

乳化剂和多糖对蛋白质乳浊液的稳定性的影响^{*}

胡 坤 赵谋明 彭志英

(华南理工大学食品与生物工程学院,广州 510640)

摘 要 低分子质量乳化剂和多糖在食品乳浊液体系中用来调节和改善乳浊液的乳化特性和体系的稳定性。文章介绍了蛋白质乳浊液的不稳定过程,乳化剂和多糖在蛋白质乳浊液体系中与蛋白质的相互作用及其对乳浊液体系稳定性的影响,并展望了这一领域的发展趋势。

关键词 蛋白质乳浊液 乳化剂 多糖 相互作用

食品体系中一种最重要的类型是乳浊液体系。天然存在的蛋白质乳浊液是动物的乳汁,加工食品的乳浊液体系是蛋黄酱、搅打奶油、婴儿食品等。乳浊液赋予这些食品特殊的外观、质构和口感。在食品乳浊液的加工中,蛋白质通常与小分子的表面活性剂一起使用,以控制乳浊液的稳定性。而多糖(包括阴离子多糖和中性多糖)作为增稠剂或胶凝剂用于改变水相的流变行为,抑制或迟滞乳浊液的不稳定过程。导致乳浊液不稳定的主要过程是乳析(creaming)、絮凝(flocculation)、聚结(coalescence)^[1]、相转变(phase inversion)和 Ostwald 熟化^[2]。国内已经研究和开发出许多种乳浊液食品,但关于乳化剂和多糖对乳浊液体系稳定性的理论研究则少有报道。

1 蛋白质乳浊液的不稳定现象

1.1 絮 凝

絮凝是指液滴之间聚集成团而造成乳浊液的表观粒径增大,体系粘度增加。在高体积分数时(特别是在 0.64~0.87 之间),相邻的液滴间具有紧密接触的表面,因而所有的乳浊液都发生絮凝,这种絮凝聚集体充满体系的所有空间,体系是相对稳定的,不易发生乳析现象^[3]。然而,在较低的体积分数时,乳浊液絮凝的程度决定于液滴间相互作用的强度。稳定乳浊液中的液滴通过静电稳定作

用或空间稳定作用而不发生絮凝。静电作用稳定的液滴通过它们的带电表面间的相互排斥而保持分离状态,而空间稳定作用的液滴是通过它们吸附的大分子层的渗透压排斥而保持相互分离的^[4]。表面活性的高分子电解质如蛋白质能提供静电稳定作用和空间稳定作用。

除了被吸附的大分子影响絮凝稳定性外,未被吸附的大分子可能导致所谓的排斥絮凝(depletion flocculation)。当 2 个胶体粒子彼此接近到大分子从它们之间的连续相区域排挤出来时就形成这种类型的絮凝。液滴之间的溶剂与体相溶液的混合使自由能下降,由此形成的渗透压梯度造成粒子絮凝^[5]。

1.2 乳 析

乳浊液体系中液滴的密度比连续相的密度低,液滴由于重力的影响而上浮,其结果使体系出现由上部的液滴组成的乳析层和下部连续相组成的浆液层,这种现象称为乳析现象^[4]。乳析导致液滴随时间的延长发生不均匀分布。在早期阶段仅存在垂直的浓度梯度,但后来在上层的乳析层和下层的乳浊液间形成一个明显的边界。乳析在一定程度上是可逆的,可以通过温和搅拌重新分散为均匀的液滴。当乳浊液体系发生絮凝时,絮凝的聚集体比单个的液滴更容易上浮,因而发生絮凝的体系乳析速率可能是 Stoke 公式计

第一作者:博士研究生。

^{*}教育部骨干教师科学基金资助项目(No.教科司(2000)65)

收稿日期 2001-12-10 改回时间 2002-04-17

算的好几倍。

1.3 聚 结

聚结是指一些小的液滴合并成一个大的液滴,大液滴平均密度(油相密度和表面吸附层的密度的均值)接近于油相密度,因而更容易发生乳析现象,并且常常伴随着游离脂肪的释放。与乳析和絮凝不同,聚结经常是不可逆的,并且一旦发生也是不可接受的。根据油相物理状态的不同,特别是结晶化程度的不同,聚结可以分为不同的类型。当分散相完全是液体时,聚结的液滴溶进较大的球型脂肪球中,最终游离的油出现在表面上(析油)^[6]。当油相是半凝固状态时,存在一些液态油的扩散,但形成的聚集物(结块)是不对称的,称为部分聚结。

1.4 Ostwald 熟化

Ostwald 熟化是指在 Laplace 压力差的影响下,乳浊液中较小液滴的分散相通过分散介质扩散到较大的液滴,造成消耗小液滴以形成更大的液滴的现象。小液滴和大液滴间表面自由能的差异为油相通过连续相从一个液滴向另一个液滴的迁移提供了驱动力。在液滴大小的分布随时间变化的乳浊液中,平均液滴直径的立方和时间的线性关系表明发生了 Ostwald 熟化过程^[2]。

Ostwald 熟化发生到可观测程度的条件是油相必须在连续相中有相当大的溶解度。在大多数食品乳浊液中 Ostwald 熟化并不常见的原因是三甘酯在水中几乎是不可溶的。然而,这种熟化过程一旦发生,较小的液滴合并为较大的液滴,由于乳析和絮凝作用,就能引发进一步的不稳定现象。Ostwald 熟化是造成泡沫不稳定的主要因素^[6]。

1.5 相转变

相转变是指 O/W 体系和 W/O 体系的互变现象。当分散相的体积分数高时(如蛋黄酱),易发生相转变现象。

2 表面活性剂对蛋白质乳浊液稳定性的影响

为控制食品乳浊液的稳定性,通常加入

低分子质量的表面活性剂。但是加入的表面活性剂常常将蛋白质从界面上置换出来。Tween20 具有从 O/W 界面置换出牛奶蛋白的能力。如果表面活性剂在乳化时存在于水相或乳化后加入就能发生置换现象^[7]。牛奶蛋白质比小分子乳化剂如聚山梨醇酯、磷脂和单甘酯能在较低的体相浓度下饱和流体界面。在与蛋白质体相浓度一样低的条件下,吸附状态的蛋白质较大的热力学亲和性和与低分子质量的表面活性剂相比蛋白质较大程度地降低平衡界面张力相一致。但是在高体相浓度下发生相反的情况,小分子表面活性剂产生较低的张力和较为紧密地堆积层。高体相浓度下除了表面活性剂优先吸附到表面外,表面活性剂结合到蛋白质分子的疏水位点也能减少蛋白质的表面亲和性。

目前认为蛋白质通过 2 种不同的机制从界面被置换出来(1)溶解机制——由于蛋白质以蛋白质-活性剂复合物的形式溶入水相而引起蛋白质的解吸(2)置换机制——由于表面活性剂比蛋白质(或蛋白质-活性剂复合物)更能有效地降低界面自由能而引起蛋白质的置换。离子表面活性剂强烈结合到蛋白质,因而带电荷的两性分子主要通过溶解机制置换出蛋白质。而非离子表面活性剂与蛋白质的相互作用较弱,主要通过置换机制替代蛋白质^[8]。

小分子乳化剂和蛋白质通过 2 种不同的机制稳定乳浊液。界面的扰动(如通过液滴形变或小漩涡形成的)造成界面的伸展并导致表面张力梯度的形成。表面的这种变化可以通过小分子乳化剂在界面上逆表面张力的梯度进行横向扩散或从体相吸附乳化剂而恢复平衡。这种机制称为 Gibbs-Marangoni 效应。相反,对于蛋白质乳浊液,吸附在界面的蛋白质分子与邻近的分子相互作用,在界面形成粘性或粘弹性膜。这种相互作用固定了蛋白质分子并且一定程度地阻碍了吸附层的形变。由于界面膜中连通性的存在,界面扰动的影响在很大的区域被耗散掉^[9]。

当小分子乳化剂和蛋白质共存于乳浊液的界面时,这两种相反的稳定机制可能造成分散相的不稳定。乳化剂的存在,阻碍了蛋白质分子的相互作用,破坏了吸附蛋白膜的完整性和连通性。同时,由于蛋白质的存在,限制了乳化剂在界面的逆表面张力梯度的扩散。总的结果是因界面的扰动无法被耗散和平衡而使界面破裂释放出分散相。

3 多糖对蛋白质乳浊液稳定性的影响

3.1 蛋白质与阴离子多糖的相互作用

表 1 蛋白质 - 多糖相互作用的分子间的力的类型

作用力类型	作用力的属性
共价作用力	不同大分子的特定反应基团间的强烈连结(共价键形成永久的蛋白质 - 多糖络合物)
静电作用力	库仑相互作用,可能是相互吸引或相互排斥决定于静电荷是相同或相异,相互作用的强弱决定于离子化的程度和电解质浓度(高分子 - 高分子的总体相互作用对 pH 和离子强度的变化很敏感)
容积排阻作用	由于电子云不适宜的强烈重叠所引起的短距离相互排斥作用(空间相互作用限制相同和不同的大分子上片段的相对空间排列)
氢键键合	$-O-H^{\delta+} \cdots \delta-O < H$ 型的中等强度(10 ~ 40 kJ/mol)短距离相互作用,具有特定的方向性(随着温度的增加,氢键连接的作用下降)
疏水作用	由水分离的非极性基团间熵源的长距离吸引相互作用,中等强度(5 ~ 10 kJ/mol)随温度增加到 60℃,疏水作用力的强度增加)
离子桥连	特殊类型的库仑相互作用,包括结合多价阳离子(特别是钙离子)到两个不同的阴离子基团(相同的离子可能液有利于非专一性的静电相互作用)
Va der Waals	带有永久偶极和诱导偶极基团因电磁效应引起的普遍的弱相互作用(在所有基团中起一定程度的作用,Va der Waals 力对净蛋白质 - 多糖相互作用的影响很少占主导地位)

排斥相互作用是非专一性的并且是典型的瞬时性,它们主要产生于容积排阻效应和相同电荷间的离子相互作用,并且相互作用程度弱,除非是在相近的区域和很低的离子强度。相互吸引在强度和专一性上相差很大。最简单的极端情况是共价结合,这种共价结合被认为是蛋白质与多糖发生 Maillard 反应的结果^[11],但具体的作用过程还未弄清楚。这种作用很明显是高度专一和强烈相互作用的。非共价结合产生自离子和非离子相互作用的组合。这些作用是专一性的或非专一性的,能产生弱的(可逆)或强的(很难可逆)的总体的蛋白质 - 多糖的相互吸引作用,这决定于水相环境的条件(溶剂、pH, Ca^{2+} 浓度等)^[12]。

3.2 蛋白质 - 多糖对乳浊液稳定性的影响

蛋白质与阴离子多糖都是带有电荷的高分子,它们的总体相互作用是由 2 种大分子的不同片段和侧链间引起的大量不同的分子作用力的平均作用的结果(表 1)^[10]。蛋白质 - 多糖间的总体相互作用可能是净相互吸引或净相互排斥。

多糖对蛋白质乳浊液稳定性的影响决定于蛋白质与多糖之间相互作用。有报道称蛋白质与多糖的共价结合提高了蛋白质的乳化特性^[13]。但目前研究得最多的是蛋白质与阴离子多糖的非共价相互作用对乳浊液体系稳定性的影响。

乳浊液稳定性的一个重要方面是液滴发生聚集而油-水界面的蛋白质保护层并没有崩溃。液滴发生了絮凝。当一些蛋白质包被的液滴的相互作用自由能在某些表面到表面中变成适宜的负值时,乳浊液就呈现絮凝现象^[14]。

Dickinson 和 Pawlowsky^[15~17]研究了葡聚糖硫酸盐、 ι -卡拉胶和 κ -卡拉胶与牛血清蛋白(BSA)的静电相互作用对 BSA 稳定的乳浊液的影响。作者发现,在低离子强度下,葡聚

糖硫酸盐与 BSA 形成静电络合物的上限 pH 是 pH8,而 ι -卡拉胶与 BSA 的静电络合物形成的上限 pH 为 pH7, μ -卡拉胶则为 pH6.5。静电相互作用的强度(葡聚糖硫酸盐 > ι -卡拉胶 > κ -卡拉胶)与多糖的硫酸基团的相对密度(15:3:1)有很好的相关性。在低多糖浓度时,多糖与液滴吸附层的蛋白质发生静电相互作用而被吸附到液滴保护层。但是,由于多糖的量很低,这种吸附发生在不同的液滴之间,液滴通过多糖分子被联结子一起,形成所谓的桥连絮凝。随着多糖浓度的增加,多糖可以完全覆盖蛋白质包被的液滴,使液滴表面带上净负电荷,液滴因静电排斥和空间排斥而重新稳定。^[10]

Dickinson 和 Eustorf^[18]报道,高浓度的黄原胶抑制酪蛋白乳浊液乳析的原因是由于分散的油滴固定在弱凝胶状的网络结构中。在低于弱凝胶阈值的情况下,连续相的流变性不能阻止非吸附性多糖造成液滴的排斥絮凝运动。单独测量在宏观 O/W 界面上的界面粘度证明在 pH7 时蛋白质与黄原胶是净相互排斥。水相溶液中多糖与乳浊液液滴上吸附的蛋白质的初始热力学不相容性导致液滴与多糖发生相分离。Dickinson 等指出对于无增稠作用的多糖如葡聚糖,这种乳析效应甚至在相当高的多糖浓度下(几个百分点)也发生。这种现象不但发生与蛋白质覆盖的液滴,也发生于表面活性剂和多糖覆盖的乳浊液中。在阿拉伯胶稳定的乳浊液中加入葡聚糖导致乳析速度增加。Reiffers-Magnani 等^[3]也研究了甲基纤维素对乳清蛋白乳浊液稳定性的影响。由于甲基纤维素与蛋白质无相互作用。在低于相分离的阈值浓度下,蛋白质包被的液滴被未被吸附的多糖排斥而产生排斥絮凝现象;当二者的浓度高于相分离阈值时,同时发生排斥絮凝和相分离现象。

4 小 结

食品乳浊液体系是一个非常复杂的蛋白质乳浊液体系。目前对蛋白质乳浊液体系的

研究仅停留在模型阶段,而且侧重于动物蛋白(酪蛋白、牛血清蛋白及乳清蛋白等)乳浊液体系,植物蛋白乳浊液体系的研究则相对较少。对蛋白质吸附到油/水界面和空气/水界面的动力学过程及其在界面上分子构象的变化,蛋白质与表面活性剂及蛋白质与蛋白质在界面上竞争吸附的动力学过程的研究才刚刚起步^[19]。另外,热处理是食品加工中重要的环节,关于热处理对体系稳定性的影响也是鲜见报道。因此当前的模拟食品乳浊液体系与真实的食品乳浊液体系存在着相当大的差距,模拟接近于真实的食品体系(如蔗糖对蛋白质-多糖乳浊液体系稳定性的影响^[20-21])和加工条件的蛋白质乳浊液是今后研究的方向。

参 考 文 献

- 1 Dickinson E, Vanda B G. Food Polymers, Gels and Colloids. (Dickinson E, ed.) Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991. 494 ~ 497
- 2 Dickinson E, Ritzoulis C, Yamamoto Y, Logan H. Biointerfaces, 1999, 12: 139 ~ 146
- 3 Reiffers-Maganani C K, Cuq J L, Watzke H J. Food Hydrocolloids, 2000, 14: 521 ~ 530
- 4 Dickinson E, Stainsby G. Colloids in Food. London: Applied Science, 1982
- 5 Annette J Fillery-Travis, Paul A G, David J H et al. Gels and Stabilisers for the Food Industry, 1991, 6: 363 ~ 370
- 6 Dickinson E, Stainsby G. Advances in Food Emulsions and Foams. (Eric Dickinson, George Stainsby, ed.) Holland: Elsevier Applied Science, 1988. 1 ~ 35.
- 7 Jeffrey L, David S H, Andrew J R L. International Dairy Journal, 1999, 9: 319 ~ 322
- 8 Dickinson E. Biointerfaces, 12: 161 ~ 176
- 9 David C C, Mark C, Peter J W et al. Food Polymers, Gels and Colloids. (Dickinson E, ed.) Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991. 272 ~ 276
- 10 Dickinson E. Trends in Food Science & Technology, 1998, 9: 347 ~ 354
- 11 Nakamura S, Kato A, Kobayashi K. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1991, 39: 647 ~ 650
- 12 Dickinson E, Maria G S, Anna S A et al. Food Hy-

- drocolloids , 1998 , 12 : 425 ~ 432
- 13 Kato A , Murata K , Kobayashi K. Journal of Agriculture and Food Chemistry , 1988 , 36 : 421 ~ 425
- 14 Dickinson E. Food Polysaccharides and Their Applications. (Alistair M S , ed.) USA : Marcel Dekker , 1995 . 501 ~ 515
- 15 Dickinson E , Pawlowsky K. Journal of Agriculture and Food Chemistry , 1996 , 44 : 2992 ~ 3000
- 16 Dickinson E , Pawlowsky K. Journal of Agriculture and Food Chemistry , 1997 , 45 : 3799 ~ 3806
- 17 Dickinson E , Pawlowsky K. Food Hydrocolloids , 1998 , 12 : 417 ~ 423
- 18 Dickinson E , Stephen R E. Food polymers , Gels and Colloids. (Dickinson E , ed.) Cambridge : Royal Society of Chemistry , 1991 , 132 ~ 146
- 19 Stephen R E , Suzanna R F , Robyn L H. Food Hydrocolloids , 2001 , 15 : 253 ~ 262
- 20 Schorsch C , Clark A H , Jones M G et al. Biointerfaces , 1999 , 12 : 317 ~ 329
- 21 Maskan M et al. Journal of Food Engineering , 2000 , 43 : 173 ~ 177

Effects of Surfactants and Polysaccharides on Protein-stabilized Emulsions

Hu Kun Zhao Mouming Peng Zhiying

(College of Food and Bioengineering , South China University of Technology , Guangzhou , 510640)

ABSTRACT low-molecular surfactants and polysaccharides are used to control and modify the emulsifying properties and stabilities of food emulsions. But their mechanisms were hardly reported in our country , international reports regarding these fields just focused on protein-stabilized model emulsions imitating food systems. This paper introduced destabilization processes of emulsions , interactions of proteins with surfactants and polysaccharides , and their effects on emulsion stabilities. The development trends were also concluded.

Key words protein-stabilized emulsion , surfactants , polysaccharides , interaction

我国将扩大有机食品国际市场份额

最近 ,从国家环保总局获悉 ,随着国际市场对有机食品需求的日益增加 ,我国将加大有机食品的生产和出口。为了提高有机食品的国际竞争力 ,国家环保总局已分别制订了我国自己的有机食品管理法规和标准。规范国内有机食品认证工作。近一年来还颁布了多个规范有机食品认证的条文。我国力争经过 5 ~ 10 年的努力 ,使有机食品占国际市场 1% ~ 2% 的份额。

勘 误

本刊 2002 年第 4 期第 65 ~ 69 页刊登的“甲壳素脱乙酰酶的研究概况及应用展望”一文的正文中参考文献注角[1]对应的文后参考文献应为 41 ,以下的对应分别为[2]= 12 [3]= 4 [4]= 5 [5]= 36 [6]= 39 [7]= 9 [8]= 31 [9]= 28 [10]= 6 , [11]= 15 [12]= 20 [14]= 17 [15]= 40 [16]= 2 [17]= 16 [18]= 10 [19]= 23 [20]= 3 [21]= 33 [22]= 14 [23]= 24 [24]= 21 [25]= 22。