

# 热处理对大豆分离蛋白稳定乳液包埋特性的影响

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:** 本实验通过喷雾干燥前对 SPI 溶液 95 °C 15 min 热处理及形成乳液后加入乳糖溶液制备粉末样品, 并将部分干粉储存于 RH 75% 环境中记录其 7 d 内等温吸湿线, 待吸湿稳定后得到湿粉样品, 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 (ME)、溶解速率并用扫描电镜 (SEM) 观察其微观结构。结果表明热处理和加糖处理能显著提高喷雾干燥 SPI 稳定乳液的包埋效率, 高达 98.68%, 相对于未经处理的 SPI 乳液包埋效率高出 1 倍以上, 此外含糖粉末表现出良好的溶解性, 但潮湿环境对其溶解性、包埋效率及微观结构有较大影响。

**关键词:** 大豆分离蛋白; 喷雾干燥; 包埋特性

文章编号: 1673-9078(2012)5-494-498

## Effect of Heat-treat on Encapsulation Properties of Soy Protein Isolate-stabilized Emulsions

LI Xin-rong, TANG Chuan-he

(College of Light Industry & Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Emulsions of soy oil in 95 °C 15 min heat-treated SPI solutions and/or in addition with lactose solution were prepared and subsequently spray-dried to yield powders, some of them were then stored at 75 % relative humidity to record moisture sorption isotherm within 7 days and get sample when equilibrated. The emulsions were characterized by droplet size distribution before spray drying and after dissolution of dry and wet powders. Also moisture content, microencapsulation efficiency (ME), dissolution rates were determined and micro-structure was established by scanning electron microscopy (SEM). It concluded that heat treating and addition with lactose could greatly increase ME of SPI-stabilized emulsions than that of untreated emulsions, which was up to 98.68%, powders containing lactose performed well encapsulation properties but humid atmosphere highly affect them.

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

包埋, 即微胶囊化, 是一种将液体液滴或固体颗粒包裹于包埋介质形成的薄膜的技术<sup>[1]</sup>。被包埋物质称为核心, 食品工业中包括易挥发风味物质<sup>[2]</sup>、维生素<sup>[3]</sup>、油脂固醇类<sup>[4]</sup>、细菌、酶和矿物质等<sup>[5]</sup>; 包埋介质在核心周围形成的结构称为壁材, 壁材能保护核心物质防止腐败降解、限制蒸发或损失并在理想条件下释放, 现主要是天然胶<sup>[6]</sup>、糖类<sup>[7]</sup>、蛋白质<sup>[8,9]</sup>以及一些复合壁材。

虽然许多包埋技术被开发利用, 但在食品工业生产中喷雾干燥仍是最广泛使用的包埋手段<sup>[10]</sup>。用于喷雾干燥的壁材应该表现出良好的溶解性、乳化性并在高浓度时具有较低的粘度<sup>[8]</sup>。蛋白质因其表面活性功能是一种良好的壁材, 其中乳清蛋白和酪蛋白酸钠已

被广泛研究, 但其高原料成本限制了生产消费。大豆是一种来源丰富的优质植物蛋白资源, 若有效改善大豆蛋白的包埋特性及产品的储藏稳定性, 就可以做到一定程度的代换, 从而大大提高包埋技术的实际应用。

本实验研究热处理改善大豆分离蛋白的乳化性进而提高其作为壁材对油脂的包埋效果; 以及在乳液形成后加入乳糖以改善其喷雾干燥所得粉末的重分散性和储藏稳定性。

### 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), 分析纯, 天津市打大茂化学试剂厂; 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

收稿日期: 2012-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (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

高压微射流纳米均质机, 美国 Microfluidics 公司; SD-06 喷雾干燥器, 英国 LabPlant 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

配制 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, 将溶液分为两份, 一份不做处理, 一份经过 95 °C 15 min 水浴, 加热取出后冰浴冷却至室温。按照油与蛋白 1:1 (m/m) 比例加入大豆油, 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 80 MPa 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。将上述两份样品再分成两份, 一份不做处理, 一份以蛋白、油、糖为 3:3:4 (m/m/m) 比例加入溶解的乳糖溶液, 搅拌均匀, 配制出不加热不加糖、加热不加糖、不加热加糖和加热加糖四种样品, 分别编号为 1~4。

将乳液进行喷雾干燥, 选用 0.5 mm 的雾化器喷嘴, 入口温度设为 180 °C, 出口温度不低于 80 °C。喷雾干燥后的粉末收集于密封袋中于 4 °C 干燥器中储存。

### 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, 以蒸馏水作为分散介质, 结果基于颗粒折射率 1.456、颗粒吸收率 0.001 计算。

### 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。可提取油测定在 Hogan<sup>[11]</sup>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, 前后质量差为可提取油含量。

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

### 1.2.4 粉末重分散性

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。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, 记录其在 620 nm 波长下的吸光值随时间的变化<sup>[12]</sup>。

### 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。

### 1.2.7 等温吸湿线

准确称取 0.5 g 粉末于铝盒中, 放置在 25 °C 盛有饱和 NaCl 溶液的干燥器中 (RH 75%), 记录 7 d 内粉末吸湿情况。

### 1.2.8 电镜扫描 (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

### 2.1 粒度

表 1 样品的粒径、水分含量及包埋效率

Table 1 Droplet size distribution, moisture content and ME of all tested samples

样品	原始乳液粒径 $D_{4.3}/\mu\text{m}$	干粉重构乳液粒径 $D_{4.3}/\mu\text{m}$	湿粉重构乳液滴粒径 $D_{4.3}/\mu\text{m}$	干粉水分含量/%	干粉包埋效率/%	湿粉水分含量/%	湿粉包埋效率/%
1	0.356 <sup>a</sup>	1.85±0.29 <sup>a</sup>	14.04±0.57 <sup>a</sup>	3.55±0.55 <sup>ab</sup>	47.81±2.06 <sup>a</sup>	6.91±0.13 <sup>a</sup>	40.38±1.67 <sup>a</sup>
2	0.183 <sup>b</sup>	2.97±0.39 <sup>b</sup>	31.67±2.12 <sup>b</sup>	2.86±0.62 <sup>a</sup>	77.29±2.26 <sup>b</sup>	6.53±0.04 <sup>a</sup>	71.80±1.49 <sup>b</sup>
3	0.368 <sup>c</sup>	0.58±0.00 <sup>c</sup>	8.94±1.44 <sup>c</sup>	4.90±0.50 <sup>b</sup>	90.79±0.99 <sup>c</sup>	5.51±0.40 <sup>b</sup>	40.44±2.20 <sup>a</sup>
4	0.412 <sup>d</sup>	0.45±0.07 <sup>c</sup>	26.15±2.32 <sup>d</sup>	4.06±0.43 <sup>ab</sup>	98.68±0.53 <sup>d</sup>	5.38±0.11 <sup>b</sup>	31.30±4.59 <sup>c</sup>

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)。

4 种样品原始乳液及其干、湿粉末复溶重构乳液的液滴粒径分布如表 1、图 1。4 种样品原始乳液的粒径为 0.18~0.41  $\mu\text{m}$ , 其中经过 95 °C 水浴 15 min 的蛋白完全变性, 分子结构充分展开, 乳化性增强, 能够维持油以较小液滴的状态存在, 因而具有较小的粒径。原始乳液经喷雾干燥成为粉末, 干粉复溶于水得到的

重构乳液粒径均不同程度大于原始乳液, 未在蛋白乳液形成后加入乳糖的样品制得的干粉粒径明显增大, 分别为 1.85 和 2.97  $\mu\text{m}$ , 但加入乳糖的干粉仍具有较小的粒径, 约为 0.5  $\mu\text{m}$ 。湿粉复溶于水的重构乳液粒径更大, 但仅加糖处理的湿粉具有相对较小的粒径, 为 8.94  $\mu\text{m}$ 。粒度测定结果说明对蛋白溶液进行热处

理可以增加其乳化性,使原始乳液更加稳定;而加入乳糖能保持干粉复溶得到的液滴粒径与原始乳液更加接近。

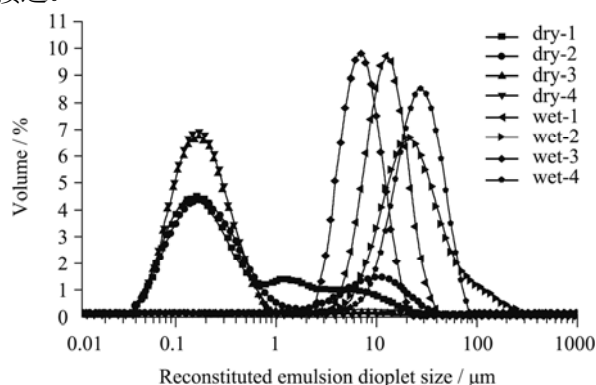


图1 干粉和湿粉重构乳液滴粒度分布

Fig.1 Droplet size distribution of powder stored at

4 °C desiccator and 25 °C RH75 % reconstituted emulsions

注: dry-1、-2、-3、-4 分别表示不加热不加糖、加热不加糖、加热不加糖、加热加糖四种干粉样品, wet-1、-2、-3、-4 分别表示上述四种湿粉样品。

### 2.2 包埋效率

4 种样品干、湿粉末的包埋效率如表 1。未经处理的 SPI 乳液经喷雾干燥所得粉末包埋效率为 47.81%, 仅加入乳糖的样品比仅经过热处理所得粉末的包埋效率高, 分别为 90.79%和 77.29%, 两种处理的叠加得到更高的包埋效率, 为 98.68%。湿粉的包埋效率均不同程度降低, 未加乳糖的样品在潮湿环境中储藏包埋效率稍有减小, 而含糖样品在潮湿环境中包埋效率降低了 2~3 倍, 这是因为乳糖在潮湿环境中吸水降低其玻璃态转化温度而结晶, 进而破坏粉末表面结构导致核心物质损失。

### 2.3 水分含量

原始乳液经喷雾干燥后得到的粉末储藏于 4 °C 干燥器中, 在此储藏环境中, 未含糖干粉的水分含量在 3%左右, 含糖干粉的水分含量大于 4%, 这与低分子量碳水化合物含有更多亲水基团有关<sup>[13]</sup>。在 RH 75% 环境中储藏吸湿稳定后, 未含糖粉末水分含量大于 6.5%, 而含糖粉末水分含量小于 5.5%, 可能是乳糖吸湿结晶对粉末水分含量的影响。

### 2.4 等温吸湿线

4 种粉末在 RH 75%环境中储藏过程中的吸湿情况如图 2。在开始储藏 24 h 内各样品均大幅吸湿, 含糖样品吸湿更剧烈, 但未加乳糖的粉末在大幅吸湿之后基本保持该水分含量, 而含糖粉末则出现吸湿量大幅减小之后再保持水分含量稳定状态。储藏过程中, 未加乳糖的样品始终呈白色粉末状, 虽有团聚结块现象, 但粉末流动性较好且团块易在外力下破碎; 含有

乳糖的粉末在潮湿环境中逐渐由白变黄, 吸湿结块现象严重, 流动性差, 团块坚硬不易破碎。这与 Pia Faldt & Bjorn Bergenstahl<sup>[14]</sup>研究乳糖/酪蛋白酸钠溶液经喷雾干燥所得粉末在 RH 75%环境中储藏 4 d 过程中发现油层包裹粉末表面会减少乳糖重结晶时对水分的吸收这一结果相符。

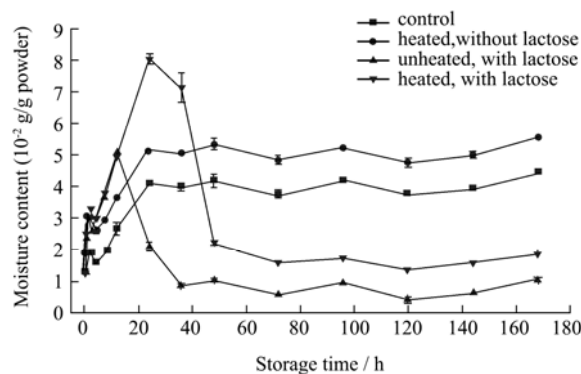


图2 25 °C RH 75%条件下等温吸湿线

Fig.2 Moisture sorption isotherm recorded at 25 °C and RH75% atmosphere

### 2.5 溶解速率

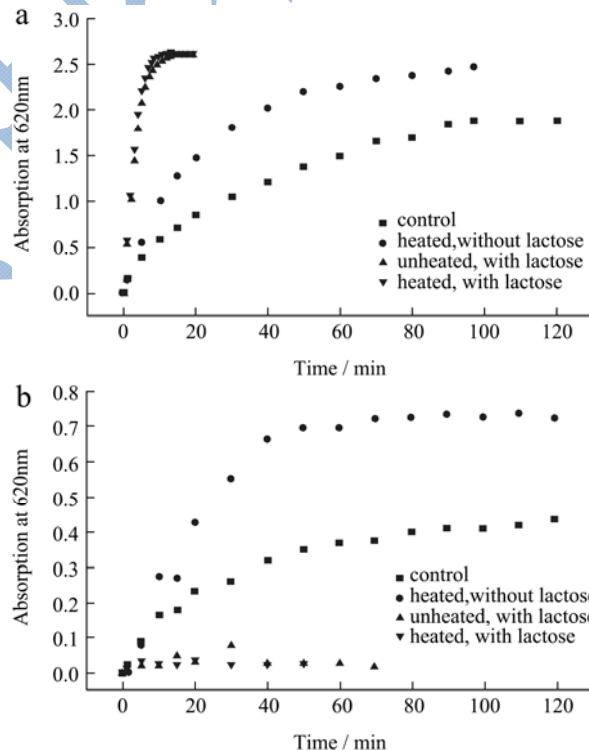


图3 干粉 (a) 和湿粉 (b) 的溶解速率

Fig.3 Dissolution rate of powder stored at 4 °C desiccator (a) and 25 °C RH 75 % atmosphere (b)

4 种样品干、湿粉的溶解速率如图 3。将粉末放在盛有 3 mL 蒸馏水的 1×1 比色皿液面上, 粉末颗粒经过润湿、浸没、分散最终溶于水中, 蒸馏水逐渐由清变浊, 粉末的溶解程度与溶液的浑浊程度成正比, 可用分光光度计测得的吸光值表示。如图 3a, 含有乳

糖的干粉溶解速率大并在 20 min 内达到饱和状态, 仅经热处理的粉末溶解速率居中, 未经处理的粉末溶解速率最低, 在 2 h 内达到平衡, 且其平衡时的吸光值小于含糖干粉溶解饱和时的吸光值, 即未含糖干粉在充分溶解的情况下仍没有含糖干粉分散性好。以上说明在蛋白乳液形成后加入乳糖, 使包裹油滴的蛋白质外壁上附着上了糖分子, 经喷雾干燥后粉末表面也具有乳糖成分, 糖类的高溶解性帮助粉末颗粒更快地完成溶解过程。

由图 3b 所示, 湿粉的溶解速率大大减小, 因为潮湿环境不但使包裹在油滴周围的蛋白质外壁结构发生变化, 失去了表面活性作用, 而且破坏了粉末表面结构, 使油滴流出暴露在粉末颗粒表面, 油是疏水性的, 因而湿粉溶解性变差。相对于含糖干粉的易溶性, 含糖湿粉的溶解速率曲线表现出波动不稳定的状态, 且几乎没有造成比色皿中蒸馏水的浊度变化, 曲线末端的下降趋势反映了不溶解的湿粉颗粒有沉降到比色皿底部的趋势。不含乳糖的湿粉仍具有一定的溶解性, 经过热处理的湿粉溶解速率较大并在溶解 1 h 后基本达到平衡。

2.6 电镜扫描 (SEM)

扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 用来研究喷雾干燥所得粉末的微观结构。图 4、5 分别表示干、湿粉末颗粒在 10 kV 加速电压下放大 2~3 千倍得到的图像。

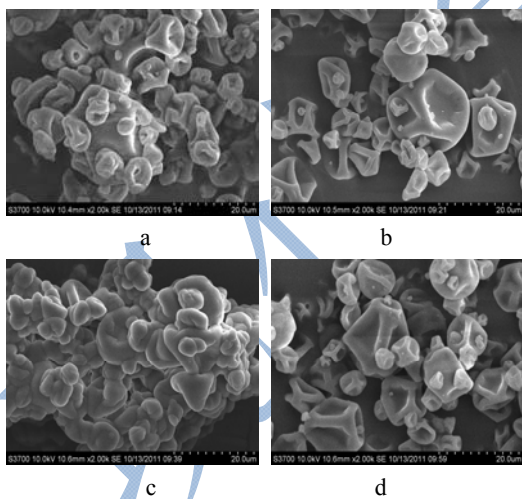


图 4 干粉的微观形态

Fig.4 Micro-structure of powder stored at 4°C desiccators

注: a~d 表示 1-4 号样品。

整体来说, 除仅加入乳糖的样品 (图 4c) 以外其他三种粉末都表现出小颗粒依附在大颗粒表面上, 颗粒之间有明显的界线, 大小颗粒均有凹陷。从未经处理粉末的微观图像 (图 4a) 中可观察到粉末颗粒存在部分孔洞, 这一现象与其较低的包埋效率一致。仅

加入乳糖的样品粉末成团状, 颗粒边缘模糊, 凹陷较不明显, 比其他三种粉末颗粒表面更圆滑, 这可能与加入的乳糖有关。乳糖是一种小分子糖类, 可作为增塑剂减少在干燥过程中出现不规则褶皱, Zhang<sup>[15]</sup>的研究认为塑形剂对球形颗粒形成光滑表面具有重要作用; Bruschi<sup>[16]</sup>在以明胶作为壁材通过喷雾干燥手段包埋蜂胶的实验中, 向明胶中加入甘露醇也得到了表面光滑的颗粒, Bruschi 指出, 小分子量糖类的存在可以保留住一些水分子以抵抗表面压力, 因此可以形成更均一更光滑的外壁。但对比图 4c、d 发现, 乳糖带来的较光滑表面的特点在既经过热处理又加入乳糖的样品中没有体现。

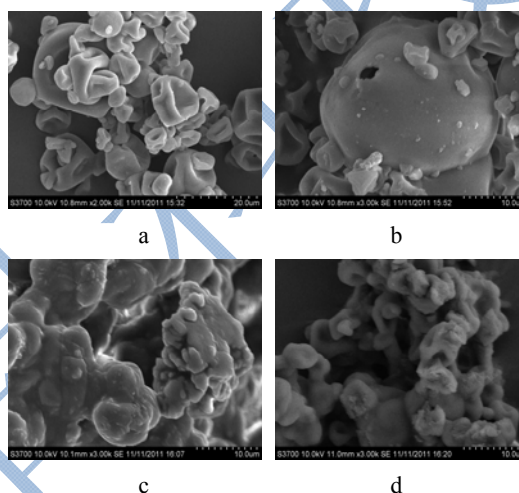


图 5 湿粉的微观形态

Fig.5 Micro-structure of powder stored at 25 °C RH 75% atmosphere

注: a~d 表示 1-4 号样品。

图 5 为 4 种湿粉的微观图像。图 5a 的湿粉外观与图 4a 的干粉外观差别不大, 仅经热处理的湿粉 (图 5b) 颗粒表面有明显的孔洞, 还有部分断层截面, 可以看出潮湿环境对粉末结构的破坏。仅含乳糖的湿粉 (图 5c) 整体呈团状, 比其干粉更加表现出颗粒之间的粘连, 没有清晰的界线, 两种处理叠加的湿粉的微观形态 (图 5d) 表现为粉末颗粒结构的大幅度变形和破坏, 包埋体系崩溃, 这与湿粉包埋效率的测定结果相符。

3 结论

热处理通过改善 SPI 的乳化性从而有效保持较低的原始乳液粒径, 喷雾干燥所得干粉的包埋效率有所提高, 且在潮湿环境中仅略有下降。乳液形成后加入乳糖的干粉具有较快的溶解速率并保持与原始乳液接近的液滴粒径, 包埋效率大幅提高, 但在潮湿环境储藏过程中结块严重, 湿粉复溶性差。热处理和加糖处

理的叠加能将SPI稳定乳液的包埋效率提高1倍以上,但潮湿环境对含糖粉末的包埋效率的降低及其微观结构的破坏较大。

### 参考文献

- [1] S LYoung, X Sarda, M Rosenberg. Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat [J]. Dairy Science, 1993, 76: 2868-2877
- [2] 刘勋,宋正富,胡敏,等.多孔淀粉制备微胶囊化粉末花椒精油的研究[J].现代食品科技,2009,25(4):408-410
- [3] M E Rodriguez-Huezo, R Pedroza-Islas, L A, et al. Microencapsulation by spray drying of multiple emulsions containing carotenoids [J]. Food Engineering and Physical Properties, 2004, 69(7): 351-359
- [4] 刘福斌,张根生,刘广,等.微胶囊化玉米胚芽油粉的研制[J].现代食品科技,2011,27(2):173-177
- [5] Jackson L S, K Lee. Microencapsulation and food industry [J]. Lebensm. Wiss. Technol, 1991, 24: 289
- [6] Young D Kim, Charles V Morr, Timothy W Schenz. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Liquid orange oil emulsion particles [J]. Agric Food Chem, 1996, 44: 1308-1313
- [7] DeZam T G. Food ingredients encapsulation: An overview. In S. J. Risch & G. A. Reineccius (Eds.), Encapsulation and controlled release of food ingredients [J]. ACS symposium series, Washington, DC: American Chemical Society, 1995, 590: 74-86
- [8] Sean A Hogan, Brain F McNamee, E Dolores O'Riordan, et al. Microencapsulating properties of sodium caseinate [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 1934-1938
- [9] Jenny Kartika Rusli, Luz Sanguansri, Mary Ann Augustin. Stabilization of oils by microencapsulation with heated protein-glucose syrup mixtures [J]. JAOCS, 2006, 83(11): 965-972
- [10] Reineccius G A. Spray drying in food flavors [J], ACS Symposium series-American Chemical Society, 1988, 37: 55-66
- [11] Sean A Hogan, Brain F McNamee, E Dolores O'Riordan, et al. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate /carbohydrate blends [J]. International Dairy Journal, 2001, 11: 137-144
- [12] 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
- [13] Ersus S, Yurdagel U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(3): 805-812
- [14] Pia Faldt, Bjorn Bergenstahl. Changes in surface composition of spray-dried food powders due to lactose crystallization [J]. Lebensm.-Wiss.u.-Technol., 1996, 29: 438-446
- [15] Zhang Z-Y, Ping Q-N, Xiao B. Microencapsulation and characterization of tramadol-resin complexes [J]. Journal of Controlled Release, 2000, 66(2-3): 107-113
- [16] Bruschi M L, Cardoso M L C, Lucchesi M B, et al. Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: preparation and characterization [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 264(1-2): 45-55