

微胶囊技术在多不饱和脂肪酸中的应用进展

张嘉怡¹, 杜冰^{1*}, 谢蓝华¹, 陈军², 陈佳², 杨公明¹

(1. 华南农业大学食品学院, 广州 510642; 2. 普洱联众生物资源开发有限公司, 普洱 665008)

摘要: 多不饱和脂肪酸是人体生长和健康不可或缺的营养物质, 但是这些脂肪酸容易被氧化, 并且气味不佳, 因此有必要通过微胶囊技术对其进行包埋来解决这些问题。本文综述了喷雾干燥法、复合凝聚法、锐孔法、冷冻干燥法在制备不饱和度高的油脂粉末中的应用, 并介绍了新型壁材、玻璃态微胶囊、纳米微胶囊在多不饱和脂肪酸微胶囊化的研究进展。这些研究显示, 微胶囊化多不饱和脂肪酸在食品工业上具有良好的发展前景。

关键词: 多不饱和脂肪酸; 微胶囊; 制备方法; 应用

Progress of application of microencapsulation technology in polyunsaturated fatty acids

ZHANG Jia-Yi¹, DU Bing^{1*}, XIE Lan-Hua¹, CHEN Jun², CHEN Jia², YANG Gong-Ming¹

(1. College of Food, South China Agricultural University, Guangzhou Guangdong 510642, China;

2. Puer Lianzhong Biological Resources Development Limited Company, Puer 665008, China)

ABSTRACT: Polyunsaturated fatty acids are essential nutrients for the growth and health of human. However, these fatty acids are easily to be oxidized and have a bad smell. Thus, it is necessary to solve these problems using microencapsulation embedding technology. In this paper, spray drying, complex coacervation method, sharp whole method and freeze-drying method in the preparation of highly unsaturated fat powder were reviewed, and new types of wall materials, glass microcapsules, and nano-microcapsules in polyunsaturated fatty acids microencapsulation were introduced also. The result showed that microencapsulation of polyunsaturated fatty acids in the food industry had good prospects for development.

KEY WORDS: polyunsaturated fatty acids; microencapsulation; preparation; application

多不饱和脂肪酸(PUFAs), 又名多烯酸, 是指分子结构中含有两个或多个双键且碳原子数为 16~22 的直链脂肪酸^[1]。PUFAs 具有良好的生理功能, 可以降低血中胆固醇和甘油三酯, 调节心脏功能, 降低血液黏稠度, 改善血液微循环, 提高脑细胞的活性, 增强记忆力和思维能力, 增强人体防御系统等^[2]。但是由于 PUFAs 的不饱和程度高, 容易受到光、热和氧

气等环境因素的影响而发生氧化, 产生不愉悦的“哈喇味”, 严重影响油脂的品质, 甚至产生对人体有害的反式脂肪酸, 损害 PUFAs 的生理功效。因此, 有必要对这些脂肪酸进行处理, 提高其氧化稳定性, 掩盖这些不良气味, 其中的方法之一就是进行微胶囊化。

微胶囊技术是指把固体、液体或气体包埋在一个微小的、密封的囊中, 得到的微小粒子叫微胶囊

*通讯作者: 杜冰, 副教授, 主要研究方向为食品生物技术。E-mail: Gzdubing@163.com

*Corresponding author: DU Bing, Associate Professor, South China Agricultural University, No.483, Wushan Road, Tianhe District, Guangzhou 510642, China. E-mail: Gzdubing@163.com

(microcapsule),一般粒子大小在微米范围,习惯上是指粒径处于1~1000 μm 的粒子^[3,4]。微胶囊技术可以改变物质形态、保护敏感成分、隔离活性物质、降低挥发性、使不相溶成分混合并降低某些化学添加剂的毒性等^[5]。利用微胶囊技术对不饱和脂肪酸进行包埋,不仅可以有效防止其氧化,掩盖了某些油脂的不良气味,而且改变了油脂的状态,扩大了应用范围,在食品工业上的发展具有良好的前景。

本文就多不饱和脂肪酸微胶囊化的方法及使用的壁材进行了综述。

1 多不饱和脂肪酸微胶囊的制备方法

微胶囊制备方法包括喷雾干燥法、复合凝聚法、锐孔法和冷冻干燥法等,其中喷雾干燥法操作简单,应用最为广泛。

1.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将芯材分散在壁材的乳液中,再通过喷雾装置将乳液以细微液滴的形式喷入高温干燥介质中,依靠细小的雾滴与干燥介质之间的热量交换,将溶剂快速蒸发使囊膜快速固化制取微胶囊的方法^[6]。喷雾干燥法由于成本较低,操作简单且无需粉碎工艺过程即可得到颗粒大小均匀、溶解性和分散性极优的制品,在工业上广泛应用在油脂粉末的制备中。榛仁油中不饱和脂肪酸含量高达95.2%,极易氧化变质,李延辉等^[7]利用喷雾干燥法制造粉末榛仁油微胶囊,贮藏实验表明,其贮藏稳定性优于未经微胶囊化处理的榛仁油。张小勇等^[8]以麦芽糊精、大豆分离蛋白为复合壁材,使用复配乳化剂A,采用喷雾干燥技术对冷榨菜籽油进行了粉末油脂制备的研究,得到的产品色泽及溶解性好,储藏稳定性优。虽然喷雾干燥整个过程很短,一般只有15~40 s,但是因为温度较高,如果工艺参数控制不当,有可能造成油脂的氧化变质或其他活性成分的破坏,因此研究喷雾干燥法对油脂氧化的影响十分必要。孔林明等^[9]通过正交试验优化杏仁油微胶囊喷雾干燥制备的最佳工艺条件,且证明微胶囊化杏仁油的油脂氧化稳定性明显高于未包埋的杏仁油。Prado等^[10]研究发现喷雾干燥过程对山核桃油的抗氧化活性和多酚成分无显著的影响。而Yvonne^[11]等将喷雾干燥介质由空气换成了惰性气体氮气,有效地保护了鱼油微胶囊在喷雾干燥时不被氧化。喷雾干燥法尽管在工业上广

泛应用,但是存在着一次性投资费用较高、热效率较低等缺点,因此,其他制备技术应用在微胶囊化多不饱和脂肪酸也在不断发展。

1.2 复合凝聚法

复合凝聚法是由一种或多种亲水胶体首先在溶液中形成复合凝聚相,随后沉积在分散的乳状液滴表面形成微胶囊,通过添加固化剂使囊壁形成稳定的网状结构^[6]。Tamjidi等^[12]利用了复合凝聚法包埋鱼油,并将鱼油粉末添加到酸奶中。蒋立勤等^[13]利用复合凝聚法对鱼油进行微胶囊化,通过微胶囊化,改善了鱼油的储存稳定性。此实验中利用甲醛作为固化剂,存在一定的毒性,应用在食品中存在安全问题,因此近年来有研究利用其他可在食品中应用的物质作为固化剂。杨官娥等^[14]利用明胶作为壁材,葡萄糖酸- δ -内酯作为固化剂,采用复凝聚法进行对橄榄油微囊化,制得了流动性良好,塑性强,粒径分布均匀,含油量高,溶出度达到中国药典要求,稳定性良好的橄榄油微囊。路宏波^[15]等研究了采用复合凝聚法制备鱼油微胶囊,以谷氨酰胺转氨酶作为固化剂,结果表明微胶囊化可以包埋部分挥发性成分,掩盖一定的鱼腥味。以谷氨酰胺转氨酶作为固化剂,这一方法作用温度低,而且安全无毒交联作用强^[16]。复合凝聚法制备微胶囊,因其成本高,反应条件难控制,基本还停留在实验阶段。

1.3 锐孔法

锐孔法是把芯材和壁材溶解均匀,利用微孔装置把溶液加在固化剂中形成微胶囊。方承志等^[17]以TBHQ作鱼油的抗氧化剂,以海藻酸钠作囊壁材料,用锐孔法对鱼油微胶囊化,产品掩盖了鱼油的腥味,氧化稳定性增强。吴彩娥等利用以海藻酸钠为壁材,采用锐孔法制作核桃仁微胶囊,效果良好;同时研究利用气流式锐孔法包埋不饱和度接近90%的猕猴桃籽油,得到猕猴桃籽油微胶囊具有很好的微观结构和抗氧化性能^[18,19];后者用高速气流(N_2)对乳化液进行微粒化,相对于注射器等微孔装置,具有制作效率高、微粒大小分布均匀的特点,适于在工业化生产。总体来说,锐孔法制备微胶囊具有设备要求简单、投资少、制得粒径均一的优点,在工业上的发展受到了重视。

1.4 冷冻干燥法

冷冻干燥法把芯材和壁材混合均匀制得乳化液,

通过升华去除乳化液中的水分形成微胶囊的过程。李文艳等^[20]以大豆分离蛋白、麦芽糊精为壁材,蜂胶与紫苏籽油为芯材,利用冷冻干燥法制得蜂胶紫苏微胶囊粉末。Karaca 等^[21]利用冷冻干燥制得的亚麻籽油微胶囊,比未经过包埋的亚麻籽油表现出更好的储藏性能。但是此法需要将乳化液在-40℃的条件下冷冻,对设备的要求较高,而且还需要对经过冷冻干燥后的样品进行粉碎处理。

2 多不饱和脂肪酸微胶囊化其他技术的研究进展

2.1 新型壁材

理想的壁材应该符合食品卫生及安全的要求,可以应用到食品、医药行业,具有对芯材无毒、传质性能良好、性质稳定、不易被生物分解、强度高、寿命长、来源广泛、容易得到、价格低廉等特点^[22]。传统的壁材有壳聚糖、阿拉伯胶、海藻酸钠、明胶等。随着微胶囊技术的发展,近年来出现了一些新型的微胶囊壁材。Mary 等^[23]提出利用高温下蛋白质与碳水化合物生成美拉德产物(MRPs)包埋鱼油,所得微胶囊产品具有良好的抗氧化性。多孔淀粉是一种新型的变性淀粉,一般是指对生淀粉用淀粉酶在低于糊化温度下进行酶解得到产物^[24],是一种类似马蜂窝状的中空颗粒,可以盛装各种物质于其中,具有良好的吸附性。近年来有学者用多孔淀粉作为微胶囊壁材,取得了较好的效果。许丽娜等^[25]用多孔淀粉包埋葡萄籽油,并对产品进行氧化实验,结果表明产品的抗氧化性明显提高,可显著延长保质期。邱英华等^[26]以木薯多孔淀粉作为壁材制作蚕蛹油微胶囊,同时以玉米醇溶蛋白作为二次包埋壁材,制成的微胶囊产品具有缓释、贮存性更佳、无气味等优点。酵母细胞壁也可作为微胶囊的壁材,利用酶解处理使得酵母菌的细胞壁内部形成空腔,让芯材与酵母菌细胞壁空腔高频接触,芯材即可进入细胞壁内形成微胶囊^[27,28]。

2.2 多不饱和脂肪酸糖玻璃微胶囊化

玻璃化微胶囊技术是指将芯材包封于呈玻璃态结构的糖类壁材中的一种微胶囊化方法。由于一般的微胶囊囊壁紧密性相对较低,空气中的氧气可通过微孔进入内部,甚至出现微胶囊化的多不饱和脂肪酸比未微胶囊化的更易氧化、腥异味更严重,从而使

得多不饱和脂肪酸的应用受到限制。对于易氧化、易挥发物质的包埋,国外已开始考虑采用玻璃化微胶囊技术^[29-31]。玻璃化微胶囊技术的基本原理是使较低温度的乳化液迅速脱水,从而形成玻璃态壁材包埋芯材。孟宏昌^[32]研究了以阿拉伯胶和糖类为复合壁材,亚麻酸为芯材,通过喷雾干燥实现玻璃化微胶囊包埋多不饱和脂肪酸,制备的微胶囊包埋效率较高,稳定性好。对玻璃态油脂微胶囊产品的氧化研究中,Orlien 等^[33]研究了冷冻干燥制备微胶囊菜籽油氢过氧化物的形成,结果表明氢过氧化物的增加是由于油相中的自由基引起,而不是玻璃态基质中的亲水性自由基;Drusch 等^[34]的研究表明不同氧气扩散系数的壁材基质,是决定玻璃态碳水化合物包埋的鱼油自动氧化的关键因素之一。而黄立新等^[35]则提出为了在喷雾干燥中获得高品质的产品,必须使最终产品处于玻璃态。

2.3 纳米微胶囊

纳米微胶囊(nano-microcapsule)即具有纳米尺寸的新型微胶囊,是近年来发展起来的一项新技术。与传统的微胶囊相比,纳米微胶囊的靶向性和缓释效果更加明显,具体表现在^[36]:①便于材料进一步表面修饰、提高包封率、改变分布状态和靶向性;②纳米微胶囊通常是采用聚合、相分离、双乳化或溶剂蒸发技术所获得的,因此其成品稳定性好,便于加工和灭菌;③由于纳米微胶囊所使用的壁材是生物降解聚合物如聚乳酸、明胶、树胶、阿拉伯胶等,因此纳米微胶囊生物相容性好,能在体内降解,毒副作用小;④可制成缓释颗粒,延长药物疗效;⑤能够防止食品的其他组分的破坏而增加疗效。Jafari 等^[37]以鱼油做芯材,麦芽糊精结合表面活性生物高聚物(改性淀粉或乳清蛋白浓缩剂)以3:1比例混合作为壁材,制备得到尺寸在210~280 nm范围的纳米微胶囊。

3 展 望

微胶囊技术在欧美国家已较为普及,同国外相比,国内微胶囊技术仍存在不少问题有待进一步研究,比如粉末包埋率低、表面油率高;抗氧化性不佳;粒径过小以及大小不均一等^[2]。针对这些问题,通过对多不饱和脂肪酸以及最终所需产品性质的分析,研究选择合适的壁材组合,同时积极研发新型壁材以及价格低廉的微胶囊壁材,改进制备工艺,开发更

为经济的工业化生产方式,积极推进微胶囊技术在
国内食品加工领域中的应用。

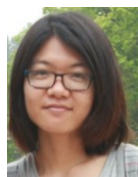
参考文献

- [1] 韩宏毅,王剑.多不饱和脂肪酸及其生理功能[J].中国临床研究,2010,23(06):523-525.
Han HY, Wang J. Polyunsaturated fatty acids and their physiological function [J]. Chin J Clin Res, 2010, 23(06): 523-525.
- [2] 王萍,张银波,江木兰.多不饱和脂肪酸的研究进展[J].中国油脂,2008,33(12):42-46.
Wang P, Zhang YB, Jiang ML. Research advance in polyunsaturated fatty acid [J]. Chin Oils Fats, 2008, 33(12): 42-46.
- [3] Benita S. Microencapsulation: methods and industrial applications [M]. New York: Dekker, 1996.
- [4] 宋健.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2001.
Song J. Microencapsulation technology and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [5] 张峻.食品微胶囊、超微粉碎加工技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
Zhang J. Technology of microencapsulation, ultrafine grinding processing of food [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [6] 韩路路,毕良武,赵振东,等.微胶囊的制备方法研究进展[J].生物质化学工程,2011,45(03):41-46.
Han LL, Bi LW, Zhao ZD, *et al.* Advances in microcapsules preparation [J]. Biomass Chem Eng, 2011, 45(03): 41-46.
- [7] 李延辉,郑明珠,刘景圣.微胶囊化榛仁油的制备工艺研究[J].食品科学,2006,27(06):136-138.
Li YH, Zheng MZ, Liu JS. Study on the technology of microencapsulated Hazelnut Oil [J]. Food Sci, 2006, 27(06): 136-138.
- [8] 张小勇,杨帆,魏冰,等.冷榨菜籽油粉末油脂的制备[J].中国油脂,2010,35(08):7-10.
Zhang XY, Yang F, Wei B, *et al.* Preparation of cold-pressed rapeseed oil powder [J]. China Oils and Fats, 2010, 35(08): 7-10.
- [9] 孔令明,李芳,陈士利,等.杏仁油微胶囊的制备[J].农产品加工,2012,(01):74-78.
Kong LM, Li F, Chen SL, *et al.* Microcapsules of almond oil [J]. Farm Products Process, 2012, (01): 74-78.
- [10] Prado ACP, Manion BA, Seetharaman K, *et al.* Relationship between antioxidant properties and chemical composition of the oil and the shell of pecan nuts [J]. Indus Crops Prod, 2013, 45: 64-73.
- [11] Yvonne S, Stephan D, Benjamin SH, *et al.* Process engineering parameters and type of n-octenylsuccinate-derivatised starch affect oxidative stability of microencapsulated long chain polyunsaturated fatty acids [J]. J Food Eng, 2009, 95(3): 386-392.
- [12] Tamjidi T, Nasirpour A, Shahedi M, *et al.* Physicochemical and sensory properties of yogurt enriched with microencapsulated fish oil [J]. Food Sci Technol Intl, 2012, 89(4): 381-390.
- [13] 蒋立勤,赵丰华,沈晨,等.水产加工副产品提取鱼油制作微胶囊的技术研究[J].食品工业,2011,(03):43-46.
Jiang LQ, Zhao FH, Shen C, *et al.* Study on technique for fish oil microencapsule of marine by-products [J]. Food Ind, 2011, (03): 43-46.
- [14] 杨官娥,李军,邱立刚,等.橄榄油微胶囊化研究[J].中国药理学杂志,2006,41(04):278-280.
Yang GE, Li J, Kuang LG, *et al.* Study on microencapsulation of olive oil [J]. Chin Pharm J, 2006, 41(04): 278-280.
- [15] 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,(06):120-123.
Lu HB, Zhang C, Feng Y, *et al.* Study on microencapsulation technology of fish oil by complex coacervation method [J]. Sci Technol Food Ind, 2008, (06): 120-123.
- [16] Schmitt C, Sanchez C. Complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum in aqueous medium [J]. Food Hydrocolloid, 1999, 13: 483-496.
- [17] 方承志,张曼琳,方诩,等.鱼油微胶囊食品的开发与研究[J].广西轻工业,1998,(04):27-30.
Fang CZ, Zhang ML, Fang X, *et al.* The study on microencapsulation food of fish oil [J]. Guangxi Light Ind, 1998, (04): 27-30.
- [18] 吴彩娥,许克勇,李元瑞,等.气流式锐孔法制作猕猴桃籽油微胶囊的研究[J].农业工程学报,2006,22(03):133-137.
Wu CE, Xu KY, Li YR, *et al.* Processing technology for microencapsulation of kiwi fruit seed oil by using air-flow piercing device [J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(3): 133-137.
- [19] 吴彩娥,闫师杰.锐孔法制作核桃油微胶囊的研究[J].食品工业科技,2002:18-20.
Wu CE, Yan SJ. Microencapsulation of walnut oil by piercing-solidifying incubator method [J]. Sci Technol Food Ind, 2002: 18-20.
- [20] 李文艳,吉挺.冷冻干燥法制备蜂胶紫苏微胶囊粉末[J].江苏农业科学,2010,(3):380-382.
Li WY, Ji T. Preparation of microencapsulation of basil-propolis powder by freeze-dried method [J]. Jiangsu Agric Sci, 2010, (3): 380-382.
- [21] Karaca AC, Nickerson M, Low NiH. Microcapsule production employing chickpea or lentil protein isolates and maltodextrin: Physicochemical properties and oxidative protection of encapsulated flaxseed oil [J]. Food Chem, 2013, 139: 448-457.
- [22] 李莹,靳焯,黄少磊,等.微胶囊技术的应用及其常用壁材[J].农产品加工,2008,(1):65-68.

- Li Y, Qin Y, Huang SL, *et al.* Microencapsulation technology and its common wall material [J]. *Farm Products Proces*, 2008, (1): 65–68.
- [23] Mary AA, luz S, Ortwin B. Maillard reaction products as encapsulants for fish oil powders [J]. *J Food Sci*, 2006, 71(02): 25–32.
- [24] 许丽娜, 董海洲, 张绪敌, 等. 多孔淀粉制备及开发前景[J]. *粮食与油脂*, 2007, (2): 18–20.
- Xu LN, Dong HZ, Zhang XD, *et al.* Preparation and development prospect of porous starch [J]. *Cereals & Oils*, 2007, (2): 18–20.
- [25] 许丽娜, 董海洲, 刘传富, 等. 多孔淀粉包埋葡萄籽油微胶囊化技术研究[J]. *粮食与油脂*, 2009, (2): 21–23.
- Xu LN, Dong HZ, Liu CF, *et al.* Study on microencapsulation of grape seed oil with porous starch [J]. *Cereals & Oils*, 2009, (2): 21–23.
- [26] 邱英华, 覃懿, 覃荣灵, 等. 木薯多孔淀粉在制作蚕蛹油微胶囊中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(02): 59–61.
- Qiu YH, Jia Y, Jia RL, *et al.* Preparation of Microcapsulated Lycopen Powder with Cassava Porous Starch [J]. *Food Res Develop*, 2011, 32(02): 59–61.
- [27] 李川, 李兆华, 蒋和体, 等. 微生物细胞壁微囊化姜油及其缓释效应研究[J]. *中国高新技术企业*, 2009(14): 8–9.
- Li C, Li ZH, Jiang HT, *et al.* Study on microencapsulation of ginger oil with microbial cell and its sustained release effect [J]. *Chin Hi-tech Enterprises*, 2009(14): 8–9.
- [28] 王金宇, 李淑芬, 关文强. 丁香油的超临界 CO₂ 萃取及其微胶囊的制备[J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(1): 37–42.
- Wang JY, Li SF, Guan WQ. The supercritical CO₂ extraction and microencapsulation of clove oil [J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2007, 21(1): 37–42.
- [29] 吴克刚, 钱银川. 玻璃态微胶囊化技术[J]. *食品科学*, 2002, 32(8): 324–327.
- Wu KG, Qian YC. Glassy microencapsulation technology [J]. *Food Sci*, 2002, 32(8): 324–327.
- [30] 王璐, 许时婴. 香精香料微胶囊化[J]. *食品与发酵工业*, 1999, 25(3): 52–58.
- Wang L, Xu SY. An old and new technology: flavor microencapsulation [J]. *Food Ferment Ind*, 1999, 25(3): 52–58.
- [31] Fereidoon S, Xiao QH. Encapsulation of food ingredients [J]. *Critical Rev Food Sci Nutrition*, 1993, 33(6): 501–547.
- [32] 孟宏昌. 多不饱和脂肪酸糖玻璃微胶囊化的研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(05): 49–56.
- Meng XC. Microencapsulating polyunsaturated fatty acid in saccharic glassy state [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2010, 25(05): 49–56.
- [33] Orlie V, Andersen AB, Sinkko T, *et al.* Hydroperoxide formation in rapeseed oil encapsulated in a glassy food model as influenced by hydrophilic and lipophilic radicals [J]. *Food Chem*, 2000, 68(2): 191–199.
- [34] Drusch S, Rätzke K, Shaikh MQ, *et al.* Differences in free volume elements of the carrier matrix affect the atability of microencapsulated lipophilic food ingredients [J]. *Food Biophys*, 2009, 4: 42–48.
- [35] 黄立新, 周瑞君. 喷雾干燥过程中产品玻璃化温度转变和质量控制[J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(1): 43–46.
- Huang LX, Zhou RJ. Variation of glass transition temperature and control of product quality during spray drying [J]. *Chem Ind Forest Prod*, 2007, 27(1): 43–46.
- [36] 孙健平, 姜子涛, 李荣, 等. 纳米微胶囊技术及其在食品中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2010, 31(05): 184–187.
- Sun JP, Jiang ZT, Li R, *et al.* Preparation and applications of nano-microcapsules in foods [J]. *Food Res Dev*, 2010, 31(05): 184–187.
- [37] Jafari SM, Assaidpoor E, Bhandari B, *et al.* Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying [J]. *Food Res Int*, 2008, 41(2): 172.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



张嘉怡, 硕士生, 主要研究方向为食品生物技术与粮油加工。
E-mail: 931922232@qq.com



杜冰, 副教授, 主要研究方向为食品生物技术。
E-mail: Gzdubing@163.com