

高载量DHA藻油微胶囊的制备及理化性质分析

胡荣海¹, 陈文荣¹, 崔绍华², 方素琼^{1*}, 万芝力^{3*}

(1. 仙乐健康科技股份有限公司, 广东汕头 515041) (2. 仙乐健康科技(安徽)有限公司, 安徽马鞍山 243000)

(3. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 为了改善二十二碳六烯酸(DHA)的氧化稳定性、感官风味, 提高其在营养健康产品的应用价值, 该研究通过分离乳清蛋白(WPI)与果胶(PEC)、阿拉伯胶(GA)、辛烯基琥珀酸酯化淀粉(OSA)的复合凝聚作用包埋DHA藻油, 并系统探究不同组成的复合凝聚体对乳液理化特性, 以及对相应配方微胶囊总油含量与表面油含量、贮藏稳定性、表观形貌等的影响。WPI-PEC复合凝聚体显著提升DHA藻油乳液稳定性, 平均粒径为362 nm, D[3,2]和D[4,3]分别为312 nm和391 nm, 并且LUMiSizer透光率指纹曲线波动小。此外, 喷雾干燥制得WPI-PEC微胶囊载油量约为50%, 表面油含量低至2.59%, SEM显示样品微观结构完整。40℃贮存3月, 过氧化值低于1 g/100 g, 感官评分高, 腥味低、风味较好。然而, GA和OSA的添加弱化WPI的乳化特性, 导致乳液粒径偏大、稳定性差, 微胶囊表面油含量高, 微观结构不完整, 贮藏稳定性差。综上, WPI-PEC复合凝聚体具有协同增效作用, 制备的藻油乳液和微胶囊稳定性好、品质高, 该研究为提升DHA藻油的应用价值奠定了基础。

关键词: DHA藻油; 微胶囊; 分离乳清蛋白; 多糖; 复合凝聚技术

文章编号: 1673-9078(2026)1-246-254

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.1.1481

Preparation and Physicochemical Characterization of Docosahexaenoic Acid Microcapsules with High Algal Oil Loading

HU Ronghai¹, CHEN Wenrong¹, CUI Shaohua², FANG Suqiong^{1*}, WAN Zhili^{3*}

(1. Sirio Pharma Co. Ltd., Shantou 515041, China) (2. Sirio Healthcare (Anhui) Co. Ltd., Ma'anshan 243000, China)

(3. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To improve the oxidative stability and organoleptic flavor of docosahexaenoic acid (DHA), and enhance its application value in nutritional and health products, DHA algal oil was encapsulated in whey protein isolate (WPI) and pectin (PEC), gum arabic (GA), and octenyl succinic anhydride-modified starch (OSA) matrix using a complex coacervation method. The effects of different complexes on the physicochemical properties of emulsions, total oil and surface oil contents, storage stability, and apparent morphology of microcapsules with corresponding formulations were systematically examined. The results showed that the WPI-PEC complex significantly enhanced the emulsion stability of DHA algal oil, with an average particle size of 362 nm, D[3,2] of 312 nm, and D[4,3] of 391 nm. In addition, the LUMiSizer transmittance fingerprint curves exhibited only minor fluctuations in

引文格式:

胡荣海, 陈文荣, 崔绍华, 等. 高载量DHA藻油微胶囊的制备及理化性质分析[J]. 现代食品科技, 2026, 42(1): 246-254.

HU Ronghai, CHEN Wenrong, CUI Shaohua, et al. Preparation and physicochemical characterization of docosahexaenoic acid microcapsules with high algal oil loading [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(1): 246-254.

收稿日期: 2024-10-08; 修回日期: 2024-12-19; 接受日期: 2024-12-23

项目基金: 汕头市精细化工企业引进科技领军人才团队及进口替代技术攻关专项资金项目(STKJ202211008)

作者简介: 胡荣海(1997-), 男, 硕士, 研究方向: 营养健康食品功能因子的稳态增效, E-mail: ronghai.hu@siriopharma.com; 共同第一作者:

陈文荣(1988-), 男, 硕士, 主管药师, 研究方向: 营养健康食品功能因子的稳态增效, E-mail: wenrong.chen@siriopharma.com

通讯作者: 方素琼(1973-), 女, 学士, 正高级工程师, 研究方向: 营养健康食品功能因子的稳态增效, E-mail: ivy.fang@siriopharma.com;

共同通讯作者: 万芝力(1987-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 植物蛋白加工与应用、功能性胶体与界面流变学, E-mail: zhiliwan@scut.edu.cn

the transmittance. Furthermore, the spray-dried WPI-PEC microcapsules exhibited an oil loading capacity of approximately 50%, a low surface oil content of 2.59%, and a complete microstructure, as revealed by scanning electron microscopy. After storage at 40 °C for 3 months, the peroxide value remained lower than 1 g/100 g, and the samples exhibited a high sensory score with a low fishy flavor. However, the addition of GA and OSA weakened the emulsification properties of WPI, resulting in emulsions with large particle sizes and lower stability, high surface oil content, incomplete microstructures, and poor storage stability of the microcapsule powder. In conclusion, the WPI-PEC complexes exhibited a synergistic effect that improved the stability and quality of DHA algal oil emulsions and microcapsules, thus laying a foundation for enhancing the application value of DHA algal oil.

Key words: docosahexaenoic acid algal oil; microcapsules; whey protein isolate; polysaccharides; complex coacervation

二十二碳六烯酸 (Docosahexaenoic Acid, DHA) 具有促进大脑发育、改善视力、降血脂及预防心血管疾病等多种重要的生理调节功能和保健作用^[1-3]。DHA 藻油 (Algae Oil) 是利用裂壶藻 (*Schizochytrium* sp.) 或吾肯氏壶藻 (*Ulkeniaamoeboida*) 或寇氏隐甲藻 (*Cryptocodinium cohnii*) 等菌种生物发酵制得的植物源性 ω -3 脂肪酸。DHA 藻油具有绿色安全、胆固醇含量低、产量大等优势, 更适用于婴幼儿配方食品、孕婴童营养强化食品和补充剂等领域, 近几年已逐渐成为科学研究的焦点, 市场规模呈快速增长态势^[4-6]。

作为一种 ω -3 多不饱和脂肪酸, DHA 藻油不溶于水, 对氧气、光和热等均较为敏感, 稳定性较差, 极易氧化变质^[7,8]; 另外 DHA 藻油的腥味等不友好风味也令消费者难以接受^[9,10]。上述问题严重限制了 DHA 藻油在食品加工领域的应用。目前, 对油脂进行微胶囊化研究较多, 但是载油量普遍低于 50%, 且大多数油脂粉载油量在 5%~35% 之间, 主要是由于壁材无法完全封装油脂, 导致粉末表面油含量高、容易氧化酸败, 影响产品货架期^[11-13]。若能开发出载油量为 50% 及以上的油脂粉末配方工艺, 将提升 DHA 藻油微胶囊的质量, 扩展其在营养健康食品的应用范围。

复合凝聚技术 (Complex Coacervation) 被认为是制备高载量油脂粉最有效的技术之一, 生物聚合物材料在特定的成分、pH、温度等条件下, 基于静电相互作用、氢键、疏水相互作用等物理作用力原理产生复合凝聚, 凝聚物在核心油脂等成分周围沉积形成, 实现活性成分的包裹^[14-16]。杨淑暖^[17]研究发现, 基于豌豆乳清蛋白-硫酸葡聚糖复合凝聚物制备的乳液在 pH 值 3~7 范围内表现出良好的乳化稳定性, 未发现油析出。Jain 等^[18]使用分离乳清蛋白 (Whey Protein Isolate, WPI) 与阿拉伯胶 (Gum Arabic, GA) 复合凝聚物封装 β -胡萝卜素, 研究发现微胶囊化 β -胡萝卜素贮存稳定性显著提升, 并且能控制活性成分在食品基质中持续释放。

在食品加工中, 蛋白质和多糖常被用作乳液递送

载体, 由于蛋白质具有良好的两亲性, 在体系中常作为乳化剂, 而多糖可修饰蛋白质构象, 降低油-水界面张力, 通过空间位阻及静电排斥协同增强乳液活性和稳定性。分离乳清蛋白 (WPI) 来源于牛乳, 营养价值高、生物相容性好, 且在乳化、凝胶、发泡等方面具有显著优势, 是一种理想递送载体^[19]。果胶 (Pectin, PEC) 是一种酸性多糖, 分子结构中含有大量的半乳糖醛酸单元, 使得果胶在水溶液中形成黏稠的网状结构, 在油水界面上形成稳定的吸附层, 可降低界面张力, 提高乳液的稳定性^[20]。此外, 果胶分子作为天然高分子多糖, 通过氢键、静电相互作用等分子相互作用与蛋白质分子缔合, 可增强微胶囊的结构密度, 提高包埋物的微胶囊化效率, 是一种理想的微胶囊壁材^[21]。阿拉伯胶 (GA) 是一种天然植物性胶体, 分子主链中 β -D-吡喃半乳糖通过 1,3-糖苷键相连接, 而侧链则通过 1,6-糖苷键相连接, 在分子结构上连有约 2% 的蛋白质, 赋予阿拉伯胶良好的乳化性、成膜性, 其常常与蛋白质复配制备油脂粉末, 可显著提高包埋物的微胶囊化效率^[22]。辛烯基琥珀酸酯化淀粉 (Octenyl Succinic Anhydride-Modified Starch, OSA) 是淀粉与辛烯基琥珀酸酐在弱碱性的条件下发生酯化反应生成的一种变性淀粉, 由于亲水性淀粉分子中引入了疏水性的辛烯基琥珀酸酐基团, 显著改善淀粉的乳化性、成膜性以及包埋能力^[23]。

在复合凝聚体系中, 蛋白质与多糖的常用的比例为 2:1, 该比例下蛋白质与多糖易发生凝聚作用形成稳定的复合凝聚体, 可改善乳液的稳定性和提高微胶囊的包埋率^[24]。Igartúa 等^[25]探讨了 WPI 与可溶性大豆多糖 (SSPS) 之间的相互作用, 并特别指出在 pH 值 4.0 时, WPI 与 SSPS 比例为 2:1, 可以获得良好的 WPI-SSPS 复合凝聚体。杨贵妃等^[26]探讨了使用乳清蛋白和 OSA 变性淀粉结合来提高纳米乳液的物理稳定性, 研究发现在 pH 值 4.0 条件下, 单独使用乳清蛋白制备的乳液粒径显著增加至 2 100 nm, 而当 WPI-OSA 淀粉比例接近 2:1 时制备的乳液粒径仅为 280 nm, 显著提

高乳液的稳定性。夏慧亭^[27]采用 WPI 和 GA 为壁材,转谷氨酰胺酶为固化剂,用复凝聚的方法制备橄榄油微胶囊,以凝聚率和吸光度、浊度为评价指标,采用单因素及响应面试验分析法对 WPI 与 GA 之间的凝聚反应进行考察,研究发现 WPI:GA 为 2:1, pH 值为 4.03 时,形成的复合凝聚体质量最佳。

基于 DHA 藻油自身易氧化的缺陷及市场发展需求,该研究拟评估几种阴离子多糖,即 PEC、GA、OSA 与 WPI 的复合凝聚体来制备 DHA 藻油微胶囊的可行性,并比较不同配方的复合凝聚体对 DHA 藻油乳液的稳定性、微胶囊表面油、贮存稳定性、微胶囊表观结构以及感官风味的影响,以期筛选最佳的蛋白-多糖复合凝聚体组合物,以提升 DHA 藻油微胶囊的品质。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

分离乳清蛋白,购于上海今莱生物科技有限公司;DHA 藻油,购于山东临沂友康生物科技公司;果胶,购于烟台帝斯曼安德利果胶股份有限公司;阿拉伯胶,购于法国 Nexira 公司;辛烯基琥珀酸酯化淀粉,购于嘉吉食品(天津)有限公司;麦芽糊精(Maltodextrin, MD),购于罗盖特(中国)营养食品有限公司;正己烷、氯化钾等化学试剂,购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

GEA Niro Soavi 高压均质机 Panda Plus 2000,德国 GEA 公司;DL410 喷雾干燥仪,日本 Yamato 公司;Mastersizer 3000 粒度分布仪,英国 Malvern 公司;Nano-ZS 纳米粒度及电位分析仪,英国 Malvern 公司;LUMiSizer 6113 稳定性分析仪,德国 LUM 公司;Seven compact 台式 pH 计,瑞士梅特勒-托利多公司;SU 8010 扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司;HH-2 型号恒温水浴锅,中国常州澳华仪器有限公司;RHS025 磁力搅拌器,德国 IKA 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 DHA 藻油乳液制备

分别配置 8 wt.% WPI、4 wt.% PEC、4 wt.% GA、4 wt.% OSA 溶液备用;将 WPI 溶液分别与纯水、PEC 溶液、GA 溶液、OSA 溶液等体积混合,形成蛋白-多糖混合物溶液,随后向体系中添加 20% 的藻油,采用高速剪切制得粗乳液,再经过高压均质得到细乳液,

最后调节 pH 值至 4.0,得到 4 种 DHA 藻油乳液样品,即 WPI、WPI-PEC、WPI-GA、WPI-OSA。

1.3.2 乳液理化性质表征

1.3.2.1 粒径分布及 ζ -电位测定

采用 Malvern Mastersizer 3000 测量乳液粒径,使用超纯水作为分散剂,其折光率为 1.33,将样品折射率设定为 1.52,吸收率设定为 0.1。将待测乳液滴加到 450 mL 超纯水中,以达到 10% 的遮光度。在 2 500 r/min 条件下搅拌,测定乳液粒径分布。将制备好的乳液按照 1:200 稀释,采用 Nano-ZS 纳米粒度及电位分析仪测定 ζ -电位。

1.3.2.2 不稳定性指数测定

采用 LUMiSizer 6113 稳定性分析仪评估 DHA 藻油乳液稳定性^[28]。取 400 μ L 待测乳液样品均匀注入到 PC 管样品皿底部,温度设定为 25 $^{\circ}$ C,离心转速为 4 000 r/min,样品的透射率的特征线每 10 s 记录 1 次,共 350 次。

1.3.3 DHA 藻油微胶囊制备

在上述制得的乳液中添加适量的麦芽糊精作为填充剂,随后进行喷雾干燥,进口温度(175 $\pm$ 5) $^{\circ}$ C,出口温度(80 $\pm$ 5) $^{\circ}$ C,进样速度 3 mL/min,喷干结束后立即收集样品并避光密封保存。

1.3.4 总油含量与表面油含量测定

1.3.4.1 总油含量测定

参考 Bakry 等^[29]方法稍作修改,将烧杯于 105 $^{\circ}$ C 烘箱中干燥 1 h,取出后于干燥器中冷却 30 min,称重 M_1 待用。将 10 mL 氨水以及 75 mL 甲醇加入至 10 g(M)微胶囊末中,涡旋 2 min。然后加入 170 mL 无水乙醚,涡旋 2 min。最后加入 170 mL 石油醚,涡旋 2 min。过滤并将滤液收集在已恒重的烧杯中,用 50 mL 石油醚冲洗过滤后剩余的粉末,在 60 $^{\circ}$ C 水浴条件下蒸发滤液中的有机试剂,最后于 105 $^{\circ}$ C 烘箱中干燥 1 h,在干燥器中冷却 30 min 后称重 M_2 。

$$C = \frac{M_2 - M_1}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

C ——微胶囊中藻油的含量, %

M ——微胶囊质量, g;

M_1 ——烧杯质量, g;

M_2 ——烘干后烧杯和残留油的质量, g。

1.3.4.2 表面油含量测定

参照林荣芳等^[12]方法稍作修改,测定 DHA 藻油微胶囊的表面油。称取 10 g 微胶囊于 250 mL 的锥形瓶,

加入 20 mL 石油醚, 振摇 1 min, 静置分层, 将上清液滤入恒重的平底烧瓶中。然后再加入 20 mL 石油醚, 振摇提取后, 滤液合并滤入平底烧瓶中。使用旋转蒸发仪蒸干溶剂, 然后放入真空烘箱, 60 ℃ 恒温 4 h 后, 取出放于干燥器中, 冷却至室温, 于万分之一电子天平上称量。

$$S = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

S ——微胶囊表面油含量, %

m_1 ——平底烧瓶加表面油的质量, g;

m_0 ——恒重后平底烧瓶的质量, g;

m ——称量的粉剂的质量, g。

1.3.5 贮藏稳定性分析

将四组不同配方的 DHA 藻油微胶囊样品分别置于 40 ℃、75% RH 的恒温恒湿加速箱贮存 3 个月, 定期取出适量的样品, 通过测定样品的过氧化值和感官评分以评价 DHA 藻油的贮存稳定性。

1.3.5.1 过氧化值测定 (POV)

每月定期从加速箱取出适量样品, 参照徐雪晗等^[30]前处理方法, 将 4 g 微胶囊添加到 25 mL 三氯甲烷中, 超声 6 min, 过滤, 用三氯甲烷洗涤并定容至 25 mL, 取 10.00 mL 测定 POV。POV 测定方法参照 GB 5009.227-2016《食品中过氧化值的测定》。

1.3.5.2 感官评价

邀请 10 名感官评价员, 对加速存贮 3 月的藻油微胶囊进行感官评价, 分别从气味 (腥味、哈喇味)、褐变度、粉末流动性方面进行评估, 分值越高表示程度越高。

1.3.6 微胶囊表观形貌分析

首先将碳性粘标签贴至铝片上, 再取适量微胶囊末平铺在碳性粘标签上, 用镊子除去表面未粘附的样品, 喷金后置于 SU8010 扫描电子显微镜中, 在 5 kV 加速电压的条件下, 取扫描电子显微镜图像。

1.3.7 数据处理

所有实验进行三次平行实验, 实验结果表示为平均值 ± 标准偏差。采用 SPSS 软件进行数据分析, $P < 0.05$ 表示数据间具有显著性差异, 图中小写字母表示数据间的差异水平。所有数据均由 Origin 2019 和 GraphPad prism 9 分析作图。

2 结果与讨论

2.1 乳液粒径分布及 ζ -电位分析

乳液的粒径和 ζ -电位值是表征乳液体系稳定性的常见指标, 一般来说乳液的粒径越小, 乳液体系越稳定, 越不易发生相分离。 ζ -电位绝对值越大, 体系中粒子静电排斥作用越强, 粒子之间聚合作用越弱, 体系越稳定。乳液粒径分布如图 1a 所示, 不同配方的藻油乳液粒径分布有显著的差异。对于 WPI 乳液样品, 乳滴呈现多峰分布, $D_x(50)$ 为 1.26 μm 位于两峰之间, $D[3,2]$ 和 $D[4,3]$ 分别为 0.22 μm 和 1.80 μm , 前后两者粒径相差约 10 倍, 表明粒径分布范围宽, 即体系中乳液粒径不均匀。WPI-PEC 是 WPI 与 PEC 复合凝聚制备的乳液样品, 乳液的粒径呈现单峰分布, 峰型符合正态分布, $D_x(50)$ 为 0.362 μm , $D[3,2]$ 和 $D[4,3]$ 分别为 0.312 μm 和 0.391 μm , 表明该体系下乳液的粒径小、均匀性好。这显示出 WPI-PEC 复合凝聚体在稳定 DHA 乳液上具有协同增效作用, 归因于 WPI-PEC 复合凝聚体在油水界面上形成了强粘弹性的界面膜^[31]。此外, WPI-PEC 形成的界面复合物可通过静电相互作用和空间位阻进一步抵抗乳滴之间的接触^[32]。Setiowati 等^[33]也发现相似现象, WPI-LMP (分离乳清的蛋白-低甲氧基果胶) 形成的复合凝聚体, 能显著提升乳液的热稳定性, 80 ℃ 加热 20 min, 室温贮存 16 d, 乳液粒径 $D[4,3]$ 仅为 0.44 μm , 远低于 WPI 乳液的 20.40 μm 。与 WPI 样品相比, WPI-OSA 样品, $D[3,2]$ 和 $D[4,3]$ 较为接近, 表明粒径范围较窄, 粒径均匀性得到改善; 但是 $D_x(50)$ 为 3.41 μm , 粒径较大。WPI-GA 样品粒径分布与 WPI-OSA 类似, 呈现单峰分布, $D_x(50)$ 为 8.88 μm , 乳液总体的粒径较大。这可能是该体系下蛋白与多糖的凝聚反应过度, 形成了不溶性的凝聚物沉淀, 导致粒径增加; 总体来看, GA 和 OSA 的添加均一定程度上弱化了 WPI 的乳化性能。

乳液的 ζ -电位如图 1b 所示, WPI 样品带正电, ζ -电位值为 19.70 mV, 绝对值小于 30 mV, 提示该乳液体系的静电稳定性一般。WPI-PEC 样品带负电, 表明果胶的加入逆转了体系的带电性, 且 ζ -电位值为 -34.97 mV, 绝对值大于 30 mV, 表明该体系下乳液粒径静电排斥力较大, 利于维持乳液的胶体稳定状态。WPI-GA 和 WPI-OSA 样品 ζ -电位值分别为 -15.36 mV

和 12.30 mV, 表明粒子的静电排斥力较小, 容易导致乳液发生絮凝、聚结等失稳现象。

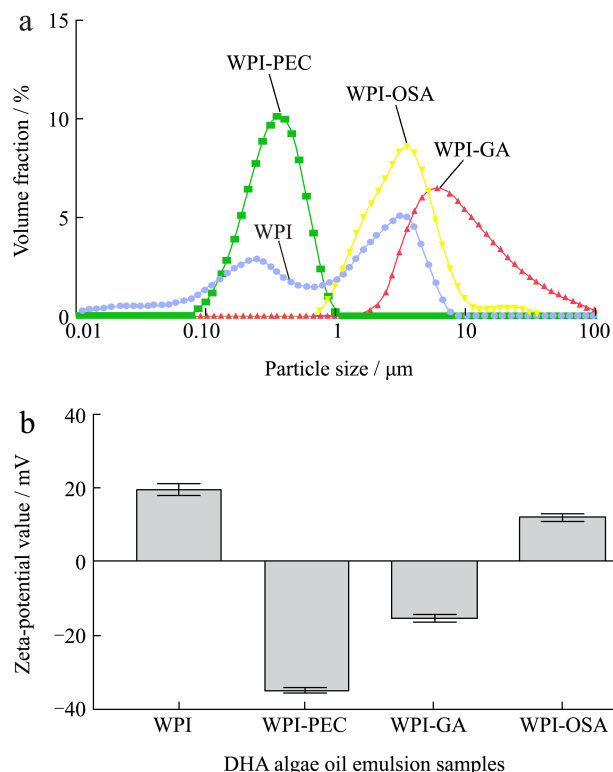


图 1 DHA 藻油乳液粒径分布图 (a) 和 ζ -电位图 (b)

Fig.1 Particle size distribution (a) and Zeta-potential (b) of DHA algal oil emulsion

2.2 乳液稳定性分析

LUMiSizer 分析仪是通过离心和透光率表征乳液的稳定性。随着离心的开始, 体系中的液滴开始迁移, 样品的透光率随之发生变化, 从而形成样品特定的指纹图谱, 经过软件综合分析, 设备给出不稳定系数反应乳液的稳定性, 不稳定系数越大, 体系越不稳定^[34]。图谱中红线表示初始状态样品的透光率, 绿线表示最终状态, 谱线的波动越大表示乳液越不稳定, 趋向于相分离。如图 2a 所示, 不同配方的藻油乳液不稳定系数具有显著差异, 其中 WPI-PEC 乳液最稳定, 不稳定系数仅为 0.016, 其次是 WPI 乳液, 不稳定系数为 0.136, 再次是 WPI-OSA 乳液, 不稳定系数为 0.363, 稳定性最差的是 WPI-GA 乳液, 不稳定系数为 0.696。

图 2b 为 4 个样品对应的指纹图谱, 对于 WPI 样品, 在离心前半段时间, 体系处于较为稳定状态, 透光率变化不显著; 在离心的中后期, 大量的乳滴向上迁移, 逐渐出现水相和油相的分离。与 WPI 相比, WPI-PEC 样品图谱波动小, 离心过程中透光率无明显变化, 曲线基本重叠, 表明该体系下未出现相分离, 乳液维持稳定的状态。一方面, 由于 WPI-PEC 乳液体系的静电

排斥力大, 界面膜机械性较强, 带电乳滴之间不易发生接触, 从而维持乳液的稳定 (图 1b); 周中玉^[35]也发现相似的现象, 与 WPI 相比, 分离乳清蛋白-果胶复合物提高乳液体系的静电斥力, 乳液的稳定性由 95 min 提升至 150 min。另一方面, 样品的乳滴粒径小, 且果胶添加赋予乳液更好的粘稠性, 一定程度上也有效减缓乳滴离心过程的迁移速度 (图 1a)。郑键欣等^[36]报道相似现象, 选取大豆分离蛋白、酪蛋白酸钠、豌豆蛋白作为模板考察乳液稳定性, 研究发现豌豆蛋白特医乳液粘度是酪蛋白乳液的 10 倍, 高速离心, 前者油析缓慢, 不稳定性系数比后者小 15 倍。此外, 与 WPI 相比, WPI-GA 和 WPI-OSA 样品相分离的时间更早, 透光率曲线更加稀疏, 表明乳滴的迁移速率更加迅速, 呈现的图谱波动性更剧烈。这表明在 WPI 体系中添加 GA 或 OSA, 不利于 DHA 藻油乳液体系的稳定, 与图 1 结果分析一致。

因此, 不同配方蛋白与多糖复合凝聚体对藻油乳液的稳定性有明显差异, 主要归因于多糖对蛋白构象的修饰效果的不同。在复合凝聚体系中, PEC 的高密度的负电荷诱导 WPI 分子构象展开, 促进 WPI 迅速吸附在油水界面上进行分子重排和再定向, 与邻近的 PEC 分子发生静电相互作用、疏水相互作用、氢键等分子相互作用, 形成粘弹性分子膜, 依靠 WPI-PEC 复合凝聚体的空间位阻和静电斥力, 抵抗体系的机械应力而维持体系稳定性^[37]。在 WPI 体系中, 添加的 GA 可能会在蛋白质表面形成覆盖层, 阻止蛋白质分子之间的有效相互作用, 从而降低蛋白质的乳化活性, 此外 WPI-GA 形成的复合凝聚体静电斥力较小, 不足以维持体系的稳定^[38]。在 WPI 中添加 OSA 淀粉, 主要起到静电屏蔽效应, 减少蛋白质分子间的静电斥力, 表现出更低的 ζ -电位值, 导致乳滴趋于聚集, 降低乳液体系的稳定性。

2.3 DHA 藻油微胶囊载油量与表面油

微胶囊的藻油含量如图 3a 所示, 可以看到, 四个体系的微胶囊样品藻油含量无显著差异, 载油量高达 50%。表面油含量如图 3b 所示, 可以看出, WPI 与不同多糖制备的微胶囊表面油含量具有显著差异。其中, WPI 样品的表面油含量高达 12.11%, 而 WPI-PEC 样品表面油含量仅为 2.59%, 表明 WPI-PEC 复合凝聚体系有效提高了 DHA 藻油的包埋率, 显著降低了表面油含量。传统的油脂微胶囊芯壁材比例通常小于 1:2, 即常规载油量小于 33%, 主要归因于微胶囊化壁材的乳化活性和稳定性较差, 微胶囊无法承载高含量的油脂, 导致表面油含量偏高^[12]。WPI-PEC 的复合凝聚作

用协同提升 DHA 藻油乳化活性和稳定性，喷雾干燥制得 DHA 藻油微胶囊载油量可提升至 50%，表面油含量低于 3%。一方面是由于 WPI-PEC 复合凝聚体能在油水界面形成稳定的弹性界面膜，提升乳液稳定性；另一方面由于 PEC 良好的成膜和凝胶特性，在喷雾干燥过程中有利于快速形成膜，较快的成膜速度有利于减缓油滴向表面扩散，从而降低微胶囊的表面油含量。对于 WPI-GA 样品，其表面油含量为 16.00%，表明该体系下 WPI-GA 未能有效的包埋 DHA 藻油，归因于该体系较差的乳液稳定性（如图 2），在喷雾干燥过程

中脱水、高温等条件下，加剧了乳液的破乳，导致表面油含量增加。与 WPI 相比，WPI-OSA 样品表面油含量有所下降，包埋效果有所提升，这可能是 OSA 具有良好的玻璃体结构，在喷雾干燥过程中具有良好的成壳和支撑作用，减缓高温脱水诱发微胶囊结构坍塌。Mu 等^[11]也发现相似的规律，使用壳聚糖和 OSA 淀粉制备藻油微胶囊，结果显示 OSA 淀粉的引入显著提高了微胶囊化的效率和氧化稳定性，并且当壳聚糖与 OSA 淀粉的质量比为 1:3，藻油的微胶囊效率高达 93.13%。

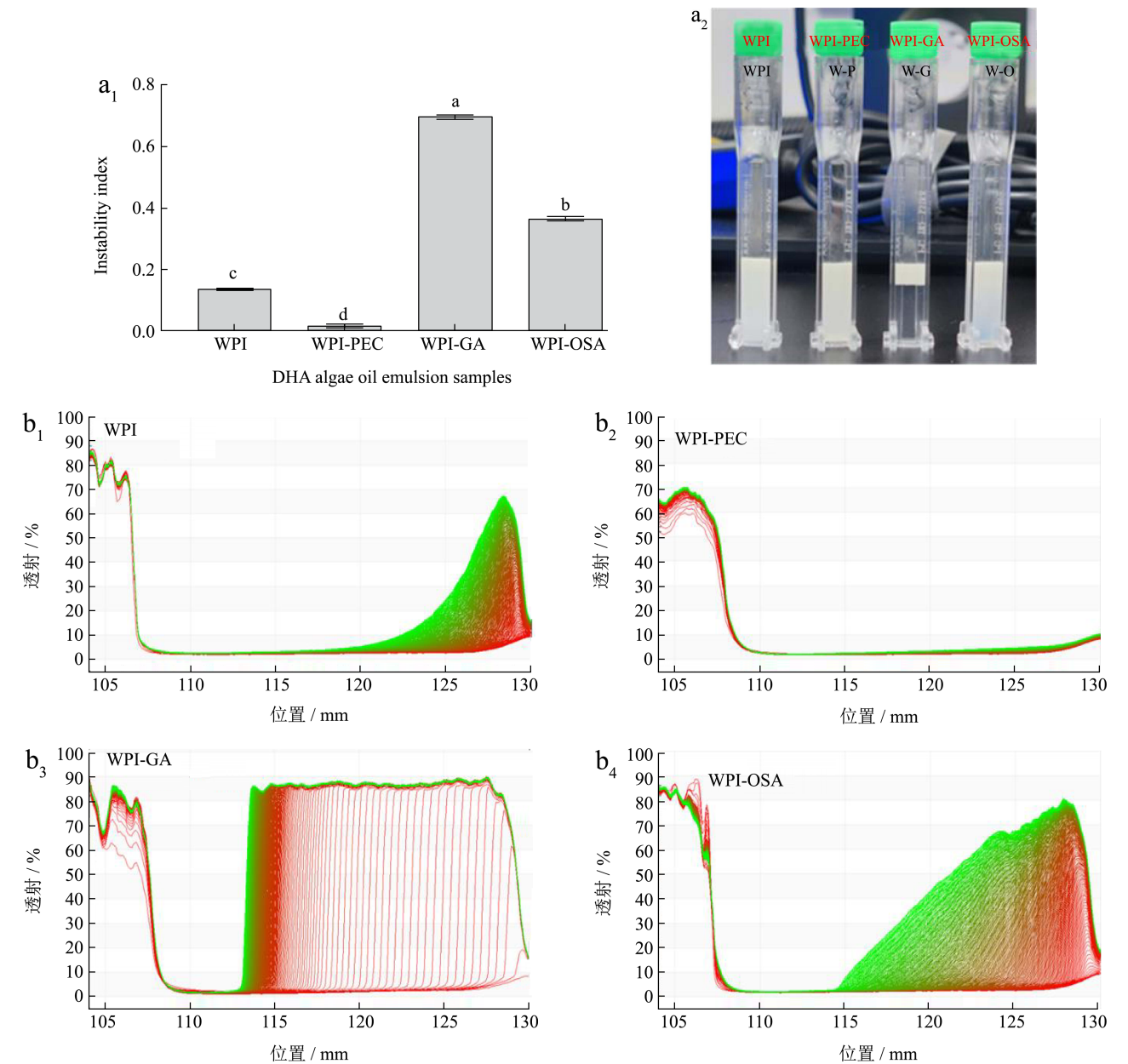


图 2 DHA 藻油乳液不稳定系数图 (a₁)、外观图 (a₂) 和离心稳定性指纹图谱 (b)

Fig.2 Instability coefficient bar chart (a₁), appearance (a₂) and centrifugal stability fingerprint (b) of DHA algal oil emulsion

注：图中柱上不同小写字母表示分离乳清蛋白与不同多糖制得乳液的不稳定性系数的显著性差异水平 ($P<0.05$)。

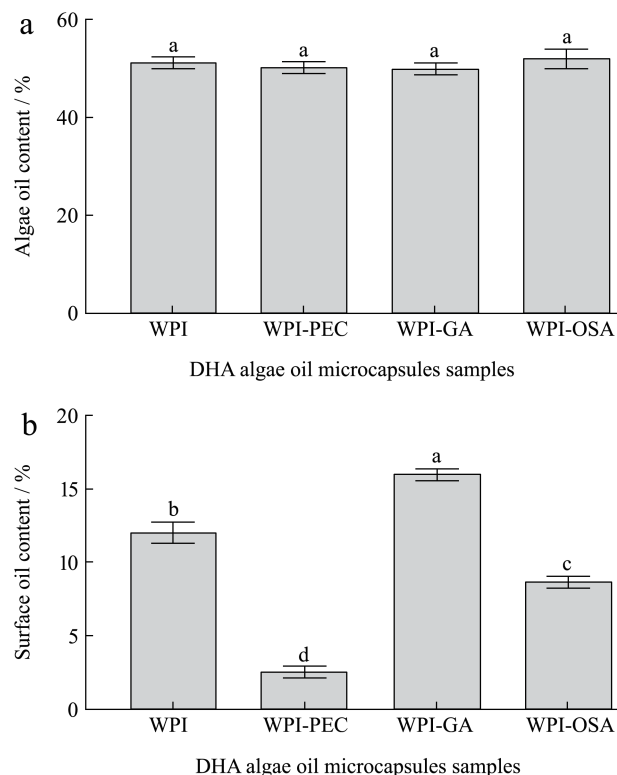


图3 微胶囊藻油含量 (a) 和表面油含量 (b)

Fig.3 Algae oil content (a) and surface oil content (b) of microcapsule powder

注：不同小写字母表示分离乳清蛋白与不同多糖制备的微胶囊表面油含量具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

2.4 贮存稳定性分析

DHA 藻油为 Ω -3 脂肪酸, 极易发生氧化酸败, 过氧化值常用于表征脂质的初级氧化程度^[39]。如图 4a 所示, 随着贮存时间的增加, 不同体系制备的微胶囊的过氧化值均不断提高; 贮存前期 (0~1 月) 过氧化值增加较为缓慢, 主要是由于藻油中含有抗坏血酸棕榈酸酯, 减缓脂质的氧化作用, 而随着贮存不断进行, 抗氧化物质被消耗, 氧化作用加剧, 过氧化值迅速增加。与 WPI 微胶囊相比, WPI-OSA 和 WPI-PEC 微胶囊过氧化值均下降, 尤其是 WPI-PEC 微胶囊, 贮存 3 个月后的过氧化值仅为 0.54 g/100 g, 表明 WPI 与 PEC 的复合凝聚体有效提升 DHA 藻油微胶囊的氧化稳定性, 主要是由于该配方制备的微胶囊结构完整致密, 包埋率高, 微胶囊的屏障作用强, 有效阻隔外界氧气等有害因素对 DHA 藻油的破坏。Song 等^[40]以 OSA-MD 为壁材通过喷雾干燥法制备藻油微胶囊, 发现制备的藻油微胶囊包封率越高, 微胶囊结构越完整, 贮存过程中过氧化值越低, 比如最佳工艺配方微胶囊封装率 98%, 25 °C 贮存 30 d, 过氧化值约 1.26 g/kg。相较于 WPI 微胶囊, WPI-GA 微胶囊的过氧化值增加,

为 4.82 g/100 g, 主要是由于 WPI-GA 乳化性能较差, 微胶囊表面油含量较高, 导致氧化作用剧烈。

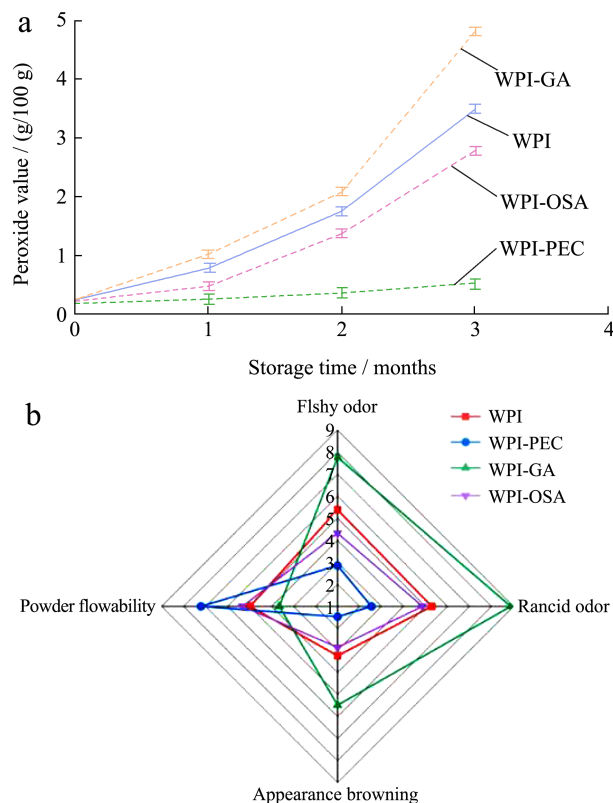


图4 藻油微胶囊贮存期间过氧化值变化 (a) 和感官评分图 (b)

Fig.4 Peroxide value during storage (a) and sensory evaluation score graph (b) of algal oil microcapsules

图 4b 为 DHA 藻油微胶囊贮存结束后的感官评分图, 从腥味、哈喇味、褐变度、流动性 4 个维度评价微胶囊的整体状态。腥味、哈喇味、褐变度排序一致, 从高到低分别为: WPI-GA 微胶囊 > WPI 微胶囊 > WPI-OSA 微胶囊 > WPI-PEC 微胶囊, 这表明包埋率越高, 表面油含量越低, 微胶囊的物理屏障作用越强, 相应微胶囊的腥味渗透性就越弱, 抑制氧化酸败作用越显著, DHA 藻油高温褐变反应也越缓慢。微胶囊末流动性从高到低排序为: WPI-PEC 微胶囊 > WPI-OSA 微胶囊 > WPI 微胶囊 > WPI-GA 微胶囊。这些结果表明由 WPI-PEC 复合凝聚体制得的高载量 DHA 藻油微胶囊品质较好, 有效提升了 DHA 藻油的稳定性, 可延长 DHA 藻油微胶囊产品的货架期。

2.5 DHA 藻油微胶囊表观形貌

不同稳定体系制备的 DHA 藻油微胶囊的扫描电子显微镜照片如图 5 所示, 可以看到, 微胶囊总体呈现球形或半球形结构。对于 WPI 样品, 微胶囊颗粒之间存在黏连、团聚等现象, 这与其较高的表面油含量有关。此外, 微胶囊表面存在孔洞、碎片, 颗粒结构

不完整,这可能是由于单独 WPI 形成的界面膜机械强度较弱,在喷雾干燥过程水分的闪蒸导致颗粒结构的破碎,从而大大削弱微胶囊对 DHA 藻油的保护^[41]。WPI-GA 样品与 WPI 类似,微胶囊表面均出现孔洞,物理屏障作用减弱。相比而言,可以看到, WPI-PEC 微胶囊颗粒分散性较好,表面未观察到空隙,颗粒结构完整、致密,表明 WPI 与 PEC 形成的复合凝聚体能稳定附着在藻油表面,形成致密的囊层结构,有利于发挥微胶囊的物理屏障作用,这也解释了 WPI-PEC 的微胶囊体流动性好,且具有更好的氧化稳定性。Hu 等^[42]也发现相似的规律,在大豆分离蛋白微胶囊中添加果胶,可改善微胶囊的表面形貌,赋予了微胶囊更加致密、完整的结构。对于 WPI-OSA 样品,微胶囊粒径均匀性较差,存在较多的微胶囊小颗粒,颗粒间存在一定程度的黏连、团聚现象,但是微胶囊结构较完整,微胶囊表面未发现孔洞、缝隙。

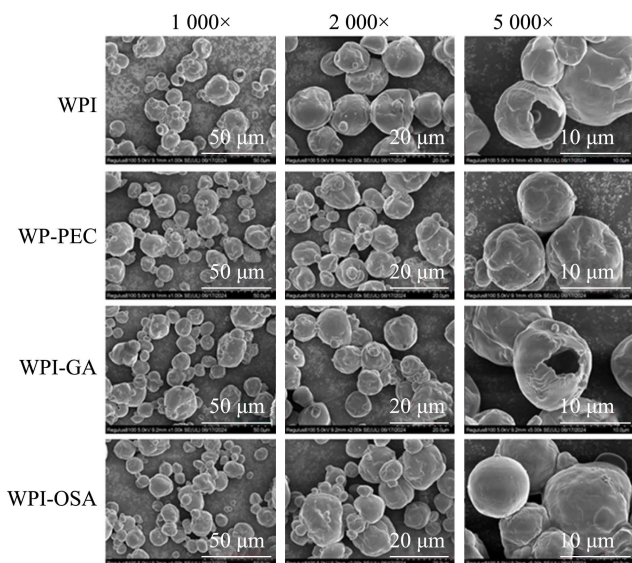


图 5 DHA 藻油微胶囊扫描电子显微镜图

Fig.5 Scanning electron micrograph of DHA algal oil microcapsules

综上,不同配方的 DHA 藻油微胶囊贮存稳定性与感官风味差异,主要归因于相应配方乳液的理化特性和微胶囊的结构特征。WPI-PEC 乳液体系稳定性好、粒径均匀,制得的微胶囊结构完整、致密,呈现低的表面油含量和过氧化值,以及良好的感官风味。然而, WPI-GA 和 WPI-OSA 乳液样品体系稳定性较差、乳滴粒径大,制得的微胶囊存在空洞、缝隙、机械强度较差,导致更高的表面油含量和过氧化值,感官风味差,贮存稳定性不佳。在未来研究仍需进一步探究蛋白-多糖复合凝聚体的最佳反应条件并阐明其中的机理,以期获得更优的配方工艺,制备出载油量更高、表面油含量更低的微胶囊,拓宽 DHA 藻油产品的应用场景。

3 结论

为了改善 DHA 氧化稳定性和感官风味,扩展其应用价值,该研究选用 WPI 与 PEC、GA、OSA 的复合凝聚体负载高含量的 DHA 藻油,探究不同复合凝聚体对 DHA 藻油乳液及微胶囊稳定性的影响。该研究发现 WPI-PEC 复合凝聚体显著改善 DHA 藻油乳液的性质,乳液粒径小且均匀;并且乳液不分层,透光率指纹曲线波动小。通过喷雾干燥制得的 WPI-PEC 微胶囊载油量高,表面油含量较低、微观结构完整;贮藏稳定性好,40℃下贮存 3 月过氧化值低于 1 g/100 g,且感官风味好,腥味小、无明显哈喇味。然而,GA 和 OSA 的添加弱化了 WPI 的乳化性,导致相应配方的乳液和微胶囊质量较差。该研究表明, WPI-PEC 复合凝聚体具有协同作用,制备的乳液及微胶囊稳定性好、品质高,有望作为核心配料应用于营养健康产品的开发。

参考文献

- [1] CLEMENS S V. Importance of EPA and DHA blood levels in brain structure and function [J]. *Nutrients*, 2021,13(4): 1074.
- [2] CARDOSO C, AFONSO C, BANDARRA M N. Dietary DHA and health: cognitive function ageing [J]. *Nutrition Research Reviews*, 2016, 29(2): 281-294.
- [3] ERHARDT R, CARDOSO R B, MEYER J B, et al. Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids: Are they beneficial for physical and cognitive functioning in older adults? [J]. *The Journal of Nutrition, Health & Aging*, 2020, 25(4): 1-8.
- [4] 陈柏慧,田方,蔡路昀.藻油DHA微胶囊制备及稳态化递送技术研究进展[J].*中国食品学报*,2024,24(7):414-424.
- [5] 黄淑婷,李宏新,于越,等.DHA藻油的生理功能及在食品中复配协同应用的研究进展[J].*食品工业科技*,2023,44(6):468-476.
- [6] 何东平,江小明,胡传荣,等.利用海洋微藻生产二十二碳六烯酸的研究进展[J].*中国油脂*,2022,47(11):115-120.
- [7] ZHOU L, LIU Y, LI Y, et al. Pickering emulsion stabilized by glycosylated whey protein isolate complexed with chitoooligosaccharide for the improving stability of delivery and bioaccessibility of DHA [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 151: 109858-109870.
- [8] 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.
- [9] 夏可心.橘皮粉对藻源DHA富集鹌鹑蛋的去腥效果及机制初探[D].阿拉尔:塔里木大学,2023.
- [10] MIYASHITA K, UEMURA M, HOSOKAWA M. Effective prevention of oxidative deterioration of fish oil: focus on flavor deterioration [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2018, 9(1): 209-226.
- [11] MU H Y, SONG Z X, WANG X, et al. Microencapsulation of algae oil by complex coacervation of chitosan and modified starch: Characterization and oxidative stability [J]. *International Journal of*

- Biological Macromolecules, 2022, 194: 66-73.
- [12] 林荣芳,徐梦豪,高丽伟,等.响应面法优化DHA藻油微胶囊工艺[J].食品研究与开发,2022,43(12):114-123.
- [13] ANNIK L, JOCHEN W, REINHARD K. Impact of the oil load on the oxidation of microencapsulated oil powders [J]. Food Chemistry, 2021, 341(P1): 128153-128161.
- [14] FRAKOLAKI G, GIANNOU V, KEKOS D, et al. A review of the microencapsulation techniques for the incorporation of probiotic bacteria in functional foods [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2021, 61(9): 1515-1536.
- [15] JIANG M S, HU Z J, HUANG Y X, et al. Impact of wall materials and DHA sources on the release, digestion and absorption of DHA microcapsules: Advancements, challenges and future directions [J]. Food Research International, 2024, 191: 114646-114660.
- [16] LI R L, CHEN R C, LIU W W, et al. Preparation of enteric-coated microcapsules of astaxanthin oleoresin by complex coacervation [J]. Pharmaceutical Development and Technology, 2016, 23(7): 1-8.
- [17] 杨淑媛.豌豆乳清蛋白与多糖的选择性复凝聚行为及其稳定酸性乳液的应用研究[D].苏州:江南大学,2022.
- [18] JAIN A, THAKUR D, GHOSHAL G, et al. Microencapsulation by complex coacervation using whey protein isolates and gum acacia: An approach to preserve the functionality and controlled release of β -carotene [J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(8): 1635-1644.
- [19] ZHAO C H, CHEN N, TOLULOPE J A. Whey proteins and peptides in health-promoting functions-A review [J]. International Dairy Journal, 2022, 126: 105269-105282.
- [20] SHUAI L Y, CHEN J, LIU Q, et al. The effects of pectin structure on emulsifying, rheological, and *in vitro* digestion properties of emulsion [J]. Foods, 2022, 11(21): 3444-3457.
- [21] TAMM F, HARTE C, BRODKORB A, et al. Functional and antioxidant properties of whey protein hydrolysate/pectin complexes in emulsions and spray-dried microcapsules [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 73: 524-527.
- [22] ASMAA A H, BASIM A J, MUATMED A, et al. Advances in microencapsulation techniques using arabic gum: A comprehensive review [J]. Industrial Crops & Products, 2023, 205: 117566-117575.
- [23] FANG S, ZHAO X J, LIU Y M, et al. Fabricating multilayer emulsions by using OSA starch and chitosan suitable for spray drying: Application in the encapsulation of β -carotene [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 93: 102-110.
- [24] SCHMITT C, TURGEON L S. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 167(1): 63-70.
- [25] IGARTUA D E, CABEZAS D M, PALAZOLO G G. Effects of pH, protein: polysaccharide ratio, and NaCl-added concentration on whey protein isolate and soluble soybean polysaccharides electrostatic-complexes formation [J]. Food Chemistry Advances, 2022, 1: 100123-100133.
- [26] 杨贵妃,杨柳,钟金锋,等.超声均质法制备以乳清蛋白-OSA变性淀粉为乳化剂的纳米乳液[J].食品与发酵工业,2019,45(12):169-175.
- [27] 夏慧亭.复凝聚法制备橄榄油微胶囊及其性质研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2016.
- [28] WU W, LI L, HONG Z, et al. Comparison of emulsifying characteristics of different macromolecule emulsifiers and their effects on the physical properties of lycopene nanoemulsions [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 41(4): 618-627.
- [29] BAKRY A M, FANG Z, NI Y, et al. Stability of tuna oil and tuna oil/peppermint oil blend microencapsulated using whey protein isolate in combination with carboxymethyl cellulose or pullulan [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 559-571.
- [30] 徐雪晗,张慧君,李萍,等.玉米醇溶蛋白糖基化产物对DHA微胶囊氧化稳定性的影响[J].食品科学,2024,45(12):68-77.
- [31] WALSTRA P. Physical Chemistry of Foods [M]. Boca Raton: CRC Press, 2002. 158-163.
- [32] TCHOLAKOVA S, DENKOV N D, IVANOV I B, et al. Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 123: 259-293.
- [33] SETIOWATI D A, SAEED S, WIJAYA W, et al. Improved heat stability of whey protein isolate stabilized emulsions via dry heat treatment of WPI and low methoxyl pectin: Effect of pectin concentration, pH, and ionic strength [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63:716-726.
- [34] NIU H, WANG W, DOU Z, et al. Multiscale combined techniques for evaluating emulsion stability: A critical review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 311: 102813-102837.
- [35] 周中玉.改性柑橘果胶-乳清蛋白稳定的精油Pickering纳米乳液的构建及功能特性[D].广州:华南理工大学,2023.
- [36] 郑键欣,杨韵仪,陈文荣,等.不同蛋白来源全营养特医食品乳剂的制备及其体外胃肠消化特性比较[J].现代食品科技,2024, 40(8):1-11.
- [37] MARIANTHI Z, VASILIKI E. Formation and physicochemical properties of insoluble complexes resulted from high methoxyl pectin-protein interactions [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 142: 108806-108817.
- [38] 向圣萍.基于界面保护的共轭亚油酸乳液稳定性研究[D].武汉:湖北工业大学,2015.
- [39] FAN L C, XIAN C L, TANG S J, et al. Effect of frozen storage temperature on lipid stability of hepatopancreas of *Eriocheir sinensis* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112513-112521.
- [40] SONG P X, LIANG J R, DU J, et al. Optimization of the preparation process of algae oil microcapsules and analysis of influencing factors of its shelf life [J]. Algal Research, 2023, 70: 102992-102998.
- [41] YUAN C, HU R H, HE L, et al. Extraction and prebiotic potential of β -glucan from highland barley and its application in probiotic microcapsules [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108520-108529.
- [42] HU R H, DONG D J, HU J L, et al. Improved viability of probiotics encapsulated in soybean protein isolate matrix microcapsules by coacervation and cross-linking modification [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 138(7-8): 108457-108465.