

黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液超声辅助 制备工艺优化及稳定性分析

蒲龙林¹ 吴雯雯¹ 易先德¹ 姚秋萍^{1,2} 董柏余^{1,2} 朱德全^{1,2}

(1. 贵州民族大学民族医药学院, 贵州 贵阳 510025;

2. 贵州少数民族医药资源开发与利用国家民委重点实验室, 贵州 贵阳 510025)

摘要: [目的] 探究黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液超声辅助制备的最佳工艺及稳定性。[方法] 以皂角米多糖、黄原胶为复合胶体颗粒, 玉米油为油相, 在黄原胶与皂角米多糖质量比、油相比及超声功率等单因素试验基础上, 以乳化活性(EAI)和乳化稳定性(ESI)为指标, 通过响应面法优化黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液的制备工艺, 考察 Pickering 乳液热稳定性以及盐稳定性。[结果] 黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液的最佳制备工艺: 皂角米多糖质量浓度 10 mg/mL, 黄原胶与皂角米多糖质量比 0.05, 油相比 30%, 超声功率 350 W, 该条件下乳液的乳化活性为 $(0.056 0 \pm 0.000 8) \text{ m}^2/\text{g}$, 乳化稳定性为 $(575.98 \pm 5.45) \text{ min}$; 乳液在 25~50 °C 及 NaCl 浓度为 0~100 mmol/L 的条件下具有良好的乳化稳定性。[结论] 将黄原胶与皂角米多糖复配, 通过超声辅助制备 Pickering 乳液, 改善了乳液的乳化特性, 提高了稳定性。

关键词: 皂角米多糖; 黄原胶; 超声乳化法; Pickering 乳液; 稳定性

Optimization of ultrasonic-assisted preparation process and stability analysis of xanthan gum and *Gleditsia sinensis* seed polysaccharide Pickering emulsion

PU Longlin¹ WU Wenwen¹ YI Xiande¹ YAO Qiuping^{1,2} DONG Baiyu^{1,2} ZHU Dequan^{1,2}

(1. School of Ethnic Medicine, Guizhou Minzu University, Guiyang, Guizhou 510025, China;

2. Key Laboratory of Development and Utilization of Ethnic Minority Medical Resources State
Ethnic Affairs Commission, Guiyang, Guizhou 510025, China)

Abstract: [Objective] To explore the optimal preparation conditions and stability of an ultrasonic-assisted xanthan gum-*Gleditsia sinensis* seed polysaccharide Pickering emulsion. [Methods] Using *G. sinensis* seed polysaccharide and xanthan gum as composite colloidal particles and corn oil as the oil phase, single-factor experiments were conducted on the mass ratio of xanthan gum to *G. sinensis* seed polysaccharide, oil phase ratio, and ultrasonic power. Based on these results, response surface methodology was employed to optimize the preparation process with the emulsifying activity index (EAI) and emulsifying stability index (ESI) as evaluation indicators. The thermal stability and salt stability of the Pickering emulsion were investigated. [Results] The optimal preparation conditions for the xanthan gum-*G. sinensis* seed polysaccharide Pickering emulsion were as follows: *G. sinensis* seed polysaccharide concentration of 10 mg/mL, mass ratio of xanthan gum to *G. sinensis* seed polysaccharide at 0.05, oil phase ratio of 30%, and ultrasonic power of 350 W. Under these conditions, the EAI of the emulsion was $(0.056 0 \pm 0.000 8) \text{ m}^2/\text{g}$, and the ESI was $(575.98 \pm 5.45) \text{ min}$. The emulsion demonstrated good emulsification

基金项目: 贵州省科技计划项目(编号:黔科合支撑[2021]一般136); 贵州省林业科学基础研究项目(编号:202109); 贵州省研究生教育创新计划项目资助(编号:2024YJSKYJJ226)

通信作者: 姚秋萍(1977—), 女, 贵州民族大学教授, 博士。E-mail: wonderyqp@aliyun.com

收稿日期: 2024-12-10 **改回日期:** 2025-05-16

引用格式: 蒲龙林, 吴雯雯, 易先德, 等. 黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液超声辅助制备工艺优化及稳定性分析[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 174-185.

Citation: PU Longlin, WU Wenwen, YI Xiande, et al. Optimization of ultrasonic-assisted preparation process and stability analysis of xanthan gum and *Gleditsia sinensis* seed polysaccharide Pickering emulsion[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 174-185.

stability at temperatures ranging from 25 °C to 50 °C and NaCl concentrations of 0~100 mmol/L. [Conclusion] The combination of xanthan gum and *G. sinensis* seed polysaccharide, prepared via ultrasonic-assisted processing, effectively improved the emulsifying properties and stability of the Pickering emulsion.

Keywords: *Gleditsia sinensis* seed polysaccharide; xanthan gum; ultrasonic emulsification; Pickering emulsion; stability

Pickering 乳液可作为活性物质的载体,提高生物利用率^[1]。在乳液构建体系中,使用改性固体或胶体颗粒,比起传统乳化剂的使用,Pickering 乳液得到的产品仍然有较好的稳定性^[2]。因此,Pickering 乳液在食品、生物医药及化妆品等方面发展潜力巨大^[3]。

提高乳液稳定性的有效方法之一是在乳液体系中加入胶体稳定剂,其中半乳甘露聚糖是重要的胶体类型。半乳甘露聚糖是从豆科植物皂荚(*Gleditsia sinensis* Lam.)种子中提取的皂角米多糖的主要成分,属于一种非均相的线性非离子多糖,由 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键连接的 d -甘露吡喃糖单元(M)组成的线性聚合物骨架和 $\alpha(1\rightarrow6)$ 糖苷键连接的 d -半乳糖(G)的分支组成^[4],是一种具有高效生物相容性、可降解性和可持续性的天然生物聚合物,具有良好的物理和生物学性能,近年来备受关注。作为水胶体,半乳甘露聚糖具有稳定的性质,能增加连续相的黏度,减缓液滴的运动^[5],还可与功能性化合物,如三偏磷酸钠发生交联使聚合物的链延伸,并通过强共价键产生稳定的结构,提高多糖的稳定性、溶解度和溶胀性^[6]。研究^[7-8]表明,半乳甘露聚糖与多糖之间能产生协同作用,主要是由于半乳甘露聚糖主链上未被取代的部分通过氢键与多糖相连接,形成了一种具有稳定性的三维结构,主链上侧基的分布也进一步提高了乳液的稳定性。目前,关于半乳甘露聚糖和黄原胶复合物的研究较少。此外,超声波的空化作用可以加快化学反应,提高扩散速度,分散聚集物,分解小颗粒,改变黏度,减少微生物负荷,在增加乳液的稳定性方面已有相关报道^[9-11]。

研究拟以皂角米多糖与黄原胶两种胶体制备的复合颗粒作为载体,采用超声波辅助制备 Pickering 乳液,通过响应面法优化 Pickering 乳液制备工艺,并对其稳定性进行研究,以期为黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液在医药、食品递送系统等领域应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

皂角米:贵州省织金县猫场镇新寨村;

黄原胶:食品级,山东阜丰发酵有限公司;

压榨玉米油:食品级,重庆市鲁花食用油有限公司;

中性蛋白酶:食品级,蛋白酶活力 5 万 U/g,北京索莱宝科技有限公司;

氯化钠:分析纯,成都金山化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

酸度计:P901 型,上海佑科仪器仪表有限公司;

高速分散器:XHF-DY 型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

低温超声波萃取仪:Xinyi-1B 型,宁波新艺超声设备有限公司;

数字式黏度计:NDJ-8S 型,上海菁海仪器有限公司;

集热式恒温水浴锅:DF-101S 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

光学显微镜:DMILLED 型,徕卡显微系统(上海)贸易有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 皂角米多糖制备 取 10.00 g 粉碎的皂角米加入 600 mL 蒸馏水,浸泡过夜,加入 0.10 g 的中性蛋白酶于 40 °C 保温 1 h,随即升温至 80 °C 孵育 4 h,离心(4 000 r/min, 15 min),上清液浓缩至总体积的 1/4,醇沉,沉淀用无水乙醇洗涤数次,于 50 °C 干燥 2 h,即得皂角米多糖。

1.3.2 Pickering 乳液制备 室温下,将黄原胶与皂角米多糖以一定的质量比混合,4 000 r/min 均质 2 min,超声 2 min,作为水相^[9];再加入不同体积的玉米油(油相),9 000 r/min 乳化 2 min,得到 Pickering 粗乳液。然后在不同超声功率下超声 4 min,全程冰浴控温,即得黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液。

1.3.3 单因素试验

(1) 皂角米多糖质量浓度对 Pickering 乳液的影响:固定黄原胶与皂角米多糖质量比为 0.1、油相比为 30%、超声功率为 350 W,皂角米多糖质量浓度分别设置为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg/mL,研究皂角米多糖质量浓度对 Pickering 乳液的影响。

(2) 黄原胶与皂角米多糖质量比对 Pickering 乳液的影响:固定皂角米多糖质量浓度为 10 mg/mL,油相比为 30%,超声功率为 350 W,黄原胶与皂角米多糖质量比分别设置为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30,研究黄原胶与皂角米多糖质量比对 Pickering 乳液的影响。

(3) 油相对 Pickering 乳液的影响:固定皂角米多糖质量浓度为 10 mg/mL,黄原胶与皂角米多糖质量比为 0.1,超声功率为 350 W,油相比分别设置为 10%, 20%, 30%, 40%, 50%,研究油相对 Pickering 乳液的影响。

(4) 超声功率对 Pickering 乳液的影响:固定皂角米多

糖质量浓度为 10 mg/mL, 黄原胶与皂角米多糖质量比为 0.1, 油相比为 30%, 超声功率分别设置为 0, 150, 250, 350, 450 W, 研究超声功率对 Pickering 乳液的影响。

1.3.4 响应面优化试验 对比单因素试验结果, 分别以黄原胶与皂角米多糖质量比、油相比、超声功率为自变量, 以乳化活性和乳化稳定性为响应值, 根据 Design-Expert 13 软件优化 Pickering 乳液的制备工艺。

1.3.5 黄原胶—皂角米多糖 Pickering 乳液稳定性研究

(1) 热稳定性: 将乳液分别置于 25, 50, 75 °C 的恒温水浴中 30 min, 冷却后观察乳液的显微形态, 测定乳液的乳化活性、乳化稳定性以及乳析指数。

(2) 盐稳定性: 在乳液中分别加入 0, 100, 300 mmol/L 的 NaCl 溶液 20 mL, 充分摇匀后密封贮藏, 观察乳液的显微形态, 测定乳液的乳化活性、乳化稳定性以及乳析指数^[12]。

1.3.6 乳液评价指标测定

(1) 微观结构分析: 将适量 Pickering 乳液滴加在载玻片上, 于光学显微镜下观察其微观结构。

(2) 乳析指数: 在安瓿瓶中加入 Pickering 乳液 20 mL, 室温下静置 36 h, 观察乳液在 36 h 内的分层情况, 记录乳液下层高度并拍照^[13]。按式(1)计算乳析指数。

$$C = \frac{H_s}{H_t} \times 100, \quad (1)$$

式中:

C ——乳析指数;

H_s ——乳液下层高度, cm;

H_t ——乳液的总高度, cm。

(3) 乳化活性和乳液稳定性: 取 100 μ L 乳液, 用 0.1% SDS 溶液稀释 250 倍, 在 510 nm 处测定吸光度值, 记为 A_0 ; 静置 10 min 后测定吸光度值, 记为 A_{10} 。以 0.1% SDS 溶液作为空白对照, 分别按式(2)和式(3)计算乳化活性(emulsification activity index, EAI) 和 乳 化 稳 定 性

(emulsification stability index, ESI)^[14]。

$$E = \frac{2 \times 2.303 \times A_0 \times N}{1000 \times \theta \times L \times C}, \quad (2)$$

$$S = \frac{A_0 \times 10}{A_0 - A_{10}}, \quad (3)$$

式中:

E ——乳化活性, m^2/g ;

S ——乳化稳定性, min;

L ——比色皿厚度, cm;

C ——多糖质量浓度, mg/mL;

N ——稀释倍数;

θ ——油相比;

A_0, A_{10} ——0, 10 min 的吸光度。

(4) 乳液黏度: 在室温下, 采用数字式黏度计进行测定, 转子型号为 1 #, 转速为 60 r/min, 待读数稳定在 10%~100% 时, 读数并做好记录。

1.4 数据处理

试验均重复 3 次, 结果以“平均值 $\pm$ 标准差”表示, 借助 SPSS 26 软件、Origin 2023 软件分析绘图, Design Expert 13 软件进行响应面分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 皂角米多糖质量浓度对 Pickering 乳液性能的影响 由图 1 可知, 不同质量浓度皂角米多糖制备的 Pickering 乳液随着贮藏时间的延长, 乳液分层趋于明显。根据图 2, 在 36 h 时, 皂角米多糖质量浓度为 9 mg/mL 的乳析指数最大, 并且乳液的上层已经转化为油滴, 发生了去溶剂化^[15]。这可能是在静电作用下, 形成了不溶性聚集物, 影响了胶体颗粒在界面的吸附能力和界面覆盖率, 导致分散的油滴发生聚结。

图 3 和图 4(a) 显示, 随着皂角米多糖质量浓度升高, 界面趋于饱和, 界面张力达到相对稳定^[16], 乳液液滴分布

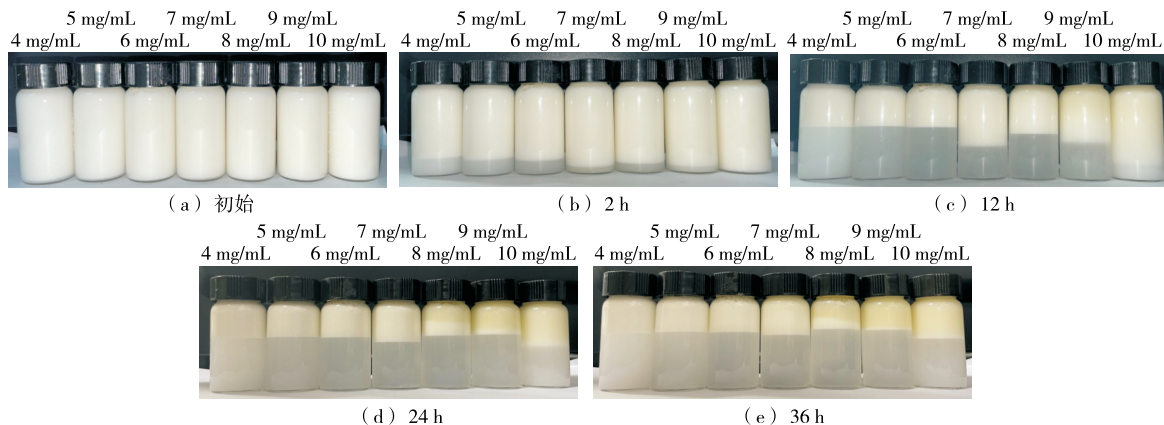


图 1 Pickering 乳液在不同皂角米多糖浓度下的贮藏照片

Figure 1 Storage photos of Pickering emulsions at different concentrations of *Gleditsia sinensis* seed polysaccharides

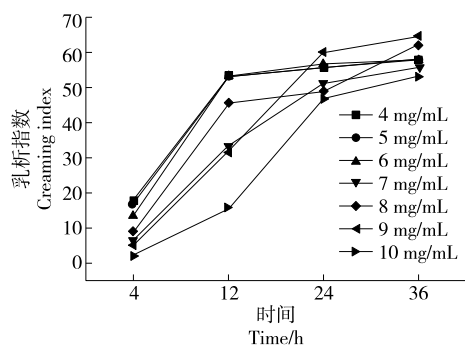


图2 Pickering乳液在不同皂角米多糖浓度下的乳析指数
Figure 2 Creaming index of Pickering emulsions at different concentrations of *Gleditsia sinensis* seed polysaccharides

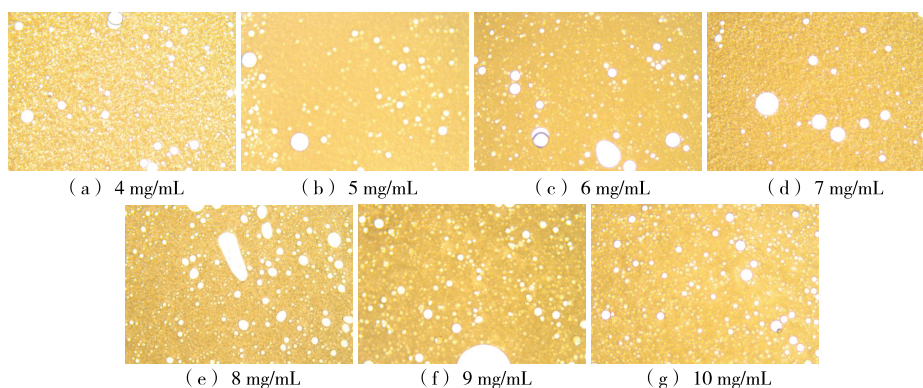
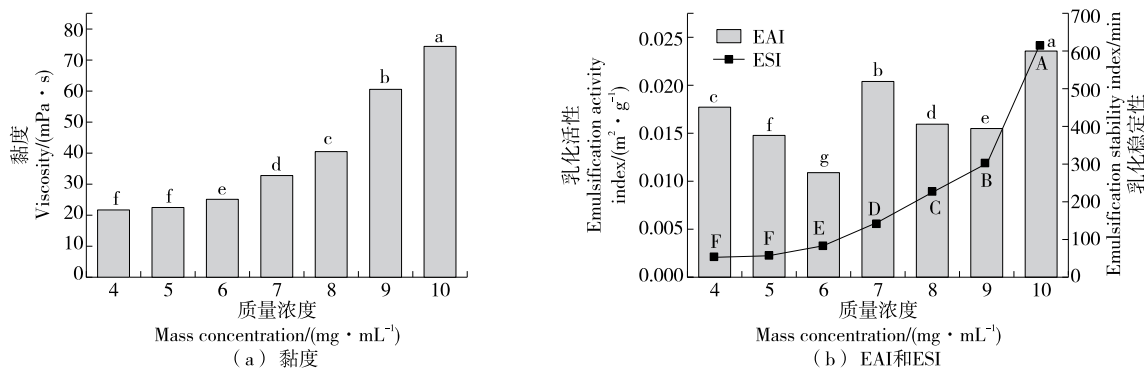


图3 Pickering乳液在不同皂角米多糖质量浓度下的显微结构

Figure 3 Microstructures of Pickering emulsions at different concentrations of *Gleditsia sinensis* seed polysaccharides (40×)



同一指标字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图4 Pickering乳液在不同皂角米多糖质量浓度下的黏度、EAI和ESI

Figure 4 Viscosity, EAI, and ESI of Pickering emulsions at different mass concentrations of *Gleditsia sinensis* seed polysaccharides

从图8和图7(b)可知,质量比为0.10时,乳液液滴的体积与分布状态更加均匀,EAI和ESI达到最高,分别为 $(0.033\ 0 \pm 0.000\ 1)\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $(841.06 \pm 45.82)\ \text{min}$,说明该质量比所形成的黄原胶-皂角米多糖复合颗粒能够有效降低油相和分散相之间的界面张力,从而提升了乳液的乳化性能。而质量比 >0.10 时,乳液EAI和

越均匀、黏度值也越大。皂角米多糖质量浓度为 $10\ \text{mg/mL}$ 时,乳液的EAI和ESI分别为 $(0.024\ 0 \pm 0.000\ 1)\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $(615.00 \pm 3.00)\ \text{min}$,见图4(b)。因此,选择皂角米多糖质量浓度为 $10\ \text{mg/mL}$ 制备Pickering乳液。

2.1.2 黄原胶与皂角米多糖质量比对Pickering乳液性能的影响 图5显示,在贮藏2 h内,质量比在0~0.30范围未分层;在2 h后,乳液出现了不同程度的分层,并逐渐趋于稳定。由图6可知,当体系中只存在皂角米多糖时,乳液分层明显,乳析指数最大,说明液滴移动速度快且容易聚集,物理稳定性差。由图7(a)可知,当质量比逐渐增大,乳液的黏度也随之增加,导致液滴的移动速度减慢,从而提高了乳液的分层稳定性^[17]。

ESI均降低,可能是过量的黄原胶,导致液滴随着体系离子强度的增加而变大,静电屏蔽能力增强^[18],使静电斥力减弱,乳液液滴间发生了明显聚集,从而破坏了稳定的界面层,甚至出现破乳、大油滴现象,降低乳化活性和稳定性。因此,选择黄原胶与皂角米多糖质量比为0.10作为制备黄原胶-皂角米多糖Pickering乳液的

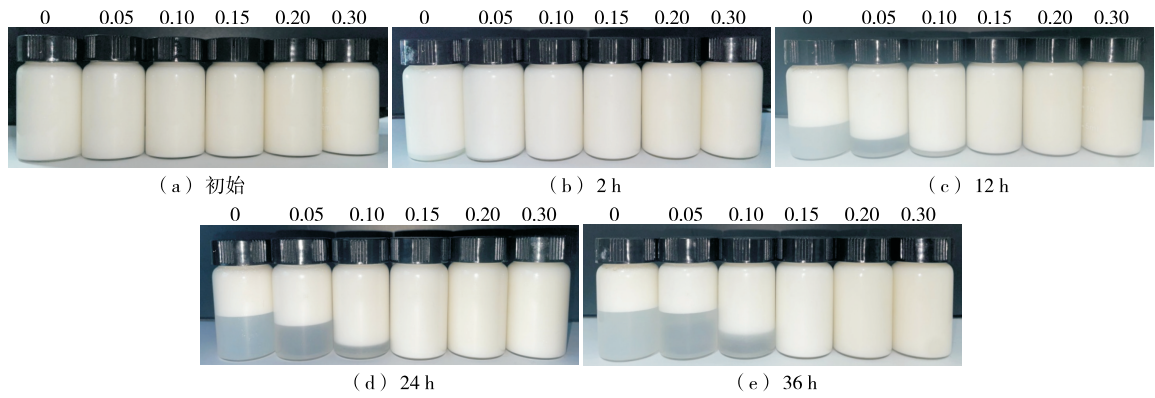


图 5 Pickering 乳液在不同质量比下的贮藏照片

Figure 5 Storage photos of Pickering emulsions at different mass ratios

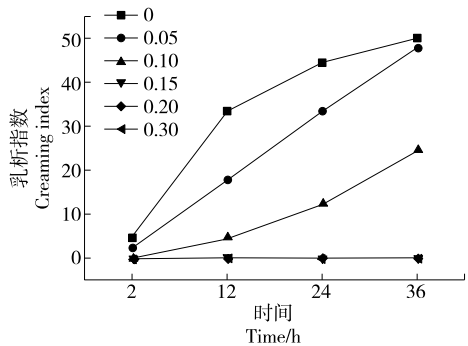


图 6 Pickering 乳液在不同质量比下的乳析指数

Figure 6 Creaming index of Pickering emulsions at different mass ratios

最佳条件。

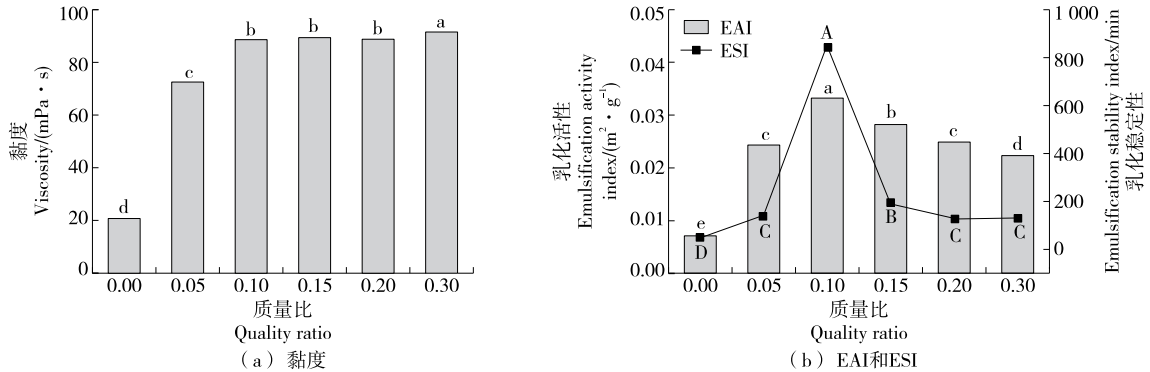
2.1.3 油相比对 Pickering 乳液性能的影响 图 9 显示,不同油相比制备的 Pickering 乳液,均未观察到漏油或破乳现象。随着油相比的增加,乳析指数呈下降趋势(见图 10)。这可能是由于油相比的增加使得油层厚度增大,进而降低界面张力,并限制油滴的移动,减弱了乳液的凝

聚力,导致分层现象的发生^[19]。

由图 11 可知,增加乳液体系的油相比,乳液的分布会更加均匀,可能是较高的油相比产生了较多的油滴,从而使油滴充分与黄原胶—皂角米多糖复合颗粒结合形成乳滴,提高了乳液的乳化活性和乳液稳定性^[20]。结合图 12,乳液的 EAI 和 ESI 均呈先增后降的趋势,在油相比为 30% 的条件下, EAI 达到 $(0.034\ 0\pm0.000\ 2)\ \text{m}^2/\text{g}$, 而 ESI 则为 $(741.67\pm3.82)\ \text{min}$, 说明乳液中的油含量一定时,黏度和乳化活性较好。因此,选择油相比为 30%。

2.1.4 超声功率对 Pickering 乳液性能的影响 由图 13 可知,贮藏 2 h 内,乳液外观无明显变化,呈现乳液特有的乳白色;贮藏 2 h 后,乳液逐渐出现了水乳分离的分层现象。图 14 显示,乳析指数随着贮藏时间的增加而升高,超声功率为 350 W 的乳析指数最高。但由图 15 可知,超声功率为 350 W 所得的乳液,乳液颗粒尺寸相对较小,且粒径分布更均匀,说明超声能降低皂角米多糖颗粒的凝聚,减少乳液粒径和胶体颗粒粒径^[9,21-22]。

结合图 16,乳液的黏度、EAI 和 ESI 值随着超声功率



同一指标字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)

图 7 Pickering 乳液在不同质量比下的黏度、EAI 和 ESI

Figure 7 Viscosity, EAI, and ESI of Pickering emulsions at different mass ratios

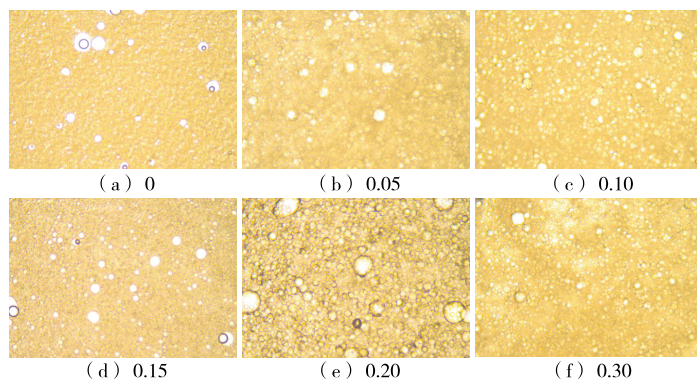


图8 Pickering乳液在不同质量比下的显微结构

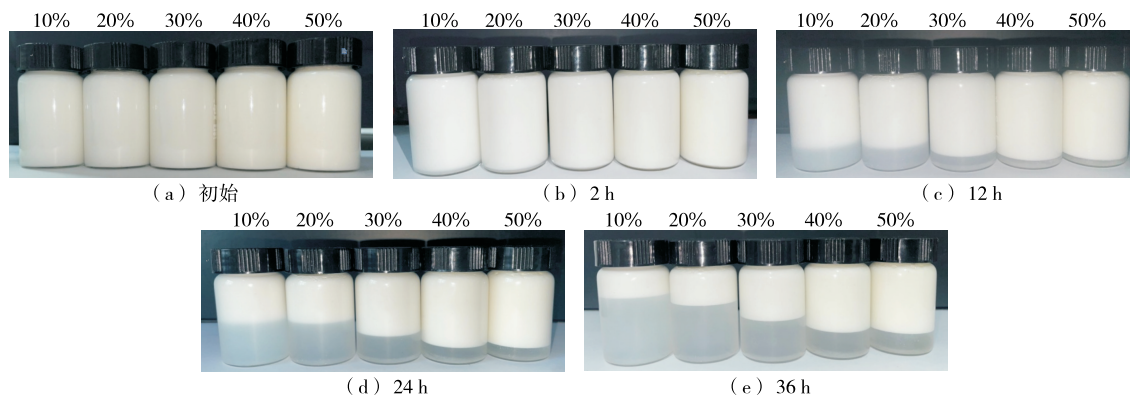
Figure 8 Microstructures of Pickering emulsions at different mass ratios ($\times 40$)

图9 Pickering乳液在不同油相比下的贮藏照片

Figure 9 Storage photos of Pickering emulsions compared with different oils

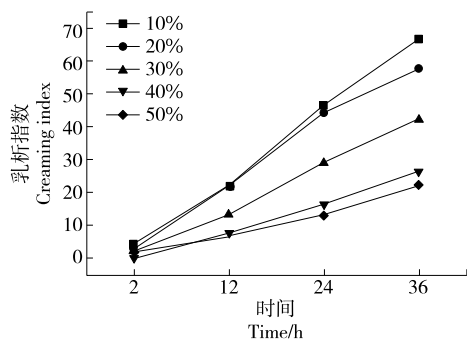


图10 Pickering乳液在不同油相比下的乳析指数

Figure 10 Creaming index of Pickering emulsions compared with different oils

的增大均呈先增加后降低的趋势。其中,超声功率为150, 250, 350 W的黏度无显著差异。而超声功率为350 W, EAI和ESI值均达至最大值,分别为 $(0.027 \pm 0.001 \text{ 0}) \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $(355.00 \pm 6.56) \text{ min}$ 。当超声功率 $> 350 \text{ W}$ 时,会形成更小颗粒而发生聚集,使乳化活性和乳化稳定性均降低,导致超声效果不明显。因此,选择超声功率为350 W。

2.2 响应面实验

2.2.1 响应面实验设计 基于单因素试验结果,以黄原胶与皂角米多糖的质量比、油相比及超声功率为自变量,以EAI和ESI作为响应指标。响应面实验因素水平及结果分别见表1和表2。

根据软件对数据进行分析,得到EAI(R_1)和ESI(R_2)的预测回归方程为:

$$R_1 = 0.055 \quad 2 - 0.003 \quad 2A - 0.006 \quad 6B - 0.000 \quad 1C - 0.001 \quad 3AB + 0.001 \quad 8AC + 0.005 \quad 5BC - 0.003 \quad 1A^2 - 0.008 \quad 5B^2 - 0.003 \quad 4C^2, \quad (4)$$

$$R_2 = 503.977 \quad 3 - 91.401 \quad 3A + 71.319 \quad 4B + 34.763 \quad 0C - 71.949 \quad 8AB + 102.646 \quad 7AC + 111.958 \quad 2BC - 23.736 \quad 9A^2 - 107.842 \quad 5B^2 - 172.892 \quad 4C^2. \quad (5)$$

2.2.2 回归模型的方差分析 由表3可知,回归模型 $P < 0.001 \quad 4$,表明EAI模型极显著;失拟项 $P = 0.388 \quad 8$ ($P > 0.05$)不显著,所建立的模型有较好的拟合度。由 P 值可知,各因素对Pickering乳液的EAI影响排序为油相比 $>$ 黄原胶与皂角米多糖质量比 $>$ 超声功率,其中一次项A、B为极显著因素($P < 0.01$);二次项 A^2 、 C^2 为显著因素($P < 0.05$);交互项BC为极显著因素($P < 0.01$),交互项影响大

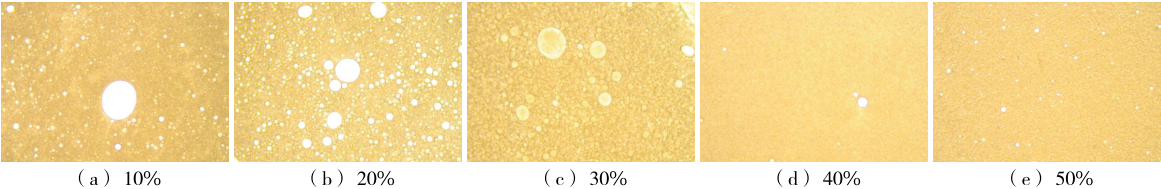
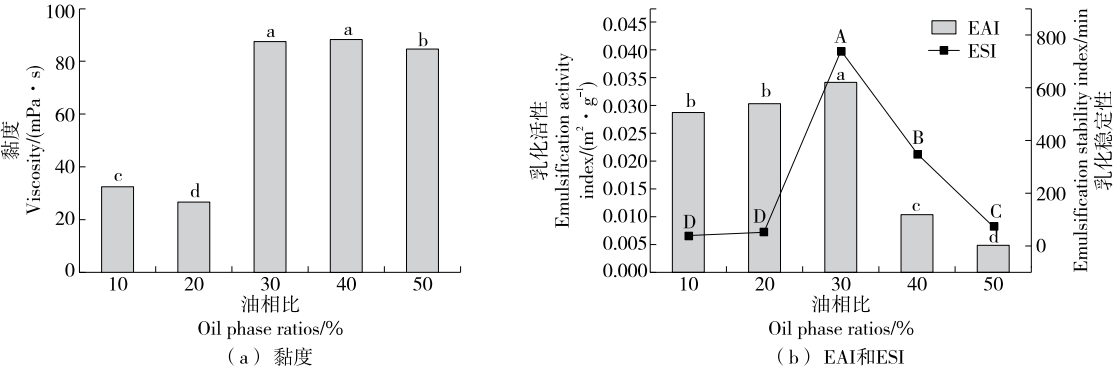


图 11 Pickering乳液在不同油相比下的显微结构

Figure 11 Microstructures of Pickering emulsions compared with different oils (40×)



同一指标字母不同表示差异显著($P<0.05$)

图 12 Pickering乳液在不同油相比下的黏度、EAI和ESI

Figure 12 Viscosity, EAI, and ESI of Pickering emulsions compared with different oils

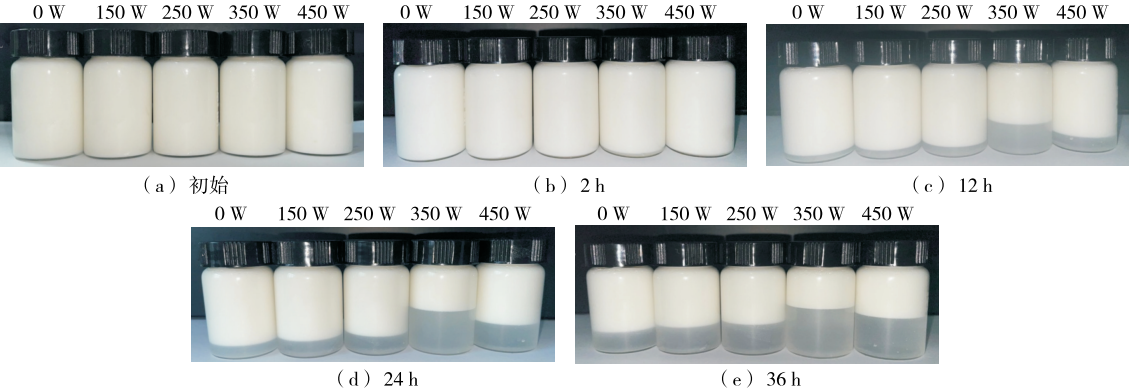


图 13 Pickering乳液在不同超声功率下的贮藏照片

Figure 13 Storage photos of Pickering emulsions under different ultrasonic powers

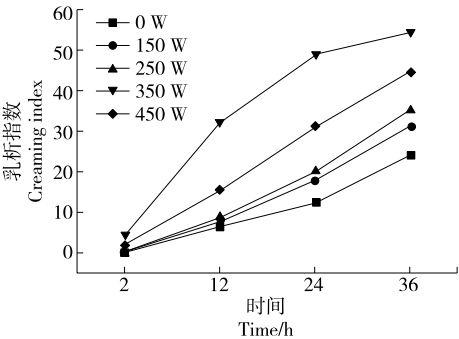


图 14 Pickering乳液在不同超声功率下的乳析指数

Figure 14 Creaming index of Pickering emulsions under different ultrasonic powers

小为 $BC>AC>AB$ 。

根据表 4 得知,模型的 $P<0.0035$,说明 ESI 模型具有显著性;失拟项($P=0.1408>0.05$)不显著。因此,该模型的拟合度较好。从 P 值来看,各因素对 Pickering 乳液 ESI 的影响排序为黄原胶与皂角米多糖的质量比>油相比>超声功率,其中一次项 A 为极显著因素($P<0.01$),一次项 B 为显著因素($P<0.05$);二次项 C^2 为极显著因素($P<0.01$),二次项 B^2 为显著因素($P<0.05$);交互项 AC、BC 为显著因素($P<0.05$),交互项影响大小为 $BC>AC>AB$ 。

2.2.3 响应面图及其等高线分析 如图 17 所示,响应曲面的陡度次序为 $BC>AC>AB$,BC 的响应面图的坡度陡峭,等高线接近椭圆,表明油相比与超声功率的交互作用

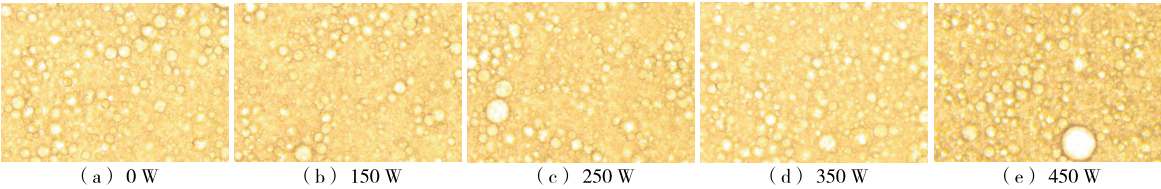
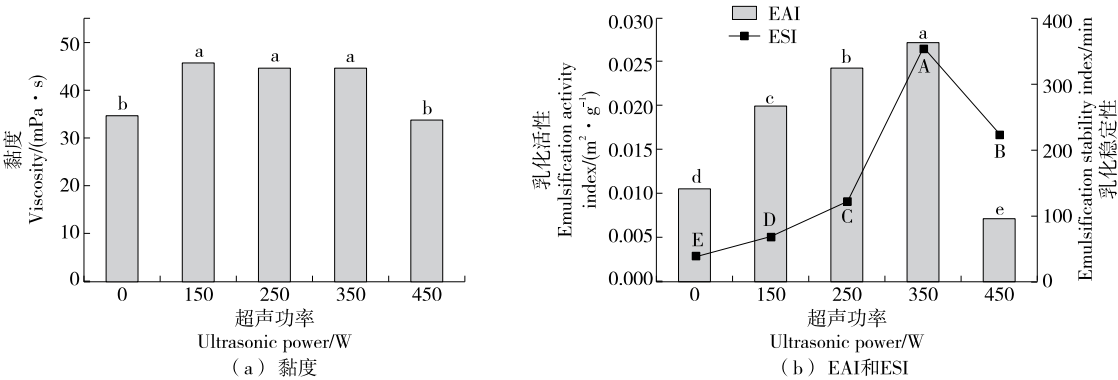


图 15 Pickering乳液在不同超声功率下的显微结构

Figure 15 Microstructures of Pickering emulsions under different ultrasonic powers (40×)



同一指标字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)

图 16 Pickering乳液在不同超声功率下的黏度、EAI和ESI

Figure 16 Viscosity, EAI, and ESI of Pickering emulsions under different ultrasonic powers

表 1 Box-Behnken 试验的因素水平设计

Table 1 Box-Behnken experimental factors and levels			
水平	A 黄原胶与皂角米多糖质量比	B 油相比/%	C 超声功率/W
-1	0.05	20	250
0	0.10	30	350
1	0.15	40	450

表 2 试验设计与响应面结果分析

Table 2 Design of experiment and response surface analysis					
试验号	A	B	C	EAI/(m ² ·g ⁻¹)	ESI/min
1	1	0	1	0.049	336.053
2	1	0	-1	0.045	154.211
3	0	0	0	0.055	477.667
4	0	0	0	0.054	562.800
5	0	-1	1	0.052	117.826
6	0	-1	-1	0.064	179.247
7	0	0	0	0.053	476.207
8	-1	-1	0	0.061	353.111
9	0	1	-1	0.039	104.742
10	0	0	0	0.059	452.059
11	-1	0	1	0.049	255.200
12	-1	0	-1	0.052	483.929
13	0	0	0	0.055	551.154
14	1	1	0	0.039	247.805
15	1	-1	0	0.054	255.819
16	0	1	1	0.049	491.154
17	-1	1	0	0.051	632.857

强,与方差分析一致。

如图 18 所示,响应曲面的陡度次序为 $BC>AC>AB$,BC 图比 AC 图分布较密集,且曲面倾斜度较高,等高线呈椭圆形,说明油相比与超声功率的交互作用强,与方差分析一致。

2.2.4 最佳工艺验证 通过 Design-Expert 13 软件对回归方程及响应面图和等高线图分析可以得到制备黄原胶-皂角米多糖 Pickering 乳液的最佳工艺条件为:黄原胶与皂角米多糖质量比 0.05,油相比 29.87%,超声功率 327.50 W, EAI 和 ESI 预测值分别为 0.056 m²/g 和 576.53 min。根据实际操作条件,将最佳工艺条件确定为黄原胶与皂角米多糖质量比 0.05,油相比 30%,超声功率 350 W,在此条件下进行 3 次平行验证实验,得到乳液的乳化活性指数和乳液稳定指数分别为 (0.056 0±0.000 8) m²/g 和 (575.98±5.45) min,与预测值相接近,说明该工艺条件的可行性和稳定性。

2.3 Pickering 乳液稳定性

2.3.1 热稳定性 由图 19 可知,乳液液滴由均匀分布的小粒径变为较大的粒径,这是由于温度越高,表面张力增

表 3 EAI 的方差分析表[†]

Table 3 Analysis of variance for EAI						
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.000 7	9	0.000 1	12.79	<0.001 4	**
A	0.000 1	1	0.000 1	17.42	<0.006 7	**
B	0.000 4	1	0.000 4	59.92	<0.000 1	**
C	$1.151\,0\times10^{-7}$	1	$1.151\,0\times10^{-7}$	0.02	0.892 4	
AB	$6.321\,0\times10^{-6}$	1	$6.321\,0\times10^{-6}$	1.08	0.333 3	
AC	<0.000 1	1	<0.000 1	2.13	0.187 8	
BC	0.000 1	1	0.000 1	20.66	<0.002 7	**
A ²	<0.0001	1	<0.0001	6.93	<0.033 8	*
B ²	$3.030\,0\times10^{-6}$	1	$3.030\,0\times10^{-6}$	0.52	0.495 2	
C ²	<0.000 1	1	<0.000 1	8.09	<0.024 9	*
残差	<0.000 1	7	$5.853\,0\times10^{-6}$			
失拟项	<0.000 1	3	$6.754\,0\times10^{-6}$	1.30	0.388 8	
纯误差	<0.000 1	4	$5.179\,0\times10^{-6}$			
总离差	0.000 7	16				

[†] **为极显著($P<0.01$);*为显著($P<0.05$)。

表 4 ESI 的方差分析表[†]

Table 4 Analysis of variance for ESI						
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	4.34×10^5	9	46 703.15	9.60	<0.003 5	**
A	6 833.62	1	66 833.62	13.74	<0.007 6	**
B	40 691.69	1	40 691.69	8.37	<0.023 2	*
C	9 667.72	1	9 667.72	1.99	0.201 4	
AB	20 701.36	1	20 701.36	4.26	0.078 0	
AC	42 142.07	1	42 142.07	8.67	<0.021 6	*
BC	50 138.55	1	50 138.55	10.31	<0.014 8	*
A ²	2 372.39	1	2 372.39	0.49	0.507 4	
B ²	48 968.43	1	48 968.43	10.07	<0.015 6	*
C ²	1.26×10^5	1	1.30×10^5	25.88	<0.001 4	**
残差	34 037.09	7	4 862.44			
失拟项	24 192.38	3	8 064.13	3.28	0.140 8	
纯误差	9 844.71	4	2 461.18			
总离差	4.54×10^5	16				

[†] **为极显著($P<0.01$);*为显著($P<0.05$)。

大,可使小液滴逐渐凝结为大液滴,导致破乳现象。图 20 显示,乳液的 EAI 和 ESI 随着温度的升高而呈下降趋势,这是由于高温环境下多糖的黏度降低,加速了乳滴间碰撞与凝聚过程,进而减弱了乳液的稳定性^[23-24];乳析指数

由原来(55.55 ± 0.01)%升高到(60.05 ± 0.05)%,这种变化反映出液滴分布的不均匀性,导致稳定性降低。因此, Pickering 乳液在 25~50℃ 的范围内能维持较好的稳定性。

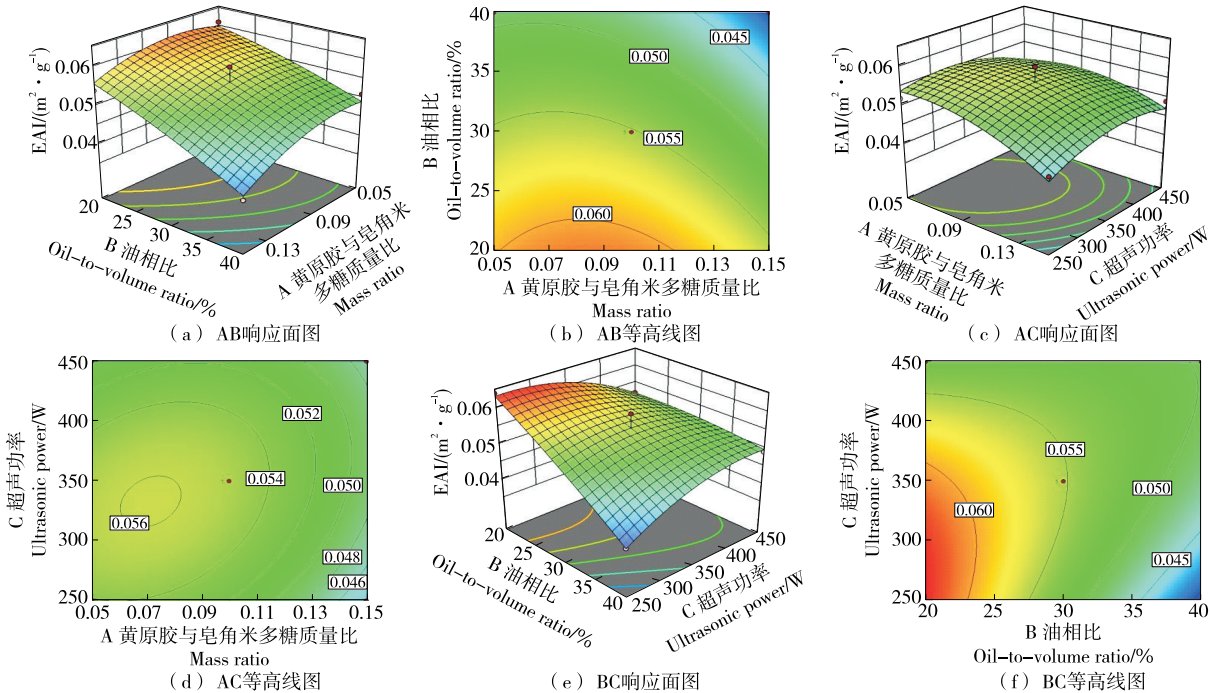


图 17 Pickering 乳液在不同因素交互对 EAI 影响的响应面图和等高线图

Figure 17 Response surface plots and contour plots of the effects of different interacting factors on EAI of Pickering emulsions

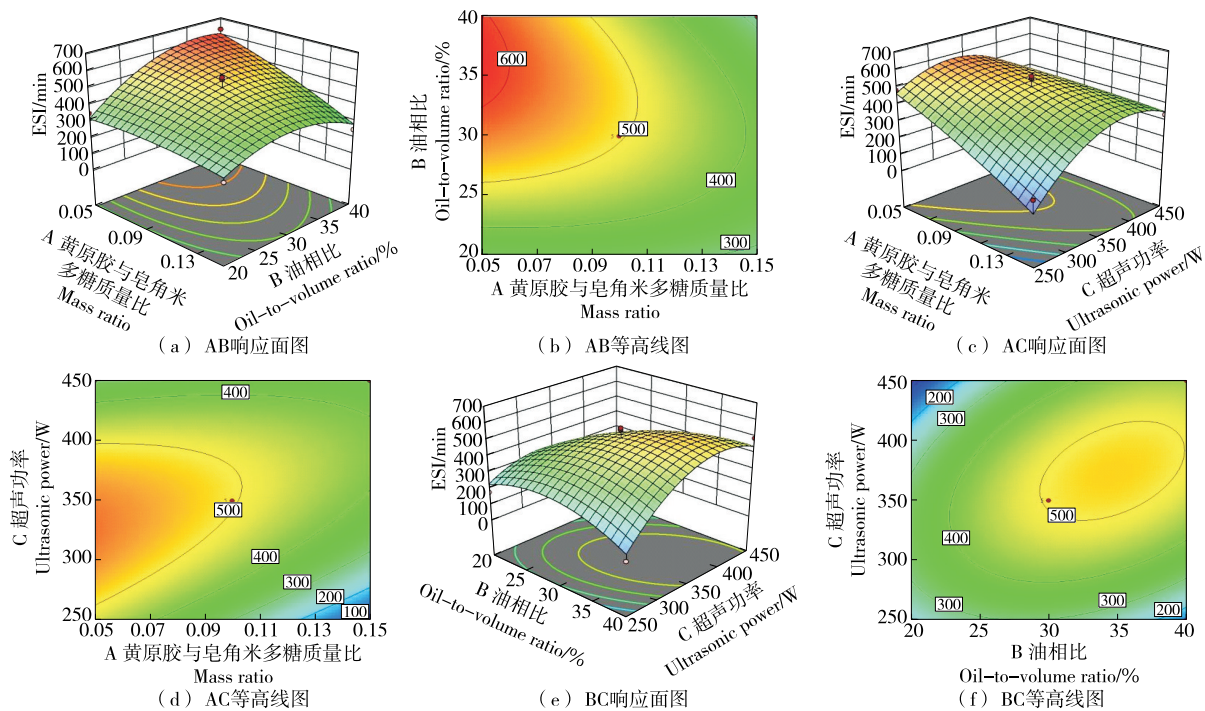


图 18 Pickering 乳液在不同因素交互对 ESI 影响的响应面图和等高线图

Figure 18 Response surface plots and contour plots of the effects of different interacting factors on ESI in Pickering emulsions

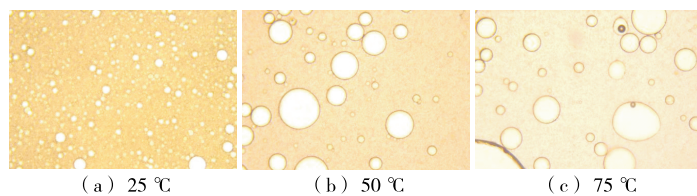


图 19 Pickering 乳液在不同温度下的显微结构

Figure 19 Microstructures of Pickering emulsions at different temperatures (40×)

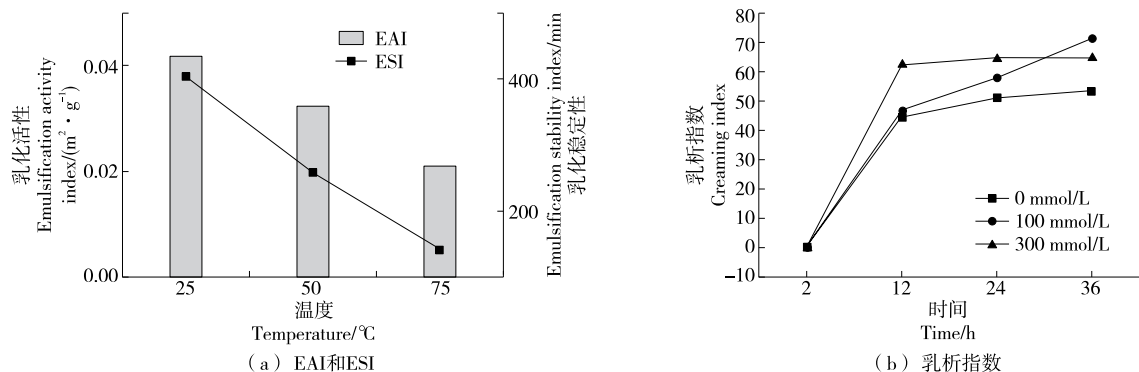


图 20 Pickering 乳液在不同温度下的 EAI、ESI 和乳析指数

Figure 20 EAI, ESI, and creaming index of Pickering emulsions at different temperatures

2.3.2 盐稳定性 如图 21 和图 22 所示,盐离子浓度越高对乳液稳定性、乳化活性和粒径分布的影响越大。在 NaCl 浓度为 100 mmol/L 时乳析指数达到最大,显微结构

中出现大液滴,可能是由于在高浓度的离子环境中,静电屏蔽效应导致液滴表面吸附了大量多糖分子,进而促进了多糖分子间的架桥絮凝现象^[25-27]。因此,Pickering 乳

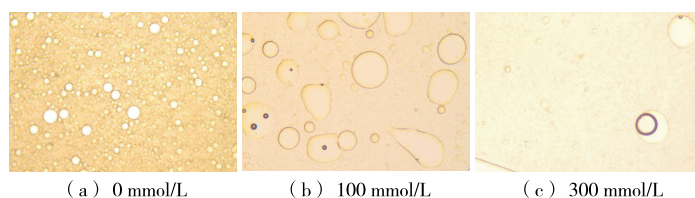


图 21 Pickering 乳液在不同盐离子浓度下的显微结构

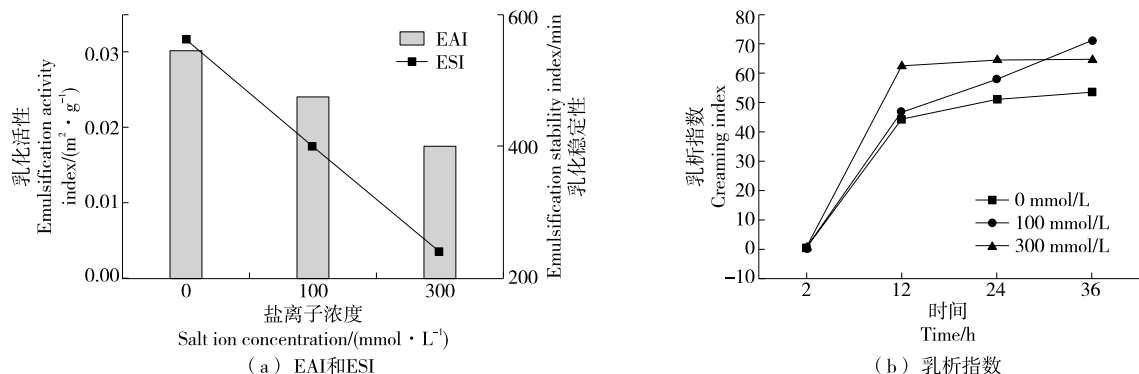
Figure 21 Microstructures of Pickering emulsions under different salt ion concentrations (40 $\times$)

图 22 Pickering 乳液在不同盐离子浓度下的 EAI、ESI 和乳析指数

Figure 22 EAI, ESI, and creaming index of Pickering emulsions under different salt ion concentrations

液在 0~100 mmol/L 下具有良好的稳定性。

3 结论

该研究采用黄原胶—皂角米多糖复合颗粒作为稳定剂,借助超声辅助技术制备 Pickering 乳液,并评估了乳液的贮藏稳定性。通过显微结构观察、乳析指数、乳化活性和乳化稳定性分析,得到 Pickering 乳液的最佳制备工艺为皂角米多糖质量浓度 10 mg/mL,黄原胶与皂角米多糖质量比 0.05,油相比 30%,超声功率 350 W,该条件下乳液的乳化活性为 $(0.056 \pm 0.0008) \text{ m}^2/\text{g}$,乳化稳定性为 $(575.98 \pm 5.45) \text{ min}$,乳液在 25~50 ℃ 及 0~100 mmol/L 盐离子浓度下均展现出良好的贮藏稳定性。相较于仅含单一成分的乳液,黄原胶与皂角米多糖复配能使乳液更加稳定,且超声技术的运用减少了乳液液滴的聚集,降低了乳液粒径,改变了乳液黏度。因此,通过超声辅助制备的 Pickering 乳液,具有较好的稳定性,然而其在体内的功效特性仍需进一步探究。

参考文献

- [1] TIKEKAR R V, PAN Y J, NITIN N. Fate of curcumin encapsulated in silica nanoparticle stabilized Pickering emulsion during storage and simulated digestion[J]. Food Research International, 2013, 51(1): 370-377.
- [2] GE S J, XIONG L, LI M, et al. Characterizations of Pickering emulsions stabilized by starch nanoparticles: influence of starch variety and particle size[J]. Food Chemistry, 2017, 234:

339-347.

- [3] LAREDJ-BOUREZG F, BOLZINGER M A, PELLETIER J, et al. Pickering emulsions stabilized by biodegradable block copolymer micelles for controlled topical drug delivery[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2017, 531(1): 134-142.
- [4] 蒋建新, 张卫明, 朱莉伟, 等. 半乳甘露聚糖型植物胶的研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2001, 20(4): 1-5, 10. JIANG J X, ZHANG W M, ZHU L W. Development of studies on vegetable gums of galactomannan[J]. China Wild Plant Resources, 2001, 20(4): 1-5, 10.
- [5] NIKNAM R, MOUSAVI M, KIANI H. Comprehensive evaluation of emulsifying and foaming properties of Gleditsia caspica seed galactomannan as a new source of hydrocolloid: effect of extraction method[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 131: 107758.
- [6] DANGI D, MATTOO M, KUMAR V, et al. Synthesis and characterization of galactomannan polymer hydrogel and sustained drug delivery[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2022, 4: 100230.
- [7] KUMAR Y, ROY S, DEVRA A, et al. Ultrasonication of mayonnaise formulated with xanthan and guar gums: rheological modeling, effects on optical properties and emulsion stability[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 149: 111632.
- [8] NIKNAM R, MOUSAVI M, KIANI H. Effect of ultrasonication on rheological aspects and storage stability of O/W emulsions containing Gleditsia caspica galactomannan-Trigonella foenum-graceum galactomannan mixtures[J]. Applied Food Research,

- 2022, 2(1): 100109.
- [9] TAHA A, AHMED E, ISMAIEL A, et al. Ultrasonic emulsification: an overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 363-377.
- [10] 于博, 陆兰芳, 余海忠, 等. 高乳化稳定性小米淀粉 Pickering 乳液的制备[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(11): 104-111.
- YU B, LU L F, YU H Z, et al. Preparation of millet starch pickering emulsion with high emulsion stability[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2022, 41(11): 104-111.
- [11] ZHANG K M, MAO Z J, HUANG Y C, et al. Ultrasonic assisted water-in-oil emulsions encapsulating macro-molecular polysaccharide chitosan: Influence of molecular properties, emulsion viscosity and their stability[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 64: 105018.
- [12] 谢丽清, 徐班萌, 梁新红, 等. 乳铁蛋白、表没食子儿茶素没食子酸酯、高甲酯果胶和 β -环糊精四元复合物基高内相 Pickering 乳液的构建及表征[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 54-62.
- XIE L Q, XU B M, LIANG X H, et al. Fabrication and characterization of high internal phase Pickering emulsions stabilized with quaternary complexes of lactoferrin, epigallocatechin-3-gallate, high methoxylated pectin and β -cyclodextrin[J]. Food Science, 2023, 44(14): 54-62.
- [13] SURH J, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of pH and pectin type on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(5): 607-618.
- [14] 叶云花, 沙小梅, 涂宗财, 等. 动态高压微射流和谷氨酰胺转氨酶交联技术对大豆分离蛋白凝胶性能的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(23): 40-42.
- YE Y H, SHA X M, TU Z C, et al. Combined effect of dynamic high-pressure micr of luidization and transglutaminase cross-linking on gel properties of soybean protein isolate[J]. Food Science, 2011, 32(23): 40-42.
- [15] KROGSOE K, ERIKSEN R L, HENNEBERG M. Experimental investigation of a light extinction based sensor assessing particle size and distribution in an oil system[J]. Measurement: Sensors, 2022, 19: 100364.
- [16] MCCLEMENTS D J, JAFARI S M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 251: 55-79.
- [17] 赵鑫磊, 包怡红, 骆嘉原, 等. 不同酚类与乳清蛋白共价交联对松仁油 Pickering 乳液的影响[J]. 中国食品学报, 2024, 24(1): 49-62.
- ZHAO X L, BAO Y H, LUO J Y, et al. Effects of covalent crosslinking of different phenols and whey protein on pine nut oil Pickering emulsion[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(1): 49-62.
- [18] SOUZA A G, FERREIRA R R, PAULA L C, et al. The effect of essential oil chemical structures on Pickering emulsion stabilized with cellulose nanofibrils[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 320: 114458.
- [19] 周浓, 余志良, 李承勇. 玉米醇溶蛋白-番石榴黄酮复合纳米颗粒的制备及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 186-193.
- ZHOU N, YU Z L, LI C Y. Fabrication and antioxidant activity of Zein-Guava flavonoid composite nanoparticles[J]. Food Science, 2021, 42(3): 186-193.
- [20] PIRIYAPRASARTH S, JUTTULAPA M, SRIAMORNSAK P. Stability of rice bran oil-in-water emulsions stabilized by pectin - zein complexes: effect of composition and order of mixing[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 589-598.
- [21] NASKAR S, KUOTSU K, SHARMA S. Chitosan-based nanoparticles as drug delivery systems: a review on two decades of research[J]. Journal of Drug Targeting, 2019, 27(4): 379-393.
- [22] ZHOU L, ZHANG J, XING L J, et al. Applications and effects of ultrasound assisted emulsification in the production of food emulsions: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 110: 493-512.
- [23] 杨雷, 仇丹, 周逸奎, 等. 阿拉伯胶的结构特征和乳化性能研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 353-356, 360.
- YAN L, QIU D, ZHOU Y K, et al. Research progress in the structure and emulsifying properties of gum Arabic[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(12): 353-356, 360.
- [24] 李安琪, 杨曦, 张菡, 等. 多糖的乳化特性及其在乳液食品品质属性调控方面的研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(23): 322-328.
- LI A Q, YANG X, ZHANG H, et al. A review of emulsifying properties of polysaccharides and their applications in enhancing textural attributes of emulsion-based foods[J]. Food Science, 2020, 41(23): 322-328.
- [25] 唐鑫宇, 孙彤, 高慧, 等. 壳聚糖/阿拉伯胶聚电解质颗粒稳定 Pickering 乳液及乳液凝胶研究[J]. 现代食品, 2022, 28(16): 100-104, 112.
- TANG X Y, SUN T, GAO H, et al. Chitosan/gum Arabic polyelectrolyte particles stabilized pickering emulsion and emulsion gel exploration[J]. Modern Food, 2022, 28(16): 100-104, 112.
- [26] 沈小倩, 张梦, 周伟, 等. pH 和离子强度对甘蔗渣纳米纤维 Pickering 乳液稳定性的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 102-108.
- SHEN X Q, ZHANG M, ZHOU W, et al. Effect of pH and ionic strength on the pickering emulsion stability of bagasse nanocellulose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 102-108.
- [27] XU X F, LUO L P, LIU C M, et al. Utilization of anionic polysaccharides to improve the stability of rice glutelin emulsions: impact of polysaccharide type, pH, salt, and temperature[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 64: 112-122.