

番茄红素微乳液制备及降解动力学研究

马永强, 黎晨晨, 王鑫, 王艺琦

(哈尔滨商业大学 食品工程学院 省谷物资源与谷物加工重点实验室, 哈尔滨 150076)

摘要: **目的** 设计一种包埋手段, 最大限度地提高番茄红素的稳定性, 延缓番茄红素降解速率, 从而扩大番茄红素的应用。**方法** 以番茄红素晶体为目标芯材, 利用伪三元相图获得番茄红素微乳液的最佳配方。利用光降解和热降解动力学模型, 探究番茄红素晶体包埋前后的光、热稳定性。**结果** 制备番茄红素微乳液的最佳配方: 油相为乙酸乙酯, 表面活性剂为吐温 60, 助表面活性剂为无水乙醇, 表面活性剂与助表面活性剂之比 (K_m) 为 2 : 1, 此时形成的微乳面积最大为 53.05%。番茄红素微乳液中番茄红素的质量浓度为 352.90 $\mu\text{g/mL}$, 平均粒径为 13.22 nm, 聚合物分散性指数 (PDI) 为 0.054 8, 其构相为 O/W 型微乳液。制备的番茄红素微乳液具有良好离心稳定性和贮藏稳定性。在不同光照时间和温度处理下, 其降解均符合一级降解动力学规律, 且微乳中番茄红素降解速率小于番茄红素晶体降解速率。**结论** 番茄红素被微乳液包埋后提高了水溶性、稳定性, 同时能够有效延缓番茄红素晶体的光降解和热降解速率, 对番茄红素起到保护作用。

关键词: 番茄红素晶体; 微乳液; 伪三元相图; 降解动力学

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)05-0139-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.018

Preparation and Degradation Kinetics of Lycopene Microemulsion

MA Yong-qiang, LI Chen-chen, WANG Xin, WANG Yi-qi

(Key Laboratory of Grain Resources and Grain Processing, School of Food Engineering,
Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

ABSTRACT: The work aims to design an encapsulation technique to improve the stability of lycopene to the maximum extent and delay the degradation rate of lycopene, thus expanding the application of lycopene. With lycopene crystal as the target core material, the optimal formula of lycopene microemulsion was obtained by pseudo-ternary phase diagram. The light and thermal stability of lycopene before and after encapsulation was investigated by the kinetic model of photodegradation and thermal degradation. The optimal formula of lycopene microemulsion was as follows: ethyl acetate as oil phase, Tween 60 as surfactant, anhydrous ethanol as cosurfactant, and ratio of surfactant to cosurfactant (K_m) as 2 : 1. Under this condition, the maximum microemulsion area was 53.05%, the content of lycopene in lycopene microemulsion was 352.90 $\mu\text{g/mL}$, the average particle size was 13.22 nm, the PDI was 0.054 8, and O/W microemulsion was obtained which had good centrifugal stability and storage stability. After illumination for different time and treatments at different temperature, the degradation of lycopene conformed to the first-order degradation kinetics and the degradation rate of lycopene in microemulsion was lower than that of lycopene crystal. The water solubility and stability of lycopene encapsulated in microemulsion is improved, and the encapsulation can effectively delay the light and thermal degradation rate of

收稿日期: 2022-05-05

基金项目: 哈尔滨商业大学研究生创新科研基金项目 (YJSCX2019-566HSD)

作者简介: 马永强 (1963—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为农产品加工与贮藏。

通信作者: 黎晨晨 (1984—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农产品加工与贮藏。

lycopene crystal, thus protecting the lycopene.

KEY WORDS: lycopene crystal; microemulsion; pseudo-ternary phase diagram; degradation kinetics

番茄红素 ($C_{40}H_{56}$) 是类胡萝卜素家族的重要成员之一^[1], 是一种不稳定的脂溶性天然色素^[2], 广泛存在于蔬菜、水果、水生生物、藻类及微生物中。番茄红素在结构上具有大量的共轭和非共轭不饱和双键^[3], 其稳定性较差, 在储存、运输和加工过程中极易受到光、氧、热、金属离子等环境因素影响而被降解^[4-6], 导致其生物可及性降低, 限制了其在实际中的应用。如何提高番茄红素的水溶性、稳定性, 延缓其降解速率一直是研究的关键问题。Dhakane-Lad 等^[7]研究红葡萄柚中的番茄红素的稳定性, 结果表明贮藏温度越高, 番茄红素降解速度越快。有研究发现^[8], 经过包埋处理的番茄红素稳定性明显高于游离番茄红素。利用包埋技术可以将生物活性物质封装在壁材内, 避免他们受外界环境(光、氧气、热)等有害因素的干扰。

为了扩大番茄红素的应用, 人们设计了多种包埋技术, 以期最大限度地提高番茄红素的水溶性和稳定性。目前, 为番茄红素设计的递送系统主要包括纳米颗粒^[9]、纳米脂质体^[10]、微乳液^[11-12]和水凝胶^[13]等。在这些系统中, 微乳液 (Micro Emulsion, ME) 是一种特别有效的输送系统, 已被广泛应用于生物活性成分包埋并受到了越来越多的关注。

番茄红素的高不饱和双键结构导致其稳定差, 而没有介质保护的游离番茄红素, 在自然条件下更容易被氧化降解, 导致其色泽损失、产生异味, 生物活性丧失。国内外研究报道了番茄红素降解主要受光照和热处理的影响^[14-15]。目前, 番茄红素微乳液的研究多集中于制备工艺及性质方面研究^[16], 对探究包埋前后番茄红素的光热降解动力学报道较少。本研究以番茄红素晶体为目标芯材制备了番茄红素微乳液, 通过伪三元相图确定了油相、表面活性剂、表面活性剂与助表面活性剂之比 (K_m) 的最佳配方。分析影响番茄红素及其微乳液稳定性的因素, 研究了二者的光降解和热降解动力学规律, 观察微乳体系对番茄红素的保护作用。探讨包埋前后番茄红素的光热降解机制, 对番茄红素在学术理论研究和生产加工方面都提供一定理论参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 番茄红素晶体 (纯度>80%), 宝鸡市森瑞生物化工有限公司; 吐温 20、吐温 40、吐温 60、辛酸甘油三酯、油酸乙酯、丁酸乙酯 (分析纯), 天津基准化学试剂有限公司; 石油醚、乙酸乙酯、无

水乙醇 (分析纯), 山东富商化工有限公司; 曲拉通 X-100、聚氧乙烯蓖麻油 EL20 (分析纯), 天津市天力化学试剂有限公司; 食用大豆油 (食品级) 超市自购。

主要仪器: SHZ-DIII 型循环水式真空泵, 西安太康生物科技有限公司; 电热鼓风干燥箱, 上海福絮实验仪器设备厂; HJ-3 数频恒温磁力搅拌器, 西安宋南石化设备厂; TGL-16G 台式高速离心机, 上海浦东物理光学仪器厂; Nano-ZS90 激光粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司; 电导率仪 DDS-11A, 上海仪电科学仪器股份有限公司; 722 可见分光光度计, NR200 便携式色差仪, 上海元析仪器有限公司; 氙灯, 500 W, 北京中教金源有限公司。

1.2 方法

1.2.1 番茄红素微乳液配方的筛选

1.2.1.1 番茄红素油相的筛选

选取油酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、辛酸甘油三酯及食用大豆油作为油相。在密封避光容器内加入适量的油相, 室温 (25 °C) 下将番茄红素晶体溶于油相, 并保证油相中始终有固体颗粒存在, 磁力搅拌过夜使其充分溶解, 高速离心 (13 000 r/min, 10 min) 后将上层清液过 0.45 μm 滤膜, 按 1.2.3.1 节方法计算番茄红素的溶解度, 每种油相平行测定 3 次。

1.2.1.2 空白微乳液配方筛选及伪三元相图构建

采用加水滴定法制备空白微乳^[17]。选取亲水亲油值 (HLB) 不同的非离子表面活性剂 Tween 20、Tween 40、Tween 60、聚氧乙烯蓖麻油 EL20、曲拉通 X-100, 准确称量一定质量于广口瓶中, 按照质量比 (1:1、2:1、3:1、4:1、5:1) 加入无水乙醇 (助表面活性剂), 磁力搅拌 30 min 得到混合表面活性剂 (Smix)。按照质量比为 1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1 称量混合表面活性剂与油相, 振荡使其混合均匀。在磁力搅拌下逐渐滴加水相, 恒温水浴条件下 (25 °C) 搅拌混合均匀, 记录转变时的加水相量。利用 Origin 2021 软件绘制对应的伪三元相图, AUTO CAD 软件计算比较微乳区面积大小。

1.2.2 空白微乳液构型鉴定

利用微乳液电导率变化确定空白微乳液构型, 具体方法^[18]如下: 配制 Smix 和油相的混合物, 在 30 °C 条件下快速搅拌均匀, 逐滴滴加水相, 每次滴加并充分搅拌后再读数, 绘出电导率随含水量 (ω) 变化的曲线。

1.2.3 番茄红素微乳液的制备及粒径的测定

1.2.3.1 番茄红素含量的测定

参考韩春然等^[19]的方法, 量取一定体积的番茄红

素微乳液与提取液 ($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{丙酮}}:V_{\text{无水乙醇}}=1:1:1$) 混合, 超声破乳, 取上清液旋蒸至干, 用石油醚 (含体积分数为 2% 的二氯甲烷) 定容至 50 mL, 溶液经紫外全波长扫描确定在 503 nm 处测定吸光度值。番茄红素质量浓度按以式 (1) 计算。

$$C = \frac{A \times 5}{E_{1\text{cm}}^{1\%} \times 100} \quad (1)$$

式中: C 为番茄红素质量浓度, g/mL; A 为溶液在 503 nm 处吸光度; $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 为番茄红素在石油醚 (含体积分数为 2% 的二氯甲烷) 中的消光系数为 3 087 mL/g。

1.2.3.2 负载番茄红素微乳液的制备

精确称取适量番茄红素溶于油相中, 避光充氮漩涡 5 min 混匀, 得番茄红素油相。按照优化的微乳配方, 取番茄红素油相和 Smix 按照 1:9~9:1 的质量比混合, 参照 1.2.1.2 节方法制备并绘制番茄红素微乳伪三元相图, 考察番茄红素加入是否对伪三元相图的产生影响。取番茄红素油相 (占比 5%) 和 Smix (占比 20%) 低速磁力搅拌 0.5 h 混匀。用注射器滴加去离子水 (占比 75%), 低速磁力搅拌 24 h 后离心 (13 000 r/min、10 min) 除去未负载的番茄红素, 过 0.45 μm 滤膜, 参照 1.2.3.1 节方法测定微乳中番茄红素含量。

1.2.3.3 番茄红素微乳液粒径的测定

按照 1:100 比例稀释番茄红素微乳样品, 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下测定样品粒径及多分散指数 (PDI)。

1.2.4 番茄红素微乳液稳定性考察

1.2.4.1 离心稳定性考察

不同转速条件下, 将番茄红素微乳液离心 30 min, 测定粒径及 PDI 值, 并观察微乳液状态。

1.2.4.2 温度稳定性考察

将适量番茄红素微乳液放置在恒温 (30 $^{\circ}\text{C}$) 水浴磁力搅拌器平衡 10 min。温度每升高 10 $^{\circ}\text{C}$ 观察微乳液状态, 记录番茄红素微乳液相转变点。

1.2.4.3 贮藏稳定性考察

将番茄红素微乳液置于室温避光下储存 90 d, 按照 1.2.3.1 节方法定期测定番茄红素保留率。

1.2.5 番茄红素微乳液降解动力学研究

1.2.5.1 色度的测定

利用便携色度仪平行测定各样品 3 次, 结果取平均值。

1.2.5.2 样品光处理

将样品在避光充 N_2 条件下置于光反应瓶 (内层为反应溶液, 外层通冷却水) 中磁力搅拌, 利用 500 W 长弧氙灯模拟太阳光光源对样品进行光照处理。光照距离液面 30 cm, 光照时间为 6 h, 每间隔 1 h 抽取反应液样品 10 mL, 以 8 000 r/min 转速离心 15 min, 取上清液, 测定番茄红素含量及色度。整个测定过程需避光进行。

1.2.5.3 样品热处理

根据温度稳定性实验结果, 选取热处理温度分别为 50、70 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 。在避光条件下, 将具塞试管中样品分别放在 3 个温度条件下加热 6 h, 每间隔 1 h 抽取样品并放在冰浴中终止热反应, 以 8 000 r/min 转速离心 15 min, 取上清液, 测定番茄红素含量及色度。整个测定过程需避光进行。

1.2.5.4 降解动力学模型参数

番茄红素光降解和热降解均符合一级反应动力学模型^[6, 20], 则番茄红素的降解速率常数 k 、半衰期 $t_{1/2}$ 和 $t_{90\%}$ 可通过式 (2) — (4) 计算得出。

$$k = -\frac{\ln(C/C_0)}{t} \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0.5}{k} \quad (3)$$

$$t_{90\%} = \frac{\ln 10}{k} \quad (4)$$

式中: k 为一级反应降解速率常数, h^{-1} ; C 为加热或光照 t 时间的番茄红素含量, $\mu\text{g/g}$; C_0 为番茄红素初始含量, $\mu\text{g/g}$; t 为光照或加热时间, h; $t_{1/2}$ 为半衰期, 番茄红素降解 50% 后所需时间, h; $t_{90\%}$ 为番茄红素降解 90% 后所需时间, h。

一级反应动力学模型也可以表达番茄红素色泽的光降解和热降解^[21]。番茄红素为红色晶体, 可以用 Hunter a^* 值对番茄红素光和热处理过程中色泽降解进行表征。其色泽降解速率常数 k 可通过式 (5) 计算得出。

$$k = -\frac{\ln(a^*/a_0^*)}{t} \quad (5)$$

式中: a^* 为光或热降解 t 时间后样品色度; a_0^* 为样品的初始色度。

反应活化能 (E_a)、温度系数 (Q_{10}) 以及 θ 值可以确定番茄红素降解过程对温度的依赖性, 分别可通过式 (6) — (8) 计算得出。

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

$$Q_{10} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{10/(T_1-T_2)} \quad (7)$$

$$T = -\theta \lg t_{1/2} + b \quad (8)$$

式中: k 为一级反应降解速率常数, h^{-1} ; k_0 为频率常数, h^{-1} ; E_a 为反应活化能, kJ/mol; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K; Q_{10} 为温度系数, 代表每升高 10 $^{\circ}\text{C}$ 反应速率常数增大的比例; k_1 和 k_2 分别为 T_1 和 T_2 时对应的降解反应速率常数; θ 为半衰期 $t_{1/2}$ 变化 10 倍所需的变化温度, $^{\circ}\text{C}$, 对公式作线性回归, 直线斜率即为 θ 值。

1.3 数据处理

实验结果测定均重复 3 次, 以均数 $\pm$ 标准差表示, 采用 SPSS 26.0、Origin 2021 等软件对数据进行分析并作图。

2 结果与分析

2.1 番茄红素微乳液的配方的确定

2.1.1 基于番茄红素溶解性的油相选择

溶解度是选择油相的重要指标,溶解能力强的油相可有效提高微乳单位体积载药量。实验选择油相要基于番茄红素在油相的溶解能力和形成微乳能力两方面考虑。选用植物油(大豆油)、脂肪酸(辛癸酸甘油三酯)、酯类(油酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯)作为油相,测定番茄红素在油相中的溶解性。由实验结果可知番茄红素在油相溶解度从大到小排序为乙酸乙酯(12.43 mg/mL)、丁酸乙酯(9.72 mg/mL)、辛癸酸甘油三酯(6.80 mg/mL)、油酸乙酯(6.56 mg/mL)、豆油(4.21 mg/mL)。该结果说明番茄红素在成分单一、分子量较小的酯类油相中有较好的溶解度,相反在成分复杂、分子量较大的植物油中溶解度偏低。

2.1.2 空白微乳液油相的选择

根据溶解性结果对已选油相做了排序,但是油相自身的结构性质对形成微乳面积大小有重要影响。油相影响微乳形成的主要因素是其分子大小以及碳链长短。本试验固定混合表面活性剂 Tween 40 与无水乙醇的质量比为 2:1,再与油相混合制备微乳液,根据三相图中形成微乳区域面积(ME区)比较油相形成微乳的能力,结果见图1。可见油相形成微乳能力从大到小排序为乙酸乙酯(49.28%)、丁酸乙酯(45.11%)、油酸乙酯(41.56%)、辛癸酸甘油三酯(33.65%)、大豆油(28.59%)。乙酸乙酯为小分子油相,碳链短且极性相对较大,有一定的亲水性,其作用更接近于助表面活性剂,容易与亲水性混合表面活性剂互相渗透,因此形成的ME区最大;相反豆油分子体积较大且极性最小,不能充分渗透

到界面膜中,故形成的ME区最小^[22]。综合上述结果选择乙酸乙酯为油相,该结果与付婷婷^[23]的结论相似。

2.1.3 空白微乳液表面活性剂的选择

同类别的表面活性剂由于亲水或疏水链长的变化,其亲水亲油平衡性发生改变,具有不同的HLB值,因而在微乳形成过程中表现出不同的乳化能力^[24]。选择疏水链长的Tween 20/40/60、亲水链长的聚氧乙烯蓖麻油EL20和曲拉通X-100表面活性剂构建微乳三相图,结果见图2。可见,微乳区面积从大到小为Tween 60(52.72%)、Tween 40(49.28%)、Tween 20(46.91%)、曲拉通X-100(42.05%)、聚氧乙烯蓖麻油EL20(39.36%)。因为在微乳形成过程中,吐温类表面活性剂会随疏水链长的增加HLB值降低,所以微乳的面积会逐渐增大。亲水链长的表面活性剂对HLB的改变能力小于疏水链长的表面活性剂对HLB的改变能力,因此,亲水链长的表面活性剂形成微乳的面积小于吐温类表面活性剂形成微乳的面积,此结论与徐文婷^[24]的研究结论一致。

2.1.4 空白微乳液表面活性剂与助表面活性剂之比的确定

选用Tween 60作为表面活性剂与无水乙醇按不同质量比(K_m)混合得到混合表面活性剂。 K_m 值不同形成微乳区的面积也不同,具体变化见图3。可见,随着 K_m 值的增加,微乳的面积呈先增加后减少的趋势。不同的 K_m 值形成微乳液面积从大到小顺序依次为: $K_m=2$ (53.05%)、 $K_m=3$ (49.46%)、 $K_m=4$ (47.63%)、 $K_m=5$ (42.24%)、 $K_m=1$ (35.95%),当 K_m 从1增加到2时,微乳面积增加了17.1%, K_m 从2增加到5时,微乳面积又减少了10.81%,这表明过多的表面活性剂使得微乳乳滴之间的距离过近容易发生碰撞而合并,不利于乳液稳定,导致微乳面积减少,所以选择最佳的比例为 $K_m=2$ 。

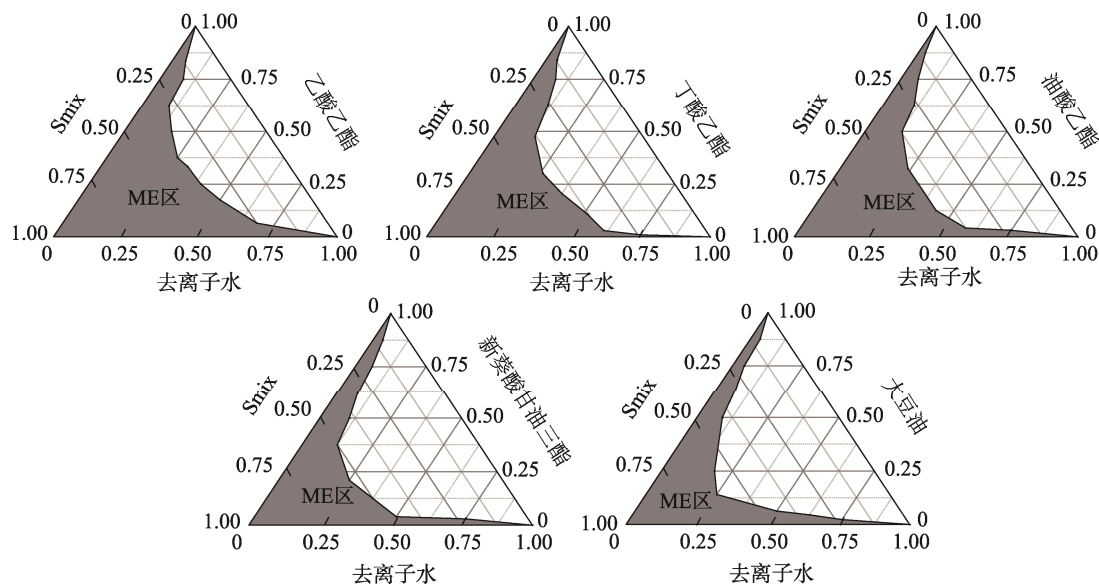


图1 不同油相形成微乳的面积

Fig.1 Area of microemulsion formed by different oil phases

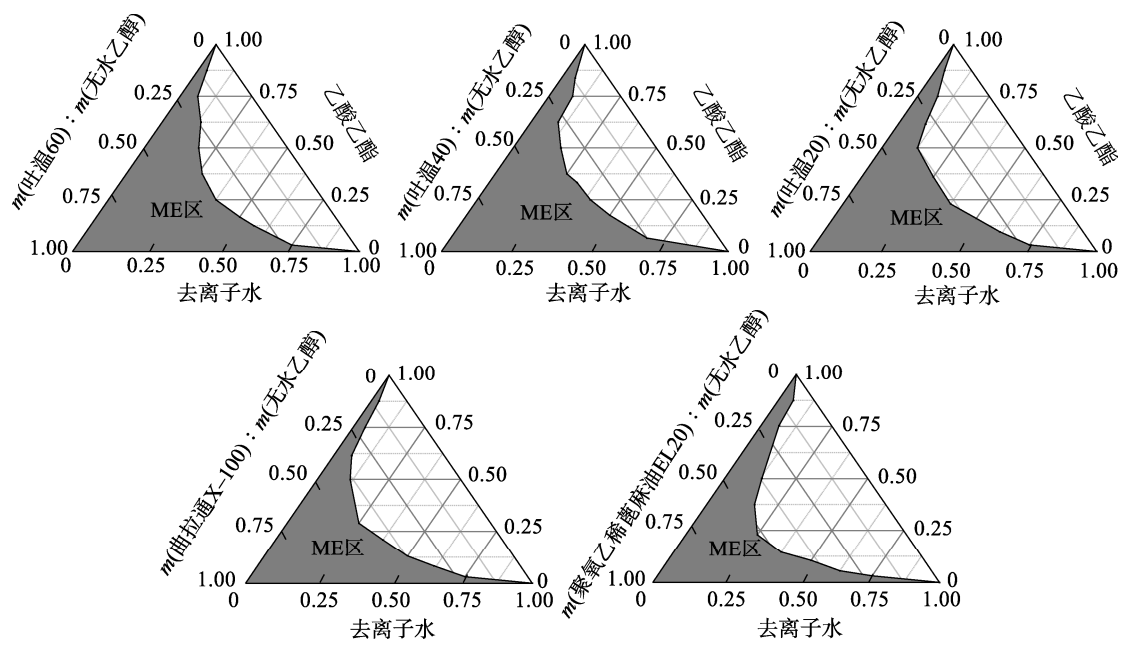


图 2 不同表面活性剂形成微乳的面积
Fig.2 Area of microemulsion formed by different surfactants

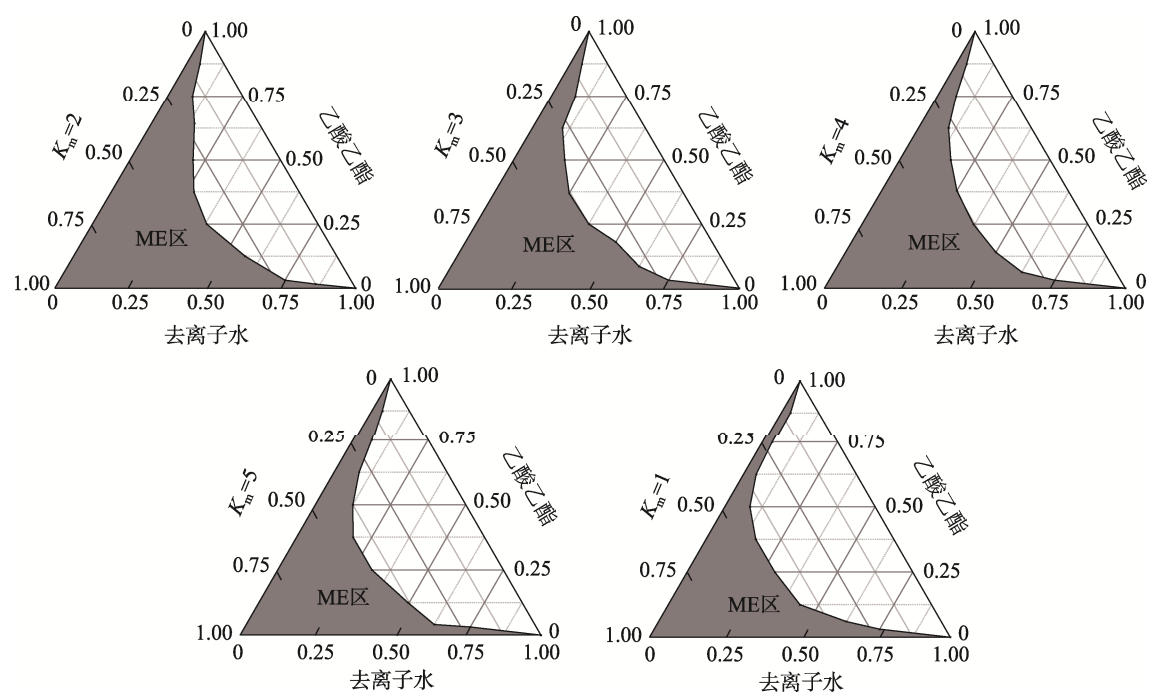


图 3 表面活性剂与助表面活性剂之比形成微乳的面积
Fig.3 Area of microemulsion formed by the ratio of surfactant to cosurfactant

2.2 空白微乳液构型鉴定

微乳液电导率可在某种程度上反映微乳液的结构,初步判断微乳类型。由图 4 可知,微乳液电导率达到最大值(对应含水量 ω_c 为 66%)之前有 3 个变化阶段,含水量在 0%~25% (ω_a) 是电导率缓慢增加的阶段,这个阶段水为非连续相油为连续相,因此电导率较低,属 W/O 型区域。含水量在 25%~51% (ω_b) 时,为电导率快速增加阶段,此时含水量逐渐

增加,电导性强的水滴相互接触成为电导链,所以随含水量增加体系电导率直线上升,此区域也属 W/O 型。含水量在 51%~66% (ω_c) 时,电导率增加变缓并达到最大值,溶液处于油和水皆为局部连续相的一种过渡态中间结构,微乳液逐步由 W/O 型向 O/W 型转变,此区域为双连续型微乳区。当含水量大于 66% 时,形成 O/W 型微乳液,随含水量的增加微乳体系的导电胶束粒子浓度降低,使得电导率下降,可根据图 4 判断微乳液的构型^[25]。

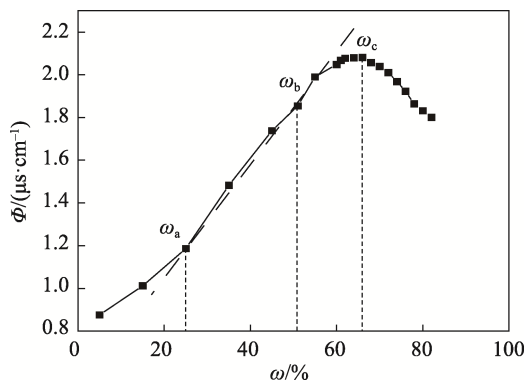


图4 微乳电导率随含水量 ω 变化
Fig.4 Relationship between microemulsion conductivity and water content ω

2.3 番茄红素微乳液中番茄红素含量及粒径测定结果

图5是负载番茄红素微乳的伪三元相图(微乳面积为52.58%),与空白微乳最优配方伪三元相图(见图3,微乳面积为53.05%)比较无显著差异,说明番茄红素对微乳面积形成无明显影响,此结果与郭云亮^[17]的研究结果一致。测得微乳液中番茄红素质量浓度为352.90 $\mu\text{g/mL}$,微乳液平均粒径为13.22 nm, PDI为0.0548,属于纳米乳级别(如图6所示)。

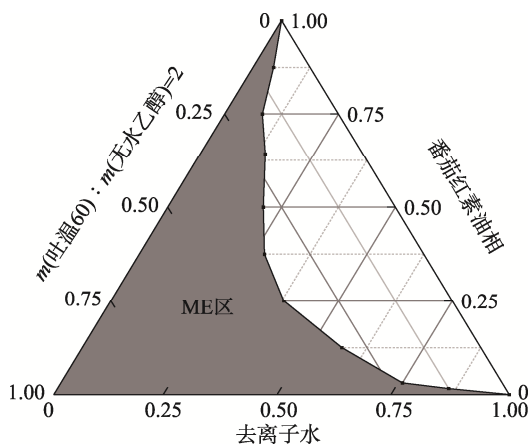


图5 负载番茄红素微乳伪三元相图
Fig.5 Pseudo-ternary phase diagram of lycopene-loaded microemulsion

2.4 番茄红素微乳的稳定性考察分析

2.4.1 离心稳定性分析

微乳液具有良好的热力学稳定性,表现为高速离心不分层。由表1可知,在不同离心转速下,番茄红素微乳表现出离心不分层,无沉淀析出,粒径大小基本无变化,表明该样品具有良好的离心稳定性。

2.4.2 番茄红素微乳液温度稳定性分析

许多天然色素具有热不稳定性。由图7可知,温度的升高导致番茄红素晶体迅速降解,而番茄红素微乳液在温度小于60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,则保持较好的稳定,继

续升高温度,微乳液中的番茄红素也降解迅速,且表现出粒径逐渐增大,微乳液由澄清变为混浊的状态(表2),因此,在贮藏及加工过程中,应尽量降低温度或是缩短高温时间,减少温度带来的番茄红素损失。

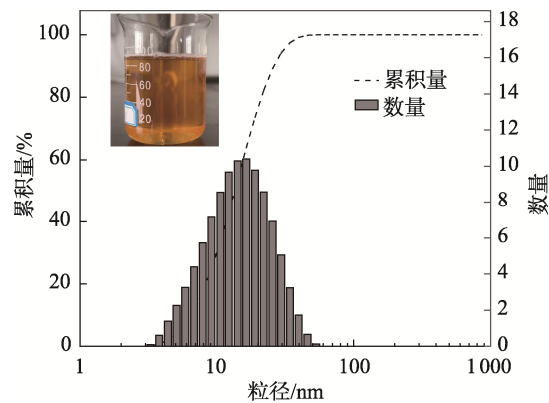


图6 微乳液粒径
Fig.6 Particle size of microemulsion

表1 离心后番茄红素微乳液表观稳定性
Tab.1 Apparent stability of lycopene microemulsion after centrifugation

转速/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	外观	粒径/nm	PDI
2 000	未分层	14.69 $\pm$ 0.13	0.055 9 $\pm$ 0.016
4 000	未分层	14.36 $\pm$ 0.21	0.044 8 $\pm$ 0.011
6 000	未分层	14.73 $\pm$ 0.42	0.046 7 $\pm$ 0.023
8 000	未分层	14.99 $\pm$ 0.36	0.055 7 $\pm$ 0.027

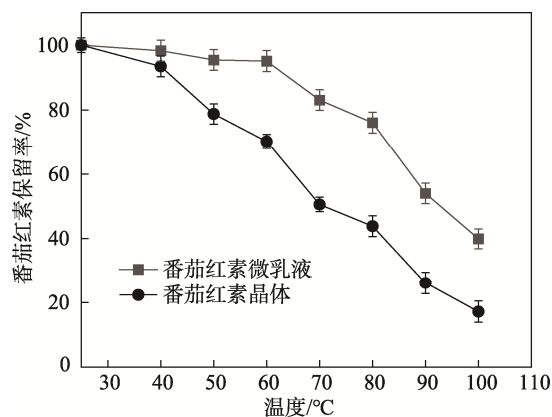


图7 番茄红素的保留率随温度变化
Fig.7 Variation of lycopene retention rate with temperature

表2 加热后番茄红素微乳液的表观稳定性
Tab.2 Apparent stability of lycopene microemulsion after heating

温度/ $^{\circ}\text{C}$	外观	粒径/nm	PDI
50	澄清	19.35 $\pm$ 0.11	0.042 3 $\pm$ 0.031
60	澄清	45.15 $\pm$ 2.88	0.045 6 $\pm$ 0.025
70	澄清	76.93 $\pm$ 6.34	0.055 0 $\pm$ 0.019
80	混浊	245.4 $\pm$ 8.76	0.075 1 $\pm$ 0.042

2.4.3 番茄红素微乳液的贮藏稳定性分析

如图 8 所示, 随着贮藏时间的延长, 番茄红素晶体及微乳液中的番茄红素含量逐渐下降, 当存储 90 d 后微乳中番茄红素的保留率为 56.12%, 番茄红素晶体在第 90 天时已经基本被氧化殆尽。这说明微乳液的结构在一定程度上阻断了氧气与番茄红素的接触, 延缓了番茄红素的氧化降解。

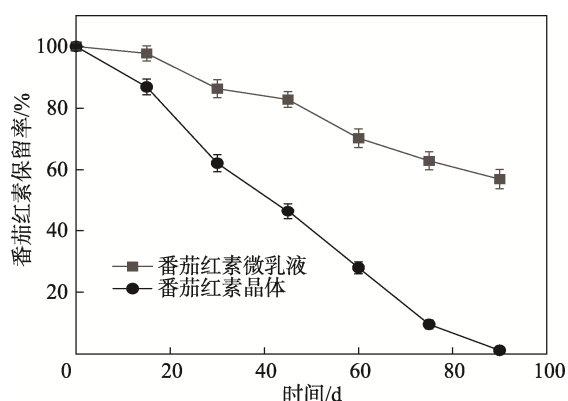


图 8 番茄红素的保留率随时间变化

Fig.8 Variation of lycopene retention rate with time

2.5 番茄红素微乳液降解动力学分析

2.5.1 番茄红素微乳液光降解动力学分析

将番茄红素晶体与番茄红素微乳液分别置于 500 W 氙气灯中光照处理, 其番茄红素随光照时间的降解如图 9 所示。对 $\ln(C/C_0)$ 与 t 进行线性回归, 发现随光照时间延长, 2 种样品光处理过程中的降解相关系数 R^2 均大于 0.99, 番茄红素微乳液光降解速率回归方程为 $y = -0.12176x + 0.01925$, $R^2 = 0.9947$, 番茄红素晶体光降解速率回归方程为 $y = -0.20398x + 0.02824$, $R^2 = 0.9959$ 。结果表明番茄红素晶体及番茄红素微乳液光降解均符合一级反应动力学规律。微乳液中番茄红素降解速率小于番茄红素晶体降解速率。有研究表明在光照情况下, 番茄红素的氧化降解和异构化可能同时进行^[20]。

2.5.2 番茄红素微乳液色泽光降解动力学分析

由图 10 可知, 番茄红素晶体及其微乳液的色泽光降解也符合一级降解动力学规律, 相关系数 R^2 均大于 0.99。根据 Arrhenius 方程, 对 $\ln(a^*/a_0^*)$ 与 t 进行线性回归, 番茄红素微乳液色泽光降解回归方程为 $y = -0.06878x + 0.00154$, $R^2 = 0.9923$, 番茄红素晶体色泽光降解回归方程为 $y = -0.12176x + 0.01925$, $R^2 = 0.9947$ 。同样, 番茄红素微乳液色泽光降解速率小于番茄红素晶体色泽光降解速率。由图 11 可知, 番茄红素晶体及其微乳液中番茄红素含量都与其 a^* 值呈线性关系, 且 R^2 均大于 0.98, 说明番茄红素含量

与 Hunter a^* 值相互影响。

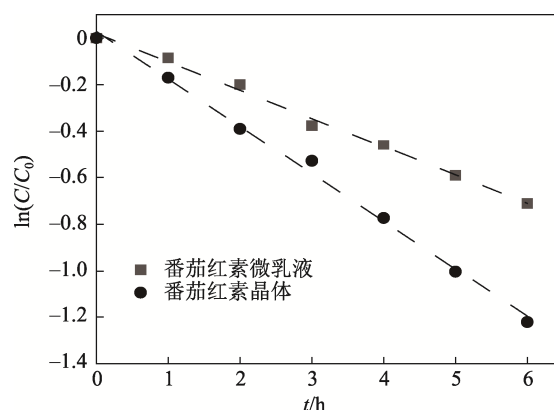


图 9 光处理过程中番茄红素晶体及其微乳液的降解

Fig.9 Degradation of lycopene crystal and its microemulsion during treatment by light

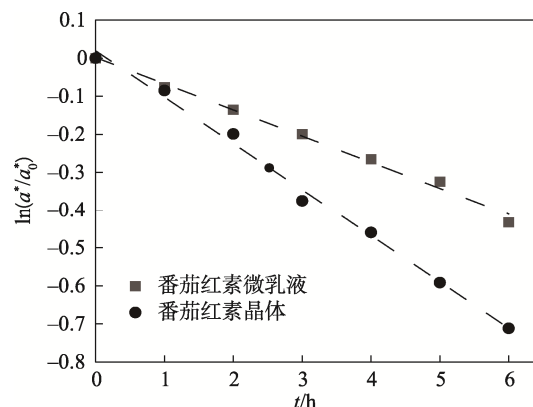


图 10 光处理过程中番茄红素晶体及其微乳液色泽的降解

Fig.10 Degradation of lycopene crystal and its microemulsion color during treatment by light

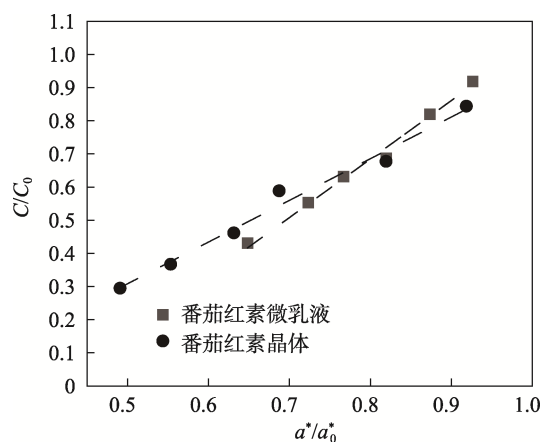


图 11 光处理过程中番茄红素含量与色泽的相互关系

Fig.11 Relationship between lycopene content and color during treatment by light

2.5.3 番茄红素微乳液热降解动力学分析

在 50、70、90 °C 的水浴中将番茄红素晶体及其微乳液进行热处理, 热降解模型如图 12 所示。结果表明, 随热处理时间的延长, 番茄红素晶体及其微乳液中番茄红素浓度减小。对各温度 $\ln(C/C_0)$ 与 t 进行线性拟合, 发现其相关系数 R^2 均大于 0.98, 表明热降解在不同温度条件下均符合一级反应动力学。由表 3 可以看出, 番茄红素晶体降解速率常数 k 随温度升高而增大, $t_{1/2}$ 半衰期和 $t_{90\%}$ 随温度升高而减小, 这说明其降解速率随温度升高而加快。与番茄红素晶体相比, 在相同温度下番茄红素微乳液降解速率常数 k 减小, 而 $t_{1/2}$ 半衰期和 $t_{90\%}$ 都相应增大, 说明番茄红素被微乳液包埋后热稳定性得到增强。由表 3 可见, 在 50~90 °C 内, 番茄红素晶体及其微乳液热降解反应速率常数 k 与温度 T 符合 Arrhenius 方程 ($R^2=0.9419$ 和 $R^2=0.9449$), 微乳液包埋后 θ 值升高, Q_{10} 值减小, 表明番茄红素包埋后降解反应对温度变化的敏感性降低, 这与傅虹飞^[26]的研究结果一致。

2.5.4 番茄红素微乳液色泽热降解动力学分析

番茄红素晶体其微乳液在 50、70、90 °C 条件下热处理后的色泽热降解结果见图 13 和表 4。由图 13 可知, 随热处理时间的延长, 2 个样品中番茄红素色

泽减小。对各温度条件下的 $\ln(a^*/a_0^*)$ 与 t 进行线性拟合, 发现其相关系数 R^2 均大于 0.98, 表明不同温度条件下的色泽热降解亦符合一级降解动力学。由表 4 可知, 2 个样品中番茄红素色泽也表现为随温度升高降解速率常数 k 增大, 随温度升高 $t_{1/2}$ 半衰期和 $t_{90\%}$ 减小。与番茄红素晶体相比, 在相同温度下微乳液中番茄红素色泽降解速率常数 k 减小, 而 $t_{1/2}$ 半衰期和 $t_{90\%}$ 均相应增大, 说明番茄红素被微乳液包埋后色泽稳定性也得到增强。在 50~90 °C 内, 番茄红素晶体及其微乳液色泽热降解反应速率常数 k 与温度 T 符合 Arrhenius 方程 ($R^2=0.9958$ 和 $R^2=0.9961$), 微乳液包埋后色泽的 θ 值升高, Q_{10} 值减小, 表明番茄红素被包埋后色泽热降解反应也降低了对温度变化的敏感性。比较表 3 和表 4 热降解参数, 发现番茄红素晶体及其微乳液的热降解和色泽热降解的速率常数 k 均随温度升高而增加的速率加快。说明温度对番茄红素浓度和色泽热降解的影响程度相似。番茄红素晶体及其微乳液的热降解 E_a 值分别为 31.191 kJ/mol 和 28.62 kJ/mol, 色泽热降解的 E_a 值分别为 24.81 kJ/mol 和 20.65 kJ/mol, 比较发现番茄红素晶体降解需要较高的活化能, 有研究发现较高的活化能表示热降解过程中对温度的依赖性大^[21], 因此, 能够说明番茄红素晶体对温度变化更为敏感。

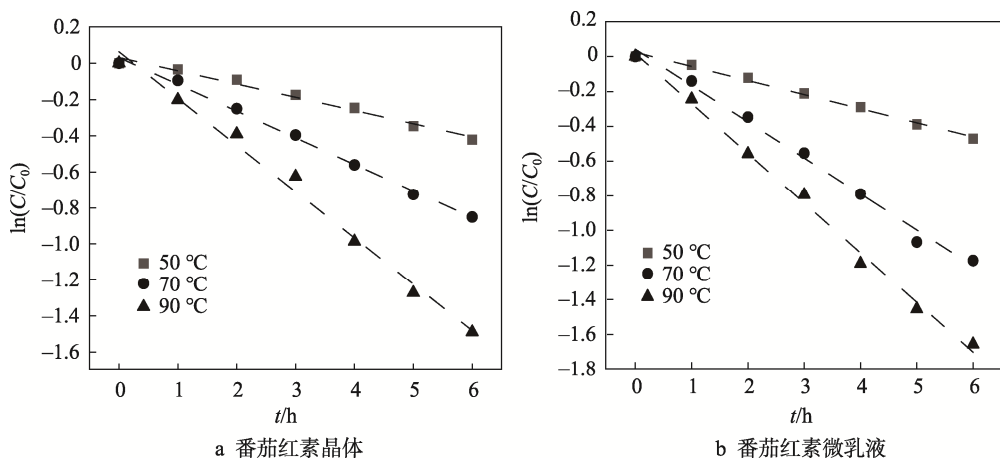


图 12 不同温度条件下番茄红素晶体及其微乳液的降解

Fig.12 Degradation of lycopene crystal and its microemulsion at different temperature

表 3 番茄红素晶体及其微乳液在热处理过程中的热降解参数

Tab.3 Thermal degradation parameters of lycopene crystal and its microemulsion during thermal treatment

样品名称	$t/^\circ\text{C}$	k/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	$t_{90\%}/\text{h}$	$\theta/^\circ\text{C}$	Q_{10}		$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
						50 ~ 70 °C	70 ~ 90 °C	
番茄红素晶体	50	0.080 65(0.993 2)	8.59	28.55	67.29	1.60	1.17	31.19
	70	0.207 75(0.992 0)	3.34	11.08				
	90	0.286 62(0.995 4)	2.42	8.03				
番茄红素微乳液	50	0.072 85(0.984 4)	9.51	31.61	71.45	1.42	1.32	28.62
	70	0.147 27(0.996 3)	4.71	15.64				
	90	0.257 38(0.990 5)	2.63	8.95				

注: 括号内的值表示 R^2 。

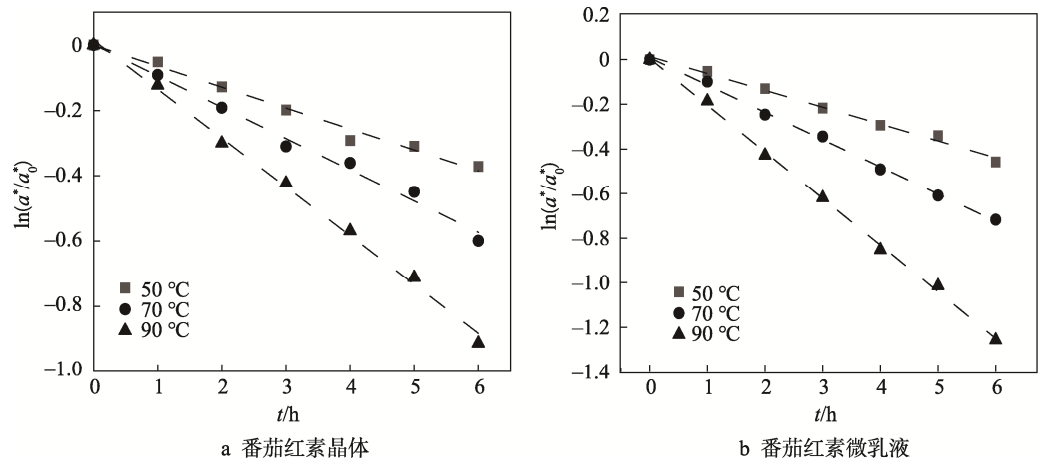


图 13 不同温度条件下番茄红素晶体及其微乳液的色泽降解
Fig.13 Color degradation of lycopene crystal and its microemulsion at different temperature

表 4 番茄红素晶体及其微乳液在热处理过程中的色泽热降解参数
Tab.4 Thermal degradation parameters for color of lycopene crystal and its microemulsion during thermal treatment

样品名称	$t/^\circ\text{C}$	k/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	$t_{90\%}/\text{h}$	$\theta/^\circ\text{C}$	Q_{10}		$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
						50 ~ 70 $^\circ\text{C}$	70 ~ 90 $^\circ\text{C}$	
番茄红素 晶体	50	0.075 42(0.992 3)	9.19	30.53	90.37	1.27	1.31	24.81
	70	0.122 10 (0.998 0)	5.68	18.86				
	90	0.208 98 (0.998 6)	3.32	11.02				
番茄红素 微乳液	50	0.064 02(0.984 1)	10.83	35.97	108.6	1.22	1.25	20.65
	70	0.095 81(0.990 4)	7.23	24.03				
	90	0.149 53 (0.996 3)	4.64	15.40				

注: 括号内的值表示 R^2 。

3 结语

以番茄红素晶体为目标芯材制备番茄红素微乳液, 利用伪三元相图获得番茄红素微乳液的最佳配方: 油相为乙酸乙酯, 表面活性剂为吐温 60, 助表面活性剂为无水乙醇, 表面活性剂与助表面活性剂之比 (K_m) 为 2:1, 此时形成微乳液能力最强, 微乳面积最大为 53.05%。制备的番茄红素微乳液中番茄红素质量浓度为 352.90 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 平均粒径为 13.22 nm, PDI 为 0.054 8, 其构相为 O/W 型微乳液。文中制备的番茄红素微乳液具有良好的热力学稳定性和物理稳定性, 表现为高速离心不分层, 相转变点较高, 受物理环境影响小于番茄红素晶体。番茄红素晶体和番茄红素微乳液光降解和热降解动力学分析表明二者均符合一级动力学, 且番茄红素微乳液中番茄红素的降解速率小于番茄红素晶体的降解速率。光降解动力学表明番茄红素色泽变化与其含量变化呈线性关系, 热降解动力学表明包埋能够降低番茄红素晶体的活化能, 使其在不同温度条件下均较番茄红素晶体稳定。光照射比加热处理造成了更多番茄红素的损失, 因此, 在贮藏或加工过程中为了避免番茄红素的损失, 除了要注意控制温度外, 还应避免光照带来的损失。

参考文献:

[1] CIRIMINNA R, FIDALGO A, MENEGUZZO F, et al. Lycopene: Emerging Production Methods and Applications of a Valued Carotenoid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 643-650.

[2] 付聪, 董鸿春, 刘玥婷, 等. 番茄红素的微胶囊化、稳定性及生物利用率的研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 391-397.

FU Cong, DONG Hong-chun, LIU Yue-ting, et al. Research Progress on Microencapsulation, Stability and Bioavailability of Lycopene[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(11): 391-397.

[3] MAPELLI-BRAHM P, MARGIER M, DESMARCHELIER C, et al. Comparison of the Bioavailability and Intestinal Absorption Sites of Phytoene, Phytofluene, Lycopene and B-Carotene[J]. Food Chemistry, 2019, 300: 125232.

[4] DURANTE M, LENUCCI M S, MARRESE P P, et al. A-Cyclodextrin Encapsulation of Supercritical CO₂ Extracted Oleoresins from Different Plant Matrices: A Stability Study[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 684-693.

[5] BOLLINEDI H, DHAKANE-LAD J, GOPALA KRISHNAN S, et al. Kinetics of B-Carotene Degradation under Differ-

- ent Storage Conditions in Transgenic Golden Rice® Lines[J]. Food Chemistry, 2019, 278: 773-779.
- [6] DEMIRAY E, TULEK Y, YILMAZ Y. Degradation Kinetics of Lycopene, β -Carotene and Ascorbic Acid in Tomatoes During Hot Air Drying[J]. LWT-Food Science Technology, 2013, 50(1): 172-176.
- [7] DHAKANE-LAD J, KAR A. Supercritical CO₂ Extraction of Lycopene from Pink Grapefruit (Citrus Paradise Macfad) and Its Degradation Studies During Storage[J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130113.
- [8] SOUKOULIS C, BOHN T. A Comprehensive Overview on the Micro- and Nano-Technological Encapsulation Advances for Enhancing the Chemical Stability and Bioavailability of Carotenoids[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(1): 1-36.
- [9] LI Wei-kun, YALCIN M, LIN Qi-shan, et al. Self-Assembly of Green Tea Catechin Derivatives in Nanoparticles for Oral Lycopene Delivery[J]. Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society, 2017, 248: 117-124.
- [10] JAIN A, SHARMA G, KUSHWAH V, et al. Fabrication and Functional Attributes of Lipidic Nanoconstructs of Lycopene: An Innovative Endeavour for Enhanced Cytotoxicity in MCF-7 Breast Cancer Cells[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2017, 152: 482-491.
- [11] 裴邯娜, 程鑫颖, 赵鹏宇, 等. 番茄红素微乳液在果汁饮料中的稳定性[J]. 食品工业, 2020, 41(8): 36-39.
- PEI Han-na, CHENG Xin-ying, ZHAO Peng-yu, et al. Stability of Lycopene Microemulsion in Fruit Juice Beverage[J]. The Food Industry, 2020, 41(8): 36-39.
- [12] LI D, LI L, XIAO N, et al. Physical Properties of Oil-in-Water Nanoemulsions Stabilized by OSA-Modified Starch for the Encapsulation of Lycopene[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 552: 59-66.
- [13] LIANG X, MA C, YAN X, et al. Advances in Research on Bioactivity, Metabolism, Stability and Delivery Systems of Lycopene[J]. Trends in Food Science Technology, 2019, 93: 185-196.
- [14] MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ G B, BOLUDA-AGUILAR M, TABOADA-RODRÍGUEZ A E A. Processing, Packaging, and Storage of Tomato Products: Influence on the Lycopene Content[J]. Food Engineering Reviews, 2016, 8(1): 52-75.
- [15] MANZO N, SANTINI A, PIZZOLONGO F, et al. Degradation Kinetic (D100) of Lycopene during the Thermal Treatment of Concentrated Tomato Paste[J]. Natural Product Research, 2019, 33(13): 1835-1841.
- [16] 李淑珍, 白羽嘉, 李晓红, 等. 番茄红素微乳液的制备及表征研究[J]. 中国油脂, 2022, 48(2): 147-152.
- LI Shu-zhen, BAI Yu-jia, LI Xiao-hong, et al. Preparation and Characterization of Lycopene Microemulsion[J]. China Oils and Fats, 2022, 48(2): 147-152.
- [17] 郭云亮. 脑靶向番茄红素微乳研制及对 A β 损伤的神经保护作用研究[D]. 济南: 山东大学, 2020: 34-40.
- GUO Yun-liang. Preparation of Brain-Targeted Lycopene Microemulsion and Its Neuroprotective Effect on A β Injury[D]. Jinan: Shandong University, 2020: 34-40.
- [18] 关智谋, 朱式业, 李加兴, 等. 山茶油微乳液的制备及稳定性分析[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 55-59.
- GUAN Zhi-mou, ZHU Shi-ye, LI Jin-xing, et al. Preparation and Stability of Oil-Tea Camellia Seed Oil Microemulsion[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(2): 55-59.
- [19] 韩春然, 修伟业, 李广志, 等. 复合助溶剂对果汁中番茄红素溶出量的影响[J]. 包装工程, 2021, 42(1): 32-38.
- HAN Chun-ran, XIU Wei-ye, LI Guang-zhi, et al. Effect of Compound Co-Solvent on Lycopene Dissolution in Fruit Juice[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(1): 32-38.
- [20] 徐媛, 潘思轶. 红葡萄柚番茄红素和色泽热降解动力学及降解机制[J]. 食品科学, 2017, 38(11): 81-88.
- XU Yuan, PAN Si-yi. Thermal Degradation Kinetics and Mechanism of Lycopene and Color in Red Grapefruit[J]. Food Science, 2017, 38(11): 81-88.
- [21] 曹少谦, 刘亮, 张超, 等. 桑葚花色苷的分离纯化及其热降解动力学研究[J]. 中国食品学报, 2015, 15(5): 54-62.
- CAO Shao-qian, LIU Liang, ZHANG Chao, et al. Purification and Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Mulberry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015, 15(5): 54-62.
- [22] HE X, CHEN J, LI Y, et al. Preparation of Water-in-Oil (W/O) Cinnamaldehyde Microemulsion Loaded with Epsilon-Polylysine and Its Antibacterial Properties[J]. Food Bioscience, 2022, 46: 101586.
- [23] 付婷婷. 番茄红素微乳的制备及特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012: 12-15.
- FU Ting-ting. Preparation and characterization of lycopene microemulsion[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012: 12-15.
- [24] 徐文婷. 非离子表面活性剂形成微乳的规律性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009: 14-16.
- XU Wen-ting. Study on the Regularity of Microemulsion Formed by Nonionic Surfactant[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009: 14-16.
- [25] 余丹妮, 王一淑, 丛瑞, 等. 三组分体系相图教学实验——微乳的制备[J]. 化学教育(中英文), 2021, 42(24): 59-66.
- YU Dan-ni, WANG Yi-shu, CONG Rui, et al. Phase Diagram for a Three Component System-Microemulsion[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2021, 42(24): 59-66.
- [26] 傅虹飞. 柑橘类胡萝卜素的结构分析及构效关系研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010: 93-95.
- FU Hong-fei. Structural Analysis and Structure-Activity Relationship of Citrus Carotenoids[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010: 93-95.