

# 奇亚籽油微胶囊储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,通过监测奇亚籽油微胶囊在4、25、65℃下储藏过程中过氧化值的变化,对其进行氧化动力学研究及货架期预测;测定了不同温度和pH对其芯材释放率的影响,并采用Avrami's公式分析微胶囊中芯材的释放率,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;25℃储藏条件下,奇亚籽油的货架期为16d,而微胶囊的货架期延长至101d;且微胶囊在65℃储藏6d后仍能保持较高 $\alpha$ -亚麻酸含量(54.64%);高温、强酸、强碱环境会促进微胶囊中奇亚籽油的释放,其释放介于一级释放动力学和二级释放动力学之间。综上,微胶囊化可有效减缓奇亚籽油的氧化,提高奇亚籽油的储藏稳定性,延长货架期。

**关键词:**奇亚籽油;微胶囊;储藏稳定性;释放性质;动力学

中图分类号:TS225.1; TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0097-05

## 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 and predicted product shelf life were studied by monitoring the change of peroxide value (POV) of chia seed oil microcapsules stored at 4, 25℃ and 65℃, and the effects of temperature and pH on its release were determined, 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 decreased after microencapsulation, which conformed to the first-order oxidation kinetics equation. The shelf life of chia seed oil at 25℃ was 16 d, while the shelf life of microcapsules was extended to 101 d. And the  $\alpha$ -linolenic acid content still remained high (54.64%) at 65℃ for 6 d. Besides, the high temperature, strong acid and alkali environment could promote the release of chia seed oil. The release reaction of the microcapsules was between the first-order release dynamics and the second-order release dynamics. In conclusion, microencapsulation could effectively slow down the oxidation of chia seed oil, improve its storage stability, and prolong the shelf life.

**Key words:** chia seed oil; microcapsule; storage stability; release property; kinetics

奇亚籽油含有丰富的不饱和脂肪酸, $\alpha$ -亚麻酸含量达60%以上<sup>[1]</sup>, $\omega$ -3多不饱和脂肪酸与 $\omega$ -6多不饱和脂肪酸的比例约为3:1<sup>[2]</sup>,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<sup>[3]</sup>。此外,奇亚籽油还含有生育酚、绿原酸、咖啡酸、槲皮素、山柰酚等活性成分<sup>[4]</sup>。由于奇亚籽油含有大量的多不饱和脂肪酸,暴露在外部环境(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<sup>[5]</sup>。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

收稿日期:2021-11-05;修回日期:2022-08-03

基金项目:国家重点研发计划项目(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。

通信作者:沈晓芳,教授(E-mail)xfshen@jiangnan.edu.cn。

环境的耐受能力,实现对芯材的保护<sup>[6-7]</sup>。在实际生产中,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很大的影响,环境条件不同,其释放性能和动力学也呈现不同的情况<sup>[8]</sup>。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储藏稳定性(过氧化值及脂肪酸组成的变化)及不同温度和 pH 条件下芯材的释放率,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 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

奇亚籽油,参照文献[9]采用液压压榨制取;十一碳酸甘油三酯标准品,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;其他试剂均为分析纯。

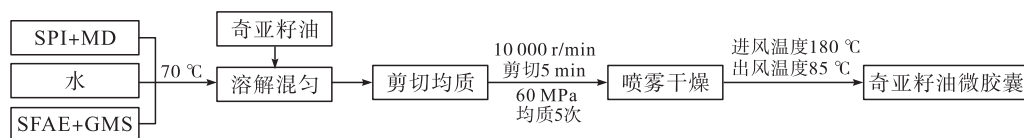
#### 1.1.2 仪器与设备

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;HWCL-3 集热式恒温磁力搅拌浴,郑州长城科工贸有限公司;DHG-9070A 电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 奇亚籽油微胶囊的制备

根据前期优化的方法采用喷雾干燥法制备奇亚籽油微胶囊<sup>[10]</sup>。奇亚籽油微胶囊制备工艺流程见图 1。



注:SPI. 大豆分离蛋白;MD. 麦芽糊精;SFAE. 蔗糖脂肪酸酯;GMS. 单硬脂酸甘油酯

图 1 奇亚籽油微胶囊的制备工艺流程

#### 1.2.2 奇亚籽油微胶囊的储藏稳定性研究

##### 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、25、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(POV),考察温度对奇亚籽油微胶囊 POV 的影响。POV 的测定参考 Tonon 等<sup>[11]</sup>的方法,先绘制标准曲线再进行实际样品的测定。实际样品测定:精确称取 50 mg 试样,加入 50  $\mu$ L 氯化亚铁溶液(3.5 g/L),用三氯甲烷-甲醇混合液(体积比 7:3)定容至 10 mL,加入 50  $\mu$ L 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  $Fe^{3+}$  浓度确定氢过氧化物的浓度,并根据公式(1)计算奇亚籽油的 POV。

$$X = \frac{c - c_0}{m \times 55.84 \times 4} \quad (1)$$

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, $\mu$ g; $c_0$  为标准曲线计算所得空白中铁的质量, $\mu$ g; $m$  为试样质量,g;55.84 为 Fe 的原子量;4 为换算因子。

##### 1.2.2.2 奇亚籽油微胶囊的氧化动力学研究及货架期测定

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,以 GB 2716—2018 中植物油 POV 不大于 9.85 mmol/kg 为限值,代入线性回归方程中,计算不同温度下奇亚籽油及其微胶囊的货架期。

##### 1.2.2.3 奇亚籽油脂肪酸组成及含量的测定

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 天、第 6 天微胶囊中奇亚籽油的脂肪酸组成及含量。奇亚籽油微胶囊中油脂的提取参考 GB 5009.6—2016 中的碱水解法。

脂肪酸甲酯化:精确称取 30 mg 油样,加入 2 mL 十一碳酸甘油三酯,2 mL 2% 氢氧化钠-甲醇溶液,65 °C 加热 30 min,再加入 2 mL 14% 三氟化硼-甲醇溶液,继续加热 30 min,冷却后加入 2 mL 正己烷振荡 2 min,再加入 1 mL 饱和氯化钠溶液,振荡 1 min,静置分层,取上层液体并加入 1 g 无水硫酸钠于离心管内,涡旋 1 min,静置,取上层液体过滤膜,待气相色谱测定。

气相色谱条件:安捷伦 DB-FASTFAME 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.2  $\mu$ m);进样口温度 250 °C;升温程序为先在 80 °C 保持 0.5 min,再以 40 °C/min 升温至 165 °C,保持 1 min,最后以 4 °C/min 升温至 230 °C,保持 4 min;检测器温度 260 °C;氮气流速 25 mL/min;进样量 1  $\mu$ L。

### 1.2.3 奇亚籽油微胶囊的释放性质研究

#### 1.2.3.1 奇亚籽油微胶囊芯材释放率的测定

表面含油率的测定:取 50 mg 奇亚籽油微胶囊,加入 5 mL 异辛烷萃取,并以 5 000 r/min 离心 10 min,取上清液经有机滤膜过滤,所得滤液稀释 10 倍后于 212 nm 处测定吸光度,并根据绘制的吸光度-奇亚籽油浓度标准曲线计算奇亚籽油浓度。总含油率的测定参照 GB 5009.6—2016。按公式(2)计算奇亚籽油微胶囊的芯材释放率( $x$ )<sup>[12]</sup>。

$$x = \frac{O_t - O}{O_T - O} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $O_t$ 为不同节点下的表面含油率; $O$ 为微胶囊初始表面含油率; $O_T$ 为微胶囊的总含油率。

#### 1.2.3.2 温度对奇亚籽油微胶囊芯材释放率的影响

将奇亚籽油微胶囊分别储藏于 4、25、65 °C 的恒温密封避光环境中,每天取样按 1.2.3.1 方法测定奇亚籽油微胶囊的芯材释放率,连续测定 6 d。

#### 1.2.3.3 pH 对奇亚籽油微胶囊芯材释放率的影响

称取 1 g 奇亚籽油微胶囊溶于水中,调整 pH 分别为 2.0~10.0,振荡 10 min,离心,取上清,于 212 nm 处测定吸光度,得到表面含油率,并按公式(2)计算奇亚籽油微胶囊的芯材释放率。

#### 1.2.4 奇亚籽油微胶囊的释放动力学分析

采用 Avrami's 公式<sup>[13]</sup>对不同储藏温度下奇亚籽油微胶囊芯材的释放速率进行分析,见公式(3)。

$$R' = \exp[-(kt)^n] \quad (3)$$

式中: $R'$ 为芯材保留率; $k$ 为释放速率常数; $n$ 为释放机制参数; $t$ 为释放时间,d。

对公式(3)两边取两次对数,得

$$\ln(-\ln R') = n \ln t + n \ln k \quad (4)$$

以  $\ln(-\ln R')$  为纵坐标,  $\ln t$  为横坐标得到不同储藏温度下奇亚籽油微胶囊芯材的释放拟合曲线,根据所得的线性方程计算释放机制参数( $n$ )和释放速率常数( $k$ )。

#### 1.2.5 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 软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 奇亚籽油微胶囊的储藏稳定性

#### 2.1.1 奇亚籽油微胶囊储藏期间 POV 的变化

分别测定奇亚籽油微胶囊在 4、25、65 °C 条件下储藏 6 d 的 POV 变化,并分别与 4、25、65 °C 条件下未经微胶囊化的奇亚籽油进行对照,结果如图 2 所示。

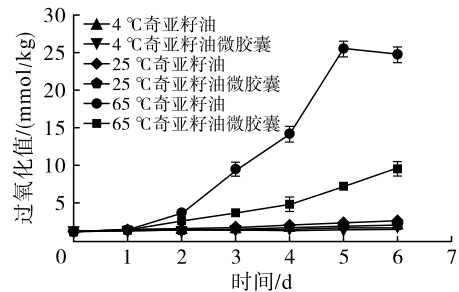


图2 温度对奇亚籽油微胶囊 POV 的影响

由图 2 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<sup>[14]</sup>;4 °C 和 25 °C 储藏 6 d 对奇亚籽油及奇亚籽油微胶囊的 POV 影响较小,储藏 6 d 后奇亚籽油微胶囊的 POV 略低于奇亚籽油的。65 °C 储藏 1 d 时奇亚籽油微胶囊的 POV 增加较为缓慢,之后增长速度加快,明显快于 4 °C 和 25 °C 时的,且在该温度下奇亚籽油微胶囊的 POV 明显低于奇亚籽油的。65 °C 下奇亚籽油 POV 前期变化规律与奇亚籽油微胶囊的相似,但在 5 d 时达到最高之后降低,可能是由于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<sup>[15]</sup>。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 奇亚籽油微胶囊的氧化动力学及货架期分析

按 1.2.2.2 方法对奇亚籽油及其微胶囊 POV 进行线性回归分析,零级和一级反应线性回归分析分别如图 3 和图 4 所示。

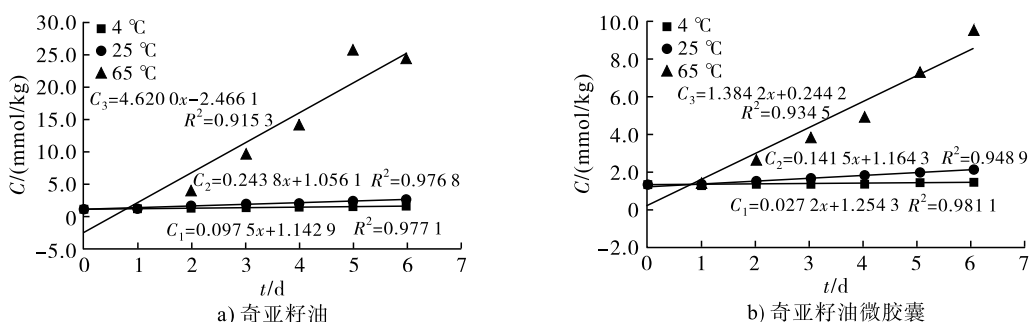


图3 奇亚籽油及其微胶囊 POV 的零级反应线性回归方程

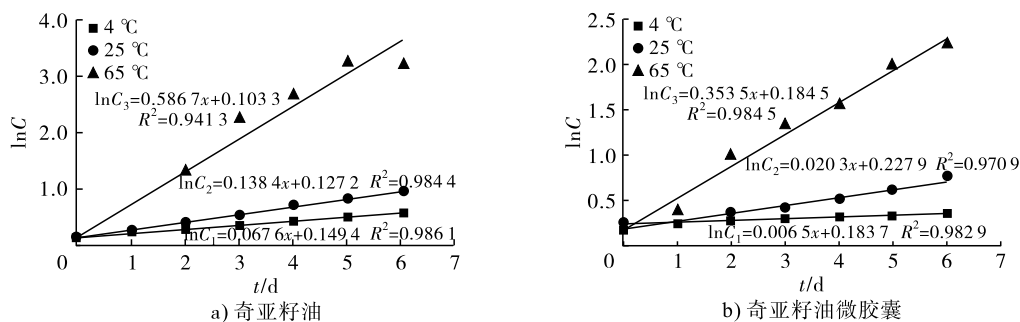


图4 奇亚籽油及其微胶囊 POV 的一级反应线性回归分析

由图3、图4可知,奇亚籽油及其微胶囊一级反应的回归系数( $R^2$ )均大于零级反应的回归系数,即奇亚籽油及其微胶囊 POV 的变化更符合一级氧化动力学反应。将 GB 2716—2018 中规定的植物油 POV 不大于 9.85 mmol/kg 代入一级氧化动力学线性回归方程中,得到在 4、25、65℃ 条件下奇亚籽油的货架期分别为 32、16、4 d,奇亚籽油微

胶囊的货架期分别为 324、101、6 d。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℃ 条件下储藏的微胶囊中奇亚籽油脂肪酸组成的变化见表 1。

表 1 微胶囊中奇亚籽油脂肪酸组成的变化

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

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℃ 储藏 6 d 后奇亚籽油的油酸含量显著上升,亚油酸含量显著下降, $\alpha$ -亚麻酸含量下降,但不显著。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,导致油酸、亚油酸和  $\alpha$ -亚麻酸发生氧化。但是奇亚籽油微胶囊在 65℃ 储藏 6 d 后仍保持较高  $\alpha$ -亚麻酸含量(54.64%),表明微胶囊化可以有效保持奇亚籽油的营养价值。

## 2.2 不同条件对奇亚籽油微胶囊芯材释放率的影响

### 2.2.1 温度对奇亚籽油微胶囊芯材释放率的影响

奇亚籽油微胶囊在不同温度下芯材的释放率如图 5 所示。

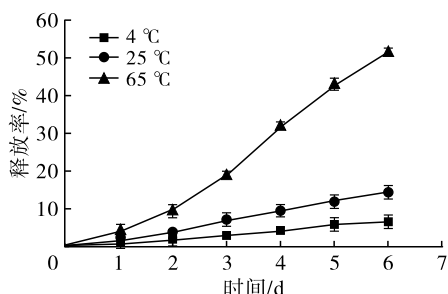


图5 奇亚籽油微胶囊在不同温度条件下芯材的释放率

由图 5 可知,65℃ 条件下储藏的奇亚籽油微胶囊芯材释放率明显快于 25℃ 和 4℃ 下的,储存 2 d

后芯材释放率迅速增加,在第 6 天芯材释放率达到了 51.36%,而 4℃ 条件下储藏的奇亚籽油微胶囊芯材释放率仅为 6.73%。高温加速了奇亚籽油微胶囊芯材的释放,温度越高,分子间布朗运动越快,分子扩散速度就越快<sup>[16]</sup>。结果表明奇亚籽油微胶囊虽然具有一定的温度耐受性,对芯材奇亚籽油具有一定的保护作用,但持续高温仍然会使其释放率迅速增加。

### 2.2.2 pH 对奇亚籽油微胶囊芯材释放率的影响

奇亚籽油微胶囊在不同 pH 条件下芯材的释放率如图 6 所示。

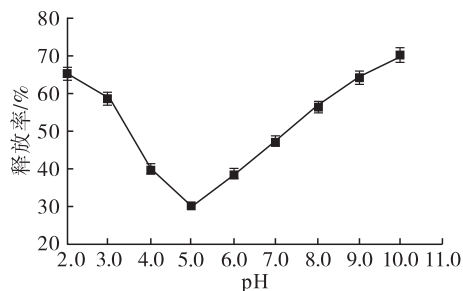


图6 奇亚籽油微胶囊在不同 pH 条件下芯材的释放率

由图 6 可看出,随着 pH 的增加,奇亚籽油微胶囊芯材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 时奇亚籽油微胶囊芯材释放率高达 65.43%；当 pH 增加至 5.0 时，达到了壁材蛋白质的等电点，此时蛋白质会发生沉降，芯材不易从中释放，因此其释放率最低，为 30.42%；随着 pH 的继续增加，芯材释放率也逐渐增加，当 pH 为 10.0 时芯材释放率高达 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。

### 2.2.3 奇亚籽油微胶囊的释放动力学分析

图 7 为不同储藏温度下奇亚籽油微胶囊芯材释放过程的 Avrami's 回归拟合曲线，对应的释放机制参数( $n$ )和释放速率常数( $k$ )见表 2。

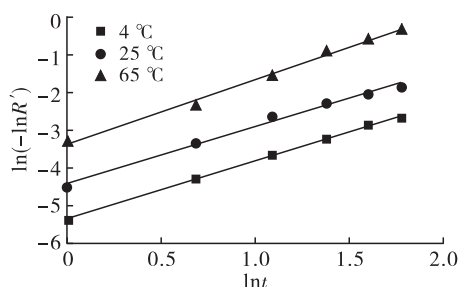


图 7 Avrami's 回归拟合曲线

表 2 不同储藏温度下微胶囊的释放机制参数及释放速率常数

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

由表 2 可看出，在 4、25 °C 和 65 °C 条件下奇亚籽油微胶囊的释放机制参数( $n$ )均大于 1，表明奇亚籽油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，且随着储藏温度的升高，释放速率常数( $k$ )随之增加，因此低温更有利于奇亚籽油微胶囊的储藏。

## 3 结论

本文主要探究了奇亚籽油微胶囊的储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 16 d 延长至 101 d，且在 65 °C 条件下储藏 6 d 后奇亚籽油微胶囊中  $\alpha$ -亚麻酸含量仍保持较高水平，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。奇亚籽油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，表明微胶囊化能实现对奇亚籽油的缓慢释放。因此，微胶囊化可有效降低奇亚籽油的氧化速度，提高奇亚籽油的储藏稳定性。

### 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(4): 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 Technol, 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]. J Food Sci Technol, 2016, 53(4): 1750-1758.
- [4] IXTAINA V Y, MARTINEZ M L, SPOTORNO V, et al. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction [J]. J Food Comp Anal, 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/OL]. Eur J Lipid Sci Technol, 2019, 121(7): 1800516 [2021-11-05]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800516>.
- [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]. J Pharm Invest, 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(7): 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(1): 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): 8-12.
- [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 Res Int, 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]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [13] YOSHII 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]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2001, 2(1): 55-61.
- [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]. Eur Food Res Technol, 2005, 221(1/2): 92-98.
- [15] 李晓龙. 粉末油脂氧化稳定性分析方法的评估 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2016.
- [16] 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(9): 17-19.