

# 共轭亚油酸乙酯微乳液的制备 及其氧化稳定性的研究

樊莉<sup>1,2,3</sup>, 吾满江·艾力<sup>2,\*</sup>, 杨生荣<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

2. 中国科学院新疆理化技术研究所精细化工工程中心, 新疆 乌鲁木齐 830011;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以二辛基琥珀酸磺酸钠(AOT)为表面活性剂, 短链醇乙醇、正丙醇、正丁醇为助表面活性剂, 对共轭亚油酸乙酯进行了微乳化实验。结果表明, 使用不同结构的醇做助表面活性剂会影响微乳液形成的类型, 而不同的 $K_m$ 值(表面活性剂/助表面活性剂)只影响所形成微乳液的面积。比较了共轭亚油酸乙酯和共轭亚油酸乙酯微乳液的氧化稳定性, 结果证明微乳液的抗氧化能力更好, 向其中增溶进0.1%的VC和0.1%的VE将大大提升产品的氧化稳定性。

**关键词:** 共轭亚油酸乙酯; 微乳液; 氧化稳定性

Study on Preparation and Oxidation Stability of Conjugated Linoleic Acid Ethyl Ester Microemulsion

FAN Li<sup>1,2,3</sup>, WUMANJIANG E-li<sup>2,\*</sup>, YANG Sheng-rong<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Xin jiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The formation conditions and phase behaviors of conjugated linoleic acid ethyl ester (CLAEE) microemulsion were studied. Aerosol-OT (AOT) was used as surfactant, and several short chain alcohols (i. e. ethanol, n-propanol, and n-butanol) were investigated as cosurfactants. The results showed that different structures of alcohols used as surfactants can form different types of microemulsion, but different values of  $K_m$  (surfactant/cosurfactant) can only affect the thus-formed microemulsion area. Comparing the oxidative stability of CLAEE, with that of CLAEE microemulsion sees an outstanding rise, in a better resistance to oxidation of the latter. Hence the practice of adding 0.1% vitamin C (VC) and 0.1% vitamin E (VE) into the CLAEE microemulsion can further increase the oxidative stability of the products.

**Key words** conjugated linoleic acid ethyl ester (CLAEE); microemulsion; oxidation stability

中图分类号: TS225.1; TS201.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)04-0046-04

共轭亚油酸(conjugated linoleic acid, CLA)是含有共轭双键的一系列十八碳二烯酸的混合物<sup>[1]</sup>。1978年, Pariza在研究温度和时间对油煎汉堡包中致变剂的影响时,发现了一种抗突变物质,经证实这种活性物质就是CLA<sup>[2]</sup>。随后的研究中发现了CLA具有一系列令人兴奋的作用,如:抗癌作用<sup>[3-4]</sup>、抗动脉粥样硬化<sup>[5]</sup>、增强机体免疫力<sup>[6]</sup>、调节血糖<sup>[7]</sup>、促进动物生长发育<sup>[8]</sup>等。CLA已经成为保健食品研究领域的又一研究热点。但是游离的CLA稳定性差,易氧化,在贮存和加工过程中

往往会产生一系列的过氧化脂质,不但其原有的生理活性会丧失,而且对人体健康不利<sup>[9]</sup>。因此有必要开发新的剂型和配方以保护CLA的稳定性。

微乳液是一种热力学稳定体系,通常由表面活性剂、助表面活性剂、水相和油相组成,粒径在10~100 nm范围内,具有外观透明、稳定性好、易于制备等优点<sup>[10]</sup>。自微乳液在三次采油领域广泛应用以来,近年来在材料科学、有机化学、生物工程、医学等许多方面引起了越来越多的关注。但是由于食品工业对添加

收稿日期: 2007-04-28

作者简介: 樊莉(1974-),女,博士研究生,研究方向为微乳液在食品化学方面的应用。E-mail: fanli@ms.xjb.ac.cn

\*通讯作者: 吾满江·艾力(1964-),男,研究员,博士,研究方向为有机化学。E-mail: wumj@ms.xjb.ac.cn

剂的卫生 and 安全性要求很高,微乳液在食品工业中的应用受到了很大的限制。组成微乳液体系中常用的中等链长的脂肪醇,由于它们的生理毒性,在食品微乳液中被禁止使用。另外,选用的表面活性剂必须对人体无害,而且其使用量在各国规定的最大允许吞服量以内。因此适合于食品化学中应用的表面活性剂和助表面活性剂的选择范围很小。尽管如此,微乳液的独特性质依然吸引了众多食品化学研究人员的注意。微乳液体系可同时增溶进不同水相和油相,其分散相的粒径细小而均匀,且稳定不分层,在食品加工中有着巨大的应用前景<sup>[11-12]</sup>。

本实验选择共轭亚油酸乙酯(CLAEE)为油相,二辛基琥珀酸磺酸钠(AOT)为表面活性剂,研究助表面活性剂乙醇、正丙醇、正丁醇对形成共轭亚油酸乙酯微乳液的影响。取不同表面活性剂/醇( $K_m=2:1$ 、 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ )制备系统的拟三元相图,以考察 $K_m$ 对微乳形成区域的影响。在微乳相图的基础上,考察了共轭亚油酸乙酯和共轭亚油酸乙酯微乳液的氧化稳定性,以期CLA产品的贮存提供有益的参数依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

原料共轭亚油酸乙酯(其中共轭亚油酸含量 $>90\%$ ,GC-MS测定)自制。

表面活性剂二辛基琥珀酸磺酸钠(AOT,纯度 $>98\%$ ) 上海邦成化工有限公司;(真空干燥箱中 $60^\circ\text{C}$ 下干燥48h,贮存在放有 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的真空干燥器中,使用前未作进一步处理)。乙醇、正丙醇、正丁醇、冰醋酸(分析纯) 西安化学试剂厂;三氯甲烷、硫代硫酸钠(分析纯) 北京化学试剂厂;碘化钾、淀粉(分析纯) 天津化学试剂厂。VE 北京嘉康源科技发展有限公司;VC 河南金成食品添加剂有限公司。

HG303-3A电热恒温培养箱 天津斯泰达仪器有限公司。Mettler AE160型电子天平 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;GC-MS联析仪 PerkinElmer公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 共轭亚油酸乙酯微乳液的制备及拟三元相图的绘制

取10支25ml的比色管编号,精确称量AOT与乙醇、正丙醇、正丁醇按不同的质量比( $K_m=2:1$ 、 $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ )混合均匀,再分别按质量比 $9:1$ 、 $8:2$ 、 $7:3$ 、 $6:4$ 、 $5:5$ 、 $4:6$ 、 $3:7$ 、 $2:8$ 、 $1:9$ 和 $0:10$ 加入共轭亚油酸乙酯。在恒温下电磁搅拌均匀,观察并记录其状态。搅拌下用滴定管开始滴加去离子水,滴定每一组成至透明微乳液形成,记下水的用量,此即为单相微乳液区间的起

点。再缓慢滴加去离子水,体系始终保持低黏度和澄清透明,直到去离子水滴加到一定体积,溶液会出现乳白色半透明状态,即为第二相变点,记录第二相变点时的加水体积,在每次相变时记录所加入水的体积,直到水量饱和,根据实验温度下的密度将水体积换算成质量,求出各点组分的质量分数。

以表面活性剂与助表面活性剂为一组分,同共轭亚油酸乙酯和水作为拟三元相图的三个顶点,每一条边表示相应两组分的比例关系。图中任一点表示各组分的质量百分含量。根据上述滴定终点计算每一组分在体系中的质量百分含量,在相图中找出相应的点,以曲线连绘而成。

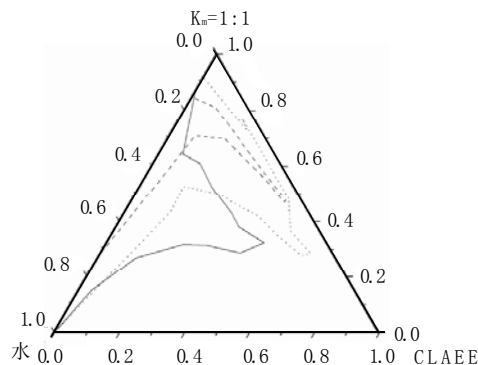
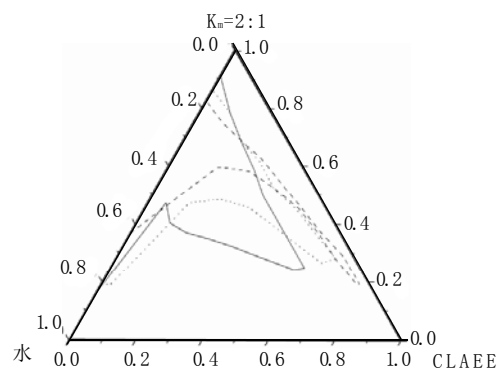
#### 1.2.2 氧化稳定性的测定

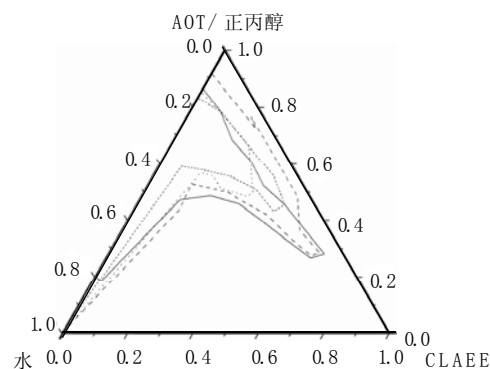
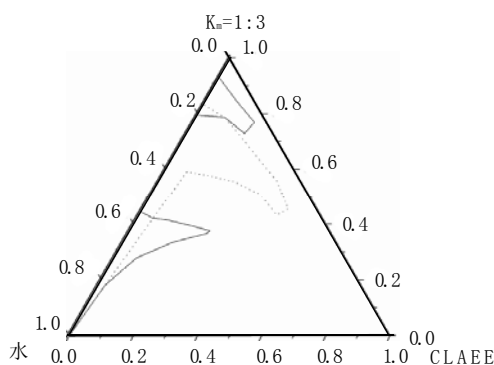
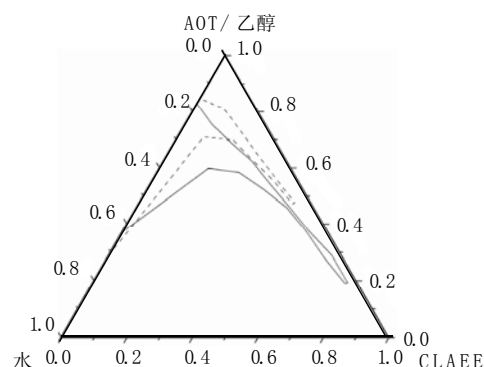
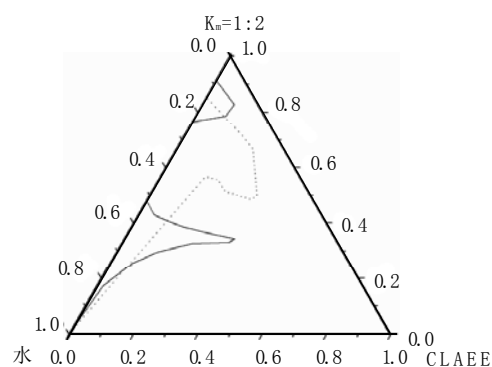
在相图中选择合适的点,分别配制油包水型共轭亚油酸乙酯微乳液和水包油型共轭亚油酸乙酯微乳液,并在其中增溶进 $0.1\%$  VC和 $0.1\%$  VE,与对照样一起置于 $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中加速氧化,定时取样,处理后测定其过氧化值。

## 2 结果与分析

### 2.1 AOT/醇/共轭亚油酸乙酯/水体系微乳液的相行为

#### 2.1.1 醇对共轭亚油酸乙酯微乳液的影响





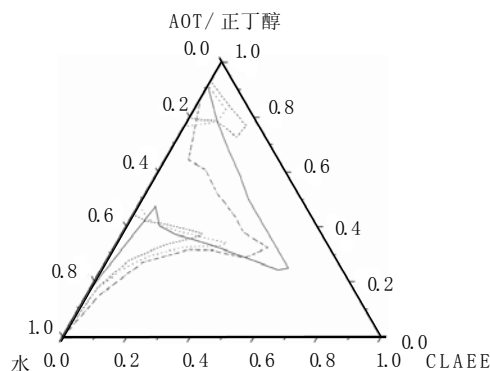
(—): 乙醇 (---): 正丙醇 (- -): 正丁醇。

图1 AOT/醇/水/CLAEE体系的拟三元相图

Fig.1 Pseudoternary phase diagrams of CLAEE/AOT / alcohol / water system

在使用离子型表面活性剂的微乳液体系中, 仅有表面活性剂无法形成微乳液, 必须有助表面活性剂的参与才能形成微乳液。考虑到中链醇对人体有毒害, 所以本实验仅考虑了乙醇和非药用正丙醇、正丁醇作助表面活性剂时的影响, 在室温下观察所形成的相图。由图可见, 不同的醇使体系的相行为不同, 特别是微乳区的类型和面积出现差异。乙醇只能形成W/O型微乳液区, 且面积较小, 在 $K_m \leq 1:2$ 时则不能形成单相微乳液区。正丙醇的微乳液区是由水顶角周围的O/W型微乳液区和AOT/醇顶角周围的W/O型微乳液区过渡的连续区域, 面积较大。正丁醇在 $K_m \geq 1$ 时形成连续的区域, 在 $K_m = 1:2$ 时出现两个相互不连续的微乳液区域。由此可见, 在相同的 $K_m$ 值时, 正丙醇和正丁醇可以得到较大的微乳液区, 这说明正丙醇和正丁醇为助表面活性剂和二辛基琥珀酸磺酸钠复配有较合适的HLB值, 可以形成更稳定的微乳液区。根据Bansal V K<sup>[13]</sup>等人的理论, 获得单相区所需浓度最低的醇链长为3.08, 并且这一链长正好对应于三相区的中心。因此, 链长为3.08的醇其R(亲水亲油性比)为1, 即C<sub>3</sub>或C<sub>4</sub>的醇其亲水亲油性达到平衡, 也就是说此时所能获得的微乳区面积最大。

## 2.1.2 $K_m$ 值对共轭亚油酸乙酯微乳液的影响



(-):  $K_m = 2:1$ ; (- -):  $K_m = 1:1$ ; (---):  $K_m = 1:2$ ; (---):  $K_m = 1:3$ 。

图2 AOT/醇/水/CLAEE体系的拟三元相图

Fig.2 Pseudoternary phase diagrams of CLAEE/AOT / alcohol / water system

$K_m$ 对形成微乳液也有很大的影响。由图2可见,  $K_m$ 值越大越容易形成较大面积的微乳液区, 对于相同的醇形成的微乳液的类型是相似的。对于乙醇体系,  $K_m \leq 1:2$ 将不能形成单相微乳液区。对于正丙醇体系, 虽然随着 $K_m$ 值的减小微乳液区面积也减少, 但这并不影响其微乳液区的形状, 即所形成的微乳液类型不发生改变。对于正丁醇体系,  $K_m$ 值较大时可以形成大面积的微乳液区, 类型由O/W型到双连续型到W/O型, 而当 $K_m \leq 1:2$ 时微乳液区分隔成两部分, 一部分为W/O型, 一部分为O/W型。这是因为正丁醇碳链较长, 在AOT

浓度较小的时候,与AOT和共轭亚油酸乙酯分子形成有序的排列,即形成液晶相,将体系微乳区分为O/W和W/O两部分。这表明不同的醇可以形成不同类型的微乳液,而对于相同的醇, $K_m$ 只影响所形成的微乳液区面积的大小,对微乳液的类型影响不大。

## 2.2 共轭亚油酸乙酯微乳液的氧化稳定性

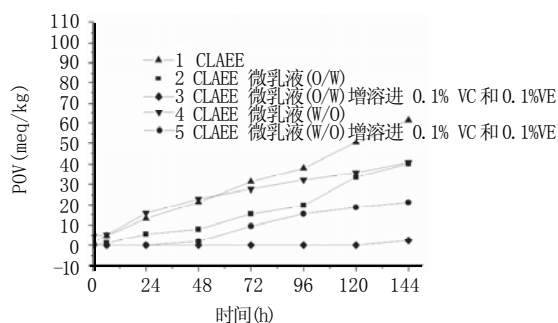


图3 样品过氧化值随时间的变化曲线(烘箱温度:  $65 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Fig.3 Value of POV at different time ( $65 \pm 1^\circ\text{C}$ )

游离的CLA在空气中很容易氧化,为了维持其稳定性,科研人员尝试了许多种方法,如添加抗氧化剂、灌装成胶丸、微胶囊化<sup>[14]</sup>等。而以微乳液来提高其抗氧化性也是一种有益的尝试。由图中可以看出,不加任何保护的共轭亚油酸乙酯氧化稳定性较差,在 $65^\circ\text{C}$ 的烘箱内过氧化值上升的很快,144h时达到了61.3 meq/kg。把共轭亚油酸乙酯配制成微乳液后,其氧化速度显著减慢。对于W/O型微乳液,在开始48h以内其氧化速度稍快于共轭亚油酸乙酯,但是随着时间的推移,样品的氧化速度开始减慢。对于O/W型微乳液,因为共轭亚油酸乙酯分子处于内核,其氧化速度大大减慢。实验中分别在W/O型微乳液和O/W型微乳液中增溶进0.1%VC和0.1%VE则更进一步提高了产品的氧化稳定性,后者在实验条件下几乎无法测出其过氧化值。结果表明共轭亚油酸乙酯微乳液的氧化稳定性比共轭亚油酸乙酯要好,O/W型微乳液比W/O型微乳液氧化稳定性好,在微乳液中增溶进水溶性的VC和油溶性的VE以后其抗氧化性的效果更好。这主要是因为微乳液体系中,共轭亚油酸乙酯在表面活性剂的作用下聚集成小胶束,减少了和氧的接触,起到了保护作用。尤其是在微乳液体系中可以很容易的增溶进水溶性的VC和油溶性的VE,这两种物质都具有很好的抗氧化性,并且对人体无毒害作用,非常适于应用在食品工业中。总之,烘箱法的检测结果表明,不论是哪种微乳液类型,均有很好的氧化稳定性,相比较而言O/W型微乳液的氧化稳定性尤其好,加入适量的VC和VE则会更利于产品的贮存,并增加其营养。

## 3 结论

3.1 在AOT/醇/共轭亚油酸乙酯/水体系中,正丙醇和正丁醇在本实验所取 $K_m$ 值范围内均能形成大面积的单相微乳液,乙醇在 $K_m \leq 1:2$ 时则不能形成单相微乳液。在微乳液形成过程中,醇分子结构的作用主要决定于醇分子中主链的碳原子数。醇结构不同可以形成不同类型的微乳液,醇链长越小越易于形成W/O型微乳液,而 $K_m$ 值不同仅影响其所形成的微乳液的面积。

3.2 共轭亚油酸乙酯配成微乳液后其氧化稳定性明显提高,O/W型微乳液比W/O型微乳液有更好的氧化稳定性,向其中增溶进水溶性的VC和油溶性的VE可明显提高体系的氧化稳定性。

3.3 微乳液制备工艺设备简单易行,选择合适的配方,在室温下就能得到理想的微乳液,这大大提高了其应用范围。同时本实验结果也可以对其他长链不饱和脂肪酸的抗氧化提供指导作用。

## 参考文献:

- [1] YURAWECZ M P, MOSSOBA M M, KRAMER J K G, et al. Advances in conjugated linoleic acid research[M]. Volume 1 Champaign, IL USA: AOCS Press, 1999.
- [2] PARIZA M W. Conjugated linoleic acid, a newly recognized nutrient[J]. Chem Ind, 1997(12): 464-466.
- [3] IP C, SINGH M, THOMPSON H J, et al. Conjugated linoleic acid suppresses mammary carcinogenesis and proliferative activity of the mammary gland in the rat[J]. Cancer Res, 1994, 54(3): 1212-1215.
- [4] SHULTZ T D, CHEW B O, SEAMAN W R, et al. Inhibitory effect of conjugated dienoic derivatives of linoleic acid and beta-carotene on the *in vitro* growth of human cancer cells[J]. Cancer Lett (Netherlands), 1992, 63(2): 125-133.
- [5] LEE K N, KRITCHERSKY D, PARIZA M W. Conjugated linoleic acid atherosclerosis in rabbits[J]. Atherosclerosis (Ireland), 1994, 108(1): 19-25.
- [6] MILLER C C, PARK Y, PARIZA M W, et al. Feeding conjugated linoleic acid to animals partially overcomes catabolic responses due to endotoxin injection[J]. Bophys Commun, 1994, 198: 1107-1112.
- [7] INOUE M, HASHIMOTO H, MIO T, et al. Levels of lipid peroxidation product and glycated hemoglobin A(1) C in the erythrocytes of diabetic patients[J]. Clin Chem Acta, 1998, 276: 163-172.
- [8] CHIN S F, STORKSON J M, ALBRIGHT K J, et al. Conjugated linoleic acid is a growth factor for rats as shown by enhanced weight gain and improved feed efficiency[J]. J Nutr, 1994, 124: 2344-2349.
- [9] YANG L, LEUNG L K, HUANG Y, et al. Oxidative stability of conjugated linoleic acid isomers[J]. J Agri Food Chem, 2000, 48: 3072-3076.
- [10] PAUL B K, MOULIK S P, MICROEMULSIONS: an overview[J]. J Disp Sci Technol, 1997, 18(4): 301-367.
- [11] GARTI N, ASERIN A, FANUN M. Non-ionic sucrose esters microemulsions for food applications. Part I. Water solubilization[J]. Colloids and Surfaces A, 2000, 164: 27-38.
- [12] GARTI N. Microemulsions as microreactors for food applications[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2003(8): 197-211.
- [13] BANSAL V K, O'CONNELL J P, SHAH D O. Influence of alkyl chain length compatibility on microemulsion structure and solubilization[J]. Colloid Interface Sci, 1980, 75(2): 462-475.
- [14] JIMENEZ M, GARCIA H S, BERISTAIN C I. Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid[J]. Eur Food Res Technol, 2004, 219(6): 588-592.