

## 贮藏温度对 $\beta$ -环糊精稳定南极磷虾油 Pickering 乳液的影响

蒋长兵<sup>1</sup>, 黄程<sup>2</sup>, 董焯<sup>3</sup>, 郑振霄<sup>3\*</sup>, 戴志远<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>浙江工商大学管理工程与电子商务学院 杭州 310018)

(<sup>2</sup>绿城农科检测技术有限公司 杭州 310052)

(<sup>3</sup>浙江工商大学海洋食品研究院 浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室  
海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心 杭州 310012)

**摘要** 为研究不同贮藏温度(4,25 ℃和 37 ℃)对  $\beta$ -环糊精稳定南极磷虾油 Pickering 乳液的影响并确定其货架期,首先采用高速剪切的方法制备南极磷虾油 Pickering 乳液,乳液的粒径为 13.64  $\mu\text{m}$ 、电位为 -38.14 mV,离心稳定性为 85.34%。然后,以乳液的外观和微观变化、粒径、 $\zeta$ -电位、离心稳定性、层析指数、过氧化物值(POV)和硫代巴比妥酸反应物(TBARS)为指标,研究不同贮藏温度对乳液的影响,结果表明:温度越高,乳滴分子的布朗运动越激烈,发生聚结的速率越快,乳液失稳所需时间越短。在 4,25 ℃和 37 ℃条件下,乳液贮藏的货架期分别为 28,16 d 和 8 d。本研究为南极磷虾资源的开发和利用提供了技术参考。

**关键词** 温度;  $\beta$ -环糊精; 南极磷虾油; Pickering 乳液; 货架期

**文章编号** 1009-7848(2024)02-0239-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.02.023

南极磷虾是活动在南极海域的一种重要的甲壳类浮游生物。南极磷虾繁育能力强,资源储备量巨大<sup>[1]</sup>。据报道,全球南极磷虾的生物存储量可达 5~10 亿 t,为了保持南极磷虾资源的可持续性,南极海洋生物资源养护委员会对其设置了每年 62 万 t 的捕捞限制量<sup>[2]</sup>。然而,实际上南极磷虾资源的年捕捞量仅为 25 万 t 左右,远远达不到其捕捞限值<sup>[3]</sup>。研发南极磷虾资源系列产品,是促进南极磷虾资源开发利用的重要途径。近年来,随着人们对南极磷虾营养组分及功效认识的深入,南极磷虾油越来越受到消费者的青睐,成为南极磷虾产品中的重要组成<sup>[4]</sup>。南极磷虾油中富含磷脂构型的 n-3 系列的多不饱和脂肪酸(Polyunsaturated fatty acid, PUFA),与鱼油中的甘油酯型 n-3PUFA 相比,磷脂型的 n-3 PUFA 更加容易被人体吸收<sup>[5]</sup>。因此,南极磷虾油成为人类获取 n-3 PUFA 的重要途径。

南极磷虾油的腥味重、黏度大,制约了其在功能食品中的应用。将南极磷虾油制备成乳液可以有效缓解上述难题。Pickering 乳液是一种由固体

粒子代替传统有机表面活性剂稳定的新型乳液体系,具有安全性高、稳定性强、环境友好等特点,成为近年来的研究热点<sup>[6-7]</sup>。 $\beta$ -环糊精具有内部疏水和外部亲水的特性,可以作为稳定剂制备 Pickering 乳液。随着人们对食品安全重视程度的提高,食品从原料到产品的全产业链绿色制造成为当下食品加工的重点, $\beta$ -环糊精作为一种绿色、天然的生物分子,具有生物相容性高、可降解等特点,是传统乳化剂的潜在代替物<sup>[8-9]</sup>。Liu 等<sup>[10]</sup>采用  $\beta$ -环糊精作为稳定剂,葵花籽油为内相,制备得到水包油型的 Pickering 乳液,机制研究结果表明  $\beta$ -环糊精不仅在油-水界面发挥了乳化作用,还可以通过其在水相中的 3D 空间网络结构阻止油滴聚结。李学红等<sup>[11]</sup>以  $\beta$ -环糊精为稳定剂,紫苏油为内相,分别在不同油水比、 $\beta$ -环糊精添加量的条件下制备 Pickering 乳液,并通过乳化系数、粒径和电位等指标确定乳液制备的条件为油水比 7:3, $\beta$ -环糊精的添加量为 3%。关于  $\beta$ -环糊精稳定乳液的研究多数集中于制备工艺的优化,而关于不同贮藏温度对  $\beta$ -环糊精稳定南极磷虾油 Pickering 乳液的影响还鲜见研究报道。此外,温度为影响食品品质的重要因素,对食品加工及贮藏有着重要的影响。

本文以  $\beta$ -环糊精为稳定剂,制备南极磷虾油 Pickering 乳液,并对乳液的基本特性进行表征,然

收稿日期: 2023-02-19

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ22C200008)

第一作者: 蒋长兵,男,博士,副教授

通信作者: 郑振霄 E-mail: zzx@zjgsu.edu.cn

后通过乳液的外观形貌、微观、粒径、 $\zeta$ -电位、层析指数、离心稳定性、过氧化物值(Peroxide value, POV)和硫代巴比妥酸反应物(Thiobarbituric acid reactive substances, TBARS)等指标研究乳液在4,25℃和37℃贮藏条件下的品质变化并确定其货架期,以期推动南极磷虾油乳液在功能食品中的应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

南极磷虾油,辽渔集团有限公司; $\beta$ -环糊精(98%),上海麦克林生化科技有限公司;其它试剂购于国药集团(上海)有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

T25高速分散器,德国IKA公司;Basic S025磁力搅拌器,德国IKA公司;恒温培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;MCR301流变仪,奥地利Anton Paar公司;倒置显微镜(AE2000),麦克奥迪实业集团中国有限公司;Zeta sizer Nano-ZS电位仪,英国Malvern公司;SYNC激光粒度仪,美国麦奇克公司。

### 1.3 方法

1.3.1 乳液的制备 量取40 mL的去离子水和60 mL的南极磷虾油放置于烧杯中,添加3%  $\beta$ -环糊精,然后采用高速剪切的方法对其进行乳化,高速剪切的转速为15 000 r/min,每次剪切1 min,间歇30 s,循环3次。

1.3.2 粒径和 $\zeta$ -电位 采用去离子水将乳液稀释到合适的倍数,乳液的粒径采用激光粒度仪进行测定,乳液的 $\zeta$ -电位采用动态光散射仪进行测定,设定平行试验的次数为3次,乳液的粒径和 $\zeta$ -电位值取其平均值。

1.3.3 微观形貌 采用去离子水将乳液稀释至合适倍数,用移液器吸取10  $\mu$ L乳液放置在载玻片上,并用盖玻片将样品覆盖完全,之后在光学显微镜下对乳液的微观形态进行观察。

1.3.4 流变特性 乳液的流变特性采用动态流变仪进行测定,分别对其进行应变扫描测试,频率扫描测试和剪切扫描测试,其中应变扫描测试时,设置应变的范围为0.01%~100%,频率为1 Hz,频率扫描测试时,设置频率的范围为0.1~100 Hz,应变

值为0.5%,剪切扫描测试时,设置应变为0.5%,频率为0.1 Hz,剪切速率的变化范围为1~100  $s^{-1}$ 。

1.3.5 离心稳定性 乳液的离心稳定性采用分光光度法来进行表征。取一定体积的乳液稀释至合适的倍数,然后将乳液放置于比色皿中,在波长600 nm处测定其光吸收值 $A_a$ ,而后将乳液在3 000 r/min条件下离心10 min,收集上清,在波长600 nm处测其光吸收值 $A_b$ ,根据公式(1)计算其离心稳定性。

$$\text{离心稳定性}(\%)=A_a/A_b \times 100 \quad (1)$$

1.3.6 层析指数(Creaming index, CI) 乳液层析指数的测定参考Surh等<sup>[12]</sup>的方法有所修改。采用乳清层高度与乳液总高度的比值来反映。

1.3.7 POV和TBARS POV值的测定参考GB/T 5538-2005《动植物油脂 过氧化物值的测定》中的方法;TBARS值的测定参照McDonald等<sup>[13]</sup>的方法,1.0 mL的乳液和2.0 mL的硫代巴比妥酸混合后,沸水浴15 min,然后,把样品置于冰浴中快速冷却,再在1 000 r/min条件下离心10 min,在波长532 nm处测定其吸光值,标准曲线采用1,1,3,3-四乙氧基硅烷进行校准,单位采用每kg样品中丙二醛(Malondialdehyde, MDA)的mg数来反映。

### 1.4 数据统计分析

数据结果采用平均值 $\pm$ 标准偏差的形式展现,显著性分析采用SPSS 21.0进行,图片采用Origin 9.0和Photoshop CC2015.5进行绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 南极磷虾油 Pickering 乳液基本特性指标分析

粒径是乳液的一个重要指标,它与乳液的稳定性和功能组分在乳液中的吸收率密切相关。通常情况下,乳液的粒径越小,说明乳液的分散度越高,乳液越稳定,人体吸收率越高<sup>[14]</sup>。 $\zeta$ -电位反映乳滴之间的斥力大小,乳液的 $\zeta$ -电位越高,乳滴之间越不容易发生聚结,乳液越稳定<sup>[15]</sup>。本试验制得乳液的粒径为13.64  $\mu$ m, $\zeta$ -电位为-38.14 mV,刘忠博等<sup>[16]</sup>采用 $\beta$ -CD为稳定剂,中链脂肪酸甘油三酯为油相,制备得到了Pickering乳液,该乳液的粒径为5.50  $\mu$ m,Xiao等<sup>[17]</sup>以薰衣草油为内相,采用 $\beta$ -CD为稳定剂,制得了纳米级别的Pickering乳液。相比之下,本试验制得乳液的粒径偏大,

这可能和油相的选择有关, 南极磷虾油中富含磷脂型 n-3 PUFA, 分子质量较大且空间结构复杂, 导致南极磷虾油在与  $\beta$ -CD 发生自组装所需的客体的物质的量数增加, 增大了乳液的平均粒径。本试验制得乳液的电位处在较高水平, 说明  $\beta$ -CD 制备的南极磷虾油乳液的稳定性较好。乳液的 POV 和 TBARS 值分别为 1.20 mmol/kg 和 3.55 mg MDA/kg, 根据 SCT 3502-2000《鱼油》中的规定, 样品的等级为一级, 说明样品的氧化水平低, 品质好。

## 2.2 南极磷虾油 Pickering 乳液流变特性指标分析

乳液的流变行为可以反映乳液的黏弹特性, 在本研究中, 采用应变扫描试验、频率扫描试验和剪切速率扫描试验分析乳液的流变特性。乳液的应变扫描测试结果如图 1a 所示, 当应变低于 2.51% 时, 乳液的储能模量 ( $G'$ ) 随着应变的增加而逐渐下降, 当应变在 2.51%~9.98% 范围内,  $G'$  随着应变的增加出现快速下降的趋势, 当应变超过 9.98% 时, 乳液的  $G'$  几乎没有变化。相对于  $G'$ , 乳液的损耗模量 ( $G''$ ) 受应变变化的影响较小。此外,

当应变小于 2.51% 时, 乳液的  $G'$  值大于  $G''$ , 乳液以弹性为主, 当应变超过 2.51% 后, 乳液的  $G''$  大于  $G'$ , 乳液以黏性为主。乳液的频率扫描测试结果如图 1b 所示, 当频率低于 2.24 Hz 时, 乳液的  $G''$  大于对应的  $G'$  值, 表明乳液表现为凝胶状弹性特征, 而当频率高于 2.24 Hz 后, 乳液的  $G'$  值大于对应的  $G''$  值, 表明乳液表现为凝胶状黏性特征。乳液的剪切速率扫描试验如图 1c 所示, 乳液的表观黏度随着剪切速率的增加而降低, 表现为假塑性流体的流变行为。刘幻幻<sup>[18]</sup>以  $\beta$ -CD 为稳定剂, 大豆油为油相, 制备了 Pickering 乳液, 该乳液的表观黏度也呈现出假塑性流体的特性, 即黏度随着剪切速率的增加而减少。具有假塑性流动性质的液体食品大多含有高分子的胶体粒子, 这些粒子多由链状高分子构成, 在静止或低流速时, 相互钩挂缠结, 黏度较大, 显得黏稠。然而, 当流速增大时, 由于流层之间剪切应力的作用, 使比较散乱的链状粒子滚动旋转收缩成团, 减少了互相的钩挂, 这就出现了剪切稀化的现象<sup>[19]</sup>。

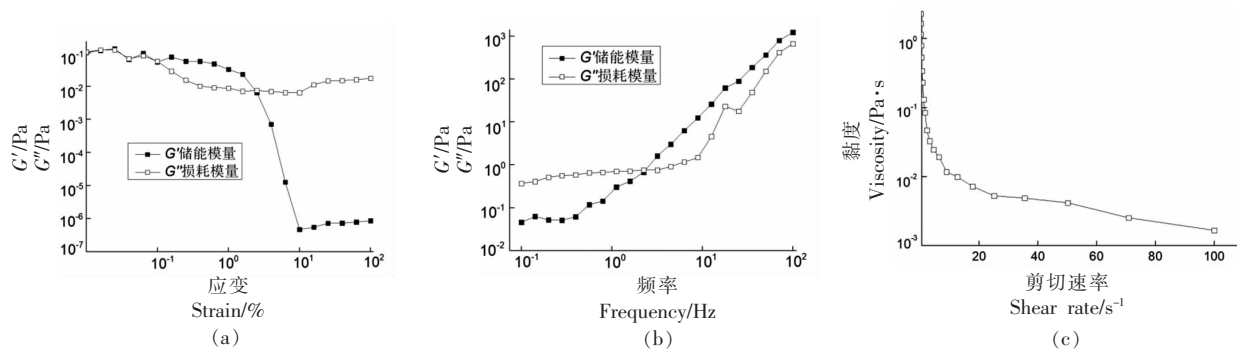


图 1 乳液的应变扫描测试(a)、频率扫描测试(b)和剪切扫描测试图(c)

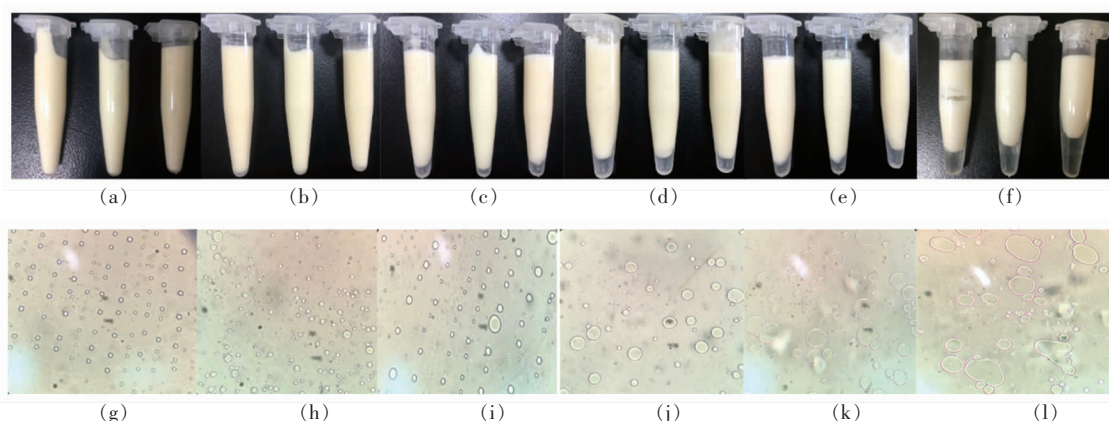
Fig.1 The strain sweep test (a), frequency sweep test (b), and shear rate sweep test (c) of the emulsion

## 2.3 乳液外观形貌变化及微观变化

不同贮藏温度条件下, 乳液的外观变化及微观结构变化如图 2~4 所示。图 2a~2f 为 4 °C 条件下乳液的外观变化, 制得乳液的外观呈乳液特有的乳白色, 且乳液呈均一稳定的体系, 在贮藏的前 8 d 内, 乳液的外观没有发生明显变化, 16 d 后, 乳液逐渐出现了水乳分离和分层现象, 且乳液分离的程度随着时间的推移而加剧, 贮藏 32 d 后, 乳液出现了严重的分层现象, 且成乳部分出现塌陷, 不再为稳定的乳液体系。图 2g~2l 为 4 °C 条件

下乳液的微观变化, 贮藏开始时, 乳液中乳滴呈球形均匀分布且粒径较小, 随着贮藏时间的推移, 乳滴的尺寸不断增加, 且出现了乳滴大小分布不均、互相聚结的现象, 贮藏 32 d 后, 乳滴的尺寸大幅增加, 多数乳滴不再为球形结构, 说明乳滴出现了严重的相互聚结现象, 稳定的乳液体系遭到了严重的破坏。图 3a~3d 为 25 °C 贮藏条件下乳液的外观变化, 贮藏开始时, 乳液为均一稳定的乳白色体系, 贮藏 8 d 后, 乳液出现了水乳分离的现象, 贮藏 20 d 后, 乳液发生了严重的分层, 且乳相呈现

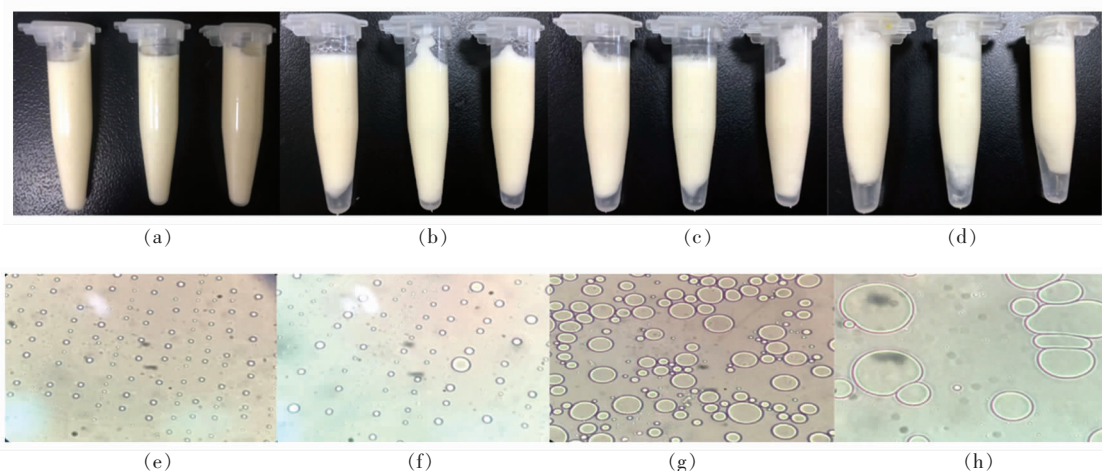




注:图 a~f 为贮藏第 0,8,16,24,28,32 天后乳液的外观变化;g~l 为贮藏第 0,8,16,24,28,32 天后乳液的微观变化。

图 2 4 °C 贮藏期间乳液的外观和微观变化

Fig.2 Morphology and microscopy changes of the emulsion during 4 °C storage



注:图 a~d 为贮藏第 0,8,16,20 天后乳液的外观变化;e~h 为贮藏第 0,8,16,20 天后乳液的微观变化。

图 3 25 °C 贮藏期间乳液的外观和微观变化

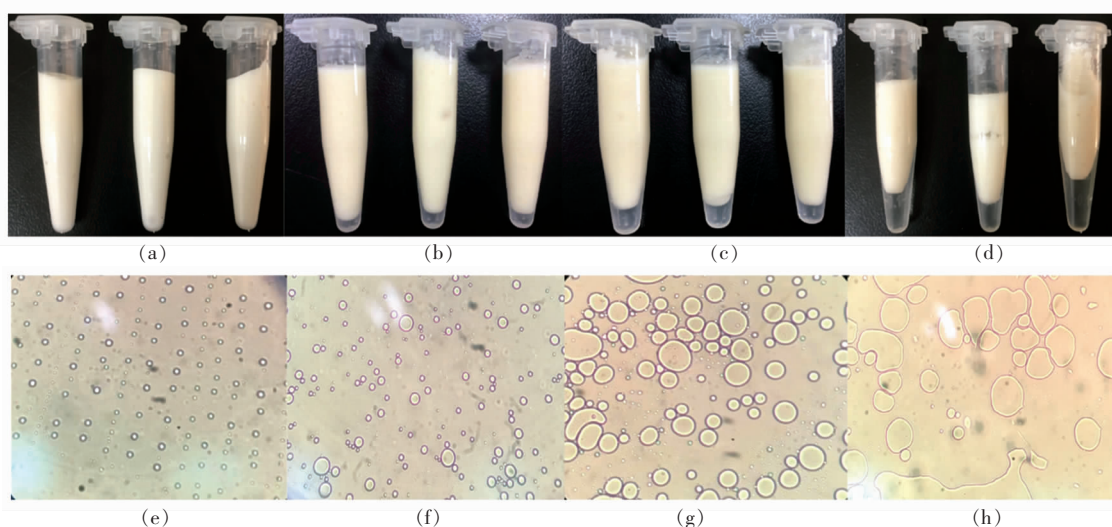
Fig.3 Morphology and microscopy changes of the emulsion during 25 °C storage

出一种松散的状态,说明稳定乳液力学体系已被严重破坏,乳液不再呈现为均一稳定的状态。图 3e~3h 为 25 °C 贮藏条件下乳液的微观变化,贮藏前 8 d,乳液的乳滴为大小均一的球状,且尺寸较小,随着贮藏时间的延长,乳滴之间开始相互聚结,乳滴的尺寸开始增大,贮藏 20 d 后,乳滴之间出现了严重的聚结,乳滴变大,稳定乳滴的界面膜遭到了严重破坏,油相从界面膜溢出,乳滴已经不能保持原有的球状结构。图 4a~4d 和图 4e~4h 为 37 °C 贮藏条件下乳液的外观变化和微观变化,贮藏开始时,乳液为均一稳定的乳白色乳液体系,乳

滴的尺寸较小呈球状且大小均匀分布。随着贮藏时间的延长,乳液逐渐发生水乳分离,乳滴之间出现了相互聚结,乳滴变大,贮藏 10 d 后,乳液出现了严重的水乳分离,乳相出现了塌陷,乳滴之间相互聚结,乳滴不再呈现为均一的球状。综合乳液的外观和微观变化,初步判定本研究中 4,25 °C 和 37 °C 条件下乳液货架期为 28,16 d 和 8 d。

#### 2.4 乳液的粒径变化和 $\zeta$ -电位变化

不同贮藏温度条件下,乳液的粒径和  $\zeta$ -电位变化如图 5a 和图 5b 所示。乳液粒径随着贮藏时间的延长逐渐增大,温度越高,乳液粒径的增加速



注:图 a~d 为贮藏第 0,4,8,10 天后乳液的外观变化;e~h 为贮藏第 0,4,8,10 天后乳液的微观变化。

图 4 37 °C 贮藏期间乳液的外观和微观变化

Fig.4 Morphology and microscopy changes of the emulsion during 37 °C storage

度越快,4 °C 条件下,乳液的粒径从 13.64  $\mu\text{m}$  增加到 183.64  $\mu\text{m}$  所需的时间为 28 d,25 °C 条件下,乳液粒径增加到 186.36  $\mu\text{m}$  所需的时间缩短为 16 d,37 °C 条件下,乳液粒径增加到 195.38  $\mu\text{m}$  所需的时间仅为 8 d。乳液  $\zeta$ -电位绝对值的变化则呈现了相反的趋势,贮藏初期乳液  $\zeta$ -电位绝对值为 38.14 mV,随着贮藏时间的延长, $\zeta$ -电位绝对值出现了不同程度的下降,且温度越高,下降的趋势越快。乳液粒径是反映乳滴聚结程度的重要指标,乳液在贮藏过程中,乳滴由于布朗运动处于连续运动状态,乳滴之间发生相互碰到后逐渐聚结在一

起,导致乳液粒径的增大,而温度对布朗运动的影响较大,温度越高,乳滴分子的无规则运动越激烈,相互发生碰撞的几率越大,越容易发生凝集<sup>[20]</sup>。 $\zeta$ -电位反映乳滴表面的电荷分布情况,与乳液的稳定性具有较强的关联,通常来讲,乳液的  $\zeta$ -电位值越大,表明乳滴之间的排斥力越大,乳滴越不容易发生聚结,乳液体系越稳定<sup>[21]</sup>。乳液在贮藏过程中,由于奥氏熟化等因素,乳滴的数量减少而乳滴的粒径增大,改变了乳滴表面电荷的分布,使得乳液  $\zeta$ -电位绝对值减少,乳液的稳定性下降。

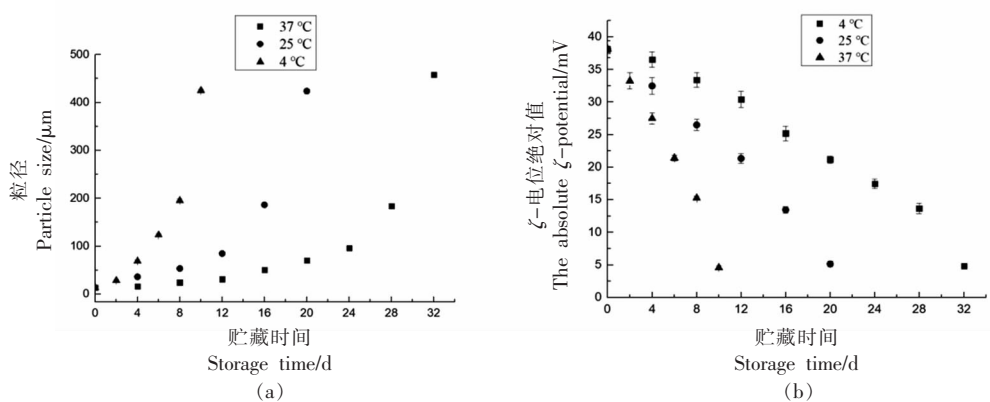


图 5 乳液贮藏期间的粒径 (a) 和  $\zeta$ -电位绝对值 (b) 变化

Fig.5 Particle size (a) and the absolute  $\zeta$ -potential (b) changes of the emulsion during the storage

## 2.5 乳液的层析指数变化和离心稳定性变化

不同贮藏温度条件下,乳液的层析指数和离心稳定性变化如图 6a 和图 6b 所示。4 °C 条件下,乳液贮藏 12 d 内,未发现分层现象,贮藏 16 d 后乳液在重力等因素的作用下,出现了分层现象,乳液的层析指数为 8.17%,贮藏 32 d 后,乳液出现了严重的分层现象,层析指数为 35.16%。25 °C 条件下,乳液在贮藏的前 4 d 内,未发现分层现象,贮藏 8 d 后,乳液出现了水乳分离的现象,乳液的层析指数为 7.28%,贮藏 20 d 后,乳液层析指数达到 38.42%。37 °C 条件下,乳液贮藏仅 2 d 后,就出现了分层现象,层析指数为 6.25%,贮藏 10 d 后,层析指数达到 32.15%。离心稳定性反映乳液中油相

和水相之间的结合能力,是体现乳液稳定性的重要方面。贮藏初期乳液的离心稳定性为 85.34%,随着贮藏时间的延长,乳液的离心稳定性逐渐减小,且温度越高,乳液离心稳定性下降的速度越快。4, 25 °C 和 37 °C 贮藏 32, 20 d 和 10 d 后,乳液的离心稳定性分别下降到了 53.68%, 57.34% 和 55.17%。乳液贮藏期间,受布朗运动的影响,乳滴之间频繁发生碰撞,小乳滴逐渐长大为大乳滴,奥氏熟化进一步加剧了这种现象,逐渐出现相分离,在重力的作用下,水相逐渐在底部积累而乳相则浮在上层,导致乳液出现分层,此外,布朗运动随着温度的升高而加剧,所以高温加剧了乳液层析指数的升高和离心稳定性的下降。

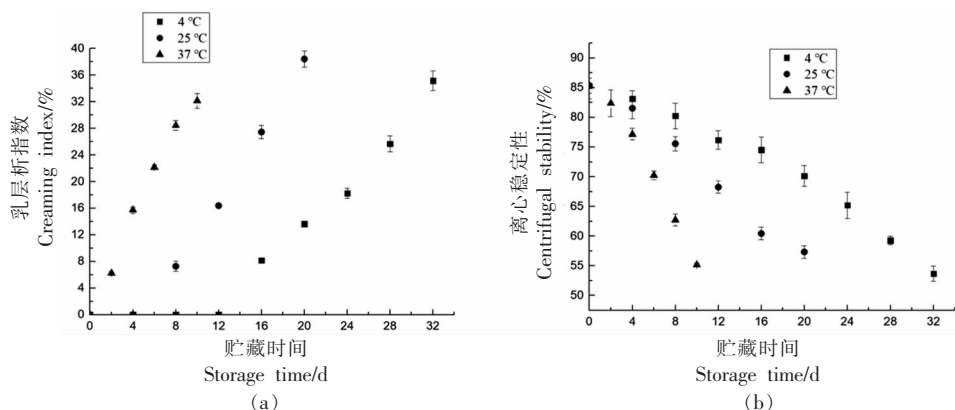


图 6 乳液贮藏期间的层析指数(a)和离心稳定性(b)变化

Fig.6 Creaming index (a) and the centrifugal stability (b) changes of the emulsion during the storage

## 2.6 乳液 POV 和 TBARS 变化

不同贮藏温度条件下,乳液的 POV 和 TBARS 变化如图 7a 和图 7b 所示。贮藏初期乳液的 POV 值为 1.20 mmol/kg, 在贮藏期内,4 °C 和 25 °C 条件下,乳液的 POV 值随着贮藏时间的延长呈现先逐渐增大后保持稳定的趋势,而 37 °C 条件下乳液的 POV 值则随贮藏时间快速增加。贮藏结束后,4, 25 °C 和 37 °C 条件下,乳液的 POV 值分别达到了 2.44, 2.56 mmol/kg 和 2.53 mmol/kg, 根据 SCT 3502-2000《鱼油》中的规定,贮藏结束后乳液 POV 值还处于一级品的范围内。TBARS 的变化和 POV 的变化趋势相似,贮藏初期 TBARS 的值为 3.55 mg MDA/kg, 4 °C 贮藏 32 d 后增加到 16.43 mg MDA/kg, 25 °C 贮藏 20 d 后增加到 15.24 mg MDA/kg, 37 °C 贮藏 10 d 后增加到 14.52 mg MDA/kg。本

试验中,乳液保存在离心管中且为密闭,含氧量有限,低温条件下(4 °C 和 25 °C),离心管中氧气与乳液发生氧化反应的速度较慢,POV 和 TBARS 值的增加幅度较小,随着反应的进行,当氧被耗尽后,由于反应物的缺失,乳液的氧化反应停止,POV 和 TBARS 在后期保持相对恒定。高温条件下(37 °C),乳液与氧发生氧化反应的速度较快,因而乳液中 POV 和 TBARS 值的增加迅速,氧的耗尽时刻和贮藏末期的时刻相近,因此在整个贮藏过程中,乳液的 POV 和 TBARS 值都保持增加。

## 3 讨论

本文以食品级别的多糖分子  $\beta$ -环糊精为稳定剂,以南极磷虾油为油相,制备了 Pickering 乳液,并通过乳液的流变特性分析、粒径、 $\zeta$ -电位、离



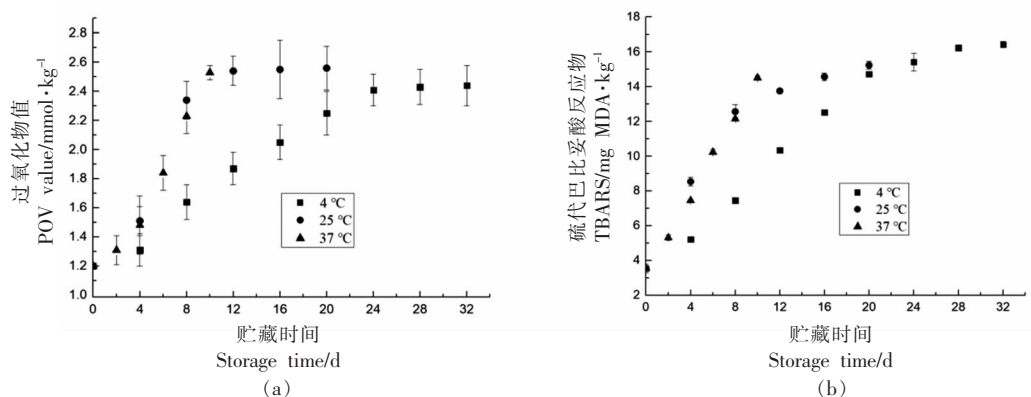


图 7 乳液贮藏期间 POV(a)和 TBARS(b)变化

Fig.7 POV (a) and the TBARS (b) changes of the emulsion during the storage

心稳定性等指标表征了所得乳液的特性,结果表明所得乳液具备假塑性流体的特性,乳液的粒径和电位分别为  $13.64 \mu\text{m}$ ,  $-38.14 \text{ mV}$ ,离心稳定性为  $85.34\%$ ,表明乳液的稳定性较好,乳液的 POV 和 TBARS 为  $1.20 \text{ mmol/kg}$  和  $3.55 \text{ mg MDA/kg}$ ,均处在较低水平,说明乳液的氧化水平低,品质较好。此外,由于温度是影响乳液运输和贮藏过程中的稳定性的重要因素,本文以乳液的外观和微观变化、粒径、 $\zeta$ -电位、离心稳定性、层析指数、POV 和 TBARS 为指标,研究了不同贮藏温度 ( $4, 25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 对乳液的影响,结果表明温度越高,乳液粒径、层析指数、POV 和 TBARS 的增大速度以及  $\zeta$ -电位、离心稳定性的下降速度越快,宏观表现为乳液出现水乳分离和分层现象,综合评价  $4, 25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,乳液贮藏的货架期为  $28, 16 \text{ d}$  和  $8 \text{ d}$ 。本文首次以  $\beta$ -环糊精这一绿色环保的生物分子制备得到了南极磷虾油 Pickering 乳液,并探究了不同贮藏温度对乳液贮藏期间品质变化的影响,确定了乳液的货架期,进一步拓展了南极磷虾资源的利用形式,为南极磷虾资源的开发和利用提供了借鉴。

乳液作为一种高度分散的体系,在制作过程中为使分散相均匀分布于连续相中,需要通过高速剪切、超声、均质等方式对其进行做功,在分散相分散开来的同时,乳化剂在油水界面吸附形成界面膜,保护分散相液滴之间不相互碰撞而合并,以保持乳液的稳定性。由此可以看出,乳液的形成过程为热力学不自发过程,需要外界对体系做功,乳液液滴在相互碰撞合并的过程是体系界面自由

能下降过程,属于热力学自发过程,因此,乳液是热力学不稳定体系,这样就导致乳液在贮藏过程中会逐渐失去稳定性<sup>[22]</sup>。在乳液失稳的过程中,首先乳液中的分散相互聚集成团,形成三维的液滴簇,此过程谓之絮凝;之后絮凝物的液滴发生凝并,小液滴的液膜破坏,形成较大的液珠,这一过程称为聚结。聚结过程是不可逆过程,它会导致液滴数目的减少和相分离;由于分散相和连续相的密度不同,在重力作用下密度大的一相下沉而密度小的一相上浮,最终导致乳液的分层<sup>[23-24]</sup>。在本试验中,温度越高,乳液失稳的速度越快,这可能是由于温度的升高会加剧乳液液滴分子的布朗运动,增加了分散相液滴之间相互碰撞的概率,使得小的分散相液滴相互靠近发生黏结并相互碰撞导致界面膜破裂,发生聚结,乳滴的粒径增加,而较大颗粒的液滴的移动速度更快,更容易发生聚集,此外奥氏熟化作用也进一步加剧了这种现象,最终的结果是较高温度贮藏的乳液发生分层失去稳定性的时间缩短。

#### 4 结论与展望

本研究首次采用  $\beta$ -环糊精这一生物分子制备了南极磷虾油 Pickering 乳液,并通过乳液的外观和微观变化、粒径、 $\zeta$ -电位、离心稳定性、层析指数、POV 和 TBARS 研究了不同贮藏温度 ( $4, 25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 对乳液的影响,确定了乳液的货架期,结果表明温度越高,乳液失稳所需的时间越短,  $4, 25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,乳液贮藏的货架期分别为  $28, 16 \text{ d}$  和  $8 \text{ d}$ 。本研究为南极磷虾资源的开发和

绿色利用提供了借鉴,后期的研究将会从温度与乳液热力学特性变化的角度出发探索乳液失稳的机制。

### 参 考 文 献

- [1] 许柳雄,王腾,朱国平,等. 南极磷虾生物量估算方法[J]. 水产学报, 2018, 42(5): 187-195.  
XU L X, WANG T, ZHU G P, et al. Methods for biomass estimation of Antarctic krill (*Euphausia superba*): A review[J]. Journal of Fisheries of China, 2018, 42(5): 187-195.
- [2] 刘芸杭. 南极磷虾油分级提取及南极磷虾油含量对乳液制备的影响[D]. 大连: 大连工业大学, 2021.  
LIU Y H. Fractional extraction of Antarctic krill oil and the effect of Antarctic krill oil content on emulsion preparation[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2021.
- [3] XIE D, GONG M Y, WEI W, et al. Antarctic krill (*Euphausia superba*) oil: A comprehensive review of chemical composition, extraction technologies, health benefits, and current applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2019, 18(2): 514-534.
- [4] VEYTIA D, CORNEY S, MEINERS K M, et al. Circumpolar projections of Antarctic krill growth potential[J]. Nature Climate Change, 2020, 10(6): 568-575.
- [5] 张燕平,王海星,陈康,等. 实时质谱新技术分析南极磷虾油的脂质组学轮廓[J]. 中国食品学报, 2020, 20(9): 227-232.  
ZHANG Y P, WANG H X, CHEN K, et al. Novel real-time mass spectrometry for detecting the lipidomics profile of antarctic krill oil[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(9): 227-232.
- [6] 朱凯,徐雪姣,杨会成,等.  $\beta$ -环糊精稳定南极磷虾油 Pickering 乳液的制备及其稳定性的研究[J]. 水产学报, 2022, 46(3): 466-474.  
ZHU K, XU X J, YANG H C, et al. Preparation of Antarctic krill Pickering emulsion stabilized by  $\beta$ -cyclodextrin and its stability[J]. Journal of Fisheries of China, 2022, 46(3): 466-474.
- [7] 赵嘉雯. 基于南极磷虾油的乳液制备、特性表征及其水凝胶系统的性质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.  
ZHAO J W. Preparation and characterization of an emulsion based on Antarctic krill oil and the properties of its hydrogel system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [8] MCCLEMENTS D J, BAI L, CHUNG C. Recent advances in the utilization of natural emulsifiers to form and stabilize emulsions[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2017, 8: 205-236.
- [9] LIU Z B, LI Y B, GENG S, et al. Fabrication of food-grade Pickering high internal phase emulsions stabilized by the mixture of  $\beta$ -cyclodextrin and sugar beet pectin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 252-263.
- [10] LIU Z B, GENG S, JIANG Z J, et al. Fabrication and characterization of food-grade Pickering high internal emulsions stabilized with  $\beta$ -cyclodextrin[J]. LWT, 2020, 134: 110134.
- [11] 李学红,陆勇,郝晓萍,等. 环糊精稳定紫苏籽油 Pickering 乳液的制备及其稳定性[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(12): 59-64.  
LI X H, LU Y, HAO X P, et al. Preparation of perilla seed oil emulsion stabilized by cyclodextrin and its stability[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(12): 59-64.
- [12] SURH J, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of pH and pectin type on properties and stability of sodium-caseinate stabilized oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(5): 607-618.
- [13] MCDONALD R E, HULTIN H O. Some characteristics of the enzymic lipid peroxidation system in the microsomal fraction of flounder skeletal muscle[J]. Journal of Food Science, 1987, 52(1): 15-21.
- [14] ZHOU H L, LV S S, LIU J N, et al. Modulation of physicochemical characteristics of pickering emulsions: Utilization of nanocellulose-and nanochitin-coated lipid droplet blends[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 68(2): 603-611.
- [15] PATEL A R, CLUDTS N, SINTANG M D B, et al. Edible oleogels based on water soluble food polymers: Preparation, characterization and potential application[J]. Food & Function, 2014, 5(11): 2833-2841.
- [16] 刘忠博,耿升,蒋兆景,等. 基于环糊精的食品级 Pickering 乳液构建[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 24-30.



- LIU Z B, GENG S, JIANG Z J, et al. Fabrication of food-grade Pickering emulsions stabilized by cyclodextrins[J]. Food Science, 2021, 42(6): 24–30.
- [17] XIAO Z B, LIU Y F, NIU Y W, et al. Cyclodextrin supermolecules as excellent stabilizers for Pickering nanoemulsions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 588: 124367.
- [18] 刘幻幻. 环糊精的油水界面行为及其稳定乳液性质[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- LIU H H. Interfacial behavior of cyclodextrins at oil/water interface and properties of their stabilized emulsions[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [19] XU H N, LIU H H, ZHANG L. Blocking and blending: Different assembly models of cyclodextrin and sodium caseinate at the oil/water interface [J]. Langmuir, 2015, 31(33): 9061–9069.
- [20] 陈艾霖, 洪鹏志, 宋春勇, 等. 热处理对负载叶黄素的罗非鱼分离蛋白乳液稳定性和体外消化的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(16): 173–180.
- CHEN A L, HONG P Z, SONG C Y, et al. Effect of heat treatment on stability and *in vitro* digestion of lutein loaded tilapia protein isolate[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(16): 173–180.
- [21] 茅芝娟, 张昆明, 黄永春, 等. 壳聚糖 W/O 型乳液的超声辅助制备及其稳定性[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 8–16.
- MAO Z J, ZHANG K M, HUANG Y C, et al. Ultrasonic-assisted preparation and stability evaluation of W/O emulsion containing chitosan[J]. Food Science, 2021, 42(2): 8–16.
- [22] 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.
- [23] DING M Z, ZHANG T, ZHANG H, et al. Effect of preparation factors and storage temperature on fish oil-loaded crosslinked gelatin nanoparticle pickering emulsions in liquid forms[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95(10): 326–335.
- [24] HAN Y, SU Z W, MENG X H, et al. Fabrication and characterization of Pickering emulsion stabilized by soy protein isolate-chitosan nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116712.

### Effects of Storage Temperature on the Antarctic Krill Pickering Emulsion Stabilized by $\beta$ -Cyclodextrin

Jiang Changbing<sup>1</sup>, Huang Cheng<sup>2</sup>, Dong Ye<sup>3</sup>, Zheng Zhenxiao<sup>3\*</sup>, Dai Zhiyuan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Management and E-Business, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018

<sup>2</sup>Greentown Agricultural Testing Technology Co. Ltd., Hangzhou 310052

<sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Zhejiang Province Joint Key Laboratory of Aquatic Products Processing, Institute of Seafood, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012)

**Abstract** In order to study the effects of different storage temperatures (4, 25 °C and 37 °C) on  $\beta$ -cyclodextrin stabilized Antarctic krill oil Pickering emulsion and determine the shelf life. Firstly, the Antarctic krill oil Pickering emulsion was prepared by high-speed shearing method, and the particle size and potential of the emulsion were 13.64  $\mu\text{m}$ , -38.14 mV, and the centrifugal stability was 85.34%. And then, the effects of different storage temperatures on emulsions were studied by the appearance and microscopic changes of emulsions, particle size,  $\zeta$ -potential, centrifugal stability, creaming index, POV and TBARS. The results indicated that higher temperature resulted in more acute Brownian movement, which increased the possibility of coalescence and the shortened the time required for emulsion instability. The shelf life of the emulsion under 4, 25 °C and 37 °C was 28, 16 d and 8 d, respectively. This study provides a reference for the development and utilization of Antarctic krill resources.

**Keywords** temperature;  $\beta$ -cyclodextrin; Antarctic krill oil; Pickering emulsion; shelf life