

负载葡萄籽多酚油茶籽油纳米乳液的制备及表征

韩颖¹ 刘佳保¹ 李航¹ 黄宗海¹ 何新益¹ 李云^{2,3}

(1. 天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300384; 2. 上饶师范学院生命科学学院,

江西 上饶 334000; 3. 贵州布依丽吉油茶实业有限公司, 贵州 黔西南州 562400)

摘要: [目的] 开发高稳定性的油茶籽油纳米乳液体系, 用于负载葡萄籽多酚(GSP), 提升其抗氧化性与溶解稳定性。[方法] 基于伪三元相图法优化配方($m_{\text{油相}}:m_{\text{表面活性剂相}}=8:2$ 、 $m_{\text{吐温80}}:m_{\text{司盘80}}=5:5$ 、无水乙醇为助表面活性剂, $Km=4$), 通过 Zeta 电位、低场核磁共振表征乳液稳定性及水分分布, 并评价其抗氧化活性。[结果] 所得 W/O 型纳米乳液粒径为 (326.5 ± 2.7) nm, Zeta 电位绝对值为 (46.4 ± 0.2) mV, PDI 为 0.238, 电导率为 $4.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。负载 1.5% GSP 时, 自由水占比降至 17.21%, DPPH 自由基与 ABTS 自由基清除率分别为 82.69%, 71.18%, 经离心 (10 000 r/min)、高温 (90 °C)、低温 (-4 °C) 及 30 d 贮藏后无分层, 透光率 $>95.8\%$ 。[结论] 该体系兼具高生物活性保留率与长效稳定性。

关键词: 油茶籽油; 纳米乳液; 葡萄籽多酚; 伪三元相图; 抗氧化活性

Preparation and characterization of nanoemulsions of grape seed polyphenol-loaded camellia oil

HAN Ying¹ LIU Jiabao¹ LI Hang¹ HUANG Zonghai¹ HE Xinyi¹ LI Yun^{2,3}

(1. Department of Food Science and Biotechnology, Tianjin Agriculture University, Tianjin 300384, China;

2. College of Life Science, Shangrao Normal University, Shangrao, Jiangxi 334000, China; 3. Guizhou

Buyiliji Oil Tea Industry Co., Ltd., Qianxinan Prefecture, Guizhou 562400, China)

Abstract: [Objective] To develop a highly stable camellia oil nanoemulsion system for loading grape seed polyphenol (GSP) to enhance its antioxidant property and solubility stability. [Methods] The formula is optimized based on the pseudo-ternary phase diagram method ($m_{\text{oil phase}}:m_{\text{surfactant phase}}=8:2$, $m_{\text{Tween 80}}:m_{\text{Span 80}}=5:5$, absolute ethanol is used as the cosurfactant, and $Km=4$). The emulsion stability and water distribution are characterized by Zeta potential and low-field nuclear magnetic resonance, and its antioxidant activity is evaluated. [Results] The obtained W/O nanoemulsion has a particle size of (326.5 ± 2.7) nm, an absolute value of Zeta potential of (46.4 ± 0.2) mV, a polydispersity index (PDI) of 0.238, and an electrical conductivity of $4.8 \mu\text{S}/\text{cm}$. When loaded with 1.5% GSP, the proportion of free water decreases to 17.21%, and the scavenging rates of DPPH free radicals and ABTS free radicals are 82.69% and 71.18%, respectively. After centrifugation (10 000 r/min), high temperature (90 °C), low temperature (-4 °C) and 30-day storage, there is no stratification, and the light transmittance is $>95.8\%$. [Conclusion] This system combines high biological activity retention with long-lasting stability.

Keywords: camellia oil; nanoemulsion; grape seed polyphenol; pseudo-ternary phase diagram; antioxidant activity

葡萄籽多酚(GSP)是一种从葡萄籽中提取出来的多酚类物质的总称, 主要成分为原花青素和白藜芦醇^[1], 作为一种高效低毒的天然抗氧化剂被广泛应用于食品保

鲜中^[2]。GSP的应用受其分子结构特性与外界环境的双重制约, 稳定性问题突出: 从分子结构看, GSP分子含大量酚羟基($-\text{OH}$), 该基团具有强还原性, 易与氧气反应

基金项目: 贵州省科技计划项目(编号: 黔科合支撑[2023]一般 483)

通信作者: 何新益(1974—), 男, 天津农学院教授, 博士。E-mail: hedevid@163.com

李云(1973—), 女, 上饶师范学院高级工程师, 硕士。E-mail: liyun@zkyjk.com

收稿日期: 2025-07-10 改回日期: 2025-11-10

引用格式: 韩颖, 刘佳保, 李航, 等. 负载葡萄籽多酚油茶籽油纳米乳液的制备及表征[J]. 食品与机械, 2025, 41(12): 37-44.

Citation: HAN Ying, LIU Jiabao, LI Hang, et al. Preparation and characterization of nanoemulsions of grape seed polyphenol-loaded camellia oil[J]. Food & Machinery, 2025, 41(12): 37-44.

生成醌类物质,导致其活性丧失;同时,分子中的共轭双键结构对光敏感,易发生光致异构化或降解,进一步破坏活性结构。从外界影响因素看,高温会加速 GSP 分子运动,促进酚羟基氧化与分子间聚合,导致其溶解度下降;pH 值偏离 4.0~6.0 时,会打破酚羟基的解离平衡,严重限制了其生物活性的充分发挥^[3]。因此,开发能够有效改善 GSP 溶解性和稳定性的递送体系,成为突破其应用瓶颈的关键。

纳米乳液作为一种由油相、水相、表面活性剂及助表面活性剂组成的热力学稳定分散体系,具有粒径均一(通常<500 nm)、界面张力低、生物相容性好等特点,被广泛用于包载疏水性功能成分,以提高其分散性、稳定性及生物利用度^[4-5]。其中,油相作为纳米乳液的核心组成部分,其化学稳定性、营养特性及与功能成分的协同作用可直接影响体系性能,因此选择适宜油相是解决 GSP 稳定性问题的关键。目前,已有研究采用不同油脂作为油相制备纳米乳液负载多酚类物质,但仍存在部分油脂基质的营养特性与抗氧化协同作用不足以及负载多酚后体系稳定性和保留率不高等问题。

油茶籽油是经油茶的籽加工提取而来的一种极具营养的高端保健食用油^[6],其作为一种富含油酸及多不饱和脂肪酸的功能性油脂^[7],具有优异的营养特性和抗氧化能力,是构建功能脂质基质的理想原料^[8]。油茶籽油作为构建该递送体系油相的优选原料,其优势显著区别于大豆油、葵花籽油等常见油脂:①油茶籽油中含不饱和脂肪酸高达 90%^[9],其中,油酸占 74%~87%,亚油酸占 5%~13%,其油酸含量远高于其他植物油,这也是油茶籽油区别于其他植物油的基本特征^[10],且单不饱和脂肪酸的化学稳定性显著优于亚油酸等多不饱和脂肪酸(后者因含多个双键易发生氧化,引发油相劣变),可以降低油相对 GSP 的负面影响;②油茶籽油除油酸外,还富含维生素 E、植物甾醇等天然抗氧化成分,这些成分可与 GSP 形成抗氧化协同效应;③油茶籽油在中国南方地区有长期食用历史,经食品安全评估证实其安全性,且符合食品、药品领域对载体原料的天然性要求。然而,目前以油茶籽油为油相制备纳米乳液负载 GSP 的研究尚未进行深入报道,其配方优化、稳定性调控仍需系统探究。

研究拟构建一种高稳定性的油茶籽油纳米乳液体系,以解决 GSP 在油脂体系中溶解性差、稳定性低的问题。通过伪三元相图法筛选最优配方,优化表面活性剂复配比例、助表面活性剂类型及比例,提升乳液稳定性^[11-12];并通过负载 GSP,利用油茶籽油与 GSP 的协同作用增强其抗氧化活性。同时,通过表征乳液的粒径、Zeta 电位、水分分布及在极端条件(离心、高低温、长期贮藏)下的稳定性,验证该体系对 GSP 的保护效果^[13]。以期为改善多酚类功能性成分的应用性能提供新型载体,为其在食品保鲜、功能食品及医药领域的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

油茶籽油毛油:贵州布依丽吉油茶实业有限公司;
1,2-丙二醇、吐温 20、吐温 80、司盘 80、异丙醇、无水乙醇、正丁醇:分析纯,天津市光复科技发展有限公司;
ABTS:天津市众联化学试剂有限公司;
1,1-二苯基苦基苯肼(DPPH):飞科生物科技有限公司;
葡萄籽多酚:纯度≥95%,天津市尖峰天然产物研究开发有限公司。

1.1.2 仪器与设备

恒温加热磁力搅拌器:HO1-1C 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;
纳米粒度电位仪:(Malvern)-Zetasizer Nano S90 型,上海思百吉仪器系统有限公司;
台式低速离心机:TDZ5-WS 型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;
紫外—可见光光度计:UV-3500 型,上海美谱达仪器有限公司;
激光共聚焦扫描显微镜:TCSSP5 型,德国 Leica 公司;
核磁共振成像仪:NMI20 型,上海纽迈电子科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 纳米乳液的制备

(1) 表面活性剂的筛选:以油茶籽油为油相,超纯水为水相,通过改变表面活性剂相,选择吐温 20(HLB 值 16.7)、吐温 80(HLB 值 15)、蔗糖脂肪酸酯(HLB 值 15)、辛酸甘油酯(HLB 值 9)和司盘 80(HLB 值 4.3)作为表面活性剂。油茶籽油和表面活性剂分别按质量比 1:9,2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1(按照 Shah 法)配制混合相。在磁力搅拌器下,向混合相中逐次滴加纯水溶液,低速、低频率搅拌(1 500 r/min)。混合系统由于纯净水的加入出现了由浊变清的现象(随着搅拌时间的延长,最终变清),30 s 内无浑浊现象。确保无浑浊现象后,继续加入纯净水,直至出现浑浊现象,观察混合体系随搅拌时间的延长由浑浊到澄清的过程,记录此时的加水量,计算各组分(油、表面活性剂、水)的质量分数。

(2) 伪三元相图的构建:油相为油茶籽油,表面活性剂相为混合表面活性剂相(包括助表面活性剂),水相为纯净水。记录达到临界点的 9 个顶点(1:9,2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1),通过 Origin 软件计算临界点时各组分质量分数,绘制伪三元相图,并计算纳米乳液面积,保留两位小数,面积越大,说明该配比油茶籽油纳米乳液的效果越好,在该配比下越适宜。

(3) 表面活性剂的筛选:以吐温 80 和司盘 80 配制不同 HLB 值的混合表面活性剂,以调整乳液的亲水亲油平衡值。制备不同质量比的吐温 80—司盘 80(8:2,7:3,6:

4,5:5),绘制伪三元相图,通过 Origin 软件计算不同比例吐温 80 和司盘 80 的纳米乳液区域面积,选择面积最大的吐温 80—司盘 80 质量比进行后续试验。

(4) 助表面活性剂的筛选:在较优表面活性剂的基础上,以无水乙醇、丙三醇、正丁醇、异丙醇为助表面活性剂,制备油茶籽油纳米乳液。绘制伪三元相图,通过 Origin 软件计算不同助表面活性剂的纳米乳液区域面积,选择面积最大的助表面活性剂比例进行后续试验。

(5) Km 值的筛选:Km 值为表面活性剂相与助表面活性剂的比例。在较优助表面活性剂的基础上,Km 值分别取 2,3,4,5,制备油茶籽油纳米乳液,绘制伪三元相图,通过 Origin 软件计算不同 Km 值的纳米乳液区域面积,选择面积最大的 Km 值为最优值。

1.2.2 负载 GSP 纳米乳液的制备 以油茶籽油为油相,负载不同浓度(0,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%)GSP 水溶液为水相,表面活性剂为吐温 80—司盘 80(质量比 1:1),助表面活性剂为无水乙醇,Km 为 4,制备负载不同浓度葡萄籽多酚的油茶籽油纳米乳液。

1.2.3 纳米乳液类型检测 取 20 g 油茶籽油纳米乳液,用电导率仪测定电导率初步判断纳米乳液类型:电导率高(>100 $\mu\text{S}/\text{cm}$),说明水相连续,初步判断为 O/W 型纳米乳液;电导率低(<10 $\mu\text{S}/\text{cm}$),说明油相连续,初步判断为 W/O 型纳米乳液。通过稀释法进一步验证纳米乳液类型,将纳米乳液用油/水稀释,在水中易扩散则为 O/W 型,反之则为 W/O 型。

1.2.4 电位粒径测定 将 W/O 纳米乳液用去离子水以 1 000 倍体积进行稀释,用纳米粒度电位仪测定 W/O 纳米乳液的 PDI 分散系数、Zeta 电位和粒径^[14]。

1.2.5 水分分布测定 参照 Kang 等^[15]的方法并修改。采用低场核磁共振成像分析仪测定负载不同浓度 GSP 纳米乳液的水分分布。称取 1.5 g 负载不同浓度(0,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%)GSP 纳米乳液于 2 mL NMR 管中,使用 CPMG 脉冲序列进行测定。TW 为 1 000 ms,TE 为 0.250 ms,NECH 为 2 000,扫描次数为 8。

1.2.6 DPPH 自由基清除能力测定 配制浓度为 0.2 mmol/L DPPH—乙醇溶液,取 200 μL 负载不同浓度(0,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%)GSP 的纳米乳液和油茶籽油原油,与 2 mL DPPH 乙醇溶液充分混匀,避光反应 30 min,5 000 r/min 离心 10 min,测定 517 nm 处上清液的吸光度,用无水乙醇作对照,按式(1)计算 DPPH 自由基清除率。

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

式中:

R——DPPH 自由基清除率,%;

A——样品溶液的吸光度;

A₁——乙醇溶液代替 DPPH—乙醇溶液的吸光度;

A₀——蒸馏水代替样品溶液的吸光度。

1.2.7 ABTS 自由基清除能力测定 取 300 μL 负载不同浓度(0,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%)GSP 的油茶籽油乳液和油茶籽油原油,加入 6 mL ABTS 工作液,混匀,室温避光静置 10 min,测定 734 nm 处吸光度,以 300 μL 无水乙醇代替负载不同浓度 GSP 的乳液,以 6 mL 蒸馏水代替 ABTS⁺工作液,按式(2)计算样液的 ABTS 自由基清除率。

$$W = \left(1 - \frac{B_i - B_j}{B_c}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

W——ABTS 自由基清除率,%;

B_i——样品溶液的吸光度;

B_c——乙醇溶液代替乳液的吸光度;

B_j——蒸馏水代替样品溶液的吸光度。

1.2.8 离心稳定性测定 取 10 mL 负载 1.5% GSP 的油茶籽油纳米乳液,分别于 4 000,6 000,8 000,10 000 r/min 下离心 5 min,观察是否出现分层和浑浊现象;测定 600 nm 处纳米乳液离心前后吸光度,并计算透光率。以纳米乳液分层与否、浑浊与否和透光率为评价指标^[16]。按式(3)计算透光率。透光率>90%表明微乳稳定性良好。

$$T = \frac{C_0}{C_1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

T——透光率,%;

C₀——微乳处理前吸光度;

C₁——微乳处理后吸光度。

1.2.9 热稳定性测定 取 10 mL 负载 1.5% GSP 的油茶籽油纳米乳液,分别于 50,70,90 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴 30 min,观察经热处理纳米乳液的形态外观,是否出现分层和浑浊现象,并按式(3)计算透光率。

1.2.10 冷冻稳定性测定 取 10 mL 负载 1.5% GSP 的油茶籽油纳米乳液,分别于 4,0,-4 $^{\circ}\text{C}$ 下贮藏 12 h,观察经冷冻处理纳米乳液的形态外观,是否出现分层和浑浊现象,并按式(3)计算透光率。

1.2.11 贮藏稳定性测定 取 10 mL 负载 1.5% GSP 的油茶籽油纳米乳液,常温下分别贮藏 0,5,10,15,20,25,30 d,观察处理后微乳的形态外观,有无浑浊、分层等现象,并按式(3)计算透光率^[17]。

1.2.12 数据统计与分析 所有试验均重复 3 次以上。采用 SPSS 17.0 软件进行相关性分析及组间比较,采用 Origin 2021b 软件进行数据处理,结果以平均值±标准差表示,组间差异采用 ANOVA 检验,显著性水平设定为 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳米乳液最优配方的确定

根据图 1,最终确定吐温 80—司盘 80(质量比 5:5)复配体系、无水乙醇为助表面活性剂、Km=4,此时纳米乳

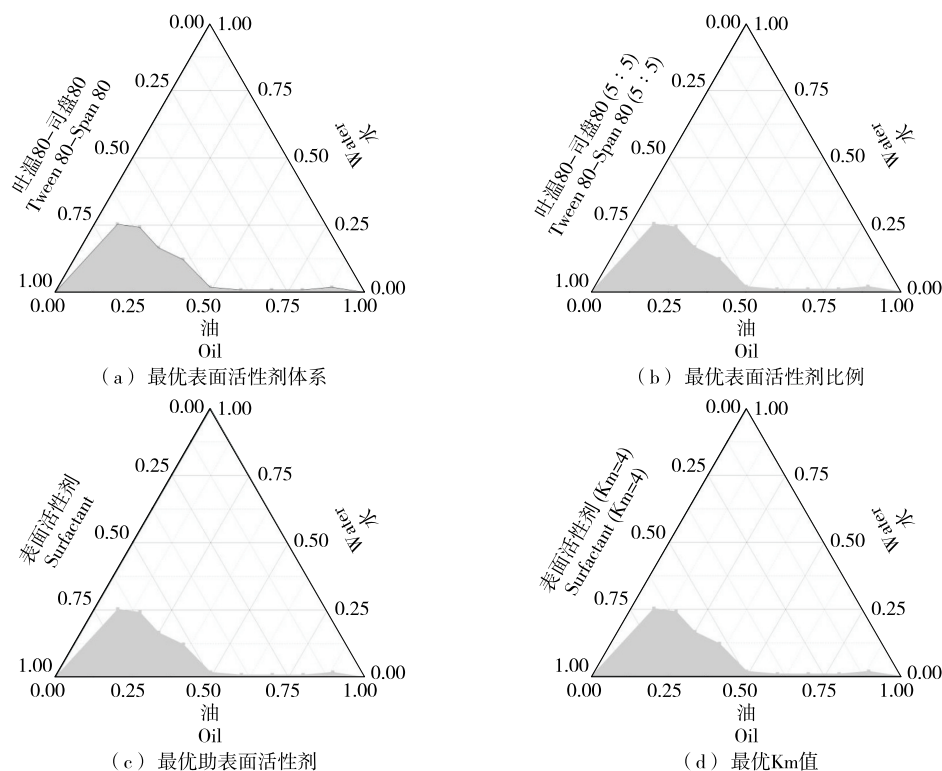


图1 最优比例的伪三元相图

Figure 1 Pseudo-ternary phase diagrams for optimal proportions

液区域面积最大(18.29%),显著优于单一表面活性剂或其他配比。这是因为HLB值往往决定乳液的乳化特性,司盘类HLB值较低(亲油性强),吐温类HLB值较高(亲水性强),两者复配可通过调控HLB值以匹配油相需求,形成更稳定的界面膜,协同扩大乳液稳定区;助表面活性剂可通过嵌入表面活性剂分子之间,降低界面膜的张力,增加界面流动性,增大分子之间的排斥力,以提高纳米乳液的乳化效果和稳定性,起到增溶的作用,无水乙醇的增溶能力略低于正丁醇,但其低刺激性更适合应用于食品/药品领域;Km值可以反映体系中助表面活性剂含量,在Km值为4时可平衡界面张力与体系黏度,可避免过量导致的颗粒聚集。

2.2 负载GSP纳米乳液的形态表征

根据伪三元相图趋势,当混合表面活性剂与油茶籽油质量比为8:2时,纳米乳液面积在体系中最大,当质量比>8:2时,纳米乳液面积变小。以混合表面活性剂和精油质量比为6:4,作为乳液类型的判断依据,此时,水的体积比为3(体积接近临界体积,临界体积时体系为浑浊)。因此,较优纳米乳液的 $m_{\text{水相}}:m_{\text{油相}}:m_{\text{混合表面活性剂}}$ 为3:4:6。

最佳油茶籽油纳米乳液的配方为表面活性剂为司盘80—吐温80(质量比5:5),助表面活性剂为无水乙醇,Km值为4, $m_{\text{表面活性剂}}:m_{\text{油相}}=8:2$ 。在此基础上,分别以浓度为0,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%的葡萄籽多酚水溶液作为水相,按 $m_{\text{水相}}:m_{\text{油相}}:m_{\text{混合表面活性剂}}$ 为3:4:6负载不同GSP

水溶液。结果显示,随着葡萄籽多酚水溶液浓度的递增,乳液颜色呈现从浅黄色到深红色的连续梯度加深,这直观反映出在油茶籽油纳米乳液的配方体系下,葡萄籽多酚在油茶籽油纳米乳液中的负载量随其水溶液浓度增加而提升,且体系具有良好的分散稳定性,颜色变化可作为其负载浓度差异的直观表征。

2.3 纳米乳液类型评价

用电导率仪测定纳米乳液的电导率为 $4.8 \mu\text{S}/\text{cm} < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$,说明油相连续,初步判断为W/O型纳米乳液。取2 mL油茶籽油纳米乳液分别滴加到等体积的水和油中,观察其扩散状态。

油茶籽油纳米乳液在水中不能迅速扩散,呈现乳液大面积聚集在水中的状态,而在油中可以迅速扩散至均匀状态^[18]。因此,结合电导率仪的测定判断所制备油茶籽油纳米乳液的乳液类型为W/O型。

2.4 电位粒径分析

纳米乳液的平均粒径与Zeta电位是决定其理化特性的关键参数。其中,较小的平均粒径可显著增加油水相分离难度,而Zeta电位绝对值可反映液滴表面电荷特性。通常粒径越小且Zeta电位绝对值越高,乳液的稳定性越强^[19]。由图2可知,油茶籽油纳米乳液电位的绝对值为 $(46.4 \pm 0.2) \text{ mV} > 30 \text{ mV}$,具有良好的稳定性;粒径为 $(326.5 \pm 2.7) \text{ nm} < 500 \text{ nm}$,符合纳米乳液粒径要求;分散系数PDI为 $0.238 < 0.3$,说明该体系较为均一,颗粒尺寸

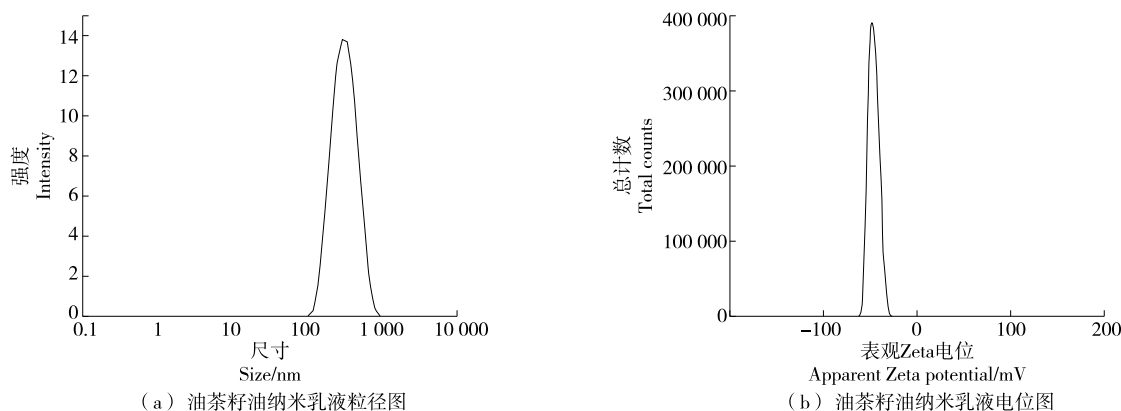


图2 油茶籽油纳米乳液粒径电位图

Figure 2 Particle size potential of camellia oil nanoemulsion

分布较窄,具有良好的稳定性^[20]。这是因为复配表面活性剂(吐温80—司盘80)可以通过降低界面张力形成致密界面膜,阻止液滴聚集,且较高的Zeta电位绝对值可以产生强静电斥力,进一步抑制颗粒聚集,保证体系均一性。

2.5 水分分布特性

横向弛豫时间(T_2)是核磁共振(NMR)中反映水分子运动状态的参数, T_2 值越小,水分子运动越受限(如结合水); T_2 值越大,水分子自由度越高(如自由水)。其中结合水(A_{21})的 T_2 值通常为1~10 ms,占总水分比例较低(5%~10%)。不易流动水(A_{22})的 T_2 值为10~100 ms,流动性受限但可以参与物质扩散。自由水(A_{23})为存在于连续相中的自由态水分, T_2 值>100 ms,流动性最高,易受外界环境影响^[21]。

由图3和图4可知,GSP浓度对纳米乳液水分分布的影响呈现非线性调控效应。当GSP浓度从0%增至1.5%时,自由水占比逐步降低,而不易流动水提升至76.55%;当葡GSP浓度为0.5%时,自由水占比最低,结合水达峰值7.19%;当GSP浓度>2%时,自由水占比激增至32.65%,提示界面吸附饱和引发Ostwald熟化导致膜破裂^[22]。这可能是因为适量GSP(1.5%)可与表面活性剂、水分子形成氢键,增强水合作用,将自由水转化为不易流动水,提升体系稳定性,而过量的GSP会破坏界面膜结构,导致液滴破裂,自由水释放,破坏乳液稳定性。因此,1.5%为最佳GSP负载浓度,既可实现自由水最小化(17.21%),还避免了过量多酚突破界面吸附,平衡界面柔性及刚性,发挥多酚抗氧化协同作用。

2.6 抗氧化能力评价

DPPH自由基清除率反映抗氧化剂的氢供体能力。由图5可知,随着GSP浓度从0%增至2.5%,DPPH自由基清除率显著提升,尤其在1.5%之前增速最快。这可能归因于GSP分子中的酚羟基作为氢供体,能够通过提供氢原子有效中和DPPH自由基,使其还原褪色。同时,纳米乳液作为递送载体,将疏水性的GSP包封并分散为纳米

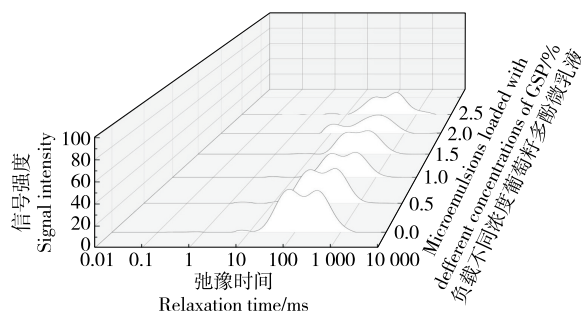
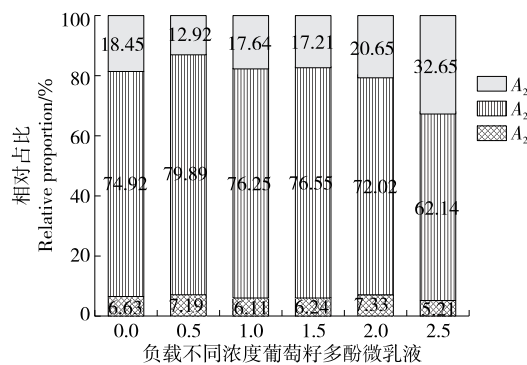


图3 负载不同浓度GSP油茶籽油纳米乳液水分分布瀑布图

Figure 3 Waterfall diagram of moisture distribution of camellia oil nanoemulsions loaded with different concentrations of GSP



负载不同浓度葡萄籽多酚微乳液

Microemulsions loaded with different concentrations of GSP/%

图4 负载不同浓度GSP油茶籽油纳米乳液水分分布相对占比图

Figure 4 Relative proportions of moisture distribution of camellia oil nanoemulsions loaded with different concentrations of GSP

尺度的液滴,极大地增大了与反应介质的接触比表面积,从而显著提高了多酚与自由基的碰撞频率与反应效率^[23],但GSP浓度>1.5%后DPPH自由基清除率增速放

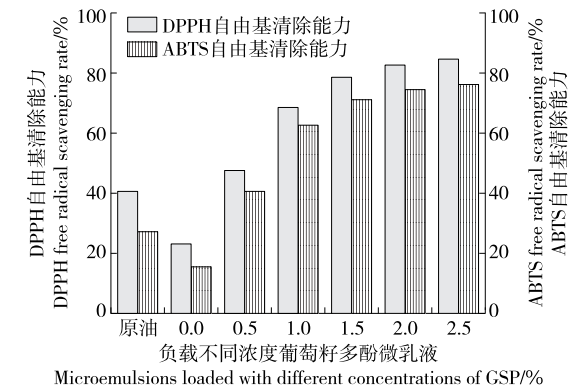


图5 负载不同浓度GSP油茶籽油纳米乳液抗氧化能力
Figure 5 Antioxidant capacity of camellia oil nanoemulsions loaded with different concentrations of GSP

缓,可能是多酚分子间发生聚集或纳米乳液载体的饱和效应导致活性位点利用率下降^[24]。

ABTS 自由基清除率与电子转移能力相关。由图 5 可知,ABTS 自由基清除率从 15.75%(0%)升至 76.27%(2.5%),趋势与 DPPH 自由基的相似但绝对值较低。这可能源于两种自由基的反应机制不同:ABTS 需要抗氧化剂提供电子直接还原阳离子自由基,而 GSP 对氢供体机制更敏感。此外,ABTS 反应体系的 pH(通常为 7.4)可能影响多酚的离解状态,导致活性差异。在 1.5% 浓度后自由基清除率增速趋缓,可能与纳米乳液中多酚的释放动力学受限有关^[25]。

DPPH 自由基和 ABTS 自由基清除率与 GSP 浓度均呈现剂量一效应关系,符合多数多酚类物质的抗氧化特性,高浓度下自由基清除率增速放缓,可能受载体负载上限或分子间相互作用影响。同时 DPPH 自由基清除率普遍高于 ABTS 自由基,可能与 GSP 中羟基苯甲酸类成分更擅长提供氢原子有关^[26]。负载 GSP 纳米乳液的抗氧化活性显著依赖浓度,且 DPPH 自由基与 ABTS 自由基清除机制差异导致结果分化。因此,选择负载浓度为 1.5% 的 GSP 油茶籽油纳米乳液可达到平衡抗氧化活性与成本的共同考虑。

2.7 稳定性分析

2.7.1 离心稳定性 由表 1 可知,负载 GSP 的油茶籽油纳米乳液在 10 000 r/min 下仍无分层或浑浊现象,透光率>95%,表明体系高度均一。油茶籽油纳米乳液采用吐温 80/司盘 80 复配表面活性剂(HLB 值 10.2),形成的界面膜具有高机械强度,有效抵抗离心剪切导致的液滴破坏^[27-28]。由于油茶籽油富含油酸(约 75%),其单不饱和和长链结构可增强油相与表面活性剂烷基链的疏水相互作用,降低奥斯特瓦尔德熟化速率,使界面膜结构更为稳固,从而有效抑制了液滴在离心过程中的沉降或聚集^[18]。

表 1 纳米乳液在不同转速下的离心稳定性

Table 1 Centrifugal stability of nanoemulsions at different rotational speeds			
离心转速/(r·min ⁻¹)	是否分层	是否浑浊	透光率/%
4 000	否	否	100.0
6 000	否	否	99.2
8 000	否	否	97.5
10 000	否	否	96.8

2.7.2 热稳定性 由表 2 可知,经 90℃高温处理后,乳液无分层,透光率>95%,仅轻微下降。这可能因为复配表面活性剂的高界面膜稳定性可抵抗高温引起的液滴热运动增强,且油茶籽油自身耐高温氧化的特性,减少了油相降解对乳液结构的破坏。同时透光率随温度升高呈线性下降,可能与液滴热运动增强导致的轻微聚集有关,但未破坏整体均一性^[29]。

表 2 纳米乳液在不同温度下的热稳定性

Table 2 Thermal stability of nanoemulsions at different temperatures			
温度/℃	是否分层	是否浑浊	透光率/%
50	否	否	99.7
70	否	否	98.5
90	否	否	96.8

2.7.3 低温稳定性 由表 3 可知,该纳米乳液在-4℃下仍无分层或浑浊现象,透光率仅下降 4.2%,表明体系具有较好的冷冻稳定性。透光率下降可能与冰晶形成导致的轻微光散射增强有关。后续研究可通过添加低浓度抗冻剂(如 0.5% 甘油)进一步提升-20℃深冻稳定性,并开展冻融循环试验评估其长期贮藏潜力^[30]。

表 3 纳米乳液在不同温度下的低温稳定性

Table 3 Low temperature stability of nanoemulsions at different temperatures			
温度/℃	是否分层	是否浑浊	透光率/%
4	否	否	98.3
0	否	否	96.5
-4	否	否	95.8

2.7.4 贮藏稳定性 由表 4 可知,负载 GSP 的油茶籽油纳米乳液在贮藏 30 d 内未出现分层或浑浊现象,透光率仅下降 0.7%,表明体系具有优异的长期贮藏稳定性。这是因为热力学稳定的纳米乳液结构、低自由水含量及油茶籽油与 GSP 的抗氧化协同作用,共同抑制了液滴聚集、氧化降解等老化过程。

表4 纳米乳液在不同贮藏时间的贮藏稳定性

Table 4 Storage stability of nanoemulsions at different storage time

时间/ d	是否 分层	是否 浑浊	透光 率/%	时间/ d	是否 分层	是否 浑浊	透光 率/%
0	否	否	100.0	20	否	否	99.7
5	否	否	100.0	25	否	否	99.5
10	否	否	100.0	30	否	否	99.3
15	否	否	99.8				

3 结论

以油茶籽油为原料,采用 Shah 法结合单因素轮换法制备了负载葡萄籽多酚的 W/O 型纳米乳液。通过伪三元相图优化,确定最佳配方为吐温 80—司盘 80(质量比 5:5, HLB 值 10.2)为复合表面活性剂、Km=4 的无水乙醇为助表面活性剂、油相占比 20%,所得乳液粒径均一[(326.5±2.7) nm]、Zeta 电位绝对值高[(46.4±0.2) mV]、PDI 良好(0.238)。低场核磁分析选定 1.5% 为最佳葡萄籽多酚负载浓度,该浓度下乳液对 DPPH 自由基和 ABTS 自由基清除率分别提升至 82.69% 和 71.18%(较空白提高 3.5 倍),并得益于致密界面膜、油茶籽油抗氧化性及多酚—脂质协同作用,负载葡萄籽多酚的纳米乳液展现出卓越的物理稳定性。

构建的油茶籽油纳米乳液体系,从改善多酚类功能性成分应用性能来看,其有效解决了多酚类物质固有问题,显著提升了其在油脂体系中的溶解性与分散性;并减少了多酚受温度、光照等环境因素的影响,提高了其活性保留率与贮藏稳定性,为多酚类成分突破应用瓶颈提供了关键技术支持。从具体的应用领域来看,其在多个领域皆具有发展潜力:在食品保鲜方面,该纳米乳液可作为天然抗氧化剂用于油脂、肉类、果蔬等食品的保鲜处理,延缓其氧化变质,并延长货架期;在功能食品开发中,可作为多酚类活性成分的递送系统,能稳定融入饮料、烘焙食品、乳制品等各类食品中,将多酚类功能成分转化为可工业化应用的添加剂,提升功能性食品的营养与健康价值;在医药领域,该体系具备良好的生物相容性与稳定性,有望作为疏水性药物或天然活性成分的载体,用于改善药物的溶解性、稳定性和靶向释放性能,并可减少药物在贮藏、运输过程中的损耗。

参考文献

- [1] 蒋雨心, 范方宇, 杨晓玲, 等. 葡萄籽提取物/茶多酚对海藻酸钠纳米复合膜性能的影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(13): 108-115.
- JIANG Y X, FAN F Y, YANG X L, et al. Effect of grape seed extract/tea polyphenols on performance of sodium alginate nanocomposite films[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(13): 108-115.

- [2] 周向辉. 葡萄籽提取物营养成分组成及其生物学功能研究进展[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 228-233, 240.
- ZHOU X H. Research progress in nutritional composition and biological function of grape seed extracts[J]. Food & Machinery, 2023, 39(7): 228-233, 240.
- [3] 范利君, 王志鹏, 宋安康, 等. 赤霞珠葡萄籽多酚稳定性和体外生物活性研究[J]. 食品工业科技, 2023, 44(16): 107-115.
- FAN L J, WANG A P, SONG A K, et al. Stability and bioactivity of polyphenols from cabernet sauvignon grape seeds *in vitro*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(16): 107-115.
- [4] SALVIA-TRUJILLO L, SOLIVA-FORTUNY R, ROJAS-GRAÜ M A, et al. Edible nanoemulsions as carriers of active ingredients: a review[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2017, 8: 439-466.
- [5] 蒋晓倩, 张丽亚, 宋爱新, 等. 鼠李糖脂稳定的纳米乳液及其凝胶的构筑和性能研究[J]. 日用化学工业(中英文), 2025, 55(6): 677-686.
- JIANG X Q, ZHANG L Y, SONG X A, et al. Preparation and properties of the nanoemulsions and nanoemulsion gels stabilized with rhamnolipid[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2025, 55(6): 677-686.
- [6] 李东, 张琼, 何新益, 等. 花椒风味油茶籽油制备及挥发性物质分析[J]. 食品与机械, 2023, 39(5): 166-172.
- LI D, ZHANG Q, HE X Y, et al. Preparation and volatile compounds analysis of *Camellia* seed oil with *Zanthoxylum* flavor[J]. Food & Machinery, 2023, 39(5): 166-172.
- [7] 刘晓丽, 黄丹, 文莎莎, 等. 鲜果压榨油茶籽油贮藏稳定性研究[J/OL]. 中国油脂. (2025-01-24) [2025-10-28]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240729>.
- LIU X L, HUANG D, WEN S S, et al. Study on storage stability of fresh fruit pressed camellia seed oil[J/OL]. China Oils and Fats. (2025-01-24) [2025-10-28]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240729>.
- [8] 杨思婕, 方学智, 杜孟浩, 等. 三种制油工艺对油茶籽油品质的影响[J/OL]. 中国油脂. (2025-04-01) [2025-10-28]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240686>.
- YANG S J, FANG X Z, DU M H, et al. Effects of three oil production processes on the quality of *Camellia sinensis* seed oils[J/OL]. China Oils and Fats. (2025-04-01) [2025-10-28]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240686>.
- [9] 潘锦华, 陈峰, 白建平, 等. 超高效液相色谱—大气压化学电离—飞行时间质谱法测定油茶籽油中的 3 种甾醇[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 56-61.
- PAN J H, CHEN F, BAI J P, et al. Determination of three sterols in camellia oleifera seed oil by atmospheric pressure chemical ionization ultra performance liquid chromatography-time of flight mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2023, 39(7): 56-61.
- [10] 刘旭东, 曾文权, 李力, 等. 油茶籽油生物活性成分、风味物质及脂质组成研究进展[J]. 生物质化学工程, 2024, 58(6): 1-13.
- LIU X D, ZENG W Q, LI L, et al. Research progress on the bioactive components, flavor compounds and lipid

- composition of camellia oleifera seed oil[J]. Biomass Chemical Engineering, 2024, 58(6): 1-13.
- [11] 贾孟晓, 李东红, 刘洋, 等. 夏丹散结纳米乳凝胶的制备及其对甲状腺结节的药效评价[J]. 中国医院药学杂志, 2025, 45(13): 1 487-1 497.
- JIA M X, LI D H, LIU Y, et al. Preparation of Xiadan Sanjie nanoemulsion gel and its pharmacodynamics for thyroid nodules[J]. Chinese Journal of Hospital Pharmacy, 2025, 45(13): 1 487-1 497.
- [12] SHARMA A D, CHHABRA R, JAIN P, et al. Preparation, characterization, and biological potential of nanoemulsion from *Rosmarinus officinalis* L. essential oil[J]. BioNanoScience, 2023, 13(4): 1 955-1 975.
- [13] MA Y, LIU X Y, SUN H T, et al. Preparation of flaxseed oil nanoemulsion and its effect on oxidation stability of flaxseed oil and prediction of shelf life[J]. LWT-Food Science and Technology, 2025, 217: 117404.
- [14] DEGRAND L, MICHON C, BOSC V. New insights into the study of the destabilization of oil-in-water emulsions with dextran sulfate provided by the use of light scattering methods [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 848-856.
- [15] KANG Z L, ZOU X L, MENG L, et al. Effects of NaCl and soy protein isolate on the physicochemical, water distribution, and mobility in frankfurters[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021, 56(12): 6 572-6 579.
- [16] 朱式业. 杜仲籽油微乳液的制备及其理化性质研究[D]. 吉首: 吉首大学, 2020: 23-25.
- ZHU S Y. Reparation and physicochemical properties of *Eucommia ulmoides* oliver seed oil-loaded inverse microemulsion[D]. Jishou: Jishou University, 2020: 23-25.
- [17] 乔虹, 高慧, 崔言峰, 等. 文冠果油纳米乳液的制备及其特性表征[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(18): 180-189.
- QIAO H, GAO H, CUI Y F, et al. Preparation and characterization of the nanoemulsion of Xanthoceras sorbifolia Bunge oil[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(18): 180-189.
- [18] 祖亭月. 橡胶籽油水酶法提取及其微乳液制备研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 12-13.
- ZU T Y. Aqueous enzymatic extraction of rubber seed oil and preparation of its microemulsion[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013: 12-13.
- [19] 李杨, 李礼佳, 和铭钰, 等. 大豆亲脂蛋白-一甲基纤维素 W/O/W 乳液稳定性研究[J]. 农业机械学报, 2022, 53(7): 395-403, 434.
- LI Y, LI L J, HE M J, et al. Preparation and stability charaterization of soybean lipophilic protein-methyl cellulose W/O/W emulsion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(7): 395-403, 434.
- [20] 侯克洪, 冯潇, 高成成, 等. 肉桂精油纳米乳液的抑菌性和稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(11): 86-92.
- HOU K H, FENG X, GAO C C, et al. Antibacterial activity and stability of cinnamon essential oil nanoemulsion[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(11): 86-92.
- [21] KOPAČ T, ABRAMI M, GRASSI M, et al. Polysaccharide-based hydrogels crosslink density equation: a rheological and LF-NMR study of polymer-polymer interactions[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 277: 118895.
- [22] CUI H D, MU Z S, XU H Y, et al. Seven sour substances enhancing characteristics and stability of whey protein isolate emulsion and its heat-induced emulsion gel under the non-acid condition[J]. Food Research International, 2024, 192: 114764.
- [23] 王楠, 马燕, 王乐, 等. 基于乳液的植物多酚封装体系及其在食品工业中应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2024, 45(7): 352-359.
- WANG N, MA Y, WANG L, et al. Research progress on plant polyphenols encapsulated by emulsion systems and its application in food industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(7): 352-359.
- [24] LAGUERRE M, VILLENEUVE P, BAYRASY C, et al. From phenolic acids to phenolipids: a strategy to improve antioxidant activity in emulsions and cells[C]// ACS National Meeting & Expositon. Indianapolis: [s.n.], 2013: 246.
- [25] ZHOU X, SHI J, YU N, et al. Casein-grape seed proanthocyanidins complexes stabilized Pickering emulsion gels based on *Lycium Barbarum* seed oil with excellent mechanical properties and oxidation resistance[J]. Food Chemistry, 2025, 468: 142416.
- [26] FANG F, GUAN Z, CAI Y J, et al. Fabrication of cellulose nanofibers/epigallocatechin gallate complexes: insights into structure, antioxidant properties and enhanced emulsion performance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136164.
- [27] 崔悦, 杨棚辉, 李晓丹, 等. 藜麦蛋白 Pickering 乳液替代脂肪对牛肉丸冻融稳定性的影响[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(13): 48-54.
- CUI Y, YANG P H, LI X D, et al. Effect of replacing fat with quinoa protein Pickering emulsion on freeze-thaw stability of beef meatballs[J]. Food Research and Development, 2024, 45(13): 48-54.
- [28] 杨怡霜, 熊厚盛, 解新安, 等. 分子动力学模拟研究不同乳化剂稳定的纳米乳液油/水界面行为[J]. 食品科学, 2024, 45(23): 2 335-2 345.
- YANG Y S, XIONG H S, XIE X A, et al. Molecular dynamics simulation to study the oil/water interfacial behavior of nanoemulsions stabilized by different emulsifiers[J]. Food Science, 2024, 45(23): 2 335-2 345.
- [29] PENG J N, SHI L L, ZHU S Q, et al. Antioxidant Pickering emulsions stabilized by core cross-linked diblock copolymer nanoparticles bearing polyphenol groups[J]. Colloid and Polymer Science, 2025, 303(6): 1 047-1 058.
- [30] 栾惠, 窦少坤, 宗爱珍, 等. 酶-盐离子双向交联对大豆分离蛋白乳液凝胶特性及其负载 VD_3 的影响[J]. 食品科学, 2025, 46(4): 51-59.
- LUAN H, DOU S K, ZONG A Z, et al. Effect of Ca^{2+} -transglutaminase crosslinking on gel characteristics and vitamin D_3 -loading capacity of soy protein isolate emulsion[J]. Food Science, 2025, 46(4): 51-59.