

乳液凝胶的构建及应用研究进展

刁小琴[#], 李曦[#], 孙薇婷, 刘登勇^{*}, 关海宁^{*}

(渤海大学食品科学与工程学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 锦州 121013)

摘要: 食品级乳液凝胶是一种半固体性材料, 具有原材料来源广、无毒性、生物相容性高、可降解等优势, 同时其独特的三维网状结构具有保护及控制生物活性物质释放的能力, 这些优点引起了人们极大的关注。本文综合近些年国内外相关研究, 综述了多糖基、蛋白基及复合基质构建的不同乳液凝胶类型, 从消化吸收、保护生物活性物质、提高药物利用率3个方面简述了乳液凝胶的生物利用性, 并且阐述了乳液凝胶在低脂肉制品、固定化酶及其他食品体系中的应用, 对未来进行了展望, 以期为深化不同凝胶基质的乳液凝胶在更多领域中的应用提供理论参考。

关键词: 乳液凝胶; 凝胶基质; 构建; 生物利用性

Research progress in the fabrication and application of emulsion gels

DIAO Xiao-Qin[#], LI Xi[#], SUN Wei-Ting, LIU Deng-Yong^{*}, GUAN Hai-Ning^{*}

(College of Food and Technology, Bohai University, Food Safety Key Laboratory of National and Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: Food grade emulsion gel is a semi-solid material, which has the advantages of wide source of raw materials, non-toxicity, high biocompatibility and degradability, etc, at the same time, its unique three-dimensional network structure has the ability to protect and control the release of bioactive substances, and these advantages have attracted great attention. Based on the related research at home and abroad in recent years, this paper summarized different types of emulsion gels made of polysaccharide-based, protein-based and composite matrix, briefly describes the bioavailability of emulsion gels from 3 aspects: Digestion and absorption, protection of bioactive substances and improvement of drug utilization rate, and expounded the application of emulsion gels in low-fat meat products, immobilized enzymes and other food systems, and looked forward to the future, so as to provide theoretical reference for deepening the application of emulsion gels with different gel matrices in more fields.

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术研究项目(LJ2020006)、渤海大学博士科研启动基金项目(0520bs007)、辽宁省自然科学基金面上项目(2019-MS-006)

Fund: Supported by the Scientific Research Project from Education Department of Liaoning Province (LJ2020006), the Doctoral Research Foundation of Bohai University (0520bs007), and the General Project of Natural Science Foundation of Liaoning Province (2019-MS-006)

[#]刁小琴和李曦为共同第一作者。

[#]DIAO Xiao-Qin and LI Xi are Co-first Authors.

***通信作者:** 刘登勇, 博士, 教授, 主要研究方向为肉品加工与质量安全控制、食品风味与感知科学。E-mail: jz_dyliu@126.com

关海宁, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能性成分分析及肉制品加工技术。E-mail: hai.ning2001@163.com

***Corresponding author:** LIU Deng-Yong, Ph.D, Professor, Bohai University, No.19, Keji Road, New Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: jz_dyliu@126.com

GUAN Hai-Ning, Ph.D, Associate Professor, Bohai University, No.19, Keji Road, New Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: hai.ning2001@163.com

KEY WORDS: emulsion gel; gel matrix; fabrication; bioavailability

0 引言

随着科学技术的飞速发展,人们对生物活性物质的摄入有了更高层次的需求。然而,目前在食品、医药、保健品、化妆品中应用的大部分生物活性物质,如:类胡萝卜素、黄酮类化合物、花色苷、多酚类物质及挥发性风味物质等,大部分存在对氧气、温度和日光较敏感、在水中溶解性差的缺点,同时在食品加工和在人体消化过程中其活性极易被部分或全部破坏,影响其在食品基质中的应用^[1-2]。另外,在人体消化吸收过程中,生物活性物质主要在小肠中吸收,但其受胃中恶劣环境影响输送到小肠后在肠黏膜的扩散受限,通过肠上皮细胞的渗透性低,极大地降低了它们在人体中的吸收和生物利用性^[1]。因此为了保护这些生物活性物质,并确保其在靶向位置高效释放以提高其生物利用性,通常需要包埋在双亲性运载体系的油脂相中^[2]。

运载体系是指在空间、时间和剂量等方面调控物质在生物体内吸收和分布的技术体系^[3]。应用在食品中的运载体系—乳液凝胶,兼具乳液和凝胶的优点,其具有的独特三维网状结构,可以将乳化油滴固定在网络结构中,进而起到抑制油滴絮凝和聚结的作用^[4]。同时,乳液凝胶也能使不稳定生物活性物质稳态化。另外,乳液凝胶也可作为新兴载体来保护口服蛋白质、多肽、益生菌等免受胃中环境的影响^[5]。相对于单独的乳液或凝胶,乳液凝胶具有结构稳定、黏弹性可调、在包埋亲水或疏水成分的同时,可以通过设计不同的凝胶基质来控制释放速率,实现靶向释放等优点^[6]。作为典型的具有双亲性和稳定性的食品体系,不仅可以满足人们在咀嚼特性和风味改善方面的需求,更能建立良好的生物活性物质运载体系,对提升食品体系的营养品质有着广泛而重要的应用^[7]。因此,如何更好地构建乳液凝胶复合运载体系成为未来主要研究方向,本文在此背景下综述了不同凝胶基质乳液凝胶的构建机制、生物利用性及应用研究进展,以期乳液凝胶在多行业的发展应用提供理论参考。

1 乳液凝胶的定义

乳液凝胶是一种以乳液为基础,并辅助一定的诱导方式,由连续相形成空间网状结构,分散相进行填充,即以连续相包埋分散相形成的凝胶状固体或半固体,具有较强的持水能力和溶胀能力。Pickering乳液是指由Pickering粒子(如淀粉、蛋白质、脂肪等)代替传统表面活性剂稳定的乳液,因吸附在液滴界面上的颗粒能够为界面稳定提供强大的静电和空间斥力,因而具有优异的聚结稳定性,而且对人体毒

害小,对环境无污染,因此越来越受到人们的关注^[8]。当Pickering乳液中油体积分数 $\geq 74\%$ 时称为高内相Pickering乳液。本文综述的乳液凝胶其分散相均为食品级高内相Pickering乳液。乳液凝胶的稳定性很大程度上归因于致密层的刚性位阻,致密层是在不同相之间的界面上通过不可逆地吸附和锚定而形成^[9]。当它作为包埋体系应用在食品中时,水溶性物质可以分散在凝胶结构中,脂溶性物质可以分散在乳液的油滴中,不仅可以被凝胶网络结构保护还可以被凝胶结构固化,从而使其稳定性得到进一步增强。乳液凝胶凭借其良好的包埋稳定特性,作为包埋生物活性物质的优良递送载体,在食品领域有广阔的应用前景。

2 乳液凝胶的构建类型

乳液凝胶复合运载体系的诸多特性如稳定性、消化性、释放特性等均由构成其自身的凝胶基质决定^[2]。根据凝胶基质不同,构建的乳液凝胶可分为多糖基乳液凝胶、蛋白质基乳液凝胶和复合乳液凝胶。

2.1 多糖基乳液凝胶

多糖材料具有无毒、生物相容性高和可降解等优势。水、油两亲性的多糖通常是相对较大的分子,在吸附到油滴表面后形成厚的亲水涂层并产生强烈的空间排斥,因此多糖基乳液凝胶受酸碱度和离子强度变化的影响比蛋白质基乳液凝胶小得多。许多天然和化学改性的多糖如阿拉伯树胶、甜菜果胶和改性淀粉等,它们均含有极性和非极性基团,可形成稳定的乳液^[10],可单独使用,也可混合使用,但不同多糖形成凝胶的条件和机制有所差异。有研究者使用拉曼光谱测定不同多糖基乳液凝胶,发现多糖和脂质的相互作用是不同的,有的是通过羰基和水之间的氢键相互作用,有的是通过碳水化合物分子之间的氢键相互作用。不同的成键基团也导致不同乳液凝胶间的结构特征存在差异^[11],例如K-型卡拉胶在适当盐离子存在下发生由螺旋到折叠的构象改变,冷凝成胶^[2];辛烯基琥珀酸(octenylsuccinate, OS)藜麦淀粉颗粒是通过吸附在水/油界面上形成凝胶^[12]。

多糖基乳液凝胶可分为单一多糖基乳液凝胶和复合型多糖基乳液凝胶^[13]。单一多糖相较于其他构成乳液凝胶的凝胶基质,具有较好的乳化性能,其表面活性易通过改性进行调节,同时具有较强的空间稳定性,可以抵抗絮凝和凝聚等现象,进而提高了多糖基乳液凝胶的稳定性^[14]。单一多糖基乳液凝胶的凝胶基质构成包括淀粉、OS藜麦淀粉^[12]、纤维素^[14]、甲壳素^[15]、壳聚糖^[16]、卡拉胶^[17]等。淀粉作为最丰富的天然可再生材料之一,已有研究证明淀粉纳米晶体(starch nanocrystals, SNCs)可被用作Pickering

乳液的稳定剂,最终形成乳液颗粒型凝胶。CHANG 等^[18]使用辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)对 SNCs 进行改性,结果发现被改性后的 SNCs 能够稳定油相体积分数为 40%~74%之间的油水体系,形成稳定的乳液颗粒型凝胶,其界面结构和油滴相互桥接形成凝胶状网络,而油滴起到“活性填料”的作用,进一步加强了凝胶网络,密集的界面结构和桥结构使乳液凝胶具有良好的稳定性。

当单一多糖基乳液凝胶不能满足生产需求时,复合型多糖基乳液凝胶逐渐被开发,复合胶体粒子可以增强乳液凝胶的界面稳定性和胶凝性^[13]。近些年多糖-多糖复合物制备的乳液凝胶被广泛应用,LIM 等^[19]通过添加海藻酸钙固化壳聚糖稳定的 Pickering 乳液凝胶,结果发现吸附在水/油界面的壳聚糖颗粒与海藻酸钠发生静电相互作用,从而提高了乳液凝胶微球的刚性和机械稳定性。JIANG 等^[20]利用生物聚合物再生纤维素和可得然胶制备了乳液凝胶,可得然胶和再生纤维素之间的网络通过粒子-粒子相互作用形成,二者浓度提升都会增强体相的强度从而起到提高凝胶强度的作用。

2.2 蛋白质基乳液凝胶

蛋白质可以提供人体所需的氨基酸等营养物质,被广泛应用于食品体系中。大多数食物中的蛋白质是两性分子,蛋白质在乳液体系中到达油水界面后,可形成抗机械应力的强粘弹性膜,在不同的 pH 条件下液滴带负电荷或正电荷,与油滴之间产生的高静电排斥使乳液具有更高的稳定性^[21]。因蛋白质完全由天然成分组成,其作为基质制备的乳液凝胶,在食品工业向“清洁标签”转变的过程中十分重要^[22]。常见的基于蛋白质稳定的乳液凝胶有两种,一种是乳液填充凝胶,即乳液液滴填充在蛋白形成的网络结构内部,另一种是蛋白质稳定的乳液凝胶,即蛋白质稳定的乳液液滴通过聚集形成凝胶化网络^[23]。

乳清蛋白是存在于牛奶中的蛋白,具有营养价值高、易消化吸收、含有多种活性成分等特点。 α -乳清蛋白作为主要乳清蛋白之一对乳清蛋白的功能性和生理特性具有重要的主导作用。QAYUM 等^[24]研究了单一超声波预处理和添加漆酶交联对 α -乳清蛋白乳液凝胶的影响,结果发现超声波预处理组合漆酶诱导交联增强了凝胶强度和持水性,究其原因可能是超声提高了蛋白质的溶解度,减小了粒径,形成的乳液凝胶网络均匀而厚实,而这种微观结构有助于提高凝胶的持水性。大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)是全价蛋白,蛋白质含量在 90%以上,是一种可代替动物蛋白的植物蛋白,周麟依等^[25]分别利用高压均质、空化射流和超声破碎 3 种均质方式制备了以大豆分离蛋白和磷脂酰胆碱包裹的深海鱼油纳米乳液凝胶。刘潇^[26]利用高压微射流技术诱导麦醇溶蛋白在油水界面发生二硫键交联,构建了具有抗氧化特性的海藻油乳液凝胶。LV 等^[27]

以酪蛋白、乳铁蛋白、乳清蛋白(whey protein isolate, WPI)、SPI 为乳化剂,热变性 WPI 为胶凝剂制备了包埋 β -胡萝卜素的乳液凝胶,结果表明沉积在油水界面上的蛋白质会通过改变液滴特性及界面与凝胶基质之间的相互作用来改善凝胶性质。另外,豌豆蛋白作为一种优质的植物蛋白,具有良好的氨基酸组成和非致敏性,也可作为乳液凝胶的凝胶基质^[28]。其他可作为凝胶基质的蛋白质还有乳清蛋白复合乳铁蛋白^[22]、小麦蛋白^[29]、卵清蛋白^[30]等。

2.3 蛋白质/多糖复合型乳液凝胶

单一的多糖基或蛋白基乳液凝胶虽然各具有一定的优势,但有时并不能赋予产品所需的特定质量需求。蛋白质是一种两性聚电解质,而多糖有阴阳离子之分,当两种物质带相反电荷时即发生静电相互作用进而稳定胶体颗粒,不仅有效改善了负载性能^[31],还避免了单独蛋白质在强酸、强碱、高温等条件下的不稳定。JIANG 等^[32]利用玉米醇溶蛋白和低酰基结冷胶纳米配合物制备了稳定的 Pickering 乳液凝胶,验证了静电相互作用是复合粒子形成的主要作用力。同时,多糖还可以对蛋白进行修饰,进而改变蛋白形成的凝胶网络结构。YAN 等^[33]以玉米醇溶蛋白(zein)和海藻酸钠(sodium alginate, SA)作为凝胶基质,以 Ca^{2+} 或谷氨酰胺转氨酶为胶凝剂制备单交联乳液凝胶,以 Ca^{2+} 和谷氨酰胺转氨酶共同作为交联剂制备双交联乳液凝胶,研究发现双胶联的乳液凝胶比单交联的乳液凝胶具有更高层次的生物聚合性。

蛋白与多糖复合形成的乳液凝胶不仅会提高网络结构的致密性,还会作为运载体系提升对生物活性物质的包埋率。ZHANG 等^[4]将玉米醇溶蛋白/羧甲基糊精纳米颗粒制成的 Pickering 乳液,加入到 K-卡拉胶配制的凝胶基质中,通过 N-乙基-N'-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(N-ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride, EDC·HCL)诱导共价交联制备了包埋姜黄素的乳液凝胶。海藻酸盐作为一种多糖,其稳定的油滴表面张力较高,倾向于合并成较大的油滴,减少油相和水相之间的接触面积,以达到热力学最稳定的状态,而蛋白质在水油界面,通过降低液滴的表面张力来防止聚结,并通过液滴-液滴排斥来减少絮凝,二者相互作用提高了乳液凝胶的负载性能。冯稳稳^[34]以海藻酸钠、WPI、氯化钙为凝胶基质,实现了同时对疏水性的 α -生育酚和两性白藜芦醇的同时包埋,并且提高了乳液凝胶的包埋率。亲水性的普鲁兰多糖能修饰玉米醇溶蛋白的疏水性,使其具有接近中性的润湿性,从而可以制备稳定的 Pickering 乳液凝胶。LIU 等^[35]以普鲁兰多糖和玉米醇溶蛋白复合物制备乳液凝胶,其中普鲁兰多糖吸附在玉米醇溶蛋白表面增加了玉米蛋白的粒径降低了电位,并提供了较好的抗重力分离性能。复合型乳液凝胶的制备还有很多其他的组合,例如:海藻酸盐/酪蛋白^[36]、大豆分离蛋白/果胶复合甘草酸纳米纤维^[37]、乳

清蛋白/壳聚糖^[38]、豌豆蛋白/菊粉^[39]等。

2.4 其他基质的乳液凝胶

目前食品级 Pickering 乳液凝胶的凝胶基质主要来自蛋白质和多糖的颗粒乳化剂。二氢杨梅素(dihydromyricetin, DMY)是一种黄酮类化合物,是显齿蛇葡萄叶的主要生物活性成分,2013年批准成为新食品资源,与生物大分子蛋白质和多糖相比,DMY等天然低分子量分子能以更快的速度从体相扩散到界面,吸附在界面上降低界面张力从而稳定界面,利于乳液的稳定^[40]。同时,DMY能有效地保护油相中的营养物质,并且赋予 Pickering 乳液凝胶新的保健功能。GENG等^[41]首次报道了使用DMY稳定 Pickering 乳液凝胶,将DMY和中链甘油三酯(medium-chain triglyceride, MCT)以15000 r/min高速均质3 min,成功制备了乳液凝胶。高静水压处理是一种非加热技术,对热敏物质的包埋提供了新的研发方法。LU等^[42]通过高静水压(high hydrostatic pressure, HHP)和高速均质化处理在pH 5.0时成功制备了乳清分离蛋白乳液凝胶,凝胶形成的紧密固体状结构,将几乎所有的姜黄素束缚在油相中,负载率高达90.3%。豆奶及大豆分离蛋白的加工副产物豆渣也可以作为乳液凝胶的凝胶基质。YANG等^[43]制备了豆渣复合纳米粒子稳定的乳液凝胶,为充分利用加工副产物提供了一种解决方案,也为乳液凝胶新型凝胶基质的开发提供了新思路。

3 乳液凝胶的生物利用性

3.1 消化吸收

乳液凝胶复合运载体系可以对生物活性物质进行有效传递,生物活性物质被包封在乳液凝胶中,摄入人体后在最有效的吸收部位释放,以达到控缓释、提高生物利用性的目的。MENG等^[44]以玉米醇溶蛋白/羧甲基糊精纳米粒制备了稳定的 Pickering 乳液凝胶,在体外模拟消化过程中乳液的包衣羧甲基糊精抑制了液滴在胃消化阶段的聚结,进入肠消化阶段,姜黄素逐渐释放,进而提高了姜黄素的生物利用性。LU等^[45]综述了乳液凝胶的消化行为,发现消化行为与凝胶结构有关,肠道是脂质消化的主要场所,脂肪酶不断向食物基质中释放的油滴表面扩散,但乳液凝胶的三维凝胶网络可以极大地抑制脂肪酶附着在油滴表面,从而降低脂质消化程度和所包埋成分的释放速率,达到控缓释的目的。赵学艳^[46]以明胶作为基质,通过肉豆蔻酸异丙酯/双(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠/吐温85/水形成乳液凝胶,负载盐酸布替萘芬,结果发现当盐酸布替萘芬包载量为0.5%时,不仅能保持凝胶的网络结构,还可以达到药物缓释的效果。因此,可以通过设计不同凝胶基质构成的乳液凝胶或调节凝胶结构,以控制其在消化道中的分解行为,进而控制脂质的消化及包埋的活性物质在其靶向器官

的精准释放。

3.2 保护生物活性物质

氧化通常从油水界面开始发生,界面的组成对生物活性物质的稳定递送至关重要。适当选择界面成分将有助于乳液凝胶更好地应用^[27]。高内相的 Pickering 乳液凝胶包埋姜黄素时,细小密集的油滴对光的散射作用降低了姜黄素接触紫外线的强度,进而抑制了姜黄素光化学降解。MIAO等^[47]以简单的高速剪切分散方法制备了包埋负载姜黄素的甜菜果胶、单宁酸和壳聚糖组成的复合乳液凝胶,单宁酸作为天然抗氧化剂,可延缓姜黄素的降解,提高了姜黄素的光稳定性和生物利用性^[48]。K-卡拉胶凝胶是热可逆凝胶,添加K-卡拉胶后在低温下形成的凝胶网络结构可防止自由基和促氧化剂扩散,降低姜黄素在乳液凝胶中的降解速率^[4]。

3.3 提高药物利用率

胃液中的盐酸和胃蛋白酶会降低药物的稳定性和溶解度,降低药物的生物利用性,因此,提高药物的生物利用性是一个研究重点^[5]。SATAPATHY等^[49]以可可脂和乳清分离蛋白制备了用于抗菌药物和益生菌输送的乳液凝胶,乳液体系产生的厌氧条件提高了益生菌的生存能力,随着乳清分离蛋白浓度的增加,药物的释放性能和益生菌活力逐渐提高,说明乳液凝胶是抗菌药物和益生菌的良好载体。闫桂芳^[50]研究发现以六偏磷酸钠(sodium hexametaphosphate, SHMP)为交联剂的大豆分离蛋白/海藻酸钠凝胶珠(SPI/SA-SHMP)对小分子药物5-氟尿嘧啶(5-fluorouracil, 5-FU)的包封率较高,且SPI/SA-SHMP凝胶珠对5-FU有缓释效果,有望成为一种理想的肠溶性药物载体材料。乳液凝胶也可以作为载体来保护口服蛋白质或肽类药物免受胃中恶劣环境的影响,在小肠中实现长期和靶向释放。WANG等^[5]制备的海藻酸钠/K-卡拉胶二元多糖凝胶珠包载 β -半乳糖苷酶,体外模拟消化结果发现,餐后服用凝胶珠经小肠液处理14 h后,约89.6%的酶从凝胶珠中释放,可实现蛋白类药物在小肠中的靶向释放以提高药物利用率。

4 乳液凝胶的应用

乳液凝胶由于具有可调节性,对生物活性物质良好的运载能力及控缓释的优点,能有效提高包埋物质的生物利用性^[5],因此在药物输送、食源性生物活性物质的运载体系中具有广泛的应用,除此之外乳液凝胶在低脂肉制品、固定化酶及其他食品体系等方面也有应用。

4.1 在低脂肉制品中的应用

肥胖、心脑血管疾病、癌症、糖尿病等与食物相关的疾病的患病人数日益增多^[51],消费者对于食物的追求,已

不再拘泥于安全和美味,更高层次的营养要求和健康要求迫使食品科研人员在研发、改善食品品质时向高蛋白、低盐、低脂、高功能性的方向倾斜。乳液凝胶以其优异的结构特性和双亲特性脱颖而出。乳液凝胶在外观和质构方面与动物脂肪相似,但乳液凝胶的油相多采用玉米油^[52]、葵花籽油^[53]、鳄梨油^[54]等植物油,富含丰富的不饱和脂肪酸,是动物脂肪的良好替代品。NACAK 等^[55]以花生油和亚麻籽油为油相,不同比例的菊粉、蛋白粉和明胶为水相,制备的乳液凝胶作为脂肪替代物应用于牛肉香肠中,结果发现该低脂香肠具有良好的感官质量特性。蓝妙传等^[56]将 β -乳球蛋白稳定的 Pickering 乳液凝胶作为脂肪替代物应用于肉饼中,结果发现蒸煮损失率降低了 13.94%,硬度、弹性和咀嚼性等质构特性均有所提升。PAGLARINI 等^[57]以菊粉、SPI 和豆油制备的乳液凝胶替代脂肪制备低盐低脂博洛尼亚香肠,结果表明在降低脂肪含量的同时该香肠具有较高的粘弹性。PINTADO 等^[58]用包载葡萄籽提取物的橄榄油、大豆分离蛋白和海藻酸钠构建的乳液凝胶替代法兰克福香肠中的动物脂肪,结果发现该乳液凝胶的添加提高了产品出品率。孟然^[59]以载有姜黄素的乳液凝胶替代香肠中的猪背脂肪,结果表明该香肠的蒸煮损失显著降低,抗氧化活性显著提高。

4.2 在固定化酶中的应用

大多数酶在微乳体系中能够保持催化活性和稳定性,然而却存在产物不易分离、酶难以重复利用的缺陷。20 世纪 90 年代,REES 等^[60]利用乳液凝胶来固定脂肪酶,并对固定化脂肪酶的酶学性质进行了表征,同时也有利用乳液凝胶固定化脂肪酶进行酯化反应的报道^[61],开辟了酶固定化的新领域。宋少芳等^[62]研究了琥珀酸二辛酯磺酸钠-正庚烷-明胶微乳液凝胶固定化脂肪酶水解 α -单硬脂酸甘油酯,结果发现脂肪酶可发挥最大的催化活性。另外,周国伟等^[63]报道含明胶的微乳液凝胶固定的脂肪酶可接受结构不同分子作底物,而且催化稳定性很好,反应 30 次后其催化初始速度仍达到第一次反应初始速度的 75%。乳液凝胶固定化酶在有机合成反应、药物合成反应中有良好的应用前景。

4.3 在其他食品体系中的应用

乳液凝胶同时具有乳液和凝胶的优点,在结构上具有一定的优势,除应用于低脂肉制品外,在其他食品体系中也有大量的应用。YANG 等^[64]制备了海藻酸/蛋黄复合物的低脂蛋黄酱类乳液凝胶,与全脂蛋黄酱有非常相似的流变特性和良好的冻融稳定性,降低了传统蛋黄酱产品的脂肪含量。TABRIZI 等^[65]以亚麻籽油为原料,添加刺槐豆胶、K-卡拉胶、黄原胶和麦芽糊精制备了低油可涂抹的乳液凝胶,其中 ω -3 脂肪酸占总脂肪酸的 59%,可作为可涂抹脂肪和黄油的健康替代品。JIANG 等^[66]利用蚕豆全粉成功开发了两种基于蛋白质的乳液凝胶产品,蛋白质有效地稳定

了乳液并形成了典型的凝胶网络结构。GIARNETTI 等^[67]将奶油酥饼中的黄油用橄榄油和菊粉乳液凝胶替代,结果发现饼干具有更多的小型气孔和更低的破裂应力,口感为多数消费者所接受。

5 结束语

乳液凝胶是一种典型的食品体系,兼具乳液和凝胶的双重优势,可作为功能性物质的良好递送载体和动物脂肪替代物,具有很大的发展空间。然而,出于生产成本及产品质量的要求,需对构建乳液凝胶原料的选择及技术的优化进一步探究。乳液凝胶应用于低脂肉制品的形式也略显单一,更多的低脂肉制品有待开发,乳液凝胶替代脂肪后,导致肉制品风味不足的问题亟待解决。在此基础上,仍应继续研究乳液凝胶对亲脂性生物活性成分的包埋机制,以增强乳液凝胶运载体系的稳定性,也更便于丰富运载物料的种类。除此之外,乳液凝胶在体内的消化特性也应进一步研究,以达到精准营养靶向释放,提高乳液凝胶的递送效率。同时降低乳液凝胶制备的成本及简化其制备步骤均有优化的空间。

参考文献

- [1] BAO C, JIANG P, CHAI JJ, *et al.* The delivery of sensitive food bioactive ingredients: Absorption mechanisms, influencing factors, encapsulation techniques and evaluation models [J]. *Food Res Int*, 2019, 120(15): 130-140.
- [2] 马达. 凝胶-乳液复合运载体系的构建及其在水溶液中的释放和模拟消化特性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
MA D. Fabrication of gel-emulsion delivery system and study its release in aqueous and simulated digestion [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.
- [3] 陈美妙, 王浩楠, 邱哲瀚, 等. 乳液基递送体系对植源活性物健康效应的影响研究进展[J/OL]. *食品科学*, 1-19. [2021-09-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210723.1616.008.html>
CHEN MM, WANG HN, QIU ZH, *et al.* Research progresses on the health effects of phytochemicals enhanced by emulsion based delivery systems [J/OL]. *Food Sci*, 1-19. [2021-09-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210723.1616.008.html>
- [4] ZHANG B, MENG R, LI XL, *et al.* Preparation of Pickering emulsion gels based on κ -carrageenan and covalent crosslinking with EDC: Gelation mechanism and bioaccessibility of curcumin [J]. *Food Chem*, 2021, (1): 129726.
- [5] WANG YW, CHEN LY, AN FP, *et al.* A novel polysaccharide gel bead enabled oral enzyme delivery with sustained release in small intestine [J]. *Food Hydrocol*, 2018, 84: 68-74.
- [6] 冯呦呦, 王辉, 康辉, 等. 乳液凝胶的基质及质构特性对风味物质释放效果的影响研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(7): 325-331.
FENG YY, WANG H, KANG H, *et al.* Effect of matrix and textural

- characteristics on the release of flavor substances in emulsion gels [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(7): 325–331.
- [7] 李海明, 杨盛, 韦何雯, 等. 食品级 Pickering 乳液的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(19): 265–270.
LI HM, YANG S, WEI HW, *et al.* Food grade Pickering emulsion [J]. *Food Sci*, 2015, 36(19): 265–270.
- [8] 孙婉秋, 陈雨露, 任爽, 等. 食品级凝胶颗粒的制备及应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(1): 354–360.
SUN WQ, CHEN YL, REN S, *et al.* Research progress on the preparation and application of food-grade gel particles [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(1): 354–360.
- [9] HU YQ, YIN SW, ZHU JH, *et al.* Fabrication and characterization of novel Pickering emulsions and Pickering high internal emulsions stabilized by gliadin colloidal particles [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 61: 300–310.
- [10] MCCLEMENTS DJ, BAI L, CHUNG C. Recent advances in the utilization of natural emulsifiers to form and stabilize emulsions [J]. *Annu Rev Food Sci Technol*, 2017, 8(1): 205–236.
- [11] RUIZ-CAPILLAS C, HERRERO AM. Development of meat products with healthier lipid content: Vibrational spectroscopy [J]. *Foods*, 2021, 10(2): 341.
- [12] LI S, ZHANG B, TAN CP, *et al.* Octenylsuccinate quinoa starch granule-stabilized Pickering emulsion gels: Preparation, microstructure and gelling mechanism [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 91: 40–47.
- [13] 汤洋, 高成成, 张岩, 等. 多糖基颗粒稳定的 Pickering 乳液凝胶研究进展[J/OL]. *食品科学*: 1-15. [2021-09-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210108.1510.006.html>
TANG Y, GAO CC, ZHANG Y, *et al.* Pickering emulsion gel stabilized by polysaccharide-based particles [J/OL]. *Food Sci*, 1-15. [2021-09-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210108.1510.006.html>
- [14] CHEN QH, ZHENG J, XU YT, *et al.* Surface modification improves fabrication of Pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 75: 125–130.
- [15] PERRIN E, BIZOT H, CATHALA B, *et al.* Chitin nanocrystals for Pickering high internal phase emulsions [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(10): 3766–3771.
- [16] WANG XY, WANG J, ROUSSEAU D, *et al.* Chitosan-stabilized emulsion gels via pH-induced droplet flocculation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 105: 105811.
- [17] IQBAL S, XU Z, HUANG H, *et al.* Structuring of water-in-oil emulsions using controlled aggregation of polysaccharide in aqueous phases [J]. *J Food Eng*, 2019, 258: 34–44.
- [18] CHANG S, CHEN X, LIU S, *et al.* Novel gel-like Pickering emulsions stabilized solely by hydrophobic starch nanocrystals [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 152(35): 703–708.
- [19] LIM HP, HO KW, SINGH CKS, *et al.* Pickering emulsion hydrogel as a promising food delivery system: Synergistic effects of chitosan Pickering emulsifier and alginate matrix on hydrogel stability and emulsion delivery [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 103: 105659.
- [20] JIANG Y, LIU L, WANG B, *et al.* Polysaccharide-based edible emulsion gel stabilized by regenerated cellulose [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 91: 232–237.
- [21] LAM R, NICKERSON MT. Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure-function approach [J]. *Food Chem*, 2013, 141(2): 975–984.
- [22] YAN C, FU D, MCCLEMENTS DJ, *et al.* Rheological and microstructural properties of cold-set emulsion gels fabricated from mixed proteins: Whey protein and lactoferrin [J]. *Food Res Int*, 2019, 119: 315–324.
- [23] LIU X, CHEN XW, GUO J, *et al.* Wheat gluten based percolating emulsion gels as simple strategy for structuring liquid oil [J]. *Food Hydrocolloid*, 2016, 61: 747–755.
- [24] QAYUM A, HUSSAIN M, LI M, *et al.* Gelling, microstructure and water-holding properties of alpha-lactalbumin emulsion gel: Impact of combined ultrasound pretreatment and laccase cross-linking [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 110: 106122.
- [25] 周麟依, 任双鹤, 郭亚男, 等. 均质工艺对制备鱼油微胶囊结构和理化性质的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(5): 99–105.
ZHOU LY, REN SH, GUO YN, *et al.* Effect of homogenization process on the structure and physicochemical properties of fish oil microcapsules [J]. *Food Sci*, 2021, 42(5): 99–105.
- [26] 刘潇. 小麦蛋白基乳液凝胶的构建、应用及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
LIU X. Study on construction, application, and mechanism of wheat gluten based emulsion gels [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [27] LV Y, ZHANG YH, YUAN F, *et al.* Emulsion gels with different proteins at the interface: Structures and delivery functionality [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 116(3): 106637.
- [28] TOMÉ AS, PIRES C, BATISTA I, *et al.* Protein gels and emulsions from mixtures of cape hake and pea proteins [J]. *J Sci Food Agric*, 2015, 95(2): 289–298.
- [29] ZHU YQ, CHEN X, MCCLEMENTS DJ, *et al.* Pickering-stabilized emulsion gels fabricated from wheat protein nanoparticles: Effect of pH, NaCl and oil content [J]. *J Disper Sci Technol*, 2018, 39(6): 826–835.
- [30] THATEJA P, SARASWAT YC, OBEROI C. Ovalbumin-stabilized concentrated emulsion gels [J]. *B Mater Sci*, 2020, 43(1): 1–8.
- [31] 王颖, 赵萌, 黄雪, 等. 复合凝聚法包埋功能性食品组分的研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(9): 265–271.
WANG Y, ZHAO M, HUANG X, *et al.* Progress in microencapsulation of functional food ingredients by complex coacervation method [J]. *Food Sci*, 2018, 39(9): 265–271.
- [32] JIANG Y, ZHANG C, YUAN JH, *et al.* Exploiting the robust network structure of zein/low-acyl gellan gum nanocomplexes to create Pickering emulsion gels with favorable properties [J]. *Food Chem*, 2021, 349: 129112.
- [33] YAN J, LIANG XP, MA CC, *et al.* Design and characterization of double-cross-linked emulsion gels using mixed biopolymers: Zein and

- sodium alginate [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 113: 106473.
- [34] 冯稳稳. 基于乳清分离蛋白-海藻酸钠复合载体的活性物质的包埋研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
FENG WW. Study on the encapsulation of bioactive materials based on whey protein isolate-sodium alginate complex carriers [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.
- [35] LIU Q, CHANG X, SHAN Y, *et al.* Fabrication and characterization of Pickering emulsion gels stabilized by zein/pullulan complex colloidal particles [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 101(9): 3630–3643.
- [36] LI P, GUO C, LI XF, *et al.* Preparation and structural characteristics of composite alginate/casein emulsion gels: A microscopy and rheology study [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 118: 106792.
- [37] LI Q, HE QX, XU MY, *et al.* Food-grade emulsions and emulsion gels prepared by soy protein-pectin complex nanoparticles and glycyrrhizic acid nanofibrils [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(4): 1051–1063.
- [38] LU PF, WANG D, CHEN YL, *et al.* Pickering emulsion gels stabilized by novel complex particles of high-pressure-induced WPI gel and chitosan: Fabrication, characterization and encapsulation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 108: 105992.
- [39] XU QQ, QI BK, HAN L, *et al.* Study on the gel properties, interactions, and pH stability of pea protein isolate emulsion gels as influenced by inulin [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 137: 110421.
- [40] BERTON-CARABIN CC, SCHROEN K. Pickering emulsions for food applications: Background, trends, and challenges [J]. *Annu Rev Food Sci Technol*, 2015, 6(1): 263–297.
- [41] GENG S, JIANG Z, MA H, *et al.* Fabrication and characterization of novel edible Pickering emulsion gels stabilized by dihydromyricetin [J]. *Food Chem*, 2020, 343(1): 128486.
- [42] LU PF, WANG D, DAI L, *et al.* Pickering emulsion gels stabilized by high hydrostatic pressure-induced whey protein isolate gel particles: Characterization and encapsulation of curcumin [J]. *Food Res Int*, 2020, 132: 109032.
- [43] YANG T, LI XT, TANG CH. Novel edible Pickering high-internal-phase-emulsion gels efficiently stabilized by unique polysaccharide-protein hybrid nanoparticles from Okara [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 98: 105285.
- [44] MENG R, WU Z, XIE QT, *et al.* Zein/carboxymethyl dextrin nanoparticles stabilized Pickering emulsions as delivery vehicles: Effect of interfacial composition on lipid oxidation and *in vitro* digestion [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 108(2): 106020.
- [45] LU Y, MAN L, HOU ZQ, *et al.* Development of emulsion gels for the delivery of functional food ingredients: From structure to functionality [J]. *Food Eng Rev*, 2019, 11(4): 245–258.
- [46] 赵学艳. 微乳液凝胶及其作为药物载体的研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
ZHAO XY. Studies on microemulsion-based gels and their applications as drug delivery systems [D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [47] MIAO JY, XU N, CHENG C, *et al.* Fabrication of polysaccharide-based high internal phase emulsion gels: Enhancement of curcumin stability and bioaccessibility [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 117(3): 106679.
- [48] SERRANO J, PUUPPONEN-PIMI R, DAUER A, *et al.* Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2009, 53(S2): 310–329.
- [49] SATAPATHY M, QUERESHI D, NGUYEN TTH, *et al.* Preparation and characterization of cocoa butter and whey protein isolate based emulgels for pharmaceutical and probiotics delivery applications [J]. *J Disper Sci Technol*, 2020, 41(3): 426–440.
- [50] 闫桂芳. 大豆分离蛋白复合高分子凝胶材料的制备及应用[D]. 兰州: 西北师范大学, 2017.
YAN GF. Preparation and application of SPI compositing polymer gel materials [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2017.
- [51] KEW B, HOLMES M, STIEGER M, *et al.* Review on fat replacement using protein-based microparticulated powders or microgels: A textural perspective [J]. *Trend Food Sci Technol*, 2020, 106: 457–468.
- [52] ZHOU FZ, YU XH, ZENG T, *et al.* Fabrication and characterization of novel water-insoluble protein porous materials derived from Pickering high internal phase emulsions (HIPEs) stabilized by gliadin/chitosan complex particles [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(12): 3423–3431.
- [53] LIN DP, KELLY AL, MAIDANNYK V, *et al.* Effect of concentrations of alginate, soy protein isolate and sunflower oil on water loss, shrinkage, elastic and structural properties of alginate-based emulsion gel beads during gelation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 108: 105998.
- [54] WANG JS, WANG AB, ZANG XP, *et al.* Physical and oxidative stability of functional avocado oil high internal phase emulsions collaborative formulated using citrus nanofibers and tannic acid [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 82(1): 248–257.
- [55] NACAK B, ÖZTÜRK-KERIMOĞLU B, YILDIZ D, *et al.* Peanut and linseed oil emulsion gels as potential fat replacer in emulsified sausages [J]. *Meat Sci*, 2021, 176: 108464.
- [56] 蓝妙传, 李媛, 马良, 等. 高内相 Pickering 乳液替代脂肪对肉糜制品特性的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(18): 28–36.
LAN MC, LI Y, MA L, *et al.* Effect of high internal phase Pickering emulsion as a fat substitute on the quality characteristics of minced meat products [J]. *Food Sci*, 2021, 42(18): 28–36.
- [57] PAGLARINI CDS, VIDAL VAS, RIBEIRO W, *et al.* Using inulin based of emulsion gels as fat substitute in salt reduced bologna sausage [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 101(2): 505–517.
- [58] PINTADO T, MUOZ-GONZÁLEZ I, SALVADOR M, *et al.* Phenolic compounds in emulsion gel-based delivery systems applied as animal fat replacers in frankfurters: Physico-chemical, structural and microbiological approach [J]. *Food Chem*, 2020, 340: 128095.
- [59] 孟然. 玉米醇溶蛋白/羧甲基糊精复合纳米颗粒 Pickering 乳液的构建与应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
MENG R. Preparation and application of zein/carboxymethyl dextrin composite nanoparticle particles on Pickering emulsion [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [60] REES GD, NASCIMENTO MG, JENTAT RT, *et al.* Reverse enzyme synthesis in microemulsion-based organo-gels [J]. *Biochim Biophys Acta*,

- 1991, 1073: 493–501.
- [61] BACKLUND S, ERIKSSON F, HEDSTR MG, *et al.* Lipase-catalyzed enantioselective esterifications using different microemulsion-based gels [J]. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274(6): 540–547.
- [62] 宋少芳, 栾玉霞, 路福绥. 微乳液凝胶固定化脂肪酶催化 α -单硬脂酸甘油酯水解反应活性[J]. *应用化学*, 2006, 23(2): 188–192.
SONG SF, LUAN YX, LU FS. The Activity of lipase in microemulsion-based gels catalyzing the hydrolysis of glycerol α -monostearate [J]. *Chin J Appl Chem*, 2006, 23(2): 188–192.
- [63] 周国伟, 李干佐, 郑立强. 不同微乳液体系和微乳液凝胶中的酶催化反应[J]. *日用化学工业*, 2001, 3: 35–39.
ZHOU GW, LI GZ, ZHENG LQ. Enzymatic reactions in different microemulsion and microemulsion-based gels [J]. *China Surfact Det Cosmet*, 2001, 3: 35–39.
- [64] YANG X, LI AQ, YU WY, *et al.* Structuring oil-in-water emulsion by forming egg yolk/alginate complexes: Their potential application in fabricating low-fat mayonnaise-like emulsion gels and redispersible solid emulsions [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 147: 595–606.
- [65] TABRIZI PN, DAMIRCHI SA, HESARI J, *et al.* Production of a spreadable emulsion gel using flaxseed oil in a matrix of hydrocolloids [J]. *J Food Process Pres*, 2020, 44(8): 1–10.
- [66] JIANG ZQ, WANG J, STODDARD F, *et al.* Preparation and characterization of emulsion gels from whole faba bean flour [J]. *Foods*, 2020, 9(6): 755.
- [67] GIARNETTI M, PARADISO VM, CAPONIO F, *et al.* Fat replacement in shortbread cookies using an emulsion filled gel based on inulin and extra

virgin olive oil [J]. *Food Sci Technol*, 2015, 63(1): 339–345.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



刁小琴, 博士, 副教授, 主要研究方向为肉品加工与质量安全控制。

E-mail: diaoxiaoqing172@163.com



李曦, 硕士研究生, 主要研究方向为肉品加工与质量安全控制。

E-mail: 1475933416@qq.com



刘登勇, 博士, 教授, 主要研究方向为肉品加工与质量安全控制、食品风味与感知科学。

E-mail: jz_dyliu@126.com



关海宁, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能性成分分析及肉制品加工技术。

E-mail: hai.ning2001@163.com