

海藻酸盐颗粒的制备及其在鱼油掩味中的应用

谢丽娜¹, 苏园媛¹, 夏宁宁², 齐雅静¹, 徐斌^{1*}

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013) (2. 江苏爱朋博士后科研工作站, 江苏南通 226000)

摘要: 为实现鱼油腥味的掩盖, 该研究以海藻酸钠为壁材、鱼油为芯材, 通过钙离子凝胶化制备海藻酸盐颗粒, 以包埋率为指标, 采用正交试验优化制备工艺, 并通过表征颗粒的微观结构初步探究其掩盖腥味的机制。结果表明, 海藻酸钠 2.0 wt.%、芯壁比为 1:4 (*m/m*)、氯化钙 1.5 wt.%, 海藻酸盐颗粒具有最大的包埋率 (88.02%); 通过热重分析仪发现当温度在 600 ℃ 时, 回添样品的最终质量比比对照样品 (含有鱼油的固体饮料) 高 11.23%; 感官评价结果显示, 相比对照样品, 回添样品的腥味强度降低了 19.63%, 可接受度提高了 42.86%; 红外光谱中出现的油脂特征峰 (2 924、2 854 和 1 737 cm⁻¹) 证实鱼油在海藻酸颗粒中的有效包埋, 微观结构观察到海藻酸钠与 Ca²⁺ 交联形成紧密的网状结构, 颗粒内部呈现出均匀的孔隙结构。说明优化参数下制备的海藻酸盐颗粒包埋率高, 具有较好的热稳定性, 能够很好地掩盖鱼油的腥味, 为鱼油在功能性食品中的应用提供理论依据。

关键词: 鱼油; 海藻酸钠; 掩味; 离子凝胶化

文章编号: 1673-9078(2025)10-323-330 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.1153

Preparation of Alginate Particles and Their Application in Fish Oil Taste Masking

XIE Lina¹, SU Yuanyuan¹, XIA Ningning², QI Yajing¹, XU Bin^{1*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)
(2. Jiangsu APON Postdoctoral Research Station, Nantong 226000, China)

Abstract: To mask the fishy taste of fish oil, alginate particles were prepared using calcium ion gelation, with sodium alginate as the coating material and fish oil as the core material. The preparation process was optimized through orthogonal testing, with encapsulation efficiency as the index. The microstructure of alginate particles was characterized to preliminarily explore the mechanism of fishy taste masking. The results showed a maximum encapsulation efficiency of alginate particles of 88.02% when the sodium alginate concentration was 2.0 wt.%, core-to-coating ratio was 1:4 (*m/m*), and calcium chloride concentration was 1.5 wt.%. Thermogravimetric analysis showed that at 600 ℃, the final mass ratio of the added sample was 11.23% higher than that of the control sample (solid beverage containing fish oil). In sensory evaluation, compared with that of the control sample, the fishy taste intensity of the added sample decreased by 19.63% and its acceptability increased by 42.86%. The characteristic peaks (2 924, 2 854 and 1 737 cm⁻¹) of oil in the infrared spectrum confirmed that the fish oil was encapsulated in alginate particles. Furthermore, microstructure analysis revealed that sodium alginate crosslinked with calcium ion to form a compact network and the alginate particles had a uniform pore structure. The results indicate that alginate particles prepared under the

引文格式:

谢丽娜, 苏园媛, 夏宁宁, 等. 海藻酸盐颗粒的制备及其在鱼油掩味中的应用[J]. 现代食品科技, 2025, 41(10): 323-330.

XIE Lina, SU Yuanyuan, XIA Ningning, et al. Preparation of alginate particles and their application in fish oil taste masking [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(10): 323-330.

收稿日期: 2024-07-29; 修回日期: 2024-09-29; 接受日期: 2024-10-09
基金项目: 海洋食品加工与安全控制全国重点实验室 2024 年度开放基金项目 (SKL202401)
作者简介: 谢丽娜 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: xielina1003@163.com
通讯作者: 徐斌 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养与健康, E-mail: food_oil@126.com

optimized parameters exhibited high encapsulation efficiency, good thermal stability, and effective masking of the fishy taste in fish oil, thereby providing a theoretical basis for the application of fish oil in functional foods.

Key words: fish oil; sodium alginate; taste masking; ionic gelation

鱼油是 ω -3 脂肪酸的天然来源, 其主要功效成分是二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳六烯酸 (DHA), 此外还含有维生素 A 和维生素 D 等营养物质, 具有预防心血管疾病、抗炎、抗癌等功效^[1]。但鱼油极易发生氧化, 氧化过程会产生醛类、酮类和醇类等挥发性化合物, 这些物质具有强烈的腥味, 降低了消费者对产品的接受度, 限制了鱼油在实际中的应用^[2]。如何在工业生产中掩盖鱼油腥味成为了科研人员关注的重点。

目前掩盖鱼油腥味的方法包括物理法、化学法和生物法, 但化学法和生物法在处理过程中可能会影响鱼油中的脂肪酸和其他成分的结构和稳定性, 从而影响其营养成分和功能性。面对这些局限性, 微胶囊技术在掩盖鱼油腥味中的应用近年来备受关注。微胶囊技术可以将鱼油与外界环境隔离, 将鱼油包埋于壁材中, 在保留营养成分的同时, 减少其氧化反应和腥味的产生^[3]。海藻酸钠是一种天然来源的多糖, 具有良好的成膜性、生物可降解性、生物相容性等特点, 常作为微胶囊壁材^[4]。Marcela 等^[5]将海藻酸钠作为壁材料, 通过喷雾干燥技术包埋 L-抗坏血酸, 包埋率可达 93.48%。Vasile 等^[6]将包埋鱼油的海藻酸盐颗粒应用于肉制品中, 发现海藻酸盐颗粒可以增强多不饱和脂肪酸在冷冻和烹饪过程中的稳定性。锐孔-凝固浴法是微胶囊的主要制备方法, 将芯材均匀分布于壁材溶液中, 并将混合液滴入固化液中, 通过交联凝聚形成微胶囊, 该法操作简单、工艺成本较低, 适合大规模工业化生产^[7]。但目前工业中制备的海藻酸盐颗粒大多存在包埋率低的缺点, 在实际应用中难以有效抑制鱼油腥味。因此, 如何实现海藻酸盐颗粒中鱼油的有效包埋, 对海藻酸盐颗粒在产品中的广泛应用具有重要的参考价值。

本研究基于海藻酸钠与 Ca^{2+} 的交联作用, 以海藻酸钠为壁材, 鱼油为芯材制备海藻酸盐颗粒; 基于乳液和颗粒基本性能, 以包埋率为指标, 采用正交试验优化海藻酸盐颗粒制备工艺; 将负载鱼油的海藻酸盐颗粒回添至不含鱼油的样品中, 评价海藻酸盐颗粒对腥味的掩盖效果; 并采用近红外光谱与扫描电子显微镜对颗粒的微观结构进行表征, 解析其掩盖产品腥味的机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海藻酸钠, 青岛明月海藻集团有限公司; 鱼油, 迈瑞尔; 固体饮料 (产品配料: 麦芽糊精, 牛奶蛋白, 分离乳清蛋白, 结晶果糖, 橙粉, 黄原胶, 鱼油粉末, 维生素预混料, γ -氨基丁酸, 茶叶茶氨酸等), 江苏爱朋医疗科技股份有限公司; 吐温 80, 麦克林; 无水乙醇、氯化钙等试剂, 均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器设备

BIMJ20075S303+TS303 雾化喷头, 雾的池内 (上海) 贸易有限公司; RCD-1A 高速均质乳化机, 常州市亿能实验仪器厂; Litesizer500 激光粒度仪, 奥地利安东帕有限公司; BX53-P 生物显微镜, 日本奥林巴斯有限公司; S-4800 场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; Nicolet is50 傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; TGA2 热重分析仪, 美国梅特勒-托利多国际公司。

1.3 方法

1.3.1 负载鱼油的海藻酸盐颗粒的制备

1.3.1.1 乳液的制备

参考 Doniparthi^[8]的制备方法并稍作修改。配制不同质量分数的海藻酸钠 (Sodium Alginate, SA) 溶液, 按照一定的比例加入鱼油, 加入 0.5 wt.% 的吐温 80 作为乳化剂, 搅拌均匀后以 10 000 r/min 的转速高速均质 2 min 以形成水包油乳液。其中海藻酸钠溶液分别为 1.0 wt.%、1.5 wt.%、2.0 wt.%、2.5 wt.%, 鱼油与海藻酸钠的质量比为 1:1、1:2、1:3、1:4。

1.3.1.2 海藻酸盐颗粒的制备

参考 Peniche 等^[9]和 Silva 等^[10]的方法并稍作修改。用雾化喷头将乳化液喷入氯化钙溶液中, 形成海藻酸盐颗粒。将海藻酸盐颗粒在氯化钙溶液中固化 30 min 后过滤, 将固体物质用蒸馏水洗涤 2 次, 去除表面残留的氯化钙, 再用无水乙醇洗涤 1 次, 去除表面油, 干燥得到海藻酸盐颗粒。为保证海藻酸盐颗粒的交联效果, 应配制大于等于乳化液体积的氯化钙溶

液，其中氯化钙溶液为 1.0 wt.%、1.5 wt.%、2.0 wt.%、3.0 wt.%。

1.3.1.3 回添样品的制备

对照样品即产品配方中含有鱼油的固体饮料，去除同配方中的鱼油即为不含鱼油的固体饮料。根据对照样品原配方中鱼油的占比，换算得到负载鱼油的海藻酸盐颗粒相应质量，将海藻酸盐颗粒回添至不含鱼油的固体饮料中，制备回添样品，待进一步研究使用。

1.3.2 乳液和颗粒的基本性能表征

1.3.2.1 乳液表征

乳化相体积分数^[11]：将乳液样品倒入有刻度的圆柱形玻璃管中，密封并在 25 ℃ 下保存。48 h 后测得乳液相高度和乳液总高度，根据公式乳化相体积分数（Emulsified Phase Volume Fraction, EPVF）。

$$B = \frac{H_e}{H_t} \times 100\%$$

(1)

式中：

B ——乳化相体积分数（EPVF），%；

H_e ——乳液相高度，cm；

H_t ——乳液总高度，cm。

乳析指数^[10]：将乳液样品倒入有刻度的圆柱形玻璃管中，密封并在 25 ℃ 下保存。48 h 后测得上层液体体积，根据公式计算乳析指数（Creaming Index, CI）。

$$C = \frac{V}{V_0} \times 100\%$$

(2)

式中：

C ——乳析指数（CI），%；

V ——上层液体体积，mL；

V_0 ——初始乳液体积，mL。

乳液粒径、 ζ -电位^[12]：使用激光粒度仪对乳液的液滴尺寸、 ζ -电位进行表征。在测量之前，用去离子水将新鲜制备的乳液样品稀释 100 倍。 D_{10} 和 D_{90} 分别是颗粒细端和粗端粒度指标， D_{50} 代表中位径。根据公式计算径距（Span）。

$$D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

(3)

式中：

D ——径距（Span）；

D_{10} ——累计粒度分布百分数达到 10% 时所对应的粒径；

D_{50} ——累计粒度分布百分数达到 50% 时所对应的粒径；

D_{90} ——累计粒度分布百分数达到 90% 时所对应的粒径。

1.3.2.2 颗粒表征

球形度^[13]：使用光学显微镜随机选取 10 个颗粒进行图像采集，使用 ImageJ 软件测量每个颗粒的长度和宽度，根据公式计算球形度系数（Sphericity Factor,

SF）， $SF < 0.05$ 为球形，SF 值越大表示球形形变越大。

$$G = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\max} + D_{\min}}$$

(4)

式中：

G ——球形度系数（SF）；

$D_{\max}$ ——颗粒的最大直径， μm ；

$D_{\min}$ ——颗粒的最小直径， μm 。

包埋率^[14]：称取 0.5 g 海藻酸盐颗粒样品于洁净干燥的研钵中，充分研磨至其破碎，用 30 mL 无水乙醇浸泡 10 min 后，抽滤，滤渣置于烘箱内干燥至恒重。根据公式计算包埋率（Encapsulation Efficiency, EE）。

$$E = \frac{(m_1 - m_2) \times m_3}{m_1 \times m_4} \times 100\%$$

(5)

式中：

E ——包埋率（EE），%；

m_1 ——称取海藻酸盐颗粒的样品质量，g；

m_2 ——干燥至恒重的滤渣质量，g；

m_3 ——制备样品时该批次所制备的海藻酸盐颗粒质量，g；

m_4 ——制备样品时该批次所用鱼油的质量，g。

1.3.3 负载鱼油的海藻酸盐颗粒的制备工艺优化

以海藻酸钠溶液（wt.%）、鱼油与海藻酸钠的质量比和氯化钙溶液（wt.%）为研究对象，在单因素试验结果的基础上设计正交试验，通过包埋率的测定确定海藻酸盐颗粒制备的最佳参数，因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Orthogonal test factor level table			
水平	因素 A: 海藻酸钠溶液/(wt.%)	因素 B: 芯壁比	因素 C: 氯化钙溶液/(wt.%)
1	1.0	1:2	1.5
2	1.5	1:3	2.0
3	2.0	1:4	2.5

1.3.4 颗粒的热稳定性和微观结构

1.3.4.1 热重分析

参考罗惠^[15]的方法。称取一定量的样品粉末于坩埚中，利用热重分析仪测定样品粉末的热稳定性。在恒定流量 20 mL/min 的氮气中，将样品以 10 ℃ /min 的升温速率从 30 ℃ 升温到 600 ℃，测定样品粉末的热重曲线，所得结果以质量损失百分比表示。

1.3.4.2 傅里叶变换红外光谱测定

参考 Peretz 等^[16]的方法，在 4 000~400 cm^{-1} 的波数范围内，以 4 cm^{-1} 的光谱分辨率，累计扫描 64 次，对样品进行傅里叶变换红外光谱表征。

1.3.4.3 扫描电子显微镜观察

参考 Luo 等^[17]的方法。使用扫描电子显微镜观察

负载鱼油的海藻酸盐颗粒微观结构特征,将样品使用导电胶涂在铝架上,经离子溅射喷金 4 min 后,加速电压为 1.0 kV,在不同放大倍数下拍摄具有代表性的图像。

1.3.5 样品异味与可接受度评价

对鱼油原料、负载鱼油的海藻酸盐颗粒、对照样品及回添样品的异味和可接受度进行感官评价,感官评定标准见表 2。采用无味的透明塑料杯(三位随机数编码)盛放样品。经过感官培训的 10 名评价人员(男女各半)自愿参与评价,所有评价人员需保证每个样品在 5 min 内完成评价,评定结果取 10 名评价人员打分的平均值。

表 2 感官评价标准			
Table 2 Evaluation standards of sensory index			
评价指标	等级	描述	分值
异味	1	无腥味,无酸败味	0~2
	2	腥味较弱,无酸败味或轻微酸败味	2~4
	3	有腥味,轻微酸败味	4~6
	4	腥味较重,酸败味较重	6~8
	5	腥味很重,酸败味极强	8~10
可接受度	差	腥味强烈,难以忍受	1~3
	中等	有点腥味,可以接受	4~6
	优	腥味轻微,完全无碍	7~9

1.3.6 数据统计与分析方法

采用 Excel 2010 对数据进行处理;采用 Origin 9.0 软件绘制曲线图;采用 SPSS 22.0 的 Duncan 统计分析数据之间的显著性,以 95% 置信水平 ($P<0.05$) 来说明数据间差异显著性,每组实验重复 3 次。

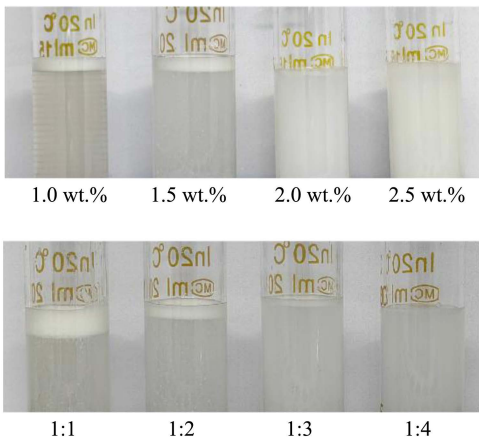


图 1 SA 溶液质量分数和芯壁比对乳液稳定性的影响
Fig.1 Effect of SA mass fraction and core-to-coating ratio on emulsions stability

2 结果与讨论

2.1 负载鱼油的海藻酸盐颗粒配方优化

2.1.1 基于乳液特性的海藻酸钠溶液质量分数及鱼油比例优化

表 3 不同乳液样品的乳析指数	
Table 3 Creaming index of emulsions	
	SA/(wt.%)
	1.0 1.5 2.0 2.5
CI/%	2.67 2.50 0.67 —
EPVF/%	4.25 3.30 1.42 —

注:“—”表示为未见明显分层。

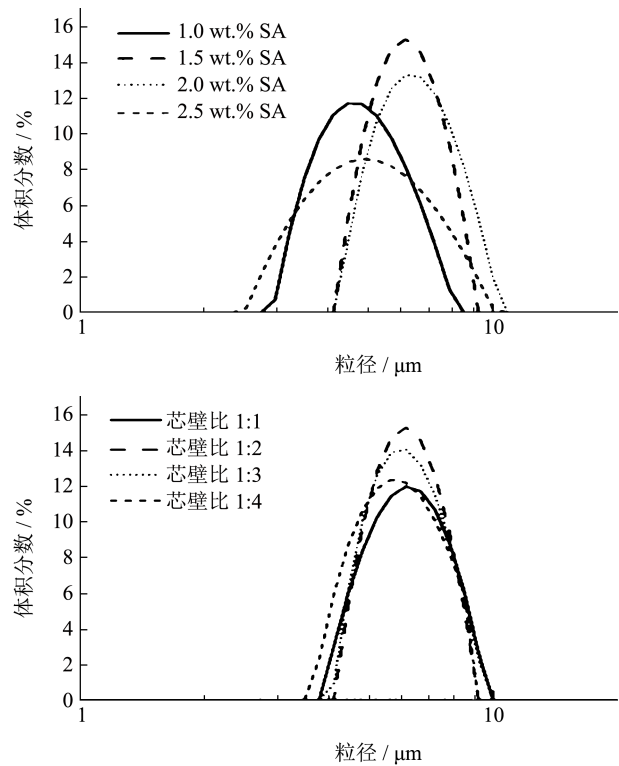


图 2 不同乳液样品的粒径分布图
Fig.2 The size distribution of emulsions

为了表征乳液的稳定性,对乳化相体积分、乳析指数进行了测定,并通过激光粒度仪分析不同样品的粒径分布差异和 ζ -电位强度。如图 1 和表 3 所示,随着海藻酸钠(SA)溶液质量分数增大、油相占比减小,两组乳液样品的乳化相体积分和乳析指数均呈现减小的趋势。在 2.5 wt.% SA 和 1:4 芯壁比下的两种乳液稳定性较好,室温静置 48 h 无分层现象。如图 2 和表 4 所示,所有的乳液样品均呈现单峰分布,其水动力学直径、径距和 ζ -电位与 SA 溶液质量分数和芯

壁比之间没有明显的线性变化规律。1.0 wt.% SA 的水动力学直径为 8.73 μm ，达到最小值；1.5 wt.% SA 的乳液径距为 0.57，显著低于其他三组 ($P<0.05$)；1.5 wt.% 和 2.0 wt.% SA 的 ζ -电位分别为 -30.89 mV、-31.75 mV，显著高于其他两组。SA 溶液相同质量分数下，芯壁比为 1:2 时的水动力学直径为 9.51 μm ，显著高于其他三组样品；芯壁比为 1:1 时乳液的径距显著大于其他三组样品， ζ -电位显著高于芯壁比为 1:3 的样品。

表 4 不同乳液样品的水动力学直径、粒径跨度和 ζ -电位

Table 4 The Hydrodynamic radius, span and ζ -potential of emulsions			
样品	水动力学直径/ μm	径距	ζ -电位/mV
1.0 wt.% SA	8.73 $\pm$ 0.83 ^A	0.72 $\pm$ 0.07 ^C	-18.20 $\pm$ 0.40 ^A
1.5 wt.% SA	9.51 $\pm$ 0.34 ^A	0.57 $\pm$ 0.07 ^D	-30.89 $\pm$ 0.54 ^C
2.0 wt.% SA	9.86 $\pm$ 1.11 ^A	1.11 $\pm$ 0.08 ^B	-31.75 $\pm$ 0.61 ^C
2.5 wt.% SA	8.74 $\pm$ 0.50 ^A	1.41 $\pm$ 0.05 ^A	-27.97 $\pm$ 0.38 ^B
芯壁比 1:1	8.51 $\pm$ 0.26 ^b	1.26 $\pm$ 0.35 ^a	-32.48 $\pm$ 0.84 ^b
芯壁比 1:2	9.51 $\pm$ 0.34 ^a	0.57 $\pm$ 0.07 ^b	-30.89 $\pm$ 0.54 ^{ab}
芯壁比 1:3	8.56 $\pm$ 0.40 ^b	0.53 $\pm$ 0.03 ^b	-29.19 $\pm$ 0.20 ^a
芯壁比 1:4	8.21 $\pm$ 0.16 ^b	0.68 $\pm$ 0.07 ^b	-30.95 $\pm$ 0.35 ^{ab}

注：当以 SA 溶液的质量分数为因素时，设定芯壁比为 1:2，吐温 80 为 0.5 wt.%；当以芯壁比为因素时，设定海藻酸钠为 1.5 wt.%，吐温为 0.5 wt.%。同列不同字母表示样品的差异显著性 ($P<0.05$)，其中大写字母表示的是不同质量分数 SA 溶液的样品差异性，小写字母代表不同芯壁比的样品差异性。

液滴尺寸、液滴之间的静电斥力、连续相的黏度、分散相与连续相的密度差均会影响乳液的稳定性^[18]。粒径跨度越接近 0，代表乳液液滴越均匀、尺寸一致性越高； ζ -电位的绝对值越高，静电斥力越大，液滴之间发生絮凝和聚集越少。1.0 wt.% SA 乳液的液滴尺寸虽然最小，但其 ζ -电位绝对值最低，导致乳液的稳定性最差，出现明显的分层现象；2.0 wt.% SA 乳液存在较大的静电斥力，稳定性较好，但随着 SA 溶液质量分数提高，乳液黏度增大，在后续制备颗粒的过程中易发生拖尾现象，球形度降低^[13,19]。李兆清^[20]也发现 SA 溶液质量分数过高 (>2.5 wt.%) 时制备的颗粒呈不规则形状。1.5 wt.% SA 乳液的粒径跨度最小，分布均匀，且 ζ -电位的结果显示出良好的静电斥力^[21] ($>|30|$ mV)，因此认为 1.5 wt.% SA 的乳液综合性能最好。SA 溶液相同质量分数下，芯壁比为 1:1 时，乳液稳定性最差，表现出明显的分层现象，其余三组的粒径径距和 ζ -电位不存在显著性差异，在乳液稳定性近似的情况下，选择油相占比较大，即芯壁比 1:2 的乳液样品为优化结果。

2.1.2 基于颗粒基本性质的氯化钙溶液质量分数优化

海藻酸钠 1.5 wt.%、芯壁比 1:2 为制备海藻酸盐颗粒的较优条件，为了进一步筛选出最佳的氯化钙溶液质量分数，对样品的球形度和包埋率进行了表征。如表 5 所示，随着 CaCl_2 溶液质量分数的增大，样品的 SF 值不存在显著性差异，包埋率呈先升高后降低的趋势。当 CaCl_2 为 1.5 wt.% 时，SF 值最小； CaCl_2 由 1.0 wt.% 提高到 2.0 wt.% 时，海藻酸盐颗粒的包埋率从 52.72% 显著提高到 64.08%，当 CaCl_2 为 3.0 wt.% 时，包埋率显著降低。

颗粒的形态影响着粉体的流动性，因此球形度的表征是有必要的，SF 值可以反应颗粒的球形度。随着 CaCl_2 溶液质量分数的改变，样品的 SF 值差异不大，这是因为 CaCl_2 溶液质量分数主要影响液滴成为固化珠时的交联程度和硬度，而海藻酸钠溶液的黏度和质量分数对液滴的球形度存在显著影响^[13]。随着 CaCl_2 溶液质量分数的增大，海藻酸盐颗粒的包埋率呈现先升高后降低的趋势，这可能是因为钙离子与海藻酸钠的交联程度逐渐增大，利于形成蛋盒结构，使油相充分分布在颗粒实现有效包埋，而过高的交联剂浓度可能会使颗粒表面快速形成致密的交联结构，不利于钙离子向内部扩散，内部交联不完全阻碍了油相在海藻酸盐颗粒内部的充分包埋，同时颗粒表面变脆，若颗粒发生破损，内部油相更易流失^[22]。韩庆娇^[23]也发现当 CaCl_2 溶液质量分数过高时，海藻酸盐颗粒内部会出现中空结构，不利于其作用效果。因此认为包埋率较高的 2.0 wt.% CaCl_2 溶液为较优的固化液质量分数。

表 5 CaCl_2 溶液质量分数对颗粒样品球形度和包埋率的影响

Table 5 Effect of CaCl_2 mass fraction on sphericity factor and embedding rate of samples		
样品	球形度系数	包埋率/%
1.0 wt.% CaCl_2	0.14 $\pm$ 0.08 ^a	52.72 $\pm$ 0.96 ^c
1.5 wt.% CaCl_2	0.12 $\pm$ 0.08 ^a	54.29 $\pm$ 0.81 ^b
2.0 wt.% CaCl_2	0.13 $\pm$ 0.09 ^a	64.08 $\pm$ 0.39 ^a
3.0 wt.% CaCl_2	0.15 $\pm$ 0.09 ^a	55.18 $\pm$ 0.41 ^b

注：设定海藻酸钠为 1.5 wt.%，芯壁比为 1:2，吐温为 0.5 wt.%。同列不同字母表示样品的差异显著性 ($P<0.05$)。

2.1.3 基于正交试验确定最佳制备工艺

极值 R 值越大，说明该因素对实验结果的影响越大。如表 6 所示，在本实验中 $R_A>R_C>R_B$ ，即影响鱼油包埋率的因素依次为海藻酸钠溶液的质量分数、氯化钙溶液的质量分数、芯壁比。通过对比均值可以得到 $A_3>A_1>A_2$ 、 $B_3>B_2>B_1$ 、 $C_1>C_2>C_3$ ，得到最佳因素水平为 $A_3B_3C_1$ ，即海藻酸钠为 2.0 wt.%、芯壁

比为 1:4、氯化钙为 1.5 wt.%。以该组合进行二次验证实验，包埋率的测定结果为 88.02%。

表 6 正交试验结果表
Table 6 Orthogonal experimental design and result

序号	因素 A	因素 B	因素 C	包埋率/%
1	1	1	1	71.62
2	1	2	2	67.03
3	1	3	3	64.16
4	2	1	2	63.69
5	2	2	3	63.67
6	2	3	1	70.40
7	3	1	3	82.36
8	3	2	1	87.24
9	3	3	2	86.28
k ₁	67.60	72.56	76.42	
k ₂	65.92	72.65	72.33	
k ₃	85.29	73.61	70.06	
R	19.37	1.06	6.36	

2.2 鱼油海藻酸盐颗粒的应用效果分析

2.2.1 热稳定性

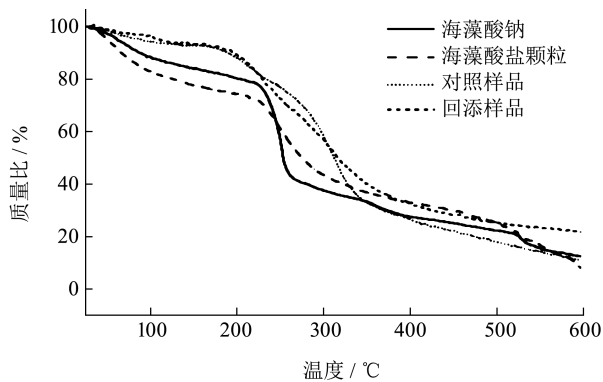


图 3 不同样品的热重分析曲线

Fig.3 Thermogravimetric analysis curves of samples

对于功能性产品，其主要功效成分可能对高温敏感，在较高温度下无法发挥出预期功能，如果产品在高温下发生分解、失水或其他质量变化，可能会影响其口感、溶解性乃至最终的产品效果。热稳定性是检测产品是否能在不同温度条件下维持质量的关键指标，通过热重分析仪测定样品质量随温度的变化，可以确定不同温度范围内发生的热分解情况，从而判断样品在高温下的稳定性。通过测定海藻酸钠、负载鱼油的海藻酸盐颗粒、对照样品和回添样品 4 种样品的热重，来反映掩味前后样品的热稳定性。

由图 3 可知，四种样品的热重曲线均可分为三个阶段，开始升温时样品质量平缓降低，随着温度的升

高质量快速下降，最后下降速率逐渐平缓。在 200 °C 以下时，负载鱼油的海藻酸盐颗粒的分解速度比海藻酸钠快，200 °C 时，海藻酸钠的质量比比海藻酸盐颗粒高 5.86%；当温度超过 200 °C，海藻酸盐颗粒的分解速度降低，海藻酸钠和海藻酸盐颗粒的质量变化趋于平缓。对照样品与回添样品在中低温阶段表现出相似的分解情况，超过 300 °C 后两者的质量比出现差异，回添样品的最终质量比比对照样品高 11.23%。

在分解的第一个阶段，物质在较低的温度下失去结合水，质量缓慢下降；随着温度的升高，样品的质量快速下降，物质的化学结构被破坏，分子开始分解并产生焦炭残留物，质量快速下降，这是分解的主要阶段；在分解的最后一个阶段，物质的剩余部分继续分解，质量变化趋于平缓。海藻酸盐颗粒在 200 °C 以下表现出较快的分解速度，主要是由于海藻酸盐颗粒中水分和鱼油易挥发成分的损失^[24]；而对照样品和回添样品在中低温阶段分解速度相对较缓，且表现出相似的分解情况，这表明此阶段负载鱼油的海藻酸盐颗粒具有良好的热稳定性，不会造成样品中鱼油易挥发成分过度损失等负面影响。Barra 等^[25]对以海藻酸钠作为壁材制备的微胶囊进行热重分析，发现在 200 °C 附近微胶囊具有良好的热稳定性。在 600 °C 时，回添样品的最终质量比高于对照样品，这说明回添样品的热稳定性略高于对照样品。因此钙离子交联法制备的负载鱼油的海藻酸盐颗粒对样品的热稳定性不会产生负面影响，具有较好的食品工业生产潜力。

2.2.2 对鱼油腥味的抑制效果

为了评价离子凝胶化对鱼油腥味的抑制效果，对鱼油原料、负载鱼油的海藻酸盐颗粒、对照样品及回添样品进行了感官评价，感官评价标准见表 2。

由图 4 可知，离子凝胶化处理能够显著抑制鱼油的腥味强度。与鱼油原料相比，海藻酸盐颗粒的腥味强度降低了约 36.67%，由“腥味较重，酸败味较重”变为“腥味较弱，无酸败味或轻微酸败味”；含有海藻酸盐颗粒的回添样品的腥味强度比对照样品降低了约 19.63%，这说明海藻酸盐颗粒能有效抑制鱼油的腥味。对照样品和回添样品中鱼油粉末的添加量较少，因此样品腥味强度的降低幅度与原料相比相对较弱。此外，负载鱼油的海藻酸盐颗粒与鱼油原料的可接受度几乎处在同一水平，说明腥味本身的可接受程度不高；回添样品的可接受度相比对照样品提高了约 42.86%，这说明钙离子凝胶化处理制备出的海藻酸盐颗粒对鱼油的腥味具有显著的抑制效果，可以为鱼油在功能性食品中的应用提供参考。

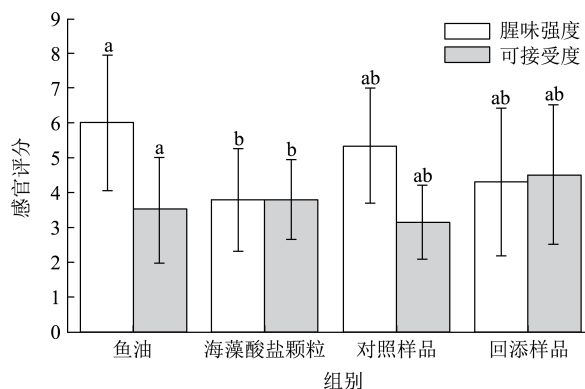


图4 不同样品的感官评价结果

Fig.4 Results of sensory evaluation of the samples

注：同一指标不同字母代表显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.3 离子凝胶化对鱼油腥味的抑制机制初探

2.3.1 Ca(II)-海藻酸盐颗粒的凝胶化作用

FT-IR 能够表征海藻酸盐颗粒形成的相互作用，从分子水平上确定样品的官能团和结构变化。如图 5 所示，海藻酸钠光谱中显示出关于羟基、羧基和羰基官能团的特征峰， $3\,213\text{ cm}^{-1}$ 为 O-H 键的拉伸振动， $1\,596$ 和 $1\,406\text{ cm}^{-1}$ 为羧酸盐离子的不对称和对称拉伸振动， $1\,024\text{ cm}^{-1}$ 为羰基的拉伸振动^[13,16]。在海藻酸盐颗粒的光谱中出现了油脂的特征峰 ($2\,924$ 、 $2\,854$ 和 $1\,737\text{ cm}^{-1}$)，脂肪酸和甘油三酯的主要化学基团甲基在 $2\,995\sim 2\,886\text{ cm}^{-1}$ 范围内，亚甲基在 $2\,886\sim 2\,783\text{ cm}^{-1}$ 范围内，酯基在 $1\,793\sim 1\,693\text{ cm}^{-1}$ 范围内^[13,26]。

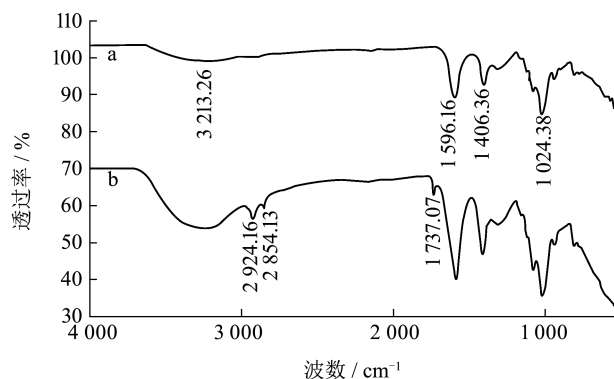


图5 海藻酸钠 (a) 和负载鱼油的海藻酸盐颗粒 (b) 的

FT-IR 光谱图

Fig.5 The FT-IR of SA (a) and alginate particles

loaded with fish oil (b)

对于海藻酸盐颗粒， $1\,596$ 和 $1\,406\text{ cm}^{-1}$ 的羧基特征吸收峰发生偏移，出现在 $1\,589$ 和 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 处，这可能是因为钙离子取代了海藻酸钠中的钠离子，阳离子的电荷密度、半径和原子量等发生了变化，使羧基周围的环境发生了改变^[16,27]； $3\,213\text{ cm}^{-1}$ 的 O-H 键向更

高的波数偏移，出现在 $3\,231\text{ cm}^{-1}$ ，这可能是因为在钙离子诱导下海藻酸钠中的两条聚糖醛酸分子链反平行排列形成蛋盒状的二聚体，二聚体进一步侧向规整堆砌形成多聚体，形成的蛋盒结构促进了分子间氢键网络的形成^[28,29]。FT-IR 光谱的精确位置和形状受到油脂的脂肪酸组成的影响，因为 FT-IR 光谱上的大多数油脂特征峰来自脂肪酸和甘油三酯的特定官能团，甘油三酯中脂肪酸比例的任何变化都可能导致峰位移。Xiao 等^[2]便是通过 FT-IR 探究了微胶囊中是否存在鱼油以及微胶囊中组分间的作用力。因此相比于海藻酸钠，海藻酸盐颗粒图谱中出现的油脂特征峰证实了鱼油在海藻酸钠中的有效包埋。

2.3.2 鱼油海藻酸盐颗粒的凝胶化程度

使用扫描电子显微镜拍下海藻酸钠和海藻酸盐颗粒的微观结构图，以便更直观的看到海藻酸钠与 Ca^{2+} 之间的凝胶化作用和程度。由图 6 可以看到原本表面光滑、结构清晰的海藻酸钠与 Ca^{2+} 发生交联后形成紧密的网状结构，颗粒内部呈现出均匀的孔隙结构，比表面积增大，凝胶化程度良好。将含有鱼油的海藻酸钠乳液喷入氯化钙溶液中，随着海藻酸钠分子与钙离子的交联形成三维网状结构，鱼油便被包埋进网状结构中的孔隙，从而实现鱼油腥味的抑制。Alkhatib 等^[30]也发现海藻酸盐颗粒能够通过离子凝胶化作用实现黑籽油的有效包埋。

孔隙结构的形状与大小受到交联条件的影响，例如钙离子浓度和交联时间。随着交联程度的增加，海藻酸盐颗粒的凝胶形貌变化可能更为显著，呈现出更加紧凑的网络结构和更为致密的孔隙结构。孔隙越小，鱼油所占空间越少，因此使用海藻酸钠凝胶化作用包埋物质时，需确定合适的交联条件，从而达到理想的凝胶化程度。

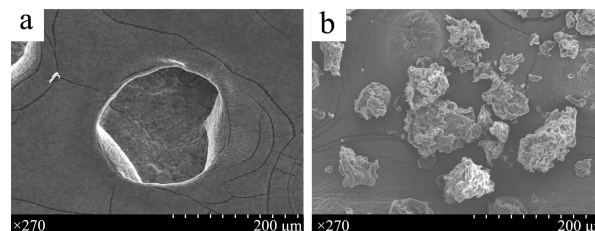


图6 海藻酸钠 (a) 和负载鱼油的海藻酸盐颗粒 (b)

的扫描电子显微镜

Fig.6 SEM images of SA (a) and alginate particles

loaded with fish oil (b)

3 结论

在优化工艺下制备的海藻酸盐颗粒能够实现鱼油的负载，减少鱼油暴露在外的表面积，降低鱼油的腥

味强度, 且具有良好的热稳定性。海藻酸钠包埋鱼油的优化工艺为海藻酸钠 2.0 wt.%、芯壁比为 1:4、氯化钙 1.5 wt.%, 优化参数下的鱼油包埋率为 88.02%。2.0 wt.% 海藻酸钠的乳化液具有良好的稳定性及黏度; 1.5 wt.% 氯化钙的海藻酸盐颗粒 SF 值最小, 更接近球形; 不同的芯壁比对包埋率的影响较小, 在最佳的海藻酸钠及氯化钙溶液质量分数下, 芯壁比 1:4 相较于芯壁比 1:3 的包埋率提高了 1.74%。优化工艺后的海藻酸盐颗粒热稳定性好, 并能显著抑制鱼油的腥味强度, 提升样品的接受度。微观结构观察到负载鱼油的海藻酸盐颗粒具有致密的网络结构, 颗粒内部存在较多均匀分布的孔隙, 红外光谱显示海藻酸盐颗粒中出现油脂特征峰 ($2\ 924$ 、 $2\ 854$ 和 $1\ 737\ \text{cm}^{-1}$), 说明鱼油分布在海藻酸盐颗粒的孔隙中, 海藻酸盐颗粒的网状结构减少了鱼油暴露在外的表面积, 从而实现鱼油腥味强度的降低。综上, 本文优化了海藻酸盐颗粒的制备工艺, 实现了鱼油在海藻酸盐颗粒中的有效负载, 为鱼油在功能性食品中的应用提供参考。

参考文献

- [1] ASSADOURIAN J N, PETERSON E D, MCDONALD S A, et al. Health claims and doses of fish oil supplements in the US [J]. *JAMA Cardiology*, 2023, 8 (10): 984-988.
- [2] XIAO S, AHN D U. Co-encapsulation of fish oil with essential oils and lutein/curcumin to increase the oxidative stability of fish oil powder [J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135465.
- [3] DE ABREU FIGUEIREDO J, DE PAULA SILVA C R, OLIVEIRA M F S, et al. Microencapsulation by spray chilling in the food industry: opportunities, challenges, and innovations [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 120: 274-287.
- [4] HAO J, YAN S, YUAN H, et al. High-strength alginate fibers wet-spun from pre-crosslinked sodium alginate solutions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 342(15): 122386.
- [5] MARCELA F, LUCÍA C, ESTHER F, et al. Microencapsulation of L-ascorbic acid by spray drying using sodium alginate as wall material [J]. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2016, 6 (1): 1-8.
- [6] VASILE F E, ROMERO A M, JUDIS M A, et al. Physicochemical, nutritional, and stability aspects of a meat product (gluteus medius) enriched with encapsulated fish oil in polyelectrolyte beads containing prosopis alba exudate gum [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2019, 12: 654-664.
- [7] RIBEIRO J S, VELOSO C M. Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: a review [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106374.
- [8] DONIPARTHI J. Novel tamarind seed gum-alginate based multi-particulates for sustained release of dalfampridine using response surface methodology [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 725-741.
- [9] PENICHE C, HOWLAND I, CARRILLO O, et al. Formation and stability of shark liver oil loaded chitosan/calcium alginate capsules [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18 (5): 865-871.
- [10] E SILVA K F C, DA SILVA CARVALHO A G, RABELO R S, et al. Sacha inchi oil encapsulation: emulsion and alginate beads characterization [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2019, 116: 118-129.
- [11] WEI Z, HUANG Q. Edible pickering emulsions stabilized by ovotransferrin-gum arabic particles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 590-601.
- [12] NISHAD J, DUTTA A, SAHA S, et al. Ultrasound-assisted development of stable grapefruit peel polyphenolic nano-emulsion: optimization and application in improving oxidative stability of mustard oil [J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127561.
- [13] ALKHATIB H, ASSADPOUR E, SABERE A S M, et al. Optimizing the encapsulation of black seed oil into alginate beads by ionic gelation [J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 328: 111065.
- [14] CHAN E S. Preparation of Ca-alginate beads containing high oil content: influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84 (4): 1267-1275.
- [15] 罗惠. 乳清蛋白-麦芽糊精微胶囊的制备及对活性物质的包埋与保护[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [16] PERETZ S, ANGHEL D F, VASILESCU E, et al. Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72: 3169-3182.
- [17] LUO T, HAO Y, WANG C, et al. Lignin nanoparticles and alginate gel beads: preparation, characterization and removal of methylene blue [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12 (1): 176.
- [18] ABISMAIL B, CANSELIER J P, WILHELM A M, et al. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 6 (1-2): 75-83.
- [19] NIU B, SHAO P, LUO Y, et al. Recent advances of electrosprayed particles as encapsulation systems of bioactives for food application [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 99: 105376.
- [20] 李兆清. 海藻酸钙基生物医用材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
- [21] CANO-SARMIENTO C, TÉLLEZ MEDINA D, VIVEROS CONTRERAS R, et al. Zeta potential of food matrices [J]. *Food Engineering Reviews*, 2018, 10: 113-138.
- [22] 邵信儒, 孙海涛, 姜瑞平, 等. 短梗五加果花色苷微球的制备及其缓释效果评价[J]. *食品科学*, 2015, 36(22): 40-45.
- [23] 韩庆娇. 海藻酸钠及其复合微球的制备、微结构调控及性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2018.
- [24] 王召. 复凝聚法制备阿维菌素B2海藻酸钠-壳聚糖包埋颗粒剂[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- [25] BARRA P A, MÁRQUEZ K, GIL-CASTELL O, et al. Spray-drying performance and thermal stability of L-ascorbic acid microencapsulated with sodium alginate and gum Arabic [J]. *Molecules*, 2019, 24 (16): 2872.
- [26] CHEN L, TIAN Y, SUN B, et al. Measurement and characterization of external oil in the fried waxy maize starch granules using ATR-FTIR and XRD [J]. *Food Chemistry*, 2018, 242: 131-138.
- [27] DAEMI H, BARIKANI M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles [J]. *Scientia Iranica*, 2012, 19 (6): 2023-2028.
- [28] CHING S H, BANSAL N, BHANDARI B. Alginate gel particles-a review of production techniques and physical properties [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57 (6): 1133-1152.
- [29] CAO L, LU W, MATA A, et al. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: a review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 242: 116389.
- [30] ALKHATIB H, MOHAMED F, AKKAWI M E, et al. Microencapsulation of black seed oil in alginate beads for stability and taste masking [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, 60: 102030.