



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111955735 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 29

(21) 申请号 202010750095.4

A23L 33/11 (2016.01)

(22) 申请日 2020.07.30

A23L 33/12 (2016.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

A23P 10/30 (2016.01)

申请公布号 CN 111955735 A

A23L 29/10 (2016.01)

A23L 29/231 (2016.01)

(43) 申请公布日 2020.11.20

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国农业大学

US 6113972 A, 2000.09.05

地址 100094 北京市朝阳区圆明园西路2号

WO 2014064591 A1, 2014.05.01

(72) 发明人 梅晓宏 王鸿赋 李非凡 张晓云
张敏 唐荣

US 2009004333 A1, 2009.01.01

审查员 梁峥

(74) 专利代理机构 北京领科知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11690

代理人 张丹

(51) Int. Cl.

B01J 13/10 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

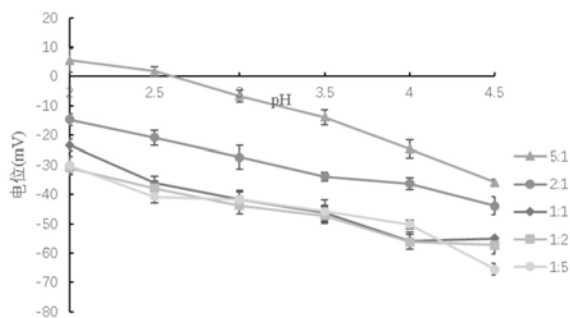
(54) 发明名称

一种植物甾醇微胶囊的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种植物甾醇微胶囊及其制备方法,通过探索果胶与SPI电位性能,选择最佳复合凝聚条件,制备植物甾醇微胶囊。在此基础上,通过对制备植物甾醇微胶囊过程中pH值、SPI和果胶比例、壁材浓度等诸多工艺参数的优化调整,获得了制备植物甾醇微胶囊的完整工艺。本发明的制备方法提高壁材利用率,降低成本,同时克服现有的植物甾醇吸收率低、易于结晶的缺陷,提高包封率高并使制备的微胶囊具有缓释功能。

SPI:果胶



1. 一种植物甾醇微胶囊的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 分别配制一定质量浓度的大豆分离蛋白和果胶溶液,用作水相;植物甾醇以4.5 g/100 ml的比例溶于共轭亚油酸中不断搅拌使其溶解,作为油相;

(2) 将油相与大豆分离蛋白溶液混合,使用高速剪切机剪切溶液形成初乳,加入果胶溶液混合均匀;

(3) 使用0.1M的盐酸将步骤2中的混合溶液的pH值调至2.6,放入恒温水浴磁力搅拌器匀速搅拌;

(4) 将步骤3中的反应体系迅速冷却至10 °C以下,放入冰箱低温4 °C倾析12 h,离心收集,得到植物甾醇微胶囊湿囊;

(5) 将步骤4制得的植物甾醇微胶囊湿囊进一步冷冻干燥,得到植物甾醇微胶囊;

其中,步骤(1)中所述的大豆分离蛋白和果胶溶液的质量浓度均为1%(W/V);步骤(2)中所述的大豆分离蛋白与果胶的质量比为5:1。

2. 根据权利要求1所述的植物甾醇微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的果胶酯化度为70%。

3. 根据权利要求1所述的植物甾醇微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的剪切的条件为10000rpm剪切6.2min。

4. 根据权利要求1所述的植物甾醇微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的恒温搅拌的条件为搅拌温度64.7 °C,搅拌时间49.5 min。

5. 根据权利要求1所述的植物甾醇微胶囊的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述的离心条件为4°C,8000 g离心5 min。

6. 一种植物甾醇微胶囊,其特征在于通过权利要求1~5任一项所述的制备方法制备得到。

7. 权利要求6所述的植物甾醇微胶囊在食品领域中的应用。

一种植物甾醇微胶囊的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微胶囊技术领域,发明了一种微胶囊制备方法。

背景技术

[0002] 植物甾醇是一种天然功能活性物质,具有多种生理功效。但是由于溶解性差、易于结晶的特点导致植物甾醇的生物利用率很低,同时也极大限制了其在食品工业中的应用。为了避免这些问题,需要对植物甾醇进行改性。虽然化学改性制备植物甾醇酯显著提高了其在油相中的溶解度,但是反应过程中引入的油可能会影响食品的感官特性和对人体产生健康危害。而植物甾醇纳米运载体的构建较为繁琐并且可能引入有毒物质,不适用于工业化生产。

[0003] 微胶囊化是一种安全、绿色并且工艺简便的包埋技术,十分适用于工业化生产。制备微胶囊的壁材可选用无毒的食品级原料,并且制备过程中能够避免有毒物质的引入,因此将植物甾醇微胶囊化是一种提升植物甾醇利用价值的适宜方法。将植物甾醇微胶囊化可以赋予植物甾醇缓释的功能从而促进其在人体内的消化和吸收。以共轭亚油酸作为制备微胶囊的油相可以进一步提升微胶囊的营养价值,同时共轭亚油酸与植物甾醇具有协同降脂的功效。微胶囊还可有效降低植物甾醇的结晶度,提升植物甾醇的氧化稳定性,有利于其在食品中的应用。但是单一蛋白质制备的微胶囊在胃中易被胃蛋白酶分解导致微胶囊不稳定,这极大影响了微胶囊的缓释效果,不利于植物甾醇的生物利用。

发明内容

[0004] 本发明为了克服现有的植物甾醇吸收率低、易于结晶的缺陷,提供了一种植物甾醇微胶囊及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:植物甾醇微胶囊的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 以大豆分离蛋白(SPI)和果胶为壁材,植物甾醇为芯材,采用复凝聚微胶囊化方法制备植物甾醇微胶囊,并通过冷冻干燥制备植物甾醇微胶囊粉末;

[0007] 1. 分别配制一定质量浓度的SPI和果胶溶液,用作水相。植物甾醇以4.5g/100ml的比例溶于共轭亚油酸中不断搅拌使其溶解,作为油相。

[0008] 2. 将油相与SPI溶液混合,使用高速剪切机剪切溶液形成初乳,加入果胶溶液混合均匀。

[0009] 3. 使用0.1M的盐酸将步骤2中的混合溶液的pH值调至2.6,放入恒温水浴磁力搅拌器匀速搅拌。

[0010] 4. 将步骤3中的反应体系迅速冷却至10℃以下,放入冰箱低温4℃倾析12h,离心收集,得到植物甾醇微胶囊湿囊。

[0011] 5. 将步骤4制得的植物甾醇微胶囊湿囊进一步冷冻干燥,得到植物甾醇微胶囊

[0012] 步骤(1)中所述的SPI和果胶溶液的质量浓度均优选为1%(W/V)

[0013] 步骤(1)中所述的果胶酯化度为70%

[0014] 步骤(2)中所述的高速分散的条件优选为10000rpm剪切6.2min

[0015] 步骤(2)中所述的油相与壁材(SPI和果胶)的质量比优选为1:1

[0016] 步骤(2)中所述的SPI与果胶的质量比优选为5:1

[0017] 步骤(3)中所述的混合溶液的pH值优选为2.6

[0018] 步骤(3)中所述的恒温搅拌的条件优选为搅拌温度64.7℃,搅拌时间49.5min

[0019] 步骤(4)中所述的离心条件为4℃,8000g离心5min

[0020] 复凝聚反应是由于两种带相反电荷的聚合物(通常是蛋白质和多糖)之间的静电相互作用导致反应体系发生相分离的过程。发生复凝聚反应的前提条件是溶液中的两种生物聚合物带有相反的电荷。复凝聚主要发生在两种物质(SPI和果胶)静电吸引较高且复合溶液的zeta电位接近于零的位置。影响复凝聚反应最重要的两个因素是溶液的pH值和溶液中生物聚合物(SPI和果胶)的混合比例。

[0021] SPI的氨基和果胶羧基官能团的电离程度取决于它们存在的介质的pH值。因此,pH的调节对于二者之间复凝聚的形成是必不可少的。一般来说,存在一个最佳的pH值,在此pH值下,SPI和果胶所带的电荷数目相等,二者之间的静电相互作用最强,形成的复合壁材最为牢固。

[0022] 影响微胶囊形成的另一个重要因素是体系中生物聚合物的混合比例。人们普遍认为,阳离子和阴离子聚合物的比例调配不当会使得一些过量聚合物分子不发生反应。当收集凝聚物时,这些未反应的分子会在上清液中滞留。因此,从经济角度来看,生物聚合物比例也是重要的优化因素。同时,果胶的比例过低会导致在胃中无法起到保护蛋白免受胃中酶类分解的作用,而果胶比例过高会使得壁材乳化能力降低,影响芯材的包封率。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0024] (1)本发明通过乳化、复合凝聚等方法,制得的植物甾醇微胶囊包含共轭亚油酸和植物甾醇,其中,使用果胶与SPI复配有效地改善了微胶囊在胃中的稳定性。

[0025] (2)本发明制得的植物甾醇微胶囊内核部分为共轭亚油酸,壁材为SPI和果胶。微胶囊的壁材可保护共轭亚油酸免受的氧化酸败。

[0026] (3)本发明在制备植物甾醇微胶囊过程中对于pH值、SPI和果胶比例、壁材浓度、芯壁比、剪切时间、凝聚温度、凝聚时间、剪切速率等工艺条件进行了优化,得出最佳工艺条件。

[0027] (4)在剪切乳化过程中,本发明以SPI为乳化剂,乳化效果好,且不引入其他过多的乳化剂,安全环保。

[0028] (5)本发明制得的植物甾醇微胶囊可用于食品添加及相应的功能性食品开发,植物甾醇的包封率高并具有缓释的功能。

[0029] (6)本发明以果胶替代部分替代成本较高的阿拉伯胶,在不影响复凝聚效果的同时,降低了生产成本。

[0030] 本发明提供一种植物甾醇微胶囊及其制备方法,通过探索果胶与SPI电位性能,选择最佳复合凝聚条件,制备植物甾醇微胶囊。在此基础上,通过对制备植物甾醇微胶囊过程中pH值、SPI和果胶比例、壁材浓度等诸多工艺参数的优化调整,获得了制备植物甾醇微胶囊的完整工艺。本发明的制备方法提高壁材利用率,降低成本,同时克服现有的植物甾醇吸

收率低、易于结晶的缺陷,提高包封率高并使制备的微胶囊具有缓释功能。

附图说明

- [0031] 图1 SPI-果胶复合溶液Zeta电位值随pH变化曲线。
- [0032] 图2壁材浓度对包封率的影响。
- [0033] 图3芯壁比对包封率的影响。
- [0034] 图4剪切速率对包封率的影响。
- [0035] 图5植物甾醇和微胶囊的结晶特性XRD图。
- [0036] 图6微胶囊过氧化值变化图。
- [0037] 图7微胶囊中植物甾醇在模拟肠液中的释放趋势图。

具体实施方式

[0038] 下述的实施例和特性试验结果可用来进一步说明本发明,但不意味着限制本发明。

[0039] 实施例1:壁材的优化选择

[0040] 探究溶液的pH值和SPI与果胶的比例对二者复合体系的zeta电位的影响,确定了二者发生复凝聚反应的最佳比例和最适pH值。

[0041] (1)称取1g SPI粉末溶解于100ml超纯水中,加热搅拌使其溶解,置于4℃冰箱水化过夜,配制成质量浓度为10mg/ml的SPI溶液。称取1g果胶粉末溶解于100ml超纯水中,加热搅拌使其溶解,置于4℃冰箱水化过夜,配制成质量浓度为10mg/ml的果胶溶液。

[0042] (2)固定复合溶液总浓度(SPI与果胶质量浓度之和)10mg/ml,将SPI溶液和果胶溶液以一定的质量比(5:1,2:1,1:1,1:2,1:5)混合均匀。使用0.1M盐酸将上述一系列SPI-果胶复合溶液的pH值分别调至2、2.5、3、3.5、4、4.5,充分混匀之后,采用激光粒度分析仪测量Zeta电位。

[0043] (3)图1展示了SPI-果胶复合溶液在不同比例,不同pH值情况下的Zeta电位。随着pH值逐渐降低,SPI-果胶复合溶液Zeta电位值逐渐增大。这是因为随着pH值逐渐降低,SPI所带正电荷越来越多,果胶所带负电荷越来越少,所以二者复合溶液电位值逐渐增大。其中只有在SPI和果胶比例为5:1的情况下,pH值为2.6左右时,复合体系的电位为0,此时二者的电荷完全中和,达到了最佳复凝聚效果。复凝聚作用主要发生在静电相互作用较强,即Zeta电位接近于零的地方。

[0044] 实施例2:植物甾醇微胶囊的制备

[0045] (1)分别配制质量浓度为1%的SPI和果胶溶液,用作水相。植物甾醇以4.5g/100ml的比例溶于共轭亚油酸中不断搅拌使其溶解,作为油相;

[0046] (2)将1g植物甾醇的油溶液与83.3ml SPI溶液混合,使用高速剪切机10000rpm剪切6.2min形成初乳,加入16.7ml果胶溶液混合均匀;

[0047] (3)搅拌条件下,使用0.1M盐酸将混合溶液的pH值调至2.6,放入恒温水浴磁力搅拌器匀速搅拌,搅拌温度64.7℃,搅拌时间49.5min。

[0048] (4)将混合溶液迅速冷却至10℃以下,然后放入冰箱低温4℃倾析12h,使用离心机在4℃下,8000g离心5min,除去上清得微胶囊湿囊。

[0049] (5) 将步骤(4)制得的植物甾醇微胶囊湿囊进一步冷冻干燥,得到植物甾醇微胶囊粉末,该微胶囊呈不规则球形。经测试得到微胶囊中植物甾醇包封率为90.6%

[0050] 实施例3:壁材浓度对于植物甾醇包封率的影响

[0051] 固定实施例2中其他步骤不变,改变步骤(1)中壁材浓度分别为1%、2%、3%、4%、5%,制备微胶囊并测定包封率。如图2所示,经测试得到使微胶囊中植物甾醇包封率最高的壁材浓度为1%。

[0052] 实施例4:芯壁比对于植物甾醇包封率的影响

[0053] 固定实施例2中其他步骤不变,改变步骤(2)中芯壁比分别为4:1,2:1,1:1,1:2,1:4,制备微胶囊并测定包封率。如图3所示,经测试得到当芯壁比分别为1:4,1:2和1:1时,植物甾醇的包封率基本保持不变,为了避免壁材的浪费,选用最佳的芯壁比为1:1。

[0054] 实施例5:剪切速率对于植物甾醇包封率的影响

[0055] 固定实施例2中其他步骤不变,改变步骤(2)中剪切速率分别为10000,15000,17000,20000,23000rpm,制备微胶囊并测定包封率。如图4所示,经测试得到在选定的实验范围内剪切速率对微胶囊中植物甾醇包封率无显著影响,考虑到机器的损耗,选用10000rpm的条件进行微胶囊的制备。

[0056] 实施例6:微胶囊中植物甾醇结晶特性测定

[0057] 测定了SPI、果胶、SPI果胶物理混合物(质量比5:1)、植物甾醇微胶囊(实施例2中制备)、植物甾醇的X射线衍射图谱。将冻干的微胶囊样品或其他样品粉末研磨均匀放入平板玻璃样品架上,在室温下,用D8X射线衍射仪进行了X射线衍射测量。X-射线衍射仪配备Cu靶陶瓷X光管,管压40kV,管流40mA,分辨率为0.0001,以0.02°/s的扫描速率扫描5°到90°的2 θ 范围。

[0058] 如图5所示,植物甾醇本身有许多十分尖锐的特征结晶峰。当植物甾醇被包埋后,其特征结晶峰在微胶囊中几乎完全消失,说明植物甾醇以无定形态分散在SPI-果胶复合物基质中,同时证明了植物甾醇被成功包封于微胶囊内部。

[0059] 实施例7:植物甾醇微胶囊的油脂氧化稳定性

[0060] 分别将植物甾醇微胶囊粉末与植物甾醇油溶液置于烧杯中,在37℃条件下贮藏5周,每周取样一次。参考国标《GB5009.227—2016食品中过氧化值的测定》的滴定法分别测定微胶囊和对照组(植物甾醇的油溶液)的油相基质过氧化值。

[0061] 如图6所示,微胶囊可有效提升芯材的氧化稳定性。

[0062] 实施例8:微胶囊的缓释特性

[0063] 模拟胃消化:称取1g冻干的微胶囊粉末与50mL模拟胃液混合。将该体系置于37℃摇床中,调节转速100r/min,孵育2h。取2ml模拟消化液于4℃,8000rpm离心5min后,取上清液测定植物甾醇的含量。

[0064] 模拟肠消化:在经过模拟胃阶段消化2h后,使用0.1M的氢氧化钠溶液将系统的pH值调至8.0,然后加入50ml模拟肠液,在37℃下孵育7h。每隔1h取2mL消化液作为样品。同时用等体积新鲜的模拟肠液进行补充。所获取的样品液于4℃,8000rpm离心5min后,取上清液测定植物甾醇的含量。

[0065] 如图7所示,植物甾醇微胶囊在模拟胃液中消化2h释放率为7.6%,在模拟肠液中消化7h的释放率为69.5%,缓释效果良好。SPI在胃中容易被胃蛋白酶消化和分解,而果胶

对胃蛋白酶具有一定的抵抗能力。同时SPI与果胶发生复凝聚反应的最佳pH值与模拟胃液的pH值接近,也表明由SPI-果胶复合物包埋的微胶囊在胃液中十分稳定。

[0066] 植物甾醇微胶囊在模拟肠液中的释放率远远高于其在模拟胃液中的释放率,模拟肠液的pH值偏中性,此时SPI与果胶均带有负电荷,维系二者结合的静电作用消失,导致壁材崩解,芯材释放。微胶囊的这种特性被称为pH响应。经过微胶囊包封的植物甾醇在胃中保持稳定,而在肠液中释放,这对提高其生物可利用性至关重要。

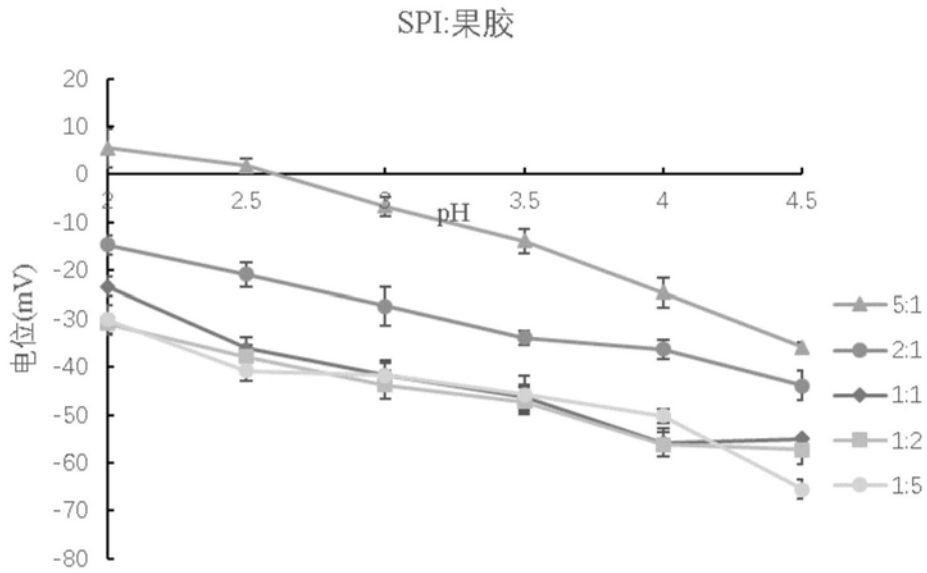


图1

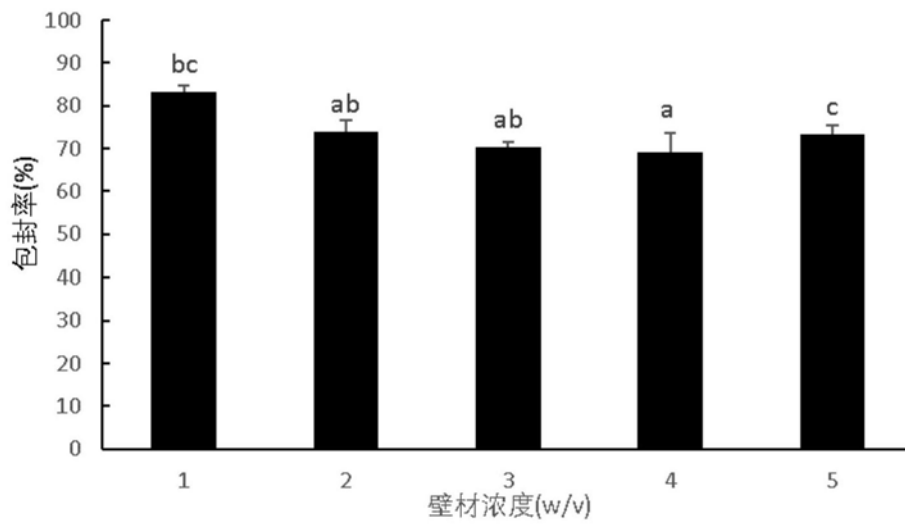


图2

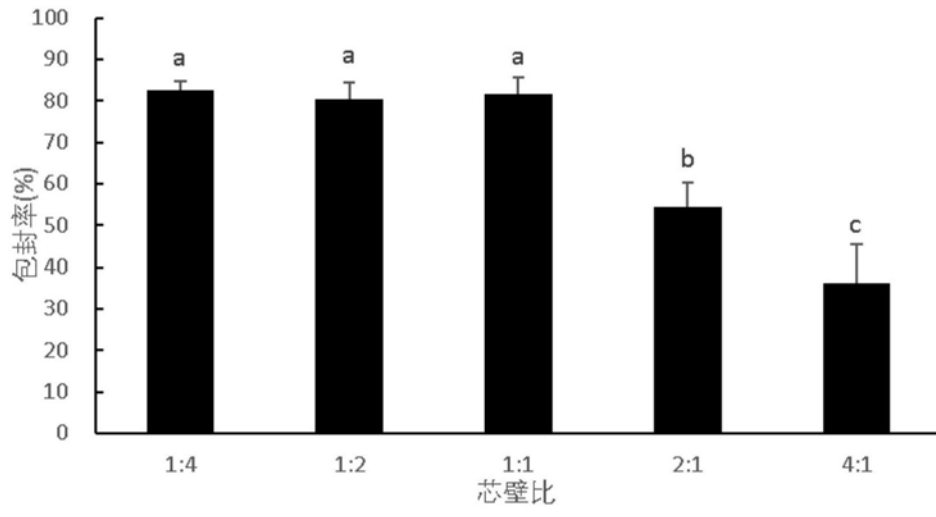


图3

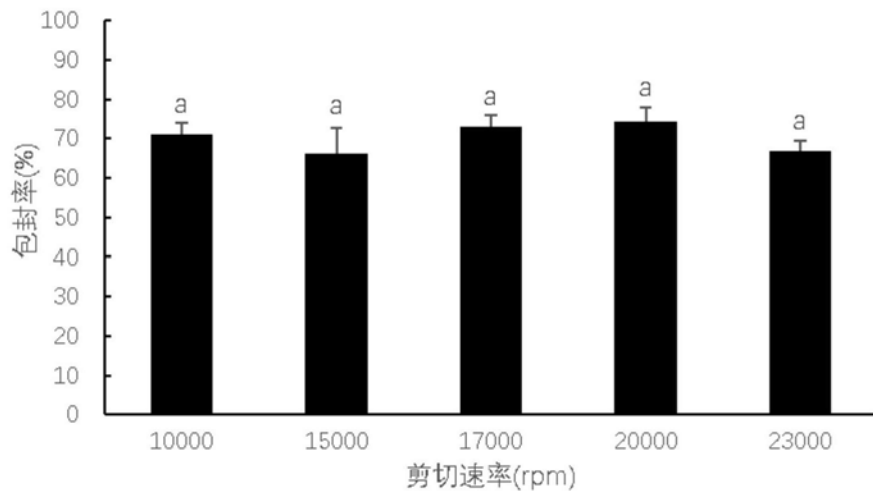


图4

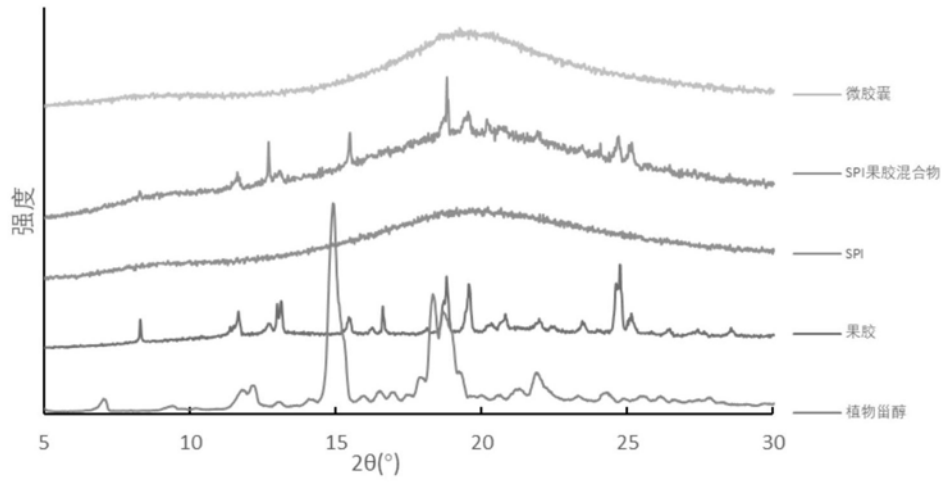


图5

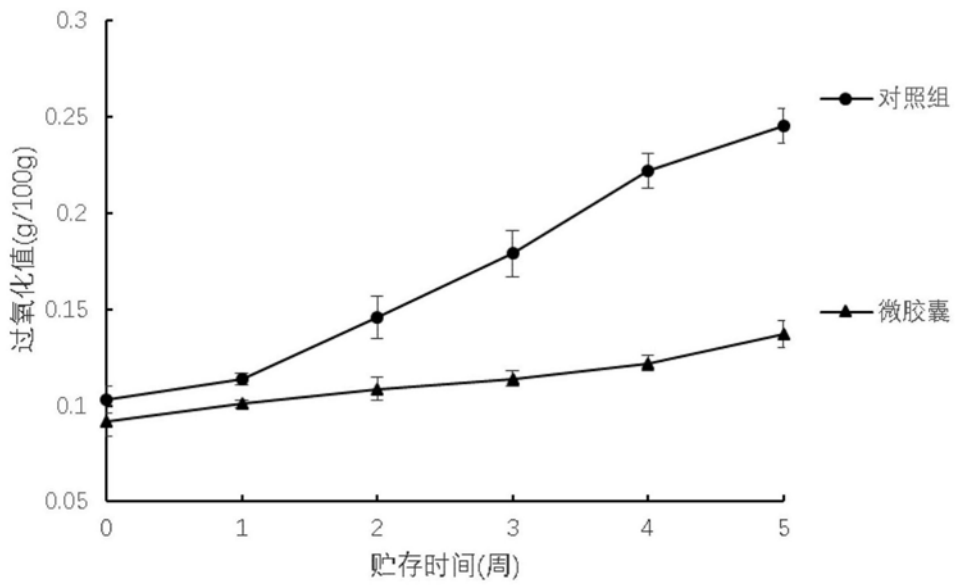


图6

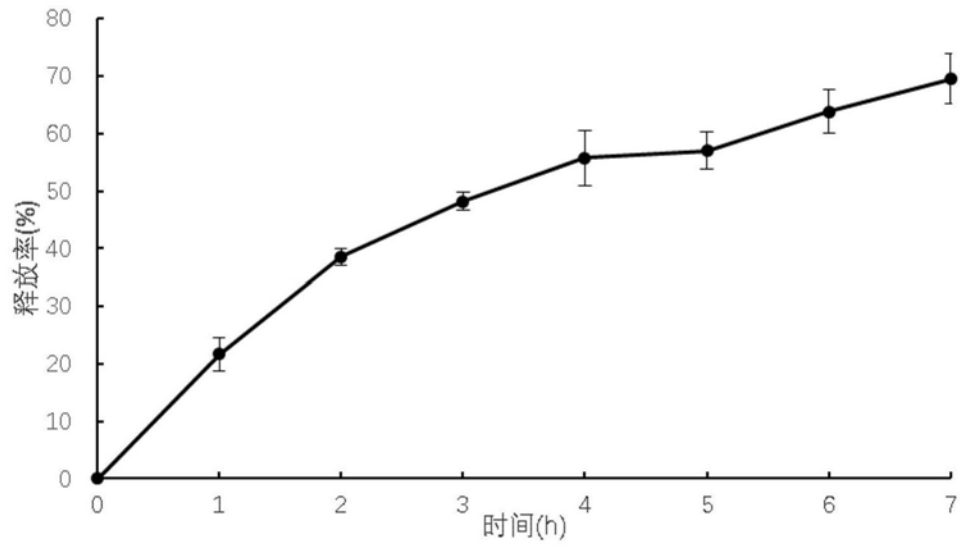


图7