刘书宏, 杜思琦, 钱美惠, 等. 环糊精酯/卵磷脂双重乳液构建以及对姜黄素、原花青素共递送的研究 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(13): 78−89. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050163
LIU Shuhong, DU Siqi, QIAN Meihui, et al. Construction of Double Emulsions Stabilized by Cyclodextrin Ester/Lecithin for Co-delivery of Curcumin and Proanthocyanidins[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(13): 78−89. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050163

·研究与探讨·

环糊精酯/卵磷脂双重乳液构建以及对姜黄素、原花青素共递送的研究

刘书宏, 杜思琦, 钱美惠, 杨宏黎, 朱旻鹏*
（沈阳师范大学粮食学院, 辽宁沈阳 110034）

摘　要: 为制备可稳定负载功能性成分的双重乳液，本研究以 *β*-环糊精为原料，辛烯基琥珀酸酐为酯化剂，成功合成了辛烯基琥珀酸环糊精酯（Octenyl Succinic Acid *β*-Cyclodextrin Ester，OS-*β*-CD），并对其结构进行了表征。以 OS-*β*-CD 和卵磷脂（Lecithin，LEC）为乳化剂，构建了 $W_1/O/W_2$ 型双重乳液，考察了乳液的稳定性、流变特性以及乳液对姜黄素、原花青素的共递送效果。傅里叶红外光谱和核磁氢谱分析显示，改性处理后的 *β*-CD 引入了新的官能团，表明 OS-*β*-CD 成功合成。合成的 OS-*β*-CD 颗粒粒径减小，Zeta 电位的绝对值增大。当 OS-*β*-CD 取代度为 0.0076、内水相 W_1 添加量为 0.5%（w/v）、外水相 W_2 添加量为 1%（w/v），LEC 在油相 O 中添加量为 2%（w/v），W_1 与 O 体积比为 3∶7，W_1/O 初乳与外水相 W_2 体积比为 1∶1 时，制备的双重乳液表观黏度和储能模量最高，乳化稳定性最佳。激光共聚焦分析显示双重乳液具有清晰的“两膜三相”隔室结构。在最佳条件下制备的双重乳液在同时负载姜黄素和原花青素后，呈现出良好的热稳定性，在 37 ℃ 下贮藏 5 d 后乳化指数仍高达 90%。该体系实现了姜黄素和原花青素的有效共递送，相较于单一功能成分的乳液，$W_{pac}/O_{cur}/W$ 体系在 37 ℃ 下对原花青素的保留率提升至 56.65%，二者表现出协同稳定效应。同时，共递送双重乳液对 DPPH 自由基和 ABTS 阳离子自由基的清除率分别为 90.02% 和 87.69%，显著高于游离形式的姜黄素和原花青素混合物。体外模拟胃肠释放结果表明，$W_{pac}/O_{cur}/W$ 体系对姜黄素的最终释放率较 $W/O_{cur}/W$ 体系提高了 11.34%，$W_{pac}/O/W$ 体系在模拟胃液中对原花青素的释放率较低，但在模拟肠液中的最终释放率与 $W_{pac}/O_{cur}/W$ 接近。本研究证实了环糊精酯/卵磷脂稳定的双重乳液在功能性成分共载方面的应用潜力，为相关研究提供了理论依据和技术支持。

关键词: 辛烯基琥珀酸环糊精酯, 双重乳液, 姜黄素, 原花青素
中图分类号: TS201.2　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)13−0078−12
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050163
本文网刊:

Construction of Double Emulsions Stabilized by Cyclodextrin Ester/ Lecithin for Co-delivery of Curcumin and Proanthocyanidins

LIU Shuhong, DU Siqi, QIAN Meihui, YANG Hongli, ZHU Minpeng*
（College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China）

Abstract: To fabricate stable double emulsions for co-encapsulating functional compounds, octenyl succinic *β*-cyclodextrin ester (OS-*β*-CD) was synthesized via esterification of *β*-cyclodextrin with octenyl succinic anhydride, and its structure was characterized. $W_1/O/W_2$ double emulsions were prepared using OS-*β*-CD and lecithin (LEC) as emulsifiers. A comprehensive assessment was performed on the stability and rheological characteristics of double emulsions, followed by an investigation of their encapsulation efficiency and release behavior for curcumin and proanthocyanidins. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and ^{1}H NMR spectroscopy confirmed the successful synthesis of OS-*β*-CD, through the introduction of new functional groups. The modified OS-*β*-CD exhibited reduced particle size and increased absolute zeta potential. The W/O/W double emulsions prepared with OS-*β*-CD of the substitution degree 0.0076 at 1% (w/v) in W_2 phase,

收稿日期: 2025−05−19
作者简介: 刘书宏（1996−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 粮油深加工与转化, E-mail: liushuhong1230@163.com。
*** 通信作者:** 朱旻鹏（1977−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 粮油深加工与转化, E-mail: synuzmp@163.com。

0.5%(w/v) OS-β-CD in W_1 phase, 2% (w/v) LEC in oil phase, W_1:O volume ratio of 3∶7, and $W_1/O/W_2$ ratio of 1∶1 exhibited maximum apparent viscosity and storage modulus along with optimal emulsification stability. Confocal laser scanning microscopy analysis revealed that double emulsions had a well-defined two-membrane, three-phase compartmental structure. The double emulsion prepared under optimal conditions exhibited good thermal stability after the co-loading of proanthocyanidins and curcumin. Even after storage for five days at 37 ℃, the emulsification index remained as high as 90%. This system effectively delivered curcumin and proanthocyanidins together. Compared to emulsions loaded with a single component, the $W_{pac}/O_{cur}/W$ emulsion significantly improved the retention rate of proanthocyanidins to 56.65% at 37 ℃, indicating a synergistic stabilization effect between the two components. Meanwhile, the co-delivered double emulsion exhibited DPPH and ABTS radical scavenging rates of 90.02% and 87.69%, respectively, significantly higher than those of mixtures of free curcumin and proanthocyanidins. *In vitro* simulated gastrointestinal release results revealed that the $W_{pac}/O_{cur}/W$ emulsion enhanced curcumin release by 11.34%, compared to the $W/O_{cur}/W$ emulsion. The $W_{pac}/O/W$ emulsion showed a low release rate of proanthocyanidins in simulated gastric fluid, but its final release rate in simulated intestinal fluid was similar to that of the $W_{pac}/O_{cur}/W$ system. This study confirms the potential of cyclodextrin ester/lecithin-stabilized double emulsions for co-delivery of functional compounds, providing both theoretical foundations and technical support for related research.

Key words: octenyl succinic acid cyclodextrin ester; double emulsion; curcumin; proanthocyanidins

姜黄素（Curcumin）是从姜黄根茎中提取的一种脂溶性天然多酚。因其具有良好的抗炎、抗癌和抗菌等多种生物活性受到广泛关注[1−2]，但是较差的水溶性和化学不稳定性在一定程度上影响了其应用。原花青素（Proanthocyanidins）是一种广泛存在于植物中的多酚类化合物，由儿茶素、表儿茶素及没食子酸酯等聚合而成，主要存在于葡萄、蓝莓等深色浆果的果皮和种子中。大量研究表明原花青素具有优异的抗氧化性以及预防心血管疾病、高血脂症和糖尿病等功能[3]。然而，其稳定性较差，在特定 pH、光、热作用下易降解，限制了其在食品及医药领域的应用。因此，开发一种能够有效包埋、保护和递送这些功能性成分的负载体系，成为当前食品科学领域的研究热点之一。

近年来，共包封体系因其能够同时包含两种或多种活性成分，在提升功能性食品营养价值方面备受关注[4−5]。双重乳液（$W_1/O/W_2$ 型）是一种具有“两膜三相”结构的复杂乳液体系，其本质是内部包裹有水滴（W_1）的水包油乳状液（O/W_2）。与单乳液相比，这种特殊结构使其能够在不降低油滴尺寸或相分数的情况下，将亲水性活性成分包裹在双重乳液的内水相中，使双重乳液在消化过程中表现出良好的缓释特性与界面稳定性，能够更好地保护生物活性成分通过上消化道，并促进其靶向释放与吸收[6−8]。此外，独特的嵌套结构可使其同时负载亲水性和疏水性成分，实现协同递送与控释，并更好地保护敏感成分免受光、热、氧等环境因素的影响[9]。这些优势使得双重乳液体系在食品、医药和化妆品等领域具有广阔的应用前景。

已有研究表明，基于淀粉的双重乳液体系能够有效实现原花青素与姜黄素的共负载，并表现出良好的控释性能[10]。然而，双重乳液的稳定性问题一直是制约其应用的主要瓶颈。乳化剂的选择和优化是提高双重乳液稳定性的关键因素之一。卵磷脂是一种天然两亲性物质，广泛存在于动植物中，其结构同时具备亲水头部和亲脂尾部，虽然单独作为乳化剂使用时乳化能力有限，但可以与其他物质相结合起到稳定乳化的作用[11]；同时，卵磷脂本身具有一定的抗氧化性，有利于提高被包埋活性成分的稳定性。目前，双重乳液多采用聚甘油聚蓖麻醇酯（Polyglyceryl-6 Polyricinoleate, PGPR）等合成化合物作为油相乳化剂，存在潜在的安全风险，而 LEC 可替代化学合成乳化剂在双重乳液制备中通过界面协同作用机制提升乳液的稳定性和功能成分的包封率。β-环糊精（β-Cyclodextrin, β-CD）是由 7 个吡喃葡萄糖单元通过 α-1,4 糖苷键连接而形成的大环寡糖，为内部中空的截锥状结构，截锥的内部具有疏水性，外部具有亲水性，具有增溶作用[12]。通过酯化修饰可进一步增强环糊精的两亲性，使其高效锚定于油水界面，形成更致密、稳定的界面层，从而有效抑制乳滴聚结和奥斯特瓦尔德熟化[13]。此外，凭借其疏水空腔，酯化环糊精能够与疏水性活性成分（如姜黄素）发生包合作用，进而提高脂溶性活性成分的溶解性和化学稳定性[14]。目前，利用 LEC 作为油相亲脂乳化剂，酯化环糊精为水相乳化剂构建 W/O/W 型双重乳液的研究未见报道。

本研究以 β-CD 为原料，以辛烯基琥珀酸酐（Octenyl Succinic Anhydride, OSA）为酯化剂，合成辛烯基琥珀酸环糊精酯（Octenyl Succinic Acid β-cyclodextrin Ester, OS-β-CD），其与 LEC 共同作为乳化剂，制备了 $W_1/O/W_2$ 型双重乳液，研究了不同制备条件对乳液稳定性的影响，考察了双重乳液对姜黄素和原花青素的共递送效果、贮藏稳定性、抗氧化性、体外释放特性等，旨在为双重乳液在功能性成分传递中的应用提供理论依据和技术支持。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

β-环糊精、大豆卵磷脂、中链甘油三酯、1,1-二

苯基-2-三硝基苯肼(1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl, DPPH)、2,2'-联氮-双(3-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(2,2'-Azinobis(3-Ethylbenzthiazoline-6-Sulfonic Acid), ABTS)(分析纯)、人工胃液、人工肠液(ChP) 上海源叶生物科技有限公司; 辛烯基琥珀酸酐、硝酸银、姜黄素、过硫酸钾 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚甘油聚蓖麻醇 分析纯, 山东优索华工科技有限公司; 尼罗红、异硫氰酸荧光素-葡聚糖(Fluorescein Isothiocyanate-Dextran, FITC-Dextran) 分析纯, 上海西格玛奥德里奇贸易有限公司; 原花青素 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 玉米油 食品级, 自购。

T25 高速均质机 德国 IKA 公司; ZNCL-S-10D 磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司; S-4800 扫描电子显微镜 日本日立株式会社; Spectrum one 红外光谱分析仪 美国 PE 公司; Zeta sizer Nano-ZS90 激光粒度分析仪 英国马尔文公司; HR20 旋转流变仪 美国 TA 公司; Leica stellaris5 激光共聚焦显微镜 德国徕卡公司; UV-1200S 紫外分光光度计 上海翱艺仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 OS-β-CD 的制备与取代度的测定 OS-β-CD 的制备参照安英杰等[15] 的方法并加以改进。准确称取一定量 β-CD, 与去离子水混合得到环糊精溶液。将 OSA 溶于 3 倍体积无水乙醇。在 1 h 内将 OSA-乙醇溶液缓慢滴加至环糊精溶液中, 调节乳液 pH 在 8.5~9.0 之间, 反应 3.5 h, 控制反应温度(分别为 30、35、40、45、50 ℃)进行酯化反应。反应结束后, 用 0.1 mol/L 的 HCl 将反应体系的 pH 调节至中性。反应产物用 75% 乙醇溶液多次洗涤, 直至用 0.1 mol/L 的 $AgNO_3$ 检测无白色沉淀。将产物于 45 ℃ 烘箱中干燥至恒重, 过 80 目筛, 密封保存于室温备用。OS-β-CD 样品取代度(Degree of Substitution, DS)的测定, 参考 PANAGOPOULOU 等[16] 的方法并稍作修改。将 1.5 g 样品置于烧杯中, 加入 19 mL 无水乙醇与 1 mL 去离子水, 搅拌 30 min 后, 再加入 15 mL 盐酸乙醇溶液(2.5 mol/L)持续搅拌 30 min。样品溶液经离心、洗涤至用 0.1 mol/L $AgNO_3$ 检验无 Cl^-。离心脱水后的样品加 100 mL 去离子水, 沸水浴加热 30 min, 趁热滴加 2 滴酚酞指示剂, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定。以 β-CD 作为空白对照。样品 DS 值计算公式如下:

$$DS = \frac{0.1624 \times \frac{V \times C}{m}}{1 - \left[0.209 \times \frac{V \times C}{m}\right]}$$

式中: V 表示滴定使用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液体积, mL; C 表示 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; m 表示样品的干基质量, g。

在 30、35、40、45、50 ℃ 下制得 OS-β-CD 的 DS 分别为 0.0043、0.0069、0.0076、0.0130 和 0.0080。

1.2.2 OS-β-CD 表征

1.2.2.1 傅里叶红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)的测定 将 β-CD 和 DS 值为 0.0076、0.0130 的 OS-β-CD 样品分别与 KBr 粉末按照 1∶100 的质量比混合、研磨后压片, 置于检测器中。测定参数设置为分辨率 4 cm^{-1}, 波数范围 400~4000 cm^{-1}, 扫描次数 16 次, 采集样品的红外吸收光谱。

1.2.2.2 核磁共振氢谱(Proton Nuclear Magnetic Resonance, ^1H NMR) 将 β-CD 和 DS 值为 0.0076 的 OS-β-CD 分别溶于氘代二甲基亚砜(Dimethyl Sulfoxide-d_6, DMSO-d_6)中, 使用光谱仪在 400 MHz 下记录样品的^1H NMR 谱图[17]。

1.2.2.3 粒径及 Zeta 电位的测定 将样品颗粒配制成 1%(w/v)的溶液。通过激光粒度分析仪测定 OS-β-CD 颗粒的粒径大小, 分散介质为水, 参数设置: 颗粒折射率 1.540; 分散剂折射率 1.330[18]。使用 Zeta 电位分析仪测量溶液的 Zeta 电位。在分析之前, 将样品用去离子水稀释 100 倍, 在 25 ℃ 下重复测定三次。

1.2.3 初级乳液(W_1/O)的制备及稳定性测定 将亲脂乳化剂 LEC 溶解于玉米油中, 制备油相 O; 将 0.5%(w/v)、DS 为 0.0076 的 OS-β-CD 分散于去离子水中, 制备内水相 W_1。之后将水相、油相混合, 在 13500 r/min 下均质 3 min, 得到 W_1/O 乳液。将乳液转移至 10 mL 刻度试管中, 在常温(25±1 ℃)条件下储存, 记录乳化指数(Emulsification Index, EI)。其计算公式如下:

$$EI(\%) = \frac{\text{乳化层高度}}{\text{乳液总高度}} \times 100$$

1.2.4 不同因素对初级乳液稳定性的影响 固定内水相(W_1)制备条件为 0.5%(w/v)、DS 为 0.0076 的 OS-β-CD 分散于去离子水中, 油相体积分数为 70%, 分别将 2%(w/v)的 PGPR 与 LEC 溶于玉米油中制备油相, 考察两种亲脂性乳化剂对乳液稳定性的影响; 内水相不变, 油相体积分数为 70%, 将 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%(w/v)的 LEC 分别溶于玉米油, 考察 LEC 添加量对乳液稳定性的影响; 内水相不变, 油相 O 为含 2.0%(w/v)LEC 的玉米油, 设置油相体积分数分别为 30%、40%、50%、60%、70%, 考察不同油相体积分数对乳液稳定性的影响。

1.2.5 双重乳液(W_1/O/W_2)的制备 采用两步乳化法制备双重乳液。将 0.5%(w/v)的 OS-β-CD(DS=0.0076)溶于去离子水为内水相(W_1), 2%(w/v)的 LEC 溶于玉米油为油相(O), 水油相体积比为 3∶7, 按 1.2.3 的方法制得初级乳液(W_1/O)。将 OS-β-CD 溶于去离子水为外水相(W_2), 将初级乳液缓慢加入外水相中, 8500 r/min 均质 2 min, 制得双重乳液(W_1/O/W_2)。将乳液倒入 10 mL 刻度试管中, 记录乳化指数(EI)。

1.2.6　不同因素对双重乳液稳定性的影响　将取代度为 0.0043、0.0069、0.0076、0.0080 的 OS-β-CD 按 0.5%(w/v)的比例分散于去离子水中制成外水相 W_2，按 1.2.3 方法制备初乳液，将 W_2 与初乳液以 1:1 的体积比混合、均质制得双重乳液，研究 W_2 中 OS-β-CD 取代度对双重乳液稳定性的影响；取 DS 为 0.0076 的 OS-β-CD 按 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3%、4%(w/v)的比例加入去离子水中制成外水相，按 1.2.3 方法制备初乳液，将 W_2 与初级乳液以 1:1 的体积比混合、均质制得双重乳液，研究 W_2 中 OS-β-CD 添加量对双重乳液稳定性的影响；取 DS 为 0.0076 的 OS-β-CD 按 1%(w/v)的比例加入去离子水中制成外水相，按 1.2.3 方法制备初乳液，将初乳液与外水相 W_2 以 2:1、3:2、1:1、2:3、1:2 的体积比混合、均质制得双重乳液，研究两者体积比对双重乳液稳定性的影响。

1.2.7　双重乳液的性质表征

1.2.7.1　流变学特性测定　使用旋转流变仪测定双重乳液的流变学特性。所有的分析都在 25±0.1 ℃下进行，选择直径为 25 mm 的平行铝板，测量间隔为 1 mm。在 0.1~100 s^{-1} 范围内测量样品的黏度变化，在角频率范围为 0.01~10 Hz 下进行频率扫描，记录并分析储能模量(G')和损耗模量(G")随角频率变化的曲线。

1.2.7.2　激光共聚焦分析(Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM)　按 1.2.5 所述方法制备双重乳液，其中外水相 OS-β-CD 添加量为 1%(w/v)，DS=0.0076，初乳液与外水相体积比为 1:1，水和油相分别由 FITC-Dextran、尼罗红染色，染色剂浓度均为 0.005%(w/v)。使用 CLSM 对乳液进行观察，尼罗红、FITC-Dextran 的激发波长分别为 561 nm、488 nm。

1.2.8　负载姜黄素/原花青素双重乳液的制备

1.2.8.1　姜黄素双重乳液($W_1/O_{cur}/W_2$)的制备　按 1.2.5 所述方法制备双重乳液，其中油相负载姜黄素(1 mg/mL)，外水相乳化剂为 1%(w/v)OS-β-CD(DS=0.0076)，W_1/O_{cur} 与 W_2 的体积比为 3:7。

1.2.8.2　原花青素双重乳液($W_{pac}/O/W_2$)的制备　同 1.2.8.1，其中内水相负载原花青素(4 mg/mL)。

1.2.8.3　原花青素-姜黄素双重乳液($W_{pac}/O_{cur}/W_2$)的制备　同 1.2.8.1，其中油相负载姜黄素(1 mg/mL)，内水相负载原花青素(4 mg/mL)。

1.2.9　功能成分保留率的测定　参照文献 [19] 的方法，并稍作修改。姜黄素保留率：取 200 μL 负载姜黄素乳液，加入 1 mL 无水乙醇，涡旋振荡 3 min 破乳，离心(9500 r/min, 15 min)去除乳化剂颗粒。取 500 μL 上清液用无水乙醇定容至 10 mL，于 425 nm 下测定吸光度，根据标准曲线(y=1.79159x+0.0854，R^2=0.99735)计算此时的姜黄素浓度。

原花青素保留率：分别取 200 μL $W_{pac}/O/W_2$、$W_{pac}/O_{cur}/W_2$ 两种乳液，加入 1 mL 盐酸乙醇溶液，涡旋振荡 3 min 破乳，离心(9500 r/min, 15 min)去除乳化剂颗粒。取 1000 μL 上清液用盐酸乙醇定容至 10 mL，于 280 nm 下测定吸光度，根据标准曲线(y=0.2289x+0.00208，R^2=0.099806)计算此时的原花青素浓度。按如下公式计算保留率(A)：

$$A(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

式中：A 表示保留率，%；C_0 表示初始乳液中功能成分的质量浓度，mg/mL；C_1 表示第 t d 乳液中功能成分的质量浓度，mg/mL

1.2.10　乳液贮藏稳定性测定　将双重乳液分别于 4、20、37 ℃下恒温储存 5 d，分别按照 1.2.9 和 1.2.3 的方法每日测定姜黄素、原花青素的保留率及乳液的乳化指数。

1.2.11　乳液抗氧化性测定　参考 Garba 等[20] 的方法并稍作修改，测定样品的 DPPH 自由基清除能力。将 200 μL 待测乳液、200 μL 含有相同量的姜黄素溶液和原花青素溶液分别与 900 μL DPPH-乙醇工作液(0.1 mmol/L)充分混合，于室温下避光反应 30 min 后，测定其在 517 nm 波长处的吸光度。通过下式计算样品的 DPPH 自由基清除率：

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_2 - A_1}{A_0}\right) \times 100$$

式中：A_0 为 DPPH 自由基乙醇溶液的吸光度；A_1 为待测样品溶液与无水乙醇混合溶液的吸光度；A_2 为待测样品溶液与 DPPH 自由基乙醇混合溶液的吸光度。

参考贾蕾等[21] 的方法，测定样品的 ABTS 阳离子自由基清除能力。ABTS(7 mmol/L)和 $K_2S_2O_8$(2.45 mmol/L)溶液以 1:1 混合，在黑暗中反应 16 h 得到 ABTS 阳离子自由基工作液。然后用 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲液稀释，使其在 734 nm 处的吸光度为 0.70±0.02。将 50 μL 待测乳液、50 μL 含有相同量的姜黄素溶液和原花青素溶液分别与上述 ABTS 阳离子自由基工作液充分混合，于室温下避光反应 6 min 后，测定其在 734 nm 波长处的吸光度。通过下式计算样品的 ABTS 阳离子自由基清除率：

$$\text{ABTS阳离子自由基清除率}(\%) = \frac{A_s - A_c}{A_s} \times 100$$

式中：A_c 为待测样品溶液与 ABTS 阳离子自由基稀释液混合后的吸光度；A_s 为 ABTS 阳离子自由基稀释液的吸光度。

1.2.12　姜黄素/原花青素在模拟消化过程中的释放

参考 Zhang 等[22] 的方法并做修改，以功能成分的保留率为指标表征双重乳液的性能。释放实验在分子量为 3500 Da 的透析袋中进行，并将该透析袋置于盛有 1 L 去离子水的大烧杯中。在模拟胃液消化

阶段，将双重乳液与人工胃液各取 5 mL 按照 1∶1 (v/v)混合，置于透析袋中，调节 pH 至 2.0，于 37 ℃、100 r/min 条件下振荡孵育 2 h。随后将混合物 pH 调至 7.0 使胃蛋白酶失活，加入等体积的人工肠液，在相同条件下继续消化 2 h 以模拟肠环境。在整个过程中，分别于胃肠消化的 0、10、30、60、90、120 min 时间点取样，测定姜黄素/原花青素的释放率，计算公式如下：

$$释放率(\%)=\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\times 100$$

式中：V 为不同时间段双重乳液中姜黄素/原花青素的含量；V_0 为 0 min 时双重乳液中姜黄素/原花青素的含量。

1.3 数据处理

所有实验设置平行组并重复测定 3 次，采用 SPSS25.0 对实验数据进行单因素方差分析(ANOVA)及 Duncan's 多重比较分析，其中 $P<0.05$ 代表显著性差异，数据以“平均值±标准偏差”表示，采用 Origin2021 软件绘制图表。

2 结果与分析

2.1 辛烯基琥珀酸环糊精酯的性能表征

2.1.1 傅里叶红外光谱分析 FTIR 光谱图中的吸收峰变化对应于样品中存在的分子键的弯曲和拉伸能的变化[23]。不同取代度的 OS-β-CD 与 β-CD 的傅里叶红外光谱图如图 1 所示。β-CD 的特征峰在 3390 cm^{-1} 处呈现为宽峰，这与 O-H 伸缩振动有关。此外，β-CD 在 2927、1658、1157 cm^{-1} 处的峰，分别代表饱和烷烃-CH_3 伸缩振动、O-H 弯曲振动和 C-O-C 的伸缩振动[24]。与 β-CD 相比，OS-β-CD 在 1727、1542 cm^{-1} 均有新的微弱的特征峰，1542 cm^{-1} 处为羧酸基团的非对称伸缩振动[25]，1727 cm^{-1} 产生的新的特征峰归因于酯基 C=O 的振动[26]，经改性处理后 β-CD 引入了新的官能团，表明 β-CD 与 OSA 发生了酯化反应[27]，OS-β-CD 的分子结构发生变化，且新出现的峰强度随环糊精酯取代度的增大而增强。

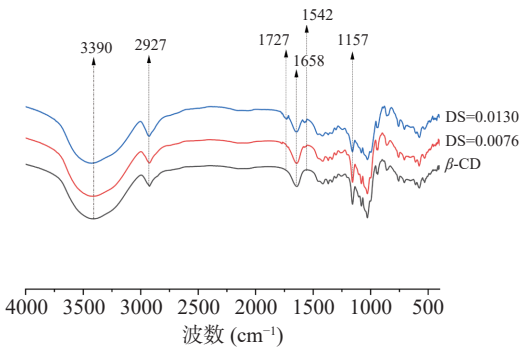


图 1 β-CD 与酯化环糊精的傅里叶红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of β-CD and OS-β-CD

2.1.2 核磁共振氢谱分析 ^{1}H NMR 可用于检测有机化合物分子中氢原子核与周围化学环境的相互作用。β-CD 和 OS-β-CD(DS=0.0076)的^{1}H NMR 谱图如图 2 所示。2.50、3.32 ppm 处的化学位移与溶剂 DMSO-d_6 和水的质子峰有关，4.83、3.64 和 3.59 ppm 处的化学位移均与 β-CD 中的-H 有关[28]。与 β-CD 相比，OS-β-CD 在 1.0 ppm附近出现了新的特征峰，推测其可能与 OSA 中 3 个甲基有关[29−30]。结合 2.1.1 傅里叶红外光谱图中在 1727 cm^{-1} 出现的新特征峰，可以证明环糊精酯的形成。

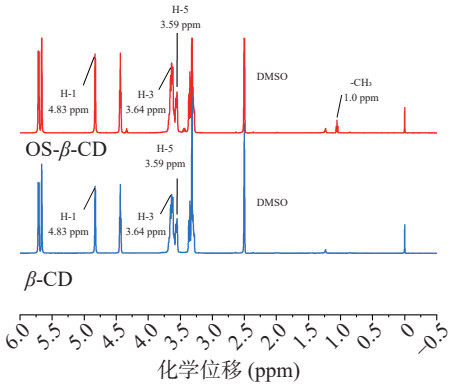


图 2 β-CD 及 OS-β-CD 的^{1}H NMR 谱图

Fig.2 ^{1}H NMR spectra of β-CD and OS-β-CD

2.1.3 粒径和 Zeta 电位分析 $D_{4,3}$ 为体积平均粒径、D_{50} 为中值粒径，β-CD 与不同取代度的 OS-β-CD 的粒径及 Zeta 电位如表 1 所示。β-CD 的粒径最大，$D_{4,3}$、D_{50} 分别为 1650±92.91、847.60±201.28 nm。而 OSA 改性使 β-CD 分子引入了疏水链和亲水基团，增强了其两亲性，使其更易在水相中分散形成更小颗粒[31]，从而使 OS-β-CD 表现出粒径变小。OS-β-CD 的粒径随取代度的不断增加而增大，这可能是由于 β-CD 与 OSA 反应引入更多长链疏水基团[32]，同时疏水基团的加入加剧了颗粒间的静电斥力，因而导致粒径增加。Zeta 电位与粒子表面电荷密度有关，β-CD 的 Zeta 电位为−11.73±1.75 mV，而 OS-β-CD 的 Zeta 电位绝对值明显增大，并且 OS-β-CD 的 Zeta 电位绝对值随着取代度的提高呈现增大趋势，这可能是由于 OSA 与 β-CD 反应引入更多羧基，增加了颗粒表面的电荷密度，从而增强静电排斥力，使颗粒更稳定[33]。

表 1 β-CD、不同取代度 OS-β-CD 颗粒粒径与 Zeta 电位

Table 1 Particle size and Zeta potential of β-CD and OS-β-CD with different DS

样品	$D_{4,3}$(nm)	D_{50}(nm)	Zeta(mV)
β-CD	1650.00±92.91^a	847.60±201.28^a	−11.73±1.75^a
DS=0.0043	703.68±23.21^d	518.43±36.95^c	−22.30±1.60^b
DS=0.0069	839.33±29.23^c	577.43±27.92^{bc}	−22.63±0.75^b
DS=0.0076	1049.33±29.24^b	612.93±26.61^b	−24.50±2.72^c

注：同列不同字母代表差异显著($P<0.05$)。

2.2 不同因素对初级乳液（W_1/O）稳定性的影响

2.2.1 不同亲脂乳化剂对初级乳液稳定性的影响 由 2% 的 PGPR 或 LEC 作为亲脂乳化剂，0.5% 的

OS-β-CD 作为亲水乳化剂制备的初级乳液 15 d 内的乳化稳定性如图 3 所示。LEC 形成的初级乳液，乳化指数较高，尽管随着时间的延长乳化指数逐渐减小，但在 15 d 时乳化指数仍较高（89%）；而 PGPR 形成的乳液从第 4 d 起乳化指数即小于 LEC 形成的乳液，在 15 d 时，乳化指数为 75%，这表明 LEC 形成的初级乳液稳定性优于 PGPR（P<0.05）。尽管 PGPR 在双重乳液的制备中应用广泛，具有良好的热稳定性等优点，但因潜在的安全风险，在食品工业中的应用受到限制[34]。而卵磷脂作为天然乳化剂具备 FDA/EFSA 认证的安全性，其胆碱组分可协同调节脂代谢与神经功能[35−36]，且具抗氧化性。综合乳液稳定性和安全性，最终选用 LEC 制备的初级乳液进行后续研究。

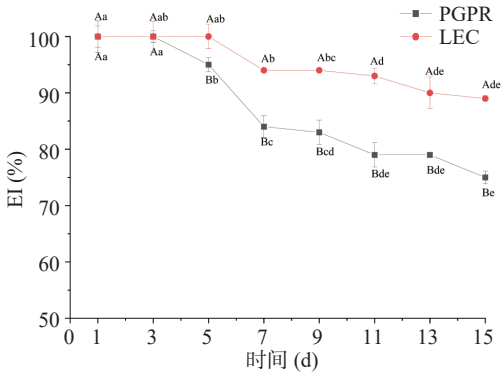


图 3　亲脂乳化剂对初级乳液稳定性的影响

Fig.3　Effect of lipophilic emulsifiers on stability of primary emulsions

注：图中不同小写字母表示组内差异显著（P<0.05），不同大写字母表示在同一时间组间差异显著（P<0.05），图 4~图 8、图 11~图 12、图 14 同。

2.2.2　LEC 添加量对初级乳液稳定性的影响　由图 4 可知，放置 24 h 后，除 LEC 添加量为 0.5% 的乳液，其他初级乳液的乳化稳定性仍保持较好水平，且随着 LEC 添加量的增加，乳液的稳定性不断提高。由第 15 d 时初级乳液表观图可知，0.5% 的卵磷脂形成的 W_1/O 乳液油相、水相明显析出，添加量为

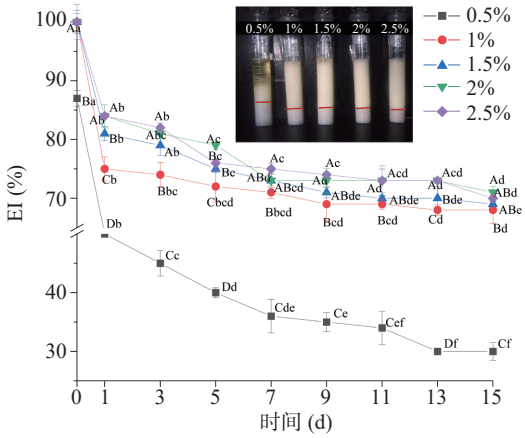


图 4　油相中 LEC 添加量对初级乳液乳化稳定性的影响

Fig.4　Effect of LEC concentration in oil phase on emulsion stability of primary emulsions

1%、1.5% 的乳液表层也有轻微油相析出，这可能是由于卵磷脂添加量太少，不足以完全覆盖在油水界面，导致油相析出。而卵磷脂添加量为 2%、2.5% 的乳液在 15 d 时仍能保持较好的乳化状态（EI>70%）。这表明随着 LEC 添加量的增加，乳液的稳定性不断提高。这一现象与汤琪[37] 在以卵磷脂修饰高岭石作为乳化剂制备 Pickering 乳液时发现随着改性剂含量升高，乳化效果提升的结果相一致。所以，最终选用 2%LEC 制备的初级乳液进行后续研究。

2.2.3　油相体积分数对初级乳液稳定性的影响　由图 5 可知，油相体积分数为 30%、40% 时，乳液稳定性较差，放置 15 d 后乳液明显分层，有较多水相析出，这可能是由于较多的水相无法完全被油相包裹，导致水油分离。油相体积分数大于 40% 时，均可形成稳定性较好的乳液，随着油相体积分数的增大，乳液的稳定性提高。当油相体积分数为 70% 时，贮藏 15 d 后乳液的稳定性最好（P<0.05），乳化指数约为 97%，未出现明显分层现象。这可能是随着油相体积分数的增加，更多的水相被油滴分散开，因此水相析出的概率减少，这与周文博等[38] 在制备 Pickering 乳液研究中的发现类似。所以，选用 70% 油相体积分数制备的初级乳液进行后续研究。

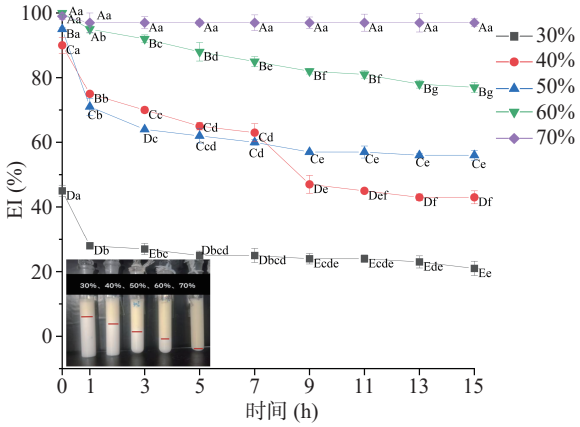


图 5　油相体积分数对初级乳液乳化稳定性的影响

Fig.5　Effect of oil phase volume fraction on emulsion stability of primary emulsions

2.3　不同因素对双重乳液（$W_1/O/W_2$）稳定性的影响

2.3.1　外水相中 OS-β-CD 取代度对乳液稳定性的影响　不同取代度的 OS-β-CD 做外水相乳化剂时的双重乳液乳化指数变化趋势如图 6 所示。由图 6 可知，随着 OS-β-CD 取代度的提高，其稳定的乳液稳定性越好，随着时间延长，这种差异愈发明显。这可能归因于随着取代度的增大，接枝到环糊精分子上的疏水性基团增多，使其整体疏水特性提升，能够在油水界面形成更紧密的分子排列，从而增强乳液的稳定性，这与杨怡霜等[39] 通过分子动力学模拟揭示的环糊精衍生物界面稳定机制相吻合。由第 7 d 时乳液的表观图可知，随 OS-β-CD 取代度的增大，双重乳液分层现象逐渐减弱，DS 为 0.0076 和 0.0080 的乳液

稳定性最强(P>0.05)。考虑到 DS 为 0.0076 的 OS-β-CD 所需制备温度较低,所以选择其作为外水相乳化剂构建双重乳液进行后续研究。

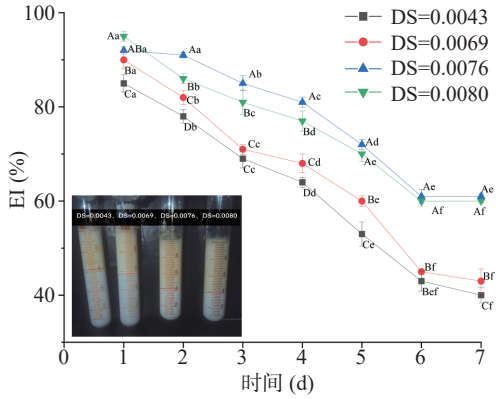


图 6 W_2 中 OS-β-CD 取代度对双重乳液乳化稳定性的影响

Fig.6 Effect of OS-β-CD DS in W_2 on the emulsion stability of double emulsions

2.3.2 外水相中 OS-β-CD 添加量对乳液稳定性的影响 由图 7 可知,除添加量为 0.5% 的乳液,其他乳液均表现出较好的乳化稳定性,这可能是少量的 OS-β-CD(0.5%)无法完全包裹油滴,引起聚并等不稳定现象的发生,导致乳液稳定性较差。其中 OS-β-CD 添加量为 1%、1.5% 的乳液在 7 d 时稳定性最好(P>0.05),乳液几乎未出现分层,EI 值大于 97%,此时由于 OS-β-CD 添加量增大,充足的颗粒数目可以较好地覆盖油水界面,形成韧性很强的膜,使油滴分散,从而使双重乳液表现出良好的乳化稳定性。李春等[40] 曾在外水相中添加大分子稳定多重乳液的研究中报道了类似现象。随着 OS-β-CD 添加量进一步增大,乳液出现水相析出现象,这可能归因于多余的 OS-β-CD 颗粒聚集沉淀,打破水油界面,从而导致双重乳液体系的不稳定[41]。综合考虑乳液稳定性与经济性,确定外水相中的 OS-β-CD 添加量为 1%。

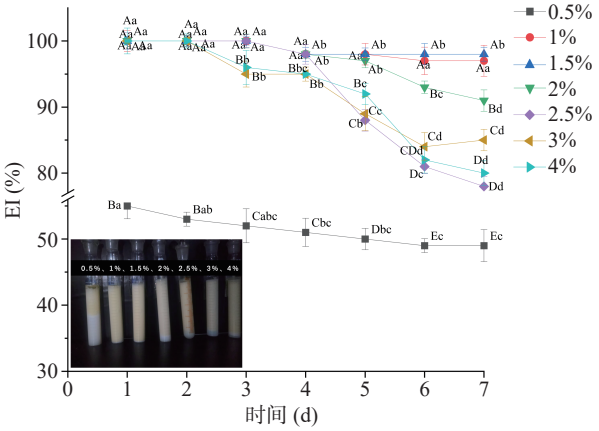


图 7 W_2 中 OS-β-CD 添加量对双重乳液乳化稳定性的影响

Fig.7 Effect of OS-β-CD concentration in W_2 on emulsion stability of double emulsions

2.3.3 初乳液与外水相体积比对乳液稳定性的影响 如图 8 可知,乳液稳定性随着外水相 W_2 体积比的升高先提高后降低。初乳液与外水相体积比为 2∶3、1∶1 和 1∶2 时,乳液在常温放置 7 d 后稳定性仍较好。初乳液与外水相体积比为 1∶1 和 2∶3 时,乳液表现出优异的稳定性(P>0.05);尤其是初乳液与外水相体积比为 1∶1 时,乳化指数保持在 96%,结合表观图得知此时乳液稳定性最佳。当初乳液与外水相体积比超过 1∶1 时,乳液 EI 值再次下降且表观出现分层,推测是由于 W_2 比例过高导致 OS-β-CD 与初级乳液中乳化剂竞争吸附于油相界面,破坏了双重乳液的界面完整性,从而导致一定程度上的破乳[42],Jo 等[43] 在研究中也观察到高外水相体积分数条件下双重乳液分层现象。

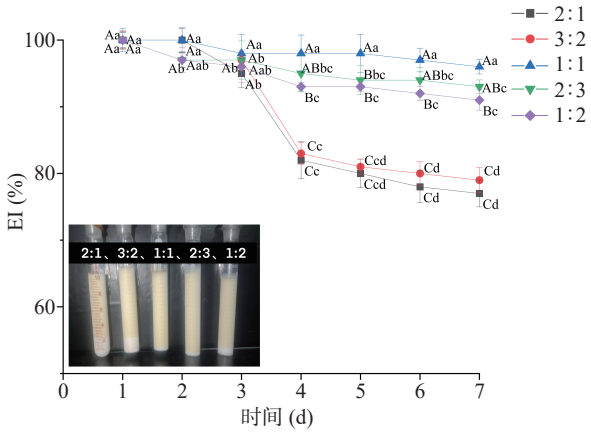


图 8 初乳液与外水相体积比对双重乳液乳化稳定性的影响

Fig.8 Effect of the volume ratio of primary emulsion to outer aqueous phase on emulsion stability of double emulsions

2.3.4 外水相中 OS-β-CD 取代度对乳液流变性的影响 流变特性可以反映乳液系统的稳定性[44]。不同乳液的黏度随剪切速率的变化如图 9A 所示,随着剪切频率的增加,所有乳液的表观黏度呈现下降趋势,这是由于在高速率的剪切下,乳液在剪切方向上的聚集结构被破坏,进而导致剪切变稀的现象,表明乳液为非牛顿流体中的假塑性流体[45]。其中 DS 为 0.0076 的乳液在不同剪切频率下表观黏度均最高,尤其在低频区域表现出高黏度,表明其内部结构较为紧密,可以阻碍乳液液滴和多余乳化剂分子的流动,能够更好地抵抗外界扰动并降低液滴聚结,具有较好的稳定性。不同乳液的模量随频率的变化如图 9B 所示,W_2 中 OS-β-CD 取代度对 W_1/O/W_2 乳液的流变性能影响较大。储能模量 G'表示乳液在受到外力作用下所存储的弹性能量,而损耗模量 G"表示由于黏性耗散而造成的能量损失[46]。DS 为 0.0043 的乳液在低频区域表现出 G">G',此时乳液以粘性行为为主,结构稳定性较差。随着频率增大 G'逐渐升高,表明乳液由粘性流体行为向弹性凝胶行为转变。而 DS 为 0.0076 的乳液在整个频率范围内始终表现出 G'>G",说明其形成了更为稳定的类凝胶三维网络结

构[47]。当 DS 值为 0.0130 时，乳液 G′值小于 DS 值为 0.0076 的样品，说明过高的取代度可能反而阻碍了弹性网络形成，乳液稳定性减弱。这一结果与图 A 表观黏度所反映的稳定性趋势一致，即 DS 为 0.0076 的双重乳液乳化稳定性最佳，这与 2.3.1 得到的结论一致。

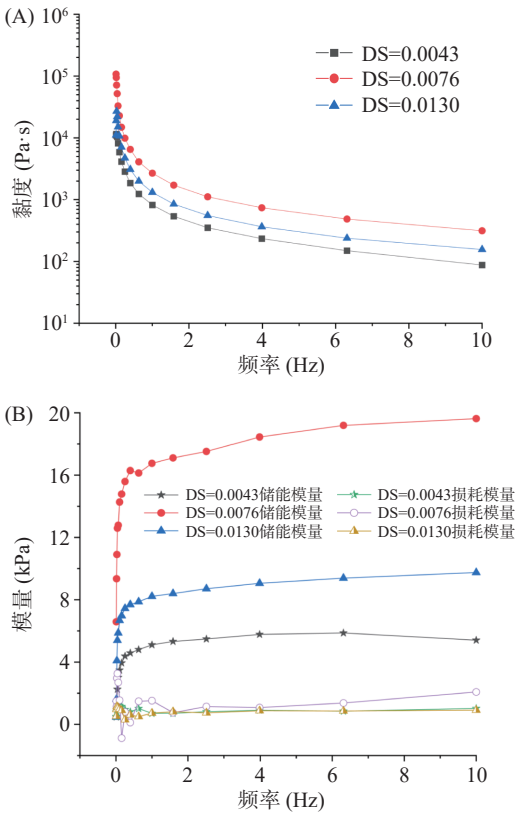


图 9　W_2 中 OS-β-CD 取代度对双重乳液的表观黏度(A)和储能模量、损耗模量(B)的影响

Fig.9　Effect of OS-β-CD DS in W_2 on the apparent viscosity (A), storage modulus and loss modulus (B) of double emulsions

2.3.5　双重乳液的激光共聚焦分析　CLSM 可以用于表征乳液的类型并观察乳液系统中液滴的分布状态[47]。基于前文优化得到的实验结果，选取稳定性最佳的双重乳液，利用 CLSM 观察其微观结构。图 10A 为乳液水相经 FITC-Dextran 染色后在 488 nm 激发波长下的成像图，可见绿色的 W_2 相中包含有未染色黑色液滴(油相)。图 10B 为乳液油相经尼罗红染色后在 561 nm 激发波长下的成像图，可见清晰的红色球形油滴，油滴中的黑色部分为内水相 W_1。图 10C 为乳液在 488 nm 和 561 nm 同时激发下的堆叠状态图，显示红色的油相液滴内部存在明显的绿色隔室，为 W_1 相，证实了乳液类型为 $W_1/O/W_2$ 型，结构上呈现“两膜三相”的特点，单个油滴中水相隔室数目大于 10，属于 Type A 型双重乳液[48]。

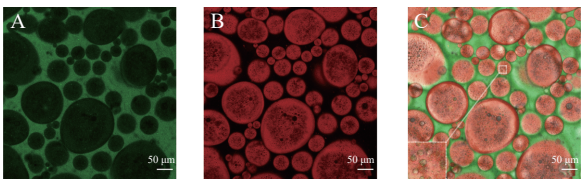


图 10　双重乳液的激光共聚焦图像

Fig.10　Laser confocal microscopic images of double emulsion

2.4　负载姜黄素/原花青素的 $W_1/O/W_2$ 乳液特性

2.4.1　乳液的贮藏稳定性　乳化指数(EI)能够反映乳液贮藏过程中乳化层的变化趋势，从而提供乳液贮藏稳定性的信息[49]。$W/O_{cur}/W$、$W_{pac}/O_{cur}/W$、$W_{pac}/O/W$ 三种乳液在不同储藏条件下的乳化稳定性如图 11 所示。由图 11 可知，$W/O_{cur}/W$、$W_{pac}/O_{cur}/W$ 两种乳液在 4、20、37 ℃ 条件下储藏 5 d 后，均能维持较高的乳化指数，乳液无明显分层现象；在 37 ℃ 条件下，$W/O_{cur}/W$、$W_{pac}/O_{cur}/W$ 乳液的乳化指数分别为 88% 和 90%，呈现出较好的热稳定性。但在贮藏 5 d 后，不同温度下的 $W_{pac}/O/W$ 乳液均出现水油

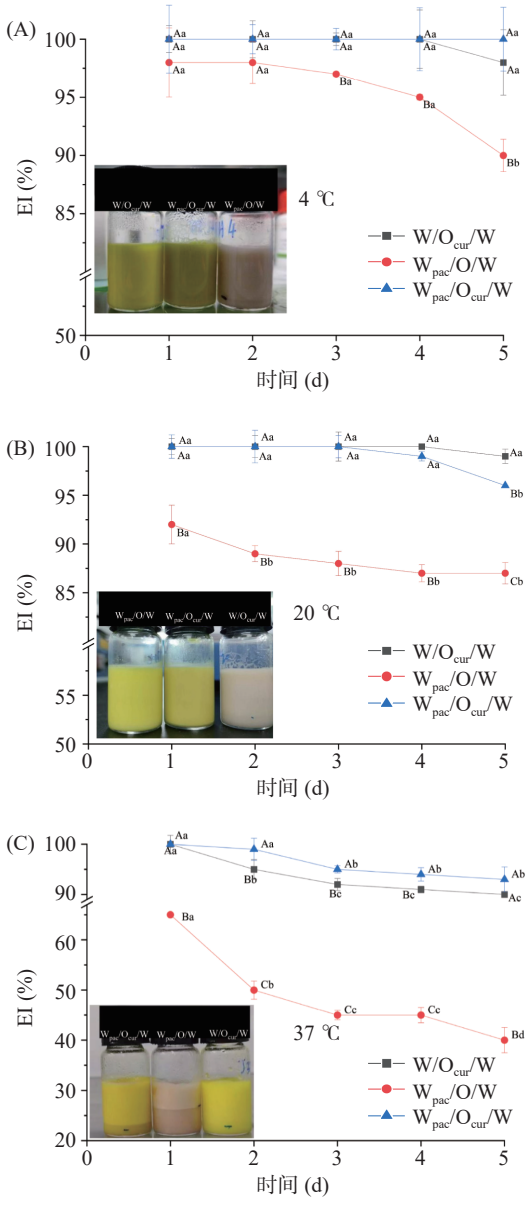


图 11　在不同时间和温度下双重乳液的乳化指数

Fig.11　EI of double emulsions at different temperatures and times

注：A：4 ℃，B：20 ℃，C：37 ℃。

分离现象，在 37 ℃ 时分层最为明显。这可能是因为原花青素在温度较高时亲水性增强，取代了部分乳化剂占据油水界面；此外，在较高温度下，界面颗粒也会聚集[50]，在一定程度上破坏了乳液的稳定性。

由图 12 可知，随着贮藏时间的延长，双重乳液中姜黄素和原花青素的保留率均有所降低。但不同温度下贮藏 5 d 后，W/O_{cur}/W、W_{pac}/O_{cur}/W 两种乳液中的姜黄素均具有较高的保留率(>60%)，尤其是在 4 ℃ 条件下，5 d 后姜黄素保留率分别保持在 81.68%、77.90%(图 12A、图 12C)，这可能是因为低温既抑制了乳滴间的相互碰撞[51]，也降低了姜黄素的降解速度。而 W_{pac}/O/W 乳液在贮藏过程中原花青素保留率下降较快，在 37 ℃ 条件下 5 d 后保留率降低了 50.7%(图 12B)。这可能因为随温度升高，乳滴热运动加剧，使得乳滴之间碰撞的可能性增加，乳液体系的三维网络结构解体直至乳液体系失稳[52]，同时温度升高可加快原花青素在内外水相间的交换，加速了其降解[53]。而在相同条件下，W_{pac}/O_{cur}/W 乳液对原花青素的保留率明显提高，在 37 ℃ 下 5 d 后为 56.65%(图 12D)，说明与姜黄素同时负载可以有效提高对原花青素保留率，这可能是由于双重乳液中原花青素被负载在最内层水相，油相的姜黄素具有抗氧化性，减少原花青素的氧化降解；尤其在 1~3 d，W_{pac}/O_{cur}/W 乳液能在有效包埋姜黄素的同时，提高对原花青素的包埋效果。这与先前的研究报道一致[54]，体现出双乳液体系共递送功能因子的优势。

2.4.2 乳液的抗氧化性 姜黄素和原花青素两种功能性成分已被证实具有较高的抗氧化活性。比较共包封姜黄素和原花青素的双重乳液和两种功能性成分对 DPPH 自由基和 ABTS 阳离子自由基清除能力，用以评估其抗氧化活性(图 13)。由图 13A 可知，在相同浓度条件下，游离原花青素和游离姜黄素对 DPPH 自由基清除率分别为 78.38% 和 5.53%，使用双重乳液对两种功能性成分进行包封后，DPPH 自由基清除率达到 90.02%。由图 13B 可知，游离原花青素和游离姜黄素对 ABTS 阳离子自由基清除率分别为 71.5% 和 9.69%，使用双重乳液进行包封后，ABTS 阳离子自由基清除率达到 87.69%。W_{pac}/O_{cur}/W 乳液中两种功能成分的联合抗氧化效率显著高于其单独作用的总和，表明姜黄素与原花青素在共包封体系中产生了协同抗氧化效应。通过双重乳液体系对姜黄素与原花青素进行共包封，不仅有效维持了二者的生物活性，还能显著增强其抗氧化性能。在先前有研究也发现，微乳液中富含原花青素的葡萄籽油和姜黄素能够产生协同的抗氧化效应[55]，这与本研究得到的结果一致。

2.4.3 乳液中姜黄素/原花青素的体外模拟释放 W/O_{cur}/W、W_{pac}/O_{cur}/W、W_{pac}/O/W 三种乳液在体外模拟胃肠道消化过程中姜黄素和原花青素的释放率如图 14 所示。由图 14A 可知，在模拟胃液消化前期不同乳液对姜黄素的释放率区别不大，在 60 min 后呈现出显著性差异，至 120 min 时，W/O_{cur}/W、W_{pac}/O_{cur}/

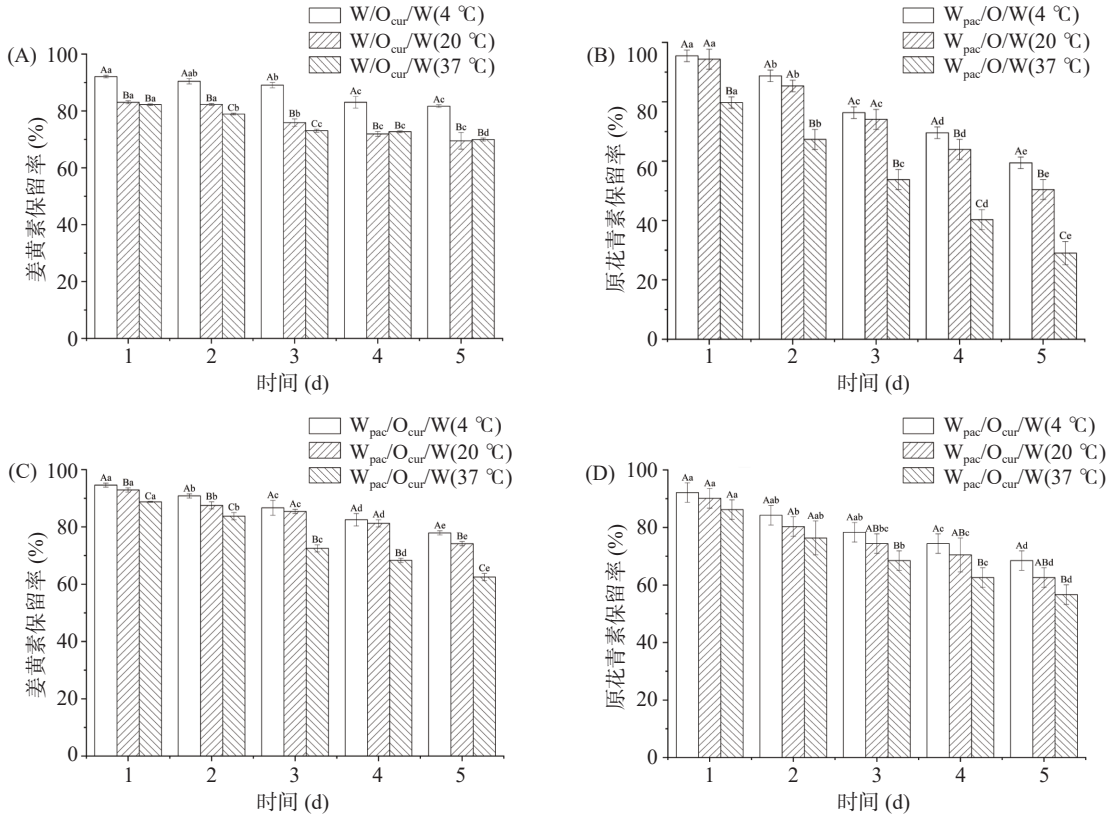


图 12 不同贮藏条件下姜黄素/原花青素的保留率

Fig.12 Retention rates of curcumin and proanthocyanidins under different storage conditions

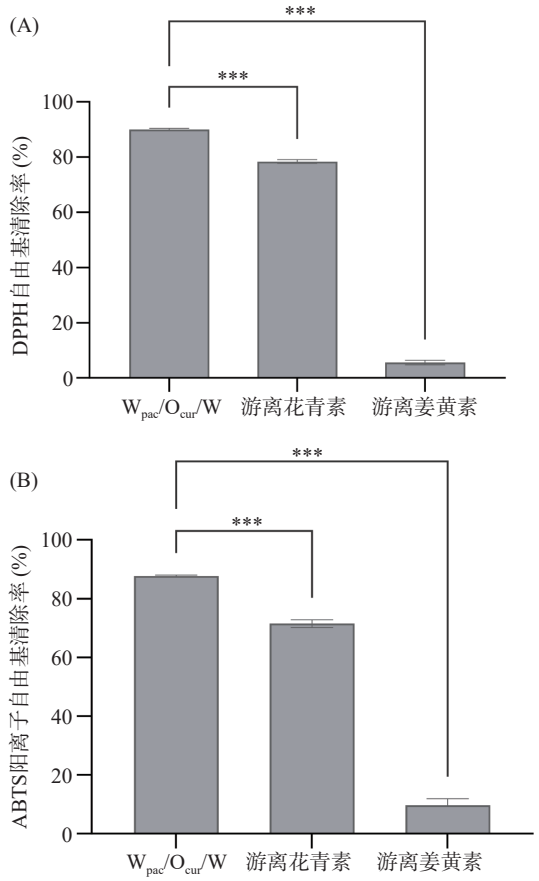


图 13　双重乳液和游离体系对 DPPH 自由基(A)和 ABTS 阳离子自由基(B)清除率

Fig.13　Free radical scavenging activity of double emulsions versus free systems against DPPH (A) and $ABTS^{+}$ (B) radicals

注：图中***表示双重乳液与游离体系间差异极显著(P<0.001)。

W 中姜黄素的释放率分别达到 56.56%、60.91%。进入肠液消化阶段后，$W/O_{cur}/W$ 中姜黄素的最终释放率为 73.50%，而 $W_{pac}/O_{cur}/W$ 的释放率更高，可以达到 84.84%，表明共递送体系可显著提高姜黄素的最终释放率，这一结果与 BU 等[10] 在制备淀粉基乳液凝胶珠负载姜黄素和原花青素的研究中观察到的趋势一致。由图 14B 可知，在模拟胃液消化前 60 min，两种乳液对花青素的释放率无显著差异；消化 120 min 时，$W_{pac}/O_{cur}/W$ 乳液对原花青素的释放率显著高于 $W_{pac}/O/W$ 乳液(P<0.05)。进入模拟肠液消化阶段后，两者的释放行为趋于一致，最终释放率分别为 88.01% 和 86.06%，无显著性差异。这可能源于肠道中的胆汁盐能强力破坏乳液界面，迅速取代原有乳化剂，抹平两种乳液的结构差异，使水溶性原花青素释放率趋同。综上所述，共递送的双重乳液体系相较于包埋单种功能成分的乳液体系，更有利于脂溶性的姜黄素在体外模拟胃肠道消化环境中的释放。其原因可能是不同功能成分之间存在协同作用，或共递送改变了乳液的微观结构与界面性质，从而影响了活性成分与消化酶的作用以及在胃肠液中的溶出行为[55]。

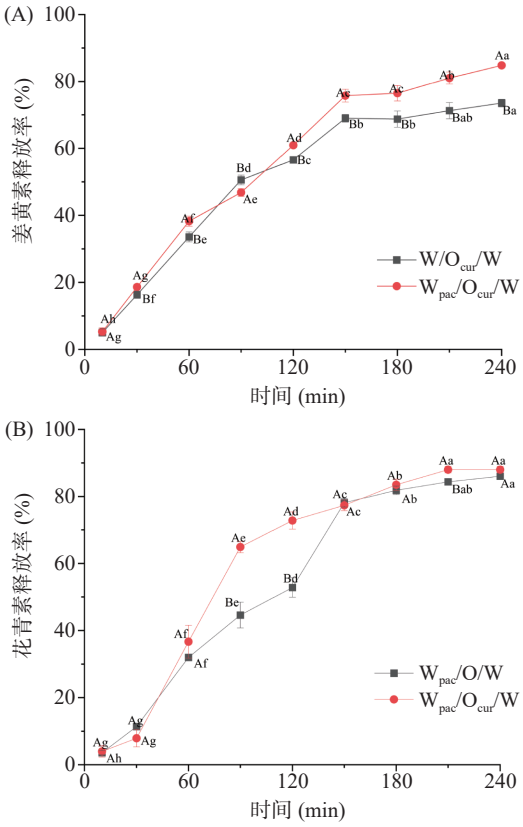


图 14　双重乳液中姜黄素(A)、原花青素(B)在模拟胃肠消化液中的释放率

Fig.14　Release rate of curcumin (A) and proanthocyanidins (B) from double emulsion in simulated gastrointestinal digestive fluid

3　结论

本研究以 β-CD 为原料，辛烯基琥珀酸酐为酯化剂合成了 OS-β-CD，利用 OS-β-CD 和 LEC 制备了共递送姜黄素和原花青素的 $W_1/O/W_2$ 型双重乳液。通过系统优化内外水相 OS-β-CD 的取代度及添加量、油相 LEC 添加量、油相比例及初乳液与外水相体积比等关键参数，确定了乳液稳定性最优的制备工艺条件。流变学与激光共聚焦分析表明，OS-β-CD 可通过减小液滴尺寸、增加界面膜强度和提升表观黏度等多重机制来增强乳液的乳化稳定性。在双重乳液体系中负载的姜黄素与原花青素并非简单共存，而是表现出协同稳定效应。经 37 ℃ 贮藏 5 d 后，$W_{pac}/O_{cur}/W$ 体系能维持较高的乳化指数，表现出良好的贮藏稳定性；对姜黄素与原花青素的保留率仍保持在 62.48% 与 56.65%，其包埋效果显著高于负载单一功能成分的乳液。此外，该双重乳液负载功能成分的抗氧化活性显著高于游离体系；经体外模拟释放，共递送体系可显著提高姜黄素的最终释放率，但对原花青素的最终释放率影响不大。该双重乳液体系可实现对姜黄素、原花青素的有效共同递送，为双重乳液的制备及其在功能性成分共递送中的应用提供一定的理论依据和实践指导。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] LI T M, ZHAO Y L, MATTHEWS K, et al. Antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* of curcumin-loaded chitosan spray coupled with photodynamic treatment[J]. LWT, 2020, 134: 110073.

[2] ZHANG Zhiheng, LI Xiaojing, SANG Shangyuan, et al. Preparation, properties and interaction of curcumin loaded zein/HP-*β*-CD nanoparticles based on electrostatic interactions by antisolvent co-precipitation[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134344.

[3] QI Qianqian, CHU Meijun, YU Xiuting, et al. Anthocyanins and proanthocyanidins: Chemical structures, food sources, bioactivities, and product development[J]. Food Reviews International, 2023, 39(7): 4581−4609.

[4] GARCIA C, BLESSO C N. Antioxidant properties of anthocyanins and their mechanism of action in atherosclerosis[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2021, 172: 152-166.

[5] CHEN Yuanyuan, WANG Jingting, RAO Zhenan, et al. Study on the stability and oral bioavailability of curcumin loaded (-)-epigallocatechin-3-gallate/poly(N-vinylpyrrolidone) nanoparticles based on hydrogen bonding-driven self-assembly[J]. Food Chemistry, 2022, 378: 132091.

[6] FELIX M, GUERRERO A, CARRERA-SÁNCHEZ C. Optimization of multiple $W_1/O/W_2$ emulsions processing for suitable stability and encapsulation efficiency[J]. Foods, 2022, 11(9): 1367.

[7] LAMBA H, SATHISH K, SABIKHI L. Double emulsions: Emerging delivery system for plant bioactives[J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(4): 709−728.

[8] KUMAR V, CHAUDHARY P, GHOSH S, et al. A review of double emulsions: Microfluidic preparation and CFD simulation[J]. Sustainable Chemistry for Climate Action, 2025, 6: 100063.

[9] KUMAR A, KAUR R, KUMAR V, et al. New insights into water-in-oil-in-water (W/O/W) double emulsions: Properties, fabrication, instability mechanism, and food applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 128: 22−37.

[10] BU Xiaotong, GUAN Minghang, DAI Lei, et al. Fabrication of starch-based emulsion gel beads by an inverse gelation technique for loading proanthocyanidin and curcumin[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 137: 108336.

[11] HEBISHY E, COLLETTE L, IHEOZOR-EJIOFOR P, et al. Stability and antimicrobial activity of lemongrass essential oil in nanoemulsions produced by high-intensity ultrasounds and stabilized by soy lecithin, hydrolyzed whey proteins, gum Arabic, or their ternary admixture[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(10): e16840.

[12] 许丹, 刘建英, 刘玉梅. *β*-环糊精及其衍生物增加客体分子水溶性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 404−411. [XU Dan, LIU Jianying, LIU Yumei. Research progress on increasing the water solubility of guest molecules based on *β*-cyclodextrin and its derivatives[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(16): 404−411.]

[13] XI Yongkang, LUO Zhigang, LU Xuanxuan, et al. Modulation of cyclodextrin particle amphiphilic properties to stabilize Pickering emulsion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(1): 228−237.

[14] HU Y, QIU C, McCLEMENTS D J, et al. Simple strategy preparing cyclodextrin carboxylate as a highly effective carrier for bioactive compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(37): 11006−11014.

[15] 安英杰, 李田田, 王若琳, 等. 十二烯基琥珀酸环糊精酯的制备及其乳化性能[J]. 精细化工, 2021, 38(1): 97−102. [AN Yingjie, LI Tiantian, WANG Ruolin, et al. Preparation of dodecenyl succinate cyclodextrin ester and its emulsifying properties[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(1): 97−102.]

[16] PANAGOPOULOU E, EVAGELIOU V, KOPSAHELIS N, et al. Stability of double emulsions with PGPR, bacterial cellulose and whey protein isolate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522: 445−452.

[17] ZHANG Kairui, CHENG Fei, ZHANG Kang, et al. Synthesis of long-chain fatty acid starch esters in aqueous medium and its characterization[J]. European Polymer Journal, 2019, 119: 136−147.

[18] LIN Quanquan, LIANG Rong, ZHONG Fang, et al. Effect of degree of octenyl succinic anhydride (OSA) substitution on the digestion of emulsions and the bioaccessibility of *β*-carotene in OSA-modified-starch-stabilized-emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 303−312.

[19] LI Zhiyu, HU Wenxiu, DONG Jiajia, et al. The use of bacterial cellulose from kombucha to produce curcumin loaded Pickering emulsion with improved stability and antioxidant properties[J]. Food Science and Human Wellness, 2023, 12(2): 669−679.

[20] GARBA U, SINGANUSONG R, JIAMYANGYUEN S, et al. Extracting lecithin from water degumming by-products of rice bran oil and its physicochemical, antioxidant and emulsifying properties[J]. Food Bioscience, 2020, 38: 100745.

[21] 贾蕾, 何慧, 向极钎, 等. 碎米荠硒肽的制备及其体外抗氧化活性分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 205−212. [JIA Lei, HE Hui, XIANG Jiqian, et al. Preparation and antioxidant activity of Se-containing peptides from *Cardamine enshiensis in vitro*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 205−212.]

[22] ZHANG Qiaozhi, TONG Xiaohong, QI Baokun, et al. Changes in antioxidant activity of Alcalase-hydrolyzed soybean hydrolysate under simulated gastrointestinal digestion and transepithelial transport[J]. Journal of Functional Foods, 2018, 42: 298−305.

[23] CHEN Long, TIAN Yaoqi, SUN Binghua, et al. Measurement and characterization of external oil in the fried waxy maize starch granules using ATR-FTIR and XRD[J]. Food Chemistry, 2018, 242: 131−138.

[24] LI Xueqing, FAN Liuping, LI Jinwei. Extrusion-based 3D printing of high internal phase emulsions stabilized by co-assembled *β*-cyclodextrin and chitosan[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 134: 108036.

[25] KE Dongmei, CHEN Wenxue, CHEN Weijun, et al. Preparation and characterization of octenyl succinate *β*-cyclodextrin and vitamin E inclusion complex and its application in emulsion[J]. Molecules, 2020, 25(3): 654.

[26] GÓMEZ-LURÍA D, VERNON-CARTER E J, ALVAREZ-RAMIREZ J, et al. Insights of the ability of gelatinized fractions from non-chemical modified corn, rice, wheat, and waxy corn starches to stabilize O/W emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 726−734.

[27] CHENG Jianhua, HU Yanna, LUO Zhigang, et al. Preparation and properties of octenyl succinate *β*-cyclodextrin and its application as an emulsion stabilizer[J]. Food Chemistry, 2017, 218: 116−121.

[28] SCHNEIDER H J, HACKET F, RÜDIGER V, et al. NMR studies of cyclodextrins and cyclodextrin complexes[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(5): 1755−1786.

[29] KAPUSNIAK J, SIEMION P. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(1): 323−332.

［30］ NAMAZI H, FATHI F, DADKHAH A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nano-sized starch particles[J]. Scientia Iranica, 2011, 18(3): 439−445.
［31］ HAO Zongwei, HAN Shengjun, HU Yao, et al. Preparation of Pickering emulsions stabilised by octenyl succinic anhydride modified *α*-cyclodextrins for improving storage stability and curcumin bioavailability[J]. LWT, 2024, 197: 115883.
［32］ 杜思琦, 王小凤, 张一凡, 等. 硬脂酸淀粉酯制备及其 Pickering 乳液稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 1−9. ［DU Siqi, WANG Xiaofeng, ZHANG Yifan, et al. Preparation of starch stearate ester and stability of Pickering emulsion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 1−9.］
［33］ LEI Dandan, LIU Jia, YE Fayin, et al. Synthesis, characterization and aqueous self-assembly of octenylsuccinic corn dextrin ester with high molecular weight[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41: 250−256.
［34］ SU Chunxia, de MEULENAER B, van der MEEREN P. Analytics and applications of polyglycerol polyricinoleate (PGPR): Current research progress[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2023, 22(6): 4282−4301.
［35］ KÜLLENBERG D, TAYLOR L A, SCHNEIDER M, et al. Health effects of dietary phospholipids[J]. Lipids in Health and Disease, 2012, 11(1): 3.
［36］ HIGGINS J P, FLICKER L. Lecithin for dementia and cognitive impairment[J]. Cochrane Database of Systematic Reviews, 2000: CD001015.
［37］ 汤琪. 以卵磷脂修饰高岭石为乳化剂稳定 W/O/W 双重乳液及对姜黄素和儿茶素的协同负载作用研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2019. ［TANG Qi. Stabilization of W/O/W double emulsion with lecithin modified kaolinite as emulsifier and synergistic loading effect on curcumin and catechin[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2019.］
［38］ 周文博, 李宇, 李冠楠, 等. 藜麦蛋白-柑橘果胶 Pickering 乳液制备及稳定性研究[J]. 食品科技, 2024, 49(8): 263−270. ［ZHOU Wenbo, LI Yu, LI Guannan, et al. Quinoa protein-*Citrus* pectin Pickering emulsion: Preparation and stability investigation[J]. Food Science and Technology, 2024, 49(8): 263−270.］
［39］ 杨怡霜, 熊厚盛, 解新安, 等. 分子动力学模拟研究不同乳化剂稳定的纳米乳液油/水界面行为[J]. 食品科学, 2024, 45(23): 35−45. ［YANG Yishuang, XIONG Housheng, XIE Xin'an, et al. Molecular dynamics simulation to study the oil/water interfacial behavior of nanoemulsions stabilized by different emulsifiers[J]. Food Science, 2024, 45(23): 35−45.］
［40］ 李春, 赵裕才, 陈晓倩, 等. 外水相中天然大分子对 W/O/W 型多重乳状液性质的影响[J]. 中国食品学报, 2018, 18(12): 81−88. ［LI Chun, ZHAO Yucai, CHEN Xiaoqian, et al. Effect of natural macromolecules of external aqueous phase on the properties of W/O/W type multiple emulsions[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(12): 81−88.］
［41］ JIAO J, BURGESS D J. Rheology and stability of water-in-oil-in-water multiple emulsions containing Span 83 and Tween 80[J]. AAPS PharmSci, 2015, 5(1): 7.
［42］ 王可心. 微波改性米糠蛋白 W/O/W 双重乳液的制备及性质研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2021. ［WANG Kexin. Preparation and study of properties of W/O/W double emulsion of microwave-treatment rice bran protein[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2021.］
［43］ JO Y J, KARBSTEIN H P, van der SCHAAF U S. Collagen peptide-loaded W_1/O single emulsions and $W_1/O/W_2$ double emulsions: Influence of collagen peptide and salt concentration, dispersed phase fraction and type of hydrophilic emulsifier on droplet stability and encapsulation efficiency[J]. Food & Function, 2019, 10(6): 3312−3323.
［44］ YANG Jie, GU Zhengbiao, CHENG Li, et al. Preparation and stability mechanisms of double emulsions stabilized by gelatinized native starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 262: 117926.
［45］ FAROOQ S, IJAZ A M, ZHANG Y P, et al. Fabrication, characterization and *in vitro* digestion of *Camellia* oil body emulsion gels cross-linked by polyphenols[J]. Food Chemistry, 2022, 394: 133469.
［46］ LUO Yongxue, PU Chuanfen, ZHANG Jie, et al. Oil in water emulsion stabilized by glycated rice bran protein aggregates: Effect on interfacial behavior and *in vitro* digestion of emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 158: 110530.
［47］ TIAN Haiyan, XIANG Dong, LI Congfa. Tea polyphenols encapsulated in W/O/W emulsions with xanthan gum–locust bean gum mixture: Evaluation of their stability and protection[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 175: 40−48.
［48］ 廖金贤, 赵瑞璇, 刘倩楠, 等. 马铃薯淀粉糊化度对乳液凝胶稳定性的影响及机理[J]. 食品科学, 2025, 46(7): 107−118. ［LIAO Jinxian, ZHAO Ruixuan, LIU Qiannan, et al. Effect and underlying mechanism of degree of gelatinization of potato starch on emulsion stability[J]. Food Science, 2025, 46(7): 107−118.］
［49］ 程杰, 王彤, 黄云艳, 等. 磁性纤维素微晶稳定 O/W 型 Pickering 乳液特性分析[J]. 食品科学, 2022, 43(2): 48−54. ［CHENG Jie, WANG Tong, HUANG Yunyan, et al. Characteristics of magnetic cellulose microcrystalline-stabilized O/W Pickering emulsion[J]. Food Science, 2022, 43(2): 48−54.］
［50］ 毕英豪, 贾爱荣, 张绵松, 等. 魔芋葡甘聚糖-乳清蛋白复配对维生素 $CW_1/O/W_2$ 型多重乳液稳定性及缓释性能的影响[J]. 食品工业科技, 2025, 46(10): 56−64. ［BI Yinghao, JIA Airong, ZHANG Miansong, et al. Effects of konjac glucomannan and whey protein complex on stability and slow release properties of vitamin C $W_1/O/W_2$ multiple emulsion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(10): 56−64.］
［51］ 姜成辰, 黄泽昊, 周戚薇, 等. OSA 淀粉-壳聚糖复合基 Pickering 乳液的构建及其特性表征[J]. 食品工业科技, 2023, 44(15): 116−125. ［JIANG Chengchen, HUANG Zehao, ZHOU Qiwei, et al. Preparation and characterization of Pickering emulsion stabilized by OSA starch/chitosan complexes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(15): 116−125.］
［52］ 乔蕾蕾, 杨敏, 秦娟娟, 等. 酸诱导酪蛋白胶束-海藻酸钠乳液凝胶性质及其对原花青素的负载性能[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 50−60. ［QIAO Leilei, YANG Min, QIN Juanjuan, et al. Properties and proanthocyanidin-loading capacity of acid-induced micellar casein-sodium alginate emulsion gels[J]. Food Science, 2023, 44(16): 50−60.］
［53］ 李晓彤, 陈颖, 陈绵鸿, 等. 燕麦 *β*-葡聚糖与原花青素基负载姜黄素乳液凝胶的稳定性及消化特性[J]. 食品工业科技, 2025, 46(10): 65−74. ［LI Xiaotong, CHEN Ying, CHEN Mianhong, et al. Stability and digestion properties of curcumin-loaded emulsion gels fabricated by oat *β*-glucan and proanthocyanidins[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(10): 65−74.］
［54］ SCOMOROSCENCO C, TEODORESCU M, BURLACU S G, et al. Synergistic antioxidant activity and enhanced stability of curcumin encapsulated in vegetal oil-based microemulsion and gel microemulsions[J]. Antioxidants, 2022, 11(5): 854.
［55］ LIU Kang, CHEN Yingying, PAN Lihua, et al. Co-encapsulation systems for delivery of bioactive ingredients[J]. Food Research International, 2022, 155: 111073.