

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025986

引用格式:夏天航,魏子昊,马磊,等.负载虾青素的油凝胶纳米乳液的构建及体外消化研究[J].食品与发酵工业,2021,47(9):1-7. XIA Tianhang, WEI Zihao, MA Lei, et al. The development and its digestion study of astaxanthin-loaded oleogel-based nanoemulsions *in vitro* [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(9): 1-7.

负载虾青素的油凝胶纳米乳液的构建及体外消化研究

夏天航,魏子^{*},马磊,奚晓鸿,宋琳,徐雅男,薛长湖

(中国海洋大学 食品科学与工程学院,山东 青岛,266003)

摘要 为提升虾青素的生物利用率,构建了油凝胶基纳米乳液,并以此为输送体系来递送虾青素。以小烛树蜡作为凝胶剂制备油凝胶,小烛树蜡的最低添加量为1.2% (质量分数,下同)。2.0%的小烛树蜡油凝胶比1.2%的具有更高的凝胶相变温度、硬度以及弹性。流变学研究表明,两者均表现出凝胶网络结构,而2.0%的小烛树蜡油凝胶网络更强。以2.0%小烛树蜡油凝胶为油相制备2种纳米乳液,同鸡蛋清白蛋白相比,以乳清分离蛋白作为乳化剂的纳米乳液具有更小的粒径和更大的 ζ -电位,乳液稳定性更强。包埋虾青素的油凝胶和2种纳米乳液的体外模拟消化实验表明,纳米乳液的脂解程度和虾青素的生物利用率均显著高于油凝胶,且以乳清分离蛋白为乳化剂的纳米乳液的消化情况优于鸡蛋清白蛋白稳定的乳液。该研究将虾青素的生物利用率提高到了43.6%,为虾青素的高效利用提供了新的思路。

关键词 小烛树蜡;油凝胶;纳米乳液;虾青素;体外模拟消化;生物利用率

油凝胶是一种将油包裹在三维网状结构中且热可逆的凝胶体系,它可以抑制液态油的流动,从而具有一定的功能结构特性^[1-2]。食品级油凝胶因其优良的可塑性、质地、感官特性和物理稳定性等性能在食品行业得到广泛应用^[3-4]。由于动物脂肪的供应相对较少并且其中的饱和脂肪含量较高,近年来通常通过植物油的氢化来提高油的可塑性,这会导致对人体有害的反式脂肪酸的产生^[3-5]。研究表明,开发具有良好可塑性的油凝胶是替代饱和脂肪和反式脂肪的有效途径。油凝胶不仅能提高油脂的可塑性和机械性能,还能作为营养物质的输送系统^[6]。油凝胶的三维网状结构提供的物理屏障能够延缓营养物的释放,从而达到对这些营养物的控制^[7]。

纳米乳液是指一种液相以纳米液滴的形式分散于另一种与之不相溶的液相中,一般由水、油和表面活性剂(或蛋白质、多糖等两亲性生物大分子)组成^[8-9]。纳米乳液也是一种有效的输送体系,该体系具有安全性高、制备简单等优点,并且可以提高亲脂类化合物的溶解度和生物利用率^[10-11]。但传统的由表面活性剂稳定的纳米乳液因安全性问题难以用于食品体系,因此需要使用食品级两亲性生

物大分子作为乳化剂,以增加其在食品行业中的应用。

尽管油凝胶有很多优点,但是其较差的水分散性极大地限制了应用。研究表明,油凝胶纳米乳液可以显著提升水分散性,拓展油凝胶基递送系统的应用前景。然而,当前制备的油凝胶纳米乳液多由表面活性剂稳定,很少有团队利用食品级两亲性生物大分子(如蛋白质)作为乳化剂制备油凝胶纳米乳液。考虑到表面活性剂大多具有潜在生物毒性,有必要开发由蛋白质稳定的油凝胶纳米乳液。

虾青素是一种脂溶性类胡萝卜素,且虾青素具有多种保健功效,如降血糖、降血脂、提高机体免疫力、抗癌等^[12-13]。但是虾青素的理化性质极不稳定,容易氧化、见光易分解,因此很难保留其活性^[14]。而且本课题组的前期研究表明,虾青素的生物可利用率较低^[12]。因此,通过将虾青素包埋于油凝胶中,创新性地采用2种蛋白作为乳化剂,制备荷载虾青素的油凝胶纳米乳液。通过体外模拟消化来探究虾青素在油凝胶和油凝胶纳米乳液中的生物可利用率,从而为开发以虾青素作为功能物质的新产品提供理论依据,促进虾青素的高值化利用。

第一作者:硕士研究生(魏子昊教授为通讯作者,E-mail:weizihao@ouc.edu.cn)

基金项目:中国海洋大学“青年英才工程”科研启动项目(862001013134);国家重点研发计划(2018YFC1406806)

收稿日期:2020-10-23,改回日期:2020-11-23

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 材料

玉米油,广东美味鲜调味食品有限公司;小烛树蜡,上海阿拉丁生化科技有限公司;鸡蛋清白蛋白,上海瑞永生物科技有限公司;乳清分离蛋白,美国 Hilmar 公司;胃蛋白酶(猪胃粘膜),上海源叶生物科技有限公司;胰酶(来源于猪胃粘膜),上海索莱宝生物科技有限公司;甲基叔丁基醚、甲醇、正己烷、丙酮、NaCl,国药集团化学试剂有限公司;猪胆盐, Sigma 公司。

1.1.2 仪器设备

ZNCL-G190 × 90 油浴锅,巩义市英峪高科仪器厂;TGL-20M 台式高速冷冻离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;超声波细胞粉碎机,南京舜玛仪器设备有限公司;Zetasizer nano zs90 纳米粒度电位仪,英国马尔文仪器公司;TMS-TOUCH 质构仪,美国 FTC 公司;Rhemeter MCR301 流变仪,奥地利安东帕公司;漩涡振荡器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;Agilent 1260 高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 小烛树蜡临界成胶浓度探究

采用 SHAIKH 等^[15]的方法来探索小烛树蜡的临界最低添加量。称取一定质量的玉米油,向其中加入小烛树蜡(质量分数分别为 1.0%、1.1%、1.2%、1.5% 和 2.0%),将其置于油浴锅中 80 °C 搅拌加热至完全溶解。待冷却至室温后,将制得的样品在 4 °C 下储存 24 h 以形成油凝胶备用。将制得的油凝胶在室温下倒置,通过观察样品的流动性来判断是否形成油凝胶,流动的为非凝胶态,不流动的为凝胶态。

1.2.2 小烛树蜡添加量对凝胶相变温度的影响

取小烛树蜡质量分数分别为 1.2% 和 2.0% 的油凝胶样品,在油浴锅中缓慢升温加热,待样品发生流动现象时,记录此时的温度,即为凝胶相变温度。

1.2.3 小烛树蜡添加量对油凝胶质构的影响

取小烛树蜡质量分数分别为 1.2% 和 2.0% 的油凝胶样品,在室温条件下用质构仪测定油凝胶的硬度和弹性。测试过程采用 TPA 模式,探针以 30 mm/min 的速度压入样品中,每个样品重复测试 3 次后取平均值。

1.2.4 流变学行为测定

应变扫描:在流变学测试之前,先通过应变扫描来定义小烛树蜡油凝胶的线性黏弹区域。测试条件:剪切频率恒定为 $f = 1$ Hz,采用 PP50 探头,间隙设置为 1 mm,测试温度为室温。取适量的油凝胶样品放置在样品台上,稳定 5 min 后开始测定,获得剪切应变在 0.001% ~ 10% 对应的黏弹性变化谱图。

频率扫描:在线性黏弹区内的恒定低应变水平下(0.1%),频率范围 0.5 ~ 20 Hz,对样品进行频率扫描测试,得到随频率变化的存储模量(G')和剪切模量(G'')。

1.2.5 荷载虾青素的油凝胶纳米乳液的制备

蛋白溶液制备:将一定质量的乳清分离蛋白和鸡蛋清白蛋白分别溶于超纯水中,使其质量浓度为 50 mg/mL,用稀盐酸调 pH 至 3.0。

荷载虾青素的油凝胶纳米乳液制备:将玉米油和小烛树蜡(质量分数为 2.0%)置于 80 °C 油浴锅中加热至融化,之后加入一定量的虾青素(1 g 油凝胶中加入 1 mg 虾青素),加热至虾青素完全溶解。同时将蛋白溶液加热至 80 °C。之后将小烛树蜡/玉米油体系趁热倒入热的蛋白溶液中(体积比 1:9),将混合物置于超声波细胞破碎仪中,采用 $\Phi 6$ 变幅杆,功率 630 W,超声乳化处理 5 min,得到油凝胶纳米乳液。

1.2.6 纳米乳液粒径、 ζ -电位测定

乳液粒径和 ζ -电位由马尔文纳米粒度电位仪测定。测量之前先用 pH 3 的超纯水将乳液稀释 100 倍,再分别倒入粒径池和电位池中进行测量。每个样品 3 次重复,取平均值。

1.2.7 荷载虾青素油凝胶纳米乳液的制备及体外模拟消化

模拟消化部分参考文献 [16-18] 的方法并加以改进。

模拟胃消化:向 1 L 超纯水中加入 2 g NaCl,用稀盐酸调节 pH 至 1.2,制备模拟胃液。将含 2 g 玉米油的样品(小烛树蜡油凝胶和荷载虾青素的油凝胶纳米乳液)与 16 mL 胃液充分混合,在 37 °C 恒温油浴锅中搅拌加热。将新鲜溶解的 4 mL 胃蛋白酶倒入模拟胃液中开始胃消化,使最终的胃蛋白酶的质量浓度为 1.6 mg/mL。在胃液中消化 2 h 后,调节 pH 至 7.5 灭活胃蛋白酶,胃消化终止。

模拟肠消化:将 10 mmol/L CaCl_2 和 10 mg/mL 猪胆盐溶于 Tris-maleate 缓冲液中,调节 pH 至 7.5,得到模拟肠液。将胰酶添加至模拟肠液中,使胰酶的质量浓度为 3.2 mg/mL。将胃消化后的样品与等体

积的模拟肠液混合以开始肠消化,保持 37 ℃ 油浴 120 min。在肠消化过程中,手动添加 0.25 mol/L NaOH 以维持混合液的 pH 为 7.5,并记录在整个肠消化过程中随时间添加的 NaOH 的量。消化后以 11 000 r/min 离心 45 min,离心后样品分为上层油相、中间澄清的胶束相、底部不溶沉淀。收集中间的胶束相,并测定其中虾青素的含量。

通过观察游离脂肪酸(free fatty acid, FFA)的释放来研究玉米油的消化情况。1 mol 的玉米油可释放 2 mol 的 FFA,然后消耗 2 mol NaOH,因此释放的 FFA 比例按公式(1)计算:

$$\text{FFA}/\% = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{玉米油}}}{2 \times m_{\text{NaOH}}} \times 100 \quad (1)$$

式中: C_{NaOH} , NaOH 的浓度, mol/L; V_{NaOH} , 中和游离 FFA 的 NaOH 的体积, L; $M_{\text{玉米油}}$, 玉米油的分子质量, g/mol; m_{NaOH} , 最初的玉米油质量, g。

虾青素提取:参考袁曦等^[19]的方法并加以改进。取 5 mL 收集的中间胶束相,加入 $[V(\text{正己烷}):V(\text{丙酮})]=1:1$ 混合液振荡 30 s, 4 000 r/min 离心 5 min, 收集上层液体, 下层溶液重复以上操作, 直到上层液体无色, 将所有的上清液合并。将收集到的上清液用氮气吹扫至有机溶剂完全挥发, 然后再用 1 mL $[V(\text{甲醇}):V(\text{甲基叔丁基醚})]=1:1$ 溶液溶解, 之后用 0.45 μm 滤膜过滤, 利用高效液相色谱法定量分析其中的虾青素。虾青素的生物利用率按公式(2)计算:

$$\text{生物利用率}/\% = \frac{\text{胶束中的虾青素含量}}{\text{体系中的虾青素含量}} \times 100 \quad (2)$$

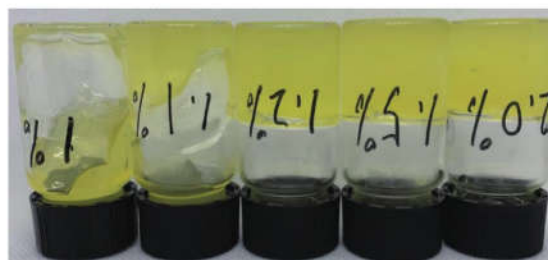
高效液相色谱条件: 色谱柱: YMC-C30 (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm); 流动相 A: 甲醇; 流动相 B: 甲基叔丁基醚; 梯度洗脱程序: 0 ~ 10 min, 10% B; 10 ~ 30 min, 60% B; 30 ~ 40 min, 10% B。流速 1 mL/min; 检测波长 476 nm; 进样量 30 μL 。

2 结果与分析

2.1 小烛树蜡的最低添加量

玉米油富含不饱和脂肪酸和维生素 E 等营养素, 我国年消费量已超过 120 万 t, 因而玉米油被用来制备油凝胶。本研究首先研究油凝胶, 是为了摸清以小烛树蜡和玉米油为材料制得的油凝胶的性质, 以提高以其为基底制备的纳米乳液的性质。将油凝胶样品倒置以确定油凝胶形成时的最低小烛树蜡添加量。由图 1 可知, 小烛树蜡质量分数为 1.0% 和 1.1% 时,

油凝胶呈现流动状态; 当小烛树蜡的质量分数 $\geq 1.2\%$ 时, 无流动现象, 可认为小烛树蜡与玉米油形成油凝胶的小烛树蜡最低添加量为 1.2%。根据以前的研究, 形成油凝胶所需的凝胶剂最低添加量越低, 凝胶剂的凝胶能力越强。大多数凝胶剂的最低添加量为 2.0%^[20], 因而小烛树蜡是一种凝胶能力较强的凝胶剂。油凝胶的性质通常与凝胶剂的添加量有关, 进而会影响油凝胶基胶体体系的性质。为确定制备油凝胶纳米乳液中油凝胶基底的最适凝胶剂浓度, 后续油凝胶的表征实验均采用 2 个具有代表性的凝胶剂质量分数, 即 1.2% 和 2.0%。



从左至右油凝胶中小烛树蜡质量分数分别为:
1.0%、1.1%、1.2%、1.5%、2.0%

图 1 小烛树蜡含量对油凝胶外观的影响

Fig. 1 Effect of the content of candelilla wax on the visual appearance of oleogels

2.2 小烛树蜡质量分数对凝胶转变点的影响

如图 2 所示, 小烛树蜡质量分数为 1.2% 和 2.0% 的油凝胶凝胶转变点分别为 40 和 48 ℃, 小烛树蜡质量分数的提高对凝胶转变点有明显的影响, 质量分数越高, 凝胶转变点越高。这可能与分子间氢键有关, 小烛树蜡的质量分数提高, 其分子间的氢键也随之增加, 分子间作用力的增强使凝胶融化所需的热量更高, 因此凝胶转变点的温度也随之提高^[21]。

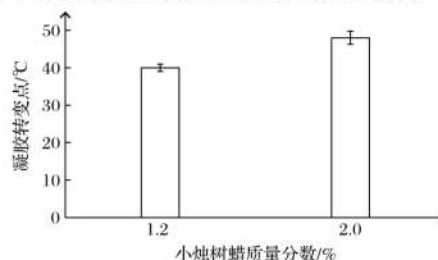


图 2 小烛树蜡质量分数对油凝胶凝胶转变点的影响

Fig. 2 Effect of the content of candelilla wax on gel-sol transition temperature of the oleogel

2.3 小烛树蜡质量分数对油凝胶质构的影响

图 3 显示了小烛树蜡的质量分数对油凝胶硬度

和弹性的影响。通过 TPA 测定可以看出,小烛树蜡添加量越大,得到的油凝胶的硬度和弹性越大。这是由于随着小烛树蜡的添加,三维网络结构的数量和紧密度也随之增加,从而增加了油凝胶的硬度与弹性。从增加的幅度来看,硬度的增加呈几何倍数,而弹性的增大不到 2 倍,由此可知,小烛树蜡质量分数的提高主要是对油凝胶的硬度产生影响。油凝胶的硬度越大,说明其凝胶结构更紧密。

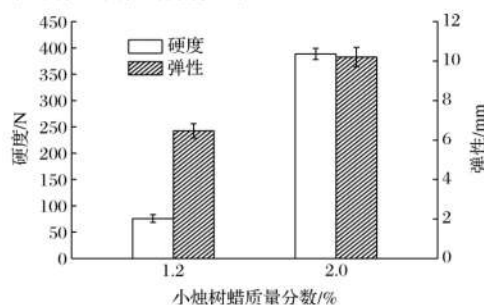


图3 小烛树蜡质量分数对油凝胶质构特性的影响
Fig.3 Effect of the content of candelilla wax on texture characteristics of oleogel

2.4 油凝胶流变特性分析

根据应变扫描的结果,确定了小烛树蜡油凝胶的线性黏弹区,然后将应变固定为 0.1%。从图 4 可以看出,在扫描范围内,油凝胶体系的 G' 均明显大于 G'' 。由于存储模量 G' 和剪切模量 G'' 代表体系的弹性和黏性部分, $G' > G''$ 表示样品形成了凝胶结构。随着小烛树蜡质量分数的增加, G' 大幅度增加,说明小烛树蜡质量分数越大,油凝胶的凝胶网络结构越紧密,这与质构分析的结果一致。

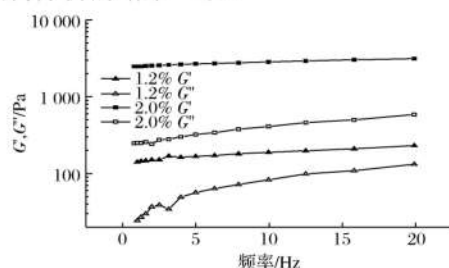


图4 小烛树蜡质量分数对油凝胶 G' 、 G'' 的影响
Fig.4 Effect of the content of candelilla wax on G' and G'' of oleogels

根据以上几种油凝胶的表征结果,小烛树蜡质量分数为 2.0% 时,油凝胶无论是在凝胶相变温度、质构、还是流变方面,其性质都优于小烛树蜡质量分数为 1.2% 时。所以在后续纳米乳液的制备过程中,采用小烛树蜡质量分数 2.0% 的油凝胶,这对纳米乳液

的稳定性会产生有益的影响。

2.5 油凝胶纳米乳液的构建、粒径和 ζ -电位

油凝胶的三维网络结构会对乳液产生有益的影响,所以以油凝胶为基底油制备纳米乳液。当乳液形成后,油凝胶的三维网络结构能够带入乳液中,使乳液更稳定,难以发生破乳。因两亲性的食品蛋白质可高效地吸附在油水界面且有效地促进乳液的形成与稳定^[22-24],本研究拟采用两亲性的食品蛋白质稳定油凝胶纳米乳液。由于乳液的理化性质与乳化剂的类型密切相关,因此选取乳清分离蛋白和鸡蛋清白蛋白来稳定油凝胶纳米乳液,以探究不同乳化剂稳定油凝胶纳米乳液的差异。

图 5 展示了制备的负载虾青素的油凝胶和 2 种油凝胶纳米乳液样品,荷载虾青素的油凝胶呈深红色,2 种乳液呈浅黄色。2 种油凝胶纳米乳液均具有一定的流动性,且均是水包油乳液,可以在水中分散。鸡蛋清白蛋白纳米乳液容易起泡,超声后有一部分会以泡沫形式存在,需静置一段时间才会转变成液态。



左-油凝胶;中-乳清分离蛋白纳米乳液;
右-鸡蛋清白蛋白纳米乳液

图5 负载虾青素的油凝胶和两种油凝胶纳米乳液的外观图
Fig.5 Visual appearance of oleogel and two types of oleogel-based nanoemulsions

如表 1 所示,在 pH 和蛋白浓度都相同的情况下,以乳清分离蛋白为乳化剂的纳米乳液比鸡蛋清白蛋白粒径更小,小粒径的纳米乳液具有更强的稳定性。2 种乳液的粒径差异原因可能是 2 种蛋白的两亲性和界面特性不同^[25-26],从而在乳液中达到不同的平衡状态,因此影响了乳液的形成和稳定。 ζ -电位对蛋白质稳定乳液的稳定性也有一定的影响。乳液的 ζ -电位离蛋白质的等电点越远,乳液就越稳定。因为 ζ -电位越高,液滴间的静电斥力越大,乳液具有更高的抗聚集和絮凝稳定性,同时液滴的大小也基本保持不变^[27]。鸡蛋清白蛋白的 ζ -电位较低,因此液滴

间的静电斥力较小,液滴间容易互相吸引聚集,导致乳液粒径增大,最终可能会发生破乳。

表1 蛋白乳化剂类型对油凝胶纳米乳液粒径和ζ-电位的影响

Table 1 Effect of protein type on particle size and ζ-potential of oleogel-based nanoemulsion		
蛋白	粒径/nm	ζ-电位/mV
乳清分离蛋白	307.70 ± 4.49	56.95 ± 0.65
鸡蛋清白蛋白	442.03 ± 4.81	42.80 ± 0.60

2.6 油凝胶纳米乳液的脂解

脂质在体外的模拟消化可通过分析脂质的分解来确定。由图6可知,油凝胶中游离脂肪酸的释放率低于2%,而游离脂肪酸在2种油凝胶纳米乳液中的释放比例均高于油凝胶,表明纳米乳液中的脂肪分解程度更高,并且以乳清分离蛋白作为乳化剂的纳米乳液,其游离脂肪酸释放量高于以鸡蛋清白蛋白稳定的乳液。影响纳米乳液和油凝胶中脂质消化率可能有以下几个因素:首先,纳米乳液在模拟肠液中更容易分散,因此与蛋白酶的接触面更大,而油凝胶在模拟肠液中的分散性很低,并且有大块的油凝胶悬浮在消化液表面,这不利于油相和蛋白酶的充分接触;其次,由于乳清分离蛋白纳米乳液的粒径较小,其界面面积比鸡蛋清白蛋白纳米乳液更大,而2种纳米乳液的界面面积又远大于油凝胶,更大的界面面积有助于增加油和胃液的接触面积,因此更容易加快脂解。

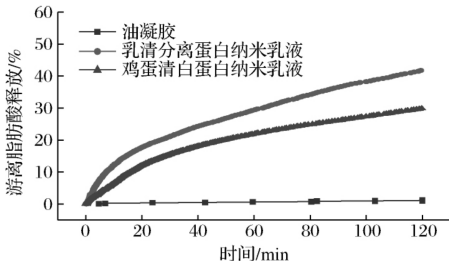


图6 油凝胶及2种油凝胶纳米乳液中游离脂肪酸的释放
Fig.6 Release profile of free fatty acids in oleogel and oleogel-based nanoemulsions

2.7 虾青素的生物可利用率

由图7可知,2种油凝胶纳米乳液中虾青素的生物可利用率显著高于油凝胶,且乳清分离蛋白纳米乳液中虾青素的生物可利用率高于鸡蛋清白蛋白,此现象可由油凝胶和纳米乳液的脂解程度来解释。由脂质消化过程产生的游离脂肪酸可以形成胶束,且疏水性虾青素主要通过这些脂肪酸胶束的增溶而被机体吸收利用。模拟胃肠消化后,油凝胶纳米乳液体系中产生了更多的游离脂肪酸,进而得到了更多的脂肪酸

胶束,使更多的虾青素溶解,从而提高虾青素的生物可利用率。研究虾青素的生物可利用率有重大的意义,课题组之前的研究表明虾青素的生物可利用率不到5%^[12],而在乳清分离蛋白稳定的油凝胶纳米乳液中,虾青素的生物利用率达到43.6%,提升了近40%,说明该油凝胶纳米乳液体系可以作为优秀的营养物递送系统,具有很高的营养生物可及性。

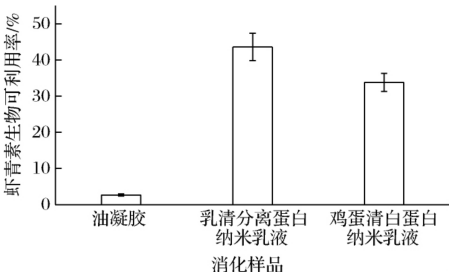


图7 体外模拟消化后虾青素在不同体系中的生物利用率
Fig.7 Bioaccessibility of astaxanthin in different systems after in vitro digestion

3 结论

本研究以小烛树蜡作为凝胶剂,形成油凝胶所需的小烛树蜡最低质量分数为1.2%;通过对小烛树蜡油凝胶的凝胶转变点、硬度、流变性等一系列的表征,结果显示小烛树蜡质量分数为2%的油凝胶在各个方面的理化性质均优于1.2%,表明在一定质量分数范围内,小烛树蜡含量的提高有助于提升油凝胶的凝胶转变点、硬度和流变性;采用乳清分离蛋白和鸡蛋清白蛋白作为乳化剂,制备油凝胶纳米乳液,结果表明乳清分离蛋白组乳液的粒径更小、ζ-电位更高,稳定性更强;对包埋虾青素的油凝胶和纳米乳液的体外模拟消化研究表明,纳米乳液的脂解率更高,且油凝胶纳米乳液体系中虾青素的生物可利用率均远高于油凝胶。此外,相比鸡蛋清白蛋白稳定的油凝胶纳米乳液,乳清分离蛋白稳定的油凝胶乳液具有更高的脂解率和生物可利用率。本研究为虾青素的高效利用提供了一种新思路,在将来有望应用于食品工业中。

参 考 文 献

[1] 杨帅帅,杨国龙,刘伟,等. 棕榈酸单甘酯-巴西棕榈蜡大豆油凝胶热性质及结晶动力学研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2020,41(5):9-15.
YANG S S, YANG G L, LIU W, et al. Study on the thermal properties and crystallization behaviors of soybean oleogel formed with monopalmitate and carnauba wax [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020,41(5):9-15.

- [2] 徐杰,孙浩,张国红,等. 核桃油基油凝胶的制备及特性研究[J]. 食品与发酵工业,2020,46(5):188-193.
XU J, SUN H, ZHANG G H, et al. Preparation and properties of walnut oil-based oleogels[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(5):188-193.
- [3] CHAVES K F, BARRERA-ARELLANO D, RIBEIRO A P B. Potential application of lipid organogels for food industry[J]. Food Research International, 2018, 105:863-872.
- [4] PATEL A R, DEWETTINCK K. Edible oil structuring: an overview and recent updates[J]. Food & Function, 2016, 7:20-29.
- [5] WEI Z H, HUANG Q R. Developing organogel-based Pickering emulsions with improved freeze-thaw stability and hesperidin bioaccessibility[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 93:68-77.
- [6] SIRAJ N, SHABBIR M A, AHMAD T, et al. Organogelators as a saturated fat replacer for structuring edible oils[J]. International Journal of Food Properties, 2015, 18(9):1973-1989.
- [7] 万文博. 负载姜黄素油脂凝胶的制备及性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2016.
WAN W B. Research on preparation and properties of curcumin-loaded organogel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [8] 肖进新. 表面活性剂类型对纳米乳液性质及稳定性的影响[J]. 日用化学工业, 2020, 43(8):9-12.
XIAO J X. Effect of surfactant type on the properties and stability of nanoemulsion[J]. Detergent & Cosmetics, 2020, 43(8):9-12.
- [9] 靳学远, 刘艳芳. 高压微射流制备叶黄素纳米乳液及稳定性研究[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(10):1-5.
JIN X Y, LIU Y F. Study on preparation of nanoemulsion of lutein by high-pressure microfluidization process and its stability[J]. China Food Additives, 2020, 31(10):1-5.
- [10] 丁利君, 黄梓浩, 刘丹. 二氢杨梅素- Ag^+ 纳米乳液的制备及其对金黄色葡萄球菌抑制性能与机理[J]. 食品科学, 2020, 41(15):48-53.
DING L J, HUANG Z H, LIU D. Preparation of dihydromyricetin- Ag^+ nanoemulsion and its inhibitory effect and mechanism on *Staphylococcus aureus*[J]. Food Science, 2020, 41(15):48-53.
- [11] 李朝阳, 窦中友, 张丽萍, 等. 载体油对槲皮素纳米乳液理化稳定性和生物利用度的影响[J/OL]. 食品科学, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200924.1612.096.html>
LI C Y, DOU Z Y, ZHANG L P, et al. Effect of carrier oil on physicochemical stability and bioavailability of quercetin nanoemulsion[J/OL]. Food Science, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200924.1612.096.html>.
- [12] 袁诗涵, ROBERT W L, 刘芳, 等. 虾青素脂乳剂改善高脂饮食诱导的肠道菌群结构及功能紊乱[J]. 食品工业科技, 2021, 42(2):63-69.
YUAN S H, ROBERT W L, LIU F, et al. Astaxanthin lipid emulsion improves structure and dysfunction of gut microbiota induced by high-fat diet[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(2):63-69.
- [13] 齐宇, 贾喆, 宋茹. 南美白对虾不同部位虾青素的提取及特征分析[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(18):188-190;193.
QI Y, JIA Z, SONG R. Analysis of extraction and characteristics of astaxanthin derived from different parts of *Litopenaeus vannamei*[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(18):188-190;193.
- [14] 韩卿卿, 姜小燕, 黄鑫. 虾青素干乳剂制备工艺研究[J]. 现代职业教育, 2020(30):178-179.
HAN Q Q, JIANG X Y, HUANG X. Preparation of astaxanthin dry emulsion[J]. The Modern Occupation Education, 2020(30):178-179.
- [15] SHAIKH I M, JADHAV S L, JADHAV K R, et al. Aceclofenac organogels: *In vitro* and *in vivo* characterization[J]. Current Drug Delivery, 2009, 6(1):1-7.
- [16] WEI Z H, CHENG Y J, ZHU J Y, et al. Genipin-crosslinked ovotransferrin particle-stabilized Pickering emulsions as delivery vehicles for hesperidin[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94:561-573.
- [17] WEI Z H, ZHANG H W, HUANG Q R. Curcumin-loaded Pickering emulsion stabilized by insoluble complexes involving ovotransferrin-gallic acid conjugates and carboxymethyl dextran[J]. Food & Function, 2019, 10(8):4911-4923.
- [18] WEI Z H, HUANG Q R. Development of high internal phase Pickering emulsions stabilised by ovotransferrin-gum arabic particles as curcumin delivery vehicles[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(5):1891-1899.
- [19] 袁曦, 刘晓娟, 曹庸. 赋型剂乳液粒径和菠菜加工方式对菠菜中 β -胡萝卜素生物可给性的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(21):78-87.
YUAN X, LIU X J, CAO Y. Effect of particle size of excipient emulsion and blanching on bioaccessibility of β -carotene from spinach[J]. Food Science, 2019, 40(21):78-87.
- [20] 钟金锋, 覃小丽, 刘雄. 凝胶油及其在食品工业中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(3):272-279.
ZHONG J F, QIN X L, LIU X. Advances in oleogels and their applications in food industry[J]. Food Science, 2015, 36(3):272-279.
- [21] 吴非, 王伟宁, 于洋, 等. 甘蔗蜡制备稻米油基油凝胶及其相关性质[J]. 食品科学, 2021, 42(2):17-22.
WU F, WANG W N, YU Y, et al. Preparation of rice oil-based oil gel from sugarcane wax and its related properties[J]. Food Science, 2021, 42(2):17-22.
- [22] 魏子溟, 高彦祥. 两亲性生物聚合物及其功能因子传递研究进展[J]. 食品科技, 2014, 39(10):84-89.
WEI Z H, GAO Y X. Advances in application of biopolymeric amphiphiles in nutraceutical delivery systems[J]. Food Science and Technology, 2014, 39(10):84-89.
- [23] LU M W, CAO Y, HO C H, et al. Development of organogel-derived capsaicin nanoemulsion with improved bioaccessibility and reduced gastric mucosa irritation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(23):4735-4741.
- [24] 魏子溟. 乳蛋白-EGCG 和壳聚糖-绿原酸复合物的制备、结构表征及功能评价[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
WEI Z H. Preparation, structural characterization and functional evaluation of milk protein-EGCG and chitosan-chlorogenic acid complexes[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [25] DAVIS J P, FOEGEDING E A. Comparisons of the foaming and interfacial properties of whey protein isolate and egg white proteins[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, 54(2):200-210.
- [26] YANG X, FOEGEDING E A. Effects of sucrose on egg white protein and whey protein isolate foams: Factors determining properties of wet and dry foams (cakes)[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24

(2):227–238.

[27] WEI Z H, YANG W, FAN R, et al. Evaluation of structural and functional properties of protein – EGCG complexes and their abili-

ty of stabilizing a model β -carotene emulsion [J]. Food Hydrocol- loids, 2015, 45:337–350.

The development and its digestion study of astaxanthin-loaded oleogel-based nanoemulsions *in vitro*

XIA Tianhang, WEI Zihao^{*}, MA Lei, XI Xiaohong, SONG Lin, XU Yanan, XUE Changhu

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT In this paper, in order to improve bioaccessibility of astaxanthin, an oleogel-based nanoemulsion was developed to deliver astaxanthin. Using candelilla wax as gelator, oleogel can be formed only when the mass fraction of candelilla wax is more than 1.2% (w/w). The gel-sol transition temperature, hardness and rheological properties of the oleogel with 1.2% and 2.0% candelilla wax content were characterized. The results showed that oleogels with 2.0% candelilla wax had a higher gel-sol transition temperature of 48 °C, and its hardness is also far greater than oleogels with 1.2% candelilla wax. Their rheological studies show that both of them exhibit gel network structure, while oleogels with 2.0% candelilla wax have stronger gel network. Because of the excellent physicochemical property of oleogels with 2.0% candelilla wax, the oleogel was used as oil phase to prepare oleogel-based nanoemulsion with egg white albumin and whey protein isolate, respectively. The oleogel-based nanoemulsion emulsified by whey protein isolate had smaller particle size and larger ζ -potential than egg white albumin-coated nanoemulsion, which endowed it a stronger stability. *In vitro* digestion study revealed that oleogel-based nanoemulsion could improve both the extent of lipolysis and astaxanthin bioaccessibility compared with oleogel. Whey protein isolate-stabilized nanoemulsion had stronger extent of lipolysis and higher astaxanthin bioaccessibility than egg white albumin-stabilized nanoemulsion. This study demonstrates that astaxanthin bioaccessibility can be improved to 43.6%, which provides a novel approach to efficient utilization of astaxanthin.

Key words candelilla wax; oleogel; nanoemulsion; astaxanthin; *in vitro* digestion; bioaccessibility