

生育酚对亚麻籽油纳米乳液稳定性的影响

郭鑫, 卢宇宁, 张涛, 刘睿杰, 常明, 金青哲, 王兴国

(江南大学食品学院, 国家功能食品工程技术研究中心, 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏无锡 214122)

摘要: 研究生育酚对亚麻籽油纳米乳液物理稳定性和氧化稳定性的影响。结果表明, 生育酚会显著降低亚麻籽油纳米乳液中脂质氧化产物含量, 进而提高乳液的氧化稳定性, 同时不会影响乳液的粒径、PDI 和 Zeta 电位。因此, 生育酚可以作为抗氧化剂, 改善亚麻籽油纳米乳液的氧化稳定性, 但对乳液的物理稳定性无影响。

关键词: 亚麻籽油; 生育酚; 脂质氧化; 纳米乳液; 物理稳定性; 氧化稳定性

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)11-0141-04

Effect of tocopherol on stability of flaxseed oil nanoemulsions

GUO Xin, LU Yuning, ZHANG Tao, LIU Ruijie, CHANG Ming,
JIN Qingzhe, WANG Xingguo

(Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, National Engineering Research Center for Functional Food, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The effects of tocopherol on the physical stability and oxidation stability of flaxseed oil nanoemulsions were researched. The results showed that tocopherol significantly reduced the content of lipid oxidation products in flaxseed oil nanoemulsions, thereby enhancing the oxidation stability of the nanoemulsions, and did not affect the particle size, PDI and Zeta potential of the nanoemulsions. Therefore, tocopherol could be used as an antioxidant to improve the oxidative stability of flaxseed oil nanoemulsions, but had no effect on the physical stability of the nanoemulsions.

Key words: flaxseed oil; tocopherol; lipid oxidation; nanoemulsion; physical stability; oxidation stability

亚麻籽, 也称胡麻籽, 含油率在 38% ~ 45%, 是重要的油料作物, 加拿大、中国等国家为其主产国。大量实验证明 $n-3$ 多不饱和脂肪酸在心脑血管、糖尿病、癌症等疾病的预防和控制中起着重要作用^[1]。很多国家和地区建议摄入富含 $n-3$ 多不饱和脂肪酸的饮食。亚麻籽油中 α -亚麻酸的含量很高。在人体代谢过程中, 亚麻酸可以转化为二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA)等 $n-3$ 多不饱和脂肪酸^[2]。大量研究也证实亚麻籽油的摄

入可以降低患多种慢性疾病的风险^[3]。随着居民生活水平和健康意识的提升, 市场上出现了越来越多的功能性食品, 其中富含 $n-3$ 多不饱和脂肪酸的功能性产品也逐渐增多。近年来, 食品级的纳米乳液已被广泛应用于功能性脂质和脂溶性有益伴随物的包埋和递送。以纳米乳液运送脂质不仅可以提高其氧化稳定性, 还可以明显提高脂质消化、吸收和代谢的效率^[4]。

然而, 乳液在制备、储存和应用的过程中, 脂质伴随物对其化学稳定性和氧化稳定性存在显著的影响。有研究表明向乳液中添加儿茶素和槲皮素可以降低乳液脂质氧化产物, 进而提高乳液的氧化稳定性^[5]。通常, 脂质伴随物可以与表面活性剂通过疏水反应键键合, 并在油水界面处阻止脂质氧化的发生。生育酚是植物油中常见的内源性抗氧化剂, 基

收稿日期: 2020-02-17; 修回日期: 2020-05-26

基金项目: 国家食品科学与工程一流学科建设项目 (JUFSTR20180202)

作者简介: 郭鑫(1995), 男, 在读硕士, 研究方向为油脂营养 (E-mail) gjinzhou1995@163.com。

通信作者: 常明, 副教授 (E-mail) Chang@jiangnan.edu.cn。

本结构为有一条异戊二烯侧链的色满酚^[6],其具有很强的抗氧化性,在油脂氧化过程中,生育酚可以贡献分子上的酚羟基,贡献自身氢原子形成稳定的氧化物,从而影响植物油的氧化稳定性^[7]。但是关于生育酚对乳液物理结构和脂质氧化的影响研究却较少。

本文通过向亚麻籽油 O/W 纳米乳液中添加生育酚,探究生育酚对亚麻籽油 O/W 纳米乳液的物理稳定性和化学稳定性的影响,以期为提高富含 $n-3$ 不饱和脂肪酸油脂的稳定性提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

亚麻籽油来自宁夏君星坊食品科技有限公司,未添加抗氧化剂。乳清分离蛋白购于美国 Davisco 公司。

氢过氧化枯烯、1,1,3,3-氯化四乙铵、脂肪酸混标, Sigma 公司; 甲醇、正己烷、异丙醇为色谱纯, Fisher 公司; 正己烷、甲醇、无水乙醚、盐酸、氢氧化钠、氯化钠为分析纯, 国药试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 亚麻籽油的柱层析纯化^[8]

取一定量的亚麻籽油,按体积比 1:1 与正己烷混合,制成亚麻籽油溶液。层析柱为 6 cm × 80 cm, 填料为氧化铝、硅胶、硅藻土、活性炭、硅胶, 填料比例为 5:2:1:2:5。上样量 1 L, 流速 1 滴/s, 洗脱剂为正己烷。

1.2.2 亚麻籽油纳米乳液的制备

以乳清分离蛋白(WPI)为乳化剂,加水配制成质量分数 2% 的乳清分离蛋白溶液,充分搅拌后将乳清分离蛋白溶液与亚麻籽油溶液按质量比 9:1 混合,添加亚麻籽油溶液质量 2.4% 的生育酚,20 000 r/min 高速剪切 2 min 后,将乳液在均质压力 120 MPa、循环次数 4 次的条件下均质,得到亚麻籽油纳米乳液。立即将样品放入冰水混合物中,防止过热。向其中加入乳液质量 0.02% 的叠氮化钠后密封放于 37 °C 恒温箱中贮藏,期间测定相关指标变化,考察乳液的稳定性。以未添加生育酚的亚麻籽油纳米乳液为对照组。

1.2.3 亚麻籽油脂肪酸组成的测定

亚麻籽油脂肪酸组成测定参考 Zheng 等^[9]的方法。

1.2.4 亚麻籽油脂质伴随物含量的测定

生育酚含量参考 Guo 等^[10]的方法,采用液相色谱法进行测定。甾醇含量参考 Shi 等^[11]的方法,采用气相色谱-质谱联用法进行测定。

1.2.5 亚麻籽油纳米乳液的物理表征

乳液的平均粒径和分散系数(PDI)测定参照 Liang 等^[3]的方法,在 25 °C 下测定。测定前需将样品稀释到合适的遮光度范围以避免多重光散射效应,稀释后的样品使用多角度粒度与 Zeta 电位分析仪测量。

Zeta 电位采用多角度粒度与 Zeta 电位分析仪测定。样品需采用超纯水预稀释以避免光散射效应(应使衰减指数在 5~10 之间)。

1.2.6 亚麻籽油纳米乳液的脂质氧化产物测定

乳液的氢过氧化物含量根据 Liang 等^[3]的方法测定。乳液的硫代巴比妥酸反应物(TBARS)含量参考 Mi 等^[12]的方法测定。

1.2.7 数据分析

每个样品测定重复 3 次,采用 Excel2017 和 SPSS18.0 进行方差分析,数据以“平均值 ± 标准差”表示。使用 Origin 软件制图。

2 结果与讨论

2.1 纯化前后亚麻籽油脂肪酸和微量伴随物的组成

亚麻籽油本身含有一定量的微量伴随物,主要包括生育酚、甾醇和多酚等。这些物质的存在可能会对添加生育酚的结果存在一定的干扰。因此,在不影响亚麻籽油脂肪酸组成的前提下,首先通过柱层析纯化处理尽可能去除微量伴随物。

纯化处理前后亚麻籽油的脂肪酸组成和微量伴随物含量如表 1 所示。

表 1 纯化前后亚麻籽油脂肪酸组成和微量伴随物含量

项目	纯化前	纯化后
C16:0/%	6.02 ± 0.09a	6.18 ± 0.31a
C16:1/%	0.05 ± 0.00a	0.06 ± 0.00a
C18:0/%	4.29 ± 0.34a	4.35 ± 0.22a
C18:1/%	21.55 ± 0.22a	22.38 ± 0.56a
C18:2/%	15.97 ± 0.11a	16.00 ± 0.34a
C18:3n6/%	2.30 ± 0.02a	2.26 ± 0.09a
C18:3n3/%	49.82 ± 0.56a	48.77 ± 0.41a
α-生育酚/(mg/kg)	16.32 ± 0.11	-
γ-生育酚/(mg/kg)	289.63 ± 0.24a	3.23 ± 0.11b
β-甾醇/(mg/kg)	1 322.36 ± 14.23a	423.36 ± 2.22b
豆甾醇/(mg/kg)	180.55 ± 2.99a	90.23 ± 3.66b
菜油甾醇/(mg/kg)	323.66 ± 3.52a	150.22 ± 0.23b

注:“-”为未检出;同行数据后不同小写字母表示具有显著性差异($P < 0.05$)。

由表 1 可知,纯化处理对亚麻籽油的脂肪酸组成和含量无显著影响。亚麻籽油中共检出 7 种脂肪酸,分别为棕榈酸(C16:0)、棕榈油酸(C16:1)、硬脂

酸(C18:0)、油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)、 α -亚麻酸(C18:3n3)、 γ -亚麻酸(C18:3n6)。其中 α -亚麻酸(C18:3n3)含量最高,纯化后含量为48.77%。

亚麻籽油主要含有 α -生育酚(16.32 mg/kg)和 γ -生育酚(289.63 mg/kg),经过柱层析纯化后, α -生育酚被全部去除,大部分的 γ -生育酚被去除,去除率为98.88%。亚麻籽油中主要含有3种甾醇: β -谷甾醇、豆甾醇、菜油甾醇,甾醇的种类与文献[13]报道结果一致。其中, β -谷甾醇的含量最高,为1322.36 mg/kg,纯化处理去除了67.98%的 β -谷甾醇。豆甾醇和菜油甾醇的含量分别为180.55 mg/kg和323.66 mg/kg,纯化后去除率分别为50.02%和53.59%。

因此,通过纯化处理,可以去除亚麻籽油中的大部分微量伴随物,脂肪酸组成几乎无变化。

2.2 亚麻籽油纳米乳液的粒径、PDI、Zeta 电位(见图1~图3)

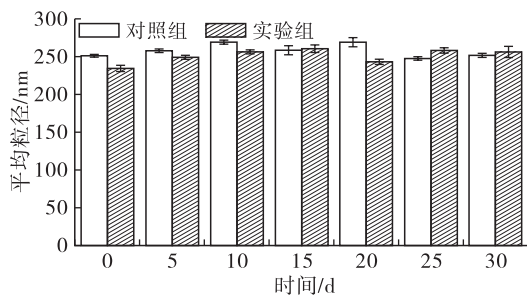


图1 贮藏期间生育酚对亚麻籽油纳米乳液平均粒径的影响

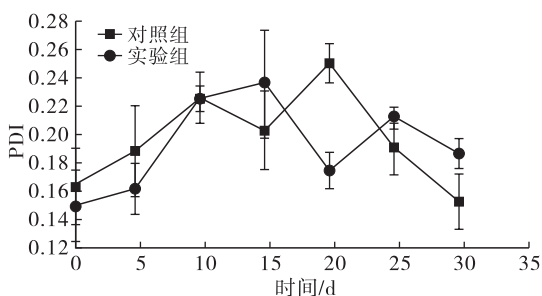


图2 贮藏期间生育酚对亚麻籽油纳米乳液 PDI 的影响

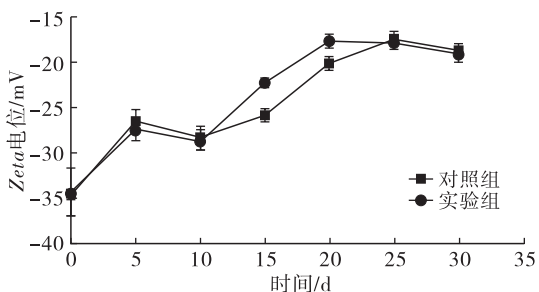


图3 贮藏期间生育酚对亚麻籽油纳米乳液 Zeta 电位的影响

由图1可知,在整个贮藏期间,对照组和实验组平均粒径的变化不大,均保持在较低的水平,且组间差异不大。

PDI 通常用来衡量乳液的稳定状况。由图2可知,初始对照组和实验组纳米乳液的 PDI 分别为0.163和0.150,随着贮藏时间的延长,两组的 PDI 呈波动状态,但均小于0.3,且组间无显著性差异。说明制得的纳米乳液在整个30 d的贮藏期间颗粒高度均匀且尺寸分布范围较窄。综上,向亚麻籽油纳米乳液中添加生育酚,不会对纳米乳液的粒径和 PDI 产生影响。实验结果与 Liang 等^[3]构建的亚麻籽油乳液的结果一致。

由图3可知,在整个贮藏期间,两组乳液的 Zeta 电位均呈上升趋势,对照组乳液的 Zeta 电位范围为-34.70 ~ -17.45 mV,实验组的变化范围为-34.28 ~ -17.63 mV,无显著性差异($P > 0.05$)。说明向亚麻籽油纳米乳液中添加生育酚不会影响乳液的 Zeta 电位,实验结果与 Cheng 等^[4]构建的亚麻籽油乳液结果一致。

2.3 亚麻籽油纳米乳液的氧化稳定性(见图4)

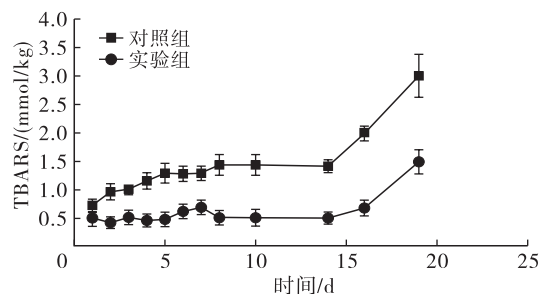
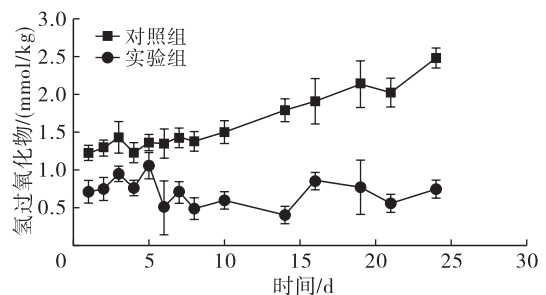


图4 生育酚对亚麻籽油纳米乳液氧化稳定性的影响

关于乳液的氧化稳定性,氢过氧化物常用来衡量脂质一级氧化产物的含量,TBARS 是 TBA 与醛、酮类物质反应生成的终产物,常用来衡量脂质二级氧化产物的含量。

由图4可知,在贮藏实验的开始阶段,对照组和实验组的氢过氧化物含量均呈现缓慢上升趋势。随着贮藏时间的延长,对照组的氢过氧化物含量明显升高,并在贮藏24 d达到最高(2.48 mmol/kg)。实验组的氢过氧化物含量则呈现波动,且氢过氧化物含量明显低于对照组($P < 0.05$)。对照组和实验组贮藏期间的 TBARS 含量的变化趋势类似,均缓慢上升,然而实验组的 TBARS 含量明显低于对照组

($P < 0.05$),且大部分贮藏时间里实验组的 TBARS 含量不到对照组的一半。说明添加生育酚可以一定程度上抑制亚麻籽油纳米乳液脂质氧化的一级氧化产物和二级氧化产物。此外,其他脂质伴随物也被证明具有降低乳液脂质氧化水平的能力^[14]。

3 结 论

本文采用乳清分离蛋白乳化剂制备亚麻籽油纳米乳液,研究了生育酚对亚麻籽油纳米乳液物理稳定性和化学稳定性的影响。研究表明,添加生育酚可以显著降低贮藏期间亚麻籽油纳米乳液中的一级、二级氧化产物的含量,但对乳液的物理稳定性无明显影响。由此可见,生育酚可以作为亚麻籽油纳米乳液的添加剂改善乳液的氧化稳定性并且有应用于功能性食品或者饮料中的潜力。

参考文献:

- [1] YU X, TANG Y, LIU P, et al. Flaxseed oil alleviates chronic HFD - induced insulin resistance through remodeling lipid homeostasis in obese adipose tissue [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(44): 9635 - 9646.
- [2] BURDGE G C, CALDER P C. α - Linolenic acid metabolism in adult humans: the effects of gender and age on conversion to longer - chain polyunsaturated fatty acids [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2005, 107(6): 426 - 439.
- [3] LIANG L, CHEN F, WANG X, et al. Physical and oxidative stability of flaxseed oil - in - water emulsions fabricated from sunflower lecithins: impact of blending lecithins with different phospholipid profiles [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(23): 4755 - 4765.
- [4] CHENG C, YU X, MCCLEMENTS D J, et al. Effect of flaxseed polyphenols on physical stability and oxidative stability of flaxseed oil - in - water nanoemulsions [J/OL]. *Food Chem*, 2019, 301: 125207[2020 - 02 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125207>.
- [5] BONOLI - CARBOGNIN M, CERRETANI L, BENDINI A, et al. Bovine serum albumin produces a synergistic increase in the antioxidant activity of virgin olive oil phenolic compounds in oil - in - water emulsions [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(16): 7076 - 7081.
- [6] GUO X, ZHANG T, SHI L, et al. The relationship between lipid phytochemicals, obesity and its related chronic diseases [J]. *Food Funct*, 2018, 9(12): 6048 - 6062.
- [7] KARAOGLU O, ALPDOGAN G, ZOR S D, et al. Efficient solid phase extraction of α - tocopherol and β - sitosterol from sunflower oil waste by improving the mesoporosity of the zeolitic adsorbent [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 311: 125890 [2020 - 02 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125890>.
- [8] ZHENG L Y, KARRAR E, XIE L L, et al. High - purity tocopherol improves the stability of stripped corn oil under accelerated conditions [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2019, 122(2) [2020 - 02 - 17]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900307>.
- [9] ZHENG L, SHI L K, ZHAO C W, et al. Fatty acid, phytochemical, oxidative stability and in vitro antioxidant property of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) oils extracted by supercritical and subcritical technologies [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2017, 86: 507 - 513.
- [10] GUO X, SHI L K, YANG S, et al. Effect of sea - buckthorn pulp and flaxseed residues on quality and shelf life of bread [J]. *Food Funct*, 2019, 10(7): 4220 - 4230.
- [11] SHI L K, ZHANG D D, LIU Y L. Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China [J]. *Food Control*, 2016, 62: 165 - 170.
- [12] MI H B, GUO X, LI J R. Effect of 6 - gingerol as natural antioxidant on the lipid oxidation in red drum fillets during refrigerated storage [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2016, 74: 70 - 76.
- [13] 周洋, 黄健花, 金青哲, 等. 不同产地冷榨亚麻籽油的脂质组成比较[J]. *中国油脂*, 2018, 43(9): 132 - 135.
- [14] CHAROEN R, ANUVAT J, KAMOLWAN J, et al. Influence of interfacial composition on oxidative stability of oil - in - water emulsions stabilized by biopolymer emulsifiers [J]. *Food Chem*, 2012, 131(4): 1340 - 1346.