

乳化剂稳定乳液的机理及应用研究进展

王君文, 韩旭, 李田甜, 于国萍*

(东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要: 乳化剂是将两种不混溶的液体(油和水)混合(分散)以形成均匀分散体(乳液)的物质。乳化剂通常为双亲分子,能在两种不相溶的液体界面上形成单分子层,并降低其界面张力。乳化剂的添加可以促进乳液的形成以及提高乳液的稳定性和功能性。乳化剂按其来源可分为天然乳化剂和合成乳化剂,考虑到合成乳化剂的安全性及单一天然乳化剂的有限稳定作用,将两种或两种以上的乳化剂进行有针对性的复合,所得复合乳化剂要比单一乳化剂有更好的功能性。本文综述了单一乳化剂及复合乳化剂稳定乳液的机理,复合乳化剂的乳化作用是通过改变油滴之间的作用力及复合乳化剂竞争吸附来实现的,此外进一步介绍了蛋白质-多糖复合乳化剂的结合方式及机理。本文可为乳化剂及复合乳化剂在乳液中的应用提供理论参考。

关键词: 乳液; 乳化剂; 乳化机理; 乳液稳定性; 复合乳化剂; 竞争吸附

Mechanism and Application of Emulsifiers for Stabilizing Emulsions: A Review

WANG Junwen, HAN Xu, LI Tiantian, YU Guoping*

(School of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: An emulsifier is a substance that mixes (dispersed) two immiscible liquids (oil and water) to form a homogeneous dispersion (emulsion). Emulsifiers are usually amphiphilic molecules which can form a monomolecular layer at the interface of two immiscible liquids and reduce their interfacial tension. The addition of emulsifiers can promote the formation of the emulsion and improve its stability and functionality. Emulsifiers can be divided into natural emulsifiers and synthetic emulsifiers according to their sources. Considering the safety of synthetic emulsifiers and the limited stability of a single natural emulsifier, two or more emulsifiers should be blended to improve the functionality of each emulsifier alone. This article reviews the mechanism of single and mixed emulsifiers for stabilizing emulsions. Mixed emulsifiers work by changing the force between oil droplets and the competitive adsorption between the individual emulsifiers. Furthermore, the binding mode and mechanism of protein-polysaccharide composite emulsifiers. This review will lay a theoretical foundation for the application of single and mixed emulsifiers in emulsions.

Keywords: emulsion; emulsifier; emulsification mechanism; emulsion stability; mixed emulsifiers; competitive adsorption

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191201-003

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2020)21-0303-08

引文格式:

王君文, 韩旭, 李田甜, 等. 乳化剂稳定乳液的机理及应用研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(21): 303-310. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191201-003. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Junwen, HAN Xu, LI Tiantian, et al. Mechanism and application of emulsifiers for stabilizing emulsions: a review[J]. Food Science, 2020, 41(21): 303-310. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191201-003. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2019-12-01

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2017YFD0400202-04)

第一作者简介: 王君文(1996—)(ORCID: 0000-0003-1424-8886), 女, 硕士研究生, 研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程。

E-mail: 1910445384@qq.com

*通信作者简介: 于国萍(1963—)(ORCID: 0000-0003-4907-9605), 女, 教授, 博士, 研究方向为粮食、油脂及蛋白质工程。

E-mail: yuguopingneau@hotmail.com

乳液是一种液体以分散（分散相）的形式分散在另一种不相溶液体中（连续相）的分散体系^[1]。简单乳液可以是水包油型或油包水型^[2]。水包油型乳液是指油脂分散在水相中，其广泛用于清洁、化妆品、制药和食品工业，但由于乳液的热力学不稳定性，在贮藏过程中会发生分层，因此通常向乳液中加入乳化剂。食品工业中最常用的乳化剂类型包括小分子表面活性剂、蛋白质、多糖和磷脂。考虑到表面活性剂的安全性，因此，更倾向于使用天然乳化剂^[3-4]。本文综述了水包油型乳液及其稳定性，以及单一/复合乳化剂稳定乳液的机理、应用及其研究现状，以期食品级乳化剂在乳液中的应用提供理论依据。

1 乳液及其稳定性

“稳定的乳液”是指乳液体系具有抵抗随时间的延长导致其性质变化的能力^[5]。乳液在日常生活（如食品、个人护理产品和药品）中有大量应用。在许多应用中，乳液稳定性是学者们首要考虑和关注的最重要性质之一。一些配制成的乳液具有非常长的保质期（例如化妆品），并且要在极端条件下（例如低温、高温、光照、振动等）进行测试^[6]。乳液的稳定性越高，耐受工艺条件的能力越强（例如泵送、萃取、过滤、挤出等）^[7]。常规乳液是热力学不稳定的体系，由于各种物理化学作用（例如Ostwald熟化、絮凝、聚结和乳化等）使乳液被破坏而分层。乳化剂的类型、浓度和油相或水相的组成等都会影响乳液的稳定性和初始液滴大小^[6]。

1.1 乳液的重力分离

在乳液的贮藏过程中，由于油相和水相密度的差异，油相趋于聚集而移动到乳液的上层。当水-油界面层相对较厚且致密时，乳液液滴的总体密度可能明显高于油相的密度而使乳液分层^[8]。通过降低液滴大小、降低油相与水相的密度差和增加分散介质的黏度等都可以降低乳液分层的速率^[9]。

1.2 乳液的絮凝

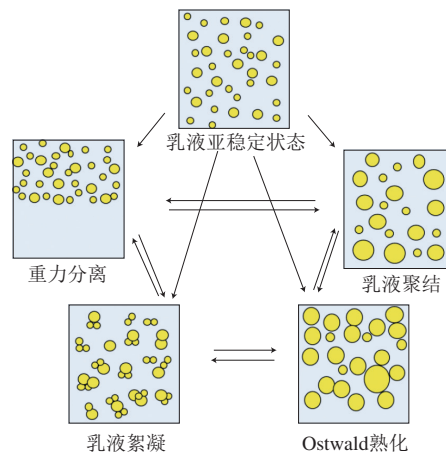
乳液絮凝是指乳液中液滴间相互吸引的作用（例如范德华力、疏水性和电荷的耗尽）大于相互排斥作用（如空间斥力和静电斥力）时所发生的现象。在实际的食品乳液中，液滴（ $>2\mu\text{m}$ ）越大，絮凝越快，此外，乳液分层还会促进絮凝作用的发生。当乳液中存在大分子乳化剂时，通过大分子的相互吸附作用发生桥接絮凝。桥接絮凝是一个非常复杂的现象，主要取决于体系中大分子物质的大小、类型和数量。此外絮凝的速率受环境、pH值和离子强度的影响，蛋白质、多糖和水溶性表面活性剂间的相互作用也会影响乳液的稳定性^[10-11]。乳化剂是通过增加液滴间的斥力而增强乳液的絮凝稳定性。

1.3 乳液的聚结

乳液聚结是指乳液中两个或多个液滴彼此接近，并融合在一起形成更大的液滴^[12-13]。即当液滴之间相互作用的吸引力大于排斥力时，该过程开始发生。并且当液滴接触时，油滴周围的界面层破裂。聚结伴随着表面膜的破坏，这一过程是不可逆的。通常乳化剂的溶解性、pH值、盐、乳化剂浓度、温度等多种因素都会影响乳液的聚结稳定性。

1.4 Ostwald熟化

Ostwald熟化发生在具有多分散液滴的乳浊液中，是由于小液滴单体的表面能、化学势高于大液滴，因此液滴从小液滴扩散到大液滴，进而导致小颗粒消失和大颗粒变大^[14-15]。表现为随时间的延长，较大液滴的生长和较小液滴收缩，这是油分子通过中间连续相扩散作用的结果^[16]。该过程的驱动力是曲率效应，与较大液滴相比，油分子在较小液滴附近的溶解度更高^[17]。水包油乳液不稳定的几种形式见图1。



黄色代表被分散的油相；蓝色代表连续的水相。

图1 水包油乳液由于各种物理化学作用变得不稳定的现象

Fig. 1 Unstable phenomena of water-in-oil emulsion due to various physicochemical actions

2 不同乳化剂的乳化机理

乳液体系是热力学不稳定的，是由被分散的油相和连续的水相组成。为了克服这个问题，通常将乳化剂加入到动力学稳定的水包油乳液中，所用的乳化剂类型取决于所需的产品保质期、稳定性和功能性^[18]。乳化剂的亲水-亲油平衡（hydrophilic-lipophilic balance, HLB）值在乳液稳定性中起主导作用，其代表乳化剂对油相或水相的亲合力。根据乳化剂的疏水性可以将其分类，给出乳化剂结构中存在的亲水基团与疏水基团的比例。具有低HLB值（3~6）的乳化剂可用于稳定油包水乳液，具有中等HLB值（7~9）的乳化剂可作为良好的润湿剂，

具有高HLB值(8~18)的乳化剂可用于稳定水包油乳液。HLB值低于3或高于18的分子具有低表面活性并且不能抑制液滴絮凝或聚结^[19]。乳化剂通常可分为合成乳化剂和天然乳化剂。虽然现已证明合成乳化剂(如小分子表面活性剂)在稳定乳液方面非常有效,但对其安全性的担忧促使研究人员对天然乳化剂进行探索。在食品和药物乳液的制造中,经常使用的合成乳化剂包括小分子表面活性剂等,而经常使用的天然乳化剂包括磷脂、蛋白质和多糖等。通常,乳液用于表面活性剂或两亲性聚合物的制备,使其在油-水界面处降低界面张力。乳化剂产生的静电排斥和空间排斥是解释液滴稳定性的两个主要机制。而油滴的尺寸分布是另一个重要因素,因为较大的油滴加剧了乳液的不稳定性^[1]。

2.1 合成乳化剂的乳化机理

表面活性剂可用作乳化剂以增加乳液的稳定性。大多数用于食品工业的小分子表面活性剂是合成分子(如吐温、司盘、甘油酯等)^[8]。表面活性剂是在某些热力学条件下倾向于自缔合以形成胶束的化合物。这种自缔合过程取决于表面活性剂的浓度,由单体和表面活性剂胶束之间的化学平衡决定。在不发生胶束化的热力学条件下,表面活性剂具有强电解质的行为;而在胶束化过程发生的条件下,由于表面活性剂分子之间存在的离解平衡,可以观察到弱酸性行为,所述表面活性剂分子可以是游离态或形成胶束^[20]。表面活性剂的类型及其物理化学性质(例如临界胶束浓度、HLB值等)在乳液的稳定中起非常重要的作用^[6]。大部分小分子表面活性剂有典型的非极性的尾部和极性的头部。乳液性质高度依赖于表面活性剂的浓度和油的类型。乳液形成较小颗粒是由于表面活性剂分子从油相到水相的运动受到较少限制。如果表面活性剂浓度过高,可能在界面处产生液晶,这限制了液滴的形成。此外,多余的表面活性剂可能导致液滴耗尽,从而形成更大的液滴^[21]。

2.2 天然乳化剂的乳化机理

2.2.1 磷脂乳化机理

磷脂是一类特殊的天然小分子表面活性剂,通常来源于植物、动物或者微生物组织的细胞膜^[22-24]。磷脂由甘油和磷酸基团组成,通常磷酸基团在立体有择位次编排(stereospecifically numbering, sn)-3的位置,两个脂肪酸链分别位于sn-1和sn-2的位置。脂肪酸链的相对位置、链长和不饱和度的不同是由磷脂的生物来源决定的^[25]。连接在酸基团的官能团性质的显著不同也是由磷脂来源决定的。作为乳化剂,磷脂的功能特性极大地取决于头部基团磷酸酯和附着于甘油骨架的尾部基团特性。最常见的几种头部基团不同的磷脂是卵磷脂、脑磷脂、磷脂酰甘油、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、磷脂酸。在用于覆盖乳液液滴的各种表面活性剂中,磷脂由于其

良好的生物相容性和许多生物学应用功能,可能比简单的表面活性剂更有益^[26]。磷脂的化学稳定性取决于脂肪酸链的不饱和度,其会影响磷脂的氧化敏感性。虽然磷脂将油相与水相分离的界面区域仅占乳液总体积的一小部分,但它对乳液的物理化学和感官特性具有重要且直接的影响。Züge等^[27]使用鳄梨果肉中的磷脂作为乳化剂制备乳液并测定乳液稳定性,研究结果表明,磷脂浓度对于乳液稳定性影响较大,添加鳄梨磷脂的乳液显示出凝胶状和强大的分子间作用力。因此,从鳄梨油中提取的磷脂可以形成乳液并保持其稳定性。

2.2.2 蛋白质乳化机理

蛋白质通常在食品和制药工业中用作稳定水包油乳液中的乳化剂,这些天然聚合物具有以下几个优点:生物相容性、生物降解性、良好的两亲性和功能性。溶解性是蛋白质最重要的功能特性之一,因为它还可以影响其他功能特性^[28]。很多食品级的蛋白质都是双亲型分子,意味着它们可以在均质化过程中吸附到液滴表面。由于吸附是通过其结构中存在的疏水基团发生的,因此在油-水界面处的吸附量和构象取决于蛋白质氨基酸组成^[29]。在蛋白质(如乳清蛋白、酪蛋白、卵蛋白、大豆蛋白等)的表面既有极性基团又有非极性基团。作为一种良好的乳化剂,蛋白质表面极性基团和非极性基团应该是适当平衡的,以产生良好的水溶性和表面活性。如果蛋白质中的非极性基团过多,它将不溶于水;但如果极性基团过多,其表面活性就会较差^[30-31]。此外,蛋白质对环境应力(如酸碱性、离子强度和温度)高度敏感,这也会影响其对化合物的包封。在接近蛋白质等电点和/或乳液中高盐浓度的pH值下,蛋白质吸附层的静电排斥力降低,因此会发生聚结和絮凝^[32]。此外,絮凝的发生也可因为蛋白质变性将液滴固定在一起^[33]。现已寻找到几种策略来改善由酸碱性或离子强度而导致蛋白质稳定乳液液滴絮凝的行为:1)向乳液体系中加入多价抗衡离子,如 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ;2)向蛋白质稳定的乳液中加入离子型表面活性剂,改变液滴Zeta-电位的pH值依赖性,从而改变pH值的范围,使乳液对絮凝稳定;3)将带电荷的生物聚合物添加到带相反电荷的蛋白质稳定的乳液中,以增加其对环境压力的物理稳定性^[3,34]。

2.2.3 多糖乳化机理

天然多糖是一类广泛用于生产乳液的生物聚合物,由于它们具有广泛的可用性、良好的物理和化学稳定性,已被广泛用于食品中,以提供连续相的黏度,改变质地属性和流变性质,进而稳定乳液和悬浮液。许多作为食品添加剂的多糖是高度亲水分子,表面活性差,因此不适于作为乳化剂。然而,许多天然或改性多糖的亲水链上连接了疏水基团,这使它们具有两亲性,如阿拉伯胶、改性淀粉、改性纤维素和甜菜果胶等^[35]。由于

阴离子官能团的存在,最常用的表面活性多糖在很大的pH值范围内都具有负电荷,这些官能团包括羧酸基团、磷酸酯基团或者硫酸酯基团^[8]。过往研究表明,将多糖作为第二稳定剂引入水相可以显著提高乳液的稳定性。多糖通常可以通过形成多糖-蛋白质双层界面改变乳液的界面、流变学或凝胶化性质,多糖还可以显著增强由蛋白质稳定的乳液稳定性^[36]。此外,多糖可在水相中形成网络结构,这可通过空间位阻限制油滴的流动性,从而改善乳液的乳化稳定性^[37]。上述的这种网络结构,在水相中还可能潜在地影响乳液液滴的消化速率,以及与酶的结合和相互作用过程,并因此影响所包封生物活性营养素的释放^[38]。

2.3 复合乳化剂乳化机理

乳化剂在生产基于乳液的商品中通常有两个重要作用:1)促进乳液形成;2)提高乳液稳定性^[8]。但单一的天然乳化剂也有缺点:对于磷脂来说,存在纯度和稳定性的问题,特别是用于药物乳液制剂时;对于蛋白质来说,它们对酸性环境和高温的敏感性使得其不适用于掺入食品中的乳液,且蛋白质分子在油滴周围形成的界面所覆盖厚度通常不够,不足以为乳液提供长时间的稳定性,难以满足乳液稳定的需求^[39]。此外,蛋白质也可能对健康有害,已证明有人在食用蛋白时发生过敏反应^[40-41]。相反,多糖通常是无毒的,并且可广泛获得,在较宽范围的温度和pH值条件下是稳定的。尽管多糖具有明显的优点,但由于其缺乏表面活性而未被广泛使用。事实上,许多科学家认为,多糖不适合用作制造水包油乳液的唯一乳化剂,因为多糖不会主动吸附在油-水界面上^[4]。因此,将不同乳化剂复合使用便成为热点,如将两种生物聚合物或两种表面活性剂复合,或将生物聚合物和表面活性剂复合,由于两种物质的相互作用而使稳定乳液的效果大大提高。

2.3.1 复合乳化剂乳化的油滴之间的作用力

在一般的商业产品中很少使用到两种表面活性剂作为乳化剂,原则上,当两种表面活性剂混合在一起时,它们可能以两种彼此不相互作用的表面活性剂单体或胶束的形式存在^[42]。当表面活性剂与生物聚合物混合作为乳化剂时,如果两者之间没有较强的吸引力,那么它们的存在类似于将其单独分散在乳液中,即表面活性剂以单独的胶束形式存在,而生物聚合物作为单独的分子或簇的形式存在。由于作为乳化剂的生物聚合物的表面具有非极性区域的两亲分子,因此该生物聚合物可以通过疏水相互作用与表面活性剂结合在一起^[43-45]。此外,大多数作为乳化剂的生物聚合物具有电荷,因此也可以通过静电相互作用使其与离子表面活性剂相互作用。现已表明,离子表面活性剂吸附到蛋白质涂层油滴表面,通过增强它们之间的静电排斥来改善它们的絮凝

稳定性^[46-47];而非离子表面活性剂吸附到蛋白质涂层油滴表面,则是通过增强它们之间的空间斥力来改善絮凝稳定性^[46]。当两种生物聚合物作为乳化剂时,如果它们都是中性物质或两者都具有强负电荷,它们在水溶液中混合在一起时可以彼此独立地存在;如果它们之间有足够强的吸引力,它们可能相互结合并形成可溶性或不溶性复合物^[48-49]。但前者的存在比较少见,因为乳化剂通常是具有电荷的两亲分子,因此,它们可以通过疏水或静电相互作用彼此结合^[50]。

此外,复合乳化剂的利用可能会增加液滴之间的斥力,从而提高乳液的絮凝稳定性。该方法可在不同类型的乳化剂之间形成强的吸引力,在界面处形成多层乳化剂,通过增加油滴之间的空间斥力或/和静电排斥力来提高其稳定性^[51-54]。用一种类型的乳化剂吸附到液滴表面,然后再用另一种类型的乳化剂吸附到液滴表面,该过程可以重复多次以形成纳米层压界面层,其厚度、组成、电荷和环境响应性可以针对特定应用进行微调^[55]。最常用的形成多层界面的方法是带相反电荷的分子静电沉积^[3,53]。该方法已被广泛用于改善含有蛋白质包被油滴的水包油乳液的物理化学稳定性。特别是乳液在高盐、高温、冻融循环和脱水期间、乳液pH值在等电点附近时,此方法能够改善乳液的絮凝抵抗力^[56-59]。

2.3.2 复合乳化剂的竞争吸附

在食品乳液中使用混合乳化剂可能对乳液的形成和稳定性产生有益或不利的的影响。不同类型乳化剂之间的竞争在确定乳液界面层的组成和结构时很重要^[60-61]。低分子质量表面活性剂在乳化液中的稳定性要比蛋白质高。大量研究表明,在含有蛋白包被液滴的水包油乳液中添加小分子表面活性剂可以完全或部分置换吸附的蛋白^[8]。Jiang Jiang等^[60]研究了不同乳化剂的界面竞争性吸附,结果表明对于低分子质量的乳化剂的样品,由于与蛋白质的竞争性吸附较弱,添加HLB值较低的表面活性剂可提高其稳定性,使更多的蛋白质保留在油-水界面上。随着乳化剂HLB值的增加,界面蛋白的量逐渐减少,表明亲水性表面活性剂的竞争性吸附更强。蛋白质在界面处的部分位移也会改变界面层的厚度。在通过表面活性剂和蛋白质稳定的乳液中,一定量的界面蛋白似乎有助于提高乳液的稳定性,因为它可以确保液滴界面层的厚度以及油滴之间的静电排斥力。

3 天然生物聚合物——蛋白质-多糖复合乳化剂的应用

蛋白质-多糖复合乳化剂在某种程度上比单体表面活性剂具有明显的优势,因为蛋白质-多糖复合乳化剂具有

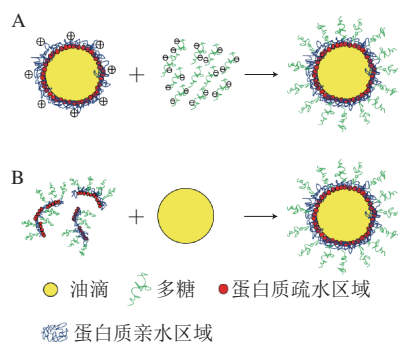
多个吸附位点,可以同时固定在油-水界面上,在分散的液滴周围形成黏弹性薄膜,能够改善其抵抗机械应力的性质,提高空间稳定性^[55],以生产具有较好稳定性和功能性的新型乳液体系。因此,蛋白质-多糖复合乳化剂在食品和制药等领域有较好的应用前景。

3.1 蛋白质和多糖复合物的形成方式

蛋白质和多糖复合物的形成方式主要分为非共价结合和共价结合。两种类型的复合物是使吸附在分散液滴的油-水界面上的蛋白质与多糖相互作用,以增加稳定层的厚度。

3.1.1 复合物的非共价结合

当蛋白质和多糖在溶液中混合时,可以彼此相互作用或保持自由分散,这主要取决于它们的表面电性和溶剂的物理化学性质,包括酸碱性和离子强度。非共价结合主要包括蛋白质与多糖之间的静电作用和其他弱相互作用(如范德华力、疏水相互作用、氢键作用等)。在蛋白质和多糖分子携带相反电荷的条件下,两种生物聚合物之间静电吸引力的强度是控制界面吸附层性质的关键因素。通常情况下,将蛋白质与天然存在的阴离子多糖相互作用:当反应体系pH值小于等电点时,带正电的蛋白质分子会与带负电的多糖分子发生强烈的静电吸附作用,从而产生强静电复合物;当反应体系pH值大于等电点时,带负电的蛋白质分子会与同样带负电的多糖分子发生弱相互作用,产生弱可逆复合物。蛋白质-多糖间弱相互作用是排斥还是吸引,取决于体系的酸碱性和离子强度以及蛋白质与多糖的种类差异(分子结构、分子量及所带电荷种类)。而有一种情况较为特殊,即蛋白质与唯一天然存在的阳离子多糖壳聚糖反应,在这种情况下,静电相互作用将在pH值大于等电点时发生^[55,62]。



A. 蛋白质与油滴先结合, 随后加入多糖;
B. 蛋白质与多糖先结合, 随后加入油滴。

图2 蛋白质-多糖复合物非共价结合的两途径

Fig. 2 Two pathways for noncovalent binding of protein-polysaccharide complexes

蛋白质-多糖复合物的非共价结合有两种不同的形成途径(图2),一种是使用逐层技术,使蛋白质在初级

乳液液滴上形成第一层吸附层,随后将多糖分散体加入到系统中以形成复合多糖外层(图2A);另一种则是在没有油相的情况下,两种生物聚合物(蛋白质-多糖)首先络合,在该过程结束后加入油相,然后产生混合乳液(图2B)。尽管已经有研究表明,用可溶性酪蛋白酸钠-硫酸葡聚糖复合物制备的混合乳液的稳定性大于用两步法制备的双层乳液的稳定性,但是在工业生产中,逐层法是最常用的方法^[63]。

3.1.2 复合物的共价结合

蛋白质与多糖之间的共价结合发生在美拉德反应的初始阶段,即蛋白质分子中氨基酸侧链的氨基与多糖还原性末端的羰基之间缩合形成Schiff碱化合物并进行Amadori重排,形成的共价键使二者发生交联,进而形成蛋白质-多糖共价复合物^[57]。美拉德反应是提高蛋白质功能特性的有效方法,该反应不仅可以保留多糖的原始特性,还可以为蛋白质创造新的功能特性^[64]。大量的证据表明,与非共价结合相比,共价结合形成的蛋白质-多糖复合物是一种有望改善蛋白质功能特性的方法^[65]。通过美拉德反应产生的蛋白质-多糖复合物已经被证明,即使在应力条件下也能稳定水包油乳液。蛋白质-多糖共价复合物的多种功能性都得到明显改善,包括溶解性、乳化性、乳化稳定性、起泡性、保水性、热稳定性、抗氧化性等。事实上,最明显改善蛋白质-多糖复合物乳化性的原因是多糖链分子质量的增加^[55,62]。

3.2 蛋白质-多糖复合乳化剂乳化过程

多糖和蛋白质在乳液中起不同的作用,通常蛋白质作为乳化剂而多糖作为稳定剂。乳化剂能够快速和大幅度地降低油-水界面的界面张力,使大量分散的小液滴形成大的界面面积。一旦产生细小的乳液,必须防止液滴的絮凝或聚结,使乳液获得长期稳定性^[54]。这可以通过添加稳定剂来实现。稳定剂的性能基于空间位阻和静电相互作用,短程的空间位阻对于防止聚结很重要,而相对远程的静电相互作用则能有效阻止液滴絮凝。为了提供空间稳定性,作为乳化剂的蛋白质除了附着于油滴表面的疏水基团外,油-水界面处的大分子结构还呈现出大量的蛋白亲水肽段,这些亲水的肽段会从油滴表面伸出,以增加稳定层的厚度^[55]。同时,如果这种大分子结构包含带电基团,那么这些带电基团将有助于增加静电斥力以防止由于原乳液范德华力引起的相邻液滴的聚结^[55,66-67]。

Sriprabhom等^[68]在乳液中添加乳清分离蛋白(乳化剂)和黄原胶(稳定剂),改善了乳液的物理和流变性质,以及在更宽的酸碱性和更高的离子强度条件下的稳定性。也有研究表明,在pH 3.5时,阴离子多糖黄原胶的添加提高了被水解水稻谷蛋白包被的鱼油包油乳液的乳化稳定性和氧化稳定性^[69]。向大豆分离蛋白和豌豆分离蛋白中加入改性淀粉,解决了在蛋白质等电点

附近溶解度低的问题,并且提供了良好的防止油滴氧化的保护功能^[34]。对于那些不与蛋白质形成复合物的非吸附性多糖,乳液流变学特性和稳定性的机械控制来源于连续水相中的增稠和胶凝作用,以及通过耗尽絮凝产生聚集的乳液结构。蛋白质-多糖复合物越来越多地用于改善食品的稳定性,增强食品质地特性、生物活性化合物的微囊化以及其他潜在的应用^[55]。

4 结 语

相较于单一乳化剂,复合的天然乳化剂具有更优良的性能。最常使用的二元复合天然乳化剂是多糖和蛋白质的复合物。由于蛋白质与多糖种类十分丰富、作用方式各异、制备方法多样、影响因素繁多、应用范围广泛,形成的复合物也千差万别,仍需大量研究以获得更加深入和完善的了解,如尝试新种类蛋白质与多糖复合、对现有制备方法进行改进优化、对新兴的制备方法进行探究、对影响因素的研究更加细化、进一步扩展应用范围等。通过对将复合物作为乳化剂应用的探索,能够增加乳化剂的定向用途,改善食物稳定性,增强质地特性。综上,目前对复合反应机理的探究还不透彻,反应后复合物结构变化与复合物功能性改善之间的关系还不明确,值得进一步深入探索。

参考文献:

- [1] KACI M, ARAB-TEHRANY E, DESJARDINS I, et al. Emulsifier free emulsion: comparative study between a new high frequency ultrasound process and standard emulsification processes[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 194: 109-118. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2016.09.00.
- [2] NIU F G, HAN B J, FAN J M, et al. Characterization of structure and stability of emulsions stabilized with cellulose macro/nano particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199: 314-319. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.07.025.
- [3] BURGOS-DÍAZ C, WANDERSLEBEN T, MARQUÉS A M, et al. Multilayer emulsions stabilized by vegetable proteins and polysaccharides[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2016, 25: 51-57. DOI:10.1016/j.cocis.2016.06.014.
- [4] ALBA K, KONTOGIORGOS V. Pectin at the oil-water interface: relationship of molecular composition and structure to functionality[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 68: 211-218. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.07.026.
- [5] QUINZIO C, AYUNTA C, MISHIMA B L D, et al. Stability and rheology properties of oil-in-water emulsions prepared with mucilage extracted from *Opuntia ficus-indica* (L). Miller[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 154-165. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.06.002.
- [6] TEHRANI-BAGHA A R. Cationic gemini surfactant with cleavable spacer: emulsion stability[J]. Colloids & Surfaces A, 2016, 508: 79-84. DOI:10.1016/j.colsurfa.2016.08.020.
- [7] AVEYARD R, BINKS B P, CLINT J H, et al. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2003, 100(2): 503-546. DOI:10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
- [8] MCCLEMENTS D J, JAFARI S M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: a review[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2017, 251: 55-79. DOI:10.1016/j.cis.2017.12.001.
- [9] DICKINSON E. Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology[J]. Colloids & Surfaces B, 2001, 20(3): 197-210. DOI:10.1016/S0927-7765(00)00204-6.
- [10] ROLDUGHIN V I. Self-assembly of nanoparticles at interfaces[J]. Russian Chemical Reviews, 2004, 73(2): 115-145. DOI:10.1070/RC2004v073n02ABEH000866.
- [11] CHEN H B, NOFEN E M, RYKACZEWSKI K, et al. Colloidal lattices of environmentally responsive microgel particles at ionic liquid-water interfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 504: 440-447. DOI:10.1016/j.jcis.2017.04.083.
- [12] TCHOLAKOVA S, DENKOA K N, IVANOV I B, et al. Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 123-126: 259-293. DOI:10.1016/j.cis.2006.05.021.
- [13] HU D, ZHANG Q, YANG C F, et al. Process diagnosis of coalescence separation of oil-in-water emulsions-two case studies[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, 40(5): 745-755. DOI:10.1080/01932691.2018.1480384.
- [14] ASUA J M. Ostwald ripening of reactive costabilizers in miniemulsion polymerization[J]. European Polymer Journal, 2018, 106: 30-41. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.07.001.
- [15] 吴志方, 刘超. 二元互不溶体系中第二相颗粒的Ostwald熟化[J]. 材料导报, 2016, 30(5): 23-26. DOI:10.11896/j.issn.1005-023X.2016.05.005.
- [16] ZWICKER D, HYMAN A A, JÜELICHER F. Suppression of Ostwald ripening in active emulsions[J]. Physical Review E, 2015, 92(1): 012317. DOI:10.1103/PhysRevE.92.012317.
- [17] KABALNOV A S, SHCHUKIN E D. Ostwald ripening theory: applications to fluorocarbon emulsion stability[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 1992, 38(23): 69-97. DOI:10.1016/0001-8686(92)80043-W.
- [18] VERKEMPINCK S H E, DENIS S, GRAUWET T, et al. Emulsion stabilizing properties of citrus pectin and its interactions with conventional emulsifiers in oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 144-157. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.07.014.
- [19] VERKEMPINCK S H E, SALVIA-TRUJILLO L, MOENS L G, et al. Emulsion stability during gastrointestinal conditions effects lipid digestion kinetics[J]. Food Chemistry, 2018, 246(25): 179-191. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.11.001.
- [20] SENRA T D A, CAMPANA-FILHO S P, DESBRIÈRES J. Surfactant-polysaccharide complexes based on quaternized chitosan. Characterization and application to emulsion stability[J]. European Polymer Journal, 2018, 104: 128-135. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.05.002.
- [21] ZHAO S J, TIAN G F, ZHAO C Y, et al. The stability of three different citrus oil-in-water emulsions fabricated by spontaneous emulsification[J]. Food Chemistry, 2018, 269: 577-587. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.07.062.
- [22] NGOUÉMAZONG E D, CHRISTIAENS S, SHPIGELMAN A, et al. The emulsifying and emulsion-stabilizing properties of pectin: a review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2015, 14(6): 705-718. DOI:10.1111/1541-4337.12160.
- [23] KLANG V, VALENTA C. Lecithin-based nanoemulsions[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2011, 21(1): 55-76. DOI:10.1016/S1773-2247(11)50006-1.

- [24] NIEUWENHUYZEN W V, TOMÁS M C. Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110(5): 472-486. DOI:10.1002/ejlt.200800041.
- [25] CUI L Q, DECKER E A. Phospholipids in foods: prooxidants or antioxidants?[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(1): 18-31. DOI:10.1002/jsfa.7320.
- [26] KIM H, KIM K H, LEE H R, et al. Formation of stable adhesive water-in-oil emulsions using a phospholipid and cosurfactants[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2017, 55: 198-203. DOI:10.1016/j.jiec.2017.06.046.
- [27] ZÜGE L C B, MAIEVES H A, SILVEIRA J L M, et al. Use of avocado phospholipids as emulsifier[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 79: 42-51. DOI:10.1016/j.lwt.2017.01.013.
- [28] SIKORSKI Z E. Chemical and functional properties of food proteins[J]. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 2001, 40(2): 269. DOI:10.1590/S1516-93322004000200019.
- [29] BURGOS-DÍAZ C, RUBILAR M, MORALES E, et al. Naturally occurring protein-polysaccharide complexes from linseed (*Linum usitatissimum*) as bioemulsifiers: EJLST[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2016, 118(2): 165-174. DOI:10.1002/ejlt.201500069.
- [30] DICKINSON E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 25-39. DOI:10.1016/S0268-005X(01)00120-5.
- [31] LAM R S H, NICKERSON M T. Food proteins: a review on their emulsifying properties using a structure: function approach[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(2): 975-984. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.04.038.
- [32] YIN B R, DENG W, XU K K, et al. Stable nano-sized emulsions produced from soy protein and soy polysaccharide complexes[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 380(1): 51-59. DOI:10.1016/j.jcis.2012.04.075.
- [33] DIFTIS N, KIOSSEOGLOU V. Stability against heat-induced aggregation of emulsions prepared with a dry-heated soy protein isolate: dextran mixture[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(6): 787-792. DOI:10.1016/j.foodhyd.2005.07.010.
- [34] YILDIZ G, DING J Z, ANDRADE J, et al. Effect of plant protein-polysaccharide complexes produced by mano-thermo-sonication and pH-shifting on the structure and stability of oil-in-water emulsions[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2018, 47: 317-325. DOI:10.1016/j.ifset.2018.03.005.
- [35] MCCLEMENTS D J, GUMUS C E. Natural emulsifiers-biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: molecular and physicochemical basis of functional performance[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 234: 3-26. DOI:10.1016/j.cis.2016.03.002.
- [36] XU K, GUO M M, DU J H, et al. Okra polysaccharide: effect on the texture and microstructure of set yoghurt as a new natural stabilizer[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 133(15): 117-126. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.04.035.
- [37] LIN D Q, LU W, KELLY A L, et al. Interactions of vegetable proteins with other polymers: structure-function relationships and applications in the food industry[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 68: 130-144. DOI:10.1016/j.tifs.2017.08.006.
- [38] WEI L, ZHENG B D, SONG M. Improved emulsion stability and modified nutrient release by structuring O/W emulsions using konjac glucomannan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 120-128. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.02.034.
- [39] SEMENOVA M. Protein-polysaccharide associative interactions in the design of tailor-made colloidal particles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 28: 15-21. DOI:10.1016/j.cocis.2016.12.003.
- [40] BENEDÉ S, LÓPEZ-EXPÓSITO I, MOLINA E, et al. Egg proteins as allergens and the effects of the food matrix and processing[J]. *Food & Function*, 2015, 6(3): 694-713. DOI:10.1039/C4FO01104J.
- [41] MEINLSCHMIDT P, SCHWEIGGERT-WEISZ U, BRODE V, et al. Enzyme assisted degradation of potential soy protein allergens with special emphasis on the technofunctionality and the avoidance of a bitter taste formation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 68: 707-716. DOI:10.1016/j.lwt.2016.01.023.
- [42] MALIK N A. Solubilization and interaction studies of bile salts with surfactants and drugs: a review[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2016, 179(2): 179-201. DOI:10.1007/s12010-016-1987-x.
- [43] RUBIO R G, MAESTRO A, ORTEGA F, et al. Polymer-surfactant systems in bulk and at fluid interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 233: 38-64. DOI:10.1016/j.cis.2015.11.001.
- [44] DESBRIERES J, SENRA T D A, CAMPANA-FILHO S P. Surfactant-polysaccharide complexes based on quaternized chitosan. Characterization and application to emulsion stability[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 104: 128-135. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.05.002.
- [45] KRSTONOŠIĆ V, MILANOVIĆ M, DOKIĆ L. Application of different techniques in the determination of xanthan gum-SDS and xanthan gum-Tween 80 interaction[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 108-118. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.07.040.
- [46] DEMETRIADES K, MCCLEMENTS D J. Influence of sodium dodecyl sulfate on the physicochemical properties of whey protein-stabilized emulsions[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2000, 161(3): 391-400. DOI:10.1016/S0927-7757(99)00210-1.
- [47] KELLEY D, MCCLEMENTS D J. Influence of sodium dodecyl sulfate on the thermal stability of bovine serum albumin stabilized oil-in-water emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 87-93. DOI:10.1016/S0268-005X(02)00041-3.
- [48] YE A. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: principles and applications a review[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 43(3): 406-415. DOI:10.1111/j.1365-2621.2006.01454.x.
- [49] WEI Y, CAI Z X, WU M, et al. Comparative studies on the stabilization of pea protein dispersions by using various polysaccharides[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105233. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105233.
- [50] FUENZALIDA J P, GOYCOOLEA F M. Polysaccharide-protein nanoassemblies: novel soft materials for biomedical and biotechnological applications[J]. *Current Protein & Peptide Science*, 2015, 16(2): 89-99. DOI:10.2174/138920371602150215165441.
- [51] AOKI T, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Influence of environmental stresses on stability of O/W emulsions containing droplets stabilized by multilayered membranes produced by a layer-by-layer electrostatic deposition technique[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(2): 209-220. DOI:10.1016/j.foodhyd.2004.05.006.
- [52] MA D, TU Z C, WANG H, et al. Fabrication and characterization of nanoemulsion-coated microgels: electrostatic deposition of lipid droplets on alginate beads[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 71: 149-157. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.05.015.
- [53] NOELLO C, CARVALHO A G S, SILVA V M, et al. Spray dried microparticles of chia oil using emulsion stabilized by whey

- protein concentrate and pectin by electrostatic deposition[J]. Food Research International, 2016, 89(Pt 1): 549-557. DOI:10.1016/j.foodres.2016.09.003.
- [54] LIU C Z, TAN Y B, XU Y, et al. Formation, characterization, and application of chitosan/pectin-stabilized multilayer emulsions as astaxanthin delivery systems[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140: 985-997. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.071.
- [55] TELIS V R N. O/W Emulsions stabilized by interactions between proteins and polysaccharides[J]. Encyclopedia of Food Chemistry, 2019: 494-498. DOI:10.1016/B978-0-08-100596-5.21483-2.
- [56] QIU C Y, ZHAO M M, MCCLEMENTS D J. Improving the stability of wheat protein-stabilized emulsions: effect of pectin and xanthan gum addition[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 377-387. DOI:10.1016/j.foodhyd.2014.06.013.
- [57] ZHA F C, DONG S Y, RAO J J, et al. Pea protein isolate-gum Arabic Maillard conjugates improves physical and oxidative stability of oil-in-water emulsions[J]. Food Chemistry, 2019, 285: 130-138. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.151.
- [58] ZHAO Y, CHEN Z G, WU T. Cryogelation of alginate improved the freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 198: 26-33. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.06.013.
- [59] CHEVALLIER M, RIAUBLANC A, LÓPEZ C, et al. Increasing the heat stability of whey protein-rich emulsions by combining the functional role of WPM and caseins[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 76: 164-172. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.12.014.
- [60] JIANG Jiang, JING Weiqin, XIONG Youling, et al. Interfacial competitive adsorption of different amphipathicity emulsifiers and milk protein affect fat crystallization, physical properties, and morphology of frozen aerated emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 670-678. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.09.005.
- [61] MUNK M B, LARSEN F H, VAN DEN BERG F W, et al. Competitive displacement of sodium caseinate by low-molecular-weight emulsifiers and the effects on emulsion texture and rheology[J]. Langmuir, 2014, 30(29): 8687-8696. DOI:10.1021/la5011743.
- [62] 陈晨, 陈复生, 刘伯业. 蛋白质-多糖复合物研究进展[J]. 食品工业, 2019, 40(2): 225-229.
- [63] 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. DOI:10.1016/j.foodhyd.2007.01.007.
- [64] XU Z Z, HUANG G Q, XU T C, et al. Comparative study on the Maillard reaction of chitosan oligosaccharide and glucose with soybean protein isolate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 601-607. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.03.101.
- [65] SHI Y Q, LIANG R, CHEN L, et al. The antioxidant mechanism of Maillard reaction products in oil-in-water emulsion system[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 582-592. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.08.039.
- [66] MAO L, ROOS Y H, SONG M. Effect of maltodextrins on the stability and release of volatile compounds of oil-in-water emulsions subjected to freeze: thaw treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 50: 219-227. DOI:10.1016/j.foodhyd.2015.04.014.
- [67] ZHU X X, LI L X, LI S Y, et al. *L*-arginine/*L*-lysine improves emulsion stability of chicken sausage by increasing electrostatic repulsion of emulsion droplet and decreasing the interfacial tension of soybean oil-water[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 492-502. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.11.021.
- [68] SRIPRABLOM J, LUANGPITUKSA P, WONGKONGKATEP J, et al. Influence of pH and ionic strength on the physical and rheological properties and stability of whey protein stabilized O/W emulsions containing xanthan gum[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 242: 141-152. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2018.08.031.
- [69] XU X F, WEI L, LUO L P, et al. Influence of anionic polysaccharides on the physical and oxidative stability of hydrolyzed rice glutelin emulsions: Impact of polysaccharide type and pH[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 185-194. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.05.018.