

湿法配方乳粉中多不饱和脂肪酸微胶囊化研究

钟若男¹, 黄熙莺¹, 肖舒琚¹, 沈少林², 华家才³, 肖功年¹

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 萧山区质量计量监测中心, 杭州 311202; 3. 杭州贝因美研究院有限公司, 杭州 310053)

摘 要: 多不饱和脂肪酸一般具有异味, 应用到乳粉中需要实施微胶囊化, 故探索利用大豆分离蛋白进行油脂的微胶囊制备。通过测定不同温度下制得的大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的乳化活性、乳化稳定性及疏水性来研究大豆分离蛋白在油脂微胶囊化前后的结构变化, 采用红外光谱法对大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的红外光谱图进行表征。结果表明, 随着时间的增长, 大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的乳化活性和乳化稳定性降低, 疏水性随着温度的增加呈变强的趋势; 由不同温度下制得的油脂微胶囊产品表面油含量、总油含量和包埋率等可知, 当包埋温度为 50 ℃ 时, 微胶囊的油脂包埋率最高, 达 97.72%。研究结果可为开发具有辅助记忆功能的配方乳粉提供参考。

关键词: 微胶囊; 多不饱和脂肪酸; 大豆分离蛋白; 麦芽糊精

中图分类号: X792 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-8798(2019)06-0496-07

Study on microencapsulation of polyunsaturated fatty acids in wet formula milk powder

ZHONG Ruonan¹, HUANG Xiyang¹, XIAO Shujun¹,
SHEN Shaolin², HUA Jiakai³, XIAO Gongnian¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 2. Xiaoshan Institute of Measurement for Quality and Technique Supervision, Hangzhou 311202, Zhejiang, China; 3. Beingmate Food Research Institute Co. Ltd., Hangzhou 310053, Zhejiang, China)

Abstract: Unsaturated fatty acids generally have peculiar smell, which entails the application of microencapsulation in the milk powder products. Therefore, this paper explored the preparation of microencapsulation of the soy protein isolate for mixed oils and fats. By measuring the emulsification activity, emulsion stability and hydrophobicity of the soy protein

收稿日期: 2019-01-31

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2018C02053); 浙江省公益技术应用研究项目(LGN19C200004); 杭州市科技计划引导项目(20171226Y92); 浙江科技学院研究生科研创新基金项目(2017YJSKC020)

通信作者: 肖功年(1976—), 男, 江西省萍乡人, 教授, 博士, 主要从事食品科学研究。E-mail: xiaogongnian@126.com。

isolate-maltodextrin complex prepared at different temperatures, the structure of the soy protein isolate before and after microencapsulation of the oil was characterized. The results show that the emulsification activity and emulsion stability of the soy protein isolate-maltodextrin complex decrease with passage of time, and the hydrophobicity becomes stronger with the increase of temperature. As is shown from the oil content, total oil content and embedding rate of the microcapsules prepared at different temperatures, when the embedding temperature being 50 °C, the microcapsules have the highest fat embedding rate, up to 97.72%. The results would help the development of formula milk powder to assist the memory function of the aged people.

Keywords: microcapsule; polyunsaturated fatty acids; soybean protein isolate; maltodextrin

老年人的体质下降,咀嚼能力弱,消化器官的功能衰退,需要营养丰富、易于消化的食品,乳粉无疑成了他们补充营养、保持健康的优良选择。尽管如此,目前市场上适宜老年人选用的特定营养成分补充的特殊功能配方乳粉产品种类尚不丰富,尤其是具有辅助记忆功能的产品更少。多不饱和脂肪酸二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)和花生四烯酸(arachidonic acid, AA)是人体必需脂肪酸,分别为 ω -6脂肪酸和 ω -3脂肪酸,是公认的健脑营养物质,对中枢神经系统的发育特别重要^[1-2],两者的比例协调有助于脑记忆功能,然而这两种不饱和脂肪酸在人体内不能合成或合成量满足不了机体的需要,因此需要从其他物质中提取。无论是鱼油 DHA,还是藻油 DHA 均具有异味,这严重制约其在配方乳粉中的应用,而关于混合油脂应用于配方乳粉的研究还较少。

微胶囊技术是一种将固体、液体或气体用天然或合成的高分子材料经过包裹而形成微型胶囊的技术^[3-4]。其中壁材的选择是微胶囊技术一个重要组成部分^[5],理想的微胶囊化壁材应具备乳化性好、成膜性强、干燥性能强、黏度低和成本低廉等特点^[6]。蛋白质与碳水化合物是较常用的壁材,这两者的相互作用影响着微胶囊质量^[7]。因此,本研究采用大豆分离蛋白和麦芽糊精作为壁材对混合油脂进行微胶囊化,分析大豆分离蛋白结构对油脂微胶囊化的影响,消除混合油脂的异味,为开发具有辅助记忆功能的配方乳粉提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

混合油脂,武汉嘉必优生物技术股份有限公司,食品级;大豆分离蛋白,上海青析化工科技有限公司,食品级;麦芽糊精,江苏先卓食品科技有限公司,分析纯;大豆卵磷脂,北京天天益康生物科技有限公司,分析纯。

1.2 仪器与设备

Nicolet Nexus FT-IR 傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;高压均质机,上海东华高压均质机厂;ER-1500 实验型喷雾干燥机,上海易研实验设备有限公司;HWS-12 电热恒温水浴锅,上海齐欣科学仪器有限公司;F-4500 荧光分光光度计,日本 HITACHI 公司;UV-5200PC 紫外分光光度计,上海美普达仪器有限公司;BS124S 电子天平,赛多利斯公司;酶标仪,美谷分子仪器(上海)有限公司;实验室高速分散机,德国 VMA-GETZMANN GMBH 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 不同温度下大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的制备

将大豆分离蛋白和麦芽糊精溶解在 25、37、50、60、70、80、90 °C 的水中,在恒温水浴下用机械搅拌机在 400 r/min 的转速下搅拌 30 min。将制得的样液在 2 000 r/min 的转速下分散 10 min,得到乳状液,然

后在 80 MPa 的压力下均质 3 次,最后进行喷雾干燥,得到大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的粉末。

1.3.2 蛋白质标准曲线绘制

参照蛋白浓度测定试剂盒(BCA protein assay kit)法测定蛋白质量浓度,利用酶标仪在 562 nm 检测蛋白吸光度值,绘制标准曲线。

1.3.3 不同温度下大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物疏水性的研究

采用荧光探针法^[8]检测大豆分离蛋白的表面疏水性。取不同温度加热处理后的质量浓度为 0.1~0.5 mg/mL 的大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物溶液与 20 μ L 8-苯胺萘磺-1-酸盐(ANS)溶液混合,设定激发波长为 350 nm,狭缝为 5.0 nm,发射波长为 370~620 nm,扫描速度为 1 200 nm/min,测定混合液的荧光强度,表面疏水性指数(I_{HO})用荧光强度-蛋白质质量浓度曲线的斜率来表示。

1.3.4 大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物乳化性的研究

称取大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物 5 g 溶于 300 mL 的去离子水中,缓慢加入 10 mL 大豆油,在 2 000 r/min 的转速下用高速分散机分散 2 min,制成乳状液,立即用移液枪从乳状液底部吸取乳浊液 50 μ L 与质量分数为 0.1% 的十二烷基磺酸钠(SDS)溶液 25 mL 混合。充分摇匀后,在 500 nm 的波长处测定该稀释液的吸光度值 A_0 。吸光度值与乳化液液滴的界面面积成正比。因此, A_0 越大,则大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的乳化活性就越高。

以时间间隔 0、10、20、30、40 min 从乳状液底部用移液枪吸取 50 μ L 样品,迅速与 25 mL 质量分数为 0.1% 的十二烷基磺酸钠(SDS)溶液混合,然后在 500 nm 波长处用紫外分光光度计读取其吸光度值 A_t 。乳化稳定性(emulsification stability, ES)的计算公式如下:

$$S_{e,t} = A_t / A_0. \quad (1)$$

式(1)中: A_0 为初始吸光度值; A_t 为 t min 后的吸光度值。

1.3.5 不同温度下微胶囊产品的制备

将大豆分离蛋白和麦芽糊精作为微胶囊的壁材进行复配,根据表 1 准确称取所需材料,将大豆分离蛋白、麦芽糊精和阿拉伯胶溶于 30、40、50、60、70、80 $^{\circ}$ C 的水中,搅拌 30 min 后,加入含大豆卵磷脂的混合油脂恒温搅拌 50 min,高速分散 10 min,并经过 3 次高压均质之后得到稳定的乳状液,喷雾干燥得到最终的混合油脂微胶囊化产品。

1.3.6 傅里叶红外光谱分析

使用傅里叶红外光谱仪,采用溴化钾(KBr)压片的方法进行制样,记录油样、大豆分离蛋白-麦芽糊精共价复合物、油脂微胶囊产品的红外光谱图。通过分析红外光谱图来研究大豆分离蛋白的结构在油脂微胶囊化前后的变化。

1.3.7 不同温度下制得的微胶囊产品油脂包埋率的测定

将得到的表面油含量和总油含量进行处理得到微胶囊的包埋率,包埋率越高,微胶囊的包埋效果越好。包埋率的计算公式如下:

$$R_e = 1 - (C_s / C_t) \times 100\%. \quad (2)$$

式(2)中: R_e 为包埋率; C_s 为表面油含量; C_t 为总油含量。

表面油含量是评价微胶囊粉末油品质量的重要指标之一,其测定分为直接和间接测定两种方法,本研究参考文献[9]直接测定法。总油含量的测定也参考文献[9]的测定方法。

2 结果与分析

2.1 不同温度下大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物疏水性的分析

蛋白质标准曲线如图 1 所示。由图 1 可知,吸光度值随着蛋白质含量的增加而增加,呈线性关系,通

表 1 混合油脂微胶囊配方

Table 1 Formula of mixed fat microcapsule

溶剂	配方	质量/g
水相	大豆分离蛋白	4
	麦芽糊精	20
	水	100
油相	阿拉伯胶	0.02
	大豆卵磷脂	0.02
	混合油脂	8

过此标准曲线和样品测得的吸光度值就可以得到其中大豆分离蛋白的质量浓度。通过分析不同温度下大豆分离蛋白质量浓度与吸光度值的关系可得到温度与大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物疏水性之间的关系。

在天然的蛋白质中,疏水作用对蛋白质的稳定性、构象及蛋白质功能等方面都有十分重要的意义。从表 2 可以看出,随着温度的升高,大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的表面疏水性呈上升的趋势,特别是在 70 ℃ 之后,急剧上升后又趋平稳。这是由于随着温度的升高,维持蛋白质空间结构的作用力逐渐减弱,氢键、范德华力等分子间的作用力遭到破坏,从而引起复合物的疏水区域分布的改变,导致复合物的疏水性急剧上升。良好的乳化活性和乳化稳定性一般都要求蛋白分子具有一定的疏水性,这可以使蛋白分子在乳化过程中快速移动到油水界面,在界面中展开,形成乳化颗粒^[6]。

表 2 不同温度下大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的疏水性

蛋白质质量浓度/ (mg · mL ⁻¹)	荧光强度						
	25 ℃	37 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃	90 ℃
0.1	60.67	63.04	68.68	67.26	140.00	150.50	164.20
0.2	101.90	102.80	82.82	147.00	180.70	385.00	292.30
0.3	153.60	136.20	122.60	179.90	199.60	569.90	615.90
0.4	257.70	241.70	145.30	256.00	298.40	948.90	852.40
0.5	289.30	3 770.00	373.40	475.10	381.50	1 113.00	1 213.00

2.2 大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物乳化性的分析

蛋白质的乳化性包括乳化活性和乳化稳定性,用以描述蛋白质、水与油形成稳定乳化液的作用^[10-12]。从图 2~3 可以看出,大豆分离蛋白和麦芽糊精形成的复合物的乳化活性和乳化稳定性均随时间的增加而呈下降趋势,40 min 后复合物的乳化活性降到 0.012 2,乳化稳定性也降到 34.28%。复合物的乳化活性和乳化稳定性的降低,容易导致乳状液中的油相上浮而水相下沉,产生油水分离,从而影响之后微胶囊油脂包埋的效果。

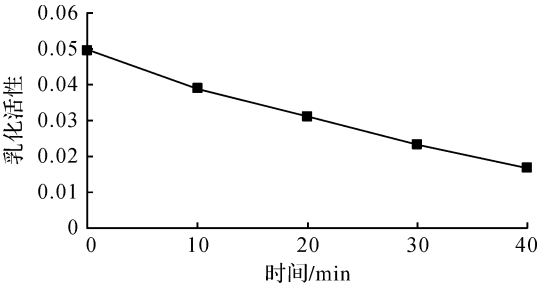


图 2 大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的乳化活性
Fig. 2 Emulsification activity of soy protein isolate-maltodextrin complex

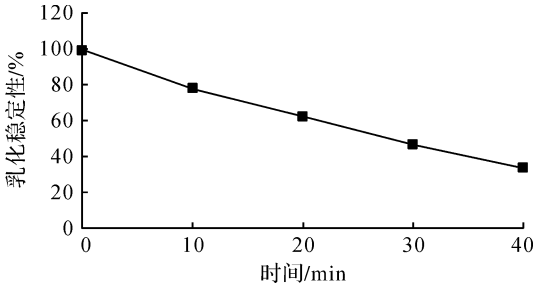


图 3 大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的乳化稳定性
Fig. 3 Emulsification stability of soy protein isolate-maltodextrin complex

2.3 傅里叶红外光谱图分析

蛋白质的二级结构指蛋白质分子中多肽链本身的折叠方式^[13],其折叠方式可以利用傅里叶红外光谱解析,傅里叶变换红外光谱具有所需样品少、操作简便、测量速度快等优点^[14-15]。

图 4 为大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的红外光谱图,其中,3 413.24 cm⁻¹处的吸收峰为大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物中的 N—H 键伸缩振动,1 741.92 cm⁻¹处的吸收峰是酰胺 I 带中的 CONH 中的

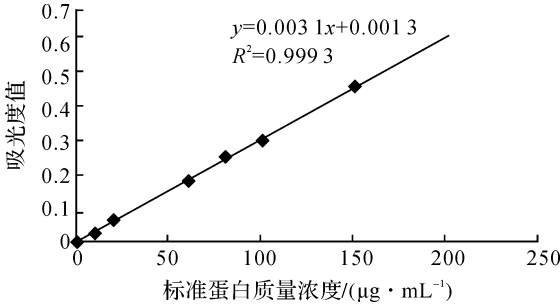


图 1 蛋白质标准曲线

Fig. 1 Standard curve of protein

C=O的伸缩振动吸收, $1\,408.23\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 C—N 键的伸缩振动, $1\,153.65\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是酰胺Ⅲ带 C—N、N—H 的无规则缠绕。

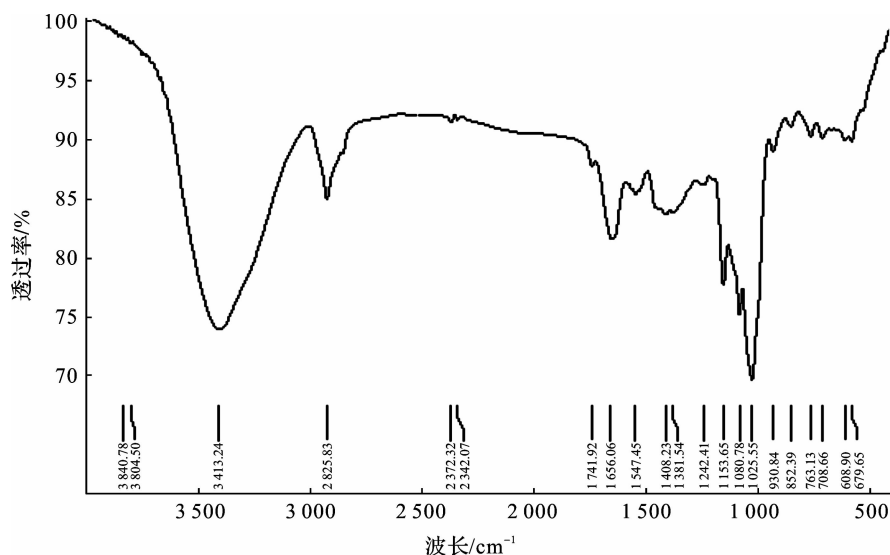


图 4 大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of soy protein isolate-maltodextrin complex

图 5 为试验所用混合油脂油样的红外光谱图,其中, $3\,010.30\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为烯烃不饱和碳原子上的 C—H 的伸缩振动, $2\,926.37\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 C—H 的非对称伸缩振动, $2\,854.93\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 的对称伸缩振动, $1\,742.75\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酯基中 C=O 的伸缩振动, $1\,652.82\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=C 键的伸缩振动, $1\,462.41\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 的剪式振动, $1\,374.18\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 的对称变角振动, $1\,240.40\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 键的面外弯曲振动, $1\,166.63\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酯基中 C—O 的伸缩振动, 723.24 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 键的平面摇摆振动。

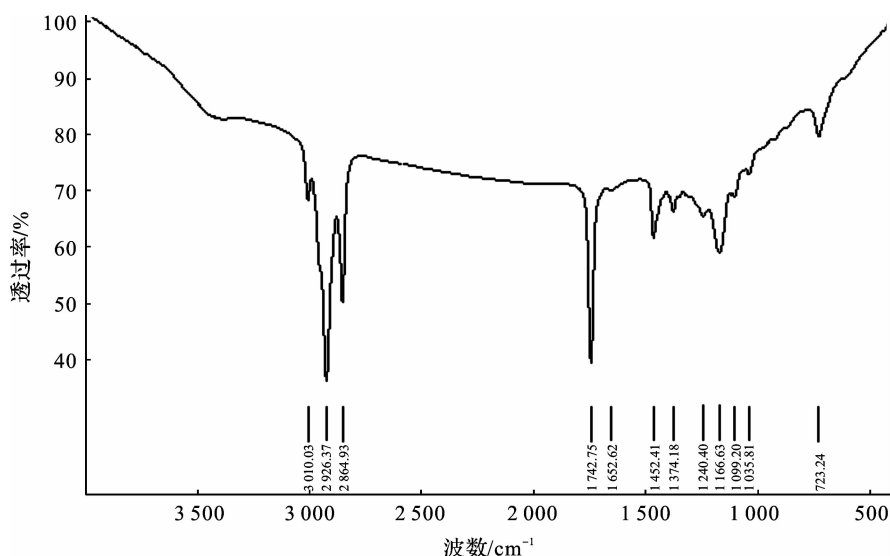


图 5 油样红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of oil sample

图 6 为油脂微胶囊化得到产品的红外光谱图,对比油样的红外光谱图和大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的红外光谱图发现, $3\,009.72\text{ cm}^{-1}$ 处烯烃不饱和碳原子上的 C—H 的伸缩振动, $2\,926.30\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 的非对称伸缩振动, $2\,855.21\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 的对称伸缩振动,以及 $1\,743.45\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基中 C=O 的伸缩振动的吸收峰强度均有所减小,这是混合油脂经喷雾干燥后被包埋所致。

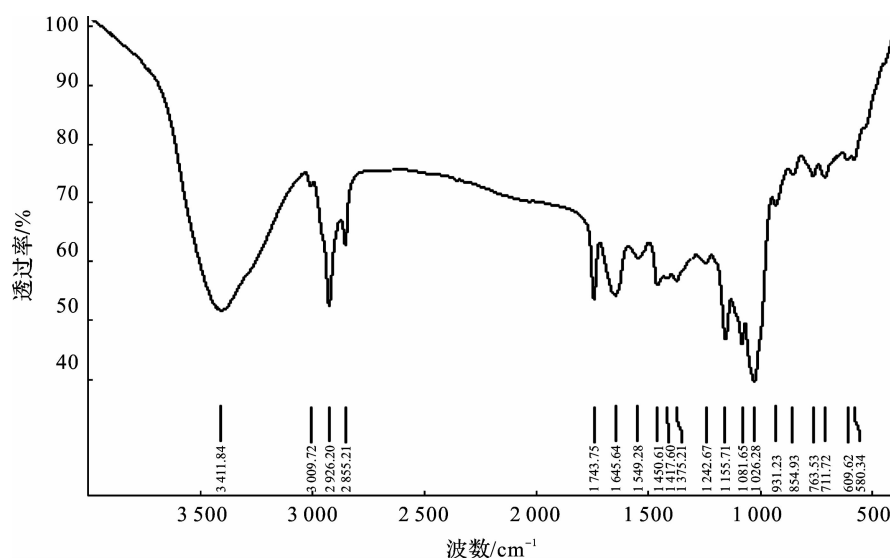


图6 油脂微胶囊产品红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of oil microcapsule products

2.4 不同温度油脂微胶囊包埋率分析

从图7可以看出,温度在30~50℃时,包埋率随温度的升高而升高,但温度在50~80℃时,包埋率随温度的升高反而降低。在温度为50℃时,油脂微胶囊产品的包埋率最高,为97.72%。这表明以大豆分离蛋白和麦芽糊精作为壁材进行微胶囊化对混合油脂的包埋,最佳温度是50℃。

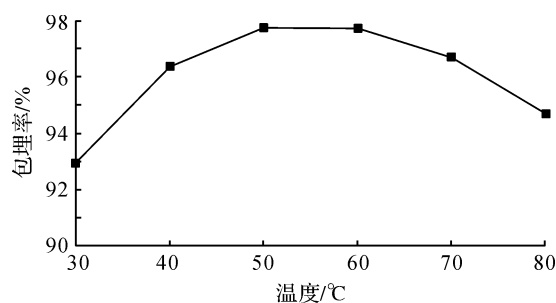


图7 不同温度的油脂微胶囊包埋率

Fig. 7 Embedding rate of oil microcapsule at different temperatures

3 结 语

通过对大豆分离蛋白和麦芽糊精复合物特性研究,以大豆分离蛋白和麦芽糊精作为壁材进行油脂微胶囊可以有效抑制混合油脂的异味。大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的乳化活性和乳化稳定性随着时间的增长而减弱,而随着温度的升高,大豆分离蛋白-麦芽糊精复合物的疏水性呈上升趋势,但温度高于70℃会引起复合物的结构变化,分子间的作用力遭到破坏,因此温度控制在30~50℃为宜。通过分析温度对油脂微胶囊产品包埋率的影响可知,包埋效果最佳温度为50℃。

参考文献:

- [1] 朱迅涛,许时婴. 以大豆蛋白制备微胶囊化鱼油的研究(I):微胶囊化鱼油的壁材选择[J]. 中国油脂,1998,23(5):31.
- [2] 马小明. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品与发酵工业,1991,12(5):69.
- [3] ROSENBERG M, ROSENBERG Y, FRENKEL L. Microencapsulation of model oil in wall matrices consisting of SPI and maltodextrins[J]. Aims Agriculture and Food,2016,1(1):31.
- [4] SUZUKI S, YAMTOYA H, SAKAI M, et al. Oral administration of soybean lecithin transphosphatidylserine improved phosphatidylserine improves memory impairment in aged rats[J]. The Journal of Nutrition,2001,131(11): 2951.
- [5] FREUND-LEVI Y, ERIKSDORLTER-JONHAGEN M, CEDERHOLM T, et al. ω -3 fatty acid treatment in 174 patients with mild to moderate Alzheimer disease: omeg AD study[J]. Archive of Neurology,2006,63(10):1402.
- [6] 刘凡. 油脂微胶囊壁材主要成分相互作用研究及微观结构分析[D]. 南昌:南昌大学,2013.
- [7] FEDOROVA I, HUSSEIN N, BAUMAMM M H. An ω -3 acid deficiency impairs rat spatial learning in the barnesmaze[J]. Behavioral Neuroscience,2009,123(1):196.

- [8] 陶汝青,夏宁,滕建文. 热处理对大豆分离蛋白结构和凝胶性的影响[J]. 食品科学,2018,39(9):67.
- [9] 黄英雄,孙红明,华聘聘. 微胶囊化粉末油脂制品表面油测定方法的研究[J]. 中国油脂,2002,27(4):62.
- [10] 黄曼,卞科. 蛋白质疏水性测定方法研究进展[J]. 粮油食品科技,2004,12(2):31.
- [11] CHAPMAN C E, ERICKSON P S, QUIGLEY J D. Effect of milk replacer program on calf performance and digestion of nutrients with age of the dairy calf[J]. Journal of Dairy Science,2016,99(4):2742.
- [12] 江志伟,沈蓓英,潘秋琴. 蛋白质加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:108.
- [13] 郭兴凤,阮诗丰. 影响大豆分离蛋白乳化稳定性测定的几种因素研究[J]. 食品研究与开发,2006,27(6):60.
- [14] 周瑞明,沈永嘉. 蛋白质二级结构的红外光谱[J]. 华东理工大学学报,1997,23(4):46.
- [15] CHAMORRO M F, CERNICCHIARO N, HAINES D M. Evaluation of the effects of colostrum replacer supplementation of the milk replacer ration on the occurrence of disease, antibiotic therapy, and performance of pre-weaned dairy calves[J]. Journal of Dairy Science,2017,100(2):1381.
- [16] 石燕,刘凡,葛辉,等. 微胶囊形成过程中蛋白质二级结构变化的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(7):1818.

~~~~~

(上接第 495 页)

- [13] ZHANG H, LIU H, QIN X, et al. Modified two-layer social force model for emergency earthquake evacuation[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,2018,492:1107.
- [14] 沈家全,何奇,姜罗罗. 视线受限情况下逃生出口对疏散效率的影响[J]. 温州大学学报(自然科学版),2017,38(3):37.
- [15] 杨帆. 社会安全事件恐慌心理与补偿机制研究[J]. 法制与经济,2016(6):42.
- [16] 陈绍宽,狄月,李芳,等. 考虑心理压力的地铁站台乘客疏散模型[J]. 交通运输工程学报,2017,17(5):113.
- [17] ITO Y. Representation of functions by superpositions of a step or sigmoid function and their applications to neural network theory[J]. Neural Networks,1991,4(3):385.
- [18] KHOLSHEVNIKOV V V, SHIELDS T J, BOYCE K E, et al. Recent developments in pedestrian flow theory and research in Russia[J]. Fire Safety Journal,2008,43(2):108.