

藻油 DHA 乳液稳态化递送体系研究进展

徐淑怡^{1,2}, 田方^{1*}, 蔡路昀²

¹浙江海洋大学食品科学与药学院 浙江省海产品健康危害因素关键技术重点实验室 浙江舟山 316022

²浙江大学宁波科创中心 生物系统工程与食品科学学院 浙江宁波 315100

摘要 二十二碳六烯酸(DHA)能够有效维持大脑和视神经的正常发育,具有保护心血管、抗癌抗炎等功效。藻油中重金属含量较少,与鱼油相比,藻油来源的 DHA 用作膳食营养补充剂更加安全,然而,藻油 DHA 产品存在稳定性低、抗氧化性差等问题。目前藻油 DHA 稳态化递送体系的开发受到广泛关注并已开展许多研究,其中乳液递送体系被证实能有效改善乳液稳定性、抗氧化性等。本文综述藻油 DHA 常见的乳液基递送体系及其递送机制,重点总结和讨论近年来生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系及其应用,并展望今后构建具有抗氧化等多功能藻油 DHA 新型乳液递送体系,以期功能性食品组分的稳定化和营养递送体系的合理设计提供理论参考。

关键词 藻油 DHA; 乳液; 稳态化; 递送体系

文章编号 1009-7848(2024)06-0434-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.06.038

藻油中富含二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic acid, DHA)等对人体有益的 ω -3 多不饱和脂肪酸,其中 DHA 具有促进大脑发育,提高记忆力,预防心血管疾病以及抗炎等生理作用^[1-2]。目前,藻油 DHA 作为膳食营养补充剂已应用于食品、保健品、医药和饲料等行业中(图 1)。市面上常见的藻油产品有凝胶糖果、DHA 软胶囊、DHA 冲泡粉剂等。然而,藻油 DHA 中多不饱和脂肪酸分子的双键数目较多,在加工、运输和贮藏过程中容易氧化,因此藻油 DHA 稳态化递送体系的开发受到广泛关注,其中乳液递送体系被证实能有效改善体系的稳定性和抗氧化性^[3]。乳液是一种商业价值较高的脂质输送系统,具有颗粒小,表面积大,操作简便,与物质在生物体内的吸收模式更相似等特性,因而被广泛研究和利用^[4-5]。为解决 DHA 等疏水性功能成分生物利用率低等问题,藻油 DHA 乳液递送体系的构建得到广泛研究。生物聚合物的选择在构建理想藻油 DHA 乳液递送体系中起关键性作用。在常用乳液基递送体系的基础上添加各种食品级的生物聚合物,构成的生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系可有效提高藻

油 DHA 乳液的稳定性。本文综述藻油 DHA 常见乳液基递送体系及其递送机制,总结和讨论近年来生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系及其应用。在此基础上展望今后构建具有抗氧化、乳化性能优良等多功能的藻油 DHA 新型乳液递送体系。

1 藻油 DHA 常见乳液基递送体系

藻油 DHA 常见的乳液基递送体系有普通乳液、纳米乳液、Pickering 乳液、多层乳液、多重乳液等^[6-11](图 2)。不同结构类型的乳液基递送体系对改善功能因子的稳定性、提升乳液抗稳定性、提高靶向递送释放的精准性等有不同效果。

1.1 普通乳液

普通乳液一般有两相,其中一相是水或水溶液,另一相是与水不互溶的有机液体或微粒,根据油水分散情况不同可分为水包油(O/W)和油包水(W/O)两种类型(图 3),该体系制备过程简单,成本较低,但是易受外界因素影响,导致乳液状态不稳定^[6]。因此藻油 DHA 普通乳液一般通过添加小分子表面活性剂(如吐温、磷脂、蔗糖脂肪酸酯等)、蛋白质、多糖等稳定剂降低油-水界面张力以稳定油滴。

1.2 纳米乳液

纳米乳液至少由非极性(通常是油)和极性(通常是水)两相组成,具有液滴尺寸小,高表面积及良好的物理稳定性等优点,纳米乳液的粒径

收稿日期: 2023-06-17

基金项目: 宁波市公益重点项目(2022S148)

第一作者: 徐淑怡,女,硕士生

通信作者: 田方 E-mail: tianfang@zjou.edu.cn



图 1 藻油 DHA 的应用

Fig.1 Application of microalgae oil DHA

显著小于普通乳液的粒径。稳定的纳米乳液通常不能简单地通过油相和水相的均质化获得，而是需要通过乳化剂的作用将水油相吸附到液滴表面上，并防止它们在乳液形成、储存和利用过程中相互聚集，从而提高快速消化率和生物利用度，但是只有小部分食品级乳化剂能够稳定纳米乳液，并且需要使用相对高浓度的乳化剂来覆盖液滴表面，这样可能会使乳液产生异味，且提高成本^[7]。

1.3 Pickering 乳液

Pickering 乳液通过无机粒子吸附在互不相容的有机相与水相界面上，堆砌成牢固致密的固体颗粒膜，并能紧密有序地排列，起到防止液滴接触碰撞或聚并的作用^[8]。Pickering 乳液的稳定性与纳米颗粒的润湿性、颗粒浓度和尺寸、pH 值及水相

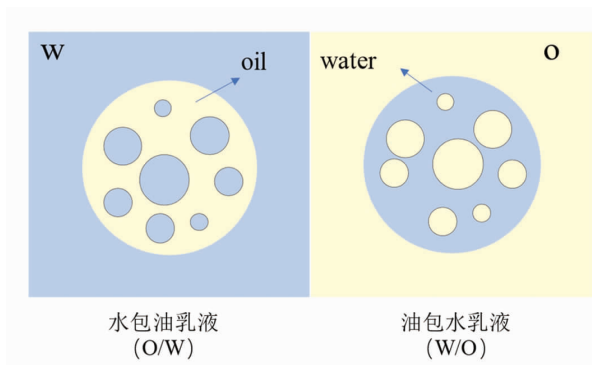


图 3 水包油 (O/W) 乳液和油包水乳液 (W/O) 示意图

Fig.3 Schematic diagram of oil-in-water (O/W) emulsion and water-in-oil emulsion (W/O)

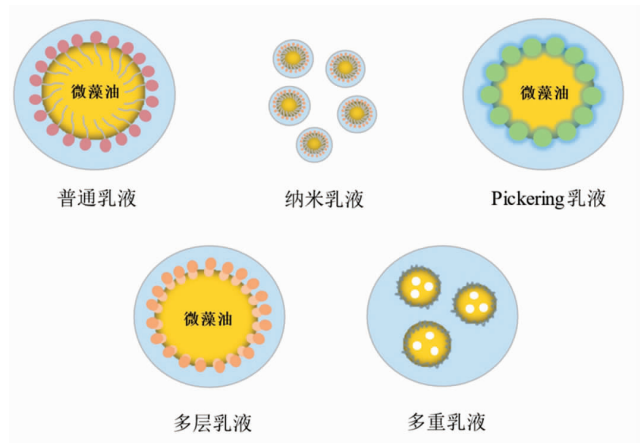


图 2 藻油 DHA 常见乳液基递送体系

Fig.2 Common emulsion-based delivery system of algae oil DHA

中的电解质等有关，其制备过程中仅需低浓度的固体颗粒，生产成本低，但是能够使用的食品级固体颗粒选择有限且不稳定，固体颗粒使包埋物质难于释放，制备得到的乳液粒径较大且分布不均。近年来，食品级 Pickering 乳液表现出更好的抗聚结稳定性，并且在大多数情况下具有生物相容性和环境友好性，因此受到人们越来越多的关注^[9]。

1.4 多层乳液

多层乳液是含有多层界面层的普通乳液或纳米乳液，通过使用静电力用两个或多个生物聚合物层涂覆油滴以增强乳液的功能性能，其液滴相比普通乳液有着复杂的相间界面，多使用层层自主装技术 (LBL) 进行制备 (图 4)^[10]。

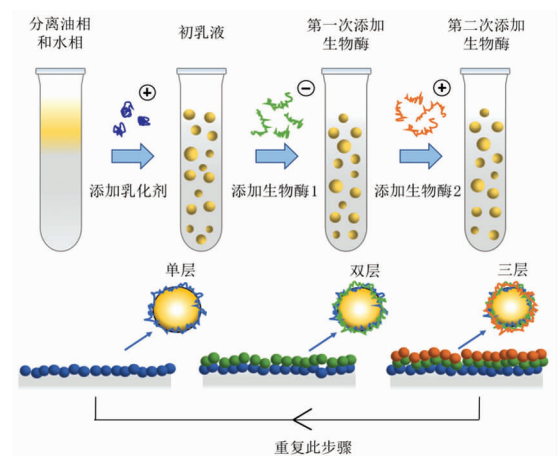


图 4 层层自主装原理图

Fig.4 Schematic diagram of layer-by-layer self-assembly

该乳液理化稳定性优异,并且生物利用度高,具有靶向性,但是制备时需要使用额外的乳化剂和加工步骤,包埋的油脂量有限且成本相对更高。

1.5 多重乳液

多重乳液是其中的内部乳液以细小液滴的形式分散在另一个连续相中并使用第二种表面活性剂使其稳定化。根据其组成,多重乳液通常分为油包水包油型(O1/W/O2)或水包油包水型(W1/O/W2)。在W1/O/W2乳液中须先形成内部油包水(W1/O)乳液,再使用疏水性表面活性剂保护溶于

该乳剂最内层的水溶性生物活性化合物免受氧化或其他因素影响^[11]。因此亲水性物质可以封装在最内层的水滴中,使其与其它水溶性物质分离来防止化学反应,并控制特定的环境刺激来进行释放,但是多重乳液制备过程复杂,成本高,当其暴露在外界环境下时乳液状态不稳定。

综上所述,不同的藻油DHA乳液基递送体系存在差异,且都有各自的优缺点,具体概括如表1所示。

表1 藻油DHA常见乳液基递送体系的优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of different common algae oil DHA emulsion-based delivery systems

乳液类型	优点	缺点
普通乳液	制备过程简单,成本较低	易受外界因素影响,导致乳液状态不稳定
纳米乳液	液滴尺寸小,高表面积,具有良好的物理稳定性	使用相对高浓度的乳化剂会使乳液产生异味,生产成本相对较高
Pickering乳液	仅需低浓度的固体颗粒,生产成本低	食品级固体颗粒选择有限且不稳定,乳液粒径较大且分布不均
多层乳液	理化稳定性优异,生物利用度高,具有靶向性	需要额外的乳化剂和加工步骤,包埋的油脂量有限且成本相对更高
多重乳液	对功能成分的保护作用好,可以封装亲水功能性物质	制备过程复杂,成本高,暴露在外界环境下时乳液状态不稳定

2 藻油DHA常见乳液基递送体系稳态化机制

藻油DHA乳液基递送体系可以通过乳液界面修饰方法(层层沉积、颗粒吸附、物理化学交联、静电吸附等)实现乳液的稳态化,通过调整界面组成、厚度、电荷、流变性、亲疏水性等改变界面性质^[12]。

生物聚合物大多作为乳化剂存在于藻油DHA乳液递送体系中,单一乳化剂稳定特性具有局限性,可以通过理化分子修饰制备复合乳化剂,发挥多种乳化剂的作用,或对其进行物理、化学修饰提升稳定性^[12-13]。乳化剂通常是带有电荷的两亲分子,因此,它们可以通过疏水或静电相互作用彼此结合。例如离子表面活性剂吸附到蛋白质涂层油滴表面,通过增强它们之间的静电排斥来改善絮凝稳定性,而非离子表面活性剂吸附到蛋白质涂层油滴表面,则是通过增强它们之间的空间斥力来改善絮凝稳定性^[14-15]。生物聚合物形成方式主

要分为非共价结合和共价结合(图5),非共价结合主要包括分子之间的静电作用和其它弱相互作用(如范德华力、疏水相互作用、氢键作用等),在携带相反电荷的条件下,两种分子之间静电吸引力的强度是控制界面吸附层性质的关键因素;共价结合是指两种分子之间形成了共价键,例如蛋白质与多糖之间的共价结合发生在美拉德反应的初始阶段,即蛋白质分子中氨基酸侧链的氨基与多糖还原性末端的羰基之间形成的共价键使二者发生交联,进而形成蛋白质-多糖共价复合物^[16]。

3 生物聚合物基藻油DHA乳液递送体系及其应用

生物聚合物基藻油DHA乳液递送体系在常用乳液基递送体系的基础上使用了各种不同食品级的生物聚合物如蛋白质和多糖以促进藻油DHA乳液稳态化。该体系通过分子内自主装或分子间共组装形成一定空间结构的递送体系,用于

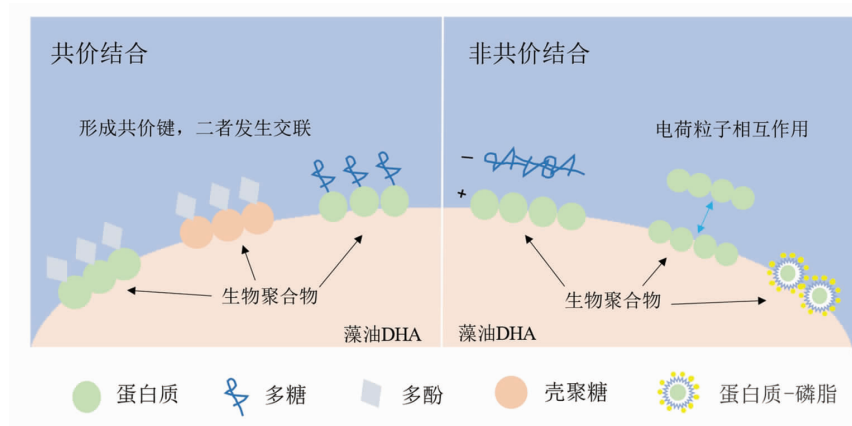


图 5 藻油 DHA 乳液界面稳定性机制

Fig.5 Interfacial stability mechanism of algae oil DHA emulsion

疏水性生物活性物质的包埋递送^[17]。此外,生物聚合物还可能含有其它成分,如表面活性素、皂树皂甙等。

3.1 人工合成类生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系及其应用

3.1.1 人工合成类生物聚合物 吐温、司盘等是小分子表面活性剂,也是常用的人工合成乳化剂,其主要通过空间位阻来稳定乳液,并且都对 pH 值、离子强度不敏感,具有降低表面张力和形成小粒径乳液的能力,其中吐温 40 已被广泛用于提高纳米乳液的稳定性^[18]。另外从结构上来看,乳化剂的亲水基团有线性 and 环形两大类,单硬脂酸甘油酯的亲水基团是线性的,而蔗糖脂酸甘油酯的亲水基团是环形的,两者通过吸附在界面上形成稳定的构造,定向排列紧密,从而能很好地防止凝聚,增强乳化效果,所以通常将这两种乳化剂复合使用^[19]。但是吐温和司盘的类型对乳液的乳化性有影响,当使用吐温和司盘作为非离子乳化剂时,乳化剂的油相和碳氢化合物之间的结构相似程度会影响乳液的稳定性^[20]。

3.1.2 人工合成类生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系应用 常用于稳定藻油 DHA 乳液的人

工合成类生物聚合物有吐温类、司盘类、单硬脂酸甘油酯、蔗糖脂脂肪酸酯等(表 2),将其添加到藻油 DHA 常用乳液基递送体系中可有效提高藻油 DHA 乳液的稳定性。Karthik 等^[21]发现吐温 40 纳米乳液具有良好的物理稳定性,其中吐温 40 在贮藏过程中表现出较高的结构变形稳定性,冷藏的吐温 40 乳液脂质氧化程度更低,同时该乳液可以随时间推移稳定缓慢地运输藻油 DHA,增强藻油 DHA 的储存稳定性和生物利用度。除了吐温 40,杜健等^[22]研究发现司盘 80 与吐温 60 复配得到的藻油 DHA 乳液亲水亲油平衡值为 11.19 时乳液的稳定性最佳,在此基础上,吐温 20 与单甘酯复配乳化剂(体积比 58:42)添加量高于 1.2%时,界面膜强度高,乳状液最稳定。吐温 80 和司盘 80 制备得到的藻油 DHA 乳状液的粒径最小,但由于过早分离油层影响了乳液的抗氧化性^[20]。在一定工艺条件下单硬脂酸甘油酯还可以与蔗糖脂脂肪酸酯(质量配比为 7:3)复合,使藻油 DHA 乳液稳定度保持在 95.6%以上^[23]。综上,藻油 DHA 乳液中的人工合成类生物聚合物的功能主要是提高乳液稳定性。

表 2 人工合成类生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系应用

Table 2 Application of artificial synthetic biopolymer-based microalgae oil DHA emulsion delivery system

人工合成类生物聚合物	乳液类型	效果	引用文献
吐温 40	纳米乳液	吐温 40 纳米乳液具有良好的物理稳定性,且在贮藏期间的形态行为稳定性更高	[21]
吐温 20/单硬脂酸甘油酯 司盘 80/吐温 60	O/W 型乳液	界面膜强度高,乳状液最稳定 乳状液稳定性的提升效果最明显	[22]
蔗糖脂酸甘油酯/单硬脂酸甘油酯	O/W 型乳液	乳化液可保持较高稳定度	[23]

3.2 天然生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系及其应用

3.2.1 蛋白类生物聚合物 在天然生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系中应用的动物蛋白类主要有乳清蛋白等^[24]。乳清蛋白由球状蛋白混合物组成,具有良好的水溶性,高表面活性,并且在一系列条件下具有稳定水包油乳液的能力^[25]。除了动物来源的蛋白质,还有一些如大豆、豌豆、玉米等从植物中分离的蛋白质也可以作为生物聚合物基的来源^[24]。应用于藻油 DHA 乳液稳态化递送体系中的有大豆分离蛋白、豌豆分离蛋白、玉米醇溶蛋白水解物、紫苏分离蛋白。

3.2.2 多糖类生物聚合物 多糖类天然生物聚合物颗粒在藻油 DHA 乳液稳态化中应用的主要有辛烯基琥珀酸淀粉酯、阿拉伯胶、壳聚糖等。其中辛烯基琥珀酸淀粉酯由淀粉与辛烯基琥珀酸酐酯化而成,分子上含有的羟基和羧基具亲水性,长碳链又呈疏水性,因而带有亲水亲油的双重特性,具有较强的表面活性且能够形成较厚的界面膜,使得乳液载油率和隔氧性均显著提高^[28]。阿拉伯胶是一种结构中包含亲水性多糖结构域和疏水性肽段的天然阴离子多糖,具有良好的两亲性,可在油滴周围形成厚的空间稳定层,在中等 pH 值、高离子强度和高温下对聚集不敏感,能够改变 Pickering 稳定剂粒子的润湿性,提高乳液的稳定性,目前阿拉伯胶已在许多 Pickering 乳液系统中得到应用^[31]。壳聚糖是从甲壳素中提取的一种天然聚阳离子多糖,因其无毒、低致敏性、生物相容性和生物降解性的特性而成为许多乳液基食品中稳定剂的首选材料^[34]。

3.2.3 其它成分生物聚合物 除了以上常见蛋白类和多糖类的天然生物聚合物,还存在其它类如表面活性素、皂树皂甙、磷酸钙纳米颗粒等天然生物聚合物应用于藻油 DHA 乳液中来提高乳液的稳定性及抗氧化性。其中表面活性素是一类环脂肽型生物表面活性剂,又称脂肽,具有良好的界面活性,界面流变学表征表明表面活性蛋白乳液不会形成很强的黏弹性界面,但具有高界面电荷,这有助于乳液在 pH 值 6~9 范围内保持稳定,是形成和稳定 O/W 乳液的有力候选者^[36]。皂树皂甙是皂甙树中的天然提取物,是两亲性成分物质,其中

的亲水性区域(例如糖基)和疏水性区域(例如酚基)分布在单个分子内^[38]。研究表明皂苷是一种特别有效的乳化剂,可以形成含有小油滴($d < 200$ nm)的水包油乳液,并且可以在一系列条件(pH 值,离子强度和温度)下稳定地聚集^[25]。酪蛋白胶束中含有的磷酸钙纳米颗粒具有高生物相容性、良好的生物降解性、生物活性、可再吸收性和非免疫原性等功能,可以作为生物活性物质在体内递送并进入细胞,是乳液中一种有前景的载体^[39]。

3.2.4 天然生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系应用 天然生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系中通常使用蛋白、多糖类及其复合物的生物聚合物构建藻油 DHA 乳液递送体系,也有一小部分使用其它成分生物聚合物组成藻油 DHA 乳液递送体系(表 3)。

在蛋白类生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系的应用中,蛋白类生物聚合物与其它成分复合构成了蛋白类生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系,该体系可以使藻油 DHA 乳液的稳定性和抗氧化性得到提高。张程超等^[40]基于层层自组装原理(LBL),选用乳清分离蛋白和阿拉伯胶分别作为纳米乳液的内层和外层包材,通过高压均质制备了 DHA 藻油双层纳米乳液,该藻油 DHA 纳米乳液对热、冻融、盐和酸碱均显示出较高的耐受性,且其长期贮藏稳定较好。Zhang 等^[41]制备了以乳铁蛋白-表没食子儿茶素没食子酸酯(LF-EGCG)结合物为乳化剂的 O/W 型乳液,发现 LF 和 EGCG 之间可以形成共价/非共价复合物,其中 C-O 和 C-N 基团结合物的形成降低了乳铁蛋白的 α -螺旋含量,增加了无规则卷曲含量。孙颖恩等^[42]利用大豆分离蛋白-壳聚糖复合凝聚物制备了藻油 DHA 乳液,同时用微生物谷氨酰胺转氨酶(mT Gase)进行交联,mT Gase 交联明显改善了藻油乳液的物理稳定性、氧化稳定性以及乳化性能。Sun 等^[43]建立了由豌豆蛋白和亚麻籽胶包被的藻类 DHA 递送系统,豌豆蛋白-亚麻籽胶复合物在酸性条件下通过静电作用、氢键和疏水作用形成涂层,提高了乳液的抗聚集性和抗乳化性。Jiang 等^[44]以豌豆分离蛋白-菊粉结合物为乳化剂制备了藻油 DHA 乳液,提高了乳液的物理稳定性和氧化稳定性,这是由于菊粉的亲水性增加了油滴之

表 3 天然生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系应用

Table 3 Application of natural biopolymer-based algae oil DHA emulsion delivery system

生物聚合物	乳液类型	效果	引用文献
乳清分离蛋白(WPI)/阿拉伯胶(GA)	双层纳米乳液	纳米乳液对热、冻融、盐和酸碱均显示出较高的耐受性	[40]
乳铁蛋白(LF)/表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)	O/W 型乳液	LF - EGCG 结合物包被的油滴比 LF 包被的油滴更耐聚集和脂质氧化	[41]
大豆分离蛋白(SPI)/壳聚糖(CS)	乳液	明显改善藻油乳液的物理稳定性及氧化稳定性,并显著提高藻油的乳化效率	[42]
豌豆蛋白(PP)/亚麻籽胶(FG)	O/W 型乳液	提高乳液的抗聚集性和抗乳化性,减少藻油的不良腥味	[43]
豌豆分离蛋白(PPI)/菊粉	乳液	提高了乳液的物理稳定性和氧化稳定性	[44]
紫苏分离蛋白(PPI)/亚麻籽胶(FG)	双层乳液	添加 Ca^{2+} 有利于藻油 DHA 双层乳液的储藏	[45]
罗非鱼-大豆共沉淀蛋白(TSPC)	乳液	TSPC 乳液的稳定性优于单一罗非鱼分离蛋白(TPI)和大豆分离蛋白(SPI)作用的乳液	[46]
玉米醇溶蛋白水解物(ZH)/单宁酸(TA)	纳米乳液	ZH-TA 复合物稳定的藻油纳米乳液氧化稳定性更高	[47]
辛烯基琥珀酸酯化淀粉	纳米乳液	有效阻止促氧化成分通过膜而进入脂质中,从而有效降低乳液氧化程度	[48]
辛烯基琥珀酸酐(OSA)/单宁酸(TA)	O/W 型乳液	乳液具有更好的氧化稳定性和物理稳定性,抑制了鱼腥味相关挥发性成分的生成	[49]
辛烯基琥珀酸酯化淀粉(OSAS)/麦芽糊精	O/W 型乳液	乳液经过微胶囊化后,贮存期稳定性得到明显提高	[50]
表面活性素	O/W 型乳状液	高温处理和常温贮存过程中,乳状液的氧化稳定性优良	[51]
皂树皂甙	纳米乳液	开发了由皂树皂甙稳定的植物甾醇结构藻类油载纳米乳液,减少藻油纳米乳液鱼腥味,最大限度提高乳液氧化稳定性	[52]
玉米肽修饰的磷酸钙颗粒(CP-CaP)	W/O/W 型 Pickering 乳液	乳液具有相对均一的液滴尺寸分布、较高的内水含量以及良好的储存稳定性	[39]
甜橙精油(SOEO)	乳液	提高了藻油乳液的氧化稳定性使 DHA 免受促氧化剂的影响	[54]
葡萄籽原花青素(GSEs)	O/W 型乳液	葡萄籽提取物的添加使脂质氢过氧化物和丙醛的形成均受到抑制抑制了乳液中脂质的氧化	[55]
乙二胺四乙酸(EDTA)	O/W 型乳液	EDTA 能够进一步增强乳清分离蛋白稳定的藻油-水乳液的氧化稳定性	[56]

间的空间排斥力以及乳液中存在的抗氧化蛋白增加了其抗氧化活性。孙梦嘉等^[45]制备负载藻油 DHA 的亚麻籽胶-紫苏分离蛋白双层乳液,发现添加 Ca^{2+} 有利于 DHA 藻油双层乳液的稳定储藏,乳滴分布均匀,同时乳液表面电荷也未发生显著变化,外观呈现稳定且均匀的状态。肖丁浩等^[46]将

罗非鱼-大豆共沉淀蛋白作为乳化剂制备得到的藻油 DHA 乳液稳定性较好,因为共沉淀蛋白中的大豆蛋白组分能更好地覆盖油水界面,提高了乳液贮藏的物理稳定性,而鱼蛋白组分能够减缓油脂的氧化速率,提高了乳液贮藏的氧化稳定性。Wang 等^[47]研究了玉米醇溶蛋白水解物(ZH)与单

宁酸(TA)胶体络合物的作用以及利用 ZH-TA 络合物构建纳米乳液体系递送藻油的可能性,发现 ZH-TA 复合物可作为乳化剂用于构建物理稳定的纳米乳液递送系统,并且 ZH 与 TA 的络合作用也赋予了 ZH-TA 复合物较高的抗氧化性能,并为利用多肽多酚复合物作为高效乳化剂提高水包油纳米乳液的氧化稳定性开辟了可能性。

在多糖类生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系的应用中,多糖类与其它成分结合构成的多糖生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系可以提高藻油 DHA 乳液的稳定性和抗氧化性。甄天元等^[48]发现辛烯基琥珀酸酐(OSA)/淀粉形成的乳液稳定性显著优于原始藻油,这是因为 OSA-淀粉的大分子结构及其双亲特性使其在油水界面形成厚度较大的界面膜,可以有效阻止促氧化成分通过膜而进入脂质中,因而有效降低氧化程度。Sen 等^[49]发现 OSA/TA 复合制备的 O/W 藻油 DHA 乳液具有更好的氧化稳定性和物理稳定性,OSA 淀粉与 TA 在界面上的结合提高了乳液的黏弹性,促进了弱凝胶网络结构的形成,TA 显著抑制了鱼腥味相关挥发性成分,减弱乳液制备和储存过程中鱼腥味的产生。梁井瑞等^[50]用辛烯基琥珀酸酯化淀粉与麦芽糊精(质量比 2:3)制备得到的 O/W 型乳液经过微胶囊化后得到的产品品质较高。

在其它成分生物聚合物基藻油 DHA 乳液递送体系中同样发现藻油 DHA 乳液在稳定性提高的基础上,抗氧化性也得到了有效的提升。何镇宏等^[51]利用表面活性剂制备水包油型藻油 DHA 乳状液,发现其在 4 °C 和 37 °C 条件下保存后仍具有良好的物理稳定性,在高温处理和常温贮存过程中藻油 DHA 乳状液的氧化稳定性也十分优良,在 37 °C 贮存 60 d 后,该乳状液的过氧化值始终处于较低水平。Chen 等^[52]制备了植物甾醇结构的藻类水包油纳米乳液,此类结构乳液的鱼腥味较小,说明添加植物甾醇结构可以提高乳液的稳定性,同时减少藻油纳米乳液的鱼腥味,为多不饱和油脂胶囊作为新型递送系统应用于功能食品和饮料提供了可能性。Ruan 等^[39]以玉米肽功能化的磷酸钙颗粒(CP-CaP)为乳化剂制备了 W/O/W 双 Pickering 乳状液,CP-CaP 颗粒的润湿性可以通过调节油相组成来调节,在普通植物油中加入富含 ω -3

不饱和脂肪酸的油脂,可使部分 CP-CaP 颗粒通过原位吸附游离脂肪酸而疏水,从而生成稳定的双 Pickering 乳状液,得到的乳液具有相对均匀的液滴尺寸分布、较高的内含水率和良好的储存稳定性。Pei 等^[53]发现单独使用茶多酚棕榈酸酯可以提高 DHA 藻油的稳定性。Xu 等^[54]研究表明甜橙精油可能是通过与酪蛋白分子相互作用延缓了 ω -3 油的氧化,从而提高了藻油 DHA 乳液的氧化稳定性。Hu 等^[55]用葡萄籽原花青素提取物制备的藻类 DHA 水包油乳状液的稳定性最好,发现葡萄籽提取物对脂质氢过氧化物和丙醛的生成均有抑制作用,具有优越的抗氧化活性。此外,还发现乙二醇四乙酸可以提高藻油 DHA 中添加了乳清分离蛋白的水包油乳状液的氧化稳定性^[56]。

4 结语和展望

目前,藻油 DHA 乳液递送体系在稳态化研究方面取得了一定的进展,不同结构类型的乳液基递送体系对改善功能因子的稳定性、提升乳液抗氧化性等有不同的效果,乳液基递送体系需要根据递送的生物活性成分和成本选择适合的乳液基递送体系。藻油 DHA 乳液基递送体系与生物聚合物结合而成的生物聚合物基递送体系可以提高藻油 DHA 乳液的乳化性、抗氧化性等功能特性,以实现藻油 DHA 乳液的稳态化递送,部分天然生物聚合物还可以起到抑制藻油本身腥味的效果,将蛋白多糖类的天然生物聚合物应用于藻油 DHA 乳液递送体系已成为近年来研究的热点。

综上所述,研究藻油 DHA 乳液递送体系是提高藻油 DHA 稳态化递送的一个方向和切入点,今后可以考虑进一步深入探究如何提高藻油 DHA 乳液乳化性、抗氧化性等特性;同时可以进一步开发以酚类或酯类为基础的天然生物聚合物基藻油 DHA 乳液新型递送体系,达到乳化性能及抗氧化性优良的双重效果,构建多功能乳液体系。此外有研究证明藻类含有大量的蛋白质并且具有良好的溶解度,因此可以考虑将藻类作为新型来源的天然生物聚合物应用于藻油 DHA 乳液递送体系中,在保证藻油 DHA 稳态递送的同时可以增强乳液的营养功能,这也更加符合可持续发展的理念,使其拥有更广阔的应用前景。藻油 DHA 乳液递送体

系的研究中,关于靶向递送释放的研究较少,今后可以考虑在实现乳液稳态的基础上将藻油 DHA 的有效靶向递送作为乳液体系未来的重点研究方向,尤其是通过精准靶点释放来提高 DHA 的生物利用率,将藻油 DHA 乳液递送体系的稳态化研究与功能性因子靶向递送等领域进行创新融合,以期丰富藻油 DHA 的稳态化体系同时拓宽藻油 DHA 的应用领域。

参 考 文 献

- [1] RUYTER B, SISSENER N H, ØSTBYE T K, et al. N-3 Canola oil effectively replaces fish oil as a new safe dietary source of DHA in feed for juvenile Atlantic salmon [J]. *British Journal of Nutrition*, 2019, 122(12): 1329-1345.
- [2] ZÁRATE R, EL JABER-VAZDEKIS N, TEJERA N, et al. Significance of long chain polyunsaturated fatty acids in human health[J]. *Clinical and Translational Medicine*, 2017, 6(1): 25.
- [3] ZHANG R, ZHANG Z, MCCLEMENTS D J. Nanoemulsions: An emerging platform for increasing the efficacy of nutraceuticals in foods [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 194: 111202.
- [4] ZHAO Y, KHALID N, SHU G, et al. Formulation and characterization of O/W emulsions stabilized using octenyl succinic anhydride modified kudzu starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 91-98.
- [5] CHANAMAI R, MCCLEMENTS D J. Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 66(3): 457-463.
- [6] ESPITIA P, FUENMAYOR C A, OTONI C G. Nanoemulsions: Synthesis, characterization, and application in bio-based active food packaging[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(1): 264-285.
- [7] OZOGUL Y, KARSLI G T, DURMUŞ, et al. Recent developments in industrial applications of nanoemulsions [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 304: 102685.
- [8] 肖艳红. Pickering 乳液聚合法制备聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液及其涂料应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [9] XIAO Y H. Preparation of polyacrylate/nano-silica composite emulsion by Pickering emulsion polymerization and its application in coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [9] TANG J, QUINLAN P J, TAM K C. Stimuli-responsive Pickering emulsions: Recent advances and potential applications[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(18): 3512-3529.
- [10] SHI F F, TIAN X J, MCCLEMENTS D J, et al. Influence of molecular weight of an anionic marine polysaccharide (sulfated fucan) on the stability and digestibility of multilayer emulsions: Establishment of structure-function relationships [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106418.
- [11] 张程超. DHA 藻油双层纳米乳液的制备及应用[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- [11] ZHANG C C. Preparation and application of DHA algae oil bialayer nanoemulsion[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [12] 张盈铢, 胡俊杰, 李斌, 等. 界面工程设计调控油脂基乳液递送体系中脂溶性营养素生物利用率的研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(7): 1-15.
- [12] ZHANG Y Z, HU J J, LI B, et al. Advances in interface engineering design to regulate bioavailability of lipophilic nutraceuticals encapsulated in lipid-based emulsion delivery systems [J]. *Food Science*, 2023, 44(7): 1-15.
- [13] 王君文, 韩旭, 李田甜, 等. 乳化剂稳定乳液的机理及应用研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(21): 303-310.
- [13] WANG J W, HAN X, LI T T, et al. Mechanism and application of emulsifiers for stabilizing emulsions: A review [J]. *Food Science*, 2020, 41(21): 303-310.
- [14] DEMETRIADES K, MCCLEMENTS D J. Influence of sodium dodecyl sulfate on the physicochemical properties of whey protein-stabilized emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 161(3): 391-400.
- [15] KELLEY D, MCCLEMENTS D J. Influence of sodium dodecyl sulfate on the thermal stability of bovine serum albumin stabilized oil-in-water emulsions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 87-93.
- [16] ZHA F C, DONG S Y, RAO J J, et al. Pea protein isolate-gum arabic maillard conjugates improves

- physical and oxidative stability of oil-in-water emulsions[J]. Food chemistry, 2019, 285: 130-138.
- [17] 舒心, 郭擎, 高彦祥. 槲皮素及其递送体系的研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(7): 202-212.
- SHU X, GUO Q, GAO Y X. Progress in research on quercetin and its delivery systems[J]. Food Science, 2022, 43(7): 202-212.
- [18] 秦云, 涂家生, 孙春萌. 乳化剂乳化性能及其关键质量属性研究进展[J]. 药学研究, 2022, 41(4): 236-241.
- QIN Y, TU J S, SUN C M. Research progress on emulsifying properties and critical quality attributes of emulsifiers[J]. Journal of Pharmaceutical Research, 2022, 41(4): 236-241.
- [19] 龙肇, 赵强忠, 赵谋明. 单甘酯和蔗糖酯复配比例对核桃乳稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(5): 181-184.
- LONG Z, ZHAO Q Z, ZHAO M M. The Effect of monoglyceride and sucrose Ester compound on walnut-milk-stability[J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(5): 181-184.
- [20] CHANG H, SHIN K, LEE J. Effects of emulsifier type on physical and oxidative stabilities of algae oil-in-water emulsions[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(5): 1530-1540.
- [21] KARTHIK P, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Enhancing omega-3 fatty acids nanoemulsion stability and *in-vitro* digestibility through emulsifiers[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 187: 92-105.
- [22] 杜健, 梁井瑞, 韩宗正, 等. 二十二碳六烯酸海藻油乳状液稳定性的影响因素[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 85-91.
- DU J, LIANG J R, HAN Z Z, et al. Factors influencing the stability of docosahexenoic acid-rich microalgal oil emulsion[J]. Food Science, 2021, 42(3): 85-91.
- [23] 吕平. DHA 藻油乳状液制备及稳定度研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(10): 85-88.
- LÜ P. Study on preparation and stability of DHA algal oil emulsion[J]. Food Research and Development, 2017, 38(10): 85-88.
- [24] LAM R S, NICKERSON M T. Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure-function approach [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 975-984.
- [25] MCCLEMENTS D J, GUMUS C E. Natural emulsifiers-biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 234: 3-26.
- [26] 郭娟, 张进, 王佳敏, 等. 天然抗菌剂在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(9): 336-346.
- GUO J, ZHANG J, WANG J M, et al. Natural antibacterial agents and their application in food packaging: A Review[J]. Food Science, 2021, 42(9): 336-346.
- [27] AIKING H. Future protein supply[J]. Trends in Food Science and Technology, 2011, 22(2/3): 112-120.
- [28] DOKIĆ L, KRSTONOŠIĆ V, NIKOLIĆ I. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 185-192.
- [29] AGAMA-ACEVEDO E, BELLO-PÉREZ L A. Starch as an emulsions stability: The case of octenyl succinic anhydride (OSA) starch[J]. Current Opinion in Food Science, 2017, 13: 78-83.
- [30] SHARIF H R, WILLIAMS P A, SHARIF M K, et al. Influence of OSA-starch on the physico chemical characteristics of flax seed oil-eugenol nanoemulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 66: 365-377.
- [31] TAI K D, HE X Y, YUAN X D, et al. A comparison of physicochemical and functional properties of icaritin-loaded liposomes based on different surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 518: 218-231.
- [32] HAN J, CHEN F L, GAO C G, et al. Environmental stability and curcumin release properties of Pickering emulsion stabilized by chitosan/gum arabic nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 202-211.
- [33] BAI L, HUAN S Q, LI Z G, et al. Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum arabic, beet pectin, and corn fiber gum[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 144-153.
- [34] CHEUNG R C, NG T B, WONG J H, et al. Chitosan: An update on potential biomedical and pharmaceutical applications[J]. Marine Drugs, 2015, 13

- (8): 5156–5186.
- [35] ZHAO Q L, FAN L P, LIU Y F, et al. Recent advances on formation mechanism and functionality of chitosan-based conjugates and their application in O/W emulsion systems: A review[J]. Food Chemistry, 2022, 380: 131838.
- [36] 姚芙蓉, 李军, 张莹, 等. 生物表面活性剂生产及应用研究进展[J]. 微生物学通报, 2022, 49(5): 1889–1901.
- YAO F R, LI J, ZHANG Y, et al. Recent advances in production and applications of biosurfactants[J]. Microbiology China, 2022, 49(5): 1889–1901.
- [37] BÖCKER L, BERTSCH P, WENNER D, et al. Effect of *Arthrospira platensis* microalgae protein purification on emulsification mechanism and efficiency[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 584: 344–353.
- [38] STANIMIROVA R, MARINOVA K, TCHOLAKOVA S, et al. Surface rheology of saponin adsorption layers[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2011, 27(20): 12486–12498.
- [39] RUAN Q J, ZENG L H, REN J Y, et al. One-step formation of a double Pickering emulsion via modulation of the oil phase composition[J]. Food & Function, 2018, 9(8): 4508–4517.
- [40] 张程超, 蔡伊娜, 彭池方, 等. DHA藻油纳米乳液制备及稳定性的研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(3): 88–94.
- ZHANG C C, CAI Y N, PENG C F, et al. Preparation and stability of DHA algae oil nanoemulsion[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(3): 88–94.
- [41] ZHANG S R, LI X Q, YAN X J, et al. Ultrasound-assisted preparation of lactoferrin-EGCG conjugates and their application in forming and stabilizing algae oil emulsions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2022, 89: 106110.
- [42] 孙颖恩, 袁杨, 杨晓泉. 大豆蛋白/壳聚糖凝聚法制备微藻油乳液及其稳定性研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(1): 70–76.
- SUN Y E, YUAN Y, YANG X Q. Preparation and evaluation of the stability of a microalgae oil-water emulsion by using soybean protein-chitosan coacervate as an emulsifier[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(1): 70–76.
- [43] SUN M J, LI X Y, MCCLEMENTS D J, et al. Reducing off-flavors in plant-based omega-3 oil emulsions using interfacial engineering: Coating algae oil droplets with pea protein/flaxseed gum[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 122: 107069.
- [44] JIANG W, ZHANG Y, JULIAN MCCLEMENTS D, et al. Impact of pea protein-inulin conjugates prepared via the maillard reaction using a combination of ultrasound and pH-shift treatments on physical and oxidative stability of algae oil emulsions[J]. Food Research International, 2022, 156: 111161.
- [45] 孙梦嘉, 全双, 陈亚淑, 等. 钙离子对亚麻籽胶-紫苏分离蛋白负载DHA藻油乳液储藏特性与递送虾青素效果的影响[J]. 中国油脂, 2022, 47(4): 109–117.
- SUN M J, QUAN S, CHEN Y S, et al. Effect of calcium ions on storage properties and astaxanthin delivery efficiency of DHA algae oil-loaded emulsion using flaxseed gum-perilla protein isolate[J]. China Oils and Fats, 2022, 47(4): 109–117.
- [46] 肖丁浩, 张若兰, 洪鹏志, 等. 罗非鱼-大豆共沉淀蛋白乳液稳定二十二碳六烯酸藻油的研究[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(2): 106–112.
- XIAO D H, ZHANG R L, HONG P Z, et al. Tilapia-soy co-precipitation protein stabilized DHA algae oil emulsion[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(2): 106–112.
- [47] WANG Y H, WAN Z L, YANG X Q, et al. Colloidal complexation of zein hydrolysate with tannic acid: Constructing peptides-based nanoemulsions for alga oil delivery[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 54: 40–48.
- [48] 甄天元, 慕鸿雁. 响应面优化辛烯基琥珀酸淀粉酯稳定藻油乳液的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(12): 44–49, 61.
- ZHEN T Y, MU H Y. Optimization of OSA-starch stabilized algae oil emulsion by response surface methodology[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(12): 44–49, 61.
- [49] SEN H M, OZKAN A, GUVEN M, et al. Effects of tannic acid on the ischemic brain tissue of rats[J]. Inflammation, 2015, 38(4): 1624–1630.
- [50] 梁井瑞, 李伟, 王剑, 等. 二十二碳六烯酸微藻油乳状液稳定性的测定方法和影响因素[J]. 食品科学, 2019, 40(19): 128–135.

- LIANG J R, LI W, WANG J, et al. New method for stability determination of docosahexaenoic acid (DHA)-enriched microalgae oil emulsion and factors influencing the emulsion stability[J]. *Food Science*, 2019, 40(19): 128-135.
- [51] 何镇宏, 赵海珍, 陆兆新. Surfactin 作为表面活性剂对 O/W 型藻油 DHA 乳状液物理和氧化稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(21): 146-151.
- HE Z H, ZHAO H Z, LU Z X. Effect of Surfactin as surfactant on physical and oxidation stability of O/W DHA-rich algae oil emulsion[J]. *Food Science*, 2017, 38(21): 146-151.
- [52] CHEN X W, CHEN Y J, WANG J M, et al. Phytosterol structured algae oil nanoemulsions and powders: Improving antioxidant and flavor properties[J]. *Food & Function*, 2016, 7(9): 3694-3702.
- [53] PEI X C, YIN F W, ZHONG X, et al. Effects of different antioxidants and their combinations on the oxidative stability of DHA algae oil and walnut oil [J]. *Food Science & Nutrition*, 2022, 10(8): 2804-2812.
- [54] XU N, WU X L, ZHU Y Q, et al. Enhancing the oxidative stability of algal oil emulsions by adding sweet orange oil: Effect of essential oil concentration [J]. *Food Chemistry*, 2021, 355: 129508.
- [55] HU M, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Antioxidant activity of a proanthocyanidin-rich extract from grape seed in whey protein isolate stabilized algae oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(16): 5272-5276.
- [56] HU M, MCCLEMENTS D J, DECKER E A. Impact of chelators on the oxidative stability of whey protein isolate-stabilized oil-in-water emulsions containing ω -3 fatty acids[J]. *Food Chemistry*, 2004, 88(1): 57-62.

Research Progress on Steady State Delivery System of Algae Oil DHA Emulsion

Xu Shuyi^{1,2}, Tian Fang^{1*}, Cai Luyun²

¹College of Food Science and Pharmaceutics, Zhejiang Ocean University, Key Laboratory of Health Risk Factors for Seafood of Zhejiang Province, Zhoushan 316022, Zhejiang

²Ningbo Innovation Center, College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Ningbo 315100, Zhejiang

Abstract Docosahexaenoic acid (DHA) can effectively maintain the normal development of the brain and optic nerve and has the effects of protecting cardiovascular, anti-cancer and anti-inflammation. The heavy metals in algae oil are less. Therefore, compared with fish oil, DHA derived from algae oil is safer to be used as a dietary nutritional supplement. However, the DHA products of algae oil have the problems of low stability, poor oxidation resistance and the like. At present, the development of a steady-state delivery system of algae oil DHA has attracted extensive attention and many studies have been carried out. Among them, the emulsion delivery system has been proven to be effective in improving the stability and oxidation resistance of the emulsion. Therefore, in this paper, the common emulsion-based delivery systems of algae oil DHA and their delivery mechanisms were reviewed, with emphasis on the summary and discussion of the biopolymer-based algae oil DHA emulsion delivery systems and their applications in recent years, and the prospect for the construction of new emulsion delivery systems with antioxidant and other multifunctional algae oil DHA was prospected, to provide a theoretical reference for the stabilization of functional food components and the rational design of nutrition delivery systems.

Keywords algae oil DHA; emulsions; steady state; delivery system