

天然生物大分子稳定高内相Pickering乳液及其在食品中的应用

魏孔菊, 董同珺, 朱国花, 双媛, 肖甚圣, 王学东, 丁贝贝*
(武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 近几年, 高内相Pickering乳液 (high internal phase Pickering emulsions, HIPPEs) 因其独特的组织特性受到越来越多的关注, 在食品领域的应用前景非常可观。天然生物大分子作为生物体内的活性成分, 具有良好的生物相容性、可降解性、无毒或低毒性等特性, 是优异的HIPPEs稳定剂。本文简述了天然生物大分子稳定HIPPEs的潜力, 以及基于生物大分子稳定的HIPPEs在抑制脂质的氧化、作为反式脂肪酸的替代品、封装和递送营养物质、食品3D打印以及包埋益生菌方面的应用研究进展, 以期为基于天然生物大分子稳定的HIPPEs在食品中的应用提供参考和借鉴。

关键词: 高内相Pickering乳液; 天然生物大分子; 乳液稳定性; 应用

High Internal Phase Pickering Emulsion Stabilized by Natural Biomacromolecules and Its Application in Foods

WEI Kongju, DONG Tongjun, ZHU Guohua, SHUANG Yuan, XIAO Shensheng, WANG Xuedong, DING Beibei*
(School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In recent years, high internal phase Pickering emulsions (HIPPEs) has attracted much attention due to its unique organizational properties and has a wide application prospect in the food field. Natural biomacromolecules, active components in organisms, possess good biocompatibility, degradability, no or low toxic effects, which are excellent stabilizers for HIPPEs. In this paper, the potential of natural biomacromolecules to stabilize HIPPEs and recent progress on the application of biopolymer-stabilized HIPPEs in the inhibition of lipid oxidation, as a substitute for *trans* fatty acids, and in the encapsulation and delivery of nutrients, the 3D printing of foods and encapsulation of probiotics are briefly reviewed in order to provide a reference for the application of HIPPEs stabilized by natural biomacromolecules in foods.

Keywords: high internal phase Pickering emulsion; natural biomacromolecules; emulsion stability; application

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221115-179

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 23-0270-12

引文格式:

魏孔菊, 董同珺, 朱国花, 等. 天然生物大分子稳定高内相Pickering乳液及其在食品中的应用[J]. 食品科学, 2023, 44(23): 270-281. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221115-179. <http://www.spkx.net.cn>

WEI Kongju, DONG Tongjun, ZHU Guohua, et al. High internal phase Pickering emulsion stabilized by natural biomacromolecules and its application in foods[J]. Food Science, 2023, 44(23): 270-281. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221115-179. <http://www.spkx.net.cn>

高内相乳液 (high internal phase emulsions, HIPPEs) 通常是指分散相体积 $\geq 74\%$ 的乳液^[1]。HIPPEs对食品工业的发展极其重要, 它不仅能赋予产品独特的感官特性, 而且在营养传递方面也发挥着极其重要的价值^[2]。

Pickering乳液是以固体颗粒为乳化剂制成的新型乳状液^[3], 由固体颗粒稳定的HIPPEs为高内相Pickering乳液 (high internal phase Pickering emulsions, HIPPEs)。通常, 普通乳液会随着时间的推移而发生分离和液滴聚

收稿日期: 2022-11-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (52103126)

第一作者简介: 魏孔菊 (1998—) (ORCID: 0000-0002-5852-7636), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全。

E-mail: 1921899685@qq.com

*通信作者简介: 丁贝贝 (1987—) (ORCID: 0000-0002-7798-3434), 女, 副教授, 博士, 研究方向为天然多糖的低维纳米化及其应用。E-mail: dingbeibei2010@163.com

集, HIPPEs在物理(部分聚集和分离)、化学(氧化和水解)方面则表现出了优越的稳定性,并且与传统HIPEs相比,稳定HIPPEs所需要添加的胶体粒子剂量更少且乳液稳定性更好^[4],极具应用前景。大多数情况下,无机颗粒(例如二氧化硅和二氧化钛)或合成表面活性剂用于稳定HIPPEs。最近,天然生物大分子及其复合物颗粒作为一种替代乳化剂克服了HIPPEs在食品应用中的限制。

HIPPEs是通过颗粒有效地吸附在油-水界面上形成机械屏障进而改变颗粒间的空间位阻来防止液滴聚集,颗粒的润湿性、粒径尺寸和表面电荷在乳液形成过程中起主导作用^[5]。这与小分子表面活性剂稳定乳液的方式存在很大差异(图1),小分子表面活性剂通过吸附在油-水界面处并定向排列,形成一层稳定的界面膜,从而降低油相和水相之间的界面张力,实现乳液的稳定。固体颗粒被油相和水相部分润湿后并不会引起界面张力的大幅降低,而是倾向于吸附到油-水界面上形成界面膜,抑制液滴的聚集,此界面膜具有很强的刚性,足以形成稳定的乳液。但是小分子表面活性剂在温度变化或离子强度改变等情况下会发生失稳现象,这限制了它们在食品生产中的实际应用,而固体颗粒能克服这些缺点,因此固体颗粒稳定的HIPPEs成为当下的研究热点。固体颗粒稳定的HIPPEs的主要优点包括良好的液滴尺寸分布、低毒性、无表面活性剂以及优异的稳定性,保质期从几个月到几年不等^[6]。

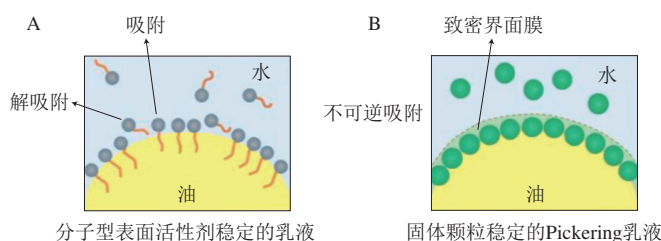


图1 分子型表面活性剂吸附在油-水界面上形成乳液(A)和固体颗粒吸附在油-水界面上形成Pickering乳液(B)的示意图^[7]

Fig. 1 Schematic representation of molecular emulsifiers adsorbed onto the oil-water interface to form emulsion (A) and particles adsorbed onto the oil-water interface to form Pickering emulsion (B)^[7]

近年来,天然生物大分子作为一种新兴的Pickering颗粒在食品中备受青睐。经过特定条件处理后的天然生物大分子不仅能很好地稳定HIPPEs,而且具有天然、环保、高营养等特性。本文综述了天然生物大分子(主要包括多糖、蛋白质及其复合物)颗粒稳定HIPPEs的潜力,以及基于这些天然生物大分子稳定的HIPPEs在食品领域中抑制脂质的氧化、作为反式脂肪酸的替代品、封装和递送营养物质、食品3D打印以及包埋益生菌的应用研究进展。

1 稳定HIPPEs的天然生物大分子

目前,基于多糖、蛋白质及其复合物的Pickering颗粒在可食用乳化剂领域引起了研究者广泛的兴趣。稳定HIPPEs的生物大分子颗粒分为3类:1)多糖颗粒,如纤维素、甲壳素、淀粉纳米晶体(starch nanocrystals, SNCs)和壳聚糖等;2)蛋白颗粒,如明胶、花生蛋白、大豆球蛋白、乳清蛋白;3)复合颗粒,如麦胶蛋白-壳聚糖复合颗粒、玉米醇溶蛋白-壳聚糖复合颗粒等。

1.1 稳定HIPPEs的多糖

多糖是由一种或多种单糖单元通过糖苷键连接在一起的生物大分子,这些大分子在结构、支化程度、摩尔质量、极性、电荷和疏水性程度等方面存在差异,这些差异决定了材料的物理化学和功能性质^[8]。多糖作为乳化剂应用的优势一方面在于其具有良好的生物相容性和生物可降解性;另一方面在于应用多糖乳化剂可以减少人工合成小分子乳化剂的使用,有效避免食品安全隐患^[9]。然而直接天然多糖(如纤维素、甲壳素和淀粉)并不是理想的乳化剂,需要通过溶剂溶解或化学修饰改性得到优良的Pickering乳液稳定剂,进而制备成可食用的HIPPEs^[10]。许多多糖具有良好的胶凝性、增稠性、稳定性和保水性,在食品乳液领域应用前景较大。

1.1.1 纤维素

纤维素是由1,4-D-吡喃葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键共价结合而成的生物大分子^[11]。天然纤维素分子以微纤维化纤维素束的形式存在,具有高度有序和无序的区域,即纤维素的结晶相和无定形相是可交替存在的,这些结晶相和无定形相可以通过化学或力学手段得到不同形状和大小的纤维素晶体^[12]。

在这些晶体中,纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystals, CNCs)显示出独特的两亲性、纳米结构、化学稳定性、环境可持续性、生物相容性和预期的低成本等特性,是一种优良的乳液稳定剂。CNCs的性能主要取决于纤维素的来源和提取工艺,并且会影响其作为Pickering稳定剂的乳化性能^[13]。通常,CNCs吸附在油水界面上形成稳定的界面膜,表面的负电荷阻止了乳液液滴的絮凝,因此,即使在水相中没有形成3D网络结构,乳液仍能保持稳定^[14]。Ma Tao等^[15]通过离心的方法制备了不同质量分数的CNCs稳定的HIPPEs,发现质量分数0.5%的CNCs通过乳化离心可以获得内相体积分数为80%的HIPPEs,所得的HIPPEs表现出优异的储存稳定性、明显的剪切稀化行为和高固体黏弹性,可成功应用于3D打印技术,这种印刷材料也为未来的食品制造、营养输送系统和生物医学组织工程开辟了新的可能性。目前,通过酸水解和辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)改性的纤维素已用于稳定HIPPEs。Chen Qihong

等^[16]利用质量分数0.1%的OSA表面改性棒状CNCs, 形成含有体积分数80%大豆油的凝胶状HIPPEs。通过OSA改性CNCs, 乳液的液滴大小和黏度发生变化, 使得乳液的稳定性有所提升, 可应用于食品乳液中。除此之外, 细菌纤维素也是一种优良的乳化剂。有研究人员通过有机酸改性细菌纤维素纳米纤维, 并以此制备出稳定的HIPPEs^[17]。由于细菌纤维素具有很强的亲水性、黏稠性和稳定性, 其可作为食品成型剂、增稠剂、分散剂、抗溶化剂改善肠衣口感和作为某些食品的骨架, 有望成为一种新型的食品基料和膳食纤维。

1.1.2 淀粉

淀粉是由糖苷键连接在一起的葡萄糖单元组成, 是一种高分子质量的亲水性生物大分子^[18]。与普通的Pickering乳液稳定剂相比, 淀粉颗粒来源丰富、可食用, 并且是纯天然的。然而, 天然淀粉的疏水性差、体积大, 并不能作为理想的Pickering乳液稳定剂。当前, OSA改性淀粉颗粒、纳米沉淀及酸水解等方法已用于改性淀粉颗粒, 将这些改性颗粒应用于食品乳液中, 呈现出良好的乳化性能、良好的界面性能以及对环境压力的抵抗能力^[19]。

在改性过程中, 应使亲水性淀粉颗粒上产生足够的疏水性, 这可以增强淀粉与油相之间的亲和力, 从而提高乳液的稳定性^[20]。利用OSA进行淀粉酯化是使用最广泛的改性手段, 改性后可为淀粉提供良好的两亲性和界面活性^[21]。Wang Chao等^[22]利用纳米沉淀法制备淀粉颗粒, 以体积分数80%的大豆油形成稳定的HIPPEs, 随着淀粉颗粒浓度的增加, 乳化液滴尺寸逐渐减小。此外, 酸水解使用的酸的类型也会影响形成的SNCs的物理特征。例如, 使用硫酸水解产生的SNCs的电荷数量高于使用盐酸水解产生的电荷数量^[23]。Yang Tao等^[24]用硫酸水解产生的质量分数1%的SNCs制备了稳定的HIPPEs。结果表明, 随着SNCs质量分数的增加, 制备的凝胶状HIPPEs具有更高的硬度和更小的液滴尺寸, 除此之外, 体系的离子强度和pH值对淀粉基HIPPEs的稳定性也有很大影响, 在没有NaCl的情况下, 当pH值为5~10时会形成稳定的凝胶状HIPPEs, 并且增加pH值, 乳液尺寸会持续降低, 凝胶强度随之增强; 将离子强度从0增加到400 mmol/L会导致SNCs的乳化性能降低, 并且会影响稳定HIPPEs的形成。总体而言, SNCs稳定的HIPPEs在多种不同环境条件下都可以较好地维持其稳定性与结构性能, 在复杂的食品体系中具有良好的应用前景。

1.1.3 甲壳素

甲壳素是一种线性多糖, 普遍存在于昆虫、甲壳类动物和真菌中, 具有良好的生物相容性和可生物降解性^[25]。然而, 甲壳素难以熔融、溶解, 其应用受到了很大限制。目前, 科研工作者利用甲壳素制备出壳聚糖、

甲壳素纳米晶体和甲壳素纳米纤维(chitin nanofibers, ChNFs), 极大地拓展了其应用范围^[26]。ChNFs具有高的长径比和阳离子氨基含量、良好的吸附能力和界面润湿性, 是一种优良的Pickering乳化剂, 利用ChNFs稳定的Pickering乳液具有较高的稳定性, 且在储存期间能保持稳定的状态^[27]。

Perrin等^[28]报道, 通过将NaCl浓度从50 mmol/L增加到100 mmol/L, 由甲壳素纳米晶体稳定的HIPPEs显示出从柔软到固体状的质地变化。随着离子强度的增加, 颗粒之间的静电排斥作用减弱, 吸引力增强, 导致质地更黏稠, 这表明HIPPEs产生的凝胶状质地取决于离子强度、pH值和浓度等因素。Zhu Ya等^[29]用ChNFs制备了内相体积分数高达88%的可食用O/W(水包油)型乳液, 其在质量分数0.5%、pH 3~5时形成的HIPPEs乳液更稳定, 并且储存90 d后仍然保持良好的形态。他们还利用HIPPEs作为模板, 生产了具有可调内部结构的生物多孔材料, 结果表明, ChNFs稳定的Pickering乳液可以满足食品和绿色材料清洁标签的要求。

1.1.4 壳聚糖

壳聚糖是由甲壳素通过脱乙酰化得到的一类多糖(脱乙酰度>50%), 具有抑菌、抗癌、降脂、增强免疫等多种生理功能, 已经广泛应用于食品添加剂、化妆品、生物医药、组织工程载体材料等众多领域和其他日用化学工业^[30]。在酸性条件下, 壳聚糖富有羟基和质子化氨基(pK_a 6.4), 具有强亲水性, 此时主要以分子形式存在, 表面活性较差^[31]。当pH值增加并且氨基发生去质子化时, 壳聚糖发生从溶胶到凝胶的转变, 这使得壳聚糖的理化性质或生理活性发生改变, 便于有目的地设计壳聚糖基新型功能性材料。

由于壳聚糖分子内含有氨基和羟基, 使其具有良好的絮凝、成膜、吸附、螯合等特性, 已被广泛应用于多种领域。一般来说, 壳聚糖稳定的HIPPEs受颗粒浓度、pH值、离子强度、温度和制备方法等多种因素的影响。Huang Chen等^[32]首次证明了疏水改性壳聚糖微凝胶作为颗粒乳化剂可以稳定HIPPEs, 与单纯的壳聚糖相比, 疏水改性壳聚糖微凝胶具有更高的疏水性, 可以有效稳定O/W型HIPPEs。结果表明, 使用质量分数仅0.05%的疏水改性壳聚糖微凝胶就可以稳定内相体积分数高达90%的HIPPEs, 并且表现出在高油体积分数下流变特性优于其他固体颗粒稳定的HIPPEs。另一方面, 壳聚糖纳米颗粒稳定的Pickering乳液可以抑制脂质的消化, 这主要是因为壳聚糖纳米颗粒在油滴界面上的强烈吸附和较大油滴的存在减少了暴露在脂肪酶作用下甘油三酯分子的数量^[33]。此外, 壳聚糖具有与脂肪结合的能力, 可用于控制肥胖症^[34]。

1.1.5 其他多糖

自然界中有许多天然多糖在乳液体系中都具有良好的

的应用特性。有学者将阿拉伯树胶 (gum arabic, GA) 添加到HIPPEs中并对封装的 β -胡萝卜素的微观结构、稳定性和生物可及性做了研究,发现GA提高了包裹在油滴内的 β -胡萝卜素的稳定性,并且没有影响脂质消化和类胡萝卜素的生物可及性^[35]。但大多数多糖都是高度亲水的大分子,必须通过改性才能形成具有适度润湿性的颗粒。目前已有多种方法对多糖颗粒进行疏水改性,以提高其乳化能力。这些多糖通常可以利用特定的化学反应变得更加疏水,这些化学反应包括将非极性基团连接到多糖表面^[36]。首先,可以通过羟基和羧基的酯化反应来修饰多糖上的官能团。例如,疏水改性的麦芽糊精是通过与脂肪酸或OSA的酯化反应生成的。这些酯化低聚糖提高了Tween 80稳定的O/W型乳液的能力,抑制了乳液的聚结^[37]。酯化麦芽糊精和酯化木寡糖也表现出稳定的表面活性特性。因此,酯化低聚糖可能具有稳定乳液的潜力,并且无需添加其他表面活性剂。疏水改性的透明质酸是通过氨基甲酸酯键将辛基链引入其D-葡萄糖醛酸单元的羟基基团上,在保留透明质酸羧基的基础上进行了高取代度的疏水改性,合成了一种新型烷基糖醛酸衍生物稳定乳液^[38]。其次,羟基的醚化可以对多糖进行疏水改性,有研究表明,两种通过醚化衍生自葡聚糖的非离子细菌多糖(DexP10和DexP15)可作为乳液稳定剂,尽管界面张力较低、乳液具有较大的液滴尺寸和较小的单分散性,但这些两亲性多糖与商业非离子聚合物稳定剂一样能有效地制备稳定的HIPPEs^[39]。

1.2 稳定HIPPEs的蛋白质

蛋白质是两亲性分子,由多肽链中的阴离子、阳离子和中性氨基酸组成。蛋白质纳米颗粒通常是由物理或化学交联的蛋白质分子组成的小球形颗粒,具有良好的界面和乳化性能,适合用于稳定HIPPEs。然而,当蛋白质被吸附在界面上时,往往会发生蛋白质之间的横向相互吸引作用,甚至发生变性和聚集。因此,蛋白质颗粒需具备结构完整性,以防止在液滴界面吸附时被破坏。蛋白质纳米颗粒主要通过形成物理屏障、油滴之间的排斥力及静电相互作用来稳定乳液^[40],但稳定HIPPEs的有效性取决于它们的大小、浓度和表面性质。迄今为止,植物蛋白比动物蛋白更常用作HIPPEs稳定剂^[41]。

1.2.1 大豆球蛋白

球状蛋白质稳定HIPPEs的效果取决于它们在界面处的结构完整性以及空间稳定性。除了一些难溶的蛋白质(如玉米醇溶蛋白)之外,许多球状蛋白质在吸附到界面处时易遭受结构的展开和重排^[42],这极大地限制了球状蛋白作为HIPPEs有效稳定剂的应用。但实际上,许多球状蛋白,例如牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA)、卵清蛋白、 β -乳球蛋白、溶菌酶以及豆科植物7S或11S球蛋白的亚基,其在天然状态下表现出结构完整

性,具有很强的分子内相互作用,因此一些天然球状蛋白仍然可以作为HIPPEs的有效稳定剂。Xu Yanteng等^[43]通过调节pH值制备了大豆 β -球蛋白颗粒,其在质量分数为0.2%时表现出良好的乳化能力,可以形成稳定的高浓度凝胶状乳液。随着颗粒质量分数从0.2%增加到1.0%,液滴尺寸从60 μm 逐渐减小到24 μm ,形成的乳液在100 $^{\circ}\text{C}$ 加热15 min的条件下存储两个月依然表现出良好的稳定性。Hao Zezhou等^[44]通过大豆球蛋白制备了稳定的可食用HIPPEs,通过糖基化修饰改善了HIPPEs的乳化性能,研究表明,糖基化的大豆球蛋白表现出高度的结构稳定性。这些发现不仅对于开发基于大豆球蛋白稳定的乳液或HIPPEs具有重要意义,而且对于碳水化合物糖基化修饰蛋白质提高乳化特性也提供了启发。

1.2.2 乳清蛋白

乳清蛋白富含必需氨基酸,例如缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和半胱氨酸,它们是维持人体内平衡和新陈代谢的重要物质^[45]。乳清蛋白是一种主要由 β -乳球蛋白和 α -乳清蛋白组成的球状蛋白,因其具有两亲性而被广泛用作乳化剂^[46]。Zamani等^[47]使用乳清蛋白微凝胶作为稳定剂制备HIPPEs,和使用相同量的非凝胶化乳清蛋白分离物和Tween 20制备的HIPPEs相比,其具有更高的稳定性、较长的保质期以及显著改善的黏弹性。Su Jiuling等^[48]通过热处理制备了乳清蛋白微凝胶用于稳定HIPPEs,结果表明封装在HIPPEs中的植物乳杆菌在经过巴氏杀菌处理后仍然保持有较高的菌种活力,并且随着油相体积分数的增加和乳清蛋白微凝胶浓度的增加,保护效果显著提高。这项研究也表明HIPPEs在食品热处理过程中具有提高益生菌活性的潜力。

1.2.3 花生蛋白

花生蛋白包含水溶性蛋白(10%)和盐溶性蛋白(90%)两大类^[49],它们的理化性质、氨基酸组成及顺序决定了花生蛋白的功能性质。花生蛋白作为天然两亲性大分子,具有良好的乳化性、起泡性,研究表明花生球蛋白和伴花生球蛋白的乳化活性指数具有pH值依赖性,该指数与蛋白质的溶解性成正相关^[50]。Jiao Bo等^[51]利用球形花生蛋白颗粒制备了微凝胶,后进行凝胶粉碎,结果表明直径范围为40~150 nm、质量分数为1.5%的微凝胶颗粒可以有效稳定HIPPEs。花生蛋白微凝胶颗粒的不同聚集状态取决于乳液的pH值,只需更改内相体积分数,即可将乳液用于不同领域。当内相是食用油时,可作为部分氢化植物油的替代品;当内相是正己烷时,可用作模板生产多孔材料。目前使用花生蛋白作为稳定剂大都是从蛋白质的亲水-亲油特征出发,加以不同的改性手段调节蛋白质的表面活性以实现乳液的稳定^[52]。

1.2.4 小麦面筋蛋白

小麦面筋蛋白是通过二硫键和其他分子间相互作用

来维持自身的网络结构,按照溶解性的不同将其分为清蛋白、球蛋白、谷蛋白和醇溶蛋白^[53]。Hu Yaqiong等^[54]通过反溶剂沉淀法制备了麦醇溶蛋白胶体颗粒(gliadin colloidal particles, GCP),并将其作为HIPPEs的有效稳定剂,在pH值为5时,GCP形成网络结构,乳液表现出较好的稳定性,并且在储存5个月后仍能保持较高的稳定性。这项研究将液体油转化为具有零反式脂肪酸和较少饱和脂肪酸的黏弹性乳液凝胶,有望替代反式脂肪酸或饱和脂肪酸。Liu Xiao等^[55]以小麦面筋蛋白为原料,采用乳化-蒸发法制备并稳定了18种蛋黄酱替代品——O/W型HIPPEs。这些乳液表现出与蛋黄酱类似的质地特性,例如光滑度和黏稠度,且HIPPEs的热稳定性远优于蛋黄酱。因此,小麦面筋蛋白稳定的O/W型HIPPEs的设计和构建为制备蛋黄酱替代品提供了一种思路。

1.2.5 其他蛋白

就动物蛋白而言,明胶是胶原蛋白在不同条件下(如酸、碱、酶或高温的作用)的变性产物。明胶价格便宜,容易获得,且具有良好的凝胶性能,理论上适用于制备Pickering颗粒。然而,由于其强亲水性和热溶解性,能够稳定Pickering乳液的明胶纳米颗粒很难获得^[56]。最近,通过两步去溶剂法制备的明胶纳米颗粒可用于形成具有光滑孔隙和纹理结构的HIPPEs。这类HIPPEs形成的多孔支架表现出良好的细胞黏附特性,在生物医学工程中具有潜在的应用价值^[57]。玉米醇溶蛋白是玉米主要的贮藏蛋白,是一种环保材料,被认为是安全的、可应用于食品的蛋白。玉米醇溶蛋白有大量的非极性氨基酸(约占总氨基酸的50%,包括亮氨酸、丙氨酸和脯氨酸),且由于其自组装能力较强,可以形成相对疏水的纳米颗粒^[58]。此外,有研究人员通过碱提取法获得了竹菌蛋白,随后通过酶促交联方法将其转化为蛋白质凝胶,质量分数1%的竹蛋白凝胶颗粒即可稳定HIPPEs。在pH值分别为3、9和11的条件下,竹菌蛋白凝胶颗粒可以产生稳定的凝胶状O/W型HIPPEs,具有优异的储存稳定性,为真菌资源的综合利用提供了新的思路^[59]。白蛋白是从动物中获得的天然球状蛋白,具有紧凑的结构,其中极性基团位于外部,非极性基团位于内部^[60]。在Xu Yanteng等^[61]的研究中,通过美拉德反应将BSA用半乳糖糖化,以低质量分数(0.1%)蛋白包封体积分数80%的十二烷来稳定HIPPEs,糖化的蛋白质颗粒有助于形成凝胶状乳液,该乳液在储存90 d或在100℃加热15 min期间仍具有优异的抗聚结稳定性。这些发现对于轻松制备生物相容性的HIPPEs具有重要意义,在食品、化妆品和制药领域也具有广阔的应用前景。

1.3 稳定HIPPEs的复合物

由于亲水性或疏水性不足,天然蛋白质本身无法赋予HIPPEs足够的稳定性。为了克服这一限制,由蛋白质

和/或多糖形成的复合胶体颗粒被证明能够更有效地稳定HIPPEs^[62]。蛋白质组分在均质化期间为产生细小液滴发挥作用,而多糖组分有助于更好地建立乳液的耐受环境(温度、pH值和离子强度)。复合物的功能性质可以通过改变组分的类型和比例及其制备方法来调控。通过静电吸引形成的蛋白质-多糖复合物是目前为止最常用的乳化稳定剂之一。目前,复合物胶体颗粒包括蛋白质-蛋白质复合物、蛋白质-多糖复合物和多糖-多糖复合物等。

1.3.1 蛋白质-多糖复合物

蛋白质和多糖是两种最丰富的天然材料,可用于创造新的纳米颗粒,因为它们能够相互作用形成超分子结构。一些蛋白质颗粒可以自行稳定Pickering乳液(如玉米醇溶蛋白纳米颗粒),但添加多糖可以改善其性能。蛋白质-多糖复合物颗粒比单个组分更能稳定HIPPEs。蛋白质和多糖共价交联形成的复合物具有较强的乳化性,能吸附在油-水界面上形成空间屏障以防止乳液絮凝,改善乳液液滴的空间稳定性^[63],这种复合物颗粒稳定的乳液目前已被应用于包封和递送体系、脂肪替代物以及纤维或膜材料研究中^[64]。

最近,Yang Tao等^[65]通过超声处理从豆渣的不溶性大豆多糖中制备了直径为160 nm的多糖-蛋白质复合纳米颗粒,其在pH 2.0~12.0、离子强度0~500 mmol/L范围内能很好地稳定乳液,并且形成的乳液在温度范围50~90℃表现出优异的热稳定性。这项研究结果不仅对开发可适用于保健食品配方的新型HIPPEs具有重要意义,而且对指导大豆加工副产品的高附加利用值具有重要意义。此外,有研究人员通过静电相互作用制备了由玉米蛋白-玉米纤维胶复合颗粒稳定的Pickering乳液,复合颗粒在油水界面均匀吸附,它的吸附有利于在界面处形成密集堆积层,有助于形成乳液液滴的凝胶网络结构,这项研究为制备食品级Pickering乳液提供了新的思路,该乳液可用作食品配方中生物活性化合物的递送系统^[66]。向基于蛋白质颗粒稳定的HIPPEs中添加多糖也可调节胃肠道。例如,将菊粉颗粒添加到由乳铁蛋白颗粒稳定的HIPPEs中会延迟其体外胃消化,这主要是由于在油滴周围形成了一层厚厚的颗粒涂层^[67]。在CNCs中添加质量分数0.01%~0.10%的BSA会形成静电CNC-BSA复合物,它比单独的CNCs更具表面活性和黏性^[68]。因此,蛋白质-多糖复合物更易于吸附在油滴上并在水相中形成3D网络,从而提高乳液稳定性并增加乳液黏度^[69]。同时,蛋白质和多糖颗粒的多样性为研究人员制备出性能更好的HIPPEs提供了巨大的研究空间。

1.3.2 蛋白质-蛋白质复合物

蛋白质-蛋白质复合物通常基于静电吸引力制备用于稳定HIPPEs的复合物颗粒,这些复合物颗粒的特性可以通过改变它们的组成和溶液条件来控制。但是,开发蛋

白质-蛋白质复合物作为HIPPEs稳定剂的研究比较有限。酶交联是制备蛋白质-蛋白质复合物颗粒的有效途径之一。Glusac等^[70]将溶解在水相中的马铃薯蛋白和溶解在油相中的玉米醇溶蛋白通过酶促交联制备了包含体积分数40%油相的乳液。研究表明,与未交联的蛋白质相比,交联复合物颗粒稳定的乳液在界面上显示出更高的蛋白质吸附百分比,交联的蛋白质复合物颗粒制备的乳液在一个月內都很稳定。Wei Zihao等^[71]通过静电相互作用制备卵转铁蛋白-溶菌酶复合物颗粒以稳定HIPPEs,在油相体积分数为75%的情况下,当颗粒质量分数从0.5%增加到2.0%时,其液滴尺寸从81.4 μm减小到42.4 μm;由于凝胶状结构,乳液在长期储存期间表现出优异的稳定性,与普通油相比,复合物颗粒的脂肪分解能力提高了39.4%,胶囊化姜黄素的生物可利用性提高了22.2%,这表明其有望成为疏水性保健品的有效载体。目前,素食和纯素饮食日益普及,植物蛋白作为乳化剂的使用也在增加。植物蛋白在组成、结构和功能方面具有多样性。使用不同的植物蛋白开发蛋白质-蛋白质复合颗粒还可以平衡氨基酸比例并提高营养价值^[72]。因此,从植物蛋白中开发蛋白-蛋白复合颗粒并将其应用在HIPPEs领域具有广阔的研究空间。

1.3.3 多糖-多糖复合物

多糖-多糖复合物主要由带相反电荷的多糖之间的静电相互作用形成^[7]。基于多糖复合颗粒的适度润湿性,它们可以吸附在油水界面上形成界面膜,这些薄膜通过空间排斥作用防止油滴发生聚集,从而制备稳定的乳液。在复合物颗粒具有很强净电荷的情况下,液滴之间也会产生强的静电排斥力,这也可以改善乳液的稳定性。因此,多糖-多糖复合物颗粒具有稳定HIPPEs的巨大潜力,其制备方法和应用在近几十年中备受关注。

壳聚糖-海藻酸盐微胶囊、壳聚糖-阿拉伯胶纳米颗粒、阳离子瓜尔胶-CNCs和阳离子瓜尔胶-甲壳素纳米晶体薄膜等都是多糖复合物颗粒研究对象^[73]。多糖-多糖复合物已广泛用于乳液的形成和稳定^[74]、生物活性化合物的包封^[75]以及药物缓释^[76]。目前,已有许多关于利用阳离子壳聚糖与阴离子多糖复合形成HIPPEs的研究。例如,壳聚糖与GA、OSA-淀粉、CNCs和海藻酸盐复合制备具有中等润湿性的复合物颗粒,可用于形成稳定的HIPPEs^[77]。由壳聚糖和OSA-淀粉复合物制备和稳定的HIPPEs已被证明可以保护脂肪酸免于降解^[78]。Pang Bo等^[79]在超声处理的辅助下,通过双醛支链淀粉和壳聚糖之间的反应制备了一种生物基纳米颗粒,即双醛支链淀粉-壳聚糖复合物纳米颗粒,可用于稳定O/W型HIPPEs,此外,其在极端环境下也表现出很高的稳定性。通过氢

键组装的OSA-淀粉和单宁酸复合物颗粒已经用于制备稳定的HIPPEs^[80],可用于封装β-胡萝卜素并保护其免受氧化,并且乳液的属性可以通过改变温度、调节氢键强度来控制。

2 基于生物大分子的HIPPEs在食品中的应用

目前, HIPPEs在生物组织支架、传感器及多孔材料的构建等方面有广泛应用。天然生物大分子稳定的HIPPEs因其无毒无害和生物可降解性的优点拓展了其在食品中的应用,相对于传统乳液,天然生物大分子稳定的HIPPEs安全性有所提高,应用于食品领域将更安全、更健康^[81]。

2.1 抑制脂质的氧化

脂质氧化过程中,不饱和脂质与氧相互作用产生氢过氧化物,这会导致食物中存在潜在的致癌物和易诱发人体产生炎症的物质^[82]。控制乳液中的脂质氧化速率是一项重大挑战,研究人员也提出了许多不同的策略,包括控制环境条件(如氧气、光线和温度)、改变固体颗粒浓度、添加抗氧化剂、添加螯合剂以及设计液滴界面性质等^[83]。食品级颗粒稳定剂可以抑制脂质氧化,其有效性主要取决于颗粒的性质和环境因素。蛋白质胶体颗粒可以通过清除自由基、螯合促氧化过渡金属来抑制脂质氧化,也可以通过静电或空间相互作用在油脂液滴周围形成致密层来阻碍界面上金属离子的进入,或者由于其厚度和密度而形成空间屏障从而抑制乳液中的脂质氧化^[84]。可以抑制脂质氧化的蛋白质包括酪蛋白、乳清蛋白、明胶、大豆蛋白、BSA、玉米醇溶蛋白和马铃薯蛋白等^[85]。其他研究还表明, HIPPEs中颗粒稳定剂对油滴表面的强吸附可以防止胆汁盐的置换和脂肪酶的吸附,从而减少脂肪分解^[86]。Huang Xiaonan等^[87]制备了壳聚糖-酪蛋白磷酸肽纳米复合物稳定的HIPPEs,由于复合物在油滴周围形成了致密的界面层,因此抑制了乳液储存和消化过程中脂质的氧化(图2)。乳液中一次氧化的过氧化氢含量和二次氧化的丙二醛含量分别为13 mmol/kg油和1 mmol/kg油,在60 °C储存10 h期间,二次氧化的过氧化氢含量远低于普通油(20 mmol/kg油)。Xiao Yongmei等^[88]发现甲壳素稳定的Pickering乳液中脂肪消化的速率和程度显著低于酪蛋白钠稳定的乳液,还原游离脂肪酸的释放结果表明,消化60 min后,甲壳素稳定的Pickering乳液中仅释放6%的游离脂肪酸,而蛋白质稳定的Pickering乳液中释放了26%的游离脂肪酸。

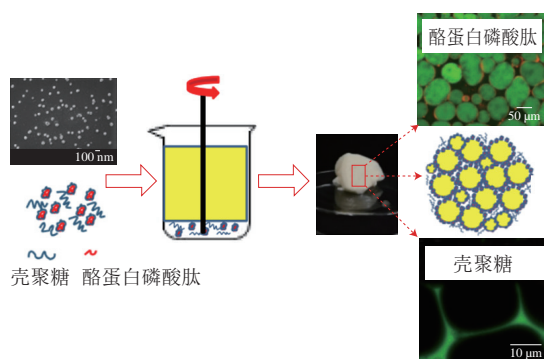


图2 壳聚糖-酪蛋白磷酸肽纳米复合物稳定的HIPPEs物理性质及乳液消化微观结构示意图^[87]

Fig. 2 Schematic representation of microstructures of chitosan-caseinophosphopeptides nanocomplexes stabilized HIPPEs and physical performance and digestion fate of emulsions^[87]

2.2 作为反式脂肪酸的替代品

许多常见的食物都是以乳液形式存在的，例如甜点、调味料和涂抹酱。由于脂肪晶体网络的形成，这些食品大多都是半固体质地，这就要求食品制造商使用在室温下能够部分结晶的脂肪源，如氢化油。然而过度摄入反式脂肪酸会造成心血管疾病，研究人员发现基于天然生物大分子的HIPPEs能够作为反式脂肪酸的替代品，因为它们能够改善食品的质地、感官质量和消化率。Li Ruren等^[89]制备了几种不含反式脂肪的HIPPEs，结果发现由蛋白颗粒稳定的橄榄油、玉米油、大豆油和葵花油所形成的乳液在加热和冻融过程中表现出良好的稳定性，可作为部分氢化油的替代品。同样，小麦面筋蛋白颗粒稳定的油相为葵花油的HIPPEs可作为蛋黄酱替代品。与蛋黄酱相比，该乳液在90 °C条件下30 min表现出优异的热稳定性，而蛋黄酱会因漏油而完全塌陷。这些结果表明，不含反式脂肪的HIPPEs可作为部分氢化油的安全替代品，具有降低冠心病风险的潜力（图3）^[55]。此外，由纤维素微纤维和葵花油制备的HIPPEs的总热量和脂肪含量低于黄油，这类HIPPEs可以减少热量的摄入^[90]。但是，还需要进一步研究这些乳液对食品感官特性的影响，例如它们的风味、口感和质地。虽然HIPPEs可以提高食品的营养价值，但也必须考虑它们对食品功能属性和感官属性的影响，从而进一步完善其在食品中的应用。

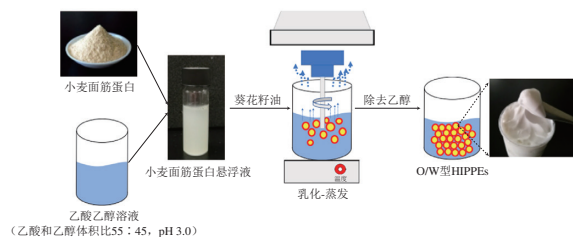


图3 小麦面筋蛋白稳定O/W型HIPPEs制备示意图^[55]

Fig. 3 Schematic representation of the preparation of wheat gluten protein-stabilized oil-in-water HIPPEs^[55]

2.3 封装和递送营养物质

生物活性营养物质能在一定程度上保护人们免受因生活方式不健康而引发的相关疾病，但是，由于环境压力，功能性营养物质如类胡萝卜素、脂肪酸、植物甾醇、多酚和维生素等，在胃肠道靶向部位的生物活性和生物利用度在很大程度上受到了损失，极易在光、酶、极端pH值、高温和氧气的条件下降解，而HIPPEs能够阻止或减少此类活性物质的降解。由于HIPPEs具有较高的负载能力和良好的稳定性，生物活性分子封装于HIPPEs后在胃肠道环境中的降解显著降低，表明其可用于营养物质的封装和控释^[91]，但HIPPEs的封装效率不仅取决于颗粒的界面特性，还取决于颗粒的化学成分。

Tan Huan等^[92]研究了明胶颗粒稳定的HIPPEs封装 β -胡萝卜素的体外消化情况，结果发现，与普通油相比，乳液在储存27 d后显示出非常高的 β -胡萝卜素保留率（90%），这是由于明胶颗粒的存在阻碍了自由基和促氧化剂的扩散。基于藜麦淀粉颗粒的Pickering乳液也具有较高的封装效率和良好的封装稳定性，Marefati等^[93]研究了未经热处理和热处理的淀粉基Pickering乳液在24 h储存期间的稳定性，发现经过热处理的Pickering乳液比未经热处理的Pickering乳液显示出更好的封装稳定性，并且通过比较含胆盐和不含胆盐的体外模拟肠道消化的物理稳定性，发现含胆盐的样品表现出更大程度的变化，并且这些变化在热处理样品中更为明显。由复合多糖颗粒稳定的Pickering乳液也显示出对生物活性物质具有良好的封装和释放性能。壳聚糖-GA纳米粒子稳定的HIPPEs对姜黄素的封装率高达94%，并且能够在模拟的小肠条件下控制姜黄素的释放，这一亮点凸显了HIPPEs对封装生物活性成分的重要意义^[94]。HIPPEs在肿瘤环境中还表现出良好的pH响应性释放，体外实验结果表明，两种药物共载HIPPEs对白血病细胞的杀伤效率是单个药物杀伤效率的2倍（图4）^[95]。迄今为止，HIPPEs封装和递送生物活性物质的研究成果显著，但HIPPEs的复杂性和高成本限制了其在商业化领域中的应用。

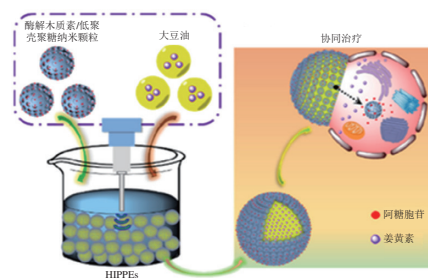


图4 亲水性和疏水性不相容的抗癌药物共同封装在纳米颗粒稳定的HIPPEs中以实现协同癌症治疗示意图^[95]

Fig. 4 Schematic diagram of anticancer drugs with incompatible hydrophilic and hydrophobic properties encapsulated in nanoparticles-stabilized HIPPEs to achieve synergistic cancer treatment^[95]

2.4 3D打印食品

食品3D打印技术是一种新的食品加工技术，可以针对不同的人做个性化配方和外观^[96]。此外，3D打印食物可以设计易于食用的食物质地，为老年人提供特定的营养素，为儿童、孕妇和具有适当营养需求的运动员定制食物^[97]。近年来，HIPPEs因其高黏度特性和良好的稳定性广泛用于多孔材料的3D打印。食品级HIPPEs可以通过喷嘴挤出特殊形状的食品，如字母、苹果、海龟等，在3D打印食品领域应用潜力巨大^[98]。因此，HIPPEs应用于食品3D打印有助于拓展乳液体系在新兴食品中的应用范围。Feng Tingting等^[99]用肉桂醛和茶籽油作为HIPPEs的混合油相，发现随着肉桂醛含量的增加，乳液的结构强度和黏弹性降低，而3D打印产品的分辨率和结构稳定性也降低，产品表现出不良的表面粗糙度和结构塌陷状态。较高的储能模量可以提供更好的打印精度和产品分辨率，改善产品的外观，有助于结构的稳定性并保持产品的形状；而较低的储能模量会导致印刷产品塌陷，并且会由于支撑结构的机械强度不足而使结构不完整。因此，只有在打印前表征乳液的流变性能并选择合适的储能模量才能使乳液从喷嘴中平滑挤出，从而使得乳液有足够的强度以制成所需要的产品形状。此外，离子强度、pH值等因素也会对HIPPEs的流变性能产生影响，从而进一步影响3D打印效果^[100]。有研究人员成功制备了由鲈鱼蛋白微凝胶颗粒稳定的HIPPEs，其内相体积分数是高达88%的O/W型乳液，鲈鱼蛋白（sea bass protein, SBP）微凝胶颗粒稳定了负载虾青素的HIPPEs，研究结果发现高浓度的蛋白质可以使乳液具有更强的黏弹性和优异的触变性，而3D打印实验也证实了HIPPEs的可挤出性、打印性能和自支撑性能（图5）^[101]。如果将HIPPEs应用于食品3D打印，仅研究HIPPEs能否通过喷嘴成功挤出以及外观和营养的因素是不够的，打印产品的保质期也需要考虑。目前的研究表明，颗粒浓度的增加可以提高乳液的稳定性，有利于HIPPEs在食品中的应用^[102]。尽管当前还缺乏基于HIPPEs的3D打印研究，但3D打印已广泛应用于食品领域，并已成为食品行业的研究热点。广泛使用价格低廉的植物蛋白稳定食品级HIPPEs并将其应用到3D打印领域是未来研究的重要方向，凭借其可操作性和便利性的优势，食品的3D打印极有可能成为现代人生活中不可或缺的一部分。

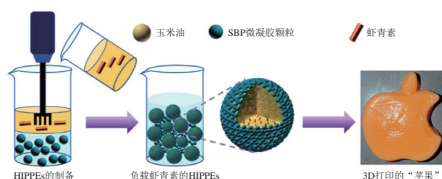


图5 SBP微凝胶颗粒制备稳定的HIPPEs负载虾青素在3D打印中的应用示意图^[101]

Fig. 5 Schematic illustration of the fabrication of sea bass protein microgel particles stabilized astaxanthin-loaded HIPPEs in 3D printing^[101]

2.5 包埋益生菌

长期食用优质益生菌可调节肠道菌群的组成，显著改善婴幼儿和成人的胃肠道健康，从而降低胃肠道等疾病的发病率^[103]。在储存期间或经过胃肠道的过程中，益生菌的活力通常会丧失，特别是加工温度的升高、极端pH值和胆汁酸都可能破坏益生菌^[104]。许多研究表明微囊化是一种在不利环境中保护益生菌的新方法，但在食品生产中采用益生菌粉末进行微囊化的方法仍有欠缺。目前，包埋在致力于提高益生菌在不利环境中的存活率方面表现出很高的潜力，不仅可以为益生菌创造良好的生存条件，还可阻止胃肠道液体中的成分与它们相互作用^[105]。而HIPPEs可用于封装食品中的益生菌，从而保护益生菌在储存期间和胃肠道内的生物活性^[50]。将益生菌分散在油相中，构建低水分O/W型HIPPEs可以达到很好的水分隔离效果，防止益生菌因水活化而失去活性。同时，HIPPEs可调节孔隙结构，抵抗机械搅动，进一步增强益生菌在加工过程中的活性^[106]。此外，有研究表明，用乳清蛋白分离物-表儿茶素没食子酸酯（whey protein isolate-epigallocatechin-3-gallate, WPI-EGCG）共价结合稳定的HIPPEs可能有利于提高植物乳杆菌的储存和在胃肠道的活力，在储存和体外模拟胃肠道消化14 d后，用HIPPEs封装植物乳杆菌粉末成功地提高了肠道活细胞总数（图6）^[107]。总之，HIPPEs有可能在食品加工和储存过程中保留益生菌的活性。

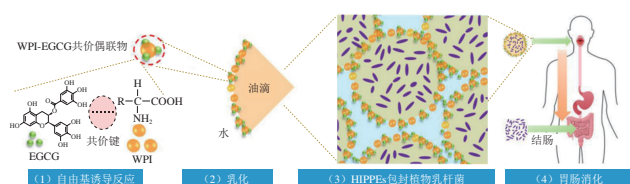


图6 WPI-EGCG共价偶联物稳定HIPPEs封装植物乳杆菌的工艺流程图^[107]
Fig. 6 Process flow chart for *Lactobacillus plantarum* encapsulation of HIPPEs stabilized with whey protein isolate-epigallocatechin-3-gallate covalent conjugate^[107]

3 结语

天然生物大分子及其复合物组装而成的固体颗粒具有生物相容性、低毒性风险和可再生等特点，是一种优异的HIPPEs稳定剂。随着HIPPEs的发展，天然生物大分子稳定的HIPPEs表现出独特的优点，如高安全性、稳定性、环保可降解等，在食品、医药、环境和化妆品等领域应用潜力巨大。因此，从天然物质中分离和鉴定新的固体颗粒作为HIPPEs的有效稳定剂将成为未来的一个重要研究方向。

尽管目前开发的基于天然生物大分子的HIPPEs在食品领域中应用具有许多优势，但也存在一些缺陷，比如稳定剂的制备方式大多局限在对天然生物大分子进行

亲疏水改性调控性能,而大多数时候天然生物大分子的改性修饰是通过化学方法实现的,这不符合环境友好的特点,因此HIPPEs稳定剂的制备方法还需进一步研究。在营养物质的包封和递送方面,要想实现活性物质从乳液中可控保留和释放还需要更多的探索和发现。而用于稳定HIPPEs的天然生物大分子,如蛋白质、多糖及其复合物颗粒,也可能在某些特殊人群中引起一些过敏反应,所以在商业化应用之前还需要评价其有效性和安全性。此外,科研工作者更多的是把目光集中在HIPPEs的应用方面,至于天然生物大分子在HIPPEs界面的组装行为及稳定机制研究尚有欠缺。因此,探索新的改性方法使HIPPEs稳定剂的制备过程绿色安全、简单易行,揭示天然生物大分子在HIPPEs界面的组装行为及稳定机制,同时开发出更多可直接用于稳定HIPPEs的生物大分子以及探究使之适应的各种食品加工条件至关重要,这些问题都需要后续对HIPPEs进行更加深入的研究,以期真正实现它们的商业化应用。

参考文献:

- [1] 陈阳,梁勋,张亚丽,等.蛋白质稳定HIPPEs及在食品中的应用研究进展[J].食品科技,2020,45(7):27-32. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2020.07.006.
- [2] 焦博,石爱民,刘红芝,等.基于食品级固体颗粒稳定的Pickering乳液研究进展[J].食品科学,2018,39(5):296-303. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805044.
- [3] 姜英,汪振炯,李盛杰,等.双重刺激响应型Pickering乳液研究进展[J].化学世界,2022,63(1):57-64. DOI:10.19500/j.cnki.0367-6358.20200810.
- [4] YUAN T Z, ZENG J S, WANG B, et al. Pickering emulsion stabilized by cellulosic fibers: morphological properties-interfacial stabilization-rheological behavior relationships[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 269(7): 118339. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.118339.
- [5] 吴昱春,陈小草,张琦,等. Pickering乳液稳定机理及其在食品中的应用研究进展[J].食品科学,2021,42(7):275-282. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200325-373.
- [6] LINKE C, DRUSCH S. Pickering emulsions in foods: opportunities and limitations[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 58(12): 1971-1985. DOI:10.1080/10408398.2017.1290578.
- [7] CUI Fengzhan, ZHAO Sheliang, GUAN Xin, et al. Polysaccharide-based Pickering emulsions: formation, stabilization and applications[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119: 106812. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106812.
- [8] 李安琪,杨曦,张蕾,等.多糖的乳化特性及其在乳液食品质构属性调控方面的研究进展[J].食品科学,2020,41(23):322-328. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191011-085.
- [9] 高雅馨,于有强,朱巧莎,等.天然生物大分子及其复合物在食品微凝胶传递体系中的应用研究进展[J].食品科学,2019,40(15):323-329. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180911-107.
- [10] PANG B, LIU H, REHFELDT F, et al. High internal phase Pickering emulsions stabilized by dialdehyde amylopectin/chitosan complex nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 258(4): 117655. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117655.
- [11] REHMAN A, TONG Q, JAFARI S M, et al. Carotenoid-loaded nanocarriers: a comprehensive review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 275: 102048. DOI:10.1016/j.cis.2019.102048.
- [12] CAPRON I, CATHALA B. Surfactant-free high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(2): 291-296. DOI:10.1021/bm301871k.
- [13] MIAO Chuanwei, MIRVAKILI M N, HAMAD W Y, et al. A rheological investigation of oil-in-water Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 608(3): 2820-2829. DOI:10.1016/j.jcis.2021.11.010.
- [14] DONG Hui, DING Qijun, JIANG Yifei, et al. Pickering emulsions stabilized by spherical cellulose nanocrystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 265: 118101. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.118101.
- [15] MA Tao, CUI Ranran, LU Shuyu, et al. High internal phase Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals for 3D printing[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 125: 107418. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107418.
- [16] CHEN Qiuhong, ZHENG Jie, XU Yanteng, et al. Surface modification improves fabrication of Pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 125-130. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.09.005.
- [17] LEE K Y, BLAKER J J, MURAKAMI R, et al. Phase behavior of medium and high internal phase water-in-oil emulsions stabilized solely by hydrophobized bacterial cellulose nanofibrils[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2014, 30(2): 452-460. DOI:10.1021/la4032514.
- [18] LI S, LI C, YANG Y, et al. Starch granules as Pickering emulsifiers: role of octenylsuccinylation and particle size[J]. Food Chemistry, 2019, 283(15): 437-444. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.020.
- [19] YUSOFF A, MURRAY B S. Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(1): 42-55. DOI:10.1016/j.foodhyd.2010.05.004.
- [20] RAYNER M, TIMGREN A, SJÖÖ M, et al. Quinoa starch granules: a candidate for stabilising food-grade Pickering emulsions[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2012, 92(9): 1841-1847. DOI:10.1002/jsfa.5610.
- [21] ALTUNA L, HERRERA M L, FORESTI M L. Synthesis and characterization of octenyl succinic anhydride modified starches for food applications. A review of recent literature[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 97-110. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.01.032.
- [22] WANG Chao, PEI Xiaopeng, TAN Junling, et al. Thermoresponsive starch-based particle-stabilized Pickering high internal phase emulsions as nutraceutical containers for controlled release[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146(5): 171-178. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.12.269.
- [23] HAAJ S B, THIELEMANS W, MAGNIN A, et al. Starch nanocrystal stabilized Pickering emulsion polymerization for nanocomposites with improved performance[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2014, 6(11): 8263-8273. DOI:10.1021/am501077e.
- [24] YANG Tao, ZHENG Jie, ZHENG Bisheng, et al. High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82(9): 230-238. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.04.006.
- [25] HAMED I, ÖZOGUL F, REGENSTEIN J M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 48: 40-50. DOI:10.1016/j.tifs.2015.11.007.
- [26] SUN Gege, ZHAO Qingfeng, LIU Shilin, et al. Complex of raw chitin nanofibers and zein colloid particles as stabilizer for producing stable Pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105178. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105178.
- [27] BARKHORDARI M R, FATHI M. Production and characterization of chitin nanocrystals from prawn shell and their application for

- stabilization of Pickering emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 338-345. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.04.030.
- [28] PERRIN E, BIZOT H, CATHALA B, et al. Chitin nanocrystals for Pickering high internal phase emulsions[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(10): 3766-3771. DOI:10.1021/bm5010417.
- [29] ZHU Ya, HUAN Siqi, BAI Long, et al. High internal phase oil-in-water Pickering emulsions stabilized by chitin nanofibrils: 3D structuring and solid foams[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 11240-11251. DOI:10.1021/acsami.9b23430.
- [30] SHARKAWY A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E, et al. Chitosan-based Pickering emulsions and their applications: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116885. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116885.
- [31] DUTTAGUPTA D S, JADHAV V M, KADAM V J. Chitosan: a propitious biopolymer for drug delivery[J]. *Current Drug Delivery*, 2015, 12(4): 369-381. DOI:10.2174/1567201812666150310151657.
- [32] HUANG Chen, SUN Fusheng, MA Xuxi, et al. Hydrophobically modified chitosan microgels stabilize high internal phase emulsions with high compliance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288: 119277. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119277.
- [33] COSTA A L R, GOMES A, FURTADO G D, et al. Modulating *in vitro* digestibility of Pickering emulsions stabilized by food-grade polysaccharides particles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 227: 115344. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115344.
- [34] BAKSHIA P S, SELVAKUMARA D, KADIRVELUB K, et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial: a review on recent modifications and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 150: 1072-1083. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113.
- [35] MA Li, ZOU Liqiang, MCCLEMENTS D J, et al. One-step preparation of high internal phase emulsions using natural edible Pickering stabilizers: gliadin nanoparticles/gum Arabic[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105381. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105381.
- [36] GU Ruihan, LI Chengcheng, SHI Xiaotong, et al. Naturally occurring protein/polysaccharide hybrid nanoparticles for stabilizing oil-in-water Pickering emulsions and the formation mechanism[J]. *Food Chemistry*, 2022, 395: 133641. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133641.
- [37] UDOMRATI S, KHALID N, GOHTANI S, et al. Effect of esterified oligosaccharides on the formation and stability of oil-in-water emulsions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 143: 44-50. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.02.006
- [38] CHYTIL M, STRAND S, CHRISTENSEN B E, et al. Calorimetric and light scattering study of interactions and macromolecular properties of native and hydrophobically modified hyaluronan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(4): 855-863. DOI:10.1016/j.carbpol.2010.03.059.
- [39] MIGUEL A A, EDELUC L G, SADTLER V, et al. Hydrophobically modified dextrans as stabilizers for O/W highly concentrated emulsions. Comparison with commercial non-ionic polymeric stabilizers[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2018: 550: 155-166. DOI:10.1016/j.colsurfa.2018.04.022.
- [40] RIBEIRO E F, MORELL P, NICOLETTI V R, et al. Protein- and polysaccharide-based particles used for Pickering emulsion stabilisation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 119(2): 106839. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106839
- [41] YAN Xiaojia, MA Cuicui, CUI Fengzhan, et al. Protein-stabilized Pickering emulsions: formation, stability, properties, and applications in foods[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 103: 293-303. DOI:10.1016/j.tifs.2020.07.005.
- [42] LIU Wei, GAO Hongxia, MCCLEMENTS D J, et al. Stability, rheology, and β -carotene bioaccessibility of high internal phase emulsion gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 210-217. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.10.012.
- [43] XU Yanteng, LIU Tongxun, TANG Chuanhe, et al. Novel Pickering high internal phase emulsion gels stabilized solely by soy β -conglycinin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 21-30. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.09.031.
- [44] HAO Zezhou, PENG Xiuqing, TANG Chuanhe, et al. 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.105672.
- [45] CASTRO R, DOMINGUES M, OHARA A, et al. Whey protein as a key component in food systems: physicochemical properties, production technologies and applications[J]. *Food Structure*, 2017, 14: 17-29. DOI:10.1016/j.foostr.2017.05.004.
- [46] LIU Gang, LI Wanrong, QIN Xinguang, et al. Pickering emulsions stabilized by amphiphilic anisotropic nanofibrils of glycated whey proteins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105503. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105503.
- [47] ZAMANI S, MALCHIONE N, SELIG M J, et al. Formation of shelf stable Pickering high internal phase emulsions (HIPE) through the inclusion of whey protein microgels[J]. *Food & Function*, 2018, 9(2): 982-990. DOI:10.1039/c7fo01800b.
- [48] SU Jiuling, WANG Xiaoqi, LI Wei, et al. Enhancing the viability of *Lactobacillus plantarum* as probiotics through encapsulation with high internal phase emulsions stabilized with whey protein isolate microgels[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(46): 12335-12343. DOI:10.1021/acs.jafc.8b03807.
- [49] 杨天, 徐学明, 江宇, 等. 发芽对不同品种花生营养成分和生物活性成分的影响[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(14): 1-10. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.14.001.
- [50] ARYA S S, SALVE A R, CHAUHAN S, et al. Peanuts as functional food: a review[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 53(1): 31-41. DOI:10.1007/s13197-015-2007-9.
- [51] JIAO Bo, SHI Aimin, WANG Qiang, et al. High internal phase Pickering emulsions stabilized solely by peanut protein microgel particles with multiple potential applications[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(30): 9418-9422. DOI:10.1002/ange.201801350.
- [52] 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: 62-73.
- [53] ZHANG Mengli, JIA Ruobing, MA Meng, et al. Versatile wheat gluten: functional properties and application in the food-related industry[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 24: 11-17. DOI:10.1080/10408398.2022.2078785.
- [54] Hu Yaqiong, Yin Shouwei, Zhu Jianhua, et al. Fabrication and characterization of novel Pickering emulsions and Pickering high internal emulsions stabilized by gliadin colloidal particles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 300-310. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.05.028.
- [55] LIU Xiao, GUO Jian, WAN Zhili, et al. Wheat gluten-stabilized high internal phase emulsions as mayonnaise replacers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 168-175. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.09.032.
- [56] FENG Xin, DAI Hongjie, MA Liang, et al. Food-grade gelatin nanoparticles: preparation, characterization, and preliminary application for stabilizing Pickering emulsions[J]. *Foods*, 2019, 8(10): 479. DOI:10.3390/foods8100479.

- [57] TAN Huan, TU Zhao, JIA Hongqian, et al. Hierarchical porous protein scaffold templated from high internal phase emulsion costabilized by gelatin and gelatin nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2018, 34(16): 4820-4829. DOI:10.1021/acs.langmuir.7b04047.
- [58] KASAAI M R. Zein and zein -based nano-materials for food and nutrition applications: a review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 79, 184-197. DOI:10.1016/j.tifs.2018.07.015.
- [59] ZHANG Minghao, ZHOU Li, YANG Fu, et al. Construction of high internal phase Pickering emulsions stabilized by bamboo fungus protein gels with the effect of pH[J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 130954. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130954.
- [60] TCHOLAKOVA S, DENKOV N D, LIPS A. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(12): 1608-1627. DOI:10.1039/b715933c.
- [61] XU Yanteng, TANG Chuanhe, BINKS B P. High internal phase emulsions stabilized solely by a globular protein glycosylated to form soft particles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105254. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105254.
- [62] WANG Hongxia, HU Ludan, DU Jie, et al. Development of rheologically stable high internal phase emulsions by gelatin/chitoooligosaccharide mixtures and food application[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 121: 107050. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107050.
- [63] GAO Hongxia, MA Li, CHENG Ce, et al. Review of recent advances in the preparation, properties, and applications of high internal phase emulsions[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 112: 36-49. DOI:10.1016/J.TIFS.2021.03.041.
- [64] 纪雪花, 杜启伟, 苏琪皓, 等. 基于油-水界面行为解析蛋白质乳液絮凝机制及其控制方法研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(13): 281-288. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200601-005.
- [65] YANG Tao, LI Xiuting, TANG Chuanhe. Novel edible Pickering high internal phase emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from Okara[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105285. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105285.
- [66] ZHU Qiaomei, LU Hongqian, ZHU Jieyu, et al. Development and characterization of Pickering emulsion stabilized by zein/corn fiber gum (CFG) complex colloidal particles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91: 204-213. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.01.029.
- [67] SARKAR A, LI H, 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.
- [68] LIU Fu, ZHENG Jie, HUANG Caihuan, et al. Pickering high internal phase emulsions stabilized by protein-covered cellulose nanocrystals[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 96-105. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.03.047.
- [69] ZHANG Xingzhong, LIU Yingli, WANG Yixiang, et al. Surface modification of cellulose nanofibrils with protein nanoparticles for enhancing the stabilization of O/W Pickering emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105180. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105180.
- [70] GLUSAC J, DAVIDESKOVARDI I, ISASCHAROV DAT S, et al. Gel-like emulsions stabilized by tyrosinase-crosslinked potato and zein proteins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 53-63. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.03.046.
- [71] WEI Zihao, CHENG Yujia, HUANG Qingrong, et al. Heteroprotein complex formation of ovotransferrin and lysozyme: fabrication of food-grade particles to stabilize Pickering emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 190-200. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.05.024.
- [72] SHI Aimin, FENG Xinyue, WANG Qiang, 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(2): 106117. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106117.
- [73] YAGOUR H, ZHU Liping, SHIBRAEN M H M A, et al. Complex membrane of cellulose and chitin nanocrystals with cationic guar gum for oil/water separation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(6): 47947. DOI:10.1002/app.47947.
- [74] WANG Xinyue, NIAN Yingqun, ZHANG Zhijie, et al. High internal phase emulsions stabilized with amyloid fibrils and their polysaccharide complexes for encapsulation and protection of β -carotene[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 183: 110459. DOI:10.1016/j.colsurfb.2019.110459.
- [75] TAN Chen, XIE Jiehong, ZHANG Xiaoming, et al. Polysaccharide-based nanoparticles by chitosan and gum arabic polyelectrolyte complexation as carriers for curcumin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 57: 236-245. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.01.021.
- [76] GONZALEZ M C, GUTIERREZ M F, SANROMAN J, et al. Local and controlled release of tamoxifen from multi (layer-by-layer) alginate/chitosan complex systems[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 206: 428-434. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.11.007.
- [77] SHARKAWY A, BARREIRO M F, RODRIGUES A E. Preparation of chitosan/gum Arabic nanoparticles and their use as novel stabilizers in oil/water Pickering emulsions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 224: 115190. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115190.
- [78] YAN Chi, MCCLEMENTS D J, ZHU Yuqing, et al. Fabrication of OSA starch/chitosan polysaccharide-based high internal phase emulsion via altering interfacial behaviors[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(39): 10937-10946. DOI:10.1021/acs.jafc.9b04009.
- [79] PANG Bo, LIU Huan, REHFELDT F, et al. High internal phase Pickering emulsions stabilized by dialdehyde amylopectin/chitosan complex nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 258: 117655. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117655.
- [80] LIU Yikun, YAN Chi, CHEN Jun, et al. Enhancement of beta-carotene stability by encapsulation in high internal phase emulsions stabilized by modified starch and tannic acid[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106083. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106083.
- [81] PATEL A R. Functional and engineered colloids from edible materials for emerging applications in designing the food of the future[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 67(39): 1806809. DOI:10.1002/adfm.201806809.
- [82] GARRY D, FIONA C, CHARLES B, et al. Antioxidant effectiveness of vegetable powders on the lipid and protein oxidative stability of cooked turkey meat patties: implications for health[J]. *Nutrients*, 2013, 5(4): 1241-1252. DOI:10.3390/nu5041241.
- [83] JACOBSEN C. Some strategies for the stabilization of long chain *n*-3 PUFA-enriched foods: a review[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2015, 117(11): 1853-1866. DOI:10.1002/ejlt.201500137.
- [84] MCCLEMENTS D J, DECKER E. Interfacial antioxidants: a review of natural and synthetic emulsifiers and coemulsifiers that can inhibit lipid oxidation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(1): 20-35. DOI:10.1021/acs.jafc.7b05066.
- [85] ELIAS R J, KELLERBY S S, DECKER E A. Antioxidant activity of proteins and peptides[J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2008, 48(5): 430-441. DOI:10.1080/10408390701425615.

- [86] TZOUMAKI M V, MOSCHAKIS T, SCHOLTEN E, et al. *In vitro* lipid digestion of chitin nanocrystal stabilized O/W emulsions[J]. *Food & Function*, 2013, 4(1): 123-129. DOI:10.1039/c2fo30129f.
- [87] HUANG Xiaonan, ZHOU Fuzhen, YANG Tao, et al. Fabrication and characterization of Pickering high internal phase emulsions (HIPEs) stabilized by chitosan-caseinophosphopeptides nanocomplexes as oral delivery vehicles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 34-45. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.02.005.
- [88] XIAO Yongmei, CHEN Chen, WANG Bijia, et al. *In vitro* digestion of oil-in-water emulsions stabilized by regenerated chitin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(46): 12344-12352. DOI:10.1021/acs.jafc.8b03873.
- [89] LI Ruren, HE Qing, GUO Mi, 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105444.
- [90] YANG Yiran, WANG Wenhong, WU Zinan, et al. O/W Pickering emulsions stabilized by *Flammulina velutipes* polysaccharide nanoparticles as a fat substitute: the effects of phase separation on emulsified sausage's techno-functional and sensory quality[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(1): 268-276. DOI:10.1002/jsfa.10034.
- [91] LIU Gang, WANG Qi, HU Zhongze, et al. Maillard-reacted whey protein isolates and epigallocatechin gallate complex enhance the thermal stability of the Pickering emulsion delivery of curcumin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(18): 5212-5220. DOI:10.1021/acs.jafc.9b00950.
- [92] TAN Huan, SUN Guanqing, LIN Wei, et al. Gelatin particle stabilized high internal phase emulsions as nutraceutical containers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13977-13984. DOI:10.1021/am503341j.
- [93] MAREFATI A, BERTRAND M, SJÖÖ M, et al. Storage and digestion stability of encapsulated curcumin in emulsions based on starch granule Pickering stabilization[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 309-320. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.08.043.
- [94] HAN Jing, CHEN Fenglian, GAO Chengcheng, et al. Environmental stability and curcumin release properties of Pickering emulsion stabilized by chitosan/gum arabic nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 202-211. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.04.177.
- [95] CHEN Kai, QIAN Yong, WANG Chaoyang, et al. Tumor microenvironment-responsive, high internal phase Pickering emulsions stabilized by lignin/chitosan oligosaccharide particles for synergistic cancer therapy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 591: 352-362. DOI:10.1016/J.JCIS.2021.02.012.
- [96] GODOI F C, PRAKASH S, BHANDARI B R, et al. 3D printing technologies applied for food design: status and prospects[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 179: 44-54. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2016.01.025.
- [97] PORTANGUEN S, TOURNAYRE P, SICARD J, et al. Toward the design of functional foods and biobased products by 3D printing: a review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 86: 188-198. DOI:10.1016/j.tifs.2019.02.023.
- [98] WU Chao, LIU Zhe, ZHI Lanyi, et al. Research progress of food-grade high internal phase Pickering emulsions and their application in 3D printing[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(17): 2949-2949. DOI:10.3390/NANO12172949.
- [99] FENG Tingting, FAN Chunli, WANG Xuejiao, et al. Food-grade Pickering emulsions and high internal phase Pickering emulsions encapsulating cinnamaldehyde based on pea protein-pectin-EGCG complexes for extrusion 3D printing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 124: 107265. DOI:10.1016/J.foodhyd.2021.107265.
- [100] WAN Ying, WANG Ren, FENG Wei, et al. High internal phase Pickering emulsions stabilized by co-assembled rice proteins and carboxymethyl cellulose for food-grade 3D printing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118586. DOI:10.1016/J.carbpol.2021.118586.
- [101] ZHANG Lijuan, ZAKY A A, ZHOU Chengfu, et al. High internal phase Pickering emulsion stabilized by sea bass protein microgel particles: food 3D printing application[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107744. DOI:10.1016/J.foodhyd.2022.107744.
- [102] ZHAO Linlin, ZHANG Min, CHITRAKAR B, et al. Recent advances in functional 3D printing of foods: a review of functions of ingredients and internal structures[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 61(21): 1-15. DOI:10.1080/10408398.2020.1799327.
- [103] ZHAO M, HUANG X, ZHANG H, et al. Probiotic encapsulation in water-in-water emulsion via heteroprotein complex coacervation of type-A gelatin/caseinate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105(2): 105790. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.105790.
- [104] LIN W H, YU B, JANG S H, et al. Different probiotic properties for *Lactobacillus fermentum* strains isolated from swine and poultry[J]. *Anaerobe*, 2007, 13(3/4): 107-113. DOI:10.1016/j.anaerobe.2007.04.006.
- [105] 陈芳芳, 胡猛, 张超, 等. 天然多糖微凝胶的制备与应用研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(1): 240-249. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200815-201.
- [106] SU Jiaqi, CAI Yongjian, TAI Kedong, et al. High-internal-phase emulsions (HIPEs) for co-encapsulation of probiotics and curcumin: enhanced survivability and controlled release[J]. *Food & Function*, 2021, 12(1): 70-82. DOI:10.1039/d0fo01659d.
- [107] QIN Xincheng, GAO Qunyu, LUO Zhigang, et al. Enhancing the storage and gastrointestinal passage viability of probiotic powder (*Lactobacillus Plantarum*) through encapsulation with Pickering high internal phase emulsions stabilized with WPI-EGCG covalent conjugate nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 116: 106658. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106658.