

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120041

SONG Ziyue, YANG Yang, SU Dan, et al. Progress of Freeze-thaw Stability of Pickering Emulsion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 420–426. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120041

皮克林乳液冻融稳定性研究进展

宋子悦, 杨 杨, 苏 丹, 任丽琨, 边 鑫, 马占倩, 李笑梅, 张 娜*
(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江省谷物食品与综合加工重点实验室,
黑龙江省普通高校食品科学与工程重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150076)

摘 要: 皮克林 (Pickering) 乳液冻融稳定性是指皮克林乳液经历冻融循环过程后仍保持其相对稳定的特性。近年有关皮克林乳液冻融稳定性的研究日渐深入, 研究提出 Pickering 乳液具有粘弹性层和凝胶网络结构可有效地阻挡由冰晶产生的应力作用对乳液结构造成的破坏, 具有良好的冻融稳定性。目前, Pickering 乳液常作为活性物质包埋剂、食品包装材料和脂质替代品广泛应用于食品方面, 因此具有冻融稳定性的皮克林乳液有着潜在的商业价值。冻融稳定性的影响因素较多, 主要有温度、离子强度、颗粒组成、修饰技术以及制备技术等。本文综述了皮克林乳液的冻融稳定性相关机制及影响冻融稳定性因素的研究进展, 随着 Pickering 乳液在食品以及各个领域中的应用逐渐发展, 基于分子层面揭示 Pickering 乳液冻融稳定性相关机制将更進一步引起人们的研究兴趣。

关键词: 皮克林乳液, 冻融稳定性, 冷冻食品

中图分类号: TS213.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)02-0420-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120041

本文网刊:



Progress of Freeze-thaw Stability of Pickering Emulsion

SONG Ziyue, YANG Yang, SU Dan, REN Likun, BIAN Xin, MA Zhanqian, LI Xiaomei, ZHANG Na*

(Key Laboratory of Food Science and Engineering in Universities of Heilongjiang Province, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Cereal Food and Comprehensive Processing, School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: The freeze-thaw stability of Pickering emulsion refers to the relatively stable characteristics of Pickering emulsion after undergoing a freeze-thaw cycle. In recent years, the research on the freeze-thaw stability of Pickering emulsion has been intensified. Research suggests that Pickering emulsion has a viscoelastic layer and a gel network structure that can effectively block the damage caused by ice crystals stress, and has good freeze-thaw stability. At present, Pickering emulsion is widely used in food as an active substance embedding agent, food packaging material and lipid substitute. Therefore, Pickering emulsion with freeze-thaw stability has potential commercial value. There are many factors affecting freeze-thaw stability, mainly temperature, ionic strength, particle composition, modification and preparation techniques, etc. This paper reviews the mechanism of freeze-thaw stability of Pickering emulsion and the research progress of factors affecting freeze-thaw stability. With the development of Pickering emulsion in food and various fields, the mechanism of freeze-thaw stability of Pickering emulsion based on molecular level will arouse people's interest.

Key words: Pickering emulsion; freeze-thaw stability; frozen food

乳液形式多样, 主要包括乳霜、软膏、凝胶、糊剂^[1], 乳液在食品、化妆品、制药等领域有着广泛的应用。但普通乳液的热力学波动较为明显, 导致乳液自身出现颗粒聚集、沉积等不稳定现象, 因此不具有长期稳定性。相比于普通乳液, Pickering 乳液采用固体颗粒作为表面活性剂, 以不可逆方式吸附在油

水界面, 通过物理屏蔽作用防止相邻液滴发生聚合现象, 形成一种更稳定的新型乳液, 不仅具有良好的储藏性及生物相容性, 同时还具有可控界面较为稳定, 抗聚结性高等优势, 可以有效地抑制乳液中颗粒沉积、聚集以及奥氏熟化等不稳定现象的发生^[2]。Pickering 乳液初期主要应用于化工方面的研究^[3], 逐

收稿日期: 2020-12-17

基金项目: 2019 年哈尔滨商业大学“青年创新人才”支持计划 (2019CX06)。

作者简介: 宋子悦 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 粮食油脂及植物蛋白工程, E-mail: 2534680959@qq.com。

* 通信作者: 张娜 (1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与食品化学, E-mail: foodzhangna@163.com。

步向食品医药等方向发展,食品级的 Pickering 乳液是由食品中的蛋白质类、糖类以及脂肪类的物质组成,不含表面活性剂,可保障食品的安全,逐渐受到人们的关注。目前, Pickering 乳液在食品中的应用主要在脂肪替代品、食品包装材料、营养素或者药物的递送等方面发挥作用。研究表明:固体颗粒吸附在油和水相之间的界面,在油滴表面周围形成较厚的粘弹性层,在冻结过程可以形成一层厚的界面层进而抵抗冰膨胀所产生的应力,同时在油水界面处形成一层厚厚的聚集颗粒,从而使得 Pickering 乳液具有一定程度的冻融稳定性^[4];此外 Pickering 乳液自身形成的凝胶网络结构也可能是抵抗冷冻带来损伤的原因之一^[5]。因此 Pickering 乳液在饮料、冰淇淋、酱料等冷冻食品中具有广泛的应用前景。

本文综述了 Pickering 乳液冻融稳定性的影响因素及机制,总结 Pickering 乳液在食品中应用现状,旨在为 Pickering 乳液在冷冻食品的应用提供理论依据。

1 影响 Pickering 乳液冻融稳定性的因素

乳液经历冻融循环后可能会失去原本的理想状态,冷冻时冰晶的产生导致脂滴之间空间减少并促进了界面层的破裂,同时可能会促进脂滴的聚并^[6]。影响乳液冻融稳定性的因素主要包括有离子强度、温度、乳化剂的类型、物理技术等。

1.1 离子强度

Pickering 乳液中添加适当的盐溶液可增强冻融稳定性。盐离子的引入显著地改善了乳液的冻融稳定性,防止了聚合甚至乳脂化,主要原因是盐离子的加入导致水的冰点降低,增加系统液态水的数量,冷冻产生的冰晶不会使油滴紧密聚集,同时导致系统中静电相互作用减少,促进更强的液滴絮凝作用;其次盐的加入可能改变液滴周围界面涂层的厚度和硬度,提高了其抗聚结性从而改善了其冻融稳定性^[7]。

现有研究表明:较高的盐浓度可能会产生一个界面层,该界面层抵抗变形效果较好,但易发生液滴絮凝^[8];较高的盐浓度导致蛋白质和液滴形成的网络结构间静电引力降低,乳液的表观粘度随着盐含量的增加而降低^[7,9-10]。Zhu 等^[11]在乳清蛋白和大豆蛋白制备的 Pickering 乳液研究中发现乳清蛋白凝胶含有高盐时毛孔体积增大,盐对于乳液中静电相互作用(吸引和排斥)的范围会产生影响,当冰晶形成时,加入盐可能会导致一些冷冻浓缩效应。盐离子添加顺序不同对冻融稳定性产生的效果也不相同,这可能是在乳化后添加盐离子冻融稳定性的提高在很大程度上归因于包裹液滴的界面粒子膜的增强^[12],而不是盐离子的存在抑制了冰晶的形成;乳化之前加入盐离子乳液可能形成凝胶状网络,从而有效地防止由蛋白质颗粒稳定的乳液发生霜化,从而提高冻融稳定性^[13]。

1.2 温度

适宜的温度有利于 Pickering 乳液凝胶的冻融

稳定性^[14]。Zhu 等^[5]发现经过热处理后复合蛋白稳定的 Pickering 乳液凝胶可提高其冻融稳定性。Chen 等^[15]研究表明热诱导大豆分离蛋白纳米粒子的粒径具有更大尺寸、更高表面疏水性,可获得更高冻融稳定性的 Pickering 乳液。热处理对皮克林乳液冻融稳定性产生影响的原因是:热处理可使蛋白质分子展开和聚集,当蛋白质分子发生展开,暴露内部疏水基团,导致疏水相互作用和二硫键含量的增加。当加热到一定温度时蛋白质之间的共价相互作用发生改变,蛋白质分子在油水界面上的不折叠和聚集将导致更厚的界面涂层以及促进凝胶网络形成,使乳液在冻结过程中更耐破裂,此外蛋白质分子之间更强的交联也可使界面层在冻融处理后更耐渗透,提高了 Pickering 乳液的冻融稳定性^[16]。

以 β -伴球蛋白为例(如图 1 所示),蛋白质的变性存在可逆与不可逆两个过程,达到一定温度时蛋白发生部分不可逆的热变性,热处理蛋白分解成单体(或亚基)是不可逆的过程,但解离亚基的展开是可逆的过程。由此蛋白质重新排列组合,在油水界面处加厚了界面层的厚度,有效地阻止乳液在冷冻过程中发生破裂^[17],增加乳液稳定性^[18]。

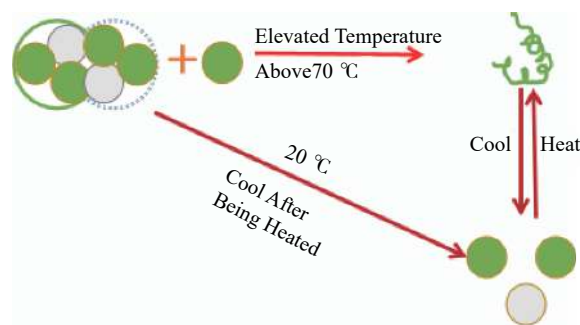


图 1 热变性示意图^[19]

Fig.1 Schematic diagram of thermal denaturation^[19]

1.3 颗粒组成

食品级的 Pickering 乳液中固体颗粒通常是蛋白质、糖、脂肪晶体以及蛋白质和糖复合物组成,天然态的蛋白质吸附在油水界面处形成的乳液冻融稳定性较差,研究提出糖分子的引入有利提高冻融稳定性^[4]。糖和蛋白质结合方式多样,糖主要以静电相互作用、共价结合、酶作用等方式与蛋白质进行结合^[20]。当蛋白质和多糖溶液混合后可能形成一相或两相系统,具体取决于二者自身性质、溶液的组成及环境条件。若蛋白质和多糖带相反电荷,二者通过吸引力的静电相互作用发生缔合,形成可溶性复合物或沉淀,若带有相似电荷蛋白质和多糖混合在一起,浓度较低时两种聚合物形成一相溶液,若生物聚合物浓度超过临界值则形成两相溶液,溶液的稳定性与单个复合物颗粒之间强烈的空间和静电排斥有关。Dario 等^[4]研究发现可溶性大豆多糖与乳清分离蛋白组成的纳米粒子制备的乳液具有一定的冻融稳定性。糖分子与蛋白质发生结合主要是发生糖基化反

应,糖基化不仅促进了凝胶网络的形成,且以其依赖的方式强化了凝胶网络结构的刚度。葡聚糖、麦芽糖、葡萄糖加入后均可以改善大豆分离蛋白制备的乳液冻融稳定性,但麦芽糖改善效果更理想,当大豆分离蛋白加入糖分子时,糖分子紧密地包围着蛋白质,蛋白质原有的刚性结构消失,蛋白质间的聚集度明显降低;糖基化显著提高了蛋白质或其亚基的结构稳定性(冻融后)和再乳化的可逆性,进而提高了乳液的冻融稳定性^[12]。

1.4 物理技术

辅助美拉德反应的技术有超声波辅助制备以及辐照技术两种辅助制备方式。研究表明,辐照后主要产生的反应有脱氨、脱羧、二硫键断裂以及重组、氨基酸氧化、肽链降解以及交联^[12]。辐照技术可使蛋白质分子的高级结构发生了变化,进而提高了乳液的冻融稳定性。超声波技术辅助美拉德反应对乳液冻融稳定性提高效果显著,具有缩短反应时间、提高效率等优点^[21]。张泽宇等研究表明超声改性可以使接枝反应更容易发生,进而大豆蛋白其结构更加舒展,蛋白分子球状结构由紧密变得松散^[22];超声技术的空化效应使蛋白的肽链展开,引入糖分子后,蛋白分子外包裹一层厚厚的糖衣,进而蛋白分子的柔韧性增强,因此提高了乳液的冻融稳定性。此外。研究表明超声处理能够提高蛋白凝胶的硬度和弹性,且凝胶微观结构更加均匀致密,可提高乳液的冻融稳定性^[23]。

制备表面活性剂稳定的乳液的乳化工艺均适用于制备 Pickering 乳液。常用的制备方法有转子-定子均匀化、高压均匀化和超声化。除此之外,近年膜乳化和微射流等工艺也应用在 Pickering 乳液的制备中。研究表明高压均质和微射流制备工艺有利于提高乳液的冻融稳定性,射流空化技术中产生的空穴效应可改变蛋白的柔性结构以及二级结构,降低乳液的粒径,提高乳液的稳定性,并且在适宜范围内随着空化压力增加,改善冻融稳定性的效果更好^[24]。在高压均质作用下可提高乳液的冻融稳定性,不同压力下达到的效果也略有不同。

2 Pickering 乳液冻融稳定性机制

Pickering 乳液经过冻融处理后可能会产生不稳定现象,可能是冷冻时产生的冰晶破坏了乳液自身的结构,使其产生絮凝、聚集、沉淀等不稳定现象。不稳定的乳液限制了其后续应用。因此 Pickering 乳液的冻融稳定性的研究是极其必要的。有研究提出 Pickering 乳液凝胶网络的形成以及颗粒在油水界面处形成较厚的粘弹性层是改善冻融稳定性的原因,颗粒之间的相互作用对于二者均有一定的影响,进而导致冻融稳定性发生变化^[25-26]。

2.1 凝胶网络

Pickering 乳液因自身结构状态不同可分为三种形式,分别为乳液状、乳液泡沫状及乳液凝胶状。研究发现乳液状和乳液凝胶状具有不同程度的冻融稳

定性,且差异性较大,这可能与二者形成的稳定机理有关。如图 2 所示,以 β -乳球蛋白和阿拉伯胶复合颗粒(β -LgGAP)为例,当 β -LgGAP 颗粒用于稳定乳液或乳液凝胶时,能够直观地反映乳液的物理性能与其界面结构之间的关系。图 2A 所示,在油含量较低的乳液水相中存在大量空间,导致液滴的分布相对稀疏,液滴之间的距离较远导致其相互作用力降低,这可能进一步降低凝胶强度;相反,如图 2B 所示,含油量较高的乳剂中液滴紧密地结合在一起,形成了更致密的捕集网络,导致粘度和凝胶强度的增加^[25]。乳液凝胶状具有更致密的网络结构,限制了冰晶的大小,降低了冰晶对乳液结构的破坏,因此具有良好的冻融稳定性。

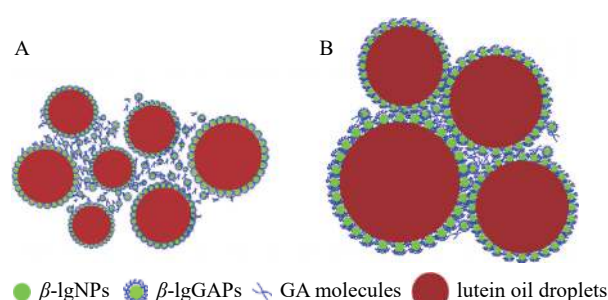


图 2 Pickering 乳液与乳液凝胶稳定机理示意图^[16]

Fig.2 Schematic diagram of Pickering emulsion and emulsion gel stability mechanism^[16]

注:(A)、(B)分别表示 β -LGGAP:GA 以 1:2 复合体系稳定不同油组分的 Pickering 乳液和乳液凝胶。

在高油分、高颗粒浓度条件下, Pickering 乳液表现出凝胶状的行为。凝胶状网络的形成被认为是由界面弹性控制的,该界面弹性是由吸附在油水界面的固体颗粒之间的牢固粘附或桥接絮凝引起的,基本上有两种情况可以通过颗粒稳定桥连乳液(如图 3 所示):一种是桥接颗粒的密集单层,由相邻的不同油滴共享,另一种是通过聚集的胶体颗粒的吸附而稳定的液滴。

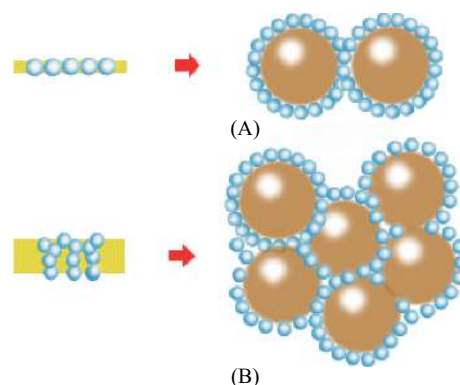


图 3 油水界面颗粒堆积和桥接乳液形成示意图^[19]

Fig.3 Schematic diagram of particle accumulation at the oil-water interface and bridging emulsion formation^[19]

注:(A):不同油滴共用的单一致密桥接颗粒层;(B):聚集颗粒网络层。

为了更精确地描述凝胶网络特性,以蛋白质为

例进行下面阐述,将其结构排列分为两种,如图 4 所示,大多数情况下基于蛋白质的乳液凝胶的结构状态通常介于这两种结构之间,这种复合结构被认为是由交联的生物聚合物分子和部分聚集的液滴组成的混合网络^[27]。

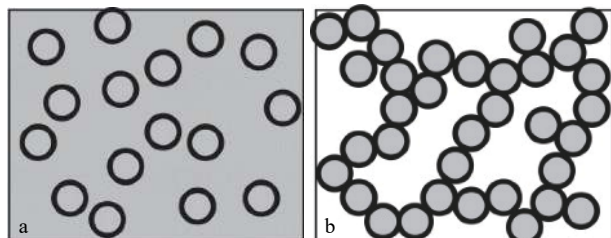


图 4 两种结构化食品材料的理想化模型的示意图^[27]

Fig.4 Schematic diagram of idealized models of two structured food materials^[27]

注: a 表示乳液填充的蛋白质凝胶——一种颗粒填充的固体; b 表示蛋白质稳定的乳液凝胶——一种聚集的颗粒凝胶。

凝胶中致密凝胶状结构的形成有助于抵抗环境条件的急剧变化。凝胶网络结构可有效地降低冷冻时冰晶的大小,抵抗冰晶产生的应力对于乳液造成的损伤。研究表明:大豆蛋白纳米颗粒构成的 Pickering 乳液具有较高的表观粘度,能够形成乳液凝胶,由此形成的空间网络能够在乳液冻融时保持完整,很大程度的降低重力沉降影响^[28]。此外冻融稳定性与分子间的疏水相互作用、共价作用、氢键和二硫键有着密不可分的联系。疏水相互作用和二硫键含量的增加,使蛋白质分子之间发生更强的交联,可能导致界面层在冻融过程中更耐渗透,以及形成了可抑制油滴运动的更强的凝胶网络,从而提高了冻融稳定性^[4,29];同时疏水和共价相互作用的增加,导致蛋白质在水相中的展开和聚集将促进凝胶状网络的形成,进而提高乳液的冻融稳定性^[30-31]。目前有关凝胶网络结构与冻融稳定性之间的具体关系研究尚少,有待进一步研究。

2.2 颗粒之间相互作用

Pickering 乳液较普通乳液具有较高的稳定性,通过 Pickering 机制稳定的乳液具有良好的抗聚结和抵抗奥斯特瓦尔德成熟的能力,可以保存高浓度的分散相。乳液的类型和固体颗粒的两亲性具有直接关系,可通过油-固体颗粒-水界面的接触角推断乳液的类型,亲水性颗粒的接触角小于 90° 形成 O/W 型乳液,亲油性接触角大于 90° 则为 W/O 型乳液(如图 5 所示),研究表明接触角接近 90° 时 Pickering 乳液稳定性最佳^[32-33]。

具有平衡润湿性的颗粒最适合用于稳定油/水界面,有助于颗粒的有效界面填充,防止液滴聚结的空间屏障形成^[34]。颗粒在油水界面的吸附能力和在连续水相中形成空间填充结构的能力均对乳液的稳定性产生影响。调整纳米颗粒在两相界面处的吸附和自组装行为,使乳液体系更加稳定。颗粒稳定 Pickering 乳液形成的界面膜如图 6 所示,粒子可通过改变界

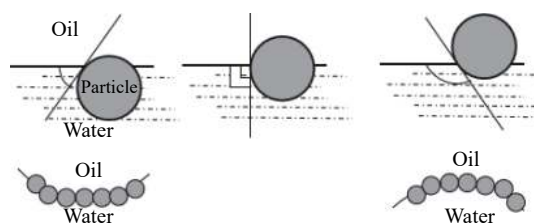


图 5 固体颗粒的接触角及界面分布^[32]

Fig.5 Contact angle and interface distribution of solid particles^[32]

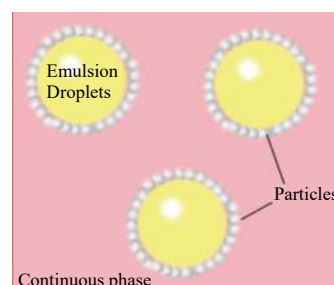


图 6 颗粒稳定皮克林乳液界面膜原理示意图^[32]

Fig.6 Schematic diagram of the interface film of particle-stabilized Pickering emulsion^[32]

面区连续相的流变特性和颗粒表面的电荷性质来调节颗粒的界面吸附与分布。对于这种现象,目前被广泛接受的假设是:各向异性粒子在界面处诱导更大的毛细变形,导致吸附在界面上的相邻粒子之间的毛细吸引力更大^[34],此外颗粒与界面的潜在接触面积更大可产生更稳定的乳液^[33]。

固体颗粒主要是通过自身提供静电和空间排斥力以及在油滴周围形成较厚的界面层或者高弹性的界面膜使 Pickering 乳液具有冻融稳定性。首先研究提出通过 Pickering 机制可提高蛋白质作为乳化剂制备乳状液的冻融稳定性,这与蛋白质聚集体吸附在油/水界面上有关,蛋白质可作为固体颗粒代替表面活性剂用于稳定乳液,且其稳定的乳液的冻融稳定性更好,原因是在乳液冷冻或解冻过程中,界面蛋白可以提供静电和空间排斥作用,防止乳液发生聚合。其次固体颗粒的低表面电荷量和可沉降组分中不仅可改善 Pickering 乳液的空间稳定性,同时二者有助于形成高粘弹性的界面膜,也可以在乳化过程中吸附于界面处,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^[15,29-31]。Marefati 等^[26]在改性淀粉乳液中证实:油滴周围形成厚的界面层对冻融稳定性具有重要影响。

2.3 改善冻融稳定性的方法

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^[35]。例如,冷冻时在一个油滴内形成的脂肪晶体可能刺穿另一个油滴的流体区域,从而促进油滴部分聚结^[4],导致乳液形成大量的脂肪液滴聚集体,解冻时即出现油相和水相分离;此外,在冻结过程中,冰晶的形成减少脂肪液滴

表1 改善皮克林乳液冻融稳定性的相关研究

Table 1 Improvement of freeze-thaw stability of Pickering emulsion

原料	提高冻融稳定性原理	参考文献
大豆分离蛋白	盐离子在乳化后可抑制冰晶的产生, 乳化前由于液滴周围有更强的蛋白质涂层膜	[29]
乳清分离蛋白, 可溶性大豆多糖	与复合物的乳化能力增强及其在油水界面的结构有关, 对冻融稳定性产生影响。	[4]
大豆甘氨酸和大豆可溶性多糖	用大范围的糖基化大豆甘氨酸可以形成凝胶状, 使其具有冻融稳定性	[30]
单硬脂蛋白, 卵转铁蛋白, 橙皮苷	高离子强度的存在可以由于减弱的像电荷排斥作用而增强界面粒子膜, 并抑制冰晶的形成	[31]

之间的空间, 加速脂肪液滴的聚结, 进一步促进界面层的破裂^[4]。现有改善乳液冻融稳定性的方法包括控制冰晶生长、改变界面结构、改变剪切条件和乳液的组成成分。其中改变界面结构的方法引起人们极大的关注^[25]。

首先是采取添加冷冻保护剂方式控制冰晶的生长达到改善乳液冻融稳定性的效果。研究人员研究了不同添加剂对乳液冻融稳定性的影响, 包括多糖、脂类和蛋白质。研究提出可添加水溶性溶质, 如麦芽糊精或蔗糖, 增加未冷冻水的存在水平来提高乳液的冻融稳定性^[36]。此外添加高离子强度的盐, 可以增强界面粒子膜的强度, 并抑制冰晶的形成^[29]。

其次改变乳液界面结构以提高其稳定性。主要通过增加界面膜的厚度和构建多层界面膜两个方面进行。增加脂肪液滴周围界面膜的厚度, 可以通过添加形成厚界面层或凝胶状结构的表面活性物质来实现, 例如微晶纤维素、酪蛋白-麦芽糊精结合物等^[4]。厚界面层还可以防止冰晶在冻结过程中对油水界面层的破坏, 并在冻融循环过程中抵抗乳液的聚结。界面多重结构的形成已被证明是提高水中油乳的冻融稳定性的有效方法^[36]。通过层间界面电沉积技术制备多层乳液, 可提高乳液的冻融稳定性^[37], 多层界面通过带有相反电荷的不同乳化剂以层层静电吸附的方式稳定乳状液液滴形成的界面。表1整理了目前改善皮克林乳液冻融稳定性的相关研究, 并将其提高冻融稳定性的原理进行整理, 具体情况如下表所示。

3 展望

冷冻作为食品中常见延长保质期方式之一广泛使用, 因此冻融稳定性是食品的重要特性之一, 研究 Pickering 乳液的冻融稳定性具有极大的意义, 有利于提高冷冻食品的品质, 扩大在食品中的应用范围。

目前 Pickering 乳液在食品中的应用未实现商业化, 但已经在实验室中得到了广泛的探索, 因此设计和开发出满足现代消费者要求的多功能食品具有重要的意义。目前在食品中的应用主要在以下几个方面: 首先作为脂肪替代品在奶油、黄油、香肠等高脂肪物质降低食品中的脂肪含量^[38-40]; 其次可用于食品包装材料保护食品中脂质类成分不被氧化, 保护产品的质量^[41]; 此外可用于生物活性成分的包埋封装及运输例如姜黄素、 β -胡萝卜素、百里酚等等^[42-45], 在无麸质食品中可替代添加剂的使用, Pickering 稳定化可促进面包或面糊的膨胀^[46]。大豆分离蛋白为乳化剂, 酸性(pH3.0)热致大豆分离蛋白替代蛋黄制得

了高冻融稳定性、低胆固醇的类蛋黄酱乳液^[47]。目前有关 Pickering 乳液冻融稳定性在食品中的应用较少, 有待于进一步的研究。

4 结论

Pickering 乳液主要通过增加粘弹性层或形成凝胶网络结构来提高其冻融稳定性。影响 Pickering 乳液冻融稳定性的因素除了离子强度、温度、物理技术, 乳化剂的类型等因素外, pH、原料组成也是研究的关键, 但是目前相关基础理论研究尚不完善, 冻融稳定性的相关机理还需要进一步的研究和完善。目前油和水以两种不混溶相的形式存在的食品种类较多, 例如饮料、酱料、冰淇淋、奶油等, 冷冻作为简单方便可延长食品保质期普遍方式之一得以被广泛使用, 因此研究 Pickering 乳液的冻融稳定性相关机理具有极大的意义, 有利于提高冷冻食品的品质, 指导食品企业冷冻食品的产品加工, 以较经济和环保的手段最大限度的保证产品的质量, 实现 Pickering 乳液商业化。

参考文献

- [1] ALBERT C, BELADJINE M, TSAPIS N, et al. Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications[J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 309: 302-332.
- [2] ABEND S, BONNKE N, GUTSCHNER U, et al. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides[J]. *Research in Veterinary Science*, 1998, 276(8): 730-737.
- [3] AL-BAWAB A, FRIBERG S E. Some pertinent factors in skin care emulsion[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 123-126(16): 313-322.
- [4] 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.
- [5] 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: 125401.
- [6] DAI L, YANG S, WEI Y, et al. Development of stable high internal phase emulsions by pickering stabilization: Utilization of zein-propylene glycol alginate-rhamnolipid complex particles as colloidal emulsifiers[J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 246-254.
- [7] 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.

[8] ZHU X F, ZHENG J, LIU F, et al. The influence of ionic strength on the characteristics of heat-induced soy protein aggregate nanoparticles and the freeze-thaw stability of the resultant Pickering emulsions[J]. *Food & Function*, 2017, 8: 2974–2981.

[9] 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.

[10] LIU F, WANG D, SUN C, et al. Utilization of interfacial engineering to improve physicochemical stability of β -carotene emulsions: Multilayer coatings formed using protein and protein-polyphenol conjugates[J]. *Food Chemistry*, 2016, 205: 129–139.

[11] ZHU Y, CHEN X, MCCLEMENTS D J, et al. Pickering-stabilized emulsion gels fabricated from wheat protein nanoparticles: Effect of pH, NaCl and oil content. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39, 826–835.

[12] WANG Y, ZHANG A, WANG X, et al. The radiation assisted-Maillard reaction comprehensively improves the freeze-thaw stability of soy protein-stabilized oil-in-water emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 103: 105684.

[13] YOUSEFI M, JAFARI S M. Recent advances in application of different hydrocolloids in dairy products to improve their techno-functional properties[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 88: 468–483.

[14] ZHU Y, CHEN X, MCCLEMENTS D J, et al. pH-, ion- and temperature-dependent emulsion gels: Fabricated by addition of whey protein to gliadinnanoparticle coated lipid droplets[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 870–878.

[15] 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.

[16] SU J, GUO Q, CHEN Y, et al. Characterization and formation mechanism of lutein pickering emulsion gels stabilized by β -lactoglobulin-gum arabic composite colloidal nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105276.

[17] O'REGAN J, MULVIHILL D M. Heat stability and freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions stabilised by sodium caseinate-maltodextrin conjugates[J]. *Food Chemistry*, 2010, 119: 182–190.

[18] SARABANDI K, MAHOONAK A S, HAMISHEKAR H, et al. Microencapsulation of casein hydrolysates: Physicochemical, antioxidant and microstructure properties[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 237: 86–95.

[19] TANG C H. Nanostructured soy proteins: Fabrication and applications as delivery systems for bioactives (a review)[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91(Jun.): 92–116.

[20] 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*, 2018, 90: 482–489.

[21] 刘竞男, 张智慧, 王琳等. 超声处理对谷氨酰胺转氨酶诱导的大豆分离蛋白凝胶冻融稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(13): 76–82. [LIU J N, ZHANG Z H, WANG L, et al. Effect of sonication on the freeze-thaw stability of glutamine transaminase-induced soybean isolated protein gel[J]. *Food Science*, 2020, 41(13): 76–82.]

[22] 张泽宇, 张诗雨, 于洁等. 超声辅助美拉德反应提高大豆蛋白冻融性质[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(6): 63–68. [ZHANG Z Y, ZHANG S Y, YU J, et al. Ultrasound-assisted Maillard reaction improves the freeze-thaw properties of soybean protein[J]. *China Journal of Grain and Oil*, 2017, 32(6): 63–68.]

[23] 王喜波, 张泽宇, 葛洪如等. 超声辅助制备抗冻融大豆分离蛋白工艺优化[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(14): 272–278. [WANG X B, ZHANG Z Y, GE H R, et al. Optimization of anti-freeze-thaw soybean separation protein technology prepared by ultrasound[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2016, 32(14): 272–278.]

[24] 田甜, 周艳, 高悦等. 异硫氰酸苄酯纳米乳液射流空化制备与冻融稳定性研究[J]. *农业机械学报*, 2019, 50(10): 337–342, 351. [TIAN T, ZHOU Y, GAO Y, et al. Preparation of jet cavitation and freeze-thaw stability of benzyl isothiocyanate[J]. *Journal of Agricultural Mechanics*, 2019, 50(10): 337–342, 351.]

[25] DICKINSON E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2012, 24(1): 4–12.

[26] MAREFATI A, RAYNER M, TIMGREN A, et al. Freezing and freeze-drying of Pickering emulsions stabilized by starch granules[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 436: 512–520.

[27] DICKINSON E. Emulsion gels: The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(1): 224–241.

[28] WANG C, WANG X, LIU C, et al. Application of LF-NMR to the characterization of camellia oil-loaded pickering emulsion fabricated by soy protein isolate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106329.

[29] 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*, 2017, 74: 37–45.

[30] HAO Z Z, PENG X Q, TANG C H. Edible Pickering high internal phase emulsions stabilized by soy glycinin: Improvement of emulsification performance and pickering stabilization by glycation with soy polysaccharide[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 103: 105672.

[31] WEI Z H, HUANG Q R. Developing organogel-based Pickering emulsions with improved freeze-thaw stability and hesperidin bioaccessibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 68–77.

[32] IRIS, TAVERNIER, WAHYU, et al. Food-grade particles for emulsion stabilization[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 50: 159–174.

[33] 席永康. 两亲性环糊精/维生素 E 纳米粒子的构建及其高效稳定 Pickering 乳液的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.

- [XI Y K. Construction of amphiphilic cyclodextrin/vitamin E nanoparticles and its efficient and stable Pickering emulsion[D]. Guangzhou: Institutes of Technology of South China, 2018.]
- [34] BINKS B, HOROZOV T. Colloidal particles at liquid interfaces[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [35] DEGNER B M, CHUNG C, SCHLEGEL V, et al. Factors influencing the freeze-thaw stability of emulsion-based foods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2014, 13: 98–113.
- [36] LIU X, DENG Z Y, ZOU Y, et al. Preparation of high freeze-thaw stable wheat gluten-based emulsions by incorporated deep eutectic solvents[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105280.
- [37] FIORAMONTI S A, ARZENI C, PISOLOF A M, et al. Influence of freezing temperature and maltodextrin concentration on stability of linseed oil-in-water multilayer emulsions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 156: 31–38.
- [38] WANG Y, WANG W, JIA H, et al. Using cellulose nanofibers and its palm oil pickering emulsion as fat substitutes in emulsified sausage[J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(4-6): 1740–1747.
- [39] LUO Shuizhong, HU Xiangfang, PAN Lihua, et al. Preparation of camellia oil-based W/O emulsions stabilized by tea polyphenol palmitate: Structuring camellia oil as a potential solid fat replacer[J]. *Food Chemistry*, 2019: 209–217.
- [40] JIAO B, SHI A, WANG Q, et al. High-internal-phase pickering emulsions stabilized solely by peanut-protein-isolate microgel particles with multiple potential applications[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(30): 9274–9278.
- [41] SUN C X, GAO Y X, ZHONG Q X. Properties of ternary biopolymer nanocomplexes of zein, sodium caseinate, and propylene glycol alginate and their functions of stabilizing high internal phase pickering emulsions[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2018.
- [42] LIU Fu, TANG Chuanhe. Soy glycinin as food-grade Pickering stabilizers: Part. III. Fabrication of gel-like emulsions and their potential as sustained-release delivery systems for beta-carotene[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 631–640.
- [43] FU D, DENG S, MCCLEMENTS D J, et al. Encapsulation of β -carotene in wheat gluten nanoparticle-xanthan gum-stabilized Pickering emulsions: Enhancement of carotenoid stability and bioaccessibility[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 80–89.
- [44] WANG L J, HU Y Q, YIN S W, et al. Fabrication and characterization of antioxidant Pickering emulsions stabilized by zein/chitosan complex particles (ZCP)[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(9): 2514–2524.
- [45] JUAN L, XUEER X, ZHENGXING C, et al. Zein/gum Arabic nanoparticle-stabilized Pickering emulsion with thymol as an antibacterial delivery system[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 410–416.
- [46] YANO H, FUKUI A, KAJIWARA K, et al. Development of gluten-free rice bread: Pickering stabilization as a possible batter-swelling mechanism[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 79: 632–639.
- [47] 黄子璇, 林伟锋. 酸性热致大豆分离蛋白聚集体制备高冻融稳定性类蛋黄酱乳液[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(10): 218–225, 92. [HUANG Z X, LIN W F. High freeze-thaw stability of mayonnaise emulsion was prepared by acidic heat-induced soybean isolated protein aggregates[J]. *Modern Food Technology*, 2020, 36(10): 218–225, 92.]