DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251020005
引用格式: 张鑫鹏, 张金婵, PATIENCE Tsoka, 等. 小米醇溶蛋白-黄原胶复合粒子的构建及其稳定的 Pickering 高内相乳液的乳化特性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(5): 101–109.
ZHANG XP, ZHANG JC, PATIENCE T, *et al*. Construction of foxtail millet prolamin-xanthan gum composite particles and the emulsifying properties of the stabilized Pickering high internal phase emulsions [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(5): 101–109. (in Chinese with English abstract).

小米醇溶蛋白-黄原胶复合粒子的构建及其稳定的 Pickering 高内相乳液的乳化特性研究

张鑫鹏, 张金婵, PATIENCE Tsoka, 郭 瑜*
(山西农业大学食品科学与工程学院, 晋中 030801)

摘 要: 目的 利用小米醇溶蛋白构建稳定的食品级 Pickering 高内相乳液。**方法** 采用黄原胶对小米醇溶蛋白进行修饰制备复合粒子, 并对复合粒子的接触角、Zeta 电位、傅里叶红外变换光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)特性进行分析, 并构建基于复合粒子的内相比为 75%的 Pickering 高内相乳液, 并对乳液结构流变特性及稳定性进行分析。**结果** 成功构建小米醇溶蛋白-黄原胶复合粒子, 当黄原胶浓度为 4‰时, 随着蛋白浓度的增加, 接触角增加(45.17°到 61.06°), 亲水性降低, 电位值从–45.97 mV 下降到–49.27 mV; 当小米醇溶蛋白质量浓度为 10 mg/mL 时, 随着多糖浓度的增加, 使得接触角由 79.48°下降到 61.06°, 亲水性增加, 电位由–42.00 mV 下降到–49.27 mV; 流变结果显示蛋白浓度和多糖浓度的增加, 提升了其乳液抗变形能力及稳定性。当小米醇溶蛋白质量浓度为 10 mg/mL, 黄原胶浓度为 4‰ (*m*:*V*)时, 复合粒子稳定电位绝对值最高, 乳化稳定性和乳化活性较高, 所得乳液具有最佳的抗变形能力。**结论** 小米醇溶蛋白-黄原胶复合粒子可形成稳定的 Pickering 高内相乳液。

关键词: 小米醇溶蛋白; 黄原胶; Pickering 高内相乳液; 粒子特性

Construction of foxtail millet prolamin-xanthan gum composite particles and the emulsifying properties of the stabilized Pickering high internal phase emulsions

ZHANG Xin-Peng, ZHANG Jin-Chan, PATIENCE Tsoka, Guo Yu*
(*College of Food Science and Engineering*, *Shanxi Agricultural University*, *Jinzhong* 030801, *China*)

ABSTRACT: Objective To construct stable food-grade Pickering high internal phase emulsion using foxtail millet prolamin. **Methods** Foxtail millet prolamin was modified with xanthan gum to prepare composite particles. The contact angle, Zeta potential and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of the composite particles were analyzed. Pickering high internal phase emulsion with an internal phase ratio of 75% was constructed using the

收稿日期: 2025-10-20
基金项目: 山西省基础研究项目
第一作者: 张鑫鹏(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品功能性成分研发。E-mail: m15254786422@163.com
***通信作者:** 郭瑜(1980—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品功能性成分、食品风味化学。E-mail: guoyulunwen@126.com

composite particles, and its structural, rheological and stability properties were evaluated. **Results** Successful construction of foxtail millet prolamin-xanthan gum composite particles, when the concentration of xanthan gum was 4‰, as the protein concentration increased, the contact angle increased (from 45.17° to 61.06°), indicating reduced hydrophilicity, while the Zeta potential decreased from –45.97 mV to –49.27 mV. Conversely, when the mass concentration of foxtail millet prolamin was 10 mg/mL, an increase in polysaccharide concentration decreased the contact angle from 79.48° to 61.06°, indicating enhanced hydrophilicity, while the Zeta potential decreased from –42.00 mV to –49.27 mV. Rheological results demonstrated that increasing protein and polysaccharide concentrations enhanced the emulsion's resistance to deformation and overall stability. When the foxtail millet prolamin mass concentration was 10 mg/mL and the xanthan gum concentration was 4‰ (*m*:*V*), the composite particles exhibited the highest absolute Zeta potential value, along with superior emulsification stability and activity, resulting in an emulsion with optimal deformation resistance. **Conclusion** Foxtail millet prolamin-xanthan gum composite particles can form a stable Pickering high internal phase emulsion.

KEY WORDS: foxtail millet prolamin; xanthan gum; Pickering high internal phase emulsion; particle characteristics

0 引 言

Pickering 高内相乳液(Pickering high internal phase emulsion, HIPPEs)是一类由固体颗粒稳定的分散相体积大于 74%的乳液[1]。固体颗粒通常具有一定的润湿性, 以不可逆的方式吸附在油水界面上, 从而赋予 Pickering 乳液良好的稳定性和可控性[2], 与传统乳化剂相比其具有稳定性高、毒性低、可重复利用、对人体健康伤害小、抗奥氏熟化等优势[3]。目前, HIPPEs 广泛应用于多个领域, 包括营养递送、3D 打印、微胶囊制备、防腐剂涂层、保鲜材料[4]等。

目前关于以天然蛋白质为基础通过物理或化学方法制备蛋白质胶体粒子从而形成稳定 Pickering 乳液的研究备受关注, 如酪蛋白、乳清蛋白、玉米醇溶蛋白、小麦醇溶蛋白等。蛋白质胶体粒子通过氢键、疏水作用以及二硫键形成网状结构, 吸附在乳液的油水界面处并形成界面膜, 提升乳液的抗聚结能力, 有效防止乳液液滴的聚集[5]。因此基于天然蛋白质开发可稳定 Pickering 乳液的粒子以适应不同的食品工业需求, 已成为当今的研究热点之一。

醇溶蛋白的来源天然, 消费者接受度高, 符合绿色安全的发展趋势, 醇溶蛋白的两亲性特性, 能够在油水界面处形成界面膜使其具有弹性或黏性, 具有基础的乳化活性和乳化稳定性, 这使其具有成为 Pickering 乳液稳定剂的巨大潜力。来自玉米、小麦等谷物中的醇溶蛋白已被证实可形成稳定的 Pickering 乳液[6]。相比玉米醇溶蛋白(严重缺乏赖氨酸和色氨酸), 小米醇溶蛋白(foxtail millet prolamin, MG)的必需氨基酸组成相对更均衡, 且小米天然无麸质, 适合低敏人群食用。MG 是小米中主要的贮藏蛋白, 研究表明 MG 可稳定 Pickering 乳液[7]。MG 是一种疏水性蛋白, 非极性氨基酸占 50.8%, 较强的疏水性使其不能形成稳定的油水界面膜。目前醇溶蛋白的改性方式有热改性、高压处理、超声改性、冻融等物理改性方式以及通过酶改性及交联改性[8]等生物化学改性方法。一些多糖因具有较高的亲水性常用来对醇溶蛋白进行改性, 复合形成多糖-蛋白复合粒子[9], 进而形成稳定的 Pickering 乳液。

黄原胶(xanthan gum, XG)是一种安全无毒的生物聚合物, 在温度、pH、盐和酶降解方面具有良好的稳定性。其亲水和亲脂性质提供稳定的水-油动态平衡体系有助于乳液乳化能力的提升。强亲水性也使 XG 通常被添加到水相中, 成为改善蛋白质润湿性的有效试剂, 形成三维凝胶状网络, 以稳定食品乳液[10]。

本研究采用 XG 对 MG 进行改性处理形成复合粒子, 通过对复合粒子的三相接触角、Zeta 电位分布、傅里叶红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、乳化稳定性乳化活性等特性进行分析; 并对所形成的 Pickering 乳液的流变学特性及稳定性进行分析, 探论 XG 及 MG 对乳液性质及稳定性的影响, 为后期食品加工领域提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小米(晋中太谷 21)由山西农业大学作物研究所提供。

XG(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 尼罗蓝、尼罗红(上海蓝季科技发展有限公司); 大豆油(金龙鱼, 益海嘉里食品营销有限公司); 无水乙醇(分析纯, 天津北辰方正试剂厂); 石油醚(分析纯, 天津凯通化学试剂有限公司); 十二烷基硫酸钠(分析纯, 北京索莱宝科技有限公司); 盐酸、氢氧化钠(分析纯, 天津宏达试剂厂); 溴化钾(光谱纯, 天津大茂化学试剂厂)。

1.2 仪器与设备

FSH-2A 高压均质机(中国方科仪器公司); Nano ZS90 激光粒度电位仪(英国 Malvern Panalytical 公司); SDC-100

接触角测量仪(中国晟鼎有限公司); AB204-S 电子天平(精度 0.0001 g, 美国梅特勒托利多公司); HI4221 pH 计(意大利 Hanna 仪器公司); SCIENTZ-IID 超声波细胞破碎仪(中国宁波新芝生物科技公司); Nicolet iS5 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 科技公司); MCR102 安东帕流变仪(奥地利安东帕公司); IndiniteF200/M200 酶标仪(瑞士 Tecan 公司); YTLG-10A 真空冷冻干燥机(南京小小生物设备有限公司); TD5D 大容量离心机(中国河南北弘实业公司); TSC SP5 激光共聚焦显微镜(德国 Leica 公司); HH-11-A 恒温水浴锅(中国杭州齐威仪器公司); R30A 电动搅拌器(德国弗鲁克公司)。

1.3 方　法

1.3.1 MG 的制备

参考 GUO 等[7]的方法提取 MG。

1.3.2 小米醇溶蛋白-黄原胶复合粒子的制备

将 MG 溶于水(2、4、6、8、10 mg/mL), 使用功率 420 W, 工作 4 s, 间歇 2 s 的冰水浴超声 25 min, 加入溶液质量为 1‰、2‰、3‰、4‰ (*m*:*V*)的 XG, 12000 r/min 的转速下剪切 2 min, 在 MG 质量浓度为 10 mg/mL 时分别加入溶液质量为 1‰、2‰、3‰、4‰ (*m*:*V*)的 XG, 得到 MG_{10}-$XG_{1‰}$、MG_{10}-$XG_{2‰}$、MG_{10}-$XG_{3‰}$、MG_{10}-$XG_{4‰}$ (pH=7.0)的 MG-XG 复合纳米颗粒(MG-XG composite nanoparticles, MG-XG NPs)。在 XG 浓度为 4‰ (*m*:*V*)时加入不同浓度的 MG, 得到 $XG_{4‰}$-MG_2、$XG_{4‰}$-MG_4、$XG_{4‰}$-MG_6、$XG_{4‰}$-MG_8、$XG_{4‰}$-MG_{10} (pH=7.0)的 MG-XG NPs。同时制备冻干粒子, 以待备用。

1.3.3 三相接触角测定

使用配备有高速摄像机的接触角测量仪进行测试, 悬滴法分析[11]。冷冻干燥后的样品用压片机压制成片状, 将其浸入大豆油 30 min, 随后取出并去除表面多余的油分。使用高精度注射器滴落 5 μL 去离子水在样品上。利用高速摄像机获取接触面图像, 利用软件拟合测量角度。

1.3.4 Zeta 电位的测定

使用 Nano ZS90 激光粒度电位仪测定复合粒子的 Zeta 电位, 测定过程中去离子水稀释 20 倍, 每个样品测 3 次。

1.3.5 FTIR

将冻干后的 MG-XG NPs 与溴化钾按照 1:100 (*m*:*m*)混合并研磨成均匀粉末, 再压成透明的薄片, 在 4000~400 cm^{-1} 范围内扫描, 总扫描次数为 64 次, 分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.6 乳化特性测定

采用 YANG 等[12]的方法并稍作改动。将 MG-XG NPs 与大豆油按 3:1 (*V*:*V*)以 16000 r/min 均质 3 min, 从底部吸取 30 μL 试样, 分散到 0.1% (*m*:*V*)十二烷基硫酸钠溶液中, 以 0.1%的十二烷基硫酸钠溶液作为空白, 摇匀后于 500 nm 处测定样品吸光度值, 即为 A_0。15 min 后, 使用相同的方法再次测定, 即为 A_1。乳化活性(m^2/g)和乳化稳定性(%)计算如公式(1)~(2):

$$\text{乳化活性指数}=\frac{2\times 2.303\times A_0\times N}{C\times\rho\times 10000} \tag{1}$$

$$\text{乳化稳定性指数}=\frac{A_1}{A_0}\times 100 \tag{2}$$

式中: A_0 为第一次取样的吸光度值; N 为稀释倍数, 250; C 为样品质量浓度, g/mL; ρ 为乳液中油相体积分数(75%); A_1 为 15 min 时取样测得的吸光度。

1.3.7 高内相乳液的制备

制备好的 MG-XG NPs 中加入体积分数为 75%的大豆油, 在 16000 r/min 的转速下剪切 3 min。得到不同 XG 浓度和不同 MG 浓度的 HIPPEs。

1.3.8 激光共聚焦观察结构

配制含有尼罗红和尼罗蓝的染料(异丙醇溶解)。将 1 mL 乳液与 20 μL 尼罗红和 20 μL 尼罗蓝混合均匀。激发波长分别选择在 488 nm 和 633 nm, 激光共聚焦观察乳液微观结构。

1.3.9 流变学测定

通过 MCR102 流变仪测定乳液的流变学特性。在 1.0 Hz 的固定频率下, 分析乳液弹性模量(G')与黏性模量(G'')随应力(0.1~100.0 Pa)的变化。在恒定应力线性黏弹区(linear viscoelastic region, LVR)内, 进行频率扫描(0.1~100.0 Hz)。采用 3 段触变试验(three-interval thixotropy test, 3-ITT), 通过测定低剪切速率(0.1 s^{-1})和高剪切速率(100.0 s^{-1})变化下的凝胶黏度(η)值随时间的变化来确定乳液凝胶的触变行为。在 0.1~100.0 s^{-1} 剪切速率范围内分析乳液凝胶黏度(η)变化。

1.3.10 乳液稳定性分析

热稳定性: 取新鲜制备的乳液进行热处理(100 ℃) 30 min; 冻融稳定性: 取新鲜乳液置于–80 ℃进行冷冻, 24 h 后取出置室温下解冻 3 h; pH 稳定性: 新鲜制备的乳液使用 1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠调节至 pH=3、pH=11。

1.4 数据处理

实验重复 3 次, 结果表示为平均数±标准偏差。使用 SPSS 26 分析显著性差异(P<0.05), 运用 Office Excel 2016 对实验数据进行分析处理, 使用 Origin 2022 软件进行数据作图。

2 结果与分析

2.1 小米醇溶蛋白-黄原胶复合粒子特性分析

2.1.1 三相接触角

三相接触角可以反映固体颗粒的润湿性[13]。如图 1A 所示, MG 接触角为(102.06±0.31)°, 呈现疏水特性; XG 的接触角为(40.39±0.39)°, 具有较强的亲水性。XG 浓度为 4‰时, 随着 MG 浓度的增加, MG-XG NPs 三相接触角从(45.17±0.89)°显著增加到(61.06±0.77)°, 复合粒子亲水性降低; 在 MG 质量浓度为 10 mg/mL 时, 随着 XG 浓度的增

加，接触角从(79.48±0.97)°降低到(61.06±0.77)°，复合粒子亲水性增强。因此，MG 和 XG 浓度影响复合粒子的润湿性。玉米醇溶蛋白-透明质酸复合粒子中也观察到类似现象，透明质酸的加入改善了复合粒子的润湿性使得亲水性增加[14]。

2.1.2 Zeta 电位分析

Zeta 电位是表征复合粒子表面电荷密度变化的一个重要指标。如图 1B 所示，MG 的 Zeta 电位为–5.64 mV，XG 为–38.10 mV。在 MG 质量浓度为 10 mg/mL 时，随着 XG 浓度增加，电位值从–42.00 mV 显著降低到–49.27 mV (P<0.05)。XG 浓度为 4‰时，随着 MG 浓度的增加，电位值从–45.97 mV 显著降低到–49.27 mV (P<0.05)，降低趋势较缓，但 $XG_{4‰}$-MG_{10} 时电位仍为绝对值最高值。尽管 MG 携带负电荷，但带负电荷的 XG 仍然可以在局部电荷互补作用的驱动下吸附到其表面上，从而显著增强颗粒的负表面电荷密度[15]。

2.1.3 FTIR 分析

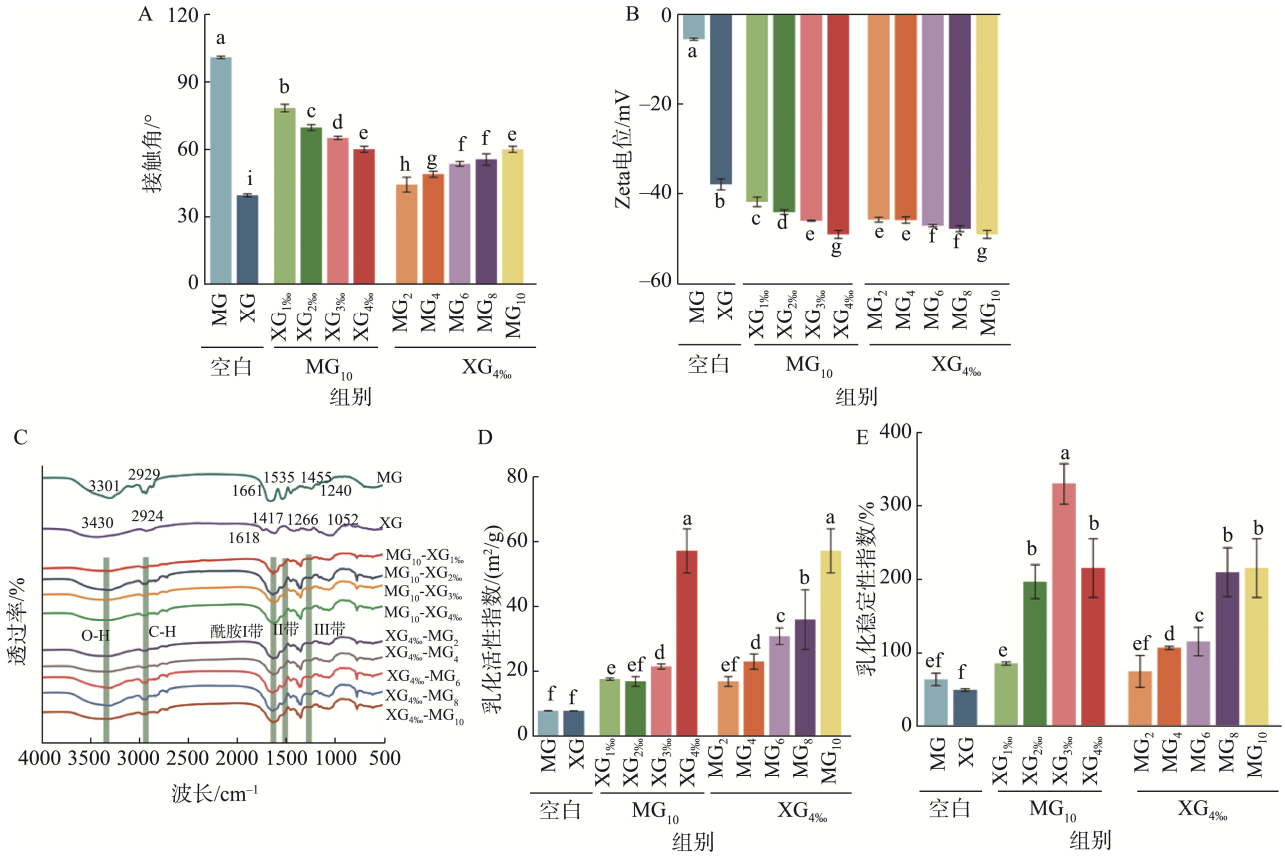
通过分析测试 MG、XG、MG-XG NPs 的红外光谱，探究 MG 和 XG 之间的分子相互作用。FTIR 通常用于表征生物聚合物之间的分子相互作用。因此本研究分析了 MG、XG、MG-XG NPs 的 FTIR。

如图 1C 所示，XG 和 MG 在 3430 cm^{-1}、3301 cm^{-1} 峰是 O-H 键的伸缩振动，2924 cm^{-1}、2929 cm^{-1} 的峰对应于 C-H 键的伸缩振动，XG 的官能团在 1618 cm^{-1} 和 1417 cm^{-1} 处的峰分别属于-COO 的不对称和对称振动，1266 cm^{-1}、1052 cm^{-1} 处的吸收带归因于 C-O-C 伸缩振动[16]。MG 的官能团 1661、1535、1240 cm^{-1} 处的峰对应于酰胺 I 带、酰胺 II 带、酰胺 III 带的振动。在 1455 cm^{-1} 处的峰对应 C-H 弯曲振动[17]。

随着 XG 浓度和 MG 质量浓度的增加，MG-XG 的光谱显示 O-H 键的伸缩振动峰出现条带移动现象，MG 和 XG 之间通过-OH 的非共价键结合，有氢键的形成，这可以增强其粒子之间连结强度。在酰胺带中观察到 1~7 cm^{-1} 的位移，推测 MG 的 NH 基团和 XG 的 COO-基团之间可能发生静电相互作用。与 MG 相比，MG-XG 中的 C-H 伸缩从 2929 cm^{-1} 移动到 2933 cm^{-1}，这意味着疏水相互作用参与了复合粒子的形成[18]。因此 MG 与 XG 通过氢键、静电作用和疏水作用相结合形成 MG-XG NPs。

2.1.4 乳化特性结果分析

乳化活性指数可以反映颗粒的乳化效果，而乳化稳定性指数可以反映乳液在一定时期内的抗变形能力[19]，如聚结、絮凝、沉淀等。由图 1D~E 可知，MG_{10}-$XG_{1‰}$的乳化活性和乳化稳定性分别是 17.82 m^2/g 和 84.82%，



注：不同小写字母表示均值之间差异显著(P<0.05)。

图 1 不同 MG 和 XG 浓度的三相接触角(A)、Zeta 电位(B)、FTIR (C)、乳化活(D)和乳化稳定性(E)

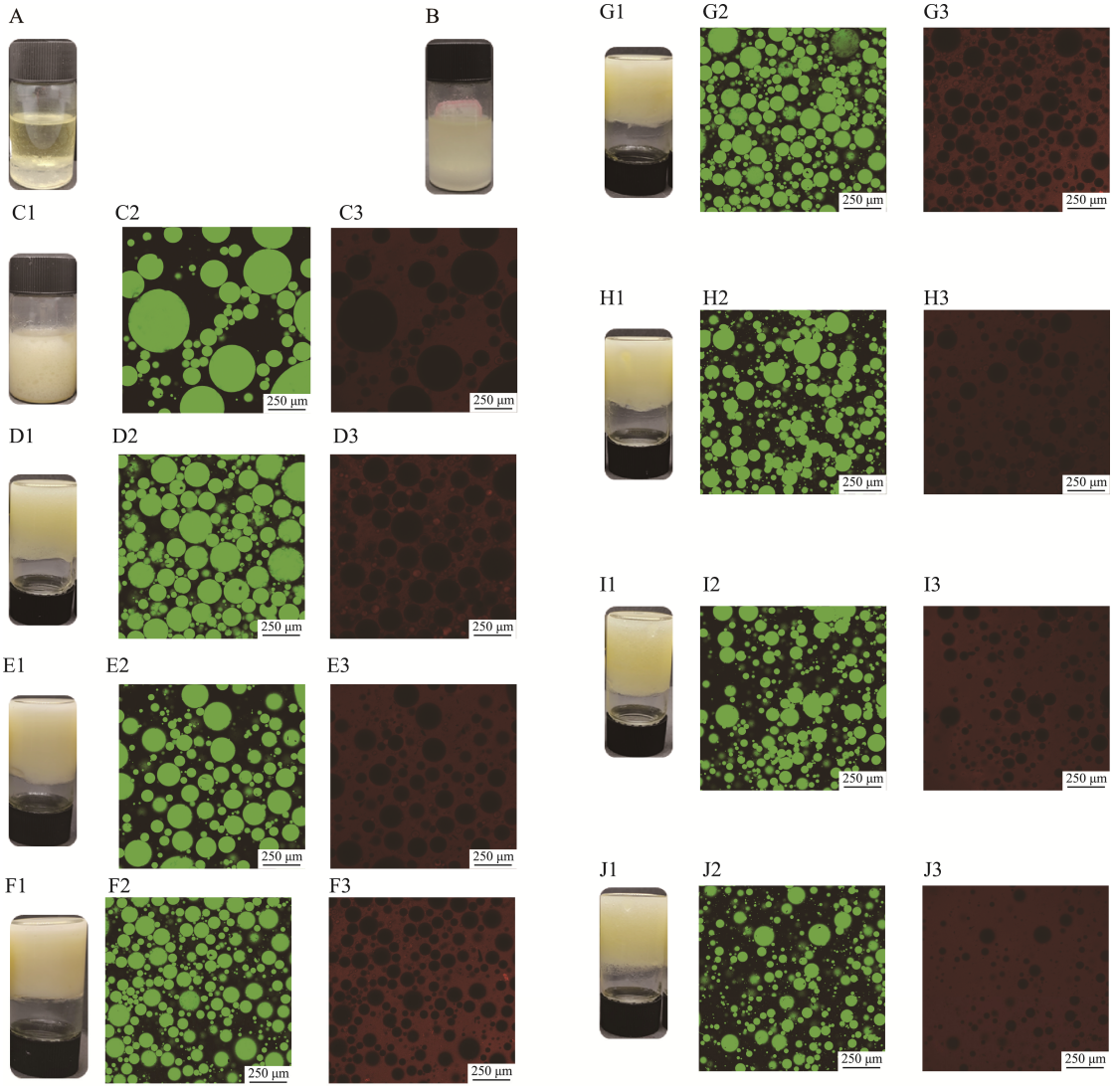
Fig.1 Three-phase contact angles (A), Zeta potential (B), FTIR (C), emulsifying activity (D) and emulsifying stability (E) at different MG and XG concentrations

$XG_{4‰}$-MG_2 稳定的乳液乳化活性和乳化稳定性分别是 17.09 m^2/g 和 74.05%。随着 MG 质量浓度增加, 乳化活性和乳化稳定性均得到了大幅度的提升, 其中 MG_{10}-$XG_{4‰}$的乳化活性和乳化稳定性较高, 达到了 57.42 m^2/g 和 214.57%, 乳化稳定性相较于 MG_{10}-$XG_{1‰}$、$XG_{4‰}$-MG_2 分别提高了 129.75%、140.52%。在 MG_{10}-$XG_{3‰}$时乳化稳定性的升高, 这可能是由于复合粒子电位的增加以及空间构象的变化使其可形成稳定的界面膜, 进而稳定乳液。

2.2　微观结构观察

采用激光共聚焦显微镜对 MG-XG NPs 稳定的 HIPPEs (75%)的微观结构进行观察(图 2)。MG 稳定的乳液迅速分层(图 2A1), 表明 MG 并不能独立稳定内相为 75%的乳液, MG 粒子无法形成稳定的油水界面膜。这可能与其较高的疏水性有关(图 1A)。XG 稳定的乳液在 2 h 内迅速分层, 上层为未被包裹的油相, 下层为水层, 中间为乳液层(图 2B1), 表明 XG 不能独立稳定内相为 75%的乳液。XG 溶于水后形成网状结构, 将油滴分散于网状结构中避免油水分离, 但当油相比例较高时, 未被包裹的油相出现分离。而经 XG 修饰的 MG 则可形成稳定的高内相乳液(图 2C~J)。

呈绿色的油相位于液滴内部, 由呈现红色的复合粒子所包裹分散于水相中, 因此由 MG-XG NPs 稳定的 HIPPEs 为水包油型乳液, 这与 MG-XG NPs 的润湿性呈现亲水性的结果相一致[20]。当 MG 质量浓度为 10 mg/mL、XG 浓度为 1‰时(图 2C1), 乳液体系内肉眼可见油滴未均匀分散, 且乳液粒径较大; 随着 XG 浓度的增高, 乳液呈



注: 1. 乳液外观图; 2. 油相荧光图; 3. 水相荧光图; A. MG; B. XG; C. MG_{10}-$XG_{1‰}$; D. MG_{10}-$XG_{2‰}$; E. MG_{10}-$XG_{3‰}$; F. MG_{10}-$XG_{4‰}$; G. $XG_{4‰}$-MG_8; H. $XG_{4‰}$-MG_6; I. $XG_{4‰}$-MG_4; J. $XG_{4‰}$-MG_2。

图 2　不同 XG 和 MG 浓度的激光共聚焦显微镜像

Fig.2　Confocal laser scanning microscope micrographs of different XG and MG concentrations

现凝胶状、流动性减小，可倒置，无漏油现象，且乳液粒径减小。当 XG 浓度为 4‰时，随着 MG 浓度的增高，乳液呈现凝胶状、流动性减小，可倒置，且无漏油现象。随着 XG 浓度的增加，肉眼可见乳液粒径逐渐减小。这主要是因为高含量的 XG 和 MG 的相互作用强度更高，促进了致密结构的形成；MG 浓度的改变未直观地观察到乳液粒径的变化，但乳滴密度随之增加。这是因为 MG 的电荷低导致其稳定性不如 XG 牢固，但其形成凝聚性界面层的能力支持有效的液滴稳定[21]。

因此，当XG浓度在2‰~4‰、MG质量浓度为2~10 mg/mL时，所形成的MG-XG NPs均可形成稳定的HIPPEs。

2.3 流变学特性分析

通过应变扫描分析乳液屈服行为(图 3A)。G'为储能模量，表示弹性大小；G''为损耗模量，表示黏性大小。初始阶段，乳液的 G'高于 G''，表现为以弹性为主导的固体特征。当 MG 为 10 mg/mL、XG 浓度为 4‰时的 MG-XG NPs ($XG_{4‰}$-MG_{10})所稳定的乳液储能模量最高。乳液储能模量与 XG 浓度、MG 浓度成正比。随着应变的增加，观察到 LVR，而 LVR 的长度可反映粒子间的作用力。LVR 在 $XG_{4‰}$-MG_{10} 所稳定的乳液中最长，表明乳液体系中乳滴之间的相互作用力较强；随着 XG 和 MG 浓度的降低，LVR 的长度逐渐减少。随着应变的进一步增加，G'与 G''交叉，表明乳液内部结构破坏逐渐丧失弹性行为向黏性结构演化[22]。这可能是由于乳液结构在高应力下重排能力下降。乳液屈服应力表现依赖 XG 与 MG 浓度且成正比，其中 $XG_{4‰}$-MG_{10} 所稳定的乳液表现出最大的屈服应力，具有最佳的抗变形能力；而 XG 与 MG 单独稳定的乳液则表现出较小的屈服应力。因此 MG-XG NPs 稳定的乳液的屈服行为表现为浓度依赖性。由于 MG-XG NPs 中 MG 浓度与 XG 含量的增加，促进了连续相中复合粒子之间的相互作用，增强了网络结构，提升了乳液的抗变形能力[23]。

如图 3B 所示，MG-XG NPs 稳定的乳液在 0.1~100.0 Hz G'均大于 G''，表明乳液的黏弹特性变形为以弹性为主导的特性及呈现类似凝胶的行为；G'和 G''随频率增加而逐渐增加，表现为对频率的轻微依赖性。当 MG 质量浓度为 10 mg/mL 时，XG 浓度从 1‰ (m:V)增加到 4‰ (m:V)，乳液 G'和 G''总体上增强，且当XG浓度为4‰ (m:V)的 G''已经高于 1‰ (m:V)的 G'值，展现出更高的凝聚性行为[24]。当 XG 浓度为 4‰时，G'和 G''随 MG 浓度的增加而增加，这是因为颗粒在连续相中形成更紧密和更强的颗粒网络，增强了凝胶强度。通过 G'和 G''计算得到损耗因子 ($\tan\delta$)(图 3C)。MG-XG NPs 形成的乳液 $\tan\delta$ 始终小于 1，说明乳液 G'始终小于 G''，进一步说明其具有凝胶性行为[25]。

由 MG-XG 稳定的 Pickering 乳液的黏度随剪切速率的变化如图 3D。表观黏度随剪切速率的增大而减小，表现为剪切稀化的特征行为，乳液表现为非牛顿流体特性。表观黏度随着 MG 和 XG 浓度的增加，而逐渐增加。MG-XG NPs 浓度的升高，粒子间的相互作用增强从而导致乳液黏度的增加。同时 XG 和 MG 相互作用形成三维凝胶状网络结构，乳液的黏性指数升高，连续相的高黏度可以防止油滴聚结，成为乳液稳定与抗形变的关键因素[26]。

3ITT 用于分析乳液在高剪切速率下的网络结构变形和低剪切速率下恢复原始结构的能力[27]。如图 3E 所示，在两种界面组装策略中，初始阶段中样品黏度保持相对恒定，当剪切速率增加时(100.0 s^{-1})，黏度急剧下降，高剪切力下网状结构被破坏导致乳液破裂，剪切速率再次回到 0.1 s^{-1}时，乳液几乎恢复到初始状态，这表明被破坏的网状结构恢复了[28]。结果表明 MG-XG NPs 稳定的乳液具有一定的触变恢复能力。MG-XG NPs 稳定的乳液表现出优异的结构恢复能力和黏弹性能，使其在各种食品加工应用中具有较大的潜力。

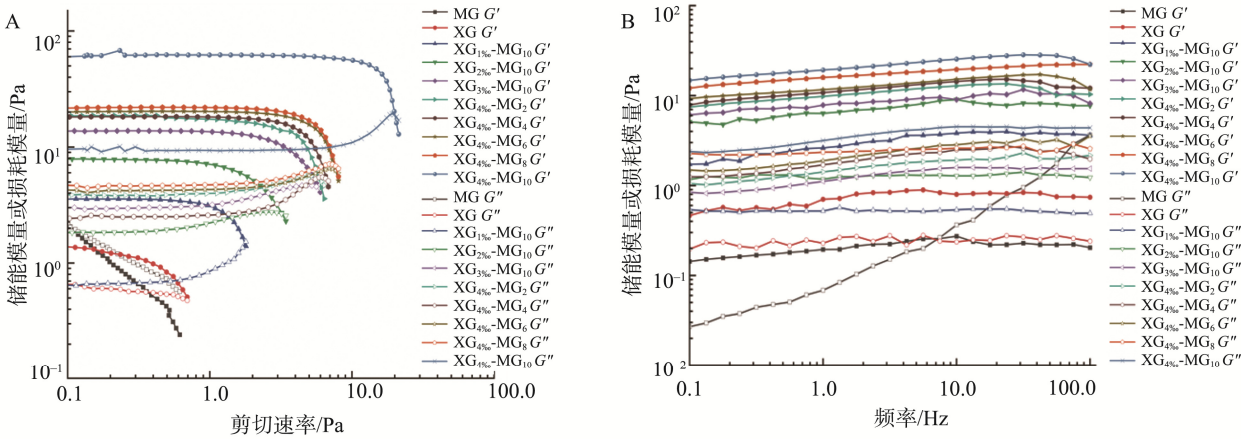


图 3 不同 XG 和 MG 浓度对其应力扫描(A)、频率扫描(B、C)、黏度扫描(D)及触变性(E)的影响

Fig.3 Effects of different concentrations of XG and MG on stress scanning (A), frequency scanning (B, C), viscosity scanning (D) and thixotropy (E)

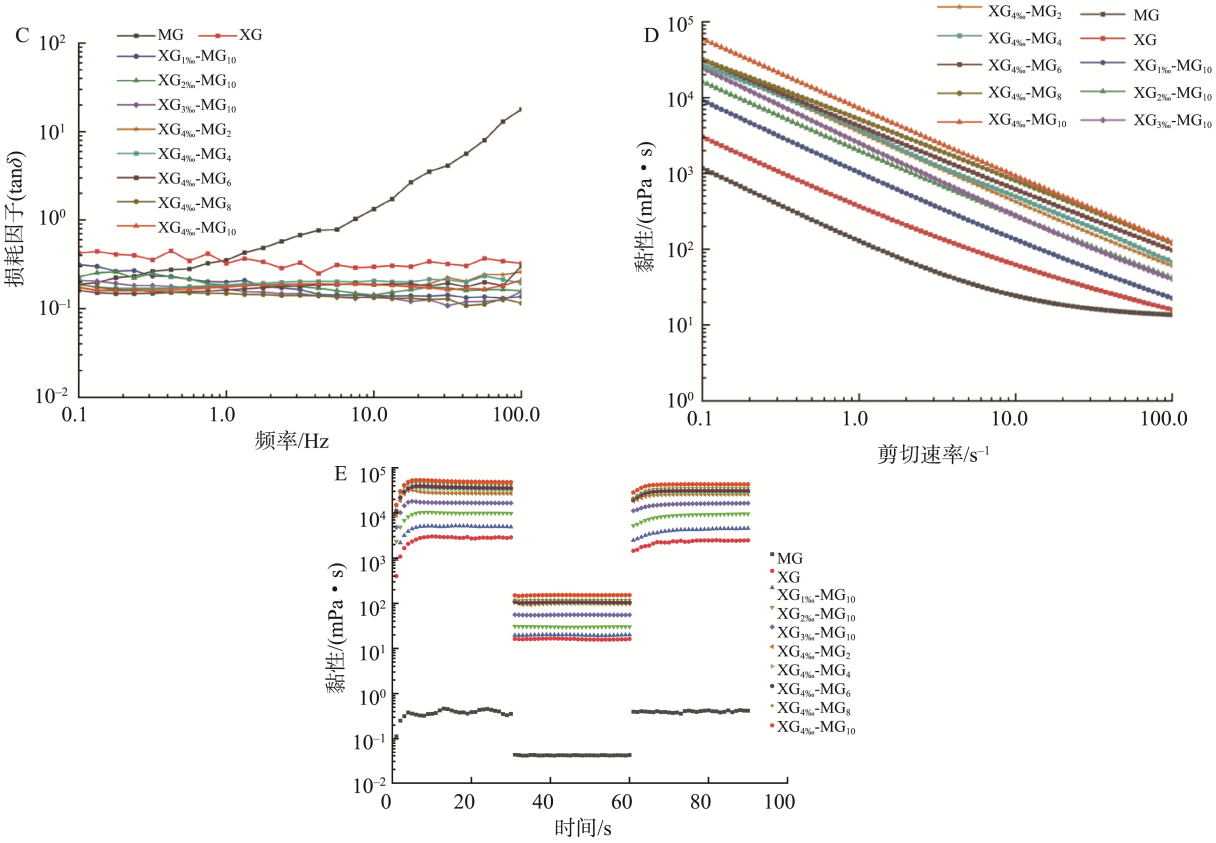


图 3(续)　不同 XG 和 MG 浓度对其应力扫描(A)、频率扫描(B、C)、黏度扫描(D)及触变性(E)的影响

Fig.3　Effects of different concentrations of XG and MG on stress scanning (A), frequency scanning (B, C), viscosity scanning (D) and thixotropy (E)

2.4　稳定性分析

为了评估乳液的潜在应用，分析乳液热稳定性、冻融稳定性、pH 稳定性(图 4)。结果表明，乳液经热处理后提高了体系的黏度和结构强度，XG 浓度增加生成较小的液滴尺寸且分布密切，增强其凝胶强度及稳定性。乳液外观呈凝胶状，流动性减小，可倒置且未有相分离现象，较高的凝胶强度赋予其更好的稳定性，可以用于食品体系中(图 4A)。乳液冻融处理后，油水分离导致复合粒子挤压重

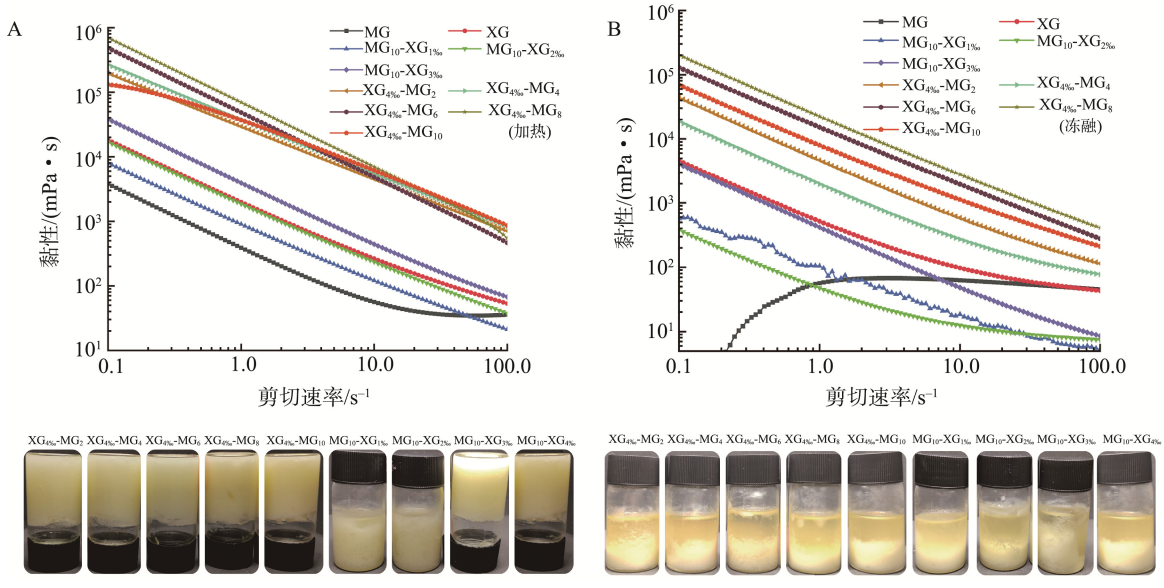


图 4　不同 XG 和 MG 浓度对其热稳定性(A)、冻融稳定性(B)、pH 稳定性(C、D)黏度扫描及外观的影响

Fig.4　Effects of different concentrations of XG and MG on thermal stability (A), freeze-thaw stability (B), pH stability (C, D) viscosity scanning and appearance

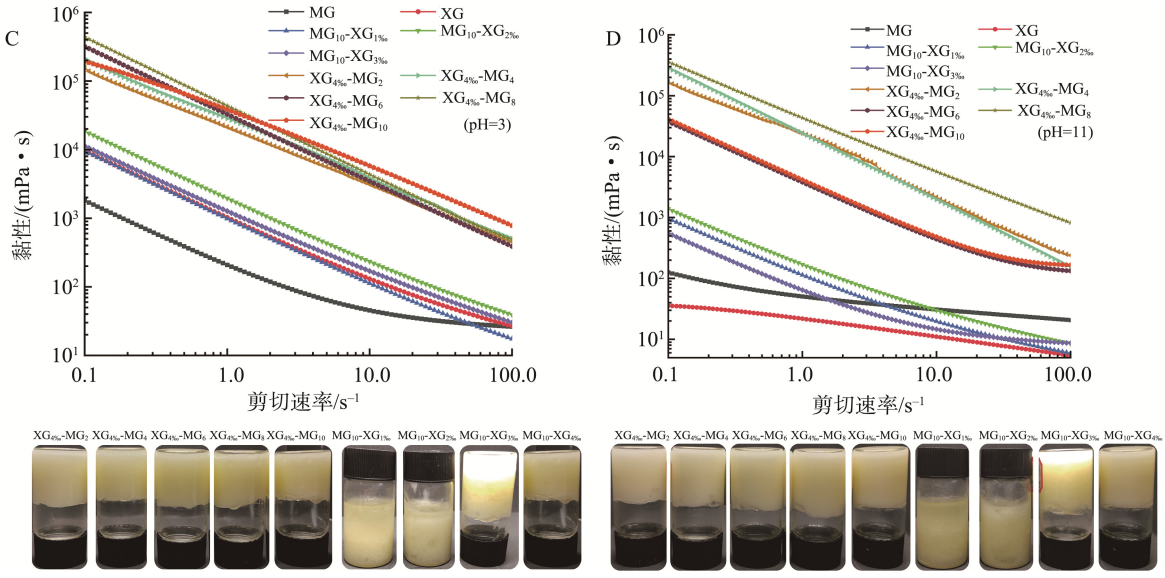


图 4(续) 不同 XG 和 MG 浓度对其热稳定性(A)、冻融稳定性(B)、pH 稳定性(C、D)黏度扫描及外观的影响

Fig.4 Effects of different concentrations of XG and MG on thermal stability (A), freeze-thaw stability (B), pH stability (C, D) viscosity scanning and appearance

组出现部分黏度升高现象，但冷冻过程中冰晶的形成破坏分子结构[29]，分子间相互作用力减小构象发生改变，界面结构不稳定，出现相分离现象(图 4B)。从食品的加工与应用方面看，热处理制备的 HIPPEs 可扩展食品的应用范围。

通过调节体系的 pH 处理纳米颗粒，改变液滴电荷影响其界面行为及稳定性并稳定乳液[30]。pH 变化会导致粒子变性，暴露疏水区域，这些区域倾向于聚集以减少与水环境的相互作用，导致蛋白质聚集。接近 MG 的等电点(4.0)时，排斥力降低，聚集加剧，产生合并的球状结构稳定乳液[30]。pH=3/11 时，乳液外观保持稳定，未出现水油分离现象，从流变分析看，其表观黏度随着浓度的增加而增加，由图 4C~4D 可知，MG 与 XG 受到碱性条件影响，黏性低于酸性条件下数值，XG 浓度不同时，酸性条件黏性值整体高于碱性数值，MG 浓度不同时，碱性条件下蛋白浓度呈现不规则分布，其耐酸性会优于耐碱性。

3 结 论

针对单一的 MG 作为乳化剂制备乳液不稳定，本研究以 XG 对 MG 进行修饰，制备 MG-XG NPs 稳定的 HIPPEs，并深入讨论 XG 浓度及 MG 浓度对 MG-XG NPs 的性质及乳液的稳定性的影响。结果表明，当 XG 浓度高于 1‰ (*m*:*V*)时，MG-XG NPs 可稳定内相为 75%的乳液；MG 浓度和 XG 浓度的增加可提高体系的黏度和结构强度，XG 浓度较低时，粒径较大可能会引起乳液失稳现象，降低了体系的稳定性，提高 XG 浓度生成了尺寸较小且排列紧密的液滴，液滴堆积提高了乳液的凝胶强度和稳定性。MG 浓度的提高增加了液滴聚集性，形成凝聚性界面层。本研究成功使用 XG 对 MG 进行改性形成复合粒子，构建内相为 75%的 HIPPEs。依据流变学特性后续可用于不同食品加工场景，进一步研究其质构性质、感官评价等，为后续食品加工开发高稳定性的 HIPPEs 提供参考。

参考文献

[1] ROBERTS AD, LI X, ZHANG HF. Porous carbon spheres and monoliths: Morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4341–4356.

[2] SOUZA EM, FERREIRA MR, SOARES LA. Pickering emulsions stabilized by zein particles and their complexes and possibilities of use in the food industry: A review [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 131: 107781.

[3] XU YT, LIU TX, TANG CH. Novel Pickering high internal phase emulsion gels stabilized solely by soy *β*-conglycinin [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 21–30.

[4] CHENG YY, CAI XM, ZHANG X, *et al*. Applications in Pickering emulsions of enhancing preservation properties: Current trends and future prospects in active food packaging coatings and films [J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 151: 104643.

[5] MURRAY BS. Pickering emulsions for food and drinks [J]. Current Opinion in Food Science, 2019, 27: 57–63.

[6] FENG YM, LEE Y. Surface modification of zein colloidal particles with sodium caseinate to stabilize oil-in-water pickering emulsion [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56: 292–302.

[7] GUO Y, LUO YW, REN ZY, *et al*. Food-grade Pickering emulsions stabilized by ultrasound-treated foxtail millet prolamin: Characterization and *in vitro* release behavior of curcumin [J]. Foods, 2025, 14(3): 417.

[8] TAN P, CUI H, JIANG C, *et al*. Preparation and optimization of pickering emulsion stabilized by organosilane-modified palygorskite to encapsulate natural colorants for cosmetic application [J]. Applied Clay Science, 2025,

276: 107954.

[9] DAI L, SUN CX, WEI Y, *et al*. Characterization of Pickering emulsion gels stabilized by zein/gum arabic complex colloidal nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 74: 239–248.

[10] SANTOS J, CALERO N, MUÑOZ J, *et al*. Development of food emulsions containing an advanced performance xanthan gum by microfluidization technique [J]. Food Science and Technology International, 2018, 24(5): 373–381.

[11] ZHANG QJ, SHEN XL, ZHANG DM, *et al*. Fabrication and characterization of novel high internal Pickering emulsions stabilized solely by ultrafine pearl powder [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 624: 126797.

[12] YANG TL, BIAN YQ, QU ZH, *et al*. Gastrointestinal pH-sensitive Pickering emulsions stabilized by glycosylated zein conjugates ferulic acid nanoparticles: Improving oral bioaccessibility of coenzyme Q10 [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2025, 249: 114502.

[13] ZHU QM, LU HQ, ZHU JY, *et al*. Development and characterization of Pickering emulsion stabilized by zein/corn fiber gum (CFG) complex colloidal particles [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 91: 204–213.

[14] WU D, LU Y. Characterization of zein/hyaluronic acid complex colloidal nanoparticles stabilized Pickering emulsions as a delivery vehicle of curcumin [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2025, 11: 100977.

[15] WANG C, CUI BH, SUN YH, *et al.* Preparation, stability, antioxidative property and *in vitro* release of cannabidiol (CBD) in zein-whey protein composite nanoparticles [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 162: 113466.

[16] XIONG Y, LI QR, MIAO S, *et al.* Effect of ultrasound on physicochemical properties of emulsion stabilized by fish myofibrillar protein and xanthan gum [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2019, 54: 225–234.

[17] DEV MJ, PANDIT AB, SINGHAL RS. Ultrasound assisted vis-à-vis classical heating for the conjugation of whey protein isolate-gellan gum: Process optimization, structural characterization and physico-functional evaluation [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 72: 102724.

[18] JING HJ, DU XJ, MO L, *et al*. Self-coacervation of carboxymethyl chitosan as a pH-responsive encapsulation and delivery strategy [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 192: 1169–1177.

[19] HU Y, QIU C, JIN ZY, *et al*. Pickering emulsions with enhanced storage stabilities by using hybrid *β*-cyclodextrin/short linear glucan nanoparticles as stabilizers [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115418.

[20] CHEN H, WANG QM, RAO Z, *et al*. The linear/nonlinear rheological behaviors of Pickering emulsion stabilized by Zein and Xanthan gum: Effect of interfacial assembly strategies [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 145: 109116.

[21] AHRANJANI PJ, POLO A, CAGNO RD, *et al*. Comparative evaluation of stability and interfacial characteristics of Pickering emulsions co-stabilized by zein and hydrocolloids: Role of charge profile, emulsifying ability, and rheological properties [J]. Food Research International, 2025, 218: 116948.

[22] ZHAO Q, JIANG LX, LIAN Z, *et al*. High internal phase water-in-oil emulsions stabilized by food-grade starch [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 542–548.

[23] LI SS, JIAO B, FAISAL S, *et al*. 50/50 oil/water emulsion stabilized by pea protein isolate microgel particles/xanthan gum complexes and co-emulsifiers [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108078.

[24] MARTÍN-ALFONSO JE, CUADRI AA, BERTA M, *et al*. Relation between concentration and shear-extensional rheology properties of xanthan and guar gum solutions [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181: 63–70.

[25] 雷森, 梁键, 刘爽, 等. 银耳多糖大豆油 Pickering 乳液的表征及稳定性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 157–164.
LEI M, LIANG J, LIU S, *et al*. Characterization and stability properties of soybean oil Pickering emulsion stabilized by *Tremella fuciformis* polysaccharide [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 157–164.

[26] CAI X, DU XF, ZHU GL, *et al*. Induction effect of NaCl on the formation and stability of emulsions stabilized by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105776.

[27] LU ZQ, ZHOU SY, YE FY, *et al.* A novel cholesterol-free mayonnaise made from Pickering emulsion stabilized by apple pomace particles [J]. Food Chemistry, 2021, 353: 129418.

[28] ZHANG D, YANG YK, LI RX, *et al*. Effects of co-assembly of gliadin and carboxymethyl cellulose on the high internal phase Pickering emulsions: Rheology properties, 3D printing performance and oil-soluble nutrient delivery [J]. Food Hydrocolloids, 2024, 155: 110162.

[29] LI X, ZHANG MH, ZHOU L, *et al*. Construction of whey protein gels prepared by three methods to stabilize high internal phase Pickering emulsions loaded with CoQ10 under different pH [J]. Food Chemistry, 2023, 421: 136192.

[30] WEN JY, JIN HN, WANG L, *et al.* Fabrication and characterization of high internal phase Pickering emulsions based on pH-mediated soy protein-epigallocatechin-3-gallate hydrophobic and hydrophilic nano-stabilizer [J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 179: 114638.

(责任编辑: 安香玉 冯东慧)