

“粮食加工与风味形成”特约专栏文章之四

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.01.004

孔令焱, 周静怡, 胡中山, 等. 淀粉基壁材对风味物质包埋与释放的国际研究进展[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 31-40.

KONG L Y, ZHOU J Y, HU Z S, et al. International research progress on encapsulation and release of flavor substances by starch-based wall materials[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(1): 31-40.

淀粉基壁材对风味物质包埋与释放的国际研究进展

孔令焱¹, 周静怡¹, 胡中山², 冯涛²✉

(1. 美国阿拉巴马大学, 人类营养学与酒店管理系, 美国阿拉巴马州塔斯卡卢萨 35478;

2. 上海应用技术大学, 香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

摘要: 风味物质的包埋与释放是当前食品风味研究领域的前沿性课题。综述以淀粉基壁材对风味物质的包埋与释放的研究进展。淀粉基壁材是指以淀粉或其衍生物利用其疏水性的空腔包覆脂溶性成分的一类天然高分子材料。主要从淀粉基壁材的水解、物理改性、化学改性等方法及分类、淀粉与风味物质之间非共价相互作用的分子动力学模拟、淀粉基风味物质微胶囊的制备及其结构表征、淀粉基风味物质微胶囊的释放过程、影响因素、风味释放机制(扩散、侵蚀、降解、溶胀、熔融等), 以及淀粉基风味物质微胶囊的应用等几个方面进行综述, 以期对淀粉基壁材对风味物质包埋与释放的国内外研究进展有综合了解, 为淀粉基香精壁材的开发提供一定的理论借鉴和实践参考。

关键词: 淀粉基; 壁材; 风味物质; 改性; 包埋; 释放机制; 分子动力学模拟; 结构表征

中图分类号: TS213 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2021)01-0031-10

网络首发时间: 2020-12-28 16:11:35

网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.ts.20201228.1405.006.html>

International Research Progress on Encapsulation and Release of Flavor Substances by Starch-based Wall Materials

KONG Ling-yan¹, ZHOU Jing-yi¹, HU Zhong-shan², FENG Tao²✉

(1. Department of Human Nutrition and Hospitality Management, The University of Alabama,

Tuscaloosa, AL 35478, USA; 2. School of Perfume and Aroma Technology,

Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The entrapment and release of flavor substances is a frontier topic in the field of food flavor research. This paper mainly reviews the research progress on the entrapment and release of flavor substances based on starch-based wall materials. Starch-based wall material refers to a kind of natural polymer material which uses starch or its derivatives to cover fat-soluble components through its hydrophobic cavity. This paper mainly focuses on the methods and classification of hydrolysis, physical modification and chemical modification of starch-based wall materials, molecular dynamics simulation of non-covalent interaction

收稿日期: 2020-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371736); 上海曙光计划项目(2015SG51)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No.31371736); 'Shuguang' project of Shanghai (No.2015SG51)

作者简介: 孔令焱, 男, 1985年出生, 博士, 助理教授, 研究方向为淀粉科学。E-mail: lkong@ches.ua.edu.

通讯作者: 冯涛, 男, 1978年出生, 博士, 教授, 研究方向为淀粉科学与风味化学。E-mail: fengtao@sit.edu.cn.

between starch and flavor substances, preparation and structural characterization of starch-based flavor microcapsules, starch-based flavor microcapsules release process, influencing factors, flavor release mechanism (diffusion, erosion, degradation, swelling, melting, etc.). And the application of starch-based flavor microcapsules was reviewed. In order to have a comprehensive understanding of the domestic and foreign research progress on the entrapment and release of flavor substances in starch-based wall materials, and provide certain theoretical and practical references for the development of starch-based flavor materials.

Key words: starch-based; wall material; flavor; modification; encapsulation; release mechanism; molecular dynamics simulation; structural characterization

淀粉是一种广泛分布于自然界的可再生生物聚合物,具有广泛的工业应用前景。淀粉已被用作包裹材料,用于保护维生素、脂类和精油、香料、药物、色素、多酚、除草剂、蛋白质、微生物和益生菌以及芳香化合物等化合物。未改性和改性淀粉,主要是辛烯基琥珀酸淀粉,来自不同的植物来源,以及其水解产物(麦芽糊精或糊精)被用于微胶囊化。淀粉在微胶囊化中的广泛应用是基于其高可用性、低成本和多种功能(保水性、高或低粘度等)。淀粉可以使用化学、物理或酶方法进行改性,以改进或改变其官能度,从而以更高的产率生产化合物的微胶囊,同时保留核的功能性和物理化学特性,这些特性仍然应该很容易释放。在 pH、温度、外部流体作用的扩散、化学反应、酶水解或机械破裂的驱动下,核心材料从封装材料中释放。已报道了几种淀粉微胶囊化方法,包括喷雾干燥、挤压、冷冻干燥、喷雾冷却、凝聚、流化床包衣和分子包结。然而,喷雾干燥是最常见的微胶囊化工艺,因为其成本适中且通用性强,允许连续加工,从而在达到干燥状态时保持核心材料的合理冷却。

风味是食品中最重要的感官特征之一,因为它们对消费者的满意度有很大影响,并使产品的味道对用户更具吸引力^[1]。

由于有各种天然和合成口味,所有这些口味都被定义为味觉、嗅觉和三叉神经刺激的组合。一般来说,与口腔和鼻腔中的受体相互作用的挥发性风味通常被称为香气。香气中含有许多挥发性和芳香性的有机分子,可分为酯类、线性萜类、环萜类、芳香类、胺类等。在室温下,大多数香气是液体(通常是油),但它们也可以是气态的,也可以是固态的(如香兰素、樟脑和薄荷脑)。众

所周知,芳香分子对光、氧、湿度和高温非常敏感。此外,随着时间的推移,一些化学上不稳定的味道(如柠檬醛)会开始产生异味^[2]。

因此,保持香气并使其尽可能稳定通常是食品制造商关心的主要问题。此外,对于一些食品(如饼干),当达到适当的加工阶段(烘焙或烹调)或食物放入口中时,香气就会释放出来,这是至关重要的。为了保持香气的特性,保护香气不受蒸发、不良相互作用、光或氧诱导的氧化、延长货架期或实现控制释放,在使用之前对香气进行封装是很重要的。

总体而言,胶囊可定义为一种将固体、液体或气体活性储存在小型密封胶囊中的技术,这种胶囊在特定条件下以优化和受控的速度释放内部物质^[3]。活性物质的保留,特别是挥发性香气化合物,取决于化合物的性质(分子量、理化特性、极性和相对挥发性)。包埋工艺的类型和风味载体的组成也决定了达到的保护程度。胶囊可以由纯材料或混合物制成。胶囊材料也称为基质、载体、包衣材料、膜或壳。如今,将香气成分包裹在不同材料的膜中是很常见的,这些材料都是经过批准的食品。广泛使用的材料是天然聚合物、口香糖、蜡、多糖、蛋白质、脂质或它们的某种组合^[4]。

根据产品的最终应用和制造工艺条件,最佳包埋方法和基质的选择有所不同。包埋过程应该是高效的,可扩展到生产中,且没有显著的风味损失;它应该确保风味的保真度,并最大限度地减少风味成分、载体和氧气之间的反应。本文重点介绍了目前淀粉及其衍生物用于香精包埋的技术,并强调了每种技术的特点,特别关注不同包埋产物在储存和热处理过程中、在食品中或在食用过程中的释放特性。

1 淀粉基壁材改性方法及分类

1.1 淀粉水解

淀粉,特别是蜡质玉米淀粉(99%支链淀粉),是高分子量聚合物。其分子量通常通过水解来降低,以获得更低的粘度和更强的官能化。这种粘度可以用现代粘度计(例如 Brabender/RVA)或传统测量粘度倒数的水流动性来表征。

淀粉的水解自然发生在人体消化过程中。因此,酸和酶广泛用于降解淀粉。淀粉的水解也可以通过使用过氧化氢进行氧化,或通过挤压进行机械剪切来实现。

酶水解被广泛用于生产极低分子量或低聚合度(DP)的水解物,包括麦芽糊精(MD)、低聚糖、糖浆和糖。葡萄糖当量(DE)是一个通常用于描述水解度的术语,基于这样一个事实,即每个分子都有一个还原端(或还原糖)。简而言之,葡萄糖的DE值被认为是100(即100%的葡萄糖单位是还原糖)。因此,将低分子淀粉衍生物的DE值定义为100/DP。例如,麦芽糖或蔗糖等二糖的DP为2,DE值为50(即50%的葡萄糖单位是还原糖)。在另一个例子中,DP为5的MD的DE值为20。基于公认约定的常见产品的DES总结如下:糖的DE值是50~100;糖浆的DE值是20~45;寡糖的DE值是10~50;麦芽糊精的DE值是5~20。

除了广泛用于淀粉随机水解的 α -淀粉酶外,市场上还出现了越来越多的特种酶。特种酶可以产生独特的分子结构和独特的性能,否则无法通过化学修饰来实现。例如, β -淀粉酶和糖淀粉酶分别水解淀粉结构中的 α -(1,4)键并产生麦芽糖和葡萄糖。然而,异淀粉酶以 α -(1,6)键水解淀粉。转移酶可以延长线性链长或产生分支结构。

除了酸和酶水解外,天然淀粉在酸性条件下高温干热处理是一种独特的水解方法。在这个过程中,水解的糖分重新聚合,产生额外的分支。这个过程被称为糊精化,其结果被称为糊精^[5]。由于低分子量和支化结构,即使在低温下,糊精也是高度水溶性和稳定的。

1.2 化学改性

在食品生产中,为了满足产品的感官、安全

和稳定性要求,产品可能会经历高剪切、高温以及pH和盐的过程。为了在这些条件下控制淀粉的使用,广泛使用两种主要类型的化学改性以提高淀粉粘性,工艺耐受性和产品稳定性。

稳定化:指将小分子部分(如环氧丙烷、环氧乙烷和酸酐)连接到淀粉骨架上,从而减少回生的趋势,从而提高低温或冻融稳定性。这种改性还降低了淀粉颗粒的糊化温度。

交联化:通常与稳定化结合在一起的交联会提高食品加工和应用中的粘度分布,并提高加工耐受性。这种化学修饰也会影响淀粉与其他成分的相互作用。

稳定化和交联化处理都会阻碍淀粉的消化,但只有交联会用于控制释放,特别是在制药应用中^[6]。

疏水改性:为了用于胶囊化和乳化应用,淀粉经常被辛烯基琥珀酸酐(Octenyl Succinic Anhydride, OSA)改性,OSA是一种具有一个双键的八碳疏水基。该反应打开了酸酐环,并可能在2和3位上形成糖酯^[7],同时形成了羧基,这使OSA淀粉略带负电荷。疏水处理(通常与水解结合使用)可使淀粉具有表面活性。

美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)允许以干重计最多3%的OSA处理淀粉,用作食品添加剂。其他规定相似,但剩余OSA水平及其测试方法有所不同。表1总结了各个地区食品中OSA淀粉的主要法规限制。

表 1 辛烯基琥珀酸淀粉钠的法规限值

Table 1 Regulatory limits of sodium octenyl succinate starch %	日本	JECFA	美国	欧盟
OSA 限制	—	—	≤3.0	—
辛烯基琥珀酸基团	≤3.0	≤3.0	—	≤3.0
残留辛烯基琥珀酸	≤0.8	≤0.3	—	≤0.3

注:JECFA:联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会。

从理论上讲,3%的OSA处理相当于大约0.02的取代度(DS),这意味着,平均每50个葡萄糖单位只有一个辛烯基疏水基。这表明OSA淀粉仍然非常亲水,或具有很高的亲水亲脂平衡(HLB)值。

图1总结了典型的OSA处理过程,并在前面

进行了描述^[8-9]。如图所示, OSA 处理通常与淀粉水解相结合, 以改善 OSA 淀粉的功能性。为了具有最佳的乳化性能, OSA 淀粉应该是水溶性的。淀粉颗粒的天然形态是不溶于水的, 不能起到很好的乳化剂的作用。因此, 淀粉水解显著提高了淀粉分子的水溶性。这些过程的结果是淀粉分子既有疏水基团又有亲水基团。具有这些特性的淀粉分子可以分散在水相中并吸附在油水界面上, 使其能够稳定水环境中的油滴, 通过选择合适的淀粉基、水解度、物理处理以及它们的组合, 可以量身定做最适合特定包埋应用的优化分子结构。OSA 淀粉通常具有低粘度, 这对于喷雾干燥、喷雾凝结、挤压和其他封装过程非常重要。

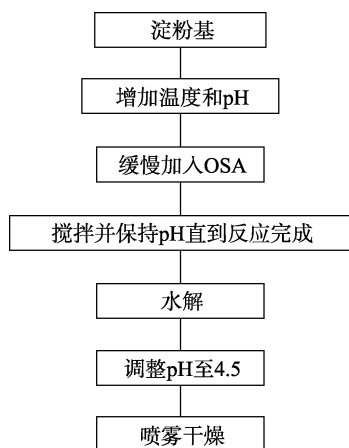


图 1 辛烯基琥珀酸酐处理的典型工艺
Fig. 1 A typical process of octenyl succinate anhydride treatment

1.3 物理改性

物理处理通常包括温度、水分和剪切, 以改变淀粉的结构, 以改善功能性和加工便利性。一种主要的处理方法是用喷射蒸煮预糊化淀粉, 然后喷雾干燥、滚筒干燥、挤压或压实工艺。此外, 预糊化淀粉也可以进行团聚以增强水分分散性。预糊化或部分预糊化的淀粉通常用作药用辅料。热处理淀粉作为清洁标签替代品, 可以提供与化学处理淀粉类似的功能。物理处理也可能影响淀粉的结晶度/多形性, 从而影响其消化特性。

2 淀粉与风味物质之间非共价相互作用的分子动力学模拟

长期以来, 科学家们一直对食物淀粉和风味

分子的络合作用感兴趣, 以实现食品和生物医学应用中的特定功能^[10]。

分子模拟有助于阐明淀粉包裹广泛客体分子的能力, 特别是氢键和疏水相互作用的作用。Zhang 等构建了虫草素和 α -环糊精的初始结构, 并建立了热能最低的最佳络合物结构^[11]。在另一项 MD 研究中, 姜黄素被证明通过氢键从两侧附着在 β -CD 上, 这一发现与核磁共振的结果一致^[12]。Muhammad 等通过分子对接和分子动力学模拟发现, 最多有 4 个 β -CD 能够以 1:3 的摩尔比与胰岛素偶联^[13]。Rodriguez 和 Bernik 发现了香草醛-直链淀粉包合物的形成, 该包合物由 X 射线衍射实验表征, 并得到计算机模拟的进一步支持^[14]。分子模拟提供了探索实验上无法达到的分子特性和解决超出假设和近似的理论模型的机会, 从而为理解食品材料结构和功能的传统实验和理论方法提供补充信息。分子模拟可以研究淀粉分子的结构和动力学, 以及淀粉分子与风味分子之间的非共价相互作用。

3 淀粉基风味物质微胶囊的制备及其结构表征

3.1 制备方法

到目前为止, 主要有二甲基亚砜 (DMSO) 法、碱法、高温法和预先形成的“空”螺旋法来生产淀粉-客体包合物^[15]。DMSO 法是将淀粉或直链淀粉在 90 °C 左右的 DMSO 溶液中溶解, 并与客体化合物混合。随后将混合溶液用水稀释并使其冷却, 使包合物逐渐结晶。碱法是将淀粉或直链淀粉溶解在 0.1 M 氢氧化钠或 0.1 M 氢氧化钾的碱性溶液中, 再将客体分子添加到混合溶液中, 随后将其用酸中和并使其冷却, 以使包合物结晶。高温法是将淀粉或直链淀粉在高于 140 °C 的水中溶解, 随后在较低的温度下加入目标客体, 并将混合溶液缓慢冷却以沉淀出包合物^[16]。

在上述三种方法中, 淀粉或直链淀粉最初都在高温下被破坏 (或“变性”) 并在溶剂中形成无规则卷曲或松散的螺旋, 然后再加入客体化合物。混合溶液冷却后, 包合物会结晶并沉淀出来。然而, 这些方法都具有一些缺点, 因为这些方法需

要高温,有可能会影响客体分子,特别是那些热敏分子的稳定性。因此,预先形成的“空”螺旋法^[16]被研发出来。预先形成的“空”螺旋法是将变性淀粉在乙醇中沉淀并除去乙醇来获得“空”螺旋 V 型淀粉。与其他方法相比,客体化合物可以在更低的温度下被封装到空螺旋中,使其更适合于热敏化合物^[15]。

3.2 结构表征

淀粉-客体包合物的成功形成可以通过广角 X 射线衍射 (WAXD)、差示扫描量热法 (DSC)、核磁共振 (NMR) 光谱、傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱、激光扫描共聚焦显微镜 (CLSM) 以及扫描

电子显微镜 (SEM) 等多种互补技术进行表征鉴别。单个淀粉-客体包合物是单个螺旋,并且多个螺旋倾向于堆叠在一起以形成晶体结构,通常被称为 V 型结构^[17]。该晶体结构通常由 WAXD 鉴定,偶尔也可通过小角度 X 射线散射 (SAXS) 进行补充鉴定。V 型结构的类型取决于客体化合物的大小和形状,以及与葡萄糖基结合的水量^[18]。V 型结构主要分为三类: V₆、V₇ 和 V₈, 其中每个下标数字表示螺旋中每一回转的葡萄糖基的数量。每个主要类别下分为几个亚组:例如 V₆ 的水合物或无水形式,以及由不同脂质形成的各种 V₆ 和 V₇ 结构^[19]。表 2 总结了各种 V 型晶体结构的特性。

表 2 V 型淀粉-客体包合物的 XRD 性质和特征
 Table 2 XRD properties and characteristics of V-starch-guest inclusion complex

V 型	代表性客体化合物	螺旋和晶胞	XRD 表征	参考文献
V _{6a}	碘和酒精	斜方晶胞由于晶胞内水分的流失;每一回转为 6 个葡萄糖基	2θ = 8°, 13°, 21°	20-22
V _{6b}	脂肪酸	六角形晶胞;每一回转为 6 个葡萄糖基	2θ = 8°, 13°, 20°	21-23
V ₇	环状化合物,例如环己醇、薄荷酮、百里酚、蒺藜酮、香叶醇、水杨酸、2-丙醇、正丁酸和 2-萘酚	每一回转为 7 个葡萄糖基	2θ = 7~8°, 12~13°, 18°	15,20,24-29
V ₈	环状和双环化合物,例如喹诺酮、1-萘酚、水杨酸	每一回转为 8 个葡萄糖基	2θ = 6°, 13°, 16~17°	15,20,27,30,31

差式扫描量热法 (DSC) 被广泛用于通过分析化合物的热性质 (包括相变温度和焓变) 来验证固态复合物的形成^[32-35]。DSC 模式证明:淀粉和客体化合物之间的络合过程是可逆的。淀粉和客体之间的络合和解离在冷却和加热期间分别产生放热和吸热。由于需要热量才能破坏淀粉与客体化合物之间的络合作用,因此,在加热淀粉-客体包合物的过程中观察到在 60~120°C 区间内的吸热峰可以证明是其形成^[36]。这进一步表明应该有一定的力来稳定夹杂物的螺旋结构。并且,解离温度是力的强度的函数。

核磁共振 (NMR) 光谱法是一种非破坏性方法,用于阐明晶体结构,从而可以协助 X 射线衍射 (XRD) 进行淀粉-客体包合物的鉴定和结构分析。如今,交叉极化魔角旋转 ¹³C 核磁共振 (CP-MAS ¹³C NMR) 光谱是研究淀粉-客体包合物特征的一种先进方法,并被广泛使用。淀粉与淀粉-客体包合物之间 CP-MAS ¹³C NMR 信号的变化表

明直链淀粉内螺旋腔与所含客体化合物之间存在相互作用^[37]。对于典型的 V_{6I} 络合物,¹³C NMR 光谱中观察到的主要峰值信号分别为 102.7 (C1)、81.4 (C4)、74.9 (C3)、71.6 (C2~C5) 和 61.3 (C6) ppm。相比之下,除 C1 的信号外,典型的 V_{6II} 络合物具有与 V_{6I} 络合物相同的峰值信号。与 V_{6I} 络合物的 C1 信号 (102.7 ppm) 相比,V_{6II} 络合物的 C1 信号 (102.3 ppm) 略小。而 V_{6III} 络合物则在 103.4、81.8、74.1、71.7 和 60 ppm 有显著信号^[23]。

傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱学可以证明包合物中存在客体分子。它是一种通过使用红外光观察分子振动来检测固体、液体或气体化合物的分子键的技术。淀粉的光谱通常显示在 2 900-3 000 cm⁻¹、1 100~1 150 cm⁻¹ 和 1 100~900 cm⁻¹。2 900~3 000 cm⁻¹ 处的信号显示了 C-H 键的拉伸运动;1 100~1 150 cm⁻¹ 处的信号显示了 C-O、C-C 和 C-O-H 键的拉伸运动;1 100~900 cm⁻¹ 处的信号

显示了 C-O-H 键的弯曲运动^[38]。与客体分子络合后, FTIR 光谱可能显示出新的信号, 以表明客体分子的存在和成功掺入。例如, 包含脂肪酸将增强 2 850 和 2 915 cm^{-1} 附近的 IR 波段, 这是烃链 CH_2 拉伸振动的特征。但是, 如果客体化合物的官能团与淀粉相同, 则它们的分子振动可能被掩盖, 因此将无法与淀粉光谱区分开。

扫描电子显微镜 (SEM) 可用来表征淀粉-客体包合物的形态^[32,39], 但无法确认其形成。淀粉-客体包合物可以表现出从单晶到半结晶粉末的不同形态^[16]。其他定义明确的结构, 例如球晶^[40-42], 多孔球体^[43]和圆环颗粒^[44]也可被 SEM 鉴定。尽管在包合物形成时 SEM 可能会观察到形态变化, 但这些并不是其形成的确定证据。

4 淀粉基风味物质微胶囊的释放

4.1 风味释放

风味释放是指风味在食物中从一个环境迁移到另一个特定的分子环境, 并进入周围的唾液或气相的过程。风味释放率可以被描述为在单位时间内从一个环境迁移到另一个环境的风味。香精释放可以是控制释放, 也可以是非控制释放。香精的封装过程分为五个步骤, 其释放如图 2 所示。第一步封装开始, 第二步风味化合物继续进入壳体。封装在第三步中完成。第四步是从包埋材料释放风味, 第五步是完全释放风味。

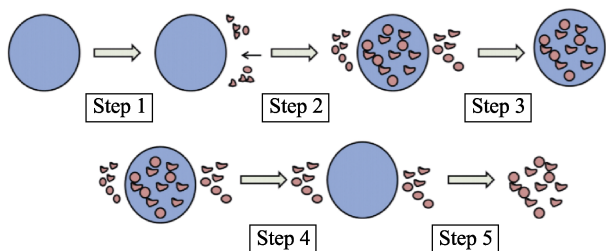


图 2 风味释放的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of flavor release

研究表明, 与产品环境相比, 脂类的风味释放速率更高, 传质阻力也更大, 风味保留率更高。Goubet 等^[45]通过实验发现, 分子量是影响风味保留率的因素。这两个参数之间的关系是, 当达到一定值时, 保留率随壁材相对分子质量的增加而增加, 超过一定值后, 保留率随壁材相对分子质

量的增加而降低。康德等以环糊精包埋柠檬为例, 指出了柠檬在酸奶中的添加 (脱脂) 对风味的改善作用, 并与普通酸奶进行了比较。他们发现, 这两种酸奶的释放率相似。

由于活性风味物质从壳体材料在周围介质中迅速泄漏, 可能会导致香料释放失控。香精释放失控的另一个原因是香精从胶囊化核心向外壳和周围介质的持续缓慢扩散。这种现象是由扩散释放、阻挡释放、压力激活释放、溶剂激活释放、渗透释放、温度敏感释放、熔融激活释放以及组合体系中的任何一种触发机制引起的。

不加控制的香精释放有一些局限性, 比如香精可以提前释放, 甚至在食用前就可以释放, 因为一些环境条件是不可取的。为了克服这些问题, 人们正在尝试使香精得到控制释放。

控释是指活性香味成分在人体所需的部位, 或在所需的时间内以特定的速率在体内释放。该胶囊有助于在特定条件下以特定速率控制风味释放速率^[46], 受控释放通过不同的机制进行。

4.2 影响风味释放的因素

香精的释放率取决于几个因素。这些因素包括壁材的性质、被包裹的香精的性质、被包裹的方法、胶囊的物理因素、所形成的包裹的化学结构 (大小和分子质量)、食品基质材料的降解/溶解、热力学因素-风味化合物的挥发性、动力学因素、从内核到乳状液和从乳状液到环境的阻抗性、形成胶囊乳状液的溶剂的性质 (如熔融、扩散、降解)、用于形成包裹乳状液的油类化合物 (香精油) 的百分比。其关系是, 除亲水性化合物外, 油分的增加降低了风味的释放速率, 食品中存在的盐分增加了风味的挥发性。Liu 等采用液滴干燥技术, 研究了油脂风味如何从包埋物中逸出并释放到食品中。他们报道说, 风味保留主要取决于风味的性质和乳状液的稳定性。Malone 等^[47]在他们的工作中解释了改变脂肪含量水平的重要性, 因为它直接影响食物的风味释放。粘度对风味释放的影响非常小。

4.3 以扩散机制释放风味

香气在食品基质中的溶解度及其在基质中的流动性影响着香气的扩散释放。释放机构包括两

个主要步骤。第一步是活化剂扩散到食物基质的外层；第二步是将基质和周围食物之间的挥发性成分分离出来，并从基质表面转移出去。由于一些食品在基质扩散中的溶解度很低甚至几乎没有，所以通过扩散释放的香气是有限的。风味扩散基本上有两种类型，一种是静态扩散，另一种是涡流或对流扩散。静态扩散是由于停滞流体中分子的随机运动造成的。在对流扩散中，风味的一种元素在携带溶解的溶质的情况下从一个地方转移到另一个地方。

4.4 以侵蚀或降解机制释放风味

芯材中活性成分的释放也可能受到扩散或侵蚀，或两者兼而有之的影响。均一侵蚀和非均一侵蚀均可检测到。非均一侵蚀可定义为仅存在于胶囊表面的薄层降解，均一侵蚀可定义为活性化合物随整个食品基质的降解而释放的过程。

4.5 以溶胀机制释放风味

当风味不可能通过溶解或分散释放时，就会发生溶胀机制释放风味。在热力学相容的条件下，聚合物的溶胀是由于吸收了介质中的液体，下一步溶胀部分的风味就会扩散出去。吸水性和溶剂的存在是控制溶胀度的两个因素。Bouquer 等^[48]研究了溶胀释放风味的效果。在他们的研究中，

玻璃态颗粒被置于水中，在水中发生膨胀和侵蚀机制。

4.6 以熔融机制释放风味

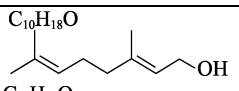
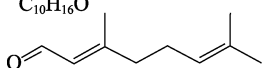
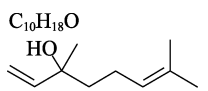
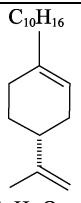
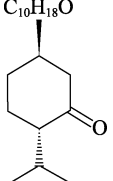
作为壁材的基质被熔化以释放芳香化合物。在食品工业中，大部分风味化合物的释放是通过融化的方式进行的。其基本原理是，除非需要，否则包埋的食物/香料将在较低的温度下储存，并在烹饪或准备加工时根据需要融化。

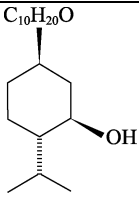
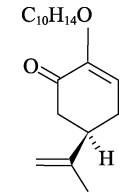
5 淀粉基风味物质微胶囊的应用

风味物质，包括挥发性香精化合物，是食品配方中最有价值的成分之一，在消费者对食品接受和满意度中起着至关重要的作用^[20,49]。但是，由于大多数商业风味物质的稳定性有限且有高挥发性，所以其保存在食品工业技术层面尤为重要。淀粉-风味物质包合物是通过减少蒸发，改善溶解度和增强稳定性来提高其效用，因此该模型作为封装风味物质模型具有巨大潜力^[20]。许多芳香化合物可以与淀粉或直链淀粉形成包合物，例如薄荷酮、薄荷醇、香叶醇和柠檬烯等。基于它们的结构，芳香化合物可以分为线状或环状。当与淀粉形成包合物时，这些芳香化合物可以形成具有不同性质和特性的不同类型的晶体结构，如表 3 所示。

表 3 淀粉-风味物质包合物的特征

Table 3 Characteristics of starch-flavor substance inclusion compound

风味物质		晶体型	XRD 表征	参考文献	
形态	名称				结构
线状	香叶醇		V _{6h} 型 (V-异丙醇模式)	2θ = 18°, 20°	50
	柠檬醛		V ₇ 型	2θ = 13°, 18°	51
	芳樟醇		V ₇ 型	2θ = 13°, 20°	32
环状	柠檬烯		V ₆ 型	2θ = 20°	24
	薄荷酮		混合 V _{6h} 型 (V-异丙醇模式) 和 V ₇ 型	2θ = 18°, 20°	24, 32, 50

风味物质			晶体型	XRD 表征	参考文献
形态	名称	结构			
环状	薄荷脑		V ₇ 型	2θ = 13°, 18°	20, 24, 32
	香芹酮		V ₆ 型	2θ = 20°	32

此外, 之前的研究已经阐述了其中一些风味物质的释放特性。Tian 等研究了与玉米淀粉-肉桂醛包合物的释放特性^[52]。他们发现, 与玉米淀粉和肉桂醛的物理混合物相比, 淀粉-肉桂醛包合物显著提高了肉桂醛的离解温度。形成的包合物具有良好的稳定性, 并在第一周大大降低了肉桂醛的释放速率^[52]。Aytac 等发现, 环糊精-芳樟醇包合物中芳樟醇的释放受温度影响。随着温度升高, 芳樟醇的释放也增加。但是在 37 °C 左右, 顶空气相质谱联用仪 (HS-GC-MS) 几乎检测不到芳樟醇的释放^[53], 这意味着环糊精-芳樟醇包合物在常人体温下非常稳定。

此外, Xiao 等^[54]发现麦芽糊精和辛烯基琥珀酸酐改性的淀粉-玫瑰精油包合物的释放曲线可能受温度和相对湿度的影响。尽管包封的玫瑰精油释放速率随温度或相对湿度的升高而增加, 但包合物在高温和高相对湿度下仍稳定。

这些结果表明, 淀粉-风味物质包合物的稳定性以及触发或控制释放的特性为其可以作为风味物质的递送系统提供了有力的证据。

6 结论与展望

任何食品行业的出发点都是食品香精。食物的风味吸引了人们对风味的关注。因此, 人们进行了各种尝试, 以期在外部增加风味。胶囊具有稳定的风味, 适用于多种食品原料。各种香精包装方法各有其优点和局限性。与喷雾干燥一样, 胶囊化是用来获得粉末状的最终产品。

当目标是在食品中添加液体香精时, 超声波封装等技术是有用的。有时将均质和喷雾干燥两


种方法结合使用。这两种技术的结合将提高产品收率和封装效率。大多数精油有两种作用: 第一, 它们起到防腐剂的作用; 第二, 它们为食物增加风味。因此, 人们希望使用壳体材料将这些油混合在一起。根据使用目的、成本效益和使用方法, 可以使用封装、芯材组合以及单一或组合壳体材料的壳体结构。一些壳层材料具有双重功能, 如阿拉伯胶、乳清分离蛋白作为壳层, 并具有乳化剂性质。乳状液的合成主要有微米和纳米两种形式。与后者相比, 纳米乳液具有更高的负载量。

一些风味物质, 如生姜, 具有很高的抗氧化和抗癌性能。因此, 非常有必要对这些风味物质进行封装, 并按照所述以受控的方式释放它们。越来越多的人使用生物活性香料, 这将给食品工业带来新的洞察力。用不同的方法、不同的芯材、不同的壳材料对各种天然香料进行包装, 并使其在食品中的含量不同, 需要开发工业规模的封装工艺来满足消费者的需求。

参考文献:

- [1] SAIFULLAH M, SHISHIR M R I, FERDOWSI R, et al. Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 230-251.
- [2] MASWAL M, DAR A A. Formulation challenges in encapsulation and delivery of citral for improved food quality[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 182-195.
- [3] FANG Z, BHANDARI B. Encapsulation of polyphenols—a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2010, 21(10): 510-523.
- [4] JEON Y J, VASANTHAN T, TEMELLI F, et al. The suitability of barley and corn starches in their native and chemically modified

- forms for volatile meat flavor encapsulation [J]. *Food Research International*, 2003, 36(4): 349-355.
- [5] YANG X, LI A Q, LI X X, et al. An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 102: 1-15.
- [6] MUNDARGI R C, SHELKE N B, ROKHADE A P, et al. Formulation and in-vitro evaluation of novel starch-based tableted microspheres for controlled release of ampicillin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71(1): 42-53.
- [7] BAI Y, SHI Y C. Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 520-527.
- [8] FINCH C A. Modified starches: Properties and uses[J]. *British Polymer Journal*, 1989, 21(1): 87-88.
- [9] SINGH A V, NATH L K, SINGH A. Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: A critical review[J]. *Electronic Journal of Environmental Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 9(7): 1214-1221.
- [10] MCCLEMENTS, JULIAN D. Encapsulation, protection, and release of hydrophilic active components: potential and limitations of colloidal delivery systems[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2015, 219: 27-53.
- [11] ZHANG J Q, WU D, JIANG K M, et al. Preparation, spectroscopy and molecular modelling studies of the inclusion complex of cordycepin with cyclodextrins[J]. *Carbohydrate Research*, 2015, 406: 55-64.
- [12] JAHED V, ZARRABI A, BORDBAR A K, et al. NMR (1H, ROESY) spectroscopic and molecular modelling investigations of supramolecular complex of β -cyclodextrin and curcumin[J]. *Food Chemistry*, 2014, 165(dec.15): 241-246.
- [13] MUHAMMAD E F, ADNAN R, LATIF M A M, et al. Theoretical investigation on insulin dimer-beta-cyclodextrin interactions using docking and molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macroscopic Chemistry*, 2016, 84(1-2): 1-10.
- [14] RODRÍGUEZ S D, BERNIK D L, MÉREAU R L, et al. Amylose-vanillin complexation assessed by a joint experimental and theoretical analysis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(47): 23315-23322.
- [15] TAN L, KONG L. Starch-guest inclusion complexes: Formation, structure, and enzymatic digestion[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019: 1-11.
- [16] KONG L, ZIEGLER G R. Molecular encapsulation of ascorbyl palmitate in preformed V-type starch and amylose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 256-263.
- [17] PUTSEYS J, LAMBERTS L, DELCOUR J. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties [J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51(3): 238-247.
- [18] VALLETTA R M, GERMINO F J, LANG R E, et al. Amylose "V" complexes: Low molecular weight primary alcohols[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1964, 2(3): 1085-1094.
- [19] LE C-A-K, CHOISNARD L, WOUESSIDJEW D, et al. Polymorphism of crystalline complexes of V-amylose with fatty acids[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 555-564.
- [20] SHI L, HOPFER H, ZIEGLER G R, et al. Starch-menthol inclusion complex: structure and release kinetics[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105183-105189.
- [21] BLUHM T L, ZUGENMAIER P. Detailed structure of the Vh-amylose-iodine complex: a linear polyiodine chain[J]. *Carbohydrate Research*, 1981, 89(1): 1-10.
- [22] GODET M, BULEON A, TRAN V, et al. Structural features of fatty acid-amylose complexes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1993, 21(2-3): 91-95.
- [23] LE BAIL P, RONDEAU C, BULEON A. Structural investigation of amylose complexes with small ligands: helical conformation, crystalline structure and thermostability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2005, 35(1-2): 1-7.
- [24] ADES H, KESSELMAN E, UNGAR Y, et al. Complexation with starch for encapsulation and controlled release of menthone and menthol[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 45(2): 277-288.
- [25] NISHIYAMA Y, MAZEAU K, MORIN M, et al. Molecular and crystal structure of 7-fold V-amylose complexed with 2-propanol [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8628-8636.
- [26] TAKEO K, TOKUMURA A, KUGE T. Complexes of starch and its related materials with organic compounds. part. X. X-Ray diffraction of amylose-fatty acid complexes[J]. *Starch-Stärke*, 1973, 25(11): 357-362.
- [27] YAMASHITA Y-H, RYUGO J, MONOBE K. An electron microscopic study on crystals of amylose V complexes[J]. *Microscopy*, 1973, 22(1): 19-26.
- [28] TAPANAPUNNITIKUL O, CHAISERI S, PETERSON D G, et al. Water solubility of flavor compounds influences formation of flavor inclusion complexes from dispersed high-amylose maize starch[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 56(1): 220-226.
- [29] OGUCHI T, YAMASATO H, LIMMATVAPIRAT S, et al. Structural change and complexation of strictly linear amylose induced by sealed-heating with salicylic acid[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, 94(7): 923-927.
- [30] CARDOSO M B, PUTAUX J-L, NISHIYAMA Y, et al. Single crystals of V-amylose complexed with α -naphthol[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(4): 1319-1326.
- [31] UCHINO T, TOZUKA Y, OGUCHI T, et al. Inclusion compound formation of amylose by sealed-heating with salicylic acid analogues[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macroscopic Chemistry*, 2002, 43(1-2): 31-36.
- [32] ZHANG S, ZHOU Y, JIN S, et al. Preparation and structural characterization of corn starch-aroma compound inclusion

- complexes[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(1): 182-190.
- [33] KRISHNASWAMY K, ORSAT V, THANGAVEL K. Synthesis and characterization of nano-encapsulated catechin by molecular inclusion with beta-cyclodextrin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 111(2): 255-264.
- [34] DOS SANTOS C, BUERA M P, MAZZOBRE M F. Phase solubility studies and stability of cholesterol/ β -cyclodextrin inclusion complexes[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(14): 2551-2557.
- [35] CEVALLOS P A P, BUERA M P, ELIZALDE B E. Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (cinnamaldehyde and thymol) in β -cyclodextrin: Effect of interactions with water on complex stability[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 99(1): 70-75.
- [36] BILADERIS C, PAGE C, SLADE L, et al. Thermal behavior of amylose-lipid complexes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1985, 5(5): 367-389.
- [37] JIANG H, SUN H, ZHANG S, et al. NMR investigations of inclusion complexes between β -cyclodextrin and naphthalene/anthraquinone derivatives[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2007, 58(1-2): 133-138.
- [38] WARREN F J, GIDLEY M J, FLANAGAN B M. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 139: 35-42.
- [39] ZHANG Y, ZHOU Y, CAO S, et al. Preparation, release and physicochemical characterisation of ethyl butyrate and hexanal inclusion complexes with β - and γ -cyclodextrin[J]. *Journal of microencapsulation*, 2015, 32(7): 711-718.
- [40] FANTA G F, FELKER F C, SHOGREN R L, et al. Preparation of spherulites from jet cooked mixtures of high amylose starch and fatty acids. Effect of preparative conditions on spherulite morphology and yield[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71(2): 253-262.
- [41] HELBERT W, CHANZY H. Single crystals of V amylose complexed with n-butanol or n-pentanol: structural features and properties[J]. *International journal of biological macromolecules*, 1994, 16: 207-213.
- [42] NUSSLI J, PUTAUX J L, LE BAIL P, et al. Crystal structure of amylose complexes with small ligands[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2003, 33(4-5): 227-234.
- [43] KENAR J A, ELLER F J, FELKER F C, et al. Starch aerogel beads obtained from inclusion complexes prepared from high amylose starch and sodium palmitate[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(4): 1921-1930.
- [44] FANTA G F, FELKER F C, SHOGREN R L. Formation of crystalline aggregates in slowly-cooled starch solutions prepared by steam jet cooking[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 48(2): 161-170.
- [45] GOUBET I, LE QUERE J L, VOILLEY A J. Retention of aroma compounds by carbohydrates: influence of their physicochemical characteristics and of their physical state: a review[J]. *Jagricfoodchem*, 1998, 46(5): 1981-1990.
- [46] SHISHIR M R I, XIE L H, SUN C D, et al. Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 78: 34-60.
- [47] MALONE M E, APPELQVIST I A M, NORTON I T. Oral behaviour of food hydrocolloids and emulsions. Part 2. Taste and aroma release[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(6): 775-784.
- [48] BOUQUERAND P E, MAIO S, NORMAND V, et al. Swelling and erosion affecting flavor release from glassy particles in water [J]. *AIChE Journal*, 2004, 50(12): 3257-3270.
- [49] MADENE A, JACQUOT M, SCHER J, et al. Flavour encapsulation and controlled release—a review[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2006, 41(1): 1-21.
- [50] KASEMWONG K, ITTHISOPONKUL T. Encapsulation of flavor compounds as helical inclusion complexes of starch [M]// Park B, Appell M. *Advances in Applied Nanotechnology for Agriculture*. ACS Publications. 2013: 235-245.
- [51] RUKTANONCHAI U R, SRINUANCHAI W, SAESOO S, et al. Encapsulation of citral isomers in extracted lemongrass oil with cyclodextrins: molecular modeling and physicochemical characterizations[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2011, 75(12): 2340-2345.
- [52] TIAN Y, ZHU Y, BASHARI M, et al. Identification and releasing characteristics of high-amylose corn starch-cinnamaldehyde inclusion complex prepared using ultrasound treatment[J]. *Carbohydrate polymers*, 2013, 91(2): 586-589.
- [53] AYTAC Z, YILDIZ Z I, KAYACI-SENIRMAK F, et al. Electrospinning of cyclodextrin/linalool-inclusion complex nanofibers: Fast-dissolving nanofibrous web with prolonged release and antibacterial activity[J]. *Food chemistry*, 2017, 231: 192-201.
- [54] XIAO Z, KANG Y, HOU W, et al. Microcapsules based on octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch and maltodextrins changing the composition and release property of rose essential oil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 132-138. 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。