

疏水化淀粉与阴离子乳化剂协同稳定的 Pickering 乳状液的性质研究

龚 慧^{1,2}, 郝花影², 翟玉歌², 林顺顺², 宋晓燕^{1,2*}

¹ 贵州大学水稻产业技术研究院 贵阳 550025

² 河南农业大学食品科学技术学院 郑州 450002

摘要 以大米淀粉为原料制备辛烯基琥珀酸酐疏水化修饰淀粉,然后,以葵花籽油为油相,疏水化淀粉微粒和 5 种阴离子型乳化剂联合使用,构筑水包油型 Pickering 乳状液。通过测定乳相体积、液滴粒径分布和微观结构,探讨淀粉微粒与阴离子型乳化剂的协同稳定效果。结果表明:在乳化剂添加量为 1%时(乳状液质量分数),疏水化淀粉/阴离子乳化剂复配稳定的乳状液比仅淀粉微粒稳定的乳状液具有更好的物理稳定性;淀粉与黄原胶、羧甲基纤维素钠复配比例分别为 3:1 和 4:1 时,乳状液稳定性最好,此时乳状液液滴的平均粒径最小,分别为 83.01 μm 和 76.29 μm 。激光共聚焦扫描显微镜结果表明:疏水化改性淀粉微粒与阴离子乳化剂联合使用时,淀粉颗粒吸附于油-水界面,呈现机械屏障以防止液滴聚集,增加乳状液的稳定性。

关键词 Pickering 乳状液; 疏水化淀粉; 阴离子乳化剂; 稳定性

文章编号 1009-7848(2023)06-0112-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.06.013

乳状液是由两种互不相溶的液相组成的分散体系,其中一相(内相或分散相)以液滴的形式分散于另一相(外相或连续相)中,通常包括水包油(O/W)和油包水(W/O)两种类型,通过添加乳化剂可提高其稳定性^[1]。Pickering 乳状液是用固体颗粒作为乳化剂而得到的乳状液。与传统乳状液相比, Pickering 乳状液成本低,乳化剂用量少,毒害作用小,且具有更强的稳定性^[2-4]。Pickering 乳状液在食品、化妆品及工业生产等领域应用前景广阔,受到越来越多学者的关注^[5-7]。

常见的食品级固体颗粒乳化剂包括纤维素^[8]、蛋白质^[9]、淀粉^[10]等。其中淀粉作为一种安全性高、颗粒均一的生物可再生资源,逐渐成为颗粒稳定剂的研究热点^[11-13]。然而,其天然亲水性,需通过疏水化修饰来提高乳化性。辛烯基琥珀酸酐(Octenyl Succinic Anhydride, OSA)酯化是最有效的方法之一^[14]。陆兰芳等^[15]对辛烯基琥珀酸酐改性

处理后小米淀粉的理化性质和乳化性进行研究,发现改性后淀粉的乳化性能显著提高。Zhu 等^[16]用辛烯基琥珀酸酐对大米淀粉进行疏水化改性,并研究淀粉浓度、油相体积等对乳状液稳定性的影响,发现乳状液的物理稳定性和脂质氧化稳定性均随着淀粉浓度和油相浓度的增加而提高。Matos 等^[17]利用辛烯基琥珀酸酐改性的大米淀粉微粒制备 Pickering 乳状液来包埋白藜芦醇,发现油相体积为 50%时白藜芦醇的包埋率可达到 90%。

近年来,国内外研究发现颗粒乳化剂和表面活性剂复配可有效提高乳状液的稳定性^[18-20]。Nesterenko 等^[21]报道了 1.8%(质量分数)的二氧化硅和低浓度非离子型表面活性剂司盘 80 复配可提高乳状液稳定性。王然等^[22]发现,质量浓度为 0.04 g/100 mL 的淀粉微粒与 1 g/100 mL 酪蛋白酸钠具有良好的协同效果。课题组前期研究了 OSA 改性淀粉微粒和不同类型表面活性剂复配使用时乳状液的稳定性,发现淀粉微粒与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠具有较好的复配效果^[23]。目前关于淀粉微粒与食品级阴离子表面活性剂联合使用的报道较少。本研究采用 OSA 淀粉微粒和羧甲基纤维素钠(Sodium Carboxymethyl Cellu-

收稿日期: 2022-06-25

基金项目: 贵州省高等学校功能农业重点实验室项目(黔教技[2023]007);贵州省粮油作物分子育种重点实验室项目(黔科合中引地[2023]008);国家自然科学基金项目(31671815)

第一作者: 龚慧,女,硕士生

通信作者: 宋晓燕 E-mail: songxiaoyan2737@163.com

lose, CMC)、黄原胶、海藻酸钠、硬脂酸乳酸钠、卡拉胶 5 种食品级阴离子表面活性剂协同稳定 Pickering 乳状液, 探讨 OSA 淀粉与 5 种表面活性剂的协同效果, 以及复配比例对乳状液物理稳定性、粒径分布和微观结构的影响, 为新型食品级 Pickering 乳状液的开发以及在食品、医药等行业的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米淀粉 II 优 838, 实验室自制; 辛烯基琥珀酸酐、尼罗红、尼罗蓝, Sigma-Aldrich 试剂公司; 葵花籽油, 金龙鱼股份有限公司; 羧甲基纤维素钠、黄原胶、海藻酸钠、硬脂酸乳酸钠、卡拉胶, 购于市场; 无水乙醇、NaOH、HCl、异丙醇、硝酸银、酚酞等试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

FA2004 电子天平, 上海良平仪器仪表有限公司; TD5A 台式低速离心机, 长沙英泰仪器有限公司; RISE-2008 激光粒度分析仪, 济南润之科技有限公司; JSM-6510 扫描电子显微镜, 日本尼康公司; IKA T18 ULTRA-TURRAX® 高速分散器, 德国 IKA 仪器公司; FV1200 激光扫描共聚焦显微镜, 日本奥林巴斯公司。

1.3 方法

1.3.1 水分含量的测定 大米淀粉水分含量的测定参照 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》^[24]。

1.3.2 OSA 改性淀粉的制备 将 120 g 大米淀粉(干基)分散于 280 mL 蒸馏水中, 调整 pH 值为 8.5, 搅拌并控制反应温度为 35 °C, 逐滴加入用 3 倍体积无水乙醇稀释的辛烯基琥珀酸酐(淀粉干基的 5.0%), 2 h 内加完。继续反应(控温 35 °C, 调 pH 8.0~8.5)3 h, 结束后, 调 pH 值至 6.5, 离心弃上清液, 沉淀物分别用蒸馏水和 70% 乙醇洗涤 2 次。将所得淀粉于 40 °C 烘箱干燥 24 h, 粉碎过 180 目筛, 得到 OSA 改性淀粉(OS-淀粉)。

1.3.3 OS-淀粉取代度的测定 称取 5.0 g 样品于 500 mL 烧杯中, 用适量的异丙醇润湿, 加入 25 mL 2.5 mol/L 的盐酸异丙醇溶液, 磁力搅拌 30 min 后, 加入 100 mL 90% 的异丙醇溶液继续搅拌

10 min。反应结束后, 将样品移入布氏漏斗, 用 90% 的异丙醇溶液进行洗涤直至无 Cl⁻(用 0.1 mol/L 硝酸银检验至无白色沉淀)。然后将洗涤完成的样品移入烧杯中, 加入 300 mL 蒸馏水, 同时设置空白对照组, 沸水浴 20 min 后, 加入酚酞指示剂, 趁热用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至粉红色, 记录消耗 NaOH 标准溶液的体积。取代度计算公式:

$$DS = \frac{0.162 \times (A \times M) / W}{1 - [0.21 \times (A \times M) / W]} \quad (1)$$

式中: A ——消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL; M ——NaOH 浓度, mol/L; W ——样品的质量, g。

1.3.4 扫描电镜观察淀粉结构 将样品均匀地分散在导电胶上, 喷金后在 5 000 倍下进行观察并拍照。

1.3.5 OS-淀粉和不同阴离子乳化剂协同稳定的乳状液的制备 根据 Song 等^[25]的方法, 并略做修改。分别精确称取 2.0% OS-淀粉、2.0% 黄原胶、2.0% 卡拉胶、2.0% CMC、2.0% 海藻酸钠、2.0% 硬脂酸乳酸钠、0.5% 黄原胶+1.5% OS-淀粉、0.5% 卡拉胶+1.5% OS-淀粉、0.5% CMC+1.5% OS-淀粉、0.5% 海藻酸钠+1.5% OS-淀粉、0.5% 硬脂酸乳酸钠+1.5% OS-淀粉, 用蒸馏水分散乳化剂, 加入 50% (体积分数) 的葵花籽油, 用高速分散器以 12 000 r/min 分散 3.0 min 制备乳状液。

1.3.6 OS-淀粉和黄原胶、CMC 稳定的乳状液的制备 准确称取不同质量的 OS-淀粉、黄原胶和 CMC 并分散于蒸馏水, 加入 50% (相对于整个体系) 葵花籽油, 用高速分散器以 12 000 r/min 分散 3.0 min, 分别得到 OS-淀粉与黄原胶、CMC 复配比例为 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 (乳状液质量比) 的乳状液。

1.3.7 乳状液稳定性观察 将制备好的乳状液分装于 25 mL 带刻度的试管及 20 mL 带盖玻璃瓶中, 室温贮藏, 定期记录乳相体积, 并进行拍照记录。

1.3.8 粒径的测定 采用激光粒度分析仪测定乳状液的粒径分布。以蒸馏水为分散介质, 淀粉样品的折射率设置为 1.520; 水的折射率为 1.330; 超声时间为 30 s; 搅拌速率为 900 r/min; 循环泵的速率

为 1 500 r/min。

1.3.9 激光共聚焦显微镜观察 采用激光共聚焦显微镜 (Confocal laser scanning microscope, CLSM) 观察乳状液液滴的微观结构。取少量乳状液液滴于单凹槽载玻片上, 然后滴入混合染料进行染色, 盖上盖玻片。在 488 nm 和 633 nm 的激发波长下进行扫描, 同时采集图像。混合染料为超纯水溶解的尼罗蓝 (0.01%) 和异丙醇溶解的尼罗红 (0.01%) 等体积混合配制而成, 现配现用。

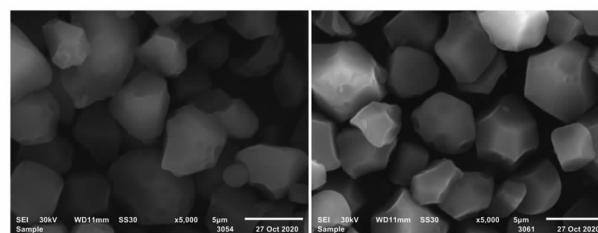
1.4 数据处理

采用 SPSS 23.0 的 Duncan's 多重比较对数据进行方差分析, 显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 OS-淀粉的微观结构分析

OSA 添加量为 5.0% 时, 可以得到取代度为 0.022 的疏水化大米淀粉。改性后的 OS-淀粉微粒具有两亲性^[26-27], 同时, 采用扫描电镜观察了淀粉颗粒的表面结构。如图 1 所示, 与大米原淀粉相比, OSA 改性仅引起淀粉颗粒表面产生一些孔洞, 这是因为疏水化改性首先攻击的是淀粉的表面,



(a) 大米原淀粉 (b) OS-淀粉 (DS=0.022)

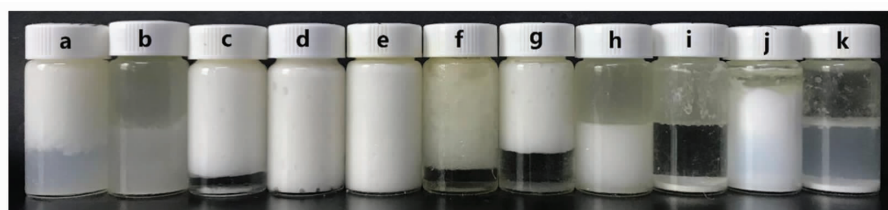
图 1 淀粉的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of starch

并没有破坏其内部结构^[28-29]。因此, OS-淀粉能够作为制备 Pickering 乳状液的颗粒乳化剂。

2.2 OS-淀粉和不同阴离子乳化剂复配对乳状液稳定性的影响

图 2 为室温条件下储存 7 d 后的乳状液外观照片, 相比单独使用 OS-淀粉, 加入黄原胶后的乳状液无水析出, 加入 CMC 后的乳状液乳相体积明显增加, 加入卡拉胶后的乳状液乳相体积无明显变化, 加入海藻酸钠和硬脂酸乳酸钠则未形成乳状液。因此, 以下试验采用黄原胶和 CMC 分别与 OS-淀粉复配制备乳状液。



注: a.2% OS-淀粉, b.2% CMC, c.0.5% CMC+1.5% OS-淀粉, d.2% 黄原胶, e.0.5% 黄原胶+1.5% OS-淀粉, f.2% 卡拉胶, g.0.5% 卡拉胶+1.5% OS-淀粉, h.2% 海藻酸钠, i. 0.5% 海藻酸钠+1.5% OS-淀粉, j.2% 硬脂酸乳酸钠, k.0.5% 硬脂酸乳酸钠+1.5% OS-淀粉。

图 2 不同乳化剂对乳状液稳定性的影响

Fig.2 Effect of different emulsifiers on emulsion stability

2.3 OS-淀粉和黄原胶不同复配对乳状液稳定性的影响

图 3 和表 1 分别为 OS-淀粉和黄原胶不同复配比例下的乳状液外观照片及乳相体积数据。由图 3 可以看出, 室温条件储存 30 d 后, 相比于单独使用 OS-淀粉, 淀粉与黄原胶不同复配比例形成的乳状液均无水析出, 这可能是因为黄原胶有较高的黏度所致。与表 1 所记录的乳相体积数据一致。

表 2 为室温条件下储存 7 d 后的乳状液液滴

粒径数据, 由表可知, 单独使用 1% 淀粉微粒时, 乳状液液滴平均粒径为 100.74 μm , 当淀粉与黄原胶复配使用时, 随着淀粉比例的增加, 乳状液液滴粒径呈现先减小后增大的趋势, 在淀粉与黄原胶比例为 3:1 时粒径最小, 为 83.01 μm 。王然等^[22]研究发现适量的淀粉微粒可以与酪蛋白酸钠产生协同作用, 而过量时则会与酪蛋白酸钠在油水界面上产生竞争吸附, 进而导致乳状液稳定性变差, 粒径增大, 与本试验结果一致。

(续表 1)

复配比	乳相体积/mL					
	1 d	3 d	5 d	7 d	15 d	30 d
淀粉:黄原胶=1:1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a
淀粉:黄原胶=2:1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a
淀粉:黄原胶=3:1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a
淀粉:黄原胶=4:1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a
淀粉:黄原胶=5:1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a

注:平均值±标准差;同一列均值有不同上标字母者表示存在显著性差异($P<0.05$)。

表 2 OS-淀粉与黄原胶不同复配比稳定的乳状液粒径分布

Table 2 Droplet size distribution of the emulsions stabilized by different ratios of OS-starch and xanthan gum

复配比	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_w/\mu\text{m}$
1% OS-淀粉	97.43 ± 0.66 ^a	141.13 ± 0.16 ^a	100.74 ± 0.49 ^a
1% 黄原胶	81.05 ± 0.16 ^c	126.64 ± 0.34 ^b	85.32 ± 0.15 ^d
淀粉:黄原胶=1:1	92.66 ± 0.71 ^a	136.01 ± 1.20 ^a	95.63 ± 0.25 ^a
淀粉:黄原胶=2:1	88.84 ± 0.22 ^a	133.03 ± 0.14 ^a	91.72 ± 0.22 ^b
淀粉:黄原胶=3:1	79.21 ± 0.23 ^d	128.54 ± 0.24 ^c	83.01 ± 0.16 ^c
淀粉:黄原胶=4:1	86.35 ± 0.28 ^b	132.80 ± 0.21 ^a	87.70 ± 0.21 ^c
淀粉:黄原胶=5:1	94.14 ± 0.86 ^a	136.62 ± 0.56 ^a	95.95 ± 0.90 ^a

注:平均值±标准差;同一列均值有不同上标字母者表示存在显著性差异($P<0.05$); D_{50} 表示中值粒径、 D_{90} 表示粒度分布中占90%所对应的粒径、 D_w 表示平均粒径。

2.4 OS-淀粉和 CMC 不同复比对乳状液稳定性的影响

图 4 和表 3 分别为 OS-淀粉和 CMC 不同复配比例下的乳状液外观照片及乳相体积数据。由图可知,单独使用 CMC 时未形成乳状液;OS-淀粉与 CMC 复配比单独使用 OS-淀粉时乳化效果好,这可能是因为带负电的 CMC 与带负电的 OS-

淀粉之间产生了静电相斥,从而减少了油滴之间的聚集^[23];OSA 淀粉与 CMC 的复配比例为 4:1 时乳状液更稳定,与表 3 记录的乳状液乳相体积结果一致。

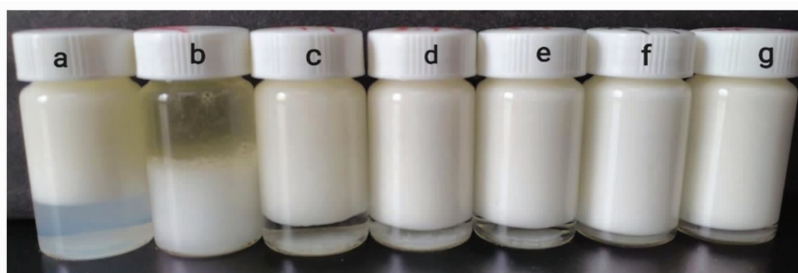
由表 4 可知,随着淀粉比例的增加,乳状液液滴粒径也呈现先减小后增大的趋势,且淀粉与 CMC 比例为 4:1 时粒径最小,为 76.29 μm 。



(a)



(b)



(c)



(d)

注：a~g 分别为 1% OS-淀粉, 1% CMC, OS-淀粉 : CMC=1 : 1, OS-淀粉 : CMC=2 : 1, OS-淀粉 : CMC=3 : 1, OS-淀粉 : CMC=4 : 1, OS-淀粉 : CMC=5 : 1; a~d 分别为在第 1, 7, 15, 30 天拍摄的乳状液外观照片。

图 4 OS-淀粉与 CMC 不同复配比稳定的乳状液的稳定性影响(室温下储存 30 d)

Fig.4 Effect of different ratios of OS-starch and xanthan gum on the stability of emulsions (30 d storage at room temperature)

表 3 OS-淀粉与 CMC 不同复比对乳状液乳相体积的影响

Table 3 Effects of different ratios of OS-starch and CMC on cream volume

复配比	乳相体积/mL					
	1 d	3 d	5 d	7 d	15 d	30 d
1% OS-淀粉	18.75 ± 0.25 ^b	17.75 ± 1.06 ^b	17.75 ± 0.75 ^b	17.45 ± 0.85 ^c	17.40 ± 0.80 ^c	17.20 ± 0.70 ^{ef}
1% CMC	-	-	-	-	-	-
淀粉 : CMC=1 : 1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	24.00 ± 0.00 ^a	23.10 ± 0.60 ^b	19.75 ± 0.75 ^d	16.90 ± 0.50 ^f
淀粉 : CMC=2 : 1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	24.80 ± 0.10 ^a	21.75 ± 0.75 ^c	19.75 ± 0.25 ^d
淀粉 : CMC=3 : 1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	24.50 ± 0.00 ^a	24.40 ± 0.00 ^a	22.35 ± 0.15 ^{bc}	20.25 ± 0.25 ^{cd}
淀粉 : CMC=4 : 1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	24.55 ± 0.05 ^a	23.00 ± 0.00 ^a
淀粉 : CMC=5 : 1	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	25.00 ± 0.00 ^a	24.95 ± 0.05 ^a	24.55 ± 0.05 ^a	20.75 ± 0.35 ^{bc}

注:平均值±标准差;同一列均值有不同上标字母者表示存在显著性差异($P < 0.05$);-表示没有形成乳状液。

表 4 OS-淀粉与 CMC 不同复配比稳定的乳状液粒径分布

Table 4 Droplet size distribution of the emulsions stabilized by different ratios of OS-starch and CMC

复配比	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_w/\mu\text{m}$
1% OS-淀粉	97.43 ± 0.66 ^a	141.13 ± 0.16 ^a	100.74 ± 0.49 ^a
1% CMC	-	-	-
淀粉 : CMC=1 : 1	82.97 ± 0.28 ^b	127.16 ± 1.00 ^b	86.83 ± 0.30 ^b
淀粉 : CMC=2 : 1	78.24 ± 0.21 ^c	123.36 ± 0.14 ^c	83.22 ± 0.23 ^c
淀粉 : CMC=3 : 1	76.77 ± 0.13 ^d	122.30 ± 0.42 ^d	81.23 ± 0.14 ^d
淀粉 : CMC=4 : 1	72.13 ± 0.30 ^e	118.11 ± 0.16 ^e	76.29 ± 0.21 ^e
淀粉 : CMC=5 : 1	74.56 ± 0.33 ^e	113.65 ± 0.39 ^f	77.95 ± 0.35 ^e

注:平均值±标准差;同一列均值有不同上标字母者表示存在显著性差异($P < 0.05$);-表示没有形成乳状液; D_{50} 表示中值粒径、 D_{90} 表示粒度分布中占 90%所对应的粒径、 D_w 表示平均粒径。

2.5 OS-淀粉和阴离子乳化剂稳定的乳状液微观结构分析

为了研究阴离子乳化剂对 OS-淀粉在油/水界面分布的影响,采用激光共聚焦显微镜观察乳状液微观结构,淀粉颗粒呈红色,油滴呈绿色。由图 5a 可知,淀粉颗粒紧密包裹在油滴表面,抑制

了油滴之间的聚集,这与本课题组前期报道一致^[23]。随着黄原胶、CMC 的加入,淀粉的用量下降,包裹在油滴周围的淀粉数目明显减少,但乳状液的稳定性增加(图 3),说明 OS-淀粉与黄原胶、CMC 具有较好的协同稳定作用。且随着复配比例的增加,乳液粒径呈现先减小后增加的趋势(表 2、表 4)。

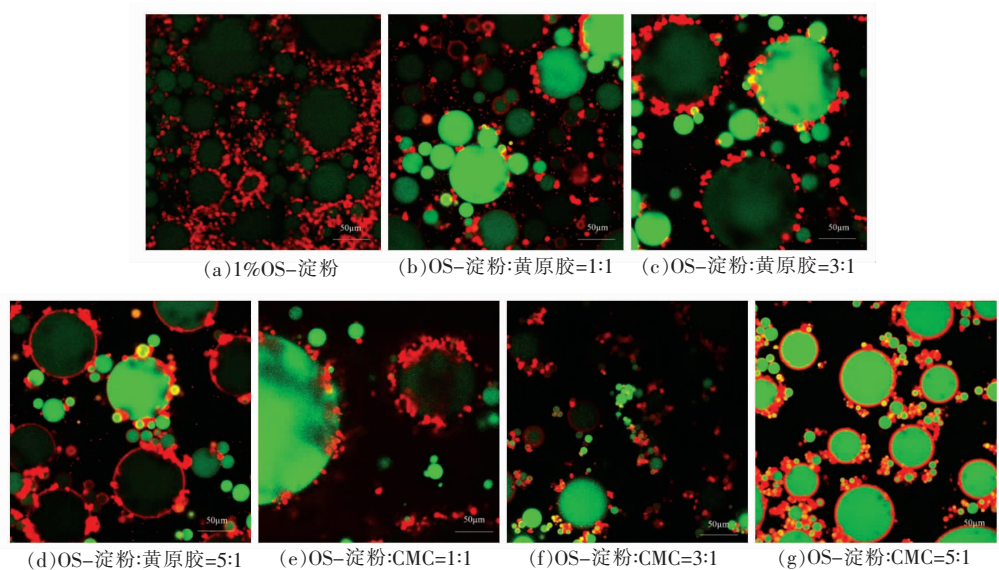


图 5 OS-淀粉与阴离子乳化剂复配稳定的乳状液 CLSM 微观结构图

Fig.5 CLSM images of the emulsions stabilized by different ratios of OS-starch and anionic emulsifiers

3 结论

本研究采用疏水化淀粉和 5 种阴离子乳化剂协同稳定 Pickering 乳状液,调节 OS-淀粉与阴离子乳化剂的复配比例,结合乳相体积,液滴粒径分布和微观结构等指标来分析乳状液的物理稳定性。通过粒径分析,可以发现 1% OS-淀粉稳定的乳状液液滴 D_{av} 为 $100.74 \mu\text{m}$; OS-淀粉与黄原胶不同复配比下乳状液液滴粒径为 $84\sim 97 \mu\text{m}$, OS-淀粉与 CMC 不同复配比下乳状液液滴粒径为 $74\sim 88 \mu\text{m}$, 且都随着 OS-淀粉与黄原胶、CMC 复配比例增大呈先减小后增大的趋势。通过观察乳状液的微观结构图,可以看出 OS-淀粉颗粒和黄原胶、CMC 复配使用时产生了协同稳定作用。最终结果表明, OS-淀粉与黄原胶、CMC 复配使用能提高乳状液的物理稳定性,且 OS-淀粉与黄原胶、CMC 复配比例分别为 3:1 和 4:1 时,可形成较为稳定的 Pickering 乳状液。

参 考 文 献

- [1] 杨飞, 王君, 蓝强, 等. Pickering 乳状液的研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(7): 1418-1426.
YANG F, WANG J, LAN Q, et al. Research progress of Pickering emulsions[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(7): 1418-1426.
- [2] WEI Z, YANG Y, YANG R, et al. Alkaline lignin extracted from furfural residues for pH-responsive Pickering emulsions and their recyclable polymerization[J]. Green Chemistry, 2012, 14(11): 3230-3236.
- [3] YANG H Q, FU L M, WEI L J, et al. Compartmentalization of incompatible reagents within Pickering emulsion droplets for one-pot cascade reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(3): 1362-1371.
- [4] TAN Y, XU K, LIU C, et al. Fabrication of starch-based nanospheres to stabilize Pickering emulsion[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1358-1363.

- [5] 孙哲浩, 李巧玲. 多糖类对低脂沙拉酱乳状液稳定性的影响[J]. 中国调味品, 2021, 46(3): 29-33.
SUN Z H, LI Q L. Effect of polysaccharides on the stability of emulsion of low-fat salad dressing[J]. China Condiment, 2021, 46(3): 29-33.
- [6] 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 J, WANG T, HUANG Y Y, et al. Characteristic analysis of magnetic cellulose microcrystalline stabilized O/W Pickering emulsion[J]. Food Science, 2022, 43(2): 48-54.
- [7] 喻明英, 王靖, 杨成, 等. Pickering 乳液在化妆品中的应用研究进展[J]. 日用化学工业, 2019, 49(6): 398-402.
YU M Y, WANG J, YANG C, et al. Advances in the applications of Pickering emulsion in cosmetics[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2019, 49(6): 398-402.
- [8] 牛付阁, 韩备竞, 寇梦璇, 等. 纳米纤维素颗粒稳定的 Pickering 乳液的性能研究[J]. 中国食品学报, 2020, 20(6): 166-172.
NIU F G, HAN B J, KOU M X, et al. Study on the properties of Pickering emulsion stabilized by nano-cellulose particles[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(6): 166-172.
- [9] 葛慧娟, 肖军霞, 黄国清. 乳清分离蛋白-果胶复合物在 Pickering 乳液制备中的应用[J]. 中国食品学报, 2021, 21(3): 161-172.
GE H J, XIAO J X, HUANG G Q. The application of whey protein isolate-pectin complex in the preparation of Pickering emulsions[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(3): 161-172.
- [10] 阮少龙, 周建伟, 高德, 等. 纳米淀粉基皮克林乳液的研究进展[J]. 中国食品学报, 2021, 21(6): 312-320.
RUAN S L, ZHOU J W, GAO D, et al. Research progress of nanostarch-based Pickering emulsion[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(6): 312-320.
- [11] 黄强, 杨银洲, 王婵, 等. 酸解时间对小颗粒淀粉性质及稳定 Pickering 乳液的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45(3): 104-110.
HUANG Q, YANG Y Z, WANG C, et al. Effect of acid hydrolysis time on properties of small-particle starch and stability of Pickering emulsion[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 45(3): 104-110.
- [12] SUN Q J, LI G H, DAI L, et al. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation[J]. Food Chemistry, 2014, 162: 223-228.
- [13] LI S N, LI C, YANG Y Z, et al. Starch granules as Pickering emulsifiers: Role of octenylsuccinylation and particle size[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 437-444.
- [14] WANG P P, LUO Z G, CHEN C, et al. Effects of octenyl succinic anhydride groups distribution on the storage and shear stability of Pickering emulsions formulated by modified rice starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 228: 115389.
- [15] 陆兰芳, 杨鹏, 王展, 等. 辛烯基琥珀酸小米淀粉酯稳定 Pickering 乳液[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 42-48.
LU L F, YANG P, WANG Z, et al. Stabilization of Pickering emulsion by octenyl succinic anhydride modified millet starch[J]. Food Science, 2020, 41(22): 42-48.
- [16] ZHU W, ZHENG F, SONG X Y, et al. Influence of formulation parameters on lipid oxidative stability of Pickering emulsion stabilized by hydrophobically modified starch particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 116649.
- [17] MATOS M, MAREFATI A, BARRERO P, et al. Resveratrol loaded Pickering emulsions stabilized by OSA modified rice starch granules[J]. Food Research International, 2021, 139: 109837.
- [18] YUAN Q C, WILLIAMS R A. CO-stabilisation mechanisms of nanoparticles and surfactants in Pickering emulsions produced by membrane emulsification[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 497: 221-228.
- [19] 鞠梦楠, 祝钢, 陈红宇, 等. 大豆球蛋白-花青素 Pickering 乳液性质研究[J]. 食品科学, 2020, 41(2): 1-7.
JU M N, ZHU G, CHEN H Y, et al. Physicochemical characterization of Pickering emulsions stabilized by anthocyanin and soybean protein isolate composite nanoparticles[J]. Food Science, 2020, 41(2): 1-7.
- [20] 刘凯鸿, 林琪, 崔正刚, 等. 纳米 SiO₂/十二烷基氨

- 基丙酸钠协同稳定的 pH 响应性 Pickering 乳状液[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(1): 85-93.
- LIU K H, LIN Q, CUI Z G, et al. pH-responsive Pickering emulsion stabilized by silica nanoparticles in combination with N-Dodecyl- β -aminopropionate[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(1): 85-93.
- [21] NESTERENKO A, DRELICH A, LU H L, et al. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 457: 49-57.
- [22] 王然, 刘颖, 刘洋, 等. 淀粉微粒和酪蛋白酸钠协同稳定 Pickering 乳状液性质[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 60-66.
- WANG R, LIU Y, LIU Y, et al. Pickering emulsion stabilized by synergistic effect of starch particles with sodium caseinate[J]. Food Science, 2020, 41(12): 60-66.
- [23] SONG X Y, ZHENG F, MA F L, et al. The physical and oxidative stabilities of Pickering emulsion stabilized by starch particle and small molecular surfactant[J]. Food Chemistry, 2020, 303: 125391.
- [24] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Health and Family Planning Commission of China. National food safety standard-determination of moisture in foods: GB 5009.3-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [25] SONG X Y, MA F L, ZHENG F, et al. Comparative study of Pickering emulsions stabilised by starch particles from different botanical origins[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55(6): 2408-2418.
- [26] CHENG F, AI Y F, GHOSH S. Utilization of octenyl succinic anhydride-modified pea and corn starches for stabilizing oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106773.
- [27] ALTUNA L, HERRERA M. L, FORESTI M. L. Synthesis and characterization of octenylsuccinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 97-110.
- [28] WANG C, HE X W, HUANG Q, et al. Distribution of octenyl succinic substituents in modified A and B polymorph starch granules[J]. Journal of agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(51): 12492-12498.
- [29] LI W H, YU Y, PENG J L, et al. Effects of the degree of substitution of OSA on the properties of starch microparticle-stabilized emulsions[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117546.

Studies on Properties of Pickering Emulsions Stabilized by Hydrophobic Starch and Anionic Emulsifiers

Gong Hui^{1,2}, Hao Huaying², Zhai Yuge², Lin Shunshun², Song Xiaoyan^{1,2*}

⁽¹⁾Institute of Rice Industry Technology Research, Guizhou University, Guiyang 550025

⁽²⁾College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002)

Abstract In this study, rice starch was used as raw material to prepare octenyl succinic anhydride (OSA) modified starch. The sunflower seed oil was used as oil phase, OSA hydrophobically modified starch and 5 kinds of anionic emulsifiers were used to build oil-in-water Pickering emulsions. The physical stability of the emulsion was studied by determining the emulsion volumes, droplet size distributions and microstructure. The results showed that when the emulsifier concentration was 1.0 wt. %, the emulsion stabilized by hydrophobic starch/anionic emulsifier had better physical stability than the emulsion stabilized only by starch particles. When the ratio of starch and xanthan gum was 3 : 1, the emulsion had the best stability and the smallest droplet size, which was 83.01 μm . When the ratio of starch and sodium carboxymethyl cellulose was 4 : 1, the emulsion had the best stability and the smallest droplet size, which was 76.29 μm . The laser confocal scanning microscope result showed that when the hydrophobic starch particles were used in combination with anionic emulsifiers, the starch particles were adsorbed on the oil-water interface and present a mechanical barrier, which increased the stability of the emulsion.

Keywords Pickering emulsion; hydrophobic starch; anionic emulsifier; emulsifying stability