

# 多层鱼油微胶囊的层层自组装工艺优化及贮藏稳定性研究

## Layer-by-layer self-assembly process optimization and storage stability of multi-layer fish oil microcapsules

陈敬鑫<sup>1,2,3</sup> 姜琦<sup>1,2,3,4</sup> 米红波<sup>1,2,3,5</sup> 励建荣<sup>1,2,3</sup> 马永钧<sup>5</sup>

CHEN Jing-xin<sup>1,2,3</sup> JIANG Qi<sup>1,2,3,4</sup> MI Hong-bo<sup>1,2,3,5</sup> LI Jian-rong<sup>1,2,3</sup> MA Yong-jun<sup>5</sup>

(1. 渤海大学食品科学与工程学院, 辽宁 锦州 121013; 2. 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁 锦州 121013; 3. 国家鱼糜及鱼糜制品加工技术研发分中心, 辽宁 锦州 121013; 4. 海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心, 辽宁 大连 116034; 5. 浙江兴业集团有限公司, 浙江 舟山 316120)

(1. College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013, China;

2. National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou, Liaoning 121013, China; 3. National R & D

Branch Center of Surimi and Surimi Products Processing, Jinzhou, Liaoning 121013, China;

4. Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian, Liaoning 116034, China;

5. Zhejiang Industrial Group Co., Ltd., Zhoushan, Zhejiang 316120, China)

**摘要:**以鱼油为芯材,鱼骨明胶和褐藻多糖为壁材,利用层层自组装技术制备多层鱼油乳状液,通过喷雾干燥法制得多层鱼油微胶囊并研究其贮藏稳定性。根据 Zeta 电位的大小确定制备多层乳状液所需的最适壁材浓度。采用正交试验确定多层鱼油微胶囊制备的最佳工艺条件为:超声时间 10 min,超声温度 25 ℃,均质时间 4 min,均质速率 5 000 r/min,鱼油微胶囊的包埋率达 82.03%。过氧化值的结果表明微胶囊化可明显提高鱼油的贮藏稳定性,且 3 层鱼油微胶囊的氧化速率最低。

**关键词:**层层自组装;鱼油;微胶囊;稳定性

**Abstract:** Fish bone gelatin and fucoidan was used as the wall materials and multilayer fish oil emulsion was prepared by layer by layer self-assembly technology. Multilayer fish oil microcapsules were prepared by spray drying method and the storage stability was studied. According to the changes of Zeta potential, the optimum concentration of wall materials for multilayer emulsion was determined. On the basis of orthogonal experiment, the

maximum microencapsulation efficiency of 82.03% was obtained when multi-layer fish oil microcapsules were prepared using the following optimum conditions: ultrasonic time 10 min, ultrasonic temperature 25 ℃, homogenization time 4 min, homogenization rate 5 000 r/min. The results of peroxide value showed that microencapsulation could significantly improve the storage stability of fish oil ( $P < 0.05$ ), and the oxidation rate of three-layer fish oil microencapsulation was the lowest.

**Keywords:** layer-by-layer self-assembly; fish oil; microencapsulation; stability

鱼油富含二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA)等多种不饱和脂肪酸(PUFAs),具有降血压、降血脂、预防心脑血管疾病、延缓衰老等生理功能<sup>[1-2]</sup>。然而,鱼油高度不饱和性使其在贮藏过程中对光、热和氧气都非常敏感,极易发生氧化酸败,降低其营养价值<sup>[3]</sup>。因此,选择合适的稳态化技术,有效保护鱼油的生理活性并扩大其应用范围,是开发鱼油产品亟待解决的问题之一。微胶囊技术可将富含多不饱和脂肪酸的鱼油包裹起来,在鱼油周围形成由壁材组成的保护层,不仅能有效保护鱼油,减少外界环境的破坏,延长产品货架期;而且能改变鱼油固有的物理形态,增加鱼油的流动性和分散性,使其更广泛地应用于食品中<sup>[4-6]</sup>。

目前,最常用的微胶囊技术是将微细乳化的芯材均

**基金项目:**中国博士后基金(编号:2016M592021);国家自然科学基金(编号:31701629,31571868);辽宁省博士启动基金(编号:20170520114)

**作者简介:**陈敬鑫,男,渤海大学讲师,博士。

**通信作者:**米红波(1986—),女,渤海大学副教授,博士。

E-mail: mihongbo1001@163.com

**收稿日期:**2019-11-13

匀、稳定地混悬于已液化的壁材中形成乳状液,再经喷雾干燥制成微胶囊粉末。其中,稳定的乳状液体系是制备高质量微胶囊粉末的前提。传统的乳状液包括单层的水包油型(O/W)、油包水型(W/O)和双重的油包水包油型(O/W/O)。其中,单层乳状液的物理稳定性低,在极端pH、高离子强度、加热、冷却等条件下容易发生破乳现象<sup>[7]</sup>。Liao等<sup>[8]</sup>以脱酰胺的小麦面筋蛋白为壁材,制备O/W/O型双重鱼油乳状液,可大大改善鱼油的贮藏稳定性和释放性能。近年来,层层自组装技术在食品领域得到了快速的发展,通过静电吸附作用将两种带相反电荷的聚合电解质交替沉积在油滴周围可制成多层乳状液,将多层乳状液经喷雾干燥后得到鱼油微胶囊,可成功地控制其对氧化的敏感性,而且在鱼油贮藏过程中,多层微胶囊更加有效地抑制其氧化<sup>[9-10]</sup>。

褐藻多糖是一种含有硫酸酯的水溶性阴离子多糖,具有抗氧化、抗肿瘤、抗炎等生物活性<sup>[11-12]</sup>。马尾藻褐藻多糖粗提物可清除DPPH自由基、ABTS自由基、螯合金属离子等<sup>[13]</sup>。褐藻多糖和壳聚糖自组装成纳米粒子可降低细胞内活性氧浓度和超氧阴离子自由基含量<sup>[14]</sup>。此外,Chang等<sup>[15]</sup>研究报道褐藻多糖和酪蛋白可通过静电沉积作用包埋鱼油液滴,防止鱼油乳状液絮凝,从而提高其稳定性。明胶是通过胶原蛋白的部分水解和变性获得的蛋白混合物,由于疯牛病和宗教的原因,传统哺乳动物明胶的使用被一些国家限制<sup>[16]</sup>。而鱼类明胶作为一种潜在的哺乳动物明胶替代品,近年来受到了广泛的关注。目前,鱼骨明胶的提取和应用研究的报道还相对较少。

试验拟以鱼油为芯材,鱼骨明胶和褐藻多糖为壁材,利用层层自组装技术制备鱼油乳状液,通过喷雾干燥法制得多层鱼油微胶囊,采用单因素试验和正交试验确定最优工艺,并研究其在贮藏过程中的氧化稳定性,旨在为其在食品中的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

鱼油:陕西森弗天然制品有限公司;

褐藻多糖:陕西慈缘生物技术有限公司;

鱼骨明胶:实验室利用酶法提取所得;

冰乙酸、乙醇、石油醚、碘化钾、三氯甲烷、硫代硫酸钠等均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

电子分析天平:MS104TS型,梅特勒—托利多仪器有限公司;

pH计:PHS-25型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

高速分散均质机:FJ-200型,上海标本模型厂;

实验室喷雾干燥机:YC-1800型,上海雅程仪器设备

有限公司;

Zeta电位分析仪:90Plus型,美国布鲁克海文仪器有限公司;

超声波清洗器:KQ-400B型,昆山市超声仪器有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 鱼油初级乳状液的制备 将鱼油和不同浓度的鱼骨明胶溶液(0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 g/L)按体积比1:9混合,调节pH至4.0,20℃下超声10 min,利用高速分散均质机5 000 r/min均质4 min,制备鱼油初级乳状液,得到Zeta电位。

1.3.2 鱼油二级乳状液的制备 将鱼油初级乳液和不同浓度的褐藻多糖溶液(0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 g/L)按体积比1:1混合,调节pH至4.0,20℃下超声10 min,利用高速分散均质机5 000 r/min均质4 min,制备鱼油二级乳状液,得到Zeta电位。

1.3.3 鱼油三级乳状液的制备 将鱼油二级乳液和不同浓度的鱼骨明胶溶液(0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 g/L)按体积比1:1混合,调节pH至4.0,20℃下超声10 min,利用高速分散均质机5 000 r/min均质4 min,制备鱼油三级乳状液,得到Zeta电位。

1.3.4 Zeta电位的测定 取少量鱼油乳状液用去离子水稀释1 000倍,调节pH至4.0,用Zeta电位仪测定其电位,测试温度25℃,平行测定3次。

### 1.3.5 鱼油微胶囊制备的单因素试验

(1) 超声时间的确定:按照步骤1.3.1、1.3.2、1.3.3制备鱼油三级乳状液,其中初级乳状液中鱼骨明胶浓度1.5 g/L,二级乳状液中褐藻多糖浓度1.0 g/L,三级乳状液中鱼骨明胶浓度2.5 g/L,超声温度30℃,超声时间分别为10,15,20,25,30 min,均质时间4 min,均质速率5 000 r/min。利用喷雾干燥机进行喷雾干燥,进料温度140℃,进料速度11 mL/min,测其包埋率。

(2) 超声温度的确定:按照步骤1.3.1、1.3.2、1.3.3制备鱼油三级乳状液,其中初级乳状液中鱼骨明胶浓度1.5 g/L,二级乳状液中褐藻多糖浓度1.0 g/L,三级乳状液中鱼骨明胶浓度2.5 g/L,超声温度分别为20,25,30,35,40℃,超声时间15 min,均质时间4 min,均质速率5 000 r/min。利用喷雾干燥机进行喷雾干燥,进料温度140℃,进料速度11 mL/min,测其包埋率。

(3) 均质时间的确定:按照步骤1.3.1、1.3.2、1.3.3制备鱼油三级乳状液,其中初级乳状液中鱼骨明胶浓度1.5 g/L,二级乳状液中褐藻多糖浓度1.0 g/L,三级乳状液中鱼骨明胶浓度2.5 g/L,超声温度30℃,超声时间15 min,均质时间分别为2,4,6,8,10 min,均质速率5 000 r/min。利用喷雾干燥机进行喷雾干燥,进料温度140℃,进料速度11 mL/min,测其包埋率。

(4) 均质速率的确定:按照步骤 1.3.1、1.3.2、1.3.3 制备鱼油三级乳状液,其中初级乳状液中鱼骨明胶浓度 1.5 g/L,二级乳状液中褐藻多糖浓度 1.0 g/L,三级乳状液中鱼骨明胶浓度 2.5 g/L,超声温度 30 ℃,超声时间 15 min,均质时间 4 min,均质速率分别为 1 000、3 000、5 000、7 000、10 000 r/min。利用喷雾干燥机进行喷雾干燥,进料温度 140 ℃,进料速度 11 mL/min,测其包埋率。

1.3.6 鱼油微胶囊制备的正交试验 以微胶囊包埋率为指标,超声时间、超声温度、均质时间、均质速率为考察因素,根据单因素试验分析结果设计四因素三水平正交试验。

1.3.7 鱼油微胶囊包埋率的测定 根据石燕等<sup>[17]</sup>的方法测定鱼油微胶囊的表面含油量,根据杨小斌等<sup>[4]</sup>的方法测定鱼油微胶囊的总含油量,按式(1)计算鱼油微胶囊的包埋率。

$$A = \frac{A_2 - A_1}{A_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

A——鱼油微胶囊的包埋率,%;

A<sub>1</sub>——鱼油微胶囊的表面含油量,%;

A<sub>2</sub>——鱼油微胶囊的总含油量,%。

1.3.8 过氧化值的测定 按 GB 5009.227—2016《食品中过氧化值的测定》的滴定法执行。

## 1.4 数据统计与分析

试验中所有分析重复两次,每次做 3 个平行测定,结果以平均值±SD 表示,方差分析使用 IBM SPSS 22.0 软件,显著性差异检验使用 Duncan 多重检验,P<0.05 表示具有显著性差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 鱼骨明胶浓度对初级乳状液 Zeta 电位的影响

Zeta 电位可以表示分散体系的稳定性,Zeta 电位的绝对值越高表明体系越稳定,稳定性受分散体系中颗粒大小和颗粒表面状态影响。Zeta 电位绝对值在 0~5 mV 时体系会快速凝结或凝聚;10~30 mV 开始变得不稳定;>30 mV 体系具有较好的稳定性<sup>[18]</sup>。由图 1 可知,初级乳状液的 Zeta 电位均呈正值,是因为实验室所制得的鱼骨明胶等电点为 6.8,而试验中乳状液是在 pH 为 4.0 的条件下制备的,低于等电点时,鱼骨明胶带正电荷。初级乳状液的 Zeta 电位随鱼骨明胶浓度的增加呈先升高后下降的趋势。当鱼骨明胶浓度为 1.5 g/L 时,Zeta 电位绝对值最大,乳化颗粒之间分散性最大,所得乳状液最稳定。

### 2.2 褐藻多糖浓度对二级乳状液 Zeta 电位的影响

由鱼骨明胶所包埋的初级乳状液液滴表面所带电荷为正,褐藻多糖所带电荷为负,因此,褐藻多糖分子与液滴表面之间存在强的静电相互吸引作用,从而使其吸附到

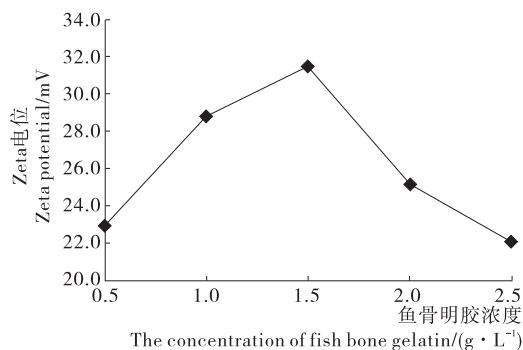


图 1 鱼骨明胶不同浓度下初级乳状液 Zeta 电位的变化

Figure 1 Changes in Zeta potential of primary emulsion with different fish bone gelatin concentrations

初级乳状液的液滴表面。如图 2 所示,当褐藻多糖浓度为 0.5 g/L 时,二级乳状液的 Zeta 电位为 3.45 mV,说明带负电的褐藻多糖分子吸附到带正电的鱼骨明胶表面上,正负电荷中和,液滴所带静电荷逐渐减少。随着褐藻多糖浓度的增加,二级乳状液的 Zeta 电位转变为负值,且当浓度为 1.0 g/L 时,二级乳状液表面的 Zeta 电位最低,乳状液最稳定。这是因为液滴表面吸附了越来越多的带负电荷的褐藻多糖分子,直至完全被褐藻多糖所覆盖,液滴之间存在较强的静电和空间位阻作用,乳状液的稳定性得到提高<sup>[19]</sup>。当褐藻多糖浓度过高,已经超过饱和和吸附所需的浓度时,二级乳状液的 Zeta 电位绝对值又逐渐减小,可能是因为水相中过多的褐藻多糖分子未被吸附而产生损耗絮凝,导致二级乳状液的稳定性下降。

### 2.3 鱼骨明胶浓度对三级乳状液 Zeta 电位的影响

由图 3 可知,随着鱼骨明胶浓度的增加,三级乳状液 Zeta 电位呈先升高后降低的趋势。当鱼骨明胶浓度为 1.0 g/L 时,液滴表面的 Zeta 电位接近 0,因为鱼骨明胶分子的正电荷与褐藻多糖分子的负电荷相互中和,从而使液滴表面的静电荷接近于 0。随后 Zeta 电位转变为正值,且在鱼骨明胶浓度达到 2.5 g/L 时达到最大值,说明

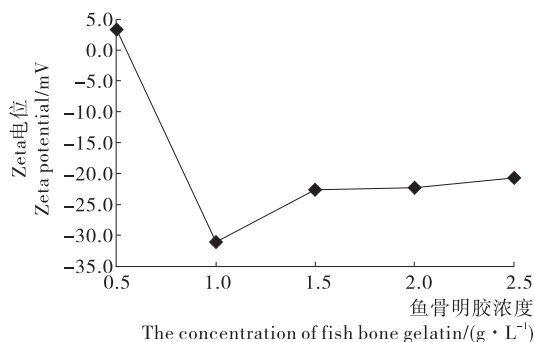


图 2 褐藻多糖不同浓度下二级乳状液 Zeta 电位的变化

Figure 2 Changes in Zeta potential of secondary emulsion with different fucoidin concentration

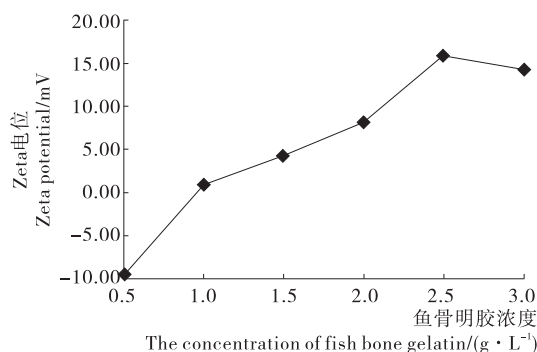


图3 鱼骨明胶不同浓度下三级乳液 Zeta 电位的变化

Figure 3 Changes in Zeta potential of tertiary emulsion with different fish bone gelatin concentrations

此时乳化颗粒之间分散性最大,所得乳状液最稳定。综合图1~3可知,随着乳状液级数的增加,Zeta电位的最大值逐渐降低,稳定性逐渐下降。三级乳状液 Zeta 电位的最大值为 15.81 mV,已处于开始变得不稳定状态,因此,试验选择乳状液的最大级数为三级,鱼油微胶囊的最多层数为3层。

#### 2.4 超声时间对微胶囊包埋率的影响

利用超声的空穴作用可以改善乳状液的稳定性,促使鱼油在水溶液中分散成更细小、更均一的液滴,提高微胶囊的包埋率。由图4可知,超声10 min时,鱼油包埋率较低,随着超声时间的增加,包埋率显著上升( $P < 0.05$ ),且在超声时间为15 min时,达到最大值,继续延长超声时间,鱼油包埋率出现略微下降的趋势。董华强等<sup>[20]</sup>也报道在较短的处理时间范围内,超声波处理明显地提高了番茄红素的包埋率,而随着处理时间的延长,超声效果增加变得较平缓或不明显。

#### 2.5 超声温度对微胶囊包埋率的影响

由图5可知,多层鱼油微胶囊的包埋率随着超声温度的提高而逐渐增加,当超声温度为30℃时,包埋率达到最大值,随后温度继续升高导致包埋率迅速降低( $P <$

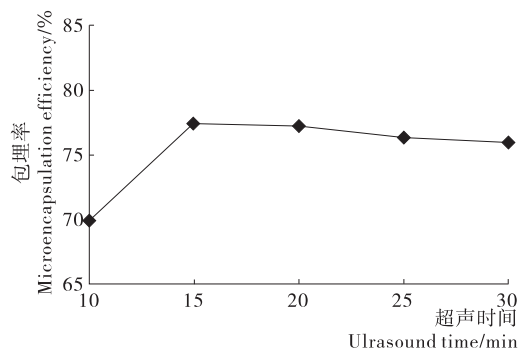


图4 超声时间对鱼油微胶囊包埋率的影响

Figure 4 Effect of ultrasound time on the microencapsulation efficiency of fish oil

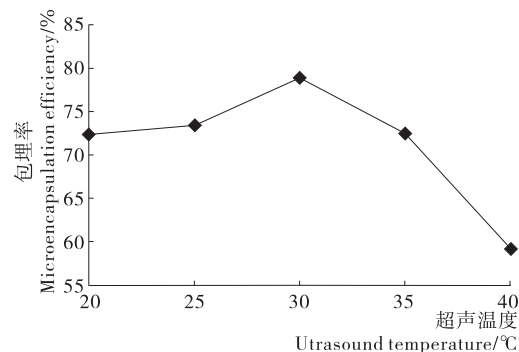


图5 超声温度对鱼油微胶囊包埋率的影响

Figure 5 Effect of ultrasound temperature on the microencapsulation efficiency of fish oil

0.05)。作为一种能量形式,超声波具有加热和空穴双重作用。当超声温度较低时,主要以加热作用为主,反应体系中吸收了超声波能量,使分子运动得到加速进行;当温度超过特定值时,由于空穴作用使液体介质中形成的微泡破裂并伴随能量的释放,在此过程中会产生瞬时局部高温、高压,破坏分子的构象,进而降低包埋率<sup>[21]</sup>。

#### 2.6 均质时间对微胶囊包埋率的影响

鱼油微胶囊的包埋率随均质时间的增加呈先升高后降低的趋势(图6)。这是因为当均质时间较短时,芯材与壁材没有完全混匀,包埋率较低,而均质时间过长则不利于乳状液的稳定性。均质4 min和6 min制得的多层鱼油微胶囊包埋率没有显著性差异( $P > 0.05$ )。

#### 2.7 均质速率对微胶囊包埋率的影响

由图7可知,均质速率为5 000 r/min时,多层鱼油微胶囊的包埋率最高,达到85.87%。均质速率过小( $< 5 000$  r/min)时,鱼油及壁材的分子运动较缓慢,使得鱼油不能充分地进入到壁材内部;而均质速率过大( $> 5 000$  r/min)时,乳状液体体系被破坏,稳定性降低,液体容易出现飞溅,造成较大的损失<sup>[22]</sup>。

#### 2.8 鱼油微胶囊正交试验

根据单因素的试验结果,确定各因素的水平见表1,

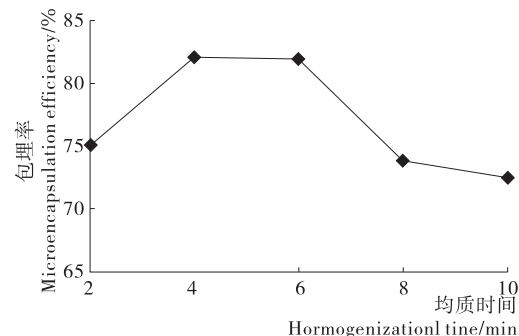


图6 均质时间对鱼油微胶囊包埋率的影响

Figure 6 Effect of homogenization time on the microencapsulation efficiency of fish oil

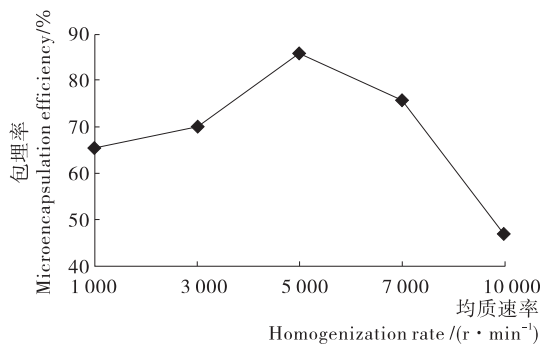


图 7 均质速率对鱼油微胶囊包埋率的影响

Figure 7 Effect of homogenization rate on the microencapsulation efficiency of fish oil

试验设计和结果见表 2。

由表 2 可知,各因素对多层鱼油微胶囊包埋率影响的主次顺序为:B>D>C>A,即超声温度>均质速率>均质时间>超声时间,分析得出的多层鱼油微胶囊最佳

表 1  $L_9(3^4)$  正交试验设计因素水平

Table 1 Factors and their coded level used in  $L_9(3^4)$  orthogonal array design

| 水平 | A 超声时间/min | B 超声温度/℃ | C 均质时间/min | D 均质速率/( $r \cdot \min^{-1}$ ) |
|----|------------|----------|------------|--------------------------------|
| 1  | 10         | 25       | 2          | 3 000                          |
| 2  | 15         | 30       | 4          | 5 000                          |
| 3  | 20         | 35       | 6          | 7 000                          |

表 2 鱼油微胶囊制备正交试验

Table 2 Orthogonal experiment of fish oil microcapsule preparation

| 试验号   | A     | B     | C     | D     | 多层鱼油微胶囊包埋率/% |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 61.78        |
| 2     | 1     | 2     | 2     | 2     | 81.25        |
| 3     | 1     | 3     | 3     | 3     | 62.65        |
| 4     | 2     | 1     | 2     | 3     | 79.88        |
| 5     | 2     | 2     | 3     | 1     | 65.48        |
| 6     | 2     | 3     | 1     | 2     | 59.46        |
| 7     | 3     | 1     | 3     | 2     | 76.71        |
| 8     | 3     | 2     | 1     | 3     | 64.30        |
| 9     | 3     | 3     | 2     | 1     | 55.58        |
| $k_1$ | 68.56 | 72.79 | 61.85 | 60.95 |              |
| $k_2$ | 68.27 | 70.34 | 72.24 | 72.47 |              |
| $k_3$ | 65.53 | 59.23 | 68.28 | 68.94 |              |
| R     | 3.03  | 13.56 | 10.39 | 11.53 |              |

工艺条件是  $A_1 B_1 C_2 D_2$ ,即超声时间 10 min,超声温度 25 ℃,均质时间 4 min,均质速率 5 000 r/min。采用上述最优工艺条件进行多层鱼油微胶囊包埋的验证实验,得到多层鱼油微胶囊的包埋率为 82.03%,高于正交试验组的结果(表 2)。

2.9 鱼油微胶囊的贮藏稳定性

鱼油中富含 PUFAs,在贮藏过程中极易发生氧化反应生成氢过氧化物。随后,氢过氧化物可发生聚合反应生成聚合物,或迅速分解为醛、酮、酸、醇、酯等二级产物,使鱼油产生哈喇味,导致其食用品质和营养价值降低<sup>[2]</sup>。图 8 为鱼油和鱼油微胶囊在贮藏过程中过氧化值的变化情况。鱼油微胶囊化前后的初始过氧化值并没有显著性差异( $P>0.05$ ),说明乳状液的制备过程及喷雾干燥时的高温作用并不会对鱼油的品质产生负面影响。未包埋的鱼油在贮藏过程中其过氧化值从 14.20 g/100 g 迅速上升到 69.45 g/100 g。这可能是由于鱼油与空气接触后发生自动氧化反应,使过氧化物不断增加。而鱼油微胶囊的过氧化值在贮藏过程中上升缓慢,尤其是 3 层鱼油微胶囊的过氧化值变化最小。这是因为褐藻多糖具有抗氧化作用,可以延缓鱼油的氧化速率,延长鱼油产品的货架期。同时,鱼油微胶囊化后,减少了鱼油与空气中的氧气接触的机会,而且,随着自组装微胶囊壁材层数的增加,鱼油的氧化稳定性得到提高,与 Guzey 等<sup>[23]</sup>的研究结果相一致。Dai 等<sup>[24]</sup>也发现随着壁材厚度(聚合物电解质层数)的增加, $V_{K3}$  的稳定性逐渐升高,释放速率逐渐降低。

3 结论

制备初级乳状液所需鱼骨明胶的最适浓度为 1.5 g/L,制备二级乳状液所需褐藻多糖的最适浓度为 1.0 g/L,制备三级乳状液所需鱼骨明胶的最适浓度为 2.5 g/L,在此条件下乳状液最稳定。制备多层鱼油微胶囊的最佳工艺条件为超声时间 10 min,超声温度 25 ℃,均质时间 4 min,均质速率 5 000 r/min,此时 3 层鱼油微胶囊的包埋

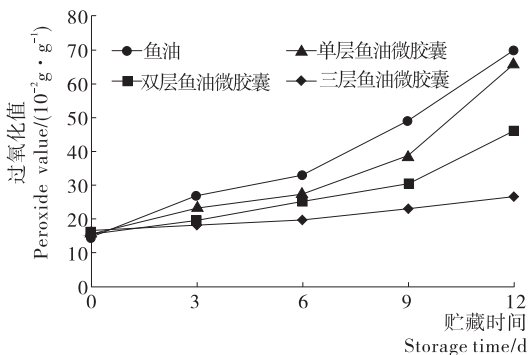


图 8 鱼油及鱼油微胶囊在贮藏过程中过氧化值的变化  
Figure 8 Changes of peroxide value of fish oil and fish oil microcapsules during storage

率为82.03%。微胶囊化可以明显提高鱼油的贮藏稳定性,且3层鱼油微胶囊的氧化速率最低。试验得到了多层鱼油微胶囊的层层自组装最佳工艺,但未对鱼油微胶囊的结构进行表征。今后可采用扫描电子显微镜、激光扫描共聚焦显微镜和傅里叶变换红外光谱等手段研究多层鱼油微胶囊结构形成过程中壁材和鱼油间的相互作用;同时,利用体外模拟消化分析多层鱼油微胶囊的缓释作用及其机理。

### 参考文献

- [1] CHADDHA A, EAGLE K A. Omega-3 fatty acids and heart health[J]. *Circulation*, 2015, 132(22): e350-e352.
- [2] LUCIANA D G, ADRIANA N M P R S. Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 891-901.
- [3] WANG Yang, LIU Wen-jie, CHEN Xiao-dong, et al. Micro-encapsulation and stabilization of DHA containing fish oil in protein-based emulsion through mono-disperse droplet spray dryer[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 175: 74-84.
- [4] 杨小斌,周爱梅,王爽,等. 蓝圆鲹鱼油微胶囊的结构表征与体外消化特性[J]. *食品科学*, 2019, 40(1): 117-122.
- [5] 董志俭,王庆军,邵飞先,等. 明胶/桃胶复合凝聚凝胶化鱼油微胶囊的氧化稳定性研究[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(7): 66-72.
- [6] YEŞILSU A F, ÖZYURT G. Oxidative stability of microencapsulated fish oil with rosemary, thyme and laurel extracts: A kinetic assessment [J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 240: 171-182.
- [7] 毛丽娟,刘夫国,简俊丽,等. 乳状液及其在功能食品中的应用研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2014(9): 147-153.
- [8] LIAO Lan, LUO Yang-chao, ZHAO Mou-ming, et al. Preparation and characterization of succinic acid deamidated wheat gluten microspheres for encapsulation of fish oil[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 92: 305-314.
- [9] JIMENEZ-MARTIN E, GHARSALLAOUI A, PEREZ-PALACIOS T, et al. Volatile compounds and physicochemical characteristics during storage of microcapsules from different fish oil emulsions[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2015, 96: 52-64.
- [10] XIANG Ning, LYU Y, NARSIMHAN G. Characterization of fish oil in water emulsion produced by layer by layer deposition of soy b-conglycinin and high methoxyl pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 678-689.
- [11] CHANG Yao-guang, HU Yan-fang, YU Long, et al. Primary structure and chain conformation of fucoidan extracted from sea cucumber *Holothuria tubulosa* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136(20): 1 091-1 097.
- [12] HIFNEY A F, FAWZY M A, ABDEL-GAWAD K M, et al. Industrial optimization of fucoidan extraction from *Sargassum* sp. and its potential antioxidant and emulsifying activities[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 54: 77-88.
- [13] HUANG Chun-yung, WU Shu-jing, YANG Wen-ning, et al. Antioxidant activities of crude extracts of fucoidan extracted from *Sargassum glaucescens* by a compressional-puffing-hydrothermal extraction process [J]. *Food Chemistry*, 2016, 197: 1 121-1 129.
- [14] HUANG Yi-cheng, LI Rou-ying. Preparation and characterization of antioxidant nanoparticles composed of chitosan and fucoidan for antibiotics delivery [J]. *Marine Drugs*, 2014, 12(8): 4 379-4 398.
- [15] CHANG Yao-guang, MCCLEMENTS D J. Interfacial deposition of an anionic polysaccharide (fucoidan) on protein-coated lipid droplets: Impact on the stability of fish oil-in-water emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 51: 252-260.
- [16] MI Hong-bo, WANG Cong, CHEN Jing-xin, et al. Characteristic and functional properties of gelatin from the bones of Alaska pollock (*Theragra chalcogramma*) and Yellowfin sole (*Limanda aspera*) with papain-aided process[J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2019, 28(3): 287-297.
- [17] 石燕,李倩,李如一,等. 淡水鱼油微胶囊的制备及其储藏稳定性[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(1): 80-84.
- [18] KIM E A, KIM J Y, CHUNG H J, et al. Preparation of aqueous dispersions of coenzyme Q10 nanoparticles with amylo maize starch and its dextrin[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 47(2): 493-499.
- [19] 林传舟. 亚麻籽油多层乳液及其微胶囊的制备研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 14.
- [20] 董华强,古元标,张区强,等. 超声波处理促进番茄红素微胶囊制备[J]. *中国食品学报*, 2003(增刊1): 148-152.
- [21] 李莹,周剑忠,夏秀东,等. 超声波辅助酶解制备泥鳅蛋白源 ACE 抑制肽[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(9): 188-193.
- [22] 黄晶,申莉莉,白友菊. 层层自组装法制备百里香精油微胶囊条件优化[J]. *食品科学*, 2016, 37(2): 51-57.
- [23] GUZEY D, MCCLEMENTS D J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry[J]. *Advance in Colloid and Interface Science*, 2006, 128/129/130: 227-248.
- [24] DAI Zhi-fei, HEILIG A, ZASTROW H, et al. Novel formulations of vitamins and insulin by nanoengineering of polyelectrolyte multilayers around microcrystals[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10(24): 6 369-6 374.