

大豆分离蛋白包埋特性的研究

李欣荣, 唐传核

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 本实验通过大豆分离蛋白作为包埋壁材制备不同均质压力 (40、80 MPa)、入口温度 (160~200 °C)、芯壁比 (1/2~3/1, *m/m*) 和固形物含量 (10~20%) 的原始乳液进行喷雾干燥得到粉末样品, 将部分储藏于 25 °C 相对湿度 75% 的干燥器中待吸湿平衡后得到对应湿粉。测定原始乳液及干、湿粉末复溶乳液的粒径大小分布, 干、湿粉末的水分含量、包埋效率和溶解速率, 并用扫描电镜观察样品的微观形态。结果表明, 芯壁比对喷雾干燥所得粉末的溶解性质、包埋性质、潮湿环境储藏稳定性及表面形态均有显著影响, 此外均质压力、入口温度及固形物含量也不同程度地影响干、湿粉末的包埋特性。

关键词: 大豆分离蛋白; 喷雾干燥; 包埋特性

文章编号: 1673-9078(2012)6-617-621

Research of Encapsulation Properties of Soy Protein Isolate

LI Xin-rong, TANG Chuan-he

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Emulsions of soy protein isolate (SPI) solutions and soya oil at core/wall ratios of 0.5-3.0 (*m/m*) with solid content of 10-20% were prepared by homogenization at 40MPa and 80MPa. The resulting emulsions were subsequently spray-dried at 160-200 °C inlet temperatures to produce microcapsule powders. Part of them were stored in relative humidity 75 % atmosphere at 25 °C and obtained samples when moisture sorption equilibrated. The droplet size distribution of fresh and reconstituted emulsions were determined, also moisture content, extractable oil, encapsulation efficiency (ME) and dissolution rate of powder samples were characterized, the morphology of powders with different core/wall ratios were established by SEM. The results indicated core/wall ratio had markedly influence on many properties of microcapsule powders. Furthermore, homogenization pressure, inlet temperature and solid content affected encapsulation properties of powder samples in different extent.

Key words: soy protein isolates (SPI); spray drying; encapsulation properties

自 1954 年第一个包埋技术商业应用无碳复写纸^[1,2]被开发以来, 各种各样的包埋技术相继研究开发并广泛适用于医药、化工、化妆品和食品产业^[3,4]。应用于食品产业的包埋主要具有以下优点: 保护核心物质免于受到外界环境 (光、氧气、水分等) 的影响, 减少核心物质的挥发、降解、氧化和变质; 赋予核心物质更稳定的储存状态及更便利的加工体系, 比如液体或气体转变为固体; 在合适的外部条件下释放核心物质; 掩盖核心物质的不良气味和风味等^[5-8]。

喷雾干燥因其操作过程经济、灵活, 有可适用的仪器并能获得较好性质的粉末颗粒而在工业生产中广泛使用^[5]。喷雾干燥法制备微胶囊的工艺流程^[9]是: 首先疏水芯材与壁材的水溶液混合形成粗乳液, 经过微射流或胶体磨等手段形成稳定的 O/W 乳液体系, 之后

乳液通过雾化器分散成细小的雾滴, 并依靠干燥介质 (热空气) 与雾滴的均匀混合进行热交换和质交换, 使得水分汽化或熔融物固化, 最终得到粉末状态的微胶囊颗粒。

微胶囊形成过程中涉及到许多参数, 比如粗乳液中芯材与壁材的比例及固形物含量, 形成稳定乳液时微射流的均质压力, 被细化分散的雾滴与干燥介质接触时热空气的温度等, 这些参数不同程度地影响着最终形成粉末的各项性质。本实验就上述微胶囊制备过程参数对其形成粉末溶解性质、包埋性质、潮湿环境储藏稳定性及微观形态的影响进行研究, 以便更深入地理解各指标在包埋体系形成过程中起到的作用。

1 材料和方法

1.1 材料与设备

大豆分离蛋白 (SPI, 蛋白含量 90%), 自制; 乳糖 (分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 大豆油, 购于广州本地超市; 石油醚 (沸程 30~60 °C, 分

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30972049)

作者简介: 李欣荣 (1987-), 女, 硕士研究生

通讯作者: 唐传核, 副教授

析纯),天津市大茂化学试剂厂;氯化钠(分析纯),
 国药集团化学试剂有限公司。

T25 高速分散机,德国 IKA 公司;M-110EH-30
 高压微射流纳米均质机,美国 Microfluidics 公司;
 SD-06 喷雾干燥器,英国 Lab Plant 公司;Mastersizer
 2000 激光纳米粒度仪,英国 Malvern 公司;UV754N
 紫外可见分光光度计,上海精科;S-3700N 扫描电子
 显微镜,日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 乳液和粉末的制备

以微射流均质压力、料液入口温度、料液芯壁比
 和固形物含量为因素分别制备样品。配制 2.78~2.5%
 蛋白浓度的 SPI 溶液,室温匀速搅拌 2 h,调节 pH 7.0,
 加入 0.01% 叠氮钠作防腐剂,4 °C 过夜水化。次日待
 溶液温度恢复到室温,以不同芯壁比加入大豆油,先
 通过高速分散机 10000 r/min 处理 2 min,再通过高压
 微射流纳米均质机分别以不同均质压力循环 2 次,均
 质过程通过开启冷凝水控制均质出的产品温度不超过
 30 °C,均质出的乳液再以不同入口温度进行喷雾干
 燥。

表 1 乳液及粉末的制备配方

Table 1 Compositions of experimental emulsions and powders

编号	均质压 力/MPa	入口温 度/°C	芯壁比/ (m/m,千重)	固形物 含量/%
1	40	180	1/1	10
2	80	160	1/1	10
3	80	180	1/1	10
4	80	200	1/1	10
5	80	180	1/2	10
6	80	180	1/1	10
7	80	180	3/2	10
8	80	180	3/1	10
9	80	180	1/1	15
10	80	180	1/1	20

过程参数如表 1,均质压力分为 40 MPa 和 80 MPa
 (1、3),入口温度分为 160 °C、180 °C 和 200 °C
 (2~4),芯壁比分为 1/2、1/1、3/2 和 3/1 (5~8),固

表 2 均质压力对喷雾干燥所得粉末性质的影响

Table 2 Effect of homogenization pressure on properties of spray dried emulsions

压力 /MPa	粒度 D _{4,3} /µm			水分含量/%		可提取油含量/%		包埋效率/%
	原始乳液	干粉复溶乳	湿粉复溶乳	干粉	湿粉	干粉	湿粉	
40	0.265±0.010	3.82±0.74	9.24±0.08	2.48±0.03	6.41±0.09	40.80±0.85	65.70±2.91	36.87±1.41
80	0.385±0.003	1.85±0.29	11.87±0.17	3.11±0.26	6.93±0.32	35.17±0.08	47.79±1.68	42.93±2.77

2.1 粒度

表 2~表 5 分别表示微射流均质压力、料液入口温

度、芯壁比及固形物含量对乳液及喷雾干燥所得粉末

形物含量分为 10%、15% 和 20% (6、9、10)。
 喷雾干燥时选用 0.5 mm 的雾化器喷嘴,固定风
 速约为 3 m/s、泵速约为 250 mL/h。喷雾干燥后的粉
 末收集于密封袋中于 4 °C 干燥器中储存,取样前使样
 品恢复至室温。

1.2.2 乳液粒度

乳液颗粒大小分布采用激光衍射技术测定,颗粒
 折射率为 1.456,颗粒吸收率为 0.001,以蒸馏水作为
 分散介质。

1.2.3 包埋效率 (ME)

总油含量使用经典的索氏提取法测定,提取溶剂
 为石油醚,水浴温度为 45 °C。可提取油含量测定在
 Hogan^[10]方法的基础上部分调整,准确称取 0.5 g 粉末
 于带塞玻璃瓶中,加入 20 mL 石油醚,室温下放于摇
 床 180 r/min 轻晃 15 min,过滤,将有机相收集于已恒
 重铝盒中,待有机溶剂挥发后放入 105 °C 烘箱中烘至
 恒重,前后质量差即为可提取油含量。

$$\text{包埋效率}(\%) = (1 - \text{可提取油} / \text{总油}) \times 100\%$$

1.2.4 重分散性

称取吸湿前后各 0.5 g 粉末溶于 150 mL 蒸馏水
 中,室温搅拌溶解 30 min,用上述粒度仪测定重构乳
 液滴粒径大小分布。

1.2.5 溶解速率

溶解速率指在某一溶剂中单位时间内溶解溶质
 的量,本实验采用分光光度计测定。准确称取 30 mg 粉
 末放置于盛有 3 mL 水的比色皿 (1×1) 液面上,开始
 计时 2 h,记录其在 620 nm 波长下的吸光值随时间的
 变化^[11]。

1.2.6 水分含量

准确称取 0.1 g 粉末于已恒重铝盒中,放在 105 °C
 烘箱内烘至恒重。含湿量表示为 g 水分/100 g 粉末(%)。

1.2.7 扫描电镜 (SEM)

吸湿前后粉末的微观结构通过扫描电镜观察。将
 粉末洒在粘有双面胶的样品台上,敦实后用洗耳球吹
 掉浮粉,喷金后进行微观结构观察。

2 结果与讨论

度、芯壁比及固形物含量对乳液及喷雾干燥所得粉末
 性质的影响。从表 4 看出,芯壁比对原始乳液及粉末

复溶乳粒度的影响最显著。在此要说明的是 $D_{4.3}$ 这一指标对乳液中的大颗粒敏感，而整体分布上仍是 80 MPa 均质出的乳液及其干、湿粉末复溶乳具有更小的粒径。当芯壁比为 1/2 时原始乳液的粒径 $D_{4.3}$ 为 789 nm，而当芯壁比为 3/1 时 $D_{4.3}$ 为 227 nm，说明当壁材含量高时会形成壁层更厚半径更大的液滴，包埋形成

后芯壁比为 1/2 的粉末具有很好的复溶性 ($D_{4.3}$ 为 1.19 μm)，即使在潮湿环境中储藏的粉末复溶后也保持很小的粒径 ($D_{4.3}$ 为 1.48 μm)，而含油量高的包埋体系 (芯壁比为 3/1) 很不稳定，油滴容易从较薄的壳层露出而成团聚，其干、湿粉末复溶乳粒径远大于高壁材含量包埋体系，分别为 10.54 μm 和 17.08 μm 。

表 3 入口温度对喷雾干燥所得粉末性质的影响

Table 3 Effect of inlet temperature on properties of spray dried emulsions

温度/°C	粒度 $D_{4.3}/\mu\text{m}$			水分含量/%		可提取油含量/%		包埋效率/%
	原始乳液	干粉复溶乳	湿粉复溶乳	干粉	湿粉	干粉	湿粉	
160		1.57±0.02 ^a	11.24±0.02 ^a	2.93±0.58 ^a	7.56±0.26 ^a	33.18±0.16 ^a	53.84±0.85 ^a	43.65±0.55 ^a
180	0.385±0.003	1.85±0.29 ^a	11.87±0.17 ^a	3.11±0.26 ^a	6.93±0.32 ^a	35.17±0.08 ^b	47.79±1.68 ^b	42.93±2.77 ^a
200		3.02±0.25 ^b	11.79±0.12 ^a	2.75±0.26 ^a	7.17±0.26 ^a	32.66±0.36 ^a	49.57±0.23 ^b	41.37±1.86 ^a

注：测定结果以“平均值±标准偏差”表示，a-d 表示同一列数值间有显著性差异 (P<0.05)，下同。

2.2 包埋效率 (ME)

由表 2 看出，经过 80 MPa 均质的乳液更稳定，因而最终形成的体系具有较高的包埋效率，为 42.93%。表 3 数据显示 160~200 °C 入口温度样品的包埋效率随着温度升高而降低，但彼此之间没有显著性差异，这与 Utai Klinkesorn^[12] 等人的研究结果一致。在不同芯壁比的样品中，含油量越高，包埋效率越低。此外，对比 1/2、1/1 和 3/2、3/1 这两组数据发现，在一定芯壁比基础上，减小芯壁比为原来的一半，虽可提高包埋效率但效果不显著，说明单纯改变芯壁比并不能有效改善最终体系的包埋效率，这还与其他因素有关。之前的研究也表明包埋效率是壁材类型及组成、芯壁比、干燥方式以及原始乳液理化性质和稳定性的综合结果^[12]。表 5 说明增大原始乳液的固形物含量能显著提高包埋效率，ME 大于 50%，这是因为在原始

乳液液滴与热空气接触进行热交换的过程中干物质含量多的液滴能更快地形成干燥颗粒表面的膜，而且固形物含量高的体系粘度大，减缓了液滴内部的流动，能更快地完成这层膜的固化，因而减少芯材的损失^[5]，但继续增大固形物含量效果不明显。

因湿粉的水分含量较高，用上述测定方法得出的包埋效率值偏差较大，因此用干、湿粉末的可提取油含量对比说明。从表 2~5 横向比较可看出，湿粉的可提取油含量均不同程度地高于干粉，低压均质、低入口温度和高芯壁比的样品在潮湿环境中储藏稳定性差。纵向比较来看，干、湿粉末表现出高压均质比低压均质可提取油含量低，入口温度对可提取油含量影响较小，可提取油含量随芯壁比的增大呈现近似线性增加 ($R^2>0.87$)，随固形物含量的增加而小幅递减。

表 4 芯壁比对喷雾干燥所得粉末性质的影响

Table 4 Effect of core/wall ratio on properties of spray dried emulsions

芯壁比	粒度 $D_{4.3}/\mu\text{m}$			水分含量/%		可提取油含量/%		包埋效率/%
	原始乳液	干粉复溶乳	湿粉复溶乳	干粉	湿粉	干粉	湿粉	
1/2	0.789±0.143 ^a	1.19±0.11 ^a	1.48±0.04 ^a	2.67±0.30 ^a	9.29±0.21 ^a	17.38±1.28 ^a	35.44±0.78 ^a	48.51±3.09 ^a
1/1	0.385±0.003 ^b	1.85±0.29 ^b	12.84±0.22 ^b	2.45±0.16 ^a	6.55±0.06 ^b	33.56±3.08 ^b	48.75±0.94 ^b	45.61±2.56 ^a
3/2	0.389±0.067 ^b	10.14±0.03 ^c	12.66±0.01 ^b	1.45±0.01 ^b	5.60±0.38 ^b	42.06±1.57 ^c	50.73±1.53 ^b	36.24±1.92 ^b
3/1	0.227±0.016 ^c	10.54±0.05 ^c	17.08±0.76 ^c	1.09±0.15 ^b	3.59±0.54 ^c	53.55±1.16 ^d	58.90±2.59 ^c	33.06±1.21 ^b

表 5 固形物含量对喷雾干燥所得粉末性质的影响

Table 5 Effect of solid content on properties of spray dried emulsions

固形物含量/%	粒度 $D_{4.3}/\mu\text{m}$			水分含量/%		可提取油含量/%		包埋效率/%
	原始乳液	干粉复溶乳	湿粉复溶乳	干粉	湿粉	干粉	湿粉	
10	0.385±0.003 ^a	1.85±0.29 ^a	12.84±0.22 ^a	2.45±0.16 ^a	6.55±0.06 ^a	33.56±3.08 ^a	48.75±0.94 ^a	45.61±2.56 ^a
15	0.435±0.025 ^a	3.53±0.30 ^b	13.44±0.48 ^a	2.25±0.27 ^a	6.55±0.26 ^a	27.45±0.54 ^b	47.86±5.13 ^a	50.04±0.59 ^b
20	0.428±0.010 ^a	3.30±0.51 ^b	15.44±0.18 ^b	2.17±0.15 ^a	6.89±0.13 ^a	23.76±0.11 ^b	45.46±4.08 ^a	51.42±0.91 ^b

2.3 水分含量

干、湿粉的水分含量范围分别为 1.09~3.11% 和

3.59~9.29%，其中芯壁比对水分含量的影响最为显著。由表4看出，干、湿粉末的水分含量均随芯壁比增大而降低，作为壁材的蛋白含量越高，喷雾干燥而成的粉末水分含量越高。

2.4 溶解速率

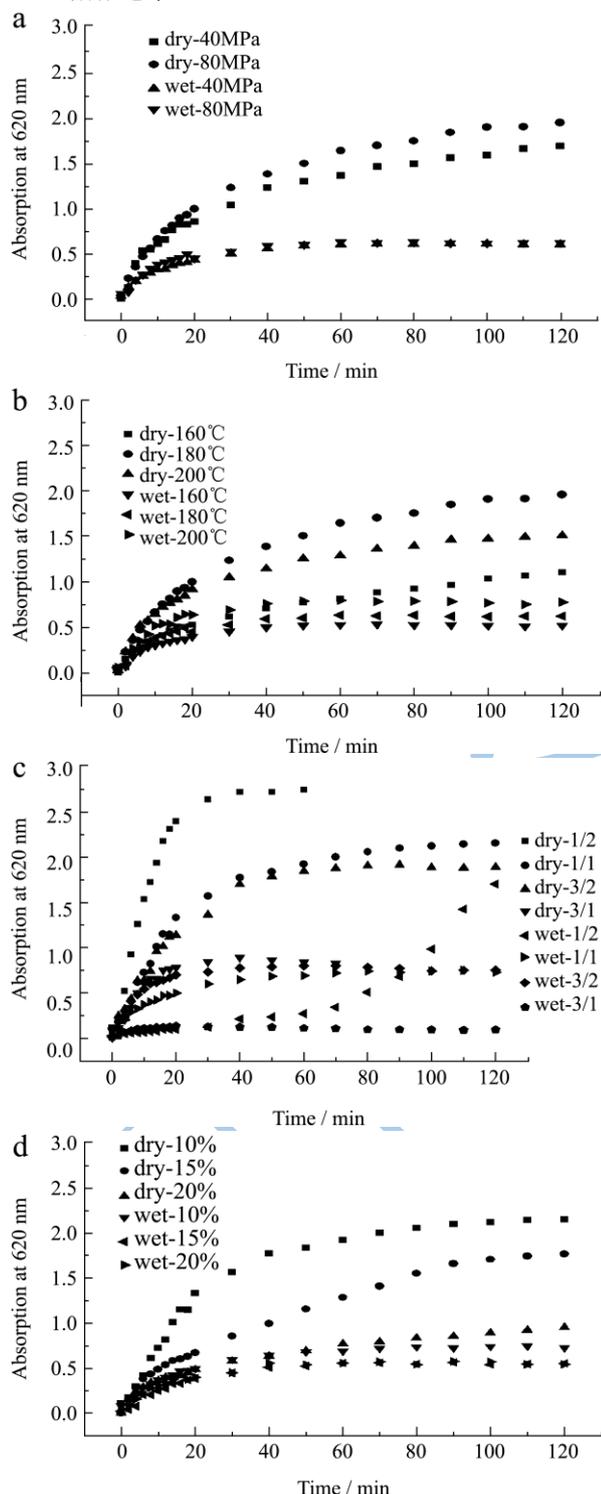


图1 不同参数干、湿粉末的溶解速率

Fig 1 Dissolution rate of powder stored at RH 75% atmosphere with different homogenization pressure (a), inlet temperature (b), core/wall ratios (c) and solid content (d)

注：a~d 分别表示不同均质压力、入口温度、芯壁比和固形物含量的粉末样品。

4种过程参数制得的干、湿粉末溶解速率如图1所示。(a) 80 MPa均质压力制得的干粉具有更快的溶解速率，但两者湿粉的溶解速率曲线几乎重合，说明在潮湿环境储藏后高压均质处理的样品没有体现出更好的复溶性。(b) 180 °C入口温度的干粉表现出最好的溶解速率，这与喷雾干燥过程中高温条件下蛋白的变性和所形成粉末颗粒表面的孔隙有关，其湿粉的溶解速率随入口温度减小而升高但相差很小。(c) 干、湿粉末的溶解速率均随芯壁比增大而减小，与其可提取油含量的结果相符。芯壁比为1/2的干粉在室温条件下溶解30 min内即达到平衡，在620 nm波长下具有2.75的平衡吸光度值，说明粉末溶解后形成了均一分散的小液滴，表现出很好的复溶性；但其湿粉的溶解速率曲线出现先缓慢后大幅增加的走势，原因可能是高壁材含量包埋的粉末颗粒壳层较厚，在潮湿环境储存后最外层的蛋白因与环境水分结合部分改变构象，当粉末复溶与水，最外层蛋白表现出较差的溶解性（曲线前60 min缓慢上升阶段），但当水接触到新的蛋白壳层时仍表现出很好的溶解性（自60 min吸光度开始大幅增加，120 min时吸光度达到1.7）。(d) 干粉固形物含量越高，溶解速率越低，其湿粉的溶解速率接近。

2.5 电镜扫描 (SEM)

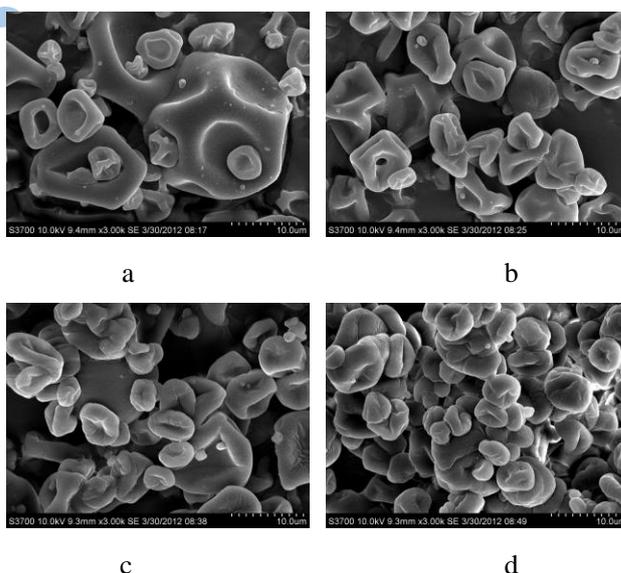


图2 干粉微观形态

Fig.2 Morphology of powder stored at 4 °C desiccator with different core/wall ratio

注：a~d 表示芯壁比为1/2、1/1、3/2、3/1的样品。

由以上指标的测定得出芯壁比对粉末性质的影响最为显著，则用扫描电镜来观察不同芯壁比干、湿粉

末的微观形态。如图 2 所示, 芯壁比为 1/2 (a) 的干粉颗粒表面有凹陷但整体光滑, 颗粒之间有位置上的依附但并不粘连, 由粉末颗粒的断层看出高蛋白含量的包埋体系呈现出中间空白区域周围更厚的外层, 当被雾化器分散的乳液液滴遇到热空气时, 液滴的最外层首先固化, 之后液滴内部的水分被蒸发出去, 减少的这部分体积形成了颗粒中间空白的区域, 而原始乳液中所含有的固形物都以芯材分散在壁材中的形式集中到了中空区域的外围, 这是喷雾干燥形成粉末颗粒的典型结构^[13,14]。随着芯壁比的增加, 颗粒出现孔洞、凹陷和褶皱, 颗粒之间发生粘连。

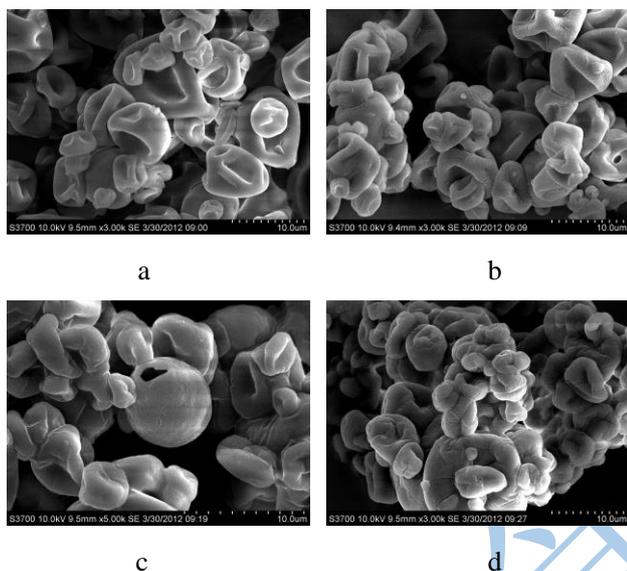


图 3 湿粉微观形态

Fig.3 Morphology of powder stored at 25 °C RH 75% atmosphere with different core/wall ratio

注: a-d 表示芯壁比为 1/2、1/1、3/2、3/1 的样品。

不同芯壁比的湿粉微观形态如图 3 所示。湿粉的微观形态随着芯壁比的增加表现出单个颗粒的减少和粘连、团聚程度的增加。与干粉相比较, 湿粉颗粒松散堆积, 表面出现褶皱 (图 3c、3d)。大片的粘连团聚与油滴渗到颗粒表面有关, 这与其可提取油含量的结果一致。

3 结论

均质压力、入口温度、芯壁比和固形物含量均不同程度地影响喷雾干燥所得微胶囊粉末的溶解性质、包埋性质及潮湿环境中的储藏稳定性。高压均质得到粒径更小的原始乳液, 其干、湿粉末具有更低的表面可提取油及更高的包埋效率; 入口温度对所得粉末的性质影响较小, 但 180 °C 入口温度的干粉具有较好的溶解速率; 芯壁比对原始乳液及其干、湿粉末各项性质都有显著影响, 是配制喷雾干燥原始乳液过程中重

要的参数; 较高的固形物含量可以显著提高包埋效率。此外, 影响喷雾干燥法制备 SPI 稳定乳液的参数还有很多, 所得的粉末性质是这些参数的综合体现。

参考文献

- [1] Dziezak J D. Microencapsulation and encapsulated ingredients [J]. *Food Technology*, 1988, 42(4): 136-141
- [2] Shahidi F, Han X Q. Encapsulation of food ingredients [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1993, 33(6): 501-547
- [3] Gibbs B F, Kermasha S, Alli I, et al. Encapsulation in the food industry: A review [J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 1999, 50: 213-224
- [4] 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
- [5] Seid Mahdi Jafari, Elham Assadpoor, Yinghe He, et al. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying [J]. *Drying Technology*, 2008, 26: 816-835
- [6] Kuang S S, Oliveira J C, Crean A M. Microencapsulation as a Tool for Incorporating Bioactive Ingredients into Food [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2010, 50: 951-968
- [7] Adem Gharsallaoui, Gaelle Roudaut, Odile Chambin, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview [J]. *Food Research International*, 2007, 40: 1107-1121
- [8] 姚翊, 陶宁萍, 王锡昌. 喷雾干燥法制取油脂微胶囊技术研究进展 [J]. *现代食品科技*, 2007, 24(12): 85-89
- [9] 宋健, 陈磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [10] Hogan S A, McNamee B F, O'Riordan E D, et al. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends [J]. *International Dairy Journal*, 2001, 11: 137-144
- [11] Anna Millqvist-Fureby. Surface composition of spray-dried milk protein-stabilised emulsions in relation to pre-heat treatment of proteins [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2001, 21: 47-58
- [12] Utai Klinsorn, Pairat Sophanodora, Pavinee Chinachoti, et al. Characterization of spray-dried tuna oil emulsified in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition [J]. *Food Research International*, 2006, 39, 449-457

- [13] Reineccius G A. Multiple-core encapsulation: The spray drying of food ingredients [M]. Microencapsulation of Food Ingredients, Vilstrup, P., Ed., Leatherhead Food RA Publishing, 2001
- [14] Reineccius, G A. The spray drying of food flavors [J]. Drying Technology, 2004, 22(6): 1289-1324

现代食品科技