

# 乳滴粒径和皂皮皂苷浓度对高内相乳液凝胶及其模板油凝胶构建的影响

宁雪莹, 陈小威, 马传国

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

**摘要:**以天然皂皮皂苷为乳化剂,采用激光散射技术、动态流变学以及激光共聚焦显微技术探究了乳滴粒径皂皮皂苷质量分数对高内相乳液凝胶(HIPE-gels)及其模板制备的油凝胶流变特性和微结构的影响。结果表明:HIPE-gels和油凝胶均表现出剪切稀化特性,油滴间形成非共价物理交联的弹性凝胶结构;随粒径减小,乳滴堆积紧密,赋予HIPE-gels和油凝胶更强的凝胶网络结构和黏弹性;皂皮皂苷质量分数较低( $\leq 1.5\%$ )时,乳滴间的静电排斥作用对HIPE-gels的黏弹性和强度起主导作用,当皂皮皂苷质量分数较高( $> 1.5\%$ )时,游离皂皮皂苷分子提高了HIPE-gels的凝胶强度,而油凝胶强度随乳滴粒径减小和皂皮皂苷质量分数的增加得到强化。

**关键词:**皂皮皂苷;乳滴粒径;高内相乳液凝胶;乳液模板;油凝胶

中图分类号:TS201.7;TS205 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)07-0027-08

## Effect of emulsion droplet size and *Quillaja* saponin concentration on the fabrication of high internal phase emulsion gels and oleogels

NING Xueying, CHEN Xiaowei, MA Chuanguo

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The effects of the droplet size and biosurfactant (*Quillaja* saponin, QS) mass fraction on the rheological properties and microstructure of high internal phase emulsion gels (HIPE-gels) and oleogels produced with the HIPE-gels were studied using laser scattering technology, dynamic rheology and laser confocal microscopy. The results showed that both the HIPE-gels and oleogels were fabricated by a non-covalent physical crosslink among oil droplets, and exhibited a shear-thinning behavior. With the emulsion droplet size decreasing, the dispersed oils were packed more tightly, resulting in a stronger network structure with high viscoelasticity of the HIPE-gels and oleogels. When the QS mass fraction was less than or equal to the critical concentration of 1.5%, the electrostatic repulsion among the emulsion droplets played a dominated role in the viscoelasticity and strength of HIPE-gels. Subsequently, increasing QS mass fraction above 1.5%, the free QS molecules were attributed to the formation of a stronger gel strength of HIPE-gels. However, the gel strength of oleogels fabricated from emulsion templates stabilized solely by QS increased with the emulsion droplet size decreasing and the QS mass fraction increasing.

**Key words:** *Quillaja* saponin; emulsion droplet size; high internal phase emulsion gels; emulsion template; oleogels

收稿日期:2021-01-09;修回日期:2021-03-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31801461);河南工业大学高层次人才科研启动基金(2018BS083)

作者简介:宁雪莹(1995),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)ningxueying1224@163.com。

通信作者:陈小威,讲师,博士(E-mail)fexwchen@haut.edu.cn。

近年来,我国食品加工业的快速兴起以及功能性食品的快速发展使乳液凝胶和油凝胶(Oleogels)在食品、医药、化妆品中的应用日益受到关注<sup>[1]</sup>。高内相乳液凝胶(HIPE-gels)是分散相(内相)体

积分数在 74.05% 以上的凝胶状乳液<sup>[2]</sup>。与普通乳液相比, HIPE - gels 是一种高黏性或凝胶状的软固体材料<sup>[3]</sup>。此外, 基于乳化剂在油滴表面形成界面膜将液态油物理捕获, 乳液模板策略常被用于对油脂的凝胶结构化, 以构建无水油凝胶。HIPE - gels 和油凝胶不仅可以用于构建功能结构体实现对活性因子包埋和递送, 还可作为专用油脂替代反式/饱和脂肪以提供健康、营养益处。

传统高内相乳液的制备需要消耗大量的(5% ~ 30%) 合成表面活性剂(如吐温 20, SDS)<sup>[3]</sup>。从消费者的角度, 合成表面活性剂存在安全风险。皂皮皂苷(QS)作为一种天然的非离子型表面活性剂, 具有表面活性高、成膜性能好等优点, 常被作为一种有效的乳化剂制备和稳定水包油型乳液<sup>[4]</sup>。我们前期研究证实, 皂皮皂苷在油 - 水界面的纤维化组装不仅可以稳定制备固态脂质颗粒、纳米乳液和高内相乳液, 还可利用喷雾干燥、冷冻干燥和热风干燥等技术实现油脂的粉末化和凝胶化<sup>[5-6]</sup>。然而, 尚缺乏对皂皮皂苷基 HIPE - gels 及其模板油凝胶可控化的构建及其凝胶特性调控的技术手段和可控化途径的研究。

本文基于前期研究探究了乳滴粒径和皂皮皂苷质量分数对 HIPE - gels (内相体积分数 75%) 以及其模板油凝胶的构建和凝胶强度的内在影响规律, 结合激光散射技术、激光共聚焦显微技术以及动态流变学等协同分析 HIPE - gels 和油凝胶的微观结构以及流变特性, 以期实现对皂皮皂苷基 HIPE - gels 和油凝胶的调控构建。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

皂皮皂苷(QS, Q - Naturale 200<sup>TM</sup>), 美国宜瑞安公司; 葵花籽油, 购于当地超市(河南郑州); 荧光染料尼罗红和硫黄素(ThT), Sigma 公司; 实验用水均为市售娃哈哈水。

#### 1.1.2 仪器与设备

AUY200 分析天平, 日本 Shimadzu 公司; HAAKE MARS 60 流变仪, 德国 Therino Fisher Scentitic 公司; Ultra - Turrax T10 IKA 高速分散机, 德国 IKA 公司; TCS SP5 激光共聚焦显微镜, 德国 Leica 公司; 101 - 1 电热鼓风干燥箱, 上海市实验仪器有限公司; Mastersizer 3000 型微米粒度仪、Mastersizer Nano - ZS 90 激光粒度仪, 英国 Malvern 公司; SevenCompact S210 - S pH 计, 梅特勒 - 托利多国际贸易(上海)有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 HIPE - gels 的制备

按质量分数 1.5% (以乳液为基准) 称取皂皮皂苷于样品瓶中, 加入适量 pH 7 的磷酸盐缓冲溶液, 制成水相; 按水相与油相质量比 1:3 加入葵花籽油(油相)使其分散于水相中; 然后采用高速分散机以不同剪切速率(12 000、16 000、20 000、24 000、30 000 r/min)对混合液均质 3 min, 制得不同乳滴粒径的 HIPE - gels。

改变皂皮皂苷质量分数分别为 0.3%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%, 按上述方法, 在 30 000 r/min 下对混合液均质 3 min, 制得不同质量分数皂皮皂苷基 HIPE - gels。

#### 1.2.2 油凝胶的制备

将 20 g HIPE - gels 置于底部带孔的 25 mL 坩埚中, 置于 75 °C 电热鼓风干燥箱中对样品进行脱水至恒重(约 48 h), 制得油凝胶。

#### 1.2.3 HIPE - gels 粒径和电位的测定

分别利用微米粒度仪和激光粒度仪测定粒径和电位。检测前将样品用去离子水稀释 500 倍。葵花籽油和水的折射率分别设定为 1.475 和 1.330。所有实验均在 25 °C 下进行。

#### 1.2.4 HIPE - gels 及油凝胶流变特性的测定

利用流变仪进行分析。剪切速率范围为 0.1 ~ 500 s<sup>-1</sup>, 以对数变化规律扫描黏度曲线; 固定频率为 1 Hz, 剪切应力范围为 0.1 ~ 10 000 Pa, 使剪切应力以对数变化规律进行振幅扫描; 分别固定应力 1 Pa 和 100 Pa, 以对数变化规律从 0.1 ~ 100 Hz 范围进行频率扫描。

#### 1.2.5 微结构分析

采用激光共聚焦显微镜(CLSM)分析样品微结构。分别用 1 mg/mL 尼罗红和 1 mg/mL 硫黄素(ThT)(溶于无水乙醇)进行染色, 尼罗红标记油相, ThT 标记皂皮皂苷。将染色好的 HIPE - gels 及其模板油凝胶置于载玻片中央, 盖上盖玻片, 用 100 × 油镜观察。

#### 1.2.6 数据分析

所有样品重复测定 3 次, 结果为 3 次测量的平均值, 采用 SPSS 18.0 统计分析软件进行数据的差异性分析(ANOVA), 显著性差异采用 95% 的置信区间, 采用 Origin8.5 绘制图形。

## 2 结果与讨论

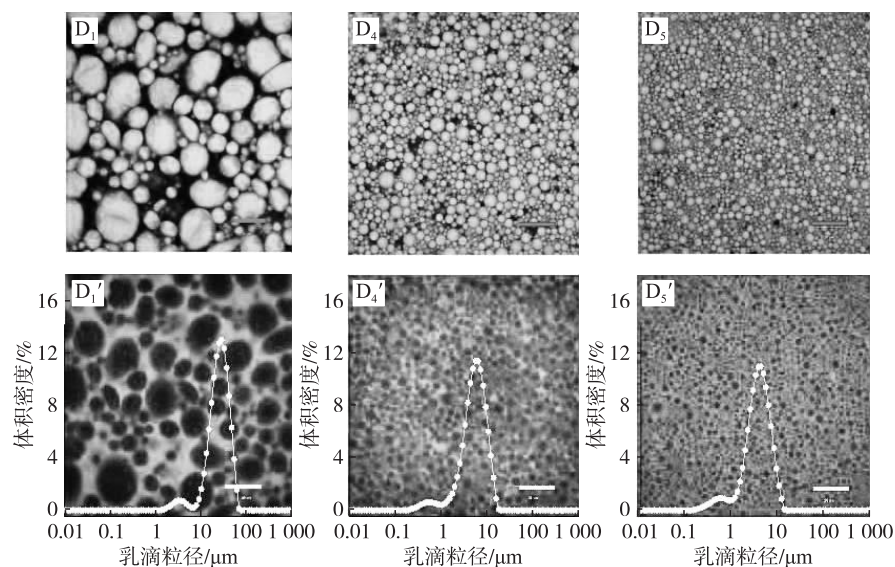
### 2.1 乳滴粒径对皂皮皂苷基 HIPE - gels 及油凝胶的影响

通过控制乳化剪切速率分别为 12 000、16 000、

20 000、24 000、30 000 r/min, 制备了不同粒径的 HIPE - gels (内相体积分数 75%), 分别记为  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 、 $D_5$ , 利用静态光散射测定其平均粒径分别为 27.90、17.50、10.65、5.16、3.69  $\mu\text{m}$ 。

### 2.1.1 乳滴粒径对皂皮皂苷基 HIPE - gels 微结构及流变特性的影响

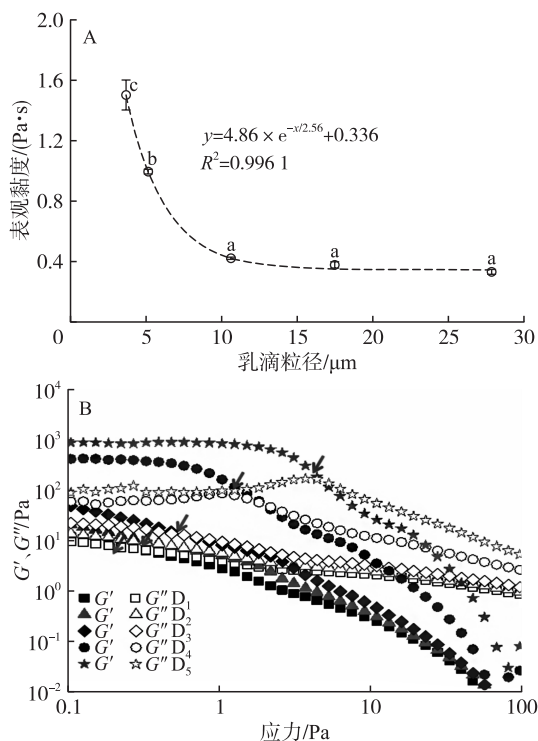
通过激光共聚焦显微镜对所制备的 HIPE - gels 微结构进行分析, 结果如图 1 所示。从图 1 可知, 乳化油滴被镶嵌在皂皮皂苷连续网络结构中而形成具有多孔蜂窝状网状结构的高内相乳液。



注: 上层和下层图分别对应染色的油相和皂皮皂苷; CLSM 的标尺为 20  $\mu\text{m}$ 。

图 1 乳滴粒径对皂皮皂苷基 HIPE - gels 微结构的影响 (100  $\times$ )

乳滴粒径对皂皮皂苷基 HIPE - gels 流变特性的影响见图 2。



注: 曲线上不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。下同

图 2 乳滴粒径对皂皮皂苷基 HIPE - gels 表观黏度 ( $30 \text{ s}^{-1}$ ) (A) 和应力扫描曲线 (B) 的影响

从图 2A 可知, 不同粒径 HIPE - gels 的表观黏

度随乳滴粒径减小而增加, 且呈指数形式变化, 这归功于小乳滴赋予乳液更强的乳滴间相互作用<sup>[7]</sup>。对于恒定分散相的乳液, 乳滴粒径的减小导致乳滴间平均分离距离缩短, 增加了乳滴间相互作用, 赋予更高的黏度<sup>[8]</sup>。Li 等<sup>[9]</sup>研究也证实随着乳滴粒径减小和比表面积的增加, 液滴之间的摩擦力增加, 黏度增大。

从图 2B 可知, 在线性黏弹区 (LVR) 内弹性模量 ( $G'$ ) 始终高于黏性模量 ( $G''$ ), 表现出类似凝胶的弹性固体性质, 这归功于乳滴间的相互作用。当应力继续增加,  $G'$  曲线会发生迅速下降进入非线性黏弹区域,  $G''$  逐渐大于  $G'$ , 此时出现凝胶到溶胶的相转变 ( $G'' = G'$ , 对应的屈服应力记为  $\gamma_{co}$ ), 随后乳液从弹性为主转变为黏性为主<sup>[10]</sup>。 $\gamma_{co}$  数值大小在物理学角度与乳液微观结构具有很强的关联性。表 1 为基于应力扫描曲线获得的  $\gamma_{co}$  和其对应的  $G'$  ( $G''$ )。从表 1 可知,  $\gamma_{co}$  和对应的  $G'$  随着乳滴粒径的减小而增大, 表明较小粒径赋予乳液更强凝胶网络结构, 而较大粒径乳液的凝胶网络结构易遭到外界应力破坏。这与 Kim 等<sup>[11]</sup>研究结果一致, 即一定的乳滴粒径范围内, 随着乳滴粒径的减小, 水包油型高内相乳液的屈服应力、弹性模量等都将显著增加。

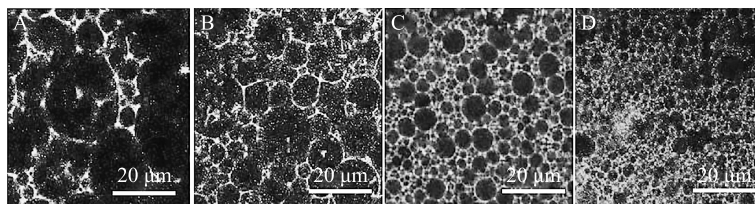
表 1 不同乳滴粒径下的 HIPE - gels 应力扫描参数

HIPE - gels	$\gamma_{co}/Pa$	$G'(G'')/Pa$
D <sub>1</sub>	0.34 ± 0.04 <sup>a</sup>	6.73 ± 0.11 <sup>a</sup>
D <sub>2</sub>	0.47 ± 0.04 <sup>a</sup>	7.84 ± 0.34 <sup>a</sup>
D <sub>3</sub>	0.51 ± 0.05 <sup>a</sup>	13.13 ± 0.58 <sup>a</sup>
D <sub>4</sub>	1.83 ± 0.01 <sup>b</sup>	53.75 ± 1.70 <sup>b</sup>
D <sub>5</sub>	4.08 ± 0.59 <sup>c</sup>	138.60 ± 12.00 <sup>c</sup>

2.1.2 乳滴粒径对皂皮皂苷基 HIPE - gels 模板油凝胶的影响

以不同粒径的皂皮皂苷基 HIPE - gels 为模板,通过低温缓慢脱水可制得油凝胶。我们前期研究证

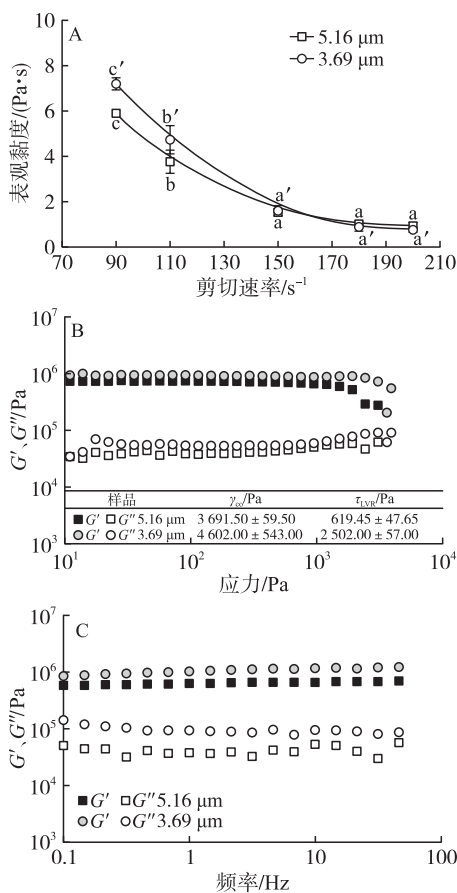
实皂皮皂苷在油 - 水界面的诱导下会发生纤维化自组装,而这种组装体强化了油 - 水界面促进乳液模板法制备油凝胶<sup>[12-14]</sup>。从界面科学角度可知,当乳滴粒径较大时,乳滴稳定性较差,易受到脱水过程中外力干扰导致界面层破裂<sup>[15]</sup>。实验中也证实,随着乳滴粒径的增加,得到的油凝胶漏油现象越明显,这与我们前期研究结果一致<sup>[13]</sup>。图 3 为不同乳滴粒径下油凝胶的微结构。从图 3 可知,在大粒径下(如 27.90、17.50 μm)乳液模板脱水后皂皮皂苷界面层被破坏,而小粒径(如 5.16 μm 和 3.69 μm)乳液模板可得到较好的油凝胶。



注:A. 27.90 μm; B. 17.50 μm; C. 5.16 μm; D. 3.69 μm。

图 3 不同乳滴粒径下油凝胶的微结构

对乳滴粒径为 5.16 μm (D<sub>4</sub>) 和 3.69 μm (D<sub>5</sub>) 的油凝胶进行流变分析,结果如图 4 所示。



注:  $\tau_{LVR}$  为线性黏弹区结束时对应的应力值。

图 4 不同乳滴粒径下油凝胶的流变特性

从图 4A 可知,油凝胶表观黏度随剪切速率增

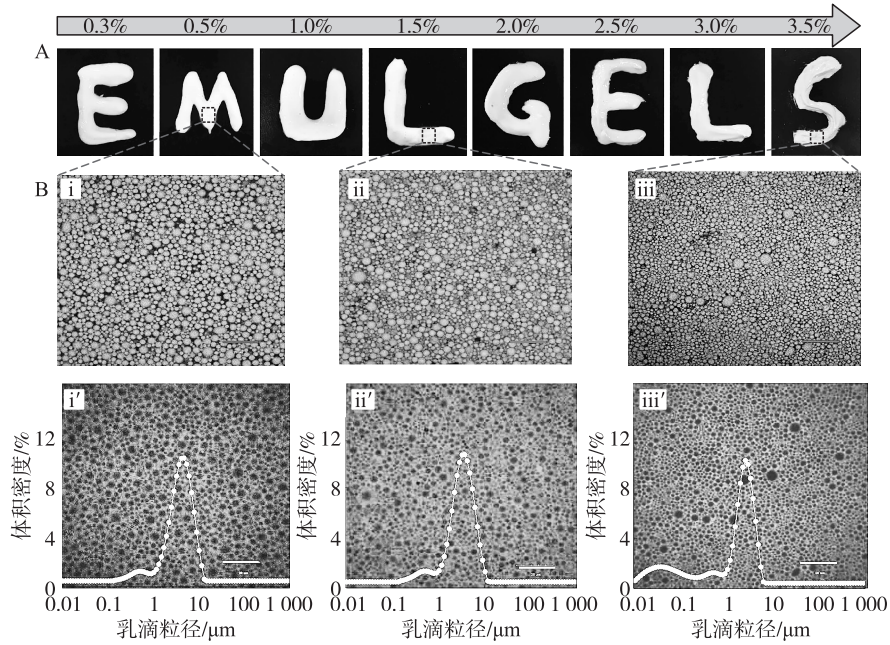
加而降低,表现出剪切变稀行为,同时在整个剪切速率范围内较小乳滴粒径的油凝胶具有更高的表观黏度。从图 4B 可知:在 LVR 内油凝胶的  $G'$  远高于  $G''$ ,说明形成了弹性为主的油凝胶;随着乳滴粒径的减小, $G'$  和  $\gamma_{co}$  逐渐增加,LVR 逐渐变宽,表明随着乳液模板乳滴粒径的减小,乳滴堆积紧密,增强了油凝胶的网络结构强度,这与表观黏度的结果一致。从图 4C 可知, $G'$  随频率的增加而缓慢增加,显示出相对较弱的频率依赖性,这表明即使在高剪切频率下油凝胶的流变响应也几乎不受施加剪切频率的影响。此外,与应力扫描结果一致,即在整个频率范围内  $G'$  均高于  $G''$ ,且远远高于对应的 HIPE - gels 的  $G'$ ,表明皂皮皂苷稳定的油凝胶具有相当高的强度。乳滴粒径对 HIPE - gels 流变特性的影响与对由其模板制备的油凝胶的影响相似,但对后者影响更大。

2.2 皂皮皂苷质量分数对 HIPE - gels 及油凝胶的影响

2.2.1 皂皮皂苷质量分数对 HIPE - gels 外观及微结构的影响(见图 5)

从图 5A 可知,皂皮皂苷质量分数越大,HIPE - gels 成型性和可塑性越好。从图 5B 可知,随着皂皮皂苷质量分数的增加,乳滴粒径逐渐减小。这促进油滴堆积更紧密而表现特有的乳滴堆积效应,有利于增强乳滴之间的相互作用并提高凝胶网络的强度和稳定性<sup>[16]</sup>。





注:i,ii,iii 分别代表皂皮皂苷质量分数为 0.5%、1.5% 和 3.5% 的 HIPE-gels;图 B 中上层和下层分别对应染色的油相和皂皮皂苷;CLSM 标尺为 20 μm。

图 5 不同皂皮皂苷质量分数下的 HIPE-gels 外观(A)和微结构(B)

### 2.2.2 皂皮皂苷质量分数对 HIPE-gels 粒径、电位及流变特性的影响

利用激光散射技术对 HIPE-gels 的粒径和电位进行了测定,结果如图 6 所示。

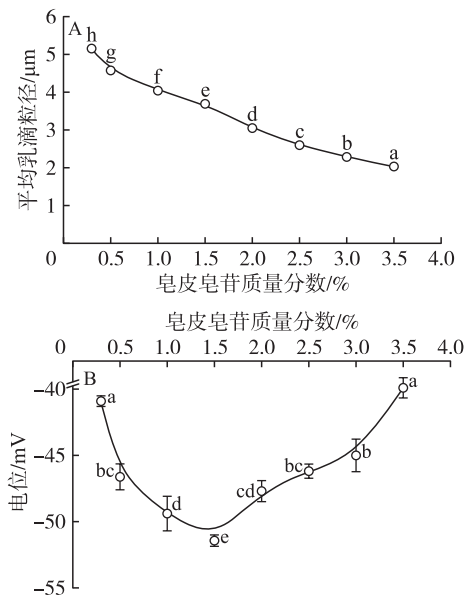


图 6 皂皮皂苷质量分数对 HIPE-gels 粒径(A)和电位(B)的影响

从图 6A 可知,乳滴粒径随皂皮皂苷质量分数的增加而减小,这与 CLSM 的结果一致(图 5B)。这可能是由于界面吸附量随皂皮皂苷质量分数增大而增多,导致油-水界面张力降低,乳化过程中产生粒径较小的乳滴<sup>[17]</sup>。从图 6B 可知,随皂皮皂苷质量分数增加,乳液电位绝对值呈现先增大后减小的趋

势。在皂皮皂苷界面稳定的临界浓度(质量分数 1.5%)时,乳液电位绝对值最大,表明此时油-水界面皂皮皂苷吸附量达到饱和,油滴间具有较强的静电排斥作用<sup>[6]</sup>;随皂皮皂苷质量分数的继续增大,未吸附到油-水界面的皂皮皂苷分子游离分布在连续相而影响体系性质。

不同皂皮皂苷质量分数对 HIPE-gels 表观黏度的影响,如图 7 所示。

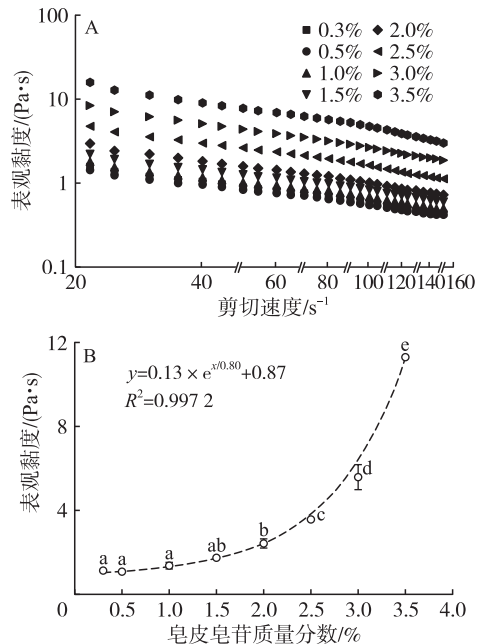


图 7 皂皮皂苷质量分数对 HIPE-gels 表观黏度的影响

从图 7A 可知,剪切速率在 20 ~ 150 s<sup>-1</sup> 范围内时,由于絮凝态的油滴在剪切过程中互相分离<sup>[18]</sup>,

HIPE - gels 表现出剪切稀化特性。从图 7B 可知,乳液黏度随皂皮皂苷质量分数的增加呈指数增大。这种趋势归因于在皂皮皂苷质量分数较低(0.3% ~ 1.5%)范围内,皂皮皂苷质量分数的增加强化了其在油 - 水界面的吸附量,乳化形成较小乳滴促进更大的接触面积,进一步加强油滴之间的相

相互作用,而表现出较高的黏度;在较高皂皮皂苷质量分数(>1.5%)下,游离在水相的皂皮皂苷分子赋予乳液显著增高的黏度( $p < 0.05$ )。

通过小幅振荡剪切流变考察了皂皮皂苷质量分数对 HIPE - gels 线性黏弹区域范围、弹性模量( $G'$ )和黏性模量( $G''$ )的影响,结果如图 8 所示。

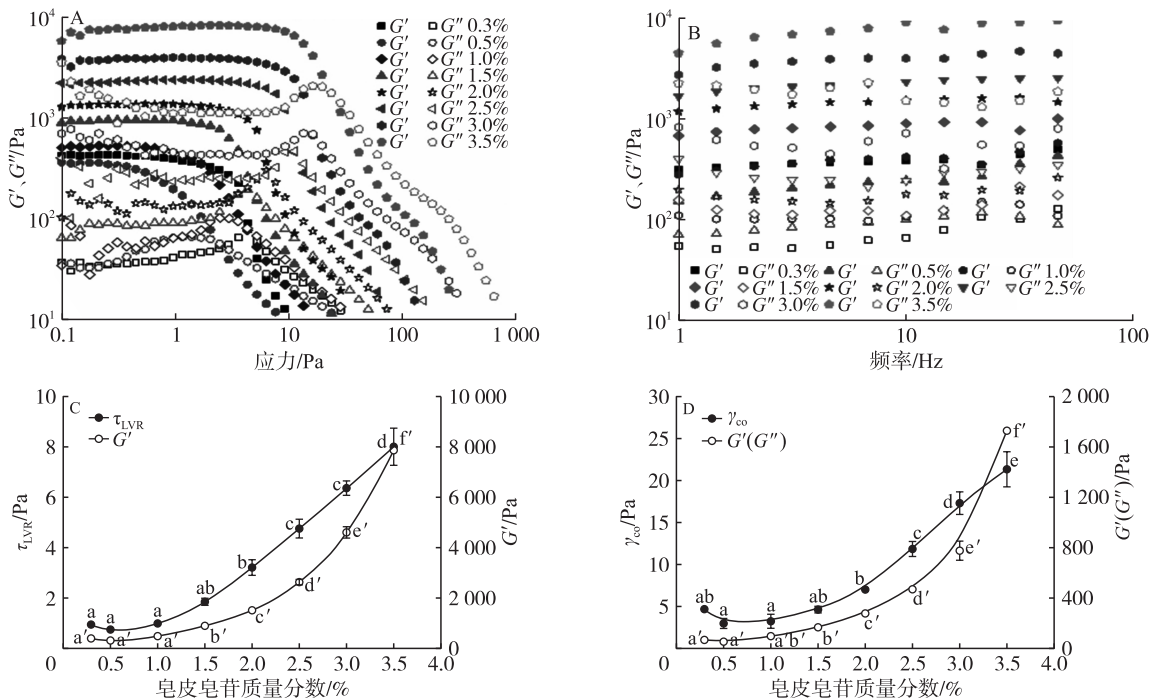


图 8 皂皮皂苷质量分数对 HIPE - gels 的 LVR 范围、 $G'$  和  $G''$  的影响

从图 8A 可知,在低应力幅度下所有样品的  $G'$  远高于  $G''$ ,且不具备应力依赖效应,说明所制备的 HIPE - gels 都呈现弹性为主的凝胶状态。随着应力的进一步增加,凝胶结构的流变学行为逐渐从弹性为主转变为黏性为主<sup>[10]</sup>。根据图 8A 可以计算出应力和频率分别为 1 Pa 和 1 Hz 时  $G'$  和  $\tau_{LVR}$  随皂皮皂苷质量分数变化的曲线,以及相转变时对应的  $G'$  ( $G''$ ) 和  $\gamma_{co}$ ,结果分别如图 8C 和 8D 所示。从图 8C 可知,在高皂皮皂苷质量分数下,HIPE - gels 具有更宽的 LVR 和更高的  $G'$ 。从图 8D 可知, $\gamma_{co}$  与其对应模量随皂皮皂苷质量分数的增加而增大,且在皂皮皂苷质量分数高于 1.5% 后增加显著,这是由于乳滴粒径随皂皮皂苷质量分数的增加而减小,乳滴紧密堆积赋予乳液更强的凝胶网络强度,当皂皮皂苷质量分数较大(>1.5%)时,未吸附到界面的皂皮皂苷分子可以通过改变水相性质支持乳液的凝胶网络强度。

从图 8B 可知,对于所有测试样品,总体上模量随频率增加而缓慢增加,呈现出较弱的频率依赖性,说明皂皮皂苷分子之间、油滴之间的相互作用形成类似于非共价物理交联的凝胶网络结构。与应力扫

描中呈现的模量变化趋势相似,模量随皂皮皂苷质量分数的增加显著提高。与低皂皮皂苷质量分数( $\leq 1.5\%$ )的 HIPE - gels 相比,高质量分数(>1.5%)下体系中游离的皂皮皂苷对网络结构的贡献程度更高。对于皂皮皂苷稳定的 HIPE - gels,多聚物动力学理论证实频率扫描过程中  $G'$  与频率( $f$ )之间可通过  $G' \sim f^n$  进行拟合计算幂指数( $n$ )<sup>[19]</sup>。当  $n = 0$  时样品呈现弹性共价凝胶,当  $n > 0$  时样品呈现物理凝胶<sup>[20]</sup>。不同质量分数的皂皮皂苷稳定的 HIPE - gels 的幂指数见表 2。

表 2 不同质量分数皂皮皂苷稳定的 HIPE - gels 幂指数( $n$ )

皂皮皂苷质量分数/%	$n$	$R^2$
0.3	$0.092 \pm 0.003^c$	0.974
0.5	$0.090 \pm 0.015^c$	0.970
1.0	$0.045 \pm 0.004^a$	0.936
1.5	$0.068 \pm 0.001^b$	0.911
2.0	$0.070 \pm 0.006^b$	0.859
2.5	$0.095 \pm 0.001^c$	0.884
3.0	$0.110 \pm 0.006^d$	0.867
3.5	$0.157 \pm 0.010^e$	0.906

从表2可知,  $n$  随皂皮皂苷质量分数的增加呈先下降后上升的趋势, 说明在低皂皮皂苷质量分数 ( $\leq 1.5\%$ ) 下, 更多的皂皮皂苷分子用于形成更强的连续相网络结构, 导致乳液的凝胶网络结构变得更强; 而高皂皮皂苷质量分数 ( $> 1.5\%$ ) 下, 用于形成连续相网络结构的皂皮皂苷分子减少, 更多水相中游离的皂皮皂苷分子通过改变水相性质影响乳液凝胶网络的结构强度。这与应力扫描和表观黏度的结果是一致的。

### 2.2.3 皂皮皂苷质量分数对油凝胶的影响

以不同质量分数皂皮皂苷稳定的 HIPE - gels 为模板制备了油凝胶。为了解油凝胶的物理性质, 对其流变学性质进行了考察, 结果如图9所示。

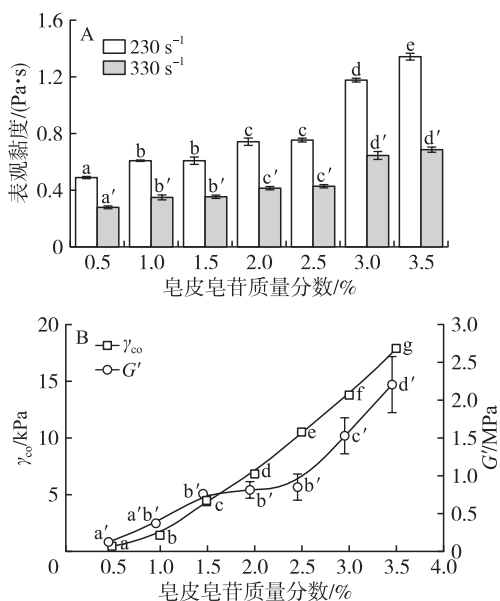


图9 皂皮皂苷质量分数对油凝胶表观黏度、屈服应力和弹性模量( $f=1\text{ Hz}$ ,  $\tau=100\text{ Pa}$ )的影响

从图9A可知, 所有油凝胶样品表现出剪切变稀性质, 且表观黏度随皂皮皂苷质量分数的增加而增强。从图9B可知, 随皂皮皂苷质量分数的增加, 油凝胶表现出更高的  $\gamma_{\infty}$  和  $G'$ , 说明 HIPE - gels 脱水后, 更多的皂皮皂苷用于稳定油滴间网络结构, 使油凝胶机械强度和抗外力能力得到强化。

### 3 结论

通过探究不同乳滴粒径和天然皂皮皂苷(QS)质量分数对构建的 HIPE - gels 及其模板油凝胶微结构和流变行为的影响可知: HIPE - gels 和油凝胶均表现出剪切变稀行为, 油滴间形成了非共价物理交联的弹性凝胶状结构; 乳滴粒径大小对 HIPE - gels 流变性能产生影响, 当乳滴粒径减小时, 分散相中乳滴数目增加, 乳滴之间的摩擦力增加, 赋予乳液更大的黏弹性和屈服应力, 增强乳液网络结构强度

以及抗形变的能力; 与 HIPE - gels 相比, 以其模板制得的油凝胶在乳滴粒径较大时会出现漏油现象, 而粒径较小时赋予油凝胶较高的黏度和较强的凝胶网络, 且其凝胶强度远远高于相应的 HIPE - gels; 不同质量分数的皂皮皂苷通过改变乳滴粒径和水相性质影响乳液的流变特性, 皂皮皂苷质量分数较低 ( $\leq 1.5\%$ ) 时, 随着皂皮皂苷质量分数的增加乳滴表面皂皮皂苷覆盖量逐渐增加, 形成致密的网络结构, 最终形成粒度较小和网络强度较高的 HIPE - gels 结构; 皂皮皂苷质量分数较高 ( $> 1.5\%$ ) 时, 乳滴表面的皂皮皂苷覆盖量达到饱和, 游离在水相中的皂皮皂苷增加了水相黏度, 赋予乳液更大的黏弹性和凝胶强度。与乳液凝胶不同的是, 模板油凝胶在脱水过程中所有的皂皮皂苷吸附到乳滴表面, 形成更致密的凝胶网络, 因此油凝胶黏度、网络结构强度及抗流变性随皂皮皂苷质量分数的增加而增强。综上可知, 通过调控乳滴粒径和皂皮皂苷质量分数可实现对 HIPE - gels 及其模板油凝胶微结构和流变特性的可控化构建, 以期定向性开发零反式、低饱和和新型食品专用油脂和功能性活性物质递送载体。

### 参考文献:

- [1] LIU X, GUO J, WAN Z L, et al. Wheat gluten - stabilized high internal phase emulsions as mayonnaise replacers[J]. Food Hydrocolloid, 2018, 77:168 - 175.
- [2] BUTLER R, DAVIES C M, COOPERR A I. Emulsion templating using high internal phase supercritical fluid emulsions[J]. Adv Mater, 2001, 13(19): 1459 - 1463.
- [3] ZAMANI S, MALCHIONE N, SELIG M J, et al. Formation of shelf stable Pickering high internal phase emulsions (HIPE) through the inclusion of whey protein microgels[J]. Food Funct, 2018, 9: 982 - 990.
- [4] ZHANG J, BING L, REINECCIUS G A. Comparison of modified starch and *Quillaja* saponins in the formation and stabilization of flavor nanoemulsions [J]. Food Chem, 2016, 192: 53 - 59.
- [5] 陈小威. 基于界面工程构建皂皮皂素乳液基食品胶体微结构及其风味控释研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [6] CHEN X W, WANG J M, GUO J. Hierarchical high internal phase emulsions and transparent oleogels stabilized by *Quillaja* saponin - coated nanodroplets for color performance[J]. Food Funct, 2017, 8(2):823 - 831.
- [7] TADROS T F. Emulsion formation, stability, and rheology [M]. Germany, Weinheim: Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013: 1 - 75.
- [8] DERKACH S R. Rheology of emulsions[J]. Adv Colloid Interface, 2009, 151(1/2): 1 - 23.

(下转第40页)

- [9] FRYDENBERG R P, HAMMERSHOJ M, ANDERSEN U, et al. Protein denaturation of whey protein isolates (WPIs) induced by high intensity ultrasound during heat gelation [J]. *Food Chem*, 2016, 192:415 – 423.
- [10] BINKS B P, WHITBY C P. Nanoparticle silica – stabilised oil – in – water emulsions: improving emulsion stability [J]. *Colloid Surface A*, 2005, 253 (1/2/3): 105 – 115.
- [11] LU J, ARGOV – ARGAMAN N, ANGGREK J, et al. The protein and lipid composition of the membrane of milk fat globules depends on their size [J]. *J Dairy Sci*, 2016, 99(6): 4726 – 4738.
- [12] SCHMIDMEIER C, O’ GORMAN C, DRAPALA K P, et al. Elucidation of factors responsible for formation of white flecks in reconstituted fat filled milk powders [J]. *Colloid Surface A*, 2019, 575:245 – 255.
- [13] CASTELLANI O, BELHOMME C, DAVID – BRIAND E, et al. Oil – in – water emulsion properties and interfacial characteristics of hen egg yolk phospholipid [J]. *Food Hydrocolloid*, 2006, 20(1): 35 – 43.
- [14] PEARCE K N, KINSELLA J E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique [J]. *J Agric Food Chem*, 1978, 26(3): 716 – 723.
- [15] STONE A K, KARALASH A, TYLER R T, et al. Functional attributes of pea protein isolates prepared using different extraction methods and cultivars [J]. *Food Res Int*, 2015, 76:31 – 38.
- [16] MU T H, TAN S S, XUE Y L. The amino acid composition, solubility and emulsifying properties of sweet potato protein [J]. *Food Chem*, 2009, 112(4): 1002 – 1005.
- [17] SOURDET S, RELKIN P, CÉSAR B. Effects of milk protein type and pre – heating on physical stability of whipped and frozen emulsions [J]. *Colloid Surface B*, 2003, 31(1): 55 – 64.
- [18] DISSANAYAKE M, VASILJEVIC T. Functional properties of whey proteins affected by heat treatment and hydrodynamic high – pressure shearing [J]. *J Dairy Sci*, 2009, 92(4): 1387 – 1397.
- [19] MONAHAN F J, MCCLEMENTS D J, KINSELLA J E. Polymerization of whey proteins in whey protein – stabilized emulsions [J]. *J Agric Food Chem*, 1993, 41 (11): 1826 – 1829.
- [20] KIM D A, CORNEC M, NARSIMHAN G. Effect of thermal treatment on interfacial properties of  $\beta$  – lactoglobulin [J]. *J Colloid Inter Sci*, 2005, 285 (1): 100 – 109.
- [21] SEGALL K I, GOFF H D. Secondary adsorption of milk proteins from the continuous phase to the oil – water interface in dairy emulsions [J]. *Int Dairy J*, 2002, 12 (11): 889 – 897.
- 
- (上接第 33 页)
- [9] LI J L, QIAO Z H, TATSUMI E, et al. A novel approach to improving the quality of bitter – solidified tofu by W/O controlled – release coagulant. 1: preparation of W/O bitter coagulant and its controlled – release property [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2013, 6(7):1790 – 1800.
- [10] FOUDAZI R, QAVI S, MASALOVA I, et al. Physical chemistry of highly concentrated emulsions [J]. *Adv Colloid Interface*, 2015, 220:78 – 91.
- [11] KIM H S, MASON T G. Advances and challenges in the rheology of concentrated emulsions and nanoemulsions [J]. *Adv Colloid Interface*, 2017, 247: 397 – 412.
- [12] 胡起华, 马传国, 陈小威, 等. 乙基纤维素油凝胶及其在食品中应用的研究进展 [J]. *中国油脂*, 2020, 45 (1): 115 – 120.
- [13] CHEN X W, YANG X Q. Characterization of orange oil powders and oleogels fabricated from emulsion templates stabilized solely by a natural triterpene saponin [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(9): 2637 – 2646.
- [14] CHEN X W, SUN S D, MA C G, et al. Oil – water interfacial – directed spontaneous self – assembly of natural *Quillaja* saponin for controlling interface permeability in colloidal emulsions [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(47): 13854 – 13862.
- [15] MCCLEMENTS D J, RAO J. Food – grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2011, 51(4):285 – 330.
- [16] NIKIFORIDIS C V, SCHOLTEN E. High internal phase emulsion gels (HIPE – gels) created through assembly of natural oil bodies [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 43: 283 – 289.
- [17] WAN Z L, SUN Y E, MA L L, et al. Thermoresponsive structured emulsions based on the fibrillar self – assembly of natural saponin glycyrrhizic acid [J]. *Food Funct*, 2017, 8(1): 75 – 85.
- [18] DICKINSON E, MERINO L M. Effect of sugars on the rheological properties of acid caseinate – stabilized emulsion gels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2002, 16(4):321 – 331.
- [19] FERRY J D. *Viscoelastic properties of polymers* [M]. 3rd ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 1980: 328 – 342.
- [20] CLARK A H, ROSS – MURPHY S B. *Structural and mechanical properties of biopolymer gels* [M]. Berlin: Springer, 1987: 57 – 192.