

纤维素对豌豆蛋白-茶多酚复合稳定的高内相 Pickering 乳液特性的改善作用

黄诗琪¹, 廖诗宇¹, 管毓蹇¹, 袁灿琪¹, 杨超越¹, 梁意航¹, 胡一芳¹, 朱秋劲^{1,2}, 周颖^{1,2*},

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州贵阳 550025)

(2. 贵州省生态特色食品新质化加工与贮藏全省重点实验室, 贵州贵阳 550025)

摘要: 高内相 Pickering 乳液 (HIPPEs) 在食品、日化领域应用广泛, 但传统蛋白-多酚复合乳液存在稳定性不足、液滴分布不均等问题, 限制其实际应用, 而蛋白-多糖复合乳液无法兼顾抗氧化性等功能特性。为构建稳定的 HIPPEs 体系, 本研究以豌豆蛋白-茶多酚 (PP-TP) 复合体系为基础, 以聚季铵盐纤维素 (PQ-10) 添加量 (0%~2.5%) 为变量, 采用 Zeta 电位测定、粒径分布检测、流变特性分析、离心/贮藏稳定性测试、光学显微镜观察及 DPPH、ABTS 自由基清除率测定等方法, 系统分析 PQ-10 对乳液性能的影响。实验结果表明, PQ-10 可使乳液 Zeta 电位由负转正, 2.0% 添加量时达绝对值最高 29.03 mV; 2.0%~2.5% PQ-10 显著提升乳液稳定性, 液滴尺寸从 72.77 μm 降至 31.62 μm 且分布均匀; 2.5% PQ-10 时乳液储能模量 ($G'=322.021\text{ Pa}$) 与损耗模量 ($G''=98.811\text{ Pa}$) 达峰值, 呈类固体弹性; 0% PQ-10 组自由基清除率最高, 2.5% 组自由基清除率最低。研究明确 2.0%~2.5% PQ-10 为提升 PP-TP 复合 HIPPEs 稳定性与功能特性的最佳范围, 为功能型 HIPPEs 的制备与应用提供理论支撑。

关键词: 高内相 Pickering 乳液; 茶多酚; 豌豆蛋白; 聚季铵盐纤维素

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.0817

The Improvement Effect of Cellulose on Properties of High-Internal-phase Pickering Emulsion Stabilized by Pea Protein-Tea Polyphenol Complexes

HUANG Shiqi¹, LIAO Shiyu¹, GUAN Yuyan¹, YUAN Canqi¹, YANG Chaoyue¹, LIANG Yihang¹, HU Yifang¹, ZHU Qiuji^{1,2}, ZHOU Ying^{1,2*}

(1.School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)(2.Guizhou Key Laboratory of New Quality Processing and Storage of Ecological Specialty Food, Guiyang 550025, China)

Abstract: High-internal-phase Pickering emulsions (HIPPEs) have been widely applied in the food and daily chemical industries. Nevertheless, conventional protein-polyphenol composite emulsions suffer from insufficient stability and uneven droplet distribution, which restrict their practical utilization. In contrast, protein-polysaccharide composite emulsions fail to balance functional properties such as antioxidant capacity. To construct a stable HIPPEs system, this study formulated emulsions based on pea protein-tea polyphenol (PP-TP) complexes, with polyquaternium-10 cellulose (PQ-10) addition ranging from 0% to 2.5% as the variable. Multiple characterization techniques including Zeta potential measurement, particle size distribution detection, rheological property analysis, centrifugal and storage stability tests, optical microscopy observation, as well as DPPH and ABTS radical scavenging activity assays were adopted to systematically investigate the effects of PQ-10 on emulsion performance properties. The experimental results demonstrated that PQ-10 reversed the zeta potential of emulsions from negative to positive, with the maximum absolute value of 29.03 mV observed at a PQ-10 addition level of 2.0%. PQ-10 at concentrations of 2.0%~2.5% markedly improved emulsion stability, the droplet size decreased from 72.77 μm to 31.62 μm and presented a uniform distribution. At 2.5% PQ-10, the storage modulus ($G'=322.021\text{ Pa}$) and loss modulus ($G''=98.811\text{ Pa}$) of the emulsions reached their maximum values, demonstrating solid-like elastic behavior. The 0% PQ-10 group showed the maximum DPPH radical scavenging efficiency, and the minimum radical scavenging performance was observed in the 2.0% PQ-10 group. This study identified

收稿日期: 2026-05-27; 修回日期: 2026-08-23; 接受日期: 2026-08-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32402161); 贵州省大学生创新创业训练计划项目 (gzusc2024102); 贵州大学实验室开放项目 (SYSKF2026-032); 贵州大学大学生创新创业训练计划项目 (gzuxc2024092); 贵州大学校级本科教学内容和课程体系改革项目 (XJG2024031)

作者简介: 黄诗琪 (2004-), 女, 本科, 研究方向: 食品胶体与界面科学, E-mail: 1683323378@qq.com.

通讯作者: 周颖 (1991-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 畜产品加工与品质控制, E-mail: zhying_0525@163.com

2.0%~2.5% PQ-10 as the optimal concentration range to enhance the stability and functional properties of PP-TP composite HIPPEs, which provides theoretical support for the preparation and application of functional HIPPEs.

Key words: high-internal-phase pickering emulsions; tea polyphenol; pea protein; polyquaternium-10

Pickering 乳液是一种由固体颗粒进行稳定的一种乳化液, 当其内相体积分数超过 74.0% 时, 这类乳液称为高内相 Pickering 乳液, 具有类固体的性质^[1]。其中稳定乳液的固体颗粒相较于传统的表面活性剂具有低成本、稳定性高等特点, 引起广泛的关注^[2]。豌豆蛋白具有两亲性, 在乳液形成及稳定过程中发挥重要作用, 是一种常见的乳化剂^[3]; 纤维素作为天然多糖, 其独特的结构特性可增强颗粒的机械强度和分散稳定性, 王杨^[4]研究发现添加阳离子聚季铵盐纤维素 (PQ-10) 改善豌豆蛋白的结构、湿润性及界面特性, 提升乳液的流变学特性及稳定性, 且相较于中性和阴离子纤维素可制备出更加稳定的高内相 Pickering 乳液 (High internal Phase Pickering Emulsions, HIPPEs)。而茶多酚作为典型的天然多酚, 不仅能赋予乳液抗氧化活性, 延缓油脂氧化和活性成分降解, 还可通过非共价作用与蛋白相互作用, 改善蛋白质的表面疏水性或表面润湿性, 调控复合物的结构与功能^[5]。

近年来, 三元复合物之间的相互作用也深受研究学者的关注。与二元化合物相比, 三元共价复合物具有更多独特的结构和功能特性, 给界面提供良好的抗氧化性能, 在改善乳液理化性质和传递效率方面具有众多优势^[6]。其中, 蛋白质通过界面吸附固载活性成分, 多酚通过偶联反应改变蛋白构象并提供原位抗氧化屏障, 而多糖则作为外围防护的壳结构提供空间斥力, 三元复合物协同稳定 Pickering 乳液^[7]。有研究表明, Pickering 乳液中带正电的 PQ-10 季铵基与带负电的蛋白形成静电相互作用, 分子铺展成弹性屏障提供空间位阻, 游离长链缠结形成三维网络, 提升体系粘弹性, 阻碍液滴聚并、沉降与奥斯特瓦尔德熟化, 改善乳液稳定性^[8]。此外, 多酚与蛋白质之间的相互作用还会影响乳液体系的流变性质^[9], 多酚过量添加且多糖组分不足条件下, 多酚分子间发生聚集, 破坏豌豆蛋白的界面吸附行为, 引发颗粒絮凝, 进而降低乳液的乳化活性和储存稳定性^[10]。在前期研究中发现, 现有茶多酚添加量使乳液具有较强的抗氧化能力, 但多酚过量聚集会导致乳液稳定性较差, 因此, 在保证乳液抗氧化性能的前提下, 如何通过组分协同调控缓解茶多酚过量带来的负面效应, 成为该类三元复合物稳定 Pickering 乳液的关键问题。

研究表明, 三元配合物稳定 Pickering 乳液的机制主要与复合颗粒表面电荷、官能团和疏水性相关, 这些生物聚合物可以表现出协同效应, 形成具有较强稳定性的 Pickering 乳液^[6]。现有研究多聚焦于多酚或蛋白单一变量对三元复合物稳定 HIPPEs 的影响, 针对该体系中带电荷多糖的引入, 对乳液稳定性、界面性能及抗氧化性的协同调控效果和机制尚不明确。本文固定茶多酚添加量与豌豆蛋白添加量 (PP:TP=20:1, PP 质量分数为 3.0%), 探究不同 PQ-10 添加量对豌豆蛋白-茶多酚-纤维素三元复合物对 Pickering 乳液乳化特性、储存稳定性及抗氧化性能的影响, 旨在为构建兼具优良稳定性和抗氧化性 HIPPEs 提供理论依据和实践参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豌豆蛋白 (PP) 购自成都迈仁生物有限公司; 聚季铵盐纤维素 (PQ-10) 购自湖北鑫宇宏生物医药技术有限公司; 茶多酚 (TP) 购自广州天源生物科技有限公司; 2,2-二苯基-1-苦基肼基 (DPPH) 购自上海易恩化学技术有限公司; 花生油购自山东鲁花集团商贸有限公司。

1.2 仪器与设备

XHF-DY 高速分散器, 宁波新芝生物科技有限公司; DMEX20 光学显微镜, 宁波舜宇仪器有限公司; Mars60 旋转流变仪, 德国 Haake; ZEN3600 纳米粒度电位仪, 英国 Malvern Instruments Ltd; LS 13320 激光衍射粒度分析仪, 美国 Beckman; H2050R 离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; LSM900 激光共聚焦显微镜, 德国 Carl Zeiss。

1.3 试验方法

1.3.1 PP-TP 复合体系的制备

称取质量比为 20:1 的 PP 与 TP 溶解于蒸馏水中制备 PP-TP 复合物分散体系,使蛋白质量分数为 3.0%,在室温条件下搅拌 2 h 至充分溶解,4 ℃ 条件下静置过夜,使其充分水合。

1.3.2 PP-TP-PQ-10 复合体系制备

准确称取相应质量的 PQ-10 溶解于蒸馏水中,使其质量分数分别为 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 5.0%, 搅拌至充分溶解,将制备好的不同浓度的 PQ-10 溶液与 PP-TP 复合液按体积比 1:1 的比例混合均匀,制得 PP-TP-PQ-10 复合体系。

1.3.3 PP-TP-PQ-10 HIPPEs 的制备

分别以 1.3.2 所制备的复合物作为水相,花生油作为油相(油相体积分数为 75%),在高速分散器的作用下,将油水混合物以 12 000 rpm 的转速连续均质处理 1 min(均质 30 s 后间隔 30 s),最终形成 PQ-10 最终浓度分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 的 PP-TP-PQ-10 HIPPEs。

1.3.4 粒径大小、分布及 Zeta 电位的测定

参照 Li 等^[11]的方法测定乳液的粒径和 Zeta 电位,将复合体系乳液用蒸馏水稀释 50 倍后,采用 LS 13320 激光粒度分析仪和宽动态范围(高浓度)电位分析仪对样品粒径大小、分布和 Zeta 电位测量,每个样品测定 3 次,取平均值。

1.3.5 光学显微镜观察

光学显微镜观察根据 Wang 等^[12]的方法,将乳液用蒸馏水稀释 6 倍后,吸取 20 μL 置于载玻片上用盖玻片覆盖,在 40 倍光学显微镜下观察乳液微观液滴大小和聚集形态。

1.3.6 激光共聚焦(CLSM)观察

采用 CLSM 观察 HIPPEs 的微观结构。测试前分别将荧光染料尼罗蓝和尼罗红溶于甲醇中,使其质量浓度分别为 0.1% 和 0.01%,尼罗蓝染色蛋白,尼罗红染色油相。尼罗红的激光激发波长为 488 nm,尼罗蓝 A 的激光激发波长为 561 nm。

1.3.7 离心稳定性测定

取一定量的 HIPPEs 乳液于离心管中,4 ℃ 条件下以 10 000 g 离心 20 min,PP-TP-PQ-10 HIPPEs 的离心稳定性用以下公式计算:

$$E = \frac{(W_0 - W_1)}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:

E ——离心稳定指数, %;

W_0 ——离心前 HIPPEs 的总重量, g;

W_1 ——离心后去除水和油后的质量, g。

1.3.8 流变特性测定

参照 Wang 等^[12]的方法,采用配备有板-板几何形状(直径为 40 mm)的旋转流变仪,测试温度为 25 ℃,测量间隙为 1 000 μm,剪切速率由 0.1 s⁻¹ 变至 100 s⁻¹,记录表观黏度。使用从 0.1 到 100 rad s⁻¹ 的振荡频率扫描测量来测量储存模量(G')和损耗模量(G'')。

1.3.9 贮藏稳定性测定

将制备好的乳液置于 20 mL 的玻璃瓶中,置于 4 ℃ 的冰箱中保藏,在 7 d 后观察乳液变化情况,拍照记录,根据水油析出状况评估 HIPPEs 在储存过程中的稳定性。

1.3.10 DPPH 自由基清除率

DPPH 的测定参照 Wu 等^[13]的测定方法稍作修改,用无水乙醇配制 0.1 mmol L⁻¹ 的 DPPH 自由基溶液于棕色试剂瓶中,避光保存备用。测定前,先将乳液稀释 100 倍,并将其摇晃均匀,吸取 2 ml DPPH 自由基溶液和 2 ml 样品溶液,混合均匀后,避光孵育 1 h,在 517 nm 波长处测得吸光值。按以下的公式计算:

$$R = \left(1 - \frac{A_2 - A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

式中:

R ——DPPH 自由基清除率, %;

A_0 ——不含样品的 DPPH 吸光度值;

A_1 ——不含 DPPH 的样品吸光度值;

A_2 ——含有 DPPH 的样品吸光度值。

1.3.11 ABTS (2, 2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) 自由基清除率

将 ABTS 溶液 ($7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与过硫酸钾 ($2.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 等体积混合, 避光反应 12~16 h 后, 在波长 734 nm 条件下稀释至吸光度为 0.7 ± 0.02 , 得到 ABTS 工作液。将乳液稀释 100 倍后, 与 ABTS 工作液按 1:3 的比例混合均匀, 避光反应 1 h, 测定 734 nm 处吸光度值, 按以下的公式计算:

$$S = (1 - \frac{A_2 - A_1}{A_0}) \times 100 \quad (3)$$

式中:

S ——ABTS 自由基清除率, %;

A_0 ——不含样品的 ABTS 吸光度值;

A_1 ——不含 ABTS 的样品吸光度值;

A_2 ——含有 ABTS 的样品吸光度值。

1.4 数据处理

采用 SPSS 27 进行数据处理, ANOVA 分析数据差异显著性 ($P < 0.05$), 数据均为 3 次重复取平均值, 运用 Origin 2022 软件进行数据分析和图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 乳液 Zeta 电位分析

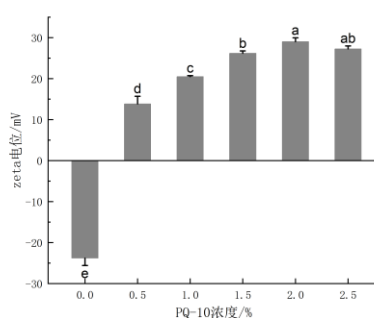


图 1 不同 PQ-10 浓度对 PP-TP-PQ-10 HIPPEs Zeta 电位的影响

Fig.1 The influence of different PQ-10 concentrations on the Zeta-potential of PP-TP-PQ-10 HIPPEs

注: 小写字母 a~e 不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

Zeta 电位可以反映颗粒的稳定性, 其绝对值越大表明颗粒在体系中的稳定性越高^[14]。Zeta 电位随 PQ-10 添加量的变化情况 (图 1)。结果显示, PP-TP 复合乳液体系的 Zeta 电位值为负值, 可归因于体系为弱碱性环境, pH 值高于 PP 的等电点, PP 本身带负电荷, TP 解离带负电荷, PP-TP 吸附在油滴表面, 使乳液的 Zeta 电位值呈现负值。由图可知, PQ-10 的加入使体系 Zeta 电位转为正值, 并随其浓度增加呈先增加后降低趋势, 在纤维素添加量为 2.0% 时, 乳液的 Zeta 电位值显著增加 ($P < 0.05$), 达到 29.03 mV。这是由于添加了 PQ-10 后, 带有相反电荷的 PQ-10 与 PP-TP 在静电相互作用下, 形成了可溶性复合颗粒吸附在油滴表面, 由 PQ-10 提供的正电荷引起 Zeta 电位绝对值上升^[15]。Zeta 电位绝对值的上升, 表明粒子表面净电荷增加, 静电斥力增强, 乳液体系稳定性增

加。随着 PQ-10 添加量进一步的增加, 过量的 PQ-10 可在乳液颗粒表面形成稳定的壳层, 导致复合体系 Zeta 电位下降。

2.2 乳液粒径分析

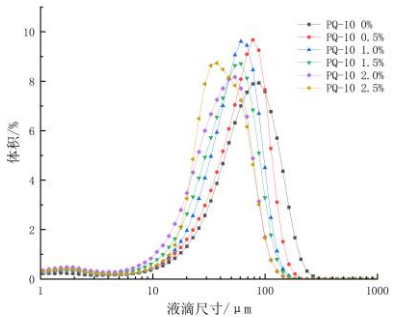


图 2 不同 PQ-10 浓度对 PP-TP-PQ-10 HIPPEs 液滴大小分布的影响

Fig.2 The influence of different PQ-10 concentrations on the droplet size distribution of PP-TP-PQ-10 HIPPEs

通常情况下, 较小的液滴会使乳液体系更加稳定^[16]。如图 2 所示, 所有样品组别均呈现单峰分布, 说明液滴尺寸相对均匀, 不存在集聚现象^[17]。且随着 PQ-10 浓度从 0%增加到 2.5%, 液滴分布峰向左移动, HIPPEs 的液滴尺寸由 72.77 μm (0% PQ-10) 显著减小到 31.62 μm (2.5% PQ-10), 这表明在 2.0%、2.5% PQ-10 浓度下, 乳液液滴尺寸更小, 分布更加均匀, 体系也更加稳定, 这与 Zeta 电位的结果一致。PQ-10 的加入可通过空间位阻保护蛋白质免受多酚桥接以及增强蛋白界面层应对环境的能力^[18], 促进了 PP-TP-PQ-10 复合颗粒在界面形成屏障, 降低界面张力, 阻止油滴聚集, 保持了较小的液滴尺寸^[19]。李志颖等^[20]研究大豆蛋白-三赞胶高内相乳液时也发现, 随着三赞胶浓度的增加, 未经处理的乳液粒径逐渐减小随后保持不变。

2.3 乳液光学显微镜观察

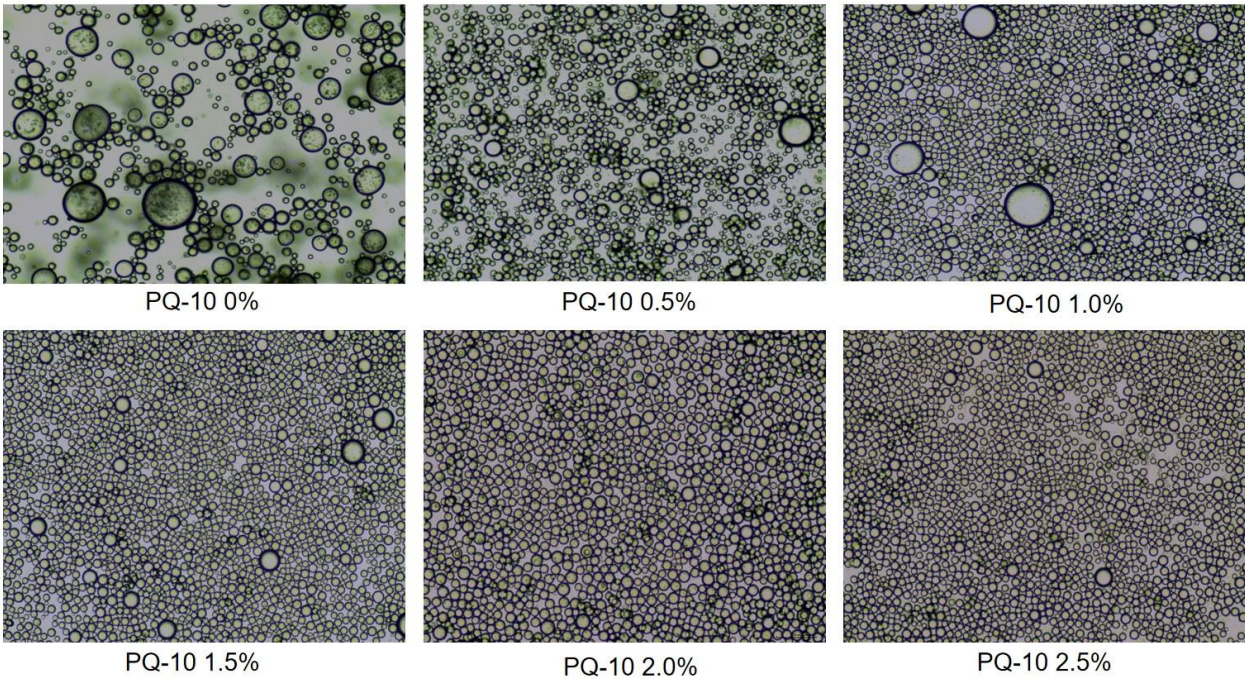


图 3 不同 PQ-10 浓度对 PP-TP-PQ-10 HIPPEs 光学显微镜图像的影响

Fig.3 The influence of different PQ-10 concentrations on theoptical microscope images of PP-TP-PQ-10 HIPPEs

如图3所示,由PP-TP(PQ-10 0%)稳定的HIPPEs在光学显微镜下观察呈现分散液滴分布,粒径大且分布不均。温鹤迪等^[21]研究发现多酚添加量过多时,过多的羟基可能会导致更大聚集体的形成,乳液粒径逐渐增加,乳液稳定性下降,液滴较大且不均匀,这与本研究中对照组乳液相似。当PQ-10添加量逐步增加,液滴粒径随之减小,分布更加均匀,特别是PQ-10添加量为2.0%和2.5%时,乳液液滴粒径最小且分布紧密,该变化趋势与粒径结果(图2)一致。这可归因于PP-TP-PQ-10三元复合粒子有效包裹油滴,形成致密的界面膜,从而使得液滴变得小而致密^[4]。此外,复合体系中的多糖还具有提供空间斥力的作用,以增强乳状液的稳定性和抑制油滴的聚集^[22]。

2.4 乳液流变特性分析

如图4a所示,乳液的表观黏度均随着剪切频率的增加,而不断降低,表现出剪切稀化特性^[23],这归因于剪切速率的增加使乳液的凝胶网络结构破坏导致油滴变形,使粘度降低^[24]。与PP-TP相比,PP-TP-PQ-10的表观黏度更高,当PP-TP浓度2.5%时,复合乳液体系的粘度达到峰值。这是由于PQ-10含量增加,复合颗粒在油水界面或连续相中相互作用增强,液滴堆积紧密,PQ-10与PP-TP形成了更高强度的空间结构,抗剪切能力更强,从而表现出更高的乳液黏度^[25]。因此,PQ-10浓度是提升PP-TP-PQ-10乳液黏度和稳定性的关键因素,较高浓度的PQ-10能显著增强乳液的界面稳定性。

图4b和图4c为PP-TP-PQ-10复合乳液的应力扫描图。一定范围内,所有样品的弹性模量(G')均高于黏性模量(G''),表明这些样品均表现出类固体的弹性特质^[26]。同时也表明,无论是PP-TP二元复合颗粒,还是PP-TP-PQ-10三元复合颗粒,均能够在液滴界面以及连续相中形成一定的支撑作用,构建乳液弹性网络体系,抑制乳液的流动和变形。随着纤维素浓度的增加,样品 G' 与 G'' 均有所增加,且在2.5%时达到峰值($G_{\max}'=322.021$ Pa, $G_{\max}''=98.811$ Pa),表明高浓度的PQ-10制备的PP-TP-PQ-10 HIPPEs具有更好的粘弹性。随其浓度升高,PQ-10与PP-TP基体形成作用力交织网络强度更大,分子链运动位阻增大,进而提升体系塑性与刚性。

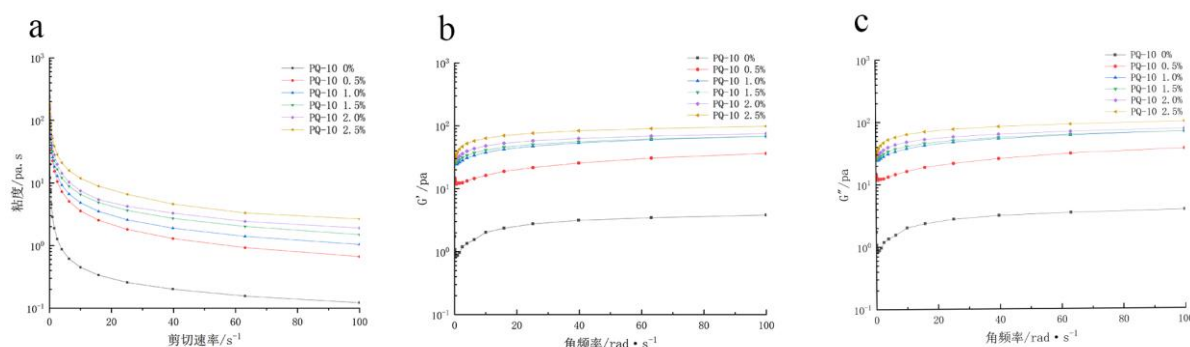


图4 不同PQ-10浓度对PP-TP-PQ-10 HIPPEs流变特性的影响

Fig.4 The influence of different PQ-10 concentrations on the rheological properties of PP-TP-PQ-10 HIPPEs

注:(a)表观粘度,(b)储能模量频率扫描曲线,(c)损耗模量频率扫描曲线。

2.5 乳液稳定性分析

如图5a所示,4℃贮藏7d后,所有样品均表现为水相析出而非油相析出,且析水程度随PQ-10的添加量的增加呈现显著降低趋势,仅由PP-TP稳定的HIPPEs析水最为严重,乳液底部出现明显水层;随PQ-10添加量从0.25%提升至2.5%,析水层厚度逐渐变薄,乳液均一性逐步提升,2.5%PQ-10组仅存在极微量析水,整体结构保持最为完整。这是因为纤维素可以促进乳液紧凑界面结构和网格结构的形成,抑制其在贮藏期间的凝结絮凝^[12]。此外,乳液的类凝胶特性表明乳液内部构建了三维凝胶网络,提高了乳液的抗相分离的能力^[27]。

离心稳定性分析可以为HIPPEs在机械力作用下的稳定情况提供有价值的信息^[28]。如图5b所示,随着PQ-10浓度的不断增加(0%~2.5%),离心稳定指数呈上升趋势,并在PQ-10浓度为2.0%趋于稳定,表现出最大的离心稳定性指数($P<0.05$)。原因可能是PQ-10浓度增加一方面导致连续相粘度增加,对油滴在水相中的扩散速度以及疏水缔合起到限制作用,形成更加稳定的三维网络结构^[29];此外,有研究表明三元复合物的界面弹性模量(G')远高于单一蛋白或二元复合物,这种高弹性界面膜能有效抵抗离心过程中的机械应力,防止油滴破裂和油水分

离^[6], 本研究中粘弹性结果也证实了这一点(图4)。因此当 PQ-10 添加量为 2.0%和 2.5%时, HIPPEs 在高速离心过程中能更好地抵抗形变, 阻止油水析出。

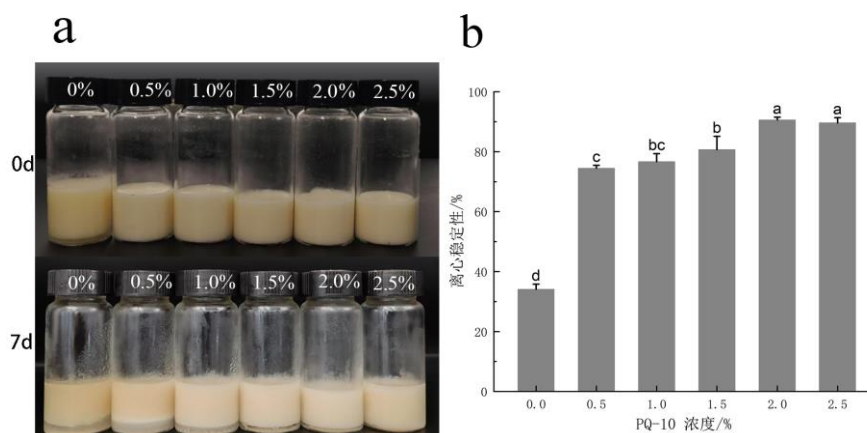


图5 不同 PQ-10 浓度对 PP-TP-PQ-10 HIPPEs (a) 贮藏稳定性 (b) 离心稳定性的影响

Fig.5 Effect of different PQ-10 concentrations on the (a) storage stability (b) centrifugal stability of PP-TP-PQ-10 HIPPEs

注: 小写字母 a~d 不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.6 抗氧化活性分析

如图 6a 所示, 乳液的 DPPH 自由基清除率随 PQ-10 的增加, 整体呈现降低的趋势, PQ-10 浓度在 2.5%时自由基清除率达到最低值, 与浓度 2.0%组无显著差异 ($P > 0.05$)。这可归因于 PQ-10 在乳液中构建了致密且稳定的空间网络结构, 茶多酚嵌入乳液中, 乳液液滴周围的紧密界面可隔离空气, 对茶多酚起到屏障保护作用^[30], 仅少量游离态多酚参与即时 DPPH 反应, 因此清除率降低, 为体系储备了长效抗氧化潜力。类似的现象在多酚类物质包埋的研究中已有报道, 将多酚包埋可提高其稳定性, 实现缓释^[31,32]。

ABTS⁺自由基清除率是表征物质的总抗氧化能力重要指标^[33]。如图 6b 所示, 随 PQ-10 浓度的增加, ABTS 自由基清除率呈现下降趋势, 由 59.9%降低至 34.42%, 这可能是由于 PQ-10 浓度的增加提高了三组分间的交联作用, 形成了更致密的网状结构但束缚了茶多酚的活性基团, 降低了 ABTS⁺自由基清除率^[34], 这与 DPPH 自由基清除率所观察到的变化趋势一致。PP-TP-PQ-10 HIPPEs 抗氧化活性与 PQ-10 浓度呈现负相关, 且 DPPH 自由基与 ABTS 自由基清除机制差异导致结果略有差异, 由图可知 DPPH 自由基清除率均高于 ABTS 自由基, 这是由于茶多酚的邻苯二酚、连苯三酚结构为强氢供体, 可向自由基提供氢原子, 将其转化为稳定分子, 从而降低自由基活性, 具有优异的 DPPH 清除能力^[35]。

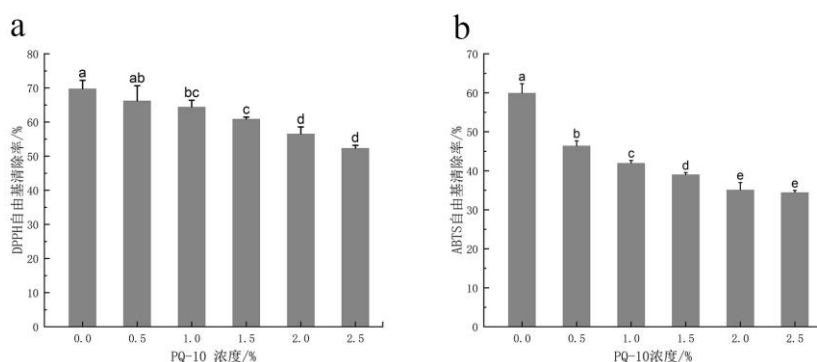


图6 不同 PQ-10 浓度对 PP-TP-PQ-10 HIPPEs (a) DPPH 自由基 (b) ABTS 自由基清除率的影响

Fig.6 Effect of different PQ-10 concentrations on PP-TP-PQ-10 HIPPEs (a) DPPH radical and (b) ABTS radical scavenging activity

注: 小写字母 a~d 不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.7 乳液 CLSM 分析

CLSM 广泛用于观乳液的形态和界面膜特性^[36]。如图 7 所示, PP-TP-PQ-10 被染为红色, 油滴被染为绿色, PP-TP-PQ-10 复合颗粒包裹在油滴的表面, 形成典型的水包油型乳液。随着 PQ-10 添加量的增加, 液滴颗粒逐渐变小, 分布更加均匀, 这与光学显微镜及粒径的观察结果一致。随着 PQ-10 的加入, 油滴之间空隙中分布了更多的红点, 表明 PP-TP-PQ-10 除了包裹在油滴表面, 还在乳液液滴之间产生桥接作用, 使乳液形成紧密的三维交联互穿网络, 从而限制液滴的聚集, 提高乳液的稳定性^[37]。仅由 PP-TP 稳定的 HIPPEs 油滴较大, 在纤维素添加量为 2.0%、2.5% 时, 油相分布均匀且未发生聚集现象, 能够支撑起蛋白质网络结构。从界面结构来看, PP-TP 主要吸附于油水界面内层, 而 PQ-10 分布于界面外层, 二者通过静电吸引相互作用, 覆盖在油水界面形成致密界面结构, 这种界面结构为 HIPPEs 提供了新的屏障^[38], 提升 HIPPEs 体系稳定性。

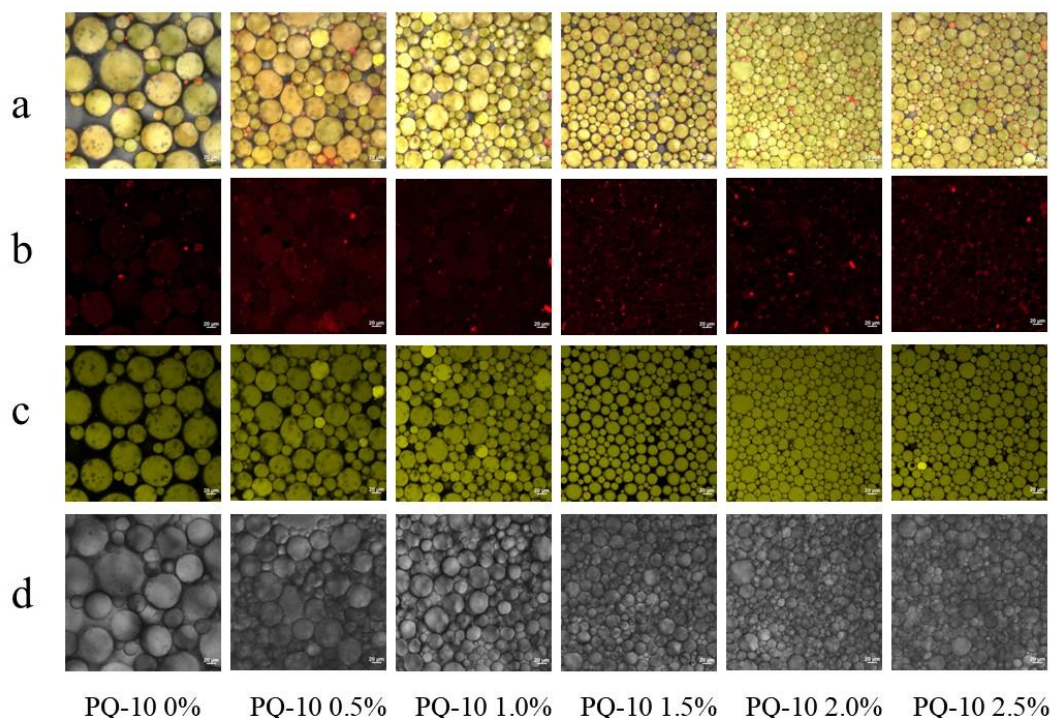


图 7 不同 PQ-10 浓度 PP-TP-PQ-10 HIPPEs 的激光共聚焦图像

Fig.7 The confocal laser scanning images of PP-TP-PQ-10 HIPPEs with different concentrations of PQ-10

注: (a) 尼罗蓝和尼罗红荧光染色后的叠加图像; (b) 尼罗蓝荧光染色蛋白; (c) 尼罗红荧光染色油相; (d) 无荧光染色 (比例尺: 20 μm)。

3 结论

本研究通过添加阳离子型 PQ-10 构建 PP-TP-PQ-10 复合 HIPPEs, 发现 PQ-10 可逆转乳液 Zeta 电位电荷性质, 2.0% 添加量时其值达最高 (29.03 mV); 2.0%~2.5% PQ-10 可显著降低液滴尺寸, 使液滴粒径从 72.77 μm 降至 31.62 μm , 且液滴分布更加均匀, 2.5% PQ-10 乳液储能模量与损耗模量达峰值, 呈类固体弹性, 显著提升乳液稳定性, 乳液的离心稳定性与贮藏稳定性表现最佳。抗氧化性方面, 0% PQ-10 组因茶多酚以游离态为主, 表现出最高自由基清除率, 2.5% 组因茶多酚被网络包埋, 清除率最低。综上, 2.0%~2.5% 为 PQ-10 最佳添加范围, 该范围内乳液可兼顾稳定性与抗氧化性, 本研究为具有抗氧化活性的三元复合体系的 HIPPEs 的制备及在食品、日化领域的应用提供理论支撑。

参考文献

- [1] GAO HONGXIA., MA LI., CHENG CE., 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.
- [2] HU MIAO, DU XIAOQIAN, LIU GUANNAN, et al. Oppositely Charged Pickering Emulsion Co-Stabilized by Chitin Nanoparticles and Fucoidan: Influence of Environmental Stresses on Stability and Antioxidant Activity [J]. Foods, 2022, 11(13): 1835.

- [3] GROSSMANN LUTZ., WEISS JOCHEN. Alternative Protein Sources as Technofunctional Food Ingredients [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2021, 12: 93-117.
- [4] [4] 王杨. 不同离子型纤维素-豌豆蛋白乳液对肌原纤维蛋白凝胶的影响 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2025.
- [5] 姚其凤, 吴正奇, 陈小强, 等. 茶多酚-蛋白质相互作用的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(8): 337-349.
- [6] NAJARI Zahra, DOKOUHAKI Mina, JULIANO Pablo, et al. Advances in the application of protein-polysaccharide-polyphenol ternary complexes for creating and stabilizing Pickering emulsions [J]. Future Foods, 2024, 9: 100299.
- [7] 向玉成, 张婼, 罗艳, 等. 大豆肽-EGCG 偶联物/大豆多糖三元递送体系的构建及其对 β -胡萝卜素加工稳定性与生物利用度的影响 [J/OL]. 食品与发酵工业: 1-15 [2026-05-20].
- [8] GUAN YUQIAN, WANG YANG, LIU NING, et al. Utilization of tea polyphenol and cellulose to improve water-soluble porcine liver protein based high internal phase Pickering emulsions stability: interfacial stability and oxidation inhibition [J]. Food Chemistry-X, 2026, 35: 103842.
- [9] YANG JIE, MAO LIKE, YANG WEI, et al. Evaluation of non-covalent ternary aggregates of lactoferrin, high methylated pectin, EGCG in stabilizing β -carotene emulsions [J]. Food Chemistry, 2018, 240: 1063-1071.
- [10] FENG TINGTING, WANG XUEJIAO, WANG XINGWEI, et al. High internal phase pickering emulsions stabilized by pea protein isolate-high methoxyl pectin-EGCG complex: Interfacial properties and microstructure [J]. Food Chemistry, 2021, 350: 129251.
- [11] LI BEIBEI, WANG YANG, WANG SHUYU, et al. Perilla seed oil high internal phase emulsion improve the gel properties of myofibrillar protein [J]. Food Chemistry-X, 2024, 21: 101241.
- [12] WANG SHUYU, LIU LINGGAO, BI SHENGHUI, et al. Studies on stabilized mechanism of high internal phase Pickering emulsions from the collaboration of low dose konjac glucomannan and myofibrillar protein [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 143: 108862.
- [13] WU WENJUAN, SHI CUIPING, ZI YE, et al. Effects of polyphenol and gelatin types on the physicochemical properties and emulsion stabilization of polyphenol-crosslinked gelatin conjugates [J]. Food Chemistry-X, 2024, 22: 101250.
- [14] XU LILAN, GU LUPING, SU YUJIE, et al. Formation of egg yolk-modified starch complex and its stabilization effect on high internal phase emulsions [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116726.
- [15] GENG MENGJIE, FENG XUMEI, WU XIXI, et al. Encapsulating vitamins C and E using food-grade soy protein isolate and pectin particles as carrier: Insights on the vitamin additive antioxidant effects [J]. Food Chemistry, 2023, 418: 135955.
- [16] FAN LIUPING, LI JINWEI, DENG KEQUAN, et al. Effects of drying methods on the antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Ganoderma lucidum* [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1849-1854.
- [17] 鄢雨中. 蛋清蛋白-没食子酸/单宁酸-黄原胶共价复合物乳液与油凝胶的构建及其对姜黄素的荷载研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2024.
- [18] 李鹤林, 周小玲, 吴晓娟, 等. 多酚调控蛋白-多糖及蛋白-多糖复合物乳液中脂质-蛋白质共氧化研究进展 [J]. 食品科学, 2024, 45(12): 358-367.
- [19] WANG YANG, LI BEIBEI, YANG CHAOYUE, et al. Effect of ionic type of celluloses attached to pea protein on high internal phase Pickering emulsions properties [J]. Food Chemistry-X, 2025, 28: 102542.
- [20] 李志颖, 刘方舟, 张钊, 等. 大豆蛋白-三赞胶高内相乳液的构建及在 3D 打印中的应用 [J]. 食品研究与开发, 2025, 46(16): 12-20.
- [21] 温鹤迪, 宁珍珍, 李金铭, 等. 卵白蛋白与绿原酸分子互作对蛋白结构及乳液稳定性的影响 [J]. 中国食品学报, 2022, 22(10): 66-76.
- [22] LAVAEI YASAMAN, VARIDI MEHDI, NOOSHKAM MAJID. Gellan gum conjugation with soy protein via Maillard-driven molecular interactions and subsequent clustering lead to conjugates with tuned technological functionality [J]. Food Chemistry-X, 2022, 15: 100408.
- [23] 张宇, 颜雯龙, 陈佳琳, 等. 蛋壳基颗粒稳定皮克林乳液的性能比较与界面行为变化 [J]. 食品科技, 2026, 51(9): 264-272.
- [24] YI JIANG, GAN CHAO, WEN ZHEN, et al. Development of pea protein and high methoxyl pectin colloidal particles stabilized high internal phase pickering emulsions for β -carotene protection and delivery [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106491.
- [25] 姜婷婷, 郑丽丽, 艾斌凌, 等. β -乳球蛋白-多酚纳米颗粒稳定的百香果籽油 Pickering 乳液及其性质 [J]. 食品科学, 2024, 45(10): 80-88.
- [26] LI QI, WU YUEHAN, SHABBIR MOHD, et al. Coalescence behavior of eco-friendly Pickering-MIPES and HYPES stabilized by using bacterial cellulose nanofibrils [J]. Food Chemistry, 2021, 349: 129163.
- [27] 褚润田, 郭天来, 杨冰秋, 等. 豌豆分离蛋白-虫胶纳米颗粒的制备及其稳定皮克林乳液的性质研究 [J]. 粮食与油脂, 2026, 39(2): 104-110+24.
- [28] LI ZHENSHUN, XIONG YATING, WANG YI, et al. Low density lipoprotein-pectin complexes stabilized high internal phase pickering

- emulsions: The effects of pH conditions and mass ratios [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108004.
- [29] 李贝贝.预乳化豌豆蛋白与肌原纤维蛋白互作及凝胶机制的研究[D].贵阳:贵州大学,2024.
- [30] REN GERUI, LIU JIACHENG, SHI JIEYU, et al. Improved antioxidant activity and delivery of peppermint oil Pickering emulsion stabilized by resveratrol-grafted zein covalent conjugate/quaternary ammonium chitosan nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127094.
- [31] LU JINGNAN, WU LIZHANG, WANG RAN, et al. Dual antioxidant delivery based on liposome sustained release system: Molecular mechanisms for inhibiting lipid oxidation and benzo a pyrene formation in Chinese sausage [J]. Food Chemistry, 2025, 494: 146060.
- [32] 蔡路昀,王雨渐,邹继华,等.卵清蛋白包封山奈酚和单宁酸纳米颗粒的理化性质和抗氧化活性[J].现代食品科技,2026,42(2):230-238.
- [33] 张华洋.花生蛋白-壳聚糖-茶多酚复合物油凝胶制备及其在花生酱中的应用 [D].郑州:河南工业大学,2025.
- [34] 高艳阳,赖仰洲,李昭昭,等.基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备与性能研究[J].化工新型材料,2016,44(6):178-80+83.
- [35] ZHU QIAOMEI, QIU YIHUA, LIU MEIQI, et al. Fabrication of whey protein isolate fibrils-gallic acid complex high internal-phase Pickering emulsions: Dual functionality as a fat substitute and antioxidant [J]. Food Chemistry, 2025, 483: 144244.
- [36] 刘章会.大豆分离蛋白-白藜芦醇-黄原胶高内相乳液制备及其在蛋黄酱中的应用[D].重庆:西南大学,2025.
- [37] 李亚娟,张镭译,张婷,等.蛋清肽和姜黄素协同增强多糖基高内相 Pickering 乳液的界面结构实现活性保护[J].食品科学,2024,45(21): 20-28.
- [38] SUN GEGE, ZHAO QINGFENG, LIU SHILIN, et al. Complex of raw chitin nanofibers and zein colloid particles as stabilizer for producing stable pickering emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105178.