

# 乳化剂类型对水包油型亚麻籽油乳液物化稳定性的影响

黄雪艳<sup>1</sup>, 杨国龙<sup>1</sup>, 王雅娟<sup>1</sup>, 杨瑞楠<sup>1</sup>, 张泽楠<sup>1</sup>, 刘君<sup>1,2</sup>

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 河南工业大学小麦和玉米深加工国家工程研究中心, 郑州 450001)

**摘要:**旨在为高稳定性水包油型亚麻籽油乳液的制备提供参考,以亚麻籽油为油相,采用不同质量分数的油相及3种不同的乳化剂[吐温60(Tween 60)、卵磷脂(PC)及大豆分离蛋白(SPI)],应用高压均质法在60 MPa压力下均质3次制备水包油型亚麻籽油乳液,通过测定乳液的粒径、界面面积和Zeta电位变化,考察乳化剂类型和油相质量分数对乳液物理稳定性的影响,通过测定乳液在37℃储藏不同时间的外观、微观结构、粒径、Zeta电位、过氧化值(POV)、硫代巴比妥酸值(TBARS)、氧化产物、主要脂肪酸组成的变化,考察乳化剂类型和油相质量分数对乳液储藏稳定性的影响。结果表明:随着油相质量分数的增大,亚麻籽油乳液粒径增加,物理稳定性和储藏稳定性降低;相同油相质量分数下各乳化剂乳液粒径大小为 Tween 60 乳液 < PC 乳液 < SPI 乳液,乳液的物理稳定性为 Tween 60 乳液 > PC 乳液 > SPI 乳液;在 37℃ 储藏一定时间后,亚麻籽油乳液的 POV 水平为 Tween 60 乳液 > PC 乳液 > SPI 乳液,而 TBARS 水平为 Tween 60 乳液 < PC 乳液 < SPI 乳液;<sup>1</sup>H NMR 谱图显示,Tween 60 乳液中亚麻籽油的主要氧化产物为顺反共轭二烯基氢过氧化物及醛类次级氧化产物,PC 乳液的氧化产物主要为顺反及反反共轭二烯基氢过氧化物及醛类次级氧化产物,SPI 乳液中无显著的氢过氧化物及醛类氧化产物,但观测到醛、酮、醇类等次级氧化产物指纹峰,推测为 SPI 与不饱和脂肪酸的共氧化产物指纹峰;气相色谱结果显示,不同乳化剂乳液中亚麻酸和亚油酸的损耗显著,不饱和脂肪酸总损耗程度为 PC 乳液 > SPI 乳液 > Tween 60 乳液,其中 PC 乳液不饱和脂肪酸损耗较高,推测是由其共氧化导致。PC 和 SPI 抑制了亚麻籽油在水包油乳液中的初级氧化过程,但其共氧化行为使亚麻籽油的次级氧化产物水平更高。

**关键词:**亚麻籽油;乳化剂;水包油型乳液;物化稳定性;核磁共振(NMR);氧化路径

中图分类号:TS201.2;TS202.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)02-0034-08

## Effects of emulsifier type on physicochemical stability of flaxseed oil – in – water emulsions

HUANG Xueyan<sup>1</sup>, YANG Guolong<sup>1</sup>, WANG Yajuan<sup>1</sup>,  
YANG Ruinan<sup>1</sup>, ZHANG Zenan<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. National Engineering Research Center of Wheat and Corn Further Processing, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

收稿日期:2023-10-23;修回日期:2024-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(32201939);河南省国际合作培育项目(232102520013)

作者简介:黄雪艳(1999),女,硕士研究生,研究方向为脂质化学与品质(E-mail)hxy3024144494@163.com。

通信作者:杨国龙,教授,博士生导师,博士(E-mail)yg188888@haut.edu.cn;刘君,讲师,硕士生导师,博士(E-mail)liujunduoe@163.com。

**Abstract:** To provide a reference for the preparation of highly stable flaxseed oil – in – water emulsions, the flaxseed oil was used as the oil phase, and the flaxseed oil – in – water emulsions were prepared with different mass fraction of oil phase and 3 types of emulsifiers ( Tween 60 ( Tween 60 ), phosphatidylcholine ( PC ), and soy protein isolate ( SPI )) by high – pressure

homogenization at 60 MPa for 3 times. The effects of emulsifier type and oil mass fraction on the physical stability of emulsion were investigated by measuring the particle size, interfacial area and Zeta potential. The changes in appearance, microstructure, particle size, Zeta potential, peroxide value (POV), thiobarbituric acid value (TBARS), oxidation products, and main fatty acid composition of the emulsions stored at 37 °C for different periods were measured to investigate the influence of emulsifier type and oil mass fraction on the storage stability of the emulsions. The results showed that the particle size of flaxseed oil emulsions increased with the increase of oil phase mass fraction, while the physical stability and storage stability decreased. Under the same oil phase mass fraction, the particle size of the three emulsions increased in the order of Tween 60 emulsion < PC emulsion < SPI emulsion, but the physical stability of the emulsion decreased in the order of Tween 60 emulsion > PC emulsion > SPI emulsion. After storage at 37 °C for a certain period, the POV levels of the flaxseed oil emulsions were Tween 60 emulsion > PC emulsion > SPI emulsion, while the TBARS levels were Tween 60 emulsion < PC emulsion < SPI emulsion. <sup>1</sup>H NMR spectra showed that the main oxidation products of flaxseed oil in Tween 60 emulsion were *cis-trans*-conjugated dienyl hydroperoxides and secondary oxidation products of aldehydes, the oxidation products in PC emulsion were mainly *cis-trans* and *trans-trans*-conjugated dienyl hydroperoxides and secondary oxidation products of aldehydes. There were no significant oxidation products of hydroperoxides and aldehydes in SPI emulsion. However, the fingerprint peaks of secondary oxidation products such as aldehydes, ketones and alcohols were observed, which was presumed to be the fingerprint peak of cooxidation products of SPI and unsaturated fatty acids. The GC results showed that the loss of linolenic acid and linoleic acid in emulsions stabilized with different emulsifiers was significant, and the total loss degree of unsaturated fatty acids was PC emulsion > SPI emulsion > Tween 60 emulsion, among which the higher loss of unsaturated fatty acids in PC emulsion was presumed to be caused by its co-oxidation. In summary, PC and SPI can inhibit the primary oxidation process of flaxseed oil in oil-in-water emulsion, but their co-oxidation behavior result in a higher level of secondary oxidation products of flaxseed oil.

**Key words:** flaxseed oil; emulsifier; oil-in-water emulsion; physicochemical stability; nuclear magnetic resonance (NMR); oxidation path

$\alpha$ -亚麻酸是一种重要的  $\omega$ -3 多不饱和脂肪酸。研究表明,  $\omega$ -3 多不饱和脂肪酸具有重要的生理功能, 如降低心血管疾病、神经炎症、肥胖症等的发病风险<sup>[1-2]</sup>, 世界卫生组织 2023 年发布的膳食指南强烈建议用多不饱和脂肪酸代替饮食中的饱和脂肪酸。亚麻籽油富含  $\alpha$ -亚麻酸, 是多不饱和脂肪酸尤其是  $\alpha$ -亚麻酸最重要和最经济的来源之一, 在富含多不饱和脂肪酸功能性食品的开发中具有广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>。但亚麻籽油在运输储藏过程中极易受温度、光照、氧气等因素影响发生氧化变质, 且亚麻籽油在水基食品中的分散性较差<sup>[6]</sup>。食品乳液包载输送体系能够大大提高亚麻籽油在水溶液中的分散性和物理稳定性, 同时能够提高亚麻籽油的生物利用率和生理活性<sup>[7-8]</sup>, 对扩大亚麻籽油在富含  $\omega$ -3 多不饱和脂肪酸食品中的应用及提高亚麻籽油的生理功能具有重要意义。

水包油型食品乳液是由油相分散在水相中形成

的非均相体系, 在制备过程中必须加入两亲结构的乳化剂降低油水界面张力, 才能形成较为稳定的乳液。乳化剂可以根据亲水亲油平衡 (HLB) 值进行分类: 若乳化剂的 HLB 值为 3~8, 则在油中的溶解度较大, 易形成油包水型乳液, 如甘油酯、聚甘油酯、山梨糖醇脂肪酸酯等; 若乳化剂的 HLB 值为 8~18, 则在水中的溶解度较大, 易形成水包油型乳液, 如蛋白质、磷脂、钠盐和钾盐、聚氧乙烯脂肪酸酯等。近年来国内外关于水包油型亚麻籽油乳液的研究较多, 其中各种不同类型及性质亚麻籽油乳液的物化稳定性备受关注。目前, 制备水包油型亚麻籽油乳液常用的乳化剂包括非离子型的吐温合成类乳化剂、磷脂、蛋白质、糖类、天然小分子等<sup>[9-12]</sup>, 其中前 3 种乳化剂是各种食品乳液乳化剂配方中最基础的乳化剂选择, 因其安全性和经济性良好并且来源丰富, 是目前食品乳液市场中应用最广泛的乳化剂。

研究表明, 乳液的油水界面能够显著加速不饱

和脂肪酸的氧化速率,吸附于乳液界面上的乳化剂分子显著影响乳液的氧化稳定性<sup>[13]</sup>。Berton 等<sup>[14]</sup>研究表明,在 30% 菜籽油的水包油型乳液中吐温乳化剂显示出比蛋白质类乳化剂更高的抗氧化性能,而在 Haahr 等<sup>[15]</sup>的研究中,在水包油型鱼油-中长链甘油三酯(MCT)乳液中蛋白质类乳化剂的抗氧化性能更加显著。Cardenia 等<sup>[16]</sup>研究表明,水包油型大豆油乳液中磷脂显示出一定的抗氧化作用,但当 pH 为 3 时却显示出一定的促氧化作用。Ma 等<sup>[17]</sup>研究表明,蛋白质类乳化剂在水包油型亚麻籽油乳液中具有显著的抗氧化作用,而 Kellerby 等<sup>[18]</sup>研究表明蛋白质类乳化剂对水包油型鲑鱼油乳液的氧化稳定性无显著影响。综上,不同乳化剂对乳液体系氧化稳定性的影响与乳液的组成、含量、性质及理化环境密切相关。

基于此,本文研究 3 种不同类型的乳化剂〔吐温 60(Tween 60)、卵磷脂(PC)及大豆分离蛋白(SPI)〕对低内相亚麻籽油乳液(油相质量分数 1%~50%)物理稳定性和氧化稳定性的影响,以期为实际生产中制备高稳定性的水包油型亚麻籽油乳液提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

PC、SPI、Tween 60、硫代巴比妥酸(TBA)、三氯乙酸、没食子酸、福林酚、二丁基羟基甲苯(BHT),上海麦克林生化科技有限公司;亚麻籽油,辽宁晟麦实业股份有限公司;三氟化硼-乙醚,国药集团化学试剂公司;甲醇、正丁醇、冰乙酸、异辛烷、异丙醇、浓盐酸、乙醚、乙酸乙酯(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;柱层析硅胶,青岛海洋化工有限公司;正己烷(色谱级),美国 VBS 化学试剂公司;活性炭,西陇科学股份有限公司;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硫酸亚铁、氯化钡、硫氰酸铵、1,1,3,3-四乙氧基丙烷标准品、过氧化氢异丙苯标准品、*p*-茴香胺,美国 Sigma 试剂公司。

Malvern Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,英国马尔文仪器公司;激光共聚焦显微镜,日本奥林巴斯投资有限公司;Avance III HD 500M 超导核磁共振谱仪,德国 Bruker 公司;7890A-FID 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;Kruss K100 表面张力仪,德国克吕士科学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水包油型亚麻籽油乳液的制备

将 1.0% (以乳液总质量计)乳化剂溶于磷酸盐缓冲液(5 mmol/L, pH 7.0)中制备水相。以亚麻籽

油(预先用柱层析硅胶和活性炭对内源性抗氧化剂进行脱除)作为油相,将油相与水相按一定的质量比混合,使用高速剪切分散乳化机以 10 000 r/min 剪切 2 min 制得粗乳液。将粗乳液经过外界物理降温,使用高压均质机以 60 MPa 均质 3 次,稳定后(冷却后无明显分层)置于 4 °C 的冰箱中保存。

#### 1.2.2 水包油型亚麻籽油乳液储藏稳定性分析

取 10 mL 新制备的乳液于 20 mL 玻璃试管中,用硅胶塞密封,置于 37 °C 恒温箱中避光储藏,每隔一段时间取样测定其相关指标。

#### 1.2.3 水包油型亚麻籽油乳液粒径、界面面积及 Zeta 电位的测定

用磷酸盐缓冲溶液将乳液稀释 200 倍,然后用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定其平均粒径、Zeta 电位,根据平均粒径计算界面面积<sup>[19]</sup>。

#### 1.2.4 水包油型亚麻籽油乳液微观结构的测定

使用激光共聚焦显微镜对乳液的微观结构进行观察。将 10 mg 尼罗红染料用无水乙醇定容至 10 mL 制备荧光染色溶液。将 1 mL 样品稀释 3 倍后得稀释液,向 1 mL 稀释液中加入 50  $\mu$ L 荧光染色溶液,充分混匀后,将样品涂抹在单凹载玻片上,确保样品中没有气泡,盖玻片压紧备用。样品固定在激光共聚焦显微镜载物台上,用 100 $\times$ 油镜观察样品区域及层面。选 458 nm 的氩离子和氦离子进行激光预扫描,采集荧光图像,扫描密度为 256 $\times$ 256。使用 LAS AF Lite 软件对图像进行处理与分析。

#### 1.2.5 水包油型亚麻籽油乳液过氧化值(POV)及硫代巴比妥酸值(TBARS)的测定

POV 的测定参照 Shantha 等<sup>[20]</sup>的方法并稍加修改。取 0.3 mL 乳液,加入 1.5 mL 异辛烷-异丙醇(体积比 2:1)溶液,摇匀后以 3 000 r/min 离心 2 min,取 200  $\mu$ L 上清液,加入 2.8 mL 甲醇-正丁醇(体积比 2:1)溶液,再加入 30  $\mu$ L 硫氰酸铵-硫酸亚铁(体积比 1:1)溶液,混匀后避光反应 20 min,测定其在 510 nm 处吸光度。根据过氧化氢异丙苯标准品绘制的标准曲线,计算氢过氧化物的含量,即为 POV。

TBARS 的测定参照 Osborn-Barnes 等<sup>[21]</sup>的方法并稍加修改。取 1 mL 乳液与和 2 mL TBA 试剂(三氯乙酸和 TBA 以质量比 40:1 溶于 0.25 mol/L 盐酸溶液)置于离心管中混匀后,75 °C 水浴 20 min,冷却至室温后以 3 000 r/min 离心 15 min,测定上清液在 532 nm 处吸光度,再根据 1,1,3,3-四乙氧基丙烷标准品绘制的标准曲线计算丙二醛(MDA)含

量,即为 TBARS。

### 1.2.6 水包油型亚麻籽油乳液氧化产物的测定

取 10 mL 乳液,加入异辛烷-异丙醇(体积比 3:1)溶液萃取,取上清液氮吹后得到油样,取 100  $\mu\text{L}$  油样和 500  $\mu\text{L}$  氘代氯仿溶剂混合后加入核磁管进行核磁共振采样分析。核磁共振采样参数:一维氢谱使用  $30^\circ$  小角度激发,脉冲序列 zg30,等待时间 D11.5 s,扫描次数 64 次,数据处理使用 Topspin 3.6.0 软件<sup>[22]</sup>。

### 1.2.7 水包油型亚麻籽油乳液中亚麻籽脂肪酸组成的测定

按 1.2.6 方法萃取得到油样,再参照 GB 5009.168—2016 使用三氟化硼-乙醚和甲醇溶液进行甲酯化,经无水硫酸钠脱水后过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜,然后进气相色谱仪进行分析,通过脂肪酸的保留时间进行定性,以峰面积归一化法进行定量。气相色谱条

件<sup>[23]</sup>:HP-1 气相色谱柱(60 m  $\times$  0.22 mm,0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度 250  $^\circ\text{C}$ ;柱升温程序为以 4  $^\circ\text{C}/\text{min}$  从 110  $^\circ\text{C}$  上升到 230  $^\circ\text{C}$ ,保持 18 min;流动相流速 17.7 mL/min;载气(高纯氦气)流速 25 cm/s;空气流速 450 mL/min;氢气流速 50 mL/min;火焰离子化检测器温度 255  $^\circ\text{C}$ 。

### 1.2.8 数据的统计分析

所有实验均进行 3 次重复,结果用“平均值  $\pm$  标准差”表示,采用 Excel 和 SPSS 21.0 统计分析软件进行数据的计算和分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂类型及油相质量分数对水包油型亚麻籽油乳液物理稳定性的影响

采用 3 种不同乳化剂,制备不同油相质量分数的水包油型亚麻籽油乳液,测定乳液的粒径、界面面积及 Zeta 电位,结果如图 1 所示。

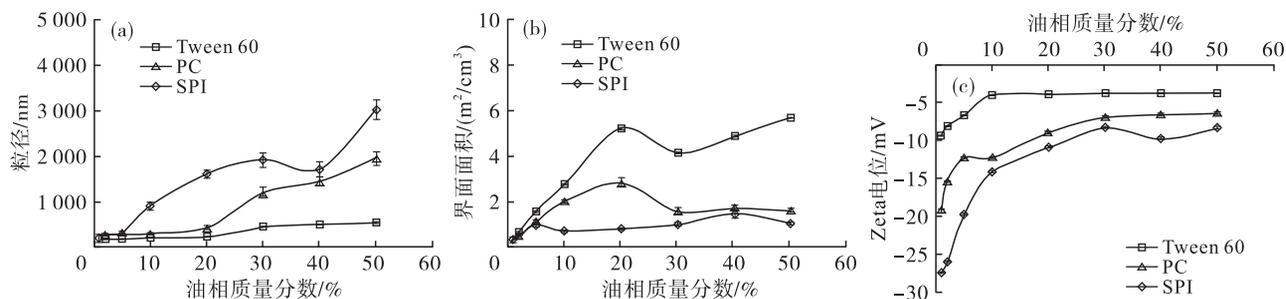


图 1 乳化剂类型和油相质量分数对乳液粒径、界面面积和 Zeta 电位的影响  
Fig. 1 Effects of emulsifier type and oil phase mass fraction on particle size, interface area and Zeta potential of emulsions

由图 1a 可知:在油相质量分数低于 5% 时,3 种乳液液滴粒径均稳定在 330 nm 以内;SPI 乳液、PC 乳液及 Tween 60 乳液的粒径分别在油相质量分数超过 5%、10% 及 20% 时随着油相质量分数的增加而逐渐增大,并且粒径增加的程度大小为 SPI 乳液 > PC 乳液 > Tween 60 乳液,相同油相质量分数下乳液粒径大小为 SPI 乳液 > PC 乳液 > Tween 60 乳液,故 3 种乳液的物理稳定性顺序为 Tween 60 乳液 > PC 乳液 > SPI 乳液。

由图 1b 可知,SPI 乳液、PC 乳液及 Tween 60 乳液的界面面积分别在油相质量分数为 5%、20%、20% 时达到拐点,说明质量分数 1.0% 的 SPI、PC 及 Tween 60 分别能够全部覆盖包裹 5%、20% 及 20% 的亚麻籽油,超过此油相质量分数,乳化剂不能完全覆盖包裹油滴,乳液界面面积不再显著增大。

由图 1c 可知,3 种乳液的 Zeta 电位绝对值均随着油相质量分数的增加而减少,3 种乳液的 Zeta 电位绝对值大小为 Tween 60 乳液 < PC 乳液 < SPI 乳

液,这是因为 Tween 60 作为非离子乳化剂,自身带电荷较少,PC 中含有磷酸基团,在 pH 7.0 带负电荷,而 SPI 的等电点为 4.5 左右,由于远离等电点且自身羧基基团较多而带较高负电荷。

### 2.2 乳化剂类型及油相质量分数对水包油型亚麻籽油乳液储藏稳定性的影响

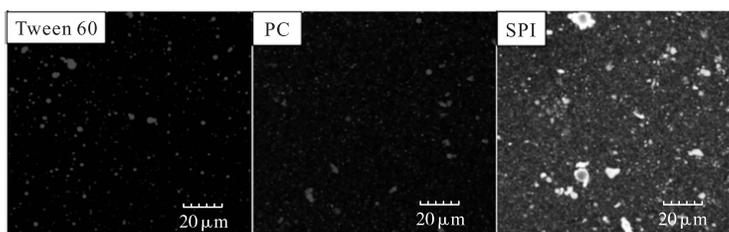
#### 2.2.1 对乳液外观和微观结构的影响

实验发现,随着油相质量分数的增加,新鲜制备的乳液黏稠度增加,流动性变差。其中,SPI 乳液的黏稠度最大,随着油相质量分数从 20% 增加至 50%,乳液状态由液态变为膏状,这与 SPI 乳液粒径较大有关。油相质量分数 5% 以内的乳液均在 30 d 内保持良好的物理稳定性,油相质量分数超过 10% 的乳液在储藏期内逐步发生失稳现象。储藏 15 d 时,油相质量分数 50% 的 Tween 60 乳液表面出现油析现象,油相质量分数超过 10% 的 PC 乳液出现明显油析现象,油相质量分数超过 30% 的 SPI 乳液发生明显的絮凝现象。储藏 30 d 时,油相质量分数超过 10% 的

Tween 60 乳液表面出现轻微的油析现象,油相质量分数超过 10% 的 PC 乳液的油析现象更加明显,析出油层的体积增大,油相质量分数超过 5% 的 SPI 乳液均发生明显的不同程度的絮凝现象。由此可见,随着油相质量分数的增加,水包油型亚麻籽油乳液在储藏期内的失稳现象加剧,根据失稳的程度,3 种乳液的储藏稳定性为 Tween 60 乳液 > PC 乳液 > SPI

乳液,这与新制备乳液的物理稳定性的结果一致。

3 种乳液的储藏稳定性不同,在研究范围内,Tween 60 乳液和 PC 乳液发生油析失稳,而 SPI 乳液发生絮凝失稳,这可能与 3 种乳化剂的界面结构及形成、微观油滴大小密切相关。为此,对油相质量分数 5% 的 3 种乳液的微观结构进行了表征,结果如图 2 所示。



注:图中深色部分为水相,浅色部分为油相

Note: The darker part of the figure is the water phase, the lighter part is the oil phase

图 2 不同乳化剂稳定的乳液的激光共聚焦扫描微观结构图

Fig. 2 Laser confocal scanning microstructure of emulsions stabilized with different emulsifiers

由图 2 可知,油相质量分数 5% 的 3 种乳液的粒径基本一致,液滴均呈球形。其中,SPI 乳液中有较大液滴存在,一部分 SPI 包裹在油滴外围,一部分分散在水相中形成絮凝,此现象与 Chen 等<sup>[24]</sup>的研究结果一致。在 SPI 乳液中,当 SPI 浓度较低时,可能发生桥联絮凝,而当 SPI 浓度远高于完全覆盖油滴界面所需浓度时则会发生排阻絮凝,絮凝体包裹亚麻籽油逐渐富集于上层发生失稳现象。Tween 60 乳液和 PC 乳液的油滴则主要通过液滴间的碰撞融

合或 Ostwald 熟化形成更大油滴,较大油滴上升而发生油析失稳。

考虑到油相质量分数 5% 以内的 3 种乳液在 30 d 储藏期内无明显油析或絮凝现象,后续将以油相质量分数 3% 的乳液进行研究。

### 2.2.2 对乳液粒径、Zeta 电位的影响

测定了 25 d 储藏期内 3 种乳液的粒径、Zeta 电位变化,结果如图 3 所示。

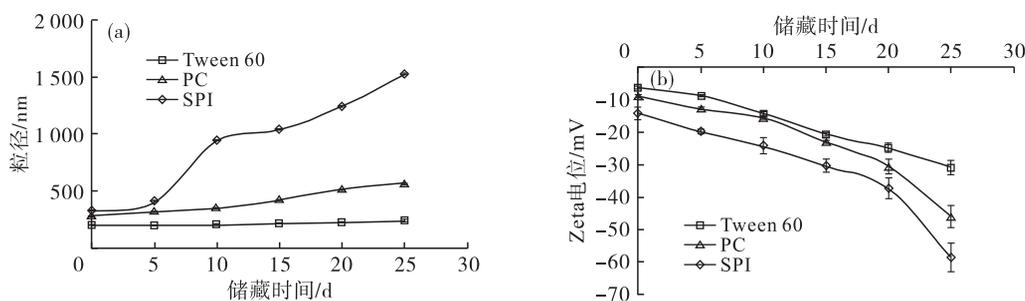


图 3 储藏过程中不同乳化剂乳液粒径和 Zeta 电位的变化

Fig. 3 Changes of particle size and Zeta potential of emulsions stabilized with different emulsifiers during storage

由图 3a 可知,Tween 60 乳液在储藏过程中粒径无显著变化,说明 Tween 60 乳液在储藏期内保持了良好的物理稳定性,而 PC 乳液与 SPI 乳液的粒径随着储藏时间的延长显著增加。尽管在储藏期内质量分数 3% 油相的 3 种乳液均保持了良好的表观物理稳定性,但乳液内部 PC 乳液液滴粒径随储藏时间的延长逐渐增大,SPI 乳液在储藏时间超过 5 d 后液滴粒径显著增加,相较于 Tween 60 乳液,PC 乳液和 SPI 乳液的微观失稳现象更加明显。

由图 3b 可知,在储藏过程中 3 种乳液的 Zeta 电位绝对值均随储藏时间的延长呈增加的趋势,这可能与储藏过程中粒径的增大及氧化产物在界面的吸附有关。值得注意的是,尽管如图 3a 所示 SPI 乳液的粒径随储藏时间延长显著增大,但 25 d 储藏期内 SPI 乳液未出现明显的絮凝现象,这是因为一方面 SPI 乳液黏稠度较大,另一方面 SPI 乳液液滴界面电荷量逐渐增大,液滴间静电排斥作用增强,共同提高了 SPI 乳液的物理稳定性。

### 2.2.3 对乳液 POV 和 TBARS 的影响

储藏过程中不同乳化剂乳液 POV 和 TBARS 的

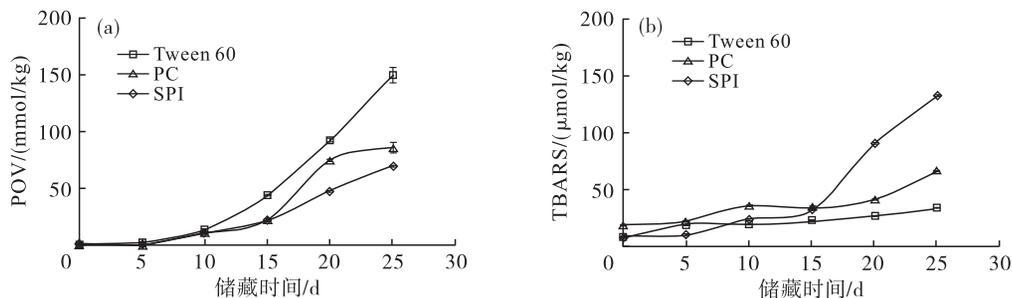


图 4 储藏过程中不同乳化剂乳液 POV 和 TBARS 的变化

Fig. 4 Changes of POV and TBARS of emulsions stabilized with different emulsifiers during storage

由图 4a 可知,在 10 d 储藏期内 3 种乳液的 POV 相近且均较低,储藏时间超过 10 d 后,3 种乳液的 POV 增加显著加快,3 种乳液的 POV 大小总体为 Tween 60 乳液 > PC 乳液 > SPI 乳液。由图 4b 可见,储藏前 15 d 3 种乳液的 TBARS 相当且均较低,储藏时间超过 15 d 后,SPI 乳液和 PC 乳液的 TBARS 迅速增大,3 种乳液的 TBARS 水平为 SPI 乳

变化如图 4 所示。

液 > PC 乳液 > Tween 60 乳液,与 POV 的结果相反。这说明 3 种乳液中乳化剂可能影响亚麻籽油的氧化路径,形成不同的氧化产物。

### 2.2.4 对氧化产物的影响

通过一维核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)对 3 种乳化剂乳液储藏 20 d 的氧化产物进行分析,并与原料亚麻籽油(FO)进行对比,结果如图 5 所示。

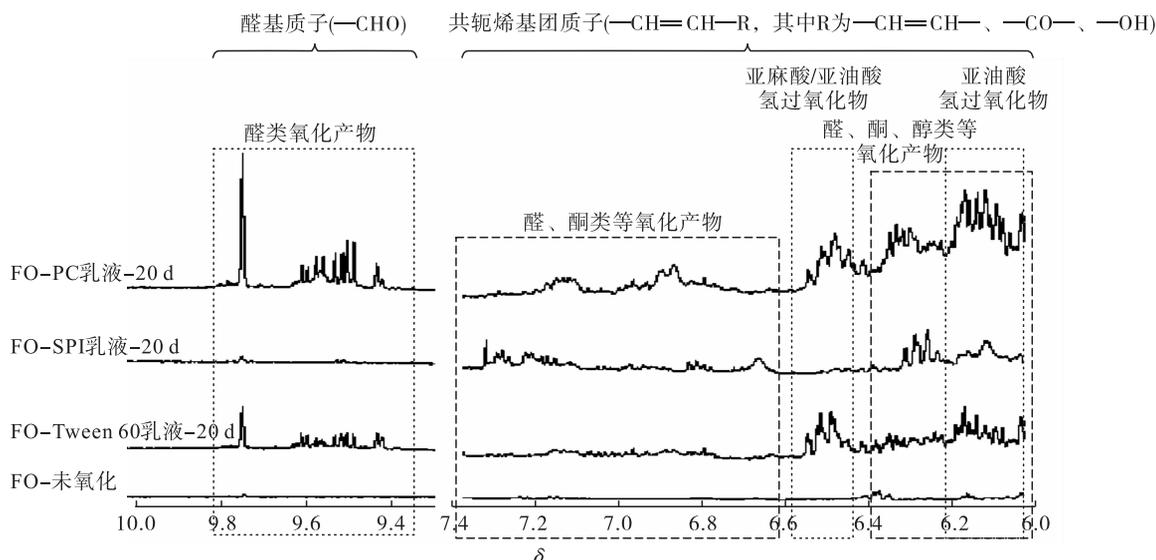


图 5 不同乳化剂乳液中亚麻籽油的核磁共振氢谱局部谱图

Fig. 5 Local NMR hydrogen spectra of flaxseed oil in emulsions stabilized with different emulsifiers

研究表明, $^1\text{H}$  NMR 谱图中  $\delta$  6.0 ~ 7.4 为不饱和脂肪酸氢过氧化物,醛、酮、醇类等氧化产物共轭烯基质子( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )指纹峰区域, $\delta$  9.4 ~ 9.8 为醛类氧化产物醛基质子( $-\text{CHO}$ )指纹峰区域。其中,不饱和醛、酮、醇等氧化产物共轭烯基质子指纹峰出现在  $\delta$  6.0 ~ 6.4 及  $\delta$  6.6 ~ 7.4 区域,不饱和脂肪酸氢过氧化物反反共轭二烯和顺反共轭二烯基质子指纹峰分别出现在  $\delta$  6.0 ~ 6.2 及  $\delta$  6.4 ~ 6.6 区域<sup>[22]</sup>。亚麻酸自氧化主要产生顺反共轭二烯基氢过氧化物,亚油酸自氧化同时产生顺反和反反共

轭二烯基氢过氧化物<sup>[22]</sup>。由图 5 可见:PC 乳液和 Tween 60 乳液中亚麻籽油均在  $\delta$  6.4 ~ 6.6 区域有较高水平的顺反共轭二烯基氢过氧化物,可能为亚麻酸和亚油酸氧化产生的,这与图 4a 所示 PC 乳液和 Tween 60 乳液 POV 的水平一致;PC 乳液中亚麻籽油在  $\delta$  6.0 ~ 6.2 有较高水平的反反共轭二烯基氢过氧化物,说明 PC 乳液中亚油酸氧化程度较高,另外,PC 乳液中亚麻籽油在  $\delta$  9.4 ~ 9.8 区域指纹峰强度显著高于 Tween 60 乳液的,说明 PC 乳液中产生更高水平的醛类次级氧化产物,这与 TBARS 的

结果(图4b)一致;而在SPI乳液的亚麻籽油氢谱中未发现明显的氢过氧化物共轭质子及醛基质子指纹峰,但在 $\delta$  6.0~6.4及 $\delta$  6.6~7.4区域观测到明显的醛、酮、醇类等次级氧化产物指纹峰,推测SPI乳液亚麻籽油产生的初级氢过氧化物不稳定,很快转化为醛、酮、醇类等氧化产物,因此SPI乳液的POV水平相对较低。然而研究表明,脂肪酸氧化产物能与蛋白质乳化剂发生加和反应形成共氧化产物<sup>[25]</sup>,这能降低亚麻籽油中的POV,同时共氧化产物同样发生次级氧化,产生较高水平的丙二醛,因此SPI乳液相对较低的POV和较高的TBARS可能与SPI的共氧化紧密相关。尽管SPI乳液的TBARS较高,但在核磁谱图中并未发现明显的醛基质子峰,这可能是氧化产生的醛类物质与蛋白质发生共氧化形成了交联产物<sup>[25]</sup>,因此在 $\delta$  6.0~7.4区域产生与Tween 60、PC乳液不同的共轭基团谱峰信号。另外,次级氧化产物与蛋白质的交联可能导致乳液更容易失稳<sup>[25]</sup>。

### 2.2.5 对乳液中亚麻籽油脂肪酸的影响

不同乳化剂乳液储藏过程中饱和脂肪酸和主要不饱和脂肪酸含量的变化如表1所示。

表1 不同乳化剂乳液储藏过程中饱和脂肪酸和主要不饱和脂肪酸含量的变化

Table 1 Changes in the content of saturated fatty acids and main unsaturated fatty acids in emulsions stabilized with different emulsifiers during storage

乳化剂	储藏时间/d	亚麻酸/%	亚油酸/%	油酸/%	饱和脂肪酸/%
Tween 60	0	54.80	15.50	18.55	11.10
	5	54.25	15.50	18.85	11.35
	10	52.65	15.15	19.25	12.95
	15	52.00	14.30	19.70	13.90
	20	49.80	15.30	20.15	14.75
	25	46.55	15.20	21.15	17.10
PC	0	52.55	20.10	16.85	10.45
	5	49.40	20.15	18.05	12.40
	10	42.50	17.55	25.30	14.70
	15	39.60	17.75	25.25	17.45
	20	31.55	14.15	32.55	21.75
	25	21.65	11.70	40.65	26.00
SPI	0	53.70	19.60	16.30	10.40
	5	48.80	17.70	23.80	9.70
	10	40.60	16.00	32.85	10.60
	15	40.60	14.80	32.45	12.10
	20	35.15	13.25	31.70	19.90
	25	31.45	17.20	29.80	21.60

由表1可知,随储藏时间的延长,3种乳化剂乳液中亚麻籽油的亚麻酸、亚油酸含量总体均逐渐降

低,饱和脂肪酸和油酸的含量总体均逐渐增大,说明亚麻酸和亚油酸的氧化速率较快,是主要损耗脂肪酸。储藏25 d时,Tween 60乳液中亚麻酸和亚油酸含量分别下降8.25个百分点和0.30个百分点,总不饱和脂肪酸含量下降6.00个百分点;储藏25 d时,PC乳液中亚麻酸和亚油酸含量分别下降30.90个百分点和8.40个百分点,总不饱和脂肪酸含量下降15.55个百分点;储藏25 d时,SPI乳液中亚麻酸和亚油酸含量分别下降22.25个百分点和2.40个百分点,总不饱和脂肪酸含量下降11.20个百分点。3种乳液中的亚麻籽油脂肪酸损耗水平均为亚麻酸>亚油酸>油酸,不饱和脂肪酸损耗程度为PC乳液>SPI乳液>Tween 60乳液,与三者的初级、次级氧化产物水平变化并不完全一致。PC和SPI抑制了亚麻籽油在水包油型乳液中的初级氧化过程,但其共氧化行为使亚麻籽油的次级氧化产物水平更高,脂肪酸损耗水平更加显著,不同乳化剂环境下亚麻籽油的具体氧化机制还需要进一步研究。

### 3 结论

本文采用不同质量分数的油相及3种不同的乳化剂(Tween 60、PC及SPI),通过高压均质法制备水包油型亚麻籽油乳液,探究油相质量分数及乳化剂类型对亚麻籽油乳液物化稳定性的影响,并对亚麻籽油的氧化产物进行了分析。结果表明,随着油相质量分数的增大,亚麻籽油乳液粒径增大,物理稳定性及储藏稳定性降低,相同油相质量分数下各乳化剂乳液物理稳定性的顺序为Tween 60乳液>PC乳液>SPI乳液。乳化剂类型影响水包油型亚麻籽油乳液的氧化稳定性,相较于Tween 60,PC及SPI均显著降低了乳液的POV水平,然而PC及SPI乳液中TBARS水平反而增加。<sup>1</sup>H NMR结果显示,不同乳液中亚麻籽油的氧化产物存在差异,Tween 60乳液中亚麻籽油的主要氧化产物为顺反共轭二烯基氢过氧化物及醛类次级氧化产物,PC乳液的氧化产物主要为顺反及反反共轭二烯基氢过氧化物及醛类次级氧化产物,SPI乳液中氢过氧化物及醛类氧化产物水平较低,存在醛、酮、醇类等次级氧化产物指纹峰,推测为SPI与不饱和脂肪酸的共氧化产物指纹峰。亚麻籽油脂肪酸组成变化结果显示,水包油型亚麻籽油乳液中主要发生氧化的脂肪酸为亚麻酸和亚油酸,并且不同乳液中不饱和脂肪酸损耗的程度为PC乳液>SPI乳液>Tween 60乳液。不同乳化剂环境下亚麻籽油氧化机制复杂,不同乳化剂形成不同的界面环境,并且与不饱和脂肪酸发生共氧化行为,其共氧化机制需要进一步深入研究。

## 参考文献:

- [1] 王珊珊, 李秋, 徐田彬, 等.  $n-3$  多不饱和脂肪酸的生理功能特性及应用[J]. 中国食物与营养, 2009 (10): 51 - 54.
- [2] 丁荣晶.  $n-3$  多不饱和脂肪酸在心血管疾病中的应用[J]. 中国社区医师, 2011, 27(10): 14.
- [3] KIM K B, NAM Y A, LEE B M.  $\alpha$  - Linolenic acid: Nutraceutical, pharmacological and toxicological evaluation [J]. Food Chem Toxicol, 2014, 70: 163 - 178.
- [4] TANG Z X, YING R F, WEI Y S. Flaxseed oil: Extraction, health benefits and products[J]. Qual Assur Saf Crop, 2021, 13(1): 1 - 19.
- [5] 谢亚萍, 张建平, 王利民, 等. 亚麻籽油营养特性、感官评价及主要挥发性物质分析[J]. 中国油脂, 2023, 48 (7): 103 - 108.
- [6] 孙宏涛, 马燕, 郭洪涛, 等. 乳液体系包埋亚麻籽油研究进展[J]. 食品工业科技, 2022(24): 444 - 451.
- [7] 董绪燕, 徐珍霞, 邓乾春, 等. 脂溶性活性成分的乳液载体输送[C]//中国作物学会油料作物专业委员会第八次会员代表大会暨学术年会综述与摘要集. 山东 青岛: 中国作物学会油料作物专业委员会, 2018: 112 - 114.
- [8] HU M, XIE F Y, LI Y. Effect of nanoemulsion particle size on the bioavailability and bioactivity of perilla oil in rats[J]. J Food Sci, 2021, 86(1): 206 - 214.
- [9] LIANG L, CHEN F, MCCLEMENTS D J. 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.
- [10] WANG Y, LI D, ADHIKARI B. The effect of addition of flaxseed gum on the emulsion properties of soybean protein isolate (SPI)[J]. J Food Eng, 2011, 104(1): 56 - 62.
- [11] 郑环宇, 孔洋, 郑丽, 等. 大豆蛋白 - 多糖复合物结构与性能及其稳定性研究[J]. 农业机械学报, 2022, 53 (6): 406 - 415.
- [12] BURGOS - DÍAZ C, RUBILAR M, SHENE C. Naturally occurring protein - polysaccharide complexes from linseed (*Linum usitatissimum*) as bioemulsifiers[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2016, 118(2): 165 - 174.
- [13] PETER M J, LALITHAPRIYA U, SUKUMAR M. Characterization of an effective drug carrier system for improved oxidative and thermal stability of essential fatty acids: A review[J]. Int J Food Prop, 2022, 25 (1): 1753 - 1772.
- [14] BERTON C, ROPERS M H, GENOT C. Contribution of the interfacial layer to the protection of emulsified lipids against oxidation[J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(9): 5052 - 5061.
- [15] HAAHR A M, JACOBSEN C. Emulsifier type, metal chelation and pH affect oxidative stability of  $n-3$  - enriched emulsions[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2008, 110 (10): 949 - 961.
- [16] CARDENIA V, WARAHO T, DECKER E A. Antioxidant and prooxidant activity behavior of phospholipids in stripped soybean oil - in - water emulsions[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(9): 1409 - 1416.
- [17] MA H R, FORSELL P, PARTANEN R. Transglutaminase catalyzed cross - linking of sodium caseinate improves oxidative stability of flaxseed oil emulsion[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(24): 6223 - 6229.
- [18] KELLERBY S S, GU Y S, MCLEMENTS D J, et al. Lipid oxidation in a menhaden oil - in - water emulsion stabilized by sodium caseinate cross - linked with transglutaminase[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(26): 10222 - 10227.
- [19] SAKTAWEEWONG S, PHINYOCHEEP P, INPRAKHON P. Lipase activity in biphasic media: Why interfacial area is a significant parameter? [J]. J Mol Catal B: Enzym, 2011, 70(1/2): 8 - 16.
- [20] SHANTHA N C, DECKER E A. Rapid, sensitive, iron - based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids[J]. J Aoac Int, 1994, 77 (2): 421 - 424.
- [21] OSBORN - BARNES H T, AKOH C C. Copper - catalyzed oxidation of a structured lipid - based emulsion containing  $\alpha$  - tocopherol and citric acid: Influence of pH and NaCl[J]. Food Chem, 2003, 51(23): 6851 - 6855.
- [22] LIU J, WANG Y J, MCCLEMENTS D J. NMR analysis of lipid oxidation in flaxseed oil - in - water emulsions [J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(27): 8417 - 8429.
- [23] 郭姝婧, 宋振佳, 郑淑敏, 等. 全氢化棉籽油的理化性质、脂肪酸组成及微观结构分析[J]. 中国油脂, 2022, 47(4): 41 - 45.
- [24] CHEN L, CHEN J S, ZHAO M M. Effects of ultrasound pretreatment on the enzymatic hydrolysis of soy protein isolates and on the emulsifying properties of hydrolysates [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(6): 2600 - 2609.
- [25] 宁建琴. 水包油乳液体系油脂与蛋白质共氧化对乳液稳定性及蛋白质功能特性的影响研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.