

淀粉化学品

运载 β -胡萝卜素的 Pickering 乳液的制备及表征

谢桂杰¹, 梁蓉^{1,2*}, 杨成¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为改善 β -胡萝卜素的水相溶解性及生物利用率, 采用淀粉纳米晶 (SNC) 为颗粒乳化剂稳定 Pickering 乳液, 对 β -胡萝卜素进行乳化包埋。考察了油相体积分数和 β -胡萝卜素含量对运载 β -胡萝卜素的 Pickering 乳液储藏稳定性的影响。结果显示, 当 SNC 含量为 1% (以水相质量为基准), 油相 (溶有 β -胡萝卜素的辛酸/癸酸甘油三酯) 体积分数为 50%, β -胡萝卜素含量为 0.050% (以油相的质量为基准) 时, 采用含量为 0.80% (以水相的质量为基准) 的季铵盐壳聚糖 (QCS) 对 Pickering 乳液进行修饰后, 乳液的乳析现象可明显改善, 且储藏稳定性显著提高。体外模拟消化实验结果显示, QCS 修饰后乳液中油脂的消化程度由 $56.68\% \pm 1.56\%$ 提高到 $71.70\% \pm 2.13\%$, β -胡萝卜素的生物可给率由 $33.59\% \pm 0.82\%$ 提高到 $57.62\% \pm 1.58\%$ 。采用 QCS 进行修饰不仅可以提高 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的稳定性, 还可以提高乳液中油脂的消化程度和 β -胡萝卜素的生物可给率。

关键词: Pickering 乳液; β -胡萝卜素; 淀粉纳米晶; 季铵盐壳聚糖; 体外消化; 生物可给率; 淀粉化学品
中图分类号: TS232 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1582-07

Preparation and Characterization of Pickering Emulsions Loaded with β -Carotene

XIE Gui-jie¹, LIANG Rong^{1,2*}, YANG Cheng¹

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the solubility and bioavailability of β -carotene, the Pickering emulsions prepared with starch nanocrystals (SNC) as particle emulsifier were used to emulsify and encapsulate β -carotene. The factors affecting the storage stability of Pickering emulsion carrying β -carotene, such as volume fraction of oil phase and mass fraction of β -carotene were investigated. The results showed that when the content of SNC was 1% (based on the mass of aqueous phase), the volume fraction of oil phase (caprylic/capric triglyceride containing β -carotene) was 50%, the content of β -carotene was 0.050% (based on the mass of oil phase), the Pickering emulsion was modified with quaternary ammonium salt chitosan (QCS) at a content of 0.80% (based on the mass of aqueous phase). The resultant Pickering emulsion exhibited an obvious improvement in separation of emulsion and a significant increase in storage stability. At the same time, the *in vitro* simulated digestion experiment showed that the digestion degree of the oil in the emulsion after QCS modification was increased from $56.68\% \pm 1.56\%$ to $71.70\% \pm 2.13\%$, and the bioaccessibility of β -carotene was also increased from $33.59\% \pm 0.82\%$ to $57.62\% \pm 1.58\%$. Therefore, QCS modification can not only improve the stability of β -carotene Pickering emulsion, but also improve the digestion degree of oil in the emulsion and the bioaccessibility of β -carotene.

Key words: Pickering emulsion; β -carotene; starch nanocrystals; quaternary ammonium chitosan; *in vitro* digestion; bioaccessibility; starch chemicals

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (31401533)

收稿日期: 2017-08-25; 定用日期: 2017-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170694

基金项目: 国家自然科学基金 (31401533)

作者简介: 谢桂杰 (1993—), 女, 硕士生。联系人: 梁蓉 (1983—), 副教授, 电话: 0510-85917071, E-mail: rongliang@jiangnan.edu.cn。

β -胡萝卜素作为天然色素、抗氧化剂、维生素 A 原等对人体健康具有重要作用^[1], 但其自身溶解性差、易异构化和易降解等缺点^[2]极大地限制了其在食品领域的应用, 所以, 其生物利用率较低。为解决上述问题, 科学家们构建了多种包埋运输体系。目前的研究主要集中在以分子乳化剂所稳定的运输体系, 例如: Mao^[3]等人采用吐温 20 制备得到了稳定的 β -胡萝卜素纳米乳液; Qian^[4]等人采用 β -乳球蛋白和吐温 20 制备得到了稳定的 β -胡萝卜素纳米乳液。但对颗粒乳化剂稳定的 Pickering 乳液的报道则相对较少。Pickering 乳液具有高内相、乳化剂用量少、稳定性强等优点, 在众多运载体系中具有极大应用优势^[5-6]。Tikekar^[7]等人采用纳米 SiO₂ 稳定的 Pickering 乳液运载姜黄素, 发现其具有良好的储藏稳定性和消化特性。二氧化硅是 Pickering 乳液常用的稳定剂之一, 但其不能被生物降解或消化^[8-9]。因此, 科学家们对可食用固体颗粒用于稳定 Pickering 乳液的兴趣日益增加。

本课题组蒋艳伟^[10]采用淀粉纳米晶制备得到了稳定的 Pickering 乳液, 并对其消化特性进行了研究, 但未对其作为营养成分的运输体系进行考察。因此, 本文在本课题组前期工作基础上, 考察了淀粉纳米晶 (SNC) 稳定的 Pickering 乳液对 β -胡萝卜素的运载效果, 并采用季铵盐壳聚糖 (QCS) 对乳液进行修饰, 最终对乳液的稳定性和消化特性进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蜡质玉米淀粉, 美国 Ingredion 公司; β -胡萝卜素 (质量分数为 99%), α -淀粉酶, 糖化酶, 胆盐, 胰酶, 生化试剂, 美国 Sigma-Aldrich 公司; 辛酸/癸酸甘油三酯 (MCT, 辛酸甘油三酯的质量分数为 55.8%, 癸酸甘油三酯的质量分数为 43.7%), 上海益海嘉里集团; 季铵盐壳聚糖 (相对分子质量 10000), 浙江澳兴生物科技有限公司; 其他试剂均为 AR, 国药集团化学试剂有限公司。

高速分散机、RW20 型顶置式搅拌机、磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; VHX-1000C 型超景深三维显微镜, Keyence (香港) 有限公司; 5804R 台式高速大容量离心机 (冷冻型), 德国 Eppendorf 公司; 高效液相色谱仪 (自动进样), 美国 Waters 公司; 视频光学接触角测量仪, 德国 Dataphysics 仪器股份有限公司; 冷冻干燥机, 西班牙 Telstar 公司。

1.2 方法

1.2.1 SNC 分散液的制备

参照 Angellier^[11] 的方法, 并适当修改, 制备淀粉纳米晶: 在 250 mL 圆底烧瓶中加入 30 g 蜡质玉米淀粉, 3.16 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液 150 mL, 在 40 °C、400 r/min 下搅拌反应 5 d。反应结束后, 将产物用

去离子水进行多次离心洗涤, 直至上清液 pH 约为 6, 即得到淀粉纳米晶溶液。在 105 °C 下, 采用烘干法^[12]测定淀粉纳米晶溶液的浓度, 然后用去离子水将其稀释得到 SNC 分散液 (SNC 含量均为 1%, 以水相的质量为基准, 下同)。

1.2.2 QCS/SNC 分散液的制备

称取一定量的 QCS 粉末溶于去离子水中, 磁力搅拌 24 h 至完全分散, 得到 QCS 分散液。然后采用去离子水将其稀释至不同浓度并与淀粉纳米晶溶液混合, 使最终体系 SNC 含量为 1% (以水相的质量为基准, 下同), QCS 含量分别为 0、0.01%、0.05%、0.10%、0.20%、0.40%、0.60%、0.80%、1.00% (以水相的质量为基准, 下同), 磁力搅拌 1 h, 超声 10 min, 得到 QCS/SNC 分散液。

1.2.3 溶有 β -胡萝卜素的油相的制备

称取一定量的 β -胡萝卜素粉末溶于辛酸/癸酸甘油三酯 (MCT) 中, 使其含量分别为 0.005%、0.010%、0.025%、0.050%、0.100% (以油相的质量为基准, 下同), 在 40 °C 下避光搅拌直至均匀分散、油相澄清透明。

1.2.4 运载 β -胡萝卜素的 Pickering 乳液的制备

向 SNC 或 QCS/SNC 分散液中按一定比例加入溶有 β -胡萝卜素的 MCT, 用高速分散机在 22000 r/min 下, 分散 2.5 min, 得到均一的乳液, 室温下避光储藏。

1.3 运载 β -胡萝卜素的 Pickering 乳液的稳定性

将 β -胡萝卜素 Pickering 乳液在室温下避光储藏 1、7、15、30 d, 观察乳液的乳析稳定性; 同时, 用超景深三维显微镜观察乳液的微观形态, 并统计至少 200 个乳液液滴的直径, 用公式 (1) 统计乳液液滴的体积平均直径 (D_{43})^[13]。

$$D_{43} = \frac{\sum d_i^4}{\sum d_i^3} \quad (1)$$

式中: d_i 为液滴的直径, μm 。

1.3.1 油相体积分数对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液稳定性的影响

以 SNC 分散液为水相, β -胡萝卜素含量为 0.10% 的 MCT 为油相, 油相体积分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%, 制备 β -胡萝卜素 Pickering 乳液。在室温下避光储藏 30 d, 观察其稳定性。

1.3.2 β -胡萝卜素的含量对 Pickering 乳液稳定性的影响

1.3.2.1 SNC 在不同 β -胡萝卜素含量的油相中三相接触角的测定

参照 Yan^[14] 的方法, 并适当修改, 测定 SNC

在不同 β -胡萝卜素含量的油相中的三相接触角。首先, 制备不同 β -胡萝卜素含量的油相, 并放入平底凹槽玻璃中; 然后, 将冷冻干燥的 SNC 粉末通过压片机制成平滑的固体薄片, 并放入油相中; 在油相中用光学视频接触角测定系统测定水滴在 SNC 薄片上形成的角度。

1.3.2.2 不同 β -胡萝卜素含量 Pickering 乳液的表征

以 SNC 分散液为水相, 油相体积分数为 50%, β -胡萝卜素含量分别为 0、0.005%、0.010%、0.025%、0.050%、0.100% 的 MCT 为油相, 制备 β -胡萝卜素 Pickering 乳液。在室温下避光储藏 30 d, 观察其稳定性。

1.3.3 QCS 含量对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液稳定性的影响

以 QCS/SNC 分散液为水相, β -胡萝卜素含量为 0.05% 的 MCT 为油相, 油相体积分数为 50%, 制备 β -胡萝卜素 Pickering 乳液。在室温下避光储藏 30 d, 观察其稳定性。

1.4 体外模拟 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的消化

体外消化实验是评价功能性营养成分生物可给率最有效的模型^[15]。本文在已有研究基础上进行改进^[16-17], 构建了具有 3 个阶段的体外消化模型, 包括: 模拟口腔液、模拟胃液、模拟小肠液 3 个阶段。参照蒋艳伟^[10]的方法对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的消化特性进行考察。

1.4.1 游离脂肪酸的释放率测定

在模拟小肠消化阶段, 一分子甘油三酯被水解为两分子游离脂肪酸^[18]。因此, 在消化过程中体系的 pH 不断降低, 可采用 pH-stat 法^[19], 根据公式(2) 得出模拟小肠消化过程中游离脂肪酸的释放率 (FFA)。

$$\text{FFA}/\% = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times M_{\text{triglycerides}}}{2m} \times 100 \quad (2)$$

式中: $M_{\text{triglycerides}}$ 为脂肪的平均相对分子质量; V_{NaOH} 为时间为 t 时消耗 NaOH 的体积 (mL); C_{NaOH} 为 NaOH 浓度 (mol/L); m 为消化所用乳液中油脂的质量 (g)。

1.4.2 β -胡萝卜素的生物可给率测定

脂肪水解过程中, 乳液运载的 β -胡萝卜素不断被载入到由胆酸盐、脂肪酸和磷脂构成的胶束中, 并进一步被小肠上皮细胞吸收利用^[20]。因此, Pickering 乳液中所运载的 β -胡萝卜素在模拟消化过程中可被利用的程度, 即 β -胡萝卜素的生物可给率可用公式(3) 表示^[21]。根据 Yi^[22] 的方法, 使用 HPLC 系统测定 β -胡萝卜素的浓度, 用适合 β -胡萝卜素类物质分离的 C₃₀ 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm, 直径为 5 μm), 以 1 mL/min 的流速测定 β -胡萝卜素的浓度, 注射体积为 20 μL , 检测波长为 450 nm。色谱条件

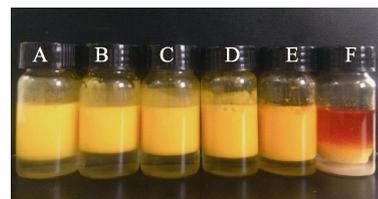
如下^[23], 溶剂 A: 甲醇/乙腈/水 (84 : 14 : 2, 体积比); 溶剂 B: 二氯甲烷。样品梯度洗脱程序如下: 0~15 min, 从溶剂 A 体积分数 80%、溶剂 B 体积分数 20% 线性变为溶剂 A 体积分数 45%、溶剂 B 体积分数 55%; 然后保持 5 min; 最后在 5 min 之内, 线性变至溶剂 A 体积分数 80%、溶剂 B 体积分数 20%。因此, 采用 HPLC 测得消化前乳液中 β -胡萝卜素的浓度和消化后胶束层中 β -胡萝卜素的浓度, 由公式(3) 计算可得乳液中 β -胡萝卜素的生物可给率。

$$\beta\text{-胡萝卜素的生物可给率}/\% = \frac{\text{胶束中}\beta\text{-胡萝卜素浓度}}{\text{乳液中}\beta\text{-胡萝卜素浓度}} \times 100 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 油相体积分数对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液稳定性的影响

油相体积分数对 Pickering 乳液的稳定性具有较大影响^[24], 因此本文考察了不同油相体积分数对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液稳定性的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 乳液避光储藏 1 d 后均发生明显的乳析分层现象。这可能是因为 Pickering 乳液液滴较大, 在油水两相之间存在较大的密度差, 在重力的作用下发生析水分层现象^[25]。油相体积分数为 10%~50% 时, 可形成稳定的乳液, 且乳液相的体积分数随油相体积分数的增大而增大; 油相体积分数为 60% 时, 不能形成乳液, 这可能是因为随着油相体积分数的增加, 乳化剂浓度减小所致。

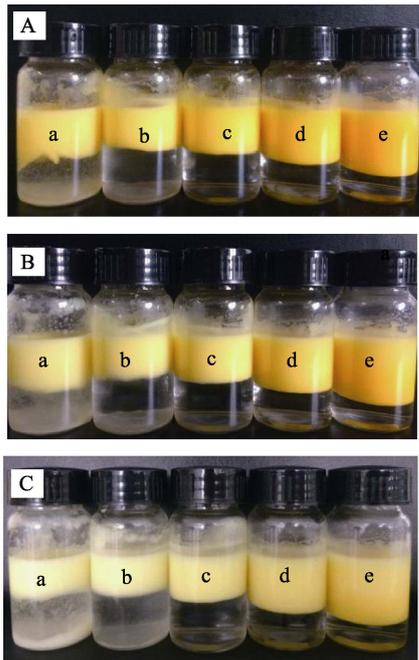


A~F: 油相体积分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60% 图 1 不同油相体积分数稳定的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液储藏 1 d 的外观图 (β -胡萝卜素含量为 0.100%)

Fig. 1 Photographs of β -carotene Pickering emulsion with different oil phase fraction placed for 1 d (the content of β -carotene is 0.100%)

进一步将油相体积分数为 10%~50% 的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液在室温下储藏 7、15、30 d, 观察其储藏稳定性, 结果如图 2 所示。室温下储藏 30 d 后, 油相体积分数为 10% 和 20% 的乳液有 SNC 在乳液底部析出, 这可能是因为过量的淀粉颗粒因油相体积分数较低, 无法全部吸附在界面上而析出; 油相体积分数为 30%、40% 和 50% 时, 乳液在储藏中无明显不稳定现象。

采用超景深三维显微镜观察了乳液的微观形态, 并用公式(1) 计算乳液液滴的 D_{43} , 其中, SNC



a~e: 油相体积分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%

图 2 不同油相体积分数稳定的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液储藏 7 d (A)、15 d (B)、30 d (C) 的外观图 (β -胡萝卜素含量为 0.100%)

Fig. 2 Photographs of β -carotene Pickering emulsion with different oil phase fraction placed for 7 d (A), 15 d (B) and 30 d (C) (the content of β -carotene is 0.100%)

含量为 1%, β -胡萝卜素含量为 0.1%, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着储藏天数的增加, 油相体积分数为 30%、40%和 50%的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液粒径均有增大的现象, 且增大趋势类似。由于 β -胡萝卜素的含量均为 0.100%, 因此, 为使油相中溶解的 β -胡萝卜素的总质量最大, 后续均采用油相体积分数为 50%的乳液进行实验。

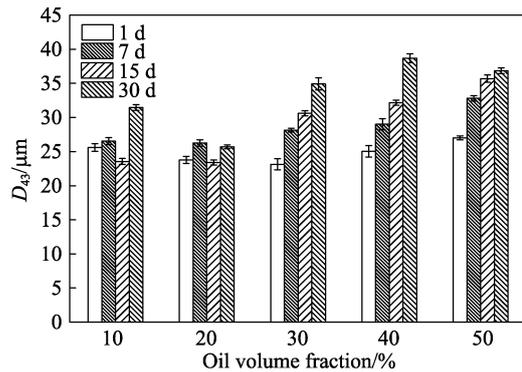


图 3 不同油相体积分数的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的储藏稳定性

Fig. 3 Storage stability of β -carotene Pickering emulsion with different oil phase fractions

2.2 β -胡萝卜素的含量对 Pickering 乳液稳定性的影响

2.2.1 SNC 在不同 β -胡萝卜素含量油相中的三相接触角

固体颗粒的三相接触角对乳液的稳定性具有重要影响, 三相接触角越接近于 90° , 固体颗粒从油/水界面移除所需要的能量越高, 乳液的稳定性就越好^[26]。同时, 由于 β -胡萝卜素在油相中的含量会影响 SNC 与油相和水相的三相接触角, 因此, 在制备乳液之前, 测定了 SNC 在不同 β -胡萝卜素含量的油相中的三相接触角, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, SNC 在不含 β -胡萝卜素油相中的三相接触角为 $(57.83 \pm 1.35)^\circ$, 颗粒亲水性较强; 但随着 β -胡萝卜素含量的增加, SNC 三相接触角显著增大。当 β -胡萝卜素含量为 0.050%时, SNC 三相接触角最接近于 90° , 理论上, 此时固体颗粒的乳化性能最好。

表 1 SNC 在不同 β -胡萝卜素含量油相中的三相接触角

Table 1 Three-phase contact angle of SNC in oil phase with different β -carotene content

	β -胡萝卜素含量/%					
	0	0.005	0.010	0.025	0.050	0.100
三相接触角/ $^\circ$	57.83 ± 1.35	87.02 ± 0.30	87.57 ± 0.86	88.27 ± 0.84	89.63 ± 0.48	98.40 ± 1.02

2.2.2 不同 β -胡萝卜素含量 Pickering 乳液的稳定性

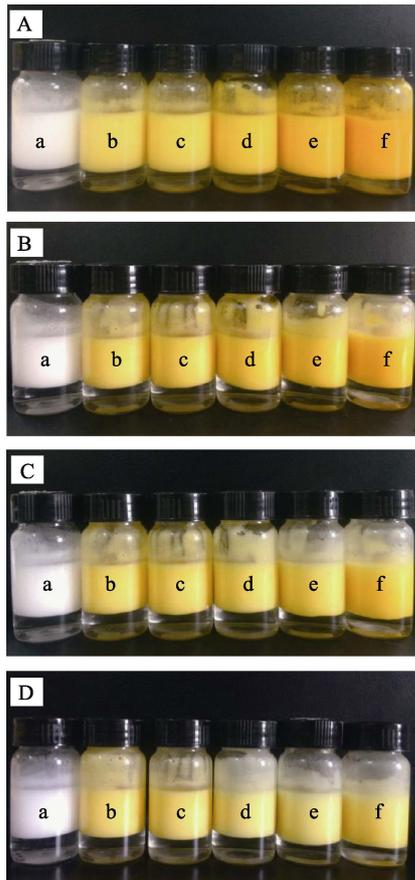
进一步将不同 β -胡萝卜素含量的 MCT 作为油相, 进行乳液制备, 并对乳液的稳定性进行了考察, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 在储藏过程中, 不同 β -胡萝卜素含量的乳液在外观上均保持较好的稳定性。进一步对其在储藏过程中的粒径进行了统计, 其中, SNC 含量为 1%, 油相体积分数为 50%, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, β -胡萝卜素含量为 0.050%的乳液粒径最小, 且在室温下储藏 30 d, 乳液粒径变化较

小, 此结果与三相接触角的测定结果一致。因此在后续实验中均采用 β -胡萝卜素含量为 0.050%制备 Pickering 乳液。

2.3 QCS 对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液稳定性的影响

以 SNC 为颗粒乳化剂制备的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液在储藏一定时间后均出现乳析现象。蒋艳伟^[10]研究发现, QCS 的添加可以显著提高乳液的稳定性, 因此, 在此基础上本文探究了 QCS 的添加量对 β -胡萝卜素 Pickering 乳液稳定性的影响, 其中, β -胡萝卜素含量为 0.050%, 结果如图 6 所示。



a~f: β -胡萝卜素含量分别为 0、0.005%、0.010%、0.025%、0.050%、0.100%

图 4 不同 β -胡萝卜素含量 Pickering 乳液储藏 1 d (A)、7 d (B)、15 d (C)、30 d (D) 的外观图

Fig. 4 Photographs of β -carotene Pickering emulsion with different β -carotene content placed for 1 d (A), 7 d (B), 15 d (C), and 30 d (D)

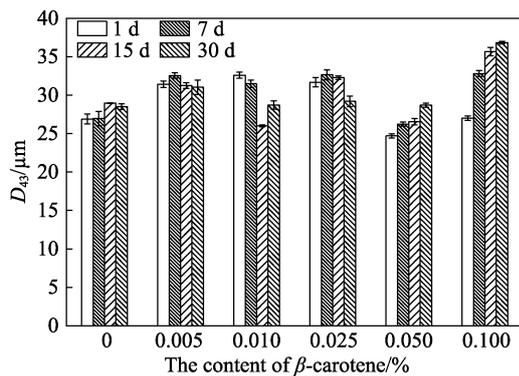
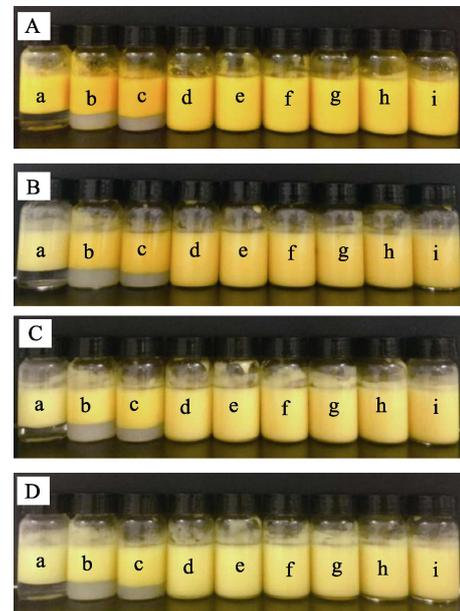


图 5 不同 β -胡萝卜素含量 Pickering 乳液的储藏稳定性
Fig. 5 Storage stability of Pickering emulsion with different β -carotene content

由图 6 可知, 乳液在室温下放置 1 d 后, 只有 QCS 含量较低 (<0.10%) 的乳液出现了乳析现象, 其他乳液均保持全乳液状态。室温下储藏 30 d, 乳液无明显变化, 表明加入一定量的 QCS 可以使乳液的稳定性得到明显提高。

为进一步探究 QCS 的添加对 β -胡萝卜素 Pickering

乳液稳定性的影响, 用超景深三维显微镜对乳液的微观形态及储藏稳定性进行了考察, 其中, β -胡萝卜素含量为 0.050%, 结果如图 7 所示。



a~i: QCS 含量分别为 0、0.01%、0.05%、0.10%、0.20%、0.40%、0.60%、0.80%、1.00%

图 6 不同含量的 QCS 与 SNC 混合所稳定的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液储藏 1 d (A)、7 d (B)、15 d (C)、30 d (D) 的外观图

Fig. 6 Photographs of β -carotene (0.05%) Pickering emulsion stabilized by different content of QCS with SNC placed for 1 d (A), 7 d (B), 15 d (C), and 30 d (D)

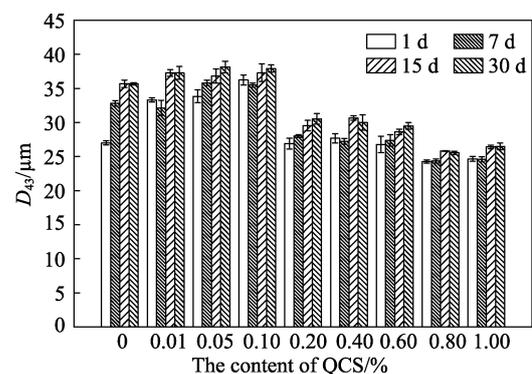


图 7 不同含量的 QCS 与 SNC 稳定的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的储藏稳定性

Fig. 7 Storage stability of β -carotene Pickering emulsion stabilized by different content of QCS with SNC complex

QCS 含量为 0.01~0.10% 时, 乳液的粒径较大, 储藏 30 d 后, 粒径变化较大; QCS 含量为 0.80~1.00% 时, 乳液粒径较小, 储藏 30 d 后, 粒径无明显变化。这可能是因为 QCS 含量较低 (0.01~0.10%) 时, SNC 表面不能被 QCS 完全覆盖, 相邻乳液液滴间因共用一分子多聚糖而发生架桥絮凝^[27], 乳液粒径增大。当 QCS 含量增加到 0.80% 时, SNC 表面被 QCS 完

全覆盖, 达到饱和, 由于链-链相互作用, 空间位阻增大, 乳液不易发生絮凝, 可保持长期稳定, 因此粒径变化较小。此外, 随着 QCS 含量的增加, 乳液的电荷由负变为正, 最后逐渐趋于稳定, 使乳液液滴之间存在较强的静电排斥, 乳液不易发生絮凝, 可保持长期的稳定性^[10]。因此, 在后续实验中均采用 QCS 含量为 0.80% 制备 β -胡萝卜素 Pickering 乳液。

2.4 体外模拟 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的消化

2.4.1 游离脂肪酸释放率的测定

由 2.3 节可知, 将 QCS 与 SNC 混合 (QCS 含量为 0.80%, SNC 含量为 1.00%) 可制备得到稳定的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液, 因此, 在此基础上进一步对乳液的体内消化特性进行了考察。在模拟小肠消化阶段, 油脂在酶的作用下发生水解产生脂肪酸。油脂的消化会影响 β -胡萝卜素的释放, 从而直接影响 β -胡萝卜素的生物可给率^[18]。因此, 采用 pH-stat 法对游离脂肪酸的释放率进行了监控, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 消化 120 min 时, QCS 的添加使游离脂肪酸释放率由 $56.68\% \pm 1.56\%$ 提高到 $71.70\% \pm 2.13\%$ 。造成这种现象的原因可能是: 油脂的消化水解是界面反应, QCS 的加入使乳液粒径减小, 比表面积增大, 增大了油脂与酯酶的接触面积, 有利于消化的进行^[28]; 此外, 在中性条件下, QCS 失去电荷, 乳液的静电斥力减弱, 发生絮凝, 与 SNC 一起脱离液滴表面, 增大了酯酶与油脂之间的接触, 有利于消化的进行^[29]。

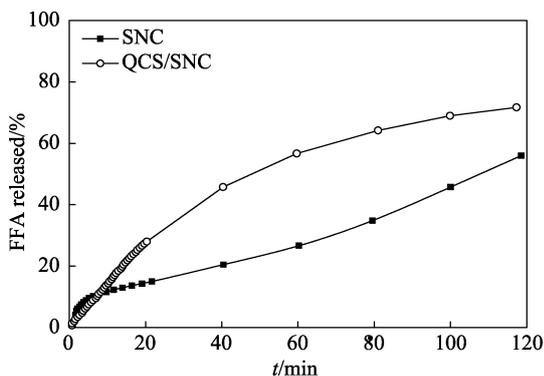


图 8 不同类型 β -胡萝卜素 Pickering 乳液在体外消化模型中 FFA 的释放率

Fig. 8 Release rate of FFA in different types of β -carotene Pickering emulsion using *in vitro* digestion model

2.4.2 β -胡萝卜素的生物可给率测定

采用 HPLC 测定乳液消化前 β -胡萝卜素的浓度和消化后胶束层中 β -胡萝卜素的浓度, 由公式 (3) 计算可得 β -胡萝卜素的生物可给率。结果发现, QCS 的添加使乳液 β -胡萝卜素的生物可给率由 $33.59\% \pm 0.82\%$ 提高到 $57.62\% \pm 1.58\%$, 这与游离脂肪酸释放率结果一致。Yu^[18]等的研究也表明, 油脂

的消化有利于生物可给率的提高, 这主要是因为油脂的消化能够影响 β -胡萝卜素的释放, 从而影响 β -胡萝卜素的生物可给率。因此, 在 SNC 稳定乳液的基础上, 选用 QCS 对其进行修饰, 不仅可以提高乳液的稳定性, 还可以提高乳液油脂的消化程度, 从而提高脂溶性营养素的生物可给率。

3 结论

通过对 SNC 稳定的 β -胡萝卜素 Pickering 乳液的稳定性进行研究发现, 油相体积分数为 50%, β -胡萝卜素含量为 0.050%, QCS 含量为 0.80%, SNC 含量为 1.0% 时, 乳液的储藏稳定性最好; 体外模拟消化实验结果表明, QCS 的添加使乳液油脂的消化程度由 $56.68\% \pm 1.56\%$ 提高到 $71.70\% \pm 2.13\%$, β -胡萝卜素的生物可给率由 $33.59\% \pm 0.82\%$ 提高到 $57.62\% \pm 1.58\%$ 。后续需要对影响 β -胡萝卜素生物可给率的因素进行深入探究。

参考文献:

- [1] Omenn G S, Goodman G E, Thornquist M D, *et al.* Effects of a combination of beta carotene and vitamin A on lung cancer and cardiovascular disease [J]. *New England Journal of Medicine*, 1996, 334(18): 1150-1155.
- [2] Briviba K, Schnäbele K, Schwertle E, *et al.* β -Carotene inhibits growth of human colon carcinoma cells *in vitro* by induction of apoptosis [J]. *Biological Chemistry*, 2001, 382(12): 1663-1668.
- [3] Mao L, Yang J, Xu D, *et al.* Effects of homogenization models and emulsifiers on the physicochemical properties of β -carotene nanoemulsions [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, 31(7): 986-993.
- [4] Qian C, Decker E A, Xiao H, *et al.* Physical and chemical stability of β -carotene-enriched nanoemulsions: influence of pH, ionic strength, temperature, and emulsifier type [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(3): 1221-1229.
- [5] Sullivan A P, Kilpatrick P K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(14): 3389-3404.
- [6] Morris V J. Emerging roles of engineered nanomaterials in the food industry [J]. *Trends in Biotechnology*, 2011, 29(10): 509-516.
- [7] Tikekar R V, Pan Y, Nitin N. Fate of curcumin encapsulated in silica nanoparticle stabilized Pickering emulsion during storage and simulated digestion [J]. *Food Research International*, 2013, 51(1): 370-377.
- [8] Zou S, Liu H, Yang Y, *et al.* Multihollow nanocomposite microspheres with tunable pore structures by templating Pickering double emulsions [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, 73(9): 1231-1241.
- [9] Frelichowska J, Bolzinger M A, Chevalie Y. Effects of solid particle content on properties of O/W Pickering emulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(2): 348-356.
- [10] Jiang Yanwei (蒋艳伟). Research on preparation and digestion properties of Pickering emulsion stabilized by starch nanocrystals [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2016.
- [11] Angellier H, Molina-Boisseau S, Dufresne A. Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9161-9170.
- [12] Su Yi (苏祎). Study on the principle of moisture analysis in drying method [J]. *China Metrology (中国计量)*, 2009, (12): 67-70.

- [13] Chen G J, Wei M, Chen J H, *et al.* Simultaneous reinforcing and toughening: new nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals [J]. *Polymer*, 2008, 49(7): 1860-1870.
- [14] Yan N, Masliyeh J H. Effect of pH on adsorption and desorption of clay particles at water-oil interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 181(1): 20-27.
- [15] Minekus M, Alminger M, Alvito P, *et al.* A standardised static *in vitro* digestion method suitable for food-an international consensus [J]. *Food and Function*, 2014, 5(6): 1113-1124.
- [16] Versantvoort C H M, Oomen A G, Van D K, *et al.* Applicability of an *in vitro* digestion model in assessing the bioaccessibility of mycotoxins from food [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43(1): 31-40.
- [17] Sarkar A, Goh K K T, Singh R P, *et al.* Behaviour of an oil-in-water emulsion stabilized by β -lactoglobulin in an *in vitro* gastric model [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(6): 1563-1569.
- [18] Yu H, Shi K, Liu D, *et al.* Development of a food-grade organogel with high bioaccessibility and loading of curcuminoids [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(1): 48-54.
- [19] Adle-Nissen J. Determination of the degree of hydrolysis of food protein hydrolysates by trinitrobenzenesulfonic acid [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1971, 27(1): 1256-1262.
- [20] Chen Han (陈翰). Research on the preparation and digestion properties of β -carotene nanoemulsions [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2015.
- [21] Liang Rong (梁蓉). Research on the preparation and characteristics of nanoemulsions using OSA modified starch as emulsifier [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2013.
- [22] Yi J, Li Y, Zhong F, *et al.* The physicochemical stability and *in vitro* bioaccessibility of beta-carotene in oil-in-water sodium caseinate emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35(3): 19-27.
- [23] Yi Jiang (易江). Research on the preparation and characteristics of β -carotene nanoparticles stabilized by proteins [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2015.
- [24] Binks B P, Lumsdon S O. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures [J]. *Langmuir*, 2000, 16(8): 3748-3756.
- [25] Hu M, McClements D J, Decker E A. Lipid oxidation in corn oil-in-water emulsions stabilized by casein, whey protein isolate, and soy protein isolate [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(6): 1696-1700.
- [26] Binks B P, Lumsdon S O. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica [J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2539-2547.
- [27] Ogawa S, Decker E A, McClements D J. Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(9): 2806-2812.
- [28] Golding M, Wooster T J. The influence of emulsion structure and stability on lipid digestion [J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2010, 15(1/2): 90-101.
- [29] Miyagawa Y, Katsuki K, Matsuno R, *et al.* Effect of oil droplet size on activation energy for coalescence of oil droplets in an O/W emulsion [J]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 2015, 79(10): 1-3.

(上接第 1566 页)

参考文献:

- [1] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Conversion of methanol to hydrocarbons over $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ catalysts [J]. *J Catal*, 2002, 205(2): 358-365.
- [2] Geng Rui (耿蕊), Dong Mei (董梅), Wang Hao (王浩), *et al.* An investigation on the catalytic performance of 10 MR zeolites in methanol aromatization reaction [J]. *J Fuel Chem Technol (燃料化学学报)*, 2014, 42(9): 1119-1127.
- [3] Argauer R J, Landolt G R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same: US3702886[P]. 1972-11-14.
- [4] Lee K Y, Kang M Y, Ihm S K. Deactivation by coke deposition on the HZSM-5 catalysts in the methanol-to-hydrocarbon conversion [J]. *J Phys Chem Solids*, 2012, 73(12): 1542-1545.
- [5] Kim J, Choi M, Ryoo R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process [J]. *J Catal*, 2010, 269(1): 219-228.
- [6] Yang C, Qiu M, Hu S, *et al.* Stable and efficient aromatic yield from methanol over alkali treated hierarchical Zn-containing HZSM-5 zeolites [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 231: 110-116.
- [7] Niwa M, Kato M, Hattori T, *et al.* Fine control of the pore-opening size of zeolite ZSM-5 by chemical vapor-deposition of silicon methoxide [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(23): 6233-6237.
- [8] Ji Y J, Zhang B, Zhang K, *et al.* Core/shell-structured ZSM-5@mesoporous silica composites for shape-selective alkylation of toluene with methanol [J]. *Acta Chim Sinica*, 2013, 71(3): 371-380.
- [9] Otterstedt J E, Gevert S B, Jaras S G, *et al.* Fluid catalytic cracking of heavy (residual) oil fractions a review [J]. *Appl Catal*, 1986, 22(2): 159-179.
- [10] Triantafyllidis K S, Vlessidis A G, Nalbandian L, *et al.* Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, 47(2/3): 369-388.
- [11] Chu S, Guo X, Li J, *et al.* Synthesis of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}@$ cubic ordered mesoporous SiO_2 with template Pluronic F127 to improve its catalytic performance in the aromatization of methanol [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(4): 1069-1078.
- [12] Liu X M, Li X, Yan Z F. Facile route to prepare bimodal mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 121: 50-56.
- [13] Bian Z, Meng X, Tao M, *et al.* Effect of MoO_3 on catalytic performance and stability of the SBA-16 supported Ni-catalyst for CO methanation [J]. *Fuel*, 2016, 179: 193-201.
- [14] Wang F, Xiao W Y, Xiao G M. Atomic layer deposition of zinc oxide on HZSM-5 template and its methanol aromatization performance [J]. *Catal Lett*, 2015, 145(3): 860-867.
- [15] Li Q H, Wang Z, Hedlund J, *et al.* Synthesis and characterization of colloidal zoned MFI crystals [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 78(1): 1-10.
- [16] Ge T, Hua Z, He X, *et al.* One-pot synthesis of hierarchically structured ZSM-5 zeolites using single micropore-template [J]. *Chinese J Catal*, 2015, 36(6): 866-873.
- [17] Zhou H, Sun J, Ren B, *et al.* Effects of alkaline media on the controlled large mesopore size distribution of bimodal porous silicas via sol-gel methods [J]. *Powder Technol*, 2014, 259: 46-51.
- [18] Qian X, Xiong D, Asiri A M, *et al.* A facile route to cage-like mesoporous silica coated ZSM-5 combined with Pt immobilization [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(25): 7525-7532.