

# 天然皂皮皂苷稳定高载量 南极磷虾油粉的制备及其特性研究

李金玉<sup>1</sup>, 陈小威<sup>2</sup>, 杨晓泉<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

**摘要:** 南极磷虾油作为一种新型的海洋功能性油脂备受关注, 具有极高的市场价值。然而, 南极磷虾油的氧化以及不友好风味极大限制了其在食品、医药等行业的应用。本研究利用天然皂皮皂苷(QS)作为乳化剂, 通过喷雾干燥法制备南极磷虾油微胶囊油粉, 并结合油相结构化等手段改善其风味以及抗氧化特性。与商品对照的磷虾油粉相比, QS可稳定制备得到高载量(75%)的粉末油脂, 其包埋率达到了90.01%。与商业磷虾油粉对比, 使用QS可以有效掩蔽其腥味, 在添加结构剂后其风味仍可以得到改善, 添加植物甾醇和谷维素的效果最好。不仅如此, 使用QS制备的油粉其氧化稳定性较商业磷虾油粉的稳定性要好, 添加抗氧化剂后氧化稳定性较好, 添加抗坏血酸棕榈脂的样品氧化稳定性最好。本产品具有良好的温度稳定性(120℃, 30min)、盐离子稳定性(500mM)及pH稳定性(pH3~11)。通过添加食品级的SiO<sub>2</sub>可进一步改善其流动性和速溶性。

**关键词:** 南极磷虾油; 油粉; 皂皮皂苷; 微胶囊; 高载量

文章编号: 1673-9078(2020)01-206-213

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.1.029

## Preparation and Characteristics of High-oil-load Antarctic Krill Oil Powder Stabilized by Natural Quillaja Saponin

LI Jin-yu<sup>1</sup>, CHEN Xiao-wei<sup>2</sup>, YANG Xiao-quan<sup>1</sup>

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

(2.College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Antarctic krill oil has attracted much attention as a novel marine functional oil with a very high market value. However, their susceptibility to oxidation and unpleasant flavour has greatly limited their applications in food, medicine and other industries. In this study, antarctic krill microcapsule oil powder was prepared by spray-drying and using natural saponins (QS) as the emulsifier, and its flavour and antioxidant properties were improved through oil phase structuring. Compared with the commercial krill oil powder, QS could stabilize the feed to enable the production of high-oil-load (75%) powder with the encapsulation rate up to 90.01%. Compared with the commercial krill oil powder, the use of QS could effectively mask its fishy smell. Its flavor could still be improved after the addition of a structurant, with phytosterol and oryzanol being the most effective. Moreover, the oxidation stability of the oil powder prepared using QS was higher than that of the commercial krill oil powder. Adding the antioxidant improved oxidation stability, with the addition of ascorbyl palmitate leading to the highest oxidation stability. The product obtained in this study possesses good thermal stability (120 °C, 30 min), salt ion stability (500 mM) and pH stability (pH 3~11). The addition of food grade SiO<sub>2</sub> could further improve fluidity and fast-dissolving properties.

**Key words:** antarctic krill oil; oil powder; saponin; microencapsulation; high loading

南极磷虾油是从南极磷虾(*Euphausiasuperba*)中提取的脂质, 主要成分包括: 甘油酯、磷脂、虾青素、甾醇等; 其中磷脂含量可达20.4%~32.7%<sup>[1]</sup>, 其中虾

收稿日期: 2019-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31801461; 31771923); 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室开放基金(KL-2018-09)

作者简介: 李金玉(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 植物蛋白工程

通讯作者: 杨晓泉(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 植物蛋白质的开发与利用

青素含量高达300mg/kg<sup>[2]</sup>; 南极磷虾油中还含有丰富的 $\omega$ -3系列多不饱和脂肪酸(DHA、EPA), 且以磷脂形式存在而易吸收, 人体吸收率远高于鱼油和海藻油<sup>[3,4]</sup>。因此, 磷虾油有着独特的结构与功能(如易吸收、降血脂、降血压等)而日益受到关注。然而, 不饱和脂肪酸极易氧化变质性造成磷虾油品质下降, 且腥味较重, 限制了其在食品、医药领域的应用。

目前, 在我国市场上南极磷虾油产品主要为软胶囊产品, 品种成分单一。因此增加南极磷虾油产品种

类,改善配方,提高食品中的应用范围,对扩大南极磷虾油的市场,实现南极磷虾油产品的产业化生产,具有重大意义。为了南极磷虾油的开发和利用,可采用微胶囊化技术将磷虾油制备转化为粉末状(油粉),既可保护磷虾油不被氧化,又方便运输和贮存,同时可以掩蔽令人不愉快的气味或味道。

在我国,对南极磷虾油资源的开发利用尚处于起步阶段,且微胶囊粉中的磷虾油含量较低,限制了其在特定应用强化食品中的应用。加快推进南极磷虾油资源开发的技术研究,制备高含量的磷虾油粉可以扩大磷虾油应用范围,实现对南极磷虾油资源的产业化生产。

目前,国内制备微胶囊的方法主要有复合凝聚法<sup>[5]</sup>、锐孔法<sup>[6]</sup>、喷雾干燥法<sup>[7]</sup>等。喷雾干燥法是液态油脂粉末化最常用的方法。喷雾干燥法制备的微胶囊具有纯度高、分散性好、溶解性高、成本低、易于运输保藏等优点<sup>[8-10]</sup>。壁材的选择对液态油脂的粉末化至关重要。传统壁材应用较多如明胶、酪蛋白酸钠、阿拉伯胶、辛烯基琥珀酸淀粉钠等,但往往得到的微胶囊产品含量较低,不适于高含量产品的制备<sup>[11]</sup>。另外,蛋白类壁材的产品流动性、水溶性相对较差,尤其是不利于冷水中的快速分散溶解,极大的影响了产品的使用效果<sup>[12]</sup>。因此,制备高含量的磷虾油微胶囊粉剂,选择合适的壁材对微胶囊粉末化技术最为关键,它直接决定了油粉的包埋效果、产品的特性以及应用稳定性。

皂皮皂苷(QS)是一种天然非离子型表面活性剂。目前已有大量研究表明 QS 具有强的油水界面自组装行为,已被应用于海藻油的纳米包封、油凝胶的制备等<sup>[13]</sup>。前期研究还发现 QS 成分具有一定的抑制油脂氧化的作用。基于此,本研究拟利用 QS 作为天然乳化剂包封磷虾油,通过喷雾干燥制备高荷载量的磷虾油粉,与此同时,考察不同的抗氧化剂和内相油脂结构化方式提高磷虾油的抗氧化性和风味感知特性;随后对得到的高载量磷虾油粉的酸碱、高盐和高温下的稳定性进行了系统考察;最后为了提高油粉的水中溶解特性,添加一定量的二氧化硅加以改善。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

南极磷虾油(从南极磷虾粉提取精制)由南极维康生物技术有限公司提供;皂皮皂苷(QS)、辛烯基琥珀酸淀粉钠:宜瑞安食品配料有限公司;单硬脂酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、52度分提棕榈油;益海嘉里

(上海)研发中心有限公司;生育酚(VE)、抗坏血酸棕榈酸酯(AP):益海嘉里粮油工业有限公司;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

IKA T25 数显型分散机,艾卡(广州)仪器设备有限公司(IKA 中国);M-110EH30 高压微射流均质机,美国 Microfluidics International Corporation 公司;B-290 喷雾干燥仪,瑞士步琦(BUCHI)实验室技术服务有限公司;Malvern Nano-ZS 纳米粒度电位仪,英国 Malvern 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 粉末油脂的制备

乳液制备:将皂树皮提取物(20 g)加入纯净水中,搅拌使其完全分散溶解,备用;将天然维生素 E 和抗坏血酸棕榈酸酯与南极磷虾油搅拌混合,配制成油相;将 12 g 油相加入到上述备用的皂树皮提取物溶液后 6000 r/min 条件下高速搅拌剪切 3 min;然后采用 75 MPa 高压微射流处理三次,得到纳米级乳液。

粉末油脂的制备:在进风温度 140 °C,出风温度 70 °C 的条件下喷雾干燥制得粉末油脂产品。

#### 1.3.2 乳状液粒径与电位的测定

将油粉复溶于去离子水中,按质量比 1:200 进行分散,采用 Malvern Nano-ZS 纳米粒度电位仪测定粒径分布及  $\delta$ -电位。折射率设置为 1.763,折射率为 1.33,测试温度为 25 °C。

#### 1.3.3 微胶囊微结构的观察及流动性测定

采用 GB 11986-89 测定油粉的休止角,表征产品流动性。

用微胶囊粉末置于扫描电镜样品台上,吹去多余粉末,通过离子溅射仪进行表面喷金,用扫描电子显微镜在 15 kV 加速电压下观察其微结构形态。

#### 1.3.4 包埋率的测定

总油的提取:采用氯仿-甲醇提取法<sup>[14]</sup>:称取粉末油脂样品 10 g 左右,依次加入 20 mL 甲醇、50 mL 氯仿,在 53 kHz、25 °C 条件下超声 5 min,过滤后取滤液在 45 °C 抽真空旋蒸至恒重。采用包埋率这一指标对南极磷虾油微胶囊化效果进行评价,公式如下:

$$\text{包埋率}/\%=(1-\text{表面油含量}/\text{总油含量})\times 100\%。$$

表面油提取方法:精确称取质量 M (约 1 g~2 g) 的微胶囊产品,用 30 mL 乙醚准确浸提 1 min 后,立即抽滤,用 20 mL 乙醚洗涤滤渣,收集滤液,将滤液真空浓缩即得到表面油,其质量记做 m (g)。

$$\text{表面油含量}/\%=m/M\times 100\%$$

### 1.3.5 粉末油脂复原乳状液性能测定

称取 25 mg 粉末油脂样品于 10 mL 水中, 手动摇晃 30 s, 观察复原乳状液色泽是否均匀, 并进行粒径与电位的测定。

### 1.3.6 贮藏稳定性

过氧化值 PV 测定: (1) 每次取样 0.100 g 于 2 mL 离心管中, 加入 1.5 mL 异辛烷/异丙醇的混合液 (3:1, V/V) 后涡旋混合震荡 20 s (5 次); (2) 3400 r/min 离心 2 min, 取上清液 200  $\mu$ L 加入到 2.8 mL 甲醇/正丁醇混合液中 (2:1, V/V) 涡旋混合; (3) 相溶液中加入 15  $\mu$ L 3.94 M 的硫氰酸铵和 15  $\mu$ L 的亚铁溶液 (由 0.132 M 的 BaCl<sub>2</sub> 和 0.144 M 的 Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合后同 2 一起离心, 用上清液); (4) 涡旋混合后避光平衡 20 min, 在 510 nm 测吸光值。

己醛测定: 60  $^{\circ}$ C 平衡 20 min, 取 1500  $\mu$ L 顶空气体进 GC-FID, GC 方法用 W-3 法<sup>[15]</sup>。己醛在 7.5 min 出峰。

### 1.3.7 挥发性物质测定

将待测油粉转移至 20 mL 顶空瓶并密封。在 CTC 前处理孵化器中 40  $^{\circ}$ C 孵化 20 min, 并伴随 500 rpm 转动。1.0 mL 的顶空气体直接转移到备有 HP-5 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm id) 的 GC 进样口中, 并以火焰离子化检测器 (FID) 检测。进样口和 FID 温度为 250  $^{\circ}$ C。柱箱温度编程如下: 4  $^{\circ}$ C/min 在第一阶段从 40  $^{\circ}$ C (保持 4 min) 增加到 50  $^{\circ}$ C, 然后以 5  $^{\circ}$ C/min 的速率升至 100  $^{\circ}$ C, 然后再以 8  $^{\circ}$ C/min 的速度升至 230  $^{\circ}$ C, 最后 230  $^{\circ}$ C 保持 8 min。氢气和空气流量分别为 35.0 mL/min 和 300 mL/min。氮气的载气量为 1.0 mL/min, 分流比为 1:1。

### 1.3.8 环境胁迫稳定性

温度胁迫: 将 25 mg 油粉溶于 10 mL 去离子水中的玻璃瓶中并密封, 分别保存在 25  $^{\circ}$ C、60  $^{\circ}$ C、80  $^{\circ}$ C、100  $^{\circ}$ C 和 120  $^{\circ}$ C 的烘箱中, 处理 30 min 后取出观察外观变化并采用 Zeta 激光纳米粒度分析仪测定粒径大小和电位。此外, 处理后的分散液常温储存一个月观察。

酸碱胁迫: 将 25 mg 油粉溶于 10 mL pH 为 3、5、7、9、11 的去离子水溶液中, 静置其中 24 h 后观察外观变化并测定粒径大小和电位。

离子强度胁迫: 将 25 mg 油粉溶于 10 mL NaCl 浓度为 100、200、300、500 mM 的去离子水溶液中, 静置其中 24 h 后观察外观变化并测定粒径大小和电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高荷载磷虾油粉的形成与微结构

在食品工业中, 理想的微胶囊壁材应具备如下特性: (1) 安全、可食并符合食品卫生法和食品添加剂标准, 价格低廉、供应稳定; (2) 能与芯材相配伍且不发生化学反应; (3) 具有一定的强度与力学性能; (4) 有适当的溶解性、流动性、乳化性、渗透性和稳定性等<sup>[16]</sup>。壁材的组成和选择对磷虾油微胶囊的性质至关重要, 也是获得高包埋率、性能优越的微胶囊产品的重要条件之一。传统磷虾油微胶囊的壁材的物质主要为糖类(麦芽糊精、 $\beta$ -环糊精、淀粉、胶类等)、蛋白质(大豆蛋白、乳清蛋白、酪蛋白、明胶等)或其复合物<sup>[16]</sup>。

皂皮皂苷(QS)具有双亲特性使 QS 在界面形成纤维网络化多层膜, 使 QS 有优越的乳化性<sup>[17,18]</sup>, 并且 QS 在油水界面形成的界面膜在膨胀和剪切变形中具有高弹性<sup>[19-22]</sup>。这些特性都使得乳液在脱水过程中减少乳滴的破裂和液体油的外漏。因此 QS 具有高潜质的作为微胶囊壁材。如图 1 所示, QS 稳定的磷虾油粉与商业对照的磷虾油粉一样, 均外观都呈橙黄色。QS 油粉无明显漏油现象, 表面干燥且堆积紧实, 说明 QS 乳液在喷雾干燥高温条件下仍然能够保持完整结构。

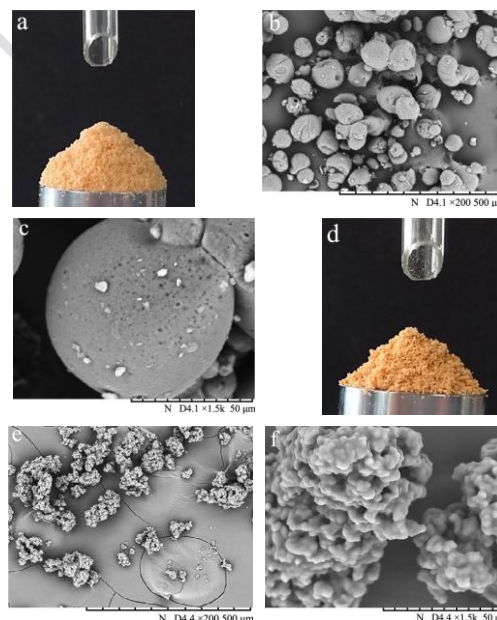


图 1 商业对照磷虾油粉 (a、b、c) 以及 QS 稳定磷虾油粉 (d、e、f) 的外观和微结构

Fig.1 Oil powder appearance and SEM (a, b, c) for control (d, e, f) for QS-krill oil powder

为进一步考察其微结构, 采用扫描电镜对商业磷虾油微胶囊和 QS 稳定磷虾油粉进行微观结构分析, 结果如图 1 所示。对照样品微胶囊呈圆形, 表面粗糙, 有明显的空洞; 而 QS 乳化制备的样品颗粒较小, 相

互黏附在一起，这可能是由于表面含油量高的原因。如表 1 中的磷虾油粉表面油、总油和包埋率可知，QS 乳化制备的油粉含油量高达 75%，其是传统商业磷虾油粉（17%）的 4.4 倍。相对于商业产品的磷虾油粉，QS 稳定的磷虾油粉表面油含量虽然高，但是其总油含量高达 75%，包埋率达到 90.01%。这显著高于乳清分离蛋白（76.45%±1.96%）、酪蛋白酸钠（76.03%±1.27%）、硬脂酸（78.82%±1.35%）以及玉米醇溶蛋白（63.95%±1.56%）为壁材稳定磷虾油粉微胶囊<sup>[23]</sup>。从

表 1 磷虾油粉表面油、总油和包埋率以及复溶后的粒径分布

Table 1 Surface oil, total oil, embedding oil and particle size distribution of krill oil microcapsules

油粉	总含油量%	表面油含量%	包埋率%	复溶粒径/nm	分散系数 DPI
QS 稳定磷虾油粉	75	7.44	90.01	182.3±1.15	0.293±0.018
商品磷虾油粉	17	3.54	79.18	921±43.4	0.680±0.129

## 2.2 高荷载油粉的水溶特性

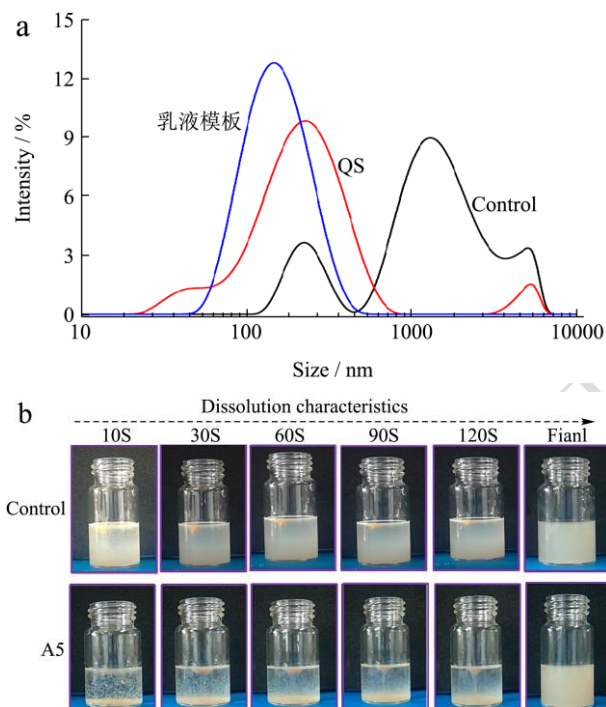


图 2 (a) QS 乳液前体、干燥后油粉以及对照磷虾油粉复溶后的粒径分布；(b) QS 稳定的磷虾油粉和对照磷虾油粉的水溶特性

Fig.2 (a) Partile size of emulsion and redissolve particle size; (b)

### Ddisslution characteristics of krill oil power

通过将油粉溶于水中考察其水溶特性。由图 2a 可知 QS 包封的油粉在水中分散后粒径与商业对照的磷虾油相对较小且分布更加均匀，这对油粉复水后的稳定性至关重要，可以提供长期的稳定性。采用 QS 制备的磷虾油粉其良好的复溶特性并具有纳米级的尺度范围，还可提供良好的透明性，可用于功能性透明饮料的开发中。然而，QS 包封的油粉在水中的速溶

性较差图 2b，这主要是因为 QS 制备的油粉表面油含量要高于商业对照的磷虾油粉的表面油含量（表 1），导致颗粒间的聚集不易分散。为了改善磷虾油粉的水中分散性，研究了可食性的 SiO<sub>2</sub> 颗粒的效果。如图 3 所示，可以看出其速溶性得到了明显的改善。与图 2 中低荷载磷虾油粉的水溶性相比，虽然具有高荷载量的油但仍具有可相媲美水中速溶性。

性较差图 2b，这主要是因为 QS 制备的油粉表面油含量要高于商业对照的磷虾油粉的表面油含量（表 1），导致颗粒间的聚集不易分散。

为了改善磷虾油粉的水中分散性，研究了可食性的 SiO<sub>2</sub> 颗粒的效果。如图 3 所示，可以看出其速溶性得到了明显的改善。与图 2 中低荷载磷虾油粉的水溶性相比，虽然具有高荷载量的油但仍具有可相媲美水中速溶性。

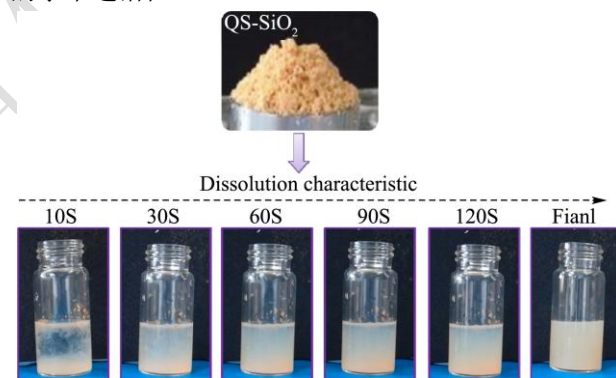


图 3 食品级 SiO<sub>2</sub> 加入对 QS 稳定磷虾油粉外观以及水溶性的影响

Fig.3 Effect of SiO<sub>2</sub> addition on appearance and instant solubility of QS stabilized krill oil powder

## 2.3 高荷载油粉的风味与氧化改善

常用商业乳化剂虽能制备稳定乳液模板，但实现不了脱水干燥微胶囊化，如辛烯基琥珀酸改性淀粉、酪蛋白、三聚甘油单硬脂酸酯，阿拉伯胶、环糊精、乳清粉、乳糖等。稳定的乳剂是成膜的前提，本研究中对比了传统乳化剂（如辛烯基琥珀酸改性淀粉、酪蛋白、三聚甘油单硬脂酸酯，阿拉伯胶、环糊精）制备 75% 油含量的油粉时发现，这些传统乳化剂虽然都能稳定形成纳米级的乳液前提，然而在喷雾干燥过程



中均不能维持界面膜的稳定性，而无法实现为南极磷虾油的粉末化。我们前期研究证明 QS 在油水界面的诱导下会在界面发生纤维化自组装形成网络化的界面“褶皱”膜<sup>[24]</sup>。这种界面膜的形成有效降低了界面渗透性，并可稳定制备油凝胶<sup>[25]</sup>。因此使用 QS 稳定磷虾油不仅能够实现南极磷虾油粉的微胶囊化，还可以在在一定程度上改善磷虾油粉的风味，掩蔽其不友好风味。

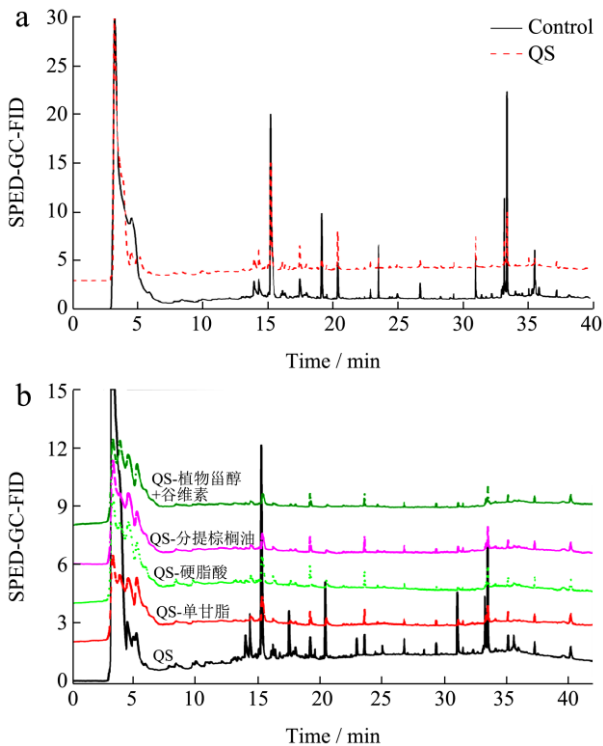


图 4 (a) 商业对照磷虾油粉与 QS 稳定磷虾油粉的挥发性强度对比；(b) 不同油脂结构剂对 QS 稳定磷虾油粉挥发性强度的影响

Fig.4 Analytical-ion chromatogram for GC-MS of oil powder (a for Control and QS; b for different grease structuring agent)

采用 SPED-GC 的方法对磷虾油粉进行气相检测，测定其挥发性气体的特性。通过图 4a 可以看出，采用 QS 稳定的磷虾油粉其挥发性物质的强度比商业对照的磷虾油粉要低的多。这是因为 QS 的界面组装特性赋予了乳液界面较强的界面阻碍传质性<sup>[26]</sup>。因此可以包封不友好的风味，改善风味的感知。为了提高磷虾油粉的风味感受，采取内相油脂结构化的方式改善其风味，并提供附加功能。在乳化过程中加入单甘脂、硬脂酸、分提棕榈油与植物甾醇进行结构化，从图 4b 中可以看出对磷虾油结构化处理，可以有效改善其风味特性，磷虾油粉挥发性气体的强度有效降低。因此对磷虾油结构化处理可以有效改善其风味特性。而磷虾油的结构化处理过程中对 QS 基乳液并没有影响，不会降低产品的磷虾油含量。

除了磷虾油风味外，其易氧化也称是被消费者接

受的一大瓶颈。磷虾油中富含不饱和脂肪酸，不饱和脂肪酸易氧化，生成氢过氧化物 (POV)。氢过氧化物可迅速分解为二级产物：醛、酮、醇和碳氢化合物等，而这些物质使油脂产生哈喇味，最终导致油脂不可食用。尽管微胶囊可以延缓芯材油脂的氧化，但是表面积的增加在一定程度上促进了油脂的氧化。为了进一步降低多不饱和油脂的氧化速率，本研究比较了不同抗氧化剂的抗氧化效果可以看出。图 5a 为磷虾油粉 60 °C 温度诱导下 POV 随诱导时间的变化趋势。从图 5 中可以看出，抗氧化剂的加入可以明显的减缓油脂的氧化，其中抗坏血酸棕榈酯的效果显著的优于生育酚 (V<sub>E</sub>)。此外，两者对磷虾油的抗氧化不存在协同作用。

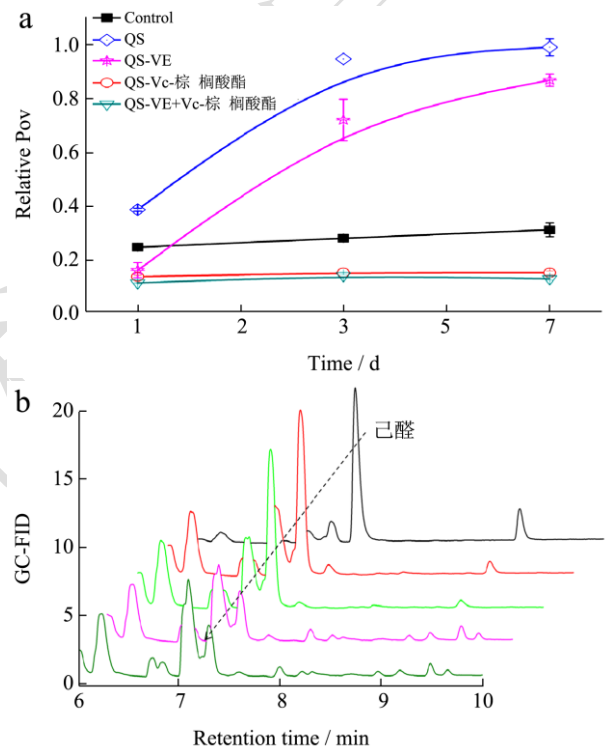


图 5 QS 稳定磷虾油粉及不同抗氧化剂对油粉 POV (a) 和己醛 (b) 的变化趋势

Fig.5 The POV (a) and hexane (b) trend of krill oil and krill oil microcapsules with different antioxidants

研究发现添加  $\alpha$ -生育酚和抗坏血酸棕榈酯对磷虾油微胶囊均有一定的抗氧化作用，而且后者的抗氧化效果较好。抗坏血酸棕榈酯极难溶于水和植物油中，可能是其富集在界面上强化了内向中不饱和油脂的抗氧化性。大量的研究表明，通过界面工程将抗氧化剂富集在界面上能延缓乳液体系中油脂的氧化<sup>[26]</sup>。相对于在纯磷虾油体系中，脂溶性的抗氧化剂(如 V<sub>E</sub>、迷迭香提取物)对南极磷虾油的抗氧化剂效果强于抗坏血酸棕榈酯<sup>[27]</sup>。此外，抗坏血酸棕榈酯作为我国唯一可用于婴幼儿食品的抗氧化剂，可用于婴儿配

方食品、幼儿配方食品、学龄前儿童配方食品中。因此可以使用抗坏血酸棕榈酸酯作为抗氧化剂添加到磷虾油粉中，提高其抗氧化性。

## 2.4 环境胁迫下的物理稳定性

### 2.4.1 酸碱强度对油粉水溶液稳定性的影响

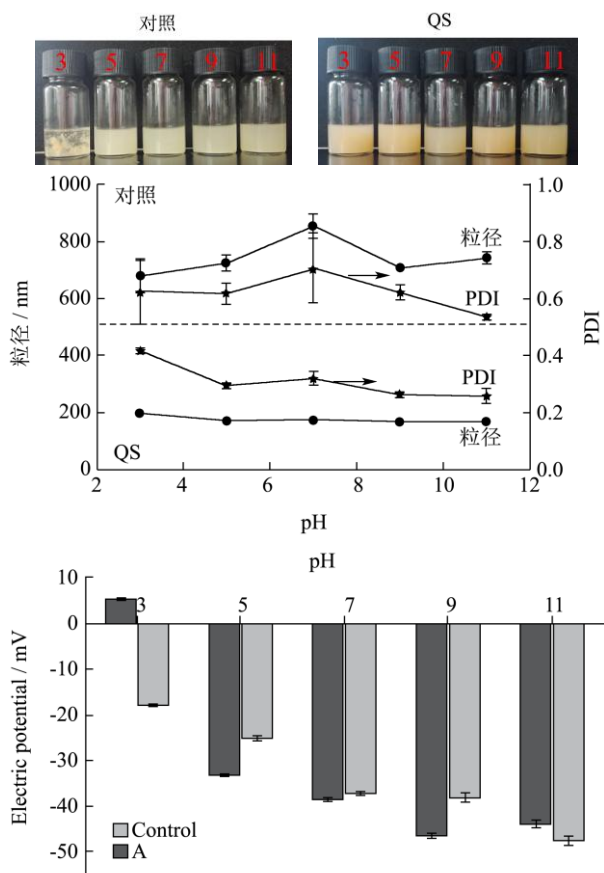


图6 商业对照磷虾油粉与QS稳定磷虾油粉在不同pH环境中的稳定性、粒径、分散系数以及电位变化

Fig.6 Partcile size and Zeta potential of krill oil powder at different pH

通过对比磷虾油粉在不同 pH 环境中的粒径及分散系数可以看出(如图6),商业对照的磷虾油粉在不同 pH 环境下,粒径变化较大且分散稳定性也有一定变化,这说明商业对照的磷虾油粉受 pH 影响较大。而采用 QS 稳定的磷虾油粉在不同 pH 环境中,粒径较小且基本没有变化,分散性良好。二者在不同 pH 中其所带电荷也呈现出不同的规律。商业对照的模板在 pH=3 时,带有正电荷且电荷数小,离子间相互排斥作用小,不稳定容易产生聚集。但是在其他 pH 下均带负电荷,电荷数大,较稳定。商业磷虾油粉是采取蛋白和淀粉混合制备而来,更容易受到酸碱环境的影响。从图6上也可以看出商业对照的磷虾油在 pH=3 时会出现聚集现象,这可能是因为在低 pH 时,达到

了蛋白质的等电点。而 QS 稳定的磷虾油粉,其电荷变化不大,且带有较高的负电荷,离子间斥力较大,不易产生聚集,稳定性良好。因此, QS 稳定的磷虾油粉具有宽范围的 pH 稳定性,因此可以用在酸性食品和饮料中。

### 2.4.2 盐离子强度对油粉水溶液稳定性的影响

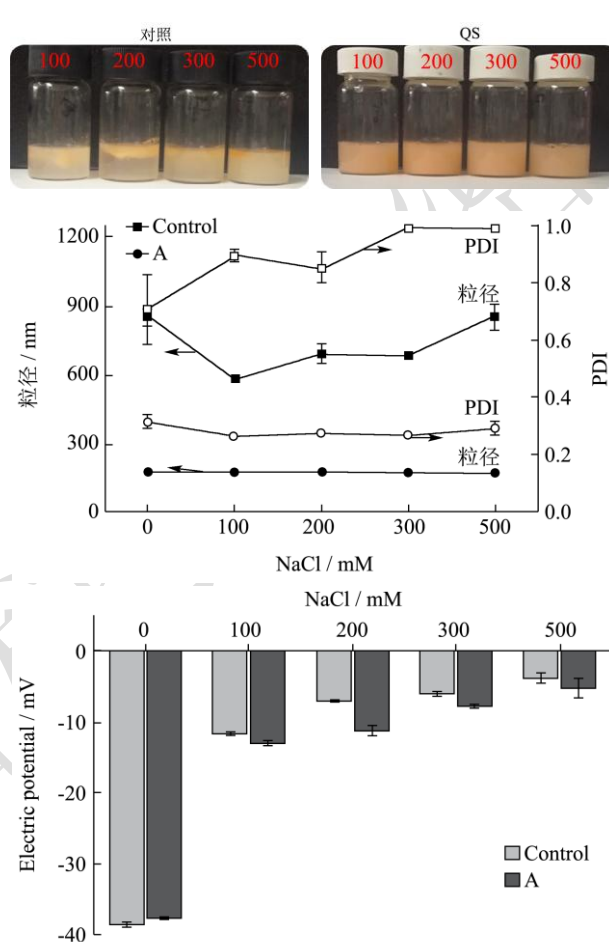


图7 商业对照磷虾油粉与QS稳定磷虾油粉在不同盐离子强度(NaCl)环境中的稳定性、粒径、分散系数以及电位变化

Fig.7 Partcile size and Zeta potential of krill oil powder at different ionic strength

离子强度稳定性影响油粉在乳品、奶粉、饮料等食品中应用特性。通过用一定浓度的 NaCl 溶液代替纯水测定其微乳粒径及电位来判断盐离子强度对油粉水溶液的稳定性。由图7中的粒径图及分散图可以看出随着盐度的增加, QS 稳定的磷虾油粉微乳粒径几乎没有变化。这表明水相中离子的强度不能很大程度影响 QS 磷虾油乳液的稳定性。商业对照的磷虾油粉对盐较为敏感而呈现不稳定性: 随时盐粒子浓度的增加, 粒径极具增加, 且分散系也逐渐变差。从图7中也可以看出, 商业对照的磷虾油已经产生了聚集现象, 而 QS 磷虾油粉没有产生聚集。

### 2.4.3 温度对油粉水溶液稳定性的影响

温度处理是食品加工（如灭菌）过程中最为常见的工序。通过对磷虾油粉的复溶液不同温度下的处理（如图 8）可知，对照磷虾油粉中的大分子稳定剂对温度极为敏感（出现聚集），而 QS 稳定的油粉在 25~120 °C 下处理 30 min 后无显著的外观变化。虽然在 100 °C 处理下对照样品保持稳定，然而在放置 30 天后也是出现了聚集现象。相对应的，QS 稳定油粉的复溶液 30 天后依旧保持稳定状态。QS 稳定油粉具有不同杀菌方式下的稳定性。

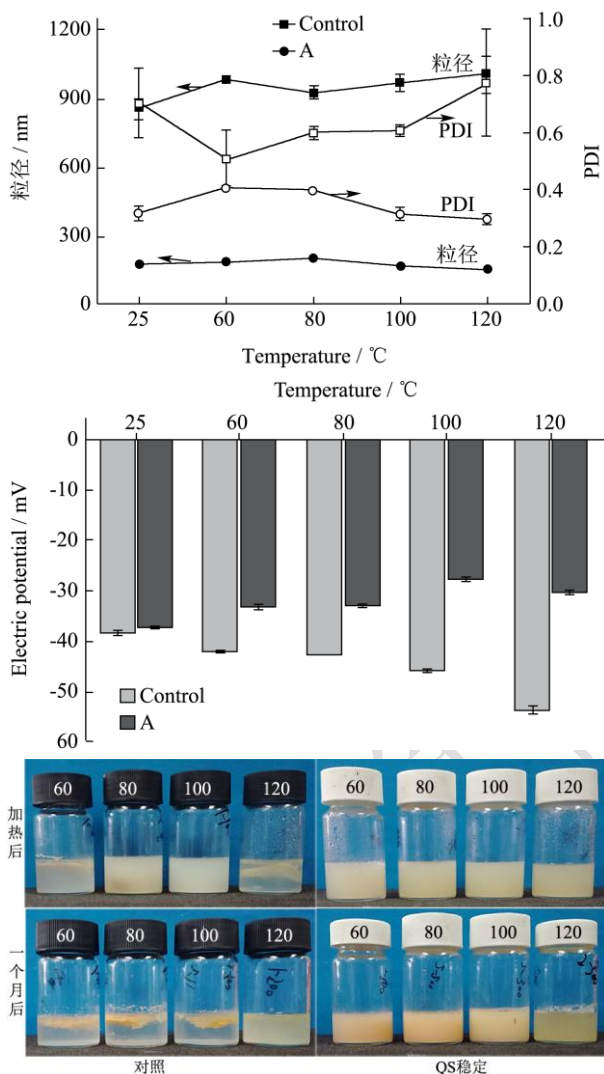


图 8 商业对照磷虾油粉与 QS 稳定磷虾油粉在不同温度处理后的稳定性、粒径、分散系数以及电位变化。

Fig.8 Partcile size and Zeta potential of krill oil powder at different temperature

QS 作为天然小分子对温度不敏感，使得 QS 为乳化剂制备油粉的复溶液带有高程度负电荷，互相排斥不会产生聚沉现象，并且由于纳米乳粒径较小，受到重力作用较弱，布朗运动可以使其平衡，具有较好的稳定性；然而，传统淀粉与蛋白混合为乳化剂制备的油粉复溶液对温度敏感，易变性且电荷较低，相互排

斥作用较弱，易出现聚集现象，产生沉淀。

### 3 结论

3.1 利用皂皮皂苷（QS）界面组装特性制备磷虾油乳液，并采用喷雾干燥法将其微胶囊化，制备成高含量磷虾油粉。QS 在油水界面发生的纤维自组装特性形成的网络膜，有助于形成稳定的乳液，经过微胶囊化后，其含油率高达 75% 是商业磷虾油粉的 4 倍，其包埋率高达 90.01%。其高油含量使得磷虾油粉粉末颗粒聚集在一起，同时也使其溶解性降低，添加可食用 SiO<sub>2</sub> 颗粒可以有效改善其溶解性。使用 QS 制备高油含量的磷虾油粉可以有效掩蔽其不友好风味，通过油脂内相结构化的策略能够掩蔽磷虾油所带来的不友好风味。此外，添加不同的抗氧化剂均能达到提高其抗氧化效果，其中添加抗坏血酸棕榈酸酯的样品抗氧化性最好。且由于 QS 的两亲性，使得 QS 制备的磷虾油粉在复溶后，有一个良好的宽 pH 稳定性，高温稳定性及盐离子稳定性。

3.2 综上，天然皂皮皂苷稳定高油含量的磷虾油粉可以用作保健品、食品以及医药产品的添加剂。如固体饮料、压片制剂、糖果等的营养强化剂。而 QS 稳定的磷虾油粉油含量高（75%）、包封率高（90.01%）、稳定性、流动性、速溶性好，复溶后以纳米微粒的形式分散到水中，长期储存无析油、沉淀等现象发生。该油粉可应用于奶粉、饮料、片剂、烘焙等领域中。

### 参考文献

- [1] Gigliotti J C, Davenport M P, Beamer S K, et al. Extraction and characterisation of lipids from Antarctic krill (*euphausia superba*) [J]. Food Chemistry, 2011, 125(3):1028- 1036
- [2] Ali-Nehari A, Kim S B, Lee Y B, et al. Characterization of oil in cludingastaxanthin extracted from krill (*euphausia superba*) using supercritical carbon dioxide and organic solvent as comparative method [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(3): 329-336
- [3] Tou J C, Jaczynski J, Chen Y C. Krill for human consumption: nu-tritional value and potential health benefits [J]. Nutrition Reviews, 2007, 65(2): 63-77
- [4] 冯迪娜,袁玥,朱晓丽.南极磷虾油生理功能的研究进展[J]. 食品研究与开发,2015,36(7):115-117  
FENG Di-na, YUAN Yue, ZHU Xiao-li. Research progress on physiological function of Antarctic krill oil [J]. Food Research and Development, 2015, 36(7): 115-117
- [5] 路宏波,张冲,冯岩,等.复合凝聚法制备鱼油微胶囊技术的研究[J].食品工业科技,2008,6:120-123

- LU Hong-bo, ZHANG Chong, FENG Yan, et al. Study on preparation of fish oil microcapsules by compound coagulation [J]. Food Industry Technology, 2008, 6: 120-123
- [6] 方承志,张曼琳,方翔,等.鱼油微胶囊食品的开发与研究[J].广西轻工业,1998,4:28-31
- FANG Cheng-zhi, ZHANG Man-lin, FANG Xu, et al. Development and research of fish oil microcapsule food [J]. Guangxi Light Industry, 1998, 4: 28-31
- [7] 涂宗财,张朋,王辉,等.鱼油纳米脂质体的制备及其性质测定[J].食品与发酵工业,2013,39(2):50-55
- TU Zong-cai, ZHANG Peng, WANG Hui, et al. Preparation and characterization of fish oil nanoliposomes [J]. Food and Fermentation Industry, 2013, 39(2): 50-55
- [8] 吕沛峰,高彦祥,毛立科,等.微胶囊技术及其在食品中的应用[J].中国食品添加剂,2017,12:166-174
- LYU Pei-feng, GAO Yan-xiang, MAO Li-ke, et al. Microcapsule technology and its application in food [J]. Chinese Food Additives, 2017, 12: 166-174
- [9] 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
- [10] 项惠丹.抗氧化微胶囊壁材的制备及其在微胶囊化鱼油中的应用[D].无锡:江南大学,2008
- XIANG Hui-dan. Preparation of antioxidant microcapsule wall material and its application in microencapsulated fish oil [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008
- [11] McNamee B F, White L E, O'Riordan E D, et al. Effect of partial replacement of gum arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(13): 3910-3910
- [12] 李欣荣.大豆分离蛋白的微胶囊包埋性质研究[D].广州:华南理工大学,2012
- LI Xin-rong. Study on microencapsulation properties of soybean protein isolate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [13] 陈小威.基于界面工程构建皂皮皂素乳液基食品胶体微结构及其风味控释研究[D].广州:华南理工大学,2017
- CHEN Xiao-wei. Study on construction of colloidal microstructure of soap skin saponin emulsion-based food based on interface engineering and its flavor controlled release [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [14] 王芳.淡水鱼鱼油的制备及微胶囊化研究[D].武汉:华中农业大学,2009
- WANG Fang. Preparation and microencapsulation of freshwater fish oil [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009
- [15] 侯钦帅,刘小芳,张学超,等.喷雾干燥法制备南极磷虾油微囊处方和工艺研究[J].中国海洋药物,2018,37(2):63-70
- HOU Qin-shuai, LIU Xiao-fang, ZHANG Xue-chao, et al. Preparation of Antarctic krill oil microcapsules by spray drying [J]. Chinese Marine Drugs, 2018, 37(2): 63-70
- [16] 吴克刚,郑东方,柴向华.辛烯基琥珀酸淀粉微胶囊化浓缩鱼油的研究[J].食品研究与开发,2006,27(3):4-6
- WU Ke-gang, ZHENG Dong-fang, CHAI Xiang-hua. Study on microencapsulation of octenyl succinate starch to concentrate fish oil [J]. Food Research and Development, 2006, 27(3): 4-6
- [17] Bai L, Huan S, Gu J, et al. Fabrication of oil-in-water nanoemulsions by dual-channel microfluidization using natural emulsifiers: Saponins, phospholipids, proteins, and polysaccharides [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 703-711
- [18] Yang Y, Leser M E, Sher A A, et al. Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillajasaponin (Q-Naturale (R)) [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(2): 589-596
- [19] Golemanov K, Tcholakova S, Denkov N, et al. Remarkably high surface visco-elasticity of adsorption layers of triterpenoidsaponins [J]. Soft Matter, 2013, 9(24): 5738-5752
- [20] Golemanov K, Tcholakova S, Denkov N, et al. The role of the hydrophobic phase in the unique rheological properties of saponin adsorption layers [J]. Soft Matter, 2014, 10(36): 7034-7044
- [21] Stanimirova R, Marinova K, Tcholakova S, et al. Surface rheology of saponin adsorption layers [J]. Langmuir, 2011, 27(20): 12486-12498
- [22] Wojciechowski K, Orczyk M, Marcinkowski K, et al. Effect of hydration of sugar groups on adsorption of Quillaja bark saponin at air/water and Si/water interfaces [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 117: 60-67
- [23] 张建润,张晶,宋亮,等.不同壁材对乳化溶剂蒸发法制备南极磷虾油纳米乳的影响[J].大连工业大学学报,2018,37(3): 157-162
- ZHANG Jian-run, ZHANG Jing, SONG Liang et al. Effect of different wall materials on preparation of Antarctic krill oil nanoemulsion by emulsion solvent evaporation [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2018, 37(3): 157-162