

## 海豹油 Pickering 乳液的制备及其稳定性研究

郑振霄<sup>1</sup>, 董 焯<sup>1</sup>, 杨加成<sup>1\*</sup>, 徐雪姣<sup>2\*</sup>

(<sup>1</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

<sup>2</sup>浙江树人大学生物与环境工程学院 杭州 310015)

**摘要** 为制备海豹油 Pickering 乳液并研究其稳定性,研究了不同稳定剂(酪蛋白酸钠、卵磷脂、 $\beta$ -环糊精)及添加量(1,2,3,4,5 g/100 mL),不同油相体积分数(40%,50%,60%,70%,80%)对乳液特征指标(黏度、静置乳化指数、离心稳定性、粒径)的影响,初步确定了海豹油 Pickering 乳液的制备工艺,而后通过乳液的外观及显微变化、粒径变化和离心稳定性的变化评价乳液的巴氏杀菌稳定性(65 °C/30 min,72 °C/15 s)、冻融稳定性(-18 °C 冷冻 24 h,25 °C 解冻)和贮藏稳定性(25 °C/28 d)。结果表明:在 $\beta$ -环糊精为稳定剂,油相体积分数为 70%,稳定剂添加量为 4 g/100 mL 的条件下,制得海豹油 Pickering 乳液,乳液的粒径 15.31  $\mu\text{m}$ 、离心稳定性 86.73%。巴士杀菌处理对乳液特性的影响较小,其中 72 °C/15 s 热处理对乳液特性的影响小于 65 °C/30 min 时的。冻融显著影响乳液特性,冻融后乳液失稳,油水分离,不再呈现乳液的特性。25 °C 条件下贮藏 28 d,乳液虽出现粒径增大、离心稳定性下降等现象,但仍保持了基本特性。结论:以 $\beta$ -环糊精为稳定剂可以制得海豹油 Pickering 乳液,该乳液具备较好的热稳定性和贮藏稳定性(28 d 内),而不具备冻融稳定性。

**关键词** 海豹油; Pickering 乳液; 工艺; 稳定性

**文章编号** 1009-7848(2024)09-0226-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.09.021

海豹是生活在海洋中的哺乳动物,隶属于食肉目鳍足亚目。海豹主要分布在寒冷的两极海域,在长期的进化过程中,形成厚实的脂肪层(约占体质量的 29%),储存在其皮下组织中,是功能油脂的重要来源<sup>[1]</sup>。研究表明,海豹油中  $\omega$ -3PUFA 的含量在 20%~25%,明显高于普通鱼油中  $\omega$ -3PUFA 的含量(约 15%),且几乎不含胆固醇。此外,海豹油中  $\omega$ -3PUFA 一般分布在甘油三酯的 sn-1 位和 sn-3 位,而鱼油中  $\omega$ -3PUFA 主要分布在甘油三酯的 sn-2 位,分布在 sn-1 位和 sn-3 位的  $\omega$ -3PUFA 在消化吸收过程中,更容易被脂肪酶水解为游离状态,被人体吸收利用<sup>[2-4]</sup>。因此,海豹油在替代鱼油作为功能油脂原料方面很有潜力。

然而,海豹油中丰富的  $\omega$ -3PUFA 使得其在加工和贮藏过程中更易发生氧化。此外,海豹油和鱼

油一样也存在腥味重的缺点,这些缺点限制了海豹油在功能食品领域中的应用。将海豹油制成乳液可以有效缓解上述问题,且乳液形式的海豹油具有更好的稳定性和生物利用度<sup>[5]</sup>。传统乳液通常以表面活性剂维持乳液均一稳定的状态。近年来,随着食品绿色加工制造研究的不断深入,由天然有机颗粒(如蛋白质颗粒、多糖颗粒、脂质颗粒等)稳定的 Pickering 乳液成为研究热点。江连洲等<sup>[6]</sup>以大豆球蛋白和  $\beta$ -伴大豆球蛋白为稳定剂,制备大豆油 Pickering 乳液,并研究其体内消化稳定性,结果表明:当稳定剂的添加量为 0.015 g/mL,油相体积分数为 78%~82%时可形成稳定的高内相 Pickering 乳液,该乳液经过模拟胃环境消化后仍具有较好的稳定性。朱凯等<sup>[7]</sup>研究了  $\beta$ -环糊精稳定南极磷虾油 Pickering 乳液的制作工艺,结果表明:当油相体积分数为 60%, $\beta$ -环糊精的添加量为 3%时,通过高速剪切制得稳定的南极磷虾油 Pickering 乳液。Liu 等<sup>[8]</sup>研究了  $\beta$ -环糊精稳定葵花籽油 Pickering 乳液的制作工艺并探讨其稳定机制,结果表明:当油相体积分数为 75%, $\beta$ -环糊精的添加量在 0.5%~2.5%时可形成水包油型 Pickering 乳液,其机制表明  $\beta$ -环糊精不仅可在油-水

**收稿日期:** 2023-09-22

**基金项目:** 浙江省自然科学基金项目(LQ22C200008,LQ22C200010); 国家重点研发计划课题(2023YFD2100004)

**第一作者:** 郑振霄,男,博士,讲师

**通信作者:** 杨加成 E-mail: bigyangcool@163.com

徐雪姣 E-mail: xuxuejiao@zjsru.edu.cn

界面发挥乳化作用,还可通过其在水相中的 3D 网状结构阻止油滴聚结。有学者针对天然有机颗粒稳定油脂类 Pickering 乳液进行了研究,不同来源油脂的组成不尽相同,并且油脂的组成会显著影响乳液的制备工艺参数及稳定性<sup>[9]</sup>。研究海豹油 Pickering 乳液的制备方法及其稳定性,对于海豹油在功能食品领域中的应用具有重要意义。

本文以海豹油为研究对象,通过研究不同稳定剂(酪蛋白酸钠、卵磷脂、 $\beta$ -环糊精)及添加量(1,2,3,4,5 g/100 mL),不同油相体积分数(40%,50%,60%,70%,80%)对乳液特征指标(黏度、乳化指数、离心稳定性、粒径)的影响,确定海豹油 Pickering 乳液的制备工艺。通过乳液的外观及显微变化、粒径和离心稳定性的变化评价乳液的热杀菌稳定性、冻融稳定性和贮藏稳定性,以期为海豹油资源的开发和利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

海豹油脂肪酸乙酯,舟山市奥旭鱼油制品有限公司;酪蛋白酸钠、卵磷脂、 $\beta$ -环糊精,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 主要设备与仪器

T25 高速分散器、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(Nikon Ti-U),日本尼康株式会社;SYNC 激光粒度仪,美国麦奇克公司。

### 1.3 方法

1.3.1 稳定剂的选择 量取 40 mL 的去离子水和 60 mL 的海豹油放置于烧杯中,分别添加 3 g 酪蛋白酸钠、3 g 卵磷脂和 3 g  $\beta$ -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,通过乳液的静置乳化指数、离心稳定性和粒径确定最优的稳定剂。

1.3.2 油相体积分数的选择 按照不同的油相体积分数(40%,50%,60%,70%,80%)制作油水混合物,稳定剂的添加量为 3 g/100 mL,按照 1.3.1 节中的方法进行乳化操作,通过乳液的乳化情况,粒

径和离心稳定性确定最优的油相体积分数。

1.3.3 稳定剂添加量的选择 按照合适的比例制作油水混合物,添加不同质量浓度(1,2,3,4,5 g/100 mL)的稳定剂,按照 1.3.1 节中的方法进行乳化操作,通过乳液的静置乳化指数、离心稳定性和粒径确定最优的稳定剂添加量。

1.3.4 巴氏杀菌稳定性 按照优化后的工艺制作海豹油 Pickering 乳液,分别采用低温长时巴氏杀菌(65 °C/30 min)和高温短时巴氏杀菌(72 °C/15 s)对乳液进行处理,通过对比乳液加热前后的形貌变化、显微变化、粒径及离心稳定性的变化评价乳液的巴氏杀菌稳定性。

1.3.5 冻融稳定性 按照优化后的工艺制作海豹油 Pickering 乳液,将乳液置于-18 °C 条件下冷冻 24 h 后,25 °C 条件下解冻,通过对比乳液解冻前后的形貌变化评价乳液的冻融稳定性。

1.3.6 贮藏稳定性 按照优化后的工艺制作海豹油 Pickering 乳液,将乳液置于密闭样品瓶中,然后置于 25 °C 恒温箱中贮藏 28 d,通过乳液的形貌变化、显微变化、粒径及离心稳定性评价乳液的贮藏稳定性。

1.3.7 乳液的黏度测定 取适量乳液,在 25 °C 下控制应变为 0.5%,固定频率为 0.1 Hz,剪切速率 0~100 s<sup>-1</sup> 的条件下,采用流变仪测定乳液的表观黏度。

1.3.8 乳液的显微观察 取适量乳液稀释 10 倍后,滴于载玻片上,用盖玻片小心压平,而后在倒置显微镜下观察乳液的显微变化。

1.3.9 粒径及离心稳定性 乳液的粒径及离心稳定性参照朱凯<sup>[10]</sup>的方法进行测定。

1.3.10 乳化系数 通过计算乳液静置 24 h 后的乳相体积占总体积的百分比得到乳液的乳化系数。

### 1.4 数据分析及作图

数据结果采用平均值±标准偏差的形式展现,显著性分析采用 SPSS21.0 进行,图片采用 Origin9.0 和 Photoshop CC2015.5 进行绘制。

## 2 结果

### 2.1 稳定剂的选择

不同稳定剂制备海豹油 Pickering 乳液的乳

化系数、离心稳定性及粒径如表 1 所示。酪蛋白酸钠、卵磷脂和  $\beta$ -环糊精制得乳液的乳化系数分别为 100%, 81.21% 和 100%, 其中酪蛋白酸钠和  $\beta$ -环糊精制备乳液的乳化系数较高为 100%, 卵磷脂乳液的较低为 81.21%。酪蛋白酸钠、卵磷脂和  $\beta$ -环糊精制备乳液的离心稳定性分别为 81.01%, 80.32% 和 86.31%,  $\beta$ -环糊精制备乳液的稳定性最强, 酪蛋白酸钠和卵磷脂制备乳液的离心稳定性无显著差异。对于粒径来讲, 酪蛋白酸钠制得乳液的粒径最小为 12.50  $\mu\text{m}$ , 卵磷脂和  $\beta$ -环糊精制得乳液的粒径大于酪蛋白酸钠制备的乳液, 两者无显著差异。不同稳定剂制备海豹油 Pickering 乳液的表观黏度如图 1 所示,  $\beta$ -环糊精制得乳液的表观黏度显著高于其它两者, 通常来讲, 乳液的黏度越大, 意味着液滴在分散相中的移动速度越慢, 液滴不容易发生聚结, 乳液的稳定性越强<sup>[10]</sup>。总体看来,  $\beta$ -环糊精稳定的海豹油 Pickering 乳液具备较高的乳化系数、较强的离心稳定性且黏度最强, 综合考虑, 选取  $\beta$ -环糊精作为稳定剂用于后期乳液的制备。

## 2.2 油相体积分数的选择

不同油相体积分数对海豹油 Pickering 乳液特性的影响如表 2 所示。随着油相体积分数的不断增高, 乳液中乳相的体积分数呈先增大后减少的趋势, 当油相体积分数为 40%~50% 时, 体系中水的比例处于过量状态, 乳化处理后, 体系中存在未成乳的水相, 当油相体积分数为 60%~70% 时, 体系中的油相、水相和稳定剂的比例达到平衡, 乳化处理后, 体系呈现出均一、稳定的乳液状态, 油相体积分数超过 70% 后, 体系中油的比例处于过

表 1 不同稳定剂对乳液特性的影响

Table 1 Effect of different stabilizers on the properties of the emulsion

稳定剂	静置乳化系数/%	离心稳定性/%	粒径/ $\mu\text{m}$
酪蛋白酸钠	100.00 <sup>a</sup>	81.01 $\pm$ 1.15 <sup>b</sup>	12.50 $\pm$ 1.10 <sup>b</sup>
卵磷脂	81.21 $\pm$ 2.15 <sup>b</sup>	80.32 $\pm$ 1.05 <sup>b</sup>	14.61 $\pm$ 1.31 <sup>a</sup>
$\beta$ -环糊精	100.00 <sup>a</sup>	86.31 $\pm$ 1.25 <sup>a</sup>	15.52 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>

注: 同列字母的不同表示差异显著 ( $P < 0.05$ ); 下同。

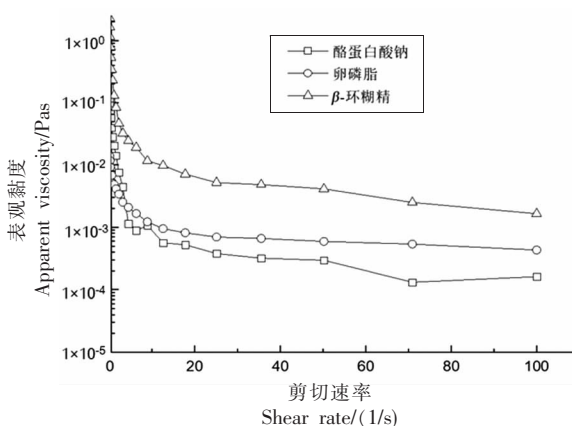


图 1 不同稳定剂制备乳液的表观黏度分析

Fig.1 Apparent viscosity analysis of emulsions prepared with different stabilizers

量状态, 乳化后存在未成乳的油相。当油相体积分数为 60% 和 70% 时, 乳液的粒径和离心稳定性分别为 19.70  $\mu\text{m}$  和 18.32  $\mu\text{m}$ , 85.56% 和 86.11%, 这两组数据之间并无显著差异 ( $P < 0.05$ ), 本着尽可能多增加油相的原则, 选取 70% 作为最优的油相体积分数。

表 2 不同油相体积分数对乳液的影响

Table 2 Effect of different oil volume fraction on the properties of the emulsion

油相体积分数/%	乳相体积分数/%	乳化后油相体积分数/%	乳化后水相体积分数/%	粒径/ $\mu\text{m}$	离心稳定性/%
40	72.11 $\pm$ 3.05 <sup>d</sup>	0.00 <sup>b</sup>	27.89 $\pm$ 2.15 <sup>a</sup>	32.16 $\pm$ 1.60 <sup>a</sup>	75.16 $\pm$ 1.58 <sup>c</sup>
50	85.93 $\pm$ 2.25 <sup>c</sup>	0.00 <sup>b</sup>	14.07 $\pm$ 1.05 <sup>b</sup>	27.81 $\pm$ 2.53 <sup>b</sup>	79.31 $\pm$ 3.25 <sup>b</sup>
60	100.00 <sup>a</sup>	0.00 <sup>b</sup>	0.00 <sup>c</sup>	19.70 $\pm$ 1.51 <sup>c</sup>	85.56 $\pm$ 2.25 <sup>a</sup>
70	100.00 <sup>a</sup>	0.00 <sup>b</sup>	0.00 <sup>c</sup>	18.32 $\pm$ 1.33 <sup>c</sup>	86.11 $\pm$ 1.19 <sup>a</sup>
80	95.74 $\pm$ 1.15 <sup>b</sup>	4.26 $\pm$ 0.55 <sup>a</sup>	0.00 <sup>c</sup>	26.31 $\pm$ 1.32 <sup>b</sup>	86.71 $\pm$ 1.75 <sup>a</sup>

## 2.3 $\beta$ -环糊精浓度的确定

不同  $\beta$ -环糊精浓度对海豹油 Pickering 乳液

特性的影响如表 3 所示。随着  $\beta$ -环糊精浓度的增大, 乳液的静置乳化系数不断增大, 当  $\beta$ -环糊精



的质量浓度超过 3 g/100 mL 后,乳液的静置乳化系数达到 100%,而后保持不变。乳液离心稳定性的变化趋势和静置乳化系数的变化趋势相似,都在  $\beta$ -环糊精的添加量为 3 g/100 mL 后,达到最大值,而后差异不大。乳液的粒径随  $\beta$ -环糊精质量浓度的增加呈现出先减小后增大的趋势,当  $\beta$ -环糊精的质量浓度从 1 g/100 mL 增加到 4 g/100 mL 时,乳液的粒径从 32.16  $\mu\text{m}$  减少到 16.92  $\mu\text{m}$ ,当  $\beta$ -环糊精质量浓度从 4 g/100 mL 增加到 5 g/100 mL,乳液的粒径从 16.92  $\mu\text{m}$  增大到 26.31  $\mu\text{m}$ 。综合考虑,选择 4 g/100 mL 作为最优的  $\beta$ -环糊精添加质量浓度。

#### 2.4 巴氏杀菌稳定性

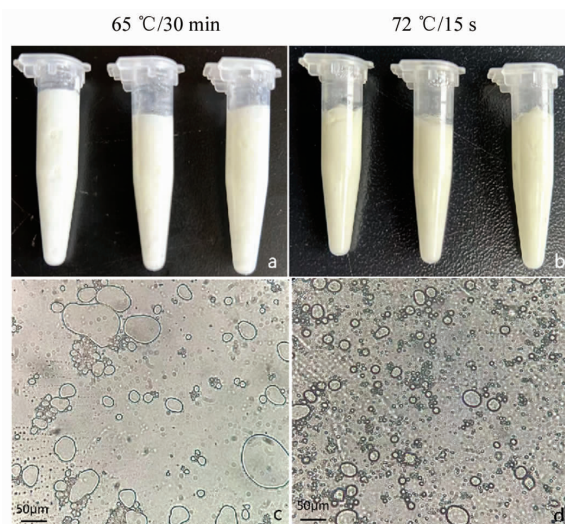
乳液基食品在贮藏过程中,微生物的增殖会导致乳液品质的劣变,因而对乳液基食品进行杀菌处理是延缓其货架期的有效手段。巴氏杀菌因其能较大程度保持食品原料的真实状态而受到人们的青睐<sup>[11]</sup>。常见的巴氏杀菌操作有两种,即低温长时巴氏杀菌(65  $^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ )和高温短时巴氏杀菌(72  $^{\circ}\text{C}/15\text{ s}$ )。两种巴氏杀菌处理后乳液的形貌变化如图 2a 和图 2b 所示,热处理后乳液的形貌均未发生显著变化,仍呈均一稳定的乳液状态,未发生沉降、乳析等现象。热处理后乳液的显微变化如图 2c 和 2d 所示,热处理后乳液出现了不同程度液滴增大的情况,其中 65  $^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$  处理后的乳液的液滴发生了较为显著的聚结,尺寸增大等情况,而 72  $^{\circ}\text{C}/15\text{ s}$  处理组的状况较好。65  $^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$  处理组和 72  $^{\circ}\text{C}/15\text{ s}$  处理组乳液的粒径和离心稳定性分别为 65.73  $\mu\text{m}$ , 25.61  $\mu\text{m}$  和 76.3 %, 84.15%, 其中 72  $^{\circ}\text{C}/15\text{ s}$  处理组乳液的参数显著优于 65  $^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$  处理组。综上, $\beta$ -环糊精稳定的海豹油 Pickering 乳液具备巴氏杀菌稳定性,其中高温短时巴氏杀菌更适合该乳液的巴氏杀菌操作。

#### 2.5 冻融稳定性

乳液基食品在运输储藏过程中可能需要冷冻处理,良好的冻融稳定性对于延长乳液基食品的货架期具有重要意义<sup>[12]</sup>。乳液冻融前后的形貌变化如图 3 所示,冻融后,乳液出现了严重的沉降、层析,已经不再呈现均一稳定的乳液状态,失去了乳液的基本特性。在此情况下,分析乳液的显微变化和特征指标已无意义。因此, $\beta$ -环糊精稳定的海

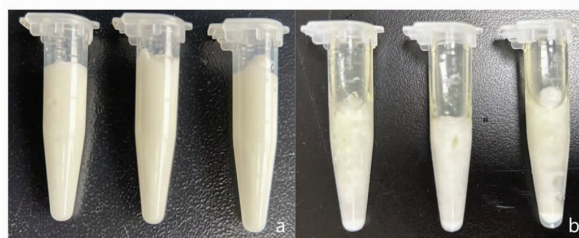
表 3  $\beta$ -环糊精浓度对乳液特性的影响  
Table 3 Effect of different  $\beta$ -CD concentration on the properties of the emulsion

$\beta$ -环糊精质量浓度/(g/100 mL)	静置乳化系数/%	离心稳定性/%	粒径/ $\mu\text{m}$
1	86.17 $\pm$ 2.05 <sup>c</sup>	75.73 $\pm$ 2.15 <sup>c</sup>	32.16 $\pm$ 1.10 <sup>a</sup>
2	94.21 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	79.31 $\pm$ 3.15 <sup>b</sup>	27.81 $\pm$ 1.30 <sup>b</sup>
3	100a	85.01 $\pm$ 3.27 <sup>a</sup>	19.27 $\pm$ 1.25 <sup>c</sup>
4	100a	86.21 $\pm$ 2.60 <sup>a</sup>	16.92 $\pm$ 1.16 <sup>d</sup>
5	100a	86.71 $\pm$ 2.25 <sup>a</sup>	26.31 $\pm$ 2.25 <sup>b</sup>



注:a, c 为 65  $^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$  处理后乳液的形貌变化和显微变化; b, d 为 72  $^{\circ}\text{C}/15\text{ s}$  处理后乳液的形貌变化和显微变化。

图 2 不同巴氏杀菌处理对乳液形貌及显微变化的影响  
Fig.2 Effects of different pasteurization treatments on morphology and microscopic changes of emulsions



(a)冻融前乳液的形貌变化 (b)冻融后乳液的形貌变化

图 3 乳液冻融前、后的形貌变化  
Fig.3 Morphology changes of the emulsion before and after the freezing and thawing

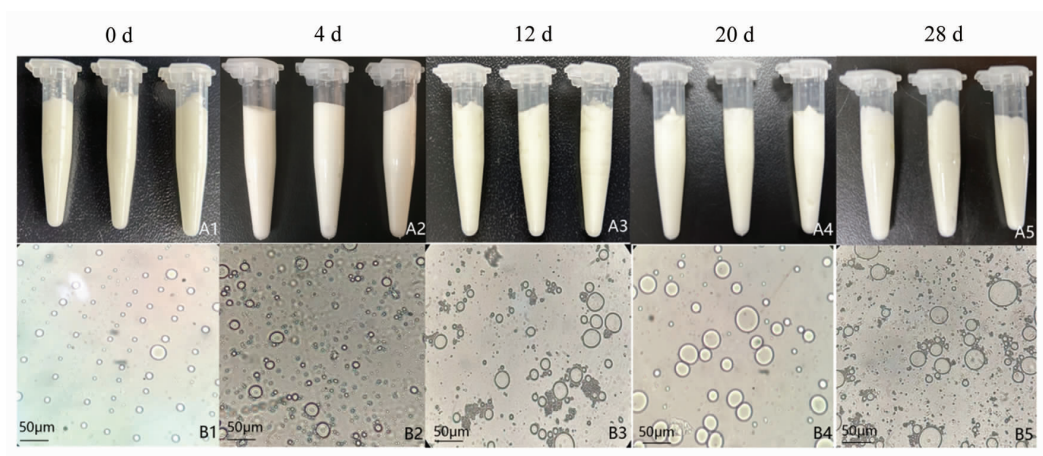
豹油 Pickering 乳液不具备冻融稳定性,在加工和储藏过程中应避免冷冻处理。乳液经过冷冻,由于

水结晶、脂肪结晶、生物聚合物构象变化、冷冻浓缩和界面相变等现象的发生,导致冻融过程中乳液发生破裂现象,液滴之间相互聚结,形成大量脂肪液滴聚集体,最终导致油水分离,乳液失去基本特性<sup>[13-14]</sup>。

## 2.6 贮藏稳定性

乳液的贮藏稳定性是指乳液在储存过程中发生变质的难易程度。乳液贮藏期间的形貌变化如图4A1~4A5所示。整个贮藏期间,乳液的外观均未发生显著变化,呈均一、稳定的乳状液状态,未发生显著的絮凝、聚结和分层现象。贮藏期间乳液的微观变化如4B1~4B5所示,贮藏初期,乳液中油滴均匀分布在体系中,油滴的尺寸较小且大小

较为一致,贮藏12 d后,在奥氏熟化作用的推动下,乳液中的小油滴不断发生聚集,成长为大油滴,导致油滴的尺寸增大,分布也逐渐开始不均匀,贮藏28 d后,这些现象更加明显。贮藏期间乳液的粒径和离心稳定性的变化如图5所示,总体来讲,乳液的粒径随贮藏时间的增加而逐渐变大,贮藏0~4 d内,乳液的粒径变化较小,从15.31  $\mu\text{m}$ 增加到18.10  $\mu\text{m}$ ,贮藏12 d后,乳液的粒径显著增大,增加到23.16  $\mu\text{m}$ ,贮藏28 d后,乳液的粒径达到最大为43.21  $\mu\text{m}$ 。乳液离心稳定性随贮藏时间的变化趋势与粒径相反,贮藏初期,乳液的离心稳定性最高为86.73%,之后逐渐降低,贮藏结束后,乳液的离心稳定性降到75.31%。



注:A1~A5为不同贮藏时间乳液的形貌变化,B1~B5为不同贮藏时间乳液的显微变化。

图4 贮藏期间乳液的形貌及显微变化

Fig.4 Morphology and microscopic changes of the emulsion during the storage

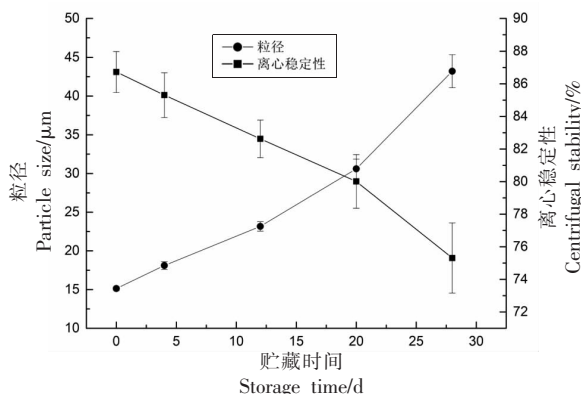


图5 贮藏期间乳液的粒径及离心稳定性变化

Fig.5 Particle size and centrifugal stability changes of the emulsion during the storage

## 3 讨论

本文以海豹油为油相,通过研究不同稳定剂(酪蛋白酸钠、卵磷脂、 $\beta$ -环糊精)、不同油相体积分数(40%,50%,60%,70%,80%)和不同稳定剂添加质量浓度(1,2,3,4,5 g/100 mL)对乳液特征指标(黏度、乳化指数、离心稳定性、粒径)的影响,确定了合适的海豹油 Pickering 乳液的制备条件,即以 $\beta$ -环糊精为稳定剂、油相体积分数为70%,稳定剂的添加浓度为4 g/100 mL,在此条件下通过高速剪切可以制得稳定的海豹油 Pickering 乳液,该乳液的静置乳化系数、离心稳定性和粒径分别为100%,86.73%和15.31  $\mu\text{m}$ 。为促进



海豹油乳液在食品领域中的应用,本文以乳液的形貌及显微变化、粒径变化和离心稳定性为指标研究了所得乳液的巴氏杀菌稳定性、冻融稳定性及贮藏稳定性。结果表明, $\beta$ -环糊精稳定的海豹油 Pickering 乳液具备较好的巴氏杀菌稳定性和贮藏稳定性(28 d),但不具备冻融稳定性。

海豹的主要分布范围在极寒的两极海域,对自然环境的适应使得其具有较高的体脂含量,非常适合作为海洋活性脂质的原料来源。长久以来,由于原料来源的限制,海豹资源的开发和利用并未得到大力发展,近年来,随着海豹资源数量的不断攀升,海豹相关产品的综合利用正在有序开展。海豹油相比于鱼油有诸多优点,如  $\omega$ -3PUFA 含量高且易吸收,几乎不含胆固醇,富含角鲨烯等生物活性物质,因此海豹油在替代鱼油作为  $\omega$ -3PUFA 来源方面很有潜力<sup>[5]</sup>。然而海豹油存在易氧化和腥味重等缺点,限制了其在食品领域中的应用,将海豹油制成乳液可以有效化解上述难题。采用天然有机颗粒稳定的 Pickering 乳液具有环境友好、安全性高等特点,成为近年来乳液领域的研究热点<sup>[16-17]</sup>。本文对比了酪蛋白酸钠、卵磷脂和  $\beta$ -环糊精等天然有机颗粒对海豹油 Pickering 乳液的稳定效果,结果表明, $\beta$ -环糊精更适合海豹油乳液的制备。 $\beta$ -环糊精是一种广泛应用于食品领域的天然寡糖,具有内部疏水而外部亲水的特殊结构,具备较强的乳化能力,兼具良好的生物相容性和降解性,被广泛应用于乳液的制备。在  $\beta$ -环糊精稳定的乳液中,油分子在包含力(静电力、疏水作用、氢键和范德华力)的作用下会自发进入到  $\beta$ -环糊精的疏水空腔,从而形成油/ $\beta$ -环糊精包合物。包合物中的  $\beta$ -环糊精表现为亲水性,油的未络合部分表现出疏水性,类似于表面活性剂在稳定乳液中的作用。这种包合物可以进一步发展成为微晶,在油滴表面形成致密的界面膜,阻碍油滴之间的互相聚集,起到稳定乳液的作用<sup>[18-19]</sup>。

界面膜的强度对乳液的稳定性有着重要的作用,界面膜的强度大则乳液的稳定性强,油相分子的极性、尺寸和立体构象等会对界面膜的强度产生重要影响。朱凯等<sup>[7]</sup>以南极磷虾油客体,采用  $\beta$ -环糊精为稳定剂制备了南极磷虾油 Pickering 乳液,该乳液在贮藏 16 d 后,出现了层析、沉降等现

象。本研究中乳液在贮藏 28 d 后,仍保持稳定,这表明  $\beta$ -环糊精制备的海豹油 Pickering 乳液的贮藏稳定性要优于  $\beta$ -环糊精制备的南极磷虾油 Pickering 乳液。这其中的原因可能是南极磷虾油富含磷脂型的  $\omega$ -3PUFA,磷脂型  $\omega$ -3PUFA 的空间结构更为复杂,在与  $\beta$ -环糊精形成复合物的过程中空间位阻大,形成的界面膜刚性弱,降低了乳液的稳定性。此外,在多糖稳定的 Pickering 乳液中,水相中的多糖可以自发形成三维网状凝胶,阻碍液滴的相互聚集,进而起到稳定乳液的作用。因而,多糖稳定剂的添加量也会影响乳液的稳定性。刘忠博等<sup>[21]</sup>以中链脂肪酸甘油三酯为油相,采用  $\beta$ -环糊精为稳定剂制备了中链脂肪酸甘油三酯 Pickering 乳液,结果表明当  $\beta$ -环糊精的添加量为 2 g/100 mL 时,可形成稳定的 Pickering 乳液,而在本研究中当  $\beta$ -环糊精的添加量为 4 g/100 mL 时,可制得稳定的海豹油 Pickering 乳液。原因可能是海豹油中的分子链长较长,在与  $\beta$ -环糊精形成复合颗粒时,消耗了较多的  $\beta$ -环糊精,想要达到相同的水相凝胶强度,需要更多的  $\beta$ -环糊精。此外,本研究制得的海豹油 Pickering 乳液,虽然具备较好的巴氏杀菌稳定性及贮藏稳定性,但对冷冻处理却非常敏感,这和朱凯等<sup>[7]</sup>的报道具有一致性。原因可能是乳液在冷冻过程中形成了微晶,微晶不断聚集形成晶体,晶体的形成刺穿了  $\beta$ -环糊精与油相分子形成的界面膜,导致乳液冻融后发生严重的沉淀、乳析等现象<sup>[22]</sup>。因此,后续的研究应该针对如何提高海豹油 Pickering 乳液的冻融稳定性进行展开。

#### 4 结论

本文研究了海豹油 Pickering 乳液的制备工艺,即在以  $\beta$ -环糊精为稳定剂,油相体积分数为 70%,稳定剂添加量为 4 g/100 mL 的条件下,可制得海豹油 Pickering 乳液,乳液的粒径、离心稳定性分别为 15.31  $\mu\text{m}$ 、86.73%;此外,为推动海豹油 Pickering 乳液在食品领域中的应用,本文还研究了海豹油 Pickering 乳液的巴氏杀菌稳定性、冻融稳定性及贮藏稳定性,结果表明,本研究所制得的乳液具备较好的巴氏杀菌稳定性和贮藏稳定性(28 d),但不具备冻融稳定性。

## 参 考 文 献

- [1] SHAHIDI F, WANASUNDARA P, WANASUNDARA U N. Seal blubber oil: A novel source of  $\omega$ 3 fatty acids[J]. *Journal of Food Lipids*, 1996, 3(4): 293–306.
- [2] CONQUER J A, CHERYK L A, CHAN E, et al. Effect of supplementation with dietary seal oil on selected cardiovascular risk factors and hemostatic variables in healthy male subjects [J]. *Thrombosis Research*, 1999, 96(3): 239–250.
- [3] ZHENG Z X, DAI Z Y, SHEN Q. Enrichment of polyunsaturated fatty acids from seal oil through urea adduction and the fatty acids change rules during the process [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(5): e13593.
- [4] 郑振霄, 戴志远, 彭茜. 海豹油 n-3PUFA 富集过程中品质及挥发性物质的变化[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(1): 334–340.
- ZHENG Z X, DAI Z Y, PENG X. The changes of quality and volatile substance of the seal oil during the n-3pufa enrichment processing [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(1): 334–340.
- [5] ZHENG Z X, ZHU K, DAI Z Y. Preparation of antarctic krill oil emulsion and its stability under catalase treatment[J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2797.
- [6] 江连洲, 孙远达, 钟明明, 等. Pickering 高内相乳液制备及其稳定性与消化特性研究[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(10): 417–424.
- JIANG L Z, SUN Y D, ZHONG M M, et al. Stability and digestion characteristics of Pickering high internal phase emulsion formed by 7S and 11S[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(10): 417–424.
- [7] 朱凯, 徐雪皎, 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.
- [8] 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 – Food Science and Technology*, 2020, 134(12): 110134.
- [9] CHEN Y F, SUN Y, DING Y T, et al. Recent progress in fish oil-based emulsions by various food-grade stabilizers: Fabrication strategy, interfacial stability mechanism and potential application[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 64(6): 1677–1700.
- [10] YANG T, ZHENG J, ZHENG B S, et al. High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82(9): 230–238.
- [11] 王喜波, 张安琪, 王玉莹, 等. 巴氏杀菌和超巴氏杀菌对牛乳清蛋白结构及热稳定性的影响[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(6): 307–313.
- WANG X B, ZHANG A Q, WANG Y Y, et al. Effect of pasteurization and ultra-pasteurization on structure and thermal stability of fresh milk whey protein[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(6): 307–313.
- [12] ZHU J J, ZHUANG P, LUAN L L, et al. Preparation and characterization of novel nanocarriers containing krill oil for food application[J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 19: 902–912.
- [13] ZHU X F, ZHENG J, LIU F, et al. Freeze-thaw stability of Pickering emulsions stabilized by soy protein nanoparticles. Influence of ionic strength before or after emulsification[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 74: 37–45.
- [14] ZHU Y, MCCLEMENTS D J, ZHOU W, et al. Influence of ionic strength and thermal pretreatment on the freeze-thaw stability of Pickering emulsion gels [J]. *Food Chemistry*, 2020, 303(1): 125401.
- [15] MANN N J, OCONNELL S L, BALDWIN K M, et al. Effects of seal oil and tuna-fish oil on platelet parameters and plasma lipid levels in healthy subjects[J]. *Lipids*, 2010, 45: 669–681.
- [16] XIAO J, LI Y Q, HUANG Q R. Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 55: 48–60.
- [17] LINKE C, DRUSCH S. Pickering emulsions in foods—opportunities and limitations[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(12): 1971–1985.

- [18] HU Y, QIU C, QIN Y, et al. Cyclodextrin-phytochemical inclusion complexes: Promising food materials with targeted nutrition and functionality [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 109: 398–412.
- [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] CHEONG A M, NYAM K L. Improvement of physical stability of kenaf seed oil-in-water nanoemulsions by addition of  $\beta$ -cyclodextrin to primary emulsion containing sodium caseinate and Tween 20 [J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 183: 24–31.
- [21] 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.
- [22] 宋子悦, 杨杨, 苏丹, 等. 皮克林乳液冻融稳定性研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2022, 43(2): 420–426.
- SONG Z Y, YANG Y, SU D, et al. Progress of freeze-thaw stability of Pickering emulsion [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(2): 420–426.

### Studies on the Preparation and Stability of Seal Oil Pickering Emulsion

Zheng Zhenxiao<sup>1</sup>, Dong Ye<sup>1</sup>, Yang Jiacheng<sup>1\*</sup>, Xu Xuejiao<sup>2\*</sup>

<sup>1</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*

<sup>2</sup>*College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hongzhou 310015*

**Abstract** In order to prepare seal oil Pickering emulsion and study its stability, different stabilizers (sodium caseinate, lecithin and  $\beta$ -cyclodextrin), different oil volume fractions (40%, 50%, 60%, 70%, and 80%), and different stabilizer dosages (1, 2, 3, 4, 5 g/100 mL) on the characteristics of the emulsion (viscosity, standing emulsification index, centrifugal stability and particle size) were studied and the preparation process of seal oil Pickering emulsion were preliminarily determined. Then, the pasteurization stability (65 °C/30 min, 72 °C/15 s), freeze-thaw stability (freezing at -18 °C for 24 h, thawing at 25 °C) and storage stability (25 °C/28 d) were evaluated by the appearance and microscopic changes, particle size and centrifugation stability of the emulsion. The results showed that under the conditions of  $\beta$ -cyclodextrin as stabilizer, the oil volume fractions was 70%, and the amount of stabilizer was 4 g/100 mL, seal oil Pickering emulsion could be prepared, and the particle size and centrifugal stability of the emulsion were 15.31  $\mu\text{m}$  and 86.73%, respectively. The effect of pasteurization treatment on the characteristics of the emulsion was not obvious, and the effect of treatment at 72 °C/15 s on the characteristics of the emulsion was less than 65 °C/30 min. The freeze-thaw treatment significantly affected the emulsion, and after freeze-thaw, the emulsion was unstable, the oil phase and water phase was separated, and the characteristics of the emulsion were no longer present. Within 28 days of storage at 25 °C, although the particle size of the emulsion increased and the centrifugation stability decreased, the basic characteristics of the emulsion were maintained. In short, seal oil Pickering emulsion could be prepared by  $\beta$ -cyclodextrin, which has good thermal stability and storage stability (within 28 days), but freeze-thaw stability.

**Keywords** seal oil; pickering emulsion; process; stability