

乳状液胶体颗粒界面结构设计研究进展

郑红霞, 陈鸿强, 高彦祥, 毛立科*

(北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 乳状液是一种以水包油 (oil in water, O/W) 和油包水 (water in oil, W/O) 形式稳定分散相的功能因子传递体系。通过对乳状液油-水两相界面进行一定的微结构设计, 可以在改善乳状液物理稳定性的同时, 提升分散相包封功能因子的化学稳定性。本文综述了目前在乳状液中具有应用前景的4种胶体颗粒界面结构设计 (复合界面结构设计、多层界面结构设计、颗粒界面结构设计、综合界面结构设计) 及其在乳状液中的应用, 为未来通过改变胶体颗粒界面组成和结构而获得具有特定理化性质和功能的结构化乳状液提供参考。

关键词: 乳状液; 复合界面; 多层界面; 颗粒界面; 综合界面

Recent Progress in Interface Engineering of Emulsion Colloidal Particles

ZHENG Hongxia, CHEN Hongqiang, GAO Yanxiang, MAO Like*

(Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: An emulsion is a functional factor delivery system which stabilizes the dispersed phase in the form of oil in water (O/W) or water in oil (W/O). Oil-water interfacial microstructure design of emulsions can simultaneously improve the physical stability of the emulsions and the chemical stability of the encapsulated functional factors in the dispersed phase. In this article, four promising colloidal particle interface engineering designs (composite interface engineering, multi-layer interface engineering, particle interface engineering, and integrated interface engineering) and their applications in emulsions are reviewed, with the aim of providing a basis for obtaining structured emulsions with specific physicochemical properties and functions by changing the interfacial composition and structures of the colloidal particles in the future.

Keywords: emulsion; composite interface; multi-layer interface; particle interface; integrated interface

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190313-162

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 05-0246-10

引文格式:

郑红霞, 陈鸿强, 高彦祥, 等. 乳状液胶体颗粒界面结构设计研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(5): 246-255. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190313-162. <http://www.spkx.net.cn>

ZHENG Hongxia, CHEN Hongqiang, GAO Yanxiang, et al. Recent progress in interface engineering of emulsion colloidal particles[J]. Food Science, 2020, 41(5): 246-255. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190313-162. <http://www.spkx.net.cn>

乳状液即一相 (分散相) 以液滴形式分散于另一相 (连续相) 中所形成的分散体系, 分为水包油 (oil in water, O/W) 和油包水 (water in oil, W/O) 两种类型^[1]。从热力学角度来看, 乳状液是一个不稳定的体系, 在运输、加工、贮藏等过程中容易发生乳析、絮凝和聚合等不稳定现象^[2]。在食品工业中, 往往通过加入小分子乳化

剂降低油-水两相的界面张力来获得稳定的乳状液。乳化剂同时具有亲水基团和疏水基团, 可以在油-水界面定向排列, 稳定分散相, 提高界面膜的机械性能^[3]。一些天然高分子物质具有很好的乳化活性, 如乳清分离蛋白^[4]、瓜尔豆胶^[5-6]、酪蛋白^[7]等。这些大分子蛋白质或者多糖不仅可以吸附在油-水界面降低表面张力, 而且具有空间

收稿日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31701648)

第一作者简介: 郑红霞 (1995—) (ORCID: 0000-0002-2459-7716), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能配料与食品添加剂。

E-mail: 2511695400@qq.com

*通信作者简介: 毛立科 (1983—) (ORCID: 0000-0002-1418-5224), 男, 副教授, 博士, 研究方向为功能配料与功能食品。

E-mail: likemao@cau.edu.cn

位阻效应,可以增加乳化体系的稳定性^[8]。目前,除了上述常见的乳化剂,通过不同的技术对油-水界面进行一定的结构化设计最终获得更加稳定的结构化乳状液也是近年来的热点之一。诸多研究表明,作为一种功能因子传递体系,结构化乳状液与传统乳状液相比,在功能因子的生物利用度和控释方面均有所提升^[9-10]。因此,对乳状液胶体颗粒进行界面结构设计是改善功能因子分散性和理化稳定性的很有潜力的一种手段。本文通过综述乳状液胶体颗粒界面结构设计的研究进展,为未来通过改变胶体颗粒界面组成和结构而获得具有特定理化性质和功能的结构化乳状液提供参考。

1 传统乳状液的界面组成及作用

传统乳状液通过添加小分子的表面活性剂、双亲性的大分子生物聚合物及其衍生物,降低油-水界面张力,使得乳液具有一定的物理稳定性。吸附在油-水界面的乳化剂界面层的物理化学性质在很大程度上决定了乳液的稳定性和功能性^[11]。乳化剂分子的尺寸、相互作用决定了界面的厚度、密度和流变性^[12-13],而这些界面性质对乳液的物理稳定性具有明显的影响。例如界面厚度对乳液液滴间空间相互作用的强度和范围有很大的影响,而电学特性对静电相互作用的强度有很大影响^[11]。形成厚界面的乳化剂(如多糖)通常能够完全通过空间斥力稳定乳液,而形成薄界面的乳化剂(如球状蛋白)则需要静电斥力、空间斥力的结合来稳定乳液^[11]。通常,对于不同种类的乳化剂,所形成的界面厚度从大到小依次为多糖>蛋白>表面活性剂。

小分子表面活性剂同时具有亲水性的基团以及疏水性的基团,能够定向排列在液滴周围形成单分子膜,使油-水两相不直接接触,降低油-水两相之间的界面张力,从而减少导致液滴变形和破坏所需的自由能,最终获得稳定的乳状液^[14]。食品工业中常见的小分子乳化剂有甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯和磷脂等。

大分子生物聚合物如具有表面活性的一些蛋白质和多糖也可以吸附在分散相液滴表面,降低界面张力,稳定乳状液,而且大分子乳化剂具有更好的生物相容性,往往毒性低,具有一定的增稠和持水作用。与小分子表面活性剂不同的是,许多类型的生物聚合物吸附到油-水界面后,其构象会发生明显变化,因此在界面处的三维结构可能与在水相中有很大不同^[15]。例如,许多球状蛋白吸附到油-水界面后分子展开,暴露疏水基团和含硫基团,相邻分子间形成疏水相互作用和二硫键,这些构象变化对乳液的形成和稳定具有显著影响^[16]。但与小分子乳化剂相比,大分子乳化剂分子质量大,在界面上不能

整齐排列,因而降低表面张力的能力较弱、吸附效率较低^[17]。目前,基于天然的蛋白质和多糖稳定乳状液的研究很多,常见的具有乳化性的天然多糖有阿拉伯胶、壳聚糖和果胶^[18-19],天然蛋白质有酪蛋白和酪蛋白酸钠、大豆分离蛋白、乳清分离蛋白等^[20-21]。此外,通过一定技术手段(冷沉处理、琥珀酰化、酶解处理)对蛋白质和多糖进行适度的物理、化学、酶法改性,也可以增加其乳化性能^[22-24]。

多种乳化剂复配使用往往会弥补单一乳化剂理化稳定性的不足,通过合理的组合使用乳化剂,可以控制界面层的厚度和流变性^[12-13]。含不同大小头部基团的小分子表面活性剂的混合物可以改变界面的最佳曲率,从而影响乳液的形成和稳定性;小分子表面活性剂在大分子乳化剂(如生物聚合物)之间填充,也可以形成较高的界面吸附率和较低的界面张力^[25]。值得注意的是,小分子表面活性剂与蛋白质混合使用时,小分子乳化剂会竞争性地吸附在油滴表面,使得蛋白质全部或者部分被替换,替换程度取决于两种乳化剂的相对浓度和相对乳化活性^[26-27],以及油相的类型^[28]。此外,小分子表面活性剂也可以直接与蛋白质相互作用,改变其吸附前后的三维构象。例如,离子表面活性剂可以促进球状蛋白的变性,因为它们能够与蛋白表面的带电和非极性区域相互作用^[29]。这些相互作用通过改变界面性质,如电荷特性、厚度和流变学性质,从而影响乳液的性能。

一般来说,球状蛋白和一些多糖等高分子乳化剂容易在界面处发生广泛的缠结或交联,往往会形成高黏度、高弹性模量的界面;而小分子表面活性剂和柔性生物聚合物(如酪蛋白)不会发生缠结或交联,往往会形成黏度较低、弹性模量较小的界面。目前,有研究讨论了界面黏弹性与液膜稳定性之间的关系^[30],但是扩展到宏观层面,二者与乳液流变性、稳定性的关系还不明朗^[31]。仅有的研究初步论述了界面流变学与泡沫流变学的关系,研究发现,较高的界面弹性会增加泡沫的屈服应力和储能模量^[32]。因此,未来建立界面流变学性质与乳液理化性质的关联是一个值得探索的方向。

2 界面结构设计对乳状液性质的影响

相比传统乳状液,通过一定的界面结构设计制备的乳状液往往具有更好的理化稳定性。乳状液是一种热不稳定体系,由于一定的物理化学机制,随着贮藏时间的延长,可能会发生乳析、聚结、絮凝、奥氏熟化等现象,最终导致油-水两相分离^[2]。由于传统乳状液的界面组成比较单一,结构比较简单,因此乳液很容易失稳,如由于蛋白质分子稳定的乳状液主要基于静电相互作用,所以对pH值和盐离子浓度会比较敏感^[33],而通过对油-水界面进行结构化设计,可以改善乳液的稳定性以及功能因子在消化过程中的释放行为,提高其生物利用度^[34]。

2.1 复合界面结构设计

复合界面即由复合物作为乳化剂稳定乳状液液滴形成的界面。复合物通常由蛋白质和多糖以物理混合或者共价反应的方式获得。其中物理混合获得的复合物主要是通过静电吸引力、氢键、疏水作用、范德华力等驱动而形成^[35-39]，形成受到pH值、离子强度、蛋白质/多糖混合比例、电荷密度等因素的影响^[40-42]。共价反应获得的复合物可以通过美拉德反应、自由基接枝聚合等方法形成^[43-44]。与传统乳液采用单一的蛋白质作为界面不同，复合界面添加多糖后，乳液黏度增大，油-水界面上蛋白质分子的空间位阻增大，变性温度升高，等电点降低，可以抑制蛋白质加热后产生的热聚集^[45]，复合界面厚度可控，以此界面稳定的乳状液对于环境压力的抵抗力会提高^[46]。

2.2 多层界面结构设计

多层界面即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。对于多层界面乳液而言，液滴的粒径分布和浓度是可控的，界面的组成、厚度、电荷、渗透性、环境响应性和化学反应性等特性也是可控的，通过对界面性质（乳化剂种类、吸附顺序、交联程度等）的调节可以更加智能地改变乳液的理化性质、稳定性和功能特性^[47]。多层界面这种灵活性为传递体系功能性的设计提供了很大空间。相比传统乳状液，多层乳液体系具有较厚的界面层、较高的界面电荷密度及良好的界面流变特性，液滴之间的胶体排斥相互作用增加，界面膜的抗破裂能力增加，乳液理化稳定性强。多层界面还具有一定的环境响应性，当遇到特定的环境（如pH值、离子强度、温度或酶）刺激时，界面结构会发生变化，可以使封装的活性成分在预期的作用位点释放^[48-50]。但采用层层吸附技术制备多层乳液过程中，易出现液滴聚集的现象。因此在制备过程中，应确保有足够的聚电解质吸附在液滴表面，但连续相中又不可存在过多聚电解质，否则易发生耗尽絮凝现象；另外，也要确保聚电解质分子吸附到液滴表面的速度比液滴发生碰撞的速度快，且液滴之间的排斥作用足够大，以防止液滴聚集^[47]。

2.3 颗粒界面结构设计

具有一定表面润湿性的固体颗粒可以用来吸附在分散相液滴表面，这种由固体颗粒稳定的乳状液液滴界面称为颗粒界面，由此方法稳定的乳状液称为Pickering乳液。由于颗粒乳化剂的吸附能较大，因此其在油-水界面的吸附被认为是不可逆的。颗粒乳化剂在分散相表面聚结形成稠密的壳状包裹层，能有效阻止分散相液滴因静电吸引、界面能改变、空间结构等因素而发生絮凝、聚结，而且由于空间阻隔机理和三维黏弹网络机理，Pickering乳液抗聚结以及抗奥氏熟化的能力远远优于传统小分子表面活性剂稳定的乳液，乳液一旦形成，不易

破裂^[51-52]，颗粒界面膜的强度也远高于表面活性剂分子和蛋白质形成的界面膜。除了颗粒乳化剂，颗粒界面乳液的乳析稳定性也和油相质量分数有关，只有当乳液油相质量分数高于50%时，连续相才能形成三维网状结构，最终保证乳液的乳析稳定性。因此颗粒界面特别适合于对热稳定性要求高、高油-水密度差、高油含量、高黏度的乳液体系^[53]。此外，与多层界面相同，某些颗粒乳化剂的性质会随着温度、pH值、水相盐浓度的变化而变化，因此颗粒界面也具有一定的环境响应性。但是Pickering颗粒制备工艺复杂、条件严苛、成本也较高^[54]。目前，高分子生物聚合物因具有细胞毒性低、易被降解、生物相容性良好和利用率高的优点而备受青睐，已成为食品领域制备Pickering颗粒的热点材料^[55-56]。

颗粒界面乳液的稳定性会受到颗粒的大小、浓度、形状、表面均匀性、表面润湿性等因素的影响^[54,57-60]。其中颗粒尺寸越小，形成的乳液粒径越小；浓度变化对乳液的影响与表面活性剂相似，当浓度高于界面饱和度时，多余的颗粒会进入连续相中，颗粒界面乳液突出的特点在于较低的颗粒浓度即可保证高内相乳液的稳定；颗粒的形状可以用纵横比来描述，纵横比是颗粒最小直径与其正交的最大直径的比率，具有较高纵横比的颗粒对乳液的稳定性更好；表面均匀性较低的颗粒具有更好的乳化活性；颗粒的润湿性与表面活性剂的亲水亲油平衡值相似，过高或者过低都不利于乳液的稳定，合适的润湿度使得颗粒的界面接触角接近90°，此时制备的乳液稳定时间最长。

2.4 综合界面结构设计

表 1 不同界面的形成原理及优缺点				
Table 1 Formation mechanism, advantages and disadvantages of different emulsion interfaces				
界面类型	形成原理	优点	缺点	参考文献
复合界面	物理混合：静电吸引力、氢键、疏水作用、范德华力	获得简单、乳液黏度增加、乳化剂空间位阻增大	形成受到pH值、蛋白质/多糖混合比例、盐离子、多糖电荷密度等因素的影响	[35-42]
	共价反应：美拉德反应、自由基接枝聚合	共价复合物具有较高的热稳定性、乳化性、溶解性和盐离子耐受性，制备的乳液具有较高的黏度和热稳定性	共价复合物褐变问题，感官色泽受到影响，糖基化程度过高，乳液稳定性下降	[43-45]
多层界面	静电相互作用	具有较厚的界面层、较高的界面电荷密度及良好的界面流变特性，理化稳定性强，控释效果好	形成受到pH值、离子强度、生物聚合物浓度等因素影响，制备过程中易出现液滴聚集、桥联絮凝的现象	[47-50]
颗粒界面	空间阻隔机理、三维黏弹网络机理	界面膜机械强度较高，界面颗粒解吸或降解可控，优越的抗聚结性	固体颗粒界面吸附速度慢，可选的食品级颗粒较少	[51-54]
综合界面	多种方式耦合	为传递体系理化稳定性的提升、功能因子的缓释、控释提供了更多的选择性	设计比较复杂，应用推广难度大	[61-62]

综合界面即将上述3种界面结构设计耦合联用形成的复杂界面，目前的报道中有复合界面-多层界面、颗粒

界面-多层界面、3种设计联合使用等多形式的综合界面结构。综合界面灵活糅合多种界面,为功能因子传递体系理化稳定性的提升以及功能因子的缓释、控释等提供了更多的选择性。但是综合界面的设计比较复杂,应用推广难度会比较大。上述不同界面的形成原理及优缺点如表1所示。

3 界面结构设计在乳状液中的应用

3.1 复合界面结构设计

复合界面的基本构成单位是复合物,复合物可以通过物理混合或者共价反应的方式获得。与物理方式获得的蛋白-多糖复合物相比,共价复合物制备的乳液稳定性更好^[63]。

通过物理混合方式获得的蛋白多糖复合物大部分基于静电相互作用,其形成主要受到pH值和离子强度的影响。当pH值介于多糖分子的解离常数和蛋白质的等电点之间时,蛋白质和阴离子多糖带有电性相反的电荷。此时,多数蛋白可与阴离子多糖通过静电作用发生吸附,形成比单一组分功能特性更佳的复合物,从而改变蛋白质在界面上的吸附行为及界面吸附膜的流变特性,最终改善乳化体系的稳定性。如卵清蛋白与壳聚糖在pH 5.5时静电复合可以显著改善乳液黏弹性,降低乳液的流动性,且复合物能够在油滴周围形成较厚的吸附层,在较低的聚合物质量分数(0.3%)下即可显著增强乳液的稳定性^[46]。酪蛋白和大豆可溶性多糖在pH 4时静电复合制备的姜黄素乳液稳定性最好,姜黄素装载率高达99.9%,且姜黄素的口服生物利用度高^[64]。

共价复合物一般由蛋白质和多糖通过美拉德反应获得^[43],如卵清蛋白-葡聚糖、乳清分离蛋白-果胶、乳清分离蛋白-麦芽糊精等^[65-67]。蛋白质-多糖共价复合物与单一原料相比,表现出更好的乳化性,其稳定的乳液具有较高的黏度和热稳定性^[68]。如用酪蛋白疏水肽对阿拉伯胶进行疏水改性后,复合物的乳化能力提高了45倍,复合界面修饰后的菜籽油乳液稳定性也提高了20倍^[69]。利用葡聚糖对蛋白质进行共价修饰也可以实现界面层厚度可控,复合界面的立体层厚度会随着葡聚糖分子质量的增加而增加,而且经过共价复合界面的结构化设计,乳液对于 Ca^{2+} 诱导的絮凝敏感性会大大减弱^[70]。另外,研究者们创新性地引入多酚分别与蛋白质、多糖通过碱处理法^[71]、自由基接枝法^[44,72]等手段形成二元共价复合物,或者多酚、蛋白质、多糖三者共同形成三元共价复合物^[68],可以赋予复合物良好的抗氧化活性、热稳定性、乳化活性和乳液稳定性^[73-75]。如用乳铁蛋白-绿原酸-葡聚糖三元复合物稳定 β -胡萝卜素乳状液,结果发现,三元复合物与乳铁蛋白、乳铁蛋白-绿原酸二元复合物、乳铁蛋白-葡聚糖二元复合物相比,具有更好的热稳定性和

乳化活性,并且利用三元复合物制备的乳液具有良好的物理稳定性,也可有效抑制 β -胡萝卜素的化学降解。三元复合物形成机理如图1所示,这种三元复合物为抗氧化型乳化剂的开发提供了新思路^[76]。

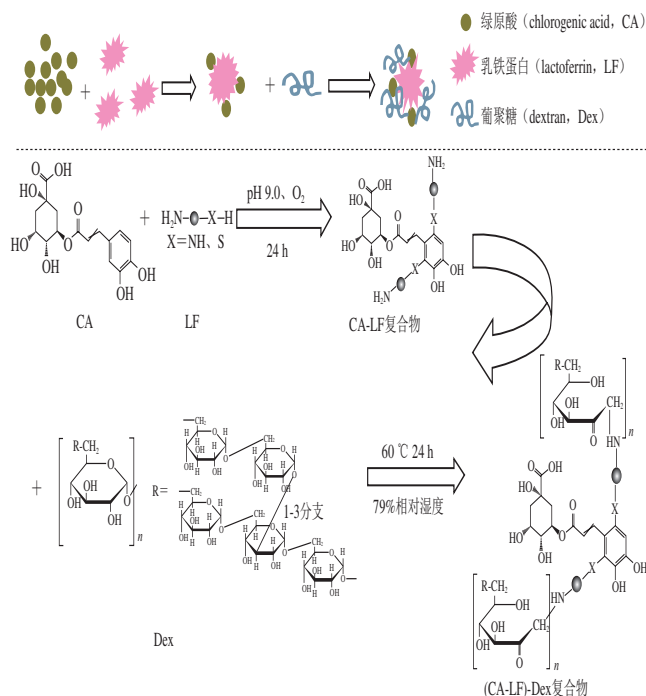


图1 绿原酸-乳铁蛋白-葡聚糖三元复合物形成机理^[76]

Fig. 1 Formation mechanism of chlorogenic acid-lactoferrin-dextran ternary complexes^[76]

3.2 多层界面结构设计

利用层层静电吸附的技术可以形成多层乳液(图2)。由于界面厚度的增加、聚合物的净电荷对金属离子产生的静电屏蔽效应,多层吸附界面可以赋予乳液良好的理化稳定性^[77-79]。首先,多层界面可以提高乳液对环境应力(如pH值、离子强度、热处理、冷却、冷冻、脱水和机械搅拌)的物理稳定性。如十二烷基硫酸钠-壳聚糖-果胶多层乳液相比单层乳液,在较宽的pH值范围(3.0~8.0)内,较高的NaCl浓度(≤ 500 mmol/L)、热处理(30~90 °C、20 min)和冻融循环(-20 °C、22 h, 30 °C、2 h)条件下,均具有良好的液滴聚集稳定性^[80]。其次,多层界面可以延缓敏感功能因子的化学降解。例如,通过设计多层界面的电荷、厚度和渗透性,可以限制水相中的促氧化剂——过渡金属离子与液滴内的不饱和脂质之间的相互作用,因此减少 ω -3脂肪酸和类胡萝卜素的氧化。其中,阳离子界面将从液滴表面排斥阳离子过渡金属,而厚稠密界面将抑制过渡金属扩散到脂滴表面^[47]。

层层吸附的界面结构除了可以提升乳液理化稳定性之外,最突出的特点是具有特定的环境响应性,可以实

现封装成分的靶向释放以及控释缓释^[81-83]。控制功能因子释放行为的关键挑战在于调控其面临光、热、金属离子等外界条件时发生的氧化和水解反应^[84]。释放时间取决于第一吸附层的性质和组成界面的聚电解质层的数量^[85]。在口腔消化环境中,与 β -乳球蛋白-果胶稳定的多层乳液相比, β -乳球蛋白稳定的初级乳液只能在窄pH值范围内显示出有限的稳定性,而多层乳液额外的果胶层使系统稳定并维持油滴的粒径分布,同时,通过疏水相互作用能够减缓挥发性有机化合物的释放^[86]。此外,通过提高pH值和离子强度,使得外层果胶解吸附,也可以实现挥发性有机化合物的触发性释放^[87]。在肠道消化环境中,与卵磷脂-胆盐初级乳液相比,界面处再加入一层多聚赖氨酸或壳聚糖后,双层乳液界面的破坏程度显著降低^[88]。多层乳液在模拟消化过程中对于生物活性物质的保护行为证明多层界面结构在包封功能因子控释、缓释方面具有潜力。此外,除了内相封装功能因子,通过改变活性成分的带电情况,也可以将其封装在界面层之间,根据pH值、离子强度或温度的变化,多层乳液中的外部聚电解质层从液滴表面分离,也可以实现活性成分的靶向释放^[47]。

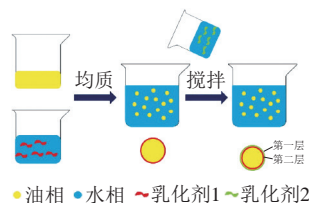


图2 应用层层吸附技术制备多层乳液^[9]

Fig. 2 Utilization of layer-by-layer technique for the production of multilayer emulsion^[9]

3.3 颗粒界面结构设计

目前,应用在乳状液中的食品级Pickering颗粒^[56]种类有很多,主要分为脂肪、多糖、蛋白质3类。如甘油硬脂酰柠檬酸酯固体脂质纳米颗粒^[89]、芋头淀粉纳米颗粒^[90]、大豆蛋白纳米颗粒^[91]等。除了上述的颗粒种类之外,还开发了一些新颖的功能性颗粒乳化剂,在稳定乳液的同时可提升其功能特性。如以银假苔、芦丁或者柚皮苷为原料制备的颗粒不仅对这些不溶性化合物在肠道中的传递以及其消化和吸收具有重要意义,而且额外赋予了乳液类黄酮的功能活性^[92]。微晶纤维素颗粒具有清除自由基的能力,能赋予乳液较低的脂质氧化速率^[93]。此外,也有部分研究利用细菌细胞作为乳状液的稳定剂^[94]。如利用化学改性的乳酸菌细胞作为乳化剂,不仅提高了乳液的营养价值,而且为乳状液的颗粒界面结构设计提供了更多的可能性^[95]。除了上述颗粒种类,许多研究对植物甾醇、乳铁蛋白、虫胶、几丁质纳米晶体也进行了尝试。目前对于食品级颗粒乳化剂的探索是Pickering乳液的研究热点之一。

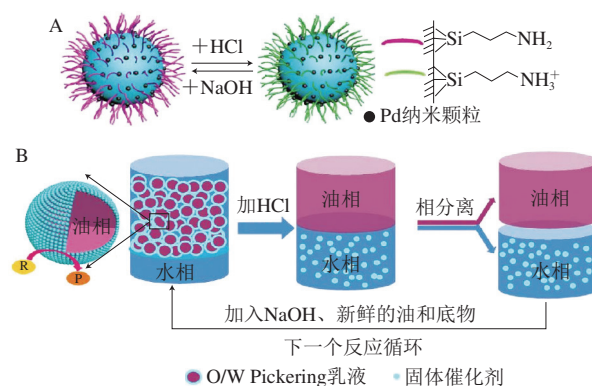


图3 Pickering乳液pH值响应示意图^[100]
A.引入pH值敏感的 $(\text{MeO})_3\text{-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 基团对纳米颗粒表面进行化学修饰,通过加酸/碱促使该基团质子化/去质子化,以改变纳米颗粒的表面润湿性;B.通过在体系中加入酸/碱调节pH值,可以轻松改变纳米颗粒乳化剂的表面亲水/疏水特性,从而实现乳化/破乳的可逆循环过程。

图3 Schematic illustration of the pH-switched Pickering emulsion strategy^[100]

颗粒界面具有较强的机械强度,可以提供乳液较高的理化稳定性。如以小麦谷蛋白纳米颗粒-黄原胶复合物形成的生物聚合物颗粒稳定 β -胡萝卜素乳液,该乳液的初始平均粒径较大($23.9\ \mu\text{m}$),但在很宽的pH值范围($4.0\sim 8.0$)、盐浓度范围($0\sim 1\ 000\ \text{mmol/L NaCl}$)以及热灭菌条件下($65\ ^\circ\text{C}$ 、 $30\ \text{min}/90\ ^\circ\text{C}$ 、 $3\ \text{min}$)仍然能够保持稳定; $25\ ^\circ\text{C}$ 和 $37\ ^\circ\text{C}$ 贮存一个月,乳液也能够有效防止 β -胡萝卜素发生化学降解,保留率分别为94.3%和70.1%^[96]。另外,颗粒界面乳液也能实现活性成分的控释、缓释。微凝胶颗粒是一种由高度溶胀的交联聚合物通过共价键(或其他强作用力)结合形成,含有凝胶状网络结构的柔软胶体颗粒具有两性性,可以作为乳化剂吸附在食品乳状液的油-水界面上,使油-水界面膜变厚的同时也具有机械弹性^[97]。通过盐浓度、pH值、温度等的调节,可以控制微凝胶颗粒的溶胀程度,进而改变颗粒的润湿性,最终触发破乳,实现功能因子的控释。如以聚4-乙烯基吡啶/二氧化硅纳米微凝胶颗粒为乳化剂稳定的乳液,具有一定的盐浓度响应性,在低盐浓度下,乳液较稳定,随着盐浓度的增大,颗粒变得亲水,液滴聚结,乳脂化程度增加,在高盐浓度下,乳液发生相分离^[98]。而聚N-异丙基丙烯酰胺微凝胶颗粒稳定的乳液具有pH值响应性,颗粒会随pH值升高($\text{pH}\ 4.0\sim 9.0$)而发生溶胀,不断变大,紧密有序地自组装在油-水界面, $\text{pH}\ 6.0$ 以上的乳液在室温下保存4个月,其粒径分布基本保持不变,而 $\text{pH}\ 6.0$ 以下的乳液,由于界面上的微凝胶颗粒转移到油相中,分散相液滴会慢慢变大, pH 值小于3.0的乳液则会直接导致破乳^[99]。因此,微凝胶颗粒可以作为一种优秀的环境响应型颗粒乳化剂。也有研究制备了 TiO_2 纳米颗粒稳定的乳液,其同样具有pH值响应性,通过调节pH值可以很容易实现乳化和破乳过程^[100],其pH

值响应性如图3所示。在实现活性成分的缓释方面,用SiO₂纳米颗粒稳定姜黄素乳液,模拟胃消化中的释放结果表明,超过80%的姜黄素被保留在乳液中,而在模拟肠道消化中的释放结果表明,伴随着颗粒界面乳液结构的显著变化,超过60%的姜黄素在2 h内持续释放^[101]。

3.4 综合界面结构设计

对乳液进行综合界面结构设计,可以提升其功能特性。如有研究设计亲水胶体-颗粒界面,通过添加羟丙基甲基纤维素(hydroxypropyl methylcellulose, HPMC)作为甲壳素-乳酸乳球菌(*Lactococcus lactis*)静电复合物的共乳化剂,制备了细菌稳定的Pickering乳液。研究发现,HPMC的加入对于利用乳酸乳球菌制备Pickering乳液具有关键稳定化作用,该界面设计不仅保留了产细菌素的乳酸菌在油滴表面的附着,而且该乳液可以在4℃条件下进行乳化,因此该乳化体系可以应用于食品工业冷冻产品的加工。综合乳酸菌和壳聚糖的营养及功能价值,该新型乳液有望成为一种具有潜在抗菌和降脂作用的多功能食品配料^[61]。

通过多层界面的屏障作用也可以维持乳液结构,在实现功能因子的控释、缓释方面极具潜力。Sarkar等利用层层吸附技术制备了乳铁蛋白纳米凝胶颗粒-菊粉纳米颗粒双层颗粒界面稳定的乳状液,与单层乳液相比,双层乳液中的外层菊粉纳米颗粒起到了有效抵抗胃蛋白酶水解内层蛋白质的作用,可以延缓在胃环境中由于界面蛋白水解引起的乳液失稳问题,这种新型的颗粒-颗粒双层界面为提升乳液的化学稳定性以及功能因子在肠道的靶向释放提供了可能^[62]。另外,通过综合界面结构设计也可以延缓乳液油脂的水解。先制备乳清分离蛋白(whey protein isolate, WPI)稳定的初级乳液,后通过调整pH值,利用纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystals, CNC)与WPI之间的静电吸引与氢键作用,引入次级CNC颗粒界面。WPI-CNC稳定液滴示意图如图4所示。CNC与胆盐结合,可以限制胆盐对脂解产物的界面置换程度和溶解性。这种蛋白质-颗粒双层界面修饰的乳液与WPI单独稳定的乳液相比,显著降低了油脂酶解速率和程度,可用于设计以脂质缓释为要求的亲脂性药物和生物活性营养素的递送载体^[102]。通过上述4种界面结构设计制备乳液在功能因子传递方面的应用总结如表2所示。

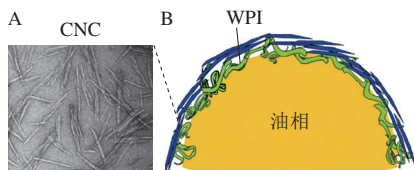


图4 CNC的透射电子显微镜图(A)和通过WPI和CNC稳定的乳液液滴示意图(B)^[102]

Fig. 4 Transmission electron micrograph of CNC (A) and schematic representation of emulsion droplets stabilized by WPI and CNC (B)^[102]

表2 不同界面乳液作为功能因子传递体系的应用

Table 2 Application of different interface emulsions as functional factor delivery systems

界面类型	界面原料	作用原理	应用	参考文献
复合界面	卵清蛋白-壳聚糖		卵清蛋白的扩散重排率显著降低,界面膜较厚,乳液稳定性较好	[46]
	酪蛋白-大豆多糖	静电作用	pH 4时静电复合制备的姜黄素乳液稳定性最好,姜黄素装载率高达99.9%,且生物利用度提高	[64]
	疏基-β-乳球蛋白-壳聚糖		乳液表观黏度提高,不易乳析,具有较高的氧化稳定性和热稳定性,较低的浊度损失率	[103]
	酪蛋白疏水肽-阿拉伯胶		制备菜籽油乳液,复合物的乳化能力相比阿拉伯胶提高45倍,乳液稳定性同比提高20倍	[69]
	乳铁蛋白-绿原酸-葡聚糖	美拉德反应	三元复合物具有更好的热稳定性,制备的β-胡萝卜素乳液具有更好的化学稳定性和抗氧化性	[76]
	乳清分离蛋白-葡聚糖		制备的乳液过氧化值显著降低,抗氧化性提高	[104]
多层界面	卵磷脂-壳聚糖		限制水相中的促氧化剂作用,减少ω-3脂肪酸和类胡萝卜素的氧化	[47]
	十二烷基硫酸钠-壳聚糖-果胶		在较宽的pH值范围内、较高的NaCl浓度、热处理和冻融循环条件下,均具有良好的液滴聚集稳定性	[80]
	β-乳球蛋白-果胶	层层静电吸附	在口腔条件下,具有良好的pH值稳定性,可以实现包封挥发性有机化合物的缓释	[86]
	β-乳球蛋白-果胶		pH值和离子强度的增加可以作为触发因素,使得界面外层果胶解吸附,挥发性有机化合物释放	[87]
	酪蛋白酸钠-果胶		制备的亚麻油乳液氧化稳定性提高,pH 3~5条件下不会发生乳析	[105]
	乳清分离蛋白-亚麻酸-壳聚糖		叶黄素乳液物理稳定性提高,不易发生排斥絮凝和油滴聚集,水相形成致密的弹性网络,叶黄素降解速率降低	[106]
颗粒界面	芋头淀粉纳米颗粒		形成致密的界面层,对茶多酚具有较好的包封作用,包封率高达67%	[90]
	大豆分离蛋白(soybean protein isolate, SPI)		相比天然的SPI,疏水性增强,液滴粒径减小,乳液抗聚结、抗乳析能力增强	[91]
	纳米颗粒		乳液具有类黄酮的功能活性	[92]
	银胺昔、芦丁或者柚皮昔	三维黏弹网络	乳液脂质氧化速率低	[93]
	微晶纤维素		天然的食品级Pickering颗粒,乳液呈现蛋黄酱样黏度,4个月保持稳定	[94]
	灭活的酿酒酵母/嗜酸乳杆菌/嗜热链球菌聚4-乙烯基吡啶/SiO ₂ 纳米微凝胶颗粒		乳液具有盐浓度响应性:低盐浓度下乳液较稳定,高盐浓度下乳液发生相分离	[98]
综合界面	SiO ₂ 纳米颗粒		在模拟肠道消化环境中,超过60%的姜黄素可以在2 h内持续释放	[101]
	HPMC-甲壳素-乳酸菌静电复合物		可在4℃条件下进行乳化,有望应用于食品工业冷冻产品的加工	[61]
	乳清分离蛋白-纤维素纳米颗粒	亲水胶体-颗粒	乳液油脂酶解速率和程度显著降低,可用于缓释亲脂性药物和生物活性营养素	[102]
	海藻酸丙二醇酯-玉米醇溶蛋白胶体颗粒		乳液稳定性提高,在不同的环境应力下(热、盐、pH值)具有不同的流变学性质	[107]
	乳铁蛋白纳米凝胶颗粒-菊粉纳米颗粒	颗粒-颗粒	乳液可以抵抗胃蛋白酶对内层蛋白质的水解,实现功能因子的肠道释放	[62]

4 结 语

通过对界面进行一定的结构化设计可以更好地稳定乳状液,提升功能因子的化学稳定性和传递体系的物理稳定性,并且赋予乳液一定的环境响应性。其中复合界面可以在油滴表面形成更加致密的网络结构,复合物与单一原料相比,热稳定性和乳化活性提高,界面黏弹性增加,乳液理化稳定性增强。多层吸附界面可以在液滴表面形成较厚的界面层,界面具有较高的电荷密度及良好的流变特性,乳液理化稳定性强,控释效果好,对于

功能性油脂的传递具有很好的应用前景,未来可以考虑与复合界面修饰技术结合,制备理化性质更加稳定的功能因子传递体系。颗粒界面以纳米颗粒或者微凝胶颗粒稳定油-水两相界面,形成Pickering乳液,由于界面膜机械强度很高,因此乳液也具有较高稳定性。但是,固体颗粒吸附速度较慢,颗粒粒径一般较大,对于剪切比较敏感,而且纳米颗粒的安全性目前也还存在争议。未来,颗粒界面结构设计可以与乳液微凝胶技术结合起来,以乳液微凝胶颗粒作为乳液界面稳定剂,以乳液稳定乳液,为一种传递体系同时包埋多种性质功能因子提供新思路。综合界面灵活融合多种界面,在改善乳液稳定性的同时,也可以同时赋予乳液其他功能,为新型功能配料的开发以及新型功能因子传递体系的构建提供新思路。

参考文献:

- [1] 毛立科, 许洪高, 高彦祥. 高压均质技术与食品乳状液[J]. 食品与机械, 2007, 23(5): 146-149. DOI:10.3969/j.issn.1003-5788.2007.05.044.
- [2] MCCLEMENTS D J. Emulsion design to improve the delivery of functional lipophilic components[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1(1): 241-269. DOI:10.1146/annurev.food.080708.100722.
- [3] DESAI J D, BANAT I M. Microbial production of surfactants and their commercial potential[J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 1997, 61(1): 47-64. DOI:10.1016/j.jipharm.2004.07.008.
- [4] DAPUETO N, TRONCOSO E, MELLA C, et al. The effect of denaturation degree of protein on the microstructure, rheology and physical stability of oil-in-water (O/W) emulsions stabilized by whey protein isolate[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 263: 253-261. DOI:10.1016/j.foodeng.2019.07.005.
- [5] XIANG S P, YAO X L, ZHANG W Q, et al. Gum arabic-stabilized conjugated linoleic acid emulsions: emulsion properties in relation to interfacial adsorption behaviors[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 48: 110-116. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.01.033.
- [6] SOKHAL K S, DASAROJU G, BULASARA V K. Formation, stability and comparison of water/oil emulsion using gum arabic and guar gum and effect of aging of polymers on drag reduction percentage in water/oil flow[J]. Vacuum, 2019, 159: 247-253. DOI:10.1016/j.vacuum.2018.10.044.
- [7] LIANG Y C, MATIA-MERINO L, GILLIES G, et al. The heat stability of milk protein-stabilized oil-in-water emulsions: a review[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2017, 28: 63-73. DOI:10.1016/j.cocis.2017.03.007.
- [8] XU X F, LUO L P, LIU C M, et al. Utilization of anionic polysaccharides to improve the stability of rice glutelin emulsions: impact of polysaccharide type, pH, salt, and temperature[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 64: 112-122. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.11.005.
- [9] MAO L K, WANG D, LIU F G, et al. Emulsion design for the delivery of beta-carotene in complex food systems[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(5): 770-784. DOI:10.1080/10408398.2016.1223599.
- [10] MCCLEMENTS D J. Encapsulation, protection, and release of hydrophilic active components: potential and limitations of colloidal delivery systems[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 219: 27-53. DOI:10.1016/j.cis.2015.02.002.
- [11] MCCLEMENTS D J. Food emulsions: principles, practice, and techniques[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2016: 185.
- [12] FAINERNAN V B, AKSENENKO E V, KRÄGEL J, et al. Thermodynamics, interfacial pressure isotherms and dilational rheology of mixed protein-surfactant adsorption layers[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2016, 233: 200-222. DOI:10.1016/j.cis.2015.06.004.
- [13] DICKINSON E. Colloid science of mixed ingredients[J]. Soft Matter, 2006, 2(8): 642-653. DOI:10.1039/b605670a.
- [14] 凌关庭. 食品乳化剂及其进展(一)[J]. 粮食与油脂, 1998(4): 39-44.
- [15] SAGIS L M C, SCHOLTEN E. Complex interfaces in food: structure and mechanical properties[J]. Trends in Food Science and Technology, 2014, 37(1): 59-71. DOI:10.1016/j.tifs.2014.02.009.
- [16] MCCLEMENTS D J, MONAHAN F J, KINSELLA J E. Disulfide bond formation affects stability of whey protein isolate emulsions[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(5): 1036-1039. DOI:10.1111/j.1365-2621.1993.tb06106.x.
- [17] 曾颖, 周家华, 刘永, 等. 食用高分子乳化剂在食品工业上的应用[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(1): 8-12. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2002.01.004.
- [18] 杨雷, 仇丹, 周逸奎, 等. 阿拉伯胶的结构特征和乳化性能研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 353-356; 360. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.12.049.
- [19] 李星科. 壳聚糖的增稠、乳化性质及机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011: 4-5.
- [20] 梁琪. 酪蛋白酸钠功能性的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(3): 30-33. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2002.03.002.
- [21] 易建华, 程菁菁, 朱振宝, 等. 乳清分离蛋白与大豆分离蛋白、酪蛋白物理特性的比较研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(3): 106-111. DOI:10.3969/j.issn.1000-5811.2014.03.023.
- [22] 顾振宇, 江美都, 付道才, 等. 大豆分离蛋白乳化性的研究[J]. 中国粮油学报, 2000, 15(3): 32-35. DOI:10.3321/j.issn:1003-0174.2000.03.008.
- [23] 李俊俊. 结构修饰对沙蒿多糖乳化性的影响[D]. 西安: 陕西师范大学, 2016: 47-48.
- [24] 管军军, 裴爱泳, 周瑞宝. 提高大豆分离蛋白乳化性及乳化稳定性的研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(11): 38-42. DOI:10.3321/j.issn:1003-7969.2003.11.011.
- [25] ACOSTA E J, BHAKTA A S. The HLD-NAC model for mixtures of ionic and nonionic surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2009, 12(1): 7-19. DOI:10.1007/s11743-008-1092-4.
- [26] MACKIE A R, GUNNING A P, WILDE P J, et al. Orogenic displacement of protein from the oil/water interface[J]. Langmuir, 2000, 16(5): 2242-2247. DOI:10.1021/la990711e.
- [27] PUGNALONI L A, DICKINSON E, ETTALAIE R, et al. Competitive adsorption of proteins and low-molecular-weight surfactants: computer simulation and microscopic imaging[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 107(1): 27-49. DOI:10.1016/j.cis.2003.08.003.
- [28] GOMES A, COSTA A L R, CUNHA R L. Impact of oil type and WPI/Tween 80 ratio at the oil-water interface: adsorption, interfacial rheology and emulsion features[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 164: 272-280. DOI:10.1016/j.colsurfb.2018.01.032.
- [29] KELLEY D, MCCLEMENTS D J. Interactions of bovine serum albumin with ionic surfactants in aqueous solutions[J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17(1): 73-85. DOI:10.1016/S0268-005X(02)00040-1.

- [30] ROSENFELD L, FULLER G G. Consequences of interfacial viscoelasticity on thin film stability[J]. *Langmuir*, 2012, 28(40): 14238-14244. DOI:10.1021/la302731z.
- [31] COVIS R, DESBRIERES J, MARIE E, et al. Dilational rheology of air/water interfaces covered by nonionic amphiphilic polysaccharides. correlation with stability of oil-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 441: 312-318. DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.09.027.
- [32] LEXIS M, WILLENBACHER N. Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solutions-the role of continuous phase viscosity and interfacial properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 459: 177-185. DOI:10.1016/j.colsurfa.2014.06.030.
- [33] CHANAMAI R, MCCLEMENTS D J. Comparison of gum arabic, modified starch, and whey protein isolate as emulsifiers: influence of pH, CaCl₂ and temperature[J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(1): 120-125. DOI:10.1111/j.1365-2621.2002.tb11370.x.
- [34] MAO L K, MIAO S. Structuring food emulsions to improve nutrient delivery during digestion[J]. *Food Engineering Reviews*, 2015, 7(4): 439-451. DOI:10.1007/s12393-015-9108-0.
- [35] SCHMITT C, TURGEON S L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 167(1/2): 63-70. DOI:10.1016/j.cis.2010.10.001.
- [36] GIRARD M, SANCHEZ C, LANEUVILLE S I, et al. Associative phase separation of β -lactoglobulin/pectin solutions: a kinetic study by small angle static light scattering[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, 35(1): 15-22. DOI:10.1016/j.colsurfb.2004.02.002.
- [37] HARNASILAWAT T, PONGSAWATMANIT R, MCCLEMENTS D J. Characterization of β -lactoglobulin-sodium alginate interactions in aqueous solutions: a calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(5): 577-585. DOI:10.1016/j.foodhyd.2005.05.005.
- [38] VINAYAHAN T, WILLIAMS P A, PHILLIPS G O. Electrostatic interaction and complex formation between gum arabic and bovine serum albumin[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(12): 3367-3374. DOI:10.1021/bm100486p.
- [39] ANAL A K, SHRESTHA S, SADIQ M B. Biopolymeric-based emulsions and their effects during processing, digestibility and bioaccessibility of bioactive compounds in food systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 691-702. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.09.008.
- [40] SCHMITT C, SANCHEZ C, DESPOND S, et al. Effect of protein aggregates on the complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum at pH 4.2[J]. *Food Hydrocolloids*, 2000, 14(4): 403-413. DOI:10.1016/S0268-005X(00)00022-9.
- [41] MATTISON K W, DUBIN P L, BRITTAIN I J. Complex formation between bovine serum albumin and strong polyelectrolytes: effect of polymer charge density[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(19): 3830-3836. DOI:10.1021/jp980486u.
- [42] WEINBRECK F, VRIES D R J, SCHROOYEN P, et al. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(2): 293-303. DOI:10.1021/bm025667n.
- [43] DE OLIVEIRA F C, DOS REIS COIMBRA J S, DE OLIVEIRA E B, et al. Food protein-polysaccharide conjugates obtained via the Maillard reaction: a review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2016, 56(7): 1108-1125. DOI:10.1080/10408398.2012.755669.
- [44] CURCIO M, PUOCI F, IEMMA F, et al. Covalent insertion of antioxidant molecules on chitosan by a free radical grafting procedure[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(13): 5933-5938. DOI:10.1021/jf900778u.
- [45] LIU G, ZHONG Q X. Glycation of whey protein to provide steric hindrance against thermal aggregation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(38): 9754-9762. DOI:10.1021/jf302883b.
- [46] XIONG W F, REN C, TIAN M, et al. Emulsion stability and dilatational viscoelasticity of ovalbumin/chitosan complexes at the oil-in-water interface[J]. *Food Chemistry*, 2018, 252: 181-188. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.01.067.
- [47] GUZEY D, MCCLEMENTS D J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 128-130: 227-248. DOI:10.1016/j.cis.2006.11.021.
- [48] LI Y, HU M, XIAO H, et al. Controlling the functional performance of emulsion-based delivery systems using multi-component biopolymer coatings[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2010, 76(1): 38-47. DOI:10.1016/j.ejpb.2010.05.004.
- [49] TIPPETTS M, MARTINI S. Influence of *t*-carrageenan, pectin, and gelatin on the physicochemical properties and stability of milk protein-stabilized emulsions[J]. *Journal of Food Science*, 2012, 77(2): c253-c260. DOI:10.1111/j.1750-3841.2011.02576.x.
- [50] HOU Z Q, GAO Y X, YUAN F, et al. Investigation into the physicochemical stability and rheological properties of β -carotene emulsion stabilized by soybean soluble polysaccharides and chitosan[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(15): 8604-8611. DOI:10.1021/jf1015686.
- [51] 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. DOI:10.1021/la000189s.
- [52] YAN N X, GRAY M R, MASLIYAH J H. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 193(1): 97-107. DOI:10.1016/S0927-7757(01)00748-8.
- [53] DAI L, YANG S F, 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.09.122.
- [54] 陈洪龄, 吴玮. 颗粒稳定乳液和泡沫体系的原理和应用(i)-Pickering 乳液的稳定机制和影响因素[J]. *日用化学工业*, 2013, 43(1): 10-15. DOI:10.13218/j.cnki.cscd.2013.01.012.
- [55] 刘永创. 多功能性大豆蛋白纳米颗粒的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015: 59.
- [56] TAVERNIER I, WIJAYA W, VAN DER MEEREN P, et al. Food-grade particles for emulsion stabilization[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2016, 50: 159-174. DOI:10.1016/j.tifs.2016.01.023.
- [57] VIGNATI E, PIAZZA R, LOCKHART T P. Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion[J]. *Langmuir*, 2003, 19(17): 6650-6656. DOI:10.1021/la034264l.
- [58] BINKS B P, LUMSDON S O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size[J]. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4540-4547. DOI:10.1021/la0103822.
- [59] MADIVALA B, VANDEBRIL S, FRANSER J, et al. Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(8): 1717-1727. DOI:10.1039/b816680c.
- [60] SAN-MIGUEL A, BEHRENS S H. Influence of nanoscale particle roughness on the stability of Pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12038-12043. DOI:10.1021/la302224v.

- [61] RATTANABURI P, CHAROENRAT N, PONGTHARANGKUL T, et al. Hydroxypropyl methylcellulose enhances the stability of O/W Pickering emulsions stabilized with chitosan and the whole cells of *Lactococcus lactis* IO-1[J]. Food Research International, 2018, 116: 559-565. DOI:10.1016/j.foodres.2018.08.074.
- [62] SARKAR A, ADEMUYIWA V, STUBLEY S, et al. Pickering emulsions co-stabilized by composite protein/polysaccharide particle-particle interfaces: impact on *in vitro* gastric stability[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 282-291. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.06.019.
- [63] WANG Y Q, GAN J, LI Y, et al. Conformation and emulsifying properties of deamidated wheat gluten-maltodextrin/citrus pectin conjugates and their abilities to stabilize β -carotene emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 129-141. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.07.050.
- [64] XU G R, WANG C N, YAO P. Stable emulsion produced from casein and soy polysaccharide compacted complex for protection and oral delivery of curcumin[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 71: 108-117. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.05.010.
- [65] CHOI S, KIM H, PARK K, et al. Molecular characteristics of ovalbumin-dextran conjugates formed through the Maillard reaction[J]. Food Chemistry, 2005, 92(1): 93-99. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.04.050.
- [66] NEIRYNCK N, VAN DER MEEREN P, GORBE S B, et al. Improved emulsion stabilizing properties of whey protein isolate by conjugation with pectins[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(6): 949-957. DOI:10.1016/j.foodhyd.2004.03.004.
- [67] AKHTAR M, DICKINSON E. Whey protein-maltodextrin conjugates as emulsifying agents: an alternative to gum arabic[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(4): 607-616. DOI:10.1016/j.foodhyd.2005.07.014.
- [68] 刘夫国. 蛋白质-多酚-碳水化合物共价复合物制备及其对功能因子稳态作用[D]. 北京: 中国农业大学, 2017: 157-158.
- [69] HOU C C, WU S F, XIA Y M, et al. A novel emulsifier prepared from *Acacia seyal* polysaccharide through Maillard reaction with casein peptides[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 236-241. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.01.038.
- [70] WOOSTER T J, AUGUSTIN M A. β -Lactoglobulin-dextran Maillard conjugates: their effect on interfacial thickness and emulsion stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303(2): 564-572. DOI:10.1016/j.jcis.2006.07.081.
- [71] DIFTIS N G, PIRZAS T A, KIOSSEOGLOU V D. Emulsifying properties of gelatin conjugated to pectin under alkaline conditions[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(5): 804-808. DOI:10.1002/jsfa.2029.
- [72] SPIZZIRRI U G, IEMMA F, PUOCI F, et al. Synthesis of antioxidant polymers by grafting of gallic acid and catechin on gelatin[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(7): 1923-1930. DOI:10.1021/bm900325t.
- [73] ALMAJANO M P, DELGADO M E, GORDON M H. Changes in the antioxidant properties of protein solutions in the presence of epigallocatechin gallate[J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 126-130. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.01.009.
- [74] LIU F, WANG D, MA C, et al. Conjugation of polyphenols prevents lactoferrin from thermal aggregation at neutral pH[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 58: 49-59. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.02.011.
- [75] LIU F G, SUN C X, YANG W, et al. Structural characterization and functional evaluation of lactoferrin-polyphenol conjugates formed by free-radical graft copolymerization[J]. RSC Advances, 2015, 5(2): 15641-15651. DOI:10.1039/c4ra10802g.
- [76] LIU F G, MA C C, MCCLEMENTS D J, et al. Development of polyphenol-protein-polysaccharide ternary complexes as emulsifiers for nutraceutical emulsions: impact on formation, stability, and bioaccessibility of β -carotene emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 578-588. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.05.031.
- [77] KLINKESORN U, SOPHANODORA P, CHINACHOTI P, et al. Increasing the oxidative stability of liquid and dried tuna oil-in-water emulsions with electrostatic layer-by-layer deposition technology[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(11): 4561-4566. DOI:10.1021/jf0479158.
- [78] OGAWA S, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of environmental conditions on the stability of oil in water emulsions containing droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(18): 5522-5527. DOI:10.1021/jf026103d.
- [79] OGAWA S, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(9): 2806-2812. DOI:10.1021/jf020590f.
- [80] 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2004.05.006.
- [81] CERQUEIRA M A, PINHEIRO A C, SILVA H D, et al. Design of bio-nanosystems for oral delivery of functional compounds[J]. Food Engineering Reviews, 2014, 6(1/2): 1-19. DOI:10.1007/s12393-013-9074-3.
- [82] DICKINSON E, MCCLEMENTS D J, DECKER T, et al. Utilization of a layer-by-layer electrostatic deposition technique to improve food emulsion properties[J]. Royal Society of Chemistry, 2005, 298: 326-336. DOI:10.1039/9781847552389-00326.
- [83] SHCHUKINA E M, SHCHUKIN D G. Layer-by-layer coated emulsion microparticles as storage and delivery tool[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2012, 17(5): 281-289. DOI:10.1016/j.cocis.2012.06.003.
- [84] YOUNG S, BASIANA E, NITIN N. Effects of interfacial composition on the stability of emulsion and encapsulated bioactives after thermal and high pressure processing[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 231: 22-29. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2018.02.022.
- [85] SHI X Y, CARUSO F. Release behavior of thin-walled microcapsules composed of polyelectrolyte multilayers[J]. Langmuir, 2001, 17(6): 2036-2042. DOI:10.1021/la001550d.
- [86] BENJAMIN O, SILCOCK P, BEAUCHAMP J, et al. Volatile release and structural stability of β -lactoglobulin primary and multilayer emulsions under simulated oral conditions[J]. Food Chemistry, 2013, 140(1/2): 124-134. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.02.043.
- [87] BENJAMIN O, SILCOCK P, LEUS M, et al. Multilayer emulsions as delivery systems for controlled release of volatile compounds using pH and salt triggers[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(1): 109-118. DOI:10.1016/j.foodhyd.2011.08.008.
- [88] PAN Y J, NITIN N. Real-time measurements to characterize dynamics of emulsion interface during simulated intestinal digestion[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 141: 233-241. DOI:10.1016/j.colsurfb.2016.01.053.
- [89] GUPTA R, ROUSSEAU D. Surface-active solid lipid nanoparticles as Pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. Food and Function, 2012, 3(3): 302-311. DOI:10.1039/c2fo10203j.
- [90] SHAO P, ZHANG H Y, NIU B, et al. Physical stabilities of taro starch nanoparticles stabilized Pickering emulsions and the potential

- application of encapsulated tea polyphenols[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 2032-2039. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.07.076.
- [91] LIU F, TANG C H. Soy protein nanoparticle aggregates as pickering stabilizers for oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(37): 8888-8898. DOI:10.1021/jf401859y.
- [92] LUO Z, MURRAY B S, YUSOFF A, et al. Particle-stabilizing effects of flavonoids at the oil-water interface[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2636-2645. DOI:10.1021/jf1041855.
- [93] KARGAR M, FAYAZMANESH K, ALAVI M, et al. Investigation into the potential ability of Pickering emulsions (food-grade particles) to enhance the oxidative stability of oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 366(1): 209-215. DOI:10.1016/j.jcis.2011.09.073.
- [94] FIROOZMAND H, ROUSSEAU D. Microbial cells as colloidal particles: Pickering oil-in-water emulsions stabilized by bacteria and yeast[J]. *Food Research International*, 2016, 81: 66-73. DOI:10.1016/j.foodres.2015.10.018.
- [95] JIANG X Y, FALCO C Y, DALBY K N, et al. Surface engineered bacteria as Pickering stabilizers for foams and emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 224-233. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.10.044.
- [96] FU D W, DENG S M, 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.10.032.
- [97] 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; 373. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.22.063.
- [98] BINKS B P, MURAKAMI R, ARMES S P, et al. Effects of pH and salt concentration on oil-in-water emulsions stabilized solely by nanocomposite microgel particles[J]. *Langmuir*, 2006, 22(5): 2050-2057. DOI:10.1021/la053017+.
- [99] NGAI T, AUWETER H, BEHRENS S H. Environmental responsiveness of microgel particles and particle-stabilized emulsions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(23): 8171-8177. DOI:10.1021/ma061366k.
- [100] HAO Y J, LIU Y F, YANG R, et al. A pH-responsive TiO_2 -based Pickering emulsion system for in situ catalyst recycling[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(6): 778-782. DOI:10.1016/j.cclet.2018.01.010.
- [101] TIKEKAR R V, PAN Y J, NITIN N. Fate of curcumin encapsulated in silica nanoparticle stabilized Pickering emulsion during storage and simulated digestion[J]. *Food Research International*, 2013, 51(1): 370-377. DOI:10.1016/j.foodres.2012.12.027.
- [102] SARKAR A, LI H C, CRAY D, et al. Composite whey protein-cellulose nanocrystals at oil-water interface: towards delaying lipid digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 436-444. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.10.020.
- [103] CHANG H W, TAN T B, TAN P Y, et al. Physical properties and stability evaluation of fish oil-in-water emulsions stabilized using thiol-modified β -lactoglobulin fibrils-chitosan complex[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 482-491. DOI:10.1016/j.foodres.2017.11.034.
- [104] SHI Y Q, LIANG R, CHEN L, et al. The antioxidant mechanism of Maillard reaction products in oil-in-water emulsion system[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 582-592. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.08.039.
- [105] KARTAL C, UNAL M K, OTLES S. Flaxseed oil-in-water emulsions stabilized by multilayer membranes: oxidative stability and the effects of pH[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37(12): 1683-1691. DOI:10.1080/01932691.2016.1141294.
- [106] XU D X, AIHEMAITI Z, CAO Y P, et al. Physicochemical stability, microrheological properties and microstructure of lutein emulsions stabilized by multilayer membranes consisting of whey protein isolate, flaxseed gum and chitosan[J]. *Food Chemistry*, 2016, 202: 156-164. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.01.052.
- [107] WEI Y, SUN C X, DAI L, et al. Novel bilayer emulsions costabilized by zein colloidal particles and propylene glycol alginate. 2. influence of environmental stresses on stability and rheological properties[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(4): 1209-1221. DOI:10.1021/acs.jafc.8b04994.