

不同干燥方式下叶蛋白-辣椒素微胶囊理化特性研究

秦庆雨 李宇宇 李文虎 高 冰 韩鲁佳 刘 贤

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 含有丰富蛋白资源的辣椒叶长期作为农业废弃物被掩埋和焚烧造成了严重的环境污染与资源浪费,同时辣椒素作为优质的天然生物抗菌物质因强烈的刺激性气味限制了其开发与应用。基于微胶囊技术方法以植物辣椒叶中提取的蛋白质为壁材,辣椒素为芯材,采用喷雾干燥和真空冷冻干燥法制备了叶蛋白辣椒素微胶囊,并利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、激光粒度仪及高效液相色谱技术对不同干燥方式下叶蛋白、辣椒素及其微胶囊的理化特性进行表征。结果表明:微胶囊在不同干燥方式下微观结构差异显著,喷雾干燥下微观结构呈球状,结构完整,而真空冷冻干燥下呈片状结构,形态不一;X射线衍射分析表明不同干燥方式得到的微胶囊均呈弥散衍射型特征峰,证明了辣椒素被完全装载到叶蛋白中,且在样品制备的过程中没有形成晶体;傅里叶变换红外光谱分析表明不同干燥方式下辣椒素包埋过程均没有产生新的化学键,其未与叶蛋白发生化学反应;热重分析表明,不同干燥方式得到的微胶囊热稳定性均有所提高,且叶蛋白的热稳定性低于辣椒素,保证了辣椒素的成功释放;粒径分析表明喷雾干燥法所制备的微胶囊粉末 D_{90} 为 70.2 μm ,明显小于真空冷冻干燥方式下的微胶囊粒径,更易于包埋物的释放;微胶囊包埋率在喷雾和真空冷冻干燥条件下分别为 90.38% 和 85.43%,表明喷雾干燥法对制备叶蛋白辣椒素微胶囊具有优异性。

关键词: 叶蛋白; 辣椒素; 微胶囊; 喷雾干燥; 冷冻干燥

中图分类号: S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2022)02-0378-08

OSID:



Effects of Different Drying Methods on Properties of Leaf Protein – Capsaicin Microcapsules

QIN Qingyu LI Yuyu LI Wenhui GAO Bing HAN Lujia LIU Xian

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Pepper leaves, which are rich in protein resources, have been buried and burned as agricultural wastes for a long time, causing serious environmental pollution and resource waste. At the same time, capsaicin, as a high-quality natural biological antibacterial substance, has restricted its development and application due to its strong pungent smell. Therefore, based on the method of microcapsule technology, the protein extracted from the leaves of the plant pepper was used as the wall material and capsaicin as the core material. The leaf protein capsaicin microcapsules were prepared by spray drying (SD) and vacuum freeze drying (FD) methods, and the SEM and X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, thermogravimetric (TG) analyzer, laser particle size analyzer and high performance liquid chromatography (HPLC) technology were used to characterize the physical and chemical properties of leaf protein, capsaicin and their microcapsules under different drying methods. The SEM results showed that the microcapsules had significant differences in their microstructures under different drying methods. The microstructures under SD were spherical and complete, while under FD were sheet-like structures with different shapes. XRD analysis showed that the microcapsules all showed characteristic peaks of diffusion diffraction pattern by different drying methods, which proved that capsaicin was completely loaded into leaf protein, and no crystals were formed during sample preparation. FTIR analysis showed that no new chemical bond was produced in capsaicin

收稿日期: 2021-03-09 修回日期: 2021-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFE0112800)和教育部创新团队发展计划项目(IRT-17R105)

作者简介: 秦庆雨(1995—),男,博士生,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: qingyuqin@126.com

通信作者: 刘贤(1979—),女,副教授,博士生导师,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: lx@cau.edu.cn

embedding under different drying methods, and no chemical reaction occurred with leaf protein. TG analysis showed that the thermal stability of microcapsules obtained by different drying methods was improved, and the thermal stability of leaf protein was lower than that of capsaicin, which guaranteed the successful release of capsaicin. The particle size analysis showed that the D_{90} of the microcapsule powder prepared by SD method was 70.2 μm , which was significantly smaller than the particle size of the microcapsules in the FD mode, and it was easier to release the embedded matter. The embedding rate of microcapsules was 90.38% and 85.43% respectively under SD and FD conditions, which indicated that SD method had excellent properties for the preparation of leaf protein-capsaicin microcapsules.

Key words: leaf protein; capsaicin; microcapsules; spray drying; freeze drying

0 引言

近年来,世界辣椒产业发展迅速^[1],但辣椒叶作为副产品利用率却十分低下,长期作为农业废弃物被掩埋和焚烧,造成严重的环境污染与资源浪费^[2]。辣椒叶中粗蛋白质量分数为 20%~31%,氨基酸组成基本符合 FAO/WHO 推荐值,经分离纯化后可成为重要资源。但提纯后的蛋白质不稳定,需冷冻贮藏,生产成本大幅增加^[3]。辣椒素(Capsaicin,Cap)作为辣椒果实中主要辛辣成分,具有抗氧化、抑菌、镇痛等多种生物活性^[4],但其属于热不稳定性酰胺类化合物,易挥发且具有刺激性味道,限制了其在食品领域的应用^[5]。因此,探究辣椒叶蛋白和辣椒素的加工应用是辣椒产业发展的热点问题。

微胶囊技术是食品加工领域的重要手段,因具有保护不稳定性成分、降低挥发性等特点而被广泛应用^[6-7]。文献[8]采用喷雾干燥法,以明胶为壁材,通过优化高压均质及混合剪切工艺得出稳定性强、包埋率高的 β -胡萝卜素包埋产品,显著提高了其热稳定性;文献[9]以乳清蛋白、麦芽糊精及阿拉伯胶为组合壁材,采用真空冷冻干燥法实现南瓜籽油封装,探究了壁材的相互协同作用对水包油乳液流变性及微胶囊理化特性的影响;文献[10]以大豆分离蛋白和海藻酸钠为复合壁材,采用复凝聚法对紫苏油进行包埋,优化出最佳工艺参数,显著提升了紫苏油的储存便捷性;文献[11]以大豆分离蛋白和磷脂酰胆碱为壁材,采用超声技术制备纳米乳液,并通过喷雾、真空冷冻及微波干燥法制备微胶囊,发现喷雾干燥法制备的鱼油微胶囊产品性能更优。

蛋白质为天然高分子壁材,是制备微胶囊的优选材料^[12-13],采用叶蛋白包埋辣椒素,不仅解决了辣椒叶蛋白资源浪费问题,同时也可弥补辣椒素的不稳定性缺陷。但将叶蛋白与辣椒素结合制备微胶囊技术目前还鲜有报道。由于辣椒素的溶解性低、热敏性强,不适合复凝聚和微波干燥法包埋,因此,本文以辣椒素为芯材,辣椒叶蛋白为壁材,分别采用

喷雾和真空冷冻干燥法制备叶蛋白-辣椒素微胶囊,用作天然生物抑菌保鲜剂。并利用扫描电镜、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、热重分析、粒径分析及高效液相色谱等技术手段对微胶囊的微观结构、晶体结构、化学键、热稳定性、粒径及包埋率的变化情况进行综合分析,探究干燥方式对微胶囊微观结构与性能的影响机理,确定最佳包埋工艺方法。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

羊角椒植株鲜叶(湿基含水率 72%),河北省鸡泽县;辣椒素(纯度 97%)、氢氧化钠(分析纯),麦克林生化科技有限公司;浓盐酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;甲醇、四氢呋喃,美国赛默飞世尔科技公司;所有试验用水均为去离子水。

PHG-9132A 型恒温干燥箱,上海精宏试验设备有限公司;Retsch ZM200 型粉碎机,德国莱驰公司;SK8210HP 型超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;MS-H-S10 型磁力搅拌器,北京大龙兴创试验仪器股份公司;ALPHA 1-2 LD plus 型真空冷冻干燥机,德国 Marin Christ 公司;SD-06AG 型喷雾干燥机,英国 Labplant 公司;SU3500 型场发射扫描电子显微镜,日本 HITACH 公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;SDT Q600 型热重分析仪,美国 TA 公司;Marstersizer 3000 型激光粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;Waters e2695 型高效液相色谱仪、Waters 2489 型紫外-可见分光光度检测器,英国 Waters 公司。

1.2 叶蛋白提取

参照文献[14]的超声预处理碱融酸沉法提取辣椒叶蛋白,略有改动。取适量辣椒鲜叶于 60℃ 恒温干燥箱内干燥至质量恒定,经粉碎过 40 目筛得到辣椒叶粉。准确称取 12.5 g 辣椒叶粉于锥形瓶内,以液料比 20 mL/g 加入 250 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,搅拌混匀后置于超声波清洗器内以功率 500 W 超声处理 15 min,保证水浴温度为 35℃,

取出后置于磁力搅拌器上,35℃恒温搅拌 1.5 h 以达到充分碱提,然后将混合溶液置入离心机内,在转速 4 000 r/min 下离心 15 min,收集上清液,用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液不断调节上清液 pH 值,至出现絮状沉淀,4 000 r/min 下离心 30 min,弃去上清液,收集沉淀置于真空冷冻干燥机内在压力 0.1 MPa、温度 -42℃ 条件下冻干,收集冻干后的叶蛋白粉末,置于 -80℃ 冰箱内冷藏待用。

1.3 叶蛋白-辣椒素微胶囊制备

根据前期研究经验,壁材浓度过高,容易导致喷雾干燥过程进料管及喷头堵塞;芯材浓度过高容易造成辣椒素溶解率低、包埋不彻底及加工过程刺激性气味强烈现象。故考虑实际应用及前期预试验的工艺条件,所用芯壁质量比为 1:4,壁材质量浓度为 0.06 g/mL,参照文献[15]的方法制备叶蛋白辣椒素微胶囊,略有改动。首先准确称取 6 g 叶蛋白粉末,溶于 50 mL 超纯水中。由于辣椒素不溶于水,其溶于有机溶剂和氢氧化钠溶液,故称取 1.5 g 辣椒素标准品(纯度 97%)溶于 50 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,45℃ 恒温水浴状态下超声处理 20 min 促进溶解。将辣椒素溶液加入到蛋白质溶液中,45℃ 恒温水浴 2 h 并不断搅拌,形成粗乳液,利用均质机以转速 10 000 r/min 常压均质 5 min 得到叶蛋白-辣椒素乳状液,将乳状液经喷雾干燥和真空冷冻干燥处理后即可得到微胶囊。

1.4 乳状液喷雾干燥

将所得乳状液在进料速度 8 mL/min、进风温度 140℃、出风温度 105℃ 条件下喷雾干燥,即可得到辣椒素包合物,具体方法见文献[16]。

1.5 乳状液冷冻干燥

将所得乳状液装入玻璃培养皿中,乳液厚度不超过 1 cm,用保鲜膜封住,放入 -80℃ 冰箱中预冷冻 12 h,采用真空冷冻干燥机,在压力 0.1 MPa、温度 -42℃ 条件下真空冷冻干燥 24 h^[17],即可得到辣椒素微胶囊。

1.6 叶蛋白-辣椒素微胶囊微观结构表征分析

1.6.1 扫描电子显微镜分析

微胶囊的结构特征影响着其理化性质,而扫描电子显微镜是研究微胶囊表面结构最常用的有效工具。故采用扫描电子显微镜观察叶蛋白-辣椒素微胶囊粉末的表面微观形态,在样品台上贴一层导电双面胶,使样品均匀分布在导电胶上,然后用洗耳球轻轻吹去多余粉末,放入离子溅射仪中在真空条件下进行喷金处理,将样品台固定于载物台上,在加速电压 15 kV、放大倍数 1 000 的条件下进行观察并拍照。

1.6.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射法是测定生物大分子结构的经典方法,因具有操作便捷、精度高、无损检测等特点而被广泛应用。粉末状的物料分为晶型结构、半晶型结构及非晶型结构,当 X 射线照射长程无序、短程有序的非晶型结构时,不存在明显的衍射光栅,呈现出类似馒头峰的衍射线条。蛋白质和辣椒素的晶体结构不同,因此,X 射线衍射法可以用来研究叶蛋白-辣椒素微胶囊样品的结构与包埋完整性。故参考文献[18]略有改动,采用 X 射线衍射仪分析样品的结晶度差异性,其中特征衍射线为 Cu 靶($K\alpha$ 射线,波长 1.540 56 nm)、管压为 36 kV、电流为 20 mA、测量角度 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 、步长为 0.02° 、扫描频率为 $2(^\circ)/\text{min}$,利用 MDI-Jade 6.0 软件对 X 射线衍射图谱进行数据分析。

1.6.3 傅里叶变换红外光谱分析

红外光谱技术是生物高分子结构分析的有力工具,可对物料官能团及化学键进行表征。故采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行官能团特征分析,参照文献[19]略有改动,将光谱级溴化钾和待测样品分别经玛瑙研钵充分研磨后,以质量比 1:100 混匀,称取 150 mg 混合试样,采用压片机在压制压力 40 MPa 条件下保压 1.5 min,制成透明薄片。检测时,选用空白溴化钾片作为对照,红外分析扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.6.4 热重分析

热重分析仪可用于测定样品的热解温度和速率,评价不同物质的热稳定性,且不同的热降解阶段可以通过微商热重曲线的显著峰值来区分。因此,热重法是探明干燥方式对叶蛋白-辣椒素微胶囊热稳定性影响的重要手段,故采用热重分析仪对样品进行热解特性试验。参考文献[20]略有改动,将待测样品经充分研磨后,称取 5~6 mg 于坩埚中,进行热重分析(TGA),其中氮气流速为 100 mL/min,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围为 $30 \sim 700^\circ\text{C}$ 。

1.6.5 微胶囊的粒度分布

通过激光粒度仪对微胶囊粒度分布进行测定。参考文献[21]的方法,并略有改动。使用超纯水为分散剂,取适量样品溶解,设置仪器压力为 0.15 MPa,材料折射率为 1.47,水分散剂折射率为 1.33,吸收率为 0.1,泵转速为 2 000 r/min,将微胶囊载体溶液逐滴加入到分散剂中,直至遮光度达到适宜测定范围,测定样品的粒度分布,每组样品进行 3 次重复测定。

1.6.6 微胶囊包埋率测定

包埋率的测定需先分别测量微胶囊总辣椒素含

量和微胶囊表面辣椒素含量,总辣椒素含量可依据 GB/T 21266—2007 测定,所用分离柱为 SunFire C18 柱(5 μm,4.6 × 250 mm),柱温为 30℃,检测波长为 280 nm,流动相为甲醇和水(体积比 80:20),流量为 0.8 mL/min,进样量为 10 μL。在上述确定的色谱条件下进行含量分析,峰面积与辣椒素质量浓度呈良好的线性关系,线性回归方程为 $Y = 7\,087.3X - 9\,047.7$, $R^2 = 0.999\,2$ 。

微胶囊表面辣椒素含量测定参照文献[22]方法,并略有改动。首先准确称取 0.02 g 微胶囊样品,溶解于 25 mL 色谱级甲醇中,充分摇匀振荡 1 min,然后在 5 000 r/min 下离心 5 min,取 1 mL 上清液于 5 mL 容量瓶内,用甲醇定容,经滤膜过滤后进行色谱分析,色谱分析条件同上。

微胶囊的包埋率计算公式为^[8]

$$\eta = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \times 100\%$$

式中 α——微胶囊表面辣椒素质量分数, %

β——微胶囊总辣椒素质量分数, %

1.7 统计分析

采用 SigmaPlot 14.0 对试验结果进行处理;所有试验均为 3 次重复试验,采用 SPSS 18.0 软件对

试验结果进行方差分析。

2 结果与讨论

2.1 干燥方式对物料微观结构的影响

不同干燥方式下辣椒素微胶囊粉末扫描电镜图如图 1 所示。由图 1 可知,辣椒素标准品原样与真空冷冻干燥处理后的表面微观结构差异不大,喷雾干燥处理后叶蛋白表面有褶皱和凹陷现象。这与喷雾干燥的雾化过程相关,雾化器将蛋白溶液分散成小液滴与热空气接触,物料水分迅速蒸发,表面张力急剧增加,因而形成凹陷的不规则表面^[23]。而喷雾干燥处理后的乳状液,其辣椒素被完全包裹在叶蛋白内部,故微胶囊呈球状结构。真空冷冻干燥处理后的微胶囊表面呈现大小不一的片状化结构,这一结果与文献[24]对姜黄素微胶囊的研究结果一致。这是由于真空冷冻干燥条件下乳液在预冻过程中会形成冰晶体,破坏原有结构,在分子间作用力下,更易导致溶质聚合,因而辣椒素微胶囊呈现大片层结构。由此可知,干燥方式对辣椒素微胶囊的表面微观形态影响显著。相比而言,球状结构包覆芯材不仅能够减小辣椒素的挥发速率,还可达到缓释杀菌功效。

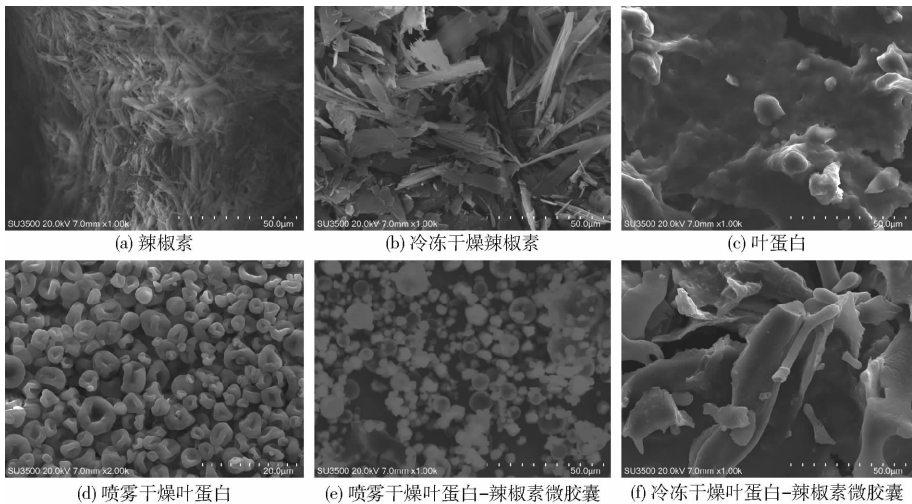


图 1 不同干燥工艺下辣椒素、叶蛋白及其微胶囊的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of capsaicin, leaf protein and microcapsules under different drying processes

2.2 干燥方式对物料晶体结构的影响

由图 2 可知,辣椒素标准品在 10°~30°范围内出现大量的 2θ 衍射峰,这是其晶体结构的典型特征^[25]。经超纯水溶解和均质后冻干得到的辣椒素粉末其衍射峰强度有所减弱,并且衍射峰的位置发生少许移动,这是由于经溶解均质后辣椒素粉末粒径变小且冻干过程自由水形成冰晶,破坏了其原有的晶体结构。叶蛋白原样和喷雾干燥处理后具有相似的 X 射线衍射图谱,在 2θ = 20°附近都呈现出弥散的宽峰,这表明两种蛋白粉末均未形成晶体结构,

与文献[26]对大豆分离蛋白粉的研究结果一致。经喷雾干燥得到的微胶囊在图中也呈现出弥散衍射峰特征,为明显的非晶型结构,这表明辣椒素被完全装载到叶蛋白中,而不是物理混合到叶蛋白中,证明微胶囊制备成功。虽然晶型结构比非晶型结构在储存时更加稳定,但由于制备出的微胶囊为粉末状,非晶型结构的粉末在低含水率保存时具有更好的溶解性,这为后续微胶囊的应用打下基础。经真空冷冻干燥得到的微胶囊在呈现弥散衍射峰的同时在 11.7°和 23.6°两处具备尖峰,这是辣椒素的衍射

峰,其原因是真空冷冻干燥工艺下,随温度降低辣椒素溶解性下降,容易析出,且冰晶在真空冷冻干燥时升华后留下孔道,故辣椒素不能完全包埋,而喷雾干燥条件下微胶囊呈典型球状结构,芯材包埋效果好,故不存在这一现象。

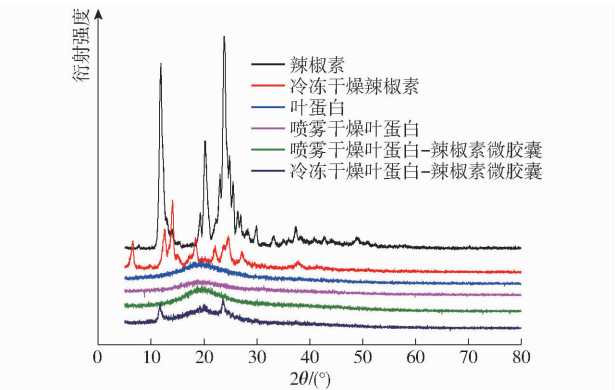


图2 不同干燥工艺下辣椒素、叶蛋白及其微胶囊的X射线衍射图谱

Fig.2 X-ray profiles of capsaicin, leaf protein and microcapsules under different drying processes

2.3 不同干燥方式下物料红外光谱分析

叶蛋白和辣椒素的溶解性不同为微胶囊的制备提供了可行性条件,为证明微胶囊仅是由两种物质的物理合成,没有发生化学反应,使用傅里叶变换红外光谱技术进行检测分析,不同干燥方式下微胶囊及其原料的红外光谱如图3所示。由图3可知,辣椒素标准品原样和经真空冷冻干燥处理后红外光谱出峰位置无明显变化,表明辣椒素经处理前后无新官能团产生。在辣椒素粉末的红外光谱中,位于 $3\,292\text{ cm}^{-1}$ 附近处的尖峰为辣椒素的特征峰,对应NH—键的振动。 $3\,529\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰对应于酚羟基—OH, $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰可能是由酰胺I(CO—NH)所致^[27]。叶蛋白和喷雾干燥处理后的叶蛋白红外光谱也基本相同,在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个圆滑宽钝的特征吸收峰,与N—H拉伸谱带相对应。在 $1\,657\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,517\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收谱带分别表明存在酰胺I和酰胺II,主要包含C=O伸缩振动,这是叶蛋白的特征峰^[28]。当辣椒素被加载到叶蛋白中形成微胶囊后,其特征峰接近叶蛋白的特征峰,但是在辣椒素的特征吸收范围 $1\,000\sim1\,500\text{ cm}^{-1}$ 波段处也出现了微弱的锯齿状峰,由此可以初步判定,辣椒素被加载到叶蛋白的内芯中形成新的包裹相,包埋过程中未与壁材发生化学反应,故辣椒素被包埋后其特征吸收峰受到一定的掩蔽。经喷雾干燥和真空冷冻干燥处理后的微胶囊红外光谱具有一致性,说明干燥方式并不会对物质化学键产生影响,两种处理方式均能够成功包埋,可以作为微胶囊加工过程的处理手段,这

与文献[29]报道一致。

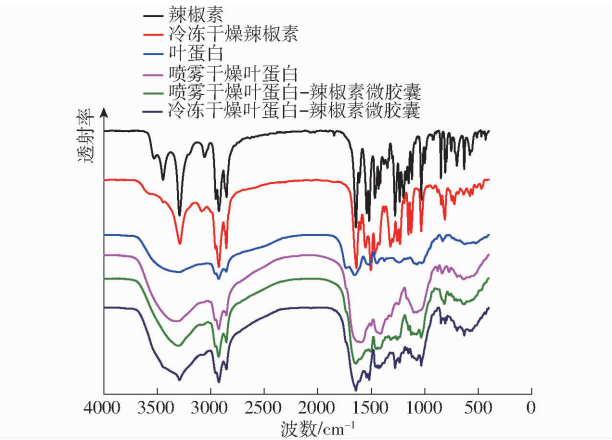


图3 不同干燥工艺下辣椒素、叶蛋白及其微胶囊的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of capsaicin, leaf protein and microcapsules under different drying processes

2.4 干燥方式对物料热稳定性的影响

微胶囊的热稳定性决定了微胶囊的缓释特性,故探究不同干燥方式下微胶囊热稳定性对其工业化应用具有重要意义。不同样品的TG和DTG曲线如图4所示。由图4可知,除辣椒素标准品外,其余样品在 60°C 左右由于水分的汽化,样品质量分数均呈先下降后平稳趋势, 500°C 以上的残余质量归因于原料热降解产生的无机化合物^[26]。其中辣椒素标准

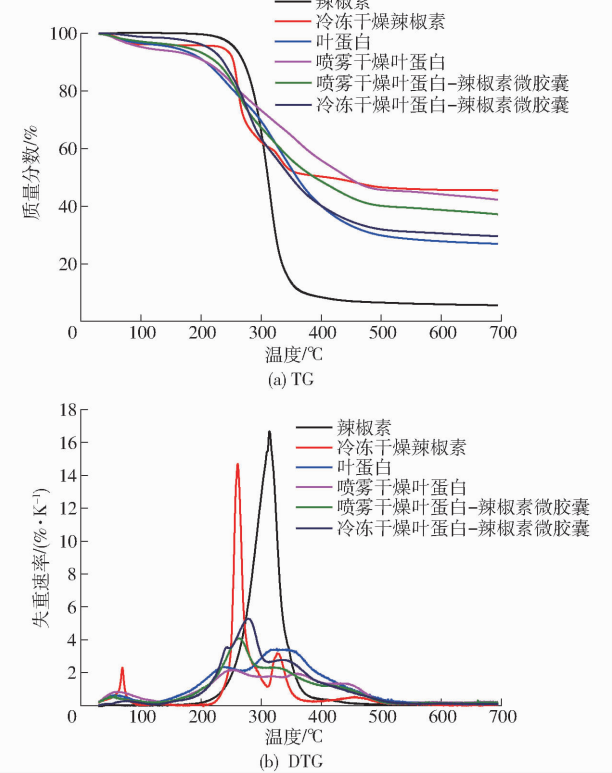


图4 不同干燥工艺下辣椒素、叶蛋白及其微胶囊的热重分析曲线

Fig.4 TGA curves of capsaicin, leaf protein and microcapsules under different drying processes

品是单一组成,故其热降解过程并不复杂,只在 216 ~ 370℃ 呈现一段热重曲线,最大失重速率发生在 315℃ 附近,这是由于辣椒素是热不稳定的酰胺类化合物,在较高温度下具有挥发性,导致其迅速失重,故质量分数仅 5.63%。经真空冷冻干燥处理后的辣椒素粉末热稳定性降低,最大失重速率发生在 260℃,这是由于其微观结构发生改变,粒径变小,相同质量辣椒素粉末表面积大幅增加,更易挥发。叶蛋白粉末在 130 ~ 500℃ 迅速降解,样品质量大幅下降,这与蛋白质的碳化过程相对应^[30]。喷雾干燥处理后的叶蛋白热稳定性有所增加,最大失重速率峰被延长至 250℃,这是由于喷雾干燥处理后,叶蛋白微观结构呈球状,结构致密,发生相转变所需温度和能量较高。不同干燥方式下微胶囊热稳定性均有所提高,具有较强的耐热性,表明微胶囊化处理后可提高辣椒素的热稳定性。同时由图 4 可知,喷雾干燥处理得到的

表 1 不同干燥工艺下辣椒素、叶蛋白及其微胶囊的平均粒径

Tab.1 Average particle size of capsaicin, leaf protein and microcapsules under different drying processes μm				
样品	D_{10}	D_{50}	D_{90}	体积平均粒径
辣椒素	(64.4 ± 0.24) ^a	(997 ± 0.76) ^a	(2 240 ± 0.82) ^a	(1 080 ± 1.06) ^a
冷冻干燥辣椒素	(50.3 ± 1.21) ^b	(148 ± 3.15) ^b	(404 ± 5.47) ^c	(195 ± 4.12) ^c
叶蛋白	(29.9 ± 2.05) ^c	(66.1 ± 4.63) ^c	(1 360 ± 6.75) ^b	(310 ± 5.31) ^b
喷雾干燥叶蛋白	(0.718 ± 0.13) ^f	(3.12 ± 0.62) ^f	(294 ± 4.38) ^e	(70.4 ± 3.16) ^e
喷雾干燥叶蛋白-辣椒素微胶囊	(3.17 ± 0.54) ^e	(25.8 ± 1.74) ^e	(70.2 ± 2.24) ^f	(33.8 ± 1.95) ^f
冷冻干燥叶蛋白-辣椒素微胶囊	(8.01 ± 0.93) ^d	(46.8 ± 3.58) ^d	(341 ± 5.89) ^d	(97.6 ± 3.92) ^d

注:同列数据不同字母表示差异显著($p < 0.05$),下同。

不同干燥工艺下微胶囊粒径分布如图 5 所示。由图 5 可知,不同处理方式下的物料粒径基本呈正态分布并且较为狭窄,说明所得样品粒径较为均匀,分散性良好。但喷雾干燥叶蛋白样品呈现出多个峰,这可能与物料表面的静电作用有关,致使颗粒间发生相互聚集,这与微观结构观察结果相一致,同时干燥过程中温度较高,易导致蛋白质变性,所得蛋白

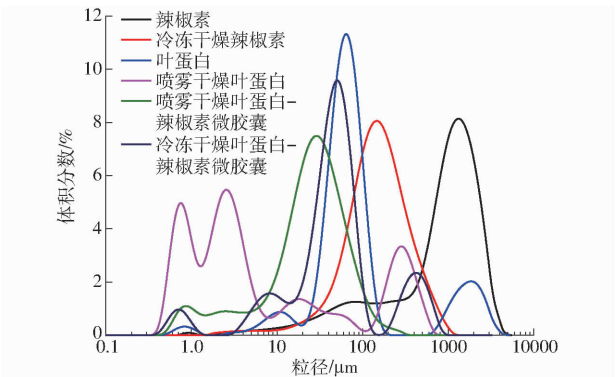


图 5 不同干燥工艺下辣椒素、叶蛋白及其微胶囊的粒径分布图

Fig.5 Particle size distribution of capsaicin, leaf protein and microcapsules under different drying processes

微胶囊热稳定更高,具有优异性,且叶蛋白的热稳定性低于辣椒素,随温度增加,叶蛋白先降解,保证了辣椒素的成功释放,故叶蛋白作为壁材包埋辣椒素生产微胶囊这一方法可行。

2.5 干燥方式对物料粒径分布的影响

微胶囊的粒径及其分布状态是微胶囊产品品质的重要参数,粒径越小,越易于包埋物的释放^[31]。不同干燥工艺下微胶囊体积平均粒径如表 1(表中 D_{10} 表示粒径小于该值的颗粒占 10%, D_{50} 表示粒径小于该值的颗粒占 50%, D_{90} 表示粒径小于该值的颗粒占 90%)所示,由表 1 可知,冷冻干燥辣椒素、喷雾干燥叶蛋白相较辣椒素、叶蛋白体积平均粒径降低,这是由于均质过程中剪切力和湍流能够显著降低样品的粒径^[32]。喷雾干燥工艺相比冷冻干燥工艺所得样品 D_{90} 变化显著,其原因是在喷雾干燥过程中,物料需经雾化处理,液滴粒径较小,故所得样品粒径小。

粉末易粘团结块,故喷雾干燥所得蛋白粉末相比微胶囊粉末体积平均粒径大,粒径分布不均。

2.6 干燥方式对微胶囊包埋率的影响

不同干燥方式下微胶囊包埋率如表 2 所示。由表 2 可知,喷雾干燥所制备的微胶囊包埋率高达 90.38%,相较真空冷冻干燥高 4.95 个百分点,且表面辣椒素含量最低,这是由于在喷雾干燥过程中,乳液雾化成小液滴,内层芯材被外表面水相包裹,外层水相遇高温气流迅速挥发形成一层保护膜,且叶蛋白具有较好的成膜性对其微胶囊结构的形成有促进作用,故其表面芯材含量降低,包埋率升高。而对于真空冷冻干燥,预冷冻过程易使乳液内部水分形成冰晶,破坏了乳液经均质过程在芯材外层形成的液态膜,且随干燥进行,冰晶不断升华,表面结构遭到破坏呈现酥松多孔状,致使局部芯材暴露,表面辣椒素含量增加,包埋率下降^[33]。喷雾干燥法获得微胶囊总辣椒素含量相较真空冷冻干燥略降低,这是由喷雾干燥过程中,为降低物料损失率,减缓粉末挂壁现象,设置的流速较低,溶液经长时间静置,辣椒素部分沉淀析出所致。

表 2 不同干燥工艺下叶蛋白-辣椒素微胶囊的包埋率
Tab.2 Entrapment efficiency of leaf protein-capsaicin microcapsules under different drying processes %

干燥工艺	表面辣椒素 质量分数	总辣椒素 质量分数	包埋率
真空冷冻干燥	(2.32±0.22) ^b	(16.00±0.24) ^a	(85.43±0.37) ^a
喷雾干燥	(1.52±0.13) ^a	(15.80±0.18) ^a	(90.38±0.21) ^b

3 结论

(1)以辣椒叶蛋白为壁材,辣椒素为芯材,探究不同干燥方式对叶蛋白、辣椒素及其微胶囊的微观结构和理化特性变化规律。利用扫描电子显微镜对其微观结构观察可知,喷雾干燥法制得的微胶囊微观形貌呈完整球状结构,而真空冷冻干燥下的微胶囊呈现形状不一的片状化结构。X 射线衍射分析表

明,不同干燥方式下微胶囊粉末均呈弥散衍射型特征峰,无晶体结构,说明辣椒素被成功胶囊化。

(2)傅里叶变换红外光谱分析表明不同干燥方式下微胶囊制备过程均未发生化学反应,辣椒素被成功包埋。热重分析结果表明不同干燥方式制备的微胶囊热稳定性均有所提高,且叶蛋白的热稳定性低于辣椒素,可保证应用过程中辣椒素的成功释放。粒径分析结果表明不同处理方式下的物料粒径分布均匀,基本呈正态分布且较为狭窄。

(3)高效液相色谱分析表明喷雾干燥法和真空冷冻干燥法所得微胶囊包埋率分别为 90.38%、85.43%,但喷雾干燥法所得微胶囊粒径更小,易于活性成分的释放,且热稳定性高于真空冷冻干燥法,综合效果最佳,具有作为一种新型天然生物抑菌保鲜剂应用到食品领域的潜力。

参 考 文 献

[1] 李晴,韩玉珠,张广臣. 国内外辣椒产业现状与发展趋势[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(9): 2278-2281.
LI Qing, HAN Yuzhu, ZHANG Guangchen. Status and development trends of hot pepper industry home and abroad[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2009, 48(9): 2278-2281. (in Chinese)

[2] 王继榜. 我国辣椒产业现状及发展趋势综述[J]. 安徽农学通报, 2013, 19(19): 64-78.
WANG Jibang. Summary of the present situation and development trend of pepper industry in China[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2013, 19(19): 64-78. (in Chinese)

[3] 韩玉竹,李平兰,何琴,等. 辣椒籽抗菌肽提取条件优化及分离纯化[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 258-264.
HAN Yuzhu, LI Pinglan, HE Qin, et al. Optimization of extraction conditions, separation and purification of antifungal peptides from hot pepper seeds[J]. Food Science, 2019, 40(24): 258-264. (in Chinese)

[4] 岳雨霞. 辣椒提取物的工艺条件优化标准及其抑菌活性研究[J]. 中国标准化, 2017(12): 44-45.
YUE Yuxia. Study on optimization of process conditions and its antibacterial activity of pepper extract[J]. Standardization of China, 2017(12): 44-45. (in Chinese)

[5] SU X, YANG Z, TAN K B, et al. Preparation and characterization of ethyl cellulose film modified with capsaicin[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 241: 116259.

[6] WANG W, HAO X, CHEN S, et al. pH-responsive Capsaicin@chitosan nanocapsules for antibiofouling in marine applications[J]. Polymer, 2018, 158: 223-230.

[7] POLEKKAD A, FRANKLIN M E E, PUSHPADASS H A, et al. Microencapsulation of zinc by spray-drying: characterisation and fortification[J]. Powder Technology, 2021, 381: 1-16.

[8] 薛露,彭珍,关倩倩,等. β-胡萝卜素包埋产品的制备与性能分析[J]. 饮料工业, 2020, 23(2): 26-31.
XUE Lu, PENG Zhen, GUAN Qianqian, et al. Preparation and characterization analysis of β-carotene-embedded products[J]. Beverage Industry, 2020, 23(2): 26-31. (in Chinese)

[9] ÖZBEK Z A, ERGÖNÜL P G. Optimisation of wall material composition of freeze-dried pumpkin seed oil microcapsules: interaction effects of whey protein, maltodextrin, and gum arabic by D-optimal mixture design approach[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107: 105909.

[10] 陈琳. 紫苏油微胶囊的制备及在食品中的应用研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2014.
CHEN Lin. Preparation and application of perilla oil microcapsule in food[D]. Tianjin: Tianjin Business University, 2014. (in Chinese)

[11] 江连洲,王朝云,古力那孜·买买提努,等. 干燥工艺对鱼油微胶囊结构和品质特性的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 86-92.
JIANG Lianzhou, WANG Zhaoyun, GULINAZI·Maimaitinu, et al. Effect of drying processes on structural and quality properties of fish oil microcapsules[J]. Food Science, 2020, 41(3): 86-92. (in Chinese)

[12] 时文芳,白榕,吕丽爽,等. 喷雾干燥和冷冻干燥莲子蛋白结构及其功能特性的比较[J]. 食品科学, 2018, 39(9): 95-101.
SHI Wenfang, BAI Rong, LÜ Lishuang, et al. Effect of spray drying and freeze drying on structural and functional properties of lotus seed protein[J]. Food Science, 2018, 39(9): 95-101. (in Chinese)

[13] WU G, HUI X, MU J, et al. Functionalization of whey protein isolate fortified with blackcurrant concentrate by spray-drying and freeze-drying strategies[J]. Food Research International, 2021, 141: 110025.

[14] 夏光辉. 角瓜籽蛋白的提取分离及蛋白饮料制作工艺研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.

XIA Guanghui. Study on the preparation of zucchini seed separation protein and the processing technology of zucchini seed beverage[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2011. (in Chinese)

[15] 林蔚婷,贾承胜,夏书芹,等. 抗氧化型壁材包埋番茄红素微胶囊的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(1): 50–57.
LIN Weiting, JIA Chengsheng, XIA Shuqin, et al. Study on lycopene microcapsule prepared by antioxidation wall materials [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2018, 37(1): 50–57. (in Chinese)

[16] UMANA M, TURCHIULL C, ROSSELLO C, et al. Addition of a mushroom by-product in oil-in-water emulsions for the microencapsulation of sunflower oil by spray drying[J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128429.

[17] CAGLAR N, ERMIS E, DURAK M Z. Spray-dried and freeze-dried sourdough powders: properties and evaluation of their use in breadmaking[J]. Journal of Food Engineering, 2021, 292: 110355.

[18] 姚玉梅,袁湘汝,韩鲁佳,等. 不同分子质量牛骨胶原多肽制备复合膜特性研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(6):318–325.
YAO Yumei, YUAN Xiangru, HAN Lujia, et al. Microstructures and properties of bovine bone collagen polypeptide composite films with different molecular weight distributions[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(6): 318–325. (in Chinese)

[19] 谭睿,申瑾,董文江,等. 复合凝聚法制备绿咖啡油微胶囊及其性能[J]. 食品科学, 2020, 41(23): 144–152.
TAN Rui, SHEN Jin, DONG Wenjiang, et al. Preparation of green coffee oil microcapsules by complex coacervation method and its physicochemical properties[J]. Food Science, 2020, 41(23): 144–152. (in Chinese)

[20] 赵厚菲,呼芷晴,徐永霞,等. 肉桂醛-羟丙基- β -环糊精包合物的喷雾干燥法制备及表征[J]. 包装与食品机械, 2020, 38(1): 25–29.
ZHAO Houfei, HU Zhiqing, XU Yongxia, et al. Preparation of cinnamaldehyde – hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex by spary drying and its characterization[J]. Packaging and Food Machinery, 2020, 38(1): 25–29. (in Chinese)

[21] 刘义凤,侯占群,田巧基,等. 添加玉米低聚肽的紫苏籽油乳状液及其微胶囊的制备[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 36–45.
LIU Yifeng, HOU Zhanqun, TIAN Qiaoji, et al. Preparation and microencapsulation of perilla seed oil emulsion supplemented with corn oligopeptide[J]. Food Science, 2021, 42(2): 36–45. (in Chinese)

[22] 王燕,夏延斌,熊科,等. 高效液相色谱法-紫外检测器测定辣椒制品中辣椒素的含量[J]. 食品科学, 2006, 27(9): 193–196.
WANG Yan, XIA Yanbin, XIONG Ke, et al. Determination of capsaicinoid content in capsicum products with HPLC – UVD [J]. Food Science, 2006, 27(9): 193–196. (in Chinese)

[23] TEO A, LAM Y, LEE S J, et al. Spray drying of whey protein stabilized nanoemulsions containing different wall materials- maltodextrin or trehalose[J]. Food Science & Technology, 2021, 136(2):110344.

[24] GUO J, LI P, KONG L, et al. Microencapsulation of curcumin by spray drying and freeze drying[J]. LWT, 2020, 132: 109892.

[25] SI W, GAO Y, MEI X, et al. Mesoporous silica nanoparticles loaded with capsaicin and their oxidation resistance in meat preservation[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128737.

[26] FERREIRA L F, DE OLIVEIRA A C S, BEGALI D D O, et al. Characterization of cassava starch/soy protein isolate blends obtained by extrusion and thermocompression[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 160: 113092.

[27] ZHAO J, WEI F, XU W, et al. Enhanced antibacterial performance of gelatin/chitosan film containing capsaicin loaded MOFs for food packaging[J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145418.

[28] 李茉. 辣椒籽蛋白提取、功能性质及酶解产物抗氧化性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
LI Mo. Studies on extraction and functional characteristics of capsicum seed protein isolate and antioxidant effect of the hydrolysates of capsicum seed protein isolate[D]. Beijing: China Agricultural University, 2016. (in Chinese)

[29] MOZAFFAR S, RADI M, AMIRI S, et al. A new approach for drying of nanostructured lipid carriers (NLC) by spray-drying and using sodium chloride as the excipient[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2020, 61: 102212.

[30] WEI X, MA X, PENG X, et al. Comparative investigation between co-pyrolysis characteristics of protein and carbohydrate by TG – FTIR and Py – GC/MS[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135(6): 209–218.

[31] NOGUEIRAG F, FAKHOURI F M, DE OLIVEIRA R A. Incorporation of spray dried and freeze dried blackberry particles in edible films: morphology, stability to pH, sterilization and biodegradation[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 20(2): 100313.

[32] MCDONAGH A F, DUFF B, BRENNAN L, et al. The impact of the degree of intimate mixing on the compaction properties of materials produced by crystallo-co-spray drying[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2020, 154: 105505.

[33] EL-MESSERY T M, ALTUNTAS U, ALTIN G, et al. The effect of spray-drying and freeze-drying on encapsulation efficiency, in vitro bioaccessibility and oxidative stability of krill oil nanoemulsion system[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 105890.