

向燕, 杜伊晗, 何强, 等. 槲皮素-磷脂复合物的制备、表征及对核桃油氧化稳定性的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(24): 283–292. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024010095

XIANG Yan, DU Yihan, HE Qiang, et al. Preparation and Characterization of Quercetin Phospholipid Complex and Its Effect on the Oxidative Stability of Walnut Oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(24): 283–292. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024010095

· 贮运保鲜 ·

槲皮素-磷脂复合物的制备、表征及对核桃油氧化稳定性的影响

向 燕¹, 杜伊晗¹, 何 强¹, 孙 群², 董 怡^{1,*}, 唐忠凤³

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川成都 610065;

2. 四川大学生命科学学院, 四川成都 610065;

3. 临沧市检验检测认证院, 云南临沧 677000)

摘 要: 为扩大槲皮素的应用范围, 采用溶剂法优化制备了槲皮素-磷脂复合物, 对复合物进行了结构表征和体外抗氧化能力评价, 并进一步研究了复合物对核桃油氧化稳定性的影响。结果表明, 溶剂为无水乙醇, 槲皮素与磷脂质量比为 1:3, 槲皮素浓度为 0.5 mg/mL, 50 °C 下复合反应 4 h, 槲皮素-磷脂复合物平均复合率可达 99.49%。利用优化后的制备条件可以有效制备不同于槲皮素或磷脂的全新槲皮素-磷脂复合物, 槲皮素的羟基可通过与磷脂的极性端产生氢键而形成复合物, 其在水和正辛醇中的溶解性优于游离槲皮素及槲皮素与磷脂的物理混合物。在相同质量浓度下, 槲皮素-磷脂复合物的体外抗氧化能力与游离槲皮素差异不显著。核桃油在 60 °C 下贮藏 18 d, 结果表明槲皮素-磷脂复合物能更有效减缓核桃油的酸价、过氧化值、共轭二烯值 (conjugated diene value, CD) 和共轭三烯值 (conjugated triene value, CT) 的增加, 抗氧化效果显著优于槲皮素 ($P < 0.05$), 且核桃油的酸价与过氧化值、CD 值和 CT 值显著正相关 ($P < 0.05$)。槲皮素-磷脂复合物能够在不影响感官品质的基础上, 明显提高核桃油的抗氧化稳定性, 延长保存期, 具有良好的开发利用价值。

关键词: 槲皮素, 磷脂复合物, 核桃油, 氧化稳定性, 制备工艺, 理化性质

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)24-0283-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024010095



本文网刊:

Preparation and Characterization of Quercetin Phospholipid Complex and Its Effect on the Oxidative Stability of Walnut Oil

XIANG Yan¹, DU Yihan¹, HE Qiang¹, SUN Qun², DONG Yi^{1,*}, TANG Zhongfeng³

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Life Sciences, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. Lincang Institute of Inspection & Testing and Certification, Lincang 677000, China)

Abstract: To expand the application of quercetin, quercetin phospholipid complexes were optimally prepared by the solvent method. The complexes were structurally characterized and evaluated for their antioxidant capacity *in vitro*, and the effect of the complexes on the oxidative stability of walnut oil was further investigated. Results showed that, the optimal process conditions of quercetin phospholipid complexes were as follows: The solvent was anhydrous ethanol, the mass ratio of quercetin to phospholipid was 1:3, the concentration of quercetin was 0.5 mg/mL, and the reaction was stirred at 50 °C for 4 h, with an average compounding rate of 99.49%. Moreover, this condition could effectively prepare new quercetin phospholipid complexes that differ from quercetin or phospholipids. The complexes were formed by hydrogen bonding of

收稿日期: 2024-01-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (32102039); 四川省科技厅项目-国际合作计划 (2021YFH0043); 高校基本科研业务费-专职博士后研发基金 (2020SCU12059); 四川大学创新创业训练计划项目 (20220810L)。

作者简介: 向燕 (2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 生物与医药 (食品工程), E-mail: xiangyan-2001@qq.com。

*** 通信作者:** 董怡 (1986-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: waydongyi2501779@163.com。

the hydroxyl group of quercetin to the polar end of phospholipid, and the solubility of the complexes in water and n-octanol was better than that of the quercetin and the physical mixtures of quercetin and phospholipids. The *in vitro* antioxidant capacity of the quercetin phospholipid complex did not differ significantly from that of free quercetin at the same mass concentration. Walnut oil was stored at 60 °C for 18 d. The results showed that the quercetin phospholipid complexes more effectively slowed down the increase of acid value, peroxide value, conjugated diene value (CD), and conjugated triene value (CT) of walnut oil, and the antioxidant effect was significantly better than that of quercetin ($P<0.05$). Moreover, the acid value of walnut oil was significantly and positively correlated with the peroxide value, CD value, and CT value ($P<0.05$). The quercetin phospholipid complexes could significantly improve the antioxidant stability and prolong the shelf life of walnut oil without affecting the sensory quality, which had good development and utilization value.

Key words: quercetin; phospholipid complex; walnut oil; oxidative stability; preparation process; physical and chemical properties

核桃(*Juglans regia* L.), 又名胡桃, 是世界四大干果之一。我国是世界核桃第一生产大国, 经过压榨或浸提所得的核桃油营养价值高, 是居民膳食中理想的脂质来源之一^[1], 受到越来越多消费者的喜爱, 其需求量和产量逐年攀升^[2]。由于核桃油中含丰富的不饱和脂肪酸, 其本身耐贮性差, 在加工、贮藏、运输和销售等过程中极易发生氧化酸败, 产生不良感官风味, 品质大幅降低, 甚至生成对人体有害的物质^[3]。添加抗氧化剂是油脂保藏的重要手段之一, 而化学合成抗氧化剂如特丁基对苯二酚(*tert*-butyl hydroquinone, TBHQ)、二丁基羟基甲苯(*butylated hydroxytoluene*, BHT)等, 具有一定安全隐患, 在部分国家已被限用或禁用^[4]。因此寻找安全性更高、毒性更低的天然抗氧化剂成为食品抗氧化剂工业发展的趋势, 也是未来研究的重点。

槲皮素是核桃油中一种含量较高的内源性多酚, 抗氧化活性高, 具有抗菌、抗炎、抗过敏、抗病毒、清除自由基、抑制恶性肿瘤生长转移^[5]、降低毛细血管通透性^[6]等多方面的功能活性, 广泛应用于医学、动物生产、化妆品和食品等多种领域, 具有很高的利用价值。邢江艳等^[7]从油茶中提取黄酮化合物, 研究发现油茶黄酮化合物剂能有效延长核桃油的货架期, 且其中的槲皮素起主要的抗氧化作用。槲皮素不仅通过羟基提供活性氢灭活自由基, 还与油脂中的 α -生育酚具有协同作用, 可以修复并使 α -生育酚再生, 故添加适量槲皮素可以延长植物油的保质期^[8]。但由于槲皮素具有对光照和温度敏感^[9]、易被氧化、碱性条件下不稳定、水溶性和脂溶性差^[10]等特点, 生物利用性不佳, 限制了其在各方面的应用。磷脂是一种两性分子, 一端是亲脂的长烃基链部分, 另一端是由胆碱磷酸酯、胆碱或肌醇等组成的亲水部分^[11]。磷脂独特的界面性质、巨大的多样性和生物相容性使其成为一种有吸引力的辅料或载体。在磷脂双分子层中掺入各种亲水和亲油添加剂, 可以作为表面活性剂、增溶剂、乳化剂和渗透促进剂等, 实现广泛的适用性^[12]。

许多研究发现, 磷脂与多酚类化合物具有特殊的亲和力, 通过制备磷脂复合物, 可以改善多酚类化

合物的脂溶性与水溶性, 提高其生物利用度^[13]。Zhang 等^[14]采用溶剂回流法制备了磷脂酰胆碱(PC)-儿茶素(EGCG)复合纳米粒子(P-E NPs), 结果发现 P-E NPs 在模拟胃肠道消化中表现出一级动力学缓释特性, 可以改善 EGCG 的吸收运输和跨细胞通透性。Wang 等^[15]采用薄膜分散法制备了没食子酸酯(A-GAs)磷脂配合物, 倒置大鼠肠囊模型的结果表明, 磷脂复合物的形成是延长 A-GAs 和 GA 在体内的停留时间并提高其生物活性的有效途径, 且 A-GAs 的水解速率和 GA 的转运速率与烷基链长度呈正相关。多酚类磷脂复合物具有多种功能活性, 在医药与化妆品行业应用广泛, 但目前在食品行业的应用研究较少。

本研究拟将槲皮素与磷脂制成一种安全性高、油溶性好的复合物, 确定适宜的制备条件, 明确槲皮素-磷脂复合物的复合结构, 研究复合物的理化性质, 并探究其对核桃油氧化稳定性的影响, 挖掘其潜在应用价值, 为开发基于槲皮素的新型天然抗氧化剂提供理论基础与技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜榨核桃油 云南源临尚品食品有限公司; 槲皮素(HPLC $\geq$ 97%)、大豆卵磷脂(HPLC $\geq$ 97%)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)、2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(AAPH) 上海源叶生物科技有限公司; 无水乙醇、二氯甲烷、正辛醇、正己烷 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司。

DF-101T 集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司; 1260 Infinity II 高效液相色谱仪 美国安捷伦; KQ3200DE 数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; UV-6000PC 紫外分光光度计 上海元析仪器有限公司; IR-Tracer-100 傅立叶红外光谱仪 日本岛津; CM-5 色度色差仪 日本柯尼卡美能达。

1.2 实验方法

1.2.1 槲皮素-磷脂复合物的制备 采用溶剂法制备磷脂复合物, 以无水乙醇为复合反应溶剂, 按一定复

合质量比称取槲皮素和磷脂,在一定温度下振荡反应一定时间,55℃下旋转蒸发除去溶剂,用过量二氯甲烷溶解复合物与磷脂,抽滤除去未与磷脂复合而发生沉淀的槲皮素后^[16],30℃下减压蒸发除去二氯甲烷,即得槲皮素-磷脂复合物产物,避光,于阴凉干燥处保存。

1.2.2 复合率的测定

1.2.2.1 色谱条件 色谱柱: SVEA C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 检测波长: 371 nm; 柱温: 30℃; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 10 μL; 流动相: 甲醇: 0.4% 磷酸(55:45, v/v)^[17]。

1.2.2.2 标准曲线绘制 以甲醇为溶剂,配制 1.0 mg/mL 的槲皮素标准溶液,分别设置进样体积为 0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 μL,通过液相色谱仪测定峰面积。以槲皮素的质量(C, μg)为横坐标,峰面积(A)为纵坐标绘制标准曲线,所得标准曲线方程为 $y=2945.262x+61.578$, $R^2=0.999$ 。

1.2.2.3 样品测定 准确称取槲皮素-磷脂复合物(以槲皮素计,含量为 5 mg)于容量瓶中,加 10 mL 甲醇溶解。用 0.22 μm 有机系微孔滤膜过滤,按上述的 HPLC 条件进样检测,将外标法计算得出的峰面积代入上述标准曲线方程,计算已复合的槲皮素含量,记为 $W_{\text{复合}}$ 。以槲皮素和磷脂的复合率为依据,优化工艺参数。槲皮素的复合率按下式计算^[18]。

$$\text{复合率}(\%) = \frac{W_{\text{复合}}}{W_{\text{总}}} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

式中: $W_{\text{复合}}$ 表示复合物中槲皮素含量, mg; $W_{\text{总}}$ 表示投料总复合物含量, mg。

1.2.3 复合物制备的单因素实验 按照 1.2.1 制备方法,采取控制变量法,考量槲皮素与磷脂的复合比例、复合时间、复合温度和复合浓度等因素对复合率的影响。

复合比例优化: 分别按质量比 1:2、1:2.5、1:3 和 1:3.5 称取槲皮素和磷脂,溶于无水乙醇中,使槲皮素浓度为 0.5 mg/mL,在 55℃下振荡 4 h,制备槲皮素-磷脂复合物,测定其复合率。

复合时间优化: 按质量比 1:3 称取槲皮素和磷脂,溶于无水乙醇中,使槲皮素浓度为 0.5 mg/mL,在 55℃下分别水浴振荡 2、3、4 和 5 h,制备槲皮素-磷脂复合物,测定其复合率。

复合温度优化: 按质量比 1:3 称取槲皮素和磷脂,溶于无水乙醇中,使槲皮素浓度为 0.5 mg/mL,分别在 45、50、55 和 60℃下水浴振荡 4 h,制备槲皮素-磷脂复合物,测定其复合率。

复合浓度优化: 按质量比 1:3 称取槲皮素和磷脂,溶于无水乙醇中,使槲皮素浓度分别为 0.25、0.5、0.75 和 1.00 mg/mL,在 55℃下水浴振荡 4 h,制备槲皮素-磷脂复合物,测定其复合率。

在单因素实验所得的适宜制备条件下,制备

3 批槲皮素-磷脂复合物,测定复合率,验证制备条件的稳定性。

1.2.4 复合物光谱分析 紫外光谱分析: 以无水乙醇为溶剂,按照槲皮素与磷脂的复合质量比 1:3,分别配制 0.5 mg/mL 槲皮素溶液、2 mg/mL 磷脂溶液以及对应浓度的槲皮素与磷脂的物理混合物溶液、槲皮素-磷脂复合物溶液;测定 200~400 nm 的吸收光谱^[19]。

红外光谱分析: 分别以槲皮素、磷脂、槲皮素-磷脂复合物及槲皮素与磷脂的物理混合物为样品,测定红外光谱。准确称取各样品 2 mg,分别与 200 mg 溴化钾混合均匀并研磨成细粉,再压制成透明的薄片,波数范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 1 cm⁻¹^[20]。

1.2.5 复合物溶解度测定 参考王悦等^[18]和 Zou 等^[21]的方法,并作适当修改。准确称取槲皮素、槲皮素-磷脂复合物及槲皮素与磷脂的物理混合物(均含槲皮素 20 mg)置于 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 蒸馏水/正辛醇,于 25℃恒温条件下振荡 6 h,取 5 mL 样液,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,加流动相至滤液中混合均匀,稀释到适宜倍数,按 HPLC 条件进样,将外标法计算得出的峰面积代入标准曲线,计算各样品的溶解度。

1.2.6 复合物体外抗氧化能力评价 将槲皮素、槲皮素-磷脂复合物、大豆卵磷脂溶于无水乙醇,配制为浓度为 0.04 mg/mL 的待测样液,测定时根据需要稀释。

参考 Vayalil 等^[22]和高晓龙等^[23]的方法,取 1.0 mL 0.25 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液和 2.0 mL 待测样液,混合后置于暗处反应 20 min,于 517 nm 处测定吸光度。

参考 Zou 等^[24]的方法,用超纯水制备 7 mmol/L 的 ABTS 与 2.45 mmol/L 的 K₂S₂O₈ 等体积混合,将混合物置于室温下黑暗 12 h,用无水乙醇稀释至 734 nm 处的吸光度为(0.70±0.01),得到 ABTS 工作液。取 8.0 mL ABTS 溶液和 2.0 mL 待测样液,混合后于室温下暗反应 8 min,于 734 nm 处测定吸光度。

样品的 DPPH、ABTS⁺自由基清除能力按下式(2)计算:

$$\text{清除率}(\%) = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中: A_0 表示 DPPH/ABTS 溶液的吸光度; A_1 表示加入 DPPH/ABTS 工作液后样液的吸光度; A_2 表示空白样的吸光度。

参考 Pozo 等^[25]和常强等^[26]的方法,分别配制 pH7.5 的 75 mmol/L 磷酸盐缓冲液、0.16 μmol/L 荧光素钠溶液、38.25 mmol/L AAPH 溶液、浓度分别为 2、4、10、20、40、80 μmol/L 的水溶性维生素 E (Trolox)溶液。在 96 孔酶标板中加入 25 μL 的待测样液或 75 mmol/L 的磷酸盐缓冲液(空白组)、75 μL 的 0.16 μmol/L 荧光素钠盐溶液,37℃下温

育 10 min, 立刻加入 100 μL 的 AAPH 溶液, 设置激发波长 485 nm, 发射波长 530 nm, 进行动力学检测, 测定时间 2 h。以 Trolox 浓度为横坐标, 保护面积 AUC_{Net} 为纵坐标, 得到标准曲线及拟合方程: $y=0.70547x+2.20056, R^2=0.994$ 。将样品物质在自由基作用下的荧光衰退曲线的保护面积 AUC_{Net} 代入标准曲线, 计算得到氧自由基吸收能力(ORAC), 以 Trolox 当量(g Trolox/g 样品)表示。

1.2.7 复合物对核桃油氧化稳定性的影响

1.2.7.1 核桃油样品的制备及加速氧化试验 样品的添加量为质量浓度 0.02%(以槲皮素当量计), 将槲皮素、磷脂、槲皮素-磷脂复合物、槲皮素与磷脂的物理混合物分别溶于核桃, 分装(30 g/瓶)后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温保存。每 12 h 振荡一次, 并改变其在恒温箱中位置。分别在第 0、3、6、9、12、15、18 d 取样, 进行指标检测。以未添加任何物质的核桃油作为空白对照。

1.2.7.2 酸价的测定 参考 GB 5009.229-2016 测定储藏期内核桃油的酸价。

1.2.7.3 过氧化值的测定 参考 Wang 等^[27] 的方法, 采用比色法测定油样的过氧化值。

1.2.7.4 共轭二烯值(CD)与共轭三烯值(CT)的测定 参考 GB/T 22500-2008《动植物油脂 紫外吸光度的测定》的方法测定油脂样品的 CD 值与 CT 值。

1.2.7.5 色泽的测定 参考 GB/T 22460-2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》的方法测定油脂色泽, 以 L^* 值、 a^* 值及 b^* 值表示。其中 L^* 值是黑白深浅度的表示, 反映油脂的清亮程度, L^* 越大表明越清亮; a^* 值是红绿的表示, $+a^*$ 代表颜色偏红, $-a^*$ 代表偏绿; b^* 值是黄蓝的表示, $+b^*$ 代表颜色偏黄, $-b^*$ 代表颜色偏蓝^[28]。

1.3 数据处理

所有试验均进行三次重复实验, 数据以平均值 $\pm$ 标准差(SD)表示。使用 SPSS 26 软件通过单因素 ANOVA 检验对数据进行显著性差异分析, $P<0.05$ 为差异显著, 采用 Pearson 简单相关系数评价相关性。使用 OriginPro 2022b 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 复合物制备条件的优化

单因素实验结果如图 1 所示。由图 1A 可知, 随着磷脂比例的提高, 复合率显著上升, 当槲皮素与磷脂质量比为 1:3 时, 复合率最高, 达到 98.54%。而继续增大磷脂比例达到 1:3.5 时, 复合率降低, 可能是由于过量的磷脂互相遮蔽了作用位点, 使得槲皮素与磷脂间的接触面积减少。故槲皮素与磷脂适宜的复合质量比为 1:3。

由图 1B 可知, 复合时间为 4 h 时, 复合率最高, 可以达到 99.10%。槲皮素与磷脂形成复合物, 此过程需要一定的时间, 这使得复合时间偏短时, 复合率

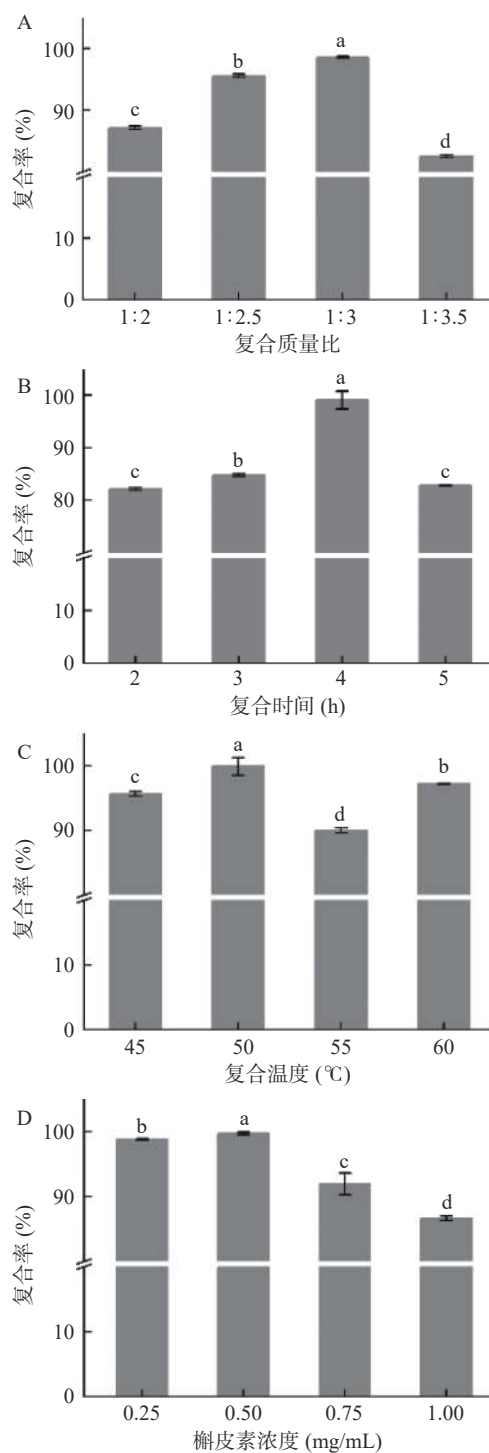


图 1 槲皮素-磷脂复合物制备条件单因素实验结果

Fig.1 Single factor experimental results of quercetin phospholipid complex preparation conditions

注: 不同小写字母代表差异显著($P<0.05$)。

偏低^[29]。随着复合时间的延长, 磷脂可能发生氧化, 导致复合率降低^[30]。要保证复合率高且尽量缩短复合时间以节能环保, 故复合时间选择 4 h。

由图 1C 可知, 当复合温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 复合率最高, 可以达到 99.88%。由于磷脂在高温条件易发生氧化, 不利于形成磷脂复合物, 并降低磷脂复合物的稳定性, 使得复合率波动变化。因此, 在节能及保证复合率的前提下, 复合温度选择 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

由图 1D 可知, 当槲皮素浓度为 0.50 mg/mL 时, 复合率最高为 99.68%, 随着浓度增加, 复合率降低, 可能是由于形成复合物需要一定时间, 浓度越大, 所需复合时间越长, 4 h 不能使 0.75 mg/mL 和 1.00 mg/mL 的槲皮素与磷脂复合完全, 且浓度过高, 阻碍槲皮素与磷脂分子碰撞, 不利于复合反应的进行。故在上述条件下, 适宜的槲皮素复合浓度为 0.5 mg/mL。

经过单因素实验优化, 确定了如下的工艺条件: 复合溶剂为无水乙醇, 槲皮素的复合浓度为 0.5 mg/mL, 槲皮素与磷脂的复合质量比为 1:3, 复合时间为 4 h, 复合温度为 50 ℃。根据单因素实验结果, 在该优化条件下制备 3 批槲皮素-磷脂复合物的复合率分别为 99.23%、99.72% 和 99.51%, 平均复合率为 99.49%, RSD 为 0.24%。

2.2 复合物光谱分析

光谱分析结果如图 2 所示。由图 2A 可知, 大豆卵磷脂在 211 nm 处有最大吸收, 复合物、槲皮素及其物理混合物的紫外谱图相似, 分别在 203、206、204 nm 处有最大吸收。复合物中的特征吸收峰仍然存在, 最大吸收峰相比槲皮素与磷脂仅发生少许位移, 且其峰值略低于物理混合物。复合物没有出现新的吸收峰, 说明反应过程中化学官能团未发生明显改变。峰值降低的原因可能是特征结构参与分子的结合, 即槲皮素与大豆卵磷脂的极性基团发生较强的非共价键相互作用, 空间位阻变大, 影响到槲皮素苯环的共轭度, 或其特征官能团被磷脂掩盖^[31]。故推测磷脂与槲皮素复合过程中没有生成新的共轭结构。

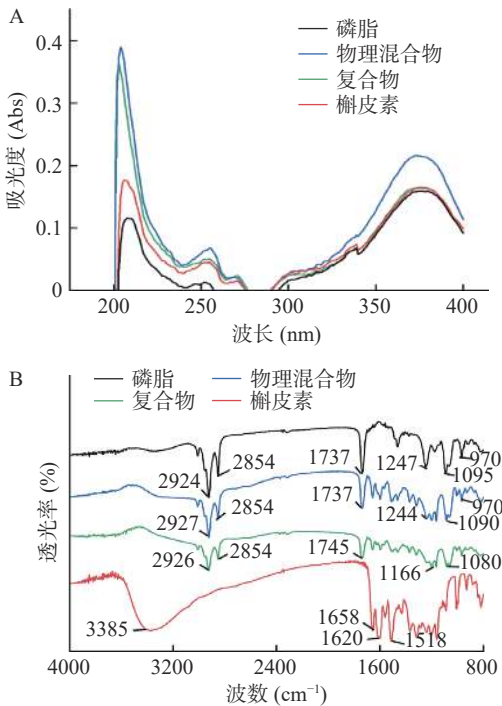


图 2 紫外吸收光谱图(A)及红外吸收光谱图(B)
Fig.2 Ultraviolet absorption spectrogram (A) and infrared absorption spectrogram (B)

由图 2B 可知, 槲皮素具有 O-H(3385 cm⁻¹), C=C

(1620 cm⁻¹, 1518 cm⁻¹)和 C=O(1658 cm⁻¹)的特征吸收峰; 大豆卵磷脂具有 C-H(2924 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹), C=O(1737 cm⁻¹), P=O(1247 cm⁻¹), P-O-C(1095 cm⁻¹)和 N⁺(CH₃)₃(970 cm⁻¹)的特征吸收峰^[32]。槲皮素和大豆卵磷脂的物理混合物的红外光谱基本保留了两者的特征吸收峰, 各峰波数基本不变, 但峰强度减弱, 且 O-H 特征吸收峰(3385 cm⁻¹)消失, 可能是由于槲皮素被大豆卵磷脂包裹掩蔽。复合物的红外吸收图谱与物理混合物图片相似, 但峰强度更低, 推测槲皮素与大豆卵磷脂紧密结合, 相应官能团被屏蔽的程度更高。此外, 槲皮素的 O-H 伸缩振动受到抑制, 3600~3300 cm⁻¹附近的峰宽化, 推测磷脂与槲皮素中的羟基存在氢键作用; 属于磷脂的 P=O(1247 cm⁻¹)和 P-O-C(1095 cm⁻¹)的特征吸收峰存在位移, 波形变宽, 波数变低, 而 C=O(1737 cm⁻¹)特征吸收峰值改变为 1745 cm⁻¹, 表明磷脂的极性端可能与槲皮素发生了相互作用。此外, 由于在扫描范围内槲皮素-磷脂复合物并未出现新的红外吸收峰, 说明槲皮素与磷脂没有生成新的共价键, 槲皮素的羟基可能通过与大豆卵磷脂的极性端形成氢键而形成复合物。

2.3 复合物的溶解度变化

溶解度测定结果如表 1 所示。在水中, 物理混合物的溶解度是槲皮素的 12.4 倍, 槲皮素-磷脂复合物的溶解度分别是槲皮素的 15.6 倍、物理混合物的 1.3 倍; 在正辛醇中, 物理混合物的溶解度是槲皮素的 3.9 倍, 槲皮素-磷脂复合物的溶解度分别是槲皮素的 4.5 倍、物理混合物的 1.2 倍。由此表明磷脂本身对槲皮素有增溶作用, 复合物的形成可以显著提高槲皮素的水溶性和脂溶性($P<0.05$)。研究表明, 复合物中槲皮素水溶性增大的原因是槲皮素无定形的存在状态, 且两亲性分子磷脂可能形成纳米级或胶团颗粒, 具有增溶效果^[33]; 其脂溶性提高的原因是槲皮素与磷脂分子的极性基团可能存在分子间相互作用力, 槲皮素分散于磷脂分子内空隙中或分子间, 其亲水的极性部分被遮掩, 且磷脂具有较高的脂溶性, 可起到类似“润湿”槲皮素的作用^[34]。

表 1 溶解度测定结果(n=3) Table 1 Solubility determination results (n=3)			
溶剂	质量浓度(μg/mL)		
	槲皮素	槲皮素-磷脂复合物	物理混合物
水	0.51±1.35 ^c	7.82±0.90 ^a	6.24±0.98 ^b
正辛醇	222.21±0.68 ^c	1004.25±2.01 ^a	867.75±0.21 ^b

注: 同行字母不同表示差异性显著($P<0.05$), 表 2 同。

2.4 复合物的体外抗氧化能力

分别计算槲皮素、槲皮素-磷脂复合物和大豆卵磷脂对于 DPPH 和 ABTS⁺自由基的清除率, 以及氧自由基吸收能力(ORAC 值), 测定结果如下表 2 所示。

由表 2 可知, 大豆卵磷脂对 DPPH 和 ABTS⁺自由基的清除能力远低于槲皮素及复合物。在相同质

表 2 抗氧化能力测定评价结果(n=3)

Table 2 Evaluation results of antioxidant capacity measurements (n=3)

组别	槲皮素	槲皮素-磷脂复合物	大豆卵磷脂
DPPH自由基清除率(%)	93.65±0.17 ^a	92.44±0.10 ^a	0 ^b
ABTS ⁺ 自由基清除率(%)	99.81±0.89 ^a	85.27±0.16 ^b	1.55±0.81 ^c
ORAC值(mmol Trolox equiv/g)	3.94±0.04 ^a	4.00±0.05 ^a	0.01±0.002 ^b

量浓度下, 槲皮素-磷脂复合物的 DPPH 自由基清除能力与槲皮素无显著差异($P>0.05$), 而复合物的 ABTS⁺自由基清除能力相比游离槲皮素降低了 14.57%, 但仍保持较高的自由基清除率, 其中可能的原因是槲皮素是由多个带有羟基的苯环组成, 羟基失去氢原子而得到稳定的苯氧基自由基, 以淬灭体系里的游离自由基^[35], 形成槲皮素复合物后, 其供电子能力受到磷脂干扰, 进而使得在相同质量浓度和时间反应下, 槲皮素-磷脂复合物的自由基清除率低于槲皮素。

ORAC 值越大, 说明单位浓度下对应的 Trolox 的量也越大, 抗氧化能力越强^[36]。由表 2 可知, 大豆卵磷脂的氧自由基吸收能力极低。槲皮素-磷脂复合物的 ORAC 值与槲皮素无显著差异($P>0.05$), 说明槲皮素复合后能保持良好的氧自由基清除能力。

2.5 复合物对核桃油氧化稳定性的影响

2.5.1 复合物对核桃油加速氧化期间酸价和过氧化值的影响

酸价是通过测定脂肪酸等化合物中羧酸根的含量, 来反映油脂的酸败程度^[37]。由图 3A 可知, 所有样品组的酸价在加速氧化期间均随着时间延长而升高, 即表明核桃油水解生成的游离脂肪酸增多, 但均未超过 GB 2716-2018 食品安全国家标准规定的植物油酸价(以 KOH 计)限值 4 mg/g。槲皮素组、复合物组和物理混合物组的酸价整体高于空白对照组, 可能是槲皮素酚羟基结构赋予其弱酸性的特点, 使得油样酸价高于空白油样, 但并不影响油样中游离脂肪酸含量^[38]。空白对照组、磷脂组和物理混合物组在 18 d 内的酸价增量分别为 0.2151、0.2151 和 0.2104 mg/g, 而槲皮素组和复合物组在 18 d 内的酸价增量分别为 0.1898 和 0.1880 mg/g, 均显著低于其它三组($P<0.05$), 其中复合物组酸价增量最少, 由此可见槲皮素复合后的抗氧化能力有所提升。

过氧化值是衡量脂质氧化的初级代谢产物氢过氧化物的量^[37], 是评价油脂初级氧化状态的重要指标。由图 3B 可知, 在加速氧化期间, 空白对照组和槲皮素组的过氧化值在前 15 d 升高, 后 3 d 有所下降, 18 d 内过氧化值增量分别为 0.0222 meq/kg 和 0.0247 meq/kg, 其中过氧化值先增加后下降的原因可能是初级氧化产物不稳定, 分解成酮、醛、酸等物质的速率大于合成速率^[39]。而磷脂组、复合物组和物理混合物组的过氧化值在 18 d 内随着时间延长而呈现升高的趋势, 18 d 内过氧化值增量分别为

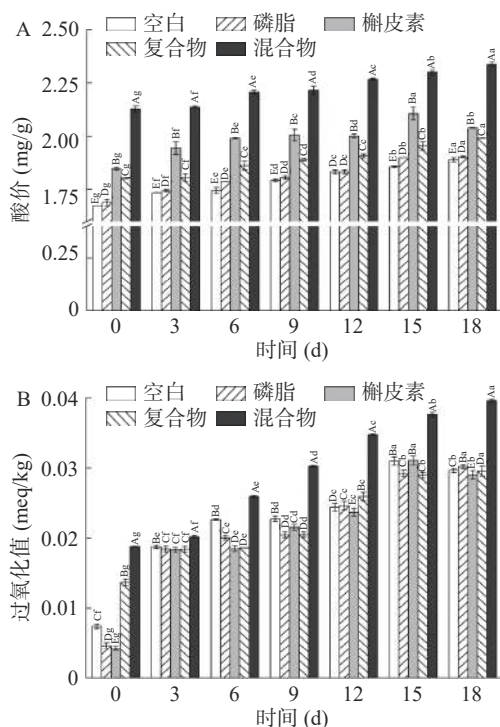


图 3 加速氧化实验期间核桃油酸价和过氧化值的变化

Fig.3 Changes in acid value (A) and peroxide value (B) of walnut oil during accelerated oxidation experiments

注: 大写字母表示不同种类添加物间的显著差异性, 小写字母表示同种添加物在不同时间的显著差异性($P<0.05$), 图 4~图 5 同。

0.0255、0.0158 和 0.0207 meq/kg。槲皮素组的过氧化值增量高于空白对照组, 原因可能是槲皮素分子除了参与自由基终止反应方程外, 还会参与氧化起始链的副反应^[40]。复合物组的过氧化值增量最少, 由此表明槲皮素经过复合后, 能够显著抑制核桃油生成初级氧化产物, 减缓油脂氧化。在本实验条件下, 所有样品组的过氧化值均未超过 GB 2716-2018 中植物油的过氧化值限值 0.25 g/100 g (19.7 meq/kg)^[41]。

综上, 槲皮素-磷脂复合物比空白油样分别减缓了 12.60% 的酸价增长和 28.83% 的过氧化值增长, 比游离槲皮素表现出更好的抗氧化效果, 其中的原因可能是槲皮素经过复合后分散在磷脂分子层中, 其脂溶性提高, 且有研究表明磷脂本身具有还原作用, 能修复被氧化的多酚分子, 使得复合物能发挥更好的抗脂质氧化作用^[42]。

2.5.2 复合物对核桃油加速氧化期间共轭二烯值和共轭三烯值的影响

共轭烯烃是油脂氧化的初级产物指标, 油脂氧化产生的氢过氧化物通过共价键重排形成稳定的共轭二烯结构和共轭三烯结构^[43], 共轭二烯结构在波长 234 nm 处具有强吸收的特征峰, 共轭三烯结构在波长 270 nm 处有强吸收^[44]。复合物对核桃油加速氧化期间共轭二烯值和共轭三烯值的影响如图 4 所示。

由图 4A 可知, 所有样品组的 CD 值随着时间延长而不断升高。空白对照组、磷脂组、槲皮素组、复

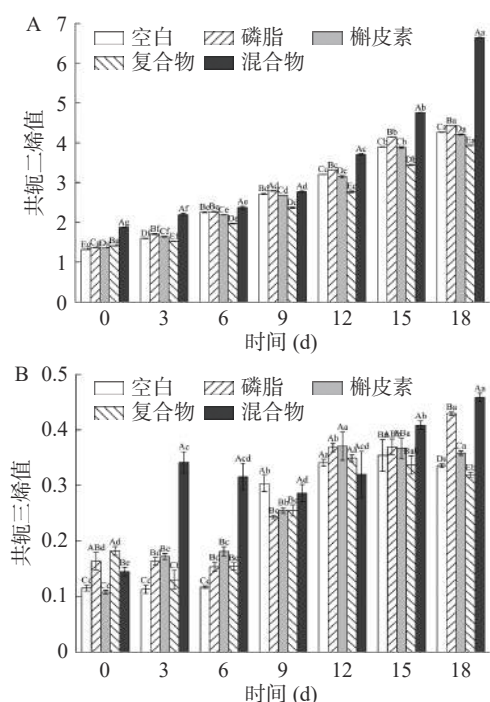


图 4 加速氧化实验期间核桃油的 CD 值与 CT 值变化

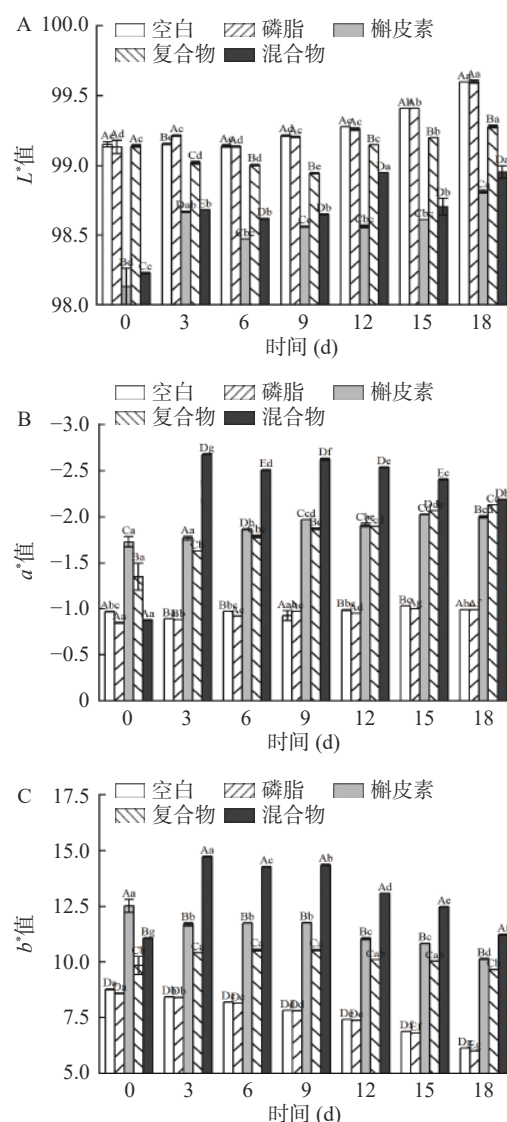
Fig.4 Changes in CD (A) and CT (B) of walnut oil during accelerated oxidation experiments

合物组和物理混合物组在 18 d 内的 CD 值增量分别为 2.9525、3.0675、2.8583、2.5258 和 4.7690。复合物组的 CD 值增量最少,由此可见,相比于游离槲皮素,槲皮素-磷脂复合物更有效减缓核桃油初级氧化。

如图 4B 所示,除磷脂组和物理混合物组的 CT 值在 18 d 内总体呈上升趋势,增量分别为 0.2658 和 0.3141 外,空白对照组、槲皮素组和复合物组在第 9 d 的 CT 值迅速上升,分别在第 15 d、第 12 d、第 12 d 达到最高值,此后 CT 值出现下降,可能是因为受高温影响,核桃油的产物复杂化,除共轭烯烃以外,还有烃类、多聚体等^[45];三组在 18 d 内的 CT 值增量分别为 0.2208、0.2508 和 0.1375。其中复合物组 CT 值增量最少,说明槲皮素-磷脂复合物能显著减缓共轭三烯型化合物的形成,抑制核桃油发生次级氧化反应。

综上,CD 值和 CT 值结果与上述酸价、过氧化值结果一致,槲皮素-磷脂复合物比空白油样分别减缓了 14.45% 的 CD 值增长和 37.73% 的 CT 值增长,槲皮素经过复合后能更好地抑制油脂的初级和次级氧化。与槲皮素相比,槲皮素-磷脂复合物的体外抗氧化能力无显著差异,而溶解性提高,故推测复合物在核桃油中的作用浓度提高,且磷脂分子层包覆槲皮素,能长时间保持在油脂中持续释放槲皮素,以不断提供氢原子,中断自由基反应,抑制脂肪氧化酸败^[42]。

2.5.3 复合物对核桃油加速氧化期间油脂色泽的影响 色泽是消费者选购油脂和企业定价的重要外观依据,也是油脂质量检测的依据。复合物对核桃油加

图 5 加速氧化实验期间核桃油色泽(L^* , a^* , b^*)的变化Fig.5 Changes in L^* , a^* and b^* of walnut oil during accelerated oxidation experiment

速氧化期间色泽的影响如图 5 所示。

由图 5A 可知,各样品组的 L^* 值变化趋势无明显规律,总体在第 6 d 后呈现上升的趋势,其原因可能是实验所用的核桃油为手工压榨,未经过精炼,受各种胶溶性杂质、蜡质及色素等物质和油脂氧化程度的影响,清亮程度发生改变,除槲皮素组外,肉眼不易观察到这种变化。由于槲皮素本身具有的深黄色,改变了油脂的折光性,加入槲皮素的核桃油整体呈现浑浊状态,清亮度低。相比于槲皮素,加入槲皮素-磷脂复合物的核桃油的清亮度与空白核桃油差距不大,肉眼几乎无法察觉。

由图 5B 可知,所有样品组的 a^* 值为负,即表示颜色偏绿。空白对照组和磷脂组的 a^* 值无显著变化 ($P>0.05$)。相比于空白对照组,槲皮素组和复合物组的 a^* 值绝对值更大,在 18 d 内呈现 a^* 的绝对值增大的趋势;物理混合物组的 a^* 值绝对值最大,18 d 内的 a^* 值在不断波动变化。由于槲皮素呈淡黄绿色,添加到核桃油中使其颜色偏绿,而随着时间的延长,溶解

的槲皮素增多,使得颜色不断变化。但整个加速氧化的过程中,这种变化在肉眼上很难察觉。

由图 5C 可知,所有样品组的 b^* 值为正,即表示颜色偏黄。空白对照组和磷脂组、槲皮素组在 18 d 内总体呈现 b^* 减小的趋势,复合物组的 b^* 值变化不大,而物理混合物组的 b^* 值总体高于其它四组,18 d 内的 b^* 值下降。复合后的槲皮素添加进核桃油中,与空白对照组的颜色差距减小,但肉眼几乎无法观察到。

总的来说,槲皮素本身的颜色会明显影响核桃油的色泽,清亮度大大降低,但经过复合,显著减小了其对核桃油色泽的影响($P<0.05$),肉眼几乎不会观察到添加槲皮素-磷脂复合物的油样和空白核桃油的差别。

2.5.4 加速氧化期间核桃油各指标间的相关性分析

分析 相关系数是反应变量之间关系密切程度的统

计指标,取值范围为-1 至 1,-1 表示变量完全负相关,1 表示变量完全线性相关,数据越趋于 0 表示相关关系越弱。各指标之间的相关系数如表 3 所示。

由表 3 可知,所有样品组的酸价与过氧化值、CD、CT 的相关系数均大于 0.8,即油脂的酸价与过氧化值、共轭二烯值和共轭三烯值显著正相关,故该四个指标都可以判断核桃油的氧化水解程度。除复合物组和物理混合物组外,其余各组的 b^* 与酸价、过氧化值、CD、CT、 L^* 和 a^* 的相关系数均小于-0.8,即核桃油的黄蓝色度与酸价、过氧化值、共轭二烯值、共轭三烯值、清亮程度和红绿色度均显著负相关。除空白对照组和物理混合物组外,其余各组的 a^* 与酸价、过氧化值、CD 的相关系数均小于-0.8,说明加入大豆卵磷脂、槲皮素和槲皮素-磷脂复合物后的核桃油的红绿色度与酸价、过氧化值和共轭二烯值均显著负相关^[28]。因此,随着贮藏时间的延长,核桃油

表 3 各指标之间的相关性分析

Table 3 Correlation coefficients between indicators

组别	指标	酸价	过氧化值	CD	CT	L^*	a^*	b^*
空白对照组	酸价	1	0.926**	0.981**	0.906**	0.875**	-0.542	-0.968**
	过氧化值		1	0.902**	0.759*	0.715	-0.47	-0.861*
	CD			1	0.897**	0.905**	-0.669	-0.981**
	CT				1	0.749	-0.557	-0.843*
	L^*					1	-0.588	-0.964**
	a^*						1	0.605
	b^*							1
磷脂组	酸价	1	0.958**	0.985**	0.888**	0.839*	-0.959**	-0.941**
	过氧化值		1	0.906**	0.795*	0.768*	-0.907**	-0.853*
	CD			1	0.944**	0.879**	-0.938**	-0.974**
	CT				1	0.871*	-0.816*	-0.943**
	L^*					1	-0.718	-0.954**
	a^*						1	0.860*
	b^*							1
槲皮素组	酸价	1	0.966**	0.872*	0.843*	0.731	-0.928**	-0.792*
	过氧化值		1	0.903**	0.895**	0.863*	-0.898**	-0.895**
	CD			1	0.939**	0.695	-0.928**	-0.934**
	CT				1	0.679	-0.866*	-0.886**
	L^*					1	-0.668	-0.866*
	a^*						1	0.783*
	b^*							1
复合物组	酸价	1	0.944**	0.993**	0.846*	0.623	-0.944**	-0.442
	过氧化值		1	0.961**	0.859*	0.638	-0.941**	-0.405
	CD			1	0.857*	0.69	-0.926**	-0.513
	CT				1	0.63	-0.748	-0.502
	L^*					1	-0.402	-0.939**
	a^*						1	0.159
	b^*							1
物理混合物组	酸价	1	0.989**	0.929**	0.800*	0.768*	-0.352	-0.327
	过氧化值		1	0.894*	0.767*	0.775*	-0.394	-0.275
	CD			1	0.816*	0.707	-0.184	-0.499
	CT				1	0.828*	-0.644	0.036
	L^*					1	-0.711	0.124
	a^*						1	-0.75
	b^*							1

注: *表示差异显著($P<0.05$), **表示差异极显著($P<0.01$)。

的红绿色度、黄蓝色度等感官品质会受到其氧化水解的影响,且可以作为判断油脂氧化水解进程的指标。

3 结论

研究表明,优化后的制备条件为:以无水乙醇为复合溶剂,槲皮素与磷脂复合质量比为 1:3,槲皮素复合浓度为 0.5 mg/mL,复合时间为 4 h,复合温度为 50 ℃。利用优化后的制备条件可以有效制备目标复合物,该复合物是直接通过槲皮素与磷脂分子的极性端以氢键等非共价作用力相结合而形成,未形成新的共价键,且槲皮素通过与磷脂复合,能够改善其水、脂溶性。槲皮素在复合前后的体外抗氧化能力差异不显著,且相比于游离槲皮素,槲皮素-磷脂复合物能够保持核桃油的清亮和色泽正常,在不影响感官品质的基础上,显著提高核桃油的抗氧化稳定性,延长核桃油的保存期。在开发核桃油及其相关产品时,可以考虑通过添加槲皮素-磷脂复合物以提高产品的氧化稳定性。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 罗凡,费学谦,郭少海,等.不同干燥方式对核桃仁及核桃油理化品质的影响[J]. *中国油脂*, 2019, 44(2): 8–13. [LUO F, FEI X Q, GUO S H, et al. Effects of drying methods on physical and chemical quality of walnut kernel and walnut oil[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(2): 8–13.]
- [2] AVACHAT A M, PATEL V G. Self nanoemulsifying drug delivery system of stabilized ellagic acid-phospholipid complex with improved dissolution and permeability[J]. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2015, 23(3): 276–289.
- [3] YURDUNUSEVEN Y A, KARACA H. The protective role of shell, packaging technique and storage temperature in lipid oxidation in walnuts of different varieties[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2024, 210: 112747.
- [4] ZHANG Z, HU Y, JI H, et al. Physicochemical stability, antioxidant activity, and antimicrobial activity of quercetin-loaded zein nanoparticles coated with dextrin-modified anionic polysaccharides[J]. *Food Chemistry*, 2023, 415: 135736.
- [5] LI C, XU Y, ZHANG J, et al. The effect of resveratrol, curcumin and quercetin combination on immuno-suppression of tumor microenvironment for breast tumor-bearing mice[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 13278.
- [6] LIN Z, LIU Y, GONG X, et al. Construction of quercetin-fucoidan nanoparticles and their application in cancer chemo-immunotherapy treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256: 128057.
- [7] 邢江艳,田洋,成琴,等.油茶黄酮化合物对核桃油氧化稳定性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2023, 38(1): 101–107. [XING J Y, TIAN Y, CHENG Q, et al. Effects of *Camellia oleifera* flavonoids on oxidative stability of walnut oil[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2023, 38(1): 101–107.]
- [8] ZHANG Y, WANG X, ZENG Q, et al. A new insight into synergistic effects between endogenous phenolic compounds additive and α -tocopherol for the stability of olive oil[J]. *Food Chemistry*, 2023, 427: 136667.
- [9] ALTHANS D, SCHRADER P, ENDERS S. Solubilisation of quercetin: Comparison of hyperbranched polymer and hydrogel[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 196: 86–93.
- [10] CHEN H, YAO Y. Phytoglycogen improves the water solubility and Caco-2 monolayer permeation of quercetin[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 248–257.
- [11] 李强强,王凯,薛晓锋,等.黄酮类化合物磷脂复合物的制备与功能活性研究进展[J]. *中国现代应用药理学*, 2018, 35(1): 132–137. [LI Q Q, WANG K, XUE X F, et al. Advance of the preparation and biological activity of flavonoid phospholipid complex[J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2018, 35(1): 132–137.]
- [12] WAGHULE T, SAHA R N, ALEXANDER A, et al. Tailoring the multi-functional properties of phospholipids for simple to complex self-assemblies[J]. *Journal of Controlled Release*, 2022, 349: 460–474.
- [13] SONG W, CHEN X, DAI C, et al. Comparative study of preparation, evaluation, and pharmacokinetics in beagle dogs of curcumin β -cyclodextrin inclusion complex, curcumin solid dispersion, and curcumin phospholipid complex[J]. *Molecules*, 2022, 27(9): 2998.
- [14] ZHANG M, SU Y, LI J, et al. Fabrication of phosphatidylcholine-EGCG nanoparticles with sustained release in simulated gastrointestinal digestion and their transcellular permeability in a Caco-2 monolayer model[J]. *Food Chemistry*, 2024, 437: 137580.
- [15] WANG Q, WANG X, CAI D, et al. Hydrolysis and transport characteristics of phospholipid complex of alkyl gallates: Potential sustained release of alkyl gallate and gallic acid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2024, 72(4): 2145–2153.
- [16] 何小燕,彭颖,何婉莺,等.柚皮素磷脂复合物的制备及其理化性质的研究[J]. *华中农业大学学报*, 2019, 38(5): 137–142. [HE X Y, PENG Y, HE W Y, et al. Preparation and physico-chemical properties of naringenin phospholipid complex[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2019, 38(5): 137–142.]
- [17] 黄珊,翟秉涛,杨洁,等.根皮素磷脂复合物的制备、表征及体内外溶出行为评价[J]. *中草药*, 2021, 52(18): 5543–5551. [HUANG S, ZHAI B T, YANG J, et al. Preparation, characterization and dissolution behavior evaluation *in vivo* and *in vitro* of phloretin phospholipid complex[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2021, 52(18): 5543–5551.]
- [18] 王悦,周海斌,马文静,等.槲皮素磷脂复合物的制备及其理化性质研究[J]. *东莞理工学院学报*, 2020, 27(1): 63–69. [WANG Y, ZHOU H P, MA W J, et al. Preparation and physico-chemical properties of quercetin phospholipid complex[J]. *Journal of Dongguan University of Technology*, 2020, 27(1): 63–69.]
- [19] 雍德卿,席延伟,翟光喜.槲皮素磷脂复合物理化性质的研究[J]. *中国生化药物杂志*, 2005(5): 32–34. [YONG D Q, XI Y W, ZHAI G X. Study on the physico-chemical properties of quercetin-phospholipid complex[J]. *Chinese Journal of Biochemical and Pharmaceuticals*, 2005(5): 32–34.]
- [20] 丁淑敏,隋鸣,杨莹,等.槲皮素-磷脂-鱼精蛋白复合物的制备及其体外释放度评价[J]. *中国药理学杂志*, 2022, 57(23): 2024–2029. [DING S M, SUI M, YANG Y, et al. Preparation and evaluation on the *in vitro* release of quercetin-phospholipid-protamine compound[J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2022, 57(23): 2024–2029.]

- [21] ZOU F, ZHAO H, MA A, et al. Preparation of an isorhamnetin phospholipid complex for improving solubility and anti-hyperuricemia activity[J]. *Pharmaceutical Development and Technology*, 2022, 27(7): 842–852.
- [22] VAYALIL P K, MITTAL A, HARA Y, et al. Green tea polyphenols prevent ultraviolet light-induced oxidative damage and matrix metalloproteinases expression in mouse skin[J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 2004, 122(6): 1480–1487.
- [23] 高晓龙, 徐巍, 李颖, 等. 制油工艺对三叶木通籽油活性成分及抗氧化活性的影响[J]. *食品与机械*, 2023, 39(8): 155–159.
- [24] GAO X L, XU W, LI Y, et al. Effects of different processes on active components and antioxidant activities of *Akebia trifoliata* seed oil[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(8): 155–159.
- [25] ZOU Y, YU Y, CHENG L, et al. Effect of citric acid/ pome-lo essential oil nanoemulsion combined with high hydrostatic pressure on the quality of banana puree[J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 17: 100614.
- [26] POZO J, VAZQUEZ-RODRIGUEZ S, OLEA-AZAR C, et al. Evaluation of ORAC methodologies in determination of antioxidant capacity of binary combinations of quercetin and 3-(3,4,5-trihydroxybenzoyl) coumarin derivatives[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15: 104298.
- [27] 常强, 苏明华, 陈清西, 等. 基于 ORAC 评价多酚类化合物抗氧化活性[J]. *亚热带植物科学*, 2016, 45(3): 225–229.
- [28] CHANG Q, SU M H, CHEN Q X, et al. The evaluation of antioxidant activity of polyphenol compounds using ORAC[J]. *Subtropical Plant Science*, 2016, 45(3): 225–229.
- [29] WANG Y, LIU Y, MA L, et al. The oxidation mechanism of phospholipids in Antarctic krill oil promoted by metal ions[J]. *Food Chemistry*, 2020, 333: 127448.
- [30] 胡明明, 张权, 吴思纷, 等. 基于主成分分析的西式快餐条件下煎炸油品质量评价[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(11): 287–296.
- [31] HU M M, ZHANG Q, WU S F, et al. Quality evaluation of frying oils under the conditions of western fast food restaurants based on principal component analysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(11): 287–296.
- [32] HUANG Z, BRENNAN C S, ZHAO H, et al. Fabrication and assessment of milk phospholipid-complexed antioxidant phyto-somes with vitamin C and E: A comparison with liposomes[J]. *Food Chemistry*, 2020, 324: 126837.
- [33] 樊丽雅, 燕飞宏, 张璐, 等. 苦杏仁苷磷脂复合物的制备及理化性质研究[J]. *西北药学杂志*, 2018, 33(6): 785–789.
- [34] FAN L Y, YAN F H, ZHANG L, et al. Study on the preparation and physicochemical properties of amygdalin-phospholipid complex[J]. *Northwest Pharmaceutical Journal*, 2018, 33(6): 785–789.
- [35] LIU Y, HUANG P, HOU X, et al. Hybrid curcumin-phospholipid complex-near-infrared dye oral drug delivery system to inhibit lung metastasis of breast cancer[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2019, 14: 3311–3330.
- [36] YUAN L, ZHONG Y, LIN S, et al. Construction of propolis flavonoids-phospholipid complex loaded O/W submicron emulsion for enhancing *in vivo* dilution stability and gastrointestinal absorption efficiency[J]. *Journal of Food Engineering*, 2024, 365: 111829.
- [37] 蒋沅岐, 田成旺, 周钰通, 等. 双氢青蒿素固体分散体的制备及其生物利用度研究[J]. *中草药*, 2022, 53(4): 1013–1020.
- [38] JIANG Y Q, TIAN C W, ZHOU Y T, et al. Preparation and bioavailability of dihydroartemisinin solid dispersions[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2022, 53(4): 1013–1020.
- [39] LOPEZ C, DAVID-BRIAND E, LOLLIER V, et al. Solubilization of free β -sitosterol in milk sphingomyelin and polar lipid vesicles as carriers: Structural characterization of the membranes and sphingosome morphology[J]. *Food Research International*, 2023, 165: 112496.
- [40] ZHANG D, CHEN X, BU N, et al. Biosynthesis of quercetin-loaded melanin nanoparticles for improved antioxidant activity, photothermal antimicrobial, and NIR/pH dual-responsive drug release[J]. *Foods*, 2023, 12(23): 4232.
- [41] FLORES D C B, BOEIRA C P, WEIS G C C, et al. Extraction of antioxidant and antimicrobial compounds from *Inga marginata* Willd bark and pulp using different extraction techniques and phytochemical characterization[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2023, 83: 103244.
- [42] RANDHAWA S, MUKHERJEE T. How heated vegetable oil age? Effect of the container of heating on ageing[J]. *Food Research International*, 2023, 174: 113557.
- [43] 李可心. β -乳球蛋白对蒲公英黄酮稳定性的保护机理及发酵饮料研制[D]. 南昌: 南昌大学, 2024.
- [44] LI K X. Protective mechanism of β -lactoglobulin on the stability of dandelion flavonoids and preparation of fermented beverage[D]. Nanchang: Nanchang University, 2024.
- [45] JANJIRA T, METHAVEE P, WATTINEE K, et al. Application of aqueous saline process to extract silkworm pupae oil (*Bombyx mori*): Process optimization and composition analysis[J]. *Foods*, 2022, 11(3): 291.
- [46] TOORANI M R, JOKAR M, NATEGHI L, et al. Antioxidant functions of quercetin in supramolecular oxidation of bulk oil: Role of polyglycerol polyricinoleate in the mass transfer network[J]. *LWT*, 2024, 195: 115836.
- [47] 田瑞, 王凤艳, 孙尚德, 等. 基于主成分分析的植物油煎炸品质评价[J]. *中国油脂*, 2024, 49(10): 20–28, 33.
- [48] TIAN R, WANG F Y, SUN S D, et al. Quality evaluation of plant oil frying based on principal component analysis[J]. *China Oils and Fats*, 2024, 49(10): 20–28, 33.
- [49] 林亚楠, 王海星, 阳丽红, 等. 磷脂茶多酚复合物的制备及其对淡水鱼松的抗氧化作用[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(1): 205–211.
- [50] LIN Y N, WANG H X, YANG L H, et al. Preparation of tea polyphenol phospholipids complex and its antioxidant effect on the freshwater fish floss[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(1): 205–211.
- [51] TOPTANCI İ, KIRALAN M, KETENOGLU O, et al. Effect of light on the oxidative stability and phthalate levels of black cumin oil-corn oil blends in plastic and glass bottling[J]. *Journal of Oleo Science*, 2022, 71(5): 641–649.
- [52] 潘开林, 朱丹丹, 季敏, 等. 大豆卵磷脂对超级棕榈液油氧化稳定性的影响[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(23): 77–80, 5.
- [53] PAN K L, ZHU D D, JI M, et al. Effects of soybean lecithin on the oxidation stability of super olein[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(23): 77–80, 5.
- [54] BEKDEŞER B, ESİN ÇELİK S, BENER M, et al. Determination of primary and secondary oxidation products in vegetable oils with gold nanoparticle based fluorometric turn-on nanosensor: A new total oxidation value[J]. *Food Chemistry*, 2024, 434: 137426.