

# 核桃油微胶囊制备及其氧化稳定性

周鑫, 唐明建, 程一帆, 邓欣悦, 王丰俊\*

(林木资源高效生产全国重点实验室, 林业食品加工与安全北京市重点实验室, 北京林业大学生物科学与技术学院, 北京 100083)

**摘要:** 该研究以核桃油为芯材,  $\beta$ -环状糊精和大豆分离蛋白为壁材, 利用喷雾干燥技术制备了核桃油微胶囊。以包埋率为评价指标, 通过对芯壁比、固形物质量分数、超声功率以及超声时间进行单因素试验, 确定最优试验范围后进行响应面实验, 进一步对上述四因素与包埋率之间建立二次回归方程模型, 以确定最佳的制备工艺参数。结果表明, 超声功率 430 W、芯壁比为 1:3 和固形物质量分数为 12.5 wt.% 的条件下, 制备的核桃油微胶囊的包埋率为 73.02%。此外, 研究测定了核桃油微胶囊的基本理化指标, 发现其具有较好的溶解性, 可达 86.01%; 休止角 41.11°, 流动性较好; 粒径分布均匀, 集中分布在 3  $\mu\text{m}$  左右; 同时具有良好的热稳定性, 在低于 264 °C 温度范围内具有较为稳定的结构。氧化稳定性实验表明, 核桃油微胶囊在常温 (25 °C) 下的货架期为 174 d, 显著高于未包埋核桃油的 75 d。因此, 该研究在最佳条件下制备的核桃油微胶囊具有良好的溶解性和稳定性, 可拓宽核桃油在食品加工中的应用范围。

**关键词:** 核桃油; 微胶囊; 氧化稳定性; 响应面优化

文章编号: 1673-9078(2025)04-230-238

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.0290

## Preparation and Oxidative Stability of Walnut Oil Microcapsules

ZHOU Xin, TANG Mingjian, CHENG Yifan, DENG Xinyue, WANG Fengjun\*

(National Key Laboratory for Efficient Production of Forest Resources, Beijing Key Laboratory of Forestry Food Processing and Safety, School of Biological Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Walnut oil microcapsules were prepared using the spray drying technology to solidify  $\beta$ -cyclodextrin and soy protein isolate as the wall materials. Encapsulation efficiency was chosen as the evaluation index, and the optimal experimental range was determined through single-factor experiments based on core-to-wall ratio, solid content concentration, and ultrasonic power and time. Response surface experiments were then conducted to identify the best preparation process by establishing a quadratic regression equation model for the four factors mentioned above and encapsulation efficiency. The results indicated that the highest encapsulation efficiency was 73.02% under 430 W ultrasound power, 1:3 core-wall ratio, and 12.5 wt.% solid concentration. Additionally, the physicochemical properties of the walnut oil microcapsules were tested, showing excellent solubility of 86.01% and repose angle of 41.11°, indicating its good fluidity. The particle size distribution was uniform, concentrated at approximately 3  $\mu\text{m}$ . Moreover, the microcapsules exhibited good thermal stability and had a stable structure below 264 °C. Oxidative stability experiments showed that the shelf-life of walnut oil microcapsules at room

引文格式:

周鑫,唐明建,程一帆,等.核桃油微胶囊制备及其氧化稳定性[J].现代食品科技,2025,41(4):230-238.

ZHOU Xin, TANG Mingjian, CHENG Yifan, et al. Preparation and oxidative stability of walnut oil microcapsules [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 230-238.

收稿日期: 2024-03-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFD1000104-03)

作者简介: 周鑫 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 植物蛋白与油脂, E-mail: 576932379@qq.com.

通讯作者: 王丰俊 (1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 木本粮油成分分析及功能, E-mail: wangfengjun@bjfu.edu.cn

temperature (25 °C) was 174 days, significantly higher than that of 75 days for unencapsulated walnut oil. Walnut oil microcapsules prepared under the optimal conditions in this study exhibited excellent solubility and stability, thereby expanding the applications of walnut oil in food processing.

**Key words:** walnut oil; microcapsules; oxidative stability; response surface optimization

核桃油富含单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸, 不饱和脂肪酸含量高达 90%<sup>[1]</sup>。多不饱和脂肪酸人体无法自主合成, 但其在生理学上扮演着重要的角色<sup>[2]</sup>。大量文献研究表明, 核桃油在预防冠心病、心律失常疾病以及血栓疾病等方面具有显著作用<sup>[3-5]</sup>。然而, 不饱和脂肪酸易氧化, 产生羟基自由基并引发连锁反应, 最终导致核桃油酸败, 核桃油的氧化会降低油的营养价值和感官品质, 并可能导致有毒物质的形成<sup>[6,7]</sup>。亟需在生产 and 储存过程中提高核桃油的氧化稳定性。现有技术中, 常用的方法有通过与其他油脂调和, 和添加抗氧化剂来提高核桃油的抗氧化性。比如李清清等<sup>[8]</sup>的研究就是通过与其他其他具有较高抗氧化性能的油脂制成调和油, 但是这种方法的缺点是减少了多不饱和脂肪酸的含量, 降低了核桃油的营养价值。Pei 等<sup>[9]</sup>实验数据表明最佳抗氧化剂可以将核桃油的保质期延长 7.74 倍, 而 Xu 等<sup>[10]</sup>研究表明, 过量添加或不正确使用抗氧化剂会产生致癌性、细胞毒性, 诱导氧化应激和干扰内分泌作用。

提高油脂产品的抗氧化性也可以将其微胶囊化, 与氧气隔绝开来, 这样既保留了核桃油的营养价值也避免了抗氧化剂的添加<sup>[11]</sup>。微胶囊化是指将非常小的液滴或颗粒(液态或固态物质)被连续的聚合物薄膜所包围或覆盖的过程<sup>[12]</sup>。目前, 已有许多先前研究尝试采用不同的材料和技术来制备核桃油微胶囊<sup>[13-15]</sup>。然而, 这些方法存在制备过程复杂、包埋效率低或稳定性差等缺点, 限制了其在食品加工生产中的应用。喷雾干燥作为植物油微胶囊化最常用的方法之一, 相对于其他方法, 喷雾干燥具有一些优势, 如工业设备的普遍可用性、可以使用各种封装材料、大规模生产、设备简单、效率高以及低成本<sup>[16]</sup>。

本研究通过利用大豆分离蛋白的乳化特性, 通过制备均匀的乳化液, 实现大豆分离蛋白对油脂的完全包裹, 提高了包埋效率, 并且大豆分离蛋白与 $\beta$ -环糊精多羟基碗状结构特异性结合, 提高了微胶囊的稳定性, 最后通过喷雾干燥方法对微胶囊壁材进行固化。并通过单因素试验和响应面试验优化了核

桃油微囊的最佳制备工艺, 并对产品理化特性及稳定性进行测定, 为核桃油微胶囊产品的研发和改进提供可靠的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

核桃油, 核桃仁液压冷榨后得; 分析纯大豆分离蛋白、 $\beta$ -环状糊精、蔗糖脂肪酸酯、单硬脂酸甘油酯, 科百奥有限公司; 石油醚, 光复科技发展有限公司; 冰醋酸, 天津普奥升化工有限公司; 三氯甲烷, 现代东方(北京)科技发展有限公司; 碘化钾、硫代硫酸钠、无水硫酸钠、磷酸氢二钾, 上海源叶生物科技有限公司、3000 NF U/g 胃蛋白酶、250 NF U/g 胰蛋白酶, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 盐酸, 北京化工厂; 氢氧化钠, 西陇化工股份有限公司; 可溶性淀粉, 北京奥博星生物科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

ADL311 型喷雾干燥机, 日本 YAMATO 公司; JY92-IIN 超声破碎仪, 宁波新芝生物科技股份有限公司; XHF-DY 型均质机, 上海弗鲁克科技发展有限公司; JB-3 恒温磁力搅拌器, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; BSA2202S 电子天平, 赛多利斯科学仪器有限公司; SHA-A 水浴恒温振荡器, 天津市塞得利斯实验分析仪器制造厂; DHP-9052 电热恒温培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 旋转蒸发仪 R-210, 瑞士 BUCHI 公司; DHG-9033135-III 电热恒温鼓风干燥箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司; TG-2 热重分析仪, 德国耐驰公司; S-3400N 扫描电子显微镜, 日立公司; Mastersizer 2000 激光粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司; 液压榨油机, 巩义众大牌榨油设备厂。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 微胶囊的制备

制备一定质量分数的壁材分散液, 壁材质量比

为1:1大豆分离蛋白和 $\beta$ -环糊精,于500 r/min、65 °C磁力搅拌60 min使壁材充分溶解。按照一定芯壁比加入核桃油,于冰浴条件下超声处理一定时间后高速分散器乳化处理制备微胶囊乳化液,高速分散器条件为12 000 r/min均质5 min。将微胶囊乳化液进行喷雾干燥,设定喷干条件为进口温度150 °C、出口温度60 °C、进气流速35 m<sup>3</sup>/h、进料速率7 mL/min。制备的微胶囊粉末于4 °C储存备用。

### 1.3.2 单因素试验

以包埋率为评价指标,通过单因素试验优化超声辅助喷雾干燥制备微胶囊的工艺,分别对芯壁质量比(1:5、2:5、3:5、4:5、5:5)、固形物浓度(10 wt.%、12.5 wt.%、15 wt.%、17.5 wt.%、20 wt.%)、超声功率(0、150、300、450、600 W)和超声时间(6、12、18、24、30 min)进行单因素试验,重复三次以作平行处理。进行单因素试验时,分别固定芯壁比为2:5、固形物质量分数15 wt.%、超声功率300 W和超声时间24 min。

### 1.3.3 核桃油微胶囊包埋率的测定

微胶囊包埋率是微胶囊中实际包埋的油脂量与理论包埋油脂量质量之比,按照 Gimenez 等<sup>[17]</sup>的方法稍作改进。2 g 微胶囊加20 mL 石油醚搅拌2 min,滤纸过滤后旋蒸除去石油醚中的溶剂,初始瓶重与含油瓶重的差值即为微胶囊中芯材含量。原乳液中芯材的含量可由核桃油的加入量与乳液的固形物浓度计算而得。

### 1.3.4 响应面试验优化

在单因素试验的基础上,确定芯壁比、固形物质量分数及超声功率的最优条件,以三个因素的最优点为中心,将核桃油微胶囊的包埋率设定为响应值,进行三因素三水平的响应面试验,所选取的响应面因素及其水平已在表1中列明。

表1 响应面因素与水平表

Table 1 Response surface factors and level table

水平	A 超声功率/W	B 芯壁比	C 固形物质量分数/(wt.%)
-1	300	1:5	10
0	450	2:5	12.5
1	600	3:5	15

### 1.3.5 微胶囊理化性质的测定

#### 1.3.5.1 微胶囊水分含量的测定

称取1 g微胶囊粉末样品,于105 °C烘箱干燥至恒重,将样品转入干燥器内,冷却至室温(25 °C)

后,称重。微胶囊的水分含量根据方程式计算:

$$W_t = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

$W_t$ —水分含量,质量分数(wt.%);

$W_0$ —初始微胶囊的质量,g;

$W_1$ —恒重后微胶囊的质量,g。

#### 1.3.5.2 微胶囊溶解度的测定

称取0.5 g微胶囊粉末悬浮于25 mL蒸馏水中,置于去皮离心管中,制备微胶囊悬浮溶液。悬浮液30 °C,110 r/min磁力搅拌30 min后,6 000 r/min离心5 min,所得到的上清液于105 °C烘干至恒重。溶解度(wt.%)根据方程式计算:

$$W_s = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

$W_s$ —溶解度,质量分数(wt.%);

$M_0$ —初始微胶囊粉末的质量,g;

$M_1$ —上清液烘干后的质量,g。

#### 1.3.5.3 微胶囊休止角的测定

休止角可由微胶囊锥体体现,按照张维等<sup>[18]</sup>的方法稍作改进:固定好铁架台和漏斗,将圆形培养皿置于漏斗下方,然后从漏斗上方倒加入微胶囊,于圆形培养皿上形成锥体,至锥体底部于培养皿同样大小,最后对锥体的高度进行测量。休止角的计算公式为:

$$F = \arctan\left(\frac{h}{d}\right) \quad (3)$$

式中:

$F$ —微胶囊休止角,°;

$h$ —微胶囊锥体高度,cm;

$d$ —圆型培养皿半径,cm。

#### 1.3.5.4 微观结构

通过扫描电子显微镜(SEM)观察,研究分析核桃油微胶囊在200倍和800倍放大倍数下的表面微观结构。

#### 1.3.5.5 粒径分布

微胶囊的粒径分布采用Mastersizer 2000激光粒度仪测定,将0.1 g微胶囊分散于100 mL去离子水中进行粒径分析。

### 1.3.6 热重分析

将5 mg微胶囊和核桃油分别置于热重分析仪中,程序升温范围为50~600 °C,同时设定升温速率为10 °C/min, N<sub>2</sub>流速为50 mL/min,监测微胶

囊和核桃油热处理过程中的质量变化。

### 1.3.7 微胶囊氧化稳定性测定

#### 1.3.7.1 核桃油及其微胶囊 POV 的测定

采用过氧化值 (POV) 作为评价核桃油微胶囊贮藏稳定性的指标。将制备的核桃油微胶囊样品分别放入恒温培养箱中, 在 25 和 50 °C 两种温度下贮藏 18 d, 并以同样条件下的未包埋的核桃油于敞开环境中作为对照组。每隔 3 d, 按照 GB 5009.227-2016《食品中过氧化值的测定》的方法, 对各组样品的 POV 值进行测定, 以观察核桃油及微胶囊在常温和高温下 POV 的变化情况。

#### 1.3.7.2 氧化动力学分析及货架期的预测

分别用零级反应方程式  $C=C_0-kt$  和一级反应方程式  $\ln C=\ln C_0-kt$  对核桃油及核桃油微胶囊的 POV 变化进行线性回归分析<sup>[19]</sup>。利用 Arrhenius 经验公式对核桃油微胶囊产品的氧化稳定性进行分析<sup>[20]</sup>。其中 Arrhenius 经验公式为:

$$K=A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

式中:

$K$ ——速度常数;

$A$ ——频率因子;

$E$ ——活化能, kJ/mol;

$R$ ——气体常数 1.987;

$T$ ——温度, °C。

通过对不同温度下的  $K$  值进行线性回归分析, 计算出核桃油微胶囊的活化能和频率因子, 从而预测产品在不同温度下的货架期。

### 1.4 数据统计分析

所有指标的检测过程进行了 3 次的重复取平均值,  $P < 0.05$  为具有显著差异。数据计算和图表绘制使用 Excel 2019 和 Origin 2021 软件。响应面试验设计与分析采用 Design Expert 11 软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 核桃油微胶囊制备

#### 2.1.1 单因素试验结果

如图 1 所示, 微胶囊包埋率随着超声功率的升高呈现先升高后下降的趋势, 在 450 W 时包埋率达到最高 70.89%。可能由于超声处理减少了蛋白质分子的聚集, 粒径更加均匀, 超声波引起的空化和湍

流有效地破碎了乳状液滴, 粒径减小, 导致核桃油微胶囊包埋率升高<sup>[21]</sup>。Wang 等<sup>[22]</sup>在研究超声功率对微胶囊性能影响时, 发现在 450 W 处理后, 微胶囊的稳定性和包埋效果得到提高。因此, 选取超声功率 300、450 和 600 W 进行后续优化实验。

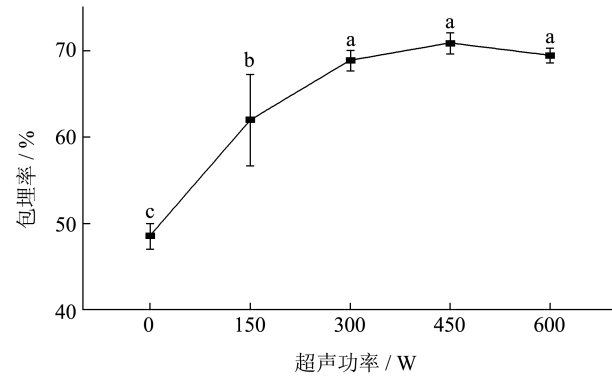


图 1 超声功率对包埋率的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic power on embedding rate

注: 图中不同字母表示具有显著性差异,  $P < 0.05$ 。

图 2~4 同。

固形物质量分数对包埋率的影响结果如图 2 所示。微胶囊包埋率在固形物质量分数为 12.5 wt.% 达到最高 68.31%。包埋率呈现先上升后下降的趋势, 这种现象可能是由于微胶囊内的固体物质质量分数增加时, 水分含量会相应减少, 这有助于干燥和壳膜的形成。然而, 当固体物质质量分数达到一定程度时, 乳化液的黏度会增加, 导致乳化不足, 核桃油暴露在外, 最终导致微胶囊的包埋效率下降。综合考虑固形物质量分数对包埋率的影响, 选取固形物质量分数 10 wt.%、12.5 wt.% 和 15 wt.% 进行后续优化实验。

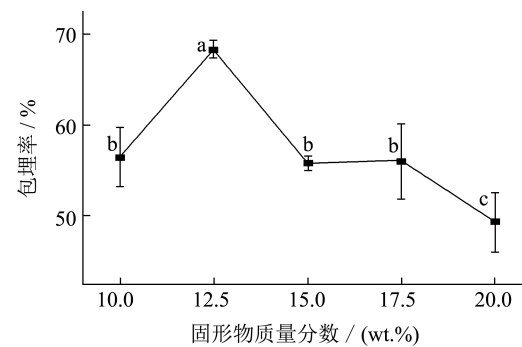


图 2 固形物质量分数对包埋率的影响

Fig.2 Effect of solid content on embedding rate

如图 3 所示, 当固形物质量分数为 15 wt.% 时, 随着芯材核桃油用量的递增, 包埋率呈现先上升后下降的变化趋势。芯壁比为 2:5 时, 包埋率最高, 达 69.34%。当芯壁比为 1:1 时, 由于核桃油含量较

高，使用的壁材相对较少，因此可能会导致无法完全包埋所含油滴，从而导致包埋率降低，包埋率仅为 36.44%；而当芯壁比为 1:5 时，由于核桃油含量较低，使用的壁材相对较多，乳状液的黏度会增加，难以充分均质，且乳状液也不太稳定，这也会导致包埋率的降低。因此选取芯壁比 1:5、2:5、3:5 进行后续优化实验。

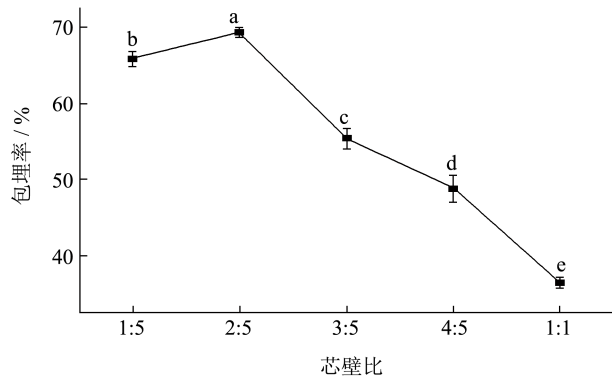


图 3 芯壁比对包埋率的影响

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

如图 4 所示，随着超声时间的延长，包埋率呈现出先上升后平稳的趋势；当超声时间低于 18 min 时，微胶囊的包埋率随着时间的延长迅速升高；而当超声时间超过 18 min，微胶囊的包埋率趋于稳定，超声时间过长可能会导致微胶囊破裂，包埋率有所降低，这与 Li 等<sup>[23]</sup>的研究结果具有相同的趋势，超声时间过长会导致微胶囊包埋率下降。在超声时间为 18 到 24 min 时包埋率达到最高。综合超声时间对核桃油微胶囊包埋率的影响，选取最适超声时间 24 min 进行后续实验。

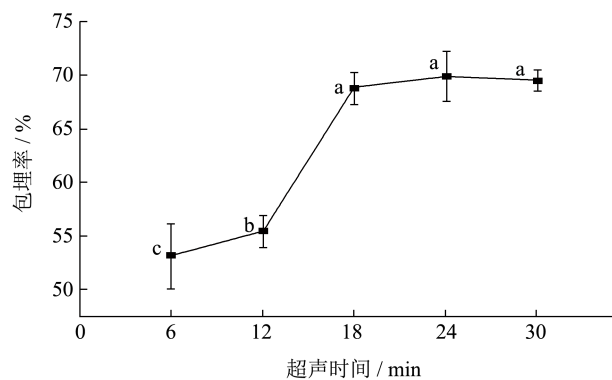


图 4 超声时间对包埋率的影响

Fig.4 Effect of ultrasonic time on embedding rate

### 2.1.2 响应面试验优化

采用 Design Expert 11 回归分析上述响应面试验结果，得到超声功率、芯壁比和固形物浓度与包

埋率之间的多元二次方程为：

$$Y=71.40-0.595\ 0A-4.60B-0.266\ 3C+1.32AB+1.80AC-0.300\ 0BC-4.1A^2-8.35B^2-10.10C^2。$$

表 2 响应面试验设计及结果

Table 2 Design of response surface experiment and results

试验编号	A 超声功率	B 芯壁比	C 固形物质量分数	包埋率/%
1	-1	-1	0	65.97
2	1	-1	0	60.78
3	-1	1	0	54.48
4	1	1	0	54.58
5	-1	0	-1	58.77
6	1	0	-1	55.34
7	-1	0	1	55.47
8	1	0	1	59.23
9	0	-1	-1	58.11
10	0	1	-1	49.17
11	0	-1	1	57.35
12	0	1	1	47.21
13	0	0	0	71.58
14	0	0	0	70.23
15	0	0	0	72.11
16	0	0	0	71.27
17	0	0	0	71.82

为验证回归模型的有效性以及三个因素对因变量的影响，对回归模型进行方差分析和显著性检验，详细内容请参考表 3。

对上述模型进行显著检验与方差分析，据表 3 可知，此模型的  $P$  值小于 0.001，表明该模型极其显著；失拟项  $P=0.136\ 3 > 0.05$ ，说明该模型不失拟；模型中  $R^2=0.984\ 3$ ， $R^2_{Adj}=0.918\ 2$ ，说明核桃油微胶囊包埋率的实际值与预测值之间具有较好的重合度。因此，可以用此模型对核桃油微胶囊制备工艺进行预测和分析。方差分析结果表明：B、AC、 $A^2$ 、 $B^2$ 、 $C^2$  呈极显著影响；AB 呈显著影响。说明超声功率、芯壁比和固形物质量分数均对制备核桃油微胶囊的包埋率有一定程度的影响。三个因素对包埋率影响的大小为：芯壁比>超声功率>固形物质量分数。

表 3 响应面方差及显著性分析

**Table 3 The variance and significance analysis of response surface experiment**

变异源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	1 065.98	9	118.44	112.32	<0.000 1	**
A 超声功率	2.83	1	2.83	2.69	0.145 3	不显著
B 芯壁比	169.00	1	169.00	160.26	<0.000 1	**
C 固形物质量分数	0.567 1	1	0.567 1	0.537 8	0.487 2	不显著
AB	7.00	1	7.00	6.63	0.036 7	*
AC	12.92	1	12.92	12.26	0.010 0	**
BC	0.360 0	1	0.360 0	0.341 4	0.577 4	不显著
A <sup>2</sup>	70.90	1	70.90	67.23	<0.000 1	**
B <sup>2</sup>	293.29	1	293.29	278.12	<0.000 1	**
C <sup>2</sup>	429.18	1	429.18	406.95	<0.000 1	**
残差	7.38	7	1.05			
失拟项	5.28	3	1.76	3.36	0.136 3	不显著
纯误差	2.10	4	0.524 7			
总和	1 073.36	16				

2.1.3 验证试验

通过 Design Expert 11 软件分析得到核桃油微胶最佳工艺为：超声功率 431.61 W、芯壁比 1:2.91、固形物质量分数 12.45 wt.%。在此条件下制得核桃油微胶囊的包埋率理论值为 72.10%。为了验证理论值与实际值是否一致，结合实际操作仪器的设置参数，按照超声功率 430 W、芯壁比为 1:3 以及固形物浓度为 12.5 wt.%。进行 3 次平行实验，得到的核桃油微胶囊包埋率为 73.02%，接近预测值，表明该模型能够准确地预测实际制备微胶囊包埋率的情况。

2.2 微胶囊的基本理化性质

表 4 微胶囊的理化指标

Table 4 Physical and chemical indicators of microcapsules

理化指标	数值
水分含量/%	4.59 ± 0.02
溶解度/%	86.01 ± 0.16
休止角/°	41.11 ± 0.45
粒度/μm	3.12 ± 0.12
包埋率/%	73.02 ± 0.93

由表 4 可知，核桃油微胶囊水分含量仅为 4.59%，水分含量较低，降低油脂氧化的速度，能够延长产品货架期<sup>[24]</sup>；溶解度为 86.01%，具有较好的溶解性；休止角为 41.11°，处于 30°~45°之间，表明该微胶囊粘度较小、表面光滑、流动性较

好<sup>[25]</sup>。如图 5 所示，微胶囊粒径分布均匀，样品中的颗粒主要分布在 3 μm 左右，少量大颗粒约为 12 μm，而小颗粒的尺寸则不足 1 μm；微胶囊 D<sub>90</sub> 为 5.83 μm，D<sub>50</sub> 为 2.34 μm，D<sub>10</sub> 为 0.99 μm，分布相对集中；微胶囊化包埋率为 73.02%，表明微胶囊成功形成。

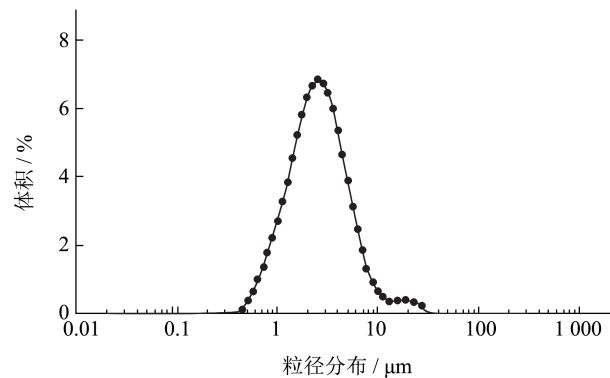


图 5 核桃油微胶囊的粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of walnut oil microcapsules

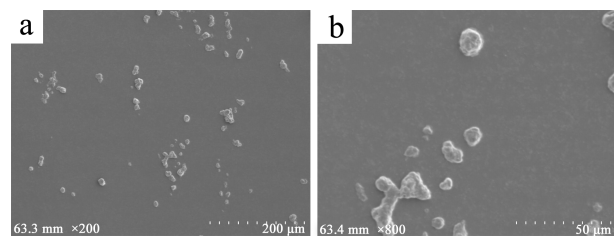


图 6 200 倍率及 800 倍率的扫描电镜形态结构图

Fig.6 SEM micrographs of sample, magnification 200× and 800×

于 200 倍率和 800 倍率的放大倍数对核桃油微胶囊的形态结构进行观察。从图 6 中可以看出,微胶囊分散均匀,呈现出形态良好、结构完整的球形,其粒径大约在 2~5  $\mu\text{m}$  之间。由于喷雾干燥过程中内部失水速度较快,因此部分微胶囊的表面可能会呈现出凹陷或褶皱, Yang 等<sup>[26]</sup>通过喷雾干燥制备亚麻籽油微胶囊在表观中同样发现部分微胶囊表明出现褶皱。所有微胶囊的表面无破裂或空洞现象,说明壁材起到了保护和支撑的作用。

### 2.3 微胶囊热稳定性分析

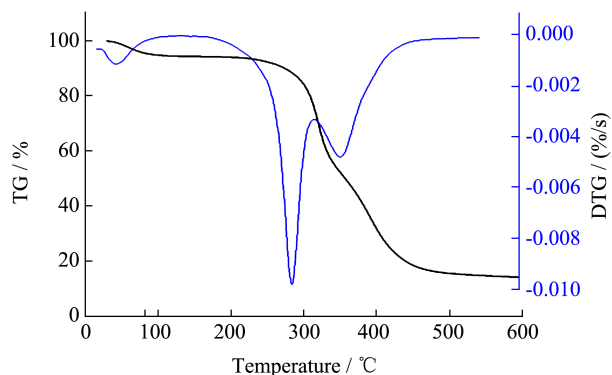


图 7 核桃油微胶囊 TG-DTG 图谱

Fig.7 TG-DTG spectra of walnut oil microcapsule

通过分析图 7 核桃油微胶囊样品的 TG (热重) 和 DTG (微分热重) 曲线,可以了解其热性质变化。失重过程可以分为三个阶段。第一阶段发生温度范围为 50~100  $^{\circ}\text{C}$ ,在这个阶段中,样品的质量减少,变化速率缓慢,减少了约 5.18%。此数值微高于微胶囊的水分含量,是因为除了水分蒸发,还有部分易挥发物质逸出<sup>[27]</sup>。在核桃油微胶囊样品的 TG 和 DTG 曲线中,第一阶段的失重速率与之相应,并在 70  $^{\circ}\text{C}$  达到最大值。第二阶段发生温度范围为 264~350  $^{\circ}\text{C}$ ,TG 曲线下降较为强烈,DTG 也表现出相同的趋势,在温度为 321.33  $^{\circ}\text{C}$  变化速率达到最大值。在这个阶段中,微胶囊的质量损失了 36.07%,这是因为微胶囊的壁材开始受热分解<sup>[28]</sup>,微胶囊结构被破坏,达到第二个失重峰。第三阶段发生在 350  $^{\circ}\text{C}$  之后,此时微胶囊的芯材开始蒸发,剩余部分微胶囊被完全碳化,热分解基本完成。综合这三个阶段的结果可以得出结论,核桃油微胶囊在 264  $^{\circ}\text{C}$  之前具有较为稳定的结构,热稳定性较好,适用于食品加工生产操作。

### 2.4 微胶囊氧化稳定性分析

#### 2.4.1 核桃油微胶囊在储藏期间的POV变化

本研究以 POV 作为评价核桃油和核桃油微胶囊贮藏品质的氧化指标。从图 8 可以看出,核桃油和核桃油微胶囊的初始 POV 分别为 0.93 和 1.77  $\text{mmol/kg}$ 。这可能是由于核桃油微胶囊在制备过程中受到外部环境的氧化影响,如恒温磁力搅拌、超声处理和喷雾干燥等操作,导致核桃油微胶囊初始 POV 值较高。在贮藏前期,核桃油和核桃油微胶囊的 POV 变化较缓慢,这是由于在核桃油中大量存在的生育酚具有显著的抗氧化活性,氧化速率较慢<sup>[29]</sup>。随着贮藏时间的延长,核桃油和核桃油微胶囊的 POV 逐渐增加,尤其是在 50  $^{\circ}\text{C}$  条件下,氧化速度明显加快,贮藏 18 d 时未被包埋的核桃油 POV 高达 47.2  $\text{mmol/kg}$ ,显著高于微胶囊的 3.84  $\text{mmol/kg}$ 。这是由于高温会促进核桃油中不饱和脂肪酸的氧化,提高自由基的生成速率<sup>[30]</sup>。因此,应尽量避免将核桃油和核桃油微胶囊暴露在高温环境中。与未包埋的核桃油相比,核桃油微胶囊的 POV 均显著降低,壁材阻隔了芯材与外界环境中的氧气、水蒸气接触,提高了油脂的贮藏稳定性,这些从毕会敏等<sup>[31]</sup>的数据中可以得到证实。因此,应将微胶囊产品储藏于低温环境下。

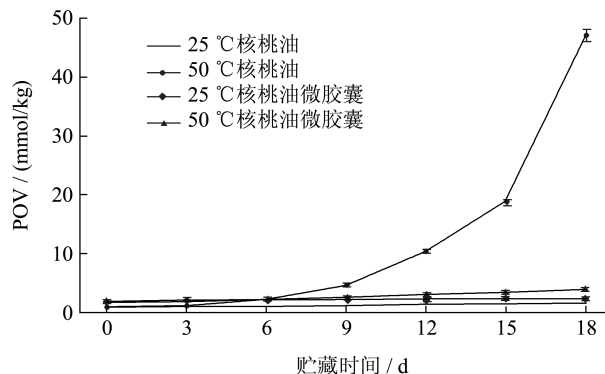


图 8 核桃油及其微胶囊在贮藏中的 POV 变化

Fig.8 Changes in POV of walnut oil and its microcapsules in storage

#### 2.4.2 核桃油微胶囊POV的氧化动力学研究及货架期预测

将核桃油及其微胶囊在储藏期间 POV 的变化值用零级反应动力学模型和一级反应动力学模型进行了线性拟合,结果如图 9、图 10 所示。可以看出,

一级反应动力学可以更好的拟合核桃油微胶囊 POV 氧化动力学，从而以一级反应动力学进行拟合及货架期预测。

从表 5 中可以看出，一级反应动力学模型的相关系数  $R^2$  高于零级反应动力学模型的  $R^2$ ，说明一级反应动力学模型更适合描述核桃油和核桃油微胶囊的氧化反应<sup>[32]</sup>。根据一级反应动力学模型的线性回归方程和 Arrhenius 经验方程，按照 GB 2716-2018 对普通植物油的 POV 限值 ( $\leq 10.0$  mmol/kg) 进行计算，得到不同条件下核桃油和核桃油微胶囊的贮藏时间。结果表明，在 25 °C 条件下，核桃油微胶囊的贮藏时间为 174 d，而未包埋的核桃油的贮藏时间为 113 d，黄芳丽<sup>[33]</sup>制备的蒜头果油微胶囊能够在 20 °C 条件下货架期从 144 d 延长至 240 d；在 50 °C 条件下，核桃油微胶囊的贮藏时间为 39 d，而未包埋的核桃油的贮藏时间仅为 12 d。根据 Vant'Hoff 经验公式<sup>[34]</sup>：反应温度每升高 10 °C，产品货架期缩短一半。因此，可以推算出，在 50 °C 条件下可以贮藏 39 d 的核桃油微胶囊，在 25 °C 条件下可以贮藏 175 d，这与通过计算得到的预测值 174 d 基本一致。这些结果说明，微胶囊化能够有效地保护油脂不受氧化损失，提高其贮藏稳定性且延长货架期。

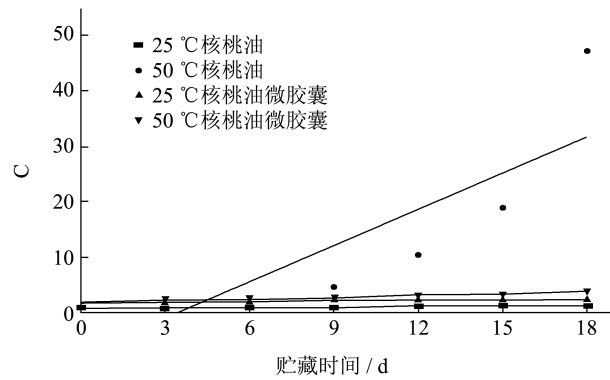


图 9 零级反应线性回归分析

Fig.9 Zero-level response linear regression analysis

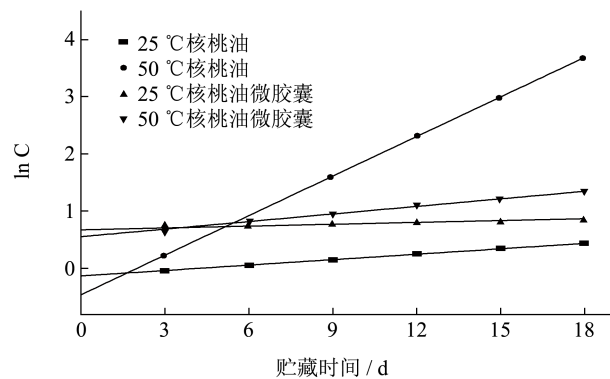


图 10 一级反应线性回归分析

Fig.10 Linear regression analysis of primary responses

表 5 贮藏试验的线性回归分析

Table 5 Linear regression analysis of storage tests

样品	零级反应回归方程	零级反应回归系数	一级反应回归方程	一级反应回归系数
25 °C核桃油	$C_1=0.039 4t+0.836 79$	$R^2=0.914 47$	$\ln(C_1)=0.032 24t-0.135 51$	$R^2=0.939 18$
50 °C核桃油	$C_2=2.170 83t-7.368 93$	$R^2=0.706 84$	$\ln(C_2)=0.230 5t-0.465 88$	$R^2=0.975 41$
25 °C核桃油微胶囊	$C_3=0.021 19t+1.960 71$	$R^2=0.916 87$	$\ln(C_3)=0.009 34t+0.676 39$	$R^2=0.920 54$
50 °C核桃油微胶囊	$C_4=0.118 33t+1.606 43$	$R^2=0.980 66$	$\ln(C_4)=0.044 85t+0.542 66$	$R^2=0.993 31$

### 3 结论

本研究利用  $\beta$ -环糊精和大豆分离蛋白作为壁材，经喷雾干燥制备了核桃油微胶囊。优化得到最佳制备条件为：超声功率 430 W，芯壁比为 1:3，固形物质量分数为 12.5 wt.%。制备的核桃油微胶囊水分含量低，溶解性好，粒径分布均匀，壁材完整，热稳定良好。货架期实验显示在 25 °C 条件下核桃油微胶囊货架期为 174 d，在 50 °C 条件下货架期为 39 d，对比未包埋的核桃油货架期分别延长了 99 d 和 27 d。研究结果为核桃油微囊产品的开发提供了技术基础，可以增加核桃油微

胶囊在食品加工中的应用潜力。

### 参考文献

- [1] MA X, HUANG C, ZHENG C, et al. Effect of oil extraction methods on walnut oil quality characteristics and the functional properties of walnut protein isolate [J]. Food Chemistry, 2024, 438: 138052.
- [2] GALUS S, KADZIŃSKA J. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 78-86.
- [3] ZIBAEENEZHAD M J, REZAEZADEH M, MOWLA A, et al. Antihypertriglyceridemic effect of walnut oil [J]. Angiology, 2003, 54(4): 411-414.
- [4] BURIN M A, FERRONATO C, AMORIM M P, et al.



- Extraction of Pecan nut (*Carya illinoensis*) oil using different techniques and its antitumor potential in human cancer cells [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 179: 105409.
- [5] GANJI A, FARAHANI I, PALIZVAN M R, et al. Therapeutic effects of walnut oil on the animal model of multiple sclerosis [J]. *Nutritional Neuroscience*, 2019, 22(3): 215-222.
- [6] ZHANG Y, WANG M, ZHANG X, et al. Mechanism, indexes, methods, challenges, and perspectives of edible oil oxidation analysis [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2023, 63(21): 4901-4915.
- [7] AKSOYLU ÖZBEK Z, GÜNÇ ERGÖNÜL P. Optimisation of wall material composition of freeze-dried pumpkin seed oil microcapsules: Interaction effects of whey protein, maltodextrin, and gum Arabic by D-optimal mixture design approach [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 107: 105909.
- [8] 李清清,余旭亚,耿树香,等.美藤果油对核桃油氧化稳定性的影响[J].*食品与发酵工业*,2020,46(1):237-242.
- [9] PEI X C, YIN F W, ZHONG X, et al. Effects of different antioxidants and their combinations on the oxidative stability of DHA algae oil and walnut oil [J]. *Food Science & Nutrition*, 2022, 10(8): 2804-2812.
- [10] XU X, LIU A, HU S, et al. Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action [J]. *Food Chemistry*, 2021, 353(15): 129488.
- [11] FERREIRA C D, NUNES I L. Oil nanoencapsulation: development, application, and incorporation into the food market [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(9): 1-13.
- [12] SINGH H, KUMAR Y, MEGHWAL M. Encapsulated oil powder: Processing, properties, and applications [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2022, 45(8): e14047.
- [13] LIN D, XIAO L, LI S, et al. Effects of fructooligosaccharide and soybean protein isolate in the microencapsulation of walnut oil [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 177: 114431.
- [14] ZHOU D, PAN Y, YE J, et al. Preparation of walnut oil microcapsules employing soybean protein isolate and maltodextrin with enhanced oxidation stability of walnut oil [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 83: 292-297.
- [15] 周鸿翔,邹聪丽,陈龙,等.核桃油微胶囊的形态结构及性能研究[J].*中国油脂*,2016,41(7):43-47.
- [16] CASANOVA F, SANTOS L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application-a review [J]. *Journal of Microencapsulation*, 2015, 33(1): 1-17.
- [17] GIMENEZ P A, BERGESSE A E, MAS A L, et al. Utilization of gallic acid-crosslinked soy proteins as wall material for chia oil microencapsulation [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023, 103(15): 7560-7568.
- [18] 张维,陈丽蕊,时孟杰,等.榛子油微胶囊的制备及其稳定性研究[J].*食品工业科技*,2022,43(2):206-214.
- [19] 孙新怡,孙清瑞,李秀波,等.富含高溶性 $\beta$ -胡萝卜素油脂体系氧化稳定性及降解动力学研究[J].*中国粮油学报*, 2024,39(1):141-147.
- [20] LABUZA T P, SCHMIDL M K. Accelerated shelf-life testing of foods [J]. *Food Technology*, 1985, 39(9): 57-64.
- [21] LEHRI D, KUMARI N, SINGH R P. Ultrasound-assisted production and characterization of rice bran lecithin-based nanoemulsions [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021, 42(9): 1368-1375.
- [22] WANG T, CHEN K, ZHANG X, et al. Effect of ultrasound on the preparation of soy protein isolate-maltodextrin embedded hemp seed oil microcapsules and the establishment of oxidation kinetics models [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 77: 105700.
- [23] LI J, HOU X, JIANG L, et al. Optimization and characterization of Sichuan pepper (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim) resin microcapsule encapsulated with  $\beta$ -cyclodextrin [J]. *LWT*, 2022, 171: 114120.
- [24] FU J J, FU D W, ZHANG G Y, et al. Oxidative stability and in vitro release behaviour of microencapsulated Antarctic krill oil and fish oil: the effect of lipid class composition [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2022, 57(12): 7634-7643.
- [25] CHEN X, YIN W, YANG D, et al. One-pot ultrasonic cavitation emulsification of phytosterols oleogel-based flavor emulsions and oil powder stabilized by natural saponin [J]. *Food Research International*, 2021, 150: 110757.
- [26] YANG S, ZHANG G, QI X, et al. Improved protective and controlled releasing effect of flaxseed oil microcapsules with glycosylated casein as wall materials [J]. *LWT*, 2024, 191: 115687.
- [27] YANG P, DU M, CAO L, et al. Preparation and characterization of emulsion-based peony seed oil microcapsule [J]. *Journal of Oleo Science*, 2020, 69(3): 219-226.
- [28] 李亚萍.山苍子精油微胶囊的制备及其在牛肉保鲜中的应用[D].长沙:中南林业科技大学,2021.
- [29] CHASQUIBOL N, ALARCÓN R, GONZALES B F, et al. Design of functional powdered beverages containing co-microcapsules of Sacha inchi *P. huayllabambana* oil and antioxidant extracts of Camu and Mango skins [J]. *Antioxidants*, 2022, 11(8): 1420.
- [30] 马芸,杨成,嘉寇特,等.奇亚籽油储藏稳定性研究及货架期预测[J].*中国粮油学报*,2022,37(12):150-155.
- [31] 毕会敏,范方宇,杨宗玲,等.纳米SiO<sub>2</sub>/大豆分离蛋白为壁材的核桃油微胶囊特性[J].*食品与发酵工业*,2020, 46(21):147-153.
- [32] MU J, HU R, TANG Y, et al. Microencapsulation of green coffee oil by complex coacervation of soy protein isolate, sodium casinate and polysaccharides: Physicochemical properties, structural characterisation, and oxidation stability [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256: 128064.
- [33] 黄芳丽.蒜头果油微胶囊的制备及其性质研究[D].柳州:广西科技大学,2021.
- [34] 常馨月,罗惟,陈程莉,等.奇亚籽油微胶囊贮藏稳定性及缓释动力学[J].*食品与发酵工业*,2020,46(9):108-114.