

不同类型固体颗粒稳定的食品级 Pickering 乳液研究进展

窦新株, 郭银梅, 吉语宁, 杨春华, 贺殷媛, 刘琳琳, 张娜, 李欣洋, 安然, 陈凤莲*
(哈尔滨商业大学食品工程学院 哈尔滨 150076)

摘要 Pickering 乳液(PEs)发展至今已有 100 多年的历史,在脂质替代品、烘焙食品、营养物质的传送、清洁剂中均有应用。国内外不少学者虽然对 PEs 的制作及相关机理有了深入研究并取得重大突破,但是对于原料类型的划分和选择没有明确要求,只是根据研究的需求以及乳液的特性展开研究,缺乏系统性,限制了复合型 PEs 的选料范围。本文针对不同种类 PEs 原料(多糖颗粒、蛋白颗粒、多酚及脂质颗粒)的制作方法和机理(阻隔机理、桥联机理、网状结构机理、最大毛细力理论等)进行讨论、分析,为相关研究者提供参考。

关键词 Pickering 乳液; 固体颗粒; 稳定机理; 原料选取

文章编号 1009-7848(2024)01-0475-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.01.044

乳液通常指存在互不相溶的两种液体的分散体系,其中一种液体(分散相)以液滴形式分散于另一种液体介质(连续相)中^[1]。由表面活性剂或两亲性大分子稳定的乳液通常在热力学上不稳定,因聚结、絮凝和奥氏熟化而易于分解,从而在某种程度上限制了其进一步发展^[2]。20 世纪早期,Ramsden 发现蛋白质可以自发地组装在空气与水的界面,Pickering 进一步系统地研究了该现象并于 1907 年发表在杂志上,随后被人们命名为 Pickering emulsions(Pickering 乳液,PEs)^[3-4]。PEs 指由吸附到两相界面的固体颗粒代替传统乳化剂稳定的乳液^[5]。实际上很多可以稳定乳液的颗粒并不是严格意义上的固体,因此也有文献直接将其解释为由颗粒稳定的乳液^[6]。与传统乳液相比,PEs 具有环境友好,性能好,稳定性强,抗奥氏熟化等优点^[7]。近 20 年得到人们的广泛关注,据 Web of Science 统计,关于关键词“Pickering emulsions”的发文量在 2001—2021 年呈逐年上升的趋势,且在食品领域的发文量在 19%以上(图 1),主要集中在脂质替代品^[8]、烘焙食品^[9]、营养物质的传送^[10]、

清洁剂^[11]等方面的应用。

纵观现有 PEs 的研究,在复合 PEs 的制备(包括 Pickering 双乳液(W/O/W 和 O/W/O)、PEs 凝胶体系、高内相 PEs)、相关性能(冻融稳定性、消化性能、流变性能)、传递功能性营养因子等方面的研究居多,然而对于选料、制备方面并没有明确的结论,这在某种意义上限制了其大范围的发展。同时,对各种原料的有效选择是当前面临的问题之一,将其结合起来制备颗粒稳定剂以稳定 PEs,从而应用于食品领域。本文针对该问题对现有的 PEs 固体颗粒的类型以及稳定机理等进行总结,为相关研究提供理论参考。

1 固体颗粒的稳定机理

PEs 主要由颗粒物质、水相、油相三部分组成,其中颗粒的形成原则上必须满足:1)颗粒能被两相部分润湿,且不溶于任何一相;2)颗粒能保持合适的部分润湿性以获得足够的界面吸附效率;3)颗粒尺寸小于目标乳液液滴至少 1 个数量级(图 2)。在此基础上,食品领域实际研究中固体颗粒稳定的 PEs 的机理包括:脱附能理论、桥联机理、阻隔理论以及网状结构理论、最大毛细力理论。

1.1 固体颗粒的阻隔机理

固体颗粒阻隔机理是最早被人们提出并被广泛接受的一种的 PEs 稳定机理,即指吸附在油/水界面上的固体粒子形成致密的单层/多层界面膜,

收稿日期: 2023-01-23

基金项目: 中央支持地方高校改革发展资金青年骨干人才项目;“十四五”国家重点研发计划项目(2021 YFD2100902-3); 黑龙江省科技重大专项(2020ZX08B02); 国家自然科学基金面上项目(31871747)

第一作者: 窦新株,男,硕士生

通信作者: 陈凤莲 E-mail: finesxm@163.com

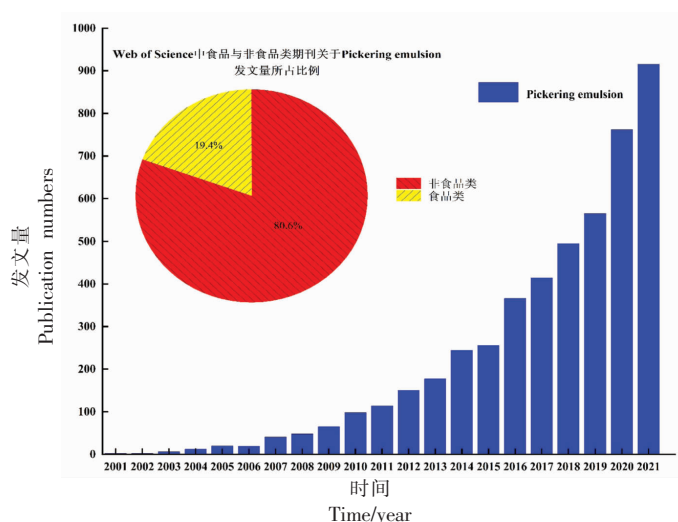


图1 Web of Science近20年关于关键词“Pickering emulsions”的发文量收录情况及食品类与非食品类期刊发文量所占比例

Fig.1 The publication number of papers in keyword "Pickering emulsions" for 20 years and the proportion of food journals publication number in all journals about PEs via Web of Science

阻碍了液滴之间的聚并，界面膜的厚度和强度决定了乳液的稳定性^[12]。同时，附着在液滴表面的颗粒增加了液滴间斥力，降低了液滴聚并的可能性，提高了乳状液稳定性^[13]。

1.2 固体颗粒的网状结构机理

固体颗粒的网状结构机理是由 Lagaly 等^[14]提出的一种稳定机理，是指在连续相的网络结构中当固体颗粒达到一定浓度时，会在连续相中形成三维网络结构。这种网状结构具有高弹性，并对分散的液滴之间的聚集具有机械阻碍作用，从而稳定乳液。此外，这种结构不仅可以增加 PEs 的黏度，还可以减缓液滴的自由移动，达到阻止乳液液滴絮凝聚合而分层的问题。然而也有学者指出，当乳液中固体颗粒含量过低或者过高仍能稳定乳液时，上述 2 种机理将无法解释此类现象，因此还需进一步讨论机理问题。

1.3 固体颗粒的桥联机理

桥联机理是前两者的延伸，由 Binks 等^[15]在研究二氧化硅/天然孢子稳定的 PEs 的一系列试验上，发现固体颗粒表面覆盖率极低时，与 Tambe 等^[16]研究当乳液液滴的表面覆盖率高于 80% 时，均可得到稳定的 PEs 的基础上提出的。因此该机理是现有研究中较合适的，解释过低或过高浓度固体颗粒稳定 PEs 的机理之一。即当乳液液滴表

面没有形成致密的单分子层时，会出现桥联作用，固体粒子同时吸附在 2 个乳液液滴表面，相邻的液滴之间通过颗粒层桥联在一起，不易发生分离或者聚并^[17]。桥联作用使得液滴之间聚集成簇，相互作用形成网络结构，影响了乳液的流变性质。因此，关于 PEs 中的流变性能的一些现象可用该机理进行解释。

1.4 其它机理

脱附能(解吸能)理论是从能量角度来解释固体颗粒稳定 PEs 的机理。脱附能是指将一个吸附在油水界面上的固体颗粒转移到连续相中所消耗的能量，脱附能越高，乳液越稳定^[13]。与脱附能理论相比，最大毛细力理论则是针对前者无法解释液滴之间的作用，而在研究中从力学角度衍生出来的理论。然而最大毛细力理论的局限性是固体颗粒必须处于静止状态，因此实际值与理论值会存在偏差^[13]。

综上所述，5 种机理各有各的局限性，随着颗粒种类多种多样，均无法用单一机理解释 PEs，因此关于 PEs 机理应综合使用(图 2)，即阻隔机理和网状结构机理解释一般颗粒浓度稳定的 PEs，对于低浓度或者高浓度的固体颗粒稳定的乳液可用桥联机理解释，而对于固体颗粒与液滴之间的作用采用最大毛细力和脱附能理论解释。

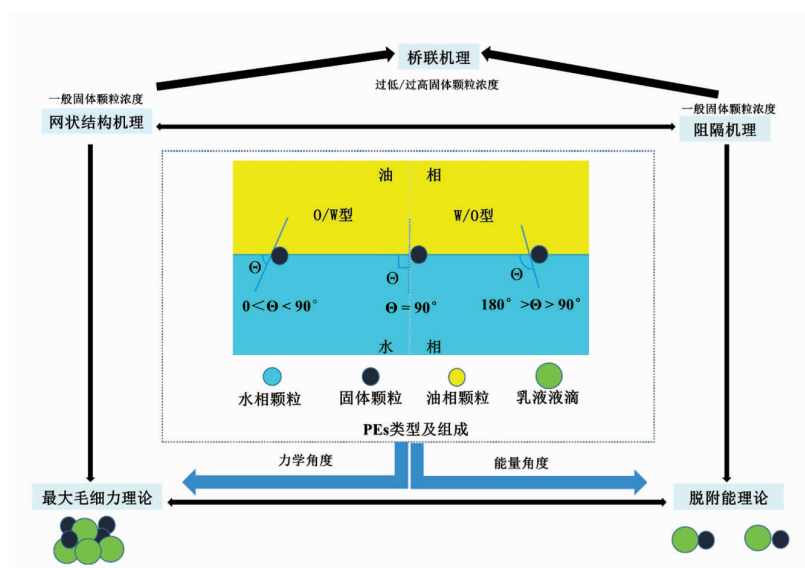


图 2 PEs 的组成及固体颗粒浓度与乳液机理之间的关系

Fig.2 The composition of PEs and the relationship between the concentration of solid particles and the emulsions mechanism

2 食品级 PEs 固体颗粒类型

很多研究者根据固体粒子成分不同分为多糖类、蛋白类、多酚类等类型乳液。本文在此基础上,将 PEs 固体颗粒稳定剂分为多糖类、蛋白类、多酚类及脂质类。

2.1 多糖类

多糖在自然界存在来源广、种类多、成本低等优点,得到相关研究者的关注,在 PEs 领域主要集中在淀粉类、壳聚糖类、纤维素类等 3 个方面,因自身结构不同,类型不同,而被制成不同类型的乳液。

2.1.1 淀粉及其衍生物颗粒 淀粉(Starch)是一种生物相容性好、可再生的亲水性多糖,广泛存在于稻米、玉米、土豆等植物中^[18]。淀粉虽然已被用于稳定 PEs,但研究表明,淀粉颗粒(如大米淀粉、糯玉米淀粉、小麦淀粉)直接作为稳定剂制备的 PEs 稳定效果并不好,原因是天然淀粉含有大量的羧基和羟基,导致亲水性较强,无法在乳化过程中吸附在油水界面^[19]。为此,不少研究者通过物理或化学方法对其进行改性,以期改善 PEs 的稳定性,主要包括减小粒径和增加疏水性 2 种方式,详见表 1^[1]。前者主要通过物理化学方法减小颗粒粒径到微米或纳米级别。Lu 等^[20]通过介质研磨减小不同直支比的玉米淀粉粒径,发现高直链玉米淀

粉稳定的 PEs 优于普通玉米稳定的 PEs;Chutia 等^[21]通过超声和高压均质对玉米淀粉进行处理,提高了淀粉颗粒的溶胀度和溶解度且成功稳定了 PEs。后者则是通过化学方法增加颗粒疏水性,即固体颗粒表面张力越大(θ_{ow} 表示),疏水性越好,如式 1 所示。其中,以辛烯基琥珀酸酐(OSA)改性为代表,Marefati 等^[7]用 OSA 对大米、苋菜、藜麦淀粉进行改性制备粒子,发现藜麦稳定 PEs 性能最好;Song 等^[22]用 OSA 对大米、小麦等不同原料改性,发现大米粒子稳定 PEs 性能最好,最小液滴达到 83.6 μm 。

$$\Delta E_{\text{固}} = \pi r^2 \gamma_{ow} (1 - |\cos \theta_{ow}|)^2 \quad (1)$$

式中, $\Delta E_{\text{固}}$ ——脱附能(固体颗粒附着/脱离连续相和分散相之间的界面所需的能量); r ——粒子半径; γ_{ow} ——油水界面张力; θ_{ow} ——三相角。

此外,淀粉的一些衍生物也日臻受到研究者的关注(详见表 1)。其中,环糊精作为淀粉的酶衍生物,具有疏水的内腔和亲水的外表面,其稳定的 PEs 可用于抑制脂质氧化,抑制微生物生长和封装生物活性成分^[23]。Niu 等^[24]通过 OSA 改性 β -环糊精稳定的 PEs 成功包埋胡萝卜素;Xi 等^[25]通过 β -环糊精、十八烯基琥珀酸酐和维生素 E 的共组装的环糊精复合物稳定的 PEs,在 $\text{pH} \leq 4$ 时保持良好的稳定性。

表1 多糖类(淀粉类)固体颗粒稳定的PEs相关信息统计

Table 1 Statistics of PEs parameters for polysaccharides particles (starch)

多糖类	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相类型	参考文献
淀粉类	玉米淀粉	介质研磨	O/W	转子定子	13 000 r/min, 3 min	大豆油	[20]
	玉米淀粉	超声/高压均质	O/W	转子定子	12 500 r/min, 5 min	橄榄油	[21]
	大米、藜麦和苋菜	胶体磨湿磨/酶解	O/W	转子定子	22 000 r/min, 30 s	Miglyol 812	[7]
	大米、马铃薯等	酸碱处理	O/W	转子定子	13 000 r/min, 2 min	葵花籽油	[22]
淀粉衍生物	β -环糊精等	酸碱处理	O/W	转子定子	20 000 r/min, 3 min	亚麻籽油	[24]
	β -环糊精等	酸碱处理	O/W	转子定子	17 000 r/min, 4 min	鱼油	[25]

2.1.2 壳聚糖颗粒 壳聚糖(Chitosan, CS)是一种线型阳离子多糖,天然存在于甲壳类动物骨骼、真菌中,具有生物降解性和生物相容性的特点,可代替对环境和健康有负面影响的低分子质量表面活性剂^[26]。同时它也是一种潜在的pH响应物,当CS颗粒pH值大于6.5时,氨基的质子化使其溶解度下降,从而形成不溶性CS颗粒,有利于稳定PEs。然而CS的脱乙酰化程度(DDA)、分子量(M_w)对溶液的溶解性、黏度均有所影响^[27]。CS分子结构中DDA范围在60%~70%,高的DDA拥有更多氨基,从而提升介质中正电荷数量,增加其溶解性,反而不利于制备不溶性CS颗粒。CS一般分为低 M_w (<50 ku)、中 M_w (50~250 ku)、高 M_w (>250 ku)3种类型^[28],高 M_w 的CS可以产生较高的黏度溶液,低 M_w 的CS具有更好的溶解性^[29]。此外,CS也是一种带电荷的生物聚合物,在足够高和足够低的液滴浓度下,CS被吸附到带相反电荷的表面活性剂涂层液滴的表面,形成由表面活性剂-CS膜组成的界面层,从而促进乳液的形成^[29]。因此,

主要通过自组装、离子交联、聚电解质络合(离子凝胶)、疏水改性等方式来改变CS的溶解性和分子质量以及电荷吸引来制备不溶性CS复合颗粒(详见表2)。

自组装主要通过碱性pH下氨基的脱质子化,从而降低了表面电荷,形成不溶性CS颗粒^[27]。Yang等^[30]通过自组装制备的CS-大豆蛋白粒子稳定的乳液在4℃稳定20d;Li等^[31]将壳聚糖盐酸盐和改性玉米淀粉自组装制备的CS纳米凝胶复合物,成功稳定PEs并包埋胡萝卜素。离子凝胶法通过CS带正电荷的氨基和聚阴离子带负电荷的基团之间的离子吸引力得到促进^[27]。Tian等^[32]以壳聚糖-三聚磷酸盐颗粒(CS-TPP Ps)作为稳定剂制备了负载柠檬醛的PEs,在40℃稳定14d。CS与其它聚合物(多糖或蛋白)之间的络合主要是通过酸性pH下,CS的正电荷与在相同pH下带负电荷的聚合物之间的分子间静电吸引来促进^[27]。Ren等^[33]将CS与十二烷基硫酸钠(SDS)进行结合,成功稳定PEs。疏水改性通常通过CS的

表2 多糖类(CS)固体颗粒稳定的PEs相关信息统计

Table 2 Statistics of PEs parameters for polysaccharides particles (CS)

多糖类	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相类型	参考文献
CS及其复合物	CS-TPP Ps	离子凝胶法	O/W	转子定子	19 000 r/min, 2 min	中链甘油三脂	[32]
	CS等	自组装	O/W	转子定子	15 000 r/min, 2 min	玉米油	[30]
	壳聚糖盐酸盐等	自组装	O/W	转子定子	12 000 r/min, 3 min	玉米油	[31]
	CS(DDA95%)等	反溶剂法;离子络合	O/W	高速分散均质	10 000 r/min, 2 min	玉米油	[37]
	CS(DDA≥90%)等	离子络合	O/W	转子定子	12 000 r/min, 2 min	十四烷酸异丙酯	[33]
	CS等	疏水改性	O/W	转子定子	6 000 r/min, 2 min	葵花籽油	[35]
	CS(DDA 75%~85%)	离子凝胶疏水改性	O/W	高速均质	8 000 r/min, 3 min	多种植物油	[38]
	CS(DDA 75%~85%)	去质子化	O/W	超声波	0.3 mL/s, 3~5 min	葵花油	[36]

氨基与具有烷基的化合物的羧基反应来进行,增强 CS 的疏水性,从而改善其乳化性能^[27]。最新研究中,以酰胺化反应为代表进行疏水改性在食品领域得到关注,Hadian 等^[34]将 CS 和苯甲酸等复合成功用于包埋迷迭香精油,同时达到食品抑菌作用;Atarian 等^[35]将壳聚糖盐酸盐与硬脂酸进行复合得到纳米凝胶,成功稳定 PEs,且氧化稳定性高于吐温 80 稳定的乳液。

除 CS 复合物成为稳定 PEs 主要研究热点外,部分研究者还对 CS 进行去质子化,并探究其对 PEs 稳定性的影响。Costa 等^[36]通过一步超声处理制备由 CS 颗粒稳定的 PEs,在室温下稳定期间达到 60 d 以上,该法优于转子定子均质法(简称“转子定子法”)制备的 PEs。

2.1.3 纤维素颗粒 纤维素(Cellulose)是一种由葡萄糖组成的高分子多糖,广泛存在于植物细胞

壁中,由于其具有可持续性、可生物降解性和无毒等优点,使其成为 PEs 稳定剂的良好候选者^[1]。然而具有大量羟基的天然纤维素通常被认为是亲水性颗粒,并且由于其润湿性差而无法稳定 PEs,为此人们不断通过机械、酶或化学处理来制得纳米纤维素(CNF)来稳定 PEs。CNF 由亲水面和疏水面组成,形成两亲分子链有利于吸附到油水界面来稳定 PEs^[39]。现有研究中,可以稳定 PEs 的 CNF 类型有纤维素纳米晶体(CNCs)、纤维素纳米纤丝(CNFs)和细菌纤维素纳米纤丝(BCNFs)(详见表 3)。Ni 等^[40]通过高压均质和酸水解等方式从银杏种子壳中提取纤维素并制备 CNCs,成功稳定 PEs;Liu 等^[41]使用牛血清白蛋白覆盖的 CNF 成功稳定高内相 PEs;Li 等^[42]使用 BCNFs 和茶多酚颗粒稳定 PEs,发现该乳液在油水界面表现出优异的自由基清除活性。

表 3 多糖类(纤维素)固体颗粒稳定的 PEs 相关信息统计

Table 3 Statistics of PEs parameters for polysaccharides particles (cellulose)

多糖类	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相原料	参考文献
CNF 复合物	银杏种子壳	酸水解、高压均质	O/W	转子定子	10 000 r/min, 2 min	玉米油	[40]
	棉花等	酸碱处理	W/O	转子定子	13 500 r/min, 30 s	大豆油	[41]
	细菌纤维素等	高压均质	O/W	转子定子、微流控	10 000 r/min, 120 s, 60 MPa, 3 次	山茶籽油	[42]

2.2 蛋白质

蛋白质 PEs 稳定剂的研究大多集中在玉米蛋白、大豆蛋白等植物蛋白和酪蛋白、乳清蛋白等动物蛋白。这些不同种类蛋白质会因制备条件、分子特性而制备不同类型 PEs 稳定剂,常见的有蛋白纳米颗粒、蛋白微凝胶、蛋白纤维。

2.2.1 蛋白质纳米颗粒 蛋白质纳米颗粒(Protein nanometer particles)是指由物理或化学交联的蛋白质分子组成的小球形颗粒,是由较高浓度蛋白组成^[43]。因为它们具有来源广、无毒、易提取、生物相容性、营养价值高等优点而被认为是一种潜在的 PEs 稳定剂^[44]。根据表 4,疏水性强的植物蛋白稳定的 PEs(以醇溶蛋白为代表)居多,形状多为球形,然而有研究表明部分疏水性过强的蛋白纳米颗粒稳定的乳液效果并不是很好^[45]。有不少学者通过形状来判定颗粒稳定乳液的好坏,而

蛋白质纳米粒子的形状取决于蛋白质来源、性质、结构和制备方法^[44]。到目前为止,已开发的用于 PEs 的蛋白质纳米粒子的形状主要有固体球形纳米粒子、纳米管、纳米笼等类型^[44]。不可改变形状的纳米粒子因高比表面积、易于制备和成本效益等,而成为蛋白纳米粒子的主流。同时植物蛋白粒子为球形的研究相对成熟,对于不规则形状的蛋白纳米粒子还处于初步探索阶段^[46]。Lim 等^[47]研究的十二面体蛋白纳米笼具有中空内壁和多孔壁,可稳定制备 pH 型 PEs。纳米管是由管状蛋白质组成的蛋白纳米颗粒。Li 等^[48]通过大豆分离蛋白和碳纳米管/羟甲基纤维素形成的复合物成功稳定 PEs。综合来看,现有大部分其它形状的固体颗粒稳定的 PEs 的稳定性不如球状蛋白纳米颗粒稳定的乳液,然而在未来的研究中随着不规则形状稳定剂的多样性,将会产生更多结论。

表4 蛋白(蛋白纳米粒子)固体颗粒稳定的 PEs 相关参数统计

Table 4 Statistics of PEs parameters for protein particles (protein nanometer particles)

蛋白类	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相类型	参考文献
蛋白纳	玉米醇溶蛋白	反溶剂沉淀	O/W	转子定子	10 000 r/min, 3 min	玉米油	[49]
米粒子	大麦籽	化学改性	O/W	转子定子	10 000 r/min, 60 s, 20 000 r/min, 120 s	菜籽油	[50]
	醇溶蛋白等	反溶剂沉淀	O/W	转子定子	14 000 r/min, 2 min	玉米胚芽油	[51]
	大豆蛋白等	酸碱处理、自组装	O/W	转子定子	15 000 r/min, 2 min	玉米油	[30]
	豆渣蛋白等	超声波	O/W	转子定子	13 500 r/min, 60 s	豆油	[52]
	猪皮明胶	两步去溶剂	O/W	转子定子	15 000×g, 1 min	大豆油	[53]
	卵转铁蛋白	离子络合	O/W	转子定子	10 000 r/min, 2 min	中链三甘油	[5]

2.2.2 蛋白微凝胶 蛋白微凝胶 (Protein microgel)是由高度溶胀的聚合物通过共价键或其它作用力聚合而成的三维网状结构的颗粒,其中,该颗粒中蛋白质浓度比蛋白纳米粒子中蛋白浓度还低,尺寸一般小于 100 nm^[43,54]。根据阻隔机理和网状结构机理可知,当聚合物内部的网络结构与其它吸附颗粒发生相互作用时,吸附在油/水界面上的蛋白微凝胶粒子形成致密、较厚、较强的界面膜,可以阻碍液滴之间的聚并,从而形成稳定的乳

液。蛋白微凝胶制作方法主要有热处理、共价交联、疏水改性等。Jiao 等^[8]用酶交联和微粉碎制备的花生蛋白微凝胶作为稳定剂,成功稳定高内相(食用油为 87%)PEs;刘兴丽等^[55]探究马铃薯微凝胶对 PEs 的影响,发现蛋白质质量分数越高,聚集单元越多,乳液越稳定。除此之外,动物蛋白中的酪蛋白^[56]、乳清蛋白^[57]等制备的微凝胶也可稳定 PEs(见表 5)。

表5 蛋白(蛋白微凝胶)固体颗粒稳定的 PEs 相关参数统计

Table 5 Statistics of PEs parameters for protein particles (protein microgel)

蛋白类	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相类型	参考文献
蛋白质	花生	酶交联、微粉碎	O/W	转子定子	3 000 r/min, 2 min	花生油等	[8]
微凝胶	马铃薯	共价交联	O/W	转子定子	19 000 r/min, 2 min	大豆油	[55]
	乳清蛋白	美拉德反应	O/W	转子-定子、微流控	粗乳液 13 500 r/min, 60 s; 细乳液 300 bar	中链甘油三酯	[56]
	酪蛋白	共价交联	O/W	手摇混合	-	橄榄油	[57]

2.2.3 蛋白纤维 蛋白纤维(Protein fiber)是蛋白质经过堆叠组装形成细长结构,然后交织成物理网络^[58]。它可以使更多的油均质化,具有更好的耐酸和耐热性,并获得更长的保质期。Mantovani 等^[59]用高压均质的乳清蛋白纤维稳定的 PEs 贮存时间达到 7 d 以上;Wei 等^[5]使用卵转铁蛋白纤维稳定

的 PEs,可在 50 °C 贮存 10 d,同时对 pH 值有良好的耐受性;Gao 等^[60]使用 β -乳球蛋白纤维稳定的 PEs,在室温下贮存 56 d,随后该团队利用 β -乳球蛋白与二棕榈酰磷脂酰胆碱的相互作用制备复合物,使乳液的黏度增加,界面强度增强,PEs 更稳定^[61]。

表6 蛋白(蛋白纤维)固体颗粒稳定的 PEs 相关参数统计

Table 6 Statistics of PEs parameters for protein particles (protein fiber)

蛋白类	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相类型	参考文献
蛋白纤维	卵转铁蛋白等	与菌体杂化	O/W	转子定子	9 000 r/min, 2 min	中链甘油三酯	[5]
	乳清	-	O/W	转子定子	14 000 r/min, 3 min	大豆油	[59]
	β -乳球蛋白	超声处理	O/W	转子定子	20 000 r/min, 2 min	大豆油	[60],[61]

2.3 多酚类

多酚 (Polyphenols) 作为植物的次生代谢产物,广泛存在于蔬菜、水果、咖啡、茶叶中,因其抗氧化活性强而广泛应用于功能性食品和药品中^[62]。然而由于其溶解性差,进入人体后,其功效并不能完全发挥,而多酚的溶解度与其结构密切相关。大多数多酚的水溶性很小,原因是其几乎不含羟基,如黄酮类等类黄酮均难溶于水,而含糖基的多酚如花青素类、缩合单宁等易溶于水^[63]。而将多酚应用到 PEs 上不但可以改善乳液的抗氧化特性,而且可以促进乳液的生物可及性。然而与多糖、蛋白类稳定剂相比,多酚直接稳定的 PEs 液滴较大,单一作为 PEs 的稳定剂并不是最佳选择。而

多酚结构中含有活泼基团,易与蛋白质、多糖等成分发生作用,生成二元或多元复合物,在一定条件下,可制备出具有抗氧化特性更强的 PEs。在目前的研究中,多酚与多糖类的结合作用多集中在氢键和疏水作用中^[63]。İlyasoğlu 等^[64]将咖啡酸接枝在 CS 上,发现制备的 PEs 在 pH 值 3~6 范围内稳定性较好。多酚类与蛋白质的结合主要是氢键和疏水相互作用^[63]。Zhou 等^[65]通过玉米醇溶蛋白与单宁酸复合物来稳定 PEs,并用 CS 覆盖,可防止油脂变质;Li 等^[66]用玉米醇溶蛋白和葡萄籽原花青素构成的二元复合颗粒稳定的 PEs,其稳定期达到 30 d 以上。

表 7 多酚及脂质固体颗粒稳定的 PEs 相关信息统计

Table 7 Statistics of PEs parameters for polyphenols and lipids particles

类别	颗粒原料	颗粒制备方法	类型	制备方法	参数	油相类型	参考文献
多酚	咖啡酸等	自由基介导	O/W	超声波	振幅 70%, 2 min	亚油酸	[64]
	单宁酸等	自组装	O/W	转子定子	6 000 r/min, 5 min	玉米油	[65]
	葡萄籽原花青素等	自组装	O/W	转子定子	14 000 r/min, 3 min	花生油	[66]
脂质	软脂酸甘油酯、棕榈硬脂等	高压均质	O/W	转子定子	7 000 r/min, 1 min	葵花籽油	[67]
	肉桂精油等	反溶剂、超声波	O/W	转子定子	12 000 r/min, 10 min	肉桂精油	[9]

2.4 脂质类

在 PEs 的研究中,脂质 (Lipids) 不仅可以作为乳液的稳定剂,还可以作为乳液的油相。根据表 1~7 可知,大部分研究中用到的原料油均为植物油 (不饱和脂肪酸),其中以玉米油、大豆油为代表,而乳液的氧化问题并没有得到完全解决。为此,不少研究人员开始研究油水体积以及脂质晶体对 PEs 的影响。Schröder 等^[67]将棕榈硬脂和软脂按不同比例混合,并高压均质为亚微米胶体脂质颗粒,可以稳定 PEs,且稳定性比传统乳化剂稳定的乳液高;Feng 等^[9]使用玉米醇溶蛋白和肉桂精油等制备的 PEs 替代磅蛋糕中 20% (烘焙百分比) 的黄油,可以降低卡路里摄入量,并延长保质期。

方法,并通过相关的指标测定进行反馈,确定 PEs 性能的好坏,具体流程如图 3 所示。

3.1 原料选取

对于原料的选取首先应考虑绿色、经济、安全,其次是物质性能优越。据上述,较多的植物原料有大豆、玉米、麦类、花生等,动物原料主要有鸡蛋、牛乳、海产类生物等,而壳聚糖是现有研究中唯一的天然阳离子多糖。在这些植物原料中,玉米、麦类等均来源广且含大量淀粉,同时含醇溶蛋白等可制备胶体、PEs 颗粒稳定剂;其次,部分原料如玉米、大豆、花生等含有疏水性蛋白和油脂,蛋白颗粒可以稳定 PEs,油脂可以作为 PEs 的油相。而在动物原料中,鸡蛋中含有卵清蛋白、卵转铁蛋白等,以及牛乳中 β -乳球蛋白、乳清蛋白、酪蛋白等均可作为稳定剂来稳定 PEs。

3 PEs 的原料选取及制备

PEs 因成本低、对环境好、性能稳定而被食品行业的研究者广泛关注,然而如何将其广泛应用于食品行业,还需要进一步选择合适的原料、制作

3.2 PEs 及其颗粒稳定剂的制备

3.2.1 颗粒稳定剂的制备 综合而言,单一颗粒制备常用的方法有介质研磨、酸碱处理、超声处

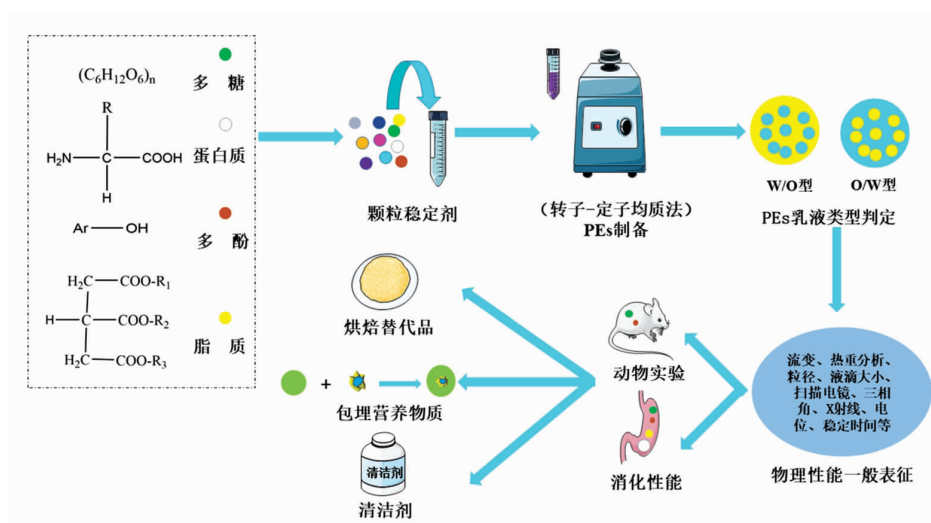


图3 颗粒稳定剂稳定的PEs的通用流程

Fig.3 General process of PEs stabilized by particle stabilizer

理,其中介质研磨、超声处理等是一种环保、安全的方法,在实验室得到应用,而酸碱处理需要耗费大量酸碱,作为一种传统方法应用于各领域。复合粒子的制备,主要分为化学和物理2种方式,其中大部分化学方式制备的颗粒稳定的乳液稳定性优于物理方式制备的颗粒稳定的乳液,而化学方法稳定的乳液存在安全问题。因此反溶剂沉淀法等新型方法的倡导,以及寻找绿色、安全且性能优越的交联剂,将是食品领域一个未来的发展方向。

3.2.2 PEs的制备 现有PEs的制备方法主要有转子定子法和超声波法(表1~7)。转子定子法由于简单、低能性、可用性等特点,集中在实验室制备^[27]。转速和乳化时间是制备PEs的主要参数,转速多在6 000~22 000 r/min,乳化时间为30 s~10 min。在这样的条件下,液滴尺寸分布从几纳米到几百微米。其它制备方法,如微流控乳化和膜乳化还需进一步研究探索。

4 结语

如何在大范围将可食用的原料用来稳定及制备PEs,既需纳米技术支撑,也需要相关研究者根据本领域实际情况对相关原料进行比对、筛选、提取,制备合适的PEs颗粒稳定剂,同时为多元复合纳米颗粒提供新的原料范围。其次,在接下来的研究中如何保证制作好的PEs的安全性、可消化性,有待于进一步通过动物实验进行验证。

参 考 文 献

- [1] XIA T H, XUE C H, WEI Z H. Physicochemical characteristics, applications and research trends of edible Pickering emulsions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 107: 1-15.
 - [2] MCCLEMENTS D J. Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012, 17(5): 235-245.
 - [3] PICKERING S U. CXCVI.-Emulsions[J]. J Chem Soc, Trans, 1907, 91: 2001-2021.
 - [4] RAMSDEN W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). --preliminary account[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1903, 72: 156-164.
 - [5] WEI Z H, CHENG J W, HUANG Q. Food-grade Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin fibrils[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 592-602.
 - [6] 吴昱春, 陈小草, 张琦, 等. Pickering乳液稳定机理及其在食品中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(7): 275-282.
- WU Y C, CHEN X C, ZHANG Q, et al. Stability mechanism of Pickering emulsion and its application in food industry: A review[J]. Food Science, 2021, 42(7): 275-282.

- [7] MAREFATI A, MATOS M, WIEGE B, et al. Pickering emulsifiers based on hydrophobically modified small granular starches Part II – Effects of modification on emulsifying capacity[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 201: 416–424.
- [8] JIAO B, SHI A M, WANG Q, et al. High-internal-phase Pickering emulsions stabilized solely by peanut-protein-isolate microgel particles with multiple potential applications [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(30): 9274–9278.
- [9] FENG X, SUN Y, YANG Y, et al. Zein nanoparticle stabilized Pickering emulsion enriched with cinnamon oil and its effects on pound cakes[J]. *Lwt*, 2020, 122: 109025.
- [10] HAN J, CHEN F L, GAO C C, et al. Environmental stability and curcumin release properties of Pickering emulsion stabilized by chitosan/gum arabic nanoparticles[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 157: 202–211.
- [11] LIU B, LI T, WANG W Y, et al. Corn cob cellulose nanosphere as an eco-friendly detergent[J]. *Nature Sustainability*, 2020, 3(6): 448–458.
- [12] AVEYARD R, BINKS B P, CLINT J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100–102: 503–546.
- [13] 史轩, 邢晓凯, 雷依婷, 等. Pickering 乳状液稳定性的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2020, 37(1): 65–71.
- SHI X, XING X K, LEI Y T, et al. Research progress on the stability of Pickering emulsion[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2020, 37(1): 65–71.
- [14] LAGALY G, REESE M, ABEND S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II. Rheological properties of smectite-laden emulsions [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 14(5/6): 279–298.
- [15] BINKS B P, LUMSDON S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions[J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8622–8631.
- [16] TAMBE D E, SHARMA M M. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions; II. a model for the rheological properties of colloid-laden interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 162(1): 1–10.
- [17] 周海媚. 大豆纤维改性粒子制备及其 Pickering 乳液特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- ZHOU H M. Studies on the preparation of modified soybean cellulose and properties of Pickering emulsion [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [18] LU H, TIAN Y Q. Nanostarch: Preparation, modification, and application in pickering emulsions[J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(25): 6929–6942.
- [19] LI C, LI Y X, SUN P D, et al. Pickering emulsions stabilized by native starch granules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 431: 142–149.
- [20] LU X X, WANG Y, LI Y Q, et al. Assembly of Pickering emulsions using milled starch particles with different amylose/amylopectin ratios [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 47–57.
- [21] CHUTIA H, MAHANTA C L. Properties of starch nanoparticle obtained by ultrasonication and high pressure homogenization for developing carotenoids-enriched powder and Pickering nanoemulsion[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2021, 74: 102–822.
- [22] 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.
- [23] YUAN C, CHENG C, CUI B. Pickering emulsions stabilized by cyclodextrin nanoparticles: A review[J]. *Starch – Stärke*, 2021, 73(11/12): 2100077.
- [24] NIU H, CHEN W J, CHEN W X, et al. Preparation and characterization of a modified- β -cyclodextrin/ β -carotene inclusion complex and its application in Pickering emulsions[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(46): 12875–12884.
- [25] XI Y K, ZOU Y X, LUO Z G, et al. pH-Responsive emulsions with β -cyclodextrin/vitamin E assembled shells for controlled delivery of polyunsaturated fatty acids[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(43): 11931–11941.
- [26] BERNKOP-SCHNURCH A, DUNNHAUPT S. Chitosan-based drug delivery systems[J]. *Eur J Pharm Biopharm*, 2012, 81(3): 463–469.
- [27] SHARKAWY A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E. Chitosan-based Pickering emulsions and their applications: A review [J]. *Carbohydr Polym*, 2020,

- 250: 116885.
- [28] DE FARIAS B S, GRUNDMANN D D R, RIZZI F Z, et al. Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: Effect on physicochemical properties[J]. *Food Res Int*, 2019, 123: 88–94.
- [29] KLINKESORN U. The role of chitosan in emulsion formation and stabilization[J]. *Food Reviews International*, 2013, 29(4): 371–393.
- [30] YANG H, SU Z W, MENG X H, et al. Fabrication and characterization of Pickering emulsion stabilized by soy protein isolate–chitosan nanoparticles [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 247: 116712.
- [31] LI X M, LI X, WU Z, et al. Chitosan hydrochloride/carboxymethyl starch complex nanogels stabilized Pickering emulsions for oral delivery of beta-carotene: Protection effect and *in vitro* digestion study[J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126288.
- [32] TIAN H X, LU Z Y, YU H Y, et al. Fabrication and characterization of citral-loaded oil-in-water Pickering emulsions stabilized by chitosan-tripolyphosphate particles[J]. *Food Funct*, 2019, 10(5): 2595–2604.
- [33] REN X F, ZHANG Y M. Switching Pickering emulsion stabilized by chitosan-SDS complexes through ion competition[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 587: 124316.
- [34] HADIAN M, RAJAEI A, MOHSENFAR A, et al. Encapsulation of *Rosmarinus officinalis* essential oils in chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antibacterial activity in beef cutlet against *Salmonella typhimurium* during refrigerated storage [J]. *LWT*, 2017, 84: 394–401.
- [35] ATARIAN M, RAJAEI A, TABATABAEI M, et al. Formulation of Pickering sunflower oil-in-water emulsion stabilized by chitosan-stearic acid nanogel and studying its oxidative stability [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 210: 47–55.
- [36] COSTA A L R, GOMES A, CUNHA R L. One-step ultrasound producing O/W emulsions stabilized by chitosan particles[J]. *Food Res Int*, 2018, 107: 717–725.
- [37] LI M F, HE Z Y, LI G Y, et al. The formation and characterization of antioxidant pickering emulsions: Effect of the interactions between gliadin and chitosan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 482–489.
- [38] ZHANG R L, HAO H, ZHANG C G, et al. Bioadhesive hydrocaffeic acid modified chitosan colloidal particles using as particulate emulsifiers [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 40(11): 1559–1566.
- [39] LI Q, WU Y L, FANG R X, et al. Application of nanocellulose as particle stabilizer in food Pickering emulsion: Scope, merits and challenges[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 110: 573–583.
- [40] NI Y, LI J W, FAN L. Production of nanocellulose with different length from ginkgo seed shells and applications for oil in water Pickering emulsions[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 149: 617–626.
- [41] LIU F, ZHENG J, HUANG C H, et al. Pickering high internal phase emulsions stabilized by protein-covered cellulose nanocrystals[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 96–105.
- [42] LI Q, CHEN P, LI Y, et al. Construction of cellulose-based Pickering stabilizer as a novel interfacial antioxidant: A bioinspired oxygen protection strategy [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 229: 115395.
- [43] YAN X J, MA C C, CUI F Z, et al. Protein-stabilized Pickering emulsions: Formation, stability, properties, and applications in foods[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 103: 293–303.
- [44] ZHANG T, XU J M, CHEN J H, et al. Protein nanoparticles for Pickering emulsions: A comprehensive review on their shapes, preparation methods, and modification methods[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 113: 26–41.
- [45] LIU X, HUANG Y Q, CHEN X W, et al. Whole cereal protein-based Pickering emulsions prepared by zein-gliadin complex particles[J]. *Journal of Cereal Science*, 2019, 87: 46–51.
- [46] DAVIDOV-PARDO G, JOYE I J, MCCLEMENTS D J. Food-grade protein-based nanoparticles and microparticles for bioactive delivery: Fabrication, characterization, and utilization[J]. *Adv Protein Chem Struct Biol*, 2015, 98: 293–325.
- [47] LIM S, SALENTINIG S. Protein nanocage-stabilized Pickering emulsions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2021, 56: 101485.
- [48] LI X, WANG F T, MA J X, et al. Droplet size controllable fabrication of Pickering emulsion stabi-

- lized by soy protein isolate-carbon nanotubes/carboxymethyl cellulose sodium[J]. *Soft Materials*, 2021, 20(2): 240-249.
- [49] MENG R, WU Z, XIE Q T, et al. Zein/carboxymethyl dextrin nanoparticles stabilized pickering emulsions as delivery vehicles: Effect of interfacial composition on lipid oxidation and *in vitro* digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106020.
- [50] BOOSTANI S, HOSSEINI S M H, GOLMAKANI M T, et al. The influence of emulsion parameters on physical stability and rheological properties of Pickering emulsions stabilized by hordein nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105520.
- [51] JIANG Y, ZHU Y Z, LI F, et al. Gliadin/amidated pectin core-shell nanoparticles for stabilisation of Pickering emulsion[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, 55(10): 3278-3288.
- [52] YANG T, LI X T, TANG C H. Novel edible pickering high-internal-phase-emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from Okara[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105285.
- [53] FENG X, DAI H J, MA L, et al. Properties of Pickering emulsion stabilized by food-grade gelatin nanoparticles: Influence of the nanoparticles concentration[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2020, 196: 111294.
- [54] 姜帅, 李媛媛, 赵畅, 等. 微凝胶在食品中的应用及研究进展[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(22): 365-368, 73.
- JIANG S, LI Y Y, ZHAO C, et al. Research progress of polymer microgel in food emulsion[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(22): 365-368, 73.
- [55] 刘兴丽, 赵双丽, 肖乃勇, 等. 马铃薯蛋白微凝胶对皮克林乳液乳化特性的影响[J]. *轻工学报*, 2019, 34(5): 1-9.
- LIU X L, ZHAO S L, XIAO N Y, et al. Effect of potato protein microgel on emulsifying properties of Pickering emulsion[J]. *Journal of Light Industry*, 2019, 34(5): 1-9.
- [56] ARAIZA-CALAHORRA A, GLOVER Z J, AKHTAR M, et al. Conjugate microgel-stabilized Pickering emulsions: Role in delaying gastric digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105794.
- [57] CHEN S, ZHANG L M. Casein nanogels as effective stabilizers for Pickering high internal phase emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579: 123662.
- [58] VAN DER LINDEN E, VENEMA P. Self-assembly and aggregation of proteins[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, 12(4/5): 158-165.
- [59] MANTOVANI R A, PINHEIRO A C, VICENTE A A, et al. *In vitro* digestion of oil-in-water emulsions stabilized by whey protein nanofibrils[J]. *Food Res Int*, 2017, 99(Pt 1): 790-798.
- [60] GAO Z M, ZHAO J J, HUANG Y, et al. Edible Pickering emulsion stabilized by protein fibrils. Part 1: Effects of pH and fibrils concentration[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2017, 76(A): 1-8.
- [61] GAO Z M, HUANG Y, ZHAO J J, et al. Edible Pickering emulsion stabilized by protein fibrils: Part 2. Effect of dipalmitoyl phosphatidylcholine (DPPC) [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 71: 245-251.
- [62] 代丽凤, 罗理勇, 罗江琼, 等. 植物苦味物质概况及其在食品工业的应用[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(11): 305-318.
- DAI L F, LUO L Y, LUO J Q, et al. Overview of bitter substances in plants and their application in food industry[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(11): 305-318.
- [63] 蓝漫钰, 欧仕益, 刘付. 多酚基颗粒稳定 Pickering 乳液的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(11): 290-300.
- LAN M Y, OU S Y, LIU F. Research advances on Pickering emulsions stabilized by polyphenol-based particles[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(11): 290-300.
- [64] İLYASOĞLU H, NADZIEJA M, GUO Z. Caffeic acid grafted chitosan as a novel dual-functional stabilizer for food-grade emulsions and additive antioxidant property[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 168-176.
- [65] ZHOU B, GAO S H, LI X T, et al. Antioxidant Pickering emulsions stabilised by zein/tannic acid colloidal particles with low concentration[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2019, 55(5): 1924-1934.
- [66] LI W J, HUANG D J, JIANG Y, et al. Preparation of pickering emulsion stabilised by Zein/Grape seed proanthocyanidins binary composite [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2021, 56

(8): 3763–3772.
[67] SCHRÖDER A, SPRAKEL J, SCHROEN K, et al.
Tailored microstructure of colloidal lipid particles for

Pickering emulsions with tunable properties[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(17): 3190–3198.

Research Progress in Food-grade Pickering Emulsions Stable by Different Type of Solid Particles

Dou Xinlai, Guo Yinmei, Ji Yuning, Yang Chunhua, He Yinyuan, Liu Linlin, Zhang Na,
Li Xinyang, An Ran, Chen Fenglian*

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076)

Abstract Pickering emulsions has a history of more than 100 years, which mainly have applied on lipid substitutes, baked foods, nutrient delivery and detergents. Many scholars at home and abroad have conducted studies on the production greatly and related mechanism of PEs that made great achievements. However, there is no clear principle for the classification and selection of raw materials. The research was carried out solely according to the needs of the research and the characteristics of the emulsions, which lacked systematic analyze and limited the selection range of materials of complex emulsions. This paper firstly introduced the relationship between different process mechanism of PEs (included physical barrier theory, network structure theory, bridging theory and capillary forces theory). Based on these mechanism, then it introduced PEs which stable by solid particles in different type of materials (included polysaccharides, protein, polyphenols and lipids particles). Finally in order to provide certain thought for researchers, it analyzed all information about the raw materials selection, preparation methods of PEs and food-grade solid particles according to the two part that has introduced.

Keywords Pickering emulsions; solid particles; stable mechanism; materials selection