

乳酸亚铁微胶囊化及对液态奶感官性状影响研究

罗爱平, 赵贤焜, 朱秋劲
(贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:以 α -环状糊精、明胶、单甘酯、蔗糖脂肪酸酯为壁材而制成的乳酸亚铁微胶囊, 可作为液态奶的铁强化剂。试验采用 $L_9(3)^4$ 正交设计, 结果表明: 乳酸亚铁微胶囊化的最佳配方为 α -环状糊精 86.4%、单甘酯 1.0%、明胶 10.8%、蔗糖脂肪酸酯 1.2%, 对乳酸亚铁的包埋效果最好。包埋率、有效铁相对含量分别为 96.05%、10.33%, 差异显著 ($p < 0.05$), 对液态奶的感官性状无影响。

关键词: 微胶囊; 乳酸亚铁; 正交设计; 包埋率; 液态奶

Study on Technology of Micro-capsulation of Ferrous Lactate and Its Influence on Sensory Characteristics of Milk

LUO Ai-ping, ZHAO Xi-an-kun, ZHU Qi-u-jing
(College of Life Science, Gui Zhou University, Gui yang 550025, China)

Abstract: Micro-capsule of ferrous lactate made up of wall materials as α -cyclodextrin (α -CD), monostearate, edible gelatin and sucrose fatty acid ester can be used as the fortified iron agent for liquid milk. The experiment was carried out with $L_9(3)^4$ orthogonal design. The findings indicated that the optimal conditions for the micro-capsulation of ferrous lactate are: α -CD 86.4%, monostearate 1.0%, edible gelatin 10.8% and sucrose fatty acid ester 1.2%. Capsulating the ferrous lactate, the embedding rate of ferrous lactate and the available ferrous content attained are 96.05%, 10.33% respectively and have a significant statistical effect ($p < 0.05$). It shows a protective effect to sensory characteristics of milk fortified with the capsulated ferrous lactate.

Key words: micro-capsule; ferrous lactate; orthogonal design; embedding rate; liquid milk

收稿日期: 2005-08-19

基金项目: 国家科技部攻关项目(2002BA901A18)

作者简介: 罗爱平(1958-), 女, 教授, 研究方向为畜产食品学。

件为: 酶用量 3.0 mg, 酶作用温度 45℃, 酶作用时间 2.5 h, 大蒜油的提取率可达到 0.224%。

通过纤维素酶和半纤维素酶协同作用的正交试验, 可以看出, 纤维素酶和半纤维素酶的总用量为 2.8 mg、最佳比例为 13:7、作用时间为 2h 的条件下, 大蒜中的大蒜油的提取率约为 0.251%, 而在现行生产中大蒜素的提取率一般为 0.18%~0.2%, 在此确定的工艺条件下, 大蒜油的提取率明显高于现行生产中的提取率。

参考文献:

[1] 曹庆穗, 徐为民, 严建民, 等. 大蒜的功能成分及其保健功效[J]. 江

苏农业科学, 2004, (6): 134-136.

[2] 乔旭光, 张振华, 韩雅珊. 蒜氨酸酶动力学特性的研究[J]. 山东农业大学学报, 1999, 30(1): 4.

[3] Gregorio Cruz-Villalón. Synthesis of allicin and purification by solid-phase extraction[J]. Analytical Biochemistry, 2001, 290: 376-378.

[4] E John Staba, Lisa Lash, Joyce E Staba. A commentary on the effects of garlic extract and formulation on product composition[J]. J Nutr, 2001, 131: 1118-1119.

[5] 陈功, 王莉. 大蒜贮藏与深加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

[6] 刘同军, 张玉臻. 半纤维素酶的应用进展[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(6): 58-61.

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)07-0180-05

铁是人体内含量最丰富的一种微量元素,是构成血液不可缺少的重要成分,许多生命活动都需要铁参与。铁在人体内存在形式为血红素铁和非血红素铁两大类,人体所需要的铁主要来源于食物^[1]。据报道,目前我国缺铁性贫血发生率高达15%~20%,全国约有2亿人患有缺铁性贫血和铁营养不良症,其中妇女、儿童为多^[2]。

铁对人体的生理功能主要是Fe²⁺起作用,因此强化铁,主要是Fe²⁺而不是Fe³⁺。但Fe²⁺极不稳定,易氧化变色、产生异味,加入食品中不但起不到强化的作用,反而会影响食品的感官性质和货架期,甚至对人体产生毒副作用。微胶囊技术是21世纪重点研究开发的高新技术之一^[3],可将敏感成分保护起来,使其免受外界温度、氧气、光线等因素的影响^[4]。

牛乳虽然被公认为是一种比较理想的完全食品,但其中铁的含量较低,仅为0.01~0.1mg/100ml,因此在牛乳中强化铁,不仅能提高产品的档次,也是拓展市场的一个重要内容,更是改变我国人民缺铁性贫血的一种经济方便、直接有效的理想途径^[1]。

本试验以乳酸亚铁为芯材, - 环状糊精、明胶、单甘酯、蔗糖脂肪酸酯为壁材,采用包接络合法(又称分子包埋法)微胶囊化,旨在为研究新型补血强化剂在实际生产应用中提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材 料

乳酸亚铁 郑州瑞普生物工程有限公司, Fe²⁺ 18%; - 环状糊精(- CD) 孟州市华兴生物工程有限责任公司;单甘酯;明胶;蔗糖脂肪酸酯;均为食用级,市售。其它化学试剂均为分析纯。

1.2 仪 器 设 备

85-2数显恒温磁力搅拌器 金坛市大地自动化仪器厂、金坛市环保仪器厂;FD-1冷冻干燥机 北京德天佑科技发展有限公司;UV-7502PC紫外可见分光光度计 上海欣茂仪器有限公司;离子交换树脂等。微量滴定管、烧杯等玻璃仪器。

1.3 方 法

1.3.1 试 验 方 案 设 计

选择 - 环状糊精(- CD)、明胶、单甘酯、蔗糖脂肪酸酯为壁材因素,以固定芯材(乳酸亚铁)量为2g,采用L₉(3)⁴正交试验设计(见表1)。

1.3.2 微 胶 囊 制 备 工 艺

表1 L₉(3)⁴正交试验设计(因素与水平)
Table 1 L₉(3)⁴ orthogonal design (factors and levels)

试验号	列号			
	A -CD(%)	B 单甘酯(%)	C 明胶(%)	D 蔗糖脂肪酸酯(%)
1	84.4	1.0	13.6	1.0
2	84.4	1.2	12.2	1.2
3	84.4	1.4	10.8	1.4
4	85.4	1.0	10.8	1.4
5	85.4	1.2	12.2	1.0
6	85.4	1.4	13.6	1.2
7	86.4	1.0	10.8	1.2
8	86.4	1.2	13.6	1.4
9	86.4	1.4	12.2	1.0

明胶+2倍水(W/V)水 加热充分溶解

- 环状糊精 + 适量水 配成饱和溶液 搅拌

单甘酯 + 蔗糖脂肪酸酯 + 95%乙醇 加热搅拌充分溶解
搅拌使温度降至35 加入乳酸亚铁 充分搅拌1min
加入5ml 95%乙醇充分搅拌30min 冷却至室温 - 18
冷冻12h 真空冷冻干燥 研磨、筛分(过60目筛) 样品

1.3.3 操 作 要 点

1.3.3.1 明胶溶液制备:明胶凝固点为20~25,30左右融化,当吸收2倍以上的水时加热至40 便溶化成溶胶。故加2倍的水(W/V)加热到40 左右并不断搅拌使其充分溶解。

1.3.3.2 单甘酯、蔗糖脂肪酸酯乙醇溶液的配制:单甘酯不溶于水但溶于乙醇,蔗糖脂肪酸酯微溶于水,溶于乙醇,以95%乙醇为溶剂,其用量以充分溶解为宜,按配方用量加入单甘酯、蔗糖脂肪酸酯,加热并不断搅拌,使其完全溶解。

1.3.3.3 芯材的添加:当壁材混合液温度降至35 左右时,约45min,加入乳酸亚铁,充分搅拌后再加入5ml 95%乙醇。

1.3.3.4 真空冷冻干燥:真空度90Pa,干燥时间36h。

1.3.4 测 定 指 标

总亚铁含量测定:按GB6781-86 KMnO₄滴定法^[5]。
原理:二苯胺指示剂氧化态呈紫色,还原态呈无色。Fe²⁺呈还原态,所以加入二苯胺指示剂显无色,当用高锰酸钾0.1mol/L(KMnO₄)滴定时,Fe²⁺转化成Fe³⁺,二苯胺指示剂显紫色,达到滴定终点。

试剂:0.1mol/L的高锰酸钾(KMnO₄)溶液;二苯胺指示剂。

二苯胺指示剂的配制^[6]

A液：准确称取1.5g二苯胺溶于100ml冰醋酸中，再加15ml浓硫酸，用棕色瓶保存。如冰醋酸呈结晶状态，则需加热后待其融化，再使用。

B液：0.2%的乙醛(V/V)溶液。

配制：将0.1ml B液加入到10ml A液中，现配现用。

方法：精确称取0.5g样品于三角瓶中，加蒸馏水100ml，加磷酸(H₃PO₄)5ml，摇匀，再加浓硫酸(H₂SO₄)5ml，摇匀，加2~3滴二苯胺指示剂，用0.1mol/L高锰酸钾(KMnO₄)滴定至淡红色30s不褪色^[5]为止。

计算公式： $X = (V \times N \times 10 \times 0.005585 / W) \times 100$

V—滴定消耗KMnO₄的ml数；

N—KMnO₄标准溶液浓度mol/L；

W—样品重量g；

0.005585—0.1mol/L KMnO₄ 1ml相当于

亚铁的重量g。

总铁含量的测定：硫氰酸钾比色法^[7]。

表面亚铁离子测定：准确称取0.5g样品，加入少量去离子水轻轻搅拌，洗去表面铁离子，4000r/min离心30min，收集上清液，重复该步骤，合并上清液，定容至50ml，滤纸过滤。测定方法同总亚铁含量。

1.3.5 计算指标^[8]

包埋率 = (产品总亚铁含量 - 产品表面亚铁含量) / 投料量 × 100%

有效铁相对含量 = (样品总亚铁含量 - 样品表面亚铁含量) / 样品总铁含量 × 100%

1.3.6 微胶囊化乳酸亚铁在液态奶中的应用

取新鲜牛乳600ml煮沸1min，分装于三个消毒灭菌的样品瓶中，每瓶样品量为200ml，当牛乳冷至30时，在一号瓶中加入相当于1.5mg铁的微胶囊化产品，二号瓶中加入相当于1.5mg铁的乳酸亚铁，三号瓶空白。充分搅拌使其分散均匀，密封，置于4℃冰箱冷藏，一周内定期对液态奶的色泽、气味、组织状态等感官指标进行评定^[3]。

2 结果与分析

2.1 亚铁含量测定方法的确定

目前，乳酸亚铁中亚铁含量的测定有高锰酸钾法、铈量法。据报道^[9]，高锰酸钾法测定值偏高，其原因是在酸性介质中，乳酸根会被高锰酸钾氧化，产生乙醛和二氧化碳，由于乳酸根干扰，致使终点褪色，而多消耗高锰酸钾标液，导致亚铁测定的结果偏高。

据姜军平等报道，按GB6781-86方法测定，将不能出现淡红色滴定终点。而呈紫色为终点标志。因为二苯胺指示剂氧化态呈紫色，还原态无色。不用指示

剂，才可能出现淡红色终点。选用二苯胺作为指示剂，可以提高分析的准确度和灵敏度^[5]。本试验经多次反复的测定表明：滴定终点不是淡红色，而是紫色，这与姜军平等人报道相符。因此本试验中亚铁含量的测定值均以滴定终点呈紫色为标志。

2.2 不同壁材比对总亚铁包埋量的影响

乳酸亚铁微胶囊化亚铁测定结果见表2、图1。结果表明，芯材(乳酸亚铁)固定量为2g时，9号样总亚铁含量最低，7号样总亚铁含量最高，即在-环状糊精的添加量均为86.4%的情况下，不同的单甘酯、明胶、蔗糖脂肪酸酯添加量直接影响了包埋总亚铁含量。通过极差分析，可以得出壁材因素的主次关系为：单甘酯>蔗糖脂肪酸酯>明胶>-环状糊精。

表2 乳酸亚铁微胶囊化亚铁测定结果

Table 2 The results for ferrous lactate with micro-capsulation

试验号	因素				Fe ²⁺ 含量(mg/100g)			
	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)	I	II	T _t	T _{t均}
1	1(84.4)	1(1.0)	1(13.6)	1(1.0)	2.342	2.366	4.708	2.3540
2	1	2(1.2)	2(12.2)	2(1.2)	2.183	2.208	4.391	2.1955
3	1	3(1.4)	3(10.8)	3(1.4)	2.196	2.147	4.343	2.1715
4	2(85.4)	1	3	3	2.354	2.220	4.574	2.2870
5	2	2	2	1	2.318	2.269	4.587	2.2935
6	2	3	1	2	2.415	2.171	4.586	2.2930
7	3(86.4)	1	3	2	2.537	2.415	4.952	2.4760
8	3	2	1	3	2.220	2.171	4.391	2.1955
9	3	3	2	1	2.049	2.098	4.147	2.0735
K ₁	13.442	14.234	13.685	12.812				
K ₂	13.747	13.369	13.125	13.929				
K ₃	13.490	13.076	13.869	13.308				
K _{1均}	4.481	4.745	4.562	4.271				
K _{2均}	4.582	4.456	4.375	4.634				
K _{3均}	4.497	4.359	4.632	4.436				
R均	0.101	0.386	0.257	0.363				
Tr					20.614	20.615		T: 40.679

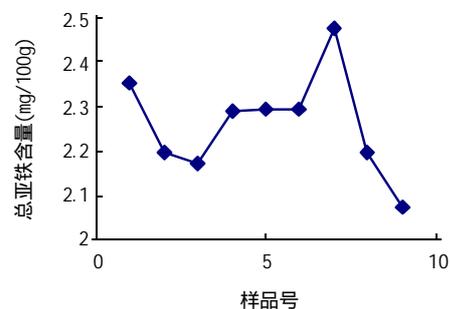


图1 不同壁材比对总亚铁包埋量的影响

Fig.1 Effect of different proportioning within wall materials on total amount of embedding ferrous

当芯材(乳酸亚铁)固定量为2g时，-环状糊精86.4%、单甘酯1.0%、明胶10.8%、蔗糖脂肪酸酯1.2%为壁材，对总亚铁的包埋量最大为2.476mg/100g，差异

显著(p < 0.05)。

2.3 不同壁材水平对乳酸亚铁包埋率的影响

不同壁材配比对包埋率的影响(见图2、3)。

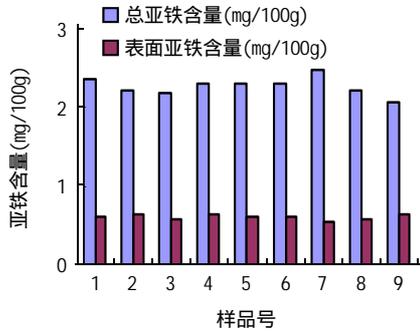


图2 不同壁材配比的总亚铁和表面亚铁含量比较

Fig.2 Comparison of different proportioning in wall materials between the contents of total ferrous and surface ferrous

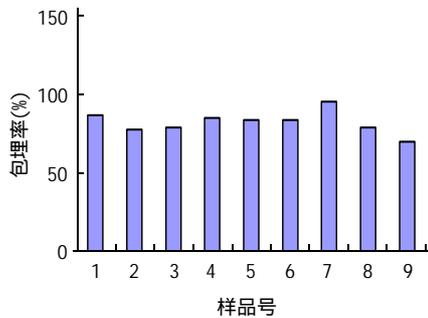


图3 不同壁材配比对包埋率的影响

Fig.3 Effect of different proportioning within wall materials on embedding rate

图2所示,7号样品总亚铁含量最高,表面亚铁含量最低,因为芯材的添加量均为2g,所以7号样的亚铁包埋率最高,图3可明显看出。即-环状糊精86.4%、单甘酯1.0%、明胶10.8%、蔗糖脂肪酸酯1.2%复配时包埋率最高,为96.05%,差异显著(p < 0.05),与总亚铁包埋量得出的结论一致。

2.4 不同壁材配比对总铁含量及有效铁相对含量的影响

2.4.1 铁标准曲线

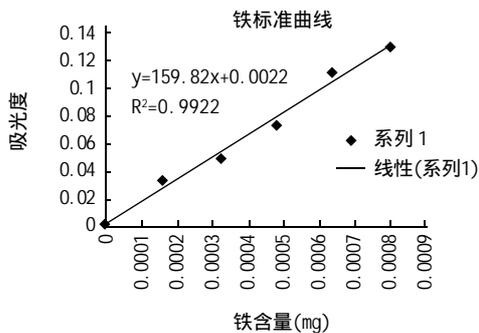


图4 铁标准曲线

Fig.4 Criterion curve for iron

铁标准曲线见图4。

图4所示,铁标准曲线回归方程为: $y=159.82x + 0.0022$,相关系数 $R^2=0.9922$,差异极显著(p < 0.01)。

2.4.2 不同壁材配比包埋有效铁的相对含量

不同壁材配比包埋总铁、有效铁相对量的比较见图5。

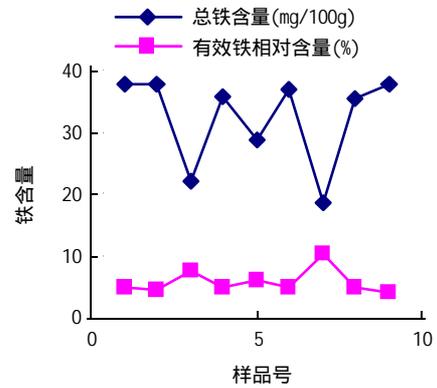


图5 不同壁材配比的总铁含量、有效铁相对含量比较

Fig.5 Comparison of different proportioning in wall materials between total iron contents and relative content of available iron

图5所示,以-环状糊精86.4%、单甘酯1.0%、明胶10.8%、蔗糖脂肪酸酯1.2%为壁材时,有效铁相对含量最高为10.33%,总铁含量最低为18.6mg/100g。

2.5 微胶囊化乳酸亚铁对液态奶感官性状的影响

牛奶是一个很好的载体,通过牛奶科学地添加一些营养素可以满足不同人群营养素的需要,以此来改善国民营养、预防因营养不良而引起的营养性疾病。

营养强化的原则是要符合消费对象在日常膳食中各种因素的供给量和保持营养平衡的需要^[1]。一般情况下,具体添加量以相当消费对象对该营养素正常供给量标准的1/2~2/3为宜。我国《食品营养强化剂使用卫生标准》(GB14880-94)规定:以铁(Fe)计,液态乳中铁强化量为10~20mg/kg^[12]。

微胶囊化乳酸亚铁对液态奶感官性状的影响见表3。

表3 微胶囊化乳酸亚铁对液态奶感官性状影响

Table 3 Effect of ferrous lactate with tiny capsulization on sensory characters of liquid milk

项目	气味	组织状态	色泽
空白	新鲜牛乳的香味	良好	乳白色
乳酸亚铁	铁腥味较浓,几乎无乳香味	较差	浅蓝色
微胶囊化乳酸亚铁	具有乳的香味,无其他异味	良好	乳白色

表3所示,微胶囊化乳酸亚铁添加于液态牛奶中,置于4℃冰箱冷藏,一周内牛奶的气味、组织状态和色泽无不良变化,与新鲜牛乳一致;而添加未微胶囊化乳酸亚铁的牛乳呈浅蓝色,有较浓的铁腥味,失去乳香味;即微胶囊化乳酸亚铁对液态乳感官性状无影响。

3 结论与讨论

3.1 壁材、芯材的选择

3.1.1 壁材的选择

微胶囊化乳酸亚铁所用壁材 - 环状糊精是由 7 个葡萄糖分子以 α -1, 4 糖苷键结合而成的具有环状结构的麦芽低聚糖, 其独特的环状空间结构, 形成中心部位疏水、外表亲水的空腔^[12]。- 环状糊精耐酸、耐热、耐碱, 不易受酶分解, 其熔点高达 300 ~ 350^[13]。其分子中疏水性空腔能同具有一定大小与形状的疏水性分子形成稳定的非共价复合物, 从而起到稳定芯材的作用^[14]。在微胶囊技术中还用来掩埋有异味的物质, 对有异味的食品添加剂有较好的掩盖效果。

单甘酯在微胶囊技术中可增强微胶囊的分散度, 有利于新物系的形成^[15]。单甘酯和蔗糖脂肪酸酯均作为乳化剂复合的依据为, 二者以 1:1 复合使用, 其乳化分散作用可提高比容和保水能力, 改进热稳定性^[16]。

明胶是亲水性胶体, 也是一种重要的蛋白源, 已成为许多食品中的重要功能成分, 具有乳化性、成膜性, 而且易溶于水^[14]。

3.1.2 芯材的选择

我国目前用于强化铁的添加剂主要有硫酸亚铁、乳酸亚铁等。

硫酸亚铁是一种生物利用率高且价格低廉的铁营养强化剂, 但这种铁盐性质活泼, 铁腥味浓, 容易氧化变色, 产生异味, 且对胃肠有刺激作用^[16]。

近年来, 乳酸亚铁作为优良的新型补铁营养强化剂, 逐步取代了硫酸亚铁及各种补铁剂^[17]。它易吸收, 对消化系统无刺激、无副作用^[18], 生物利用率高等特点。铁腥味仅为硫酸亚铁的 1/3, 在日本、美国、早已用于糖果、面包、奶粉等食品的铁强化剂^[19]。

3.2 微胶囊材质的可食性与安全性

- 环状糊精属淀粉类物质, 呈白色结晶或晶体粉末、无臭、味甜、在肠内细菌作用下能完全被代谢。急性毒性试验表明, 安全无毒^[18]。

明胶是由动物的皮、骨、软骨、韧带、筋腱等含的胶原蛋白, 经部分水解后而得的高分子多肽高聚物。为白色或淡黄色、半透明、微带光泽的薄片或细粒。明胶不仅可食, 在食品工业中, 除具有增稠作用外, 还可提高食品的营养价值, 因除缺少色氨酸外, 含有人体所需要的必需氨基酸, 可作为生产特殊营养食品的重要原料^[16]。

单甘酯和蔗糖脂肪酸酯, 均是我国食品添加剂卫生标准允许使用的乳化剂。我国规定蔗糖脂肪酸酯的最大使用量为 1.5g/kg, 本试验的使用量严格按照上述标准执行。单甘酯经人体摄入后, 在肠内可完全水解形成正常代谢物质, 对人体无害, 因此 FAO/WHO(1985) 不作限制性规定^[20]。

本实验的乳酸亚铁添加量遵照我国《食品营养强化剂使用卫生标准》(GB14880-94) 规定的强化量和强化范围, 因此卫生安全。

乳酸亚铁微胶囊化的材质均为可食性物质, 在微胶囊制作中无导致激烈化学变化的条件与操作, 故安全可食。

3.3 乳酸亚铁微胶囊化对液态奶感官性状影响

本试验以固定乳酸亚铁 2g 为芯材, 筛选出 - 环状糊精 86.4%、单甘酯 1.0%、明胶 10.8%、蔗糖脂肪酸酯 1.2% 复合为壁材制备的乳酸亚铁微胶囊对液态奶感官性状无影响。

4 结论

通过对乳酸亚铁微胶囊化亚铁含量、表面亚铁含量、有效铁相对含量、包埋率的测定与分析, 可得出 - 环状糊精 86.4%、单甘酯 1.0%、明胶 10.8%、蔗糖脂肪酸酯 1.2% 复配时, 对乳酸亚铁的包埋效果最好, 包埋率、有效铁相对含量分别为 96.05%、10.33%, 差异显著 ($p < 0.05$), 对液态奶的感官性状无影响。但对改变芯材添加量, 能否达到本试验效果, 有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 李卫平, 秦翠霞. 富铁牛乳的研制与开发[J]. 食品科技, 2002, (8): 48-50.
- [2] 佚名. 全国缺铁性贫血, 多为妇女和儿童[N]. 贵阳晚报, 2004, 12, 05. 总2126号, 第四版.
- [3] 马小明. 食品工业中的微胶囊技术[M]. 花苑出版社, 1991.
- [4] 夏书芹. 微胶囊化硫酸亚铁脂质体的制备及其在液态奶中的应用[J]. 粮食油脂, 2003, (11): 22.
- [5] 姜军平, 郭瑛, 江莹. 关于食品添加剂乳酸钙及乳酸亚铁质量标准中的两个问题[J]. 食品与发酵工业, 1990, (8): 69.
- [6] 二苯胺指示剂的配制. <http://www.pep.com.cn/200406/ca453723>.
- [7] 刘福岭, 戴行均. 食品物理与化学分析方法[M]. 北京: 轻工业出版社出版, 283-284.
- [8] 何东平, 张世宏, 等. 玉米胚芽油微胶囊化研究[J]. 粮食与油脂, 2003, (11): 22-23.
- [9] 王丽珠, 程宏达. 高锰酸钾法测定乳酸亚铁中的亚铁含量结果偏高的探讨[J]. 化学世界, 1992, (12): 554-557.
- [10] GB6781-86[S]. 中华人民共和国国家标准.
- [11] 殷泰安. 液态奶的营养强化[J]. 农产品开发, 2003, (3): 40-44.
- [12] 王林山. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2004, 10(2): 41-44.
- [13] 黄英雄, 华聘聘. 用于油脂微胶囊化的一些壁材[J]. 粮食与油脂, 2002, (1): 26-29.
- [14] 朱远, 汪洋. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用[J]. 粮食与饲料工业, 1999, (1): 47-49.
- [15] 武伟, 谭龙飞, 杨连生. 微胶囊控制释放作用及其在食品工业中的应用[J]. 粮食与油脂, 2001, (7): 5-8.
- [16] 郝利平, 夏延斌, 等. 食品添加剂[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002.
- [17] 刘平. 新型补血剂乳酸亚铁的合成[J]. 福建医药杂志, 1989, (3): 26.
- [18] 刘程, 周汝忠. 食品添加剂实用大全[M]. 北京工业大学出版社, 1994. 295.
- [19] 刘志皋, 高彦祥, 等. 食品添加剂基础[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 31.
- [20] 刘钟栋. 食品添加剂原理及应用技术(第二版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 92.