

## 剪切与冻融对 Pickering 乳液稳定性的影响

黑雪<sup>1</sup>, 刘哲<sup>1</sup>, 田艳杰<sup>1,3</sup>, 职兰懿<sup>1</sup>, 刘红芝<sup>1,2,3</sup>, 石爱民<sup>1,2\*</sup>, 王强<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> 中国农业科学院农产品加工研究所 农业农村部农产品加工综合性重点实验室 北京 100193

<sup>2</sup> 南京财经大学食品科学与工程学院 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心 南京 210023

<sup>3</sup> 青岛农业大学食品科学与工程学院 山东青岛 266109)

**摘要** Pickering 乳液是用固体颗粒代替传统表面活性剂的新型乳液。与传统乳液相比,具有稳定性高,环境友好,安全性高等优势。目前,Pickering 乳液被广泛应用于食品领域,例如应用于通过冷冻延长保质期的酱汁、奶油或将冷冻作为必备工艺的冰淇淋等产品中。剪切与冻融对 Pickering 乳液稳定性的应用有重要意义,剪切是乳液制备过程中的关键工艺,在产品运输储存中会发生冻融,二者均会影响 Pickering 乳液的稳定性,从而影响产品品质。本文综述剪切方式与冻融对 Pickering 乳液稳定性的影响因素及改善其冻融稳定性的方法,旨在提高冷冻食品的品质,拓展 Pickering 乳液冻融稳定性的应用。

**关键词** 剪切; 冻融; Pickering 乳液; 稳定性

文章编号 1009-7848(2024)05-0492-12 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.05.041

1903 年,Ramsden<sup>[1]</sup>发现固体颗粒可以作为乳液的稳定剂,1907 年 Pickering<sup>[2]</sup>报道了以固体颗粒稳定乳液的研究,此后以固体颗粒稳定的乳液被称为 Pickering 乳液<sup>[3]</sup>。近年来,由于天然食品级 Pickering 乳液具有清洁标签、稳定性好,并且能够输送功能性活性物质等优势<sup>[4]</sup>,被广泛应用于食品、制药和石化等领域,具有极大的应用潜力<sup>[5-6]</sup>。目前有研究团队研发了一种由花生分离蛋白颗粒稳定的奶油状 Pickering 乳液,同时该团队用豌豆分离蛋白颗粒稳定的 Pickering 乳液制备蛋黄酱等<sup>[4,6]</sup>,结果表明 Pickering 乳液可应用于奶油、酱汁、冰淇淋等乳液食品。

在 Pickering 乳液制备过程中剪切是必不可少的加工步骤,适宜的剪切方式对乳液稳定具有积极影响。制备乳液时剪切会影响乳液粒径大小、分散性及乳化状态,从而影响乳液的稳定性。然而,将 Pickering 乳液应用于食品体系时,乳液的制备方式与产品运输储存的冻融过程均对 Pickering 乳液的稳定性有较大影响。例如,制备冰淇淋

的冷冻环节或延长酱汁和奶油等食品保质期的冷冻储存过程。此类需要冷冻的乳液融化后体系会部分失稳,而且在冻融过程中会发生各种物理和化学变化,如脂肪结晶、水冻结、界面相变和生物膨胀,从而影响 Pickering 乳液稳定性<sup>[7]</sup>。因此,该类产品在乳液制备过程中的剪切方式以及产品运输储存过程中的冻融条件均对 Pickering 乳液稳定性至关重要。

剪切作为乳液制备中不可或缺的加工条件,冻融作为冷冻类产品运输储存过程中不可避免的环节,从初始乳液制备方式到产品储存过程,研究两者对 Pickering 乳液稳定性的影响,对于需要冷冻的乳液类食品品质的提高具有重要意义。同时也会扩大 Pickering 乳液在食品中的应用范围。本文将从乳液制备过程中的剪切方式、冻融条件对乳液稳定性的影响因素以及改善 Pickering 乳液冻融稳定性的方法进行综述,以期 Pickering 乳液在食品领域中的进一步应用提供理论依据。

### 1 剪切对 Pickering 乳液稳定性的影响

剪切是 Pickering 乳液制备工艺中必不可少的一部分,在乳液稳定中具有重要的意义。剪切对乳液引起的失稳取决于剪切力和液滴间力的平衡,以及接近液滴之间乳液薄膜破裂的敏感性。液滴间的相互作用和薄膜稳定性取决于 Pickering 乳液液滴表面吸附层中存在的固体颗粒的化学性

收稿日期: 2023-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(32172149,U21A20270); 新疆重点研发计划项目(2022B02048); 国家农业科技创新工程(CAAS-ASTIP-2020-1FST); 科学技术部高端外专项目(G2022051010L)

第一作者: 黑雪,女,硕士生

通信作者: 石爱民 E-mail: shiaimin@caas.cn

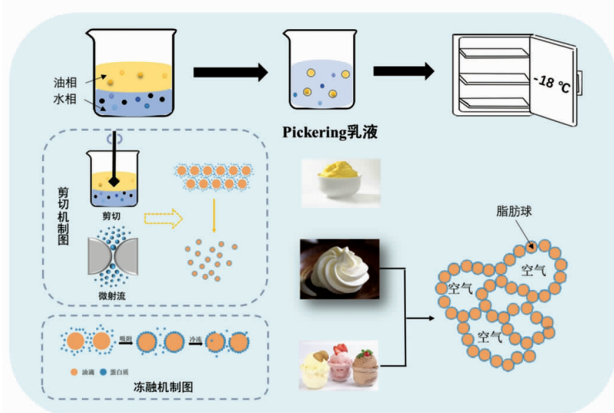


图 1 基于 Pickering 乳液的冷冻产品基本制备工艺及机制

Fig.1 Basic preparation process and mechanism of frozen products based on Pickering emulsion

质。目前制备 Pickering 乳液的剪切方式按能量输入大小可分为低能量输入(如:高速剪切、胶体磨等)和高能量输入(如:均质、高压微射流等)。

### 1.1 低能量输入

在食品工业中,制备 Pickering 乳液经常依靠机械设备减小乳液粒径且使液滴乳化,以防止油水两相分离。对于黏度较高的 Pickering 乳液常使用高速剪切与胶体磨等低能量输入的剪切方式分散乳液。高速剪切是通过极高的剪切速度和高频力学效应,加强溶解分散过程,使乳液体系中的分散相颗粒细化、分散、均质,以提高颗粒分布均匀度、改善乳液的稳定性<sup>[8]</sup>。通常,在制备乳液时高速剪切机以 10 000~15 000 r/min 的转速混合水油两相,获得粒径较小的乳液,使乳液具有更强的稳定性<sup>[8]</sup>。高速剪切机适用于流动性较好且黏度较高的乳液。胶体磨主要依靠 2 个磨盘高速旋转,对乳液进行强剪切、高速搅拌以及研磨,使乳液分散均匀且粒径减小,从而增加乳液的稳定性<sup>[9]</sup>。Baudron 等<sup>[10]</sup>使用胶体磨对乳液进行剪切,制备了粒径小于 100  $\mu\text{m}$  的乳液。胶体磨适用于黏度或者粒径较大的乳液。然而,2 个磨盘高速转动时产的较高的热量易使乳液变性,而且磨盘的表面会磨损,从而降低剪切效率<sup>[11]</sup>。超声通过超声震动产生剪切应力及空化作用,可以破坏油滴并减小液滴尺寸,从而稳定 Pickering 乳液<sup>[12]</sup>。吴滋灵等<sup>[13]</sup>采用超声乳化制备得到稳定的食品级 Pickering 乳液,发现当

超声功率超过 40% 时, Pickering 乳液的平均粒径小于 5  $\mu\text{m}$ , 形成具有强黏弹性的乳液凝胶,能够稳定 5 个月以上。超声乳化因其乳化稳定性好、能量效率高、操作方法简单而得到广泛应用<sup>[12]</sup>。

高速剪切与胶体磨此类能量输入较低的剪切方式,通过控制剪切速率与剪切时间可制备平均粒径在 10~100  $\mu\text{m}$  范围的 Pickering 乳液。超声波的剪切强度与频率不同其应用范围不同,制备的 Pickering 粒径大小不一,微米级乳液与纳米级乳液均可制备。有研究者证明制备乳液时,剪切速率、剪切时间等因素对脂肪颗粒结构有较大影响,从而影响乳液的稳定性。剪切速度过快或过慢都不利于 Pickering 乳液的稳定<sup>[11]</sup>。剪切速度过快,在制备乳液时易产生泡沫,这不利于乳化剂在水油界面的定向吸附,会影响乳液状态;剪切速度较慢,易增加粒子间的碰撞,从而引起乳液的分层和凝聚<sup>[14]</sup>。Xu 等<sup>[15]</sup>研究发现,随着剪切时间的增加,脂肪颗粒结构会有所改善;当剪切时间进一步增加时,脂肪颗粒的有序结构随剪切时间的增加而减小。因此,适宜的剪切速度与剪切时间才可以进一步形成均匀的乳液和结构良好的脂肪颗粒,从而得到稳定的 Pickering 乳液<sup>[16]</sup>。这类低能量输入的剪切方式具有制备工艺简单、制备乳液时间较短、乳化效率较高等优势<sup>[17]</sup>。

### 1.2 高能量输入

若要制备粒径更小的纳米级 Pickering 乳液,一般采用高速剪切机或胶体磨等低能量输入机械设备先制备粗乳液或对乳液进行预乳化,之后使用更高能量输入的机械设备来进行再次剪切,常用设备有高压均质与高压微射流等。

高压均质是通过容积式泵使流体通过一个或多个均质阀。当它通过阀门的狭窄通道时,由于非常大的压力梯度使流体加速,并且它承受非常高的剪切应力<sup>[18]</sup>。高压均质可用于制备纳米级乳液,增加比表面积和液滴之间的摩擦力,使乳液聚合速率减缓,从而提高 Pickering 乳液稳定性<sup>[19-20]</sup>。Fernandez-Avila 等<sup>[21]</sup>利用高压均质技术制备了稳定性较高的大豆分离蛋白(SPI)乳液。高压均质的循环次数也会对乳液稳定性有一定的影响,Benitez 等<sup>[22]</sup>的研究表明经过 5 次均质循环的乳液比 1 次均质具有更高的聚结稳定性<sup>[23]</sup>。随着高压均质

次数的增加, Pickering 乳液在高压剪切下蛋白颗粒粒径减小, 更多的蛋白吸附至油-水界面, 为乳液的稳定提供足够的排斥力, 使乳液的稳定性增强。齐凤敏等<sup>[24]</sup>通过比较不同剪切方式(高压均质、胶体磨、高速剪切)对红花籽油的乳化效果, 发现经过这种高能量输入的剪切方式处理后的样品油脂分子更小, 分布更均匀, 从而使乳液体系稳定性更好。高压均质虽然具有流量较大、价格相对低廉的优势, 但不适用于黏度较高的乳液, 会造成均质机堵塞, 同时高压均质压力过大时, 对乳液结构会有破坏, 造成乳液的失稳。

动态超高压微射流是对流体混合物料进行强剪切、高速冲击、瞬时压力释放、高频振荡、膨胀、空化等一系列综合作用的技术<sup>[25]</sup>。该技术是一种高效、绿色和可持续的新型加工技术<sup>[26]</sup>, 能被用于改变乳液或生物高聚物的稳定性, 并且能应用在工业生产上。动态超高压微射流与高压均质的剪切方式相比, 具有更高的压力, 能产生更好的粒径

分布效果, 可制备粒径小于 100 nm 的乳液, 然而动态超高压微射流流量较小, 价格相对昂贵。有研究者采用高压微射流技术分别制备叶黄素纳米乳液以及蛋白-脂质纳米颗粒的 O/W Pickering 乳液, 均具有良好的稳定性<sup>[27-28]</sup>。同样也有以纤维素纳米晶体制备的亚麻籽油 Pickering 乳液, 而且该乳液在 2 周后仍可保持稳定<sup>[29]</sup>。因此, 使用高能量输入的剪切方式在制备稳定的纳米级 Pickering 乳液方面具有很大的应用潜能, 使乳液具有良好的动力学稳定性<sup>[23, 30]</sup>。

综上所述, 在乳液制备过程中根据乳液不同的属性选择适宜的剪切方式对 Pickering 乳液的稳定性极其重要, 初始乳液的稳定性与产品在运输储存中的冻融稳定性息息相关。冰淇淋、酱汁等不同的产品对乳液粒径大小的要求不同, 通过不同的剪切方式可以调控 Pickering 乳液的粒径, 从而影响 Pickering 乳液的冻融稳定性。

表 1 制备 Pickering 乳液的剪切方式

Table 1 Shearing method for preparing Pickering emulsion

能量输入	剪切方式	乳液粒径大小	制备方式	参考文献
低能量输入	高速剪切	微米级	使用高速剪切机在 10 000 r/min 剪切 2 min, 制备 Pickering 乳液的粗乳液	[3]
	胶体磨		使用高速剪切机分散乳化水油两相, 制得高内相乳液	[31]
			使用胶体磨制备了粒径在 100 μm 以下的乳液	[10]
高能量输入	超声	微米级/纳米级	采用 6 000 r/min 的胶体磨对乳液进行剪切, 制备的水包油乳液粒径在 100 μm 以下	[32]
	高压均质	纳米级	超声处理 10 min, 20 000 r/min 条件下剪切 3 min	[33]
	动态高压微射流		利用高压均质技术制备了稳定性较高的 SPI 乳液	[21]
			采用高压微射流技术分别制备叶黄素纳米乳液以及蛋白-脂质纳米颗粒的 O/W Pickering 乳液	[27], [28]

## 2 冻融对 Pickering 乳液稳定性的影响

冷冻作为一种食品的加工方式与储存方式, 不仅有助于维持食品的口感特性, 还具有抵抗物质变质的能力, 极大地丰富了食品品类。因此, 对于冰淇淋和酱汁等食品, 乳液的冻融稳定性尤为重要, 冻融稳定性取决于多种因素, 如油脂的相变、乳液组成(油的类型及浓度、蛋白的类型及浓度)和冷冻条件都会影响乳液的冻融稳定性<sup>[34-35]</sup>。

### 2.1 物料种类

2.1.1 油相 油相在乳液冷却时会形成脂肪晶体, 脂肪晶体会穿过另一个乳滴破坏乳滴的界面层, 从而引起乳液失稳, 因此控制油相结晶的速率有利于乳液的稳定<sup>[36]</sup>。油相的类型对乳液冻融稳定性至关重要。不同的油相由于其脂肪酸链长度、饱和脂肪酸百分比以及油相和水相之间的结晶顺序不同, 对乳液的稳定性产生不同的影响<sup>[7, 37]</sup>。据报道<sup>[38]</sup>, 吸附于油相的 Pickering 多酚颗粒与乳清

分离蛋白(WPI)微凝胶颗粒之间形成的复合物改善了 Pickering 乳液稳定性。结果表明,蛋白在乳液界面上的竞争吸附高度依赖于油的类型。Magnusson 等<sup>[39]</sup>的研究表明,单不饱和脂肪酸(油酸)的含量与乳液的冻融稳定性之间存在很强的相关性,经过反复冷冻循环后,用葵花籽油制备的乳液聚合最稳定,而用高油酸葵花籽油制备的乳液非常不稳定。因此,油中油酸含量高对乳液的冻融稳定性有不利影响。此外,油相和水相结晶顺序的差异也会影响 Pickering 乳液的冻融稳定性。以橄榄油(OLO)为油相制备的乳液,在冷冻过程中冰晶在脂肪结晶之前形成,从而形成更紧密的乳液滴。在油滴的覆盖下,蛋白质紧密附着在一起形成较厚的界面膜,从而抵抗冰晶的穿刺。冰晶在脂肪结晶之前形成的乳液,其冻融稳定性与界面处的蛋白质含量和形成冰晶的高度有关。乳液液滴被蛋白质覆盖,在界面处提供了一层厚厚的界面膜以抵御外部冰晶的形成<sup>[37]</sup>。然而,花生油(PNO)、棕榈油(PO)和椰子油(CNO)制备的乳液脂肪晶体在冰晶之前形成,固体脂肪晶体导致界面膜破裂,同时液滴穿透相邻液滴,导致部分聚结。融化后,油滴的晶体熔化并合并成大液滴,导致乳液的聚结。经过冻融可观察到明显的相分离,因此乳液冻融稳定性较差<sup>[37]</sup>。

2.1.2 蛋白 在冻融过程中, Pickering 乳液相较传统乳液稳定性更高, 一是因为颗粒内相互作用提高了吸附在界面上的蛋白颗粒的结构完整性<sup>[38]</sup>;二是冻融后 Pickering 乳液的表面疏水性增加使更多的蛋白颗粒相互作用,从而使乳液稳定性显著增强<sup>[40]</sup>。Pickering 乳液的冻融稳定性受蛋白的种类、浓度以及处理方式等多种因素的影响。不同蛋白的乳化能力有显著差异,这与其表面疏水性呈正相关关系<sup>[41]</sup>,然而蛋白表面疏水性又会影响其在界面的状态<sup>[42]</sup>。朱雪峰等<sup>[43]</sup>研究了蛋白种类对 Pickering 乳液冻融稳定性的影响,表明经 3 次冻融循环后,加热大豆分离蛋白(HSPI)、酪蛋白酸钠(SC)、加热乳清浓缩蛋白(HWPC)稳定的乳液,其冻融稳定性依次降低。这是因为 HSPI 稳定的乳液可以形成凝胶网络结构,同时界面蛋白质可以在冻融过程中提供静电和空间排斥保护,防止聚结,从而增大了乳液的冻融稳定性<sup>[44]</sup>,而 HW-

PC 稳定的乳液不能形成网络结构<sup>[42]</sup>。此外,也有研究报道表明, Pickering 乳液的冻融稳定性取决于蛋白浓度和蛋白变性程度<sup>[45]</sup>,同种蛋白是否预先加热处理,也会影响 Pickering 乳液的冻融稳定性。Palazolo 等<sup>[45]</sup>通过增加蛋白质量浓度(0.5~2.0 mg/mL),使 SPI 和 HSPI 所稳定乳液的冻融稳定性改善,且在蛋白质量浓度为 2.0 mg/mL 的 HSPI 所稳定乳液中展现出更好的冻融稳定性,一方面, Pickering 乳液体系具有类似于凝胶网络的空间结构;另一方面,加热会促进 SPI 与油水界面的相互作用<sup>[38]</sup>,从而起到稳定作用。植物蛋白分布广泛,价格低廉,与动物蛋白相比具有易得、可持续等优势,可满足素食者和喜欢植物基食品的消费者的需要。植物蛋白质具有良好的乳化性,凝胶性,已经被证实为高内相 Pickering 乳液的优良稳定剂<sup>[46]</sup>。乳蛋白、卵蛋白、明胶等动物蛋白具有优异的胶凝性、乳化性,在食品级 Pickering 乳液的制备中具有重要的意义<sup>[47]</sup>。近期,有研究者利用天然大分子(如植物蛋白等)制备了 Janus 颗粒,其在界面处可以同时表现出表面活性剂和 Pickering 稳定剂的特性,从而使乳液更稳定<sup>[48]</sup>,而以蛋白为基质的 Janus 颗粒所稳定乳液的冻融稳定性还未明晰,有待进一步研究。

2.1.3 乳化剂 当乳液被膨胀的冰晶挤压时,界面层会阻碍乳液的聚结。乳化剂作为稳定水、油界面的物质,其稳定的乳液冻融稳定性受乳化剂类型的影响。这是因为乳化剂可提高乳液间的斥力,防止液滴发生絮凝;改变油、水两相的成核速率以及晶体生长速率;促进乳液界面形成能够防止乳液结构受到破坏的黏弹性保护膜。小分子乳化剂可以作为油相中的成核点来控制结晶行为,从而提高乳液的冻融稳定性<sup>[37]</sup>。与聚合物乳化剂相比,颗粒乳化剂或 Pickering 稳定剂可以为相应的乳液提供额外的空间稳定性,从而提高乳液冻融稳定性。研究发现,蛋白颗粒作为乳化剂稳定的 Pickering 乳液比非离子型表面活性剂稳定的乳液稳定性更强<sup>[49]</sup>。经过冻融循环后,吐温 20、WPI、SC 3 种不同乳化剂形成的乳液稳定性逐渐增加,相比于小分子表面活性剂,蛋白质对维持乳液冻融稳定性的能力更好,分析原因可能是蛋白稳定的乳液其界面层较厚<sup>[34]</sup>。虽然由蛋白颗粒稳定的

Pickering 乳液冻融稳定性较好,但在极端环境下,其抵抗乳液失稳的能力有限,因此添加小分子乳化剂与 Pickering 稳定剂共同稳定乳液会产生协同作用。例如,仅 WPI 稳定的乳液中油滴主要由乳清蛋白覆盖,乳清蛋白形成黏性保护界面层,通过静电斥力和空间网络结构稳定乳液<sup>[50]</sup>。当添加卵磷脂等小分子乳化剂时,液滴尺寸减小。由于卵磷脂具有比 WPI 更高的表面活性,因此卵磷脂可以快速吸附到油滴表面,并有可能取代一些先前吸附的界面蛋白,形成粒径更小的乳液<sup>[51]</sup>。其次,小分子乳化剂可以提供成核位点进而增加脂肪晶体的数量,同时也提供成核位置,并进一步减缓了结晶的生长,有助于形成较小的脂肪晶体,从而使乳液冻融稳定性增加<sup>[37]</sup>。正如 Jiang 等<sup>[52]</sup>的研究发现小分子乳化剂诱导的微小脂肪晶体虽然不会完全穿透或破坏界面但会部分刺穿它,并使一些晶体与蛋白形成的空间网络结构共同稳定脂肪滴,以抵抗随后冰晶形成的压力,并最终实现高冻融稳定性<sup>[37]</sup>。此外,也有研究表明,小分子乳化剂替代蛋白会降低界面张力,这会对 Pickering 乳液稳定性产生负面影响。这是由于小分子乳化剂与蛋白共存时发生竞争吸附;蛋白可能会部分从界面上移位,从而导致界面变薄,乳化液滴之间的静电排斥作用减弱<sup>[53]</sup>,小型表面活性剂形成相对较薄的界面层<sup>[49]</sup>。

## 2.2 冷冻条件

虽然冷冻条件对乳液冻融稳定性的研究较多,但其对 Pickering 乳液冻融稳定性的影响机理还未阐明。本文将对现有的研究角度和结论进行梳理。食品冷冻首先是将产品温度降低至初始冰点, Pickering 乳液的水相转变为冰晶在冰点以下继续冷却,将产品温度降低至所需的冷冻储存温度,之后产生冰晶且在储存中会发生再结晶<sup>[54]</sup>。在冷冻、储藏和解冻过程中,可以通过调节冰晶成核的相对速率从而影响形成冰晶的尺寸来改善乳液冻融稳定性<sup>[55]</sup>。冻结时,晶格内分子的排列趋势会影响乳液体系中晶体的形态,所形成冰晶的数量以及大小又受成核和晶体生长的相对速率影响。当冷却速率较低时,成核速率低于晶体生长速率,产生少量的大冰晶。有研究表明大冰晶会破坏细胞组织并影响质构,因此控制冷冻条件形成小冰

晶有利于保持食品的品质<sup>[54]</sup>。然而也有研究发现,冷却速度较慢时,更容易形成大而稳定的晶体,从而提高乳液的稳定性<sup>[56-57]</sup>。

综上所述,在食品工业中,乳液较好的冻融稳定性是提升冷冻产品品质的必要条件。通过对蛋白、油相、乳化剂的筛选,有利于提高 Pickering 乳液的冻融稳定性。例如:对蛋白进行热处理并选择适宜的蛋白浓度、选择油酸含量较低的油相,同时在冷冻、储藏和解冻过程中控制冰晶大小也有利于提高 Pickering 乳液稳定性。在明晰剪切与冻融过程中影响 Pickering 乳液稳定性的基础上,进一步调控改善 Pickering 乳液冻融稳定性至关重要。

## 3 改善 Pickering 乳液冻融稳定性的方法

乳液在冷冻过程中,生物聚合物的构象变化,脂肪和水的结晶以及界面相变等因素均会使乳液在冻融过程中发生失稳<sup>[7]</sup>。虽然蛋白等固体颗粒稳定的 Pickering 乳液,其较厚的界面膜能抵抗部分环境应力,但在冷冻储存期间发挥的保护作用依然有限。在明确剪切与冻融对 Pickering 乳液稳定性影响的基础上,再通过控制剪切条件、冰晶生长、水相玻璃化以及添加低温保护剂(如蛋白、糖、盐)等方式<sup>[34-35,58]</sup>,改善乳液冻融稳定性,从而获得高质量食品,进而丰富 Pickering 乳液在冷冻食品的种类并扩宽其应用。

### 3.1 控制加工条件

3.1.1 剪切方式 乳液冻融稳定性受剪切强度的影响,这是由于不同剪切强度导致乳液粒径不同<sup>[59]</sup>。通过改变纳米颗粒的粒径和表面疏水性,可以调节由蛋白纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液的冻融稳定性<sup>[44]</sup>。在适宜范围内,剪切能量输入越高,乳液的乳化效率越高,粒径越小,所制备蛋白颗粒能更快、更多地吸附于水油界面,形成较强的界面膜<sup>[60]</sup>,从而形成更强的凝胶网络结构,同时 Pickering 乳液存在较高的空间位阻可以抵抗乳液聚结<sup>[42]</sup>,从而提高 Pickering 乳液稳定性。冷冻前,强剪切的均质处理可以防止乳滴的凝聚,改善乳液的冻融稳定性<sup>[61]</sup>。当乳液在冷冻过程中油相会部分结晶,之后再施加剪切力会使油滴发生凝聚,而使得乳液稳定性被破坏<sup>[53]</sup>。因此,控制剪切力的强弱以及施加阶段可改善 Pickering 乳液冻

融稳定性。

**3.1.2 冷冻方式** 在冻融过程中, Pickering 乳液稳定性受冰晶大小的影响, 冰晶大小又受冷冻速率的影响, 这是由于冷冻速率会影响冰晶成核和晶体生长的相对速率<sup>[55]</sup>。快速冷冻形成的冰晶较小, 这样能最大限度地减少对乳液结构的破坏; 而慢速冷冻会影响未冻结中溶质的浓度, 导致溶液离子强度和 pH 值变化, 从而造成 Pickering 乳液失稳。有研究表明, 冷冻速率影响乳液的稳定性主要是由于乳液的组成和结构。例如, O/W 乳液在油相为 20% 时, 采用慢速冷冻乳液稳定性较好, 而油相为 40% 时, 快速冷冻乳液稳定性较好<sup>[57]</sup>。因此, 选择适宜的冷冻方式有助于改善 Pickering 乳液冻融稳定性。

## 3.2 冷冻保护剂

**3.2.1 蛋白质** 蛋白质作为一种天然的两亲性分子, 由于其良好的界面活性和胶体稳定性, 可以优先吸附在油水界面上形成 Pickering 乳液。通过蛋白稳定的 Pickering 乳液可以改善其冻融稳定性, 这是因为蛋白作为固体颗粒稳定的乳液相比于表面活性剂稳定的乳液, 体系中的凝胶网络结构会增强, 从而有助于改善乳液稳定性。同时固体颗粒及其结构在油水界面的乳化能力增强可提高冻融稳定性<sup>[62]</sup>。此外, 添加抗冻蛋白可以通过改变冰晶的成核和生长机制来提高乳液稳定性<sup>[63]</sup>。例如, 水解明胶可以降低冰淇淋中冰晶的数量<sup>[64]</sup>, 从而抑制冰晶的进一步生长。因此, 添加蛋白可以改善 Pickering 乳液冻融稳定性。

**3.2.2 多糖** 通过增加 Pickering 乳液水相中糖的浓度可减少冷冻时形成冰晶的数量, 从而降低施加在乳液上的压力<sup>[35]</sup>。多糖是相互作用较弱的溶质, 会改变吸附层的性质<sup>[65]</sup>。通常多糖会稳定球状蛋白防止其变性, 同时提高变性蛋白的聚集率。高浓度的糖也会使表面活性剂的溶液脱水, 改变界面的弯曲能, 从而改变聚结过渡态的自由能<sup>[66]</sup>。Palazolo 等<sup>[67]</sup>研究表明, 在糖类浓度较低时, 山梨糖醇对未加热样品和加热样品制备的乳液稳定性具有差异性。此外, 随着山梨糖醇浓度的增加, 冻融稳定性会增加, 这是由于多糖使未冻结水相的体积增加, 油滴可以更好地重组, 以抵抗膨胀冰施加的应力。在糖类浓度较高时, 这种差异消失。因

此, 在制备乳液时, 控制多糖的浓度有助于改善 Pickering 乳液冻融稳定性。

**3.2.3 盐** 与多糖一样, 添加盐离子也可以改变冷冻乳液中形成冰晶的数量。然而, 未冻结阶段, 浓缩盐溶液对液滴间相互作用的影响比多糖溶液对液滴间相互作用的影响大得多。添加盐离子有助于降低水的冰点<sup>[68]</sup>, 增加乳液体系中的液态水, 使冰晶减少避免油滴的积聚。此外, 添加盐离子可以减少乳液体系中的静电相互作用<sup>[69]</sup>, 并促进 Pickering 乳液中稳定三维网络结构的形成。这是因为盐会增加蛋白在乳液界面的吸附能力, 增强其抗聚结性, 并增加界面膜的厚度。同时由于盐离子的静电屏蔽效应导致蛋白聚集, 并增加了界面吸附蛋白的含量<sup>[70]</sup>。对于 SPI 颗粒稳定的 Pickering 乳液, 适当浓度的 NaCl 可以将蛋白或蛋白颗粒转化为以水合离子层为外壳的“核-壳”纳米颗粒, 有利于 Pickering 乳液的冻融稳定性<sup>[71]</sup>。Zhong 等<sup>[72]</sup>的试验表明, 盐离子的存在显著提高了乳液的冻融稳定性; Qin 等<sup>[73]</sup>也发现同样的结论, 盐的添加显著增强了藜麦蛋白高内相 Pickering 乳液的冻融特性。然而, 这种改善也取决于盐的类型和离子强度。有研究表明 CaCl<sub>2</sub> 可以改善乳液的冻融稳定性, 与 CaCl<sub>2</sub> 相比, NaCl 的改善冻融稳定性效果相对更好, 在 100 mmol NaCl 存在下具有最佳冻融稳定性。因此, 盐的存在可改善 Pickering 乳液冻融稳定性<sup>[35]</sup>。

**3.2.4 复合物** 基于蛋白的 Pickering 颗粒稳定 Pickering 乳液的能力取决于蛋白和复合物之间的相互作用<sup>[74]</sup>。在冻融处理后, 通过蛋白与多糖之间的相互作用, 添加冷冻保护剂可以改善 Pickering 乳液的物理稳定性, 这是获得抗冻融乳液基食品的有效方法之一<sup>[7, 35]</sup>。Cabezas 等<sup>[75]</sup>的研究表明, 由可溶性大豆多糖与乳清蛋白分离物混合制备的水包油乳液可以变得更稳定, 从而防止冻融。其原因是混合物中 2 种组分的乳化能力增强了油水界面的相互作用, 有利于冻融稳定性。Dickinson<sup>[76]</sup>还提出, 与单一成分相比, 蛋白质-多糖静电复合物具有更好的界面性质。水芹种子黏液、 $\beta$ -乳球蛋白与钙的复合凝聚物(CSM-Blg-Ca)会增强界面膜的弹性, 使乳液具有更好的抗聚结性<sup>[77]</sup>, 并促进乳液在储存期间的稳定性。即使在极低的 CS(壳聚糖)

与 SPI 比率下 (例如质量比 1:10), SPI/CS 复合物稳定的 Pickering 乳液也能表现出很高的冻融稳定性。随着复合物中 CS 与 SPI 比率的增加,相应高内相 Pickering 乳液中的凝胶网络逐渐增强,乳化性能逐渐改善<sup>[78]</sup>。SPI/CS 复合物稳定的 Pickering 乳液凝胶网络主要由 CS 分子参与的乳液滴之间非共价相互作用维持。CS 的存在也逐渐增加了界面吸附蛋白质的百分比,并降低了界面蛋白

质的表面覆盖率。因此,复合物可改善 Pickering 乳液的冻融稳定性<sup>[56]</sup>。

综上所述,通过控制剪切与冷冻方式以及添加蛋白类、糖、盐与复合物等冷冻保护剂,可以增强 Pickering 乳液的空间网络结构,提高 Pickering 乳液的空间位阻稳定性,从而有效改善 Pickering 乳液的冻融稳定性。

表 2 改善 Pickering 乳液冻融稳定性的方法

Table 2 Methods to improve the freeze-thaw stability of Pickering emulsion

改善方式	结果	参考文献	
剪切方式	高速剪切	强剪切力均质易形成粒径较小的乳液,能有效防止乳滴的凝聚,从而在一定程度上提高乳液的冻融稳定性	[61]
	高压微射流	高压微射流的乳化效率较高,形成乳液的粒径较小,使蛋白颗粒能更多、更快地吸附于水油界面,形成较强的界面膜,从而形成更强的凝胶网络结构,提高乳液的稳定性	[60]
	高压均质	高压均质会使乳液粒径减小,比表面积增加,液滴之间的摩擦力增加,使乳液聚合速率减缓,从而提高乳液稳定性	[19]
冷冻方式	冷冻速率	20%的油相形成的 O/W 乳液在慢速冷冻下稳定性更好,而 40%油相的乳液则在更快的冷冻速率下会更好	[57]
冷冻保护剂	蛋白质	添加抗冻蛋白质可以通过改变冰晶的成核和生长机制来提高乳液稳定性	[64]
	多糖	随着山梨醇浓度的增加,冻融稳定性增加	[67]
	盐	盐离子的存在显著提高了乳液的冻融稳定性,NaCl 改善冻融稳定性的效果相对 CaCl <sub>2</sub> 更好,100 mmol NaCl 存在下具有最佳冻融稳定性	[35],[72]
	复合物	可溶性大豆多糖与乳清蛋白分离物混合制备的水包油乳液稳定提高 蛋白质-多糖静电复合物具有更好的界面性质 CSM-Blg 和 CSM-Blg-Ca 使乳液具有较高的冻融稳定性	[75] [76] [56]

#### 4 总结

以乳液为基本料液制备的食品种类较多,其中剪切作为该类产品的制备环节,而且冷冻作为食品的加工与储存方式,研究剪切与冻融等加工方式对 Pickering 乳液稳定性影响的相关机制具有重大意义,有利于提高需要冷冻类食品的品质,拓展 Pickering 乳液的冻融稳定性的应用,从而以相对环保且经济的方式最大限度地提高产品质量。目前,虽然 Pickering 乳液制备方式、冻融过程及其稳定性的研究越来越多,也广泛应用于奶油、冰淇淋、酱料等产品中,但仍存在以下问题:1) 加工条件对 Pickering 乳液冻融稳定性的影响机制还需要进一步的研究和完善,特别是在具体产品中剪切和冻融的关联性有待明晰;2) 由于实

际食品生产过程的环境复杂多变,控制一个条件很难保持 Pickering 乳液的稳定性,从乳液制备、加工及储存方式来提高产品稳定性十分必要;3) 大多数改善 Pickering 乳液冻融稳定性的试验仅限于实验室规模,尚未在工业规模上进行商业开发,简单易操作、成本低、效果好的改善方式有待应用于工业生产中。因此,明确 Pickering 乳液在食品生产过程中,剪切或者冻融等加工储存方式对其稳定性的影响机制,从而改善 Pickering 乳液的冻融稳定性,将 Pickering 乳液应用于开发高品质的冷冻类食品领域,并使用 3D 打印技术满足不同人群对食品外观形貌的个性化定制及饮食健康等方面的需求是未来的研究的重点方向。这将极大丰富 Pickering 乳液应用,对提高冷冻类产品品

质具有重要意义。

### 参 考 文 献

- [1] 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]. Abstr Pap Printed Phil Trans R Soc Lond, 1904, 72 (477): 156-164.
- [2] PICKERING S U. CXCVI. - Emulsions[J]. J Chem Soc Trans, 1907, 91: 2001-2021.
- [3] 焦博. 花生蛋白-多糖 Pickering 乳液的制备及稳定机理研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- JIAO B. Preparation and stabilizing mechanism of peanut protein-polysaccharide composite particles stabilized pickering emulsions [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.
- [4] 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.
- [5] YANG Y Q, FANG Z W, CHEN X, et al. An overview of Pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications [J]. Front Pharmacol, 2017, 8: 287.
- [6] LI S S, JIAO B, MENG S, et al. Edible mayonnaise-like Pickering emulsion stabilized by pea protein isolate microgels: Effect of food ingredients in commercial mayonnaise recipe[J]. Food Chem, 2022, 376: 131866.
- [7] DEGNER B M, CHUNG C, SCHLEGEL V, et al. Factors influencing the freeze-thaw stability of emulsion-based foods[J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2014, 13(2): 98-113.
- [8] 葛艳争, 石爱民, 冯新玥, 等. 加工条件对食品级 Pickering 乳液稳定性的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(11): 280-289.
- GE Y Z, SHI A M, FENG X Y, et al. The effect of processing conditions on the stability of food-grade Pickering emulsion[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 21(11): 280-289.
- [9] SCHUCH A, WRENGER J, SCHUCHMANN H P. Production of W/O/W double emulsions. Part II: Influence of emulsification device on release of water by coalescence[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 461(5): 344-351.
- [10] BAUDRON V, GURIKOV P, SMIRNOVA I. A continuous approach to the emulsion gelation method for the production of aerogel micro-particle[J]. Colloids and surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 566: 58-69.
- [11] 曹亚倩, 肖军霞, 蒋林宏, 等. 玉米纤维素在 Pickering 乳液制备中的应用研究[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(4): 54-60.
- CAO Y Q, XIAO J X, JIANG L H, et al. Application of corn fiber in the preparation of Pickering emulsions[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(4): 54-60.
- [12] TAHA A, AHMED E, ISMAIEL A, et al. Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 363-377.
- [13] 吴滋灵, 周福珍, 尹艳, 等. 超声处理制备小麦醇溶蛋白胶体颗粒 Pickering 乳液及其表征[J]. 现代食品科技, 2018, 34(7): 123-127, 257.
- WU Z L, ZHOU F Z, YIN Y, et al. Fabrication and characterization of stable gliadin colloid particles stabilized pickering emulsion by ultrasound[J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(7): 123-127, 257.
- [14] 朱文丽, 李凤艳, 赵天波. 高稳定性硅油乳液的制备研究[J]. 应用化工, 2011, 40(2): 266-273.
- ZHU W L, LI F Y, ZHAO T B. Preparation of high stability silicone oil emulsion [J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(2): 266-273.
- [15] XU W, NIKOLOV A, WASAN D T, et al. Fat particle structure and stability of food emulsions[J]. Journal of Food Science, 1998, 63(2): 183-188.
- [16] 高耘, 汪树军, 刘红研, 等. 高速剪切乳化法制备硅油乳液[J]. 精细化工, 2014, 31(7): 834-839.
- GAO Y, WANG S J, LIU H Y, et al. Preparation of silicone oil emulsion by high-speed shear emulsification method [J]. Fine Chemical Industry, 2014, 31(7): 834-839.
- [17] 荣瑞萍, 谢改军. 高速剪切均质改善浆液黏附力的研究[J]. 上海纺织科技, 2007, 35(8): 13-14, 25.
- RONG R P, XIE G J. A study on improving size



- adhesion by high-speed shearing homogenization[J]. Shanghai Textile Technology, 2007, 35(8): 13-14, 25.
- [18] JIAO B, SHI A M, LIU H Z, et al. Effect of electrostatically charged and neutral polysaccharides on the rheological characteristics of peanut protein isolate after high-pressure homogenization [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 329-335.
- [19] LI J L, QIAO Z H, TATSUMI E, et al. A novel approach to improving the quality of bitterm-solidified Tofu by W/O controlled-release coagulant. 2: Using the improved coagulant in Tofu processing and product evaluation[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 6(7): 1801-1808.
- [20] LI J X, SHI A M, LIU H Z, et al. Effect of hydrothermal cooking combined with high-pressure homogenization and enzymatic hydrolysis on the solubility and stability of peanut protein at low pH[J]. Foods, 2022, 11(9): 1289.
- [21] FERNANDEZ-AVILA C, TRUJILLO A J. Ultra-high pressure homogenization improves oxidative stability and interfacial properties of soy protein isolate-stabilized emulsions[J]. Food Chemistry, 2016, 209: 104-113.
- [22] BENITEZ L O, CASTAGNINI J M, ANON M C, et al. Development of oil-in-water emulsions based on rice bran oil and soybean meal as the basis of food products able to be included in ketogenic diets [J]. LWT -Food Science and Technology, 2020, 118: 1-8.
- [23] 曹梦梦, 刘一鲲, 陈兴, 等. 动态高压微射流技术制备乳液运载体的研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 474-482.
- CAO M M, LIU Y K, CHEN X, et al. Research progress on emulsion-based delivery systems produced from dynamic high pressure microfluidization[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(18): 474-482.
- [24] 齐凤敏, 王来忠, 张佳佳, 等. 不同均质方式对红花籽油 O/W 乳液乳化效果的影响[J]. 食品工业, 2020, 41(12): 8-11.
- QI F M, WANG L Z, ZHANG J J, et al. Effects of different homogenization methods on the O/W emulsion emulsification of safflower seed oil[J]. Food Industry, 2020, 41(12): 8-11.
- [25] 陈兴, 邹立强, 刘伟, 等. 动态高压微射流技术制备脂质体的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2015, 17(5): 75-80.
- CHEN X, ZOU L Q, LIU W, et al. Research progress on liposome preparation using dynamic high pressure micro-fluidization [J]. China's Agricultural Science and Technology Leader, 2015, 17(5): 75-80.
- [26] LIU H Z, BAI W Q, HE L, et al. Degradation mechanism of *Saccharomyces cerevisiae*  $\beta$ -D-glucan by ionic liquid and dynamic high pressure microfluidization[J]. Carbohydr Polym, 2020, 241: 116123.
- [27] 靳学远, 刘艳芳. 高压微射流制备叶黄素纳米乳液及稳定性研究[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(10): 1-5.
- JIN X Y, LIU Y F. Study on preparation of nanoemulsion of lutein by high-pressure microfluidization process and its stability[J]. China Food Additives, 2020, 31(10): 1-5.
- [28] CHEN X, CHEN Y, HUANG Y, et al. Hybrid bionanoparticle-stabilized pickering emulsions for quercetin delivery: Effect of interfacial composition on release, lipolysis, and bioaccessibility [J]. Acs Applied Nano Materials, 2019, 2(10): 6462-6472.
- [29] BAI L, LV S S, XIANG W C, et al. Oil-in-water Pickering emulsions via microfluidization with cellulose nanocrystals: 1. Formation and stability[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 699-708.
- [30] 刘竞男, 徐晔晔, 王一贺, 等. 高压均质对大豆分离蛋白乳液流变学特性和氧化稳定性的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(1): 80-85.
- LIU J N, XU Y Y, WANG Y H, et al. Effect of high pressure homogenization on rheological properties and oxidative stability of soybean protein isolate emulsion[J]. Food Science, 2020, 41(1): 80-85.
- [31] CHENG C, WU Z H, WANG Y, et al. Tunable high internal phase emulsions (HIPEs) formulated using lactoferrin-gum Arabic complexes[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 10544.
- [32] CHENG H, ZHANG H X, LI D, et al. Impact of oil type on the location, partition and chemical stability of resveratrol in oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate plus gum Arabic[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 109: 106119.
- [33] 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: 1–8.
- [34] CRAMP G L, DOCKING A M, GHOSH S, et al. On the stability of oil-in-water emulsions to freezing [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(6): 899–905.
- [35] GHOSH S, COUPLAND J N. Factors affecting the freeze-thaw stability of emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(1): 105–111.
- [36] HELGASON T, AWAD T S, KRISTBERGSSON K, et al. Effect of surfactant surface coverage on formation of solid lipid nanoparticles (SLN)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334(1): 75–81.
- [37] WANG Y, LIN R H, SONG Z Y, et al. Freeze-thaw stability and oil crystallization behavior of phospholipids/whey protein-costabilized acidic emulsions with four oil types [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 125: 107385.
- [38] XU Y T, TANG C H, BINKS B. High internal phase emulsions stabilized solely by a globular protein glycosylated to form soft particles[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105254–105264.
- [39] MAGNUSSON E, ROSEN C, NILSSON L. Freeze-thaw stability of mayonnaise type oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(4): 707–715.
- [40] WANG Y Q, YAN W J, JIA X, et al. Improving stability of gliadin-based Pickering emulsions by deamidation[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 271: 109773.
- [41] ZHANG Q T, TU Z C, XIAO H, et al. Influence of ultrasonic treatment on the structure and emulsifying properties of peanut protein isolate[J]. Food and Bioproducts Processing, 2014, 92(1): 30–37.
- [42] 朱雪峰. 大豆分离蛋白热聚集颗粒稳定 Pickering 乳液的冻融稳定性[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.  
ZHU X F. Freeze-thaw stability of pickering emulsion stabilized by soy protein isolate heat-aggregated particles[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [43] 朱雪峰, 唐传核. 不同蛋白稳定乳液的冻融稳定性 [J]. 现代食品科技, 2016, 32(11): 106–110.  
ZHU X F, TANG C H. Freeze-thaw stability of the emulsions stabilized by different protein[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(11): 106–110.
- [44] CHEN Y B, ZHU X F, LIU T X, et al. Improving freeze-thaw stability of soy nanoparticle-stabilized emulsions through increasing particle size and surface hydrophobicity [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 404–412.
- [45] PALAZOLO G G, SOBRAL P A, WAGNER J R. Freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions prepared with native and thermally-denatured soybean isolates[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(3): 398–409.
- [46] FAN Y T, ZENG X X, YI J, et al. Fabrication of pea protein nanoparticles with calcium-induced cross-linking for the stabilization and delivery of antioxidative resveratrol [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 189–198.
- [47] LI R R, HE Q, GUO M, et al. Universal and simple method for facile fabrication of sustainable high internal phase emulsions solely using meat protein particles with various pH values[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105444–105454.
- [48] LIU Z, MCCLEMENTS D J, SHI A M, et al. Janus particles: A review of their applications in food and medicine[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2022 (29): 1–12.
- [49] THANASUKARN P, PONGSAWATMANIT R, MCCLEMENTS D J. Impact of fat and water crystallization on the stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions stabilized by a nonionic surfactant[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(10): 3591–3597.
- [50] SCHRÖDER A, BERTON-CARABIN C, VENEMA P, et al. Interfacial properties of whey protein and whey protein hydrolysates and their influence on O/W emulsion stability[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 73: 129–140.
- [51] BOS M A, VAN VLIET T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2001, 91(3): 437–471.
- [52] JIANG J, JING W Q, XIONG Y L, et al. Interfacial competitive adsorption of different amphipathicity emulsifiers and milk protein affect fat crystallization, physical properties, and morphology of frozen aerated emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87(2): 670–678.
- [53] FREDRICK E, WALSTRA P, DEWETTINCK K. Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 153(1/2): 30–42.

- [54] SUN D W. Handbook of frozen food processing and packaging[M]. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006: 40-54.
- [55] DEGNER B M, OLSON K M, ROSE D, et al. Influence of freezing rate variation on the microstructure and physicochemical properties of food emulsions[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119(2): 244-253.
- [56] TAHERI A, KASHANINEJAD M, TAMADDON A M, et al. Comparison of binary cress seed mucilage (CSM)/ $\beta$ -lactoglobulin(BLG) and ternary CSG-BLG-Ca (calcium) complexes as emulsifiers: Interfacial behavior and freeze-thawing stability[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 266: 118148.
- [57] TIPPETTS M, MARTINI S. Effect of cooling rate on lipid crystallization in oil-in-water emulsions[J]. Food Research International, 2009, 42(7): 847-855.
- [58] CORNACCHIA L, ROOS Y H. Lipid and water crystallization in protein-stabilised oil-in-water emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(7): 1726-1736.
- [59] HERNÁNDEZ-CARRIÓN M, GUARDEÑO L M, CAROT J M, et al. Structural stability of white sauces prepared with different types of fats and thawed in a microwave oven[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(4): 557-564.
- [60] 陈业宝. 大豆分离蛋白颗粒稳定高内相乳液的冻融稳定性[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.  
CHEN Y B. Stabilized by soy protein isolate particle-freeze-thaw stability of high internal phase emulsions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [61] ROUSSEAU D. Fat crystals and emulsion stability - A review[J]. Food Research International, 2000, 33(1): 3-14.
- [62] 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.
- [63] 金银霜. 大豆分离蛋白稳定高内相乳液的制备、特性及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.  
JIN Y S. Preparation, characteristic and application of high internal phase emulsion stabilized by soy-bean protein isolate[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [64] DAMODARAN S. Inhibition of ice crystal growth in ice cream mix by gelatin hydrolysate [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(26): 10918-10923.
- [65] AOKI T, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of environmental stresses on stability of O/W emulsions containing droplets stabilized by multilayered membranes produced by a layer-by-layer electrostatic deposition technique[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(2): 209-220.
- [66] KABALNOV A, WENNERSTRÖM H. Macroemulsion stability: The oriented wedge theory revisited [J]. Langmuir, 1996, 12(2): 276-292.
- [67] PALAZOLO G G, SOBRAL P A, WAGNER J R. Impact of sample aging on freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions prepared with soy protein isolates[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 19(10): 2322-2337.
- [68] DONSI F, WANG Y, HUANG Q. Freeze-thaw stability of lecithin and modified starch-based nanoemulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 1327-1336.
- [69] KIM H J, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of protein concentration and order of addition on thermal stability of  $\beta$ -lactoglobulin stabilized n-hexadecane oil-in-water emulsions at neutral pH [J]. Langmuir, 2005, 21(1): 134-139.
- [70] TAHA A, AHMED E, HU T, et al. Effects of different ionic strengths on the physicochemical properties of plant and animal proteins-stabilized emulsions fabricated using ultrasound emulsification[J]. Ultrason Sonochem, 2019, 58: 104627.
- [71] ZHU X F, ZHANG N, LIN W F, et al. Freeze-thaw stability of pickering emulsions stabilized by soy and whey protein particles[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 173-184.
- [72] ZHONG M M, SUN Y F, SUN Y D, et al. The effect of salt ion on the freeze-thaw stability and digestibility of the lipophilic protein-hydroxypropyl methylcellulose emulsion[J]. Food Science & Technology, 2021, 151: 112202.
- [73] QIN X S, LUO Z G, PENG X C, et al. Fabrication and characterization of quinoa protein nanoparticle-stabilized food-grade pickering emulsions with ultrasound treatment: Effect of ionic strength on the

- freeze-thaw stability[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(31): 8363–8370.
- [74] SHI A M, FENG X Y, WANG Q, et al. Pickering and high internal phase Pickering emulsions stabilized by protein-based particles: A review of synthesis, application and prospective[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106117.
- [75] CABEZAS D M, PASCUAL G N, WAGNER J R, et al. Nanoparticles assembled from mixtures of whey protein isolate and soluble soybean polysaccharides. Structure, interfacial behavior and application on emulsions subjected to freeze-thawing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 445–453.
- [76] DICKINSON E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 25–39.
- [77] ROMERO A, BEAUMAL V R, DAVID-BRIAND E, et al. Interfacial and oil/water emulsions characterization of potato protein isolates[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(17): 9466–9474.
- [78] HUANG Z X, LIN W F, ZHANG Y, et al. Freeze-thaw-stable high internal phase emulsions stabilized by soy protein isolate and chitosan complexes at pH 3.0 as promising mayonnaise replacers [J]. *Food Res Int*, 2022, 156: 111309.

### Effects of Shearing and Freeze-thaw on Pickering Emulsion Stability

Hei Xue<sup>1</sup>, Liu Zhe<sup>1</sup>, Tian Yanjie<sup>1,3</sup>, Zhi Lanyi<sup>1</sup>, Liu Hongzhi<sup>1,2,3</sup>, Shi Aimin<sup>1,2\*</sup>, Wang Qiang<sup>1,2,3</sup>

*(<sup>1</sup>Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193*

*<sup>2</sup>College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing 210023*

*<sup>3</sup>College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, Shandong)*

**Abstract** Pickering emulsions are new types of emulsions that use solid particles instead of traditional surfactants. Compared to conventional emulsions, they have the advantages of high stability, environmental friendliness and safety. Pickering emulsions are currently used in a wide range of food applications, such as in sauces that extend shelf life by freezing, in creams, or in ice creams where freezing is an essential process. Shearing and freeze-thawing are important for the application of Pickering emulsion stability. Shearing is a key process in emulsion preparation, and freeze-thawing occurs during product transportation and storage, both of which affect the stability of Pickering emulsions and thus the product quality. This paper summarized the influence of shear mode and freeze-thaw on the stability of Pickering emulsions and the methods to improve their freeze-thaw stability, aiming to improve the quality of frozen food and expand the application of freeze-thaw stability of Pickering emulsions.

**Keywords** shear; freezing and thawing; Pickering emulsion; stability