

# 柚皮精油的主要成分和抗氧化活性分析及其对亚麻籽油和亚麻籽油乳液理化稳定性的影响

邵馨漫<sup>1</sup>, 程晨<sup>1</sup>, 邓乾春<sup>2</sup>, 祝振洲<sup>1</sup>, 夏伏建<sup>2</sup>, 罗芳<sup>1</sup>, 余佳利<sup>1</sup>, 李书艺<sup>1</sup>

(1. 武汉轻工大学 硒科学与工程现代产业学院, 国家富硒农产品加工技术研发专业中心, 湖北省绿色富硒农产品精深加工工程技术研究中心, 武汉 430023; 2. 中国农业科学院油料作物研究所, 武汉 430023)

**摘要:**旨在为柚皮精油(EO)在油脂及其乳液中的应用提供参考,对EO的挥发性成分、总酚含量和抗氧化活性进行了测定,并将EO添加于亚麻籽油及其乳液中,考察不同质量浓度EO对亚麻籽油氧化诱导时间的影响,及对亚麻籽油乳液在60℃避光储藏过程中物理稳定性和氧化稳定性的影响。结果表明:EO的主要挥发性成分是以D-柠檬烯为主的萜烯类物质,总酚含量为8.28 mg/mL,EO具有较强的DPPH、ABTS自由基清除能力及还原能力,当其质量浓度为6 mg/mL时,亚麻籽油的氧化诱导时间最长,为4.70 h。在60℃避光储藏期间,添加不同量EO的亚麻籽油乳液的粒径变化不大,添加5 mg/mL EO亚麻籽油乳液的Zeta电位绝对值以及微观结构变化与添加0.2 mg/mL V<sub>E</sub>的相当。随着储藏时间的延长,添加EO的亚麻籽油乳液过氧化值先增加后降低,硫代巴比妥酸反应物(TBARS)值总体增大,总体上添加5 mg/mL EO亚麻籽油乳液的氧化稳定性最好,且优于添加0.2 mg/mL V<sub>E</sub>亚麻籽油乳液的。综上,EO可以减缓亚麻籽油及其乳液的氧化,是一种具有开发潜力的天然抗氧化剂。

**关键词:**亚麻籽油;柚皮精油;抗氧化;乳液;稳定性

中图分类号:R284.1;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)09-0020-07

## Analysis of the main composition and antioxidant activity of pomelo peel essential oil and its effect on the physical and chemical stability of flaxseed oil and flaxseed oil emulsion

SHAO Xinman<sup>1</sup>, CHENG Chen<sup>1</sup>, DENG Qianchun<sup>2</sup>, ZHU Zhenzhou<sup>1</sup>,  
XIA Fujian<sup>2</sup>, LUO Fang<sup>1</sup>, YU Jiali<sup>1</sup>, LI Shuyi<sup>1</sup>

(1. Hubei Province Green Selenium - Rich Agricultural Products Deep Processing Engineering and Technical Research Center, National Selenium - Rich Agricultural Products Processing Technology Research and Development Center, College of Modern Industry of Selenium Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** In order to provide a reference for the application of pomelo peel essential oil (EO) in oils and emulsions, the volatile components, total phenol content, and antioxidant activity of EO were determined, and EO was added to flaxseed oil and its emulsion to investigate the effects of different mass

收稿日期:2024-06-28;修回日期:2025-05-08

基金项目:国家自然科学基金(32072267);现代农业产业技术体系(CARS-14)

作者简介:邵馨漫(2001),女,硕士研究生,研究方向为天然产物与功能食品(E-mail)sxm200319@163.com。

通信作者:李书艺,副教授,博士(E-mail)lishuyisz@sina.com;程晨,讲师,博士(E-mail)chengchen@whpu.edu.cn。

concentrations of EO on the oxidation induction time of flaxseed oil, and on the physical and oxidative stabilities of flaxseed oil emulsion during storage at 60℃ away from light. The results showed that the main volatile components of EO were terpenes mainly D-limonene, and the total phenol content was 8.28 mg/mL. EO had a

strong DPPH, ABTS radical scavenging abilities and reducing ability, and when its mass concentration was 6 mg/mL, the oxidation induction time of flaxseed oil could reached the longest of 4.70 h. During the storage at 60 °C away from light, the particle size of flaxseed oil emulsions with different mass concentrations of EO did not change much, and the absolute value of Zeta potential and microstructure changes of 5 mg/mL EO flaxseed oil emulsion was comparable to those with 0.2 mg/mL  $V_E$ . With the prolongation of storage time, the peroxide value of all flaxseed oil emulsions with EO first increased and then decreased, and the value of thiobarbituric acid reactants (TBARS) increased overall, and overall the oxidation stability of flaxseed oil emulsion with 5 mg/mL EO was the best, and was better than that with 0.2 mg/mL  $V_E$ . In summary, EO can slow down the oxidation of flaxseed oil and its emulsion, and it is a natural antioxidant with development potential.

**Key words:** flaxseed oil; pomelo peel essential oil; antioxidation; emulsion; stability

亚麻籽油是我国食用油之一,其  $\alpha$ -亚麻酸(ALA)含量可高达 70%,是一种极具应用潜力的 ALA 膳食补充来源。此外,亚麻籽油还含有木酚素等微量活性成分,具有多种生物活性功能。然而,亚麻籽油的高不饱和性使其在储藏过程中易受到空气、微生物、水分等的影响而发生氧化酸败,导致其风味劣变、营养损失等,甚至对人体健康造成危害。亚麻籽油乳液是以亚麻籽油为主要成分的乳化体系,应用于化妆品、食品等领域,可扩大亚麻籽油的应用范围。亚麻籽油乳液的理化稳定性是影响其应用效果的关键。

提高油脂氧化稳定性最常用且有效的方法之一是添加抗氧化剂<sup>[1]</sup>。然而,人工合成抗氧化剂可能会降低人体免疫力、损害肝脏,甚至有致癌风险。相对于人工合成抗氧化剂,天然抗氧化剂具有安全、高效等特点,因此以天然抗氧化剂替代人工合成抗氧化剂用于油脂抗氧化已成为研究热点。关于传统天然抗氧化剂的研究较多,如:王海燕等<sup>[2]</sup>研究发现,迷迭香提取物、茶多酚和维生素 E( $V_E$ )可以提高鳕鱼油的氧化稳定性;Zahid 等<sup>[3]</sup>研究发现,丁香提取物作为一种天然抗氧化剂可以抑制脂肪氧化,提高熟牛肉饼的品质。天然植物精油是一种新型抗氧化剂,可以在不依赖助溶剂的情况下与油相均匀混合,同时提升油脂风味和稳定性。Dolati 等<sup>[4]</sup>研究发现,茴香精油、香薄荷精油和豆蔻精油的添加对大豆油的过氧化值影响显著,其中添加体积分数 0.6% 的茴香精油效果最好,可使大豆油的过氧化值降低 79%,且对大豆油风味无不利影响。宋娜等<sup>[5]</sup>研究发现,向花生油中添加香茅精油能够增强其在储藏期间的氧化稳定性。柚皮精油(Pomelo peel essential oil,EO)具有抗炎、抗肿瘤、抗氧化、抑制微生物生长

等作用<sup>[6-7]</sup>。He 等<sup>[8]</sup>研究发现,EO 的主要活性成分是萜烯类化合物,对 DPPH、ABTS 自由基和超氧阴离子自由基具有较强的清除能力。因此,推测 EO 具有提升亚麻籽油稳定性的潜力。

基于此,本试验首先对 EO 的总酚含量、挥发性成分及抗氧化活性进行研究,以氧化诱导时间和物理稳定性、氧化稳定性为评价指标分别对亚麻籽油纯油体系及乳液体系进行稳定性评价,探究了 EO 添加量对亚麻籽油及其乳液体系理化稳定性的影响,以期 EO 作为天然抗氧化剂提升亚麻籽油乳液理化稳定性及其相关开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

亚麻籽油〔酸值(KOH)( $0.180 \pm 0.008$ ) mg/g,过氧化值( $4.059 \pm 0.141$ ) mmol/kg,脂肪酸组成为亚麻酸 53.77%、亚油酸 14.66%、油酸 25.54%、硬脂酸 5.80%、棕榈酸 0.24%〕,购于红井源油脂有限责任公司;柚皮精油(EO),由湖北松滋荆橘农庄提供。

甲醇、无水乙醇、异辛烷、异丙醇、氯仿、三氯化铁、硫氰酸铵、没食子酸、福林酚、饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 国药集团化学试剂有限公司;DPPH、ABTS,武汉飞扬生物有限公司;硫代巴比妥酸、Trolox、三氯乙酸,阿拉丁试剂有限公司;2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ)、1,1,3,3-四乙氧基丙烷、 $V_E$ ,美国 Sigma 公司;葵花磷脂,美国 Perimondo 公司。

紫外分光光度计,翱艺仪器上海有限公司;7890A-5975C 型气质联用仪、7890A 型气相色谱仪、6890N 型气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;万通 743 Rancimat 油脂氧化稳定性分析仪;T25 高速剪切机,德国 IKA 公司;M-110L 型微流器;AL204 型分析天平,梅特勒-托利多仪器公司;BeNano 180 Zeta Pro 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 EO 成分测定

#### 1.2.1.1 EO 总酚含量测定

吸取 0.5 mL EO 于 10 mL 比色管中,加入 5 mL 超纯水和 0.5 mL 福林酚试剂,振荡混匀反应 3 min 后,加入 1 mL 饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,加水定容至 10 mL 后放置 60 min,使反应充分进行,于 763 nm 处测定吸光度,代入以没食子酸为标准品制作的标准曲线方程( $y = 0.00591x - 0.00483$ ,  $R^2 = 0.9994$ ,式中  $x$  为没食子酸质量浓度, $y$  为吸光度)中计算总酚含量,结果以没食子酸当量表示。

#### 1.2.1.2 挥发性成分测定

将 EO 用无水乙醇稀释 500 倍后,取 1 g 稀释溶液加入 10  $\mu\text{L}$  0.948 mg/mL 环己醇溶液内标,经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后进行气相色谱-质谱(GC-MS)检测。

GC 条件:HP-5MS 色谱柱(30.0 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度 250  $^\circ\text{C}$ ;升温程序为起始温度 40  $^\circ\text{C}$ ,以 4  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升到 200  $^\circ\text{C}$ ,保持 32 min,然后以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升到 230  $^\circ\text{C}$ ;载气(氦气)流量 1.0 mL/min;分流比 100:1;进样量 1.0  $\mu\text{L}$ 。

MS 条件:EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 230  $^\circ\text{C}$ ,四极杆温度 150  $^\circ\text{C}$ ,扫描模式为 Scan,扫描质量范围( $m/z$ )35 ~ 550,溶剂延迟时间 2 min。

定性定量分析:采用 MS 数据库 NIST11 结合保留时间和保留指数进行定性,采用峰面积归一化法进行定量。

#### 1.2.2 EO 抗氧化活性测定

DPPH 自由基清除能力测定:用甲醇将 EO 配制成质量浓度梯度为 15 ~ 50 mg/mL 的溶液,以  $V_E$  为阳性对照。向试管中加入 2 mL DPPH 溶液和 0.5 mL EO 溶液,避光反应 30 min,以纯甲醇溶液扣除空白,在 517 nm 处测定吸光度( $A_1$ ),空白对照组用 0.5 mL 甲醇代替 EO 溶液,测定吸光度( $A_0$ )。根据公式(1)计算 DPPH 自由基清除率( $X$ )。绘制 EO 质量浓度与 DPPH 自由基清除率曲线,通过拟合回归方程计算半数清除率( $\text{IC}_{50}$  值),以此表征 EO 的 DPPH 自由基清除能力。

$$X = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

ABTS 自由基清除能力测定:用甲醇将 EO 配制成质量浓度梯度为 5 ~ 40 mg/mL 的溶液,以  $V_E$  为阳性对照。吸取 0.2 mL EO 溶液于试管中,加入 2.8 mL 用无水乙醇稀释至 729 nm 处吸光度为 0.7 ~ 0.8 的 ABTS 工作液,混匀,避光反应 10 min,测定其

在 729 nm 处的吸光度( $A_1$ )。以甲醇代替 EO 溶液测得 729 nm 处的吸光度( $A_2$ ),甲醇代替 ABTS 工作液测得 729 nm 处的吸光度( $A_0$ )。根据公式(2)计算 ABTS 自由基清除率( $X$ )。绘制 EO 质量浓度与 ABTS 自由基清除率曲线,通过拟合回归方程计算  $\text{IC}_{50}$  值,以此表征 EO 的 ABTS 自由基清除能力。

$$X = \left(1 - \frac{A_1 - A_0}{A_2}\right) \times 100\% \quad (2)$$

还原能力测定(FRAP 法):用甲醇将 EO 配制成质量浓度梯度为 3 ~ 7 mg/mL 的溶液,向试管中加入 2 mL FRAP 试剂和 1 mL EO 溶液,混匀后用蒸馏水定容至 10 mL,37  $^\circ\text{C}$  孵育 20 min 后在 595 nm 处测定吸光度。将吸光度代入以 Trolox 为标准品绘制的标准曲线方程( $y = 8.0750x + 0.0563$ ,  $R^2 = 0.9986$ ,式中  $x$  为 Trolox 质量浓度, $y$  为吸光度)中计算还原能力,最终结果以 Trolox 当量表示。

#### 1.2.3 EO 对亚麻籽油氧化稳定性的影响

将 EO 直接加入到不含抗氧化剂的亚麻籽油中,配制 EO 质量浓度为 10 mg/mL 的母液,充分振荡摇匀后进行梯度稀释,依次配制 EO 质量浓度为 10、8、6、4、2、1 mg/mL 的亚麻籽油,以不添加 EO 的亚麻籽油为空白对照。采用油脂氧化稳定性分析仪测量样品在空气流速 20 L/h 和温度 110  $^\circ\text{C}$  下的氧化诱导时间。

#### 1.2.4 亚麻籽油乳液的制备

将葵花磷脂分散到蒸馏水中,制备质量分数为 2% 的葵花磷脂溶液作为水相。添加一定量 EO(0、5、10 mg/mL)或 0.2 mg/mL  $V_E$ (对照)于亚麻籽油中,充分振荡摇匀后作为油相。将油相与水相按质量分数比 1:4 混合,然后通过高速剪切机在 10 000 r/min 下高速剪切 2 min,再使用微流器在 12 000 MPa 下高压均质循环 4 次获得亚麻籽油乳液。

#### 1.2.5 亚麻籽油乳液的储藏试验

将 1.2.4 制备的亚麻籽油乳液分装到样品瓶中,并置于 60  $^\circ\text{C}$  下避光储藏 8 d,定期取样测定乳液的物理稳定性和氧化稳定性。

#### 1.2.6 亚麻籽油乳液物理稳定性的测定

##### 1.2.6.1 粒径和 Zeta 电位

用 BeNano 180 Zeta Pro 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定乳液的平均粒径以及 Zeta 电位。测定参数设置为油相折射率 1.475、吸收率 0.01,水相折射率 1.33。为降低多重光散射效应,测定前用超纯水将乳液稀释 250 倍。

##### 1.2.6.2 微观结构

使用配备 60 倍油镜的激光共聚焦显微镜观察

亚麻籽油乳液的微观结构。使用 5 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS)对 200  $\mu$ L 乳液以 1:1 的比例进行稀释后,加入 10  $\mu$ L 尼罗红染色剂(质量浓度 1 mg/mL,溶剂为甲醇),混匀,取 5  $\mu$ L 染色后的乳液于载玻片正中间,盖上盖玻片(保证无气泡存在),在 543 nm 激发波长下观察乳滴的形态,放大倍数为 600 倍。

### 1.2.7 亚麻籽油乳液氧化稳定性的测定

#### 1.2.7.1 过氧化值(POV)测定

参照 Ghazanfari 等<sup>[9]</sup>的方法并有所修改。将 0.5 mL 乳液与 1.5 mL 破乳剂[异辛烷-异丙醇(体积比 3:1)]混合,涡旋振荡 10 s 并重复 3 次,然后在 5 000 r/min 下离心 10 min,取上层溶液加入 9.8 mL 氯仿-甲醇溶液(体积比 7:3),再加入 50  $\mu$ L 硫氰酸铵溶液并涡旋 2~4 s,然后加入 50  $\mu$ L 二价铁离子溶液并涡旋 2~4 s。室温静置 10 min 后于 500 nm 波长下测定吸光度,代入氯化铁浓度( $x$ )-吸光度( $y$ )标准曲线方程( $y = 0.00694x + 0.00396$ )中推算 POV。

#### 1.2.7.2 硫代巴比妥酸反应物(TBARS)值测定

在耐高温螺盖玻璃皂化管中加入 1 mL 乳液,再加入 2 mL 硫代巴比妥酸(TBA)溶液混合,振荡均匀,沸水浴 15 min,冷却至室温,在 5 000 r/min 下离心 15 min,在 532 nm 波长下测定吸光度,代入以 1,1,3,3-四乙氧基丙烷为标准品绘制的标准曲线方程中,计算 TBARS 值。

#### 1.2.8 数据统计与分析

利用 Excel 2019 软件处理数据,利用 Origin 2017 软件进行绘图,采用 SPSS 17.0 软件对数据进行方差分析,采用邓肯分析进行显著性比较,可信区间为 95% ( $p < 0.05$ ),结果以“平均值  $\pm$  标准差”表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 EO 的主要成分

#### 2.1.1 总酚含量

经测定,EO 总酚含量为 8.28 mg/mL,与 Ali Al-Qassabi 等<sup>[10]</sup>测定的柠檬皮乙酸乙酯提取物中总酚含量(8.16 mg/g)接近。

#### 2.1.2 挥发性成分组成及相对含量

EO 的挥发性成分组成及相对含量见表 1。

由表 1 可知,EO 中主要挥发性成分有 26 种,其中 *D*-柠檬烯相对含量最高,达 80.07%, $\gamma$ -松油烯相对含量次之,为 8.36%, $\beta$ -月桂烯相对含量为 3.29%,(+)- $\alpha$ -蒎烯相对含量为 1.16%。Zeng 等<sup>[11]</sup>研究发现,萜类化合物是金桔精油中最丰富的成分,其中 *D*-柠檬烯相对含量为 74.79%~97.02%, $\beta$ -月桂烯相对含量为 0.96%~4.42%, $\alpha$ -蒎烯相

对含量为 0.33%~0.41%。Razola-Díaz 等<sup>[12]</sup>报道,*D*-柠檬烯是橘皮精油最主要的挥发性成分,相对含量高达 90%,其次为  $\alpha$ -蒎烯和  $\beta$ -月桂烯,相对含量分别约为 1.9%和 1.8%。刘昊澄等<sup>[13]</sup>同样发现柚皮精油主要挥发性成分为 *D*-柠檬烯(82.91%~87.85%), $\beta$ -月桂烯(4.65%~4.98%)、 $\alpha$ -蒎烯(1.04%~1.52%)等。陈晓晶等<sup>[14]</sup>研究发现,柠檬果皮精油主要挥发性成分 *D*-柠檬烯相对含量为 69.48%。通过与国内外研究数据对比发现,本研究测定的 EO 的主要挥发性成分与国内外研究结果基本一致,但精油原料的产地和品种不同,或者精油提取方式存在差异,均会导致 *D*-柠檬烯含量存在一定差异。

表 1 EO 的挥发性成分组成及相对含量

Table 1 Composition and relative content of volatile components of EO

| 序号 | 化合物   | 相对含量/% |
|----|---|--------|
| 1  | (+)- $\alpha$ -蒎烯   | 1.16   |
| 2  | $\alpha$ -侧柏烯   | 0.40   |
| 3  | 樟脑萜   | 0.02   |
| 4  | (-)- $\beta$ -蒎烯  | 0.55   |
| 5  | 桉烯  | 0.18   |
| 6  | $\beta$ -月桂烯  | 3.29   |
| 7  | 松油烯   | 0.42   |
| 8  | <i>D</i> -柠檬烯   | 80.07  |
| 9  | $\gamma$ -萜烯( $\gamma$ -松油烯)  | 8.36   |
| 10 | 3-萜烯  | 0.69   |
| 11 | 3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯   | 1.22   |
| 12 | 1,3,3-三甲基三环[2.2.1.0 <sub>2,6</sub> ]庚烷  | 0.26   |
| 13 | (-)- <i>Alpha</i> -萜烯油烯   | 0.16   |
| 14 | 2,5,5-三甲基-1,3,6-庚三烯   | 0.09   |
| 15 | 罗勒烯   | 0.10   |
| 16 | 石竹烯   | 0.37   |
| 17 | 芳烃  | 0.16   |
| 18 | (1 <i>E</i> ,5 <i>E</i> )-1,5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1,5-二烯                               | 0.22   |
| 19 | 顺式- $\beta$ -法尼烯  | 0.02   |
| 20 | ( <i>S</i> ,1 <i>Z</i> ,6 <i>Z</i> )-8-异丙基-1-甲基-5-亚甲基环十-1,6-二烯                      | 0.11   |
| 21 | $\gamma$ -茂伦烯   | 0.05   |
| 22 | $\alpha$ -茂伦烯   | 0.09   |
| 23 | (1 <i>S</i> ,2 <i>E</i> ,6 <i>E</i> ,10 <i>R</i> )-3,7,11,11-四甲基双环[8.1.0]十一碳-2,6-二烯 | 0.40   |
| 24 | 顺式 Calamene   | 0.05   |
| 25 | 桉油烯醇  | 1.22   |
| 26 | 香芹酚   | 0.24   |

## 2.2 EO 的抗氧化活性

EO 的 DPPH、ABTS 自由基清除能力见表 2, 还原能力见图 1。

表 2 EO 的 DPPH、ABTS 自由基清除能力

Table 2 DPPH and ABTS radical scavenging capabilities of EO

| 样品             | IC <sub>50</sub> /(mg/mL) |          |
|----------------|---------------------------|----------|
|                | DPPH 自由基                  | ABTS 自由基 |
| EO             | 24.328                    | 12.938   |
| V <sub>E</sub> | 0.028                     | 0.053    |

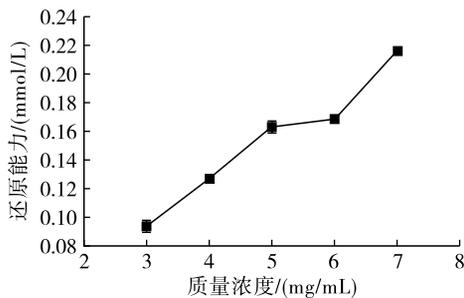


图 1 不同质量浓度 EO 的还原能力

Fig. 1 Reduction capacity of EO at different mass concentrations

由表 2 可知,EO 对 DPPH 自由基和 ABTS 自由基均有一定的清除能力,其清除 DPPH 自由基和 ABTS 自由基的 IC<sub>50</sub> 值分别为 24.328 mg/mL 和 12.938 mg/mL,均高于 V<sub>E</sub> 的。EO 对 ABTS 自由基的清除能力高于对 DPPH 自由基的。由图 1 可看出,当 EO 质量浓度在 3~7 mg/mL 时,EO 的还原能力随着其质量浓度的增加而上升,说明 EO 具有一定的还原 Fe<sup>3+</sup> 能力。

## 2.3 EO 对亚麻籽油氧化稳定性的影响

不同质量浓度 EO 亚麻籽油的氧化诱导时间见表 3。

由表 3 可知,随着 EO 质量浓度的增加,亚麻籽油氧化诱导时间呈现先增加后降低的趋势,但均长

于亚麻籽油空白对照组(0 mg/mL),说明 EO 具有一定的抗亚麻籽油氧化效果,且具有一定的剂量依赖效应。当 EO 质量浓度为 6 mg/mL 时,氧化诱导时间最长,为 4.70 h,比亚麻籽油空白对照组氧化诱导时间延长了 55.12%,能够有效延缓亚麻籽油在高温下的氧化。但当 EO 质量浓度超过 6 mg/mL 时,亚麻籽油的氧化诱导时间缩短,说明过量添加 EO 不利于亚麻籽油的长期氧化稳定性。这可能是因为 EO 含有一定量的多不饱和脂肪酸,其本身也发生氧化,产生过氧化物进而加剧亚麻籽油氧化<sup>[15-16]</sup>。

表 3 不同质量浓度 EO 亚麻籽油的氧化诱导时间

Table 3 Oxidation induction time of flaxseed oil added with EO at different mass concentrations

| 质量浓度/(mg/mL) | 氧化诱导时间/h                  |
|--------------|---------------------------|
| 0            | 3.03 ± 0.40 <sup>d</sup>  |
| 1            | 3.07 ± 0.31 <sup>d</sup>  |
| 2            | 3.40 ± 0.53 <sup>cd</sup> |
| 4            | 3.60 ± 0.44 <sup>c</sup>  |
| 6            | 4.70 ± 0.36 <sup>a</sup>  |
| 8            | 4.40 ± 0.35 <sup>ab</sup> |
| 10           | 3.87 ± 0.24 <sup>b</sup>  |

注:不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ )

Note: Different letters indicate significant differences ( $p < 0.05$ )

## 2.4 EO 对亚麻籽油乳液储藏过程中理化稳定性的影响

### 2.4.1 亚麻籽油乳液的物理稳定性

亚麻籽油乳液在储藏过程中的外观形态、粒径、Zeta 电位和微观结构分析是评估其物理稳定性的重要指标。肉眼观察乳液在 60 °C 下储藏 0 d 和 8 d 的外观形态发现,与储藏 0 d 的乳液相比,所有组乳液储藏 8 d 均没有出现上浮和沉降现象,表现出了较好的储藏稳定性。添加抗氧化剂的亚麻籽油乳液在储藏期间的平均粒径和 Zeta 电位变化见图 2,微观形貌变化见图 3。

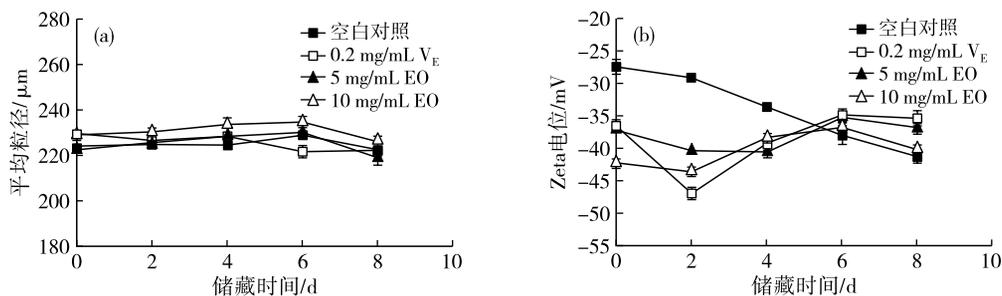


图 2 添加抗氧化剂亚麻籽油乳液储藏过程中平均粒径和 Zeta 电位变化

Fig. 2 Changes in average particle size and Zeta potential of flaxseed oil emulsion added with antioxidants during storage

由图 2a 可知,储藏时间在 0~6 d 内,随储藏时间延长,除添加 0.2 mg/mL V<sub>E</sub> 乳液外,其他乳液平

均粒径均有增大的趋势,这可能是因为乳液中的小液滴有所聚集,而在储藏 8 d 时,其平均粒径有减小

的趋势,但所有乳液平均粒径在整个储藏期间的变化不大,在 218 ~ 230  $\mu\text{m}$  范围内,且组间差异也不大,这与李静雯等<sup>[17]</sup>的研究结果类似。由图 2b 可知,储藏 0 d 时,与空白对照组(0 mg/mL EO)相比,添加 0.2 mg/mL  $V_E$ 、5 mg/mL EO 和 10 mg/mL EO 的乳液 Zeta 电位绝对值分别提高 33%、35% 和 54%,说明  $V_E$  和 EO 的添加使亚麻籽油乳液所带有的电荷数量增加,乳滴间静电斥力增大。张子怡等<sup>[18]</sup>研究发现,200 mg/kg TBHQ 与 800 mg/kg 抗坏血酸复配后可使牡丹籽油乳液的 Zeta 电位绝对值较空白对照组提高约 16%,这与本文的研究结果类似。此外,随着储藏时间的延长,添加抗氧化剂乳液的 Zeta 电位绝对值总体先增加后降低,与冯晓涵等<sup>[19]</sup>的研究结果相一致,这也说明亚麻籽油乳液在储藏一定时间后乳液粒子之间的静电斥力减小,乳液稳定性下降,但储藏 8 d 时添加抗氧化剂乳液的 Zeta 电位绝对值均大于 30 mV,表明添加抗氧化剂后乳液仍具有较强的物理稳定性<sup>[20]</sup>。

由图 3 可知,所有乳液储藏 4 d 和 8 d 后,液滴尺寸与 0 d 相比均无显著变化,与粒径结果一致,且乳液无油滴析出等失稳现象发生。相比添加 10 mg/mL EO,添加 5 mg/mL EO 的乳液、空白对照组和添加 0.2 mg/mL  $V_E$  的乳液均显示出更小的粒径和更均匀的液滴。

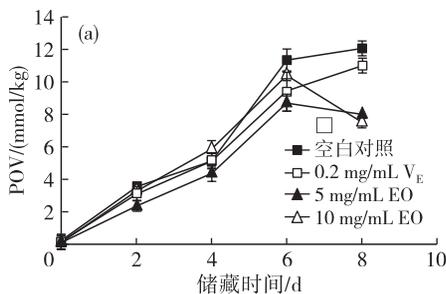


图 4 添加抗氧化剂亚麻籽油乳液储藏过程中的 POV 和 TBARS 值变化

Fig. 4 Changes in POV and TBARS values of flaxseed oil emulsion added with antioxidants during storage

由图 4a 可知,储藏时间在 0 ~ 6 d 时,随着储藏时间的延长,所有亚麻籽油乳液 POV 逐渐增加,且添加 5 mg/mL EO 亚麻籽油乳液 POV 最低。储藏 8 d 时,添加 5 mg/mL EO 和 10 mg/mL EO 亚麻籽油乳液 POV 降低,而空白对照组和添加 0.2 mg/mL  $V_E$  亚麻籽油乳液 POV 继续升高。添加 EO 亚麻籽油乳液储藏 8 d 时 POV 降低可能是此时初级氧化产物降解为次级氧化产物导致<sup>[21]</sup>。由图 4b 可知,所有亚麻籽油乳液 TBARS 值总体随储藏时间的延长而升高,储藏 8 d 时添加抗氧化剂亚麻籽油乳液 TBARS 值较空白对照组的低,其中添加 5、10 mg/mL

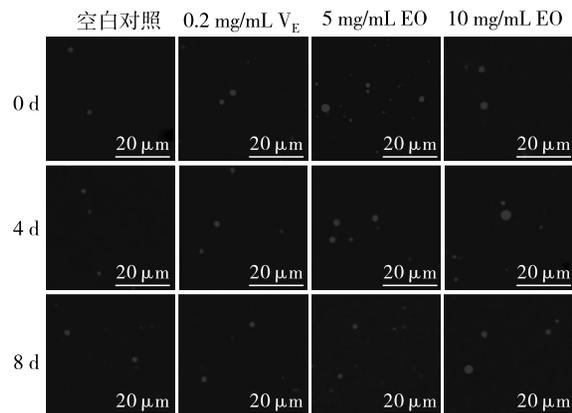
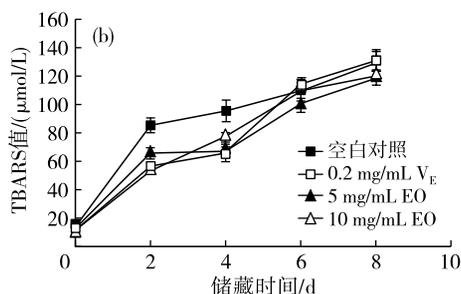


图 3 添加抗氧化剂亚麻籽油乳液储藏过程中微观形貌  
Fig. 3 Micromorphology of flaxseed oil emulsion added with antioxidants during storage

综上,向亚麻籽油乳液中添加 EO 不会影响其在储藏过程中的物理稳定性,且总体上添加 5 mg/mL EO 亚麻籽油乳液在储藏期间的 Zeta 电位绝对值以及微观结构变化与添加 0.2 mg/mL  $V_E$  亚麻籽油乳液无显著差异。

#### 2.4.2 亚麻籽油乳液的氧化稳定性

POV 和 TBARS 值是分别用来衡量油脂初级氧化产物和丙二醛等次级氧化产物含量的指标。添加抗氧化剂亚麻籽油乳液储藏过程中的 POV 和 TBARS 值变化如图 4 所示。



EO 亚麻籽油乳液 TBARS 值较空白对照组分别降低 10% 和 2%,由此可知,与 10 mg/mL EO 相比,5 mg/mL EO 抑制亚麻籽乳液中次级氧化产物生成的能力更佳。这可能是当 EO 的添加量超过一定值时其自身发生氧化反应,加剧了亚麻籽油乳液在储藏过程中的氧化,这与 2.3 中当 EO 质量浓度超过 6 mg/mL 时,亚麻籽油氧化稳定性降低的结果一致。Xu 等<sup>[21]</sup>研究发现,与添加 12.5% 甜橙精油的海藻油乳液相比,添加 10% 甜橙精油的海藻油乳液的氧化稳定性更好,这与本文的研究结果类似。

综上,EO 可提高亚麻籽油乳液的氧化稳定性,

总体上添加 5 mg/mL EO 亚麻籽油乳液氧化稳定性最好,且抗氧化效果优于添加 0.2 mg/mL  $V_E$  的。

### 3 结论

本试验研究了 EO 的总酚含量、挥发性成分和抗氧化活性,以及其作为抗氧化剂应用于亚麻籽油纯油体系和乳液体系对于体系稳定性的影响。结果表明:EO 的主要挥发性成分是以 *D*-柠檬烯为主的萜烯类物质,总酚含量为 8.28 mg/mL;EO 具有一定的 DPPH、ABTS 自由基清除能力及还原能力,清除 DPPH 自由基和 ABTS 自由基的  $IC_{50}$  值分别为 24.328 mg/mL 和 12.938 mg/mL;适度添加 EO 可提高亚麻籽油的氧化稳定性,其中,EO 的质量浓度为 6 mg/mL 时,其延缓亚麻籽油氧化的效果最佳。向亚麻籽油乳液中添加 EO,不会影响其物理稳定性,且可提高其氧化稳定性,总体上添加 5 mg/mL EO 的亚麻籽油乳液氧化稳定性最好。综上,EO 是一种具有开发潜力的天然抗氧化剂,本研究筛选出在纯油体系中 6 mg/mL EO 具有最佳抗氧化效果,在乳液体系中 5 mg/mL EO 具有最佳抗氧化效果,为延长亚麻籽油的货架期提供了新思路,也为 EO 等天然植物精油的合理利用以及其在食品工业中的应用提供了理论依据。

### 参考文献:

- [1] 党玲,祁乐乐,冯耀,等. 抗氧化剂对室温储存亚麻籽油过氧化值变化的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(5): 25-29.
- [2] 王海燕,宋兵,傅丽君. 3种天然抗氧化剂对鳄鱼油的抗氧化性研究[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(7): 159-166.
- [3] ZAHID M A, CHOI J Y, SEO J K, et al. Effects of clove extract on oxidative stability and sensory attributes in cooked beef patties at refrigerated storage [J/OL]. Meat Sci, 2020, 161: 107972 [2024-06-28]. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2019.107972>.
- [4] DOLATI M, REZAEI K, VANAK Z P, et al. Study of the effects of essential oils of cumin, savory and cardamom as natural antioxidants on the flavor and oxidative stability of soybean oil during the storage [J]. J Essent Oil Bear Plants, 2016, 19(1): 176-184.
- [5] 宋娜,李竹生,马宇翔. 香茅精油对花生油储藏氧化稳定性的影响[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(6): 58-61.
- [6] LI G, CHENG Y, ZHANG T, et al. Characterization of oxygenated heterocyclic compounds and *in vitro* antioxidant activity of pomelo essential oil[J]. Drug Des Devel Ther, 2021, 15: 937-947.
- [7] 谭艳,王国庆,吴锦铸,等. 基于 GC-MS 与 GC-IMS 技术对四种柚皮精油挥发性风味物质的检测[J]. 食品工业科技, 2021, 42(15): 256-268.
- [8] HE W, LI X, PENG Y, et al. Anti-oxidant and anti-melanogenic properties of essential oil from peel of pomelo cv. Guan Xi [J/OL]. Molecules, 2019, 24(2): E242 [2024-06-28]. <https://doi.org/10.3390/molecules24020242>.
- [9] GHAZANFARI N, TABATABAEI YAZDI F, ALI MORTAZAVI S, et al. Using pulsed electric field pre-treatment to optimize coriander seeds essential oil extraction and evaluate antimicrobial properties, antioxidant activity, and essential oil compositions [J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2023, 182: 114852 [2024-06-28]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114852>.
- [10] ALI AL-QASSABI J S, WELI A M, HOSSAIN M A. Comparison of total phenols content and antioxidant potential of peel extracts of local and imported lemons samples[J]. Sustain Chem Pharm, 2018, 8: 71-75.
- [11] ZENG Z, MAO Z, LIU Y, et al. Functional substances and therapeutic potential of kumquat essential oil [J]. Trends Food Sci Technol, 2023, 138: 272-283.
- [12] RAZOLA-DÍAZ M D C, GUERRA-HERNÁNDEZ E J, GARCÍA-VILLANOVA B, et al. Recent developments in extraction and encapsulation techniques of orange essential oil [J/OL]. Food Chem, 2021, 354: 129575 [2024-06-28]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129575>.
- [13] 刘昊澄,安可婧,傅曼琴,等. 三种方法制备的柚皮精油的分子蒸馏及 GC-MS 挥发性成分测定[J]. 食品工业科技, 2020, 41(8): 217-223.
- [14] 陈晓晶,黄文佳,杜丽清. 柠檬果皮精油的成分分析及其抗氧化活性研究[J]. 广东化工, 2021, 48(8): 89-92, 74.
- [15] 吕雯雯,王文庆,吴华,等. 脂溶性迷迭香抗氧化剂对油脂的抗氧化作用和生鲜猪肉的保鲜效果[J]. 中国油脂, 2021, 46(3): 142-148.
- [16] NAEEM A, ABBAS T, ALI T M, et al. Effect of storage on oxidation stability of essential oils derived from culinary herbs and spices [J]. J Food Meas Charact, 2018, 12(2): 877-883.
- [17] 李静雯,钟金锋,刘敏,等.  $\gamma$ -谷维素对淀粉酯-磷脂纳米乳液氧化稳定性的影响机制[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(11): 102-109.
- [18] 张子怡,唐林,郭芷淳,等. 复配抗氧化剂在牡丹籽油乳液中的抗氧化作用研究[J]. 中国油脂, 2024, 49(2): 18-24, 62.
- [19] 冯晓涵,庄柯瑾,田芳,等. 液态配方乳储藏过程中物理性质变化的研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(15): 45-51.
- [20] 黄剑钊,黎攀,许锦伟,等. 美藤果油纳米乳液的制备及稳定性研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(11): 216-222.
- [21] XU N, WU X, ZHU Y, et al. Enhancing the oxidative stability of algal oil emulsions by adding sweet orange oil: Effect of essential oil concentration [J/OL]. Food Chem, 2021, 355: 129508 [2024-06-28]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129508>.