



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106723053 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611251014.6

(22)申请日 2016.12.30

(71)申请人 北京和益源生物技术有限公司  
地址 100081 北京市海淀区中关村南大街  
11号1号楼3层315室

(72)发明人 葛绍阳 刘治麟 刘松玲 刘力  
王娜 张永祥 桑跃 武勇超

(51) Int. Cl.  
A23L 33/12(2016.01)  
A23P 10/30(2016.01)  
A23C 9/152(2006.01)

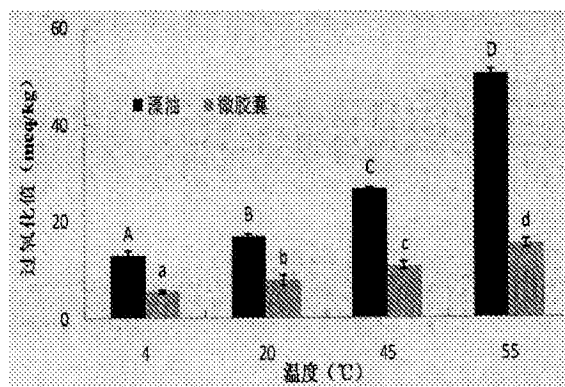
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

## (54)发明名称

一种水稳定DHA微胶囊及其制备方法和应用

## (57)摘要

本发明公开了一种水稳定DHA微胶囊及其制备方法和应用,所述微胶囊的壁材为玉米醇溶蛋白纳米颗粒,芯材为藻油或鱼油,其平均粒径为1.8 μm~2.2 μm。通过酪蛋白酸钠改良玉米醇溶蛋白自发卷曲形成的纳米颗粒,能够提高纳米颗粒在水相中的分散性,以改良后的纳米颗粒对DHA藻油或鱼油进行包埋,提高其在水溶液中的分散性和稳定性,并未加工贮藏提供便利,扩大其应用范围。



1. 一种水稳定DHA微胶囊,其特征在于,所述微胶囊的壁材为玉米醇溶蛋白纳米颗粒,芯材为藻油或鱼油。

2. 根据权利要求1所述的水稳定DHA微胶囊,其特征在于,所述微胶囊的平均粒径为 $1.8\mu\text{m}\sim 2.2\mu\text{m}$ 。

3. 一种如权利要求1或2所述的水稳定DHA微胶囊的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

1) 玉米醇溶蛋白纳米颗粒壁材在制备:

将玉米醇溶蛋白(Zein)溶于乙醇水溶液中,酪蛋白酸钠(NaCas)溶于水中,接着将溶有玉米醇溶蛋白的乙醇溶液以细流状倾倒入搅拌中的NaCas溶液中,充分拌后,去除乙醇和不溶物,得到壁材溶液备用;

2) DHA微胶囊的制备

将芯材,即藻油或鱼油,加到上述步骤1)制备好的壁材溶液中,用高速剪切机进行剪切处理,得到的乳状液经冷冻干燥处理,即得到微胶囊粉末产品。

4. 根据权利要求3所述的水稳定DHA微胶囊的制备方法,其特征在于,所述玉米醇溶蛋白与酪蛋白酸钠的质量比为 $1:0.5\sim 2$ 。

5. 根据权利要求3所述的水稳定DHA微胶囊的制备方法,其特征在于,所述芯材与壁材的质量比为 $1:5\sim 10$ 。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的水稳定DHA微胶囊的制备方法,其特征在于,步骤1)中利用旋转蒸发方式去除乙醇,利用离心处理去除不溶物。

7. 根据权利要求3-5任一项所述的水稳定DHA微胶囊的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述剪切处理的条件为 $19000\text{r}/\text{min}$ ,剪切 $2\sim 5\text{min}$ 。

8. 一种如权利要求1或2所述的水稳定DHA微胶囊的应用,其特征在于,所述微胶囊可添加到乳制品中。

9. 一种DHA牛奶,其特征在于,牛奶中添加如权利要求1或2所述的水稳定DHA微胶囊,所述微胶囊的添加量为 $0.1\text{g}\sim 1\text{g}/50\text{ml}$ 。

## 一种水稳定DHA微胶囊及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物技术领域,特别涉及一种水稳定DHA微胶囊及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] DHA,即二十二碳六烯酸,是人体非常重要的不饱和脂肪酸,主要来源藻油和鱼油。因为DHA所含有的多个不饱和双键,使得DHA极易氧化,对周围环境如光、热、氧等不稳定。因此,通过微胶囊技术将DHA包埋起来,隔绝氧、光等的接触,掩蔽DHA的腥味,提高其稳定性和应用性。

[0003] 目前市售的微胶囊壁材大都是水溶性的,在应用到水溶液中时,微胶囊的囊壁溶解并以“液态膜”的形式包围在芯材物质的周围,实际上形成了乳状液。芯材以这种形式存在时,极易受到液体环境中的其他物质成分或者加热作用出现破乳的现象,乳化液一旦破乳,内部的芯材便失去了保护,而且,微胶囊的囊壁在液化状态下的抗氧化及掩蔽不良风味的能力也远远低于固态粉末囊壁。

### 发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明的目的是提供一种水稳定DHA微胶囊,通过酪蛋白酸钠改良玉米醇溶蛋白自发卷曲形成的纳米颗粒,能够提高纳米颗粒在水相中的分散性,以改良后的纳米颗粒对DHA藻油或鱼油进行包埋,提高其在水溶液中的分散性和稳定性,并为加工贮藏提供便利,扩大其应用范围。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种水稳定DHA微胶囊,所述微胶囊的壁材为玉米醇溶蛋白纳米颗粒,芯材为藻油或鱼油。

[0007] 进一步的,所述微胶囊的平均粒径为 $1.8\mu\text{m}\sim 2.2\mu\text{m}$ 。

[0008] 所述的水稳定DHA微胶囊的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 玉米醇溶蛋白纳米颗粒壁材在制备:

[0010] 将玉米醇溶蛋白(Zein)溶于乙醇水溶液中,酪蛋白酸钠(NaCas)溶于水中,接着将溶有玉米醇溶蛋白的乙醇溶液以细流状倾倒入搅拌中的NaCas溶液中,充分拌后,去除乙醇和不溶物,得到壁材溶液备用;

[0011] 2) DHA微胶囊的制备

[0012] 将芯材,即藻油或鱼油,加到上述步骤1)制备好的壁材溶液中,用高速剪切机进行剪切处理,得到的乳状液经冷冻干燥处理,即得到微胶囊粉末产品。

[0013] 进一步的,所述玉米醇溶蛋白与酪蛋白酸钠的质量比为 $1:0.5\sim 2$ 。

[0014] 进一步的,所述芯材与壁材的质量比为 $1:5\sim 10$ 。

[0015] 进一步的,步骤1)中利用旋转蒸发方式去除乙醇,利用离心处理去除不溶物。

[0016] 进一步的,步骤2)中所述剪切处理的条件为 $19000\text{r}/\text{min}$ ,剪切 $2\sim 5\text{min}$ 。

[0017] 所述微胶囊可添加到乳制品中。

- [0018] 本发明的另一目的是通过以下技术方案实现的：
- [0019] 一种DHA牛奶，牛奶中添加所述的水稳定DHA微胶囊，所述微胶囊的添加量为。
- [0020] 本发明相比现有技术的有益效果为：
- [0021] 1、本发明所述的DHA微胶囊，通过酪蛋白酸钠改良玉米醇溶蛋白自发卷曲形成的纳米颗粒，能够提高纳米颗粒在水相中的分散性，以改良后的纳米颗粒对DHA藻油或鱼油进行包埋，提高其在水溶液中的分散性和稳定性，并为加工贮藏提供便利，扩大其应用范围。
- [0022] 2、将本发明所述的水稳定DHA微胶囊添加到牛奶中，得到的DHA牛奶经稳定分析仪扫描，确定添加DHA微胶囊并未引起牛奶的不稳定变化，实用性良好。

### 附图说明

- [0023] 图1为不同贮藏温度下藻油和微胶囊在第50天的过氧化值；
- [0024] 图2为55℃下藻油和微胶囊过氧化值随时间的变化；
- [0025] 图3为不同贮藏温度下藻油和微胶囊在第50天的P-茴香胺值；
- [0026] 图4为55℃下藻油和微胶囊P-茴香胺值随时间的变化；
- [0027] 图5为不同贮藏温度下藻油和微胶囊在第50天的DHA保留率；
- [0028] 图6为55℃下藻油和微胶囊DHA保留率随时间的变化；
- [0029] 图7为不同pH值环境下的微胶囊颗粒贮藏稳定性(左市售，右自制)；
- [0030] 图8为微胶囊颗粒在水溶液中的浸出油增加量；
- [0031] 图9为牛奶1的背散射光强变化曲线；
- [0032] 图10为牛奶2的背散射光强变化曲线；
- [0033] 图11为牛奶3的背散射光强变化曲线。

### 具体实施方式

- [0034] 实施例1
- [0035] 本实施例提供了一种水稳定DHA微胶囊，其制备方法包括以下步骤：
- [0036] 1) 玉米醇溶蛋白纳米颗粒壁材在制备：
- [0037] 将0.5g玉米醇溶蛋白(Zein)溶于25ml 85%的乙醇水溶液中，酪蛋白酸钠(NaCas)溶于去离子水中，接着将溶有玉米醇溶蛋白的乙醇溶液以细流状倾倒入搅拌中的NaCas溶液中，充分拌后，旋转蒸发去除乙醇，通过4000g离心10min除去少量不溶物，得到壁材溶液备用；
- [0038] 2) DHA微胶囊的制备
- [0039] 按照芯壁比1:7，将芯材(藻油)加到上述步骤1)制备好的壁材溶液中，用高速剪切机进行19000r/min剪切处理3min，得到的乳状液经冷冻干燥处理24h，即得到微胶囊粉末产品。
- [0040] 为了得到玉米醇溶蛋白与酪蛋白酸钠的最佳比例，按照不同比例制备改良纳米颗粒，具体检测结果如下表所示：
- [0041] 表1 不同NaCas/Zein比例对颗粒形成的影响

[0042]

NaCas:Zein	得率%	电位 (mV)	粒径 (nm)	复溶后粒径 (nm)
0.1	50.91±1.95 <sup>a</sup>	-11.5±3.0 <sup>a</sup>	193.22±0.95 <sup>a</sup>	不溶
0.2	87.55±2.38 <sup>b</sup>	-16.5±1.71 <sup>a</sup>	286.67±2.12 <sup>b</sup>	不溶
0.3	95.71±1.70 <sup>cd</sup>	-31.9±2.51 <sup>b</sup>	178.33±1.95 <sup>c</sup>	微溶
0.5	98.34±0.60 <sup>d</sup>	-37.6±1.51 <sup>c</sup>	166.93±2.31 <sup>e</sup>	183.77±0.75 <sup>a</sup>
1.0	97.86±0.41 <sup>cd</sup>	-32.5±4.16 <sup>bc</sup>	166.53±1.10 <sup>e</sup>	183.67±2.10 <sup>a</sup>
1.5	97.92±0.64 <sup>cd</sup>	-36.9±3.06 <sup>bc</sup>	172.36±0.69 <sup>d</sup>	187.07±1.15 <sup>b</sup>
2.0	95.33±0.88 <sup>c</sup>	-45.1±3.57 <sup>d</sup>	165.57±2.01 <sup>e</sup>	174.73±2.31 <sup>c</sup>

[0043] 表1描述的是壁材纳米颗粒的性质,根据颗粒得率、复溶前后粒径、节约样品用量综合考虑选择1.5的比例,粒径过大是因为颗粒产生聚集,正是因为添加NaCas吸附在颗粒的表面,为颗粒提供空间位阻作用,阻止了颗粒的进一步聚集,使得颗粒更加稳定。根据上表的检测结果选用NaCas:Zein=1.5,并检测该比例下制备得到的微胶囊粉末产品复溶至乳状液和水溶液的平均粒径,如表2所示。

[0044] 表2 微胶囊平均粒径

[0045]

样品	平均粒径 (μm)
乳状液	1.883±0.054
微胶囊水溶液	2.107±0.089

[0046] 为测定制备得到的DHA微胶囊的贮藏稳定性,检测了不同贮藏条件下DHA微胶囊的过氧化值、P-茴香胺值、DHA保留率,具体结果分析如下:

[0047] 将微胶囊和藻油在4℃、20℃、45℃、55℃下贮藏,测定过氧化值,贮藏过程中过氧化值的变化如图1、图2所示。可以看到,在55℃整个贮藏期间,微胶囊和藻油的过氧化值都保持上升的趋势。在贮藏初期,藻油的过氧化值为0.34meq/kg,微胶囊的过氧化值为0.42meq/kg,两者初期的过氧化值相差不大,显然冷冻干燥加工并没有更多地促进油脂的氧化。贮藏10天后,藻油的POV值显著高于微胶囊的POV值,藻油的氧化速度明显加快。根据食用植物油卫生标准(GB2716-2005)规定油脂的过氧化值不得超过19.7meq/kg。在第50天时,藻油的POV值在各个温度分别达到12.82meq/kg、16.7meq/kg、26.34meq/kg、50.43meq/kg,在高温环境下已经超标。而微胶囊的POV值在各个温度分别达到5.47meq/kg、6.78meq/kg、11.67meq/kg、19.23meq/kg,显然未超标。在同等贮藏时间内,油脂的过氧化值远远高于微胶囊的过氧化值,可见,Zein-NaCas可以有效保护芯材油脂。

[0048] 将微胶囊和藻油在4℃、20℃、45℃、55℃下贮藏,测定P-茴香胺值,贮藏过程中P-茴香胺值的变化如图3、图4所示。AV值代表油脂中醛、酮等二级产物的多少,AV值越大,表示油脂劣败程度越严重。由图可知,微胶囊和藻油在整个贮藏期间内的AV值都保持上升趋势。其中,低温贮藏下的藻油和微胶囊的AV值变化幅度较小,高温55℃藻油和微胶囊的AV值变化最大,分别从0.31、0.35上升到了17.32、12.24,明显微胶囊的AV值上升趋势缓于藻油AV

值的上升趋势。

[0049] 由图5、图6可以看出,温度越高,藻油和微胶囊的DHA保留率下降速度越快,有研究表明,温度对促进油脂优化有着很重要的作用,在20-60℃范围内,温度每提高10℃,油脂的氧化速度就会加快一倍。相比较下,温度的升高对藻油的影响很大,55℃高温贮藏20天后,DHA保留率仅为51.12%,90天后未检测出DHA。微胶囊的DHA保留率下降速度慢,温度的升高加快了芯材分子的布朗运动,藻油芯材逸出囊壁的速度也随之加快,并且温度越高对壁材产生的破坏越大,壁材对藻油的保护作用减弱,导致DHA保留率在高温贮藏期内下降速度加快,而在低温4℃贮藏环境下,微胶囊DHA的保留率在90天后仍在90%以上,因此在贮藏过程中应尽可能地避免高温环境。

[0050] 将自制微胶囊产品和市售微胶囊产品等浓度溶解后,取500μL移入不同pH值的10mL水溶液中,贮藏期间的外观、油脂浸出含量如图7、图8所示。在10天内检测水溶液体系下油脂浸出含量,可以看到,自制微胶囊水溶液中的油脂含量从0.04mg增加到0.05mg,市售微胶囊水溶液油脂含量从0.01mg增加到0.023mg,市售油脂增量大于自制微胶囊。pH值对颗粒体系的贮藏稳定性有很大的影响。Zein与NaCas形成的纳米颗粒的等电点在5.0左右,所以,很容易地发现,在pH5.0的条件下,自制微胶囊的水溶液经过35天的贮藏后都产生了沉淀絮凝,但是市售微胶囊体系沉淀现象更为严重。在pH6.0、pH7.0、pH8.0的环境下,自制微胶囊和市售微胶囊的水溶液都有良好的稳定性,未发生沉淀絮凝等现象。所以,自制微胶囊在应用中应避免过酸环境,作为食品配料可用于弱酸性食品体系(如牛奶)中。

[0051] 实施例2

[0052] 本实施例提供了一种DHA牛奶,牛奶中添加实施例1所述的水稳定DHA微胶囊,所述微胶囊的添加量为每50ml牛奶中添加0.5g所述的水稳定DHA微胶囊。

[0053] 稳定性动力学指数(Turbisxan Stability Index, TSI)反映的是样品在整个放置时间浓度和颗粒粒径的变化幅度的综合。变化幅度越大,稳定性动力学指数越大,系统就越不稳定。表3给出了牛奶样品12h内的TST值。从表中可以看出,3个样品的牛奶TST指数从整体到局部并没有显著性差异,也就是说,两种微胶囊的加入,并没有引起整个系统的不稳定。

[0054] 表3 牛奶样品12h的TSI值

[0055]

测量名称	稳定性指数(整体)	稳定性指数(底部)	稳定性指数(中	稳定性指数(顶部)
	-12h	-12h	部)-12h	-12h
牛奶1	0.60±0.14 <sup>a</sup>	0.65±0.07 <sup>a</sup>	0.15±0.07 <sup>a</sup>	2.00±0.85 <sup>a</sup>
牛奶2	0.75±0.07 <sup>a</sup>	0.45±0.07 <sup>a</sup>	0.30±0.02 <sup>b</sup>	2.30±0.42 <sup>a</sup>
牛奶3	0.75±0.21 <sup>a</sup>	0.55±0.07 <sup>a</sup>	0.20±0.01 <sup>ab</sup>	2.40±0.85 <sup>a</sup>

[0056] 将牛奶1、添加自制微胶囊的牛奶2、添加市售微胶囊的牛奶3放入稳定分析仪中进行24小时扫描测定,得到的背散射光强度变换曲线如图9~图11。如果样品不稳定,表现在微观上便是浓度或者颗粒粒径发生变化,相应的背散射光强度也发生变化。图的左边为样品池的底部,右边代表样品池的顶部,中间部分代表样品池的中间。从图中可以看出,在牛奶1、牛奶2、牛奶3三个样品底部和顶部都出现了澄清层和上浮层,这是牛奶本身脂肪球大

小不均匀所产生的现象。同时,在样品池的中部也未发生颗粒的聚并和絮凝现象,说明自制微胶囊和市售微胶囊的添加并没有引起牛奶的不稳定变化。

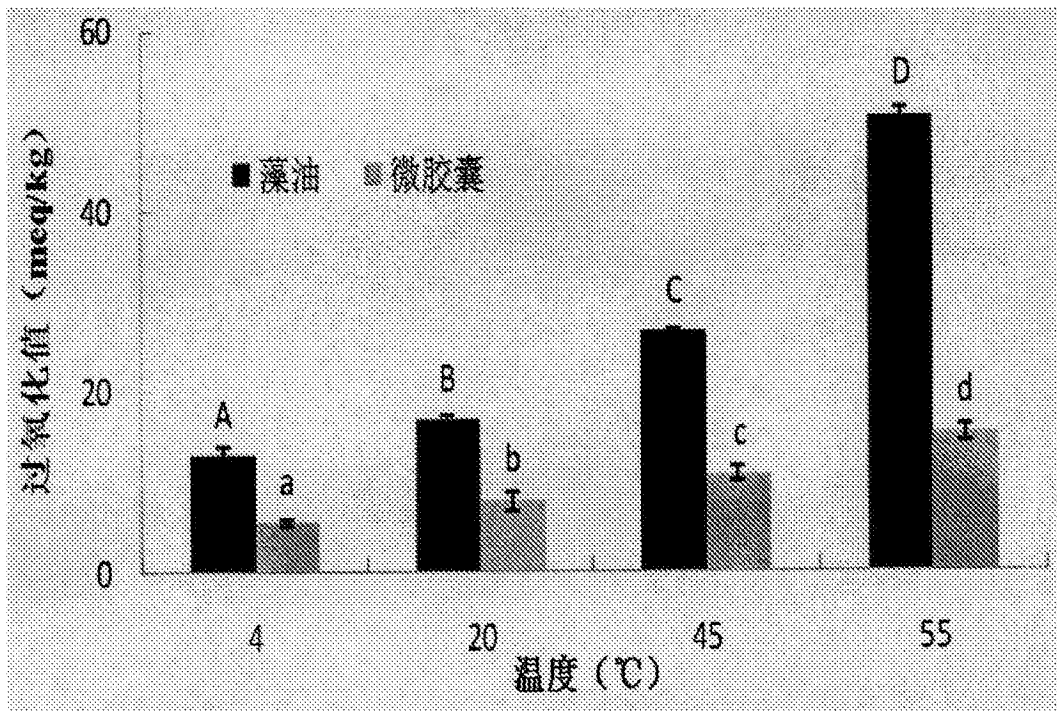


图1

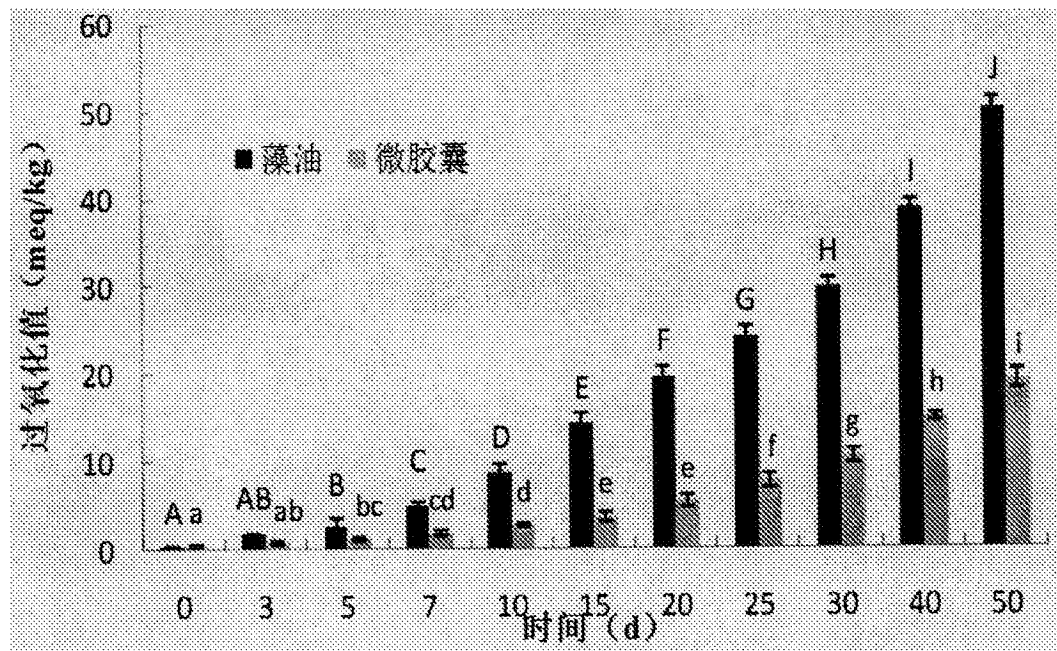


图2



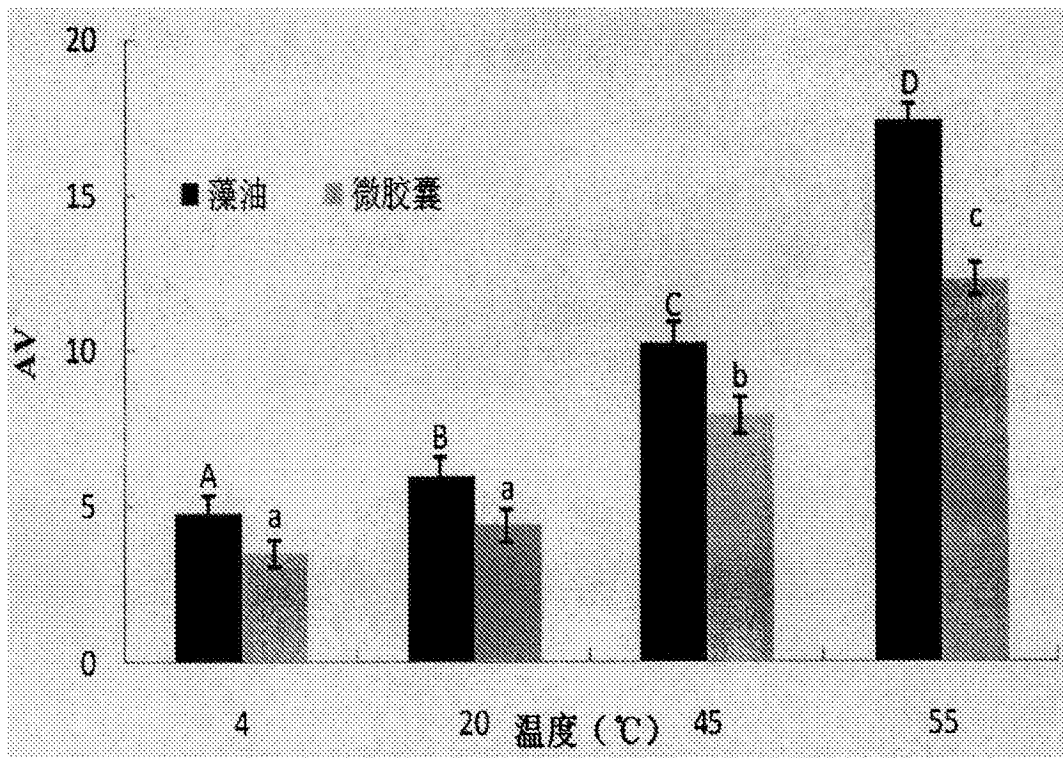


图3

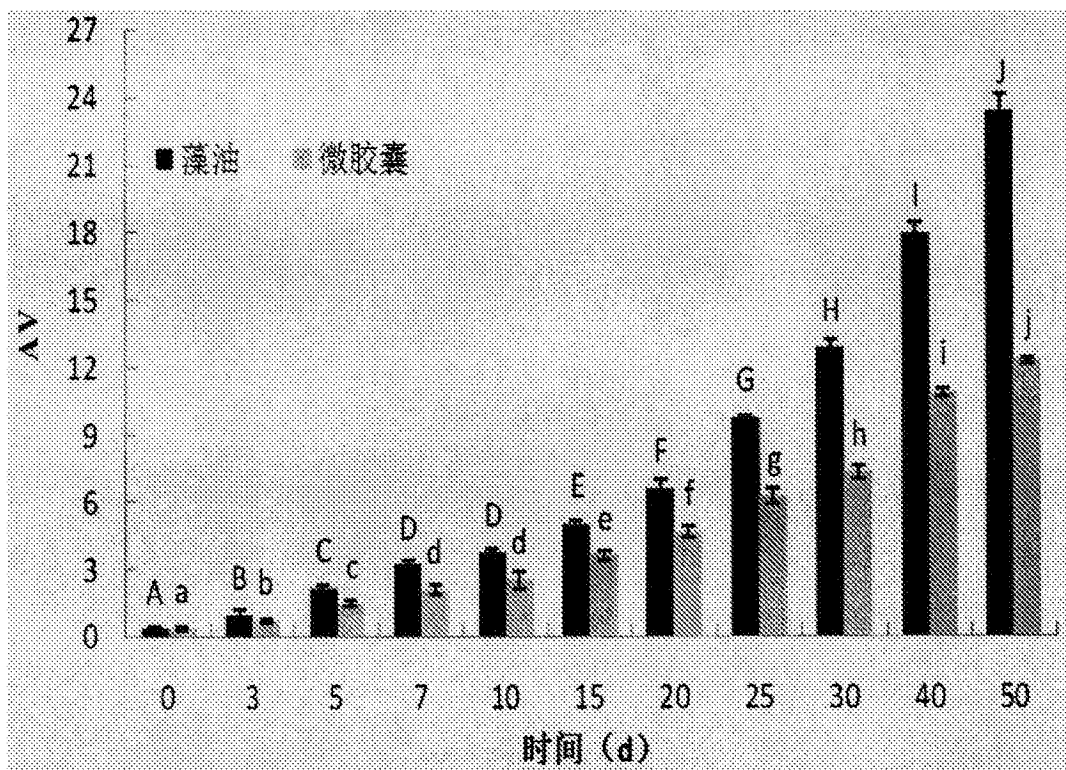


图4

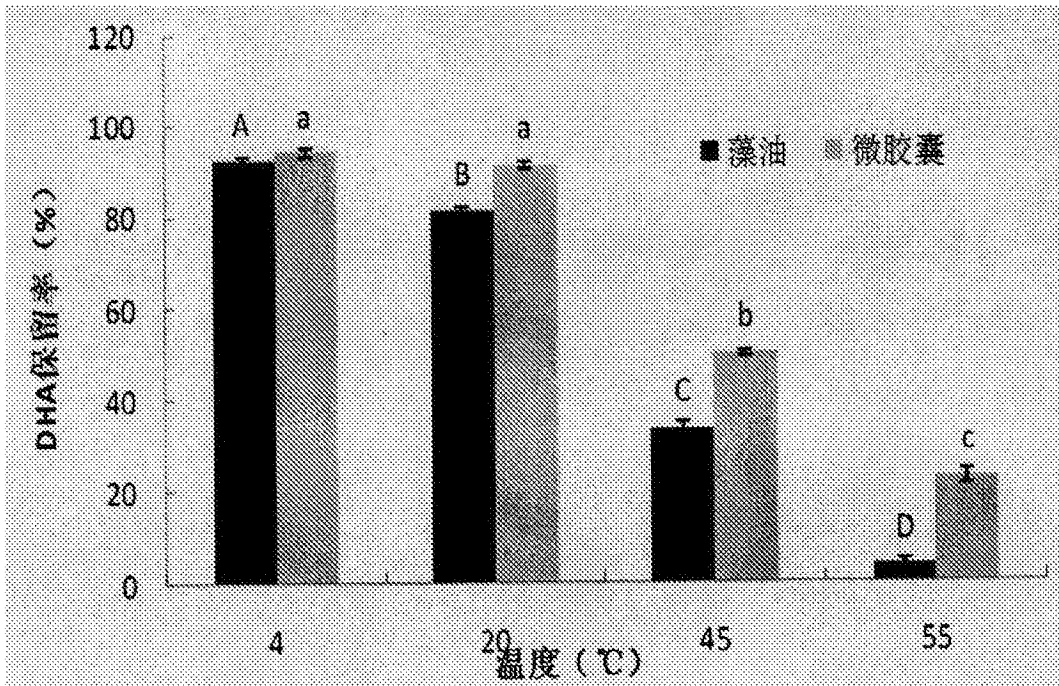


图5

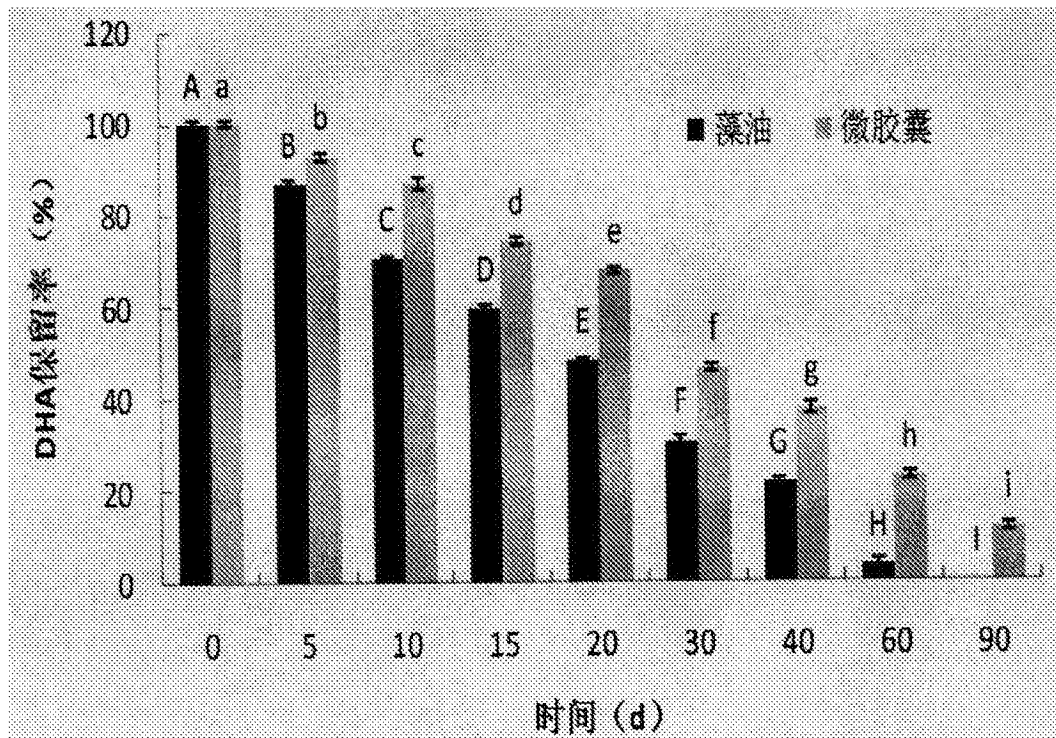


图6

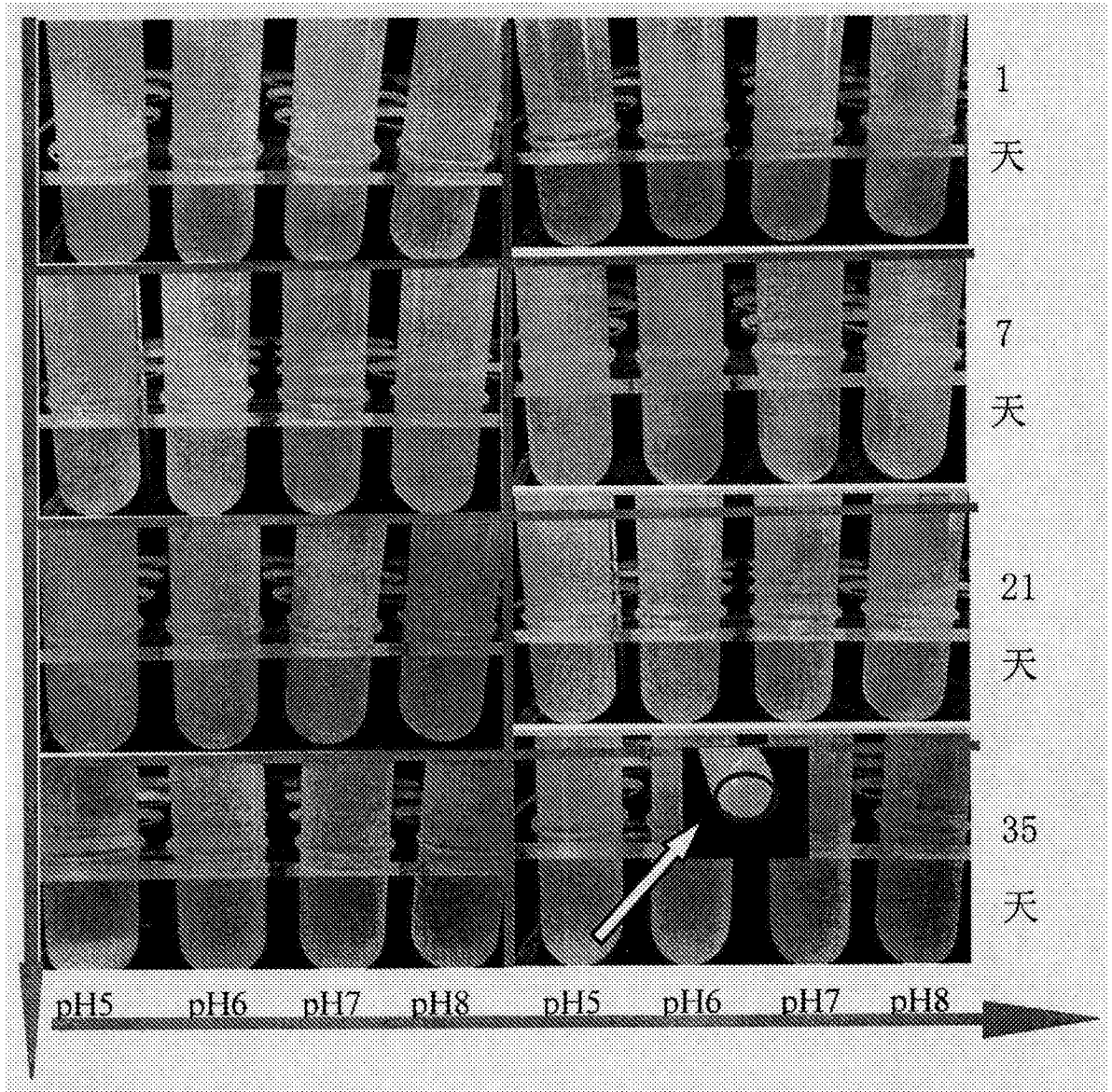


图7

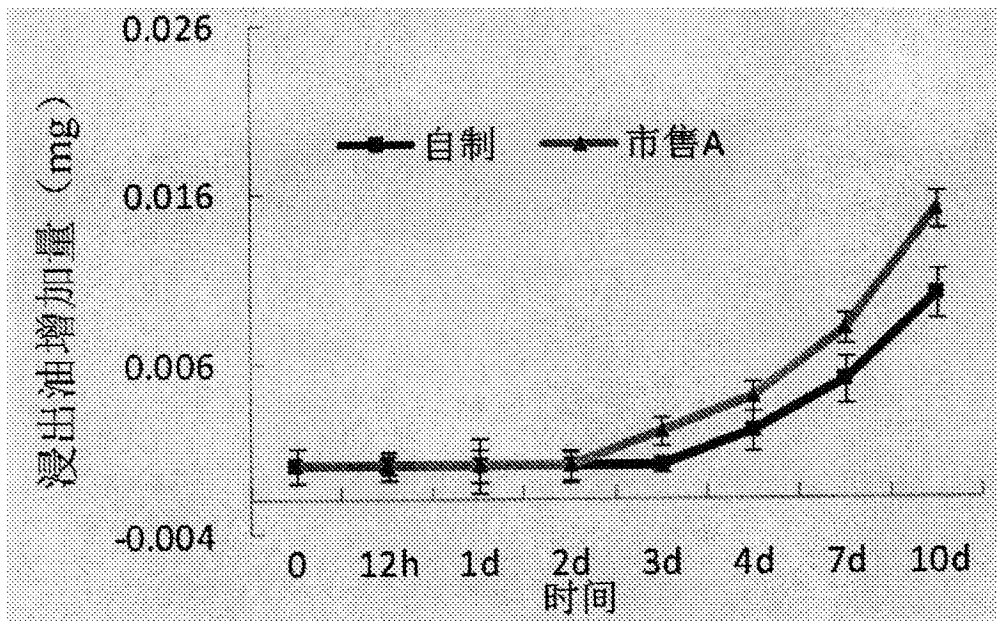


图8

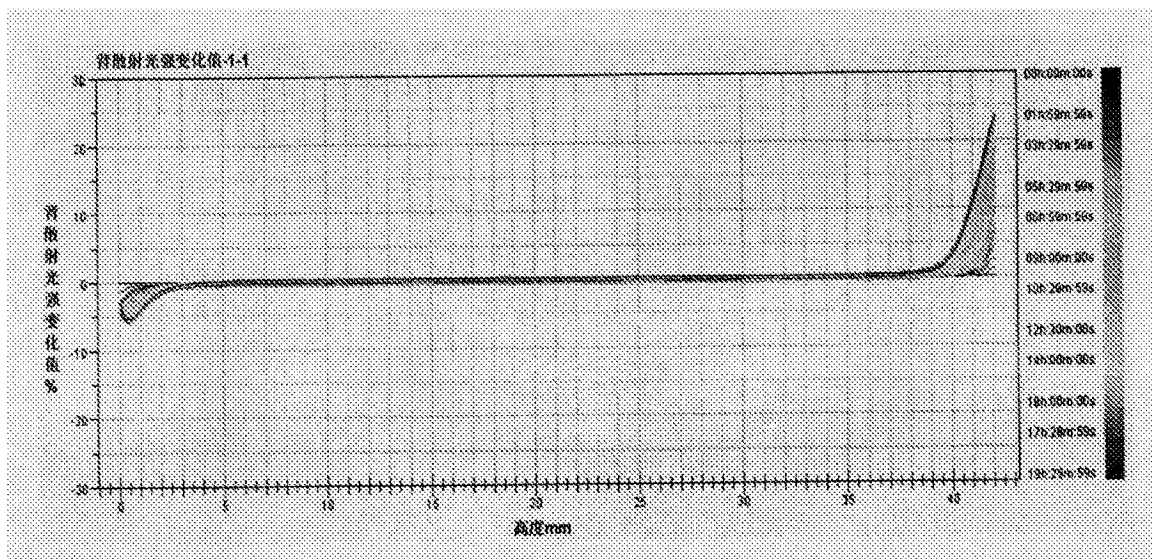


图9

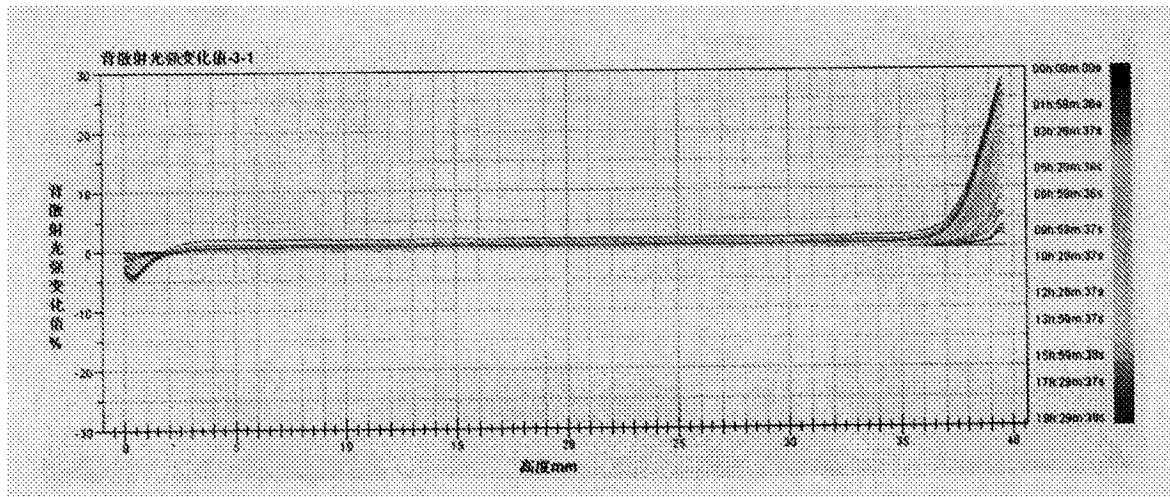


图10

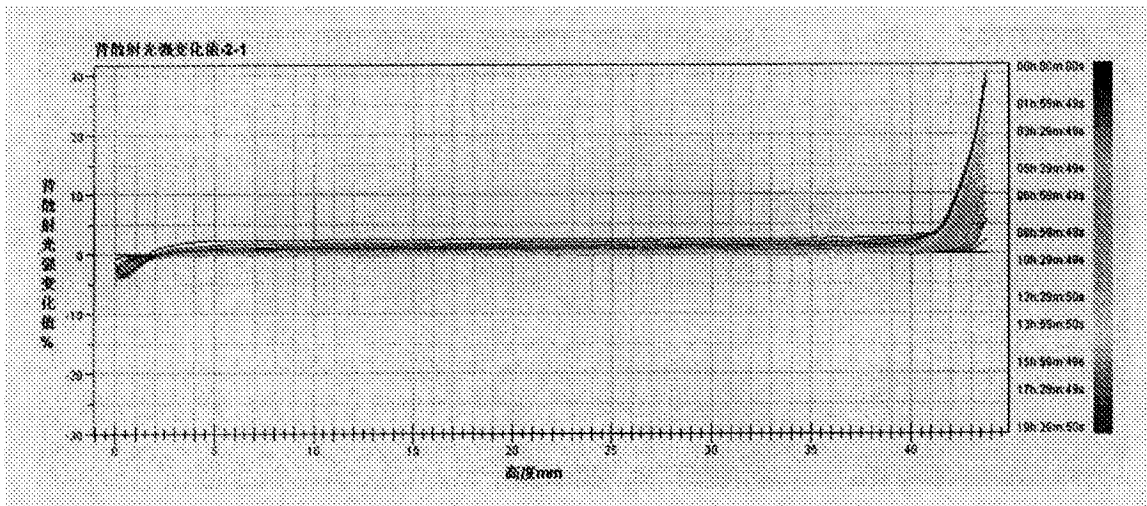


图11