参考文献:

[1] MADENE A,JACQUOT M,SCHER J,et al. Flavour encapsulation and controlled release-a review[J]. **International Journal of Food Science and Technology**,2006,41(1):1-21.

[2] JENKINS J A,BREITENEDER H,MILLS E N C. Evolutionary distance from human homologs reflects allergenicity of animal food proteins[J]. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**,2007,120(6):1399-405.

[3] NESTERENKO A,ALRIC I,SILVESTRE F,et al. Vegetable proteins in microencapsulation:A review of recent interventions and their effectiveness[J]. **Industrial Crops and Products**,2013,42(4):69-79.

[4] WANG Chen,ZHANG Yantao. Formulation and stabilization of spirulina oral liquid[J]. **Food Science**,2009,30(12):90-93.(in Chinese)

[5] SPOLAORE P,JOANNIS C C,DURAN E,et al. Commercial applications of microalgae [J]. **Journal of Bioscience and Bioengineering**,2006,101(2):87-96.

[6] ZHANG Yifang,YANG Zhilei. The latest trends in research and product development of spirulina [J]. **Marine Sciences**,1998:68-70.(in Chinese)

[7] GUIL J. Functional properties of the biomass of three microalgal species [J]. **Journal of Food Engingeering**,2004,65(4):511-517.

[8] CAPELLI B,CYSEWSKI G R. Potential health benefits of spirulina microalgae[J]. **Nutrafoods**,2010,9(2):19-26.

[9] BAI Weidong,LIANG Xusheng,ZHAO Wenhong. The development of spirulina solid beverage[J]. **Food Science**,1996,17(7):32-34.(in Chinese)

[10] ZHANG Wen,WU Qingping,WU Junlin. The nutrition health value and research progress of spirulina [J]. **Food and Fermentation Technology**,2013,49(3):89-92.(in Chinese)

[11] BECKER W. Handbook of microalgal culture:biotechnology and applied phycology[M]. Wiley-Blackwell,2003:Chapter 18.

[12] YAO Dan,HUANG Zhonghua,LEI Guanghong,et al. Spirulina extract research overview [J]. **Light Industry Science and Technology**,2012(3):16-17.(in Chinese)

[13] WANG Shuquan,LI Li. Study on anti-fatigue effect of spirulina polysaccharide[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2013,34(22):328-330.(in Chinese)

[14] SAMARAKOON K,JEON Y J. Bio-functionalities of proteins derived from marine algae-A review [J]. **Food Research International**,2012,48(2):948-960.

[15] LI Yin,WANG Hongyu. Application of marine biological resources in development of military functional foods [J]. **Food Science**,2009,30(23):470-472.(in Chinese)

[16] LIANG S Z,LIU X M,CHEN F,et al. Current microalgal health food R & D activities in China [J]. **Hydrobiologia**,2004,512(1-3):45-48.

[17] VAISEY G M,MORRIS D H. Introduction:history of the cultivation and uses of flaxseed [J]. **Flax:the genus Linum**,2003(1):21.

[18] CHEN Yuantao,GUO Zhijun,ZHANG Wei,et al. Preparation of flaxseed oil microcapsules using flaxseed gum as wall material [J]. **Food Science**,2013,34(4):80-82.(in Chinese)

[19] TONON R V,PEDRO R B,GROSSO C R,et al. Microencapsulation of flaxseed oil by spray drying:Effect of oil load and type of wall material[J]. **Drying Technology**,2012,30(13):1491-1501.

[20] JAFARI S M,ASSADPOOR E,HE Y H,et al. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying [J]. **Drying Technology**,2008,26(7):816-835.

[21] 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.

[22] GHARSALLAOUI A,ROUDAUT G,CHAMBIN O,et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients:An overview[J]. **Food Research International**,2007,40(9):1107-1121.

[23] NIU Huaxin,GUO Shidong,XIE Zhongguo,et al. Optimization of technology for microencapsulation of methionine by spray-drying[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2010,29(5):681-686.(in Chinese)

[24] ZHU Weihong,XU Shiying,JIANG Bo. Preparation of microencapsulated mint oil using starch octenylsuccinate [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2006,25(2):60-65.(in Chinese)

[25] ZAKARIAN J A,KING C J. Volatiles loss in the nozzle zone during spray drying of emulsions [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**,1982,21(1):107-113.

[26] LI Suyun,LI Xingke,ZHANG Hua,et al. Study on microencapsulation of mustard oil by spray drying [J]. **China Condiment**,2013(1):66-68.(in Chinese)

[27] DESAI K G H,PARK H J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients [J]. **Drying Technology**,2005,23(7):1361-1394.

[28] JING Legang,ZHAO Xinhuai. Preparation of water-soluble vitamin B complex microcapsules using gelatin as wall material[J]. **Food Science**,2012,33(2):7-10.(in Chinese)

[29] KRISHNAIAH D,SARBATLY R,NITHYANANDAM R. Microencapsulation of Morinda citrifolia L. extract by spray-drying[J]. **Chemical Engineering Research and Design**,2012,90(5):622-632.

[30] WANG Yihu,WANG Yin,ZHANG Bing. Fourier transform infrared spectroscopy in distinguishing between bovine gelatin and pig gelatin potential applications[J]. **The Science and Technology of Gelatin**,2012,90(5):622-32.

[31] LIU Haijing,SUN Suqin,LI An,et al. Quality analysis of spirulina products using three-step infrared spectroscopy [J]. **Scientia Agricultura Sinica**,2011,31(3):140-144.(in Chinese)

[32] YAN Yan,FU Hong,YANG Lin,et al. Comparative study on antioxidant of water-soluble proteins from spinach and spirulina[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**,2012,45(22):4738-4748.(in Chinese)