

木犀草素联合多糖提高Pickering乳液的稳定性及抗氧化特性

毕欣^{1,2}, 肖莉华¹, 孙永¹, 江黎^{2*}

(1. 南昌大学食品科学与资源挖掘全国重点实验室, 江西南昌 330047)

(2. 江西中医药大学护理学院, 江西南昌 330004)

摘要: Pickering 乳液是一种以固体颗粒作为乳化剂并不可逆吸附在油水界面的稳定性乳液。黄酮化合物在水中的低溶解性为其作为 Pickering 乳液的稳定剂提供了理论基础。该研究选用天然黄酮——木犀草素联合羧甲基壳聚糖和透明质酸两种多糖制备复合颗粒, 作为 Pickering 乳液的乳化剂, 得到具有抗氧化功能及稳定的食品级 Pickering 乳液。结果表明, 木犀草素能够有效增加多糖的乳化效果, 制备的乳液大小均一, 平均粒径在 660.23 nm 左右, 且乳滴相互分散, PDI 约为 0.10, 在环境因素改变后仍较稳定, 并在储存 15 d 后能够保持较好的物理稳定性。通过加速氧化实验发现, 添加木犀草素后乳液在贮藏过程中初级氧化产物 (Peroxide Value, POV) 明显减少, 木犀草素的加入增强了乳液的氧化稳定性。因此, 通过构建木犀草素协同透明质酸-羧甲基壳聚糖形成的复合颗粒作为乳化剂, 证明木犀草素在充当活性成分的同时, 还能显著提高乳液的稳定性并延缓油脂氧化。该研究为黄酮类化合物用于稳定 Pickering 乳液提供了理论基础, 有利于促进黄酮类化合物的高效利用。

关键词: 木犀草素; 透明质酸; 羧甲基壳聚糖; 乳液; 稳定性

文章编号: 1673-9078(2025)06-181-189

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.6.0320

Enhanced Stability and Antioxidant Properties of Pickering Emulsions using Luteolin Combined with Polysaccharides

BI Xin^{1,2}, XIAO Lihua¹, SUN Yong¹, JIANG Li^{2*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Resource, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

(2. School of Nursing, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: Pickering emulsions are stabilized by solid particles that act as emulsifiers and are irreversibly adsorbed at the oil-water interface. The low solubility of flavonoids in water provides a theoretical basis for their use as stabilizers in Pickering emulsions. In this study, luteolin, a natural flavonoid, was combined with two polysaccharides, i.e., carboxymethyl chitosan and hyaluronic acid, to form composite particles, which were subsequently used as emulsifiers to obtain antioxidant and stable food-grade Pickering emulsions. The results showed that luteolin could effectively increase the emulsification

引文格式:

毕欣,肖莉华,孙永,等.木犀草素联合多糖提高Pickering乳液的稳定性及抗氧化特性[J].现代食品科技,2025,41(6): 181-189.

BI Xin, XIAO Lihua, SUN Yong, et al. Enhanced stability and antioxidant properties of pickering emulsions using luteolin combined with polysaccharides [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(6): 181-189.

收稿日期: 2024-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32360576; 82060781); 江西省自然科学基金项目 (2023BAB205073)

作者简介: 毕欣 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品载体体系的构建, E-mail: bixin@email.ncu.edu.cn

通讯作者: 江黎 (1989-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品活性成分的高效利用, E-mail: 717045538@qq.com

effect of polysaccharides. The prepared emulsions exhibited a uniform droplet size, with an average size of approximately 660.23 nm, and the droplets were well dispersed with a PDI of approximately 0.10. The emulsions were still stable even under changing environmental conditions and could maintain good physical stability after 15 days of storage. The accelerated oxidation results showed that the primary oxidation products (peroxide value, POV) of the emulsions were significantly reduced during the storage process after the addition of luteolin. Hence, adding luteolin enhanced the oxidative stability of the emulsions. Therefore, by synergizing luteolin with hyaluronic acid-carboxymethyl chitosan to give composite particles and applying them as emulsifiers, luteolin was shown to significantly improve the emulsion stability, delay lipid oxidation while acting as an active ingredient. These findings provide a theoretical basis for using flavonoids in stabilizing Pickering emulsions, which is conducive to the efficient utilization of flavonoids.

Key words: luteolin; hyaluronic acid; carboxymethyl chitosan; emulsion; stability

Pickering 乳液是胶体颗粒代替表面活性剂分子的 O/W 型乳液或 W/O 型乳液。与传统乳液相比, Pickering 乳液具有更高的稳定性, 并且因无表面活性剂的添加, 对人体和环境友好。Pickering 乳液常用的稳定剂包括无机颗粒(二氧化硅)和有机颗粒(纤维素和淀粉等), 而由于无机颗粒的不可降解性和不可食用性而逐渐被天然安全的有机颗粒取代。近年来, 以食品基质构建的 Pickering 乳液体系也因其安全性、可降解性和可食用性被广泛研究和应用^[1,2]。

非吸附性亲水性聚合物例如天然多糖可以很好地作为增稠剂和凝胶剂使用, 应用在乳液体系中能提高体系粘度, 有效防止乳液相分离, 进而提高乳液稳定性^[3,4]。羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl Chitosan, CH), 通常由壳聚糖通过羧甲基化作为亲水修饰而得, 增加其在水中的分散性。已有研究表明 CH 较大的分子量和界面张力表现出对液滴表面的缓慢吸附和界面张力高于生物表面活性剂^[5]。透明质酸(Hyaluronic Acid, HA)是一种天然不含硫的高分子多糖, 具有良好的生物相容性、高吸水性、粘弹性和生物降解性^[6]。实际上, 通过调控加入组分比例可作为乳化剂应用于乳液中, 提升乳液的稳定性, 然而相关研究较少, 尤其是透明质酸在乳液中的应用更为缺乏。程菲等^[7]利用壳聚糖和银鲱蛋白通过静电相互作用形成复合颗粒以稳定 Pickering 乳液并应用于虾青素的递送。而这种体系在某些条件如不同 pH 下仍然不够稳定, 并且在乳液体系中, 脂肪易在油-水界面层发生氧化和水解, 甚至产生过氧自由基、烷氧自由基等有害物质^[8], 严重影响乳液的品质。许多研究表明, 乳液乳化之前添加不溶于水的黄酮类物质, 在形成乳液时, 黄酮类物质能够牢固地吸附在油水界面, 形成物理屏

障, 增强乳液的物理稳定性^[9], 另一方面黄酮类物质吸附在油水界面, 可以清除油水界面自由基, 阻断油脂氧化^[10]。木犀草素(Luteolin, LUT)是一种水不溶性黄酮类物质, 广泛存在各种蔬菜、水果和中草药中, 是一种极佳的天然抗氧化剂^[11]。理论上, 木犀草素在水中和油中溶解度均较差, 较易分布于油水界面^[12], 因此可作为理想的 Pickering 乳液稳定剂, 增强多糖的疏水性。然而将 LUT 用于协同乳化剂制备 Pickering 乳液, 提高乳液稳定性的研究鲜有报道。近年来, 人们越来越关注功能性食品和化妆品抗氧化、抗炎、抗菌等功效, 基于天然黄酮的低毒和多重生物活性, 在功效性食品和化妆品中的开发和应用中具有巨大潜力。相比于化学合成的固体颗粒, 天然黄酮作为 Pickering 乳液的稳定剂存在成本较高的缺陷, 但其在提高乳液的稳定性同时, 还可以发挥其黄酮类物质的多种活性, 一定程度上促进了新型 Pickering 乳液在功能性食品和化妆品相关领域的开发和应用。

为解决以上问题, 采用多糖联合黄酮构成的体系能在提高乳液稳定性的同时进一步改善其抗氧化性, 本实验通过复配不同比例的 HA 和 CH 协同 LUT, 构建具有一定稳定性和抗氧化性的乳化剂, 与油按 1:9 (V/V) 比例通过剪切均质成 O/W 型 Pickering 乳液。对所制成的 Pickering 乳液进行了粒径电位表征, 温度、pH 和储存稳定性评价以及延缓油脂氧化能力的评估。为黄酮联合多糖稳定的 Pickering 乳液用于功能性食品及化妆品的制备提供加工工艺和使用条件范围。

1 材料与方法

1.1 原料

木犀草素(纯度 96%)购买于上海源叶生物科

技术有限公司；透明质酸（纯度 97%）购于上海麦克林生化科技有限公司；羧甲基壳聚糖（纯度 99%）购于上海阿拉丁生化科技有限公司；荧光染色剂尼罗蓝 A 和尼罗红购于上海阿拉丁生化科技有限公司；食用油购买于当地超市。

1.2 仪器与设备

IKA-T10 高速分散机，德国 IKA 公司；FiveEasy Plus FE28 台式 pH 计，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；Nano series ZES 粒度电位仪，英国马尔文仪器有限公司；Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 PerkinElmer 公司；ESCALAB250Xi 型 X-射线衍射仪，美国 Thermo Fisher Scientific 公司；DHR-203052207 流变仪，美国 WATER 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 木犀草素-多糖复合物（LHC）的制备

参考 Yang 等^[13]方法稍作修改。将 50 mg 不同比例（6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9）透明质酸与羧甲基壳聚糖溶于超纯水后，向其中加入 5 mg LUT 乙醇溶液，搅拌 24 h 后（pH 值为 10.0±0.1），将混合物旋蒸去除其中的乙醇，并离心去除沉淀，收集上清液冻干。

1.3.2 LHC 中 LUT 含量测定

LHC 中 LUT 的载药量（Loading Capacity, LC）的测定方法参考 Zhan 等^[14]方法并稍作修改。称取 5 mg 不同比例 LHC 溶于 1 mL 蒸馏水中充分溶解，向其中加入 4 mL 甲醇，超声提取 1 h，离心取上清。选用紫外分光光度计测定 350 nm 波长处各样品上清液的吸光度。并根据 LUT 浓度-吸光度标准曲线，计算不同比例 LUT-多糖复合物中 LUT 的 LC。计算公式如下：

$$B = \frac{M_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

B——载药量（LC），%；

M_1 ——复合物中 LUT 的含量，mg；

W_0 ——称取 LHC 复合物整体的质量，mg。

1.3.3 LHC 的红外光谱表征

将 HA、CH、LHC 冻干样品分别与干燥的溴化钾以 1:100 的比例混合，放置于研钵中充分研磨后，在 30 MPa 压力下制成透明薄片。使用傅里叶红外

光谱仪记录样品在 4 000~400 cm^{-1} 波段内的谱图。

1.3.4 LHC 的紫外光谱表征

将 3 种组分分别溶于超纯水中，以超纯水为参比，使用紫外可见分光光度计扫描 200~500 nm 波长范围内各组分的光谱图。

1.3.5 LHC 的 X 射线衍射（XRD）表征

将样品冻干后，使用 X-射线衍射仪对不同组分样品结晶度进行分析。测试角度 5°~70°，扫描速度 5°/min。

1.3.6 O/W Pickering 乳液的制备

根据 LHC 载药量数据，选用 HA:CH 为 4:6 的比例进行乳液的制备，并制备不含 LUT 的多糖组（HC），该组除不加 LUT 外，其他操作均一致。具体方法：称取 2 g LHC 和 HC 冻干样品于 180 mL 蒸馏水中，充分搅拌溶解。随后按油水比 1:9 的比例分别加入 20 mL 食用油，采用高速分散机在 20 000 r/min 的剪切速率下剪切 3 min，随后在 20 MPa 的压力下，均质循环 5 次。获得 LHC 和 HC 两种乳液。

1.3.7 HC 和 LHC 两种乳液的微观形态观察和粒径电位测定

乳液的微观形态用光学显微镜进行观察，取少许乳液滴在载玻片上，盖上盖玻片，在 40× 的物镜下观察。

使用粒度电位仪（Nano series ZES）测定不同 LHC 质量浓度的乳液的粒径、多分散系数（PDI）和 Zeta 电位。测量温度为 25 °C，每个样品测量 3 轮，每轮测定次数不少于 12 次，粒径大小用 Z-average 表示。

1.3.8 激光共聚焦荧光显微镜观察

参考 Joye 等^[15]的研究方法，通过激光共聚焦荧光显微镜进一步观察乳液的微观结构。首先配制质量分数为 0.1%（m/V）的 Nile red 甲醇溶液和 1%（m/V）的 Nile blue 水溶液，分别向 300 μL 两种乳液中加入 Nile red 和 Nile blue 染料各 100 μL ，在暗处反应 15 min。随后取 10 μL 混合液与载玻片上，盖上盖玻片，在 100× 的油镜下观察。荧光染料 Nile red 的激发波长为 530 nm，发射波长为 635 nm。Nile blue 的激发波长为 631 nm，发射波长为 660 nm。

1.3.9 HC 和 LHC 两种乳液流变特性测定

参考 Chabanet 等^[16]方法分别测定 HC 和 LHC 乳液的流变学特性。在 25 °C 下，将新制备的乳液样品于测试台上，使用（pp-50，直径 50 mm）平板

夹具,测试的平板间隙为1 mm,剪切速率范围为 $0.1\sim 100\text{ s}^{-1}$ 。

1.3.10 HC和LHC两种乳液稳定性评价

1.3.10.1 离心稳定性

分别取5 mL HC和LHC乳液于10 mL离心管中,在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)和7 000 r/min的转速下,离心10 min。观察两种乳液的外观状态。

1.3.10.2 储存稳定性

将HC和LHC室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)储存于样品瓶中静置,储存15 d,观察乳液的外观状态。

1.3.10.3 pH稳定性

用0.1 mol/L HCl和0.1 mol/L NaOH制备pH值为2、6、7、8、10的水溶液。取400 μL 乳液于离心管中,分别向其中加入1 mL不同pH值的水溶液混匀后,室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下静置1、24 h观察乳液的外观状态。

1.3.11 HC和LHC两种乳液的氧化稳定性分析

将两种乳液置于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱加速脂质氧化。通过测定储存过程中脂质初级氧化反应产物——过氧化物(POV)来展示脂质的氧化程度。具体方法参考Kargar等^[17],后,测定贮藏过程中POV值,并根据过氧化氢异丙苯标准曲线计算氢过氧化物浓度。

1.3.12 数据分析

样品测定均进行3次重复实验,数据以平均值 $\pm$ 标准差(SD)表示,并用SPSS进行显著性分析($P<0.05$),使用GraphPad Prism 8、Origin 2022进行作图。 t 检验进行比较两组之间的显著性差异分析,显著水平小于0.05时认为差异具有显著性(不同字母表明具备显著性差异)。

2 结果与讨论

2.1 不同HA和CH的添加比例的LHC中LUT载药量分析

图1给出了不同HA、CH比例添加后(6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9),LHC复合物的LUT载药量。其中HA:CH为6:4时,多糖复合物的载药量最低约为1.52%,而HA:CH为4:6时,多糖复合物的载药量最高在4.30%左右,随后随着HA比例的增加,LUT的载药量逐渐降低,说明多糖的添加比例对LUT的负载量至关重要。出现该现象的原因可能是由于HA浓度的增加,HA与CH之间的静电作用增强,导致两者能与LUT结合位点减少,阻

碍了与LUT的结合,并且CH分子中羟基数量多于HA分子,这导致HA分子上的LUT结合位点更少,LUT的负载量更低。据Cui等^[18]报道,羧甲基纤维素与酪蛋白率先结合后,同样导致花色苷的负载量降低^[18]。因此选用HA:CH为4:6的比例进行后续实验。

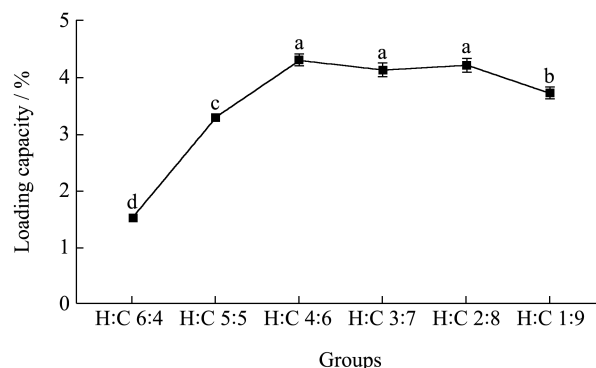


图1 不同HA和CH比例LHC中LUT的载药量

Fig.1 Drug loading of LUT in LHC with different HA and CH ratios

注:不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

2.2 LHC红外图谱分析

LHC中各组分的红外图谱如图2所示。可以看出形成LHC复合物后并无新键产生,并且LUT的特征吸收峰几乎消失,这说明LUT被成功封装。其中 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,617\text{ cm}^{-1}$ 分别是CH和HA的C=O的伸缩振动峰,在形成LHC复合物,波长蓝移至 $1\,603\text{ cm}^{-1}$ 处。而CH和HA中C-N的伸缩振动分别为 $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,412\text{ cm}^{-1}$,在LHC复合物中吸收峰波长向低波方向移动。出现上述现象的原因可能是由于各组分之间产生氢键,氢键使参与形成氢键的原化学键力常数降低,使得C=O和C-N的伸缩振动吸收频率移向低波数方向^[19]。

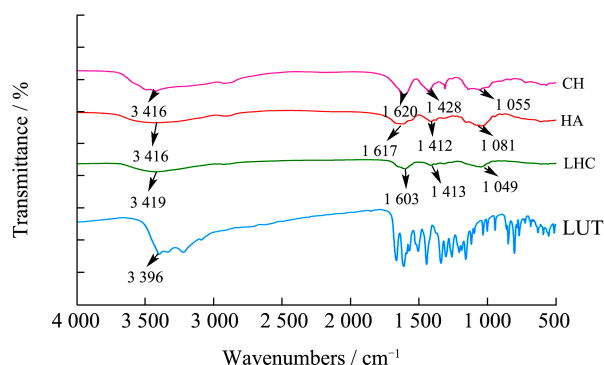


图2 CH、HA、LUT及LHC的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of CH, HA, LUT and LHC

2.3 LHC紫外图谱分析

图 3 给出了不同组分的紫外图谱。由图可知，LUT 的特征吸收峰位于 261.5 nm 和 347.5 nm 处，而与多糖形成复合物后，LUT 的特征吸收峰分别转移至 268.5 nm 和 377 nm 处。这说明 LHC 复合物各组分之间存在 π - π 共轭相互作用，其中可能是 LUT 的苯环与 HA 和 CH 的羰基之间发生了 π - π 跃迁，进而导致波长向长波方向移动^[20,21]。结合上述红外结果，说明 LHC 复合物的形成机制可能是各组分之间形成的氢键、 π - π 共轭以及静电相互作用等非共价相互作用。

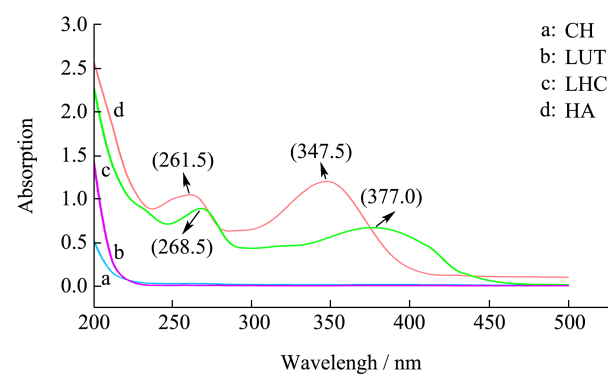


图 3 CH、HA、LUT 及 LHC 的紫外光谱图
Fig.3 UV spectra of CH, HA, LUT and LHC

2.4 LHC的XRD分析

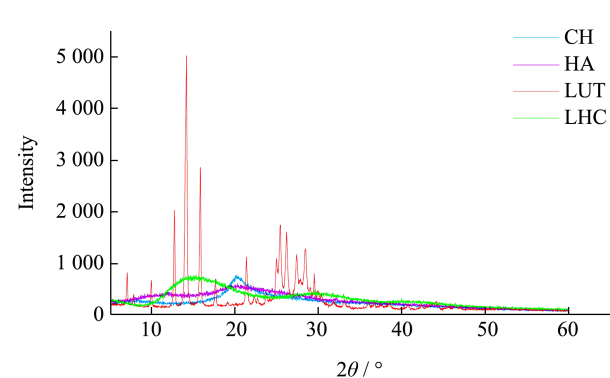


图 4 CH、HA、LUT 及 LHC 的 XRD 图谱
Fig.4 The XRD patterns of CH, HA, LUT and LHC

许多研究表明，具备晶型结构的物质在被无定形态的物质封装后，晶型结构会消失^[22,23]。图 4 给出了不同组分的 XRD 图谱，可以清晰地观察到 LUT 的 XRD 图谱具有典型晶体性质，存在多个尖峰，相反，CH、HA 和 LHC 的特征峰极少，表明形成 LHC 复合物后 LUT 的晶型结构被破坏，LUT 与 CH 和 HA 之间形成了无定形复合物。同时，与 CH 和 HA 相比 LHC 复合物在 15.2° 和 29.3° 处出现

了两个较宽的衍射峰，上述现象可以证明 LUT 被成功封装。

2.5 两种Pickering乳液的微观形态及粒径电位结果

通过光学显微镜观察两种乳液新鲜制备时的状态，结果如图 5 所示，可以看出两种乳滴大小均匀，尺寸较小，其中 LHC 乳液中乳滴彼此独立，分布均匀分散，而 HC 乳液的乳滴更加聚集。随后使用粒度电位仪对两种的粒径、多分散指数（PDI）和电位值进行测定。从图 6 可以看出两种乳液的粒径分布曲线均为单峰分布，结合表 1 HC 和 LHC 乳液的平均粒径分别分布在 644.10 nm 和 660.23 nm 左右，两种乳液的粒径没有表现出显著性差异，表明 LUT 的加入不会影响乳液的大小，并且两种乳液的尺寸均为纳米级。结合表 1 显示了 LC（约 0.36）和 LHC（约 0.10）的 PDI 值，LHC 乳液的 PDI 值更小，表明该乳液更为分散，乳滴大小更加均一，该结果与光学显微镜下观察的状态一致。乳液的粒径大小和分散程度不仅是评价乳液的重要手段^[24]，并且粒径较小的乳滴具备更加强大的穿透组织和细胞间隙的能力，因此 LHC 乳液或许可以提高生物对 LUT 的吸收和利用，更好地发挥其药理特性^[25]。

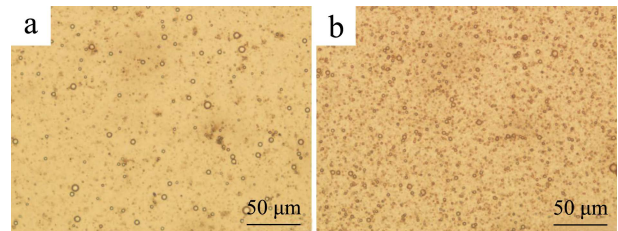


图 5 LHC (a) 和 HC (b) 乳液的微观结构

Fig.5 Microstructure of LHC emulsion (a) and HC emulsion (b)

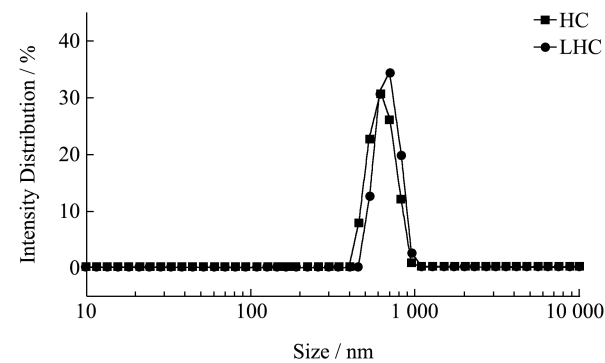


图 6 HC 和 LHC 乳液的粒径分布

Fig.6 Particle size distribution of HC and LHC emulsions

表 1 两种乳液的粒径、PDI和电位
Table 1 Particle size, PDI and Zeta potential of the HC and LHC Pickering emulsions

样品	平均粒径/nm	PDI	平均电位/mV
HC 乳液	644.10 ± 37.33 ^a	0.36 ± 0.29 ^a	-44.40 ± 0.70 ^a
LHC 乳液	660.23 ± 83.51 ^a	0.10 ± 0.04 ^a	-38.53 ± 0.25 ^a

注：不同小写字母表示差异显著， $P<0.05$ 。

同时，对两种乳液的电位进行测定，结果显示（图 7）HC 乳液平均电位约为 -44.40 mV，LHC 乳液的平均电位约为 -38.53 mV，两种乳液电位绝对值均 > 30 mV，表明两种乳液均较为稳定。其中，HC 乳液电位绝对值更大，但与 LHC 乳液电位无显著性差异，这是由于乳液中含有大量的阴离子多糖，而 LUT 加入后改变了多糖复合物表面电荷的极性，进而使 LHC 乳液的电位绝对值降低。据 Yang 等^[13]报道，玉米蛋白和芒草多糖形成复合物后加入姜黄素，导致最终形成的纳米颗粒的电位绝对值降低，说明添加黄酮类成分会导致多糖的电位绝对值降低。

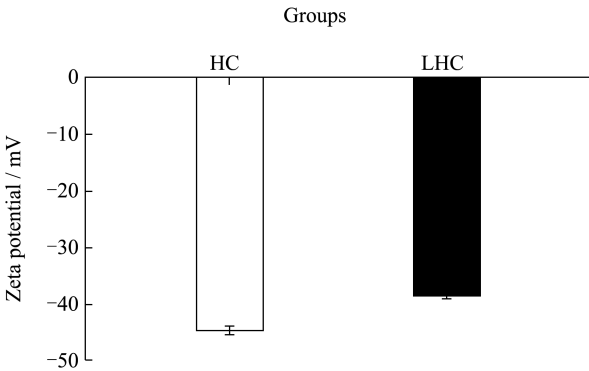


图 7 HC 和 LHC 乳液的电位值
Fig.7 Zeta potential of HC and LHC emulsions

2.6 两种Pickering乳液CLSM结果分析

两种 Pickering 乳液的微观形貌以及在油水界面的分布情况如图 4.8 所示，新鲜制备的两种乳液的油相使用尼罗红染色，在激发波长 530 nm 下标记为红色荧光，HC 和 LHC 复合物使用尼罗蓝染色，在 621 nm 的激发波长下标记为绿色。结果可以清晰的看出 LHC 乳液大小均一，尺寸较小并分散性良好，并且 LHC 复合物与油相之间结合紧密。然而，HC 乳液明显出现乳滴聚集现象，HC 复合物与油相之间的紧密程度远不及 LHC。据 Wang 等^[26]报道，在酯化淀粉纳米颗粒中添加茶多酚后，增强了酯化淀粉可以在油水界面的吸附能力，抑制了乳滴的聚

集。这说明 LUT 添加后，LHC 复合物填充在乳滴之间，抑制了乳滴的迁移，为乳液的稳定性提供了保证。

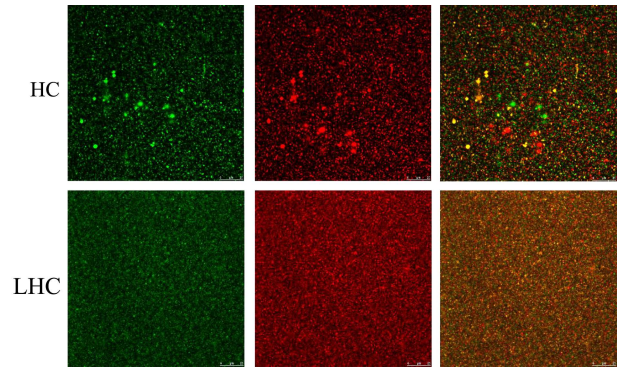


图 8 HC 和 LHC 两种乳液的 CLSM 分析
Fig.8 CLSM analysis of HC and LHC Pickering emulsions

2.7 两种Pickering乳液的流变特性分析

为了进一步测定是否是乳液黏度导致乳滴的分散状态，对 HC 和 LHC 两种 Pickering 乳液的粘性进行测定。结果如图 9 所示，可以看出两种乳液的黏性较低，HC 的黏性强于 LHC，这导致 HC 乳液的乳滴更加聚集，而 LHC 乳液的乳滴较为分散。两种乳液均出现剪切变稀行为，出现该现象的原因是在剪切应力的作用下，乳滴被破坏，进而导致乳液的黏度降低^[27]。

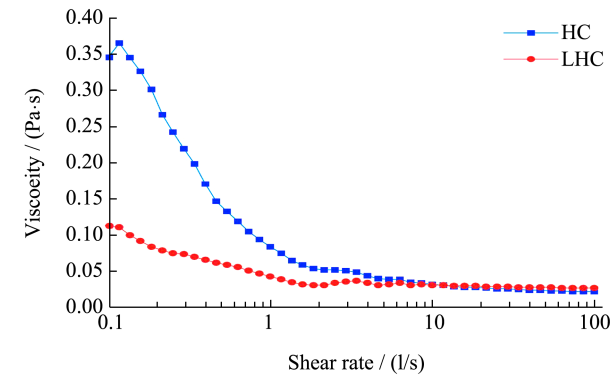


图 9 HC 和 LHC 乳液的黏度
Fig.9 The viscosity of HC and LHC emulsions

2.8 两种Pickering乳液的稳定性比较

2.8.1 离心稳定性

图 10 为两种乳液在 7 000 r/min 的转速下离心 10 min 的结果，左边为 HC 乳液，离心后产生严重乳析现象，相反，离心对 LHC 乳液没有影响。这说明 LUT 能增强多糖的乳化性，提高多糖在油水界面液滴的聚集能力，LHC 可以作为乳化剂制备稳

定的 Pickering 乳液。出现该现象的原因可能是由于 LUT 的加入后与多糖之间形成结晶性复合物，可以牢固地吸附在油水界面，可作为稳定剂提高乳液的稳定性^[28]。因此，应对环境机械强度的改变，LUT 的添加可以有效保证乳液的稳定性。

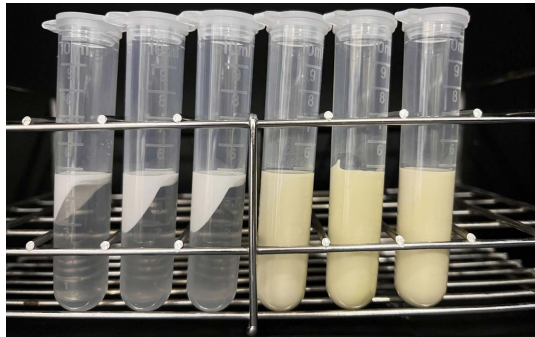


图 10 HC 和 LHC 乳液离心后外观状态
Fig.10 Appearance of HC and LHC emulsions after centrifugation

2.8.2 储存稳定性

通过比较储存第 15 天乳液样品的外观状态来评估储存稳定性。从图 11 可以清晰的看出 HC 乳液储存 15 d 出现严重乳析现象，并且出现明显油水分离。而添加了 LUT 的 LHC 乳液 15 d 存储过程中未出现分层现象。说明添加了木犀草素的 Pickering 乳液在储存过程中物理稳定性是极佳的，出现该现象的原因可能是 LUT 在油水界面形成的致密保护层，限制油脂的流动，从而使 Pickering 乳液能够维持独立且稳定的状态^[29]。

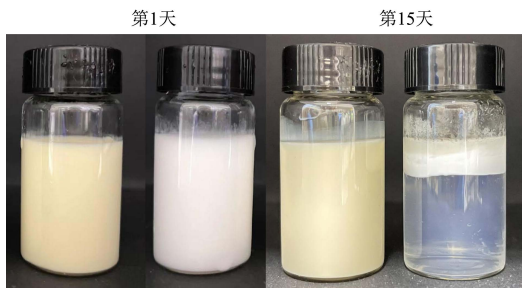


图 11 室温储存第 15 天 HC 和 LHC 乳液的外观状态
Fig.11 Appearance of HC and LHC emulsions stored at room temperature for 15 days

2.8.3 pH稳定性

图 12 是两种乳液中加入不同 pH 值的水溶液后的状态。可以看出 HC 乳液在不同 pH 值溶液中静置 24 h 后，均出现不同程度的乳析现象，而 LHC 乳液在 pH 值为 4~10 环境中都能保持稳定，并且在 pH 值为 2 时，乳析现象明显减弱。这一结果证明了 LUT 能增加乳液的 pH 稳定性。但 LHC 乳液在

强酸环境中的稳定性还有待进一步提高。

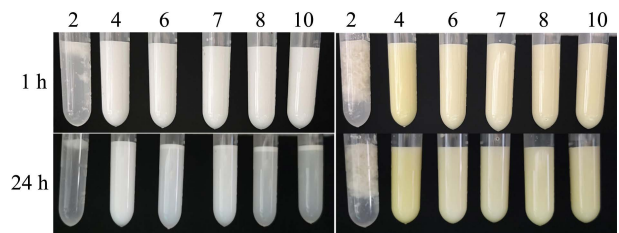


图 12 不同 pH 溶液中 HC 和 LHC 乳液的外观
Fig.12 Appearance of HC and LHC emulsions in different pH solutions

2.9 两种Pickering乳液的氧化稳定性比较

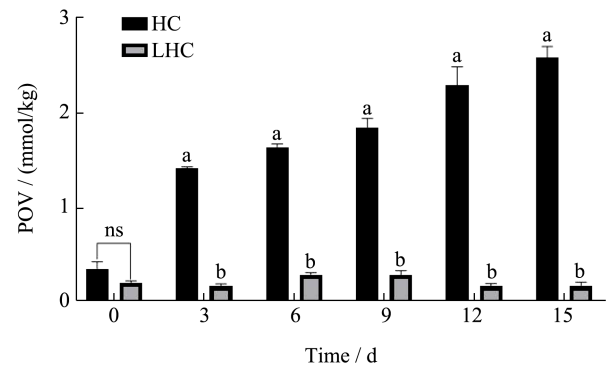


图 13 45 °C 贮藏 15 d 对两种乳液中油脂氧化的影响
Fig.13 Effects of storage at 45 °C for 15 days on lipid oxidation in two emulsions

注：不同小写字母表示差异显著， $P<0.05$ 。

乳液体系热力学不稳定，在长期储存和环境应力的作用下，极易破裂，易发生脂质的氧化，因此在乳化剂中添加抗氧化剂使乳液更加稳定至关重要^[12]。据报道，LUT 是天然的抗氧化剂，因此本研究通过比较两种乳液储存过程中后初级氧化反应产物——POV 来评估添加 LUT 对乳液油脂氧化稳定性的影响。从图 13 可以看出，储存过程中，HC 乳液中 POV 浓度值为逐渐升高，并且第 15 天 HC 乳液的 POV 值（约 2.58 mmol/kg）同样显著高于 LHC 乳液（约 0.17 mmol/kg），而 LHC 乳液的 POV 值在加速氧化过程中未发生显著变化。据报道，乳液具有较大的油水界面，油相极易发生氧化，油脂氧化会严重影响乳液的营养价值，导致活性成分的泄露，还会产生多种有害物质^[30]。LUT 作为天然的抗氧化剂，可以在油水界面清除外界自由基对油脂的侵害，阻止内部油脂的氧化。该实验结果表明，LUT 可以抑制乳液中脂质氧化反应，延长乳液的保质期。

3 结论

本研究通过非共价相互作用制备出了木犀草素/多糖复合颗粒,并以该复合颗粒为乳化剂,成功制备了尺寸较小稳定的 Pickering 乳液。结果显示,加入木犀草素后,形成的乳液大小均匀,乳滴分散。一方面,由于木犀草素可以牢固吸附在油水界面,形成物理屏障,使乳液能够应对环境因素的改变,并保持稳定;另一方面,添加木犀草素后可以有效延缓油脂的氧化,保证乳液的品质。当前,尽管许多化学合成的颗粒可用做 Pickering 乳液的乳化剂,但因其难降解、安全性低,对环境易产生污染,难适用于食品领域。本研究为黄酮类化合物用于稳定 Pickering 乳液提供了理论基础,并且以食品基质构建的黄酮/多糖 Pickering 乳液为形成稳定的 Pickering 乳液提供了一种方法参考,黄酮类化合物作为活性成分的同时还能提高乳液体系的稳定性,在食品工业及化妆品等领域具有应用前景。

参考文献

- [1] SARKAR A, DICKINSON E. Sustainable food-grade Pickering emulsions stabilized by plant-based particles [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2020, 49: 69-81.
- [2] DAI H, WU J, ZHANG H, et al. Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 102: 16-29.
- [3] SHAO P, FENG J, SUN P, et al. Recent advances in improving stability of food emulsion by plant polysaccharides [J]. Food Research International, 2020, 137: 109376.
- [4] XU X, LUO L, LIU C, 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.
- [5] GAO H X, MA L, CHENG C, et al. Review of recent advances in the preparation, properties, and applications of high internal phase emulsions [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 112: 36-49.
- [6] HU M, YANG J, XU J. Structural and biological investigation of chitosan/hyaluronic acid with silanized-hydroxypropyl methylcellulose as an injectable reinforced interpenetrating network hydrogel for cartilage tissue engineering [J]. Drug Delivery, 2021, 28(1): 607-619.
- [7] 程菲,李小龙,魏子淇.银鲱蛋白/壳聚糖复合颗粒提升乳液稳定性及虾青素生物可及性[J].现代食品科技,2023,38(12):84-90.
- [8] ZHOU F Z, YAN L, YIN S W, et al. Development of Pickering emulsions stabilized by gliadin/proanthocyanidins hybrid particles (GHPs) and the fate of lipid oxidation and digestion [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(6): 1461-1471.
- [9] CHENG C, YU X, HUANG F H, et al. Effect of different structural flaxseed lignans on the stability of flaxseed oil-in-water emulsion: An interfacial perspective [J]. Food Chemistry, 2021, 357: 129522.
- [10] MITRUS O, ZURAW M, LOSADA-BARREIRO S, et al. Targeting antioxidants to interfaces: Control of the oxidative stability of lipid-based emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(11): 3266-3274.
- [11] WANG Z Y, ZENG M M, WANG Z J, et al. Dietary luteolin: A narrative review focusing on its pharmacokinetic properties and effects on glycolipid metabolism [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(5): 1441-1454.
- [12] CHENG C, YU X, GENG F, et al. Review on the regulation of plant polyphenols on the stability of polyunsaturated-fatty-acid-enriched emulsions: Partitioning kinetic and interfacial engineering [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(12): 3569-3584.
- [13] YANG J, LIN J Q, CHEN X X, et al. Mesona chinensis polysaccharide/zein nanoparticles to improve the bioaccessibility and *in vitro* bioactivities of curcumin [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 295: 119875.
- [14] ZHAN X Y, DAI L, ZHANG L, et al. Entrapment of curcumin in whey protein isolate and zein composite nanoparticles using pH-driven method [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 105839.
- [15] JOYE I J, NELIS V A, MCCLEMENTS D J. Gliadin-based nanoparticles: Fabrication and stability of food-grade colloidal delivery systems [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 86-93.
- [16] CHABANET C, TARREGA A, SEPTIER C, et al. Fat and salt contents affect the in-mouth temporal sodium release and saltiness perception of chicken sausages [J]. Meat Science, 2013, 94(2): 253-261.
- [17] KARGAR M, SPYROPOULOS F, NORTON I T. The effect of interfacial microstructure on the lipid oxidation stability of oil-in-water emulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 357(2): 527-533.
- [18] CUI H J, SI X, TIAN J L, et al. Anthocyanins-loaded nanocomplexes comprising casein and carboxymethyl cellulose: stability, antioxidant capacity, and bioaccessibility [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107073.
- [19] WANG H, WANG L, GUO S, et al. Rutin-loaded stimuli-

- responsive hydrogel for anti-Inflammation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(23): 26327-26337.
- [20] HUANG H B, GONG W, HOU Y Y, et al. Mucoadhesive hydrogel with anti-gastric acid and sustained- release functions for amelioration of DSS-induced ulcerative colitis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(9): 4016-4028.
- [21] WANG Y, WU Y, ZHANG B, et al. Repair of degenerative nucleus pulposus by polyphenol nanosphere-encapsulated hydrogel gene delivery system [J]. Biomaterials, 2023, 298: 122132.
- [22] WANG X C, HUANG H B, GONG W, et al. Resveratrol triggered the quick self-assembly of gallic acid into therapeutic hydrogels for healing of bacterially infected wounds [J]. Biomacromolecules, 2022, 23(4): 1680-1692.
- [23] LUO R F, LIN M S, FU C M, et al. Calcium pectinate and hyaluronic acid modified lactoferrin nanoparticles loaded rhein with dual-targeting for ulcerative colitis treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 263: 117998.
- [24] KIM I, WORTHEN A J, JOHNSTON K P, et al. Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(4): 1-12.
- [25] LIU Z Q, SMART J D, PANNALA A S. Recent developments in formulation design for improving oral bioavailability of curcumin: A review [J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2020, 60: 102082.
- [26] WANG R, ZHOU J. Waxy maize starch nanoparticles incorporated tea polyphenols to stabilize Pickering emulsion and inhibit oil oxidation [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296: 119991.
- [27] SONG X Y, PEI Y Q, QIAO M W, et al. Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45: 256-263.
- [28] BON S A F, SKELHON T S, GROSSIORD N, et al. Quiscent water-in-oil Pickering emulsions as a route toward healthier fruit juice infused chocolate confectionary [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2012, 22(36): 19289-19295.
- [29] SU J Q, GUO Q, CHEN Y L, et al. Utilization of β -lactoglobulin- (-)-Epigallocatechin-3-gallate(EGCG) composite colloidal nanoparticles as stabilizers for lutein pickering emulsion [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105293.
- [30] KARGAR M, FAYAZMANESH K, ALAVI M, et al. Investigation into the potential ability of Pickering emulsions (food-grade particles) to enhance the oxidative stability of oil-in-water emulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 366(1): 209-215.