

辛烯基琥珀酸酯化大豆多糖及其乳化性能研究

刘倩茹, 冯纪璐, 齐军茹

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 利用辛烯基琥珀酸酐 (Octenyl succinic anhydride, OSA) 与水溶性大豆多糖 (Soybean soluble polysaccharides, SSPS) 酯化反应制备一种新型绿色的聚合大豆多糖 (OSA-SSPS)。由于基于 OSA-SSPS 修饰的 O/W 乳液是脂溶性生物活性化合物很好的包埋和输送载体, 本文利用大豆酸溶蛋白 (acid soluble soy protein, ASSP) 和 OSA-SSPS 静电复合作用制备 ASSP/OSA-SSPS 乳液, 通过测定 OSA-SSPS 乳化性能, ASSP/OSA-SSPS 乳液的粒径分布, zeta-电位, 及其微观形貌, 同时对比 SSPS, 具体分析 OSA-SSPS 乳化性能的优越性。结果表明, OSA-SSPS 乳化活性 (EAI) 及乳化稳定性 (ES) 均高于 SSPS。同时, ASSP/OSA-SSPS 乳液粒径受 pH 和盐离子浓度变化影响较小, 稳定性高于 SSPS。因此, 相比于 SSPS, OSA-SSPS 具有更好的乳化稳定性。文章通过对 OSA-SSPS 乳化活性, 乳化稳定性以及 ASSP/OSA-SSPS 乳液储存稳定性的系统分析, 为 OSA-SSPS 制备及其在 O/W 乳液中的工业化生产提供理论指导。

关键词: 辛烯基琥珀酸酐; 水溶性大豆多糖; 酯化; 乳化稳定性

文章编号: 1673-9078(2017)5-109-114

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.018

Study of Octenyl Succinic Ester of Soybean Soluble Polysaccharide and Its Emulsifying Stability

LIU Qian-ru, FENG Ji-lu, QI Jun-ru

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

Abstract: The esterification of soybean soluble polysaccharide (SSPS) and octenyl succinic anhydride (OSA) was used to prepare a novel green polymerized soybean polysaccharide (OSA-SSPS). OSA-SSPS stabilized oil-in-water (O/W) emulsions are good embedding and transporting carriers for lipophilic bioactive compounds. The electrostatic complexation of acid soluble soy protein (ASSP) and OSA was used to prepare an ASSP/OSA-SSPS emulsion in this study. The advantages OSA-SSPS were analyzed specifically by measuring its emulsifying properties, the droplet size distribution of the ASSP/OSA-SSPS emulsion, the ζ -potential, and the microstructure, and comparing them with those of SSPS. The droplet size of the ASSP/OSA-SSPS emulsion was less affected by pH and ionic strength, and ASSP/OSA-SSPS was more stable than SSPS. Therefore, OSA-SSPS had a better emulsifying stability than SSPS. The emulsifying activity and emulsifying stability of OSA-SSPS and the storage stability of the ASSP/OSA-SSPS emulsion were systematically analyzed in this study, which provides a theoretical guide for the preparation of OSA-SSPS and its industrial production in O/W emulsion.

Key words: octenyl succinic anhydride; esterification; soybean soluble polysaccharide; emulsifying stability

水溶性大豆多糖(Soybean soluble polysaccharides, SSPS)是从豆渣中分离提取出的一种天然阴离子多糖, 结构类似果胶, 含有部分甲酯化乳糖醛酸^[1-4], 具有发泡稳定性、高溶解性、乳化及稳定性、抗粘结性、高温稳定、成膜性能以及酸性条件下对蛋白颗粒的稳

收稿日期: 2016-06-08

基金项目: 国家自然科学基金青年面上连续资助项目 (31370036); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2015Z22119)

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, 教授, 主要从事蛋白质物性修饰及功能性多糖研究

定作用等其他优越性能^[3], 同时, 其低粘度的特点能够赋予酸性乳饮料清爽型的口感, 目前已被广泛用作酸性乳饮料的乳化剂和稳定剂。但是, 和果胶相比, SSPS 对酸性乳饮料的乳化稳定能力低于果胶^[5]。

乳液的稳定性能是评价其价值的重要指标。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, 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^[6]。蛋白乳状液的稳定性可通过静电相互作用形成复合物(complexes)或团聚体(coacervates)

[6-8]而提高^[9-12], 食品工业中, 利用蛋白和多糖之间的相互作用形成蛋白/多糖复合物, 有效地发挥两者共同作用, 改善蛋白如酸性条件下不稳定等的一些缺陷。因此, 通过对 SSPS 改性修饰, 预期得到能够较好稳定酸性蛋白饮料的新型乳化剂 OSA-SSPS, 使得 SSPS 得到进一步广泛的应用。

本论文通过利用辛烯基琥珀酸酐 (OSA) 酯化聚合反应改性 SSPS, 使得亲水和疏水双功能基团同时接入 SSPS, 侧链增长, 间位阻作用增强, 制备既含有亲水基团, 又含有疏水基团的高分子量 OSA-SSPS。同时, 考察并评价 OSA-SSPS 的乳化性和乳化稳定能力, 系统分析研究 ASSP/SSPS 乳液的稳定性能, 以期 OSA-SSPS 制备及其在 O/W 乳液中的工业化生产提供理论指导。

1 材料与方法

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; 辛烯基琥珀酸酐 2-Octen-1-ylsuccinic anhydride (OSA) 购于 Vertellus Health & Specialty Products LLC 公司 (美国); 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; 其他生化试剂均为分析纯。实验用水采用去离子水。

1.2 主要仪器

精密电子天平, PL 403, 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; 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 Mastersizer2000 粒度分布仪; 英国 Malvern 公司; 恒温水浴锅, HSG-IB, 上海仪表(集团)供销公司; Alpha-4 冷冻干燥机, 国 MATRIN CHRIST 公司; 高速剪切机, T 25, 德国 IKA 公司; 高压微射流纳米均质机, M-110EH-30, 美国 MFIC 公司; HAAKERS-600 旋转流变仪, 德国 Haake 公司; 原子力电子显微镜 (AFM), 美国 Bruker Inc., Billerica, MA 公司。

1.3 方法

1.3.1 ASSP 的制备

ASSP 的提取采用双酶法^[13], 稍做修改。

1.3.2 OSA-SSPS 的制备

SSPS 充分溶解于去离子水, 制备质量分数为 10%

的 SSPS 溶液, 水浴加热至 40 °C。调溶液 pH 至 8.5, 保持在 40 °C 的状态缓慢添加 OSA, 并持续搅拌 35 min 使之进行酯化反应, OSA:SSPS 最终比值为 1:7 (m/m)。反应过程通过添加 NaOH (0.5 mol/L) 维持 pH 8.5。反应结束后, 调节 pH 至 5.0, 透析 48 h 后冷冻干燥成粉末, 从而得到 OSA-SSPS。

1.3.3 OSA-SSPS 乳化性能的测定

SSPS 和 OSA-SSPS 乳化性能的测定参照 Tang^[14]和周莹^[15]等的方法稍作修改, 取 0.018 g 多糖粉末, 加入 18 mL 水充分搅拌溶解, 加入 6 mL 植物油, 10000 r/min 下高速分散 1 min 后, 分别取 0 min 和静置 10 min 的均质样底层液体 100 μL, 加入到 10 mL、0.1% 的十二烷基磺酸钠 (SDS) 溶液中, 振荡搅拌直至均匀, 以 0.1% SDS 溶液为空白, 于 500 nm 波长处测定其吸光度 ($A_{500\text{nm}}$)。其中:

$$\text{乳化活性(EAI)}=2.303 \times 2 \times A_{500\text{nm}} \times \text{稀释倍数} / C \times (1-\Phi) \times L$$

$$\text{乳化稳定性(ES)}=\text{EAI}_{\text{max}} / (\text{EAI}_{\text{max}} - \text{EAI}_{\text{min}}) \times 100$$

式中, EAI 为单位质量淀粉的乳化表面积(m^2/g); C 为样品溶液中淀粉质量浓度(g/mL); Φ 为油相所占的分数(1/4); L 为比色皿的光径(10^{-2}m); EAI_{min} 为乳浊液放置 10 min 时的 EAI 值; EAI_{max} 为乳浊液 0 min 时的 EAI 值。

每个样品重复制备测量三次取平均值。

1.3.4 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^[16]: 100 mL 玉米油中加入 3 g Florisil 分子筛吸附剂, 搅拌 1 h 后高速离心机 10000 g 离心 20 min, 取上清, 加入新的吸附剂后重复以上操作三次, 直到油相对去离子水的界面压力 30 min 内不发生明显变化。经 25 °C 下测定, 纯化后的玉米油密度为 $0.914\text{ g}/\text{cm}^3$, 样品缓冲液的界面张力为 $18.5 \pm 0.5\text{ mN}/\text{m}$ 。

1.3.5 O/W 乳液的制备^[17]

ASSP、SSPS 和 OSA-SSPS 分别溶解于去离子水, 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 储液分别加入到 SSPS, OSA-SSPS 储液中, 使体系中 ASSP 与 SSPS 或 OSA-SSPS 的质量比为 1:5, ASSP 浓度 $5\text{ mg}/\text{mL}$, pH 3.5。搅拌混合 2 h 后, 加入体积分数 20% 的玉米油于 10000 r/min 下搅拌 1 min, 利用高压微射流纳米均质机 400 bar 乳化 3 min 后, 于 80 °C 水浴加热 1 h, 得到 O/W 乳液, 于 4 °C 下贮藏。

1.3.6 O/W 乳液流变特性

ASSP/SSPS 和 ASSP/OSA-SSPS 乳液通过哈克流

变仪 RS600 对其流变学特性进行分析, 设定流变仪转子的平行板 (PP35Ti, 直径为 27.83 mm) 和样品台的间隙为 1 mm。吸取 1 mL 样品液均匀分散于样品台上, 拭去过量样品液, 设定相关参数, 频率 $\omega=1$ rad/s, 应变 $\gamma=0.5\%$ 。测定条件 20 °C, 剪切速率 0.0001~1000 r/s。

1.3.7 粒度分布(DLS)

乳液稀释至蛋白浓度为 7.5×10^{-3} mg/mL, 于 25 °C 下利用激光散射仪在 90 ° 散射角下测量, 得到粒子水合半径 (D_h)。每个样品重复制备测量三次取平均值。

1.3.8 zeta-电位的测定

选择滴定 zeta 电位功能, 设定测量区间为 pH 值 2.0~8.0。取液体样品, 用去离子水稀释至多糖或蛋白浓度为 1 mg/mL, 用粒度电位分析仪 25 °C 下测定体系 zeta-电位。每个样品重复制备测量三次取平均值。

1.3.9 原子力电子显微镜 (AFM) 测量

将样品用过膜双蒸水稀释至蛋白浓度为 5 μ g/mL, 取 10 μ L 滴于新鲜剥开的云母片上, 室温下风干 12 h。显微镜轻敲模式获得 AFM 图像。

1.3.10 乳液稳定性分析

1.3.11 pH 值变化对 ASSP/OA-SSPS 乳液的影响

磷酸盐缓冲液调节 ASSP/OA-SSPS 乳液 pH 值分别为 2.0、3.0、3.5、4.0、5.0、6.0、7.0 和 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 7 d 后乳液的粒径分布, 考察不同 pH 值对乳液储藏稳定性的影响。

1.3.12 盐离子强度对 ASSP/OA-SSPS 乳液的影响

调节 ASSP/OA-SSPS 乳液 pH 值为 5.0 后, 加入 NaCl 溶液, 使其浓度梯度设置为 0.05、0.10、0.15 和 0.20 mol/L, 分别测定不同盐离子浓度下, 新鲜乳液与储存 7 d 后乳液的粒径分布, 考察不同盐离子强度对乳液储藏稳定性的影响。

1.4 数据统计

数据平行测定 3 次取平均值, 用 Origin 8.0 软件作图, SPSS 软件 Duncan 显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 乳化特性

采用浊度法对 OSA-SSPS, SSPS 的乳化特性进行测定, 结果如表 1 所示, 可以看出 OSA-SSPS, SSPS 的乳化性能和乳化稳定性呈正相关关系, 具体表现为 OSA-SSPS 的 EAI 和 ES 比 SSPS 高 ($p<0.05$)。由此

可得, OSA 的酯化修饰导致了两种大豆多糖乳化性能和乳化稳定性的差异, OSA-SSPS 由于其独特的既亲水又亲油的结构而具有优良的乳化特性。

表 1 SSPS 和 OSA-SSPS 的乳化活性和乳化稳定性

Table 1 EIA and ES of SSPS and OSA-SSPS

	SSPS	OSA-SSPS
EAI/(m ² /g)	35.88±3.85 ^b	104.22±0.32 ^c
ES(10 ⁻²)	1.55±0.16 ^a	2.06±0.02 ^a

注: 同行中的不同字母 a~c 代表显著性差异 ($p<0.05$,

Duncan)

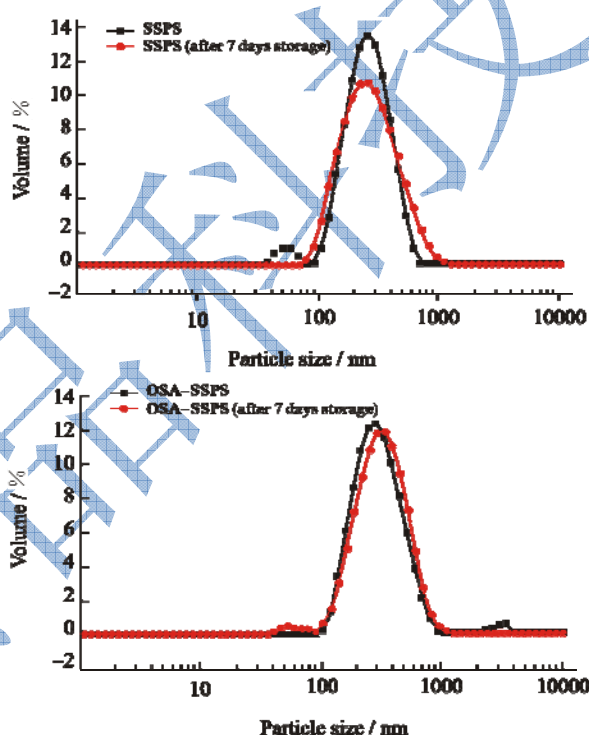


图 1 ASSP/SSPS 和 ASSP/OA-SSPS 乳液储藏 7 d 前后的粒径变化

Fig.1 Changes in the droplet size of ASSP/SSPS (up) and ASSP/OA-SSPS (down) emulsions before and after seven days of storage

图 1 显示的是两种 O/W 乳液在新鲜制备和储藏 7 d 后粒径分布变化。从图可以看出, 所有乳液在储藏过程中均出现了粒径增大的现象, 但由 OSA-SSPS 制得的乳液在储藏过程中粒径较 ASSP/SSPS 乳液变化小。两种乳液经过一个星期的储藏试验后, 粒径虽有变大但最终粒径均小于 500 nm, 表明微射流制备得到的两种纳米乳液均具有较好的物理稳定性, 所得结果与两种多糖的乳化活性和乳化稳定性结果呈正相关, 说明乳化活性越高乳液的物理稳定性越好。

在 OSA 酯化 SSPS 的过程中, 亲水和疏水双功能基团同时接入 SSPS, 使得 OSA-SSPS 既含有亲水基团, 又含有疏水基团。在用于水包油型 (O/W) 乳状

液时，亲水的羧酸基团深入到水中，亲油的烯基长链深入至油中，使多糖长链在油/水界面上形成一层很厚的界面膜，同时可以使油滴颗粒之间产生更大的空间位阻，从而乳化性提高，能更好的稳定水包油型乳液，成为一种非常有效的大分子乳化剂^[18]。而小分子乳化剂只能形成单分子的界面膜，因此，OSA-SSPS 的乳化稳定性应该会优越于小分子乳化剂。

2.2 O/W 乳液流变特性

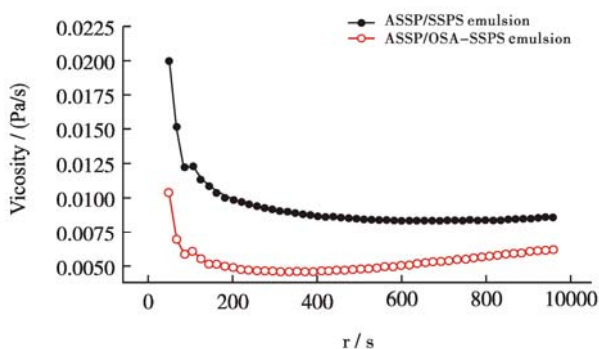


图2 剪切速率的变化对 ASSP/SSPS 和 ASSP/OSA-SSPS 乳液粘度的影响

Fig.2 Effect of shear rate on the viscosity of ASSP/SSPS and ASSP/OSA-SSPS emulsions

注：剪切速率由 0.0001 r/s~1000 r/s。

通过对 ASSP/SSPS 乳液和 ASSP/OSA-SSPS 乳液流变特性的比较，可探讨 OSA 酯化对所制得乳液黏度的影响。如图 2 所示，ASSP/OSA-SSPS 乳液的黏度明显大于 ASSP/SSPS 乳液。这可能是 SSPS 酯化聚合后，链长增加，分子量变大，分子结构的变化引起黏度的增大，或因为在碱性反应条件下，部分 SSPS 发生了水解，生成较小分子量的糖，从而体系黏度上升^[5]。同时，从图 2 还可看出，随着剪切速率从 0.0001 r/s 增加到 1000 r/s，ASSP/SSPS 乳液和 ASSP/OSA-SSPS 乳液粘度均没有明显变化，均表现出牛顿流体特性。

2.3 Zeta 电位分析

图 3 为 SSPS 和 OSA-SSPS 溶液以及在 pH 3.5 条件下制备的 ASSP/SSPS 和 ASSP/OSA-SSPS 乳液的 Zeta 电位分析。从图 3 可以看出，与 SSPS 类似，OSA-SSPS 在 pH 2.0~8.0 的环境体系都是阴离子多糖，随着 pH 的增加，电位绝对值的总体趋势增大。但是，在每个相对应 pH 值，OSA-SSPS 的电位绝对值都高于 SSPS，所带负电荷高于 SSPS。对于 ASSP/SSPS，ASSP/OSA-SSPS 乳液，在整个 pH 2.0~8.0 范围内，Zeta 电位值分别接近于 SSPS 溶液和 OSA-SSPS 的 Zeta 电位值，这表明 ASSP/SSPS 或 ASSP/OSA-SSPS

乳液与多糖溶液具有一种相似的表面结构。Zeta 电位是一个表征分散体系稳定性的重要指标，决定了分散体系在其所应用环境中是否维持稳定，通常，电位的绝对值越大，说明粒子间斥力越大，分散体系中颗粒越不容易聚结，因而也就越稳定^[16,17]。因此可以推断，OSA-SSPS 对蛋白的乳化稳定能力一定程度上优于 SSPS。这可能是因为 OSA 与 SSPS 酯化反应过程中酸酐的环被打开，其中一端以酯键的方式与 SSPS 分子的羟基结合，另一端则产生一个羧酸^[18]，因此，OSA-SSPS 的电位绝对值有所变化。

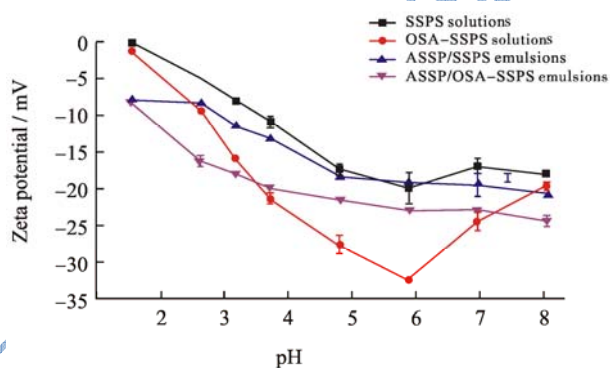


图3 不同 pH 下 SSPS 溶液，OSA-SSPS 溶液及 ASSP/SSPS，ASSP/OSA-SSPS 乳液的 ζ -电位

Fig.3 Zeta potentials of SSPS solution, OSA-SSPS solution, ASSP/SSPS emulsion, and OSA-SSPS emulsion as a function of pH

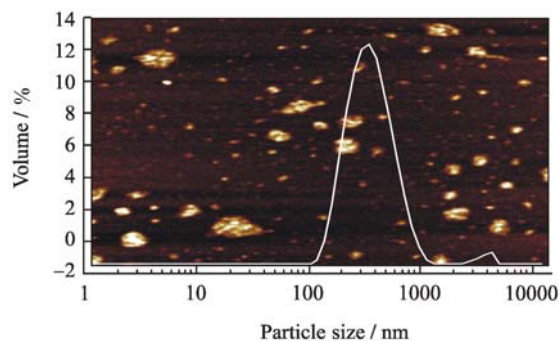
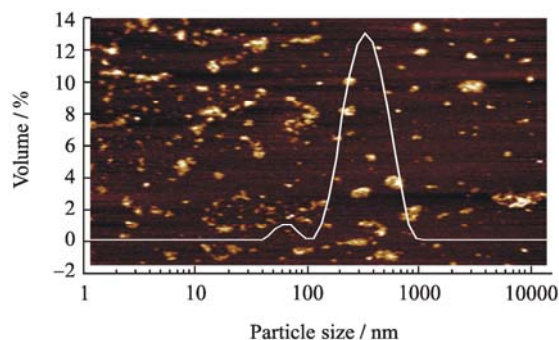


图4 ASSP/SSPS 乳液的 AFM 图像

Fig.4 AFM images of ASSP/SSPS and ASSP/OSA-SSPS emulsions

2.4 O/W 乳液形貌分析

图 4 为在 pH 3.5 条件下制备的 ASSP/SSPS 和 ASSP/OA-SSPS 乳液原子力电子显微镜 (AFM) 图片。乳液微观结构表明, ASSP/SSPS, ASSP/OA-SSPS 两种乳液, 微滴分布均匀, 乳液的微滴表面都很好地被多糖包裹^[19], 从而大大提高了乳液的稳定性。同 ASSP/SSPS 乳液相比, ASSP/OA-SSPS 乳液粒径稍大, 这可能与 SSPS 侧链增长有关, OSA 酯化 SSPS 过程中, SSPS 侧链增长, 电位发生变化, 空间位阻增强, 同时, SSPS 分子中同时引入了疏水性的辛烯基和亲水性的羧基两个基团, 聚合后的 SSPS 既有亲油性又有亲水性, 使得 OSA-SSPS 与 ASSP 形成更强的复合界面行为^[19], 乳液微滴表面形成更稳定不可逆的 ASSP/OA-SSPS 复合膜, 大大提高了其在酸性条件下稳定蛋白的能力。

2.5 pH 对 ASSP/OA-SSPS 乳液的稳定性影响

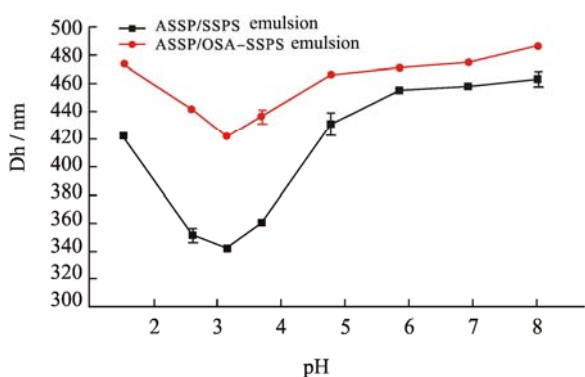


图 5 不同 pH 条件下的乳液微滴大小变化

Fig.5 Changes in the droplet size of the emulsions in different pH media

将 pH 3.5 条件下制备的 ASSP/SSPS 和 ASSP/OA-SSPS 乳液的 pH 调节至 2.0~8.0, 观察不同 pH 条件下乳液的稳定性变化。由图 5 可知, 在 pH 2.0~8.0 范围内, 相比于 ASSP/SSPS 乳液, ASSP/OA-SSPS 乳液具有较大的微滴粒径, 这可能与 OSA 酯化 SSPS 过程中 SSPS 侧链增长有关, 同时, 由于 SSPS 侧链增长, 与蛋白结合能力增强, 所形成的复合膜越更稳定, 因此, 在 pH 2.0~8.0 范围, 相比于 ASSP/SSPS 乳液, ASSP/OA-SSPS 乳液微滴粒径变化较小, pH 值的改变对于乳液的粒径影响较小, 乳液稳定性较高。由此可见, 在 pH 值为 2.0~8.0 的范围内, ASSP/SSPS 乳液具有较好的稳定性。

2.6 盐离子浓度对 O/W 乳液贮藏稳定性的影响

分别调节 ASSP/SSPS 和 ASSP/OA-SSPS 乳液 NaCl 浓度至 0.05、0.1、0.15、0.2 mol/L。由图 6 可得, 整体来看, 在 NaCl 浓度为 0.05、0.1、0.15、0.2 mol/L 范围内, 同 ASSP/SSPS 乳液相比, ASSP/OA-SSPS 乳液具有较大的微滴粒径, 随着浓度增大, ASSP/SSPS, ASSP/OA-SSPS 乳液粒径均稍有提高但变化不大, 盐离子的加入对两种乳液粒径的影响均较小。随着盐离子浓度增大, 乳液粒径提高的原因可能因为盐离子的加入干扰蛋白多糖的静电复合, 影响蛋白多糖复合膜稳定性, 因而不能很好包裹整个乳液滴, 使得乳液的稳定性变差。

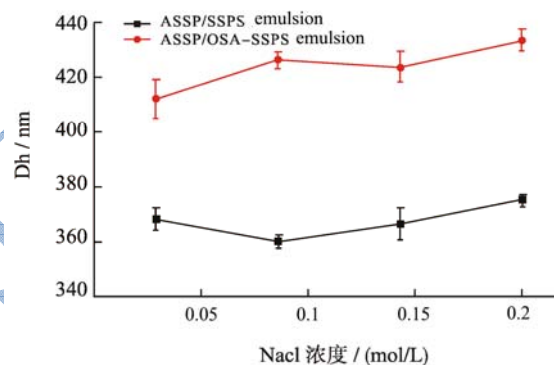


图 6 不同 NaCl 浓度下 ASSP/SSPS 和 ASSP/OA-SSPS 乳液的粒径变化

Fig.6 Changes in the droplet size of ASSP/SSPS and ASSP/OA-SSPS emulsions in different concentrations of sodium chloride

3 结论

3.1 OSA-SSPS 乳化活性 (EAI), 乳化稳定性 (ES) 呈正相关关系且均高于 SSPS ($p < 0.05$)。OSA 的酯化修饰导致了两种大豆多糖乳化性能和乳化稳定性的差异, OSA-SSPS 由于其独特的既亲水又亲油的结构而具有优良的乳化特性。

3.2 乳液微观结构表明, ASSP/SSPS 和 ASSP/OA-SSPS 两种乳液, 微滴分布均匀, 乳液的微滴表面都很好地被多糖包裹, 从而大大提高了乳液的稳定性。同 SSPS 相比, OSA-SSPS 与 ASSP 形成更强的复合界面行为, 乳液微滴表面形成更稳定不可逆的 ASSP/OA-SSPS 复合膜, 大大提高了其在酸性条件下稳定蛋白的能力。

3.3 ASSP/OA-SSPS 乳液粒径受 pH 和盐离子浓度变化影响较小, 稳定性高于 SSPS。因此, 相比于 SSPS,

OSA-SSPS 具有更好的乳化稳定性。

参考文献

- [1] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, et al. Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan and rhamnogalacturonan [J]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 2002, 66(6): 1301-1313
- [2] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, et al. Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2001, 65(10): 2249-2258
- [3] Maeda H, Phillips G O, Williams P A. Soluble soybean polysaccharide [M]. England: Woodhead Publishing Ltd., 2000
- [4] 张洪斌. 多糖及其改性材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014
ZHANG Hong-bin. Polysaccharides and their modified materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014
- [5] Nobuhara T, Matsumiya K, Nambu Y, et al. Stabilization of milk protein dispersion by soybean soluble polysaccharide under acidic pH conditions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 34(1): 39-45
- [6] Dickinson E. Flocculation of protein-stabilized oil-in-water emulsions [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 81(1): 130-140
- [7] Pongsawatmanit R, Harnsilawat T, McClements D J. Influence of alginate, pH and ultrasound treatment on palm oil-in-water emulsions stabilized by β -lactoglobulin [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 287(1): 59-67
- [8] Taylor S L, Lehrer S B. Principles and characteristics of food allergens [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 1996, 36(S1): 91-118
- [9] Dickinson E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(6): 1473-1482
- [10] 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
- [11] Dickinson E. Mixed biopolymers at interfaces: competitive adsorption and multilayer structures [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1966-1983
- [12] 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
- [13] 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
GUO Rui. Preparation and application of functional soy protein [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [14] Tang C, Yang X Q, Chen Z, et al. Physicochemical and structural characteristics of sodium caseinate biopolymers induced by microbial transglutaminase [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2005, 29(4): 402-421
- [15] 周荧, 黄行健, 吕思伊, 等. 物理作用力对大豆分离蛋白乳化性及乳化稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2010, 7: 71-74
ZHOU Ying, HUANG Xing-Jian, LV Si-yi, et al. Impact of physical forces on soybean protein emulsification and emulsion stability [J]. *Food Science*, 2010, 7: 71-74
- [16] 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
- [17] 齐军茹. 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*, 2016, 6: 136-141
QI Jun-ru. Preparation and characterization of nano-sized emulsions produced from acid-soluble soy protein and polysaccharide complexes [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 6: 136-141
- [18] 陈翰. β -胡萝卜素纳米乳液的制备及其消化特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015
CHEN Han. Preparation and digestion characteristics of β -carotene nanoemulsions [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015
- [19] 刘倩茹, 冯纪璐, 翁静宜, 等. 基于大豆多糖的复合乳液储藏稳定性研究[J]. *现代食品科技*, 2016, 3: 91-97
LIU Qian-ru, FENG Ji-lu, WENG Jing-yi, et al. Storage stability of complex emulsions prepared with SSPS [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 3: 91-97