

# 基于大豆多糖的复合乳液储藏稳定性研究

刘倩茹, 冯纪璐, 翁静宜, 康燕辉, 齐军茹

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 乳液是脂溶性生物活性化合物很好的包埋和输送载体, 脂溶性物质能够很好的包埋在油滴中, 增强其在水相中的溶解度和稳定性。基于大豆多糖修饰的蛋白复合乳液具有更小更分散的油滴, 在食品工业中应用前景广阔。在高温、高盐及酸性的工艺操作环境中, 大豆酸溶蛋白 (acid soluble soy protein, ASSP) /大豆多糖 (soy soluble polysaccharides, SSPS) 复合乳液的货架期是实现其有效利用的关键。本论文通过研究热处理、pH 及盐离子等条件对 O/W 体系 ASSP/SSPS 复合乳液的影响, 考察评价 ASSP/SSPS 复合乳液的贮藏稳定性。结果表明, 热处理能够有效增强 ASSP/SSPS 乳液长期稳定性, 受 pH 变化影响较小。当在 pH 值为 3.0~4.0 的范围贮藏时, ASSP/SSPS 乳液的稳定性能最优越, 基本不受盐离子的影响, 并且储存 60 d 后乳液粒径基本不变。ASSP/SSPS 复合乳液的透射电镜和扫描电镜研究可以看出, 贮藏 60 d 后, 因 ASSP/SSPS 的复合界面行为增强, 乳液微滴表面形成了更稳定不可逆的 ASSP/SSPS 复合膜, 乳液微滴分布均匀, 粒径大小没有明显改变, 粒径在 268.92~315.26 之间。文章通过对 ASSP/SSPS 复合乳液储存稳定性的系统分析, 为复合乳液的工业化生产提供理论指导。

**关键词:** 复合乳液; 大豆酸溶性蛋白; 大豆多糖; 贮藏稳定性

文章编号: 1673-9078(2016)3-91-97

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.016

## Storage Stability of Composite Emulsions Prepared with Soluble Soybean Polysaccharide (SSPS)

LIU Qian-ru, FENG Ji-lu, WENG Jing-yi, KANG Yan-hui, QI Jun-ru

(School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Emulsions are very good carriers for encapsulation and delivery of lipophilic bioactive compounds, which can be encapsulated in oil droplets to increase their solubility and stability in aqueous phase. The protein composite emulsions modified by soluble soybean polysaccharide (SSPS) present smaller and more monodisperse oil droplets and have a broad application prospect in the food industry. Under a high-temperature, high salinity, and acidic operating environment, the shelf life of acid soluble soy protein (ASSP)/SSPS composite emulsion is the key for its effective use. In this study, the storage stability of ASSP/SSPS composite emulsion was investigated and evaluated through studying the effect of heat treatment, pH, and salt ions on the oil/water (O/W) ASSP/SSPS composite emulsion. The results indicated that heat treatment could effectively enhance the long-term stability of ASSP/SSPS emulsion, which was less affected by changes in the pH value. When being stored in pH 3.0~4.0, ASSP/SSPS emulsion exhibited the best stability, which was generally not affected by salt ions. After 60 days of storage, the droplet size of the emulsion was essentially not altered. The transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) results on ASSP/SSPS composite emulsion suggested that, after 60 days of storage, due to the enhanced composite interfacial behavior of ASSP/SSPS, an even more stable and irreversible ASSP/SSPS composite film was formed on the surface of emulsion micro-droplet and the emulsion micro-droplets showed an even distribution. The droplet size was not significantly changed and was in the range of 268.92~315.26. This study provides a theoretical guidance for the industrial production of composite emulsion through the systemic analysis of the storage stability of ASSP/SSPS composite emulsion.

**Key words:** acid soluble soy protein; composite emulsion; soluble soybean polysaccharide; storage stability

收稿日期: 2015-05-14

基金项目: 国家自然科学基金青年面上连续资助项目 (31370036)

作者简介: 刘倩茹 (1992-), 女, 在读研究生, 研究方向: 粮食油脂与植物蛋白方向

通讯作者: 齐军茹 (1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事食品生物技术与蛋白质工程研究

生物大分子间可以通过静电相互作用形成复合物 (complexes) 或团聚体 (coacervates), 这是一种基本的物理化学现象<sup>[1-3]</sup>。由于蛋白质和多糖本身是食品的主要成分, 食品工业中蛋白质和多糖的相互作用也有着大量的应用。随着纳米技术在 O/W 乳液体系中的应用越来越广泛, 利用蛋白和多糖之间的相互作用形成的蛋

白/多糖复合物能够有效的发挥两者的共同作用,从而改善蛋白的一些缺陷。

大豆蛋白是重要的植物蛋白资源,营养价值高,在肉制品、乳制品等诸多领域应用十分广泛。但由于蛋白稳定的乳液对 pH、离子强度、温度等条件都非常敏感<sup>[4]</sup>,在酸性条件中的溶解性差,大豆蛋白在酸性饮料等酸性食品中的应用限制很大。随着人们对食品的营养、健康以及多样性等要求越来越全面,研究在酸性条件下具有高溶解性的蛋白乳液是现代食品工业重要发展方向。

蛋白乳状液的稳定性可通过共价键产生的蛋白质-多糖缀合物或静电引力增强形成的多糖复合物而提高<sup>[5,6-9]</sup>,水溶性大豆多糖已经被用作酸性饮料乳液的乳化剂和稳定剂。与化学结合相比,蛋白/多糖静电复合是一种绿色过程。McClements 和他的同事们发现,乳液稳定性可以通过添加多糖,从而形成一种均质后的吸收蛋白层的界面络合物,也就是形成“双层”或者“逐层”涂覆微滴而改善<sup>[10]</sup>。

乳液的稳定性能是评价其价值的重要指标。若乳液没有很好的稳定性,经一段时间贮存后,微滴分子间会产生大规模的聚集,乳状液分层,不仅不能给予食品优异的外观和感觉,还会导致乳液各种功能性质,如溶解性、乳化及乳化稳定性大幅下降。在食品工业加工过程中,高温、高盐及酸性条件是经常发生的工艺操作环境,因此大豆酸溶蛋白与大豆多糖(ASSP/SSPS)复合乳液的储存稳定性以及存放的货架期是其工业化生产的关键因素,也是该研究的一个重要应用评价方向。

本论文在制备 ASSP/SSPS 复合乳液的基础上,系统分析研究 ASSP/SSPS 乳液的稳定性能,通过检测各影响因素如盐离子浓度、热处理及 pH 等条件的影响,考察并评价 ASSP/SSPS 乳液的贮藏稳定性,并对乳液储存期前后进行了形貌学分析,以期对 ASSP/SSPS 复合乳液的工业化生产及更长的货架期打下基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 原料与试剂

低温脱脂豆粕,山东新嘉华股份有限公司;水溶性大豆多糖,福建味博食品有限公司;玉米油,本地联华超市购得;蛋白酶,上海伯奥生物科技有限公司;植酸酶,上海伯奥生物科技有限公司;氢氧化钠,天津市耀华化学试剂有限公司;盐酸,氯化钠,磷酸二氢钠,磷酸氢二钠,广州东红化工厂;磷钨酸,美国

sigma 公司;叠氮化钠,天津市耀华化学试剂有限公司;所有溶液均使用去离子水制备。

#### 1.1.2 主要仪器

精密电子天平, PL403, METTLER TOLEDO (上海)有限公司; pH 计, Brion3 STAR, 美国 Thermo 公司;电子天平, BSA2245, 德国 Sartorius 公司;标准筛 100 目,浙江上虞市五司纱筛厂;电动搅拌机, RW20, 德国 IKA 公司;高速冷冻离心机, CR22G, 日立(Hitachi)公司;紫外可见分光光度计, Genesys 10, 美国 Thermo 公司; Zeta 电位及纳米粒度分析, Nano-ZS, 英国 Malvern 公司;手提式高温灭菌, YX280D, 合肥华泰有限公司;恒温水浴锅, HSG-IB, 上海仪表(集团)供销公司;冷冻干燥机, AlpHa-4, 德国 MATRIN CHRIST 公司;高速剪切机, T25, 德国 IKA 公司;高压微射流纳米均质机, M-110EH-30, 美国 MFIC 公司;透射电镜, JEM-2100F, 日本电子株式会社(JEOL)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 ASSP 的制备

ASSP 的提取采用双酶法<sup>[11]</sup>,稍做改进。

### 1.2.2 ASSP/SSPS 复合乳液的制备<sup>[12]</sup>

ASSP 和 SSPS 分别溶解于去离子水中,利用磷酸盐缓冲液调节溶液 pH 为 3.5,加入 0.02% 的叠氮化钠,搅拌备用。将 ASSP 储液加入到 SSPS 储液中,使体系中 ASSP 与 SSPS 的质量比为 1:5, ASSP 浓度为 5 mg/mL,稳定 pH 3.5。搅拌 2 h 后,加入体积分数 20% 的玉米油 10000 r/min 下搅拌 1 min 后,利用高压微射流纳米均质机 400 bar 乳化 3 min, 80 °C 加热 1 h, 得到 O/W 体系 ASSP/SSPS 复合乳液。所有乳液于 4 °C 下贮藏。

### 1.2.3 油相的纯化

由于少量表面活性成分存在于玉米油中,造成用去离子水测定表面张力时影响测试结果,所以玉米油使用前必须经过纯化处理。纯化方法<sup>[13]</sup>:在 100 mL 的食用玉米油中加入 3 g Florisil 分子筛吸附剂,搅拌 1 h 后, 10000 g 离心 20 min, 取上清,加入新的吸附剂后再重复以上操作三次,直到油相对去离子水的界面压力在 30 min 内不发生明显变化。纯化后的玉米油经测定,密度为 0.9142 g/cm<sup>3</sup>,对样品缓冲液的界面张力为 19±0.5 mN/m,测定温度为 25 °C。

### 1.2.4 粒度分布(PSD)的测定

纳米粒度分析测量利用激光散射仪在 90° 散射角下进行,乳液稀释使蛋白浓度为 7.5×10<sup>-3</sup> mg/mL,于 25 °C 下测量,每个样品至少重复测量三次取平均值。

### 1.2.5 ζ-电位的测定

选择滴定 zeta 电位功能, 将测量区间设定为 pH 值 2.0~9.0。通过软件运用相关数学模型测定 zeta 电位值。取液体样品, 用去离子水稀释至浓度 1 mg/mL, 用粒度电位分析仪测定体系的 zeta-电位。25 °C 下测定, 每个样品至少重复测量三次取平均值。

### 1.2.6 表面张力的检测

滴形分析法的基本原理<sup>[14-17]</sup>是根据轴对称滴形分析, 计算出界面张力 σ (准确度为 0.01 Mm/m):

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot g}{C}$$

$$\frac{l}{x} \cdot \frac{d}{dx}(x \sin \theta) = \frac{2}{b} - C \cdot z$$

式中 Δρ 为 ASSP 溶液和空气的密度差; b: 液滴顶点 P 的曲率半径; g: 重力加速度; x 和 z 为液滴外形轮廓平面图上任意点的纵横坐标; C: 毛细管系数; θ: 任意点的弦切角。采用 DMA 35N 型数字便携式密度计测量溶液的密度 (准确度 0.001 g/cm<sup>3</sup>)。

### 1.2.7 透射电子显微镜 (TEM) 测量

电压: 80 千伏, 将 ASSP 浓度 5 mg/mL, ASSP/SSPS 比例 1:5 的复合乳液稀释 5000 倍沉积在镀碳铜网格上, 用磷钨酸染色处理后放至通风处干燥 24 h。

### 1.2.8 扫描电子显微镜 (SEM) 测量

将 ASSP 浓度 5 mg/mL, ASSP: SSPS 比例为 1:5 的复合乳液稀释 2500 倍的溶液滴加到新剥开的光滑平整的云母表面上, 在室温下放至通风处干燥 24 h。

### 1.2.9 乳液稳定性分析

#### 1.2.9.1 不同 pH 对乳液制备的影响

参照方法 1.2.2 制备 ASSP/SSPS 乳液, 利用磷酸盐缓冲液分别调节溶液 pH 值为 2.0、3.0、3.25、3.5、3.75、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0, 其他条件不变。分别测定不同 pH 值条件下, 新鲜乳液与储存 60 d 后乳液的粒度分布, 考察不同 pH 值对乳液储藏稳定性的影响。

#### 1.2.9.2 热处理对乳液的影响

制备 ASSP/SSPS 复合乳液过程中, 以是否加热为变量, 80 °C 加热 1 h 或不加热制备乳液后贮藏, 分别测定在不同条件下, 新鲜乳液与储存 60 d 后乳液的粒度分布, 考察热处理对乳液储藏稳定性的影响。

#### 1.2.9.3 不同盐离子强度乳液的制备

参照方法 1.2.2 制备 ASSP/SSPS 乳液, 调节 pH 值分别为 5.0、6.0 后, 加入 NaCl 溶液, 使其浓度梯度设置为 0.05、0.10、0.15、0.20 (mol/L), 然后 80 °C 加热或不加热处理, 在 4 °C 下储存 24 h 后测其粒径大

小, 考察不同盐离子浓度对乳液稳定性的影响。

### 1.3 数据统计

数据平行测定 3 次取平均值, 用 Origin8.0、SPSS 软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ASSP 的界面流变特性分析

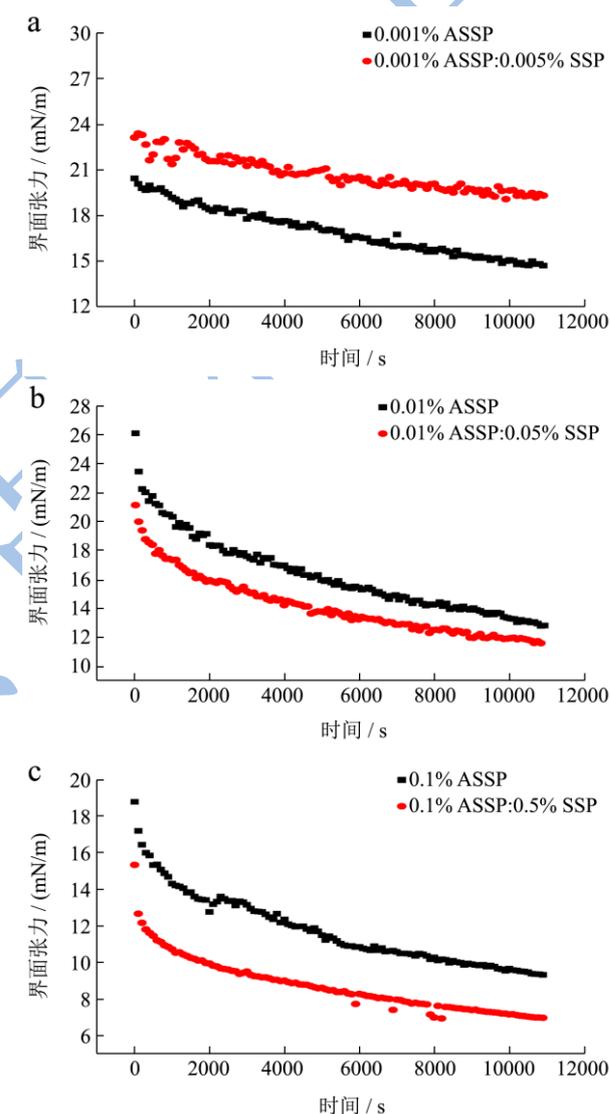


图 1 不同浓度的 ASSP 以及 ASSP/SSPS 复合溶液的界面张力变化

Fig.1 Changes in the interfacial tension of ASSP with different concentrations and ASSP/SSPS composite emulsion

图 1 是 ASSP:SSPS 质量比为 1:5 的不同浓度溶液与单独的 ASSP 溶液的界面张力随吸附时间的变化。由图可知, 初始体相 ASSP 的浓度对空气-水界面张力有明显的影。当 ASSP 的初始体相浓度由 0.001% 增加到 0.01% 时, 空气-水界面张力随吸附时间没有明显

变化,而当初始体相浓度由 0.01%增加到 0.1%时,空气-水界面张力随吸附时间的增加明显降低(图 1b 和图 1c)。这是由于随着蛋白浓度的增加,单位时间内吸附到空气-水界面上的蛋白分子增加,导致界面张力显著降低。此外,由图可知,随着 ASSP/SSPS 乳液浓度的增加,空气-水界面张力随吸附时间的增加明显降低。这是由于单位时间内吸附到空气-水界面上的 ASSP 和 SSPS 分子增加,同时随着 SSPS 的加入,单位时间内吸附到空气-水界面上的 SSPS 分子增加,从而导致界面张力更低。

## 2.2 ζ-电位分析

图 2 为在 pH3.5 条件下制备的 ASSP、SSPS 和 ASSP:SSPS 质量比例为 1:5 乳液的 ζ-电位分析。从图 2 可以看出,热处理并没有改变乳液的 ζ-电位,这表明在蛋白变性后,微滴的表面电荷没有改变。随着 pH 值的增加,ASSP 的 ζ-电位逐渐降低,并且在 pH 小于 5.0 时为正值,pH 大于 5.0 变为负值。在 pH 3.0~5.0 的范围内,ASSP/SSPS 乳液微滴表面有较多正电荷,与 ASSP 溶液相比,ζ-电位值更大,而在 pH 5.0~8.0 范围内,ASSP/SSPS 乳液微滴表面有较多负电荷,ASSP/SSPS 乳液 ζ-电位值比多糖溶液小。这可能是因为在乳化过程中,ASSP 倾向位于油滴的表面而使得

微滴在水相中稳定,大分子的构象排列导致了微滴的表面电荷密度大于分子电荷密度<sup>[18]</sup>。但是,在整个 pH 2.0~8.0 范围内,ASSP/SSPS 乳液的 ζ-电位值接近于 SSPS 溶液的 ζ-电位值,这表明 ASSP/SSPS 复合乳液与 SSPS 溶液具有一种相似的表面结构,也就是说,ASSP/SSPS 乳液的微滴表面被 SSPS 覆盖。

## 2.3 pH 对 ASSP/SSPS 乳液的储存稳定性的影响

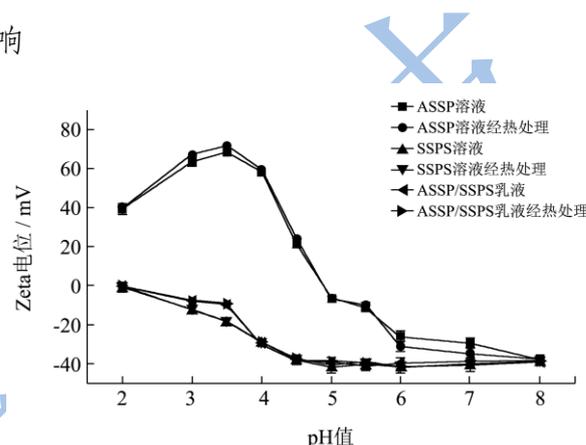


图 2 不同 pH 下 ASSP 溶液、SSPS 溶液及 ASSP-SSPS 复合乳液的 ζ-电位

Fig.2 Zeta potential of SSPS emulsion, ASSP emulsion, and ASSP-SSPS composite emulsion at different pH values

表 1 不同储存 pH 条件下的乳液的粒径 (nm)

Table 1 Particle sizes of ASSP, SSPS, and ASSP/SSPS emulsions at different storage pH values

贮存 pH	SSPS	ASSP	ASSP/SSPS
3.0	955.41±23.62 <sup>b</sup>	249.03±5.26 <sup>i</sup>	276.57±1.24 <sup>gh</sup>
3.5	804.78±6.09 <sup>d</sup>	263.85±4.07 <sup>hi</sup>	268.92±2.16 <sup>hi</sup>
4.0	956.54±4.16 <sup>b</sup>	278.59±5.22 <sup>ghi</sup>	276.13±0.65 <sup>ghi</sup>
5.0	755.92±4.06 <sup>e</sup>		298.41±0.23 <sup>gh</sup>
6.0	1056.35±2.16 <sup>a</sup>	分层	311.19±0.11 <sup>fg</sup>
7.0	986.76±4.36 <sup>b</sup>		313.46±0.49 <sup>fg</sup>
8.0	887.72±6.54 <sup>c</sup>		315.26±0.31 <sup>f</sup>
pH3.5 新鲜乳液	778.53±6.09 <sup>b</sup>	273.42±4.16 <sup>hi</sup>	277.8±1.02 <sup>f</sup>

注: 字母a-i代表显著性差异 (p<0.05)。

将 pH 3.5 条件下制备的 ASSP、SSPS、ASSP/SSPS 复合乳液(包埋体积分数 20%的玉米油)的 pH 调节至 3.0~8.0,观察不同 pH 条件下的储存稳定性变化。由表 1 可知,在 pH 3.0~8.0 范围内,SSPS 溶液具有相当大的微滴粒径,ASSP/SSPS 乳液的粒径比单独的 ASSP 乳液以及单独的 SSPS 乳液粒径要小得多。在 pH 3.0~4.0 范围,ASSP 溶液、ASSP/SSPS 乳液具有较小微滴粒径分布,并且在贮存 60 d 后一直稳定,没有分层现象;在 pH 5.0~8.0 条件下贮存时,ASSP/SSPS 乳液粒径值增大,呈现更宽的粒径分布,但贮存 60 d

后没有形成乳状液分层;同时 ASSP 溶液,经 60 d 贮存后具有轻微乳状液分层现象。由此可见,在 pH 值为 3.0~4.0 的范围储存的 ASSP/SSPS 乳液才具有优越的稳定性能。

## 2.4 热处理对 ASSP/SSPS 乳液的影响

图 3 所示的是经 80 °C 加热 1 h 和不经加热的 ASSP/SSPS 乳液经 60 d 储存前后乳液的粒度变化,pH 3.0~4.0 的范围内,未加热和加热乳液的粒径改变都相对较小。但在 pH 2.0 和 pH 5.0~8.0 范围内,与加热乳

液比,未加热乳液具有明显增大的粒径值和更宽的粒径分布。储存 60 d 后,加热乳液粒径大小几乎没有改变,大约 276 nm。而未加热乳液粒径明显增大,贮存后形成乳状液分层。因此,加热能够有效避免 ASSP/SSPS 乳液聚集情况的发生,更好地保持乳液的稳定性。有研究表明,加热壳聚糖溶液/卵清蛋白静电复合物能够产生稳定的纳米凝胶<sup>[19]</sup>,经长期储存后,纳米凝胶粒径大小和粒径分布没有明显变化,即使当壳聚糖和卵清蛋白携带相同的电荷时也不离解。Tcholakova 等报道称,在乳球蛋白浓度 $\geq 0.04\%$ ,电解质浓度 $\geq 150\text{mmol/L}$ ,和  $\text{pH} \geq 6.2$  条件下制备的乳液加热,因二硫键的形成在界面产生额外不可逆的蛋白质吸附,从而产生更稳定不可逆的 ASSP/SSPS 复合膜<sup>[20]</sup>,可见,热处理能够诱导蛋白质的不可逆变性,从而导致 ASSP/SSPS 复合乳液的稳定性大大增加,其货架期存储稳定性受 pH 值、盐离子浓度的变化影响较小。

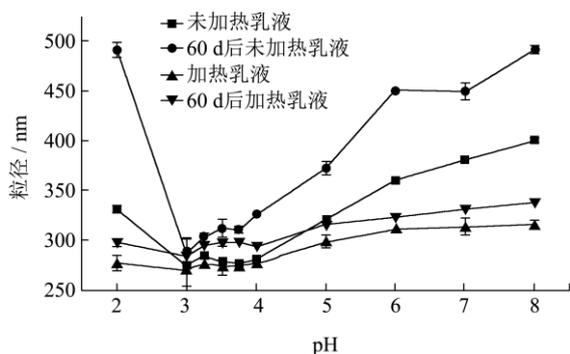


图 3 不同 pH 条件下加热对乳液微滴粒径的影响

Fig.3 Influence of heat treatment on the droplet size of the emulsions in different pH media

### 2.5 盐离子对 ASSP/SSPS 乳液贮藏稳定性的影响

由图 4 可知,加入 0.2 mol/L 的 NaCl 后,ASSP/SSPS 乳液在储存 pH 为 3.0~5.0 范围内,乳液粒径大小稍有提高但变化不大;而在 pH 6.0~8.0 的储存条件下乳液的粒径明显增大,说明在酸性条件下,pH 值的改变对于乳液的粒径影响较小。而在 pH 2.0 和 pH 6.0~8.0 的范围内,盐离子的加入对乳液粒径的影响较明显。说明在 pH 2.0 和 pH 6.0~8.0 的范围内,高浓度盐离子使乳液微滴间的静电斥力减少,乳液更不稳定。储存 60 d 后,在储存 pH 为 2.0~6.0,0.2 mol/L NaCl 条件下的乳液粒径与未加盐乳液粒径有增加,但存在 0.2 mol/L NaCl 条件下的乳液粒径大小比未加盐乳液增加趋势更明显,说明随着盐离子的加入,乳液的长期储藏稳定性变差。

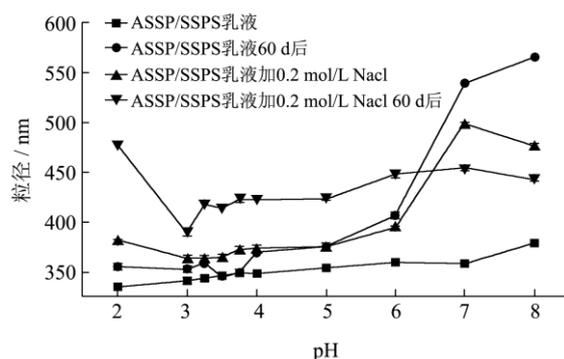


图 4 存储不同 pH 条件下的乳液微滴大小变化

Fig.4 Changes in the droplet size of the emulsions in different pH media

与普通分离蛋白相比,ASSP 的等电点大约向右偏移了 0.5 个 pH 单位,大约在 5.0 左右。因此其溶解性在 pH 5.0 范围内溶解性最差。为了研究乳液在等电点附近的贮藏稳定性,图 5 所示的是未加热和 80 °C 加热 1 h 的 ASSP/SSPS 乳液在 pH 5.0 的储存条件下,加入不同浓度的 NaCl 溶液,在 4 °C 下储存 60 d 前后的微滴粒径大小。图 5 表明,相比经热处理后的乳液微滴粒径基本不变,随着 NaCl 浓度的增加,未加热的乳液微滴粒径增加明显。由图也可以看出,储存 60 d 后,与新鲜乳液相比,乳液的粒径均有所增大。但经热处理的乳液微滴粒径基本没有因盐离子浓度的增大而发生增大,说明热处理后的乳液基本不受盐离子的影响,具有优越的储存稳定性。

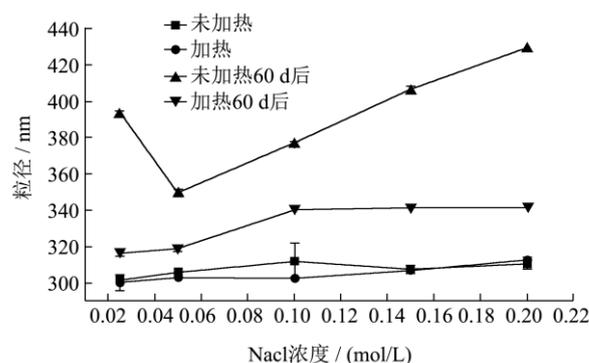


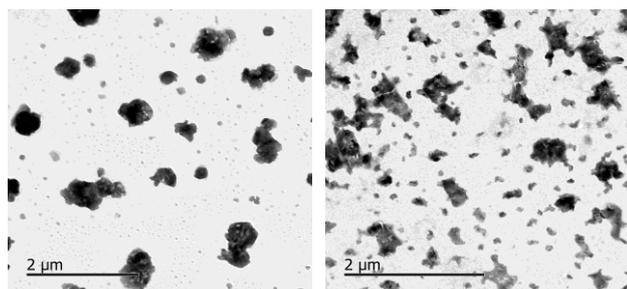
图 5 不同 NaCl 浓度下 ASSP/SSPS 乳液的粒径变化

Fig.5 Changes in the droplet size of ASSP/SSPS emulsions at different NaCl concentrations

### 2.6 ASSP/SSPS 乳液形貌分析

由图 6 的 TEM 图像可以看出,贮藏 60 天后,经热处理的 ASSP/SSPS 复合乳液微滴分布均匀,粒径大小没有明显改变。未经热处理的乳液液滴分布十分不均匀,微滴间一些边界消失,微滴发生了明显地融合聚集。相关研究也表明,添加硫酸葡聚糖的酪蛋白酸钠复合乳液具有更小更分散的油滴,更好的长期稳定

性<sup>[21]</sup>。

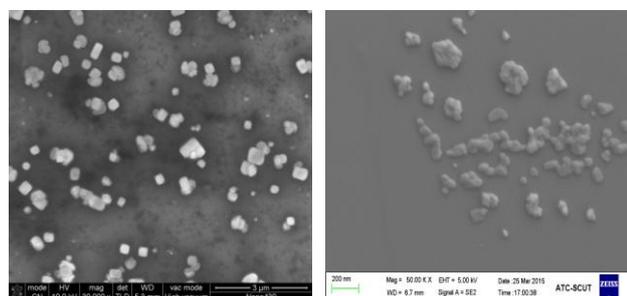


加热 60 d 后

未加热 60 d 后

图 6 热处理前后 ASSP/SSPS 乳液的 TEM 图像

Fig.6 TEM images of ASSP/SSPS emulsions prepared with and without a heat treatment



加热 60 d 后

未加热 60 d 后

图 7 热处理前后 ASSP/SSPS 乳液的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of ASSP/SSPS emulsions with 20% oil prepared with and without a heat treatment

由图 7 的 SEM 图像也可以看出，因为加热使 ASSP/SSPS 的复合界面行为增强，乳液微滴表面形成了更稳定不可逆的 ASSP/SSPS 复合膜，防止了乳液因微滴聚集而产生的粒径大小的显著增加。因此，经 60 d 的贮藏，乳液粒径分布均匀，粒径大小也没有明显变化。而未经热处理的乳液，由于乳液微滴表面没有形成足够稳定的 ASSP/SSPS 复合膜，长期储存导致蛋白变性降解，60 d 后乳液微滴融合聚集现象明显，乳液货架期大幅度缩短。由此可见，热处理可以增强 ASSP/SSPS 乳液的储藏稳定性。

### 3 结论

本论文系统研究了 O/W 体系 ASSP/SSPS 复合乳液的贮藏稳定性能，通过探讨 pH、盐离子浓度、热处理等条件的影响，考察并评价 ASSP/SSPS 乳液的贮藏稳定性。研究结果如下：

3.1 ASSP 和 SSPS 能够在 pH 3.0~5.4 的范围内形成稳定存在的静电复合物。ASSP/SSPS 乳液的  $\zeta$ -电位值接近于 SSPS 溶液的  $\zeta$ -电位值，表明 ASSP/SSPS 乳液与 SSPS 溶液具有一种相似的表面结构，即 ASSP/SSPS 乳液的微滴表面被 SSPS 覆盖。

3.2 ASSP/SSPS 乳液的乳化能力明显优于单独蛋白

和单独多糖乳液，并且不受 pH 的影响，特别是 pH 3.0~4.0，ASSP/SSPS 乳液的稳定性能最优越，并且储存 60 d 后乳液粒径基本不变；热处理能够有效增强不同盐离子浓度的 ASSP/SSPS 乳液长期稳定性。80 °C 加热 1 h 处理的乳液的微滴粒径基本没有因为盐离子浓度的增大而发生改变，添加盐离子对未加热乳液稳定性影响相对较大。

3.3 透射电镜和扫描电镜形貌学研究表明，加热使 ASSP/SSPS 的复合界面行为增强，乳液微滴表面形成了更稳定不可逆的 ASSP/SSPS 复合膜，防止了乳液因微滴聚集而产生的粒径大小的显著增加，因此经过 60 d 的贮藏，乳液粒径分布均匀，粒径大小也没有明显变化。

### 参考文献

- [1] Dickinson E. Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 81(1): 130-140
- [2] Pongsawatmanit R, Harnsilawat T, McClements D J. Influence of alginate, pH and ultrasound treatment on palm oil-in-water emulsions stabilized by  $\beta$ -lactoglobulin [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 287(1): 59-67
- [3] Taylor S L, Lehrer S B. Principles and characteristics of food allergens [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 1996, 36(S1): 91-118
- [4] 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: 227-248
- [5] Dickinson E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(6): 1473-1482
- [6] Schmitt C, Turgeon S L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems [J]. *Advances in colloid and interface science*, 2011, 167(1): 63-70
- [7] E Bouyer, G Mekhloufi, I L Potier, et al. Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by  $\beta$ -lactoglobulin and gum Arabic [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 354: 467-477
- [8] Corredig M, Sharafbafi N, Kristo E. Polysaccharide-protein interactions in dairy matrices, control and design of structures [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1833-1841
- [9] Dickinson E. Mixed biopolymers at interfaces: competitive adsorption and multilayer structures [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1966-1983
- [10] McClements D J, Li Y. Structured emulsion-based delivery

- systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components [J]. *Advances in colloid and interface science*, 2010, 159(2): 213-228
- [11] 郭睿.功能性大豆蛋白的制备及应用[D].广州:华南理工大学,2012
- [12] 齐军茹,翁静宜,康燕辉,等.大豆酸溶蛋白/大豆多糖纳米乳液制备及表征[J].*现代食品科技*,2015,31(6):136-141
- [13] Roudsari M, Nakamura A, Smith A, et al. Stabilizing behavior of soy soluble polysaccharide or high methoxyl pectin in soy protein isolate emulsions at low pH [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2006, 54(4): 1434-1441
- [14] Murray B S. Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins [J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2002, 7: 426-431
- [15] Freer E M, Yim K S, Fuller G G, et al. Interfacial rheology of globular and flexible proteins at the hexadecane/water interface: comparison of shear and dilatation deformation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108: 3835-3844
- [16] Williams A, Prins A. Comparison of the dilational behaviour of adsorbed milk proteins at the air-water and oil-water interface [J]. *Colloids and Surface A:Physicochemical and Engineering Aspects*. 1996, 114: 267-275
- [17] Murray BS, Dickinson E. Interfacial rheology and the dynamic properties of adsorbed films of food proteins and surfactants [J]. *Food Science and Technology International*. 1996, 2: 131-145
- [18] Yin B, Deng W, Xu K, et al. Stable nano-sized emulsions produced from soy protein and soy polysaccharide complexes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 380(1): 51- 59
- [19] Li J, Yu S, Yao P, et al. Lysozyme-dextran core-shell nanogels prepared via a green process [J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3486-3492
- [20] Tcholakova S, Denkov N D, Sidzhakova D, et al. Effect of thermal treatment, ionic strength, and pH on the short-term and long-term coalescence stability of  $\beta$ -lactoglobulin emulsions [J]. *Langmuir*, 2006, 22(14): 6042-6052
- [21] Jourdain L, Leser M E, Schmitt C, et al. Stability of emulsions containing sodium caseinate and dextran sulfate: relationship to complexation in solution [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(4): 647-659