

# 不同制备方式的鱼油微胶囊挥发性成分 及贮藏稳定性的比较

崔婷婷, 贾爱荣, 白新峰, 史亚萍, 刘雪, 刘昌衡

(齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省科学院生物研究所, 中澳特色生物资源产业技术创新联合实验室, 山东济南 250103)

**摘要:** 本文研究了不同干燥工艺对鱼油和两种微胶囊挥发性成分以及贮藏稳定性的影响。以鱼油作为芯材, 魔芋葡甘聚糖和大豆分离蛋白作为壁材, 制备成纳米乳液后通过喷雾干燥和真空冷冻干燥工艺制备微胶囊。试验发现, 鱼油、喷雾干燥微胶囊和冷冻干燥微胶囊共鉴定出 80 种挥发性风味物质, 其中鱼油 42 种, 喷雾干燥微胶囊 41 种, 冷冻干燥微胶囊 20 种, 共有成分包括十四烷酸乙酯、9-十六碳烯酸乙酯、1-甲基-4-异丙基苯和 1-甲基-4-异丙基苯。加速贮藏实验中两种鱼油微胶囊的过氧化值(POV)增长速率均较鱼油低, 当贮藏时间达到 30 d 时, 鱼油、喷雾干燥微胶囊和真空冷冻干燥微胶囊 POV 值分别为 15.65 mmol/kg、8.89 mmol/kg 和 8.14 mmol/kg, 喷雾干燥所得鱼油微胶囊包埋率下降速率较冷冻干燥鱼油微胶囊快, 包埋率分别为 34.29% 和 40.90%。综合分析, 两种鱼油微胶囊制备方法均能够延缓鱼油氧化和掩蔽不良风味, 但冷冻干燥制备鱼油微胶囊更佳, 对制备鱼油微胶囊具有一定的参考意义。

**关键词:** 鱼油; 魔芋葡甘聚糖; 喷雾干燥法; 冷冻干燥法; 微胶囊

文章编号: 1673-9078(2020)11-236-243

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.11.0471

## Volatile Components and Storage Stability of Fish Oil Microcapsules

### Prepared by Different Methods

CUI Ting-ting, JIA Ai-rong, BAI Xin-feng, SHI Ya-ping, LIU Xue, LIU Chang-heng

(Biology Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), China-Australia Joint Laboratory for Native Bioresource Industry Innovation, Jinan 250103, China)

**Abstract:** The effects of different drying processes on volatile components and storage stability of fish oil and microcapsules were investigated. Fish oil was used as the core material, konjac glucomannan and soybean protein isolate were used as the wall material. The fish oil microcapsules were prepared by spray drying and freeze drying. The results showed that a total of 80 volatile components were identified, 42, 41 and 20 of which were detected in fish oil, spray drying microcapsule and freeze-drying microcapsules respectively. But only 4 common compounds were identified in them, including Ethyl tetradecanoate, Ethyl hexadec-9-enoate, 1-methyl-4-propan-2-ylbenzene and 2-p-Tolyl-1-propene. In accelerated storage experiments, peroxide value (POV) growth rate of two kinds of fish oil microcapsules was lower than that of fish oil. With the storage time extended to 30 d, the POV values of fish oil, spray drying microcapsule and freeze drying microcapsule were 15.65 mmol/kg, 8.89 mmol/kg and 8.14 mmol/kg, respectively. In addition, the embedding rate of spray drying fish oil microcapsule declined faster than freeze drying fish oil microcapsules, the embedding rate was 34.29% and 40.90%, respectively. Comprehensive analysis showed that the two methods could delay the oxidation of fish oil and mask the bad flavor, but freeze-drying was better, which had a certain reference significance for the preparation of fish oil microcapsules.

**Key words:** fish oil; konjac glucomannan; spray drying; freeze drying; microcapsules

引文格式:

崔婷婷, 贾爱荣, 白新峰, 等. 不同制备方式的鱼油微胶囊挥发性成分及贮藏稳定性的比较[J]. 现代食品科技, 2020, 36(11): 236-243

CUI Ting-ting, JIA Ai-rong, BAI Xin-feng, et al. Volatile components and storage stability of fish oil microcapsules prepared by different methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(11): 236-243

收稿日期: 2020-05-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0311206); 山东省自然科学基金博士基金项目(ZR2019BC050)

作者简介: 崔婷婷(1990-), 女, 博士, 研究方向: 食品生物技术; 通讯作者: 贾爱荣(1981-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 功能食品开发

鱼油包括体油、肝油和脑油三大类,作为鱼体内所有脂肪的统称,其富含多种人体所必需的多不饱和脂肪酸(Polyunsaturated fatty acid, PUFA),尤其是二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic acid, EPA)、二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic acid, DHA)、亚油酸以及花生四烯酸等,其中,EPA与DHA是水产生物所特有的脂肪酸组成成分,EPA能够降低胆固醇和甘油三酯的含量,促进体内饱和脂肪酸代谢,DHA则对脑神经和视觉神经的发育起着重要的作用<sup>[1]</sup>。然而,由于鱼油中的多不饱和脂肪酸物质含有较多的双键,对氧气、光照和热等具有极强的敏感性,因此很容易在加工以及贮存过程中发生氧化酸败,酸败后产生的多种初级和次级氧化产物又会发生断裂分解生成具有刺激性气味的酮类、醛类以及低分子脂肪酸等物质<sup>[2,3]</sup>。研究发现<sup>[4]</sup>,当鱼油贮存长达两周之后,EPA和DHA的含量分别降低了44.83%和54.21%。另外,鱼油氧化产生的氧化产物和自由基还会导致黑色素增多,引起人体的老化,促使心血管动脉粥样硬化、高血压以及癌症等疾病的发生<sup>[5,6]</sup>。因此,如何提高鱼油脂质的稳定性是目前亟待解决的问题。

大量的实验表明<sup>[7]</sup>,鱼油微胶囊化处理不仅能够降低环境因素对鱼油的氧化作用,同时还能有效地延长产品的货架期,掩盖不良风味。目前,常用的鱼油微胶囊方法包括喷雾干燥技术<sup>[8]</sup>、冷冻干燥技术<sup>[9]</sup>以及原位聚合技术<sup>[10]</sup>等,其中喷雾干燥技术的灵活性相对较高且经济成本较低,也是目前食品工业中最为常用的一种微胶囊制备技术;而经过冷冻干燥后的产品则需要研磨或粉碎后才能形成微粒状,尤其是与原位聚合技术联合使用时更需要对产品采取研磨处理。另外,冷冻干燥技术较喷雾干燥技术耗时长。与喷雾干燥产品相比,冷冻干燥所得产品的氧化稳定性更高,这可能是因为冷冻干燥过程中的温度较喷雾干燥过程低,从而抑制或延缓微生物发挥作用,达到提高产品稳定性的目的<sup>[11]</sup>。

魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan, KGM)是从魔芋块根中提取的一种具有特殊凝胶特性和流变特性的水溶性膳食纤维,具有优于明胶、琼脂和卡拉胶等常见食用胶的凝胶性、增稠性、膨胀性和持水性等化学性质<sup>[12]</sup>。大豆分离蛋白(Soy protein isolate, SPI)又名等电点蛋白,具有乳化性、保水性、黏性、胶凝性以及起泡性等诸多功能特性,在食品行业中应用范围广泛<sup>[13]</sup>。目前有关鱼油的研究大部分集中于鱼油理化性质以及微胶囊制备工艺的完善等方面,但关于KGM和SPI作为壁材对鱼油的包埋处理以及贮藏过程中理化性质的变化鲜有研究。本研究选取魔芋葡甘

聚糖和大豆分离蛋白为壁材,分别通过喷雾干燥法和冷冻法制备鱼油微胶囊,比较两种方法对制得鱼油微胶囊挥发性物质成分以及加速贮藏过程中理化性质变化的影响,为魔芋葡甘聚糖和大豆分离蛋白的应用和鱼加工副产物的综合利用提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料

魔芋葡甘露聚糖(KGM,纯度≥98%),合肥博美生物科技有限公司;大豆分离蛋白(SPI,纯度≥90%)、马铃薯淀粉(纯度≥80%),上海元叶生物科技有限公司;鱼油(30%的EPA和45%的DHA),西安新路生物科技有限公司。所有其他试剂均为分析纯。

### 1.2 主要仪器设备

FDU-2110型冷冻干燥机,日本Rikakikai公司;YC-015型实验室喷雾干燥机,上海雅程仪器设备有限公司;65 μm PDMS-DVB萃取纤维头,美国Supelco公司;Rex-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)色谱柱,日本岛津公司;JJ-1A型电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司;SG 500型实验室高剪切乳化机,上海欧河机械设备有限公司;APV-1000实验室型高压均质机,北京同和友德科技有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 鱼油微胶囊的制备

将0.45%的魔芋葡甘露聚糖、0.25%的大豆分离蛋白和0.30%的马铃薯淀粉溶解于蒸馏水中,充分溶胀后形成均匀的溶液,作为壁材,加入一定量的鱼油作为芯材,注意芯材与壁材的比例为1:4。于实验室高剪切乳化机中以10000 r/min剪切20 min,然后于实验室型高压均质机中以40 MPa的条件下乳化10 min,得到乳状液。分别采用喷雾干燥和冷冻干燥法制备微胶囊。其中喷雾干燥采用实验室喷雾干燥机制备,进气温度为200℃,出口温度为80℃,通过调节通风量,得到喷雾干燥鱼油微胶囊;将乳状液置于温度为-85℃的冷冻干燥机中干燥24 h得到冷冻干燥鱼油微胶囊。将所得样品研磨后置于干燥器中备用。

#### 1.3.2 挥发性成分分析

分别取鱼油、喷雾干燥制备的鱼油微胶囊和经冷冻干燥制备的鱼油微胶囊样品各3.0 g,迅速放入50 mL样品瓶中,锡箔纸封口后,插入65 μm PDMS-DVB萃取纤维头,于50℃下顶空取样40 min后,立即插入色谱仪器进样口(温度250℃)中,解析5 min后

取出。

色谱柱为 DB-WAX (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 柱, 载气为高纯氦气, 流速 0.8 mL/min; 程序升温: 始温 40 °C, 保持 2 min, 以 6 °C/min 升至 90 °C, 再以 2 °C/min 升至 150 °C, 然后以 10 °C/min 升至 230 °C, 保持 5 min。采用 EI 源, 70 eV, 离子源温度为 200 °C; 接口温度为 250 °C, 采用 SCAN 模式进行全扫描, 扫描范围为 30~450 *m/z*。

定性分析方法: 根据 GC-MS 分析所得质谱信息经计算机用标准 NIST08 图库检索与标准谱库对照, 得出挥发性化合物组分类; 实验所得化合物相对百分含量用峰面积归一化法计算。

### 1.3.3 鱼油微胶囊贮藏稳定性研究

将新制备的精制鱼油和两种鱼油微胶囊样品置于 60±0.5 °C 恒温箱中保存, 每隔 24 h 取样测定包埋率和过氧化值 (POV), 连续测定 7 d。

### 1.3.4 数据处理

实验进行 3 次取平均值, 采用 SPSS 13.0 对实验数据进行显著性分析, 用 Origin 9.1 软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品挥发性风味物质结果与分析

对鱼油以及微胶囊样品挥发性成分进行检测, 经计算机谱库 (NIST08) 谱库检索分析, 得到的挥发性成分总离子流图及相对百分含量见图 1 和表 1。其中, 鱼油、喷雾干燥微胶囊和冷冻干燥微胶囊共鉴定出 79 种挥发性风味物质, 其中醇类 5 种, 酮类 12 种, 醛类 14 种, 烷烃类 9 种, 烯烃类 7 种, 酯类 20 种, 其它化合物 12 种。

由表 1 中可知, 鱼油与喷雾干燥微胶囊分别检测出 41 和 44 种挥发性物质, 其中 13 种共有成分分别占鱼油与喷雾干燥微胶囊挥发性物质总量的 65.10% 和 52.92%, 主要种类为 3,5-辛二烯-2-酮, 十四烷, 9-十六碳烯酸乙酯, 甲苯, 1-甲基-4-异丙基苯, 2-壬酮, 1-辛烯-3-醇, 正辛醛, 2-正戊基呋喃, 其中 9-十六碳烯酸乙酯在鱼油与喷雾干燥微胶囊中分别占总量的 29.78% 和 0.98%, 甲苯分别占总量的 1.90% 和 17.37%。

鱼油与冷冻干燥微胶囊分别检测出 42 和 19 种挥发性物质。其中 8 种共有成分分别占鱼油与冷冻干燥微胶囊挥发性物质总量的 58.89% 和 75.67%, 主要种类为乙醇, 3-辛酮, 十四烷酸乙酯, 9-十六碳烯酸乙酯, 硬脂酸乙酯, 二十烷五烯酸乙酯, 花生四烯酸乙酯, 1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯。其中乙醇在鱼油与冷冻干燥微胶囊样品中分别占到了总量的 2.78% 和

25.03%, 十四烷酸乙酯分别占到了总量的 23.51% 和 12.90%, 9-十六碳烯酸乙酯分别占到了总量的 29.78% 和 35.46%。

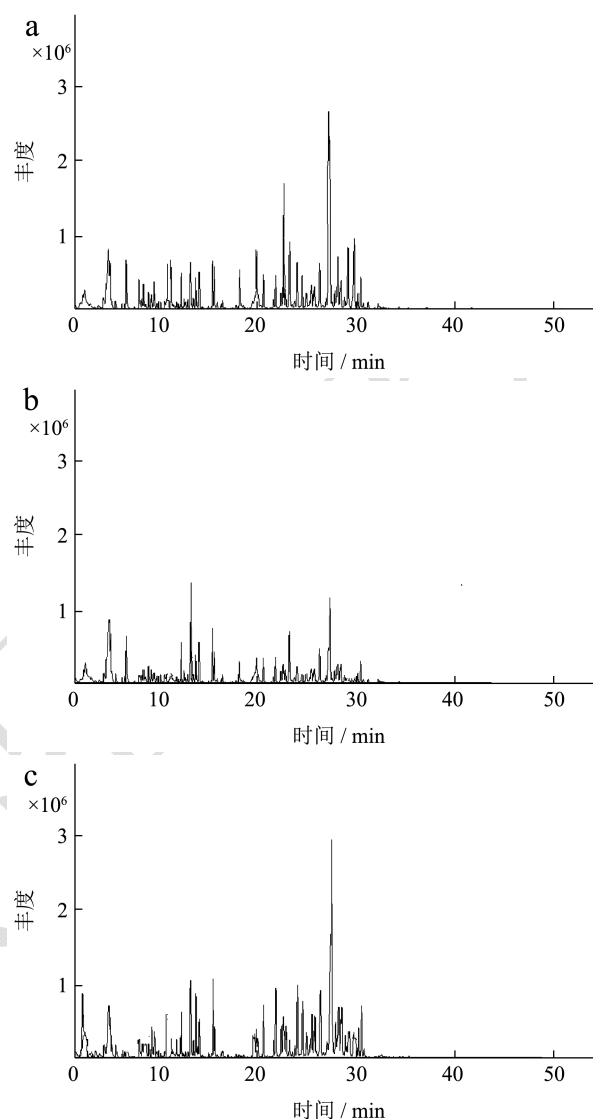


图 1 鱼油以及微胶囊样品挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion current map of volatile components of fish oil and microcapsule samples

注: a: 鱼油; b: 喷雾干燥鱼油微胶囊; c: 冷冻干燥鱼油微胶囊。

喷雾干燥微胶囊和冷冻干燥微胶囊分别检测出 44 和 19 种挥发性物质, 其中 7 种共有成分分别占喷雾干燥微胶囊和冷冻干燥微胶囊挥发性物质总量的 19.99 % 和 53.46%, 主要种类为 2-辛酮, (E,E)-2,4-庚二烯醛, 十四烷酸乙酯, 9-十六碳烯酸乙酯, 1-甲基-2-乙基苯, 1-甲基-4-异丙基苯, 1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯。其中 9-十六碳烯酸乙酯在喷雾干燥微胶囊和冷冻干燥微胶囊样品中分别占到了总量的 0.98% 和 35.46%, 十四烷酸乙酯分别占到了总量的 8.32% 和 12.90%。

鱼油和微胶囊的气味都是由各种挥发性物质共同构成的,但各物质对所呈现出的气味的贡献却是不同的。一般的,酯类物质主要呈现出果实的香味,烷烃类则会对鱼油的腥味产生一定的影响;其次,大部分的酮类化合物都会呈现出一种特殊的气味,多是由不饱和脂肪酸经过氧化反应、热降解或微生物的代谢而产生;而单纯的醛类则具有刺激性的气味;通常醇类物质则呈现出其特有的芳香气味<sup>[14]</sup>。鱼油和两种鱼油微胶囊中相同挥发性物质仅有4种,包括十四烷酸乙酯、9-十六碳烯酸乙酯、1-甲基-4-异丙基苯和1-甲基-4-异丙基苯,其中十四烷酸乙酯和9-十六碳烯酸乙酯为长链脂肪酸酯,主要表现出油脂的味道<sup>[15]</sup>。鱼油中检测出的物质大部分为酯类(61.62%),其次为烷烃类(16.53%),因此鱼油的风味比较浓郁。

此外,喷雾干燥鱼油微胶囊的挥发性成分以酮类(25.95%)、醛类(18.25%)和其他类化合物(35.94%)为主,这一现象的出现可能是因为脂肪酸在高温的作用下发生氧化以及聚合等化学方应,形成饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸,从而引起酮类和醛类物质的增多<sup>[16]</sup>,酯类化合物(10.07%)较少。冷冻干燥鱼油微胶

囊的挥发性成分以酯类(37.92%)、醇类(25.03%)和其他类化合物(14.37%)为主,之所以能够在冷冻干燥鱼油微胶囊中检测出含量较高的酯类,可能与冷冻干燥过程中温度较低有关,避免或者减低了鱼油的氧化速率。另外,在冷冻干燥鱼油微胶囊中检测出的与鱼油腥味或者哈喇味存在密切关系的酮类(0.16%)和醛类(0.08%)化合物含量均相对较低,该检测结果的变化趋势同叶繁等<sup>[17]</sup>的检测结果一致。

陈娜等<sup>[18]</sup>通过电子鼻和气质联用技术对鱼油的挥发性成分做了分析,结果发现,(E,E)-2,4-庚二烯醛和辛醛是醛类化合物的主要成分,其中(E,E)-2,4-庚二烯醛与鱼油腥味密切相关,由鱼油所含1,4-戊二烯结构的不饱和脂肪酸酯经氧化生成。同样的,在本研究中,仅喷雾干燥鱼油微胶囊中检测到了(E,E)-2,4-庚二烯醛。在其他类化合物中,喷雾干燥鱼油微胶囊中检测到了更多的杂环类化合物,如2-乙基呋喃(2.23%)、3-甲基-2-(2-甲基-2-丁烯基)-呋喃(0.31%)、六甲基环三硅氧烷(0.98%)、十六烷基环八硅氧烷(5.92%)和4-甲基-4-乙基-2-十五烷基-1,3-二氧戊环(3.65%),而鱼油和冷冻干燥鱼油微胶囊中未检出。

表1 鱼油以及微胶囊样品挥发性风味物质的分析结果

Table 1 Volatiles in fish oil and microcapsule samples

化合物类别	序号	保留时间/min	物质名称 (中文)	物质名称 (英文)	相对百分含量/%		
					鱼油	喷雾干燥 微胶囊	冷冻干燥 微胶囊
醇类	1	1.72	乙醇	Ethanol	2.78	ND	15.03
	2	3.69	2-戊烯醇	2-Penten-1-ol	ND	1.90	ND
	3	3.78	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	0.15	0.94	ND
	4	11.38	2-乙基己醇	1-Hexand, 2-ethyl-	0.39	ND	ND
	5	13.19	3,5-辛二烯-2-醇	3,5-Octadien-2-ol	ND	0.19	ND
合计/%					3.32	3.03	15.03
酮类	6	3.34	丙酮	Acetone	ND	1.78	ND
	7	3.62	1-戊烯-3-酮	1-Penten-3-one	ND	0.58	ND
	8	5.24	庚酮	Heptanone	ND	2.08	ND
	9	5.44	2-壬酮	2-Nonanone	0.49	0.61	ND
	10	5.64	环丙甲基酮	Cyclopropyl methyl ketone	ND	0.82	ND
	11	8.70	2-辛酮	2-Octanone	ND	0.45	0.12
	12	10.70	3-辛酮	3-Octanone	0.54	ND	0.04
	13	10.98	5-乙基-2-呋喃酮	5-Ethyl-2-furanone	ND	0.69	ND
	14	13.07	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one	1.14	17.19	ND
	15	13.11	2-癸酮	2-Decanone	ND	1.43	ND
	16	13.26	2-十一酮	2-Undecanone	ND	0.32	ND
	17	13.59	6-甲基-5-烯-2-庚酮	6-Methyl-5-en-2-Heptanone	0.36	ND	ND
合计/%					2.53	25.95	0.16

转下页

接上页							
	18	2.31	2-甲基-2-丁烯醛	2-Methyl-2-Butenal	ND	0.79	ND
	19	2.39	3-甲基-2-丁烯醛	3-Methyl-2-Butenal	ND	0.32	ND
	20	2.64	2-丙烯醛	2-Propenal	ND	0.39	ND
	21	3.04	2-甲基-正丁醛	2-Methylbutanal	ND	1.23	ND
	22	5.40	2-戊烯醛	2-Pentenal	ND	0.34	ND
	23	5.77	正己醛	Hexanal	0.06	3.16	ND
醛类	24	6.00	2-丁烯醛	2-Butenal	ND	0.07	ND
	25	7.80	2-己烯醛	2-Hexenal	ND	0.28	ND
	26	8.66	2-庚烯醛	2-Heptenal	ND	1.98	ND
	27	10.86	庚醛	Heptanal	ND	1.42	ND
	28	13.02	正辛醛	Octanal	0.31	0.74	ND
	29	16.17	(E,E)-2,4-庚二烯醛	(E,E)-2,4-Heptadienal	ND	3.42	0.08
	30	17.13	安息香醛	Benzaldehyde	ND	2.88	ND
	31	34.08	柠檬醛	Citral	ND	1.23	ND
合计/%					0.37	18.25	0.08
烷烃类	32	8.28	十一烷	Undecane	ND	0.34	ND
	33	8.46	十四烷	Tetradecane	2.78	0.64	ND
	34	8.93	正十五烷	Pentadecane	6.17	ND	ND
	35	9.13	正十七烷	Heptadecane	ND	ND	2.15
	36	9.87	正十八烷	Octadecane	ND	ND	2.36
	37	10.14	7-亚丙基二环庚烷	7-Propylidene Bicyclo [4.1.0]heptane	0.46	ND	ND
	38	11.28	姥鲛烷	Pristane	7.12	ND	ND
	39	12.97	四十四烷	Tetradetracontane	ND	ND	0.97
40	13.05	2,6,10-三甲基十五烷	2,6,10-Trimethylpentadecane	ND	ND	2.33	
合计/%					16.53	0.98	7.81
烯烃类	41	5.33	1,3,5-辛三烯	1,3,5-octatriene	ND	0.23	ND
	42	8.71	2,3-二甲基-1-戊烯	2,3-dimethyl-1-pentene	0.19	ND	ND
	43	9.12	(E)-3-十二烯	(E)-3-dodecene	0.23	ND	ND
	44	9.29	蒎烯	$\alpha$ -Pinene	0.93	ND	ND
	45	9.87	1-十九烯	1-Nonadecene	1.29	ND	ND
	46	10.32	$\alpha$ -水芹烯	$\alpha$ -phellandrene	0.47	ND	ND
	47	10.90	D-柠檬烯	D-Limonene	ND	ND	14.34
	合计/%					3.11	0.23
酯类	48	4.17	丁酸乙酯	Ethyl Butanoate	3.33	0.77	ND
	49	8.58	戊酸乙酯	Ethyl Valerate	0.55	ND	ND
	50	9.14	己酸乙酯	Ethyl hexanoate	1.21	ND	ND
	51	9.42	4-己烯酸乙酯	4-Hexen-3-ylacetate	0.65	ND	ND
	52	10.68	5-己烯酸乙酯	5-Hexen-3-ylacetate	0.67	ND	ND
	53	14.32	庚酸乙酯	Ethyl Heptanoate	0.51	ND	ND
	54	16.85	6-庚烯酸乙酯	Ethyl heptanoate	0.56	ND	ND
	55	19.85	辛酸乙酯	Ethyl Caprylate	1.04	ND	ND
	56	23.55	十四烷酸乙酯	Ethyl tetradecanoate	23.51	8.32	17.90

转下页

接上页							
	57	26.00	十七烷酸乙酯	Ethyl margarate	0.24	ND	ND
	58	26.74	棕榈酸乙酯	Ethyl palmitate	0.32	ND	ND
	59	27.01	3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸乙酯	Ethyl Geranate	0.98	ND	ND
	60	26.88	硬脂酸乙酯	Ethyl Stearate	0.65	ND	0.43
	61	27.58	油酸乙酯	Ethyl Oleate	1.54	ND	ND
	62	27.68	9-十六碳烯酸乙酯	Ethyl hexadec-9-enoate	29.78	0.98	35.46
酯类	63	28.05	亚油酸乙酯	Ethyl linoleate	2.43	ND	ND
	64	28.74	2-羧基己酸乙酯	Ethyl 2-Oxohexanoate	1.04	ND	ND
	65	29.05	二十烷五烯酸乙酯	Eicosapentaenoic acid ethyl ester	0.43	ND	0.65
	66	29.19	花生四烯酸乙酯	Ethyl (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-icosatetraenoate	1.15	ND	0.88
	67	31.13	7-甲基-6-十六烯酸甲酯	7-Methyl-6-Methyl (9Z)-9-hexadecenoate	ND	ND	0.19
合计					70.59	10.07	51.86
	68	3.11	乙酸	Acetic acid	ND	15.66	ND
	69	3.30	2-乙基呋喃	1-Ethylfuran	ND	2.23	ND
	70	3.47	环丙烷辛酸	Cyclopropaneoctanoicacid	ND	ND	5.82
	71	3.59	甲苯	Toluene	1.90	17.37	ND
	72	7.75	1-甲基-2-乙基苯	1-methyl-2-methylbenzene	ND	4.18	2.75
	73	8.86	1-甲基-4-异丙基苯	2-methyl-4-propan-2-ylbenzene	1.37	2.29	1.87
其它	74	11.90	2-正戊基呋喃	2-Amylfuran	0.23	0.34	ND
	75	14.99	3-甲基-2-(2-甲基-2-丁烯基)-呋喃	3-methyl-2-(2-methylbut 4-2-enyl)furan	ND	0.31	ND
	76	15.66	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-苯	2-p-Tolyl-1-propene	0.05	0.35	0.28
	77	17.42	六甲基环三硅氧烷	hexamethylcyclotrisiloxane	ND	0.98	ND
	78	19.87	十六烷基环八硅氧烷	hexadecamethylcyclooctasiloxane	ND	5.92	ND
	79	22.65	4-甲基-4-乙基-2-十五烷基-1,3-二氧戊环	4-methyl-4-ethyl-2-pentadecane-1,3-dioxolane	ND	3.65	ND
合计/%					6.88	41.49	19.66
总计/%					100	100	100

注：“ND”表示未检测出该物质。

## 2.2 鱼油及两种微胶囊贮藏过程中理化性质变化分析

### 2.2.1 过氧化值的变化

图2是加速贮藏实验中鱼油微胶囊过氧化值的变化情况。由图可以看出,鱼油的POV值随着贮藏时间的延长而不断增大,当贮藏时间延长至30d时,过氧化值达到了15.65 mmol/kg。对于冷冻干燥鱼油微胶囊来讲,其初始POV值为2.99 mmol/kg,同样的,随着贮藏时间的延长,POV值不断增大,分析其原因可能是由于鱼油中含有的大量不饱和和脂肪酸等易被氧化,当贮藏时间为30d时,过氧化值为8.14 mmol/kg。

经喷雾干燥所得鱼油微胶囊,其POV值也是随着贮藏时间的延长而逐渐增大,但POV值增大的速度明显高于冷冻干燥鱼油微胶囊,这可能是由于喷雾干燥过程中温度较高导致的<sup>[19]</sup>,当贮藏时间为30d时,POV值为8.89 mmol/kg。

彭茜等<sup>[20]</sup>人通过喷雾干燥法和冷冻干燥法制备得到鱼油微胶囊,贮藏试验结果显示,两种鱼油微胶囊与鱼油相比,过氧化值的增长速度均显著降低;周爱梅<sup>[21]</sup>等对蓝圆鲈鱼油的微胶囊做了稳定性研究,结果发现,经60℃加速氧化6d后蓝圆鲈鱼油微胶囊的过氧化值显著低于未微胶囊化鱼油,蓝圆鲈鱼油的稳定性在微胶囊化后得到显著提高。同样的,在本研究中,与鱼油相比可知,经喷雾干燥和冷冻干燥所得鱼

油微胶囊 POV 值均较低,这就表明由魔芋葡甘露聚糖和大豆分离蛋白等壁材所得微胶囊对鱼油的包埋效果较好,致密的壁材能够保护芯材不被或减缓氧化,从而明显降低鱼油的氧化进程。

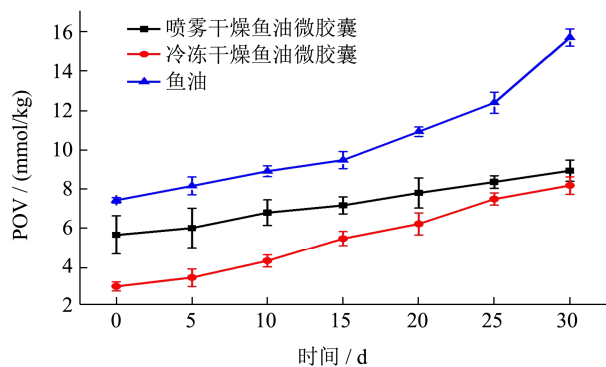


图2 加速贮藏实验中鱼油微胶囊过氧化值的变化

Fig.2 Change of peroxide value of fish oil microcapsule in accelerated storage experiment

### 2.2.2 两种胶囊包埋率的变化

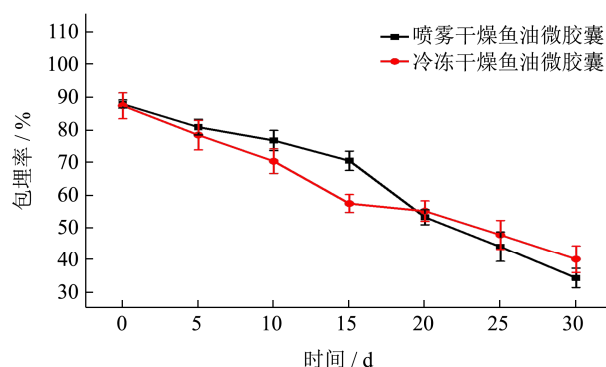


图3 加速贮藏实验中鱼油微胶囊包埋率的变化

Fig.3 Changes of embedding rate of fish oil microcapsule in accelerated storage experiment

图3是加速贮藏实验中鱼油微胶囊包埋率的变化情况。由图可以看出,在贮藏初期,喷雾干燥和冷冻干燥鱼油微胶囊包埋率分别为87.86%和87.32%,随着贮藏时间的延长,包埋率呈现出逐渐降低的趋势,这一现象可能是因为在温度较高的环境中,微胶囊的壁材逐渐被氧化,导致壁材破裂引起芯材溢出,包埋率降低<sup>[22]</sup>。其中在0~20 d时,喷雾干燥鱼油微胶囊的包埋率较冷冻干燥高,当贮藏期大于20 d后,二者则呈现出相反的状态,且当贮藏时间达到30 d时,喷雾干燥和冷冻干燥鱼油微胶囊包埋率分别为34.29%和40.90%,由此可见,喷雾干燥鱼油微胶囊在高温环境中贮藏效果较冷冻干燥鱼油微胶囊效果差。彭茜<sup>[20]</sup>等通过喷雾干燥法和冷冻干燥法制备鱼油微胶囊,对比包埋率发现分别为77.26%和63.86%,且冷冻干燥对鱼油的保护效果更好,本文的研究结果同彭茜等的研究结果一致。

## 3 结论

以魔芋葡甘露聚糖为壁材,分别以喷雾干燥法和冷冻干燥法对鱼油进行包埋,制备鱼油微胶囊。从鱼油及两种微胶囊挥发性成分来看,喷雾干燥制备的微胶囊会因高温导致酮类和醛类物质增多,从而产生较浓的鱼油腥味或者哈喇味;而冷冻干燥制备的微胶囊的风味很大程度上来源于原有鱼油,但冷冻干燥能最大程度的保持微胶囊化鱼油的风味。从加速贮藏实验结果氧化值和包埋率角度来分析,两种鱼油微胶囊的过氧化值增长速率均显著低于鱼油,由魔芋葡甘露聚糖和大豆分离蛋白等壁材所得微胶囊能够保护芯材不被或减缓氧化,单冷冻干燥所得鱼油微胶囊包埋率较喷雾干燥所得鱼油微胶囊更好。综合分析可知,两种鱼油微胶囊制备方法均能够延缓鱼油的氧化进程,同时还能够掩蔽不良的风味,其中冷冻干燥法对鱼油进行包埋效果更显著。

## 参考文献

- [1] S Smesny, B Milleit, M R Schaefer, et al. Effects of omega-3 PUFA on immune markers in adolescent individuals at ultra-high risk for psychosis-results of the randomized controlled Vienna omega-3 study [J]. *Schizophrenia Research*, 2017, 188: 110-117
- [2] 张建友,费晓文,刘建华,等.鱼油精制过程中的品质变化规律及评价[J].*现代食品科技*,2016,32(6):194-199  
ZHANG Jian-you, FEI Xiao-wen, LIU Jian-hua, et al. Evaluating variations in quality during fish oil refining [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(6): 194-199
- [3] 叶秀娟.食品中酸价和过氧化值测定方法的改进[J].*现代食品科技*,2011,27(10):285-287  
YE Xiu-juan. Improved determination methods for acid and peroxide values in foods [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2011, 27(10): 285-287
- [4] DONG, Jiao-jiao, FENG Xiao-na, ZHANG Jing-xiong, et al. Omega 3 fish oil fat emulsion preconditioning mitigates myocardial oxidative damage in rats through aldehydes stress [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2019, 118: 109198
- [5] 史豪豪,车红霞,高翔,等.短期摄食卵黄磷脂与鱼油对高脂小鼠脂质代谢的影响[J].*现代食品科技*,2017,33(7):9-16  
SHI Hao-hao, CHE Hong-xia, GAO Xiang, et al. Effects of short-term consumption of fish oil-egg-phospholipid on lipid metabolism in mice fed a high-fat diet [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(7): 9-16
- [6] F Mayyas, A Alsaheb, K H Alzoubi. The role of fish oil in

- attenuating cardiac oxidative stress, inflammation and fibrosis in rat model of thyrotoxicosis [J]. *Heliyon*, 2019, 5(12): e02976
- [7] B Başıyigit, H Sağlam, Ş Kandemir, et al. Microencapsulation of sour cherry oil by spray drying: Evaluation of physical morphology, thermal properties, storage stability, and antimicrobial activity [J]. *Powder Technology*, 2020, 364: 654-663
- [8] E Loughrill, S Thompson, S Owusu-Ware, et al. Controlled release of microencapsulated docosahexaenoic acid (DHA) by spray-drying processing [J]. *Food Chemistry*, 2019, 286: 368-375
- [9] T Marques da Silva, E Jacob Lopes, C F Codevilla, et al. Development and characterization of microcapsules containing *Bifidobacterium* Bb-12 produced by complex coacervation followed by freeze drying [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 90: 412-417
- [10] 马铁铮,赵宏亮,王静.复合凝聚法制备脂溶性食品配料微胶囊的壁材研究进展[J].食品工业科技,2016,37(13):365-369  
MA Tie-zheng, ZHAO Hong-liang, WANG Jing. Research progress in wall materials for microencapsulating lipophilic food ingredients by complex coacervation [J]. *Science and Technology of Food*, 2016, 37(13): 365-369
- [11] CHEN Qiong, ZHONG Fang, WEN Jing-yuan, et al. Properties and stability of spray-dried and freeze-dried microcapsules co-encapsulated with fish oil, phytosterol esters, and Limonene [J]. *Drying Technology*, 2013, 31(6): 707-716
- [12] S S Behera, R C Ray. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide of *Amorphophallus konjac* K. Koch in health care [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 942-956
- [13] HUANG Liu-rong, DING Xiao-na, DAI Chun-hua, et al. Changes in the structure and dissociation of soybean protein isolate induced by ultrasound-assisted acid pretreatment [J]. *Food Chemistry*, 2017, 232: 727-732
- [14] Ariyoshi G, Ito D, Saito Y. Volatile compounds and physicochemical characteristics during storage of microcapsules from different fish oil emulsions [J]. *Food & Bioproducts Processing*, 2015, 96(9): 52-64
- [15] SONG Gong-shuai, DAI Zhi-yuan, SHEN Qing, et al. Analysis of the changes in volatile compound and fatty acid profiles of fish oil in chemical refining process [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2018, 120(2): 49-57
- [16] Lu F, Bruheim I, Haugsgjerd B, Jacobsen. Effect of temperature towards lipid oxidation and non-enzymatic browning reactions in krill oil upon storage [J]. *Food Chemistry*, 2014, 157(26): 398-407
- [17] 叶繁,彭茜,李思敏,等.喷雾干燥与冷冻干燥对鱼油微胶囊品质的影响[J].渔业现代化,2019,46(3):73-82  
YE Fan, PENG Xi, LI Si-min, et al. Effects of spray-drying and freeze-drying on quality of fish oil microcapsules [J]. *Fishery Modernization*, 2019, 46(3): 73-82
- [18] 陈娜,陈小娥,方旭波,等.基于电子鼻和气质联用技术分析鱼油挥发性成分[J].中国粮油学报,2017,32(10):179-184  
CHEN Na, CHEN Xiao-e, FANG Xu-bo, et al. Analysis of volatile compounds of fish oil based on electronic nose and GC-MS [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(10): 179-184
- [19] YUAN Yang, KONG Zhi-yan, SUN Ying-en, et al. Complex coacervation of soy protein with chitosan: Constructing antioxidant microcapsule for algal oil delivery [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 75: 171-179
- [20] 彭茜.壳聚糖微胶囊对金枪鱼鱼油抗氧化作用的研究[D].杭州:浙江工商大学,2019  
Peng Xi. Study on the anti-oxidize effect of tuna oil by chitosan microcapsules [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2019
- [21] 周爱梅,杨小斌,王爽,等.蓝圆鲹鱼油微胶囊的制备工艺优化及其稳定性[J].食品工业科技,2017,38(24):181-186  
ZHOU Ai-mei, YANG Xiao-bin, WANG Shuang, et al. Preparation technology optimization and stability of microcapsule of fish oil from *Decapterus maraudsi* [J]. *Science and Technology of Food*, 2017, 38(24): 181-186
- [22] XIA Qiu-yu, WANG Bo, Akanbi T O, et al. Microencapsulation of lipase produced omega-3 concentrates resulted in complex coacervates with unexpectedly high oxidative stability [J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 35: 499-506