微胶囊化柿单宁的制备及性质分析

曾丹[1]，孔慧[1]，刘滔[1]，李春美[1,2]
（1.华中农业大学食品科技学院，湖北武汉 430070）
（2.华中农业大学教育部环境食品学重点实验室，湖北武汉 430070）

摘要：用辛烯基琥珀酸淀粉酯和大豆分离蛋白作为复合壁材，采用喷雾干燥技术，对柿单宁进行微胶囊，从包埋率和经济条件考虑，壁材和芯材的比例为 20:1(*m/m*)为最佳。微胶囊包埋率为 94.3%，包埋产率为 92.4%。正交实验所得制备微胶囊最佳条件为进风温度 388 K、进料速率 3.0×10^{-3} L/s、风机 0.050 m^3/s，此条件下的实验集粉率为 92.03%。通过微胶囊粒度分析、扫描电镜、红外光谱分析可知，复合壁材和柿单宁存在包埋作用，微胶囊表现出壁材的特性。理化性质分析表明：微胶囊化使单宁的水溶性增加了 10 倍；微胶囊单宁受到壁材的保护仍然表现出很大的抗氧化能力和清除 DPPH 自由基能力，且在水溶液体系中的稳定性大大提高；微胶囊在能很好地在胃液和肠道释放，且肠道释放效果比胃液好，在 40 min 可以释放 80%左右。

关键字：柿单宁；壁材；微胶囊；喷雾干燥
文章篇号：1673-9078(2017)4-168-175 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.4.026

Preparation and Property Analysis of Microencapsulated Persimmon Tannin

ZENG Dan[1], KONG Hui[1], LIU Tao[1], LI Chun-mei[1,2]
(1.College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China) (2.Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, College of Food Scienceand Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Using octenyl succinic acid-modified starch and soybean protein isolate as composite wall materials, microencapsulated persimmon tannin was prepared by spray drying. In terms of the embedding rate and cost, the optimum proportion of wall material and core material was 20:1 (m/m). The embedding rate of microcapsules was 94.3%, and the embedding yield was 92.4%. By orthogonal experiment, the optimum conditions for the preparation of microcapsules were as follows: inlet air temperature 388 k, feeding rate 3.0×10^{-3} L/s, and blower flow rate 0.050 m^3/s. Under these conditions, the powder collection rate was 92.03%. Microcapsule particle size analysis, scanning electron microscopy, and infrared spectrum analysis revealed that an embedding effect existed in the composite wall materials and persimmon tannins, and the microcapsules exhibited the characteristics of the wall material. Physiochemical property analysis demonstrated that the water solubility of tannin was increased by 10 times after microencapsulation; with the protection from the wall material, the microencapsulated persimmon tannin retained a strong antioxidant activity and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging ability, and its stability in aqueous solution was improved significantly. The microencapsulated persimmon tannin could be released in gastric juice and the intestinal tract, and the intestinal release effect was better than that in gastric juice, with a release rate of 80% within 40 min.

Key words: persimmon tannin; wall material; microencapsulated; spray drying

柿单宁是柿果中高聚合度的多酚类化合物，起初是叫‘柿子素’，是由日本学者在1923年从柿子中提取的多酚化合物。其结构单元包括表儿茶素、儿茶素没食子酸酯，表没食子酸，表没食子儿茶素没食子酸酯。柿单宁含有大量酚羟基，易于氧自由基反应，所以柿单宁具有很强的抗氧化活性[1]，可以抵抗组织和器官的衰老和各种老化疾病，心血管疾病，衰老，白内障。同时，柿单宁中的酚羟基可以与多种金属离子发生氧化还原反应，减少金属离子从高价还原成低价，单宁与金属离子的结合可以降低人体对钙铁的摄入，单宁和组织以外的钙结合可以起到降低高血压的作用[2]。柿单宁还具有消炎、解蛇毒、降血脂、抑制酶活及促进乙醇分解来解酒等与健康相关的生物活性[3,4]。然而

收稿日期：2016-05-31
基金项目：公益性行业专项（201203047）
作者简介：曾丹（1991-），女，硕士研究生，研究方向：植物多酚化学
通讯作者：李春美（1973-），女，教授，博士生导师，研究方向：果蔬加工化学

柿单宁由于溶解性差、适口性差（苦涩味重）、易氧化等问题，因此在实际使用过程中，普遍存在很难在常见食品中添加应用等关键技术难点。微胶囊技术兴起于20世纪30年代，是一种将固体颗粒，液体，气体包裹在由保护材料形成的膜中，最终形成微胶囊颗粒的技术。微胶囊对囊心物具有良好的保护、缓释、控释、增溶、掩盖不良气味等作用，已被广泛应用于化妆品、食品和药品等领域[5~7]。为此，本文拟采用辛烯基琥珀酸淀粉酯和大豆分离蛋白作为复合壁材，通过喷雾干燥制备单宁微胶囊，对微胶囊化前后柿单宁理化性质进行分析，观察微胶囊后柿单宁的抗氧化活性和储藏过程中的变化情况，并为解决柿单宁在实际应用过程中水溶性差、适口性差和易氧化而很难在常见食品中应用等问题提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器设备

1.1.1 实验材料

恭城水柿（涩柿 10 月下旬，广西恭城，购于湖北武汉果品批发市场）；柿单宁（实验室自制），柿单宁的级分 PT40（实验室自制）；辛烯基琥珀酸淀粉酯（南京多隆生物科技有限公司）；大豆分离蛋白（南京多隆生物科技有限公司）。

1.1.2 实验仪器

UV-1750 紫外可见光分光光度计（上海光谱仪器有限公司）；HH-2 数显恒温水浴锅（常州国华电器有限公司）；HX1002Z 型电子天平（慈溪市天东衡器厂）；Eppendorf 5804 冷冻离心机（德国艾本德股份公司）；Nieolet-SX-170 傅立叶红外光谱仪（美国 Nieolet 公司）；pH 计（梅特勒−托利多仪器有限公司）；85-2 磁力搅拌器（常州朗越仪器制造有限公司）；HH-2 数显恒温水浴锅（国华电器有限公司）；S-3000N 电镜扫描仪（日本日立公司）；YC 1000 喷雾干燥机（上海雅程仪器设备有限公司）；APA 2000 粒径测定仪（英国马尔文仪器有限公司）；LABOROTA40OO 旋转蒸发器（德国 Heidolph 公司）；ALpHAI-4LD 真空冷冻干燥机（德国 MarinChrist 公司）。

1.2 试验方法

1.2.1 柿单宁的提取工艺

参考顾海峰[8]的方法。取一定量柿子果肉，与 1%盐酸-甲醇混合液以 1:8 的料液比混合，于 80 ℃冷凝回流 40 min，重复三次，合并提取液，静置过夜。抽滤，35 ℃旋蒸，浓缩至 50 mL，上 AB-8 大孔树脂，吸附 40 min，水洗至无糖（苯酚-硫酸法检测无色为止，除去可溶性糖、盐酸、甲醇等水溶性成分），10%乙醇洗至无色（除去色素等小分子物质），90%乙醇洗脱收集洗脱液，35 ℃浓缩，除去乙醇，冻干，即得柿单宁。

1.2.2 柿单宁微胶囊的工艺优化

1.2.2.1 柿单宁微胶囊制备工艺

参考 Carneiro H C F[9]的方法适当修改，将辛烯基琥珀酸淀粉酯和大豆分离蛋白（质量比 1:1）20 g 溶于去 1000 mL 去离子水中，磁力搅拌 30 min，加入少量 1%乙醇溶解单宁 1 g，再搅拌 1 h，喷雾干燥，进风温度 388 ℃，风机 0.050 m^3/s，流速 3.0×10^{-3} L/s，空气压缩机 0.2 MPa，喷嘴直径 1 mm，出风温度 80~85 ℃，进料温度 35 ℃，边搅拌边喷雾干燥。喷雾干燥完成后迅速收集干燥室和接料斗中的粉末，粉碎过 40 目筛，称量备用。

1.2.2.2 微胶囊芯壁比的确定

辛烯基琥珀酸淀粉酯和大豆分离蛋白（质量比 1:1）20 g，单宁质量为 0.5 g~0.75 g~1.0 g~1.25 g~1.5 g，测量包埋率和包埋产率。

囊产品中被包埋的芯材含量与微胶囊产品中总的芯材含量之比，它是衡量包埋效果的指标，其计算公式为：

包埋率(%)=$I_1/(I_1+I_2)\times100\%$

包埋产率(%)=$(I_1+I_2)/I_3\times100\%$

注：I_1 为被包埋的单宁含量，I_2 为表面的单宁含量，I_3 为添加的单宁含量。

表面的单宁的测定方法：称取 2 g 微胶囊，15 mL、20 mL 和 15 mL 乙醇洗涤 3 次，旋蒸定容至 10 mL，福林酚法测总酚含量。

被包埋的单宁测定方法：称取 50 mg 微胶囊乙醇洗涤 3 次，溶于 8 mL、1%乙醇中，50 ℃水浴 3 h，取 1 mL 上清液，福林酚法测总酚含量。

1.2.2.3 福林酚法测总酚

参考董晓倩[10]的方法，以 40%（*V/V*）丙酮的水溶液洗脱柿单宁的级分 PT40 为标准品，浓度梯度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/mL。分别量取 0.5 mL 不同浓度标准溶液于 10 mL 比色管中，加入 1 mL FD 试剂，5~8 min 后，加入 10% Na_2CO_3 1 mL，摇匀后于室温下避光放置 1 h 后，用蒸馏水将其定容到 10 mL，摇匀，于 760 nm 处比色，做三个平行实验。采用甲醇作为空白对照，得标准曲线回归方程为：

A=1.7243C(mg/mL)+0.0272 (R^2=0.996)。

1.2.2.4 微胶囊喷雾干燥条件的优化

试验研究进风温度 373K-388K-403K，进风量 0.033 m^3/s~0.050 m^3/s~0.066 m^3/s，进料速率 1.5×10^{-3}

L/s~3.0×10^{-3} L/s~4.5×10^{-3} L/s 下，微胶囊粉末的集粉率。选取正交实验 L9（3^4），测定集粉率。

1.2.3 微胶囊表征

1.2.3.1 粒径的测定

参考 Ferrari[11]的方法，取 1 g 左右样品用水分散后，用马尔文激光衍射粒度分析仪(APA2000)测定。折光率 1.52，分散剂为 water，分散剂折光率 1.33，附件名称 Hydro 2000MU (A)，光束长度 2.35。

1.2.3.2 电镜扫描

参考 Tonon[12]的方法，少量粉末颗粒均匀涂附属于导电胶上，用导电双面胶将样品粉末固定在金属样品平台上，轻吹去多余的粉末，在真空条件下涂上一层金，在扫描电镜中，以 10 kV 电子束观察拍摄检测。

1.2.3.3 傅里叶红外

参考 Moghaddam[13]方法，将一定量干燥的溴化钾、经过喷雾干燥的单宁、复合壁材、微胶囊置于玛瑙研钵中，研磨均匀，尽量成粉末状，装样，手动压片，取出样品小心放入样品室，4000 cm^{-1}~400 cm^{-1} 波数扫描，扫描次数 32 次，分辨率为 4 cm^{-1}，去除背景，做平滑处理。

1.2.4 微胶囊的水溶性

参照 Corte´s-Rojas[14]适当修改，500 mg 微胶囊、25 mg 柿单宁溶于 10 mL 水溶液，搅拌充分，20 ℃水浴 10 min，3000 r/min 离心 5 min，取上清液，50 ℃加热 3 h，福林酚法测总酚。表示为 20 ℃下每 100 g 水可以溶解粉末量，平行 3 次。

1.2.5 微胶囊在模拟胃液、肠道的释放

1.2.5.1 在模拟胃液的释放

为了探究微胶囊在胃液的释放，参照 Zheng LQ[15]设计实验：用 2 mol/L HCl 和 2 mol/L NaOH 配制 pH 为 2、3、4、5 和 6 的梯度溶液，加 0.5%的胃蛋白酶，称取 300 mg 微胶囊加入 10 mL 不同 pH 溶液中，37 ℃水浴，经过 0、20、40、60 min 后，4000 r/min 离心 15 min，取上清液测总酚含量。含相同质量的壁材作为对照，平行三次。

1.2.5.2 在模拟肠道的释放

为了探究微胶囊在肠道的释放，参照 Zheng LQ[15]设计实验，用 0.1 mol/L 的磷酸缓冲液配制 pH 为 5、6、7、8 的梯度溶液，加入 20%的胰酶，称取 300 mg 微胶囊加入 10 mL 不同 pH 溶液中，37 ℃水浴，经过 0、20、40、60 min 后，4000 r/min 离心 15 min，取上清液测总酚含量。含相同质量的壁材作为对照，平行三次。

1.2.6 微胶囊的抗氧化活性

1.2.6.1 微胶囊总抗氧化性

参照试剂盒，抗氧化原理为抗氧化物质可以使 Fe^{3+}还原成 Fe^{2+}，后者可以与菲啉类物质形成稳固的络合物，比色测定其抗氧化能力高低。配制单宁溶液 50 μg/mL，微胶囊溶液梯度（以单宁浓度计）50 μg/mL。取溶液 100 μL，按试剂盒要求依次加入试剂，混匀，放置 10 min，在波长 520 nm 下，1 cm 光径下，测吸光度 A。以含相同浓度壁材为对照，平行三次。

抗氧化能力定义：在 37 ℃时，每分钟每毫升试样使反应体系的吸光值 OD 值每增加 0.01 时，为一个总抗氧化能力单位。

1.2.6.2 微胶囊清除 DPPH 自由基能力

参考 Lee[16]等的方法，配制单宁溶液 50 μg/L，微胶囊溶液梯度（以单宁浓度计）50 μg/L，静置 30 min。取溶液 100 μL，加入 3.9 mL、6×10^{-5} mol/L DPPH/乙醇溶液，避光 30 min，515 nm 测吸光度。以相同浓度的壁材为空白对照，平行三次。

DPPD 清除率%=1-(A_1-A_2)/A_3×100%

注：A_1 壁材的吸光度，A_2 微胶囊的吸光度，A_3 不加 DPPH 的吸光度。

1.2.7 溶液体系下的储藏稳定性

单宁和微胶囊溶于 10%乙醇溶液中，常温储存，测量 0 d、7 d 和 50 d 的抗氧化能力。

1.2.8 数据分析

结果以平均值±标准差表示，用 SPSS 16.0 对实验结果进行单因素方差分析，p<0.05 表示具有统计学差异。

2 结果与分析

2.1 微胶囊的最佳芯壁比及包埋率

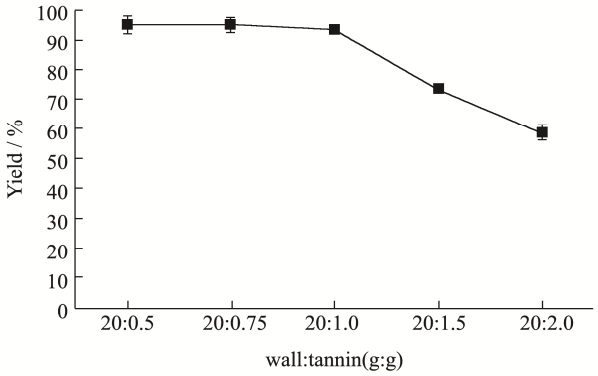


图 1 不同芯壁比的包埋产率

Fig.1 Yield of tannin microcapsules with different ratios of wall material to core material

理想的喷雾干燥微胶囊化的壁材，应具有乳化能力强、成膜性好、干燥性能好和成本低廉等特点[17]。辛烯基琥珀酸淀粉酯由于具有一定的乳化能力可在水

包油型（O/W）乳浊液的油水界面形成一层坚韧的、有较大内聚力、连续、且不容易破裂的薄膜，从而达到稳定的乳浊液的效果[18]。大豆分离蛋白是一种表面活性剂，不仅乳化性能好，且价格低廉，有与氨基酸互补的作用，是一种功能性食品[19]。

本实验用辛烯基琥珀酸淀粉酯和大豆分离蛋白为复合壁材加以研究。以一定量的复合壁材和单宁20:0.5、20:0.75、20:1、20:1.5、20:2（*m/m*），得到的包埋产率如图1，从图中可以看出，单宁比例从0.5 g到1 g时，添加的单宁都可以被包埋到壁材中，包埋产率达93%以上；当单宁含量超过1 g时，多余的单宁不能包埋到壁材中。因此，包埋产率下降。随着芯材与壁材比例的提高，提高单宁的比例，到达复合壁材和单宁比例为20:1后，微胶囊的包埋产率下降。从经济条件考虑，壁材和芯材的比例为20:1为最佳。在此条件下测得的宁包埋率和包埋产率，单宁的包埋率为94.3%。经过喷雾干燥损失的单宁比较少，微胶囊的包埋产率为92.4%。

2.2 喷雾干燥条件优化正交实验结果

经过对进风温度、进风量和进料速率的正交实验，得到正交试验集粉率见表1，从表中可以看出，集粉率在75%~90%，喷雾干燥集粉率比较高。分析可得影响喷雾干燥的集粉率的因子从大到小依次是：进风量>进料速率>进风温度。正交实验所得制备微胶囊最佳条件为进风温度388 K（26.86 ℃）、进料速率3.0×10^{-3} L/s、风机0.050 m^3/s，此条件下的实验集粉率为92.03%。而山葡萄籽油微胶囊[20]和月见草油微胶囊[21]在喷雾干燥时为进风口温度180 ℃，柿单宁微胶囊化时的温度却很低，这可能是由于葡萄籽油和月见草油较耐高温，而柿单宁在高温下不稳定，易分解，所以选择在较低温度下进行喷雾干燥。

表1 正交试验的集粉率

Table 1 Powder collection rate of the orthogonal test

	A 进风口温度	B 进风量	C 进料速率	集粉率/%
1	388K	0.033 m^3/s	3.0×10^{-3} L/s	87.67 ± 1.18^{ab}
2	403K	0.033 m^3/s	4.5×10^{-3} L/s	82.07 ± 4.21^{bcd}
3	373K	0.066 m^3/s	3.0×10^{-3} L/s	77.12 ± 0.82^{d}
4	388K	0.066 m^3/s	4.5×10^{-3} L/s	80.44 ± 4.70^{d}
5	373K	0.033 m^3/s	1.5×10^{-3} L/s	90.53 ± 1.21^{a}
6	388K	0.050 m^3/s	1.5×10^{-3} L/s	75.87 ± 1.52^{d}
7	373K	0.050 m^3/s	4.5×10^{-3} L/s	74.02 ± 0.42^{d}
8	403K	0.066 m^3/s	1.5×10^{-3} L/s	85.45 ± 1.20^{ac}
9	403K	0.050 m^3/s	3.0×10^{-3} L/s	88.98 ± 0.59^{a}
K1	82.28	80.71	82.99	
K2	82.28	86.01	83.83	
K3	82.81	80.65	80.55	
极差	0.537	5.360	3.273	
因素主次	B 进风量>C 进料速率>A 进风口温度			

注：不同字母表示差异显著（$p<0.05$）。

2.3 粒度分析

表2 单宁、壁材和微胶囊的粒度分布表

Table 2 Particle size distribution of the tannin, wall material, and microcapsules

样品名称	D [4, 3]	D [3, 2]	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	残差
Tannin	60.30	8.64	2.02	3.95	14.69	0.75
Wall material	119.51	45.50	3.66	26.67	111.25	0.49
Microcapsule	163.66	56.77	5.56	34.76	118.93	0.46

通过喷雾干燥制备的单宁微胶囊粉末呈褐色，色泽均匀，颗粒均匀。而颗粒大小影响粉末的理化特性如溶解性、吸湿性、流动性和多酚保留率等。喷雾干燥微胶囊颗粒一般是平均粒径在10~100 μm之间的球形颗粒[22]。通过表2，微胶囊的D[4,3]（体积平均粒径）、D[3,2]（表面积平均粒径）值大于复合壁材，

d(0.1)(10%的颗粒粒径范围)、d(0.5)(50%的颗粒粒径范围)，d(0.9)(90%的颗粒粒径范围)也均大于复合壁材。由于单宁会和蛋白质、多糖聚合作用，使分子量增加，在经过喷雾干燥，辛烯基琥珀酸淀粉酯，大豆分离蛋白与单宁发生包埋或者聚合作用，得到的微胶囊的颗粒变大。

2.4 电镜扫描图分析

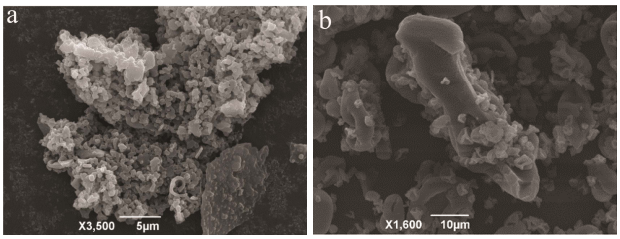


图 2 单宁和微胶囊的电镜扫描图

Fig.2 Scanning electron microscopy images of tannin and microcapsules

注：a 为单宁；b 为微胶囊。

图 2 中，a 和 b 分别表示的是柿单宁和微胶囊的电镜图。从 a 中可以看出柿单宁形态不规则，颗粒大且聚集在一起；从 b 中可以看出通过喷雾干燥，柿单宁颗粒分散开来并和复合壁材聚合在一起，微胶囊颗粒变大，单宁被包埋在壁材中；部分表面存在皱褶且有空洞，这是由于喷雾干燥时，壁材由于水分的蒸发快速固化，因此在冷却过程中无法平复凹陷和皱褶，严重时会形成空洞[23,24]。

2.5 傅里叶红外光谱分析

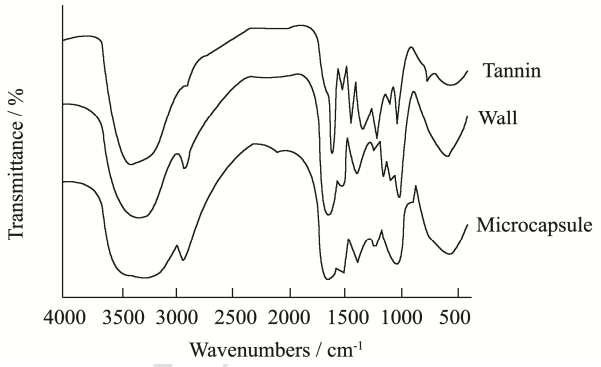


图 3 单宁、壁材和微胶囊的红外全图

Fig.3 FT-IR analysis of tannin, wall material, and microcapsules

单宁、复合壁材和微胶囊进行红扫描图谱见图 3。可以看出微胶囊呈现出与复合壁材相似的吸收曲线，微胶囊表现出壁材的性质。

图 3 中 3450 cm^{-1}~3230 cm^{-1} 有强宽的吸收峰为-OH，是存在分子内氢键，2900 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环的 C-H 伸缩振动，1698 cm^{-1} 处的吸收是由酯羰基伸缩振动引起的，在 1000 cm^{-1}~1650 cm^{-1} 和 700 cm^{-1}~850 cm^{-1} 区域的吸收峰表明柿单宁具有原花青素的特征骨架振动吸收峰[25,26]。复合壁材在 1652 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动吸收峰，1402 cm^{-1} 是 C-O-C 伸缩振动吸收峰，933 cm^{-1} 是-OH 弯曲振动吸收峰。微胶囊在 1104 cm^{-1}，1024 cm^{-1} 吸收峰处有变宽和变弱，说明-OH 的氢键发生了破坏。在 1541 cm^{-1} 和 1081 cm^{-1} 处有区别于壁材的吸收峰，这是柿单宁具有原花青素的特征骨架振动吸收峰。因为壁材包埋了单宁，还有一部分是和单宁聚合，所以微胶囊总体表现出复合壁材的特性，但是也有部分单宁的吸收峰，与电镜的结果一致。

2.6 微胶囊的水溶性

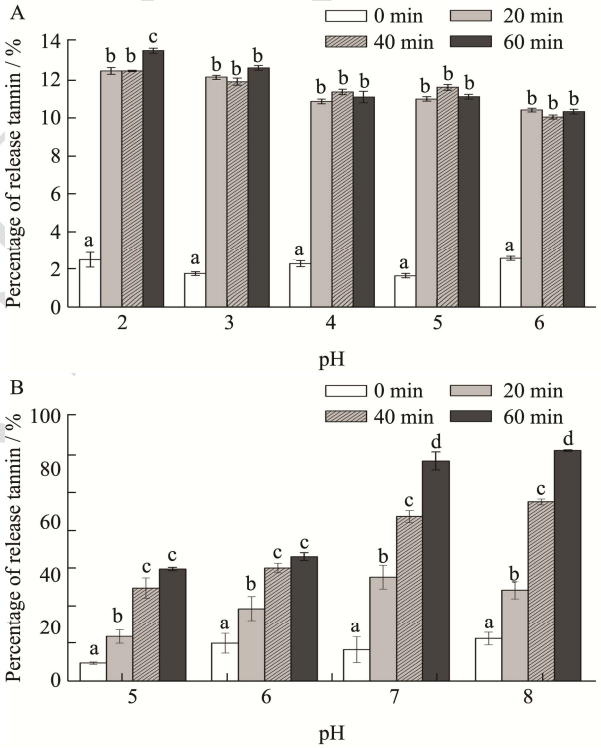


图 4 微胶囊在模拟胃液和肠道中的释放

Fig.4 Release of tannin microcapsule in simulated gastric and intestinal fluids

注：A 为模拟胃液；B 为模拟肠液。不同的字母表示差异显著（p<0.05）。

通过测定单宁和微胶囊的水溶性，可得单宁溶解度为0.128 mg/g水（25 ℃），微胶囊溶解度为1.48 mg/g水（以单宁计）（25 ℃），微胶囊化使单宁的水溶性增加了 10 倍。经过喷雾干燥，单宁和壁材聚合包埋在一起，形成的颗粒分子量变大，这在粒度分析和扫描电镜中都能得到验证，适当的增加颗粒有助于提高溶解度。本实验使用的壁材是水溶性较好的辛烯基琥珀酸

淀粉酯和大豆分离蛋白，分子结构中含有大量亲水基团，易与水形成氢键，因此较易溶于水；辛烯基琥珀酸淀粉酯亲水性强，与黄酮类化合物聚合后，可增加其水溶性，大豆分离蛋白不但具有良好溶解特性，还具有乳化作用，所以，经过微胶囊化单宁溶解度增加。

2.7 微胶囊在胃液肠道释放

微胶囊在模拟胃液中的释放，见图 4A，在 pH 为 2 时，具有最好的释放效果，在不同的 pH 体系中，释放效果差异不大。因为胃蛋白酶对大豆分离蛋白的初步消化可以破坏微胶囊壁材，因此单宁被释放出来。但是，在模拟胃液中，对微胶囊的消化作用比较小，单宁的释放比较少，只有 10%左右。

微胶囊在模拟肠道的释放见图 4B，在 pH 从 5 升到 8 时，微胶囊的释放比较明显，在 pH 为 8 时，释放作用比较好，达到 80%。因为胰蛋白酶可以很好的水解大豆分离蛋白，破坏微胶囊壁材，单宁被释放出来，在 40 min 就可以释放 80%。

2.8 微胶囊的总抗氧化能力和 DPPH 清除能力

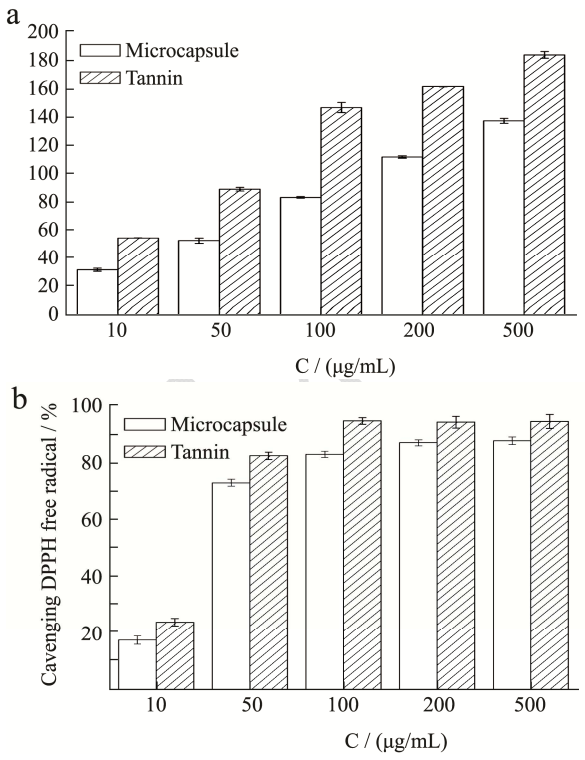


图 5 微胶囊和单宁的抗氧化能力

Fig.5 Antioxidant ability of microcapsules and tannin

注：a 为总抗氧化能力；b 为清除 DPPH 自由基的能力。

微胶囊和单宁的总抗氧化能力如图 5a，从图中可以看出，微胶囊仍然表现出很大的抗氧化能力。

清除自由基是评价多酚的一个重要指标。微胶囊的清除 DPPH 自由基的能力见图 5b，从图中可以看出，随着微胶囊浓度增加，自由基的清除率显著增加。相比于单宁清除 DPPH 的能力，微胶囊还是保留将强的清除 DPPH 自由基的能力。由于微胶囊化形成的保护膜，减少空气和水分等外界因素的影响，从而提高了单宁的稳定性。

2.9 溶液体系下微胶囊的储藏稳定性

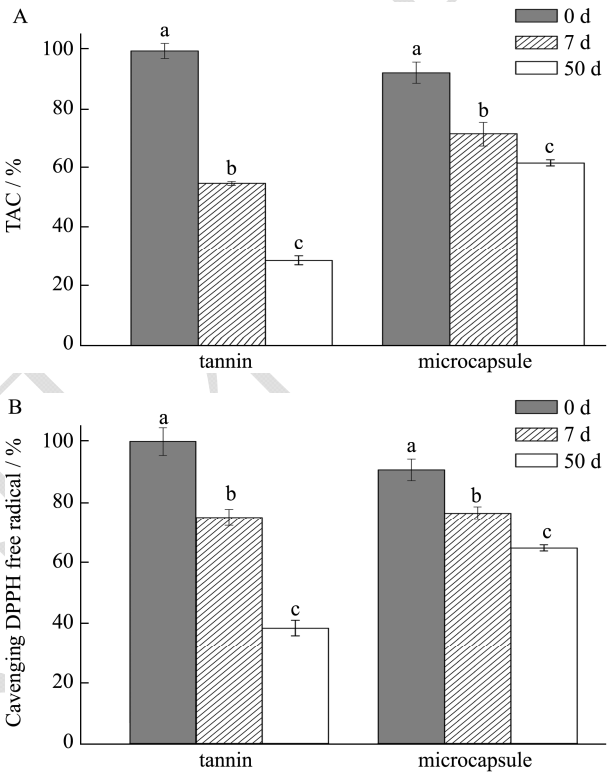


图 6 水溶液体系下储藏期的单宁、微胶囊的抗氧化能力

Fig.6 Changes in the antioxidant capacity of microcapsules and tannins in an aqueous solution system during storage

注：A 为总抗氧化能力；B 为清除 DPPH 的能力。不同的字母表示差异显著（p<0.05）。

为了更加明显的探究微胶囊对单宁的保护作用，比较在水溶液体系下，微胶囊和单宁抗氧化作用。图 4A 表示水溶液体系下柿单宁和微胶囊的总抗氧化能力，图 4B 表示水溶液体系下柿单宁和微胶囊清除 DPPH 的能力，可以看出在储藏的过程中单宁抗氧化能力急剧下降，50 d 总抗氧化能力下降到 28%，清除 DPPH 的能力下降到 38%；而微胶囊的抗氧化能力则下降较为缓慢，50 天总抗氧化能力下降到 62%，清除 DPPH 的能力下降到 65%。在储藏过程中微胶囊的氧化速度始终小于单宁的氧化速度，这与 VE 微胶囊[17]、百里香精油微胶囊[27]和月见草精油微胶囊[21]一样，其稳定性都显著增加，说明壁材对壁芯的保护作用显著。

3 结论

利用辛烯基琥珀酸淀粉酯和大豆分离蛋白为复合壁材，通过喷雾干燥的方法制备柿单宁微胶囊，得到的微胶囊包埋率为 94.3%，包埋产率为 92.4%，产品呈褐色，色泽均匀。从电镜扫描和红外分析来看，柿单宁和壁材间存在包埋或聚合作用，且胶囊呈现出与复合壁材相似的吸收曲线，微胶囊表现出壁材的性质，表明具有良好的包埋效果。微胶囊的表现出非常好的水溶性，是柿单宁的 10 倍；微胶囊在肠液中有良好的释放作用，在 pH 为 8 时，40 min 释放率达 80%；且仍具有很强的抗氧化活性。这表明了微胶囊可以掩盖柿单宁的苦涩味，提高其稳定性，拓宽其应用范围。

参考文献

[1] Sun L J, Zhang J B, Lu X Y, et al. Evaluation to the antioxidant activity of total flavonoids extract from persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaves [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(10): 2689-2696

[2] He M, Tian H L, Luo X W, et al. Molecular progress in research on fruit astringency [J]. Molecules, 2015, 20(1): 1434-1451

[3] Rashed K, Ciric A, Glamoclija J, et al. Antibacterial and antifungal activities of methanol extract and phenolic compounds from diospyros *Virginiana* L. [J]. Industrial Crops and Products, 2014, 59(8): 210-215

[4] Zhang Y, Zhong L, Zhou B, et al. Interaction of characteristic structural elements of persimmon tannin with chinese cobra PLA2. [J]. Toxicon, 2013, 74(3): 34-43

[5] Bensmira M, Bo J, Nsabimana C, et al. Effect of lavender and thyme incorporation in sunflower seed oil on its resistance to frying temperatures [J]. Food Research International, 2007, 40(3): 341-346

[6] Goodner K L, Mahattanatawee K, Plotto A, et al. Aromatic profiles of thymus hyemalis, and Spanish t. vulgaris, essential oils by GC-MS/GC-O [J]. Industrial Crops & Products, 2006, 24(3): 264-268

[7] Tabak M, Armon R, Potasman I, et al. *In vitro*, inhibition of helicobacter pylori, by extracts of thyme [J]. Journal of Applied Bacteriology, 1996, 80(6): 667-672

[8] 顾海峰,李春美,徐玉娟,等.柿子单宁的制备及其抗氧化活性研究[J].农业工程学报,2007,23(5):241-245
GU Hai-feng, LI Chun-mei, XU Yu-juan, et al. Preparation and antioxidant activity of tannin from persimmon pulp [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(5): 241-245

[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

[10] 董晓倩.柿单宁含量测定及肠道菌群对其代谢的研究[D].武汉:华中农业大学,2014
DONG Xiao-qian. Determination of persimmon tannin and its metabolism by rats' intestinal flora [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014

[11] Ferrari A, Ferrarini M, Pelliccioni M. Secondary particle yields from 400 MeV/u carbon ion and 250 MeV proton beams incident on thick targets [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2011, 269(13): 1474-1481

[12] Tonon C, Vial I, Lambour S. RFL film or adhesive dip coating comprising carbon nanotubes and yarn comprising such a coating: US, US20090202764 [P]. 2009

[13] Moghaddam M K, Mortazavi S M, Khayamian T, et al. Preparation of calcium alginate microcapsules containing N-nonadecane by a melt coaxial electrospray method [J]. Journal of Electrostatics, 2014, 73: 56-64

[14] Diego F Cortés-Rojas, Dr Wanderley P Oliveira. Physicochemical properties of phytopharmaceutical preparations as affected by drying methods and carriers [J]. Drying Technology An International Journal, 2012, 30(9): 921-934

[15] Zheng L Q, Ding Z S, Zhang M, et al. Microencapsulation of bayberry polyphenols by ethyl cellulose: preparation and characterization [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104: 89-95

[16] Lee S J, Kim E K, Hwang J W, et al. Neuroprotective effect of hericium erinaceum against oxidative stress on PC12 cells [J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2010, 53(53): 283-289

[17] 马云标,周惠明.VE 微胶囊的制备及性质研究[J].食品科学,2010,31(2):1-5
MA Yun-biao, ZHOU Hui-ming. Preparation and characterization of microencapsulated vitamin E [J]. Food Science, 2010, 31(2): 1-5

[18] 张燕萍,龚臣.低粘度辛烯基琥珀酸淀粉酯作微胶囊壁材的研究[J].食品科学,2006,27(1):148-152
ZHANG Yan-ping, GONG Chen. Study on sodium octenylsuccinate starch with low viscosity used as wall materials to microencapsulate oil [J]. Food Science, 2006, 27(1): 148-152

[19] 田琨,管娟,邵正中,等.大豆分离蛋白结构与性能[J].化学进展,2008,20(4):565-573
TIAN Kun, GUAN Juan, SHAO Zheng-zhong, et al. Structural and functional study of soybean protein isolation [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(4): 565-573

[20] 赵巍,王军,段长青,等.喷雾干燥法制备微胶囊化山葡萄籽油粉末油脂[J].中国粮油学报,2009,24(12):77-83
ZHAO Wei, WANG Jun, DUAN Chang-qing, et al. Manufacturing microcapsules of amur grape seed oil by spray-drying [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2009, 24(12): 77-83

[21] 石燕,李如一,王辉,等.月见草油微胶囊的制备及微观结构分析[J].食品科学,2014,35(21):5-9
SHI Yan, LI Ru-yi, WANG Hui, et al. Preparation and microstructure of evening primrose oil microcapsules [J]. Food Science, 2014, 35(21): 5-9

[22] Medina-Torres L, García-Cruz E E, Calderas F, et al. Microencapsulation by spray drying of gallic acid with nopal mucilage (*Opuntia Ficus Indica*) [J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 50(2): 642-650

[23] Kurozawa L E, Park K J, Hubinger M D. Effect of carrier agent on the physicochemical properties of a spray dried chicken meat protein hydrolysate [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(3): 326-333

[24] Teixeira M I, Andrade L R, Farina M, et al. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying [J]. Materials Science & Engineering C, 2004, 24(5): 653-658

[25] Sumin Kim, HyunJoong Kim. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy [J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2003, 17(10): 1369-1383

[26] Kadokawa J I, Shinohara D, Takegawa A, et al. Preparation of Tannin gel by enzyme-mimetic reaction of condensed tannin without use of crosslinking agent [J]. Colloid & Polymer Science, 2008, 286(4): 481-485

[27] 王娣,许晖,汪张贵,等.百里香精油的微胶囊制备及其缓释性能[J].食品科学,2013,34(6):60-63
WANG Di, XU Hui, WANG Zhang-gui, et al. Microencapsulation and controlled-release properties of thymus oil [J]. Food Science, 2013, 34(6): 60-63

现代食品科技