

# 不同极性抗氧化剂对油包水乳液氧化稳定性的影响

易建华<sup>1</sup>, 孙艺飞<sup>1</sup>, 朱振宝<sup>1</sup>, 董文宾<sup>1</sup>, 李静娟<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学食品与生物工程学院, 陕西西安 710021) (2. 焦作市疾病预防控制中心, 河南焦作 454003)

**摘要:** 以富含多不饱和脂肪酸 (UPFA) 的核桃油为油相, 采用超高压微射流均质机制备油包水 (W/O) 乳液, 分别添加非极性抗氧化剂  $\alpha$ -生育酚及其极性对应物—6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸 (Trolox) 于乳液中, 45 °C 避光保存, 检测乳液初级氧化产物—脂质氢过氧化物与次级氧化产物—顶空己醛含量, 探究抗氧化剂极性对 W/O 乳液稳定性影响。结果表明, 10~1000  $\mu$ M,  $\alpha$ -生育酚与 Trolox 对 W/O 乳液脂质过氧化物的形成都具有抑制作用, 其中 Trolox 抗氧化性随浓度的增大而提升, 而较高浓度的  $\alpha$ -生育酚 (500~1000  $\mu$ M) 反而降低其对脂质过氧化物的抑制作用;  $\alpha$ -生育酚分布于乳液油水界面浓度小于极性抗氧化剂 Trolox, 导致非极性抗氧化剂  $\alpha$ -生育酚活性低于极性抗氧化剂 Trolox; 乳液水相 pH 3.0 时, Trolox 抗氧化性高于水相 pH 7.0, 水相 pH 通过影响 Trolox 在 W/O 乳液各相分布, 从而影响其抗氧化性。

**关键词:** 油包水乳液; 油脂氧化; 抗氧化剂; 极性

文章编号: 1673-9078(2015)12-185-190

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.028

## Effect of Antioxidants with Different Polarities on the Oxidative Stability of W/O Emulsions

YI Jian-hua<sup>1</sup>, SUN Yi-fei<sup>1</sup>, ZHU Zhen-bao<sup>1</sup>, DONG Wen-bin<sup>1</sup>, LI Jing-juan<sup>2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

(2. Jiaozuo Center for Disease Control and Prevention, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** Walnut oil is rich in polyunsaturated fatty acid (PUFA) and was employed as the oil phase in order to prepare water-in-oil (W/O) emulsions using a ultrahigh pressure microfluidizer. The nonpolar antioxidant  $\alpha$ -tocopherol and its polar counterpart 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox) were added into the emulsions separately. These samples were stored in the dark at 45 °C. The content of the primary oxidation products (lipid hydroperoxides) and the secondary oxidation products (headspace hexanal) were determined in order to evaluate the influence of antioxidant polarity on the lipid oxidative stability in W/O emulsions. Both  $\alpha$ -tocopherol and Trolox (10~1000  $\mu$ M) reduced the formation of lipid hydroperoxides and hexanal in the W/O emulsions. Trolox had a concentration-dependent antioxidant activity, whereas the inhibitory effect of  $\alpha$ -tocopherol on the formation of lipid hydroperoxides was reduced at a relatively high concentration (500 to 1000  $\mu$ M). The  $\alpha$ -tocopherol concentration was lower than the polar oxidant Trolox for the partitioning in the oil-water interface of the emulsion, suggesting that the non-polar antioxidant  $\alpha$ -tocopherol had lower activity than the polar antioxidant Trolox. The antioxidant activity of Trolox was higher when the pH of the aqueous phase of the emulsion was 3.0 compared to a pH of 7.0. The aqueous phase pH affected the antioxidant activity of Trolox through its partitioning in each phase of the W/O emulsion.

**Key words:** water-in-oil (W/O) emulsions; lipid oxidation; antioxidant; polarity

多不饱和脂肪酸 (PUFA) 氧化导致油脂品质降低, 并危害人体健康<sup>[1]</sup>。纯油和 O/W 乳液是油脂存在的主要形式。研究表明, 由于水相的引入使脂质氧化易受到乳液液滴界面特性以及促氧化剂、抗氧化剂和

收稿日期: 2015-03-18

基金项目: 陕西省科技厅农业攻关 (2014K01-10-04)

作者简介: 易建华 (1971-), 女, 副教授, 博士研究生, 研究方向: 油脂与蛋白质工程

通讯作者: 董文宾 (1951-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 油脂与蛋白质工程

氧化底物在水相、油相和界面定位等因素影响<sup>[2]</sup>。另外, 乳化油脂的氧化还受到包括水相 pH 值、离子成分的类型和浓度、乳化剂、液滴浓度和物理状态等诸多因素影响<sup>[3]</sup>。可见, 油脂在乳液体系的氧化特性有别于纯油体系。

使用具有自由基清除功能的抗氧化剂 (自由基清除剂) 是食品工业广泛采用的抑制脂质氧化酸败的最有效的技术手段<sup>[4]</sup>。自由基清除剂可抑制自由基的诱发和传递反应, 从而有效延缓脂质氧化。理想状态下, 自由基清除剂若能精准定位于脂质自由基产生的微环

境,其抗氧化活性可发挥到最高效力<sup>[2]</sup>。基于此,Porter等<sup>[5]</sup>首次提出“极性矛盾理论”假说:在纯油体系中,亲水性抗氧化剂比亲油性抗氧化剂更有效,而在O/W体系中,亲油性抗氧化剂比亲水性抗氧化剂活性更高。据此假说,抗氧化剂的效果受其极性及其在乳状液不同区域定位的影响<sup>[6]</sup>。随后一系列研究似乎证实了上述极性矛盾假说<sup>[7]</sup>。但最近相关学者对抗氧化剂的极性进行更全面评估,发现并非所有的抗氧化剂活性都符合极性矛盾理论,这表明在复杂的体系中,抗氧化剂活性影响因素比以前的认识更为复杂<sup>[8]</sup>。

如上综述,自由基清除剂对脂质氧化稳定性影响的研究多集中于纯油和O/W体系,而在W/O体系中,关于抗氧化剂极性对脂质氧化的影响鲜见报道。尽管与纯油与O/W体系相比,W/O乳液为食品非常见体系,但W/O乳液(如涂抹酱、巧克力、黄油等)是油脂存在于食品的重要形式。鉴于此,本课题以 $\alpha$ -生育酚及其极性对应物—6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸(Trolox)为研究对象,探究抗氧化剂极性对W/O乳液氧化稳定性影响,该研究将丰富乳液脂质氧化理论,同时为富含PUFA油脂(如核桃油、亚麻籽油等)在W/O乳液中的应用提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

核桃油:核桃油的提取采用溶剂浸提法,其工艺流程为:

核桃仁→去皮→烘干→粉碎→过80目筛→石油醚浸提→抽滤→回收溶剂→核桃油

异丙苯过氧化氢,十六烷,氯化钡,氯化钠, $\alpha$ -生育酚、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸(Trolox)乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA),磷酸氢二钠,磷酸二氢钠,正己烷,甲醇,正丁醇,硅胶(100~200目,75~150 $\mu$ m,酸洗),活性炭(100~400目),西格玛化学试剂有限公司;聚甘油聚蓖麻油酸酯(PGPR,4175),由美国Palsgaard馈赠;中甘油三酯(MCT),德国Sasol。所有试剂为分析纯。

### 1.2 设备与仪器

M133/1281-0 便携式均质搅拌器,美国 Biospec Products 有限公司;ECLIPSE80i 光学显微镜,尼康机械有限公司;粒径动态激光散射仪,马尔文机械有限公司;高压微射流均质机,美国 Microfluidics 有限公司;WX Ultra 80 超高速离心机,美国 Thermo scientific 公司;LC-10ATvp HPLC、GC-17A 气相色谱,日本

Shimadzu 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 乳液的制备和储存条件

乳液制备前,采用 payan 等<sup>[7]</sup>方法将核桃油进行脱极性处理,核桃油通过硅酸和活性炭色谱柱,用正己烷作为洗脱剂去除少量的极性成分和氢过氧化物。利用高效液相色谱法测定脱极性核桃油生育酚含量,用以监测极性成分脱除效果。预试验研究表明,制备稳定的乳状液,乳化剂 PGPR 最低浓度为 0.3 wt% (乳液质量百分数含量),因此,采用脱极性核桃油与 0.3 wt% PGPR 混合制备油相。水相(2.0 wt% 20 mM pH3.0 磷酸盐缓冲液)逐滴滴加于脂相,用便携式均质搅拌器以 1000 r/min 搅拌 2 min,获得粗乳液。粗乳液经微射流均质机以 120 MPa 压力均质 3 次,获得 W/O 乳液。乳液样品转移至 10 mL GC 小瓶,用聚四氟乙烯/硅氧烷为垫片,采用铝盖密封,并存储于 45 °C 恒温避光保存。每天采集各处理的样品 3 瓶,检测脂质氢过氧化物和己醛的形成。对于研究自由基清除剂的极性对其抗氧化活性影响的试验,以甲醇溶解  $\alpha$ -生育酚和 Trolox,溶液移至烧杯,用氮气吹干除去甲醇溶剂,然后向烧杯加入 PGPR 和脱极性核桃油混合油相;对于研究水相 pH 对 Trolox 抗氧化活性影响的试验,用 0.1 和 1 M NaOH 将水相 pH 调节至 7.0。

#### 1.3.2 乳液物理性质的测定

分析前轻轻搅拌乳液,以确保乳液体系中水滴均匀分散。滴加乳液于载玻片,加盖盖玻片。利用光学显微镜观察乳液结构,该显微镜连接数字图像处理软件 CCD 照相机,可动态获取乳液液滴分布的图像资料。采用粒径动态激光散射仪于 25 °C 测定水滴粒径,具体方法如下:乳液样品用十六烷稀释到 1 倍,(十六烷折射率 1.434,黏度为 3.13 mPa s),混合均匀,并立即转移至 3 mL 激光散射玻璃皿,测定乳液液滴粒径的大小。微滴大小为散射强度加权平均直径,以 z-average 表示。

#### 1.3.3 脂质氧化物的测定

##### (1) 脂质氢过氧化物的测定

脂质氧化初级产物以脂质氢过氧化物含量表示。依据 Panya 等<sup>[7]</sup>测定脂质氢过氧化物的方法,并做一些改进:20  $\mu$ L 乳状液称重,并添加于 2.8 mL 甲醇/正丁醇混合液中(甲醇/正丁醇=2:1, V/V),然后将 15  $\mu$ L 3.94 M 硫氰酸铵和 15  $\mu$ L 亚铁溶液(由 0.132 M 氯化钡和 0.144 M 硫酸亚铁配制)加入其中。混合液旋涡混合,置于室温下反应 20 min 后,用分光光度计于 510 nm 处测定吸光度。以过氧化枯烯(异丙苯过氧化

氢)为标准品绘制标准曲线,并计算出氢过氧化物的含量。

## (2) 己醛测定

脂质氧化次级产物以顶隙己醛含量表示。根据 Panya 等人<sup>[7]</sup>的方法,采用 GC-17A 气相色谱 (Shimadzu, Kyoto, Japan) 测定己醛浓度: 将以聚四氟乙烯/硅氧烷为密封垫并用铝盖加盖的玻璃瓶中的 1 mL 样品加热到 55 °C 保持 8 min。气相色谱分析条件固相: 50/30 μM DVB/Carboxen/PDMS; 色谱柱: Supelco DB-1 柱, 30 m×0.32 mm。载气为氦气, 流速为 15 mL/min。纤维针注入小瓶, 吸取挥发物 2 min, 然后转移到喷油器端口 (250 °C), 注射 3 min。注射端口是按照分流模式操作, 分流比为 1:7。检测器: 火焰电离检测器, 检测温度 250 °C。以己醛标准品绘制标准曲线, 采用峰面积计算己醛含量。

### 1.3.4 Trolox 和 α-生育酚在 W/O 乳液各相分布及其浓度的测定

以 20 mM 磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 溶解 50 μM EDTA 制备水相, 以甲醇溶解 Trolox 和 α-生育酚, 以 MCT 取代核桃油制备油相, 并根据 1.3.1 方法制备 W/O 乳液, Trolox 和 α-生育酚在乳液中的浓度为 100 μM。移去 5 mL 乳液, 采用高速离心机在 4 °C 于 46,000 r/min 离心 1 h。精心收集水相和油相, 采用 HPLC 分析 W/O 乳液各相 Trolox 和 α-生育酚浓度。

在研究水相 pH 对 Trolox 相分布影响的试验中, 分别以 pH 3.0、pH 7.0 20 mM 磷酸盐缓冲液制备水相, 以 MCT 取代核桃油制备油相, 并依据 1.3.1 方法制备 W/O 乳液, Trolox 在乳液中的浓度为 100 μM。如上描述, 采用高速离心机进行破乳, 获得油相和水相, 并采用 HPLC 分析 W/O 乳液各相 Trolox 浓度。

Trolox 和 α-生育酚浓度测定方法如下: 移取样品 100 μL, 溶于 0.9 mL 甲醇溶剂, 溶液通过 0.45 μm 微滤膜除去不溶性物质。取 20 μL 样品, 利用岛津高效液相色谱分离系统进行分析, 该系统配备岛津二极管阵列探测器 (DAD)、Waters 扫描荧光检测器以及 Hypersil GOLD C18 反相色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。以乙腈和 1% 醋酸进行线性梯度洗脱: 5/95 (V/V) ~100/0 (V/V), 40 min; 100/0 (V/V), 10 min; 5/95 (V/V), 5 min, 脱流速为 1 mL/min。柱温为 40 °C。Trolox 使用 DAD 检测, 检测波长为 280 nm。α-生育酚同时使用 DAD 于 295 nm 和荧光检测器于激发波长发射波长 330 nm 处检测。Trolox 和 α-生育酚标准品溶解于甲醇, 制作标准曲线, Trolox 和 α-生育酚含量由标准曲线计算。

### 1.3.5 统计分析方法

所有处理重复 3 次。每个样品重复测定 3 次, 取平均值, 数据结果以均值±标准差 (x±S.D.) 表示, 采用 Microsoft excel 软件绘图, 并运用 Duncan's 多重比较进行显著性检验 (p<0.05)。脂质氧化滞后期或延迟期定义为第一个数据点显著大于 0 d 氧化指标值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液物理稳定性

乳液制备后立即测定其液滴粒径, 并在储藏过程中每 1 d 检测一次。W/O 乳液平均粒径 (z-average) 为 (319.6±16.7) nm, 研究发现所有处理对乳液液滴粒径没有显著性影响。另外, W/O 乳液液滴平均粒径及其分布在储藏过程中没有明显的变化 (数据未显示)。视觉观察试验也表明, 在测试期内, 所有处理没有明显的相分离现象 (数据未显示)。这说明在该试验条件下, 乳液液滴尚未聚结、沉积而失稳。

### 2.2 α-生育酚与 Trolox 对 W/O 乳液脂质氧化稳定性影响

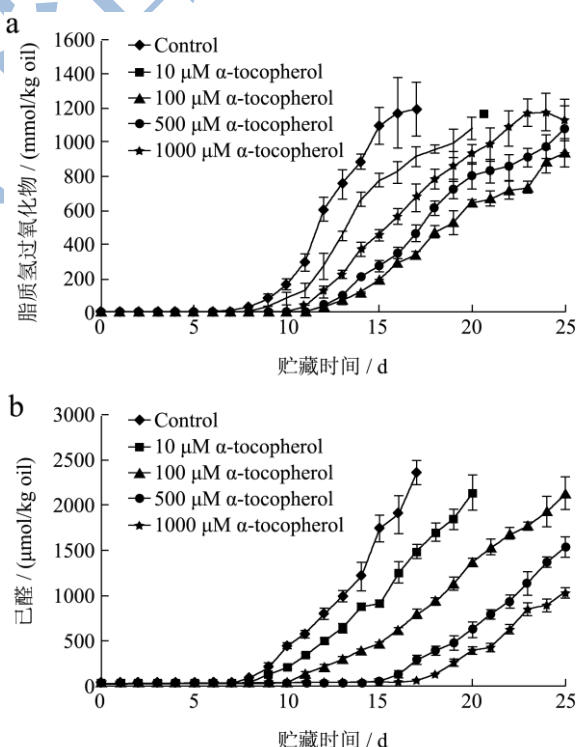


图 1 α-生育酚对 W/O 乳液脂质氧化稳定性影响

Fig.1 Effect of α-tocopherol on the lipid oxidative stability in W/O emulsions

注: 水相 pH3.0, 乳液于 45 °C 避光贮存 25 d; a 脂质氢过氧化物, b 己醛。

图 1、图 2 分别是 α-生育酚与 Trolox 及其浓度对



W/O 乳液脂质氧化影响。由图 1、2 可以看出,  $\alpha$ -生育酚与 Trolox 对 W/O 乳液脂质氢过氧化物和己醛的形成都具有抑制作用, 表明在该体系中二者皆具有抗氧化活性。图 1、2 同时显示, 不同浓度  $\alpha$ -生育酚和 Trolox 对 W/O 乳液脂质氧化特性的影响存在较大差异。例如, 乳液  $\alpha$ -生育酚浓度为 10  $\mu\text{M}$ , 脂质氢过氧化物形成的延迟期为 9 d, 当  $\alpha$ -生育酚浓度增大至 100  $\mu\text{M}$ , 脂质氢过氧化物形成的延迟期为 13 d, 表明适当提高  $\alpha$ -生育酚浓度能提升其抗氧化活性 (图 1A)。然而, 随着  $\alpha$ -生育酚浓度进一步提高, 其抗氧化活性反而降低, 如  $\alpha$ -生育酚浓度分别为 500 和 1000  $\mu\text{M}$ , 乳液脂质氢过氧化物形成的延迟期分别为 12 d、11 d (图 1a)。图 1 还表明,  $\alpha$ -生育酚对己醛形成的影响有别于脂质氢过氧化物, 随着  $\alpha$ -生育酚浓度的提高, 己醛形成的延迟期逐渐增大。Huang 等<sup>[9]</sup>以玉米纯油体系以及 O/W 体系为研究对象, 同样观察到高浓度  $\alpha$ -生育酚对脂质氢过氧化物的形成表现为促氧化作用, 对己醛产生却表现为抑制作用。上述学者认为,  $\alpha$ -生育酚易被氧化形成  $\alpha$ -生育酚自由基, 该自由基可能是脂质氧化的引发剂。Cillard 等<sup>[10]</sup>同样提出,  $\alpha$ -生育酚这种促氧化性与  $\alpha$ -生育酚氧化形成的自由基相关。因此, 在 W/O 体系中, 较高浓度的  $\alpha$ -生育酚对体系脂质促氧化作用可能源于  $\alpha$ -生育酚氧化形成的生育酚自由基。

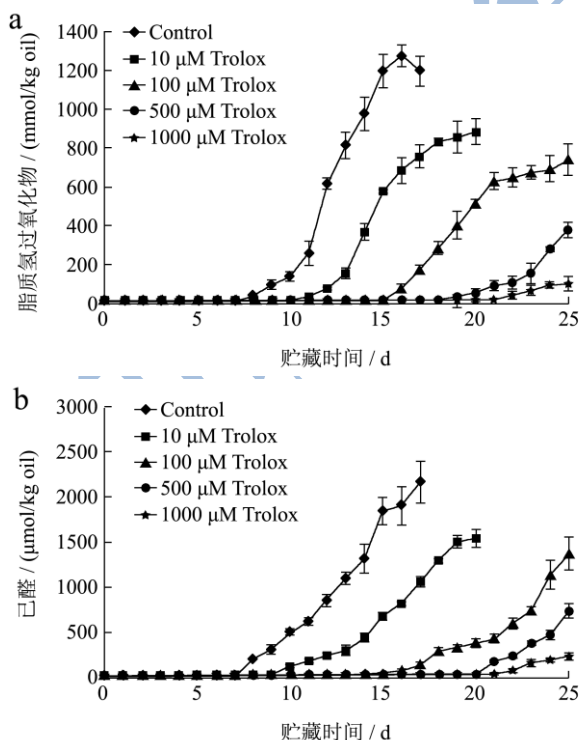


图 2 Trolox 对 W/O 乳液脂质氧化稳定性影响

Fig.2 Effect of Trolox on the lipid oxidative stability in W/O emulsions

注: 水相 pH3.0, 乳液于 45°C 避光贮存 25 d; a 脂质氢过氧化物, b 己醛。

由图 2 明显看出, Trolox 对延缓 W/O 乳液脂质氧化存在量效依赖关系, 即随着 Trolox 浓度的增大, 其抗氧化活性增强。对比图 1、2 发现, 含极性 Trolox 乳液的氧化速率明显低于含非极性  $\alpha$ -生育酚乳液。例如, 当乳液分别含 100  $\mu\text{M}$   $\alpha$ -生育酚、Trolox, 乳液脂质氢过氧化物形成的延迟期分别为 13 d、15 d, 己醛形成的延迟期分别为 12 d、16 d, 这表明在 W/O 乳液中极性 Trolox 抗氧化活性高于非极性  $\alpha$ -生育酚。Frankel 等<sup>[11]</sup>在对纯油体系脂质氧化研究中获得类似结果, 他们发现, 极性 Trolox 在纯油体系中较  $\alpha$ -生育酚表现出更高的抗氧化活性。极性矛盾理论指出, 在纯油体系中, 氧化主要发生在空气-油界面, 极性抗氧化剂较非极性抗氧化剂更容易在空气-油面积累, 因此在纯油体系中极性抗氧化剂比非极性类似物效果更好。W/O 乳液与纯油体系具有相同的油-气界面, 关于 W/O 乳液脂质氧化, Fritsch<sup>[12]</sup>曾经指出, 由于 W/O 乳液油相表面直接暴露于空气, 其脂质氧化速率类似于纯油体系。据此推理, 在 W/O 体系中, 极性 Trolox 更易积累于油气界面, 致使其抗氧化效力高于非极性  $\alpha$ -生育酚。然而, 空气介电常数为 1, 而油脂介电常数约为 3, 可见空气的极性低于油相<sup>[8]</sup>, 因此, 极性抗氧化剂 Trolox 缺乏迁移至油-气界面的驱动力。同理, 在 W/O 体系中, 极性 Trolox 同样缺乏趋向油气界面分布的推动力, 因此, 需要进一步探究在 W/O 体系中极性抗氧化剂活性高于非极性对应物效力的机理。

### 2.3 抗氧化剂在 W/O 模拟体系各相分布

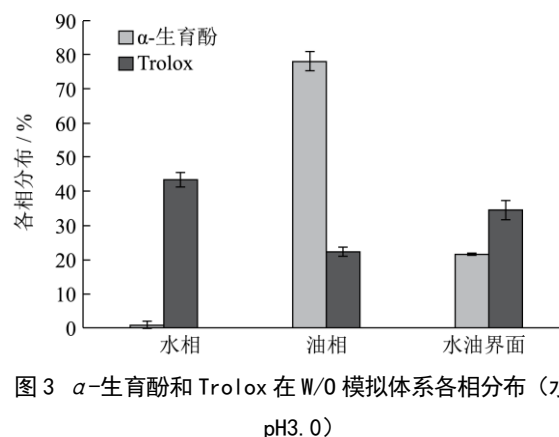


图 3  $\alpha$ -生育酚和 Trolox 在 W/O 模拟体系各相分布 (水相 pH3.0)

Fig.3 Partitioning of  $\alpha$ -tocopherol and Trolox in each phase of water-in-MCT emulsions

研究表明, 脂质氢过氧化物降解形成高活性自由基是脂质氧化的主要原因, 脂质氢过氧化物的两性亲性决定其主要定位于油水界面, 而易积累于油水界面抗

氧化剂,其抗氧化效力较高<sup>[13]</sup>。为探究在 W/O 体系中极性抗氧化剂活性高于其非极性类似物机理,我们进一步测定了 Trolox 和  $\alpha$ -生育酚在乳液各相分布,在实验过程中为避免抗氧化剂被氧化,采用具有氧化稳定性 MCT 取代核桃油,制备 W/O 模拟体系。结果如图 3 所示。

图 3 表明,  $\alpha$ -生育酚在 W/O 乳液水相、油相、水油界面的分布比例分别为 0.8%、77.8%、21.4%; Trolox 在 W/O 乳液水相、油相、水油界面的分布比例分别为 43.3%、22.2%、34.5%。可见,非极性  $\alpha$ -生育酚主要定位于油相和水油界面,而极性 Trolox 主要位于水相和水油界面。图 3 同时表明, Trolox 在水油界面的浓度高于  $\alpha$ -生育酚,该研究结果印证了上述推断,即在 W/O 体系中, Trolox 能有效集中于界面的抗氧化剂。据报道, Trolox 和  $\alpha$ -生育酚皆具表面活性,因此都有聚集于油-水界面的取向<sup>[14]</sup>。然而, Laguerre 等<sup>[8]</sup>提出,生育酚具有疏水的长链烷基和亲水性极性头,这种结构使其具有自我组装形成胶束的能力。据此推理,在 W/O 乳液中,具有疏水长链和亲水基团的  $\alpha$ -生育酚有可能自发聚集形成反胶束,溶解于油相,这种倾向有可能使其远离氧化作用盛行的油水界面,从而降低其在油水界面的浓度,导致抗氧化效力低于 Trolox。可见,抗氧化剂极性及其结构是影响其抗氧化活性的关键因素。

## 2.4 W/O 乳液水相 pH 对极性抗氧化剂活性影响

表 1 W/O 乳液水相 pH 对 Trolox 抗氧化活性影响

Table 1 Effect of aqueous phase pH in W/O emulsions on the antioxidant activity of Trolox

处理	延迟期/d	
	脂质氢过氧化物	己醛
对照(pH 3.0)	8	8
对照(pH 7.0)	7	6
Trolox(pH 3.0)	16	17
Trolox(pH 7.0)	13	13

有研究表明,在 O/W 体系中,水相 pH 影响抗氧化剂离子化基团,改变该抗氧化剂的极性,进而影响其抗氧化活性<sup>[2]</sup>。极性 Trolox 具有可电离基团,同时在 W/O 溶液中具有一贯的抗氧化活性,因此,本研究以 Trolox 为研究对象,探究水相 pH 是否对极性抗氧化剂活性产生影响。本试验将 100  $\mu$ M Trolox 加入乳液,并分别调节水相 pH 至 3.0、7.0,同时通过检测乳液脂质氢过氧化物和己醛形成延迟期探讨水相 pH 对

Trolox 抗氧化性影响。结果如表 1 所示。

表 1 显示,水相 pH 对空白对照样品脂质氧化产生影响,水相 pH 较高时,乳液脂质氧化稳定性较低,而水相 pH 较低时,乳液脂质氧化稳定性较高。该研究结果与我们以前的研究结论一致<sup>[15]</sup>。表 1 同时表明,水相 pH 对 Trolox 抗氧化活性产生影响:水相 pH 3.0, Trolox 抗氧化活性高于水相 pH 7.0 的活性。例如,水相 pH 3.0,在 Trolox 作用下,脂质氢过氧化物的形成滞后期由空白对照样的 8 d 增至 16 d;水相 pH 7.0,在 Trolox 作用下,乳液脂质氢过氧化物的形成延迟期由空白对照样的 7 d 仅增至 13 d。Schwarz 等<sup>[16]</sup>也曾指出,抗氧化剂离子化后,其极性具有增强的趋势,因而对水的亲和力增大。Trolox pKa=3.89, pH 7.0, Trolox 酸性基团完全电离,而 pH 3.0, Trolox 酸性基团部分电离,因此,有可能在 W/O 水相微环境中, pH 7.0 促进 Trolox 电离,促使油水界面抗氧化剂浓度降低,导致其总抗氧化能力降低。为了更透彻理解 W/O 乳液水相 pH 对 Trolox 抗氧化活性影响机理,我们模拟 W/O 体系,进一步测定了水相 pH 对 Trolox 各相分布的影响(图 4)。

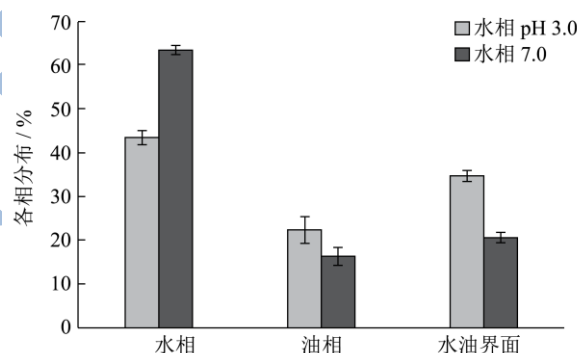


图 4 W/O 模拟体系水相 pH 对 Trolox 相分布的影响

Fig.4 Effects of aqueous phase pH in 2% water-in-MCT emulsions on the partitioning of Trolox in different phases

如图 4 所示, Trolox 主要分布于水相与油水界面,与上述试验结果一致。由图 4 同时看出,水相 pH 3.0, 34.6% Trolox 分布于油水界面; pH 7.0, Trolox 分布界面的浓度比率降低至 20.5%。该研究结果进一步说明:在 W/O 微水相环境,水相 pH 通过影响抗氧化剂的电离程度,进而影响该抗氧化剂在各相分布及其抗氧化性。该研究同时表明,抗氧化性有效定位于脂质氧化的关键位置—水油界面,能最大程度地发挥其抗氧化效力。

## 3 结论

以核桃油为连续相,以水为分散相,制备 W/O 乳液,于乳液中添加非极性抗氧化剂  $\alpha$ -生育酚与极性

抗氧化剂 Trolox, 通过测定乳液氢过氧化物与己醛研究乳液氧化稳定性, 试验发现,  $\alpha$ -生育酚与 Trolox 对 W/O 乳液氧化稳定性都具有提高作用, 但  $\alpha$ -生育酚浓度较高时, 其抗氧化活性降低;  $\alpha$ -生育酚分布于油水界面浓度小于极性抗氧化剂 Trolox, 导致其抗氧化活性低于 Trolox; 水相 pH 影响 Trolox 在 W/O 各相分布, 从而影响其抗氧化性, pH 7.0 时, Trolox 抗氧化性高于水相 pH 3.0。

### 参考文献

- [1] 黄克, 崔春, 赵谋明, 等. 天然抗氧化剂的增效作用及其对花生油抗氧化效果研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(9): 1139-1141  
HUANG Ke, CUI Chun, ZHAO Mou-ming, et al. Study on synergies of natural antioxidants and their antioxidation functions on peanut oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(9): 1139-1141
- [2] McClements D J, Decker E A. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems [J]. Journal of Food Science, 2000, 65: 1270-1282
- [3] Yi J H, Zhu Z B, Dong W B, et al. Influence of free fatty acids on oxidative stability in water-in-walnut oil emulsions [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115: 1013-1020
- [4] 石秀花, 王忠民. 野玫瑰色素对油脂的抗氧化作用[J]. 现代食品科技 2006, 22(2): 98-100  
SHI Xiu-hua, WANG Zhong-min. The antioxidative effect of rose's pigment on lipid [J]. Modern Food Science and Technology, 2006, 22(2): 98-100
- [5] Porter W L, Black E D, Drolet A M. Use of polyamide oxidative fluorescence test on lipid emulsions: contrast in relative effectiveness of antioxidants in bulk versus dispersed systems [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1989, 37: 615-624
- [6] Waraho T, McClements D J, Decker E A. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions [J]. Trends in Food Science & Technology, 2011, 21(1): 3-13
- [7] Panya A, Laguerre M, Lecomte J, et al. Effects of chitosan and rosmarinic acid esters on the physical and oxidative stability of liposomes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 58(9): 5679-5684
- [8] Laguerre M, Bayrasy C, Panya A, et al. What makes good antioxidants in lipid-based systems? the next theories beyond the polar paradox [J]. Critical Review of Food Science and Nutrition, 2015, 55: 183-201
- [9] Huang S W, Frankel E N, German J. Antioxidant activity of  $\alpha$ -tocopherol and  $\gamma$ -tocopherol in bulk oils and in oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42: 2108-2114
- [10] Cillard J, Cillard P. Behavior of alpha, gamma, and delta tocopherols with linoleic acid in aqueous media [J]. Journal of American Oil Chemists Society, 1980, 57: 39-42
- [11] Frankel E N, Huang S W, Kanner J, et al. Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils vs. emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42: 1054-1059
- [12] Fritsch C W. Lipid oxidation - the other dimensions. Inform, 1994, 5: 423-436
- [13] Yuji H, Weiss J, Villeneuve P, et al. Ability of surface-active antioxidants to inhibit lipid oxidation in oil-in-water emulsion [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 11052-11056
- [14] Huang S W, Frankel E N, Schwarz K, et al. Effect of pH on antioxidant activity of  $\alpha$ -tocopherol and Trolox in oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44: 2496-2502
- [15] Yi J H, Zhu Z B, McClements D J, et al. Influence of aqueous phase emulsifiers on lipid oxidation in water-in-walnut oil emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 2104-2011
- [16] Schwarz K, Frankel E N, German J B. Partition behavior of antioxidant phenolic compounds in heterophasic systems [J]. Fett/Lipid, 1996, 98(3): 115-121