

水溶性抗氧化剂迷迭香酸在大豆油中溶解特性研究

李鹏娟^{1,2}, LEE Wanjun^{1,2}, TAN Chinping^{2,3}, 李颖^{1,2}, 汪勇^{1,2}

(1. 暨南大学 食品科学与工程系, 广东省油料生物炼制与营养安全国际联合研究中心, 广州 510632;

2. 暨南大学-马来西亚博特拉大学“油脂加工与安全”联合实验室, 广州 510632;

3. 马来西亚博特拉大学 食品科学与技术系, 马来西亚 雪兰莪州 沙登 43400)

摘要:水溶性抗氧化剂迷迭香酸在油脂煎炸过程中具有优良的抗氧化效果,但其在油脂中的溶解特性却鲜有研究。研究了 20、25、30、35、40、45 °C 下,迷迭香酸在大豆油中的溶解度,利用 Apelblat 模型和阿伦尼乌斯方程对其溶解过程进行拟合,并分析其溶解过程中的热力学特性。结果表明:在测定的温度范围内,温度越高迷迭香酸的溶解度越高。通过 Apelblat 模型和阿伦尼乌斯方程计算得到的溶解度理论值与实验得到的实际值具有良好的一致性。基于此对其热力学特性进行分析发现,在测定的温度范围内,迷迭香酸在大豆油中的溶解是非自发吸热且熵值增加的过程。该溶解特性研究为迷迭香酸乃至其他水溶性抗氧化剂在油脂抗氧化应用方面奠定了理论基础。

关键词:迷迭香酸;油脂氧化;溶解度模型;热力学特性

中图分类号:TS202;TQ641

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2020)05-0036-06

Soluble property of water – soluble antioxidant rosmarinic acid in soybean oil

LI Pengjuan^{1,2}, LEE Wanjun^{1,2}, TAN Chinping^{2,3}, LI Ying^{1,2}, WANG Yong^{1,2}

(1. Guangdong International Joint Research Center for Oilseeds Biorefinery, Nutrition and Safety,

Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. JNU – UPM International Joint Laboratory on Plant Oil Processing and Safety (POPS),

Guangzhou 510632, China; 3. Department of Food Science and Technology,

University Putra Malaysia, Serdang 43400, Selangor, Malaysia)

Abstract: Rosmarinic acid as a water – soluble antioxidant has been proved its desirable antioxidant activity in frying oils. However, its solubility in oils has been rarely studied. The solubility of rosmarinic acid in soybean oil was measured at 20, 25, 30, 35, 40, 45 °C. Apelblat model and Arrhenius equation were used to fit the dissolution and the thermodynamic property was analyzed. The results showed that the solubility of rosmarinic acid in soybean oil increased with the increase of temperature. The theoretical values of solubility calculated by Apelblat model and Arrhenius equation were in good agreement with the actual value obtained by experiments. The thermodynamic property based on the solubility modelling data at the range of the measured temperature indicated that the dissolution of rosmarinic acid in soybean oils was a non – spontaneous and endothermic process with an increased entropy. The solubility study pave the way to the application of water – soluble antioxidant, like rosmarinic acid, in oils against lipid oxidation.

Key words: rosmarinic acid; lipid oxidation; solubility model; thermodynamic property

收稿日期:2020-01-16;修回日期:2020-03-03

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0400202);国家自然科学基金项目(31701633);广东省“扬帆计划”引进创新创业团队项目(2016YT03H132)

作者简介:李鹏娟(1995),女,在读硕士,研究方向为油脂加工与营养(E-mail) pengjuan@stu2017.jnu.edu.cn.

通信作者:李颖,副研究员,博士(E-mail) yingli@jnu.edu.cn;汪勇,教授,博士(E-mail) twyong@jnu.edu.cn.

油脂在煎炸过程中会发生水解、氧化和聚合等化学反应,使油脂酸价升高、黏度增大、生成氧化聚合物,严重影响了油脂品质和食用安全^[1-4]。通常通过添加抗氧化剂来减缓食用油脂的氧化,如合成抗氧化剂包括丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)、没食子酸丙酯(PG)和特丁基对苯二酚

(TBHQ),以及天然抗氧化剂包括维生素E和迷迭香提取物等^[5-7]。研究发现,迷迭香提取物应用于油脂中具有良好的抗氧化效果^[8-9]。迷迭香提取物中主要包括水溶性的迷迭香酸及油溶性的鼠尾草酸和鼠尾草酚^[10]。迷迭香酸含有多个酚羟基,亲水性强。水溶性迷迭香酸热稳定性好,应用于油脂中抗氧化效果优于油溶性鼠尾草酸^[11]。

目前,已有学者对迷迭香酸在水、甲醇和乙醇等极性溶剂中的溶解度进行模拟研究,发现在293.15~318.15 K(20~45℃)下,其溶解过程与修正后的Apelblat模型有着良好的拟合性^[12]。同时,Apelblat模型也被发现适用于茱萸碱、1,6-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)]丙酰胺基己烷、二苯并噻吩和胆固醇等固体物质在不同液体溶剂中的溶解过程^[13-16]。然而,对于水溶性物质在油脂中的溶解过程模拟及其相关热动力学特性却鲜有报道。

本研究对293.15~318.15 K下水溶性迷迭香酸在大豆油中的溶解度进行探究,通过Apelblat模型和阿伦尼乌斯方程对其溶解过程进行拟合分析,通过研究其在不同温度下溶解度与热力学变量的关系,为水溶性迷迭香酸在油脂抗氧化,尤其是煎炸过程中的抗氧化应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

精炼大豆油,益海嘉里;迷迭香酸(分子式 $C_{18}H_{16}O_8$,相对分子质量360.31,纯度98%),安耐吉公司。Agilent 7820A气相色谱仪(配置氢火焰离子化检测器),Agilent公司;Synergy™ H1型光栅型多功能微孔板检测仪,美国Bio-Tek公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆油相对分子质量的测定

利用气相色谱仪测定大豆油中甘油三酯组成和含量,以此估算大豆油的相对分子质量。气相色谱仪配置氢火焰离子化检测器和高温气相色谱柱(Rtx-65TG,30 m×250 μm×0.1 μm),测定条件:柱初始温度250℃,以20℃/min升温至280℃,以10℃/min升温至340℃,最后以1℃/min升温至350℃,保持20 min;载气为氢气,流速40 mL/min;检测器和进样口温度分别为360℃和350℃^[17]。根据本实验室前期研究成果及相关研究^[17-18]确定大豆油中甘油三酯组成及含量。大豆油相对分子质量根据其甘油三酯组成和含量估算。

$$M_s = \sum_{i=1}^n (M_{TAG} \times P_i) \quad (1)$$

式中: M_s 为大豆油相对分子质量; n 为大豆油

中甘油三酯的数量; M_{TAG} 为甘油三酯相对分子质量; P_i 为对应甘油三酯的相对含量。

1.2.2 迷迭香酸在大豆油中溶解度的测定

按照质量浓度为100、50、25、12.5、6.25 mg/L将迷迭香酸溶解在大豆油中,使用超声波辅助将其完全溶解后于362 nm下测定吸光度^[19],绘制迷迭香酸在大豆油中的溶解度标准曲线。

为了确定迷迭香酸在大豆油中的溶解达到平衡所需的时间,将迷迭香酸与大豆油混合成300 mg/L溶液,在常温下1500 r/min连续搅拌6 h,每小时取样,经5000 r/min离心10 min后于362 nm下测定吸光度,然后根据标准曲线计算溶解度。通过单因素实验确定搅拌时间后,探究20、25、30、35、40、45℃下迷迭香酸在大豆油中的溶解情况。

以摩尔分数表示的迷迭香酸在大豆油纯溶剂中的溶解度(X_{RA})的计算公式如下。

$$X_{RA} = \frac{m_{RA}/M_{RA}}{\frac{m_{RA}}{M_{RA}} + \frac{m_s}{M_s}} \quad (2)$$

式中: m_{RA} 和 m_s 为迷迭香酸和大豆油的质量; M_{RA} 和 M_s 分别为迷迭香酸和大豆油的相对分子质量。

1.2.3 基于溶解度的理论模型

1.2.3.1 Apelblat模型

$$\ln X_{RA} = A + B/T + C \ln T \quad (3)$$

式中: T 为反应温度,K; A 、 B 和 C 为经验常数,通过实验数据代入可拟合得到。

1.2.3.2 阿伦尼乌斯模型

通常食品中成分在加热或储藏过程中的降解以零级、半级、一级甚至更高级的动力学模型来表示。迷迭香酸在大豆油中溶解过程的反应级数通过以下一般速率定律得到。

$$\frac{dX_t}{dt} = -K_x (X_t)^n \quad (4)$$

式中: K_x 为反应级数常数; n 为反应级数; t 为反应时间; X_t 为在特定时间 t 时迷迭香酸的摩尔溶解度(X_{RA})。

反应级数方程通过将方程(4)中的 n 指定为0、0.5、1和2,分别对应零级、半级、一级及二级反应。通过整理方程,得到:

$$\text{零级: } X_t = X_0 + K_x t \quad (5)$$

$$\text{半级: } 2\sqrt{X_t} - \sqrt{X_0} = K_x t \quad (6)$$

$$\text{一级: } \ln \frac{X_t}{X_0} = K_x t \quad (7)$$

$$\text{二级: } \frac{1}{X_i} - \frac{1}{X_0} = K_x t \quad (8)$$

式中: X_0 为反应起始迷迭香酸的摩尔溶解度。

阿伦尼乌斯模型是反应过程中反应速率随温度变化的规律, 方程如下:

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + C \quad (9)$$

式中: K 为反应速率常数; E_a 为反应所需的活化能, J/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为反应温度, K; C 为指前因子的自然对数。

1.2.3.3 热力学模型

固体物质在某一溶剂中的溶解过程与其相关热力学性能之间的变化相关。通过下列方程表示迷迭香酸在大豆油中溶解的热力学特性。

$$\Delta_{\text{sol}} G_i = -RT \ln X_i \quad (10)$$

$$\Delta_{\text{sol}} H_i = RT^2 \frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \quad (11)$$

$$\Delta_{\text{sol}} S_i = \frac{\Delta_{\text{sol}} H_i - \Delta_{\text{sol}} G_i}{T} \quad (12)$$

式中: $\Delta_{\text{sol}} G_i$ 为吉布斯自由能, kJ/mol; $\Delta_{\text{sol}} H_i$ 为焓值, kJ/mol; $\Delta_{\text{sol}} S_i$ 为熵值, J/(mol · K)。

1.2.4 数据分析及模型检验

所有的数据均重复 3 次。使用回归变量 (ANOVA) 分析迷迭香酸在大豆油中随温度变化的溶解度。通过调整拟合方程的相关误差系数 (RD)、绝对平均相关误差系数 ($AARD$) 以及决定系数 (R^2) 可得拟合度更高的方程。其中 R^2 越大, RD 和 $AARD$ 越小, 说明方程拟合度越好。

$$RD = |X_{\text{cal}} - X_{\text{exp}}| / X_{\text{exp}} \quad (13)$$

$$AARD = \frac{100}{n \sum |(X_{\text{cal}} - X_{\text{exp}}) / X_{\text{exp}}|} \times 100\% \quad (14)$$

式中: X_{cal} 为通过模型计算得到的迷迭香酸摩尔溶解度理论值; X_{exp} 为通过实验得到的迷迭香酸摩尔溶解度实际值; n 为实验个数。

2 结果与分析

2.1 迷迭香酸在大豆油中溶解度标准曲线

迷迭香酸在大豆油中的溶解度标准曲线方程为 $Y = 0.002X + 0.0312$, $R^2 = 0.9918$ 。该方程在 0 ~ 100 mg/L 下能较好表示迷迭香酸的溶解度。

2.2 搅拌时间对迷迭香酸在大豆油中溶解度的影响

图 1 表示在室温下随着搅拌时间延长迷迭香酸在大豆油中溶解度的变化。由图 1 可见, 迷迭香酸在大豆油中的溶解度在 0 ~ 4 h 内不断升高, 在 4 ~ 6 h 基本达到平衡, 无显著性差异。由此可见, 迷迭香

酸在大豆油中溶解度较低, 需要长时间搅拌分散。考虑到温度对迷迭香酸在大豆油中的溶解度有影响, 因此采用 6 h 作为搅拌时间继续进行实验, 以保证迷迭香酸在不同温度下能够充分溶解。

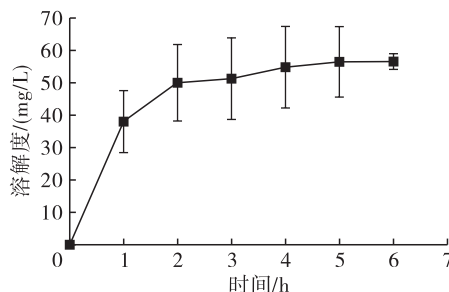


图 1 迷迭香酸在大豆油中的溶解度与搅拌时间的关系

2.3 温度对迷迭香酸在大豆油中溶解度的影响

将迷迭香酸与大豆油混合成 300 mg/L 溶液, 分别在 20、25、30、35、40、45 °C 下按 1.2.2 方法进行溶解, 考察温度对迷迭香酸在大豆油中溶解度的影响, 结果见图 2。

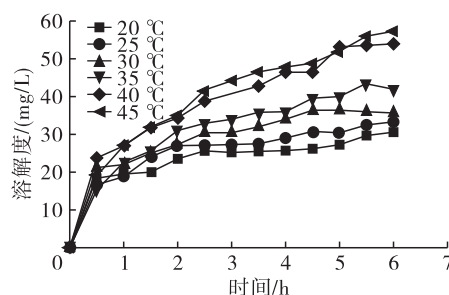


图 2 迷迭香酸在大豆油中的溶解度与温度的关系

由图 2 可见, 迷迭香酸在大豆油中的溶解度随着温度的升高而增加。不同温度下, 搅拌 1 h 内迷迭香酸在大豆油中的溶解度都明显升高, 1 h 后, 随着搅拌时间的延长, 迷迭香酸在大豆油中溶解度的增长幅度较低, 最终达到一个相对稳定的状态。在 40、45 °C 下, 在 2 ~ 5 h 之间迷迭香酸仍有一定幅度的增长, 但在 5 ~ 6 h 之间, 迷迭香酸在大豆油中的溶解度较稳定。

2.4 基于溶解度的理论模型

2.4.1 Apelblat 模型

Apelblat 模型应用中需要根据各物质质量及相对分子质量计算迷迭香酸的摩尔质量。迷迭香酸相对分子质量为 360.31, 大豆油的相对分子质量根据其甘油三酯含量估算 870。

Apelblat 模型是半经验模型, 通常用来表示和预测液固相平衡数据^[20]。根据不同温度下迷迭香酸在大豆油中的摩尔溶解度实验值拟合 Apelblat 模型, 结果如下:

$$\ln X_{\text{RA}} = -670.27 + 27986.55/T + 99.93 \ln T$$

$$(R^2 = 0.97, RD = 0.031) \quad (15)$$

迷迭香酸在大豆油中摩尔质量实验值与 Apelblat 模型计算理论值对比及相关误差结果如表 1 所示。由表 1 可见,在 293.15 ~ 318.15 K 范围内随着

温度的升高,迷迭香酸在大豆油中的溶解度不断增大。同时,通过 Apelblat 模型计算得到与实验值相同的趋势,说明 Apelblat 模型与迷迭香酸在大豆油中的溶解特性有较好的相关性。

表 1 不同温度下大豆油中迷迭香酸摩尔溶解度及热力学变量

T/K	$X_{RA}/10^3$	$X_{mod}/10^3$	RD	$\Delta_{sol}G_i/(kJ/mol)$	$\Delta_{sol}H_i/(kJ/mol)$	$\Delta_{sol}S_i/(J/(mol \cdot K))$
293.15	0.805 0	0.797 0	0.009 9	17.379 6	10.874 1	-22.191 8
298.15	0.876 0	0.871 0	0.005 7	17.455 4	15.028 2	-8.140 7
303.15	0.938 0	0.976 0	0.040 5	17.461 4	19.182 3	5.676 6
308.15	1.103 0	1.119 0	0.014 5	17.399 0	23.336 4	19.267 9
313.15	1.419 0	1.311 0	0.076 1	17.269 1	27.490 5	32.640 5
318.15	1.507 0	1.567 0	0.039 8	17.072 9	31.644 6	45.801 2

注: X_{mod} 指由 Apelblat 模型计算的溶解度。

2.4.2 阿伦尼乌斯模型

阿伦尼乌斯方程是反应速率常数随温度变化的方程。首先,根据阿伦尼乌斯方程测算不同级数反应与迷迭香酸在大豆油中溶解度的相关性,结果见表 2。由表 2 可见,零级反应 AARD 最小 (< 20),说明零级反应能较好地表达迷迭香酸在大豆油中的溶解过程。反之,半级和一级反应的 AARD 较大,说明其表达该溶解过程的效果较差^[21]。

表 2 不同级数反应与迷迭香酸在大豆油中的溶解拟合度

反应级数	$\ln A$	E_a	AARD/%
零级	18.28	3.79×10^4	9.39
半级	13.43	6.18×10^4	80.03
一级	8.74	1.49×10^{12}	37.84
二级	NC	NC	NC

注:NC 为 non - converged points(非收敛点)。

根据上述结果,将阿伦尼乌斯方程应用于零级反应,整理得到方程:

$$X_t = X_0 + A \times \exp\left(-\frac{37\,946.44}{8.314 \times T}\right) \times t \quad (16)$$

利用阿伦尼乌斯方程和零级反应的转化方程(15)对迷迭香酸在大豆油中的溶解度随反应温度和搅拌时间的变化进行分析,得到实验值与理论值变化关系曲线,结果见图 3。由图 3 可见:同一反应温度下随着搅拌时间的延长,迷迭香酸在大豆油中的溶解度不断增加;同时,同一搅拌时间下随着反应温度的升高,迷迭香酸溶解度也不断升高。该结果与前期单因素实验结果一致,并且方程(16)对溶解度的估算误差不超过 $\pm 10\%$,这说明阿伦尼乌斯方程和零级反应能较好地预测迷迭香酸在大豆油中的溶解过程。

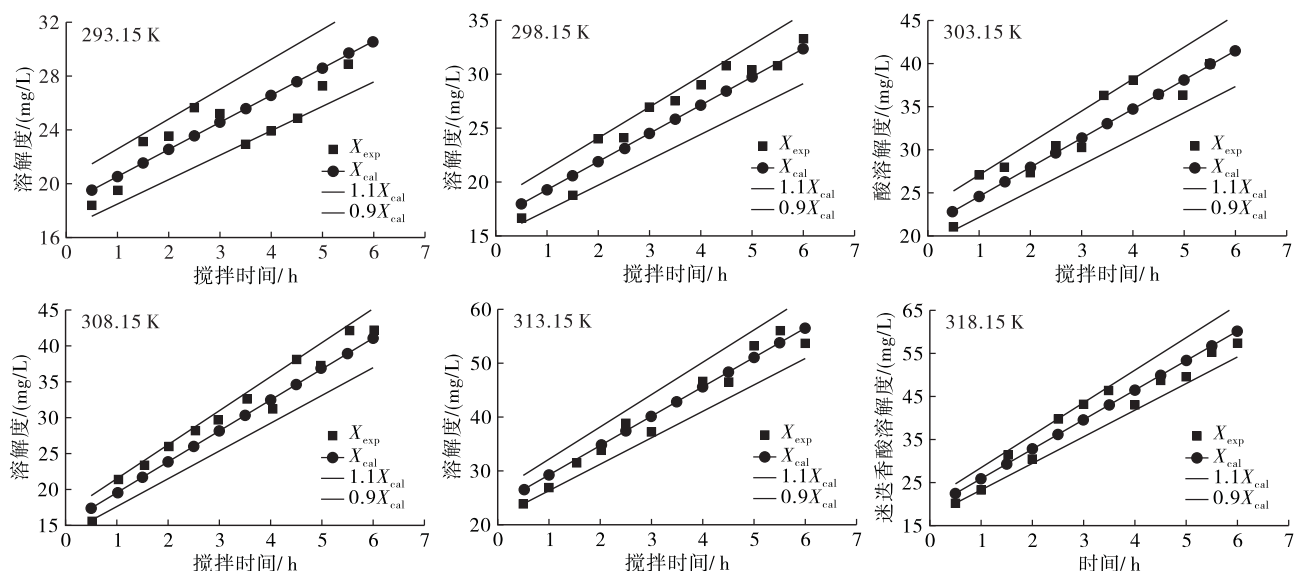


图 3 不同温度下迷迭香酸在大豆油中溶解度实验值与应用阿伦尼乌斯方程和零级反应模型后计算值拟合曲线

2.4.3 热力学模型

固体在液体中的溶解与某些热力学参数的变化

有关。任意固体在液体中的溶解可以用热力学变量 $\Delta_{sol}G_i$ 、 $\Delta_{sol}H_i$ 和 $\Delta_{sol}S_i$ 表示。通过模拟发现迷迭香酸

在大豆油中的溶解度符合 Apelblat 模型,因此将该模型应用于热力学变量 $\Delta_{\text{sol}}G_i$ 、 $\Delta_{\text{sol}}H_i$ 和 $\Delta_{\text{sol}}S_i$ 中,可以得到以下方程:

$$\Delta_{\text{sol}}G_i = -RT(-670.27 + 27986.55/T + 99.93\ln T) \quad (17)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_i = -R(27986.55 - 99.93T) \quad (18)$$

$$\Delta_{\text{sol}}S_i = R(-670.27 + 99.93\ln T + 99.93) \quad (19)$$

方程(18)中假设热容量为常数,则熔融焓是温度的函数。利用等式(17)~(19)可计算出迷迭香酸在大豆油中溶解的热力学参数 $\Delta_{\text{sol}}G_i$ 、 $\Delta_{\text{sol}}H_i$ 和 $\Delta_{\text{sol}}S_i$ (见表1)。关于热力学参数的准确性,由导数计算的方程准确性没有由测定值直接计算的方程准确性高^[21]。这说明 $\Delta_{\text{sol}}H_i$ 和 $\Delta_{\text{sol}}S_i$ (由导数计算得到)预测精度不及 $\Delta_{\text{sol}}G_i$ (由测定溶解度计算得到)。虽然 $\Delta_{\text{sol}}H_i$ 和 $\Delta_{\text{sol}}S_i$ 在预测过程中存在不确定性,但当前溶解度测定的热力学参数值与文献[12, 22-24]中同类测定值一致,说明在本实验中 $\Delta_{\text{sol}}G_i$ 、 $\Delta_{\text{sol}}H_i$ 和 $\Delta_{\text{sol}}S_i$ 的测定值具有可信度。在温度从 293.15 K 上升至 318.15 K 的溶解过程中, $\Delta_{\text{sol}}G_i$ 从 17.379 6 kJ/mol 降至 17.072 9 kJ/mol,且一直为正值,说明迷迭香酸在大豆油中的溶解过程为非自发过程,需要外界提供能量。该结论也与前期实验结果一致,在溶解过程中随着温度的升高,迷迭香酸在大豆油中的溶解度增大。同时,随着温度升高, $\Delta_{\text{sol}}G_i$ 下降,说明温度升高易促使迷迭香酸在大豆油中溶解行为的发生。 $\Delta_{\text{sol}}H_i$ 从 10.874 1 kJ/mol 升高至 31.644 6 kJ/mol,这说明该反应是一个吸热的过程,亦论证了温度升高溶解度增大的实验现象。 $\Delta_{\text{sol}}S_i$ 从 -22.191 8 J/(mol·K) 上升至 45.801 2 J/(mol·K),说明随着温度的升高,迷迭香酸在大豆油中的溶解度增加,溶液的稳定性增加。

3 结论

在本研究中,通过测定 293.15~318.15 K 温度范围内迷迭香酸在大豆油中的溶解度变化,发现迷迭香酸的溶解度随着温度的升高而增大。同时,通过 Apelblat 模型、阿伦尼乌斯方程对该溶解过程进行拟合,理论值与实验值具有较好的相关性。利用溶解度对反应过程中的热力学参数进行分析,迷迭香酸在大豆油中的溶解属于非自发吸热且稳定性不断增加的过程。本研究以水溶性抗氧化剂迷迭香酸为例,其在大豆油中的溶解度变化规律和热力学特性结果将为其其他水溶性抗氧化剂在油脂抗氧化应用方面提供理论基础。

参考文献:

- [1] KOZŁOWSKA M, GRUCZYŃSKA E. Comparison of the oxidative stability of soybean and sunflower oils enriched with herbal plant extracts[J]. Chem Pap, 2018, 72(10): 2607-2615.
- [2] 潘娜, 屈文娇, 君睿红, 等. 不同品种葵花籽油氧化稳定性研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(12): 42-45.
- [3] SRIVASTAVA Y, SEMWAL A D. A study on monitoring of frying performance and oxidative stability of virgin coconut oil (VCO) during continuous/prolonged deep fat frying process using chemical and FTIR spectroscopy[J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(2): 984-991.
- [4] LI X, LI Y, YANG F, et al. Oxidation degree of soybean oil at induction time point under Rancimat test condition: theoretical derivation and experimental observation [J]. Food Res Int, 2019, 120: 756-762.
- [5] CÖMERT E D, GÖKMEN V. Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century[J]. Food Res Int, 2018, 105: 76-93.
- [6] ZHAO X, WU S, GONG G, et al. TBHQ and peanut skin inhibit accumulation of PAHs and oxygenated PAHs in peanuts during frying [J]. Food Control, 2017, 75: 99-107.
- [7] NIEVA-ECHEVARRÍA B, GOICOECHEA E, GUILLÉN M D. Polyunsaturated lipids and vitamin A oxidation during cod liver oil in vitro gastrointestinal digestion. Antioxidant effect of added BHT[J]. Food Chem, 2017, 232: 733-743.
- [8] GUO Q, GAO S, SUN Y, et al. Antioxidant efficacy of rosemary ethanol extract in palm oil during frying and accelerated storage[J]. Ind Crop Prod, 2016, 94: 82-88.
- [9] ALIZADEH L, NAYEBZADEH K, MOHAMMADI A. A comparative study on the in vitro antioxidant activity of tocopherol and extracts from rosemary and *Ferulago angulata* on oil oxidation during deep frying of potato slices[J]. J Food Sci Technol, 2016, 53(1): 611-620.
- [10] ACOTET-NAVARRO M, ROMBAUT N, FABIANO-TIXIER A S, et al. Ultrasound versus microwave as green processes for extraction of rosmarinic, carnosic and ursolic acids from rosemary[J]. Ultrason Sonochem, 2015, 27: 102-109.
- [11] ERKAN N, AYRANCI G, AYRANCI E. Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol [J]. Food Chem, 2008, 110(1): 76-82.
- [12] ZIBETTI A W, AYDI A, CLAUMANN C A, et al. Correlation of solubility and prediction of the mixing properties of rosmarinic acid in different pure solvents and in binary

- solvent mixtures of ethanol + water and methanol + water from (293.2 to 318.2) K[J]. *J Mol Liq*, 2016, 216: 370 – 376.
- [13] WU J, WANG J, ZHAO H. Commentary regarding “solubilities of evodiamine in twelve organic solvents from $T = (283.2 \text{ to } 323.2) \text{ K}$ ” [J]. *J Chem Thermodyn*, 2019, 129: 145 – 147.
- [14] ACREEJR W E. Comments concerning “solubility and dissolution thermodynamic properties of 1, 6 - bis [3 - (3, 5 - di - tert - butyl - 4 - hydroxyphenyl) propionamido] hexane in pure solvents and binary solvent mixtures” [J]. *J Mol Liq*, 2018, 256: 380 – 381.
- [15] TAO B, LI X, YAN M, et al. Solubility of dibenzothio-*phene* in nine organic solvents; experimental measurement and thermodynamic modelling [J]. *J Chem Thermodyn*, 2019, 129: 73 – 82.
- [16] BALUJA S. Measurement and correlation of cholesterol solubility in some glycol ethers at (298.15 to 318.15) K [J]. *J Anal Pharm Res*, 2018, 7(2): 155 – 158.
- [17] ZHANG Z, SHIM Y Y, MA X, et al. Solid fat content and bakery characteristics of interesterified beef tallow - palm mid fraction based margarines [J]. *RSC Adv*, 2018, 8(22): 12390 – 12399.
- [18] SILVA R C, COTTING L N, POLTRONIERI T P, et al. The effects of enzymatic interesterification on the physical - chemical properties of blends of lard and soybean oil [J]. *Food Sci Technol*, 2009, 42(7): 1275 – 1282.
- [19] ÖZTÜRK M, DURU M E, İNCE B, et al. A new rapid spectrophotometric method to determine the rosmarinic acid level in plant extracts [J]. *Food Chem*, 2010, 123(4): 1352 – 1356.
- [20] 丁肖肖, 叶翠平, 李文英, 等. 吡啶在四种溶剂中的溶解度测定及关联 [J]. *太原理工大学学报*, 2017, 48(3): 371 – 375.
- [21] REMINI H, MERTZ C, BELBAHI A, et al. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange juice during storage [J]. *Food Chem*, 2015, 173: 665 – 673.
- [22] DOHÁNYOSOVÁ P, DOHNAL V, FENCLOVÁ D. Temperature dependence of aqueous solubility of anthracenes; accurate determination by a new generator column apparatus [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 214(2): 151 – 167.
- [23] ALMARRI F, HAQ N, ALANAZI F K, et al. An environmentally benign HPLC - UV method for thermodynamic solubility measurement of vitamin D3 in various (transcutol + water) mixtures [J]. *J Mol Liq*, 2017, 242: 798 – 806.
- [24] SHAKEEL F, HAQ N, SIDDIQUI N A, et al. Solubility and thermodynamics of vanillin in Carbitol - water mixtures at different temperatures [J]. *Food Sci Technol*, 2015, 64(2): 1278 – 1282.
-
- (上接第35页)
- [32] KIM H J, LEE C M, LEE Y B, et al. Preparation and mucoadhesive test of CSA - loaded liposomes with different characteristics for the intestinal lymphatic delivery [J]. *Biotechnol Bioprocess Eng*, 2005, 10(6): 516 – 521.
- [33] CORACA - HUBER D C, FILLE M, HAUSDORFER J, et al. Efficacy of antibacterial bioactive glass S53P4 against *S. aureus*, biofilms grown on titanium discs in vitro [J]. *J Orthop Res*, 2013, 32(1): 175 – 177.
- [34] 孙霁, 陈琰, 鲁莹, 等. 阴离子脂质体 - 阳离子脂质体复合物介导的基因转染 [J]. *药学实践杂志*, 2011, 29(4): 265 – 268.
- [35] 刘可, 余录. 载基因阴离子脂质体的制备及特征研究 [J]. *泸州医学院学报*, 2007(3): 228 – 230.
- [36] MIDMOREA B R, DIGGINSB D, HUNTERA R J. The effect of temperature and ion type on the effective charge in polystyrene latices [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1989, 129(1): 153 – 161.
- [37] GULDIKEN B, GIBIS M, BOYACIOGLU D, et al. Physical and chemical stability of anthocyanin - rich black carrot extract - loaded liposomes during storage [J]. *Food Res Int*, 2018, 108: 491 – 497.
- [38] GIBIS M, RAHN N, WEISS J. Physical and oxidative stability of uncoated and chitosan - coated liposomes containing grape seed extract [J]. *Pharmaceutics*, 2013, 5(3): 421 – 433.
- [39] 杨贝贝. 甾醇对卵磷脂脂质体性质的影响 [D]. 江苏无锡: 江南大学, 2013.
- [40] MEGLI F M, RUSSO L. Different oxidized phospholipid molecules unequally affect bilayer packing [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2008, 1778(1): 143 – 152.
- [41] 张明成. 油脂氧化机理及抗氧化措施的介绍 [J]. *农业机械*, 2011(8): 49 – 52.
- [42] MOOG R, BRANDL M, SCHUBERT R, et al. Effect of nucleoside analogues and oligonucleotides on hydrolysis of liposomal phospholipids [J]. *Int J Pharm*, 2000, 206(1): 43 – 53.
- [43] SAETERN A M, SKAR M, BRAATEN A, et al. Camptothecin - catalyzed phospholipid hydrolysis in liposomes [J]. *Int J Pharm*, 2005, 288(1): 73 – 80.