

## 鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊制备及其特性研究

毛韶昕<sup>1,2</sup>, 王佳圆<sup>1,2</sup>, 马佳雯<sup>1</sup>, 曹少谦<sup>1</sup>, 杨 华<sup>1</sup>, 颜金鑫<sup>1</sup>, 戚向阳<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>浙江万里学院生物与环境学院 浙江宁波 315100

<sup>2</sup>上海海洋大学食品学院 上海 201306)

**摘要** 为增强鱿鱼皮胶原蛋白肽的稳定性,以产品包埋率和产率为指标,通过单因素和响应面试验优化喷雾干燥法制备微胶囊的最佳工艺,并对所得微胶囊的理化特性和稳定性进行分析。结果表明:以微孔淀粉为吸附载体,阿拉伯胶为壁材,微胶囊制备最佳条件为进风温度 173 ℃,芯壁比 1:4,固形物含量 17%,此条件下所得鱿鱼皮胶原蛋白肽包埋率为(74.65±0.05)%,样品得率为(72.32±0.16)%。所制备的微胶囊水分含量较低,溶解性较好,可接受度较高且热稳定性较强,鱿鱼皮胶原蛋白肽经微胶囊化后,在胃肠模拟消化中缓释效果显著,且消化稳定性提升。本研究结果为提升鱿鱼资源的精深加工和综合利用水平提供了一定的理论依据。

**关键词** 鱿鱼皮; 胶原蛋白肽; 喷雾干燥法; 微胶囊; 特性; 稳定性

**文章编号** 1009-7848(2024)10-0246-12 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2024.10.023

鱿鱼作为一种高蛋白、低脂肪的营养性海产品,深受消费者喜爱。随着我国鱿鱼加工产业的快速发展,鱿鱼加工副产物,如鱼皮、内脏、软骨等的回收再利用已成为研究者们关注的重点,其中鱿鱼皮占总废弃物的 8%~13%,资源十分丰富。胶原蛋白作为鱿鱼皮中含量最高的蛋白质,其进一步水解得到的小分子肽不仅利于人体吸收,还具有抗氧化活性、ACE 抑制活性、抑制肿瘤细胞活性以及抗衰老等多种生理活性<sup>[1-2]</sup>。从废弃鱿鱼皮中提取胶原蛋白肽,并将其应用于功能性食品体系,不仅可缓解环境压力,增加鱿鱼副产物的附加值,也拓宽了食源性生物活性肽的来源<sup>[3]</sup>。然而,目前鱿鱼皮胶原蛋白肽的利用还面临诸多问题,如味腥、色泽深、稳定性差且生物利用率低等,限制了其在食品工业中的应用。

微胶囊技术在克服以上胶原蛋白肽应用缺陷上具有明显的优势,可有效掩盖不良气味,增强其加工稳定性,同时能保护被包埋活性分子,使其缓慢释放及靶向递送<sup>[4-5]</sup>。Tkaczewska 等<sup>[6]</sup>利用红藻胶为微胶囊壁材包裹鲤鱼皮抗氧化肽,发现微胶囊

提高了肽的生物利用度,增强了其体内抗氧化活性。谢海伟等<sup>[7]</sup>也发现微胶囊化能显著增强鲨素肽的蛋白酶耐受性和稳定性,保证其在生物体内发挥功能。相比于冷冻干燥法、凝聚法等,喷雾干燥法制备微胶囊操作简便,成本低且易于控制,应用广泛<sup>[8]</sup>。Wang 等<sup>[9]</sup>以壳聚糖为载体,使用喷雾干燥法制备丹酚酸微胶囊,提高了丹酚酸的稳定性,延长了贮藏期。罗鹏等<sup>[10]</sup>以多孔淀粉-ACE 抑制肽为芯材,鱼鳞明胶为壁材,采用喷雾干燥法制备的微胶囊在胃肠模拟中缓释效果良好。

本研究采用喷雾干燥法,以阿拉伯胶为壁材,对鱿鱼皮蛋白肽进行包埋,通过单因素和响应面试验优化其制备工艺,并对其理化特性及风味进行分析,为鱿鱼胶原蛋白肽的应用及产品开发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与主要试剂

鱿鱼皮蛋白肽,实验室自制;明胶,β-环糊精、阿拉伯树胶粉,上海国药化学试剂集团;多孔淀粉(食品级),辽宁立达生物化工有限公司;BCA 蛋白浓度测定试剂盒,索莱宝生物科技有限公司;DPPH,美国 Sigma 公司。

### 1.2 主要仪器与设备

PEN3 便携式电子鼻,德国 Airsense 公司;酶标仪,美国 Thermo 公司;马尔文激光粒度分析仪,

收稿日期: 2023-10-12

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LGN22C200003);  
浙江省重点研发项目(2019C02071);浙江省一流  
学科“生物工程”学生创新项目(CX2022030)

第一作者: 毛韶昕,女,硕士生

通信作者: 戚向阳 E-mail: qixiangyang85@sina.com

德芮克国际股份有限公司;差示扫描量热仪,美国 TA 公司;S4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司;101-2-BS 电热恒温鼓风干燥箱,上海跃进医疗器械厂;真空冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;超声清洗机,英国 Prima 公司;JZH50-80 高压均质机,上海锦竹机械设备有限公司;喷雾干燥机,英国 Labplant。

1.3 试验方法

1.3.1 鱿鱼皮胶原蛋白肽的制备 将清洗干净的鱿鱼皮和蒸馏水混合均匀(料液比 1:5),并向混合液中加入碱性蛋白酶(2 555 U/g),调节 pH 值为 9.0,50 ℃酶解 4.6 h 后,沸水灭酶 10 min,冰浴冷却后,于 8 000 r/min 离心 15 min,取上清并定容至 100 mL,即得到鱿鱼皮胶原蛋白酶解液。

1.3.2 包埋率的测定 参考 Rao<sup>[11]</sup>的方法并稍作修改,称取一定量的微胶囊置于纯水中,超声处理 5 min,8 000 r/min 离心 10 min,取上清测定微胶囊包埋的蛋白含量,按式(1)计算包埋率:

$$\text{包埋率}(\%) = \frac{w_1}{w} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $w_1$  为微胶囊样品中的蛋白含量,g; $w$  为起始加入的鱿鱼皮蛋白肽的蛋白含量,g。

1.3.3 微胶囊包埋工艺优化

1.3.3.1 壁材种类的筛选 参考兰颖<sup>[12]</sup>的方法并稍作修改,配制 5 mg/mL 的胶原蛋白肽水溶液,按 1:1 质量比加入多孔淀粉,50 ℃保温并搅拌 30 min,吸附至饱和,形成芯材溶液;再按芯壁比为 1:10( $m/m$ )分别加入明胶、阿拉伯胶、 $\beta$ -环糊精,形成固形物含量为 10%的混合溶液,调整进风温度为 170 ℃,进行喷雾干燥,制得不同壁材的鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊,分别测定其包埋率。

1.3.3.2 单因素实验 以阿拉伯胶为壁材,分别探究进风温度(150,160,170,180,190 ℃),芯壁比(1:1,1:2,1:3,1:4,1:5, $m/m$ ),固形物含量(10%,15%,20%,25%,30%)对微胶囊包埋效果的影响。

1.3.3.3 响应面优化试验 根据单因素实验结果,确定温度( $A$ )、芯壁比( $B$ )、固形物含量( $C$ )的响应因子水平,以包埋率为响应值,利用 Box- Behnken 模型,研究微胶囊包埋最佳工艺条件,试验因素水平见表 1。

1.3.4 微胶囊理化指标分析

表 1 因素水平编码表

Table 1 Factor level coding table			
水平	因素		
	$A$ (温度)/℃	$B$ (芯壁比)	$C$ (固形物含量)/%
-1	160	1:3	10
0	170	1:4	15
1	180	1:5	20

1.3.4.1 含水量的测定 直接干燥法,参照 GB 5009.3-2016。

1.3.4.2 溶解度测定 参考王月月等<sup>[13]</sup>的方法并稍作修改,称取 1 g 微胶囊粉末,溶解于 38 mL 的蒸馏水中,8 000 r/min 离心 10 min,去上清液;重复 3 次,取沉淀于称量皿中,于烘箱中(105 ℃)干燥至恒重,按式(2)计算:

$$\text{溶解度}(\%) = [1 - \frac{m_2 - m_1}{(1 - B) \times m}] \times 100 \quad (2)$$

式中: $m$  为微胶囊质量,g; $m_1$  为恒重之后称量皿的质量,g; $m_2$  为微胶囊与称量皿的总质量,g; $B$  为微胶囊含水率。

1.3.4.3 堆积密度测定 参考 Zhao 等<sup>[14]</sup>的方法并稍作修改,将 1 g 的微胶囊粉末置于 10 mL 量筒中,充分振实,测量其体积,按式(3)计算:

$$d_0(\text{g} \cdot \text{cm}^3) = \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中: $d_0$  为微胶囊堆积密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ; $m$  为微胶囊质量,g; $V$  为微胶囊振实在量筒中的体积, $\text{cm}^3$ 。

1.3.5 粒径测定 参考苗钧魁等<sup>[15]</sup>方法并稍作修改,称取 1 g 微胶囊于烧杯中,加入纯水,超声处理 10 min,使其完全破碎,取上清于玻璃皿中,用粒径分布仪进行测定。

1.3.6 形态观察 参考药健等<sup>[16]</sup>的方法并稍作修改。将复溶后的鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊溶液均匀涂抹在铝箔上并烘干后,将其置于样品台喷金,采用扫描电子显微镜观察微胶囊形貌特征。

1.3.7 感官评定 由于准确界定鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊的气味、色泽、滋味等感官指标存在一定难度,且其描述具有一定模糊性,因此通过模糊数学方法对其感官指标进行客观和科学的评价。参考许方方等<sup>[17]</sup>的方法,采用强制决定法,确定评价指标的权重集为  $U = \{\text{色泽、气味、滋味}\} = \{0.2, 0.4,$

0.4}。食品感官指标综合评定结果由  $Y$  (权重  $A$  和模糊矩阵  $R$  的合成) 表示,  $Y=A \times R$ 。以微胶囊色泽、气味、滋味为指标,按表 2 中的评价标准对不同制备条件下所得微胶囊进行感官评价。

1.3.8 电子鼻分析 取 5 mL 最佳制备条件所得鲑鱼皮酶解液于 20 mL 顶空瓶中, 将其密封处理并于 50 ℃水浴 15 min 加速气体挥发,后将针头插进顶空瓶上端以检测,信号采集时间 120 s,不同采样间以跑空瓶形式对样品通道进行清洗,确保对下一样品的影响降至最低,每个样品平行检测 3 次。不同传感器对应了不同的物质类别<sup>[18]</sup>,组成电子鼻传感器阵列的 10 个金属氧化物传感器的敏感物质及其检测限见表 3。

1.3.9 热稳定性研究 参考 Ertl 等<sup>[19]</sup>的方法并稍作修改,取 10 mg 微胶囊粉末于坩埚中,以空白坩埚为对照,采用差示扫描量热仪测定玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。具体参数设置为:扫描温度范围 25~250 ℃,升温速率 10 ℃/min,氮气流速 100 mL/min。

1.3.10 胃肠模拟消化稳定性研究 参考 Zhu 等<sup>[20]</sup>的方法并稍作修改。体外模拟胃液消化试验,将一定量样品溶于 0.1 mol/L KCl-HCl 缓冲液 (pH 2.0)中,使其质量浓度为 5 mg/mL,并加入胃蛋白酶(酶:底物量为 1:100),于 37 ℃以 100 r/min 水浴 3 h 后沸水灭酶 5 min。继续调节 pH 值为 8.0 (NaOH 溶液),取消化液 10 000 r/min 离心 25 min,取上清液测定 DPPH 自由基清除率。

体外模拟肠液消化试验,向 pH 值为 8.0 的消化液中加入胰蛋白酶(酶:底物量为 1:100),于 37 ℃以 100 r/min 水浴 4 h 后沸水灭酶 5 min,消化液于 10 000 r/min 离心 25 min,取上清液测定 DPPH 自由基清除率。

1.3.11 微胶囊的缓释性能分析 参考陈静等<sup>[21]</sup>的方法并稍作修改,将 0.2 mg 鲑鱼皮胶原蛋白肽微胶囊分别加入模拟胃液和肠液中,置于 37 ℃水浴,每隔 1 h 取样 1 mL,6 000 r/min 离心 10 min,取上清液通过 BCA 试剂盒测定多肽含量,累计释放率公式如下:

累计释放率(%)=

$$\frac{\text{微胶囊在胃/肠液中释放的多肽量}}{\text{微胶囊内多肽量}} \times 100 \quad (4)$$

表 2 样品评价标准

Table 2 Sample evaluation criteria			
指标	色泽	气味	滋味
优	亮白	基本无腥味	基本无苦味
中	白色	略有腥味	轻微苦味
差	浅紫色	明显腥味	明显苦味

表 3 PEN2 电子鼻传感器阵列及其性能特点

Table 3 Electronic nose sensor array and its performance characteristics			
编号	传感器	敏感物质	检测范围/(mL/m <sup>3</sup> )
R1	W1C	芳烃化合物	10
R2	W5S	氮氧化物	1
R3	W3C	氨、香气分子	10
R4	W6S	氢化物	100
R5	W5C	烯烃、芳族、极性分子	1
R6	W1S	烷类	100
R7	W1W	硫化化合物	1
R8	W2S	检测醇、部分芳香族化合物	100
R9	W2W	芳烃化合物、硫的有机化合物	1
R10	W3S	烷类和脂肪族	100

1.3.12 数据分析 每次试验设定 3 个平行,使用 GraphPad Prism 软件绘图;采用 PEN3-Win Muster 对电子鼻数据进行分析;采用 SPSS 17.0 对数据进行方差分析(ANOVA),显著性检验方法为 Duncan 多重检验,显著水平为  $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 壁材的筛选

由图 1 可知,阿拉伯胶的包埋率为 52.29%,显著高于明胶(39.77%)和麦芽糊精(47.25%)。因此,后续试验选择阿拉伯胶作为包埋鲑鱼皮胶原蛋白肽的壁材。

2.2 喷雾干燥包埋的单因素实验

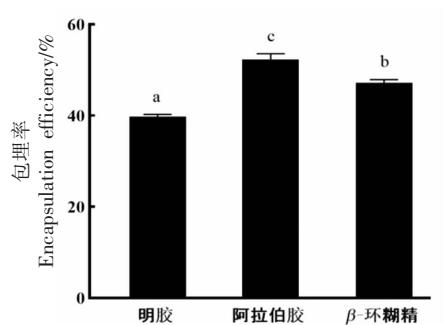
2.2.1 进风温度对包埋效果的影响 由图 2 可知,在 150~170 ℃范围内,随着温度升高,包埋率显著提高,推测其原因可能是温度升高加速了雾滴表面壁材成膜,从而增强微胶囊结构致密性,有利于对芯材包埋<sup>[22]</sup>。当进风温度进一步升高至 170~190 ℃后,温度的变化对包埋率无显著影响,

从节约能源角度考虑,选取 170 ℃为喷雾干燥的进风温度。

**2.2.2 芯壁比对包埋效果的影响** 由图 3 可知,随着壁材比例的增大,包埋率逐渐上升,这可能是因为阿拉伯胶添加量增大,包裹在多肽外层的壁材明显增加,芯材得到更好的包裹。在壁材比例为 1:4 时,包埋率达到最大值;之后继续增加阿拉伯胶含量包埋率无显著变化,考虑微胶囊的成本,选

择芯壁比 1:4 为制备微胶囊的最适条件。

**2.2.3 固形物含量对包埋效果的影响** 由图 4 可知,微胶囊的包埋率在固形物含量为 15%时达到最高,高于或低于该值,包埋率均会发生不同程度的下降,可能是因为固形物含量较低时,物料含水量大,会附着在旋风收集器的壁上;当固形物含量较高时,物料黏度过高,同样会导致粘壁,使得率降低。因此,选取合适的固形物含量为 15%。



注:小写字母表示包埋率差异显著( $P < 0.05$ ),下同。

图 1 壁材种类的筛选

Fig.1 Screening of wall material types

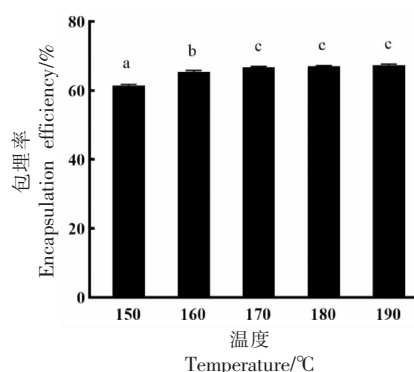


图 2 温度对包埋率的影响

Fig.2 Effect of temperature on the embedding rate

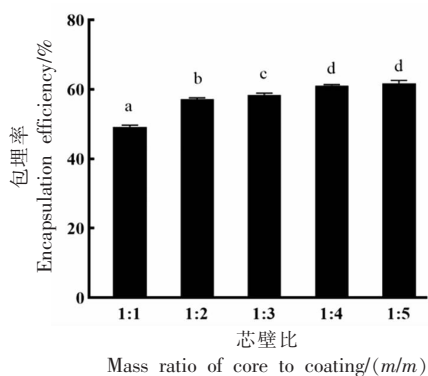


图 3 芯壁比对包埋率的影响

Fig.3 Effect of core wall ratio on the embedding rate

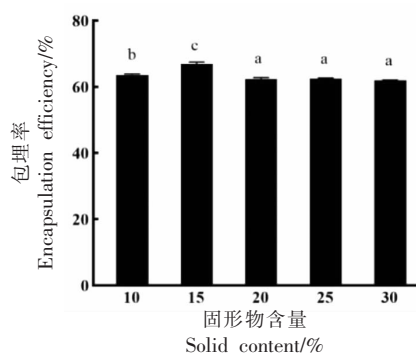


图 4 固形物含量对包埋率的影响

Fig.4 Effect of solid content on embedding rate

## 2.3 旋转正交试验

**2.3.1 正交试验结果** 鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊制备的响应面正交试验结果如表 4 所示,得回归方程:  

$$Y = 73.16 + 3.19A - 3.36B + 1.12C - 0.38AB + 4.02AC - 1.80BC - 6.82A^2 - 7.66B^2 - 5.21C^2$$

**2.3.2 回归模型方差分析** 由表 5 可知,回归模型显著( $P < 0.01$ ),失拟项不显著( $P = 0.1831 > 0.05$ ),模型相关系数  $R^2 = 0.9270$ ,校正决定系数  $R_{adj}^2 = 0.9851 > 0.8$ ,表明模型可靠,能较好预测包埋工艺

条件对微胶囊包埋率的影响。此外, $F(B) > F(A) > F(C)$ ,表明芯壁比对包埋率的影响最大,其次为温度和固形物含量。

**2.3.3 响应面分析和条件优化** 各因素响应面及等高线如图 5 至图 7 所示,可以看出,随着温度、固形物含量、芯壁比的增加,鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊包埋率呈先上升后下降的趋势,将其中一个因素固定在 0 水平,温度与固形物含量交互作用明显,温度与芯壁比,芯壁比和固形物含量之间交



表 4 正交试验设计及结果

Table 4 Orthogonal test design and results

试验号	A(温度)	B(芯壁比)	C(固形物含量)	包埋率/%	试验号	A(温度)	B(芯壁比)	C(固形物含量)	包埋率/%
1	-1	-1	0	57.28	10	0	1	-1	57.12
2	1	-1	0	65.43	11	0	-1	1	66.56
3	-1	1	0	52.19	12	0	1	1	55.37
4	1	1	0	58.82	13	0	0	0	73.27
5	-1	0	-1	60.89	14	0	0	0	72.23
6	1	0	-1	58.23	15	0	0	0	72.87
7	-1	0	1	55.49	16	0	0	0	73.89
8	1	0	1	68.91	17	0	0	0	72.30
9	0	-1	-1	61.12					

表 5 回归模型方差分析

Table 5 Regression model variance analysis

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	880.79	9	97.87	118.43	<0.0001	**
A	81.54	1	81.54	98.67	<0.0001	**
B	90.39	1	90.38	109.37	<0.0001	**
C	10.06	1	10.06	12.17	0.0101	**
AB	0.58	1	0.58	0.70	0.4307	
AC	64.64	1	64.64	78.22	<0.0001	**
BC	12.92	1	12.92	15.64	0.0055	
A <sup>2</sup>	195.97	1	195.97	237.14	<0.0001	**
B <sup>2</sup>	247.04	1	247.04	298.94	<0.0001	**
C <sup>2</sup>	114.28	1	114.28	138.29	<0.0001	**
残差	5.78	7	0.83			
失拟项	3.86	3	1.92	2.67	0.1831	
净误差	1.93	4	0.49			
总和	886.57	16				

注:\*\*. 差异极显著( $P<0.01$ );\*. 差异显著( $P<0.05$ )。

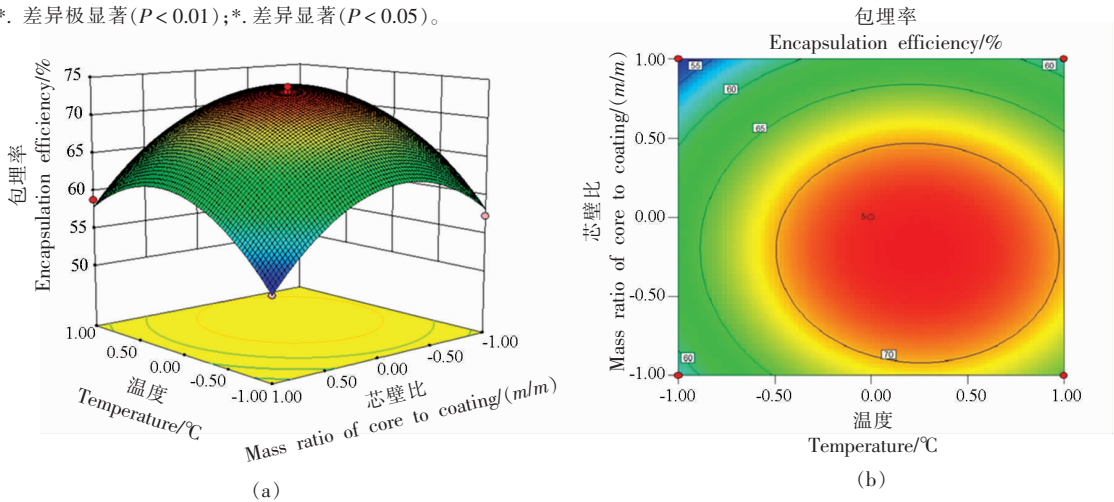


图 5 温度与芯壁比交互作用的响应面 3D 图(a)和等高线(b)

Fig.5 Response surface 3D (a) and contour plots (b) of interaction between temperature and core wall ratio

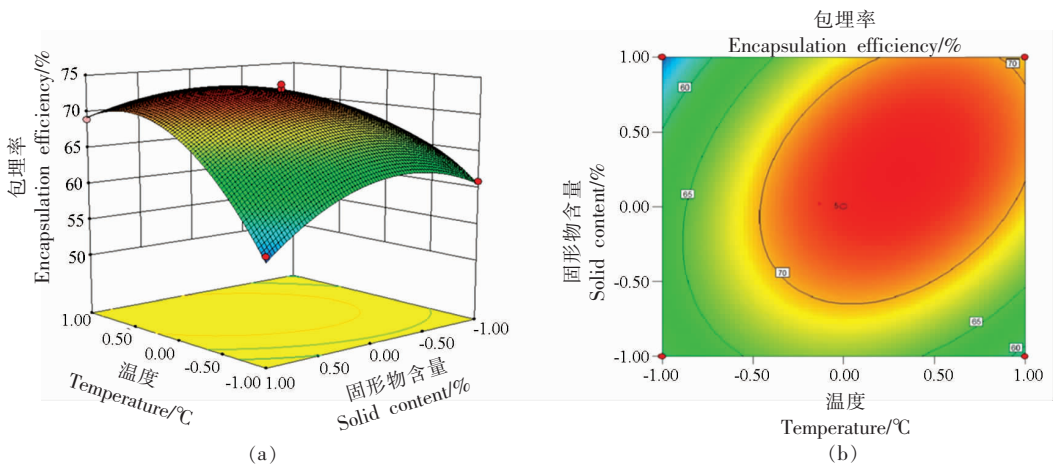


图 6 温度与固形物含量交互作用的响应面 3D 图(a)及等高线(b)

Fig.6 Response surface 3D (a) and contour plots (b) of interaction between temperature and solid content

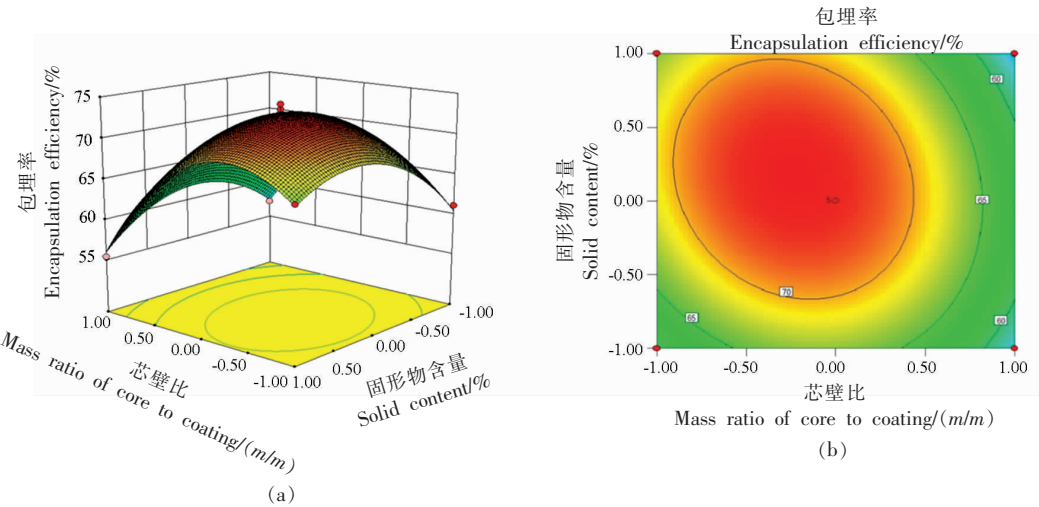


图 7 芯壁比与固形物含量交互作用的响应面 3D 图(a)和等高线(b)

Fig.7 Response surface 3D (a) and contour plots (b) of interaction between core wall ratio and solid content

相互作用不明显。

2.3.4 验证试验 根据响应面试验结果，包埋的最佳工艺为：温度 172.8 ℃，芯壁比 1:3.8，固形物含量 16.9%，为了方便操作，微胶囊包埋的工艺调整为温度 173 ℃，芯壁比 1:4，固形物含量 17%。在该条件下重复试验，产品的包埋率达到(74.65 ± 0.05)%，样品得率为(72.32 ± 0.16)%。

2.4 微胶囊的理化性质分析

如表 6 所示，微胶囊产品的水分含量较低，为(4.63 ± 0.12)%，水分含量是评价微胶囊稳定性的重要指标，水分过多易导致贮藏期间结块、霉变等问题，当水分含量为 2%~5%时，有利于长期贮藏<sup>[23]</sup>；

表 6 鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊特性

Table 6 Characteristics of squid skin collagen peptide

microcapsule		
水分含量/%	溶解度/%	堆积密度/(g/cm <sup>3</sup> )
4.63 ± 0.12	96.78 ± 0.19	0.36 ± 0.004

该微胶囊溶解度为(96.78 ± 0.19)%，且溶解度与其它理化性质如流动性、分散性等密切相关<sup>[24]</sup>；微胶囊的堆积密度为(0.36 ± 0.004)g/cm<sup>3</sup>，这与壁材特性有密切相关，堆积密度越小表明形状越规则，粒度大小越均——<sup>[25]</sup>。

2.5 微胶囊的粒径分布及微观结构

由图 8 可知，微胶囊的粒径呈正态分布，范围

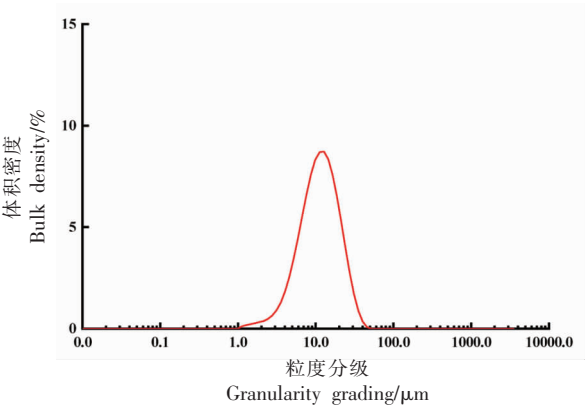


图 8 微胶囊粒径分布图

Fig.8 Particle size distribution map of microcapsules

在 1.125~45.613 μm,平均粒径为 9.453 μm。微胶囊粒径越小其溶解度越大,表明该产品具有良好的溶解性。图 9 为鱿鱼皮胶原蛋白肽的微胶囊微观形态,其整体呈不规则球形,表面没有裂纹,表明喷雾干燥法制得的微胶囊致密性和结构良好,对芯材有较好包埋效果。与 Ty 等<sup>[26]</sup>研究一致,此

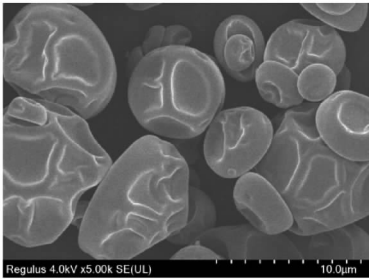


图 9 微胶囊的扫描电镜照片(5 000x)

Fig.9 SEM image of microcapsules (5 000x)

外,微胶囊粉末表面有不规则的褶皱及凹陷,这可能与微胶囊中碳水化合物含量、喷雾干燥过程中水分挥发过快有关。

2.6 感官评定

由 10 个感官评价员对微胶囊及未包埋多肽按照色泽、气味、滋味进行评价,结果如表 7 所示。

表 7 鱿鱼皮胶原蛋白肽及其微胶囊的感官评定

Table 7 Sensory evaluation of squid skin collagen peptide and its microcapsule

样品	色泽			气味			滋味		
	优	中	差	优	中	差	优	中	差
微胶囊	9	1	0	6	2	2	0	6	4
多肽粉	1	8	1	2	4	4	0	2	8

$$R_{(ij)3 \times 3} = \begin{bmatrix} 0.9 & 0.1 & 0 \\ 0.6 & 0.2 & 0.2 \\ 0 & 0.6 & 0.4 \end{bmatrix}$$

矩阵中的  $R_{(ij)}$ 表示各项评定指标到该指标评定结果的隶属程度。根据公式  $Y=A \times R$ ,得到:

$$Y=A \times R=[0.2 \ 0.4 \ 0.4] \times 3 \begin{bmatrix} 0.9 & 0.1 & 0 \\ 0.6 & 0.2 & 0.2 \\ 0 & 0.6 & 0.4 \end{bmatrix}$$
$$=[0.42 \ 0.34 \ 0.24]$$

根据综合得分公式: $H=\sum j b_j(j=1)$ 计算不同样品的模糊感官得分,得分越高,样品的综合品质越好。

$$H_{(微胶囊)}=[0.42 \ 0.34 \ 0.24] \times \begin{bmatrix} 100 \\ 80 \\ 60 \end{bmatrix} = 83.6$$

同理, $H_{(多肽)}=72$ ,微胶囊的感官评定分数大于多肽粉,因此微胶囊有利于提升产品品质。

2.7 电子鼻分析

图 10 为鱿鱼皮胶原蛋白肽及其微胶囊的电子鼻 PCA 分析结果,可以看出,两者之间响应值并未重叠,区分度较好,主成分 1(99.40%)和主成分 2(0.48%)的总贡献率达 99.88%,表明鱿鱼皮胶原蛋白肽及其微胶囊两者风味能够实现较好的区分,且气味相互独立。

2.8 热稳定性分析

一般食品的贮藏温度 25 ℃,当温度低于  $T_g$  时,物质为玻璃态,高于  $T_g$  时为高弹态<sup>[27]</sup>。由图 11 可知,在 25~250 ℃的扫描范围内,微胶囊的差示扫描量热曲线在 48.94~170 ℃呈现吸热峰,并在 102.64 ℃达到峰值。阚锦涛等<sup>[28]</sup>对阿拉伯胶进行差示扫描量热分析发现,其峰值温度为 62.38 ℃,远低于鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊的峰值温度,且多

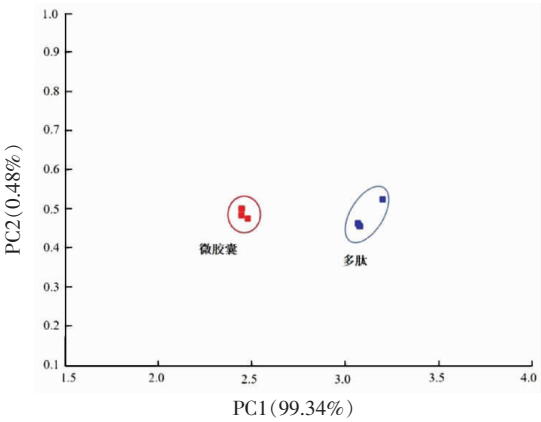


图 10 鱿鱼皮胶原蛋白肽及其微胶囊的电子鼻响应值 PCA 分析

Fig.10 PCA analysis of electronic nose response value of squid skin collagen peptide and its microcapsule

肽在常温下贮藏稳定性较好。表明微胶囊在正常贮藏环境下为玻璃态,有利于对芯材的保护,具有良好的贮藏稳定性。

2.9 微胶囊的缓释性能分析

鱿鱼皮胶原蛋白肽微胶囊的体外释放率如图 12 所示。未包埋肽在胃液和肠液中消化 6 h 后,累计释放接近 100%,基本全部释放。而经微胶囊化后,鱿鱼皮胶原蛋白肽的累计释放率均较未包埋的显著降低,6 h 后在胃液和肠液中的释放率分别为 42.37%和 87.59%。表明微胶囊处理能有效保护多肽分子,抵抗胃蛋白酶的消化,使其在肠液中缓慢释放,进而在体内的高效吸收和利用。

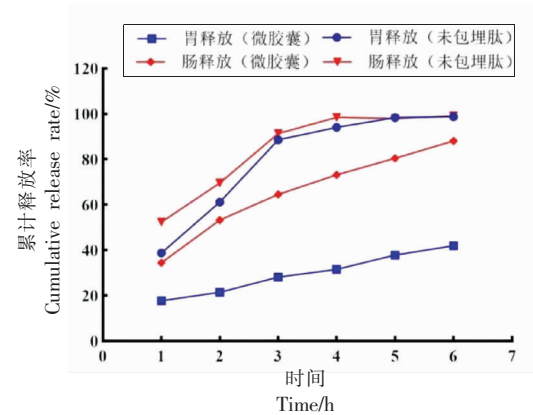


图 12 鱿鱼皮蛋白肽及其微胶囊在模拟胃液和肠液中的累计释放率

Fig.12 Cumulative release rate of squid skin protein peptide and its microcapsule in simulated gastric and intestinal fluid

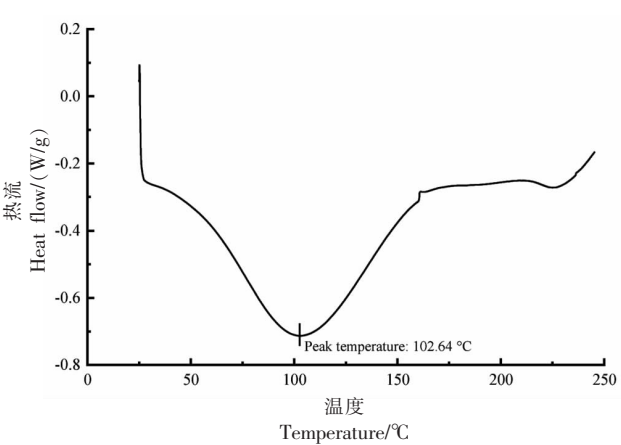
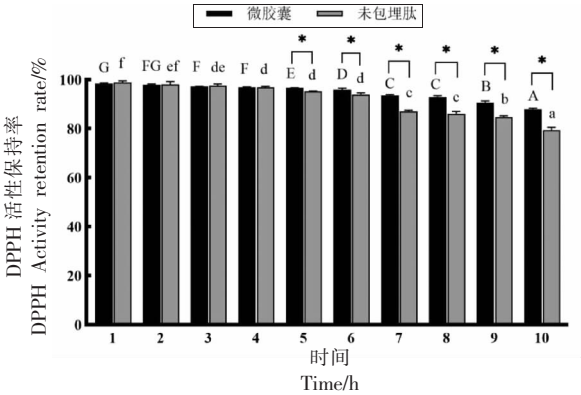


图 11 微胶囊的 DSC 差示扫描量热分析图谱

Fig.11 DSC analysis of microcapsules

2.10 胃肠模拟消化稳定性分析

如图 13 所示,未包埋肽和微胶囊肽经过 6 h 的胃液消化后,抗氧化活性均略有降低,DPPH 抗氧化保持率分别为 93.94%和 95.86%。再经肠液消化后,其抗氧化活性均显著下降,在消化终点(10 h)时,未包埋肽抗氧化活性仅为 79.34%,而微胶囊肽抗氧化活性仍高达 87.90%。结果表明鱿鱼胶原蛋白肽经微胶囊化后,其在消化系统中的 DPPH 抗氧化活性能够有效保持,消化稳定性较好。



注:不同大写字母表示微胶囊抗氧化活性保持率差异显著( $P < 0.05$ );不同小写字母表示未包埋肽抗氧化活性保持率差异显著( $P < 0.05$ );\*.包埋前、后样品差异显著( $P < 0.05$ )。

图 13 鱿鱼皮蛋白肽及其微胶囊在体外胃肠模拟中的抗氧化活性

Fig.13 Antioxidant activity of squid skin protein peptide and its microcapsule in gastrointestinal simulation *in vitro*



### 3 讨论

鲑鱼皮胶原蛋白肽具有味腥、缓释效果较差等问题,相关研究表明,微胶囊包埋可改善这些缺点。且以生物活性肽为芯材制得微胶囊产品还具有保护生物活性,提高稳定性等优点<sup>[29]</sup>。本研究以多孔淀粉-鲑鱼皮胶原蛋白肽为芯材,阿拉伯胶作为壁材制备微胶囊,以改善多肽稳定性,增强其抵抗胃肠消化能力,使其在体内缓慢释放,提高生物利用率。粒径分布试验结果发现鲑鱼皮胶原蛋白肽微胶囊的外壁较薄且粒径偏小,溶解性好。电子鼻及感官评定试验结果显示微胶囊的气味和风味相较于多肽粉得到了改善。稳定性研究结果发现,微胶囊可起到保护芯材的作用,其在常温下为玻璃态,储藏稳定性良好,这与臧芳波等<sup>[30]</sup>研究的香茅精油经微胶囊化后热稳定性和挥发性得到改善,且满足大多数加工运输和储藏环境要求,以及孔欣欣等<sup>[31]</sup>研究得出的叶酸微胶囊处理后,能够得到有效保护的结果一致。体外胃肠模拟消化试验表明,微胶囊相较于未包埋肽表现出良好的缓释效应,符合预期结果且与罗丽娟<sup>[32]</sup>和赵静<sup>[33]</sup>研究结果一致。与 Hassan 等<sup>[34]</sup>研究发现包埋可以显著延长乳酸链球菌肽的作用时间,以及靳晓明等<sup>[35]</sup>研究发现微胶囊能够有效保护苦瓜皂苷的稳定性,维持其活性的结论相同。鲑鱼皮胶原蛋白肽微胶囊抗氧化活性经体外模拟胃肠消化后的保持率显著高于未包埋肽,得到了有效的保护。综上所述,微胶囊包埋有利于鲑鱼皮胶原蛋白肽产品的应用和进一步发展。

### 4 结论

本研究以鲑鱼皮胶原蛋白肽与多孔淀粉混合为芯材,以阿拉伯胶为壁材,采用喷雾干燥法制备微胶囊,通过单因素和正交试验,优化了微胶囊制备的最佳工艺为:进风温度 173 ℃,芯壁比 1:4,固形物含量 17%,该条件下产品的包埋率为 $(74.65 \pm 0.05)\%$ ,样品得率为 $(72.32 \pm 0.16)\%$ 。理化分析显示,所制备的微胶囊水分含量低,堆积密度小,粒度均一,溶解性高。电镜扫描分析发现所制备的微胶囊结构紧密无裂纹,对鲑鱼皮胶原蛋白肽有良好的包埋效果。电子鼻及感官评价结果表明,鲑鱼皮胶原蛋白肽及其微胶囊两者气味相互独立,可

以较好区分,且微胶囊的感官评定分数优于多肽粉。稳定性研究表明,微胶囊有利于对芯材的保护,具有较好的储藏稳定性。体外胃肠模拟消化试验表明多肽的微胶囊化处理能够起到一定的缓释效果,且通过微胶囊化后,多肽的抗氧化活性较未包埋多肽保持较好。上述结果表明,鲑鱼皮胶原蛋白肽微胶囊化可有效提高产品的稳定性,延长贮藏期,改善风味。本研究对食源性生物活性肽功能产品的研发具有重要的意义。

### 参 考 文 献

- [1] RAMAKRISHNAN S R, JEONG C R, PARK J W, et al. A review on the processing of functional proteins or peptides derived from fish by-products and their industrial applications[J]. *Heliyon*, 2023, 9(3): e14188.
- [2] 夏克东, 刘振锋, 田少君, 等. 鲑鱼皮胶原蛋白肽生理功能的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(17): 163-168.  
XIA K D, LIU Z F, TIAN S J, et al. Research progress of the bioactive functions of proteins and peptides from squid skin[J]. *Food Research and Development*, 2015, 36(17): 163-168.
- [3] 陈金梅, 李锋, 郑允权, 等. 鲑鱼加工副产物高值化综合利用综述[J]. *渔业现代化*, 2015, 42(1): 44-47.  
CHEN J M, LI F, ZHENG Y Q, et al. The review of comprehensive utilization with high value of squid processing by-products[J]. *Fishery Modernization*, 2015, 42(1): 44-47.
- [4] 单广程, 陈健, 乔敏, 等. 缓释技术在混凝土中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(5): 66-72.  
SHAN G C, CHEN J, QIAO M, et al. Research progress of controlled-release technology in the field of concrete[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(5): 66-72.
- [5] CASANOVA F, SANTOS L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application—a review[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2016, 33(1): 1-17.
- [6] TKACZEWSKA J, E JAMRÓZ, PITKOWSKA E, et al. Furcellaran-coated microcapsules as carriers of cyprinus carpio skin-derived antioxidant hydrolysate:

- An *in vitro* and *in vivo* study[J]. *Nutrients*, 2019, 11(10): 2502–2513.
- [7] 谢海伟, 方远见, 吴礼珠, 等. 鲨素肽微胶囊的制备工艺及性能研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(9): 112–122.
- XIE H W, FANG Y J, WU L Z, et al. Preparation and characterization of microencapsulation of tachyplesin[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(9): 112–122.
- [8] 徐紫婷, 黄小梨, 巫胜源, 等. 微胶囊技术在食品中的应用进展[J]. *食品安全导刊*, 2022, 361(32): 182–184.
- XU Z T, HUANG X L, WU S Y, et al. Application progress of microencapsulation technology in food[J]. *China Food Safety*, 2022, 361(32): 182–184.
- [9] WANG Y H, QU T, WANG X L, et al. *In vitro* preparation and evaluation of sustained-release microcapsules of salvianolic acid[J]. *Drug Des Devel Ther*, 2021, 15: 1623–1631.
- [10] 罗鹏, 潘思轶, 何东平. 葵花籽 ACE 抑制肽的微胶囊制备工艺研究[J]. *粮食与油脂*, 2020, 33(2): 84–87.
- LUO P, PAN S Y, HE P D. Preparation of microcapsule of ACE inhibitory peptides derived from sunflower seeds[J]. *Cereals & Oils*, 2020, 33(2): 84–87.
- [11] RAO P S, BAJAJ R K, MANN B, et al. Encapsulation of antioxidant peptide enriched casein hydrolysate using maltodextrin-gum arabic blend[J]. *Journal of Food Science and Technology Mysore*, 2016, 53(10): 3834–3843.
- [12] 兰颖. 鹿血主要功能成分提取及其微胶囊化研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- LAN Y. Extraction of deer blood main functional component and its microencapsulation[D]. Jilin: Jilin University, 2015.
- [13] 王月月, 段续, 任广跃, 等. 洋葱精油微胶囊制备工艺优化及其品质分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(12): 232–238.
- WANG Y Y, DUAN X, REN G Y, et al. Optimization of preparation technology and quality of onion essential oil microcapsules[J]. *Food Science*, 2018, 39(12): 232–238.
- [14] ZHAO X Y, YANG Z B, GAI G S, et al. Effect of superfine grinding on properties of ginger powder[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 91(2): 217–222.
- [15] 苗钧魁, 魏书磊, 刘小芳, 等. 响应面法优化南极磷虾油微胶囊喷雾干燥制备工艺的研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12): 139–144.
- MIAO J K, WEI S L, LIU X F, et al. Optimization of spray drying process of Antarctic krill oil microcapsule by response surface methodology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(12): 139–144.
- [16] 药健, 王建平, 魏尧, 等. 含氯化锌的聚吡咯微胶囊的制备与性能表征[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(10): 1907–1914.
- YAO J, WANG J P, WEI Y, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole microcapsule containing ZnCl<sub>2</sub> solution[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(10): 1907–1914.
- [17] 许方方, 崔国梅, 魏书信, 等. 利用模糊数学感官评价法优化香菇伴侣配方[J]. *农产品加工*, 2021, 18: 33–42.
- XU F F, CUI G M, WEI S X, et al. Study on the formula of mushroom porridge companion by fuzzy mathematic sensory evaluation[J]. *Farm Products Processing*, 2021, 18: 33–42.
- [18] 任敏, 多拉娜, 王帅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术评价乳酸乳球菌对发酵乳风味品质的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(1): 246–255.
- REN M, DUO L N, WANG S, et al. Effect of *Lactococcus lactis* on flavor quality fermented milk based on electronic tongue and electronic nose[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(1): 246–255.
- [19] ERTL B, PLATZER P, WIRTH M, et al. Poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) microspheres for sustained delivery and stabilization of camptothecin[J]. *Journal of Controlled Release*, 1999, 61(3): 305–317.
- [20] ZHU C Z, ZHANG W G, KANG Z, et al. Stability of an antioxidant peptide extracted from Jinhua ham[J]. *Meat Science*, 2014, 96(2): 783–789.
- [21] 陈静, 张余, 陈志宏, 等. 复凝聚法制备玉米多肽微胶囊及释放特性研究[J]. *湖南文理学院学报(自然科学版)*, 2021, 33(2): 42–49.
- CHEN J, ZHANG C, CHEN Z H, et al. Study on preparation of corn peptide microcapsules by complex coacervation method and release characteristics[J]. *Journal of Hunan University of Arts and Science (Science and Technology)*, 2021, 33(2): 42–49.

- [22] 王影. 蓝莓中多酚和花色苷的提取及微胶囊化研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2022.
- WANG Y. The extracction of polyphenols and anthocyanins from blueberry and study of microencapsulation[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2022.
- [23] 韩丹. 微藻油微胶囊制备及贮藏稳定性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- HAN D. Study on the preparation and stability of algal oil microcapsule[D]. Nanchang: Nanchang University, 2010.
- [24] 石燕. 微胶囊化西藏酥油的制备、微结构及其性质研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- SHI Y. Studies on the preparation and microstructure as well as property of microencapsulated Xizang Ghee[D]. Nanchang: Nanchang University, 2008.
- [25] 阮霞, 蒋岩, 赵强, 等. 白木通籽油微胶囊质量评价及稳定性研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 32-46.
- RUAN X, JIANG Y, ZHAO Q, et al. Quality evaluation and storage of *Akebia trifoliata* var. *australis* seed oil microcapsules[J]. OOD & Machinery, 2012, 28(6): 32-46.
- [26] TY S, ROSENBERG M. Microencapsulation by spray draying ethyl caprylate in whey prorein and carbohydrate wall systems[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(1): 98-103.
- [27] 赵阳, 谢岩黎. 复乳化(W/O/W)-复凝聚-喷雾干燥法制备维生素B<sub>1</sub>微胶囊的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 40-43.
- ZHAO Y, XIE Y L. Microencapsulation of vitamin B<sub>1</sub> by multiple emulsion-complex coacervation-spray drying[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 38(2): 40-43.
- [28] 阚金涛, 王媛媛, 宋菲, 等. 椰子油纳米微胶囊粉末的性质表征与体外缓释研究[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(12): 148-154.
- KAN J T, WANG Y Y, SONG F, et al. Characterization and *in vitro* sustained release of spray-dried coconut oil microcapsules[J]. China Food Additives, 2021, 32(12): 148-154.
- [29] 徐朝阳, 余红伟, 陆刚, 等. 微胶囊的制备方法及应用进展[J]. 弹性体, 2019, 29(4): 78-82.
- XU C Y, YU H W, LU G, et al. Preparation and application of microcapsules[J]. China Elastomerics, 2019, 29(4): 78-82.
- [30] 臧芳波, 李冲, 韩雪, 等. 香茅精油微胶囊的制备及表征分析[J]. 中国调味品, 2023, 48(1): 191-195.
- ZANG F B, LI C, HAN X, et al. Preparation and characterization analysis of citronella essential oil microcapsules[J]. China Condiment, 2023, 48(1): 191-195.
- [31] 孔欣欣, 梅胜辉, 张杰, 等. 响应面法优化叶酸微胶囊制备工艺及其初步应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(1): 214-223.
- KONG X X, MEI S H, ZHANG J, et al. Optimizing the preparation process of folic acid microcapsules by response surface methodology and its preliminary application [J]. China Food Additive, 2023, 34(1): 214-223.
- [32] 罗丽娟. ACE抑制肽的制备及肽的微胶囊化[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- LUO L J. The preparation of ACE inhibitory peptides and its microencapsulation[D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.
- [33] 赵静. 林蛙胶原蛋白多肽的分离纯化、功能性研究及其微胶囊的制备[D]. 吉林: 吉林大学, 2019.
- ZAHO J. Isolaton, purification and functional study of collagen polypeptide from rana and preparation of microcapsules[D]. Jilin: Jilin University, 2019.
- [34] HASSAN H, GOMAA A, SUBIRADE M, et al. Novel design for alginate/resistant starch microcapsules controlling nisin release[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 153: 1186-1192.
- [35] 靳晓明, 尤玲玲, 冯超, 等. 苦瓜皂苷提取物微胶囊化缓释性能及体外对糖苷酶活性影响研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(16): 145-148.
- JIN X M, YOU L L, FENG C, et al. Study on sustained-release performance and glycosidase activity effects of *Momordica charantia* saponins alginate chitosan microspheres *in vitro*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(16): 145-148.

## Studies on Preparation and Characteristic of Collagen Peptide Microcapsules from Squid Skin

Mao Shaoxin<sup>1,2</sup>, Wang Jiayuan<sup>1,2</sup>, Ma Jiawen<sup>1</sup>, Cao Shaoqian<sup>1</sup>, Yang Hua<sup>1</sup>, Yan Jinxin<sup>1</sup>, Qi Xiangyang<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>College of Biological and Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, Zhejiang

<sup>2</sup>College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306)

**Abstract** To enhance the stability of collagen peptide from squid skin, taking the embedding rate and yield of the product as indicators, the optimal process of preparing collagen peptide microcapsules by spray drying was optimized through single factor and response surface experiments, and the physicochemical properties and stability of the microcapsules were also analyzed. The results showed that with microporous starch as the adsorption carrier and arabic gum as the wall material, the optimum conditions for the preparation of microcapsules were air inlet temperature 173 °C, core to wall ratio 1:4, solid content 17%. Under these conditions, the embedding rate and the sample yield of squid skin collagen peptide was (74.65±0.05)% and (72.32±0.16)% respectively. The prepared microcapsules had low water content, good solubility, high acceptability and strong thermal stability. Squid skin collagen peptide had a certain slow-release effect after microencapsulation, and its digestive stability was also improved. This study provides a theoretical basis for improving the level of intensive processing and comprehensive utilization of squid resources.

**Keywords** squid skin; collagen peptide; spray drying; microencapsulation; characteristic; stability