

复配抗氧化剂在牡丹籽油乳液中的抗氧化作用研究

张子怡, 唐 林, 郭芷淳, 储佳怡, 钱文一, 刘 宇, 常 明, 刘睿杰

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:为提高牡丹籽油乳液的氧化稳定性,将叔丁基对苯二酚(TBHQ)与天然抗氧化剂(生育酚、抗坏血酸)进行复配,测定不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液的抗氧化作用,并分析了不同复配抗氧化剂的相互作用机制。结果表明:在贮藏30 d时,添加和未添加抗氧化剂牡丹籽油乳液的粒径相较于0 d均略有增加,200 mg/kg TBHQ与800 mg/kg抗坏血酸复配时乳液的Zeta电位绝对值最大,且抗氧化作用最强;TBHQ与抗坏血酸表现出较好的协同抗氧化作用,与生育酚表现出拮抗作用;TBHQ与生育酚之间拮抗作用的原因主要是TBHQ减少了生育酚在牡丹籽油乳液中油水界面的含量,而TBHQ与抗坏血酸之间协同作用主要是由于抗坏血酸增加了TBHQ在牡丹籽油乳液中油水界面的含量。综上,TBHQ与抗坏血酸复配能提高牡丹籽油乳液的氧化稳定性。

关键词:牡丹籽油乳液;抗氧化剂;叔丁基对苯二酚;生育酚;抗坏血酸;相互作用

中图分类号:TS225.1;TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2024)02-0018-08

Antioxidant effect of complexed antioxidants on peony seed oil emulsion

ZHANG Ziyi, TANG Lin, GUO Zhichun, CHU Jiayi, QIAN Wenyi,
LIU Yu, CHANG Ming, LIU Ruijie

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the oxidative stability of peony seed oil emulsion, *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) was complexed with natural antioxidants (tocopherol and ascorbic acid), and the antioxidant effects of different antioxidants on the peony seed oil emulsion were determined and the mechanism of interaction between the different complexed antioxidants was analyzed. The results showed that the particle size of peony seed oil emulsion with and without antioxidants increased slightly at the 30 d of storage compared with that at the 0 d of storage. The absolute value of the Zeta potential of the emulsion added with 200 mg/kg TBHQ and 800 mg/kg ascorbic acid was the largest and the antioxidant effect was the strongest. TBHQ showed better synergistic antioxidant effect with ascorbic acid, and antagonistic effect with tocopherol. The antagonistic effect between TBHQ and tocopherol was mainly due to the fact that TBHQ reduced the content of tocopherol in the oil-water interface in peony seed oil emulsion, while the synergistic effect between TBHQ and ascorbic acid was mainly due to the fact that ascorbic acid increased the content of TBHQ in the oil-water interface in peony seed oil emulsion. In conclusion, the combination of TBHQ and ascorbic acid can effectively improve the oxidation stability of peony seed oil emulsion.

Key words: peony seed oil emulsion; antioxidants; TBHQ; tocopherol; ascorbic acid; interaction

收稿日期:2022-09-22;修回日期:2023-10-08

基金项目:江南大学新农村发展研究院项目(JUSRP2201XNC);
2021年江苏省高等教育教改项目(2021JSJG058)

作者简介:张子怡(2002),女,在读本科,食品科学与工程专
业(E-mail)ziyi0238@163.com。

通信作者:常 明,教授(E-mail)mingchang@aliyun.com。

牡丹籽油中不饱和脂肪酸含量高达92%,其中 α -亚麻酸含量为34.21%~74.09%^[1]。不饱和脂肪酸具有改善和修复皮肤角质层、延缓皮肤衰老和抵抗紫外线损伤等效果^[2-5],2014年牡丹籽油被原

国家食品药品监督管理总局列入可用化妆品目录。在牡丹籽油相关的化妆品中,脂质组分多以乳液形式存在,而由于牡丹籽油的不饱和度高、易被氧化,其在以乳液形式存在的条件下更易发生劣变。因此,改善乳液体系下牡丹籽油的氧化稳定性是解决其产业化应用的关键技术难题。

通常采用添加抗氧化剂的方法来改善牡丹籽油乳液的氧化稳定性,其中最常用的抗氧化剂为丁基羟基茴香醚(BHA)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)等合成抗氧化剂,这类抗氧化剂具有成本低、抗氧化效果好等优点,但也存在一定的安全性问题。为解决上述问题,越来越多的天然抗氧化剂被重视。目前,天然抗氧化剂对牡丹籽油乳液抗氧化作用的研究有限,且不同的抗氧化剂联用时,会发生协同、拮抗或相加抗氧化作用^[6],因此研究如何通过不同的抗氧化剂复配显著提升其抗氧化作用具有重要意义。本研究将TBHQ与天然抗氧化剂(生育酚、抗坏血酸)进行复配,研究其对牡丹籽油乳液的抗氧化作用以及两种复配抗氧化剂之间的相互作用,旨在减少合成抗氧化剂用量的同时显著提升牡丹籽油乳液的氧化稳定性,为提高牡丹籽油相关化妆品品质和安全性提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

牡丹籽油(二级),山东国开农林科技有限公司;生育酚标准品,美国Sigma公司;抗坏血酸(分析纯)、乙酸(色谱纯)、甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、2-丙醇(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、异辛烷(分析纯)、正丁醇(分析纯)、硫氰酸铵(分析纯)、氯化钡(分析纯)、硫酸亚铁(分析纯)、2-硫代巴比妥酸(TBA,分析纯)、三氯乙酸(分析纯),中国国药化学试剂有限公司。

1260 高效液相色谱仪、1525 高效液相色谱仪、ACQUITY UPLC ELS 检测器,美国沃特世公司;Nano Brook Omni 多角度粒径与高灵敏度 Zeta 电位分析仪,美国布鲁克海文仪器公司;The Infinite © 200 PRO NanoQuant 酶标仪,瑞士 Tecan 公司;隔水式恒温培养箱,上海一恒科技有限公司;NR 色差仪,深圳三恩科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 牡丹籽油乳液的制备及贮藏试验

参考 Liu 等^[7]的方法,使用柱层析技术脱除牡丹籽油中脂质伴随物,再参照 Lu 等^[8]的方法并稍作改进制备牡丹籽油乳液。以吐温 20 为乳化剂,将脱除脂质伴随物的牡丹籽油添加至 5 mmol/L 的磷

酸盐缓冲溶液(pH 7.0)中,在 19 000 r/min 条件下剪切混合 2 min,然后在 60 MPa 条件下高压均质 3 次,制备得到质量分数为 5% 的牡丹籽油乳液。制得的乳液加入不同种类不同用量的抗氧化剂,搅拌均匀后在 40 °C 下分别贮藏 0、10、20、30 d 后取样进行相关指标检测。

1.2.2 牡丹籽油乳液粒径和 Zeta 电位的测定

按牡丹籽油乳液与磷酸盐缓冲溶液(10 mmol/L, pH 7.0)体积比 1:50 对乳液进行稀释,以避免出现多重光散射效应。使用多角度粒径与高灵敏度 Zeta 电位分析仪测定稀释的牡丹籽油乳液的粒径和 Zeta 电位。

1.2.3 牡丹籽油乳液氧化稳定性的测定

1.2.3.1 脂质氢过氧化物含量的测定

参照 Alamed 等^[9]的方法,将 0.3 g 牡丹籽油乳液与 3 mL 异辛烷-2-丙醇(体积比 3:1)混合溶剂涡旋混合均匀(10 s, 3 次),在 1 000 r/min 下离心 2 min,取上清液 100 μ L,并与 100 μ L 甲醇-异丁醇(体积比 2:1)混合溶剂混匀,再加入 15 μ L 3.94 mol/L 硫氰酸铵溶液和 15 μ L 氯化亚铁溶液(通过加入等量的 0.132 mol/L BaCl₂ 溶液和 0.144 mol/L FeSO₄ 溶液制备,现配现用),在 24 °C 条件下避光温育 20 min 后,以甲醇-异丁醇(体积比 2:1)混合溶剂作为空白对照,在 510 nm 波长下测定吸光度,再根据以过氧化氢为标准品制作的标准曲线来计算脂质氢过氧化物的含量。

1.2.3.2 丙二醛含量的测定

参照 Idrovo Encalada 等^[10]的方法测定牡丹籽油乳液中丙二醛含量。取 0.2 mL 乳液,加入 3.5 mL 的 TBA 反应液中,然后剧烈振荡试管,再将其置于沸水浴中加热 15 min,室温下完全冷却后在 4 000 \times g 下离心 10 min,取上清液,在 532 nm 处测定吸光度,再根据以 1,1,3,3-四乙氧基丙烷为标准品制作的标准曲线计算丙二醛含量。

1.2.4 牡丹籽油乳液色泽的测定

采用色差仪测定乳液的色泽,用 L^* 、 a^* 、 b^* 表示。

1.2.5 抗氧化剂相互作用指数的计算

采用金氏 Q 值法^[11]根据相互作用指数(Q)值评价 TBHQ 和生育酚、抗坏血酸的相互作用。若 $Q=1$,则是相加作用;若 $Q>1$,则是协同作用;若 $Q<1$,则是拮抗作用。按照乳液在贮藏过程中形成的脂质氢过氧化物和丙二醛的氧化滞留时间(E),即利用氧化产物大量产生的突变点对应的时间计算 Q 值,其计算见公式(1)。

$$Q = \frac{E_{\text{空白}} - E_{(A+B)}}{(E_{\text{空白}} - E_A) + (E_{\text{空白}} - E_B)} \quad (1)$$

式中:A 为 TBHQ;B 为生育酚或抗坏血酸;A + B 为复配抗氧化剂;空白为未添加抗氧化剂。

1.2.6 抗氧化剂相分布的检测

1.2.6.1 样品处理

取贮藏 30 d 的牡丹籽油乳液,测定其抗氧化剂在三相(水相、油相和界面层)的分布情况。参照 Panya 等^[12]的方法,取 30 mL 牡丹籽油乳液于离心管中,加入 50 μL 乙二胺四乙酸(EDTA)溶液(200 $\mu\text{mol/L}$),在 4 $^{\circ}\text{C}$ 、10 000 r/min 条件下高速离心 1 h,分别收集油相和水相后再次离心 30 min,直到油相和水相彻底分离。将分离后的油相和水相放入 -80 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻后再放入真空冷冻干燥机进行冻干,然后测定其抗氧化剂含量。界面层的抗氧化剂通过差值计算而得。

1.2.6.2 抗氧化剂含量的测定

(1) 生育酚

采用超高效液相色谱(UPLC)测定生育酚含量^[13]。色谱条件^[14]:Acquity BEH C18 色谱柱(50 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm);柱温 35 $^{\circ}\text{C}$;流动相甲醇 - 0.1% 甲酸水(体积比 90:10);流速 0.3 mL/min;进

样量 1.0 μL ;紫外检测波长 328 nm。

(2) 抗坏血酸

参照 GB 5009.86—2016 测定抗坏血酸含量^[15]。

(3) TBHQ

参照 GB/T 21512—2008 测定 TBHQ 含量^[16]。

1.2.7 抗氧化剂氧化分解情况的检测

参照 Panya 等^[12]的方法,在 15 mL 离心管中分别加入 1 mL 待检乳液(贮藏不同时间的乳液)和 50 μL EDTA 溶液,将离心管置于 -80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻 8 h,再真空冷冻干燥 24 h 冻干。然后根据 1.2.6.2 的方法测定抗氧化剂的含量。

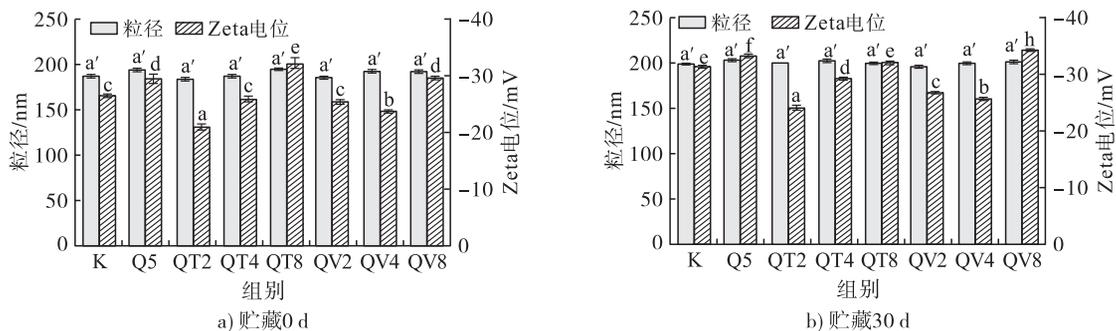
1.2.8 数据分析

所有数据分析均在 3 个重复样本的基础上进行,试验结果以“平均值 \pm 标准差”表示。使用 ANOVA 法进行显著性分析($p < 0.05$),并使用 Origin 8.5 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液物理稳定性的影响

不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液粒径和 Zeta 电位的影响如图 1 所示。



注:K 代表不添加抗氧化剂的空白组;Q5 代表加入 500 mg/kg 的 TBHQ;QT2、QT4、QT8 分别代表加入 200 mg/kg TBHQ 与 200 mg/kg 生育酚、200 mg/kg TBHQ 与 400 mg/kg 生育酚、200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 生育酚;QV2、QV4、QV8 分别代表加入 200 mg/kg TBHQ 与 200 mg/kg 抗坏血酸、200 mg/kg TBHQ 与 400 mg/kg 抗坏血酸、200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 抗坏血酸;不同字母代表组间有显著差异($p < 0.05$)。下同

图 1 不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液粒径和 Zeta 电位的影响

由图 1a 可知:抗氧化剂对牡丹籽油乳液的粒径无显著影响;随着生育酚用量的增加,牡丹籽油乳液的 Zeta 电位绝对值逐渐增大,而随着抗坏血酸用量的增加,牡丹籽油乳液的 Zeta 电位绝对值先降低后增加的趋势,表明抗氧化剂一定程度上影响了牡丹籽油乳液的稳定性,但 QT4 和 QV2 组与空白组乳液的 Zeta 电位无显著差异。由图 1b 可知,贮藏 30 d 时,牡丹籽油乳液的粒径略有上升,Zeta 电位绝对值也略有增大,表明乳液仍具有较好的稳定性,其中

QV8 组乳液的 Zeta 电位绝对值最大,稳定性最好。

2.2 不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液氧化稳定性的影响

2.2.1 TBHQ 与生育酚复配

TBHQ 与生育酚复配对牡丹籽油乳液氧化稳定性的影响如图 2 所示。

由图 2 可知,随着贮藏时间的延长,牡丹籽油乳液的脂质氢过氧化物含量增大。在 30 d 时,Q5 组乳液的脂质氢过氧化物的含量为 4.25 mmol/kg,而

QT2、QT4、QT8 组乳液的脂质氢过氧化物含量分别为 24.66、21.18 mmol/kg 和 23.44 mmol/kg,表明添

加复配抗氧化剂 TBHQ 与生育酚的牡丹籽油乳液的氧化稳定性逊于单独添加 TBHQ 的。

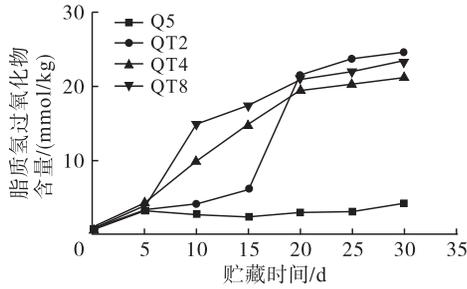


图2 TBHQ 与生育酚复配对牡丹籽油乳液氧化稳定性的影响

由图2 还可知,随着贮藏时间的延长,牡丹籽油乳液的丙二醛含量呈增大的趋势。在30 d时,Q5 组乳液的丙二醛含量为 49.47 $\mu\text{mol/mL}$,QT2、QT4、QT8 组乳液的含量分别为 41.64、34.80、30.81 $\mu\text{mol/mL}$,添加复配抗氧化剂 TBHQ 与生育酚对牡

丹籽油乳液二级氧化产物丙二醛的产生与单独添加 TBHQ 的无显著差异。

2.2.2 TBHQ 与抗坏血酸复配

TBHQ 与抗坏血酸复配对牡丹籽油乳液氧化稳定性的影响如图3 所示。

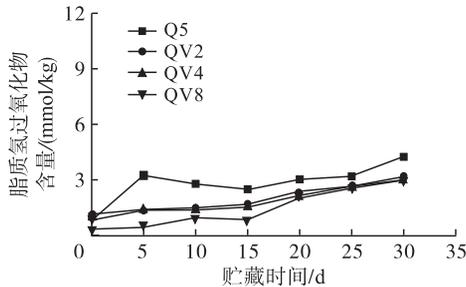
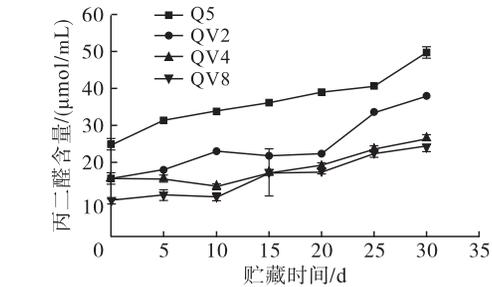


图3 TBHQ 与抗坏血酸复配对牡丹籽油乳液氧化稳定性的影响

由图3 可知,随着贮藏时间的延长,牡丹籽油乳液的脂质氢过氧化物含量增大。在30 d时,Q5 组牡丹籽油乳液中的脂质氢过氧化物含量为 4.25 mmol/kg,而 QV2、QV4、QV8 组乳液的脂质氢过氧化物含量明显低于 Q5 组乳液的,表明添加复配抗氧化剂 TBHQ 与抗坏血酸的牡丹籽油乳液的氧化稳定性优于单独添加 TBHQ 的,其中复配抗氧化剂 QV8 组乳液的氧化稳定性最佳。

由图3 可知,随着贮藏时间的延长,牡丹籽油乳



液中的丙二醛含量增大。在30 d时,Q5 组乳液的丙二醛含量为 49.47 $\mu\text{mol/mL}$,略高于添加复配抗氧化剂 QV2(37.79 $\mu\text{mol/mL}$)、QV4(26.25 $\mu\text{mol/mL}$)、QV8(24.25 $\mu\text{mol/mL}$) 组乳液的,但各抗氧化剂对二级氧化产物丙二醛的产生无显著差异。

2.3 不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液色泽的影响

乳液的色泽受贮藏过程中氧化反应的影响^[17]。不同抗氧化剂对牡丹籽油乳液色泽的影响见表1。

表1 添加不同抗氧化剂时牡丹籽油乳液的 L^* 、 a^* 、 b^* 值

色泽	贮藏时间/d	K	Q5	QT2	QT4	QT8	QV2	QV4	QV8
L^*	0	18.84 ± 0.90 ^f	49.38 ± 0.30 ^b	52.93 ± 0.19 ^a	47.43 ± 1.23 ^c	40.93 ± 0.56 ^e	39.78 ± 0.41 ^e	39.69 ± 1.56 ^c	42.83 ± 0.35 ^d
	5	14.15 ± 0.03 ^a	11.75 ± 0.02 ^f	13.62 ± 0.04 ^b	12.44 ± 0.00 ^d	13.57 ± 0.01 ^b	13.01 ± 0.07 ^e	13.59 ± 0.08 ^b	12.10 ± 0.07 ^e
	10	14.76 ± 0.04 ^a	10.99 ± 0.46 ^d	13.31 ± 0.11 ^b	11.99 ± 0.25 ^e	12.14 ± 0.08 ^c	11.98 ± 0.06 ^e	11.76 ± 0.04 ^c	11.98 ± 0.65 ^e
	15	11.63 ± 0.07 ^{bc}	10.51 ± 0.17 ^e	12.00 ± 0.31 ^a	11.86 ± 0.07 ^{ab}	11.26 ± 0.05 ^d	11.72 ± 0.11 ^{bc}	11.24 ± 0.04 ^d	11.49 ± 0.11 ^{cd}
	20	10.30 ± 0.93 ^{ab}	9.45 ± 0.03 ^c	10.59 ± 0.35 ^{ab}	10.95 ± 0.17 ^{ab}	10.60 ± 0.09 ^{ab}	10.28 ± 0.09 ^b	9.63 ± 0.11 ^c	10.99 ± 0.09 ^a
	25	9.99 ± 0.29 ^{ab}	9.13 ± 0.04 ^c	10.38 ± 0.08 ^a	10.47 ± 0.06 ^a	10.32 ± 0.35 ^a	9.37 ± 0.22 ^{bc}	9.51 ± 0.74 ^{bc}	10.47 ± 0.54 ^a
	30	9.74 ± 0.64 ^a	8.60 ± 0.18 ^b	10.08 ± 0.15 ^a	9.54 ± 0.13 ^a	10.09 ± 0.00 ^a	8.66 ± 0.36 ^b	9.44 ± 0.63 ^a	9.85 ± 0.32 ^a
a^*	0	0.51 ± 0.14 ^a	0.17 ± 0.03 ^b	0.16 ± 0.02 ^b	0.24 ± 0.04 ^b	0.26 ± 0.10 ^b	0.42 ± 0.04 ^a	0.54 ± 0.16 ^a	0.15 ± 0.02 ^b
	5	0.88 ± 0.02 ^d	1.16 ± 0.03 ^a	0.94 ± 0.00 ^c	0.92 ± 0.01 ^{cd}	0.76 ± 0.01 ^e	1.09 ± 0.02 ^b	1.07 ± 0.06 ^b	0.59 ± 0.02 ^f
	10	0.93 ± 0.10 ^c	1.66 ± 0.02 ^a	0.99 ± 0.05 ^c	0.96 ± 0.05 ^c	0.96 ± 0.04 ^c	1.80 ± 0.30 ^a	1.21 ± 0.00 ^b	0.64 ± 0.06 ^d

续表 1

色泽	贮藏时间/d	K	Q5	QT2	QT4	QT8	QV2	QV4	QV8
	15	1.54 ± 0.01 ^g	2.18 ± 0.01 ^a	2.01 ± 0.02 ^b	1.95 ± 0.02 ^c	1.77 ± 0.03 ^d	1.59 ± 0.02 ^f	1.76 ± 0.00 ^d	1.69 ± 0.00 ^e
	20	1.68 ± 0.05 ^e	2.43 ± 0.03 ^a	2.19 ± 0.05 ^b	2.02 ± 0.04 ^c	1.81 ± 0.07 ^d	1.68 ± 0.08 ^e	1.88 ± 0.09 ^d	1.63 ± 0.09 ^e
	25	2.10 ± 0.01 ^b	2.31 ± 0.04 ^a	2.02 ± 0.04 ^c	2.09 ± 0.02 ^b	1.98 ± 0.01 ^c	1.70 ± 0.01 ^f	1.90 ± 0.04 ^d	1.77 ± 0.02 ^e
	30	2.08 ± 0.05 ^{bc}	2.40 ± 0.02 ^a	2.04 ± 0.07 ^{bc}	2.35 ± 0.23 ^a	2.15 ± 0.18 ^b	1.71 ± 0.01 ^d	1.95 ± 0.02 ^{bc}	1.88 ± 0.10 ^{cd}
	0	0.68 ± 0.27 ^d	1.41 ± 0.10 ^b	0.24 ± 0.03 ^e	0.66 ± 0.02 ^d	1.50 ± 0.12 ^b	2.91 ± 0.02 ^a	1.30 ± 0.16 ^b	0.96 ± 0.06 ^e
	5	1.33 ± 0.05 ^g	2.01 ± 0.04 ^c	3.03 ± 0.03 ^b	3.19 ± 0.05 ^a	2.22 ± 0.04 ^d	3.02 ± 0.03 ^b	1.44 ± 0.06 ^f	2.34 ± 0.02 ^c
	10	1.42 ± 0.09 ^e	2.58 ± 0.05 ^{ab}	2.23 ± 0.09 ^b	3.03 ± 0.00 ^a	2.23 ± 0.04 ^b	3.02 ± 0.69 ^a	1.55 ± 0.07 ^c	2.32 ± 0.23 ^b
<i>b</i> *	15	3.12 ± 0.01 ^g	5.81 ± 0.19 ^a	4.42 ± 0.01 ^b	4.49 ± 0.02 ^b	4.02 ± 0.00 ^d	3.75 ± 0.00 ^e	3.52 ± 0.00 ^f	4.23 ± 0.00 ^e
	20	3.20 ± 0.19 ^e	6.46 ± 0.09 ^a	4.42 ± 0.09 ^b	4.54 ± 0.07 ^b	4.03 ± 0.06 ^c	3.87 ± 0.04 ^{cd}	3.75 ± 0.08 ^d	4.37 ± 0.05 ^b
	25	3.06 ± 0.03 ^f	6.50 ± 0.07 ^a	4.49 ± 0.02 ^c	4.73 ± 0.12 ^b	4.02 ± 0.09 ^d	3.96 ± 0.11 ^{de}	3.84 ± 0.06 ^e	4.60 ± 0.04 ^{bc}
	30	3.77 ± 0.08 ^e	6.77 ± 0.07 ^a	4.59 ± 0.13 ^c	4.86 ± 0.22 ^b	4.20 ± 0.17 ^d	4.15 ± 0.10 ^d	3.92 ± 0.11 ^e	4.63 ± 0.08 ^c

注:同行不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)

由表 1 可知,抗氧化剂的添加可显著增加乳液的 L^* 值,随着贮藏时间的延长,所有乳液的 L^* 值呈降低趋势, a^* 值和 b^* 值呈波动增加趋势,说明乳液的亮度和颜色随着贮藏期的延长都发生了变化。乳液的颜色变化已被证明是通过脂质氧化促进的,并与氧化程度呈正相关^[18]。本研究中,随着贮藏时间的延长,乳液整体颜色逐渐呈现轻微黄色。在贮藏过程中,Q5 组的乳液 a^* 值总体不断增大,一方面是因为乳液氧化导致的,另一方面是由于 TBHQ 氧化的主要产物为叔丁基对苯醌(TQ),而 TQ 呈棕红色,从而导致乳液颜色发生变化。在 30 d 时,QT2 和 QT8 组乳液的 a^* 值与空白组无显著差

异,表明添加复配抗氧化剂 TBHQ 和生育酚没有显著影响乳液颜色的变化;而在 30 d 时,QV2、QV4 和 QV8 组乳液的 a^* 值低于空白组和 Q5 组的,这是因为只添加 TBHQ 的乳液呈黄色,而抗坏血酸具有酸性,可减少 TBHQ 氧化产物 TQ(棕红色)的生成,所以含有抗坏血酸的乳液相对于只含 TBHQ 的乳液变色会相对滞后^[19],表明添加复配抗氧化剂 TBHQ 与抗坏血酸可以有效延缓乳液的氧化。

2.4 复配抗氧化剂相互作用分析

TBHQ 与生育酚或抗坏血酸复配在牡丹籽油乳液中的相互作用指数如图 4 所示。

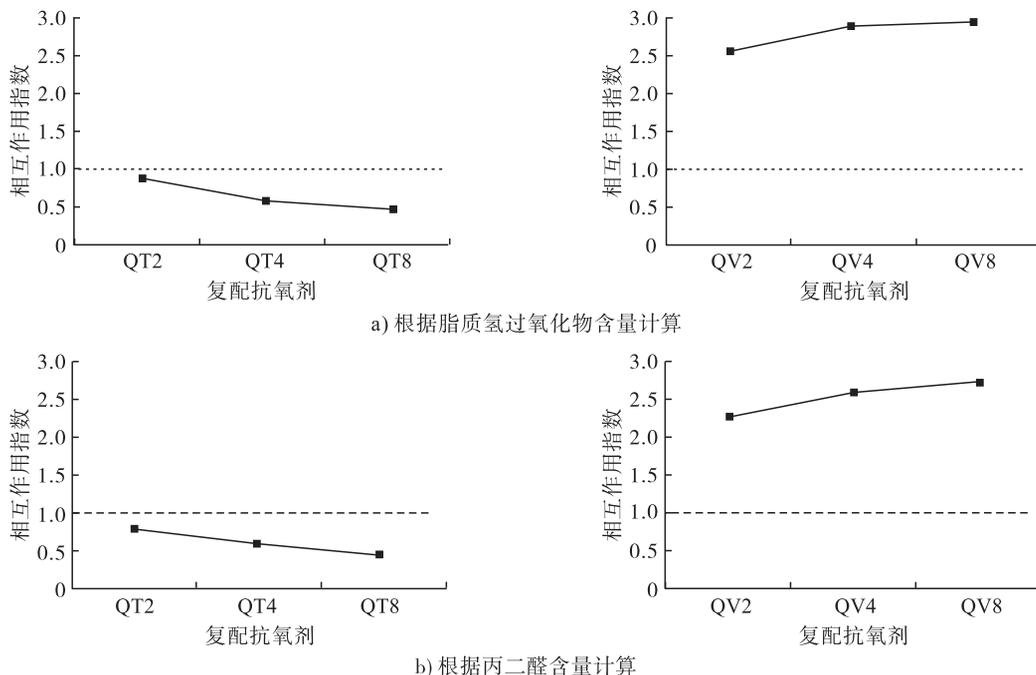


图 4 TBHQ 与生育酚或抗坏血酸复配在牡丹籽油乳液中的相互作用指数

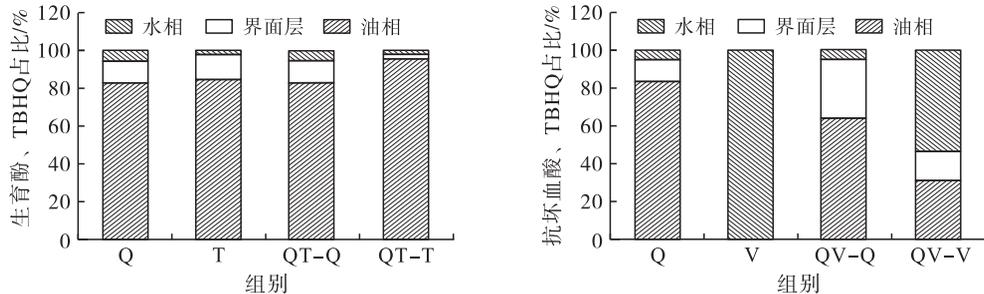
由图 4 可知,TBHQ 与生育酚复配的脂质氢过氧化物和丙二醛的相互作用指数分别为 0.47 ~

0.89 和 0.44 ~ 0.77, 均小于 1, 这表明在乳液中 TBHQ 与生育酚为拮抗作用。TBHQ 与抗坏血酸复配的脂质氢过氧化物和丙二醛的相互作用指数分别为 2.56 ~ 2.95 和 2.24 ~ 2.69, 均大于 1, 这表明 TBHQ 与抗坏血酸在乳液中发生了协同作用, 抗氧

化能力显著增强。

2.5 不同抗氧化剂在牡丹籽油乳液中的相分布

生育酚和抗坏血酸在牡丹籽油乳液中的含量分布如图 5 所示。



注: Q 代表加入 200 mg/kg TBHQ; T 代表加入 800 mg/kg 生育酚; V 代表加入 800 mg/kg 抗坏血酸; QT-Q 代表加入 200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 生育酚后乳液中 TBHQ 的分布; QT-T 代表加入 200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 生育酚后乳液中生育酚的分布; QV-Q 代表加入 200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 抗坏血酸后乳液中 TBHQ 的分布; QV-V 代表加入 200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 抗坏血酸后乳液中抗坏血酸的分布

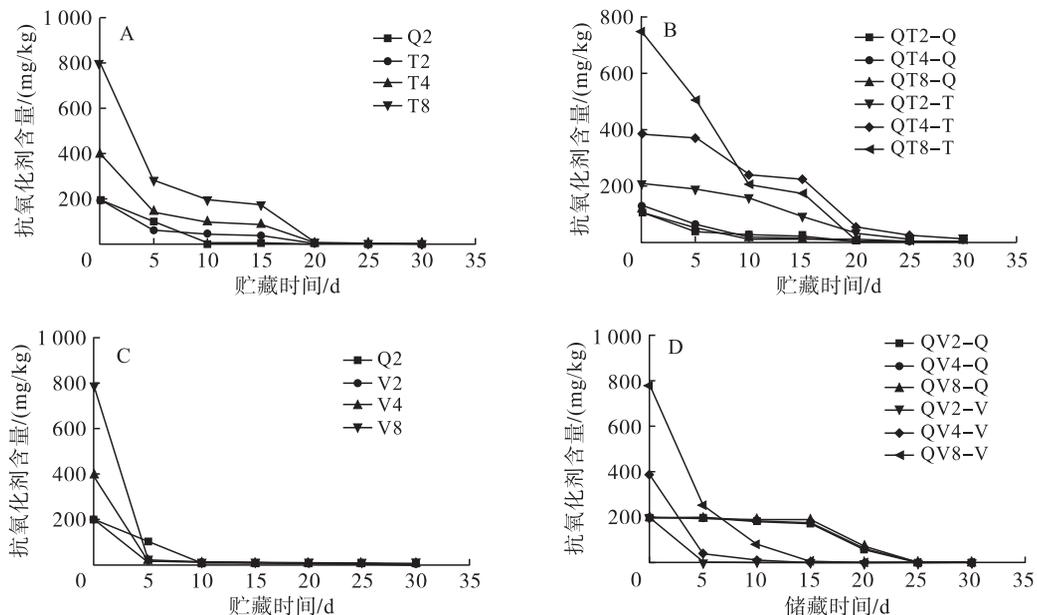
图 5 生育酚和抗坏血酸在牡丹籽油乳液中的分布

由图 5 可知, 单独添加 TBHQ 和生育酚时, TBHQ 和生育酚均主要分布于牡丹籽油乳液的油相中, 占比分别为 82.98% 和 84.57%, 这是由于 TBHQ 和生育酚的大部分羟基与甘油三酯发生了相互作用^[14]。当 TBHQ 与生育酚复配时, TBHQ 的相分布基本不变, 而生育酚则加速向油相迁移, 降低了其在油水界面层的抗氧化作用。因此, TBHQ 与生育酚复配后发生了拮抗作用。由图 5 还可知, 抗坏血酸单独使用时, 主要分布在水相, 而油水界面的占

比不足 1%。TBHQ 与抗坏血酸复配时, TBHQ 在油相的浓度降低, 而抗坏血酸向油水界面和油相迅速转移, 这可能是抗坏血酸分子与 TBHQ 分子相互吸引, 向油水界面集中, 从而提高了二者在界面层的抗氧化功效。

2.6 抗氧化剂在牡丹籽油乳液中的分解

抗氧化剂在牡丹籽油乳液贮藏过程中的含量变化如图 6 所示。



注: Q2 代表加入 200 mg/kg TBHQ; T2、T4、T8 分别代表加入 200、400、800 mg/kg 生育酚; V2、V4、V8 分别代表加入 200、400、800 mg/kg 抗坏血酸; QT2-Q、QT4-Q、QT8-Q、QV2-Q、QV4-Q、QV8-Q 分别代表相应组别的 TBHQ 含量; QT2-T、QT4-T、QT8-T 分别代表相应组别的生育酚含量; QV2-V、QV4-V、QV8-V 分别代表相应组别的抗坏血酸含量

图 6 抗氧化剂在牡丹籽油乳液贮藏过程中的含量变化

由图 6A 可知,当 TBHQ 单独使用时,牡丹籽油乳液在贮藏过程中,其 TBHQ 的含量在 10 d 内线性降低,并在 20 d 时氧化完全,生育酚也在 20 d 时全部被氧化。由图 6B 可知,将 TBHQ 与生育酚复配使用时,TBHQ 仍在 20 d 时氧化完全,而生育酚的氧化速度有所减慢,在 25 d 时才基本全部被氧化。综合上述试验结果发现,TBHQ 和生育酚的拮抗作用是由于复配后油相中的生育酚含量增加,而油水界面的含量减少^[20-21]。亲油的 TBHQ 通过物理作用将界面处的生育酚吸引到油相,从而降低了乳液的氧化稳定性和产生了拮抗作用。

由图 6C 可知,当抗坏血酸单独使用时,其含量在 V2、V4 和 V8 组乳液中分别在 25、25、30 d 降为 0。由图 6D 可知,当 TBHQ 与抗坏血酸复配使用时,起初的 10 d 内 TBHQ 仅消耗了约 5%,15 d 时抗坏血酸被完全氧化。综合上述试验结果发现,TBHQ 与抗坏血酸的协同作用是由于油水界面的亲油性 TBHQ 含量增加,而油相中的含量减少,同时亲水性的抗坏血酸在油水界面和油相的含量增多^[22]。亲水性的抗坏血酸通过物理作用和油相中的 TBHQ 相互吸引,到达油水界面处,从而提高了乳液的氧化稳定性和产生了协同作用^[23]。

3 结论

本研究选取牡丹籽油乳液作为研究对象,将 TBHQ 与不同天然抗氧化剂进行复配后添加于牡丹籽油乳液中,测定其对牡丹籽油乳液氧化稳定性的影响,并研究了抗氧化剂间的相互作用机制。结果表明:TBHQ 与抗坏血酸复配使用时对牡丹籽油乳液具有协同抗氧化作用,当 200 mg/kg TBHQ 和 800 mg/kg 抗坏血酸复配时抗氧化性最强;而 TBHQ 与生育酚表现为拮抗作用。TBHQ 与生育酚表现为拮抗作用的原因主要是由于 TBHQ 干扰了生育酚在牡丹籽油乳液中的界面分布,使得生育酚倾向分布于油相,而油水界面的分布减少。相反,当抗坏血酸与 TBHQ 复配使用时,油水界面的 TBHQ 分布有所增加,提高了其抗氧化作用,从而表现出协同作用。

参考文献:

[1] WANG H, XIN Y, MA H, et al. Rapid detection of Chinese-specific peony seed oil by using confocal Raman spectroscopy and chemometrics [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 362:130041 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130041>.

[2] SU J, WANG H, MA C, et al. Anti-diabetic activity of peony seed oil, a new resource food in STZ-induced diabetic mice[J]. *Food Funct*, 2015, 6(9):2930-2938.

[3] BAI Z Z, TANG J M, NI J, et al. Comprehensive metabolite profile of multi-bioactive extract from tree peony (*Paeonia ostii* and *Paeonia rockii*) fruits based on MS/MS molecular networking [J/OL]. *Food Res Int*, 2021, 148:110609 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110609>.

[4] 陈伟, 叶全知, 张照英, 等. 牡丹籽油对大鼠烫伤模型的治疗作用[J]. *中成药*, 2017, 39(8):1709-1712.

[5] 王俊朋, 张立攀, 王春杰, 等. 牡丹籽油的营养价值及氧化稳定性研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(3):17-21.

[6] LIU R, XU Y, ZHANG T, et al. Interactions between liposoluble antioxidants: A critical review [J/OL]. *Food Res Int*, 2022, 155:111104 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111104>.

[7] LIU R, XU Y, CHANG M, et al. Antioxidant interaction of α -tocopherol, γ -oryzanol and phytosterol in rice bran oil [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 343:128431 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128431>.

[8] LU M, ZHANG T, JIANG Z, et al. Physical properties and cellular antioxidant activity of vegetable oil emulsions with different chain lengths and saturation of triglycerides [J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2020, 121:108948 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108948>.

[9] ALAMED J, CHAIYASIT W, MCCLEMENTS D J, et al. Relationships between free radical scavenging and antioxidant activity in foods [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(7):2969-2976.

[10] IDROVO ENCALADA A M, PÉREZ C D, ROSSETTI L, et al. Carrot pectin enriched fraction as a functional additive: Antioxidant and gelling effects in a model spreadable chia oil-in-water emulsion [J/OL]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 108:106037 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106037>.

[11] KITTIPONGPITAYA K, PANYA A, PHONSATTA N, et al. Effects of environmental pH on antioxidant interactions between rosmarinic acid and α -tocopherol in oil-in-water (O/W) emulsions [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(34):6575-6583.

[12] PANYA A, LAGUERRE M, LECOMTE J, et al. Effects of chitosan and rosmarinic esters on the physical and oxidative stability of liposomes [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(9):5679-5684.

[13] XU Y, GUO Y, LIU R, et al. *In vitro* digestion of binary mixture of α -tocopherol and γ -oryzanol in oil-in-water emulsion: Changes in stability and antioxidant potential [J/OL]. *Food Res Int*, 2022, 159:111606 [2022-09-22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111606>.

- Kenya and related market traits [J]. *J Stored Prod Res*, 2013, 52: 118 – 127.
- [5] 杨博磊, 耿海荣, 王刚, 等. 我国花生土壤黄曲霉菌分布与产后花生黄曲霉毒素污染相关性研究[J]. *核农学报*, 2021, 35(4): 863 – 869.
- [6] 郭志青, 吴菊香, 张霞, 等. 山东省花生产区土壤和荚果中黄曲霉菌及其毒素污染状况调查[J]. *中国油料作物学报*, 2019, 41(5): 765 – 772.
- [7] 王海鸥, 陈守江, 胡志超, 等. 花生黄曲霉毒素污染与控制[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(1): 270 – 273.
- [8] GONG A D, DONG F Y, HU M J, et al. Antifungal activity of volatile emitted from *Enterobacter asburiae* Vt-7 against *Aspergillus flavus* and aflatoxins in peanuts during storage[J/OL]. *Food Control*, 2019, 106: 106718 [2022 – 11 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106718>.
- [9] MA W, ZHAO L, ZHAO W, et al. (*E*) – 2 – hexenal, as a potential natural antifungal compound, inhibits *Aspergillus flavus* spore germination by disrupting mitochondrial energy metabolism[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(4): 1138 – 1145.
- [10] 邢福国, 李旭, 张晨曦. 黄曲霉毒素的产生机制及污染防治策略[J]. *食品科学技术学报*, 2021, 39(1): 13 – 26, 64.
- [11] ZABKA M. Antifungal efficacy and convenience of *Krameria lappacea* for the development of botanical fungicides and new alternatives of antifungal treatment [J/OL]. *Agronomy*, 2022, 12(11): 2599 [2022 – 11 – 01]. <https://doi.org/10.3390/agronomy12112599>.
- [12] YAO Y, GAO S, DING X, et al. The microbial population structure and function of peanut peanut and their effects on aflatoxin contamination [J/OL]. *LWT – Food Sci Technol*, 2021, 148: 111285 [2022 – 11 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111285>.
- [13] 崇兴雨. 花生内生细菌分离鉴定及生物活性研究[D]. 郑州: 河南工业大学.
- [14] 申光辉, 冯孟, 张志清, 等. 一株蜂粮源拮抗细菌的分离鉴定及其抑菌物质特性[J]. *微生物学通报*, 2016, 43(10): 2197 – 2206.
- [15] 武利勤, 尚宏忠, 顾海科. 拮抗匍枝根霉的生防菌 R1B 的筛选鉴定和抑菌活性分析[J]. *生物技术通报*, 2019, 35(4): 29 – 35.
- [16] 谢海涛. 三株生防细菌对花生寄生曲霉的拮抗作用及促进花生萌发新菌株的筛选[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [17] 周德庆, 胡宝龙. 微生物学实验教程[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [18] 东秀珠, 蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [19] 汤健蓉. 湛江地区蓖麻真菌性病害病原鉴定[D]. 广东 湛江: 广东海洋大学, 2021.
- [20] 张文双, 孟宇飞, 胡申才. 黄曲霉毒素 B₁ 降解菌的筛选鉴定及发酵条件优化[J]. *中国酿造*, 2022, 41(8): 143 – 148.
- [14] LIU R, XU Y, CHANG M, et al. Interactions between α – tocopherol and γ – oryzanol in oil – in – water emulsions [J/OL]. *Food Chem*, 2021, 356: 129648 [2022 – 09 – 22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129648>.
- [15] 食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定: GB 5009.86—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [16] 食用植物油中叔丁基对苯二酚(TBHQ)的测定: GB/T 21512—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] MCCLEMENTS D J, JAFARI S M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2018, 251: 55 – 79.
- [18] WANG L, YU X, GENG F, et al. Effects of tocopherols on the stability of flaxseed oil – in – water emulsions stabilized by different emulsifiers: Interfacial partitioning and interaction [J/OL]. *Food Chem*, 2022, 374: 131691 [2022 – 09 – 22]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131691>.
- [19] 陈雪琪, 王梦如, 于航, 等. 抗坏血酸再生叔丁基对苯二酚抗氧化能力的研究[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(4): 121 – 127.
- [20] 易建华, 孙艺飞, 朱振宝, 等. 不同极性抗氧化剂对油包水乳液氧化稳定性的影响[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(12): 185 – 190.
- [21] WANG Y, WU C, ZHOU X, et al. Combined application of gallate ester and α – tocopherol in oil – in – water emulsion: Their distribution and antioxidant efficiency [J]. *J Dispers Sci Technol*, 2020, 41(6): 909 – 917.
- [22] JAYASINGHE C, GOTOH N, SHUN W. Pro – oxidant/antioxidant behaviours of ascorbic acid, tocopherol, and plant extracts in *n* – 3 highly unsaturated fatty acid rich oil – in – water emulsions [J]. *Food Chem*, 2013, 141(3): 3077 – 3084.
- [23] 郝晓丽, 许申鸿, 杭瑚. TBHQ 与 VE 抗氧化协同作用的研究[J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2003, 18(3): 53 – 55.

(上接第 24 页)