

文章编号:1673-2383(2019)04-0041-06

网络出版网址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/41.1378.N.20190813.1446.016.html

网络出版时间:2019-8-13 14:47:00

## 紫苏油微乳的制备与表征

郑永军,王 振,郑 勇,牛永生

(安阳工学院 化学与环境工程学院,河南 安阳 455000)

**摘要:**为提高紫苏油的利用率,利用拟三元相图微乳区面积,考察表面活性剂、有机酸、温度、氯化钠浓度对紫苏油微乳区的影响,测定了紫苏油微乳的电导率变化和水包油(O/W)型微乳液的粒径大小。结果表明:使用 Tween-80 和水杨酸为复合表面活性剂,在 25 ℃时紫苏油形成较大的水包油型微乳区域;低浓度的氯化钠有利于提高水的增容量,高浓度氯化钠使微乳区域面积减少;微乳液电导率变化可将微乳液分为油包水(W/O)型微乳区、双连续相(B.C)、水包油型微乳区;O/W 型微乳液的粒径在 10~100 nm 范围内,且随着体系中水分含量增加,微乳液的粒径逐渐变小。这种食品级紫苏油微乳液制备简便,稳定性好,是提高紫苏油利用率的好方法。

**关键词:**紫苏油;微乳液;拟三元相图;电导;动态光散射

**中图分类号:**TS201.2

**文献标志码:**B

### 0 引言

微乳液是两种互不相溶的液体,在一定量的表面活性剂和助表面活性剂作用下,形成均一、稳定的纳米分散体系<sup>[1]</sup>。微乳液已经在食品化学、日用化工、材料合成、生物医药等领域受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。食品中许多功能性营养因子大多是油溶性而不溶于水,很大程度上限制了营养因子在食品中的应用。微乳液对难溶于水的功能性营养因子具有增溶于水的功能,常作为功能营养因子的良好载体,可以提高其生物利用率和机体吸收率<sup>[4-6]</sup>。

紫苏油作为一种具有医疗功能的保健食用油脂,主要成分为 60% 以上的  $\alpha$ -亚麻酸。 $\alpha$ -亚麻酸在人体内能转变为人体代谢所需的活性因子,是身体必需的多不饱和脂肪酸,具有降血脂、提高记忆力、抗衰老、提高人体免疫功能等效果<sup>[7-10]</sup>。然而, $\alpha$ -亚麻酸含有多个双键,遇光、热、氧化剂后易发生氧化还原反应,结果这一优质保健食用油在使用中遇高温煎炸爆炒,所含  $\alpha$ -亚麻酸已几乎消耗殆尽,远远没有使其营养成分得到发挥,且

$\alpha$ -亚麻酸具有不溶于水、对脂质氧化高度敏感等性质,限制了其在食品工业中的应用。制备紫苏油微胶囊和乳液是克服上述不足的主要手段<sup>[11]</sup>,如徐江波等<sup>[12]</sup>选用亚麻籽胶,采用高压均质和喷雾干燥法制备紫苏油粉末,在不需要外加乳化剂条件下,该微胶囊含油率可达 55.45%,明显高于其他同类产品的含油率;杜艳等<sup>[13]</sup>利用高压均质技术和在 Span-80 和 Tween-80 复配成亲水亲油值为 11 的条件下,制备较稳定紫苏油乳液,其平均粒径为 374 nm,氧化稳定性较单纯紫苏油大幅度提高。然而,这些方法却存在操作复杂、乳液易沉降和分层等缺点,微乳液是油、水在表面活性剂和助表面活性剂存在下自发形成的粒径在 10~100 nm 范围内透明或半透明的均一、稳定体系,即使体系长时间高速离心,微乳液也不会分离,具有制备工艺简单、体系稳定的特点。其中,O/W 型微乳液不仅可以使油溶性  $\alpha$ -亚麻酸溶解于水溶性的食品中,而且还能保护这一功能营养因子不被损坏<sup>[14]</sup>。所以,将紫苏油与食品中允许使用的乳化剂制成微乳,旨在增强紫苏油的稳定性,延长其保质期,提高  $\alpha$ -亚麻酸的水溶性和抗氧化能力,从而提高其在人体中的利用率。因此,本研究旨在构建以紫苏油为油相的拥有水稀释能力的食品级微乳,探讨表面活性剂、有机酸作助表面活性剂,氯化钠盐浓度对微乳形成能力的影响,从而确定紫苏油微乳最佳配方。通过电导监测微乳液相态转变,找出 O/W 型

收稿日期:2019-01-21

基金项目:河南省科技攻关项目(182102110223)

作者简介:郑永军(1966—),男,河南安阳人,教授,博士,研究方向为胶体与界面化学。

微乳区域,并利用动态光散射研究紫苏油 O/W 型微乳的粒径分布,以期得到能够长期贮藏,体系稳定的紫苏油微乳液,使  $\alpha$ -亚麻酸易于被人体吸收,提升机体的利用率<sup>[10]</sup>,为  $\alpha$ -亚麻酸在食品工业、医药、化妆品等领域的应用奠定基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

紫苏油:河南利诺生化有限责任公司;Span-80(司盘-80)、Tween-20(吐温-20)、Tween-40(吐温-40)、Tween-60(吐温-60)、Tween-80(吐温-80)、单硬脂酸甘油酯(均为化学纯);天津市光复精细化工研究所;水杨酸、柠檬酸、酒石酸、油酸、氯化钠(均为分析纯);国药集团化学试剂有限公司;水为去离子水。

SL602K 型分析天平:常州万泰精密科学仪器有限公司;DK-98-I 恒温加热磁力搅拌器:天津市泰斯特仪器有限公司;KH-250 单槽式超声波清洗器:昆山禾创超声仪器有限公司;DynaPro NanoStar 动态光散射仪:美国怀雅特(北京)科技有限公司;FE30-K 电导率仪:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 拟三元相图的绘制

固定复合表面活性剂的比值,将表面活性剂与紫苏油按质量比为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9,在恒温加热磁力搅拌器上混合均匀。在恒温 and 固定转速下,逐滴加入去离子水,记录体系相变点所加入水的质量,整个滴加试验重复 2 次取平均值。根据每组的试验数据利用 Origin8.0 软件绘制拟三元相图,即以表面活性剂为一组分,油相和水相作为拟三元相图的 3 个顶点,每条边表示相应两组分的质量比例关系。根据各组分在相变点的质量百分比来确定在相图中位置,将每个临界点连接成曲线,再利用 autoCAD2007 软件计算微乳区面积( $A_M$ ,以单相微乳区面积所占总面积的百分比表示)。

#### 1.2.2 微乳电导率的测量

将 Tween-80 与水杨酸按质量比 10:1 混合得复合表面活性剂。在试管中将复合表面活性剂与紫苏油按质量比 8:2 在 25 °C 条件下混合均匀,插入电导仪的电极,向其中逐滴滴加去离子水,记录随着水量的增加体系电导率的值,最终绘制出电导率随着水质量分数变化曲线。

#### 1.2.3 动态光散射测量微乳粒径

将样品经 0.45  $\mu\text{m}$  薄膜过滤放入 DynaPro

NanoStar 动态激光光散射仪中测定样品的粒径。仪器参数设定为:温度 25 °C,散射角为 90°,分散相为水。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面活性剂对紫苏油微乳形成的影响

表面活性剂的主要作用是降低互不相溶的液体之间的界面张力,在界面上形成吸附膜,促使微乳液的形成。为此,选用食品允许使用的 Span-80、Tween 类和单硬脂酸甘油酯非离子型表面活性剂与紫苏油进行微乳化试验。发现单独用 Span-80 和单硬脂酸甘油酯作表面活性剂,紫苏油与水无法形成微乳体系,而单独使用 Tween-80 作表面活性剂,紫苏油与水形成微乳区面积  $A_M$  为 22.21% 的微乳体系,用 Span-80 与 Tween-80、Tween-60、Tween-40、Tween-20 按质量比 1:1 复配,得到微乳区的面积  $A_M$  分别为 22.06%、16.69%、17.95%、13.10%; Tween-80 与单硬脂酸甘油酯按质量比 1:1 复配,得到微乳区的面积  $A_M$  为 19.68%。根据食品中添加剂使用剂量最小原则,选用 Tween-80 作为紫苏油微乳化的表面活性剂进行后续的微乳化研究。

### 2.2 有机酸对紫苏油微乳形成能力的影响

单纯使用表面活性剂得到的微乳区域较小,不能充分降低界面张力,为获得较大的微乳区域,常需加入助表面活性剂。因助表面活性剂可以嵌入表面活性剂分子之间,与表面活性剂共同构成界面膜,分布在互不相溶液体的界面上,改变界面膜的曲率,增加界面流动性,从而,可以增大微乳区的面积和微乳液的稳定性<sup>[14-16]</sup>。助表面活性剂一般为中等碳链的醇和有机酸。与醇相比,有机酸可生物降解、毒性小,且常存在于天然食品中。所以,本试验选取水杨酸、柠檬酸、酒石酸、油酸等有机酸为助表面活性剂,将 Tween-80 和有机酸按质量比 10:1 混合作为复合表面活性剂,与紫苏油和水进行微乳化实验,绘制出拟三元相图(图 1),图 1 中“single-phase”为单相微乳区,呈均一、透明的稳定液体;“multi-phase”为多相区,呈浑浊状液体。用水杨酸、柠檬酸、酒石酸、油酸作助表面活性剂后,微乳区面积  $A_M$  分别为 43.46%、25.58%、34.35%、29.86%;都比无有机酸存在下的 Tween-80 形成的微乳区面积(22.21%)大,说明有机酸的加入对微乳增溶水量有明显促进作用。其中,水杨酸作助表面活性剂时增溶水量效果最明显。因此,选用水杨酸为紫苏油微乳体系的助表面活性剂,由此确定紫苏油微乳体系为紫苏油/Tween-80/水杨酸/水。

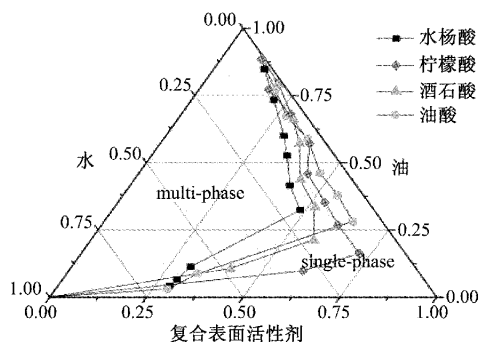
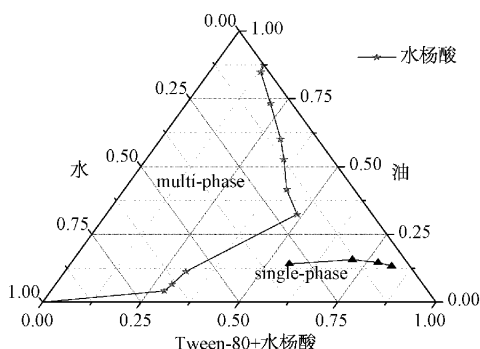


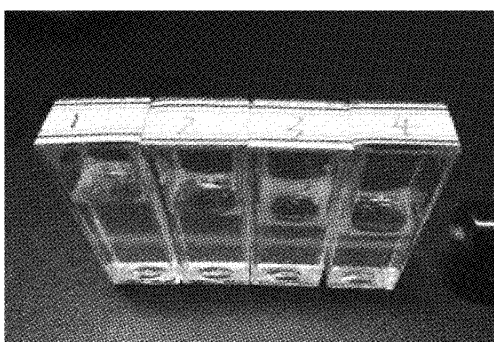
图 1 不同有机酸对体系微乳区面积的影响  
Fig.1 Effect of different organic acids on the area of the microemulsion of perilla oil

### 2.3 微乳液的表现特征

在 Tween-80 与水杨酸质量比为 10:1 组成的复合表面活性剂作用下, 25 °C 时紫苏油与水构筑的拟三元相图如图 2(a) 所示, 从单相微乳区中取 4 个点构筑的微乳体系如图 2(b) 所示。微乳液表现呈澄清透明状, 在 4 000 r/min 条件下离心 1 h 后, 微乳液仍保持均一透明, 油水不分层, 表明该



(a) 紫苏油/Tween-80/水杨酸/水的拟三元相图



(b) 微乳的外观及激光通路

图 2 紫苏油/Tween-80/水杨酸/水的拟三元相图和微乳的外观及激光通路  
Fig.2 Pseudo-ternary phase diagram of the Perilla oil/Tween-80/salicylic acid/water system and the appearance and laser path of the microemulsion

微乳液稳定; 使用激光照射后丁达尔现象明显, 光束集中不发生散射。

### 2.4 外界条件对紫苏油微乳形成能力的影响

#### 2.4.1 温度对紫苏微乳形成能力的影响

图 3 绘出在 25、45、65 °C 下, 紫苏油微乳形成的拟三元相图, 其微乳区面积  $A_M$  分别为 44.56%、42.97%、40.36%。结果表明, 随着温度的升高, 微乳区域面积逐步减小。这是因为温度较高时, Tween-80 的亲水基团中醚氧原子与水的氢原子不易形成氢键, 使亲水作用减弱, 亲油作用增加, 易形成 W/O 型微乳, 而在较低温度下, 亲油作用弱于亲水作用, 更适合低温下制备 O/W 型微乳<sup>[7]</sup>。因此, 选择 25 °C 为紫苏油微乳的制备温度。

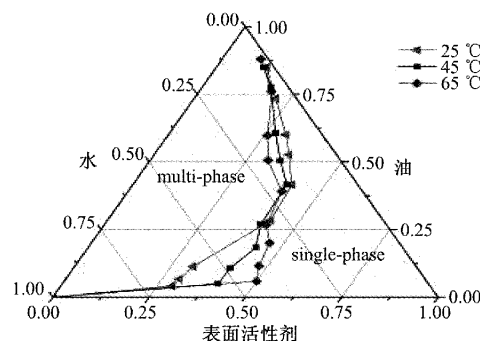


图 3 不同温度对体系微乳区面积的影响  
Fig.3 Effect of different temperature on the area of the microemulsion of perilla oil

#### 2.4.2 不同浓度氯化钠对微乳区域面积的影响

配制不同浓度的氯化钠溶液代替去离子水, 使体系中加入电解质, 研究盐浓度对微乳形成的影响。图 4 是不同浓度的 NaCl 对体系微乳区面积的影响, 当 NaCl 浓度为 1 mol/L、2 mol/L 时, 体系微乳区面积  $A_M$  分别为 51.54%、46.53%, 均大于无 NaCl 时的微乳区面积 (44.56%), 说明此时盐浓度对微乳形成有促进作用, 且随着盐浓度的上升, 这种促进作用逐步减小。这是由于非离子表面活性剂 Tween-80 受离子强度影响大, 较低浓度的氯化钠溶液能发生盐溶作用, 使体系增溶水量提高。除此之外, 水与盐离子之间的作用增强, 降低复合表面活性剂分子与水之间的相互作用力, 使表面活性剂与油形成反向胶束, 促成体系 W/O 型微乳区面积增大。当氯化钠溶液浓度为 3 mol/L、4 mol/L 时, 微乳区面积分别为 43.41%、41.33%, 均小于无氯化钠时的微乳区面积 (44.56%), 这是由于水相中盐离子浓度过高时, 会发生盐析现象, 使得复合表面活性剂分子的亲水性出现下降, 导致微乳区域面积减小<sup>[18]</sup>。总的来说, 低浓度的盐溶液对微乳

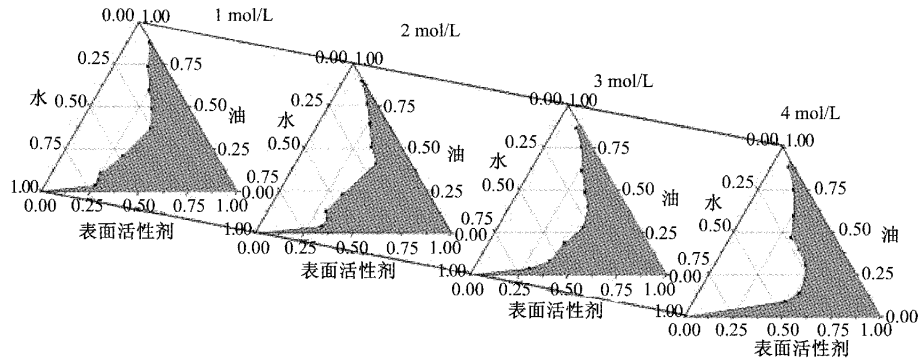


图 4 不同浓度氯化钠对体系微乳区面积的影响

Fig.4 Effect of different NaCl concentrations on the area of the microemulsion of perilla oil

的形成有促进作用, 高浓度的盐溶液对微乳的形成有抑制作用。

### 2.5 紫苏油微乳液结构类型划分

微乳体系的电导行为是区分微乳液类型的经典方法<sup>[6,14-16]</sup>。在紫苏油/Tween-80/水杨酸/水的拟三元相图中,以 Tween-80 与水杨酸(质量比为 10:1)为复合表面活性剂,复合表面活性剂和紫苏油以质量比 8:2 混合,采用向体系滴加去离子水的方法,测定电导率。图 5 为电导率随体系中水的质量分数变化的曲线。在测量的初始阶段,Tween-80 与紫苏油混合物的电导率非常低,这是由于表面活性剂与油几乎不具备导电性。随着水相的加入,在体系中水的质量分数小于 33%,电导率有所增加但还是比较低,这是由于体系中离散的水相液滴被非导电的表面活性剂和连续油相包围,能导电的微粒很小,彼此间距很远且不相连<sup>[19]</sup>。当水质量分数为 36%(B 点)时,电导率开始直线上升,这是由于加入水后,使体系中能导电的微粒数增加,微粒间距缩短并开始彼此相连形成导电链,使体系的电导率呈直线上升,一直到水的质量分数为 68%,这一区域属于 W/O 型微乳。当水质量分数上升至 68%~74%(CD 段)时,电导率上升减缓,随着水的

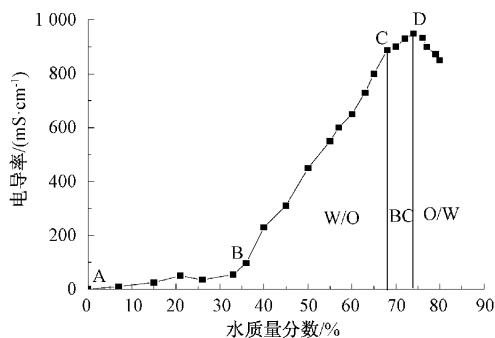


图 5 电导率随水的质量分数变化

Fig.5 Change of electricity of the system with mass fraction of water

质量分数的增大,偏离原来直线上升,此时体系处于双连续相结构(BC),即导电微粒的相互碰撞形成的导电链相互交错成网络,体系处于油、水皆为局部连续过渡态中间结构。到 D 点时电导率达到最大值,此时水转为连续相,油滴分散至水相中,开始形成 O/W 型微乳液。当水质量分数大于 74%,随着水的质量分数增加,由于水的稀释作用使微乳小液滴浓度降低,导致电导率降低,此区域为 O/W 型微乳区<sup>[20]</sup>。

### 2.6 动态光散射法测定增溶水量对微乳粒径的影响

将复合表面活性剂(Tween-80 与水杨酸按照质量比 10:1 混合)与紫苏油按照质量比 8:2 混合均匀。在 O/W 型微乳区选择水的质量分数为 59.54%、61.97%、64.95%、68.03%、69.94%、72.26%,使用动态光散射仪对其微乳液的粒径测定 3 次后取平均值,其粒径分别为 28.8、24.5、23.2、18.9、17.6、16.4 nm,如图 6 所示。由此得出:在 O/W 型微乳区,随着体系水分含量的增加,分散质粒子的粒径逐渐减小。

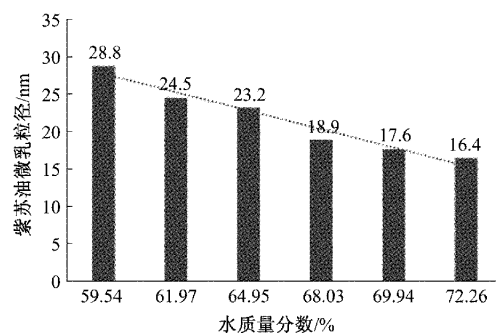


图 6 增溶水量对微乳粒径的影响

Fig.6 Effect of solubilized water amount on the particle size of the microemulsion

## 3 结论

为了提高紫苏油的利用价值,本试验利用拟

三元相图,在食品用非离子表面活性剂和助表面活性剂作用下,对紫苏油与水进行微乳化研究,发现 Tween-80 作表面活性剂,水杨酸作助表面活性剂构筑紫苏油与水的微乳体系增溶水量最优。低温和低浓度 NaCl 等条件下有利于微乳区面积增加,反之高温和高浓度 NaCl 等条件不利于紫苏油微乳液稳定。利用电导率可将紫苏油微乳体系分为 W/O、双连续相、O/W 3 种类型,并对不同水分含量的 O/W 型微乳液粒径测定,发现随着体系中水的质量分数的增加,微乳液的粒径逐渐减小。这对紫苏油微乳液功能性食品制剂的进一步开发和应用奠定了良好的基础。

#### 参考文献:

- [1] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2003:187-196.
- [2] 崔正刚,殷福珊.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999:29-429.
- [3] 吴红艳,孙长豹,刘宁,等.食品级水包油型月见草油微乳的稳定性研究[J].食品工业科技,2014,35(10):155-158.
- [4] CHEN B,HOU M,ZHANG B,et al. Enhancement of the solubility and antioxidant capacity of  $\alpha$ -linolenic acid using an oil in water microemulsion [J].Food Function,2017,8:2792-2802.
- [5] 郭静,蒋建国,韦林洪,等.橄榄油微乳体系的相行为及影响因素研究[J].食品工业科技,2019,40(7):35-40.
- [6] 吴红艳,孙长豹,刘宁,等.月见草油微乳体系的微观结构研究 [J]. 东北农业大学学报,2014,45(5):44-51.
- [7] SHARK A H,CRAWFORD M A,REIFEN R. Update on alpha-linolenic acid [J].Nutrition Reviews,2008,66(6):326-332.
- [8] 高颀雄,张坚. $\alpha$ -亚麻酸体内转化为二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的研究进展 [J].中国油脂,2015,40(9):27-31.
- [9] 闫晓松,谷克仁,马磊,等. $\alpha$ -亚麻酸纯化技术研究进展 [J].粮食与油脂,2014,27(9):9-13.
- [10] 王晶,刘宁.食品级番茄红素微乳的质量评价[J].东北农业大学学报,2012(5):11-16.
- [11] 杜艳,殷丽君,朱巧梅,等.紫苏油的药理活性及其缓释技术研究进展[J].河南工业大学学报(自然科学版),2016,37(4):114-117.
- [12] 徐江波,肖江,陈元涛,等.喷雾干燥法制备紫苏籽油微胶囊的研究 [J].中国调味品,2013,12:9-13.
- [13] 杜艳,殷丽君,韩清华,等.紫苏油乳液的制备及其稳定性研究 [J].中国粮油学报,2017,32(4):87-92.
- [14] 郑永军,王振,郑勇,等.一元羧酸对bmimPF6-吐温 80-甲苯相行为的影响[J].精细化工,2017,34(12):1363-1369.
- [15] 郑永军,吾满江·艾力.Tween80/BmimPF6/醇/甲苯体系的相行为[J].物理化学学报,2008(11):2143-2148.
- [16] ZHENG Y J,ZHENG Y. Effect of alcohols on phase stability of ionic liquid microemulsions [J]. Tenside Surfactants Detergents,2015,52(5):362-368.
- [17] 吴红艳,孙长豹,刘宁.月见草油微乳的制备及工艺优化[J].粮食与油脂,2015,28(9):31-35.
- [18] FANUN M. Phase behavior, transport, diffusion and structural parameters of nonionic surfactants microemulsions [J]. Journal of Molecular Liquids,2008,139(1):14-22.
- [19] BUMAJDAD A,EASTOE J. Conductivity of water-in-oil microemulsions stabilized by mixed surfactants [J].Journal of Colloid and Interface Science,2004,274(1):268-276.
- [20] 梅子,傅玉颖,卢锦丽.全稀释食品级单辛酸甘油酯微乳的稳定性研究[J].中国粮油学报,2013,28(3):80-86.

## Optimization of Extraction Process of Folic Acid from Maize by Response Surface Methodology

YE Xiaoli, KANG Wenhui, LI Qiaoling, QIN Ling

(College of Biological Sciences and Engineering, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Maize is one of the main grain crops in China, which is rich in various vitamins and other nutrients. The influences of extraction time, treatment temperature, solid-to-solvent ratio and activated carbon load on the extraction of folic acid were investigated by the single factor experiments and detected by high performance liquid chromatography. By Box-Behnken methodology, the extraction conditions were optimized as follows: extraction temperature 42 °C, solid-to-solvent ratio 1:11.7 (g/mL), extraction time 7.3 h and activated carbon load 1.2 g. Three parallel experiments were performed under the optimized conditions, and the content of folic acid in maize was  $1.68 \pm 0.05$   $\mu\text{g/g}$ . Results also indicated that, among the four factors, the effect of temperature was the most significant. These can provide the available information for the study of folic acid content in main grain crops.

**Key words:** maize; folic acid; extraction; response surface methodology; high performance liquid chromatography

(上接第 45 页)

## Preparation and Characterization of Perilla Oil Microemulsion

ZHENG Yongjun, WANG Zhen, ZHENG Yong, NIU Yongsheng

(School of Chemical & Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

**Abstract:** In order to improve the availability of perilla oil, the influences of surfactant, organic acid, temperature and NaCl concentration on the microemulsion region of perilla oil were investigated by pseudo-ternary phase diagrams. The conductivity and particle size of the oil-in-water microemulsion were also determined. The results showed that a large oil-in-water microemulsion region of perilla oil was obtained in the presence of Tween-80 and salicylic acid at 25 °C. Low NaCl concentration favored the water solubilization. However, excessive NaCl could decrease the microemulsion region. According to the conductivity, the microemulsion could be divided into water in oil (W/O), bicontinuous (BC) and oil in water (O/W) regions. The particle size of oil-in-water microemulsion was 10 to 100 nm, and decreased gradually with the increase of water content. The food-grade perilla oil microemulsion was prepared conveniently and had high stability, and could improve utilization rate of perilla oil.

**Key words:** perilla oil; microemulsion; pseudo-ternary phase diagram; conductivity; dynamic light scattering