

# 大鲵油微胶囊的贮藏稳定性研究

王 寒<sup>1,2</sup>, 罗庆华<sup>1,2</sup>, 魏梦雅<sup>2,3</sup>, 王建文<sup>4</sup>

(1. 吉首大学 林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 张家界 427000; 2. 吉首大学 大鲵资源保护与综合利用湖南省工程实验室, 湖南 张家界 427000; 3. 吉首大学 土木工程与建筑学院, 湖南 张家界 427000; 4. 张家界金鲵生物工程股份有限公司, 湖南 张家界 427000)

**摘要:**以过氧化值与保存率为指标, 考察大鲵油微胶囊的贮藏稳定性。结果表明: 大鲵油微胶囊化可以延长大鲵油的保存期限, 大鲵油微胶囊过氧化值在 25 °C 时高于 4 °C 时, 在有氧条件下高于无氧条件下, 光照条件下高于无光照条件下; 此外, 大鲵油微胶囊中油脂、DHA、EPA 保存率为 4 °C 高于 25 °C, 无氧状态高于有氧状态, 无光照条件高于光照条件。大鲵油微胶囊宜在低温、真空、避光条件下贮藏, 且贮藏时间不宜过长。

**关键词:** 中国大鲵; 油; 微胶囊; 贮藏稳定性

中图分类号: TS225.2; TS205 文献标识码: A 文章编号: 1003 - 7969(2018)11 - 0024 - 05

## Storage stability of microcapsule for Chinese giant salamander oil

WANG Han<sup>1,2</sup>, LUO Qinghua<sup>1,2</sup>, WEI Mengya<sup>2,3</sup>, WANG Jianwen<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Hunan Forest Products and Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 2. Hunan Engineering Laboratory for Chinese Giant Salamander's Resource Protection and Comprehensive Utilization, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 3. College of Civil Engineer and Architecture, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 4. Zhangjiajie Jinni Biotechnology Co., Ltd., Zhangjiajie 427000, Hunan, China)

**Abstract:** With the peroxide value and preservation rate as indexes, the storage stability of microcapsule for Chinese giant salamander oil was determined. The results showed that microencapsulation of Chinese giant salamander oil could prolong its preservation period, the peroxide value of microcapsule for Chinese giant salamander oil at 25 °C was higher than that at 4 °C, under aerobic condition, it was higher than that under anaerobic condition, and under illumination condition it was higher than that under avoiding light condition. The preservation rates of oil, DHA and EPA of microcapsule for Chinese giant salamander oil at 4 °C were higher than those at 25 °C, under anaerobic condition was higher than under aerobic condition, away from light condition was higher than illumination condition. Therefore, the conditions of low temperature, anaerobic, away from light were more suitable for the storage of microcapsule for Chinese giant salamander oil, and the storage time should not be too long.

**Key words:** Chinese giant salamander (*Andrias davidianus*); oil; microcapsule; storage stability

收稿日期: 2018 - 01 - 19; 修回日期: 2018 - 07 - 24

基金项目: 大鲵资源保护与综合利用工程实验室开放项目 (DNGC1601, DNGC1711); 湖南省大学生创新项目 (CX2017B711); 张家界市科技计划课题

作者简介: 王 寒 (1990), 男, 硕士研究生, 研究方向为森林食品开发与利用 (E-mail) han.w90@foxmail.com。

通信作者: 罗庆华, 教授, 在读博士 (E-mail) lqh700930@126.com。

中国大鲵 (*Andrias davidianus*) 属于两栖纲、有尾目、隐鳃鲵科, 是一种传统的名贵药用动物, 具有滋阴补肾、补血行气的功效, 被誉为“水中人参”<sup>[1]</sup>。随着大鲵规模化驯养技术的成熟与推广, 国内大鲵产业发展迅猛, 大鲵养殖规模日渐增大。2014 年末, 我国水野保护分会大鲵委员会预计, 当年生产大鲵共计 12 000 t, 大鲵产业逐渐成为原产区调整农业产业结构、促进农民增收最具活力的新兴产业。大

鲛尾部由于脂肪含量过高、口感腻人而不被直接食用。以大鲛食用废弃物为原材料,提取大鲛油制备微胶囊,可减少其对环境的污染,具有重要的经济与社会意义。

微胶囊具有提高产品的稳定性<sup>[2]</sup>,改善芯材的聚集状态<sup>[3]</sup>,使其便于食用、运输和贮藏,控制具有疗效功能活性成分的释放速度<sup>[4]</sup>,掩盖囊芯自身的不良气味<sup>[5]</sup>,降低挥发性,延长贮存时间<sup>[6]</sup>的作用。大鲛油中不饱和脂肪酸(UFA)含量为66.05%~69.81%,多不饱和脂肪酸(PUFA)含量为27.60%~34.68%<sup>[7-8]</sup>,具有预防心肌梗塞、降低血脂、抗氧化、抗衰老<sup>[9-10]</sup>等作用。不饱和脂肪酸对氧气、光和热极为敏感,容易氧化,产生令人不愉悦的气滋味<sup>[11]</sup>。采用喷雾干燥法制备大鲛油微胶囊意在防止大鲛油氧化变质。本研究团队前期从大鲛尾脂中提取大鲛油<sup>[12]</sup>,并对其进行精制<sup>[13]</sup>和微胶囊化<sup>[14]</sup>,在此基础上,本文研究不同条件下的大鲛油微胶囊贮藏稳定性,为大鲛油微胶囊的保存方法提供必要的科学依据,推动大鲛油产品的开发利用。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

大鲛油微胶囊:实验室自制,以大鲛油为芯材, $\beta$ -环状糊精和阿拉伯胶为壁材,通过喷雾干燥制得<sup>[14]</sup>。添加到大鲛油中的复合抗氧化剂为0.015%迷迭香提取物、0.015%竹叶抗氧化物和0.007%植酸。

石油醚、无水乙醇、碘化钾、盐酸、环己烷、氢氧化钠、韦氏试剂、冰乙酸、异辛烷、硫代硫酸钠等,均为分析纯。

HH-系列恒温水浴锅;GZX-9146MBE数显鼓风恒温干燥箱;7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司;LD5-2A型离心机。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 大鲛油微胶囊的贮藏稳定性研究

采用Schaal烘箱贮藏实验法:将大鲛油、添加复合抗氧化剂大鲛油、大鲛油微胶囊和添加复合抗氧化剂大鲛油微胶囊在(65±1)℃恒温培养箱中进行加速氧化实验,每24h取样测定过氧化值(POV)。

#### 1.2.2 温度对大鲛油微胶囊贮藏稳定性影响

取适量大鲛油微胶囊成品于密封棕色细口瓶中,分别于4℃和25℃的环境温度下贮藏,每隔7d测定大鲛油微胶囊过氧化值、大鲛油保存率和DHA、EPA保存率,连续测定7周。

#### 1.2.3 氧气对大鲛油微胶囊贮藏稳定性影响

取适量大鲛油微胶囊成品于棕色细口瓶中,在

25℃下分别于有氧和无氧的环境条件贮藏,每隔7d测定大鲛油微胶囊过氧化值、大鲛油保存率和DHA、EPA保存率,连续测定7周。

#### 1.2.4 光照对大鲛油微胶囊贮藏稳定性影响

取适量大鲛油微胶囊成品分别置于密封透明和密封棕色细口瓶中,于25℃的环境温度下贮藏,每隔7d测定大鲛油微胶囊过氧化值、大鲛油保存率和DHA、EPA保存率,连续测定7周。

### 1.2.5 检测方法

#### 1.2.5.1 微胶囊过氧化值的测定

参照GB 5009.227—2016测定。

#### 1.2.5.2 微胶囊大鲛油含量的测定

准确称取一定质量( $m_3$ )样品到烧杯中,加入石油醚,超声波破碎30min后过滤到质量为 $m_1$ 的锥形瓶中,用石油醚洗涤烧杯和滤纸,在75℃下烘干至恒重( $m_2$ )。进行3次平行实验。按下式计算微胶囊大鲛油含量。

$$\text{大鲛油含量} = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_3} \right) \times 100\%$$

#### 1.2.5.3 微胶囊DHA、EPA含量的测定

利用GC-MS测定微胶囊在贮藏期间大鲛油DHA、EPA的含量变化。

色谱条件:安捷伦CP-7489色谱柱(100m×250μm×0.2μm);柱温140℃保持15min,以3℃/min速度升至240℃,保持15min;FID温度250℃;H<sub>2</sub>流量30mL/min,空气流量400mL/min;尾吹(N<sub>2</sub>)流量40mL/min;载气(N<sub>2</sub>)流速1mL/min;进样口温度220℃,不分流进样;进样量1μL。

质谱条件:离子源温度230℃,四级杆温度150℃,离子化方式EI,电子能量70eV,分辨率1000,质量扫描范围30~500。

通过NIST谱库检索,对脂肪酸进行定性,并采用面积归一化法确定其相对含量。

#### 1.2.5.4 微胶囊大鲛油、DHA、EPA保存率的测定

保存率 = [微胶囊产品贮藏期间(大鲛油、DHA、EPA)含量/微胶囊产品初始(大鲛油、DHA、EPA)含量] × 100%

## 2 结果与讨论

### 2.1 大鲛油微胶囊贮藏稳定性

大鲛油及其微胶囊产品在(65±1)℃的过氧化值见图1。

由图1可见,大鲛油及其微胶囊产品在0~48h内过氧化值没有显著差异,72h后大鲛油过氧化值急剧升高,其他产品过氧化值变化平缓,说明大鲛油微胶囊化和添加抗氧化剂是有效的抗氧化方法。在

观察时间段内大鲛油过氧化值始终在升高,说明大鲛油中的不饱和脂肪酸一直在发生氧化反应。同等条件下,微胶囊化的大鲛油较添加复合抗氧化剂的大鲛油过氧化值变化更为稳定,可见将大鲛油微胶囊化比添加复合抗氧化剂更为有效。实验初期微胶囊化大鲛油初始过氧化值高于未微胶囊化大鲛油,实验后期,微胶囊化大鲛油过氧化值明显低于未微胶囊化大鲛油,这是因为实验初期大鲛油在经过喷雾干燥后会提高过氧化值,导致微胶囊化大鲛油过氧化值高于未微胶囊化的大鲛油,经过一段时间后未微胶囊化的大鲛油过氧化值逐渐升高,过氧化值大于微胶囊化大鲛油,这是因为大鲛油微胶囊化后,油脂被壁材包裹,减少了环境中的氧气等氧化因子与大鲛油的接触<sup>[15]</sup>,所以微胶囊化大鲛油氧化速率较慢。

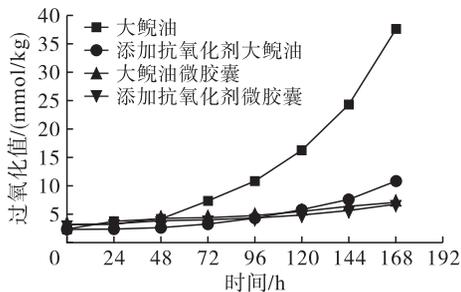


图1 大鲛油及其微胶囊产品的贮藏稳定性比较

## 2.2 温度对大鲛油微胶囊贮藏稳定性的影响

温度对大鲛油微胶囊油脂保存率和过氧化值的影响见图2。

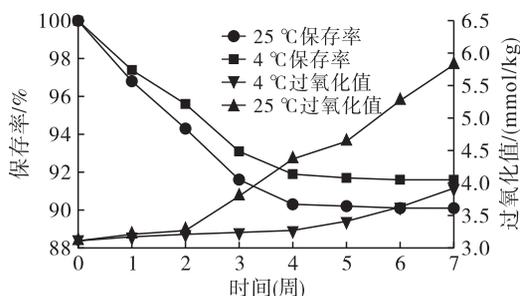


图2 温度对大鲛油微胶囊油脂保存率和过氧化值的影响

由图2可见,随着贮藏时间的延长,微胶囊油脂保存率逐渐下降,在4周之后保存率逐渐趋于稳定,说明微胶囊在贮藏过程中,表面油脂逐渐挥发,在4周时基本挥发完全。25 °C微胶囊油脂保存率逐渐稳定于90.1%,4 °C时微胶囊油脂保存率逐渐稳定于91.6%,说明温度越高微胶囊油脂挥发越快,温度越低越有利于微胶囊的保存。随着贮藏时间的延长,微胶囊过氧化值逐渐上升,在贮藏的前2周,过氧化值变化不明显,贮藏7周,25 °C微胶囊过氧化

值升高到5.82 mmol/kg,升高明显,4 °C微胶囊过氧化值升高到3.92 mmol/kg,较为稳定。这是因为前期氧化反应开始进行,微生物的繁殖和酶促反应不剧烈,前2周两者过氧化值相差不大,在2周之后,25 °C保存环境下生化反应较4 °C保存环境下剧烈,导致两者过氧化值差异逐渐显著<sup>[16]</sup>。

温度对大鲛油微胶囊DHA和EPA保存率的影响见图3。

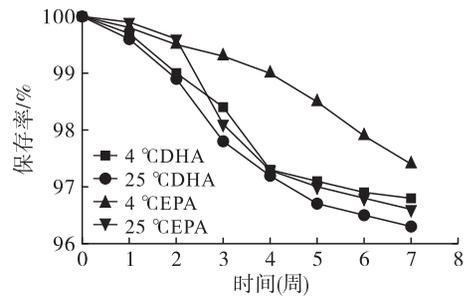


图3 温度对大鲛油微胶囊DHA和EPA保存率的影响

由图3可见,随着贮藏时间的延长,微胶囊DHA和EPA的保存率都逐渐下降,4 °C保存率高于25 °C,EPA的保存率高于DHA。因为温度越高,微胶囊大鲛油中的不饱和脂肪酸氧化越快,且DHA比EPA更容易被氧化。所以微胶囊贮藏低温的环境下更容易被保存。

## 2.3 氧气对大鲛油微胶囊贮藏稳定性的影响

氧气对大鲛油微胶囊油脂保存率和过氧化值的影响见图4。

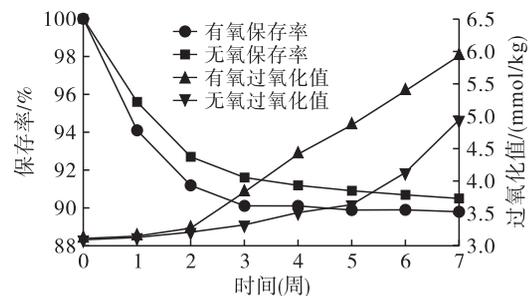


图4 氧气对大鲛油微胶囊油脂保存率和过氧化值的影响

由图4可见,随着贮藏时间的延长,微胶囊油脂保存率逐渐下降,有氧条件微胶囊油脂保存率低于无氧条件。这是因为氧气与微胶囊表面油脂反应加速了油脂分子间的运动,表面油脂挥发较快。无氧环境贮藏3周后微胶囊油脂保存率逐渐趋于稳定,说明微胶囊在贮藏过程中,表面油脂基本挥发完全。贮藏7周,有氧环境微胶囊油脂保存率为89.8%,无氧环境为90.5%,说明无氧条件更有利于微胶囊的贮藏。随着贮藏时间的延长,微胶囊过氧化值逐渐上升,在贮藏的前2周,过氧化值变化不大,有氧

条件微胶囊在贮藏7周,过氧化值升高到5.93 mmol/kg,呈直线上升,变化显著,无氧条件微胶囊在贮藏7周其过氧化值迅速升高至4.94 mmol/kg,这是因为微胶囊在无氧条件下可以抑制氧化反应,减少油脂与氧气的接触,2周后氧化反应逐渐开始;在无氧条件下微胶囊氧化反应缓慢,在5周后微胶囊中的氧化物质才逐渐开始反应,说明无氧条件更适合微胶囊的保存。

氧气对大鲛油微胶囊 DHA 和 EPA 保存率的影响见图 5。

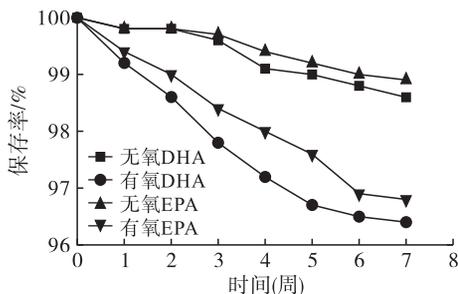


图5 氧气对大鲛油微胶囊 DHA 和 EPA 保存率的影响

由图 5 可见,随着贮藏时间的延长,微胶囊 DHA 和 EPA 的保存率都逐渐下降。同条件下,无氧环境保存率要明显高于有氧环境,EPA 的保存率高于 DHA,因为氧气含量越高,油脂中的不饱和脂肪酸氧化越快,且油脂中的 DHA 比 EPA 更容易被氧化。无氧条件下贮藏 7 周,微胶囊 DHA、EPA 保存率均保持在 98.6% 以上,明显高于有氧条件下的保存率。所以微胶囊在无氧条件更容易被保存,其本身的有效成分可以更为有效地保留。

#### 2.4 光照对大鲛油微胶囊贮藏稳定性的影响

光照对大鲛油微胶囊油脂保存率和过氧化值的影响见图 6。

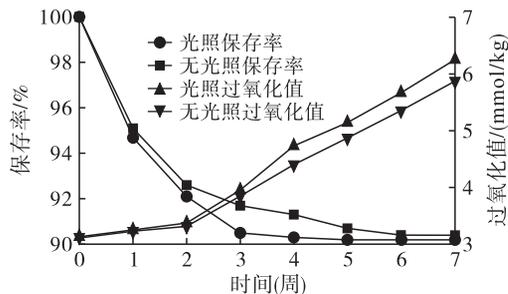


图6 光照对大鲛油微胶囊油脂保存率和过氧化值的影响

由图 6 可见,随着贮藏时间的延长,微胶囊油脂保存率逐渐下降,无光照条件保存率在 4 周后基本保持稳定,光照条件 3 周后基本保持稳定,说明光照会促进微胶囊油脂的挥发;6 周后,无光照和光照条件下的微胶囊油脂保存率相差不多,说明微胶囊表

面油脂基本挥发完全。随着贮藏时间的延长,微胶囊油脂过氧化值也逐渐升高,无光照条件对其过氧化值影响相差不大,光照条件下贮藏 7 周的过氧化值为 6.25 mmol/kg,稍高于无光照条件下的过氧化值(5.87 mmol/kg),说明光照在一定程度上影响了微胶囊的保存。所以在避光条件下保存大鲛油微胶囊更容易延长其保存期限。

光照对大鲛油微胶囊 DHA 和 EPA 保存率的影响见图 7。

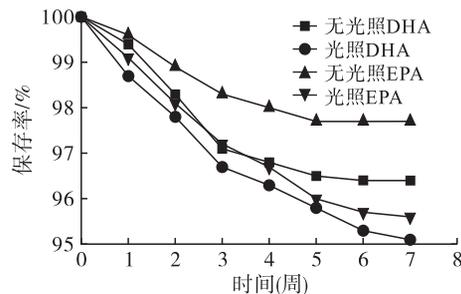


图7 光照对大鲛油微胶囊 DHA 和 EPA 保存率的影响

由图 7 可见,随着贮藏时间的延长,微胶囊 DHA 和 EPA 的保存率都逐渐下降,但其保存率都在 95% 以上,说明微胶囊中 DHA、EPA 保存良好;光照条件微胶囊 DHA 和 EPA 的保存率低于无光照条件,说明光照会影响微胶囊中 DHA 和 EPA 的保存。这是因为光照会破坏油脂分子中的不饱和双键结构<sup>[15]</sup>,所以在大鲛油微胶囊生产与贮藏过程中要尽量避免光照。

### 3 结论

(1) 微胶囊化和添加抗氧化剂都是对大鲛油有效的抗氧化方法。但将大鲛油微胶囊化比添加复合抗氧化剂更为有效。将大鲛油微胶囊化可以延长大鲛油的保存期限,延长货架期,保证大鲛油产品的安全与品质。

(2) 大鲛油微胶囊过氧化值在 25℃ 时高于 4℃ 时,在有氧条件下高于无氧条件下,在光照条件下高于无光照条件下。此外,大鲛油微胶囊中油脂、DHA、EPA 保存率在 4℃ 下高于 25℃ 下,在无氧条件下高于有氧条件,无光照条件下高于光照条件。随着贮藏时间的延长,在不同条件下的大鲛油微胶囊油脂、DHA、EPA 保存率均呈下降趋势。所以,大鲛油微胶囊应在低温、真空、避光的环境中保存,贮藏时间不宜过长。

#### 参考文献:

- [1] 牟洪民,李媛,姚俊杰,等.大鲛生物学研究的新进展[J].水产科学,2011,30(8):513-516.

(相对含量 31.49%)、酯类化合物(相对含量 7.44%)、烷烃化合物(相对含量 7.15%)以及少量酮类化合物、醇类化合物、醛类化合物、烯烃和炔烃。

#### 参考文献:

- [1] 梁斌. 生物柴油的生产技术[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 577-585.
- [2] 闵恩泽. 利用可再生油料资源发展生物炼油化工厂[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1739-1745.
- [3] 朱建良, 张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J]. 化工时刊, 2004, 18(1): 23-27.
- [4] 孙玉秋, 陈波水, 孙玉丽, 等. 植物油黏温特性及流变特性研究[J]. 内燃机, 2009(2): 52-58.
- [5] 罗福强, 王子玉, 梁昱, 等. 作为燃油的小桐子油的物化性质及黏温特性[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 227-231.
- [6] 罗萍, 罗文扬, 赵伟强, 等. 麻疯树的研究、利用现状及面临的问题[J]. 中国园艺文摘, 2009, 10(10): 135, 172-174.
- [7] 于凤文, 王玮瑾, 高龙超, 等. 熔融碱裂解硬脂酸钠制备烃类液体燃料油的初步研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(3): 684-689.
- [8] MAHER K D, BRESSLER D C. Pyrolysis of triglyceride

materials for the production of renewable fuels and chemicals[J]. Bioresour Technol, 2007, 98: 2351-2368.

- [9] VONGHIA E, BOOCOCK D G B, KONAR S K, et al. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic - hydrocarbons over activated alumina [J]. Energy Fuels, 1995, 9(6): 1090-1096.
- [10] KIRUMAKKI S R, NAGARAJU N, NARAYANAN S. A comparative esterification of benzylalcohol with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM-5 [J]. Appl Catal A Gen, 2004, 273: 1-9.
- [11] SATO K, NISHIMURA Y N, MATSUBAYASHI N, et al. Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY [J]. Micropor Mesopor Mat, 2003, 59(2): 133-146.
- [12] 福平, 吴维成, 蒋宗轩, 等. CuNaY 分子筛上汽油馏分中含硫组分的选择吸附及其红外光谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26: 2351-2353.
- [13] 陈洁. 旋转锥式反应器催化大豆油裂解制备可再生燃料油[J]. 太阳能学报, 2011, 32(3): 354-357.
- [14] 曹茂灵, 苏有勇, 何小玲, 等. 小桐子油非临氢催化裂化制备燃料油的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 48-52.

(上接第 27 页)

- [2] 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]. J Pharmac Invest, 2016, 47(6): 1-16.
- [3] 李志强, 任彦荣. 微胶囊技术及其应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(6): 19-23, 31.
- [4] ALBERTT K, TOTH C, VERASZTO B, et al. Microencapsulation analysis based on membrane technology: basic research of spherical, solid precursor microcapsule production [J]. Period Polytech Chem Eng, 2015, 60(1): 49-53.
- [5] 吴晓, 王珺, 霍乃蕊. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品工程, 2011(1): 3-6, 20.
- [6] 李莹, 靳焯, 黄少磊, 等. 微胶囊技术的应用及其常用壁材[J]. 农产品加工, 2008(1): 65-68.
- [7] 罗秦, 孙强, 叶欣, 等. 粗大鲢油的精制及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 5-8.
- [8] 胡代花. 超声辅助提取大鲢肝脏油脂及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 12-15.
- [9] ASLIBEKYAN S, JENSEN M K, CAMPOS H, et al. Ge-

netic variation in fatty acid elongases is not associated with intermediate cardiovascular phenotypes or myocardial infarction [J]. Eur J Clin Nutr, 2012, 66: 353-359.

- [10] JAMES J, GREG C, ELIZABETH H, et al. Nutrition, brain aging and neurodegeneration [J]. J Neurosci, 2009, 29(41): 12795-12801.
- [11] 路宏波. 富多不饱和脂肪酸鱼油的微胶囊化研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2008.
- [12] 王苗苗, 罗庆华, 王海磊, 等. 酶解法提取大鲢尾部油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(4): 6-10.
- [13] 王苗苗. 大鲢肌肉营养成分分析与尾脂油制备技术研究[D]. 湖南 张家界: 吉首大学, 2015.
- [14] 王寒, 于华忠, 罗庆华, 等. 响应面法优化大鲢油微胶囊制备工艺[J]. 中国油脂, 2017, 42(9): 106-111.
- [15] 李景彤. 红松松仁油微胶囊的制备及生理功能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [16] PATRICIA C, ÁNGELI L C, MERCEDES L, et al. Influence of the microencapsulation on the quality parameters and shelf-life of extra-virgin olive oil encapsulated in the presence of BHT and different capsule wall components [J]. Food Res Int, 2012, 45(1): 256-261.