

中国油脂

China Oils and Fats

ISSN 1003-7969, CN 61-1099/TS

《中国油脂》网络首发论文

题目: 奇亚籽油微胶囊贮藏稳定性及释放性质研究
作者: 韩婕妤, 罗文涛, 庞月红, 沈晓芳
DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210683
网络首发日期: 2022-01-13
引用格式: 韩婕妤, 罗文涛, 庞月红, 沈晓芳. 奇亚籽油微胶囊贮藏稳定性及释放性质研究[J/OL]. 中国油脂. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210683>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

奇亚籽油微胶囊贮藏稳定性及释放性质研究

韩婕妤, 罗文涛, 庞月红, 沈晓芳

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为探究奇亚籽油微胶囊的储藏稳定性及释放性质, 本实验通过监测过氧化值的变化, 对奇亚籽油微胶囊进行氧化动力学研究; 并采用 Avrami's 公式分析奇亚籽油的释放率, 考察微胶囊在储藏期间的释放动力学。结果表明: 奇亚籽油经微胶囊化后, 过氧化值上升速率降低, 符合一级氧化动力学方程; 微胶囊在 65 °C 储藏 6 d 后 α -亚麻酸仍能保持较高含量 (54.64%); 其释放介于一级释放动力学和二级释放动力学之间。微胶囊化可有效减缓奇亚籽油的氧化, 提高奇亚籽油的贮藏稳定性, 延长货架期。

关键词: 奇亚籽油; 微胶囊; 贮藏稳定性; 释放性质; 动力学

DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210683

Storage stability and release properties of chia seed oil microcapsules

HAN Jieyu, LUO Wentao, PANG Yuehong, SHEN Xiaofang

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: To explore the storage stability and release properties of chia seed oil microcapsules, the oxidation kinetics was studied by monitoring the change of peroxide value (POV), and the release kinetics during storage was investigated by analyzing the release rate of chia seed oil with Avrami's equation. The results showed that the increase rate of POV was decreased after microencapsulation, which conformed to the first-order oxidation kinetics equation, and the α -linolenic acid still remained high content (54.64%) at 65 °C for 6 d. Besides, the release reaction of microcapsules was between the first-order release dynamics and the second-order release dynamics. Therefore, microencapsulation could effectively slow down the oxidation of chia seed oil, improve its storage stability, and prolong the shelf life.

Keywords: chia seed oil; microcapsule; storage stability; release properties; kinetics

奇亚籽油含有丰富的不饱和脂肪酸, α -亚麻酸含量达 60% 以上^[1], ω -3 与 ω -6 脂肪酸的比例约为 3:1^[2], 食用奇亚籽油可有效改善人体油脂摄入比例失衡问题, 减少疾病发生的风险^[3]。此外, 奇亚籽油还含有生育酚、绿原酸、咖啡酸、槲皮素、山奈酚等活性成分^[4]。但由于奇亚籽油含有大量的多不饱和脂肪酸, 暴露在不良环境 (光照、氧气、温度) 中极易氧化, 导致其在产品的加工与储藏中受到限制^[5]。因此, 如何保证奇亚籽油的营养价值、降低环境因素的影响, 已成为奇亚籽油生产应用中亟需解决的问题。

微胶囊化技术可有效提高敏感性物质对不良环境的耐受能力, 实现对芯材的保护^[6-7]。在实际生产中,

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No. 2018YFC1602300)

作者简介: 韩婕妤 (1997), 女, 在读硕士, 研究方向为食品加工 (E-mail) hanjieyu1997@163.com;

通讯作者: 沈晓芳, 教授 (E-mail) xfshen@jiangnan.edu.cn

微胶囊的品质不仅取决于氧化稳定性, 芯材的释放性质也对产品的稳定性有着极大的影响, 环境条件不同, 其释放性能和动力学也呈现不同的情况^[8]。本研究团队前期采用喷雾干燥法制备了奇亚籽油微胶囊, 在此基础上, 本实验进一步探究微胶囊的贮藏稳定性及释放性质, 为奇亚籽油微胶囊的储藏及应用提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与试剂

奇亚籽: Naturkost de Mexico, 原产地墨西哥; 大豆分离蛋白、麦芽糊精、单硬脂酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯均为 BR 级 (上海源叶生物科技有限公司); 十一烷酸标准品 (上海斯信生物科技有限公司); 14%三氟化硼-甲醇溶液 (西格玛奥德里奇贸易有限公司)。

1.1.2 仪器

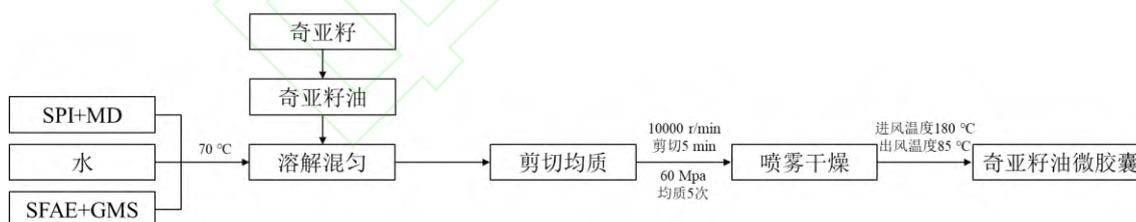
哈那 B 型三柱液压榨油机 (天津市伺达机械制造有限公司); T18 数显型分散机 (德国 IKA 工业设备); ATS AH-2010 高压均质机 (安拓思纳米技术有限公司); SD-1500 喷雾干燥机 (上海沃迪智能装备股份有限公司); UV-3600PLUS 紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司); GC-2030 气相色谱仪 (日本岛津公司); ST3100 实验室 pH 计 (常州奥豪斯仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 奇亚籽油微胶囊的制备

奇亚籽油的制备工艺参考前期的方法^[9], 奇亚籽清洗后置于电热鼓风干燥箱中 60 °C 烘烤 2 h, 采用液压榨油机压榨制油 (压力 60 MPa), 所得油样于 3000 r/min 离心 15 min 除去多余杂质, 得到的奇亚籽油于 4 °C 密封避光保存直至使用。

根据前期优化的方法^[10]制备奇亚籽油微胶囊, 以奇亚籽油为芯材, 大豆分离蛋白 (soy protein isolate, SPI) 和麦芽糊精 (maltodextrin, MD) 为壁材, 添加单硬脂酸甘油酯 (monoglyceride, MD) 和蔗糖脂肪酸酯 (sucrose fatty acid esters, SFAE) 作为复合乳化剂, 溶解混匀后, 进一步剪切均质, 最后利用喷雾干燥技术制备微胶囊, 具体工艺流程如下:



1.2.2 奇亚籽油微胶囊的贮藏稳定性研究

1.2.2.1 奇亚籽油微胶囊储藏期间过氧化值的测定

将奇亚籽油微胶囊样品分别置于 4 °C、25 °C、65 °C 的恒温环境中储藏 6 d, 每天定时测定样品的过氧化值 (peroxide value, POV), 考察不同温度对微胶囊 POV 的影响。过氧化值的测定参考 Tonon 等^[11]的方法并稍作修改。精确称取 50 mg 试样, 加入 50 μL 氯化亚铁溶液 (3.5 g/L), 用三氯甲烷-甲醇混合液 (7:3, v/v) 定容至 10 mL, 加入 50 μL 硫氰酸铵溶液 (300 g/L), 混匀后避光反应 20 min, 于 503 nm 处测定吸光度。通过 Fe³⁺ 浓度确定氢过氧化物的浓度, 并根据下列公式计算奇亚籽油的过氧化值。

$$X = \frac{c - c_0}{m \times 55.84 \times 4}$$

式中： X 为过氧化值，mmol/kg； c 为标准曲线计算所得试样中铁的质量， μg ； c_0 为标准曲线计算所得空白中铁的质量， μg ； m 为试样质量，g；55.84 为 Fe 的原子量；4 为换算因子。

1.2.2.2 脂肪酸的测定

将奇亚籽油微胶囊样品置于 65 °C 的恒温培养箱中储藏 6 d，分别测定第 1 d、第 6 d 微胶囊中奇亚籽油的脂肪酸组成。奇亚籽油的提取参考 GB 5009.6-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》中的碱水解法。

脂肪酸甲酯化：精确称取 30 mg 油样，加入 2 mL 十一碳酸甘油三脂，2 mL 2% 氢氧化钠-甲醇溶液，65 °C 加热 30 min，加入 2 mL 14% 三氟化硼-甲醇溶液，继续加热 30 min，冷却后加入 2 mL 正己烷振摇 2 min，再加入 1 mL 饱和氯化钠溶液，振摇 1 min，静置分层，取上层并加入 1 g 无水硫酸钠于离心管内，涡旋 1 min，静置，取上层过滤膜。

气相色谱条件参考 GB 5009.168-2016 并稍作修改：安捷伦 DB-FASTFAME 毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm×0.2 μm ），进样口温度为 250 °C，柱温箱先在 80 °C 保持 0.5 min，再以 40 °C/min 升至 165 °C，保持 1 min，最后以 4 °C/min 升至 230 °C，保持 4 min；检测器温度为 260 °C，氮气流速为 25 mL/min。

1.2.3 奇亚籽油微胶囊的释放性质研究

奇亚籽油微胶囊释放率参考文献^[12]的方法，总含油率及表面含油率的测定参考张学鹏等^[13]的索氏提取法。释放率计算公式为：

$$\text{释放率}(\%) = \frac{SO_t - SO}{TO - SO} \times 100$$

式中： SO_t 为不同时间节点下的表面含油率； SO 为微胶囊最初的表面含油率； TO 为微胶囊的总含油率。

1.2.3.1 温度对奇亚籽油微胶囊释放的影响

将奇亚籽油微胶囊分别贮藏于 4 °C、25 °C、65 °C 的恒温密封避光环境中，连续 6 d 测定奇亚籽油微胶囊的芯材释放率。

1.2.3.2 pH 对奇亚籽油微胶囊释放的影响

配制 pH 2.0 ~ 10.0 梯度溶液，取 1 g 奇亚籽油微胶囊溶于不同 pH 溶液中，震荡 10 min，测定微胶囊的释放率。

1.2.4 数据分析

每组实验重复 3 次，取平均值，采用 SPSS 25 统计软件对数据进行显著性分析，用 Origin 2018 作图。

2 结果与分析

2.1 奇亚籽油微胶囊的贮藏稳定性

2.1.1 奇亚籽油微胶囊储藏期间 POV 的变化

将奇亚籽油微胶囊样品分别在 4 °C、25 °C、65 °C 条件下进行储藏实验，连续 6 d 测定微胶囊中奇亚籽油的 POV，并与 4 °C 条件下未经微胶囊化的奇亚籽油进行对照。结果如图 1 所示。

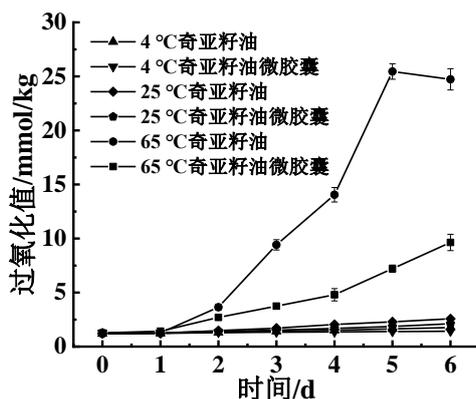


图1 温度对奇亚籽油微胶囊 POV 的影响

由图1可知,奇亚籽油微胶囊的初始POV为1.27 mmol/kg,略高于奇亚籽油的1.20 mmol/kg,主要是由于在微胶囊的制备过程中奇亚籽油受高温、高压、光照、氧气等外部环境因素影响发生氧化,导致POV升高^[14];而在4 °C储藏6 d后奇亚籽油微胶囊的POV略低于奇亚籽油。然而4 °C和25 °C储藏6 d对奇亚籽油及微胶囊的过氧化值影响较小,而在65 °C条件下的增长速度明显快于4 °C和25 °C,特别是第2 d后,微胶囊在65 °C储藏第1 d的POV增加较为缓慢,可能是由于奇亚籽油中含有生育酚、植物甾醇等活性物质,具有一定的抗氧化能力,能够延缓奇亚籽油的氧化,随后抗氧化物质被消耗,氧化速度加快^[15]。在65 °C储藏6 d后,奇亚籽油的POV下降到了24.73 mmol/kg,可能是油脂氧化产生的氢过氧化物发生了二次分解,产生了小分子的醛、酮、酸等二级氧化产物^[16]。因此奇亚籽油微胶囊在储藏过程中应尽量避免高温环境。

2.1.2 奇亚籽油微胶囊 POV 的氧化动力学研究及货架期分析

分别用零级反应方程式 $C = C_0 - kt$ 和一级反应方程式 $\ln C = \ln C_0 - kt$ 对奇亚籽油及奇亚籽油微胶囊的POV进行线性回归分析,结果如图2所示。

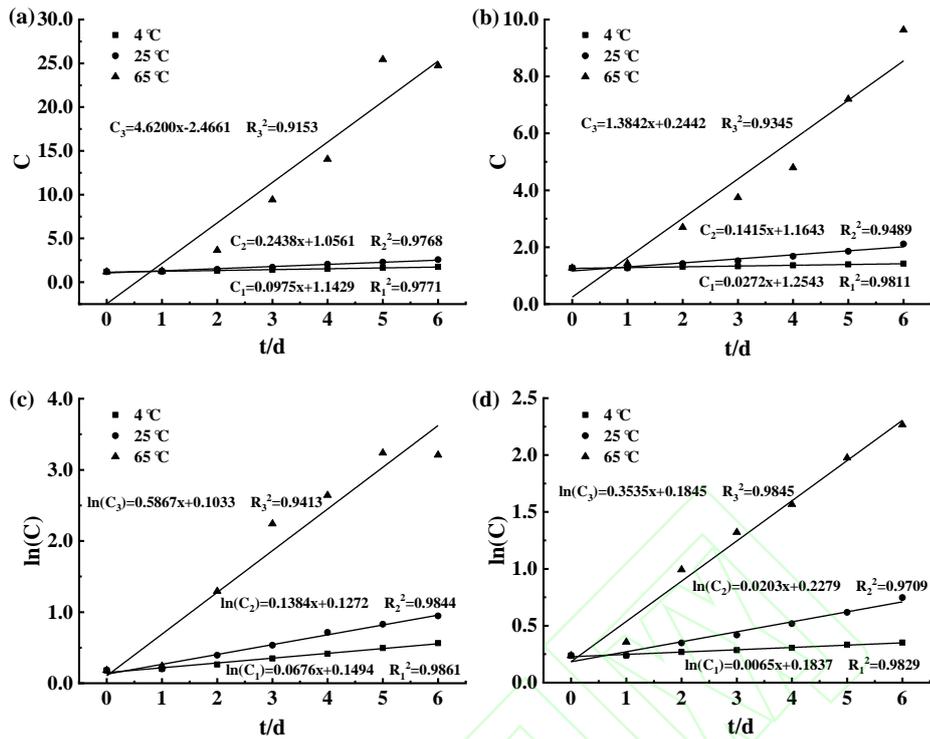


图 2 零级反应和一级反应线性回归分析

注：(a) 奇亚籽油 POV 的零级反应线性回归分析；(b) 奇亚籽油微胶囊 POV 的零级反应线性回归分析；(c) 奇亚籽油 POV 的一级反应线性回归分析；(d) 奇亚籽油微胶囊 POV 的一级反应线性回归分析。

由图 2 可知，奇亚籽油及其微胶囊的一级反应回归系数均大于零级反应的回归系数，即奇亚籽油及微胶囊 POV 的变化更符合一级氧化动力学反应。根据一级氧化动力学线性回归方程以及 Arrhenius 经验方程，将 GB 2716-2018 中规定植物油的 $POV \leq 20.0 \text{ mmol/kg}$ 代入方程中，可得到不同温度下产品的货架期。经计算，在 4 °C、25 °C、65 °C 条件下奇亚籽油的货架期分别为 42 d、20 d、5 d，奇亚籽油微胶囊的货架期分别为 432 d、136 d、8 d。根据 Vant'Hoff 经验公式，反应温度每升高 10 °C，产品货架期缩短一半，奇亚籽油微胶囊在 65 °C 条件下可储藏 8 d，在 25 °C 相同条件下可储藏 128 d，这与 25 °C 奇亚籽油微胶囊储藏 136 d 基本相符。以上结果表明奇亚籽油经微胶囊化后稳定性提高，货架期有效延长。

2.1.3 奇亚籽油微胶囊储藏过程中脂肪酸组成的变化

65 °C 条件下储藏的微胶囊中奇亚籽油脂肪酸组成的变化，结果见表 1。

表 1 微胶囊中奇亚籽油脂肪酸组成的变化

时间	脂肪酸含量 (%)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
0 d	8.54±0.16 ^a	4.23±0.14 ^b	7.28±0.18 ^b	19.26±0.43 ^a	56.16±1.56 ^a
1 d	7.33±0.46 ^b	4.61±0.40 ^a	7.19±0.36 ^b	18.87±0.13 ^a	55.69±0.48 ^a
6 d	8.19±0.16 ^a	4.28±0.02 ^b	7.90±0.02 ^a	17.98±0.11 ^b	54.64±0.23 ^a

注：结果以平均值±标准差表示，同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

由表 1 可知，微胶囊在 65 °C 储藏 6 d 后其中的油酸含量显著上升，亚油酸的含量显著下降，而棕榈酸、硬脂酸以及 α -亚麻酸含量的变化不显著，主要是由于在高温条件下，分子的布朗运动加快，使得奇亚

籽油逸出的速度也加快，导致多不饱和脂肪酸发生氧化。此外，光照、氧气等不良条件也会影响脂肪酸组成。但是微胶囊在 65 °C 储藏 6 d 后 α -亚麻酸仍保持较高含量 (54.64%)，表明微胶囊具有良好的产品质量，能够有效延缓奇亚籽油的氧化。

2.2 不同条件对奇亚籽油微胶囊释放性质的影响

2.2.1 温度对奇亚籽油微胶囊释放性质的影响

奇亚籽油微胶囊在不同温度下的释放情况如图 3 所示。在储藏过程中，微胶囊受高温的影响，会造成其结构的改变以及致密性的破坏，使部分奇亚籽油游离出来。由图 3 可知，65°C 条件下储藏的微胶囊释放率明显快于 25 °C 和 4 °C，储存 2 d 后释放率迅速增加，在第 6 d 后释放率达到了 51.36%，而 4 °C 条件下储藏的微胶囊释放率仅为 6.73%，高温加速了奇亚籽油微胶囊的释放，温度越高，分子间布朗运动越快，分子扩散速度就越快^[17]。结果表明奇亚籽油微胶囊虽然具有一定的温度耐受性，对奇亚籽油具有一定的保护作用，但持续高温仍然会增加其释放率。

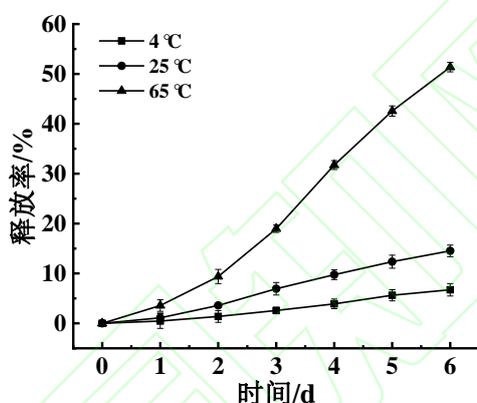


图 3 奇亚籽油微胶囊在不同温度条件下的释放率

2.2.2 pH 对奇亚籽油微胶囊释放的影响

奇亚籽油微胶囊在不同 pH 条件下的释放情况如图 4 所示，随着 pH 的增加，微胶囊的释放率呈现先减小后增加的趋势。强酸性环境会破坏微胶囊壁材的结构，促使芯材从中释放，pH 为 2.0 时释放率高达 65.43%；当 pH 增加至 5.0 时，达到了壁材蛋白质的等电点，蛋白质会发生沉降，使得微胶囊的结构更为致密，芯材不易从中释放，因此释放率最低，为 30.42%；随着 pH 的继续增加，释放率也逐渐增加，当 pH 为 10.0 时释放率高达 70.15%，壁材蛋白质在碱性环境下发生溶解进而导致微胶囊的结构被破坏，促使了芯材的释放。

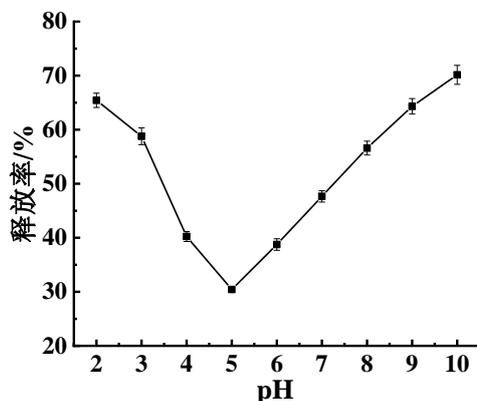


图 4 奇亚籽油微胶囊在不同 pH 条件下的释放率

2.2.3 Avrami's 公式对不同温度下奇亚籽油微胶囊的释放过程分析

引入 Avrami's 公式^[18]对奇亚籽油微胶囊的释放过程进行分析。不同温度下奇亚籽油微胶囊的释放拟合曲线如图 5 所示，根据所得的线性方程计算释放机理参数 n 和释放速率常数 k ，见表 2。在 4 °C、25 °C 和 65 °C 条件下微胶囊的释放机理参数均大于 1，表明微胶囊的释放模型介于一级释放动力学和二级释放动力学之间，且随着温度的增加，释放速率常数随之增加，因此，低温更有利于微胶囊的储藏。

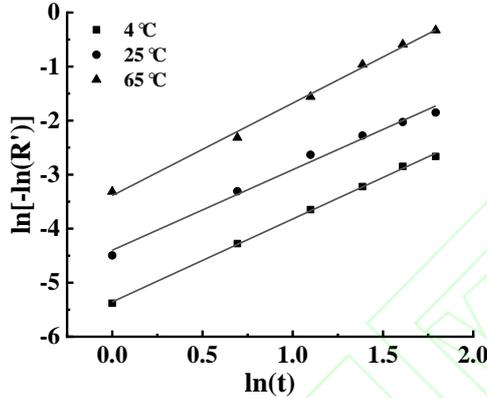


图 5 Avrami's 回归分析

表 2 不同贮藏温度下的芯材释放机理参数及释放速率常数

温度	回归方程	机理参数 n	速率常数 k	R^2
4°C	$y=1.5349x-5.3560$	1.5349	0.0305	0.9988
25°C	$y=1.4907x-4.4000$	1.4907	0.0523	0.9902
65°C	$y=1.7111x-3.3880$	1.7111	0.1381	0.9960

3 结论

本文主要探究了奇亚籽油微胶囊的贮藏稳定性及其释放性质。在 25 °C 储藏条件下，微胶囊化能将奇亚籽油的货架期从 20 d 延长至 136 d，且在 65 °C 条件下储藏 6 d 后微胶囊中 α -亚麻酸含量仍然保持较高水平，即在较高的温度下微胶囊化能够对奇亚籽油起到良好的保护作用。微胶囊的释放介于一级释放动力学和二级释放动力学之间，表明微胶囊化能实现对芯材的缓慢释放。因此，微胶囊化可有效降低奇亚籽油的氧化速度，提高奇亚籽油的贮藏稳定性。

参考文献

- [1] 姚宏燕, 罗文涛, 杨成, 等. 奇亚籽油的品质特性及提取工艺研究进展 [J]. 中国油脂, 2019, 44(04): 46-49.
- [2] US-MEDINA U, JULIO L M, SEGURA-CAMPOS M R, et al. Development and characterization of spray-dried chia oil microcapsules using by-products from chia as wall material [J]. Powder Technology, 2018, 334: 1-8.
- [3] ULLAH R, NADEEM M, KHALIQUE A, et al. Nutritional and therapeutic perspectives of Chia (*Salvia hispanica* L.): a review [J]. Journal of Food Science & Technology, 2016, 53(4): 1750-1758.
- [4] IXTAINA V Y, MARTÍNEZ M L, SPOTORNO V, et al. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2011, 24(2): 166-174.
- [5] COPADO C N, DIEHL B W K, IXTAINA V Y, et al. Improvement of the Oxidative Stability of Spray-Dried Microencapsulated Chia Seed Oil Using Maillard Reaction Products (MRPs) [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2019, 121(7): 1800516.
- [6] GANGURDE A B, ALI M T, PAWAR J N, et al. Encapsulation of vitamin E acetate to convert oil to powder microcapsule using different starch derivatives [J]. Journal of Pharmaceutical Investigation, 2016, 47(6): 559-574.
- [7] 高传忠, 刘成祥, 寇兴然, 等. 牡丹籽油微胶囊的释放动力学和氧化稳定性研究 [J]. 中国油脂, 2017, 42(07): 40-44.
- [8] 万良钰, 肖玉, 赵婕, 等. 薏米糠油微胶囊的释放动力学研究 [J]. 食品科技, 2018, 43(01): 192-196.
- [9] 姚宏燕, 杨成, 沈晓芳. 烘烤条件对奇亚籽油理化性质及脂肪酸组成的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(11): 5.
- [10] 罗文涛, 王姿颐, 彭彬倩, 等. 奇亚籽油微胶囊的制备 [J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(11): 210-215.
- [11] TONON R V, GROSSO C R F, HUBINGER M D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying [J]. Food Research International, 2011, 44(1): 282-289.
- [12] 郭阳. 东北红松松籽油的提取及其微胶囊的制备 [D]. 东北林业大学, 2017.
- [13] 张学鹏, 田少君, 朱玲. 红花籽油微胶囊的制备及性质研究 [J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2012(06): 27-30.
- [14] CAPONIO F, BILANCIA M T, PASQUALONE A, et al. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage [J]. European Food Research and Technology, 2005, 221(1-2): 92-98.
- [15] 赵巍. 山葡萄籽油的提取及微胶囊化研究 [D]. 东北林业大学, 2008.
- [16] 李晓龙. 粉末油脂氧化稳定性分析方法的评估[D]. 江南大学, 2016.
- [17] 田少君, 张学鹏, 李海旺. 红花籽油微胶囊芯材释放性能研究 [J]. 粮食与油脂, 2012, 25(09): 17-19.
- [18] YOUSHI H, SOOTTITANTAWAT A, LIU X D, et al. Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum Arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2001, 2(1): 55-61.