

多孔淀粉粉末紫苏籽油的制备及其抗氧化性

江慧娟¹, 吕小兰², 黄赣辉^{1,*}

(1.南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047; 2.南昌大学基础化学实验中心, 江西 南昌 330047)

摘 要: 以交联酯化葛根多孔淀粉为壁材, 通过物理吸附制备粉末紫苏籽油。以包埋率为指标, 分别通过单因素试验和正交试验确定最佳包埋条件, 结果表明: 芯壁材比(紫苏籽油:交联酯化多孔淀粉)4:1、包埋温度55℃、包埋时间50min, 此时粉末油脂包埋率可达到30%以上。并对包埋前后的紫苏籽油进行加速氧化实验, 由过氧化值的变化得出粉末化后的紫苏籽油能显著延长油脂氧化时间, 可达到较好的抗氧化效果。

关键词: 多孔淀粉; 粉末紫苏籽油; 芯壁材比; 包埋率; 抗氧化

Preparation of Perilla Seed Oil Powder and Its Antioxidant Activity

JIANG Hui-juan¹, LÜ Xiao-lan², HUANG Gan-hui^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Basic Chemistry Experiment Center, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Perilla seed oil (PSO) powder was prepared by physical adsorption with cross-linked esterified porous starch (CEPS) as the wall material. Several process conditions were optimized by one-factor-at-a-time and orthogonal array design to achieve the highest embedding efficiency (EE). The optimum conditions for preparing PSO powder were established as follows: embedding at 55 °C for 50 min with a PSO/ CEPS ratio of 4:1. PSO powder under the optimized conditions gave rise to the highest EE of more than 30%. The peroxide values (POV) of PSO and the PSO powder under the optimized conditions were determined under accelerated oxidation conditions. From the results obtained, we found that the lipid oxidation time of the PSO powder was substantially prolonged in comparison with native PSO, indicating enhanced oxidation resistance.

Key words: porous starch; perilla seed oil powder; ratio between core material and wall material; embedding rate; oxidation resistance

中图分类号: TS236.9

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)12-0095-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201312020

紫苏籽油(perilla seed oil, PSO)油质优良, 颜色类似淡茶色, 透明, 味道芳香。干燥紫苏籽含油量为38.6%~47.8%, PSO中含有蛋白质、脂肪、纤维素、非氮物质以及灰分等多种化学成分, 其中以脂肪含量最高, 达50%以上, 不饱和脂肪酸为脂肪酸的主要成分, 含量达约90%以上, 不饱和脂肪酸中又以 α -亚麻酸含量最高, 高达60%以上。PSO中含有丰富的 α -亚麻酸, 是至今发现的种子植物油中 α -亚麻酸含量最高的植物品种。综合资料发现, PSO有降低胆固醇、提高免疫力、抗癌、止咳平喘、改善情绪等生理功能^[1-6]。

目前, 市场上的食用紫苏籽油一般以液态油的形式出现, 也有少量制成软胶囊的形式直接食用。液态的紫苏油需要避光、隔氧、低温保藏, 否则将难以防止其中的 α -亚麻酸氧化损失; 而软胶囊形式的产品对

温度比较敏感, 当温度高于40℃就会出现漏油现象, 不能很好的保证品质, 且大部分微胶囊以水解蛋白、糊精、乳化剂等为壁材, 产品中还会添加二氧化硅作稳定剂, 其中的乳化剂和稳定剂会增加人体的代谢负担, 使用剂量受到一定限制。相比大多数微胶囊形式, 采用多孔淀粉制备粉末紫苏籽油工艺简单, 无需对紫苏籽油进行乳化、均质、干燥等复杂加工, 既不影响紫苏籽油的风味, 也不会因高温加工产生对紫苏籽油成分及风味不利的影响, 能使其更方便地应用于固体食品、药品中; 且多孔淀粉的生产不使用有毒化学试剂, 安全、无毒, 使用剂量不受限制, 可应用于各种食品当中。本实验以改性后的多孔淀粉为壁材, 采用物理吸附法制备粉末紫苏籽油以提高油脂的稳定性, 从而使其适用于更多领域。

收稿日期: 2012-05-27

作者简介: 江慧娟(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工及贮藏工程。E-mail: 564837140@qq.com

*通信作者: 黄赣辉(1967—), 男, 教授, 博士, 研究方向为人工智能、食品工艺学。E-mail: huangganhui@163.com

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

葛根淀粉 市售; 紫苏籽油 辽宁晟麦实业股份有限公司; 可溶性淀粉 市售。

α -淀粉酶(比活力21000U/mL) 诺维信生物技术有限公司; 糖化酶(比活力20000U/g) 白银赛诺生物科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

HH-4型数显恒温水浴锅 上海浦东物理光学仪器厂; THZ-82型恒温水浴振荡器 金坛市精达仪器制造厂; DHG-9070型电热恒温鼓风干燥箱 上海市三发科学仪器有限公司; 0412-1型离心机 上海手术器械厂; SHZ-III型循环水真空泵 上海荣生化仪器厂; XL-30-E型环境扫描电镜 荷兰飞利浦公司; JT2003型电子天平 余姚市金诺天平仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 工艺流程

1.2.1.1 葛根多孔淀粉的制备

20g葛根淀粉与60mL pH5.0的柠檬酸-磷酸氢二钠混合, 50℃水浴预热10min, 同时搅拌, 按糖化酶与 α -淀粉酶质量比3:1加入0.6%(酶质量/淀粉质量)的酶, 50℃水浴中酶解12h, 调节pH值至7.0左右停止反应, 抽滤、洗涤、烘干, 即得葛根多孔淀粉。

1.2.1.2 交联葛根多孔淀粉的制备

9g氯化钠+2g氢氧化钠溶解于600mL蒸馏水中, 加入100g葛根多孔淀粉调浆, 40℃水浴搅拌1.5h, 调节pH值至10, 加入0.3mL环氧氯丙烷, 20℃水浴2h(控制pH值为10左右), 抽滤、洗涤、烘干, 即得交联葛根多孔淀粉。

1.2.1.3 交联酯化葛根多孔淀粉的制备

20g交联葛根多孔淀粉配成30%淀粉乳, 用1% NaOH调节pH8~9, 分多次加入4%辛烯基琥珀酸酐, 35℃搅拌反应4h(控制体系pH8~9), 用5%盐酸溶液调节pH值至6.5停止反应, 抽滤、洗涤、烘干, 即得交联酯化葛根多孔淀粉。

1.2.2 粉末油脂制备单因素试验和正交试验

准确称取10g交联酯化葛根多孔淀粉于磨口锥形瓶中, 按芯壁材比(质量比)3:1加入一定量的紫苏籽油, 加盖后置于50℃恒温水浴振荡器中, 恒温恒速振荡60min后, 倾出, 真空抽滤至无油滴滴下, 用无水乙醇快速洗涤多孔淀粉表面残留紫苏籽油, 40℃干燥10min, 称质量, 过筛, 装瓶即得成品^[7-9]。固定其他条件, 分别考察芯壁材比(1:1、2:1、3:1、4:1)、包埋温度(30、40、50、60、70℃)和包埋时间(40、50、60、70、80min)对包埋率的影响。然后进行 $L_9(3^3)$ 正交试验。

1.2.3 指标测定

1.2.3.1 粉末油脂包埋率的测定^[10]

$$\text{交联酯化葛根多孔淀粉包埋率}/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 为加入交联酯化多孔淀粉的质量/g; m_2 为收集粉末油脂的总质量/g。

1.2.3.2 油脂过氧化值的测定^[11-12]

将紫苏籽油和在最优条件下制备的粉末化后的油脂一起放入60℃干燥箱中培养, 每隔1d取出, 参照国标GB/T 5538—1995《油脂过氧化值测定》测量其油脂过氧化值(POV), 其中粉末油脂可通过碱性乙醚法提取其油脂, 然后再用国标法进行测定。油脂POV的计算如式(2)。

$$\text{POV}/(\text{meq/kg}) = \frac{c(V_1 - V_0)}{m} \times 1000 \quad (2)$$

式中: V_1 为用于测定的硫代硫酸钠标液体积/mL; V_0 为用于空白的硫代硫酸钠标液体积/mL; c 为硫代硫酸钠的标定浓度/(mol/L); m 为试样质量/g。

1.2.4 扫描电镜观察

将样品均匀地撒在有胶性物质的样品台上, 喷金后置于电子显微镜样品室中, 对样品进行观察, 并拍摄具有代表性的颗粒形态^[13]。

2 结果与分析

2.1 不同壁材吸油率比较

表1 葛根多孔淀粉及其改性淀粉吸油率($n=3$)

淀粉类型	葛根多孔淀粉	交联葛根多孔淀粉	交联酯化葛根多孔淀粉
吸油率/%	59.8	60.5	64.8

从表1可以看出, 多孔淀粉经过交联剂交联后, 加大了淀粉分子间的强度, 使结构更加稳定, 吸附性能与多孔淀粉相比有所增强。交联多孔淀粉酯化过程中由于它在亲水性的淀粉上接上了亲油性的长链OSA, 因此酯化后的淀粉具有亲水和亲油两性性质, 因此交联酯化葛根多孔淀粉的吸油性能相比原多孔淀粉有明显改善。因此实验用交联酯化多孔淀粉为粉末紫苏籽油的包埋壁材。

2.2 单因素试验

2.2.1 芯壁材比对油脂包埋率的影响

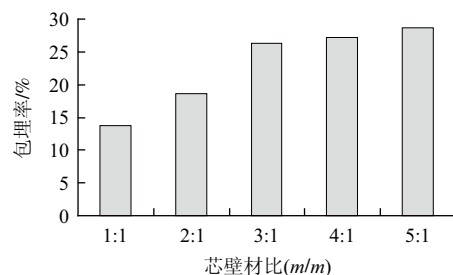


图1 芯壁材比对粉末油脂包埋率的影响

Fig.1 Effect of ratio between core material and wall material on EE

从图1可以看出, 随芯材与壁材比增大, 粉末紫苏籽油包埋率逐渐增大, 但当芯材与壁材比达到为3:1后, 油脂

包埋率趋于稳定。这可能是因为芯材与壁材比3:1已达到多孔淀粉作为包埋紫苏籽油微胶囊化壁材最大包埋限值^[14]。因此,随芯材与壁材比率继续增大,紫苏籽油包埋率增加缓慢,趋于稳定,因此,设置正交试验中芯壁材比的3水平为2:1、3:1、4:1。

2.2.2 包埋温度对油脂包埋率的影响

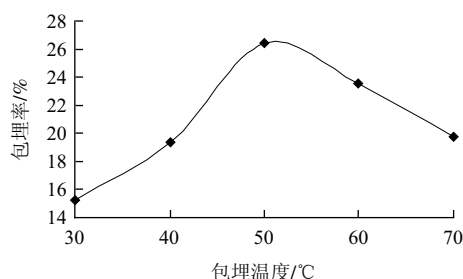


图2 包埋温度对粉末油脂包埋率的影响
Fig.2 Effect of embedding temperature on EE

从图2可以看出,随包埋温度增高,紫苏籽油粉末油脂包埋率先升高后下降,当包埋温度为50℃时,包埋率达最大值。这是因为温度升高使油脂分子运动速度加快,促使紫苏籽油向多孔淀粉内部扩散;同时温度升高降低了紫苏籽油黏度,使之渗透扩散能力增强,从而使紫苏籽油包埋率增大。但温度继续升高,油脂分子势能增大,多孔淀粉内部包埋的油脂分子之间引力减小,导致油脂分子向外运动扩散,温度过高又会导致多孔淀粉糊化,因而又导致粉末紫苏籽油包埋率下降,因此设置正交试验包埋温度水平分别为45、50、55℃。

2.2.3 包埋时间对粉末油脂包埋率的影响

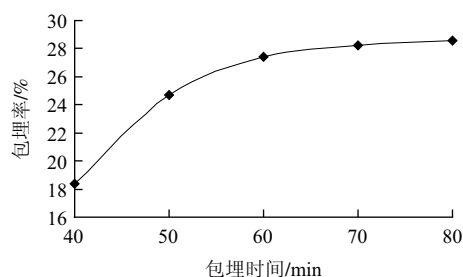


图3 包埋时间对粉末油脂包埋率的影响
Fig.3 Effect of embedding time on EE

从图3可以看出,随包埋时间的延长,粉末紫苏籽油的包埋率一直呈增高趋势,但当时间达到60min的时候,包埋率增高趋势减缓,逐渐会趋于稳定。这是因为当时间达到60min后,油脂在孔内发生凝聚吸附,当时间继续延长,孔内外油脂表面吸附焓值趋于平衡,此时多孔淀粉对紫苏籽油的吸附接近饱和,包埋率趋于稳定。因此选取包埋时间50、60、70min作为正交试验水平。

2.3 正交试验

根据以上单因素试验,选取合适的水平,设计 $L_9(3^3)$

正交试验表。以粉末油脂的包埋率作为判定依据,一般情况下包埋率越高效果越好。

表2 粉末油脂制备正交试验设计及结果分析
Table 2 Orthogonal array design and results for the optimization of PSO powder preparation

试验号	A芯壁材比	B包埋温度/℃	C包埋时间/min	包埋率/%
1	1(2:1)	1(45)	1(50)	16.12
2	1	2(50)	2(60)	18.27
3	1	3(55)	3(70)	19.36
4	2(3:1)	1	2	17.39
5	2	2	3	23.24
6	2	3	1	31.65
7	3(4:1)	1	3	21.78
8	3	2	1	23.87
9	3	3	2	28.15
k_1	17.917	18.430	23.880	
k_2	24.093	21.793	21.270	
k_3	24.600	26.387	21.460	
R	6.683	7.957	2.610	

从表2可以看出,粉末油脂包埋率最高的为第6组 $A_2B_3C_1$,其包埋率可达31.65%;通过极差分析,得出对油脂包埋影响大小依次为 $B>A>C$,即包埋温度>芯壁材比>包埋时间。

2.4 正交试验结果验证

由表2可得出最高包埋率组为第6组,即 $A_2B_3C_1$,从均值分析得出最高实验组为 $A_3B_3C_1$,分别对这两组进行3次验证实验,取其平均值,结果如表3所示。

表3 验证实验结果
Table 3 Results of verification experiments for optimum preparation conditions

试验项	1	2	3	平均值
$A_2B_3C_1$	30.95	31.58	31.32	31.28
$A_3B_3C_1$	31.47	31.76	31.88	31.70

从表3可以看出, $A_3B_3C_1$ 组的包埋率效果较高,这是因为其芯壁材比高于 $A_2B_3C_1$ 组,因此选取 $A_3B_3C_1$ 组为最佳组,即最终选定最佳实验条件为:芯壁材比4:1、包埋温度55℃、包埋时间50min。

2.5 粉末紫苏籽油抗氧化实验

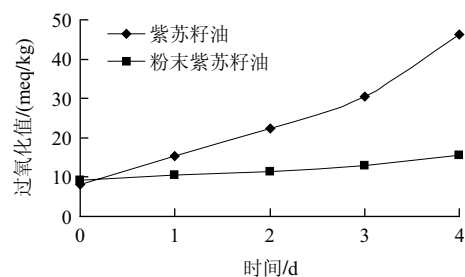
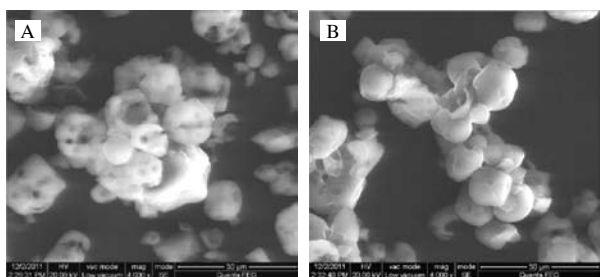


图4 粉末紫苏籽油及紫苏籽油在60℃条件下POV的变化

Fig.4 POV changes of PSO and PSO powder at 60 °C

从图4可以看出,将未经包埋处理紫苏籽油和在最优条件(芯壁材比4:1、包埋温度55℃、包埋时间50min)下制备的粉末紫苏籽油置于60℃环境中,未包埋处理的紫苏籽油过氧化值急速增加,而粉末紫苏籽油过氧化值变化一直较缓慢,且经过4d加速氧化后仍可达到国家食用油要求。这正是由于作为壁材的多孔淀粉的保护作用,有效阻止了氧气渗透,因此,由多孔淀粉包埋制得的粉末油脂能有效延长紫苏籽油的保质期^[10,15]。

2.6 扫描电镜观察



A.交联酯化葛根多孔淀粉; B.粉末紫苏籽油。

图5 粉末紫苏籽油包埋前后电镜扫描图

Fig.5 Scan electron micrographs of CEPS and PSO powder

从图5B可以看出,多孔淀粉吸附紫苏籽油后表面只能看到极少数孔洞,大部分孔洞都已包埋了油脂,且改性后的多孔淀粉互相粘连在一块,增加了粉末油脂的稳定性。

3 结论

通过单因素试验和正交试验,确定了最佳包埋实验条件:芯壁材比(紫苏籽油:交联酯化多孔淀粉)4:1、包埋温度55℃、包埋时间50min,此时粉末油脂包埋率可达到30%以上。对包埋前后的紫苏籽油进行加速氧化实验,

通过过氧化值的变化可看出粉末化后的紫苏籽油能显著延长油脂氧化时间,这是由于多孔淀粉能显著减少油脂与外界空气的接触,从而达到较好的抗氧化效果。

参考文献:

- [1] 史晓蓉,李海丽.紫苏的应用现状及发展前景[J].农业技术与装备,2011(14):66-68.
- [2] 郭焯,杨丹青,易海斌,等.紫苏籽油研究进展概述[J].食品科技,2011(2):43-45.
- [3] 赵德义,徐爱瑕,张博勇,等.紫苏籽油的成分与生理功能的研究[J].河南科技大学学报,2004,24(2):47-50.
- [4] 刘大川,李江平,刘晔.紫苏油粉末制备工艺研究[J].油脂加工,2008,33(11):5-8.
- [5] 李永利,张焱.紫苏籽油的降血脂作用[J].环境与健康杂志,2008,25(9):827-828.
- [6] 吴旭锦,朱小甫.紫苏籽油纳米乳的制备及其对高血压大鼠血压及心率的影响[J].中国兽医杂志,2010,46(7):28-29.
- [7] 张赛.多孔淀粉的制备及其包埋山苍子油的研究[D].长沙:湖南农业大学,2007.
- [8] YOSHIMARU T, MOTSUMOTO K, KURAMOTO Y, et al. Preparation of microcapsulated enzymes for lowering the allergenic activity of foods[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(10): 4178-4182.
- [9] ZHAO Jingan, MADSON M A. Cavities in porous corn starch provide a large storage space[J]. Cereal Chemistry, 1996, 73(3): 379-380.
- [10] 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.
- [11] DRUSH S, SERFERT Y, van den HEUVEL A, et al. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose[J]. Food Research International, 2006, 39(7): 807-815.
- [12] XU Xianwei, HASEGAWA N, DOI U, et al. Biological availability of docosahexaenoic acid from fish oil encapsulated in zein-coated porous starch granules in rats[J]. Food Sci Technol Res, 2000, 6(2): 87-93.
- [13] 徐忠,缪铭,李丽莎.酶法制备多孔玉米淀粉的影响因素研究[J].中国粮油学报,2006(3):63-68.
- [14] 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(2):59-61.
- [15] GLENN G M, KLAMCZYNSKI A P, WOODS D F, et al. Encapsulation of plant oils in porous starch microspheres[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(7): 4180-4184.